

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 542.8

ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНОГО
ГРАФИТА И СПОСОБА СИНТЕЗА НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ
ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

© 2022 г. А. В. Кравцов^{а,*}, О. Н. Шорникова^а, А. И. Булыгина^а, А. Б. Солопов^б, В. В. Авдеев^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

^бИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*e-mail: aleksei.kravtsov@chemistry.msu.ru

Поступила в редакцию 24.01.2022 г.

После доработки 17.05.2022 г.

Принята к публикации 25.05.2022 г.

Изучено влияние степени окисления графитовой матрицы в широком диапазоне значений номера ступени интеркалированных соединений графита, приготовленных из природного чешуйчатого графита одной марки, используемого интеркалянта и размера частиц исходного графита на параметры микро-, мезо- и макропористой структуры с применением более точного метода описания 2D-NLDFT-HS изотерм низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

Ключевые слова: графит, соединения внедрения графита, NLDFT, пористая структура, удельная поверхность, порометрия

DOI: 10.31857/S0044453722120172

Окисленный (ОГ) и терморасширенный (ТРГ) графит представляют собой сырье для производства целого ряда функциональных материалов: огнезащитных покрытий, электродов, уплотнительных материалов, сорбентов [1–5] и т.д. ОГ стандартно получают, обрабатывая водой акцепторные интеркалированные соединения графита (ИСГ) с неорганическими кислотами, например, азотной, серной, или же анодной поляризацией графита в водных растворах неорганических кислот [6–8]. Непосредственно ИСГ можно получить как химическим способом [9–11], так и электрохимическим [12–15]. ТРГ в свою очередь получают резким нагреванием ОГ.

Известно, что физико-химические свойства материалов на основе ТРГ, такие как газопроницаемость, сорбционная емкость, напрямую связаны с их плотностью и параметрами пористой структуры ТРГ [16–19]. Поэтому умение управлять этими характеристиками важно как при разработке новых материалов, так и при усовершенствовании уже существующих. В литературе можно найти немало исследований на этот счет. В серии работ Inagaki, Kang и сотр. изучали влияние условий электрохимического синтеза ОГ на основе бисульфата природного чешуйчатого графита, температуры и продолжительности термоудара на ряд характеристик ТРГ: удельную поверхность, насыпную плотность, объем макропор [20–24]. Они установили ряд закономерностей.

При увеличении степени окисления матрицы графита насыпная плотность ТРГ падает, а удельная поверхность и объем макропор, измеренные методом ртутной порометрии, растут. Изучение внутренней макропористой структуры частиц ТРГ путем обработки фотографий, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), выявило ее инвариантность относительно степени окисления матрицы графита. Однако такая зависимость наблюдается для макропор, находящихся между червеобразными частицами ТРГ. А именно объем таких пор возрастает при увеличении количества электричества, затрачиваемого на синтез соответствующих ИСГ.

Есть также результаты работы по изучению влияния химического и электрохимического способа получения ОГ на удельную поверхность и объем микро- и мезопор ТРГ. Goudarzi и Motlagh изучали влияние размера частиц ОГ на его степень расширения, удельную поверхность и объем макропор ТРГ [25]. Используя метод ртутной порометрии, они показали, что значения отмеченных параметров растут с увеличением размера частиц ОГ. Анализ работ касательно пористой структуры ТРГ показывает наличие множества результатов относительно зависимости параметров макропористой структуры ТРГ от степени окисления графитовой матрицы. Однако ясно, что разные группы исследователей использовали различные марки исходного графита, но ведь его

Таблица 1. Условия синтеза нитрата и бисульфата графита

Номер ступени ИСГ	Нитрат графита		Бисульфат графита
	$w(\text{HNO}_3)$, %	$m(\text{p-ра HNO}_3)$, г	$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, мг
1	—	—	850.44
2	92.9	4.02	425.22
3	86.7	4.31	283.48
4	81.2	4.60	182.00
5	77.8	4.80	155.00

Примечание. Количества реагентов приведены в расчете на 5 г исходного графита.

природа также может повлиять на полученный результат.

В своей работе Goudarzi и Motlagh получали фракции ОГ с различным размером частиц путем помола более крупной фракции [25]. Известно, что при такой операции ОГ становится более дефектным, что может также привести к искажению полученных результатов [26]. Кроме того, ТРГ получали главным образом из бисульфата графита. Не совсем понятно, будут ли обнаружены закономерности наблюдаться для ТРГ из ИСГ с другим интеркалятом и как они будут меняться в зависимости от используемого интеркалята. Подобные исследования касательно микро- и мезопористой структуры представлены в куда меньшем объеме. При этом в большинстве таких работ для описания пористой структуры используют метод Varet–Joynner–Halena (ВЖ), который применим, вообще говоря, для мезопор цилиндрической формы. Однако ТРГ содержит, как известно, микро- и мезопоры щелевидной формы, что однозначно повлияло на точность полученных данных методом ВЖ.

