

**В.З. Каліцінський, І.І. Григорчак, І.М. Бордун,
Д.В. Матулка, М. Чекайло, Ю.О. Кулик**
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра інженерного матеріалознавства та прикладної фізики

“PRE”-“POST” СПРЯЖЕНА МОДИФІКАЦІЯ ПОРИСТОЇ І ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ, ОТРИМАНОГО З ЛЛЯНОГО ВОЛОКНА

© Каліцінський В. З., Григорчак І. І., Бордун І.М., Матулка Д.В., Чекайло М., Кулик Ю.О., 2009

**V.Z. Kalitsinskyj, I.I. Grygorchak, I.M. Bordun,
D.V. Matulka, M.V. Chekaylo, Y.O. Kulyk**

“PRE”-“POST” INTERFACED MODIFICATION OF PORE AND ELECTRON STRUCTURE OF ACTIVATED CARBON, WHICH WAS DERIVED FROM FLAX FIBER

© Kalitsinskyj V.Z., Grygorchak I.I., Bordun I.M., Matulka D.V., Chekaylo M.V., Kulyk Y.O., 2009

Розглянуто двосдину задачу, пов'язану зі спряженням пористої структури вуглецевих матеріалів з їх електронною будовою задля досягнення максимальної ефективності роботи подвійного електричного шару. Досліджено вплив параметрів карбонізації на ємнісні характеристики активованого вугілля. Вихідним матеріалом для отримання активованого вугілля були волокна льону. Запропоновано технології інтеркаляційної модифікації вихідного матеріалу та хімічної модифікації активованого вугілля, які підвищують ефективність роботи подвійного електричного шару.

The double task which is related with coupling a pore structure of carbon materials with its electron structure for receiving maximum efficiency of work of double electric layer (DEL) is considered. The influence of parameters of carbonization process on capacitive characteristics of activated carbon is examined. Fiber flax were used as precursor for production an activated carbon. The technology of intercalation modification of precursor and chemical modification of activated carbon, which enlarge the efficiency of double electric layer, are submitted.

Вступ

Сьогоднішній розвиток електроавтомобілебудування та нетрадиційної енергетики актуалізував завдання створення ефективних систем акумулювання і зберігання енергії. Докладено значні зусилля для розроблення новітніх систем енергозабезпечення хоч і дали змогу підвищити робочу напругу окремої електрохімічної системи до 4,5–4,7 В, проте їх питома потужність залишається на низькому рівні. Подолання цієї проблеми може бути досягнуте застосуванням так званих молекулярних накопичувачів енергії (МНЕ) з ємнісним чи псевдоємнісним механізмом накопичення заряду. Запорукою успіху на цьому шляху є покращання питомих характеристик вуглецевих матеріалів, з яких виготовляються робочі електроди МНЕ, а саме – необхідно забезпечити спряження оптимальної пористої структури матеріалу із відповідною його електронною будовою. Це уможливить підняти ємність подвійного електричного шару шляхом деблокування її гельмгольцевої складової ємністю області просторового заряду у твердому тілі.

Реалізація такого підходу передбачає, по-перше, вибір відповідної вихідної сировини (оскільки, як відомо [10], структура вихідної сировини визначає характеристики пористої структури

отриманого з неї активованого вугілля і, як правило, його електронні властивості), і, по-друге, знаходження відповідних режимів проведення процесів карбонізації і активації вугілля. При цьому надзвичайно важливою виявилася б можливість реалізації такого технологічного підходу, який би забезпечував можливість модифікації активованого вугілля у заданому напрямку спряження як на стадії його отримання, так і після неї. Очевидно, що спрямовану зміну електронної будови вугілля доцільно проводити “ab-initio”, а це автоматично формує певні вимоги до вихідної сировини.

Сьогодні найпоширенішими класами вихідної сировини для отримання активованого вугілля є синтетичні полімери (наприклад, фенол-формальдегідні смоли [12]) та речовини природного походження (гідратцелюлоза [13], деревина [14], фруктові кісточки [15]). Процеси активації і карбонізації синтетичних полімерів проявляють дуже шкідливий вплив на довкілля, а для активованого вугілля, отриманого з природної сировини, функція розподілу пор за їхнім діаметром має максимум в інтервалі 8–10 Å, що не є найбільш сприятливим для високоємнісного та високопотужнісного накопичення заряду [10, 11]. Проте, на наш погляд, найважливішим є те, що застосовувана сьогодні вихідна сировина має будову, яка не може акомодувати у своєму об'ємі легуючі речовини, які би уже на стадії карбонізації регулювали електронну будову отриманого вугілля. Тому, враховуючи саме останній факт, а також екологічну безпеку та дешевизну, в роботі як вихідну сировину вибрано волокна льону, які містять структурні канали для сорбції легуючих добавок (рис. 1).

