

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.77.022.823+546.26+546.07

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДА
ГРАФЕНА С СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. Ю. В. Иони^{а, *}, С. И. Ченцов^б, И. В. Сапков^с, Е. Г. Рустамова^{а, д}, С. П. Губин^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бФизический институт им. Лебедева, Ленинский пр-т, 53, Москва, 119991 Россия

^сМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^дООО НПО “Графеника”, Пермская ул., 1, стр. 7–8, Москва, 107150 Россия

*e-mail: Acidladj@mail.ru

Поступила в редакцию 16.05.2022 г.

После доработки 30.05.2022 г.

Принята к публикации 31.05.2022 г.

Исследованы образцы пленок, полученные в процессе совместного осаждения солей Na(form), Ni(form)₂, Co(Asac)₃ и Pb(As)₂ из дисперсии оксида графена. Полученные материалы исследованы при помощи спектральных и рентгеновских методов анализа. Структура оксида графена, содержащего кристаллиты солей, исследована при помощи сканирующей электронной микроскопии. Показано, что кристаллизация солей проходит как на поверхности, так и в межслоевом пространстве оксида графена. В процессе кристаллизации не происходит никаких побочных процессов, сохраняется фазовый состав исходных солей, за исключением ацетата свинца, который в водном растворе подвергается частичному гидролизу. Введение кристаллов соли увеличивает дефектность пленки и приводит к возрастанию удельного сопротивления материала в несколько раз. Результаты исследования могут быть использованы при разработке мембран на основе оксида графена.

Ключевые слова: пленки оксида графена, удельное поверхностное сопротивление, кристаллизация

DOI: 10.31857/S0044457X22600797

ВВЕДЕНИЕ

Изменение свойств материалов, в том числе оксида графена, графена, наноразмерных порошков оксидов металлов, оксигидроксидов и т.д., возможно за счет наличия на поверхности и в объеме их структуры дефектов, обусловленных как способами синтеза, так и наличием примесей [1–5]. Для углеродсодержащих соединений к таким примесным структурам относятся наночастицы [6], поверхностно-активные вещества [7], полимеры [8], ионные [9] и молекулярные соединения [10] и др. Например, введение наночастиц Pd, Ag и Au в структуру восстановленного оксида графена приводит к изменению его каталитических, антибактериальных и проводящих свойств [11–13].

Оксид графена за счет своей структуры, представляющей собой монослой углерода в sp^2 - и sp^3 -гибризованном состоянии и покрытой большим количеством кислородсодержащих групп, является диэлектриком [14]. Материал на основе оксида графена, представляющий собой псевдополимерную пленку или бумагу [15, 16], проявляет удельное объемное сопротивление 3.7 (МОм м)/мм²

[17]. Образование такой плотной структуры, а также добавление полимерного компонента в систему открывают возможности для получения мембран на основе оксида графена и частично окисленных и уложенных друг на друга листов графена [18]. Так, в работах [19, 20] мембраны на основе оксида графена продемонстрировали эффективное отделение солей от солевого раствора. Пленки на основе оксида графена могут стать ультратонкими, высокопроницаемыми и энергоэффективными мембранами для точного ионного и молекулярного просеивания в водном растворе [21].

Изучение взаимодействия оксида графена с различными катионами важно для применения в таких областях, как электрокатализ, а также для создания новых сорбционных материалов [16, 22, 23]. Исследование взаимодействия оксида графена как полиэлектролита с катионами Al(III) и Mg(II) методом динамического рассеивания света описано в работе [24]. В работе [25] использован метод ЯМР-релаксации для наблюдения за реакциями между оксидом графена и катионами переходных металлов Mn²⁺, Gd³⁺ и Fe³⁺ в раство-

ренной фазе. Показано, что взаимодействие оксида графена с катионами металлов носит химический характер, в котором функциональные группы служат лигандами, замещающими молекулы воды из первой координационной сферы катионов металлов. В работе [21] методом DFT исследовано сильное нековалентное взаимодействие между гидратированными катионами и ароматическим кольцом. Расчеты, основанные на теории функционала плотности, показывают, что катионы Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{2+} и Pb^{2+} имеют гораздо более сильное взаимодействие катион- π -система графенового листа, чем другие ионы, которые, предположительно, могут быть использованы для получения более широкого диапазона межслойных расстояний с целью создания молекулярных сит и опреснения воды. При этом достаточно мало работ, посвященных исследованию материалов на основе оксида графена в твердом состоянии, а также работ по описанию кристаллизации и распределения солей внутри или на поверхности графеновых пленок. Например, наблюдение за сушкой каплей физиологического раствора на изготовленных мембранах оксида графена и восстановленного оксида графена привело авторов [26] к выводу, что комбинированное влияние шероховатости мембраны, расстояния между слоями и связности наноканалов определяет динамику сушки и окончательные модели отложения соли. Понимание механизма взаимодействия модифицированной поверхности оксидов и активного вещества [27–31], в частности процесса кристаллизации солей на поверхности оксида графена, является важной задачей в прикладном материаловедении.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании процесса кристаллизации солей Pb^{2+} , Ni^{2+} , Na^+ , Co^{3+} в пленке оксида графена и их влияния на свойства полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение дисперсии оксида графена проводили путем окисления коммерческого графита (фракция 200 мкм) производства Sigma Aldrich по модифицированному методу Хаммерса с дальнейшей обработкой мощным ультразвуком (22 кГц, 1 Вт/см³) в течение 30 мин [15]. В результате получена водная дисперсия оксида графена с концентрацией 5 мг/мл.

