

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.824-31:546.26-0.22.532

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ TiO_2/C
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТИТАНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2019 г. З. А. Фаттахова¹ *, Г. С. Захарова¹, Е. И. Андрейков², И. С. Пузырев²

¹Институт химии твердого тела УрО РАН, Россия, 620990 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Россия,
620137 Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22

*E-mail: fattahova.zilara@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.10.2018 г.

После доработки 25.12.2018 г.

Принята к публикации 15.02.2019 г.

Термическим разложением глицеролата титана, полученного взаимодействием глицерина с тетраэтоксититаном или тетрабутоксититаном, синтезированы нанокomпозиты на основе диоксида титана анатазной модификации TiO_2/C . Содержание углерода в композитном материале изменяется от 22.3 до 23.5 мас. %. С использованием методов рентгенофазового и термогравиметрического анализа, ИК- и КР-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии определены основные физико-химические характеристики синтезированных соединений. Установлено, что текстурные и морфологические особенности нанокomпозитов TiO_2/C определяются типом алкоксида титана, используемого для получения прекурсора – глицеролата титана.

Ключевые слова: диоксид титана, углерод, нанокomпозит, термолиз, глицеролат титана

DOI: 10.1134/S0044457X19070079

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана (TiO_2) широко используется при разработке элементов солнечных батарей [1], фотокатализаторов [2], датчиков газа и влажности [3], химических источников тока [4]. Широкое применение TiO_2 в качестве перспективного материала обусловлено его низкой стоимостью, малой токсичностью и высокой химической стабильностью. Низкая проводимость значительно ограничивает использование диоксида титана, вследствие чего внимание исследователей направлено на ее повышение. Одним из наиболее эффективных методов изменения проводимости TiO_2 является получение его в наноразмерном состоянии с требуемой структурой и морфологией [5]. В настоящее время наноразмерный TiO_2 получают в виде шарообразных частиц [6], пленок [7], трубок [8], стержней [9]. Несмотря на эффективность использования наноструктурирования в качестве подхода для улучшения свойств материалов, наиболее надежным остается метод допирования TiO_2 атомами азота [10], серы [11], фтора [12] и т.д. При этом значительное повышение проводимости достигается за счет образования дефектов кристаллической решетки диоксида титана. Электронную проводимость TiO_2 можно увеличить также формированием композитов с проводящим соединением, например, с углеро-

дом [13], анилином [14], поливинилпирролидоном [15].

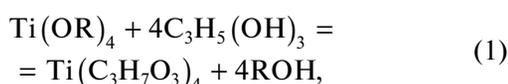
В последнее время возрос интерес к созданию композитов на основе диоксида титана и углерода. Основным способом получения композита TiO_2/C является гидротермальная обработка смеси диоксида титана с углеродным наноматериалом. В качестве углеродных наноматериалов используют углеродные нанотрубки [16], графен [17], фуллерен [18]. Недостатком данного метода является необходимость предварительной активации поверхности углеродсодержащих соединений. Классическим методом получения композита TiO_2/C является термообработка смеси титансодержащих соединений (нитрат титана(IV), тетрабутоксититан) и углеродной компоненты (мезопористый углерод, резорцин, циклогексан) в инертной атмосфере при 450–900°C [19–21]. Широкое распространение находит способ синтеза композита на основе TiO_2 путем термического разложения титанорганического соединения, выполняющего роль прекурсора. При этом прекурсор одновременно является источником углерода и оксида титана. Так, термолиз ацетилацетоната титана при 600°C в атмосфере аргона позволяет синтезировать композит TiO_2/C анатазной модификации с нерегулярной морфологией сильно агломерированных частиц размером 10–30 мкм [22]. Пер-

спективным прекурсором для получения наноразмерных композитов TiO₂/C определенной структуры и морфологии являются алкоксиды титана [23]. Установлено, что физико-химические свойства конечного продукта во многом зависят от выбора исходного алкоксида и условий термообработки. Например, гликолят титана, кристаллизующийся в виде протяженных (стержни, проволоки) или сферических объектов, позволяет получать композит TiO₂/C, сохраняющий морфологию исходного прекурсора [24, 25]. В последнее время вызывает интерес глицеролат титана, получаемый взаимодействием алкоксида титана и глицерина [26–28]. Применение глицеролата титана в качестве твердофазного прекурсора позволяет получать наноразмерный композит на основе диоксида титана различной модификации (аморфной, анатазной и рутильной или их смесь) [29].

