

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546+546.64+546.655

СИНТЕЗ ОДНОМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР ОКСИДА CeO_2 -10% Y_2O_3
МЕТОДОМ ПРОГРАММИРУЕМОГО СООСАЖДЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© 2019 г. Т. Л. Симоненко¹, *, Н. П. Симоненко¹, Е. П. Симоненко¹,
В. Г. Севастьянов¹, Н. Т. Кузнецов¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*E-mail: egorova.offver@gmail.com

Поступила в редакцию 12.08.2019 г.

После доработки 20.08.2019 г.

Принята к публикации 22.08.2019 г.

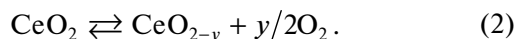
С использованием метода программируемого прямого соосаждения гидроксидов металлов в присутствии поливинилового спирта получены иерархические наноструктуры на основе стержневидных частиц состава CeO_2 -10% Y_2O_3 . Показано влияние концентрации структурообразующего полимерного темплата на характер морфологии формирующихся оксидов. Установлена зависимость дисперсности и микроструктуры продуктов от концентрации поливинилового спирта в реакционной системе. С помощью синхронного термического и рентгенофазового анализа установлено, что во время осаждения полимер внедряется в структуру получаемого нанопорошка, предотвращая укрупнение частиц при термообработке.

Ключевые слова: совместное осаждение, иерархические структуры, оксид церия, оксид иттрия, поливиниловый спирт

DOI: 10.1134/S0044457X1912016X

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря особым физико-химическим свойствам нанокристаллический диоксид церия представляет собой уникальный материал с широким спектром областей практического применения: энергетика, хемосенсорика, оптика, катализ, биомедицина [1–5]. Это связано со способностью иона церия переходить из одного валентного состояния (Ce^{4+}) в другое (Ce^{3+}), что обуславливает возможность кристаллической решетки CeO_2 участвовать в обратимых окислительно-восстановительных реакциях. В восстановительных средах происходит выделение кислорода с образованием кислородных вакансий (согласно уравнению (1) в обозначениях Крегера–Винка), а в окислительных средах протекает обратный процесс (уравнение (2)) [6, 7]:



С точки зрения энергетики и хемосенсорики число подвижных кислородных вакансий, участвующих в процессах переноса ионов кислорода, является одним из основных факторов, определя-

ющих функциональные свойства получаемых материалов (электропроводность, газовую чувствительность, величину и скорость отклика) [8–11]. Увеличения количества кислородных вакансий в кристаллической решетке диоксида церия можно достичь допированием его элементами с меньшей степенью окисления или меньшим ионным радиусом (например, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sc^{2+} , Y^{3+} , Gd^{3+} , Zr^{4+} и др.) [12–18]. Особый интерес в данном контексте вызывает иттрий, так как твердые растворы в системе CeO_2 - Y_2O_3 перспективны не только как рецепторные материалы резистивных газовых сенсоров, но и в качестве среднетемпературных твердых электролитов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) за счет достаточно высокой кислород-ионной проводимости в интервале температур 400–700°C, а также высокой стабильности электрофизических характеристик в течение длительного времени эксплуатации [19–23]. Анализ современной литературы показал, что не только размер, но и форма частиц материалов на основе диоксида церия может в значительной степени улучшать их функциональные (электрофизические, хемосенсорные, каталитические) свойства [4, 7, 24, 25]. Данный факт обуславливает растущий интерес к получе-

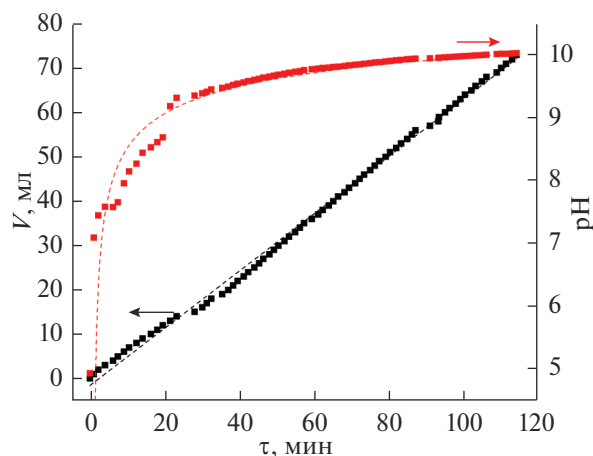


Рис. 1. Кривые временной зависимости pH и объема добавляемого к реакционной системе 5%-ного водного раствора гидрата аммиака.

