

## НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546

### ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО $V_2O_5$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. Ф. Ю. Горобцов<sup>а</sup>, Т. Л. Симоненко<sup>а</sup>, Н. П. Симоненко<sup>а</sup>,  
Е. П. Симоненко<sup>а</sup>, В. Г. Севастьянов<sup>а</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

\*e-mail: phigoros@gmail.com

Поступила в редакцию 30.12.2021 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 28.02.2022 г.

Изучен процесс синтеза  $V_2O_5$  гидротермальным методом с использованием ванадата аммония и щавелевой кислоты в качестве реагентов. В результате гидротермальной обработки раствора при 200°C (6 ч) образуется темно-синий осадок диоксида ванадия, содержащий в качестве основной моноклинную фазу (В). При дальнейшей термообработке при 350°C в течение 2 ч диоксид ванадия окисляется до пентаоксида. Образовавшиеся частицы  $V_2O_5$  представляют собой наностержни диаметром 10–20 нм и длиной 1–1.2 мкм. Полученный порошок использован для формирования соответствующего покрытия на поверхности алюминиевой подложки. Распределение локальных электрофизических свойств по поверхности слоя частиц  $V_2O_5$  изучено с применением Кельвинзондовой сканирующей микроскопии и сканирующей емкостной микроскопии.

**Ключевые слова:** пентаоксид ванадия, диоксид ванадия, щавелевая кислота, нанопорошок, работа выхода, гидротермальный синтез

**DOI:** 10.31857/S0044457X22070108

#### ВВЕДЕНИЕ

Ванадий является распространенным переходным металлом с характерными степенями окисления +2, +3, +4 и +5, в которых он образует оксиды  $VO$ ,  $V_2O_3$ ,  $VO_2$  и  $V_2O_5$  соответственно. В настоящее время последние два из перечисленных оксидов вызывают повышенный интерес с точки зрения практического применения. Диоксид ванадия, обладающий множеством кристаллических модификаций [1], при температуре ~68°C обратимо переходит между двумя основными – моноклинной (М, искаженный рутил, пр. гр.  $P2_1/c$ ) и тетрагональной (R, рутил, пр. гр.  $P4_2/mmm$ ). Этот фазовый переход сопровождается резким изменением физических свойств оксида: в то время как  $VO_2(M)$  является полупроводником,  $VO_2(R)$  обладает металлической проводимостью и высоким поглощением в ближнем ИК-диапазоне [2]. Благодаря данному переходу диоксид ванадия является очень перспективным термохромным материалом [3–5], т.е. материалом, способным изменять свои оптические свойства при нагреве, и рассматривается в качестве функционального компонента “умных” окон, устройств памяти [6, 7] и т.д. Кроме того,  $VO_2$  может применяться в качестве электрического переключателя [8, 9] и рецепторного материала в газовых сенсорах различного типа [10–12]. В то же время  $VO_2$  можно рас-

сматривать и как прекурсор  $V_2O_5$ , поскольку первый легко окисляется при нагреве на воздухе [13, 14]. Пентаоксид ванадия проявляет меньший полиморфизм, чем  $VO_2$ , и в основном находится в орторомбической модификации (пр. гр.  $Pmmn$ ). При этом он имеет слоистую структуру: каждый слой состоит из тетрагональных пирамид, где каждый атом кислорода связан с двумя или тремя атомами ванадия, а между слоями присутствует слабое взаимодействие между кислородом в вершине одной пирамиды и ванадием из центра пирамиды в другом слое [15]. За счет слоистой структуры и свойств восстановителя в окислительно-восстановительных реакциях  $V_2O_5$  является перспективным катодным материалом для литий-ионных аккумуляторов [15, 16]. Благодаря этим же свойствам оксид ванадия(V) активно изучается и как катодный материал для аккумуляторов на основе поливалентных катионов, таких как  $Mg^{2+}$  [17–20],  $Zn^{2+}$  [21],  $Al^{3+}$  [22], а также как компонент суперконденсаторов [23, 24]. Кроме того,  $V_2O_5$  благодаря комбинации оптических и электрохимических свойств привлекает большое внимание исследователей как электрохромный материал: под воздействием электрического напряжения происходит восстановление высшего оксида, и он постепенно изменяет цвет от бледно-желтого или бледно-оранжевого до темно-си-

