

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.654

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ СУЛЬФИДА СЕРЕБРА

© 2023 г. С. И. Садовников*

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

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

Поступила в редакцию 21.11.2022 г.

После доработки 28.12.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

Гидротермальным методом при температуре от 373 до 453 К в водных и спиртовых растворах нитрата серебра, сульфида и цитрата натрия, серы и тиокарбамида синтезированы порошки сульфида серебра с субмикрон- и микрометровым размером частиц. Кристаллическая структура синтезированных порошков, морфология, состав и размер частиц сульфида серебра проанализированы методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского анализа и газовой адсорбции. Частицы порошков имеют сходную морфологию в виде прямоугольных параллелепипедов и кубов со сглаженными ребрами, размер частиц порошков зависит от условий синтеза и составляет от ~500 до 2000 нм.

Ключевые слова: сульфид серебра, гидротермальное синтез, размер и морфология частиц, EDX-анализ

DOI: 10.31857/S0044457X22602000, EDN: SNAAWI

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется получению сульфида серебра как перспективного полупроводникового материала. Большие усилия направлены на разработку методов синтеза наноструктурированного сульфида серебра в виде нанокристаллических порошков, тонких пленок, коллоидных растворов [1]. Основным методом синтеза разных форм наноструктурированного сульфида серебра является осаждение из водных растворов, хотя этот метод при достаточно больших концентрациях исходных реагентов позволяет получать и крупнокристаллические порошки Ag_2S [1]. Принципиальным отличием гидротермального синтеза от других методов является возможность получения как нанокристаллических, так и крупнокристаллических сульфидов с разной регулируемой морфологией частиц.

В последнее пятилетие в литературе опубликованы десятки работ по гидротермальному синтезу нано- и крупнокристаллических частиц сульфида серебра с различной морфологией, а также работ по синтезу композитов на основе сульфида серебра [2–8]. Гидротермальное синтез является одним из наиболее перспективных методов синтеза порошков с контролируемыми размерами и морфологией. Важным преимуществом гидротермального синтеза является ускоренное взаимодействие между твердыми и жидкими частицами, а также образование чистых и однородных одно-

фазных сульфидных материалов. Благодаря использованию повышенных температур и давления достигается ускоренная кинетика реакций сульфидообразования. Это особенно важно для сульфида серебра, который обладает фазовыми превращениями в достаточно узком температурном интервале. Согласно [4, 5], гидротермальное синтез композитных сульфидных наночастиц с контролируемым размером и морфологией обеспечивает получение сульфидных $\text{Ag}/\text{Au}/\text{Si}$ -материалов, обладающих стабильными и регулируемые флуоресцентными эмиссионными свойствами с желто-зеленым свечением в области 400–580 нм. Покрытые кремнеземом нанокластеры серебра $\text{SiO}_2@\text{AgNCs}$ были созданы для флуоресцентного обнаружения ионов S^{2-} [9].

В результате исследований, проведенных в работах [10, 11], были успешно получены многогранные частицы, включая гранецентрированные кубические сульфидные кристаллы. В частности, в работе [11] термическим разложением металлоорганического прекурсора $\text{Ag}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) получены кристаллы Ag_2S . Гидротермальное синтез [11] был усовершенствован в работе [12] путем изменения соотношения концентраций AgNO_3 и $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ в водных растворах и добавления бромида цетилтриметиламмония $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$. Согласно [12], совместное действие бромида цетилтриметиламмония и тиокарбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ отвечает за формирование специфиче-

ской морфологии получаемых кристаллов Ag_2S – от сферической до кубической. Большинство частиц Ag_2S , полученных в работе [12], выглядело шестиугольными.

Авторы работы [13] получили листовидные нанопластины Ag_2S гидротермальным методом в смеси спиртового раствора CS_2 с водным раствором AgNO_3 и NH_3 . Сероуглерод CS_2 был использован как источник серы.

Монодисперсные наночастицы Ag_2S с контролируемым размером были успешно синтезированы с помощью такого варианта гидротермального синтеза как термолиз ксантатов серебра, служащих источником серебра и серы [14]. В работе [14] термолиз проводили без использования поверхностно-активных веществ и растворителей.

В работе [15] частицы Ag_2S в форме зерен риса были получены реакцией между $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ и Na_2S в присутствии поливинилпирролидона с помощью гидротермального метода. Смесь растворов подвергали термообработке при температуре 433 К в течение 10 ч. Согласно [15], образование рисообразных частиц Ag_2S зависит в основном от типа источника серебра, влияния пирролидоновых колец, продолжительности реакции и температуры.