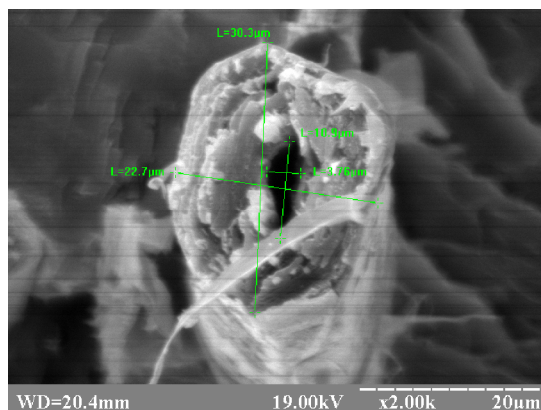


Рис. 1. Мікрофотографія перерізу волокна льону

Варто відзначити, що використовувані хімічні методи модифікації пористої структури [1–5] не дають одночасної цілеспрямованої зміни електронної будови. Переважний масив робіт, присвячених удосконаленню суперконденсаторів, пов'язується з модифікацією пористої структури активованого вугілля лише після його отримання [6–9], або спрямований на привиття до його поверхні певних функціональних редокс-груп [10–12]. У цій роботі основну увагу приділено пошуку методів модифікації активованого вугілля, які б дали змогу впливати на електронну будову вихідного робочого матеріалу.

Методика експерименту

Задля забезпечення можливості легування вугілля під час його отримання процеси карбонізації і активації були суміщені і проводилися в закритому автоклаві об'ємом 250 мл, наполовину заповненому водою. Температура активації становила 880 °С. Активація проводилась за різних часових режимів – від 0,5 до 2,5 год.

Електрохімічні дослідження отриманого активованого вугілля проводились у триелектродній комірці з хлорсрібним електродом порівняння. Імпедансні вимірювання у частотному діапазоні (10^{-2} – 10^5 Гц) забезпечувалися вимірювальним комплексом “AUTOLAB PGSTAT100” фірми “ECO

СHEMIE” (Голландія), укомплектованим комп’ютерними програмами FRA-2 та GPES. Гальваностатичні цикли “заряд-розряд” здійснювалися електронним гальваностатуючим пристроєм.

Елементний аналіз досліджуваних матеріалів проводився за допомогою енергодисперсійного спектрометра OXFORD INCA Energy 350, на основі електронного скануючого мікроскопа JSM-6490LV, фірми JEOL, який являє собою повністю фокусуєчий спектрометр з кругом Роуанда 210 мм і кутовим діапазоном від 33° до 135°.

Дослідження пористої структури проводились на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в $\text{Cu-K}\alpha$ випромінюванні ($I = 1,5518 \text{ \AA}$), монохроматизованому відбиванням від площини монокристалу LiF. Для проведення дифракційного експерименту використовувалися зразки завтовшки 1 мм, поверхня яких орієнтувалася перпендикулярно до напрямку первинного пучка рентгенівських променів. Реєстрація інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання проводилася в режимі сканування у кутовому інтервалі 0,20–4,0° з кроком 0,05° та часом експозиції 100 с.

Результати та їх обговорення

В результаті проведених технологічних експериментів встановлено, що оптимальна тривалість процесу карбонізації становить 90–120 хв, за якої питома ємність отриманого вугілля є найвищою і сягає 148 Ф/г (питома ємність визначалася за допомогою гальваностатичного заряд-розрядного методу).

Порометричний аналіз, проведений за методом малокутового рентгенівського розсіювання [16], показав, що максимум функції розподілу пор за їхнім діаметром при активуванні вихідного матеріалу до максимальної питомої ємності становить 1–1,5 нм і є близьким до оптимального для конденсаторобудування значення 2 нм. При цьому спостерігається істотна залежність зазначеної функції розподілу від тривалості проведення процесу активаційної карбонізації, яку показано на рис. 2.

