

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.774

КОМПОЗИТЫ MoO_2/C : СИНТЕЗ, СВОЙСТВА,
МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ

© 2020 г. З. А. Фаттахова^а, *, Г. С. Захарова^а

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

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

Поступила в редакцию 17.09.2019 г.

После доработки 16.10.2019 г.

Принята к публикации 27.11.2019 г.

Гидротермально-микроволновой обработкой водного раствора пероксомолибденовой кислоты с глюкозой и последующим отжигом прекурсора в инертной атмосфере при 500°C синтезированы композиты на основе диоксида молибдена моноклинной сингонии MoO_2/C . Содержание углерода в композитном материале изменяется от 8 до 24 мас. %. Методами рентгенофазового и термогравиметрического анализа, ИК- и КР-спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота определены основные физико-химические характеристики синтезированных соединений. Установлено, что существенным фактором, определяющим состав, текстурные и термические свойства композитов MoO_2/C , а также особенности их формирования, является молярное соотношение компонентов реакционной массы $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : (0.25-1.0)$. Предложен механизм образования композита MoO_2/C .

Ключевые слова: диоксид молибдена, углерод, глюкоза, гидротермально-микроволновой синтез

DOI: 10.31857/S0044457X20040054

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря низкому электрическому сопротивлению (8.8×10^{-5} Ом м [1]) и большой теоретической разрядной емкости (838 (мА ч)/г [2]) диоксид молибдена MoO_2 считается одним из перспективных анодных материалов литиевых источников тока [3]. Например, MoO_2 с морфологией нанопластин обеспечивает удельную разрядную емкость ~ 300 (мА ч)/г после 20-го цикла заряд/разряд при плотности тока 5 мА/см² [4]. Однако широкое практическое применение MoO_2 в качестве анодного материала сдерживается резким изменением объема при его электрохимическом циклировании [5]. Получение наноразмерного MoO_2 с различной морфологией является одним из методов, направленных на решение этой проблемы. Наноразмерный MoO_2 получают в виде частиц неправильной формы [6, 7], наностержней [8], нановолокон [9], что обеспечивает большую удельную площадь поверхности и более высокую реакционную активность. Другим методом улучшения характеристик является формирование композита на основе оксида металла с углеродом [10]. Однако наиболее эффективным подходом представляется сочетание перечисленных выше способов. Так, композит MoO_2/C с морфологией микросфер при плотности тока 100 мА/г обеспечивает удельную разрядную ем-

кость 768 и 800 (мА ч)/г после первого и 300-го цикла заряд/разряд соответственно [11]. Хорошая циклируемость и стабильные емкостные параметры (327 (мА ч)/г при плотности тока 1000 мА/г с кулоновской эффективностью 92% после 20 разрядных циклов) характеризуют композит MoO_2/C с морфологией частиц в виде нанопроволоки [12].

В литературе описаны различные способы получения наноразмерных композитных материалов на основе диоксида молибдена и углерода. Наиболее универсальными методами получения композита MoO_2/C являются золь-гель синтез и гидротермальная обработка смеси молибденосодержащих соединений и углеродных компонентов с последующим отжигом в инертной атмосфере. В качестве источника молибдена может быть использован металлический Mo, а также водорастворимые соли молибдена. При этом различные органические соединения (этиленгликоль, глюкоза, этанол, олеиновая кислота, углеродные нанотрубки и т.д.) служат источником углерода. Гидротермальная обработка смеси молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и углеродных нанотрубок позволяет получать нанаккомпозиты MoO_2/C без дополнительного отжига [13]. Недостатком данного метода является необходимость предварительной активации поверхности углерод-

ных нанотрубок. Термическим разложением смеси MoO₂, поливинилиденфторида $-(C_2H_2F_2)_n-$, метилпирролидона C₄H₇NO могут быть получены частицы MoO₂/C со сферической морфологией размером 100 нм [14]. Термообработка смеси MoO₃ и олеиновой кислоты C₁₇H₃₃COOH приводит к формированию наностержней MoO₂/C диаметром 200 нм и длиной 1–8 мкм [15]. Гидротермальная обработка смеси пероксомолибденовой кислоты и этиленгликоля C₂H₆O₂ с последующим отжигом в инертной атмосфере позволяет получать частицы композита MoO₂/C, подобные сферам размером 10 нм [16]. Использование гептамолибдата аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄ вместо пероксомолибденовой кислоты приводит к увеличению размера частиц до 30 нм [17]. Сферические частицы MoO₂/C размером 200 нм могут быть получены отжигом в атмосфере аргона смеси молибдата аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и поливинилпирролидона (C₆H₉NO)_n [18]. Добавление C₂H₆O₂ в реакционную смесь (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и поливинилпирролидона приводит к уменьшению размера частиц до 60–80 нм [19]. Благодаря доступности и низкой стоимости в качестве углеродсодержащего соединения широко используется глюкоза. Обработка смеси MoO₃ и глюкозы с последующим отжигом в инертной атмосфере позволяет получать композит MoO₂/C в виде наноллистов [20, 21]. Добавление этанола в реакционную смесь MoO₃ и глюкозы приводит к формированию наноремней шириной 200 нм и длиной 5–10 мкм [22]. Варьирование температуры прокаливании смеси MoO₃ · 2H₂O и глюкозы позволяет целенаправленно получать MoO₂/C с заданной морфологией. Так, при температуре отжига 400 °C образуются частицы MoO₂/C с морфологией наноремней шириной 10 нм и длиной <25 нм, повышение температуры пиролиза до 600 °C приводит к формированию сферических частиц размером ~23 нм, ступенчатый же отжиг при температурах 400 и 700 °C позволяет увеличить размер сфер до 39 нм [23]. Гидротермальная обработка с последующим отжигом в атмосфере аргона смеси MoO₂ и глюкозы позволяет получать частицы размером 200 нм [24]. Несмотря на универсальность и широкое распространение известных способов получения композитов MoO₂/C, имеются определенные технологические сложности, обусловленные многостадийностью и длительностью процесса. Поэтому в последнее время исследователи все чаще используют метод гидротермально-микроволнового синтеза, который позволяет существенно снизить время синтеза, регулировать давление системы, а также гомогенизировать состав реакционной массы за счет перемешивания [25].

