

PACS numbers: 61.05.Qr, 61.48.-c, 76.30.-v, 81.05.U-, 81.70.Pg, 82.45.Yz, 82.47.Uv

Структурно-функціональні особливості вуглецевих наноматеріалів

Б. І. Рачій, Л. Ю. Куницька*, В. В. Трачевський**, О. Д. Магомета,
Ю. А. Куницький**, А. К. Мельник***, Ю. Ф. Бозбей*, М. В. Беркещук****

*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57,*

76025 Івано-Франківськ, Україна

**Національний авіаційний університет,*

просп. Космонавта Комарова, 1,

03680 Київ, Україна,

***Технічний центр НАН України,*

вул. Покровська, 13,

04070 Київ, Україна

****Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,*

вул. Генерала Наумова, 13,

03164 Київ, Україна

*****Кам'янець-Подільський національний університет ім. Івана Огієнка,*

вул. Огієнка, 61,

32300 Кам'янець-Подільський, Україна

Оптимізовано режими синтези вуглецевих наноматеріалів (ВНМ) з оптимальною морфологією та розподілом пор за розмірами, які забезпечують високі характеристики електрохімічних конденсаторів. Методами рентгеноструктурної, диференціально-термічної (ДТА) і термогравіметричної (ТГА) аналіз та електронно-парамагнетного резонансу (ЕПР) досліджено особливості структурних перетворень у ВНМ при різних режимах термічного оброблення. Встановлено кореляцію між динамікою перерозподілу інтегральних інтенсивностей сигналів ЕПР та еволюцією структурно-функціональних характеристик вуглецевих композицій.

Modes of synthesis of carbon nanomaterials (CNM) with an optimal morphology and pore-size distribution, which provide high characteristics of electrochemical capacitors, are optimized. By x-ray, differential thermal (DTA), thermogravimetric (TGA) analyses, and electron paramagnetic resonance (EPR), the features of structural transformations in the CNM under different conditions of heat treatment are studied. A correlation between the dynamics of redistribution of the integral intensities of EPR signals and the evolution of structural and functional parameters of the carbon compositions is revealed.

Оптимизированы режимы синтеза углеродных наноматериалов (УНМ) с оптимальными морфологией и распределением пор по размерам, которые обеспечивают высокие характеристики электрохимических конденсаторов. Методами рентгеноструктурного, дифференциально-термического (ДТА), термогравиметрического (ТГА) анализов и электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) исследованы особенности структурных преобразований в УНМ при различных режимах термической обработки. Найдена корреляция между динамикой перераспределения интегральных интенсивностей сигналов ЭПР и эволюцией структурно-функциональных параметров углеродных композиций.

Ключові слова: вуглецеві наноматеріали, структурні перетворення, нанопористі системи, електрохімічні конденсатори, модифікування поверхні.

(Одержано 10 серпня 2010 р.)

1. ВСТУП

Взаємодія вуглецевмісної сировини з різними окиснювальними агентами (вуглекислий газ, водяна пара і т.п.) при високих температурах (1000–1300 К) дозволяє одержати активований вуглець з поруватою структурою та великою питомою поверхнею. Завдяки високій адсорбційній здатності дані матеріали знаходять широке застосування в різних галузях науки та виробництва. У зв'язку з цим досить важливою є проблема керування термохімічними процесами, що є основою активації вугілля, яка набуває особливої актуальності при одержанні вуглецевих матеріалів для електрод електрохімічних конденсаторів (ЕК). У цьому випадку електродному матеріалу, поряд з високою питомою поверхнею (~ 1000–2000 м²/г), повинна бути притаманна низка особливих властивостей (розподіл пор за розмірами, стан розвиненої поверхні, насипна густина і т.п.), які визначають експлуатаційні параметри ЕК. Зазначені властивості можна змінювати в широких межах, підбираючи відповідні види вихідної вуглецевмісної сировини [1], введенням додаткових технологічних чинників (високий тиск, термічний відпал) та застосуванням різноманітних пороутворювачів [2, 3]. Проте, взаємозв'язок між окремими характеристиками матеріалу, наприклад, пористість, питомий опір, вимагає оптимізації їх співвідношення для конкретного вибраного електроліту [4, 5].

