

УДК 546.26-162

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОКСИДА ГРАФИТА НА СТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ ЕГО ОБРАБОТКИ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**С.Г. Столярова¹, Е.С. Кобелева^{1,2}, И.П. Асанов^{1,2}, А.В. Окотруб^{1,2}, Л.Г. Булушева^{1,2}**¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: stolyarova@niic.nsc.ru

²*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия**Статья поступила 13 декабря 2016 г.**С доработки — 19 апреля 2017 г.*

Проведено исследование электронной структуры и функционального состава продуктов взаимодействия оксида графита (ОГ) с концентрированной серной кислотой (H_2SO_4) в зависимости от содержания кислорода в исходном соединении и температуры обработки. С использованием методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), измерения ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (NEXAFS) СК-края и инфракрасной (ИК) спектроскопии показано восстановление π -электронной системы графеновых плоскостей при температуре 200 °С. Агрегирование кислородных групп в ОГ, содержащем более 40 % кислорода, является причиной образования в плоскостях вакансионных дефектов с кислородными группами на краях. При увеличении температуры обработки ОГ до 280 °С происходит окисление π -областей базальной плоскости. Полученные результаты могут являться основой для контроля функционального состава, количества и размера вакансий в графитовых материалах.

DOI: 10.15372/JSC20170616

Ключевые слова: оксид графита, нагревание в серной кислоте, графен, дефекты, РФЭС, NEXAFS.**ВВЕДЕНИЕ**

Оксид графита (ОГ) является наиболее известным функциональным производным графита [1]. Впервые ОГ был получен в 1859 г. Бенджамином Броди при обработке графита смесью $KClO_3$ и H_2SO_4 [2]. Этот способ окисления графита получил название "метод Броди", два других популярных метода названы именами их разработчиков Штаудинмайера и Хаммерса [3]. Под действием сильных окислителей часть атомов графеновых слоев образует ковалентные связи с кислородом, что приводит к увеличению межслоевого расстояния в ОГ по сравнению с графитом. Предполагают, что на базальной плоскости формируются гидроксильные —ОН и эпоксидные —О— группы, в то время как карбонильные $C=O$ и карбоксильные —COOH группы присоединяются к атомам углерода на границе графеновых краев [1, 3, 4]. Общий состав ОГ описывается формулой CO_xH_y . В наиболее окисленных формах ОГ, имеющих желтый цвет, соотношение С:О варьируется от 2,1 до 2,9 [5]. Благодаря наличию кислородных групп ОГ образует стабильные суспензии в воде, которые используются для получения различных графеновых материалов и композитов на их основе [4, 6, 7].

Выбор конкретного метода синтеза ОГ, а также варьирование параметров синтеза позволяют менять не только концентрацию кислорода в продукте, но и относительное содержание разных кислородных групп [8]. Функциональный состав ОГ влияет на процесс его восстано-

ления [9]. В частности, ранее была отмечена роль интеркалированной между слоями ОГ воды [10] и оставшихся после синтеза примесей (H_2SO_4 , HCl) [11] в формировании продуктов восстановления ОГ. Процесс восстановления состоит в удалении кислородных групп под действием химических реагентов и/или нагревания при высокой температуре. Тип используемого реагента и условия обработки ОГ также влияют на структуру и состав конечного материала. В качестве восстановителей используют широкий спектр веществ: серную и фосфорную кислоты [12–15], боргидрид натрия, гидразин [6], витамин С, аминокислоты [16], гипофосфит натрия [17], сахара, порошки цинка, алюминия [16], галогенводородные кислоты (HI , HBr) [6, 17] и т.д. Пэй и др. [6] показали, что использование вместо гидразина HI позволяет получить графеновые слои с более высокой электропроводностью. При изменении температуры и длительности обработки ОГ в H_2SO_4 были синтезированы графитовые материалы, обладающие различной емкостью в электрохимическом конденсаторе [7]. В работе [12] было показано, что добавление небольших количеств H_2SO_4 в раствор диметилсульфоксида (ДМСО) увеличивает скорость восстановления ОГ, и электрохимическая емкость полученного продукта значительно выше, чем материала, восстановленного в чистом ДМСО.

