

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ХІМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ

І. М. Будзуляк, В. М. Ващинський, Б. І. Рачій

*ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
Україна*

Надійшла до редакції 24.03.2015

Методами скануючої електронної мікроскопії та диференціального термічного аналізу досліджено структуру пористого вуглецю, отриманого карбонізацією рослинної сировини, та вплив на дану структуру хімічної та термічної активації. Показано, що вуглецевий матеріал, карбонізований при 500 °С та активований гідроксидом калію володіє високорозвиненою поверхнею, тобто при збільшенні концентрації КОН відбуваються інтенсивні зміни поверхневої структури. Отриманий вуглець забезпечує адсорбційну активність по метиленовому голубому 250–300 мг/г.

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, хімічна активація, гідроксид калію, вуглецевий сорбент, адсорбційна активність.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

И. М. Будзуляк, В. М. Ващинский, Б. И. Рачий

Методами сканирующей электронной микроскопии и дифференциального термического анализа исследована структура пористого углерода, полученного карбонизацией растительного сырья, и влияние на эту структуру химической и термической активации. Показано, что углеродный материал, карбонизированный при 500 °С и активированный гидроксидом калия, обладает высокоразвитой удельной поверхностью, то есть при увеличении концентрации КОН происходят интенсивные изменения поверхностной структуры. Полученный углерод обеспечивает адсорбционную активность по метиленовому голубому 250–300 мг/г.

Ключевые слова: пористый углеродный материал, химическая активация, гидроксид калия, углеродный сорбент, адсорбционная активность.

ADSORPTION PROPERTIES OF POROUS CARBON MATERIALS OBTAINED BY CHEMICAL ACTIVATION

I. M. Budzulyak, V. M. Vashchynsky, B. I. Rachi

With the methods of scanning electron microscopy and differential thermal analysis the structure of porous carbon obtained by carbonization of plant material, and the influence of chemical and thermal activation on this structure is investigated. It is shown that the carbon material, carbonated at 500 °С and activated with potassium hydroxide has a highly developed specific surface, ie with the increasing of KOH concentration, intense changes in the surface structure occur. The resulting carbon provides the adsorption activity of methylene blue 250–300 mg/g.

Keywords: carbon material, chemical activation, potassium hydroxide, carbon sorbent, adsorption activity.

ВСТУП

Із збільшенням промислового виробництва активованих вуглеців їхнє застосування неухильно зростає а області застосування постійно розширюються. Вуглецеві сорбенти застосовуються для очищення середовища від чадних газів, стічних вод, питної води, цукрових сиропів, у виробництві тютюнових, лікєро-горілчаних виробів, в золотодобувній сфері, медицині (в якості

гемосорбентів, ентеросорбентів) і т. д. Традиційною сировиною для отримання активованих вуглеців є дерев'яні ошурки, торф, деякі полімерні матеріали, скорлупа горіхів та фруктові кісточки [1]. При цьому очевидно, що сировина отримана із рослинних відходів має значну перевагу через свою дешевизну та екологічну чистоту в порівнянні з синтетичними полімерами і природними вуглецями. Достатньо значні

та безперервно поновлювальні на переробних підприємствах запаси у вигляді фруктових кісточок є серйозним плацдармом для виробництва на їх основі вуглецевих сорбентів. Дана публікація містить результати отримання пористих вуглецевих матеріалів (ПВМ) з сировини рослинного походження (кісточки абрикосів), яка включає два етапи обробки вихідної сировини (карбонізація + активація) і забезпечує формування необхідних структурних і фізико-хімічних властивостей продукту.

Для отримання ПВМ широко використовують методи хімічної активації вуглецевмісної сировини. Деякі хімічні активатори — гідроксиди лужних металів, неорганічні кислоти та солі — сприяють розвитку пористої структури ПВМ в процесі термолізу [2], [3]. Інтерес до лужної активації вуглецевої сировини пов'язаний також і з тим, що отримані таким чином матеріали володіють високорозвиненою мікропористою структурою. Такі ПВМ можуть конкурувати з вуглецевими матеріалами, методи яких є значно складнішими технологічно і невигідні економічно. Сучасні технології очистки від органічних включень включають біологічні, фізичні, фізико-хімічні, хімічні та адсорбційні методи [4].