Получение тонких пленок на основе оксида графена с введенными солями различных металлов. Для получения пленок к 20 мл дисперсии оксида графена при непрерывной обработке ультразвуком (УЗ) медленно добавляли 20 мл 0.005 М раствора следующих солей: $\text{Pb}(\text{Ac})_2$, $\text{Co}(\text{Acac})_3$, $\text{Na}(\text{form})$, $\text{Ni}(\text{form})_2$. Полученную смесь на ледяной бане вновь обрабатывали УЗ в течение 30 мин

и оставляли для последующего испарения воды при комнатной температуре. После полного высыхания смеси пленку на основе оксида графена с солями различных металлов извлекали пинцетом из формы.

Идентификацию фазового состава полученных образцов проводили на установке Bruker D8 Advance, работающей в режиме отражения (CuK_α -излучение, 40 кВ, 40 мА, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), с шагом сканирования 4 град/мин.

Морфологию поверхности исследовали на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Supra 40 (Германия). Образцы размещали на держателе, который помещали внутрь камеры с вакуумом $\sim 10^{-6}$ мбар. Ускоряющее напряжение при получении изображений во вторичных рассеянных электронах составляло 1–10 кВ, апертура 30 мкм. Качественное определение металла в полученных образцах проводили на анализаторе Olympus Vanta M в режиме GeoChem с 3-лучевым режимом (время сканирования – 30 с на каждом режиме).

Для измерения спектров комбинационного рассеяния (КР) света использовали портативный раман-спектрометр Инспектр R532 (Россия) в составе микроскопа Olympus CX-41 (Япония). Лазерный пучок ($\lambda = 532 \text{ нм}$) фокусировали с помощью объектива на образец, помещенный на регулируемый столик. Спектрограф обеспечивал запись спектров КР в диапазоне $150\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ при спектральном разрешении 4 см^{-1} . Снимки были получены с помощью цифровой камеры TourCam 5.1 MP (Китай), встроенной в установку. ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Alpha с приставкой Platinum ATR в диапазоне $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$, шаг сканирования 4 см^{-1} . Анализ полученных КР- и ИК-спектров проводили на основании литературных и справочных данных.

Удельное поверхностное сопротивление образцов измеряли при помощи потенциостата-гальваностата P-30J Elins четырехзондовым методом в ячейке с точечными контактами, покрытыми платиной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При медленном удалении растворителя из дисперсии оксида графена при комнатной температуре происходит образование ровных гладких пленок толщиной от 0.1 мкм. Пленки на основе оксида графена легко удаляются с поверхности подложки, при этом основным компонентом в них являются прочно связанные слои оксида графена. При проведении исследований не было выявлено отличий в скорости испарения растворителя в процессах образования пленок из чистого оксида графена и из его дисперсий, содержащих

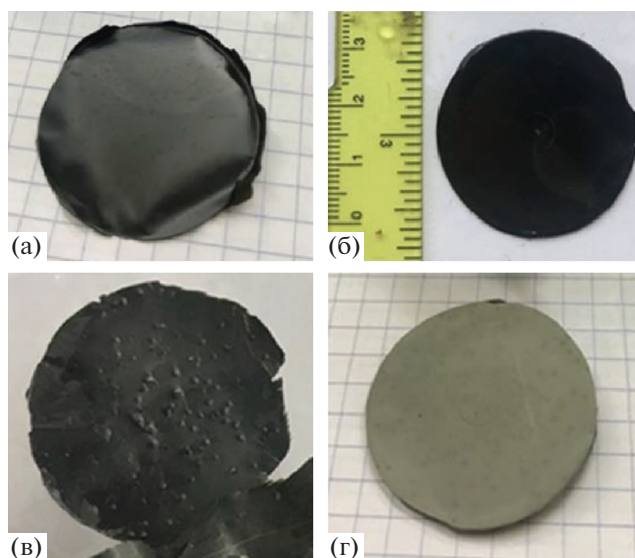


Рис. 1. Фотографии синтезированных пленок на основе оксида графена, содержащих соли металлов: а – Na(form), б – Ni(form)₂, в – Co(Asac)₃, г – Pb(As)₂.

