

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.776

ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ α - MoO_3

© 2021 г. З. А. Фаттахова^а, Э. Г. Вовкотруб^б, Г. С. Захарова^{а, *}

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

^бИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: volkov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 07.07.2020 г.

После доработки 20.08.2020 г.

Принята к публикации 25.08.2020 г.

Гидротермально-микроволновой обработкой водного раствора пероксомолибденовой и щавелевой кислот, взятых в молярном соотношении $\text{Mo} : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 1 : (0.25-1)$, синтезирован триоксид молибдена орторомбической сингонии α - MoO_3 . Структурные особенности формирования α - MoO_3 изучены с помощью рентгенофазового анализа, КР-спектроскопии и пикнометрического метода определения плотности. Методами сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота определено влияние условий синтеза на морфологию и текстурные характеристики порошков триоксида молибдена. Установлено, что молярное соотношение компонентов реакционной массы является определяющим фактором процесса получения MoO_3 . Из спектров оптического поглощения определена ширина запрещенной зоны синтезированных образцов.

Ключевые слова: триоксид молибдена, гидротермально-микроволновой синтез, пикнометрическая плотность, оптическая ширина запрещенной зоны

DOI: 10.31857/S0044457X21010025

ВВЕДЕНИЕ

Триоксид молибдена является полупроводником *n*-типа с шириной запрещенной зоны 2.9–3.6 эВ, зависящей от размера частиц и упорядоченности кристаллической решетки [1]. MoO_3 находит применение в катализе [2], химических источниках тока [3], газосенсорных устройствах [4, 5], а также используется как электродно-активный материал для определения pH и концентрации ионов щелочных металлов в растворе [6]. Существует пять полиморфных модификаций MoO_3 : орторомбическая фаза α - MoO_3 (пр. гр. *Pbnm*), моноклинная фаза высокого давления MoO_3 -II (*P21/m*), метастабильные гексагональная фаза *h*- MoO_3 (*P63/m*) и моноклинные фазы β - MoO_3 (*P21/c*), β' - MoO_3 (*P21/n*) [7]. Широкое применение орторомбической модификации триоксида молибдена обусловлено ее уникальной слоистой структурой и высокой термической стабильностью.

Существует целый ряд методов получения α - MoO_3 . Классическим методом синтеза является пиролиз молибденосодержащих соединений, выполняющих роль прекурсора. В качестве прекурсора могут быть использованы оксид диэтилдитиокарбамат молибдена $\text{Mo}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2)_2\text{O}_2$ [8], тетратиомолибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ [9], формиат молибдена $\text{HCOOMo}_4\text{O}_{12}\text{OH}$ [10]. α - MoO_3

также может быть получен термической обработкой на воздухе диоксида молибдена [11, 12], *h*- MoO_3 [13], тетрагидрата парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [14]. Несмотря на простоту, метод термического разложения молибденосодержащих соединений имеет ограниченное применение, связанное со сложностью контроля гранулометрического состава конечного продукта. Одним из наиболее универсальных методов синтеза нанокристаллического триоксида молибдена является гидротермальный метод (ГТ), который позволяет надежно управлять размером частиц и их морфологией [15]. В качестве источника молибдена может быть использован металлический молибден [16], ацетилацетонат молибдена $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ [17], молибдат натрия Na_2MoO_4 [18], молибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ [19] и т.д. В зависимости от условий синтеза и типа используемого прекурсора частицы MoO_3 формируются в виде нанолент [20–23], наностержней [24–26], наноллистов и наночетов [27]. Морфологию MoO_3 также можно контролировать введением различных солей и добавок, таких как нитрат калия KNO_3 , нитрат натрия NaNO_3 , нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, нитрат лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ [28], хлорид хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [29], поливинилпирролидон $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ [30, 31], цетилтриметиламмония бромид $[\text{Me}(\text{CH}_2)_{15}\text{NMe}_3]\text{Br}$ (ЦТАБ)

[32]. В последнее время исследователи стали все чаще применять одну из модификаций ГТ-метода, в которой нагрев реакционной массы производится посредством микроволнового воздействия [33]. Большое развитие гидротермально-микроволновой синтез (ГТ-МВ) получил благодаря высокой скорости протекания реакции, равномерному нагреву всего объема реакционной среды, использованию перемешивания, обеспечивающего полную гомогенизацию реакционной массы [34]. ГТ-МВ обработка смеси $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 и ЦТАБ позволяет синтезировать наностержни MoO_3 длиной 10–12 мкм и диаметром 50 нм [35]. Наноленты MoO_3 длиной 5–8 мкм и шириной 100–300 нм могут быть получены ГТ-МВ обработкой смеси молибденовой кислоты H_2MoO_4 , пероксида водорода, азотной кислоты [36]. MoO_3 в виде наноремней длиной несколько мкм и шириной 50–150 нм может быть получен ГТ-МВ обработкой смеси пероксомолибденовой и муравьиной кислот [37].