Цель данной работы – изучение влияния степени окисления графитовой матрицы в широком диапазоне значений номера ступени ИСГ, приготовленных из природного чешуйчатого графита одной марки, используемого интеркалята и размера частиц исходного графита на параметры микро-, мезо- и макропористой структуры с применением более точного метода описания изотерм низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

В качестве исходного вещества был выбран природный чешуйчатый графит GK China +597 (зольность 2.5%). Путем просеивания через набор сит с различным размером отверстий сеток ис-

ходный графит был разделен на три фракции: 160–250 мкм (S-фракция), 250–315 мкм (M-фракция) и 400–500 мкм (L-фракция). Из каждой фракции графита были синтезированы однофазные соединения нитрата и бисульфата графита с различным номером ступени: 2–5 ступень нитрата и 1–5 ступень бисульфата графита. Номера ступеней ИСГ подтверждены при помощи рентгенофазового анализа (РФА).

Нитрат графита получали по следующей методике. К 5 г графита добавляли раствор азотной кислоты, перемешивали смесь и оставляли на 1 ч (2–3 ступень) или 3 ч (4–5 ступень), периодически перемешивая. Диапазон концентраций азотной кислоты, в котором происходит образование однофазного ИСГ с данным номером ступени, брали из работы [15]. Растворы кислоты необходимой концентрации готовили путем разбавления дымящей азотной кислоты дистиллированной водой. Точную концентрацию кислоты в полученных растворах устанавливали по таблице соответствия концентрации и плотности раствора, которую, в свою очередь, определяли при помощи ареометра. Количества и концентрации растворов кислот, используемых для синтеза ИСГ с данным номером ступени, приведены в табл. 1.

Бисульфат графита синтезировали следующим образом. К 5 г графита добавляли навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (табл. 1) и 15 мл 94%-й H_2SO_4 . Смесь перемешивали при помощи магнитной мешалки в течение 1 ч (1–3 ступень) или оставляли на ночь (4–5 ступень).

Далее полученные образцы ИСГ превращали в ОГ. Для этого в реакционную смесь добавляли 180 мл дистиллированной воды и перемешивали в течение 30 мин. Полученный ОГ отделяли на стеклянном пористом фильтре и промывали дистиллированной водой 3 раза по 75 мл. Для промывания ОГ из бисульфата графита использовали воду с температурой 60°C для более полного удаления солей хрома. Продукт затем сушили на воздухе в течение нескольких суток. ТРГ получали из ОГ путем термоудара при 900°C в течение 10 с.

Методы исследования

Фазовый состав ИСГ, а также межплоскостное расстояние в исходном графите определяли методом РФА на дифрактометре Rigaku Ultima IV (Cu-K_α -излучение). Пористую структуру ТРГ изучали методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и ртутной порометрии на приборах Micromeritics ASAP 2020 и AutoPore V 9600, соответственно. Обработку экспериментальных изотерм проводили с использованием программного обеспечения MicroActive 5.01. Макропористую структуру ТРГ изучали также методом сканирующей

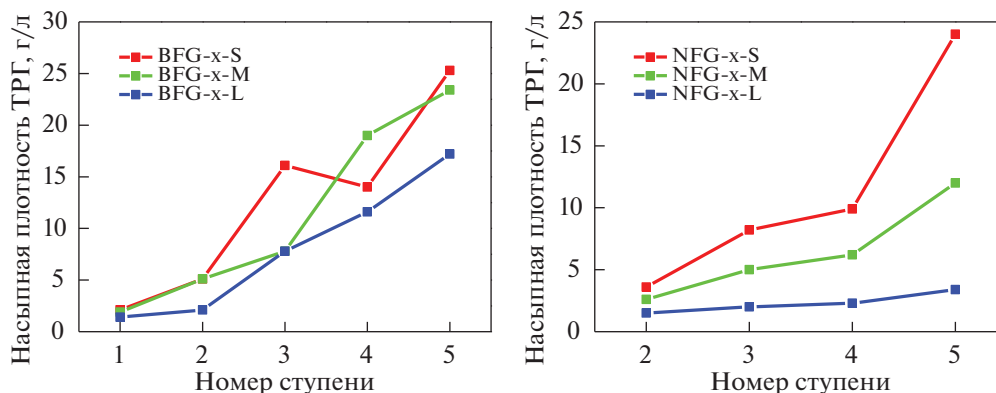


Рис. 1. Насыпная плотность ТРГ из бисульфата (слева) и нитрата (справа) графита.

