

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 538.911+538.971

МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДА СООСАЖДЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА С ВЫСОКИМ ЗНАЧЕНИЕМ НАМАГНИЧЕННОСТИ И КОНТРОЛИРУЕМЫМ ВЫХОДОМ РЕАКЦИИ

© 2023 г. А. С. Омелянчик^{1,*}, К. В. Соболев¹, Н. Р. Шилов¹,
Н. В. Андреев^{1,2}, М. В. Горшенков², В. В. Родионова¹

¹Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

*E-mail: ASOmelyanchik@kantiana.ru

Поступила в редакцию 01.12.2022 г.

После доработки 21.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

Проведено исследование структурных и магнитных свойств магнитных наночастиц оксида железа, полученных модифицированным методом соосаждения, с редуцированными концентрациями катионов металлов в исходном растворе, а также разработан подход с ультразвуковым перемешиванием раствора. Установлено, что синтез в ультразвуке приводит к формированию наночастиц с высоким содержанием кристаллической фазы по сравнению с частицами, полученными с использованием классического подхода с механическим перемешиванием, при котором образуются наночастицы меньшего размера и с большей объемной фракцией рентгеноаморфной фазы. Наночастицы, полученные модифицированным методом, обладают большим значением намагниченности насыщения, в связи с чем подход может быть адаптирован для получения магнитных нанокомпозитов введением в раствор наночастиц другой природы, которые будут выступать в качестве зародыша роста магнитной фазы.

DOI: 10.56304/S1992722323060092

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается активный рост интереса к многофазным магнитным нанокомпозитам, состоящим из магнитной компоненты, которой, как правило, являются магнитные наночастицы (МНЧ), и немагнитной (диа- или парамагнитной) составляющей с дополнительными функциональными свойствами [1]. Один из наиболее ярких примеров таких систем — магнитоплазмонные наночастицы, состоящие из комбинации благородного металла (например, золота) и оксида железа с различными морфологическими особенностями [2, 3]. Также в последние годы обсуждается возможность изготовления гибридных структур из МНЧ и материалов класса МХенов — двумерных графеноподобных частиц, представляющих собой соединения углерода и переходных металлов [4–8]. Благодаря большой удельной площади поверхности, химической вариативности, оптическим и транспортным свойствам МХены — перспективный материал для применения в микроэлектронике, разработке носителей энергии, материалов для катализа и биомедицины. Для увеличения эффективности использования МХенов в этих приложениях, например для возможности управлять

их движением в организме с помощью внешнего магнитного поля, обсуждаются различные способы придания им магнитных свойств, одним из которых является создание гибридных материалов типа МХен/МНЧ [9–12]. Создание таких композитов возможно с помощью двустадийного механизма “seed-mediated” роста МНЧ на поверхности МХенов аналогично тому, как это практикуется для наночастиц золота. Используемые методики синтеза МХенов (в основном химическое травление прекурсора МАХ-фазы в кислотном растворе), как правило, обеспечивают малый объем выхода материала (обычно 10–100 мг), в то время как МНЧ могут производиться в больших объемах. Для точного контроля соотношения магнитной и немагнитной компонент в композитном материале необходимо иметь возможность прецизионно контролировать объем выхода МНЧ на этапе их синтеза.

МНЧ могут быть получены различными химическими методами, например соосаждением, гидротермальным методом, методом высокотемпературного разложения металлоорганического прекурсора [13–15]. Каждый из этих методов имеет свои недостатки и преимущества, которые необходимо учитывать при выборе конкретного

