

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.478.01+661.571.1

ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРЫ СИНТЕЗА ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА
УГЛЕРОДА НА ЕГО АКТИВНОСТЬ ПРИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОМ
ПОЛУЧЕНИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

© 2022 г. Д. А. Козлов^{a, b}, К. А. Артамонов^a, А. О. Ревенко^a, К. М. Хазова^a,
Р. Г. Чумаков^c, А. В. Гаршев^{a, *}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^cНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: garshev@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 29.10.2021 г.

После доработки 26.11.2021 г.

Принята к публикации 30.11.2021 г.

Материалы на основе графитоподобного нитрида углерода ($g-C_3N_4$) активно исследуются как перспективные фотокатализаторы различных реакций, в том числе образования пероксида водорода. Исследовано влияние параметров синтеза $g-C_3N_4$, полученного термолизом меламина, мочевины и тиомочевины, на его состав и фотокаталитическую активность. Фотокаталитическая активность полученных материалов исследована как в окислительной реакции разложения органического красителя, так и восстановления кислорода с образованием пероксида водорода. Показано, что несмотря на результаты исследования, доказывающие неполноту поликонденсации после термолиза, полученные образцы демонстрируют высокие значения фотокаталитической активности. В работе продемонстрировано, что фотокаталитическая активность образцов, полученных при 550°C, в 2–4 раза выше, чем образцов, синтезированных при 500 и 600°C. Показано, что в случае получения $g-C_3N_4$ из тиомочевины максимальную активность фотокатализатор проявляет при синтезе на воздухе, тогда как в случае меламина и мочевины оптимальной атмосферой синтеза является азот.

Ключевые слова: графитоподобный нитрид углерода, фотокатализ

DOI: 10.31857/S0044457X22050105

ВВЕДЕНИЕ

Графитоподобный нитрид углерода ($g-C_3N_4$) является перспективным полупроводниковым материалом, который активно исследуется в последнее время и может быть использован как эффективный фотокатализатор [1–5], электрокатализатор [6–8], материал для светоизлучающих устройств [9] и суперконденсаторов [10]. $g-C_3N_4$ удовлетворяет многим требованиям, предъявляемым к фотокатализаторам, а именно: является термически и химически стабильным [11, 12], имеет подходящее расположение валентной зоны и зоны проводимости [13, 14], может быть синтезирован из доступных веществ, таких как меламин, мочевина, тиомочевина, дициандиамида [15, 16], а также имеет небольшую ширину запрещенной зоны, за счет чего поглощает излучение видимого диапазона. Благодаря таким свойствам графитоподобный нитрид углерода рассматривается как перспективный фотокатализатор для разложения воды с образованием газообразных кисло-

рода и водорода, восстановления CO_2 и окисления различных органических загрязнителей.

Одним из перспективных и активно исследуемых в последнее время фотокаталитических процессов является процесс генерации пероксида водорода [17–20]. Будучи безопасным для хранения, пероксид водорода является отличным экологически чистым окислителем, добавляется также в ходе процессов в органическом синтезе, биомедицине, биосенсорике [21–25]. Из-за отсутствия газообразной кислородно-водородной смеси при синтезе фотокаталитический способ получения пероксида водорода является потенциально более выгодным и экологически безопасным. Поскольку фотокаталитическое образование пероксида водорода связано с восстановлением кислорода, требуемые фотокатализаторы должны иметь высокий восстановительный потенциал фотогенерированных электронов. Для этих целей может подходить графитоподобный нитрид углерода вследствие высокого положения

зоны проводимости при небольшой ширине за-
прещенной зоны. Несмотря на то что материалы
на основе графитоподобного нитрида углерода
могут показывать высокую активность при фото-
каталитическом синтезе пероксида водорода,
большинство работ посвящено фотокатализу на
композитных материалах, тогда как исследова-
нию влияния параметров синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на его
свойства уделяется недостаточно внимания.

Исследования образования графитоподобного
нитрида углерода показали, что при использо-
вании мочевины и тиомочевины поликонденсация
 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ идет через образование меламин с после-
дующим формированием гептазиновых звеньев и
их дальнейшим соединением [15]. При этом как
состав, так и структура конечного нитрида угле-
рода зависит от полноты поликонденсации гепта-
зиновых звеньев, что определяется условиями
синтеза, такими как температура, продолжитель-
ность и атмосфера отжига.

