

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.786-31

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ γ -WO₃ и h -WO₃ В ПРИСУТСТВИИ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ФОТОПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. А. Д. Филиппова^а, А. А. Румянцев^{а, б}, А. Е. Баранчиков^{а, *}, И. В. Колесник^с,
О. С. Иванова^а, Н. Н. Ефимов^а, А. В. Хорошилов^а, В. К. Иванов^а

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

^бГБОУ Школа № 185, ул. Михалковская, 3, Москва, 125008 Россия

^сФакультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.09.2021 г.

После доработки 23.09.2021 г.

Принята к публикации 30.09.2021 г.

Предложен селективный метод получения однофазных порошков оксида вольфрама(VI) γ -WO₃ (моноклинная сингония) и h -WO₃ (гексагональная сингония), основанный на гидротермальной обработке (180–220°C) В-паравольфрамата аммония в присутствии лимонной кислоты (мольное соотношение вольфрама и лимонной кислоты 1 : 1 или 1 : 2.5) в диапазоне pH 0.5–2.5. Стартовое значение pH реакционных смесей оказывает ключевое влияние на фазовый состав продуктов синтеза: формирование однофазных порошков γ -WO₃ возможно при температурах 180–220°C при pH 0.5–1.0, увеличение водородного показателя до 2.0–2.5 способствует образованию h -WO₃. Впервые проведена оценка величин солнцезащитных факторов (SPF и UVAPF) порошков γ -WO₃ и h -WO₃ с использованием стандартизированной методики измерения (ГОСТ ISO 24443-2016).

Ключевые слова: оксид вольфрама, дисперсные материалы, солнцезащитный фактор, комплексы вольфрама

DOI: 10.31857/S0044457X22060083

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе оксидов вольфрама находят широкое применение в качестве фотокатализаторов для очистки воды и воздуха от токсичных примесей [1–6], фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии [7–10], катализаторов [11], датчиков pH [12–14], высокочувствительных газовых сенсоров [15–21], источников тока [22] и др. Значительное внимание привлекает и антибактериальная активность оксидов вольфрама, что позволяет использовать их для создания медицинских изделий. В частности, показана эффективность WO₃ против грамположительных и грамотрицательных бактерий (например, *E. coli* и *S. aureus*) [23, 24]. Значительный интерес вызывает возможность использования нанодисперсных оксидов вольфрама для создания тераностических препаратов [25].

Функциональные характеристики оксидов вольфрама в значительной степени определяются особенностями их фазового и химического состава. В частности, для триоксида вольфрама харак-

терен выраженный полиморфизм [26–35], дающий возможность получать материалы с заданными физико-химическими свойствами, в том числе с контролируемым значением ширины запрещенной зоны (от 3.6 до 2.6 эВ и даже меньше) [36, 37]. Наличие кислородных вакансий в структуре WO₃ определяет особенности его взаимодействия с видимым, УФ- и ближним ИК-излучением [31, 38–42], а также биологическую активность материалов на его основе [43, 44].

Физико-химические характеристики триоксида вольфрама, в частности его высокая химическая устойчивость [45] и низкая токсичность по отношению к клеткам эукариот [25], делают его привлекательным для создания фотопротекторных материалов, в том числе косметического назначения. В то же время в литературе практически отсутствуют данные о фотопротекторных характеристиках дисперсных материалов на основе WO₃.

Химический и фазовый состав дисперсных материалов на основе оксидов вольфрама в суще-

ственной степени определяется методом их получения. К настоящему времени разработано множество методов синтеза WO_3 , включая сольвотермальный синтез [46, 47], химическое осаждение из растворов [48–50], электрохимический синтез [51, 52], физическое осаждение из газовой фазы [53] и др. Одним из наиболее удобных методов получения триоксида вольфрама является гидротермальная обработка, обеспечивающая получение материалов с заданным фазовым составом и морфологией за счет возможности варьирования в широких пределах условий проведения синтеза, включая продолжительность и температуру, состав реакционной смеси и др. [54, 55].

Известно, что введение в реакционную смесь органических молекул — полидентатных лигандов — в ряде случаев обеспечивает возможность селективного гидротермального синтеза оксидных соединений металлов с заданным химическим и фазовым составом [56–59]. Указанный подход применяется и для направленного синтеза триоксида вольфрама. Так, использование в качестве дополнительного реагента ЭДТА позволяет получать однофазный $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ [60], щавелевой кислоты — $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [61]. В то же время имеющиеся в литературе сведения о гидротермальном синтезе оксидов вольфрама в присутствии органических модификаторов (в том числе лимонной кислоты [62, 63]) являются достаточно ограниченными, а ключевые факторы, определяющие фазовый состав продуктов синтеза, нельзя считать установленными.

Целью настоящей работы стал анализ влияния условий синтеза (температура, стартовое значение pH) на фазовый состав оксида вольфрама, получаемого методом гидротермальной обработки в присутствии лимонной кислоты. Особое внимание было уделено определению фотопротекторных характеристик (солнцезащитные факторы SPF и UVAPF) полученных дисперсных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали В-паравольфрамат аммония $((\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 2.6\text{H}_2\text{O})$, ч. д. а., Вектон), соляную кислоту (ос. ч., Химмед), лимонную кислоту безводную (х. ч., Химмед), водный раствор аммиака (ч. д. а., Химмед), дистиллированную воду. Химический состав В-паравольфрамата аммония был уточнен нами ранее [17].

Для синтеза к 5 мМ раствору В-паравольфрамата аммония при постоянном перемешивании добавляли 1 М раствор лимонной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) до достижения мольных соотношений $\text{W} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 1 : 1$ или $1 : 2.5$. После стабилизации pH растворов (~ 1.7) к ним добавляли водный рас-

твор аммиака (3 М) или соляную кислоту (2 М) до заданного значения pH (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5). Полученные реакционные смеси переносили в стальные автоклавы емкостью 100 мл с тефлоновыми вкладышами (степень заполнения 60%), которые помещали в сушильный шкаф, предварительно нагретый до заданной температуры (180 или 220°C). Изотермическую выдержку осуществляли в течение 21 ч, после чего автоклавы извлекали и остужали на воздухе. Сформировавшиеся осадки отделяли центрифугированием (20000 об/мин, 3 мин), несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили при 50°C в течение 48 ч на воздухе.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков осуществляли с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение) в диапазоне углов 2θ 10°–70° с шагом 0.02° 2θ и выдержкой 0.2 с/шаг. Индексирование дифрактограмм проводили с помощью базы данных ICDD PDF2 (2012). Оценку размеров областей когерентного рассеяния ($D_{\text{ОКР}}$) проводили по формуле Шеррера, профили пиков аппроксимировали псевдофункциями Войта.