В настоящей работе предложен новый подход к получению нанокompозитов TiO₂/C термолизом глицеролата титана, синтезированного с использованием двух различных типов алкоксидов титана – тетраэтоксититана и тетрабутоксититана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали тетраэтоксититан Ti(OC₂H₅)₄ (ТЭТ) и тетрабутоксититан Ti(OC₄H₉)₄ (ТБТ) марки “ч.” и свежеперегнанный под вакуумом глицерин C₃H₅(OH)₃ марки “ч. д. а.”. Глицеролат титана (ГТ) синтезировали согласно реакции:



где R – алкильный радикал.

К 150 мл глицерина добавляли 15 мл ТЭТ. Полученный раствор затем нагревали до 190°C в атмосфере азота в течение 24 ч. После охлаждения до комнатной температуры полученную реакционную массу собирали центрифугированием, промывали этанолом и сушили при 100°C в течение 24 ч. Аналогично синтезировали ГТ с использованием ТБТ. Синтезированные из ТЭТ и ТБТ образцы глицеролата титана обозначены как ГТ-Х, где Х = Э и Б соответственно. Порошки ГТ-Х использовали в качестве твердофазных прекурсоров для получения композита на основе диоксида титана. Для этого ГТ-Х отжигали при температуре 550°C в течение 1 ч (скорость нагрева 5 град/мин) в токе азота. Выбор данной температуры отжига обусловлен формированием конечного продукта как композита TiO₂/C на основе анатазной модификации диоксида титана [29].

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 7000

(CuK_α-излучение, λ = 1.5418 Å). Морфологию порошков исследовали на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira, Maia 3 LMN (Tescan Orsay Holding). Исследования образцов методом ИК-Фурье-спектроскопии проводили на спектрометре Spectrum One (Perkin–Elmer). Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на спектрометре U1000 (Renishaw) с использованием He–Ne-лазера с длиной волны 532 нм мощностью 40 мВт. Термический анализ выполняли на анализаторе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch), совмещенном с масс-спектрометром QMS 403 при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха (ТГ-ДСК-МС). Площадь удельной поверхности и пористость определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Gemini VII (Micromeritics). Пробоподготовку образцов проводили вакуумированием при 150°C в течение 2 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно РФА (рис. 1), дифрактограммы образцов ГТ, синтезированных с использованием ТЭТ и ТБТ, полностью совпадают с данными [30]. Структура ГТ индицируется в пр. гр. P2/c с параметрами элементарной ячейки: a = 8.37515, b = 15.33781, c = 5.57151 Å, β = 99.824°. Дифрактограммы композитов TiO₂/C-Э и TiO₂/C-Б, полученных термической обработкой ГТ-Х при 550°C, независимо от выбора исходного прекурсора свидетельствуют о формировании композита на основе анатазной модификации диоксида титана. Соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии с пр. гр. I4/amd и параметрами элементарной ячейки: a = 3.814(6), c = 9.578(3) Å, V = 139.373 Å³ и a = 3.803(9), c = 9.348(9) Å, V = 135.280 Å³ для TiO₂/C-Э и TiO₂/C-Б соответственно. С использованием уравнения Шеррера проведена оценка среднего размера частиц TiO₂ композитов:

$$D = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta) \cos\theta}, \quad (2)$$

где D – размеры кристаллитов, K – безразмерный коэффициент формы частиц, равный 0.93 (постоянная Шеррера), Δ(2θ) – ширина рефлекса на полувисоте, θ – брэгговский угол, λ – длина волны рентгеновского излучения. Расчет вели по интенсивному и хорошо разрешенному дифракционному пику (101). Средний размер частиц диоксида титана композитов TiO₂/C-Э и TiO₂/C-Б равен 4.2 и 3.9 нм соответственно.

Дополнительные исследования фазовых превращений композита TiO₂/C-Х в процессе термолиза ГТ проводили с использованием ИК- и КР-спектроскопии. ИК-спектры ГТ-Х и композитов TiO₂/C-Х представлены на рис. 2. В ИК-спектрах глицеролата титана в интервале частот 1125–500 см⁻¹