В представленной работе изучено влияние не-
которых параметров синтеза графитоподобного
нитрида углерода на активность получаемых фо-
токатализаторов при генерации пероксида водо-
рода. Образцы были получены термолизом моче-
вины, меламин и тиомочевины на воздухе и в ат-
мосфере азота в интервале температур 500–
600°C. Поскольку температурный интервал, в ко-
тором формируется $g\text{-C}_3\text{N}_4$, близок к температуре
его разложения (~650°C), особое внимание в
представленной работе уделено оценке выхода
реакций синтеза образцов, полноте формирова-
ния графитоподобной структуры и концентрации
функциональных групп на поверхности. Полу-
ченные материалы были исследованы с точки
зрения состава и структуры, а их фотокатали-
тическая активность (ФКА) была измерена как в реак-
циях разложения модельного органического кра-
сителя, так и в реакциях фотокаталитического
образования пероксида водорода в водно-спир-
товой среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы графитоподобного нитрида углерода
были получены методом термического разложе-
ния органических прекурсоров с высоким содер-
жанием азота в составе (меламин, мочевина, тио-
мочевина). Навеску прекурсора массой 5 г поме-
щали в закрытый фарфоровый тигель и отжигали
при температуре 500–600°C в течение 1–4 ч в му-
фельной печи на воздухе или в трубчатой печи в
потоке азота. Во всех экспериментах скорость на-
грева составляла 5 град/мин. Полученные образ-
цы, содержащие $g\text{-C}_3\text{N}_4$, исследовали без даль-
нейшей очистки.

Исследование методом порошковой рентге-
новской дифракции проводили на дифрактомет-

ре с вращающимся анодом D/MAX 2500 (Rigaku,
Япония) в режиме отражения (геометрия Брегга–
Брентано) с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучения и
графитового монохроматора.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры
(РФЭС) регистрировали на установке ESCA син-
хротронной станции NanoPES (Курчатовский
источник синхротронного излучения НИЦ Кур-
чатовский институт), оснащенной полусфериче-
ским анализатором энергии электронов высокого
разрешения SPECS Phoibos 150 с монохроматиче-
ским источником рентгеновского излучения (AlK_{α} ,
энергия возбуждения 1486.61 эВ, $\Delta E = 0.2$ эВ)
[26]. Для измерения порошкообразные образцы
запрессовывали в индиевую фольгу и прикрепля-
ли к манипулятору.

ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-
фурье-спектрометре ALPHA (Bruker, Германия) в
диапазоне 400–4000 cm^{-1} в режиме нарушенного
полного внутреннего отражения. Содержание уг-
лерода, водорода и азота было измерено при по-
мощи CHN-анализатора EA 1108 (Carlo Erba In-
struments, Италия).

Измерения удельной площади поверхности
производили методом низкотемпературной сорб-
ции азота при $T = 77$ К на приборе NOVA 4200e
(Quantachrome, США). Предварительную дегаза-
цию образцов проводили при температуре 200°C
в вакууме в течение 2 ч. Полученные изотермы ад-
сорбции–десорбции были использованы для
определения величины удельной площади по-
верхности образцов по модели Брунауэра–Эмме-
та–Теллера.

При измерении кинетики фотокаталитическо-
го образования пероксида водорода к 2.5 мл вод-
ной суспензии фотокатализатора с концентраци-
ей 0.1 мг/мл добавляли 0.2 мл этанола и 0.3 мл
0.1 М раствора фосфатного буфера. Облучение
суспензии проводили при помощи УФ-лампы
(излучение с длиной волны 366 нм) прибора TLC
Visualizer 2 (CAMAG, Швейцария) при переме-
шивании. Концентрацию выделившегося перок-
сида водорода определяли по специфической
ферментной реакции окисления 3,3',5,5'-тетра-
метилбензидина (ТМБ) пероксидазой хрена, для
этого аликвоты объемом 60 мкл отбирали каждые
5 мин и добавляли в 96-луночный планшет со
смесью 204 мкл 0.1 М фосфатного буфера, 6 мкл
 5×10^{-5} М раствора пероксидазы хрена и 30 мкл
 10^{-3} М спиртового раствора ТМБ. Концентра-
цию окисленного ТМБ определяли спектрофотометрически с использованием спектрометра
SPECTROstar Nano (BMG Labtech, Германия) с
точностью ± 0.003 опт. ед.

