

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ КАРБИДОВ

А.Е. Кравчик

Федеральное государственное унитарное предприятие
Российский научный центр "Прикладная химия", Санкт-Петербург

Методами рентгеноструктурного, адсорбционного анализов, высокоразрешающей электронной микроскопии и др. исследовались структура и свойства нанопористого углерода (НПУ), полученного термохимической обработкой (ТХО) хлором, SiC, TiC, ZrC, NbC, V₄C, Mo₂C. Для НПУ из TiC проведено исследование структуры и свойств в зависимости от температуры ТХО и температуры отжига. Рассмотрены возможные области применения НПУ материалов, в том числе в качестве неорганических мембран.

Ключевые слова: нанопоры, углерод, термохимическая обработка, адсорбция, неорганическая мембрана.

The structure and properties of nanoporous carbon (NPC) obtained by chlorine thermochemical treatment (TCT) of carbides SiC, TiC, ZrC, NbC, V₄C, Mo₂C were studied by methods XRD, adsorption analysis, high resolution electron microscopy etc. For NPC from TiC obtained investigation were carry out of dependence of structure and properties on TCT and annealing temperature.

Potential application areas of NPC materials were considered including inorganic membranes.

Key words: nanopore, carbon, thermochemical treatment, adsorption, inorganic membrane.

1. Введение

Нанопористый углерод (НПУ) получают термохимическим методом в виде порошков, углеродных волокон и изделий требуемой формы (пластин, дисков, труб и др.)

Уравнение реакции получения НПУ в общем виде:



где AC - карбиды, сложные карбиды, карбонитриды; например: алмазоподобные карбиды - SiC, V₄C; металлоподобные карбиды - TiC_x, ZrC_x; солеобразные карбиды - Al₄C₃, CaC₂; сложные карбиды - Ti_xZr_yC, Mo_xW_yC; карбонитриды - TiN_xC_y, ZrN_xC_y; D и AD галогены (F, Cl, Br, I) и галогениды (SiCl₄, TiCl₄ и др.); C - НПУ [1].

2. Структура и свойства НПУ

Порошки и углеродные волокна НПУ получают термохимической обработкой (ТХО) исходных карбидных материалов. На рис. 1а представлена решетка TiC. В результате реакции с хлором из решетки карбида удаляются атомы титана и остаются только атомы углерода, при

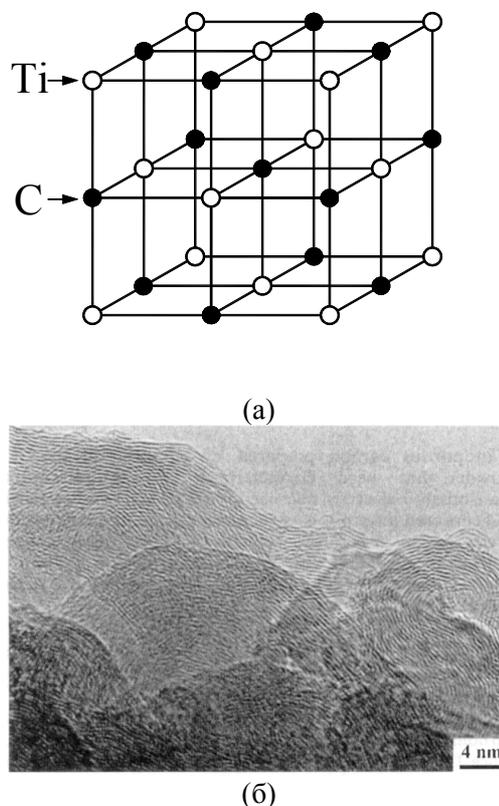


Рис. 1. Кристаллическая решетка карбида титана (а), частицы НПУ из TiC, высокоразрешающая электронная микроскопия (б)

