

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.774

СИНТЕЗ И ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА MoO_2/C ¹

© 2021 г. Г. С. Захарова^{а, *}, З. А. Фаттахова^а

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

*e-mail: volkov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 11.03.2021 г.

После доработки 05.04.2021 г.

Принята к публикации 07.04.2021 г.

Изучены условия получения композита MoO_2/C при гидротермальной обработке пероксомолибденовой кислоты в присутствии глюкозы, выполняющей роль источника углерода и восстановителя, с последующим отжигом в инертной атмосфере. С помощью рентгенофазового и термогравиметрического анализа, а также КР-спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота определены особенности формирования композитов. Показана возможность использования синтезированных композитов в качестве активного материала твердофазных ионоселективных электродов для определения концентрации ионов калия в растворе. Электроды на основе MoO_2/C проявляют калийную функцию в интервале $1 \leq \text{pC}_{\text{K}^+} \leq 5$ при кислотности рабочих растворов $5 \leq \text{pH} \leq 6$ с угловым коэффициентом 57 мВ/рС_{К⁺}. Определены коэффициенты селективности электродов в ряду одно- и двухзарядных катионов.

Ключевые слова: MoO_2 , композит, глюкоза, гидротермальный синтез, ионоселективный электрод

DOI: 10.31857/S0044457X21100226

ВВЕДЕНИЕ

Композит на основе диоксида молибдена MoO_2/C представляет интерес для материаловедения благодаря уникальным электрохимическим [1–4], фотоэлектрическим [5], сенсорным [6, 7] и фотокаталитическим [8, 9] свойствам. Его отдельные составляющие, образующие единую систему при совместном формировании, обеспечивают синергический эффект за счет взаимодействия компонентов. Аморфный углерод как химически инертное, высоко износостойкое и теплопроводное соединение является одним из важнейших и широко используемых материалов [10]. Известно, что введение углерода в металлооксидную матрицу позволяет улучшить каталитическую активность [11] и увеличить электронную составляющую проводимости, повысив электрохимические характеристики электродных материалов литиевых источников тока [12, 13].

Известно, что физико-химические свойства, морфология, текстурные и размерные характеристики в значительной степени определяются условиями получения соединений. Все известные методы синтеза композита MoO_2/C условно можно разделить на две группы. К первой группе относятся способы, в которых источник углерода остается неизменным на протяжении всего про-

цесса получения. Такими источниками углерода, механически диспергируемыми в процессе синтеза композита MoO_2/C , являются углеродные нанотрубки [14, 15], оксид графена [16–18]. Использование углеродсодержащих соединений, которые легко карбонизируются при синтезе композита, характерно для второй группы методов. Такой подход к получению MoO_2/C является наиболее эффективным и обеспечивает равномерное распределение углерода в композите. Несомненным его преимуществом является возможность вводить углерод в состав композита *in situ*, т.е. в процессе формирования композита при разложении органической компоненты. В качестве источника углерода могут быть использованы полиэтиленгликоль [19], поливиниловый спирт [20], анилин [21], аскорбиновая [22], винная [4] и олеиновая [23] кислоты. Наиболее привлекательным источником углерода, выполняющим одновременно и роль сильного восстановителя в процессе получения композита MoO_2/C , является глюкоза [24–27]. В отличие от карбоновых кислот и других используемых углеродсодержащих органических соединений, глюкоза, имеющая циклическое строение, легко подвергается карбонизации в гидротермальных условиях при температуре ~200°C с образованием сферических частиц углерода [28]. Кроме того, глюкоза относится к экологически чистым и дешевым источникам углерода.

¹ Дополнительная информация по этой статье доступна по doi 10.31857/S0044457X21100226.

Цель настоящей работы – исследование условий образования композита MoO_2/C при гидротермальной обработке пероксомолибденовой кислоты в присутствии глюкозы с последующим отжигом в инертной атмосфере, изучение его ионоселективных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали порошок металлического молибдена (99.9 мас. % Mo), 30%-ный раствор пероксида водорода марки “ос. ч.”, глюкозу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ марки “х. ч.”. Получение композита MoO_2/C проводили в две стадии. На первой стадии порошок молибдена растворяли при охлаждении ($5-10^\circ\text{C}$) в H_2O_2 с образованием желтого раствора пероксомолибденовой кислоты $\text{H}_2\text{Mo}(\text{O}_2)_x$ ($x = 2-4$). К полученному раствору при перемешивании добавляли $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в молярном соотношении $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : (0.25-2)$. Реакционную смесь помещали в автоклав, нагревали до 160°C , выдерживали в течение 24 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры. Полученные осадки отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Продукты гидротермальной реакции, используемые в дальнейшем в качестве прекурсоров, обозначали как $\text{MoO}_n\text{-X}$, где X – молярное содержание глюкозы в реакционной массе, $n = 2$ или 3 . Следует отметить, что при гидротермальной обработке реакционной смеси состава $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : 0.5$ осадок не формируется. Поэтому реакционный раствор после завершения гидротермальной реакции выпаривали до получения твердого остатка. На второй стадии прекурсоры $\text{MoO}_n\text{-X}$ подвергали прокаливанию в токе азота со скоростью 7 град/мин при температуре 500°C в течение 1 ч. Полученные образцы обозначали как $\text{MoO}_n/\text{C-X}$. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Морфологию порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM 6390 LA (JEOL). Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на конфокальном рамановском дисперсионном спектрометре in Via Reflex (Renishaw) с использованием твердотельного лазера RL532-08 с длиной волны 532 нм и мощностью 100 мВт. Для понижения поглощения лазерного излучения, приводящего к нагреву образца и изменению его структуры, мощность лазера была уменьшена 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). Текстульные характеристики (удельную поверхность, пористость) композитов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на ана-

лизаторе Gemini VII (Micromeritics). Пробоподготовку образцов проводили вакуумированием при 150°C в течение 2 ч. На основании полученных изотерм сорбции азота рассчитывали удельную поверхность по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Анализ пористости материалов выполняли с использованием данных изотерм сорбции по методу Баррета–Джойнера–Халенда.