В зв'язку з цим метою роботи є розроблення та реалізація концепції комплексного підходу щодо діагностики відповідними за інформативністю методами ефективності перебігу процесів синтезу та специфічної модифікації вуглецевих матеріалів з унікальними фізико-хімічними властивостями, характеристики яких за рівнем показників відповідають вимогам сучасних високих технологій.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Пористий вуглецевий матеріал (ПВМ) одержаний в декілька етапів, які полягали в карбонізації вихідної сировини в атмосфері водяної пари, хемічному відмиванню від мінеральних домішок у концентрованій соляній кислоті, промиванню в дистильованій воді до нейтрального значення рН, відмиванню в 30% азотній кислоті та промиванню в дистильованій воді до нейтрального рН [6, 7]. Після промивання активований вуглець висушували, а для збільшення внутрішньої пористості та утворення нових пор виконували термічне оброблення в діапазоні температур 573–873 К.

Залежно від часу термічного оброблення карбонізованого вуглецю в об'ємі частинок формуються пори з різними розмірами, формою та частиною в загальному розподілі. В [13] доведено, що питомі енергетичні параметри ЕК, виготовлених на основі активованих вуглецевих матеріалів, істотно залежать від температури та часу тривалості температурного оброблення. Оптимальна температура, при якій одержується ПВМ з найкращими для формування електрод ЕК характеристиками, лежить в інтервалі 1170–1180 К. Залежність питомої місткості вуглецевих матеріалів від режиму термічної модифікації наведено на рис. 1.

Встановлено, що максимальна питома місткість електрохімічних конденсаторів досягається при використанні карбонізованого вуглецю, одержаного при 1173 К та в подальшому модифікованого при температурі 673 К (рис. 1). Тому для наступних досліджень вибрано як карбонізований (ВКМ), так і вуглецевий матеріал, який піддавався термічній модифікації протягом: 90 хв. — ПВМ1, 120 хв. — ПВМ2, 150 хв. — ПВМ3, 180 хв. — ПВМ4.

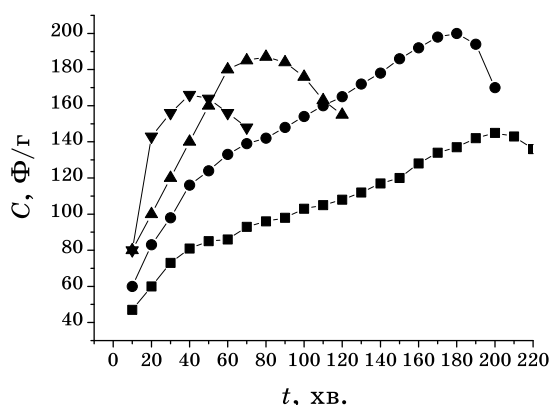


Рис. 1. Залежність питомої місткості ЕК від часу термічної модифікації вуглецевого матеріалу при температурах T , К: 573 (—■—), 673 (—●—), 773 (—▲—), 873 (—▼—).

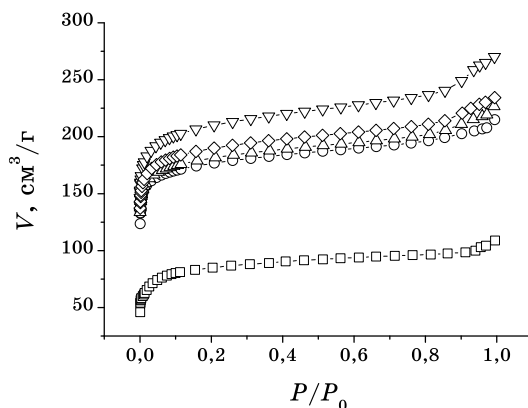


Рис. 2. Ізотерми адсорбції азоту вуглецевими матеріалами: ВКМ —□—, ПВМ1 —○—, ПВМ2 —△—, ПВМ3 —◇—, ПВМ4 —▽—.

Визначення структурно-адсорбційних характеристик досліджуваних матеріалів виконували на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e) методом ізотермічної адсорбції азоту при температурі кипіння азоту ($T = 77$ К). Зразки заздалегідь дегазували у потоці гелію при 453 К впродовж 20 год. На рисунку 2 наведені ізотерми адсорбції азоту для досліджуваних вуглецевих матеріалів.