В настоящей работе впервые гидротермально-микроволновой обработкой водного раствора пе-

роксомолибденовой кислоты и глюкозы с последующим отжигом в инертной атмосфере синтезирован композит на основе диоксида молибдена и углерода, исследована морфология, текстурные и физико-химические свойства MoO₂/C, а также рассмотрен механизм формирования композита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали порошок металлического молибдена (99.9 мас. % Mo), 30%-ный раствор пероксида водорода марки “ос. ч.” и глюкозу C₆H₁₂O₆ марки “ч.”. Получение композита проводили в две стадии. На первой стадии порошок молибдена растворяли при охлаждении (5–10 °C) в избытке H₂O₂ с образованием желтого раствора пероксомолибденовой кислоты. К полученному раствору добавляли водный раствор глюкозы в молярном соотношении Mo : C₆H₁₂O₆ = 1 : (0.25–1.0). Затем реакционную массу подвергали гидротермально-микроволновой обработке в реакторе Mopowave 300 фирмы Anton Paar (США) при температуре 160 °C в течение 20 мин. В результате образуется раствор черного цвета, который упаривали досуха. Полученный осадок, использованный в качестве прекурсора, обозначали как MoO₂-X, где X – молярное содержание глюкозы в реакционной массе. На второй стадии MoO₂-X подвергали прокаливанию в токе азота со скоростью 7 град/мин при температуре 500 °C в течение 1 ч. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (CuK_α-излучение, λ = 1.5418 Å). Морфологию порошков изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (JEOL JSM 6390 LA) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (JEOL JEM-200CX). Исследования образцов методом ИК-Фурье-спектроскопии проводили на спектрометре Spectrum One (Perkin–Elmer). Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на спектрометре U1000 (Renishaw) с использованием твердотельного лазера LCM-S-11 с длиной волны 532 нм и мощностью 40 мВт. Для понижения поглощения лазерного излучения образцом, приводящего к его нагреву и изменению свойств, мощность лазера уменьшили до 1%. 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). Для изучения термической стабильности композитов на воздухе был проведен рентгенофазовый анализ порошков после их отжига в муфельной печи в интервале температур 215–315 °C с шагом 5 °C в течение 15 мин. Текстурные характеристики (площадь удельной поверхности, пористость) композитов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота

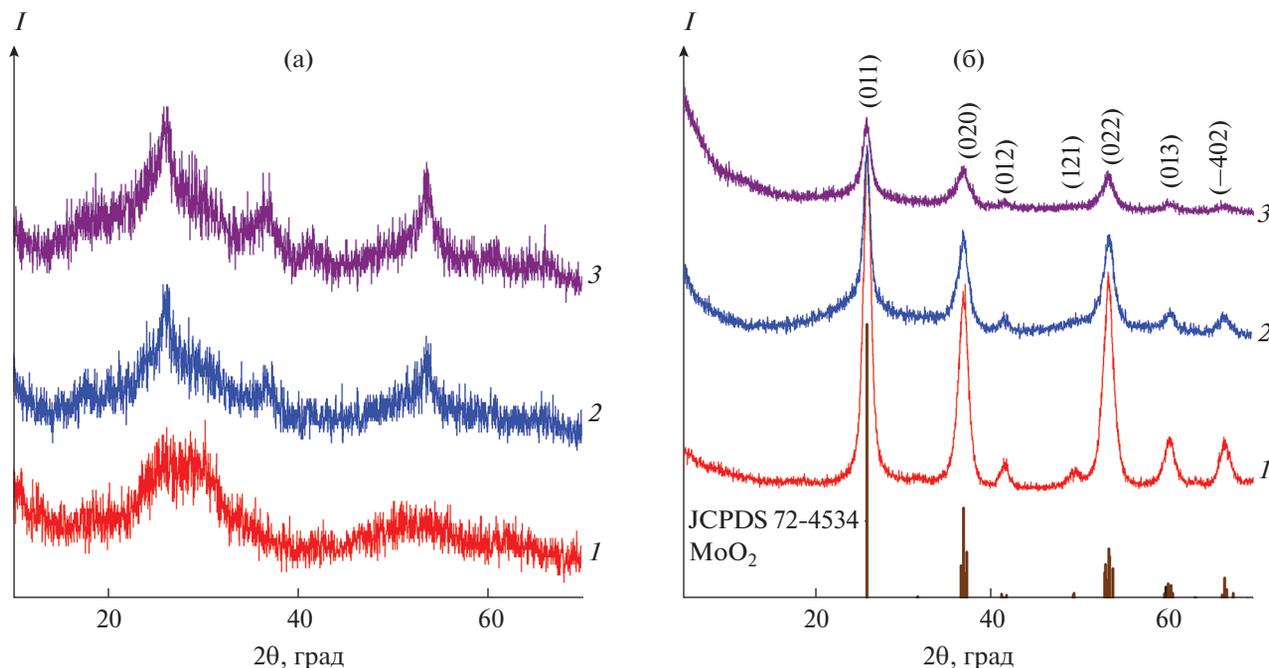


Рис. 1. Дифрактограммы прекурсоров MoO₂-X (а), композитов MoO₂/C-X (б) при X = 0.25 (1), 0.5 (2), 1 (3) и позиции брегговских пиков MoO₂ по данным JCPDS 72-4534.

