

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546+546.776

ФОРМИРОВАНИЕ ОДНОМЕРНЫХ ИЕРАРХИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР
MoO₃ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2020 г. Т. Л. Симоненко^{а, *}, В. А. Бочарова^{а, б}, Н. П. Симоненко^а, Ф. Ю. Горобцов^а,
Е. П. Симоненко^а, А. Г. Мурадова^б, В. Г. Севастьянов^а, Н. Т. Кузнецов^а

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

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

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

Поступила в редакцию 20.11.2019 г.

После доработки 29.11.2019 г.

Принята к публикации 02.12.2019 г.

С помощью гидротермального метода получены одномерные структуры *h*-MoO₃. Показано влияние условий гидротермальной обработки на микроструктуру и дисперсность формирующегося оксидного порошка. С помощью рентгенофазового анализа подтверждено получение гексагональной структуры и отсутствие кристаллических примесей. Методами сканирующей емкостной и Кельвин-зондовой силовой микроскопии оценены электрофизические характеристики поверхности полученного порошка. Исследована кинетика фотокаталитического разложения Родамина Б под воздействием видимого излучения в присутствии *h*-MoO₃.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, иерархические структуры, наностержни, оксид молибдена, суперконденсатор, фотокатализатор

DOI: 10.31857/S0044457X20040182

ВВЕДЕНИЕ

Оксид молибдена(VI) представляет собой полупроводник *n*-типа с шириной запрещенной зоны 2.8–3.6 эВ и благодаря своей окислительно-восстановительной активности находит широкое применение в газовой сенсорике [1–3], альтернативной энергетике (в частности, при разработке литий-ионных батарей [4, 5] и суперконденсаторов [6, 7]), катализе [8–10], оптике [11], устройствах хранения информации [12]. Как известно, MoO₃ может существовать в нескольких полиморфных модификациях: термодинамически устойчивой форме α-MoO₃ (*Pnma*) и метастабильных β-MoO₃ (*P2₁/c*), ε-MoO₃ (*P2₁/m*), а также *h*-MoO₃ (*P6₃/m*) [9, 13, 14]. Несмотря на то, что кристаллическая решетка всех перечисленных разновидностей оксида молибдена(VI) сформирована из октаэдров [MoO₆], их расположение друг относительно друга различно, что во многом определяет особые свойства каждой из модификаций. Так, для наиболее изученной из них α-MoO₃ характерно формирование слоистых анизотропных структур, вытянутых вдоль направления [010], что обусловлено расположением кислород-молибденовых октаэдров в виде слоев, образующих орторомбическую структуру кристаллов. Тогда как гексагональная структура оксида молиб-

дена(VI) образована зигзагообразными цепочками октаэдров [MoO₆], связанных друг с другом в *цис*-позициях, формирующих обширные одномерные каналы вдоль направления [001]. Среди перечисленных кристаллических структур устойчивая модификация α-MoO₃ достаточно хорошо изучена, а метастабильная гексагональная модификация *h*-MoO₃ исследована в меньшей степени. При этом в литературе отмечается, что особый интерес к изучению метастабильных фаз обусловлен тем, что по сравнению с устойчивыми полиморфными модификациями рассматриваемого вещества они могут обладать уникальными свойствами [15–18].

Известно большое число работ по получению орторомбической структуры оксида молибдена(VI) с различной морфологией (наностержни [19], наноленты [20, 21], нанотрубки [22], нанолиты [23, 24], нановолокна [25], полые сферы [26] и т.п.) с использованием целого ряда синтетических методов и подходов, в частности, с помощью спрей-пиролиза [27, 28], физического осаждения из газовой фазы [29], магнетронного распыления [30], гидротермального метода [21]. Получение одномерных структур гексагонального *h*-MoO₃ требует более тщательного подбора метода и условий синтеза в силу меньшей термодинамической устойчивости, а в литературе имеется неболь-

шое количество публикаций, сообщающих об успешном получении данного материала [31–34]. При этом авторам зачастую не удавалось достичь необходимой однородности и иерархической организации получаемых структур, что в значительной степени влияло на функциональные свойства продукта [7, 16, 35]. Наиболее перспективными в данном контексте методами синтеза будут совместное осаждение гидроксидов металлов и гидротермальный метод, позволяющие в широких пределах варьировать условия синтеза и тем самым тонко контролировать дисперсность, фазовый состав и микроструктуру получаемых наноматериалов [36–40].

