

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546+546.73

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РОСТА ИЕРАРХИЧЕСКИ
ОРГАНИЗОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ Co_3O_4 НА Al_2O_3 -ПОДЛОЖКАХ

© 2020 г. Т. Л. Симоненко^{a, b, *}, В. А. Бочарова^{a, c}, Ф. Ю. Горобцов^a, Н. П. Симоненко^a,
Е. П. Симоненко^a, В. Г. Севастьянов^a, Н. Т. Кузнецов^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^bИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^cРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (государственный университет),
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

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

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.

После доработки 27.04.2020 г.

Принята к публикации 30.04.2020 г.

Изучен процесс формирования иерархически организованного покрытия оксида кобальта(II,III) на поверхности поликристаллической Al_2O_3 -подложки в гидротермальных условиях. С использованием растровой электронной микроскопии изучены особенности микроструктуры полученных покрытий. Показано, что они состоят из наночастиц Co_3O_4 , организованных перпендикулярно к поверхности подложки в виде соцветий. С помощью инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового и энергодисперсионного элементного микроанализа подтверждено получение покрытия целевого состава, не содержащего кристаллических примесей. С помощью атомно-силовой микроскопии изучена шероховатость сформировавшейся пленки Co_3O_4 . Методами сканирующей емкостной и Кельвин-зондовой силовой микроскопии оценены локальные электрофизические характеристики полученного оксидного покрытия (величина работы выхода электрона с поверхности пленки, значение емкости), построены карты распределения поверхностного потенциала и емкостного контраста по поверхности. Проведен локальный анализ вольт-амперных характеристик исследуемых образцов.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, иерархические структуры, наночастицы, пленка, оксид кобальта, Co_3O_4 , суперконденсатор

DOI: 10.31857/S0044457X20090184

ВВЕДЕНИЕ

Одним из глобальных вызовов для человечества в XXI в. многие эксперты называют экспоненциальный рост общемирового энергопотребления [1, 2]. Решение обозначенной проблемы требует развития энергетического сектора в двух направлениях: разработка высокопроизводительных современных устройств генерации [3–5] и создание надежных устройств накопления энергии [6–8]. В контексте разработки последних особенно важную роль приобретают суперконденсаторы, потенциал применения которых, начиная с простейшей портативной электроники, охватывает многие области промышленности, включая транспортную, медицинскую, строительную и военную сферы [9, 10]. Их особые рабочие характеристики (высокая удельная мощность, высокая скорость заряда/разряда, длительный срок службы, экологичность и низкие затраты на обслуживание) позволяют суперконденсаторам нивелировать

разрыв в энергоэффективности между электрическими конденсаторами и литий-ионными батареями [11, 12].

Среди широкого разнообразия электродных материалов наиболее перспективными при создании высокоэффективных суперконденсаторов на сегодняшний день по-прежнему считаются оксиды переходных металлов, поскольку они характеризуются переменными степенями окисления и могут активно участвовать в протекании фарадеевских реакций, обеспечивая возможность дополнительного накопления заряда [13, 14]. Так, значительное внимание в данном контексте привлекает оксид кобальта(II, III), обладающий высокой окислительно-восстановительной активностью и теоретической емкостью (3560 Ф/г), низкой токсичностью и коммерческой доступностью [15, 16]. Указанные свойства делают данный оксид и материалы на его основе весьма популярными не только в области создания устройств альтернативной энергетики, но и катализа, газо-



Рис. 1. Схема получения иерархически организованного покрытия Co_3O_4 на поверхности Al_2O_3 -подложки.

вой сенсорики и оптики [17–22]. Итоговые характеристики функциональных материалов на основе оксида кобальта в значительной степени определяются не только дисперсностью, но и морфологией их поверхности. На сегодняшний день имеется ряд опубликованных работ, посвященных получению материалов на основе Co_3O_4 в виде 1D (наностержни [23], нанотрубки [24], нанопроволоки [25]), 2D (нанолиты [26, 27], наночешуйки [28]) и 3D иерархических структур (наноцветки [29], микро- [30] и наносферы [31]), демонстрирующих улучшенные, в частности, электрофизические характеристики, обусловленные анизотропией свойств поверхности. Данный факт вызывает значительный интерес к получению наноматериалов различного типа с иерархической организацией составляющих их частиц. Наиболее удобными методами синтеза, позволяющими осуществлять контролируемое формирование иерархических наноструктур с заданной морфологией и размером частиц, являются метод совместного осаждения [32, 33], сольво- [34] и гидротермальный синтез [35–38]. При этом необходимо отметить, что гидротермальный метод в данном контексте является более вариативным при более тонком управлении процессом синтеза за счет контроля различных его параметров (давление, температура, время синтеза, концентрация компонентов и т.п.) [39–41] и позволяет выращивать планарные иерархически организованные наноструктуры непосредственно на подложках различного типа (пеноникель, стекло, углеткань, углеродные волокна, оксид алюминия и др.).

Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса формирования иерархически организованного покрытия Co_3O_4 на поверхности поликристаллической Al_2O_3 -подложки в гидротермальных условиях, а также изучение его микроструктурных и локальных электрофизических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формирование покрытия состава Co_3O_4 проводили из разбавленного (0.005 М) раствора нитрата кобальта, к которому добавляли необходимое количество мочевины (5.24 мг) при непрерывном перемешивании до полного ее растворения. Реакционную систему помещали в тефлоновый автоклав, куда затем погружали очищенную в этиловом спирте поликристаллическую Al_2O_3 -подложку, среднеарифметическая шероховатость которой составляла 100 нм. Формирование покрытия происходило в гидротермальных условиях при температуре 140°C в течение 2 ч. После естественного охлаждения реакционной системы образец извлекали и промывали дистиллированной водой. Далее проводили его сушку (100°C , 3 ч) и последующую термическую обработку при 400°C в течение 1 ч для формирования устойчивой кристаллической структуры целевого оксида (рис. 1).

ИК-спектры отражения поверхности полученных образцов записывали с использованием приставки диффузного отражения EasiDiff (PIKE Technologies Inc.) в диапазоне волновых чисел

350–1000 см⁻¹ (время накопления сигнала – 60 с, разрешение – 1 см⁻¹).

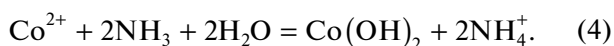
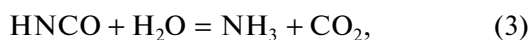
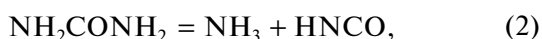
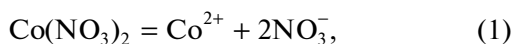
Рентгенофазовый анализ (РФА) покрытия выполняли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение, диапазон 2θ = 30°–67.5°, разрешение – 0.02°, время накопления сигнала в точке – 0.3 с).

Микроструктуру и элементный состав полученного покрытия изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss), оснащенной энергодисперсионным микрозондовым анализатором Oxford Instruments X-MAX 80.

Исследование рельефа поверхности полученного покрытия с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также изучение его электрофизических свойств методами сканирующей емкостной микроскопии (СЕМ) и Кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ) проводили на приборе Solver Pro-M (NT-MDT) при нормальных условиях с использованием проводящих зондов DCP20. Кроме того, с помощью указанного прибора были также получены локальные вольт-амперные характеристики (ВАХ) изучаемого оксидного покрытия с использованием проводящих композитных зондов НА_С из серии ETALON с проводящим покрытием W₂C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Механизм взаимодействия мочевины с нитратом кобальта в ходе протекания гидротермального синтеза может быть представлен в виде следующих реакций [29, 42]:



Образующийся в результате протекания реакции (4) гидроксид кобальта(II) является термодинамически нестабильным соединением и разлагается с образованием Co₃O₄ при температуре 300°C [43].

Внешний вид покрытия, полученного после проведения гидротермального синтеза, сушки (100°C, 3 ч) и последующей термообработки (400°C, 1 ч) представлен на рис. 2. Визуальная оценка образца 1 в сравнении с образцом 2 (чистая Al₂O₃-подложка) свидетельствует о формировании покрытия серого цвета, равномерно распределенного по поверхности Al₂O₃-подложки.

С целью подтверждения кристаллической структуры полученного покрытия оно было изучено с помощью рентгенофазового анализа (рис. 3а),

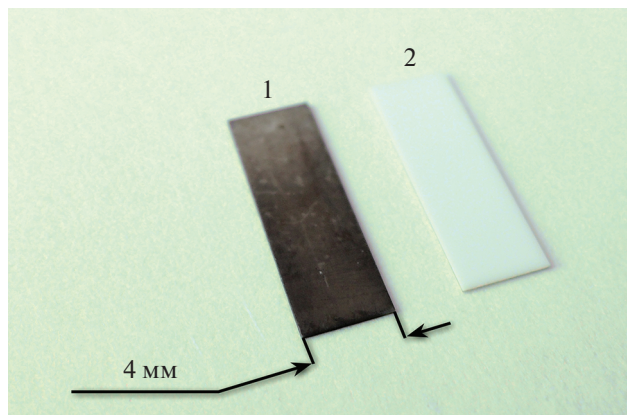


Рис. 2. Внешний вид исходной Al₂O₃-подложки (2) и выращенной на ее поверхности пленкой Co₃O₄ (1).