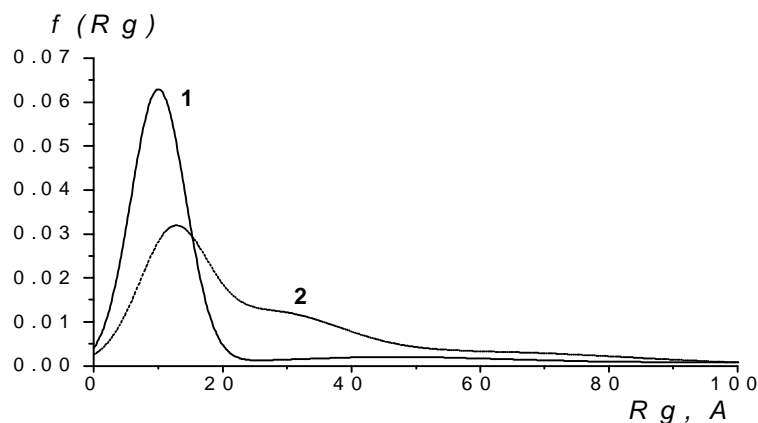


Рис. 2. Функція розподілу пор за їхніми розмірами для досліджуваного матеріалу за тривалості проведення процесу активації 90 хвилин (1) та 30 хвилин (2)

Для дослідження впливу доактиваційної модифікації вихідної сировини на ємнісні характеристики отриманого активованого вугілля був вибраний матеріал, отриманий за двогодинної тривалості процесу карбонізації. Як впроваджувану компоненту було вибрано хлористий марганець (MnCl_2). Експерименти показали наявність різкої залежності питомої ємності отриманого вугілля від масового співвідношення вмісту MnCl_2 до лляної сировини. Зазначена динаміка відображена гістограмою на рис. 3. На нашу думку, причиною цього є збільшення відносного вмісту хлориду марганцю у АВ, що призводить до блокування проникнення розчину електроліту в пори і зменшення в такий спосіб активної поверхні.

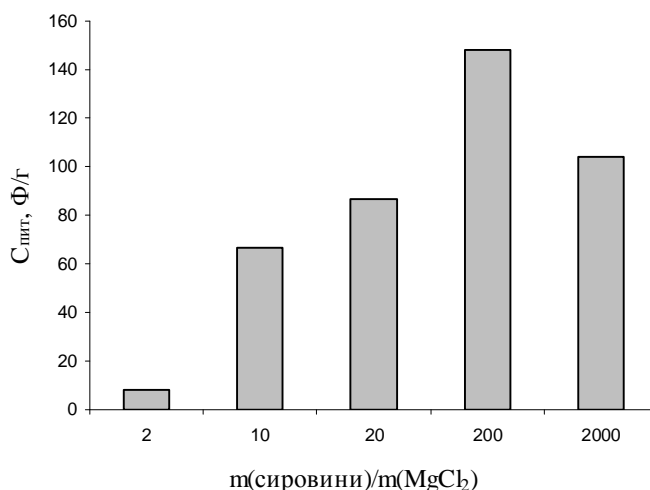


Рис. 3. Залежність питомої ємності активованого вугілля від масового співвідношення лляної сыровини до $MnCl_2$

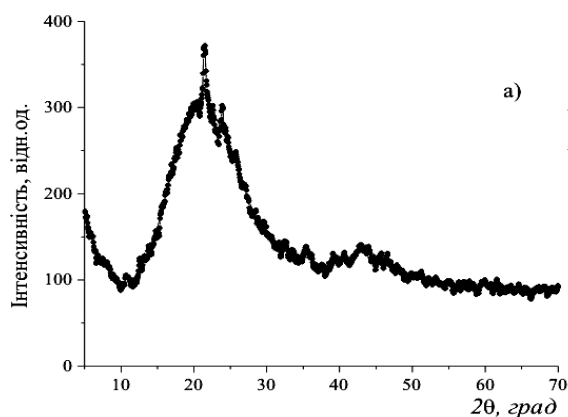


Рис. 4а. Рентгенодифрактограма активованого вугілля, отриманого за співвідношення $m(сыровини) / m(MnCl_2) = 200$

