

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.81

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ  
SnO<sub>2</sub>@МКЦ, SnO<sub>2</sub>@C и SnO<sub>2</sub>/Sn@C

© 2019 г. А. Н. Прусов<sup>1</sup>\*, С. М. Прусова<sup>1</sup>, А. Г. Захаров<sup>1</sup>, В. К. Иванов<sup>2</sup>, А. В. Базанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: anp@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 01.10.2018 г.

После доработки 09.10.2018 г.

Принята к публикации 01.11.2018 г.

Предложен метод синтеза композиционного материала SnO<sub>2</sub>@МКЦ в процессе гидролиза льняной волокнистой целлюлозы водным 10%-ным раствором азотной кислоты, содержащим SnCl<sub>2</sub>. Полученный композиционный материал SnO<sub>2</sub>@МКЦ имеет средний размер кристаллитов диоксида олова 3.8 нм. Пиролизом SnO<sub>2</sub>@МКЦ в инертной среде азота синтезированы углеродные композиты SnO<sub>2</sub>@C и SnO<sub>2</sub>/Sn@C. Методами ИК-спектроскопии, рентгенографии, электронной микроскопии, адсорбции азота, термогравиметрии исследованы физико-химические свойства полученных образцов. Установлено, что в процессе пиролиза SnO<sub>2</sub>@МКЦ при 500°C образуется углеродный композит SnO<sub>2</sub>@C. Повышение температуры до 800°C способствует образованию композита SnO<sub>2</sub>/Sn@C. Карботермическое восстановление диоксида олова протекает через образование метастабильного SnO начиная с 679.8°C, образование стабильного кристаллического олова наблюдается с 784.5°C. Удельная площадь поверхности углеродного композита SnO<sub>2</sub>/Sn@C составляет 110 м<sup>2</sup>/г.

**Ключевые слова:** микрокристаллическая целлюлоза, пиролиз, углерод

**DOI:** 10.1134/S0044457X19040172

ВВЕДЕНИЕ

Металлоуглеродные и металлоорганические композиты представляют интерес как новый вид материалов с уникальными свойствами: специфическим адсорбционным сродством и доступностью функциональных возможностей *in-pore*, однородными структурированными наноразмерными полостями, равномерным, но настраиваемым размером пор, контролируемыми размерами частиц металлов или их оксидов и морфологией [1–9].

Эти материалы перспективны для широкого практического использования: как электронные и оптоэлектронные устройства, солнечные батареи, газовые сенсоры, гетерогенный катализ [10–18], адсорбенты [19, 20], окислители красителей [21–26], катализаторы горения пороха [27–30], электроды [31–38].

Для синтеза композиционных материалов в качестве матрицы металлов и их оксидов используют биополимеры, включая растительную биомассу [39, 40], волокнистую [41–43] и микрокристаллическую целлюлозу [44], наноцеллюлозу [45] и другие полисахариды [46, 47], углерод [48–50].

Применение целлюлозы в качестве матриц позволяет использовать эффекты самосборки и

самоорганизации для синтеза металл- и оксидсодержащих углеродных материалов. Другое важное преимущество этого направления – возможность моделировать состав композита путем смешивания выбранных химических соединений металлов и соответствующих форм целлюлозы (волокнистой, микро- и нанокристаллической).

Использование в качестве матриц активированного угля обусловлено его развитой структурой внутренних пор, что обеспечивает высокую удельную поверхность композита и равномерное распределение наночастиц тонкой дисперсии металлов и их оксидов.

В соответствии с назначением применяют разнообразные технологии изготовления композитов, так как их свойства в значительной степени зависят не только от природы матрицы и оксида металла, но и от способа получения материала. Наиболее известны гидротермальные или сольвотермические методы [51–53], биосинтез [54], золь-гель метод [55], электрохимические [56], метод термического разложения *in situ*, [57], пиролиз и др. [58]. Каждый из этих методов имеет свои ограничения и недостатки. Заслуживают внимания методы синтеза композитов, позволяющие осуществлять простой контроль над условиями