шей электронной микроскопии на микроскопе TESCAN VEGA3 LMU. Обработку полученных изображений осуществляли, используя программное обеспечение ImageJ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез терморасширенного графита

Межплоскостное расстояние в образцах каждой фракции исходного графита определяли при помощи РФА. Для расчета использовали рефлекс 002 и получили $d_{002} = 3.35 \text{ \AA}$ для каждой фракции. На основании этого можно утверждать, что структура исходного графита является совершенной: в ней отсутствует фаза турбостратного графита. При помощи РФА исследовали фазовый состав образцов нитрата и бисульфата графита. Показано, что образцы представлены одной фазой, т.е. получены ИСГ с целевыми значениями номера ступени. Рассчитанная толщина заполненного слоя $d_i \approx 7.80$ и 7.98 \AA для нитрата и бисульфата графита, соответственно, что находится в соответствии с приведенными в литературе данными.

Для всех образцов ТРГ определена насыпная плотность (рис. 1). Каждая экспериментальная точка представляет собой среднее значение пяти параллельных измерений. Видно, что с ростом размера частиц исходного графита и номера ступени соответствующего ИСГ насыпная плотность ТРГ растет, что совпадает с литературными данными. Кроме того, насыпная плотность ТРГ из нитрата графита оказывается выше, чем для ТРГ из бисульфата графита при условии равенства номера ступени соответствующих ИСГ. Также заметно ускорение роста насыпной плотности с номером ступени при переходе от крупной фракции графита к мелким. Это, вероятно, связано с более компактной упаковкой мелких частиц ТРГ и, следовательно, с меньшей объемной долей пустот между частицами.

Микро- и мезопористая структура терморасширенного графита

Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота исследовали образцы BFG-1, 2, 5 и NFG-2, 5, полученные из бисульфата графита 1, 2, 5-й ступеней и нитрата графита 2, 5-й ступеней, соответственно, полученных из трех различных фракций исходного графита. На рис. 2 представлена типичная экспериментальная изотерма.

Полученные изотермы принадлежат ко 2-му типу с петлей гистерезиса типа H3 по классификации ИЮПАК, что свидетельствует о макропористом характере образцов и о наличии пор щелевидной формы. Эти качественные результаты находятся в соответствии с литературными данными. С использованием теории Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ) и критерия Rouquerol'a рассчитаны величины удельной поверхности для обозначенных выше образцов (рис. 3). Видно, что с ростом номера ступени ИСГ удельная поверхность уменьшается. Более того, в случае ТРГ из нитрата графита рост размера частиц исходного

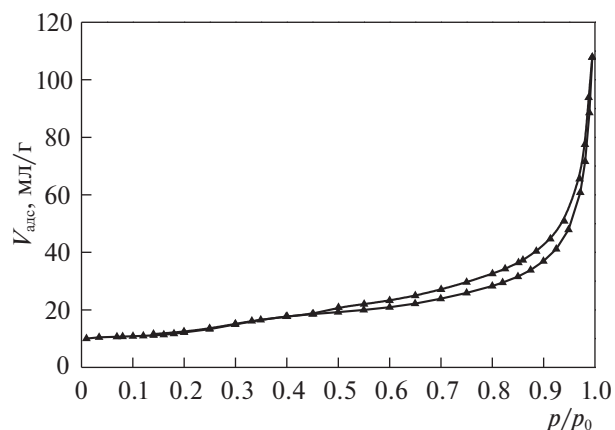


Рис. 2. Изотерма низкотемпературной адсорбции/десорбции азота NFG-2-L.

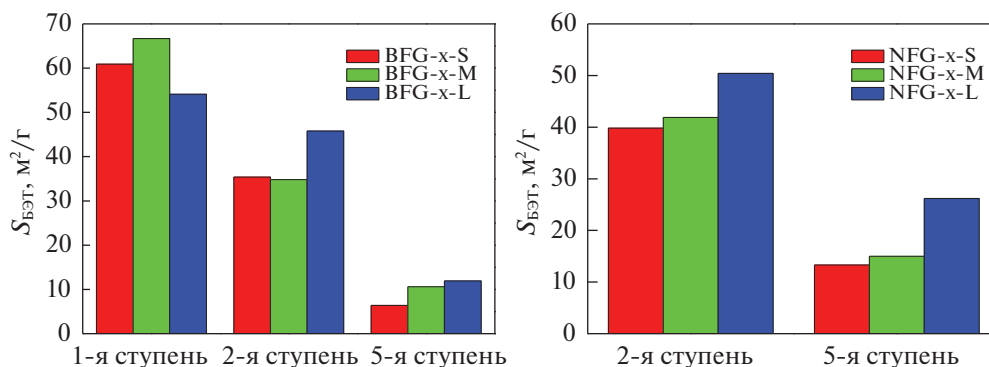


Рис. 3. Удельная поверхность по БЭТ образцов ТРГ из бисульфата (слева) и нитрата (справа) графита.