В настоящей работе впервые ГТ-МВ обработкой водного раствора пероксомолибденовой и шавелевой кислот синтезирован триоксид молибдена орторомбической сингонии, исследована его морфология, текстурные и оптические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали порошок металлического молибдена (99.9 мас. % Mo), 30%-ный раствор пероксида водорода марки “ос. ч.”, шавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки “х. ч.”. Синтез MoO_3 проводили в одну стадию. Порошок молибдена растворяли при охлаждении (5–10°C) в H_2O_2 с образованием желтого раствора пероксомолибденовой кислоты. К полученному раствору добавляли $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в молярном соотношении $\text{Mo} : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 1 : (0.25–2)$. Затем реакционный раствор помещали в гидротермально-микроволновой реактор Monowave 300 (Anton Paar) и выдерживали при температуре 140–220°C в течение 20 мин. Синтез вели при избыточном давлении 10–12 бар и постоянном перемешивании со скоростью 300 мин⁻¹. Полученные осадки голубого цвета отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Продукты синтеза обозначены как MoO_3 -*T*, где *T* – температура синтеза.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Спектры комбинационного рассеяния света регистрировали на спектрометре U1000 (Renishaw) с использованием твердотельного лазера LCM-S-111 с длиной волны 532 нм и мощностью 40 мВт. Исследование морфологии образцов выполняли на сканиру-

щем электронном микроскопе (СЭМ) JSM 6390 LA (Jeol). Текстурные характеристики (удельная поверхность, пористость) образцов определяли анализатором Gemini VII (Micromeritics) по низкотемпературной адсорбции азота. Пробоподготовку образцов проводили вакуумированием при 200°C в течение 2 ч. На основании полученных изотерм сорбции азота рассчитывали удельную поверхность по методу Брунауэра–Эммета–Теллера. Анализ пористости материалов выполняли с использованием данных изотерм сорбции по методу Баррета–Джойнера–Халенды. Пикнометрическую плотность порошков MoO_3 -*T* определяли с помощью гелиевого пикнометра Ассурус II 1340 (Micromeritics) с камерой объемом 1 см³. Заполнение ячейки материалом составляло 50–60%. Точность измерения массы образцов составляла $\pm 0.0001 \text{ г}$. Для корректности данных выполняли 10 циклов измерения плотности для каждого образца. Погрешность измерения составляла $\pm 0.01 \text{ г/см}^3$. Спектры поглощения в УФ-, видимом и ближнем ИК-диапазонах регистрировали на спектрометре UV-2600 (Shimadzu) в диапазоне длин волн 190–1400 нм. Оптическую ширину запрещенной зоны определяли графически с использованием формулы:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/n}, \quad (1)$$

где α – коэффициент поглощения, $h\nu$ – энергия фотона, E_g – оптическая ширина запрещенной зоны, A – постоянная, не зависящая от частоты ν , n – показатель, зависящий от типа оптического перехода, равный 1/2, 3/2, 2 и 3 для прямых разрешенных, прямых запрещенных, не прямых разрешенных и не прямых запрещенных переходов соответственно. Для определения оптической ширины запрещенной зоны (E_g) были построены зависимости $(\alpha h\nu)^{1/n} = f(h\nu)$, прямолинейные участки которых экстраполировали до пересечения с осью энергии фотонов [38]. Наилучшее совпадение с линейностью на указанных зависимостях при переменных значениях n указывает на наличие определенного типа межзонного перехода. Погрешность определения составляла $\pm 0.01 \text{ эВ}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА (рис. 1), синтезированные оксиды MoO_3 -*T* кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр. гр. *Pbnm*) с параметрами элементарной ячейки, представленными в табл. 1. На дифрактограммах образцов наблюдаются интенсивные дифракционные пики семейства $(0k0)$, свидетельствующие о преобладании анизотропного роста частиц MoO_3 вдоль оси *b*. Увеличение температуры синтеза триоксида молибдена сопровождается уменьшением параметров *a* и *c*, при этом параметр *b* растет.