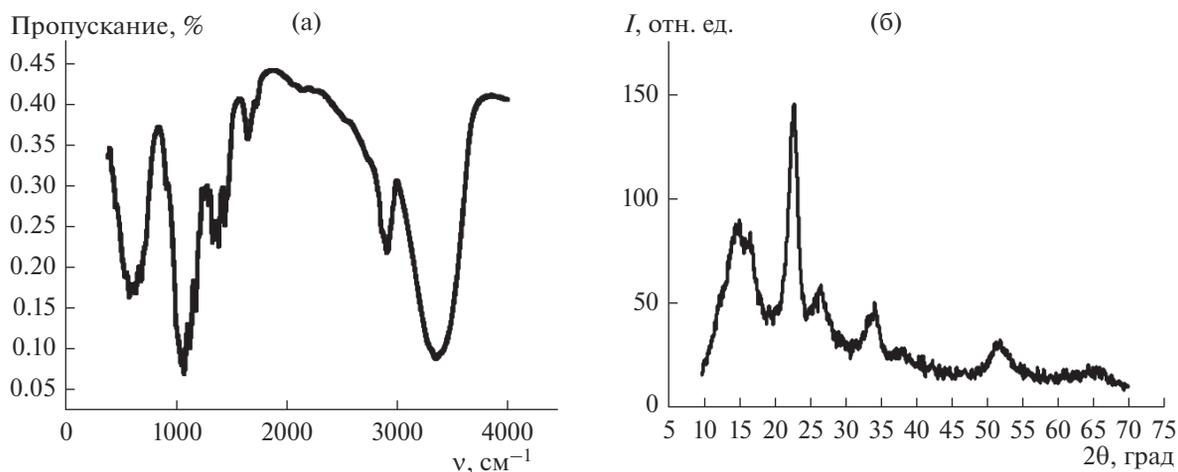


Рис. 1. ИК-спектр (а) и рентгенограмма (б) композита SnO<sub>2</sub>@МКЦ.

процесса и направленно формировать состав, размер частиц, структуру композитов [49, 50, 52, 59–62].

Целью данной работы является синтез композита на основе льняной волокнистой целлюлозы и SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O методом *in situ*, исследование состава и физико-химических свойств продуктов его трансформации в процессе пиролиза в среде азота.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала для получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) использовали льняную волокнистую целлюлозу. Ее химическую обработку проводили следующим образом: 10 г волокнистой льняной целлюлозы после смешения со 100 мл 10%-ного раствора азотной кислоты, содержащего 11 г SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, обрабатывали при температуре 95°C в течение 4 ч. Модифицированную МКЦ после фильтрации и промывки дистиллированной водой сушили при 80°C и исследовали ее физико-химические свойства.

Далее полученный образец помещали в кварцевый тигель и прокаливали в горизонтальном проточном реакторе в среде чистого азота. Перед прокаливанием реакционную камеру продували азотом в течение 30 мин. Нагрев до температуры реакции (скорость нагрева 10 град/мин) проводили в токе азота, подаваемого со скоростью 15 см<sup>3</sup>/мин. Термическую обработку модифицированной целлюлозы осуществляли при 500 и 800°C.

С помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision40 при ускоряющем напряжении 1 кВ с использованием детектора вторичных электронов (SE2) и электронного микро-

скопа Vega3 Tescan изучали размеры и форму частиц оксида олова в углеродной матрице, ее морфологию.

ИК-спектроскопическое исследование опытных образцов, запрессованных в таблетках KBr, осуществляли на Фурье-спектрометре Vertex 80v с разрешением 0.2 см<sup>-1</sup> в диапазоне длин волн 400–4000 см<sup>-1</sup>. Масса таблеток, их толщина и содержание анализируемого вещества постоянны.

Термогравиметрические исследования опытных образцов проводили на дифференциальном сканирующем калориметре динамического теплового потока DSC 204 F1 Phoenix с использованием термомикровесов TG 209 F1 Iris с разрешением изменения массы 0.1 мкг и нагревом до 1000°C в инертной среде. Обработка данных проведена с использованием программы Thermokinetics Professional SW/KIN.

Кривые широкоугольного рентгеновского рассеяния регистрировали на многофункциональном рентгеновском дифрактометре D8 Advance с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения (λ = 0.1541874 нм). Анализ рентгенограмм проводили с помощью программы Match с использованием базы данных COD.

Удельную поверхность и размеры пор образцов определяли на приборе NOVAtouch™. Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ, а распределение пор по размерам – ВЖН.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены ИК-спектр и рентгенограмма композита на основе МКЦ и SnCl<sub>2</sub>, полученного по методике, представленной выше.

Микрокристаллическая целлюлозная матрица композита сохраняет морфологическую структуру целлюлозы. Об этом свидетельствуют полосы

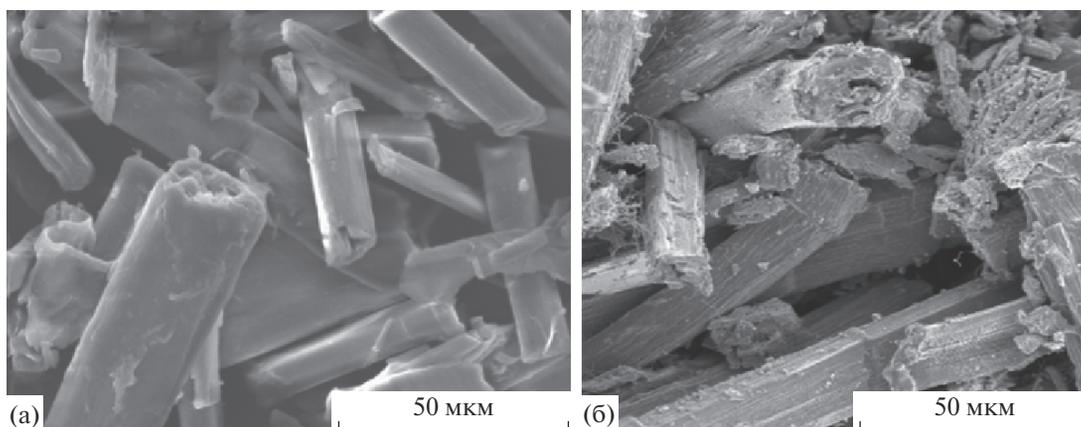


Рис. 2. Электронные микрофотографии льняной МКЦ (а) и ее углеродной формы (б).

