

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 620.3+547.1'13+544.723.2.023.2+543.42.061

ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПЛЕНОК ZIF-8/ZIF-67 ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ СО

© 2024 г. М. А. Грицай¹, В. А. Поляков^{1,*}, О. И. Ильин², Н. Н. Рудык², Ю. Ю. Житяева²,
П. В. Медведев^{1,**}, А. В. Саенко², М. А. Солдатов¹

¹Южный федеральный университет, Международный исследовательский институт интеллектуальных
материалов, Ростов-на-Дону, Россия

²Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения,
Таганрог, Россия

*E-mail: v.polakov93@gmail.com

**E-mail: pmedvedev@sfedu.ru

Поступила в редакцию 07.12.2023 г.

После доработки 26.12.2023 г.

Принята к публикации 26.12.2023 г.

Исследован процесс формирования газочувствительных нанопленок ZIF-8 и ZIF-67 на подложках, представляющих собой стеклянные чипы со сформированными на них контактными дорожками. Многослойные нанопленки ZIF-8/ZIF-67 выращены на подложке методом циклического послойного покрытия в растворе. Процесс роста пленок контролировался после каждого цикла с помощью рентгеновской дифракции, элементного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что для формирования прочной однородной пленки ZIF-8 требуется не менее трех 30-минутных циклов выращивания. Дополнительно исследованы сенсорные свойства полученных образцов на обнаружение угарного газа СО.

DOI: 10.56304/S1992722323601167

ВВЕДЕНИЕ

Металлоорганические координационные полимеры (МОКП) состоят из металлических кластеров, связанных мостиковыми органическими молекулами (линкерами) в трехмерный каркас, пронизанный порами и каналами, благодаря чему они имеют исключительно большую удельную площадь поверхности, сверхвысокую микропористость, а следовательно, обладают прекрасной сорбционной способностью [1]. Кроме того, путем варьирования размера и функционализации линкера можно тонко настраивать размер пор, повышая или понижая селективность сорбции определенных молекул. Другими преимуществами МОКП является высокая термическая и химическая стабильность, что значительно расширяет сферы применения этих материалов. Отметим, что МОКП представляют собой относительно новый класс соединений, поэтому первые работы по их применению в качестве сенсоров газа появились сравнительно недавно [2]. В последние годы газовые сенсоры на основе МОКП являются активно развивающейся областью, в которой в ближайшем будущем можно ожидать прорывов в повышении чувствительности, селективности, энергоэффективности и миниатюриза-

ции сенсорных устройств. Благодаря высокой удельной площади поверхности (свыше 1000 м²/г) и возможности тонкой настройки селективности и размера пор путем варьирования структуры МОКП открывают практически неограниченные возможности для создания наноразмерных энергоэффективных газовых сенсоров для стационарной и переносной электроники. Были рассмотрены перспективные материалы на основе МОКП с люминесцентным [3–5], хемрезистивным [6–8], магнитным [3, 9, 10] и сегнетоэлектрическим [11–13] механизмами.

Металлоорганические координационные полимеры семейства ZIF (Zeolitic Imidazolate Frameworks) представляют собой перспективный класс МОКП, топологически изоморфных природным алюмосиликатным минералам – цеолитам. Они состоят из ионов металлов ($M = \text{Cd}^{2+}$, Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}), тетраэдрически координированных атомами азота имидазольных линкеров (Him), и имеют упрощенную формулу $M(\text{Im})_2$. Линкеры с металлами образуют мостики с углом $M-\text{Im}-M$, близким к 145°, совпадающим с углом $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, который является предпочтительным и встречается в цеолитах [14]. Это приводит к формированию цеолитоподобных структур различ-

Таблица 1. Состав пленок относительно циклов нанесения ZIF-8/ZIF-67

Образец	Число циклов	Состав пленки
S1	5	5 циклов ZIF-8
S2	7	3 цикла ZIF-8 + 2(1 цикл ZIF-67 + 1 цикл ZIF-8)*

*Пленка S2 была сформирована серией 30-минутных циклов формирования слоев из предшественников ZIF-8 и ZIF-67. Слои наносили в следующем порядке: ZIF-8, ZIF-8, ZIF-8, ZIF-67, ZIF-8, ZIF-67, ZIF-8.