Измерения фотокаталитических свойств по-
лученных образцов в реакции разложения мо-
дельного красителя метиленового синего прово-
дили с использованием ранее описанной измери-

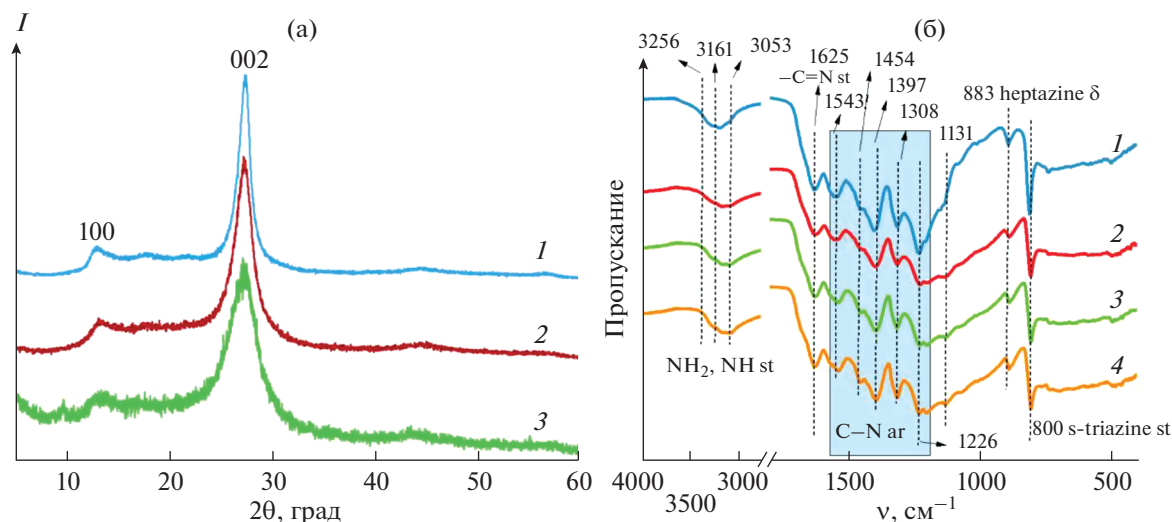


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных отжигом при 550°C в течение 1 ч на воздухе: 1 – меламина, 2 – тиомочевины, 3 – мочевины, 4 – меламина в азоте.

тельной установки проточного типа [27, 28]. Диспергированную навеску фотокатализатора облучали излучением УФ-диапазона с помощью погруженной в реакционную смесь цилиндрической ртутной лампы высокого давления мощностью 5.5 Вт. В качестве модельного красителя использовали метиленовый синий с концентрацией 25 мг/л. Во время эксперимента при помощи перистальтического насоса производился непрерывный отбор проб и перекачивался через U-образную кювету, в которой каждые 3 с измерялся спектр оптического поглощения. Спектры измеряли при помощи ксеноновой лампы HRX-2000 (Ocean Optics, США) мощностью 500 Вт и спектрофотометра QE65000 (Ocean Optics, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ проводили как на воздухе, так и в атмосфере азота при температурах $500\text{--}600^\circ\text{C}$. При этом увеличение продолжительности и температуры отжига приводило к уменьшению выхода продукта для всех прекурсоров.

Таблица 1. Результаты CHN-анализа образцов, полученных отжигом различных прекурсоров при 550°C в атмосфере азота в течение 4 ч

Прекурсор	C	N	H	N/C
	ат. %			
Меламин	35	51	14	1.46
Мочевина	32	43	25	1.35
Тиомочевина	37	54	9	1.46

Использование мочевины в качестве прекурсора в процессе отжига в течение 4 ч при 600°C приводило к ее полному разложению на воздухе, тогда как тиомочевина в данных условиях полностью разлагалась в азоте. Все полученные образцы представляют однофазный нитрид углерода с гептазиновой структурой, типичные дифрактограммы $g\text{-C}_3\text{N}_4$ представлены на рис. 1а. По результатам рентгенофазового анализа (РФА) образцов, синтезированных из меламина, зарегистрированы пики с меньшими полуширинами, что, вероятно, вызвано увеличением областей когерентного рассеяния и уменьшением количества дефектов в структуре. В случае использования мочевины и тиомочевины в качестве прекурсоров рефлексы на дифрактограмме значительно уширены, что свидетельствует о слабой упорядоченности структуры полученных образцов.

