

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СУПЕРПРОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ КИСЛЫХ СОЛЕЙ СУЛЬФАТА КАЛИЯ-АММОНИЯ

© 2023 г. Р. В. Гайнутдинов¹, А. Л. Толстихина^{1,*}, Е. В. Селезнева¹,
И. П. Макарова¹, А. Л. Васильев¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: alla@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 23.11.2022 г.

После доработки 01.12.2022 г.

Принята к публикации 06.12.2022 г.

Приведены результаты комплексных исследований структурно-фазовых превращений в суперпротонных кристаллах $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ под воздействием атмосферной влаги. С применением сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа проведена диагностика реальной структуры, состава и толщины модифицированных поверхностных слоев. Методом проводящей атомно-силовой микроскопии изучены локальные характеристики наноструктур, образующихся при электростатическом воздействии на поверхность свежего скола (001) кристалла. Установлена корреляция между изменениями во времени структуры, состава и величины электростатического потенциала поверхности кристаллов. Результаты рассматриваются в связи с оценкой химической стабильности образцов и поиском путей оптимизации составов и функциональных свойств суперпротонных соединений.

DOI: 10.31857/S0023476123020066, **EDN:** BQBENP

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе продолжены исследования новых суперпротонных кристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$, выращенных в многокомпонентной водно-солевой системе K_2SO_4 – $(NH_4)_2SO_4$ – H_2SO_4 – H_2O [1–3]. Кристаллы с изоморфным замещением катионов K и NH_4 в катионной подрешетке $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ ($x \geq 0.57$) принадлежат семейству кислых солей щелочных металлов, представители которого демонстрируют высокую протонную проводимость при температурах 300–500 K и считаются перспективными материалами для изготовления мембран топливных элементов, работающих в области средних температур [4–6].

Прецизионные структурные исследования монокристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ позволили с высокой точностью определить их атомную структуру: пр. гр. $R\bar{3}Z = 3$, $a = b = 5.7768(3)$, $c = 22.0983(1)$ Å при $T \approx 293$ K [1]. Тригональная симметрия фазы обусловлена замещением аммония на калий, приводящим к повышению симметрии координационного окружения катионов, разупорядочению позиций атомов кислорода, участвующих в водородных связях, и образованию динамически разупорядоченной системы этих связей. В результате уже при комнатной тем-

пературе в кристаллических образцах наблюдается высокая проводимость [2].

С точки зрения практического применения и разработки электрохимического оборудования, в котором материалы используются в виде монокристаллов или порошков, наряду с информацией об атомной структуре необходимы данные о строении их поверхности и процессах, происходящих на границах разделов. В случае суперпротонных соединений сложность в получении таких данных и идентификации фаз электронно-дифракционными методами связана с неустойчивостью кристаллов по отношению к воздействию электронных пучков. Это определяет особые условия проведения электронно-микроскопических исследований и бросает вызов методам зондовой диагностики как источнику многообразной информации о физико-химических свойствах материалов.

Известно, что для работы с суперпротонными фазами соединений необходимо обеспечить их химическую стабильность во влажной атмосфере, кислороде и водороде [5, 7, 8]. В [3] было обнаружено, что свежая поверхность (001) кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ не остается неизменной в естественных атмосферных условиях, а модифицируется со временем, т.е. формируется новый

поверхностный дефектный слой переменного состава. Образование неконтролируемого продукта и частичное изменение свойств относительно исходного состояния для протонных проводников в общем случае нежелательно даже в микроскопических масштабах толщин поверхностных слоев, в том числе для изучаемого кристалла.

В настоящей работе проведено систематическое исследование структуры, состава, дефектов и локальных электрических характеристик модифицированных слоев, образующихся на поверхности кристаллов $((\text{K}, \text{NH}_4)\text{HSO}_4)_2$ под воздействием атмосферной влаги. Достоверность полученных результатов подтверждается высоким уровнем обеспечения контроля и поддержания влажности и температуры воздушной среды при проведении экспериментов и использованием независимых и взаимодополняющих методов атомно-силовой и электронной микроскопии. Итогом настоящей и предыдущей работы [3] стало установление особенностей строения базисной поверхности суперпротонного кристалла и формирующихся нанокристаллических слоев, а также раскрытие закономерностей изменения поверхностного потенциала образцов вследствие структурно-фазовых превращений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Электронно-микроскопические исследования и микроанализ проводили на приборе Quanta 3D (FEI, США), оснащенный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Si (Li) EDX (EDAX Inc., Mahwah, NJ, USA). Микрофотографии и спектры рентгеновского излучения (EDXS) были получены при ускоряющем напряжении 30 кВ с регистрацией изображений в режиме детектирования вторичных электронов. Элементный состав образцов оценивали с помощью программы EDAX.