Останні є досить ефективними при використанні матеріалів з високою адсорбційною активністю. Крім того, адсорбційний метод — є відносно нескладним технологічним процесом, на відміну від хімічних та біологічних методів. Висока адсорбційна здатність активованого вугілля пов'язана з його внутрішньою пористістю, і залежить від питомої площі поверхні, об'єму пор та розподілу пор за розмірами. Зазвичай активовані вуглеці є мікропористими, проте необхідність наявності мезо- та макропор, обумовлена тим, що вони забезпечують доступ адсорбату всередину вуглецевої частинки.

Властивості ПВМ визначаються сукупністю термічних та хімічних реакцій активаторів з вихідною органічною сировиною. Дослідженню даних реакцій останнім часом приділяється велика увага, оскільки керуючи даними процесами, можна отримувати ПВМ

з наперед заданими характеристиками нанопористої структури [5] Найбільш ефективним хімічним активуючим агентом є гідроксид калію [6], який дозволяє отримувати ПВМ з великою (~2000 м²/г) питомою поверхнею. З іншого боку, властивості ПВМ сильно залежать від природи вихідної сировини і співвідношення КОН/С, при чому ця залежність для кожного прекурсора індивідуальна.

Мета даної роботи — встановити вплив концентрації гідроксиду калію на структуру активованих вуглеців, а також дослідити адсорбційну активність отриманих матеріалів по метиленовому голубому (МГ) з наступною можливістю їх використання для очистки рідин від органічних та технологічних забруднень.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В якості активного матеріалу використовувався ПВМ, отриманий із сировини рослинного походження шляхом її карбонізації та активації калій гідроксидом. Вихідною сировиною були сухі абрикосові кісточки, подрібнені до фракції 0,25–1 мм, карбонізація яких проводилась в закритій печі при температурі 250–350 °С з швидкістю нагріву 10 °С/хв. Отриманий карбонізований вуглець механічно подрібнювався до фракції 200–250 мкм і змішувався з гідроксидом калію та водою у ваговому відношенні: $X_K = 1, 2, 3, 4$, де $X_K = m(\text{KOH})/m(\text{C})$.

Отриману суміш ретельно перемішували впродовж 1–2 годин, після чого її висушували у термостаті до постійної маси при температурі 90 °С. Сухий матеріал поміщали у піч та нагрівали в аргоновій атмосфері до 850–920 °С при швидкості нагріву 10 °С/хв і витримували при даній температурі впродовж 20 хв. Після охолодження отриманий матеріал промивався в 5 % водному розчині HCl та дистильованій воді до нейтрального рН і висушувався при 90 °С до постійної маси. Зразки нумерувались відповідно до співвідношення вмісту вуглецю та луку. Наприклад, С32 — матеріал, карбонізований при 300 °С і змішаний у співвідношенні 1 : 2 з гідроксидом калію.

Мікроскопічні дослідження поверхні нанопористого вуглецю проводились за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6490LV виробництва компанії JEOL Ltd. (Японія). Прискорююча напруга становила 15 і 30 кВ, струм пучка 7 нА, роздільна здатність становила 10 нм.

Термічні перетворення вихідного матеріалу досліджували на синхронному термоаналізаторі STA 449 F3 Jupiter (фірми NETZSCH) в режимі лінійного нагріву з швидкістю 10 град/хв в температурному інтервалі 25–1000 °С. Зміна маси зразка під час нагрівання визначалася з точністю 10^{-6} кг, шум ДТА-сигналу становив менше 50 нВ. В якості порівняльного еталону використовували порожній тигель із Al_2O_3 . Досліджуваний зразок нагрівали разом з еталонним зразком і реєстрували поточну температуру досліджуваного зразка та різницю температур зразка та еталону, що дозволяло фіксувати процеси, пов'язані з поглинанням чи виділенням енергії. Зміна маси досліджуваних зразків у результаті нагрівання представлена кривою ТГ, швидкість зміни маси — кривою ДТГ, зміна ентальпії — кривою ДТА (рис. 1).