ной топологии. Такие каркасы в отличие от традиционных металлоорганических соединений обладают высокой химической стабильностью в кипящих органических растворителях, воде и щелочных растворах, что, вероятно, связано с высокой стабильностью связей Zn–N для N-донорных лигандов в шкале констант образования металлокомплексов, а также гидрофобностью поверхности пор [15].

Среди более чем 30 описанных ZIF наиболее изученной структурой является ZIF-8 [14, 16]. Этот координационный полимер состоит из ионов Zn^{2+} , тетраэдрически координированных атомами азота имидазольного кольца 2-метилимидазола, и имеет топологию содалита. Ионы Zn^{2+} в решетке ZIF-8 могут частично или полностью изоморфно замещаться ионами Co^{2+} благодаря близости их ионных радиусов, что придает материалам новые свойства без изменения топологии каркаса. Материал, аналогичный ZIF-8, содержащий только кобальт, обозначается в литературе как ZIF-67. В [17] показана высокая чувствительность сенсора на основе ZIF-67 к формальдегиду (5 ppm при 150°C). В [18] сообщалось о хеморезистивном газовом сенсоре на основе нанокристаллов ZIF-8/ZIF-67, способном обнаруживать 10 ppm толуола, этанола, оксида углерода, водорода и диоксида азота. Для создания простых и эффективных сенсоров газов необходимо разработать способ контролируемого и воспроизводимого нанесения плотного однородного слоя (пленки) ZIF-8/ZIF-67, прочно связанного с материалом подложки.

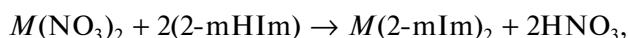
В данной работе изучена динамика циклического нанесения на поверхность стеклянных чипов слоев ZIF-8 с целью получения равномерного слоя МОКП на поверхности стеклянного чипа. Получен образец, покрытый только ZIF-8, и образец с варьированием слоев ZIF-8 и ZIF-67. Оценена емкостная чувствительность к CO полученных сенсоров с различным составом слоев.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Гексагидрат нитрата цинка (чистотой 99%), гексагидрат нитрата кобальта(II) (99%), 2-метилимидазол (**2-mHIm**) (99%), гексан, метанол были закуплены у компании Sigma Aldrich (США) и использованы без дополнительной очистки. Деионизированную воду (класс А) с удельным сопротивлением 18 МОм·см получали на установке Simplicity UV (Millipore) (Merck, Германия) из дистиллированной воды с удельным сопротивлением 10 МОм·см.

В качестве газа-разбавителя использовали синтетический воздух (N_2 (80%) + O_2 (20%)). Исходная концентрация CO составляла 60 ppm.

Синтез нанопленок ZIF-8/ZIF-67. Пленки ZIF выращивали на поверхности подложки кварцевого стекла, на которую методом магнетронного напыления были нанесены трехслойные $Cr(15\text{ нм})/Cu(100\text{ нм})/Cr(15\text{ нм})$ металлические контакты со встречно-штыревой архитектурой по ранее описанной методике [19]. Для обезжиривания поверхности чипа его погружали в гексан и обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин. Затем чип сушили на воздухе, промывали ацетоном и снова сушили. После этого чипы погружали на 30 мин в раствор, полученный смешиванием 10 мл 25 мМ раствора нитрата цинка или кобальта(II) в метаноле и 10 мл 50 мМ раствора 2-метилимидазола в метаноле. Взаимодействие прекурсоров протекает по схеме



где $M = Zn^{2+}, Co^{2+}$.

Затем чипы извлекали из раствора, промывали чистым метанолом, сушили и исследовали методами рентгеновской дифракции (**XRD**), рентгенофлуоресцентного анализа (**РФЛА**) и сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**).

Один этап погружения чипа в раствор на 30 мин соответствовал одному циклу нанесения пленки. Затем чипы использовали в новых циклах в соответствии с данными табл. 1. После завершения всех циклов нанесения чип снова промывали метанолом и сушили при 60°C.