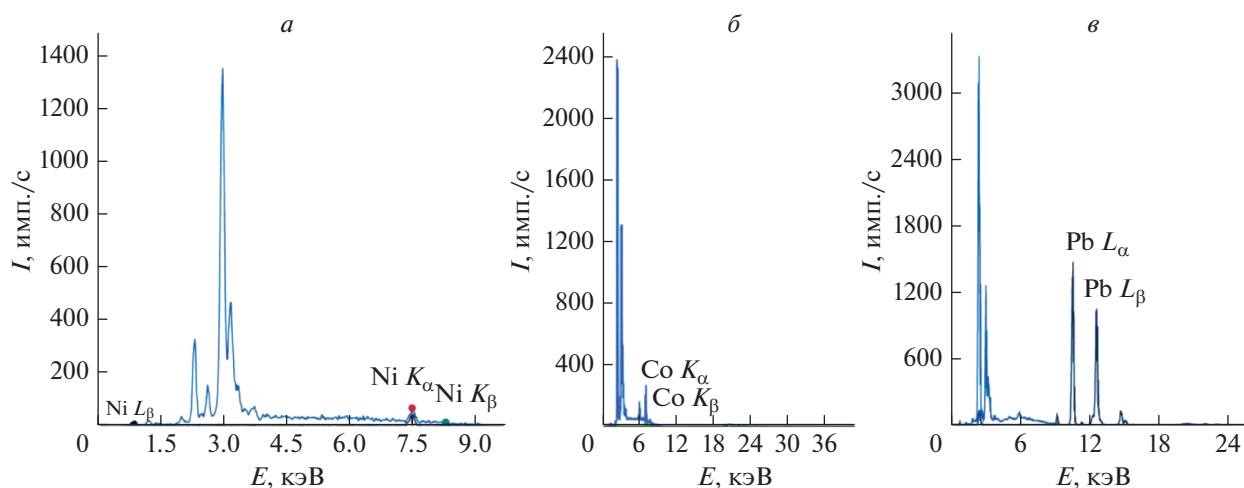


Рис. 2. РФЛ-спектры пленок, полученных на основе оксида графена, содержащего соли металлов: а – Ni(form)₂, б – Co(Asac)₃, в – Pb(As)₂.

соли металлов. Катионы, выбранные для введения в пленки оксида графена, имели различную валентность и размер, их анионы были близки по составу к строению поверхности оксида графена.

Экспериментально подобранное оптимальное массовое соотношение при осаждении металл : оксид графена = 0.5 : 1. При таком соотношении кристаллизация солей из водного раствора происходит равномерно в толще пленки. Образование кристаллитов соли осуществляется как на поверхности слоев оксида графена, так и в межслоевом пространстве с формированием структуры по типу “сэндвич”. На рис. 1 представлены фотографии синтезированных пленок на основе окси-

да графена, содержащих соли металлов Na(form), Ni(form)₂, Co(Asac)₃, Pb(As)₂.

Для качественного подтверждения наличия катиона металла в структуре синтезированной пленки, полученной на основе оксида графена, использовали рентгенофлуоресцентный анализ (рис. 2). Na является легким элементом, поэтому радиофотолуминесцентный (РФЛ) метод не подходит для его идентификации. В пленке, полученной на основе оксида графена и Ni(form)₂, зарегистрированы спектральные линии при 7.5 и 8.3 кэВ, относящиеся к Ni. Пленка, полученная на основе Co(Asac)₃, содержит спектральные линии при 6.93 и 7.65 кэВ, принадлежащие Co; в