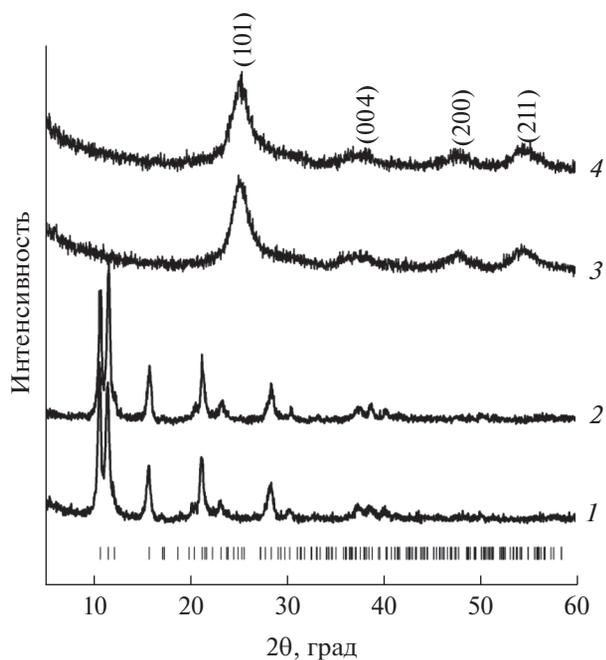


Рис. 1. Дифрактограммы порошков ГТ-Э (1), ГТ-Б (2) и позиции брэгговских пиков ГТ, по данным [30], для $\text{TiO}_2/\text{C-Э}$ (3) и $\text{TiO}_2/\text{C-Б}$ (4).

проявляются характеристические полосы, соответствующие валентным колебаниям связей С—О и деформационным колебаниям Тi—О—С алкоксигрупп [27, 31]. В области $2846\text{--}2970\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения средней интенсивности, соответствующие симметричным и асимметричным валентным колебаниям связей С—Н [32, 33]. Слабые полосы в интервале $1460\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к деформационным колебаниям связей С—Н. Термообработка ГТ-Х приводит к исчезновению основных полос поглощения алкоксидов и появлению интенсивного поглощения валентных колебаний $\nu(\text{Ti—O})$ в октаэдре TiO_6 в интервале $500\text{--}850\text{ см}^{-1}$ [34]. Во всех четырех образцах в области $3378\text{--}3435\text{ см}^{-1}$ наблюдаются широкие полосы, характерные для валентных колебаний ОН-групп и молекул воды. Полосы в области $1590\text{--}1647\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды.

Данные спектроскопии КР также подтверждают образование наноконкомпозитов на основе диоксида титана анатазной модификации. В спектрах КР соединений $\text{TiO}_2/\text{C-X}$ в интервале $140\text{--}700\text{ см}^{-1}$ наблюдаются вибрационные моды, характерные для анатазной модификации TiO_2 [35] (рис. 3). Сдвиг пиков в сторону больших волновых чисел по сравнению с монокристаллической фазой анатаза свидетельствует о наличии дефектов и уменьшении размеров кристаллитов наноконкомпозитов на основе TiO_2 [36]. Дополнительный ана-

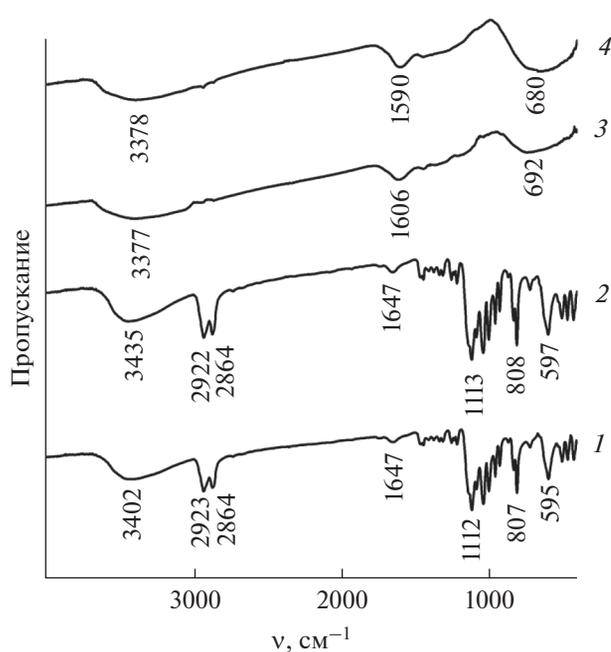


Рис. 2. ИК-спектры ГТ-Э (1), ГТ-Б (2), $\text{TiO}_2/\text{C-Э}$ (3) и $\text{TiO}_2/\text{C-Б}$ (4).

