

03

Особенности электрических свойств частично графитизированных пористых биоуглеродов дерева бука

© В.В. Попов¹, Т.С. Орлова¹, А. Gutierrez-Pardo², J. Ramirez-Rico²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Universidad de Sevilla–CSIC, Sevilla, Spain

E-mail: orlova.t@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 31 марта 2015 г.)

Проведено исследование электрических и гальваномагнитных свойств частично графитизированных высокопористых биоуглеродных матриц bioC(Ni), полученных пиролизом (карбонизацией) дерева бука при температурах $T_{\text{carb}} = 850\text{--}1600^\circ\text{C}$ в присутствии Ni-содержащего катализатора, в сопоставлении с их микроструктурными особенностями. Измерены температурные зависимости электросопротивления, а также магнетосопротивление и коэффициент Холла в интервале температур 4.2–300 К в магнитных полях до 28 кОе. Показано, что для образцов с $T_{\text{carb}} \geq 1000^\circ\text{C}$ введение дополнительной графитовой фазы приводит к увеличению в 2–3 раза подвижности носителей заряда, тогда как концентрация носителей (дырок) остается в пределах $\sim 10^{20}\text{ см}^{-3}$, как и в биоуглеродах, полученных без катализатора. Анализ экспериментальных данных показал, что особенности проводимости и магнетосопротивления данных образцов описываются квантовыми поправками, связанными с их структурными особенностями: формированием глобулярной графитовой фазы нано- и субмикронных размеров в аморфной матрице. Величина квантовых поправок к проводимости уменьшается с ростом температуры карбонизации, что свидетельствует о повышении степени упорядочения структуры и хорошо согласуется с микроструктурными данными.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант №14-03-00496) и программы Президиума РАН (П-20).

1. Введение

Биоморфные углеродные матрицы, получаемые пиролизом (карбонизацией) натурального дерева или прессованной микрофибры, имеют высокий потенциал для практического применения благодаря комбинации свойств биоуглеродного материала с высокой открытой пористостью (до 75%) и большой площадью свободной поверхности [1–3]. Они могут служить матрицами для создания новых композитов углерод-металл [4,5] или углерод-полимер [6]. Пористые биоуглероды уже достаточно широко используются в качестве прекурсоров для получения легких пористых биоморфных керамик SiC и композитов SiC/Si путем инфильтрации в них расплавленного кремния с последующей химической реакцией [3,7–9]. Пористые биоуглероды также рассматриваются как перспективные материалы для использования в качестве электродов в электрохимических суперконденсаторах, поскольку они обладают значительной площадью свободной поверхности, высокой взаимосвязанной пористостью, подходящими размерами пор для ионов электролитов, а также электрохимически устойчивой поверхностью [10,11].

В последнее время для улучшения функциональных свойств биоуглеродных материалов их пытаются графитизировать путем использования катализаторов переходных металлов в процессе карбонизации натурального дерева или прессованной микродревесной фибры [12–15]. При обычном пиролизе (карбонизации) дре-

весины невозможно получить графитизированный углерод даже при повышении температуры обработки до 2800°C [1,16,17]. В этом случае биоуглерод остается квазиаморфным, состоящим из аморфной матрицы и нанокристаллитов типа графена и графита, размер и объемная доля которых увеличиваются с повышением температуры карбонизации [18–22]. Для повышения упорядочения в структуре неграфитизирующихся углеродов используют катализаторы переходных металлов, применение которых приводит к формированию графитизированного углерода для ряда исходных прекурсоров (тонкие пленки, аэрогели, порошки целлюлозы) уже при $T_{\text{carb}} > 500^\circ\text{C}$ [23–26]. Графитизации объемных углеродов, карбонизированных из натурального дерева в присутствии катализаторов переходных металлов, и исследованию их свойств посвящено лишь небольшое число работ [12–15,27]. В [12] с использованием при карбонизации дерева жидких катализаторов на основе никеля были получены пористые биоуглероды с содержанием графитизированной фазы, типичным для углеродов, полученных из мезофазной смолы (pitch-based graphite), при этом пористая структура биоуглерода сохранялась. Данные графитизированные биоморфные углероды с $T_{\text{carb}} = 1600^\circ\text{C}$ продемонстрировали значительно более высокую теплопроводность в области температур 100–800°C, чем обычные квазиаморфные биоуглероды [13]. В [15] с использованием катализатора на основе железа при пиролизе дерева бука и микродревесной фибры были получены частично графитизированные