который оказался недостаточно чувствительным и не позволил зафиксировать рефлексы, относящиеся к кристаллической структуре Co₃O₄ (*Fd3m*; JCPDS card no. 42-1467). Данный факт указывает на тонкопленочную структуру сформированного покрытия, значительно уступающего по толщине используемой Al₂O₃-подложке. Тем не менее использование ИК-спектроскопии отражения (рис. 3б) дает возможность с большей уверенностью судить об образовании целевого оксидного покрытия по наличию характеристической полосы поглощения с максимумом при 658 см⁻¹, соответствующей колебаниям мостиковых связей O–Co–O [44]. При этом полоса поглощения с максимумом при 560 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям связей Co–O, по-видимому, перекрывается полосой поглощения от Al₂O₃-подложки.

Согласно результатам растровой электронной микроскопии (рис. 4), выращенное на поверхности Al₂O₃-подложки покрытие Co₃O₄ характеризуется однородной микроструктурой, состоящей из тонких (~10 нм) пористых наноллистов (средний размер в латеральной плоскости составляет ~1.5 мкм) с четкими краями, самоорганизовавшихся в виде образований, напоминающих по своей структуре соцветия. Изучение микроструктуры пленки Co₃O₄ в режиме контраста по среднему атомному номеру (детектор отраженных электронов) и результаты энергодисперсионного элементного микроанализа свидетельствуют о формировании однородного покрытия целевого состава.

Рельеф поверхности полученного покрытия Co₃O₄, а также его локальные электрофизические свойства (карты поверхностного потенциала и емкости, связанные с распределением носителей заряда) дополнительно исследованы методами АСМ, КЗСМ и СЕМ (рис. 5). Как видно из мик-

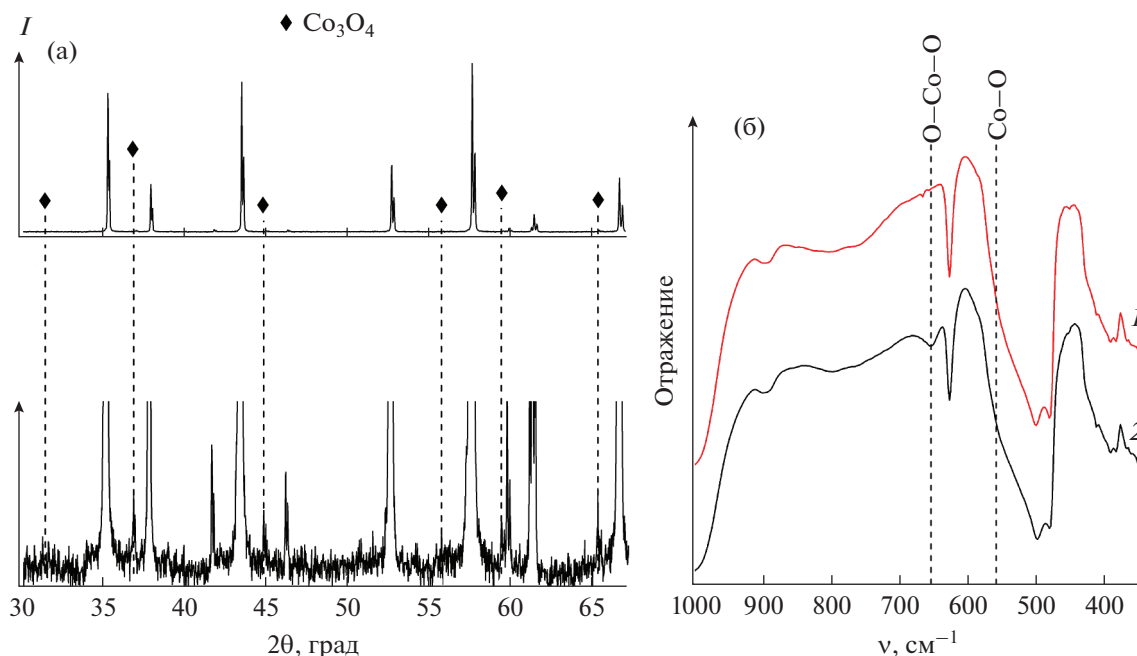


Рис. 3. Рентгенограмма пленки Co_3O_4 на поверхности Al_2O_3 -подложки (а), пунктирными линиями обозначены ожидаемые положения рефлексов Co_3O_4 ; ИК-спектры отражения (б) исходной Al_2O_3 -подложки (1) и с выращенной на ее поверхности пленкой Co_3O_4 (2).

