

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ И ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2023 г. А. С. Фионов¹*, В. В. Колесов¹, В. А. Фионова², Н. А. Таратанов³, Е. В. Голованов¹,
Э. Б. Джангуразов⁴, Б. З. Бештоев⁴, А. С. Воронов⁵, Г. Ю. Юрков⁴

¹Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

³Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, Иваново, Россия

⁴Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия

⁵Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных
и термоядерных исследований, Троицк, Россия

*E-mail: asfionov@gmail.com

Поступила в редакцию 05.03.2023;

после доработки 13.04.2023;

принята в печать 20.04.2023

Методом термического разложения гексакарбонила молибдена в растворе—расплаве полиэтилена в минеральном масле синтезированы молибденсодержащие композиционные наноразмерные материалы. Концентрация металлсодержащего наполнителя в композиционных материалах варьировалась в интервале 1–20 мас.%. Разработана методика приготовления пленочных образцов для спектроскопических исследований. Полученные образцы изучены методами спектроскопии УФ-, видимого и ИК-диапазонов, а также спектроскопии комбинационного рассеивания. Выявлено, что в ИК-диапазоне появляются дополнительные полосы поглощения, интенсивность которых зависит от концентрации молибденсодержащих наночастиц в композиционных материалах. Спектры комбинационного рассеяния показали, что для всех образцов характерно растяжение С—С-связи. В области видимого света спектр нанокompозита имеет пологий край собственного поглощения, расположенный в интервале волновых чисел $(18 \div 31) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$.

Ключевые слова: наноразмерный композит, полиэтилен, молибден, наночастицы, оптические спектры, ИК-фурье-спектры, КР-спектры.

DOI: 10.31857/S0207401X2311002X, EDN: YXPKNP

1. ВВЕДЕНИЕ

Полимерные матрицы широко используются для стабилизации наночастиц и контроля их высвобождения [1–5]. Несмотря на обширные исследования в области стабилизации наночастиц, для промышленности по-прежнему остается сложной задачей адаптировать композиты для решения практических задач, особенно когда материалы содержат разные по составу и концентрации наполнители. Благодаря каталитическим [6] и сенсорным [7] свойствам композиционные материалы с молибденсодержащими наночастицами находят широкое применение в различных отраслях науки и техники. В работе [8] показано, что композиты на основе дисульфида молибдена и хитозана, содержащие наночастицы серебра, обладают эффективной противогрибковой ак-

тивностью. На основе наноразмерных композитов молибдена разработан материал для сенсорных систем [9]. Наночастицы молибдена используют для получения стабильных биметаллических катализаторов [10, 11], использование таких систем повышает эффективность катализаторов за счет синергетического эффекта. Следует отметить, что для молибденсодержащих наночастиц характерна структура “ядро—оболочка” и различные формы триоксида молибдена, входящего в состав оболочки, имеют несколько важных свойств:

— MoO_3 представляет собой полупроводник n-типа с широкой запрещенной зоной (3.2 эВ) [12];

— MoO_3 является фотохромным материалом [13, 14];

- MoO_3 широко используется в промышленном катализе [15, 16];
- наноразмерный MoO_3 может применяться в качестве катодов в литий-ионных аккумуляторах [17];
- наноразмерный MoO_3 использовали в качестве нового газочувствительного материала [18–20].

Таким образом, молибденсодержащие наночастицы имеют огромный потенциал для использования в сенсорике и катализе. В представленном исследовании получены композиционные материалы, состоящие из полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и введенных в его объем молибденсодержащих наночастиц. Использование ПЭВД в качестве матрицы позволило создать металлполимерный материал со свойствами, присущими как самой матрице, так и внедренным в него металлсодержащим наночастицам. Свойства полимерной матрицы позволяют изготовить из композиционных материалов на ее основе изделия необходимой формы и размеров для их использования в различных областях. Цель данной работы — исследование спектральных свойств композиционных молибденсодержащих наноразмерных материалов с содержанием металла от 1 до 20 мас. %.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиционные материалы на основе молибденсодержащих наночастиц и полиэтилена высокого давления синтезированы путем терморазложения гексакарбонила молибдена в растворе—расплаве полиэтилен—масло при температуре 275°C. Продукты синтеза — образцы композиционных материалов в виде дисперсных порошков. Содержание молибдена в композите составляет 1, 3, 5, 7, 10, 15, 17, 20 мас. %. Наночастицы, синтезированные таким способом, имеют структуру “ядро—оболочка” и состоят из металлической фазы (Mo), карбида (MoC) и оксидов молибдена (MoO_2 и MoO_3); средний размер наночастиц находится в диапазоне 3÷5 нм [21, 22]. Для сравнения был использован образец ПЭВД, прошедшего реакционную обработку без введения прекурсора.