Крупные частицы Ag_2S в форме зерен риса были также синтезированы гидротермальным химическим осаждением из водной реакционной смеси нитрата серебра, сульфида натрия и цитрата натрия с концентрацией 0.05, 0.4 и 0.005 моль/л соответственно [16]. Реакционную смесь нагревали в закрытом сосуде при температуре 373 К под давлением $\sim 2 \times 10^5$ Па в течение 2 ч. Синтезированный порошок Ag_2S содержал отдельные рисообразные частицы длиной ~ 2000 нм и шириной ~ 400 нм.

Крупнокристаллический порошок Ag_2S получен гидротермальным синтезом в закрытом сосуде при 453 К в течение 4 ч из водного раствора AgNO_3 и тиокарбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ как источника серы. Давление насыщенного пара над раствором достигало $\sim 1 \times 10^6$ Па [17].

В последнее время гидротермальным синтезом применяется для получения композитных материалов на основе сульфида серебра. Например, в работе [18] композитные наночастицы AgBiS_2 на основе сульфида серебра были приготовлены гидротермальным методом при температуре 473 К в течение 12, 48 и 72 ч. Для синтеза использовали водный раствор AgNO_3 и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и L-цистеин $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ как источник ионов серы.

Жидкофазный синтез частиц сульфида серебра в диапазоне размеров от 40–50 до ~ 1000 и более нм осуществлен в работе [19] путем изменения соотношения между концентрациями нитрата серебра, сульфида натрия и цитрата натрия.

В работе [20] наноструктуры Ag_2S были синтезированы в таких растворителях, как олеиламин $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$ и смесь октадецена $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ и додекантиола $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ с использованием диэтилдитиолкарбамата серебра $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Ag}$ как источника ионов серебра с помощью термического разложения реакционной смеси при температуре от 398 до 498 К при пропускании азота через смесь в течение 1 ч. Гидротермальным методом в совокупности с капиллярным эффектом был использован для получения сэндвичевой структуры $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AgVO}_3$ @графен, предназначенной для фотокатализа [21]. Благодаря примененному гидротермальному синтезу, в этой композитной структуре слой сульфида серебра, закрепленный на внешней стенке графенового слоя, обеспечивает ее высокую фотокаталитическую активность. В работе [22] гидротермальным методом был использован при синтезе наночастиц сульфида серебра из водных растворов нитрата серебра AgNO_3 и сульфида натрия Na_2S , взятых в соотношении 2 : 1. Реакционную смесь нагревали до 408 К в течение 24 ч.

Гидротермальным и сольвотермальным синтезом являются самыми многообещающими методами получения сульфида серебра в виде достаточно больших объектов с различной морфологией (листовидные нанопластины, пластинчатые или звездообразные кристаллиты, ограненные кристаллы, тетраэдрические и гексагональные частицы, пустотелые частицы и т.д.). Такие объекты имеют размер от сотен нанометров до десятков микрометров.

В настоящей работе изучен гидротермальным синтезом крупнокристаллических порошков сульфида серебра с использованием реакционных смесей из нитрата серебра как источника ионов серебра и сульфида натрия, элементарной серы или тиокарбамида как источников ионов серы. Полученный гидротермальным синтезом сульфид серебра может быть использован для повышения фотокаталитического выделения водорода из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ [23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидротермальным синтезом сульфида серебра проводили в водных или спиртовых реакционных смесях. В спиртовых смесях в качестве растворителя использовали этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, во всех случаях в качестве источника ионов серебра – нитрат серебра AgNO_3 . Источником ионов серы S^{2-} служили сульфид натрия Na_2S , элементарная сера S или тиокарбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, выполняющий также роль комплексообразователя. При синтезе в водном растворе применяли цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (Na_3Cit) в качестве стабилизато-

Таблица 1. Состав реакционных смесей, температура (T) и длительность (τ) гидротермального синтеза сульфида серебра, удельная поверхность (S_{sp}) и средний размер частиц ($D_{БЭТ}$ и $D_{СЭМ}$) синтезированных порошков

№ порошка	Растворитель	Концентрация реагентов в реакционной смеси, ммоль/л					Условия синтеза		S_{sp} (M^2/g)	Размер D частиц, нм	
		AgNO ₃	Na ₂ S	Na ₃ Cit	S	(NH ₂) ₂ CS	T , К	τ , ч		$D_{БЭТ}$	$D_{СЭМ}$
1	Вода	0.05	0.4	0.005	—	—	373	2	0.9305	890	1000
2*	ЭГ***	0.05	—	—	0.05	—	423	4	0.5835	1420	1200–1500
3**	ЭГ	0.05	—	—	0.05	—	423	16	1.6274	510	600–900
4	Вода	0.05	—	—	0.05	—	453	4	1.0272	810	1000–2000
5	Вода	0.05	—	—	—	0.05	453	4	0.4501	1840	1500–1700

*Двухфазный порошок наряду с α -Ag₂S содержит 8 вес. % металлического серебра.

