

УДК 546.26-162:541.13:549.21

М.О.Данилов, И.А.Слободянюк, И.А.Русецкий, Г.И.Довбешко, Г.Я.Колбасов**СИНТЕЗ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА**

Из многостенных углеродных нанотрубок химически синтезирован восстановленный оксид графена. Применяя подходящий окислитель, можно продольно “развернуть” нанотрубки с образованием нанолент оксида графена, а затем, воздействуя восстановителем, получить восстановленный оксид графена. Выбор окислителя и восстановителя осуществлен с помощью стандартных окислительно-восстановительных потенциалов карбоксигрупп. Показано, что требуемый потенциал окислителя в кислой среде должен быть выше +0.528 В, а восстановителя — в щелочной среде, ниже –1.148 В. Синтезированные продукты использованы в качестве электродного материала для кислородных электродов химических источников тока. Исследованы вольт-амперные характеристики кислородных электродов на основе материалов, полученных с применением окислителей $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ и восстановителей NaH_2PO_2 , Na_2SO_3 . Установлено, что электрохимические характеристики электродов из восстановленного оксида графена зависят от окислительно-восстановительной способности реагентов. Восстановленный оксид графена является перспективным электродным материалом.

ВВЕДЕНИЕ. Применение воздушного или кислородного электрода в устройствах, генерирующих электрическую энергию, весьма перспективно, так как не создает экологических проблем и позволяет экономить невозобновляемые природные ресурсы. Воздушный и кислородный электрод в источниках тока представляет собой трехфазную систему электрод—электролит—газ, в которой процессы генерации электрического тока локализованы на границе раздела фаз. Величина тока, генерируемая на таком газодиффузионном электроде, зависит от величины зоны тройного контакта этих трех фаз. Электрод состоит из катализатора и носителя, взаимодействие между ними и определяет в основном величину генерируемого тока. Наиболее эффективным катализатором восстановления кислорода в настоящее время является платина, однако она имеет существенный недостаток — высокую цену. Существует огромное количество работ, направленных на исследование других эффективных катализаторов, например [1]. Вторая важная проблема — каталитически активный и стабильный носитель. В работах [2—4] показано преимущество углеродных нанотрубок в качестве носителя катализаторов. В настоящее время актуальны исследования нового наноуглеродного материала графена в качестве электродного ма-

териала для литий-ионных аккумуляторов [5] и носителя для катализаторов в топливных элементах [6—10].

Известны следующие методы получения графена из углеродных нанотрубок: интеркаляцией щелочно-земельных элементов [11, 12] и азота [13]; плазменным травлением [14—16]; микроволновым [17, 18], ультразвуковым [21, 22], электрохимическим [27] разворачиванием; каталитическим разворачиванием наночастицами металлов [19, 20]; воздействием лазерного излучения [23], электрического тока [24], зонда сканирующего туннельного микроскопа [26]; высокотемпературного гидрирования [25]; окислительно-восстановительным химическим синтезом [28, 29].

Химический синтез графенов включает стадию получения оксида графена (ОГ) и его последующего восстановления с получением так называемого восстановленного оксида графена (ВОГ). Синтез, структура и химические свойства оксида графена и восстановленного оксида графена были систематизированы и подробно описаны в обзорах [28—31].

Цель работы — исследование влияния окислителя и восстановителя в химическом синтезе ВОГ из многостенных углеродных нанотрубок на электрохимические характеристики кислородного электрода на его основе.

© М.О.Данилов, И.А.Слободянюк, И.А.Русецкий, Г.И.Довбешко, Г.Я.Колбасов, 2015

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Применяли реактивы марки х.ч.: H_2SO_4 (98 %), HF (40 %), HCl (35 %), KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{NaNH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_3 , H_2PtCl_6 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KOH . Для приготовления растворов и промывки брали бидистиллированную воду.

В качестве прекурсора использовали многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), полученные каталитическим пиролизом ацетилена на катализаторе. Внешний диаметр МУНТ составлял около 10–40 нм, удельная поверхность — $230 \text{ м}^2/\text{г}$, насыпная плотность 25–30 $\text{г}/\text{дм}^3$, количество стенок — от 8 до 15. МУНТ очищали от остатков катализатора, обрабатывая раствором фтористоводородной кислоты.