Электроды на основе композита MoO_2/C были изготовлены по методике [29]. Измерение потенциала проводили иономером И-130.2М в режиме вольтметра с точностью ± 1 мВ. Для определения коэффициентов селективности использовали метод непрерывных растворов [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА, прекурсоры общей формулы $\text{MoO}_n\text{-X}$ являются хорошо окристаллизованными порошками (рис. 1а). Гидротермальная обработка реакционной смеси с молярным соотношением реагентов $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : 0.25$ приводит к образованию прекурсора, изоструктурного орторомбической фазе $\alpha\text{-MoO}_3$. Дальнейшее повышение содержания глюкозы в реакционной массе сопровождается появлением наряду с основной фазой (MoO_3) примеси MoO_2 . Образование однофазного MoO_2 моноклинной модификации наблюдается при $X \geq 0.75$. Таким образом, условием, определяющим фазовый состав продуктов гидротермальной обработки пероксомолибденовой кислоты в присутствии глюкозы, является молярное соотношение указанных компонентов. Термолиз синтезированных $\text{MoO}_n\text{-X}$ прекурсоров в атмосфере азота приводит к формированию композитов, фазовый состав которых также определяется исходным содержанием глюкозы в реакционной массе (рис. 1б). При $X \leq 0.25$ образуется композит на основе орторомбической фазы $\alpha\text{-MoO}_3$ (пр. гр. $Pbnm$), а при $X \geq 0.5$ – композиты на основе моноклинной фазы MoO_2 (пр. гр. $P21/c$) с параметрами элементарной ячейки, представленными в табл. 1.

С использованием уравнения Шеррера был рассчитан средний размер кристаллитов MoO_3 и MoO_2 соответствующих композитов:

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

где $D_{\text{ср}}$ – размеры кристаллитов, k – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), $\Delta(2\theta)$ – ширина дифракционного пика на половине высоты, θ – брегговский угол, λ – длина волны рентгеновского излучения. Расчет вели по интенсивным и хорошо разрешенным дифракционным пикам. Средний размер кристаллитов MoO_3 и MoO_2 композитов, уменьшаю-

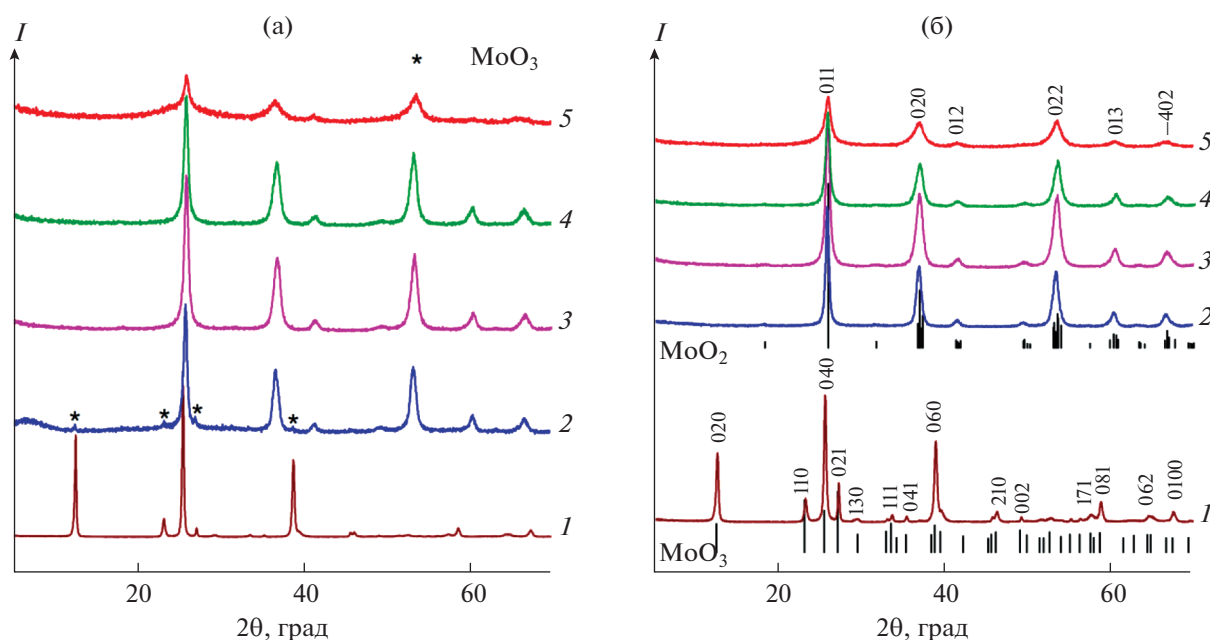


Рис. 1. Дифрактограммы порошков прекурсоров (а) и композитов (б) при молярном соотношении Mo : C₆H₁₂O₆ = 1 : 0.25 (1), 1 : 0.5 (2), 1 : 0.75 (3), 1 : 1 (4), 1 : 2 (5) и позиции брегговских пиков α-MoO₃ (JCPDS 5-508) и MoO₂ (JCPDS 72-4534).

