

СИНТЕЗ ОДНОМЕРНЫХ СТРУКТУР ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА И ВЛИЯНИЕ ВОДНОГО РАСТВОРА САХАРОЗЫ НА ИХ ОБРАБОТКУ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2024 г. Т. М. Зима^{1, 2, *}, Н. Ф. Уваров^{1, 2}

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук, Россия, 630128 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

²Новосибирский государственный технический университет, Россия, 630073 Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

*e-mail: zima@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 24.01.2024 г.

После доработки 07.04.2024 г.

Принята к публикации 08.04.2024 г.

Одномерные слоистые структуры α - MoO_3 синтезированы из пероксимолибденовых комплексов гидротермальным методом. Показано, что обработка высушенных при 80°C структур в водных растворах сахарозы при гидротермальных условиях приводит к частичному восстановлению их поверхности. Процесс восстановления сопровождается изменением длины связи М–О вследствие деформации октаэдров MoO_6 . Локальное пересыщение продуктов восстановления в водном растворе при гидротермальных условиях приводит к образованию новых центров кристаллизации и росту частиц гантелеподобной формы. Образующийся двухфазный наноструктурированный материал α - $\text{MoO}_3/\text{MoO}_2$ с двумя морфологическими формами не содержит углерода. Такая стратегия дизайна одномерных структур α - MoO_3 может быть направлена на контроль электрохимической деградации электродов большой емкости и регулирования связанной с ней динамики деформации.

Ключевые слова: триоксид молибдена, наноструктурирование, дизайн α - $\text{MoO}_3/\text{MoO}_2$, регулирование деформации

DOI: 10.31857/S0002337X24040042, **EDN:** NAC0YC

ВВЕДЕНИЕ

Триоксид молибдена (MoO_3) имеет уникальные структурные, оптические, химические и электрохимические свойства, благодаря чему активно изучается в последние годы. Интерес к синтезу и исследованию этого соединения обусловлен потенциальным применением его в качестве анодного материала перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов [1–3], суперконденсаторов [4], газовых сенсоров [5], катализаторов [6]. Известно [7, 8], что соединение существует в нескольких полиморфных модификациях. Среди наиболее изученных модификаций выделяют термодинамически стабильную фазу α - MoO_3 (*Pnma*), метастабильную β - MoO_3 (*P2₁/c*) и *h*- MoO_3 (*P6₃/m*) фазы. В качестве основной структурной единицы каждой из модификаций выделяют октаэдры MoO_6 . Формирование структур происходит за счет различного соединения октаэдров друг с другом. Наиболее термодинамически стабильная фаза α - MoO_3 построена из октаэдров MoO_6 , соединенных между собой

общими углами и ребрами. Такое соединение структурных элементов приводит к образованию двойных слоев октаэдров MoO_6 , расположенных параллельно плоскости (010). Благодаря слоистому строению α - MoO_3 характеризуется высокой теоретической емкостью (1117 мАч/г), высокой термической и химической стабильностью. Кроме этого, он имеет низкую стоимость и относится к химически безопасным материалам. Однако, несмотря на это, применение α - MoO_3 ограничено из-за низкой электронной проводимости, медленной диффузии ионов Li^+ и плохой стабильности при циклировании.

Для повышения электрохимических характеристик и улучшения стабильности материала при циклировании предлагаются различные подходы [9–13]. Особое внимание уделяется сокращению диффузионного пути ионов Li^+ за счет наноструктурирования [9], модификации поверхности α - MoO_3 углеродсодержащими компонентами [10, 11] и увеличению электронной проводимости за счет формирования композитов

на основе α - MoO_3 и углеродных наноструктур [12, 13]. Показано, что использование углеродсодержащих компонентов приводит к замедлению объемного расширения α - MoO_3 во время процессов литирования/делитирования. При этом стабильность электродного материала заметно повышается. Кроме этого, авторы [11] сообщают о существенном улучшении динамики диффузии ионов Li^+ и проводимости материала после пропитки α - MoO_3 водным раствором глюкозы с последующей низкотемпературной вакуумной термообработкой. Установлено, что в этом случае α - MoO_3 спонтанно интеркалируется молекулами органического соединения и встраивается в их матрицу. Благодаря синергетическому эффекту α - MoO_3 и молекул глюкозы, сопровождающемуся расширением межслоевого пространства слоистого соединения, материал демонстрирует новые неординарные свойства.