на анализаторе Gemini VII (Micromeritics). Пробоподготовку образцов проводили вакуумированием при 150°C в течение 2 ч. На основе полученных изотерм сорбции азота рассчитывали площадь удельной поверхности по методу Брунауэра–Эммета–Теллера [26]. Анализ пористости материалов выполняли с использованием данных изотерм сорбции по методу Баррета–Джойнера–Халенда [27].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА, порошки прекурсоров MoO₂-X являются слабокристаллизованными (рис. 1а). При этом с увеличением X наблюдается усиление характерных рефлексов MoO₂. Термоллиз MoO₂-X в атмосфере азота при температуре 500°C в течение 1 ч приводит к формированию композита на основе структуры MoO₂ (рис. 1б). С увеличением содержания углеродной компоненты в реакционной массе (X) наблюдается уменьшение интенсивностей дифракционных пиков композитов MoO₂/C-X. Соединения MoO₂/C-X кристаллизуются в моноклинной сингонии с пр. гр. P21/c, параметры элементарной ячейки которых приведены в табл. 1. Установлено, что с увеличением содержания глюкозы в реакционной массе параметры элементарной ячейки *a* и *c* увеличиваются, а параметр *b* уменьшается. С использованием уравнения Шеррера был рассчитан средний размер кристаллитов MoO₂:

$$D = \frac{k\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta}, \quad (1)$$

где *D* – размеры кристаллитов, *k* – безразмерный коэффициент формы частиц, равный 0.9 (постоянная Шеррера), $\Delta(2\theta)$ – ширина пика на половине высоты, θ – брегговский угол, λ – длина волны рассеянного излучения. Расчет вели по интенсивным и хорошо разрешенным дифракционным пикам (011), (020), (022). Средний размер кристаллитов MoO₂ композитов MoO₂/C-X представлен в табл. 1. Для композитов MoO₂/C-0.25 и MoO₂/C-0.5 средний размер кристаллитов MoO₂ практически одинаковый. Значительное уменьшение среднего размера кристаллитов наблюдается для композита MoO₂/C-1.

На рис. 2 показана морфология композитов MoO₂/C в зависимости от содержания C₆H₁₂O₆ в реакционной массе. По данным СЭМ, порошки композитов MoO₂/C-X состоят из сильно агломерированных частиц шарообразной формы. С увеличением содержания глюкозы в реакционной смеси диаметр частиц увеличивается и для композита MoO₂/C-1 составляет >500 нм.

ПЭМ позволила более детально изучить морфологию композитов (рис. 3). ПЭМ-изображение MoO₂/C-1 низкого разрешения демонстрирует наличие наночастиц MoO₂ и аморфного углеродного слоя толщиной ~10 нм (рис. 3а). Расстояния, обнаруженные в кристаллических областях, составляют около 0.35 и 0.25 нм, что соот-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки, текстурные характеристики композита MoO₂/C-X и MoO₂

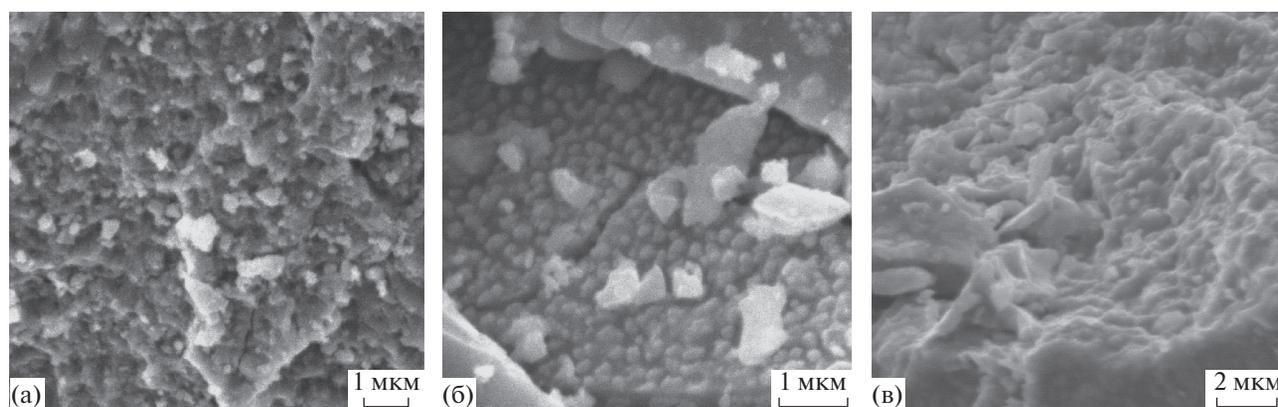
| Композит | <i>a</i> , Å | <i>b</i> , Å | <i>c</i> , Å | β, град | <i>V</i> , Å ³ | <i>D</i> _{ср} , нм | <i>S</i> , м ² /г | <i>D</i> _{пор} , нм |
|----------------------------------|--------------|--------------|--------------|-----------|---------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| MoO ₂ /C-0.25 | 5.582(5) | 4.850(7) | 5.501(2) | 118.95(6) | 130.3(4) | 6.2 | 19.7 | 4.4 |
| MoO ₂ /C-0.5 | 5.600(2) | 4.832(1) | 5.636(2) | 120.00(1) | 132.0(9) | 6.1 | 48.2 | 3.6 |
| MoO ₂ /C-1 | 5.657(7) | 4.818(2) | 5.641(6) | 120.60(3) | 132.3(7) | 5.1 | — | — |
| MoO ₂ (JCPDS 72-4534) | 5.6109 | 4.8562 | 5.6285 | 120.95 | 131.53 | — | — | — |

ветствует межплоскостным расстояниям (011) и (020) кристаллической структуры MoO₂ (рис. 3б). Исследование с помощью ПЭМ дополнительно подтверждает сосуществование в композитах на основе диоксида молибдена кристаллитов MoO₂ и углерода.