щийся с увеличением содержания глюкозы в реакционной массе, представлен в табл. 1.

Методом СЭМ изучена морфология синтезированных композитов в зависимости от содержания C₆H₁₂O₆ в реакционной массе (рис. 2). Композит MoO₃/C-0.25 состоит из частиц удлиненно-призматического габитуса. Линейные размеры частиц MoO₃/C-0.25 составляют до 11 мкм в длину и 0.1–0.9 мкм в ширину. Композит MoO₂/C-X образован сильно агломерированными хлопьевидными частицами. Их размерные характеристики MoO₂/C-X изменяются в широком диапазоне (30–260 нм), при этом наблюдается незначительное увеличение размеров с ростом C₆H₁₂O₆ в реакционной массе (X).

В спектрах КР композитов MoO_n/C-X в интервале 1100–1800 см⁻¹ наблюдаются полосы, типич-

ные для углеродных материалов (рис. 3). Пик при 1385 см⁻¹ описывает D-линию, которая соответствует колебаниям атомов углерода с sp³-типом гибридизации, и свидетельствует о наличии разупорядочения [31]. Пик при 1594 см⁻¹ описывает G-линию, отвечающую колебаниям атомов углерода в sp²-гибридизации, и указывает на наличие в образце мелкокристаллического графита. В выбранных условиях съемки в интервале частот 100–1100 см⁻¹ пики, характерные для MoO₂, не фиксируются (рис. S1). В спектрах КР в низкочастотной области проявляются только вибрационные моды MoO₃ композита MoO₃/C-0.25 [32]. Таким образом, исследования, выполненные с использованием КР-спектроскопии показали, что формирование композита MoO_n/C происходит с образованием разупорядоченной мелкокристал-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки, средний размер кристаллитов и удельная поверхность композитов MoO₃/C-0.25 и MoO₂/C-X

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> _{БЭТ} , м ² /г
MoO ₃ /C-0.25	3.996(2)	13.861(3)	3.696(2)	—	204.7(5)	24.5	3.2
MoO ₂ /C-0.5	5.544(8)	4.844(2)	5.625(8)	119.53(4)	131.4(8)	13.3	66
MoO ₂ /C-1	5.603(9)	4.839(5)	5.628(0)	121.08(3)	130.7(2)	10.6	126
MoO ₂ /C-2	5.610(2)	4.813(5)	5.613(7)	120.48(2)	130.6(5)	7.2	116
α-MoO ₃ (JCPDS 5-508)	3.962	13.858	3.697	—	202.99	—	—
MoO ₂ (JCPDS 72-4534)	5.6109	4.8562	5.6285	120.95	131.53	—	—

