

06

## Локализация и зарядовое состояние ионов металла в углеродных наноструктурах пиролизата дифталоцианина европия

© В.С. Козлов,<sup>1</sup> В.Г. Семенов,<sup>1,2</sup> А.А. Быков,<sup>1</sup> В.Ю. Байрамуков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра „Курчатовский институт“,

188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

198504 Петергоф, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: bayramukov\_vy@npfi.nrcki.ru

Поступило в Редакцию 20 декабря 2022 г.

В окончательной редакции 16 марта 2023 г.

Принято к публикации 20 марта 2023 г.

Результаты исследования мессбауэровской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии позволили выявить особенности морфологии и структуры углеродной фазы, определить зарядовое состояние европия и динамические свойства исходного дифталоцианина и его пиролизата, для которых определена температура Дебая. Установлено, что деструкция дифталоцианина европия происходит с образованием аморфной углеродной матрицы и наноразмерных графеновых кластеров, формирующих структуру турбостратного углерода. Обнаружено разновалентное состояние ионов  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ , вероятная локализация которых может осуществляться между слоями графеновых кластеров по типу соединений внедрения графита. Показано, что изомерный сдвиг, ширина линии поглощения и величина резонансного поглощения являются чувствительными характеристиками структурных трансформаций при пиролизе дифталоцианинов редкоземельных элементов.

**Ключевые слова:** пиролиз, дифталоцианин, наноуглерод, графеновые кластеры, интеркалаты, мессбауэровская спектроскопия.

DOI: 10.21883/JTF.2023.06.55603.278-22

### Введение

Известно, что пиролитическая деструкция углеродных соединений с последующим формированием поликристаллического графита протекает через образование ряда углеродных фаз, в том числе турбостратной структуры углерода [1]. Турбостратный углерод состоит из частично упорядоченных кристаллических областей графеновых кластеров, находящихся в окружении аморфного углерода [2]. Интеркалирование в графеновые кластеры турбостратного углерода ионов щелочных и щелочноземельных металлов является предметом повышенного интереса [3–6].

Остается актуальной проблема поиска эффективных способов внедрения редкоземельных элементов (РЗЭ) в наноразмерные углеродные оболочки с целью создания новых функциональных материалов для множества научно-технических, биомедицинских и промышленных применений. Одним из путей решения этой проблемы может являться пиролиз молекулярных прекурсоров с атомами РЗЭ, координированными с органическими лигандами, например, двухпалубных дифталоцианинов.

На возможность интеркалирования металлов РЗЭ в турбостратный углерод при пиролизе дифталоцианинов указано в работе [7]. По данным авторов, пиролиз приводил к формированию фазы аморфного углерода и кристаллитов  $\sim 2\text{--}3\text{ nm}$ , при этом ионы металла

находились в химически связанном состоянии. В последующих публикациях методом рассеяния рентгеновских лучей и малоуглового рассеяния нейтронов выявлены малые углеродные кластеры, в которых металл может находиться как примесь внедрения [8,9]. Однако крайне недостаточно данных по изучению ближнего порядка координации атома РЗЭ, визуализации структурирования углерода на атомарном уровне, что может достигаться методами мессбауэровской спектроскопией и просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) [10].

В настоящей работе методом мессбауэровской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, ПЭМ и атомно-силовой микроскопии (АСМ) проведено исследование фазовой трансформации дифталоцианина европия в процессе высокотемпературного вакуумного пиролиза с целью выявления особенностей морфологии и структуры углеродной фазы, локального окружения и зарядового состояния  $\text{Eu}$ , а также сравнения динамических свойств исходного дифталоцианина и его пиролизата.

### 1. Материалы и методы

Дифталоцианин европия ( $\text{EuPc}_2$ ) был синтезирован по известной методике [11] путем сплавления *o*-фтало-нитрила и ацетата  $\text{Eu}$  при  $290\text{--}300^\circ\text{C}$ . Реакция образования  $\text{EuPc}_2$  протекала в течение 1 h, после чего температуру резко повышали до  $340\text{--}350^\circ\text{C}$  и поддерживали

в течение 30–40 min для удаления избытка непрореагировавшего *o*-фталонитрила. Полученный дифталоцианин очищали путем растворения в диметилсульфоксиде, содержащим 2% гидразингидрата, фильтровали, затем титровали в 30% HCl до нейтральной среды. Полученный осадок кристаллов темно-зеленого цвета промывали дистиллированной водой на фильтре Шотта и высушивали. Пиролиз проводили в форвакуумной установке путем резкого нагрева до 800°C с последующим отжигом в течение 1 h.

