

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.576+544.6

НАНОПОРОШКИ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ  
ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ,  
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ

© 2020 г. А. В. Шабалина<sup>а, \*</sup>, Д. О. Шарко<sup>а</sup>, Д. Р. Корсакова<sup>а</sup>, В. А. Светличный<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета,  
пл. Новособорная, 1, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: shabalinaav@gmail.com

Поступила в редакцию 14.06.2019 г.

После доработки 03.10.2019 г.

Принята к публикации 05.10.2019 г.

Методом импульсной лазерной абляции железной мишени в среде атмосферного воздуха синтезирован наноразмерный порошок магнетита с примесями нитридов железа. Термообработкой исходного порошка в температурном диапазоне 200–500°C получен ряд оксидных нанопорошков железа с различным фазовым составом (от магнетита до гематита) и структурой (от двухмерных ламелей и сферических наночастиц до трехмерной непрерывной структуры). Порошки вводили в состав угольно-пастовых электродов и определяли их емкостные характеристики в сравнении с коммерческим электровзрывным порошком оксида железа. Данные о емкости электродов сопоставлены со структурными характеристиками материалов и их фазовым составом. Установлено, что при выбранной методике приготовления электродов наибольшую емкость демонстрирует порошок, термически обработанный при 500°C. Показана перспективность использования исследованных ультрадисперсных материалов на основе абляционного оксида железа в составе электродов для суперконденсаторных систем.

**Ключевые слова:** оксиды железа, нанопорошок, импульсная лазерная абляция, удельная емкость, суперконденсатор

**DOI:** 10.31857/S0044457X20020142

ВВЕДЕНИЕ

Суперконденсаторы — электрохимические устройства, предназначенные для накопления, хранения и транспортировки энергии в виде связанного заряда (посредством заряжения двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела электрод/электролит) и/или за счет обратимых электрохимических процессов в поверхностном слое электрода [1–3]. Суперконденсаторы и системы на их основе отличаются высокими удельными мощностями, высокой скоростью заряда-разряда, слабой деградацией материала и высоким сроком службы, позволяющим осуществить большое число циклов заряда-разряда. Определяющую роль при создании суперконденсаторов играет электродный материал, в частности, его природа и структура. Известно, что даже активированный уголь разных марок имеет разные емкостные характеристики [4]. Помимо углеродных материалов (например, [5]), для которых основным механизмом заряжения является связывание заряда в ДЭС, применяются различные соединения металлов [6], в том числе оксиды, действу-

ющие как псевдоконденсаторы [3]. Они могут использоваться как в составе композитов с углеродными материалами (например, [7, 8]), так и индивидуально. В литературе описано достаточно много электродов для суперконденсаторов на основе оксидов металлов:  $Mn_3O_4$  [9],  $Co_3O_4$  [10],  $SnO_2$  [11, 12],  $PbO_2$  [13],  $TiO_2$  [14] и др. Благодаря особым электрохимическим и магнитным свойствам [15] оксиды железа занимают важное место среди материалов для суперконденсаторных систем. В настоящее время электроды на основе оксидов железа вызывают наибольший интерес ученых, работающих над созданием суперконденсаторов [16].

Известно, что емкостные свойства материалов на основе оксидов железа сильно зависят от их фазового состава и структуры [17]. Состав и структура материала, в свою очередь, определяются методом его получения. Среди методов приготовления оксидов железа, в том числе для суперконденсаторных систем, можно отметить химический [18, 19] и электрохимический [20] синтез, соосаждение [21], электрохимическое осаждение

[22], гидротермальный синтез [17, 23, 24], высоко-температурный восстановительный гидролиз [25], контролируемый гидролиз в присутствии комплексобразователя [26] и др. В настоящей работе в качестве материалов для суперконденсаторов предлагается использовать наноразмерные порошки оксидов железа, полученные методом импульсной лазерной абляции (ИЛА) в воздушной среде [27, 28]. Этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с химическими методами синтеза: 1) отсутствие необходимости применения реагентов-прекурсоров, способных загрязнять получаемый продукт; 2) отсутствие необходимости отмывки или дополнительной химической обработки продукта после синтеза для достижения требуемой чистоты; 3) возможность управлять составом и структурой материала, получаемого сразу в виде порошка, варьируя параметры процесса ИЛА; (4) возможность изменения состава и структуры материала после синтеза с применением дополнительной термообработки. Процесс ИЛА заключается в воздействии мощного лазерного импульса на объемную мишень (в данном случае железо) в какой-либо среде (газ, жидкость, вакуум). Происходит распыление материала мишени с формированием наноразмерных частиц. Состав частиц определяется средой, в которой производится абляция. В воздушной среде частицы способны окисляться с образованием оксидов обрабатываемого металла.