Величину удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе АТХ-06 (КАТАКОН, Россия) с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по 5 точкам в диапазоне парциальных давлений азота 0.05–0.25. Перед измерениями проводили дегазацию образцов в потоке сухого гелия при 180°C в течение 30 мин.

Анализ химического состава образцов методом инфракрасной (ИК) спектроскопии проводили с помощью спектрометра с Фурье-преобразованием Perkin Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения в интервале частот 400–4000 см^{-1} при спектральном разрешении 1 см^{-1} .

Для регистрации спектров диффузного отражения использовали модульный спектрометр Ocean Optics QE65000, снабженный интегрирующей сферой Ocean Optics ISP-50-8-R-GT и источником излучения Ocean Optics HPX-2000. Анализ проводили в диапазоне длин волн от 200 до 1000 нм с шагом 0.8 нм.

Микроструктуру порошков исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию проводили в атмосфере искусственного воздуха (50 мл/мин) в интервале температур 20–1000°C на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 449F1 Jupiter в платиновых тиглях с

крышкой. Скорость нагрева и охлаждения составляла 10 град/мин. Калибровки по чувствительности и температуре проводили по металлическим стандартам компании Netzsch.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали на радиоспектрометре Bruker Elexsys E-680X в X-диапазоне (рабочая частота 9.8 ГГц) при комнатной температуре, амплитуде модуляции 5 Гс и мощности СВЧ-излучения 2 мВт. Время развертки — 120 с.

Фотокаталитическую активность порошков триоксида вольфрама анализировали в модельной реакции фоторазложения кристаллического фиолетового. Для этого суспензию фотокатализатора (1.5 мг) в водном растворе красителя (0.0196 мМ) помещали в кювету (полиметилметакрилат) с длиной оптического пути 10 мм. Суспензии предварительно термостатировали при 37°C в течение 45 мин при перемешивании для достижения адсорбционно-десорбционного равновесия. В качестве источника излучения использовали дейтериево-галогеновую лампу Ocean Optics HPR-2000. Спектры поглощения суспензий регистрировали с помощью спектрометра Ocean Optics QE65000 с интервалом 3–5 мин в течение 180 мин. В качестве контрольного образца использовали водный раствор кристаллического фиолетового той же концентрации, не содержащий оксида вольфрама. Оптическую плотность суспензий определяли на длине волны 590 нм, соответствующей максимуму поглощения кристаллического фиолетового.

Фотопротекторные характеристики (величина солнцезащитного фактора (SPF) и величина защитного фактора от ультрафиолетового излучения спектра А (UVAPF)) порошков определяли в соответствии с международным стандартом ГОСТ ISO 24443-2016. Готовили однородную суспензию, состоящую из 0.2 г анализируемого порошка и 1.8 г раствора, содержащего 9.9 мас. % H₂O, 90 мас. % глицерина, 0.1 мас. % додецилсульфата натрия. Суспензию (35 мг) равномерно распределяли по поверхности подложки 3M™ Transpore™ Таре (площадь 26.9 см²). Для определения величин SPF и UVAPF регистрировали спектры в режиме диффузного отражения в диапазоне длин волн 290–400 нм с помощью спектрометра Perkin Elmer Lambda 950, снабженного интегрирующей сферой диаметром 150 мм. В качестве образца сравнения использовали подложку 3M™ Transpore™ Таре, покрытую раствором додецилсульфата натрия в водно-глицериновой смеси идентичного состава, не содержащей порошка WO₃. Для корректного определения значений UVAPF и SPF облучение образцов проводили с использованием источника ATLAS MTS Suntest CPS+, имитирующего солнечное излучение. Дозу излучения рассчитывали исходя из спектров по-

глощения образцов по методике, описанной в стандарте ГОСТ ISO 24443-2016.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты РФА порошков, полученных гидротермальной обработкой реакционных смесей, содержащих В-паравольфрамат аммония и лимонную кислоту, приведены на рис. 1 и в табл. 1. Из приведенных данных следует, что основным фактором, определяющим фазовый состав продуктов гидротермального синтеза при выбранных условиях, является стартовое значение pH реакционных смесей.

Так, гидротермальная обработка В-паравольфрамата аммония в присутствии лимонной кислоты при pH 0.5 во всех случаях приводит к образованию однофазного γ -WO₃ (PDF2 72-1465). Аналогичным образом при стартовых значениях pH 2.0 и 2.5 во всех случаях происходит формирование однофазного h -WO₃ (PDF2 33-1387). Выход однофазного γ -WO₃ составил ~90%, а однофазного h -WO₃ — около 70%. Согласно результатам проведенных нами дополнительных экспериментов, при стартовых значениях pH > 4 гидротермальная обработка не приводит к формированию твердофазных продуктов.

В промежуточном диапазоне стартовых значений pH (1.0 и 1.5) в ряде случаев наблюдалось образование многофазных порошков, в которых наряду с γ -WO₃ присутствовал гидратированный триоксид вольфрама WO₃ · 0.33H₂O, кристаллизующийся в орторомбической сингонии (PDF2 72-199). Формированию WO₃ · 0.33H₂O способствовала относительно низкая температура гидротермальной обработки (180°C). Данное наблюдение соответствует сведениям о закономерностях фазообразования при гидротермальном синтезе оксидов вольфрама. Вангом и соавт. в гидротермальных условиях при температуре 140°C были получены двухфазные смеси, содержащие WO₃ · 0.33H₂O и γ -WO₃, а при более высоких температурах (180 и 220°C) — однофазные порошки γ -WO₃ [64]. Ли с соавт. показали, что увеличение продолжительности гидротермальной обработки при 180°C способствует превращению WO₃ · 0.33H₂O в безводный γ -WO₃ [65]. Таким образом, полученные нами данные подтверждают высказанные ранее предположения о закономерностях фазовых превращений при формировании γ -WO₃ в гидротермальных условиях [66].