приложения [16]. Так, например, метод высокотемпературного разложения металлоорганического прекурсора и гидротермальный метод позволяют получать монодисперсные системы МНЧ с узким распределением частиц по размерам и формам, что делает их наиболее интересными для изучения физических свойств, в том числе влияния размера и формы частиц на их магнитные свойства [17]. Однако данные методы сопряжены с использованием высоких температур и агрессивных реактивов, что может быть неприемлемо для определенных приложений [16]. МХены имеют тенденцию к окислению при высоких температурах, поэтому нежелательно изготовление композитов МХен/МНЧ с помощью метода синтеза МНЧ указанными выше способами. Метод соосаждения, в свою очередь, является приемлемым и в силу свободы от указанных выше требований – простоты и дешевизны – обоснованным выбором [18]. Получение наночастиц методом соосаждения широко используется благодаря относительной простоте применения и воспроизведения и дешевизне реактивов: в большинстве случаев методом соосаждения получают большой выход реакции (как правило, получают граммы наночастиц), и синтез проводится в больших объемах раствора солей. В классическом методе соосаждения используются растворы неорганических солей железа (хлориды, сульфаты и нитраты) в высокой концентрации. Осаждение МНЧ вызывается изменением уровня pH до щелочного путем добавления водного раствора аммиака, гидроксида натрия или другой щелочи [13, 19, 20]. В общем виде уравнение реакции может быть представлено следующим образом [13]:



Другие параметры синтеза, такие как температура протекания реакции, время реакции, атмосфера, концентрация исходного раствора и другие, также могут оказывать влияние на физико-химические свойства получаемых МНЧ [20–22]. Даже способ смешивания исходного раствора и щелочи может оказать влияние на свойства получаемых МНЧ: например используют добавление щелочи в раствор солей при интенсивном перемешивании механической мешалкой или магнитным якорем магнитной мешалки, капельное смешивание или даже микрофлюидные устройства [23–25].

Важным параметром при синтезе МНЧ методом соосаждения является также соотношение исходных солей железа 2+ и 3+, используемых в реакции [18, 20]. Как правило, отношение Fe(II)/Fe(III) выбирается равным 1/2, чтобы соответствовать стехиометрическому магнетиту (Fe₃O₄) – оксиду железа со структурой кубической шпинели с ярко выраженными ферромагнитными свойствами и намагниченностью насы-

щения, равной 91 Ам²/кг [26], которая, однако, сильно уменьшается в малых наночастицах из-за нарушения структурной когерентности поверхностных атомов и других размерных эффектов [27–30]. Известно, что на воздухе или в водном растворе магнетит окисляется до маггемита (γ-Fe₂O₃), который также имеет кристаллическую структуру шпинели, но не содержит катионов Fe(II) [31]. Намагниченности насыщения маггемита (73 Ам²/кг [26]) меньше, чем у магнетита, и из-за свойственных для МНЧ размерных эффектов, о которых говорилось выше, результирующая намагниченность наночастиц оказывается еще ниже. Любая система малых наночастиц оксидов железа по сути представляет собой смесь магнетита и маггемита, образующих структуры типа ядро–оболочка, которые в наномасштабе сложно различить как по структурным, так и по магнитным свойствам [32, 33].

Цель настоящей работы – найти оптимальные условия синтеза МНЧ оксидов железа с сильными магнитными свойствами (высоким значением намагниченности насыщения) методом соосаждения с малым выходом реакции (порядка сотен миллиграмм и меньше) для последующего применения данного метода для создания гибридных наноструктур МХен/МНЧ. Для этого сильно уменьшили концентрацию исходного раствора солей металлов и провели сравнительный анализ двух методов перемешивания раствора в процессе реакции: перемешивание механической мешалкой и проведение реакции в ультразвуке. Выявлено, что уменьшение концентрации солей железа исходного раствора приводит к формированию рентгеноаморфного материала с худшими магнитными свойствами, тогда как МНЧ, синтезированные в ультразвуке с большей концентрацией солей и обладающие сравнимым объемом выхода реакции, имеют лучшую кристалличность. Как следствие, намагниченность насыщения полученных образцов МНЧ была более чем в 2 раза выше.