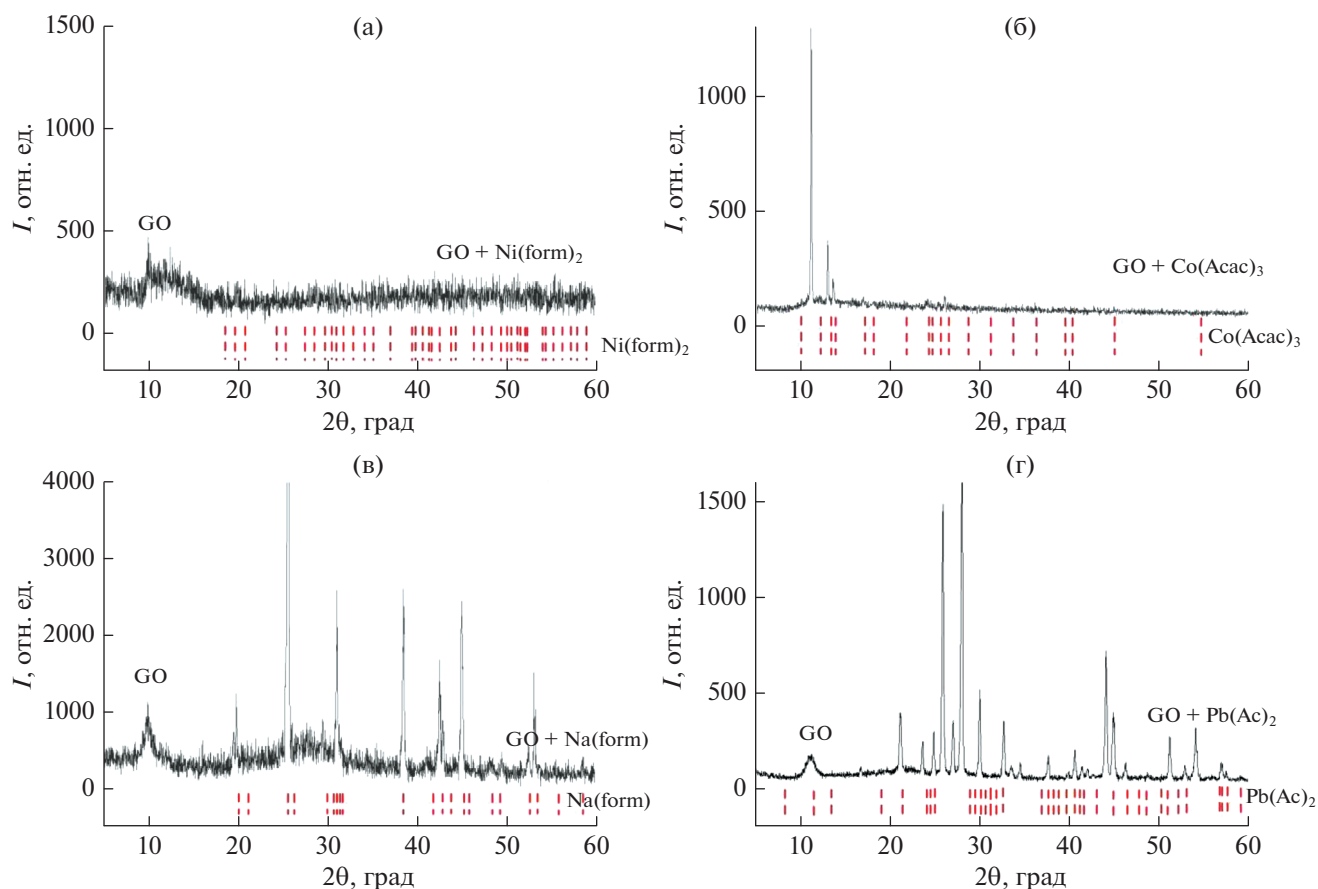


Рис. 3. Дифрактограммы пленок, полученных на основе оксида графена, содержащего соли: Ni(form)₂ (а), Na(form) (б), Co(Acac)₃ (в) и Pb(Ac)₂ (г).

спектре пленки на основе Pb(Ac)₂ фиксируются сигналы при 10.2 и 12.2 кэВ, принадлежащие Pb. Таким образом, РФЛ-спектры позволяют определить присутствие катионов металлов в структуре синтезированных пленок.

На рис. 3 представлены дифрактограммы синтезированных пленок, полученных на основе оксида графена, содержащего соли металлов. Рефлекс, присутствующий во всех образцах в области $2\theta = 9^\circ\text{--}12^\circ$, соответствует фазе оксида графена и является уширенным, что свидетельствует о сильной дефектности структуры оксида графена после экспериментов по синтезу пленки. В образце пленки, содержащей формиат никеля, присутствует ряд рефлексов, которые совпадают с рефлексами Ni(form)₂ · 2H₂O, однако из-за сильной дефектности пленки и малой интенсивности рефлексов Ni(form)₂ · 2H₂O использование РФА неинформативно для данного образца (рис. 3а). Образцы пленок на основе оксида графена и Na(form) или Co(Acac)₃ содержат рефлексы, совпадающие с рефлексами исходных солей (рис. 3б, 3в) согласно базе PDF-2. При добавлении Pb(Ac)₂ к оксиду графена в водном растворе

происходит частичный гидролиз соли, о чем свидетельствует наличие рефлексов, соответствующих как исходному ацетату свинца, так и оксо- и гидроксоацетату свинца (рис. 3г).