Таким образом, целью данной работы является изучение процесса синтеза одномерных структур h - MoO_3 с помощью гидротермального метода, а также исследование микроструктуры, электрофизических и фотокаталитических свойств получаемого порошка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Одномерные структуры гексагонального оксида молибдена(VI) получали с использованием в качестве исходного реагента парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ марки “х. ч.”, водный раствор которого доводили до целевого значения рН 1.5 путем добавления водных растворов триэтилоламина ($\varphi = 10\%$) и азотной кислоты ($\varphi = 30\%$). Далее полученную реакционную систему перенесли в тefлоновый автоклав и подвергали гидротермальной обработке при температуре 160°C в течение 2 ч. Образовавшаяся в ходе синтеза дисперсную фазу отделяли и промывали дистиллированной водой путем циклического центрифугирования, после чего проводили ее сушку при 100°C в течение 3 ч.

Синхронный (ТГА/ДСК) термический анализ порошков, полученных в результате гидротермального синтеза и последующей сушки при 100°C , был выполнен с использованием термоанализатора SDT Q-600 (контролируемый нагрев проводили в Al_2O_3 -микротиглях в интервале температур 20 – 820°C со скоростью 10 град/мин в токе воздуха, скорость потока газа составляла 250 мл/мин, масса навески – 8.57 мг).

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков выполняли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $2\theta = 5^\circ$ – 80° , разрешение 0.02° , время накопления сигнала в точке 0.3 с).

Для записи ИК-спектров пропускания порошков были приготовлены их суспензии в вазелиновом масле, которые в виде пленки помещали между стеклами KBr. Спектральный анализ проводили в диапазоне волновых чисел 350 – 4000 cm^{-1} (время накопления сигнала составляло 15 с, разрешение –

1 cm^{-1}) с использованием ИК-Фурье-спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-08.

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).

Исследование рельефа поверхности полученных порошков с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также изучение их электрофизических свойств методами сканирующей емкостной микроскопии (СЕМ) и Кельвинзондовой силовой микроскопии (КЗСМ) проводили на приборе NT-MDT Solver-Pro с использованием зондов с алмазными иглами DCP-20. Сканирование проводили в полуконтактном режиме.

Фотокаталитическую активность полученных одномерных структур h - MoO_3 исследовали по кинетике реакции фоторазложения органического водорастворимого красителя (Родамина Б) под действием видимого излучения. Раствор красителя (10 мг/л), содержащий 0.01 г порошка оксида молибдена(VI), подвергали облучению от источника мощностью 100 Вт при перемешивании в течение 210 мин. Отбор пробы исследуемого раствора проводили каждые 30 мин и исследовали процесс фотодеградациии по изменению величины поглощения с помощью UV-Vis спектрофотометра СФ-56. Изменение концентрации Родамина Б оценивали по величине интенсивности его полосы поглощения с максимумом при 554 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из ИК-спектра пропускания порошка оксида молибдена(VI), полученного после проведения гидротермального синтеза и сушки (рис. 1), полосы с максимумами при 3493 cm^{-1} (валентные колебания ОН-групп) и 1610 cm^{-1} (деформационные колебания НОН) свидетельствуют о наличии абсорбированной воды в структуре порошка. Полосы с максимумами при 3192 и 1667 cm^{-1} соответствуют валентным и деформационным колебаниям связей N–H, указывающим на остаточное содержание ионов NH_4^+ , которые могут выступать в роли стабилизатора гексагональной структуры MoO_3 [17, 41]. Кроме того, в представленном спектре присутствует пять характеристических полос, присущих h - MoO_3 , с максимумами при 978 и 910 cm^{-1} (валентные колебания двойных связей Mo=O), 721 и 522 cm^{-1} (асимметричные и симметричные валентные колебания функциональных групп Mo–O–Mo соответственно), а также полоса с максимумом при 592 cm^{-1} (деформационные колебания Mo–O) [8, 42]. Необходи-