поглощения в области  $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ , принадлежащие целлюлозному основанию, и полоса при  $560\text{ см}^{-1}$ , характерная для структурной модификации Ц (рис. 1а). Полосы поглощения при  $609$  и  $800\text{ см}^{-1}$  обусловлены образованием  $\text{SnO}_2$  [17, 63–65].

Интенсивные рефлексы при  $2\theta = 15.0^\circ, 16.6^\circ$  и  $22.5^\circ$  на рентгенограмме (рис. 1б) подтверждают сохранение морфологической структуры целлюлозы после химической обработки [66, 67].

Наличие на рентгенограмме рефлексов при  $2\theta = 26.6^\circ, 33.9^\circ, 51.8^\circ$  (номер COD 96-900-9083) свидетельствует о присутствии оксида  $\text{SnO}_2$  (касситерит), имеющего тетрагональную структуру. Полученные результаты согласуются с литературными значениями рефлексов, а именно:  $2\theta = 26.6^\circ, 33.8^\circ, 51.8^\circ$  (номер JCPDS № 41-1445) [64]. Других рефлексов на рентгенограмме не обнаружено, что свидетельствует о чистоте полученного  $\text{SnO}_2$ . Размеры кристаллитов  $\text{SnO}_2$  рассчитывали по формуле Шеррера [68]:

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм;  $\beta$  – полная ширина в половине максимума рефлекса, рад;  $\theta$  – угловое положение рефлекса, град.

Средний размер кристаллитов  $\text{SnO}_2$  составляет 3.8 нм. Средний размер кристаллитов диоксида олова, полученного золь-гель методом, равен 3.1 нм [18]. Следовательно, имеет место корреляция полученного результата с литературными данными.

Таким образом, синтез композита  $\text{SnO}_2@\text{МКЦ}$  методом *in situ* представляет собой химический процесс обработки волокнистой льняной целлюлозы, включающий ее гидролиз с получением МКЦ, сорбцию ионов олова целлюлозной матрицей, окисление  $\text{Sn}^{2+}$  до  $\text{Sn}^{4+}$ , образование  $\text{SnO}_2$ .

Расширить функциональные возможности композитов позволяет сочетание разных способов модификации матрицы и множество методов синтеза [69, 70]. В этом плане использование целлюлозной матрицы как потенциального прекурсора углеродного композита открывает широкие перспективы. Целлюлозе свойственна гомогенная пропитка водными растворами солей основного металла. Кроме того, целлюлоза является носителем для однородно диспергированных солей основного металла, их оксидов и наночастиц металлов, полученных из них. Углеродная матрица, получаемая пиролизом льняной МКЦ ( $800^\circ\text{C}$ ) в инертной среде, повторяет ее морфологическую иерархию, что отчетливо иллюстрирует рис. 2. Однако при этом удельная площадь поверхности микрокристаллической целлюлозы составляет  $0.3\text{ м}^2/\text{г}$ , а углеродного образца –  $17.4\text{ м}^2/\text{г}$ .

Композит  $\text{SnO}_2@\text{МКЦ}$  подвергали термической обработке в инертной среде в интервале  $25\text{--}500, 25\text{--}800^\circ\text{C}$  и последующей термостабилизации в течение 2 ч. В результате получены композиты  $\text{SnO}_2@\text{C}$  и  $\text{SnO}_2/\text{Sn}@\text{C}$  (рис. 3, 4).

Как следует из рис. 3а, обработка образца  $\text{SnO}_2@\text{МКЦ}$  при  $500^\circ\text{C}$  вызывает деструкцию эфирных связей  $\text{C}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}$ , сопровождаемую почти полным исчезновением поглощения в области  $1250\text{--}400\text{ см}^{-1}$ . Отсутствие полос поглощения, принадлежащих целлюлозной основе, в области  $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  и полосы при  $560\text{ см}^{-1}$ , характерной для целлюлозы структурной модификации I, свидетельствует о переходе целлюлозы в аморфный углерод. Наблюдаемые полосы с максимумами при  $609$  и  $800\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии  $\text{SnO}_2$  [17, 63–65]. Полоса поглощения при  $1612\text{ см}^{-1}$  указывает на присутствие  $\text{O}\text{--}\text{H}$ -групп молекул воды [64].