Авторы работы [29] также используют процесс абляции для создания материалов для суперконденсаторов. Однако они подвергают действию лазерного излучения смесь дисперсий готовых порошков для их реструктурирования, что в корне отличается от процесса ИЛА в воздухе, описываемого в настоящей работе.

Целью данной работы являлось установление возможности применения нанопорошков оксидов железа, полученных методом ИЛА в воздушной среде, в составе электродов для суперконденсаторов.

Необходимо отметить, что на первых этапах работы с материалами для суперконденсаторов существуют определенные трудности сравнения получаемых данных по емкости электродов с результатами, полученными другими авторами, из-за разных способов подготовки электродов и их составов. По этой причине в настоящей работе применяли “внутренний стандарт” – промышленный электровзрывной порошок оксида железа известной структуры, который использовали также для изготовления электродов для емкостных измерений. Благодаря идентичности подготовки электродов появилась возможность сравнения получаемых результатов между собой.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение изучаемых в данной работе материалов подробно описано в нашей предыдущей статье [30]. Нанопорошки были синтезированы методом ИЛА при воздействии на мишень импульсами сфокусированного излучения Nd:YAG-лазера LS-2131M-20 (LOTIS ТП, Беларусь) с энергией 150 мДж, длиной волны излучения 1064 нм, длительностью импульса 7 нс и частотой повторения 20 Гц. Импульсная плотность мощности сфокусированного излучения на поверхности мишени составляла 400 МВт/см<sup>2</sup>. Металлическую железную мишень (99.5%) размерами 40 × 40 × 5 мм фиксировали на задней торцевой стенке цилиндрического стеклянного реактора длиной 200 мм с диаметром 60 мм. Переднюю стенку реактора изолировали прозрачной полиэтиленовой мембраной для ввода излучения. Для равномерного облучения мишени она автоматически перемещалась вместе с реактором в плоскости ху, ортогональной лазерному лучу.

Газоплазменное облако, формирующееся при взаимодействии лазерного луча и поверхности мишени, взаимодействовало с молекулами находящегося в реакторе воздуха. Образующиеся в результате абляции наночастицы оседали на стенках реактора, формируя слой порошка коричневого цвета. Для ускорения осаждения нанопорошка и снижения вероятности его вторичного взаимодействия с пучком использовали магнит, опоясывающий реактор снаружи. Процесс абляции продолжался 5 ч. Затем полученный порошок механически удалялся из реактора. Средний выход нанопорошка при заданных параметрах эксперимента составлял 15 мг/ч. Для получения необходимого количества образца процедуру повторяли несколько раз с применением тех же материалов и условий.

Полученный таким образом материал был обозначен Fe/исх. Далее порошок подвергали термообработке в муфельной печи SNOL 6.7/1100 (Литва) при четырех различных температурах в диапазоне 200–500°C (4 ч, скорость нагрева 10 град/мин). Полученные образцы были обозначены в соответствии с температурой обработки: Fe/200, Fe/300, Fe/400, Fe/500. Полученные материалы сравнивали с промышленным электровзрывным порошком оксида железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> производства ООО “Передовые порошковые технологии” (Томск), обозначенным Fe/пром.

Состав и магнитные свойства полученных ИЛА наночастиц оксидов железа были подробно исследованы нами в работе [30]. В данной работе дополнительно изучена микроструктура частиц методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа HT-7700 (Hitachi, Япония) для анализа ее влияния на формирование композитных электродов и их элект-

трохимические свойства. Кроме того, для дополнительной характеристики морфологии порошков и поверхности электродов использовали метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); изображения получали на микроскопе Vega 3Н (Tescan, Чехия). Удельную поверхность образцов измеряли методом БЭТ на газоадсорбционном анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar II 3020 (Micromeritics, США). Перед измерениями каждый порошок подвергали дегазации в вакууме ( $10^{-2}$  торр) при  $200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

