

*На правах рукописи*



**Фаттахова Зилара Амирахматовна**

**КОМПОЗИТЫ  $\text{MoO}_2/\text{C}$ : СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

Специальность 1.4.4 Физическая химия  
(химические науки)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2025

Работа выполнена в лаборатории неорганического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН)

Научный руководитель: **Захарова Галина Степановна**  
доктор химических наук, старший научный сотрудник,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии твердого тела Уральского отделения  
Российской академии наук,  
главный научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Хайкина Елена Григорьевна**  
доктор химических наук, профессор,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Байкальский институт природопользования Сибирского  
отделения Российской академии наук (г. Улан-Удэ),  
лаборатория оксидных систем,  
главный научный сотрудник

**Медведев Дмитрий Андреевич**  
доктор химических наук, Федеральное государственное  
автономное образовательное учреждение высшего  
образования «Уральский федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург),  
лаборатория водородной энергетики Научно-  
исследовательского института в структуре Химико-  
технологического института,  
заведующий лабораторией

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования «Южно-Уральский  
государственный университет (национальный  
исследовательский университет)» (г. Челябинск)

Защита состоится «23» апреля 2025 года в 12 часов 15 минут на заседании диссертационного совета 24.1.149.01 (Д 004.004.01) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН) по адресу: 620077, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, Зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения РАН и на сайте ИХТТ УрО РАН: <http://www.ihim.uran.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук

 Л.А. Пасечник

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность и степень разработанности темы

Оксиды молибдена ( $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_3$ ) являются материалами широкого практического назначения и могут использоваться в качестве катализаторов, фототермических материалов, газовых сенсоров, адсорбентов, ионоселективных материалов для определения концентрации ионов щелочных и щелочноземельных металлов в растворе, электродных материалов суперконденсаторов и химических источников тока. Среди оксидов молибдена внимание исследователей привлекает  $\text{MoO}_2$  как перспективный анодный материал литиевых источников тока, теоретическая разрядная емкость которого ( $838 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ ) примерно в два раза превышает теоретическую разрядную емкость графита ( $372 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ ).  $\text{MoO}_2$  обладает низким удельным сопротивлением ( $8,8\cdot 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), высокой плотностью ( $6,47 \text{ г/см}^3$ ) и является экологически безопасным соединением. Подобно другим оксидам переходных металлов, использование  $\text{MoO}_2$  как электродного материала ограничивается недостаточной электрохимической стабильностью, обусловленной заметным изменением объема при электрохимическом циклировании вследствие протекания реакций конверсионного типа. Получение наноразмерного  $\text{MoO}_2$  с различной морфологией является одним из подходов, направленных на решение этой проблемы.  $\text{MoO}_2$  получают в виде сфер [1], нанотрубок [2], наностержней [3], нановолокон [4], нанолистов [5], что позволяет увеличить удельную поверхность материалов и обеспечивает более высокую реакционную активность. Другим подходом к улучшению электрохимических характеристик является формирование углеродсодержащих композитов на основе  $\text{MoO}_2$ , в которых углерод выполняет роль буфера за счет высокой гибкости и пористости материала, предотвращающего критическое изменение объема в процессе циклирования, а также является компонентом, позволяющим значительно повысить электропроводность системы в целом. Однако наиболее эффективным подходом представляется сочетание перечисленных выше способов, что обеспечивает синергический эффект, позволяющий существенно улучшить физико-химические свойства соединений, определяющих их практическую значимость. Так, анодный материал литиевых источников тока на основе наноремней  $\text{MoO}_2/\text{C}$  демонстрирует разрядную емкость, равную  $617,2 \text{ мАч/г}$ , при плотности тока  $100 \text{ мА/г}$  после 30 циклов заряд/разряда с кулоновской эффективностью  $80,2\%$  [6]. Композит на основе наночастиц  $\text{MoO}_2$ , инкапсулированных в углеродные сферы, характеризуется хорошей циклируемостью и стабильными емкостными параметрами ( $952 \text{ мАч/г}$  при плотности тока  $100 \text{ мА/г}$ ) [7]. Использование композита  $\text{MoO}_2/\text{углеродные нанотрубки}$  позволяет достигнуть разрядную емкость до  $1143 \text{ мАч/г}$  при плотности тока  $100 \text{ мА/г}$  после 200 циклов с кулоновской эффективностью  $99 \%$  [8]. Улучшенные энергонакопительные характеристики по сравнению с микро- и наноразмерным  $\text{MoO}_2$  проявляет и композит  $\text{MoO}_2/\text{восстановленный оксид графена}$ . Так, удельная емкость композита составляет  $615 \text{ Ф/г}$ , что примерно в два раза превышает аналогичное значение для чистого  $\text{MoO}_2$  ( $300 \text{ Ф/г}$ ) [9].

Таким образом, актуальность исследований обусловлена практической значимостью  $\text{MoO}_2$  как перспективного электродноактивного материала. В настоящее время разработаны многочисленные методы формирования углеродсодержащих композитов на основе  $\text{MoO}_2$  в нанодисперсном состоянии. Однако не установлены корреляции между условиями формирования композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$  (состав реакционной массы, метод синтеза), содержанием углерода, текстурными характеристиками, термическими свойствами, что является фундаментальной научной задачей, определяющей функциональные свойства материала.

Поэтому **целью** настоящего исследования является разработка методов получения электродных материалов  $\text{MoO}_2/\text{C}$ , позволяющих варьировать в широком диапазоне состав, термические свойства и морфологические характеристики.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. определение условий получения композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$  с использованием золь-гель, гидротермального, гидротермально-микроволнового подходов в присутствии легко карбонизирующихся источников углерода (винная кислота, глюкоза), обеспечивающих полную

гомогенизацию компонентов;

2. изучение влияния условий получения композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$  и типа используемого источника углерода на фазовый состав, морфологию, текстурные и термические свойства;

3. оценка перспектив использования композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$  в качестве анодных материалов литий-ионных батарей и твердофазных ионоселективных электродов.

#### **Научная новизна работы:**

1. Впервые установлены условия формирования композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$  с использованием золь-гель, гидротермального, гидротермально-микроволнового методов синтеза. Предложен механизм формирования композита  $\text{MoO}_2/\text{C}$ .

2. Впервые для получения композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$  предложен принципиально новый состав реакционной массы, содержащей пероксомолибденовую кислоту, как источник молибдена, и глюкозу или винную кислоту, как источник углерода. Впервые показана возможность использования винной кислоты в качестве источника углерода и мягкого восстановителя при синтезе композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$ .

3. Впервые прослежено и обосновано влияние изменения состава реакционной массы и методов ее обработки на содержание углерода, термические свойства и текстурные характеристики композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$ .

4. Выявлены составы композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$ , обладающие наиболее высокими электрохимическими характеристиками, перспективные в качестве электродного материала и анодного материала литий-ионных батарей.

#### **Теоретическая и практическая значимость**

1. Предложены новые способы получения композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$  с использованием золь-гель, гидротермального, гидротермально-микроволнового методов синтеза.

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

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

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Способ получения композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$  в гидротермальных, гидротермально-микроволновых условиях и в условиях применения золь-гель технологии с последующим отжигом промежуточных продуктов в инертной атмосфере с использованием в качестве источника углерода винной кислоты или глюкозы. Механизм образования  $\text{MoO}_2/\text{C}$  в зависимости от условий синтеза.

2. Результаты аттестации морфологии, химического и фазового состава, текстурных характеристик, термических свойств композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$ .

3. Данные по влиянию типа источника углерода, условий проведения синтеза на химический и фазовый состав композита  $\text{MoO}_2/\text{C}$ , на его текстурные характеристики.

4. Экспериментальные результаты исследования электрохимических свойств композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$  как анодных материалов литий-ионных батарей.

5. Экспериментальные результаты исследования ионоселективных свойств композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$  по отношению к ионам калия.

#### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора заключается в непосредственном проведении синтеза углеродсодержащих композитов на основе диоксида молибдена с использованием золь-гель, гидротермального, гидротермально-микроволнового методов, сборе и обработке результатов исследования материалов методами рентгенофазового анализа (РФА), термического анализа, совмещенного с масс-спектроскопией (ТГ-ДСК-МС анализ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), комбинационного рассеяния (КР), колебательной спектроскопии (ИК), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), в анализе и обработке электрохимических данных и изучении текстурных характеристик (удельная поверхность,

объем пор, преимущественный диаметр пор). Автором изготовлены твердофазные ионоселективные электроды на основе оксидов молибдена и проведены исследования по изучению ионоселективных свойств композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$  по отношению к ионам калия. Постановка задач исследования и обсуждение полученных результатов, подготовка и написание научных статей и докладов проведены автором совместно с научным руководителем д.х.н. Г.С. Захаровой.

### **Достоверность результатов и апробация работы**

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

### **Апробация работы**

Основные результаты данной диссертационной работы были представлены на следующих всероссийских и международных конференциях, таких как XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения), Иваново, Россия, 2017; 3-й междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы», Москва, Россия, 2017; XVIII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых, Екатеринбург, Россия, 2017; XXVII и XXIX Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, Россия, 2018, 2019; Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Санкт-Петербург, Россия, 2018; X Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», Суздаль, Россия, 2018; региональная конференция по фундаментальной и прикладной химии «Химия-XXI век», Ижевск, Россия, 2019; 13-й симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск, Россия, 2020; шестой междисциплинарный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Москва, Россия, 2020; Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2022» и 14-й симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Екатеринбург, Россия, 2022; VI Международная научно-практическая конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2022), Екатеринбург, Россия, 2022.

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

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

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи работы, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость, отражены выносимые на защиту положения, приведена информация о структуре, объеме и апробации результатов.

**В первой главе** приведены данные по кристаллической структуре и физическим свойствам диоксида молибдена и композиционных материалов на его основе, проведен обзор литературных данных по методам получения композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$ .

**Во второй главе** подробно описаны разработанные методики синтеза композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$

и основные методы их исследования, а также приведена информация о реакционной способности органических компонентов.

Синтез композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$  был проведен золь-гель (ЗГ), гидротермальным (ГТ) и гидротермально-микроволновым (ГТ-МВ) методами с последующим отжигом в токе азота (рисунок 1). Для получения композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$  впервые была использована реакционная масса, содержащая одновременно пероксомолибденовую кислоту  $\text{H}_2\text{MoO}_6$  как источник молибдена и глюкозу  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  или винную кислоту  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  как источник углерода. Впервые была предложена винная кислота в качестве источника углерода и мягкого восстановителя.

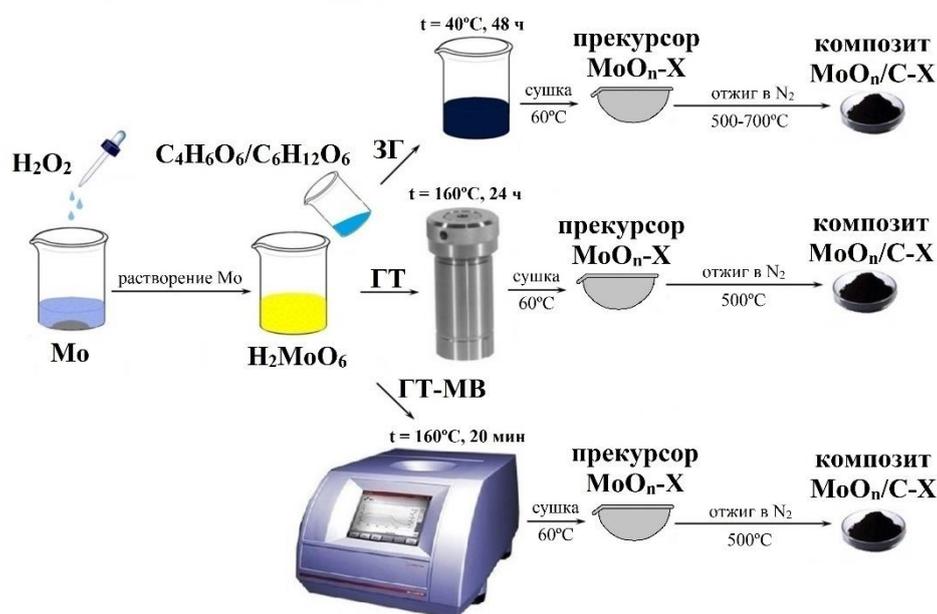


Рисунок 1 – Схема синтеза композитов на основе оксидов молибдена. Прекурсоры и композиты на их основе обозначены как  $\text{MoO}_n\text{-X}$ ,  $\text{MoO}_n/\text{C-X}$ , где X – мольное содержание органической компоненты,  $n = 2$  или  $3$ .