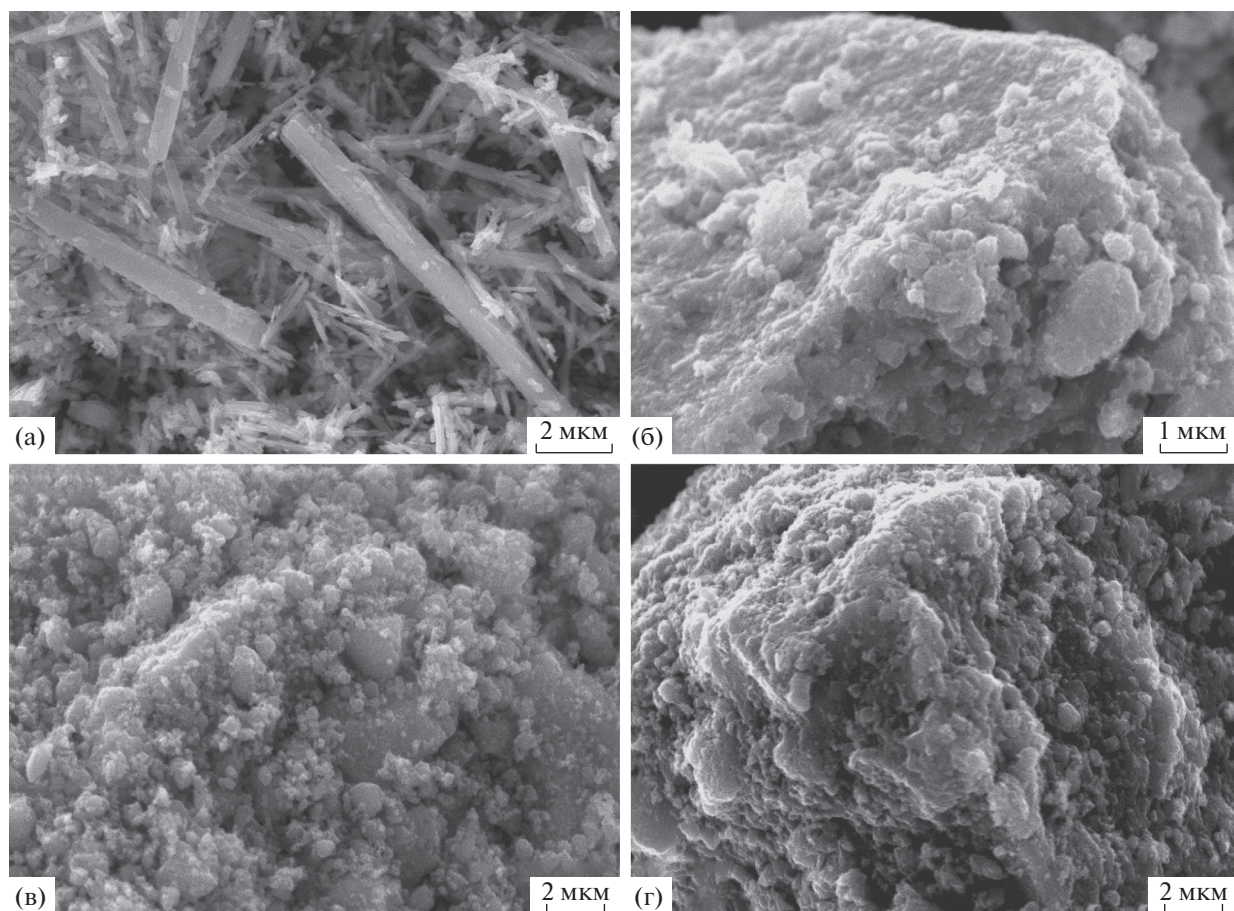


Рис. 2. СЭМ-изображения композитов $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ (а), $\text{MoO}_2/\text{C}-0.5$ (б), $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ (в) и $\text{MoO}_2/\text{C}-2$ (г).

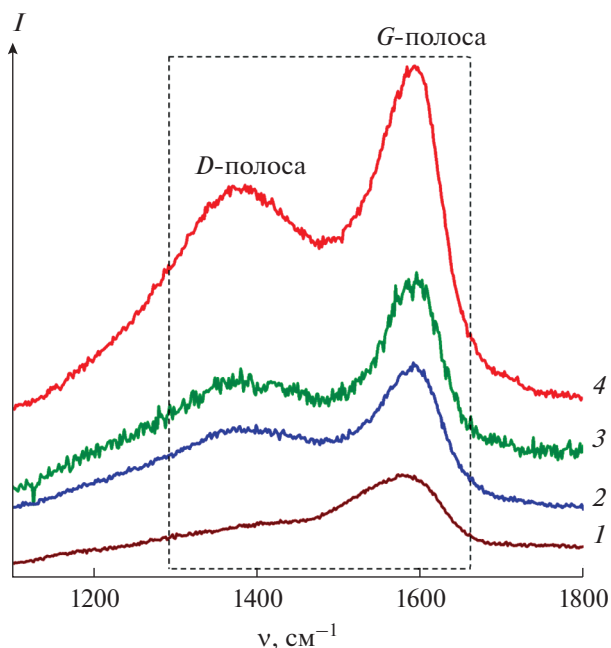


Рис. 3. КР-спектры композитов $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ (1), $\text{MoO}_2/\text{C}-0.5$ (2), $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ (3), $\text{MoO}_2/\text{C}-2$ (4) в диапазоне частот $1100\text{--}1800\text{ см}^{-1}$.

лической графитовой составляющей. Для оценки степени упорядоченности углерода использовали показатель, определяемый соотношением интенсивностей *D*- и *G*-линий (I_D/I_G). Для композитов $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$, $\text{MoO}_2/\text{C}-0.5$, $\text{MoO}_2/\text{C}-1$, $\text{MoO}_2/\text{C}-2$ величина I_D/I_G равна 0.65, 0.67, 0.73, 0.76 соответственно. Увеличение показателя I_D/I_G с ростом содержания глюкозы в реакционной массе свидетельствует об увеличении степени разупорядочения углеродной составляющей композитов $\text{MoO}_n/\text{C}-X$. Полученные данные хорошо согласуются с результатами РФА, свидетельствующими об уменьшении степени кристалличности композитов $\text{MoO}_n/\text{C}-X$ с увеличением содержания глюкозы в реакционной массе.

Для количественного определения содержания углерода в композитах $\text{MoO}_n/\text{C}-X$ использовали ТГ–ДСК–МС-анализ (рис. 4). При термическом разложении композита $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ наблюдается убыль массы (0.9 вес. %). Процесс описывается сложным эндоэффектом, сопровождающим дегидратацию образца, и широким экзоэффектом с максимумами при 226, 300 и 371°C. Указанный экзоэффект обусловлен окис-