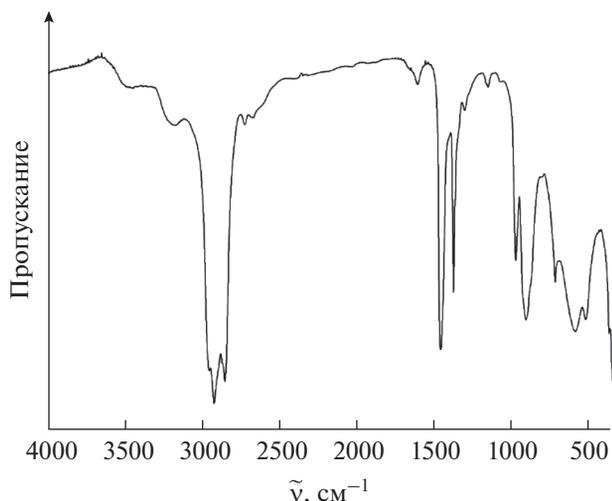


Рис. 1. ИК-спектр пропускания порошка *h*-MoO₃ после гидротермального синтеза и сушки.

мо также отметить, что отсутствие в спектре полос поглощения с максимумами при 1000, 867 и 553 см⁻¹, характерных для α-модификации оксида молибдена(VI), дополнительно подтверждает формирование целевого оксида *h*-MoO₃.

На следующем этапе с помощью синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа в токе воздуха (250 мл/мин) в интервале температур 20–820°C (скорость нагрева составляла 10 град/мин) было изучено термическое поведение полученного порошка *h*-MoO₃. Как видно из термограммы (рис. 2), при нагревании исследуемого соединения наблюдаются четыре ступени потери массы в интервалах температур 20–230, 230–440, 440–680 и

680–820°C. Первая (~2.8%) из них сопровождается незначительным пологим эндотермическим эффектом с максимумом при 210°C, обусловленным удалением остаточного растворителя; вторая ступень (~2.8%), которой соответствует экзотермический эффект с максимумом при 420°C, вероятно, связана с окислением органических продуктов разложения триэтанолamina. Экзотермический эффект с максимумом при 434°C без потери массы может быть отнесен к фазовому переходу метастабильной полиморфной модификации *h*-MoO₃ в устойчивую структуру α-MoO₃ [17]. При температуре ~524°C имеет место малоинтенсивный экзoeffект, который сопровождается незначительной потерей массы (~0.4%) и, согласно [43], может быть обусловлен удалением из структуры соединения интеркалированных ионов NH₄⁺, а также структурно связанных молекул воды. Четвертая ступень потери массы (29.4%) в интервале 680–800°C, которая сопровождается интенсивным экзотермическим эффектом с максимумом при 780°C, связана с протеканием процесса плавления исследуемого соединения.

Кристаллическая структура полученного вещества была исследована с помощью РФА, результаты которого хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии и подтверждают формирование целевой гексагональной структуры оксида молибдена(VI) с пр. гр. *P6₃/m* (рис. 3). Как видно из рентгенограммы, полученный порошок также не содержит посторонних фаз либо кристаллических примесей. Согласно литературным источникам [7, 41], формированию гексагональной модификации MoO₃ в гидротермальных условиях в основном способствуют такие факторы, как низкая концентрация кислоты, наличие водной среды,

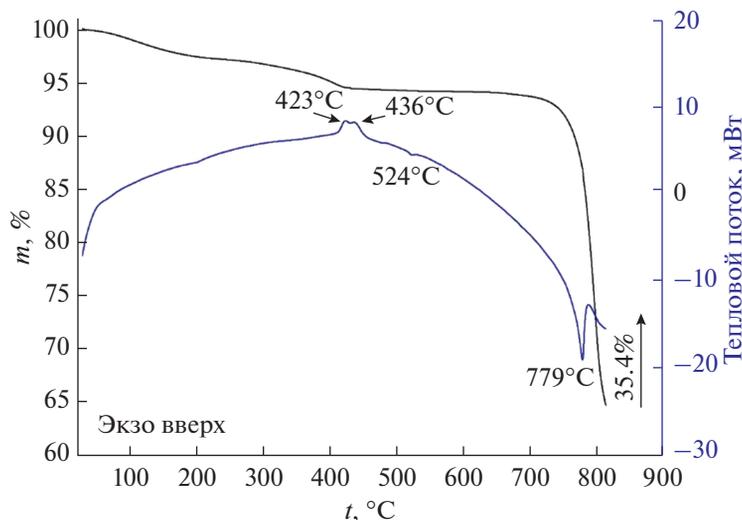


Рис. 2. Кривые ТГА (черная) и ДСК (синяя) в потоке воздуха для порошка *h*-MoO₃, полученного в результате гидротермального синтеза и последующей сушки.

