

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.64 532.135:536.6

ОКИСЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В СМЕСИ С ПОЛИКАРБОНАТОМ
ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ
ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2021 г. В. А. Жорин¹, *, М. Р. Киселев², В. В. Высоцкий², В. А. Котенев²

¹Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, Россия

²Учреждение Российской академии наук Институт физикохимии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vzhorin@mail.ru

Поступила в редакцию 15.06.2019 г.

После доработки 24.06.2020 г.

Принята к публикации 01.07.2020 г.

Окисление смеси порошка Fe с поликарбонатом на основе бисфенола-А изучали на термогравиметрическом анализаторе (ТГА) Q500 после ее пластического деформирования под давлением 10 и 25 кБ в динамическом и изотермическом режимах нагрева. Анализ кривых ТГА получившегося металл-полимерного композита показал наличие 2-х участков: участок потери и роста веса. Определены их температурные и весовые значения, установлена барическая зависимость указанных параметров, в том числе и окисляемость порошка Fe. После программируемого отжига активированной деформированием металл-полимерной смеси формируется пористый металл-оксид-полимерный нанокompозит, состоящий из покрытых тонким ПК-нанослоем наночастиц (наночастиц и наночастиц гематита), вертикально растущих из частиц железа, армирующих окружающую полимерную матрицу. Установлено наличие поликарбоната и продуктов его распада на поверхности окисленных частиц Fe. Удаление образовавшегося “покрытия” увеличивает окисляемость металла. Показано снижение температуры терморазложения поликарбоната (с 400 до 270°C) при его взаимодействии с окисленной поверхностью частиц железа, что объяснено высокой каталитической активностью формируемых при окислении частиц железа 1-мерных наноструктур гематита.

DOI: 10.31857/S0044185621010253

ВВЕДЕНИЕ

Нанокompозитные полимерные материалы на основе наноразмерных неорганических наполнителей представляют несомненный интерес, что обусловлено их широким практическим использованием [1–3]. Особый интерес в последнее время вызывает использование в качестве неорганической подсистемы полимерного композита механо-активированных металлических частиц для непосредственного взаимодействия их свежеразработанной поверхности с материалом полимерной матрицы и ее компонентами. Формируемые при такой механообработке и последующей термообработке металл-оксидные и металл-органические соединения позволяют получать новые нанокompозиционные материалы.

Эффективным методом активирования полимерных смесей и порошкообразных металлов является метод интенсивного пластического деформирования (ИПД), в том числе на аппаратах высокого давления типа наковален

Бриджмена [4–6]. При деформировании в таких условиях происходит уменьшение размеров индивидуальных частиц металла и полимера с образованием свежевскрытых поверхностей, а также дальнейшее формирование развитой межфазной границы полимер-металл с повышенной адгезией.

При превышении температуры термообработки металл-полимерной смеси выше температуры плавления/деградации полимерной фазы, активированные металлические частицы будут окисляться с высокой эффективностью экзотермических процессов, как в результате прямого окисления атмосферным кислородом, так и при взаимодействии металла с полимером и продуктами его деградации [6]. Очевидно, при этом могут формироваться металл-оксид-органические композиционные частицы, состоящие из металл-оксидного ядра и тонкой полимерной оболочки. Такие наночастицы сочетают в себе функциональные возможности полимерных матриц с уникальными свойствами неорганических наночастиц [1–3].

Металл-оксид-полимерные наночастицы и нанокompозиты на их основе востребованы с точки зрения разработки новых магнитных и оптических композиционных материалов [7, 8]. Действительно, такие материалы обладают низкой диэлектрической проницаемостью и высокой прозрачностью, просты в изготовлении [9]. Металл-оксидные наночастицы также обладают значительными преимуществами, такими как низкая плотность и большая удельная поверхность [10]. Эти свойства дают возможность металл-оксид-полимерным нанокompозитам оказывать значительное влияние на диссипацию электромагнитной и тепловой энергии в композите, что является крайне важным параметром оптических и электромагнитных материалов. Очевидно, качество и термооптические параметры таких материалов сильно зависят от процессов термодеградации полимера и термоокисления наночастиц, а также их химического взаимодействия [11].

В данной работе исследовалась возможность прямого термохимического синтеза металл-оксид-органических композиционных наночастиц. С этой целью для активированного металл-органического композита, полученного методом интенсивного пластического деформирования смесей железный порошок — поликарбонат (ПК), исследовались процессы его термической деградации, а также процессы окисления входящих в состав смеси частиц железа, когда полимерная фаза уже частично разложилась.