**Двухфазный порошок наряду с α -Ag₂S содержит 9 вес. % металлического серебра.

***ЭГ – этиленгликоль C₂H₆O₂.

ра. Состав реакционных смесей приведены в табл. 1.

Для того, чтобы реакция сульфидообразования в спиртовом растворе не протекала при нормальных условиях, а начиналась только в автоклаве, в качестве источника ионов серы S²⁻ была выбрана элементарная сера S. В спиртовых растворах для снижения температуры сульфидообразования в качестве среды синтеза использовали этиленгликоль C₂H₆O₂.

Сливание и последующее перемешивание исходных реагентов проводили с помощью магнитной мешалки ЭКРОС-6100 в течение 1 ч в темноте при красном освещении. Подготовленную реакционную смесь переливали в вакуум-плотный тefлоновый стакан объемом 50 мл, в котором непосредственно проводили гидротермальный синтез. Для этого закрытый тefлоновый стакан с реакционной смесью помещали в специально изготовленный по размерам тefлонового стакана толстостенный стальной реактор с закручивающейся стальной крышкой. Такая закрытая система исключала контакт с внешней средой и возможное испарение раствора, обеспечивала полное сохранение реакционного раствора во время гидротермального синтеза. Стальной реактор с тefлоновым стаканом, заполненным реакционной смесью, в течение 1 ч нагревали до требуемой температуры синтеза и затем выдерживали при температуре от 373 до 453 К на протяжении 2, 4 или 16 ч (табл. 1).

Все полученные порошки изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре STADI-P (STOE, Germany) в CuK_{α1}-излучении. Рентгеновские измерения проводили в интервале углов $2\theta = 20^\circ$ – 95° с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$. Время сканирования при рентгеновских измерениях подбиралось индивидуально для каждого синтезированного порошка и составляло 50 с в точке

для порошка 1, 20 с для порошков 2, 3 и 4 и 15 с для порошка 5. Качественный и количественный фазовый состав порошков оценивали с помощью программного пакета Match! Version 1.10 [24]. Определение параметров кристаллической решетки и окончательное уточнение структуры синтезированных порошков сульфида серебра проводили с помощью программного пакета X'Pert HighScore Plus [25].

Удельную поверхность порошков S_{sp} определяли газовой-адсорбционным методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [26] с помощью анализатора площади поверхности Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03.t) и по ней оценивали средний размер D неагломерированных частиц осажденных порошков. В приближении одинакового размера и шарообразной формы всех частиц средний размер частиц $D = 6/\rho S_{sp}$ ($\rho = 7.25$ г/см³ – плотность сульфида серебра). Такая оценка дает размер частиц, усредненный по объему (табл. 1).

Микроструктуру, размер частиц и элементный химический состав порошков Ag₂S изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL-JSM LA 6390 с анализатором JED 2300 Energy Dispersive X-ray Analyzer.

Температуру и энтальпию фазового перехода акантит–аргентит определяли методом ДТА–ДТГ на термоанализаторе Setaram SETSYS Evolution 1750. Измерения проводили в потоке аргона Ar 20 мл/мин в области температур 293–493 К со скоростью нагрева 5 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы порошков сульфида серебра, полученных гидротермальным синтезом, показаны на рис. 1. Количественное уточнение дифракционных результатов и сравнение с данными [16]

показали, что порошки **1**, **4** и **5**, синтезированные в водных растворах, содержат только моноклинный (пр. гр. $P2_1/c$) сульфид серебра со структурой акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. Кристаллическая решетка моноклинного сульфида серебра имеет следующие параметры: $a = 0.4224\text{--}0.4226$ нм, $b = 0.6922\text{--}0.6928$ нм, $c = 0.9524\text{--}0.9532$ нм, $\beta = 125.54^\circ\text{--}125.57^\circ$.