ИК-спектры пленок, полученных на основе оксида графена, содержащего соли металлов, а также монофазной пленки оксида графена и кристаллогидратов вводимых солей представлены на рис. 4. ИК-спектроскопический метод может с успехом использоваться для идентификации подобных композиционных материалов, так как ИК-спектры синтезированных пленок содержат как функциональные группы, относящиеся к оксиду графена, так и кислородсодержащие группы анионов солей.

При исследовании синтезированных пленок методом КР лазер фокусировали на поверхности пленок, фотографии которых приведены на рис. 5а. Как видно из рисунков, во всех случаях структура полученных пленок достаточно однородная, за исключением пленки, полученной на основе Co(Acac)₃ (образец 3), так как для этого образца наблюдалось явление поверхностной интерференции. Спектр КР оксида графена харак-

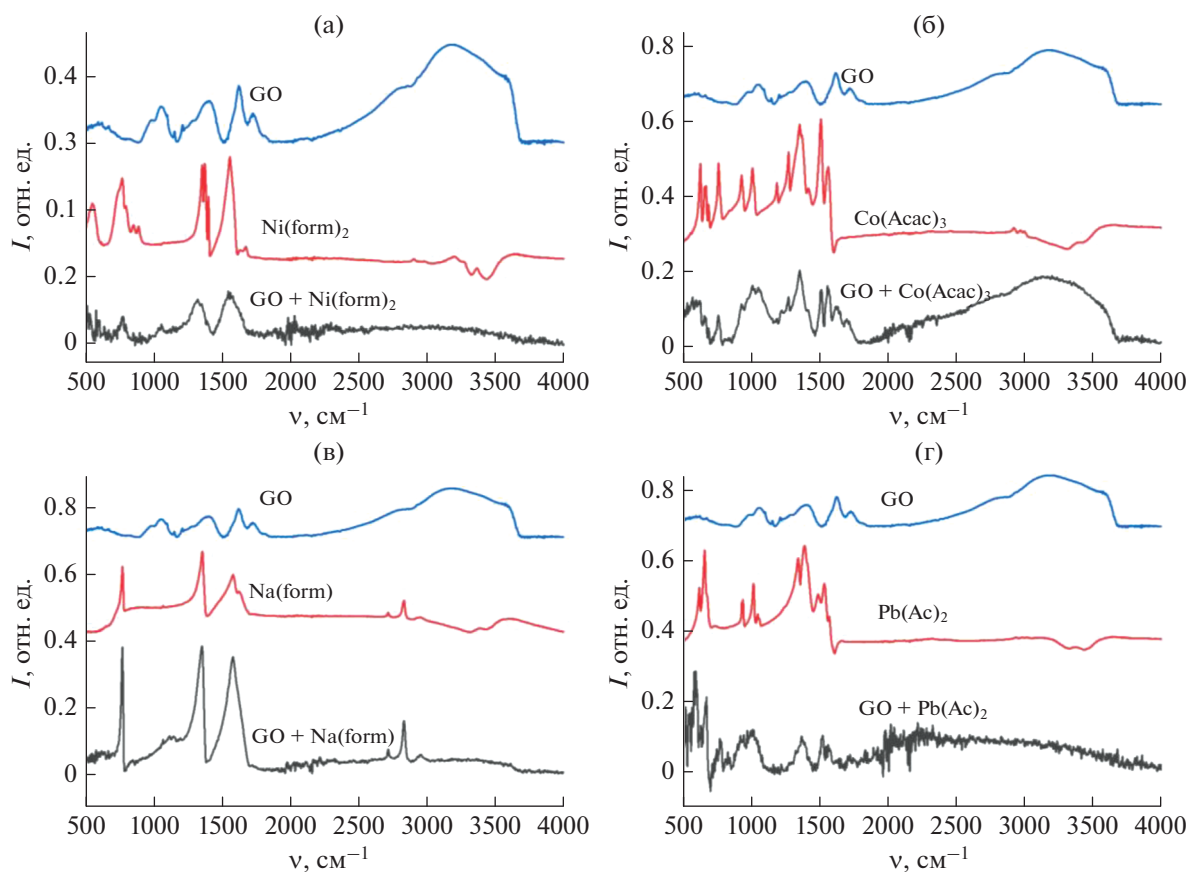


Рис. 4. ИК-спектры пленок, полученных на основе оксида графена, содержащего соли Ni(form)₂ (а), Co(Acac)₃ (б), Na(form) (в) и Pb(Ac)₂ (г).