Мессбауэровские спектры дифталоцианина европия и его пиролизата регистрировались на спектрометре электродинамического типа MC-1-003 в режиме постоянных ускорений с источником  $^{151}\text{Sm}_2\text{O}_3$  при температуре поглотителя 80 и 300 K. Изомерные сдвиги даны относительно спектра  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  при 300 K. Калибровка шкалы скоростей проводилась относительно общепринятого стандарта  $\alpha$ -Fe. Мессбауэровские спектры обрабатывали в программе MOSSFIT в предположении лоренцевой формы линий. Образцы готовились методом прессования определенного количества исследуемого вещества с нейтральным наполнителем (сахарная пудра) в виде таблеток толщиной около 0.8 mm.

Исследования образцов методом ПЭМ проводили на электронном микроскопе Titan 80-300 (FEI, США) при ускоряющем напряжении 300 kV. Навеску образца суспендировали в 1 mL Milli-Q, помещали в ультразвуковую ванну и диспергировали в течение 20 min. Каплю 5  $\mu\text{l}$  диспергированного образца наносили на углеродную сетку (Lacey Carbon), выполняющую роль подложки. Изображения обрабатывали в программе Gatan DigitalMicrograph v. 2.31.734.0.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на приборе Rigaku SmartLab 3kW, кобальтовое излучение ( $\text{CoK}_\alpha = 1.78919 \text{ \AA}$ ), K-beta фильтром и двумерным детектором NuPix-3000. Для учета кривой разрешения прибора форма пиков спектра излучения рентгеновской трубки была откалибрована по эталонному поликристаллу кремния, производства Rigaku. Инструментальное разрешение (ширина на полувысоте пика в малых углах) не превышало 0.03 deg. Измерение проводилось при комнатной температуре в диапазоне углов от 20 до 90 deg с шагом 0.01 deg в геометрии Брэгг–Брентано. Полнопрофильный анализ и вычисление параметров проводилось программой Profex/BGMN методом Ритвельда [12]. Исходная для подгонки кристаллическая структура взята из [13]. Фон подгонялся Лагранжианом 4-го порядка, использовалась гауссова форма пика, свернутая с пиками спектра рентгеновской трубки и математической моделью инструмента. Предпочтительная ориентация учитывалась с помощью разложения шкального фактора разных рефлексов на сферические гармоники.

Образцы для исследований АСМ получены напылением  $\text{EuPc}_2$  при температуре сублимации ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ) на термостойкую подложку сапфирового стекла. Подложку с напыленным образцом помещали в установку для

пиролиза и проводили пиролиз как описано выше. Измерения проводили на микроскопе SMENA (MT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме сканирования, использовались зонды NSG03 радиусом закругления 10 nm и константой жесткости 1.4 N/m. Амплитуда колебания зонда и скорость сканирования составляли 30 nm и 0.8 Hz соответственно. Изображения обрабатывали в программе Gwyddion v. 2.61.

## 2. Результаты и обсуждение

Известно, что дифталоцианины являются типичными молекулярными кристаллами, в которых молекулы связаны между собой слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием, внутри же молекул между атомами действует более прочная ковалентная связь. В основе кристаллической структуры дифталоцианинов лежит молекулярный столбец, составленный из молекул дифталоцианина по оси с роста кристалла [11]. АСМ изображение  $\text{EuPc}_2$  наглядно демонстрирует игольчатую форму таких кристаллов (рис. 1, *a*). Пиролиз дифталоцианина ведет к деструкции кристаллов с образованием аморфной фазы (рис. 1, *b*).

Наноразмерные морфологические особенности структуры пиролизата выявлены методом ПЭМ. Изображения наиболее характерных участков пиролизата, наблюдаемые методом темнопольной просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), позволяют однозначно проявлять атомы металла (рис. 2, *a*). Анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) указывает на преобладание С и Eu, а также примесных количеств F и P, которые мы относим к загрязнению образца (рис. 2, *b*).

Светлопольное изображение (рис. 2, *c*) позволяет визуализировать углеродную матрицу, которая представлена разупорядоченным (аморфным) углеродом и наноразмерными графенами, собранными в кластеры, что соответствует турбостратной структуре углерода [14]. Для наблюдаемых графеновых кластеров характерен средний размер 1–2 nm и несколько увеличенное ( $\sim 0.363 \text{ nm}$ ) межплоскостное расстояние относительно графита (0.334 nm).

Результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 2, *d*) выявили рентгеноаморфную структуру, хорошо согласующуюся с данными по исследованию процессов карбонизации и графитизации термически обработанного сажевого углерода [2]. Слабый пик при 002 deg, приведенный на вставке (рис. 2, *d*), характерен для сильно текстурированного графита, при этом наблюдается схожесть в межплоскостных расстояниях вдоль оси *c* (0.666 и 0.665 nm соответственно). Размер таких гранул в исследуемом образце составляет  $\sim 42 \text{ nm}$ , а количественное содержание меньше 0.01%. Для турбостратного углерода параметры постоянных решетки определены как:  $a = 0.249 \text{ nm}$  и  $c = 0.701 \text{ nm}$ . Усредненное межплоскостное расстояние на основании ди-