Для дослідження особливостей формування нанопористого вуглецю з вихідної рослинної сировини застосовані методи диференціально-термічної та термогравіметричної аналіз. Визначено особливості зміни маси та теплоти некарбонізованих та карбонізованих матеріалів у процесі нагрівання з різною швидкістю в температурному інтервалі 300–1200 К на повітрі [8, 9]. ДТА і ТГ зазначених зразків виконували на синхронному термічному аналізаторі (STA 449 Jupiter фірми NETZSCH). В якості порівняльного еталюну використовували порожній тигель із Al_2O_3 . Досліджуваний матеріал нагрівали разом з еталюнным зразком і реєстрували як його поточну температуру, так і різницю температур, що дозволяло фіксувати процеси, пов'язані з вбиранням або виділенням енергії. Зміна маси досліджуваних зразків у результаті нагрівання представлена кривою ТГ, швидкість зміни маси — ДТГ, зміна ентальпії крива — ДТА.

Спектри ЕПР однакових наважок зразків, розміщених у кварцових ампулах діаметром 2 мм, реєструвалися за допомогою спектрометра ELEXIS 580 фірми Брукер (Німеччина) при одночасно контрольованих напруженості магнетного поля та робочою частотою при температурі 295 К.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіза ізотерм адсорбції для пористих вуглецевих матеріалів (рис.

2) надала можливість визначити їх питому поверхню, сумарний об'єм та розподіл пор як за розмірами [10], так і за об'ємом (рис. 3), що здійснювався за Кельвіновим рівнянням для капілярної конденсації

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{-2\gamma V \cos \theta}{r}, \quad (1)$$

де γ — поверхневий натяг рідини; V — молярний об'єм; θ — крайовий кут змочування і R — універсальна газова стала.

В [10] припущено, що адсорбція відбувається шляхом формування на стінках пори адсорбційного шару з товщиною l та наступною капілярною конденсацією в центрі. Радіус пор визначається за формулою

$$r_p = t - \frac{2\gamma V \cos \theta}{RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)}. \quad (2)$$

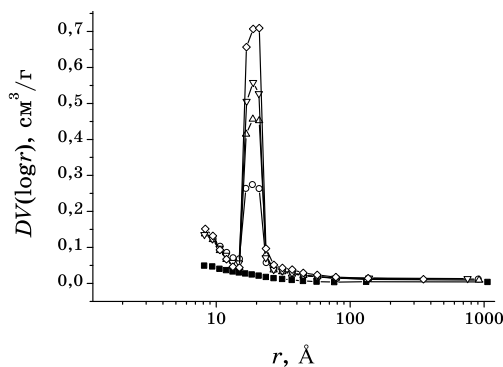


Рис. 3. Розподіл пор у вуглецевих матеріалах за радіусом: ВКМ —■—, ПВМ1 —○—, ПВМ2 —△—, ПВМ3 —▽—, ПВМ4 —◇—.

ТАБЛИЦЯ 1. Структурно-адсорбційні характеристики ПВМ.

| Зразок | Час термічного оброблення, хв. | Питома поверхня, м ² /Г | Площа мікропор, см ² /Г | Загальний об'єм пор, см ³ /Г | Об'єм мікропор, см ³ /Г |
|--------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---|------------------------------------|
| ВКМ | 0 | 318 | 265 | 0,168 | 0,103 |
| ПВМ1 | 90 | 681 | 616 | 0,332 | 0,247 |
| ПВМ2 | 120 | 696 | 619 | 0,351 | 0,252 |
| ПВМ3 | 150 | 725 | 655 | 0,362 | 0,266 |
| ПВМ4 | 180 | 799 | 722 | 0,418 | 0,297 |

Рисунок 3 свідчить, що при збільшенні часу термічного оброблення частина нанопор з радіусом 1,5–2,5 нм зростає. На рисунку 4 наведено розподіл об'єму пор за їх радіусом у матрицях пористих вуглецевих матеріалів при різній протяжності їх термічної модифікації.