Несмотря на успехи, достигнутые в области синтеза и исследования α - MoO_3 с различными углеродсодержащими компонентами, причина, приводящая к повышению их электрохимических характеристик, до сих пор не вполне ясна. С одной стороны, углеродные материалы – восстанавливающие агенты. С другой – взаимодействие между углеродом и α - MoO_3 слабое. Это должно приводить к снижению производительности и сокращению срока службы электродов. Исходя из этого можно предположить, что углеродные компоненты не только выполняют функцию проводящих материалов, но и приводят к частичному восстановлению α - MoO_3 до MoO_2 или MoO_x ($2 < x < 3$) в тонких интерфейсных слоях на границах зерен, за счет чего регистрируются улучшенные электрохимические характеристики материала. По сравнению с полупроводниковым MoO_3 MoO_2 имеет более высокую температуру плавления, более высокую химическую стабильность и относительно высокую электронную проводимость, демонстрируя теоретическую емкость 838 мАч/г [14], что заметно выше теоретической емкости графита (372 мАч/г).

Целью настоящей работы был синтез одномерных структур α - MoO_3 из пероксимолибденовых комплексов и исследование влияния водного раствора сахарозы на их обработку при гидротермальных условиях. Как органическое соединение сахароза не относится к восстанавливающим агентам, но ее молекулы способны равномерно распределяться по границам зерен MoO_3 , формируя углеродсодержащие компоненты в процессе разложения при низкотемпературном прокаливании материала в вакууме. Однако полученные экспериментальные результаты показали, что синтезированные из пероксимолибденовых комплексов одномерные структуры α - MoO_3 могут частично восстанавливаться водным рас-

твором сахарозы до MoO_2 . Более того, продукт восстановления при гидротермальных условиях способен кристаллизоваться в виде необычных гантелеподобных структур, в результате чего образуется наноструктурированный материал с двумя морфологическими формами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов при синтезе одномерных структур MoO_3 и их обработки использовали порошок металлического молибдена (Мо, ТУ 48-19-69-80) с диаметром частиц ~5 мкм, 30 %-ный раствор перекиси водорода аналитической чистоты (H_2O_2 , ТУ 2611-043-78119972-2014) и порошок сахарозы ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, ГОСТ 5833-75).

При синтезе одномерных структур MoO_3 25 мл перекиси водорода смешивали с 1 г порошка Мо с помощью магнитной мешалки на ледяной бане до образования прозрачного раствора желтого цвета. Полученный раствор переносили в тefлоновую ячейку автоклава, нагревая его до 180°C и выдерживая при этой температуре в течение 6 ч. После окончания гидротермальной реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, осадок отделяли центрифугированием, промывали несколько раз дистиллированной водой, затем сушили при 80°C в течение 10 ч.

Обработку высушенного продукта проводили гидротермальным методом в водных растворах сахарозы с концентрацией 0.1, 0.2, 0.4 и 0.6 мас.%. Полученные образцы обозначены НС-0.1S, НС-0.2S, НТ-0.4S и НТ-0.6S соответственно. В типичной процедуре 0.5 г высушенного продукта смешивали с 25 мл водного раствора сахарозы указанной концентрации. Смесь переносили в тefлоновую ячейку автоклава, нагревая его до 180°C и выдерживая при этой температуре в течение 3 ч. После охлаждения автоклава осадок отделяли центрифугированием, сушили при 80°C в течение 10 ч, затем прокачивали в вакууме (~133 Па) при 550°C в течение 2 ч.

Фазовый состав образующихся продуктов изучали с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 Advance с монохроматическим излучением CuK_α ($\lambda = 0.15406$ нм). Морфологию и микроструктуру образцов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) с помощью микроскопов Hitachi TM1000 и JEM-2200FS. ИК-спектры записывали на спектрометре INFRALUM FT801. Для записи КР-спектров использовали дисперсионный рамановский микроскоп Senterra (длина волны возбуждения аргонового лазера 532 нм, спектральное разрешение 3–5 cm^{-1}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны типичные СЭМ- и ПЭМ-изображения высушенного осадка, образующегося в результате гидротермальной обработки раствора, содержащего пероксимолибденовые комплексы. Видно, что образующийся продукт состоит из одномерных структур длиной в несколько десятков микрометров и шириной, не превышающей 200–300 нм. Структуры характеризуются слоистой морфологией. Межслоевое расстояние составляет около 0.38 нм.

Дифрактограммы высушенных и прокаленных одномерных структур до и после обработки водным раствором сахарозы показаны на рис. 2. До обработки высушенного порошка водным раствором сахарозы (рис. 2а) рефлексы соответствуют однофазному продукту – α - MoO_3 (JCPDS, № 5-508). После обработки высушенных структур водным раствором сахарозы на дифрактограммах появляются дополнительные низкоинтенсивные рефлексы этого же соединения и новые, соответствующие моноклинной фазе MoO_2 (JCPDS, № 73-1807). С увеличением концентрации сахарозы в растворе интенсивность рефлексов, соответствующих MoO_2 , возрастает. После прокаливания этих же образцов в вакууме (рис. 2б) на дифрактограмме необработанного порошка наблюдаются все рефлексы, соответствующие α - MoO_3 , включая низкоинтенсивные, которые не регистрировались до прокаливания (см. рис. 2а). После обработки порошка водным раствором сахарозы на дифрактограммах прокаленных образцов также регистрируются рефлексы, соответствующие α - MoO_3 (JCPDS, № 5-508) и моноклинной фазе MoO_2 (JCPDS карта, № 73-1807). Однако интенсивность рефлексов MoO_2 заметно увеличивается с повышением концентрации сахарозы в водном растворе.