ИК-спектроскопия полученных образцов также подтверждает образование графитоподобного нитрида углерода (рис. 1б). В спектрах всех образцов присутствуют колебания связей --C=N (1625 cm^{-1}), колебания, соответствующие гептазиновому (883 cm^{-1}) и триазиновому фрагментам (800 cm^{-1}), колебания ароматических колец ($1550\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$), а также остатков неконденсированных промежуточных продуктов реакции, содержащих --NH - и --NH_2 -группы ($3300\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$). Наличие аминогрупп указывает на то, что процесс поликонденсации полностью не завершился.

По результатам CHN-анализа (табл. 1), полученные образцы содержат в составе водород, а доля азота завышена по сравнению с номинальным составом $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($N/C = 1.33$) и лежит в диапазоне $1.35\text{--}1.46$. Такие значения N/C , как и результаты ИК-спектроскопии, указывают на наличие в

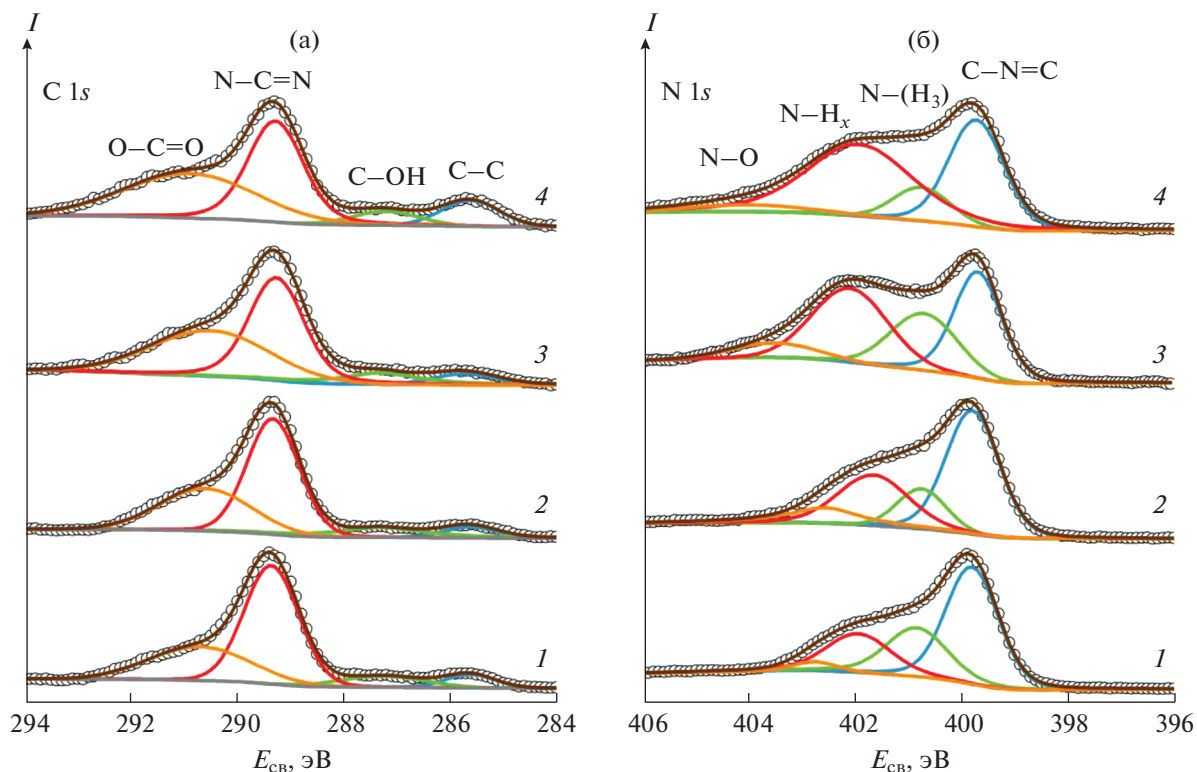


Рис. 2. Рентгеновские фотоэлектронные спектры линий C1s (а) и N1s (б) образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных отжигом при 550°C в течение 1 ч: 1 – мочевины на воздухе, 2 – меламин в азоте, 3 – тиомочевины на воздухе, 4 – тиомочевины в азоте.

структуре $g\text{-C}_3\text{N}_4$ неконденсированных фрагментов при термолитизе органических прекурсоров. Тем не менее в случае поликонденсированных одномерных цепей гептазиновых звеньев состав близок к $\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_4$ ($\text{N}/\text{C} = 1.5$), что превышает полученные нами значения и указывает на наличие в структуре двумерных слоев нитрида углерода с гептазиновой структурой.