Механизм восстановления ОГ в H_2SO_4 связывают с взаимодействием протонов с эпокси- и гидроксо-группами, приводящим к дегидратации и образованию связей $\text{C}=\text{C}$ [12, 18]. Этот процесс является экзотермическим, и молекулы H_2SO_4 , внедренные и диффундирующие между слоями ОГ, способствуют эффективному отводу тепла. Тем не менее при повышенной температуре возможно удаление кислорода вместе с атомами углерода и образование вакансионных дефектов в решетке графена [13, 14]. При использовании в этом процессе азотсодержащих растворителей, например диметилформамида (ДМФА), атомы азота встраиваются на границах таких вакансий [12].

В настоящей работе мы показываем, что образование вакансий в графеновых слоях зависит не только от температуры обработки ОГ в H_2SO_4 , но и от содержания кислорода в исходном соединении. Функциональный состав образцов исследован методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (NEXAFS) и инфракрасной (ИК) спектроскопии. Размер графеновых участков в продуктах синтеза оценен из данных спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Образцы ОГ были синтезированы модифицированным методом Хаммерса. Очищенный природный графит (1 г), NaNO_3 (1 г) и концентрированную H_2SO_4 (96 мл) поместили в колбу и перемешивали в течение 1 ч. Затем смесь охлаждали на ледяной бане до 0–10 °С. В реакционную смесь в течение 1 ч добавляли KMnO_4 (6 г) небольшими порциями. После добавления последней порции смесь выдерживали еще 20 мин и нагревали до 65 °С на масляной бане. Реакцию проводили 12 ч при перемешивании. После нагревания раствор разбавляли дистиллированной водой и добавляли по каплям 30 % раствор H_2O_2 до исчезновения коричневой окраски для перевода непрореагировавшего KMnO_4 в Mn^{2+} . Продукт окисления многократно промывали соляной кислотой и сушили в течение 36 и 96 ч (GO1 и GO2) на стеклянном фильтре, затем промывали ацетоном и гептаном для удаления остатков кислоты. В результате были получены два образца с меньшим (GO1) и большим (GO2) содержанием кислорода.

Навеску GO1 или GO2 помещали в колбу с концентрированной H_2SO_4 и нагревали в течение 60 мин при 200 °С. Полученный образец PG1 или PG2 промывали водой и сушили на воздухе. Кроме того, из более окисленного графита GO2 был получен образец PG280 при нагревании до 280 °С.

Инструментальные методы. Измерения спектров РФЭС и NEXAFS проводили на станции Российско-Германского канала синхротронного источника БЭССИ II (Берлин, Германия). NEXAFS спектры вблизи СК-края получали методом регистрации полного электронного выхода рентгеновского фотоэффекта. Энергетическое разрешение монохроматора составляло ~80 мэВ. Для измерения нормировочного спектра падающего излучения регистрировали электрический сигнал с золотой сетки, расположенной до образца. Спектры были привязаны по по-

ложению π^* резонанса графита с энергией 285,4 эВ. Спектры РФЭС измеряли при энергии возбуждающих квантов 800 эВ. Из-за сильной подзарядки образцов GO1 и GO2 их спектры регистрировали на лабораторном спектрометре SpecsLab RHOIBOS 150. В качестве источника возбуждения использовали монохроматизированное излучение линии AlK_{α} с энергией 1486,7 эВ. Привязку энергетической шкалы проводили по положению пика sp^2 -углерода при 284,5 эВ.