С использованием уравнения Шеррера была проведена оценка среднего размера кристаллитов MoO₃-*T*:

$$D = \frac{k\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta}, \quad (2)$$

где *D* – размер кристаллитов, *k* – безразмерный коэффициент формы частиц, равный 0.93 (постоянная Шеррера), $\Delta(2\theta)$ – ширина пика на половине высоты, θ – брегговский угол, λ – длина волны рентгеновского излучения. Расчет вели по интенсивным и хорошо разрешенным дифракционным пикам (020), (040), (060). Средний размер кристаллитов MoO₃-140, MoO₃-180, MoO₃-220 составляет 19, 21 и 27 нм соответственно. Очевидно, что увеличение температуры ГТ-МВ обработки способствует формированию более крупных частиц MoO₃. Следует отметить, что щавелевая кислота, благодаря наличию карбонильной функциональной группы C=O, выполняет роль мягкого восстанавливающего агента, способствуя формированию молибден-кислородных цепочек в результате реакции поликонденсации за счет ионов Mo⁵⁺ [39].

Для оценки дефектности структуры синтезированных MoO₃-*T* была определены рентгеновская и пикнометрическая плотность образцов. Рентгенографическую плотность (ρ_p) рассчитывали по уравнению [40]:

$$\rho_p = \frac{zM}{N_A V}, \quad (3)$$

где *z* – число формульных единиц в элементарной ячейке, *M* – молярная масса (г/моль), *N_A* – число Авогадро (6.022×10^{23} моль⁻¹), *V* – объем элементарной ячейки (см³). Результаты расчетов рентгеновской и экспериментально определенной пикнометрической плотности (ρ_n), а также разница их значений ($\Delta\rho$) приведены в табл. 1. Как видно из полученных результатов, рентгеновская и пикнометрическая плотность материалов различается. С увеличением температуры синтеза $\Delta\rho$ уменьшается и для MoO₃-220 составляет 0.16 г/см³. Наибольшее

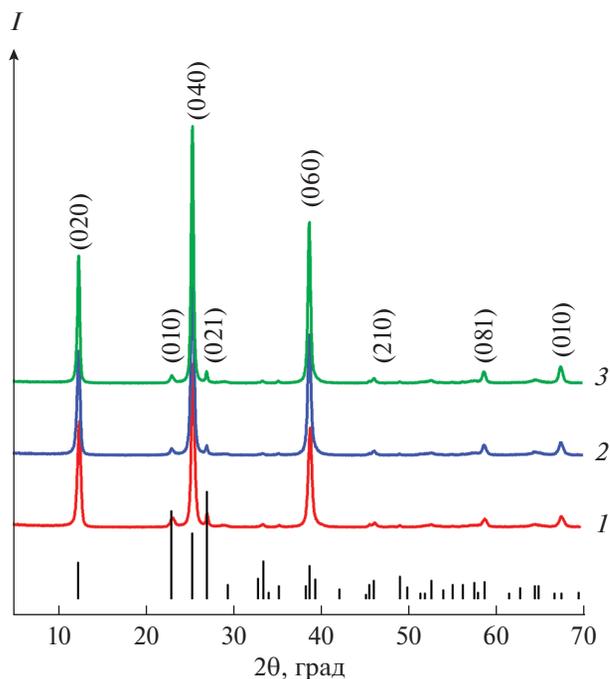


Рис. 1. Дифрактограммы порошков MoO₃-*T* при *T* = 140 (1), 180 (2), 220°C (3) и позиции брегговских пиков α -MoO₃ по данным JCPDS 5-508.

различие плотности наблюдается для образца MoO₃-140 ($\Delta\rho = 0.95$ г/см³). Такое влияние температуры синтеза на пикнометрическую плотность MoO₃-*T*, по-видимому, обусловлено несовершенством кристаллической решетки оксида, вызванным образованием различных типов дефектов. Концентрацию дефектов (*n*) оценивали с помощью уравнения [41]:

$$n = \frac{\Delta\rho}{M} N_A. \quad (4)$$

Наименьшая концентрация дефектов наблюдается в образцах, синтезированных при температурах 180–220°C. Очевидно, что повышение темпе-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и результаты определения рентгеновской и пикнометрической плотности MoO₃-*T*

Образец	Параметры элементарной ячейки				ρ_p	ρ_n	$\Delta\rho$	$n \times 10^{21}$, см ⁻³
	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³				
MoO ₃ -140	3.991(8)	13.843(9)	3.700(8)	204.5(2)	4.69	5.64	0.95	3.9
MoO ₃ -180	3.959(8)	13.870(2)	3.694(9)	202.3(9)	4.71	4.89	0.18	0.8
MoO ₃ -220	3.960(2)	13.875(0)	3.683(2)	202.3(8)	4.72	4.88	0.16	0.7
α -MoO ₃ (JCPDS 5-508)	3.962	13.858	3.697	202.99	4.71	–	–	–