Полученный композит  $\text{SnO}_2@\text{C}$  представляет собой агрегаты частиц  $\text{SnO}_2$  размером  $50\text{--}100\text{ нм}$

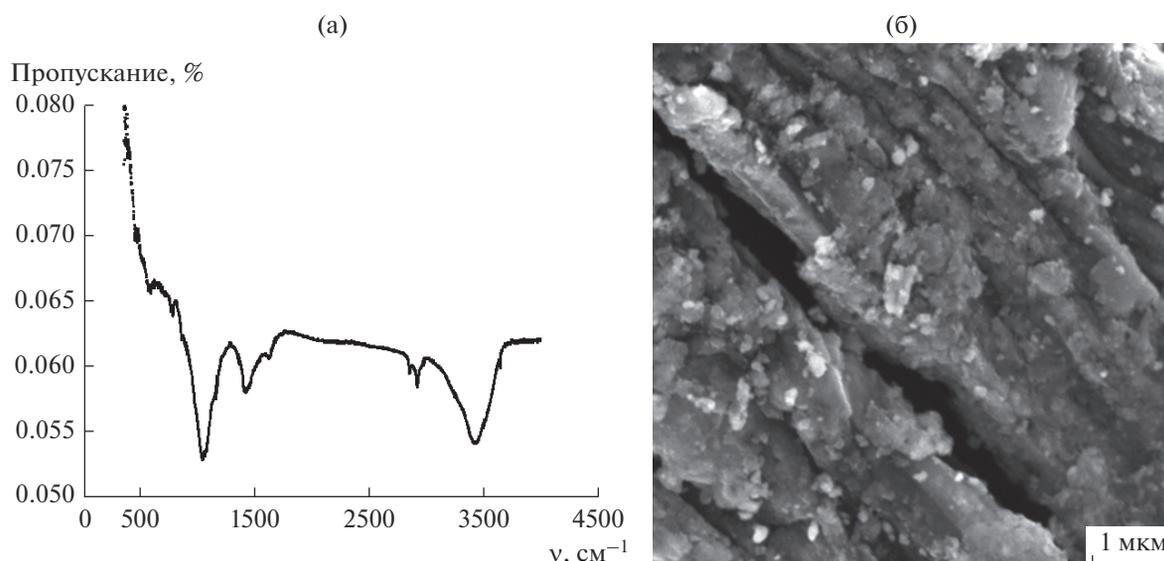


Рис. 3. Композит SnO<sub>2</sub>@C, полученный в инертной среде при 500°C: ИК-спектр (а) и электронная микрофотография (б).

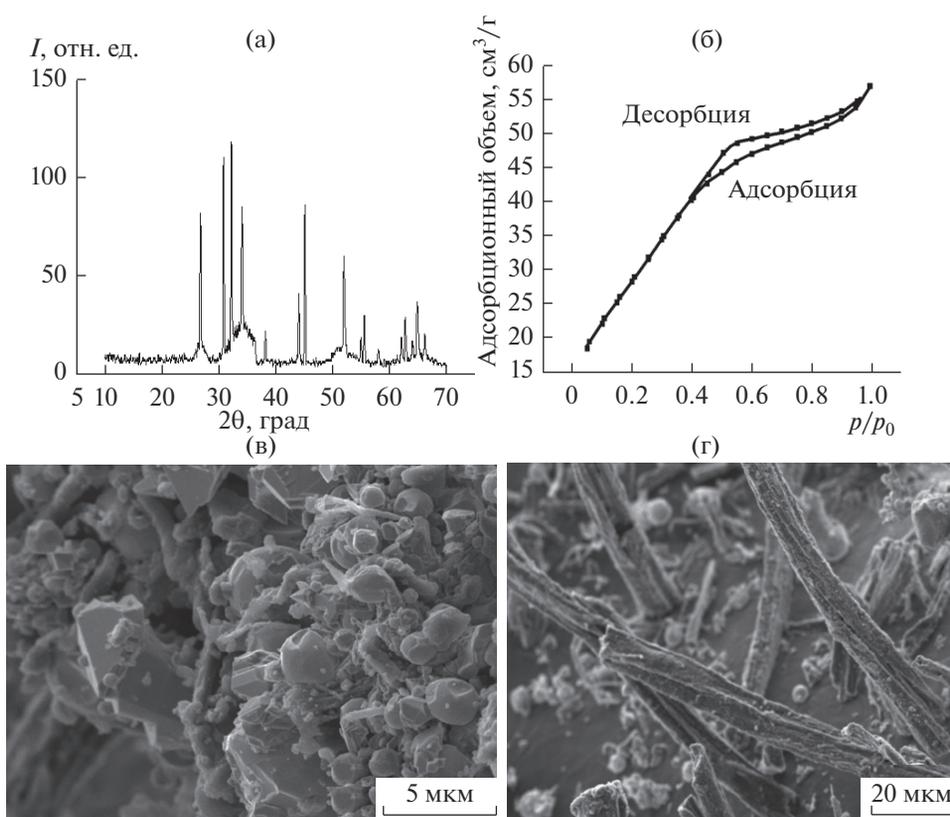


Рис. 4. Композит SnO<sub>2</sub>/Sn@C, полученный в инертной среде при 800°C: рентгенограмма (а), изотерма адсорбции-десорбции азота (б) и электронные микрофотографии различного масштаба (в, г).