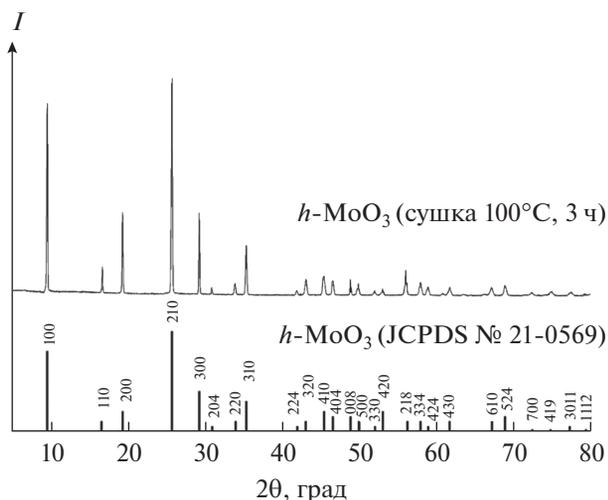


Рис. 3. Рентгенограмма порошка h - MoO_3 после сушки.

относительно низкая температура и небольшая длительность термообработки. Кристаллическая структура h - MoO_3 образуется за счет самоорганизации октаэдров $[\text{MoO}_6]$ при участии катионов

NH_4^+ и молекул воды, выполняющих роль структурообразователей, способствуя росту кристаллитов преимущественно вдоль направления c , что приводит к формированию стержневидных структур, которые также удалось зафиксировать с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 4). Как видно из микрофотографии, порошок h - MoO_3 состоит из вытянутых стержней с четкими правильными гранями, средний диаметр которых составляет ~ 8 мкм, а отношение длины к диаметру ~ 3.3 . Поверхность стержней является достаточно однородной и состоит из наноразмерных частиц со средним размером ~ 30 нм. Изучение микроструктуры порошка в режиме контраста по среднему атомному номеру (детектор отраженных электронов) и результаты энергодисперсионного элементного микроанализа свидетельствуют о формировании однородного продукта целевого состава.

Микроструктура поверхности полученных стержней оксида молибдена также исследована с помощью атомно-силовой микроскопии. Как видно на рис. 5а, грань исследуемого стержня достаточно гладкая — перепад высот составляет около 70 нм. Частицы, составляющие стержень, достаточно плотно прилегают друг к другу, каких-либо пор на поверхности не обнаружено. В целом результаты АСМ хорошо согласуются с микрофотографиями РЭМ.

С использованием сканирующей емкостной и Кельвин-зондовой микроскопии исследованы электрофизические свойства поверхности стержней h - MoO_3 . Как видно из результатов, приведенных на рис. 5б и 5в, поверхность стержня достаточно однородна по своим свойствам: она имеет практически постоянный потенциал (рис. 5в), при этом емкостной контраст также невелик, в основном проявляются эффекты, связанные с рельефом поверхности.

На основании данных Кельвин-зондовой силовой микроскопии была рассчитана работа выхода электрона с поверхности стержня оксида молибдена по формуле:

$$\Phi_{\text{sample}} = \Phi_{\text{tip}} - \Phi_{\text{CPD}},$$

где Φ_{tip} — работа выхода электрона с иглы кантилевера, определенная заранее и составляющая 4.91 эВ; Φ_{CPD} — среднее значение контактной разности потенциалов между кантилевером и образцом, которое и фиксируется по оси Z при сканировании в режиме КЗСМ. Определенная таким образом работа выхода электрона составила 4.73 эВ, что значительно ниже значений, полученных при помощи ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии (УФЭС), которые в зависимости от количества различных дефектов оксида составляют от 5.4 до 6.2 эВ [44]. Однако такое снижение работы выхода ожидаемо в связи с различиями во внешних условиях при измерении работы выхода методами КЗСМ и УФЭС. В то время как УФЭС требует высокого вакуума, в случае Кельвин-зондовой микроскопии измерения проводили при атмосферном давлении на воздухе. Соответственно, на поверхности оксида