графита приводит к получению материала с более развитой пористой структурой, в то время как для ТРГ из бисульфата графита такая тенденция отсутствует.

Адсорбционную ветвь изотерм обработали современным методом 2D-NLDFT-HS, реализованным в программном обеспечении MicroActive 5.01, чтобы извлечь распределения по размеру (ширине) и удельный объем микро- и мезопор (рис. 4). Применение данного метода обусловлено его способностью описать одновременно как микро-, так и мезопористую структуру в отличие, например, от метода Barrett–Joyner–Halenda (ВЖН). Более того, используемая модель предполагает щелевидную форму пор и предназначена для описания пористой структуры исключительно углеродных материалов, где стенки пор имеют графитоподобную структуру.

Сравнивая полученные распределения пор по размеру, можно отметить сходство значений характеристических размеров пор. В то же время сопоставление удельных объемов микро- и мезопор ТРГ (рис. 5, 6) приводит к выводу, сделанному в отношении удельной поверхности: удельный

объем уменьшается при увеличении номера ступени соответствующих ИСГ, а отдельно для ТРГ из нитрата графита – также при уменьшении размера частиц исходного графита. Дополнительно можно отметить, что значения удельного объема микро- и мезопор ТРГ, полученного из нитрата и бисульфата графита с одним и тем же номером ступени, очень близки, т.е. выбор окислительной системы при синтезе ИСГ, по крайней мере, из рассмотренного множества, не оказывает значительного влияния на параметры микро- и мезопористой структуры.

В отношении адсорбционных ветвей изотерм ТРГ мы применили модифицированную теорию функционала плотности (MDFТ), реализованную в программном обеспечении MicroActive 5.01. При помощи данной теории вычислили распределение адсорбционного потенциала, т.е. распределение по энергии взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом (молекулы N₂). Из теории известно, что значение адсорбционного потенциала <50 К соответствует центрам адсорбции на боковой поверхности пачек графеновых слоев, а значение потенциала, находящееся в диапазоне 50–60 К, – центрам на базальной поверхности. Есть еще один случай, когда адсорбционный потенциал >60 К, который соответствует адсорбции на дефектах структуры. Однако в нашем случае значение потенциала не превышает 60 К, т.е. мы имеем дело лишь с двумя типами адсорбционных центров. Используя полученные распределения потенциала, мы рассчитали соотношение двух типов центров (рис. 7). Выяснилось, что с уменьшением номера ступени ИСГ доля адсорбционных центров на базальной поверхности возрастает. Важно отметить, что эта тенденция косвенно совпадает с литературными данными, согласно которым, с уменьшением номера ступени ИСГ размер кристаллитов вдоль оси *c* в соответствующих образцах ТРГ постепенно уменьшается, в соответствии с увеличением числа базальных по-

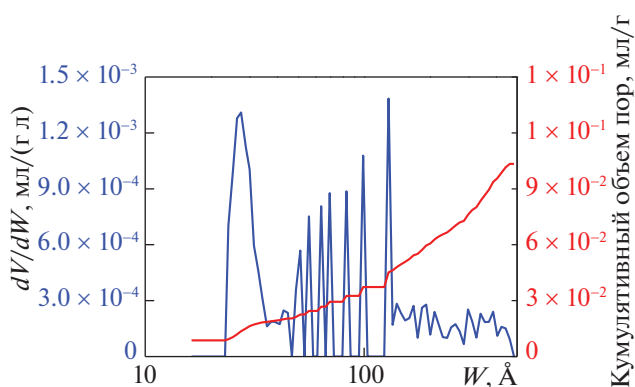


Рис. 4. Распределение микро- и мезопор NFG-2-L по размеру.

