

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.6.076.328.3:546.774:546.776

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА

© 2022 г. З. А. Фаттахова^а, Г. С. Захарова^{а, *}

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: volkov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 25.05.2022 г.

После доработки 09.07.2022 г.

Принята к публикации 19.07.2022 г.

Изучены условия формирования композитов MoO_2/C и MoO_3/C , полученных гидротермальной обработкой реакционной смеси пероксомолибденовой и винной кислот с последующим отжигом в инертной атмосфере. Определен фазовый состав, кристаллическая структура, морфология, термическая стабильность и текстурные характеристики синтезированных соединений. Ключевым параметром, определяющим состав, структуру, текстурные и термические свойства композитов, является молярное соотношение исходных компонентов реакционной массы. Предложен механизм формирования композитов MoO_2/C и MoO_3/C . Показана возможность их использования в качестве активного материала твердофазных ионоселективных электродов для определения концентрации ионов калия в растворе. Электроды на основе нанокompозита MoO_2/C стабильны в работе и проявляют калийную функцию в интервале $1 \leq \text{pC}_{\text{K}^+} \leq 5$ при кислотности рабочих растворов $5 \leq \text{pH} \leq 6$ с угловым коэффициентом, равным $\sim 54 \text{ мВ/рC}_{\text{K}^+}$. Определены коэффициенты селективности электродов в ряду одно- и двухзарядных катионов.

Ключевые слова: композит, оксид молибдена, углерод, винная кислота, гидротермальный синтез, ионоселективные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22600864

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды молибдена MoO_2 и MoO_3 широко исследуются как электродные материалы литиевых источников тока [1, 2], суперконденсаторов [3], в качестве фотокатализаторов [4, 5], датчиков влажности [6], газосенсорных материалов [7], ионоселективных материалов для определения концентрации ионов щелочных и щелочноземельных металлов в растворе [9, 10]. Известно, что использование оксидов в наноразмерном состоянии, а также композитов на их основе позволяет существенно улучшить физико-химические свойства соединений, определяющих их практическую значимость. Например, анодный материал литиевых источников тока на основе MoO_3 с морфологией частиц, подобной наноремням, демонстрирует разрядную емкость 632 мАч/г при плотности тока 100 мА/г после 50 циклов заряда/разряда с кулоновской эффективностью 73%, в то время как использование нанокompозита MoO_3/C позволяет получить разрядную емкость до 1000 мАч/г при плотности тока 100 мА/г с кулоновской эффективностью 98% [11]. Улучшенные энергонакопительные характеристики проявляет и композит $\text{MoO}_2/\text{оксид графена}$ по сравнению с микро- и наноразмерным MoO_2 . Так,

удельная емкость композита составляет 615 Ф/г, что примерно в два раза превышает аналогичное значение для чистого MoO_2 (300 Ф/г) [12]. Поэтому актуальной задачей является создание нанокompозитов на основе оксидной матрицы с углеродом, обеспечивающей значительное улучшение электрохимического поведения системы (увеличение проводимости, транспортных свойств, улучшение межфазного контакта и структурной стабильности материала).

Существует несколько подходов, позволяющих вводить углерод в состав композита. Первый подход предусматривает введение углерода как самостоятельного соединения. К таким источникам углерода можно отнести активированный уголь [13], углеродные нанотрубки [14, 15], оксид графена [16, 17]. Недостатком указанного способа введения углеродсодержащих компонентов является необходимость проведения активации их поверхности. Использование в качестве источника углерода соединений, которые легко карбонизируются в процессе синтеза композита и обеспечивают равномерное формирование оксидной и углеродной составляющих композита, характерно для второго подхода в синтезе композитов. В этом случае роль источника углерода могут выполнять

различные органические соединения, такие как спирты (этиленгликоль [18, 19], этанол [20]), кислоты (аскорбиновая кислота [21], щавелевая кислота [22], яблочная кислота [23]), амины (допамин [24]), сахараиды (глюкоза [25–27], сахароза [28]) и т.д.

Ранее для синтеза нанокомпозита MoO_2/C золь-гель методом нами было предложено использовать в качестве хелатообразующего реагента винную кислоту, выполняющую дополнительную функцию источника углерода [29]. В настоящей работе представлены результаты гидротермального синтеза композитов на основе оксидов молибдена в присутствии винной кислоты. Дополнительно изучены морфология, текстурные характеристики, термическая стабильность и ионоселективные свойства полученных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали порошок металлического молибдена (99.9 мас. % Mo), 30%-ный раствор пероксида водорода марки “ос. ч.” и винную кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ марки “ос. ч.”. Получение композитов на основе оксидов молибдена проводили в две стадии. На первой стадии порошок молибдена растворяли при охлаждении ($5\text{--}10^\circ\text{C}$) в H_2O_2 с образованием желтого раствора пероксомолибденовой кислоты $\text{H}_2\text{Mo}(\text{O}_2)_x$ ($x = 2\text{--}4$). К полученному раствору при перемешивании добавляли $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ в молярном соотношении $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = 1 : (0.25\text{--}2)$. Реакционную смесь помещали в автоклав, нагревали до 160°C , выдерживая в течение 24 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры. Полученные осадки отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Продукты гидротермальной реакции, используемые в дальнейшем в качестве прекурсоров, обозначали как $\text{MoO}_n\text{-X}$, где X – мольное содержание винной кислоты в реакционной массе, а $n = 2$ или 3 в зависимости от фазового состава. Следует отметить, что при гидротермальной обработке реакционной смеси в молярном соотношении $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = 1 : (0.85\text{--}1)$ осадок не формируется. Поэтому реакционный раствор после завершения гидротермальной реакции упаривали до получения твердого остатка. 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 $\text{MoO}_n/\text{C-X}$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Морфологию порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM 6390 LA. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum One B (Perkin–Elmer). Спектры комбинаци-

онного рассеяния регистрировали на конфокальном рамановском дисперсионном спектрометре in Via Reflex (Renishaw) с использованием твердотельного лазера RL532-08 с длиной волны 532 нм и мощностью 100 мВт. Для понижения поглощения лазерного излучения образцом, приводящего к его нагреву и изменению структуры, мощность лазера уменьшали до 1%. Термический анализ выполняли на анализаторе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch), совмещенном с масс-спектрометром QMS 403, при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха (ТГ–ДСК–МС). Текстурные характеристики (удельную площадь поверхности, пористость) композитов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Gemini VII (Micromeritics).