в углеродной матрице (рис. 3б). Удельная площадь поверхности композита SnO<sub>2</sub>@C составляет 54.7 м<sup>2</sup>/г. Таким образом, при термической обработке увеличивается размер агрегатов частиц

SnO<sub>2</sub>. Аналогичные результаты получены в работах [71, 72]. Возможное применение композита SnO<sub>2</sub>@C в качестве катализатора горения обосновано результатами работ [27–30].

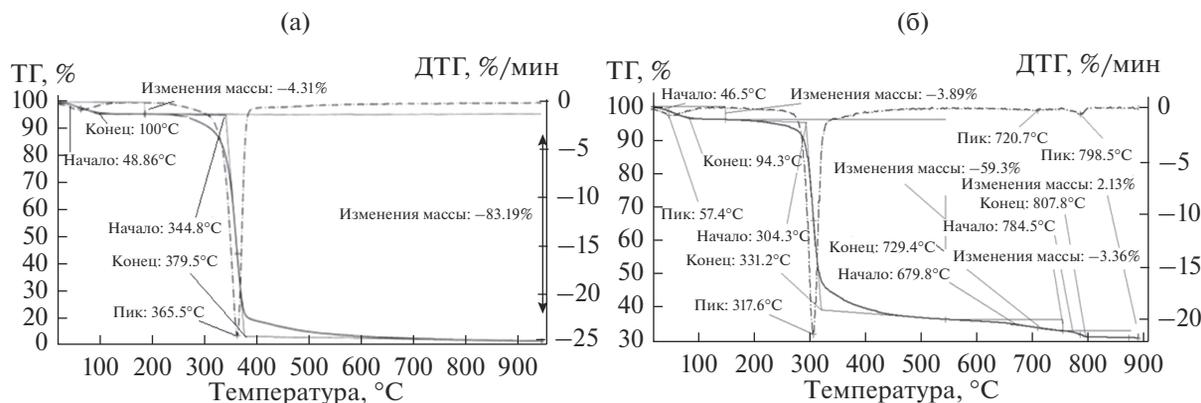


Рис. 5. ТГ- и ДТГ-кривые льняной МКЦ (а) и композита SnO<sub>2</sub>@МКЦ (б).

Процесс карботермического восстановления SnO<sub>2</sub> до металлического олова в исследованном интервале температур невозможен. Согласно работе [70], для протекания этого процесса необходима температура выше 700°C. Действительно, при 800°C получен углеродный композит, содержащий, наряду с диоксидом олова, кристаллическое олово (рис. 4).

Рентгеноструктурный анализ показал присутствие в углеродной матрице частиц SnO<sub>2</sub> (касситерит) и Sn: дифракционные пики при  $2\theta = 26.6^\circ$ ,  $33.9^\circ$ ,  $51.8^\circ$  (номер COD 96-900-9083) и пики при  $2\theta = 30.7^\circ$ ,  $32.1^\circ$ ,  $44^\circ$ ,  $45^\circ$  (номер COD 96-900-8571) соответственно (рис. 4а). Средний размер кристаллитов SnO<sub>2</sub>, рассчитанный по формуле Шеррера [68], составляет 46.9 нм. Полученные результаты свидетельствуют о том, что углеродная матрица при температуре  $>800^\circ\text{C}$  одновременно выполняет функции носителя и восстанавливающего агента в процессе получения композита SnO<sub>2</sub>/Sn@C. Кривые интенсивности широкоугольного рентгеновского рассеяния углеродных волокон имеют широкий пик в области углов  $2\theta = 28^\circ\text{--}38^\circ$  (CuK<sub>α</sub>), что свидетельствует о наличии аморфного углерода.

Значительное возрастание интенсивности дифракционных пиков означает увеличение кристаллической фазы частиц. Кроме того, при термической обработке увеличивается размер частиц кристаллитов, что следует из рис. 4в. При этом дисперсный состав неоднороден: наряду с частицами 100–200 нм наблюдаются крупные частицы микронного размера. Поскольку частицы Sn остаются жидкими при температуре реакции из-за низкой температуры плавления ( $231.9^\circ\text{C}$ ), то, вероятно, наличие крупных частиц обусловлено агломерацией металлического олова (рис. 4в).

Полученный композит SnO<sub>2</sub>/Sn@C имеет типичную изотерму IV типа с петлей гистерезиса, присущей мезопористым материалам, о чем сви-

детельствует наличие ступеньки на изотерме в области давлений выше диапазона БЭТ (рис. 4б). График БЭТ линейен в диапазоне относительных давлений от 0.05 до 0.35  $p/p_0$ , что говорит о хорошей применимости модели БЭТ для расчета удельной площади поверхности полученного композита. Рассчитанная удельная площадь поверхности композита составляет 110 м<sup>2</sup>/г, общий  $V_{\text{пор}} = 0.088$  см<sup>3</sup>/г для пор с  $d_{\text{пор}} < 140.4$  нм, средний  $d_{\text{пор}} = 3.16$  нм. Возрастание удельной поверхности экспериментального образца с ростом температуры обработки можно объяснить воздействием металлических частиц на углеродную матрицу.