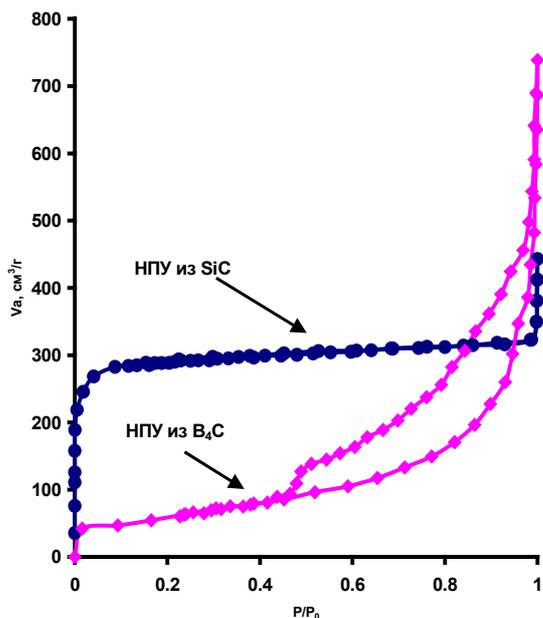


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота на НПУ

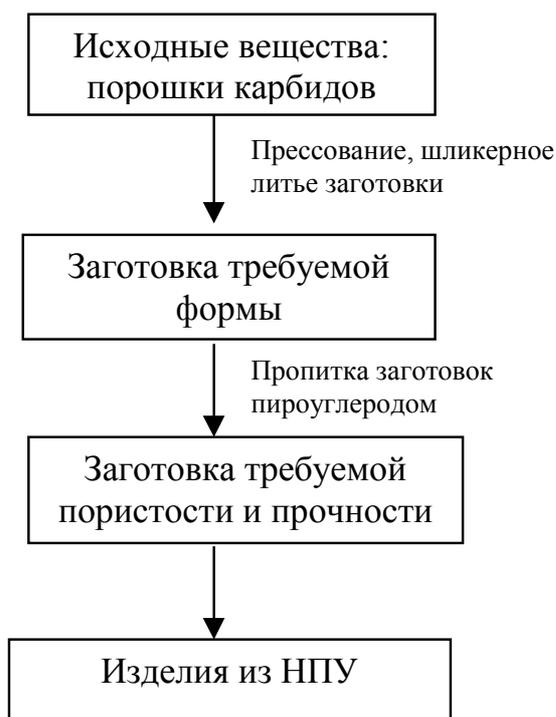
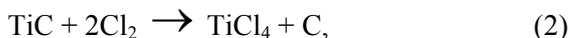


Рис. 3. Принципиальная схема получения изделий заданной формы из НПУ

этом форма и размер частиц и волокон не изменяются.



Изучение структуры НПУ методом высоко-разрешающей электронной микроскопии (рис. 1б) показало, что углеродный остов материала построен из углеродных монослоев.

Изотермы адсорбции на НПУ из карбидов: SiC, TiC, ZrC и NbC относятся к первому типу по международному классу (рис. 2) и свойственны микропористым структурам с диаметром пор < 2 нм (петля гистерезиса отсутствует). Изотермы адсорбции азота на НПУ из карбидов: B₄C, Mo₂C, сложных карбидов, карбонитридов относятся к четвертому типу (рис. 2), имеют петлю гистерезиса, что свидетельствует о мезопористой структуре нанопор (диаметр пор > 2нм).

Пористая структура порошков и углеродных волокон НПУ одномодальная, она состоит из пор размерами от 0,6 до 10 нм, имеет очень узкую кривую распределения по размерам. Удельная поверхность находится в диапазоне от 1000 до 1740 м²/г, объем пор от 0,55 до 0,77 см³/см³ (табл. 1)

3. Получение изделий из НПУ

Получение изделий из НПУ включает три стадии (рис. 3): формование заготовки изделия из выбранных элементов макроструктуры порошков или нитевидных кристаллов; связывание их в единый материал; преобразование карбидов в НПУ по реакции (1).

Пористая структура изделий из НПУ бимодальна: состоит из собственных микро- или мезопор НПУ и транспортных пор углеродного остова с размерами пор более 50 нм (рис. 4).

Изделия из НПУ имеют прочность на сжатие до 35 МПа и на изгиб до 20 МПа, обладают высокой электро- и теплопроводностью ($\rho=(0,3-1,7) \cdot 10^{-3}$ ом·м, $\lambda=0,8-1,5$ вт/м·К). Таким образом, НПУ может изготавливаться как в виде порошков, волокон, так и в виде изделий любой требуемой формы, в том числе неорганических мембранных и мембранно-адсорбционных элементов.

4. Структура и свойства НПУ, полученных при различных температурах ТХО и температур отжига

Структура и свойства НПУ существенным образом зависят от температуры термохимической обработки (ТХО) и температуры последующего отжига. Изучение изменения структуры и свойств НПУ в зависимости от температу-

Таблица 1. Свойства порошков и волокон НПУ

Исходный карбид	Кажущаяся плотность г/см ³	Пикнометрическая плотность г/см ³	Объем пор см ³ /см ³	Сорбционная емкость по бензолу см ³ /см ³	Удельная поверхность м ² /г	Диаметр пор нм	Тип изотермы адсорбции азота
SiC	0,91	2,15	0,58	0,61	1000	0,7	I
TiC	0,99	2,20	0,55	0,60	1100	0,8	I
ZrC	0,78	2,18	0,64	0,66	1200	1,2	I
NbC	0,89	2,20	0,60	0,62	1170	1,2	I
B ₄ C	0,55	2,20	0,75	0,76	1310	4	IV
Mo ₂ C	0,53	2,15	0,77	0,75	1740	4	IV

Таблица 2. Структурные характеристики и свойства НПУ, полученного из TiC, в зависимости от температуры ТХО и температуры отжига

t _{ТХО}	t _{отжига}	α	q	d ₀₀₂	L _c	Δd	L _a	Δa	S _{БЭТ}	ρ
°С	°	%	нм						м ² /г	г/см ³
400	-	34	-	-	-	-	0,9	0,005	1100	2,18
	1500	26	31	0,370	-	-	1,2	0,004	1200	2,25
	2000	12	34	0,349	4,5	0,012	4,1	0,001	35	1,43
	2500	0	100	0,338	2,0	0,003	16,0	0	13	-
800	-	16	21	0,370	-	-	1,2	0,004	1200	2,19
	1500	15	28	0,365	1,3	0,022	3,1	0,003	1100	2,01
	2000	12	31	0,350	4,3	0,015	4,9	0,001	410	1,69
	2500	6	79	0,340	16,0	0,005	9,0	0	11	1,54
1300	-	8	63	0,340	14,2	0,008	8,1	0	240	2,07
	1500	7	55	0,340	15,1	0,008	8,3	0	280	1,97
	2000	5	51	0,340	16,3	0,007	9,2	0	14	1,49
	2500	6	60	0,340	15,7	0,008	7,0	0	12	1,13
1800	-	0	100	0,337	16,4	0,007	8,6	0	30	1,85