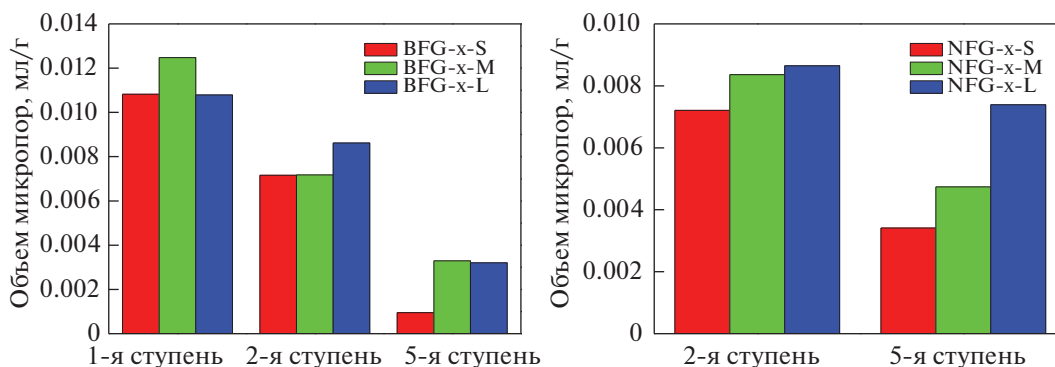


Рис. 5. Удельный объем микропор образцов ТРГ из бисульфата (слева) и нитрата (справа) графита.

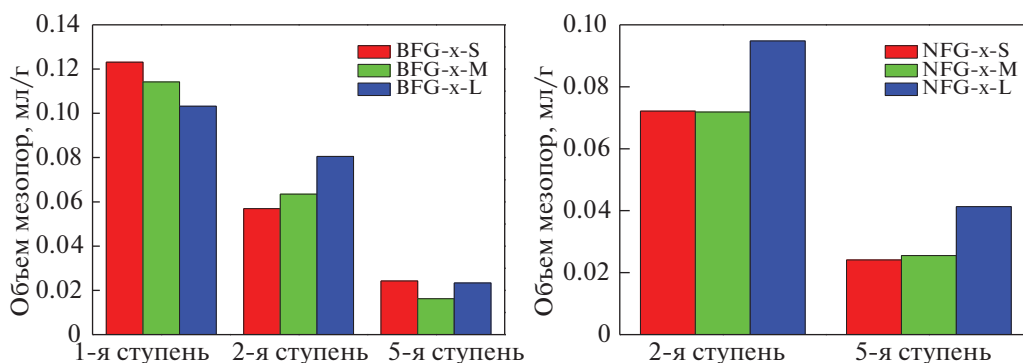


Рис. 6. Удельный объем мезопор ТРГ из бисульфата (слева) и нитрата (справа) графита.

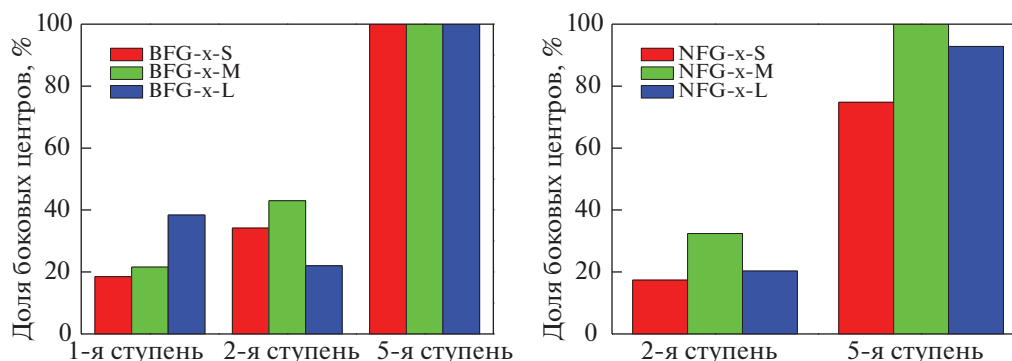


Рис. 7. Доля боковых центров адсорбции ТРГ из бисульфата (слева) и нитрата (справа) графита.

верхностей по отношению к боковым поверхностям кристаллитов.

Макропористая структура ТРГ

Ртутная порометрия. Методом ртутной порометрии исследовали образцы BFG-1, 2, 5 и NFG-2, 5, полученные из бисульфата графита 1, 2, 5-й ступени и нитрата графита 2, 5-й ступени, соответственно, из трех различных фракций исходно-

го графита (рис. 8). Мы установили, что, как и ранее, рост номера ступени ИСГ способствует уменьшению удельного объема макропор соответствующих образцов ТРГ. А в случае нитрата графита наблюдается также зависимость от размера частиц исходного графита – чем крупнее частицы, тем больше удельный объем макропор. Однако следует заметить, что выбор окислительной системы на стадии получения ИСГ оказывает значительное влияние на рассматриваемый пара-