Характеризация. Профили рентгеновской дифракции были получены на дифрактометре D2 PHASER (Bruker, США) в геометрии Брэгга–Брентано ($CuK\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.5406\text{ Å}$). Данные собирали в диапазоне углов 2θ от 5° до 90° с шагом 0.02° и временем сбора данных 0.1 с. РФЛА проводили на спектрометре M4 Tornado (Bruker, США), оснащенный детектором XFlash 430, в диапазоне от 0 до 24 кэВ. ИК-спектры получены на спектрометре Vertex 70 (Bruker, США) в геометрии ATR (Attenuated Total Reflectance) с использованием детектора MCT и приставки Bruker Platinum ATR. Спектры измеряли в диапазоне от

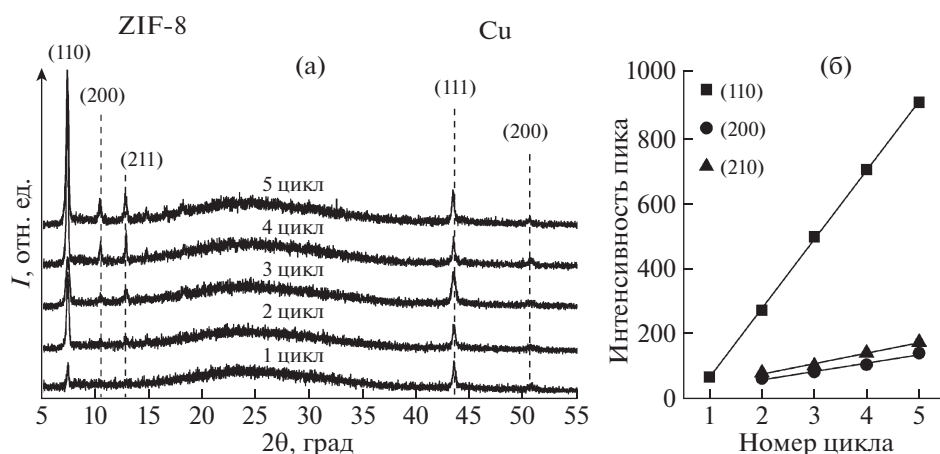


Рис. 1. Профили рентгеновской дифракции образца S1 после каждого цикла осаждения пленки (а); зависимость интенсивности отражений (110), (200) и (211) от количества циклов (б).

5000 до 30 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} и 64 сканами. Образцом сравнения был воздух. Геометрические параметры и топологию пленок ZIF измеряли с помощью сканирующего электронного микроскопа Nova NanoLab 600 (FEI, Нидерланды) с ускоряющим напряжением 10 кВ. Емкостные характеристики датчика исследовали с помощью импедансметра E4980A (Agilent, США) на частоте 100 Гц при напряжении 1 В. В процессе измерений накапливались статистические данные, позволяющие получить медианное значение емкости по результатам 10 измерений. Газовые измерения проводили на специализированной установке “Микрогаз-ФМ” (ЗАО “Интера”, Россия), позволяющей смешивать потоки разбавителя и целевого газа в соотношениях до 100:1.

Чувствительность датчика измеряли по относительному изменению емкости (S_C):

$$S_C = \frac{\Delta C_g}{C_a} \times 100\%,$$

где C_g — изменение емкости сенсора при воздействии целевого газа определенной концентрации, C_a — значение емкости в фоновой воздушной атмосфере.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхность стекла действует как центр формирования кристаллитов, координируя на себе ионы металлов. На процесс пленкообразования влияют концентрация реагентов, скорость диффузии, время контакта матрицы с раствором, а также тип растворителя. Для предотвращения быстрого выпадения осадка ZIF-8/ZIF-67 из объема раствора необходимо снизить скорость реакции. Для этого использовали низкие концентрации реаген-

тов, а в качестве растворителя — малополярный метанол, ограничивающий диссоциацию нитратов цинка и меди. В результате образовался коллоидный раствор, позволяющий медленно путем диффузии доставлять реагенты к поверхности чипа. Образующийся в результате реакции ZIF-8 равномерно покрывал всю его поверхность.

XRD. Динамику роста пленки ZIF-8 контролировали измерением рентгеновской дифракции после каждого цикла нанесения (рис. 1).