Порошки **2** и **3** являются двухфазными и наряду с моноклинным сульфидом серебра содержат кубическое (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) металлическое серебро Ag в количестве 8 и 9 вес. % соответственно. Серебро имеет период кристаллической решетки $a = 0.4085\text{--}0.4086$ нм. Порошки **2** и **3** синтезировали в спиртовом растворе этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ с использованием элементарной серы как источника ионов S^{2-} . По-видимому, температура синтеза этих порошков (150°C) была недостаточна для полного протекания реакции сульфидообразования.

Отсутствие уширения дифракционных отражений порошков **1–5** свидетельствует о крупном (субмикро- или микрометровом) размере частиц порошков. Крупный размер частиц синтезированных порошков подтверждают данные электронной микроскопии и метода БЭТ.

На рис. 2 и 3 показаны СЭМ-изображения синтезированных порошков **1** и **3** сульфида серебра и их элементный EDX-анализ. По электронно-микроскопическим данным, размер частиц порошка **1** сульфида серебра составляет ~ 1000 нм (рис. 2). Согласно результатам энергодисперсионного рентгеновского анализа EDX, сделанного в точке на частице порошка **1**, синтезированный образец помимо S (25.05 ат. %) и Ag (46.57 ат. %) содержит также Na (10.24 ат. %), углерод C и кислород O (рис. 2б), т. е. элементы, входящие в состав сульфида натрия Na_2S и цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, использованные при синтезе порошка **1** (табл. 1). Избыточное относительное содержание серы по сравнению со стехиометрическим сульфидом серебра и наличие натрия обусловлены синтезом порошка **1** из реакционной смеси с переизбытком Na_2S . Присутствие C и O связано с образованием на поверхности частиц Ag_2S тонкого слоя из цитрата натрия, что было обнаружено ранее в работе [27].

Размер частиц сульфида серебра в порошке **3**, по данным СЭМ, составляет $600\text{--}900$ нм (рис. 3а). Согласно EDX-анализу, частицы содержат только серебро (70.18 ат. %) и серу (29.82 ат. %) (рис. 3б). По рентгеновским данным, этот порошок содержит ~ 91 вес. % Ag_2S и ~ 9 вес. % металлического Ag. Именно наличием в порошке **3** металлического серебра обусловлено повышенное общее содержание серебра по данным EDX. По-видимому, синтез этого порошка при температуре 423 К

не обеспечил полное протекание сульфидообразования.

По данным СЭМ, частицы всех синтезированных порошков имеют сходную морфологию в виде прямоугольных параллелепипедов и кубов со сглаженными ребрами, но отличаются по размеру.

Размер $D_{\text{БЭТ}}$ частиц порошков, усредненный по их объему, оценивали по величине удельной поверхности S_{sp} , измеренной методом БЭТ. На рис. 4 показаны изотермы адсорбции $1/\{Q[(P_0/P) - 1]\}$ азота при 77 К порошками **1–5** сульфида серебра, полученными гидротермальным синтезом из разных реакционных смесей (P/P_0 – относительное давление азота). Удельная поверхность S_{sp} пропорциональна количеству Q адсорбированного азота [26], а абсолютная величина наклона изотерм адсорбции в первом приближении обратно пропорциональна величине удельной поверхности S_{sp} . Величины удельной поверхности S_{sp} и среднего размера $D_{\text{БЭТ}}$ частиц порошков **1–5** приведены в табл. 1.

Результаты определения среднего размера частиц синтезированных порошков, найденные по данным СЭМ и БЭТ, удовлетворительно согласуются между собой (табл. 1).

По данным EDX-анализа, порошок **4** содержит только серебро и серу в количестве 31.18 и 68.82 ат. %. Дифференциальная сканирующая калориметрия порошка **4** сульфида серебра, совмещенная с термогравиметрическим измерением, обнаружила, что при нагреве порошка **4** до ~ 350 К наблюдается небольшая потеря массы $\Delta m \sim 0.07\%$ (рис. 5). Это обусловлено испарением незначительного количества влаги, адсорбированной поверхностью порошка, которая сохраняется после обычного просушивания. Абсолютная величина изменения массы синтезированного крупнокристаллического порошка сульфида серебра пренебрежимо мала (~ 0.03 мг) и находится в пределах ошибки измерений.

