

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.786-31

СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ γ -WO₃ И β -WO₃ · H₂O ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ
ОБРАБОТКОЙ ПЕРОКСОВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. Т. М. Бушкова^а, А. А. Егорова^а, А. В. Хорошилов^а, О. С. Иванова^а,
А. Д. Япрынцев^а, А. Е. Баранчиков^{а, *}, В. К. Иванов^а

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

*e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.10.2020 г.

После доработки 26.10.2020 г.

Принята к публикации 27.10.2020 г.

Предложен селективный метод синтеза высокодисперсных порошков γ -WO₃ (моноклинная сингония) и β -WO₃ · H₂O (орторомбическая сингония), основанный на гидротермальной обработке водных суспензий пероксвольфрамовой кислоты в диапазоне температур 70–250°C. Гидротермальная обработка суспензий пероксвольфрамовой кислоты при температурах до 100°C приводит к получению однофазного β -WO₃ · H₂O, при 250°C – однофазного γ -WO₃. При гидротермальной обработке в диапазоне температур 120–200°C формируются двухфазные образцы γ -WO₃ и β -WO₃ · 0.33H₂O (орторомбическая сингония). Полученные однофазные и двухфазные порошки исследованы методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, термического анализа и спектроскопии диффузного отражения.

Ключевые слова: триоксид вольфрама, гидротермальный синтез, дисперсные материалы, оксид вольфрама(VI), пероксвольфрамвая кислота

DOI: 10.31857/S0044457X21040073

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам [1–6] триоксид вольфрама является основой для создания широкого круга функциональных материалов, в том числе фотокатализаторов для очистки воды и воздуха от токсичных примесей [7], фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии [8, 9], катализаторов [10], высокочувствительных газовых сенсоров [11–13], полевых эмиттеров [14] и др. Благодаря способности вольфрама обратимо изменять свою степень окисления ($W^{6+} \leftrightarrow W^{5+}$) с одновременным изменением оптических характеристик WO₃ может быть использован для создания фотохромных устройств, в частности “умных окон” [15]. С точки зрения практического применения в биомедицинских приложениях, важной характеристикой материалов на основе WO₃ является их выраженная селективная фотоцитотоксичность по отношению к нормальным и малигнизированным клеткам [16, 17]. Для триоксида вольфрама характерен богатый полиморфизм [18, 19], что открывает дополнительные возможности конструирования функциональных материалов на основе данного соединения, например, газовых сенсоров с гетеропереходом [20, 21].

Функциональные характеристики материалов на основе триоксида вольфрама в значительной степени определяются методом синтеза, который используется для получения WO₃. Наиболее часто используемые подходы к получению высокодисперсного и нанокристаллического WO₃ основаны на использовании методов мягкой химии [22–24], в том числе гидротермальной [25–28] или сольво-термальной [29–31] обработки. В качестве исходных веществ для синтеза WO₃ чаще всего используют соли вольфрамовых кислот или гексахлорид вольфрама [32–34]. Синтезируемый таким образом WO₃ зачастую содержит примесные катионы или анионы (Na⁺, Cl⁻ и др.), которые могут оказывать существенное влияние на функциональные характеристики получаемых материалов. В связи с этим разработка методов получения WO₃ из прекурсоров, обеспечивающих высокую химическую чистоту конечного продукта, является актуальной задачей.

Одними из наиболее привлекательных исходных веществ для получения оксидов вольфрама в контролируемом содержании примесей являются пероксопроизводные вольфрамовых кислот, в частности пероксвольфрамвая кислота [35, 36]. Данное соединение характеризуется простотой получения – его синтез можно проводить

взаимодействием водных растворов пероксида водорода с металлическим вольфрамом [35, 37–39] или вольфрамовыми кислотами [36, 40].