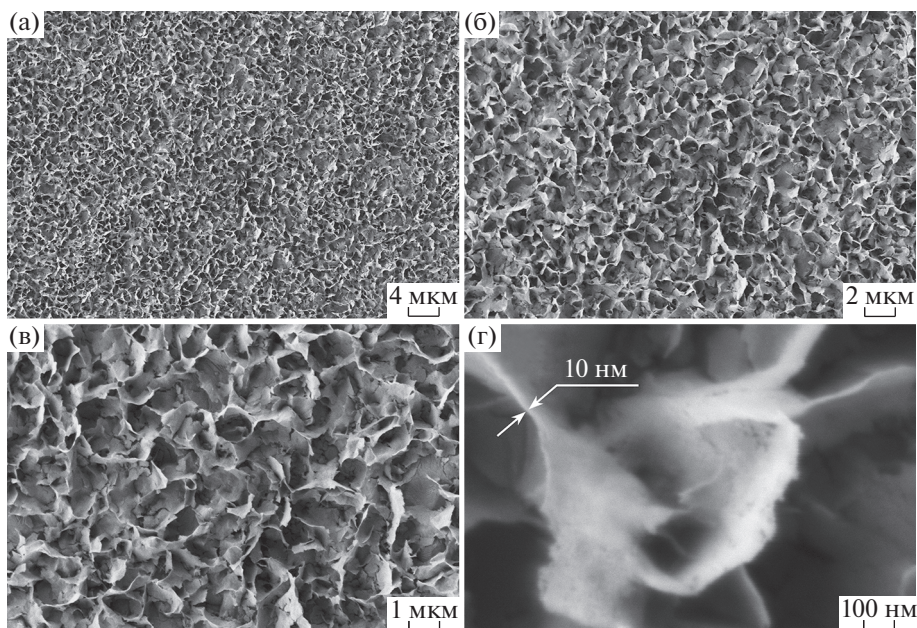


Рис. 4. Микроструктура выращенной пленки Co_3O_4 (по данным РЭМ).

рофотографий (рис. 5а, 5б), пленка, как это ранее было показано с помощью РЭМ, является однородной, равномерно покрывает поверхность подложки и состоит из вытянутых образований с латеральными размерами порядка 1–2 мкм. Перепад высот при этом на площади около 350 мкм^2

составляет $< 1 \text{ мкм}$, свидетельствуя о формировании покрытия с достаточно высоким значением удельной площади поверхности, что в значительной степени определяет эффективность применения данного материала в качестве электрода суперконденсатора.