ИК-спектры композитов MoO₂/C-X (рис. 4) соответствуют стандартному спектру диоксида молибдена [28]. В ИК-спектрах MoO₂/C-X наблюдаются интенсивные узкие полосы в интервале 955–958 см⁻¹, отвечающие валентным колебаниям связей ν(Mo=O). Валентные колебания связей ν(Mo–O–Mo) в октаэдре MoO₆ проявляются в диапазоне 600–850 см⁻¹. Деформационные колебания адсорбированных молекул воды описываются полосами в области 1589–1605 см⁻¹ [29]. Кроме того, в композитах MoO₂/C-0.5, MoO₂/C-1 наблюдается широкая малоинтенсивная полоса в интервале 3381–3500 см⁻¹, характерная для валентных колебаний OH-групп [30].

В спектрах КР соединений MoO₂/C-X (рис. 5а) в интервале 90–1100 см⁻¹ наблюдаются вибрационные моды диоксида молибдена [31]. Дополнительно в спектре КР проявляется интенсивная полоса при 993 см⁻¹, которая описывает валентные колебания кратных связей Mo=O и указыва-

ет на наличие слоистой структуры, характерной для орторомбической фазы MoO₃ [32]. Появление пиков MoO₃ объясняется частичным окислением MoO₂ при воздействии лазера на композит MoO₂/C во время исследования методом спектроскопии КР [33]. Дополнительный анализ спектров КР позволил идентифицировать присутствие углерода в композитах. В спектрах КР MoO₂/C-X (рис. 5б) в интервале 1100–1700 см⁻¹ наблюдаются две характеристические полосы углерода. Пик при 1385 см⁻¹ описывает *D*-линию, которая соответствует колебаниям атомов углерода с *sp*³-типом гибридизации и свидетельствует о наличии разупорядочения. Пик при 1597 см⁻¹ описывает *G*-линию, соответствующую колебаниям атомов углерода в *sp*²-гибридизации, и указывает на наличие в образце мелкокристаллического графита [34]. Таким образом, исследования выполненные с использованием КР-спектроскопии показали, что при формировании композита MoO₂/C происходит образование разупорядоченной мелкокристаллической графитовой составляющей. Для оценки степени упорядоченности углерода использовали показатель, определяемый соотношением интенсивностей *D*- и *G*-линий (*I*_D/*I*_G). Для композитов MoO₂/C-0.25,

**Рис. 2.** СЭМ-изображения композитов MoO₂/C-0.25 (а), MoO₂/C-0.5 (б) и MoO₂/C-1 (в).

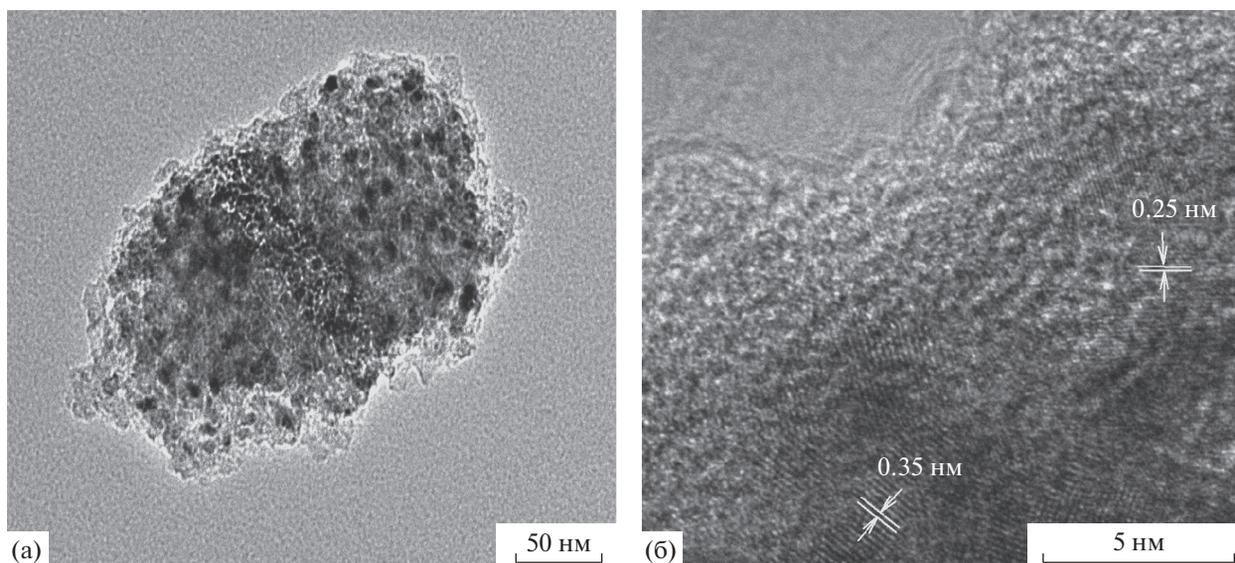


Рис. 3. ПЭМ-изображения низкого (а) и высокого разрешения (б) композита $\text{MoO}_2/\text{C}-1$.

$\text{MoO}_2/\text{C}-0.5$ и $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ величина I_D/I_G равна 0.53, 0.59 и 0.72 соответственно. Увеличение показателя I_D/I_G композитов $\text{MoO}_2/\text{C}-X$ с ростом содержания глюкозы в реакционной массе свидетельствует о понижении степени графитизации конечного продукта. Кроме того, вычисленные значения I_D/I_G свидетельствуют о более высокой степени упорядочения углеродного каркаса композитов MoO_2/C по сравнению с оксидом графена, композитом $\text{MoO}_2/\text{графен}$, для которых аналогичное значение выше [35]. Подобное явление наблюдалось для композитов состава TiO_2/C [36].