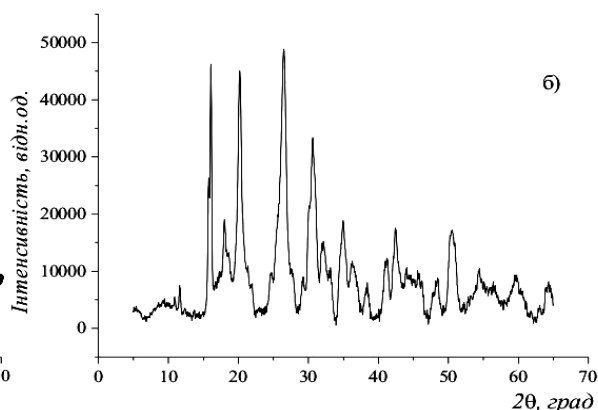


Рис. 4б. Рентгенодифрактограма активованого вугілля, отриманого за співвідношення $m(сыровини) / m(MnCl_2) = 20$

Підтвердження цьому припущенню можна отримати з аналізу рентгенодифрактограм, наведених на рис. 4а та 4б, які вказують на наявність наноструктурованих марганцевмісних фаз та різної їх концентрації у АВ та АВМ.

На рис. 5, а показано діаграми Найквіста для активованого вугілля (далі АВ), отриманого з волокон льону без легуючої домішки, та для АВ, отриманого з волокон льону, просочених хлоридом марганцю (АВМ) у співвідношенні $m(сыровини)/m(MnCl_2)=200$. У нашому випадку схема, яка добре моделювала імпедансні залежності обох матеріалів, являла собою двоблочну модель Войта (рис. 5, б), у якій перший блок відповідає трансмісійній схемі де Леві, а другий (паралельно з'єднані опір та конденсатор) – моделює бар'єрну область просторового заряду у твердому тілі. Значення параметрів елементів заступної схеми для досліджуваних матеріалів наведено у табл. 1.

Таблиця 1

**Результати комп'ютерної параметричної ідентифікації імпедансної моделі.
Дані нормовані на однакову площу поверхні**

Матеріал	R , Ом·см ²	$\sum_i R_i (i \neq 1)$, Ом·см ²	$\sum_i C_i (i \neq 1)$, Ф/см ²	C_{SC} , Ф/см ²	R_{SC} , Ом·см ²
АВ	28.49	149.37	0.1915	0.0194	10.53
АВМ	12.23	168.16	0.0174	0.0023	17.37