Проведенные исследования порошка **4** сульфида серебра в атмосфере синтетического воздуха на масс-спектрометре, связанном с термоанализатором STA 449 C, показали, что в области температур $350\text{--}400$ К на температурных зависимостях ионного тока I_{ion} наблюдаются пики для массовых чисел 64 и 48, соответствующих SO_2 [18, 29]. По-видимому, наблюдаемая в этой температурной области слабая потеря массы ($\sim 0.07\%$) связана также с выделением серы в виде газообразного SO_2 . Выделение серы из Ag_2S приводит к высвобождению малого количества серебра из поверхностного слоя сульфида серебра. Поэтому при последующем нагреве порошка **4** до ~ 490 К (рис. 5) наблюдается слабое увеличение массы на $\sim 0.1\%$ в результате окисления этого серебра адсорбированной остаточной примесью влагой.

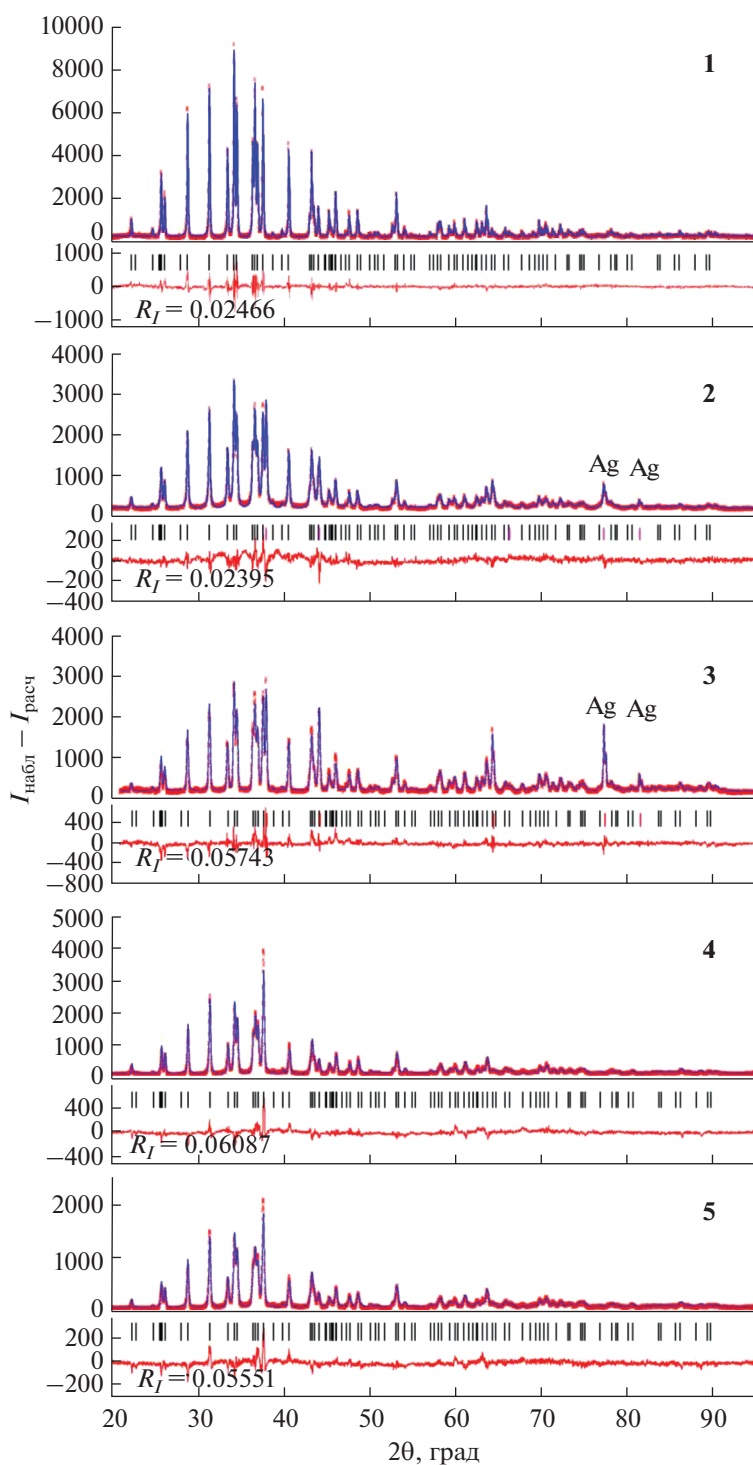


Рис. 1. Экспериментальные (×) и расчетные (—) рентгенограммы синтезированных порошков 1–5 сульфида серебра. В нижней части рисунков показаны разности ($I_{\text{набл}} - I_{\text{расч}}$) между экспериментальной и расчетной рентгенограммами. Порошки 1, 4 и 5 содержат только моноклинный (пр. гр. $P2_1/c$) сульфид серебра со структурой акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, порошки 2 и 3 наряду с сульфидом серебра содержат кубическое (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) серебро в количестве 8 и 9 вес. % соответственно. Длинные и короткие штрихи на рентгенограммах соответствуют отражениям моноклинного сульфида серебра Ag_2S и кубического металлического Ag соответственно. Нумерация указана в соответствии с табл. 1.