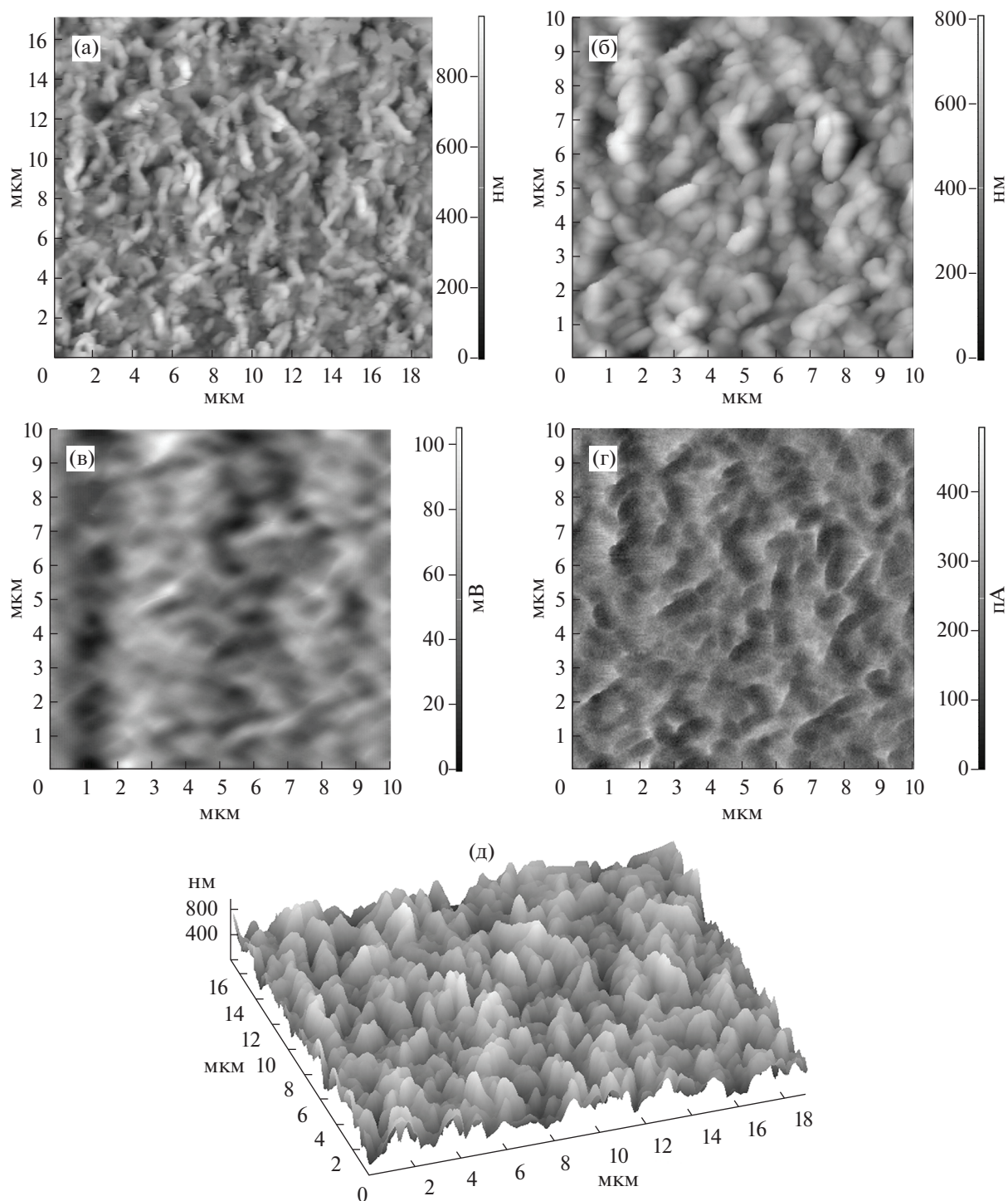


Рис. 5. Рельеф (а, б) и объемная модель (д) пленки Co_3O_4 , а также распределение поверхностного потенциала (в) и емкости (г) для участка покрытия (б) по данным АСМ, КЗСМ и ЕСМ.

Результаты КЗСМ и СЕМ (рис. 5в, 5г) показывают, что между исследуемыми параметрами (величиной поверхностного потенциала и емкостью) и высотой поверхности наблюдается обратная зависимость (“отрицательный отклик”). Поскольку данные методики являются двухпроходными,

можно считать, что рельеф поверхности не влияет на результаты сканирования на втором проходе КЗСМ и СЕМ, когда и происходит получение данных о распределении поверхностного потенциала и емкостном контрасте соответственно. Таким образом, кажущаяся зависимость между

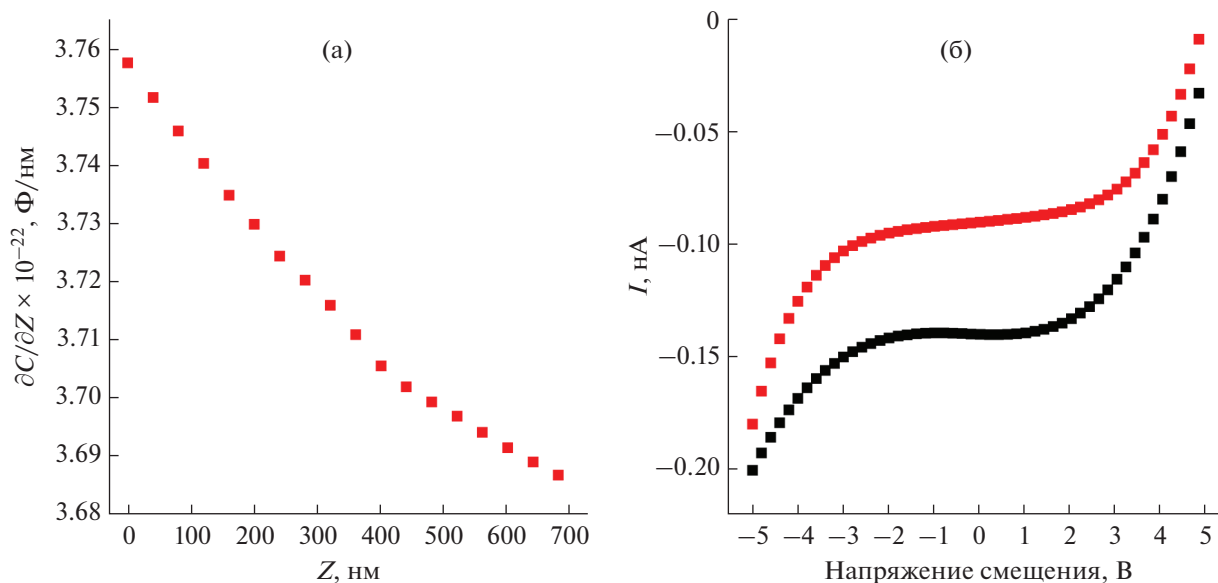


Рис. 6. Зависимость емкостного градиента от расстояния между зондом и поверхностью образца (а). Вольт-амперная характеристика в точке на поверхности выращенной пленки Co_3O_4 (б); красная кривая соответствует изменению напряжения от -5 до 5 В, черная кривая – в обратном направлении.