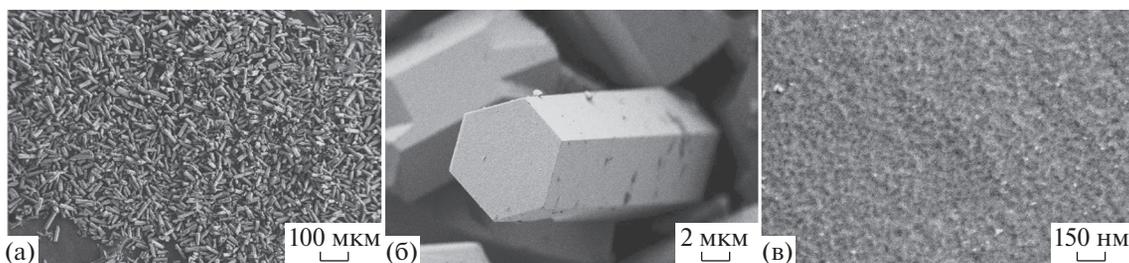


Рис. 4. Микроструктура порошка оксида молибдена(VI) (по данным РЭМ).

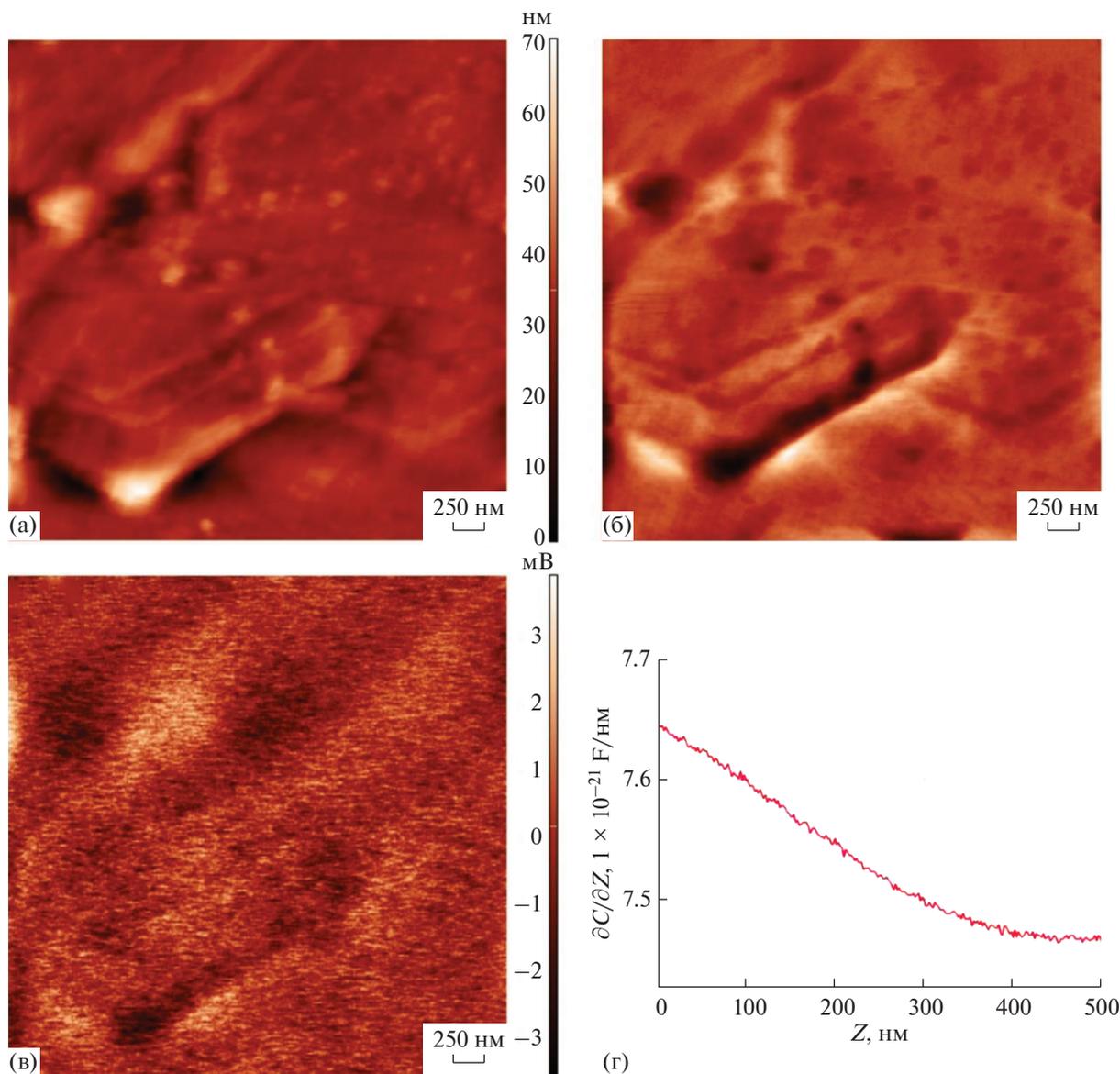


Рис. 5. Рельеф поверхности стержня $h\text{-MoO}_3$ по данным АСМ (а), результаты СЕМ (б) и распределение поверхностного потенциала на участке стержня $h\text{-MoO}_3$ за вычетом базовой кривой (в). Зависимость $\partial C/\partial Z$ от расстояния Z между зондом и поверхностью стержня $h\text{-MoO}_3$ (г).

и зонда присутствует тонкий слой воды, снижающий значение работы выхода.

С помощью атомно-силовой микроскопии была также определена локальная электрическая емкость на поверхности стержня оксида молибдена. В ходе измерений в режиме сканирующей емкостной микроскопии запись сигнала проводилась на частоте второй гармоники 2ω , при которой сила взаимодействия кончика кантилевера и образца равняется:

$$F_{2\omega} = \frac{1}{4} U_1^2 \frac{\partial C}{\partial Z} \cos(2\omega t), \quad (1)$$

где U_1 – амплитуда переменного тока t – текущий момент времени, 2ω – частота, $\partial C/\partial Z$ – производная емкости по расстоянию Z между кончиком зонда и образцом. В случае СЕМ в качестве сигнала выступает величина амплитуды колебаний кантилевера при проходе над образцом на частоте второй гармоники. Из уравнения (1) амплитуда равна:

$$A = \frac{1}{4} U_1^2 \frac{\partial C}{\partial Z}. \quad (2)$$

Следовательно, из уравнения (2), зная величину амплитуды, можно вычислить $\partial C/\partial Z$. Для определения емкости требуется взять интеграл, что лег-

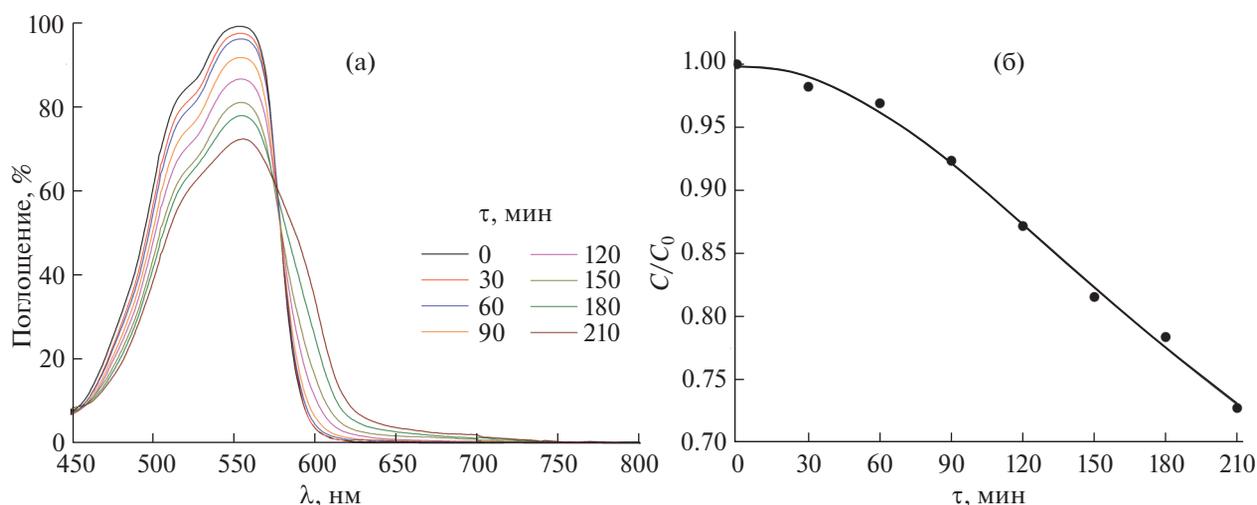


Рис. 6. Изменение величины поглощения раствора красителя, содержащего порошок $h\text{-MoO}_3$, под воздействием видимого излучения во времени (а). Кинетическая кривая фотодеградации Родамина Б на поверхности порошка $h\text{-MoO}_3$ (б).