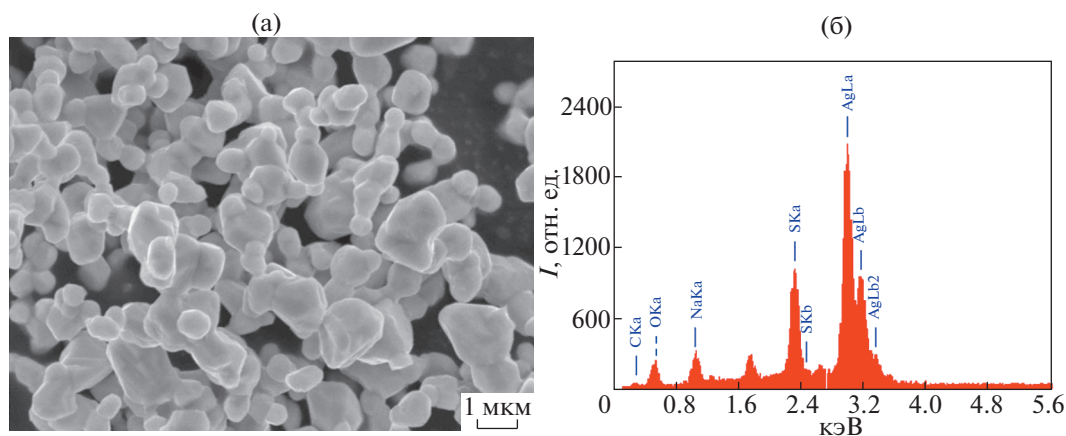


Рис. 2. СЭМ-изображение порошка 1 сульфида серебра (а) и данные EDX-анализа (б).

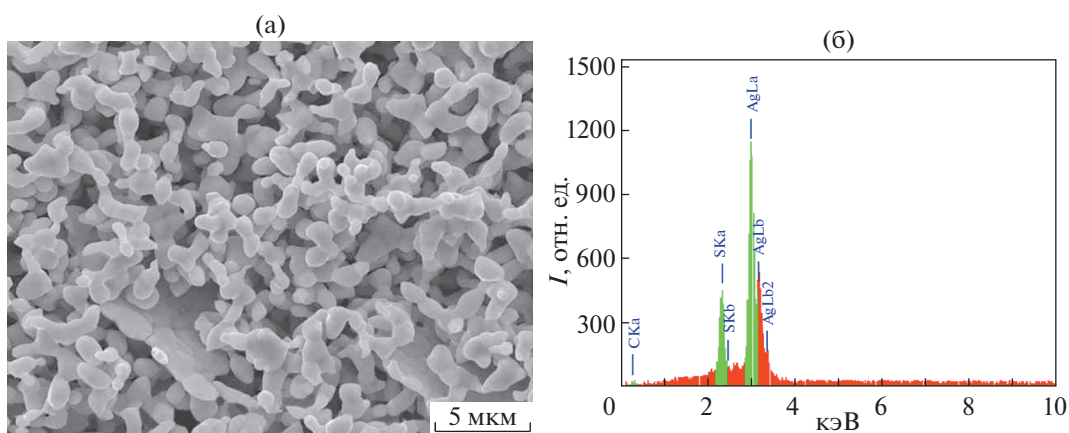


Рис. 3. СЭМ-изображение порошка 3 сульфида серебра (а) и данные EDX-анализа (б).

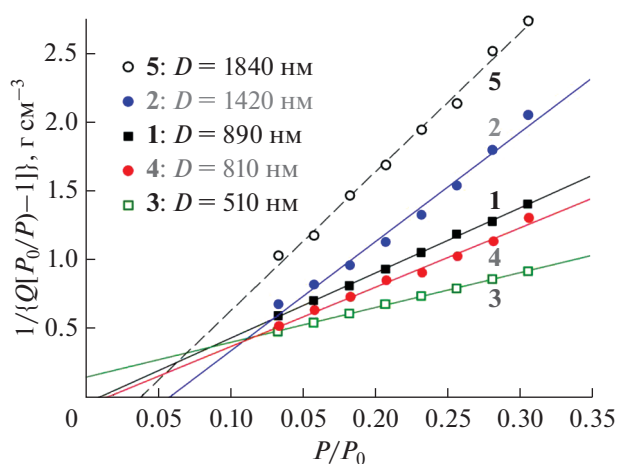


Рис. 4. Изотермы адсорбции ($T = 77$ К) молекулярного азота N_2 поверхностью порошков 1–5 сульфида серебра, синтезированных гидротермальным методом из реакционных смесей 1–5. Нумерация указана в соответствии с табл. 1.