Платину наносили из водного раствора, содержащего 3 % H_2PtCl_6 и 0.2 % ацетата свинца (II), электрохимическим циклированием при напряжении $\pm 1 \text{ В}$ в течение 2 мин, направление тока менялось через 30 с.

Для синтеза ВОГ 1 г МУНТ диспергировали в 30 мл H_2SO_4 (98 %) при перемешивании в течение часа. Затем добавляли 10 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и периодически перемешивали на протяжении 72 ч. Далее проводили фильтрацию дисперсии с промывкой в HCl (10 %) и дистиллированной воде на плотном узкопористом бумажном фильтре. Восстановление продукта вели аналогично методике [32].

Методика получения ВОГ с использованием KMnO_4 описана в работе [32].

Синтезированные материалы ВОГ применяли как активный слой в кислородных электродах. Прессованием изготавливали двухслойные кислородные электроды. Гидрофобный слой содержал $0.07 \text{ г}/\text{см}^2$ ацетиленовой сажи и 25 % политетрафторэтилена, а активный слой — $0.02 \text{ г}/\text{см}^2$ синтезированного материала и 5 % политетрафторэтилена.

Кислородные электроды испытывали на макете топливного элемента [33], при этом в качестве анода использовали цинковый электрод. Электролитом служил раствор 6 М KOH , источником кислорода — U-образный электролизер со щелочным электролитом. Кислород подавался к газовым электродам под избыточным давлением 0.01 МПа. Перед проведением измерений кислородный электрод продували кислородом в течение часа. Электродом сравнения был хлорсеребряный электрод, соединенный солевым

мостиком. Нагрузочные характеристики снимали в гальваностатическом режиме.

Полученные образцы ВОГ исследовали с помощью электронного микроскопа JEM-100 CXII. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-4 при излучении $\text{CuK}\alpha$. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали с помощью Raman-микроскопа (Renishaw) при возбуждении He–Ne лазером с длиной волны $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ нм}$. Положение референтного образца Si на 520 см^{-1} использовали в качестве репера для калибровки волновых чисел. Для сбора и анализа данных КР применяли программное обеспечение WiRE 3.4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. МУНТ имеют напряженную структуру графеновых слоев, что приводит к уменьшению энергии связи между атомами углерода в графеновом слое. Используя подходящий сильный окислитель, можно продольно “развернуть” (“unzipping”) нанотрубки с образованием нанолент ОГ, а затем, воздействуя сильным восстановителем, получить ВОГ.

Исходя из стандартных окислительно-восстановительных потенциалов углерода [34] (табл. 1), для его окисления в кислой среде необходимо использовать окислители с потенциалами электроположительнее +0.528 В. Можно предположить, что в щелочной среде для окисления углерода необходим потенциал электроположительнее –0.603 В.

Т а б л и ц а 1

Стандартные электродные потенциалы окисления углерода

Кислая среда	$E^0, \text{ В}$	Щелочная среда	$E^0, \text{ В}$
$\text{C}, \text{H}^+/\text{CH}_3\text{OH}$	–0.32	$\text{C}/\text{CH}_3\text{OH}, \text{OH}^-$	–1.48
$\text{HCHO}_2, \text{H}^+/\text{C}$	+0.528	$\text{CHO}^{2-}/\text{C}, \text{OH}^-$	–0.603
$\text{CO}, \text{H}^+/\text{C}$	+0.518	$\text{CO}_3^{2-}/\text{C}, \text{OH}^-$	–0.766
$\text{H}_2\text{CO}_3, \text{H}^+/\text{C}$	+0.207		

Наиболее известные сильные окислители (кислая / щелочная среда) — KMnO_4 (+1.69 В/+0.588 В); O_3 (+2.075 В/+1.247 В); $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (+1.36 В/—); OsO_4 (+1.02 В/+0.17 В); FeO_4^{2-} (+2.07 В/+0.8 В), а также ряд других [34]. Однако, если процесс разрыва углеродных связей в нанотрубках обусловлен кинетическими ограничениями, то термодинамическая редокс-шкала для данного процес-

са не подходит. Соответственно, для восстановления ОГ в щелочной среде необходимо использовать восстановители с потенциалами электроотрицательнее -1.148 В (табл. 2). В кислой среде — электроотрицательнее -0.320 В.