Определение концентрации Mo в полимерных матрицах осуществляли методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре VRA-20 (Carl Zeiss, Germany). Исходный материал сжигался на воздухе в алундовых тиглях при температуре 500°C. Полученный осадок растворяли в горячей HCl и после охлаждения переносили в калибровочные мерные колбы. Анализ проводили из аликвотной части раствора. Точность измерения составляла 0.1%.

Исследование образцов методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) проводили на

дифрактометре фирмы Siemens (Germany) с использованием рентгеновского $\text{Cu}(K_\alpha)$ -излучения ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). В полученные рентгенограммы внесены поправки на поглощение рентгеновского излучения, на коллимацию рентгеновского пучка, на фоновое рассеивание и проведено сглаживание точек рентгеновского пучка.

Исследование образцов методом рентгенофазового анализа (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре HZG-4B (Freiburger Präzisions mechanic, Germany) с использованием $\text{Mo}(K_\alpha)$ -излучения ($\lambda = 0.71 \text{ \AA}$). в интервале углов Брегга 3°–150°. Кривые рассеяния рентгеновских лучей получали методом сканирования с интервалами 0.2° и 0.5° (по 2 θ) с накоплением 50 и 100 с в каждой точке.

Определение фазового состава образцов проводилось по экспериментальным рентгенограммам с дальнейшим сопоставлением с расчетными, построенными с учетом доли матрицы полиэтилена в исследуемых образцах. Полученные экспериментальные результаты сопоставлялись с данными для известных структур, рассчитанными по программе “Поликристалл”. Для получения исходных результатов (параметры ячейки, пространственная группа, координаты атомов) для известных структур использовали базу данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Рассчитывались межатомные расстояния для структуры металлического молибдена, его оксидов (MoO_2 , MoO_3 , Mo_4O_{11}), карбидов молибдена (MoC_2 , Mo_2C).

С помощью метода EXAFS-спектроскопии изучено ближайшее атомное окружение наночастиц Mo стабилизированных в матрице полиэтилена. Спектры К-края поглощения Mo для всех образцов снимались на лабораторном EXAFS-спектрометре на базе рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М с фокусирующим кварцевым кристаллом-монохроматором (1340) по методике на пропускание. Во время измерения энергия электронного пучка составляла 2 ГэВ, средний ток в накопителе — 80 мА. Для монохроматизации рентгеновского излучения разрезной монокристалл-монохроматор Si(111). Подавление высших гармоник не проводилось. Для регистрации рентгеновского излучения использовали ионизационные камеры, заполненные аргоном. Образец готовили в виде таблеток так, чтобы скачок поглощения на К-краю составлял ~0.8. Выделение осциллирующей части нормализованного спектра, $\chi(k)$, проводилось по стандартной методике. Предкраевая часть экстраполировалась на область EXAFS-осцилляций полиномами Викториана. Плавная часть спектра поглощения “проводилась” (обрабатывалась) при помощи кубических сплайнов. В качестве начальной точки EXAFS-

спектра по энергии E_0 , бралась точка перегиба на краю поглощения. Для получения функции радиального распределения атомов (локального окружения Mo) использовалось фурье-преобразование, $k^3\chi(k)$, в интервале волновых чисел от 3.5–14 Å⁻¹. Для расчета теоретических фаз и амплитуд рассеяния фотоэлектронной волны использовали программу FEFF7. Извлечение структурной информации, т.е. определение межатомных расстояний, координационных чисел проводили путем моделирования спектров (curve fitting procedure) с использованием программы EXCURV92 после предварительной фурье-фильтрации с привлечением данных (ICSD) для реперных массивных соединений: металлического молибдена, оксидов молибдена (MoO₂, MoO₃, Mo₄O₁₁) и карбидов (MoC₂, Mo₂C). Факторы Дебая при моделировании фиксировались.

Для исследования композиционных материалов методами спектроскопии УФ-, видимом и ИК-диапазонах, а также спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) из полученных порошков путем прессования изготавливали образцы в форме таблеток и пленок. Характерной особенностью исследуемых композиционных материалов на основе металлосодержащих наночастиц и ПЭВД, полученных по лабораторной методике синтеза [23], является снижение индекса текучести композиции при увеличении содержания наноразмерного наполнителя и ограниченное количество материала, получаемого в одном эксперименте. По этим причинам применение стандартных процессов переработки композиционных материалов было затруднительно, вследствие чего была использована оригинальная методика формования пленочных образцов для спектральных исследований.

Методика состоит из двух этапов. На первом этапе стальную пресс-форму с порошком композиционного материала нагревают в муфельной электропечи модели МИМП-3П до температуры в диапазоне 230–280 °С со скоростью 10 °С/мин; выдерживают пресс-форму с образцом при рабочей температуре в течение 30 мин, а затем помещают под ручной винтовой пресс с усилием прессования 6 кН (температура подбирается экспериментально таким образом, чтобы композиционный материал перешел в вязкотекучее состояние). Охлаждение пресс-формы с образцом до комнатной температуры проводили под прессом естественным путем, что позволило получить таблетки диаметром 15–25 мм и толщиной 1–3 мм, однородные по плотности и с гладкой поверхностью.