МЕТОДЫ

Для получения МНЧ использовали следующие реактивы: железо(II) сернокислое семиводное (FeSO₄·7H₂O, ЧДА, ЛенРеактив), железо(III) треххлористое шестиводное (FeCl₃·6H₂O, Ч, ЛенРеактив) и аммиак водный (NH₄OH 30%, ЧДА, Сигма Тек). Каждый синтез проводили в деионизированной и дегазированной воде.

С целью получить определенное количество продукта реакции, количество вещества солей металлов, используемых в реакции, зафиксировали в табл. 1. Реакции проводили двумя способами: классическое перемешивание механической мешалкой (серия образцов “М”) и проведение реакции в ультразвуке (серия образцов “US”).

Таблица 1. Основные параметры синтеза МНЧ и обозначение полученных образцов и серий

Серия	Образец	Способ перемешивания	Объем воды, мл	Fe ²⁺ , ммоль	Fe ³⁺ , ммоль	Время реакции, ч
M	M-1	механический	100	1	2	2
	M-2			0.5	1	
	M-3			0.25	0.5	
US	US-1	ультразвуковой	5	0.25	0.5	1
	US-2			0.125	0.25	
	US-3			0.0625	0.125	

Механическое перемешивание в объеме жидкости ниже чем 100 мл затруднительно, поэтому концентрация в данном эксперименте была намного ниже, чем обычно упоминается в литературе. Реакцию соосаждения в ультразвуке проводили в объеме жидкости 5 мл, поэтому начальное количество вещества исходных солей металлов соответствовало минимальной из используемых концентраций в синтезе с механическим перемешиванием. При помощи каждого метода получили три образца МНЧ с различной концентрацией исходного раствора солей металлов, остальные параметры синтеза были фиксированы.

Механическое перемешивание (серия “M”). Для синтеза методом механического перемешивания 1 ммоль сульфата и 2 ммоль хлорида железа (Fe(II)/Fe(III) = 1/2) растворяли в 100 мл дистиллированной воды. Раствор помещали в двугорлую колбу объемом 200 мл, которую устанавливали в колбонагреватель. Температуру раствора доводили до 80°C, после чего добавляли избыток водного аммиака для достижения щелочного значения pH = 11 при интенсивном перемешивании с помощью верхнеприводной механической мешалки. Через 2 ч черный осадок отделили от раствора с помощью сильного магнита. Процедуру магнитной декантации повторяли несколько раз, растворяя полученные МНЧ в воде и этаноле.

Соосаждение с помощью ультразвука (серия “US”). Соосаждение при ультразвуковом перемешивании проводили аналогично, но то же количество солей железа растворяли в 5 мл дистиллированной воды. Реакцию проводили в стеклянной колбе, помещенной в ультразвуковую ванну (60 Вт, 37 кГц) с температурой воды 80°C, время реакции сократили до 1 ч. Сухой порошок для последующей характеристики был получен путем высушивания образца в сухожаровом шкафу при 80°C в течение 12 ч. Каждый синтез повторяли при уменьшении концентрации исходного раствора в 2 и 4 раза (табл. 1).

Исследование структурных и магнитных свойств МНЧ. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили с использованием порошкового

дифрактометра AXRD Benchtop (Proto Mfg., США) с монохроматическим излучением CuK_{α1} λ = 1.540562 Å. Дифрактограммы получали с шагом 0.015° и временем счета 5 с на шаг в диапазоне углов 2θ = 20°–80°. Для анализа дифрактограмм использовали программное обеспечение MAUD. Микрофотографии одного из образцов были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL 1400 (JEOL, Япония). Для исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) небольшое количество порошка суспендировали в этаноле, затем небольшую каплю образца помещали на поверхность медной сетки с углеродным покрытием и высушивали. Подсчет размеров частиц проводили с помощью программного обеспечения ImageJ. Результаты подсчета были подогнаны к логнормальной функции, чтобы определить среднее значение и параметр σ распределения. Магнитные свойства МНЧ были охарактеризованы с помощью вибрационного магнитометра серии Lake Shore 7400 (Lake Shore, США) при комнатной температуре (~297 К).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты РСА, представленные на рис. 1, подтверждают, что доминирующей кристаллической фазой во всех полученных образцах является кубическая шпинель, которой могут соответствовать оба магнитных оксида железа γ-Fe₂O₃ и Fe₃O₄. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) γ-излучения, соответствующий среднему размеру кристаллитов (d_{ОКР}), рассчитанному согласно уравнению Шеррера с учетом пяти наиболее интенсивных отражений, представлен в табл. 2. Для расчета параметров дифракционных максимумов использовали подгонку функцией Войта. Размер кристаллитов в образцах из “US”-серии оказался равным 11–13 нм, что несколько выше, чем в образцах “M”-серии с размером кристаллитов 7–9 нм, вероятно, из-за более высокой концентрации исходного раствора или влияния ультразвука, использованного в данном методе.