Т а б л и ц а 2

Стандартные электродные потенциалы восстановления углерода

Кислая среда	E^0 , В	Щелочная среда	E^0 , В
$C/CH_3OH, OH^-$	-1.148	$C, H^+/CH_3OH$	-0.320
$CHO^2-/C, OH^-$	-0.603	$HCHO_2, H^+/C$	$+0.528$
$CO_3^{2-}/C, OH^-$	-0.766	$H_2CO_3, H^+/C$	$+0.270$

Для окисления МУНТ в кислой среде применяли окислители $KMnO_4$ ($+1.69$ В) и $K_2Cr_2O_7$ ($+1.36$ В). В качестве восстановителей использовали растворы гипофосфита натрия (-1.51 В) и сульфита натрия (-0.936 В) в щелочной среде [34]. На рис. 1 представлены микрофотографии ВОГ, восстановленного сульфитом (а) и гипофосфитом натрия (б) из ОГ, полученного окислением МУНТ с помощью перманганата калия. На рис. 2 приведены рентгенограммы продуктов, синтезированных восстановлением гипофосфитом (кривая Н-РГО-Мп) и сульфитом натрия (кривая S-РГО-Мп). Рентгеноструктурный анализ показал наличие двух пиков, один соответствует рефлексу от межплоскостного расстояния между графеновыми слоями и находится при $2\theta = 25.6^\circ$, а второй вблизи $2\theta = 21^\circ$ соответствует SiO_2 , расстояние между плоскостями в графене получается равным 3.43 Å, что больше расстояния в графите (3.35 Å). Ис-

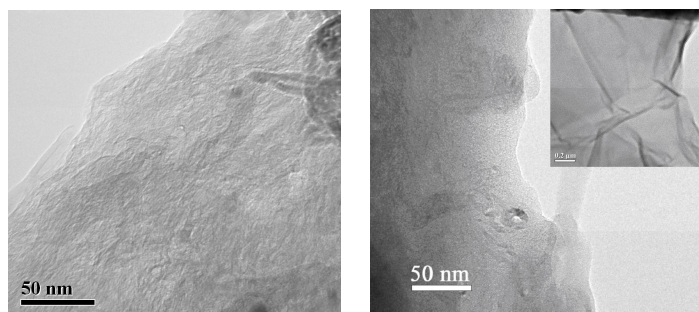


Рис. 1. Микрофотографии образцов S-RGO-Mn (а) и H-RGO-Mn (б).

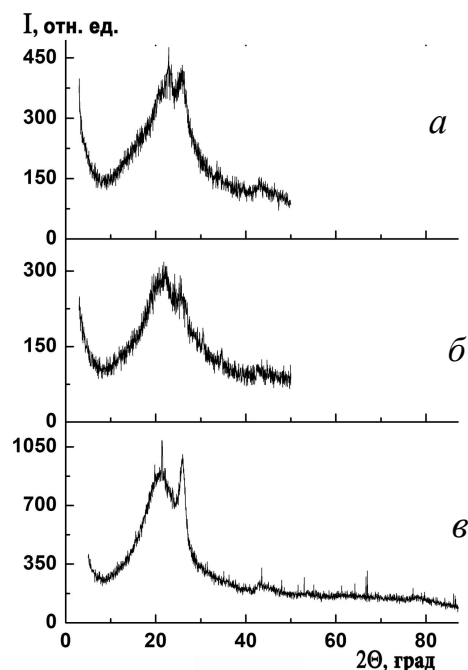


Рис. 2. Рентгенограммы исходных МУНТ (MWCNT) (а) и образцов ВОГ — S-RGO-Mn (б); H-RGO-Mn (в).

ходные нанотрубки и синтезированные образцы ВОГ имеют подобные рефлексы, только в случае ВОГ правый рефлекс ($2\theta = 25.6^\circ$) становится шире, кристалличность образца после обработки ухудшается, что свидетельствует об уменьшении размера частичек.

На рис. 3 представлены характеристики кислородных электродов на основе ВОГ, полученного восстановлением гипофосфитом натрия МУНТ, окисленных $K_2Cr_2O_7$ (H-RGO-Cr) (кривая 2) и перманганатом калия (H-RGO-Mn) (кривая 3). Как видно из вольт-амперных кривых, электроды на основе H-RGO-Mn имеют лучшие характеристики, чем электроды на основе H-RGO-Cr. Следовательно, электрохимические свойства кислородных электродов коррелируют с окислительной способностью используемых окислителей.