Для уточнения температуры фазового превращения акантит–аргентит порошки сульфида серебра исследовали методом ДТА–ДТГ как при нагреве, так и при охлаждении (рис. 5). При нагреве на кривых ДТА наблюдается один эндотермический пик при температуре ~ 451.3 К, соответствующий фазовому переходу $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (акантит)– $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ (аргентит). При охлаждении от 495 К до комнатной температуры на зависимостях ДТА наблюдается экзотермический пик при температуре ~ 434.9 К, соответствующий фазовому переходу аргентита в акантит и смещенный в область пониженных температур на ~ 16 К. Наличие температурного гистерезиса T_{trans} указывает на первый род обратимого превращения акантит–аргентит. Найденная энтальпия фазового превращения составляет $\sim 3.8\text{--}3.9$ кДж/моль, что близко к величине $\Delta H_{\text{trans}} = 4.0 \pm 0.5$ кДж/моль, определенной на крупнокристаллическом сульфиде серебра в работах [30–33]. Сходные результаты были получены при измерениях ДТА–ДТГ других синтезированных порошков сульфида серебра.

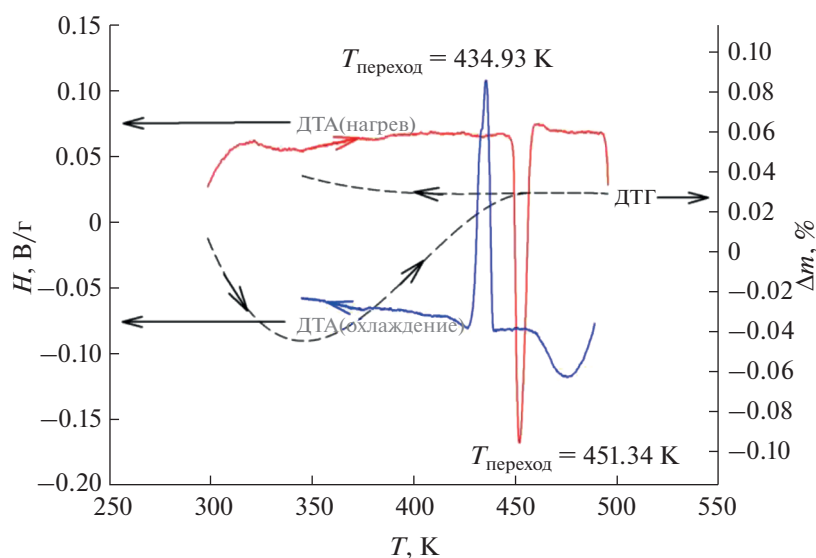


Рис. 5. Зависимости ДТА-ДТГ, измеренные при нагреве и охлаждении синтезированного порошка 4 сульфида серебра. Направления изменения температуры при измерениях ДТА-ДТГ показаны стрелками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Крупнокристаллические порошки сульфида серебра Ag_2S разного размера синтезированы гидротермальным методом из водных растворов нитрата серебра AgNO_3 , сульфида натрия Na_2S и цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ или AgNO_3 и элементарной серы S или тиокарбамида как источников ионов S^{2-} . Порошки сульфида серебра получены гидротермальным методом также в спиртовых растворах AgNO_3 и элементарной серы с использованием этиленгликоля как растворителя.

Порошки сульфида серебра, синтезированные в водных растворах, содержат только моноклинный (пр. гр. $P2_1/c$) акантит $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. Порошки, синтезированные в среде этиленгликоля как растворителя, наряду с моноклинным (пр. гр. $P2_1/c$) акантитом $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ содержат примесную фазу металлического серебра.

Частицы всех полученных порошков имеют сходную морфологию в виде прямоугольных параллелепипедов и кубов со сглаженными ребрами, но отличаются по размеру. Размер частиц синтезированных порошков сульфида серебра, определенный методами СЭМ и БЭТ, составляет от ~ 500 до ~ 2000 нм.

