

OXIDATION OF FULLERITE C₆₀ AT LOW TEMPERATURE AND OXYGEN PRESSURE

Skokan E.V. *, Shul'ga Yu.M.,⁽¹⁾ Martynenko V.M.⁽¹⁾, Kirillov A.I.⁽²⁾, Chelovskaya N.V.,
Tamm N.B., Karnatsevich V.L.⁽²⁾, Davydov V.Ya., Arkhangelskii I.V.

Department of Chemistry, Moscow State University, Moscow, 119992, Russia

⁽¹⁾ Institute of problem of chemical physics RAS, Chernogolovka, 142432, Russia

⁽²⁾ G.A. Razuvaev-Institute of Organometallic Chemistry of RAS, Nizhny Novgorod, 603600, Russia

Introduction

Fullerenes and their derivatives provided by different companies for science and technology should keep intact properties upon use and storage. Since most of fullerene-based materials are exposed to air, it is of interest to study their stability under these conditions. Of particular interest are the data on oxidation of these materials at relatively low temperatures and influence of oxidation products on properties. There are a large number of works concerning the reaction of different forms of fullerite C₆₀ (crystals and films) with molecular oxygen under various conditions [1-15].

Thermal oxidation of fullerite C₆₀ (C₇₀) with molecular oxygen is reported in detail in [1, 2]. It was established that the reaction of fullerite with O₂ is accompanied by the formation of various products ranging from intercalation compounds to carbon dioxide. According to X-ray photoelectron and IR spectroscopy data, the oxygen first adds to C₆₀ via single bond. Within the temperature range up to 370 K, the concentration of these adducts was so low that they cannot be determined by the IR method. Increasing in the temperature to 470 K led to the formation of epoxy groups and cage opening of the fullerene framework. At 570 K, a series of fragments with epoxy, carbonyl, and carboxyl groups were found in the oxidation products.

The data of ¹³C NMR [3-5] indicated intercalation of molecular oxygen in C₆₀. The oxygen was found to diffuse readily into the octahedral interstitial sites of the face-centered lattice of C₆₀ and fill them depending on the oxygen pressure and exposure time. Under normal conditions, about 1% of the interstitial sites of C₆₀ are filled with oxygen molecules [3]. However, exposure of fullerite C₆₀ to 1.5x10⁷ Pa nitrogen gas [4] did not change the ¹³C NMR spectrum. In [5], a conclusion was drawn that C₆₀ reacts with

O₂ without chemical bonding or charge transfer but through the dipole-dipole interaction between the ¹³C nuclear and O₂ magnetic moments.

In [6], elimination of CO, CO₂, and O₂ from crystals of C₆₀ grown by sublimation was studied, the data obtained confirming the presence of molecular oxygen species in crystals; the formation of CO and CO₂ was observed, beginning from 580 K. In [7- 9], gasification of fullerite C₆₀ in oxygen was investigated using the thermal analysis; it was found that chemisorption of oxygen started at about 523 K to yield C_x-O_y adducts, while CO and CO₂ were formed at temperatures above 573 K. The fact of chemisorption of oxygen was confirmed by the data on oxidation of different forms of carbon at a low oxygen pressure (<2 Pa,) and the temperatures up to 1223 K. In [11], the temperature dependence of electrical conductivity of C₆₀ (films and crystals) was determined at similar (or lower) oxygen pressures and temperatures up to 850 K. The electrical resistance decreased with temperature while finally, above ca. 700 K, increased. This can be explained by elimination of sorbed oxygen and reaction of residual chemisorbed oxygen with the C₆₀ molecules.

Thus, it was established that at room temperature, molecules of C₆₀ are stable in air, and O₂ is sorbed by C₆₀. However, fullerene materials are not exposed only to air but also to light. R. Taylor *et al.* [12] studied 13 differently sourced samples of fullerite C₆₀, which were exposed to air and day light at room temperature for 40 h. After exposure, the samples were dissolved in an organic solvent and analyzed using the HPLC method: in all samples, C₁₂₀O (about 1%) was detected, which can further react with O₂ or C₆₀ to yield polymers.

In [13], a stable surface layer 15 nm in thickness with the C:O = 10 : 1 ratio was found in C₆₀ films exposed to air for several minutes. It was removed

* Fax: (095) 939 12 40

E-mail: skokan@phys.chem.msu.ru

after heating the films at 453 K for 2 h under vacuum.