Подготовку и исследование поверхности образцов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводили на микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград) в условиях чистой зоны контрольно-измерительного комплекса "TRACKPORE ROOM-05" (класс чистоты 5 ИСО (100), точность поддержания температуры (T) воздушной среды в чистой зоне в диапазоне 298 ± 5 К составляла ± 0.05 К, относительная влажность – воздуха $35 \pm 1\%$). Кремниевый кантилевер (HA_FM, балка B, Tipsnano, Эстония), покрытый Pt, имел следующие характеристики: резонансная частота $f = 114$ кГц, жесткость $k = 6$ Н/м, радиус закругления острия $R < 35$ нм. Рельеф поверхности образцов изучали в прерывисто-контактном режиме с использованием кантилеверов той же марки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Микроструктура и химический состав поверхностных слоев. Изучаемые кристаллы получены в ИК РАН методом управляемого снижения растворимости из водных растворов $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ с соотношением $\sim 3:7$. С помощью поляризационной микроскопии были отобраны кристаллы $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ высокого оптического качества, без включений и участков с разной ориентацией. Плоскопараллельные сколы образцов, находившихся приблизительно три недели на воздухе с умеренной влажностью (35–40%), изучали методами сканирующей электронной (СЭМ) и зондовой микроскопии. Сопоставление электронно-микроскопических изображений свежих сколов и изменившихся в условиях влажности областей позволяет оценить произошедшую модификацию поверхности (001) (рис. 1). При выдержке образцов сформировался поверхностный слой в виде кристаллитов пластинчатой формы (рис. 1а), тогда как свежая поверхность (свежий скол образца) отличалась своим однородным контрастом (область 2, рис. 1б). Отметим, что для всех образцов $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ зарегистрированы аналогичные изменения. На поперечном сколе можно видеть срез слоя и оценить его толщину (~ 4 – 5 мкм) для данного образца (рис. 1в). Наблюдения в поляризационном микроскопе показали, что зарождение новой фазы происходит в виде отдельных микроскопических вкраплений белого налета в местах неоднородности поверхности [3], поэтому оценку толщины слоя по поперечным сколам можно сделать только приблизительно.

Для изучения химического состава образцов от различных областей размером 2×2 мкм² были получены спектры EDXS. Химический состав кристаллов $((\text{K}, \text{NH}_4)\text{HSO}_4)_2$, атомная структура которых определена методом рентгеноструктурного анализа, с учетом формульных единиц $Z = 3$ можно записать как $3.87\text{K } 5.13\text{N } 6\text{S } 24\text{O } 23.52\text{H}$ [1]. Учитывая большую погрешность определения содержания кислорода и азота, влияющую на абсолютную величину долей других элементов в спектрах, данные EDXS использовали для оценки соотношения К : S. Спектры снимали с нескольких участков выбранного образца как с поверхности (модифицированной и свежего скола), так и с поперечных сколов. Вычисленные соотношения К : S представлены на рис. 2, разным частям образца соответствуют символы разной формы. Для более наглядного сравнения штриховой линией показано соотношение К : S = 3.87 : 6, соответствующее химическому составу $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Полученные данные указывают на отсутствие значимых измене-