Электрохимические измерения производили на потенциостате-гальваностате P8-nano ("Electrochemical Instruments", Россия). Применяли трехэлектродную ячейку с хлорсеребряным электродом (ХСЭ) сравнения (1 М КСl) и платиновой пластиной в качестве вспомогательного электрода. В качестве рабочего электрода использовали угольно-пастовой электрод (УПЭ) на основе порошка спектрально-чистого графита (ЗКМ "ТехноКарб", Россия), вазелинового масла и изучаемых образцов (соотношение 4 : 3 : 3). Графитовый порошок перемешивали с исследуемым нанопорошком в агатовой ступке, добавляли вазелиновое масло, пасту гомогенизировали и помещали в корпус электрода. Конструкция электрода соответствовала описанной в литературе [2] и была представлена фторопластовой трубкой с бронзовым цилиндрическим стержнем внутри. Торец стержня внутри трубки являлся токосъемом, на него помещали приготовленную пасту. Электрод вертикально (пастой вниз) устанавливали на плоскую поверхность, покрытую фильтровальной бумагой. Далее паста спрессовывалась в таблетку при перемещении бронзового стержня относительно фторопластового корпуса. Внешняя поверхность пасты шлифовалась о бумагу, промывалась дистиллированной водой и помещалась в электрохимическую ячейку. Диаметр такого рабочего электрода составлял 4 мм. Для сравнения изучали также электрохимический отклик УПЭ без введения образца, в этом случае соотношение графитового порошка и вазелинового масла составляло 7 : 3.

В качестве электролита использовали 3 М раствор КОН. Регистрировали циклические вольтамперограммы при скорости изменения потенциала 10 мВ/с в диапазоне от  $-0.5$  до  $-1.7$  В (относительно ХСЭ). Удельную емкость  $C$  (Ф/г) рассчитывали из тока заряда-разряда на циклических вольтамперограммах, зарегистрированных при скорости изменения потенциала 10 мВ/с, по формуле [31]:

$$C = \frac{S}{2\nu m \Delta E},$$

где  $S$  (Кл В/с = АВ) – площадь, ограниченная ветвями вольтамперограммы;  $\nu$  (В/с) – скорость изме-

нения потенциала;  $m$  (г) – масса материала;  $\Delta E$  (В) – диапазон изменения потенциала.

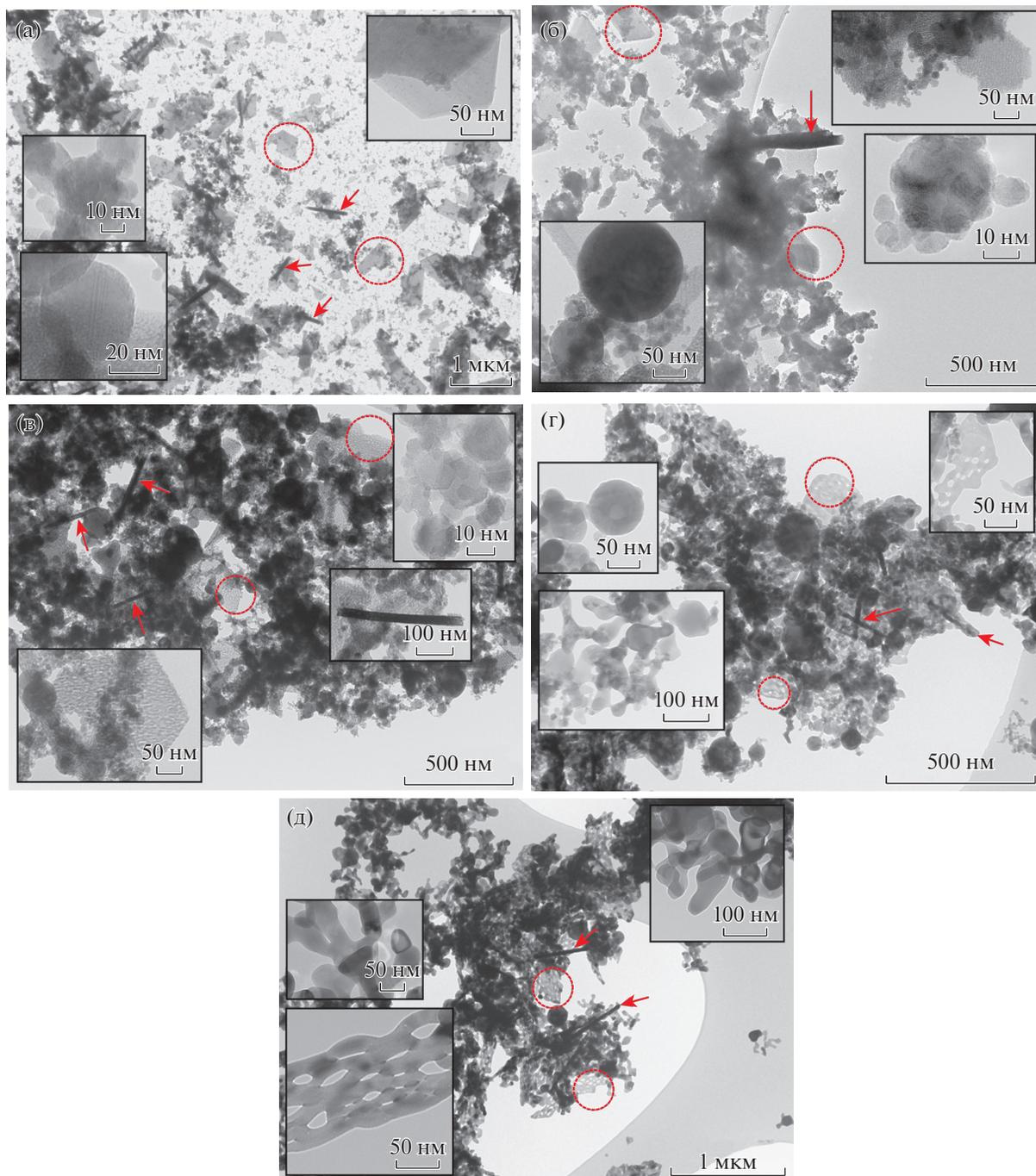
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены ПЭМ-изображения нанопорошков, нанесенных из спиртовых дисперсий на сеточки для микроскопии с формваровой пленкой. Можно заметить, что исходный порошок состоит из большого числа двумерных структур, так называемых ламелей [30]. Эти структуры являются плоскими, тонкими (до 10 нм), протяженными в длину и ширину от сотни нанометров до нескольких микрометров. Они отмечены на рис. 1а пунктирными кругами (увеличенное изображение приведено в верхней правой вставке на рис. 1а). Кроме того, ламели могут скручиваться, образуя рулонообразные структуры, которые отмечены на рис. 1а стрелками. Помимо двух описанных структур в образце присутствуют преимущественно сферические наночастицы (см. вставки слева на рис. 1а). Размер частиц и характеристика структур даны в табл. 1, где также приведен фазовый состав нанопорошков. Можно заметить, что исходный материал, полученный ИЛА, содержит в своем составе магнетит и нитриды железа (смесь нитридов, описано в [30]). Нитриды железа наряду с оксидом достаточно эффективно формируются при ИЛА в атмосферном воздухе.