Проследить за процессом пиролиза целлюлозы и за трансформацией SnO<sub>2</sub> в Sn позволяют полученные термогравиметрические данные.

На рис. 5 представлены кривые ТГ и ДТГ для льняной МКЦ (а) и композита SnO<sub>2</sub>@МКЦ (б). Для обоих образцов первичным является процесс удаления физически связанной воды, протекающий в области до 100°C. Интенсивная стадия термической деструкции льняной МКЦ и SnO<sub>2</sub>@МКЦ начинается при 344.8 и 304.3°C, а заканчивается при 379.5 и 331.2°C соответственно. Таким образом, при наличии SnO<sub>2</sub> в составе композита температура начала интенсивной деградации целлюлозы снижается и сокращается температурный интервал интенсивного разложения матрицы. При этом на кривых ТГ и ДТГ образца с оксидом олова(IV) появляются два пика – при 720.7 и 798.5°C (рис. 5б). Согласно [71–73], восстановление SnO<sub>2</sub> углеродом до Sn начинается при 800°C. При этом процесс восстановления оксида олова(IV) до Sn, как предполагают авторы, протекает через стадию восстановления SnO<sub>2</sub> в SnO. Как известно, SnO является метастабильным и переходит в стабильное состояние (Sn) при восстановлении углеродом. Таким образом, температура 679.8°C относится к началу стадии восстановле-