На рентгенограммах можно выделить три характерные области. В диапазоне 2θ от 5° до 24° имеется область, характерная для фазы ZIF-8. От 15° до 40° от подложки можно наблюдать слабоинтенсивный широкий пик, соответствующий аморфной структуре SiO_2 -стекла [20]. Наконец, от 42° до 57° наблюдаются пики (111) и (200), характерные для контактных дорожек металлической меди [21]. Отсутствие изменения интенсивности и ширины медных пиков свидетельствует о том, что в процессе осаждения пленок металл контактных дорожек не разрушается под воздействием реагентов. Также не наблюдали заметных пиков, характерных для металлического хрома [22], вероятно, из-за его относительно тонкого слоя и фонового шума, вызванного аморфным стеклом. Изменения наблюдаются только в области отражений ZIF-8. После первого цикла нанесения пленки наблюдается слабоинтенсивное отражение (110) на 7.5° , характерное для кристаллической фазы ZIF-8 [14]. Увеличение числа циклов роста пленки приводит к монотонному росту интенсивности этого отражения (рис. 1б). Начиная со второго цикла на углах 10.7° и 13° появляются отражения плоскостей (200) и (211) соответственно, а начиная с третьего цикла наблюдали дополнительные пики на 15° , 16.7° и 18.3° , что согласу-

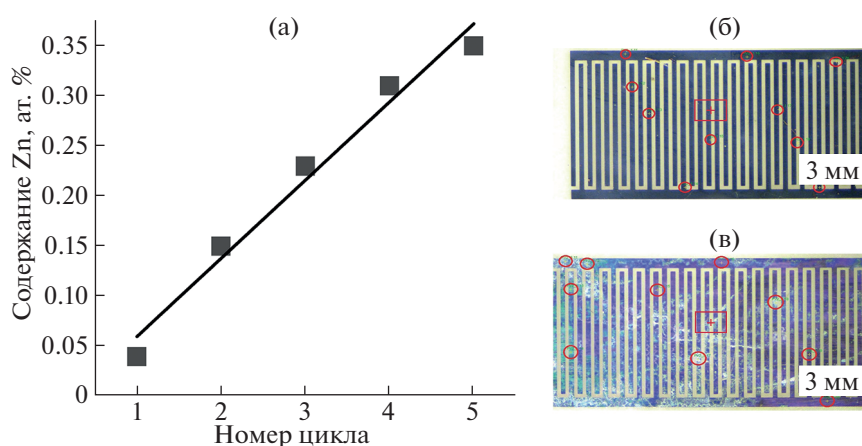


Рис. 2. Зависимость содержания цинка от количества циклов нанесения пленки (а); изображения чипа после одного (б) и пяти циклов (в). Кружки обозначают места сбора данных элементного анализа.

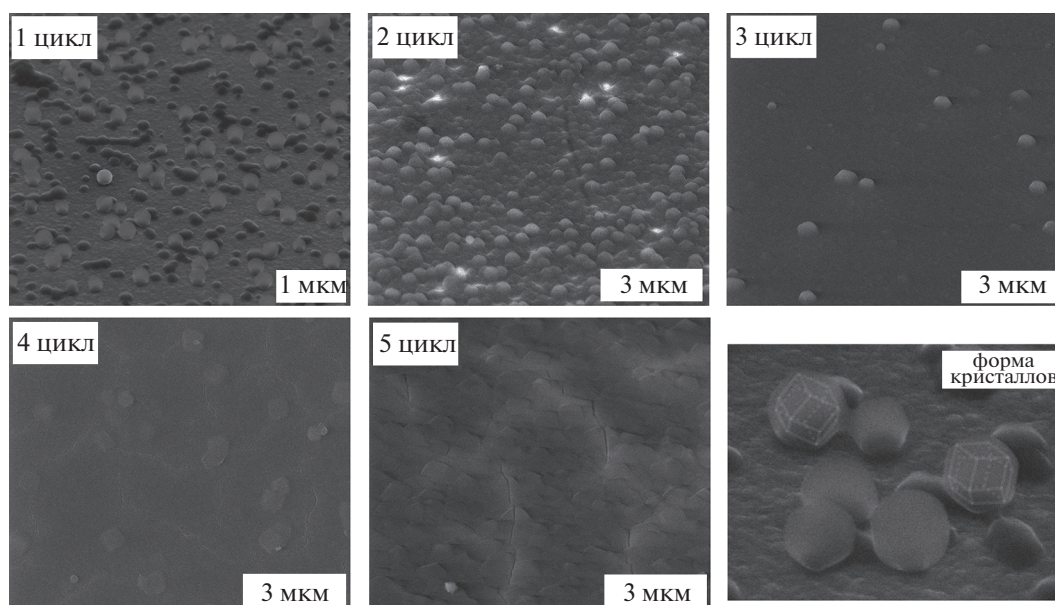


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности чипа, полученные после каждого цикла осаждения.

