

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела Уральского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи



Фаттахова Зилара Амирахматовна

КОМПОЗИТЫ MoO₂/C: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

1.4.4 Физическая химия

(химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Захарова Галина Степановна

Екатеринбург – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ДИОКСИД МОЛИБДЕНА И КОМПОЗИТЫ НА ЕГО ОСНОВЕ.....	17
1.1 МоО ₂ : кристаллическая структура, физико-химические свойства.....	17
1.2 Композит, классификация композитов.....	18
1.2.1 Методы синтеза композита МоО ₂ /С.....	19
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1.....	23
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, МЕТОДЫ СИНТЕЗА И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.....	24
2.1 Исходные вещества.....	24
2.2 Методы синтеза.....	25
2.2.1 Золь-гель метод.....	26
2.2.2 Гидротермальный синтез.....	26
2.2.3 Гидротермально-микроволновой синтез.....	28
2.3 Методы аттестации.....	30
2.3.1 Рентгенофазовый анализ.....	30
2.3.2 Сканирующая электронная микроскопия.....	30
2.3.3 Просвечивающая электронная микроскопия.....	31
2.3.4 Инфракрасная спектроскопия.....	31
2.3.5 Спектроскопия комбинационного рассеяния света.....	31
2.3.6 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	32
2.3.7 Электронный парамагнитный резонанс.....	32
2.3.8 Термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией.....	32
2.3.9 Химический анализ.....	33
2.3.10 Метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.....	34
2.3.11 Электрохимические измерения.....	34
2.3.12 Исследование ионоселективных свойств.....	35
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2.....	36

ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ, МОРФОЛОГИИ КОМПОЗИТОВ MoO ₂ /C.....	38
3.1 Композиты MoO ₂ /C, полученные с использованием в качестве источника углерода винной кислоты.....	38
3.1.1 Исследование условий синтеза и характеристик композитов MoO ₂ /C, полученных по золь-гель технологии.....	39
3.1.2 Исследование условий синтеза и характеристик композитов MoO ₂ /C, полученных в гидротермально-микроволновых условиях.....	47
3.1.3 Исследования условий синтеза и характеристик композитов MoO ₂ /C, полученных в гидротермальных условиях.....	58
3.2 Композиты MoO ₂ /C, полученные с использованием в качестве источника углерода глюкозы.....	68
3.2.1 Исследования условий синтеза и характеристик композитов MoO ₂ /C, полученных по золь-гель технологии.....	69
3.2.2 Исследования условий синтеза и характеристик композитов MoO ₂ /C, полученных в гидротермально-микроволновых условиях.....	75
3.2.3 Исследования условий синтеза и характеристик композитов MoO ₂ /C, полученных в гидротермальных условиях.....	84
3.3 Исследования условий синтеза и характеристик материалов на основе оксида молибдена с использованием в качестве источника углерода щавелевой кислоты.....	95
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3	98
ГЛАВА 4. МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ	100
4.1 Исследование электрохимических свойств. Общие положения.....	101
4.1.1 Химические источники тока.....	101
4.1.2 Строение и принцип работы литий-ионных аккумуляторов.....	102
4.1.3 Катодные и анодные материалы.....	103
4.1.4 Результаты исследования электрохимических характеристик композитов MoO ₂ /C	104

4.2 Исследование ионоселективных свойств MoO_2/C	109
4.2.1 Ионоселективные электроды	109
4.2.2 Результаты исследования ионоселективных свойств композитов MoO_2/C	113
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	122
ПРИЛОЖЕНИЕ	140

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Оксиды молибдена (MoO_2 и MoO_3) являются материалами широкого практического назначения и могут использоваться в качестве катализаторов [1-3], фототермических материалов [4,5], газовых сенсоров [6-10], адсорбентов [11], ионоселективных материалов для определения концентрации ионов щелочных и щелочноземельных металлов в растворе [12-14], электродных материалов суперконденсаторов [15, 16] и химических источников тока [17-19]. Среди оксидов молибдена внимание исследователей привлекает MoO_2 как перспективный анодный материал литиевых источников тока, теоретическая разрядная емкость которого ($838 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$) в два раза превышает теоретическую разрядную емкость графита ($372 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$). MoO_2 обладает низким удельным сопротивлением ($8,8\cdot 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ [20]), плотностью ($6,47 \text{ г/см}^3$) и является экологически безопасным соединением. Подобно другим оксидам переходных металлов, использование MoO_2 как электродного материала ограничивается недостаточной электрохимической стабильностью, обусловленной заметным изменением объема при электрохимическом циклировании вследствие протекания реакций конверсионного типа [21]. Получение наноразмерного MoO_2 с различной морфологией является одним из подходов, направленных на решение этой проблемы. MoO_2 получают в виде сфер [22], нанотрубок [23], наностержней [24], нановолокон [25], нанолистов [26], что позволяет увеличить удельную поверхность материалов, обеспечить более высокую реакционную активность и сократить путь диффузии ионов лития Li^+ . Другим подходом к улучшению электрохимических характеристик является формирование углеродсодержащих композитов на основе MoO_2 , в которых углерод выполняет роль буфера за счет высокой гибкости и пористости материала, предотвращающего критическое изменение объема в процессе циклирования, а также компонента, позволяющего значительно повысить электропроводность системы в целом [27]. Однако наиболее эффективным подходом представляется сочетание перечисленных выше способов, что

обеспечивает синергический эффект, позволяющий существенно улучшить физико-химические свойства соединений, определяющих их практическую значимость. Так, анодный материал литиевых источников тока на основе наноремней MoO_2/C демонстрирует разрядную емкость, равную 617,2 мАч/г, при плотности тока 100 мА/г после 30 циклов заряд/разряда с кулоновской эффективностью 80,2% [28]. Композит на основе наночастиц MoO_2 , инкапсулированных в углеродные сферы, характеризуется хорошей циклируемостью и стабильными емкостными параметрами (952 мАч/г при плотности тока 100 мА/г) [29]. Использование композита $\text{MoO}_2/\text{углеродные нанотрубки}$ позволяет достигнуть разрядную емкость до 1143 мАч/г при плотности тока 100 мА/г после 200 циклов с кулоновской эффективностью 99 % [30]. Улучшенные по сравнению с микро- и наноразмерным MoO_2 энергонакопительные характеристики проявляет и композит $\text{MoO}_2/\text{восстановленный оксид графена}$. Так, удельная емкость композита составляет 615 Ф/г, что примерно в два раза превышает аналогичное значение для чистого MoO_2 (300 Ф/г) [31].

Таким образом, актуальность исследований обусловлена практической значимостью MoO_2 как перспективного электродноактивного материала. В настоящее время разработаны многочисленные методы формирования углеродсодержащих композитов на основе MoO_2 в нанодисперсном состоянии. Однако не установлены корреляции между условиями формирования композитов MoO_2/C (состав реакционной массы, метод синтеза), содержанием углерода, текстурными характеристиками, термическими свойствами, что является фундаментальной научной задачей, определяющей функциональные свойства материала.

Поэтому **целью** настоящего исследования является разработка методов получения электродных материалов MoO_2/C , позволяющих варьировать в широком диапазоне состав, термические свойствами и морфологические характеристики.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. определение условий получения композитов MoO_2/C с использованием золь-гель, гидротермального, гидротермально-микроволнового методов в присутствии легко карбонизирующихся источников углерода (винная кислота, глюкоза), обеспечивающих полную гомогенизацию компонентов;
2. изучение влияния условий получения композитов MoO_2/C и типа используемого источника углерода на фазовый состав, морфологию, текстурные и термические свойства;
3. оценка перспектив использования композитов MoO_2/C в качестве анодных материалов литий-ионных батарей и твердофазных ионоселективных электродов.

Объект исследования

Объектом исследования являются композиты MoO_2/C , полученные в гидротермальных, гидротермально-микроволновых условиях и с помощью золь-гель технологий с последующим отжигом в токе азота с использованием в качестве источника углерода различных органических соединений.

Научная новизна работы.

1. Впервые установлены условия формирования композитов MoO_2/C с использованием золь-гель, гидротермального, гидротермально-микроволнового методов синтеза. Предложен механизм формирования композита MoO_2/C .
2. Впервые для получения композитов MoO_2/C предложен принципиально новый состав реакционной массы, содержащей пероксомолибденовую кислоту, как источник молибдена, и глюкозу или винную кислоту, как источник углерода. Впервые показана возможность использования винной кислоты в качестве источника углерода и мягкого восстановителя при синтезе композитов MoO_2/C .
3. Впервые прослежено и обосновано влияние изменения состава реакционной массы и методов ее обработки на содержание углерода, термические свойства и текстурные характеристики композитов MoO_2/C .

4. Выявлены составы композитов MoO_2/C , обладающие наиболее высокими электрохимическими характеристиками, перспективные в качестве электродного материала и анодного материала литий-ионных батарей.

Теоретическая и практическая значимость

1. Предложены новые способы получения композитов MoO_2/C с использованием золь-гель, гидротермального, гидротермально-микроволнового методов синтеза.

2. Обосновано использование винной кислоты как источника углерода и мягкого восстановителя.

3. Предложен твердофазный ионоселективный электрод для определения ионов калия в растворе в присутствии щелочноземельных металлов.

Методология и методы исследования

В рамках настоящего исследования были использованы различные способы синтеза, экспериментальные методы изучения структурных, физико-химических, функциональных свойств. Синтез композитов MoO_2/C был проведен золь-гель (ЗГ), гидротермальным (ГТ) и гидротермально-микроволновым (ГТ-МВ) методами с последующим отжигом в токе азота. Для аттестации фазового состава полученных соединений и расчета параметров кристаллической решетки использовался рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы получены на аппаратах типа ДРОН-2 и XRD-7000 (Shimadzu). Идентификацию фаз проводили с помощью картотеки ICDD, ICSD и программного комплекса WinXPOW. Обработка результатов рентгенографических исследований осуществлялась с помощью программного обеспечения Peak Find, Powder Cell, Full Prof. Исследование морфологии образцов проводили с использованием сканирующих электронных микроскопов JSM 6390 LA (Jeol), VEGA COMPACT (Tescan) и просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100. Обработка изображений ПЭМ осуществлялась с помощью программного пакета Gatan Digital Micrograph 3,6. Структура полученных соединений была исследована методами колебательной спектроскопии (инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного

рассеяния). ИК-спектры образцов снимали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum Two B (Perkin-Elmer). Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на конфокальном рамановском дисперсионном спектрометре inVia Reflex (Renishaw). Для получения дополнительной информации о составе и строении исследуемых соединений были сняты спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса. Рентгеновские фотоэлектронные спектры записывали на спектрометре VG ESCALAB MKII. Спектры электронного парамагнитного резонанса получены на спектрометре CMS 8400 (Adani). Термическая стабильность образцов исследовалась на синхронном термическом анализаторе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch), совмещённом с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 D Aeolos. Содержание углерода в композитах MoO_2/C определяли методом химического анализа с помощью экспресс-анализатора «Метавак CS-30». Тектурные характеристики (удельная поверхность, объем пор, преимущественный диаметр пор) исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Gemini VII (Micromeritics).

Положения, выносимые на защиту

1. Способ получения композитов MoO_2/C в гидротермальных, гидротермально-микроволновых условиях и в условиях применения золь-гель технологии с последующим отжигом промежуточных продуктов в токе азота с использованием в качестве источника углерода винной кислоты или глюкозы. Механизм образования MoO_2/C в зависимости от условий синтеза.
2. Результаты аттестации морфологии, химического и фазового состава, текстурных характеристик, термических свойств композитов MoO_2/C .
3. Данные по влиянию типа источника углерода, условий проведения синтеза на химический и фазовый состав композита MoO_2/C , на его текстурные характеристики.
4. Экспериментальные результаты исследования электрохимических свойств композитов в MoO_2/C как анодных материалов литий-ионных батарей.

5. Экспериментальные результаты исследования ионоселективных свойств композитов MoO_2/C по отношению к ионам калия.

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов обеспечена применением комплекса современного оборудования, методически обоснованным использованием хорошо апробированных экспериментальных методик, тщательной обработкой полученных данных и непротиворечивостью известным физическо-химическим моделям.

Апробация работы

Основные результаты данной диссертационной работы были представлены на следующих всероссийских и международных конференциях, таких как XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения), Иваново, Россия, 2017; 3-й междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы», Москва, Россия, 2017; XVIII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых, Екатеринбург, Россия, 2017; XXVII и XXIX Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, Россия, 2018, 2019; Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Санкт-Петербург, Россия, 2018; X Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», Суздаль, Россия, 2018; региональная конференция по фундаментальной и прикладной химии «Химия-XXI век», Ижевск, Россия, 2019; 13-й симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск, Россия, 2020; шестой междисциплинарный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные

технологии», Москва, Россия, 2020; Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2022» и 14-й симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Екатеринбург, Россия, 2022; VI Международная научно-практическая конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2022), Екатеринбург, Россия, 2022.

Публикации. Основной материал диссертации опубликован в 21 научной работе, из них 6 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, 12 тезисов докладов в трудах региональных, Всероссийских и международных конференций, 3 патента на изобретение.

Патенты:

1. Патент 2656466 Российская Федерация, МПК C01G 39/02, C01B 32/00. Способ получения композита диоксид молибдена / углерод: № 2017118827: заявл. 31.05.17: опубл. 05.06.18 / Захарова Г. С., **Фаттахова З. А.**, Джу Ц., Лю. Ю.; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела УрО РАН. - 10 с.: ил.

2. Патент 2732249 Российская Федерация, МПК G01N 27/333, C01G 39/02, C01B 32/00, B82B 3/00, B82Y 30/00. Ионоселективный материал для определения ионов калия: № 2020113177: заявл. 09.04.20: опубл. 14.09.20 / Захарова Г. С., **Фаттахова З. А.**; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела УрО РАН. - 10 с.: ил.

3. Патент 2767917 Российская Федерация, МПК C01G 39/02, B01J 23/28, B01J 35/08, B01J 35/10, B01J 37/04, B01J 37/06, B01J 37/08, B01J 37/12, B01J 37/16, H01M 4/48, H01M 10/052, B82B 3/00, B82Y 40/00. Способ получения наночастиц диоксида молибдена: № 2021130313: заявл. 19.10.21: опубл. 22.03.22 / Захарова Г. С., **Фаттахова З. А.**; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела УрО РАН. - Бюл. № 9. - 10 с.: ил.

Статьи:

1. Zakharova, G. S. Ion sensor activity of α - MoO_3 prepared using microwave-assisted hydrothermal synthesis / G. S. Zakharova, **Z. A. Fattakhova**, A. N. Enyashin // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2019. – V. 840. – P. 187-192.
2. Фаттахова, З. А. Композиты MoO_2/C : синтез, свойства, механизм формирования / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // Журнал неорганической химии. – 2019. – Т. 64, № 7. – С. 458-466.
3. Фаттахова, З. А. Гидротермально-микроволновой синтез α - MoO_3 / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова, Э. Г. Вовкотруб // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66, № 1. – С. 41-48.
4. MoO_2/C composites prepared by tartaric acid and glucose-assisted sol-gel processes as anode materials for lithium-ion batteries / G. S. Zakharova, L. Singer, **Z. A. Fattakhova** [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 863. – P. 1-8.
5. Захарова, Г. С. Синтез и ионоселективные свойства композита MoO_2/C / Г. С. Захарова, **З. А. Фаттахова** // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66, № 10. – С. 1387-1395.
6. Фаттахова, З. А. Композиты на основе оксидов молибдена / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67, № 12. – С. 1881-1890.

Тезисы и материалы докладов:

1. Синтез, морфология и свойства композита MoO_3/C / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, 30 октября - 4 ноября 2017). Иваново: Изд-во Ивановский издательский дом, 2017. С. 178.
2. Нанокompозит MoO_3/C / **З.А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // 3-й междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» (Москва, 21-24 ноября 2017). М: ООО «Буки Веди», 2017. С. 643-644.

3. Функциональный композиционный материал на основе оксида молибдена / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // XVIII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых (Екатеринбург, 21-23 ноября 2017). Екатеринбург: УрФУ, 2017. С. 389-390.

4. Синтез и свойства триоксида молибдена / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // XXVIII Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 100-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова, «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 25-27 апреля 2018). Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2018. С. 326.

5. Гидротермальный синтез наностержней MoO_3 / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, 21-27 мая 2018). СПб: типография «НОВБЫТХИМ», 2018. С. 121.

6. Synthesis and characterization of $\alpha\text{-MoO}_3$ / **Z. A. Fattakhova**, G. S. Zakharova // X Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Суздаль, 1-6 июля 2018). Иваново: Изд-во Ивановский издательский дом, 2018. С. 373-374.

7. Синтез, морфология и свойства композита MoO_2/C / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // XXIX Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 150-летию Периодической таблицы химических элементов, «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 23-26 апреля 2019). Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2019. С. 233.

8. Синтез, свойства и механизм формирования композита MoO_2/C / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // Региональная конференция по фундаментальной и прикладной химии «Химия-XXI век» (Ижевск, 9-11 декабря 2019). Ижевск: Изд-во Удмуртский государственный университет, 2019. С. 182-183.

9. Гидротермальный синтез и ионоселективные свойства композитов MoO_x/C / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // 13-й симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 26-30 октября 2020). Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2020, С. 117.

10. Композит MoO_3/C : синтез, ионоселективные свойства / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // шестой междисциплинарный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 23-27 ноября 2020). М: Центр научно-технических решений (АНО ЦНТР), 2020. С. 250.

11. Ионоселективные свойства композитов на основе оксидов молибдена / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2022» и 14-й симпозиум «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 10-13 октября 2022). Екатеринбург: Изд-во «ДжиЛайм» ООО, 2022. С. 357.

12. Композиты на основе оксидов молибдена: синтез, свойства, применение / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // Молодежная школа по электроаналитической химии и биоанализу, проведенная в рамках VI Международной научно-практической конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2022) (Екатеринбург, 7-11 ноября 2022). Екатеринбург: Издатель индивидуальный предприниматель Шестакова Екатерина Вячеславовна, 2022. С. 307.

Связь диссертации с планами НИР

Данное исследование выполнено в соответствии с темой научно-исследовательской работы ИХТТ УрО РАН № АААА-А19-119031890025-9 «Новые функциональные материалы для перспективных технологий: синтез, свойства, спектроскопия и компьютерное моделирование».

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в непосредственном проведении синтеза углеродсодержащих композитов на основе диоксида молибдена с использованием золь-гель, гидротермального, гидротермально-микроволнового методов, сборе и

обработке результатов исследования материалов методами рентгенофазового анализа (РФА), термического анализа, совмещенного с масс-спектроскопией (ТГ-ДСК-МС анализ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), комбинационного рассеяния (КР), колебательной спектроскопии (ИК), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), в анализе и обработке электрохимических данных и изучении текстурных характеристик (удельная поверхность, объем пор, преимущественный диаметр пор). Автором изготовлены твердофазные ионоселективные электроды на основе оксидов молибдена и проведены исследования по изучению ионоселективных свойств композитов MoO_2/C по отношению к ионам калия. Постановка задач исследования и обсуждение полученных результатов, подготовка и написание научных статей и докладов проведены автором совместно с научным руководителем д.х.н. Г.С. Захаровой.

Съемка спектров рентгеновской дифракции осуществлялась сотрудниками Лаборатории структурного и фазового анализа. Фотоэлектронные спектры записаны д.х.н. М.В. Кузнецовым. Спектры электронного парамагнитного резонанса сняты инженером Е.В. Заболоцкой, к.н.х. М.О. Калинин. Исследование химического состава композитов MoO_2/C выполнено к.х.н. Л.Ю. Булдаковой. Отдельные экспериментальные исследования выполнены в Центрах коллективного пользования (ЦКП). ИК-спектры образцов сняты к.х.н. Е.Ф. Жилиной в ЦКП «Спектроскопия и анализ органических соединений» (ЦКП «САОС»). Исследования с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проведены к.ф.-м.н. А.М. Мурзакаевым в ЦКП «Электрофизика». Электрохимические исследования выполнены под руководством профессора R. Klingeler (Гейдельбергский университет, г. Гейдельберг, Германия).

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите. Представленная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в пунктах: п. 7

«Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация», п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции», п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав с выводами, заключения, списка использованных источников и приложения. Работа изложена на 150 страницах, текст работы содержит 65 рисунков, 26 таблиц и 172 наименования в списке литературы.

Исследования выполнены в лаборатории неорганического синтеза ИХТТ УрО РАН.

ГЛАВА 1. ДИОКСИД МОЛИБДЕНА И КОМПОЗИТЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

1.1 MoO₂: кристаллическая структура, физико-химические свойства

Согласно данным [32], существуют три полиморфные модификации MoO₂: гексагональная фаза (P63/mmc), тетрагональная фаза (P42/mnm) и моноклинная фаза (P21/c). Как известно, свойства оксидов металлов зависят от их кристаллической структуры. Особое внимание исследователей привлекает диоксид молибдена MoO₂ моноклинной модификации с искаженной структурой рутила. Кристаллическая структура моноклинной модификации MoO₂ представлена на рисунке 1.1. Структура состоит из октаэдров MoO₆ (вершины октаэдров заняты атомом O, а атом Mo расположен в центре октаэдра), которые образуют каналы вдоль оси *a* [33]. MoO₂ содержит два типа металлических связей Mo-Mo с разной длиной связи (расстояния Mo-Mo составляют 0,25 и 0,31 нм), что обуславливает хорошую электропроводность. Диоксид молибдена не растворим в воде. Температура плавления составляет 1100°C [34].

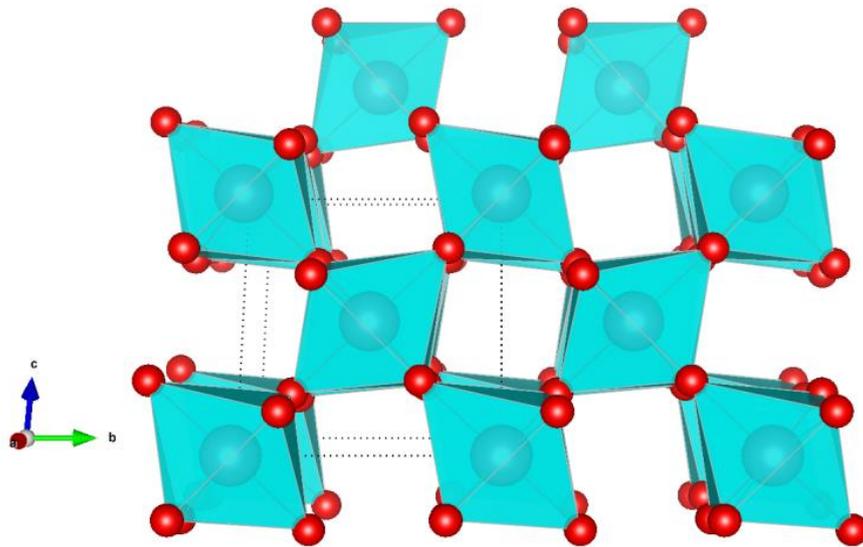


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура MoO₂

1.2 Композит, классификация композитов

Согласно данным [35], композитом (композиционным или композитным материалом) называют материал, изготовленный из двух или более компонентов и состоящий из двух или более фаз с существенно различными физическими и/или химическими свойствами, которые в сочетании приводят к появлению нового материала с характеристиками, отличными от характеристик отдельных компонентов.

Как правило, двумя основными компонентами композита являются матрица и наполнитель. Используя различные матрицы и наполнители, изменяя их соотношение и другие параметры, получают огромный спектр материалов с различным набором свойств. Композитные материалы классифицируются в соответствии с типом используемых компонентов. Согласно данным [36], по природе матрицы различают композиционные материалы с полимерной, керамической и металлической матрицей. Также композиционные материалы классифицируются по типу наполнителя. Наиболее распространенный вид наполнителей для композиционных материалов – это дисперсные наполнители различной природы. Волокнистые наполнители занимают второе место после дисперсных по объему использования. Волокна могут быть длинные или короткие, по-разному ориентированы в матрице композита. Могут применяться в виде нитей, жгутов, при создании конструкционных, высокопрочных композиционных материалов. Волокна можно также сплести в полотно и пропитать матрицей. Тем самым получают композиционный материал, наполненный листовым наполнителем. Отдельно выделяют нанокompозиты – это композиты, в которых размер наполнителя находится в нанодиапазоне до 100 нм.

Углеродсодержащие композиты на основе оксидов металлов можно отнести к композиционным материалам с керамической матрицей и углеродным наполнителем различного типа.

1.2.1 Методы синтеза композита MoO₂/C

В литературе описаны различные способы получения углеродсодержащих композитов на основе диоксида молибдена. Композиты MoO₂/C могут быть получены с использованием методов электроспиннинга [37-40], термолиза [41], золь-гель технологии [42], гидротермального метода [43], самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [44], спрей-пиролиза [45] и т.д. С точки зрения введения углерод в состав композита MoO₂/C, все известные методы синтеза можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся способы, в которых источник углерода остается неизменным на протяжении всего процесса получения MoO₂/C. К таким источникам углерода можно отнести углерод [46-54], углеродные нанотрубки [55-58], оксид графена [59-69], волокно [70-73]. Недостатком указанного способа введения углеродсодержащих компонентов является необходимость проведения активации поверхности углеродного компонента, а также при этом не обеспечивается полная гомогенизация конечного продукта. Использование углеродсодержащих соединений, которые легко карбонизируются при синтезе композита, характерно для группы методов. Такой подход к получению MoO₂/C является наиболее эффективным и обеспечивает равномерное распределение углерода в композите. Несомненным его преимуществом является возможность вводить углерод в состав композита *in situ*, т.е. в процессе формирования композита при разложении органической компоненты. В качестве источника углерода могут быть использованы различные органические соединения, такие как карбоновые кислоты (олеиновая, аскорбиновая), спирты (этиленгликоль, этанол), полимеры (полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон, полиакрилонитрил, поливиниловый спирт, поливинилденфторид), амины (доциламин, допамин), сахараиды (агар, сахароза, глюкоза), соли (карбоксиметилцеллюлоза натрия, альгинат натрия, бикарбонат аммония) и т.д. В качестве источника молибдена используются металлический молибден, оксиды (триоксид и диоксид молибдена),

водорастворимые соли (молибдат аммония, парамолибдат аммония, молибдат натрия), кислоты (пероксомолибденовая кислота, молибденовая кислота).

Известно, что физико-химические свойства, морфология, текстурные и размерные характеристики в значительной степени определяются условиями получения соединений. Термолизом смеси MoO_3 и олеиновой кислоты $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ получают MoO_2/C в виде наностержней диаметром 200 нм и длиной до 8 мкм, с удельной поверхностью $45,7 \text{ м}^2/\text{г}$ и содержанием углерода в составе композита 15,1 вес. % [74]. Использование молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ вместо MoO_3 в вышеуказанной реакционной массе позволяет получать композит MoO_2/C в виде наночастиц, наночетов в зависимости от молярного соотношения $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 : \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ [75]. Композиты MoO_2/C с морфологией наночетов и наночастиц при этом характеризуются удельной поверхностью и содержанием углерода $42,6 \text{ м}^2/\text{г}$, 7,1 вес. % и $18,9 \text{ м}^2/\text{г}$, 4,3 вес. %, соответственно. Согласно данным [76], агломерированные наносферы MoO_2/C диаметром 15–25 нм с содержанием углерода 18,31 вес. % и удельной поверхностью $70,01 \text{ м}^2/\text{г}$ могут быть получены гидротермальной обработкой парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с использованием в качестве источника углерода аскорбиновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Добавление в реакционную массу, состоящую из $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, поливинилпирролидона $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ позволяет получать MoO_2/C с морфологией полых наносфер размером до 200 нм, характеризующийся удельной поверхностью $60,2 \text{ м}^2/\text{г}$ и содержанием углерода 10,5 вес. % [77]. Сильно агломерированные частицы MoO_2/C неправильной формы размером 10 нм с удельной поверхностью $27,5 \text{ м}^2/\text{г}$ и содержанием углерода 15 вес. % получают гидротермальной обработкой смеси пероксомолибденовой кислоты в присутствии этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ с последующим отжигом в инертной атмосфере [78]. Использование в качестве источника углерода полиэтиленгликоля $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ позволяет получать композит MoO_2/C в виде сфер размером 0,8–1,4 мкм [79]. При этом, варьируя температуру отжига прекурсора, можно получать композиты MoO_2/C с содержанием углерода 4,37–9,82 вес. % и удельной поверхностью до $77,1 \text{ м}^2/\text{г}$. MoO_2/C с удельной поверхностью $19,26 \text{ м}^2/\text{г}$ с размерами

частиц 10–30 нм, покрытых слоем углерода толщиной примерно 2 нм, получают гидротермальной обработкой смеси $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ с последующим отжигом в инертной атмосфере [80]. Добавление $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ в вышеуказанный раствор позволяет увеличить размер частиц композита MoO_2/C до 60–80 нм [81]. Содержание углерода и удельная поверхность MoO_2/C составляет 6 вес. % и 40 $\text{m}^2/\text{г}$, соответственно. Полые сферы размером 0,8 мкм с удельной поверхностью до 102,1 $\text{m}^2/\text{г}$ и содержанием углерода в составе композита до 21,9 вес. % могут быть синтезированы термическим восстановлением смеси молибдата натрия Na_2MoO_4 , этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в присутствии поверхностно-активного вещества цетилтриметиламмония бромида $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ [82]. Композит MoO_2/C с морфологией нановолокон со структурой ядро-оболочка, с удельной поверхностью 9,62 $\text{m}^2/\text{г}$ может быть получен термолизом смеси триоксида молибдена MoO_3 и волокон полиакрилонитрила $(\text{CH}_2\text{CHCN})_n$ [83]. Обработкой смеси парамолибдата аммония и поливинилового спирта в золь-гель условиях с последующим отжигом в инертной атмосфере получают MoO_2/C в виде микрострежней с удельной поверхностью до 1,34 $\text{m}^2/\text{г}$ и содержанием углерода до 44 вес. % [84]. Агломерированные наночастицы MoO_2 , инкапсулированные в трехмерную пористую углеродную матрицу, получают обработкой смеси $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и карбоксиметилцеллюлозы натрия в присутствии темплата хлорида натрия NaCl [85]. При этом содержание углерода и удельная поверхность достигают 45,15 вес. % и 169,3 $\text{m}^2/\text{г}$, соответственно. Наночастицы MoO_2 размером 50–200 нм в матрице углерода получают золь-гель обработкой смеси парамолибдата аммония и альгината натрия, используемого в качестве источника углерода [86]. Содержание углерода (36–66,7%) и удельная поверхность (25,22–210,14 $\text{m}^2/\text{г}$) регулируются температурой отжига. Частицы MoO_2 размером 30–70 нм, инкапсулированные в углеродную матрицу, получают золь-гель обработкой смеси $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, агара $(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_9)_n$ и бикарбоната аммония NH_4HCO_3 [87]. Данный композит характеризуется содержанием углерода до 45,96 вес. % и удельной поверхностью 27 $\text{m}^2/\text{г}$. Композит MoO_2/C с морфологией наноцветов с содержанием углерода 5 вес. % получают термолизом смеси MoO_2 и поливинилденфторида (ПВДФ),

используемых в качестве источника молибдена и углерода, соответственно [88]. MoO_2/C с морфологией сфер размером 0,8–1,2 мкм с содержанием углерода до 41,5 вес. % получают гидротермальной обработкой смеси парамолибдата аммония в присутствии резцина и формальдегида с последующим отжигом в токе азота [89]. Термическим восстановлением смеси MoO_3 и доциламина $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}$ получают композит с хлопьеподобной морфологией, содержанием углерода 20,4 вес. % и удельной поверхностью $7,5 \text{ м}^2/\text{г}$ [90]. Композит с морфологией, подобной цветам размером 1,5–4 мкм, может быть получен по золь-гель технологии с использованием в качестве источника углерода допамина [91-93]. Содержание углерода в композите MoO_2/C может достигать 62 вес. %, удельная поверхность – $385 \text{ м}^2/\text{г}$.

Наиболее привлекательным источником углерода, выполняющим одновременно и роль сильного восстановителя в процессе получения композита MoO_2/C , является глюкоза. В отличие от карбоновых кислот и других используемых углеродсодержащих органических соединений, глюкоза, имеющая циклическое строение, легко подвергается карбонизации в гидротермальных условиях при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$ с образованием сферических частиц углерода [94]. Кроме того, глюкоза относится к экологически чистым и дешевым источникам углерода. Так, гидротермальная обработка с последующим отжигом в атмосфере аргона смеси MoO_2 и глюкозы позволяет получать композит с морфологией полых микросфер размером ~ 10 мкм с содержанием углерода 14,47 вес. % [95]. Полые сферы MoO_2/C , инкапсулированные в углеродную пленку, получают термолизом смеси MoO_2 и глюкозы в присутствии NaCl [96]. Термолизом смеси MoO_3 и глюкозы могут быть получены композиты MoO_2/C в виде наноллистов, характеризующиеся удельной поверхностью до $43,7 \text{ м}^2/\text{г}$ и содержанием углерода 25,4 вес. % [97-99]. Добавление этанола в реакционную смесь MoO_3 и глюкозы приводит к формированию композита MoO_2/C с морфологией наноремней шириной 200 нм и длиной 5–10 мкм с удельной поверхностью $46,9 \text{ м}^2/\text{г}$ и содержанием углерода до 23,8 вес. % [28]. Варьирование температуры прокаливании смеси $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и глюкозы позволяет

целенаправленно получать MoO_2/C с заданной морфологией. Так, при температуре отжига 400°C образуются частицы MoO_2/C с морфологией наноремней шириной 10 нм и длиной менее 25 нм, повышение температуры пиролиза до 600°C приводит к формированию сферических частиц размером ~ 23 нм, ступенчатый же отжиг при температурах 400 и 700°C позволяет увеличить размер сфер до 39 нм [100]. При этом содержание углерода в композите MoO_2/C изменяется от 16,8 до 25,1 вес. %. Гидротермальная обработка смеси $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и глюкозы в присутствии $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ с последующим отжигом в атмосфере аргона позволяет получать полые сферические частицы MoO_2/C размером 150–200 нм [101].

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

Из проведенного исследования литературных данных по синтезу углеродсодержащих композитов на основе диоксида молибдена следует, что корреляции между условиями синтеза (состав реакционной массы, метод синтеза), составом композита (содержание углерода в композите), текстурными характеристиками и термическими свойствами композитов MoO_2/C не установлены. Поэтому нами были предприняты попытки выявить влияние условий формирования композита MoO_2/C на его физико-химические свойства, а именно на возможность варьирования содержания углерода в составе композита MoO_2/C и на изменение текстурных характеристик.

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, МЕТОДЫ СИНТЕЗА И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

2.1 Исходные вещества

Для синтеза композиционных материалов MoO_2/C в качестве источника Mo использовали порошок металлического молибдена (99,9 мас. % Mo), 30%-ный раствор пероксида водорода марки “ос.ч.”. Винная кислота $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ марки “ос.ч.” и глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ марки “х.ч.” выступали в качестве источников углерода.

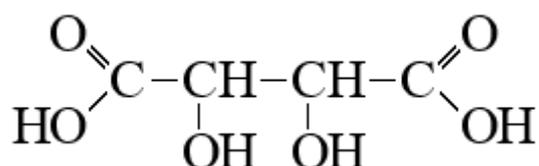


Рисунок 2.1 – Молекулярная структура $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$

Реакционная способность органических компонентов определяется их молекулярной структурой. Винная кислота, относящаяся к оксикарбоновым кислотам, отличается наличием не только двух карбоксильных групп (-COOH), свойственных для всех карбоновых кислот, но и двух гидроксильных групп (-OH), свойственных для спиртов (рисунок 2.1). Это позволяет проявлять свойства, характерные как для кислот (диссоциация), так и для спиртов, участвуя в окислительно-восстановительных реакциях. Согласно литературным данным [102, 103], винная кислота может выступать в качестве хелатирующего агента.

Глюкоза, являясь типичным представителем альдогексоз, характеризуется наличием карбонильной (альдегидной) (-CHO) и пяти гидроксильных групп (-OH). Это позволяет проявлять свойства, характерные как для альдегидов, так и для спиртов, участвуя в окислительно-восстановительных реакциях [104]. Молекула глюкозы может существовать в открытой (ациклической) и кольцевой (циклической) форме (в равновесии), причем последняя является результатом внутримолекулярной реакции между атомом углерода карбонильной группы и гидроксильной группой пятого атома углерода, приводящей к образованию

полуацетальной группы. На рисунке 2.2 представлены открытая (D-C₆H₁₂O₆) и кольцевая форма (α-D-C₆H₁₂O₆) глюкозы.

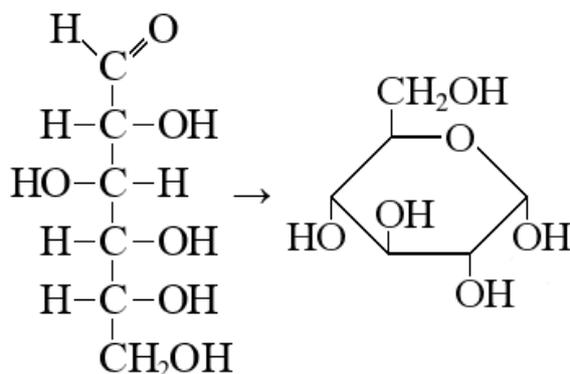


Рисунок 2.2 – Открытая и кольцевая формы C₆H₁₂O₆

2.2 Методы синтеза

Исследование условий формирования композитов MoO₂/C проводили с использованием золь-гель (ЗГ), гидротермального (ГТ), гидротермально-микроволнового (ГТ-МВ) методов синтеза с последующим отжигом в токе азота. На рисунке 2.3 представлена условная схема синтеза углеродсодержащих композитов на основе оксида молибдена.

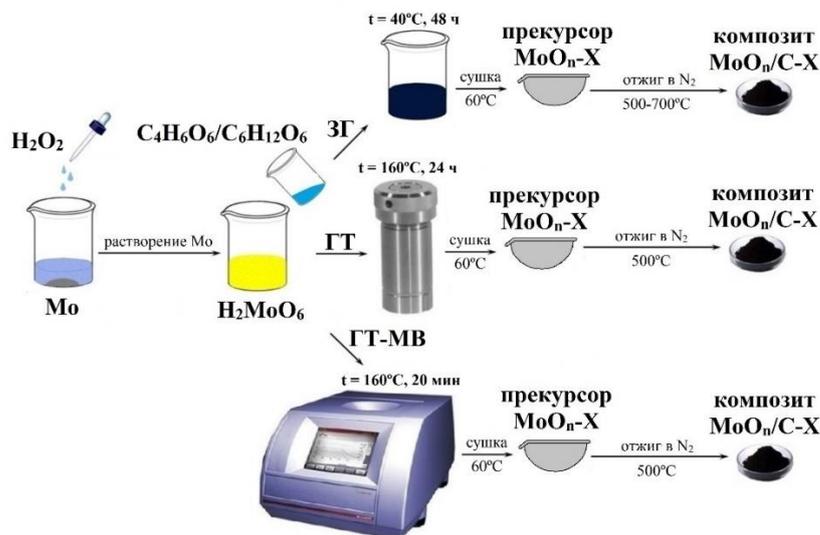


Рисунок 2.3 – Схема синтеза композитов на основе оксидов молибдена.

Прекурсоры и композиты на их основе обозначены как MoO_n-X, MoO_n/C-X, где X – мольное содержание органической компоненты, n = 2 или 3.

Далее более детально рассмотрим особенности проведения экспериментальной части каждого из применяемых методов синтеза.

2.2.1 Золь-гель метод

Одним из методов синтеза композитов MoO_2/C , который применялся в данной работе, является традиционный золь-гель метод. Золь-гель метод синтеза осуществляли следующим образом: на первой стадии порошок молибдена растворяли при охлаждении ($5-10^\circ\text{C}$) в H_2O_2 с образованием желтого раствора пероксомолибденовой кислоты H_2MoO_6 . К полученному раствору при перемешивании добавляли водные растворы $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ или $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в молярном соотношении $\text{Mo} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 / \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : (0,25-2)$. Полученную реакцию массу перемешивали на магнитной мешалке при 40°C в течение 48 ч. Установлено, что при молярных соотношениях $\text{Mo} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = 1 : (0,5-2)$ наблюдается образование раствора темно-синего цвета, который упаривали досуха. Восстановление ионов молибдена (VI) при использовании в качестве источника углерода глюкозы наблюдается при молярных соотношениях $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : (1-2)$. Продукты, полученные после золь-гель процесса, независимо от типа используемого источника углерода, использовали в качестве прекурсоров и обозначали как $\text{MoO}_n\text{-X}$, где X – мольное содержание органической компоненты в реакционной массе, а $n = 2$ или 3 в зависимости от фазового состава. На второй стадии прекурсоры $\text{MoO}_n\text{-X}$ подвергали прокаливанию в токе азота со скоростью 5 град/мин при температуре $500-700^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Полученные образцы обозначали как $\text{MoO}_n/\text{C-X}$.

2.2.2 Гидротермальный синтез

Другим классическим методом синтеза MoO_2/C , применяемым в данной работе, является гидротермальный синтез. Гидротермальный синтез осуществляли в герметичных тефлоновых стаканах, помещённых в стальные автоклавы фирмы Parr Instrument Co. (США) (рисунок 2.4). Указанный автоклав устойчив к коррозии

в агрессивных средах. Он выдерживает температуру до 220°C. На первой стадии порошок молибдена растворяли при охлаждении (5–10°C) в H₂O₂ с образованием жёлтого раствора пероксомолибденовой кислоты H₂MoO₆. К полученному раствору при перемешивании добавляли водные растворы C₄H₆O₆ или C₆H₁₂O₆ в молярном соотношении Mo : C₄H₆O₆ / C₆H₁₂O₆ = 1 : (0,25–2). Реакционную смесь помещали в автоклав (степень заполнения 60–80 %) и подвергали гидротермальной обработке при 160°C и избыточном давлении 618 кПа в течение 24 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры. Полученные осадки отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Следует отметить, что при гидротермальной обработке реакционной смеси состава Mo : C₄H₆O₆ = 1 : (0,85–1) и Mo : C₆H₁₂O₆ = 1 : 0,5 осадок не формируется. Поэтому реакционные растворы после завершения гидротермальной реакции упаривали до получения твёрдого остатка. Продукты, полученные при гидротермальной обработке реакционной массы, независимо от типа используемого источника углерода, использовали в качестве прекурсоров и обозначали как MoO_n-X, где X – мольное содержание винной кислоты или глюкозы в реакционной массе, а n меняется от 2 до 3 в зависимости от фазового состава. На второй стадии прекурсоры MoO_n-X подвергали прокаливанию в токе азота со скоростью 5 град/мин при температуре 500°C в течение 1 ч. Полученные образцы обозначали как MoO_n/C-X.