Для количественного определения содержания углерода в композитах $\text{MoO}_2/\text{C}-X$ использовали ТГ-ДСК-МС анализ на воздухе (рис. 6). Термическое разложение композитов $\text{MoO}_2/\text{C}-X$ проходит в несколько стадий. В интервале температур 20–220°C для всех образцов наблюдается убыль массы до ~5.7%, которую можно отнести к удалению адсорбционной воды. Присутствие адсорбционной воды в $\text{MoO}_2/\text{C}-X$ подтверждено данными ИК-спектроскопии. Относительно сложный характер изменения массы в интервале температур 220–650°C обусловлен одновременным протеканием процессов окисления углеродной составляющей композита до CO_2 и MoO_2 до MoO_3 . Выделение диоксида углерода подтверждается интенсивным пиком молекулярного иона CO_2^+ в масс-спектре с $m/z = 44$ а.е.м. Различия в температурных режимах выделения CO_2 на МС-кривых для композитов $\text{MoO}_2/\text{C}-X$ в процессе отжига можно объяснить неоднородным состоянием углерода, входящего в состав композита. Эндоеффект, наблюдаемый при температуре 801°C, опи-

сывает плавление MoO_3 , образующегося при окислении диоксида молибдена. Термогравиметрический анализ композитов $\text{MoO}_2/\text{C}-X$ позволил оценить содержание углерода в образцах, которое составляет 8, 18 и ~ 24 мас. % для $\text{MoO}_2/\text{C}-0.25$, $\text{MoO}_2/\text{C}-0.5$ и $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ соответственно.

Дополнительно была изучена термическая стабильность композитов $\text{MoO}_2/\text{C}-X$ на воздухе. Согласно данным РФА, кристаллическая струк-

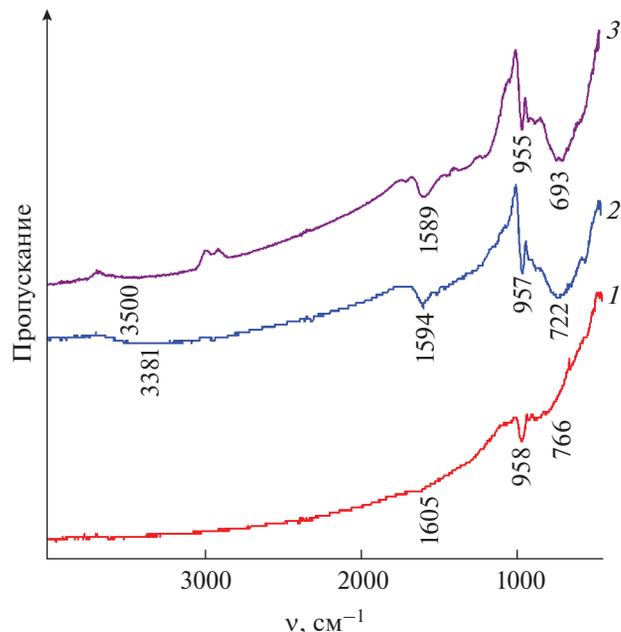


Рис. 4. ИК-спектры композитов $\text{MoO}_2/\text{C}-0.25$ (1), $\text{MoO}_2/\text{C}-0.5$ (2) и $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ (3).