ется с литературными данными. Увеличение интенсивности этих отражений также монотонно, но менее интенсивно, чем в случае (110). Этот факт указывает на преимущественно упорядоченную ориентацию кристаллов ZIF-8 в процессе роста пленки.

Рентгенофлуоресцентный анализ в соответствии с данными рентгеновской дифракции показал монотонный рост содержания цинка с увеличением числа циклов роста пленок (рис. 2а).

Точки сбора данных были выбраны на 10 случайных участках для первого (рис. 2б) и последнего (рис. 2в). Микрофокусный РФЛА с

пространственным разрешением ~ 15 мкм использовали для отслеживания однородности распределения элементов в пленке с локальной чувствительностью. В частности, сравнивали толщину пленки ZIF-8 на электродах и поверхности стекла после пяти циклов нанесения. Результаты измерений подтвердили однородность пленок по всей поверхности чипов. На рис. 2б, 2в показаны опалесцирующее белое покрытие и изменения толщины слоя после пяти циклов.

Сканирующая электронная микроскопия. Исследование методом СЭМ проводили после каждого цикла нанесения покрытия. После первого

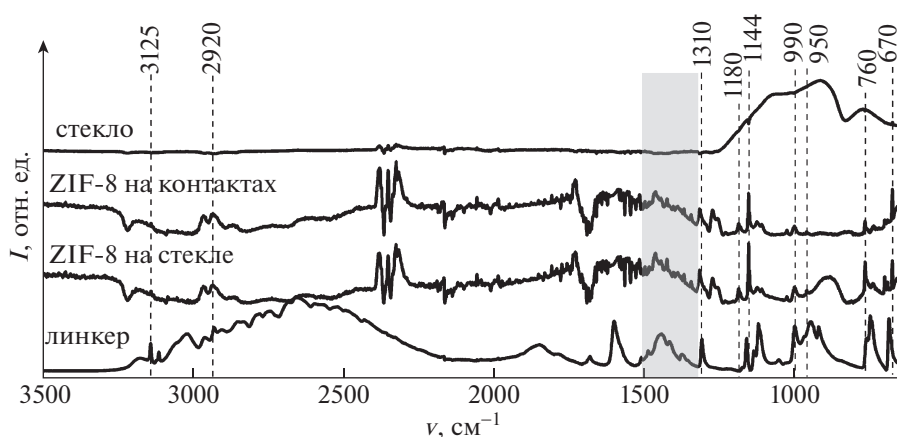


Рис. 4. ИК-спектры чипа после пяти циклов нанесения покрытия в сравнении со спектром подложки и линкера.

цикла на поверхности чипа наблюдали преимущественно отдельные кристаллы размерами от 100 до 300 нм с характерной для ZIF-8 ромбодекаэдрической [23], а также сферической формой (рис. 3).

На некоторых участках кристаллы, расположенные достаточно близко друг к другу, начинали сливаться в агломераты. Процесс объединения кристаллов в пленку наиболее выражен во втором цикле, а в конце третьего отдельные кристаллы исчезают, и образуется однородная пленка. В последующих циклах пленка продолжает расти. Появление трещин на поверхности связано с воздействием электронного пучка при СЭМ-исследовании. Таким образом, выявлено, что для формирования однородной пленки ZIF-8 необходимо минимум три 30-минутных цикла нанесения.

ИК-спектроскопия. Поскольку в ZIF-8 ионы цинка связаны с молекулами 2-метилимидазола, ИК-спектр чистого ZIF-8 должен быть аналогичен спектру чистого линкера. На рис. 4 показан сравнительный ИК-спектр чистого стекла, линкера и двух участков чипа после пяти циклов осаждения: участка, содержащего металл контактной дорожки, и участка без металла.