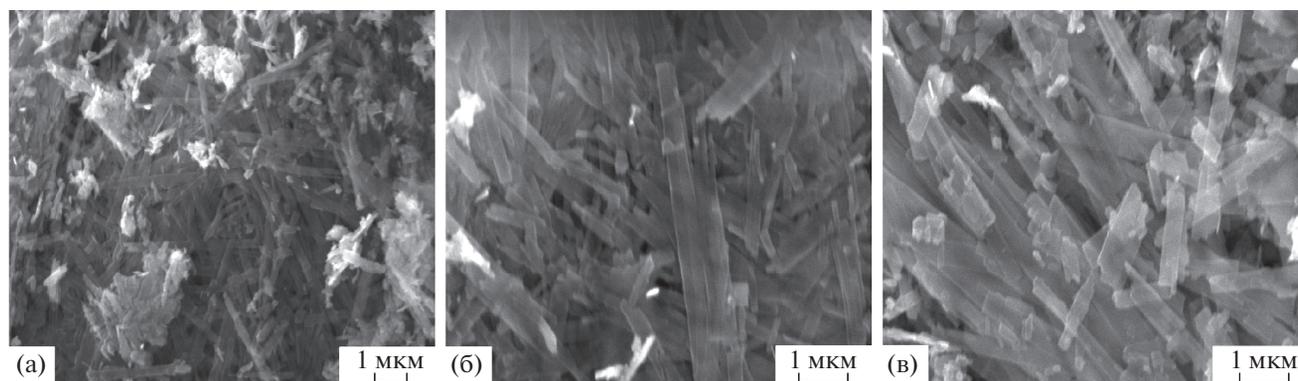


Рис. 2. СЭМ-изображения порошков MoO_3 -140 (а), MoO_3 -180 (б) и MoO_3 -220 (в).

ратуры синтеза сопровождается упорядочением кристаллической решетки α - MoO_3 , что приводит к заметному уменьшению концентрации дефектов. Полученные данные хорошо согласуются и с уменьшением объема кристаллической решетки образцов MoO_3 - T , полученных при более высоких температурах.

Согласно СЭМ-исследованиям, синтезированные порошки MoO_3 - T имеют морфологию частиц, подобную агломерированным ремням, ширина которых увеличивается с ростом температуры синтеза и равна 100–190, 180–250, 185–520 нм для MoO_3 -140, MoO_3 -180, MoO_3 -220 соответственно (рис. 2). Длина частиц практически не зависит от условий получения и составляет несколько мкм.

На рис. 3 представлены результаты исследования удельной поверхности и пористости синтезированных образцов. Согласно классификации ИЮПАК [42], изотермы сорбции MoO_3 - T относятся к IV типу с петлей гистерезиса H3 (рис. 3а). С повышением температуры синтеза величина удельной поверхности уменьшается и для образцов MoO_3 -140, MoO_3 -180, MoO_3 -220 составляет 19.4, 17.7, 14.4 м²/г соответственно. По-видимому, это связано с укрупнением частиц в процессе синтеза, что хорошо согласуется с данными РФА. Распределение пор по размерам в синтезированных образцах MoO_3 - T является полимодальным, о чем свидетельствует ход кривой распределения пор по размерам с характеристическими максимумами в области существования мезо- и микропор (рис. 3б). Значение диаметра пор первых двух экстремумов, соответствующее преимущественному их размеру, одинаково для всех образцов MoO_3 - T независимо от температуры синтеза и составляет 22 и 34 нм соответственно. Третий экстремум на кривой распределения указывает на наличие макропор в образцах, преимущественный размер которых с ростом температуры синтеза изменяется от 70 до 93 нм. Увеличение размеров

макропор в ряду MoO_3 -140, MoO_3 -180, MoO_3 -220 также сопровождается уменьшением объема пор, что дополнительно с ростом размера частиц при повышении температуры синтеза приводит к уменьшению удельной поверхности.