нию наноматериалов различного типа с иерархической организацией составляющих их частиц, а также исследование влияния их микроструктуры на физико-химические свойства [26–30]. В настоящее время были получены различные иерархические наноструктуры диоксида церия в виде наностержней [31, 32], наносфер [28, 33], нанокубов [34], нанотрубок [35], наноквадратов [36], наночастиц [37] и т.п. Тем не менее до настоящего времени в литературе не были представлены работы, посвященные исследованию процессов получения иерархически организованных наноматериалов на основе диоксида церия, допированного оксидом иттрия, хотя, как было сказано выше, этот материал является весьма перспективным с практической точки зрения.

Создание иерархических наноструктур с контролируемой микроморфологией и размером частиц требует разработки новых, а также усовершенствования традиционных методов и подходов к синтезу наноматериалов. В настоящее время наиболее популярными в данном контексте являются совместное осаждение [4, 30], сольво- [32] и гидротермальный синтез [38, 39], а также золь-гель метод [40, 41]. В настоящей работе предлагается использовать метод программируемого соосаждения гидроксидов металлов, который позволяет тонко варьировать параметры синтеза — осуществлять непрерывную или дискретную подачу раствора осадителя к раствору металлосодержащих реагентов в широком диапазоне скоростей и объемов, а также автоматически изменять скорость подачи по мере приближения к точке эквивалентности или заданному значению pH, обеспечивая получение целевых продуктов с заданной дисперсностью и микроструктурой.

Цель работы — изучение процесса синтеза одномерных иерархических наноструктур состава

$\text{CeO}_2\text{-}10\%\text{Y}_2\text{O}_3$ методом программируемого совместного осаждения гидроксидов металлов в присутствии поливинилового спирта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении синтеза применяли нитраты металлов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ “х. ч.” и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ “х. ч.”, 5%-ный водный раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ “ос. ч.” и поливиниловый спирт $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$ “ч.”.

Синтез нанопорошков состава $\text{CeO}_2\text{-}10\%\text{Y}_2\text{O}_3$ проводили методом программируемого соосаждения гидроксидов металлов с использованием автоматического высокоточного потенциометрического титратора АТП-02 путем дозированной подачи 5%-ного водного раствора гидрата аммиака с заданной скоростью (0.017 мл/с) к раствору нитратов церия и иттрия (0.05 М), содержащему 7.46×10^{-4} (образец 1), 3.51×10^{-3} (образец 2) или 6.55×10^{-3} мас. % (образец 3) поливинилового спирта, при перемешивании до достижения значения pH 10.1–10.3. Частицы дисперсной фазы отделяли от дисперсионной среды путем центрифугирования, промывали дистиллированной водой, а затем сушили при 100°C (3 ч).

Синхронный (ТГА/ДСК) термический анализ порошков, полученных в результате осаждения и сушки при 100°C , был выполнен с использованием термоанализатора SDT Q-600 (контролируемый нагрев проводили в Al_2O_3 -тиглях в интервале температур 20– 1000°C со скоростью 10 град/мин в токе воздуха, скорость потока газа составляла 250 мл/мин, масса навески варьировалась в диапазоне 35–45 мг).

Для записи ИК-спектров пропускания были приготовлены суспензии порошков в вазелиновом масле, которые помещали в виде пленки между стеклами КВг. Спектральный анализ проводили в диапазоне волновых чисел $350\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (время накопления сигнала составляло 15 с, разрешение — 1 см^{-1}) с использованием ИК-Фурье-спектрометра ИнфралЮМ ФТ-08.

Рентгенофазовый анализ порошков осуществляли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение CuK_α , диапазон $2\theta = 15^\circ\text{--}80^\circ$, разрешение 0.02° , время накопления сигнала в точке 0.3 с). Для оценки размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) использовали уравнение Селякова–Шерера: $D_{\text{ОКР}} = 0.9\lambda/(\beta\cos\theta)$, где λ — длина волны CuK_α , β — ширина дифракционного рефлекса на полувысоте.