лиз спектров КР позволил идентифицировать присутствие углерода в композите $\text{TiO}_2/\text{C-X}$. В спектре КР в интервале $1100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ наблюдаются две характеристические полосы углерода. Пик при 1350 см^{-1} описывает *D*-линию, которая соответствует колебаниям атомов углерода с sp^3 -типом гибридизации и свидетельствует о наличии разупорядочения. Пик при 1600 см^{-1} описывает *G*-линию, соответствующую колебаниям атомов углерода в sp^2 -гибридизации, и указывает на наличие в образце мелкокристаллического графита [37]. Таким образом, полученные спектры КР показывают, что при формировании композитов $\text{TiO}_2/\text{C-X}$ происходит образование разупорядоченного мелкокристаллического графита. Для оценки степени упорядоченности углерода использовали в качестве показателя отношение интенсивностей *D*- и *G*-полос (I_D/I_G). Для композитов $\text{TiO}_2/\text{C-Э}$ и $\text{TiO}_2/\text{C-Б}$ отношение $I_D/I_G = 0.64$. Вычисленное значение I_D/I_G свидетельствует о более высокой степени упорядочения углеродного каркаса композитов $\text{TiO}_2/\text{C-X}$ по сравнению с оксидом графена, графита или их композитов с диоксидом титана, для которых аналогичное значение существенно выше [38].

Согласно данным ТГ-ДСК-МС, термическое разложение композита $\text{TiO}_2/\text{C-X}$ (независимо от выбора исходного ГТ) происходит в две стадии (рис. 4). В интервале температур $20\text{--}220^\circ\text{C}$ наблюдается незначительная убыль массы. При этом на МС-кривой регистрируется широкий и

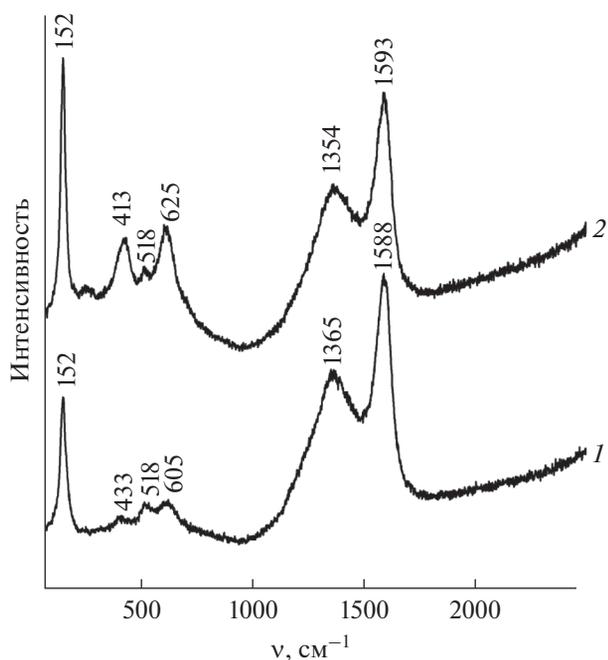


Рис. 3. Спектры КР композитов TiO₂/C-Э (1) и TiO₂/C-Б (2).

размытый пик молекулярного иона воды H₂O⁺ с $m/z = 18$ а.е.м., соответствующий удалению адсорбционной воды. Присутствие адсорбционной воды в TiO₂/C-X также подтверждено данными ИК-спектроскопии. На второй стадии в интервале 220–620°C происходит основная убыль массы, обусловленная окислением углеродной составляющей композита. Выделение диоксида углерода

подтверждается интенсивным пиком молекулярного иона CO₂⁺ в масс-спектре с $m/z = 44$ а.е.м. При этом на кривых ДСК фиксируются два широких перекрывающихся экзотермических эффекта с максимумами при 377 и 581°C для TiO₂/C-Э и 359, 607°C для TiO₂/C-Б. По-видимому, наличие двойного экзоэффекта с хорошо разрешимыми максимальными температурами связано с различным состоянием углерода в композитах. Термогравиметрический анализ композита TiO₂/C-X позволил оценить содержание углерода в образцах, которое составляет 22.3 и 23.5 мас. % для TiO₂/C-Э и TiO₂/C-Б соответственно.

На рис. 5 представлены СЭМ-изображения ГТ-Э, ГТ-Б, TiO₂/C-Э и TiO₂/C-Б. Порошок ГТ-Э состоит из частиц с морфологией наноремней шириной 25–40, толщиной ~30 и длиной до 550 нм (рис. 5а). Порошок ГТ-Б образован слабоагломерированными протяженными частицами с морфологией, подобной ремням шириной 100–300, толщиной 30–60 нм и длиной до 1.6 мкм (рис. 5б). Термолиз ГТ-Э сопровождается полным изменением его морфологии с образованием агломерированных сферических наночастиц композита TiO₂/C-Э размером 25–35 нм (рис. 5в). Пиролиз ГТ-Б приводит к частичному разрушению протяженных структур и формированию наночастиц TiO₂/C-Б с нерегулярной морфологией шириной ~50 и длиной до 250 нм (рис. 5г). По-видимому, размерные и морфологические характеристики композитов TiO₂/C-X обусловлены природой прекурсора, используемого для его получения (длина углеводородного радикала, термическая стабильность и др.).