Рисунок 2.4 – Установка для гидротермального синтеза: тефлоновый стакан и стальной автоклав объемом 50 см³

2.2.3 Гидротермально-микроволновой синтез

Несмотря на универсальность и широкое распространение традиционных способов (золь-гель, гидротермальный метод) получения неорганических оксидных материалов и композитов на их основе, имеются определённые технологические сложности, обусловленные многостадийностью и длительностью процесса. В последнее время исследователи также все чаще начали применять одну из модификаций гидротермального метода, в которой нагрев производится посредством микроволнового воздействия [105, 106]. Данный метод получил название «гидротермально-микроволновой» (ГТ-МВ). По сравнению с классическими методами синтеза, ГТ-МВ синтез имеет следующие преимущества: высокая скорость протекания реакции, низкая продолжительность синтеза, равномерный нагрев всего объема реакционной среды, наличие перемешивания, обеспечивающего фазовую и морфологическую однородность продукта.

Микроволновой синтез проводили в реакторе Monowave 300 фирмы Anton Parr (США) (рисунок 2.5а). Данный прибор является одномодовым микроволновым реактором и предназначен для маломасштабного микроволнового синтеза в научно-исследовательских лабораториях. Реакция проводится в герметизированных сосудах в малом масштабе (рисунок 2.5б). Реакционный сосуд выполнен из боросиликатного стекла. Температурный диапазон составляет 0–310°C, время – до 240 мин, диапазон давления от 0 до 3200 кПа. Одиночный магнетрон выдаёт до 850 Вт микроволновой мощности в непрерывном режиме с возможностью регулировки во всем диапазоне мощностей. Частота магнетрона 2455 МГц. Сложное программное обеспечение не допускает теплового перегрева, а дизайн микроволнового аппликатора обеспечивает предельную однородность плотности поля, что дает эффективный нагрев при любом масштабе реакции и даже при использовании растворителей с низким СВЧ-поглощением. Точно отрегулированный ИК-датчик контролирует внутреннюю температуру реактора вплоть до 300°C. Кроме того, опционально доступен рубиновый термометр с быстрым откликом, с непосредственным погружением термометра в реакционную

смесь. Контроль давления вплоть до 3000 кПа (30 бар) обеспечивается с помощью неинвазивного гидравлического поршня, встроенного в шарнирную крышку. Для охлаждения реакционного сосуда используется сжатый воздух.

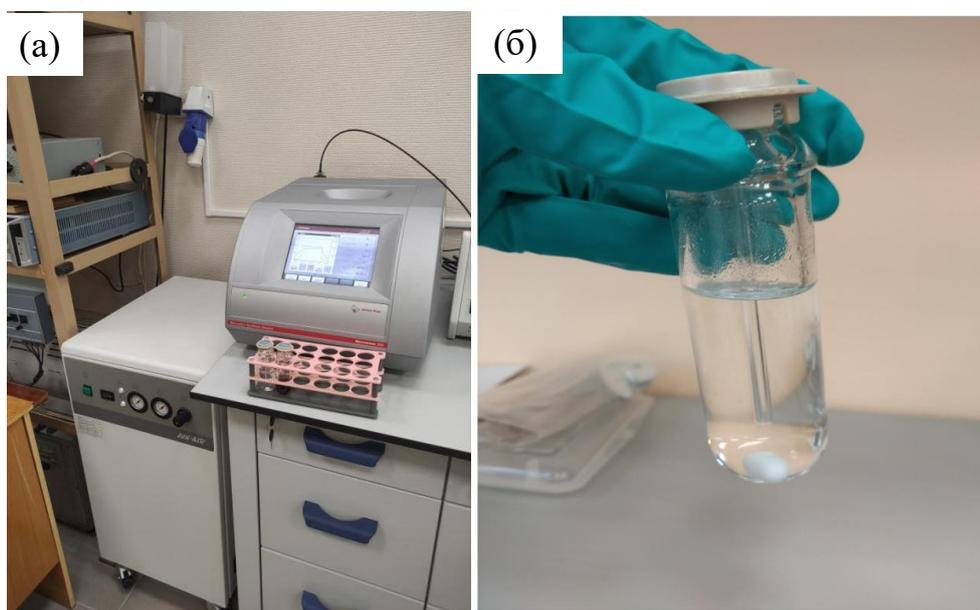


Рисунок 2.5 – Внешний вид микроволнового реактора Monowave 300 (а),
реакционный сосуд (б)

ГТ-МВ синтез композитов MoO_2/C осуществляли следующим образом. На первой стадии порошок молибдена растворяли при охлаждении ($5\text{--}10^\circ\text{C}$) в H_2O_2 с образованием желтого раствора пероксомолибденовой кислоты H_2MoO_6 . К полученному раствору при перемешивании добавляли водные растворы $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ или $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в молярном соотношении $\text{Mo} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 / \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : (0,25\text{--}2)$. Гидротермально-микроволновую обработку реакционной массы проводили при температуре 160°C и избыточном давлении 16 бар (1600 кПа) в течение 20 мин, а затем реакционную массу охлаждали до комнатной температуры. В результате, независимо от типа и содержания органической компоненты, образуются растворы темно-синего цвета, которые упаривали досуха. Продукты, полученные после гидротермально-микроволновой обработки реакционной массы, использовали в качестве прекурсоров и обозначали как $\text{MoO}_n\text{-X}$, где X – мольное содержание винной кислоты или глюкозы в реакционной массе, а $n = 2$ или 3 в зависимости от фазового состава. На второй стадии прекурсоры $\text{MoO}_n\text{-X}$ подвергали

прокаливанию в токе азота со скоростью 5 град/мин при температуре 500°C в течение 1 ч. Полученные образцы обозначали как MoO_n/С-Х.

2.3 Методы аттестации

2.3.1 Рентгенофазовый анализ

Для аттестации фазового состава полученных соединений и расчёта параметров их кристаллической решётки использовался рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на аппаратах типа ДРОН-2 и Shimadzu XRD-7000. Съёмку проводили в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием CuK α излучения ($\lambda = 1.540590$ А) в интервале углов $2\theta = 5-70^\circ$ с шагом $0,03^\circ$, с выдержкой 2 сек на шаг. Идентификацию фаз проводили с помощью картотеки ICDD, ICSD и программного комплекса WinXPow. Обработка результатов рентгенографических исследований осуществлялась с помощью программного обеспечения Peak Find, Powder Cell, Full Prof. С использованием уравнения Шеррера была проведена оценка среднего размера частиц [107]:

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

где $D_{\text{ср}}$ – размер кристаллита, k – безразмерный коэффициент формы частиц, равный 0,9–0,93 (постоянная Шеррера), β – ширина пика на половине высоты, θ – брегговский угол, λ – длина волны рентгеновского излучения.

2.3.2 Сканирующая электронная микроскопия

Исследование морфологии образцов изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM 6390 LA (W-катод) фирмы JEOL (Япония) и VEGA COMPACT (термоэмиссионный W-катод) фирмы TESCAN (Чехия). Напряжение на катоде составляло от 15 до 20 кВ.

2.3.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Морфология и микроструктура частиц полученных образцов исследовалась с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-2100 (Япония) с LaB_6 катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ с разрешением 0,19 нм в точке и 0,14 нм по линии. Обработка данных и анализ фотографий проводились с помощью программного пакета Gatan Digital Micrograph 3.6, позволяющего проводить быстрые прямое (FFT – fast Fourier transform) и обратное Фурье-преобразования (IFFT – inverse fast Fourier transform), необходимые для определения межплоскостных расстояний.

2.3.4 Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектры образцов снимали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum Two В фирмы Perkin–Elmer (США) в диапазоне $370\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на приставке диффузного отражения. Анализ колебательных спектров выполнен с использованием литературных и справочных данных.

2.3.5 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на конфокальном рамановском дисперсионном спектрометре inVia Reflex (Renishaw) с использованием твердотельного лазера RL532-08 мощностью 100 мВт и длиной волны 532 нм в диапазоне частот $50\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Для понижения поглощения лазерного излучения, приводящего к нагреву образца и изменению его структуры, мощность лазера уменьшили до 1%. Исследование образцов осуществляли при комнатной температуре на воздухе в геометрии обратного рассеяния с помощью конфокального микроскопа Leica DML. Спектральное разрешение прибора составляло $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$, размер лазерного луча был 1 мкм, время экспозиции одного спектра варьировалось от 10 до 20 секунд, количество сканирований (количество циклов накопления сигнала) – 5. Калибровку шкалы осуществляли с

использованием стандартного образца – монокристаллического кремния (520 см^{-1}).

2.3.6 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Измерения рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) MoO_2/C проводились на спектрометре VG ESCALAB MK II с немонахроматическим Mg K α источником. Во время измерений вакуум в камере анализатора спектрометра поддерживался на уровне 10^{-8} Па. Сканирование проводилось в диапазоне энергий связи 0–1000 эВ с шагом 0,1–0,5 эВ. Коррекция заряда производилась с помощью пика C 1s при 284,5 эВ. Полученные данные обрабатывались с помощью программного пакета XPSPeak 41.

2.3.7 Электронный парамагнитный резонанс

Для изучения структуры, парамагнитных ионов в исследуемых объектах получены спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на приборе CMS 8400 фирмы Adani. Съёмку проводили при комнатной температуре в полях от 300 до 370 мТл при модуляции 200 мкТл с ослаблением СВЧ до 10 дБ со скоростью развертки 180 с.

2.3.8 Термический анализ, совмещенный с масс-спектроскопией

Для исследования термической стабильности образцов был проведен термический анализ. Термический анализ выполняли с использованием прибора STA 449 F3 Jupiter фирмы Netzsch (Япония), совмещённого с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 D Aeolos, при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха до 600–850°C (ТГ–ДСК–МС). Полученные данные были обработаны с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus. Эта конфигурация измерительного комплекса позволяет при нагревании образца одновременно фиксировать изменение массы (ТГ) и теплового потока (ДСК), а также анализировать состав газовой фазы в измерительной камере. Поток газовой

смеси через кварцевый капилляр поступает в масс-спектрометр. В масс-спектрометре происходит ионизация газовой смеси электронным ударом (энергия 100 эВ). Затем происходит разделение ионов по их соотношению массы к заряду m/z , которое, в свою очередь, определяется траекториями движения ионов, задаваемыми магнитным полем, с последующим детектированием фотоэлектронным умножителем. Для каждой величины m/z иона регистрируется величина ионного тока.

2.3.9 Химический анализ

Химический анализ использовали для определения содержания углерода в композитах. Определение углерода проводили с помощью экспресс-анализатора «Метавак-CS-30». Метод основан на сжигании навески пробы в токе кислорода и определении количества образовавшегося диоксида углерода путем измерения поглощённого им инфракрасного излучения. Методика определения свободного углерода основана на том, что элементарный углерод не взаимодействует с неокисляющими кислотами (хлороводородной, фтороводородной), в отличие от углерода, связанного с металлами. Определение проводили следующим образом: навеску анализируемого образца массой 0,05–0,10 г помещали в платиновую чашку, приливали 30–50 мл HF и несколько капель HNO₃, нагревали. После окончания растворения содержимое чашки упаривали до влажных солей, приливали ~ 20–30 мл дистиллированной воды и вновь упаривали. Операцию упаривания с водой повторяли 2–3 раза. Далее раствор отфильтровывали через асбестовый фильтр, осадок на фильтре промывали водой до pH 7. Осадок вместе с фильтром переносили в фарфоровые лодочки, высушивали при 90–100°C. Подготовленные таким образом лодочки с исследуемым веществом помещали в трубчатую печь, производили сжигание образца в токе кислорода при температуре 1150–1200°C и определяли содержание несвязанного углерода с помощью экспресс-анализатора.

2.3.10 Метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота

Текстурные характеристики (удельная поверхность, объем пор, преимущественный диаметр пор) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Gemini VII фирмы Micromeritics. Удельную поверхность порошков рассчитывали по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Анализ пористости материалов выполняли с использованием данных изотерм сорбции по методу Баррета–Джойнера–Халенда (БДХ). Пробоподготовка исследуемого образца перед проведением измерений включает дегазацию на установке Vac Prep 061 при температуре 150°C в течение 2 ч в вакууме.

2.3.11 Электрохимические измерения

Электрохимические свойства материалов были изучены в составе анодного полуэлемента для литий-ионных источников тока. Электрохимические измерения проводились в ячейках типа Swagelok [108]. Рабочий электрод готовили путём смешивания синтезированного материала, электропроводящей добавки (углеродная сажа) и полимерного связующего поливинилиденфторида, растворенного в N-метил-2-пирролидоне. Полученную гомогенизированную суспензию наносили на токоподвод из медной сетки. Далее электроды сушили в вакуумной печи при 80°C и давлении 10 мбар в течение ночи, прессовали и снова сушили.

Сборку электрохимических ячеек Li|жидкий электролит|MoO₂/C проводили в перчаточном боксе, заполненном аргоном, с контролируемой влажностью и концентрацией кислорода. В качестве противоэлектрода использовали фольгу из чистого металлического лития (Aldrich). Электроды были разделены сепаратором из стекловолокна (Whatman GF/D). Электролитом служил 1 М раствор LiPF₆ в смеси этиленкарбоната и диэтилкарбоната (1:1 по массе).

Процессы внедрения-экстракции лития в отрицательный электрод на основе MoO₂/C исследовали методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования в области потенциалов 0,01–3,0 В

относительно Li/Li^+ -электрода при помощи потенциостата VMP3 (BioLogic). Циклическую развертку проводили со скоростью развертки потенциала 0,1 мВ/с при плотности тока 100 мАг^{-1} . Электрохимическое тестирование проводили при 25°C .

2.3.12 Исследование ионоселективных свойств

Синтезированные соединения исследовали в качестве электродноактивных веществ (ЭАВ) твердофазного ионоселективного электрода для определения рН и ионов калия в растворе [109]. Электроды изготавливали следующим образом: синтезированный порошок тщательно смешивали с 2 мл 5% раствора поливинилхлорида в тетрагидрофуране и 0,1 мл дибутилфталата, затем активную массу наносили на графитовый стержень. Рабочий элемент электрода закрепляли в инертном корпусе. На рисунке 2.6 представлено схематическое изображение конструкции ионоселективного электрода (ИСЭ), где 1 – чувствительный элемент (пленочная мембрана); 2 – графитовый стержень; 3 – химический стойкий корпус; 4 – металлический провод.

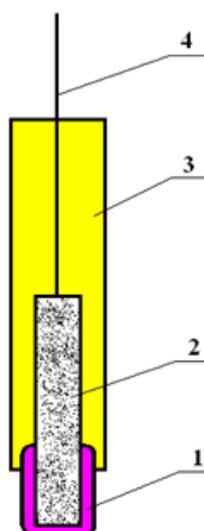


Рисунок 2.6 – Внешний вид ионоселективного электрода

Исследование ионоселективной функции электродов проводили путем измерения ЭДС гальванического элемента электрод|исследуемый раствор||KCl нас., AgCl|Ag.

Рабочие растворы с концентрацией $1 \cdot 10^{-6}$ – 10^{-1} М готовили растворением хлорида калия KCl в дистиллированной воде методом разбавления растворов. Калиевую функцию электродов изучали в растворах с постоянной ионной силой $\mu = 0,01$, чтобы исключить влияние посторонних ионов на ее значение. Ионную силу создавали добавлением 10^{-1} М раствора NaCl. Водородную функцию электродов изучали в буферных растворах, контролируя pH раствора стеклянным pH-электродом. Измерение потенциала проводили иономером И-130.2М в режиме вольтметра с точностью $\pm 0,5$ мВ. Перед исследованием электрод выдерживали в 10^{-3} М растворе KCl в течение 24 ч.

Для определения коэффициентов потенциометрической селективности использовали метод непрерывных растворов [110]. Согласно данному методу, потенциалы ионоселективного электрода измеряют в серии смешанных растворов, содержащих переменные концентрации ионов А и В, причем эти концентрации изменяли навстречу друг другу. При некотором соотношении активностей ионов А и В на кривой наблюдали перегиб. Путем экстраполяции линейных участков градуировочной кривой находили точку, в которой существовало равенство потенциалов $E_A = E_B$. Преимущество данного метода состояло в том, что в области средних и малых ионных сил коэффициенты селективности не зависели от ионной силы раствора.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2

В настоящей главе подробно рассмотрены способы получения углеродсодержащих композитов MoO_2/C и методы исследования их фазового состава и кристаллической структуры (РФА, ПЭМ), колебательной структуры (ИК-, КР-спектроскопия), поверхности (РФЭС), структуры (ЭПР), химического состава (химический анализ), морфологических особенностей (СЭМ, ПЭМ), текстурных характеристик (метод низкотемпературной адсорбции азота),

термической стабильности (ТГ–ДСК–МС). Применяемые методы исследований позволили обеспечить комплексный подход к выявлению взаимосвязи между условиями синтеза, механизмом формирования, составом, физико-химическими и электрохимическими свойствами синтезированных композитов MoO_2/C .

ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ, МОРФОЛОГИИ КОМПОЗИТОВ MoO₂/C

Основной материал главы изложен в работах:

1. Фаттахова, З. А. Композиты MoO₂/C: синтез, свойства, механизм формирования / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // Журнал неорганической химии. – 2019. – Т. 64, № 7. – С. 458-466.
2. Захарова, Г. С. Синтез и ионоселективные свойства композита MoO₂/C / Г. С. Захарова, **З. А. Фаттахова** // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66, № 10. – С. 1387-1395.
3. Фаттахова, З. А. Композиты на основе оксидов молибдена / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67, № 12. – С. 1881-1890.
4. Фаттахова, З. А. Гидротермально-микроволновой синтез α-MoO₃ / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова, Э. Г. Вовкотруб // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66, № 1. – С. 41-48.

3.1 Композиты MoO₂/C, полученные с использованием в качестве источника углерода винной кислоты

В данном разделе детально рассмотрены условия формирования композитов MoO₂/C в гидротермальных, гидротермально-микроволновых условиях и при применении золь-гель технологий с последующим отжигом в токе азота. Установлена закономерность влияния винной кислоты, используемой в качестве источника углерода, и методов синтеза на кристаллическую структуру, фазовый состав, морфологию, термические, текстурные характеристики полученных композитов MoO₂/C.

3.1.1 Исследование условий синтеза и характеристик композитов MoO_2/C , полученных по золь-гель технологии

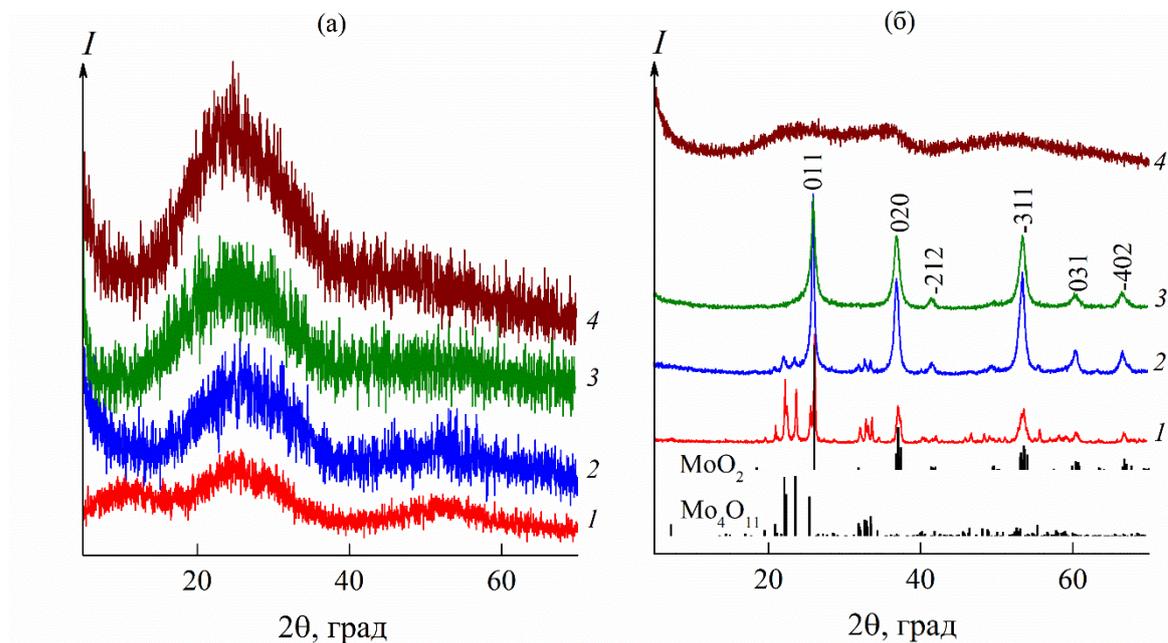


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$ (а), композитов $\text{MoO}_n/\text{C-X}$ (б) при $X = 0,5$ (1); $0,85$ (2); 1 (3); $1,5$ (4) и позиции брэгговских пиков MoO_2 (ICDD 01-072-4534) и Mo_4O_{11} (ICDD 03-065-0397)

Согласно данным РФА, порошки прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$, полученные золь-гель методом, независимо от содержания винной кислоты в реакционной массе, характеризуются низкой степенью кристалличности (рисунок 3.1а). Термолиз $\text{MoO}_n\text{-X}$ в токе азота при температуре 500°C в течение 1 ч приводит к формированию хорошо окристаллизованных продуктов, состав которых определяется молярным соотношением исходных реагентов (рисунок 3.1б). Установлено, что при $X = 0,5$ формируется продукт на основе Mo_4O_{11} (ICDD № 03-065-0397) с примесью MoO_2 . Фазовое соотношение оксидов молибдена $\text{Mo}_4\text{O}_{11} : \text{MoO}_2$ составляет примерно 56 масс.% : 44 масс.%. Стоит отметить, что при $X = 0,85$ происходит формирование продукта на основе MoO_2 с примесью Mo_4O_{11} . Фазовое соотношение $\text{MoO}_2 : \text{Mo}_4\text{O}_{11}$ составляет около 83 масс.% : 17 масс.%. При увеличении содержания углеродной компоненты в реакционной массе до $X = 1$ наблюдается образование однофазного продукта на основе MoO_2 . Дальнейшее повышение содержания $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ приводит к аморфизации конечного продукта ($X \geq$

1,5), что, по-видимому, связано с карбонизацией винной кислоты при её высоком содержании в реакционной массе. Соединение MoO_2 в композите кристаллизуются в моноклинной сингонии с пр. гр. $P21/c$ и согласуется со стандартными данными из ICDD (01-072-4534). Данные рентгеновской дифракции MoO_2 ICDD 01-072-4534 представлены в Приложении (таблица 1). В таблице 3.1 приведены параметры элементарной ячейки композита на основе MoO_2 . Средний размер кристаллитов MoO_2 , рассчитанный по уравнению Шеррера, составляет 11 нм. Расчет вели по интенсивным и хорошо разрешенным дифракционным пикам (011), (020), (-311).

Таблица 3.1 – Параметры элементарной ячейки, средний размер кристаллитов оксида молибдена, текстурные характеристики и содержание углерода в композите MoO_2/C

Параметры элементарной ячейки					$D_{\text{ср}}$, нм	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	C , вес. %
a , Å	b , Å	c , Å	β , град	V , Å ³				
5,583(3)	4,862(3)	5,627(6)	120,79(8)	131,2(3)	11	18	0.04	2,5

Согласно данным СЭМ (рисунок 3.2), композит MoO_2/C образован агломератами неправильной формы, состоящими из наночастиц размером $\sim 55\text{--}100$ нм.

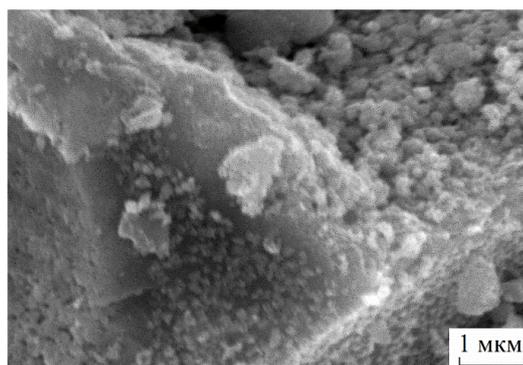


Рисунок 3.2 – СЭМ-изображение композита MoO_2/C

На рисунке 3.3 представлены ИК-спектры прекурсора MoO_n-1 и композита на его основе MoO_2/C . Основные полосы поглощения в этих спектрах сведены в таблицу 3.2.

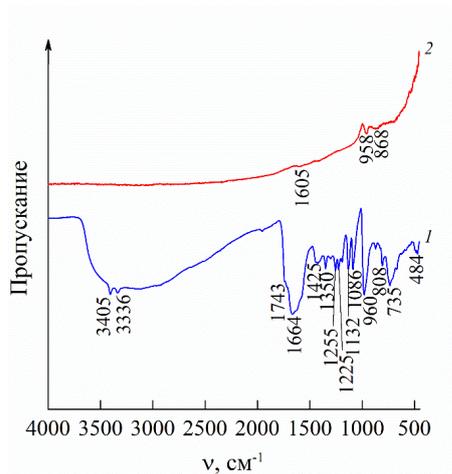


Рисунок 3.3 – ИК-спектры прекурсора MoO_n (1) и композита MoO_2/C (2), полученных при молярном соотношении $\text{Mo} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = 1 : 1$

Таблица 3.2 – Максимумы полос поглощения (cm^{-1}) и их отнесение в ИК-спектрах прекурсора MoO_n -1 и композита на его основе MoO_2/C

Прекурсор MoO_n	Отнесение	Композит MoO_2/C	Отнесение
3405	$\nu(\text{OH})$		
3336			
1743	$\nu(\text{C}=\text{O})$		
1664	$\delta\text{H}_2\text{O}$		
		1605	$\delta\text{H}_2\text{O}$
1425	$\nu(\text{C}-\text{O})$		
1350			
1255	$\delta(\text{CH})$		
1225			
1132	$\nu(\text{C}(\text{OH}))$		
1086			
960	$\nu(\text{CC})$		
		958	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$
		868	$\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$
808	$\delta(\text{OCO})$		
735	$\delta(\text{COOH})$		
484			

Метод ИК- и КР-спектроскопии использовали для исследования механизма формирования композита MoO_2/C в золь-гель условиях с последующим отжигом в токе азота. Согласно данным [111, 112], для прекурсора MoO_n-1 характерно наличие комплекса функциональных групп винной кислоты. Так, валентные колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ групп проявляются в виде плеча при 1743 см^{-1} . Полосы при $1350\text{--}1425 \text{ см}^{-1}$, $1225\text{--}1255 \text{ см}^{-1}$ и $1086\text{--}1132 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к валентному колебанию $\nu(\text{C}-\text{O})$, деформационному колебанию $\delta(\text{CH})$ и валентному колебанию $\nu(\text{C}(\text{OH}))$ групп, соответственно. В области $484\text{--}960 \text{ см}^{-1}$ проявляются колебания связей $\nu(\text{CC})$, $\delta(\text{OCO})$, $\delta(\text{COOH})$ групп. Кроме того, в прекурсор MoO_n-1 в этой же области могут наблюдаться полосы, характерные для металл-кислородных связей [113]. Полоса поглощения при 960 см^{-1} соответствует валентному колебанию связи ($\text{Mo}=\text{O}$) в MoO_2 . Валентные колебания мостиковых связей $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ наблюдаются в диапазоне $500\text{--}880 \text{ см}^{-1}$. Широкие малоинтенсивные полосы с максимумами при 3405 и 3336 см^{-1} на ИК-спектре прекурсора MoO_n-1 относятся к валентным колебаниям ОН-групп [114]. Полоса деформационных колебаний адсорбированных молекул воды проявляется при 1664 см^{-1} [115]. Как видно из рисунка 3.3, отжиг прекурсора MoO_n-1 в токе азота приводит к полному разложению функциональных групп органической компоненты в полученном композите MoO_2/C . В ИК-спектре MoO_2/C при 958 см^{-1} наблюдается узкая полоса, отвечающая валентному колебанию связи $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ в MoO_2 [113]. Валентные колебания связей $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ в октаэдре MoO_6 проявляются в интервале $500\text{--}868 \text{ см}^{-1}$. Малоинтенсивная полоса при 1605 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$ [115].

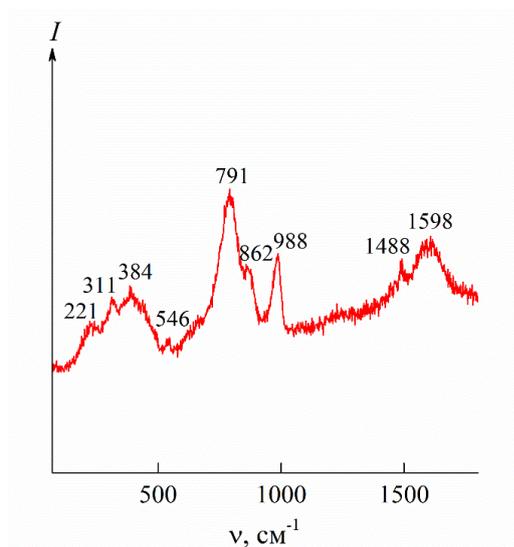


Рисунок 3.4 – КР-спектр прекурсора MoO_n-1

На рисунке 3.4 представлен КР-спектр прекурсора MoO_n-1 . Согласно данным [116], полосы комбинационного рассеяния света в интервале $221\text{--}988\text{ см}^{-1}$ можно отнести к колебанию оксида молибдена MoO_x , где $2 < x < 3$. Кроме того, в этой же области фиксируются колебательные моды винной кислоты [111]. Проявление в диапазоне $1488\text{--}1598\text{ см}^{-1}$ колебательных мод углерода [117] свидетельствует о начале карбонизации углеродной компоненты реакционной смеси при ее золь-гель обработке.

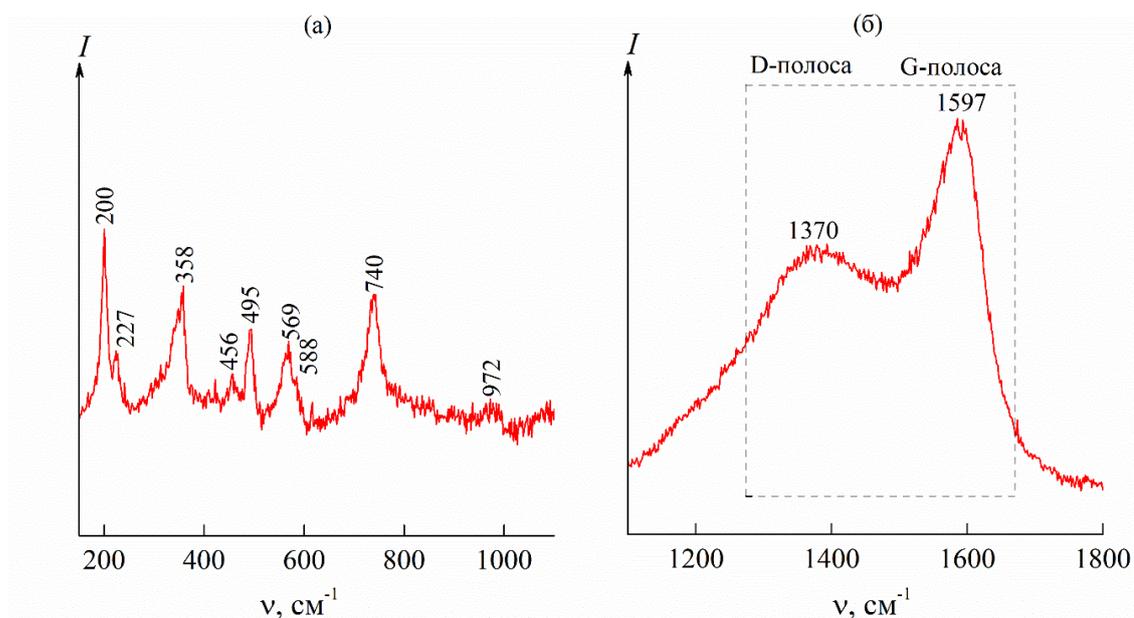


Рисунок 3.5 – КР-спектр композита MoO_2/C в диапазоне частот $150\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ (а) и $1050\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ (б)

На рисунке 3.5 приведен КР спектр композита MoO_2/C . Согласно литературным данным [116, 118], полосы комбинационного рассеяния при 200, 227, 358, 456, 495, 565, 740, 972 cm^{-1} соответствуют моноклинной модификации MoO_2 (рисунок 3.5а). Дополнительный анализ спектра КР в высокочастотной области спектра позволил идентифицировать присутствие углерода в композите. На КР-спектре MoO_2/C (рисунок 3.5б) в интервале 1050–1800 cm^{-1} наблюдаются две характеристические полосы углерода. Полоса при 1370 cm^{-1} индуцируется неупорядоченными атомами углерода, относящимися к колебаниям решетки с симметрией A_{1g} (полоса D). D -полоса обусловлена $\text{C}-\text{C}$ -связями с sp^3 -типом гибридизации. Данная линия представляет собой характеристику степени структурного разупорядочения. Значительное уширение и увеличение интенсивности D -полосы указывает на аморфное состояние углерода, входящего в состав композита MoO_2/C . Полоса при 1597 cm^{-1} соответствует колебательной моде графита с симметрией E_{2g} (G -полоса). G -линия описывает колебания атомов углерода в sp^2 -гибридизации и указывает на наличие в образце графитоподобного углерода. Интенсивность G -полосы выше, чем у D -полосы, что указывает на высокую степень графитизации образцов. Отношение интенсивностей D - и G -линий (I_D/I_G) позволило оценить степень структурного беспорядка в углеродной составляющей композита MoO_2/C . Для композита MoO_2/C значение показателя I_D/I_G равно 0.74. Вычисленное значение I_D/I_G свидетельствует об увеличении доли графитизированного углерода в композите MoO_2/C по сравнению с композитами $\text{MoO}_2/\text{графен}$ [119] и $\text{MoO}_2/\text{восстановленный оксид графена}$ [120]. Исследования, проведенные с помощью КР-спектроскопии, свидетельствуют о том, что углеродная составляющая композита MoO_2/C представляет собой аморфный углерод.

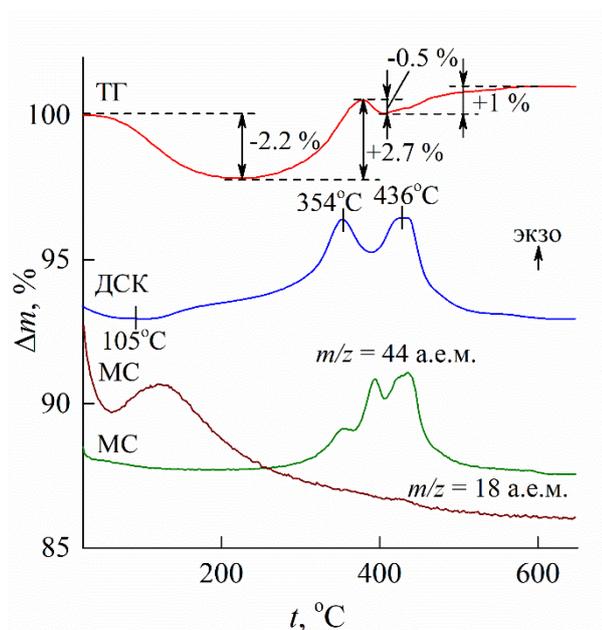


Рисунок 3.6 – Кривые ТГ-ДСК-МС композита MoO_2/C в атмосфере воздуха

ТГ-ДСК-МС анализ композита проводили на воздухе для исследования термической стабильности. Как видно из рисунка 3.6, термическое разложение композита MoO_2/C проходит несколько стадий. В интервале температур 25–220°C наблюдается убыль массы 2,2% с эндоэффектом при 105°C. При этом на МС-кривой (зависимость ионного тока от температуры) регистрируется широкий и размытый пик молекулярного иона воды H_2O^+ с $m/z = 18$ а.е.м., соответствующий удалению адсорбированной воды. Наличие адсорбированной воды также подтверждено данными ИК-спектроскопии. Сложный характер изменения ТГ-кривой в интервале температур 220–600°C связан как с удалением углеродной составляющей композита, так и с окислением MoO_2 . При этом на кривых ДСК фиксируется экзотермический эффект с максимумом при 354°C, 436°C. Выделение диоксида углерода подтверждается наличием пика на МС-кривой, характерного для молекулярного иона CO_2^+ ($m/z = 44$ а.е.м.). Сложная форма МС-кривой диоксида углерода, по-видимому, обусловлена различным состоянием углерода, связанным с особенностями формирования композитов. Согласно данным термического анализа, композит MoO_2/C стабилен на воздухе до температуры 220°C. Стоит отметить, что по данным термогравиметрического анализа сложно оценить содержание углерода, входящего в состав композита MoO_2/C , поскольку

одновременно идет удаление углеродной составляющей и окисление MoO_2 до MoO_3 . Поэтому для количественного определения содержания углерода в составе MoO_2/C использовали химический анализ. По данным химического анализа, содержание углерода в композите MoO_2/C составляет 2,5 вес. %.

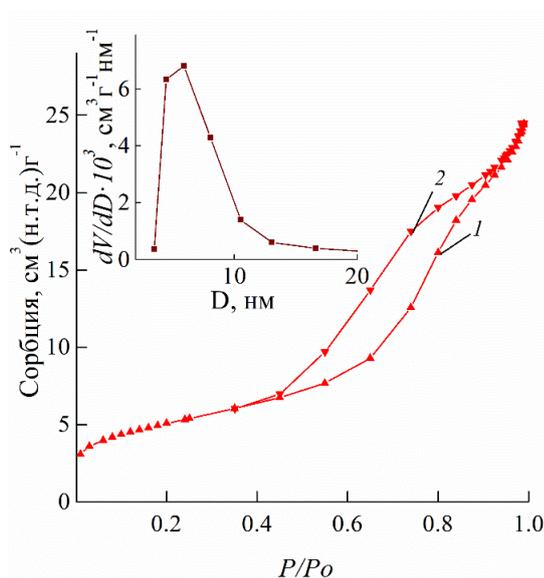


Рисунок 3.7 – Изотермы сорбции (1 – адсорбция, 2 – десорбция) и кривая распределения пор по размерам (вставка) композита MoO_2/C

На рисунке 3.7 представлены изотермы сорбции азота и соответствующая кривая распределения пор по размерам. Согласно классификации Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) [121], изотерма сорбции композита MoO_2/C относится к VI типу, характерному для мезопористых материалов с петлей гистерезиса H3. Петля H3 ассоциируется с наличием в материале пор щелевидной формы. Текстурные характеристики (удельная поверхность, объем пор) MoO_2/C , полученного по золь-гель технологии с использованием в качестве источника углерода винной кислоты, представлены в таблице 3.1. Для композита MoO_2/C характерно мономодальное распределение пор с преобладанием мезопор размером ~6 нм.

Таким образом, при использовании данного подхода формирование композита MoO_2/C наблюдается только при одном молярном соотношении исходных компонентов. MoO_2/C характеризуется невысоким значением удельной поверхности и содержанием углерода в составе. Поэтому в дальнейшем были

исследованы условия образования композита MoO_2/C в гидротермально-микроволновых условиях.

3.1.2 Исследование условий синтеза и характеристик композитов MoO_2/C , полученных в гидротермально-микроволновых условиях

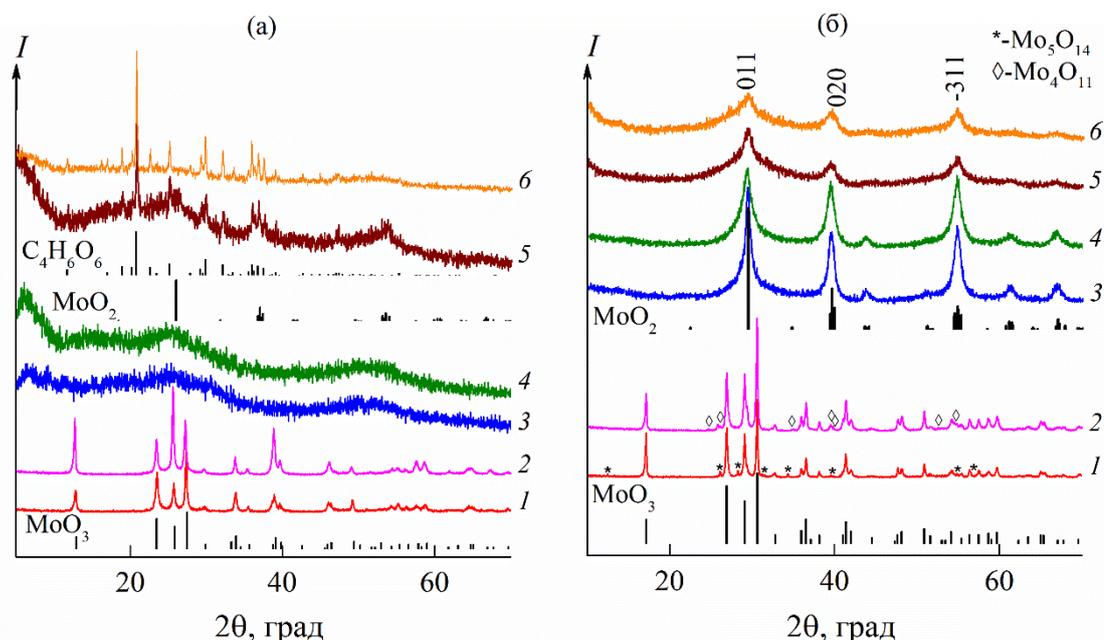


Рисунок 3.8 – Дифрактограммы прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$ (а), композитов $\text{MoO}_n/\text{C-X}$ (б) при $X = 0,25$ (1); 0,75 (2); 0,85 (3); 1 (4); 1,5 (5); 2 (6) и позиции брэгговских пиков MoO_3 (ICDD 00-005-0508), MoO_2 (ICDD 01-072-4534), $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (ICDD 20-1901)

Согласно данным РФА, фазовый состав прекурсоров после гидротермально-микроволновой обработки реакционной массы определяется молярным соотношением исходных компонентов (рисунок 3.8а). При молярном соотношении реагентов $\text{Mo} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = 1 : (0,25-0,75)$ формируется прекурсор на основе орторомбической модификации триоксида молибдена $\alpha\text{-MoO}_3$ (ICDD № 00-005-0508). Увеличение молярного соотношения $\text{Mo} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = 1 : (0,85-1,0)$ сопровождается образованием рентгеноаморфного прекурсора. Дальнейшее увеличение винной кислоты в составе реакционной массы до $\text{Mo} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = 1 : 1,5$ приводит к появлению в составе прекурсора MoO_2 (ICDD № 01-072-4534) и винной кислоты (ICDD № 20-1901). Рентгенограмма продукта гидротермально-микроволновой обработки реакционной смеси $\text{Mo} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = 1 :$

2,0 позволила идентифицировать только наличие винной кислоты. Проявление на рентгенограммах образцов MoO_n -(1,5–2,0) винной кислоты, по-видимому, связано с кристаллизацией винной кислоты в микроволновых условиях при высоком её содержании. Термолиз прекурсоров MoO_n -X в токе азота приводит к формированию соединений на основе оксидов молибдена. Как видно из рисунка 3.8б, при $X = (0,25–0,75)$ образуются продукты на основе α - MoO_3 с примесью Mo_5O_{14} (ICSD 27202) или Mo_4O_{11} (ICSD 654112), а при $X \geq 0,85$ – продукты на основе моноклинной фазы MoO_2 (пр. гр. $P21/c$). В таблице 3.3 представлены параметры элементарной ячейки композитов MoO_2/C -(0,85–2). Установлено, что с увеличением содержания винной кислоты в реакционном растворе уменьшается средний размер кристаллитов MoO_2 в композитах MoO_2/C , что также подтверждается уменьшением интенсивностей дифракционных пиков композитов MoO_2/C -(0,85–2). Таким образом, гидротермально-микроволновая обработка реакционной массы позволила расширить области формирования композита MoO_2 в более широком интервале молярных соотношений исходных компонентов по сравнению с золь-гель технологией.