Полученные экспериментальные данные позволяют высказать некоторые предположения о характере влияния лимонной кислоты и pH на особенности формирования WO₃ в гидротермальных условиях. Величина pH раствора В-паравольфрамата аммония (5 мМ) составляет ~6.2. При

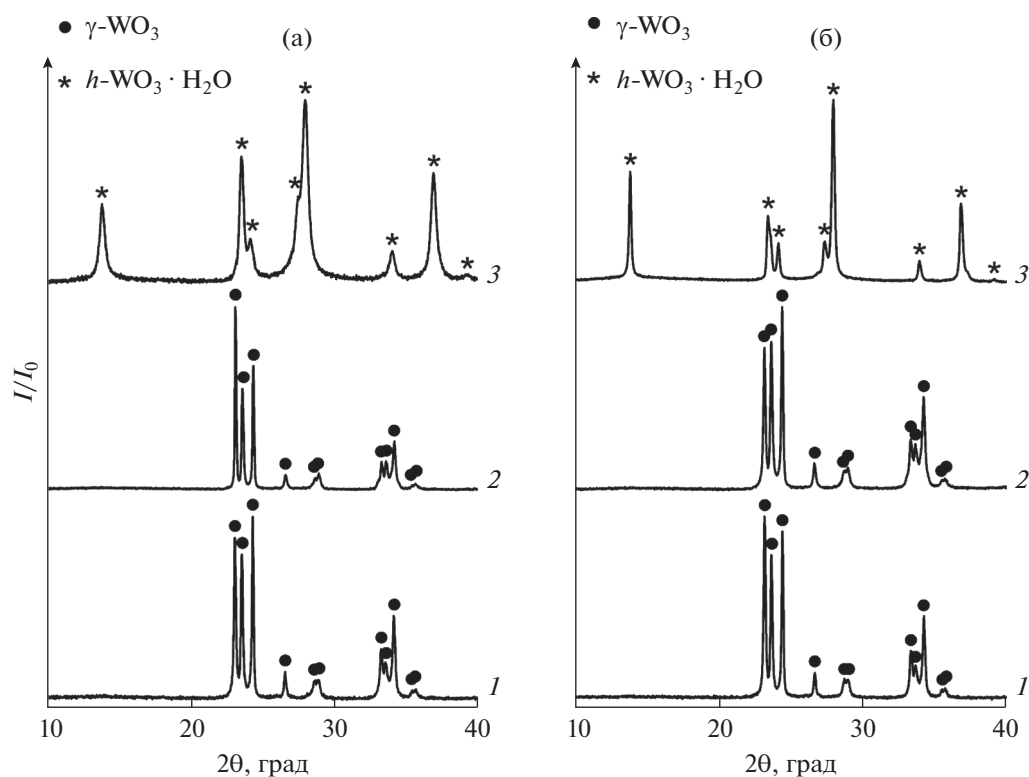


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм порошков оксида вольфрама, полученных гидротермальной обработкой смесей В-паравольфрамата аммония и лимонной кислоты (мольное соотношение W: C₆H₈O₇ = 1 : 1) при температурах 180 (а) и 220°C (б). Стартовое значение pH реакционных смесей составляет 0.5 (1), 1.5 (2), 2 (3).

этом значении водородного показателя термодинамически устойчивым в водных растворах является изополианион состава [W₁₂O₄₁]¹⁰⁻ [67]. При добавлении лимонной кислоты к раствору В-паравольфрамата аммония происходит уменьшение pH до ~1.7. В водных растворах при pH 1–2 вольфрам преимущественно находится в форме аниона [W₁₀O₃₂]⁴⁻ [67].

При добавлении в реакционную смесь водного раствора аммиака и увеличении pH до 2.0 или 2.5 происходит образование метавольфрамат-аниона α-[H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻ [67], структура которого характеризуется наличием оси симметрии C₃ и включает в себя кольцевой фрагмент, состоящий из шести сочлененных ребрами октаэдров [WO₆].

При добавлении в реакционную смесь соляной кислоты и уменьшении pH до 0.5 или 1.0 в результате быстрой поликонденсации изополианионов [W₁₀O₃₂]⁴⁻ образуется гидратированный аморфный триоксид вольфрама WO₃ · nH₂O [68]. При этом в нем сохраняется структурный мотив, присущий изополианионам [W₁₀O₃₂]⁴⁻, которые характеризуются наличием оси симметрии C₄ и включают в себя сочлененные через вершины и грани октаэдры [WO₆] [69].

Таким образом, можно предположить, что структура изополианиона, устойчивого в том или ином диапазоне pH, является существенным фактором, определяющим кристаллическую структуру оксида вольфрама, кристаллизующегося в гидротермальных условиях. В частности, симметрия структуры h-WO₃ позволяет рассматривать ее в качестве производной структуры метавольфрамат-аниона α-[H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻ [69].

Высказанные выше предположения не учитывают химических процессов, протекающих при взаимодействии анионов вольфрамовых кислот с лимонной кислотой (цитрат-анионами). Отметим, что в выбранном диапазоне pH (0.5–2.5) лимонная кислота (pK_{a1} = 3.14, 20°C) присутствует преимущественно в недиссоциированной форме либо в форме однозарядного аниона [70].

Проведенный обзор литературы показал, что особенности взаимодействия анионов вольфрамовых кислот с лимонной кислотой остаются в значительной степени неизученными. Согласно имеющимся экспериментальным данным [71, 72], в диапазоне pH 1–10 возможно существование различных цитратных комплексов вольфрама, являющихся преимущественно мооядерными или биядерными. В биядерных комплексах в

Таблица 1. Фазовый состав и физико-химические характеристики образцов триоксида вольфрама, полученных гидротермальным методом в присутствии лимонной кислоты

$t, ^\circ\text{C}$	Параметр	pH				
		0.5	1	1.5	2	2.5
Мольное соотношение $W : C_6H_8O_7 = 1 : 1$						
180	Фазовый состав	$\gamma\text{-WO}_3$	$\gamma\text{-WO}_3 +$ $+ \text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$	$\gamma\text{-WO}_3 +$ $+ \text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$	$h\text{-WO}_3$	$h\text{-WO}_3$
	$D_{\text{ОКР}}, \text{нм}$	75	73	82	20	25
	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{Г}$	3	—	5	—	37
220	Фазовый состав	$\gamma\text{-WO}_3$	$\gamma\text{-WO}_3$	$\gamma\text{-WO}_3$	$h\text{-WO}_3$	$h\text{-WO}_3$
	$D_{\text{ОКР}}, \text{нм}$	82	76	71	46	51
	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{Г}$	7	—	7	—	10
Мольное соотношение $W : C_6H_8O_7 = 1 : 2.5$						
180	Фазовый состав	$\gamma\text{-WO}_3$	$\gamma\text{-WO}_3$	$\gamma\text{-WO}_3 +$ $+ \text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$	$h\text{-WO}_3$	$h\text{-WO}_3$
	$D_{\text{ОКР}}, \text{нм}$	61	57	50	21	22
	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{Г}$	11	—	21	—	31
220	Фазовый состав	$\gamma\text{-WO}_3$	$\gamma\text{-WO}_3$	$\gamma\text{-WO}_3$	$h\text{-WO}_3$	$h\text{-WO}_3$
	$D_{\text{ОКР}}, \text{нм}$	61	57	80	40	41
	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{Г}$	8	—	20	—	18

зависимости от pH сочленение октаэдров [WO₆] реализуется через один или два мостиковых атома кислорода. Можно предположить, что характер сочленения октаэдров [WO₆] в цитратных комплексах вольфрама (через ребра или вершины) оказывает определенное влияние на структуру кристаллических оксидов вольфрама, формирующихся в гидротермальных условиях. Отметим, что при pH < 1 в условиях быстрой поликонденсации вольфрамсодержащих анионов с образованием аморфного гидратированного оксида вольфрама такое влияние может быть незначительным.