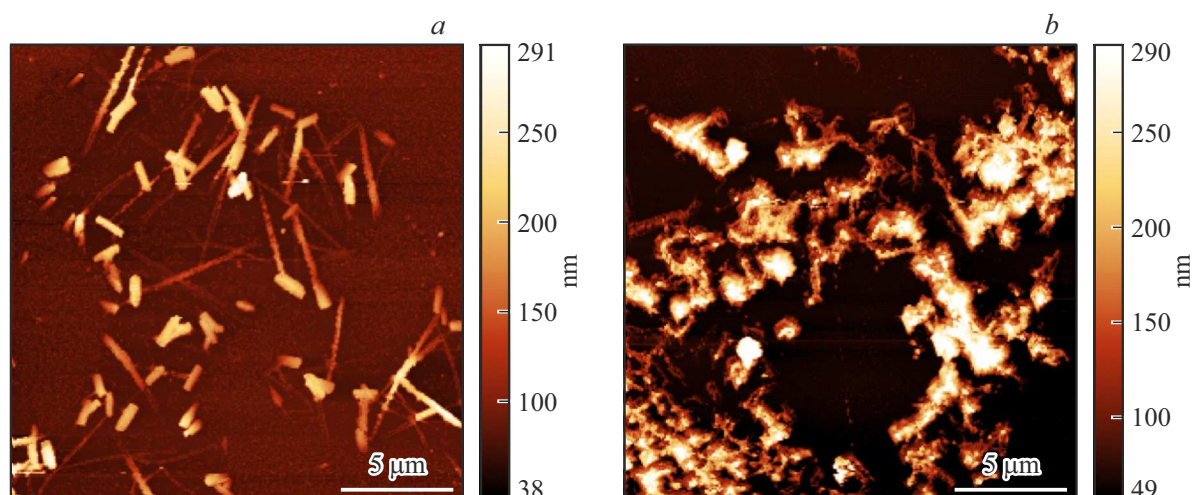


Рис. 1. АСМ изображение морфологии  $\text{EuPc}_2$  (а) и его пиролизата (б) при  $800^\circ\text{C}$ .

Расчетные параметры мессбауэровских спектров  $\text{EuPc}_2$  и его пиролизата при 300 и 80 К

Образец	$T$ , К	IS, mm/s	$W$ , mm/s	$\epsilon$ , %	Зарядовое состояние
$\text{EuPc}_2$	300	$0.86 \pm 0.15$	$2.22 \pm 0.53$	0.39	+3
	80	$0.66 \pm 0.04$	$2.15 \pm 0.13$	2.9	+3
$\text{EuPc}_2(\text{pyr})$	300	$-0.26 \pm 0.06$	$3.40 \pm 0.20$	2.5	+3
		$-14.00 \pm 0.79$	$7.43 \pm 1.69$	0.5	+2
	80	$-0.12 \pm 0.04$	$3.63 \pm 0.14$	7.2	+3
		$-12.59 \pm 0.30$	$6.30 \pm 1.14$	1.5	+2

Примечание. IS — изомерный сдвиг,  $W$  — ширина линии поглощения,  $\epsilon$  — величина резонансного поглощения.

фракционных данных  $d_{002}$  составило  $0.351 \text{ nm}$  и оказалось несколько меньше наблюдаемого методом ПЭМ. Размер упорядоченных кристаллических областей вдоль оси  $a$  и  $c$   $1.582 \pm 0.035 \text{ nm}$  и  $0.852 \pm 0.004 \text{ nm}$  соответственно. Не обнаружено кристаллических фаз Eu и его соединений, что не исключает их существование в наноразмерном рентгеноаморфном состоянии.