углероды с дополнительно введенной мезопористостью, приводящей к значительному увеличению свободной поверхности. Эти образцы испытывались в качестве электродов в различных электролитах и показали относительно высокую величину емкости в комбинации с хорошей стабильностью во времени. Однако исследований электротранспортных свойств графитизированных углеродов, полученных на основе натурального дерева с помощью катализатора, практически не проводилось.

Ранее мы исследовали подобные свойства у биоуглеродов, карбонизированных из натурального дерева (сосны, бука) [28,29], а также из прессованной микродревесной фибры (medium and high density fiberboards) [29]. Было установлено, что в биоуглеродах, карбонизированных при $T_{\text{carb}} < 900^\circ\text{C}$, температурная зависимость электросопротивления хорошо согласуется с законом Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (VRH) для систем с экспоненциальным распределением плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми. Температура $T_{\text{carb}} \sim 1000^\circ\text{C}$ является переходной для изменения механизма проводимости от VRH к зонной проводимости в разупорядоченных металлических системах. Особенности проводимости и магнетосопротивления биоуглеродов с $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$ характерны для сильно разупорядоченных металлических систем и хорошо описываются квантовыми поправками, связанными со структурными особенностями исследованных биоуглеродных образцов: наличием аморфной фазы и нанокристаллической фазы, состоящей из нанокристаллитов типа графита и графена с размерами, варьирующимися от 10 до 60 nm в зависимости от типа нанокристаллита и температуры карбонизации.

В настоящей работе исследуется влияние введенной за счет использования Ni-катализатора графитовой фазы на проводимость биоуглерода бука. Для этого в широкой области температур 4.2–300 K исследуются электротранспортные и гальваномагнитные свойства биоуглеродов, полученных карбонизацией дерева бука при температурах 850–1600°C в присутствии Ni-содержащего катализатора, в сопоставлении с их микроструктурными особенностями. Полученные данные сравниваются с электротранспортными свойствами биоуглеродов, карбонизированных в подобных условиях, но в отсутствие катализатора.

2. Образцы и экспериментальная методика

Исследовались образцы биоуглерода, полученного карбонизацией дерева бука при значениях температуры карбонизации T_{carb} в области 850–1600°C в отсутствие и в присутствии Ni-содержащего катализатора. В качестве катализатора использовался насыщенный раствор нитрата никеля 4M ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в изопропанол, в который помещались образцы для заполнения им пор, предварительно воздух из пор откачивался путем помещения образца в вакуумную камеру. Образцы выдержи-

вались в растворе определенное время и затем высушивались на воздухе в заданном температурном режиме до момента полного высыхания, который контролировался по изменению веса прекурсора. Процесс пиролиза осуществлялся в потоке инертного газа (азота чистоты 99.999%). Нагрев проводился со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{min}$ до 500°C , затем со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{min}$ до заданной T_{carb} , при которой образец выдерживался в течение 30 min, а после этого охлаждался со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Затем частицы Ni-катализатора удалялись путем первичного промывания образцов в концентрированной кислоте HCl (37%, Panreac) в течение 2 h и последующего в деонизированной воде с сушкой в печи. Данный метод получения графитизированных биоуглеродов подробно описан в [14]. Далее представлены результаты для графитизированных образцов после устранения из них остаточного никеля. В дальнейшем образцы биоуглерода бука, карбонизированные при определенной T_{carb} после обработки Ni-содержащим катализатором, будем обозначать BE-C- T_{carb} (Ni), т.е., например, BE-C-1000(Ni) — биоуглерод, полученный карбонизацией дерева бука при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ в присутствии Ni-катализатора. Для сравнения ряд экспериментов проводился на биоуглеродах дерева бука, полученных в точно таких же условиях, но без использования катализатора; соответственно биоуглероды, карбонизированные без никеля, будем обозначать как BE-C-850, BE-C-1000 и т.д.