По данным ДТА-ДТГ, в синтезированных гидротермальным методом крупнокристаллических порошках сульфида серебра в области температур 435–451 К происходит обратимый фазовый переход акантит–аргентит.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по государственному заданию № АААА-А19-119031890029-7 (0397-2019-0001) в Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sadovnikov S.I., Gusev A.I.* // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. № 34. P.17676. <https://doi.org/10.1039/C7TA04949H>
2. *Wang X., Yang S., Ma S. et al.* // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. № 1. P. 242. <https://doi.org/10.1039/C5CY00787A>
3. *Gao L., Li Z., Liu J.* // RSC Adv. 2017. V. 7. № 44. P. 27515. <https://doi.org/10.1039/C7RA03955G>
4. *Yang Y., Ashraf M.A., Fakhri A. et al.* // Spectrochim. Acta A. 2021. V. 249. P. 119324. 7 pp. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119324>
5. *Yang C., Li T., Guo Y. et al.* // Spectrochim. Acta A. 2022. V. 273. P. 121048. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121048>
6. *Ren Z., Shen C., Yuan K. et al.* // Mater. Today Commun. 2022. V. 31. P. 103719. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103719>
7. *Igbal M.W., Faisal M.M., Hassan ul H. et al.* // J. Energy Stor. 2022. V. 52. Part A. P. 104847. 8 pp. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104847>

8. *Hassan H.U., Igbal M.W., Afzal A.M. et al.* // Intern. J. Energy Res. 2022. V. 46. № 8. P. 11346. <https://doi.org/10.1002/er.7932>
9. *Li C.V., Ding S.-N.* // Anal. Methods. 2015. V. 7. № 10. P. 4348. <https://doi.org/10.1039/C5AY00685F>
10. *Lim W.P., Zhang Z., Low H.Y. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. № 42. P. 5685. <https://doi.org/10.1002/anie.200460566>
11. *Wang X.B., Liu W.M., Hao J.C. et al.* // Chem. Lett. 2005. V. 34. № 12. P. 1664. <https://doi.org/10.1246/cl.2005.1664>
12. *Dong L.H., Chu Y., Liu Y.* // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 317. № 2. P. 485. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.09.055>
13. *Chen M.H., Gao L.* // Mater. Lett. 2006. V.60. № 8. P. 1059. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.077>
14. *Zhang C.L., Zhang S.M., Yu L.G. et al.* // Mater. Lett. 2012. V. 85. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.112>
15. *Lv L.Y., Wang H.* // Mater. Lett. 2014. V. 121. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.01.121>
16. *Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Rempel A.A.* // Superlat. Microstr. 2015. V. 83. P. 35. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.024>
17. *Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Chukin A.V. et al.* // Phys. Chem. 2016. V. 18. № 6. P. 4617. <https://doi.org/10.1039/c5cp07224g>
18. *Kaowphong S.* // J. Solid State Chem. 2012. V. 189. P. 108. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.12.010>
19. *Sadovnikov S.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. P. 1309. <https://doi.org/10.1134/S0036023619100115>
20. *Khaleelullah M.M.S.I., Dheivasigamani T., Natarajan P. et al.* // J. Cryst. Growth. 2017. V. 468. P. 119. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.10.081>
21. *Chen Y., Liang Y., Li T. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 555. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.08.026>
22. *Munaro J., Dolceta P., Nappini S. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 514. P. 145856. 9 pp. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145856>
23. *Sadovnikov S.I., Kozlova E.A., Gerasimov E.Yu. et al.* // Int. J. Hydrogen. Energy. 2017. V. 42. № 40. P. 25258. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.145>
24. Match! Version 1.10. Phase Identification from Powder Diffraction © 2003-2010 Crystal Impact.
25. X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). PANalytical B. V. Almedo, the Netherlands.
26. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 2. P. 309. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
27. *Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Gerasimov E.Yu. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 642. P. 17. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.11.004>
28. *Greg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Acad. Press, 1982. 304 p.
29. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
30. *Perrott C.M., Fletcher N.H.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 6. P. 2344. <https://doi.org/10.1063/1.1671386>
31. *Thompson W.T., Flengas S.N.* // Can. J. Chem. 1971. V. 49. № 9. P. 1550. <https://doi.org/10.1139/v71-252>
32. *Okazaki H., Takano A.* // Z. Naturforsch. A. 1985. V. 40. № 10. P. 986. <https://doi.org/10.1515/zna-1985-1004>
33. *Gronvold F., Westrum E.F.* // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. № 4. P. 381. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(86\)90084-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(86)90084-4)