ния SnO<sub>2</sub> в SnO, а 784.5°C – к началу стадии образования Sn.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом *in situ* проведен синтез композита SnO<sub>2</sub>@МКЦ, включающий процесс гидролиза волокнистой целлюлозы, сорбцию ионов олова целлюлозной матрицей, окисление Sn<sup>2+</sup> до Sn<sup>4+</sup>, образование SnO<sub>2</sub>. Установлено, что средний размер кристаллитов SnO<sub>2</sub>, диспергированных в целлюлозной матрице, составляет 3.8 нм. Пиролизом SnO<sub>2</sub>@МКЦ в инертной среде азота синтезированы углеродные композиты SnO<sub>2</sub>@C и SnO<sub>2</sub>/Sn@C. На основании результатов термогравиметрического исследования высказано предположение, что процесс восстановления SnO<sub>2</sub> в Sn протекает через образование метастабильного SnO начиная с 679.8°C. Показано, что в процессе получения углеродного композита SnO<sub>2</sub>/Sn@C при температуре выше 784.5°C углеродная составляющая композита одновременно выполняет функции носителя и восстанавливающего агента. Полученный композит имеет типичную изотерму адсорбции-десорбции IV типа с петлей гистерезиса, присущей мезопористым материалам. Полученные композиты могут быть использованы в качестве катализаторов.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00383).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tahmasebi E., Masoomi M.Y., Yamini Y., Morsali A.* // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. № 2. P. 425. doi 10.1021/ic5015384
2. *Eddaoudi M., Kim J., Rosi N. et al.* // *Science.* 2002. V. 295. Issue 5554. P. 469. doi 10.1126/science.1067208
3. *Liu B., Shioyama H., Akita T. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 5390. 5391. doi 10.1021/ja7106146
4. *Wang H., Yu J., Zhao Y. et al.* // *J. Power Sources.* 2013. V. 224. P. 125. doi 10.1016/j.jpowsour.2012.09.051
5. *Sanchez C., Rozes L., Ribot F. et al.* // *C. R. Chim.* 2010. V. 13. P. 3. doi 10.1016/j.crci.2009.06.001
6. *Goncalves G., Marques P.A.A.P., Pinto R.J.B. et al.* // *Compos. Sci. Technol.* 2009. V. 69. № 7–8. P. 1051. doi 10.1016/j.compscitech.2009.01.020
7. *Zhang D., Qi L.* // *Chem. Commun.* 2005. P. 2735. doi 10.1039/b501933h
8. *Menchaca-Nala S., Londoño-Calderón C.L., Cerrutiib P. et al.* // *Carbohydrate Polymers.* 2016. V. 137. P. 726. doi 10.1016/j.carbpol.2015.10.068
9. *Wen Z., Wang Q., Zhang Q., Li J.* // *Adv. Funct. Mater.* 2007. V. 17. P. 2772. doi 10.1002/adfm.200600739
10. *Ansari S.A., Khan M.M., Ansari M.O. et al.* // *New J. Chem.* 2014. V. 38. P. 2462. doi 10.1039/c3nj01488f
11. *Khan M.M., Ansari S.A., Khan M.E. et al.* // *New J. Chem.* 2015. V. 39. P. 2758. doi 10.1039/c4nj02245a
12. *Nouri A., Fakhri A.* // *Spectrochim. Acta, A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2015. V. 138. P. 563. doi 10.1016/j.saa.2014.11.075
13. *Jia X., Liu Y., Wu X. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 311. P. 609. doi 10.1016/j.apsusc.2014.05.118
14. *Ansari S.A., Khan M.M., Ansari M.O. et al.* // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 26013. doi 10.1039/c4ra03448a
15. *Gupta V.K., Saravanan R., Agarwal S. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 232. P. 423. doi 10.1016/j.molliq.2017.02.095
16. *Viet P.V., Thi C.M., Hieu L.V.* // *J. Nanomaterials.* 2016. P. 8. doi 10.1155/2016/4231046
17. *Varala R., Narayana V., Kulakarni S.R. et al.* // *Arabian J. Chem.* 2016. V. 9. P. 550. doi 10.1016/j.arabj.2016.02.015
18. *Oh H.-S., Nong H.N., Strasser P.* // *Adv. Funct. Mater.* 2015. V. 25. P. 1074. doi 10.1002/adfm.201401919
19. *Nilchi A., Dehaghan T.S., Garmarodi S.R.* // *Desalination.* 2013. V. 321. P. 67. doi 10.1016/j.desal.2012.06.022
20. *Khalameida S., Samsonenko M., Skubiszewska-Zięba J., Zakutevskyy O.* // *Adsorpt. Sci. Technol.* 2017. V. 35. № 9–10. P. 853. doi 10.1177/0263617417722251
21. *Morales J., Petkova G., Cruz M., Caballero A.* // *J. Power Sources.* 2006. V. 158. P. 831. doi 10.1016/j.jpowsour.2005.11.021
22. *Saravanan R., Sacari E., Gracia F. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2016. V. 221. P. 1029. doi 10.1016/j.molliq.2016.06.074
23. *Liu S.Z., Ke J., Sun H.Q. et al.* // *Appl. Catal., B. Environ.* 2017. V. 204. P. 358. doi 10.1016/j.apcatb.2016.11.048
24. *Ke J., Liu J., Sun H. et al.* // *Appl. Catal. B. Environ.* 2017. V. 200. P. 47. doi 10.1016/j.apcatb.2016.06.071
25. *Li M., Du H., Kuai L. et al.* // *Angew. Chem.* 2017. V. 129. P. 12823. doi 10.1002/anie.201707647
26. *Nejati-Moghadam L., Gholamrezaei S., Salavati-Niasari M. et al.* // *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 2017. V. 28. P. 9919. doi 10.1007/s10854-017-6748-2
27. *Денисюк А.П., Демидова Л.А.* // *Физика горения и взрыва.* 2004. Т. 40. № 3. С. 69.
28. *Денисюк А.П., Шепелев Ю.Г., Русин Д.Л., Шумский И.В.* // *Физика горения и взрыва.* 2001. Т. 37. № 2. С. 77.
29. *Сизов В.А., Демидова Л.А., Денисюк А.П.* // *Успехи в химии и химической технологии.* 2015. Т. 29. № 8. С. 16.
30. *Abdel-Ghani N., Elbeih A., Helal F.* // *Central European J. Energetic Mater.* 2016. V. 13. № 2. P. 469. doi 10.22211/cejem/64997
31. *Ma Y., Jia Y., Wang L. et al.* // *J. Power Sources.* 2017. V. 342. P. 921. doi 10.1016/j.jpowsour.2017.01.020
32. *Tan Y.J., Jia Z., J. Sun Z. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 24139. doi 10.1039/C7TA08236C
33. *Kong F., Tao S., Qiana B., Gao L.* // *Ceram. Int.* 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.004>.
34. *Sun H.T., Mei L., Liang J. et al.* // *Science.* 2017. V. 356. P. 599. doi 10.1126/science.aam5852

