

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.73+546.74

МИКРОПЛОТТЕРНАЯ ПЕЧАТЬ ИЕРАРХИЧЕСКИ ОРГАНИЗОВАННЫХ  
ПЛАНАРНЫХ НАНОСТРУКТУР СОСТАВА  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$

© 2022 г. Т. Л. Симоненко<sup>а</sup>, \*, Н. П. Симоненко<sup>а</sup>, Е. П. Симоненко<sup>а</sup>,  
И. С. Власов<sup>б</sup>, И. А. Волков<sup>б</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31,  
Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),  
Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141701 Россия

\*e-mail: egorova.offver@gmail.com

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

После доработки 30.06.2022 г.

Принята к публикации 01.07.2022 г.

Изучен процесс формирования планарных электродов состава  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  с применением высокопроизводительной технологии микроплоттерной печати высокого разрешения с использованием функциональных чернил на основе нанопорошков (средний размер области когерентного рассеяния 14 нм) аналогичного состава, полученных методом программируемого совместного химического осаждения гидроксидов металлов. С помощью комплекса методов физико-химического анализа исследованы термические и спектральные характеристики полупродукта и целевого оксида, а также особенности их кристаллической структуры и микроструктуры. По данным рентгенофазового анализа и рамановской спектроскопии, полученные покрытия являются однофазными и характеризуются кубической кристаллической структурой типа шпинели. Результаты растровой электронной микроскопии показали, что полученные иерархически организованные покрытия являются однородными и не содержат дефектов в виде разрывов или отслоений. Показана перспективность разработанной технологии для изготовления современных электродных материалов состава  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .

**Ключевые слова:** программируемое совместное осаждение, нанопорошок, покрытие, шпинель, микроплоттерная печать, электрод, суперконденсатор, газовый сенсор

**DOI:** 10.31857/S0044457X22601006

## ВВЕДЕНИЕ

Стремительно возрастающий мировой спрос на портативную электронику и электротранспорт является мощным стимулом для активных исследований по разработке высокопроизводительных устройств накопления и хранения электрической энергии [1, 2]. В этом отношении суперконденсаторы вызывают особый интерес благодаря их высокой емкости, способности быстро отдавать накопленную энергию и так же быстро накапливать ее вследствие высокой скорости протекающих в них процессов заряда/разряда, а также длительному ресурсу работы (вплоть до нескольких миллионов циклов заряда/разряда) и циклической стабильности. В зависимости от механизма накопления энергии суперконденсаторы можно разделить на две группы: двойнослойные и псевдоконденсаторы [3]. В устройствах первого типа накопление заряда происходит за счет работы двойного электрического слоя, формирующегося на границе электрод/электролит. Накопление

энергии псевдоконденсаторами реализуется за счет фарадеевских процессов переноса зарядов между электролитом и электродом в результате протекания обратимых окислительно-восстановительных реакций. Как правило, второй тип устройств имеет преимущество перед двойнослойными суперконденсаторами с точки зрения более высокой удельной емкости и плотности энергии [4, 5]. В качестве электродов псевдоконденсаторов чаще всего используются материалы на основе оксидов переходных металлов (например,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{RuO}_2$ ), однако в последнее время с этой целью все более активно исследуются оксиды сложного состава со структурой шпинели, демонстрирующие высокую электропроводность и окислительно-восстановительную активность, что является важным при создании современных высокоемких суперконденсаторов. Так, одним из наиболее востребованных материалов является  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , обладающий такими преимуществами, как высокая удельная емкость, электрохимическая активность, циклическая ста-

бильность, а также коммерческая доступность и низкая токсичность [6–8]. Функциональные характеристики электродов суперконденсаторов, как известно, существенно зависят не только от химического состава, но и от микроструктуры (размер и форма частиц) получаемого материала [9]. В последние годы наблюдается растущая тенденция к созданию материалов на основе  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  в виде 0–3D иерархически организованных наноструктур, демонстрирующих улучшенные характеристики по сравнению с изотропными материалами аналогичного состава. Имеется значительный ряд работ по формированию подобных материалов с анизотропной микроструктурой, состоящих из наносфер [10, 11], нанокубов [12, 13], наностержней [14, 15], нанолистов [16, 17] и наночетов [18, 19], для альтернативной энергетики, катализа и газовой сенсорики с применением различных методов (совместное химическое осаждение [20], золь-гель технология [6, 8, 21], синтез в микроэмульсиях [22], а также гидротермальный метод [23–25]). При этом одним из наиболее удобных и эффективных методов контролируемого получения оксидных наночастиц сложного химического состава заданной формы и размера является программируемое совместное химическое осаждение гидроксидов металлов, которое позволяет тонко управлять кинетикой процесса смешения реагентов с учетом изменяющегося в результате их взаимодействия значения pH реакционной системы. Как уже отмечалось выше, одной из основных областей применения суперконденсаторов является микроэлектроника, которая, как известно, на сегодняшний день стремится к смене парадигмы в рамках перехода от жестких к гибким печатным платам, функциональным и конструкционным элементам, а также к их миниатюризации. Формирование гибких планарных суперконденсаторов сложной геометрии требует применения современных высокотехнологичных методов и подходов. Для решения данной задачи используются методы фотолитографии, вакуумного напыления и лазерной гравировки [26–31], однако сложность, высокая стоимость и ограниченные возможности масштабирования этих подходов затрудняют их широкое применение. В последнее время при формировании различных устройств электроники, газовой сенсорики и альтернативной энергетики, в том числе суперконденсаторов, все более явно прослеживается тренд на использование аддитивных технологий (3D-печать [32], струйная [33], перьевая плоттерная [34, 35], микроплоттерная [36] и микроэкструзионная [37–39] печать, рулонная технология – “roll-to-roll printing” [40], трансферная [41] и трафаретная печать [42]), которые позволяют осуществлять автоматизированное формирование структур различной (в том числе сложной) геометрии с высокой степенью воспро-