Ионоселективные свойства синтезированных соединений изучали согласно методике [30]. Измерение потенциала проводили иономером И-130.2М в режиме вольтметра с точностью ± 1 мВ. Для определения коэффициентов селективности использовали метод непрерывных растворов [31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА, состав осадков гидротермальной обработки реакционной массы определяется молярным соотношением исходных компонентов (рис. 1а). При молярном соотношении реагентов $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = 1 : 0.25$ формируется однофазный продукт на основе орторомбической модификации триоксида молибдена $\alpha\text{-MoO}_3$. Увеличение молярного соотношения $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = 1 : 0.5$ сопровождается образованием наряду с фазой $\alpha\text{-MoO}_3$ примеси Mo_8O_{23} . При $X = 0.85$ в качестве основной фазы фиксируется моноклинная модификация MoO_2 с примесью Mo_8O_{23} . Дальнейшее повышение молярного соотношения исходных компонентов ($\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = 1 : (1.0\text{--}2.0)$) приводит к формированию однофазного MoO_2 . Параметры элементарной ячейки, средний размер кристаллитов оксидов молибдена и текстурные характеристики соответствующих прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$ представлены в табл. S1. Термолиз прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$ в атмосфере азота приводит к формированию композитов, фазовый состав которых также определяется молярным соотношением исходных реагентов, т.е. исходным содержанием винной кислоты в реакционной массе (рис. 1б). 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 моноклинной фазы MoO_2 наблюдается при $X \geq 0.85$. В табл. 1 представлены параметры элементарной ячейки оксидов молибдена для синтезированных композитов. С использованием уравнения Шеррера [32] был рассчитан средний размер кристаллитов MoO_3 ,

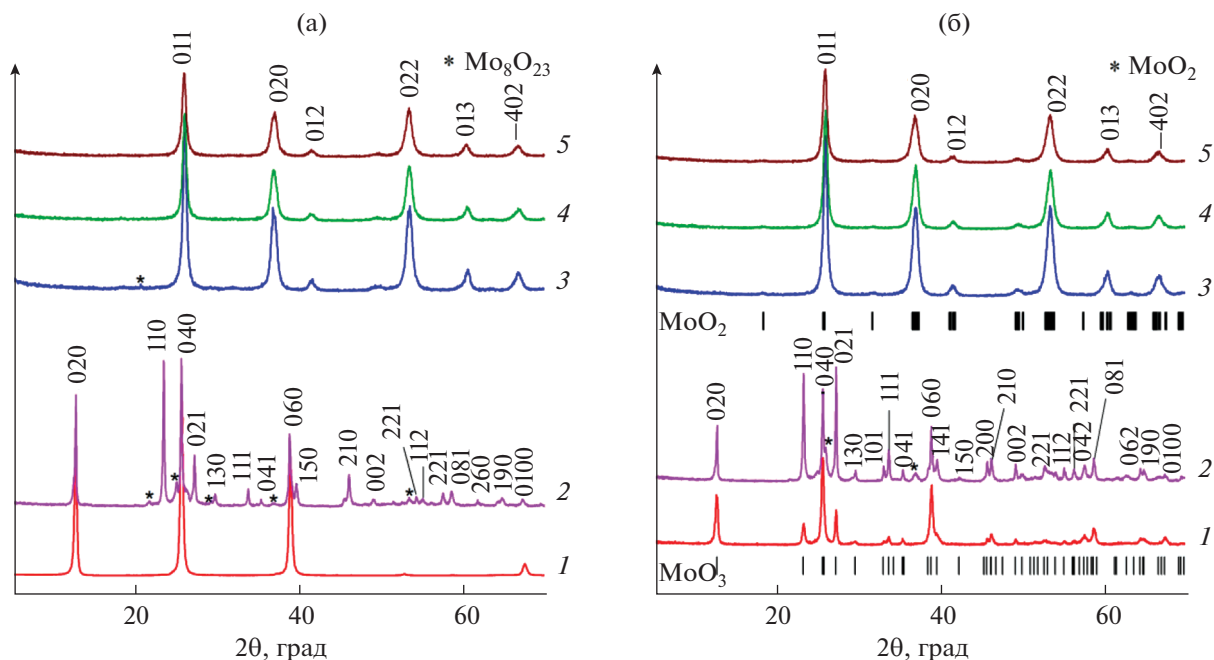


Рис. 1. Дифрактограммы прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$ (а), композитов $\text{MoO}_n/\text{C-X}$ (б), где $X = 0.25$ (1), 0.5 (2), 0.85 (3), 1 (4), 2 (5), и позиции брегговских пиков MoO_2 (ICDD 72-4534) и MoO_3 (ICDD 5-0508).

MoO_2 соответствующих композитов $\text{MoO}_n/\text{C-X}$. 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 (табл. 1).

По данным СЭМ, композит $\text{MoO}_3/\text{C-0.25}$ состоит из частиц с морфологией, подобной ремням, образующих отдельные пучки (рис. 2а). Ширина ремней составляет 130–380 нм, длина – несколько мкм. Композиты на основе MoO_2 , независимо от содержания винной кислоты в реакционной массе, сформированы сильно агломерированными частицами неправильной формы размером несколько мкм, состоящими из наночастиц диаметром ~50–60 нм (рис. 2б, рис. S1). Оче-

видно, что композитный материал на основе MoO_2 можно классифицировать как наноккомпозит.