Методом КР-спектроскопии на примере образца MoO_3 -160 изучено влияние соотношения компонентов реакционной смеси на структуру и фазовый состав продуктов реакции. Независимо от содержания щавелевой кислоты в реакционной массе в спектрах КР в интервале 90–1050 см⁻¹ фиксируются вибрационные моды, характерные для α - MoO_3 (рис. 4а) [43]. Наблюдаемые пики при 95, 125 и 153 см⁻¹ соответствуют колебаниям кристаллической решетки оксида. Полосы с максимумами при 195, 219 и 241 см⁻¹ относятся к деформационным ножничным колебаниям связей O–Mo–O. Деформационное веерное колебание связи O=Mo=O проявляется при 287 см⁻¹. Деформационные колебания связи O–Mo–O фиксируются при 336 и 378 см⁻¹. Валентные колебания мостиковых связей O–Mo–O проявляются при 665 см⁻¹. Интенсивные узкие полосы при 819 и 993 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям кратных связей Mo=O. Дополнительный анализ спектров КР в высококачественной области позволил идентифицировать присутствие углерода. При молярном соотношении Mo : H₂C₂O₄ · 2H₂O = 1 : 2 в спектре КР MoO_3 -160 наблюдается широкий размытый пик в интервале 1250–1700 см⁻¹, представляющий собой суперпозицию двух пиков с максимумами при 1365 и 1591 см⁻¹ (рис. 4б). Пик при 1365 см⁻¹ описывает D-линию, которая соответствует колебаниям атомов углерода с sp³-типом гибридизации и свидетельствует о наличии разупорядоченной углеродной составляющей. Пик при 1591 см⁻¹ описывает G-линию, соответствующую колебаниям атомов углерода в sp²-гибридизации, и указывает на наличие в образце мелкокристаллического графита [44]. Таким образом, исследования, выпол-

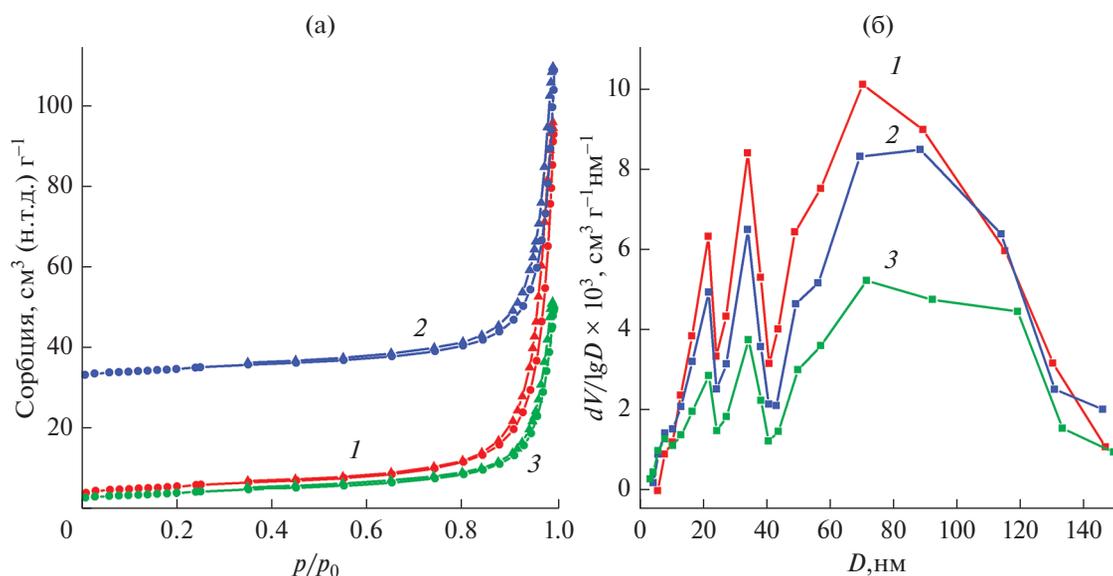


Рис. 3. Изотермы сорбции (а) и кривые распределения пор по размерам (б) порошков MoO_3 - T при $T = 140$ (1), 180 (2), 220°C (3).