Согласно данным растровой электронной микроскопии, для порошков γ-WO₃ характерно наличие частиц в форме параллелепипедов размером порядка 200 нм (рис. 2а), типичных для моноклинного оксида вольфрама [54]. В свою очередь, для гексагональной модификации оксида вольфрама характерны частицы в форме стержней длиной до 1 мкм (рис. 2б), что также согласуется с литературными данными [62]. Повышение температуры гидротермальной обработки приводит к увеличению размера частиц гексагонального оксида вольфрама почти в два раза (от 285 до 600 нм по длине и от 30 до 70 нм по толщине), что можно объяснить ростом частиц по механизму растворения—кристаллизации (созревание Оствальда).

Профильный анализ дифрактограмм показал, что значения *D*_{ОКР} для γ-WO₃, полученного при

различных условиях синтеза, являются практически идентичными и составляют 60–80 нм. Для порошков гексагонального оксида вольфрама, полученного при 180°C характерна более высокая степень дисперсности (*D*_{ОКР} = 20–25 нм). Повышение температуры гидротермальной обработки до 220°C приводит к практически двукратному росту размера ОКР *h*-WO₃ (до 40–50 нм).

На рис. 3а приведены результаты термического анализа порошка моноклинного оксида вольфрама, полученного при мольном соотношении W : C₆H₈O₇ = 1 : 1, pH 0.5 и температуре 220°C.

Образец γ-WO₃ демонстрирует общую потерю массы около 1%, что соответствует удалению адсорбированной и химически связанной воды. Потеря массы при температурах 200–550°C может указывать на присутствие в образце примеси аморфного гидратированного оксида вольфрама (менее 1%).

В целом, термические эффекты, наблюдаемые при нагреве γ-WO₃, соответствуют литературным данным [73]. По-видимому, процесс дегидратации вероятной примесной аморфной фазы не позволяет различить слабый эндотермический эффект (~75 Дж/моль), соответствующий переходу моноклинного WO₃ в орторомбический WO₃, который должен наблюдаться при температуре ~330°C. Эндотермический эффект при 740°C со-

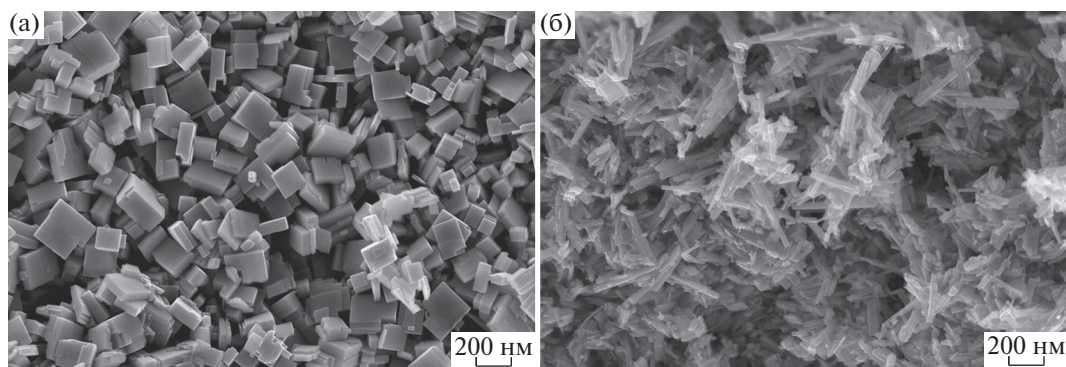


Рис. 2. Типичные результаты РЭМ порошков γ - WO_3 (а) и h - WO_3 (б). Образцы получены гидротермальной обработкой смеси В-паравольфрамата аммония и лимонной кислоты в мольном соотношении $W : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 1 : 1$ при 180°C . Стартовое значение pH составляет 0.5 (а), 2.5 (б).

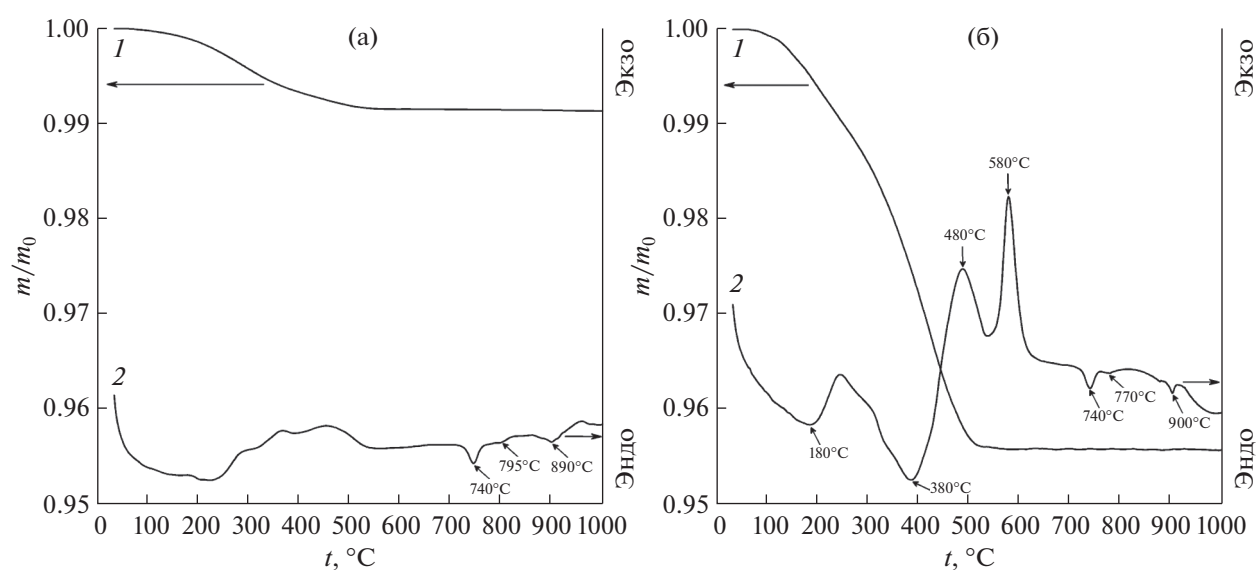


Рис. 3. Результаты термического анализа γ - WO_3 (а) и h - WO_3 (б). Образцы получены гидротермальной обработкой при 220°C , мольное соотношение $W : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 1 : 1$, стартовое значение pH 0.5: термогравиметрический (1), дифференциальный термический анализ в режиме нагрева (2).