Адсорбційні властивості отриманих вуглеців оцінювали метиленовому голубому (МГ) [7]. Досліджуваний зразок вміщували в конічну колбу, в яку добавляли водний розчин адсорбтиву (25 мл розчину МГ і з концентрацією 1,5 г/л) і перемішували протягом 20 хв. Концентрацію МГ вимірювали спектрометричним методом за допомогою спектрофотометра ULAB UV 102, використовуючи світлофільтр з довжиною хвилі 400 нм в кюветах з довжиною оптичного шляху 10 мм. Залишкову масову концентрацію індикатора визначали в порівнянні з попередньо отриманим градувальним графіком [8].

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вибір температур карбонізації та активації вихідної сировини обумовлений тим, що основні процеси розкладу (піроліз) та перша карбонізація вихідної твердофазної речовини відбуваються в інтервалі температур

300–900 °С. Підтвердженням цього є дані термогравіметричних досліджень (рис. 1). Аналіз ТГ-кривої показує, що при температурах від 25 °С до 350 °С втрата маси вихідної сировини внаслідок нагрівання становить 60 % від початкової маси внаслідок вигорання органічних сполук та випаровування води.

Подібний вплив температури на параметри пористої структури вуглецю спостерігався при отриманні адсорбентів із бурого вугілля [9] а також у роботах інших дослідників при карбонізації вуглецевомісної сировини рослинного походження [10]. Наявність максимумів на рис. 1 (крива 3-ДТА), очевидно, може бути пояснено тим, що при температурах 250–450 °С виділяється основна кількість летучих сполук, внаслідок чого відбувається розвиток пористості (в основному мікропор з ефективними радіусами від 0,3 до 0,4 нм), а значить, і значний ріст питомої поверхні. Вище 750–800 °С відбувається виродження вузьких мікропор шляхом їхнього злиття, внаслідок чого об'єм пор, а, відповідно, і їх поверхня зменшується. Повна карбонізація настає при температурах при 850–900 °С.

На основі отриманих результатів та літературних даних [2] отриманий наступний хімізм карбонізації вихідної сировини. Враховуючи, що основними її компонентами є целюлоза, геміцелюлоза та лігнін [11], можна стверджувати, що утворення карбонікатів відбувається в результаті їх термічного розкладу. При цьому на першому етапі піролізу (150–350 °С) проходить розкладання найменш стабільних сполук — пентозанів (основних складових геміцелюлоз) з виділенням у газову фазу води, кисневмісних газів та кислот (мурашиної і оцтової).

Враховуючи кристалічну структуру глюкози та наявність водних зв'язків у її структурі, розкладання відбувається в інтервалі 325–375 °С. При розкладанні лігніну утворюються метанол та фенольні продукти (фенол, крезол та їх метилензаміщені похідні).

При подальшому підвищенні температури перераховані вище процеси сповільнюються.