него, проходя при этом через интенсивный зеленый цвет [25, 26]. Более того, пентаоксид ванадия является уникальным электрохромным материалом из-за способности изменять оптические свойства в видимом диапазоне как на катоде, так и на аноде [26–28]. Это позволяет рассматривать  $V_2O_5$  как перспективный компонент “умных” окон, электрохромных дисплеев и т.д. Помимо того, что каждое отдельное из названных применений оксида ванадия(V) является важным с точки зрения развития альтернативной энергетики, энергосбережения и, как следствие, экологии, существуют публикации, в которых рассматриваются устройства с материалами на основе  $V_2O_5$ , сочетающие вместе электрохромные и энергетические функции [29]. Пентаоксид ванадия применяется также в газовой сенсорике: датчики на его основе демонстрируют высокие отклики и селективность при детектировании органических соединений [30, 31], а также  $H_2$  и  $NO_2$  [31, 32].

Таким образом, диоксид и пентаоксид ванадия в наноразмерном состоянии на сегодняшний день являются востребованными материалами, а вопросы их синтеза крайне актуальны. Существует подход, основанный на термолизе гликолятов ванадия (как правило, этиленгликолята) [33, 34] и в целом комплексов ванадия, когда в зависимости от атмосферы, в которой протекает термическая деструкция, образуется тот или иной оксид ванадия:  $V_2O_3$ ,  $VO_2$  или  $V_2O_5$ . Одним из недостатков данной технологии является ограниченная возможность влияния на морфологию и кристаллическое строение продукта, что особенно важно для  $VO_2$ . Гораздо более удобным с этой точки зрения методом является гидротермальный синтез, который за счет варьирования целого спектра параметров (температура и длительность термообработки, скорость нагрева и охлаждения, тип растворителя, значение pH среды, степень заполнения автоклава и т.д.) позволяет формировать наноразмерные оксиды разной морфологии и кристаллической структуры [3, 35–38]. Для оценки функциональных характеристик оксидных наноматериалов зачастую требуется определение таких параметров (в том числе локальных), как значение работы выхода электрона, которое дает сведения об электрофизических характеристиках и наличии дефектов в материале. При этом сканирующая зондовая микроскопия с использованием методики Кельвин-зондовой сканирующей микроскопии позволяет совместить изучение локальных микроструктурных и электрофизических свойств исследуемого материала [39–41]. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса гидротермального синтеза анизотропных наноструктур  $V_2O_5$  с использованием щавелевой кислоты, а также определение микроструктурных и локальных электрофизических характеристик покрытия, полученного с применением синтезированного оксида ванадия(V).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза оксида ванадия в 40 мл дистиллированной воды при перемешивании растворяли 1.811 г метаванадата аммония и 2.601 г щавелевой кислоты. В результате был получен оранжевый раствор, который быстро менял цвет на желто-зеленый и затем на темно-зеленый. Далее из полученного раствора отбирали 10 мл и переносили в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем (объем 25 мл), после чего реакционную систему нагревали в муфельной печи до  $200^\circ\text{C}$  со скоростью 5 град./мин и выдерживали при указанной температуре в течение 6 ч. После завершения термообработки происходило естественное охлаждение с печью до  $25^\circ\text{C}$ . Полученный в результате темно-синий осадок отделяли от маточного раствора и промывали (2 раза дистиллированной водой и 1 раз этиловым спиртом) путем ступенчатого центрифугирования с последующей сушкой при  $60^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Далее, опираясь на результаты рентгенофазового анализа, с целью формирования однофазного оксида  $V_2O_5$  порошок подвергали термообработке при  $350^\circ\text{C}$  на протяжении 2 ч.

После сушки порошка его термическое поведение изучали с помощью синхронного термоанализатора SDT Q600 (TA Instruments) в диапазоне температур  $25\text{--}600^\circ\text{C}$  в токе воздуха 250 мл/мин (скорость нагрева 10 град./мин, навеска 12.4520 мг, микротигель из  $Al_2O_3$ ).

ИК-спектры пропускания порошка после сушки и дополнительной термообработки в диапазоне волновых чисел  $350\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  записывали с использованием ИК-фурье-спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-08 (время накопления сигнала составляло 15 с, разрешение –  $1\text{ см}^{-1}$ ). Для этого готовили суспензии в вазелиновом масле, которые помещали в виде пленки между стеклами KBr.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошка после сушки и дополнительной термообработки проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance ( $CuK_\alpha = 1.5418\text{ \AA}$ , Ni-фильтр,  $E = 40\text{ кэВ}$ ,  $I = 40\text{ мА}$ , время накопления сигнала в точке  $0.3\text{ с}$ , шаг  $0.02^\circ$ , диапазон углов  $5^\circ\text{--}80^\circ$ ).