ответствует фазовому переходу орторомбического WO_3 в высокотемпературную моноклинную модификацию ($P2_1/c$). При 795°C происходит образование низкотемпературной тетрагональной модификации WO_3 ($P4/ncc$), которая при 890°C переходит в высокотемпературную тетрагональную модификацию ($P4/mmm$). Отметим, что фазовый состав порошка после термического анализа соответствовал γ - WO_3 (PDF2 72-1465), что согласуется с полностью обратимым характером всех перечисленных фазовых превращений [73].

На термограмме гексагонального оксида вольфрама (рис. 3б) эндотермические эффекты при 180 и 380°C соответствуют, по-видимому, удалению воды и ионов аммония, присутствующих в туннелях кристаллической структуры h - WO_3 [74].

Интерпретация природы превращений, протекающих в диапазоне 450 – 650°C , является неоднозначной. Вероятнее всего, значительный экзотермический эффект при 480°C связан с кристаллизацией промежуточной фазы, которая при нагревании до 580°C разрушается с образованием γ - WO_3 .

Для получения более детальной информации о характере превращений, протекающих при нагревании гексагонального оксида вольфрама, был проведен анализ дифрактограмм порошков h - WO_3 , нагретых в алундовых (5 мл) тиглях в муфельной печи на воздухе со скоростью 10 град/мин до температур 510, 532 и 562°C с быстрой закалкой на воздухе (рис. 4). Полученные данные указывают на то, что при нагревании

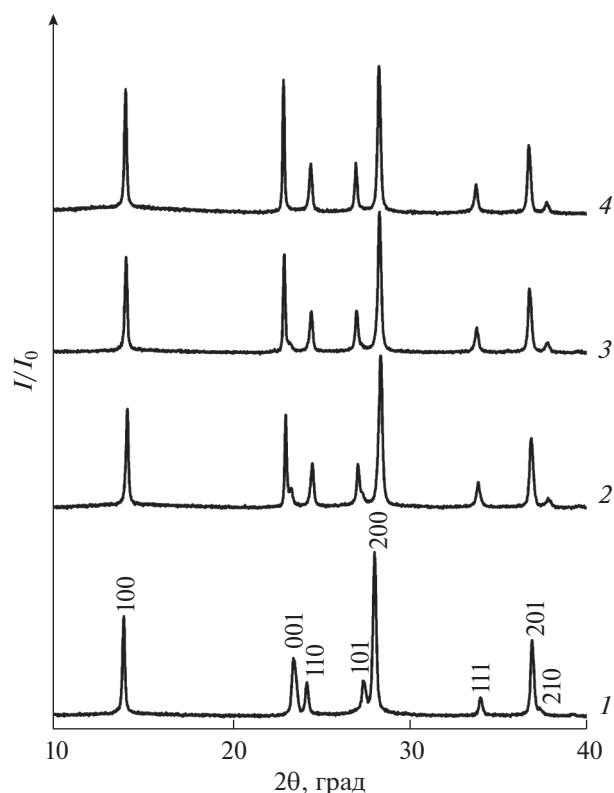


Рис. 4. Фрагменты рентгенограмм порошков $h\text{-WO}_3$: исходный образец (1) (условия получения см. рис. 3); образцы, полученные нагревом исходного образца до 510 (2), 532 (3) и 562°C (4).

$h\text{-WO}_3$ кристаллическая структура порошка изменяется — наблюдается исчезновение рефлекса (001), сдвиг рефлекса (200) в область больших углов и появление новых рефлексов, расположенных близко к рефлексам (001) и (210) исходного порошка. По-видимому, в диапазоне температур 450–550°C формируется промежуточная модификация WO_3 со структурой, близкой к гексагональной.

При нагревании образца $h\text{-WO}_3$ выше 650°C регистрируются все фазовые переходы, характерные для безводного WO_3 . Фазовый состав порошка $h\text{-WO}_3$ после нагрева до 1000°C и последующего охлаждения соответствовал $\gamma\text{-WO}_3$.

В ИК-спектрах порошков $\gamma\text{-WO}_3$ и $h\text{-WO}_3$, полученных гидротермальным методом, присутствуют полосы поглощения, отвечающие характеристическим частотам колебаний связей W—O—W (680, 803 см^{-1} для $\gamma\text{-WO}_3$ и 748, 860 см^{-1} для $h\text{-WO}_3$) и W—O (1012 см^{-1} для $\gamma\text{-WO}_3$ и 963, 1384 см^{-1} для $h\text{-WO}_3$) [75, 76]. В ИК-спектрах также присутствуют полосы поглощения при 3180 см^{-1} ($\nu(\text{OH})$) и 1606, 1585, 1420 см^{-1} ($\delta(\text{OH})$), что указывает на присутствие воды в полученных

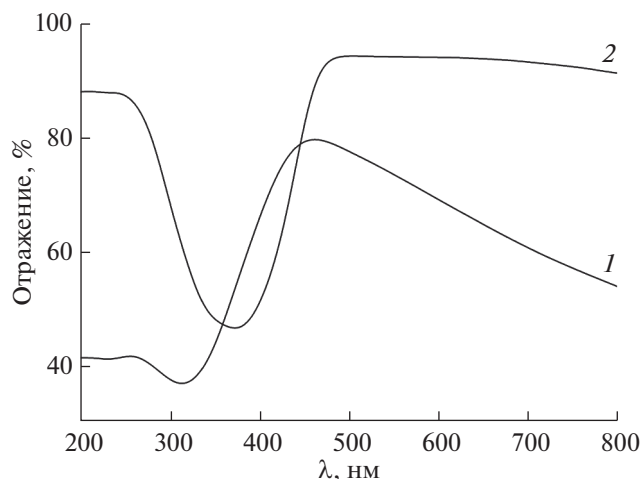


Рис. 5. Спектры диффузного отражения в УФ-видимой области образцов $h\text{-WO}_3$ (1) и $\gamma\text{-WO}_3$ (2). Образцы получены гидротермальной обработкой смеси В-паравольфрамата аммония и лимонной кислоты (мольное соотношение $\text{W} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 1 : 1$, 220°C) при стартовых значениях pH 2.5 (1), 0.5 (2).