К настоящему времени применяются такие методы синтеза материалов на основе оксидов вольфрама с использованием в качестве исходных веществ пероксвольфрамовой кислоты и ее производных, как электроосаждение [41, 42], золь-гель технология [43], гидротермальная обработка [44, 45]. Основным преимуществом гидротермального метода синтеза является возможность варьирования в широких пределах условий проведения обработки, включая продолжительность и температуру синтеза, состав реакционной среды, дополнительные внешние воздействия, в том числе микроволновое [46] и ультразвуковое [47]. В то же время имеющиеся в литературе данные о возможностях селективного гидротермального синтеза триоксида вольфрама контролируемого фазового состава путем гидротермальной обработки пероксвольфрамовой кислоты крайне ограничены [44].

В настоящей работе впервые проведен анализ влияния условий гидротермальной обработки суспензий пероксвольфрамовой кислоты на фазовый состав получаемого при этом высокодисперсного триоксида вольфрама в диапазоне температур 70–250°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза пероксвольфрамовой кислоты использовали порошок металлического вольфрама марки ПВВ (ТУ 48-19-72-92, АО “Вектон”) и 30–35%-ный водный раствор пероксида водорода (ТУ 2611-003-25665344-2008, АО “ЛенРеактив”). Навеску 5.00 г вольфрама небольшими порциями добавляли к 55 мл раствора пероксида водорода на ледяной бане при постоянном перемешивании, осуществляя при этом контроль температуры реакционной смеси (так, чтобы она не превышала 40°C). Порошок вольфрама полностью растворялся за 15–30 мин. Полученный прозрачный желтоватый раствор в течение суток выдерживали на воздухе при температуре 90°C для удаления избытка пероксида водорода, получили порошок светло-желтого цвета.

Для синтеза оксида вольфрама навеску высушенной пероксвольфрамовой кислоты (0.80 г) смешивали с 60 мл дистиллированной воды. Полученную суспензию переносили в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем емкостью 100 мл (степень заполнения 60%), который помещали в сушильный шкаф, предварительно разогретый до заданной температуры (70, 100, 120, 140, 160, 180, 200 или 250°C). Автоклав выдерживали при фиксированной температуре в течение суток, после чего охлаждали до комнатной температуры. Полученный осадок отделяли центрифугированием,

промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при 70°C в течение 12 ч.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение) в диапазоне углов 10°–70° с шагом 0.02° 2θ и выдержкой не менее 0.4 с/шаг. Индексирование дифрактограмм проводили с помощью базы данных ICDD PDF2 (2012).

Микроструктуру образцов анализировали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Анализ методом инфракрасной (ИК) спектроскопии проводили с помощью ИК-Фурье-спектрометра Bruker Alpha при спектральном разрешении 1 см⁻¹ в диапазоне волновых чисел (ν) 400–4000 см⁻¹ в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) порошков проводили в аргоне в интервале температур 40–1200°C на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 449F1 Jupiter в платиновых тиглях с крышкой. Масса навесок составляла 27–48 мг, скорость нагрева и охлаждения – 20 град/мин.

Для регистрации спектров диффузного отражения (СДО) в УФ-видимом диапазоне использовали модульный спектрометр Ocean Optics QE65000 с термостатируемым кюветным отделением, снабженный интегрирующей сферой Ocean Optics ISP-50-8-R-GT и источником излучения Ocean Optics HPRX-2000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате высушивания при 90°C раствора, полученного взаимодействием металлического вольфрама и пероксида водорода, был получен порошок, дифрактограмма которого наилучшим образом согласуется с результатами РФА пероксвольфрамовой кислоты состава WO₂(O₂) · H₂O, опубликованными ранее в [48]. В то же время полученное нами вещество содержит примесь аморфной фазы, образующейся при высушивании пероксвольфрамовых кислот при температурах выше 60°C [48, 49]. Отметим, что в результате медленного высушивания растворов пероксвольфрамовой кислоты при более низких температурах (до 60°C) образуются соединения переменного состава, которые обычно записывают формулой WO₃ · xH₂O₂ · yH₂O, где 0.05 < x < 1 и 3 < y < 4 [39, 48]. Данные о кристаллической структуре и составе различных пероксвольфрамовых кислот приведены в работах [39, 48, 50]. Подробный обзор строения пероксокомплексов

переходных металлов, в том числе вольфрама, был выполнен авторами [51]. Несмотря на имеющиеся литературные данные, состав и структура пероксвольфрамовых кислот, а также закономерности их взаимных превращений и разложения с образованием оксидов вольфрама остаются во многом неизученными.