Effect of laser irradiation (541.5 nm) on single crystals of C60 in the presence of air was studied in [14] using Raman spectroscopy. The disordering of sp²-hybridized carbon atoms of the C60 molecules and the formation of glassy carbon phase were observed. The photoelectron spectroscopy data evidenced that sorbed oxygen is involved in photooxydation of C60 exposed to UV [15].

The aim of this work was to study the initial stage of thermal oxidation of fullerite C60 at a minimal concentration of oxygen. The preliminarily evacuated sample of fullerite C60 was heated and the composition of gas phase was determined using the mass spectral analysis.

Experimental

A magnetic MI-1201-I mass spectrometer was used. The sample of C60 was obtained using the following procedure: fullerite C60 was heated at 573 K under vacuum for degassing and then sublimed at 773-823 K. Prior the mass spectral analysis, the sublimed sample (1 g) was charged into a quartz ampoule, which was preliminarily annealed in air at 700°C for 5 h. The ampoule was placed in a pyrolyzer connected hermetically with a mass spectrometer inlet system. The temperature of pyrolyzed was kept constant within 10 K. The sample was degassed at 503-523 K up to the residual pressure of ca. 7.5 Pa and cooled to room temperature. The air (1.10⁻⁵ Pa) or oxygen (6.6 10⁻⁴ Pa) let in the pyrolyzer; which was further allowed to stand for 5 h. Then the ampoule was evacuated to ca. 7.5·10⁻⁴ Pa, disconnected from a mass spectrometer vacuum system, heated to 338 K and allowed to stand at this temperature for 40-60 min, then the mass spectral analysis was carried out using the routine procedure. After the ion currents were measured, the ampoule was evacuated at 338 K to 7.7·10⁻⁴ Pa, and gases were repeatedly collected within the 338-373 K and 373-473 K ranges. Three series of these experiments were carried out with both air and ¹⁸O.

Results and discussion

The following was observed upon air inlet and its sorption with fullerite C60.

1. The ion current ratio $I(\text{O}_2^+)/I(\text{N}_2^+)$ increases with temperature due to increase in the relative content of O₂ in gases eliminated from C60, which was 10-fold higher than that in air.
2. When the sample of fullerite C60 evacuated for 24 h at room temperature and then heated to 338 K, the content of O₂ in the gaseous products

slightly increased (the $I(\text{O}_2^+)/I(\text{N}_2^+)$ ratio increased by a factor of 1.3).

This confirms the known fact that desorption of O₂ from fullerite is noticeable smaller than desorption of N₂. Desorption of CO₂ was rather similar to that of N₂. We failed to detect CO and CO₂ in the experiments with air, first, because of enhanced background signals of CO⁺ and CO₂⁺ assigned to oxygen oxide and dioxide occurring in air used and, secondly, because of overlapping the N₂⁺ and CO⁺ signals (28 aum). These problems were solved when oxygen enriched with heavy isotopes was used instead of air.

The mass spectrum of oxygen enriched with ¹⁸O showed that

1) the enriched oxygen has the isotope composition ¹⁶O : ¹⁷O : ¹⁸O = 0.10:0.12:0.78.; the calculated and measured isotope distribution ³²O₂: ³³O₂: ³⁴O₂: ³⁵O₂: ³⁶O₂ = 0.014: 0.021: 0.192: 0.144: 0.628 coincided within to 2%;

2) N₂, CO, and CO₂ containing in the oxygen used and those in the mass spectrometer cannot be distinguished; the intensities of the corresponding ion currents were not more than 2% of the intensity of most intense signal $I([\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}]^+)$.

The mass spectra of desorption products at T = 292, 292-338, and 338-373 K are similar; the highest is the signal of ¹⁸O₂⁺; the background signals of C¹⁸O⁺ and C¹⁸O₂⁺ are low-intense and stable signals. However, at 373-473 K, the relative contents of CO (30 aum) and CO₂ (46 aum), which were measured as a ratio of the ion currents $I(30 \text{ aum})/I(36 \text{ aum})$ and $I(46 \text{ aum})/I(36 \text{ aum})$, increased to 83% and 33%, respectively.

The results of mass spectral experiments evidenced that oxidation of fullerite starts at T ≤ 473 K, the residual oxygen that was sorbed with fullerite at room temperature and kept after repeated evacuation to 7.5·10⁻⁴ Pa with heating at 338-373 and 373-473 K being involved in oxidation. In other words, evacuating of fullerite with heating is accompanied a competition of two processes: elimination (diffusion) of oxygen from fullerite and its reaction with C60.