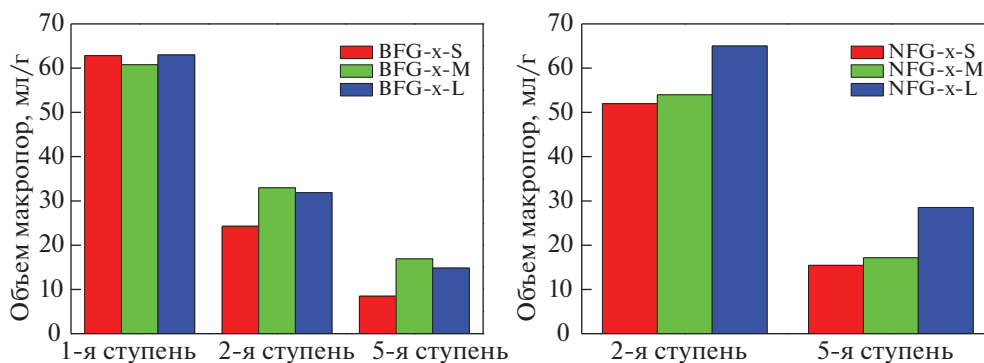


Рис. 8. Удельный объем макропор ТРГ из бисульфата (слева) и нитрата (справа) графита.

метр макропористой структуры, как и в случае с насыпной плотностью ТРГ. А именно, ТРГ из нитрата графита демонстрирует в 1.5–2 раза больший удельный объем макропор, чем ТРГ из бисульфата графита. Также для рассматриваемых образцов ТРГ из данных по интрузии ртути мы рассчитали распределения макропор по размеру (рис. 9). Для этого мы аппроксимировали экспериментальные точки при помощи кубических сплайнов и применили уравнение Washburn'a (угол смачивания 130°).

Сравнивая распределения макропор по размеру, можно отметить, что характеристические размеры примерно одинаковы, что наблюдалось и в случае микро-, мезопористой структуры. Поэтому мы решили прибегнуть к изучению макропористой структуры ТРГ, применив метод СЭМ.

Сканирующая электронная микроскопия. Все полученные образцы ТРГ изучили при помощи количественной обработки фотографий сечений частиц ТРГ. Сечение частицы ТРГ получали путем ее разрыва между двумя кусочками скотча, один из которых — углеродный проводящий скотч, предварительно закрепленный на столике

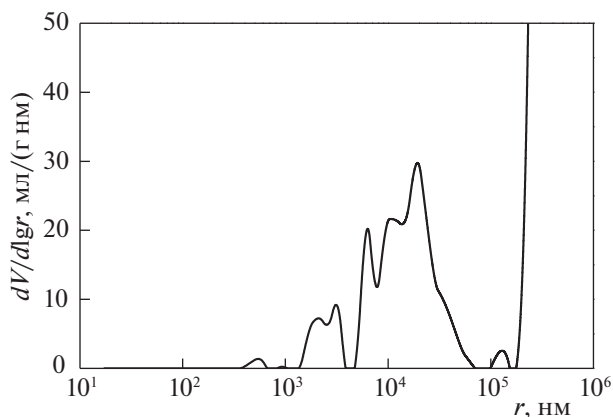


Рис. 9. Распределение макропор NFG-2-L по размеру.

СЭМ. Напряжение ускорения электронного пучка микроскопа составляло 10 кВ. Таким образом, мы получили по 10 фотографий для каждого образца ТРГ. Далее мы обработали изображения следующим образом. Сначала установили масштаб изображения, т.е. количество пикселей, приходящееся на единицу длины. Далее выбрали приемлемый уровень яркости и контрастности изображения так, чтобы поры и их стенки как можно сильнее различались визуально. Затем изображении преобразовывали в бинарную маску путем выбора оптимального граничного значения. Таким образом, отделили поры от стенок (рис. 10), измерили площадь каждого сечения пор и получили для каждого образца ТРГ свой массив значений площадей. В каждом таком массиве исключали из рассмотрения значения $< 5 \text{ мкм}^2$ из тех соображений, что области с такой площадью представлены всего лишь несколькими пикселями и могут быть связаны с несовершенством обработки исходных изображений. Далее каждый массив преобразовывали в частотное распределение с шириной сегмента 1 мкм^2 , которое показывает, какую долю от всех пор в массиве, т.е. в данном образце ТРГ, занимают, к примеру, поры с площадью сечения $50\text{--}51 \text{ мкм}^2$. Таким образом, мы представили данные о порах ТРГ в виде массива $(s_i; n_i)$, где s_i — площадь сечения пор, численно равная центру каждого сегмента частотного распределения (для примера выше $s_i = 50.5 \text{ мкм}^2$), n_i — доля пор с площадью сечения, заключенной в сегмент $[s_i - 0.5; s_i + 0.5)$. Далее — переход к массиву вида $(r_i; S_i)$, где r_i — меньшая главная полуось эллипса с площадью, равной площади сечения s_i , и соотношением длин главных осей, равным двум, S_i — кумулятивная площадь сечения, которая показывает, какую площадь сечения составляют суммарно все поры с размером $\leq r_i$. Аппроксимацией полученного массива данных кубическими сплайнами мы перешли к функции $S(r)$, проинтегрировав которую, получили рас-