Типичные СЭМ-изображения высушенных порошков после гидротермальной обработки в водном растворе сахарозы показаны на рис. 3. Можно заметить, что морфология одномерных структур практически не меняется после их обработки в водном растворе с 0.1 мас.% сахарозы (рис. 3а). Обработка структур в водном растворе с 0.2 мас.% сахарозы приводит к образованию новых гантелеподобных структур (рис. 3б). Длина таких структур достигает ~1.5 мкм при ширине, не превышающей 1 мкм (рис. 3б, вставка). На СЭМ-снимке порошка, обработанного водным раствором с 0.4 мас.% сахарозы (рис. 3в), наблюдаются фрагменты одномерных структур и отдельные частицы, имеющие размер в несколько десятков нанометров. После обработки порошка водным раствором с 0.6 мас.% сахарозы на СЭМ-снимках можно увидеть лишь крупные агрегаты, в том числе состоящие и из плотно объединенных одномерных структур, как показано на рис. 3г.

Для того чтобы понять первопричину образования и роста неординарных гантелеподобных структур при гидротермальной обработке наноструктурированного α - MoO_3 , образцы исследовались с помощью методов ИК-, КР-спектроскопии и ПЭМ ВР. На рис. 4 показаны ИК- и КР-спектры для прокаленных одномерных структур до и после обработки в водном растворе с 0.2 мас.% сахарозы. Согласно данным [15, 16], характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах оксидов металлов, как правило, появляются в диапазоне 1750–500 см^{-1} . Из рис. 4а видно, что в этом диапазоне ИК-спектра необработанного порошка регистрируются три сильных полосы при 998, 864 и 552 см^{-1} . Кроме этого, в области ~821 см^{-1} можно выделить плечо. Авторы [15, 16] ИК-полосу при 998 см^{-1} связывают с валентными колебаниями связи

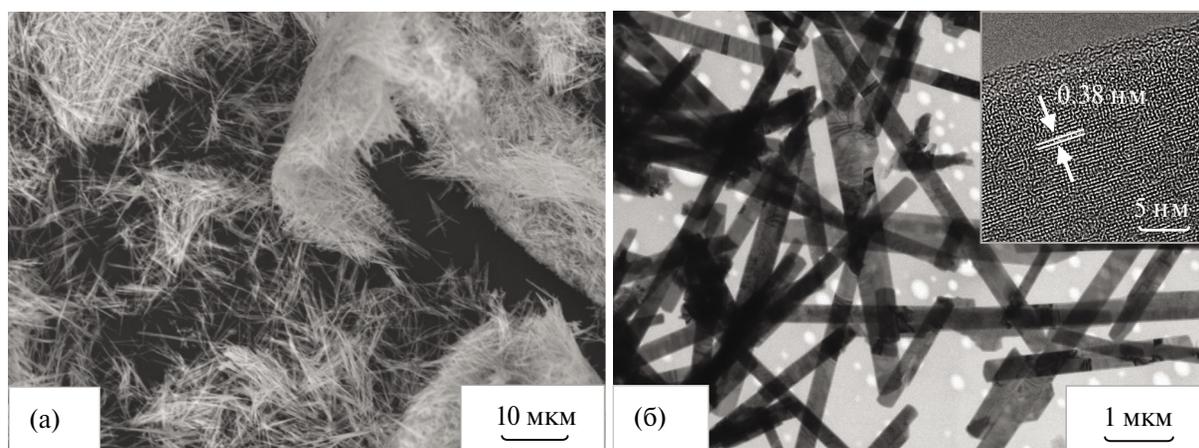


Рис. 1. СЭМ- и ПЭМ-изображения высушенного осадка, синтезированного гидротермальным методом из пероксимолибденовых комплексов.