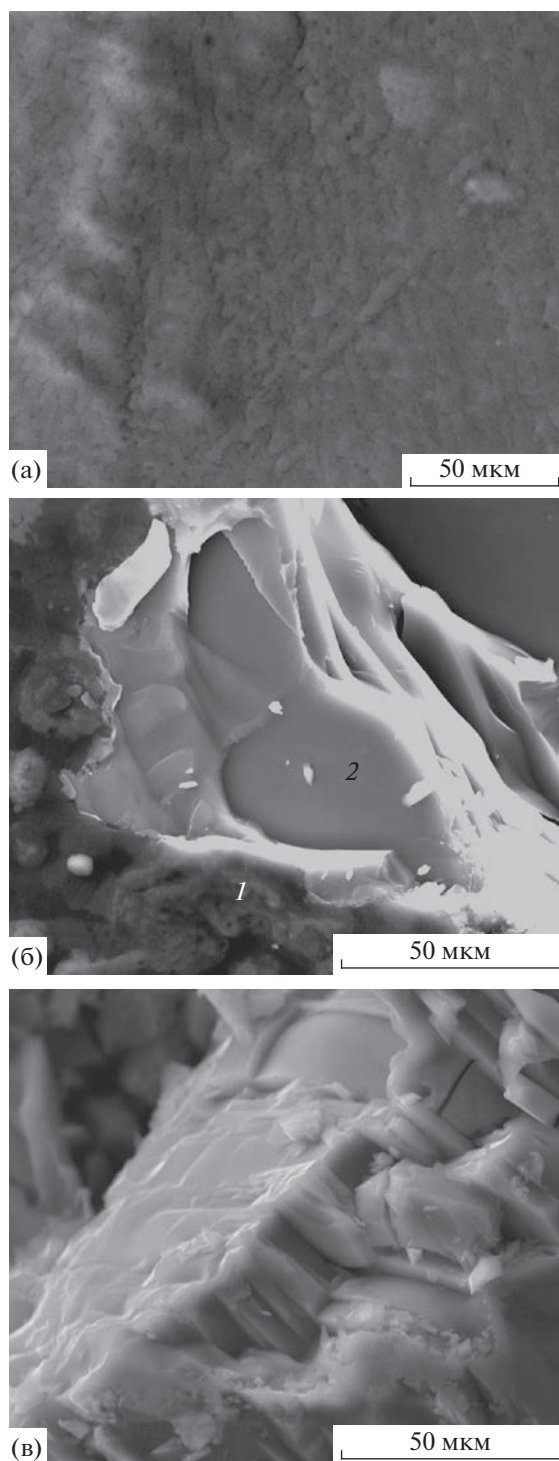


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения образцов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$: а — поверхность, параллельная плоскости (001), изменившаяся в условиях влажности, б — скол этой поверхности (1 — модифицированный слой, 2 — свежий скол), в — поперечный скол образца вдоль оси c .

ний в соотношениях содержания К и S после выдержки образцов на воздухе.

На основе результатов СЭМ и имеющихся структурных данных о соединениях с близким со-

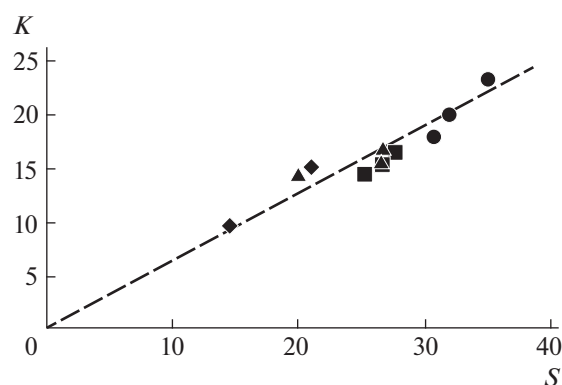


Рис. 2. Отношения К : S, рассчитанные по данным EDXS; символы разной формы соответствуют разным областям образца; для более наглядного сравнения штриховой линией показано соотношение К : S = 3.87 : 6.

ставом можно проанализировать формирование на поверхности образцов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ модифицированного слоя. В [9, 10] показано, что при повышенных температурах в объеме или на поверхности кристаллов-суперпротоников могут происходить твердофазные реакции с образованием соединений MnH_2O_4 , $M_2H_2O_4$, $K_2S_2O_7$. При рассмотрении возможности образования новых соединений на поверхности образцов необходимо учесть ряд ограничений. При формировании, например, соединения $K_2S_2O_7$ одновременно должны были образоваться бы области, содержащие соединения с группами NH_4 . При формировании в поверхностном слое соединений, содержащих только группы NH_4 , в спектрах EDXS наблюдалось бы значительное изменение соотношений элементов — отсутствие К. Сохранение соотношения К : S порядка 3.87 : 6 в спектрах EDXS для разных областей образца (рис. 2) предполагает формирование на поверхности слоя переменного состава, содержащего соединения, не меняющие эти пропорции существенно, т.е. типа $(K,NH_4)HSO_4$ и $(K,NH_4)_2SO_4$ (хотя возможность существования других соединений полностью отрицать нельзя).

Итак, при длительной выдержке кристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ в воздушной среде с умеренной относительной влажностью (35–40%) при 296 К на внешней поверхности формируется отличный от исходного объема нанокристаллический слой переменного состава толщиной до нескольких микрон.