Подробно структура полученных образцов исследовалась в [14,27]. Методами рентгеноструктурного анализа и рамановской спектроскопии показано, что использование Ni-катализатора при карбонизации приводит к графитизации биоуглеродов при $T_{\text{carb}} \geq 1000^\circ\text{C}$. При меньших температурах карбонизации использование катализатора для формирования заметной доли графитовой фазы было неэффективным. Использование катализатора не влияло на макропористую структуру биоуглеродных образцов. Для всех температур карбонизации она оставалась подобной и характеризовалась наличием пор малого ($3\text{--}7\mu\text{m}$) и большого ($22\text{--}38\mu\text{m}$) диаметров, ориентированных вдоль направления роста дерева. Суммарный объем таких микроскопических пор у образцов составлял $65 \pm 5\%$ [12]. Измерения плотности самих углеродных каркасов d_c , проведенные с помощью гелиевого пикнометра в [14], свидетельствуют о формировании дополнительной нанопористости в биоуглеродах с $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$, сравнимой с таковой у образцов BE-C [30].

Методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии было обнаружено [14], что графитовая фаза формируется в виде глобул, размер которых и общая доля графитовой фазы увеличивались с T_{carb} . При $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ зарождающаяся фаза представляет собой стопку слоев графена, окружающих частицы Ni, что приводит к формированию полых наносфер размером 50–100 nm после удаления Ni. При $T_{\text{carb}} = 1600^\circ\text{C}$ формируются объемные глобулы графитовой фазы, достигающие размеров 0.5–3.0 μm . Примечательно, что

глобулы графита с размерами, превышающими $1 \mu\text{m}$, формировались лишь при температурах карбонизации, больших температуры плавления никеля ($\sim 1450^\circ\text{C}$). Доля образовавшейся графитовой фазы невелика в образцах с $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$, в образцах с $T_{\text{carb}} = 1600^\circ\text{C}$ она занимает уже значительную часть объема образца [14], хотя доля (квази)аморфной фазы остается также заметно большой (см. данные электронной микроскопии в [14]).

Зависимости удельного сопротивления ρ и постоянной Холла R от температуры и напряженности магнитного поля H измерялись с помощью стандартных четырехзондовых методик. Образцы имели размер $3 \times 3 \times 20 \text{ mm}$, при этом длинные стороны были ориентированы вдоль направления роста исходного дерева (вдоль канальных пор). При измерении электросопротивления и гальваномангнитных характеристик электрический ток пропусклся вдоль длинной стороны образца, т. е. параллельно канальным порам.

3. Экспериментальные данные и их обсуждение

Ранее для биоморфных углеродов дерева бука [29] было показано, что при температурах карбонизации ниже 900°C , когда основной модификацией является аморфный углерод, зависимость удельного сопротивления ρ от температуры хорошо описывается законом Мотта для проводимости с переменной длиной прыжка

$$\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}, \quad (1)$$

где предэкспоненциальный множитель ρ_0 и параметр T_0 зависят от концентрации и разброса по энергиям локализованных состояний, по которым происходит прыжковая проводимость. На рис. 1 представлены температурные зависимости удельного сопротивления для образцов ВЕ-С(Ni) с температурами карбонизации T_{carb} в интервале $850\text{--}1600^\circ\text{C}$. Самый высокоомный образец ВЕ-С-850(Ni) имеет близкую к линейной зависимость $\lg \rho - T^{-1/4}$, однако с увеличением T_{carb} наблюдается уменьшение абсолютной величины удельного сопротивления с переходом при $T_{\text{carb}} \sim 1000^\circ\text{C}$ к другому типу температурной зависимости. Это свидетельствует о сохранении прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка и в случае биоуглеродов, полученных карбонизацией бука при $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$ в присутствии Ni-содержащего катализатора. Подобный переход в изменении механизма проводимости при $T_{\text{carb}} \sim 1000^\circ\text{C}$ наблюдался нами ранее для биоуглеродов, полученных на основе древесины без использования катализатора, и связывался со структурным переходом аморфная-нанокристаллическая фаза, хотя макроскопически все образцы оставались рентгеноаморфными [28,29]. На рис. 2 для сравнения показаны температурные зависимости удельного сопротивления образцов биоуглерода дерева бука, полученных в одинаковых условиях при