Таблица 3.3 – Параметры элементарной ячейки, средний размер кристаллитов оксида молибдена, текстурные характеристики и содержание углерода в композитах MoO_2/C -(0,85–2)

Композит		MoO_2/C -0,85	MoO_2/C -1	MoO_2/C -1,5	MoO_2/C -2
Параметры элементарной ячейки	a, Å	5,603(8)	5,640(7)	5,669(3)	5,611(9)
	b, Å	4,851(0)	4,839(3)	4,795(8)	4,901(3)
	c, Å	5,629(3)	5,662(2)	5,627(4)	5,639(7)
	β , град	120,82(9)	121,47(2)	120,36(9)	122,12(4)
	V, Å ³	131,4(1)	132,0(1)	132,0(1)	131,3(6)
$D_{\text{ср}}$, нм		9	6	5	4
$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г		42	41	11,3	1,6
$V_{\text{пор}}$, см ³ /г		0,05	0,07	0,01	0,0004
C, вес. %		2,3	2,7	10,2	15,1

По данным СЭМ (рисунок 3.9), композиты на основе MoO_2 , независимо от содержания винной кислоты в реакционной массе, состоят из агломерированных наночастиц размером 33–100 нм.

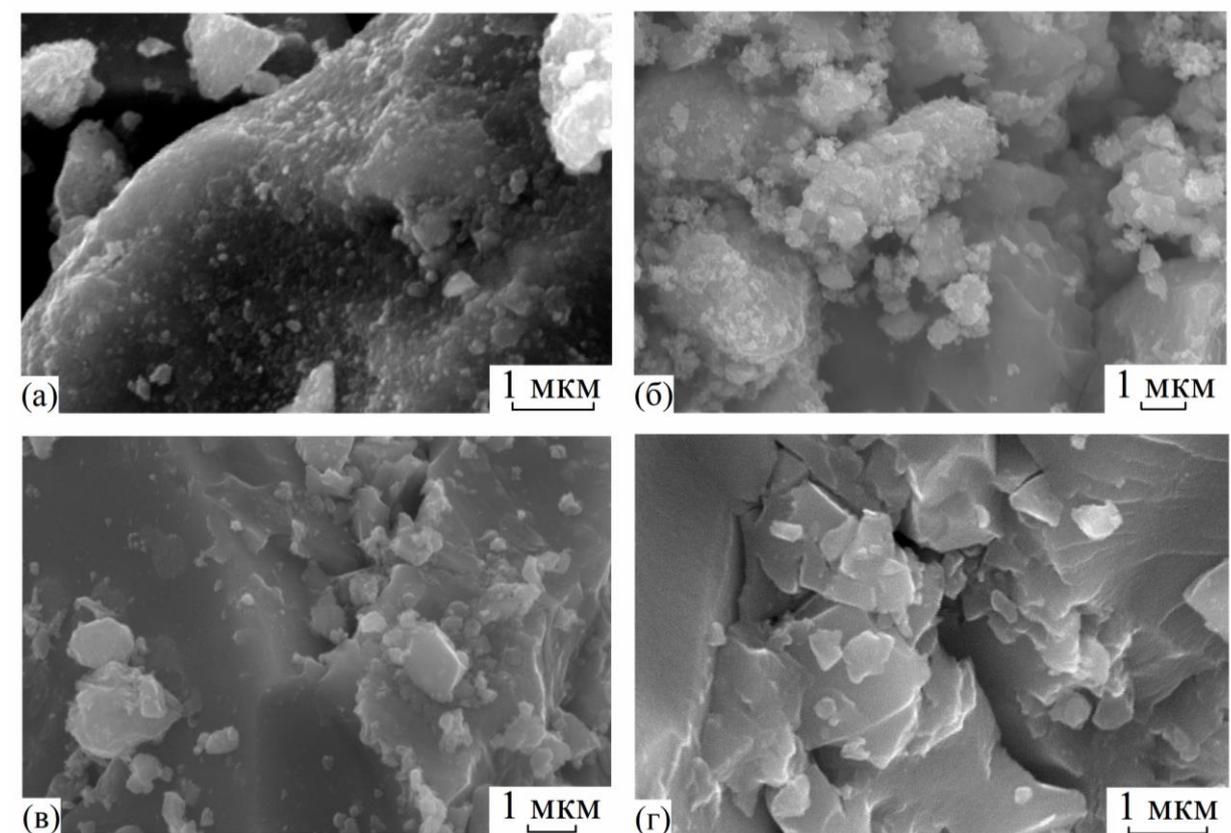


Рисунок 3.9 – СЭМ-изображения композитов MoO_2/C -0,85 (а), MoO_2/C -1 (б), MoO_2/C -1,5 (в), MoO_2/C -2 (г)

На рисунке 3.10 представлены ИК-спектры прекурсоров MoO_n -(0,85–2) и композитов на их основе. Полосы поглощения в ИК-спектрах прекурсоров MoO_n -(0,85–2), композитов MoO_2/C -(0,85–2) и их отнесение представлены в Приложении (Таблица 2, Таблица 3).

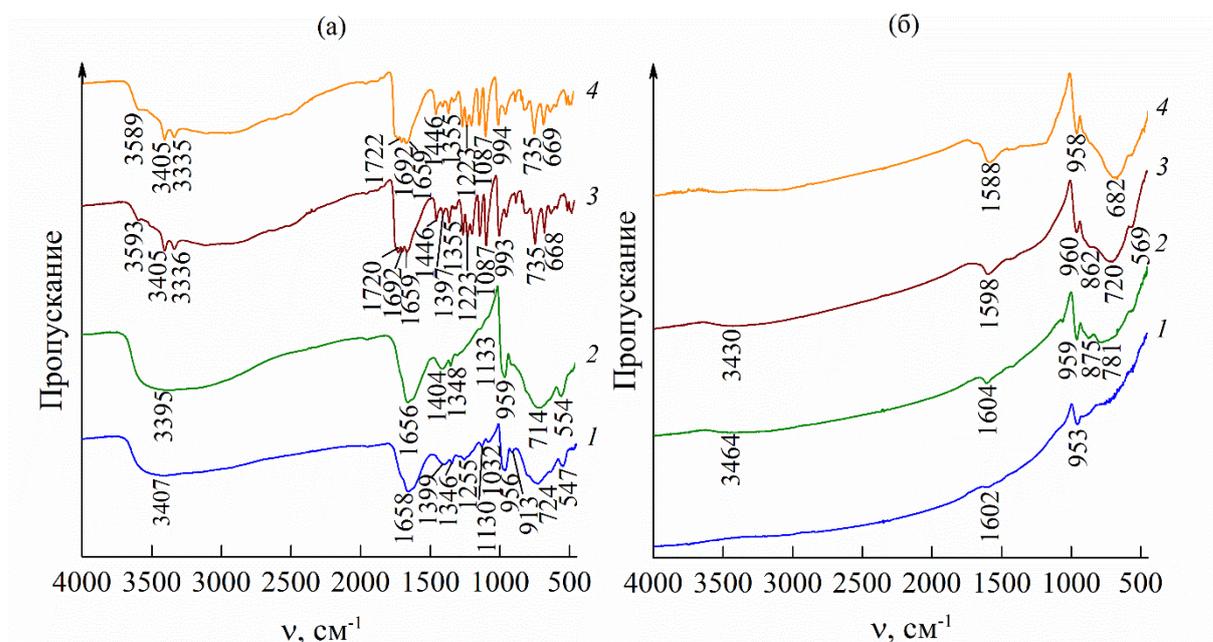


Рисунок 3.10 – ИК-спектры прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$ (а), композитов $\text{MoO}_2/\text{C-X}$ (б) при $X = 0,85$ (1), 1 (2), 1,5 (3), 2 (4)

Как видно из рисунка 3.10а, с увеличением содержания винной кислоты в реакционной массе наблюдается усложнение ИК-спектров, что вероятно связано с кристаллизацией винной кислоты в микроволновых условиях и подтверждается данными РФА. Так, согласно данным [111, 112], деформационные колебания $\delta(\text{COOH})$, $\delta(\text{CH})$, $\delta(\text{CON})$ групп винной кислоты проявляются в диапазоне частот $547\text{--}735\text{ cm}^{-1}$, $1223\text{--}1255\text{ cm}^{-1}$, $1397\text{--}1404\text{ cm}^{-1}$, соответственно. Валентные колебания групп $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{C(OH)})$, $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C=O})$ наблюдаются в области $956\text{--}994\text{ cm}^{-1}$, $1032\text{--}1133\text{ cm}^{-1}$, 1346 и 1446 cm^{-1} , $1692\text{--}1722\text{ cm}^{-1}$, соответственно. Согласно данным [123], для композитов $\text{MoO}_n\text{-(0.85--2)}$ при $1346\text{--}1355\text{ cm}^{-1}$ также проявляются колебания $\nu(\text{C-O})$, $\delta(\text{CH}_3)$, $\delta(\text{OH})$ пировиноградной кислоты. Пировиноградная кислота образуется в процессе гидротермально-микроволновой обработки реакционной массы согласно данным [124]. Независимо от содержания винной кислоты в реакционной массе, в области $3335\text{--}3593\text{ cm}^{-1}$ в прекурсорах $\text{MoO}_n\text{-(0.85--2)}$ наблюдаются валентные колебания OH -групп [114]. Деформационные колебания воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$ наблюдаются при $1656\text{--}1659\text{ cm}^{-1}$ [115]. ИК-спектры композитов MoO_2/C свидетельствуют об полном разложении органической компоненты в процессе термолиза прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-(0,85--2)}$ (рисунок 3.10б). Согласно данным [113], для композитов MoO_2/C при $953\text{--}960\text{ cm}^{-1}$

характерно проявление валентных колебаний связи $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ оксида молибдена MoO_2 , а в интервале $500\text{--}900\text{ см}^{-1}$ фиксируются колебания мостиковых связей $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$. Малоинтенсивные полосы в области $1588\text{--}1605\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$ [115]. В композитах MoO_2/C -(1–1,5) также наблюдаются широкие малоинтенсивные полосы при $3430\text{--}3464\text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям ОН-групп молекул воды [114].

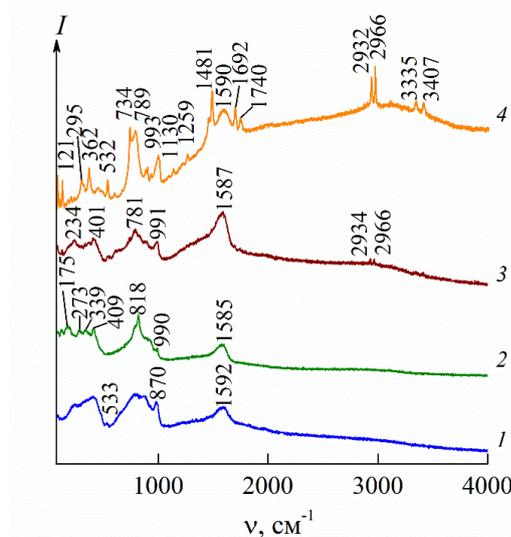


Рисунок 3.11 – КР-спектры прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$ при $X = 0,85$ (1), 1 (2), 1,5 (3), 2 (4)

На рисунке 3.11 представлены КР-спектры прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-(0,85–2)}$. Характеристические полосы КР-спектров прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-(0,85–2)}$ и их отнесение представлены в Приложении (Таблица 4). Колебания в интервале $120\text{--}993\text{ см}^{-1}$ на КР-спектрах прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-0,85–2}$ можно отнести к колебаниям связи $\text{Mo}-\text{O}$ в оксидах молибдена [116]. В этой же области для $\text{MoO}_n\text{-0,85–2}$ могут проявляться колебательные моды винной кислоты [111]. Для прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-(1,5–2,0)}$ наблюдаются колебательные полосы при $2932\text{--}2934\text{ см}^{-1}$ и 2966 см^{-1} , относящиеся к колебаниям СН-групп. На КР-спектре прекурсора $\text{MoO}_n\text{-2,0}$ при 1130 см^{-1} , 1259 см^{-1} , $1692\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ характерно проявление колебаний связи $\text{C}(\text{OH})$, $\text{C}(\text{H})$, $\text{C}=\text{O}$, соответственно. При этом на спектре КР прекурсора $\text{MoO}_n\text{-2,0}$ при 3335 см^{-1} и 3407 см^{-1} также фиксируются колебания ОН-групп, что также согласуется с данными ИК-спектроскопии. Также, полосы на

КР-спектре MoO_n -2,0 при 1740 и 2934 cm^{-1} можно отнести к валентным колебаниям связи (CH), (C=O) в пировиноградной кислоте [122], соответственно. Как видно, независимо от содержания винной кислоты в реакционной массе, на КР-спектрах прекурсоров MoO_n -(0,85–2) наблюдаются колебание атомов углерода при 1585–1592 cm^{-1} , что свидетельствует об образовании связей C-C в sp^2 -гибридизации [117]. Это, очевидно, связано с началом карбонизации винной кислоты в микроволновых условиях. Кроме того, пик около 1481 cm^{-1} на КР-спектре MoO_n -2,0 характеризует вибрационную моду аморфного углерода [124]. Отжиг прекурсоров MoO_n -(0,85-2) в токе азота приводит к полной карбонизации органической компоненты реакционной массы с образованием углеродной составляющей композита в MoO_2/C (рисунок 3.12).

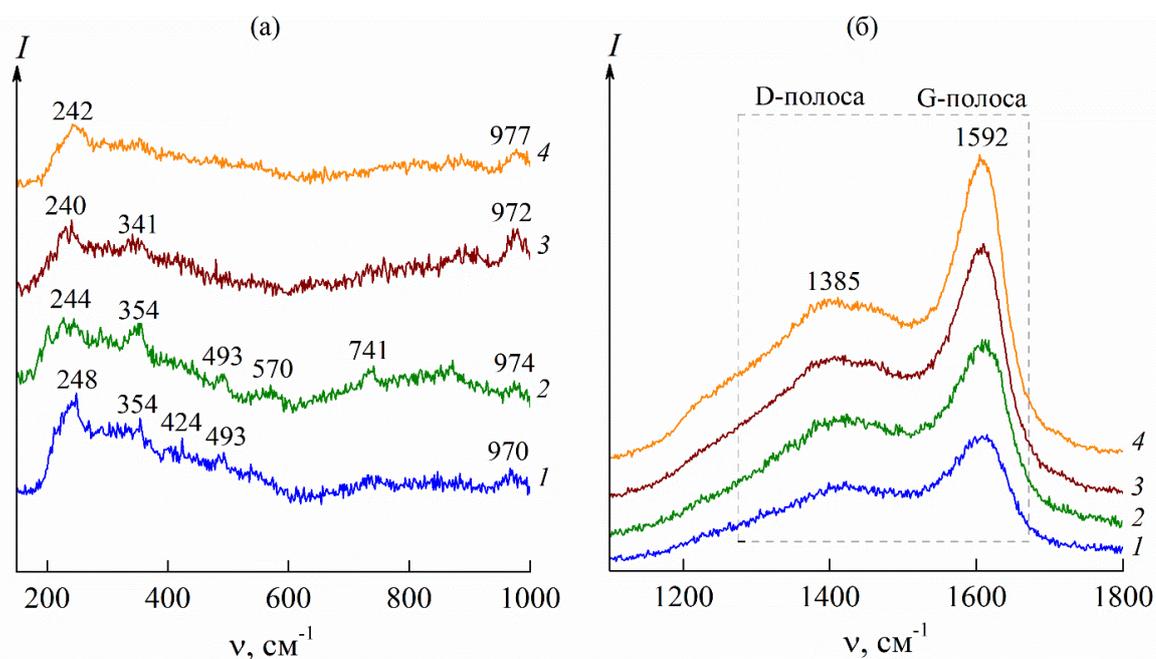


Рисунок 3.12 – КР-спектры композитов MoO_2/C -X при X = 0,85 (1), 1 (2), 1,5 (3), 2 (4) в диапазоне частот 150–1100 cm^{-1} (а) и 1050–1800 cm^{-1} (б)

В низкочастотной области КР-спектра для композитов MoO_2/C -0.85–2 наблюдаются колебательные моды MoO_2 (рисунок 3.12а) [116, 118]. В области частот 1010–1800 cm^{-1} для композитов MoO_2/C характерно проявление типичных полос аморфного углерода [117]. Для композитов MoO_2/C -0,85, MoO_2/C -1, MoO_2/C -1,5, MoO_2/C -2 значение показателя I_D/I_G равно 0,74, 0,71, 0,63, 0,63, соответственно. Установлено, что с увеличением содержания винной кислоты в

реакционной массе наблюдается уменьшение показателя I_D/I_G , что свидетельствует о формировании большего количества графитизированного углерода в композитах MoO_2/C , обеспечивая повышение проводимости материала.

Метод ТГ-ДСК-МС анализа использовали для исследования термического поведения композитов MoO_2/C -(0,85-2) на воздухе (рисунок 3.13). Независимо от содержания винной кислоты в реакционной массе, термическое разложение композитов MoO_2/C проходит в несколько стадий. В интервале температур 25–300°C для всех образцов наблюдается убыль массы до 7,2%, которую можно связать с удалением адсорбционной воды. Наличие адсорбированной воды в композитах MoO_2/C -(0,85-2) подтверждено данными ИК-спектроскопии. Удаление воды из композитов MoO_2/C -(0,85-2) подтверждается пиком молекулярного иона H_2O^+ в масс-спектре с $m/z = 18$ а.е.м. Изменение массы в интервале температур 300–650°C связано с удалением углеродной составляющей композитов и окислением MoO_2 до MoO_3 . Образование CO_2 подтверждается интенсивным пиком молекулярного иона CO_2^+ в масс-спектре с $m/z = 44$ а.е.м. Различие в температурных режимах выделения CO_2 на МС-кривых для композитов в процессе отжига можно объяснить различной степенью графитизации углерода, определяемой условиями формирования композита. Процесс окисления MoO_2 , сопровождающийся поглощением кислорода, также подтверждается появлением пика на МС-кривой, отвечающего молекулярному иону O_2^- ($m/z = 32$ а.е.м.). Композиты MoO_2/C -0,85, MoO_2/C -1, MoO_2/C -1,5, MoO_2/C -2 стабильны на воздухе до температуры 300°C, 285°C, 310°C, 330°C, соответственно. Установлено, что с изменением содержания винной кислоты в реакционной массе можно в широком диапазоне варьировать содержание углерода в композитах MoO_2/C (таблица 3.3). Высокое содержание углерода в композитах MoO_2/C -1,5 и MoO_2/C -2, очевидно, связано с образованием винной кислоты в процессе гидротермально-микроволновой обработки реакционной массы.

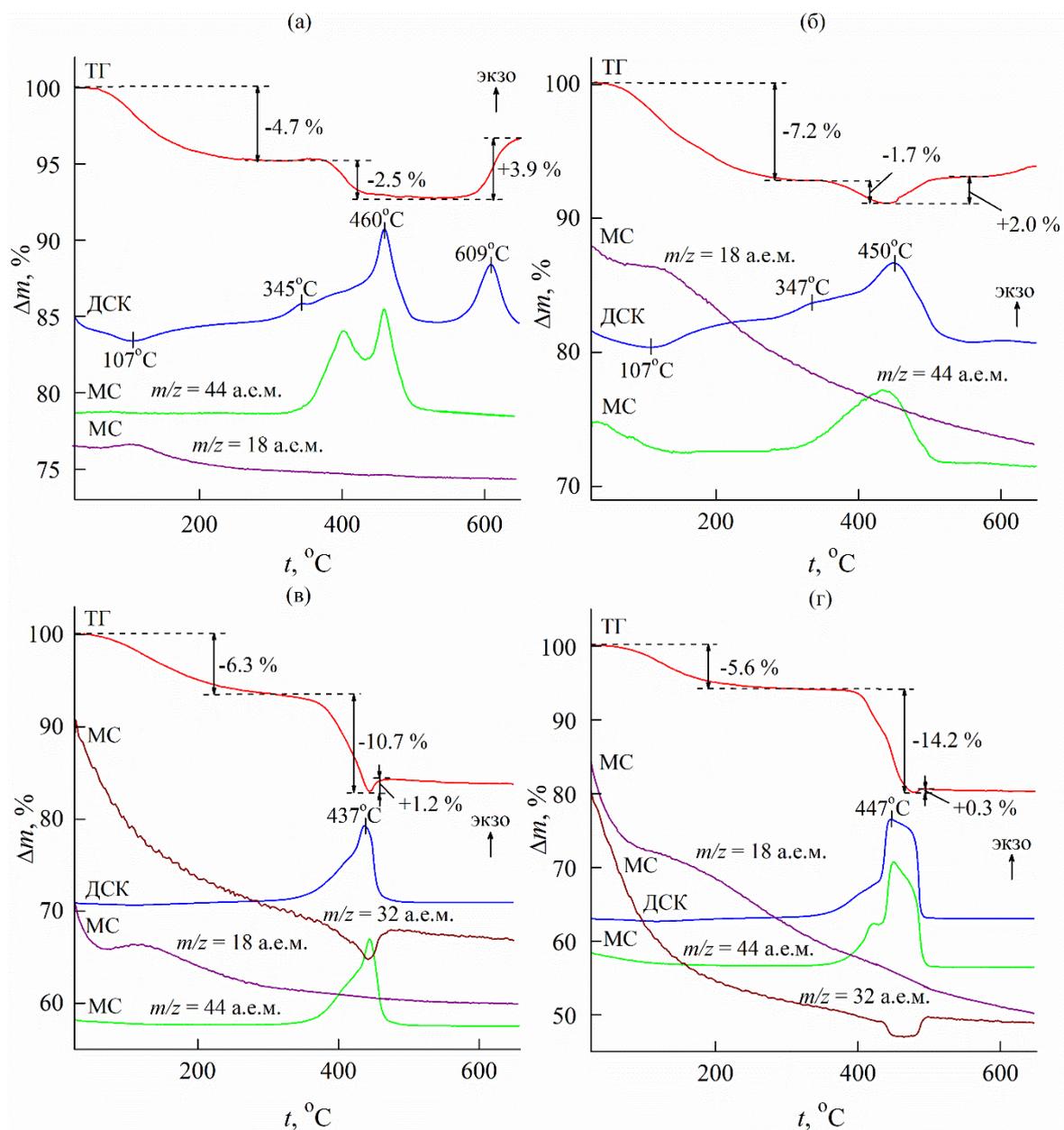


Рисунок 3.13 – Кривые ТГ-ДСК-МС композитов MoO₂/C-0,85 (а), MoO₂/C-1 (б), MoO₂/C-1,5 (в) и MoO₂/C-2 (г) в атмосфере воздуха

Для получения дополнительной информации о строении и элементном составе исследуемых соединений были сняты спектры РФЭС композитов MoO₂/C с низким и высоким содержанием углерода в составе. Спектры содержат фотоэлектронные линии всех элементов, входящих в состав образцов MoO₂/C (рисунок 3.14а). Линия Mo 3d соответствует энергии связи 235,6 эВ и 232,5 эВ в MoO₃. Полоса Mo 3d для MoO₂ наблюдается при энергии связи 230 эВ и 232,5 эВ (рисунок 3.14б) [125]. Наблюдение полос MoO₃ связано с окислением поверхности на воздухе. Разложение спектра уровня кислорода O 1s (рисунок 3.13в) позволяет

выделить две составляющие с максимумом энергии связи $E = 530,5$ эВ, подтверждающим существование связи Mo–O, и $E = 533$ эВ, свидетельствующим об образовании связи C=O [126]. Спектры C 1s представлены на рисунке 3.14г. Энергии связи, находящиеся на уровне 284,3 эВ и 286,1 эВ, могут быть отнесены к C-C и C-O-H [127], соответственно.

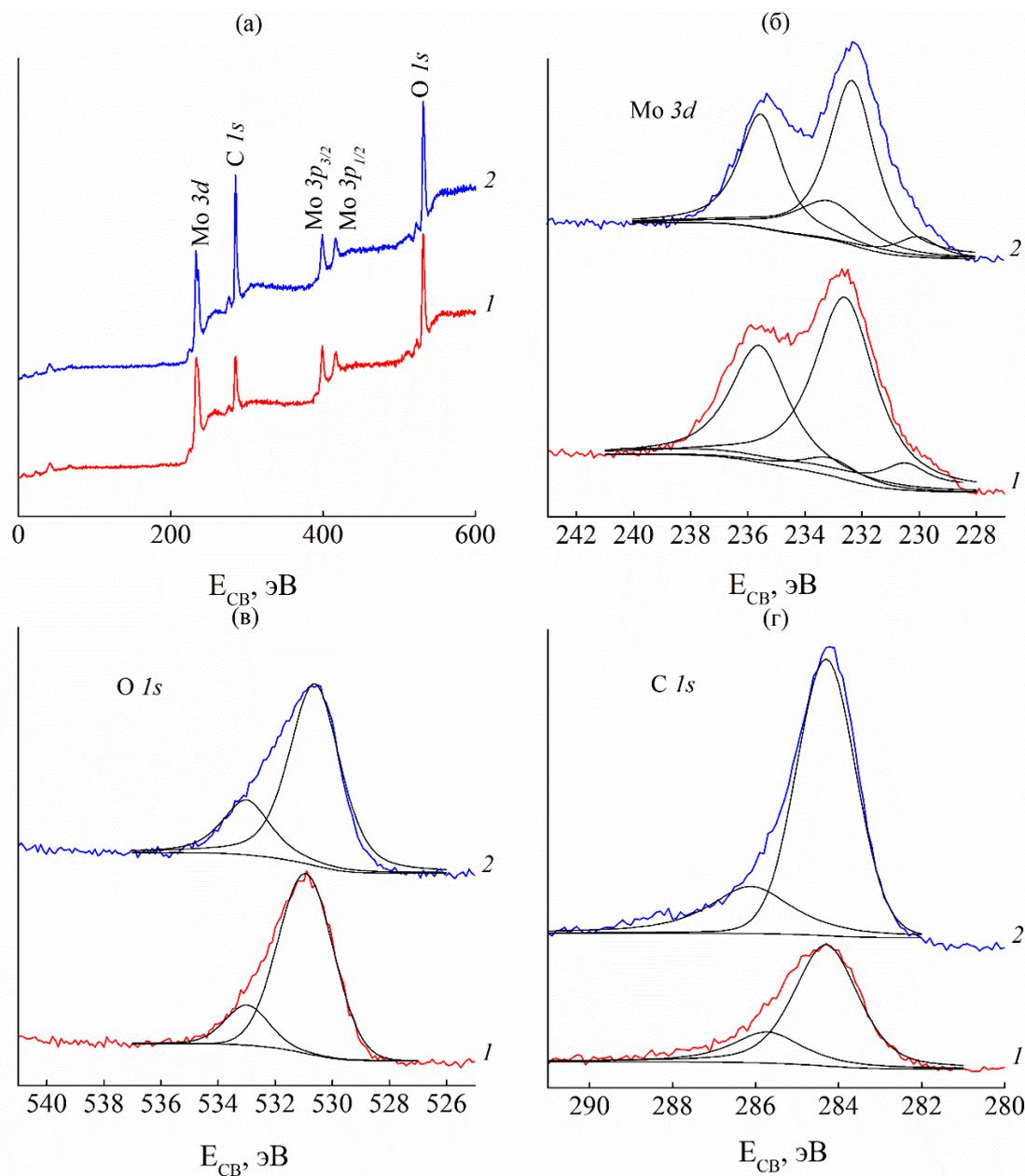


Рисунок 3.14 – Обзорный рентгенофотоэлектронный спектр (а), спектры внутренних электронных уровней Mo 3d (б), O 1s (в) и C 1s (г) композитов MoO₂/C-0,85 (1), MoO₂/C-2 (2)

Для определения парамагнитных центров в композитах MoO₂/C был использован метод ЭПР. Как видно из 3.15, для всех композитов MoO₂/C,

независимо от содержания винной кислоты в реакционной массе, наблюдаются два ярко выраженных сигнала с g -фактором $g \approx 2,00$ и $g \approx 1,92$. Первый узкий сигнал с $g \approx 2,00$ и $\Delta H \approx 0,5$ мТл указывает на наличие электронов, захваченных кислородными вакансиями [128, 129]. Этот сигнал также относят к парамагнитному центру аморфного углерода [130]. Второй широкий сигнал с $g_{\text{cp}} \approx 1,92$ имеет форму, характерную для соединений с аксиальной анизотропией, и связан с парамагнитным Mo^{+5} [131, 132]. С увеличением содержания винной кислоты в реакционной массе площадь под вторым сигналом уменьшается, что свидетельствует об уменьшении концентрации Mo^{+5} .

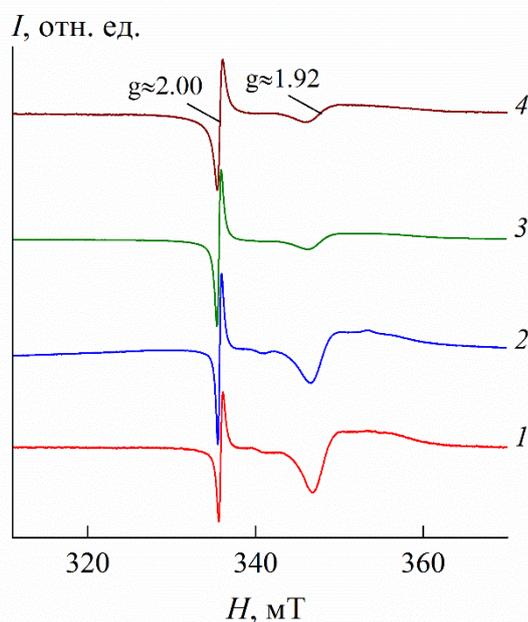
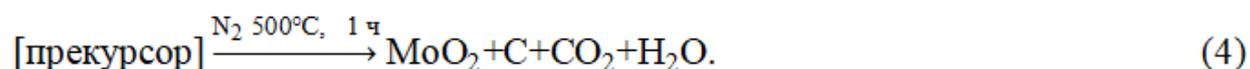
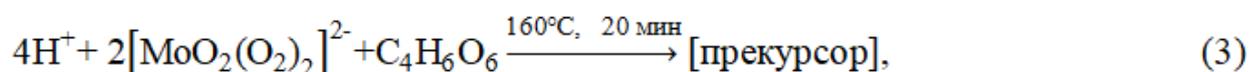
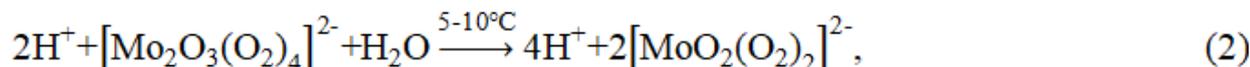
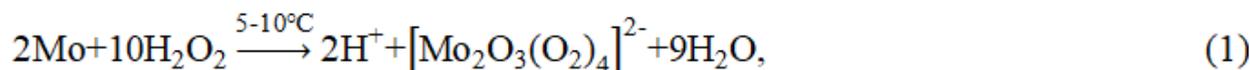


Рисунок 3.15 – Спектры ЭПР композитов MoO_2/C -0,85 (1), MoO_2/C -1 (2), MoO_2/C -1,5 (3), MoO_2/C -2 (4)

Исследование текстурных характеристик композитов MoO_2/C показало, что с увеличением содержания винной кислоты в реакционной массе наблюдается уменьшение удельной поверхности и объема пор композитов MoO_2/C (таблица 3.3). Такое явление, по-видимому, связано с агломерацией частиц композита MoO_2/C во время отжига прекурсоров. Агломерация частиц композитов MoO_2/C также подтверждается данными СЭМ. Независимо от содержания винной кислоты в реакционной массе, для композитов MoO_2/C -(0,85–2) характерно узкое распределение пор по размерам с преобладанием мезопор размером ~ 5 нм.

Согласно результатам комплексных исследований, механизм формирования композита MoO_2/C , полученного по гидротермально-микроволновой технологии с последующим отжигом в токе азота с использованием в качестве источника углерода винной кислоты, можно представить в виде следующих реакций:



Синтез композита MoO_2/C начинается с получения раствора пероксомолибденовой кислоты растворением порошка молибдена в избытке водного раствора H_2O_2 согласно реакциям (1)-(2) [133]. Процесс сопровождается окислением металлического молибдена до Mo^{6+} . Гидротермально-микроволновая обработка реакционной массы, представляющей собой смесь пероксомолибденовой и винной кислот, приводит к образованию рентгеоаморфного металлоорганического прекурсора, как показано в реакции (3). Отжиг прекурсора в токе азота приводит к формированию продукта на основе MoO_2 и сопровождается разложением функциональных органических компонентов с образованием углеродной составляющей композита MoO_2/C (реакция (4)), что согласуется с данными ИК- и КР-спектроскопии.

Таким образом, по сравнению с золь-гель технологией гидротермально-микроволновая обработка реакционной массы позволила получить композиты с содержанием углерода до 15,1 вес. % и удельной поверхностью до $42 \text{ м}^2/\text{г}$.

3.1.3 Исследования условий синтеза и характеристик композитов MoO_2/C , полученных в гидротермальных условиях

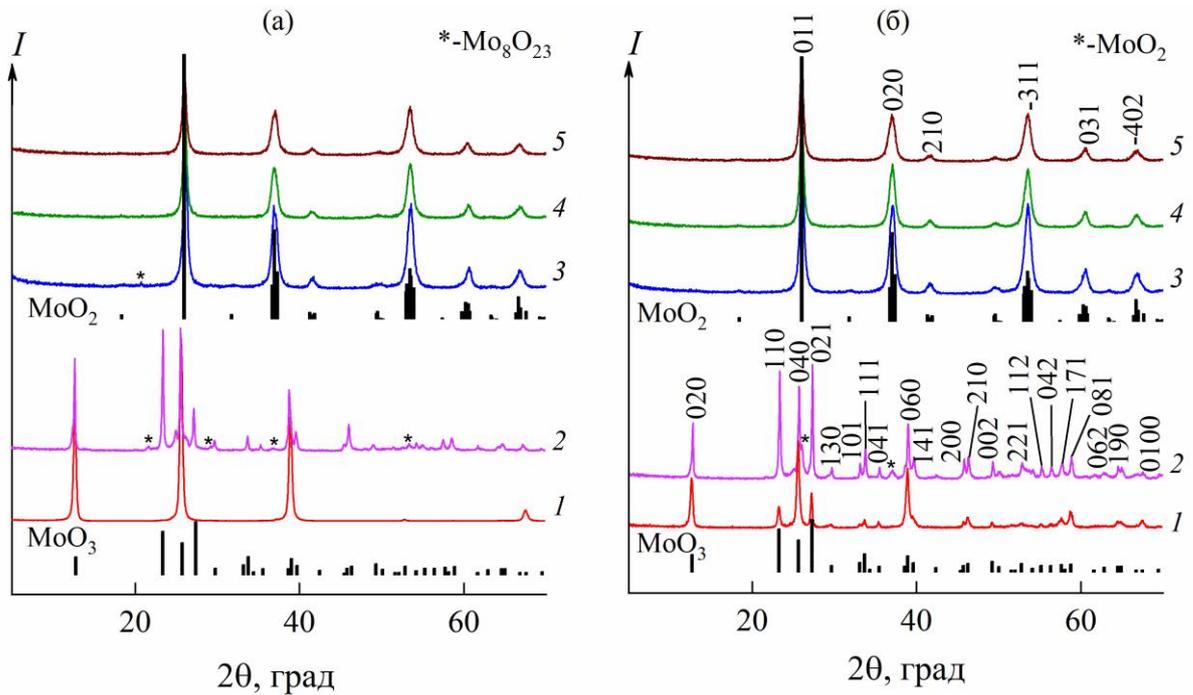


Рисунок 3.16 – Дифрактограммы прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$ (а), композитов $\text{MoO}_n/\text{C-X}$ (б) при $X = 0,25$ (1), 0,5 (2), 0,85 (3), 1 (4), 2 (5) и позиции брэгговских пиков MoO_2 (ICDD 01-072-4534) и MoO_3 (ICDD 00-005-0508)

Согласно данным РФА, состав осадков после гидротермальной обработки реакционной массы также определяется молярным соотношением исходных компонентов (рисунок 3.16а). При молярном соотношении реагентов $\text{Mo} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = 1 : 0,25$ формируется однофазный продукт на основе орторомбической модификации триоксида молибдена $\alpha\text{-MoO}_3$. Увеличение молярного соотношения $\text{Mo} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = 1 : 0,5$ сопровождается образованием наряду с фазой $\alpha\text{-MoO}_3$ примеси Mo_8O_{23} . При $X = 0,85$ в качестве основной фазой фиксируется моноклинная модификация MoO_2 с примесью Mo_8O_{23} . Дальнейшее повышение молярного соотношения исходных компонентов $\text{Mo} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = 1 : (1-2)$ приводит к формированию однофазного MoO_2 . Термолиз прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-(0,25-2)}$ в токе азота приводит к формированию композитов, фазовый состав которых определяется исходным содержанием винной кислоты в реакционной массе (рисунок 3.16б). При $X = 0,25$ образуется композит на основе $\alpha\text{-MoO}_3$. При $X = 0,5$

наряду с основной фазой MoO_3 появляется примесь MoO_2 . Образование композитов на основе MoO_2 наблюдается при $X \geq 0,85$. В таблице 3.4 представлены параметры элементарной ячейки композитов на основе MoO_3 , MoO_2 . Установлено, что средний размер кристаллитов композитов на основе MoO_3 значительно выше по сравнению с MoO_2 , значение которого практически не зависит от содержания винной кислоты в реакционном растворе.

Таблица 3.4 – Параметры элементарной ячейки, средний размер кристаллитов оксидов молибдена, текстурные характеристики и содержание углерода в композитах $\text{MoO}_3/\text{C}-0,25$, $\text{MoO}_2/\text{C}-(0,85-2)$

Композит		$\text{MoO}_3/\text{C}-0,25$	$\text{MoO}_2/\text{C}-0,85$	$\text{MoO}_2/\text{C}-1$	$\text{MoO}_2/\text{C}-2$
Параметры элементарной ячейки	a, Å	3,986(9)	5,607(7)	5,603(9)	5,610(2)
	b, Å	13,859(6)	4,824(9)	4,839(5)	4,813(5)
	c, Å	3,694(2)	5,628(6)	5,628(0)	5,613(7)
	β , град	-	120,69(5)	120,69(5)	120,48(2)
	V, Å ³	204,1(3)	130,9(5)	130,7(2)	130,6(5)
$D_{\text{ср}}$, нм		23	12	12	10
$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г		3	49	56	72
$D_{\text{пор}}$, нм		85	8	6	8
$V_{\text{пор}}$, см ³ /г		0,05	0,11	0,11	0,16
C, вес. %		-	6,9	10,6	9,7

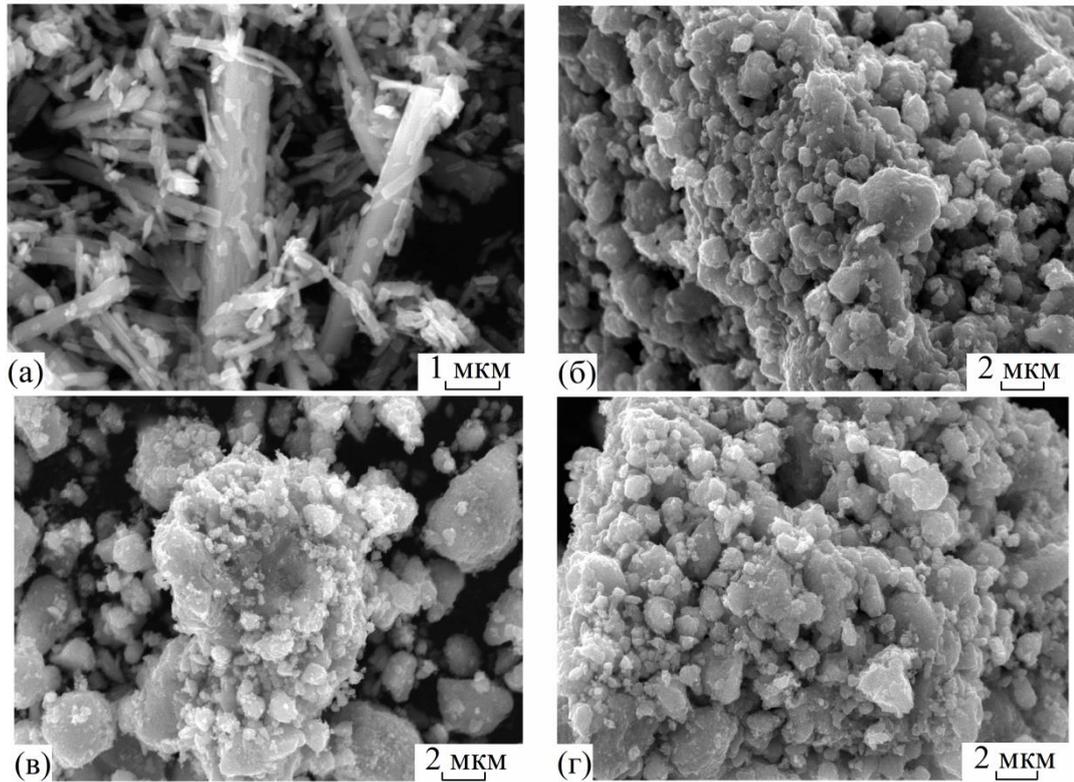


Рисунок 3.17 – СЭМ-изображения композитов $\text{MoO}_3/\text{C}-0,25$ (а), $\text{MoO}_2/\text{C}-0,85$ (б), $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ (в), $\text{MoO}_2/\text{C}-2$ (г)

По данным СЭМ, композит $\text{MoO}_3/\text{C}-0,25$ состоит из частиц с морфологией, подобной ремням, образующим отдельные пучки (рисунок 3.17а). Ширина ремней составляет 130–380 нм, длина - несколько мкм. Композиты на основе MoO_2 , независимо от содержания винной кислоты в реакционной массе, образованы агломератами неправильной формы, состоящими из наночастиц размером ~50–60 нм (рисунок 3.17б–г).