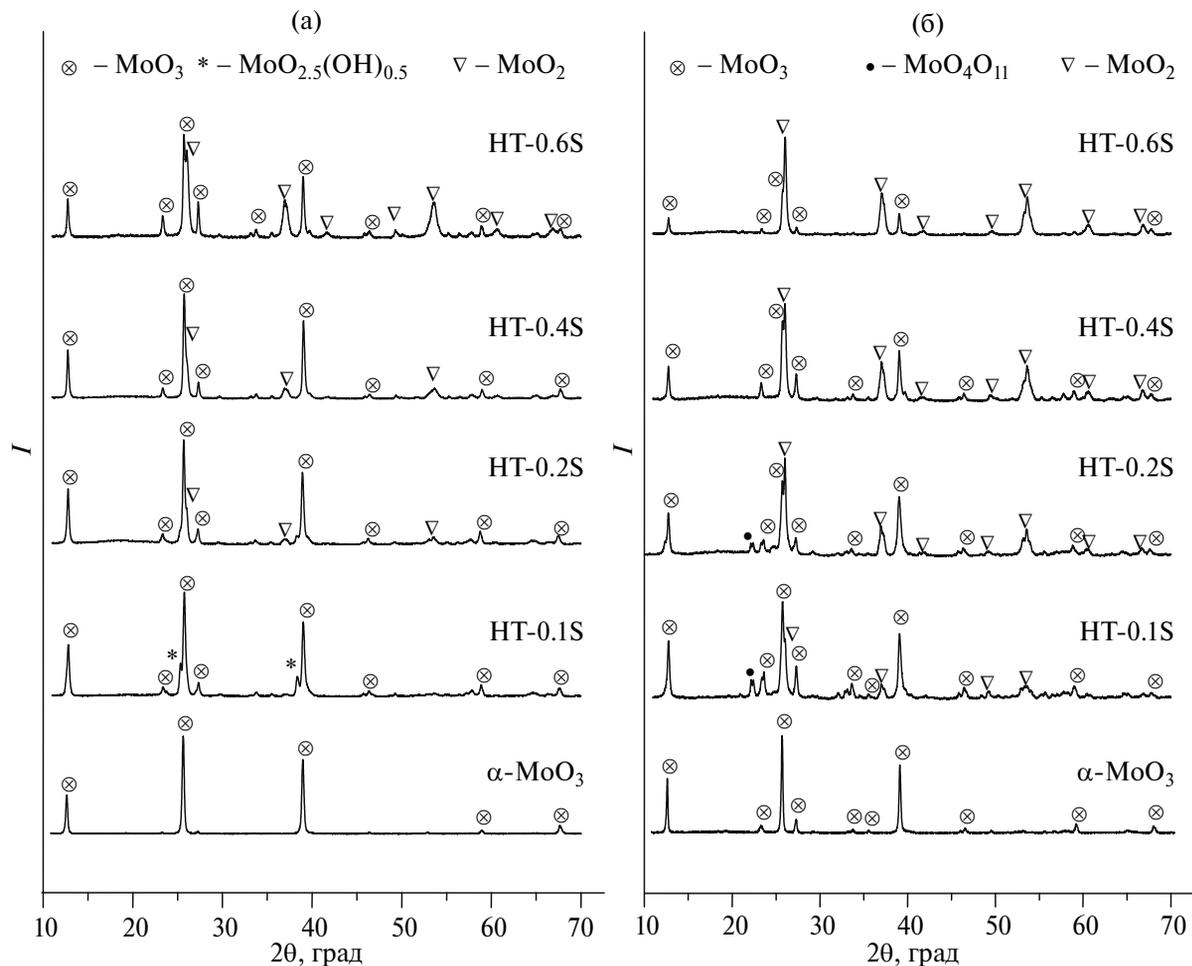


Рис. 2. Дифрактограммы высушенных (а) и прокаленных (б) одномерных структур до и после обработки водным раствором сахарозы.

Mo=O, которые являются индикатором слоистой структуры α -MoO₃. Полосу при 864 см⁻¹ относят к валентным колебаниям атомов кислорода в звеньях Mo–O–Mo. Полоса 552 см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями атомов кислорода, связанных с тремя атомами молибдена. Наряду с этими полосами в ИК-спектре образца, обработанного водным раствором сахарозы, дополнительно можно выделить две слабые полосы при 1630 и 740 см⁻¹ и два плеча при ~1007 и ~974 см⁻¹. При этом полоса 552 см⁻¹ смещается в сторону увеличения волновых чисел. Полосу поглощения при 1630 см⁻¹ относят к деформационным колебаниям молекул воды, адсорбированных на поверхности образца. Появление полосы при 740 см⁻¹ объясняют изменением длины связи Mo–O вследствие деформации октаэдров MoO₆ [16]. При этом отмечено, что для концевых двойных связей Mo=O характерны полосы поглощения, возникающие в диапазоне 1007–885 см⁻¹.