На рис. 1 приведены результаты термического анализа порошка, полученного высушиванием раствора пероксвольфрамовой кислоты при 90°C. Видно, что термическое разложение протекает в три хорошо разрешимые стадии, и максимальные скорости термического разложения наблюдаются при температурах 160, 310 и 410°C. Сопоставление данных термического анализа и результатов, полученных авторами [35, 52, 53], позволяет предположить, что на первой и второй стадиях термического разложения происходит выделение связанной воды и разложение пероксосоединений вольфрама. Природа потери массы на заключительной стадии термического разложения (410°C) остается неясной, однако, вероятнее всего, она связана с удалением остаточной химически связанной воды и кристаллизацией WO_3 (по-видимому, орторомбической модификации) [48, 53], сопровождающейся значительным экзотермическим эффектом.

Данные ДСК в режиме охлаждения от температуры 1200°C показывают наличие нескольких выраженных экзотермических эффектов при температурах 787, 645, 567, 255°C, которые соответствуют фазовым превращениям, подробно описанным нами ранее [32]. Обращает на себя внимание, что указанные температуры фазовых превращений находятся на 80–180°C ниже, чем наблюдавшиеся нами ранее при анализе данных ДСК оксида вольфрама, полученного термолизом В-паравольфрамата аммония [32].

На рис. 2 приведены данные РФА образцов, полученных гидротермальной обработкой пероксвольфрамовой кислоты при температурах 70–250°C в течение 1 сут. Дифрактограммы образцов, полученных при температурах 70 и 100°C, практически идентичны и соответствуют гидратированному триоксиду вольфрама состава $\beta-WO_3 \cdot H_2O$ (PDF2 #84-0886, орторомбическая сингония). Средний размер кристаллитов для $\beta-WO_3 \cdot H_2O$, рассчитанный по уравнению Шеррера, составляет в обоих случаях ~55 нм. На дифрактограмме образца, полученного при 100°C, присутствует малоинтенсивный рефлекс, относящийся, по-видимому, к фазе $\beta-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ (орторомбическая сингония). Согласно литературным данным, в гидротермальных условиях фаза $\beta-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ может быть получена при температурах выше 100°C [45], что удовлетворительно соотносится с полученными нами результатами.

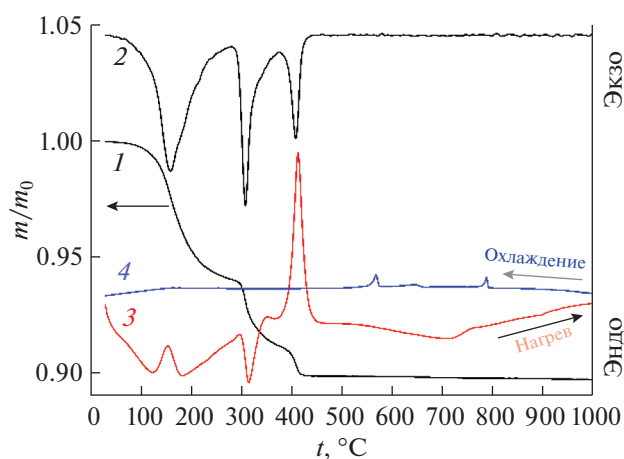


Рис. 1. Результаты термического анализа пероксвольфрамовой кислоты: 1 – термогравиметрический; 2 – дифференциальный термогравиметрический; дифференциальный термический анализ в режиме нагревания (3) и охлаждения (4).