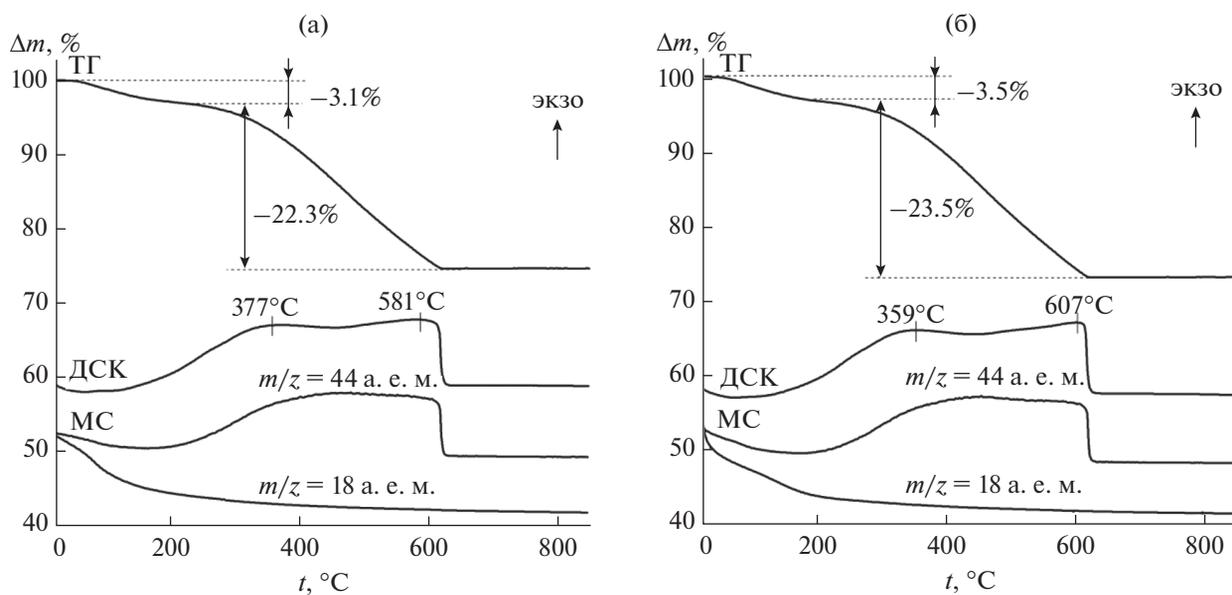


Рис. 4. Кривые ТГ-ДСК-МС композитов TiO₂/C-Э (а), TiO₂/C-Б (б) в атмосфере воздуха.