изводимости, точностью дозирования и адресности нанесения материала, а также дают возможность эффективно масштабировать процесс при сохранении микроструктурных и функциональных характеристик изготавливаемых устройств. Из указанного перечня печатных технологий необходимо отдельно отметить микроплоттерную печать как одну из новых, еще недостаточно изученных разновидностей аддитивных технологий [43]. Данный метод позволяет создавать непрерывные линии и другие сплошные структуры, не нарушая заданной геометрии получаемого слоя, а также характеризуется высокой точностью дозирования используемых функциональных чернил, возможностью их быстрой смены без необходимости замены картриджа, отсутствием жестких требований к реологическим свойствам используемых чернил [44–46]. В настоящей работе рассмотрена возможность формирования планарных наноструктур состава  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  с помощью микроплоттерной печати. С этой целью изучен процесс получения оксида указанного состава методом программируемого совместного химического осаждения гидроксидов металлов в виде нанопорошка, подходящего по своим параметрам для использования в качестве дисперсной фазы в соответствующих функциональных чернилах. Кроме того, изучено влияние параметров синтеза и печати на микроструктурные особенности напечатанных планарных электродов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение оксида состава  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  проводили методом программируемого совместного химического осаждения гидроксидов металлов с использованием автоматического высокоточного потенциометрического титратора АТП-02, оснащенного встроенным pH-метром. В ходе синтеза с помощью титратора обеспечивали дискретную (длительность импульса подачи 3 с с паузой между импульсами 2 с) дозированную подачу 5%-го водного раствора гидрата аммиака со скоростью 1 мл/мин к раствору (0.15 моль/л) нитрата кобальта и хлорида никеля, смешанных в заданном стехиометрическом соотношении, до достижения pH 9.7 с целью обеспечения полноты осаждения соответствующих гидроксидов. Сформированную в процессе синтеза дисперсную фазу отделяли от маточного раствора и промывали дистиллированной водой путем циклического центрифугирования. Далее проводили сушку (100°C, 3 ч) с целью удаления остаточного растворителя, а также дополнительную термическую обработку (400°C, 5 ч) для кристаллизации целевого оксида  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .

Синхронный (ТГА/ДСК) термический анализ проводили с помощью термоанализатора SDT Q-600 (TA Instruments), контролируемый нагрев

осуществляли в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -микротиглях в диапазоне температур 25–1000°C со скоростью 10 град/мин в токе аргона, скорость потока газа составляла 250 мл/мин. Масса навески исследуемого порошка – 50.1970 мг.

Регистрацию ИК-спектров пропускания порошков после сушки и дополнительной термообработки выполняли в интервале волновых чисел 350–4000  $\text{см}^{-1}$  (время накопления сигнала – 15 с, разрешение – 1  $\text{см}^{-1}$ ) с использованием ИК-Фурье-спектрометра ИнфралЮМ ФТ-08. С целью проведения спектрального анализа были приготовлены соответствующие суспензии в вазелиновом масле, которые далее в виде пленки помещали между стеклами из бромида калия.