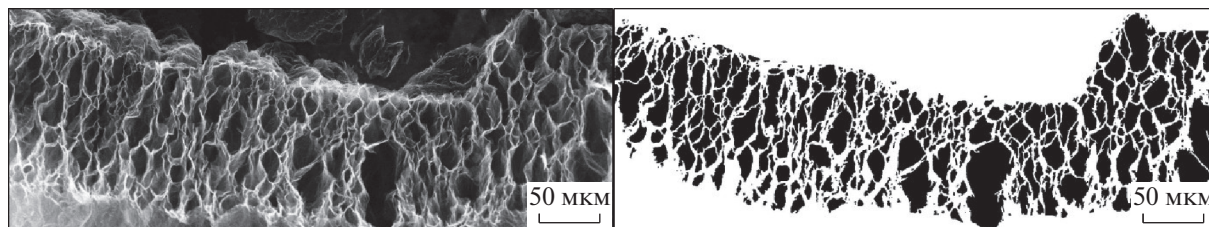


Рис. 10. Исходное (слева) и обработанное (справа) СЭМ-изображение сечения частицы ТРГ.

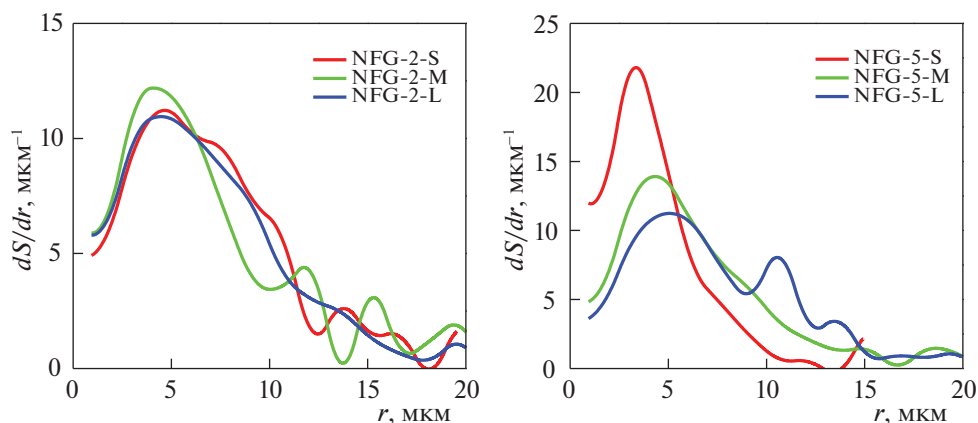


Рис. 11. Распределения пор NFG-2-S, M, L и NFG-5-S, M, L по размеру, полученные обработкой СЭМ-изображений сечений частиц.

пределения пор по размеру для всех образцов ТРГ (рис. 11).

Проанализировав полученные распределения по размеру, мы пришли к выводу, что номер ступени соответствующих ИСГ не оказывает значимого влияния на распределения пор ТРГ, в то время как использование исходного графита с большим размером частиц приводит к сдвигу распределения в сторону больших значений размера. Иными словами, чем более крупный исходный графит мы используем для получения ТРГ, тем больше доля крупных пор в ТРГ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние степени окисления графитовой матрицы, используемого интеркалята и размера частиц исходного графита на параметры микро-, мезо- и макропористой структуры. Методами азотной и ртутной порометрии продемонстрировано, что удельный объем микро-, мезо- и макропор и удельная поверхность ТРГ растут с уменьшением номера ступени ИСГ. Установлено, что в случае ТРГ из нитрата графита рост размера частиц исходного графита приводит к получению материала с более развитой пористой структурой, в то время как для ТРГ из бисульфата графита такая тенденция отсутствует. Использо-

вание азотной кислоты приводит к получению ТРГ с меньшей насыпной плотностью и большим объемом макропор, но не отражается на параметрах микро- и мезопористой структуры ТРГ. При обработке изотерм низкотемпературной адсорбции азота методом MDFT выявлено уменьшение доли боковых адсорбционных центров ТРГ с уменьшением номера ступени ИСГ независимо от фракционного состава исходного графита. При анализе СЭМ-изображений сечений частиц ТРГ показано, что размер макропор растет с увеличением размера частиц исходного графита, но не зависит от номера ступени ИСГ.