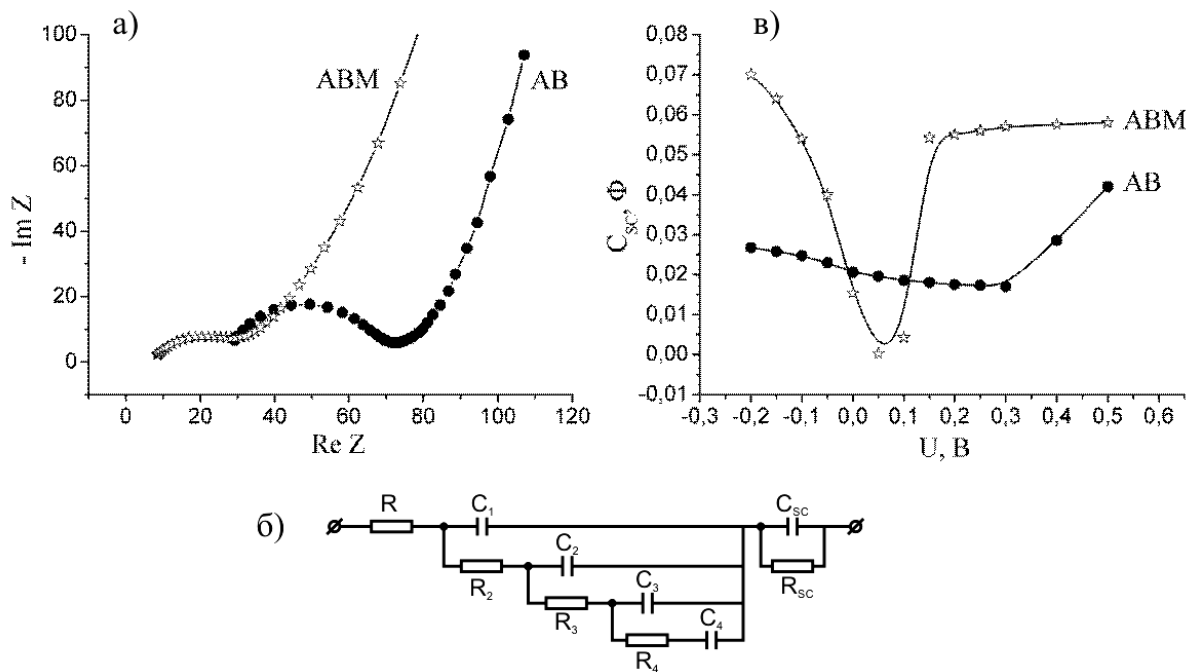


Рис. 5. Діаграми Найквіста для активованого вугілля, отриманого без легуючої домішки (AB), та з волокон, просочених хлоридом марганцю (ABM) у співвідношенні $m(\text{сировини})/m(\text{MnCl}_2) = 200$ (а); заступна електрична схема для діаграм Найквіста без прикладеної напруги зміщення (б); вольт-фарадні характеристики для AB та ABM (в)

Як бачимо з табличних даних, величина диференційної ємності C_{sc} області просторового заряду (ОПЗ) для ABM є істотно нижчою, а шунтуючий опір R_{sc} , який визначається концентрацією носіїв в ОПЗ, є, закономірно, вищим. Це може бути зумовлено зміною як густини станів на рівні Фермі, так і самого його положення [17, 18]. Правильність першого припущення підтверджує різка зміна величини ємності області просторового заряду матеріалів C_{sc} ($0,0194 \text{ Ф/см}^2$ – для AB та $0,0023 \text{ Ф/см}^2$ – для ABM) [17, 18]. Для обґрунтування другого припущення проаналізуємо вольт-фарадні залежності для ємності ОПЗ, показані на рис. 5, в. Бачимо, що для AB мінімум знаходиться за потенціалу $+0,3 \text{ В}$, а для ABM – за потенціалу $+0,05 \text{ В}$. Тоді згідно з [17, 18]:

$$\tilde{m}_{E1} = F_1 - e j_{S1}, \quad \tilde{m}_{E2} = F_2 - e j_{S2}, \quad (1)$$

де e – заряд електрона; \tilde{m}_{E1} і \tilde{m}_{E2} – хімічний потенціал кожного з матеріалів в електроліті; F_1 і F_2 – відповідні положення рівня Фермі, а j_{S1} і j_{S2} – значення потенціалів, яким відповідають мінімуми на вольт-фарадних залежностях. Оскільки електроліт в досліджуваних системах залишався незмінним, можемо знайти зміщення рівня Фермі в результаті його „pre”-модифікування. У нашому випадку воно становить $0,25 \text{ eВ}$.

Результати комп’ютерного моделювання даних імпедансних досліджень матеріалів AB та ABM (рис. 5, а) показують добрий збіг їх вольт-фарадних залежностей (рис. 5, в) за нульової напруги зміщення. Однак характер зміни ємності області просторового заряду від величини прикладеної напруги зміщення для обох матеріалів є істотно відмінний. Спостережувана внаслідок “pre”-модифікування поява різкої залежності напруги від ємності, на нашу думку, і є причиною вищого значення питомої ємності ABM при заряд-розрядних гальваностатичних циклах в інтервалі напруг $0-1 \text{ В}$.

Наступним кроком у пошуку ефективних способів покращання енергонакопичувальних властивостей активованого вугілля (AB), отриманого з лляних волокон, став розвиток методів його „post”-модифікації. В результаті проведених досліджень були знайдені послідовності застосування хімічних модифікаторів різної природи та складу. Встановлено, що оптимальною технологією

хімічної модифікації АВ, отриманої за співвідношення $m(\text{сировини})/m(\text{MnCl}_2)=200$, є наступна (зі збереженням нижченаведеної послідовності операцій):

- обробка за кімнатної температури концентрованою фтористоводневою кислотою (HF) впродовж 22–24 год, відмивка у дистильованій воді до $\text{pH}=5,5$;
- обробка за кімнатної температури концентрованою соляною кислотою (HCl) впродовж 22–24 год, відмивка у дистильованій воді до $\text{pH}=5,5$;
- обробка за кімнатної температури 30 %-ною азотною кислотою (HNO₃) впродовж 22–24 год, відмивка у дистильованій воді до $\text{pH}=5,5$.