Морфологию полученного после термообработки при  $350^\circ\text{C}$  порошка оксида ванадия(V) исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM-1011 с цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W).

Локальные электрофизические характеристики полученного порошка  $V_2O_5$  изучали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для этого порошок диспергировали в дистиллированной воде, после чего каплю образовавшейся дисперсии наносили на алюминиевую подложку и подвергали сушке при  $60^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Нане-

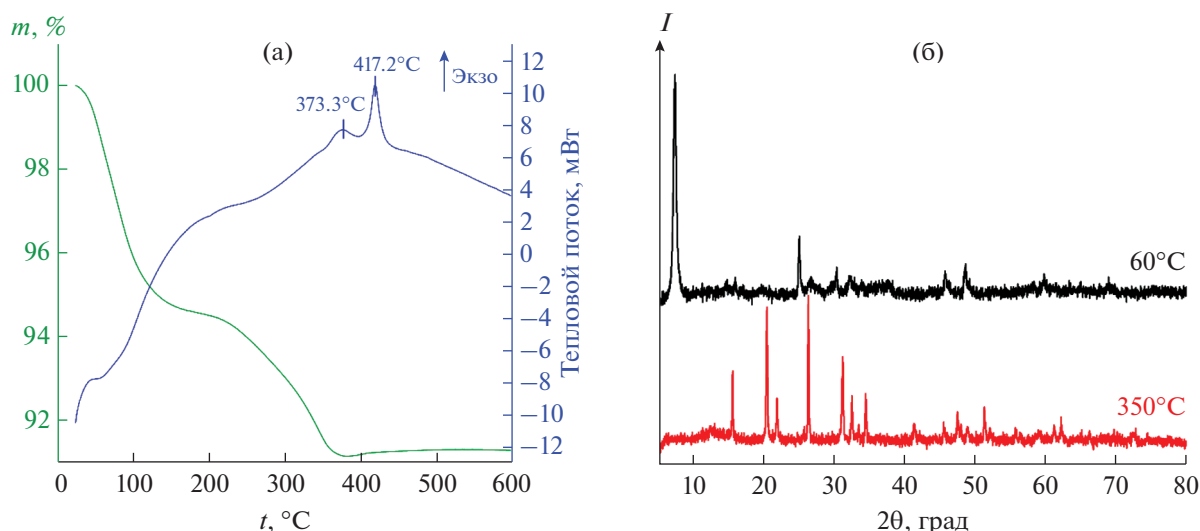


Рис. 1. Результаты ТГА/ДСК анализа оксидного порошка после сушки при 60°C (а) и рентгенограммы полученного порошка после сушки и дополнительной термообработки (б).

сенный таким образом слой оксидного порошка изучали с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver PRO-M (NT-MDT) с использованием зондов с проводящим покрытием HA-HR/W2C+ серии ETALON (резонансная частота ~223 кГц, радиус скругления <35 нм). Измерения проводили в полуконтактном режиме, в котором также было осуществлено сканирование в режимах сканирующей емкостной микроскопии (СЕМ) и Кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ).

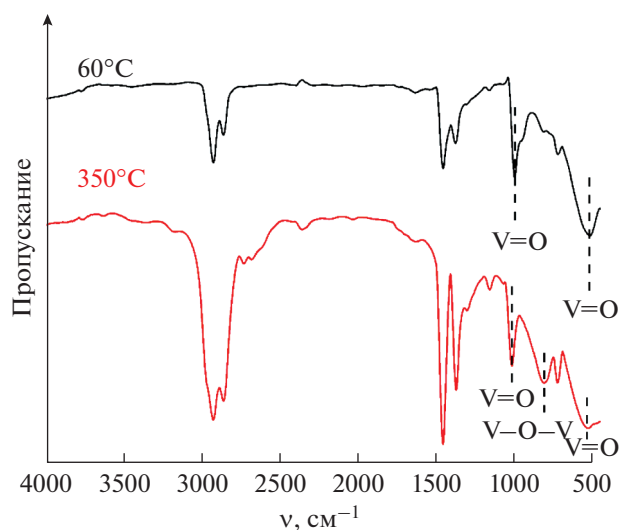
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе было исследовано термическое поведение полученного после сушки при 60°C порошка в токе воздуха до 600°C (рис. 1а). Как видно из термограмм, в интервале температур 25–380°C имеет место двухступенчатая потеря массы: первая ступень (25–200°C,  $\Delta m = 5.5\%$ ) сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом около 80°C и может быть связана с удалением остаточного растворителя и сорбированных атмосферных газов, а для второй ступени ( $\Delta m = 3.25\%$ ) наблюдается совмещение слабого эндотермического эффекта в области 200–320°C и экзотермического эффекта с максимумом при 373.3°C, что может относиться к превращению имеющихся в продукте моноклинных фаз  $\text{VO}_2$  в структуру рутила  $\text{VO}_2(\text{R})$  [3] и окислению остаточного углерода. При дальнейшем повышении температуры происходит увеличение массы образца ( $\Delta m = 0.5\%$ , рост массы практически полностью завершается при 500°C), сопровождаемое экзотермическим эффектом с максимумом около