Микроструктуру полученных порошков изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss), оснащенной энергодисперсионной приставкой-микроанализатором INCA X-MAX (Oxford Instruments), а также с при-

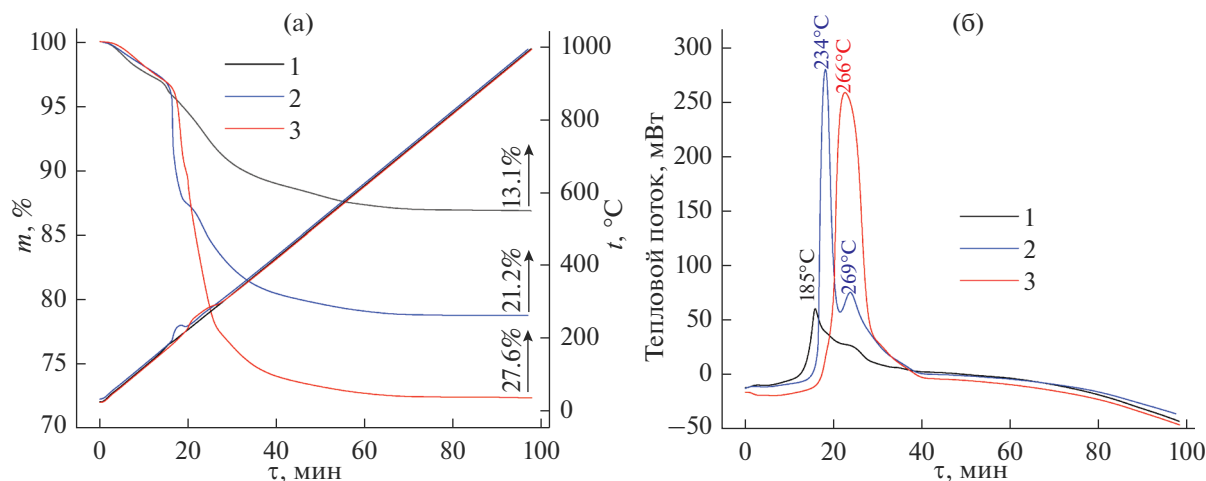


Рис. 2. Кривые ТГА (а) и ДСК (б) в потоке воздуха для порошков 1, 2 и 3, полученных в результате соосаждения и сушки.

менением просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-1011 с цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость и характер изменения pH реакционной смеси при дозированном добавлении в нее 5%-ного водного раствора гидрата аммиака в процессе синтеза для всех рассматриваемых в данной работе систем носит схожий характер. В качестве примера на рис. 1 показаны зависимости pH(τ) и $V_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}$ (τ) в ходе осаждения гидроксидов церия и иттрия в присутствии наибольшего количества поливинилового спирта (образец 3). Видно, что добавление осадителя в реакционную систему происходит линейно и равномерно со скоростью ~ 0.017 мл/с. Изменение величины pH носит характер затухающей логарифмической функции. При добавлении первой порции гидрата аммиака ($\sim 1\text{--}2$ мл) в самом начале процесса осаждения происходит резкое скачкообразное увеличение величины pH с 4.9 до 7.5, наблюдается постепенное помутнение раствора и образование частиц гидроксидов церия и иттрия. При pH ~ 9.3 кривая выходит в область насыщения, увеличение водородного показателя значительно замедляется, и необходимого для полноты осаждения получаемых гидроксидов уровня pH удается достичь лишь после добавления 60 мл $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ спустя 90 мин после начала эксперимента.

Поведение полученных в результате осаждения и сушки при 100°C порошков в токе воздуха в интервале температур $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ было изучено с помощью синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа (рис. 2). Как видно из термограмм, при нагревании порошков наблюдаются четыре основные ступени потери массы, несколько сме-