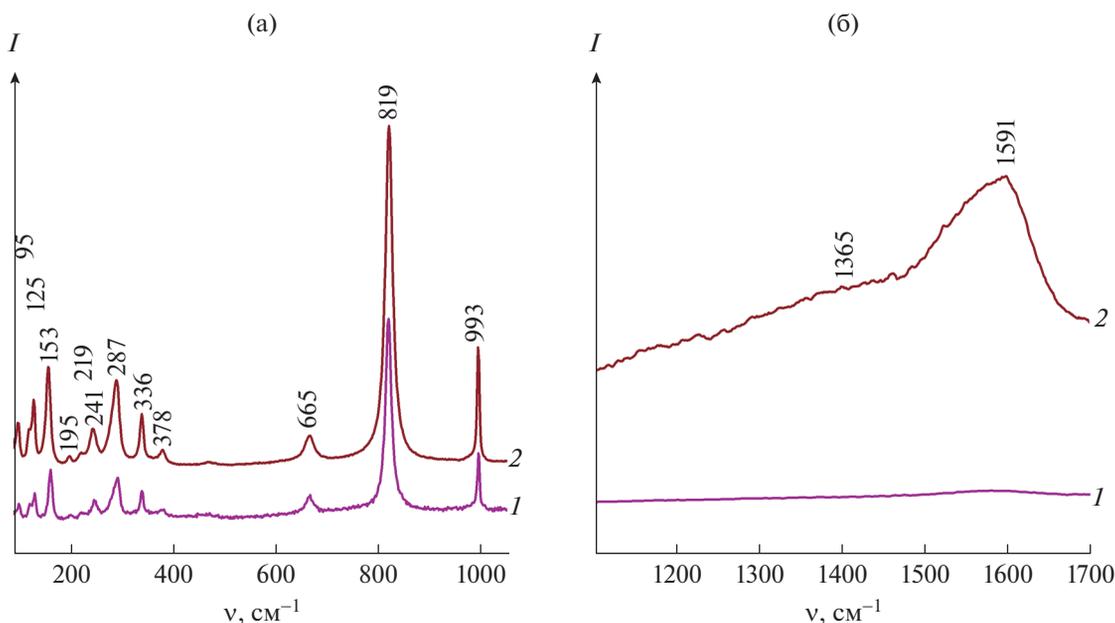


Рис. 4. Спектры КР порошков MoO_3 -160 при молярном соотношении $\text{Mo} : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ (1) и $1 : 2$ (2) в диапазоне частот 90–1050 cm^{-1} (а) и 1200–1700 cm^{-1} (б).

ненные с использованием КР-спектроскопии, показали, что варьированием молярного соотношения компонентов реакционной массы может быть получен α - MoO_3 и композит на его основе MoO_3/C .

На рис. 5 приведены спектры поглощения синтезированных образцов в сравнении с коммерческим триоксидом молибдена. Спектры всех образцов MoO_3 - T демонстрируют интенсивную

полосу поглощения с максимумом при $\lambda \sim 300$ нм, описывающую перенос заряда из валентной зоны $\text{O}2p$ в зону проводимости $\text{Mo}4d$ ($\text{O}2p \rightarrow \text{Mo}4d$) в октаэдрах $[\text{MoO}_6]$ [45] (рис. 5а). Измерения спектральных характеристик в УФ- и видимой областях спектра позволили определить край полосы собственного поглощения MoO_3 , формирующегося прямыми разрешенными переходами, и рассчитать оптическую ширину запрещенной зоны

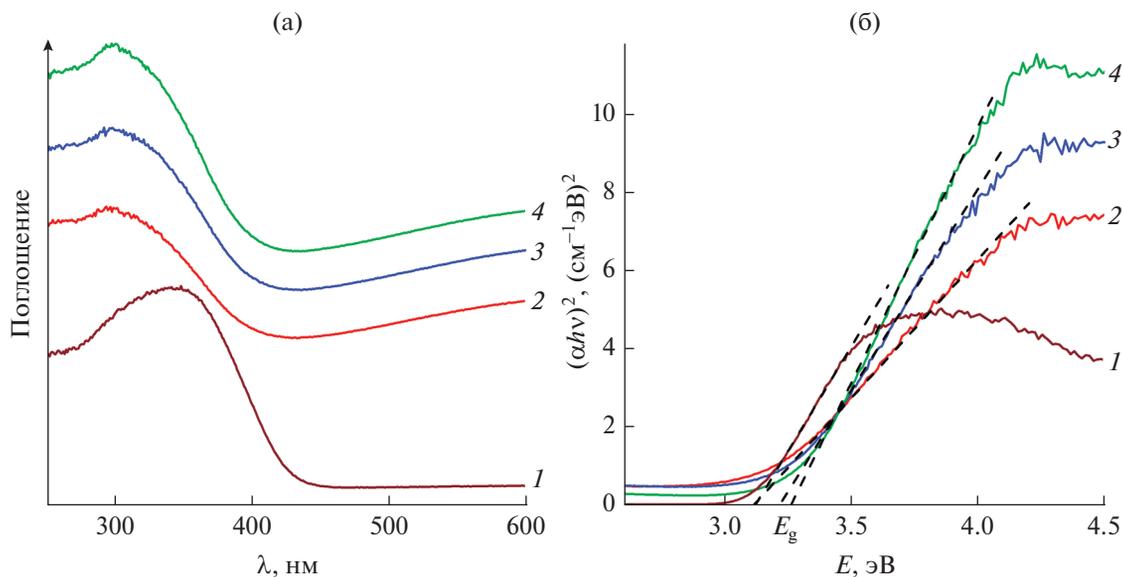


Рис. 5. Спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах (а) и зависимость $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотона (E) в области края поглощения (б) для коммерческого α - MoO_3 (1) и порошков MoO_3 - T при $T = 140$ (2), 180 (3), 220°C (4).

