

06

Роль карбида кремния в электродуговом синтезе высших фуллеренов

© И.Е. Кареев,¹ А.Е. Дутлов,² В.П. Бубнов¹

¹ Институт проблем химической физики РАН,
142432 Черноголовка, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия
e-mail: kareev@icp.ac.ru

Поступило в Редакцию 25 марта 2019 г.

В окончательной редакции 17 апреля 2019 г.

Принято к публикации 21 июля 2019 г.

Исследовано влияние атомов кремния в зоне графитовой электрической дуги на эффективность образования высших фуллеренов C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{82} , C_{84} , C_{86} и др. Добавки карбида кремния от 0 до 6.3 wt.% в композитные графитовые электроды и оптимизация условий их испарения позволяют получать сажу с содержанием высших фуллеренов до 15.5 wt.% в экстракте одновременно с высоким общим выходом фуллеренов 10.5% от веса сажи.

Ключевые слова: фуллерены, высшие фуллерены, карбид кремния, электродуговой синтез, ВЭЖХ.

DOI: 10.21883/JTF.2020.01.48670.108-19

Введение

В электродуговом синтезе при испарении графитовых электродов наряду с основными компонентами, фуллеренами C_{60} и C_{70} , образуются, хотя и в существенно меньших количествах, высшие фуллерены C_{76} , C_{78} , C_{84} , C_{86} , C_{90} и др. Эффективный электродуговой метод синтеза фуллеренов, предложенный В. Крэчмером и Д. Хаффманом [1], позволил синтезировать высшие фуллерены и приступить к исследованию их химико-физических свойств. Вскоре было установлено [2], что содержание высших фуллеренов в саже низкое и не превышает 2–3 wt.% в экстрактах. Низкое содержание [3], трудоемкий метод выделения индивидуальных продуктов и большое число изомеров высших фуллеренов [4], которое растет с увеличением атомов углерода в молекуле, делает их дорогостоящими объектами [5]. Чистые высшие фуллерены, хотя и являются коммерческим продуктом, но из-за высокой стоимости (1 mg фуллерена C_{76} стоит несколько сотен долларов) недоступны для широкого круга исследователей. Несмотря на трудности выделения в чистом виде, высшие фуллерены интересны с научной точки зрения в плане изучения их физических свойств [6], строения [7] и реакционной способности [8–11].

Анализ литературных данных показал, что известные вариации метода электродугового синтеза сажи, позволяющие увеличить содержание высших фуллеренов, в основном связаны с использованием в синтезе композитных графитовых электродов с различными добавками. В работе [12] показано, что для повышения содержания в саже высших фуллеренов используют композитные электроды с добавками В, V_4C , Al_2O_3 , Si. Однако результаты по выходу высших фуллеренов вызывают сомнения в

правильности оценки содержания высших фуллеренов в экстрактах, выполненных по данным масс-спектрометрии лазерной десорбции/ионизации. Из-за различной ионизационной способности фуллеренов такой подход не может быть количественным методом оценки состава экстрактов. Кроме того, использование добавок в графитовые электроды в этой работе привело к снижению почти в 2 раза общего выхода фуллеренов. В работе [13] исследовалось влияние на выход высших фуллеренов добавок бора в графитовый электрод. Оценка содержания высших фуллеренов в пиридиновом экстракте в этой работе рассчитывалась из отношения интегральной суммы площадей высших фуллеренов (C_{76} – C_{96}) к интегралу всех фуллеренов, включая C_{60} и C_{70} , которое составило до 40% при добавках 1 wt.% бора в электрод. Эти результаты явно завышены, поскольку не учитывают различие молярных коэффициентов экстинкций фуллеренов и высших фуллеренов. Ошибка обусловлена тем, что коэффициенты экстинкции фуллеренов C_{60} и C_{70} существенно меньше ($\epsilon_{310\text{nm}} = 18\,900\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ для C_{60} и $\epsilon_{310\text{nm}} = 29\,500\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ для C_{70}), чем суммарный коэффициент экстинкции высших фуллеренов (C_{76} – C_{86}) на этой же длине волны хроматографа ($\epsilon_{310\text{nm}} = 58\,500\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [14]. Поэтому полученный результат по выходу высших фуллеренов в этой работе с учетом коэффициентов экстинкции должен быть в ~ 3 раза меньше. Компаундирование электродов различными добавками, влияние соотношения буферного газа в виде смеси гелия и азота было проанализировано в работе [15]. Однако выход высших фуллеренов в саже определен по масс-спектрам и не может считаться корректным из-за различной ионизационной способности высших фуллеренов и фуллеренов C_{60} и C_{70} .