Термообработка при  $200^\circ\text{C}$  приводит к изменению фазового состава – образец Fe/200 представлен только оксидом железа модификации магнетит. При отжиге порошков на воздухе, вероятно, происходит окисление нитридов. Однако при анализе морфологии порошков видно, что в образце по-прежнему остаются три вида структурных элементов (рис. 1б). Ламели приобретают некоторую зернистость (вставка справа сверху на рис. 1б). Размерные характеристики структур приведены в табл. 1.

По мере увеличения температуры термообработки происходит изменение не только фазового состава нанопорошков, но и значительная трансформация их структуры (рис. 1в, 1г). Ламели постепенно превращаются в плоские сетчатые структуры, а сферические частицы "срастаются", теряя индивидуальные границы. После термообработки при  $500^\circ\text{C}$  наблюдается формирование непрерывной трехмерной структуры. Этим объясняется и постепенное падение величины удельной поверхности порошков.

На рис. 2 приведены СЭМ-изображения порошка промышленного электровзрывного оксида железа и спектрально-чистого графита, используемого для приготовления УПЭ. Видно, что оба материала имеют частицы неопределенной формы. Порошок Fe/пром представлен частицами размером от 50 нм (средний размер частиц



**Рис. 1.** ПЭМ-изображения нанопорошков, полученных ИЛА на воздухе и термообработкой: Fe/исх (а), Fe/200 (б), Fe/300 (в), Fe/400 (г), Fe/500 (д). Пунктирными кругами обозначены ламели, стрелками – скрученные ламели.

~130 нм) с незначительным числом более крупных частиц размерами до 2 мкм. Графитовый порошок имеет более широкий диапазон размеров частиц – от 100 нм до 10 мкм.

В табл. 1 приведены результаты измерения удельной емкости для угольно-пастовых электродов, приготовленных с введением изучаемых материалов, а также данные по емкости чистого

УПЭ (без добавления образцов) и УПЭ с электро-взрывным оксидом железа. Расчеты проводили по полному току на циклических вольтамперограммах, полученных для электродов в трехэлектродной ячейке с 3 М КОН. На рис. 3 для примера представлена циклическая вольтамперограмма электрода Fe/300. Исходный нанопорошок показал удельную емкость ниже чистого графитового

**Таблица 1.** Данные по удельной емкости угольно-пастовых электродов, рассчитанные по вольтамперограммам, полученным при 10 мВ/с, и структурные характеристики материалов, полученных методом ИЛА в воздушной среде и последующей термообработкой