Как видно из рис. 4б, в КР-спектре порошка, необработанного водным раствором сахарозы,

регистрируются 14 типичных пиков. Все пики узкие и имеют хорошее разрешение. При этом положения пиков полностью согласуются с ранее опубликованными данными для орторомбической кристаллической структуры MoO₃ [17]. В отличие от этого в КР-спектре образца, обработанного водным раствором сахарозы, регистрируются новые и достаточно интенсивные пики при 730 и 569 см⁻¹. Эти пики можно отнести к модам колебаний связи O–Mo моноклинного MoO₂ [18]. Помимо характеристических пиков при 730 и 569 см⁻¹, в КР-спектре чистого MoO₂ можно наблюдать и другие моды колебаний фотонов при 492, 456, 351, 345, 226 и 200 см⁻¹. Некоторые из этих колебательных мод регистрируются в виде отчетливых пиков в КР-спектре обработанного водным раствором сахарозы образца (см. рис. 4б). При этом интенсивность характеристических пиков α -MoO₃ при 994, 817 и 666 см⁻¹ заметно снижается. Таким образом, из данных ИК- и КР-спектроскопии следует, что наноструктурированный α -MoO₃ после обработки в водном растворе сахарозы с последующим

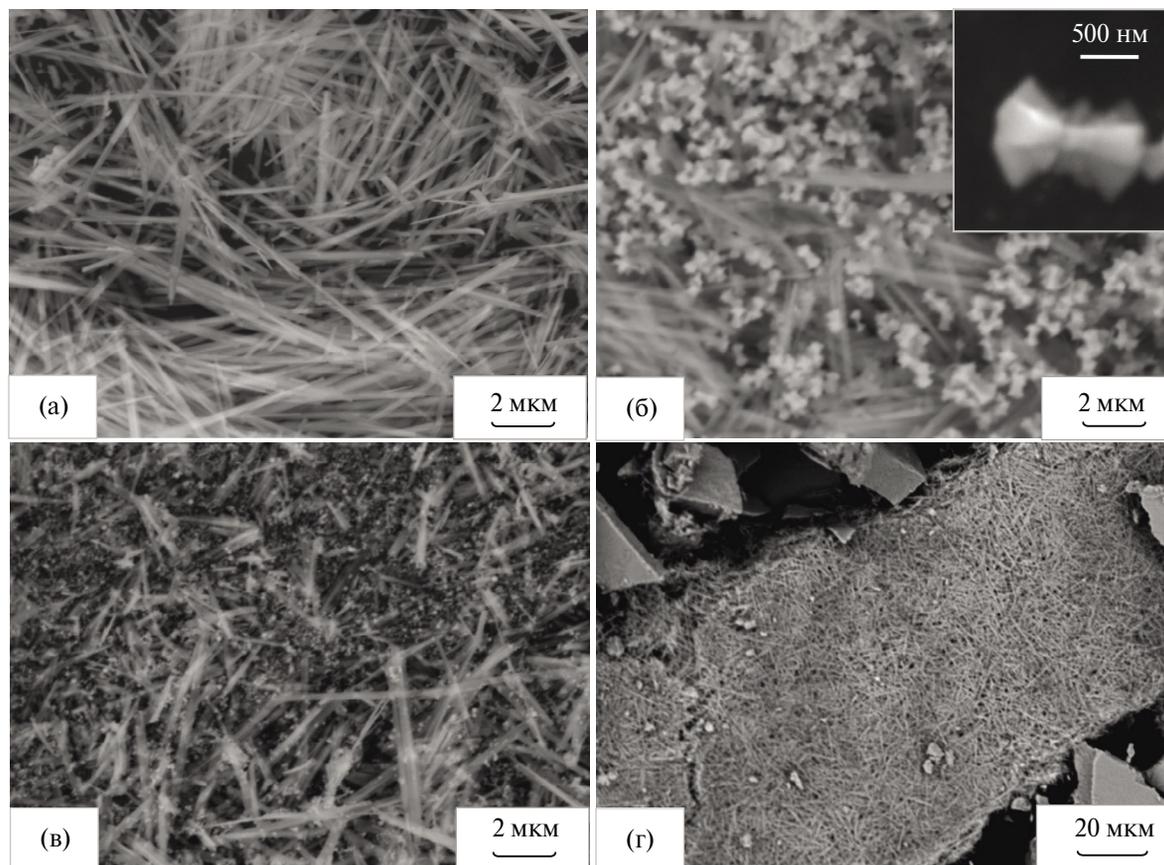


Рис. 3. СЭМ-изображения высушенных порошков после гидротермальной обработки в водном растворе сахарозы: (а) – 0.1, (б) – 0.2, (в) – 0.4 и (г) – 0.6 мас. %.