В последнее время развивается метод плазмохимического синтеза фуллеренов в высокочастотном разряде [16,17]. В [16] продемонстрирована возможность увеличения содержания высших фуллеренов в ВЧ-разряде путем повышения давления гелия от $1.0 \cdot 10^5$ до $3.8 \cdot 10^5$ Па. Анализ данных высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), представленных в этой работе, по методике [14] с учетом молярных коэффициентов экстинкции фуллеренов показал, что суммарное содержание высших фуллеренов (C_{76} – C_{86}) в фуллереновой смеси не превышает 7 wt.% (давление гелия $3.8 \cdot 10^5$ Па), а общий выход фуллеренов составил 7 wt.%. Можно отметить, что плазмохимический метод не показывает выдающихся результатов по синтезу сажи с высоким содержанием высших фуллеренов.

Наиболее достоверные результаты по содержанию высших фуллеренов при испарении композитных электродов, допированных карбонатом калия, приведены в нашей работе [18], в которой выход высших фуллеренов оценен с учетом коэффициентов молярной экстинкции всех фуллеренов. В работе показано, что введение добавок карбоната калия (3 wt.%) в графитовые электроды позволяет повысить более чем в 3 раза содержание (11.4 wt.%) высших фуллеренов в экстракте по сравнению с использованием чистых графитовых электродов.

Также заслуживают особого внимания наши результаты по повышению содержания высших фуллеренов при использовании чистых графитовых электродов в „параллельной“ дуге [19]. При одновременном испарении двух электродов в электродуговом реакторе содержание высших фуллеренов в экстракте сажи достигает 13.8 wt.% и сравнимо с результатом, полученным при испарении композитных графитовых электродов с добавками карбоната калия [18].

В настоящей работе впервые исследовано влияние добавок карбида кремния в графитовый электрод на выход высших фуллеренов в синтезируемой саже. Оценка содержания высших фуллеренов в экстрактах проведена с учетом экспериментально установленных коэффициентов экстинкции фуллеренов C_{60} , C_{70} и высших фуллеренов.

Экспериментальная часть

Синтез сажи с высоким содержанием высших фуллеренов проведен в электродуговом реакторе, подробно описанном нами в [20,21]. Сажу получали путем испарения композитных графитовых электродов, допированных карбидом кремния. Карбид кремния обладает высокой устойчивостью к температурному воздействию и разлагается при температуре 2830°C [22]. В электрической дуге при температуре $\sim 3500^\circ\text{C}$ это соединение распадается на углерод и кремний. Если углерод, в силу испарения графитового электрода, уже присутствует в электродуговом пространстве и мало влияет на условия

конденсации фуллеренов, то кремний в электродуговом пространстве оказывает существенное влияние и увеличивает скорость конденсации фуллеренов.