Образец	$C, \Phi/\Gamma$	$S_{\text{БЭТ}}^*, \text{м}^2/\Gamma$	Структурные элементы	Фазовый состав*
Графитовый порошок	$5.9 \times 10^{-4}$	1.6	Частицы различной формы: 100 нм–10 мкм	Графит
Fe/исх	$1.28 \times 10^{-4}$	100.1	Ламели: толщина до 10 нм длина/ширина до нескольких мкм Скрученные ламели: диаметр до 100 нм длина до нескольких мкм Сферические частицы: 2–120 нм, максимум 12–15 нм	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ $\text{Fe}_x\text{N}_y$
Fe/200	$5.07 \times 10^{-6}$	100.8	Ламели: толщина до 10 нм длина/ширина до нескольких мкм Скрученные ламели: диаметр до 100 нм длина до нескольких мкм Сферические частицы: 5–195 нм, максимум 12–15 нм	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
Fe/300	$4.01 \times 10^{-3}$	67.2	Ламели: толщина до 10 нм длина/ширина до нескольких мкм Скрученные ламели: диаметр до 100 нм длина до нескольких мкм Сферические частицы: 4–230 нм, максимум 20 нм	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Fe/400	$9.25 \times 10^{-3}$	28.5	Скрученные ламели: диаметр до 100 нм длина до нескольких мкм Частицы без четких границ: 8–170 нм, максимум 30–35 нм	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Fe/500	$6.87 \times 10^{-2}$	19.2	Скрученные ламели: диаметр до 100 нм длина до нескольких мкм Непрерывная 3D-структура: толщина элементов 30–100 нм, максимум 70 нм	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Fe/пром	$1.19 \times 10^{-3}$	2.3	Частицы с формой, близкой к сферической: 50 нм–2 мкм, максимум 130 нм	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

\*Данные для образцов Fe/исх, Fe/200, Fe/300, Fe/400 и Fe/500 взяты из работы [30].

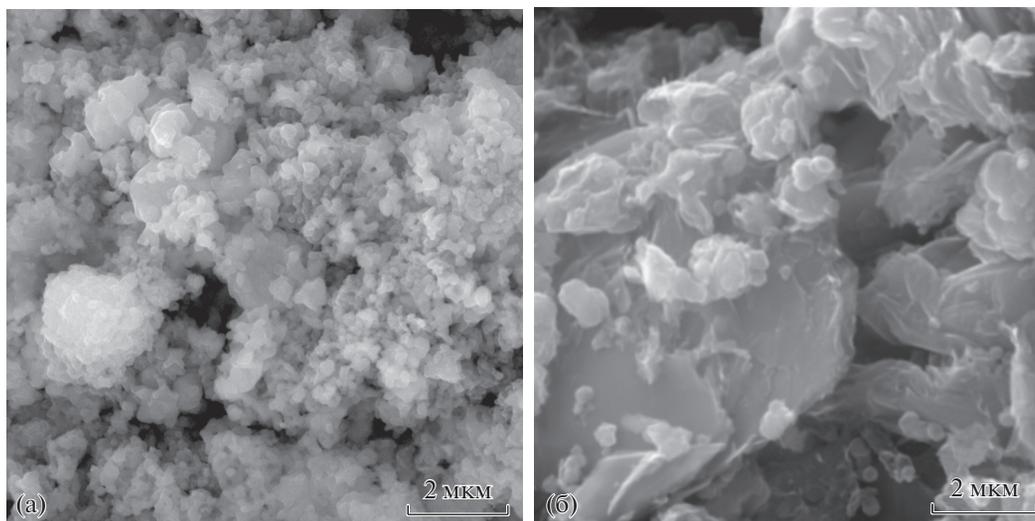


Рис. 2. СЭМ-изображения промышленного порошка оксида железа (а) и графитового порошка, используемого для приготовления пастового электрода (б).

УПЭ. Стоит отметить, что приготовление пасты с навеской порошка Fe/исх оказалось затруднительным. Полученный в результате формовки пасты электрод имел множество трещин и неровностей, а также низкую механическую стойкость, что, по нашему предположению, негативно сказалось на результатах измерения удельной емкости.

Из табл. 1 видно, что наибольшее значение удельной емкости имеет порошок, обработанный при 500°C. Это значение превышает емкость промышленного образца на порядок. Наименьшую емкость показал образец Fe/200. Этот результат оказался достаточно неожиданным, так как данный образец представлен фазой магнетита, а магнетит имеет наибольшую теоретическую удель-

ную емкость [17]. Кроме того, удельная площадь поверхности порошка Fe/200 значительно выше, чем Fe/500, имеющего максимальное значение удельной емкости.