высотой на топографическом изображении и электрофизическими параметрами объясняется распределением носителей заряда и возможных примесей или дефектов на поверхности наноллистов Co_3O_4 , включая границу между ними. По изображению, полученному при помощи КЗСМ (рис. 5в), из отрицательного отклика можно сделать вывод, что электронная плотность несколько смещена в сторону углублений на поверхности и на границы между наноллистами. Последний вывод подтверждается результатами СЕМ, где наибольшая емкость (прямо пропорциональна изменению амплитуды, которое отложено на рис. 6б по оси Z) наблюдается на границах наноллистов. Результаты КЗСМ позволяют рассчитать значение работы выхода для материала в соответствии с уравнением:

$$\Phi_{\text{sample}} = \Phi_{\text{tip}} - \Phi_{\text{CPD}}, \quad (5)$$

где Φ_{sample} – работа выхода электрона с поверхности исследуемого материала, Φ_{tip} – работа выхода электрона с кончика зонда, Φ_{CPD} – среднее значение контактного потенциала. В результате проведенных расчетов работа выхода для покрытия Co_3O_4 составила 6.1 эВ. В литературе встречаются достаточно близкие значения: в работе [45] приводится значение $\Phi_{\text{sample}} = 5.76$ эВ для объемного образца Co_3O_4 , в публикации [46] даны значения 6.2 эВ для объемного материала и 5.6 эВ для пленки толщиной 1.1 нм, а в расчетной работе [47] указано значение работы выхода для Co_3O_4 – 6 эВ. Однако в приведенных экспериментальных работах измерение работы выхода проводилось методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спек-

троскопии в условиях вакуума, а в нашем случае работа выхода измерялась при атмосферном давлении на воздухе. В расчетной публикации [47] 6 эВ – это работа выхода для индивидуального оксида кобальта(II,III), а для условий, приближенных к реальным условиям наших измерений, работа выхода может быть меньше на 1 эВ из-за присутствия слоя воды на поверхности. Из сравнения полученных нами данных с литературными можно предположить, что поверхность выращенной пленки оксида кобальта по каким-то причинам гидрофобна, либо, что представляется более вероятным, полученный в нашем случае Co_3O_4 обладает малой дефектностью.

В ходе исследования с помощью точечной спектроскопии в режиме СЕМ также была определена емкость конденсатора, образуемого зондом и выбранной точкой на поверхности выращенной пленки Co_3O_4 . Запись сигнала проводилась на частоте второй гармоники 2ω , при которой сила взаимодействия острого кантилевера и образца равняется [48]:

$$F_{2\omega} = \frac{1}{4} U_1^2 \frac{\partial C}{\partial Z} \cos(2\omega t), \quad (6)$$

где $F_{2\omega}$ – сила взаимодействия между зондом и образцом на данной частоте 2ω в момент времени t , $\frac{\partial C}{\partial Z}$ – производная емкости C по расстоянию Z между образцом и зондом, U_1 – амплитуда переменного напряжения, подающегося на зонд. Во время СЕМ сигналом служит величина амплитуды колебаний кантилевера при проходе над об-

разцом на частоте второй гармоники. Выражение (6) представляет собой типичное уравнение вынужденных колебаний, которое выглядит следующим образом [49]:

$$F = B \cos(\omega t), \quad (7)$$

где F – сила, под действием которой возникают колебания, B – их амплитуда, ω – частота, t – момент времени. Таким образом, из уравнений (6) и (7) амплитуда равна:

$$B = \frac{1}{4} U_1^2 \frac{\partial C}{\partial Z}. \quad (8)$$

Следовательно, из уравнения (8) можно определить $\frac{\partial C}{\partial Z}$, зная амплитуду. Для последующего определения емкости необходимо графически взять интеграл под кривой зависимости $\frac{\partial C}{\partial Z}$ от Z , которая формируется при записи значений амплитуды колебания зонда на разном расстоянии от поверхности образца и дальнейшем пересчете амплитуды в $\frac{\partial C}{\partial Z}$. Пример такой зависимости для данного образца приведен на рис. 6а.