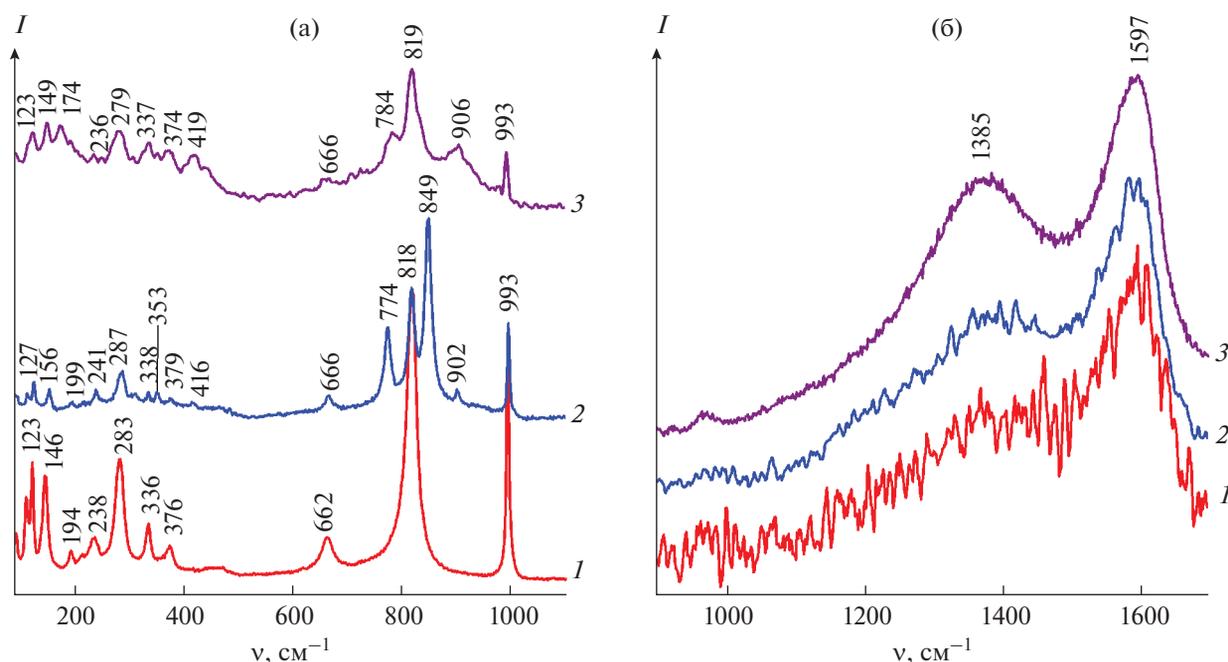


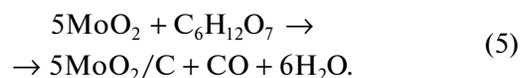
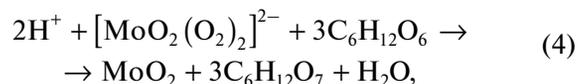
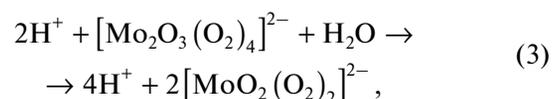
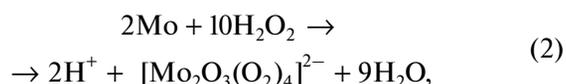
Рис. 5. КР-спектры композитов MoO₂/C-0.25 (1), MoO₂/C-0.5 (2) и MoO₂/C-1 (3) в диапазоне частот 90–1100 см⁻¹ (а) и 900–1700 см⁻¹ (б).

тура MoO₂ композитов MoO₂/C-0.25, MoO₂/C-0.5 и MoO₂/C-1 сохраняется до температуры 215, 255 и 285°C соответственно (рис. 7). Повышение температуры выше установленного значения приводит к частичному окислению MoO₂ и образованию MoO₃ в качестве примесной фазы. Таким образом, увеличение содержания глюкозы в исходной реакционной смеси позволяет повысить термическую стабильность композитов MoO₂/C-X на 70°C.

На рис. 8 представлены изотермы сорбции азота и соответствующие кривые распределения пор по размерам композитов MoO₂/C-X. Текстуальные параметры образцов MoO₂/C-X зависят от содержания глюкозы в реакционной массе (табл. 1). Определить площадь удельной поверхности и пористость композита MoO₂/C-1 не представлялось возможным даже при увеличении времени пробоподготовки до 6 ч. Возможно, это обусловлено высоким содержанием углерода, часть которого слабо связана с матрицей композита, что не позволило достичь состояния равновесия при вакуумировании образца в процессе пробоподготовки. Согласно классификации ИЮПАК [37], изотермы сорбции композита MoO₂/C-X относятся к IV типу с петлей гистерезиса H3 (X = 0.25) и H4 (X = 0.5). Для композита MoO₂/C-0.5 наблюдается наибольшая величина удельной поверхности, равная 48.2 м²/г, что, по-видимому, обусловлено образованием дефектов в композитном материале при карботермическом восстановлении MoO₂ с ростом концентрации углеродной

составляющей. Для композитов MoO₂/C-X характерно очень узкое распределение пор по размерам с преобладанием мезопор размером 3–5 нм.

В соответствии с полученными результатами, возможный механизм образования композита MoO₂/C может быть описан следующими химическими реакциями:



Синтез композита начинается с получения раствора пероксомолибденовой кислоты растворением порошка молибдена в избытке водного раствора H₂O₂ (реакции (2)–(3)) [38]. Процесс сопровождается окислением металлического молибдена до Mo⁶⁺. Далее нагревание раствора пероксомолибденовой кислоты и глюкозы в гидротермально-микроволновых условиях приводит, согласно реакции (4), к восстановлению Mo⁶⁺ до Mo⁴⁺ и окислению глюкозы до глюконовой кислоты C₆H₁₂O₇ [39]. Формирование углеродной компоненты