Формирование композитов на основе оксидов молибдена детально изучено методами ИК- и КР-спектроскопии. ИК-спектры синтезированных композитов представлены на рис. 3а. В ИК-спектре композита MoO_3/C присутствуют пять характерных пиков, соответствующих валентным колебаниям молибден-кислородных связей оксида MoO_3 [33, 34]. Валентное колебание кратной связи $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ оксида MoO_3 проявляется в виде интенсивной полосы при 992 см^{-1} . Валентные колебания мостиковых связей $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ наблюдаются при 890 и 819 см^{-1} . Поглощение ИК-излучения при 567 и 487 см^{-1} относится к колебаниям связей OMo_3 . В ИК-спектрах композитов $\text{MoO}_2/\text{C-X}$

Таблица 1. 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	Параметры элементарной ячейки					$D_{\text{ср}}$, нм	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$D_{\text{пор}}$, нм	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	С, вес. %
	a , Å	b , Å	c , Å	β , град	V , Å ³					
$\text{MoO}_3/\text{C-0.25}$	3.986(9)	13.859(6)	3.694(2)	–	204.1(3)	23	3	85	0.05	–
$\text{MoO}_2/\text{C-0.85}$	5.607(7)	4.824(9)	5.628(6)	120.69(5)	130.9(5)	12	49	8	0.11	10.6
$\text{MoO}_2/\text{C-1}$	5.603(9)	4.839(5)	5.628(0)	120.69(5)	130.7(2)	12	56	6	0.11	10.6
$\text{MoO}_2/\text{C-2}$	5.610(2)	4.813(5)	5.613(7)	120.48(2)	130.6(5)	10	72	8	0.16	9.7
MoO_3 (ICDD 5-0508)	3.962	13.858	3.697	–	202.99	–	–	–	–	–
MoO_2 (ICDD 72-4534)	5.6109	4.8562	5.6285	120.95	131.53	–	–	–	–	–

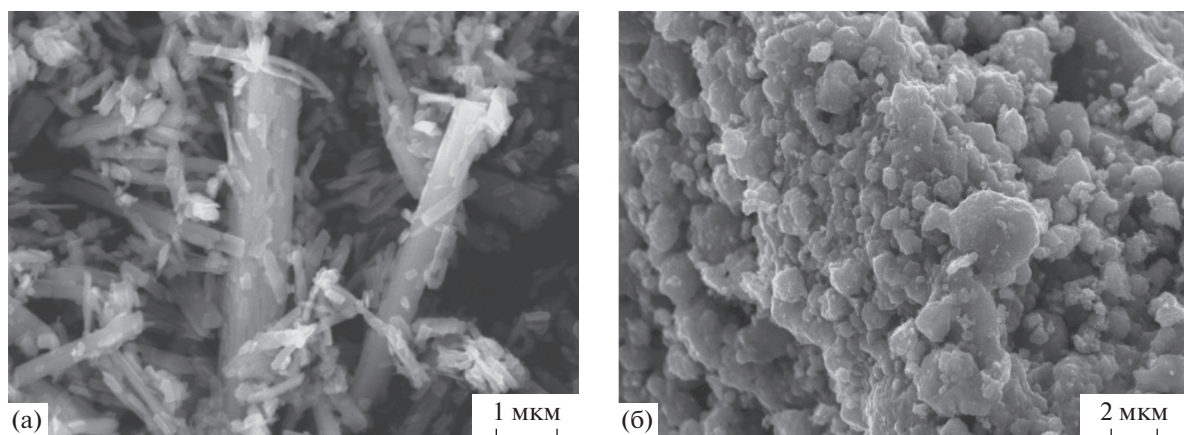


Рис. 2. СЭМ-изображения композитов MoO_3/C -0.25 (а) и MoO_3/C -2 (б).

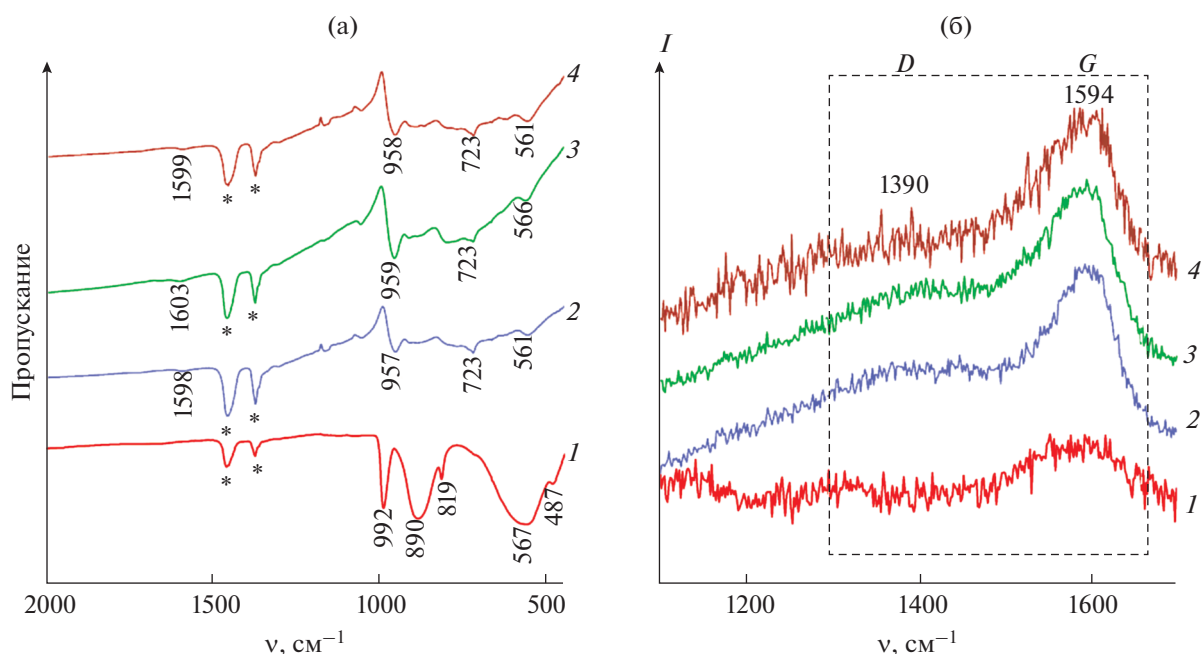


Рис. 3. ИК- (а) и КР-спектры (б) композитов MoO_3/C -0.25 (1), MoO_2/C -0.85 (2), MoO_2/C -1 (3), MoO_2/C -2 (4). Полосы вазелинового масла обозначены символом *.