Для аттестации фазового состава полученных соединений и расчета параметров кристаллической решетки использовался рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы получены на аппаратах типа ДРОН-2 и Shimadzu XRD-7000. Идентификацию фаз проводили с помощью картотеки ICDD, ICSD и программного комплекса WinXPOW. Обработка результатов рентгенографических исследований осуществлялась с помощью программного обеспечения Peak Find, Powder Cell, Full Prof. Исследование морфологии образцов проводили с использованием сканирующих электронных микроскопов JSM 6390 LA (JEOL), VEGA COMPACT (TESCAN) и просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100. Обработка изображений ПЭМ осуществлялась с помощью программного пакета Gatan Digital Micrograph 3,6. Структура полученных соединений была исследована методами колебательной спектроскопии (инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния). ИК-спектры образцов снимали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum Two B (Perkin-Elmer). Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на конфокальном рамановском дисперсионном спектрометре inVia Reflex (Renishaw). Для получения дополнительной информации о составе и строении исследуемых соединений были сняты спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса. Рентгеновские фотоэлектронные спектры записывали на спектрометре VG ESCALAB MKII. Спектры электронного парамагнитного резонанса получены на спектрометре CMS 8400 (Adani). Термическая стабильность образцов исследовалась на синхронном термическом анализаторе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch), совмещённом с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 D Aeolos. Содержание углерода в композитах  $\text{MoO}_2/\text{C}$  определяли методом химического анализа с помощью экспресс-анализатора «Метавак CS-30». Текстурные характеристики (удельная

поверхность, объем пор, преимущественный диаметр пор) исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Gemini VII (Micromeritics).

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

Электрохимические свойства образцов  $\text{MoO}_2/\text{C}$  были изучены в составе анодного полуэлемента для литий-ионных источников тока. Электрохимические измерения проводились в ячейках типа «Swagelok». Электрохимические исследования выполнены под руководством профессора R. Klingeler (Гейдельбергский университет, г. Гейдельберг, Германия).

**В третьей главе** изложены результаты:

*Исследования условий синтеза и характеристик композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$ , полученных по золь-гель технологии с использованием в качестве источника углерода винной кислоты*

Согласно данным РФА, порошки прекурсоров  $\text{MoO}_n\text{-X}$ , полученные золь-гель методом, независимо от содержания винной кислоты в реакционной массе, характеризуются низкой степенью кристалличности (рисунок 2а). Термолиз  $\text{MoO}_n\text{-X}$  в токе азота при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч приводит к формированию хорошо окристаллизованных продуктов, состав которых определяется молярным соотношением исходных реагентов (рисунок 2б). При  $X \leq 0,85$  образуется  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  как основная фаза с примесью  $\text{MoO}_2$ . Формирование композита на основе диоксида молибдена моноклинной сингонии  $\text{MoO}_2/\text{C}$  наблюдается только при молярном соотношении исходных компонентов  $\text{Mo} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , равном 1,0 : 1,0.

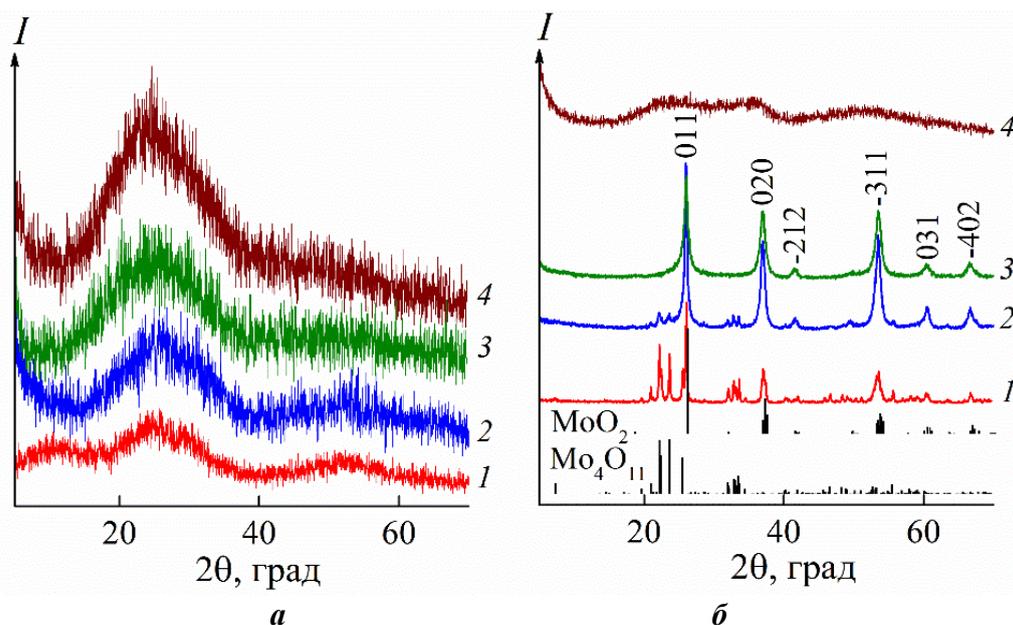


Рисунок 2 – Дифрактограммы прекурсоров  $\text{MoO}_n\text{-X}$  (а), композитов  $\text{MoO}_n/\text{C-X}$  (б) при  $X = 0,5$  (1); 0,85 (2); 1,0 (3); 1,5 (4) и позиции брэгговских пиков  $\text{MoO}_2$  (ICDD 01-072-4534) и  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  (ICDD 03-065-0397)

Согласно СЭМ, композит  $\text{MoO}_2/\text{C}$  образован агломератами неправильной формы, состоящими из наночастиц размером  $\sim 55\text{--}100$  нм (рисунок 3а). Наличие углерода в композите подтверждается данными КР-спектроскопии, ТГ-ДСК-МС анализа. На КР-спектре наблюдается G-полоса с частотой  $1597\text{ см}^{-1}$ , характеризующая колебания графитоподобной системы  $sp^2$ -углеродных связей, и D-полоса с частотой  $1370\text{ см}^{-1}$ , описывающая разупорядоченный углерод в  $sp^3$ -состоянии (рисунок 3б). Отношение интенсивностей D- и G-линий ( $I_D/I_G$ ) позволило оценить степень структурного беспорядка в углеродной составляющей композита  $\text{MoO}_2/\text{C}$ . Вычисленное значение  $I_D/I_G$  свидетельствует об увеличении доли графитизированного углерода в композите  $\text{MoO}_2/\text{C}$  по сравнению с композитами  $\text{MoO}_2/\text{графен}$  и  $\text{MoO}_2/\text{восстановленный оксид графена}$ .

ТГ-ДСК-МС анализ композита показал, что в интервале температур 25–220°C наблюдается убыль массы 2,2%, которая связана с удалением адсорбированной воды (рисунок 3в). Сложный характер изменения ТГ-кривой в интервале температур 220–600°C обусловлен окислением углеродной составляющей композита и MoO<sub>2</sub>. При этом на МС-кривой регистрируются пики молекулярного иона H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> с  $m/z = 18$  а.е.м и молекулярного иона CO<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $m/z = 44$  а.е.м.). Установлено, что композит стабилен на воздухе до температуры 220°C. По данным химического анализа, содержание углерода в композите MoO<sub>2</sub>/C составляет 2,5 вес. %. В таблице 1 представлены текстурные характеристики и содержание углерода в композите MoO<sub>2</sub>/C, полученном по золь-гель технологии с использованием в качестве источника углерода винной кислоты.

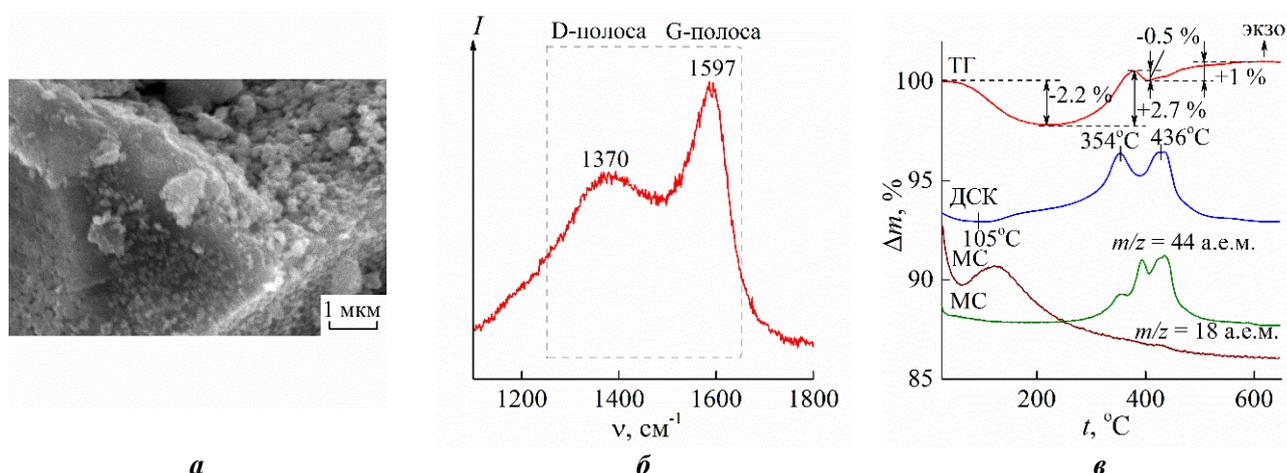


Рисунок 3 – СЭМ-изображение (а), КР-спектр (б), кривые ТГ-ДСК-МС композита MoO<sub>2</sub>/C в атмосфере воздуха (в)

Таблица 1 – Текстурные характеристики и содержание углерода в композите MoO<sub>2</sub>/C в зависимости от источника углерода и методов синтеза, которые получены при оптимальном соотношении исходных компонентов

Характеристики / источник углерода / методы синтеза	Винная кислота			Глюкоза		
	ЗГ	ГТ-МВ	ГТ	ЗГ	ГТ-МВ	ГТ
S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	18	41	72	16	48	126
V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	0,04	0,07	0,16	0,0007	0,02	0,18
C, вес. %	2,5	2,7	9,7	22,9	9	10,1

Таким образом, при использовании данного подхода формирование композита MoO<sub>2</sub>/C наблюдается только при одном молярном соотношении исходных компонентов. MoO<sub>2</sub>/C характеризуется невысоким значением удельной поверхности и содержанием углерода в составе композита. Поэтому были исследованы условия образования композита MoO<sub>2</sub>/C в гидротермально-микроволновых условиях.

*Исследования условий синтеза и характеристик композитов MoO<sub>2</sub>/C, полученных в гидротермально-микроволновых условиях с использованием в качестве источника углерода винной кислоты*

Согласно данным РФА, фазовый состав прекурсоров после гидротермально-микроволновой обработки реакционной массы определяется молярным соотношением исходных компонентов (рисунок 4а). При молярном соотношении реагентов Mo : C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> = 1,0 : (0,25–0,75) формируется прекурсор на основе орторомбической модификации триоксида молибдена α-MoO<sub>3</sub>. Увеличение молярного соотношения Mo : C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> = 1,0 : (0,85–1,0) сопровождается образованием рентгеноаморфного прекурсора. Дальнейшее увеличение винной кислоты в составе реакционной массы до Mo : C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> = 1,0 : 1,5 приводит к появлению в

составе прекурсора  $\text{MoO}_2$  и винной кислоты. Рентгенограмма продукта гидротермально-микроволновой обработки реакционной смеси  $\text{Mo} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = 1,0 : 2,0$  позволила идентифицировать только наличие винной кислоты. Термолиз прекурсоров  $\text{MoO}_n\text{-X}$  в токе азота приводит к формированию соединений на основе оксидов молибдена. Как видно из рисунка 4б, при  $X = (0,25-0,75)$  образуются продукты на основе  $\text{MoO}_3$  с примесью  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  или  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ , а при  $X \geq 0,85$  – продукты на основе  $\text{MoO}_2$ .