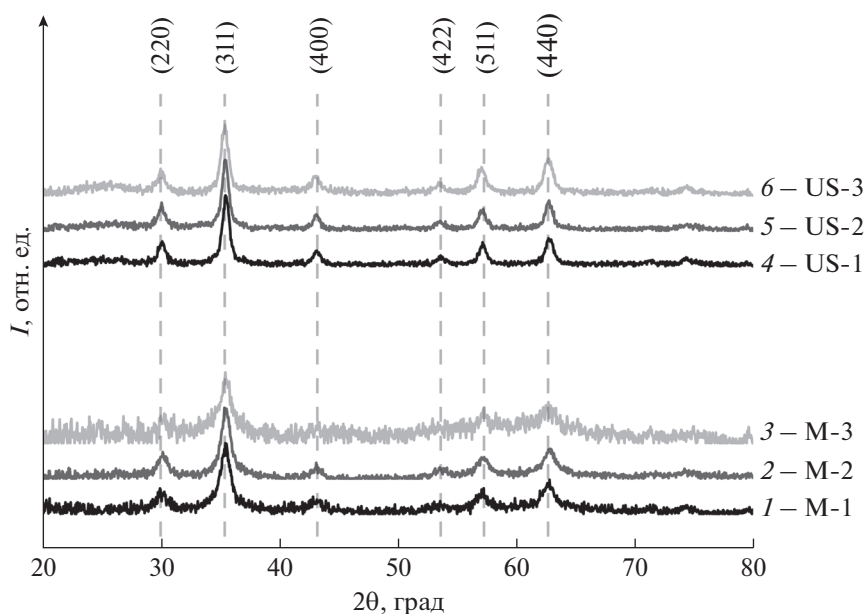


Рис. 1. Рентгенограммы МНЧ оксидов железа, изготовленных методом соосаждения. Указаны индексы Миллера, соответствующие атомным плоскостям структуры шпинели с наибольшей интенсивностью дифракционных максимумов.

В рамках одной серии снижение концентрации ионов железа в исходном растворе с учетом погрешности измерения не влияет на размер кристаллитов.

Уточнение рентгенограмм с помощью подгонки к теоретической дифракционной картине методом Ритвельда позволило определить, что в образцах, синтезированных с помощью механического перемешивания, часть материала находится в рентгеноаморфном состоянии с размером ОКР меньше 2 нм. На рис. 2 представлены экспериментальные данные и рассчитанные дифрактограммы для образцов М-1 и US-1. Рентгеноаморфное состояние характеризуется сильным уширением в области оснований дифракционных максимумов [33, 34]. Таким образом, уровень кристалличности в образце М-1 (массовое содержание кристаллической фазы в образце) равен ~75%. В то же время в

образцах из “US”-серии практически весь материал является кристаллическим, определить точное содержание аморфной фазы не удалось ввиду ограничения точности метода РСА. Рассчитанный размер элементарной ячейки кубической сингонии a с учетом погрешности измерения практически не меняется и находится в диапазоне 8.37–8.39 Å, что несколько ближе к значению 8.396 Å (JCPDS 19-629) для магнетита, чем к значению 8.3515 Å для маггемита (JCPDS 39-1346) [35].