Як видно з рис. 5 експериментальне значення питомої поверхні вуглецевого матеріалу забезпечується порами з середнім радіусом 1,5–2,5 нм. Спостерігається чітка кореляція між структурно-адсорбційними характеристиками вуглецевих матеріалів і тривалістю їх термічного оброблення. В таблиці 1, наприклад, наведені дані для $T = 673$ К.

Аналіза даних ДТА, ТГ і ДТГ (рис.6) показує, що втрата маси внаслідок нагрівання вихідної сировини у температурному інтервалі

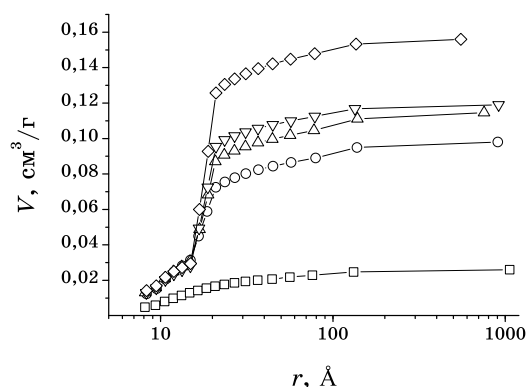


Рис. 4. Розподіл об'єму пор за радіусом для зразків: ВКМ —□—, ПВМ1 —○—, ПВМ2 —△—, ПВМ3 —▽—, ПВМ4 —◇—.

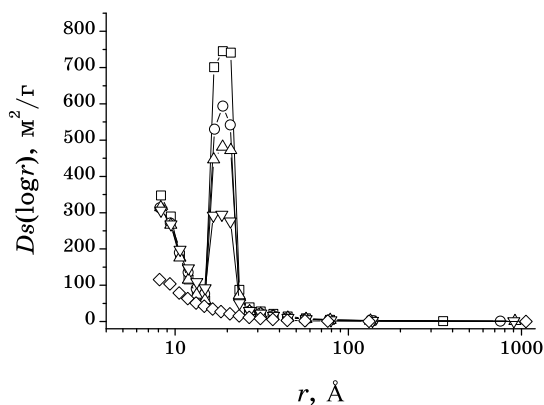


Рис. 5. Залежність питомої площі поверхні для зразків: ВКМ —◇—, ПВМ1 —▽—, ПВМ2 —△—, ПВМ3 —○—, ПВМ4 —□—.

300–1300 К становить 70–75% (табл. 2). В інтервалі 390–400 К зменшення маси для даних зразків на 8–10% пов'язано з видаленням частини води, яка міститься в матеріалі. Про це свідчить ендотермічний мінімум на кривій ДТА при $T = 390$ К (рис. 6, крива 2), який пов'язаний з витратами теплоти на випаровування води. В інтервалі 400–500 К відбувається деструкція матеріалу з утворенням CO_2 і CO при відносно малому виділенні смолистих речовин.

Максимальне зменшення маси (приблизно на 60–65%) (табл. 2) спостерігається в інтервалі 500–850 К (рис. 6, крива 1). При 500–520 К відбувається екзотермічний процес розкладу вихідної сировини, супроводжуваний утворенням великої кількості смолистих речовин, метилового спирту та вуглеводнів; даний процес домінує до температури 600 К. При $T < 850$ К виділення теплоти відбувається (рис. 6, крива 2) за рахунок оптимізації структури системи та утворення поверхневих функціональних груп ($-\text{OH}$ і $-\text{COOH}$). В інтервалі 850–870 К інтенсифікується формування пор, про що свідчить чіткий ендотермічний процес. При подальшому нагріванні хід кривої ДТГ не змінюється. Зменшення маси в цьому інтервалі