Полученный после дополнительной термообработки (400°C, 5 ч) нанопорошок далее применяли для получения стабильной дисперсной системы, подходящей по своим реологическим характеристикам для использования в качестве функциональных чернил при формировании планарных наноструктур соответствующего состава с помощью микроплоттерной печати на поверхности специализированных  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -подложек ( $R_a = 400$  нм) с предварительно нанесенными платиновыми встречно-штыревыми электродами на одной стороне и микронагревателем – с другой. В качестве дисперсионной среды был использован  $\alpha$ -терпинеол, в роли связующего – этилцеллюлоза (массовая доля 20%), массовая доля нанопорошка составляла 15%. Полученные таким образом функциональные чернила, представляющие собой достаточно вязкие пасты (динамическая вязкость ~400 сП) на основе оксидных наночастиц, далее использовали для формирования соответствующих электродных структур с помощью микроплоттера Sonoplot GIX Microplotter II. На первом этапе выполняли калибровку, которая заключалась в проверке пьезоэлектрического элемента, стеклянного капиллярного диспенсера, правильности внесенных в память прибора координат всех необходимых для печати элементов (расположение на предметном столике подложек, емкости с подготовленными чернилами и емкости с изопропанолом для промывания диспенсера), корректности работы системы поиска поверхности подложки диспенсером. На втором этапе в течение 10 с происходило заполнение капиллярного диспенсера соответствующими функциональными чернилами. Далее проводили настройку режима печати с целью формирования наиболее равномерных планарных структур с заданными геометрическими параметрами (латеральные размеры 5 × 3 мм) на поверхности специализированных Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Pt-подложек. Оптимальная скорость перемещения капилляра во время печати составляла 1 мм/с, а амплитуда управляющего сигнала на пьезоэлектрическом элементе –

1 В. Процесс формирования планарных структур контролировали также с помощью входящей в устройство микроплоттера видеокамеры. После нанесения каждого слоя чернил на поверхность подложки производили сушку при 50°C для удаления растворителя. Далее осуществляли печать следующего слоя для достижения нужной толщины покрытия (порядка 15 мкм). После завершения процесса печати подложку с нанесенным покрытием подвергали термообработке при 400°C в течение 1 ч на воздухе с целью удаления растворителя и связующего.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных порошков и покрытия проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (излучение  $\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ , Ni-фильтр,  $E = 40$  кэВ,  $I = 40$  мА, диапазон  $2\theta = 5^\circ\text{--}80^\circ$ , разрешение – 0.02°, время накопления сигнала в точке составляло 0.3–3 с).

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали с помощью конфокального рамановского микроскопа Horiba LabRAM HR Evolution (horiba Ltd.).

Микроструктуру полученных образцов исследовали методами растровой (РЭМ; трехлучевая рабочая станция Carl Zeiss NVision 40, оснащенная энергодисперсионным микроразностным анализатором Oxford Instruments X-MAX 80) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ; JEOL JEM-1011 с цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характер термического разложения полученного методом химического осаждения смешанного гидроксида никеля и кобальта был изучен с помощью синхронного термического анализа (рис. 1). Так, при нагревании порошка в диапазоне температур 25–1000°C наблюдается трехступенчатая потеря массы, а каждой ступени соответствуют эндотермические эффекты. В низкотемпературной области (25–200°C) уменьшение массы на 5% объясняется удалением остаточного растворителя и сорбированных атмосферных газов и паров воды. Минимум соответствующего теплового эффекта находится при 128°C. На следующем этапе (200–650°C) имеет место более существенное снижение массы ( $\Delta m = 20\%$ ), связанное с разложением гидроксидов металлов. При этом основное изменение массы за счет протекания данного процесса наблюдается в более узком температурном интервале (200–300°C) и сопровождается тепловым эффектом с минимумом при 252°C. На третьей стадии (650–800°C) снижение массы на 2.5%, скорость которого является максимальной при 773°C, вероятно, связано с разложением образовавшегося оксида  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , а именно с частичным удалением кислорода в свя-

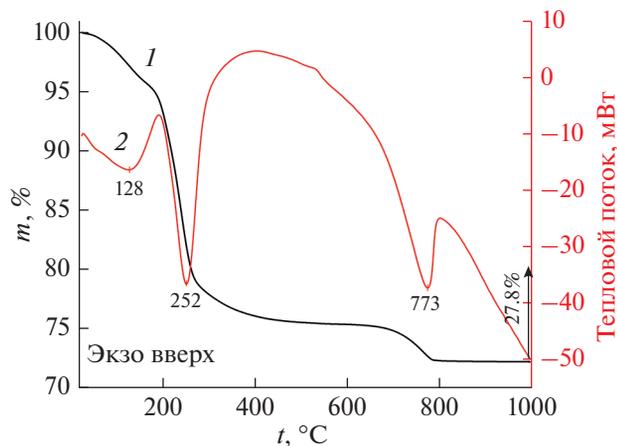


Рис. 1. Кривые ТГА (1) и ДСК (2) полупродукта (смешанного гидроксида никеля и кобальта), полученного в результате программируемого совместного осаждения и последующей сушки при 100°C (3 ч).