Спектры этих двух участков с пленкой ZIF-8 различаются незначительно. Так, область без контактной дорожки имеет широкий пик в диапазоне 965–815 см⁻¹, соответствующий колебаниям связей Si–OH стекла [24]. Других различий между ними нет, поэтому все дальнейшие рассуждения справедливы для обоих спектров. Частоты 670 и 760 см⁻¹ можно отнести к деформационным колебаниям связей C–H ароматического кольца [25]. Колебания при 950 см⁻¹ характеризуют совместный вклад валентных колебаний связей C–N и деформационных колебаний C–H метиль-

ной группы 2-метилимидазола, тогда как следующий пик при 990 см⁻¹ обусловлен только деформационными колебаниями метильной группы [26]. Пики поглощения при 1144 и 1180 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям связей C–N [37], а пик при 1310 см⁻¹ характерен для деформационных колебаний связей C–N [27]. Полосы поглощения при 1144 и 1180 см⁻¹ смещены относительно таковых в чистом линкере из-за координации аминогрупп цинком. Диапазон колебаний от 1500 до 1320 см⁻¹ (выделенная прямоугольником область на рисунке) соответствует деформационным колебаниям имидазольного кольца [25]. Полосы поглощения 3125 и 2920 см⁻¹ можно отнести к ароматическим и алифатическим валентным колебаниям связей C–H линкера соответственно [18]. Других колебаний не было обнаружено, что подтверждает химическую чистоту полученной пленки.

Функционализация пленок кобальтом. С целью повышения чувствительности и последующей детекции СО проводили формирование функционализированных пленок на основе ZIF-8/ZIF-67. Благодаря близким значениям ионных радиусов, а также стабильной степени окисления +2 ионы Co²⁺ могут частично или полностью замещать ионы Zn²⁺ в решетке. При полном замещении образуется структура ZIF-67, аналогичная ZIF-8. Однако было обнаружено, что ZIF-67 не способен формировать пленку на поверхности подложки из кварцевого стекла с контактными дорожками, но способен нарастать на уже имеющемся слое ZIF-8. Это может быть обусловлено менее прочной связью ионов кобальта с поверхностью подложки, а также большим родством ZIF-67 к ZIF-8, чем к кварцевому стеклу или металлу. Поэтому после трех циклов покрытия ZIF-8 попробовали также нанести слои ZIF-67, чередуя их со слоями ZIF-8. Цвет пленки ZIF изменился на си-

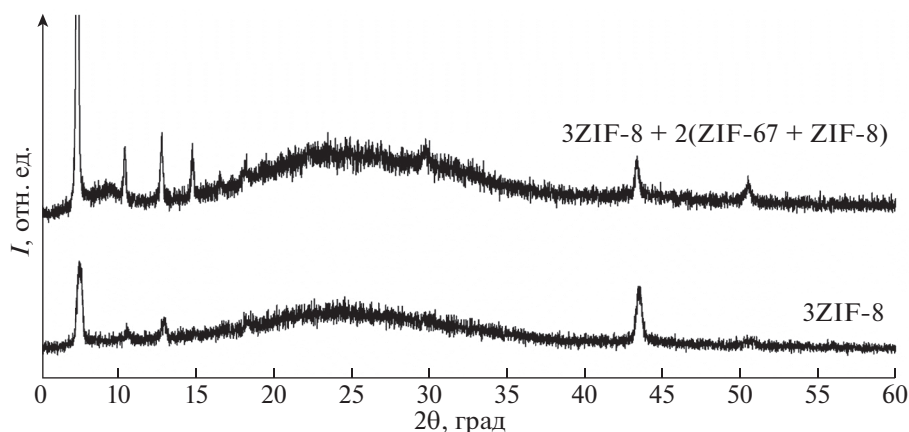


Рис. 5. Профили рентгеновской дифракции образца S2 после третьего и седьмого циклов нанесения ZIF-8/ZIF-67.

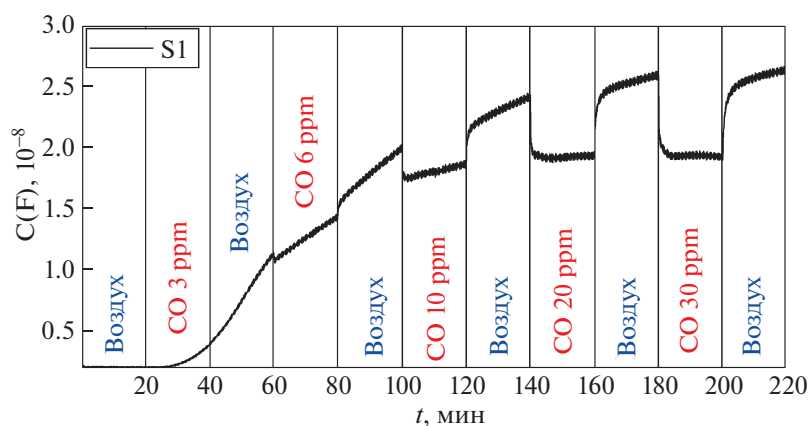


Рис. 6. Гистограмма емкостной чувствительности образца S1 в зависимости от частоты измерений.