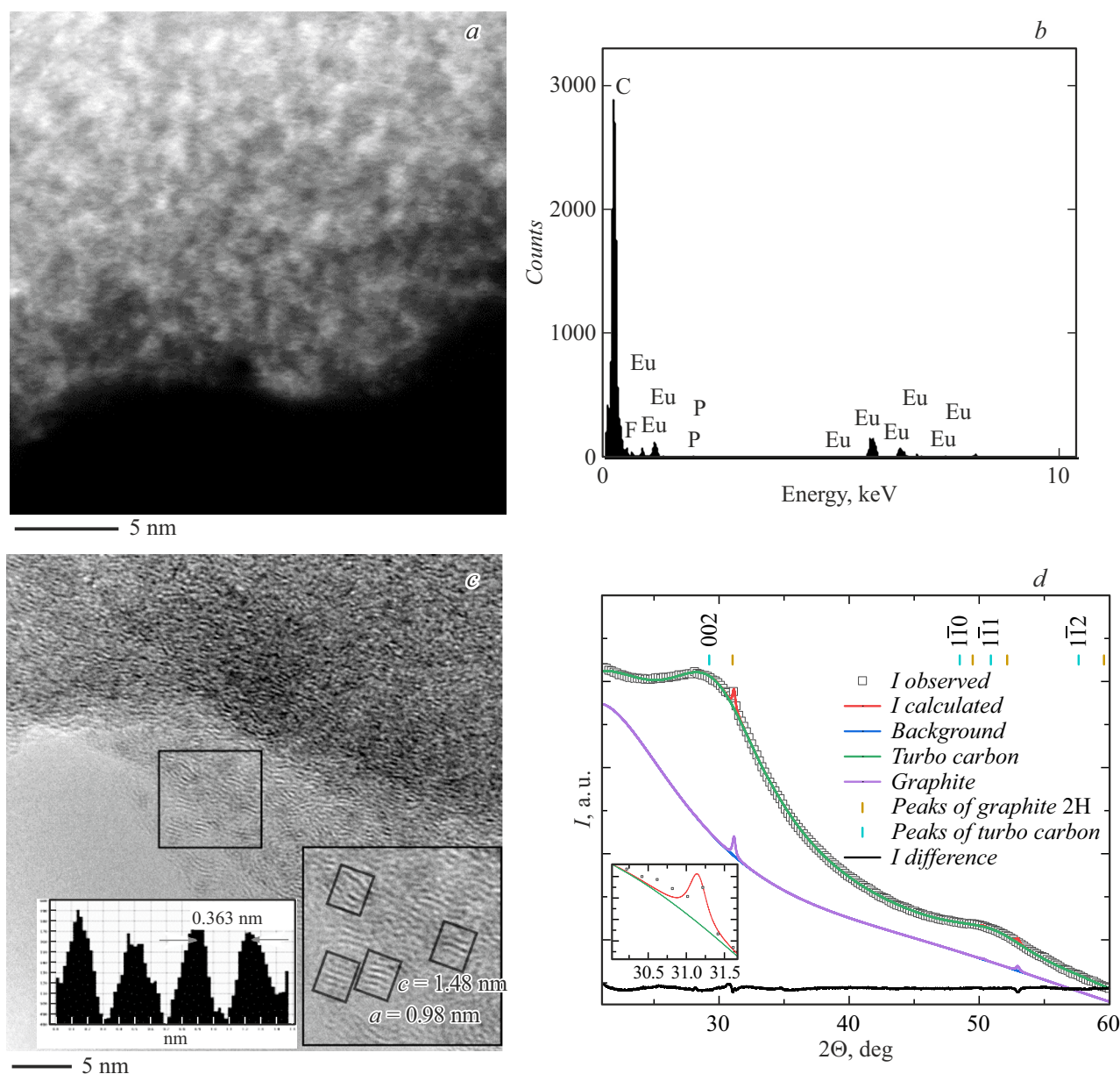
Мессбауэровская спектроскопия, как инструмент исследования ближнего порядка, позволяет получить наиболее достоверные данные о валентном состоянии и локализации ионов Eu в продуктах пиролиза, а также динамических свойствах исходного дифталоцианина и его пиролизата, что является одной из важных задач данного исследования. Мессбауэровские спектры  $^{151}\text{Eu}$   $\text{EuPc}_2$  и пиролизата ( $\text{EuPc}_2(\text{pyr})$ ) были сняты при 300 и 80 К и представлены на рис. 3, а результаты их обработки — в таблице.

В спектрах  $\text{EuPc}_2$ , измеренных при 300 и 80 К (рис. 3, а, б, см. таблицу) наблюдается одиночная линия с близкими параметрами ширины линии ( $W$ ) и изомерного

сдвига (IS), значение которого характерно для  $\text{Eu}^{3+}$  [15]. Измерения при 300 К показали крайне низкую величину резонансного поглощения ( $\epsilon$ ), равную 0.39%. Низкотемпературные измерения при 80 К демонстрируют семикратное увеличение резонансного поглощения до 2.9%. Мессбауэровский спектр пиролизата дифталоцианина Eu, снятый при 300 К, представлен двумя синглетными линиями различной интенсивности поглощения с величиной изомерного сдвига  $-0.26$  и  $-14.00 \text{ mm/s}$ , характерными для  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  [16], а также величиной  $\epsilon$ , равной 2.5 и 0.5% соответственно.

Чувствительным параметром структурных преобразований и зарядового состояния мессбауэровского атома является величина изомерного сдвига. Изменение ближайшего окружения  $\text{Eu}^{3+}$  в процессе пиролиза сопровождается уменьшением IS от  $+0.66 \text{ mm/s}$  для  $\text{EuPc}_2$  до  $-0.12 \text{ mm/s}$  в спектре пиролизата (см. таблицу). В работе [15] показаны существенные вариации величины IS в зависимости от координационного числа и длины химической связи для различных соединений  $\text{Eu}^{3+}$ . Эти структурные параметры претерпевают значительные изменения в процессе пиролиза исходного дифталоцианина европия. Нам представляется, что указанное выше уменьшение изомерного сдвига может быть обусловлено суммарным эффектом изменения межатомного расстояния Eu–лиганд, координационного числа и относительного вклада степени ионной или ковалентной связи в продукте пиролиза.