417°C, который может быть связан с окислением диоксида до пентаоксида ванадия [13].

Кристаллическая структура оксидных порошков, полученных в результате сушки и дополнительной термообработки при 350°C, была изучена с помощью РФА. При сравнении полученных результатов (рис. 1б) с литературными данными [42] и рентгеновскими карточками JCPDS № 81-2392 и 31-1438 установлено, что в ходе гидротермального синтеза и последующей сушки при 60°C в качестве основной фазы образуется диоксид ванадия в моноклинной (В) модификации. Помимо характерного для  $\text{VO}_2(\text{B})$  рефлекса около 33° наблюдаются два рефлекса при 32° и 33.8°, набор малоинтенсивных рефлексов в диапазоне 35°–38.5° и отражение около 26.7°. Авторы [3] в аналогичных условиях получили похожие результаты и утверждали, что была сформирована смесь  $\text{VO}_2(\text{B})$  и  $\text{VO}_2(\text{D})$ . Однако при рассмотрении другой литературы [43, 44] с учетом рентгеновской карточки JCPDS 15-0755 видно, что к фазе  $\text{VO}_2(\text{D})$  можно отнести только рефлексы в интервале 36°–37°. Из этого можно сделать вывод о присутствии в порошке небольшого количества кристаллической примеси, которую нельзя достоверно отнести ни к одной из указанных модификаций  $\text{VO}_2$ . Дальнейшая термообработка данного порошка при 350°C на протяжении 2 ч, согласно данным РФА, привела к окислению диоксида с образованием однофазного орторомбического  $\text{V}_2\text{O}_5$  (JCPDS 60-0767).

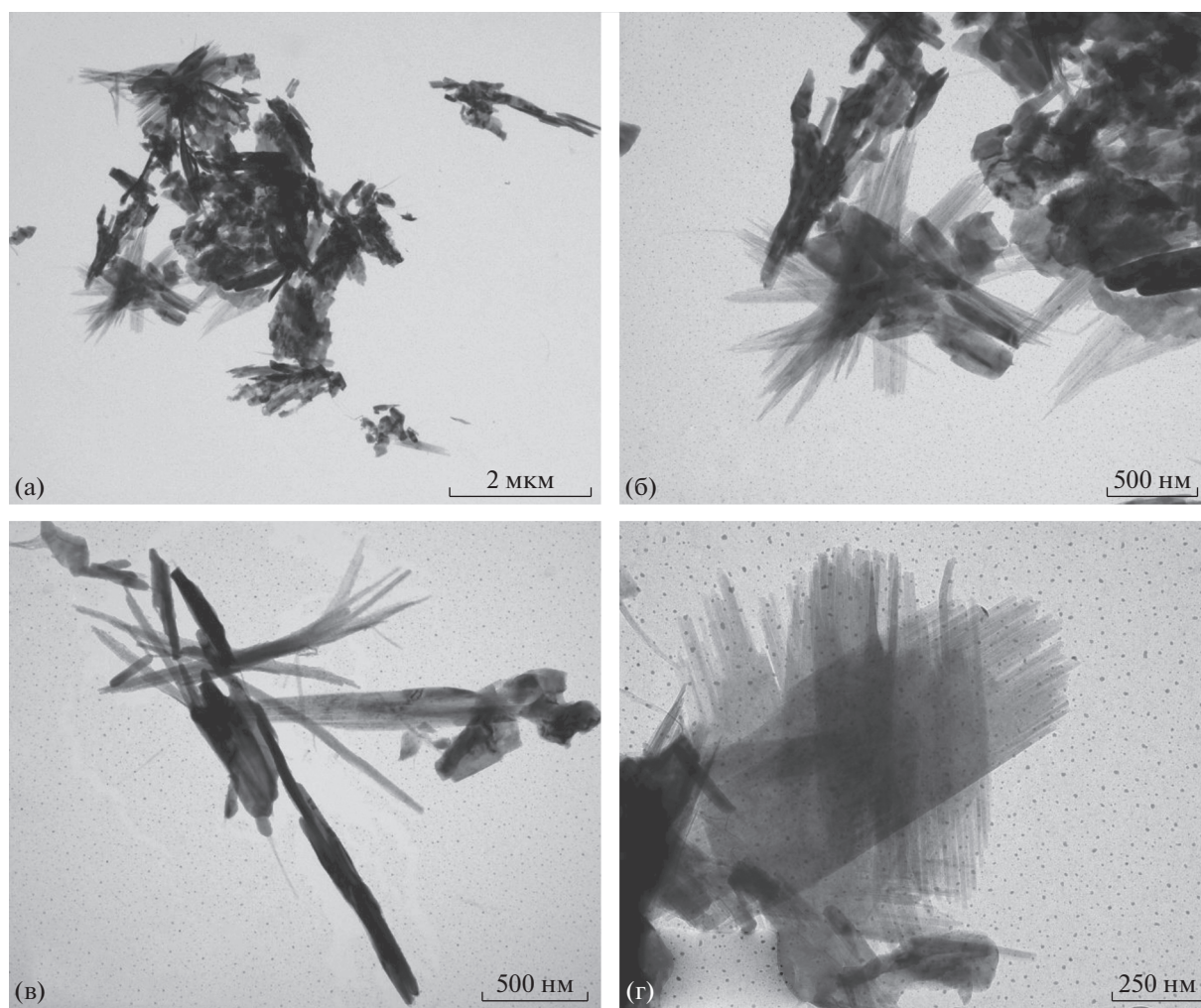
Из приведенного ИК-спектра (рис. 2) также видно, что продукт синтеза после сушки представляет собой диоксид ванадия. Так, не наблюдается интенсивных характеристических полос колебаний