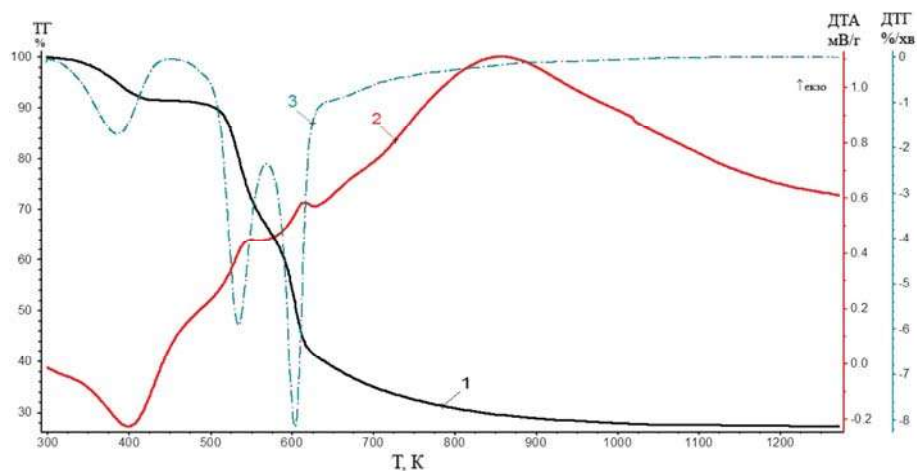


Рис. 6. Криві: 1 — ТГ, 2 — ДТА, 3 — ДТГ для вихідної сировини рослинного походження.

ТАБЛИЦЯ 2. Результати термічної аналізи вуглецевих матеріалів.

| Температурний інтервал, К | | Втрата маси, % | |
|---------------------------|----------------|----------------|----------------|
| вихідний | карбонізований | вихідний | карбонізований |
| 300–1200 | 300–400 | 75 | 2,5–3,5 |
| 300–600 | 400–700 | 55 | 1,5–2,5 |
| 600–1300 | 700–1300 | 20 | 2,5–3,5 |

температур обумовлено виділенням водню, а збільшення поверхні спряжено з утворенням пористої тривимірної структури.

Виконано дослідження поведінки вихідних карбонізованих зразків при нагріванні зразків до температури 1300 К зі швидкістю 10 К/хв (рис. 7, табл. 2).

Одержані для зразка ВКМ дані ДТА, ТГ та ДТГ дають підстави стверджувати, що при відносно невисоких температурах (300–400 К) втрата маси становить 2,5–3% (ТГ, рис. 7, крива 1) внаслідок видалення сорбованих форм води. Про це свідчить також перший ендотермічний мінімум на кривій ДТА (рис. 7, крива 2). Характер кривої ДТГ підтверджує значну втрату маси в даному інтервалі температур. Суттєво, що кількість сорбованої води залежить від ступеня подрібнення досліджуваного матеріалу.

При подальшому нагріванні (400–700 К) значимі термічні ефекти не спостерігаються. Втрата маси на 1,5% (рис. 7, крива 1) у атмосферному середовищі, обумовлена виділенням сорбованих газів, яке спричиняє утворення мікропор нерегулярної будови. Даний інтервал дії чинників активації характеризується переважно розкриттям замкнених пор та збільшенням питомого об'єму пор.

В інтервалі 700–1300 К (рис. 7) відбувається деструкція фрагментів поверхні з функціональними групами —COOH, відновлення сірки, яка присутня у вихідній сировині, а також перетворення вуглецевих структур з утворенням подвійних зв'язків C=C та виділенням водню.

Аналіза даних ДТА, ТГ та ДТГ свідчить також, що максимальне зменшення маси вихідної сировини відбувається в інтервалі 500–800 К при виділенні смолистих речовин та вигоранні вуглецевого каркасу з утворенням легких сполук. При аналізі поведінки карбонізованого зразка ВКМ встановлено, що повільне вигорання поверхні вуглецевих частинок з переважним утворенням мікропор, припадає на інтервал 420–850 К і при подальшому зростанні температури швидкість витрати маси збільшується.

Систематичні дослідження генетичних рядів (за походженням, інтенсивністю чи тривалістю дії технологічних чинників) зразків поруватих вуглецевих матеріалів методом ЕПР виявляють певні типи парамагнетних складових, які зумовлюють спостережену спектральну картину — суперпозицію відповідних ліній. У спектрах досліджуваних зразків можна виділити три компоненти, що мають $g_{\text{еф}} > 2,0023$, які обумовлені наявністю колективізованих електронів, що дельокалізовані у різних фрагментах неоднорідної вугільної матриці [11]. Характерними параметрами для вказаних вище спектральних ліній є: $g_{\text{еф}}^I \approx 2,05$, $\Delta H^I \approx 54$ мТ; $g_{\text{еф}}^{II} = 2,35$ – $2,6$, $\Delta H^{II} = 123$ – 168 мТ; $g_{\text{еф}}^{III} \approx 3,03$, $\Delta H^{III} \approx 215$ мТ.