Note in conclusion that the oxygen sorbed or oxidation products (C_x-O_y adducts), as well as CO and CO₂ eliminated at heating the samples under vacuum, are obstacles only in some specific cases.

Acknowledgments

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, projects nos. 01-03-32994 and 03-03-32976.

References

1. Wohlers M, Werner H, Herein D, Schedel-Niedrig T, Bauer A, Schlogl R. Reaction of C60

- and C70 with molecular oxygen. *Synthetic Metals* 1996;77:299-302.
- Werner H, Schedel-Niedrig Th, Wohlers M, Herein D, Herzog B, Schlogl R, Keil M, Bradshaw AM, Kirschner J. Reaction of Molecular Oxygen with C60: Spectroscopic Studies. *J Chem Soc Faraday Trans* 1994;90(3):403-409.
 - Assink RA, Schirber JE, Loy DA, Morosin B, Carlson GA. Intercalation of molecular species into the interstitial sites of fullerene. *J Mater Res* 1992;7(8):2136-2143.
 - Gu M, Tang TB, Hu C, Feng D. Order-disorder transition in solid C60 charged with O2 and with N2: A study with dielectric and ¹³C NMR spectroscopies. *Phys Rev B* 1998;58(2):659-663.
 - Bernier P, Luk'yanchuk I, Belahmer Z, Ribet M, Firlej L. High-resolution ¹³C NMR study of oxygen intercalation in C60. *Phys Rev B* 1996;53(11):7535-7538.
 - Bensch W, Werner H, Bartl H, Schlogl R. Single-Crystal Structure of C60 at 300 K Evidence for the Presence of Oxygen in a Statically Disordered Model. *J Chem Soc Faraday Trans* 1994;90(18):2791-2797.
 - Chen HS, Kortan AR, Haddon RC, Fleming DA. Thermodynamics of C60 in pure O2, N2, and Ar. *J Phys Chem* 1992;96:1016-1018.
 - Ismail IMK, Rodgers SL. Comparisons between fullerene and forms of well-known carbons. *Carbon* 1992;30(2):229-239.
 - Gallagher PK, Zhong Z. Some applications of thermal analysis to fullerenes. *J Thermal Analysis* 1992;38:2247-2255.
 - Gozzi D, Guzzardi G, Salleo A. High temperature reactivity of different forms of carbon at low oxygen fugacity. *Solid state ionics* 1996;83:177-189.
 - Rabenau T, Roth S, Kremer RK. Influence of oxygen impurities on electrical properties of fullerene C60. *Acta Physica Polonica A* 1995;87:881-884.
 - Taylor R, Barrow MP, Drewello T. C60 degrades to C120O. *Chem Commun* 1998;2497-2498.
 - Makarova TL, Sakharov VI, Serenkov IT, Vul' AYa. Photo-induced transformation of C60 films with and without oxygen. *Fizika Tverdogo Tela (rus)* 1999;41(3):554-558.
 - Ito A, Morikava T, Takahashi T. Photo-induced polymerization and oxidation of C60 observed by photoelectron spectroscopy. *Chem Phys Lett* 1993;211(4,5):333-336.
 - Matsuishi K, Ohno T, Yasuda N, Nakanishi T, Onari S, Arai T. Photo-induced transformation of C60 films and single crystals by laser irradiation. *J Phys Chem Solids* 1997;58(11):1747-1752.

ОКИСЛЕНИЕ ФУЛЛЕРИТА C₆₀ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРЕ И ДАВЛЕНИИ КИСЛОРОДА

Скокан Е.В.*, Шульга Ю.М.⁽¹⁾, Мартыненко В.М.⁽¹⁾, Кириллов А.И.⁽²⁾, Человская Н.В., Тамм Н.Б., Карнацевич В.Л.⁽²⁾, Давыдов В.Я., Архангельский И.В.

Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, 119992, Ленинские горы, д.1, стр. 3, Россия

⁽¹⁾ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

⁽²⁾ Институт металлоорганической химии РАН им. Г.А. Разуваева, ул. Тропинина, 49, ГСП-445, 603600, Н. Новгород, Россия

Введение

Фуллерены и их производные, поставляемые различными фирмами для научных и производственных нужд должны не только обладать определенными свойствами, но и сохранять их постоянными во время эксплуатации и хранения. Т.к. подавляющее большинство фуллереновых материалов контактируют с атмосферой, то их поведение в условиях близких к атмосферным вызывает пристальный интерес. В первую очередь речь идет о низкотемпературном окислении и влиянии продуктов окисления на свойства фуллереновых материалов. Взаимодействие молекулярного кислорода с фуллеритом C₆₀ в его различных состояниях (моно- и поликристаллическом, в пленках) изучались различными методами в широком интервале концентраций кислорода в разных условиях [1-15].