зи с переходом  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{Co}^{2+}$ . Дальнейшее повышение температуры, как видно из термограмм, не приводит к заметному изменению массы порошка. Суммарное уменьшение массы во всем исследуемом интервале температур в итоге составило 27.5%. С учетом полученных результатов синхронного термического анализа смешанного гидроксида никеля и кобальта был определен оптимальный режим дополнительной термообработки порошка с целью полного разложения указанного полупродукта и формирования целевого оксида состава  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  (400°C, 5 ч).

Спектральные характеристики порошков до и после проведения дополнительной термообработки исследовали с использованием ИК-спектроскопии. Так, в спектре полупродукта (рис. 2) в интервале волновых чисел 3650–3100  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается наложение выраженной узкой полосы с максимумом при 3630  $\text{cm}^{-1}$  и более широких полос поглощения, обусловленных колебаниями свободных и связанных Н-связью гидроксильными групп соответственно. Характеристическая полоса с максимумом при 1630  $\text{cm}^{-1}$  обусловлена деформационными колебаниями ОН-групп. Наличие полос поглощения с максимумами при 650 и 510  $\text{cm}^{-1}$  относится к колебаниям связей Со–ОН и Ni–ОН [47]. После прокаливания при 400°C в течение 5 ч интенсивность полос, соответствующих колебаниям гидроксильных групп, существенно снижается, наблюдаются также характеристические полосы с максимумами при 655, 560 и 447  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленные валентными колебаниями связей Со–О и Ni–О, что указывает на формирование оксида  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  [48].

Результаты РФА хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии. Рентгенограмма полу-

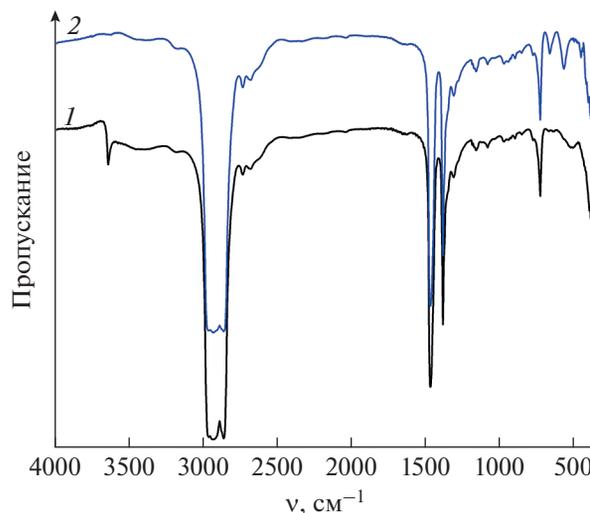
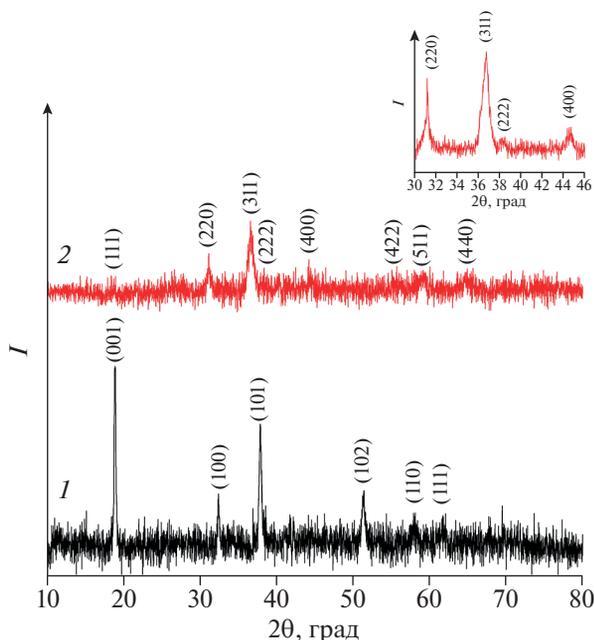


Рис. 2. ИК-спектры нанопорошков, полученных до (1) и после (2) дополнительной термообработки при 400°C (5 ч).

продукта (рис. 3) содержит рефлексы, характерные для гидроксидов никеля ( $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ , PDF #14-0117) и кобальта ( $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ , PDF #30-0443), и не содержит кристаллических примесей [49]. После проведения дополнительной термообработки результаты РФА свидетельствуют об образовании однофазной кубической кристаллической структуры типа шпинели (PDF #73-1702) со средним размером области когерентного рассеяния (ОКР) порядка 14 нм.

Микроструктура нанопорошка, по данным РЭМ (рис. 4а), характеризуется иерархической организацией составляющих ее частиц, которые представляют собой плоские (толщиной ~20 нм) пористые (средний размер пор ~15 нм) пластины, стремящиеся к форме шестигранников со средним диаметром ~200 нм. Дополнительно микроструктура порошка была исследована с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4б), результаты которой свидетельствуют о том, что наблюдаемые частицы в форме шестигранников сформированы из более мелких наночастиц со средним размером ~16 нм.