Особенность работы была связана с тем, что оксиды ряда металлов могут являться эффективным катализатором терморазложения полимеров [12, 13], что позволяет существенно ускорить данный процесс. При этом можно было ожидать существенного снижения температуры терморазложения наполненного поликарбоната при его взаимодействии с окисленной поверхностью частиц железа в объеме полимерной матрицы, что связано с высокой каталитической активностью формируемых при окислении частиц железа 1-мерных наноструктур гематита, являющихся крайне эффективными катализаторами¹.

¹ Проблема утилизации поликарбонатов в настоящее время является одной из наиболее насущных. Дело в том, что промышленные поликарбонатные отходы во всем мире весьма значительны. Их необходимо быстро и эффективно перерабатывать, что требует разработки новых методов утилизации. В этой связи разработка новых металл-оксидных катализаторов для экономичной по энергозатратам переработки не только поликарбонатов, но и широкого ассортимента полимерных отходов представляет собой особо насущную проблему. Экономические и экологические выгоды, связанные с повторным использованием отходов полимеров и поликарбонатов для производства новых металл-оксид-полимерных наночастиц и композитов могут быть значительными.

МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Степень окисления оценивали по изменению веса образца на термогравиметрическом анализаторе TGA Q500 фирмы Intertech (США) в среде осушенного воздуха в ходе двух тепловых режимов — динамическом и изотермическом: динамический прогрев проводился в диапазоне температур 25–600°C при скорости нагрева 20 град/мин и при достижении 600°C прогрев продолжался в изотермическом режиме, при котором образцы выдерживались в течении 120 мин.

Объектом исследования были выбраны порошки карбонильного железа с размером частиц 5–10 мкм и линейного ароматического поликарбоната на основе бисфенола А, обладающего хорошей пластичностью и устойчивостью к термоокислению. Порошки при одинаковом весовом соотношении компонентов 50 : 50 механически перемешивались в фарфоровой ступке, после чего смесь помещалась в установку типа Бриджмена для проведения пластической деформации с углом поворота 500 град под высокими давлениями 10 и 25 кб. Пластическое деформирование проводили при комнатной температуре на наковальнях из твердого сплава ВК6 с диаметром рабочих поверхностей наковален 15 мм. Образцы после деформирования представляли собой хрупкие диски с характерным металлическим блеском диаметром 12–13 мм.

Можно было предполагать, что после такого механического воздействия часть полимера могла оказаться в качестве покрытия на поверхности окисленных частиц железа и таким образом препятствовать доступу кислорода к металлу. Часть приготовленных образцов для частичного удаления полимера “отмывалась” в хлороформе с последующей сушкой.

В контрольном эксперименте снимали аналогичные ТГА-кривые для исходного и деформированного порошка железа, а также для порошка линейного ароматического поликарбоната на основе бисфенола А.

Для контроля морфологии и атомного состава поверхности образцов использовали метод электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа. Использовался растровый электронно-микроскопический комплекс (РЭМ) с полевым катодом Quanta 650 FEG (FEI, Нидерланды) в режиме детектирования вторичных электронов. Прибор был снабжен приставкой рентгеноспектрального микроанализа элементного состава анализируемой поверхности.

Наличие и фазовый состав металл-оксидной пленки при окислении частиц железа в полимерной матрице контролировался с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света на модульном спектрометре Ava-Raman-532, снабженном волоконно-оптическим