Для спектральных исследований требуются тонкие пленки толщиной менее 100 мкм. Кроме того, для сравнительного анализа спектров образцов необходимо, чтобы их геометрические разме-

ры были максимально близки. Поэтому для изготовления пленочных образцов для спектроскопических исследований в методике были сделаны следующие изменения:

- использование в качестве заготовки навески из предварительно отформованного блочного образца, изготовленного вышеописанным способом;
- дополнительная доводка пуансонов пресс-формы для калибровки рабочего зазора;
- смазка рабочих поверхностей пресс-формы вакуумным маслом;
- нагревание заготовки в закрытой (собранной) пресс-форме с увеличением времени выдержки в печи до 40–60 мин;
- прессование образца с усилием 10 т.

На втором этапе формования получали пленочные образцы диаметром 35–45 мм и толщиной 0.06 мм. Качество пленок контролировали в процессе измерения их удельного объемного сопротивления. Для всех образцов оно составляло 10¹²–10¹⁴ Ом · м. Такие значения считаются удовлетворительными для проведения экспериментов, а диапазон значений связан с незначительной неоднородностью пленок по толщине от центра к краю. Из центральной части каждого пленочного образца вырезали образец для спектральных исследований.

Инфракрасные спектры пропускания записаны на ИК-фурье-спектрометре ФСМ-1202 (ООО “Инфраспек”, Санкт-Петербург); диапазон волновых чисел – 400–5000 см⁻¹ (длина волны 2–25 мкм) при точности 2 см⁻¹, усреднение проводили по трем сканам.

Спектры пропускания в ультрафиолетовом, видимом и ближнем инфракрасном диапазонах получены на спектрометре T70+ (PG-Instruments, VK); диапазон волновых чисел – 9100–5300 см⁻¹ (спектральный диапазон 0.19–1.1 мкм).

Спектры комбинационного рассеяния (КР) пленок образцов композиционных материалов получены на конфокальном рамановском микроскопе HEDA (NOST, South Korea) с длиной волны лазера возбуждения 532 нм и мощностью 60 мВт. Образец размещали на предметном стекле, которое фиксировали на предметном столике микроскопа. Для каждого образца подбирали уровень мощности возбуждения таким образом, чтобы пленка не плавилась в процессе получения спектра. Этот уровень составил: для образца с концентрацией Mo в 1 мас.% – 6%, для образцов с концентрацией 3, 5, 7 мас.% Mo – 10%, для образцов с концентрацией 10 и 15 мас.% Mo – 5%, и для образцов с концентрацией Mo 17 и 20 мас.% – 3%. Время накопления спектра для всех образцов

было выбрано 0.5 с при увеличении микроскопа 100×.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФЛА, концентрация молибдена в полученных композициях составляет 1, 3, 5, 7, 10, 15, 17, 20 мас.%. Исследование образцов малоугловым рентгеновским рассеянием позволило установить присутствие в образцах третьей фазы по плотности (кроме Мо и матрицы полиэтилена). Возможно, это наличие оксидной оболочки вокруг металлических ядер из Мо. Также установлено, что средний размер молибденсодержащих частиц не превышает 10 нм.

Данные рентгенографии показали, что образцы состоят из полиэтилена (значения межплоскостных расстояний $d/n = 4.575; 4.152; 3.754; 2.979; 2.481$ Å), дифракционные максимумы молибденсодержащих компонентов сильно размыты и сливаются с фоном, т.е. дисперсность этих фаз высока (размер области когерентного рассеивания <10 нм).

При моделировании спектров EXAFS молибденсодержащих образцов проверялись гипотезы присутствия металлического молибдена, оксидов (MoO_2 , MoO_3 , Mo_4O_{11}) и карбидов молибдена (Mo_2C , MoC_2). Расчет тонкой структуры указанных соединений проводился с помощью программы FEFF7 по их известным структурным данным с учетом многократного рассеяния.

Модули фурье-преобразования (МФП) всех образцов Мо, стабилизированных в полиэтиленовой матрице, имеют схожие особенности. К таким особенностям, во-первых, относятся максимумы МФП при $r = 1.34, r = 1.42, r = 1.65$ и $r = 1.71$ Å (r — радиус координационной сферы). Эти максимумы обусловлены проявлением ближайших координационных сфер (КС), состоящих из легких атомов С/О. Модули фурье-преобразования исследованных образцов не имеют особенностей, которые проявляются в МФП карбида молибдена, что позволяет утверждать об отсутствии карбидных фаз в исследованных образцах. Положение первых максимумов в МФП образцов близко к значениям r в MoO_3 . Максимумы, соответствующие координационным сферам легких атомов, соответствуют среднему значению двух первых r ($r \sim 1.42$ Å) оксида молибдена. Можно предположить присутствие атомов кислорода в первой КС, если допустить возможность окисления наночастиц металлов в полимерных матрицах.