α - угол наклона рентгеновской дифракционной кривой на передних углах дифракции, определяющий относительную долю атомов углерода, которые находятся в аморфном состоянии;

q - количество гексагональных углеродных монослоев, образующих микрослои; d₀₀₂ - среднее межслоевое расстояние между гексагональными монослоями углерода в микрослоях;

L_c - средняя толщина микрослоя;

L_a - средняя длина прямолинейного участка монослоя и микрослоя;

Δa - средняя дефектность в монослоях;

Δd - средняя дефектность в микрослоях [2];

S_{БЭТ} – удельная поверхность порошков, определенная по низкотемпературной адсорбции азота,

ρ – пикнометрическая плотность, определяемая методом гелиевой пикнометрии.

ры ТХО и температуры отжига в настоящей работе приведено на примере НПУ, полученного из TiC.

Порошок карбида титана подвергался ТХО при температурах: 400, 800, 1300 1800°С до полного удаления атомов титана из решетки карбида (на рентгенограммах полученных НПУ

отсутствуют рентгеновские дифракционные линии (РДЛ) карбидной фазы). Далее порошки были подвергнуты высокотемпературному отжигу до 2500°С в электрической печи сопротивления с трубчатым графитовым нагревателем в среде аргона высокой чистоты в течение 30 минут.

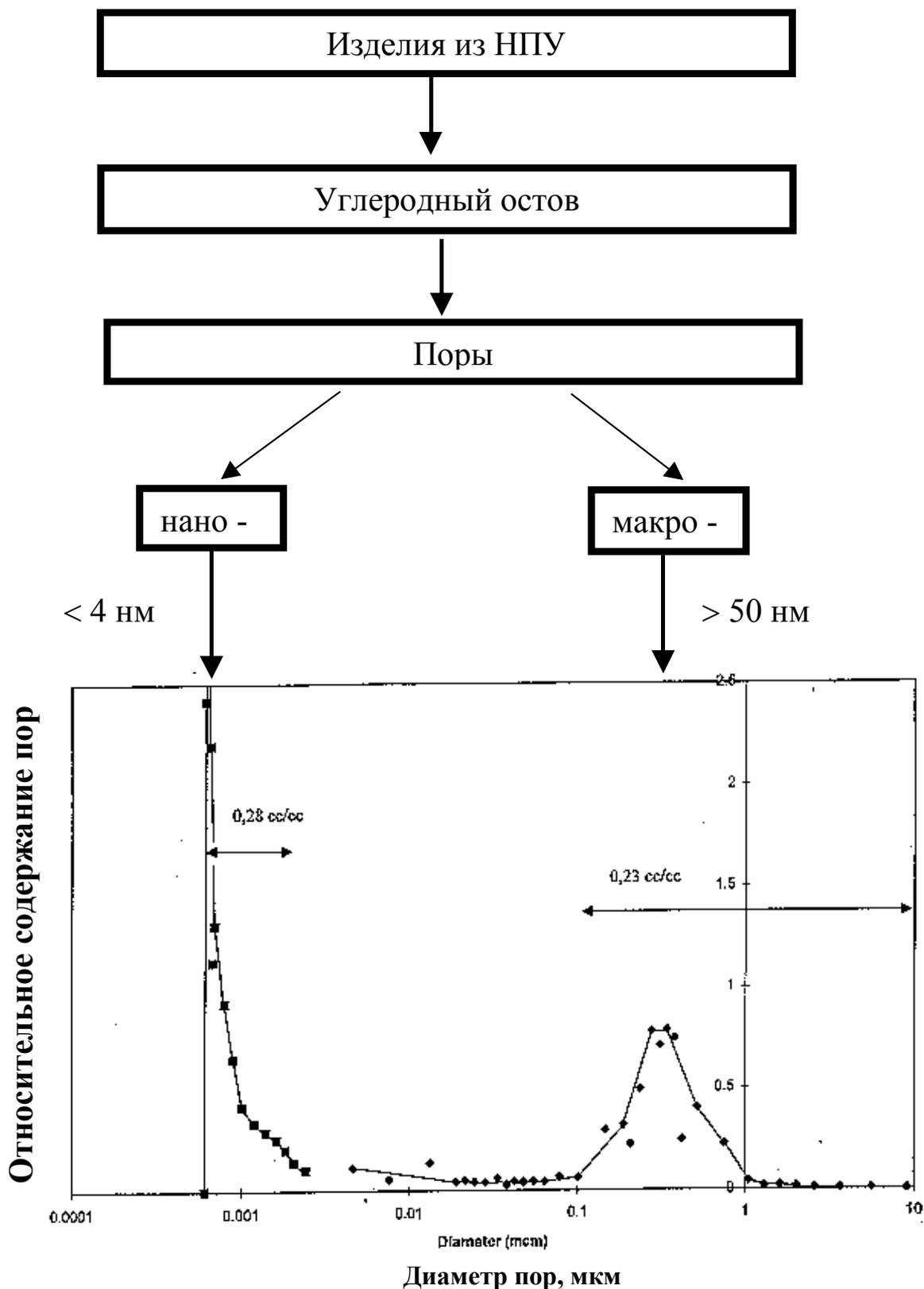


Рис. 4. Структура изделий из НПУ

Наименее совершенной структурой из исследованных НПУ обладают частицы порошка НПУ, полученные при $t_{\text{УХО}} = 400^{\circ}\text{C}$. Рентгенограмма от этого порошка представлена на рис. 5а.