Наиболее полные сведения о термическом окислении фуллерита C₆₀ (C₇₀) молекулярным кислородом, начиная с комнатной температуры, дано в работах [1,2]. Было показано, что взаимодействие O₂ с фуллеритом приводит к широкому набору продуктов: от интеркалята кислорода в фуллерите C₆₀ до диоксида углерода. Согласно данным РФЭС и ИК окисление начинается с присоединения кислорода к молекулам фуллерена с образованием одинарной связи. При нагревании до 370 К количество таких продуктов мало и не регистрируется методом ИК. Увеличение температуры до 470 К ведет к образованию эпоксигрупп и связанным с этим раскрытием углеродного каркаса. При 570 К продукты деградации фуллеренов состоят из ряда фрагментов с эпокси-, карбонил- и карбоксильными группами

При комнатной температуре, как было установлено методом ЯМР на ядрах ¹³C [3-5], происходит интеркалирование молекулярного кислорода в фуллерит C₆₀. Кислород легко диффундирует в пустоты гранецентрированной кубической (г.ц.к.) решетки C₆₀, заполняя в зависимости от давления O₂ и времени экспозиции образца в кислородную атмосферу от 1 до 6 октаэдрических пустот. При нормальных условиях молекулярный кислород занимает около 1% пустот [3]. Экспозиция фуллерита C₆₀ в атмосферу азота при 1,5x10⁷ Па не регистрируется в ЯМР ¹³C спектрах [4]. В работе [5] сделан вывод о том, что взаимодействие O₂ с молекулами C₆₀ не приводит к образованию химической связи или переносу заряда, а носит характер обменного взаимодействия между ядерным магнитным моментом атома ¹³C и спином молекулы O₂.

Молекулярный характер присутствия кислорода в кристаллах фуллерита C₆₀ при комнатной температуре показан в работе [6] при изучении десорбции CO, CO₂ и O₂ из монокристаллов C₆₀, выращенных с помощью сублимационной технологии. Появление CO и CO₂ начинается с 580 К. Авторы [7-9], изучая процессы газификации фуллерита C₆₀ в атмосфере кислорода методом термического анализа, независимо друг от друга установили, что окисление начинается с хемосорбции кислорода в районе 523 К с образованием C_x-O_y аддуктов, а образование газообразных CO и CO₂ начинается с температуры выше 573 К. Позднее факт хемосорбции кислорода был подтвержден в работе [10], в которой изучалось сравнительное окисление разнообразных углеродных форм при низком давлении O₂ (< 2 Па) до 1223 К. Примерно при том же или меньшем давлении кислорода проводились

* Факс: (095) 939 12 40

E-mail: skokan@phys.chem.msu.ru

измерения температурной зависимости (до 850 К) проводимости пленок и кристаллов C₆₀ [11]. Уменьшение сопротивления с ростом температуры и его увеличение, начиная с 700К, объясняется сначала десорбцией кислорода, а затем реакцией остаточного хемисорбированного кислорода с молекулами C₆₀.

Таким образом установлено, что при комнатной температуре молекулы C₆₀ стабильны в атмосфере кислорода, а кристаллы C₆₀ адсорбируют O₂. Но при работе с фуллереновыми материалами на атмосфере на них действует еще и свет. Р. Тэйлор и др. [12], целенаправленно изучая 13 образцов фуллерита C₆₀ разного происхождения, экспонировали их на воздухе и дневном свете в течение 40 часов при комнатной температуре. После растворения методом ВЭЖХ были зарегистрированы во всех образцах около 1% C₁₂₀O, который может в дальнейшем вступать в реакции с O₂ или C₆₀O, образуя полимеры, которые проявляют себя плохой растворимостью в стандартных для C₆₀ растворителях.

Образование стабильного поверхностного слоя толщиной 15 нм с соотношением C:O=10:1 при экспонировании пленок C₆₀ на воздух в течение нескольких минут было установлено в работе [13] методами эллипсометрии и резерфордского обратного рассеяния. Прогрев пленок в вакууме при 453 К в течение 2 часов приводит к удалению поверхностного слоя.