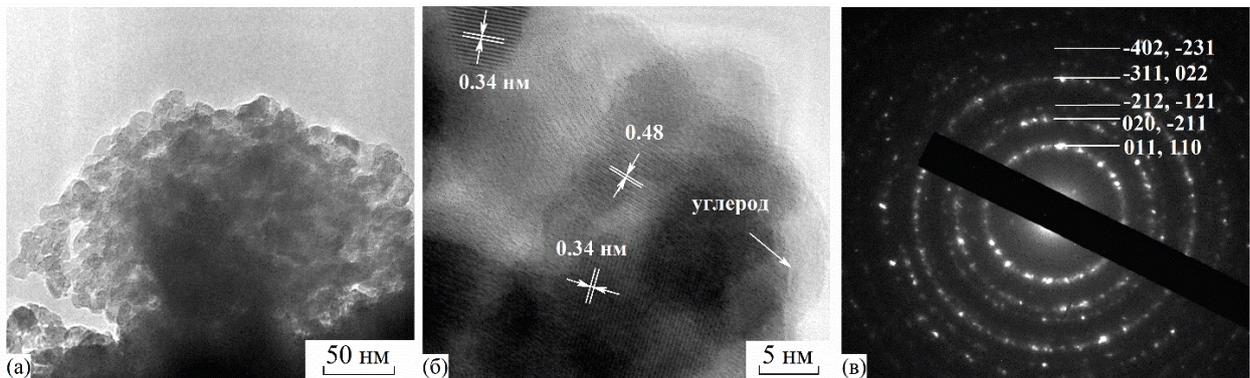


Рисунок 3.18 – ПЭМ-изображение низкого (а) и высокого разрешения (б), электронная дифрактограмма (в) композита $\text{MoO}_2/\text{C}-2$

ПЭМ позволила более детально описать морфологию композитов (рисунок 3.18). ПЭМ-изображение композита MoO_2/C низкого разрешения свидетельствует о формировании сильно агломерированных частиц MoO_2 (рисунок 3.18а). ПЭМ-изображение композита MoO_2/C высокого разрешения демонстрирует наличие наночастиц MoO_2 размером ~ 10 нм и аморфного углеродного слоя толщиной ~ 5 нм (рисунок 3.18б). Межплоскостные расстояния, обнаруженные в кристаллических областях, составляют около 0,48 и 0,34 нм и соответствуют плоскостям (100) и (011), (110) MoO_2 моноклинной сингонии. Картина электронной дифракции MoO_2/C имеет вид колец и свидетельствует о поликристаллической структуре композита (рисунок 3.18в). Идентификация полученных межплоскостных расстояний (d_{hkl}) соответствует моноклинной сингонии MoO_2 , что согласуется с данными РФА (таблица 3.5). Исследование, проведенное с помощью ПЭМ, дополнительно подтверждает сосуществование в композитах MoO_2/C кристаллитов MoO_2 и углерода, а также позволяет классифицировать полученный материал на основе MoO_2 как нанокомпозит.

Таблица 3.5 – Индексирование картины электронной дифракции, представленной на рисунке 3.18в

hkl	d_{hkl} (экспер), Å	d, Å (ICDD № 01-072-4534)
011, 110	3,39	3,42
020, -211	2,40	2,41
-212, -121	2,14	2,16
-311, 022	1,69	1,71
-402, -231	1,39	1,40

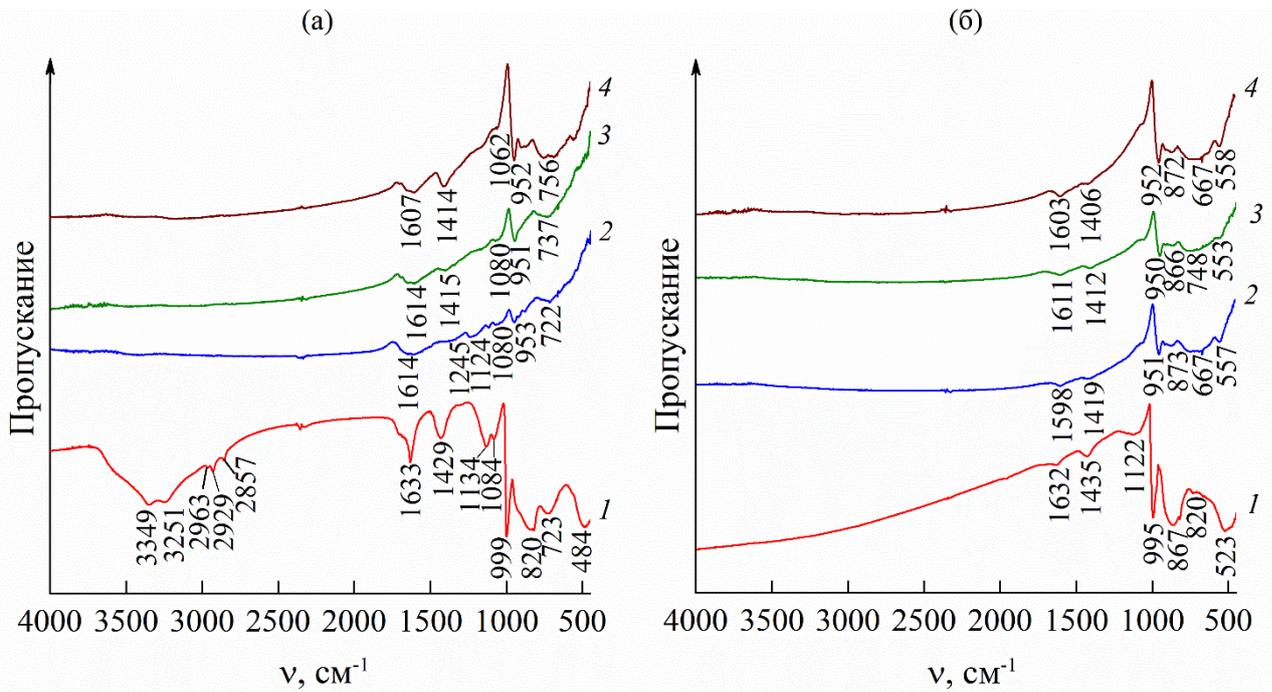


Рисунок 3.19 – ИК-спектры прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$ (а) и композитов $\text{MoO}_n/\text{C-X}$ (б) при $X = 0,25$ (1), $0,85$ (2), 1 (3), 2 (4)

Формирование композитов MoO_2/C в гидротермальных условиях с последующим отжигом в токе азота подробно изучено методами ИК- и КР-спектроскопии (рисунок 3.19). Основные полосы поглощения в ИК-спектрах прекурсоров MoO_n -(0,25–2), композитов на их основе и их отнесение представлены в Приложении (Таблица 5, Таблица 6). В ИК-спектрах прекурсоров MoO_3 -0,25, MoO_2 -(0,85–2) (рисунок 3.19а) в интервале $484\text{--}999\text{ см}^{-1}$ наблюдаются пики, характерные для колебаний молибден-кислородных связей оксидов молибдена MoO_3 и MoO_2 , соответственно [113]. Согласно данным [111, 122], на ИК-спектрах MoO_3 -0,25, MoO_2 -(0,85–1) в диапазоне $1080\text{--}1134\text{ см}^{-1}$ могут наблюдаться валентные колебания $\text{C}(\text{OH})$ групп винной кислоты и колебания групп CH_3 пировиноградной кислоты. При этом на ИК-спектре прекурсора MoO_2 -2 при 1062 см^{-1} проявляются валентные колебания $\text{H}_3\text{C-C}(\text{O})$ групп пировиноградной кислоты. На ИК-спектрах прекурсоров MoO_2 -(0,85–2) полосы при $1245, 1414\text{ см}^{-1}$ можно отнести к деформационным колебаниям групп CH, CH_3 . Валентное колебание C-O , деформационное колебание CH_3 связи проявляются на ИК-спектре прекурсора MoO_3 -0,25 при 1429 см^{-1} . Во всех образцах прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$ при

1610–1633 cm^{-1} проявляются деформационные колебания молекул воды [115]. Полосу около 1633 cm^{-1} можно также отнести к колебанию групп CH_3 , $\text{C}=\text{C}$ в пировиноградной кислоте. При этом для прекурсора $\text{MoO}_3\text{-}0,25$ в диапазоне 2857–2929 cm^{-1} фиксируются валентные колебание связи CH [111, 112, 122]. Широкая полоса при 3251–3449 cm^{-1} относится к колебаниям OH -групп молекул воды [114]. Таким образом, исследование, проведенное с помощью ИК-спектроскопии, свидетельствует о присутствии в прекурсорах $\text{MoO}_3\text{-}0,25$, $\text{MoO}_2\text{-}(0,85\text{--}2)$ функциональных групп винной и пировиноградной кислоты. В ИК-спектрах композитов $\text{MoO}_3/\text{C}\text{-}0,25$, $\text{MoO}_2/\text{C}\text{-}(0,85\text{--}2)$, помимо полос, характерных для колебаний связи молибден-кислород [113], наблюдается поглощение при 1406–1435 cm^{-1} , которое можно отнести к колебаниям связи $\text{C}\text{--}\text{O}$, а также CH групп. Деформационные колебания адсорбированных молекул воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$ проявляются при 1598–1603 cm^{-1} [115]. Широкую малоинтенсивную полосу при 1122 cm^{-1} в композите $\text{MoO}_3/\text{C}\text{-}0,25$ можно отнести к валентным колебаниям $\text{C}(\text{OH})$ -групп [111 112].

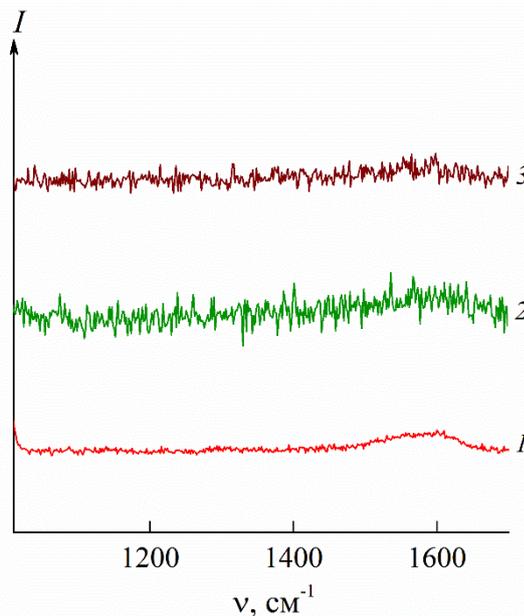


Рисунок 3.20 – КР-спектры прекурсоров $\text{MoO}_3\text{-}0,25$ (1), $\text{MoO}_2\text{-}1$ (2), $\text{MoO}_2\text{-}2$ (3)

Стоит отметить, что на КР-спектрах прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$ очевидного присутствия полос, описывающих колебания атомов углерода, не наблюдается (рисунок 3.20). Это указывает на то, что карбонизация органической компоненты,

образующейся в процессе гидротермального разложения винной кислоты с формированием аморфного углерода, протекает только в процессе отжига прекурсора $\text{MoO}_n\text{-X}$ в токе азота. Так, на КР-спектрах $\text{MoO}_n\text{/C-X}$ в интервале частот $1100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ присутствуют типичные полосы углерода (рисунок 3.21) [117]. Для композитов $\text{MoO}_3\text{/C-0,25}$, $\text{MoO}_2\text{/C-0,85}$, $\text{MoO}_2\text{/C-1}$, $\text{MoO}_2\text{/C-2}$ величина I_D/I_G равна 0,6, 0,68, 0,72, 0,74, соответственно. Увеличение показателя I_D/I_G с ростом содержания винной кислоты в реакционной массе указывает на рост аморфной составляющей в углеродной компоненте композитов $\text{MoO}_2\text{/C}$.

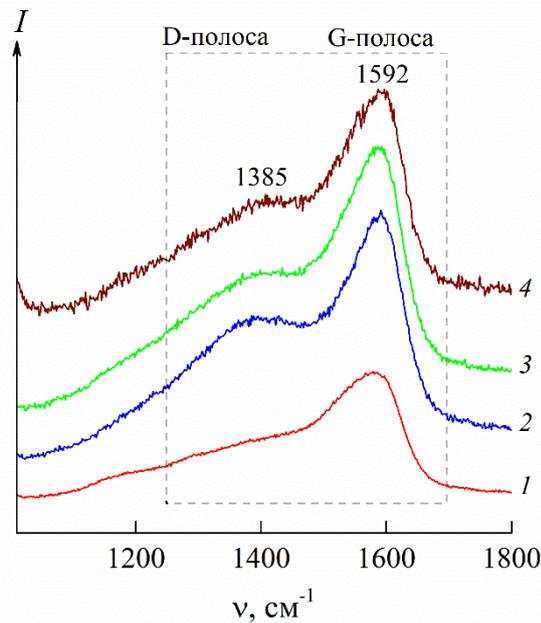


Рисунок 3.21 – КР-спектры композитов $\text{MoO}_3\text{/C-0,25}$ (1), $\text{MoO}_2\text{/C-0,85}$ (2), $\text{MoO}_2\text{/C-1}$ (3), $\text{MoO}_2\text{/C-2}$ (4)

На рисунке 3.22 представлены результаты термического анализа композитов $\text{MoO}_3\text{/C}$, $\text{MoO}_2\text{/C}$. При термическом разложении композита $\text{MoO}_3\text{/C-0,25}$ наблюдается убыль веса 0,4 вес.%. Процесс описывается сложным эндоэффектом, сопровождающим дегидратацию образца, и широким экзоэффектом с максимумами при температурах 250°C и 352°C . Указанный экзоэффект обусловлен окислением углеродной составляющей композита, что подтверждается появлением слабого пика на МС-кривой, соответствующего молекулярному иону CO_2^+ с $m/z = 44$ а.е.м. Следует отметить, что количественно определить содержание углерода в композите $\text{MoO}_3\text{/C-0,25}$ не представлялось возможным, т.к. на плавно изменяющейся ТГ-кривой сложно выделить участки, отвечающие отдельному

удалению воды и углерода. Термолиз нанокомпозитов $\text{MoO}_2/\text{C-X}$ ($X \geq 0,85$) проходит в несколько стадий. Для композитов MoO_2/C в интервале температур 20–220°C наблюдается убыль массы (3,6–4,0 вес. %), которую можно отнести к удалению адсорбционной воды. Процесс сопровождается эндоэффектом при температуре 58–96°C. Присутствие адсорбционной воды в $\text{MoO}_2/\text{C-(0,85–2)}$ подтверждается данными ИК-спектроскопии. В интервале температур 250–600°C для нанокомпозитов MoO_2/C наблюдается прибыль массы (3,9–5,5 вес. %), описывающая суммарный эффект процессов окисления углеродной составляющей композита до CO_2 и основной фазы MoO_2 до MoO_3 . При этом на кривых ДСК фиксируется экзотермический эффект с максимумом при 315–326°C. Образование диоксида углерода подтверждается наличием пика на МС-кривой, характерного для молекулярного иона CO_2^+ ($m/z = 44$ а.е.м.). Его сложная форма на МС-кривых, по-видимому, обусловлена различным состоянием углерода, связанным с особенностями формирования композитов и неоднородным распределением углерода в оксидной матрице композита. Согласно результатам термического анализа, композиты $\text{MoO}_2/\text{C-0,85}$, $\text{MoO}_2/\text{C-1}$, $\text{MoO}_2/\text{C-2}$ стабильны на воздухе до температуры 200°C, 210°C, 206°C, соответственно. Содержание углерода в композитах $\text{MoO}_2/\text{C-0.85}$, $\text{MoO}_2/\text{C-1}$ и $\text{MoO}_2/\text{C-2}$ составляет 6,9, 10,6 и 9,7 вес. %, соответственно.

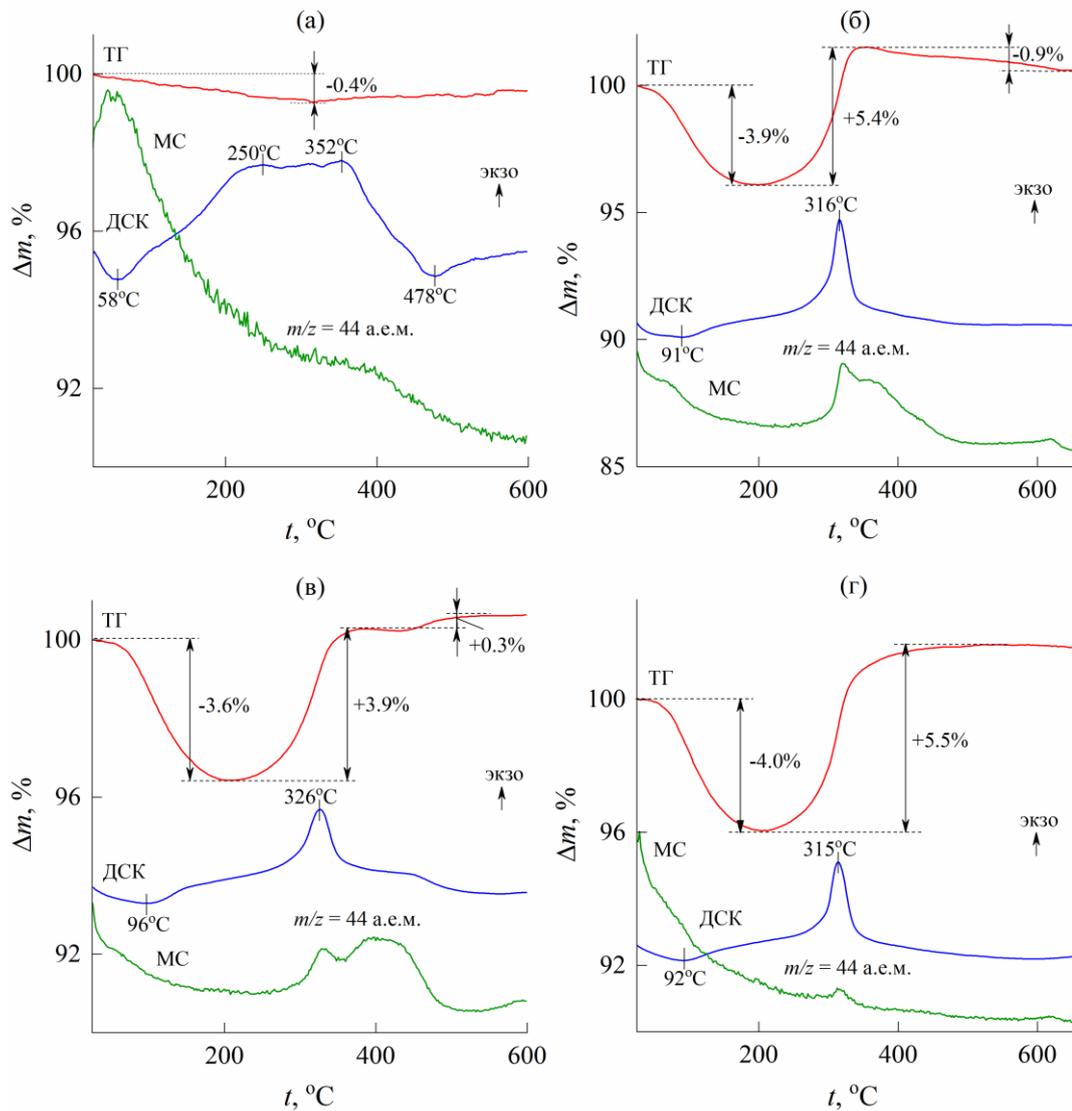


Рисунок 3.22 – Кривые ТГ-ДСК-МС композитов MoO₃/C-0,25 (а), MoO₂/C-0,85 (б), MoO₂/C-1 (в), MoO₂/C-2 (г)

Результаты исследования текстурных характеристик композитов MoO₃/C-0,25 и MoO₂/C-X ($X \geq 0,85$) представлены на рисунке 3.23 и в таблице 3.4. Согласно классификации ИЮПАК [121], полученные изотермы сорбции композитов MoO₃/C-0,25 и MoO₂/C-X ($X \geq 0,85$) относятся к IV типу, характерному для мезопористых материалов с петлей гистерезиса H2 и H4, соответственно. Гистерезис типа H2 характерен для образцов, имеющих поры с неоднородной формой и распределением пор по размерам. Петля H4 ассоциируется с наличием в материале пор щелевидной формы. Установлено, что текстурные характеристики композитов MoO_n/C-X зависят от содержания винной кислоты в реакционной массе (таблица 3.4). С увеличением содержания винной кислоты в реакционной

массе наблюдается увеличение удельной площади поверхности образцов и объема пор $\text{MoO}_2/\text{C-X}$ ($S_{\text{БЭТ}}$ и $V_{\text{пор}}$). Широкое распределение пор по размерам для композита $\text{MoO}_3/\text{C-0,25}$ свидетельствует о наличии в его структуре мезо- и макропор. Для композитов на основе MoO_2 наблюдается мономодальное распределение пор с преобладанием мезопор размером 6–8 нм.

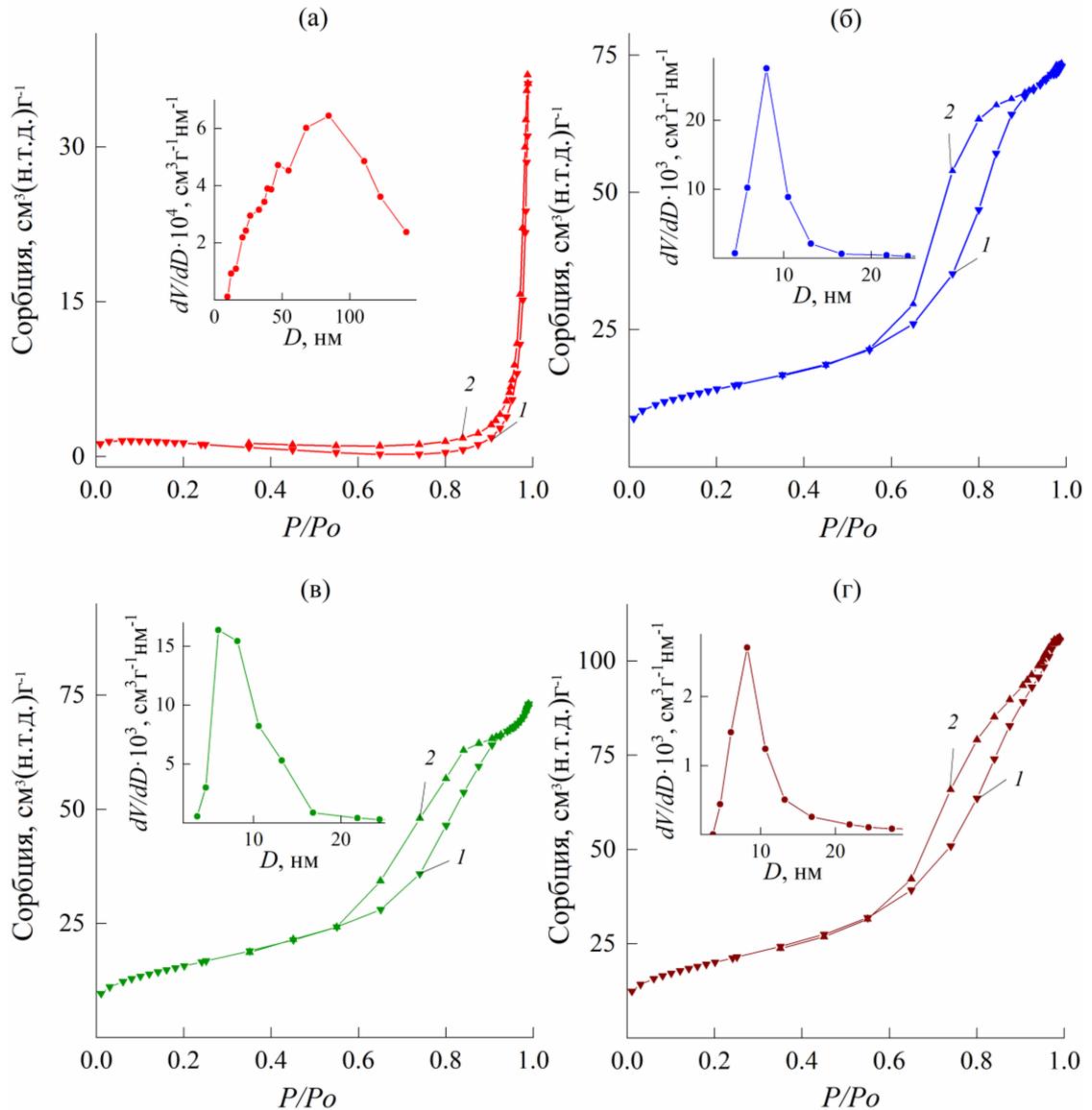
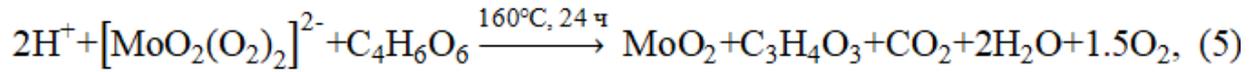


Рисунок 3.23 – Изотермы сорбции (1 – адсорбция, 2 – десорбция) и кривые распределения пор по размерам (вставки) композитов $\text{MoO}_3/\text{C-0,25}$ (а), $\text{MoO}_2/\text{C-0,85}$ (б), $\text{MoO}_2/\text{C-1}$ (в), $\text{MoO}_2/\text{C-2}$ (г)

Согласно результатам комплексных исследований, можно предложить следующий механизм формирования композита MoO_2/C :



Синтез композита начинается с получения раствора пероксомолибденовой кислоты растворением порошка молибдена в избытке водного раствора H_2O_2 согласно реакциям (1)-(2), как было описано ранее (см. 3.1.2). Гидротермальная обработка реакционной смеси пероксомолибденовой и винной кислот сопровождается восстановлением Mo^{6+} до Mo^{4+} с образованием MoO_2 , а также разложением винной кислоты $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ до пировиноградной кислоты $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ (реакция (5)). Формирование углеродной компоненты композитов MoO_2/C происходит за счет карбонизации пировиноградной кислоты при прокаливании прекурсоров в токе азота (реакция (6)).

Установлено, что применение ГТ-метода позволило получить композиты MoO_2/C с содержанием углерода до 10,6 вес. % и удельной поверхностью до 72 $\text{м}^2/\text{г}$.

3.2 Композиты MoO_2/C , полученные с использованием в качестве источника углерода глюкозы

В данном разделе детально рассмотрены условия формирования композитов MoO_2/C в гидротермальных, гидротермально-микроволновых условиях и при применении золь-гель технологий с последующим отжигом в токе азота. Установлена закономерность влияния глюкозы, используемой в качестве источника углерода, и методов синтеза на кристаллическую структуру, фазовый состав, морфологию, термические, текстурные характеристики полученных композитов MoO_2/C .

3.2.1 Исследования условий синтеза и характеристик композитов MoO_2/C , полученных по золь-гель технологии

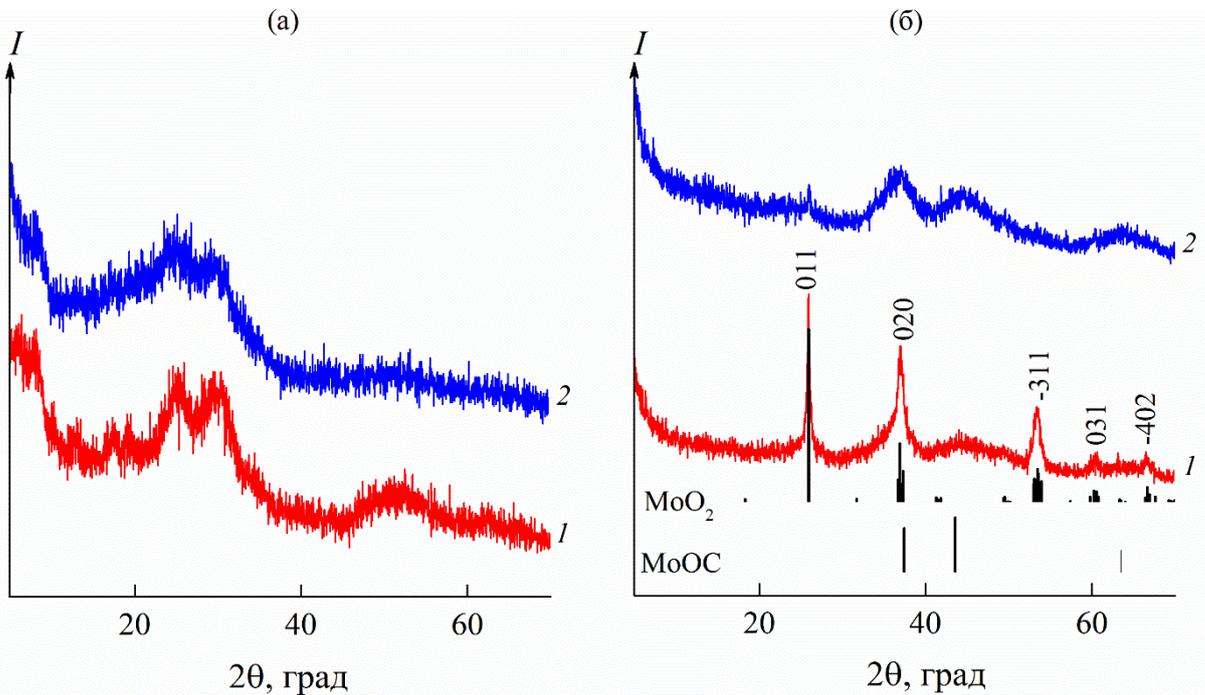


Рисунок 3.24 – Дифрактограммы порошков прекурсоров (а) и композитов (б) при молярном соотношении $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : 1$ (1), $1 : 2$ (2) и позиции брэгговских пиков MoO_2 (ICDD 01-702-4534), MoOC (ICDD 17-0104)

На рисунке 3.24 представлены рентгенограммы прекурсоров и композитов на их основе, синтезированных золь-гель методом с использованием в качестве источника углерода глюкозы. Согласно данным РФА, золь-гель метод, независимо от содержания глюкозы в реакционной массе, приводит к образованию прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$ с низкой степенью кристалличности. Установлено, что формирование хорошо кристаллизованных конечных продуктов происходит при температуре отжига прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$, равной 700°C , и определяется молярным соотношением исходных реагентов (рисунок 3.24б). Так, при соотношении $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : 1$ образуется композит на основе MoO_2 . Последующее увеличение соотношения $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ приводит к образованию двухфазного продукта, оксикарида молибдена MoOC и MoO_2 . Увеличение температуры отжига прекурсора до 800°C приводит к формированию продукта на основе карбида молибдена Mo_2C , MoOC и MoO_2 (Приложение, Рисунок 1), что также согласуется с данными [134]. Соединение MoO_2 в композите MoO_2/C

кристаллизуется в моноклинной сингонии с пр. гр. $P21/c$. Параметры элементарной ячейки композита на основе MoO_2 представлены в таблице 3.6. Средний размер кристаллитов MoO_2 , рассчитанный по уравнению Шеррера, составляет 15 нм.

Таблица 3.6 – Параметры элементарной ячейки, средний размер кристаллитов оксида молибдена, текстурные характеристики и содержание углерода в композите MoO_2/C

Параметры элементарной ячейки					$D_{\text{ср}}$, нм	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	С, вес. %
a, Å	b, Å	c, Å	β , град	V, Å ³				
5,616(3)	4,828(7)	5,608(7)	120,27(8)	130,1(6)	15	16	0,0007	22,9

Согласно данным СЭМ (рисунок 3.25), композит MoO_2/C состоит из агломератов неправильной формы, состоящих из наночастиц размером 20–50 нм.

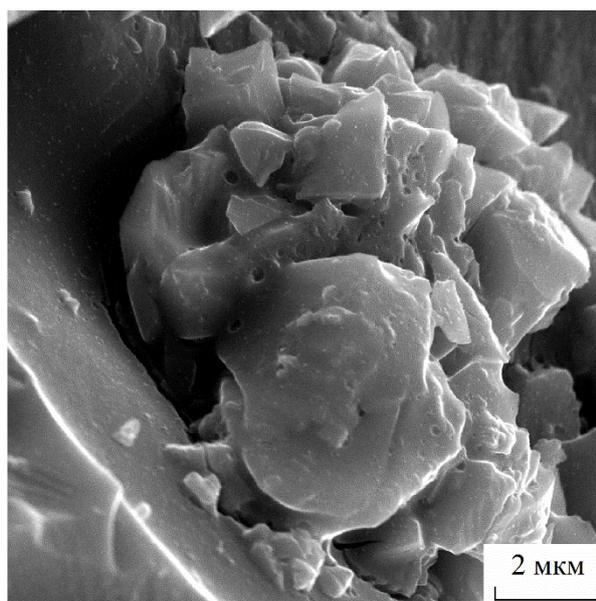


Рисунок 3.25 – СЭМ-изображение композита MoO_2/C

ИК-спектры прекурсора MoO_n и композита на его основе MoO_2/C представлены на рисунке 3.26. Основные полосы поглощения в ИК-спектрах данных соединений представлены в Приложении (Таблица 7). Для прекурсора MoO_n -1 характерно наличие комплекса функциональных групп глюкозы. При этом глюкоза из-за легкой эимеризации представляет собой смесь глюкозы и фруктозы, что согласуется с данными, предоставленными в работе [135]. Так,

валентные колебания OH- и CH-групп наблюдаются в интервале 3211–3428 и 2935–2983 см^{-1} , соответственно. Валентное колебание связи C=O фиксируется при 1709 см^{-1} . Деформационные колебания воды и OH-групп проявляются в интервале 1625–1666 см^{-1} . При 1397 см^{-1} наблюдаются деформационные колебания групп CON, CCH, OCH. К деформационному колебанию групп CH можно отнести полосы поглощения при 811 и 1215 см^{-1} . В диапазоне 978–1136 см^{-1} для прекурсора MoO_n характерно проявление колебаний связей $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{CC})$, $\delta(\text{CCO})$. Деформационные колебания групп CCO и CCH также могут наблюдаться при 750 см^{-1} . Колебание CH_2 , CH групп фиксируются в диапазоне 483–634 см^{-1} . Как видно, отжиг прекурсора MoO_n в токе азота приводит к полному разложению функциональных групп органической компоненты. Для композита MoO_2/C наблюдаются полосы при 957 см^{-1} , 793 см^{-1} , характеризующие валентные колебания связей $\nu(\text{Mo=O})$, $\nu(\text{Mo-O-Mo})$ оксида молибдена MoO_2 [113]. Малоинтенсивную широкую полосу при 1173 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям связи $\nu(\text{C-O})$. При 1571 см^{-1} фиксируются валентные колебания $\nu(\text{C=C})$ -связей [136].

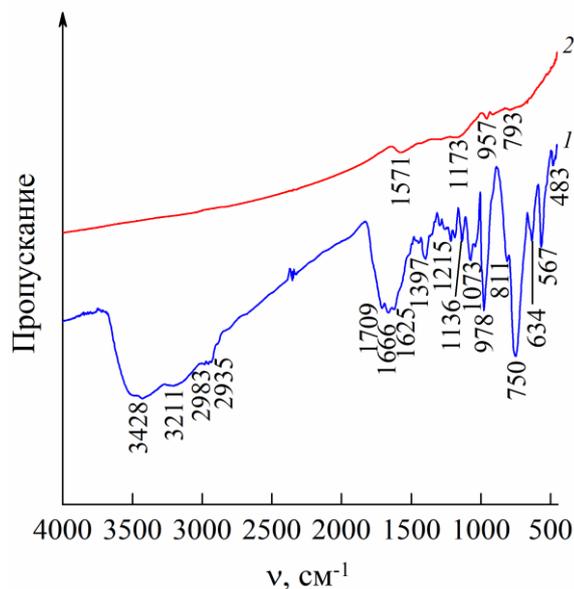


Рисунок 3.26 – ИК-спектры прекурсора MoO_n (1) и композита MoO_2/C (2), полученных при молярном соотношении $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : 1$

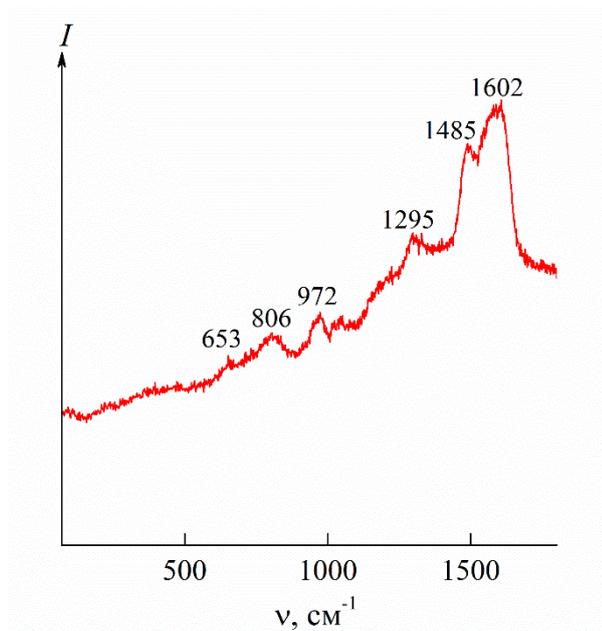


Рисунок 3.27 – КР-спектр прекурсора MoO_n-1

На рисунке 3.27 представлен КР-спектр прекурсора MoO_n-1 . Согласно данным [116], полосы комбинационного рассеяния света в интервале $221\text{--}988\text{ см}^{-1}$ можно отнести к колебанию оксида молибдена MoO_x , где $2 < x < 3$. В диапазоне $1295\text{--}1602\text{ см}^{-1}$ наблюдаются моды, характерные для углерода [117], что свидетельствует о карбонизации углеродной компоненты при золь-гель синтезе. Согласно данным КР-спектроскопии, спектр композита MoO_2/C свидетельствует о формировании кристаллической структуры MoO_2 и углерода при отжиге прекурсора MoO_n-1 (рисунок 3.28). В интервале $90\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ наблюдаются вибрационные моды диоксида молибдена (рисунок 3.28а) [116, 118]. В высокочастотной области фиксируются характеристические полосы углерода (рисунок 3.28б) [117]. Для композита MoO_2/C величина I_D/I_G равна 0,68. Установлено, что использование глюкозы в качестве источника углерода приводит к формированию композита, углеродная составляющего которого отличается высокой степенью графитизации по сравнению с MoO_2/C , полученным по золь-гель технологии с использованием винной кислоты как источника углерода.

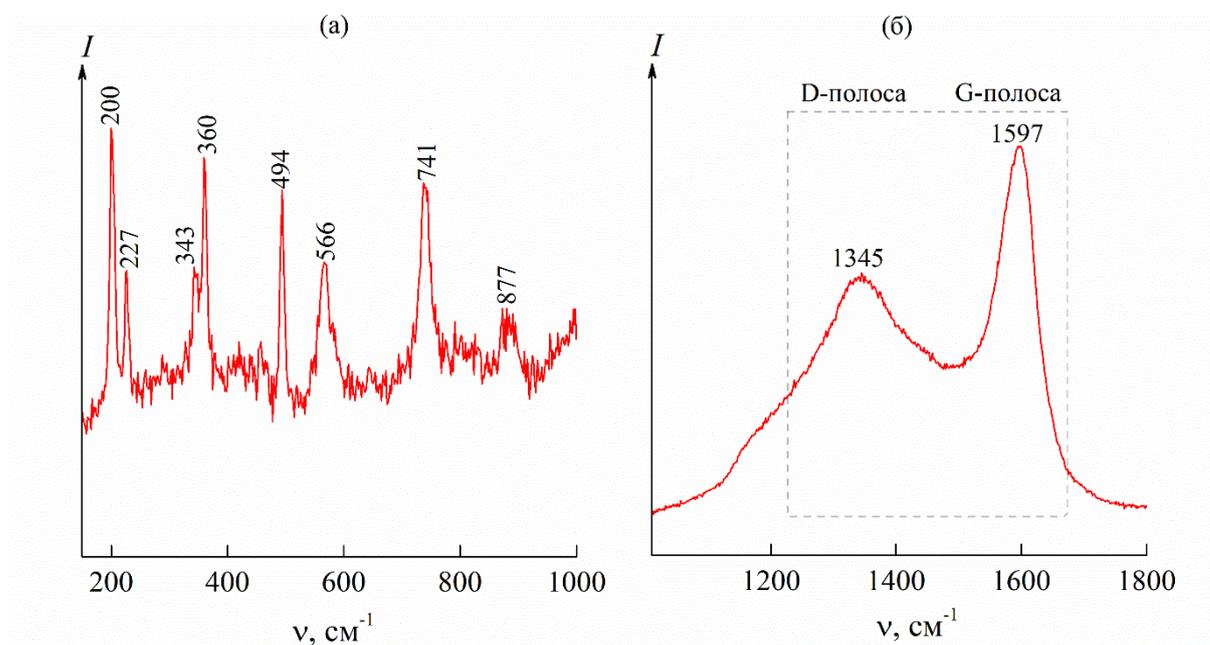


Рисунок 3.28 – КР-спектр композита $\text{MoO}_2/\text{C-1}$ в диапазоне частот $150\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ (а) и $1050\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ (б)

Как видно из рисунка 3.29, термическое разложение композита $\text{MoO}_2/\text{C-1}$ проходит в две стадии. На первой стадии в интервале температур $25\text{--}300^\circ\text{C}$ наблюдается незначительная убыль массы $4,5\%$ с эндоэффектом при 117°C , которую можно отнести к удалению адсорбированной воды. Наличие адсорбированной воды подтверждается данными ИК-спектроскопии. На второй стадии в интервале температур $300\text{--}650^\circ\text{C}$ фиксируется изменение массы ($13,3\text{ вес. } \%$), которое связано как с удалением углеродной составляющей из композита, так и с окислением MoO_2 . При этом на кривой ДСК фиксируются эндотермический эффект при 472°C и экзотермические эффекты с максимумами при 447°C , 487°C . Образование диоксида углерода подтверждается наличием пика на МС-кривой, характерного для молекулярного иона CO_2^+ ($m/z = 44$ а.е.м.). Согласно данным термического анализа, композит MoO_2/C стабилен на воздухе до температуры 360°C . По результатам химического анализа, содержание углерода в композитах $\text{MoO}_2/\text{C-1}$ составляет $22,9\text{ вес. } \%$.