лением углеродной составляющей композита, что подтверждается появлением слабого пика на МС-кривой (зависимость ионного тока от температуры), соответствующего молекулярному иону CO_2^+ с $m/z = 44$ а. е. м. Следует отметить, что количественно определить содержание углерода в композите $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ не представляется возможным, так как на плавно изменяющейся ТГ-кривой сложно выделить участки, отвечающие удалению воды и углерода. Термолиз композитов $\text{MoO}_2/\text{C}-\text{X}$ ($\text{X} \geq 0.5$) проходит в несколько стадий. В интервале температур 20–220°C наблюдается убыль массы, которую можно отнести к удалению адсорбированной воды. Ее количество увеличивается с ростом содержания углерода в композите. Относительно сложный характер изменения ТГ-кривой композитов $\text{MoO}_2/\text{C}-\text{X}$, обусловленный последовательным протеканием процессов окисления углеродной составляющей композита до CO_2 и MoO_2 до MoO_3 , наблюдается в интервале температур 250–600°C. Выделение диоксида углерода подтверждается интенсивным пиком на МС-кривой, характерным для молекулярного иона CO_2^+ ($m/z = 44$ а. е. м.). Процесс окисления MoO_2 , сопровождающийся поглощением кислорода, описывается изменением ТГ-кривой, а также появлением пика на МС-кривой, отвечающего молекулярному иону O_2^- ($m/z = 32$ а. е. м.). Ход ТГ-кривой композита $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ в интервале температур 220–400°C отличается от других составов и свидетельствует об особенностях его формирования. В процессе нагревания образца убыли массы (10.7 вес. %), описывающей окисление органической компоненты композита, предшествует незначительная прибыль веса (0.7 вес. %), соответствующая окислению MoO_2 . Такое термическое поведение $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ можно объяснить химической неоднородностью композита. Мы полагаем, что на поверхности частиц MoO_2 образуется углеродный слой, содержащий в своем составе также и MoO_2 . Неоднородность структуры композита обусловлена процессом созревания Оствальда (Ostwald-ripening process), включающим растворение термодинамически нестабильных мелких частиц MoO_2 с последующей их рекристаллизацией на углеродной поверхности композита с образованием более крупных частиц [33]. Термогравиметрический анализ $\text{MoO}_2/\text{C}-\text{X}$ позволил оценить содержание углерода в образцах, которое составило 4.5, 10.7 и 29.3 вес. % для $\text{MoO}_2/\text{C}-0.5$, $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ и $\text{MoO}_2/\text{C}-2$ соответственно.

На рис. 5 представлены изотермы сорбции азота и соответствующие кривые распределения пор по размерам композитов $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ и $\text{MoO}_2/\text{C}-\text{X}$. Согласно классификации ИЮПАК

[34], представленные изотермы сорбции относятся к IV типу. Изотермы сорбции композитов $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ и $\text{MoO}_2/\text{C}-\text{X}$ имеют петлю гистерезиса Н4 и Н3 соответственно. Петля Н3 характерна для агрегированных пластинчатых образцов с щелевидными порами. Гистерезис типа Н4 описывает процессы сорбции в порах клиновидной формы. Полученные величины удельной поверхности композитов ($S_{\text{БЭТ}}$) приведены в табл. 1. Наибольшие значения удельной поверхности наблюдаются для композитов с высоким содержанием углерода. Широкое распределение пор по размерам для композита $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ свидетельствует о наличии в его структуре мезо- и макропор. Мономодальное распределение пор наблюдается для композитов на основе MoO_2 с преобладанием мезопор размером 5–8 нм.

Композит $\text{MoO}_2/\text{C}-1$, отличающийся высоким значением удельной поверхности, исследовали в качестве электродно-активного вещества для определения концентрации ионов калия в растворе. Для сравнения также была изучена электродная функция композита $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$. На рис. 6а приведены концентрационные зависимости потенциала электродов на основе композитов $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ и $\text{MoO}_2/\text{C}-1$, позволяющие определить рабочий интервал рН раствора, не зависящий от потенциала системы. Установлено, что в интервале $5 \leq \text{pH} \leq 6$ электроды практически не реагируют на изменение концентрации ионов водорода. Поэтому электродное поведение композитов изучали при рН 6 (рис. 6б). Исследование K^+ -функции позволило установить, что наилучшими характеристиками обладает электрод на основе композита $\text{MoO}_2/\text{C}-1$, реагирующий на изменение концентрации ионов калия в интервале $1 \leq \text{pC}_{\text{K}^+} \leq 5$ с угловым коэффициентом, равным 57 мВ/р C_{K^+} . Полученное значение углового коэффициента калибровочной кривой близко к теоретическому значению для одновалентных ионов (59 мВ/р C_{M^+}). Ионоселективная мембрана на основе композита $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ проявляет K^+ -функцию в интервале $1 \leq \text{pC}_{\text{K}^+} \leq 4$ с угловым коэффициентом, равным 52 мВ/р C_{K^+} . Вероятно, угловой коэффициент калибровочных кривых, а также интервал чувствительности электродных материалов к ионам калия в значительной степени зависят от величины удельной поверхности и наличия мезопор, снимающих диффузионные затруднения K^+ в процессе интеркаляции/деинтеркаляции. Следует отметить, что использование углеродсодержащих материалов позволяет на порядок увеличить нижний концентрационный предел обнаружения ионов калия по сравнению с электродом на основе MoO_3 [35]. Положительный эффект присутствия углерода может быть