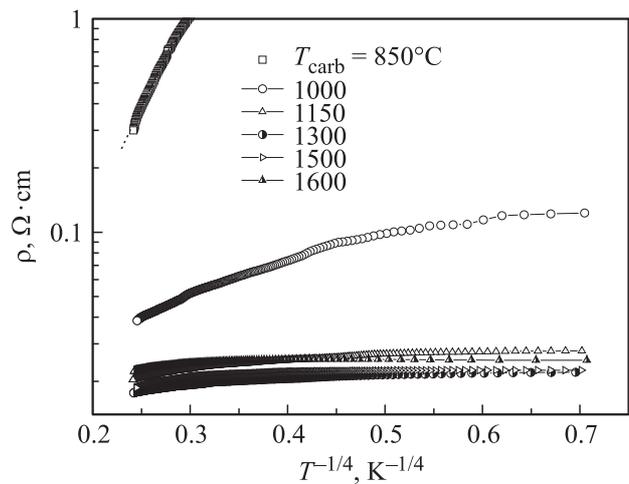


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов ВЕ-С(Ni), полученных карбонизацией дерева бука в присутствии Ni-содержащего катализатора при различной температуре карбонизации T_{carb} .

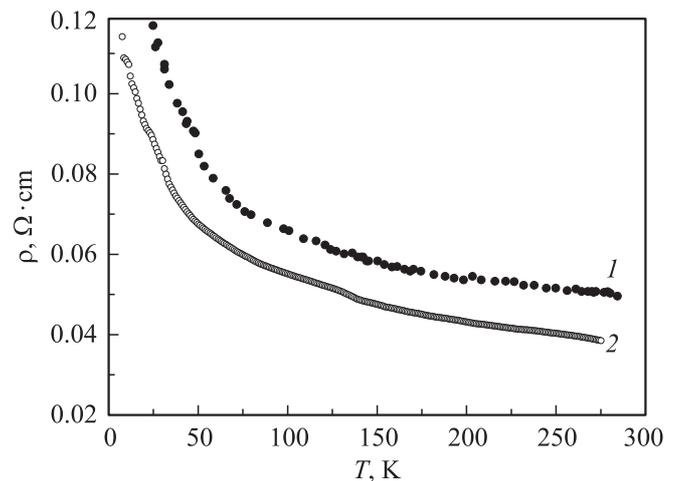


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления биоуглеродных образцов, полученных карбонизацией дерева бука при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ в отсутствие (1) и в присутствии (2) Ni-содержащего катализатора.

$T_{\text{carb}} \sim 1000^\circ\text{C}$ в присутствии и в отсутствие Ni-катализатора. Видно, что, несмотря на формирование объемной графитовой фазы в ВЕ-С-1000(Ni), характер зависимости $\rho(T)$ у этих двух образцов примерно одинаков, однако проводимость у образца ВЕ-С-1000(Ni) примерно в 1.2–1.3 раза выше во всей температурной области. Подобное увеличение проводимости (в 1.1–1.3 раза) в результате введения частичной графитизации было получено и для более высоких T_{carb} .

На рис. 3 показано изменение удельного сопротивления $\rho(T = 273 \text{ K})$ образцов ВЕ-С(Ni) в зависимости от температуры их карбонизации. Видно, что после резкого уменьшения сопротивления в интервале температур $T_{\text{carb}} = 850\text{--}1150^\circ\text{C}$ (рис. 1 и 3) наблюдается