**Рис. 2.** ИК-спектры пропускания полученного оксидного порошка после сушки и дополнительной термообработки.

О–Н и N–H в интервале  $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ , которые могли бы говорить о присутствии гидратированных оксалатов ванадия или комплексов  $\text{NH}_4[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  и  $(\text{NH}_4)_2[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  [45, 46], но присутствуют полосы поглощения с максимумами при  $1000$  и  $522\text{ см}^{-1}$ , характеризующие колебания связей  $\text{V}=\text{O}$  [47]. В спектре порошка после дополнительной термообработки при  $350^\circ\text{C}$  появляется интенсивная полоса с максимумом при  $812\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям мостиковых связей  $\text{V}-\text{O}-\text{V}$  в оксиде ванадия(V) [47]. Таким образом, результаты ИК-спектроскопии подтверждают данные РФА, свидетельствующие о том, что продукт гидротермального синтеза представляет собой диоксид ванадия, который после дальнейшей термообработки окисляется до  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Микроструктура полученного таким образом порошка  $\text{V}_2\text{O}_5$  далее была изучена с помощью ПЭМ (рис. 3). Из микрофотографий видно, что порошок представляет собой смесь из агломератов неправильной формы и вытянутых агломера-



**Рис. 3.** Микрофотографии полученного в результате дополнительной термообработки порошка  $\text{V}_2\text{O}_5$  (по данным ПЭМ).