Внесок окремих компонент у складні спектри ЕПР зумовлений структурно-функціональними особливостями первинних фрагментів рослинної сировини (вмістом, перерозподілом при перебігу термічних перетворень за різними режимами).

Четвертий тип ($g^{IV} = 2,003$, $\Delta H^{IV} \leq 5$ мТ), як показує порівняння з параметрами вуглецевмісних радикалів різної природи [12], мож-

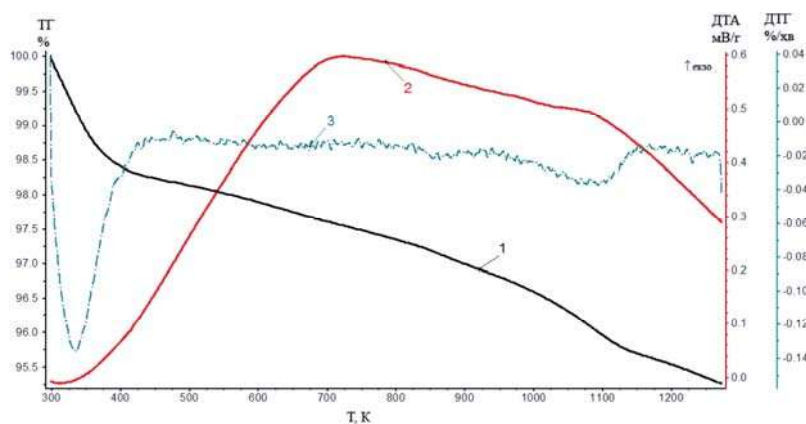


Рис. 7. Криві: 1 — ТГ, 2 — ДТА, 3 — ДТГ для карбонізованого вуглецю ВКМ.

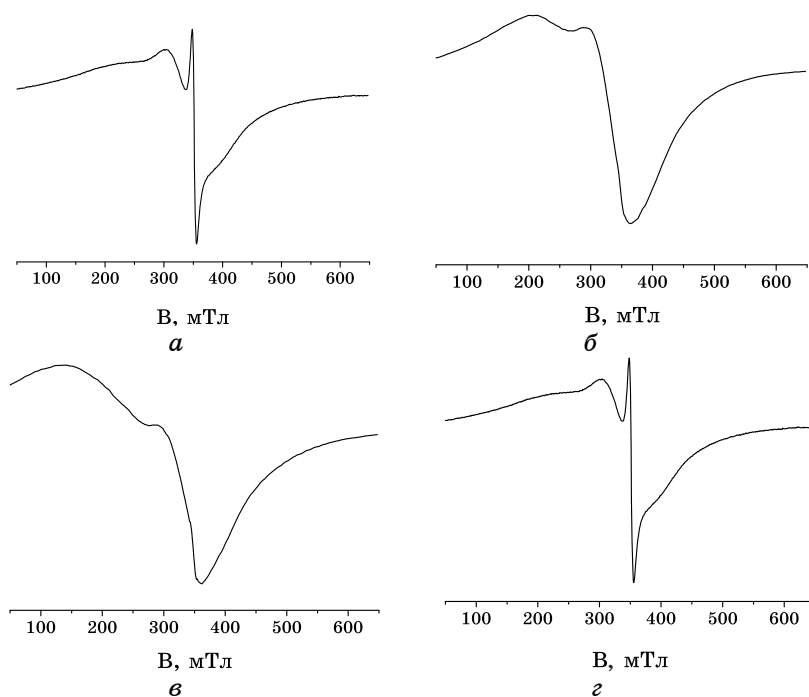


Рис. 8. Спектри ЕПР: *a* — вихідного зразка (центральна частина); *б, в* — фракцій зразків після термічного оброблення; присутні лінії, обумовлені різними типами колективізованих електронів; *г* — у випадку вбирання зразками кисню.

на ідентифікувати як електрон, локалізований на кінцевих атомах вуглецю, утворених внаслідок розриву зв'язків С–С у ланцюгах.