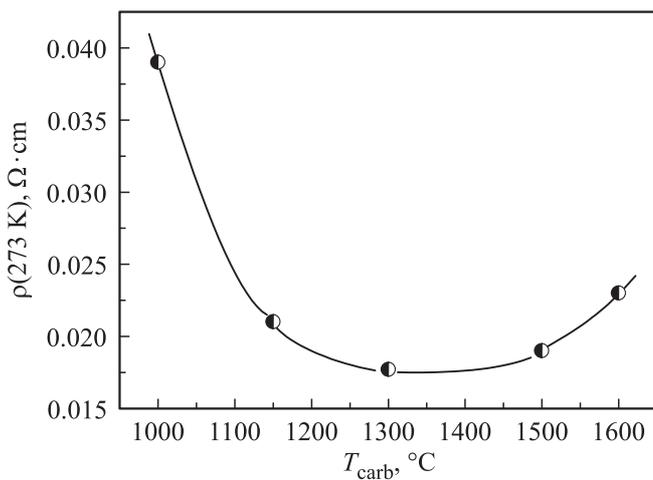


Рис. 3. Удельное сопротивление при $T = 273 \text{ K}$ образцов BE-C(Ni) с разной температурой карбонизации T_{carb} .

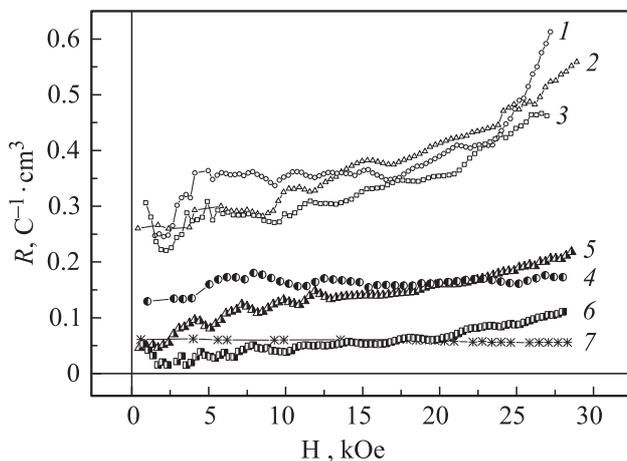


Рис. 4. Зависимости коэффициента Холла от величины магнитного поля при $T = 77 \text{ K}$ (1–3) и 300 K (4–6). $T_{\text{carb}}, ^\circ\text{C}$: 1, 4 — 1150, 2, 5 — 1300, 3, 6 — 1500. 7 — $T_{\text{carb}} = 1600^\circ\text{C}$ (измерено при $T = 50 \text{ K}$).

область слабого изменения ρ с небольшим минимумом в районе $T_{\text{carb}} = 1300^\circ\text{C}$. Результаты измерения коэффициента Холла R в магнитных полях до 28 kOe при температурах $T = 77$ и 300 K представлены на рис. 4. В большинстве образцов наблюдается рост R при увеличении магнитного поля. С ростом температуры измерения величина коэффициента Холла уменьшается, за исключением образца с самой высокой температурой карбонизации ($T_{\text{carb}} = 1600 \text{ K}$), в котором зависимость $R(H)$ не изменяется вплоть до $T = 2 \text{ K}$. Видно, что образцы с $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$ имеют близкие значения коэффициента Холла в слабых магнитных полях: $R(77 \text{ K}) = 0.25\text{--}0.35 \text{ C} \cdot \text{cm}^3$. Оценка концентрации носителей тока (дырок) на основе полученных значений $R(77 \text{ K})$ по формуле $p = 1/eR$ (где e — заряд электрона) и с учетом пористости биоуглеродных

образцов дает среднее значение $p = (6\text{--}8) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Такие высокие значения концентрации характерны для сильнолегированных полупроводников и полуметаллов. Оценки подвижности носителей заряда образцов с $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$, определенной как $\mu = R/\rho$, дают значения в области $15\text{--}20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Для сравнения в работе были измерены концентрация носителей и подвижность биоуглерода дерева бука, карбонизированного при 1300°C в отсутствие катализатора. Полученные значения $p \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ у BE-C-1300 близки к таковым для BE-C-1300(Ni), тогда как подвижность $\mu \sim 6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ у BE-C-1300 примерно в 2.5 раза меньше. Подвижность носителей заряда в образцах BE-C(Ni) с $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$ почти на порядок превышает подвижность носителей заряда в биоуглероде, карбонизированном из сосны при $T_{\text{carb}} = 2400^\circ\text{C}$ [28].