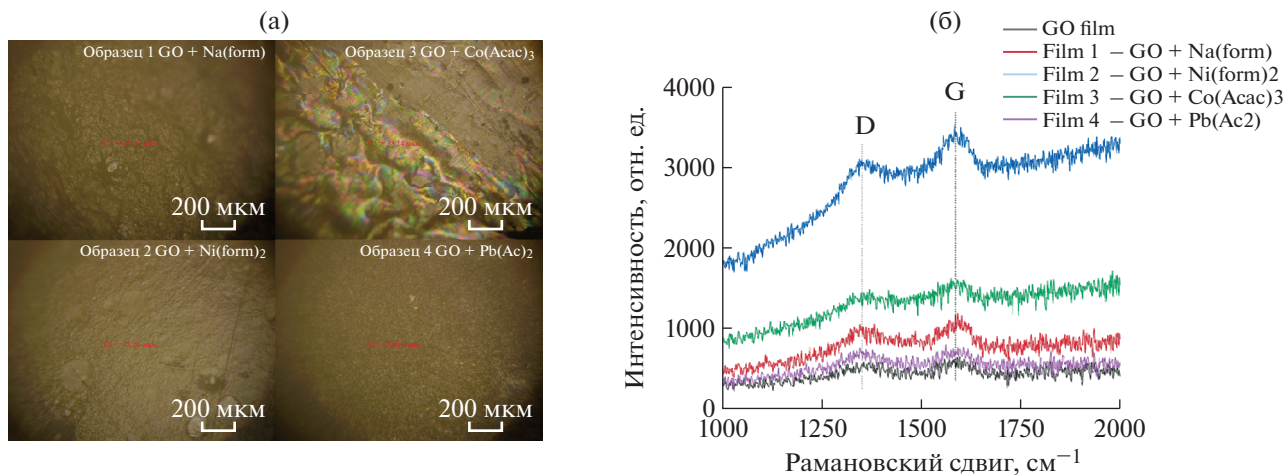


Рис. 5. Точка фокусировки лазерного луча на поверхности пленки на конфокальном микроскопе (а); КР-спектры пленок на основе оксида графена (б).

теризуется наличием уширенных D (1351 см⁻¹) и G (1594 см⁻¹) полос, которые присутствуют и совпадают во всех образцах исследованных пленок, содержащих соли (рис. 5а). D-полоса отображает

степень разупорядоченности кристаллической структуры и относится к полностью симметричным колебаниям атомов углерода, которые становятся активными в спектрах КР из-за ограниченного

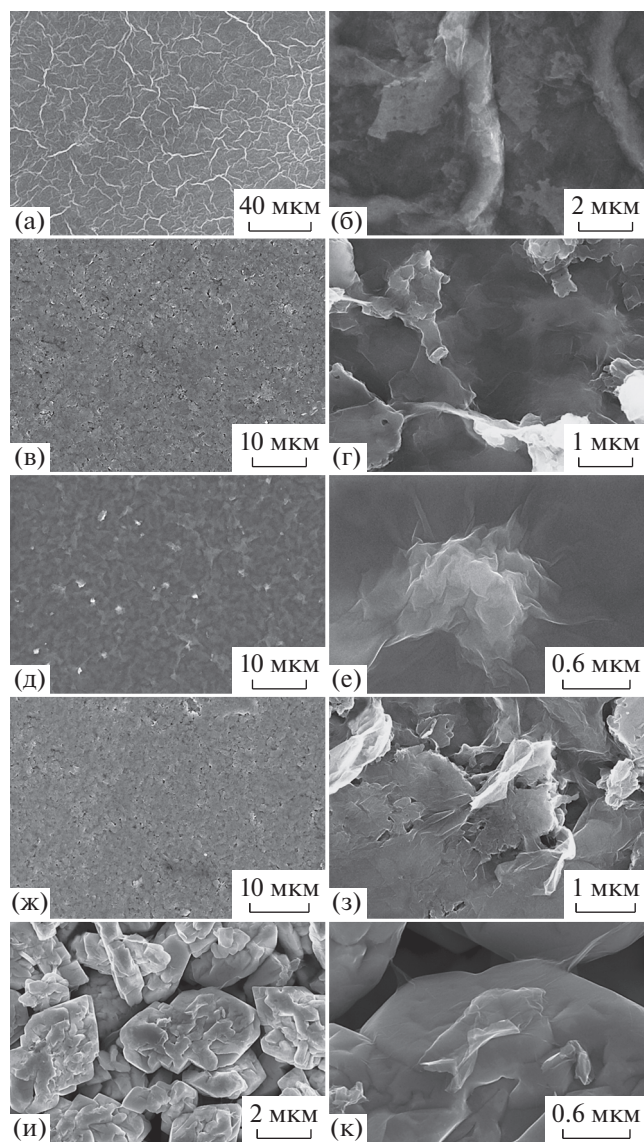


Рис. 6. СЭМ-изображение пленок: а, б – исходного оксида графена; в, г – Na(form); д, е – Ni(form)₂; ж, з – Co(Acac)₃; и, к – Pb(Ac)₂.