На рентгенограммах порошков, полученных при температурах 120–200°C, присутствуют рефлексы, характерные как для $\beta-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ (орторомбическая сингония, PDF2 # 35-270), так и для $\gamma-WO_3$ (моноклинная сингония, PDF2 #71-2141). Во всех случаях размер кристаллитов, оцененный по уравнению Шеррера, составил 30–40 нм для $\beta-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ и 50–60 нм для $\gamma-WO_3$. Согласно данным РФА, увеличение температуры гидротермальной обработки до 250°C приводит к получению однофазного $\gamma-WO_3$, размер кристаллитов которого составляет ~100 нм.

Формирование гидратированного оксида вольфрама $\beta-WO_3 \cdot H_2O$ в ходе гидротермальной обработки суспензий пероксвольфрамовой кислоты при температуре 80°C, двухфазных смесей, содержащих $\beta-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ и $\gamma-WO_3$ (при температуре 140°C), и безводного $\gamma-WO_3$ при более высоких температурах (180 и 220°C) наблюдалось в работе [54]. Схожие данные были получены в [44] – кратковременная (до 4 ч) гидротермальная обработка пероксвольфрамовой кислоты при температуре 180°C приводила к формированию $\beta-WO_3 \cdot 0.33H_2O$, который при увеличении продолжительности обработки до 24 ч и более претерпевал превращение в $\gamma-WO_3$.

Совокупность полученных нами данных позволяет предположить, что длительная (1 сут) выдержка водных суспензий пероксвольфрамовой кислоты при относительно низких температурах (<100°C) приводит к ее разложению и формированию $\beta-WO_3 \cdot H_2O$. При более высоких температурах происходит частичная дегидратация $\beta-WO_3 \cdot H_2O$ с образованием $\beta-WO_3 \cdot 0.33H_2O$, дегидратация которого приводит, в свою очередь, к формирова-

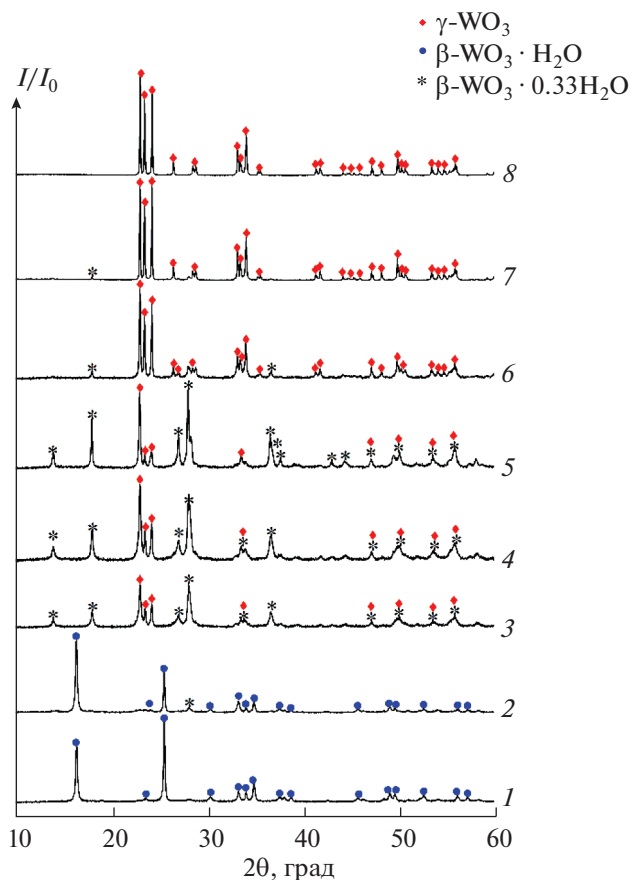


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, полученных гидротермальной обработкой пероксвольфрамовой кислоты в течение суток при 70 (1), 100 (2), 120 (3), 140 (4), 160 (5), 180 (6), 220 (7), 250°C (8).

нию γ -WO₃. Возможность непосредственного превращения β -WO₃ · H₂O в γ -WO₃ в литературе также не описана. Таким образом, наиболее вероятный механизм разложения пероксвольфрамовой кислоты в гидротермальных условиях включает в себя последовательное образование β -WO₃ · H₂O, β -WO₃ · 0.33H₂O и γ -WO₃.