Для объяснения полученных данных по удельной емкости нами была изучена морфология поверхности УПЭ с двумя вышеуказанными образцами. Соответствующие СЭМ-изображения представлены на рис. 4. Стоит уточнить, что приведенные изображения, полученные при детектировании обратноотраженных электронов (back-scatter electrons, **BSE**). Такой режим получения СЭМ-изображений называется режимом “Z-контраста”. В этом случае элементы с более высоким значением заряда ядра (более тяжелые элементы) рассеивают большее число электронов и на изображении выглядят более светлыми, чем легкие элементы, т.е. на рис. 4 более темные области относятся к графитовому порошку, а более светлые – к железосодержащим компонентам пасты. На обзорных снимках (рис. 4а и 4г) можно заметить, что графитовый порошок и оксидные материалы распределены в пасте достаточно гомогенно: крупные зерна графита (темные области) перемежаются с областями спрессованного нанопорошка (светлые области). Однако при более близком рассмотрении можно обнаружить, что в случае УПЭ с образцом Fe/500 нанопорошок собирается в достаточно рыхлые образования (рис. 4д), на поверхности которых можно разглядеть непрерывную трехмерную структуру из наночастиц (рис. 4е, сравнить с рис. 1д).

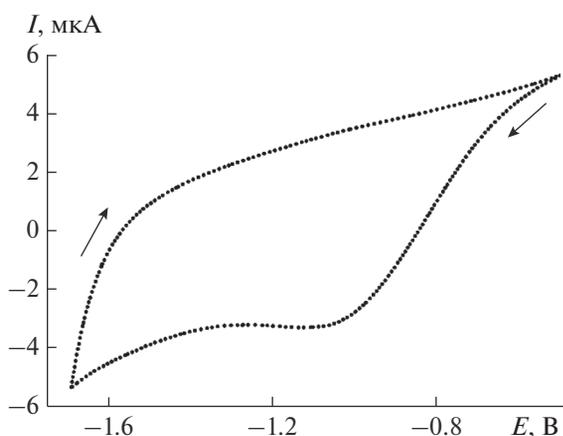


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма УПЭ с образцом Fe/300, полученная в 3 М растворе КОН при скорости изменения потенциала 10 мВ/с.

В то же время образец Fe/200 присутствует в пасте в виде достаточно плотных образований. На рис. 4б можно различить пластинчатую структуру