Главная особенность спектров комбинационного рассеяния (рис. 4) графитовой структуры — так называемая G-полоса (1600 см^{-1}) с E_{1g} -симметрией в Г-точке зоны Бриллюэна [35], что соотносится с упорядочением кристаллической решетки графита. Вторая особенность графитоподобных материалов — D-полоса, которая ха-

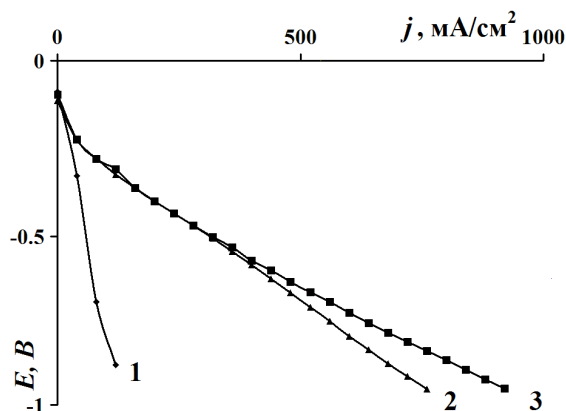


Рис. 3. Нагрузочные характеристики кислородных электродов с различным активным слоем: исходные МУНТ (1); H-RGO-Cr (2); H-RGO-Mn (3).

характеризует разупорядоченность графенового слоя решетки [36, 37] и относится к дыхательным колебаниям колец графенового слоя в точке К зоны Бриллюэна. Полоса второго порядка этой моды (2D-полоса) регистрируется при 2600–2700 cm^{-1} , имеет интенсивность, которая обычно превышает колебания второго порядка и демонстрирует сильное электронно-фононное взаимодействие. Характерной особенностью спектров комбинационного рассеяния МУНТ является полуширина G-полосы, равная 50 cm^{-1} , и больше 60 cm^{-1} для D-полосы, а также отношение интенсивностей D/G больше единицы. На высокочастотной части спектра G-полосы можно также регистрировать D-полосу [38]. В спектре комбинационного рассеяния монослоя графена наблюдаются G и 2D-полосы и нет D-полосы, интенсивность 2D-полосы больше, чем G-полосы. Спектр комбинационного рассеяния наночастиц графена содержит G, D и 2D-полосы, так же, как и МУНТ. Форма и отношение интенсивности 2D-полосы к G-полосе могут быть использованы в качестве характеристики для определения числа слоев графеновых листов [37, 38].

Исходные МУНТ (рис. 4, а) имеют D-полосу 1322 cm^{-1} , 2D-полосу 2647 cm^{-1} , G-полоса состоит из двух полос: 1570 и 1598 cm^{-1} (D'-полоса); полосы около 1130 cm^{-1} и колебательные полосы 226.5 и 344.6 cm^{-1} . После обработки KMnO_4 (б) или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в) спектры изменились, и полосы колебания расположены при 193, 424 и 235, 349 cm^{-1} соответственно, что должно быть признаком неоднородности углеродных нанотрубок или

изменений после обработки. После окисления KMnO_4 (б) G- и D-полосы стали шире (одиночная G-полоса 1587 cm^{-1} и D-полоса 1328 cm^{-1} , интенсивность D-полосы больше, чем G-полосы), количество дефектов увеличилось и электрон-фононное взаимодействие стало меньше. Интенсивность 2D-полосы небольшая и ангармоничность стала больше, для исходных МУНТ (а) значение ангармоничности равняется 3 cm^{-1} , для МУНТ, окисленных KMnO_4 (б), составляет 13 cm^{-1} . Из анализа спектров следует, что размер частиц стал меньше после окисления KMnO_4 , чем у исходных нанотрубок. Окисление $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ приводит к меньшим изменениям нанотрубок, чем окисление KMnO_4 . Спектры H-RGO-Cr (в) похожи на спектры исходных МУНТ (а) с дополнительными дефектами, однако количество дефектов меньше, чем в случае H-RGO-Mn (б). Интенсивность D-полосы стала больше, чем для G-полосы, интенсивность 2D-полосы меньше, чем в случае исходных МУНТ (а), и ангармоничность