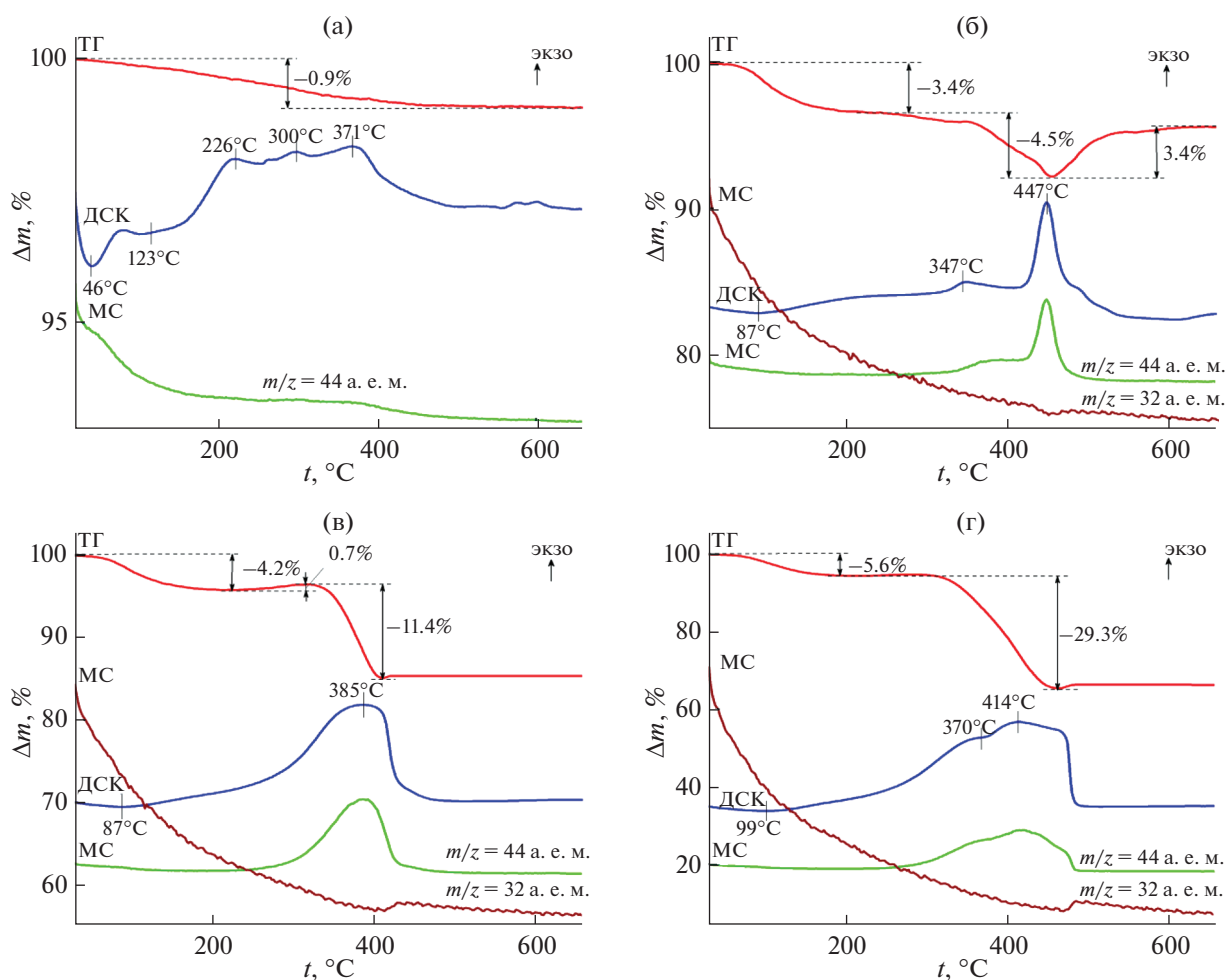
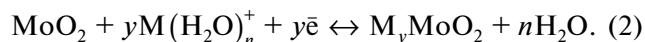
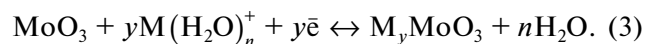


Рис. 4. Кривые ТГ–ДСК–МС композитов MoO₃/C-0.25 (а), MoO₂/C-0.5 (б), MoO₂/C-1 (в) и MoO₂/C-2 (г) в атмосфере воздуха.

обусловлен увеличением проводимости системы, а также созданием буферного слоя, предотвращающего структурные изменения молибден-оксидной матрицы при потенциометрических измерениях. Потенциал K⁺-функции при использовании MoO₂/C-1 в качестве электродно-активного вещества определяется следующей потенциалообразующей реакцией:

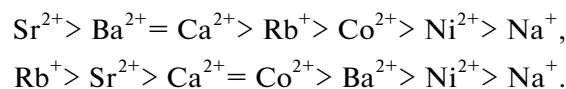


Образование твердого раствора замещения также лежит в основе потенциалообразующей реакции электродной функции композита MoO₃/C-0.25:



Для установления влияния посторонних ионов на K⁺-функцию электродов были определены значения потенциометрических коэффициентов селективности ($K_{\text{K}^+/\text{M}^{n+}}$) в присутствии мешающих катионов (табл. S1). Мешающие катио-

ны по степени их влияния на работу электродов на основе MoO₂/C-1 и MoO₃/C-0.25 можно соответственно расположить в следующей последовательности:



Электроды на основе MoO₂/C-1 селективны к ионам калия в присутствии Na⁺ и умеренно селективны к двухвалентным катионам. Следует отметить, что K⁺-селективность электродного материала на основе MoO₃/C-0.25 в присутствии двухзарядных катионов значительно выше по сравнению с электродом, изготовленным из MoO₂/C-1. Такое различие обусловлено структурными особенностями молибден-оксидной матрицы. Слоистая структура MoO₃ является более предпочтительной для реализации процесса интеркаляции ионов, отличающихся большим размером.