щенные по температурам в зависимости от химического состава целевых продуктов. Потеря массы на первой ступени (в диапазоне температур $20\text{--}150^\circ\text{C}$ для порошка 1, $20\text{--}180^\circ\text{C}$ для порошков 2 и 3), сопровождаемая поглощением энергии, для всех образцов составила $\sim 3\%$ и связана с удалением остаточного растворителя и сорбированных атмосферных газов. Вторая и третья ступени уменьшения массы для всех образцов (в диапазонах температур $150\text{--}200$ и $200\text{--}400^\circ\text{C}$ для порошка 1, $180\text{--}200$ и $200\text{--}400^\circ\text{C}$ для порошков 2 и 3) различаются по интенсивности и сопровождаются экзотермическими эффектами, что в интервале температур $150\text{--}300^\circ\text{C}$ даже приводит к заметному отклонению программы нагрева от линейного закона. Вторую ступень можно отнести к первому этапу окисления поливинилового спирта, вошедшего в структуру порошка во время осаждения, а третью – к окислению образовавшегося в ходе термолитиза углерода. Установлено, что с увеличением концентрации полимера в реакционной системе на стадии осаждения интенсивность теплового эффекта на второй ступени изменения массы падает, а на третьей – растет, что может быть связано как с количеством вошедшего в структуру гидроксидов полимера, так и со структурой образовавшегося органо-неорганического композита. Последняя ступень потери массы (1 – $400\text{--}800^\circ\text{C}$, 2 и 3 – $400\text{--}700^\circ\text{C}$) является наиболее растянутой по температуре и связана с окислением остаточного углерода из внутреннего объема порошков. Таким образом, результаты синхронного термического анализа порошков, полученных в результате программируемого осаждения и подвергнутых сушке при 100°C , свидетельствуют о формировании органо-неорганических композитов, содержащих полимерный компонент, количество которого растет с увеличением концентрации поливинилового спирта в реакци-

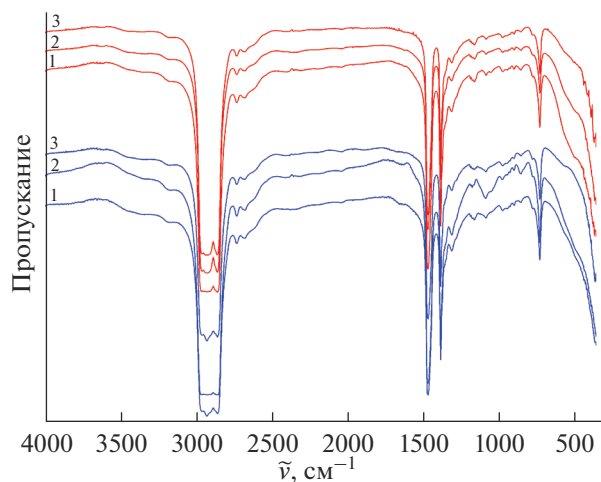


Рис. 3. ИК-спектры пропускания порошков 1, 2 и 3 после сушки (синий) и термообработки при 500°C (красный).

онной системе на стадии синтеза: общая потеря массы при нагревании в диапазоне температур 20–1000°C растет с 13.1 (образец 1) до 27.6% (образец 3), т.е. практически в 2 раза. Опираясь на результаты термического анализа, был определен режим термообработки порошков гидроксидов с целью кристаллизации оксидов – выдержка при 500°C в течение 1 ч.

Как видно из ИК-спектров порошков (рис. 3), термообработка при 500°C приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения в интервале 3100–3700 см^{-1} (валентные колебания ОН-групп), а также в области 1600–1700 см^{-1} (деформационные колебания НОН). При этом наблюдается формирование выраженного плеча в области

430–650 см^{-1} . ИК-спектроскопия порошков после сушки не зафиксировала функциональные группы от органических компонентов, что можно объяснить перекрытием соответствующих полос поглощения сигналами от вазелинового масла. Отмеченные изменения спектральных характеристик порошков свидетельствуют о разложении гидроксидов металлов при 500°C и формировании целевых оксидных твердых растворов состава $\text{CeO}_2\text{-}10\%\text{Y}_2\text{O}_3$.

Результаты РФА полученных порошков свидетельствуют о том, что после сушки при 100°C в течение 3 ч во всех случаях формируется однофазный твердый раствор с кристаллической структурой флюорита (рис. 4а). По уширению рефлексов видно, что с увеличением концентрации поливинилового спирта в реакционной системе формируются более высокодисперсные порошки, а значения среднего размера кристаллитов D_{111} составляют 7.1 ± 0.7 (порошок 1), 6.5 ± 0.6 (2) и 5.8 ± 0.6 нм (3). В результате прокаливания данных порошков при 500°C (1 ч), как видно из соответствующих рентгенограмм (рис. 4б), тип кристаллической решетки всех продуктов сохраняется, однако наблюдается некоторое (на 25–35%) укрупнение кристаллитов – до 9.2 ± 0.9 (порошок 1), 8.1 ± 0.8 (2) и 7.9 ± 0.8 нм (3). При этом сохраняется тенденция к повышению дисперсности с ростом концентрации полимера на стадии осаждения порошков гидроксидов. Таким образом, можно предположить, что увеличение доли органического компонента, входящего на стадии синтеза в структуру порошка, вероятно, в виде оболочки, что было подтверждено ранее с помощью синхронного термического анализа, приводит к стерическим ограничениям роста оксидных частиц в ходе термообработки.