Спектры КР получены на спектрометре Spex 1877 при возбуждении аргоновым лазером с длиной волны 488 нм. ИК спектры порошков, запрессованных в таблетки KBr по стандартной методике, измеряли на просвет на спектрометре IFS-85 Bruker при комнатной температуре в диапазоне 400—4000 cm^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Фотографии ОГ демонстрируют различную структуру полученных образцов, проявляющуюся в окраске и дисперсности порошка (рис. 1). Образец GO1 имеет темно-коричневый цвет, образец GO2 — желто-коричневый. Более темный цвет образца связан с наличием большего числа неокисленных графитовых областей.

$C1s$ -спектры ОГ показали интенсивный пик при $\sim 287,5$ эВ, относящийся к углероду графеновой сетки, образующему ковалентную связь с кислородом эпоксидных, гидроксильных и карбонильных групп (компонента $C^*—O$), и менее интенсивный пик при $\sim 285,5$ эВ от атомов углерода, соседних с окисленным атомом (компонента $C^*—C(O)$) [19] (рис. 2, а). Меньшая относительная интенсивность компонента $C^*—C(O)$ в спектре образца GO2 свидетельствует о большем количестве кислородных групп на базальной плоскости этого материала. Дополнительно в $C1s$ -спектрах были выделены компонента при 284,5 эВ от sp^2 -гибридизованных областей и высокоэнергетическая компонента от углерода карбоксильных групп (компонента C^*OOH). Содержание кислорода в слоях GO1 и GO2, рассчитанное из площадей пиков, составляет ~ 40 и ~ 44 % соответственно, что подтверждает разную степень окисления графита, обусловленную продолжительностью стадии сушки продукта. $O1s$ -спектры ОГ были разложены на две компонента с энергиями $\sim 533,6$ и $532,8$ эВ, относящиеся к кислороду, связанному с углеродом одиночной $C—O$ или двойной $C=O$ связью [20] (см. рис. 2, б). Можно предположить, что

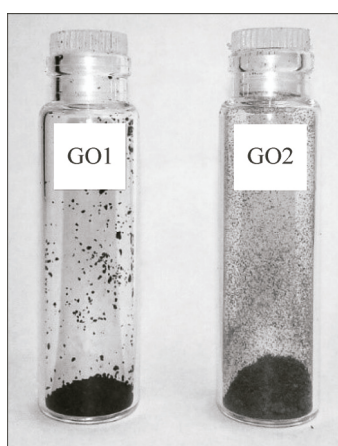


Рис. 1. Фотографии порошков исходных оксидов графита: GO1 — оксид с меньшим содержанием кислорода, GO2 — оксид с большим содержанием кислорода

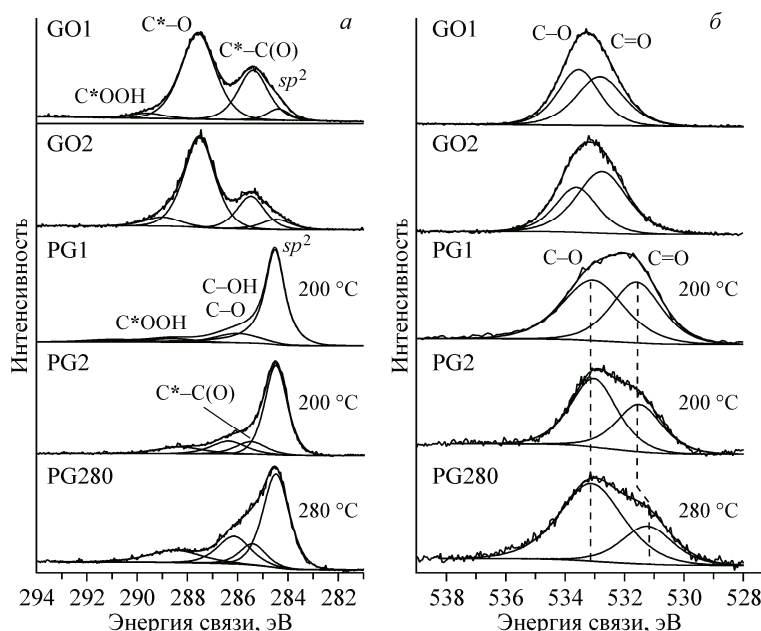


Рис. 2. Спектры образцов $C1s$ (а) и $O1s$ (б) исходных ОГ (GO1 и GO2) и продуктов их обработки в концентрированной H_2SO_4 при 200 °C (PG1 и PG2) и 280 °C (PG280)