Естественно, что использование интенсивного светового излучения не только видимого, но и УФ диапазона, расширяет возможности исследования процессов фотоокисления и их продуктов. Воздействие лазерного излучения (541.5 нм) в присутствии атмосферного кислорода на монокристаллы C₆₀ было исследовано в работе [14] методом КР; обнаружено разупорядочение sp² гибридизированных атомов углерода молекул C₆₀ и образование стеклообразных графических частиц. Но и остаточный адсорбированный кислород участвует в фотоокислении фуллерита C₆₀ при облучении его УФ, как это было показано методом фотоэлектронной спектроскопии [15].

Задача, которую мы поставили перед собой - чувствительным методом определить начальную стадию термического окисления фуллерита C₆₀ при минимальной концентрации кислорода. Для этого масс-спектральным методом анализировалась газовая фаза над фуллеритом C₆₀ после его вакуумирования и

термического нагрева.

Экспериментальная часть

Эксперимент по сорбции кислорода и газовой выделению из фуллерита C₆₀ был проведен *in situ* в магнитном масс-спектрометре МИ-1201 И. В работе был использован сублимат C₆₀, полученный следующим образом. После обезгаживания фуллерита C₆₀ в вакууме при 573 К сублимация проводилась при 770-820 К. Перед масс-спектральным экспериментом фуллерит C₆₀ (сублимат, 1 грамм) помещали в находящуюся при комнатной температуре кварцевую ампулу, предварительно прокаленную на воздухе при температуре 973 К в течение 5 часов. Ампулу размещали в приставке для пиролиза и герметично соединяли с системой напуска масс-спектрометра. Точность поддержания температуры в пиролизере составляла 10 градусов. Предварительную дегазацию фуллерита осуществляли при 500-520 К до давления $\sim 7,5 \times 10^{-4}$ Па. Появление в остаточных масс-спектрах пиков, обусловленных углеводородами, было исключено тем, что вакуум создавали с помощью диффузионных ртутных насосов и магнитно-разрядного насоса. После остывания фуллерита до комнатной температуры в пиролизер напускался воздух (1 атм) или кислород ($6,6 \times 10^4$ Па) и выдерживался в течение 5 часов. Затем ампулу с фуллеритом снова откачивали при комнатной температуре до давления $\sim 7,5 \times 10^{-4}$ Па и отсоединяли от вакуумной системы масс-спектрометра. После этой откачки температуру находящегося в ампуле образца поднимали до 338 К, выдерживали при этой температуре 40-60 минут и после чего начинали масс-спектрометрический анализ. Анализ газовой фазы проводился по стандартной методике напуска газов через вентиль тонкой регулировки в ионный источник масс-спектрометра. После измерения ионных токов ампулу опять вакуумировали (при 338 К) до давления $\sim 7,5 \times 10^{-4}$ Па. Новый сбор газа проводили в температурных диапазонах 338-373 К и 373-473 К. Было проведено три таких серии экспериментов, как с воздухом, так и с кислородом ¹⁸O.

Результаты и обсуждение

При напуске воздуха и его сорбции фуллеритом C₆₀ было отмечено следующее.

1. Отношение ионных токов I(O₂⁺)/I(N₂⁺) с поэтапным повышением температуры увеличивалось, что отражало рост

относительного содержания содержания O_2 в выделившейся из фуллерита газовой смеси, который достиг коэффициента 10 по сравнению с содержанием кислорода в воздухе.

2. После длительной откачки (24 часа) при комнатной температуре был проведен анализ газовой фазы, собранной в результате нагрева фуллерита C60 до 328 К. Газовая фаза обогатилась кислородом, но не значительно (отношение ионных токов $I(O_2^+)/I(N_2^+)$ увеличилось в 1.3 раза).

Эти наблюдения подтвердили известный факт [6], что десорбция кислорода из фуллерита значительно меньше азота. Заметного отличия в десорбции CO_2 по отношению к N_2 не было зарегистрировано. Но в экспериментах с воздухом не удалось выяснить, образуются ли оксид и диоксид углерода, во-первых, из-за сильного увеличения фоновых сигналов CO^+ и CO_2^+ от оксида и диоксида углерода, присутствующих в напускаемом воздухе, во-вторых, из-за перекрытия сигналов N_2^+ и CO^+ (32 а.е.м.). Использование вместо воздуха кислорода, обогащенного тяжелыми изотопами, устраняет отмеченные проблемы. И, кроме того, разделяет "старый" кислород, который мог хемосорбироваться фуллеритом до настоящего эксперимента (хотя мы специально использовали «свежий» сублимат), от сорбированного в ходе эксперимента.