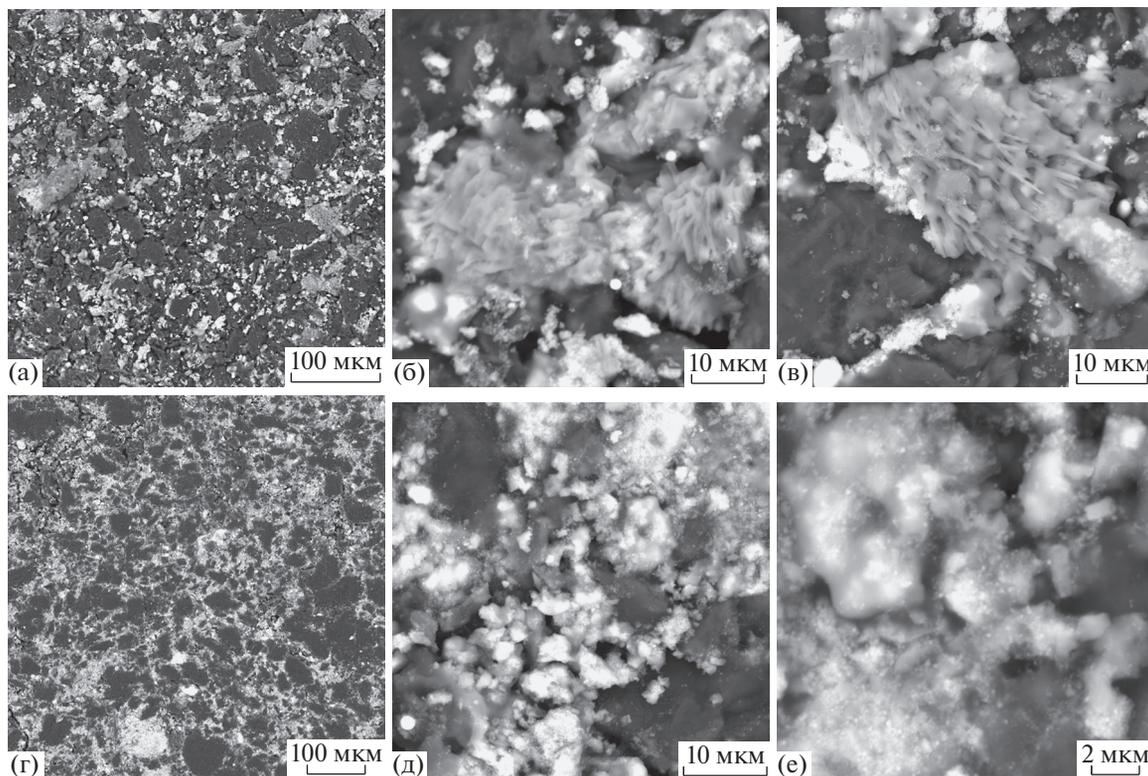


Рис. 4. СЭМ-изображения, полученные в режиме регистрации обратнорассеянных электронов (BSE, режим Z-контраста), поверхности УПЭ с образцами Fe/200 (а, б, в) и Fe/500 (г, д, е) с разными увеличениями.

спрессованного нанопорошка, что объясняется легкостью прессовки ламелей с неизбежным снижением площади рабочей поверхности. В отдельных областях можно наблюдать скрученные ламели (рис. 4в), перемежающиеся с плотно спрессованными структурами, что также снижает рабочую площадь электрода. Таким образом, низкое значение удельной емкости для УПЭ с образцом Fe/200 можно объяснить значительным снижением площади рабочей поверхности за счет образования плотных непористых структур при прессовке пасты.

Таким образом, нанопорошок, полученный методом ИЛА на воздухе и последующей термообработкой при 500°C, при данном способе приготовления электродов показал наибольшую величину удельной емкости, превышающую значение, полученное для промышленного электровзрывного образца с аналогичным фазовым составом. Это можно объяснить более крупным размером частиц электровзрывного порошка и, соответственно, более низкой величиной удельной поверхности.

В целом, на емкостные характеристики композитных электродов влияет не только фазовый состав и размеры частиц оксида железа, но и структура композита — пасты, что особенно за-

метно в случае УПЭ с образцами Fe/исх и Fe/200. Мы предполагаем, что другой способ формирования, в том числе с использованием полимерных связующих, позволит изготовить электроды с более высокими емкостными характеристиками как с использованием исходного порошка, так и с образцами, термообработанными при температуре ниже 500°C.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом импульсной лазерной абляции железной мишени в воздушной среде и последующей термообработкой в температурном диапазоне 200–500°C получен ряд нанопорошков оксидов железа с различными свойствами. С использованием полученных материалов и промышленного электровзрывного порошка оксида железа приготовлены угольно-пастовые электроды и определена их удельная емкость. Обнаружено, что исходный порошок плохо формируется с использованием выбранной методики приготовления пасты; для данного образца требуется другой способ приготовления электрода. Порошок, обработанный при 200°C, несмотря на присутствие только фазы магнетита в составе электрода, имеет самое низкое значение удельной емкости. Данный факт

объяснен сильным уплотнением порошка при приготовлении пасты, что привело к значительной потере величины рабочей поверхности электрода. Предположительно, в этом случае может помочь другой способ приготовления электрода.

В данных условиях формирования угольной пасты наибольшее значение удельной емкости обнаружено у электрода с нанопорошком, обработанным при 500°C. Несмотря на содержание только фазы гематита, данный материал не теряет пористости и рабочей поверхности (по сравнению с чистым углеродным электродом и промышленным образцом оксида железа) при формировании пасты и потенциально может применяться в составе электродов для суперконденсаторных систем.