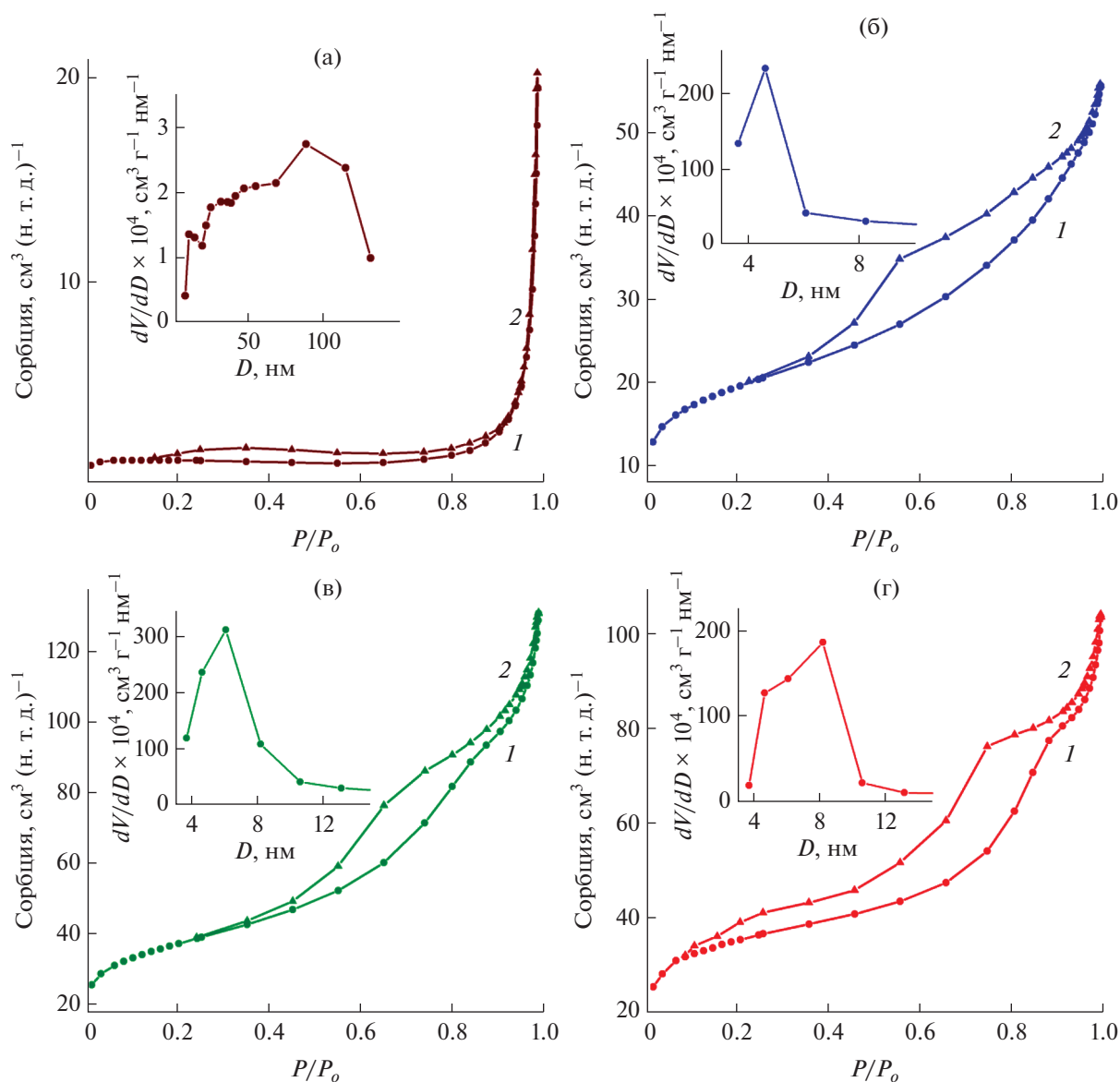


Рис. 5. Изотермы сорбции (1 – адсорбция, 2 – десорбция) и кривые распределения пор по размерам (вставки) композитов MoO₃/C-0.25 (а), MoO₂/C-0.25 (б), MoO₂/C-1 (в) и MoO₂/C-2 (г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что гидротермальной обработкой водного раствора пероксомолибденовой кислоты и глюкозы с последующим отжигом в инертной атмосфере могут быть получены композитные материалы на основе диоксида молибдена MoO₂/C. Термическая стабильность и текстурные характеристики композитов зависят от содержания углерода, которое составляет 4.5–29.3 вес. %. Установлено, что MoO₂/C может быть использован в качестве электродно-активного материала при изготовлении твердофазных ионоселективных электродов, позволяющих определять содержание ионов калия в растворе в интервале $1 \leq pC_{K^+} \leq 5$ с уг-

ловым коэффициентом калибровочной кривой, равным 57 мВ/ pC_{K^+} .

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.