После записи данных кривых в нескольких точках на поверхности сформировавшихся наночастиц оксида кобальта(II,III) было установлено, что среднее значение емкости на поверхности выращенного покрытия составляет 2.5×10^{-19} Ф, а ее удельная величина – 7.5×10^{-6} Ф/м².

В ходе исследования также были определены локальные вольт-амперные характеристики на поверхности оксидного покрытия, типичный пример приведен на рис. 6б. Скорость развертки составляла 10 В/с, образец был заземлен, и напряжение варьировалось на зонде. Видно, что контакт между зондом и оксидом имеет выпрямляющий характер. Помимо этого по форме кривых можно сказать, что контакт представляет собой конденсатор, испытывающий “пробой” около 1.5 и –1.5 В, после чего наблюдается нелинейный рост тока при обратном напряжении смещения (<–1.5 В) и изменение направления тока при прямом напряжении смещения (>1.5 В). При последующем переключении направления развертки форма кривой воспроизводится, но она смещается по силе тока примерно на 50 пА. Данные вольтамперограммы стабильны и не изменяются при последовательной записи серий кривых в одной точке, хотя, как правило, для конденсаторов, претерпевших пробой, наблюдается сохранение приобретенной проводимости на всей вольт-амперной характеристике. Таким образом, можно рассматривать полученные характеристики как зависимости для диода, сдвинутые примерно на 1.5 В в сторону прямого смещения. Данный сдвиг, на наш взгляд, может быть

объяснен большой величиной барьера Шоттки между поверхностью зонда, которую можно принять за металлическую, и оксидной полупроводниковой пленкой. В результате, поскольку Co_3O_4 является полупроводником p -типа, наблюдается обратный ток – электроны перемещаются с кантилевера на образец.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс гидротермального роста иерархически организованного покрытия Co_3O_4 на поверхности Al_2O_3 -подложки. По результатам ИК-спектроскопии и энергодисперсионного элементного микроанализа установлено, что используемый метод и условия синтеза позволяют эффективно получать равномерные покрытия целевого состава, состоящие из наночастиц Co_3O_4 , организованных перпендикулярно к поверхности подложки в виде соцветий.

С использованием комплекса методик атомно-силовой микроскопии, в частности сканирующей емкостной и Кельвин-зондовой силовой микроскопии, была дополнительно проведена оценка локальных электрофизических характеристик иерархически организованного покрытия Co_3O_4 на поверхности Al_2O_3 -подложки. На основании полученных экспериментальных данных сделаны выводы о распределении электронной плотности по поверхности полупроводникового покрытия, рассчитана работа выхода электрона (6.1 эВ) с поверхности выращенной пленки Co_3O_4 , что позволило оценить степень его дефектности, вычислено среднее значение емкости на поверхности покрытия (2.5×10^{-19} Ф), а также ее удельная величина (7.5×10^{-6} Ф/м²), проведена оценка вольт-амперной характеристики исследуемого образца.