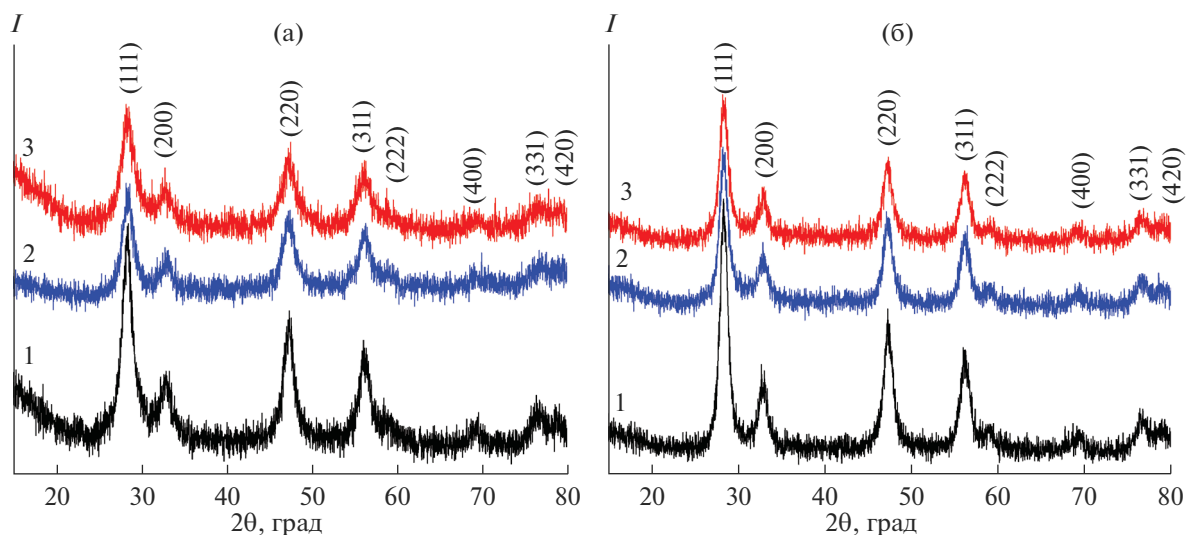


Рис. 4. Рентгенограммы порошков 1, 2 и 3 после сушки (а) и после термообработки при 500°C (б).

Морфология оксидных порошков, полученных в результате термообработки при 500°C , была изучена с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 5). Как видно из микрофотографий, порошки представляют собой агломераты, пористость которых уменьшается с ростом концентрации поливинилового спирта в реакционной системе на стадии осаждения. При этом форма частиц из-за высокой степени их агломерации не может быть точно описана, но из микрофотографий видно, что в некоторых случаях частицы представляют собой одномерные структуры. Средний размер элементов частиц, выходящих на поверхность агломератов, как правило, лежит в диапазоне 15–20 нм.

Более детальное изучение микроstructures полученных нанопорошков с помощью ПЭМ (рис. 6) позволило установить влияние концентрации полимера на иерархическую организацию оксидных наночастиц. Так, с ростом содержания поливинилового спирта в реакционной системе на стадии программируемого соосаждения гидроксидов наблюдается склонность к формированию одномерных стержневидных наноструктур, отношение длины к диаметру которых растет с 5 (образец 1) до 40 (3). Диаметр образующихся наностержней составляет $\sim 15\text{--}20$ нм, что хорошо согласуется с данными растровой электронной микроскопии. Так, вероятно, описанные выше агломераты в значительной степени состоят из одномерных структур, торцы которых выходят на поверхность.

Таким образом, с помощью электронной микроскопии было показано, что на стадии соосаждения гидроксидов церия и иттрия поливиниловый спирт выполняет роль структурообразующего темплата и приводит к формированию оксидных наностержней состава $\text{CeO}_2\text{-}10\%\text{Y}_2\text{O}_3$, длина которых растет с увеличением концентрации указанного полимера в реакционной системе.