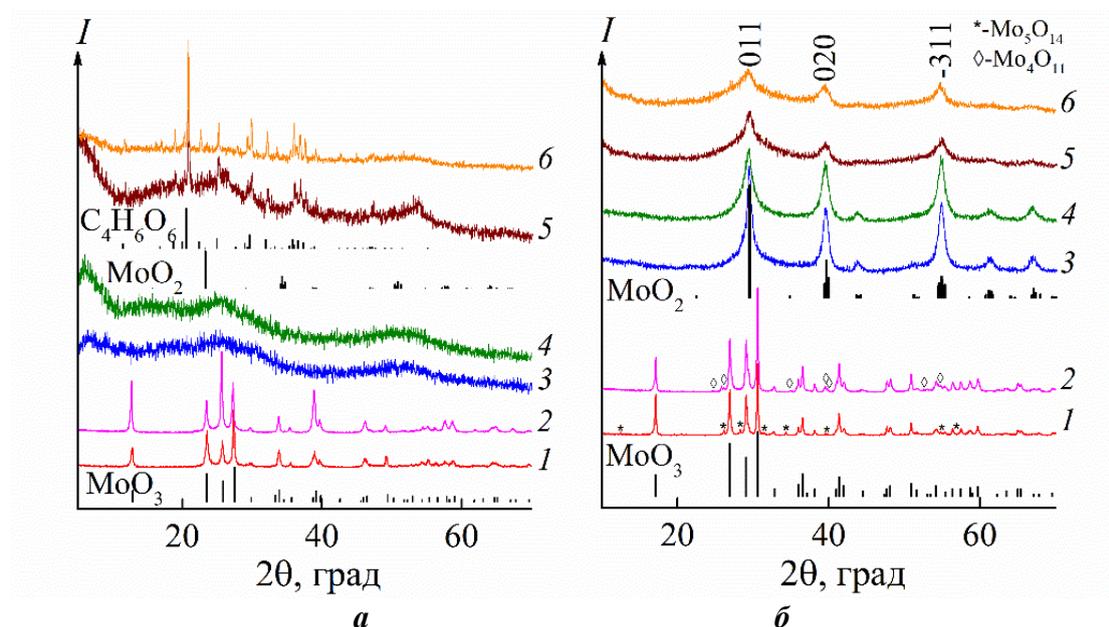


Рисунок 4 – Дифрактограммы прекурсоров  $\text{MoO}_n\text{-X}$  (а), композитов  $\text{MoO}_n/\text{C-X}$  (б) при  $X = 0,25$  (1);  $0,75$  (2);  $0,85$  (3);  $1,0$  (4);  $1,5$  (5);  $2,0$  (6) и позиции брэгговских пиков  $\text{MoO}_3$  (ICDD 00-005-0508),  $\text{MoO}_2$  (ICDD 01-072-4534),  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (ICDD 20-1901)

По данным СЭМ (рисунок 5), композиты на основе  $\text{MoO}_2$ , независимо от содержания винной кислоты в реакционной массе, состоят из агломерированных наночастиц размером 33–100 нм. Характеристические пики, описывающие колебания аморфного углерода, фиксируются при частотах  $1385 \text{ см}^{-1}$  и  $1592 \text{ см}^{-1}$  (рисунок 6). Установлено, что с увеличением содержания винной кислоты в реакционной массе наблюдается уменьшение показателя  $I_D/I_G$ , что свидетельствует о формировании большего количества графитизированного углерода в композитах  $\text{MoO}_2/\text{C}$ , обеспечивающего повышение проводимости материала. Термолиз композита  $\text{MoO}_2/\text{C}$  протекает в несколько стадий. Согласно ТГ-кривой композита  $\text{MoO}_2/\text{C}$ , наблюдаемую убыль массы (7,2%) при температуре 20-285°C следует отнести к удалению адсорбированной воды. Дальнейшее нагревание  $\text{MoO}_2/\text{C}$  сопровождается изменением массы и сильным экзоэффектом, описываемыми окисление углеродной составляющей композита и  $\text{MoO}_2$ . Композит  $\text{MoO}_2/\text{C-1,0}$  стабилен на воздухе до температуры 285°C (рисунок 7). Исследование текстурных характеристик композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$  показало, что с увеличением содержания винной кислоты в реакционной массе наблюдается уменьшение удельной поверхности и объема пор композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$ . Независимо от содержания винной кислоты в реакционной массе, для композитов  $\text{MoO}_2/\text{C-(0,85-2,0)}$  характерно узкое распределение пор по размерам с преобладанием мезопор размером  $\sim 5$  нм. Значения удельной поверхности, объема пор, содержания углерода в композите  $\text{MoO}_2/\text{C}$  при оптимальном составе реакционной массы представлены в таблице 1.

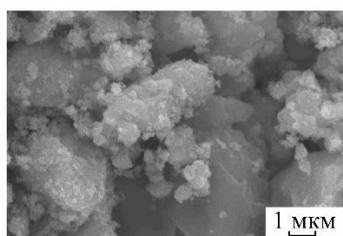


Рисунок 5 – СЭМ-изображение композита MoO<sub>2</sub>/C-1,0

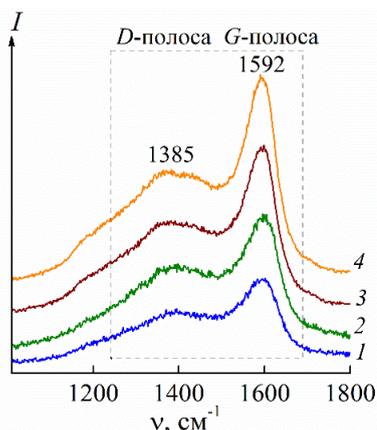


Рисунок 6 – КР-спектры MoO<sub>2</sub>/C-0,85 (1), MoO<sub>2</sub>/C-1,0 (2), MoO<sub>2</sub>/C-1,5 (3), MoO<sub>2</sub>/C-2,0 (4)

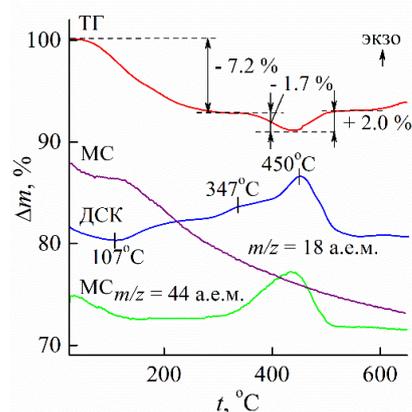


Рисунок 7 – Кривые ТГ-ДСК-МС композита MoO<sub>2</sub>/C-1,0 в атмосфере воздуха

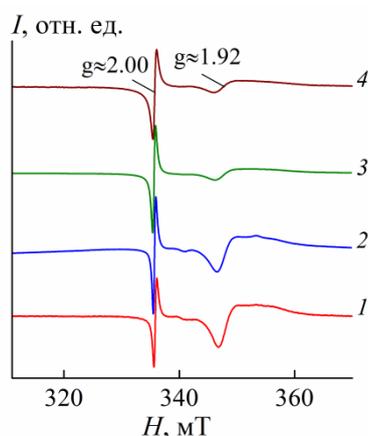
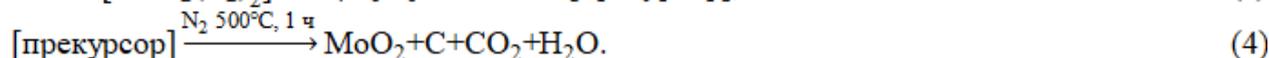
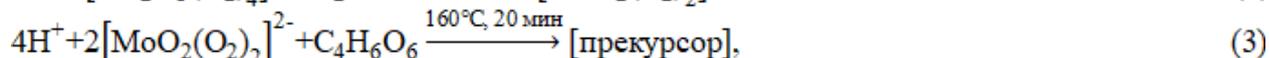
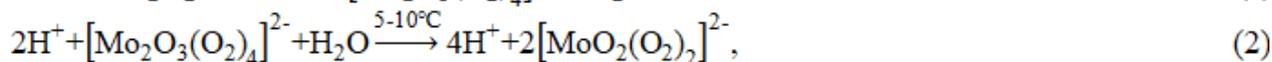
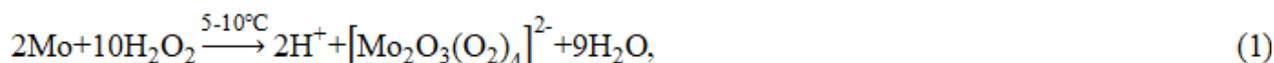


Рисунок 8 – Спектры ЭПР MoO<sub>2</sub>/C-0,85 (1), MoO<sub>2</sub>/C-1,0 (2), MoO<sub>2</sub>/C-1,5 (3), MoO<sub>2</sub>/C-2,0 (4)

Для определения парамагнитных центров в композитах MoO<sub>2</sub>/C был использован метод ЭПР. Как видно из рисунка 8, для всех композитов MoO<sub>2</sub>/C, независимо от содержания винной кислоты в реакционной массе, наблюдаются два ярко выраженных сигнала с  $g \approx 2,00$  и  $g \approx 1,92$ . Первый узкий сигнал с  $g \approx 2,00$  и  $\Delta H \approx 0,5$  мТл указывает на наличие электронов, захваченных кислородными вакансиями. Этот сигнал также относят к парамагнитному центру аморфного углерода. Второй широкий сигнал с  $g_{cp} \approx 1,92$  имеет форму, характерную для соединений с аксиальной анизотропией, и связан с парамагнитным Mo<sup>+5</sup>. С увеличением содержания винной кислоты в реакционной массе площадь под вторым сигналом уменьшается, что свидетельствует об уменьшении концентрации Mo<sup>+5</sup>.

Согласно результатам комплексных исследований, образование композита MoO<sub>2</sub>/C в гидротермально-микроволновых условиях может быть схематично представлено следующими реакциями:



На первой стадии растворением порошка молибдена в избытке водного раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> получают раствор пероксомолибденовой кислоты согласно реакциям (1)-(2). Процесс сопровождается окислением металлического молибдена до Mo<sup>6+</sup>. Гидротермально-микроволновая обработка реакционной массы, представляющей собой смесь пероксомолибденовой и винной кислот, приводит к образованию рентгеноаморфного металлоорганического прекурсора (реакция (3)). При отжиге прекурсора в токе азота происходит формирование продукта на основе MoO<sub>2</sub>, которое сопровождается разложением функциональных групп винной и пировиноградной кислот с образованием углеродной составляющей композита MoO<sub>2</sub>/C (реакция (4)), что согласуется с данными ИК- и КР-спектроскопии.

По сравнению с золь-гель технологией, гидротермально-микроволновая обработка реакционной массы позволила получить композиты MoO<sub>2</sub>/C с содержанием углерода до 15,1

вес. % и удельной поверхностью до 42 м<sup>2</sup>/г (таблица 1).

*Исследования условий синтеза и характеристик композитов MoO<sub>2</sub>/C, полученных в гидротермальных условиях с использованием в качестве источника углерода винной кислоты*

Согласно данным РФА, состав осадков после гидротермальной обработки реакционной массы также определяется молярным соотношением исходных компонентов (рисунок 9а). При молярном соотношении реагентов Mo : C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> = 1,0 : 0,25 формируется однофазный продукт на основе α-MoO<sub>3</sub>. Увеличение молярного соотношения Mo : C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> = 1,0 : 0,5 сопровождается образованием наряду с фазой α-MoO<sub>3</sub> примеси Mo<sub>8</sub>O<sub>23</sub>. При X = 0,85 в качестве основной фазы фиксируется MoO<sub>2</sub> с примесью Mo<sub>8</sub>O<sub>23</sub>. Дальнейшее повышение молярного соотношения исходных компонентов Mo : C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> = 1,0 : (1,0–2,0) приводит к формированию однофазного MoO<sub>2</sub>. Термолиз прекурсоров MoO<sub>n</sub>-(0,25–2,0) в токе азота при температуре 500°C сопровождается образованием композитов, фазовый состав которых определяется исходным содержанием винной кислоты в реакционной массе (рисунок 9б). При X = 0,25 образуется композит на основе α-MoO<sub>3</sub>. При X = 0,5 наряду с основной фазой MoO<sub>3</sub> появляется примесь MoO<sub>2</sub>. Образование композитов на основе MoO<sub>2</sub> наблюдается при X ≥ 0,85.