Структура этого НПУ состоит из одиночных гексагональных монослоев углерода, не объединенных в микрослои, что подтверждается отсутствием на рентгенограмме РДЛ (002), с

большим содержанием атомов углерода, находящихся в аморфном состоянии, об этом свидетельствует самый высокий уровень фона ($\alpha = 34^\circ$) из всех исследованных порошков НПУ (табл. 2). Модельное представление такого типа структуры представлено на рис. 6а. Средняя длина гексагональных монослоев составляет 0,9 нм, а дефектность внутри монослоя $\Delta a = 0,005$ нм. При отжиге структура в частицах порошка НПУ после $t_{\text{ТХО}} = 400^\circ\text{C}$ совершенствуется: уменьшается количество атомов углерода, находящихся в аморфном состоянии (вплоть до 0 при отжиге 2500°C), монослои объединяются в микрослои (при температуре отжига 2500°C все монослои объединены в микрослои), увеличиваются L_a и L_c и уменьшаются d_{002} , Δd , Δa (табл. 2).

Структура в частицах порошка НПУ, полученного при $t_{\text{ТХО}} = 400^\circ\text{C}$, изменяется от паракристаллической к турбостратной (после отжига при 2500°C). Рентгенограмма от этого порошка приведена на рис. 5б, модельное представление этого типа структуры приведено на рис. 6б. Существенно изменяется и поровая структура в частицах порошка, так удельная поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$) при отжиге уменьшается на два порядка (табл. 2). Если удельная поверхность в частицах

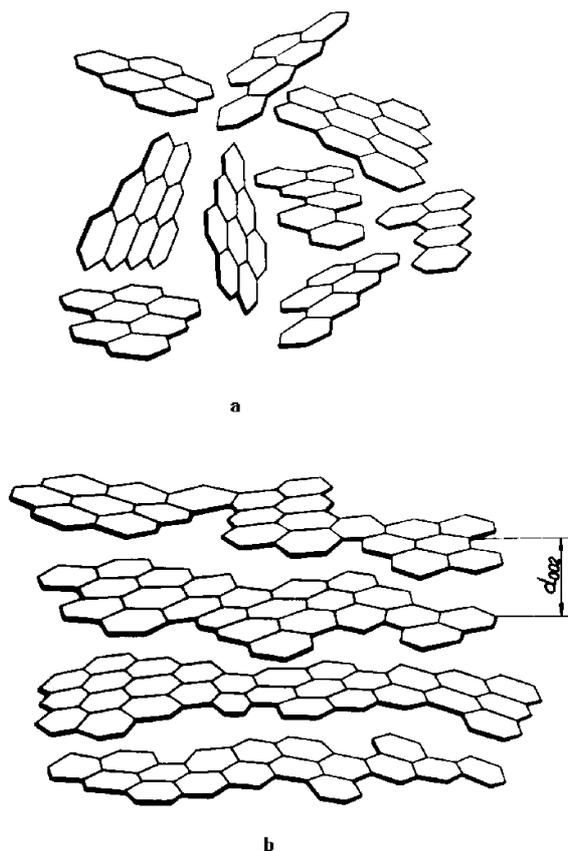


Рис. 6. Модель УМ с паракристаллическим типом структуры (а), модель УМ с турбостратным типом структуры (б).

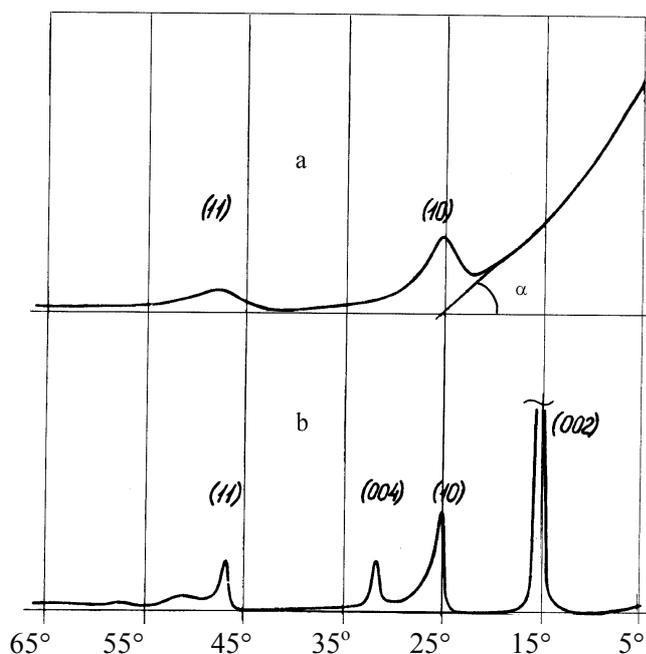


Рис. 5. Рентгеновский дифракционный спектр от углеродных материалов (УМ) с различными типами структуры (а) - паракристаллический тип структуры (б) - турбостратный тип структуры

порошка после ТХО обусловлена микропорами, которые образовались после удаления атомов титана из карбида титана, то после отжига происходит существенная перестройка поровой структуры. Микропоры исчезают или образуются в основном замкнутая система пор без свободного выхода пор на поверхность ($S_{\text{БЭТ}}=13 \text{ м}^2/\text{г}$). Это также подтверждается уменьшением пикнометрической плотности порошков (табл. 2).