Известно, что величина резонансного поглощения  $\epsilon$  и ширина линии поглощения  $W$  являются параметрами, связанными с динамикой колебательных движений атомов в кристаллической решетке. Уменьшение величины эффекта наблюдается, когда резонансный атом находится на поверхности образца или в соединениях, относящихся к классу молекулярных кристаллов. Это влияние колебательных свойств на величину эффекта безотдаточного поглощения  $\gamma$ -квантов хорошо изучено



**Рис. 2.** Анализ пиролизованного дифталоцианина Eu посредством электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа: темнопольный режим ПРЭМ (a); данные ЭДРС (b); светлопольный режим ПЭМ (c); рентгеноструктурный анализ (d).

на примере атомов  $^{119}\text{Sn}$  и  $^{151}\text{Eu}$ , и показано в работах [17–19].

В макроцикле дифталоцианина (рис. 4) ион Eu располагается между двух фталоцианиновых лигандов на почти равном расстоянии (0.243 nm) от окружающих его восьми внутрициклических атомов N, которые образуют две плоскости из почти равных квадратов со сторонами 0.275 nm [20]. Как было отмечено выше,  $\text{EuPc}_2$  является типичным молекулярным кристаллом, в котором молекулы связаны между собой слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием, внутри же молекул между атомами действует более прочная ковалентная связь. Следовательно, вероятность эффекта Мессбауэра можно представить в виде:  $f_a = f_{\text{at}} f_{\text{mol}}$  [19]. Для молекулярного

кристалла дифталоцианина европия ( $\text{EuPc}_2$ ) слабое ван-дер-ваальсовое взаимодействие между молекулами, по-видимому, является определяющим фактором малой величины резонансного поглощения  $\epsilon$  в мессбауэровском спектре при 300 К. Это является следствием высокой степени свободы, связанной с тепловыми колебаниями молекулы в структуре кристалла. „Замораживание“ тепловых колебаний при 80 К приводит к значительному увеличению резонансного поглощения до 2.9%.

Сравнительный анализ мессбауэровских параметров прекурсора и пиролизата при 80 К несет информацию о структурных изменениях в ходе пиролиза. Увеличение резонансного поглощения в пиролизате (см. таблицу) может указывать на кардинальное изменение геометрии

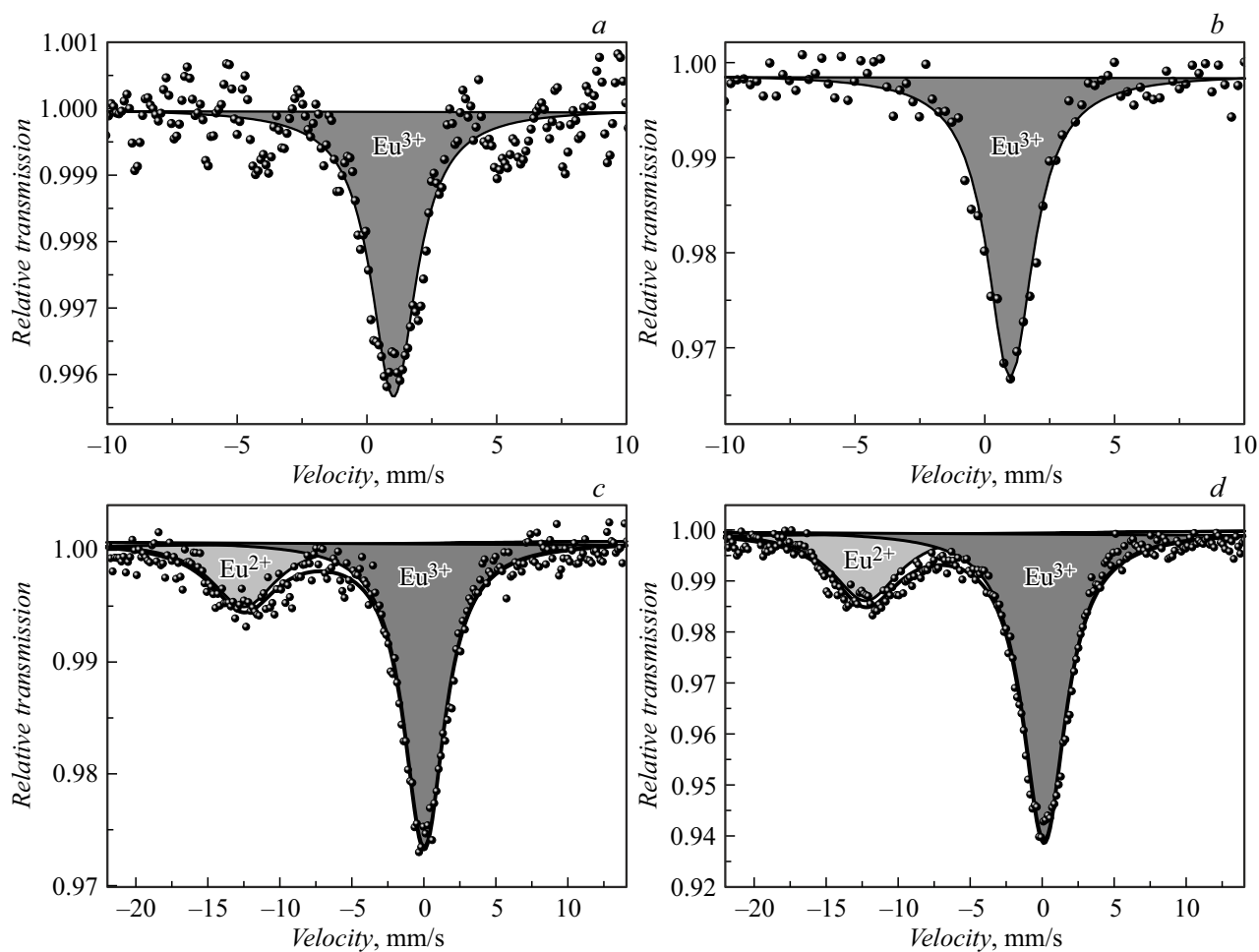
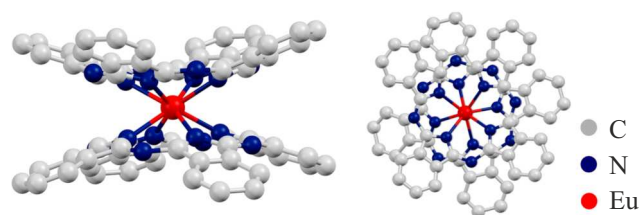