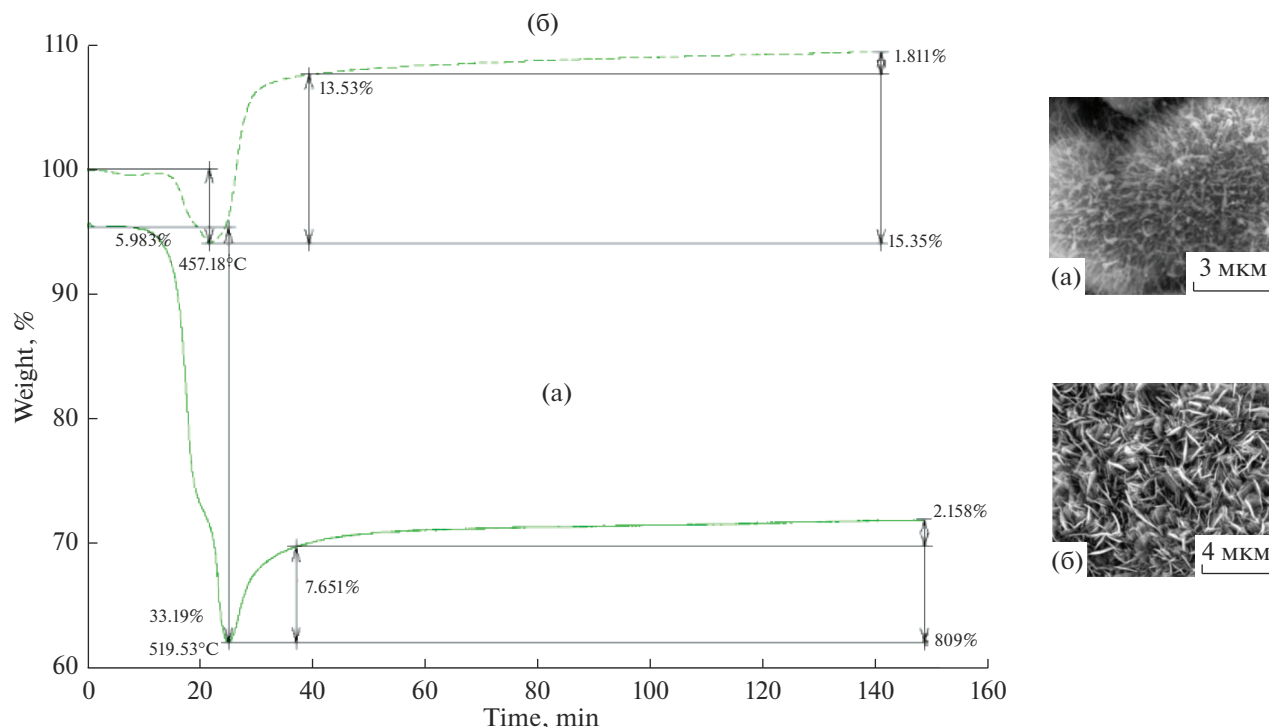


Рис. 1. Кривые ТГА и фотографии смесевых образцов Fe–ПК, полученных под давлением 10 кб исходного (а) и обработанного хлороформом (б).

зондом AvaRaman-PRB-FC-532 с возможностью фокусировки возбуждающего излучения. Для этого образец размещали на микрометрический столик с возможностью фокусирования возбуждающего лазерного излучения Раман-спектрометра. Спектры регистрировали на длине волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм и мощности лазера 2–10 мВт в области $200\text{--}1400$ см^{-1} . Подробно методика получения спектров и обработки спектральных данных описана в [14]. Идентификация фазового состава пленок спектров велась сравнением полученных КР-спектров с известными спектрами поглощения индивидуальных оксидов или КР-спектрами оксидных пленок [14–17].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены интегральные кривые ТГА 2-х образцов смеси железа (Fe) и поликарбоната (ПК), полученных под давлением 10 кб без “отмыва” (а) и “отмытого” (б) в хлороформе полимера. Прежде всего, отмечается одинаковый ход кривых, которые условно можно разбить на два участка: первый участок отображает потерю массы, второй ее рост. На участке потеря довольно заметны отличия значений температур окончания убыли веса соответственно в (а) $T = 519.53^\circ\text{C}$, $w = 33.19\%$, (б) $T = 457.18^\circ\text{C}$, $w = 5.983$. Из графиков виден резкий переход участка по-

терь в участок роста, причем ускоренное увеличение массы наблюдается практически до 600°C , т.е. в динамическом режиме. В этом температурном и временном интервалах прирост массы составил соответственно для (а) свыше 7% и (б) 13.5%. С переходом в изотермический режим следует продолжение увеличения массы, но сам процесс роста имеет слабо текущий характер. В результате 2-х часовой выдержки вес образца (а) увеличился примерно на 2%, (б) на 1.8%, а в суммарном исчислении прирост составил соответственно 9.8 и 15.3%.

На рис. 2 представлены интегральные кривые ТГА 2-х образцов той же смеси Fe и ПК, но полученных под давлением 25 кб (а) без обработки и (б) обработанного в хлороформе. Увеличение давления, как можно видеть, не изменило профиль кривых, на которых также два участка: участки потери и роста веса, сохраняется вид их взаимного перехода, наибольший привес происходит, как и на рис. 1 от температуры конца участка потерь до начала изотермического прогрева, также присутствует слабо текущий прирост веса, оказавшийся для образцов одинаковым и равным 2.2%, а общий прирост составил для (а) 14.54%, (б) 18.7%.