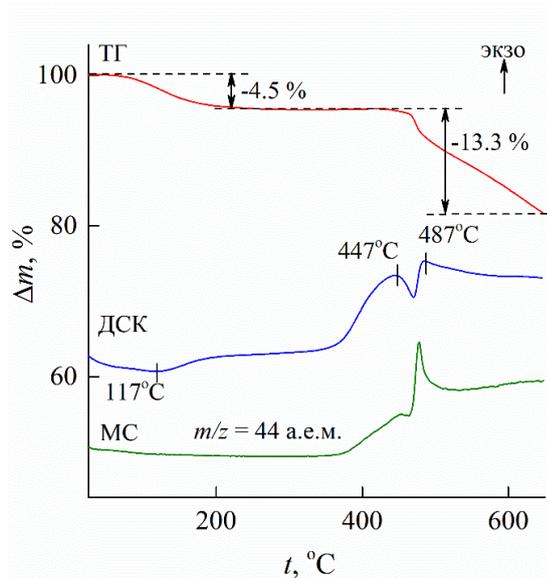


Рисунок 3.29 – Кривые ТГ-ДСК-МС композита MoO_2/C -1 на воздухе

На рисунке 3.30 представлены изотермы сорбции азота и соответствующая кривая распределения пор по размерам. Согласно классификации ИЮПАК [121], изотерма сорбции композита MoO_2/C относится к VI типу с петлей гистерезиса H2. Принято считать, что данный тип петли свидетельствует о наличии в материале пор с неоднородной формой и распределением по размерам. Удельная поверхность и объём пор MoO_2/C составляет $16 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,0007 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно. Полимодальное распределение пор по размерам для композита MoO_2/C свидетельствует о наличии в его структуре мезопор и макропор.

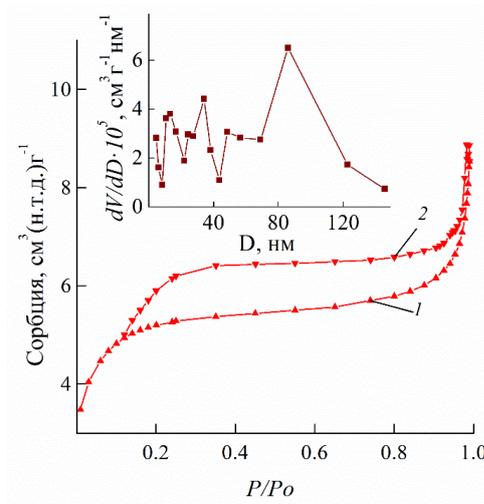


Рисунок 3.30 – Изотермы сорбции (1 – адсорбция, 2 – десорбция) и кривая распределения пор по размерам (вставка) композита MoO_2/C

Таким образом, образование композита MoO_2/C с использованием золь-гель технологии в присутствии глюкозы наблюдается только при одном молярном соотношении исходных компонентов, а также характеризуется невысоким значением удельной поверхности.

3.2.2 Исследования условий синтеза и характеристик композитов MoO_2/C , полученных в гидротермально-микроволновых условиях

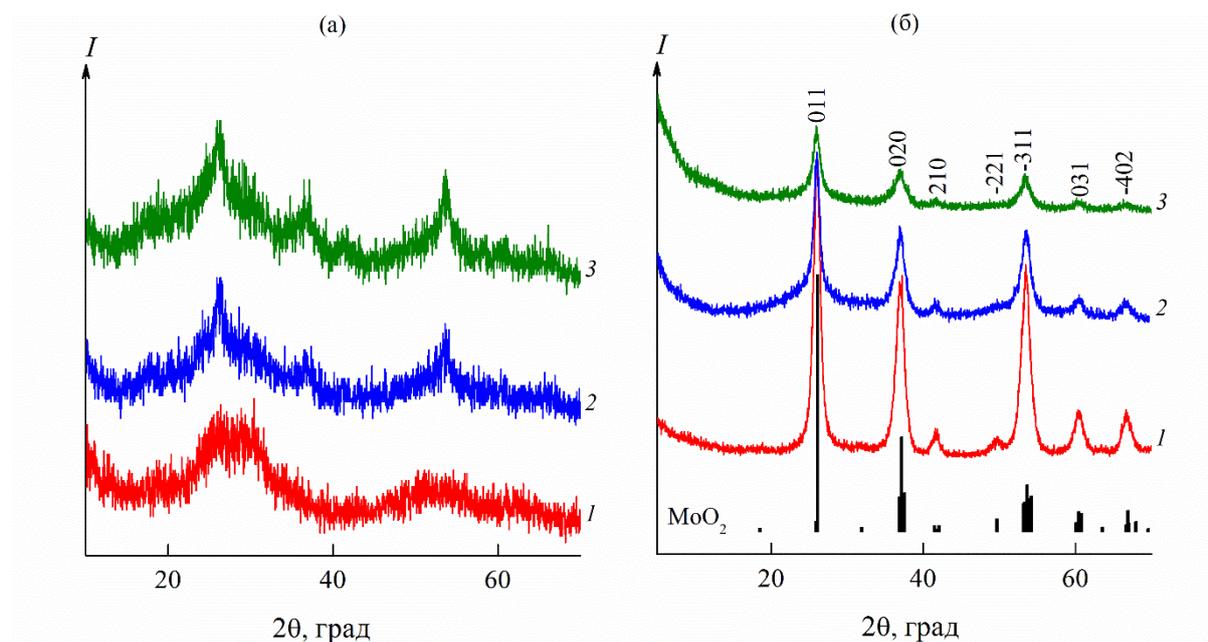


Рисунок 3.31 – Дифрактограммы прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$ (а), композитов $\text{MoO}_2/\text{C-X}$ (б) при $X = 0,25$ (1), 0,5 (2), 1 (3) и позиции брэгговских пиков MoO_2 по данным ICDD 01-702-4534

Согласно данным РФА, порошки прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$ являются слабо кристаллизованными (рисунок 3.31а). При этом с увеличением содержания глюкозы в реакционной массе наблюдается появление характерных рефлексов MoO_2 . Очевидно, что рост содержания глюкозы в реакционной массе способствует кристаллизации фазы MoO_2 в гидротермально-микроволновых условиях. Термолиз $\text{MoO}_2\text{-(0,25–1)}$ в токе азота при температуре 500°C в течение 1 ч приводит к формированию композита на основе структуры MoO_2 (рисунок 3.31б). С увеличением содержания углеродной компоненты в реакционной массе (X) наблюдается уменьшение интенсивностей дифракционных пиков композитов

MoO₂/C-(0,25–1). Соединения MoO₂/C-X кристаллизуются в моноклинной сингонии с пр. гр. *P21/c*, параметры элементарной ячейки которых приведены в таблице 3.7. Установлено, что с увеличением содержания глюкозы в реакционной массе параметры элементарной ячейки *a* и *c* увеличиваются, а параметр *b* уменьшается. Для композитов MoO₂/C-0,25 и MoO₂/C-0,5 средний размер кристаллитов MoO₂ практически одинаков. Значительное уменьшение среднего размера кристаллитов наблюдается для композита MoO₂/C-1.

Таблица 3.7 – Параметры элементарной ячейки, средний размер кристаллитов оксида молибдена, текстурные характеристики и содержание углерода в композитах MoO₂/C-(0,25-1)

Композит		MoO ₂ /C-0,25	MoO ₂ /C-0,5	MoO ₂ /C-1
Параметры элементарной ячейки	a, Å	5,582(5)	5,600(2)	5,657(7)
	b, Å	4,850(7)	4,832(1)	4,818(2)
	c, Å	5,501(2)	5,636(2)	5,641(6)
	β, град	118,95(6)	120,00(1)	120,60(3)
	V, Å ³	130,3(4)	132,0(9)	132,3(7)
D _{ср} , нм		6	6	5
S _{БЭТ} , м ² /г		20	48	-
D _{пор} , нм		4	4	-
V _{пор} , см ³ /г		0,06	0,02	-
C, вес. %		0,4	9	23

На рисунке 3.32 показана морфология композитов MoO₂/C в зависимости от содержания C₆H₁₂O₆ в реакционной массе. По данным СЭМ, порошки композитов MoO₂/C-X состоят из сильно агломерированных частиц шарообразной формы. С увеличением содержания глюкозы в реакционной смеси диаметр частиц увеличивается и для композита MoO₂/C-1 составляет более 500 нм.

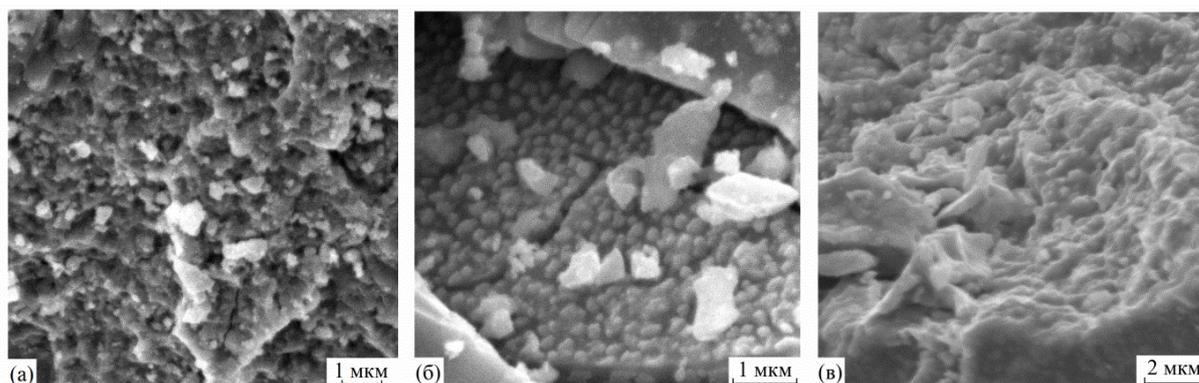


Рисунок 3.32 – СЭМ-изображения композитов MoO_2/C -0,25 (а), MoO_2/C -0,5 (б) и MoO_2/C -1 (в)

ПЭМ позволила более детально изучить морфологию композитов (рисунок 3.33). ПЭМ-изображение MoO_2/C -1 низкого разрешения демонстрирует наличие наночастиц MoO_2 и аморфного углеродного слоя толщиной ~ 10 нм (рисунок 3.33а). Межплоскостные расстояния, обнаруженные в кристаллических областях, составляют около 0,35 и 0,25 нм и соответствуют плоскостям (011) и (020) MoO_2 моноклинной сингонии (рисунок 3.33б). Исследование, проведенное с помощью ПЭМ, дополнительно подтверждает сосуществование в композитах кристаллитов MoO_2 и углерода.

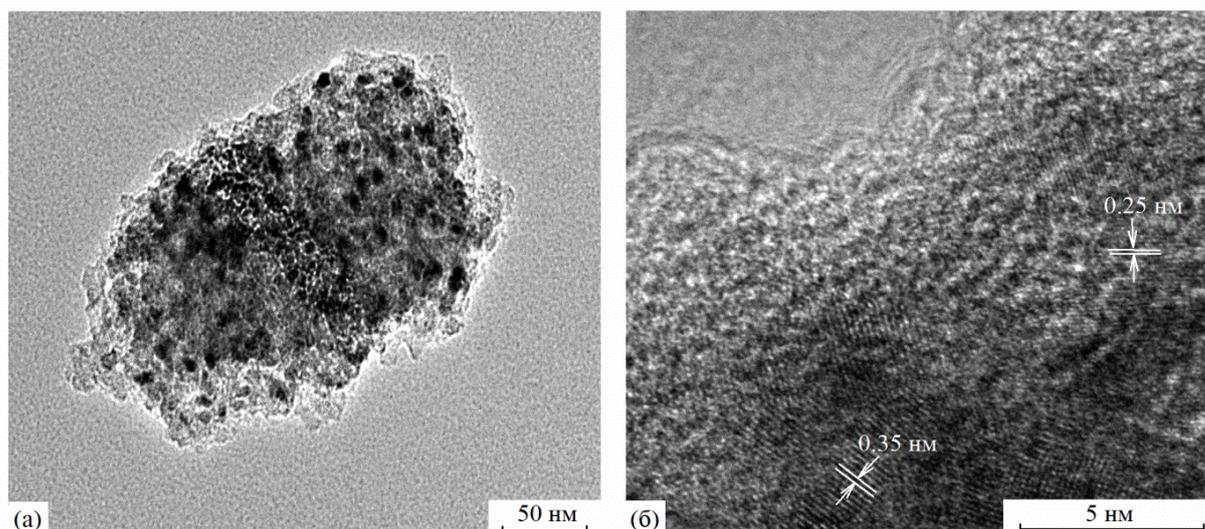


Рисунок 3.33 – ПЭМ-изображения низкого (а) и высокого разрешения (б) композита MoO_2/C -1

ИК-спектры композитов MoO_2/C -X (рисунок 3.34) соответствуют стандартному спектру диоксида молибдена [113]. На ИК-спектрах MoO_2/C -X

наблюдаются интенсивные, узкие полосы в интервале $955\text{--}958\text{ см}^{-1}$, отвечающие за валентные колебания $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ -связей. Валентные колебания связей $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ в октаэдре MoO_6 проявляются в диапазоне $600\text{--}850\text{ см}^{-1}$. Деформационные колебания адсорбированных молекул воды описываются полосами в области $1589\text{--}1605\text{ см}^{-1}$ [115]. Кроме того, в композитах $\text{MoO}_2/\text{C}-0,5$, $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ наблюдается широкая и малоинтенсивная полоса в интервале $3381\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, которая характерна для валентных колебаний ОН-групп [114].

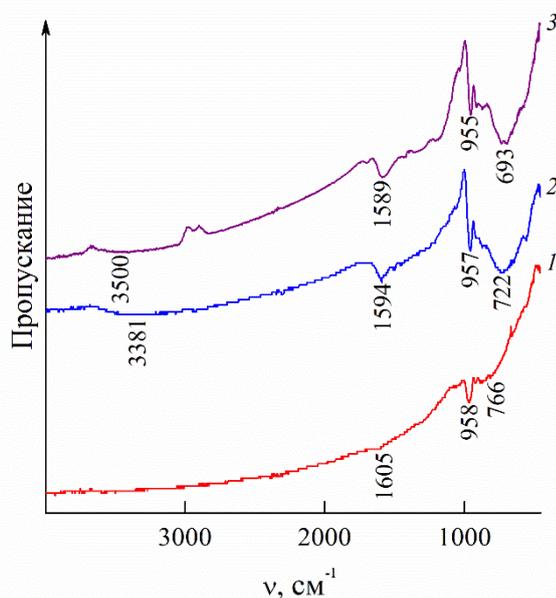


Рисунок 3.34 – ИК-спектры композитов $\text{MoO}_2/\text{C}-0,25$ (1), $\text{MoO}_2/\text{C}-0,5$ (2) и $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ (3)

В спектрах КР композитов $\text{MoO}_2/\text{C}-X$ (рисунок 3.35а) в интервале $90\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ наблюдаются вибрационные моды диоксида молибдена [116, 118]. Дополнительно на КР-спектре проявляется интенсивная полоса при 993 см^{-1} , которая описывает валентные колебания кратных $\text{Mo}=\text{O}$ -связей и указывает на наличие слоистой структуры, характерной для орторомбической фазы MoO_3 . Появление пиков MoO_3 объясняется частичным окислением MoO_2 при воздействии лазера на композит MoO_2/C во время КР исследования [137]. Дополнительный анализ спектров КР позволил идентифицировать присутствие углерода в композитах. На КР-спектрах $\text{MoO}_2/\text{C}-X$ (рисунок 3.35б) в интервале $1100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ наблюдаются две характеристические полосы углерода [117]. Установлено, что для

компози́тов MoO_2/C -0,25, MoO_2/C -0,5 и MoO_2/C -1 величина I_D/I_G равна 0,70, 0,71, 0,67, соответственно. Установлено, что с увеличением содержания глюкозы в реакционной массе наблюдается уменьшение показателя I_D/I_G , что указывает на повышение содержания графитизированного углерода при формировании компози́тов MoO_2/C .

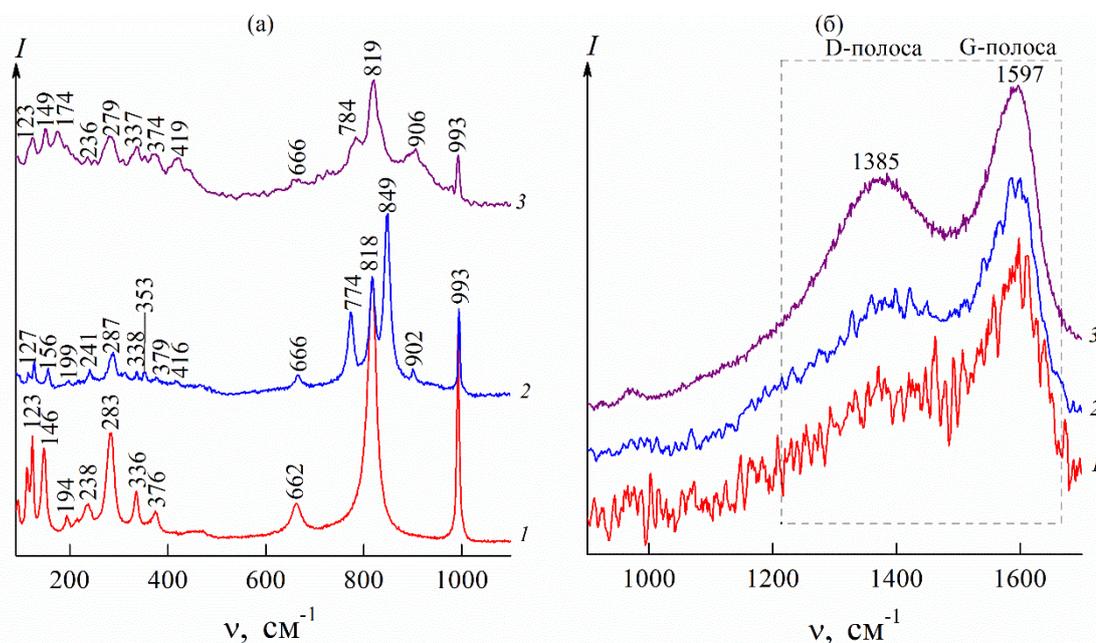


Рисунок 3.35 – КР-спектры компози́тов MoO_2/C -0,25 (1), MoO_2/C -0,5 (2) и MoO_2/C -1 (3) в диапазоне частот 90–1100 (а) и 900–1700 cm^{-1} (б)

ТГ-ДСК-МС анализ компози́тов MoO_2/C -(0.25–1) проводили на воздухе для исследования термической стабильности (рисунок 3.36). Термическое разложение компози́тов MoO_2/C -X проходит в несколько стадий. В интервале температур 20–220 $^{\circ}\text{C}$ для всех образцов наблюдается убыль массы \sim до 5,7%, которую можно отнести к удалению адсорбционной воды. Присутствие адсорбционной воды в MoO_2/C -X подтверждено данными ИК-спектроскопии. Относительно сложный характер изменения массы в интервале температур 220–650 $^{\circ}\text{C}$ обусловлен одновременным протеканием процессов окисления углеродной составляющей компози́та до CO_2 и MoO_2 до MoO_3 . Образование диоксида углерода подтверждается интенсивным пиком молекулярного иона CO_2^+ на масс-спектре с $m/z = 44$ а.е.м. Различие в температурных режимах выделения CO_2 на МС-кривых для компози́тов MoO_2/C -X в процессе отжига объясняется с различной степенью

графитизации углерода, входящего в состав композита. Эндоэффект, наблюдаемый при температуре 801°C, описывает плавление MoO_3 , образующегося при окислении диоксида молибдена. Согласно результатам термического анализа, композиты $\text{MoO}_2/\text{C}-0,25$, $\text{MoO}_2/\text{C}-0,5$, $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ стабильны на воздухе до температуры 220°C, 280°C, 300°C, соответственно. Согласно результатам химического анализа, содержание углерода в композитах $\text{MoO}_2/\text{C}-0,25$, $\text{MoO}_2/\text{C}-0,5$ и $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ составляет 0,4, 9 и 23 вес. %, соответственно.

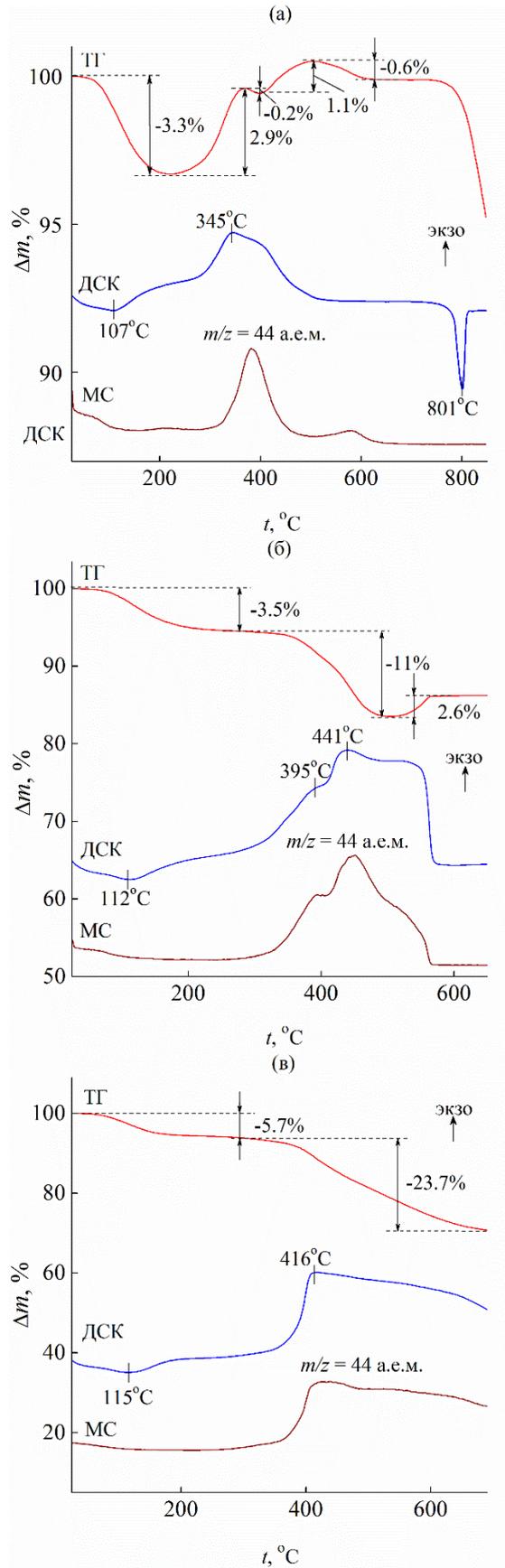


Рисунок 3.36 – Кривые ТГ-ДСК-МС композитов $\text{MoO}_2/\text{C}-0,25$ (а), $\text{MoO}_2/\text{C}-0,5$ (б) и $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ (в) в атмосфере воздуха

Дополнительно была изучена термическая стабильность композитов $\text{MoO}_2/\text{C-X}$ на воздухе. Согласно данным РФА, кристаллическая структура MoO_2 композитов $\text{MoO}_2/\text{C-0,25}$, $\text{MoO}_2/\text{C-0,5}$ и $\text{MoO}_2/\text{C-1}$ сохраняется до температуры 215°C , 255°C и 285°C , соответственно (рисунок 3.37). Повышение температуры выше установленного значения приводит к частичному окислению MoO_2 и образованию MoO_3 в качестве примесной фазы. Таким образом, увеличение содержания глюкозы в исходной реакционной смеси позволяет повысить термическую стабильность композитов $\text{MoO}_2/\text{C-X}$ на 70°C .

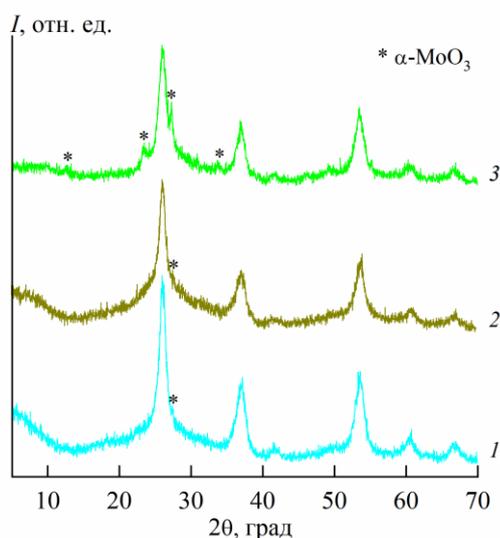


Рисунок 3.37 – Дифрактограммы композитов $\text{MoO}_2/\text{C-1}$ (1), $\text{MoO}_2/\text{C-0,5}$ (2) и $\text{MoO}_2/\text{C-0,25}$ (3), полученные после отжига на воздухе при температурах 300 , 270 и 230°C , соответственно

На рисунке 3.38 представлены изотермы сорбции азота и соответствующие кривые распределения пор по размерам композитов $\text{MoO}_2/\text{C-X}$. Текстуальные параметры образцов $\text{MoO}_2/\text{C-X}$ зависят от содержания глюкозы в реакционной массе (таблица 3.7). Определить удельную поверхность и пористость композита $\text{MoO}_2/\text{C-1}$ не представлялось возможным даже при увеличении времени пробоподготовки до 6 ч. Возможно, это обусловлено высоким содержанием углерода, часть которого слабо связана с матрицей композита, что не позволило достичь состояния равновесия при вакуумировании образца в процессе пробоподготовки. Согласно классификации ИЮПАК [121], изотермы сорбции

композита $\text{MoO}_2/\text{C-X}$ относятся к IV типу с петлей гистерезиса НЗ ($X = 0,25$) и Н4 ($X = 0,5$). Для композита $\text{MoO}_2/\text{C-0,5}$ наблюдается наибольшая величина удельной поверхности, равная $48,2 \text{ м}^2/\text{г}$, что, по-видимому, обусловлено образованием дефектов в композитном материале при карботермическом восстановлении MoO_2 с ростом концентрации углеродной составляющей. Для композитов $\text{MoO}_2/\text{C-X}$ характерно очень узкое распределение пор по размерам с преобладанием мезопор размером 3–5 нм.

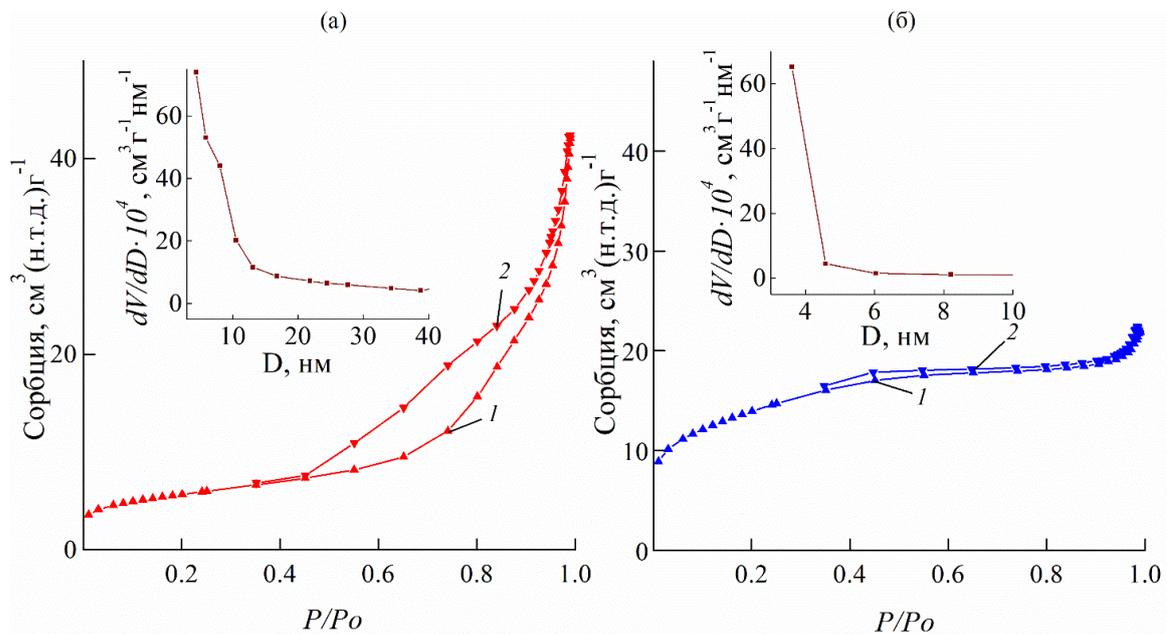


Рисунок 3.38 – Изотермы сорбции (1 – адсорбция, 2 – десорбция) и кривые распределения пор по размерам (вставки) композитов $\text{MoO}_2/\text{C-0,25}$ (а) и $\text{MoO}_2/\text{C-0,5}$ (б)

Таким образом, применение гидротермально-микроволнового метода позволило расширить области формирования композитов MoO_2/C по сравнению с золь-гель технологией. Установлено, что обработка реакционной массы в микроволновых условиях, независимо от содержания глюкозы в растворе, приводит к формированию композитов MoO_2/C и позволяет варьировать содержание углерода в составе и текстурные характеристики композита.

3.2.3 Исследования условий синтеза и характеристик композитов MoO_2/C , полученных в гидротермальных условиях

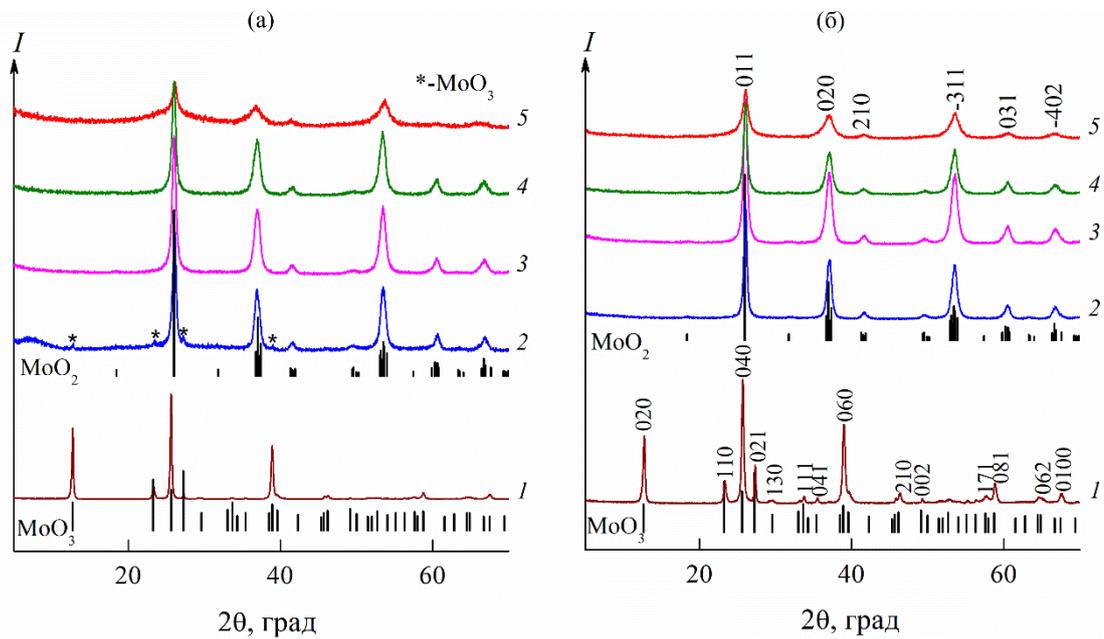


Рисунок 3.39 – Дифрактограммы порошков прекурсоров (а) и композитов (б) при молярном соотношении $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : 0,25$ (1), $1 : 0,5$ (2), $1 : 0,75$ (3), $1 : 1$ (4), $1 : 2$ (5) и позиции брэгговских пиков $\alpha\text{-MoO}_3$ (ICDD 00-005-0508) и MoO_2 (ICDD 01-072-4534)

Согласно данным РФА, прекурсоры общей формулы $\text{MoO}_n\text{-X}$ являются хорошо кристаллизованными порошками (рисунок 3.39а). Гидротермальная обработка реакционной смеси при молярным соотношением реагентов $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : 0,25$ приводит к образованию прекурсора, фазовый состав которого соответствует орторомбической фазе $\alpha\text{-MoO}_3$. Дальнейшее повышение содержания глюкозы в реакционной массе сопровождается появлением, наряду с основной фазой MoO_3 , примеси MoO_2 . Образование однофазного MoO_2 моноклинной модификации наблюдается при $X \geq 0,75$. Таким образом, условием, определяющим фазовый состав продуктов гидротермальной обработки перексомолибденовой кислоты в присутствии глюкозы, является молярное соотношение указанных компонентов. Термолиз прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$ в токе азота приводит к формированию композитов, фазовый состав которых также определяется исходным содержанием глюкозы в реакционной массе (рисунок 3.39б). При $X \leq 0,25$ образуется композит на основе $\alpha\text{-MoO}_3$ (пр. гр. $Pbnm$), а при $X \geq 0,5$ –

композиты на основе MoO_2 (пр. гр. $P21/c$). В таблице 3.8 представлены параметры элементарной ячейки композитов на основе MoO_3 , MoO_2 . Расчет среднего размера кристаллитов MoO_3 и MoO_2 композитов вели по интенсивным и хорошо разрешенным дифракционным пикам. Как видно из таблицы 3.8, с увеличением содержания глюкозы в реакционной массе наблюдается уменьшение среднего размера кристаллитов MoO_3 и MoO_2 композитов.

Таблица 3.8 – Параметры элементарной ячейки, средний размер кристаллитов оксидов молибдена, текстурные характеристики и содержание углерода в композитах $\text{MoO}_3/\text{C}-0,25$, $\text{MoO}_2/\text{C}-(0,5-2)$

Композит		$\text{MoO}_3/\text{C}-0,25$	$\text{MoO}_2/\text{C}-0,5$	$\text{MoO}_2/\text{C}-1$	$\text{MoO}_2/\text{C}-2$
Параметры элементарной ячейки	a, Å	3,996(2)	5,544(8)	5,603(9)	5,610(2)
	b, Å	13,861(3)	4,844(2)	4,839(5)	4,813(5)
	c, Å	3,696(2)	5,625(8)	5,628(0)	5,613(7)
	β , град	-	119,53(4)	121,08(3)	120,48(2)
	V, Å ³	204,7(5)	131,4(8)	130,7(2)	130,6(5)
$D_{\text{ср}}$, нм		25	13	11	7
$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г		3,2	66	126	116
$D_{\text{пор}}$, нм		90	5	6	8
$V_{\text{пор}}$, см ³ /г		0,03	0,07	0,18	0,13
C, вес. %		-	4,9	10,1	23,6

Морфология синтезированных композитов в зависимости от содержания $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в реакционной массе представлена на рисунке 3.40. Композит $\text{MoO}_3/\text{C}-0,25$ состоит из частиц удлиненно-призматического габитуса. Линейные размеры частиц $\text{MoO}_3/\text{C}-0,25$ составляют до 11 мкм в длину и 0,1–0,9 мкм в ширину. Композит $\text{MoO}_2/\text{C}-X$ образован сильно агломерированными хлопьевидными частицами. Их размерные характеристики изменяются в широком диапазоне (30–260 нм), при этом наблюдается незначительное увеличение размеров с ростом содержания $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в реакционной массе (X).

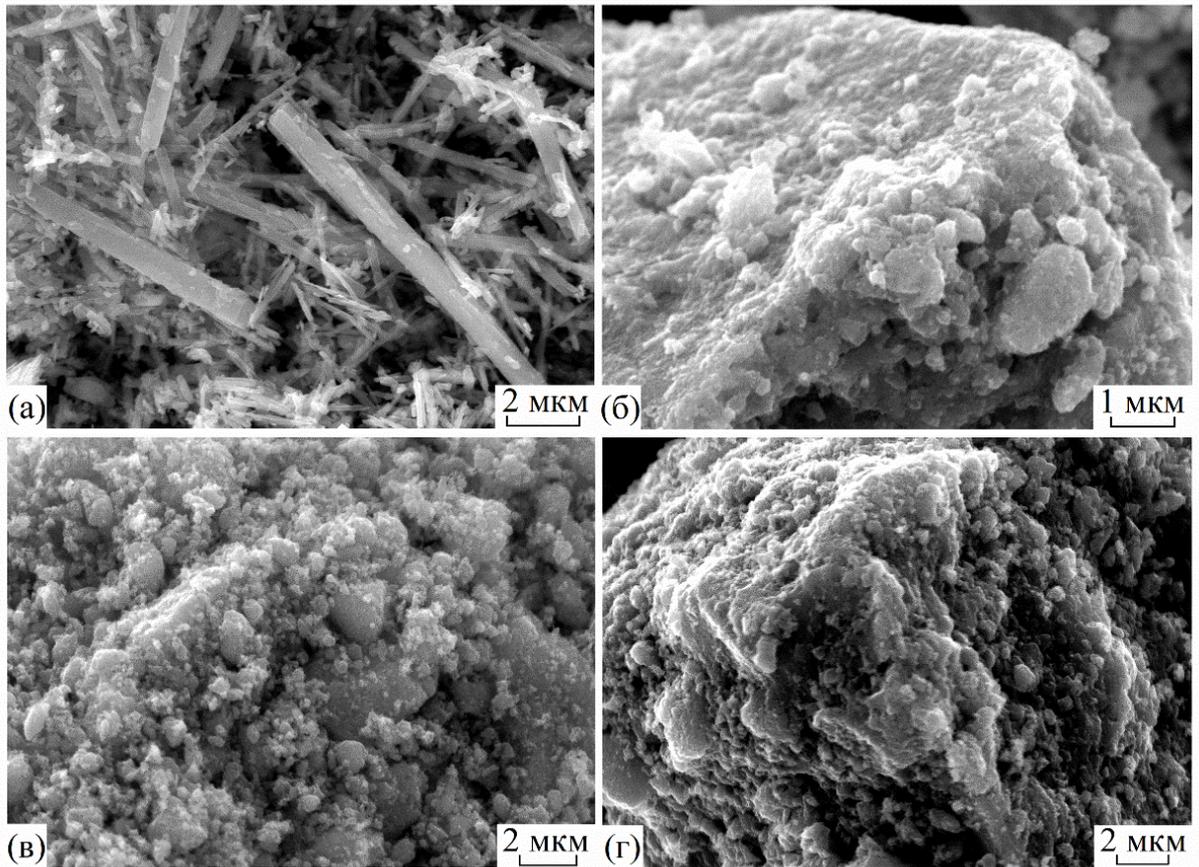


Рисунок 3.40 – СЭМ изображения композитов $\text{MoO}_3/\text{C}-0,25$ (а), $\text{MoO}_2/\text{C}-0,5$ (б), $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ (в), $\text{MoO}_2/\text{C}-2$ (г)

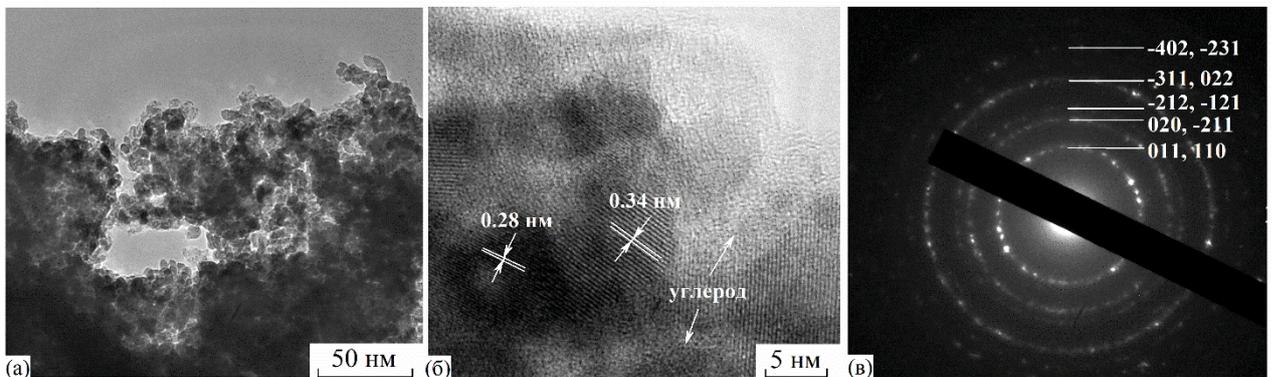


Рисунок 3.41 – ПЭМ-изображения низкого (а) и высокого разрешения (б), электронная дифрактограмма (в) композита $\text{MoO}_2/\text{C}-1$

На рисунке 3.41 представлены ПЭМ-изображения композита $\text{MoO}_2/\text{C}-1$. ПЭМ-изображение композита MoO_2/C низкого разрешения свидетельствует о формировании сильно агломерированных частиц MoO_2 (рисунок 3.41а). ПЭМ-изображение композита $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ высокого разрешения подтверждает наличие наночастиц MoO_2 размером ~ 10 нм и аморфного углеродного слоя

толщиной ~5-10 нм (рисунок 3.41б). Межплоскостные расстояния, обнаруженные в кристаллических областях, составляют около 0,28 и 0,34 нм и соответствуют плоскостям (-102) и (011), (110) MoO_2 моноклинной сингонии (рисунок 3.41б). Картина электронной дифракции MoO_2/C свидетельствует о поликристаллической структуре (рисунок 3.41в). Идентификация полученных межплоскостных расстояний (d_{hkl}) соответствует моноклинной сингонии MoO_2 , что согласуется с данными РФА (таблица 3.9). Данные ПЭМ подтверждают сосуществование в композитах кристаллитов MoO_2 и аморфного углерода. Очевидно, что композитный материал на основе MoO_2 можно классифицировать как нанокompозит.