при $957\text{--}959\text{ см}^{-1}$ фиксируются валентные колебания связей $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ оксида MoO_2 , колебания мостиковых связей $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ проявляются в интервале $500\text{--}900\text{ см}^{-1}$ [35]. Кроме того, в композитах MoO_2/C -0.85, MoO_2/C -1 и MoO_2/C -2 наблюдаются малоинтенсивные полосы при $1598\text{--}1603\text{ см}^{-1}$, характерные для деформационных колебаний адсорбированных молекул воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$ [36].

Наличие углерода в композитах MoO_2/C и MoO_3/C подтверждено методом КР-спектроскопии (рис. 3б). Стоит отметить, что в спектрах прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$ очевидного присутствия полос,

описывающих колебания атомов углерода, не наблюдается (рис. S2). Это указывает на то, что карбонизация пировиноградной кислоты, образующейся в процессе гидротермального разложения винной кислоты с формированием аморфного углерода, протекает только в процессе отжига прекурсора $\text{MoO}_n\text{-X}$ в инертной атмосфере. Подобное явление отмечали при синтезе композита на основе MoO_2 с использованием в качестве источника углерода глюкозы [37]. В КР-спектрах $\text{MoO}_n/\text{C-X}$ в интервале частот $1100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ наблюдаются типичные полосы для углеродных материалов [38]. При 1390 см^{-1} проявляется D-поло-

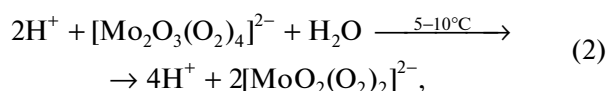
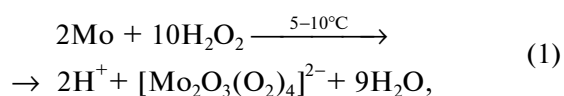
са, обусловленная колебаниями связей C—C с sp^3 -типом гибридизации и отражающая степень структурного беспорядка углеродсодержащей компоненты. G-полоса, свидетельствующая о наличии в композитах графитоподобного углерода и характеризующая колебания атомов углерода с sp^2 -типом гибридизации, фиксируется при 1594 см^{-1} . Отношение интенсивностей D- и G-полос (I_D/I_G) использовали для вычисления степени упорядоченности углеродной компоненты композитов. Для $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$, $\text{MoO}_2/\text{C}-0.85$, $\text{MoO}_2/\text{C}-1$, $\text{MoO}_2/\text{C}-2$ величина I_D/I_G равна 0.33, 0.69, 0.70, 0.74 соответственно. Увеличение показателя I_D/I_G с ростом содержания винной кислоты в реакционной массе указывает на образование дефектов и увеличение беспорядка в углеродной составляющей композитов $\text{MoO}_n/\text{C}-X$. Полученные данные хорошо согласуются с результатами РФА, свидетельствующими об уменьшении степени кристалличности композитов $\text{MoO}_n/\text{C}-X$ с ростом содержания винной кислоты в реакционной массе.

ТГ-ДСК-МС-анализ использовали для исследования термической стабильности композитов $\text{MoO}_n/\text{C}-X$ на воздухе, а также для количественного определения содержания углерода в составе композита (рис. 4). При термическом разложении композита $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ наблюдается убыль массы 0.4 вес. %. Процесс описывается сложным эндоэффектом, сопровождающим дегидратацию образца, и широким экзоэффектом с максимумами при 250 и 352°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, так как на плавно изменяющейся ТГ-кривой сложно выделить участки, отвечающие раздельному удалению воды и углерода. Термолиз нанокompозитов $\text{MoO}_2/\text{C}-X$ ($X \geq 0.85$) протекает в несколько стадий. Согласно ТГ-кривым композитов MoO_2/C , наблюдаемую убыль массы (3.6–4.0%) при температуре 20–220°C следует отнести к удалению адсорбционной воды. Процесс сопровождается слабым эндоэффектом при температуре 58–96°C. Присутствие адсорбционной воды в MoO_2/C (0.85–2) подтверждается данными ИК-спектроскопии. Дальнейшее нагревание нанокompозитов MoO_2/C сопровождается увеличением массы (3.9–5.5 вес. %) и сильным экзотермическим эффектом с максимумом при 315–326°C. При этом происходит одновременное окисление углеродной составляющей композита до CO_2 и оксида

MoO_2 до MoO_3 . Регистрируемый пик выделения молекулярного иона CO_2^+ ($m/z = 44$ а. е. м.) на кривой МС подтверждает наличие углерода в синтезированных соединениях. Сложная его форма, по-видимому, отражает особенности формирования композита с различным содержанием углерода в зависимости от содержания винной кислоты в реакционной массе. Формирование композита протекает согласно процессу созревания Оствальда (Ostwald-ripening process), включающему растворение термодинамически нестабильных мелких частиц MoO_2 , с последующей их рекристаллизацией на углеродной поверхности композита с образованием более крупных частиц [39]. Возможно, при этом происходит неоднородное распределение углерода в оксидной матрице композита. Анализ результатов термогравиметрии позволил оценить содержание углерода в нанокompозитах на основе диоксида молибдена, которое составляет 10.6, 10.6 и 9.7 вес. % для $\text{MoO}_2/\text{C}-0.85$, $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ и $\text{MoO}_2/\text{C}-2$ соответственно.

Результаты исследования текстурных характеристик композитов $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ и $\text{MoO}_2/\text{C}-X$ ($X \geq 0.85$) представлены на рис. 5. Согласно классификации ИЮПАК [40], полученные изотермы сорбции порошков $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ и $\text{MoO}_2/\text{C}-X$ относятся к IV типу, характерному для мезопористых материалов с петлей гистерезиса Н3 и Н4 соответственно. Гистерезис типа Н3 характерен для образцов, состоящих из плоскопараллельных частиц и имеющих щелевидные поры. Петля Н4 ассоциируется с наличием в соединении пор клиновидной формы. Установлено, что текстурные характеристики композитов $\text{MoO}_n/\text{C}-X$ зависят от содержания винной кислоты в реакционной массе (табл. 1). С увеличением содержания винной кислоты в реакционной массе наблюдается увеличение удельной площади поверхности образцов и объема пор $\text{MoO}_n/\text{C}-X$ ($S_{\text{БЭТ}}$ 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.