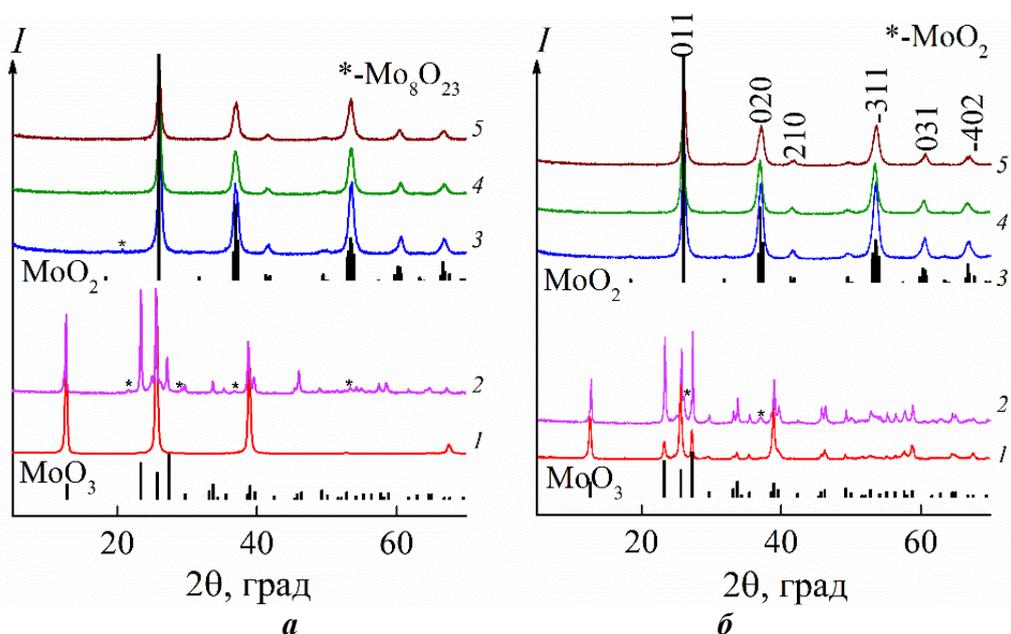


Рисунок 9 – Дифрактограммы прекурсоров MoO<sub>n</sub>-X (а), композитов MoO<sub>n</sub>/C-X (б) при X = 0,25 (1); 0,5 (2); 0,85 (3); 1,0 (4); 2,0 (5) и позиции брэгговских пиков MoO<sub>2</sub> (ICDD 01-072-4534) и MoO<sub>3</sub> (ICDD 00-005-0508)

ПЭМ позволила более детально описать морфологию композитов (рисунок 10). ПЭМ-изображение композита MoO<sub>2</sub>/C низкого разрешения свидетельствует о формировании сильно агломерированных частиц MoO<sub>2</sub> (рисунок 10а). ПЭМ-изображение композита MoO<sub>2</sub>/C высокого разрешения демонстрирует наличие наночастиц MoO<sub>2</sub> размером ~10 нм и аморфного углеродного слоя толщиной ~5 нм. Межплоскостные расстояния, обнаруженные в кристаллических областях, составляют около 0,48 и 0,34 нм и соответствуют плоскостям (100) и (011) MoO<sub>2</sub> моноклинной сингонии (рисунок 10б). Картина электронной дифракции MoO<sub>2</sub>/C свидетельствует о поликристаллической структуре композита MoO<sub>2</sub>/C (рисунок 10в). Исследование, проведенное с помощью ПЭМ, дополнительно подтверждает сосуществование в композитах кристаллитов MoO<sub>2</sub> и углерода, а также позволяет классифицировать полученный материал как нанокompозит.

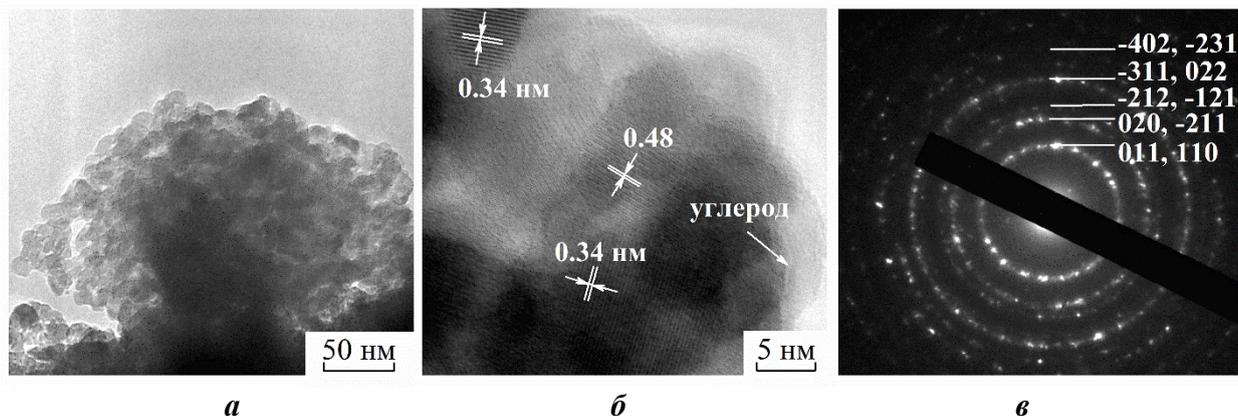


Рисунок 10 – ПЭМ-изображения низкого (а), высокого разрешения (б) и электронограмма (в) композита MoO<sub>2</sub>/C-2,0

Наличие свободного углерода в композитах MoO<sub>2</sub>/C-(0,85–2,0) подтверждается данными КР-спектроскопии (рисунок 11). Увеличение показателя I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> с ростом содержания винной кислоты в реакционной массе указывает на рост аморфной составляющей в углеродной компоненте композитов MoO<sub>2</sub>/C. Для исследования термической стабильности использовали метод ТГ-ДСК-МС анализа (рисунок 12). Изменение массы композита в процессе термолиза свидетельствует об удалении адсорбированной воды, окислении углеродной составляющей до CO<sub>2</sub> и MoO<sub>2</sub> до MoO<sub>3</sub>. Композит MoO<sub>2</sub>/C-2,0 стабилен на воздухе до температуры 206°C. Изотерма сорбции композита MoO<sub>2</sub>/C-2,0 относится к IV типу, характерному для мезопористых материалов с петлей гистерезиса H4 (рисунок 13). Петля H4 ассоциируется с наличием в материале пор шелевидной формы. Установлено, что текстурные характеристики композитов MoO<sub>2</sub>/C-X зависят от содержания винной кислоты в реакционной массе. С увеличением содержания винной кислоты в реакционной массе наблюдается увеличение удельной поверхности образцов и объема пор MoO<sub>2</sub>/C. Для композитов на основе MoO<sub>2</sub> наблюдается мономодальное распределение пор с преобладанием мезопор размером 6–8 нм. В таблице 1 представлены текстурные характеристики (S<sub>БЭТ</sub>, V<sub>пор</sub>) MoO<sub>2</sub>/C при оптимальном составе реакционной массы.

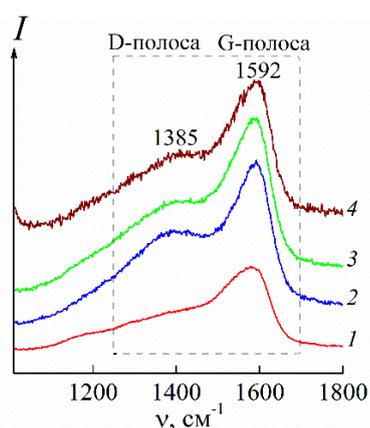


Рисунок 11 – КР-спектры композитов MoO<sub>2</sub>/C-0,85 (1), MoO<sub>2</sub>/C-1,0 (2), MoO<sub>2</sub>/C-1,5 (3), MoO<sub>2</sub>/C-2,0 (4)

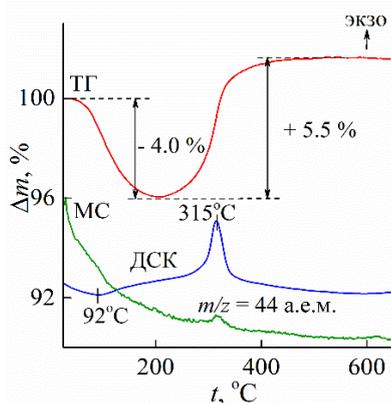


Рисунок 12 – Кривые ТГ-ДСК-МС композита MoO<sub>2</sub>/C-2,0 в атмосфере воздуха

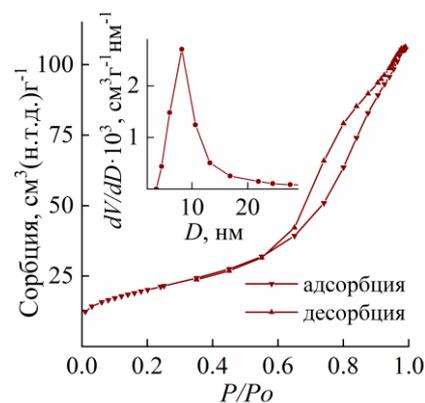
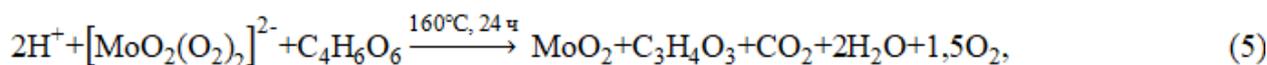


Рисунок 13 – Изотермы сорбции и кривая распределения пор по размерам композита MoO<sub>2</sub>/C-2,0

Согласно результатам структурно-спектроскопических исследований, предложен следующий механизм формирования композита MoO<sub>2</sub>/C:





Гидротермальная обработка реакционной смеси пероксомолибденовой и винной кислот сопровождается восстановлением  $\text{Mo}^{6+}$  до  $\text{Mo}^{4+}$  с образованием  $\text{MoO}_2$ , а также разложением винной кислоты  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  до пировиноградной кислоты  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$  (реакция (5)). Формирование углеродной компоненты композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$  происходит за счет карбонизации пировиноградной кислоты при прокаливании прекурсоров в токе азота (реакция (6)).

Композиты  $\text{MoO}_2/\text{C}$ , полученные гидротермальным методом, характеризуются содержанием углерода до 10,6 вес. % и удельной поверхностью до  $72 \text{ м}^2/\text{г}$  (таблица 1).

*Исследования условий синтеза и характеристик композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$ , полученных по золь-гель технологии с использованием в качестве источника углерода глюкозы*

Согласно данным РФА, золь-гель метод, независимо от содержания глюкозы в реакционной массе, приводит к образованию прекурсоров  $\text{MoO}_n\text{-X}$  с низкой степенью кристалличности (рисунок 14а). Установлено, что формирование хорошо кристаллизованных конечных продуктов происходит при температуре отжига прекурсоров  $\text{MoO}_n\text{-X}$ , равной  $700^\circ\text{C}$ , и определяется молярным соотношением исходных реагентов (рисунок 14б). Так, при соотношении  $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1,0 : 1,0$  образуется композит на основе  $\text{MoO}_2$ . Последующее увеличение соотношения  $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  приводит к образованию двухфазного продукта, оксикарида молибдена  $\text{MoOC}$  и  $\text{MoO}_2$ .