Результаты исследования образца US-1 методом ПЭМ представлены на рис. 3. Установлено, что частицы в этом образце имеют форму сферидов со средним диаметром ($\langle D \rangle$), равным 14 нм, и параметром полидисперсности $\sigma = 0.31$. Размер МНЧ оказался несколько меньше размера ОКР (на 2 нм), что свидетельствует о небольшом уровне структурной неупорядоченности поверхност-

Таблица 2. Результаты РСА и исследования магнитных свойств полученных образцов

Серия	Образец	$d_{\text{ОКР}}$, нм	a , Å	M_S , Ам ² /кг	$\mu_0 H_C$, мТл
М	М-1	7.5 ± 0.8	8.385 ± 0.007	39 ± 3	
	М-2	8.6 ± 0.7	8.372 ± 0.010	38 ± 3	
	М-3	8.2 ± 1.8	8.376 ± 0.014	17 ± 3	
US	US-1	12 ± 1	8.375 ± 0.008	79 ± 4	1.9 ± 0.1
	US-2	13 ± 1	8.382 ± 0.010	74 ± 4	1.6 ± 0.1
	US-3	11 ± 1	8.392 ± 0.013	73 ± 4	1.0 ± 0.2

Примечание. Размер области когерентного рассеяния ($d_{\text{ОКР}}$), размер элементарной ячейки a , намагниченность насыщения (M_S) и коэрцитивности ($\mu_0 H_C$) измерены при комнатной температуре.

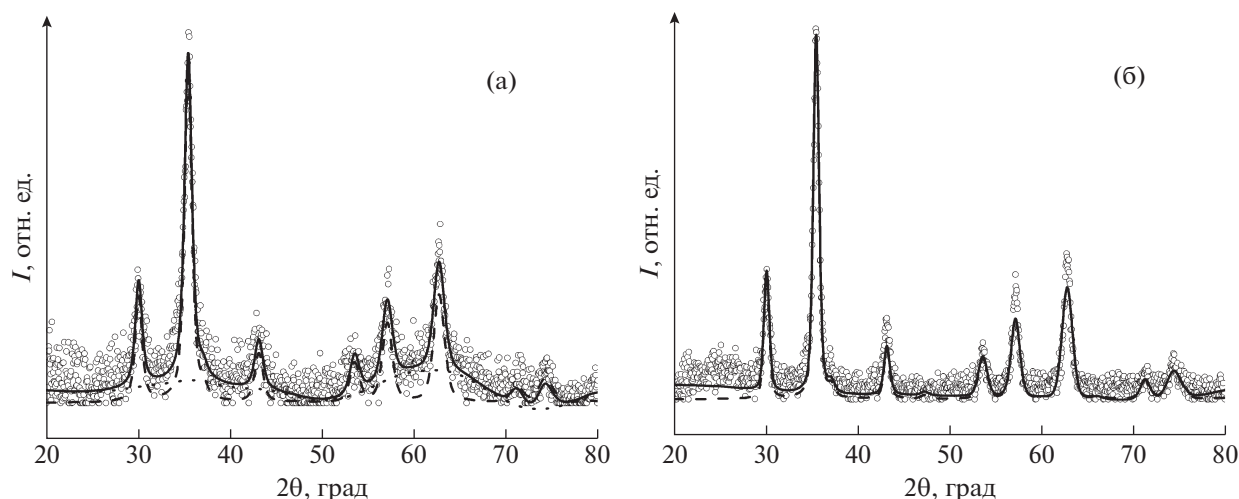


Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные рентгенограммы МНЧ оксидов железа, изготовленных методом соосаждения с механическим (а) (образец М-1) и ультразвуковым перемешиванием (б) (образец US-1); точки — экспериментальные данные, сплошная линия — рассчитанный профиль, пунктирная — профиль кристаллической фазы, точечная — профиль аморфной фазы.