Таблица 3.9 – Индексирование картины электронной дифракции, представленной на рисунке 3.40в

hkl	d_{hkl} (экспер), Å	d, Å (ICDD № 01-072-4534)
011, 110	3,48	3,42
020, -211	2,41	2,41
-212, -121	2,19	2,18
-311, 022	1,72	1,71
-402, -231	1,38	1,40

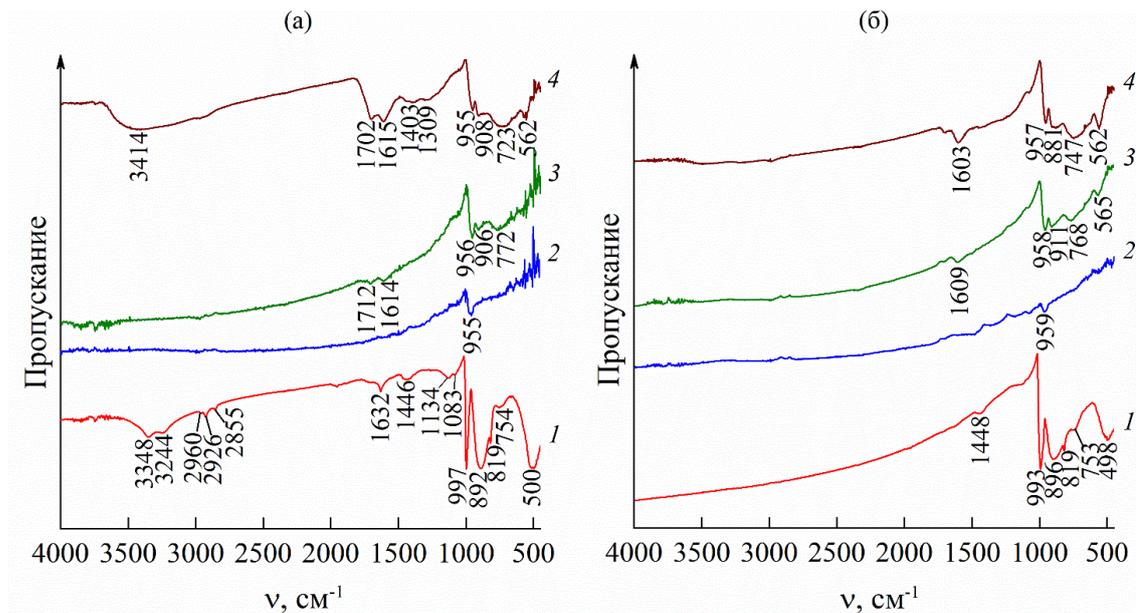


Рисунок 3.42 – ИК-спектры прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$ (а), композитов $\text{MoO}_n/\text{C-X}$ (б) при $X = 0,25$ (1), 0,5 (2), 1 (3), 2 (4)

С использованием методов ИК- и КР-спектроскопии изучены стадии формирования композитов на основе оксидов молибдена. Основные ИК-полосы поглощения в этих спектрах представлены в Приложении (Таблица 8, Таблица 9). В ИК-спектрах прекурсоров $\text{MoO}_3\text{-}0,25$, $\text{MoO}_2\text{-(}0,5\text{--}2\text{)}$ (рисунок 3.42а) в интервале $500\text{--}997\text{ см}^{-1}$ наблюдаются пики, характерные для колебаний связей Mo-O в оксидах молибдена [113]. Согласно данным [135], для прекурсора $\text{MoO}_3\text{-}0,25$ при 1083 см^{-1} , 1134 см^{-1} , 1446 см^{-1} характерно проявление колебаний групп νCO , νCS , δCH_2 , δOCH , δSCH , δCON . При 1632 см^{-1} наблюдается деформационное колебание воды [115]. В диапазоне $2855\text{--}2926\text{ см}^{-1}$ фиксируются валентные колебание связи C-H [136]. Широкая полоса в диапазоне $3244\text{--}3348\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям OH -групп молекул воды [114]. Для прекурсоров $\text{MoO}_2\text{-(}1\text{--}2\text{)}$ при $1702\text{--}1712\text{ см}^{-1}$ наблюдается колебание C=O глюконовой кислоты [100, 138]. Деформационные колебания воды проявляются около 1614 см^{-1} [115]. Кроме того, на ИК-спектре прекурсора $\text{MoO}_2\text{-}2$ при $1309\text{--}1403\text{ см}^{-1}$ фиксируются колебания связи групп δSCH , δOCH , δCON , согласно данным [135]. Широкая полоса поглощения при 3414 см^{-1} свидетельствует о валентном колебании OH -групп молекул воды [114]. ИК-спектры синтезированных композитов $\text{MoO}_n\text{/C-X}$ представлены на рисунке 3.42б. Молибден-кислородные связи в композитах $\text{MoO}_3\text{/C}$, $\text{MoO}_2\text{/C-(}0,5\text{--}2\text{)}$ проявляются в интервале $498\text{--}993\text{ см}^{-1}$ [113]. Колебание связи δCH_2 на ИК-спектре $\text{MoO}_3\text{/C}$ фиксируется при 1448 см^{-1} . В композитах $\text{MoO}_2\text{/C-}1$, $\text{MoO}_2\text{/C-}2$ наблюдаются полосы при $1605\text{--}1609\text{ см}^{-1}$, характерные для деформационных колебаний адсорбированных молекул воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$ [115].

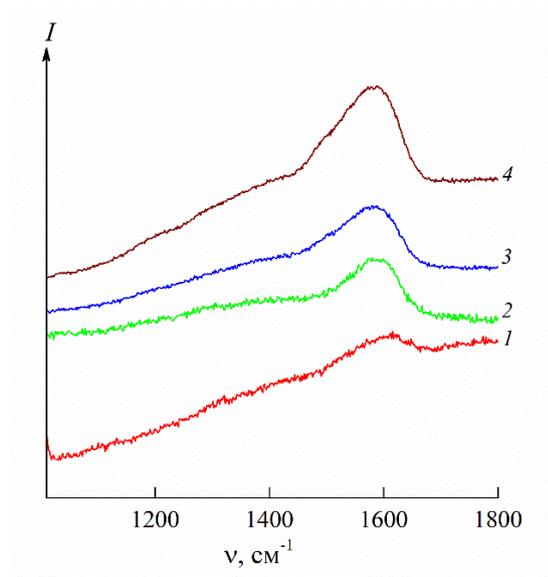


Рисунок 3.43 – КР-спектр прекурсоров $\text{MoO}_n/\text{C-X}$ при $X = 0,25$ (1), 0,5 (2), 1 (3), 2 (4)

На КР-спектрах прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$, полученных после гидротермальной обработки пероксомолибденовой кислоты в присутствии глюкозы, наблюдаются полосы, характерные для углеродных материалов (рисунок 3.43) [117]. Это свидетельствует о начале карбонизации органической компоненты. Отжиг прекурсоров $\text{MoO}_n/\text{C-X}$ в токе азота приводит к образованию разупорядоченной графитовой составляющей $\text{MoO}_n/\text{C-X}$ [117] (рисунок 3.44). Для оценки степени упорядоченности углерода использовали показатель, определяемый соотношением интенсивностей D- и G-линий (I_D/I_G). Для композитов $\text{MoO}_3/\text{C-0,25}$, $\text{MoO}_2/\text{C-0,5}$, $\text{MoO}_2/\text{C-1}$, $\text{MoO}_2/\text{C-2}$ величина I_D/I_G равна 0,65, 0,67, 0,73, 0,76, соответственно. Увеличение показателя I_D/I_G с ростом содержания глюкозы в реакционной массе свидетельствует об увеличении степени беспорядка в углеродной составляющей композитов $\text{MoO}_2/\text{C-(0,5-2)}$.

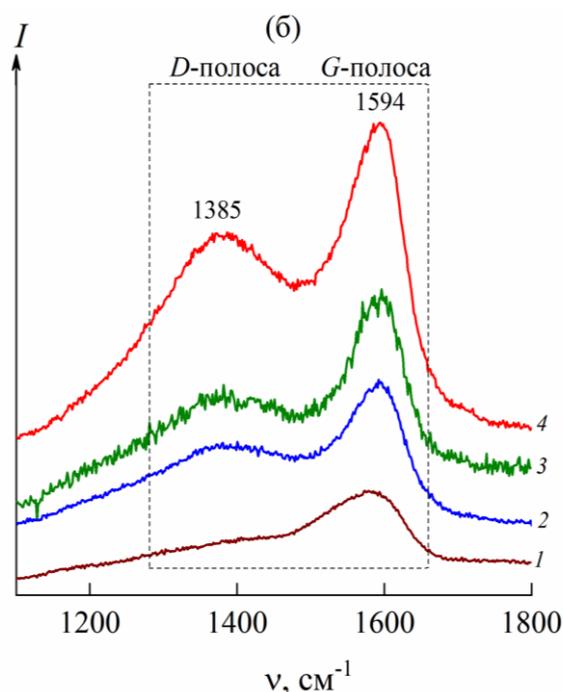


Рисунок 3.44 – КР-спектры композитов $\text{MoO}_3/\text{C}-0,25$ (1), $\text{MoO}_2/\text{C}-0,5$ (2), $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ (3), $\text{MoO}_2/\text{C}-2$ (4) в диапазоне $1100\text{--}1800\text{ см}^{-1}$

Метод ТГ-ДСК-МС анализа использовали для исследования термической стабильности композитов $\text{MoO}_n/\text{C}-X$ на воздухе (рисунок 3.45). При термическом разложении композита $\text{MoO}_3/\text{C}-0,25$ наблюдается убыль веса 0,9 вес.%. Процесс описывается сложным эндоэффектом, сопровождающим дегидратацию образца, и широким экзоэффектом с максимумами при температурах 226°C , 300°C и 371°C . Указанный экзоэффект обусловлен окислением углеродной составляющей композита, что подтверждается появлением слабого пика на МС-кривой (зависимость ионного тока от температуры), соответствующего молекулярному иону CO_2^+ с $m/z = 44$ а.е.м. Следует отметить, что количественно определить содержание углерода в композите $\text{MoO}_3/\text{C}-0,25$ не представлялось возможным, т.к. на плавно изменяющейся ТГ-кривой сложно выделить участки, отвечающие удалению воды и углерода. Термолиз композитов $\text{MoO}_2/\text{C}-X$ ($X \geq 0,5$) проходит в несколько стадий. В интервале температур $20\text{--}220^\circ\text{C}$ наблюдается убыль массы (3,4–5,6 вес. %), которую можно отнести к удалению адсорбционной воды. Процесс сопровождается эндоэффектом при температуре $87\text{--}99^\circ\text{C}$. Присутствие адсорбционной воды в $\text{MoO}_2/\text{C}-(0,5\text{--}2)$ подтверждено данными ИК-спектроскопии. Ее количество увеличивается с ростом содержания углерода в композите.

Относительно сложный характер изменения ТГ-кривой композитов $\text{MoO}_2/\text{C-X}$ ($X \geq 0,5$), обусловленный одновременным протеканием процессов окисления углеродной составляющей композита до CO_2 и основной фазы MoO_2 до MoO_3 , наблюдается в интервале температур 250–600°C. Образование диоксида углерода подтверждается наличием интенсивного пика на МС-кривой, характерной для молекулярного иона CO_2^+ ($m/z = 44$ а.е.м.). Процесс окисления MoO_2 , сопровождающийся поглощением кислорода, описывается изменением ТГ-кривой, а также появлением пика на МС-кривой, отвечающего молекулярному иону O_2^- ($m/z = 32$ а.е.м.). Ход ТГ-кривой композита $\text{MoO}_2/\text{C-1}$ в интервале температур 220-400°C отличается от других составов и свидетельствует об особенностях его формирования. В процессе нагревания образца убыли веса (11,4 вес. %), описывающей окисление органической компоненты композита, предшествует незначительная прибыль веса (0,7 вес. %). Наблюдаемая прибыль веса соответствует окислению MoO_2 . Такое термическое поведение $\text{MoO}_2/\text{C-1}$ можно объяснить химической неоднородностью композита. Композиты $\text{MoO}_2/\text{C-0,5}$, $\text{MoO}_2/\text{C-1}$, $\text{MoO}_2/\text{C-2}$ стабильны на воздухе до температуры 230°C, 238°C, 250°C, соответственно. Согласно результатам химического анализа, содержание углерода в композитах $\text{MoO}_2/\text{C-X}$ составляет 4,9, 10,1 и 23,9 вес. % для $\text{MoO}_2/\text{C-0,5}$, $\text{MoO}_2/\text{C-1}$ и $\text{MoO}_2/\text{C-2}$, соответственно.

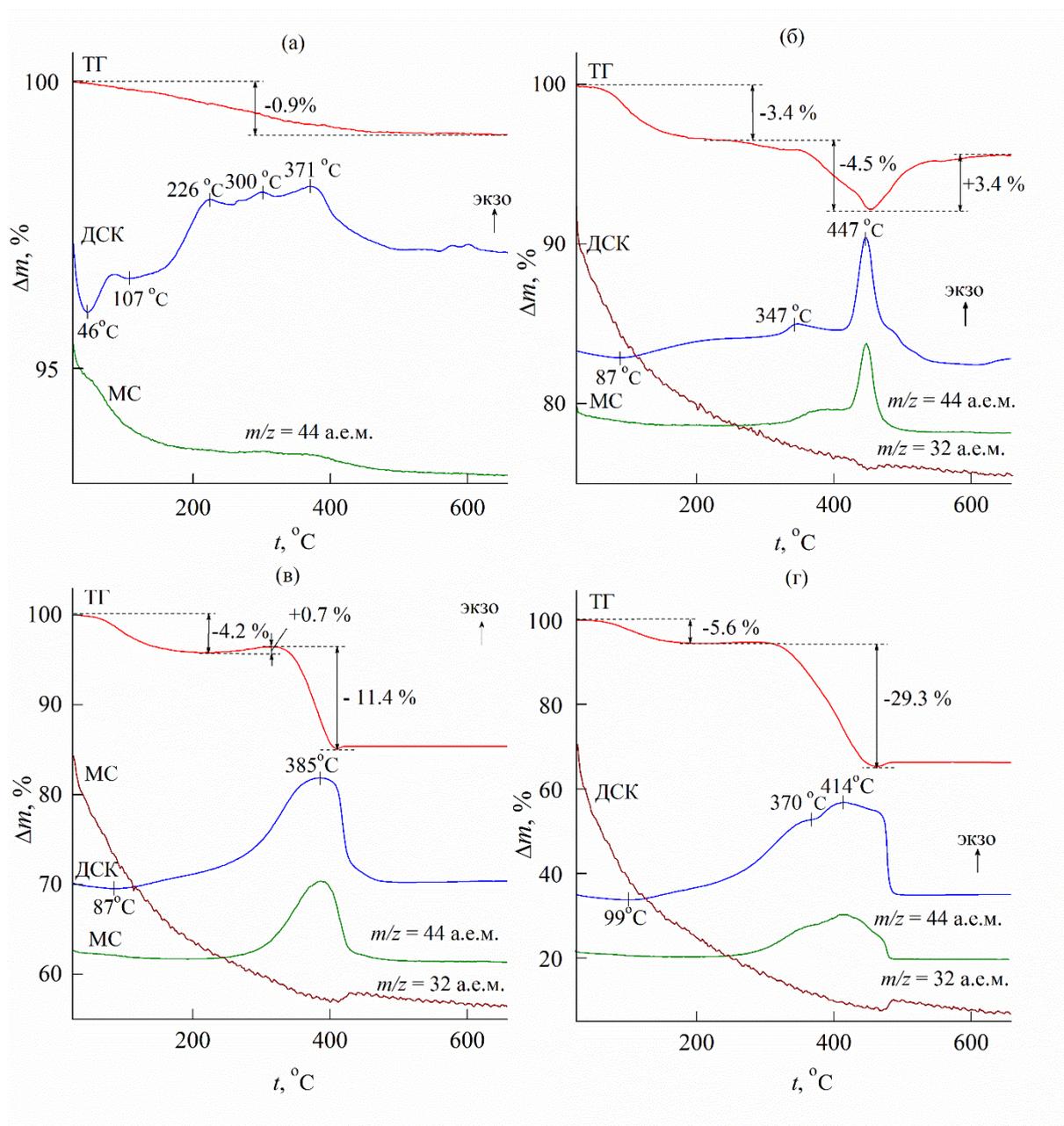


Рисунок 3.45 – Кривые ТГ-ДСК-МС композитов $\text{MoO}_3/\text{C}-0,25$ (а), $\text{MoO}_2/\text{C}-0,5$ (б), $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ (в) и $\text{MoO}_2/\text{C}-2$ (г) в атмосфере воздуха

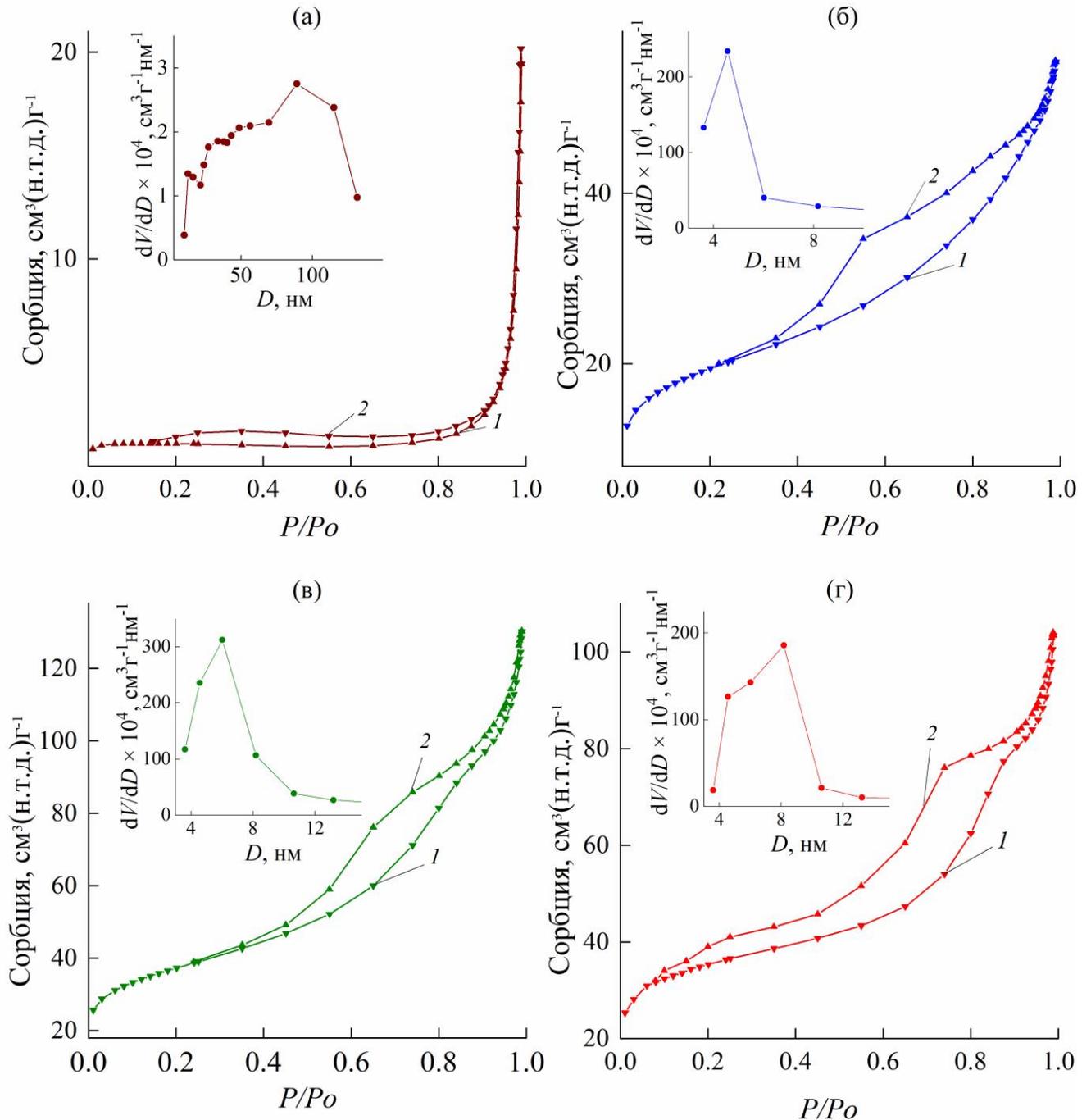
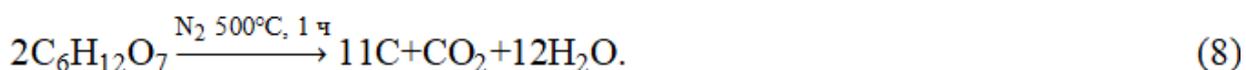
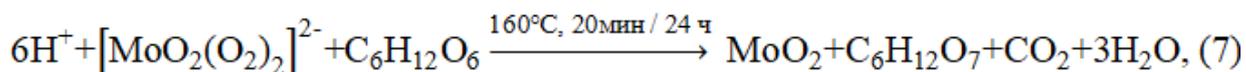


Рисунок 3.46 – Изотермы сорбции (1 – адсорбция, 2 – десорбция) и кривые распределения пор по размерам (вставки) композитов MoO₃/C-0,25 (а), MoO₂/C-0,5 (б), MoO₂/C-1 (в) и MoO₂/C-2 (г)

На рисунке 3.46 представлены изотермы сорбции азота и соответствующие кривые распределения пор по размерам для композитов MoO₃/C-0,25 и MoO₂/C-X ($X \geq 0,5$). Согласно классификации ИЮПАК [121], представленные изотермы сорбции относятся к IV типу. Изотермы сорбции композитов MoO₃/C-0,25 и MoO₂/C-X ($X \geq 0,5$) имеют петлю гистерезиса H2 и H4, соответственно. Гистерезис типа H2 описывает процессы сорбции в порах с неоднородной формой и

распределением пор по размерам. Петля Н4 характерна для агрегированных пластинчатых образцов с щелевидными порами. С увеличением содержания глюкозы в исходном растворе наблюдается увеличение площади удельной поверхности и объема пор (таблица 3.8). Наибольшие значения удельной поверхности наблюдаются для композитов с высоким содержанием углерода. Широкое распределение пор по размерам для композита MoO₃/C-0,25 свидетельствует о наличии в его структуре мезо- и макропор. Мономодальное распределение пор наблюдается для композитов на основе MoO₂ с преобладанием мезопор размером 5–8 нм.

В соответствии с полученными результатами, возможный механизм формирования композита MoO₂/C в гидротермально-микроволновых и гидротермальных условиях с использованием в качестве источника углерода глюкозы можно представить следующими реакциями:



Синтез композита начинается с получения раствора пероксомолибденовой кислоты растворением порошка молибдена в избытке водного раствора H₂O₂ согласно реакциям (1)-(2), как было описано ранее (см. 3.1.2). Установлено, что, независимо от метода гидротермальной обработки раствора пероксомолибденовой кислоты и глюкозы, наблюдается образование раствора темно-синего цвета, при постепенном упаривании которого формируется металлоорганический прекурсор (реакция (7)). Процесс сопровождается восстановлением Mo⁶⁺ до Mo⁴⁺ с образованием MoO₂ и окислением глюкозы до глюконовой кислоты C₆H₁₂O₇, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. При прокаливании прекурсора в токе азота происходит формирование углеродной компоненты композита MoO₂/C за счет разложения глюконовой кислоты (реакция (8)).

Таким образом, исследование условий получения композита MoO₂/C в гидротермальных условиях позволило расширить области его формирования по

сравнению с золь-гель технологией. Установлено, что содержание углерода, текстурные характеристики MoO_2/C определяются исходной концентрацией глюкозы в реакционной массе, которая позволяет в более широком интервале варьировать содержанием углерода в композитах и увеличить удельную поверхность в восемь раз.

3.3 Исследования условий синтеза и характеристик материалов на основе оксида молибдена с использованием в качестве источника углерода щавелевой кислоты

Нами также была предпринята попытка получить композитный материал на основе оксида молибдена с использованием в качестве источника углерода щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Получение материалов на основе оксида молибдена проводили в одну стадию. Порошок молибдена растворяли при охлаждении ($5\text{--}10^\circ\text{C}$) в избытке H_2O_2 с образованием желтого раствора пероксомолибденовой кислоты. К полученному раствору добавляли водный раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в молярном соотношении $\text{Mo} : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 1 : (0,25\text{--}2)$. Затем реакционный раствор помещали в гидротермально-микроволновой реактор и выдерживали при температуре $140\text{--}220^\circ\text{C}$ в течение $5\text{--}20$ мин. Полученные осадки голубого цвета отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Продукты синтеза обозначены как $\text{MoO}_3\text{-X}$, где X – температура синтеза.

Согласно данным РФА, синтезированные материалы, независимо от метода [12] и температуры синтеза, кристаллизуются в орторомбической сингонии MoO_3 (рисунок 3.47) с параметрами элементарной ячейки, представленными в таблице 3.10. На дифрактограммах образцов наблюдаются интенсивные дифракционные пики ($0k0$), свидетельствующее о преобладании анизотропного роста частиц MoO_3 вдоль оси b . Увеличение температуры синтеза триоксида молибдена сопровождается уменьшением параметров a и c , при этом параметр b растет. Средний размер кристаллитов $\text{MoO}_3\text{-140}$, $\text{MoO}_3\text{-180}$, $\text{MoO}_3\text{-220}$ составляет 19, 21 и

27 нм, соответственно. Очевидно, что увеличение температуры ГТ-МВ обработки способствует формированию более крупных частиц MoO_3 .

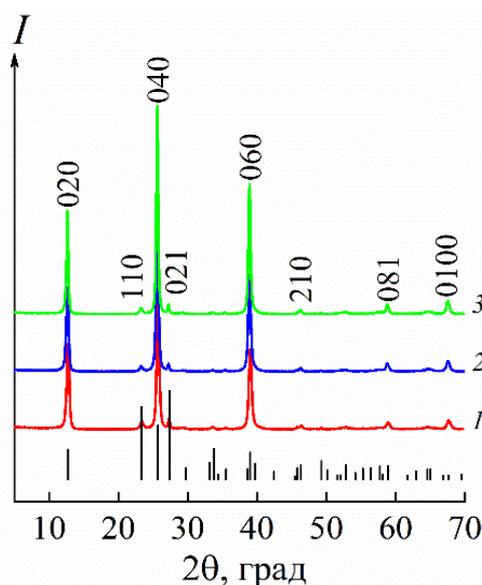


Рисунок 3.47 – Дифрактограммы порошков $\text{MoO}_3\text{-T}$ при температуре 140 (1), 180 (2), 220°C (3) и позиции брэгговских пиков $\alpha\text{-MoO}_3$ (ICDD 00-005-0508)

Таблица 3.10 – Параметры элементарной ячейки, средний размер кристаллитов и текстурные характеристики $\text{MoO}_3\text{-T}$

Температура синтеза	Параметры элементарной ячейки				$D_{\text{ср}}$, нм	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³		
140	3,991(8)	13,843(9)	3,700(8)	204,5(2)	19	19,4
180	3,959(8)	13,870(2)	3,694(9)	202,3(9)	21	17,7
220	3,960(2)	13,875(0)	3,683(2)	202,3(8)	27	14,4
MoO_3	3,962	13,858	3,697	202,99	-	-

Согласно СЭМ, синтезированные порошки $\text{MoO}_3\text{-X}$ имеют морфологию сильно агломерированных наноремней, ширина которых увеличивается с ростом температуры синтеза (рисунок 3.48). Ширина наноремней $\text{MoO}_3\text{-140}$, $\text{MoO}_3\text{-180}$, $\text{MoO}_3\text{-220}$ образцов равна 100–190, 180–250 и 185–520 нм, соответственно. При этом длина наноремней остается практически одинаковой и составляет несколько мкм.

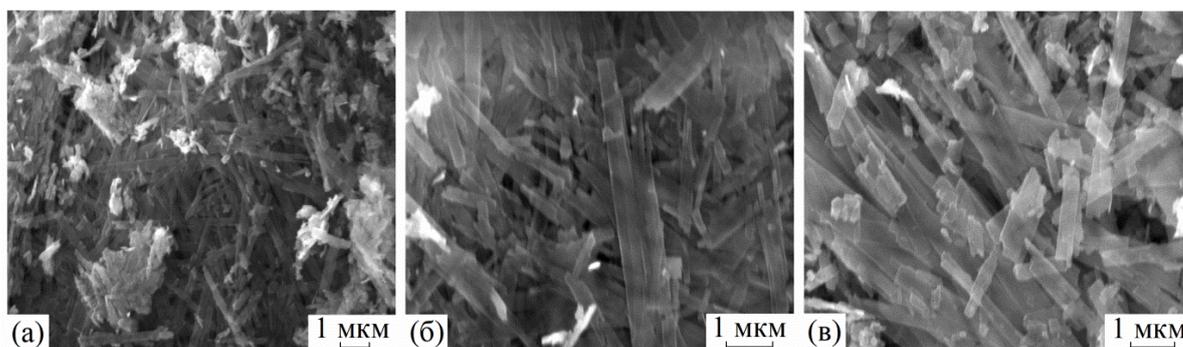


Рисунок 3.48 – СЭМ-изображения порошков $\text{MoO}_3\text{-140}$ (а), $\text{MoO}_3\text{-180}$ (б) и $\text{MoO}_3\text{-220}$ (в)

На рисунке 3.49 представлены результаты исследования удельной поверхности и пористости синтезированных образцов. Согласно классификации ИЮПАК [121], изотермы сорбции $\text{MoO}_3\text{-X}$ относятся к IV типу с петлей гистерезиса НЗ. С повышением температуры синтеза величина площади удельной поверхности уменьшается и для образцов $\text{MoO}_3\text{-140}$, $\text{MoO}_3\text{-180}$, $\text{MoO}_3\text{-220}$ составляет 19,4, 17,7, 14,4 $\text{m}^2/\text{г}$, соответственно. По-видимому, это связано с укрупнением частиц в процессе синтеза, что согласуется также с данными РФА. Независимо от температуры синтеза, распределение пор по размерам в $\text{MoO}_3\text{-T}$ имеет полимодальный вид с преимущественным диаметром 22, 34, 70–90 нм.

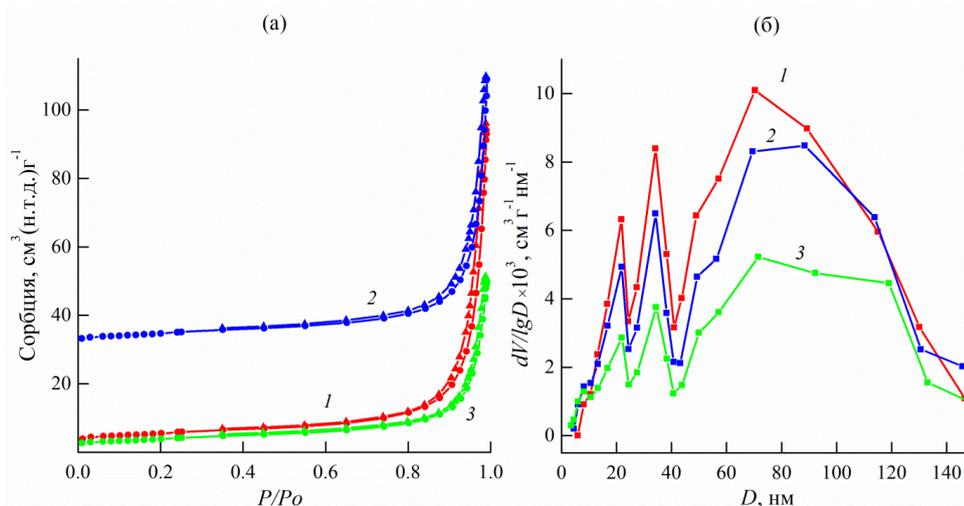


Рисунок 3.49 – Изотермы сорбции (а) и кривые распределения пор по размерам (б) порошков $\text{MoO}_3\text{-X}$ при $X = 140$ (1), 180 (2), 220 (3)

Методом КР-спектроскопии на примере образца $\text{MoO}_3\text{-160}$ изучено влияние соотношения компонентов реакционной смеси на структуру и фазовый состав

продуктов реакции. Установлено, что с увеличением содержания щавелевой кислоты в реакционной массе могут быть получены углеродсодержащие композиты на основе MoO_3 (рисунок 3.50). Наличие углерода в композите MoO_3/C также подтверждается данными ТГ-ДСК-МС анализа (рисунок 3.51).

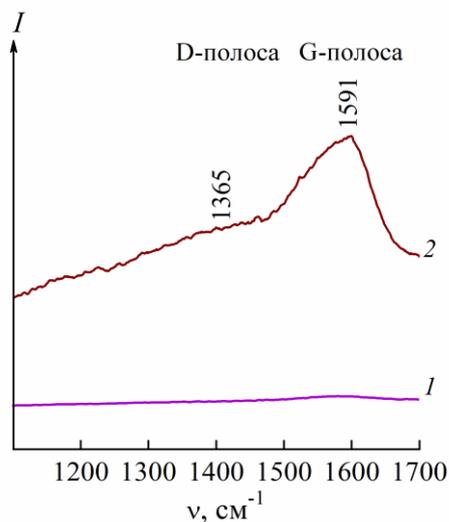


Рисунок 3.50 – КР-спектры образцов, полученных при молярном соотношения $\text{Mo}:\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = 1:1$ (1), $1:2$ (2)

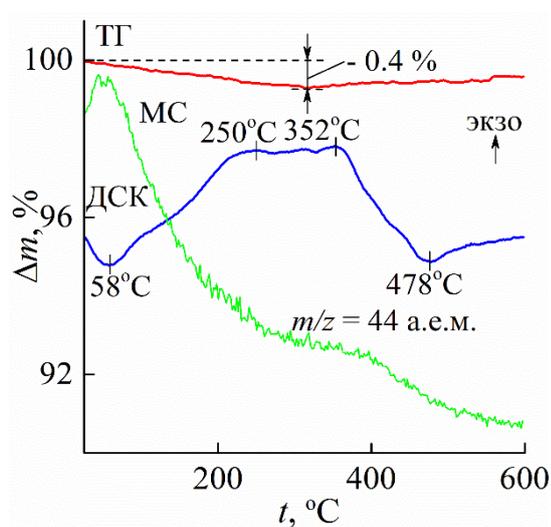


Рисунок 3.51 – Кривые ТГ-ДСК-МС композита MoO_3/C в атмосфере воздуха

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

1. Установлено, что золь-гель, гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработкой водного раствора перексомолибденовой кислоты в присутствии глюкозы или винной кислоты, выполняющих роль источника углерода и восстановителя, с последующим

отжигом в токе азота могут быть получены композитные материалы MoO_2/C . Проведение реакции в условиях жидкофазного взаимодействия исходных реагентов позволяет вводить углерод в состав композита *in situ*, то есть в процессе формирования композита при разложении органической компоненты. Такой подход к получению композита MoO_2/C является наиболее эффективным и обеспечивает простоту и технологичность его выполнения, а также равномерное формирование и распределение оксидной и углеродной составляющих композита.

2. Согласно данным КР-спектроскопии, ПЭМ, композиты представляют собой материал на основе наночастиц MoO_2 , покрытых аморфным углеродом.

3. Состав, термические свойства, текстурные характеристики композитов MoO_2/C зависят от типа используемого источника углерода и определяются условиями обработки реакционной массы (температура, время, давление). Содержание углерода в композитах MoO_2/C в зависимости от условий синтеза варьируется от 2,5 до 24 вес. %. Установлено, что термическая стабильность композитов на воздухе коррелирует с содержанием углерода и максимальна для MoO_2/C , полученного золь-гель методом.

4. Наиболее оптимальным способом получения композитов MoO_2/C , независимо от типа используемого источника углерода, позволяющим получать MoO_2/C с высоким значением удельной поверхности, является гидротермальный метод.

ГЛАВА 4. МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Основной материал главы изложен в работах:

1. MoO₂/C composites prepared by tartaric acid and glucosose-assisted sol-gel processes as anode materials for lithium-ion batteries / G. S. Zakharova, L. Singer, **Z. A. Fattakhova** [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 863. – P. 1-8.
2. Захарова, Г. С. Синтез и ионоселективные свойства композита MoO₂/C / Г. С. Захарова, **З. А. Фаттахова** // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66, № 10. – С. 1387-1395.
3. Фаттахова, З. А. Композиты на основе оксидов молибдена / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67, № 12. – С. 1881-1890.
4. Zakharova, G. S. Ion sensor activity of α-MoO₃ prepared using microwave-assisted hydrothermal synthesis / G. S. Zakharova, **Z. A. Fattakhova**, A. N. Enyashin // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2019. – V. 840. – P. 187-192.

Результаты термогравиметрии, рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что композиты на основе диоксида молибдена являются термически стабильными на воздухе и представляют интерес для дальнейшего исследования в качестве материалов для решения широкого круга практических задач. Очень перспективно применение данных веществ в различных электрохимических устройствах. Различные подходы обеспечивают простоту и технологичность получения композитов MoO₂/C в виде высокодисперсных порошков по экологически безопасной технологии, а также надёжность равномерного распределения углеродной составляющей композита. Гомогенное диспергирование углерода в композите предотвращает агрегацию частиц конечного продукта, увеличивает проводимость системы, что в конечном итоге повышает стабильность работы различных устройств, изготовленных на основе

композитов MoO_2/C . Основные работы в этом направлении рассмотрены в настоящей главе.

4.1 Исследование электрохимических свойств. Общие положения

4.1.1 Химические источники тока

Согласно данным [139], химический источник тока (ХИТ) представляет собой устройство, в котором энергия химической реакции непосредственно превращается в электрическую энергию.

Химические источники тока подразделяются на первичные, вторичные и топливные элементы.

Первичные ХИТ предназначены для одноразового использования в режиме непрерывного или прерывистого разряда. Такие ХИТ содержат определенное количество активных веществ, которые расходуются во время работы источника тока и не могут быть использованы повторно.

Вторичные элементы (аккумуляторы) могут быть использованы неоднократно (сотни и тысячи раз) с помощью перезарядки путем пропускания тока через ячейку в обратном направлении. При заряде израсходовавшиеся реагенты регенерируют к своим первоначальным составам, таким образом запасая энергию для последующего питания нагрузки.

Топливным элементом называется источник тока, в котором непрерывно подаются активные вещества (топливо и окислитель) и выводятся продукты, что приводит к длительному времени разряда, основанному на количестве проходящего через систему топлива. Поэтому топливные элементы могут работать (разряжаться) непрерывно в течение длительного времени.

В данной работе речь идет об аккумуляторах, которые на данный момент имеют множество различных модификаций. Основными типами являются свинцово-кислотные, никель-металлгидридные и литиевые аккумуляторы. Наиболее востребованной на данный момент является технология производства литиевых аккумуляторов.

4.1.2 Структура и принцип работы литий-ионных аккумуляторов

Основными компонентами литий-ионного аккумулятора (ЛИА) являются два электрода, состоящие из материалов различной природы, нанесенных на токоотъемники, жидкого или твердого электролита и сепаратора.

Согласно правилам ИЮПАК, электрод, на котором происходит восстановление, принято называть катодом, а электрод, на котором происходит процесс окисления, – анодом [140]. В случае аккумуляторов катод заряжается положительно в результате поглощения электронов (процесс восстановления), в то время как анод заряжается отрицательно в результате высвобождения электронов (процесс окисления).

Схематическое изображение ЛИА приведено на рисунке 4.1 [141]. Принцип работы литий-ионных аккумуляторов зависит исключительно от движения ионов лития в аккумуляторе. Процесс заряда и разряда подобных ячеек сводится к переносу ионов лития с одного электрода на другой. ЛИА собирают в разряженном состоянии (LiCoO_2 против C). После первого цикла заряда углеродный отрицательный электрод переходит в литированную форму LiC_6 , а положительный электрод – в дефицитный по литию $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ (где $x = 0,5$). При замыкании цепи в процессе разряда ионы лития самопроизвольно переходят из LiC_6 через слой электролита в $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$; при этом во внешней цепи возникает электрический ток.

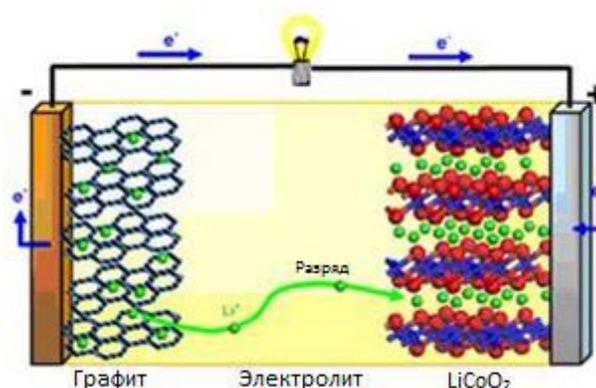


Рисунок 4.1 – Схема литий-ионного аккумулятора

Следующие реакции показывают зарядку и разрядку в литий-ионном аккумуляторе:



суммарная токообразующая реакция:



Каждая электрохимическая ячейка представляет собой тщательно подобранную комбинацию из электродных материалов, электролита и сепаратора. Замена одного из компонентов может привести к тому, что система перестанет работать так же эффективно, так как на протекание реакции и долговечность ячейки влияет целый комплекс факторов.

По этой причине на данный момент существует большое многообразие электродных материалов и различных композиционных материалов на их основе.

4.1.3 Катодные и анодные материалы

В настоящее время наиболее распространенным и востребованным катодным материалом является кобальтат лития LiCoO_2 . Известны также катодные материалы, такие как никелат лития LiNiO_2 , литий-марганцевая шпинель LiMn_2O_4 , феррофосфат лития LiFePO_4 и другие [142].

Анодные материалы довольно разнообразны, и классифицировать их можно либо по химическим признакам материалов (углеродные материалы, металлы и сплавы, оксиды, сульфиды и т. д.) либо по характеру взаимодействия ионов лития с материалом анода [143]. Второй вид классификации более предпочтителен. В этом случае для анодных материалов выделяют: реакции внедрения, реакции конверсии, процессы сплавообразования.

К числу анодов, на которых реализуется процесс внедрения ионов лития, относят, прежде всего, углеродсодержащие материалы, а также диоксид титана и очень разнообразные его производные (титанаты). Преимуществом данных анодных материалов является хорошая электрохимическая стабильность, длительный срок службы. Однако для них свойственна невысокая разрядная емкость порядка $400 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$.

К числу анодных материалов, на которых процесс с участием ионов лития протекает по конверсионному механизму, относятся оксиды, сульфиды и фосфиды большой группы преимущественно переходных металлов. Они характеризуются величиной удельной емкости порядка 600–1000 мА·ч/г, но при этом являются недостаточно стабильными при электрохимическом циклировании.

К числу анодных материалов, на которых процесс с участием ионов лития сопровождается реакцией сплавообразования, относятся прежде всего элементы 14-й (Si, Ge, Sn, Pb) и 15-й (P, Sb, Bi) групп периодической системы (в её длиннопериодном варианте), а также Te и некоторые другие элементы. Преимуществом данных анодных материалов является огромная разрядная емкость до 3579 мА·ч/г, которая резко уменьшается после нескольких циклов заряд-разряда.

На сегодняшний день изучаются и другие материалы, которые в перспективе могут применяться в качестве анодных, например, композиционные материалы на основе MoO₂. Они и исследуются в данной работе.