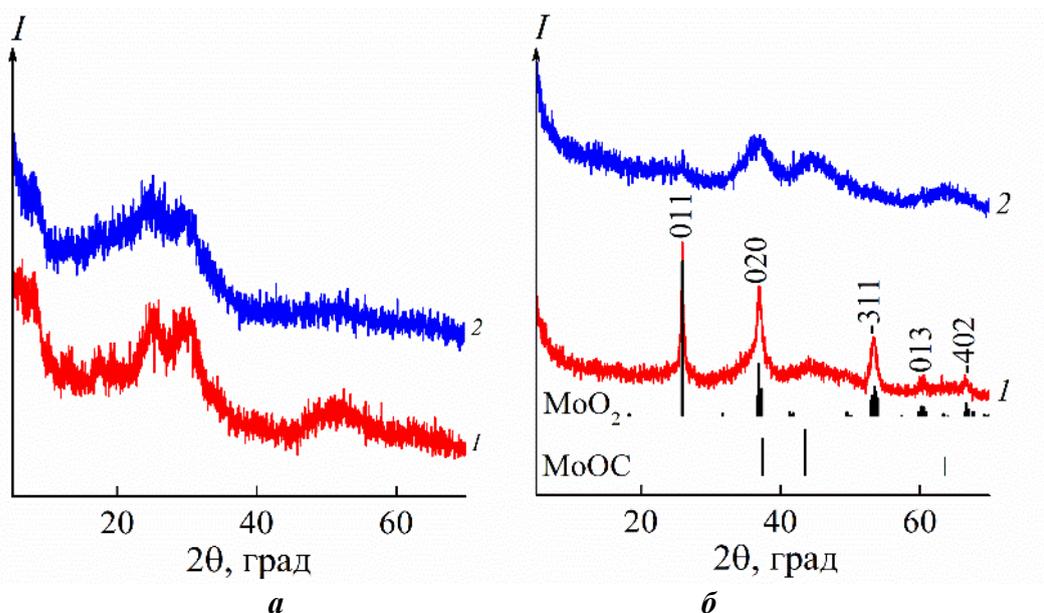


Рисунок 14 – Диффрактограммы порошков прекурсоров (а) и композитов (б) при молярном соотношении  $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1,0 : 1,0$  (1);  $1,0 : 2,0$  (2) и позиции брэгговских пиков  $\text{MoO}_2$  (ICDD 01-702-4534),  $\text{MoOC}$  (ICDD 17-0104)

Согласно данным СЭМ (рисунок 15а), композит  $\text{MoO}_2/\text{C}$  состоит из агломератов неправильной формы, состоящих из наночастиц размером 20–50 нм. КР-спектроскопия позволила идентифицировать наличие углерода в композите (рисунок 15б). Установлено, что использование глюкозы в качестве источника углерода приводит к формированию композита, углеродная составляющая которого отличается высокой степенью графитизации по сравнению с  $\text{MoO}_2/\text{C}$ , полученным по золь-гель технологии с использованием винной кислоты как источника углерода. Использование глюкозы позволяет получать композит  $\text{MoO}_2/\text{C}$  с содержанием углерода до 23 вес. %. По данным ТГ-ДСК-МС анализа, композит  $\text{MoO}_2/\text{C}$  стабилен на воздухе до температуры  $360^\circ\text{C}$  (рисунок 15в). Удельная поверхность композита  $\text{MoO}_2/\text{C}$  составляет  $18 \text{ м}^2/\text{г}$  (таблица 1).

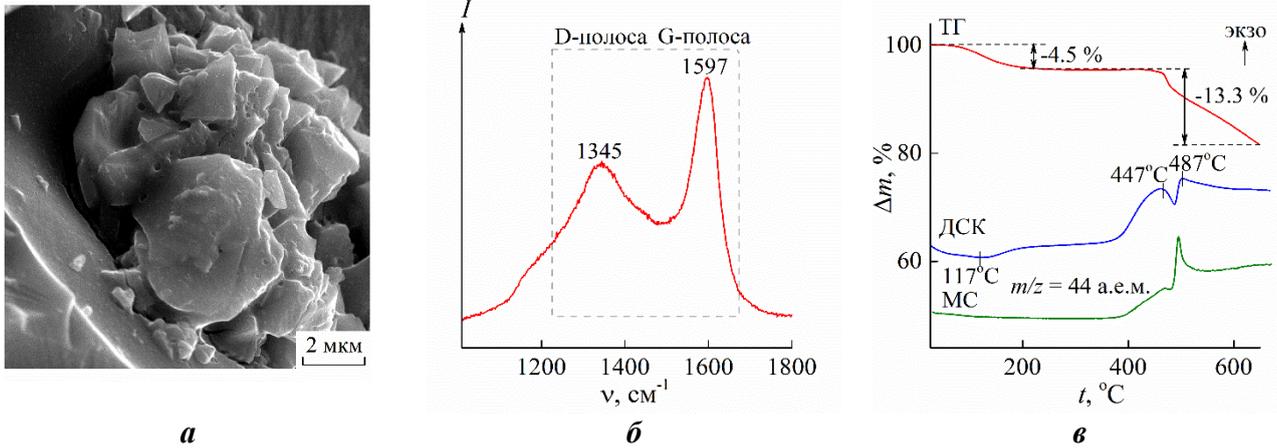


Рисунок 15 – СЭМ-изображение (а), КР-спектр (б), кривые ТГ-ДСК-МС композита MoO<sub>2</sub>/C в атмосфере воздуха (в)

Образование композита MoO<sub>2</sub>/C в золь-гель условиях с использованием в качестве источника углерода глюкозы наблюдается только при одном молярном соотношении исходных компонентов, а также характеризуется невысоким значением удельной поверхности.

*Исследования условий синтеза и характеристик композитов MoO<sub>2</sub>/C, полученных в гидротермально-микроволновых условиях с использованием в качестве источника углерода глюкозы*

Согласно данным РФА, порошки прекурсоров MoO<sub>n</sub>-(0,25–1,0) являются слабо кристаллизованными (рисунок 16а). При этом с увеличением содержания глюкозы в реакционной массе наблюдается появление характерных рефлексов MoO<sub>2</sub>. Очевидно, что рост содержания глюкозы в реакционной массе способствует кристаллизации фазы MoO<sub>2</sub> в гидротермально-микроволновых условиях. Термолиз MoO<sub>2</sub>-(0,25–1,0) в токе азота при температуре 500°C в течение 1 ч приводит к формированию композита на основе структуры MoO<sub>2</sub> (рисунок 16б).

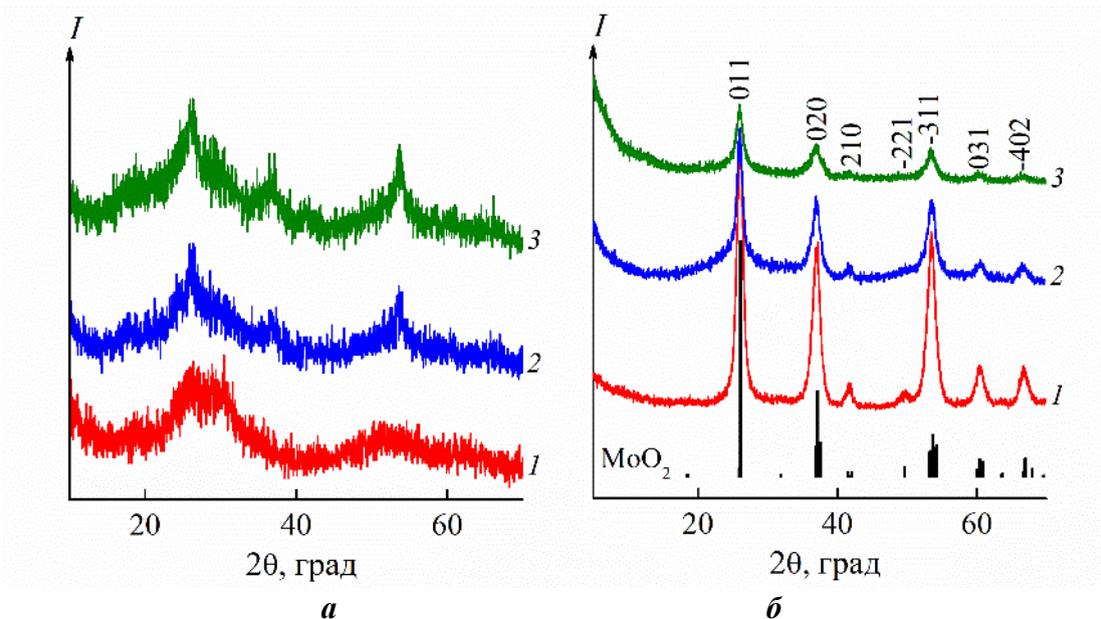


Рисунок 16 – Дифрактограммы прекурсоров MoO<sub>2</sub>-X (а), композитов MoO<sub>2</sub>/C-X (б) при X = 0,25 (1); 0,5 (2); 1,0 (3) и позиции брэгговских пиков MoO<sub>2</sub> по данным ICDD 01-072-4534

Исследование, проведенное с помощью ПЭМ, дополнительно подтверждает сосуществование в композитах кристаллитов  $\text{MoO}_2$  и углерода (рисунок 17).

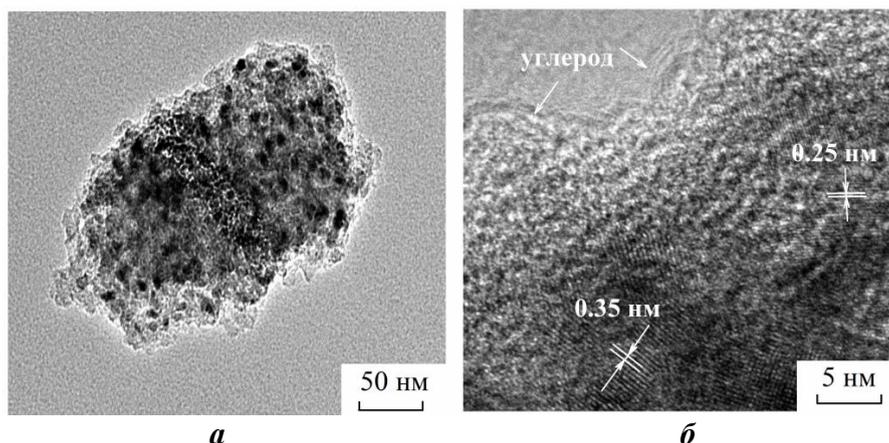


Рисунок 17 – ПЭМ-изображения низкого (а) и высокого разрешения (б) композита  $\text{MoO}_2/\text{C}-1,0$

Наличие углерода в композитах  $\text{MoO}_2/\text{C}-(0,25-1,0)$  также подтверждается данными КР-спектроскопии (рисунок 18). Установлено, что с увеличением содержания глюкозы в реакционной массе наблюдается уменьшение показателя  $I_D/I_G$ , что указывает на повышение содержания графитизированного углерода при формировании композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$ . Термическое поведение  $\text{MoO}_2/\text{C}$  описывается удалением адсорбированной воды до температуры  $300^\circ\text{C}$ , а также окислением углеродной компоненты до  $\text{CO}_2$  и  $\text{MoO}_2$  до  $\text{MoO}_3$ , что подтверждается данными МС-спектроскопии (рисунок 19).