Таким образом, полученные иерархически организованные покрытия Co_3O_4 по своим микроструктурным и электрофизическим свойствам представляют значительный интерес в контексте их дальнейшего исследования и практического использования в качестве электродов суперконденсаторов и литий-ионных батарей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-2407.2019.1). Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IEA (2019). World Energy Outlook. Paris, IEA, 2019. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>
2. EIA (2019). International Energy Outlook 2019 with projections to 2050, Washington DC, <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/>
3. Kalinina M.V., Morozova L.V., Egorova T.L. et al. // Glass Phys. Chem. 2016. V. 42. P. 505. <https://doi.org/10.1134/S1087659616050060>
4. Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P. et al. // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44. P. 314. <https://doi.org/10.1134/S1087659618040144>
5. Egorova T.L., Kalinina M.V., Simonenko E.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 1275. <https://doi.org/10.1134/S0036023617100072>
6. Xiong S., Yuan C., Zhang X. et al. // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. P. 5320. <https://doi.org/10.1002/chem.200802671>
7. Yan Y., Wang T., Li X. et al. // Inorg. Chem. Front. 2017. V. 4. P. 33. <https://doi.org/10.1039/C6QI00199H>
8. Li X., Xiao X., Li Q. et al. // Inorg. Chem. Front. 2018. V. 5. P. 11. <https://doi.org/10.1039/C7QI00434F>
9. Meher S.K., Rao G.R. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 15646. <https://doi.org/10.1021/jp201200e>
10. Libich J., Máca J., Vondrák J. et al. // J. Energy Storage. 2018. V. 17. P. 224. <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.03.012>
11. Zhao Y., Liu Y., Du J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 487. P. 442. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.142>
12. Rakhi R.B., Chen W., Cha D., Alshareef H.N. // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 2559. <https://doi.org/10.1021/nl300779a>
13. Liao Q., Li N., Jin S. et al. // ACS Nano. 2015. V. 9. P. 5310. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b00821>
14. Gao Y., Chen S., Cao D. et al. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 1757. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.09.048>
15. Deng M.-J., Huang F.-L., Sun I.-W. et al. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 175602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/17/175602>
16. Tao L., Bowen Z., Bei W. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2015. V. 10. P. 208. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0915-2>
17. Ren Q., Feng Z., Mo S. et al. // Catal. Today. 2019. V. 332. P. 160. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.053>
18. Vetter S., Haffer S., Wagner T., Tiemann M. // Sens. Actuators, B. 2015. V. 206. P. 133. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.025>
19. Victoria S.G., Raj A.M.E., Ravidhas C. // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 162. P. 852. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.07.015>
20. Lakehal A., Bedhraf B., Bouaza A. et al. // Mater. Res. 2018. V. 21. P. e20170545. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0545>
21. Kalinina M.V., Morozova L.V., Khlamov I.I. et al. // Glass Phys. Chem. 2014. V. 40. P. 578. <https://doi.org/10.1134/S108765961405006X>
22. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Yu. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 832. P. 154957. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957>
23. Cao C., Hu C., Shen W. et al. // J. Alloys Compd. 2013. V. 550. P. 137. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.069>
24. Li C.C., Yin X.M., Li Q.H. et al. // Chem. Eur. J. 2011. V. 17. P. 1596. <https://doi.org/10.1002/chem.201002275>
25. Han L., Tang P., Zhang L. // Nano Energy. 2014. V. 7. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.04.014>
26. Yang W., Gao Z., Ma J. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 611. P. 171. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.085>
27. Gao R., Shang Z., Zheng L. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 4989. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00007>
28. Wang H., Zhao Q., Wang X. et al. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 42910. <https://doi.org/10.1039/C4RA08444F>
29. Ibutoto Z.H., Elhag S., AlSalhi M.S. et al. // Electroanal. 2014. V. 26. P. 1773. <https://doi.org/10.1002/elan.201400116>
30. Zhu Y.-R., Peng P.-P., Wu J.-Z. et al. // Solid State Ionics. V. 336. P. 110. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.03.022>
31. Ding R., Liu K., Liu X. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 3416. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03533>
32. Qiu D., Ma X., Zhang J. et al. // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 710. P. 188. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.08.082>
33. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1475. <https://doi.org/10.1134/S0036023619120167>
34. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1519. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110189>
35. Simonenko T.L., Ivanova V.M., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1753. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140080>
36. Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. P. 415.
37. Hao J., Peng S., Li H. et al. // J. Mater. Chem. 2018. V. 6. P. 16094. <https://doi.org/10.1039/C8TA06349D>
38. Panasyuk G.P., Semenov E.A., Kozerozhets I.V. et al. // Dokl. Chem. 2018. V. 483. P. 272. <https://doi.org/10.1134/S0012500818110022>

39. *Chen H., Zhou J., Li Q. et al.* // *Inorg. Chem. Front.* 2019. V. 6. P. 2481.
<https://doi.org/10.1039/C9QI00607A>
40. *Han X., Cheng F., Chen C. et al.* // *Inorg. Chem. Front.* 2016. V. 3. P. 866.
<https://doi.org/10.1039/C6QI00066E>
41. *Zhao X., Liu Y., Wang J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 7054.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00706>
42. *Shahariar G.M.H., Lim O.T.* // *Energies.* 2019. V. 12. P. 125.
<https://doi.org/10.3390/en12010125>
43. *Wang S., Wang R., Chang J. et al.* // *Sci. Rep.-UK.* 2018. V. 8. P. 3182.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-21436-4>
44. *Shi X., Quan S., Yang L. et al.* // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. P. 12424.
<https://doi.org/10.1007/s10853-019-03816-x>
45. *Liu J., Ke J., Li Y. et al.* // *Appl. Catal., B: Environ.* 2018. V. 236. P. 396.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.042>
46. *Liu M., Liu J., Li Z., Wang F.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 7052.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b16549>
47. *Creazzo F., Galimberti D.R., Pezzotti S., Gaigeot M.-P.* // *J. Chem. Phys.* 2019. V. 150. P. 041721.
<https://doi.org/10.1063/1.5053729>
48. *Mironov V.L.* Fundamentals of scanning probe microscopy. Nizhniy Novgorod, NT-MDT, (2004).
49. *Benenson W., Harris J.W., Stocker H., Lutz H.* Handbook of Physics. N.Y.: Springer, 2002.
<https://doi.org/10.1007/0-387-21632-4>