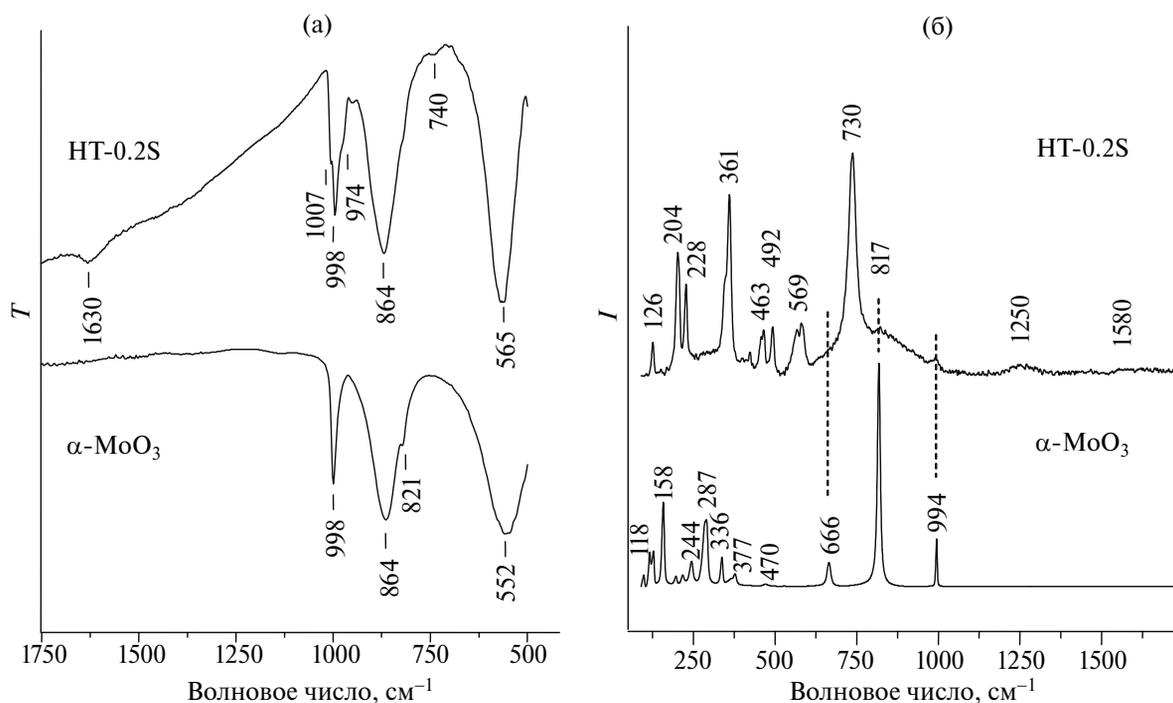


Рис. 4. ИК- (а) и КР-спектры (б) прокаленных в вакууме одномерных структур до и после обработки в водном растворе с 0.2 мас. % сахарозы.

прокаливанием в вакууме частично восстанавливается до моноклинной фазы MoO_2 . Более того, этот процесс восстановления сопровождается изменением длины связи $\text{Mo}-\text{O}$ вследствие деформации октаэдров MoO_6 .

ПЭМ ВР-изображение для прокаленного в вакууме продукта, обработанного водным раствором с 0.2 мас.% сахарозы, и Фурье-дифрактограммы, рассчитанные с выделенных областей этого образца, показаны на рис. 5. Видно, что продукт имеет слоистую микроструктуру и хорошо окристаллизован. При этом на отдельных участках образца можно заметить разные направления роста нанокристаллов, имеющих межплоскостные расстояния, соответствующие ~ 0.38 и ~ 0.48 нм. Эти межплоскостные расстояния можно отнести к плоскостям (110) $\alpha\text{-MoO}_3$ и (101) моноклинного MoO_2 соответственно. Исходя из этого можно предположить, что частичное восстановление поверхности одномерных структур $\alpha\text{-MoO}_3$ происходит за счет химического взаимодействия молекул сахарозы с пероксимолибденовыми группами. Локальное пересыщение продуктов такого взаимодействия в водном растворе при гидротермальных условиях приводит к образованию новых центров кристаллиза-

ции и росту частиц необычной гантелеподобной формы. Следует отметить, что о синтезе подобных гантелеподобных структур MoO_2 ранее сообщали авторы [18]. Гантелеподобные структуры MoO_2 в этом случае были получены в результате гидротермальной обработки смеси ацетилацетоната молибдена, воды и этилового спирта при 180°C в течение 20 ч. Авторы показали, что гантелеподобные структуры MoO_2 можно успешно использовать в качестве материала для обнаружения следовых количеств ряда химически опасных веществ, включая бисфенол А (БФА), дихлорбензол (ДХБ), пентахлорфенол (ПХФ). Основываясь на полученных результатах, они заключили, что MoO_2 с гантелеподобной морфологией является лучшим среди оксидов металлов сенсорным материалом, поскольку приближается по своим свойствам к сенсорам на основе Au/Ag .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одномерные слоистые структуры $\alpha\text{-MoO}_3$ успешно синтезируются гидротермальным методом из пероксимолибденовых комплексов. Обработка высушенных структур в водном растворе сахарозы при гидротермальных услови-