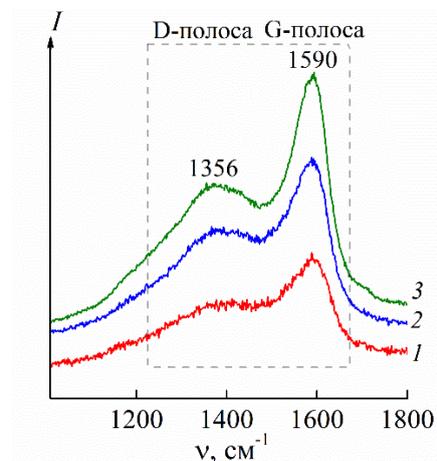


Рисунок 18 – КР-спектры  $\text{MoO}_2/\text{C}-0,25$  (1),  $\text{MoO}_2/\text{C}-0,5$  (2),  $\text{MoO}_2/\text{C}-1,0$  (3) в диапазоне частот  $1010-1800 \text{ cm}^{-1}$

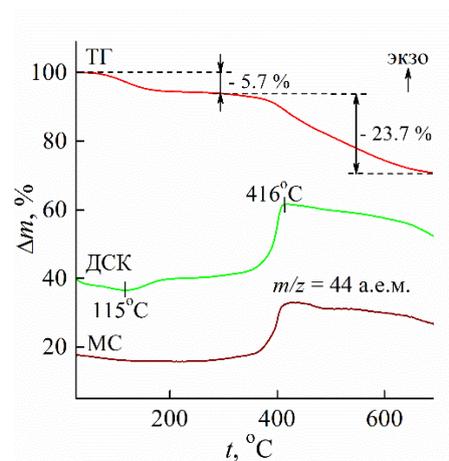


Рисунок 19 – Кривые ТГ-ДСК-МС композита  $\text{MoO}_2/\text{C}-1,0$  в атмосфере воздуха

*Исследования условий синтеза и характеристик композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$ , полученных в гидротермальных условиях с использованием в качестве источника углерода глюкозы*

Гидротермальная обработка реакционной смеси при молярном соотношении реагентов  $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1,0 : 0,25$  приводит к образованию прекурсора, фазовый состав которого соответствует  $\alpha\text{-MoO}_3$  (рисунок 20а). Дальнейшее повышение содержания глюкозы в реакционной массе сопровождается появлением, наряду с основной фазой  $\text{MoO}_3$ , примеси  $\text{MoO}_2$ . Образование однофазного  $\text{MoO}_2$  моноклинной модификации наблюдается при  $X \geq 0,75$ . Таким образом, условием, определяющим фазовый состав продуктов гидротермальной обработки пероксомолибденовой кислоты в присутствии глюкозы, является молярное

соотношение указанных компонентов. Термолиз прекурсоров  $\text{MoO}_n\text{-X}$  в токе азота приводит к формированию композитов, фазовый состав которых также определяется исходным содержанием глюкозы в реакционной массе (рисунок 20б). При  $X \leq 0,25$  образуется композит на основе орторомбической фазы  $\alpha\text{-MoO}_3$ , а при  $X \geq 0,5$  – композиты на основе фазы  $\text{MoO}_2$ .

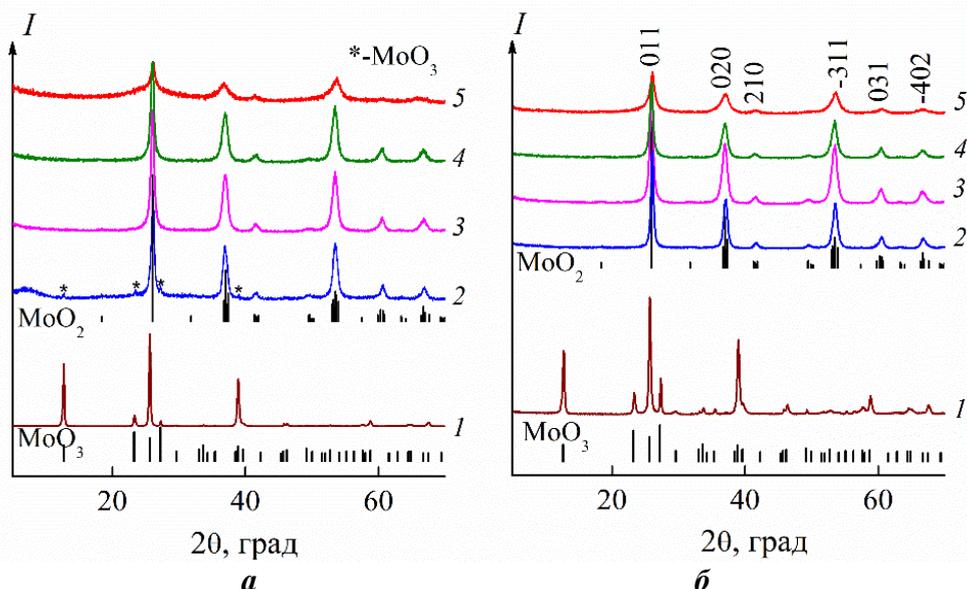


Рисунок 20 – Дифрактограммы порошков прекурсоров (а) и композитов (б) при молярном соотношении  $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1,0 : 0,25$  (1);  $1,0 : 0,5$  (2);  $1,0 : 0,75$  (3);  $1,0 : 1,0$  (4);  $1,0 : 2,0$  (5) и позиции брэгговских пиков  $\alpha\text{-MoO}_3$  (ICDD 00-005-0508) и  $\text{MoO}_2$  (ICDD 01-072-4534)

Согласно данным ПЭМ, композит  $\text{MoO}_2/\text{C}$ -1 состоит из сильно агломерированных частиц  $\text{MoO}_2$  размером  $\sim 10$  нм (рисунок 21а). ПЭМ-изображение композита  $\text{MoO}_2/\text{C}$  высокого разрешения подтверждает наличие наночастиц  $\text{MoO}_2$  и аморфного углеродного слоя толщиной  $\sim 5\text{--}10$  нм (рисунок 21б). Картина электронной дифракции свидетельствует о поликристаллической структуре композита  $\text{MoO}_2/\text{C}$  (рисунок 21в).

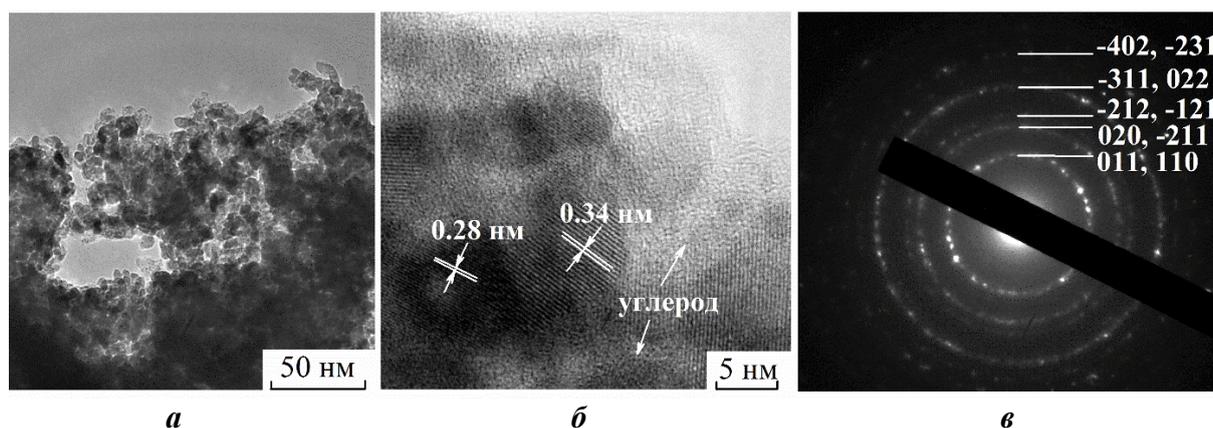


Рисунок 21 – ПЭМ-изображения низкого (а) и высокого разрешения (б) и электронограмма (в) композита  $\text{MoO}_2/\text{C}$ -1

КР-спектроскопия подтверждает наличие аморфного углерода в составе композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$  (рисунок 22). Увеличение показателя  $I_D/I_G$  с ростом содержания глюкозы в реакционной массе свидетельствует об увеличении степени беспорядка в углеродной составляющей композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$ -(0,5–2,0). Термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией, показал, что при термолизе композита  $\text{MoO}_2/\text{C}$ -1,0 происходит практически одновременное окисление углеродной составляющей композита до  $\text{CO}_2$  и оксида  $\text{MoO}_2$  до  $\text{MoO}_3$  (рисунок 23).

Композит MoO<sub>2</sub>/C-1,0 стабилен на воздухе до температуры 238°C. Установлено, что существенным фактором, определяющим текстурные характеристики и термические свойства композитов MoO<sub>2</sub>/C, является молярное соотношение исходных компонентов реакционной массы. Композиты MoO<sub>2</sub>/C представляют собой мезопористые материалы с удельной поверхностью до 126 м<sup>2</sup>/г и преимущественным диаметром пор ~6 нм (рисунок 24, таблица 1).

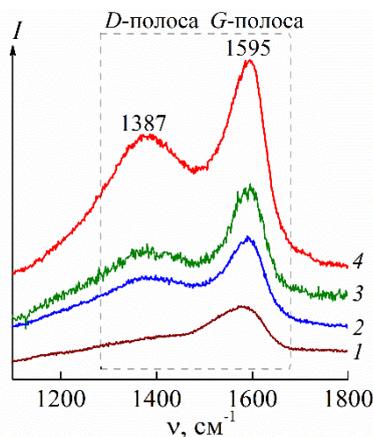


Рисунок 22 – КР-спектры MoO<sub>3</sub>/C-0,25 (1), MoO<sub>2</sub>/C-0,5 (2), MoO<sub>2</sub>/C-1,0 (3), MoO<sub>2</sub>/C-2,0 (4) в диапазоне частот 1050–1800 см<sup>-1</sup>

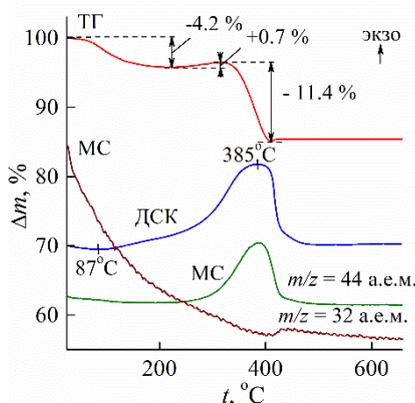


Рисунок 23 – Кривые ТГ-ДСК-МС композита MoO<sub>2</sub>/C-1,0 в атмосфере воздуха

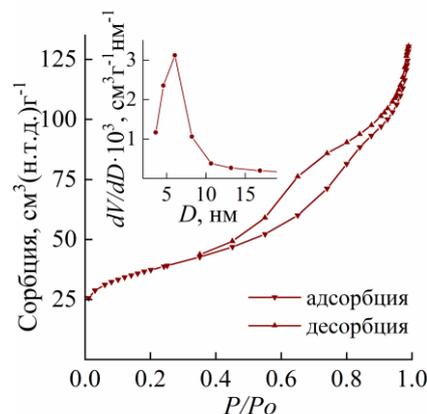


Рисунок 24 – Изотермы сорбции и кривая распределения пор по размерам композита MoO<sub>2</sub>/C-1,0

Процесс формирования композита MoO<sub>2</sub>/C в гидротермально-микроволновых и гидротермальных условиях с использованием в качестве источника углерода глюкозы можно представить следующими реакциями:



Установлено, что, независимо от метода гидротермальной обработки раствора пероксомолибденовой кислоты и глюкозы, наблюдается образование раствора темно-синего цвета, при постепенном упаривании которого формируется металлоорганический прекурсор (реакция (7)). Процесс сопровождается восстановлением Mo<sup>6+</sup> до Mo<sup>4+</sup> с образованием MoO<sub>2</sub> и окислением глюкозы до глюконовой кислоты C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. При прокаливании прекурсора в токе азота происходит формирование углеродной компоненты композита MoO<sub>2</sub>/C за счет разложения глюконовой кислоты (реакция (8)).

Таким образом, наиболее эффективным способом получения композитов, независимо от типа используемого источника углерода, позволяющим синтезировать MoO<sub>2</sub>/C с высоким значением удельной поверхности, является гидротермальный метод.

**В четвертой главе:** представлены литературные данные по ионоселективным электродам и химическим источникам тока, в которых углеродсодержащие композиты на основе MoO<sub>2</sub> используются как электродные материалы, а также изложены результаты исследования композитов MoO<sub>2</sub>/C в качестве анодных материалов литий-ионных батарей и твердофазных ионоселективных электродов.

*Результаты электрохимических характеристик композитов MoO<sub>2</sub>/C как анодных материалов литиевых источников тока*

Композиты MoO<sub>2</sub>/C, полученные в гидротермально-микроволновых условиях с

использованием в качестве источника углерода глюкозы и винной кислоты с последующим отжигом в инертной атмосфере, исследовали в качестве анодного материала литий-ионных батарей.