Полученные параметры транспорта в частично графитизированном биоуглероде хорошо согласуются с его микроструктурными особенностями, а именно с образованием в квазиаморфной матрице глобулярной графитовой фазы, пронизывающей весь объем образца, причем рост температуры карбонизации в присутствии Ni-катализатора приводит к перестройке углеродной структуры — образованию нанокристаллитов и глобул больших размеров (до $\sim 1 \mu\text{m}$), т.е. к упорядочению проводящей структуры. Вместе с тем такая структура еще далека от макрокристаллической, поэтому для объяснения процессов переноса заряда можно воспользоваться теорией квантовых поправок к проводимости [31], удовлетворительно объясняющей поведение неупорядоченных металлов и углеродных структур биоморфных углеродов [28,32], а также материалов, формируемых фуллеренами [33]. Согласно этой теории, проводимость таких материалов в общем случае можно представить в виде

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \Delta\sigma_{\text{wl}}(T) + \Delta\sigma_{e-e}(T), \quad (2)$$

где σ_0 — проводимость при $T \rightarrow 0$, $\Delta\sigma_{\text{wl}}(T)$ — квантовая поправка за счет слабой локализации носителей заряда, $\Delta\sigma_{e-e}(T)$ — квантовая поправка за счет межэлектронной интерференции в диффузионном канале.

Зависимость квантовых поправок от температуры и магнитного поля может дать информацию о характере сбоев фазы волновых функций носителей заряда, которые в свою очередь определяются особенностями структуры материала. На рис. 5 показаны зависимости квантовых поправок $\Delta\sigma(T) = \sigma(T) - \sigma(4.2 \text{ K})$ от $T^{1/2}$, рассчитанных из экспериментальных кривых $\rho(T)$ (рис. 1). Видно, что величина поправок уменьшается с ростом температуры карбонизации, что свидетельствует о повышении степени упорядочения структуры. Для образцов с $T_{\text{carb}} = 1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ зависимости $\Delta\sigma(T)$ имеют линейный вид, что свидетельствует о преобладающем вкладе поправки, обусловленной межэлектронной интерференцией в диффузионном канале. С увеличением T_{carb} и степени упорядочения структуры наблюдается отклонение от линейности зависимости $\Delta\sigma(T)$ (кривые 4 и 5 на

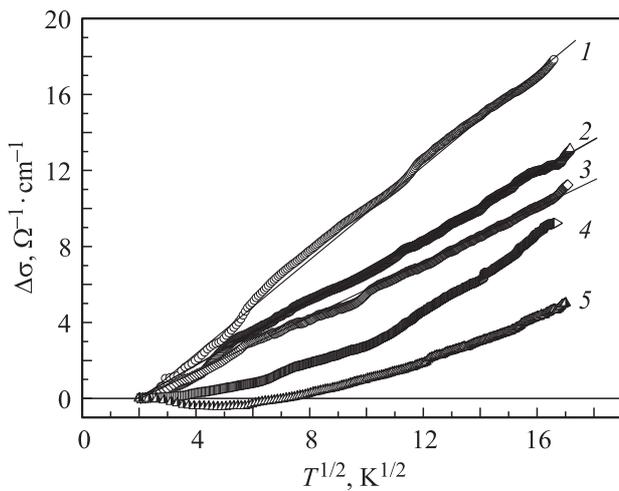


Рис. 5. Зависимость изменения проводимости $\Delta\sigma(T) = \sigma(T) - \sigma(4.2\text{ K})$ от температуры для образцов BE-C(Ni) с различной температурой карбонизации. T_{carb} , °C: 1 — 1000, 2 — 1150, 3 — 1300, 4 — 1500, 5 — 1600.