Рис. 3. Мессбауэровские спектры  $\text{EuPc}_2$  (a, b) и его пиролизата  $\text{EuPc}_2(\text{pyr})$  (c, d) при 300 и 80 К соответственно.

и химического состава ближайшего окружения европия. Сопоставление данных АСМ, ПЭМ и РСА указывает на отсутствие дальнего порядка соединений Eu. Наблюдаемые мессбауэровские параметры, характеризующие ближний порядок, мы не можем отнести к рентгеноаморфным состояниям известных соединений Eu [16,21]. Следовательно, локализация ионов Eu может иметь место как на фрагментах аморфного углерода, так и в межплоскостном пространстве графеновых кластеров. В последнем случае для разновалентных ионов Eu должна наблюдаться более жесткая связь Eu–лиганд, что хорошо коррелирует с наблюдаемым ростом величины резонансного поглощения ( $\epsilon = 7.2\%$ ).

Заметное уширение линии резонансного поглощения  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  в пиролизате (в сравнении со структурой кристаллического  $\text{EuPc}_2$ ) мы связываем с увеличением несовершенства и дефектности базисных слоев графенов, приводящих к вариациям локального окружения иона европия. Вследствие этого может наблюдаться суперпозиция спектральных компонент с различным значением IS, приводящая к заметному уширению линии поглощения.

Известно, что мессбауэровская спектроскопия является удобным инструментом для исследования переноса заряда и динамики решетки в графит-интеркалированных соединениях [22,23]. По-видимому, турбостратный углерод, в котором в межслоевое пространство графеновых кластеров внедрены ионы металла, можно рассматривать как металл-углеродный нанокомпозит, аналогичный макроструктурным образованиям графит-интеркалированных соединений. Апеллирование к результатам указанных публикаций возможно при учете некоторого отличия процессов интеркаляции металла в кристаллические соединения графита от пиролиза прекурсора ( $\text{EuPc}_2$ ), который уже содержит ион металла. Графит в реакциях внедрения ведет себя как амфотерное соединение, способное принимать электроны от доноров и отдавать электроны акцепторам. Известно, что интеркаляция лантаноидов возможна различными способами, например, прямым воздействием паров металла на графит в металлических трубках, герметизированных под вакуумом, или нагреванием сжатой смеси порошков металла (солей металла) и графита [24]. Интеркаляция Eu в графит по первому способу и последующее исследование методом мессбауэровской



**Рис. 4.** Схематическое представление двухпалубной структуры  $\text{EuPc}_2$  [20].

спектроскопии [23] обнаружило в полученном соединении только  $\text{Eu}^{2+}$ , что свидетельствует о заметном количестве  $s$ -электронной плотности, перенесенной от ионов Eu к слоям графита. Противоположный пример акцепторной системы продемонстрирован в работе [25] для интеркалированного соединения, образованного в результате реакции графита с  $\text{EuCl}_3$  в присутствии  $\text{Cl}_2$ . В мессбауэровском спектре наблюдался только синглет  $\text{Eu}^{3+}$  с параметрами, характерными для типичного хлорида европия. По мнению авторов, это означает, что интеркаляция исходного хлорида европия возможна при сопутствующем хлорировании графита, когда избыток хлорид-ионов выступает в качестве акцептора электронов.