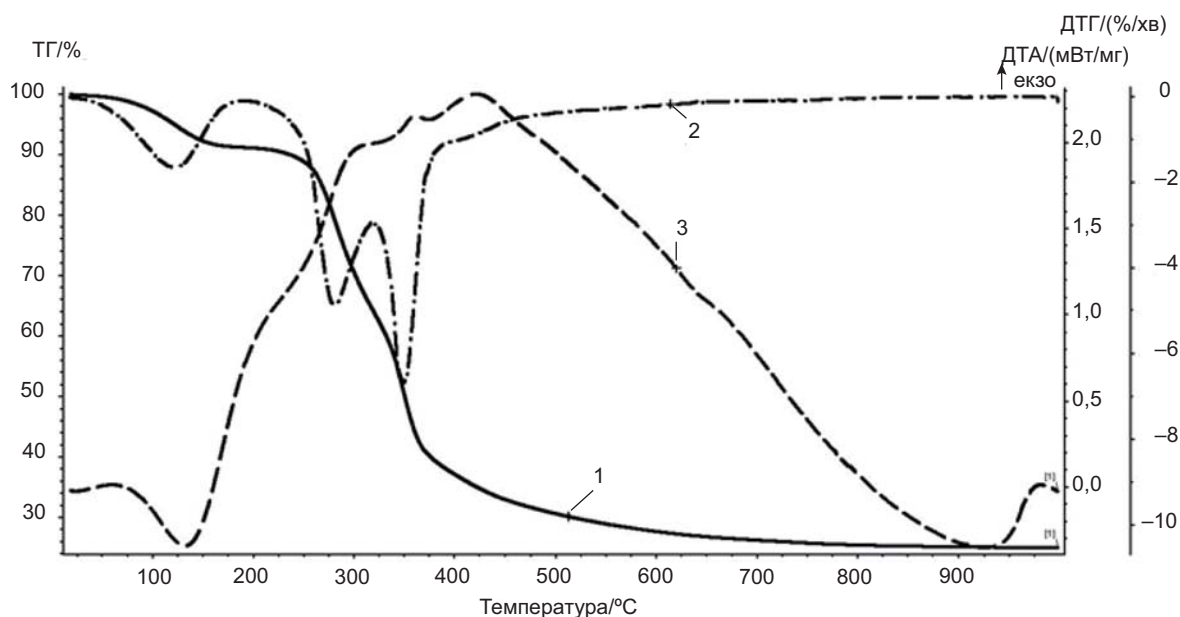


Рис. 1. Термограма подрібнених кісточок абрикосів (1 — зміна маси досліджуваних зразків у результаті нагрівання (ТГ), 2 — швидкість зміни маси (ДТГ), 3 — зміна ентальпії (ДТА)

У діапазоні температур 650–900 °С процеси поліконденсації тривають з втратою кисню, водню, азоту та сірки. При температурах 650–800 °С триває карбонізація матеріалу та перетворення вуглецевої матриці, а саме, трансформація напівкокової структури у кокс. При цьому вміст вуглецю в матеріалі досягає 85 %.

Процес отримання ПВМ хімічною активацією включає три основні етапи: перший — обробка карбонізованого вуглецю лугом; другий — нагрівання лужно-вуглецевої маси до температури 900 °С; і третій етап — ізотермічна витримка протягом 20 хвилин.

На рис. 2 подані СЕМ зображення поверхні вуглецю при різних збільшеннях. На зображеннях чітко видно поверхневі мікротріщини та наявність великої кількості круглих та овальних транспортних пор розмірами 0,4–4 мкм. По всій поверхні спостерігаються включення білого кольору, пов'язані із залишками золи та продуктів взаємодії гідроксиду калію з вуглецевим матеріалом.

Встановлення впливу кількості луку на структурно-адсорбційні властивості досліджуваних зразків проводилось шляхом хімічної активації гідроксидом калію. На рис. 3 представлені мікроскопічні зображення досліджуваних зразків при різних співвідношеннях С/КОН.

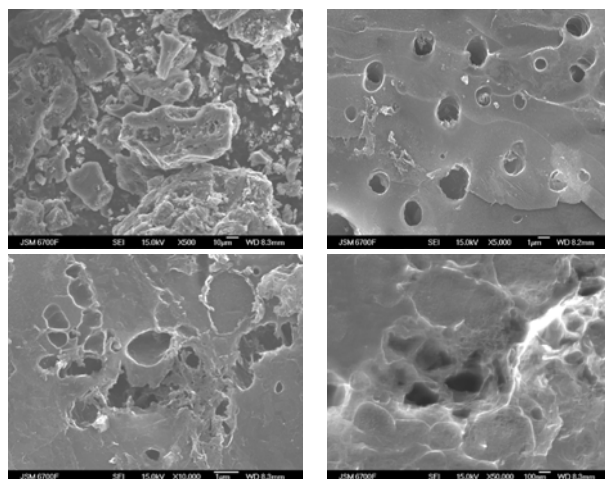
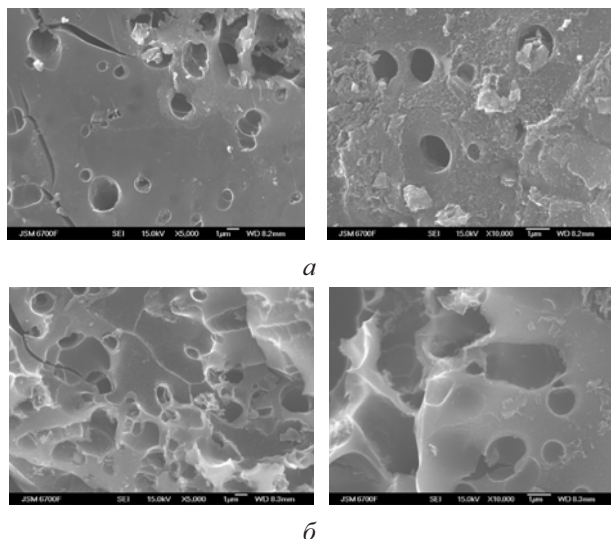