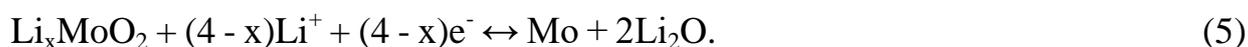
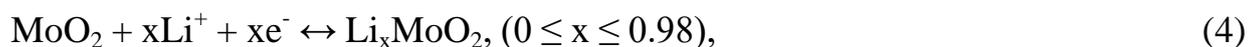
4.1.4 Результаты исследования электрохимических характеристик композитов MoO₂/C

Композиты MoO₂/C, полученные в гидротермально-микроволновых условиях с использованием в качестве источника углерода глюкозы или винной кислоты с последующим отжигом в токе азота, исследовали в качестве анодного материала литий-ионных батарей. Характеристики композитов MoO₂/C, используемых в качестве электродного материала, представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Сравнительная характеристика композитов MoO₂/C

Композит	Источник углерода	C, вес. %
MoO ₂ /C	Глюкоза	23
MoO ₂ /C	Винная кислота	2,7

Электрохимические свойства композитов MoO_2/C были исследованы с помощью циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования в диапазоне потенциалов 0,01–3,0 В. На рисунке 4.2 представлены циклические вольтамперограммы композитов MoO_2/C , полученных с использованием в качестве источника углерода глюкозы (рисунок 4.3а) и винной кислоты (рисунок 4.3б), при скорости сканирования $0,1 \text{ мВс}^{-1}$. Процесс циклирования композита на основе MoO_2 можно представить следующими электрохимическими реакциями [144, 145]:



По-видимому, из-за низкой кристалличности образцов на циклических вольтамперограммах MoO_2/C вместо четко выраженных пиков видны в основном протяженные области электрохимической активности. Независимо от состава электрода, на катодной кривой первого цикла наблюдается пик 1,25 В (R_1), который может быть отнесен к фазовому переходу между моноклинной и орторомбической модификации оксида при интеркаляции лития согласно реакции (4) [146]. Катодный пик при 0,6 В (R_2), наблюдаемый на начальном этапе циклирования, соответствует формированию межфазного слоя на границе электрод/электролит, что согласуется с данными [147, 148]. Основные пики на катодной кривой при 0,2 (R_3), 0,01 (R_4), а также анодный пик при 0,5 В (O_3) описывают процесс обратимой конверсии согласно реакции (5) [145]. Перекрывающиеся анодные пики в области 2 В (O_2) и 1,5 В (O_1) можно отнести к фазовым переходам (моноклинная-ромбическая-моноклинная) в частично литированном Li_xMoO_2 [81]. Основным отличием циклических вольтамперограмм композитов MoO_2/C в зависимости от состава электрода является наличие на катодной кривой первого цикла пика при 2,5 В (R_c). Данный пик наблюдается и в работе [149], происхождение которого пока не ясно.

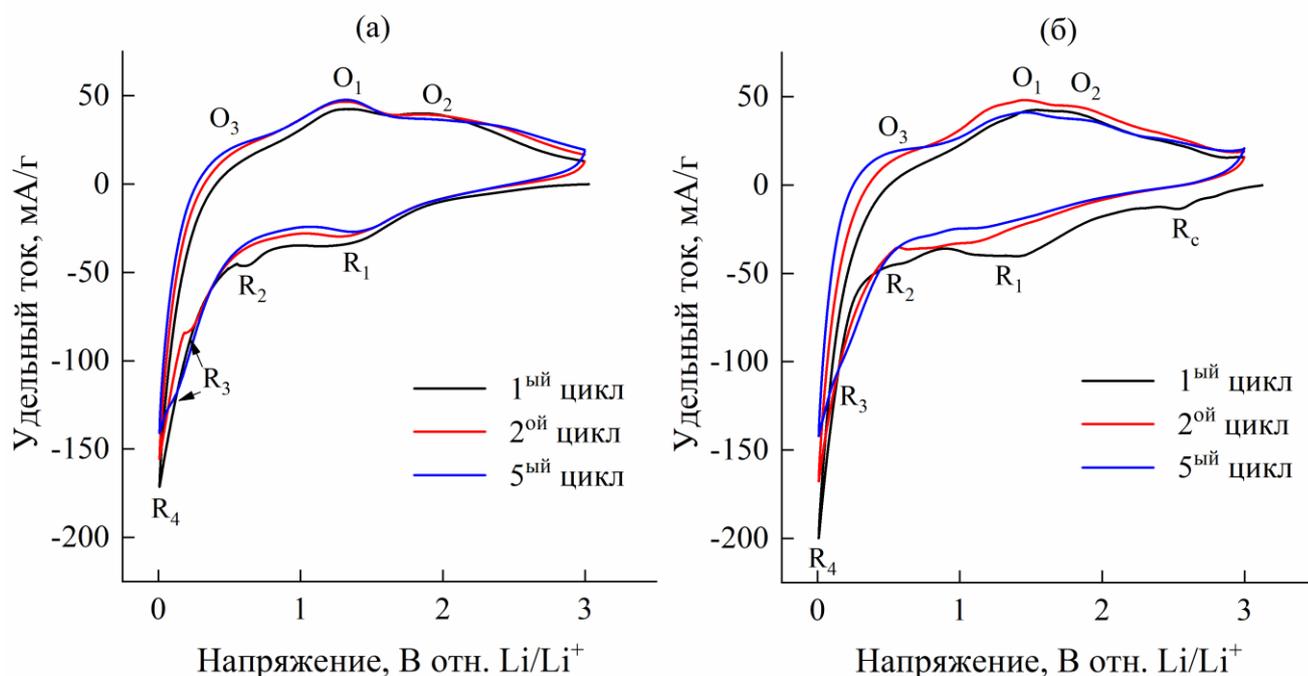


Рисунок 4.2 – Циклические вольтамперограммы композитов MoO_2/C , полученных с использованием в качестве источника углерода глюкозы (а) и винной кислоты (б)

Для изучения влияния пробоподготовки на электрохимические характеристики композит MoO_2/C , полученный с использованием в качестве источника углерода глюкозы, дополнительно подвергали измельчению в шаровой мельнице. Как видно из рисунка 4.3, циклические характеристики электродов, изготовленных из композитов MoO_2/C , сильно различаются. Наибольшая разрядная емкость в первом и двадцатом циклах, 928 мАч/г и 610 мАч/г, достигается для электрода на основе предварительно измельченного образца MoO_2/C -Г(М), в то время как для электрода на основе MoO_2/C -Г разрядная емкость составляет 516/195 мАч/г. Кулоновские эффективности подтверждают значительные необратимые эффекты не только для MoO_2/C -В, но и для MoO_2/C -Г. Все материалы демонстрируют пониженную кулоновскую эффективность в первых циклах, что связано с формированием межфазного слоя на границе электрод/электролит [78, 147, 148]. Кулоновская эффективность электрода на основе предварительно измельченного материала MoO_2/C -Г(М) самая высокая и составляет около 98%. Электрод на основе MoO_2/C -В имеет по сравнению с MoO_2/C -Г высокую начальную разрядную емкость 617 мАч/г, но уже во втором цикле показывает сильное падение емкости, что вероятно связано с гораздо

меньшим содержанием углерода (т.е. более чем в 2 раза). Низкое содержание углерода может привести к увеличению потери контакта между активным материалом и токоподводом во время циклирования. Этот процесс дегенерации хорошо известен для материалов конверсионного типа и происходит из-за объемного расширения и связанного с этим индуцированного измельчения во время реакции конверсии [150-152]. Установлено, что предварительное измельчение образца $\text{MoO}_2/\text{C-Г}$ позволяет почти в 2 раза повысить разрядную емкость во всех циклах. Очевидно, что уменьшение размера агломератов и связанное с этим увеличение площади поверхности и, следовательно, увеличение площади контакта с электролитом приводит к повышенной электрохимической активности, так как укорачивается путь иона лития в электродной матрице, облегчается диффузия электролита, ослабляется изменение объема и уменьшается эффект дегенерации в ходе циклирования [153]. Первоначальное увеличение емкости образцов $\text{MoO}_2/\text{C-Г}$ может быть связано с разложением Li_xMoO_2 в реакции конверсии во время циклирования, образованием кристаллических дефектов, что является обычным явлением в оксидных анодах, приводящим к увеличению емкости, и/или с реакцией, включающей формирование межфазного слоя на границе электрод/электролит [149, 154, 155].

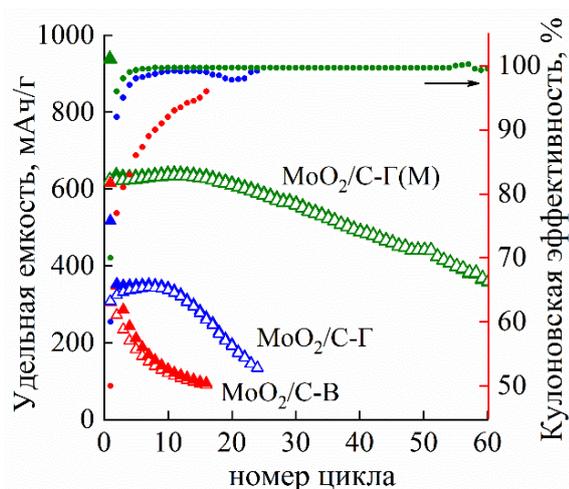


Рисунок 4.3 – Удельная заряд/разрядная емкость и кулоновская эффективность электродов на основе MoO_2/C при плотности тока 100 мА/г, где В – винная кислота, Г – глюкоза, Г(М) – глюкоза, измельченная в мельнице

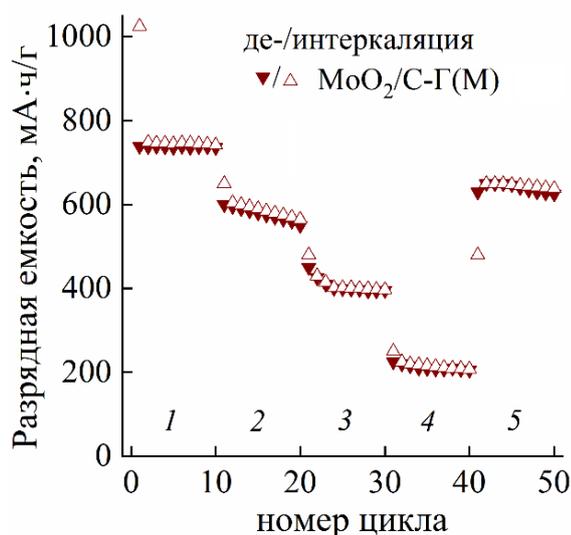


Рисунок 4.4 – Зависимость удельной разрядной емкости электрода на основе $\text{MoO}_2/\text{C-Г(М)}$ от номера цикла при разной плотности тока: 1,5 – 100, 2 – 250, 3 – 500, 4 – 1000 $\text{mA}/\text{г}$.

На рисунке 4.4 приведены результаты испытания материала в процессе циклирования при различных плотностях тока. Обратимая удельная емкость составляет 740, 580, 400 и 210 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ при плотности тока 100, 250, 500 и 1000 $\text{mA}/\text{г}$, соответственно. Обратимая емкость достигает 650 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ при повторном установлении плотности тока 100 $\text{mA}/\text{г}$ и свидетельствует о хорошей обратимости электрода.

Сравнительный анализ электрохимических свойств композитов MoO_2/C показал (таблица 4.2), что электрохимические характеристики синтезированного MoO_2/C сопоставимы с известными композитами [28-30, 69, 78, 80, 147]. Очевидно, что электрохимические характеристики композитов MoO_2/C в основном зависят от морфологических особенностей, размера частиц и текстурных характеристик материала, которые напрямую влияют на ионный и электронный транспорт. Преимуществом синтезированного нами анодного материала на основе MoO_2/C является использование при синтезе доступных и экологически безопасных исходных реагентов. Кроме того, проведение реакции в условиях жидкофазного взаимодействия исходных компонентов позволяет вводить углерод в состав композита *in situ*. Такой подход к получению композита MoO_2/C обеспечивает

простоту и технологичность его выполнения, равномерное формирование оксидной и углеродной составляющих композита.

Таблица 4.2 – Электрохимические характеристики композитов MoO_2/C , полученных различными методами

Композит	Метод синтеза	Морфология	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Разрядная емкость (мАч/г)/ номер цикла	Плотность тока, мА/г	Ссылки
MoO_2/C	ГТ-МВ	частицы	80	660/10	100	Экспериментальные данные
MoO_2/C	ГТ	наноремни	46,9	700/10	100	[28]
MoO_2/C	Термолиз	микросферы	370	920/10	100	[29]
$\text{MoO}_2/\text{УНТ}$	ГТ	нанотрубки	117,5	1150/10	100	[30]
$\text{MoO}_2/\text{ОГ}$	Термолиз	нанолисты	71	850/10	100	[69]
MoO_2/C	ГТ	микросферы	77,1	600/10	100	[79]
MoO_2/C	ГТ	наночастицы	19,26	825/10	100	[80]
MoO_2/C	Электроспиннинг	нановолокна	46,6	500/10	100	[147]

4.2 Исследование ионоселективных свойств MoO_2/C

4.2.1 Ионоселективные электроды

Ионоселективные электроды (ИСЭ) широко применяются в различных областях промышленности, науке, медицине, сельском хозяйстве, при мониторинге окружающей среды [156-158]. Ионоселективный электрод представляет собой устройство, позволяющее с помощью ионочувствительной

мембраны узнавать конкретный тип ионов и давать информацию об их количестве в виде электрического сигнала – потенциала, возникающего за счет обмена ионами между исследуемым раствором и мембраной электрода и пропорционального концентрации определяемого иона в растворе [159].

Ионоселективные электроды весьма многообразны. Согласно [160], их можно классифицировать по различным признакам: по агрегатному состоянию, по природе активного компонента мембраны, назначению, и т.д.

В зависимости от физического состояния активного компонента мембраны выделяют два типа ионоселективных электродов: электродные системы с твердыми мембранами; электродные системы с жидкими мембранами.

В свою очередь, твердые мембранные электроды могут быть изготовлены из монокристаллического или поликристаллического вещества, малорастворимого в воде и обладающего ионной проводимостью. В этих мембранах один из двух ионов способен перемещаться по дефектам кристаллической решетки под действием электрического поля.

Промежуточное положение между твердыми и жидкими мембранами занимают стеклянные мембраны. Ионообменные процессы протекают в тонком гелеобразном слое стекла, образованном на внешней и внутренней поверхностях стекла после выдерживания в соответствующем водном растворе.

Жидкостные мембранные электроды (или жидкие электроды) представляют собой раствор электродноактивного вещества (хелат, ионнообменники, биологически активное вещество) в органическом растворителе, не смешивающемся с водой, удерживаемый пористой перегородкой. В отличие от твердых мембран, где активные центры закреплены в пространстве силами химической связи, в жидких мембранах электродноактивные вещества подвижны в мембранной фазе.

К жидким близки пластифицированные мембраны, полученные в результате введения электродноактивного вещества в инертную полимерную матрицу, эластичность и механическую прочность которой придает присутствие пластификатора. Если используется пластифицированная мембрана, то можно

отказаться от внутреннего жидкостного электрода сравнения. В этом случае мембрана непосредственно наносится на поверхность инертного материала с электронной проводимостью. Согласно данным [161], в качестве инертного материала в таких электродах используют платину, золото, графит и др. Полученные таким образом ИСЭ называются твердоконтактными.

Таким образом, все ИСЭ в основе своей конструкции имеют ионочувствительную мембрану, проницаемую для конкретного типа ионов. Отсюда, как правило, появляется возможность высокоселективного определения. Для создания подобных ИСЭ используют широкий спектр электродноактивных веществ. Природа электродноактивных веществ, входящих в состав жидких либо пластифицированных мембран, может быть различной. В качестве активной компоненты мембран могут быть использованы жидкие ионообменники [162]. Жидкие ионообменники представляют собой соли гидрофобных органических кислот (катионообменники) или оснований (анионообменники). Мембраны на основе соединений с заряженными ионогенными группами обычно используют для определения противоположно заряженных ионов. В качестве жидких катионообменников обычно используют производные тетрафинилбората, соли высших сульфо-, алкилфосфорных кислот и др.; в качестве анионообменников наибольшее распространение получили четвертичные аммониевые соли. Поскольку взаимодействие ионов имеет электростатический характер, селективность подобных мембран, как правило, невысока и определяется энергией гидратации определяемых ионов и природой мембранного растворителя. В качестве активной компоненты жидкой мембраны могут быть использованы хелаты – циклические соединения ионов металлов с полидентатными органическими лигандами. В этом случае определяемый ион связан с активной мембраной не только электростатически, но и координационными связями, что может существенно повысить селективность определения.

Важное место среди ионоселективных электродов занимают электроды с мембранами на основе нейтральных переносчиков. Электронейтральные природные липофильные соединения, образующие комплексы с катионами, ведут

себя как ионофоры, т.е. способны избирательно переносить ионы через мембрану из одного водного раствора в другой [163]. В качестве ионофоров используют природные антибиотики – валиномицин, макротетралиды (нонактин, монактин). Высокая селективность связывания ионов и селективность работы ИСЭ на основе подобных нейтральных переносчиков в значительной степени определяются размером цикла активной компоненты. Электрод на основе валиномицина чрезвычайно селективен по отношению к ионам калия благодаря очень удачному соответствию ионного радиуса металла и размера макроцикла валиномицина. Например, электрод на основе ионофора валиномицина $C_{54}H_{90}N_6O_{18}$ позволяет определять содержание ионов калия в растворах в интервале $1 \leq pC_K^+ \leq 5$ с угловым коэффициентом $57 \text{ мВ}/pC_K^+$ [164]. Введение в состав мембраны на основе валиномицина многослойных углеродных нанотрубок, графена приводит к увеличению интервала чувствительности к ионам калия ($1 \leq pC_K^+ \leq 6$) [165, 166]. Также известен ионоселективный материал, содержащий микросферы диоксида молибдена MoO_2 и $C_{54}H_{90}N_6O_{18}$, позволяющий определять содержание ионов калия в растворах в интервале $3 \leq pC_K^+ \leq 5$ с угловым коэффициентом $55 \text{ мВ}/pC_K^+$ [13].

Однако, недостатком ИСЭ с мембранами, содержащими ионофоры, является относительно малое время жизни. Кроме того, валиномицин относится к биологически токсичным веществам, нарушающим метаболизм и функционирование микроорганизмов, что экологически небезопасно. Поэтому в настоящее время активно продолжается поиск новых ионоселективных материалов для определения ионов калия в растворе.

В качестве электродноактивного вещества предложен гексацианоферрат(III) кобальта-калия $K_xCo_y[Fe(CN)_6]$, применение которого позволяет определять концентрацию ионов калия в растворе в интервале $1 \leq pC_K^+ \leq 5$ с угловым коэффициентом $48\text{--}54 \text{ мВ}/pC_K^+$ [167]. Более широкий интервал чувствительности к ионам калия ($1 \leq pC_K^+ \leq 6$) достигается при использовании в составе мембраны каликсарена 1,3-(ди-4-оксибутанол)-каликс[4]арен-краун-5, при этом угловой коэффициент равен $51 \text{ мВ}/pC_K^+$ [168]. Новым подходом, приводящим к улучшению характеристик ионоселективных электродов, является применение в качестве

электродноактивного вещества термодинамически стабильных оксидных соединений переходных металлов. Так, использование MoO_3 [12] и $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ [169] в составе мембраны позволяет увеличить селективность и уменьшить время отклика калий-селективных электродов. В качестве электродноактивных веществ предложены безводные фазы внедрения $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (M: Li, Na, K, Cs, Ca и др.) [170]. Мембрана на основе $\text{K}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ позволяет определять содержание ионов калия в растворе в интервале $1 \leq \text{pC}_{\text{K}^+} \leq 4$ с угловым коэффициентом калибровочной кривой, равным 56 мВ/ pC_{K^+} [171].

В настоящее время из патентной и научно-технической литературы не известен ионоселективный материал для определения ионов калия в водных растворах на основе композитных материалов оксида молибдена и углерода. Поэтому актуальной задачей является создание композитов на основе оксидной матрицы с углеродом и расширение областей их практического применения.

4.2.2 Результаты исследования ионоселективных свойств композитов MoO_2/C

В качестве ионоселективных материалов для определения ионов калия в растворе исследовались композиты MoO_2/C , полученные в гидротермальных условиях с использованием в качестве источников углерода винной кислоты и глюкозы и отличающиеся высоким значением удельной поверхности. Для сравнения также была изучена электродная функция соединений MoO_2 , MoO_3 и MoO_3/C . Параметры элементарной ячейки, средний размер кристаллитов и текстурные характеристики MoO_2 представлены в Приложении (Таблица 10).

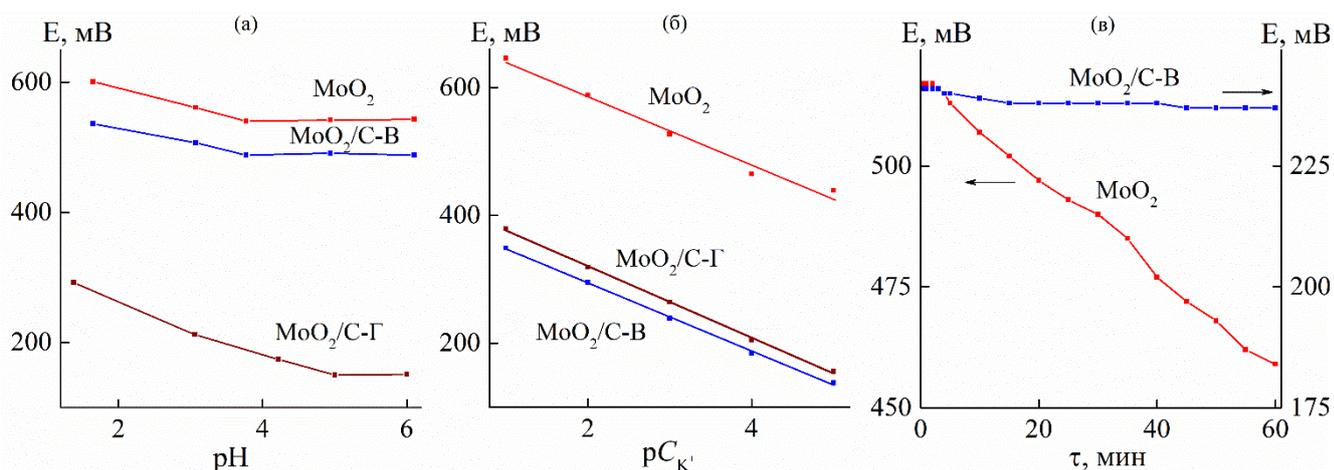


Рисунок 4.5 – Зависимости потенциала электродов на основе MoO₂ и MoO₂/C от pH (а), концентрации ионов калия в растворе (б) и от времени выдержки в 10⁻³ М растворе хлорида калия (в), где В – винная кислота, Г – глюкоза. Погрешность измерений составляет 0,5 мВ.

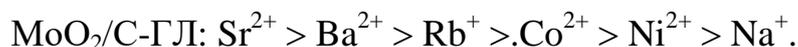
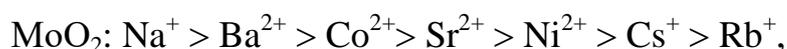
Установлено, что в интервале $5 \leq \text{pH} \leq 6$ электроды на основе MoO₂ практически не реагируют на изменение концентрации ионов водорода (рисунок 4.5а). Поэтому изучение катионной функции данных электродов проводили при pH = 6. На рисунке рисунок 4.5б представлены зависимости потенциала электродов на основе MoO₂ и MoO₂/C от концентрации ионов калия в растворе. Электроды на основе MoO₂ в зависимости от условий получения, определяющих их свойства (содержание углерода, удельная поверхность), реагируют на изменение концентрации ионов калия в интервале 10⁻⁵–10⁻¹ моль/л (рисунок 4.5б). Установлено, что калиевая функция электрода MoO₂/C, полученного с использованием глюкозы и характеризующегося высоким значением удельной поверхности, описывается угловым коэффициентом, близким к теоретическому значению (57 мВ/pC_{K⁺}). Электрод на основе MoO₂/C, синтезированный с использованием винной кислоты в качестве источника углерода, демонстрирует относительно низкий угловой коэффициент калибровочной кривой, что, по-видимому, связано с невысоким значением удельной поверхности синтезированного композита.

Потенциал K⁺-функции при использовании MoO₂/C в качестве электродноактивного вещества определяется следующей потенциалобразующей реакцией:



Время установления постоянного значения потенциала не зависит от состава электрода и составляет не более 60 сек (рисунок 4.5в). Однако, с течением времени для электрода на основе MoO_2 наблюдается монотонный спад потенциала, тогда как для электрода, изготовленного из композита MoO_2/C , характерно изменение потенциала лишь в пределах погрешности измерений. Установлено, что на стабильность электрода положительное влияние оказывает углерод в составе композита, который создает буферный слой, предотвращающий структурные изменения, а также обеспечивает повышение проводимости системы.

Для установления влияния посторонних ионов на K^+ -функцию электродов были определены значения потенциометрических коэффициентов селективности в присутствии мешающих катионов (Приложение, Таблица 11). Мешающие катионы по степени их влияния на работу электродов на основе MoO_2 и MoO_2/C можно расположить в следующей последовательности:



Электроды на основе MoO_2 и MoO_2/C селективны к ионам калия в присутствии однозарядных катионов и умеренно селективны к двухвалентным катионам. Следует отметить, что K^+ -селективность электродного материала на основе MoO_2/C в присутствии двухзарядных катионов значительно выше по сравнению с электродом, изготовленным из MoO_2 .

Для сравнения также была изучена электродная функция композита MoO_3/C , MoO_3 .

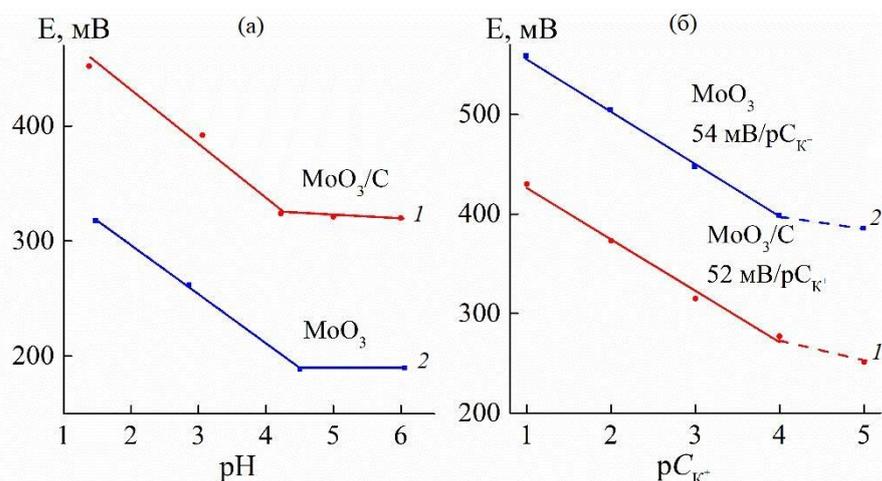
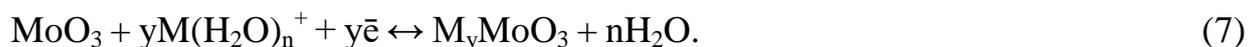


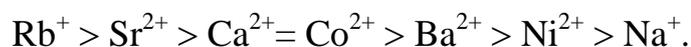
Рисунок 4.6 – Зависимости потенциала электродов MoO_3/C (1), MoO_3 (2) от pH (а) и концентрации ионов калия в растворе (б)

На рисунке 4.6а приведены концентрационные зависимости потенциала электродов на основе MoO_3 , позволяющие определить рабочий интервал pH раствора, не зависящий от потенциала системы. Установлено, что в интервале $4.5 \leq \text{pH} \leq 6$ электроды практически не реагирует на изменение концентрации ионов водорода. Поэтому электродное поведение композитов изучали при $\text{pH} = 6$ (рисунок 4.6б). Электроды на основе MoO_3 [12, 109], MoO_3/C проявляют K^+ -функцию в интервале $1 \leq \text{pC}_{\text{K}^+} \leq 4$ с угловым коэффициентом, равным 54, 52 $\text{mV/pC}_{\text{K}^+}$, соответственно. Образование твердого раствора внедрения также лежит в основе потенциалобразующей реакции электродной функции MoO_3 [12, 109], композита MoO_3/C :



Для установления влияния посторонних ионов на K^+ -функцию электрода MoO_3/C были определены значения потенциометрических коэффициентов селективности ($K_{\text{K}^+/\text{M}^{n+}}$) в присутствии мешающих катионов (Приложение, Таблица 12).

Мешающие катионы по степени их влияния на работу электрода на основе MoO_3/C можно расположить в следующей последовательности:



Следует отметить, что K^+ -селективность электродного материала на основе MoO_3/C в присутствии двухзарядных катионов значительно выше по сравнению с

электродом, изготовленным из MoO_2/C . Такое различие обусловлено структурными особенностями молибден-оксидной матрицы. Слоистая структура MoO_3 является более предпочтительной для реализации процесса интеркаляции ионов, отличающихся большим размером.

Результаты исследования ионоселективных свойств электродов на основе оксидов молибдена сведены в таблицу 4.3. Анализ ионоселективных свойств электродов на основе оксидов молибдена позволил сделать вывод о влиянии кристаллической структуры электродноактивного вещества, текстурных характеристик на их электродную функцию.

Таблица 4.3 – Характеристики и результаты исследования ионоселективных свойств электродов на основе оксидов молибдена

Материал электрода	C, вес. %	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}$, нм	Интервал концентраций, М	Угловой коэффициент, $\text{мВ}/\text{pC}_{\text{K}^+}$
$\text{MoO}_2/\text{C-Г}$	10,1	126	0,18	6	$10^{-1}-10^{-5}$	57
$\text{MoO}_2/\text{C-В}$	9,7	72	0,16	8	$10^{-1}-10^{-5}$	53
MoO_2	-	106	0,22	8	$10^{-1}-10^{-5}$	54
MoO_3	-	15,3	0,14	100	$10^{-1}-10^{-4}$	54
MoO_3/C	<0,9	3,2	0,03	90	$10^{-1}-10^{-4}$	52

По сравнению с известными ионоселективными материалами для определения ионов калия на основе материалов, содержащих ионофорвалиномицин [13, 164-166], монокристалла калий титанил фосфата [172], полученный нами ионоселективный материал на основе MoO_2/C позволяет определять в водных растворах концентрацию K^+ в широком интервале концентраций, обеспечивая высокую стабильность рабочих характеристик при увеличении времени жизни электрода (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Электрохимические характеристики композитов MoO_2/C , полученных различными методами

	Электродно-активное вещество	pH	Интервал выполнения электродной функции, моль/л	Угловой коэффициент, мВ/рС _к ⁺	Недостатки	Ссылки
Монокристалл	KTiOPO_4	2,5–11,5	$2 \cdot 10^{-5}$ –1	59	Сложность синтеза монокристалла	[172]
Пленка	Валиномицин	5–11	10^{-5} – 10^1	57	Малое время жизни электрода, токсичность валиномицина	[164]
	Валиномицин+МУНТ	-	10^{-6} – 10^{-1}	51,9		[165]
	Валиномицин +графен	-	10^{-6} – 10^{-1}	58		[166]
	Валиномицин + MoO_2	-	10^{-5} – 10^{-3}	55		[13]
	MoO_2/C	4,5–6	10^{-5} – 10^{-1}	57	-	Экспериментальные данные

По сравнению с известными ионоселективными материалами для определения ионов калия на основе материалов, содержащих ионофор валиномицин [13, 164-166], монокристалла калий титанил фосфата [172], полученный нами ионоселективный материал на основе MoO_2/C позволяет определять в водных растворах концентрацию K^+ в широком интервале концентраций, обеспечивая высокую стабильность рабочих характеристик при увеличении времени жизни электрода (таблица 4.4).

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

1. Впервые установлена возможность использования композитов MoO_2/C в качестве электродноактивных материалов твердофазных ионоселективных электродов для определения концентрации ионов калия в растворе. Наилучшие

электродные характеристики демонстрирует электрод на основе MoO_2/C , полученный в гидротермальных условиях с использованием глюкозы. Электрод проявляет калийную функцию в интервале $1 \leq \rho\text{C}_\text{K}^+ \leq 5$ с угловым коэффициентом, близким к теоретическому значению ($57 \text{ мВ}/\rho\text{C}_\text{K}^+$). Стабильность электрода обеспечивается наличием углерода в составе электродноактивного материала. Время установления постоянного значения потенциала электрода составляет не более 60 сек.

2. Показана возможность использования композита MoO_2/C в качестве анодного материала литий-ионных батарей. MoO_2/C демонстрирует разрядную емкость, равную 370 мАч/г, при плотности тока 100 мА/г после 60 циклов заряд/разряда с кулоновской эффективностью 98%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с поставленной целью и сформулированными задачами по результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Разработаны способы получения композитов MoO_2/C золь-гель, гидротермальным, гидротермально-микроволновым методами с последующим отжигом промежуточных продуктов в инертной атмосфере. Впервые для получения композита MoO_2/C предложено использовать пероксомолибденовую кислоту, как источник молибдена, и глюкозу или винную кислоту, как источник углерода, обеспечивающий равномерное распределение углеродной составляющей в композите. Предложен механизм образования композитов MoO_2/C .

2. Установлено, что условия получения композитов MoO_2/C и тип используемого источника углерода определяют текстурные характеристики конечного продукта и содержание углерода. Развитая удельная поверхность ($126 \text{ м}^2/\text{г}$) и мезопористая структура MoO_2/C обусловлены образующейся при окислении глюкозы глюконовой кислотой, карбонизация которой сопровождается выделением значительного количества газообразных продуктов (CO_2 , H_2O). Независимо от метода синтеза, использование глюкозы позволяет получать композиты MoO_2/C с содержанием углерода до 24 вес. %, отличающиеся высокой степенью графитизации $I_G/(I_D+I_G) = 0,6$.

3. Установлено, что увеличение содержания углерода способствует повышению термической стабильности композитов. MoO_2/C , полученный золь-гель методом в присутствии глюкозы, проявляет максимальную устойчивость (температура начала окисления на воздухе равна 360°C).

4. Установлено, что композит MoO_2/C проявляет катионную функцию по отношению к ионам калия в растворе и может быть использован в сенсорике в качестве активного материала твердофазных ионоселективных электродов. Электрод на основе MoO_2/C реагирует на изменение концентрации ионов K^+ в интервале $1 \leq \text{pC}_{\text{K}^+} \leq 5$ с угловым коэффициентом, близким к теоретическому

значению ($57 \text{ мВ/рC}_{\text{K}^+}$), с временем установления постоянного значения потенциала не более 60 сек и селективен к ионам K^+ в присутствии ионов Na^+ .

5. Показано, что композит MoO_2/C может быть использован в качестве анодного материала литий-ионных батарей. При плотности тока 100 mA/г разрядная емкость составляет 370 mA ч/г с кулоновской эффективностью, равной 98% , после 60 циклов заряд/разряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nanoparticle molybdenum dioxide: A highly active catalyst for partial oxidation of aviation fuels / O. Marin-Flores, T. Turba, C. Ellefson [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – Vol. 98, № 3-4. – P. 186-192.
2. Hussain, M. K. Surfactant-assisted synthesis of MoO₃ nanorods and its application in photocatalytic degradation of different dyes in aqueous environment / M. K. Hussain, N. R. Khalid // *Journal of Molecular Liquids*. – 2022. – Vol. 346. – P. 117871.
3. Alnaggar, G. Electrochemical Synthesis of Large Area MoO₂ Nanosheets and their Photocatalytic Activity / G. Alnaggar, K. R. Raksha, S. Ananda // *Asian Journal of Chemistry*. – 2018. – Vol. 31, № 2. – P. 360-366.
4. Highly stable molybdenum dioxide nanoparticles with strong plasmon resonance are promising in photothermal cancer therapy / W. Liu, X. Li, W. Li [et al.] // *Biomaterials*. – 2018. – Vol. 163. – P. 43-54.
5. Morphology - controlled synthesis of molybdenum oxide with tunable plasmon absorption for photothermal therapy of cancer / X. Zhang, H. Zu, Y. Guo [et al.] // *ChemNanoMat*. – 2020. – Vol. 6, № 3. – P. 1407-1416.
6. Malik, R. Advances in the designs and mechanisms of MoO₃ nanostructures for gas sensors: a holistic review / R. Malik, N. Joshi, V. K. Tomer // *Materials Advances*. – 2021. – Vol. 2, № 13. – P. 4190-4227.
7. MoO₂ nanospheres synthesized by microwave-assisted solvothermal method for the detection of H₂S in wide concentration range at low temperature / F. An, S. Mu, S. Zhang [et al.] // *Front. Mater*. – 2021. – Vol. 8. – P. 670044.
8. Annealing effect on physical properties of evaporated molybdenum oxide thin films for ethanol sensing / S. Touihri, A. Arfaoui, Y. Tarchouna [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 394. – P. 414-424.
9. Facile synthesis of MoO₃ nanoplates based NO₂ gas sensor: ultra-selective and sensitive / D. B. Patil, V. L. Patil, S. S. Patil [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2021. – Vol. 782, № 89. – P. 139025.

10. Chemical bath deposition of h-MoO₃ on optical fibre as room-temperature ammonia gas sensor / W. H. Chua, M. H. Yaacob, C. Y. Tan, B. H. Ong // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, № 23. – P. 32828-32836.

11. Hierarchical mesoporous MoO₂ hollow microspheres: synthesis, mechanism and application in removing Cr (VI) from wastewater / H. Hu, J. Xu, C. Deng, X. Ge // *Materials Research Bulletin*. – 2014. – Vol. 51. – P. 402-410.

12. Zakharova, G. S. Ion sensor activity of α -MoO₃ prepared using microwave-assisted hydrothermal synthesis / G. S. Zakharova, Z. A. Fattakhova, A. N. Enyashin // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2019. – V. 840. – P. 187-192.

13. Zeng, X. A solid-contact potassium-selective electrode with MoO₂ microspheres as ion-to-electron transducer / X. Zeng, W. Qin // *Analytica Chimica Acta*. – 2017. – Vol. 982. – P. 72-77.

14. Facile synthesis of MoO₂ microspheres and their application as ion-to-electron transducers for potentiometric sensors / D. Chai, J. Hu, C. Li [et al.] // *Materials Letters*. – 2021. – Vol. 288. – P. 129368.

15. Facile synthesis of MoO₂ nanoparticles as high performance unvielectrodes and photocatalysts / E. Zhou, C. Wang, Q. Zhao [et al.] // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42, № 2. – P. 2198-2203.

16. Unveiling capacitive behaviors of MoO₂ in different electrolytes and flexible MoO₂ / B. Ma, W. Xiao, W. Ruan [et al.] // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 52. – P. 104833.

17. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and electrochemical studies of α - and h-MoO₃ / G. S. Zakharova, C. Schmidt, A. Ottmann [et al.] // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2018. – Vol. 22. – P. 3651-3661.

18. Prediction of MoO₂ as high capacity electrode material for (Na, K, Ca)-ion batteries / Y.-C. Rao, S. Yu, X. Gu, X.-M. Duan // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 479. – P. 64-69.

19. Nanostructured Mo-based electrode materials for electrochemical energy storage / X. Hu, W. Zhang, X. Liu [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44, № 8. – P. 2376-2404.

20. Crystal chemistry of metal dioxides with rutile-related structures / D. B. Rogers, R. D. Shannon, A. W. Sleight, J. L. Gillson // *Inorganic Chemistry*. – 1969. – Vol. 8, № 4. – P. 841-849.
21. Recent progress in conversion reaction metal oxide anodes for Li-ion batteries / K. Cao, T. Jin, L. Yang, L. Jiao // *Materials Chemistry Frontiers*. – 2017. – Vol. 1, № 11. – P. 2213-2242.
22. McCrory, M. Hydrothermal synthesis of MoO₂ nanoparticles directly onto a copper substrate / M. McCrory, A. Kumar, M. K. Ram // *MRS Advances*. – 2016. – Vol. 1, № 15. – P. 1051-1054.
23. Experimental observation of van hove singularities in quasi - 1D MoO₂ nanotubes / Y. Zhang, D. Qi, J. Li [et al.] // *Advanced Electronic Materials*. – 2019. – Vol. 5. – P. 1900005.
24. Interplay between size and crystal structure of molybdenum dioxide nanoparticles-synthesis, growth mechanism, and electrochemical performance / D. Koziej, M. D. Rossell, B. Ludi [et al.] // *Small*. – 2010. – Vol. 7, № 3. – P. 377-387.
25. Template-assisted synthesis of porous molybdenum dioxide nanofibers and nanospheres by redox etching method / S. Wang, Y. Zhang, W. Wang [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2006. – Vol. 290, № 1. – P. 96-102.
26. Synthesis of MoO₂ nanosheets by an ionic liquid route and its electrochemical properties / H. Zhang, L. Zeng, X. Wu Wang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 580. – P. 358-362.
27. Carbon transition - metal oxide electrodes: understanding the role of surface engineering for high energy density supercapacitors / G. M. Tomboc, B. Tesfaye Gadisa, M. Jun [et al.] // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2020. – Vol. 15, № 11. – P. 1628-1648.
28. Preparation of carbon coated MoO₂ nanobelts and their high performance as anode materials for lithium ion batteries / L. Yang, L. Liu, Y. Zhu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22, № 26. – P. 13148-13152.
29. Hierarchical nanocomposite of hollow carbon spheres encapsulating nano-MoO₂ for high-rate and durable Li-ion storage / X. Zhang, J.-G. Wang, W. Hua [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 787. – P. 301-308.

30. Bhaskar, A., Deepa, M., Narasinga Rao, T. MoO₂/multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) hybrid for use as a Li-ion battery anode / A. Bhaskar, M. Deepa, T. Narasinga Rao // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2013. – Vol. 5, № 7. – P. 2555-2566.

31. The development of pseudocapacitive properties in nanosized-MoO₂ / H.-S. Kim, J. B. Cook, S. H. Tolbert, B. Dunn // Journal of The Electrochemical Society. –2015. – Vol. 162, № 5. – P. A5083-A5090.

32. Comparative studies on two-dimensional (2D) rectangular and hexagonal molybdenum dioxide nanosheets with different thickness / N. Wazir, C. Ding, X. Wang [et al.] // Nanoscale Research Letters. – 2020. – Vol. 15, № 1.– P. 156.

33. Magneli, A. On the MoO₂ structure type / A. Magneli, G. Andersson // Acta Chemica Scandinavica. – 1955. – Vol. 9.– P. 1378-1381.

34. Ramana, C. V. Growth, characterization and performance of bulk and nanoengineered molybdenum oxides for electrochemical energy storage and conversion. / C. V. Ramana, A. Mauger, C. M. Julien // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. –2021. – Vol. 67, № 3. – P. 100533.

35. Вшивков, С. А. Полимерные композиционные материалы : учебное пособие / С. А. Вшивков, И. С. Тюкова, Е. В. Русинова; под общ. ред. С. А. Вшивкова. – Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2022. – 230 с.

36. Галимзянова, Р. Ю. Современные композиционные материалы в производстве медицинской техники: учебное пособие / Р. Ю. Галимзянова. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2021. – 89 с.

37. Enhanced electrochemical performance of an electrospun carbon/MoO₂ composite nanofiber membrane as self-standing anodes for lithium-ion batteries / J. Xiang, Z. Wu, X. Zhang, S. Yao // Materials Research Bulletin. – 2018. – Vol. 100. – P. 254-258.

38. Encapsulating MoO₂ nanocrystals into flexible carbon nanofibers via electrospinning for high-performance lithium storage / X. Zhang, M. Gao, W. Wang [et al.] // Polymers. – 2020. – Vol. 13, № 1. – P. 22.