Структура НПУ, полученного при $t_{\text{ТХО}} = 800^\circ\text{C}$, более совершенна, чем при $t_{\text{ТХО}} = 400^\circ\text{C}$, хотя также относится к паракристаллическому типу УМ. В этом УМ часть (21%) монослоев объединены в микрослои, количество атомов углерода, находящихся в аморфном состоянии в два раза меньше, чем для частиц порошка НПУ, полученно-

го при $t_{\text{ТХО}} = 400^\circ\text{C}$ (табл. 2). Отжиг этого материала приводит к совершенствованию его структуры и после отжига при $t = 2500^\circ\text{C}$ структура УМ также переходит из паракристаллической к турбостратной. Однако, следует отметить, что степень совершенства структуры после отжига этого материала при $t = 2500^\circ\text{C}$ меньше, чем для УМ после $t_{\text{ТХО}} = 400^\circ\text{C}$ отожженного до этой же температуры (табл. 2) В УМ остаются атомы углерода, находящиеся в аморфном состоянии, не все монослои образуют микрослои (только 79%), параметры тонкой структуры (L_c , L_a) меньше аналогичных для УМ ($t_{\text{ТХО}} = 400^\circ\text{C}$, отжиг 2500°C). Удельная поверхность для УМ, полученного при $t_{\text{ТХО}} = 800^\circ\text{C}$, изменяется после отжига аналогично УМ, полученного при $t_{\text{ТХО}} = 400^\circ\text{C}$. Следовательно можно констатировать, что структура УМ после $t_{\text{ТХО}} = 800^\circ\text{C}$ изменяется также как в УМ после $t_{\text{ТХО}} = 400^\circ\text{C}$, но с меньшей скоростью.

Структуру НПУ, полученного при $t_{\text{ТХО}} = 1300^\circ\text{C}$, можно отнести к турбостратной, т. к. 63% гексагональных монослоев углерода объединены в микрослои. По всем структурным параметрам (d_{002} , L_c , L_a , Δd , Δa) этот НПУ обладает более совершенной структурой из НПУ, полученных при более низких температурах. Но и поровая структура для этого материала отличается от поровой структуры НПУ, полученного при более низких температурах ($S_{\text{БЭТ}}$ почти на порядок меньше). Отжиг этого УМ вплоть до $t = 2500^\circ\text{C}$ не приводит к изменению структурных характеристик этого материала (табл. 2). Таким образом после ТХО при $t = 1300^\circ\text{C}$ в НПУ из TiC образуется структура стабильная вплоть до отжига УМ до $t = 2500^\circ\text{C}$. Поровая структура после отжига перестраивается, удельная поверхность уменьшается до $S_{\text{БЭТ}} = 12 \text{ м}^2/\text{г}$, также как для всех исследованных НПУ.

Структура НПУ, полученного после ТХО при $t = 1800^\circ\text{C}$, является наиболее совершенной из всех исследованных НПУ. В материале нет углерода, находящегося в аморфном состоянии, все гексагональные слои объединены в микрослои, некоторые из них обладают определенной степенью трехмерной упорядоченности ($r_3=0,23$), $d_{002}=0,337 \text{ нм}$. Поровая структура материала преимущественно замкнутая ($S_{\text{БЭТ}}=30 \text{ м}^2/\text{г}$, $\rho=1,85 \text{ г}/\text{см}^3$).

Из проведенного анализа структуры в частицах порошков НПУ, полученного ТХО, можно сделать следующие выводы: температура ТХО оказывает существенное влияние на структуру НПУ, с ее повышением она совершенствуется и если при $t_{\text{ТХО}} = 400^\circ\text{C}$ получается НПУ с паракристаллическим типом структуры, то при $t_{\text{ТХО}} = 1800^\circ\text{C}$ – с турбостратным. Образовавшаяся после ТХО структура НПУ оказывает существенное влияние на процесс ее перестройки при высокотемпературном отжиге: наиболее активно перестраивается структура в частицах НПУ, полученного при $t_{\text{ТХО}} = 400^\circ\text{C}$, менее активно перестраивается структура НПУ после $t_{\text{ТХО}} = 800^\circ\text{C}$ и не изменяется структура НПУ, полученного при $t_{\text{ТХО}} = 1300^\circ\text{C}$, даже после отжига при $t_{\text{ТХО}} = 2500^\circ\text{C}$. Процесс изменения поровой структуры в результате отжига для всех исследованных НПУ протекает одинаково, после отжига 2500°C наблюдается захлопывание микропор и удельная поверхность всех порошков становится равной $\sim 12 \text{ м}^2/\text{г}$. Наблюдение структуры НПУ в высокоразрешающем электронном микроскопе (рис.1б) подтверждает тот факт, что основным элементом этой структуры является гексагональный монослой.