порошках. Полоса поглощения при 1038 см^{-1} соответствует колебаниям $\delta(\text{W—O—H})$. Согласно данным ИК-спектроскопии, в порошках не обнаружено примесей органических соединений — лимонной кислоты или продуктов ее превращений.

Оптические характеристики порошков оксида вольфрама определяли методом спектроскопии диффузного отражения в УФ-видимом диапазоне (рис. 5). Отметим, что для порошков $\gamma\text{-WO}_3$ характерна желтая окраска, что согласуется с полученными спектрами. Для порошков $h\text{-WO}_3$ характерна синяя окраска, что также согласуется с положением максимума отражения при ~450 нм.

Расчет с использованием функции Кубелки—Мунка позволил провести оценку оптической ширины запрещенной зоны, которая составила 2.8 эВ для $\gamma\text{-WO}_3$ и 3.1 эВ для $h\text{-WO}_3$, что согласуется с литературными данными [77, 78].

Интенсивную окраску (зеленую или синюю) оксида вольфрама обычно связывают с присутствием в его структуре центров W^{+5} [79], обладающих парамагнитными свойствами [80]. Наличие таких центров в порошках $h\text{-WO}_3$ было подтверждено методом ЭПР-спектроскопии (рис. 6). В спектре ЭПР таким центрам соответствует характерный синглетный сигнал (352 мТ), соответствующий значению g-фактора 1.989, что удовлетворительно согласуется с данными [81, 82]. Отметим, что спектр ЭПР $\gamma\text{-WO}_3$ не содержит сигналов, это служит косвенным подтверждением стехиометрического состава данного соединения [83].

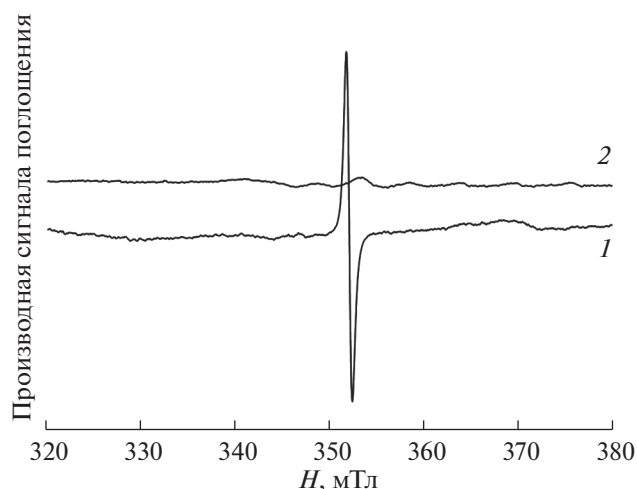


Рис. 6. ЭПР-спектры образцов h - WO_3 (1) и γ - WO_3 (2). Образцы получены гидротермальной обработкой смеси В-паравольфрамата аммония и лимонной кислоты (мольное соотношение $\text{W} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 1 : 1$, 220°C) при стартовых значениях pH 2.5 (1), 0.5 (2).

Оценка фотокаталитической активности порошков WO_3 была проведена с использованием модельной реакции фоторазложения красителя кристаллического фиолетового [84]. Установлено, что порошки оксида вольфрама как моноклинной, так и гексагональной модификации не проявляют выраженных фотокаталитических свойств. Степень разложения красителя (пропорциональная интенсивности оптического поглощения на соответствующей длине волны) в ходе эксперимента продолжительностью 90 мин составила не более 5%. В аналогичных условиях степень разложения красителя в присутствии коммерческого фотокатализатора Evonik AEROX-IDE® TiO_2 P25 составляет ~45%, а в присутствии пигмента Kronos® 2971 (кристаллический рутил), одобренного к использованию в качестве пищевой добавки и компонента косметических средств, — около 30%. Относительно низкая фотокаталитическая активность оксидов вольфрама может быть связана с быстрой рекомбинацией носителей заряда [85]. Такая рекомбинация может происходить на дефектах структуры, в том числе на поверхности частиц оксида вольфрама,

Таблица 2. Значения солнцезащитных факторов оксида вольфрама и коммерческого пигмента Kronos® 2971

Материал	SPF	UVAPF
m - WO_3	4.6	4.3
h - WO_3	2.6	2.1
Kronos® 2971 [88]	4.3	7.1

которая, вероятно, покрыта слоем аморфизованного гидратированного оксида.

Низкая фотокаталитическая активность триоксида вольфрама позволяет рассматривать его в качестве альтернативы известным неорганическим УФ-фильтрам на основе кристаллических ZnO и TiO_2 , используемых в составе солнцезащитной косметики [86, 87].

УФ-протекторные свойства материала могут быть количественно охарактеризованы величиной фактора защиты от ультрафиолетового излучения. Численное значение SPF представляет собой коэффициент защиты от излучения, вызывающего появление эритемы (покраснения кожи). Математическая обработка результатов спектроскопии поглощения в УФ-диапазоне позволяет скорректировать результаты определения солнцезащитных факторов (SPF и UVAPF) и привести их к значениям, получаемым методом *in vivo*. Результаты расчетов в сравнении с литературными данными представлены в табл. 2.

Таким образом, полученные значения солнцезащитных факторов для γ - WO_3 и h - WO_3 сопоставимы с соответствующими характеристиками используемых в косметической промышленности неорганических УФ-фильтров [88]. Отметим, что УФ-протекторные характеристики гексагонального оксида вольфрама уступают таковым для моноклинной модификации WO_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведен подробный анализ влияния условий синтеза (температура и водородный показатель) на фазовый состав и морфологию оксидов вольфрама, полученных гидротермальным методом в присутствии лимонной кислоты. Предложен селективный метод синтеза однофазных высокодисперсных порошков γ - WO_3 и h - WO_3 . Установлено, что стартовое значение pH реакционной смеси является ключевым фактором, определяющим фазовый состав продуктов синтеза. Полученные порошки γ - WO_3 и h - WO_3 характеризуются крайне низкой фотокаталитической активностью в реакции фотоиндуцированного разложения кристаллического фиолетового. С использованием стандартизированной методики измерения (ГОСТ ISO 24443-2016) показано, что порошки γ - WO_3 и h - WO_3 проявляют выраженные УФ-протекторные свойства, определены значения солнцезащитных факторов (SPF и UVAPF) полученных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных

исследований с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Habazaki H.* // *Electrochim. Acta*. 2002. V. 47. № 26. P. 4181.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00435-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00435-8)
2. *Mendieta-Reyes N.E., Díaz-García A.K., Gómez R.* // *ACS Catal.* 2018. V. 8. № 3. P. 1903.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03047>
3. *Hunge Y.M., Mahadik M.A., Mohite V.S. et al.* // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016. V. 27. № 2. P. 1629.
<https://doi.org/10.1007/s10854-015-3934-y>
4. *Gao X., Xiao F., Yang C. et al.* // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. № 19. P. 5831.
<https://doi.org/10.1039/c3ta10724h>
5. *Cong S., Geng F., Zhao Z.* // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. № 47. P. 10518.
<https://doi.org/10.1002/adma.201601109>
6. *Morales W., Cason M., Aina O. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 20. P. 6318.
<https://doi.org/10.1021/ja8012402>
7. *Granqvist C.G.* // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. № 21. P. 1789.
<https://doi.org/10.1002/adma.200300378>
8. *Svensson J.S.E.M., Granqvist C.G.* // *Sol. Energy Mater.* 1984. V. 11. № 1–2. P. 29.
[https://doi.org/10.1016/0165-1633\(84\)90025-X](https://doi.org/10.1016/0165-1633(84)90025-X)
9. *Simchi H., McCandless B.E., Meng T. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 617. P. 609.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.047>
10. *Zheng H., Tachibana Y., Kalantar-zadeh K.* // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 24. P. 19148.
<https://doi.org/10.1021/la103692y>
11. *Ghashghaee M., Ghambarian M.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 12. P. 1570.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618160015>
12. *Drenslar S., Walkner S., Mardare C.C. et al.* // *Phys. Status Solidi*. 2014. V. 211. № 6. P. 1340.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201330376>
13. *Fenster C., Smith A.J., Abts A. et al.* // *Electrochem. Commun.* 2008. V. 10. № 8. P. 1125.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.05.008>
14. *Santos L., Neto J.P., Crespo A. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6. № 15. P. 12226.
<https://doi.org/10.1021/am501724h>
15. *Li X.L., Lou T.J., Sun X.M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. № 17. P. 5442.
<https://doi.org/10.1021/ic049522w>
16. *Polleux J., Gurlo A., Barsan N. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 45. № 2. P. 261.
<https://doi.org/10.1002/anie.200502823>
17. *Shekunova T.O., Baranchikov A.E., Yaprntsev A.D. et al.* // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. № 3. P. 1758.
<https://doi.org/10.1007/s10853-017-1668-3>
18. *Staerz A., Somacescu S., Epifani M. et al.* // *ACS Sensors*. 2020. V. 5. № 6. P. 1624.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.0c00113>
19. *Punetha D., Pandey S.K.* // *IEEE Sens. J.* 2020. V. 20. № 24. P. 14617.
<https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.3009661>
20. *Duraisami M.S., Parasuraman K.* // *Nanosyst. Physics, Chem. Math.* 2020. V. 11. № 5. P. 578.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-5-578-589>
21. *Duraisami M.S., Anburaj D.B., Parasuraman K.* // *Nanosyst. Physics, Chem. Math.* 2021. V. 12. № 3. P. 291.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-3-291-302>
22. *Huang K., Pan Q., Yang F. et al.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. № 15. P. 155417.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/15/155417>
23. *Gondal M.A., Dastageer M.A., Khalil A.* // *Catal. Commun.* 2009. V. 11. № 3. P. 214.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.10.011>
24. *Mazrad Zihnil A.I., In I., Park S.Y.* // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 59. P. 54486.
<https://doi.org/10.1039/C6RA08180K>
25. *Han B., Popov A.L., Shekunova T.O. et al.* // *J. Nanomater.* 2019. V. 2019. P. 5384132.
<https://doi.org/10.1155/2019/5384132>
26. *Greenwood N.N., Earnshaw A.* *Chromium, Molybdenum and Tungsten* // *Chem. Elem. Elsevier*, 1997. P. 1002.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-3365-9.50029-8>
27. *Gerand B., Nowogrocki G., Guenot J. et al.* // *J. Solid State Chem.* 1979. V. 29. № 3. P. 429.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90199-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90199-3)
28. *Wiseman P.J., Dickens P.G.* // *J. Solid State Chem.* 1973. V. 6. № 3. P. 374.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(73\)90225-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90225-9)
29. *Kollender J.P., Mardare A.I., Hassel A.W.* // *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. № 4. P. H187.
<https://doi.org/10.1149/2.0711503jes>
30. *Zhao Z.-G., Miyauchi M.* // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. № 16. P. 6539.
<https://doi.org/10.1021/jp900160u>
31. *Magnéli A., Andersson G., Blomberg B. et al.* // *Anal. Chem.* 1952. V. 24. № 12. P. 1998.
<https://doi.org/10.1021/ac60072a039>
32. *Williamson E.H., Yao N.* *Tungsten Oxide Nanorods: Synthesis, Characterization, and Application* // *Nanotechnol. Catal. N.Y.: Springer*, 2007. P. 115.
https://doi.org/10.1007/978-0-387-34688-5_8
33. *Lassner E., Schubert W.-D.* *Tungsten*. Boston: Springer US, 1999.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4907-9>
34. *Baker H.* *ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams*, 1998. V. 3.
35. *Trasorras J.R.L., Wolfe T.A., Knabl W. et al.* *Tungsten, Tungsten Alloys, and Tungsten Compounds* // *Ullmann's Encycl. Ind. Chem. Weinheim: Wiley*, 2016. P. 1.
https://doi.org/10.1002/14356007.a27_229.pub2
36. *Smith W., Zhang Z.-Y., Zhao Y.-P.* // *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 2007. V. 25.