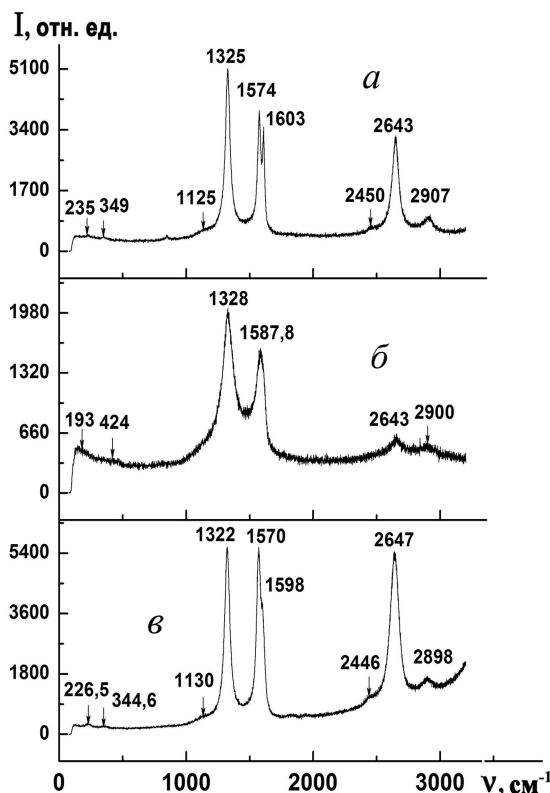


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния ($\lambda=633$ нм, интенсивность 50 %) образцов: исходные МУНТ (MWCNT) (а); H-RGO-Mn (б) и H-RGO-Cr (в).

полосы 2D (7 см^{-1}) больше, чем в случае исходных нанотрубок (3 см^{-1}), и меньше, чем для H-RGO-Mn (\bar{b}) (13 см^{-1}). Мы полагаем, что после окисления KMnO_4 МУНТ претерпевают больше изменений в структуре, чем при действии $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (\bar{e}). Количество дефектов увеличилось, размеры частиц уменьшились, и нанотрубки раскрылись лучше, чем в случае окисления $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, число слоев графена при этом снизилось или осталось таким же, как и в углеродных нанотрубках.

На рис. 5, *a* представлены вольт-амперные зависимости кислородных электродов на основе ВОГ, полученного окислением МУНТ перманганатом калия с последующим восстановлением сульфитом натрия (кривая 2) (S-RGO-Mn) и гипофосфитом натрия (кривая 3) (H-RGO-Mn). Как видно, электроды на основе H-RGO-Mn при одном и том же потенциале имеют большие токи, чем электроды на основе S-RGO-Mn. Следовательно, электрохимические свойства кислородных электродов так же коррелируют с восстановительной способностью используемых восстановителей. Следует отметить, что стандартный окислительно-восстановительный потенциал сульфита натрия в щелочной среде ($E^0 = -0.936 \text{ В}$) более положительный необходимого, по нашему мнению, потенциала восстановления ОГ в щелочной среде $E^0 = -1.148 \text{ В}$ [34]. Можно предположить, что сульфит натрия частично восстанавливает некоторые карбоксигруппы, потенциал восстановления которых выше -0.936 В , и это приводит к разнице в характеристиках кислородных электродов на основе S-RGO-Mn.

На рис. 5, *б* представлены сравнительные характеристики кислородных электродов на основе синтезированного ВОГ и МУНТ с нанесенной платиной. Как видно из рисунка, электроды на основе H-RGO-Mn (кривая 2) по своим электрокаталитическим характеристикам приближаются к электродам на основе платиносодержащих материалов (кривая 3). Кислородные электроды на основе восстановленного оксида графена в гальваностатическом режиме при плотностях тока 200 мА/см^2 были стабильны в течение шести месяцев.