числа графитовых слоев и понижения симметрии при искажении кристаллической решетки. G-пика наблюдается в спектре КР для всех углеродных структур, содержащих sp^2 -связи и обусловлена тангенциальными валентными колебаниями атомов углерода в плоскости. Наличие D- и G-пиков в КР-спектрах позволяет подтвердить факт кристаллизации солей в межслоевом пространстве оксида графена.

Для детального исследования морфологии пленок использовали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) (рис. 6). СЭМ-изображение контрольного образца пленки, в котором слои оксида графена равномерно выстроены в однородную плотную структуру, достаточно сильно

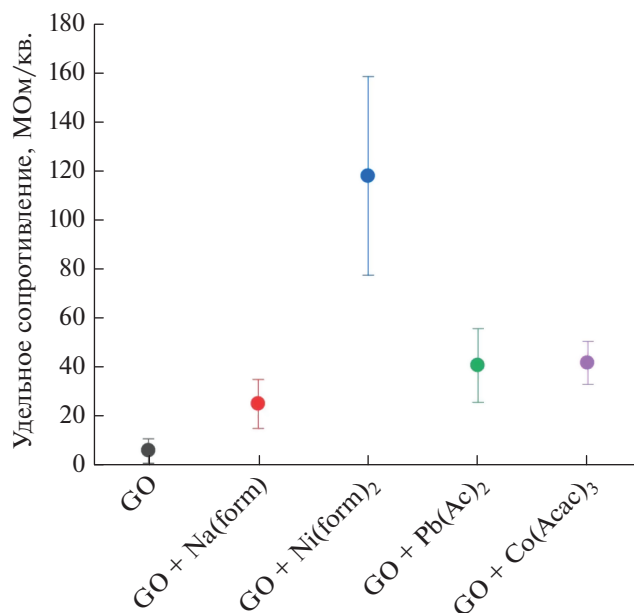


Рис. 7. Результаты измерения удельного сопротивления тонких пленок, полученных на основе оксида графена, содержащего соли Ni(form)₂, Co(Acac)₃, Na(form) и Pb(Ac)₂.

отличается от таковых для образцов, в составе которых присутствует соль (рис. 6а, 6б). На микрофотографии видно, что слоистая структура оксида графена образует складки, листы оксида графена наложены друг на друга. После совместного осаждения соли и оксида графена отчетливо видны кристаллиты, покрытые тонкими слоями оксида графена. Так как испарение воды происходит очень медленно, слои оксида графена в дисперсии выстраиваются параллельно, что позволяет соли интеркалироваться в межслоевое пространство [32, 33] и приводит к наблюдаемой в микроскоп анизотропии пленки. При избытке концентрации соли ее кристаллиты также могут находиться на поверхности оксида графена (рис. 6в–6з).

При введении Pb(Ac)₂ в пленку оксида графена отчетливо видны крупные кристаллиты, которые образовались за счет гидролиза соли свинца при более быстром осаждении. В этом случае листы оксида графена тонким слоем покрывают поверхностные кристаллиты (рис. 6и–6к). Следует отметить, что кристаллиты соли “закреплены” на поверхности и не удаляются при ее механическом повреждении, разрезании или встряхивании. Промывание в спирте или ацетоне также не приводит к удалению соли, это означает, что кристаллизация происходит не только на поверхности, но и в объеме пленки оксида графена и свидетельствует о формировании нового композитного материала.

Известно, что оксид графена является диэлектриком, механические свойства которого позво-