Согласно результатам комплексных исследований, предложен возможный механизм формирования композитов на основе оксидов молибдена (MoO_3/C , MoO_2/C):



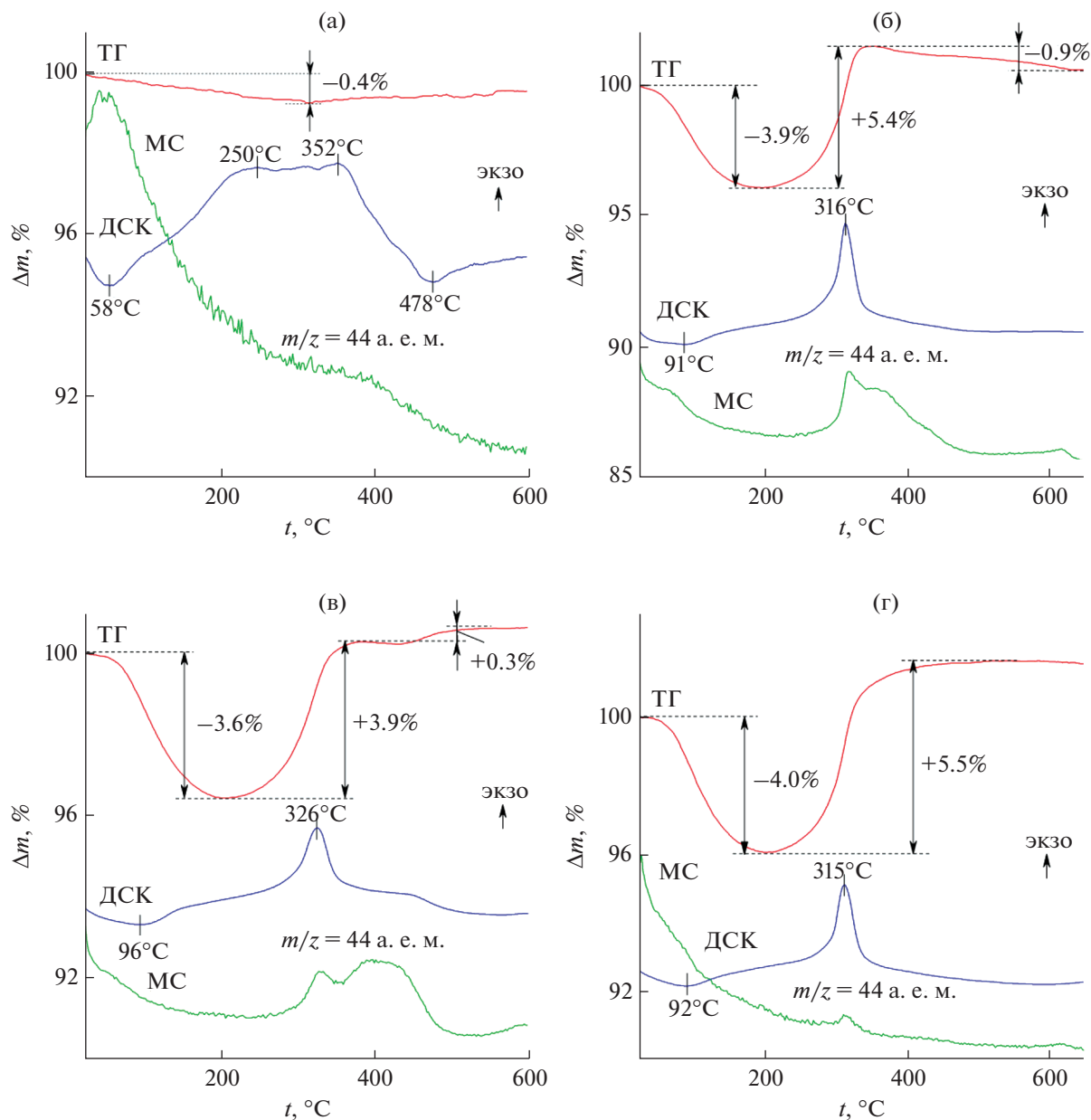
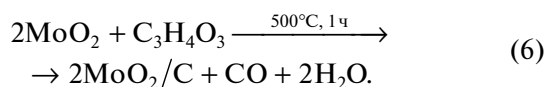
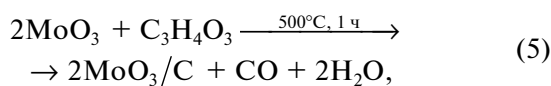
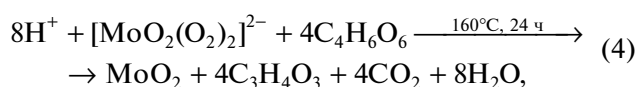
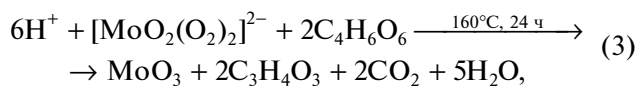


Рис. 4. Кривые ТГ-ДСК-МС композитов MoO_3/C -0.25 (а), MoO_2/C -0.85 (б), MoO_2/C -1 (в) и MoO_2/C -2 (г).