Из снятого масс-спектра обогащенного ^{18}O кислорода, напускаемого непосредственно из баллона, было определено следующее.

1) Используемый кислород представлял собой смесь изотопов состава $^{16}O: ^{17}O: ^{18}O =$

0,10: 0,12: 0,78. Рассчитанное изотопное распределение O_2 и измеренное $^{32}O_2: ^{33}O_2: ^{34}O_2: ^{35}O_2: ^{36}O_2 = 0,014: 0,021: 0,192: 0,144: 0,628$ совпали лучше, чем 2%.

2) Примесями напускаемого кислорода и остаточным фоном в масс-спектрометре, которые невозможно разделить, являлись N_2 , CO и CO_2 ; интенсивности соответствующих ионных токов не превышали 2 % от интенсивности $I([^{18}O^{18}O]^+)$ - самого интенсивного сигнала.

Масс-спектры газовой фазы продуктов десорбции фуллерита C60 при $T = 292, 292-338, 338-373$ К практически идентичны; доминирующим является сигнал $^{18}O_2^+$ и фоновые сигналы $C^{18}O^+$ и $C^{18}O_2^+$ постоянны и малы. Но при $T = 373-473$ К уже относительное содержание CO (30 а.е.м.) и CO_2 (46 а.е.м.), измеренное как отношение ионных токов $I(30$ а.е.м.)/ $I(36$ а.е.м.) и $I(46$ а.е.м.)/ $I(36$ а.е.м.),

увеличивается до 83% и 33%, соответственно. Следует обратить внимание на тот факт, что отношение CO к CO_2 составляет величину 2.5, с которой в работе [6] начинается рост этого отношения до величины 3.4 с увеличением температуры от 573 К до 703 К.

Результаты масс-спектрального эксперимента показывают, что а) окисление фуллерита начинается уже при $T \leq 473$ К и б) остаточным кислородом, который был сорбирован фуллеритом при комнатной температуре, и после неоднократного вакуумирования до $7,5 \times 10^{-4}$ Па с поэтапным нагревом в температурных диапазонах 338-373 К и 373-473 К. Иными словами вакуумирование фуллерита при нагревании сопровождается конкуренцией двух процессов с участием кислорода: эвакуации (диффузии) из фуллерита и реакции с молекулами C60.

Следует отметить, что сорбированный кислород, продукты окисления (C_x-O_y аддукты) и выделяющиеся при нагревании CO и CO_2 могут оказать негативное влияние на проходящие в фуллеритах процессы только в некоторых случаях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 01-03-32994 и 03-03-32976).

Литература

1. Wohlers M, Werner H, *et al.* Synthetic Metals 1996;77:299-302.
2. Werner H, Schedel-Niedrig Th, *et al.* J Chem Soc Faraday Trans 1994;90(3):403-409.
3. Assink RA, Schirber JE, *et al.* J Mater Res 1992;7(8):2136-2143.
4. Gu M, Tang TB, Hu C, Feng D. Phys Rev B 1998;58(2):659-663.
5. Bernier P, Luk'yanchuk I, *et al.* Phys Rev B 1996;53(11):7535-7538.
6. Bensch W, Werner H, *et al.* J Chem Soc Faraday Trans 1994;90(18):2791-2797.
7. Chen HS, Kortan AR, *et al.* J Phys Chem 1992;96:1016-1018.
8. Ismail IMK, Rodgers SL. Carbon 1992;30(2):229-239.
9. Gallagher PK, Zhong Z. J Thermal Analysis 1992;38:2247-2255.
10. Gozzi D, Guzzardi G, Salleo A. Solid state ionics 1996;83:177-189.
11. Rabenau T, Roth S, Kremer RK. Acta Physica Polonica A 1995;87:881-884.
12. Taylor R, Barrow MP, Drewello T. Chem Commun 1998;2497-2498.
13. Макарова ТЛ, Сахаров ВИ, *et al.* Физика твердого тела 1999;41(3):554-558.
14. Ito A, Morikava T, Takahashi T. Chem Phys Lett 1993;211(4,5):333-336.
15. Matsuishi K, Ohno T, *et al.* J Phys Chem Solids 1997;58(11):1747-1752.