Локальные свойства и поверхностные дефекты модифицированных слоев. С помощью топографических изображений, полученных в прерывистом контактом режиме АСМ, может быть проиллюстрировано изменение морфологии поверхности свежих и выдержанных образцов (рис. 3а, 3б). Отчетливо проявляется слоистый характер рельефа

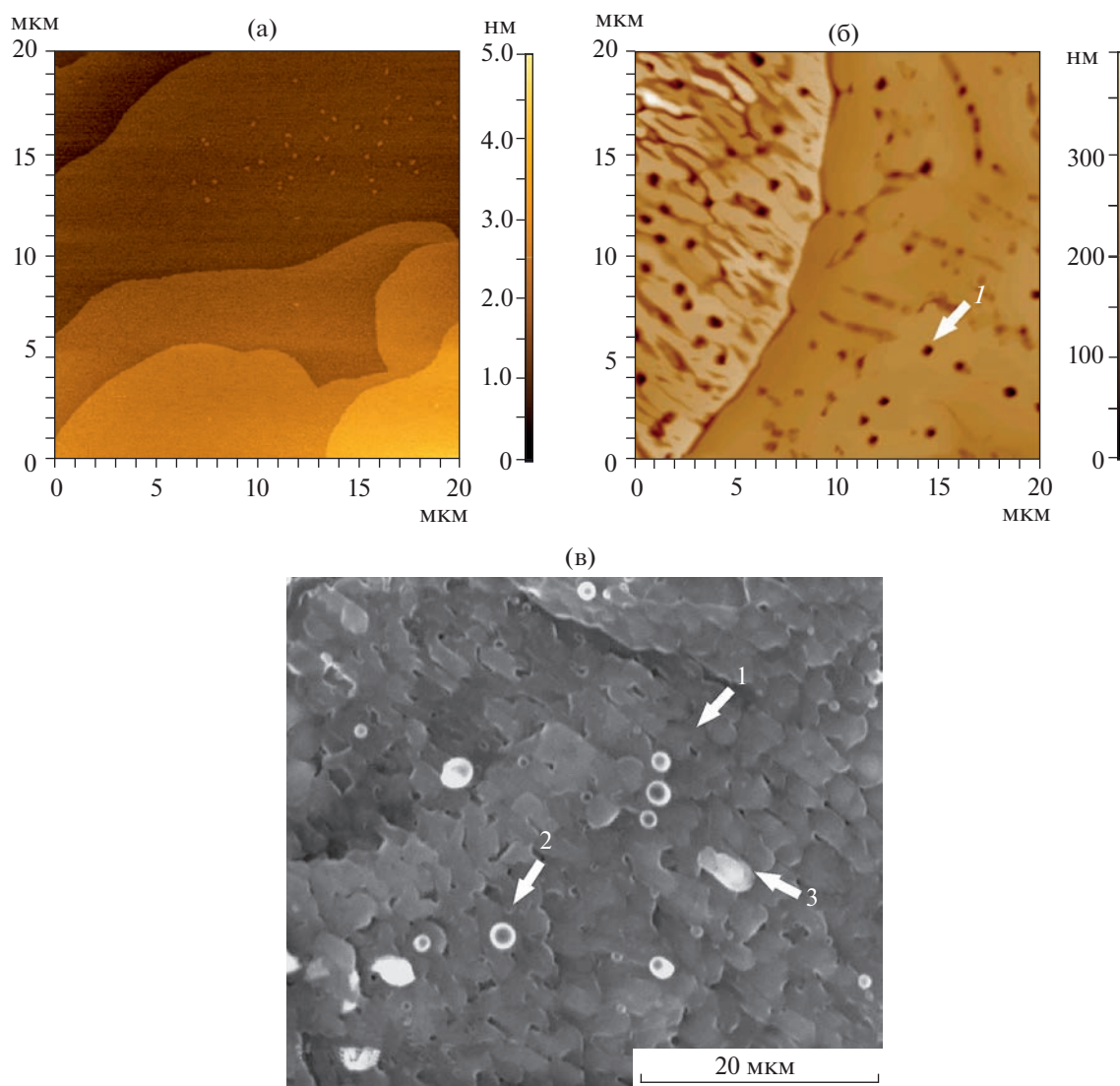


Рис. 3. Изображения свежей поверхности (001) естественного скола кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ (а) и модифицированной (б, в); а, б – АСМ, в – СЭМ. Размер изображений $20 \times 20 \text{ мкм}^2$, 1 – поры, 2, 3 – нанопузырьки.