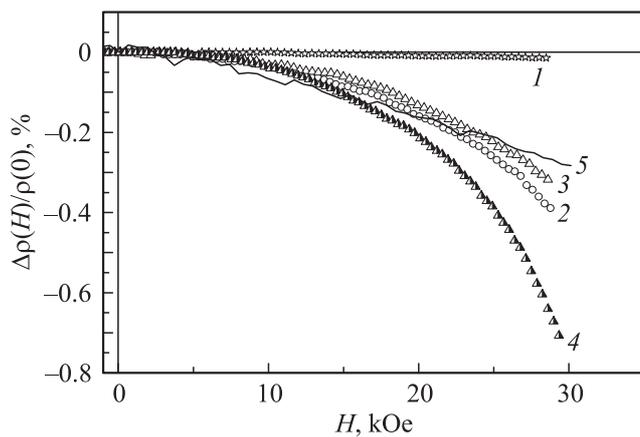


Рис. 6. Магнетосопротивление при $T = 77\text{ K}$ для образцов BE-C(Ni) с различной температурой карбонизации. T_{carb} , °C: 1 — 1000, 2 — 1150, 3 — 1300, 4 — 1500. 5 — $T_{\text{carb}} = 1600^\circ\text{C}$ (измерено при $T = 50\text{ K}$).

рис. 5). Это может быть связано, например, с тем, что добавляется вклад от слабой локализации носителей, обусловленной двумерным характером растущих графитовых структур. Для такой 2D-проводимости характерно отрицательное магнетосопротивление (МС). Действительно, МС оказалось отрицательным для всех измеренных образцов (рис. 6). Наличие такого МС в образцах, где температурный ход определяется $\Delta\sigma_{e-e}(T)$, можно объяснить тем, что положительная составляющая МС, обусловленная электрон-электронным взаимодействием, проявляется только при низких температурах в сильных магнитных полях [34], которые не достигнуты в наших измерениях. Исследование магнетосопротивления в сильных магнитных полях для частично графитизированных углеродов предполагается провести в дальнейшем.

4. Заключение

Впервые проведено исследование электрических свойств частично графитизированных высокопористых биоморфных углеродов, полученных карбонизацией натурального дерева (бука) при температурах 850–1600 °C в присутствии никельсодержащего катализатора, в сопоставлении с их микроструктурными особенностями. Использование Ni-содержащего катализатора при $T_{\text{carb}} \geq 1000^\circ\text{C}$ приводит к введению в структуру биоуглерода дополнительной объемной графитовой фазы в виде глобул, количество и размер которых возрастают с увеличением температуры карбонизации [14,27]. Получены данные по типу, концентрации и подвижности носителей заряда: концентрация носителей $p \sim 10^{20}\text{ cm}^{-3}$, подвижность $\mu = 15\text{--}20\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Показано, что по типу проводимости и особенности магнетосопротивления эти частично графитизированные углероды (BE-C(Ni) с $T_{\text{carb}} \geq 1000^\circ\text{C}$) относятся к сильно разориентированным металлическим системам, проводимость которых может быть описана с помощью теории, учитывающей вклад квантовых поправок. Установлено, что для образцов BE-C(Ni) с $T_{\text{carb}} = 1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ поправка к температурной зависимости проводимости обусловлена в основном межэлектронной интерференцией в диффузионном канале. При дальнейшем увеличении температуры карбонизации $T_{\text{carb}} > 1300^\circ\text{C}$ начинает оказывать влияние поправка за счет слабой локализации. Величина квантовых поправок к проводимости уменьшается с ростом температуры карбонизации, что свидетельствует о повышении степени упорядочения структуры и хорошо согласуется с микроструктурными данными.

Показано, что использование Ni-содержащего катализатора при карбонизации с $T_{\text{carb}} \geq 1000^\circ\text{C}$ приводит к значительному увеличению подвижности заряда (в 2–3 раза) в биоуглероде бука и, как следствие, к повышению его проводимости в 1.1–1.3 раза во всей температурной области 5–300 K, что согласуется с экспериментально наблюдаемым повышением степени упорядочения микроструктуры за счет введения объемных глобул графита.

Установлено, что у биоуглерода BE-C(Ni) с $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$ перенос заряда осуществляется за счет прыжкового механизма с переменной длиной прыжка, как и в случае квазиаморфных биоуглеродов, полученных карбонизацией древесины без катализатора.

Список литературы

- [1] С.Е. Byrne, D.C. Nagle. Carbon **35**, 267 (1997).
- [2] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl. J. Eur. Ceram. Soc. **18**, 1961 (1998).
- [3] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, C. Dominguez, V. Fernandez-Quero, M. Singh. Int. J. Appl. Ceram. Technol. **1**, 1, 56 (2004).
- [4] И.А. Смирнов, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, S.W. Wlosewicz, H. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. ФТТ **51**, 11, 2135 (2009).