ренево-синий. На рис. 5 представлена рентгенограмма полученного образца.

В данном случае наблюдали появление отражения плоскости (110) и отсутствие остальных отражений, что может быть объяснено большей шумностью базовой линии дифрактограммы. Элементный анализ показал присутствие кобальта в образце S2. Согласно данным РФЛА содержание Zn и Co составило 0.73 и 0.29 ат. % соответственно. Полученные данные коррелируют с фактическим соотношением количества слоев ZIF-8 (5/7) и ZIF-67 (2/7).

Газовые измерения. Были проведены экспериментальные исследования влияния CO в концентрации от 3 до 30 ppm на изменение значений емкости образца S1. Измерения при комнатной температуре не показали изменения сопротивления или емкости, в том числе в расширенном диапазоне частот (от 20 Гц до 2 мГц), поэтому для повышения чувствительности образцов аналогичные

измерения были проведены при нагревании образца до 180°C. Повышение температуры способствует десорбции атмосферной влаги, освобождению пор МОКП для адсорбции газов и снижению энергии активации. Однако и в этом случае образец S1, содержащий только ZIF-8, не обнаруживал каких-либо изменений. С целью повышения вероятности преодоления энергетического барьера молекулами CO был синтезирован образец S2, содержащий как слои ZIF-8, так и слои ZIF-67. Модификация пленки ионами кобальта(II) позволила резко повысить ее чувствительность (рис. 6).

В начале процесса подачи угарного газа CO низкой концентрации наблюдается нелинейность, которая может быть объяснена процессом заполнения пористой структуры МОКП молекулами газа. Это приводит к увеличению емкости пленки. Установлено, что прогрев образца до 180°C и функционализация кобальтом позволили не только инициировать чувствительность сенсо-

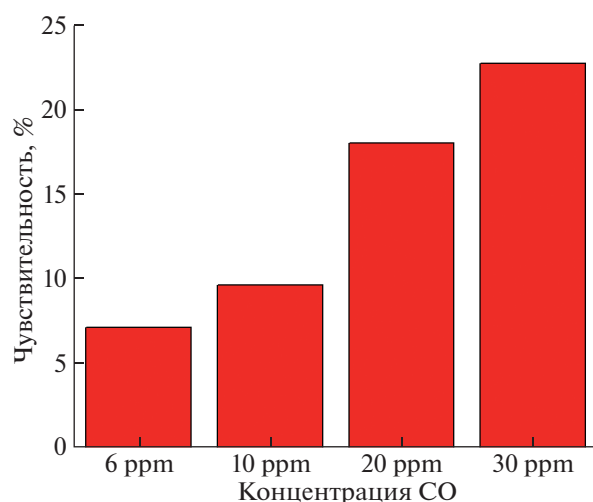


Рис. 7. Гистограммы емкостной S_C чувствительности образца S2 к различным концентрациям CO.

ра к CO, но и снизить уровень шума при измерениях. На основе обработки собранных данных были построены гистограммы емкостной чувствительности образца S2 к различным концентрациям CO (рис. 7).