Фазовый состав образцов, определенный по данным РФА, согласуется с результатами РЭМ (рис. 3). Действительно, для β -WO₃ · H₂O характерны частицы пластинчатой формы с характерной огранкой [54], для γ -WO₃ форма кристаллов близка к кубической [54]. Отметим, что особенности формы кристаллов обеих фаз позволяют утверждать, что их рост происходит по механизму ориентированного присоединения и сращивания [55].

Согласно данным термического анализа, при нагревании β -WO₃ · H₂O в диапазоне температур от 60 до 400°C наблюдается потеря массы ~7.5 мас. %, связанная с удалением воды. Найденная величина полностью соответствует теоретическому значению. Напротив, нагревание γ -WO₃ не сопро-

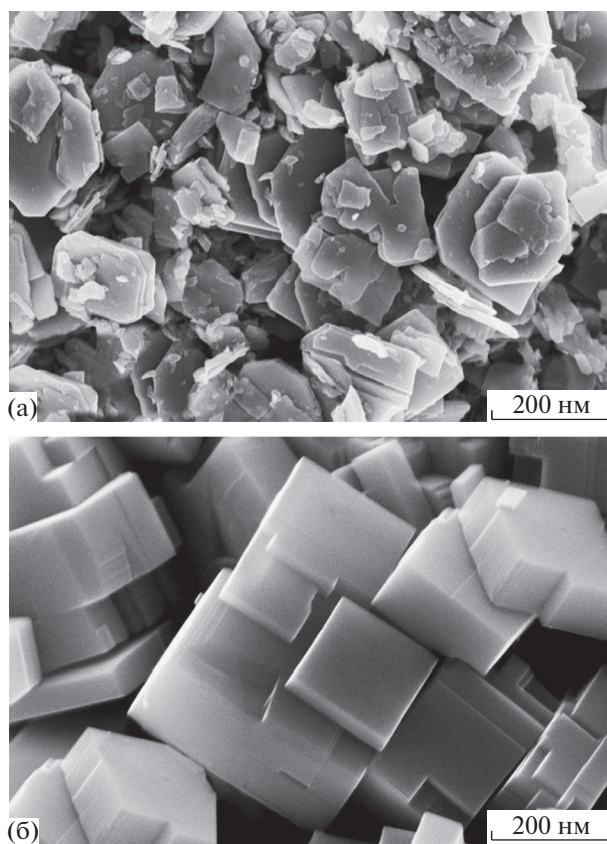


Рис. 3. Результаты РЭМ образцов β -WO₃ · 0.33H₂O (а) и γ -WO₃ (б), полученных гидротермальной обработкой суспензий пероксвольфрамовой кислоты при 70 и 250°C в течение 24 ч.

вождается выделением газообразных продуктов, что также подтверждает данные, полученные методом РФА.

Результаты ИК-спектроскопии образцов (рис. 4) также удовлетворительно согласуются с данными РФА, кроме того, они указывают на отсутствие полос поглощения, характерных для пероксвольфрамowych кислот (~570, 890, 1700–100 см⁻¹) [42]. Таким образом, гидротермальная обработка пероксвольфрамовой кислоты в интервале температур 70–250°C приводит к полному удалению пероксогрупп и формированию гидратированных и негидратированной форм оксида вольфрама.

ИК-спектры образцов содержат полосы поглощения, отвечающие колебаниям молекул воды (ν (НОН), ν (ОН) 3400–3500 см⁻¹; δ (НОН) 1600–1620 см⁻¹) и вольфрамoxidного каркаса (ν (W=O) 1020–900 см⁻¹; ν (W–O–W) 600–800 см⁻¹) [36, 56]. Отсутствие полос поглощения, характерных для молекул воды, в ИК-спектре γ -WO₃ дополнительно подтверждает состав данного соединения.