Первоначально растворением порошка металлического молибдена в H_2O_2 получают раствор пероксомолибденовой кислоты согласно реакциям (1), (2) [27]. Затем реакцию массу, представляющую собой смесь пероксомолибденовой и винной кислот, подвергают гидротермальной обработке. При низкой концентрации винной кислоты в реакционной смеси формируется MoO_3 (реакция (3)). Увеличение содержания винной кислоты в реакционном растворе приводит к восстановлению Mo^{6+} до Mo^{4+} с образованием MoO_2 (реакция (4)). Процесс сопровождается окислением винной кис-

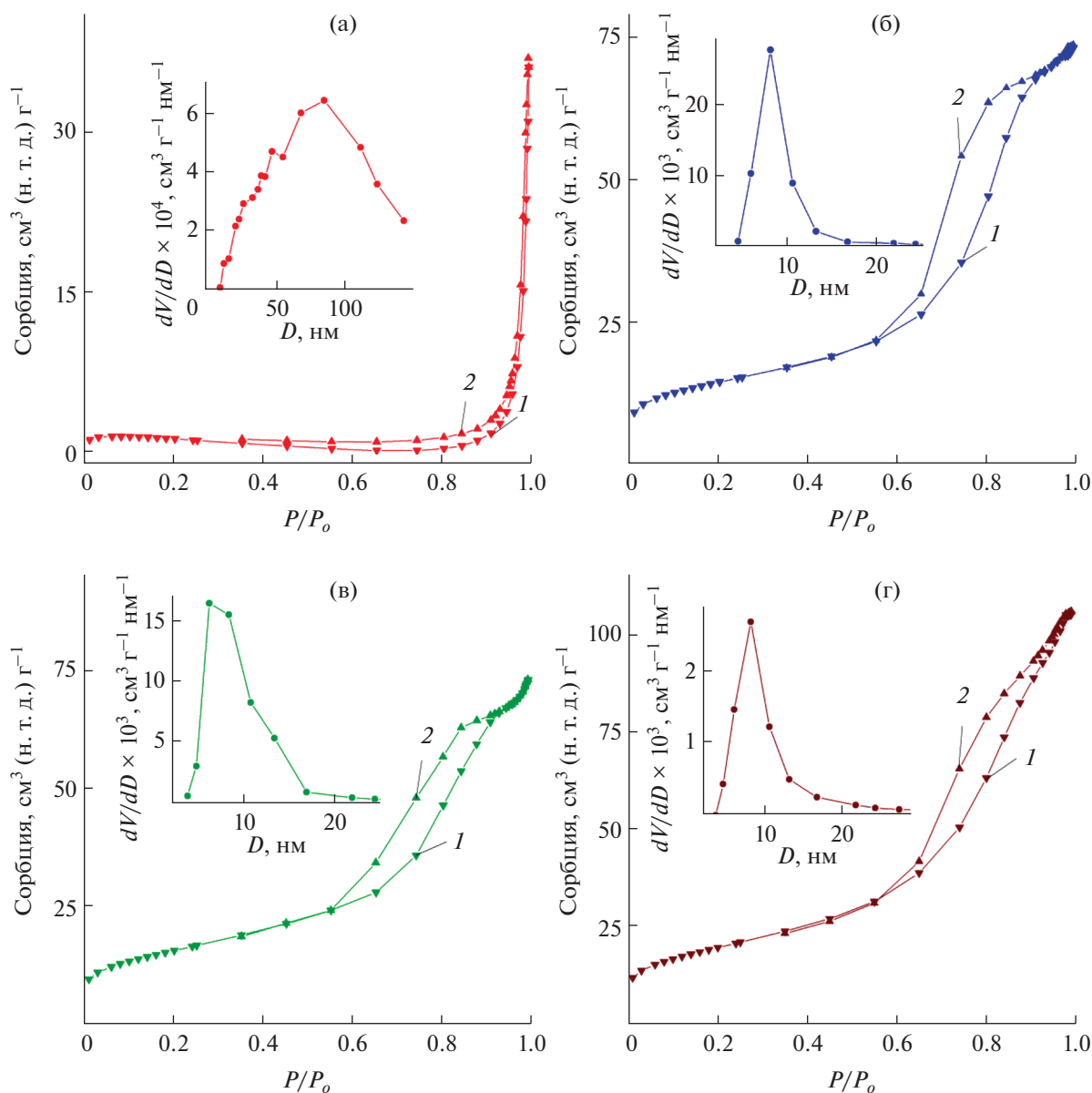


Рис. 5. Изотермы сорбции (1 – адсорбция, 2 – десорбция) и кривые распределения пор по размерам (вставки) композитов MoO₃/C-0.25 (а), MoO₂/C-0.85 (б), MoO₂/C-1 (в), MoO₂/C-2 (г).

лоты C₄H₆O₆ до пировиноградной кислоты C₃H₄O₃ [41]. Углеродная компонента композитов MoO₃/C, MoO₂/C образуется за счет разложения пировиноградной кислоты при прокаливании промежуточных продуктов (прекурсоров) в токе азота (реакции (5), (6)). Следует отметить, что винная кислота в процессе синтеза выступает в качестве многофункционального компонента – мягкого восстановителя и источника углерода. Равномерное распределение оксидной и углеродной составляющих композитов обеспечивается проведением реакции в условиях жидкофазного взаимодействия исходных реагентов.

Нанокompозит MoO₂/C-2, отличающийся высоким значением удельной поверхности и объемом пор, исследовали в качестве электродно-активного вещества для определения концентрации ионов калия в растворе. Для сравнения была также изучена электродная функция оксида MoO₂-2. Установлено, что в интервале 5 ≤ pH ≤ 6 электроды на основе MoO₂-2 и MoO₂/C-2 практически не реагируют на изменение концентрации ионов водорода (рис. S3). Поэтому поведение катионной функции электродного материала изучали при pH 6 (рис. 6а). Электроды на основе MoO₂-2 и MoO₂/C-2 реагируют на изменение концентра-