Изучение микроstructures порошков в режиме контраста по среднему атомному номеру (детектор отраженных электронов) и результаты энергодисперсионного элементного анализа свидетельствуют о формировании однородных веществ целевого состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом программируемого прямого совместного осаждения в присутствии поливинилового спирта ($7.46 \times 10^{-4}\text{--}6.55 \times 10^{-3}$ мас. %) как структурообразователя получены иерархические наноструктуры состава $\text{CeO}_2\text{-}10\%\text{Y}_2\text{O}_3$.

Полученные нанопорошки как после сушки (100°C , 3 ч), так и после проведения термообработки при 500°C (1 ч) являются однофазными и характеризуются кубической кристаллической

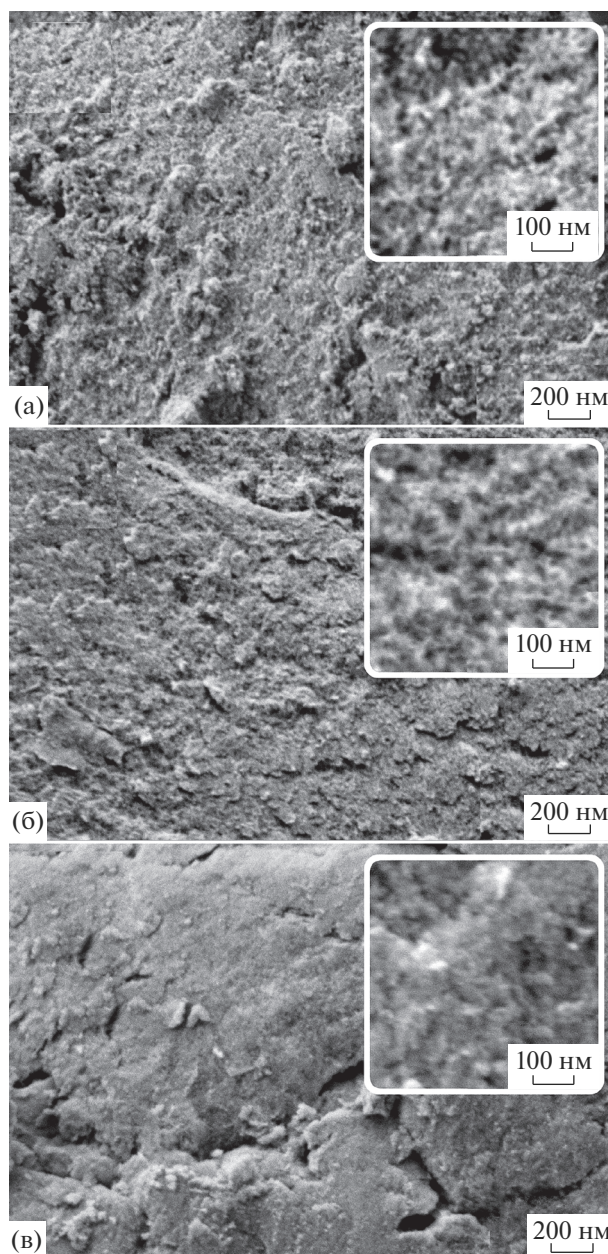


Рис. 5. Микроstructure нанопорошков 1 (а), 2 (б) и 3 (в) после термообработки при 500°C (по данным РЭМ).

структурой типа флюорита со средним размером ОКР 5.8–7.1 нм (100°C) и 7.9–9.2 нм (500°C).

Установлено, что с увеличением концентрации поливинилового спирта в реакционной системе наблюдается тенденция к формированию стержневидных оксидных наноструктур диаметром 15–20 нм. При этом увеличение концентрации используемого полимера приводит к увеличению отношения длины от диаметра наблюдаемых наностержней от 5 (образец 1) до 40 (образец 3).

Полученные наноструктуры по своим физико-химическим свойствам и микроstructureным осо-