Ранее в работе [18] для ряда металл-полимерных композитов, полученных методом интенсивного пластического деформирования смесей же-

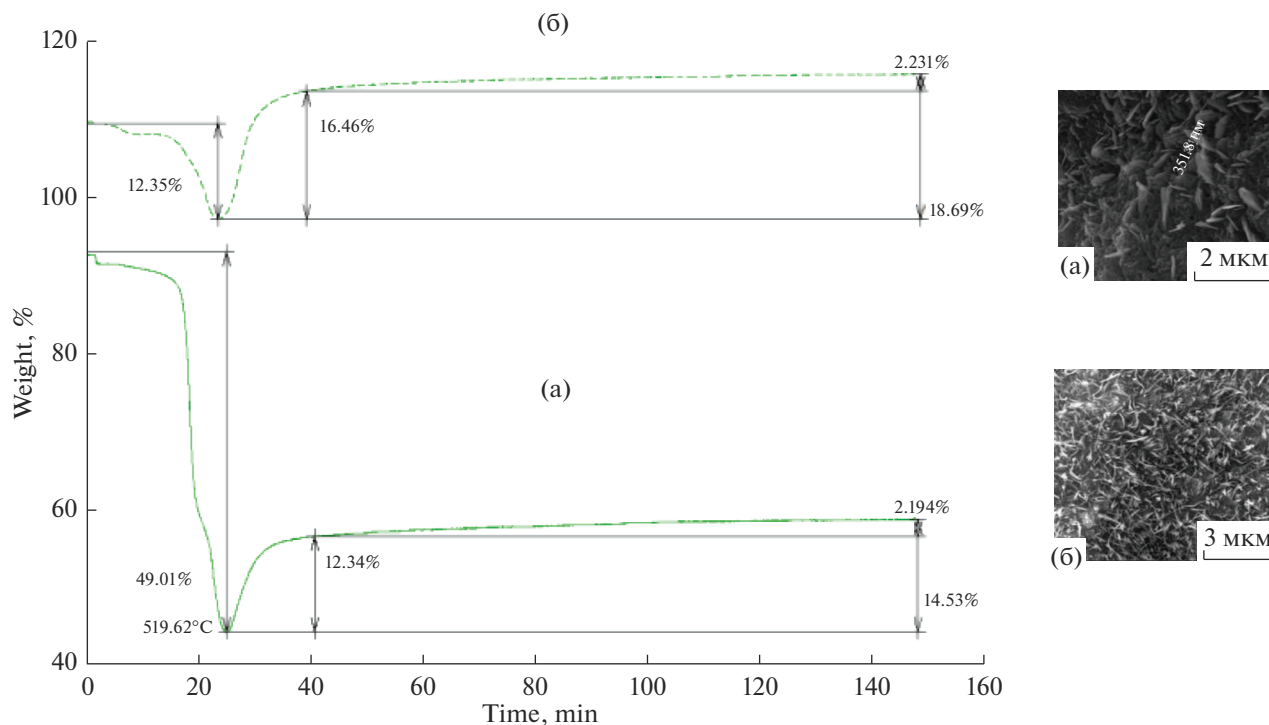


Рис. 2. Кривые ТГА и фотографии смесевых образцов Fe–ПК, полученных под давлением 25 кб исходного (а) и обработанного в хлороформе (б).

лезный порошок – полимер, было показано, что при нагревании деформированных смесей в калориметре в T -диапазоне $30\text{--}400^\circ\text{C}$ регистрировали уменьшение массы связанное с разложением органических соединений, а в T -диапазоне $400\text{--}800^\circ\text{C}$ увеличение массы связанное с окислением железа. Изменения массы в обоих T -диапазонах сопровождалась экзотермическими эффектами. Очевидно, в случае нагревания деформированной смеси железа с поликарбонатом имеет место аналогичная картина.

Сравнение рис. 1 и 2 позволяет формально предположить, что смеси, подвергнутые обработке хлороформом и большему механическому воздействию защищены от окисляемости в меньшей степени (по приросту массы на участке роста массы), чем смеси, полученные при меньшем давлении и с сохранением своего состава². В отличие от образцов не подвергавшихся воздействию растворителя (хлороформа) их кривые ТГА на участке потери веса четко разделяются на две температур-

² Температурные области терморазложения ПК и окисления железного наполнителя частично совпадают (рис. 4), поэтому ТГА кривые на рис. 1, 2 являются суммарными, отражающими разницу между приростом веса за счет окисления металла и убылью веса за счет терморазложения ПК. Видимо, поэтому сделанное заключение о снижении степени защиты металла при росте давления механообработки нуждается в дополнительных исследованиях, тем более, что в [19] на чистом железном порошке был получен противоположный результат.