Застосування інших хімічних реактивів, таких як K₂CrO₇, CO₂, N₂ та KOH, а також зміна порядку застосування запропонованих, як показали експериментальні дослідження, приводить до отримання АВ, емнісні характеристики якого є нижчими, ніж у АВ, модифікованого запропонованою технологією.

В результаті питома емність модифікованого активованого вугілля зросла більше як на 20 % по відношенню до емності цього ж вугілля до активації. Однак така технологічна процедура застосована для такого ж волокна, але за співвідношення $m(\text{сировини})/m(\text{MnCl}_2)=2$, не привела до помітної зміни питомої емності, найімовірніше через високий ступінь закупореності пор. Накопичені нами на сьогоднішній день експериментальні результати дають підстави сподіватися, що запропонована послідовність операцій “post” хімічного модифікування активованого вугілля дасть позитивні результати для широкого кола матеріалів. Окрім того, запропонована технологія хімічної “post”-модифікації не виводить марганець з вуглецю, про що свідчать результати поелементного аналізу досліджуваних матеріалів, отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL JSM-6490LV.

Для виявлення змін власне пористої структури внаслідок „pre”-„post” модифікації і пояснення того факту (табл. 1), що сумарний дифузійний опір ($\sum_i R_i$ ($i \neq 1$))) для обох матеріалів істотно відрізняється, проаналізуємо дані малокутового рентгенівського розсіювання, яке дає нам залежність інтенсивності I розсіювання від хвильового вектора \vec{s} , величина якого визначається співвідношенням:

$$|\vec{r}_i| = \frac{4p}{I} \sin q . \quad (2)$$

Графік залежності логарифму I від логарифму s показаний на рис. 6

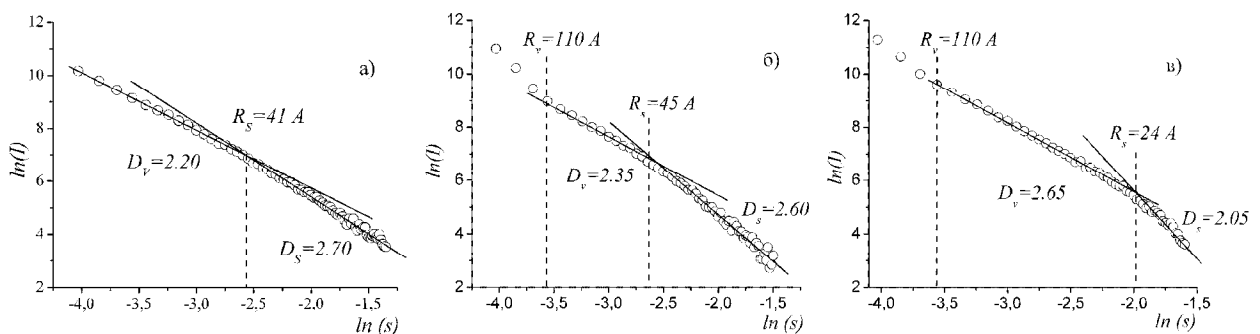


Рис. 6. Аналіз фрактальної структури досліджуваних матеріалів:
а – АВ; б – АВМ; в – АВМ після „post”- модифікування

Згідно з [19] питому площу поверхні (S_p) розсіювальних неоднорідностей з фрактальною структурою показано співвідношенням

$$S_p = \frac{3}{r_x} \cdot r_o^2 \left(\frac{R_s}{r_o}\right)^{D_s} \cdot \frac{1}{R_s^3}, \quad (3)$$

де $r_0 \approx 10 \text{ \AA}$ – наноскопічна межа розміру неоднорідностей (пор, кластерів), яку знаходять як ширину ліній брегівського відбиття, що відповідають радіусу областей когерентного розсіювання; ρ_x – структурна густина матеріалу; R_s – середній радіус фрактального кластера поверхневого типу; R_v – середній радіус фрактального кластера об’ємного типу (рис. 7); D_s, D_v – фрактальні розмірності [19]; α – коефіцієнт пористості; S_p – питома пориста поверхня.