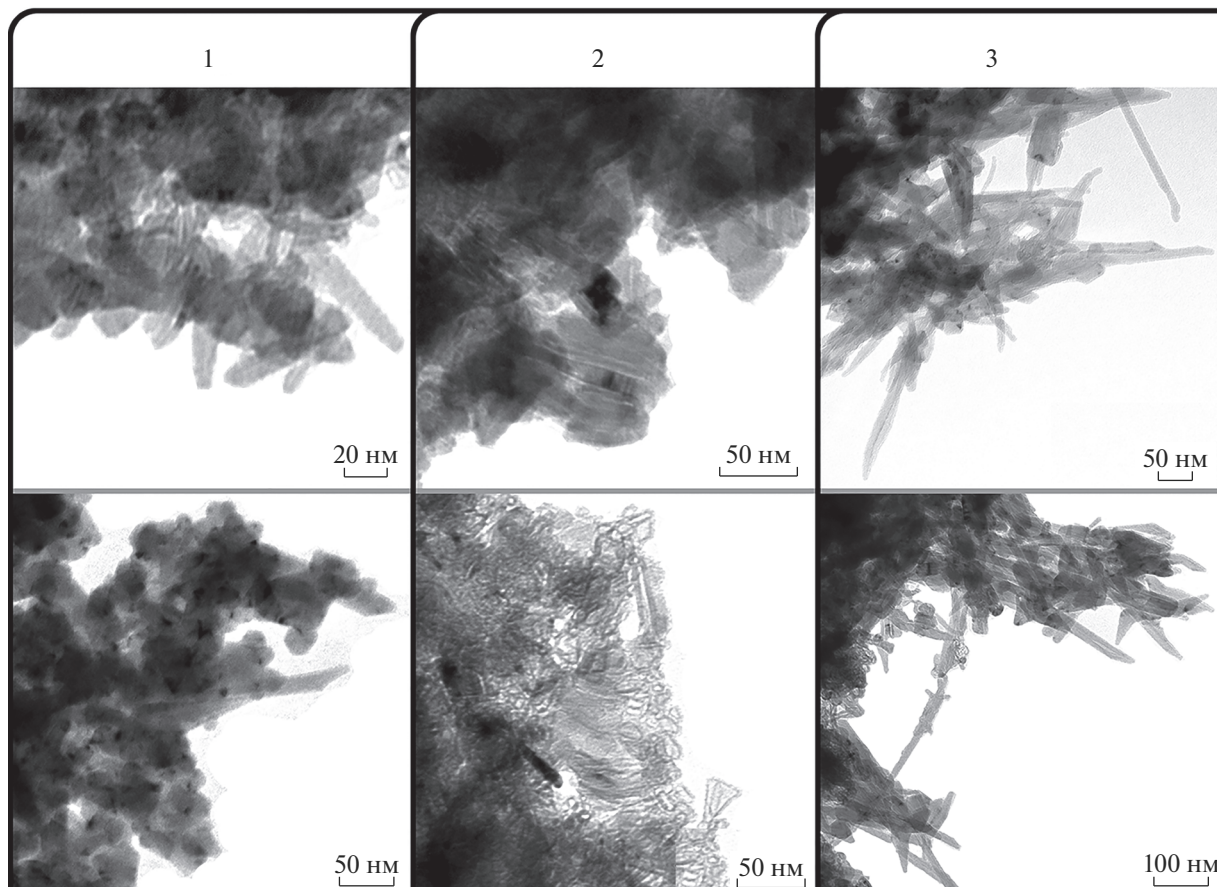


Рис. 6. Микроструктура наночастиц порошков 1, 2 и 3 после термообработки при 500°C (по данным ПЭМ).

бенностям представляют интерес и планируются к исследованию как перспективные компоненты среднетемпературных ТОТЭ, а также в качестве рецепторных материалов резистивных газовых сенсоров.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

“Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00354)”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.К., Щербаков А.Б., Баранчиков А.Е., Козик В.В. Нанокристаллический диоксид церия. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2013. 284 с.
2. Phoka S., Laokul P., Swatsitang E. et al. // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 115. P. 423. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.12.031>
3. Izu N., Shin W., Murayama N., Kanzaki S. // Sens. Actuators, B. 2002. V. 87. P. 95. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(02\)00224-1](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(02)00224-1)
4. Chaudhary Y.S., Panigrahi S., Nayak S. et al. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 2381. <https://doi.org/10.1039/B922914K>
5. Khan S.B., Akhtar K. Cerium Oxide: Applications and Attributes. IntechOpen, United Kingdom, 2019. <https://www.intechopen.com/books/cerium-oxide-applications-and-attributes>
6. Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 5987. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00603>
7. Melchionna M., Fornasiero P. // Mater. Today. 2014. V. 17. P. 349. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.05.005>
8. Иванов-Шуц А.К., Мурун И.В. Ионика твердого тела: в 2 т. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2010. Т. 2. 1000 с.
9. Chronos A., Yildiz B., Tarancón A. et al. // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. P. 2774. <https://doi.org/10.1039/C0EE00717J>
10. Kim H.-J., Lee J.-H. // Sens. Actuators, B. 2014. V. 192. P. 607. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005>
11. Walker J.M., Akbar S.A., Morris P.A. // Sens. Actuators, B. 2019. V. 286. P. 624. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.049>
12. Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 19879. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.249>