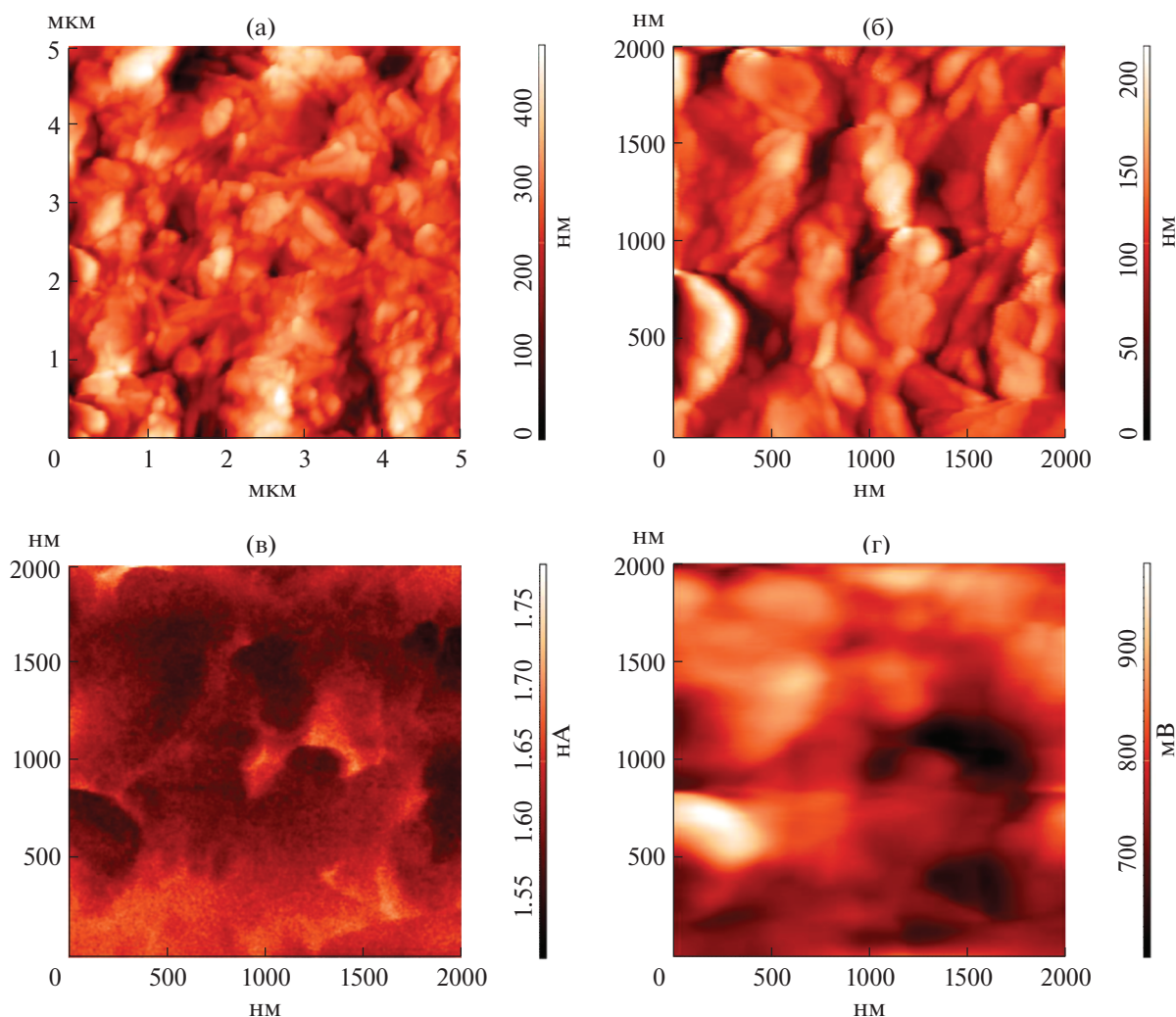


Рис. 4. АСМ-микрофотографии слоя частиц полученного порошка  $V_2O_5$ : а, б – топография, в – емкостный контраст, г – распределение поверхностного заряда.

тов длиной до 1.2 мкм и шириной  $\sim 100$  нм, расположенных под углом  $\sim 60^\circ$  друг к другу. Многие из частиц достаточно плотные, однако из полученных данных видно, что они состоят из отдельных нановолокон, самоорганизованных в ходе гидротермального синтеза. Так, наблюдаются отдельные нановолокна, объединенные вдоль своей оси в “пучки”. Длина данных нановолокон составляет около 1–1.1 мкм, в то время как ширина колеблется в диапазоне 10–20 нм. В экспериментах авторов [3], проводившихся в аналогичных условиях, но без дополнительной термообработки порошка с целью его окисления, были получены частицы сравнимого размера (достигающие 700 нм и собирающиеся в микроструктуры размером до 5 мкм) без следов нановолокон или нанолент. Таким образом, предложенный нами подход позволяет формировать анизотропные иерар-

хически организованные одномерные наноструктуры  $V_2O_5$ .

Микроструктуру полученного порошка пентаоксида ванадия, слой которого был нанесен на алюминиевую подложку, изучали также с использованием комплекса методик сканирующей зондовой микроскопии. Для этого проводили сканирование поверхности материала в режимах полуконтактной АСМ, СЕМ и КЗСМ (рис. 4). Из топографических изображений видно, что покрытие образовано вытянутыми частицами шириной от 35 до 200 нм с большим разбросом по длине – от 80 до 460 нм (среднее значение длины  $223 \pm 22$  нм). Согласно карте емкостного контраста, полученной в результате СЕМ (рис. 4в), наблюдается довольно равномерное распределение носителей заряда и дефектов по поверхности частиц. Поверхностный потенциал, как можно судить из результатов КЗСМ (рис. 4г), также рас-