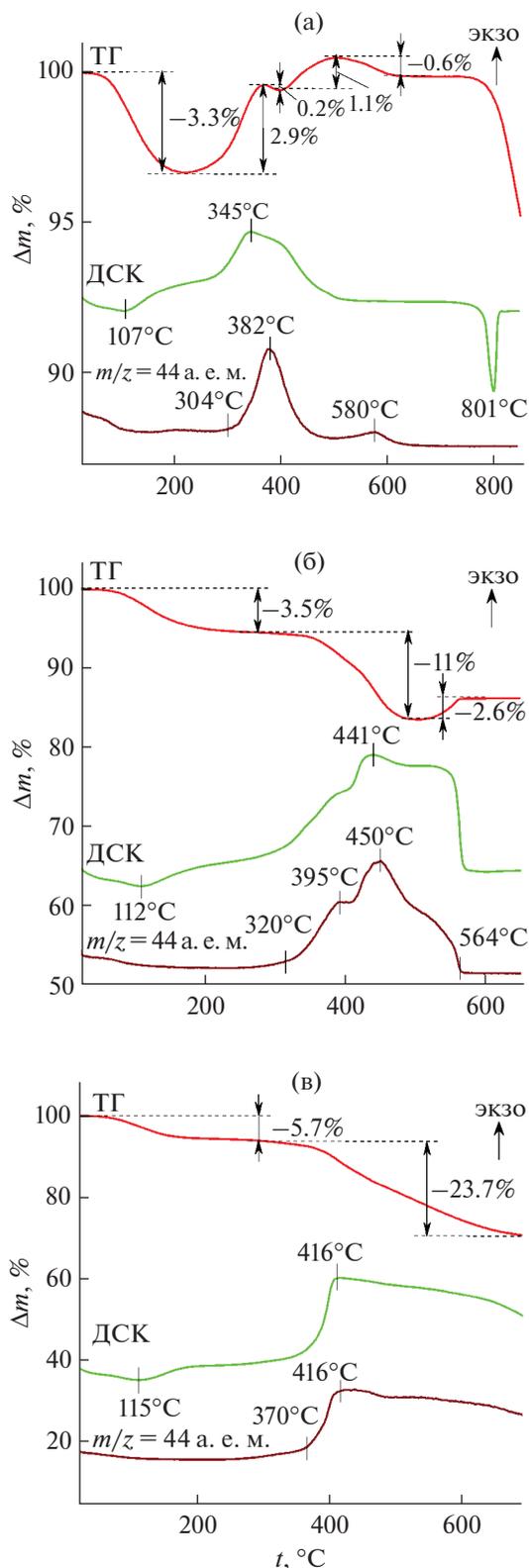


Рис. 6. Кривые ТГ-ДСК-МС композитов MoO_2/C -0.25 (а), MoO_2/C -0.5 (б) и MoO_2/C -1 (в) в атмосфере воздуха.

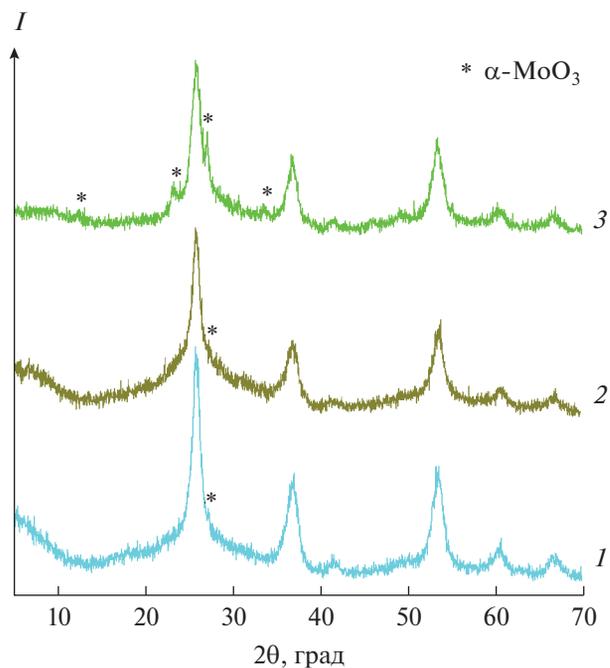


Рис. 7. Дифрактограммы композитов MoO_2/C -1 (1), MoO_2/C -0.5 (2) и MoO_2/C -0.25 (3), полученные после отжига на воздухе при температурах 300, 270 и 230°C соответственно.

композита MoO_2/C происходит при прокаливании реакционной массы в инертной атмосфере за счет разложения глюконовой кислоты (реакция (5)). Очевидно, что глюкоза в процессе синтеза выполняет одновременно роль мягкого восстановителя и источника углерода. Стоит отметить, что проведение реакции в условиях жидкофазного взаимодействия исходных реагентов позволяет вводить углерод в состав композита *in situ*. Такой подход к получению композита MoO_2/C обеспечивает простоту и технологичность его выполнения, а также равномерное формирование оксидной и углеродной составляющих композита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что гидротермально-микроволновой обработкой водного раствора пероксомолибденовой кислоты и глюкозы с последующим отжигом прекурсора в инертной атмосфере могут быть получены композитные материалы на основе диоксида молибдена. Содержание углерода в композитах определяется исходной концентрацией $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в реакционной массе и составляет 8–24 мас. %. Термическая стабильность композита и его текстурные характеристики зависят от содержания углерода, входящего в состав композита.