во время высушивания оксида графита произошло дополнительное окисление водой из воздуха. Этому процессу способствовало наличие различных функциональных групп, образовавшихся в процессе окисления графита.

Обработка ОГ концентрированной H_2SO_4 при повышенной температуре приводит к частичному удалению кислородных групп, что подтверждается высокой относительной интенсивностью sp^2 -компоненты, которая становится доминирующей в $C1s$ -спектрах образцов PG1, PG2 и PG280 (см. рис. 2, а). Образцы, полученные при температуре 200 °С из разных исходных ОГ, отличаются степенью восстановления. Интенсивность высокоэнергетических компонент, относящихся к углероду, связанному с кислородом, выше в образце PG2, полученном из более окисленного графита GO2. Содержание кислорода в PG1 и PG2 составило ~19 и 25 % соответственно. Большая ширина sp^2 -пика в спектре образца PG2 указывает на более высокую дефектность графеновых участков [20] по сравнению с образцом PG1. Повышение температуры обработки GO2 до 280 °С приводит к увеличению содержания кислорода в продукте на 7 % по сравнению с образцом PG2, полученным при 200 °С.

$O1s$ -спектры выявили изменение электронного состояния кислорода в восстановленных образцах по сравнению с исходными ОГ (см. рис. 2, б). Положения компонент C—O и C=O смещаются к 533,1 и 531,6 эВ в спектрах образцов PG1 и PG2. Для образца PG280, содержащего наибольшее количество кислорода среди продуктов восстановления ОГ, компонента C=O имеет наименьшую энергию связи 531,2 эВ. Данные изменения мы связываем с различием в распределении кислородных групп в графеновой сетке. Большое число эпокси- и гидроксигрупп в ОГ способствует образованию между ними водородных связей [21], что может ослаблять связи C—O, смещая $O1s$ -уровни к кислороду двойных связей. В образцах, обедненных кислородом, эти группы могут быть значительно удалены друг от друга. Отличия в спектре образца PG280 могут быть объяснены формированием карбоксильных групп на границах вакансий, формирующихся в графеновых сетках при обработке ОГ кипящими минеральными кислотами [13, 14].

Изменения в ближней тонкой структуре рентгеновского поглощения вблизи СК-края образцов PG1, PG2 и PG280 представлены на рис. 3. NEXAFS спектр образца PG1, полученного из ОГ с меньшим содержанием кислорода, показал π^* -резонанс с энергией 285,1 эВ, узкий пик при 291,5 эВ, соответствующий σ^* -экситону, и резонанс с энергией 292,5 эВ, сформированный $1s \rightarrow \sigma^*$ переходами [22]. Малая ширина этих пиков и невысокая интенсивность особенности при 288,2 эВ, относящейся к окисленному углероду, указывают на высокую степень восстановления образца с сохранением кристалличности графеновых плоскостей. Спектры СК-края образцов PG2 и PG280, полученных из более окисленного графита GO2, показали уширение π^* - и σ^* -резонансов и подавление σ^* -экситона. Такие спектральные особенности обусловлены образованием большого числа различных дефектов в графене. Увеличение содержания кислородных групп в этих образцах по сравнению с образцом PG1 следует из высокой интенсивности пика, расположенного между π^* - и σ^* -резонансами. Энергетическое положение этого пика ~288,6 эВ соответствует углероду карбоксильных групп (C^*OOH) [23].