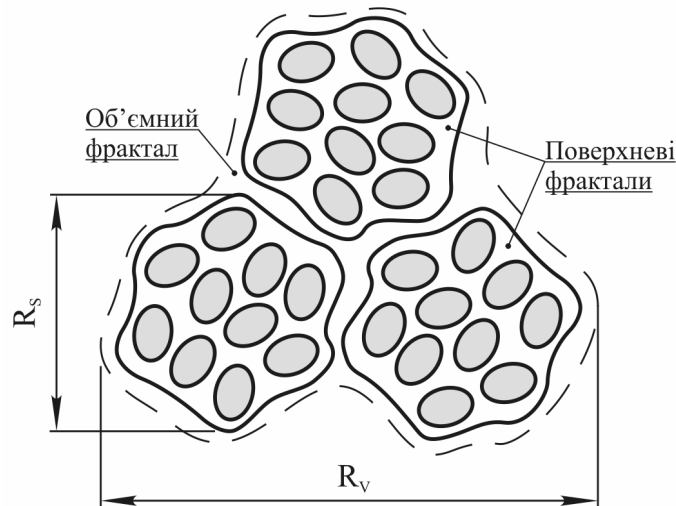


Рис. 7. Схема фрактальної структури вуглецевих матеріалів

У разі гладкої поверхні розділу між порами та аморфною основою ($D_s=2$) формула (3) набуває вигляду

$$S_p = \frac{3}{r_x} \cdot \frac{1}{R_s} \quad (4)$$

Результати розрахунків за цією формулою зведені в табл. 2.

Таблиця 2

Параметри фрактальних структур

Тип матеріалу	ρ_x , g/sm ³	R_s , Å	R_v , Å	D_s	D_v	α	S_p , m ² /g
AB	1,91	41	150	2,70	2,20	0,59	554
ABM	1,80	45	110	2,60	2,40	0,28	913
ABM- "post"	1,89	24	110	2,05	2,65	0,54	690

Чисельно кількість об’ємних фракталів N_v і кількість поверхневих N_s розраховується за такими формулами:

$$N_v = \left(\frac{R_v}{R_s} \right)^{D_v} \text{ і } N_s = \left(\frac{R_s}{r_0} \right)^{D_s} \quad (5)$$

Для AB величина R_v оцінюється за співвідношенням [20]

$$R_v = r_0 \left(\frac{r_x}{\bar{r}} \right)^{\frac{1}{3-D_v}} \approx 150 \text{ \AA}.$$

Як бачимо, запропоновані у цій роботі методи отримання та модифікації активованого вугілля дають змогу отримати вуглеці з різною площею поверхні (табл. 2) та різною фрактальною

структурою поверхні. Для АВ кількість поверхневих фракталів (N_s) становить 17,34 на од. поверхні, кількість об'ємних фракталів (N_v) – 45.14 на од. поверхні, для АВМ величини цих параметрів є такими: $N_s=49.9$, $N_v=8.17$ і для АВМ-„post” – $N_s =6.01$, $N_v=56.51$.

Висновки

Як вихідний матеріал для отримання активованого вугілля методом карбонізаційної активації вперше були застосовані волокна льону. Температура активації становила 880 °С. Максимальної ємності 148 Ф/г вдалося досягнути за тривалості активаційного процесу 90 хв.

Встановлено, що оптимальне співвідношення маси легуючої компоненти ($MnCl_2$) до маси вихідного матеріалу становить 1/200.

В результаті моделювання залежностей, отриманих з імпедансних досліджень електрохімічних комірок, виготовлених на основі досліджуваних матеріалів, показано вплив попереднього легування вихідної сировини на положення рівня Фермі в отриманому з неї АВ. Для матеріалу, отриманого за співвідношення $m(\text{сировини})/m(MnCl_2)=200$, величина зсуву положення рівня Фермі становила 0,25 еВ. Окрім того, спостерігалася різка залежність ємності області просторового заряду від величини прикладеної напруги зміщення.

Запропоновано технології інтеркаляційної модифікації вихідного матеріалу для отримання АВ та хімічної модифікації АВ, які підвищують ефективність роботи ПЕШ. Показано, що такі технології оброблення не виводять попередньо введеній в досліджуване АВ хлорид марганцю.

З аналізу даних малокутового рентгенівського розсіювання встановлено наявність фракталів та фрактальні розмірності для досліджуваного активованого вугілля. Це дало змогу оцінити питому поверхню матеріалів, які становили 554 м²/г для АВ, 913 м²/г – для АВМ та 690 м²/г – для АВМ-“post”.