Для приготовления композитных электродов в графитовом стержне диаметром 6 mm и длиной 150 mm с двух сторон по центру высверливали отверстие $\varnothing 2.9$ mm. Карбид кремния смешивали с графитовой пудрой и графитовым цементом марки „GC“ (Dylon Industries Inc.), используемого в качестве связующего. Весовые соотношения компонентов шихты приведены в табл. 1. Приготовленную шихту тщательно перемешивали и заполняли ею отверстие графитового стержня. Модифицированные таким образом графитовые стержни затем подвергали термообработке в три стадии:

1) обработка в вакуумной печи ($\sim 10^{-1}$ Pa) в течение 4 h при температуре 130°C ; при этой температуре происходит затвердевание графитового цемента, после этого стержень можно нагревать до высоких температур (вплоть до 3000°C), не боясь его разрушения;

2) термообработка при 1000°C в течение 4 h в вакууме ($\sim 10^{-1}$ Pa), эта стадия необходима для превращения связующего, входящего в графитовый цемент, в углерод;

3) термообработка непосредственно в электродуговом реакторе в вакууме (10^{-1} Pa) в течение 20 min при температуре 1800 – 1900°C . Необходимая температура достигалась пропусканием через электрод постоянного электрического тока 180 А.

Последняя термообработка не приводит к разложению карбида кремния в композитных электродах, но при этом электроды практически полностью очищаются от кислорода и других газов, адсорбированных в порах стержня, что способствует более стабильному горению дуги и приводит к увеличению содержания фуллеренов в синтезируемой саже. Атомарное содержание кремния в композитных электродах после термообработки составляло 0.25, 0.5, 0.8, 1.0 и 2.0%.

Наряду с использованием новых подходов электродугового синтеза сажи с высоким содержанием высших фуллеренов, принципиально важным является вопрос их полного выделения из сажи. Выбор растворителя для экстракции высших фуллеренов важен и позволяет оптимизировать условия синтеза сажи. Для экстракции фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{76} – C_{86} и др. опробованы растворители: толуол, *o*-ксилол и *o*-дихлорбензол (*o*-ДХБ). Последний показал высокую экстракционную эффективность полного выделения всех фуллеренов из сажи. Экстракцию фуллеренов проводили по следующей схеме. Навеску сажи 2–3 g загружали в экстракционный стаканчик из целлюлозы (Cellulose extraction thimbles, Whatman Int. Ltd.) и помещали в стеклянную колбу, содержащую 0.5 l *o*-ДХБ ($\geq 99\%$ (GC), Sigma-Aldrich). Экстракцию проводили в течение 3–4 h в атмосфере аргона при температуре кипения растворителя (178°C). Затем раствор фуллеренов фильтровали (0.5μ PTFE, Phenomenex Filter Membranes) и концентрировали, отгоняя растворитель на роторном испарителе. Экстракцию

Таблица 1. Содержание Si и SiC в термообработанных композитных электродах и состав шихты для их приготовления

Содержание SiC в графитовом электроде, wt.%	Содержание Si в графитовом электроде, at.%	Вес графитового электрода, g	Вес карбида кремния, g	Вес графитовой пыли, g	Вес графитового цемента, g
0.8	0.25	5.0	0.06	0.6	1.0
1.6	0.5	5.1	0.10	0.5	1.0
2.5	0.8	5.0	0.16	0.5	1.0
3.2	1.0	5.1	0.21	0.5	1.0
6.3	2.0	5.1	0.40	0.5	1.0

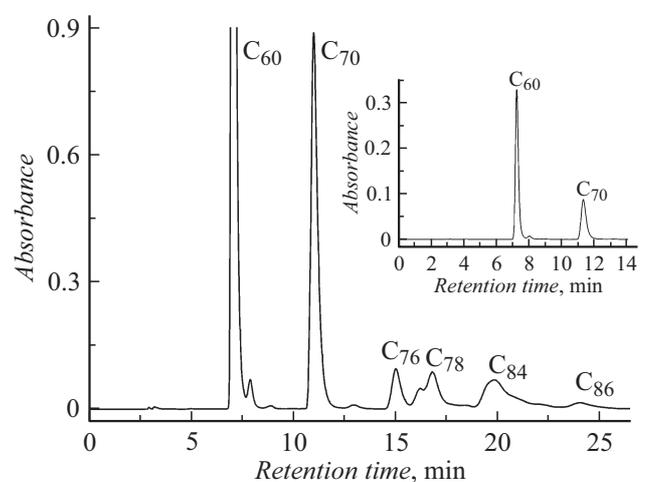
Примечание: * указано содержание компонентов после термообработки электродов.