- № 6. P. 1875.
<https://doi.org/10.1116/1.2799968>
37. Sivakumar R., Gopalakrishnan R., Jayachandran M. et al. // Opt. Mater. (Amst). 2007. V. 29. № 6. P. 679.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.11.017>
 38. Hjelm A., Granqvist C.G., Wills J.M. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 4. P. 2436.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.2436>
 39. Xin Y., Zhou H., Ni X. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 71. P. 57757.
<https://doi.org/10.1039/C5RA09518B>
 40. Regragui M., Jousseau V., Addou M. et al. // Thin Solid Films. 2001. V. 397. № 1–2. P. 238.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01405-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01405-5)
 41. Yan J., Wang T., Wu G. et al. // Adv. Mater. 2015. V. 27. № 9. P. 1580.
<https://doi.org/10.1002/adma.201404792>
 42. Vasilopoulou M., Davazoglou D. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2013. V. 16. № 5. P. 1196.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.02.006>
 43. Popov A.L., Han B., Ermakov A.M. et al. // Mater. Sci. Eng. C. 2020. V. 108. P. 110494.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110494>
 44. Popov A.L., Balko O.B., Baranchikov A.E. et al. // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 2017. V. 178. P. 395.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.11.021>
 45. Pourbaix M. // Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. National A, 1974.
 46. Fan Y., Xi X., Liu Y. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2020. V. 140. № October 2019. P. 109380.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109380>
 47. Choi H.G., Jung Y.H., Kim D.K. // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. № 6. P. 1684.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00341.x>
 48. Susanti D., Diputra A.A.G.P., Tananta L. et al. // Front. Chem. Sci. Eng. 2014. V. 8. № 2. P. 179.
<https://doi.org/10.1007/s11705-014-1431-0>
 49. Tasaso A., Ngaotrananwivat P. // Energy Procedia. 2015. V. 79. P. 704.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.546>
 50. Livage J., Ganguli D. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2001. V. 68. № 3–4. P. 365.
[https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00369-X](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00369-X)
 51. Meulenkaamp E.A. // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. № 5. P. 1664.
<https://doi.org/10.1149/1.1837657>
 52. Baek S.H., Jaramillo T., Stucky G.D. et al. // Nano Lett. 2002. V. 2. № 8. P. 831.
<https://doi.org/10.1021/nl025587p>
 53. Xia Z., Wang H., Su Y. et al. // Coatings. 2020. V. 10. № 6. P. 577.
<https://doi.org/10.3390/coatings10060577>
 54. Wenderich K., Noack J., Kärger A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 2018. № 7. P. 917.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201701156>
 55. Ghosh K., Roy A., Tripathi S. et al. // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. № 29. P. 7307.
<https://doi.org/10.1039/c7tc01714f>
 56. Zhang H., Yang D., Li D. et al. // Cryst. Growth Des. 2005. V. 5. № 2. P. 547.
<https://doi.org/10.1021/cg049727f>
 57. Cho S., Jang J.-W., Jung S.-H. et al. // Langmuir. 2009. V. 25. № 6. P. 3825.
<https://doi.org/10.1021/la804009g>
 58. Fattakhova Z.A., Zakharova G.Z. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 480.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040051>
 59. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 459.
<https://doi.org/10.1134/S003602362004018X>
 60. Ma Y.L., Zhang L., Cao X.F. et al. // CrystEngComm. 2010. V. 12. № 4. P. 1153.
<https://doi.org/10.1039/b915363b>
 61. Li J., Liu X., Cui J. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 19. P. 10108.
<https://doi.org/10.1021/am508121p>
 62. Wang X., Zhang H., Liu L. et al. // Mater. Lett. 2014. V. 130. P. 248.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.138>
 63. Sánchez-Martínez D., Martínez-De La Cruz A., López-Cuellar E. // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. № 2. P. 691.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.11.024>
 64. Wang L., Hu H., Xu J. et al. // J. Mater. Res. 2019. V. 34. № 17. P. 2955.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2019.189>
 65. Li J., Huang J., Wu J. et al. // Ceram. Int. 2012. V. 38. № 6. P. 4495.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.025>
 66. Bushkova T.M., Egorova A.A., Khoroshilov A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 496.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621040070>
 67. Gumerova N.I., Rompel A. // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. № 21. P. 7568.
<https://doi.org/10.1039/D0CS00392A>
 68. Jolivet J.-P., Henry M., Livage J. et al. Oxide Chemistry and Synthesis: From Solution to Solid State. Weinheim: Wiley, 2000. 321 p. ISBN: 978-0-471-97056-9 2000. P. 321.
 69. Juelsholt M., Lindahl Christiansen T., Jensen K.M.Ø. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 8. P. 5110.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12395>
 70. Apelblat A. Citric Acid. Cham: Springer Int. Publ., 2014
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-11233-6>
 71. Cruywagen J.J., Krüger L., Rohwer E.A. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1991. № 7. P. 1727.
<https://doi.org/10.1039/DT9910001727>
 72. Cervilla A., Ramirez J.A., Llopis E. // Trans. Met. Chem. 1986. V. 11. № 5. P. 186.
<https://doi.org/10.1007/BF01064255>
 73. Han B., Khoroshilov A.V., Tyurin A.V. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 142. № 4. P. 1533.
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-09345-z>
 74. Szilágyi I.M., Pfeifer J., Balázs C. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 94. № 2. P. 499.
<https://doi.org/10.1007/s10973-007-8601-y>
 75. Daniel M.F., Desbat B., Lassegues J.C. et al. // J. Solid State Chem. 1987. V. 67. № 2. P. 235.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90359-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90359-8)
 76. Muresan L., Popovici E.J., Tomsa A.R. et al. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2008. V. 10. № 9. P. 2261.

77. Gullapalli S.K., Vemuri R.S., Ramana C.V. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 20.
<https://doi.org/10.1063/1.3421540>
78. Gondal M.A., Bagabas A., Dastageer A. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2010. V. 323. № 1–2. P. 78.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.03.019>
79. Woodward P.M., Sleight A.W., Vogt T. // J. Solid State Chem. 1997. V. 131. № 1. P. 9.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7268>
80. Kleperis J.J., Cikmach P.D., Lusi A.R. // Phys. Status Solidi. 1984. V. 83. № 1. P. 291.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210830132>
81. Wang Z., Wang D., Sun J. // Sensors Actuators, B: Chem. 2017. V. 245. P. 828.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.038>
82. Liu Q., Wang F., Lin H. et al. // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. № 17. P. 4399.
<https://doi.org/10.1039/C8CY00994E>
83. Zhang R., Ning F., Xu S. et al. // Electrochim. Acta. 2018. V. 274. P. 217.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.109>
84. Sadovnikov A.A., Baranchikov A.E., Zubavichus Y.V. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2015. V. 303–304. P. 36.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.01.010>
85. Gerasimova T.V., Evdokimova (Galkina) O.L., Kraev A.S. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 235. P. 185.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.08.015>
86. Smijs T., Pavel // Nanotechnol. Sci. Appl. 2011. P. 95.
<https://doi.org/10.2147/NSA.S19419>
87. Tsuzuki T., He R., Wang J. et al. // Int. J. Nanotechnol. 2012. V. 9. № 10/11/12. P. 1017.
<https://doi.org/10.1504/IJNT.2012.049463>
88. Yarov K.E., Kolesnik I.V., Romanova I.P. et al. // J. Supercrit. Fluids. 2020. V. 169. P. 105099.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105099>