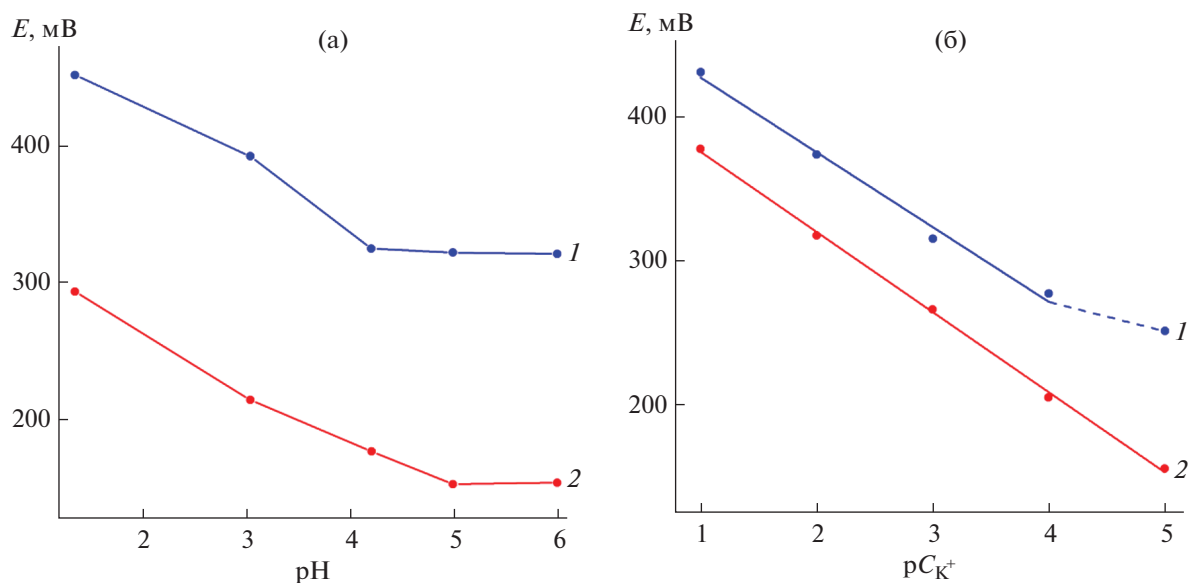


Рис. 6. Зависимости потенциала электродов на основе MoO₃/C-0.25 (1) и MoO₂/C-1 (2) от pH (а) и концентрации ионов калия в растворе (б).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang X., Wang J.-G., Hua W. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 787. P. 301. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.042>
- Huo J., Xue Y., Liu Y. et al. // J. Electroanal. Chem. 2020. V. 857. P. 113751. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113751>
- Herdt T., Bruns M., Schneider J.J. // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 42. P. 14897. <https://doi.org/10.1039/C8DT02076K>
- Zakharova G.S., Singer L., Fattakhova Z.A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 863. P. 158353. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158353>
- Li L., Sui H., Zhao K. et al. // Electrochim. Acta. 2018. V. 259. P. 188. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.171>
- Dong Y., Zhou M., Zhang L. // Electrochim. Acta. 2019. V. 302. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.006>
- Li B., Liu L.-H., Zhang X.-F. et al. // Anal. Chim. Acta. 2021. V. 1142. P. 73. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.11.038>
- Wang M., Peng Z., Li H. et al. // J. Mater. Res. 2018. V. 33. № 6. P. 685. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.32>
- Ji H., Fei T., Zhang L. et al. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 57. P. 1142. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.134>
- Lee J.-H., Park S.-J. // Carbon. 2020. V. 163. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.073>
- Liu W., Cai J., Huang B. et al. // New J. Chem. 2021. V. 45. № 5. P. 2775. <https://doi.org/10.1039/D0NJ05272H>
- Thauer E., Zakharova G.S., Wegener S.A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 853. P. 157364. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157364>
- Zakharova G.S., Ottmann A., Möller L. et al. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 17. P. 12244. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2488-9>
- Qiu S., Lu G., Liu J. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 106. P. 87286. <https://doi.org/10.1039/C5RA17147D>
- Bhaskar A., Deepa M., Rao T.N. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. № 7. P. 2555. <https://doi.org/10.1021/am3031536>
- Hwang J., Yoon D., Kweon B. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 110. P. 108298. <https://doi.org/10.1039/C6RA24632J>
- Zhang X., Huang X., Xia L. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 6. P. 4753. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.117>
- Guo L., Wang Y. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 8. P. 4706. <https://doi.org/10.1039/C4TA05520A>
- Li X., Xiao Q., Gao Y. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 723. P. 1113. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.274>
- Chen Z., Yang T., Shi H. et al. // Adv. Mater. Interfaces. 2017. V. 4. № 3. P. 1600816. <https://doi.org/10.1002/admi.201600816>
- Gao Q., Yang L., Lu X. et al. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. № 14. P. 2807. <https://doi.org/10.1039/B921001F>
- Liu B., Zhao X., Tian Y. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. № 22. P. 8831. <https://doi.org/10.1039/C3CP44707C>
- Wang Y., Huang Z., Wang Y. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 42. P. 21314. <https://doi.org/10.1039/C5TA05345E>

24. Ni J., Zhao Y., Li L., Mai L. // Nano Energy. 2015. V. 11. P. 129.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.10.027>
25. Jiang J., Yang W., Wang H. et al. // Electrochim. Acta. 2017. V. 240. P. 379.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.103>
26. Avendaño C., Briceño A., Méndez F.J. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 8. P. 2822.
<https://doi.org/10.1039/C2DT31248D>
27. Фаттахова З.А., Захарова Г.С. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 458. [Fattakhova Z.A., Zakharova G.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 480.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040051>]
28. Higgins L.J.R., Brown A.P., Harrington J.P. et al. // Carbon. 2020. V. 161. P. 423.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.060>
29. Подвальная Н.В., Захарова Г.С. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 880. [Podval'naya N.V., Zakharova G.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 967.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620070153>]
30. Окунев М.С., Хитрова Н.В., Корниенко О.И. // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 1. С. 5.
31. Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2020. V. 61. № 20. P. 14095.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
32. Фаттахова З.А., Вовкотруб Э.Г., Захарова Г.С. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 41. [Fattakhova Z.A., Vovkotrub E.G., Zakharova G.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 41.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621010022>]
33. Zhang L., Yao J., Xia F. et al. // Inorg. Chem. Front. 2018. V. 5. № 3. P. 550.
<https://doi.org/10.1039/C7QI00819H>
34. 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>
35. Zakharova G.S., Fattakhova Z.A., Zhu Q., Enyashin A.N. // J. Electroanal. Chem. 2019. V. 840. P. 187.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.072>