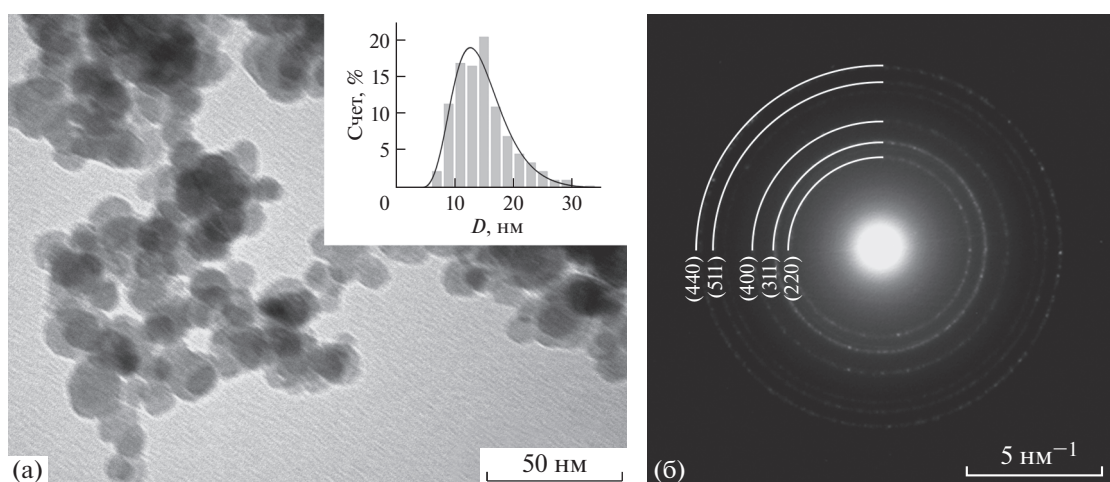


Рис. 3. ПЭМ-изображение МНЧ, полученных методом соосаждения с ультразвуковым перемешиванием (а) (образец US-1). На внутренней части изображения приведено рассчитанное распределение МНЧ по размерам; электронная дифрактограмма образца МНЧ (US-1) с проиндексированными атомарными плоскостями (б).

ных атомов или другого типа дефектов, приводящих к уменьшению размеров кристаллитов. Микродифракция электронов в выделенной области имеет характерный для наноматериалов точечно-кольцевой вид. Все отражения при этом могут быть проиндексированы в соответствии с атомарными плоскостями кристаллической структуры шпинели.

Результат измерения полевых зависимостей намагниченности представлен на рис. 4. Основные параметры магнитного гистерезиса — намагниченность насыщения (M_S) и коэрцитивная сила ($\mu_0 H_C$) — указаны в табл. 2. Установлено, что образцы “М”-серии обладают более чем в 2 раза

меньшей намагниченностью насыщения по сравнению с образцами “US”-серии, что подтверждает результат PCA, согласно которому в образцах “М”-серии присутствует рентгеноаморфная фаза с нарушенной структурной когерентностью, что проявляется также в неупорядоченности магнитных моментов атомов [36]. Наибольшее значение $M_S = 79 \pm 4$ Ам²/кг было обнаружено в образце US-1. Это значение несколько выше, чем у объемного γ -Fe₂O₃ (73 Ам²/кг [26]), но меньше, чем у Fe₃O₄ (91 Ам²/кг [26]). Принимая во внимание различие размеров частиц и области ОКР, можно утверждать, что в силу размерных эффектов намагниченность насыщения в данном образце так-