продолжали до тех пор (обычно 2–3 цикла), пока свежая порция растворителя практически не окрашивалась. Фуллереновый экстракт выделяли из *o*-ДХБ высаливанием диэтиловым эфиром, отфильтровывали на фильтре с тефлоновым покрытием (0.5 μ PTFE, Phenomenex Filter Membranes), промывали диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме. Полученный образец собирали, взвешивали и определяли выход фуллеренового экстракта от веса сажи.

Анализ состава фуллереновых экстрактов проводили методом ВЭЖХ на колонке Cosmosil Buckyprep (10 \times 250 mm). В качестве элюента использовали толуол, длина волны УФ-детектора составляла 310 nm. Поведение фуллеренового экстракта на колонке Cosmosil Buckyprep к настоящему времени хорошо изучено, что позволяет соотносить пики на хроматограмме с индивидуальными молекулами фуллеренов и их изомеров без привлечения масс спектрометрии [23,24]. Содержание фуллеренов C₇₆, C₇₈, C₈₀, C₈₂, C₈₄, C₈₆ в экстракте оценивалось по ВЭЖХ хроматограммам путем интегрирования пиков отдельных компонентов с учетом молярных коэффициентов экстинкции фуллеренов C₆₀ ($\epsilon_{310\text{nm}} = 18\,900\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), C₇₀ ($\epsilon_{310\text{nm}} = 29\,500\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) и суммарного молярного коэффициента экстинкции высших фуллеренов C₇₆, C₇₈, C₈₀, C₈₂, C₈₄, C₈₆ ($\epsilon_{310\text{nm}} = 58\,500\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [14]. А количество фуллеренов C₈₈, C₉₀, C₉₂, C₉₄, C₉₆ и др. рассчитывалось, как было показано в [15], из условия, что они составляют 1/3 от суммарного содержания всех высших фуллеренов в экстракте.

Обсуждение результатов

В результате электродугового испарения композитных графитовых электродов с различным содержанием карбида кремния получены сажи, содержащие фуллерены C₆₀, C₇₀ и высшие фуллерены (C₇₆, C₇₈, C₈₄, C₈₆ и др.). Сажи получены в условиях оптимального испарения композитных электродов при неизменной полярности между катодом и анодом. В условиях оптимального испарения композитных электродов визуально наблюдается яркое свечение и из зоны дуги истекает углеродный



ВЭЖХ хроматограмма *o*-ДХБ экстракта фуллереносодержащей сажи на колонке Cosmosil Buckyprep, инъекция образца 20 μ L, скорость элюента 4.5 mL/min, элюент — толуол, длина волны детектирования 310 nm, температура колонки 30°C. На вставке — хроматограмма образца, разбавленного 10 раз.

пар белого цвета, т.е. в дуге достигнута необходимая температура, при которой твердый графит и карбид кремния расплавляются, превращаются в жидкость, закипают и испаряются. Отклонение от оптимальных условий, например, при токе дуги, превышающем оптимальный, приводит к изменению цвета пара на коричневый, а при токе меньше оптимального электрод не испаряется и пар отсутствует.

Количественный анализ смесей фуллеренов, полученных после экстракции саж *o*-ДХБ, проводили методом ВЭЖХ с учетом коэффициентов экстинкции фуллеренов C₆₀, C₇₀ и среднего суммарного коэффициента экстинкции высших фуллеренов C₇₆–C₈₆. На рисунке представлена общая хроматограмма *o*-ДХБ экстракта фуллереносодержащей сажи, на которой два первых пика соответствуют фуллеренам C₆₀ и C₇₀. На рисунке (вставка) показана хроматограмма того же образца *o*-ДХБ экстракта, разбавленного в 10 раз, для определения соотношения между фуллеренами C₆₀ и C₇₀ и последующего вычисления содержания компонентов смеси фуллеренов.