(рис. 5б). Установлено, что оптическая ширина запрещенной зоны коммерческого α - MoO_3 и синтезированных ГТ-МВ методом образцов MoO_3 -140, MoO_3 -180, MoO_3 -220 составляет 3.04 и 3.09, 3.13, 3.18 эВ соответственно. Значение ширины запрещенной зоны коммерческого α - MoO_3 , размер частиц которых составляет несколько мкм [46], значительно меньше по сравнению с E_g для MoO_3 - T . Согласно данным [47], уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением размера частиц вызвано квантово-размерным эффектом. Оптическая ширина запрещенной зоны для образцов MoO_3 - T , синтезированных при различных температурах, определяется несколькими факторами. Во-первых, квантово-размерным эффектом, приводящим к снижению E_g для частиц, полученных при повышенных температурах и отличающихся более крупными размерами. С другой стороны, уменьшение концентрации структурных дефектов, сопровождаемое упорядочением и совершенством кристаллической решетки α - MoO_3 с ростом температуры синтеза, обуславливает значительный рост ширины запрещенной зоны [48]. Результатом суммарного эффекта является увеличение E_g для образцов в ряду MoO_3 -140, MoO_3 -180, MoO_3 -220.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидротермально-микроволновой обработкой водного раствора пероксомолибденовой и щавелевой кислот синтезирован триоксид молибдена орторомбической сингонии с морфологией частиц, подобной ремням. Изучены морфологиче-

ские особенности, текстурные и оптические свойства образцов в зависимости от условий синтеза. Увеличение температуры синтеза приводит к образованию более крупных частиц α - MoO_3 , формирование которых сопровождается уменьшением дефектности кристаллической структуры и удельной поверхности. Установлено влияние размера частиц и наличия структурных дефектов на ширину запрещенной зоны. Определены условия получения композита на основе триоксида молибдена MoO_3/C , подробное изучение физико-химических и практических свойств которого является предметом дальнейших исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН № АААА-А19-119031890025-9. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Спектроскопия и анализ органических соединений" (ЦКП "САОС").

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sinaim H., Ham D.J., Lee J.S. et al. // J. Alloys Compd.* 2012. V. 516. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.024>
2. *Chithambararaj A., Sanjini N.S., Velmathi S. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. № 35. P. 14761. <https://doi.org/10.1039/c3cp51796a>