Второй отличительной особенностью МФП исследованных образцов является наличие максимума при $r = 2.26\text{--}2.36$ Å, соответствующего координационной сфере, состоящей из атомов Мо, которая проявляется в МФП металлического

Мо и отсутствует в МФП оксида молибдена. Во всех исследованных образцах молибдена проявляется КС Мо—Мо с межатомными расстояниями, близкими к расстояниям первой КС в металлическом Мо. Исследования показали, что расстояние Мо—Мо в наночастицах получается несколько меньше, чем в металле, где $r = 2.40$ Å. Кроме того, во всех исследуемых образцах этот максимум либо асимметричен, либо расщепляется на два, что свидетельствует о наличии в этой сфере двух или нескольких близких расстояний Мо—Мо, а такие близкие расстояния имеют место и в металлическом молибдене.

Следует отметить, что амплитуда максимума МФП, соответствующая связи металл—металл в образцах с низкой концентрацией наполнителя, существенно меньше соответствующей амплитуды МФП в образцах с более высокой концентрацией молибдена. В то же время в образцах с низкой (<5 мас.%) проявляются дальние координационные сферы Мо—О и Мо—Мо с расстояниями, близкими к аналогичным расстояниям в оксиде молибдена. Данный результат свидетельствует о том, что в образцах с более низкой концентрацией содержание металлической фазы существенно меньше, чем в более наполненных. В образцах с более высокой концентрацией частиц дальние координационные сферы состоят из атомов молибдена, расстояния между которыми являются близкими к подобным как в металлическом Мо, так и в MoO_3 . Следует отметить, что амплитуды пиков МФП, соответствующие двум ближайшим КС для наночастиц Мо в полиэтиленовой матрице, значительно меньше по сравнению с амплитудой пиков в объемных образцах. Это является характерной особенностью EXAFS-анализа для наноразмерных объектов и обусловлено снижением координационного числа для наночастиц Мо размером 2–5 нм, а также увеличением разупорядоченности атомов металла.

Спектры УФ-, ИК-, видимого диапазона, а также спектры КР для каждого образца совмещены на одной диаграмме в осях “волновое число K (см⁻¹) — пропускание T (отн. ед.) либо интенсивность I (отн. ед.)” (рис. 1–9). Диапазон волновых чисел $4.5 \cdot 10^3\text{--}5.26 \cdot 10^4$ см⁻¹ соответствует длинам волн в интервале 0.19–25 мкм (от ближнего УФ- до среднего ИК-излучения), и определяется использованным спектрометрическим оборудованием.

Анализ спектров проведен отдельно для ИК-, УФ- и видимой областей.

Характеристики полос поглощения в ИК-области представлены в табл. 1. Анализ полученных данных показал, что:

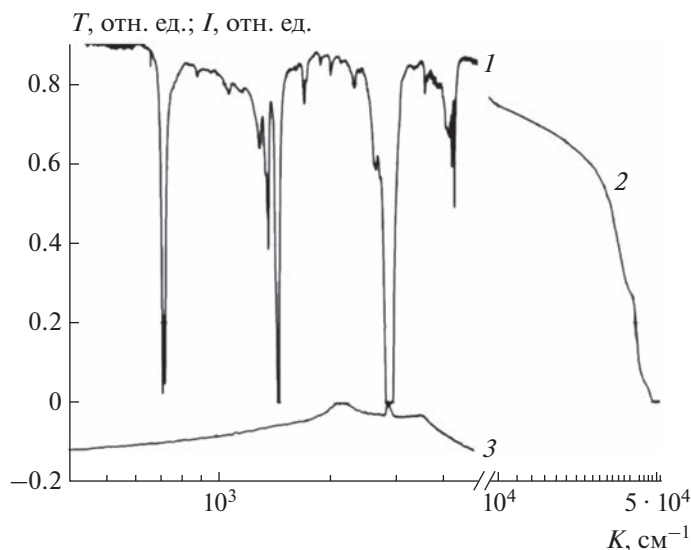


Рис. 1. ИК-фурье-спектр (1), спектр УФ-, видимого и ближнего ИК-диапазонов (2) и КР- (3) спектр образца ПЭВД, прошедшего все стадии синтеза за исключением процесса введения прекурсора для получения молибденсодержащих наночастиц.