Таблица 2. Выход фуллеренового экстракта и его состав, полученный при различных добавках кремния

Содержание Si в графитовом электроде, at.%	Давление гелия 10^4 Pa	Выход фуллеренов от веса сажи %	Состав экстракта, wt.%			
			C ₆₀	C ₇₀	C ₇₆ –C ₈₆	$\sum C_{2n}$
0	1.2	10	85.0	11.9	2.1	3.1
0	2.0	11	67.4	21.4	7.5	11.2
0.25	2.0	7.7	66.7	21.3	8.3	12.0
0.5	2.0	10.5	62.3	22.2	10.3	15.5
0.8	2.0	7.7	64.1	22.0	9.2	13.9
1.0	2.0	9.0	64.2	21.1	9.8	14.7
2.0	2.0	4.8	66.8	21.7	7.7	11.5

Примечание: * $\sum C_{2n}$ — смесь высших фуллеренов C₇₆, C₇₈, C₈₀, C₈₂, C₈₄, C₈₆, C₈₈, C₉₀ и др.

В табл. 2 представлены результаты по влиянию кремния на общий выход фуллеренов и высших фуллеренов (C₇₆, C₇₈, C₈₀, C₈₂, C₈₄, C₈₆ и др.) при испарении композитных графитовых электродов с различным содержанием карбида кремния. Из представленных в таблице данных видно, что выход высших фуллеренов при испарении композитных электродов с увеличением содержания кремния от 0 до 2 at.% возрастает и достигает максимума 15.5% от веса экстракта при 0.5 at.% кремния. При этом, что особенно важно, общее суммарное содержание всех фуллеренов, равное 10.5% от веса сажи, практически не изменилось по сравнению с испарением чистого графита. Одновременно можно видеть, что содержание в экстракте высших фуллеренов возрастает, а фуллерена C₆₀ — уменьшается. Таким образом, при испарении композитных графитовых электродов присутствие в дуге атомов кремния способствует образованию высших фуллеренов, подавляет образование C₆₀ и практически не влияет на содержание C₇₀.

Увеличение или уменьшение давления гелия по отношению к оптимальному, экспериментально установленному в нашей работе [18] и равному $2.0 \cdot 10^4$ Pa, приводит к уменьшению выхода высших фуллеренов. В случае испарения спектрально чистого графитового электрода при давлении гелия $1.2 \cdot 10^4$ Pa содержание высших фуллеренов в экстракте составляет всего 3.1 wt.% и существенно меньше по сравнению с испарением композитных электродов, а суммарный выход всех фуллеренов, равный 10% от веса сажи, лишь незначительно отличается. В результате проведенных исследований экспериментально определены оптимальные параметры электродугового синтеза сажи с высоким содержанием высших фуллеренов (до 15.5 wt.% в экстракте) и общим выходом фуллеренов 10.5 wt.% [Si/графит (0.5 at.%)]; давление гелия — $2 \cdot 10^4$ Pa; напряжение на дуге — 26 V; ток дуги — 78 A. Сопоставление результатов, достигнутых в настоящей работе, показало, что они превосходят ранее полученные нами в [18,19] как по содержанию высших фуллеренов, так и по общему выходу фуллеренов.

Анализ полученных результатов показывает, что увеличение выхода высших фуллеренов при испарении допированных карбидом кремния композитных графитовых электродов можно объяснить повышением температуры в зоне дуги и присутствием в этой зоне атомов кремния, которые увеличивают скорость конденсации фуллеренов. Кроме того, установлено, что необходимая мощность для стабильного горения дуги при испарении композитных графитовых электродов в ~ 1.5 раза превышает мощность при испарении чистого графита. В результате возбужденные углеродные частицы C₁, C₂ и C₃, на которые распадается графит, обладая большей энергией и соответственно большей скоростью, быстрее преодолевают зону с температурой конденсации фуллеренов C₆₀ и C₇₀ и достигают областей с более низкой температурой, где образуются высшие фуллерены. Чем выше энергия возбужденных углеродных частиц в зоне дуги, тем меньше образуется фуллерена C₆₀ [25] и больше высших фуллеренов. Также чувствительным параметром к общему выходу фуллеренов и его составу является расстояние от дуги до охлаждаемой поверхности установки. С уменьшением расстояния возрастает градиент температуры и уменьшается время пролета углеродных частиц до зон, где формируются фуллерены. Эти выводы подтверждают результаты, полученные в работе [26], где показано, что при расстоянии от дуги до охлаждаемой поверхности, равном 1 см, фуллерены вообще не образуются, а при расстоянии 4 см выход фуллеренов максимален. Экспериментальные результаты (см. табл. 1) подтверждают качественное объяснение механизма образования фуллеренов при испарении композитных электродов.