Сравнительный анализ функционального состава образцов GO1 и GO2 и продуктов их обработки в H_2SO_4 проведен методом ИК спектроскопии (рис. 4, а). В спектрах исходных ОГ присутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям групп C=O при 1730 см^{-1} , C—OH при

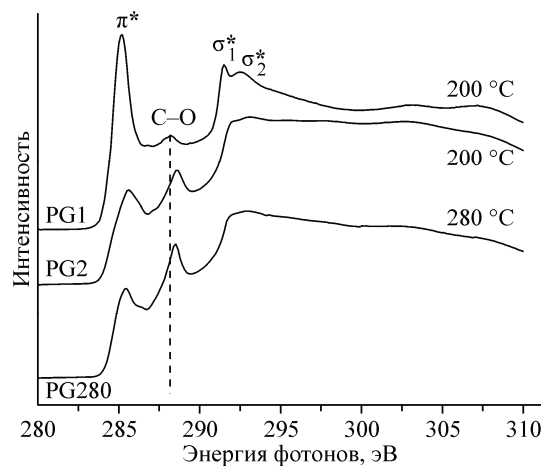


Рис. 3. NEXAFS спектры СК-края образцов PG1, PG2 и PG280, полученных при обработке ОГ GO1 при 200 °С и GO2 при 200 и 280 °С

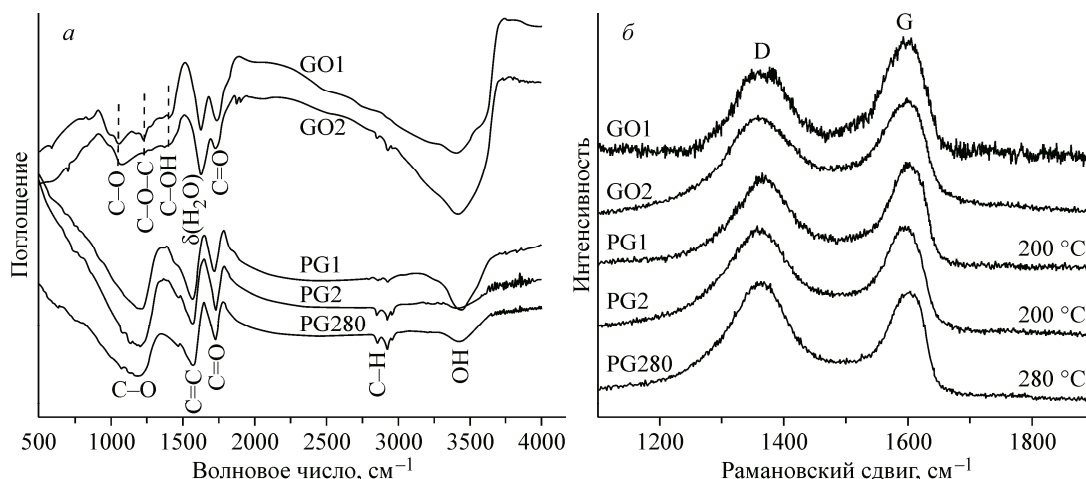


Рис. 4. ИК спектры (а) и КРС спектры (б) образцов ОГ и продуктов их обработки в H_2SO_4 при 200 и 280 °С

1410 cm^{-1} , C—O—C при 1230 cm^{-1} и C—O при 1050 cm^{-1} , а также валентным колебания —O—H (широкий пик на 3400 cm^{-1}) и деформационным колебаниям воды при 1630 cm^{-1} [24, 25]. Спектр образца GO2 показал полосы C—H колебаний (2850 и 2920 cm^{-1}), которые могут быть отнесены к группам гептана (— CH_2 , — CH_3), используемого на последнем этапе очистки ОГ. В более окисленном образце GO2 колебания кислородных групп в диапазоне 1000—1500 cm^{-1} менее выражены из-за более высокого содержания воды в межплоскостном пространстве оксида. ИК спектры образцов PG1 и PG2, полученных из разных ОГ нагреванием в H_2SO_4 при 200 °С, показали уменьшение интенсивности полос поглощения связей C=O и C—O и появление полос, относящейся к C=C колебаниям графитовой сетки при 1570 cm^{-1} , активированным в результате удаления кислородных групп с базальной плоскости. Интенсивность колебаний групп C—O, C=O и C—H выше для образца PG2, что согласуется с данными РФЭС и NEXAFS. ИК спектр образца PG280, полученного при 280 °С, показал рост интенсивностей валентных колебаний C—H относительно образца PG2, синтезированного при меньшей температуре. Данный результат можно объяснить тем, что при нагревании происходит декарбоксилирование (C^*-COOH), в процессе которого углерод уходит в виде CO_2 , а протон присоединяется к C^* .