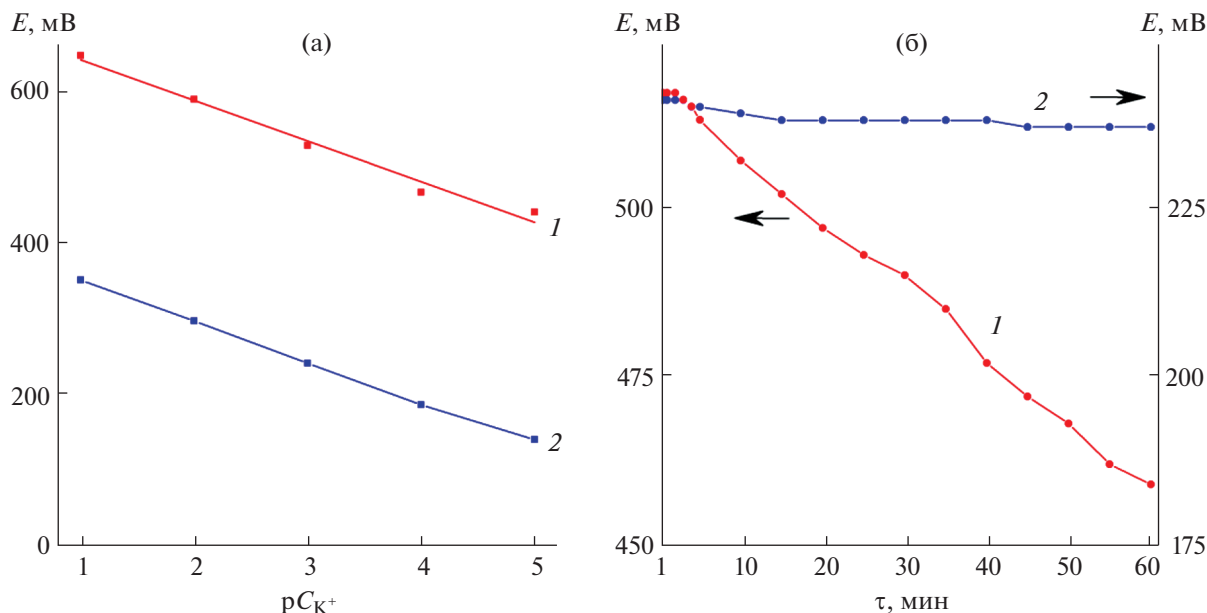
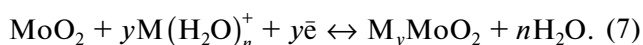


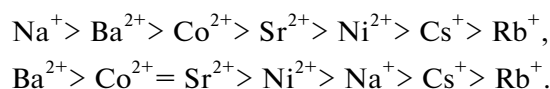
Рис. 6. Зависимости потенциала электродов на основе MoO_2 -2 (1) и MoO_2/C -2 (2) от концентрации ионов калия в растворе (а) и от времени выдержки в 10^{-3} М растворе хлорида калия (б).

ции ионов калия в интервале $1 \leq pC_{K^+} \leq 5$ с практически одинаковым значением углового коэффициента, равным 54, 53 мВ/ pC_{K^+} соответственно. Относительно низкий угловой коэффициент калибровочной кривой ионоселективных мембран на основе MoO_2 -2 и MoO_2/C -2 по сравнению с композитом MoO_2/C , полученным в присутствии глюкозы, связан, по-видимому, с невысоким значением удельной поверхности синтезированных композитов [42]. Образование твердого раствора описывает потенциалобразующую реакцию электродной функции композита MoO_2/C -2:



Время установления постоянного значения потенциала не зависит от состава электрода и составляет 0.5–1 мин. Однако с течением времени для электрода на основе MoO_2 -2 наблюдается монотонный спад потенциала (рис. 6б). При этом для электрода MoO_2/C -2 характерно изменение потенциала лишь в пределах погрешности измерений. Нами установлено, что стабильность электродно-активного материала на основе оксидов молибдена зависит от содержания углерода. Углерод, входящий в состав композита MoO_2/C , создает буферный слой, предотвращающий структурные изменения молибден-оксидной матрицы при потенциометрических измерениях, обеспечивая высокую электропроводность системы за счет образования проводящей сетки сопряженных связей.

Для установления влияния посторонних ионов на K^+ -функцию электродов были определены значения потенциометрических коэффициентов селективности ($K_{K^+/\text{M}^{n+}}$) в присутствии мешающих катионов (табл. S2). Мешающие катионы по степени их влияния на работу электродов на основе MoO_2 -2 и MoO_2/C -2 можно соответственно расположить в следующей последовательности:



Электроды на основе MoO_2 -2 и MoO_2/C -2 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 -2 в присутствии двухзарядных катионов значительно выше по сравнению с электродом, изготовленным из MoO_2 -2. Такое различие обусловлено структурными особенностями молибден-оксидной матрицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в гидротермальных условиях получены композиты MoO_3/C и MoO_2/C с использованием винной кислоты, выполняющей одновременно роль восстановителя и источника углерода. Установлено, что термическое поведение, текстурные характеристики (площадь удельной поверхности, объем пор), содержание углерода в

композитах зависят от молярного соотношения исходных компонентов в реакционной массе. Исследование ионоселективных свойств MoO_2 и MoO_2/C показало возможность их использования в качестве активного материала твердофазных ионоселективных электродов. Электроды на основе MoO_2 и MoO_2/C проявляют калийную функцию в интервале $1 \leq pC_{K^+} \leq 5$ с угловым коэффициентом, близким к теоретическому. Показано, что стабильность электродно-активного материала обеспечивается наличием углерода в его составе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН АААА-А19-119031890025-9. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений” (ЦКП “САОС”).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600864>

Таблица S1. Параметры элементарной ячейки, средний размер кристаллитов оксидов молибдена и текстурные характеристики соответствующих прекурсоров $\text{MoO}_n\text{-X}$.

Таблица S2. Коэффициенты селективности ионоселективного электрода на основе композитов $\text{MoO}_2\text{-2}$ и $\text{MoO}_2/\text{C-2}$.

Рис. S1. СЭМ-изображения композитов $\text{MoO}_2/\text{C-0.85}$, $\text{MoO}_2/\text{C-1}$.

Рис. S2. КР-спектры прекурсоров $\text{MoO}_3\text{-0.25}$, $\text{MoO}_2\text{-1}$, $\text{MoO}_2\text{-2}$.