ко сделать графически: фиксируется изменение амплитуды колебаний в зависимости от высоты зонда над точкой поверхности, амплитуда переводится в градиент $\partial C/\partial Z$ и далее рассчитывается площадь под полученным спектром. Типичный результат такой спектроскопии на второй гармонической частоте приведен на рис. 5г. По результатам данной спектроскопии, среднее значение емкости для поверхности стержня оксида молибдена равняется $3.8 \times 10^{-18} \text{ Ф}$, что в пересчете на единицу площади соответствует удельному значению 1.01 пФ/м^2 .

Фотокаталитические свойства полученного порошка оценивались по методу фотодеградации красителя. В нашем случае в качестве модельного красящего вещества был выбран Родамин Б, поскольку он входит в состав выбросов текстильной и пищевой промышленности, являясь достаточно токсичным канцерогеном, поэтому исследование процесса его разложения в водных средах представляет также и практический интерес.

Как видно из рис. 6а, при увеличении времени облучения наблюдается батохромный сдвиг спектра поглощения, что свидетельствует о протекании реакций дезилирования Родамина Б и формирования промежуточных продуктов в ходе его разложения. Уменьшение интенсивности полосы поглощения с максимумом при 554 нм во времени связано с процессом обесцвечивания данного красителя вследствие разрушения его хромофорных ароматических колец [45]. Таким образом, согласно полученным экспериментальным данным (рис. 6б), в ходе процесса облучения раствора красителя, содержащего в качестве катализатора полученный порошок $h\text{-MoO}_3$, удалось достичь снижения концентрации Родамина Б на

30%, что представляет собой достаточно существенный результат с учетом небольшой мощности источника видимого излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе данной работы изучен процесс гидротермального синтеза одномерных иерархических структур $h\text{-MoO}_3$. Установлено, что используемый метод и условия синтеза позволяют получать однофазный целевой продукт, характеризующийся гексагональной кристаллической структурой $P6_3/m$. Изучение микроструктуры поверхности полученного порошка в режиме контраста по среднему атомному номеру также подтвердило однородность материала и отсутствие примесей другого химического состава.

Исследованы электрофизические свойства поверхности полученного материала, в частности, рассчитана работа выхода электрона с поверхности (4.91 эВ), а также величина удельной емкости (1.01 пФ/м^2).

По результатам оценки фотокаталитической активности стержней $h\text{-MoO}_3$ установлено, что полученный порошок демонстрирует значительную каталитическую активность при разложении Родамина Б под воздействием излучения в видимой области спектра.