Слід зазначити, що перша ($g^I \approx 2,05$, $\Delta H^I = 54$ мТ) та четверта ($g^{IV} = 2,003$, $\Delta H^{IV} = 3,4$ мТ) форми присутні у зразках карбонізованого вуглецю, одержаного при 1173 К. При наступній термічній модифікації зразків в умовах витримки при 673 К впродовж різних часових інтервалів відбувається трансформація структури вуглецевої матриці, спряжена з генерацією парамагнетних центрів (рис. 8). Залежність інтенсивності сигналів у спектрах ЕПР від часу витримки дає підставу, враховуючи симбатну зміну властивостей (рис. 1–3), стверджувати, що в даному випадку має місце така еволюційна послідовність структурних перетворень: аморфізація з дефектоутворенням та зменшення поверхневої енергії за рахунок взаємодії між дефектами, що дозволяє послідовно фіксувати спричинене дією на цьому етапі формування матриці розвинення поверхні.

Слід зауважити, що досягнутий стан не є рівноважним: структурні перетворення у часі (> 180 хв.) відбуваються вже за іншим механізмом, це підтверджується повторною ідентифікацією дефектоутворення, що тепер спричинює зменшення питомої місткості. Привертає також увагу явище зворотного вбирання кисню термічно модифікованими зразками за схемою: $R + O_2 \leftrightarrow RO_2$, яке спостерігається за зміною інтенсивностей «широких» ліній, що відповідають різним типам парамагнетних центрів та відповідних змін протилежного напрямку інтенсивності «вузької» лінії новоутворених радикалів у спектрах ЕПР (рис. 9).

Оскільки для вихідних зразків така взаємодія з киснем не відбува-

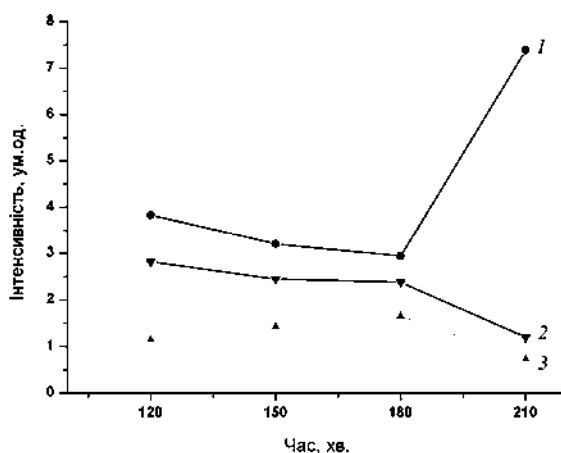


Рис. 9. Залежність інтенсивностей ліній в спектрах ЕПР, обумовлених різними типами колективізованих електронів та радикалами RO_2 , від часу термічного оброблення вуглецевої матриці при 673 К: 1 — лінія радикала RO_2 ; 2 — «центральна» лінія; 3 — «низькопольова» лінія;

ється, можна припустити, що селективно реакційно здатні та стерично доступні центри зароджуються лише при термічному модифікуванні. Цікаво, що такого типу центри приймають участь у процесах, спряжених із структурно зумовленим зростанням питомої поверхні. Така перебудова відбувається впродовж 180 хв. витримки зразків при $T = 683 \text{ K}$, про що свідчить зменшення інтенсивності сигналу в спектрі ЕПР як з $g \approx 2,05$, так і з $g = 2,003$ (RO_2) за рахунок зменшення концентрації так званих спінових пасток [12–14]. Збільшення часу витримки внаслідок безперервної трансформації структури вуглецевої матриці призводить до якісно нового шляху перебудови структури, що супроводжується зменшенням питомої сорбційно активної поверхні зі спіновими пастками. Про це свідчить різке зростання концентрації радикалів RO_2 при витримкуванні цих зразків на повітрі.

4. ВИСНОВКИ

Одержано нанопористий вуглецевий матеріал шляхом карбонізації початкової сировини при температурі 1173 K і тиску водяної пари (1,2–1,5) МПа та подальшій термічній модифікації при температурі 673 K. Встановлено, що залежно від технологічних режимів, нанопористий матеріал має різну морфологію та розподіл пор за розмірами.