Рис. S3. Зависимость потенциала электродов на основе $\text{MoO}_2\text{-2}$ и $\text{MoO}_2/\text{C-2}$ от pH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramana C.V., Mauger A., Julien C.M. // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2021. V. 67. № 3. P. 100533. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2021.100533>
2. Zakharova G.S., Schmidt C., Ottmann A. et al. // J. Solid State Electrochem. 2018. V. 22. № 5. P. 3651. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-4073-1>
3. Ou P., Zhou Q., Li J. et al. // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. P. 095044. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2e49>
4. Xi Q., Liu J., Wu Z. et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 480. P. 427. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.009>
5. Tahmasebi N., Khalildashti M. // Korean J. Chem. Eng. 2020. V. 37. № 3. P. 448. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0469-6>
6. Khandare L., Terdale S.S., Late D.J. // Adv. Device Mater. 2016. V. 2. № 2. P. 15. <https://doi.org/10.1080/20550308.2016.1221605>
7. Malik R., Joshi N., Tomer V.K. // Mater. Adv. 2021. V. 2. № 13. P. 4190. <https://doi.org/10.1039/D1MA00374G>
8. Hu H., Xu J., Deng C. et al. // Mater. Res. Bull. 2014. V. 51. P. 402. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.12.056>
9. Zeng X., Qin W. // Anal. Chim. Acta. 2017. V. 982. P. 72. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.05.032>
10. Chai D., Hu J., Li C. et al. // Mater. Lett. 2021. V. 228. P. 129368. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129368>
11. Xia Q., Zhao H., Du Z. et al. // Electrochim. Acta. 2015. V. 180. P. 947. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.042>
12. Kim H.-S., Cook J.B., Tolbert S.H. et al. // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. № 5. P. A5083. <https://doi.org/10.1149/2.0141505jes>
13. Sugimoto W., Ohnuma T., Murakami Y. et al. // Electrochem. Solid. State Lett. 2001. V. 4. № 9. P. A145. <https://doi.org/10.1149/1.1388995>
14. Li L., Sui H., Zhao K. et al. // Electrochim. Acta. 2018. V. 259. P. 188. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.171>
15. Al-Namshah K.S., Mohamed R.M. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 5. P. 6914. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.187>
16. Nagaraju P., Arivanandhan M., Alsalmeh A. et al. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 38. P. 22836. <https://doi.org/10.1039/C9RA10873D>
17. Chu Y., Xi B., Xiong S. // Chin. Chem. Lett. 2021. V. 32. № 6. P. 1983. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.10.024>
18. Liu Y., Zhang H., Ouyang P. et al. // Mater. Res. Bull. 2014. V. 50. P. 95. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.10.024>
19. Li X., Xiao Q., Gao Y. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 723. P. 1113. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.274>
20. Zeng L., Huang X., Chen X. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 107. P. 105558. <https://doi.org/10.1039/C6RA22792A>
21. Liu X., Wu D., Ji W. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 3. P. 968. <https://doi.org/10.1039/C4TA04373A>
22. Фаттахова З.А., Вовкомруб Э.Г., Захарова Г.С. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 41. [Fattakhova Z.A., Zakharova G.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.1134/S0036023621010022>]

23. *Hassan M.F., Gou Z.P., Chen Z. et al.* // *J. Power Sources*. V. 195. P. 2372.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.065>
24. *Zhang P., Zou L., Hu H. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 250. P. 219.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.066>
25. *Jiang J., Yang W., Wang H. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 240. P. 379.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.103>
26. *Liu X., Ji W., Liang J. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. № 38. P. 20570.
<https://doi.org/10.1039/C4CP02960G>
27. *Фаттахова З.А., Захарова Г.С.* // *Журн. неорганической химии*. 2020. Т. 65. № 4. С. 458. [*Fattakhova Z.A., Zakharova G.S.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 4. P. 480.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040051>]
28. *Xia Q., Zhao H., Du Z. et al.* // *J. Power Sources*. 2013. V. 226. № 107.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.080>
29. *Zakharova G.S., Singer L., Fattakhova Z.A. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 863. P. 158353.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158353>
30. *Подвальная Н.В., Захарова Г.С.* // *Журн. неорганической химии*. 2020. Т. 65. № 7. С. 880. [*Podval'naya N.V., Zakharova G.S.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 7. P. 967.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620070153>]
31. *Окунев М.С., Хитрова Н.В., Корниенко О.И.* // *Журн. аналит. химии*. 1982. Т. 37. № 1. С. 5.
32. *Patterson A.L.* // *Phys. Rev.* 1939. V. 56. № 10. P. 978.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
33. *Nazri G.-A., Julien C.* // *Solid State Ion.* 1992. V. 53–56. P. 376.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90403-C](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90403-C)
34. *Seguin L., Figlarz M., Cavagnat R. et al.* // *Spectrochim. Acta*. 1995. Part A. V. 51. № 8. P. 1323.
[https://doi.org/10.1016/0584-8539\(94\)00247-9](https://doi.org/10.1016/0584-8539(94)00247-9)
35. *Taghipour E., Tahmasebi N.* // *Mater. Today Commun.* 2021. V. 26. P. 102012.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102012>
36. *Макаatkун В.Н.* *Химия неорганических гидратов*. Мн.: Наука и техника, 1985. 246 с.
37. *Wang X., Liu Y., Zeng J. et al.* // *Ionics*. 2019. V. 25. P. 437.
<https://doi.org/10.1007/s11581-018-2765-2>
38. *Ferrari A.C., Robertson J.* // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 61. № 20. P. 14095.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
39. *Tang S., Yang L., Liu J. et al.* // *Mater. Res. Bull.* 2018. V. 102. P. 277.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.01.039>
40. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. № 4. P. 603.
<https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
41. *Chattaway F.D., Ray F.E.* // *J. Chem. Soc., Trans.* 1921. V. 119. P. 34.
<https://doi.org/10.1039/ct9211900034>
42. *Захарова Г.С., Фаттахова З.А.* // *Журн. неорганической химии*. 2021. Т. 66. № 10. С. 1387. [*Zakharova G.S., Fattakhova Z.A.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 10. P. 1469.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621100223>]