Образец S2 показал высокую чувствительность даже при низких концентрациях CO 6 ppm ($S_C = 7\%$) и 10 ppm ($S_C = 10\%$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мультислои нанопленок ZIF-8/ZIF-67 были выращены на стеклянной подложке со встречно-штыревой структурой электродов. Последовательный рост нанопленок охарактеризован методами XRD, РФЛА, СЭМ и ИК-спектроскопии. Полученная нанопленка, содержащая только ZIF-8, не проявила газочувствительность даже при дополнительном нагреве. Функционализация пленки ZIF-8 многослойными пленками ZIF-67/ZIF-8 приводит к резкому увеличению чувствительности сенсора. Показано, что нагрев образцов приводит к увеличению емкости структуры. В начале процесса при подаче малых концентраций CO наблюдается нелинейность изменения емкостных характеристик. Этот эффект может быть связан с заполнением пористой структуры МОКП молекулами газа, что приводит к увеличению емкости пленки.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-29-01124).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yaghi O.M., O'Keeffe M., Ockwig N.W. et al. // *Nature*. 2003. V. 423. № 6941. P. 705. <https://doi.org/10.1038/nature01650>
2. Achmann S., Hagen G., Kita J. et al. // *Sensors*. 2009. V. 9. № 3. P. 1574.
3. García-Valdivia A.A., Pérez-Yáñez S., García J.A. et al. // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 8843. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65687-6>
4. Cui Y., Yue Y., Qian G., Chen B. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 2. P. 1126. <https://doi.org/10.1021/cr200101d>
5. Lustig W.P., Mukherjee S., Rudd N.D. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. № 11. P. 3242. <https://doi.org/10.1039/C6CS00930A>
6. Kreno L.E., Hupp J.T., Van Duyne R.P. // *Anal. Chem.* 2010. V. 82. № 19. P. 8042. <https://doi.org/10.1021/ac102127p>
7. Smith M.K., Jensen K.E., Pivak P.A., Mirica K.A. // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. № 15. P. 5264. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02528>
8. Yao M.-S., Zheng J.-J., Wu A.-Q. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. № 1. P. 172. <https://doi.org/10.1002/anie.201909096>
9. Li H.-Y., Zhao S.-N., Zang S.-Q., Li J. // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. № 17. P. 6364. <https://doi.org/10.1039/C9CS00778D>
10. Tissot A., Kesse X., Giannopoulou S. et al. // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. № 2. P. 194. <https://doi.org/10.1039/C8CC07573E>
11. Clements J.E., Airey P.R., Ragon F. et al. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 23. P. 14930. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02625>
12. Zhang W., Xiong R.-G. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 2. P. 1163. <https://doi.org/10.1021/cr200174w>
13. Xu W.-J., Li P.-F., Tang Y.-Y. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 18. P. 6369. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b01334>
14. Park K.S., Ni Z., Côté A.P. et al. // *Proc. Natl Acad. Sci. USA*. 2006. V. 103. № 27. P. 10186. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>
15. Sundberg R.J., Martin R.B. // *Chem. Rev.* 1974. V. 74. № 4. P. 471. <https://doi.org/10.1021/cr60290a003>
16. Banerjee R., Phan A., Wang B. et al. // *Science*. 2008. V. 319. № 5865. P. 939. <https://doi.org/10.1126/science.1152516>
17. Chen E.-X., Yang H., Zhang J. // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. № 11. P. 5411. <https://doi.org/10.1021/ic500474j>
18. Matatagui D., Sainz-Vidal A., Gràcia I. et al. // *Sens. Actuators B. Chem.* 2018. V. 274. P. 601. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.137>
19. Aboraia A.M., Darwish A.A.A., Polyakov V. et al. // *Opt. Mater.* 2020. V. 100. P. 109648. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109648>

20. *Khamis F., Arafah E.D.* // Asian J. Phys. Chem. Sci. 2017. V. 3. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.9734/AJOPACS/2017/35542>
21. *Sen P., Ghosh J., Abdullah A. et al.* // J. Chem. Sci. 2003. V. 115. № 5. P. 499.
<https://doi.org/10.1007/BF02708241>
22. *Boisselier G., Maury F., Schuster F.* // J. Nanosci Nanotechnol. 2011. V. 11. № 9. P. 8289.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2011.5028>
23. *Butova V.V., Bulanova E.A., Polyakov V.A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 492. P. 18.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.04.011>
24. *Oh T.* // J. Korean Phys. Soc. 2010. V. 56. P. 1150.
<https://doi.org/10.3938/jkps.56.1150>
25. *Pillai P., Dharaskar S., Sasikumar S., Khalid M.* // Appl. Water Sci. 2019. V. 9. № 7. P. 150.
<https://doi.org/10.1007/s13201-019-1030-9>
26. *Di Santo A., Osiry H., Reguera E. et al.* // New J. Chem. 2018. V. 42. № 2. P. 1347.
<https://doi.org/10.1039/C7NJ03585C>
27. *Huang D., Xin Q., Ni Y. et al.* // RSC Adv. 2018. V. 8. № 11. P. 6099.
<https://doi.org/10.1039/C7RA09794H>