3. *Hu X., Zhang W., Liu X. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. № 8. P. 2376.
<https://doi.org/10.1039/c4cs00350k>
4. *Mandal B., Aaryashree, Das M. et al.* // Mater. Res. Bull. 2019. V. 109. P. 281.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.09.041>
5. *Liu Y., Yang S., Lu Y. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 359. P. 114.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.071>
6. *Zakharova G.S., Fattakhova Z.A., Zhu Q. et al.* // J. Electroanal. Chem. 2019. V. 840. P. 187.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.072>
7. *Lunk H.-J., Hartl H.* // ChemTexts. 2017. V. 3. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s40828-017-0048-6>
8. *Bai H.X., Liu X.H., Zhang Y.C.* // Mater. Lett. 2009. V. 63. № 1. P. 100.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.09.016>
9. *Гараев А.М., Рзаева А., Бабаева Н.* // Вестн. Томского гос. ун-та. Сер. Химия. 2016. Т. 5. № 3. С. 49.
10. *Троицкая И.Б., Гаврилова Т.А., Костровский В.Г. и др.* // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2009. Т. 6. № 1. С. 64.
11. *Sui L., Xu Y.-M., Zhanget X.-F. et al.* // Sens. Actuators, B. 2015. V. 208. P. 406.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.10.138>
12. *Jiang W., Wei D., Zhang S. et al.* // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 15111.
<https://doi.org/10.1039/c8nj03539c>
13. *Huang J., Yan J., Li J. et al.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 688. P. 588.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.055>
14. *He S., Li W., Feng L. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 783. P. 574.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.349>
15. *Симонено Т.Л., Бочарова В.А., Симоненко Н.П. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 435.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20040182>
16. *Xiao X., Peng Z., Chen C. et al.* // NanoEnergy. 2014. V. 9. P. 355.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.08.001>
17. *Wang Z., Madhavi S., Lou X.W. (David)* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. № 23. P. 12508.
<https://doi.org/10.1021/jp304216z>
18. *Camacho-Bragado G.A., Jose-Yacamán M.* // Appl. Phys. A. 2006. V. 82. № 1. P. 19.
<https://doi.org/10.1007/s00339-005-3370-6>
19. *Li Y., Ren H., Jiao Q.* // Ferroelectrics. 2018. V. 527. № 1. P. 113.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2018.1450556>
20. *Ква Е., Пу Я., Хао Ю. и др.* // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 2. С. 145.
<https://doi.org/10.7668/S0424857015020097>
21. *Zhou L., Yang L., Yuan P. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 49. P. 21868.
<https://doi.org/10.1021/jp108778v>
22. *He S., Li W., Feng L. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 783. P. 574.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.349>
23. *Song Y., Zhao J., Zhao Y. et al.* // CrystEngComm. 2016. V. 18. № 34. P. 6502.
<https://doi.org/10.1039/c6ce01090c>
24. *Wang Q., Sun J., Wang Q. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 9. P. 5083.
<https://doi.org/10.1039/c5ta00127g>
25. *Khandare L., Terdale S.S., Late D.J.* // Adv. Device Mater. 2016. V. 2. № 2. P. 15.
<https://doi.org/10.1080/20550308.2016.1221605>
26. *Волков В.Л., Захарова Г.С., Кузнецов М.В.* // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 11. С. 1807. [*Volkov V.L., Zakharova G.S., Kuznetsov M.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 11. P. 1686.
<https://doi.org/10.1134/S003602360811003X>]
27. *Li G., Jiang L., Pang S. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 48. P. 24472.
28. *Xia T., Li Q., Liu X. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 5. P. 2006.
<https://doi.org/10.1021/jp055945n>
29. *Li Y.* // Physica E. 2017. V. 94. P. 22.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.07.010>
30. *Ji H., Zeng W., Li Y.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019.
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-00967-0>
31. *Gong J.W., Wan X.F.* // Mater. Technol. 2015. V. 30. № 6. P. 332.
<https://doi.org/10.1179/1753555715Y.0000000008>
32. *Wang S., Zhang Y., Ma X. et al.* // Solid State Commun. 2005. V. 136. № 5. P. 283.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.08.022>
33. *Фаттахова З.А., Захарова Г.С.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 458.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20040054>
34. *Иванова О.С., Теплоногова М.А., Япрынцева А.Д. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 678. [*Ivanova O.S., Yaprlyntsev A.D., Baranchikov A.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Т. 63. № 6. P. 708.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618060128>
<https://doi.org/10.7868/S0044457X1806003X>]
35. *Phuruangrat A., Ham D.J., Thongtem S. et al.* // Electrochem. Commun. 2009. V. 11. № 9. P. 1740.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.07.005>
36. *Wang L., Zhang X., Ma Y. et al.* // Mater. Lett. 2016. V. 164. P. 623.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.11.076>
37. *Zakharova G.S., Schmidt C., Ottmann A. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2019. V. 22. P. 3651.
<https://doi.org/10.1007/s10008-018-4073-1>
38. *Tauc J.* The optical properties of solids. Academic. Waltham. 1966.
39. *Zakharova G.S., Taschner C., Volkov V.L. et al.* // Solid State Sci. 2007. V. 9. № 11. P. 1028.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.07.022>

40. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высш. шк., 1984.
41. Суриков В.И., Суриков В.И., Семенюк Н.А. и др. // Изв. вузов. Физика. 2017. Т. 60. № 10. С. 153.
42. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603.
<https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
43. Phuruangrat A., Chen J.S., Lou X.W. et al. // Appl. Phys. A. 2012. V. 107. P. 249.
<https://doi.org/10.1007/s00339-012-6771-3>
44. Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 20. P. 14095.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.61.14095>
45. Itoh M., Hayakawa K., Oishi S. // J. Phys. Condens. 2001. V. 13. № 31. P. 6853.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/31/319>
46. Zakharova G.S., Podval'naya N.V. // J. Anal. Chem. 2013. V. 68. № 1. P. 50.
<https://doi.org/10.1134/S1061934813010140>
47. Alivisatos A.P. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 31. P. 13226.
<https://doi.org/10.1021/jp9535506>
48. Ghasemi B., Hajakbari F., Hajakbari A. // Inorg. Nano-Met. Chem. 2020. V. 50. № 5. P. 414.
<https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1716008>