35. *Liu X., Wanga H., Zhang S. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 292. P. 759. doi 10.1016/j.electacta.2018.09.133
36. *Lin J., Yuana Y., Su Q. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 292. P. 63. doi 10.1016/j.electacta.2018.09.138
37. *Zhang W., Mao S., Xu J. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 291. P. 206. doi 10.1016/j.electacta.2018.08.122
38. *Wu K., Shi B., Yin L.Q. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 291. P. 24. doi 10.1016/j.electacta.2018.09.086
39. *Sevilla M., Sanchís C., Valdés-Solís T. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 9749. doi 10.1021/jp072246x-9756
40. *Thompson E., Danks A.E., Bourgeois L. et al.* // *Green Chem.* 2015. V. 117. P. 551. doi 10.1039/C4GC01673D
41. *Sevilla M., Fuertes A.B.* // *Chem. Phys. Lett.* 2010. V. 490. P. 63. doi 10.1016/j.cplett.2010.03.011
42. *Glatzel S., Schnepf Z., Giordano C.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 2355. doi 10.1002/anie.201207693
43. *Hoekstra J., Versluijs-Helder M., Vlietstra E.J. et al.* // *Chem. Sus. Chem.* 2015. V. 8. P. 985. doi 10.1002/cssc.201403364
44. *Hoekstra J., Beale A.M., Soulimani F. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. № 19. P. 10653. doi 10.1021/acs.jpcc.5b00477
45. *Zhu H., Shen F., Luo W. et al.* // *Nano Energy.* 2017. V. 33. P. 37. doi 10.1016/j.nanoen.2017.01.021
46. *Wang H., Yu J., Zhao Y., Guo Q.* // *J. Power Sources.* 2013. V. 224. P. 125. doi 10.1016/j.jpowsour.2012.09.051
47. *Ma B., Huang Y., Zhu C. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 687. P. 741. doi 10.1016/j.jallcom.2016.06.187
48. *Walsh F.C., Ponce de León C.* // *Surf. Coat. Technol.* 2014. V. 259. P. 676. doi 10.1016/j.surfcoat.2014.10.010
49. *Foresti M.L., Vázquez A., Boury B.* // *Carbohydrate Polymers.* 2017. V. 157. P. 447. doi 10.1016/j.carbpol.2016.09.008
50. *Chesnokov V.V., Chichkan A.S., Luchikhina V.S., Parton V.N.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 62. № 3. P. 243. [Чесноков В.В., Чичкань А.С., Лучихина В.С., Пармон В.Н. // *Журн. неорганической химии.* 2016. Т. 61. № 3. С. 288. doi 10.7868/S0044457X16030077]
51. *Oh H.-S., Nong H.N., Strasser P.* // *Adv. Funct. Mater.* 2015. V. 25. P. 1074. doi 10.1002/adfm.201401919
52. *Ghasemi S., Mousavi M., Shamsipur M., Karami H.* // *Ultrason. Sonochem.* 2008. V. 15. № 4. P. 448. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch>.
53. *Recioa F.J., Herrastia P., Sirés I. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2011. V. 56. P. 5158. doi 10.1016/j.electacta.2011.03.054
54. *Khalil A.T., Ovais M., Ullah I. et al.* // *Arabian J. Chem.* 2017. P. 1. doi 10.1016/j.arabjc.2017.08.009
55. *Karami H., Ghamooshi-Ramandi M.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. V. 8. P. 7553.
56. *Karami H., Alipour M.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2009. V. 4. P. 1511.
57. *Nafees M., Ikram M., Ali S.* // *Appl. Nanosci.* 2017. V. 7. P. 399. doi 10.1007/s13204-017-0578-7
58. *Prasad K.H., Vinoth S., Jena P. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2017. V. 194. P. 188. doi 10.1016/j.matchemphys.2017.03.040
59. *He J., Kunitake T., Nakao A.* // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. № 23. P. 4401. doi 10.1021/cm034720r
60. *Sanchez C., Rozes L., Ribot F. et al.* // *C. R. Chimie.* 2010. V. 13. P. 3. doi 10.1016/j.crci.2009.06.001
61. *Hoekstra J., Beale M., Soulimani F. et al.* // *Carbon.* 2016. V. 107. P. 248. doi 10.1016/j.carbon.2016.05.065
62. *Zakharov A.G., Prusov A.N., Prusova S.M. et al.* // *Fibre Chemistry.* 2015. № 4. [Захаров А.Г., Прусов А.Н., Прусова С.М. и др. // *Химические волокна.* 2015. № 4. С. 63.]
63. *Vaughan T., Seo C.W., Marshall W.E.* // *Bioresour. Technol.* 2001. V. 78. P. 133. doi 10.1016/S0960-8524(01)00007-4
64. *Viet P.V., Thi C.M., Hieu L.V.* // *J. Nanomater.* 2016. P. 1. doi 10.1155/2016/4231046
65. *Majumder S.* // *Materials Science-Poland.* 2009. V. 27. P. 123.
66. *Zhang W., Yi Z.L., Huang J.F. et al.* // *Bioresour. Technol.* 2013. V. 130. P. 30. doi 10.1016/j.biortech.2012.12.029
67. *Wada M., Okano T.* // *Cellulose.* 2001. V. 8. P. 183. doi 10.1023/A:1013196220602
68. *Patil G.E., Kajale D.D., Gaikwad V.B., Jain G.H.* // *Int. Nano Lett.* 2012. V. 2. P. 46. doi 10.5402/2012/275872
69. *Huang J., Matsunaga N., Shimanoe K. et al.* // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. № 13. P. 3513. doi 10.1021/cm047819m
70. *Ma H., Teng K., Fu Y. et al.* // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. P. 3067.
71. *Harangi Z., Kékesi T.* // *Mater. Sci. Eng.* 2014. V. 39. P. 13.
72. *Padilla R., Sohn H.Y.* // *Metallurg. Trans. B.* 1979. V. 10. P. 109. doi 10.1007/BF02653980
73. *Mitchell A.R., Parker R.H.* // *Miner. Eng.* 1988. V. 1. P. 53.