пределен достаточно равномерно между частицами, что говорит о хорошем контакте между ними и косвенно свидетельствует о повышенной проводимости. О сравнительно высокой проводимости может говорить и полученное на основе данных КЗСМ значение работы выхода электрона с поверхности материала, составившее 4.017 эВ, что значительно меньше значений 4.7–5.3 эВ, приведенных в литературе для  $V_2O_5$  на воздухе [38, 48–50]. При этом на локальные электрофизические свойства исследуемого материала может оказывать влияние и тип используемой подложки. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения сформированного описанным методом нанопорошка  $V_2O_5$  с иерархической организацией одномерных частиц при создании электрохромных материалов планарного типа.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс синтеза наноразмерного  $V_2O_5$  гидротермальным методом с применением щавелевой кислоты. Установлено, что в результате синтеза при выбранных условиях (200°C, 6 ч) образуется диоксид ванадия, содержащий в качестве основной моноклинную фазу (В), который в ходе дополнительной термообработки на воздухе при 350°C окисляется до пентаоксида ванадия. При этом формируются анизотропные иерархически организованные одномерные оксидные наноструктуры, представляющие собой нановолокна длиной порядка 1–1.2 мкм и шириной около 10–20 нм. Микроструктура и распределение локальных электрофизических свойств по поверхности слоя частиц  $V_2O_5$  изучены с применением Кельвин-зондовой сканирующей микроскопии и сканирующей емкостной микроскопии. Построенная карта распределения емкостного контраста свидетельствует о равномерном распределении носителей заряда и дефектов по поверхности частиц. Поверхностный потенциал также распределен достаточно равномерно между частицами, что говорит о хорошем контакте между ними и косвенно свидетельствует о повышенной проводимости. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения сформированного описанным методом нанопорошка  $V_2O_5$  с иерархической организацией одномерных частиц при создании электрохромных материалов планарного типа.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90136, в части синтеза оксида ванадия(V)) и Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН (в части изучения локальных электрофизических свойств полученного материала). Исследования методом РФА выпол-

нены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Devthade V., Lee S.* // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. № 23. P. 231101.  
<https://doi.org/10.1063/5.0027690>
2. *Goodenough J.B.* // Annu. Rev. Mater. Sci. 1971. V. 1. № 1. P. 101.  
<https://doi.org/10.1146/annurev.ms.01.080171.000533>
3. *Song Z., Zhang L., Xia F. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2016. V. 3. № 8. P. 1035.  
<https://doi.org/10.1039/c6qi00102e>
4. *Li M., Wu X., Li L. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 13. P. 4520.  
<https://doi.org/10.1039/c3ta14822j>
5. *Zhong L., Li M., Wang H. et al.* // CrystEngComm. 2015. V. 17. № 30. P. 5614.  
<https://doi.org/10.1039/c5ce00873e>
6. *Coy H., Cabrera R., Sepúlveda N. et al.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. № 11.  
<https://doi.org/10.1063/1.3518508>
7. *Pellegrino L., Manca N., Kanki T. et al.* // Adv. Mater. 2012. V. 24. № 21. P. 2929.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201104669>
8. *Ko C., Ramanathan S.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. № 25. P. 130.  
<https://doi.org/10.1063/1.3050464>
9. *Crunteanu A., Givernaud J., Leroy J. et al.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2010. V. 11. № 6.  
<https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/6/065002>
10. *Simo A., Mwakikunga B., Sone B.T. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 15. P. 8147.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.037>
11. *Strelcov E., Lilach Y., Kolmakov A.* // Nano Lett. 2009. V. 9. № 6. P. 2322.  
<https://doi.org/10.1021/nl900676n>
12. *Byon J.W., Kim M.-B., Kim M.H. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. № 1. P. 226.  
<https://doi.org/10.1021/jp2080989>
13. *Ureña-Begara F., Crunteanu A., Raskin J.P.* // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 403. P. 717.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.160>
14. *Pan A., Wu H. Bin, Yu L. et al.* // Angew. Chem. 2013. V. 125. № 8. P. 2282.  
<https://doi.org/10.1002/ange.201209535>
15. *Yue Y., Liang H.* // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. № 17. P. 1602545.  
<https://doi.org/10.1002/aenm.201602545>
16. *Liu X., Zeng J., Yang H. et al.* // RSC Adv. 2018. V. 8. № 8. P. 4014.  
<https://doi.org/10.1039/c7ra12523b>