ные области (рис. 1, 2). Детальный анализ участков потерь показал (рис. 3), что первая (начальная) температурная область практически одинакова для образцов и ее диапазон $25\text{--}285^\circ\text{C}$, на котором зафиксированы потери веса 0.5% “а” и 1.5% “б”. Указанные потери привязаны к температурам соответственно 183 и 201°C и объясняются уходом легколетучих соединений, в первую очередь физически и химически адсорбированной воды и возможно низкомолекулярным фракциям ПК. Вторая температурная область берет начало от 285°C (близкой к температуре начала разложения ПК) и заканчивается при температурах и потерях веса соответственно $T = 460^\circ\text{C}$, $w = 6\%$ (а), $T = 476^\circ\text{C}$, $w = 12.34\%$ (б). Существенно отметить наличие корреляции между температурными и весовыми значениями и барическими условиями получения образцов (10 и 25 кб).

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что механическая активация смеси Fe–ПК создает условия для физикохимического взаимодействия металл–полимер, металл–окружающая среда, в результате чего сформированный на поверхности частиц Fe защитный слой или покрытие понижает степень окисления металла.

Для идентификации состава оксидного слоя на поверхности термообработанных частиц использовалась Раман-спектроскопия обработанных хлороформом отмытых образцов (фото образца на рис. 1б). На рис. 5 приведены спектры комбинационного рассеяния соответствующего

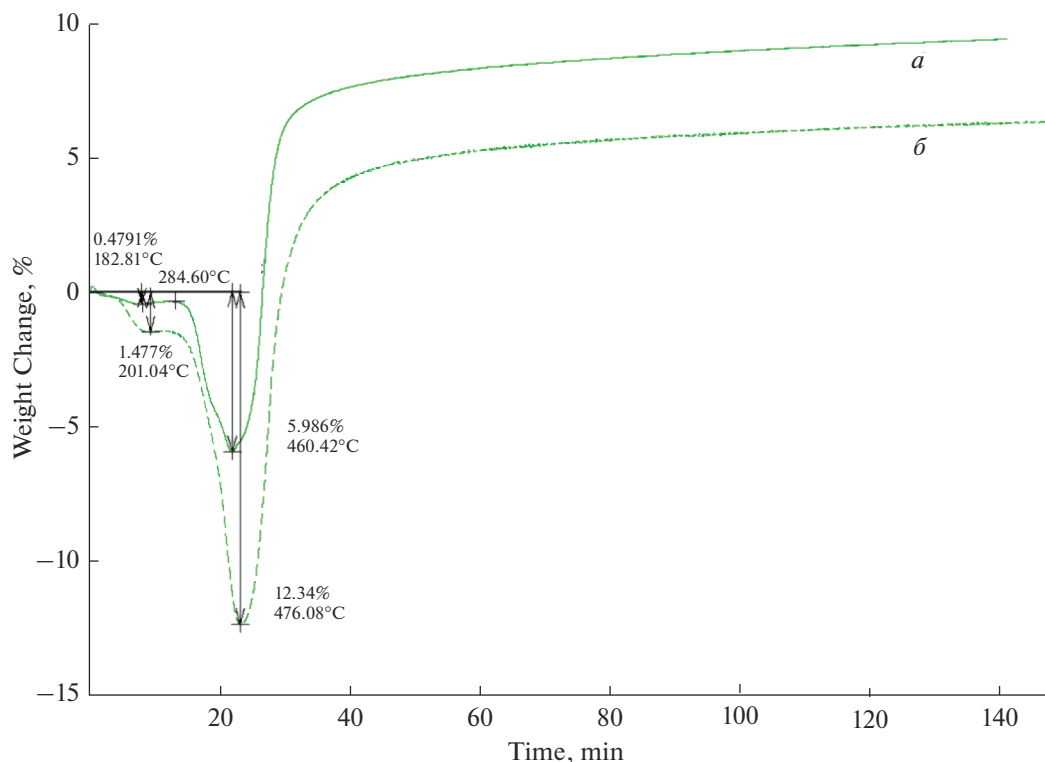


Рис. 3. Кривые ТГА смесевых образцов Fe–ПК, полученных под давлением 10 кб (а), 25 кб (б) и обработанные в хлороформе.