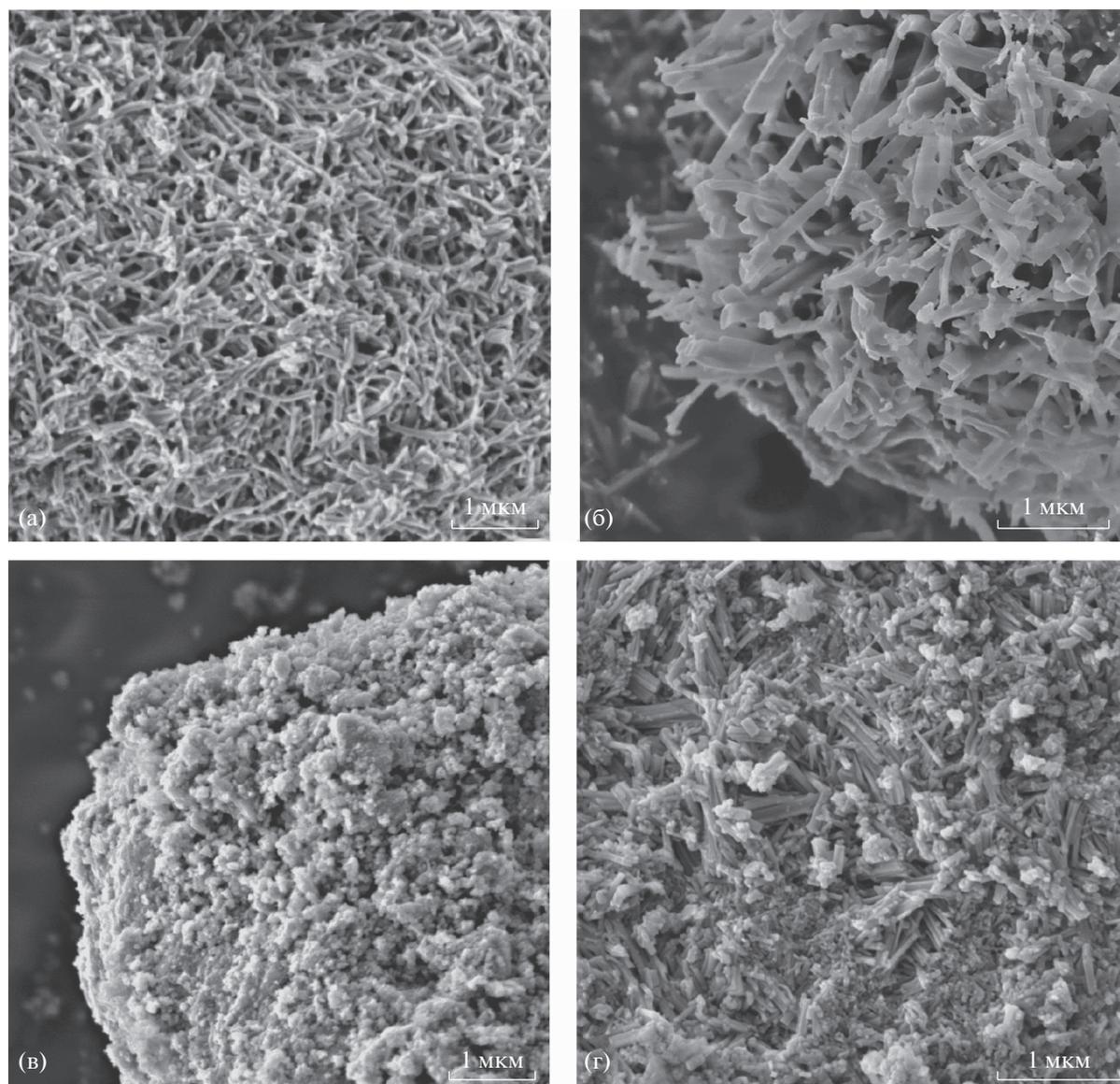


Рис. 5. СЭМ-изображения порошков ГТ-Э (а), ГТ-Б (б), TiO_2/C -Э (в) и TiO_2/C -Б (г).

На рис. 6 представлены результаты исследования удельной поверхности, пористости образцов ГТ-Э, ГТ-Б и композитов TiO_2/C -Э, TiO_2/C -Б. Согласно классификации ИЮПАК [39], изотермы сорбции синтезированных соединений относятся к IV типу, характерному для мезопористых материалов с петлей гистерезиса *H3*. Такое поведение ассоциируется с наличием в соединении пор шелевидной формы. Площадь удельной поверхности прекурсоров ГТ-Э, ГТ-Б и нанокompозитов TiO_2/C -Э, TiO_2/C -Б составляет 163.6, 110.0 и 110.3, 94.2 м²/г соответственно. Следует отметить, что величина площади удельной поверхности композитов TiO_2/C -Х значительно меньше по сравнению с аналогичной величиной для исходных ГТ-Х. Очевидно, это связано с агрегировани-

ем образующихся наночастиц композита TiO_2/C -Х в процессе пиролиза глицеролата титана. Заметное отличие в величине площади удельной поверхности композитов TiO_2/C , синтезированных с использованием ГЭТ и ГБТ, по-видимому, обусловлено морфологией их частиц. Распределение пор по размерам было вычислено с использованием дифференциальной кривой десорбционной ветви полной изотермы сорбции азота. Размер пор прекурсоров ГТ-Х изменяется в широком интервале с преимущественным размером ~45 нм (рис. 6, вставка). Композит TiO_2/C -Э имеет узкое распределение пор по размерам, при этом преимущественный размер пор составляет ~10 нм. Соединение TiO_2/C -Б характеризуется более ши-