5. Применение НПУ в качестве сорбентов

В результате выполненных исследований показана высокая сорбционная емкость НПУ для некоторых газов (водород, метан) и паров ряда органических веществ (бензол, тетрахлорид углерода, этанол). Так, сорбционная емкость по бензолу изменяется от 0,60 до 0,77 $\text{см}^3/\text{см}^3$ (табл. 1) в зависимости от типа исходного карбида. Показано, что сорбция носит обратимый характер. Это ценное качество адсорбентов обуславливает восстановление его сорбционных характеристик после многократных циклов регенерации.

НПУ эффективно поглощает органические вещества из водных растворов. Разработан способ очистки водных растворов от диметилгидразина [3], а также способ регенерации НПУ, при этом сорбент не теряет своих свойств, а продуктами регенерации являются низкомолекулярные нетоксичные соединения (CO_2 , H_2O , N_2) [4]. Регенерация проводилась обработкой сорбента горячим паром при температуре 200-

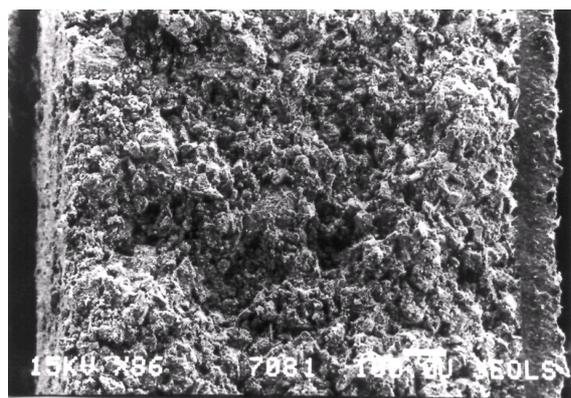
260⁰С. Обнаруженный эффект деструкции диметилгидразина при регенерации можно связывать с особенностями нанопористой структуры сорбента.

6. Применение НПУ в качестве мембран и мембранно-адсорбционных элементов

Мембраны из НПУ состоят из карбидного композиционного суппорта с развитой системой транспортных макропор и тонкого селективного слоя из НПУ (рис. 7). Мембранно-адсорбционные элементы целиком состоят из НПУ, где суппортом является макропористый каркас из НПУ, и селективный слой из НПУ.

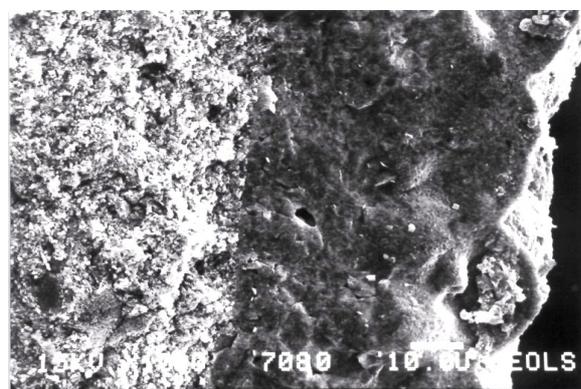
Эти мембраны в форме дисков и трубок изготавливаются сочетанием методов (рис. 8):

- порошковой металлургии (на стадии формирования карбидной заготовки);



↑
Суппорт

↑
Селективный слой из НПУ



↑
Суппорт

↑
Селективный слой из НПУ

Рис. 7. Фрактограмма излома мембранного элемента

- химического газофазного осаждения (ХГО) в макропорах заготовки армирующего ее пироуглерода;

- ХГО на поверхности армированной заготовки газонепроницаемого карбидного слоя регулируемой толщиной (10-100мкм);

- ТХО хлором газонепроницаемого карбидного слоя с целью получения неорганического мембранного элемента с селективным слоем из НПУ;

- ТХО хлором всей заготовки с целью получения неорганического мембранно-адсорбционного элемента из НПУ.

Селективность и производительность этих мембран определяются структурой, размерами и свойствами переноса веществ НПУ. В зависимости от структуры исходного карбида средние значения размеров нанопор НПУ могут регулироваться в пределах от 0,7 нм до 4 нм (табл. 1). Причем в каждом конкретном случае нанопористая структура НПУ характеризуется узким распределением пор по размерам, что является безусловным достоинством этого класса мембран.

Начаты работы по изучению разделения газовых смесей на мембранных элементах с селективным слоем из НПУ. Показано, что при кнудсеновском режиме диффузионного течения газов через селективный слой из НПУ выполняется условие:

$$\frac{D_1}{D_2} = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} \quad (3)$$

где D - коэффициент диффузии газа; μ - молекулярная масса газа.

Так, для гелия и азота теоретическое значение этого выражения равно 2,65, экспериментально полученные результаты равны 2,3-2,8. На этом основании можно говорить о том, что мембранные элементы из НПУ могут быть использованы для разделения газовых смесей.

7. Применение НПУ в качестве катодов полевой эмиссии электронов

Исследуемые структуры НПУ представляют большой интерес в применении их как эффективных протяженных полевых катодов.