термообработанного образца. Наблюдаемые в спектрах полосы поглощения в основном соответствуют оксидам железа [14–17]. В низкочастотной области спектра доминируют полосы 225, 279, 410, 495 см^{-1} , которые можно отнести к гематитовой фазе, что подтверждает вывод о гематитовой природе зарегистрированных в отожженных деформированных образцах 1-мерных

наноструктур. В более высокочастотной области спектра наблюдается широкая полоса 590–620 см^{-1} , которую можно отнести как к гематитовой, так и к магнетитовой фазам.

Морфологию оксидного и полимерного слоя на поверхности термообработанных частиц порошка Fe исследовали по данным SEM (вставки справа на рис. 1, 2). Видно, что на поверхности оксидных наночастиц Fe для образцов обработанных хлороформом в процессе заданного температурного режима формируется характерная игольчатая структура 3D-слоя 1-мерных наночастиц гематита [19] с четкими геометрическими границами (рис. 1б)³. Для неотмытого образца видно, что каждая металл-оксидная наночастица покрыты тонким слоем полимера (рис. 1а). Можно предполагать, что полимерный слой может состоять из части молекул ПК, вступивших во взаимодействие со свежесформированной поверхностью металла на стадии пластической деформации под высоким давлением, либо это взаимодействие

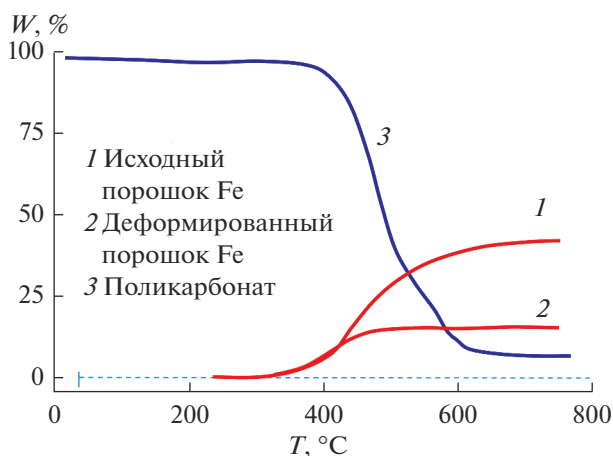


Рис. 4. Кривые ТГА исходного порошка железа (1), деформированного порошка железа (2) и поликарбоната (3).

³ Особенностью термообработанного деформированного образца является слой преимущественно ориентированных чешуек – “nanoflakes, nanoplates”, растущих нормально к поверхности частиц металл-оксидного и металл-оксид-полимерного композита и формирующих так называемый “гематитовый лес” [22]. Судя по данным известных работ [22, 25] структура чешуек соответствует 1-мерной фазе гематита.

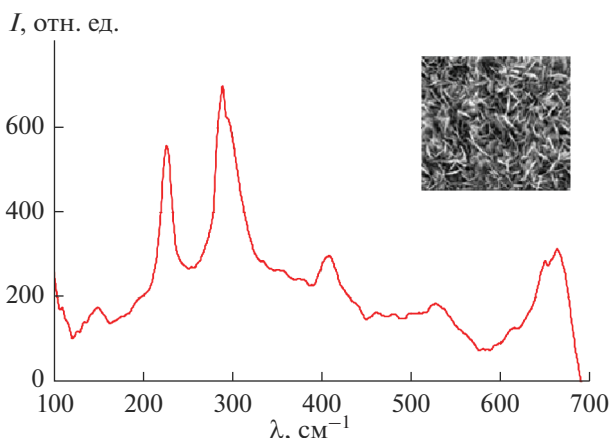


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния поверхностного слоя термообработанных образцов Fe–ПК (10 кб, 600°C) после многократной отмывки в хлороформе.

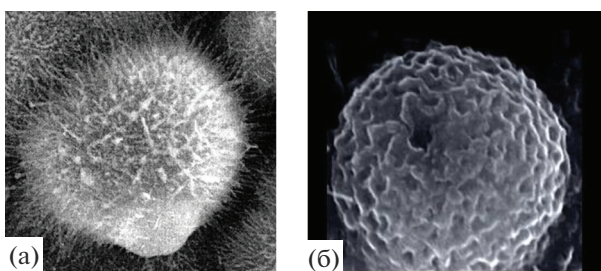


Рис. 6. Морфология поверхности частицы железа: механо-термообработанной (10 кб, 600°C) в металл-полимерной смеси с ПК (а), механо-термообработанной в металл-полимерной смеси с ПК (25 кб, 600°C) (б).