На следующем этапе исследования полученный нанопорошок использовали для получения стабильной дисперсной системы, подходящей по своим реологическим свойствам для применения в качестве функциональных чернил при формировании планарных наноструктур соответствующего состава на поверхности Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Pt-чипов с помощью микроплоттерной печати. Кристаллическую структуру напечатанного таким образом покрытия контролировали методом рентгенофазового анализа (рис. 5а, 5б). Как видно из рентгенограмм, материал подложки не оказывает влия-

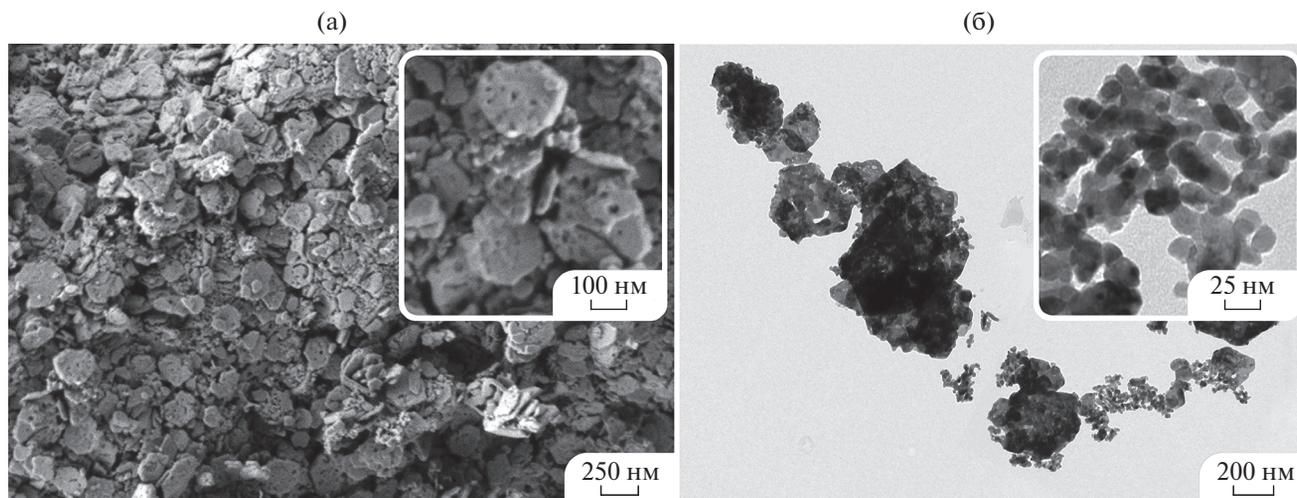


**Рис. 3.** Рентгенограммы порошков, полученных после сушки (1) и последующей дополнительной термообработки (2) при 400°C (5 ч).

ния на кристаллическую структуру покрытия — в результате печати получено электродное покрытие  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  с кубической структурой типа шпинели (пр. гр.  $Fd3m$ ), а средний размер ОКР по сравнению с исходным нанопорошком после удаления органического связующего увеличивается на ~5%. При этом интенсивность рефлексов, относящихся к подложке, значительно превосходит интенсивность характеристических отражений целевого материала, что свидетельствует об

относительно небольшой толщине полученного оксидного покрытия. Привлечение рамановской спектроскопии позволило дополнительно подтвердить формирование покрытия целевого состава методом микроплоттерной печати. Согласно литературным данным, оксид кобальта (II, III), изоструктурный оксиду  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , характеризуется наличием пяти характеристических активных колебательных полос, соответствующих модам  $A_{1g}$  ( $691\text{ см}^{-1}$ ),  $E_g$  ( $483\text{ см}^{-1}$ ) и трем модам  $F_{2g}$  ( $195$ ,  $522$  и  $619\text{ см}^{-1}$ ), обусловленных фоновными возбуждениями в кристаллической решетке [50]. Мода с максимумом при  $691\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям ионов кислорода, связанных с ионом  $\text{Co}^{3+}$  в октаэдрических положениях, а моды при  $483$  и  $522\text{ см}^{-1}$  обусловлены совместными колебаниями атомов кислорода в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Эти три колебательные полосы чувствительны к встраиванию ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в решетку  $\text{Co}_3\text{O}_4$  со структурой шпинели. В частности, полоса при  $691\text{ см}^{-1}$  становится менее интенсивной и смещается в сторону более низких частот по мере того, как  $\text{Ni}^{2+}$  замещает катионы кобальта. Аналогичная тенденция фиксируется и для мод с максимумами при  $483$  и  $522\text{ см}^{-1}$  [51, 52]. В спектре комбинационного рассеяния исследуемого покрытия (рис. 5в) присутствуют пять характеристических линий с максимумами при  $190$ ,  $465$ ,  $510$ ,  $601$  и  $1078\text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям активных рамановских мод  $F_{2g}$ ,  $E_g$ ,  $F_{2g}$ ,  $A_{1g}$  и  $2L_0$ , а их положение свидетельствует о формировании целевой структуры шпинели покрытия  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  [53, 54].