Заключение

В работе показано, что введение добавок карбида кремния в графитовые электроды позволяет повысить более чем в 5 раз содержание высших фуллеренов в синтезируемой саже по сравнению с использованием чистых графитовых электродов, расположенных в цен-

тре электродуговой установки при давлении $1.2 \cdot 10^4$ Па. Эффективное образование высших фуллеренов можно объяснить присутствием в зоне дуги дополнительно атомов кремния и увеличением в 1.5 раза электрической мощности в дуге, требуемой для испарения композитных электродов. Экспериментально установлено оптимальное содержание кремния в композитном электроде, равное 0.5 at.%, и давление гелия, равное $2 \cdot 10^4$ Па, при котором содержание высших фуллеренов в экстракте максимально и составляет 15.5 wt.%.

Финансирование работы

Работа выполнена по теме Государственного задания, номер государственной регистрации 0089-2019-0011.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // *Nature*. 1990. Vol. 347. N 6291. P. 354–358. DOI: <https://doi.org/10.1038/347354a0>
- [2] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1995. Т. 165. Вып. 9. С. 977–1009. DOI: <https://doi.org/10.3367/UFN.0165.199509a.0977>
- [3] *Sigma-Aldrich*. 572497 Aldrich. Fullerene soot (as produced) // URL: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/572497?lang=en®ion=RU>
- [4] Fowler P.W., Manolopoulos D.E. *An Atlas of Fullerenes*. Clarendon, Oxford, 1995. P. 392.
- [5] *Sigma-Aldrich*. 482951 Aldrich. Fullerene-C₇₆ 98% // URL: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/482951?lang=en®ion=US>
- [6] Лобанов Б.В., Мурзашев А.И. // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 4. С. 797–805. [Lobanov B.V., Murzashev A.I. // *Phys. Solid State*. 2013. Vol. 55. N 4. P. 868–877. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783413040173>]
- [7] Sudarkova S.M., Mazaleva O.N., Konoplev-Esgenburg R.A., Troyanov S.I., Ioffe I.N. // *Dalton Transactions*. 2018. Vol. 47. N 13. P. 4554–4559. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c8dt00245b>
- [8] Tamm N.B., Troyanov S.I. // *Mendeleev Communications*. 2016. Vol. 26. N 4. P. 312–313. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mencom.2016.07.015>
- [9] Kosaya M.P., Fritz M.A., Brotsman V.A., Tamm N.B., Ignat'eva D.V., Troyanov S.I. // *Chem. Asian J.* 2016. Vol. 11. N 7. P. 1000–1003. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/asia.201600094>
- [10] Kareev I.E., Popov A.A., Kuvychko I.V., Shustova N.B., Lebedkin S.F., Bubnov V.P., Anderson O.P., Seppelt K., Strauss S.H., Boltalina O.V. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. N 40. P. 13471–13489. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja8041614>
- [11] Kareev I.E., Kuvychko I.V., Shustova N.B., Lebedkin S.F., Bubnov V.P., Anderson O.P., Popov A.A., Boltalina O.V., Strauss S.H. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 47. N 33. P. 6204–6207. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200801777>
- [12] Tohji K., Paul A., Moro L., Malhotra R., Lorents D.C., Ruoff R.S. // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99. N 50. P. 17785–17788. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100050a018>
- [13] Kimura T., Sugai T., Shinohara H., Goto T., Tohji K., Matsuoka I. // *Chem. Phys. Lett.* 1995. Vol. 246. N 6. P. 571–576. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)01174-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)01174-2)