Таким образом, полученные иерархические структуры гексагонального оксида молибдена(VI) по своим физико-химическим свойствам представляют значительный практический интерес и могут быть использованы в качестве материала электродов суперконденсаторов, а также фотокатализаторов, в частности для очистки воды.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-2407.2019.1). Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mo Y., Tan Z., Sun L. et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 812. P. 152166. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152166>
2. Sui L.-I., Xu Y.-M., Zhang X.-F. et al. // *Sens Actuators B.* 2015. V. 208. P. 406. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.10.138>
3. Bai S., Chen S., Chen L. et al. // *Sens Actuators B.* 2012. V. 174. P. 51. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.08.015>
4. Wang Z., Madhavi S., Lou X.W. // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. P. 12508. <https://doi.org/10.1021/jp304216z>
5. Hu X., Zhang W., Liu X. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 2376. <https://doi.org/10.1039/c4cs00350k>
6. Sangeetha D.N., Krishna Bhat D., Selvakumar M. // *Ionic.* 2019. V. 25. P. 607. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2684-2>
7. Sangeetha D.N., Sowmya Holla R., Ramachandra Bhat B. et al. // *Int. J. Hydrogen Energ.* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.029>
8. Chithambararaj A., Sanjini N.S., Chandra Bose A., Velmathi S. // *Catal. Sci. Technol.* 2013. V. 3. P. 1405. <https://doi.org/10.1039/C3CY20764A>
9. Pan W., Tian R., Jin H. et al. // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 6202. <https://doi.org/10.1021/cm102703s>
10. Chithambararaj A., Sanjini N.S., Velmathi S., Chandra Bose A. // *Phys Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 14761. <https://doi.org/10.1039/c3cp51796a>
11. Zheng L., Xu Y., Jin d., Xie Y. // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. P. 5681. <https://doi.org/10.1021/cm9023887>
12. Wei G., Qin W., Zhang D. // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 481. P. 417. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.007>
13. Atuchin V.V., Gavrilova T.A., Kostrovsky V.G. et al. // *Inorg. Mater.* 2008. V. 44. P. 622. <https://doi.org/10.1134/S0020168508060149>
14. Song Y., Zhao Y., Huang Z., Zhao J. // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 693. P. 1290. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.092>
15. Lu X., Wang R., Yang F. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2016. V. 4. P. 6720. <https://doi.org/10.1039/C6TC01656A>
16. Paraguay-Delgado F., Mendoza Duarte M.E., Kalu O. et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08842-0>
17. Liu Y., Yang S., Lu Y. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 359. P. 114. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.071>
18. Hu H., Deng C., Xu J. et al. // *J. Exp. Nanosci.* 2015. V. 10. P. 1336. <https://doi.org/10.1080/17458080.2015.1012654>
19. Chen J.-S., Cheah Y.-L., Madhavi S., Lou X.W. // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. P. 8675. <https://doi.org/10.1021/jp1017482>
20. Chu W.G., Zhang L.N., Wang H.F. et al. // *J. Mater. Res.* 2007. V. 22. P. 1609. <https://doi.org/10.1557/JMR.2007.0217>
21. Gao B., Fan H., Zhang X. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2012. V. 73. P. 423. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2011.11.019>
22. Hu S., Wang X. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 8126. <https://doi.org/10.1021/ja801448c>
23. Bai H.X., Liu X.H., Zhang Y.C. // *Mater. Lett.* 2009. V. 63. P. 100. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.09.016>
24. Kalantar-Zadeh K., Tang J., Wang M. et al. // *Nanoscale.* 2010. V. 2. P. 429. <https://doi.org/10.1039/b9nr00320g>
25. Dewagan K., Sinha N.N., Sharma P.K. et al. // *Cryst-EngComm.* 2011. V. 13. P. 927. <https://doi.org/10.1039/c0ce00271b>
26. Wang Z., Wang H., Yang C., Wu J. // *Mater. Lett.* 2010. V. 64. P. 2170. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.07.035>
27. Pandeeswari R., Jeyaprakash B.G. // *Biosens. Bioelectron.* 2014. V. 53. P. 182. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.09.057>
28. Díaz C., Lavayen V., O'Dwyer C. // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183. P. 1595. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.05.006>
29. Wang K.-K., Wang F.-X., Liu Y.-D., Pan G.-B. // *Mater. Lett.* 2013. V. 102–103. P. 8. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.03.092>
30. Navas I., Vinodkumar R., Lethy K.J. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. P. 175305. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/17/175305>
31. Sun T., Xu L., Wei S. et al. // *Int. J. Refract. Met. H.* 2020. V. 86. P. 105085. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105085>
32. Xu Y., Zhang X., Li Y. et al. // *Mater. Lett.* 2018. V. 210. P. 314. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.09.010>
33. Ama O.M., Kumar N., Adams F.V., Ray S.S. // *Electrocatalysis.* 2018. V. 9. P. 623. <https://doi.org/10.1007/s12678-018-0471-5>
34. Almodóvar P., Díaz-Guerra C., Ramírez-Castellanos J., González-Calbet J.M. // *CrystEngComm.* 2018. V. 20. P. 4954. <https://doi.org/10.1039/C8CE00747K>
35. Yogananda H.S., Nagabhushana H., Darshan G.P. et al. // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 745. P. 874. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.278>
36. Simonenko T.L., Ivanova V.M., Simonenko N.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140080>

37. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1475.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619120167>
38. *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>
39. *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>
40. *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>
41. *Zakharova G.S., Schmidt C., Ottman A. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2018. V. 22. P. 3651.
<https://doi.org/10.1007/s10008-018-4073-1>
42. *Wongkrua P., Thongtem T., Thongtem S.* // J. Nanomater. 2013. P. 702679.
<https://doi.org/10.1155/2013/702679>
43. *Chithambararaj A., Bhagya Mathi D., Rajeswari Yogamalar N., Chandra Bose A.* // Mater. Res. Express. 2015. V. 2. P. 055004.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/2/5/055004>
44. *Vasilopoulou M., Douvas A.M., Georgiadou D.G. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 16178.
<https://doi.org/10.1021/ja3026906>
45. *Alex K.V., Prabhakaran A., Jayakrishnan A.R. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 40114.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b14919>