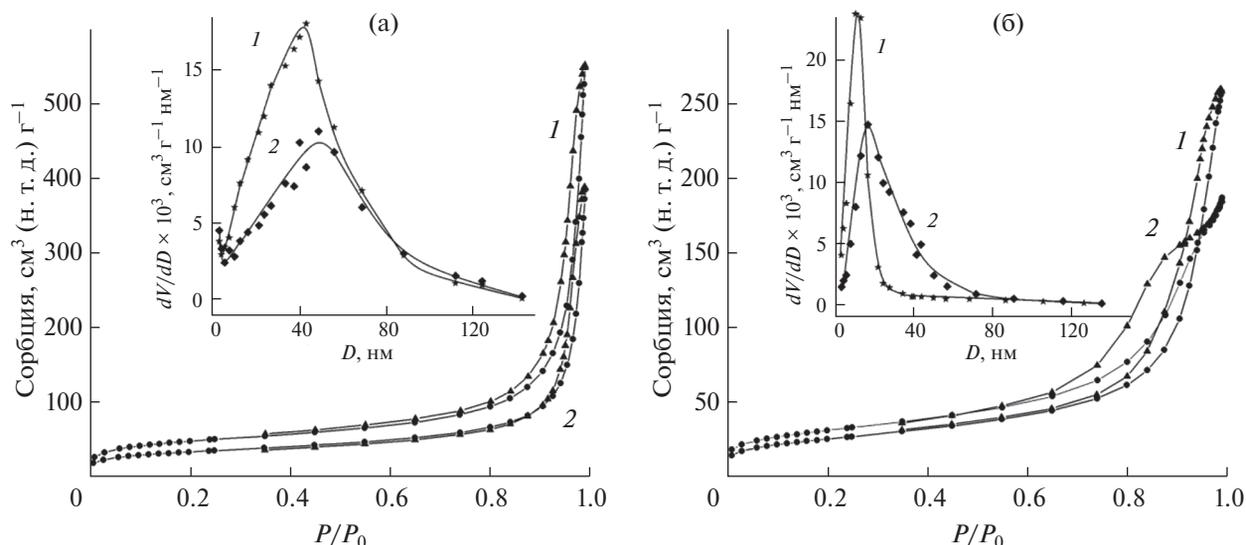


Рис. 6. Изотермы сорбции, кривые распределения пор по размерам ГТ (а) и TiO₂/C (б), полученных с использованием прекурсоров Ti(OC₂H₅)₄ (1), Ti(OC₄H₉)₄ (2).

роким распределением пор с преимущественным размером ~20 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что термическим разложением глицеролата титана, синтезированного с использованием ТЭТ и ТБТ в инертной атмосфере, могут быть получены композитные материалы на основе TiO₂ анатазной модификации. Содержащие углерода в композитах практически не зависят от типа используемого прекурсора и составляет 22.3 и 23.5 мас. % для TiO₂/C-Э и TiO₂/C-Б соответственно. Текстуальный анализ показал, что величина удельной поверхности определяется типом алкоксида титана и максимальна для TiO₂/C-Э. Очевидно, величину удельной поверхности композитного материала TiO₂/C, определяющей электрохимические, сорбционные и другие свойства, можно регулировать, используя в качестве исходных веществ различные алкоксиды титана.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Выражаем благодарность фирме ООО “ТЕС-КАН” за помощь в проведении исследований образцов методом сканирующей электронной микроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН № АААА-16-116122810209-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gratzel M.J. // Photochem. Photobiol. 2003. V. 4. № 2. P. 145. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1)
2. Byrne J.A., Davidson A., Dunlop P.S.M. et al. // J. Photochem. Photobiol., A. 2002. V. 148. P. 365.
3. Abdullah M., Kamarudin S.K. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2017. V. 76. P. 212.
4. Hu Y.-S., Kienle L., Guo Y.-G. et al. // Adv. Mater. 2006. V. 18. № 11. P. 1421. <https://doi.org/10.1002/adma.200502723>
5. Chen X., Mao S.S. // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 7. P. 2891. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>
6. Yang H.G., Zeng H.C. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 3492. <https://doi.org/10.1021/jp0377782>
7. Chen L., Tian J., Qiu H. et al. // Ceram. Int. 2009. V. 35. № 8. P. 3275. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.05.021>
8. Roy P., Berger S., Schmuki P. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. № 13. P. 2904. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>
9. Cozzoli D.P., Kornowski A., Weller H. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 47. P. 14539. <https://doi.org/10.1021/ja036505h>
10. Valentin D.C., Finazzi E., Pacchioni G. // Chem. Phys. 2007. V. 339. № 1–3. P. 44. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.07.020>
11. Ohno T., Mitsui T., Matsumura M. // Chem. Lett. 2003. V. 32. № 4. P. 364. <https://doi.org/10.1246/cl.2003.364>
12. Yu J.C., Yu J., Ho W. et al. // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 9. P. 3808. <https://doi.org/10.1021/cm020027c>