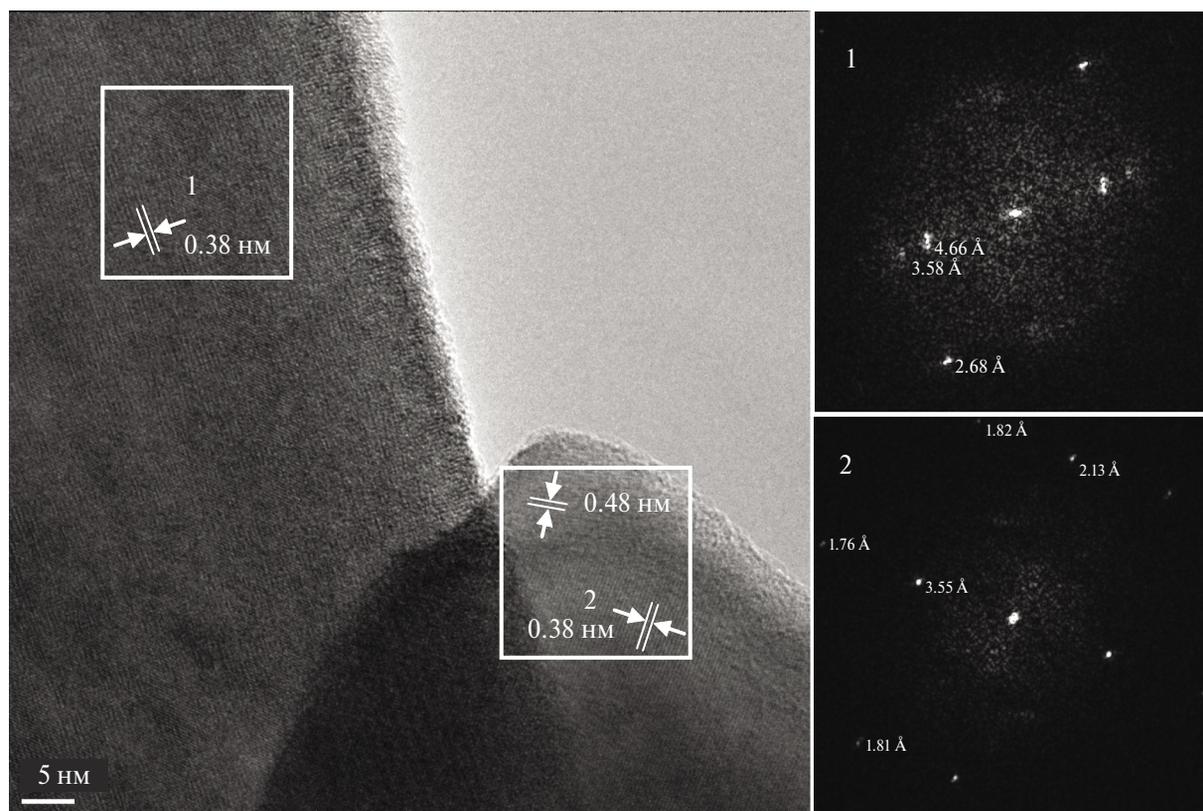


Рис. 5. ПЭМ ВР-изображение прокаленного в вакууме продукта, обработанного водным раствором с 0.2 мас.% сахарозы, и Фурье-дифрактограммы, рассчитанные с выделенных областей этого образца.