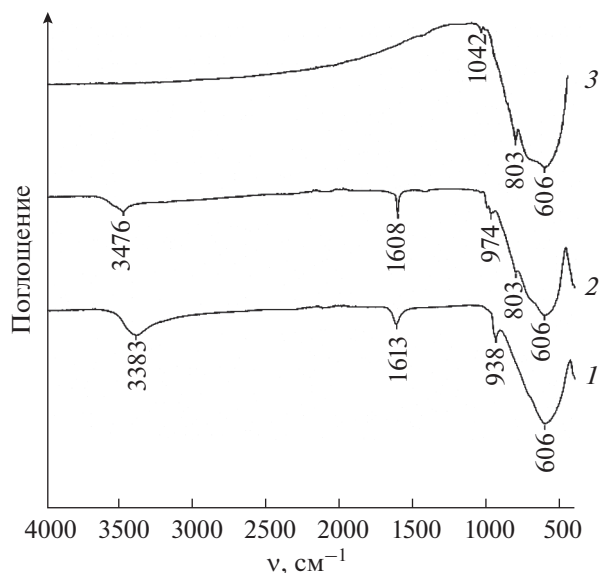


Рис. 4. ИК-спектры образцов $\beta\text{-WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), $\beta\text{-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O} + \gamma\text{-WO}_3$ (2) и $\gamma\text{-WO}_3$ (3), полученных гидротермальной обработкой суспензий пероксвольфрамовой кислоты при 70, 140 и 250°C в течение 24 ч.

На рис. 5 приведены результаты анализа полученных образцов методом СДО в УФ-видимом диапазоне. Из приведенных данных следует, что для порошков $\beta\text{-WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ характерно поглощение видимого света в более широком диапазоне длин волн (до ~500 нм), чем для $\gamma\text{-WO}_3$ и смесей $\gamma\text{-WO}_3$ и $\beta\text{-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (до ~450 нм).

Значения оптической ширины запрещенной зоны (ШЗЗ), рассчитанные с использованием функции Кубелки–Мунка, составили 2.5 эВ для порошков $\beta\text{-WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 2.8 эВ для порошков $\gamma\text{-WO}_3$ и двухфазных образцов $\gamma\text{-WO}_3$ и $\beta\text{-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$. Найденные значения ШЗЗ согласуются с литературными данными [57, 58]. Оценка фотокаталитической активности (ФКА) однофазных образцов $\beta\text{-WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\gamma\text{-WO}_3$ была проведена с использованием модельной реакции фотодеградации кристаллического фиолетового по методике, подробно описанной нами ранее [59]. Было показано, что проанализированные образцы характеризуются крайне низкой величиной ФКА, что может быть связано с низкой удельной поверхностью порошков, которая, по данным низкотемпературной адсорбции азота, во всех случаях не превышала $2 \text{ м}^2/\text{г}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен селективный метод получения $\beta\text{-WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\gamma\text{-WO}_3$, основанный на гидротермальной обработке пероксвольфрамовой кислоты. Проведен анализ влияния температуры гидротермальной обработки пероксвольфрамовой кислоты в диапазоне от 70 до 250°C на фазовый