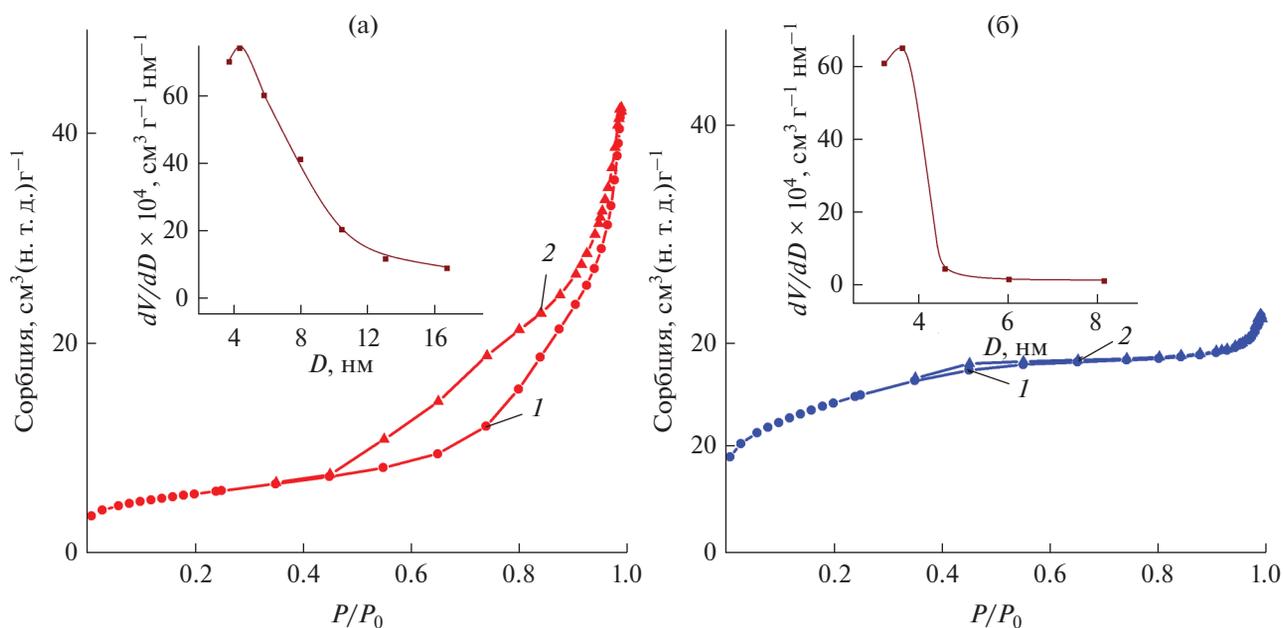


Рис. 8. Изотермы сорбции (1 – адсорбция, 2 – десорбция) и кривые распределения пор по размерам (вставки) композитов MoO₂/C-0.25 (а) и MoO₂/C-0.5 (б).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН № АААА-А19-119031890025-9.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шапльгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983.
2. Sun C. Advanced Battery Materials. Wiley–Scrivener Publishing, 2019.
3. Hu X., Zhang W., Liu X. et al. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. № 8. P. 2376. <https://doi.org/10.1039/c4cs00350k>
4. Yang L.C., Gao Q.S., Zhang Y.H. et al. // Electrochem. Commun. 2008. V. 10. № 1. P. 118. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.11.009>
5. Zhang W.-M., Wu X.-L., Hu J.-S. et al. // Adv. Funct. Mater. 2008. V. 18. № 24. P. 3941. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801386>
6. Liu Y., Zhang H., Quyang P. et al. // Electrochim. Acta. 2013. V. 102. P. 429. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.195>
7. Chen X., Zhang Z., Li X. et al. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 418. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.138>
8. Koziej D., Rossel M.D., Ludi B. et al. // Small. 2011. V. 7. № 3. P. 377. <https://doi.org/10.1002/smll.201001606>
9. Yang S., Zhang Y., Wang W. et al. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 290. № 1. P. 96. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.10.149>
10. Li H., Zhou H. // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 9. P. 1201. <https://doi.org/10.1039/c1cc14764a>
11. Li X., Xiao Q., Gao Y. et al. // J. Alloys. Compd. 2017. V. 723. № 5. P. 1113. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.274L>
12. Gao Q., Yang L., Lu X. et al. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. № 14. P. 2807. <https://doi.org/10.1039/b921001f>
13. Bhaskar A., Deepa M., Rao T.N. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. P. 2555. <https://doi.org/10.1021/am3031536>
14. Tang S., Yang L., Liu J. et al. // Mater. Res. Bull. 2018. V. 102. P. 277. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.01.039>
15. Wang Y., Huang Z., Wang Y. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 21314. <https://doi.org/10.1039/C5TA05345E>
16. Zhou L., Wu H.B., Wang Z. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. V. 3. P. 4853. <https://doi.org/10.1021/am201351z>
17. Liu Y., Zhang H., Ouyang P. et al. // Mater. Res. Bull. 2014. V. 50. P. 95. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.10.024>
18. Liu X., Wu D., Ji W. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 3. P. 968. <https://doi.org/10.1039/C4TA04373A>
19. Wang Z., Chen J.S., Zhu T. et al. // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 6906. <https://doi.org/10.1039/c0cc01174f>

20. *Jiang J., Yang W., Wang H. et al.* // *Electrochem. Acta*. 2017. V. 240. P. 379.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.103>
21. *Ni J.F., Zhao Y., Li L. et al.* // *Nano Energy*. 2015. V. 11. P. 129.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.10.027>
22. *Yang L., Liu L., Zhu Y. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 26. P. 13148.
<https://doi.org/10.1039/C2JM31364B>
23. *Sun X., Shi Y., Fang X. et al.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2014. V. 14. P. 4278.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8281>
24. *Liu X., Ji W., Liang J. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. № 38. P. 20570.
<https://doi.org/10.1039/c4cp02960g>
25. *Zakharova G.S., Baklanova I.V., Suntsov A.Y. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 12. P. 1584. [Захарова Г.С., Бакланова И.В., Сунцов А.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 12. С. 1646.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023616120214>
26. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. V. 60. № 2. P. 309.
<https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
27. *Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. № 1. P. 373.
<https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
28. *Trivedi M.K., Tallapragada R.M., Branton A. et al.* // *IJMSA*. 2015. V. 4. № 5. P. 354.
<https://doi.org/10.11648/j.ijmsa.20150405.21>
29. *Макадун В.Н.* Химия неорганических гидратов. Мн.: Наука и техника, 1985.
30. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1991.
31. *Dieterle M., Mestl G.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. № 5. P. 822.
<https://doi.org/10.1039/b107046k>
32. *Lee S., Seong M., Tracy C. et al.* // *Solid State Ionics*. 2002. V. 147. № 1–2. P. 129.
[https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(01\)01035-9](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(01)01035-9)
33. *Camacho-Lopez M. A., Escobar-Alarcyn L., Picquart M. et al.* // *Opt. Mater.* 2011. V. 33. P. 480.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.10.028>
34. *Ferrari A.C., Robertson J.* // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 61. № 20. P. 14095.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.61.14095>
35. *Palanisamy K., Kim Y., Kim H. et al.* // *J. Power Sources*. 2015. V. 275. P. 351.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.001>
36. *Fattakhova Z.A., Zakharova G.S., Andreikov E.I. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 7. P. 857. [Фаттахова З.А., Захарова Г.С., Андрейков Е.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 7. С. 700.]
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19070079>
<https://doi.org/10.1134/S0036023619070076>
37. *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>
38. *Li X., Xiao Q., Zhang H. et al.* // *J. Energy Chem.* 2018. V. 27. № 3. P. 940.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.09.008>
39. *Sun X.H., Zheng C.M., Zhang F.H. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. № 36. P. 16002.
<https://doi.org/10.1021/jp9038682>