Размер бездефектных графеновых областей в исследованных образцах был оценен из спектров КР. Спектры всех исследованных образцов представлены двумя пиками при 1358 и 1598 cm^{-1} (см. рис. 4, б), относящимися к модам D и G колебаний графеновой сетки. Мода G характеризует колебания связей C—C в гексагональной плоскости, а мода D возникает при наличии дефектов. Дефектность всех образцов была оценена из отношения интегральных площадей мод D и G. Размер бездефектных областей (L_a) был оценен как 2 и 1 нм для GO1 и GO2 соответственно, что согласуется с меньшим содержанием кислорода в образце GO1 [26, 27]. Для образцов, обработанных в кислоте, L_a рассчитан по формуле:

$$L_a = 2,4 \cdot 10^{-10} \cdot \lambda_{\text{лазер}}^4 \cdot (G/D),$$

Отношение интегральных интенсивностей мод D и G и размер бездефектных областей в исследованных образцах, оцененные из спектров КР

Образец	I_D/I_G	L_a , нм
GO1	0,8	2
GO2	1,2	1
PG1	1,6	9
PG2	1,9	7
PG280	2,4	6

где D и G — площади пиков; $\lambda_{\text{лазер}}$ — длина волны лазера. Значения I_D/I_G и L_a представлены в таблице. Более высокая интенсивность соответствующего пика в спектре КР образца GO2 и меньшее значение L_a связаны с большей степенью окисления этого образца. При удалении кислородных групп с базальной плоскости следует ожидать понижения интенсивности моды D и увеличение размеров графеновых участков. Расчеты по спектрам образцов PG1, PG2 и PG280 показали ожидаемый результат. Увеличение I_D/I_G и уменьшение L_a