свежей поверхности, в основном представленного плоскими террасами (рис. 3а). На них еще можно обнаружить более тонкие детали слоистой структуры: выступы и ямки с латеральными размерами от 40–250 нм и перепадами высот $\sim 1/3$ с. Среднеквадратическая шероховатость (R_q) участка свежей поверхности размером $20 \times 20 \text{ мкм}^2$ (рис. 3а) составляет $R_q = 0.78 \text{ нм}$. Отметим, что по величине она сравнима с шероховатостью атомарно-плоского образца НОРГ (Highly oriented pyrolytic graphite). Средняя разница высот между слоями последнего оценивалась в 0.7 нм при относительной влажности 45% и соответствовала примерно удвоенной толщине монослоя графита (т.е. 0.33 нм) [11]. Средняя разница высот в исследуемых образцах соответствует примерно толщине двойного сульфатного слоя кристалла

$(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ (т.е. 0.7 нм) [3]. При выдержке в течение 430–500 ч при 296 К и умеренной влажности воздуха (35–40%) морфология поверхности существенно изменяется, шероховатость возрастает почти в 40 раз ($R_q = 28.51 \text{ нм}$). На изображениях нового слоя наблюдается большое количество пор, латеральные размеры и глубина которых составляет 300–800 и 50–300 нм соответственно (рис. 3б).

Электронно-микроскопическое изображение модифицированного слоя (в одном и том же с АСМ масштабе) представлено на рис. 3в. Заметно, что после длительной выдержки сформировалась рыхлая поверхностная наноструктура с порами (или точнее каналами, выходящими наружу) (стрелка 1 на рис. 3в) и пластинчатыми кристаллитами, соединенными в слои и вытяну-

тыми вдоль одного направления. Кроме этого, на внешней поверхности наблюдаются метастабильные образования — нанопузырьки (стрелка 2 на рис. 3в) с разными размерами: минимальный и максимальный диаметр 1.6 и 2.0 мкм соответственно. Будучи в самом начале полусферическими, нанопузырьки по мере увеличения размера изменяют свою форму на продолговатую, вытягиваются вверх (показано стрелкой 3 на рис. 3в). Оболочка подвергается деструкции, при этом остается открытым канал. По-видимому, пузырьки появляются на стыках пластинчатых кристаллитов вследствие выхода из объема наружу жидких (не исключено газообразных/жидких) продуктов химических реакций. Появление нанопузырьков служит дополнительным доказательством существенной модификации поверхности, поскольку такие процессы наблюдаются на гидрофобных материалах, в то время как исходный материал гидрофильный. Нанопузырьки различного внешнего вида, стабильности, плотности и формы выявлены на гидрофобных поверхностях методом жидкостной АСМ при таких условиях, как температура и ее изменение, поверхностно-активные вещества, обработка поверхности [12–15]. В данном случае нанопузырьки образуются при дегидратации солей и способствуют дефектообразованию. На это указывают результаты сканирующей емкостной силовой микроскопии: на емкостных изображениях модифицированного поверхностного слоя обнаруживаются скрытые внутренние неоднородности [3].

Ускоренное образование поверхностных наноструктур можно наблюдать в поле АСМ-зонда, покрытого платиной, катализирующей реакции дегидратации. Эксперименты были проведены в контактном режиме проводящей АСМ при подаче на нижний электрод постоянного напряжения $U_{dc} = +4$ В. На рис. 4а, 4б представлены топографическое и токовое изображения одного и того же участка поверхности образца. Области светлого контраста на токовом изображении соответствуют проводящим участкам исходного кристалла. Локальная проводимость образцов невысока и зависит от кристаллографического направления: $\sigma_{DC} = 7.95 \times 10^{-4}$ См см⁻¹ ($\perp c$) и $\sigma_{DC} = 3.02 \times 10^{-4}$ См см⁻¹ ($\parallel c$) при $U = +3$ В [3]. Темные области на токовом изображении (непроводящие) связаны с появлением новых соединений на поверхности, т.е. с продуктами химических реакций. К последним относятся пластинчатые кристаллиты новой фазы (рис. 4в, 4д), а также куполообразные объекты сферической формы — нанопузырьки, ведущие себя под зондом как вязкоупругие твердые тела (рис. 4г, 4е). Высота кристаллитов 6.0–7.0 нм (примерно 3–4 параметра c), а латеральные размеры варьируются от 2 до 15 мкм. Минимальная и максимальная высота нанопузырьков составляет 3.7 и 27.0 нм соответственно,

а латеральные размеры примерно на 2 порядка больше (690–3310 нм). Краевой угол составляет $\theta = 1.2^\circ$, что говорит об их приплюснутой форме при данных условиях образования.