13. *Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P. et al.* // *Glass. Phys. Chem.* 2018. V. 44. P. 314.
<https://doi.org/10.1134/S1087659618040144>
14. *Egorova T.L., Kalinina M.V., Simonenko E.P. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. P. 1275.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617100072>
15. *Egorova T.L., Kalinina M.V., Simonenko E.P. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. P. 1061.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616090047>
16. *Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. P. 20345.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.231>
17. *Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al.* // *J. Alloys. Compd.* 2019. V. 773. P. 1023.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.274>
18. *Ali A., Raza R., Khalil R.M.A. et al.* // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 12676.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.068>
19. *Ma J., Zhang T.S., Kong L.B. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. V. 24. P. 2641.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.09.023>
20. *Zhang T.S., Ma J., Kong L.B. et al.* // *Solid State Ionics.* 2004. V. 170. P. 209.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.03.003>
21. *Fu Y.-P.* // *Ceram. Int.* 2009. V. 35. P. 653.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.01.027>
22. *Abazani M., Tsuchiya M., Ramanathan S.* // *J. Am. Soc.* 2012. V. 95. P. 312.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04786.x>
23. *Izu N., Nishizaki S., Shin W. et al.* // *Sensors.* 2009. V. 9. P. 8884.
<https://doi.org/10.3390/s91108884>
24. *Zhang Z., Shi H., Wu Q. et al.* // *Mater. Lett.* 2019. V. 242. P. 20.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.01.097>
25. *Michel C.R., Martínez-Preciado A.H.* // *Sens. Actuators, B.* 2014. V. 197. P. 177.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.090>
26. *Lin K.-S., Chowdhury S.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2010. V. 11. P. 3226.
<https://doi.org/10.3390/ijms11093226>
27. *Li C.R., Cui M.Y., Sun Q.T. et al.* // *J. Alloys. Compd.* 2010. V. 504. P. 498.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.151>
28. *Feng Z., Zhang M., Ren Q. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 369. P. 18.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.051>
29. *Wang G., Mu Q., Chen T., Wang Y.* // *J. Alloys. Compd.* 2010. V. 493. P. 202.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.053>
30. *Zhou X.D., Huebner W., Anderson H.U.* // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80. P. 3814.
<https://doi.org/10.1063/1.1481244>
31. *Zhang D., Fu H., Liyi S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. P. 2446.
<https://doi.org/10.1021/ic061697d>
32. *Sun C., Li H., Znahg H. et al.* // *Nanotechnology.* 2005. V. 16. P. 1454.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/9/006>
33. *Deus R.C., Cilence M., Foschini C.R. et al.* // *J. Alloys. Compd.* 2013. V. 550. P. 245.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.001>
34. *He L., Yu Y., Zhang C., He H.* // *J. Environ. Sci. China.* 2011. V. 23. P. 160.
[https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60388-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60388-9)
35. *Zhao X.B., You J., Lu X.W., Chen Z.G.* // *J. Inorg. Mater.* 2011. V. 26. P. 159.
<https://doi.org/10.3724/SP.J.1077.2011.00159>
36. *Li J., Wang C., Zhu X. et al.* // *Mater. Lett.* 2019. V. 240. P. 73.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.12.081>
37. *Shen G., Liu M., Wang Z., Wang Q.* // *Nanomaterials.* 2018. V. 8. P. 773/1.
<https://doi.org/10.3390/nano8100773>
38. *Cai P., Yi X., Song H., Lv Y.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2018. V. 410. P. 5113.
<https://doi.org/10.1007/s00216-018-1141-4>
39. *Huang J., Chen F., Wang H., Yan H.* // *Res. Chem. Intermed.* 2018. V. 44. P. 2729.
<https://doi.org/10.1007/s11164-018-3257-8>
40. *Tang W., Li W., Shan X. et al.* // *Mater. Lett.* 2015. V. 140. P. 95.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.011>
41. *Lu P., Qiao B., Lu N. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2015. V. 25. P. 4153.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201501392>