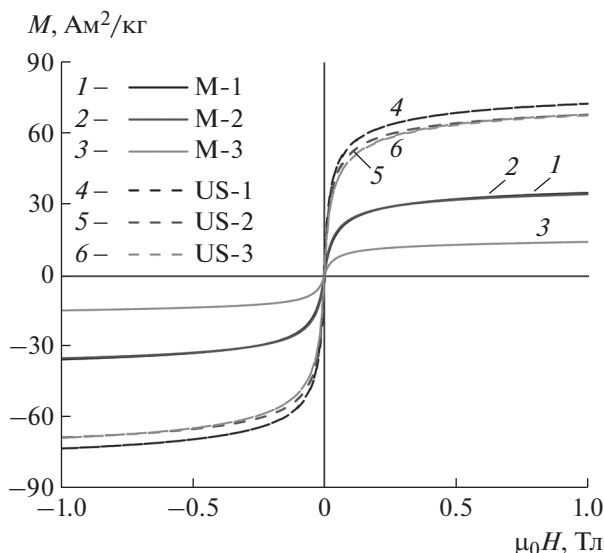


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности, измеренные при комнатной температуре, для всех полученных образцов МНЧ оксидов железа.

же ожидается меньшей по сравнению с массивными аналогами. Таким образом, наиболее вероятно присутствие в образце обеих фаз магнитных оксидов железа: γ - Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , что согласуется с данными [32, 33]. При этом значение намагниченности насыщения наночастиц US-серии является достаточно высоким и превосходит значение для МНЧ, полученных методом классического соосаждения [29, 30], и соразмерно со значениями 77–85 $\text{Am}^2/\text{кг}$ при 77 К для МНЧ оксидов железа размером 15–18 нм, полученных методом высокотемпературного разложения металлоорганического прекурсора [37]. Отметим, что внутри каждой серии наблюдается тенденция к уменьшению намагниченности насыщения с уменьшением концентрации исходного раствора. Также отметим, что МНЧ “М”-серии показывают практически безгистерезисное поведение, что может говорить о суперпарамагнитном состоянии частиц. В то же время для МНЧ “US”-серии наблюдалось небольшое поле коэрцитивности, ~ 1 – 2 мТл, что свидетельствует о том, что часть МНЧ в распределении находится в заблокированном состоянии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты исследования структурных и магнитных свойств МНЧ, полученных модифицированным методом соосаждения, для последующего использования методики для изготовления магнитных нанокompозитов МХен/МНЧ. Показано, что применение ультразвукового перемешивания позволяет получать МНЧ оксидов железа с высоким значением намагниченности

насыщения по сравнению с МНЧ оксидов железа, полученных классическим методом соосаждения (с использованием механической мешалки). Достигнутые значения намагниченности насыщения, $79 \pm 4 \text{ Am}^2/\text{кг}$, сопоставимы со значениями, полученными другими методами, но требующими использования токсичных растворителей и высоких температур.

Исследовано влияние концентрации катионов железа в исходном растворе на структурные и магнитные свойства получаемых МНЧ. Показано, что при повышении концентрации катионов растет величина намагниченности насыщения. В дальнейшем планируется проведение синтеза МНЧ в растворе, исходно содержащем частицы МХенов, окисляющиеся при высоких температурах, что позволит получить новый композиционный материал с уникальными физико-химическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-12-20036).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fatimah I., Fadillah G., Yudha S.P.* // Arab. J. Chem. 2021. V. 14. P. 103301. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2021.103301>
2. *Efremova M.V., Naumenko V.A., Spasova M. et al.* // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 11295. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29618-w>
3. *Muzzi B., Albino M., Gabbani A. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. P. 29087. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c04865>
4. *Gogotsi Y., Anasori B.* // ACS Nano. 2019. V. 13. P. 8491. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.9b06394>
5. *Qin X., Cao R., Gong W. et al.* // J. Solid State Chem. 2022. V. 306. P. 122750. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122750>
6. *Peng Y., Deng L., Zhang P. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 541. P. 168544. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168544>
7. *Akhtar N., Rani M., Mahmood A. et al.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2022. V. 140. P. 106407. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106407>
8. *Alsafari I.A., Munir S., Zulfqar S. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 28874. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.048>
9. *Qiu F., Wang Z., Liu M. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 24713. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.194>
10. *Hu Y., Chu H., Ma X. et al.* // Mater. Today Phys. 2021. V. 21. P. 100482. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100482>
11. *Su J., Zhao X., Zhou W. et al.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2021. V. 32. P. 25919. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05273-2>
12. *Rethinasabapathy M., Bhaskaran G., Park B. et al.* // Chemosphere. 2022. V. 286. P. 131679. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131679>