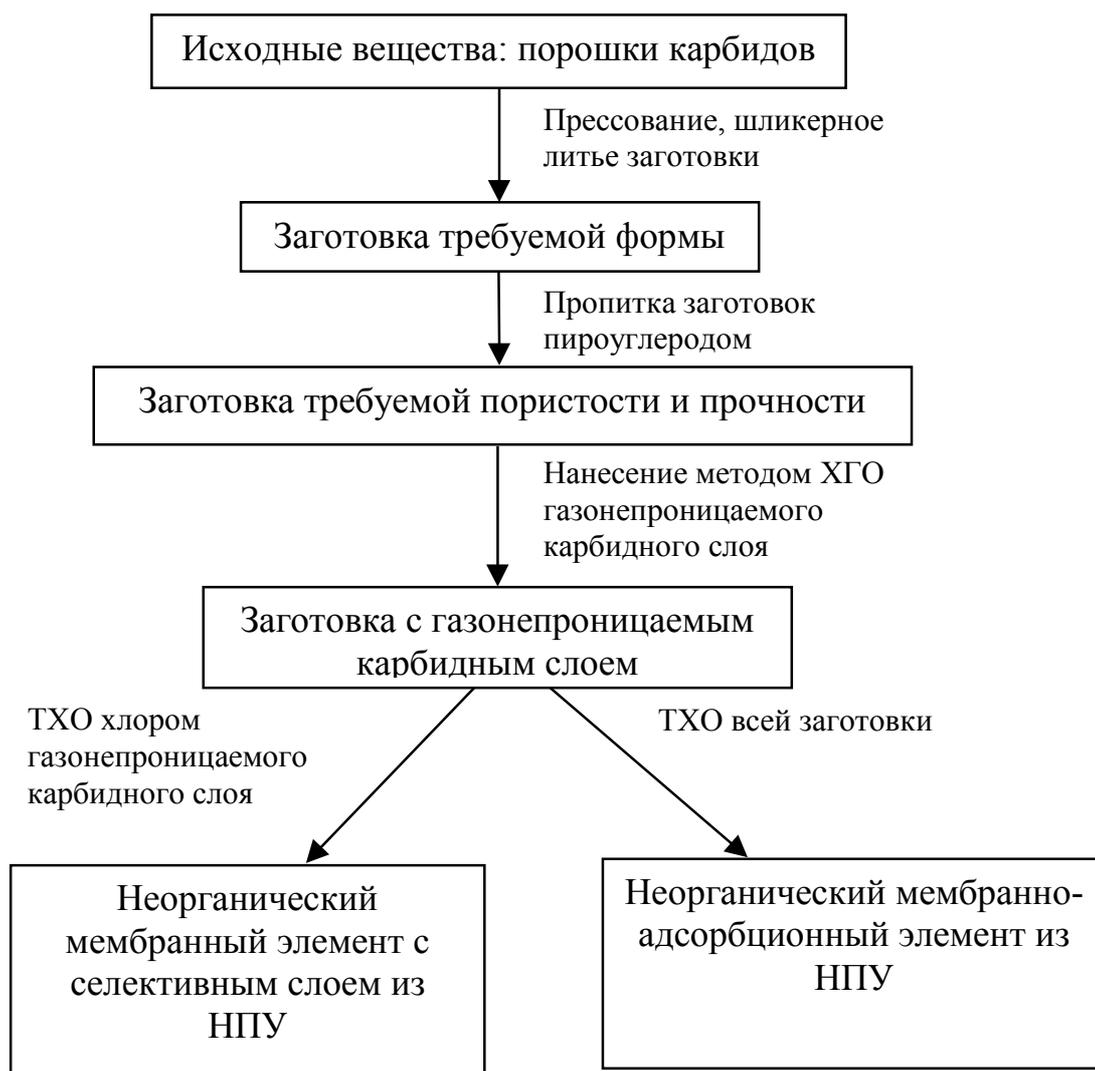


Рис. 8. Принципиальная схема получения неорганических карбидных мембранных элементов с селективным слоем из НПУ и неорганических мембранно-адсорбционных элементов из НПУ

Следует особо отметить, что по сравнению с известными на данный момент, описанными в литературе, алмазо-, углеродо- и фуллереноподобными эмиттерами НПУ обладает схожими эмиссионными показателями плотности тока, но при гораздо (в некоторых случаях отличающихся на порядок) меньших напряженностях электрического поля. По литературным данным показатели плотности тока эмиссии полевого эмиттера составляют $\sim 1 \text{ мА/см}^2$ при напряженности поля в 10 В/мкм для алмазоподобной структуры и 3-4 В/мкм для фуллереноподобной структуры и углеродных нанотрубок, выращенных методом ХГО на никелевой фольге [5].

В то время как для исследуемых нами образцов НПУ величины плотности тока эмиссии

в 1 мА/см^2 достигались уже при напряженности поля меньше, чем 1 В/мкм.

Средний диапазон плотности тока для образцов НПУ составил 600 мкА/см^2 при напряжении 0,4 В/мкм. Для всех известных углеродных материалов подобные плотности тока достигаются только при напряжениях выше 1,5 В/мкм.