ВЫВОДЫ. Установлено, что, используя стандартную окислительно-восстановительную шкалу потенциалов, можно проводить выбор окислителей и восстановителей для синтеза восстановленного оксида графена из многостенных угле-

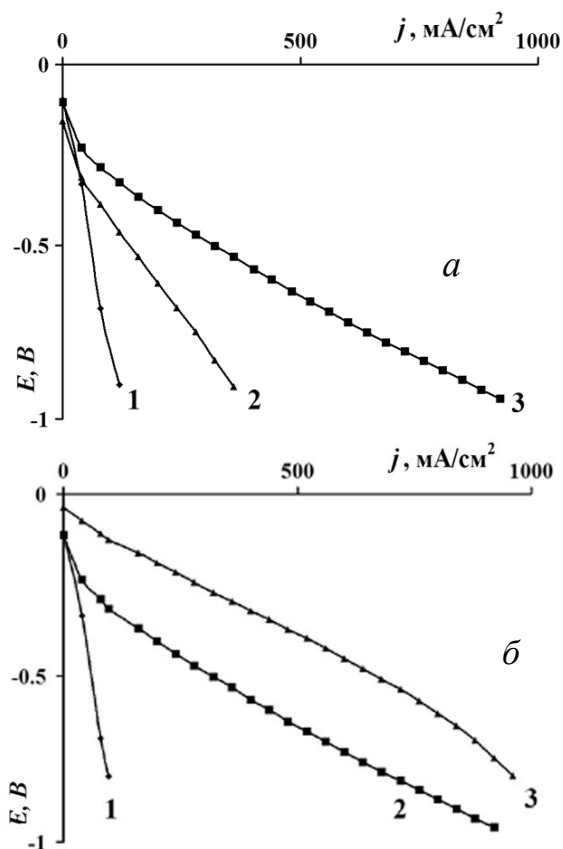


Рис. 5. Нагрузочные характеристики кислородных электродов с различным активным слоем: *a* — исходные МУНТ (1); S-RGO-Mn (2); H-RGO-Mn (3); *б* — исходные МУНТ (1); H-RGO-Mn (2); МУНТ с 10% мас. Pt (3).

родных нанотрубок. Показано, что полученный восстановленный оксид графена является перспективным носителем катализаторов для кислородных электродов топливных элементов, который может заменить коммерческие электродные материалы, содержащие платину.

РЕЗЮМЕ. З багатостінних вуглецевих нанотрубок хімічно синтезовано відновлений оксид графену. Застосовуючи відповідний окислювач, можна поздовжньо “розгорнути” нанотрубки з утворенням нанострічок оксиду графену, а потім, впливаючи відновником, отримати відновлений оксид графену. Окислювач і відновник обрано з допомогою стандартних окислювально-відновних потенціалів карбоксигруп. Показано, що необхідний потенціал окислювача в кислому середовищі повинен бути вище $+0.528 \text{ В}$, а відновника — в лужному середовищі, нижче -1.148 В . Синтезовані продукти використані в якості електродного матеріалу для кисневих електродів хімічних дже-

рел струму. Досліджено вольт-амперні характеристики кисневих електродів на основі матеріалів, одержаних із застосуванням окислювачів $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ і відновників NaH_2PO_2 , Na_2SO_3 . Встановлено, що електрохімічні характеристики електродів з відновленого оксиду графену залежать від окислювально-відновної здатності реагентів. Відновлений оксид графену є перспективним електродним матеріалом.

SUMMARY. Reduced graphene oxide (RGO) was obtained by chemical synthesis from multi walled carbon nanotubes. Using a suitable oxidant, we longitudinally “unzipped” nanotubes to form graphene oxide nanoribbons and then obtained RGO with a proper reductant. Standard redox potentials of carboxy groups were used for choosing oxidant and reductant. It has been shown that the required oxidant potential in acid medium should be more +0.528 V and reductant potential in alkaline medium — less -1.148 V. Current-potential curves for oxygen electrodes based on RGO, obtained by using the oxidants $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ and reductants NaH_2PO_2 , Na_2SO_3 , were analyzed. The electrochemical characteristics of RGO in the oxygen reduction reaction were depended on the redox power of the reagents. We demonstrated that obtained RGO could be promising material for oxygen electrodes of fuel cells.