той же поверхности окисленных частиц Fe с продуктами разложения ПК.

Из сравнения рис. 4 с рис. 1, 2 следует существенное снижение начала терморазложения по-

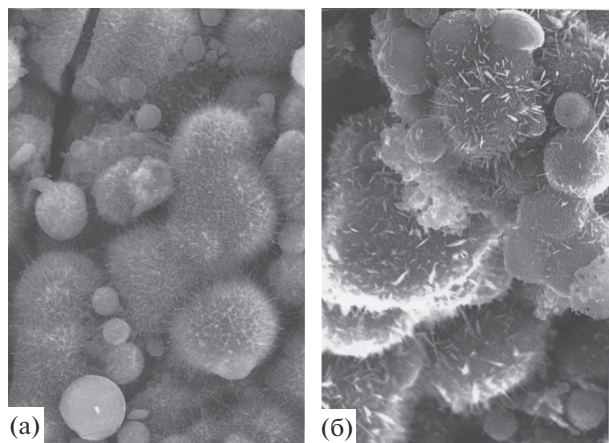


Рис. 7. Морфология нанокompозита: механо-термообработанного (15 кб, 600°C) в металл-полимерной смеси с ПК (а), механо-термообработанного в металл-полимерной смеси с ПК (25 кб, 600°C) (б).

ликарбоната при его наполнении окисленными частицами железа с 400 до 270°C. Очевидно это обусловлено взаимодействием поликарбоната с окисленной поверхностью частиц железа в объеме полимерной матрицы. Как известно, такие полимерные наполнители как оксиды металлов [12, 13], в том числе оксиды железа [20, 21] способны катализировать термическое разложение поликарбонатов. Полученная нами картина ТГА позволяет заключить, что полученный в процессе окисления частиц железа наноструктурированный гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ также действует как эффективный катализатор при разложении ПК. С учетом структуры формируемого оксида железа, можно предположить повышенную термокаталитическую активность формируемых при окислении частиц железа 1-мерных наноструктур гематита по сравнению со стандартными частицами оксидного наполнителя.

Полученные нами при термоокислении металл-оксид-полимерные наночастицы по существу представляют собой Urchine-like-композитные короначастицы [14], состоящие из покрытых тонким слоем полимера наноусов и нанолысьев гематита, вертикально растущих из частиц железа

(рис. 6б). Ранее в работах [14, 26] нами исследовались механизмы формирования и причины каталитической активности таких короначастиц. Было показано, что существенный рост функциональных свойств и активности таких наночастиц можно связать с повышенной активностью индивидуальных 1-мерных оксидных наночастиц, и возможностью получения огромной удельной поверхности слоев 1-мерных оксидных наноструктур (“гематитовой травы”) на поверхности окисляющихся частиц металлов (рис. 7).

При росте поверхностного ансамбля оксидных наночастиц удельная поверхность металл-оксидной частицы железа резко возрастает, что очевидно позволяет объяснить наблюдаемый в данной работе значительный рост термокatalитической активности металл-оксидных наночастиц железа для процесса терморазложения ПК. Это также объясняет полученный в целом ряде работ [22–24] рост функциональных свойств (каталитических, фотоэлектрохимических и др.) при росте такого “гематитового леса”.

После программируемого отжига активированной деформированием при 10 кб металл-полимерной смеси формируется пористый металл-оксид-полимерный нанокомпозит, состоящий из покрытых тонким ПК-нанослоем наночастиц (наноусов и нанолитьев гематита), вертикально растущих из частиц железа, армирующих окружающую полимерную матрицу (рис. 7а). При этом при росте давления деформирования до 25 кб после оксидирования при 600°C получается более компактный металл-оксидный-полимерный нанокомпозит с контактирующими и сросшимися композиционными частицами порошка железа, на поверхности которых формируются упорядоченные массивы 1-мерных гематитовых наночастиц (рис. 7б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом результаты измерений массовых потерь в деформированных смесях, связанных с термическим разложением органических компонентов, свидетельствуют о том, что в смесях протекают процессы химического взаимодействия органики с металлом. Такое взаимодействие может протекать как при деформировании, так и при последующем нагревании смесей. При этом на поверхности металлических частиц образуется слой новых продуктов, который, по-видимому, и определяет протекание процесса окисления железа, а также разложения поликарбоната.