Рис. 2. СЕМ зображення поверхні пористого вуглецевого матеріалу

При низьких концентраціях луку первинна карбонізація практично не порушує морфологію вихідної сировини (рис. 3,а), однак зростання концентрації гідроксиду калію приводить до деградації целюлози та переміщення продуктів розкладу з об'єму частинки на поверхню, що в свою чергу впливає на пористу структуру вуглецевого матеріалу після нагрівання матеріалу в аргонній атмосфері до 850–920 °С і витримці протягом 20 хвилин.

З рис. 3 видно, що матеріал С54 в порівнянні з С52 має більшу поверхню, тобто при збільшенні концентрації КОН відбуваються інтенсивні зміни поверхневої структури. Отримані результати дають можливість

припустити, що коли в каркасі вуглецевого матеріалу з'являється «вільний» луг, то відбувається розвиток поверхні, зумовлений реакціями лугу з фрагментами каркасу: гетероліз С-О і поляризованих С-С зв'язків [12] розчеплення О- та S-вмісних гетеро циклів [13]. Всі ці процеси проходять із виділенням водню та метану і сприяють інтенсивному розвитку мікропористої структури за рахунок збільшення кількості та об'єму пор.



б

Рис. 3. Мікроструктура поверхні зразка *a* — C52, *б* — C54

Адсорбційну активність вуглецю по барвнику в міліграмах на 1 г продукту розраховували по формулі:

$$A = \frac{(C_1 - C_2 K) \cdot 0,025}{m},$$

де C_1 — масова концентрація вихідного розчину індикатора, мг/дм³; C_2 — масова концентрація розчину після контактування з активованим вуглецем, мг/дм³; K — коефіцієнт розбавлення розчину; 0,025 — об'єм розчину індикатора, взятого для освітлення, дм³; m — маса наважки активованого вуглецю, г.

Сорбційна здатність по метиленовому голубому $A_{\text{МГ}}$ характеризує здатність активованого вуглецю сорбувати із водних розчинів великі молекули органічних речовин. Встановлено, що температура карбонізації і співвідношення КОН/С пов'язані між собою та суттєво впливають на сорбційні властивості досліджуваних зразків. Так, спостерігається позитивна тенденція щодо зростання ємності із збільшенням

дозування КОН. Максимальною адсорбційною активністю володіє зразок С43 та С44. Ймовірно, що температура карбонізації вихідної сировини також є важливим чинником, який впливає на сорбційні властивості вуглецю. При однаковому співвідношенні КОН/С (1 : 1) максимальну активність по МГ (290 мг/г) володіють сорбенти, отримані при $T = 300$ °С. Подальше збільшення температури призводить до зменшення сорбційної активності до 150 мг/г. Таке погіршення пов'язане з тим, що при температурах 600–900 °С летючі речовини не утворюють в порах вуглецю продуктів конденсації, що призводить до вигорання стінок пор.

На етапі лужної обробки відбувається взаємодія КОН із кисневмісними функціональними групами вуглецю і утворенням фенолятів та карбоксил атів калію та розщеплення складних ефірних груп. Дані реакції є рушійною силою для впровадження іонів K^+ та OH^- , молекул КОН та їх закріплення в просторовій структурі вуглецю окремими іонами, молекулами чи агрегатами молекул. [14], [15]. Карбонізація вуглецю з гідроксидом калію сприяють росту питомого об'єму пор в структурі отриманого ПВМ.

Характер зміни адсорбційної активності в залежності від співвідношення КОН/вуглець є достатньо складним. За величиною адсорбційної активності по метиленовому голубому можна зробити висновки про вміст в адсорбенті мікропор, оскільки розміри молекул МГ достатньо великі (1,97 нм) і їх дифузія в мікропори (діаметром до 2 нм) ускладнена. В даному випадку ми можемо говорити про статичний метод визначення адсорбційної активності високопористих матеріалів (ефективний радіус пор більший 10 нм). Аналіз експериментальних даних показав, що хімічна активація покращує адсорбційну здатність отриманих вуглеців. Основний приріст активності відбувається при співвідношенні КОН/вуглець = 1 : 3 і становить 325 мг/г. Характер зміни адсорбційної активності сорбентів в результаті відсоткового вмісту гідроксиду калію схожий практично для всіх зразків. Однак, для зразків С3 величина сорбції

зростає при добавлянні лугу у співвідношенні $\text{KOH}/\text{C} = 1 : 1$, при більших концентраціях спад активності становить 31 %. Для зразків серії С4 максимальна ємність при поглинанні метиленового голубого досягає 280–325 Ф/г.