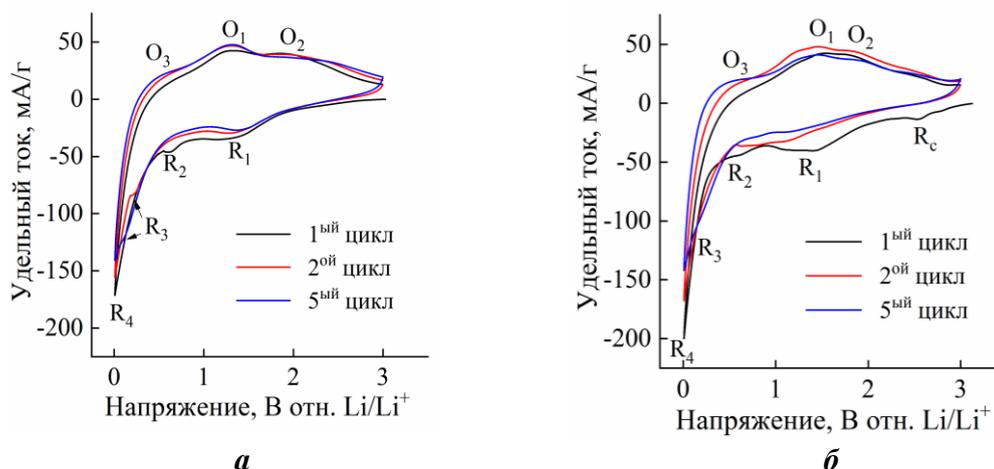


Рисунок 25 – Циклические вольтамперограммы композитов MoO<sub>2</sub>/C, полученных с использованием в качестве источника углерода глюкозы (а) и винной кислоты (б)

На рисунке 25 представлены циклические вольтамперограммы MoO<sub>2</sub>/C. Процесс циклирования композита на основе MoO<sub>2</sub> можно представить следующими электрохимическими реакциями:



Независимо от состава электрода, на катодной кривой первого цикла наблюдается пик 1,25 В (R<sub>1</sub>), который может быть отнесен к фазовому переходу между моноклинной и орторомбической модификациями оксида при интеркаляции лития согласно реакции (9). Катодный пик при 0,6 В (R<sub>2</sub>), наблюдаемый на начальном этапе циклирования соответствует формированию межфазного слоя на границе электрод/электролит. Основные пики на катодной кривой при 0,2 В (R<sub>3</sub>), 0,01 В (R<sub>4</sub>), а также анодный пик при 0,5 В (O<sub>3</sub>) описывают процесс обратимой конверсии согласно реакции (10). Перекрывающиеся анодные пики в области 2 В (O<sub>2</sub>) и 1,5 В (O<sub>1</sub>) можно отнести к фазовым переходам (моноклинная-ромбическая-моноклинная) в частично литированном Li<sub>x</sub>MoO<sub>2</sub>.

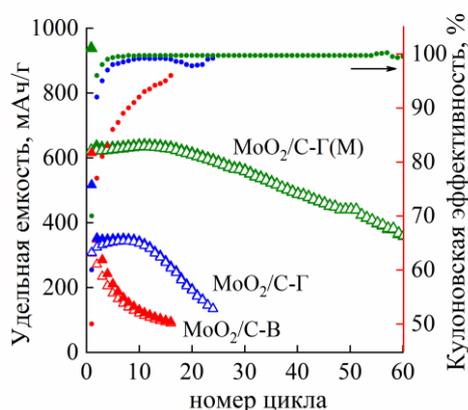


Рисунок 26 – Удельная заряд/разрядная емкость и кулоновская эффективность электродов на основе MoO<sub>2</sub>/C при плотности тока 100 мА/г, где В – винная кислота, Г – глюкоза, Г(М) – глюкоза, измельченная в мельнице

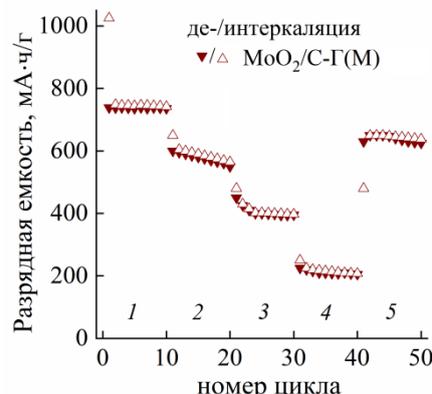


Рисунок 27 – Зависимость удельной разрядной емкости от номера цикла при разной плотности тока: 1, 5 – 100 мА/г, 2 – 250 мА/г, 3 – 500 мА/г, 4 – 1000 мА/г

Для изучения влияния пробоподготовки на электрохимические характеристики композит  $\text{MoO}_2/\text{C}$ , полученный с использованием в качестве источника углерода глюкозы, дополнительно подвергали измельчению в шаровой мельнице. После помола композит  $\text{MoO}_2/\text{C}$  демонстрирует разрядную емкость, равную 370 мАч/г, при плотности тока 100 мА/г с кулоновской эффективностью, равной 98%, после 60 циклов заряд/разряда (рисунок 26). Об удовлетворительной обратимости и стабильности свидетельствует зависимость удельной разрядной емкости при разной плотности тока (рисунок 27).

Сравнительный анализ электрохимических свойств композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$  показал, что электрохимические характеристики синтезированного  $\text{MoO}_2/\text{C}$  сопоставимы с характеристиками известных композитов [6-8, 10-13] и зависят от морфологических особенностей, размера частиц и текстурных характеристик материала (таблица 2), которые напрямую влияют на ионный и электронный транспорт.

Таблица 2 – Электрохимические характеристики композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$ , полученных различными методами

Композит	Метод синтеза	Морфология	$S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	Разрядная емкость (мАч/г)/ номер цикла	Плотность тока, мА/г	Ссылка
$\text{MoO}_2/\text{C}$	ГТ-МВ	частицы	80	660/10	100	Эксперимент. данные
$\text{MoO}_2/\text{C}$	ГТ	наноремни	46,9	700/10	100	[6]
$\text{MoO}_2/\text{C}$	Термолиз	микросферы	370	920/10	100	[7]
$\text{MoO}_2/\text{УНТ}$	ГТ	нанотрубки	117,5	1150/10	100	[8]
$\text{MoO}_2/\text{C}$	Электро-спиннинг	нановолокна	46,6	500/10	100	[10]
$\text{MoO}_2/\text{ОГ}$	Термолиз	нанолисты	71	850/10	100	[11]
$\text{MoO}_2/\text{C}$	ГТ	микросферы	77,1	600/10	100	[12]
$\text{MoO}_2/\text{C}$	ГТ	наночастицы	19,26	825/10	100	[13]

Преимуществом синтезированного нами анодного материала на основе  $\text{MoO}_2/\text{C}$  является использование при синтезе доступных и экологически безопасных исходных реагентов. Кроме того, проведение реакции в условиях жидкофазного взаимодействия исходных компонентов позволяет вводить углерод в состав композита *in situ*. Такой подход к получению композита  $\text{MoO}_2/\text{C}$  обеспечивает простоту и технологичность его выполнения, равномерное формирование оксидной и углеродной составляющих композита.

#### *Результаты исследования ионоселективных свойств композитов $\text{MoO}_2/\text{C}$ для определения ионов калия в растворе*

В качестве ионоселективных материалов для определения ионов калия в растворе исследовались композиты  $\text{MoO}_2/\text{C}$ , полученные в гидротермальных условиях с использованием в качестве источников углерода винной кислоты и глюкозы и отличающиеся высоким значением удельной поверхности. Для сравнения также была изучена электродная функция соединений  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{MoO}_3/\text{C}$ .

Исследование водородной функции электродов на основе  $\text{MoO}_2$  позволило установить, что в интервале рН 4–6 они не реагируют на изменение концентрации ионов водорода (рисунок 28а). Поэтому изучение катионной функции данных электродов проводили при рН = 6. Электроды на основе  $\text{MoO}_2$  в зависимости от условий получения, определяющих их свойства (содержание углерода, удельная поверхность), реагируют на изменение концентрации ионов калия в интервале  $10^{-5}$ – $10^{-1}$  моль/л (рисунок 28б). Установлено, что калиевая функция электрода  $\text{MoO}_2/\text{C}$ , полученного с использованием глюкозы и характеризующегося высоким значением

удельной поверхности, описывается угловым коэффициентом, близким к теоретическому значению ( $57 \text{ мВ/рС}_{\text{K}^+}$ ). Потенциал  $\text{K}^+$ -функции при использовании  $\text{MoO}_2/\text{C}$  в качестве электродноактивного вещества определяется следующей потенциалообразующей полуреакцией:

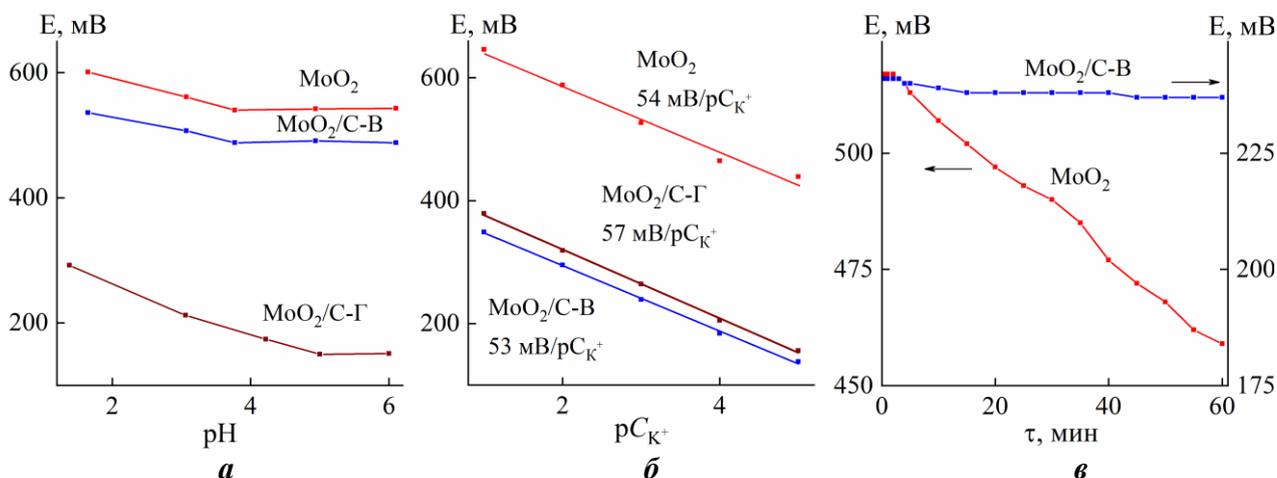
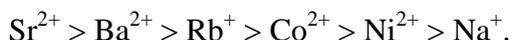


Рисунок 28 – Зависимости потенциала электродов на основе  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_2/\text{C}$  от pH (*a*), концентрации ионов калия в растворе (*б*) и от времени выдержки в  $10^{-3} \text{ M}$  растворе хлорида калия (*в*), где В – винная кислота, Г – глюкоза. Погрешность измерений составляет  $0,5 \text{ мВ}$ .

Для установления влияния посторонних ионов на  $\text{K}^+$ -функцию электродов были определены значения коэффициентов селективности в присутствии мешающих катионов. Мешающие катионы по степени их влияния на работу электрода на основе  $\text{MoO}_2/\text{C}$  можно расположить в следующей последовательности:



Электрод на основе  $\text{MoO}_2/\text{C}$  селективен к ионам калия в присутствии  $\text{Na}^+$  и умеренно селективен в присутствии двухвалентных катионов. Время установления постоянного значения потенциала не зависит от состава электрода и составляет не более 60 сек. Для электрода на основе  $\text{MoO}_2$  наблюдается монотонный спад потенциала (рисунок 28*в*), тогда как для электрода, изготовленного из композита  $\text{MoO}_2/\text{C}$ , характерно изменение потенциала лишь в пределах погрешности измерений.

Таким образом, анализ ионоселективных свойств электродов на основе оксидов молибдена позволили сделать вывод о влиянии кристаллической структуры электродноактивного вещества, текстурных характеристик на их электродную функцию. Установлено, что на стабильность электрода положительное влияние оказывает углерод в составе композита, который создает буферный слой, предотвращающий структурные изменения, а также обеспечивает повышение проводимости системы.