1. Венгрин Б.Я., Коцай Г.М., Григорчак І.І. Модифікація пористої структури активованого вуглецю та оптимізація складу електродів суперконденсаторів на їх основі // Відкрита наук.-техн. конф. проф.-викл. складу Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету “Львівська політехніка” з проблем електроніки”: Тез. доп., м. Львів, Україна, 5–7 квітня 2005. – С. 11.
2. Бахматюк Б.П., Григорчак І.І., Венгрин Б.Я., Мерена Р.І., Швець Р.Я. Вплив хімічної обробки активованого вугілля на ємність конденсатора з подвійним електричним шаром // In: Third International workshop “Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials-growth and optical properties”. Proceedings. Lutsk-Shatsk Lakes, Ukraine, 6–10 September 2006. – P. 148–150.
3. Chi-Chang Hu, Wen-Yar Li and Jeng-Yan Lin. The capacitive characteristics of supercapacitors consisting of activated carbon fabric–polyaniline composites in $NaNO_3$. // Journal of Power Sources. – 2004. – 137. – P. 152–157.
4. Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Chi-Chang Hu and Chen-Ching Wang. Effects of pore structure and electrolyte on the capacitive characteristics of steam- and KOH-activated carbons for supercapacitors // Journal of Power Sources. – 2005. – 144. – P. 302–309.
5. Kierzek K., Frackowiak E., Lota G., Gryglewicz G. and Machnikowski J. Electrochemical capacitors based on highly porous carbons prepared by KOH // Electrochimical Acta. – 2004 (49/4). – P. 515–523.
6. Fuertes A.B., Fernando Pico, Jose M. Rojo. Influence of pore structure on electric double-layer capacitance of template mesoporous carbon // Journal of Power Sources. – 2004. – 133. – P. 329–336.
7. Verbrugge Mark W., Ping Liu, Soukiazian Souren. Activated-carbon electric-double-layer capacitors: electrochemical characterization and adaptive algorithm implementation // Journal of Power Sources. – 2005. – 141. – P. 369–385.
8. K. Rajendra Prasad and N. Munichandriah. High energy and high power characteristics of a solid-state redox supercapacitor // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2002. – 5. – A271.
9. Malinauskas A., Malinauskiene J., Ramanavicius A. Conducting polymer-based nanostructured materials: electrochemical aspects // Nanotechnology. – 2005. – 16. – R15–R62.
10. Нусино А., Есида А., Танахаси И., Тадзима И., Ямасита М., Муракака Г., Енэда Х. Плоские конденсаторы с двойным электрическим слоем с поляризуемыми электродами из активированного углеродного волокна /

Пер. с японск. // *National Technical Report*. – 1983. – Vol. 31, № 3. – P. 318–330. 11. Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors*. – New York: Plenum Publishing, 1999. – P. 698. 12. Yoon S.I., Lee T., Hyeon S.M. On electric double layer capacitors performance of a new mesoporous carbon // *Journal of Electrochemical Society*. – 2000. – 147. – P. 2507–2512. 13. Григорчак І.І. Молекулярні накопичувачі енергії: основні засади та новітні напрямки технологій // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2002. – Т. 3. – № 14. – С. 7–25. 14. Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Chi-Chang Hu, Chen-Ching Wang. Effects of pore structure and electrolyte on the capacitive characteristics of steam- and KOH-activated carbons for supercapacitors // *Journal of Power Sources*. – 2005. – 144. – P. 302–309. 15. Bakhmatyuk B.P., Venhryn B.Ya., Grygorchak I.I., Micov M.M., Kulyk Yu.O. On the hierarchy of the influences of porous and electronic structures of carbonaceous materials on parameters of molecular storage devices // *Electrochimica Acta*. – 2007. – 52. – P. 6604–6610. 16. Венерин Б.Я., Григорчак І.І., Кулик Ю.О., Мудрий С.І., Швець Р.Я. Дослідження пористої структури вуглецевих матеріалів методом малокутового рентгенівського розсіювання // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2007. – Т. 8, № 2. – С. 418–421. 17. Gerischer H. // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1985. – 89. – P. 4249–4251. 18. Gerischer H., Mcintyer R., Scherson D., Storck W. // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1987. – 91. – P. 1930–1935. 19. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Логинова В.И. Твердотельные фрактальные структуры // *Активная энергетика и экология: Международ. научн. журн.* – № 9(29). – С. 56–66. 20. Богданов С.Г., Валив Э.З., Пирогов А.Н. Фрактальная структура углеродных волокон // *Письма в ЖЭТФ*. – Т. 56, вып. 5. – С. 254–256.