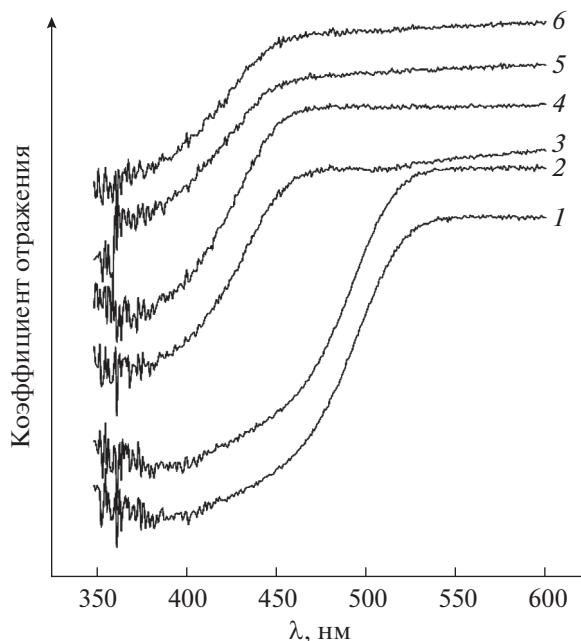


Рис. 5. Спектры диффузного отражения в УФ-видимой области образцов $\beta\text{-WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), $\beta\text{-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O} + \gamma\text{-WO}_3$ (2, 3, 4, 5) и $\gamma\text{-WO}_3$ (6), полученных гидротермальной обработкой суспензий пероксвольфрамовой кислоты при 70, 100, 120, 140, 180 и 250°C в течение 24 ч.

состав получаемых при этом оксидов вольфрама. Установлены диапазоны температур, при которых происходит формирование однофазных образцов $\beta\text{-WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\gamma\text{-WO}_3$, а также двухфазных смесей $\beta\text{-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ и $\gamma\text{-WO}_3$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (18-73-10150) 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. Cong S., Geng F., Zhao Z. // Adv. Mater. 2016. V. 28. № 47. P. 10518. <https://doi.org/10.1002/adma.201601109>
2. Yu-De W., Zhan-Xian C., Yan-Feng L. et al. // Solid State Electron. 2001. V. 45. № 5. P. 639. [https://doi.org/10.1016/S0038-1101\(01\)00126-5](https://doi.org/10.1016/S0038-1101(01)00126-5)
3. Wang J., Liu C. // ChemBioEng. Rev. 2015. V. 2. № 5. P. 335. <https://doi.org/10.1002/cben.201500014>