ляют применять его для создания устройств гибкой электроники, при этом он не способен обеспечить абсолютную изоляцию. Наличие солей в структуре оксида графена способствует разъединению слоев оксида графена на начальных этапах кристаллизации, что приводит к увеличению диэлектрических свойств композитных материалов. Результаты измерения удельного поверхностного сопротивления пленок на основе оксида графена с солями представлены на рис. 7. Пленка чистого оксида графена показывает удельное поверхностное сопротивление ~ 8 МОм/см². После кристаллизации солей поверхностное сопротивление пленки существенно возрастает. Пленка, содержащая Ni(form)₂, согласно данным РФА, обладает сильно дефектной структурой, что коррелирует с фактом максимального возрастания поверхностного удельного сопротивления вплоть до 160 МОм/см².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс соосаждения различных солей в дисперсии оксида графена. Синтезированные пленки были изучены при помощи спектральных и рентгеновских методов анализа, а также СЭМ. Показано, что кристаллизация солей происходит как на поверхности, так и во внутрислоевом пространстве оксида графена. Введение кристаллитов соли в пленку увеличивает дефектность ее структуры, и удельное сопротивление возрастает в несколько раз по сравнению с пленкой монофазного оксида графена. Результаты работы свидетельствуют о формировании нового композитного материала на основе оксида графена и органических солей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00110). Исследования методом рентгеновских анализов проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН; для проведения сканирующей электронной микроскопии использовали оборудование Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ им. М.В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 1. P. 7522. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.296*
2. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 18. P. 28961. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.067*
3. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 9. P. 920. https://doi.org/10.1134/S0020168519090127*
4. *Panasyuk G.P., Azarova L.A., Belan V.N. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 5. P. 879. https://doi.org/10.1134/S0040579518050202*
5. *Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Mason et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 41. P. 20681. https://doi.org/10.1039/c5ta04514b*
6. *Ioni Y.V., Kraevsky S.V., Groshkova Y.A. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 5. P. 718. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.042*
7. *Xu Z., Zhu S., Wang M. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 2. P. 1355. https://doi.org/10.1021/am507798d*
8. *Khan Z.U., Kausar A., Ullah H. et al. // J. Plast. Film Sheeting. 2016. V. 32. № 4. P. 336. https://doi.org/10.1177/8756087915614612*
9. *Mrózek O., Melounková L., Smržová D. et al. // J. Hazard. Mater. 2020. V. 398. P. 123114. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123114*
10. *Shahriari S., Sastry M., Panjekar S. et al. // Nanotechnol. Sci. Appl. 2021. V. 14. P. 197. https://doi.org/10.2147/NSA.S334487*
11. *Kaur Matharu R., Tabish T.A., Trakooolwilaiwan T. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2020. V. 571. P. 239. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.037*
12. *Ioni Y.V., Lyubimov S.E., Davankov V.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 4. P. 392. https://doi.org/10.1134/s0036023613040062*
13. *Fritea L., Bănică F., Costea T.O. et al. // J. Electroanal. Chem. 2018. V. 830–831. P. 63. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.10.015*
14. *Riahi K.Z., Sdiri N., Ennigrou D.J. et al. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1216. P. 128304. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128304*
15. *Ioni Y.V., Groshkova Y.A., Gubin S.P. et al. // Nanotechnol. Russ. 2020. V. 15. № 2. P. 163. https://doi.org/10.1134/S1995078020020111*
16. *Dikin D., Stankovich S., Zimney E. et al. // Nature. 2007. V. 448. P. 457. https://doi.org/10.1038/nature06016*
17. *Ioni Y.V., Groshkova Y.A., Buslaeva E.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 950. https://doi.org/10.1134/S0036023621060115*
18. *Petukhov D.I., Kapitanova O.O., Eremina E.A. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 2. P. 137. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.001*
19. *Cha-Umpong W., Hosseini E., Razmjou A. et al. // J. Membr. Sci. 2019. V. 598. P. 117687. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117687*
20. *Ang M.B.M.Y., Gallardo M.R., Dizon G.V.C. et al. // J. Membr. Sci. 2019. V. 587. P. 117188. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117188*

21. *Chen L., Shi G., Shen J. et al.* // *Nature*. 2017. V. 550. P. 380.
<https://doi.org/10.1038/nature24044>
22. *Li J.-C., Hou P.-X., Liu C.* // *Small*. 2017. V. 13 № 45. P. 1702002.
<https://doi.org/10.1002/smll.201702002>
23. *Kuzenkova A.S., Romanchuk A.Y., Trigub A.L. et al.* // *Carbon*. 2019. V. 158. P. 291.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.003>
24. *Wang M., Niu Y., Zhou J. et al.* // *Nanoscale*. 2016. P. 14587.
<https://doi.org/10.1039/c6nr03503e>
25. *Amirov R.R., Shayimova J., Nasirova Z. et al.* // *Carbon*. 2017. V. 116. P. 356.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.095>
26. *Osman A., Leaper S., Sreepal V. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 19. № 1.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01597>
27. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al.* // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. № 7. P. 716.
<https://doi.org/10.1134/S002016852007009>
28. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Voroshilov I.L. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2015. V. 89. № 4. P. 592
<https://doi.org/10.1134/S0036024415040196>
29. *Panasyuk G.P., Semenov E.A., Kozerozhets I.V. et al.* // *Dokl. Chem.* 2018. V. 483. P. 272.
<https://doi.org/10.1134/S0012500818110022>
30. *Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L. et al.* // *Inorg. Mater.* 2010. V. 46. № 7. P. 747.
<https://doi.org/10.1134/S0020168510070113>
31. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 10. P. 1529.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620100149>
32. *Karzov I.M., Sorokina N.E., Avdeev V.V.* // *Inorg. Mater.* 2009. V. 45. № 4. P. 374.
<https://doi.org/10.1134/s0020168509040086>
33. *Saidaminov M.I., Maksimova N.V., Sorokina N.E. et al.* // *Inorg. Mater.* 2013. V. 49. № 9. P. 883.
<https://doi.org/10.1134/s0020168513090161>