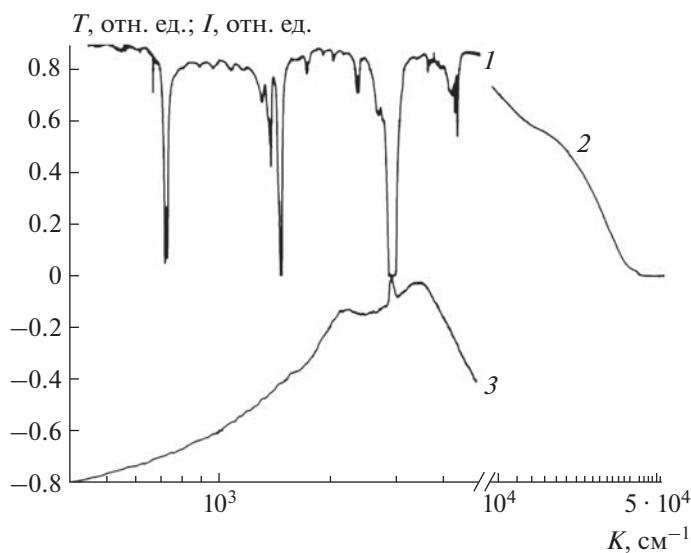


Рис. 2. ИК-фурье-спектр (1), спектр УФ-, видимого и ближнего ИК-диапазонов (2) и КР- (3) спектр образца с содержанием Мо, равным 1 мас. %.

1) полосы поглощения, характерные для ПЭВД (CAS 9002-88-4), присутствуют и остаются несмещенными на всех спектрах синтезированных композиционных материалов и ПЭВД, прошедшего все стадии синтеза, за исключением процесса введения прекурсора для получения наночастиц;

2) в спектрах композиционных материалов с молибденсодержащими наночастицами появляются дополнительные полосы поглощения, интенсивность которых зависит от концентрации

наполнителя, что является подтверждением формирования молибденсодержащих наночастиц в полимерной матрице.

Низкочастотные полосы поглощения при 569, 982 и 1156 см^{-1} располагаются в области “отпечатков пальцев” (рис. 10). Они же наблюдаются в спектре триоксида молибдена (MoO_3) в парафине, представленном в базе данных Spectral Database for Organic Compounds (SDBS-№ 40446) Национального Института передовых промышлен-

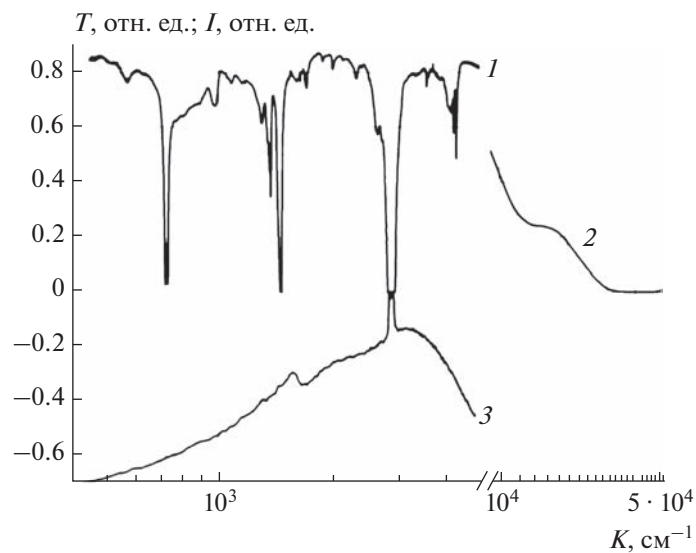


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, но при содержании Мо, равном 3 мас. %.

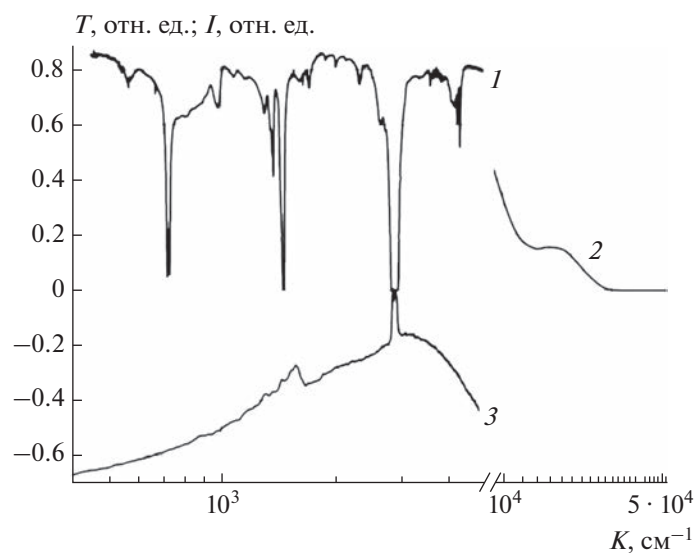


Рис. 4. То же, что и на рис. 2, но при содержании Мо, равном 5 мас. %.