17. *Gershinsky G., Yoo H.D., Gofer Y. et al.* // *Langmuir*. 2013. V. 29. № 34. P. 10964.  
<https://doi.org/10.1021/la402391f>
18. *Mukherjee A., Sa N., Phillips P.J. et al.* // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. № 5. P. 2218.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05089>
19. *Clites M.* // *Adv. Mater. Lett.* 2017. V. 8. № 6. P. 679.  
<https://doi.org/10.5185/amlett.2017.1536>
20. *Le D.B., Passerini S., Coustier F. et al.* // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. № 3. P. 682.  
<https://doi.org/10.1021/cm9705101>
21. *Zhang N., Dong Y., Jia M. et al.* // *ACS Energy Lett.* 2018. V. 3. № 6. P. 1366.  
<https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b00565>
22. *Gu S., Wang H., Wu C. et al.* // *Energy Storage Mater.* 2017. V. 6. P. 9.  
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.09.001>
23. *Foo C.Y., Sumboja A., Tan D.J.H. et al.* // *Adv. Energy Mater.* 2014. V. 4. № 12. P. 1.  
<https://doi.org/10.1002/aenm.201400236>
24. *Saravanakumar B., Purushothaman K.K., Muralidharan G.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. V. 4. № 9. P. 4484.  
<https://doi.org/10.1021/am301162p>
25. *Scherer M.R.J., Li L., Cunha P.M.S. et al.* // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. № 9. P. 1217.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201104272>
26. *Jin A., Chen W., Zhu Q. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2010. V. 55. № 22. P. 6408.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.047>
27. *Zanarini S., Di Lupo F., Bedini A. et al.* // *J. Mater. Chem. C*. 2014. V. 2. № 42. P. 8854.  
<https://doi.org/10.1039/c4tc01123f>
28. *Granqvist C.G.* // *Thin Solid Films*. 2014. V. 564. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.002>
29. *Wang L., Guo M., Zhan J. et al.* // *J. Mater. Chem. A*. 2020. V. 8. № 33. P. 17098.  
<https://doi.org/10.1039/d0ta04824k>
30. *Liu J., Wang X., Peng Q. et al.* // *Adv. Mater.* 2005. V. 17. № 6. P. 764.  
<https://doi.org/10.1002/adma.200400993>
31. *Schneider K., Lubecka M., Czapl A.* // *Sens. Actuators, B*. 2016. V. 236. P. 970.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.059>
32. *Mane A.A., Suryawanshi M.P., Kim J.H. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 403. P. 540.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.220>
33. *Mjeji I., Rougier A., Gaudon M.* // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 3. P. 1734.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02880>
34. *Mjeji I., Gaudon M., Rougier A.* // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2019. V. 198. № December 2018. P. 19.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.04.010>
35. *Zhang Y., Xiong W., Chen W. et al.* // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 2. P. 338.  
<https://doi.org/10.3390/nano11020338>
36. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 4.  
<https://doi.org/10.1134/S003602362004018X>
37. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 9. P. 1292.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090193>
38. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 9. P. 1304.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090181>
39. *Gorobtsov P.Y., Fisenko N.A., Solovey V.R. et al.* // *Colloids Interface Sci. Commun.* 2021. V. 43. P. 100452.  
<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100452>
40. *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>
41. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 1. P. 121.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.241>
42. *Milošević S., Stojković I., Kurko S. et al.* // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. № 3. P. 2313.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.001>
43. *Nosikova L.A., Baranchikov A.E., Yaprntsev A.D. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 4. P. 488.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040142>
44. *Teixeira D., Quesada-Cabrera R., Powell M.J. et al.* // *New J. Chem.* 2017. V. 41. № 17. P. 9216.  
<https://doi.org/10.1039/c7nj02165h>
45. *Sathyanarayana D.N., Patel C.C.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1965. V. 27. № 2. P. 297.  
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(65\)80342-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80342-6)
46. *Sathyanarayana D.N., Patel C.C.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966. V. 28. № 10. P. 2277.  
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(66\)80117-3](https://doi.org/10.1016/0022-1902(66)80117-3)
47. *Botto I.L., Vassallo M.B., Baran E.J. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 1997. V. 50. P. 267.
48. *Meyer J., Zilberberg K., Riedl T. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 110. № 3.  
<https://doi.org/10.1063/1.3611392>
49. *Shrotriya V., Li G., Yao Y. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. № 7. P. 1.  
<https://doi.org/10.1063/1.2174093>
50. *Chiang W.T., Su S.H., Lin Y.F. et al.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2010. V. 49. № 4.  
<https://doi.org/10.1143/JJAP.49.04DK14>