В смесях изменения массы деформированных образцов происходит в двух температурных диапазонах. В диапазоне 300–400°C происходит снижение массы связанное с термическим разложением органического компонента смеси, а в диа-

пазоне 400–800°C происходит увеличение массы связанное с окислением железа.

Показано существенное снижение температуры терморазложения поликарбоната (с 400 до 270°C) при его взаимодействии с окисленной поверхностью частиц железа, что объяснено высокой каталитической активностью формируемых при окислении частиц железа 1-мерных наноструктур гематита.

Показано, что после программируемого отжига активированной деформированием металл-полимерной смеси формируется пористый металл-оксид-полимерный нанокомпозит, состоящий из покрытых тонким ПК-нанослоем наночастиц (наноусов и нанолитьев гематита), вертикально растущих из частиц железа, армирующих окружающую полимерную матрицу.

Показана повышенная термокatalитическая активность металл-оксидных короначастиц железа в отношении реакции терморазложения поликарбонатов, что может быть использовано при решении проблем экономичной и производительной утилизации полимерных отходов с использованием наноструктурированных металл-оксидных катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology. Ed. Mehrani L. Springer Science + Business Media, LLC. 2009.
2. Sarita Kango, Susheel Kalia, Annamaria Celli, James Njuguna, Youssef Habibi, Rajesh Kumar // Progress in Polymer Science. 2013. V. 38. P. 1232–1261.
3. Yuvaraj Haldorai, Jae-Jin Shim // Fabrication of Metal Oxide–Polymer Hybrid Nanocomposites // Adv. Polym. Sci. // Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. https://doi.org/10.1007/12_2014_285
4. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 3. С. 261–266.
5. Котенев В.А., Жорин В.А., Киселев М.Р., Высоцкий В.В., Аверин А.А., Ролдугин В.И., Цивадзе А.Ю. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5. С. 512–516.
6. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 4. С. 350–358.
7. Liu W.C., Li A.D., Tan J. et al. // J. Applied Physics. 2005. V. 98. P. 024112.
8. Fang F.F., Liu Y.D., Choi H.J. // IEEE Transactions on Magnetics. 2009. V. 45. № 6. P. 2507.
9. Robinson B.H., Dalton L.R., Harper A.W. et al. // Chemical Physics. 1999. V. 245. P. 35–50.
10. Zhou X., Shin E., Wang K.W. et al. // Composites Science and Technology. 2004. V. 64. P. 2425–2437.
11. Shi Y., Li Z., Xu C., Miao W. et al. // Front. Mater. Sci. China. 2008. V. 2. P. 16–19.
12. Gupta M.C., Viswanath S.G. // J. Thermal Analysis. 1996. V. 46. P. 1671–1679.

13. *Mizuguchi J.* // J. Electrochemical Society. 2001. V. 148. P. J55–J58.
14. *Kotenev V.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2020. V. 56. № 6. P. 1159–1167.
15. *Gardiner D.J., Littleton C.J., Thomas K.M., Stratford K.N.* // Oxidation of Metals. 1987. V. 27. P. 57.
16. *Tjong S.C.* // Mater. Res. Bull. 1983. V. 18. P. 157.
17. *Thibeau R.J., Brown C.W., Heidersbach R.H.* // Appl. Spectroscopy. 1978. V. 32. P. 532.
18. *Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 3. С. 374–381.
19. *Kotenev V.A., Zhorin V.A., Kiselev M.R. et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2014. V. 50. P. 792–796.
20. *Tomić N.Z., Vuksanović M.M., Veljović Đ. et al.* // Science of Sintering. 2019. V. 51. P. 265–276.
21. *Sivalingam G., Madras G.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. P. 7716–7722.
22. *Vayssieres L., Manthiram A.* // One-Dimensional Metal Oxide Nanostructures, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. 2008. V. 8. P. 147.
23. *Lu J., Chang P., Fan Z.* // Mater. Sci. Eng. 2006. V. R52. P. 49.
24. *Comini E., Baratto C., Faglia G. et al.* // Prog. Mater. Sci. 2009. V. 54. P. 1.
25. *Vayssieres L., Hagfeldt A., Lindquist S.* // Pure Appl. Chem. 2000. V. 72. P. 47.
26. *Котенев В.А., Киселев М.Р., Высоцкий В.В., Аверин А.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 5. С. 510–516.