Таблица 1. Характеристики полос поглощения композитов на основе ПЭВД и молибденсодержащих наночастиц

Полоса поглощения, см^{-1}	Интенсивность	Ширина	Зависимость от концентрации
569	высокая	широкая	есть
982	высокая	широкая	есть
1156	низкая	узкая	слабая
1610	высокая	широкая	есть
2417	низкая	широкая	есть

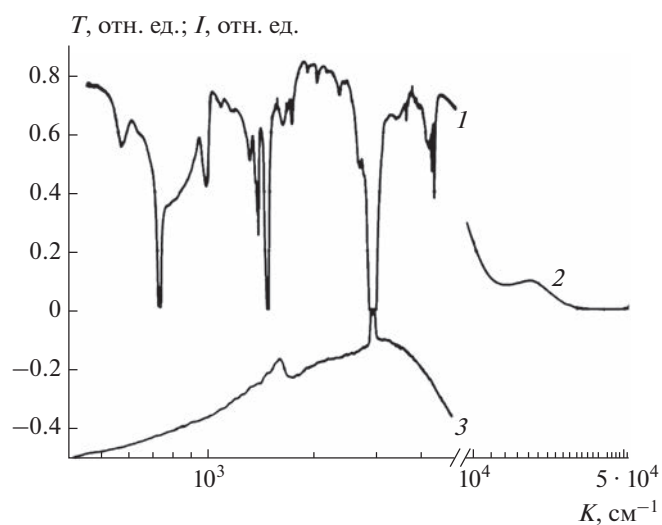


Рис. 5. То же, что и на рис. 2, но при содержании Мо, равном 7 мас. %.

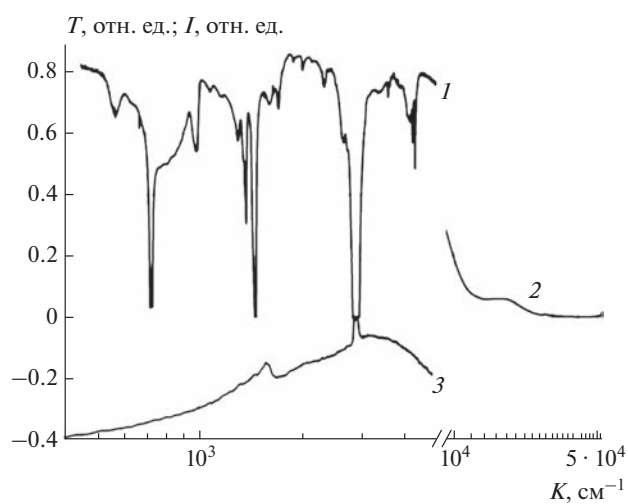


Рис. 6. То же, что и на рис. 2, но при содержании Мо, равном 10 мас. %.

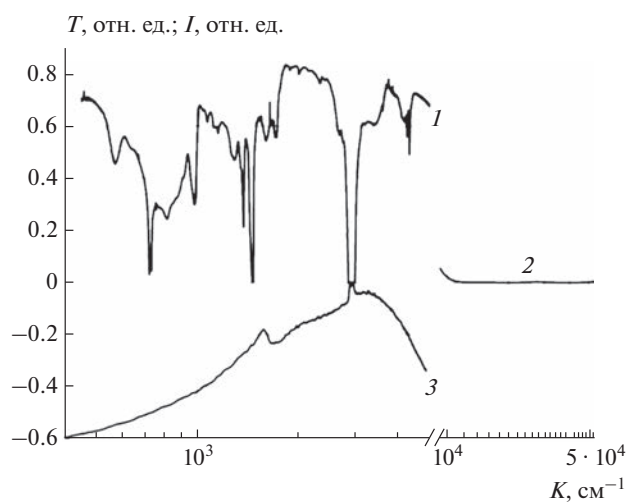


Рис. 7. То же, что и на рис. 2, но при содержании Мо, равном 15 мас. %.

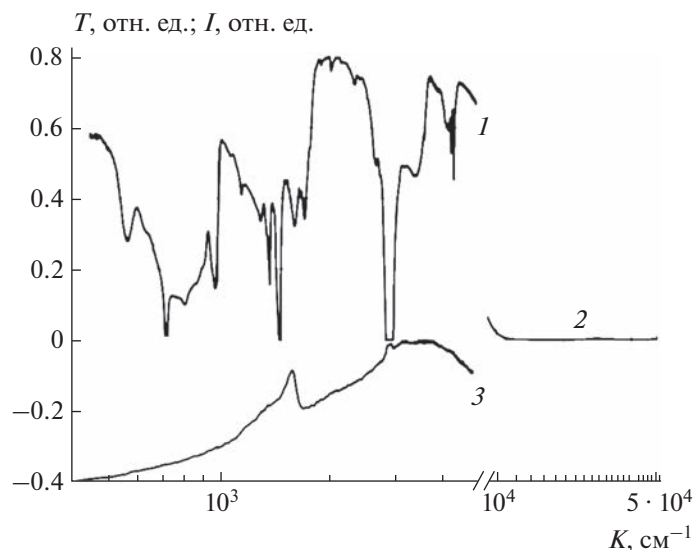


Рис. 8. То же, что и на рис. 2, но при содержании Мо, равном 17 мас. %.