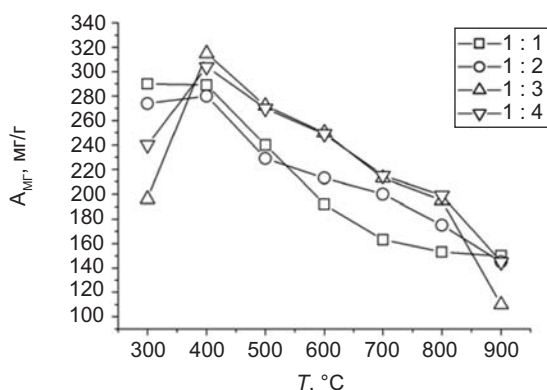


Рис. 4. Залежності величини адсорбційної ємності від температури карбонізації

Найбільш важливо, що сама хімічна природа поверхні ПВМ визначає ступінь адсорбційної активності по індикатору із розчинів. В тому випадку, якщо вуглець має практично ідеальну пористу поверхню, ефективна концентрація делокалізованих електронів достатньо висока, що визначає можливість специфічної сорбції комплексних іонів барвника за рахунок взаємодії цих іонів з центральним атомом комплексного іона. По мірі заповнення поверхні хемосорбованим киснем ефективна концентрація зменшується і, відповідно, зменшується сорбція. Саме тому адсорбційна активність спадає, а найгіршими поглинальними властивостями володіє зразок С93, адсорбційна ємність якого становить 110 Ф/г.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що при збільшенні концентрації KOH відбуваються інтенсивні зміни вуглецевої матриці та розвиток пористості досліджуваного матеріалу. Карбонізація сировини рослинного походження та подальша хімічна активація гідроксидом калію визначають активність поверхневих центрів адсорбентів, що може бути основою для отримання вуглецю з наперед заданими адсорбційними характеристиками.
2. Показано, що при визначенні адсорбційної активності по індикатору

було встановлено, що максимальною адсорбційною активністю по метиленовому голубому володіє матеріал, отриманий карбонізацією вихідної сировини при температурі 400 °C з наступною активацією лугом у співвідношенні $\text{KOH}/\text{C} = 1 : 3$.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение (пер. с нем.). — Л.: Химия, 1984. — 215 с.
2. Фенелонов В. Б. Пористый углерод. — Новосибирск: Из-во Ин-та катализа СО РАН, 1995. — 518 с.
3. Marsh H., Heintz E. A., Rodrigues-Reinoso F. Introduction to carbon technologies. — Alicante: Universidad, 1997. — P. 696.
4. Стрелко В. В. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. — К.: Наукова думка, 2008. — 303 с.
5. Остафійчук Б. К., Будзуляк І. М., Рачій Б. І., Соловко Я. Т., Мандзюк В. І., Лісовський Р. П., Мерена Р. І., Урубков І. В. Структурні перетворення нанопористого вуглецю при температурній та хімічній модифікаціях // Фізика і хімія твердого тіла. — 2009. — Т. 10, № 4. — С. 803–808.
6. Исаева Л. Н., Тамаркина Ю. В., Бован Д. В., Кучеренко В. А. Адсорбция фенола активными углями, полученными термолизом бурого угля с гидроксидом калия // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. — 2009. — Т. 2. — С. 25–32.
7. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. — М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1988. — 25 с.
8. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производств сточных вод. — М.: Химия, 1974. — 336 с.
9. Ануров С. А. Синтез и свойства углеродных адсорбентов из бурых углей // Коллоидный журнал. — 1999. — Т. 61, № 2. — С. 149–157.
10. Камара С. Углеродные адсорбенты из растительного углеродсодержащего сырья Гвинейской республики: Дисертация канд техн. наук. — М.: РХТУ, 2002. — 137 с.
11. Кислицын А. Н. Пиролиз древесины. Химизм, кинетика, продукты, новые процессы. — М.: Лесн. пром-сть, 1990 — 312 с.
12. Кучеренко В. А., Зубова Т. И. // Журн. общей