39. Single nozzle electrospinning synthesized MoO₂@C core shell nanofibers with high capacity and long-term stability for Lithium-ion storage / Z. Chen, T. Yang, H. Shi [et al.] // *Advanced Materials Interfaces*. – 2016. – Vol. 4, № 3. – P. 1600816.
40. A flexible plane-wire MoO₂-anchored carbon nanofiber matrix as freestanding anodes for lithium storage with enhanced cyclability / X. Liu, X. Lu, L. Li [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2024. – Vol. 175. – P. 112784.
41. Synthesis, characterization and lithium-storage performance of MoO₂/carbon hybrid nanowires / Q. Gao, L. Yang, X. Lu, J. Mao [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – Vol. 20, № 14. – P. 2807-2812.
42. Hierarchically structured MoO₂/dopamine-derived carbon spheres as intercalation electrodes for lithium-ion batteries / N. Norouzi, T. Averianov, J. Kuang [et al.] // *Materials Today Chemistry*. – 2022. – Vol. 24. – P. 100783.
43. One-pot synthesis of-carbon-supported MoO₂ nanoparticles for efficient oxygen evolution reaction / S. Pundir, S. Upadhyay, R. Priya [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – Vol. 298. – P. 127432.
44. Facile solution combustion synthesis of MoO₂ nanoparticles as efficient photocatalysts / S. Gu, M. Qin, H. Zhang [et al.] // *CrystEngComm. Ionics*. – 2017. – Vol. 19, № 43. – P. 6516-6526.
45. Electrochemical characteristics of nano-sized MoO₂/C composite anode materials for lithium-ion batteries / W. Cho, J. H. Song, J.-H. Kim [et al.] // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2012. – Vol. 42, № 11. – P. 909-915.
46. MoO₂-ordered mesoporous carbon nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries / L. Zeng, C. Zheng, C. Deng [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2013. – Vol. 5, № 6. – P. 2182-2187.
47. Synergistic catalytic effects of MoO₂ and vulcan carbon on the oxygen reduction reaction / W. Liu, J. Cai, B. Huang [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2021. – Vol. 45, № 5. – P. 2775-2780.
48. MoO₂/C hybrid synthesized by a facile molten - salt - assisted approach for high - performance lithium - ion batteries / S. Gao, Y. Tang, H. Zhao [et al.] // *International Journal of Energy Research*. – 2020. – Vol. 45, № 4. – P. 6418-6425.

49. Building nanoparticle-stacking MoO₂-CDs via in-situ carbon dots reduction as high-performance anode material for lithium ion and sodium ion batteries / M. Qing, Y. Meng, Y. Wang [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol. 319. – P. 740-752.

50. Nanoparticle MoO₂ composited with biomass-derived carbon micron balls used as enhanced bifunctional cathode materials / Q. Zhao, K. Yu, S. Wang, C. Liang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 927. – P. 167004.

51. Self-sacrificing template based hollow carbon spheres / molybdenum dioxide nanocomposite for high-performance lithium-ion batteries / T. Rasheed, F. Nabeel, A. Naveed [et al.] // *Materials Today Communications*. – 2019. – Vol. 21. – P. 100694.

52. Nano-sized MoO₂ spheres interspersed three-dimensional porous carbon composite as advanced anode for reversible sodium / potassium ion storage / S. Bao, S. Luo, S. Yan [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol. 307, № 4. – P. 293-301.

53. Promising carbon nanosheets decorated by self-assembled MoO₂ nanoparticles: controllable synthesis, boosting performance and application in symmetric coin cell supercapacitors / X. Yuan, X. Yan, C. Zhou [et al.] // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46, № 12. – P. 19981-19989.

54. Guo, L. Standing carbon-coated molybdenum dioxide nanosheets on graphene: morphology evolution and lithium ion storage properties / L. Guo, Y. Wang // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3, № 8. – P. 4706-4715.

55. Facile synthesis of MoO₂/CNTs composites for high-performance supercapacitor electrodes / J.-Z. Wu, X.-Y. Li, Y.-R. Zhu [et al.] // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42, № 7. – P. 9250-9256.

56. Controlling MoO₂ and MoO₃ phases in MoO_x/CNTs nanocomposites and their application to anode materials for lithium-ion batteries and capacitors / D. Han, S. Hwang, S.-M. Bak, K.-W. Nam // *Electrochimica Acta*. – 2021. – Vol. 388. – P. 138635.

57. High-performance Mo₂C/MWCNT electrocatalyst for MOR: Comparison with MoO₂/MWCNT and MoO₃/MWCNT / X.-T. Gao, Y.-F. Wang, L. Fu [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – Vol. 48, № 83. – P. 32408-32419.

58. Enhanced electrochemical performances of MoO₂ nanoparticles composited with carbon nanotubes for lithium-ion battery anodes / S. Qiu, G. Lu, J. Liu [et al.] // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5, № 106. – P. 87286-87294.

59. Carbon-coated MoO₂ nanoclusters anchored on RGO sheets as high performance electrodes for symmetric supercapacitors / H. Si, L. Sun, Y. Zhang [et al.] // Dalton Transactions. – 2019. – Vol. 48. – P. 285-295.

60. A new facile approach to prepare reduced graphene oxide and MoO₂/reduced graphene oxide as electrode materials for oxygen reduction reactions / F. Li, L. Li, W. Wang, J. Gao // Journal of Colloid and Interface Science. 2018. – Vol. 519. – P. 194-202.

61. Surfactant-free self-assembly of reduced graphite oxide-MoO₂ nanobelt composites used as electrode for lithium-ion batteries / Y. Zhu, X. Xu, G. Chen [et al.] // Electrochimica Acta. – 2016. – Vol. 211. – P. 972-981.

62. Facile and green preparation for the formation of MoO₂-GO composites as anode material for lithium-ion batteries / S. Hu, F. Yin, E. Uchaker [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118, № 43. – P. 24890-24897.

63. A simple, one-pot synthesis of molybdenum oxide-reduced graphene oxide composites in supercritical methanol and their electrochemical performance / J. Hwang, D. Yoon, B. Kweon [et al.] // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6, № 110. – P. 108298-108309.

64. Chu, Y. One-step construction of MoO₂ uniform nanoparticles on graphene with enhanced lithium storage / Y. Chu, B. Xi, S. Xiong // Chinese Chemical Letters. – 2021. – Vol. 32, № 6. – P. 1983-1987.

65. Molybdenum oxide/graphene nanocomposite electrodes with enhanced capacitive performance for supercapacitor applications / R. Thangappan, M. Arivanandhan, S. Kalaiselvam [et al.] // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2018. – Vol. 28, № 1. – P. 50-62.

66. Composition of MoO₂ nanoparticles with RGO sheets as improved lithium ion battery anode / S. B. Patil, B. Kishore, V. Reddy, N. Ganganagappa // ChemistrySelect. – 2018. – Vol. 3, № 46. – P. 13289-13296.

67. Enhanced nanoscale conduction capability of a MoO₂/Graphene composite for high performance anodes in lithium ion batteries / A. Bhaskar, M. Deepa, T. N. Rao, U. V. Varadaraju // *Journal of Power Sources*. – 2012. – Vol. 216. – P. 169-178.

68. Tu, N. V. Synthesis and electrochemical performance of MoO₂/graphene nanomaterials as anode for lithium-ion battery / N. V. Tu, Y. Xue // *Vietnam Journal of Chemistry*. – 2017. – Vol. 55, № 4. – P. 424-428.

69. Exfoliated graphene oxide/MoO₂ composites as anode materials in lithium-ion batteries: an insight into intercalation of Li and conversion mechanism of MoO₂ / S. Petnikota, K. W. Teo, L. Chen [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – Vol. 8, № 17. – P. 10884-10896.

70. Facile synthesis of flexible and free-standing cotton covered by graphene/MoO₂ for lithium-ions batteries / X. Zhang, X. Huang, L. Xia [et al.] // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, № 6. – P. 4753-4760.

71. Ultrafine MoO₂ nanoparticles embedded in a carbon matrix as a high-capacity and long-life anode for lithium-ion batteries / Y. Sun, X. Hu, W. Luo, Y. Huang // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22, № 2. – P. 425-431.

72. Preparation of carbon nanofibers supported MoO₂ composites electrode materials for application in dye-sensitized solar cells / L. Li, H. Sui, K. Zhao [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Vol. 259. – P. 188-195.

73. MoO₂ nanoparticles grown on carbon fibers as anode materials for lithium-ion batteries / E. Zhou, C. Wang, M. Shao [et al.] // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, № 1. – P. 760-765.

74. Wang, Y. A new approach to synthesize MoO₂@C for high-rate lithium ion batteries / Y. Wang, Z. Huang, Y. Wang // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3, № 42. – P. 21314-21320.

75. Facile synthesis of MoO₂@C nanoflowers as anode materials for sodium-ion batteries // C. Cui, Q. Wei, L. Zhou [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2017. – Vol. 94. – P. 122-126.

76. A simple reduction process to synthesize MoO₂/C composites with cage-like structure for high-performance lithium-ion batteries / B. Liu, X. Zhao, Y. Tian [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 15, № 22. – P. 8831-8837.

77. Uniform MoO₂@carbon hollow nanospheres with superior lithium-ion storage properties / X. Liu, D. Wu, W. Ji, W. Hou // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3, № 3. – P. 968-972.

78. Interconnected MoO₂ nanocrystals with carbon nanocoating as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries / L. Zhou, H. B Wu, Z. Wang, X. W. (David) Lou // *ACS Applied Materials Interfaces*. – 2011. – Vol. 3, № 12. – P. 4853-4857.

79. Hierarchical MoO₂/C microspheres: preparation and application as anode materials for lithium ion batteries / X. Li, Q. Xiao, Y. Gao [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 723. – P. 1113-1120.

80. Microstructure evolution of Li uptake / removal in MoO₂@C nanoparticles with high lithium storage performance / Y. Liu, H. Zhang, P. Ouyang [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2014. – Vol. 50. – P. 95-102.

81. One-pot synthesis of uniform carbon-coated MoO₂ nanospheres for high-rate reversible lithium storage / Z. Wang, J. S. Chen, T. Zhu [et al.] // *Chemical Communications*. – 2010. – Vol. 46, № 37. – P. 6906-6908.

82. Ethanol thermal reduction synthesis of hierarchical MoO₂-C hollow spheres with high rate performance for lithium ion batteries / L. Zeng, X. Huang, X. Chen [et al.] // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6, № 107. – P. 105558-105564.

83. C fibers@MoO₂ nanoparticles core-shell composite: Highly efficient solar-driven photocatalyst / M. Wang, Z. Peng, H. Li [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 2018. – Vol. 33, № 6. – P. 685-698.

84. Polyvinyl alcohol-assisted synthesis of porous MoO₂/C microrods as anodes for lithium-ion batteries / J. Huo, Y. Xue, Y. Liu [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2020. – Vol. 857. – P. 113751.

85. High capacity MoO₂-based anode enabled by 3D carbon in-situ embedment through a green template strategy / Z. Dai, Y. Ji, Q. Tian, Z. Sui // *Synthetic Metals*. – 2021. – Vol. 280. – P. 116893.

86. Simple synthesis of MoO₂/carbon aerogel anodes for high performance lithium ion batteries from seaweed biomass / Y. Che, X. Zhu, J. Li [et al.]. // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6, № 108. – P. 106230-106236.

87. Agaric-like anodes of porous carbon decorated with MoO₂ nanoparticles for stable ultralong cycling lifespan and high-rate lithium/sodium storage / C. Hou, W. Yang, X. Xie [et al.]. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2021. – Vol. 596. – P. 396-407.

88. Carbon coated hierarchical porous MoO₂ nanoflowers as high-performance anodes in lithium-ion batteries / S. Tang, L. Yang, J. Liu, D. Fichou // Materials Research Bulletin. – 2018. – Vol. 102. – P. 277-281.

89. Uniform hierarchical MoO₂/carbon spheres with high cycling performance for lithium ion batteries / H.-J. Zhang, T.-H. Wu, K.-X. Wang [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – Vol. 1, № 39. – P. 12038.

90. Layer structural MoO₂/carbon hybrid composites as anode materials for lithium-ion batteries / D. Wu, F. Ge, S. Xing [et al.] // Ionics. – 2021. – Vol. 27, № 11. – P. 4713-4720.

91. 3D hierarchical carbon microflowers decorated with MoO₂ nanoparticles for lithium ion batteries / P. Zhang, L. Zou, H. Hu [et al.] // Electrochimica Acta. – 2017. – Vol. 250. – P. 219-227.

92. Confining ultrafine MoO₂ in carbon matrix enables hybrid Li-ion and Li-metal storage / Y. Yao, Z. Chen, R. Yu [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – Vol. 12. – P. 40648-40654.

93. 3D microstructures with MoO₂ nanocrystallines embedded into interpenetrated carbon nanosheets for lithium ion batteries / Y. Qi, B. Zhou, X. Yang [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2018. – Vol. 29, № 13. – P. 11521-11528.

94. Evidence for a core-shell structure of hydrothermal carbon / L. J. R. Higgins, A. P. Brown, J. P. Harrington [et al.] // Carbon. – 2020. – Vol. 161. – P. 423-431.

95. MoO₂@carbon hollow microspheres with tunable interiors and improved lithium-ion battery anode properties / X. Liu, W. Ji, J. Liang [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 16, № 38. – P. 20570-20577.

96. Core-shell MoO₂/C nanospheres embedded in bubble sheet-like carbon film as lithium ion battery anodes / X. Pan, S. Li, Z. Wang [et al.] // *Materials Letters*. – 2017. – Vol. 199. – P. 139-142.

97. Electrochemical performances of MoO₂/C nanocomposite for sodium ion storage: an insight into rate dependent charge/discharge mechanism / J. Jiang, W. Yang, H. Wang [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2017. – Vol. 240. – P. 379-387.

98. Ultrathin MoO₂ nanosheets for superior lithium storage / J. Ni, Y. Zhao, L. Li, L. Mai // *Nano Energy*. – 2015. – Vol. 11. – P. 129-135.

99. MoO₂ nanosheets embedded in amorphous carbon matrix for sodium-ion batteries / H. He, Y. Man, J. Yang [et al.] // *Royal Society Open Science*. – 2017. – Vol. 4, № 10. – P. 170892.

100. Green and economical synthesis of carbon-coated MoO₂ nanocrystallines with highly reversible lithium storage capacity / X. Sun, Y. Shi, X. Fang [et al.] // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2014. – Vol. 14, № 6. – P. 4278-4285.

101. MoO₂/C hollow nanospheres synthesized by solvothermal method as anode material for lithium-ion batteries / X. Wang, Y. Liu, J. Zeng [et al.] // *Ionics*. – 2018. – Vol. 25, № 5. – P. 437-445.

102. Electrochemical properties of LiMn₂O₄ prepared with tartaric acid chelating agent / A. K. Arof, M. Z. Kufian, N. Aziz [et al.] // *Ionics*. – 2017. – Vol. 23, № 7. – P. 1663-1674.

103. Grain size-dependent structural, optical, dielectric, and magnetic properties of YFeO₃ nanomaterials obtained by the sol-gel technique using tartaric acid as a chelating agent / C. Venkatrao, D. Rama Sekhara Reddy, K. R. Kandula, R. Bhimireddi // *Physica Status Solidi B*. – 2023. – Vol. 260, № 1. – P. 2200272.

104. Shendurse, A. M. Glucose: properties and analysis / A. M. Shendurse, C. D. Khedkar // *Encyclopedia of Food and Health*. – AMS.: Elsevier Ltd, 2016. – P. 239-247.

105. Schmidt, R. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanoparticles / R. Schmidt, J. P. Gonjal, E. Morán // CRC Concise Encyclopedia of Nanotechnology. – BR.: CRC Press Taylor & Francis Group, 2016. – P. 561-572.

106. Yang, G. Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: a review / G. Yang, S.-J. Park // Materials. – 2019. – Vol. 12, № 7. – P. 1177.

107. Patterson, A. L. The Scherrer formula for x-ray particle size determination / A. L. Patterson // Physical Review. – 1939. – Vol. 56, № 10. – P. 978-982.

108. Electrochemical performance of single crystal belt-like $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ as cathode material for lithium-ion batteries // A. Ottmann, G. S. Zakharova, B. Ehrstein, R. Klingeler // Electrochimica Acta. – 2015. – Vol. 174. – P. 682-687.

109. Подвальная, Н. В. Бифункциональный потенциометрический сенсор на основе MoO_3 -наностержней / Н. В. Подвальная, Г. С. Захарова // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т. 68, № 1. – С. 53-59.

110. Окунев, М. С. Оценка селективности ионоселективных электродов / М. С. Окунев, Н. В. Хитрова, О. И. Корниенко // Журнал аналитической химии. – 1982. – Т. 37, № 1. – С. 5-13.

111. Bhattacharjee, R. Laser raman and infrared spectra of tartaric acid crystals // R. Bhattacharjee, Y. S. Jain, H. D. Bist // Journal of Raman Spectroscopy. – 1989. – Vol. 20. – P. 91-97.

112. Kozhevina, L. I. The interpretation of the infrared spectrum of tartaric acid / L. I. Kozhevina, L. G. Skryabina, Y. K. Tselinskii // Journal of Applied Spectroscopy. – 1980. – Vol. 33, № 6. – P. 1347-1351.

113. Tahmasebi, N. Synthesis of MoO_x nanostructures with the assistance of polymeric surfactants for dye removal from water / N. Tahmasebi, M. Khalildashti // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2020. – Vol. 37, № 3. – P. 448-455.

114. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

115. Макаткун, В. Н. Химия неорганических гидратов / В. Н. Макаткун. – Мн.: Наука и техника, 1985. – 246 с.

116. Nanostructured molybdenum-oxide anodes for lithium-ion batteries: an outstanding increase in capacity / H. Wang, T. Li, A. M. Hashem [et al.] // *Nanomaterials*. – 2021. – V. 12, № 1. – P. 13.

117. Ferrari, A. C. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. / A. C. Ferrari, J. Robertson // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 61, № 20. – P. 14095-14107.

118. Spevack, P. A. Thermal reduction of MoO_3 / P. A. Spevack, S. McIntyre // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1992. – Vol. 96, № 22. – P. 9029-9035.

119. Self-assembled porous MoO_2 /graphene microspheres towards high performance anodes for lithium ion batteries / K. Palanisamy, Y. Kim, H. Kim [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 275. – P. 351-361.

120. Direct growth of MoO_2 /reduced graphene oxide hollow sphere composites as advanced anode materials for potassium-ion batteries / C. Liu, S. Luo, H. Huang [et al.] // *ChemSusChem*. – 2019. – Vol. 12, № 4. – P. 873-880.

121. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) / K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. – 1985. – V. 57, № 4. – P. 603-619.

122. Ray, W. J. Structure, hydrogen bonding and vibrational spectra of pyruvic acid / W. J. Ray, J. E. Katon, D. B. Phillips // *Journal of Molecular Structure*. – 1981. – V. 74, № 1. – P. 75-84.

123. Chattaway, F. D. II.-The decomposition of tartaric acid by heat / F. D. Chattaway, F. E. Ray // *Journal of the Chemical Society, Transactions*. – 1921. – V. 119. – P. 34-37.

124. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information / A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe [et al.] // *Carbon*. – 2005. – V. 43, № 8. – P. 1731-1742.

125. Choi, J.-G. XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides / J.-G. Choi, L. T. Thompson // *Applied Surface Science*. – 1996. – Vol. 98, № 2. – P. 143-149.

126. Facile synthesis and electrochemical properties of MoO₂/reduced graphene oxide hybrid for efficient anode of lithium-ion battery / C. Zhang, P. Zhang, J. Dai [et al.] // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42, № 2. – P. 3618-3624.

127. Self-assembled hierarchical MoO₂/graphene nanoarchitectures and their application as a high-performance anode material for lithium-ion batteries / Y. Sun, X. Hu, W. Luo, Y. Huang // *ACS Nano*. – 2011. – Vol. 5, № 9. – P. 7100-7107.

128. Selective electrochemical hydrogenation of phenol with earth - abundant Ni–MoO₂ heterostructured catalysts: effect of oxygen vacancy on product selectivity / P. Zhou, S.-X. Guo, L. Li [et al.] // *Angewandte Chemie*. – 2023. – Vol. 135, № 8. – P. e202214881.

129. Triggering surface oxygen vacancies on atomic layered molybdenum dioxide for a low energy consumption path toward nitrogen fixation / G. Zhang, Q. Ji, K. Zhang [et al.] // *Nano Energy*. – 2019. – V. 59. – P. 10-16.

130. Synthesis, structure and spectroscopic characteristics of Ti(O,C)₂/carbon nanostructured globules with visible light photocatalytic activity / V. N. Krasil'nikov, E. V. Shalaeva, I. V. Baklanova [et al.] // *Bulletin of Materials Science*. – 2016. – Vol. 39, № 6. – P. 1569-1579.

131. Strategic design of MoO₂ nanoparticles supported by carbon nanowires for enhanced electrocatalytic nitrogen reduction / X. Han, C. S. Gerke, S. Banerjee [et al.] // *ACS Energy Letters*. – 2020. – V. 5, № 10. – P. 3237-3243.

132. Wagner, H.J. EPR of Mo⁵⁺ in amorphous MoO₃ thin films / H. J. Wagner, P. Driessen, C. F. Schwerdtfeger // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1979. – V. 34, № 3. – P. 335-338.

133. Fabrication and application of hierarchical mesoporous MoO₂/Mo₂C/C microspheres / X. Li, Q. Xiao, H. Zhang [et al.] // *Journal of Energy Chemistry*. – 2018. – V. 27, № 3. – P. 940-948.

134. Simple synthesis of ultrasmall β-Mo₂C and α-MoC_{1-x} nanoparticles and new insights into their catalytic mechanisms for dry reforming of methane / P. Liang, H. Gao, Z. Yao [et al.] // *Catalysis Science & Technology*. – 2017. – Vol. 7, № 15. – P. 3312-3324.

135. Analysis of the structure and vibrational spectra of glucose and fructose / M. Ibrahim, M. Alaam, H. El-Haes [et al.] // *Eclética Química*. – 2006. – Vol. 31, № 3. – P. 15-21.

136. Țucureanu, V. FTIR spectroscopy for carbon family study / V. Țucureanu, A. Matei, A. M. Avram // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 2016. – Vol. 46, № 6. – P. 502-520.

137. Micro-Raman study of the $m\text{-MoO}_2$ to $\alpha\text{-MoO}_3$ transformation induced by cw-laser irradiation / M. A Camacho-López, L. Escobar-Alarcón, M. Picquart [et al.] // *Optical Materials*. – 2011. – Vol. 33, № 3. – P. 480-484.

138. Size-controlled synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles coated with glucose and gluconic acid from a single Fe (III) precursor by a sucrose bifunctional hydrothermal method / X. Sun, C. Zheng, F. Zhang [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113, № 36. – P. 16002-16008.

139. Багоцкий, В. С. Химические источники тока / В. С. Багоцкий, А. М. Скундин. – Москва : Энергоиздат. 1981. – 360 с.

140. Mills I. et al. *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry* – Oxford: Blackwell Science, 1993. - 168 p.

141. Литий-ионные аккумуляторы: учеб. пособие / Ю. А. Добровольский, О. В. Бушкова, Е. А. Астафьев [и др.]. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. – 208 с.

142. Ярославцев, А. Б. Электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов / А. Б. Ярославцев, Т. Л. Кулова, А. М. Скундин // *Успехи химии*. – 2015. – Т. 84, № 8. – С. 826-852.

143. Advances of lithium-ion batteries anode materials - A review / H. Hossain, M. A. Chowdhury, N. Hossain [et al.] // – 2023. – Vol. 16. – P. 100569.

144. High capacity MoO_2 /graphite oxide composite anode for lithium-ion batteries / Y. Xu, R. Yi, B. Yuan [et al.] // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2012. – Vol. 3, № 3. – P. 309-314.

145. Hierarchical MoO₂/Mo₂C/C hybrid nanowires as high-rate and long-life anodes for lithium ion batteries / L. Yang, X. Li, Y. Ouyang [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – Vol. 8, № 31. – P. 19987-19993.

146. Dahn, J. Structure and electrochemistry of Li_xMoO₂ / J. Dahn, W. Mckinnon // Solid State Ionics. – 1987. – Vol. 23, № 1-2. – P. 1-7.

147. Electrospinning of carbon-coated MoO₂ nanofibers with enhanced lithium-storage properties / W. Luo, X. Hu, Y. Sun, Y. Huang // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – Vol. 13, № 37. – P. 16735-16740.

148. Constructing MoO₂ porous architectures using graphene oxide flexible supports for lithium ion battery anodes / Z. Xu, K. Yao, H. Fu [et al.] // Global Challenges. – 2017. – Vol. 1, № 7. – P. 1700050.

149. Synthesis and lithium storage mechanism of ultrafine MoO₂ nanorods / B. Guo, X. Fang, B. Li [et al.] // Chemistry of Materials. – 2012. – Vol. 24, № 3. – P. 457-463.

150. Phase evolution of conversion-type electrode for lithium ion batteries / J. Li, S. Hwang, F. Guo [et al.] // Nature Communications. – 2019. – Vol. 10, №. 22. – P. 2224-8837.

151. Visualization and quantification of electrochemical and mechanical degradation in Li ion batteries / M. Ebner, F. Marone, M. Stampanoni, V. Wood // Science. – 2013. – Vol. 342, № 6159. – P. 716-720.

152. Electrochemical magnetization switching and energy storage in manganese oxide filled carbon nanotubes / A. Ottmann, M. Scholz, E. Thaeue [et al.] // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7, № 1. – P. 13625.

153. Size effects on carbon-free LiFePO₄ powders: the key to superior energy density / C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, C. Masquelier // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2006. – Vol. 9, № 7. – P. A352-A355.

154. Ultrathin MoS₂/nitrogen-doped graphene nanosheets with highly reversible lithium storage / K. Chang, D. Geng, X. Li [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2013. – Vol. 3, № 7. – P. 839-844.

155. Origin of additional capacities in metal oxide lithium-ion battery electrodes / Y. Y. Hu, Z. Liu, K. W. Nam [et al.] // *Nature Materials*. – 2013. – Vol. 12. – P. 1130-1136.

156. Crespo, G. A. Recent advances in ion-selective membrane electrodes for in situ environmental water analysis / G. A. Crespo // *Electrochimica Acta*. – 2017. – Vol. 245. – P. 1023-1034.

157. Bobacka, J. Potentiometric ion sensors / J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam // *Chemical Reviews*. – 2008. – Vol. 108, № 2. – P. 329-351.

158. Бузановский, В. А. Определение калия в крови человека (по материалам журнала *Clinical chemistry*) / В. А. Бузановский // *Журнал аналитической химии*. – 2015. – Т. 70, № 4. – С. 434-444.

159. Buck, P. R. IUPAC Recommendation for nomenclature of ion-selective electrode / P. R. Buck, E. Linder // *Pure and Applied Chemistry*. – 1994. – Vol. 66, № 12. – P. 2527-2536.

160. Шведене, Н. В. Ионоселективные электроды / Н. В. Шведене // *Соровский образовательный журнал*. – 1999. – № 5. – P. 60-65.

161. Michalska, A. All-solid-state ion selective and all-solid-state reference electrodes // *Electroanalysis*. 2012. – Vol. 24, № 2. – P. 1253-1265.

162. Егоров, В. В. Ионоселективные жидкостные электроды: проблемы описания и экспериментального определения селективности / В. В. Егоров // *Российский химический журнал*. – 2008. – Т. 52, № 2. – С. 37-51.

163. Mikhelson, K. N. Advances and trends in ionophore-based chemical sensors / K. N. Mikhelson, M. A. Peshkova // *Russian Chemical Reviews*. – 2015. – Vol. 84, № 6. – P. 555- 578.

164. van de Velde, L. Solid contact potassium selective electrodes for biomedical applications – a review / L. van de Velde, E. d'Angremont, W. Olthuis // *Talanta*. – 2016. – Vol. 160. – P. 56-65.

165. Comparison of multi-walled carbon nanotubes and poly(3-octylthiophene) as ion- to-electron transducers in all-solid-state potassium ion-selective electrodes / Z.

Mousavi, A. Teter, A. Lewenstam [et al.] // *Electroanalysis*. – 2011. – Vol. 23, № 6. – P. 1352-1358.

166. Development of an all-solid-state potassium ion-selective electrode using graphene as the solid-contact transducer / J. Ping, Y. Wang, J. Wu, Y. Ying // *Electrochemistry Communications*. – 2011. – Vol. 13, № 12. – P. 1529-1532.

167. Potassium ion-selective electrode based on a cobalt (II) – hexacyanoferrate film- modified electrode / Z. Gao, X. Zhou, G. Wang [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 1991. – Vol. 244. – P. 39-48.

168. Potassium-ion selective solid contact microelectrode based on a novel 1,3-(di-4- oxabutanol)-calix[4]arene-crown-5 neutral carrier / N. Zine, J. Bausells, F. Vocanon [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2006. – Vol. 51, № 14. – P. 5075-5079.

169. Development of an electrochemical sensor for potassium ions based on $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ modified electrode / M. F. S. Teixeiraa, B. H. Freitas, P. M. Seraphimb [et al.] // *Procedia Chemistry*. – 2009. – Vol. 1. – P. 293-296.

170. Подвальная, Н. В. Электродные материалы $\text{M}(\text{n}+)\text{x V}_2\text{O}_5$ / Н. В. Подвальная, В. Л. Волков // *Материаловедение*. – 2006. – № 8. – P. 16-23.

171. Подвальная, Н. В. Ионоселективные свойства $\text{K}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ / Н. В. Подвальная, Г. С. Захарова // *Неорганические материалы*. – 2021. – Т. 57, № 8. – С. 838-845.

172. Patent 1123913A China, IPC G01N27/30. Potassium ion selective electrode of phosphoric acid-oxygen-titanium-potassium monocrystal film: app. 27.04.1995: pub. 05.06.1996 / Jiang D., Liu X., Ma C.; applicants Shandong Univ.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1 – Данные рентгеновской дифракции MoO₂ ICDD 01-072-4534

d	2theta	Int.	h	k	l	Remark
4.812	18.4383	16	1	0	0	
3.4235	26.0279	999	0	1	1	Doubly indexed line.
3.4235	26.0279	999	1	1	0	Doubly indexed line.
2.8139	31.8014	18	-1	0	2	
2.445	36.76	129	-2	0	2	
2.4347	36.9201	88	-1	1	2	
2.4289	37.0116	337	0	2	0	Doubly indexed line.
2.4289	37.0116	337	-2	1	1	Doubly indexed line.
2.4136	37.2557	102	0	0	2	
2.406	37.377	178	2	0	0	Doubly indexed line.
2.406	37.377	178	1	1	1	Doubly indexed line.
2.1838	41.3452	26	-2	1	2	
2.1747	41.5249	15	-1	2	1	
2.1691	41.6373	9	1	2	0	Doubly indexed line.
2.1691	41.6373	9	0	2	1	Doubly indexed line.
2.1613	41.7948	7	0	1	2	
2.1559	41.905	22	2	1	0	
1.8422	49.4774	22	-3	0	2	
1.8383	49.5894	29	-2	2	1	Doubly indexed line.
1.8383	49.5894	29	-1	2	2	Doubly indexed line.
1.8257	49.9547	3	1	2	1	
1.8154	50.258	1	1	0	2	
1.7259	53.0623	104	-2	1	3	

1.7229	53.1639	133	-2	2	2	Doubly indexed line.
1.7229	53.1639	133	-3	1	2	Doubly indexed line.
1.7175	53.342	77	-1	1	3	
1.7118	53.5357	190	-3	1	1	Doubly indexed line.
1.7118	53.5357	190	0	2	2	Doubly indexed line.
1.7091	53.6271	163	2	2	0	
1.6985	53.9874	118	1	1	2	Doubly indexed line.
1.6985	53.9874	118	2	1	1	Doubly indexed line.
1.604	57.4536	5	3	0	0	
1.5453	59.8555	28	-3	1	3	
1.5347	60.3078	64	0	3	1	Multiply indexed line.
1.5347	60.3078	64	1	3	0	Multiply indexed line.
1.5274	60.6293	58	0	1	3	
1.5231	60.8185	30	3	1	0	
1.4676	63.3765	15	-3	2	2	
1.4646	63.5239	8	-1	2	3	
1.454	64.0423	1	1	2	2	Doubly indexed line.
1.454	64.0423	1	2	2	1	Doubly indexed line.
1.407	66.4518	24	-2	0	4	
1.402	66.717	84	-4	0	2	Multiply indexed line.
1.402	66.717	84	-2	3	1	Multiply indexed line.
1.3975	66.9606	43	1	3	1	
1.3847	67.6632	30	2	0	2	
1.3559	69.3048	9	-3	0	4	
1.3514	69.567	6	-3	2	3	Doubly indexed line.
1.3514	69.567	6	-2	1	4	Doubly indexed line.

1.3474	69.8017	1	-4	1	2	
1.3451	69.9414	8	0	3	2	Doubly indexed line.
1.3451	69.9414	8	-1	0	4	Doubly indexed line.
1.3431	70.0614	5	2	3	0	Doubly indexed line.
1.3431	70.0614	5	0	2	3	Doubly indexed line.
1.3384	70.3444	5	3	2	0	
1.3316	70.753	2	2	1	2	
1.3038	72.4973	20	-4	1	3	

Таблица 2 – Максимумы полос поглощения (cm^{-1}) и их отнесение в ИК-спектрах прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$ при $X = 0.85, 1, 1.5, 2$

Прекурсор				Отнесение
$\text{MoO}_n\text{-0.85}$	$\text{MoO}_n\text{-1}$	$\text{MoO}_n\text{-1.5}$	$\text{MoO}_n\text{-2}$	
		3593	3589	vOH
3407		3405	3405	
	3395			
		3336	3335	
		1720	1722	
		1692	1692	
1658	1656	1659	1659	$\delta\text{H}_2\text{O}$
		1446	1446	v(C–O)
	1404			$\delta(\text{COH})$
1399		1397		
1346	1348			v(C–O)
		1355	1355	$\delta(\text{CH}_3), \delta(\text{OH})$
1255				$\delta(\text{CH})$
		1223	1223	
1130	1133			v(C(OH))
		1087	1087	

1032				
		993	994	v(CC)
956	959			
913				
		735	735	δ(COOH)
724				
	714			
		668	669	
	554			
547				

Таблица 3 – Максимумы полос поглощения (см^{-1}) и их отнесение в ИК-спектрах композитов MoO_2/C при $X = 0.85, 1, 1.5, 2$

Композит				Отнесение
$\text{MoO}_2/\text{C}-0.85$	$\text{MoO}_2/\text{C}-1$	$\text{MoO}_2/\text{C}-1.5$	$\text{MoO}_2/\text{C}-2$	
	3464			vOH
		3430		
			1588	δH ₂ O
		1598		
1602	1604			
953	959	960	958	v(Mo=O)
	875			v(Mo-O-Mo)
		862		
	781			
		720		
			682	
		569		

Таблица 4 – Характеристические полосы в КР-спектрах прекурсоров
MoO_n/C-(0.85–2)

Прекурсор				Отнесение
MoO _n /C-0.85	MoO _n /C-1	MoO _n /C-1.5	MoO _n /C-2	
			3407	νOH
			3335	
		2966	2966	νCH
		2934	2932	
			1740	ν(C=O)
			1692	
1592	1585	1587	1590	G-полоса
			1481	D-полоса
			1259	δ(CH)
			1130	ν(C(OH))
	990	991	993	ν(CC)
870				
	818			
		781		
			789	
			734	δ(COOH)
533			532	
	409			δ(C(OH)), δ(CCC)
		401		
			362	
	339			
			295	
	273			
		234		

	175			
			121	

Таблица 5 – Максимумы полос поглощения (cm^{-1}) и их отнесение в ИК-спектрах прекурсоров $\text{MoO}_3\text{-}0.25$, $\text{MoO}_2\text{-}(0.85\text{-}2)$

Прекурсоры				Отнесение
$\text{MoO}_3\text{-}0.25$	$\text{MoO}_2\text{-}0.85$	$\text{MoO}_2\text{-}1$	$\text{MoO}_2\text{-}2$	
3449				νOH
3251				
2963				νCH
2929				
2857				
1633				$\delta\text{H}_2\text{O} / \delta\text{CH}_3, \nu\text{C}=\text{C}$
	1614	1610	1607	$\delta\text{H}_2\text{O}$
1429				$\nu(\text{C}-\text{O}) / \delta\text{CH}_3$
		1415	1414	δCH_3
	1245			δCH
1134				$\nu\text{C}(\text{OH})$
	1122			
1084	1080	1080		$\nu(\text{C}(\text{OH}) / \delta\text{CH}_3$
			1062	$\nu(\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O}))$
999				$\nu(\text{O}=\text{Mo})$
	953	951	952	
820				$\nu(\text{OMo}_2)$
			756	
		737		
723	722			
484				

Таблица 6 – Максимумы полос поглощения (см^{-1}) и их отнесение в ИК-спектрах композитов на их основе MoO_3/C , MoO_2/C -(0.85–2)

Композит				Отнесение
MoO_3/C -0.25	MoO_2/C -0.85	MoO_2/C -1	MoO_2/C -2	
1632				$\delta\text{H}_2\text{O}$
		1611		
			1603	
	1598			
1435				$\nu(\text{C}-\text{O})$, $\delta(\text{CH})$
	1419			
		1412		
			1406	
1122				$\nu(\text{COH})$
995				$\nu(\text{O}=\text{Mo})$
	951	950	952	
867	873	866	872	$\nu(\text{OMo}_2)$
820				
		748		
	667		667	
	557	553	558	
523				

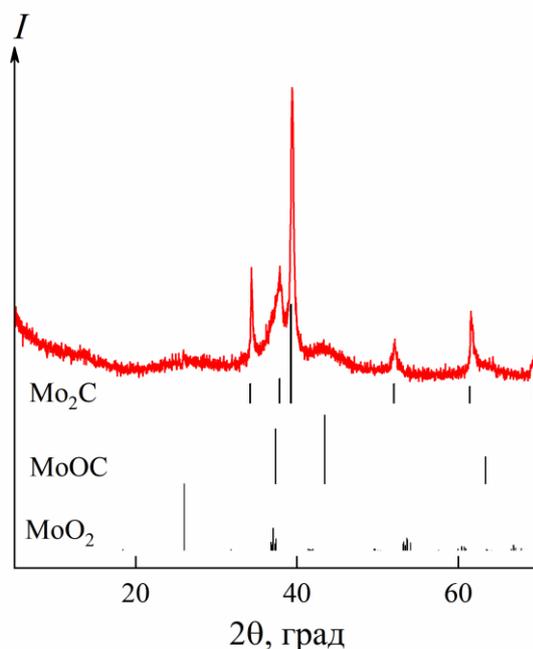


Рисунок 1 – Дифрактограмма продукта после отжига прекурсора MoO_n-1 при 800°C

Таблица 7 – Максимумы полос поглощения (cm^{-1}) и их отнесение в ИК-спектрах прекурсора MoO_n-1 и композита на его основе MoO_2/C

Прекурсор MoO_n-1	Отнесение	Композит MoO_2/C	Отнесение
3428	νOH		
3211			
2983	νCH		
2935			
1709	$\nu\text{C}=\text{O}$		
1666	$\delta\text{H}_2\text{O}$		
1625			
		1571	$\nu\text{C}=\text{C}$
1397	$\delta\text{COH}, \delta\text{CCH}, \delta\text{OCH}$		
1215	δCH		
		1173	$\nu\text{C}-\text{O}$
1136	$\nu\text{C}-\text{O}, \nu\text{CC}, \delta\text{CCO}$		
1073			
978			
		957	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$

811	δCH		
		793	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$
750	$\delta\text{CCO}, \delta\text{CCH}$		
634	CH_2+CH		
567			
483			

Таблица 8 – Максимумы полос поглощения (см^{-1}) и их отнесение в ИК-спектрах прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$ при $X = 0.25, 0.85, 1, 2$

Прекурсор				Отнесение
$\text{MoO}_3\text{-}0.25$	$\text{MoO}_2\text{-}0.85$	$\text{MoO}_2\text{-}1$	$\text{MoO}_2\text{-}2$	
3348				$\nu(\text{OH})$
			3414	
3244				
2960				CH
2926				
2855				
		1712		$\nu(\text{C=O})$
			1702	
1632				$\delta\text{H}_2\text{O}$
		1614	1615	
1446				$\delta\text{CH}_2, \delta\text{CCH}, \delta\text{OCH}, \delta\text{COH}$
			1403	
			1309	
1134				$\nu(\text{CC}), \nu(\text{CO})$
1083				
997				$\nu(\text{O=Mo})$
	955	956	955	
		906	908	$\nu(\text{OMo}_2)$
892				

819				
		772		
754				
			723	
			562	
500				

Таблица 9 – Максимумы полос поглощения (см^{-1}) и их отнесение в ИК-спектрах композитов на их основе $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$, $\text{MoO}_2/\text{C}-(0.85-2)$

Композит				Отнесение
$\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$	$\text{MoO}_2/\text{C}-0.85$	$\text{MoO}_2/\text{C}-1$	$\text{MoO}_2/\text{C}-2$	
		1609	1605	$\delta\text{H}_2\text{O}$
1448				δCH_2
993				$\nu(\text{OMo})$
	958	958	957	
		911		$\nu(\text{OMo}_2)$, $\nu(\text{OMo}_3)$
896				
			881	
819				
		768		
753				
			747	
		565	562	
498				

Таблица 10 – Параметры элементарной ячейки, средний размер кристаллитов и текстурные характеристики диоксида молибдена

Параметры элементарной ячейки					$D_{\text{ср}}$, нм	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$D_{\text{пор}}$, нм	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
a , Å	b , Å	c , Å	β , град	V , Å ³				
5.598(4)	4.832(9)	5.645(3)	120.24(1)	131.9(6)	11	106	8	0.22

Таблица 11 – Коэффициенты селективности ионоселективного электрода на основе композитов MoO_2 и MoO_2/C

Мешающий катион	Коэффициенты селективности электродов)		
	MoO_2	MoO_2/C	MoO_2/C
Na^+	$3.8 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$
Rb^+	$7.5 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Cs^+	$2.9 \cdot 10^{-2}$	$3.8 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Sr^{2+}	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$
Ba^{2+}	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
Co^{2+}	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$
Ni^{2+}	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$

Таблица 12 – Коэффициенты селективности ионоселективного электрода на основе композита MoO_3/C

Мешающий катион	Коэффициенты селективности электрода ($K_{\text{K}^+/\text{M}^{n+}}$)
	MoO_3/C
Na^+	$3.5 \cdot 10^{-3}$
Rb^+	$1.2 \cdot 10^{-2}$
Sr^{2+}	$6.3 \cdot 10^{-3}$
Ba^{2+}	$4.0 \cdot 10^{-3}$
Co^{2+}	$5 \cdot 10^{-3}$
Ni^{2+}	$3.6 \cdot 10^{-3}$