Таким образом, получены предварительные результаты исследований емкостных свойств электродов с использованием оксидных наночастиц железа, приготовленных методом импульсной лазерной абляции, показывающие перспективность их использования в суперконденсаторах. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию конструкции и состава электродной системы, позволяющую наиболее полно раскрыть потенциал применяемых наночастиц, и подробное исследование зависимости емкостных характеристик от структуры и размеров частиц оксидов железа.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы статьи выражают благодарность сотруднику Института физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН М.В. Волочаеву за получение ПЭМ-изображений синтезированных образцов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России, проект № 3.9604.2017/8.9.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беляков А.И.* // Электрохимическая энергетика. 2006. Т. 6. № 3. С. 146.
2. *Conway B.E.* *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications.* N.Y.: Kluwer/Plenum, 1999. 736 p.
3. *Halper M.S., Ellenbogen J.C.* *Supercapacitors: A Brief Overview.* McLean: MITRE Nanosystems Group, 2006. 34 p.
4. *Тан Ё., Лу Я., Ю Ш. и др.* // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 1. С. 89. <https://doi.org/10.7868/S0424857014100120>
5. *Moysiewicz A., Gryglewicz G.* // *Composites Part B.* 2019. V. 159. P. 4. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.09.069>
6. *Du W., Bai Y.-L., Xu J. et al.* // *J. Power Sources.* 2018. V. 402. P. 281. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.023>
7. *Алексеев А.В., Лебедев Е.А., Гаврилин И.М. и др.* // *Изв. вузов. Электроника.* 2017. Т. 22. № 2. С. 128. <https://doi.org/10.214151/1561-5405-2017-22-2-128-137>
8. *Сименюк Г.Ю., Захаров Ю.А., Нечаева Т.С. и др.* // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2017. Т. 25. С. 663. <https://doi.org/10.15372/KhUR20170611>
9. *Naiknaware A.G., Chavan J.U., Kaldate S.H. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 774. P. 787. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.001>
10. *Liu Z., Zhou W., Wang S. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 774. P. 137. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.347>
11. *Hong X., Li S., Wang R. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 775. P. 15. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.099>
12. *Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Tripol'skaya T.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 12. P. 1578. [*Мухайлов А.А., Медведев А.Г., Трипольская Т.А. и др.* // *Журн. неорг. химии.* 2016. Т. 61. № 12. С. 1640.] <https://doi.org/10.1134/S0036023616120147>
13. *Yao Y., Chen X., Yu N. et al.* // *Russ. J. Electrochem.* 2018. V. 54. № 7. P. 585. [*Яо И., Чен Х., Ю Н. и др.* // *Электрохимия.* 2018. Т. 54. № 7. С. 672.] <https://doi.org/10.1134/S1023193518070078>
14. *Pazhamalai P., Krishnamoorthy K., Mariappan V.K. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 536. P. 62. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.031>
15. *Ma J., Guo X., Yan Y. et al.* // *Adv. Sci.* 2018. V. 5. P. 1700986. <https://doi.org/10.1002/advs.201700986>
16. *Xu B., Zheng M., Tang H. et al.* // *Nanotechnology.* 2019. V. 30. P. 204002. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab009f>
17. *Xu Y., Zhang Y., Song X. et al.* // *Funct. Mater. Lett.* <https://doi.org/10.1142/S179360471950019X>
18. *Kumar A., Sarkar D., Mukherjee S. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 42484. <https://doi.org/10.1021/acsmi.8b16639>
19. *Solovieva A.Y., Ioni Y.V., Gubin S.P. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 6. P. 711. [*Соловьева А.Ю., Иони Ю.В., Баскаков А.О. и др.* // *Журн. неорг. химии.* 2017. Т. 62. № 6. С. 725.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617060225>
20. *Aghazadeh M., Karimzadeh I., Ganjali M.R.* // *J. Electron. Mater.* 2018. V. 47. № 5. P. 3026. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6146-4>
21. *Sayahi H., Mohsenzadeh F., Darabi H.R. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 778. P. 633. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.186>

22. Sun Z., Cai X., Feng D.-Y. et al. // Chem. Electro. Chem. 2018. V. 5. P. 1501.  
<https://doi.org/10.1002/celec.201800143>
23. Jiang K., Sun B., Yao M. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.02.015>
24. Pal S., Majumder S., Dutta S. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. P. 375501.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aad5b3>
25. Dosovitskii A.E., Grishechkina E.V., Mikhlin A.L. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 6. P. 702. [Досовицкий А.Е., Гришечкина Е.В., Михлин А.Л. и др. // Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 715.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023617060055>
26. Barik R., Moghimi N., Leung K.T. et al. // Ionics. 2019. V. 25. P. 1793.  
<https://doi.org/10.1007/s11581-018-2625-0>
27. Svetlichnyi V.A., Shabalina A.V., Lapin I.N. et al. Metal Oxide Nanoparticle Preparation by Pulsed Laser Ablation of Metallic Targets in Liquid. Ch. 11: Applications of Laser Ablation—Thin Film Deposition, Nanomaterial Synthesis and Surface Modification. Rijeka: InTech. 2016.  
<https://doi.org/10.5772/65430>
28. Ullmann M., Friedlander S.K., Schmidt-Ott A. // J. Nanopart. Res. 2002. V. 4. P. 499.  
<https://doi.org/10.1023/A:1022840924336>
29. Queralto A., Perez del Pino A., Logofatu C. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 16. P. 20409.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.034>
30. Svetlichnyi V.A., Shabalina A.V., Lapin I.N. et al. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 462. P. 226.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.116>
31. Yu B., Gele A., Wang L. // Int. J. Biol. Macromol. 2018. V. 118. P. 478.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.06.088>