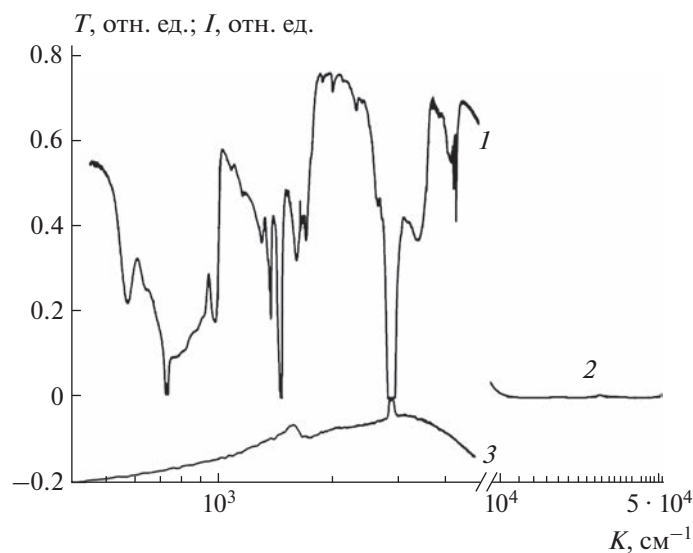


Рис. 9. То же, что и на рис. 2, но при содержании Мо, равном 20 мас. %.

ных наук и технологий. Это также может служить дополнительным свидетельством наличия MoO_3 в оболочке наночастиц.

Полоса поглощения при 1610 см^{-1} характерна для валентных колебаний двойной связи $\text{C}=\text{C}$ и может быть показателем образования связи наночастиц с матрицей, в которой они стабилизируются. Образование такой связи было экспериментально подтверждено в работах [24–26].

На рис. 1–8 представлены спектры КР для ПЭВД, прошедшего стадии синтеза композитов без введения прекурсора, и синтезированных мо-

либденсодержащих композиционных материалов. На спектрах присутствуют полосы поглощения при 2863 и 2903 см^{-1} , которые характеризуют область растяжения C-H связей. Данные полосы незначительно смещены в более длинноволновую область на $15\text{--}20\text{ см}^{-1}$. Во всех спектрах, исследуемых образцов, за исключением ПЭВД и композиционного материала с концентрацией наночастиц в 1 мас.%, наблюдаются выраженные пики вблизи 1577 см^{-1} , свидетельствующие о наличии растяжения $\text{C}=\text{C}$ связей, что, вероятно, яв-

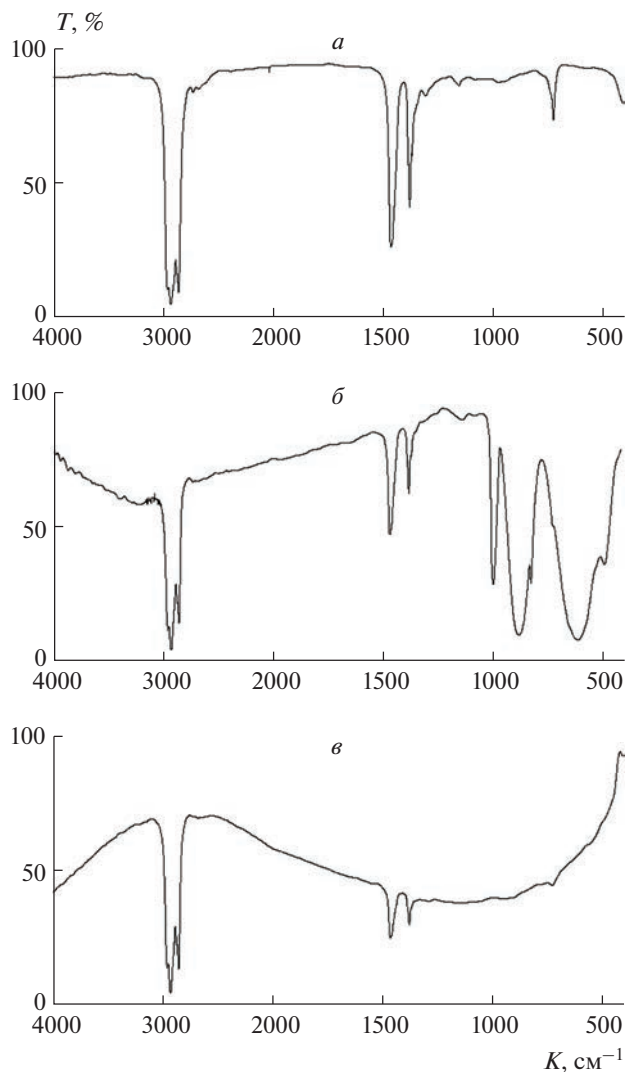


Рис. 10. Спектры пропускания тонких пленок из базы данных SDBS: *а* – парафин, *б* – MoO_3 в парафине, *в* – MoO_2 в парафине.

ляется косвенным показателем образования связи наночастиц с матрицей.