Неполное соединение поликонденсированных гептазиновых цепей в двумерные слои также подтверждается результатами РФЭС (рис. 2, табл. 2). Так, в спектрах РФЭС в области энергии

связи линии C1s присутствует основной пик, соответствующий углероду в структуре $g\text{-C}_3\text{N}_4$, а именно N-C=N (289.3 эВ), а также пики дополнительных примесей на поверхности: C-C (285.6 эВ), C-OH (287.2 эВ), O-C=O (291 эВ). В спектрах РФЭС в области энергии связи линии N1s присутствуют пики, отвечающие атомам азота в графитоподобном нитриде углерода: C-N=C (399.7 эВ) и $\text{N-(C}_3)$ (400.7 эВ), а также NH_x (401–402 эВ) и N-O (402–403 эВ), соответствующие азоту в примесях и функциональных группах на поверхности. Таким образом, с учетом результа-

Таблица 2. Результаты количественного анализа РФЭС образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных термолитизом различных прекурсоров

Прекурсор, атмосфера отжига	Доля атомов углерода по РФЭС, %				Доля атомов азота по РФЭС, %			
	O-C=O	N-C=N	C-OH	C-C	C-N=C	N-(C ₃)	N-H _x	N-O
Мочевина, воздух	29	56	8	6	49	14	27	11
Меламин, азот	32	52	10	5	51	25	21	3
Тиомочевина, воздух	40	46	9	6	34	24	35	8
Тиомочевина, азот	41	42	6	11	36	11	48	5

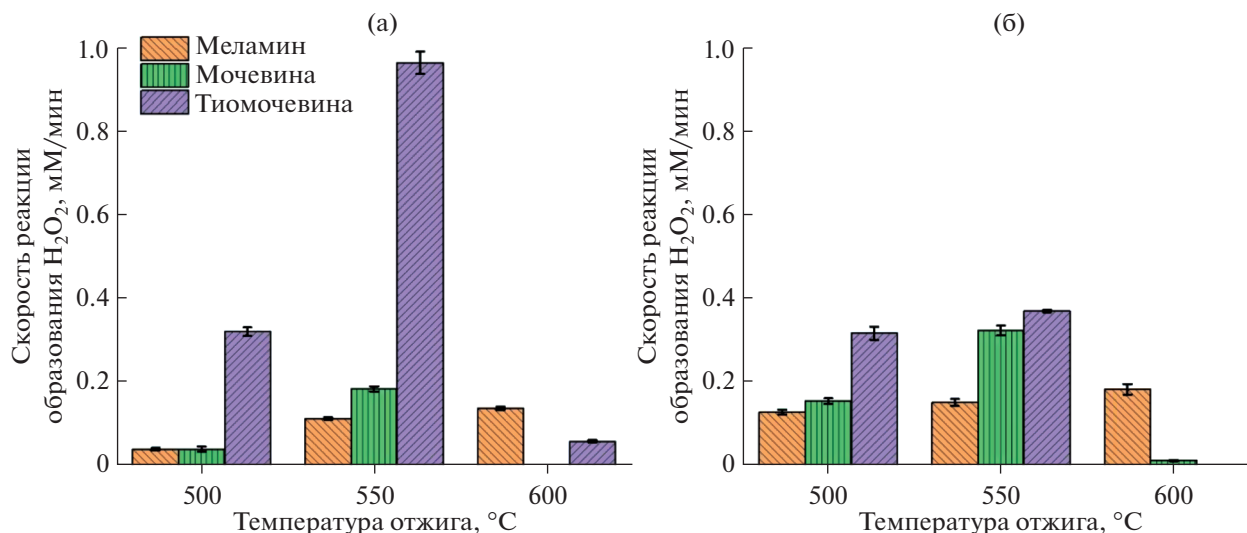


Рис. 3. Зависимости скорости реакции образования пероксида водорода от температуры синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на воздухе (а) и в атмосфере азота (б) в течение 4 ч.

тов СНН-анализа, ИК-спектроскопии и РФЭС можно заключить, что в полученных образцах присутствует значительная доля не полностью конденсированных гептазиновых слоев.