Аналіза структурно-адсорбційних характеристик вуглецевого матеріалу показала, що при його термічній модифікації відбувається розширення та злиття мікропор. Завдяки оптимізації технології можливо одержання зразків практично однорідного за розмірами нанопор активованого вуглецю 3,5–6 нм, та відповідним вмістом мезопор.

Структура, яка забезпечує високі експлуатаційні характеристики електрохімічних конденсаторів, формується при реалізації такого алгоритма синтезу: карбонізація вихідної сировини при температурі 1173 K та термічне модифікування одержаного матеріалу при $T = 673 \text{ K}$ протягом 180 хв.

За даними методи ЕПР у структурі вуглецевої матриці на різних етапах її формування дія зовнішніх факторів спричиняє генерування як локалізованих на обірваних зв'язках, так і колективізованих електронів, які дельокалізовані у різних фрагментах неоднорідного за походженням матеріалу.

Встановлено кореляцію між динамікою перерозподілу інтегральних інтенсивностей спостережених сигналів ЕПР та еволюцією структурно-функціональних характеристик вуглецевої композиції, серед яких і зміна здатності до зворотнього вбирання кисню з утворенням на поверхні радикалів RO_2 .

Для виготовлення електрод ЕК, що працюють за принципом заряд/розряд подвійного електричного шару (ПЕШ), можна використовувати створені за новою технологією вуглецеві матеріали з питомою

поверхнею (від 1000 до 2000 м²/г) та відповідним розподілом пор за розмірами. Співвідношення між ультрамікропорами (< 0,7 нм), мікропорами (0,7–2 нм), мезопорами (2–20 нм) та макропорами (> 20 нм) складає 15:40:20:25. Це обумовлює максимальну місткість ЕК, оскільки транспортні пори забезпечують доступ електроліту до робочих пор, в яких утворюється ПЕШ і відбувається накопичення заряду.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. Нисино, А. Есида, И. Танахаси и др., *National Technical Report.*, **31**, No. 3: 318 (1983).
2. C. Farahmandi, *Proceedings of The 4-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices* (Deerfield Beach, Florida, USA: 1994), vol. 4.
3. S. Dietz, *Proceedings of The 10-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices* (Deerfield Beach, Florida, USA: 2000), vol. 10.
4. G. Salitra, A. Soffer, and L. Eliad, *J. of The Electrochemical Society*, **147**: No. 7: 2486 (2000).
5. І. М. Будзуляк, І. І. Григорчак, І. Ф. Миронюк, Б. К. Остафійчук, Патент N 45576A. Україна. МКП⁷ H01G2/00, H01G4/00, H01G5/00, H01C7/00. Молекулярний накопичувач енергії / Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника; заявлено 23.01.2001; опубліковано 15.04.2002, Бюл. № 4.
6. Б. К. Остафійчук, І. М. Будзуляк, Б. І. Рачій та ін., *Фізика і хімія твердого тіла*, **9**, № 3: 609 (2008).
7. Б. І. Рачій, *Морфологія та електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю* (Автореф. ... канд. фіз.-мат. наук спец. 01.04.18 «фізика і хімія поверхні») (Івано-Франківськ: 2010).
8. І. М. Будзуляк, О. Д. Магомета, И. Ф. Миронюк та ін., *V-th International Conference 'New Electrical and Electronic Technologies and Their Industrial Implementation—NEET'2007'* (Zakopane: Poland: 2007).
9. О. Д. Магомета, Л. С. Яблонь, Б. І. Рачій, *XI міжнародна конференція «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем»—МКФТТПН-XI* (Івано-Франківськ: 2007), т. 2.
10. E. Lundquist, G. Parker, and Jr. Rohm, *Proceedings of The 14-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices* (Deerfield Beach, Florida, USA: 2004), Vol. 14.
11. В. В. Трачевський, М. В. Беркещук, Б. І. Рачій та ін., *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **7**, № 2: 345 (2009).
12. П. Эткинс, М. Саймонс, *Спектры ЭПР и строение неограниченных радикалов* (Москва: Мир: 1970).
13. Я. С. Лебедев, В. И. Муромцев, *ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов* (Москва: Химия: 1972).
14. Б. А. Долгопоск, Б. И. Тиняхова, *Генерирование свободных радикалов и их реакции* (Москва: Наука: 1982).