По сравнению с известными ионоселективными материалами для определения ионов калия на основе монокристалла калий титанил фосфата [14], материалами, содержащими ионофор валиномицин [15-18], полученный нами ионоселективный материал на основе  $\text{MoO}_2/\text{C}$  позволяет определять концентрацию  $\text{K}^+$  в водных растворах в широком интервале концентраций, обеспечивая высокую стабильность рабочих характеристик при увеличении времени жизни электрода (таблица 3).

Таблица 3 – Электрохимические характеристики композитов MoO<sub>2</sub>/C, полученных различными методами

	Электродно-активное вещество	pH	Интервал выполнения электродной функции, моль/л	Угловой коэффициент, мВ/рС <sub>К</sub> <sup>+</sup>	Недостатки	Ссылки
Монокристалл	КТiOPO <sub>4</sub>	2,5–11,5	2·10 <sup>-5</sup> –1	59	Сложность синтеза монокристалла	[14]
Пленка	Валиномицин	5–11	10 <sup>-5</sup> –10 <sup>-1</sup>	57	Малое время жизни электрода, токсичность валиномицина	[15]
	Валиномицин +МУНТ	-	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-1</sup>	51,9		[16]
	Валиномицин +Графен	-	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-1</sup>	58		[17]
	Валиномицин +MoO <sub>2</sub>	-	10 <sup>-5</sup> –10 <sup>-3</sup>	55		[18]
	MoO <sub>2</sub> /C	4,5–6	10 <sup>-5</sup> –10 <sup>-1</sup>	57	-	Эксперимент. данные

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

1. Разработаны способы получения композитов MoO<sub>2</sub>/C золь-гель, гидротермальным, гидротермально-микроволновым методами с последующим отжигом промежуточных продуктов в инертной атмосфере. Впервые для получения композита MoO<sub>2</sub>/C предложено использовать пероксомолибденовую кислоту, как источник молибдена, и глюкозу или винную кислоту, как источник углерода, обеспечивающий равномерное распределение углеродной составляющей в композите. Предложен механизм образования композитов MoO<sub>2</sub>/C.

2. Установлено, что условия получения композитов MoO<sub>2</sub>/C и тип используемого источника углерода определяют текстурные характеристики конечного продукта и содержание углерода. Развитая удельная поверхность (126 м<sup>2</sup>/г) и мезопористая структура MoO<sub>2</sub>/C обусловлены образующейся при окислении глюкозы глюконовой кислотой, карбонизация которой сопровождается выделением значительного количества газообразных продуктов (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O). Независимо от метода синтеза, использование глюкозы позволяет получать композиты MoO<sub>2</sub>/C с содержанием углерода до 24 вес. %, отличающиеся высокой степенью графитизации I<sub>G</sub>/(I<sub>D</sub>+I<sub>G</sub>) = 0.6.

3. Установлено, что увеличение содержания углерода способствует повышению термической стабильности композитов. MoO<sub>2</sub>/C, полученный золь-гель методом в присутствии глюкозы, проявляет максимальную устойчивость (температура начала окисления на воздухе равна 360°C).

4. Установлено, что композит MoO<sub>2</sub>/C проявляет катионную функцию по отношению к ионам калия в растворе и может быть использован в сенсорике в качестве активного материала твердофазных ионоселективных электродов. Электрод на основе MoO<sub>2</sub>/C реагирует на изменение концентрации ионов K<sup>+</sup> в интервале 1 ≤ рС<sub>К</sub><sup>+</sup> ≤ 5 с угловым коэффициентом, близким к теоретическому значению (57 мВ/рС<sub>К</sub><sup>+</sup>), с временем установления постоянного значения потенциала не более 60 сек и селективен к ионам K<sup>+</sup> в присутствии ионов Na<sup>+</sup>.

5. Показано, что композит  $\text{MoO}_2/\text{C}$  может быть использован в качестве анодного материала литий-ионных батарей. При плотности тока 100 мА/г разрядная емкость составляет 370 мА ч/г с кулоновской эффективностью, равной 98%, после 60 циклов заряд/разряда.

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. McCrory, M. Hydrothermal synthesis of  $\text{MoO}_2$  nanoparticles directly onto a copper substrate / M. McCrory, A. Kumar, M. K. Ram // *MRS Advances*. – 2016. – Vol. 1, № 15. – P. 1051-1054.
2. Experimental observation of van hove singularities in quasi - 1D  $\text{MoO}_2$  nanotubes / Y. Zhang, D. Qi, J. Li [et al.] // *Advanced Electronic Materials*. – 2019. – Vol. 5. – P. 1900005.
3. Interplay between size and crystal structure of molybdenum dioxide nanoparticles-synthesis, growth mechanism, and electrochemical performance / D. Koziej, M. D. Rossell, B. Ludi [et al.] // *Small*. – 2010. – Vol. 7, № 3. – P. 377-387.
4. Template-assisted synthesis of porous molybdenum dioxide nanofibers and nanospheres by redox etching method / S. Wang, Y. Zhang, W. Wang [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2006. – Vol. 290, № 1. – P. 96-102.
5. Synthesis of  $\text{MoO}_2$  nanosheets by an ionic liquid route and its electrochemical properties / H. Zhang, L. Zeng, X. Wu Wang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 580. – P. 358-362.
6. Preparation of carbon coated  $\text{MoO}_2$  nanobelts and their high performance as anode materials for lithium ion batteries / L. Yang, L. Liu, Y. Zhu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22, № 26. – P. 13148-13152.
7. Hierarchical nanocomposite of hollow carbon spheres encapsulating nano- $\text{MoO}_2$  for high-rate and durable Li-ion storage / X. Zhang, J.-G. Wang, W. Hua [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 787. – P. 301-308.
8. Bhaskar, A., Deepa, M., Narasinga Rao, T.  $\text{MoO}_2$ /multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) hybrid for use as a Li-ion battery anode / A. Bhaskar, M. Deepa, T. Narasinga Rao // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2013. – Vol. 5, № 7. – P. 2555-2566.
9. The development of pseudocapacitive properties in nanosized- $\text{MoO}_2$  / H.-S. Kim, J. B. Cook, S. H. Tolbert, B. Dunn // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2015. – Vol. 162, № 5. – P. A5083-A5090.
10. Electrospinning of carbon-coated  $\text{MoO}_2$  nanofibers with enhanced lithium-storage properties / W. Luo, X. Hu, Y. Sun, Y. Huang // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – Vol. 13, № 37. – P. 16735-16740.
11. Exfoliated graphene oxide/ $\text{MoO}_2$  composites as anode materials in lithium-ion batteries: an insight into intercalation of Li and conversion mechanism of  $\text{MoO}_2$  / S. Petnikota, K. W. Teo, L. Chen [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – Vol. 8, № 17. – P. 10884-10896.
12. Hierarchical  $\text{MoO}_2/\text{C}$  microspheres: preparation and application as anode materials for lithium ion batteries / X. Li, Q. Xiao, Y. Gao [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 723. – P. 1113-1120.
13. Microstructure evolution of Li uptake / removal in  $\text{MoO}_2@\text{C}$  nanoparticles with high lithium storage performance / Y. Liu, H. Zhang, P. Ouyang [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2014. – Vol. 50. – P. 95-102.
14. Patent 1123913A China, IPC G01N27/30. Potassium ion selective electrode of phosphoric acid-oxygen-titanium-potassium monocrystal film: app. 27.04.1995: pub. 05.06.1996 / Jiang D., Liu X., Ma C.; applicants Shandong Univ.
15. Van de Velde, L. Solid contact potassium selective electrodes for biomedical applications – a review / L. van de Velde, E. d'Angremont, W. Olthuis // *Talanta*. – 2016. – Vol. 160. – P. 56-65.
16. Comparison of multi-walled carbon nanotubes and poly(3-octylthiophene) as ion- to-electron transducers in all-solid-state potassium ion-selective electrodes / Z. Mousavi, A. Teter, A. Lewenstam [et al.] // *Electroanalysis*. – 2011. – Vol. 23, № 6. – P. 1352-1358.

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

18. Zeng, X. A solid-contact potassium-selective electrode with MoO<sub>2</sub> microspheres as ion-to-electron transducer / X. Zeng, W. Qin // *Analytica Chimica Acta*. – 2017. – Vol. 982. – P. 72-77.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи:

1. Zakharova, G. S. Ion sensor activity of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> prepared using microwave-assisted hydrothermal synthesis / G. S. Zakharova, **Z. A. Fattakhova**, A. N. Enyashin // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2019. – V. 840. – P. 187-192.

2. **Фаттахова, З. А.** Композиты MoO<sub>2</sub>/C: синтез, свойства, механизм формирования / З. А. Фаттахова, Г. С. Захарова // *Журнал неорганической химии*. – 2019. – Т. 64, №. 7. – С. 458-466.

3. **Фаттахова, З. А.** Гидротермально-микроволновой синтез  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> / З. А. Фаттахова, Г. С. Захарова, Э. Г. Вовкотруб // *Журнал неорганической химии*. – 2021. – Т. 66, №. 1. – С. 41-48.

4. MoO<sub>2</sub>/C composites prepared by tartaric acid and glucose-assisted sol-gel processes as anode materials for lithium-ion batteries / G. S. Zakharova, L. Singer, **Z. A. Fattakhova** [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds* – 2021. – V. 863. – P. 1-8.

5. Захарова, Г. С. Синтез и ионоселективные свойства композита MoO<sub>2</sub>/C / Г. С. Захарова, **З. А. Фаттахова** // *Журнал неорганической химии*. – 2021. – Т. 66, №. 10. – С. 1387-1395.

6. **Фаттахова, З. А.** Композиты на основе оксидов молибдена / З. А. Фаттахова, Г. С. Захарова // *Журнал неорганической химии*. – 2022. – Т. 67, №. 12. – С. 1881-1890.

### Патенты:

1. Пат. 2656466 Российская Федерация, МПК C01G 39/02, C01B 32/00. Способ получения композита диоксид молибдена/углерод / Захарова Г. С., **Фаттахова З. А.**, Джу Ц., Лю. Ю.; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (RU). – № 2017118827; заявл. 31.05.17; опубл. 05.06.18, Бюл. № 16. – 10 с. : ил.

2. Пат. 2732249 Российская Федерация, МПК G01N 27/333, C01G 39/02, C01B 32/00, B82B 3/00, B82Y 30/00. Ионоселективный материал для определения ионов калия / Захарова Г. С., **Фаттахова З. А.**; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (RU). – № 2020113177; заявл. 09.04.20; опубл. 14.09.20, Бюл. № 26. – 10 с. : ил.

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

### Тезисы:

1. Синтез, морфология и свойства композита MoO<sub>3</sub>/C / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, 30 октября - 4 ноября 2017). Иваново: Изд-во Ивановский издательский дом, 2017. С. 178.

2. Нанокompозит MoO<sub>3</sub>/C / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // 3-й междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» (Москва, 21-24 ноября 2017). М: ООО «Буки Веди», 2017. С. 643-644.

3. Функциональный композиционный материал на основе оксида молибдена /

**З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // XVIII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металлословедов-молодых ученых (Екатеринбург, 21-23 ноября 2017). Екатеринбург: УрФУ, 2017. С. 389-390.

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

5. Гидротермальный синтез наностержней  $\text{MoO}_3$  / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, 21-27 мая 2018). СПб: типография «НОВБЫТХИМ», 2018. С. 121.

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

7. Синтез, морфология и свойства композита  $\text{MoO}_2/\text{C}$  / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // XXIX Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 150-летию Периодической таблицы химических элементов, «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 23-26 апреля 2019). Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2019. С. 233.

8. Синтез, свойства и механизм формирования композита  $\text{MoO}_2/\text{C}$  / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // Региональная конференция по фундаментальной и прикладной химии «Химия-XXI век» (Ижевск, 9-11 декабря 2019). Ижевск: Изд-во Удмуртский государственный университет, 2019. С. 182-183.

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

10. Композит  $\text{MoO}_3/\text{C}$ : синтез, ионоселективные свойства / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // шестой междисциплинарный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 23-27 ноября 2020). М: Центр научно-технических решений (АНО ЦНТР), 2020. С. 250.

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

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