Исходя из представленных результатов, можно предложить исследуемые структуры НПУ в качестве полевых катодов для различного вида плоских дисплеев, светоизлучающих элементов и, возможно, в качестве альтернативной замены существующих на данный момент холодных катодов.

8. Применение НПУ в качестве электродного материала

В последние годы производители электрохимических конденсаторов отдают себе отчет в появлении нового рынка для относительно больших аппаратов, основанных на комбинированных источниках тока для электротранспорта. Это развитие связано с хорошо известным требованием снижения выбросов токсичных газов автомобилей до 0. Такое требование выполнимо только в электромобилях.

Многие физические и инженерные аспекты технологии развития электрохимических конденсаторов подобны производству батарей, например, упаковка, изоляция электрода, использование сепаратора, распределение электролита. С другой стороны, появляются различные специфические требования, такие как получение углеродного материала, имеющего структуру пор, соответствующую максимальной поверхности на грамм материала и доступной для электролита, а, следовательно, и для заряжения. Кроме того, внутреннее сопротивление должно быть минимальным, а распределение пор по размерам - оптимальным. Требование чистоты углеродных материалов, электролитов и растворителей необходимо для минимизирования процессов саморазрядки.

Идеальный электрод должен удовлетворять следующим требованиям:

- Способность к многократному циклированию, количество циклов > 10⁵;
- Долговременная стабильность;
- Устойчивость к электрохимическому восстановлению или окислению электродной поверхности;
- Высокая удельная поверхность порядка 1000-2000 м²/г;
- Максимальная рабочая потенциальная область циклирования;
- Оптимальное распределение пор по размерам, соответствующее максимуму удельной поверхности, но минимуму внутреннего сопротивления электролита;
- Хорошая смачиваемость поверхности электрода электролитом;
- Механическая прочность;
- Минимальные токи утечки;

В литературе трудно найти полную характеристику электродов, так как большинство производителей конденсаторов тщательно оберегают информацию.

В табл. 3 приведены некоторые характеристики известных электродных материалов.

Исходя из приведенных данных (табл. 3) НПУ является наиболее перспективным электродным материалом для создания новых типов конденсаторов. Начатые исследования подтверждают это предположение.

Таблица 3. Краткие характеристики различных электродных материалов

Электродный материал	Удельная емкость, Ф/г	Удельная поверхность, м ² /г	Плотность, г/см ³	Сопротивление, ом·см
Композит углерод-металл	100-200	100-1500	0,5-0,7	<0,01
Углеродный аэрогель	120-160	500-800	0,4-0,8	<0,01
Полимер (полианилин)	400-500	200-400	0,5-0,9	0,01
Безводный оксид рутения	100-150	100-150	2,5-3,0	<0,001
Водный оксид рутения	600-750	80-100	2,3-2,5	0,002-0,005
НПУ	800 - 900	900 - 1100	0,85 - 0,95	0,02

Автор выражает глубокую благодарность за участие в работе по получению нанопористого углерода и исследованию его свойств Аварбэ Р.Г., Габдуллину П.Г., Гордеву С.К., Каплан Ф.С., Кукушкиной Ю.А., Соколову В.В., Шевченко С.А.

Выводы

1. Методом ТХО различных карбидов получен изотропный НПУ, структура и свойства которого определяются структурой исходных карбидов, температурой ТХО и температурой отжига.

2. НПУ может быть получен как в виде порошков и углеродных волокон, так и в виде изделий любой заданной формы (пластины, диски, трубы, мембранные, мембранно-адсорбционные элементы и т.д.).

3. По своим характеристикам и свойствам НПУ наиболее близок к углеродным нанотрубкам, но технология его получения проще, дешевле и технологичнее.

Литература

1. Федоров Н.Ф., Нетрадиционные решения в химической технологии углеродных сорбентов, Российский химический журнал, 1995, т.39, №6, с.73-83.
2. Кравчик А.Е., Осмаков А.С., Аварбэ Р.Г., Анализ структуры углеродных паракристаллических и турбостратных материалов. ЖПХ, №11, 1989г., с 2430-2435.
3. Патент Российской Федерации №2177451. Способ очистки водных растворов от гидразина и его метил- и диметил-производных. Давидовский Н.В., Кирпичников В.Н., Маньшев Д.А., Чирков А.М., Попов О.В., Кравчик А.Е., Кукушкина Ю.А., Шевченко С.А., Соколов В.В., Буряк А.К., Глазунов М.И., Муравская А.В., Ульянов А.Б. (РФ).-Бюл. №36, 2001.
4. Патент Российской Федерации №2198730. Способ регенерации углерод-углеродных композиционных адсорбентов от поглощенного 1,1 диметилгидразина и продуктов его трансформации. Давидовский Н.В., Кирпичников В.Н., Маньшев Д.А., Чирков А.М., Попов О.В., Емец Д.В., Кравчик А.Е., Кукушкина Ю.А., Шевченко С.А., Соколов В.В., Романова Г.М. (РФ).-Бюл. №5, 2003.
5. Образцов А.Н., Павловский И.Ю., Волков А.В. Автоэлектронная эмиссия в графитовых пленках. Журнал технической физики., 2001, том 71, вып. 4, с 89-95

Название статьи на английском языке:

**A study of structure and properties of nanoporous carbon materials
obtained by carbides thermochemical treatment**

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