По данным РЭМ (рис. 6), напечатанное покрытие является нанодисперсным, характеризуется однородной микроструктурой и не имеет суще-



**Рис. 4.** Микроструктура оксида состава  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  по данным растровой (а) и просвечивающей (б) электронной микроскопии.

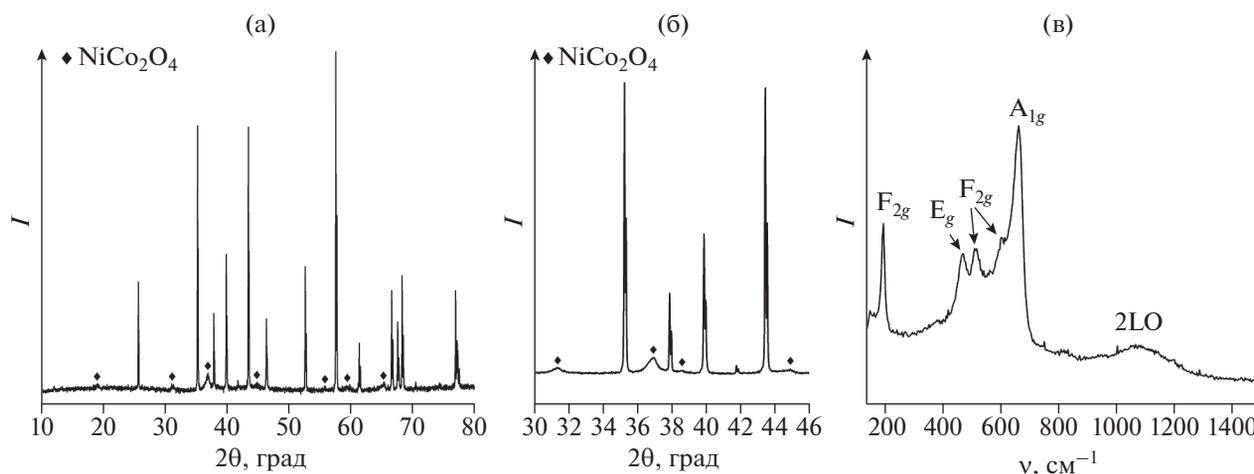


Рис. 5. Рентгенограммы (а, б) и спектры комбинационного рассеяния (в) покрытия  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , напечатанного на поверхности специализированного Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Pt-чипа.

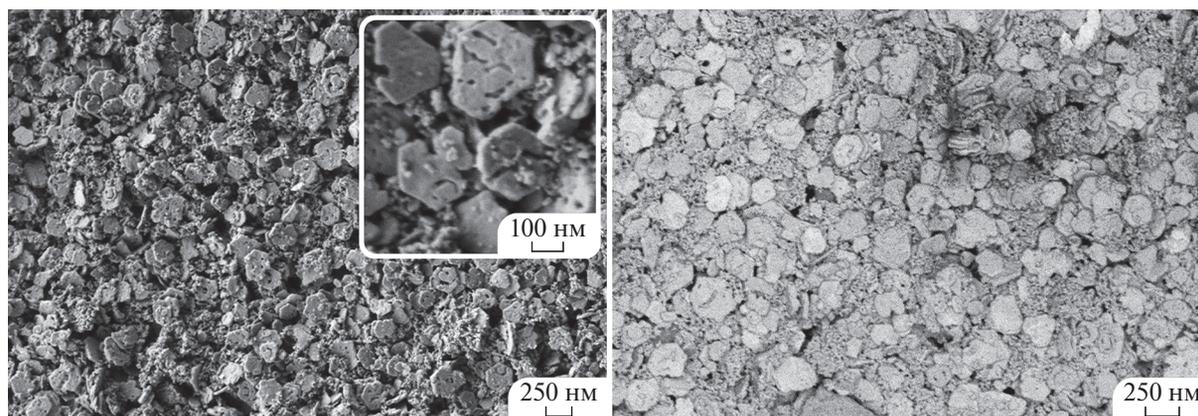


Рис. 6. Микроструктура покрытия, напечатанного на поверхности специализированного Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Pt-чипа (по данным РЭМ).