13. *Mameli V., Angotzi M.S., Cara C., Cannas C.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2019. V. 19. P. 4857. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16808>
14. *Roca A.G., Gutiérrez L., Gavilán H. et al.* // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2019. V. 138. P. 68. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2018.12.008>
15. *Lu A.H., Salabas E.L., Schüth F.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 1222. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>
16. *Salvador M., Moyano A., Martínez-García J.C. et al.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2019. V. 19. P. 4839. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16931>
17. *Batlle X., Moya C., Escoda-Torroella M. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2022. V. 543. P. 168594. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168594>
18. *Massart R.* // *IEEE Trans. Magn.* 1981. V. 17. P. 1247. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1981.1061188>
19. *Mascolo M.C., Pei Y., Ring T.A.* // *Materials (Basel).* 2013. V. 6. P. 5549. <https://doi.org/10.3390/ma6125549>
20. *Jida H., Takayanagi K., Nakanishi T., Osaka T.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 314. P. 274. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.047>
21. *Slimani S., Meneghini C., Abdolrahimi M. et al.* // *Appl. Sci.* 2021. V. 11. P. 1. <https://doi.org/10.3390/app11125433>
22. *Illés E., Tombácz E.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 295. P. 115. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.08.003>
23. *Fang M., Ström V., Olsson R.T. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. <https://doi.org/10.1063/1.3662965>
24. *Fuentes-García J.A., Carvalho Alavarse A., Moreno Maldonado A.C. et al.* // *ACS Omega.* 2020. V. 5. P. 26357. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02212>
25. *Ahn T., Kim J.H., Yang H.M. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. P. 6069. <https://doi.org/10.1021/jp211843g>
26. *Varvaro G., Omelyanchik A., Peddis D.* // *Tailored Funct. Oxide Nanomater.* Wiley, 2022. P. 405. <https://doi.org/10.1002/9783527826940.ch12>
27. *Batlle X., Pérez N., Guardia P. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. P. 1. <https://doi.org/10.1063/1.3559504>
28. *Muscas G., Concas G., Cannas C. et al.* // *J. Phys. Chem.* 2013. V. C. P. 23378. <https://doi.org/10.1021/jp407863s>
29. *Omelyanchik A., da Silva F.G., Gomide G. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 883. P. 160779. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160779>
30. *Omelyanchik A., Kamzin A.S., Valiullin A.A. et al.* // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2022. V. 647. P. 129090. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129090>
31. *Dronskowski R.* // *Adv. Funct. Mater.* 2001. V. 11. P. 27. [https://doi.org/10.1002/1616-3028\(200102\)11:1<27::AID-ADFM27>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1616-3028(200102)11:1<27::AID-ADFM27>3.0.CO;2-X)
32. *Sharifi Dehsari H., Ksenofontov V., Möller A. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122. P. 28292. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06927>
33. *Frison R., Cernuto G., Cervellino A. et al.* // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. P. 4820. <https://doi.org/10.1021/cm403360f>
34. *Slimani S., Concas G., Congiu F. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 125. P. 10611. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00797>
35. *Kim W., Suh C.Y., Cho S.W. et al.* // *Talanta.* 2012. V. 94. P. 348. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.03.001>
36. *Iskhakov R.S., Komogortsev S.V.* // *Phys. Met. Metallogr.* 2011. V. 112. P. 666. <https://doi.org/10.1134/s0031918x11070064>
37. *Lin C.-R., Chiang R.-K., Wang J.-S., Sung T.-W.* // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. P. 08N710. <https://doi.org/10.1063/1.2172891>