- [5] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, K.T. Faber. *ФТТ* **52**, 7, 1262 (2010).
- [6] A.K. Kercher, D.C. Nagle. *Carbon* **40**, 1321 (2002).
- [7] J.M. Qian, J.P. Wang, Z.H. Jin. *Mater. Sci. Eng., A* **371**, 1–2, 229 (2004).
- [8] V.S. Kaul, K.T. Faber, R. Sepúlveda, A.R. de Arellano Lopez, J. Martínez-Fernández. *Mater. Sci. Eng. A* **428**, 1–2, 225 (2006).
- [9] F.M. Varela-Feria, J. Martínez-Fernández, A.R. de Arellano-López, M. Singh. *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 14–15, 2719 (2002).
- [10] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp. *J. Power Sources* **157**, 11 (2006).
- [11] L. Zhang, X.S. Zhao. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2520 (2009).
- [12] M.T. Johnson, K.T. Faber. *J. Mater. Res.* **26**, 1, 18 (2011).
- [13] M.T. Johnson, A.S. Childers, J. Ramirez-Rico, H. Wang, K.T. Faber. *Composites A* **53**, 182 (2013).
- [14] A. Gutiérrez-Pardo, J. Ramírez-Rico, A.R. de Arellano-López, J. Martínez-Fernández. *J. Mater. Sci.* **49**, 22 (2014).
- [15] A. Gutiérrez-Pardo, J. Ramírez-Rico, R. Cabezas-Rodríguez, J. Martínez-Fernández. *J. Power Sources* **278**, 18, (2015).
- [16] H.M. Cheng, H. Endo, T. Okabe, K. Saito, G.B. Zheng. *J. Porous Mater.* **6**, 3, 233 (1999).
- [17] A. Oya, H. Marsh. *J. Mater. Sci.* **17**, 2, 309 (1982).
- [18] A.K. Kercher, D.C. Nagle. *Carbon* **41**, 15 (2003).
- [19] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Каргенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *ФТТ* **48**, 3, 415 (2006).
- [20] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Каргенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. *ФТТ* **50**, 12, 2150 (2008).
- [21] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Каргенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. *ФТТ* **52**, 6, 1045 (2010).
- [22] Н.Ф. Каргенко, Т.С. Орлова, Л.С. Парфеньева, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов. *ФТТ* **56**, 11, 2269 (2014).
- [23] R. Sinclair, T. Itoh, R. Chin. *Microsc. Microanal.* **8**, 4, 288 (2002).
- [24] M. Sevilla, C. Sanchis, T. Valdés-Solis, E. Morallón, A.B. Fuertes. *J. Phys. Chem. C* **111**, 27, 9749 (2007).
- [25] F.J. Derbyshire, A.E.B. Presland, D.L. Trimm. *Carbon* **13**, 2, 111 (1975).
- [26] C. Yokokawa, K. Hosokawa, Y. Takegami. *Carbon* **5**, 5, 475 (1967).
- [27] Т.С. Орлова, Б.К. Кардашев, Б.И. Смирнов, A. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico, J. Martinez-Fernandez. *ФТТ* **57**, 3, 571 (2015).
- [28] В.В. Попов, Т.С. Орлова, J. Ramirez-Rico. *ФТТ* **51**, 11, 2118 (2009).
- [29] В.В. Попов, Т.С. Орлова, E. Enrique Magarino, M.A. Bautista, J. Martinez-Fernandez. *ФТТ* **53**, 2, 259 (2011).
- [30] Б.К. Кардашев, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, A. Gutierrez, J. Ramirez-Rico. *ФТТ* **55**, 9, 1771 (2013).
- [31] В.Ф. Гантмахер. *Электроны в неупорядоченных средах*. Физматгиздат, М. (2003). 174 с.
- [32] В.В. Попов, Т.С. Орлова, J. Ramirez-Rico, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. *ФТТ* **50**, 10, 1748 (2008).
- [33] В.И. Березкин, В.В. Попов. *ФТТ* **49**, 9, 1719 (2007).
- [34] A. Kawabata. *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 2461 (1981).