ственных дефектов в виде разрывов или отслоений. Результаты анализа покрытия, проведенного в режиме контраста по среднему атомному номеру, свидетельствуют об отсутствии примесных включений, которые могли бы негативно влиять на его функциональные характеристики. Как видно из микрофотографий, форма и средний размер частиц покрытия после печати и последующей термообработки практически полностью совпадают с характеристиками соответствующего порошка.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках проведенной работы изучен процесс получения нанопорошка состава  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  с помощью метода программируемого совместного химического осаждения гидроксидов металлов. Исследован процесс трансформации промежуточного продукта в целевой оксид с помощью

синхронного термического анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Показано, что выбранные условия синтеза и последующей дополнительной термической обработки позволяют получить нанокристаллический (средний размер ОКР  $\sim 14$  нм, средний размер частиц  $\sim 16$  нм) оксид, характеризующийся иерархической организацией составляющих его частиц. С использованием полученного нанопорошка сформирована устойчивая дисперсная система, подходящая по своим реологическим характеристикам в качестве функциональных чернил для микроплоттерной печати покрытия  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  на поверхности специализированных Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Pt-чипов. Установлено, что напечатанное покрытие не имеет существенных дефектов в виде разрывов, отслоений или примесных включений, материал подложки не оказывает влияния на химический состав покрытия, а размер и форма его ча-

стиц практически полностью соответствуют аналогичным характеристикам для нанопорошка.

По результатам проведенного исследования можно предположить, что технология программируемого синтеза и печати может быть эффективно использована при создании различных нанокристаллических компонентов суперконденсаторов планарного типа или газовых сенсоров. Преимущества рассмотренного подхода сочетают автоматизацию как процесса синтеза нанопорошков требуемого химического состава, так и этапа нанесения соответствующих покрытий с использованием чернил на основе полученных наночастиц, обеспечивая воспроизводимость микроструктурных и функциональных характеристик.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента МК-1749.2022.1.3 (в части синтеза и анализа нанопорошков методами синхронного термического анализа и ИК-спектроскопии), а также при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта “Разработка функциональных материалов с управляемыми электрическими, хеморезистивными и каталитическими свойствами для создания сенсорных микросистем с применением методов печатной электроники” (государственный контракт № 075-03-2022-107, идентификатор проекта 0714-2021-0007) (в части формирования покрытий с помощью микроплоттерной печати).

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Изучение микроструктуры и фазового состава образцов методами РЭМ и РФА выполнено с применением оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- González A., Goikolea E., Barrena J.A. et al. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 58. P. 1189. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249>
- Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. // *J. Power Sources.* 2006. V. 157. № 1. P. 11. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>
- Li D., Gong Y., Wang M. et al. // *Nano-Micro Lett.* 2017. V. 9. № 2. P. 16. <https://doi.org/10.1007/s40820-016-0117-1>
- Wang H., Casalongue H.S., Liang Y. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 21. P. 7472. <https://doi.org/10.1021/ja102267j>
- Wu C., Lu X., Peng L. et al. // *Nat. Commun.* 2013. V. 4. № 1. P. 2431. <https://doi.org/10.1038/ncomms3431>
- Santhosh G., Nayaka G.P., Bhatt A.S. // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 899. P. 163312. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163312>
- Liu Y., Ma Z., Xin N. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* 2021. V. 601. P. 793. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.095>
- Islam M., Ali G., Jeong M.G. et al. // *Int. J. Energy Res.* 2021. V. 45. № 10. P. 15036. <https://doi.org/10.1002/er.6782>
- Hassanpoor S., Aghely F. // *RSC Adv.* 2020. V. 10. № 58. P. 35235. <https://doi.org/10.1039/d0ra07620a>
- Chen S., Huang D., Liu D. et al. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2021. V. 291. P. 120065. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120065>
- Pang M.J., Jiang S., Long G.H. et al. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 72. P. 67839. <https://doi.org/10.1039/C6RA14099H>
- Guo H., Liu L., Li T. et al. // *Nanoscale.* 2014. V. 6. № 10. P. 5491. <https://doi.org/10.1039/C4NR00930D>
- Zheng C., Cao C., Chang R. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. № 8. P. 6268. <https://doi.org/10.1039/C5CP07997G>
- Acharya J., Ko T.H., Seo M.-K. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 564. P. 65. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.098>
- Ma X., Wang Z., Wang Z. et al. // *Nanotechnology.* 2022. V. 33. № 24. P. 245604. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac5ca3>
- He S., Chai J., Lu S. et al. // *Nanoscale.* 2020. V. 12. № 10. P. 6195. <https://doi.org/10.1039/C9NR10899H>
- Khan A.S., Pan L., Farid A. et al. // *Nanoscale.* 2021. V. 13. № 27. P. 11943. <https://doi.org/10.1039/D1NR00949D>
- Nazim M., Kim J.H., Lee H.-Y. et al. // *Langmuir.* 2021. V. 37. № 44. P. 12929. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01999>
- Cui Z., He S.-A., Liu Q. et al. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 20. P. 6876. <https://doi.org/10.1039/C9DT04936C>
- Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 12. P. 1475. <https://doi.org/10.1134/S0036023619120167>
- Simonenko T.L., Ivanova V.M., Simonenko N.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 14. P. 1753. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140080>
- Simonenko N.P., Simonenko T.L., Simonenko E.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 14. P. 1758. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140092>
- Joshi R.K., Schneider J.J. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. № 15. P. 5285. <https://doi.org/10.1039/c2cs35089k>