Анализ спектральных кривых в области видимого света выявил следующие особенности молибденсодержащих композитов:

- увеличение оптической плотности пленочных образцов с ростом концентрации металлсодержащей компоненты;

- резкое уменьшение коэффициента пропускания в диапазоне волновых чисел $(18 \div 31) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом можно сделать предположение о том, что на спектральных кривых исследуемых образцов наблюдается край полосы собственного поглощения, обусловленный полупроводниковым характером наноразмерных частиц и композита в целом.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали отсутствие, в пределах чувствительности EXAFS-спектроскопии ($\sim 10\%$) карбидной фазы в исследуемых образцах. В то же время наличие оксидной фазы подтверждается набором расстояний и координационных чисел, полученных при моделировании, т.е. по этим параметрам образцы наиболее близки к MoO_3 в массивном состоянии. Необходимо отметить, достаточно низкие значения координационных чисел (при фиксированных факторах Дебая), рассчитанных для расстояний Mo-Mo и Mo-O в молибденсодержащих образцах, что, возможно, связано с высокой дисперсностью данной оксидной фазы. Присутствие атомов кислорода в первой координационной сфере можно предположить, если допустить возможность окисления наночастиц металлов в полимерных матрицах.

Исследование показало возможность получения из композиционного материала изделий различной формы (таблеток и пленок). В работе доказано, что молибденсодержащие наночастицы, стабилизированные ПЭВД, не оказывают негативного влияния на полимерный материал, о чем свидетельствуют полосы поглощения стандартного ПЭВД и всех синтезированных композиционных материалов. Установлено, что в спектрах появляются дополнительные полосы поглощения, интенсивность которых зависит от концентрации наполнителя. Низкочастотные полосы поглощения располагаются в области, характерной для MoO_3 , что подтверждает наличие оксидной компоненты в оболочке наночастиц. Экспериментально показано, что использование оптических методов позволяет получать информацию о строении металлсодержащих частиц, стабилизированных в объемах полимерных матриц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским научным фондом, грант № 22-29-20176.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 18.
2. Андреев Д.Е., Вдовин Ю.С., Юхвид В.И. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 24.
3. Луканина Ю.К., Колесникова Н.Н., Попов А.А. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 69.
4. Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 41.
5. Жуков А.М., Солодилов В.И., Третьяков И.В. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 64.
6. Rogge S.M., Bavykina A., Hajek J. et al. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. № 11. P. 3134.

7. Sensors: Proceedings of the Fourth National Conference on Sensors, 2018, Italy; <https://doi.org/10.1007/978-3-030-04324-7>
8. Zhang W., Mou Z., Wang Y. *et al.* // Mater. Sci. and Eng., C. 2019. V. 97. P. 486.
9. Govindasamy M., Rajaji U., Chen S.M. *et al.* // Anal. Chim. Acta. 2018. V. 1030. P. 52.
10. Adamska K., Okal J., Tylus W. // Applied Catalysis B: Environmental. 2019. V. 246. P. 180.
11. Boufaden N., Pawelec B., Fierro J.L.G. *et al.* // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 209. P. 188.
12. Rabalais J.W., Colton R.J., Guzman A.M. // Chemical Physics Letters. 1974. V. 29. P. 131.
13. Yao J., Hashimoto K., Fujishima A. // Nature. 1992. V. 355. P. 624.
14. Yang Y.A., Cao Y.W., Loo B.H., Yao J.N. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 47. P. 9392.
15. Jalalian M., Farzaneh F., Foruzin L.J. // J. Cluster. Sci. 2015. V. 26. № 3. P. 703.
16. Rathnasamy R., Thangamuthu R., Alagan V. // Res. Chem. Intermed. 2018. V. 44. P. 1647.
17. Xu Y., Xie L., Zhang Y. *et al.* // Electron. Mater. Lett. 2013. V. 9. P. 693.
18. Buzanovskii V.A. // Ref. J. Chem. 2018. V. 8. № 3. P. 243.
19. Kim W.S., Kim H.C., Hong S.H. // J. Nanopart. Res. 2010. V. 12. P. 1889.
20. Ferroni M., Guidi V., Martinelli G. *et al.* // Sens. Actuators, B. Chemical. 1998. V. 48. № 1. P. 285.
21. Ferguson I.F., Ainscough J.B., Morse D., Miller A.W. // Nature. 1964. V. 202. № 4939. P. 1327.
22. Таратанов Н.А., Юрков Г.Ю., Фионов А.С. и др. // РЭ. 2009. Т. 54. № 8. С. 986.
23. Фионов А.С., Юрков Г.Ю., Потанов А.А. и др. // Нелинейный мир. 2008. Т. 6. № 1. С. 37.
24. Юрков Г.Ю., Devlin E., Панчук В.В. и др. // ФТТ. 2013. Т. 55. № 9. С. 1830.
25. Таратанов Н.А., Козинкин А.В., Юрков Г.Ю. и др. // Перспективные матер. 2009. № 5. С. 55.
26. Yurkov G.Yu., Pankratov D.A., Koksharov Yu.A. *et al.* // Ceram. Intern. 2022. V. 48. № 24. P. 37410.