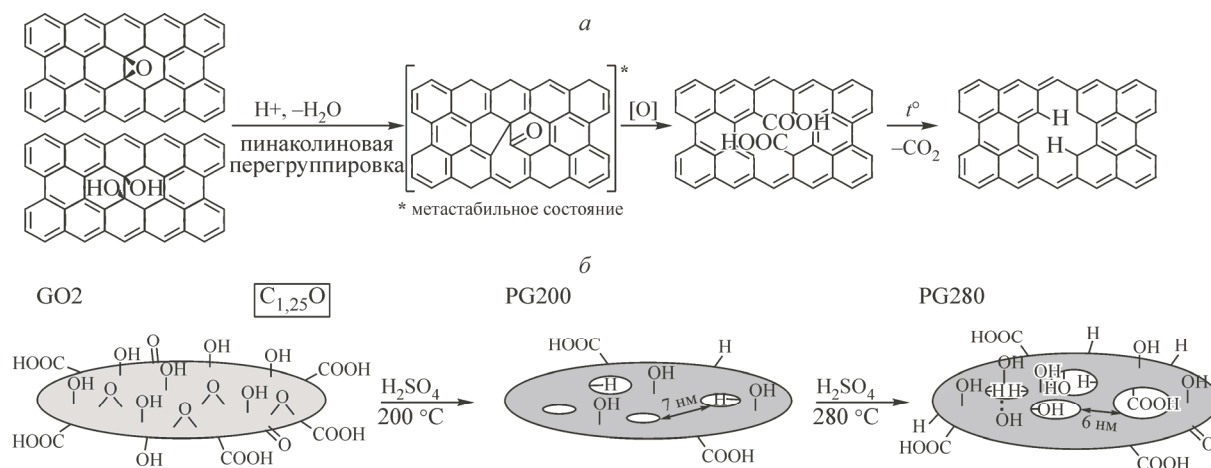


Рис. 5. Схематическое представление механизма образования вакансий в процессе восстановления ОГ (а) и структуры продуктов обработки ОГ (на примере образца с большим содержанием кислорода) в концентрированной H_2SO_4 при повышенной температуре (б)

можно объяснить формированием вакансий, размер и число которых растет с повышением температуры обработки H_2SO_4 . Отметим, что при использовании ОГ с более низким содержанием кислорода (образец GO1) происходит меньшее разрушение π -системы, что согласуется с данными NEXAFS.

Механизм образования вакансий в графеновых плоскостях при обработке ОГ горячей концентрированной H_2SO_4 , предложенный В.А. Туром, схематически представлен на рис. 5, а. На первом этапе происходит пинаколиновая перегруппировка эпокси-группы или двух находящихся рядом гидроксильных групп. В результате образуется кетон и два соединенных общей связью 5- и 7-членных кольца, которые менее стабильны, чем углеродный гексагон. Под воздействием окислителя связь между этими кольцами разрывается с образованием двух карбоксильных групп на границе вакансии. При нагревании карбоксильные группы разлагаются с выделением CO_2 . При этом оставшийся протон присоединяется к углероду на границе вакансии, и это подтверждается наличием $C-H$ колебаний в ИК спектрах восстановленных ОГ (см. рис. 4, а). Образование вакансий большого размера происходит в местах агрегации гидроксильных и эпокси-групп, что более вероятно для сильно окисленных графитов [23].