Образование нанопузырьков на поверхности образцов можно наблюдать в различных условиях: под электронным пучком в вакууме и электрическим полем зонда АСМ на воздухе. По данным СЭМ и АСМ продуктами гетерогенных химических реакций и дегидратации поверхности $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ являются нанокристаллические структуры, содержащие проводящие составы типа $(K, NH_4)HSO_4$ и непроводящие типа $(K, NH_4)_2SO_4$, а также нанопузырьки с вязкоупругой жидкой фазой.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

При нормальных условиях окружающей среды — комнатной температуре и умеренной влажности — адсорбированная вода меняет состав и структуру поверхности суперпротонных кристаллов. Ценную информацию о свойствах поверхности дает измерение электростатического потенциала образцов методом сканирующей зондовой микроскопии Кельвина. Рассмотрим, как связаны изменения в величине поверхностного потенциала со структурой и составом поверхности (001), которая рассматривается как основная с точки зрения транспорта протонов (параллельная сетке динамически разупорядоченных водородных связей, обуславливающей высокую протонную проводимость).

Свежая поверхность скола $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ отрицательно заряжена: поверхностный электростатический потенциал составляет $U_{CPD} = -114$ мВ [3]. Стремясь снизить свою поверхностную энергию и нейтрализовать электрический заряд, поверхность притягивает к себе молекулы H_2O , имеющие дипольную структуру. Вода проявляет себя как поверхностно-активный компонент для кислых солей сульфатов металлов, повышает реакционную способность поверхности за счет создания среды для ионной диссоциации и индуцирует зарождение и рост новой фазы, в результате чего изменяется химия поверхности и, соответственно, знак и величина поверхностного потенциала. Сплошной нанокристаллический слой переменного состава толщиной в сотни нанометров и более, образующийся после длительной выдержки, заряжен положительно ($U_{CPD} = +84$ мВ). Можно утверждать, что изменение электростатического потенциала тесно связано с изменениями структуры и химического состава поверхности кристаллов кислой соли сульфата калия-аммония.