В нашем случае, в исходном  $\text{EuPc}_2$  ион европия имеет заряд  $3+$  и в процессе пиролиза формируются графеновые кластеры с зарядовым состоянием европия  $3+$  и в меньшей степени  $2+$ . Появление  $\text{Eu}^{2+}$  может свидетельствовать об акцепции одного электрона от графена на ион  $\text{Eu}^{3+}$  по аналогии с графит-интеркалированными соединениями донорного типа, исследованными в работах [22,26,27]. Указанный процесс, по-видимому, характеризуется кинетикой реакции, зависящей от температуры и длительности отжига, что подтверждается данными работы [7], в которой наблюдали постепенное изменение зарядового состояния европия от  $3+$  до  $2+$  при пиролизе  $\text{EuPc}_2$  в диапазоне температур  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ . Однако для определения механизма переноса заряда при пиролизе дифталоцианина европия или влияния других факторов, по-видимому, потребуется ряд дополнительных исследований.

Что касается динамических свойств решетки  $\text{EuPc}_2$  и его пиролизата, то исходя из имеющихся данных о структуре дифталоцианинов РЗЭ [11,20] и наноразмерных графенов, можно предположить, что такие соединения, как правило, могут характеризоваться низкой температурой Дебая. Действительно, анализ мессбауэровских спектров прекурсора и пиролизата при температурах  $300$  и  $80\text{ K}$  в соответствии с методикой [28] позволил определить оценочные значения температуры Дебая ( $T_D$ ) для  $\text{EuPc}_2$ , которая оказалась равной  $123 \pm 5\text{ K}$ . Аналогичный расчет для спектров пиролизата показал значения  $T_D = 152 \pm 5\text{ K}$  и  $156 \pm 5\text{ K}$  для ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  соответственно. Незначительные различия величины  $T_D$  для разновалентных ионов Eu позволяют пред-

положить, что их локальное окружение в графеновых кластерах имеет близкую конфигурацию.

Совокупность данных по пиролизу дифталоцианинов РЗЭ радикально отличается от данных по пиролизу монофталоцианинов переходных элементов. В частности, для монофталоцианина Fe методом мессбауэровской спектроскопии и ПЭМ выявлены металлические нанокластеры  $\alpha\text{-Fe}$  размером до  $100\text{ nm}$  в виде включений в углеродной матрице [10]. Причиной различий может служить строение прекурсоров. В случае однопалубных молекул металл координирован с одним лигандом; в случае двухпалубных металл координирован и изолирован между двумя лигандами.

## Заключение

Методом мессбауэровской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, ПЭМ и АСМ проведено исследование фазовой трансформации дифталоцианина европия в процессе высокотемпературного вакуумного пиролиза. Анализ изображений ПЭМ и данных ЭДРС пиролизата указывает на преобладание C и Eu. Углеродная матрица представлена турбостратным углеродом, в котором методом прямой визуализации и на основании данных рентгеноструктурного анализа выявлены графеновые кластеры с характерным размером  $\sim 1\text{--}2\text{ nm}$  и усредненным межплоскостным расстоянием между графенами  $0.351\text{ nm}$ . Исследование методом мессбауэровской спектроскопии при  $300$  и  $80\text{ K}$  позволило определить в дифталоцианине европия и его пиролизате зарядовое состояние  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  соответственно. Показано, что изомерный сдвиг, ширина линии поглощения и величина резонансного поглощения являются чувствительными характеристиками структурных трансформаций при пиролизе дифталоцианинов РЗЭ. Сопоставление мессбауэровских и ПЭМ данных позволило сделать заключение, что в результате пиролиза локализация ионов Eu может быть наиболее предпочтительна между слоями графеновых кластеров. В пиролизате дифталоцианина европия установлено распределение Eu преимущественно в атомарном виде без образования фазы карбидов, нитридов или агрегации в металлические кластеры Eu. Полученные данные позволили выявить ранее неизвестные особенности структурирования фазы металл–углерод при пиролизе дифталоцианинов РЗЭ.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность М.Ю. Преснякову за проведение исследований методом ПЭМ на оборудовании Ресурсного центра зондовой и электронной микроскопии „Нанозонд“ Курчатовского комплекса НБИКС-технологий.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