13. Shi X., Zhang Z., Du K. et al. // *J. Power Sources*. 2016. V. 330. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.132>
14. Guo Y., He D., Xia S. et al. // *J. Nanomater.* 2012. V. 2012. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2012/202794>
15. Zheng M.-P., Jin Y.-P., Jin G.-L. et al. // *J. Mater. Sci. Lett.* 2000. V. 19. № 5. P. 433. <https://doi.org/10.1023/a:1006703224379>
16. Yen C.-Y., Lin Y.-F., Hung C.-H. et al. // *Nanotechnol.* 2008. V. 19. № 4. P. 045604. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/04/045604>
17. Huang Q., Tian S., Zeng D. et al. // *ACS Catal.* 2013. V. 3. № 7. P. 1477. <https://doi.org/10.1021/cs400080w>
18. Yang M.-Q., Zhang N., Xu Y.-J. // *ACS Appl. Mater. Inter.* 2013. V. 5. № 3. P. 1156. <https://doi.org/10.1021/am3029798>
19. Zeng L., Zheng C., Xia L. et al. // *J. Mater. Chem.* 2013. V. 1. № 13. P. 4293. <https://doi.org/10.1039/c3ta10275k>
20. Maldonado-Hódar F.J., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J. // *Appl. Catal., A*. 2000. V. 203. № 1. P. 151. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00480-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00480-4)
21. Gea Y., Zhu J., Lub Y. et al. // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 176. № 10. P. 989.
22. Xiong L., Xu Y., Lei P. et al. // *Solid State Ionics.* 2014. V. 268. P. 265. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.08.009>
23. Zhao J., Liu Y., Fan M. et al. // *Inorg. Chem. Frontiers.* 2015. V. 2. № 3. P. 198. <https://doi.org/10.1039/c4qi00191e>
24. Wei Y., Zhu J., Gan Y. et al. // *Adv. Powder Technol.* 2018. V. 29. № 10. P. 2289. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.05.016>
25. Jiang X., Wang Y., Herricks T. et al. // *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14. № 4. P. 695. <https://doi.org/10.1039/b313938g>
26. Jiang J., Gu F., Shao W. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. № 7. P. 2838. <https://doi.org/10.1021/ie202049j>
27. Zakharova G.S., Andreikov E.I., Osipova V.A. et al. // *Inorg. Mater.* 2013. V. 49. № 11. P. 1216. [Захарова Г.С., Андрейков Е.И., Осипова В.А. и др. // Неорганич. матер. 2013. Т. 49. № 11. С. 1216.] <https://doi.org/10.1134/S0020168513100154>
28. Kim H.-B., Jang D.-J. // *Cryst. Eng. Comm.* 2015. V. 17. № 17. P. 3325. <https://doi.org/10.1039/c5ce00257e>
29. Zakharova G.S., Ottmann A., Möller L. et al. // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. P. 12244. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2488-9>
30. Das J., Freitas F.S., Evans I.R. et al. // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. № 21. P. 4425. <https://doi.org/10.1039/b921373b>
31. Velasco M., Rubio F., Rubio J., Oteo J.L. // *Thermochim. Acta.* 1999. V. 326. P. 91. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.04.017>
32. Doeuff S., Henry M., Sanchez C. et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1987. V. 89. P. 206.
33. Казаков Д.А., Портнова А.В., Онорин С.А. и др. // *Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. № 6. С. 39.
34. Kuz'micheva G.M., Savinkina E.V., Obolenskaya L.N. et al. // *Crystallography Reports.* 2010. V. 55. № 5. P. 866. [Кузьмичева Г.М., Савинкина Е.В., Оболенская Л.Н. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 5. С. 919.] <https://doi.org/10.1134/S1063774510050287>
35. Ohsaka T., Izumi F., Fujiki Y. // *J. Raman Spectrosc.* 1978. V. 7. № 6. P. 321. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250070606>
36. Zhang W.F., He Y.L., Zhang M.S. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000. V. 33. P. 912. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/8/305>
37. Ferrari A.C., Robertson J. // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. № 20. P. 14095. <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.14095>
38. Liu R., Guo W., Sun B. et al. // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 156. P. 274. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.012>
39. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. № 4. P. 603. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>