ЛИТЕРАТУРА

- Bidault F., Brett D.J.L., Middleton P.H. et al. // J. Power Sourc. -2009. -187, № 1. -P. 39—48.*
- Soehn M., Lebert M., Wirth T. et al. // Ibid. -2008. -176, № 2. -P. 494—498.*
- Hsieh C.-T., Lin J.-Yi., Wei J.-L. // Int. J. Hydrogen Energy. -2009. -34, № 2. -P. 685—693.*
- Wang X., Waje M., Yan Y. // Electrochem. Solid-State Lett. -2005. -8, № 1. -P. A42 —A44.*
- Wang G., Shen X., Yao J. et al. // Carbon. -2009. -47, № 8. -P. 2049—2053.*
- Xin Y., Liu J., Jie X. et al. // Electrochim. Acta. -2012. -60. -P. 354—358.*
- Lin Z., Waller G., Liu Y. et al. // Adv. Energy Mater. -2012. -2, № 7. -P. 884—888.*
- Qu L.T., Liu Y., Baek J.B. et al. // ACS Nano. -2010. -4. -P. 1321—1326.*
- Lin Z.Y., Song M.K., Ding Y. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. -2012. -14. -P. 3381—3387.*
- Shao Y., Zhang S., Wang C. et al. // J. Power Sourc. -2010. -195. -P. 4600—4605.*
- Cano-Marquez A.G., Rodriguez-Macias F.J., Campos-Delgado J. et al. // Nano Lett. -2009. -9. -P. 1527—1533.*
- Kosynkin D.V., Lu W., Sinitskii A. et al. // ACS Nano. -2011. -5. -P. 968—974.*
- Morelos-Gomez A., Vega-Diaz S.M., Gonzalez V.J. et al. // Ibid. -2012. -6. -P. 2261—2272.*
- Jiao L., Zhang L., Wang X. et al. // Nature. -2009. -458. -P. 877—880.*
- Valentini L. // Diamond & Related Materials. -2011. -20. -P. 445—448.*
- Mohammadi S., Kolahdouz Z., Darbari S. et al. // Carbon. -2013. -52. -P. 451—463.*
- Janowska I., Ersen O., Jacob T. et al. // Appl. Catal. A. -2009. -371. -P. 22—30.*
- Vadahanambi S., Jung J.-H., Kumar R. et al. // Carbon. -2013. -53. -P. 391—398.*
- Elias A.L., Botello-Mendez A.S., Meneses-Rodriguez D. et al. // Nano Lett. -2009. -10. -P. 366—372.*
- Parashar U.K., Bhandari S., Srivastava R.K. et al. // Nanoscale. -2011. -3. -P. 3876—3882.*
- Jiao L., Wang X., Diankov G. et al. // Nat. Nanotechnol. -2010. -5. -P. 321—325.*
- Xie L., Wang H., Jin C. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2011. -133. -P. 10394—10397.*
- Kumar P., Panchakarla L.S., Rao C.N.R. // Nanoscale. -2011. -3. -P. 2127—2129.*
- Kim K., Sussman A., Zettl A. // ACS Nano. -2010. -4. -P. 1362—1366.*
- Talyzin A.V., Luzan S., Anoshkin I.V. et al. // ACS Nano. -2011. -5. -P. 5132—5140.*
- Pavia M.C., Xu W., Proenca M.F. et al. // Nano Lett. -2010. -10. -P. 1764—1768.*
- Shinde D.B., Debgupta J., Kushwaha A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2011. -133. -P. 4168—4171.*
- Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitskii A. et al. // Nature. -2009. -458. -P. 872—876.*
- Zhang S., Zhu L., Song H. et al. // J. Mater. Chem. -2012. -22. -P. 22150—22154.*
- Zhu Y., Murali S., Cai W. et al. // Adv. Mater. -2010. -22. -P. 3906—3924.*
- Pei S., Cheng H.-M. // Carbon. -2012. -50, № 9. -P. 3210—3228.*
- Danilov M.O., Slobodyanyuk I.A., Rusetskii I.A. et al. // J. Nanostruct. Chem. -2013. -3, № 49. -P. 1—5.*
- Danilov M.O., Kolbasov G.Ya., Rusetskii I.A. et al. // Russian J. Appl. Chem. -2012. -85. -P. 1536—1540.*
- Bratsch S.G. // J. Phys. Chem. -1989. -18. -P. 1—21.*
- Nemanich R.J., Solin, S.A. // Solid State Comm. -1977. -23. -P. 417—420.*
- Nemanich R., Solin S. // Phys. Rev. B. -1979. -20, № 2. -P. 392—401.*
- Vidano R., Fishbach D. // Solid State Comm. -1981. -39, № 2. -P. 341—344.*
- Ferrari A., Basko D. // Nature Nanotechnology. -2013. -8. -P. 235—246.*

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Институт физики НАН Украины, Киев

Поступила 24.12.2014