Исследование ФКА полученных образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ проводили в реакции разложения модельного красителя метиленового синего и фотокаталитического восстановления кислорода, растворенного в водно-спиртовой смеси, до пероксида водорода. Поскольку положения валентной зоны и зоны проводимости нитрида углерода имеют

более отрицательный потенциал по сравнению с оксидными полупроводниками, фотогенерированные электроны могут активно участвовать в реакциях восстановления.

На рис. 3 показаны значения констант скоростей фотокаталитического образования пероксида водорода в присутствии катализаторов, полученных отжигом на воздухе и в азоте в течение 4 ч. В случае образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных отжигом мочевины, большие значения скоростей реакции наблюдаются при синтезе в атмосфере азота. Это может быть связано с меньшей стабильностью полученных образцов к окислению и дальнейшему разложению в процессе синтеза, что также подтверждается низкими выходами реакций образования $g\text{-C}_3\text{N}_4$ из мочевины на воздухе по сравнению с атмосферой азота. Образцы, полученные из тиомочевины, напротив, имеют большую активность после синтеза в атмосфере азота. Сравнение спектров РФЭС показало, что при синтезе в атмосфере азота образцы $g\text{-C}_3\text{N}_4$ из тиомочевины имеют в составе значительно больше аминогрупп, что указывает на меньшую поликонденсацию по сравнению с образцами из тиомочевины, полученными на воздухе.

Полученные из меламина образцы $g\text{-C}_3\text{N}_4$ демонстрируют меньшие значения константы образования H_2O_2 по сравнению с образцами, полученными из других прекурсоров. Несмотря на большую, по данным РФА, кристалличность образцов, полученных термолизом меламина, они имеют сравнительно низкую активность, что можно объяснить малой удельной площадью поверхности. Так, по данным низкотемпературной

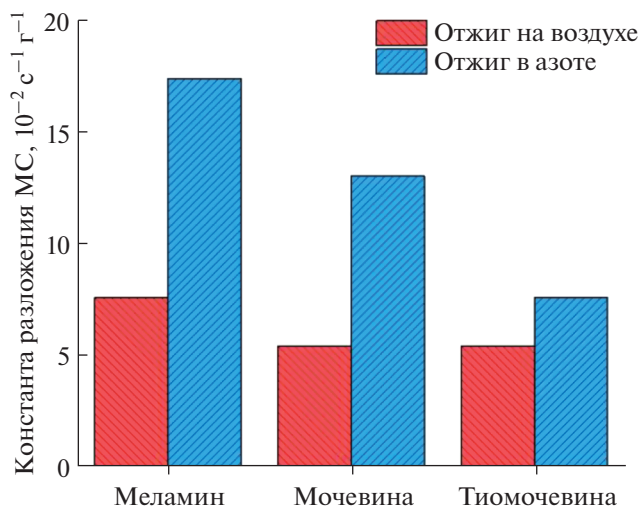


Рис. 4. Константы скорости реакции фотокаталитического разложения метиленового синего в присутствии фотокатализаторов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных отжигом в различной атмосфере при 550°C в течение 1 ч.

сорбции азота, образец $g-C_3N_4$, полученный термоллизом меламин при $550^\circ C$ в течение 4 ч в атмосфере азота, имеет удельную площадь поверхности $\sim 8 \text{ м}^2/\text{г}$, тогда как полученные в аналогичных условиях из мочевины и тиомочевины образцы $g-C_3N_4$ – 26 и $23 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно.