## Список литературы

- [1] A. Oberlin. Carbon, **6**, 521 (1984). DOI: 10.1016/0008-6223(84)90086-1
- [2] Z.Q. Li, C.J. Lu, Z.P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo. Carbon, **45**, 1686 (2007). DOI: 10.1016/j.carbon.2007.03.038
- [3] B. Anothumakkool, N. Dupré, P. Moreau, D. Guyomard, T. Brousse, J. Gaubicher. J. Power Sources, **378**, 628 (2018). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.01.010
- [4] S. Khodabakhshi, P.F. Fulvio, E. Andreoli. Carbon, **162**, 604 (2020). DOI: 10.1016/j.carbon.2020.02.058
- [5] C. Ren, J. Zhao, J. Cai, X. Zhang, G. Wang. J. Electroanal. Chem., **932**, 117241 (2023). DOI: 10.1016/j.jelechem.2023.117241
- [6] M. Mohapatra, M.S. Ramachandra Rao, M. Jaiswal. Carbon, **201**, 120 (2023). DOI: 10.1016/j.carbon.2022.08.089
- [7] А.Е. Совестнов, В.К. Капустин, В.И. Тихонов, Э.В. Фомин, Ю.П. Черненко. ФТТ, **56**, 8, 1621 (2014). [A.E. Sovestnov, V.K. Kapustin, V.I. Tikhonov, E.V. Fomin, Y.P. Chernenkov. Phys. Solid State, **56**, 1673 (2014). DOI: 10.1134/S1063783414080253]
- [8] В.Т. Лебедев, А.Е. Совестнов, В.И. Тихонов, Ю.П. Черненко. Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед., **1**, 1 (2017). DOI: 10.7868/S0207352817010164 [V.T. Lebedev, A.E. Sovestnov, V.I. Tikhonov, Yu.P. Chernenkov. J. Surf. Investig., **11**, 38 (2017). DOI: 10.1134/S1027451017010165].
- [9] В.Ю. Байрамуков, А.И. Куклин, Д.Н. Орлова, В.Т. Лебедев. Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед., **9**, 10 (2019). DOI: 10.1134/S020735281909004X [V.Y. Bairamukov, A.I. Kuklin, D.N. Orlova, V.T. Lebedev. J. Surf. Investig., **13**, 793 (2019). DOI: 10.1134/S1027451019050045]
- [10] В.С. Козлов, В.Г. Семенов, К.Г. Каратеева, В.Ю. Байрамуков. ФТТ, **60**, 1018 (2018). DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45806.307 [V.S. Kozlov, V.G. Semenov, K.G. Karateeva, V.Yu. Bairamukov. Phys. Solid State, **60**, 1035 (2018). DOI: 10.1134/S106378341805013X]
- [11] П.Н. Москалев. Координационная химия, **16**, 147 (1990).
- [12] N. Doeberlin, R. Kleeberg. J. Appl. Crystallogr., **48**, 1573 (2015). DOI: 10.1107/S1600576715014685
- [13] P. Trucano, R. Chen. Nature, **258**, 136 (1975). DOI: 10.1038/258136a0
- [14] P. Toth. Carbon, **178**, 688 (2021). DOI: 10.1016/j.carbon.2021.03.043
- [15] E.A. Samuel, W.N. Delgass. *The Isomer Shift in <sup>151</sup>Eu*, ed. by I.J. Gruverman, C.W. Seidel (Springer, NY., 1976), DOI: 10.1007/978-1-4684-8073-3\_14
- [16] G.K. Shenoy, F.E. Wagner. *Mössbauer Isomer Shifts* (Nord-Holland, Amsterdam, 1978)
- [17] D.A. Shirley, M. Kaplan, R.W. Grant, D.A. Keller. Phys. Rev., **127**, 2097 (1962). DOI: 10.1103/PhysRev.127.2097
- [18] В.А. Брюханов, Н.Н. Делягин, Ю.М. Каган. ЖЭТФ, **46**, 825 (1964).
- [19] И.П. Суздаев. *Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии* (Атомиздат, М., 1979)
- [20] A. Darovsky. *Polymorphism of the Lanthanide (bis)phthalocyanines* (PhD diss. University of Amsterdam, 1992)
- [21] I. Colquhoun, N.N. Greenwood, I.J. McColm, G.E. Turner. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1337 (1972). DOI: 10.1039/DT9720001337.
- [22] G. Wortmann. Hyperfine Interact., **27**, 263 (1986). DOI: 10.1007/BF02354760.
- [23] L.E. Campbell, G.L. Montet, G.J. Perlow. Phys. Rev. B, **15**, 3318 (1977). DOI: 10.1103/PhysRevB.15.3318
- [24] M. Makrini, D. Guerard, P. Lagrange, A. Herold. Carbon, **18**, 203 (1980). DOI: doi.org/10.1016/0008-6223(80)90062-7.
- [25] P. Boolchand, G. Lemmon, W. Bresse, D. McDaniel, P. Eklund, R. Heinz, E. Stumpp, G. Nietfeld. Solid State Commun., **52**, 675 (1984). DOI: 10.1016/0038-1098(84)90732-4.
- [26] R. Hagiwara, M. Ito, Y. Ito. Carbon, **34**, 1591 (1996). DOI: 10.1016/S0008-6223(96)00109-1.
- [27] H. Schäfer-Stahl, G. von Eynatten. Synth. Met., **7**, 73 (1983). DOI: 10.1016/0379-6779(83)90086-3.
- [28] P. Gülich, E. Bill, A.X. Trautwein. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry Fundamentals and Applications* (Springer, Berlin, 2011), DOI: 10.1007/978-3-540-88428-6.