- химии. — 1995. — Т. 65, вып. 8. — 1256 с.
13. Utz b. R., Novak M. A., Fouth D. J. // Proc. Int. Conf. Coal Science. — Tokyo: NEDO. — 1989. — Vol. 1. — 197 p.
 14. Тамаркина Ю. В. Развитие удельной поверхности природного угля при термоллизе в присутствии гидроксида калия // Журнал прикладной химии. — 2004. — Т. 77, вып. 9. — С. 1452–1455.
 15. Тамаркина Ю. В. Термоиницируемые реакции угля с гидроксидами щелочных металлов // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. — Донецьк: ДВНЗ «ДонНТУ», 2010, вип. 14(162) — С. 70–80.
 6. Isaeva L. N., Tamarkina Yu. V., Bovan D. V., Kucherenko V. A. Adsorbciya fenola aktivnymi uglyami, poluchennymi termolizom burogo uglya s gidroksidom kaliya // Himiya. — 2009. — Vol. 2. — P. 25–32.
 7. GOST 4453-74. Ugol' aktivnyj osvetlyayuschij drevesnyj poroshkoobraznyj. — М.: Gosudarstvennyj komitet SSSR po standartam, 1988. — 25 p.
 8. Lur'e Yu .Yu., Rybnikova A. I. Himicheskij analiz proizvodstv stochnyh vod. — М.: Himiya, 1974. — 336 p.
 9. Anurov S. A. Sintez i svoystva uglerodnyh adsorbentov iz buryh uglej // Kolloidnyj zhurnal. — 1999. — Vol. 61, No. 2. — P. 149–157.
 10. Kamara S. Uglerodnye adsorbenty iz rastitel'nogo uglerodsoderzhaschego syr'ya Gvinejskoj respubliki: Disertaciya kand tehn. nauk. — М.: RHTU, 2002. — 137 p.
 11. Kislicyn A. N. Piroliz drevesiny. Himizm, kinetika, produkty, novye processy. — М.: Lesn. prom-st', 1990 — 312 p.
 12. Kucherenko V. A., Zubova T. I. // Zhurn. obschej himii. — 1995. — Vol. 65, vyp. 8. — 1256 p.
 13. Utz b. R., Novak M. A., Fouth D. J. // Proc. Int. Conf. Coal Science. — Tokyo: NEDO. — 1989. — Vol. 1. — 197 p.
 14. Tamarkina Yu. V. Razvitie udel'noj poverhnosti prirodnogo uglya pri termolize v prisutstvie gidroksida kaliya // Zhurnal prikladnoj himii. — 2004. — Vol. 77, vyp. 9. — P. 1452–1455.
 15. Tamarkina Yu. V. Termoiniciruemye reakcii uglya s gidroksidami schelochnyh metallov // Naukovi praci Donec'kogo nacional'nogo tehnicznego universitetu. Seriya: Himiya i himichna tehnologiya. — Donec'k: DVNZ «DonNTU», 2010, vip. 14(162) — P. 70–80.

LITERATURA

1. Kinle H., Bader E. Aktivnye ugli i ih promyshlennoe primeneniye (per. s nem.). — L.: Himiya, 1984. — 215 p.
2. Fenelonov V. B. Poristyj uglerod. — Novosibirsk: Iz-vo In-ta kataliza SO RAN, 1995. — 518 p.
3. Marsh H., Heintz E. A., Rodrigues-Reinoso F. Introduction to carbon technologies. — Alicante: Universidad, 1997. — 696 p.
4. Strelko V. V. Selektivnaya sorbciya i kataliz na aktivnyh uglyah i neorganicheskikh ionitah. — К.: Naukova dumka, 2008. — 303 p.
5. Ostafijchuk B. K., Budzulyak I. M., Rachij B. I., Solovko Ya. T., Mandzyuk V. I., Lisovs'kij R. P., Merena R. I., Urubkov I. V. Strukturni peretvorennya nanoporistogo vuglecyu pri temperaturnij ta himichnij modifikacijah // Fizika i himiya tverdogo tila. — 2009. — Vol. 10, No. 4. — P. 803–808.