24. Yu Z., Tetard L., Zhai L. et al. // *Energy Environ. Sci.* 2015. V. 8. № 3. P. 702.  
<https://doi.org/10.1039/C4EE03229B>
25. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 4. P. 459.  
<https://doi.org/10.1134/S003602362004018X>
26. Liu W., Lu C., Wang X. et al. // *ACS Nano.* 2015. V. 9. № 2. P. 1528.  
<https://doi.org/10.1021/nn5060442>
27. Wu Z., Parvez K., Feng X. et al. // *Nat. Commun.* 2013. V. 4. № 1. P. 2487.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms3487>
28. Beidaghi M., Wang C. // *Adv. Funct. Mater.* 2012. V. 22. № 21. P. 4501.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201201292>
29. Cai J., Lv C., Watanabe A. // *Nano Energy.* 2016. V. 30. P. 790.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.09.017>
30. Wang Y.-F., Shi-Yi, Bian S.-W. // *Mater. Today Proc.* 2019. V. 16. P. 1448.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.322>
31. Li R.-Z., Peng R., Kihm K.D. et al. // *Energy Environ. Sci.* 2016. V. 9. № 4. P. 1458.  
<https://doi.org/10.1039/C5EE03637B>
32. Zhu C., Liu T., Qian F. et al. // *Nano Lett.* 2016. V. 16. № 6. P. 3448.  
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04965>
33. Sundriyal P., Bhattacharya S. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. V. 2. № 3. P. 1876.  
<https://doi.org/10.1021/acsaem.8b02006>
34. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 9. P. 1416.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621090138>
35. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 832. P. 154957.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957>
36. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* 2021. V. 588. P. 209.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.052>
37. Simonenko N.P., Kadyrov N.S., Simonenko T.L. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 9. P. 1283.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621090126>
38. Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 578. P. 151984.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151984>
39. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al. // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 15. P. 22401.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.252>
40. Bae S., Kim H., Lee Y. et al. // *Nat. Nanotechnol.* 2010. V. 5. № 8. P. 574.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2010.132>
41. Zhang C.J., Kremer M.P., Seral-Ascaso A. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. № 9. P. 1705506.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201705506>
42. Jost K., Stenger D., Perez C.R. et al. // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. № 9. P. 2698.  
<https://doi.org/10.1039/c3ee40515j>
43. Simonenko N.P., Fisenko N.A., Fedorov F.S. et al. // *Sensors.* 2022. V. 22. № 9. P. 3473.  
<https://doi.org/10.3390/s22093473>
44. Zang Z., Tang X., Liu X. et al. // *Appl. Opt.* 2014. V. 53. № 33. P. 7868.  
<https://doi.org/10.1364/AO.53.007868>
45. Sobolewski P., Goszczyńska A., Aleksandrak M. et al. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017. V. 8. P. 1508.  
<https://doi.org/10.3762/bjnano.8.151>
46. Abargues R., Rodriguez-Canto P.J., Albert S. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. № 5. P. 908.  
<https://doi.org/10.1039/C3TC31596G>
47. Vidhya M.S., Ravi G., Yuvakkumar R. et al. // *RSC Adv.* 2020. V. 10. № 33. P. 19410.  
<https://doi.org/10.1039/D0RA01890B>
48. He G., Wang L., Chen H. et al. // *Mater. Lett.* 2013. V. 98. P. 164.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.02.035>
49. Su X., Gao C., Cheng M. et al. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 99. P. 97172.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA20361B>
50. Hadjiev V.G., Iliev M.N., Vergilov I. V. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1988. V. 21. № 7. P. L199.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/7/007>
51. Windisch C.F., Exarhos G.J., Owings R.R. // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. № 10. P. 5435.  
<https://doi.org/10.1063/1.1699505>
52. Umeshbabu E., Rajeshkhanna G., Justin P. et al. // *Mater. Chem. Phys.* 2015. V. 165. P. 235.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.09.023>
53. Li D., Gong Y., Zhang Y. et al. // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 12903.  
<https://doi.org/10.1038/srep12903>
54. Li D., Gong Y., Wang M. et al. // *Nano-Micro Lett.* 2017. V. 9. № 2. P. 1.  
<https://doi.org/10.1007/s40820-016-0117-1>