Исследование фотокаталитической активности полученных образцов $g-C_3N_4$ в реакции разложения модельного красителя метиленового синего (рис. 4) показало, что для образцов, полученных в азоте, характерны большие значения константы разложения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние параметров синтеза графитоподобного нитрида углерода, полученного из различных прекурсоров, на его фотокаталитическую активность. Показано, что выбранные условия синтеза не обеспечивают полноту поликонденсации графитоподобной структуры: во всех представленных образцах присутствует значительная доля аминогрупп на поверхности. Тем не менее полученные образцы обладают высокой фотокаталитической активностью в реакциях образования пероксида водорода (до $1 \text{ мМ}/\text{мин}$) и разложения метиленового синего ($1.8 \times 10^{-1} \text{ г}^{-1} \text{ с}^{-1}$), а ключевыми параметрами, определяющими ФКА $g-C_3N_4$, являются температура и атмосфера синтеза. В случае образцов, полученных из меламин и мочевины, большую активность проявляют продукты, синтезированные в атмосфере азота, тогда как при использовании тиомочевины в качестве прекурсора максимальная активность наблюдается при синтезе на воздухе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90333. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП МГУ “Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование”, приобретенного МГУ им. М.В. Ломоносова по программе обновления приборной базы в рамках национального проекта “Наука” и в рамках Программы развития МГУ им. М.В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Y.M., An C.W., Zhang D.F. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 679. <https://doi.org/10.1134/S0036023621050223>
2. Zhu J., Xiao P., Li H. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 19. P. 16449. <https://doi.org/10.1021/am502925j>
3. Cao S., Low J., Yu J. et al. // Adv. Mater. 2015. V. 27. № 13. P. 2150. <https://doi.org/10.1002/adma.201500033>
4. Wang X., Blechert S., Antonietti M. // ACS Catal. 2012. V. 2. № 8. P. 1596. <https://doi.org/10.1021/cs300240x>
5. Chebanenko M.I., Zakharova N.V., Popkov V.I. // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. № 4. P. 494. <https://doi.org/10.1134/S1070427220040035>
6. Chebanenko M.I., Zakharova N.V., Lobinsky A.A. et al. // Semiconductors. 2019. V. 53. № 16. P. 2072. <https://doi.org/10.1134/S106378261912008X>
7. Wang L., Daoud W.A. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 324. P. 532. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.110>
8. Shinde S.S., Sami A., Lee J.-H. // ChemCatChem. 2015. V. 7. № 23. P. 3873. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500701>
9. He L., Fei M., Chen J. et al. // Mater. Today. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.06.008>
10. Zhou S.-X., Tao X.-Y., Ma J. et al. // Vacuum. 2018. V. 149. P. 175. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.12.019>
11. Yan S.C., Li Z.S., Zou Z.G. // Langmuir. 2009. V. 25. № 17. P. 10397. <https://doi.org/10.1021/la900923z>
12. Gillan E.G. // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 12. P. 3906. <https://doi.org/10.1021/cm000570y>
13. Zheng Y., Lin L., Wang B. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 44. P. 12868. <https://doi.org/10.1002/anie.201501788>
14. Li X., Yu J., Low J. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 6. P. 2485. <https://doi.org/10.1039/C4TA04461D>
15. Papailias I., Giannakopoulou T., Todorova N. et al. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 358. P. 278. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.097>
16. Zhao Z., Sun Y., Luo Q. et al. // Sci. Rep. 2015. V. 5. № 1. P. 14643. <https://doi.org/10.1038/srep14643>
17. Hou H., Zeng X., Zhang X. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. № 40. P. 17356. <https://doi.org/10.1002/anie.201911609>
18. Chu C., Huang D., Zhu Q. et al. // ACS Catal. 2019. V. 9. № 1. P. 626. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03738>
19. Shiraiishi Y., Kanazawa S., Kofuji Y. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. № 49. P. 13454. <https://doi.org/10.1002/anie.201407938>

20. *Sahel K., Ellselami L., Mirali I. et al.* // Appl. Catal., B: Environ. 2016. V. 188. P. 106.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.044>
21. *Dong H., Guan X., Wang D. et al.* // Chemosphere. 2011. V. 85. № 7. P. 1115.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.029>
22. *Bacocchi R., Boni M.R., D'Aprile L.* // J. Hazard. Mater. 2004. V. 107. № 3. P. 97.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.09.008>
23. *Jóźwiakowski K., Marzec M., Fiedurek J. et al.* // Sep. Purif. Technol. 2017. V. 173. P. 357.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.047>
24. *Wang T., Yang L., Zhang B. et al.* // Colloids Surf., B: Biointerfaces. 2010. V. 80. № 1. P. 94.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.05.041>
25. *Simonova O.R., Zdanovich S.A., Zaitseva S.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1006.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620070207>
26. *Lebedev A.M., Menshikov K.A., Nazin V.G. et al.* // J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. № 5. P. 1039.
<https://doi.org/10.1134/S1027451021050335>
27. *Lebedev V.A., Sudin V.V., Kozlov D.A. et al.* // Nanotechnologies Russ. 2016. V. 11. № 1–2. P. 20.
<https://doi.org/10.1134/S1995078016010092>
28. *Kozlov D.A., Shcherbakov A.B., Kozlova T.O. et al.* // Molecules. 2019. V. 25. № 1. P. 154.
<https://doi.org/10.3390/molecules25010154>