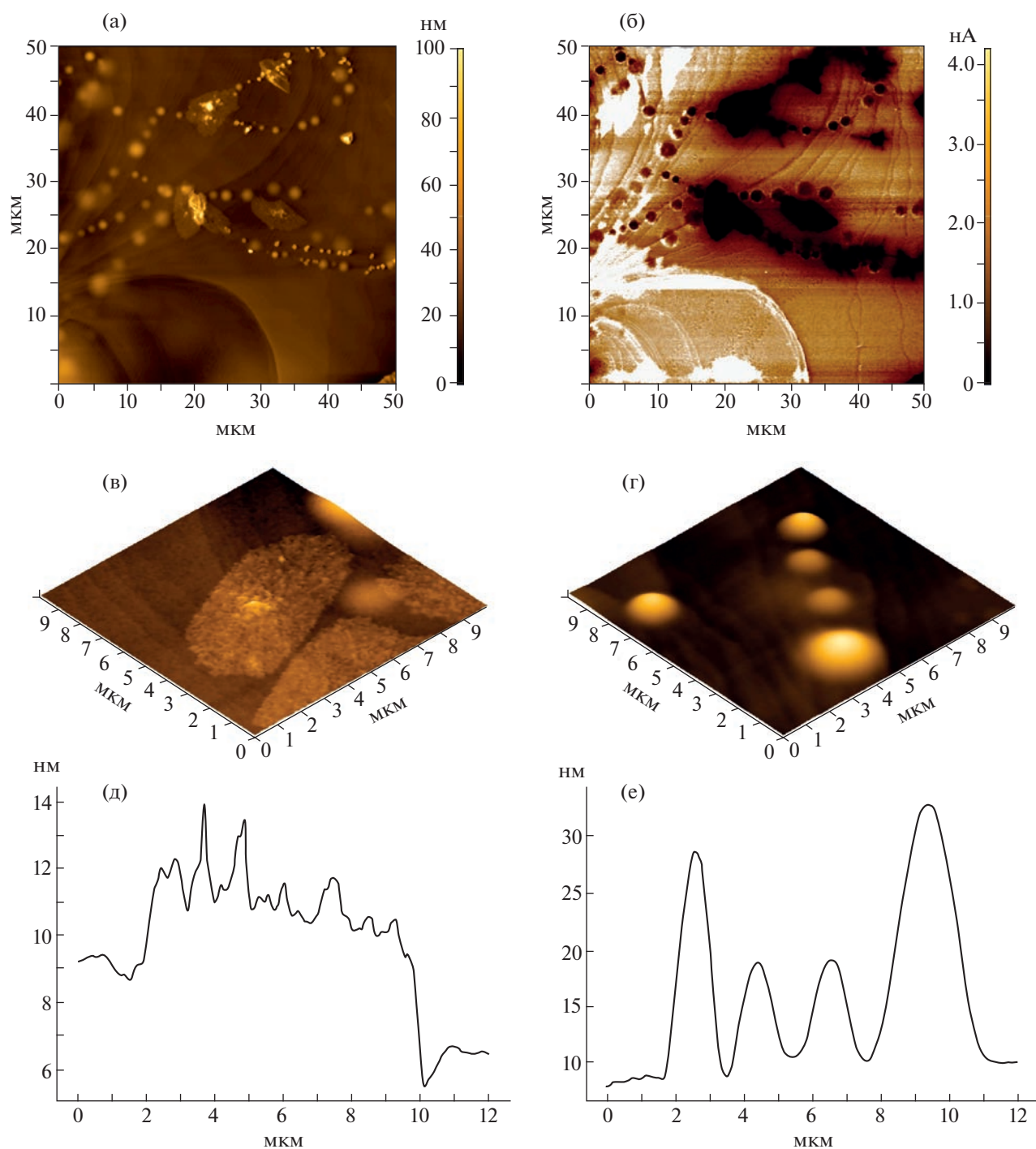


Рис. 4. Топографическое (а) и токовое изображение (б) модифицированной поверхности (001) естественного скола кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ после выдержки в течение 24 ч. Трехмерные топографические изображения пластинчатых нанокристаллов (в) и куполообразных нанопузырьков (г) с профилями сечения (д) и (е).

Известно, что в естественных условиях поверхности ионных кристаллов часто реагируют с важными компонентами окружающей среды, такими как вода и кислород. Некоторые из этих химических реакций могут приводить к образованию на поверхности новых наноструктур с составом, отличным от исходных субстратов ($CaCO_3$ и $MnCO_3$) [11, 16, 17]. Согласно упомянутым работам ненулевые избыточные поверхностные потенциалы указывают на то, что наноструктуры, образовавшиеся в естественных условиях на поверхности ионных кристаллов, имеют состав, от-

личным от исходных субстратов ($CaCO_3$ и $MnCO_3$) [11, 16, 17]. Согласно упомянутым работам ненулевые избыточные поверхностные потенциалы указывают на то, что наноструктуры, образовавшиеся в естественных условиях на поверхности ионных кристаллов, имеют состав, от-

личный от их исходных субстратов. Аналогичные закономерности наблюдаются для кристаллов кислых солей сульфатов калия-аммония, что говорит о некой общности процессов и значимости измерений поверхностного потенциала для оценки реакционной способности и химической стабильности твердой поверхности образцов.

Отметим, что в условиях переменной влажности микроскопия Кельвина дает полезную информацию для определения кислотно-щелочного характера твердых поверхностей [18]. В рассматриваемом случае смена знака и появление избыточного положительного потенциала указывают на изменение кислотности твердой поверхности в сторону преобладания щелочных свойств образующихся соединений. Диапазон открывающихся возможностей сканирующей зондовой микроскопии Кельвина в исследовании химии поверхности и границ раздела многообразен, как, впрочем, и сами поверхностные явления. Упомянем интересные применения этого метода для изучения взаимодействия между определенными функциональными группами и участками поверхности, изменяющего электронную структуру и смачиваемость поверхности минералов [19], роста пассивирующей оксидной пленки на металлах в воздухе [20] и связи между локальным поверхностным потенциалом и электрохимическим потенциалом материала литиевого катода [21].