- [14] Кареев И.Е., Некрасов В.М., Бубнов В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. Вып. 2. С. 391–394. [Kareev I.E., Nekrasov V.M., Bubnov V.P. // *Russ. Chem. Bull.* 2015. Vol. 64. N 2. P. 391–394. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0874-x>]
- [15] Cao B.P., Zhou L.Q., Shi Z.J., Zhou X.H., Gu Z.N., Xiao H.Z., Wang J.Z. // *Carbon*. 1998. Vol. 36. N 4. P. 453–456. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00229-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00229-7)
- [16] Churilov G.N., Kratschmer W., Osipova I.V., Glushenko G.A., Vnukova N.G., Kolonenko A.L., Dudnik A.I. // *Carbon*. 2013. Vol. 62. P. 389–392. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.022>
- [17] Чурилов Г.Н., Попов А.А., Внукова Н.Г., Дудник А.И., Глуценко Г.А., Самойлова Н.А., Дубинина И.А., Гуляева У.Е. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 9. С. 64–70. [Churilov G.N., Popov A.A., Vnukova N.G., Dudnik A.I., Glushchenko G.A., Samoylova N.A., Dubinina I.A., Gulyaeva U.E. // *Tech. Phys. Lett.* 2016. Vol. 42. N 5. P. 475–477. DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/S1063785016050072>]
- [18] Кареев И.Е., Некрасов В.М., Бубнов В.П. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 1. С. 104–108. [Kareev I.E., Nekrasov V.M., Bubnov V.P. // *Tech. Phys.* 2015. Vol. 60. N 1. P. 102–104. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063784215010144>]
- [19] Дутлов А.Е., Некрасов В.М., Сергеев А.Г., Кареев И.Е., Бубнов В.П. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 12. С. 99–103. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063784216120100> [Dutlov A.E., Nekrasov V.M., Sergeev A.G., Kareev I.E., Bubnov V.P. // *Tech. Phys.* 2016. Vol. 61. N 12. P. 1856–1860. DOI: <https://doi.org/10.21883/jtf.2016.12.43922.1644>]
- [20] Бубнов В.П., Краинский И.С., Лаухина Е.Э., Ягубский Э.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 1994. Вып. 5. С. 805–809. [Bubnov V.P., Krainskii I.S., Laukhina E.E., Yagubskii E.B. // *Russ. Chem. Bull.* 1994. Vol. 43. N 5. P. 746–750. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00717331>]
- [21] Кареев И.Е., Бубнов В.П., Федутин Д.Н. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 11. С. 134–137. [Kareev I.E., Bubnov V.P., Fedutin D.N. // *Tech. Phys.* 2009. Vol. 54. N 11. P. 1695–1698. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063784209110231>]
- [22] Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. *Свойства неорганических соединений / Под ред. В.А. Рабиновича. Л.: Химия, 1983. 144 с.*
- [23] Кареев И.Е., Бубнов В.П., Ягубский Э.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. Вып. 11. С. 2067–2071. [Kareev I.E., Bubnov V.P., Yagubskii E.B. // *Russ. Chem. Bull.* 2007. Vol. 56. N 11. P. 2140–2144. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11172-007-0338-z>]
- [24] Richter H., Labrocca A.J., Grieco W.J., Taghizadeh K., Lafleur A.L., Howard J.B. // *J. Phys. Chem. B.* 1997. Vol. 101. N 9. P. 1556–1560. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp962928c>
- [25] Алексеев Н.И., Дюжнев Г.А. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 5. С. 121–129. [Alekseev N.I., Dyuzhev G.A. // *Tech. Phys.* 2002. Vol. 47. N 5. P. 634–642. DOI: <https://doi.org/10.1134/1.1479995>]
- [26] Каратаев В.И. // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 9. С. 2795–2798.