Работа сделана при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № АААА-А16-116053110012-5 и в рамках программы развития межфакультетской научно-образовательной школы “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chung D.D.L. // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 554. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9284-6>
2. Nayak S.K., Mohanty S., Nayak S.K. // High Perform. Polym. 2019. V. 32. P. 506. <https://doi.org/10.1177/0954008319884616>

3. *Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 1202.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.048>.
4. *Inagaki M., Kang F., Toyoda M. et al.* // Advanced Materials Science and Engineering of Carbon. Butterworth-Heinemann. 2014. P. 313.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407789-8.00014-4>
5. *Wang Z., Han E., Ke W.* // Corros. Sci. 2007. V. 49. P. 2237.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.10.024>.
6. *Ivanov A.V., Maksimova N.V., Kamaev A.O. et al.* // Mater. Lett. 2018. V. 228. P. 403.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.072>.
7. *Afanasov I.M., Shornikova O.N., Kirilenko D.A. et al.* // Carbon. 2010. V. 48. P. 1862.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.055>.
8. *Sorokina N.E., Maksimova N.V., Avdeev V.V.* // Inorg. Mater. 2001. V. 37. P. 360.
<https://doi.org/10.1023/A:1017575710886>
9. *Salvatore M., Carotenuto G., De Nicola S. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. P. 167.
<https://doi.org/10.1186/s11671-017-1930-2>
10. *Sorokina N.E., Maksimova N.V., Avdeev V.V.* // Inorg. Mater. 2002. V. 38. P. 564.
<https://doi.org/10.1023/A:1015857317487>
11. *Forsman W.C., Vogel F.L., Carl D.E. et al.* // Carbon. 1978. V. 16. P. 269.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223\(78\)90040-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223(78)90040-4).
12. *Gurzęda B., Buchwald T., Krawczyk P.* // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. P. 1363.
<https://doi.org/10.1007/s10008-020-04642-x>
13. *Dunaev A.V., Arkhangel'sky I.V., Zubavichus Y.V. et al.* // Carbon. 2008. V. 46. P. 788.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.003>.
14. *Leshin V.S., Sorokina N.E., Avdeev V.V.* // Inorg. Mater. 2004. V. 40. P. 649.
<https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000032001.86743.00>
15. *Sorokina N.E., Monyakina L.A., Maksimova N.V. et al.* // Inorg. Mater. 2002. V. 38. P. 482.
<https://doi.org/10.1023/A:1015423105964>
16. *Ivanov A.V., Manylov M.S., Maksimova N.V. et al.* // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. P. 4457.
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-3151-1>
17. *Efimova E.A., Syrtsova D.A., Teplyakov V.V.* // Sep. Purif. Technol. 2017. V. 179. P. 467.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.023>
18. *Bodzenta J., Mazur J., Kaźmierczak-Bałała A.* // Appl. Phys. B. 2011. V. 105. P. 623.
<https://doi.org/10.1007/s00340-011-4510-7>
19. *Afanasov I.M., Makarenko I.V., Vlasov I.I. et al.* // Compact. Expand. Graph. with a Low Therm. Conduct., Curran Associates, Inc., Clemson, South Carolina, USA, 2010. P. 645.
20. *Inagaki M., Saji N., Zheng Y.-P. et al.* // TANSO. 2004. V. 2004. P. 258.
<https://doi.org/10.7209/tanso.2004.258>
21. *Inagaki M., Tashiro R., Toyoda M. et al.* // Ceram. Soc. Jpn. 2004. V. 112-1. P. S1513.
<https://doi.org/10.14852/jcersjsuppl.112.0.S1513.0>
22. *Inagaki M., Tashiro R., Washino Y. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2004. V. 65. P. 133.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.10.007>
23. *Kang F., Zheng Y.-P., Wang H.-N. et al.* // Carbon. 2002. V. 40. P. 1575.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00023-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00023-4).
24. *Inagaki M., Suwa T.* // Carbon. 2001. V. 39. P. 915.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00199-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00199-8)
25. *Goudarzi R., Hashemi Motlagh G.* // Heliyon. 2019. V. 5. P. e02595.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02595>
26. *Guerin K., Fevrier-Bouvier A., Flandrois S. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146. P. 3660.
<https://doi.org/10.1149/1.1392530>