Изменение структуры продукта обработки ОГ горячей H_2SO_4 при увеличении температуры проиллюстрировано на рис. 5, б для более окисленного образца GO2. При $200^\circ C$ происходит частичное удаление кислородных групп с базальной плоскости и образование вакансий. Границы вакансий насыщаются водородом и карбоксильными группами. Увеличение температуры синтеза до $280^\circ C$ приводит к увеличению размера вакансий и окислению графеновых плоскостей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что содержание кислорода в исходном ОГ влияет на структуру и функциональный состав продуктов его взаимодействия с концентрированной серной кислотой. Нагрев ОГ в H_2SO_4 при $200^\circ C$ приводит к удалению кислородных групп с базальной плоскости и образованию вакансионных дефектов. Степень перфорирования графеновых слоев возрастает для ОГ с большей исходной концентрацией кислородных групп. Границы образовавшихся вакансий декорируются атомами водорода и кислородными группами. При увеличении температуры обработки ОГ до $280^\circ C$ происходит окисление π -областей базальной плоскости. Предложен механизм образования вакансий в базальной плоскости через пинаколиновую перегруппировку с удалением карбоксильных групп при нагревании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang D., Velamakanni A., Bozoklu G., Park S., Stoller M., Piner R.D., Stankovich S., Jung I., Field D.A., Ventrone C.A., Ruoff R.S. // *Carbon*. – 2009. – **47**. – P. 145.
2. Brodie B.C. // *Philos. Trans. R. Soc. London*. – 1859. – **149**. – P. 249.
3. Dreyer D.R., Park S., Bielawski W.C., Ruoff R.S. // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – **39**. – P. 228.
4. Mao S., Pu H., Chen J. // *RSC Adv.* – 2012. – **2**. – P. 2643.
5. Махорин К.Е., Заяц Н.Н. // *Хим. Технология*. – 1990. – **7**, № 3. – С. 34.
6. Pei S., Zhao J., Du J., Ren W., Cheng H.M. // *Carbon*. – 2010. – **48**. – P. 4466.
7. Tur V.A., Okotrub A.V., Shmakov M.M., Fedorovskaya E.O., Asanov I.P., Bulusheva L.G. // *Phys. Status Solidi B*. – 2013. – **250**. – P. 2747.
8. Huang Q., Sun H.J., Peng T.J. // *Adv. Mater. Res.* – 2012. – **366**. – P. 291–295.
9. Marcano D., Kosynkin D., Berlin J. // *ACS Nano*. – 2010. – **4**. – P. 4806.
10. Acik M., Mattevi C., Gong C., Lee G., Cho K., Chhowalla M., Chabal Y.J. // *ACS Nano*. – 2010. – **4**. – P. 5861.
11. Hong Y., Wang Z., Jin X. // *Sci. Rep.* – 2013. – **3**. – P. 3439.
12. Tien H.N., Luan V.H., Lee T.K., Kong B.S., Chung J.S., Kim E.J., Hur S.H. // *Chem. Eng. J.* – 2012. – **211**. – P. 97.
13. Okotrub A.V., Yudanov N.F., Tur V.A., Asanov I.P., Shubin Yu.V., Vyalikh D.V., Bulusheva L.G. // *Phys. Status Solidi B*. – 2012. – **249**. – P. 2620.
14. Юданов Н.Ф., Окотруб А.В., Булушева Л.Г., Асанов И.П., Шубин Ю.В., Юданова Л.И., Алферова Н.И., Соколов В.В., Гаврилов Н.Н., Тур В.А. // *Журн. структур. химии*. – 2011. – **52**, № 5. – С. 932.
15. Er E., Celikkan H. // *RSC Adv.* – 2014. – **4**. – P. 29173.
16. Chen D., Li L., Guo L. // *Nanotechnology*. – 2011. – **22**. – P. 325601.
17. Wang X., Xing W., Yu B., Feng X., Song L., Hu Y. // *J. Mater. Chem.* – 2013. – **1**. – P. 690.
18. Chen J.L., Yan X.P. // *J. Mater. Chem.* – 2010. – **20**. – P. 4328.
19. Федоровская Е.О., Булушева Л.Г., Куреня А.Г., Асанов И.П., Окотруб А.В. // *Электрохимия*. – 2016. – **52**, № 5. – С. 497.
20. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Asanov I.P., Fonseca A., Nagy J.B. // *J. Phys. Chem. B*. – 2001. – **105**. – P. 4853.
21. Yan J.A., Chou M.Y. // *Phys. Rev. B*. – 2010. – **82**. – P. 21.
22. Brandes J.A., Cody G.D., Rumble D., Haberstroh P., Wirick S., Gelinas Y. // *Carbon*. – 2008. – **46**. – P. 1424.
23. Hunt A., Dikin D.A., Kurmaev E.Z., Boyko T.D., Bazylewski P., Chang G.S., Moewes A. // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – **22**. – P. 3950.
24. Shlyakhova E.V., Bulusheva L.G., Kanygin M.A., Plyusnin P.E., Kovalenko K.A., Senkovskiy B.V., Okotrub A.V. // *Phys. Status Solidi B*. – 2014. – **251**. – P. 2607.
25. Jeong H.K., Noh H.J., Kim J.Y., Jin M.H., Park C.Y., Lee Y.H. // *EPL (Europhysics Lett.)*. – 2008. – **82**. – P. 67004.
26. Cancado L.G., Jorio A., Ferreira E.H.M., Stavale F., Achete C.A., Capaz R.B., Moutinho M.V.O., Lombardo A., Kulmala T.S., Ferrari A.C. // *Nano Lett.* – 2011. – **8**. – P. 3190.
27. Lucchese M.M., Stavale F., Ferreira E.H.M., Vilani C., Moutinho M.V.O., Capaz Rodrigo B., Achete C.A., Jorio A. // *Carbon*. – 2010. – **48**. – P. 1592.