Выполненные исследования позволили зафиксировать образование при различных условиях новых наноструктур на поверхности (001) кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$, обладающей высокой реакционной способностью по отношению к адсорбированной влаге, описать их строение и специфические дефекты. Похожее возникновение нанопузырьков на границах раздела и пор/каналов в поверхностных слоях может происходить в неравновесных условиях внешних воздействий на кристалл, в частности в электрохимической ячейке. Можно сделать вывод, что в экспериментах с такого типа кристаллами необходимо учитывать возможность образования поверхностных слоев с измененными физико-химическими характеристиками, особенно при уменьшении размеров образцов, когда будет возрастать удельная доля поверхности. Кроме того, поры, каналы и внутренние дефекты в нанокристаллическом слое ухудшают химическую стабильность кристалла в целом, способствуя доступу атмосферных газов к границе раздела модифицированный слой/монокристалл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате комплексных микроскопических исследований дано описание структурно-фазовых превращений на поверхности (001) суперпро-

тонных кристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ в естественных условиях под влиянием влажности. Установлено, что образующийся наноструктурированный слой имеет отличные от объемной фазы структуру, химический состав, физико-химические характеристики (проводимость, поверхностный потенциал, химия поверхности) и содержит специфические дефекты – поры, каналы и скрытые внутренние неоднородности. Выявлена прямая корреляция между изменением структуры и состава поверхностного слоя кристалла и изменением знака и величины поверхностного электростатического потенциала, который, по-видимому, является важным диагностическим параметром, характеризующим химическую стабильность и свойства суперпро-

тонных фаз. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Эксперименты проводились с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” при поддержке Минобрнауки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Selezneva E.V., Makarova I.P., Malyschkina I.A. et al. // *Acta Cryst. B*. 2017. V. 73. P. 1105. <https://doi.org/10.1107/S2052520617012847>
2. Малышкина И.А., Селезнева Е.В., Макарова И.П., Гаврилова Н.Д. // *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия*. 2019. № 4. С. 52. <https://doi.org/10.3103/S002713491904012X>
3. Гайнутдинов Р.В., Толстухина А.Л., Селезнева Е.В., Макарова И.П. // *Кристаллография*. 2022. Т. 67. № 3. С. 442. <https://doi.org/10.31857/S0023476122030080>
4. Norby T. // *Nature*. 2001. V. 410. № 6831. P. 877.
5. Баранов А.И. // *Кристаллография*. 2003. Т. 48. № 6. С. 1081.
6. Ponomareva V., Lavrova G. // *J. Solid State Electrochem.* 2011. V. 15. P. 213. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1227-1>
7. Merle R.B., Chisholm C.R.I., Boysen D.A., Haile S.M. // *Energy Fuels*. 2003. V. 17. P. 210. <https://doi.org/10.1021/ef0201174>
8. Ikeda A. // Thesis by Ayako Ikeda. California: California Institute of Technology Pasadena, 2013. P. 6.
9. Макарова И.П., Черная Т.С., Филаретов А.А. и др. // *Кристаллография*. 2010. Т. 55. № 3. С. 429. <https://doi.org/10.1134/S1063774510030065>
10. Gainutdinov R., Selezneva E., Makarova I. et al. // *Surf. Interfaces*. 2021. V. 23. P. 100952 (1-9). <https://doi.org/10.1016/j.surf.2021.100952>
11. Na Ch., T. Kendall T.A., Martin S.T. // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. P. 6491.
12. Yang Sh., Dammer S.M., Bremond N. et al. // *Langmuir*. 2007. V. 23. P. 7072. <https://doi.org/10.1021/la070004i>

13. *Zhang X.H., Quinn A., Ducker W.A.* // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 4756.
<https://doi.org/10.1021/la703475q>
14. *An H., Liu G., Craig V.S.J.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 222. P. 9.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.07.008>
15. *Lohse D., Zhang X.* // *Rev. Mod. Phys.* 2015. V. 87. P. 981.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.87.981>
16. *Kendall T.A., Na Ch., Jun Y.-Sh., Martin S.T.* // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 2519. <https://doi.org/10.1021/la702350p>
17. *Na Ch., Tang Y., Wang H., Martin S.T.* // *Langmuir*. 2015. V. 31. P. 2366.
<https://doi.org/10.1021/la504465y>
18. *Gouveia R.F., Bernardes J.S., Ducati T.R.D., Galembeck F.* // *Anal. Chem.* 2012. V. 84. № 23. P. 10191.
<https://doi.org/10.1021/ac3009753>
19. *Walker S.M., Marciano M.C., Kim S. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. № 50. P. 28017.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09565>
20. *Revilla R.I., Terryn H., De Graeve I.* // *Electrochem. Commun.* 2018. V. 93. P. 162.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.07.010>
21. *Zhu X., Revilla R.I., Hubin A.* // *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. № 50. P. 28556.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10364>