ях приводит к их частичному восстановлению. Процесс восстановления сопровождается изменением длины связи Mo—O вследствие деформации октаэдров MoO₆. Локальное пересыщение продуктов восстановления в водном растворе с 0.2 мас.% сахарозы при гидротермальных условиях приводит к образованию новых центров кристаллизации и росту частиц гантелеподобной формы. Образующийся двухфазный наноструктурированный материал α -MoO₃/MoO₂ с двумя морфологическими формами частиц не содержит углерода.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН (Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН) за запись КР-спектров образцов и А. Ищенко (Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН) за ПЭМ-анализ образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (проект № 121032500065-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ramana C.V., Mauger A., Julien C.M.* Growth, Characterization and Performance of Bulk and Nanoengineered Molybdenum Oxides for Electrochemical Energy Storage and Conversion // *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 2021. V. 67. P. 100533. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2021.100533>
2. *Paste R., Ali Abbas S., Singh A., Lin H.-C., Chu C.W.* Oxygen-Enriched α -MoO_{3-x} Nanobelts Suppress Lithium Dendrite Formation in Stable Lithium-Metal Batteries // *J. Power Sources.* 2021. V. 507. P. 230306. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230306>
3. *Huang C., Zhang W., Zheng W.* The Debut and Spreading the Landscape for Excellent Vacancies-Promoted Electrochemical Energy Storage of Nano-Architected Molybdenum Oxides // *Mater. Today Energy.* 2022. V. 30. P. 101154. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101154>
4. *Bin X., Sheng M., Luo Y., Que W.* Heterostructures of MoO₃ Nanobelts Assembled on Delaminated V₄C₃T_x MXene Nanosheets for Supercapacitors with Excellent Room/High Temperature Performance // *Electrochim. Acta.* 2023. V. 446. P. 142070. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142070>
5. *Yan H., Song P., Zhang S., Yang Z., Wang Q.* Facile Fabrication and Enhanced Gas Sensing Properties of Hierarchical MoO₃ Nanostructures // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 72728–72735. <https://doi.org/10.1039/C5RA13036K>
6. *Wang Y., Tang C., Ma K., Li X.* Crystal Phase-Mediated Oxidative Dehydrogenation of Lactic Acid to Pyruvic Acid on MoO₃ // *Surf. Interfaces.* 2023. V. 42. P. 103524. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103524>
7. *Wang S., Zhang Y., Ma X., Wang W., Li X., Zhang Z., Qian Y.* Hydrothermal Route to Single Crystalline α -MoO₃ Nanobelts and Hierarchical Structures // *Solid State Commun.* 2005. V. 136. P. 283–286. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.08.002>
8. *Zheng L., Xu Y., Jin D., Xie Y.* Novel Metastable Hexagonal MoO₃ Nanobelts: Synthesis, Photochromic, and Electrochromic Properties // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. P. 5681–5690. <https://doi.org/10.1021/cm9023887>
9. *Tang K., Farooqi S. A., Wang X., Yan C.* Recent Progress on Molybdenum Oxides for Rechargeable Batteries // *ChemSusChem.* 2019. V. 12. P. 755–771. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801860>
10. *Ding J., Ali Abbas S., Hanmandlu C., Lin L., Lai C.-S. et al.* Facile Synthesis of Carbon/MoO₃ Nanocomposites as Stable Battery Anodes // *J. Power Sources.* 2017. V. 348. P. 270–280. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.007>
11. *Yang C., Lu H., Li C., Wang L., Wang H.* Spatially-Confined Electrochemical Reactions of MoO₃ Nanobelts for Reversible High Capacity: Critical Roles of Glucose // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 337. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.076>
12. *Naresh N., Jena P., Satyanarayana N.* Facile Synthesis of MoO₃/rGO Nanocomposite as Anode Materials for High Performance Lithium-Ion Battery Applications // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 810. P. 151920. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151920>
13. *Sahu S. R., Rikka V. R., Haridoss P., Chatterjee A., Gopalan R., Prakash R.* A Novel α -MoO₃/Single-Walled Carbon Nanohorns Composite as High-Performance Anode Material for Fast-Charging Lithium-Ion Battery // *Adv. Energy Mater.* 2020. V. 10. P. 2001627. <https://doi.org/10.1002/aenm.202001627>
14. *Zhuang R., Yao S., Shen X., Li T.* Hydrothermal Synthesis of Mesoporous MoO₂ Nanospheres as Sulfur Matrix for Lithium Sulfur Battery // *J. Electroanal. Chem.* 2019. V. 833(15). P. 441–448. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.12.009>
15. *Zakharova G.S., Taschner C., Volkov V.L., Hellmann I., Klingeler R., Leonhardt A., Buchner B.* MoO_{3- δ} Nanorods: Synthesis, Characterization and Magnetic Properties // *Solid State Sci.* 2007. V. 9. P. 1028–1032. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.07.022>

16. *Ivanova T., Gesheva K.A., Popkirov G., Ganchev M., Tzvetkova E.* Electrochromic Behavior of Mo/W Oxides Related to Their Surface Morphology and Intercalation Process Parameters // *Mater. Sci. Eng. B.* 2007. V. 142. P. 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.06.020>
17. *Dieterle M., Mestl G.* Raman Spectroscopy of Molybdenum Oxides. Part II. Resonance Raman Spectroscopic Characterization of the Molybdenum Oxides Mo₄O₁₁ and MoO₂ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. P. 822–826. <https://doi.org/10.1039/b107046k>
18. *Zhang Q., Li X., Ma Q., Zhang Q., Bai H., Yi W., Liu J., Han J., Xi G.* A Metallic Molybdenum Dioxide with High Stability for Surface Enhanced Raman Spectroscopy // *Nat. Commun.* 2017. V. 8(1). P. 14903. <https://doi.org/10.1038/ncomms1490>