4. Gillet M., Delamare R., Gillet E. // Eur. Phys. J. D. 2005. V. 34. P. 291.
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2005-00161-2>
5. Sawada S. // J. Phys. Soc. Jpn. 1956. V. 11. P. 1237.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.11.1237>
6. Zheng H., Ou J.Z., Strano M.S. et al. // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21. № 12. P. 2175.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201002477>
7. Morales W., Cason M., Aina O. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 20. P. 6318.
<https://doi.org/10.1021/ja8012402>
8. Granqvist C.G. // Adv. Mater. 2003. V. 15. № 21. P. 1789.
<https://doi.org/10.1002/adma.200300378>
9. Svensson J.S.E.M., Granqvist C.G. // Sol. Energy Mater. 1984. V. 11. № 1–2. P. 29.
[https://doi.org/10.1016/0165-1633\(84\)90025-X](https://doi.org/10.1016/0165-1633(84)90025-X)
10. Ghashghaee M., Ghambarian M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1570.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618160015>
11. Li X.L., Lou T.J., Sun X.M., Li Y.D. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 17. P. 5442.
<https://doi.org/10.1021/ic049522w>
12. Polleux J., Gurlo A., Barsan N. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 45. № 2. P. 261.
<https://doi.org/10.1002/anie.200502823>
13. Shekunova T.O., Baranchikov A.E., Yaprntsev A.D. et al. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 1758.
<https://doi.org/10.1007/s10853-017-1668-3>
14. Liu F., Li L., Mo F. et al. // Cryst. Growth Des. 2010. V. 10. № 12. P. 5193.
<https://doi.org/10.1021/cg100995f>
15. Granqvist C.G. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2000. V. 60. № 3. P. 201.
[https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(99\)00088-4](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(99)00088-4)
16. Popov A.L., Han B., Ermakov A.M. et al. // Mater. Sci. Eng. C. 2020. V. 108. P. 110494.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110494>
17. Popov A.L., Balko O.B., Baranchikov A.E. et al. // J. Photochem. Photobiol., B. 2017. V. 178. P. 395.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.11.021>
18. Perri J.A., Banks E., Post B. // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. P. 1272.
<https://doi.org/10.1063/1.1722631>
19. Howard C.J., Luca V., Knight K.S. // J. Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 377.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/3/308>
20. Nagy D., Nagy D., Szilágyi I.M., Fan X. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 33743.
<https://doi.org/10.1039/c5ra26582g>
21. Haiduk Y.S., Savitsky A.A., Khort A.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 717.
<https://doi.org/10.1134/S003602361906007X>
22. Takács M., Pap A.E. // Procedia Eng. 2016. V. 168. P. 289.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.197>
23. Chai Y., Ha F.Y., Yam F.K., Hassan Z. // Procedia Chem. 2016. V. 19. P. 113.
<https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.123>
24. Kida T., Nishiyama A., Yuasa M. et al. // Sens. Actuators, B. 2009. V. 135. № 2. P. 568.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.09.056>
25. Shinde P.A., Lokhande A.C., Patil A.M., Lokhande C.D. // J. Alloys Compd. 2019. V. 770. P. 1130.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.194>
26. Yao S., Qu F., Wang G., Wu X. // J. Alloys Compd. 2017. V. 724. P. 695.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.123>
27. Wang Z., Wang D., Sun J. // Sens. Actuators, B. 2017. V. 245. P. 828.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.038>
28. Ahmadian H., Tehrani F.S., Aliannezhadi M. // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. № 10.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3826>
29. Wang Z., Hu M., Qin Y. // Mater. Lett. 2016. V. 171. P. 146.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.040>
30. Wang Z., Hu M., Wang Y. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 665. P. 173.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.056>
31. Houx N.Le, Pourroy G., Camerel F. et al. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 1. P. 155.
<https://doi.org/10.1021/jp908669u>
32. Han B.Y., Khoroshilov A.V., Tyurin A.V. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2020.
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-09345-z>
33. Pang H.F., Xiang X., Li Z.J. et al. // Phys. Status Solidi A. 2012. V. 209. № 3. P. 537.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201127456>
34. Song K., Liu X., Tian C. et al. // Surf. Interfaces. 2019. V. 14. P. 245.
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.11.002>
35. Nanba T., Takano S., Yasui I., Kudo T. // J. Solid State Chem. 1991. V. 90. № 1. P. 47.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90170-M](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90170-M)
36. Muresan L., Popovici E.J., Tomsa A.R. et al. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2008. V. 10. № 9. P. 2261.
37. De Moura D.S., Pazinato J.C.O., Pereira M.B. et al. // J. Mol. Liq. 2018. V. 269. P. 92.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.015>
38. Kudo T., Okamoto H., Matsumoto K., Sasaki Y. // Inorg. Chim. Acta. 1986. V. 111. № 2. P. L27.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84626-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84626-5)
39. Okamoto H., Ishikawa A., Kudo T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1989. V. 62. № 8. P. 2723.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.62.2723>
40. Wang W., Pang Y., Hodgson S.N.B. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010. V. 54. P. 19.
<https://doi.org/10.1007/s10971-010-2152-6>
41. More A.J., Patil R.S., Dalavi D.S. et al. // Mater. Lett. 2014. V. 134. P. 298.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.059>
42. Deepa M., Kar M., Agnihotry S.A. // Thin Solid Films. 2004. V. 468. № 1–2. P. 32–42.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.04.056>
43. Bica E., Popovici E.J., Ștefan M. et al. // Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem. 2010. V. 2. P. 169.
44. Li J., Huang J., Wu J. et al. // Ceram. Int. 2012. V. 38. № 6. P. 4495.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.025>

45. Zhou L., Zou J., Yu M. et al. // Cryst. Growth Des. 2008. V. 8. № 11. P. 3993.
<https://doi.org/10.1021/cg800609n>
46. Yapyntsev A.D., Baranchikov A.E., Skogareva L.S. et al. // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 2667.
<https://doi.org/10.1039/C4CE02303J>
47. Gavrilov A.I., Afanas'ev D.R., Churagulov B.R. et al. // Inorg. Mater. 2004. V. 40. P. 1058.
<https://doi.org/10.1023/b:inma.0000046468.73127.f5>
48. Pecquenard B., Castro-Garcia S., Livage J. et al. // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 1882.
<https://doi.org/10.1021/cm980045n>
49. Nakajima H., Kudo T., Mizuno N. // Chem. Lett. 1997. V. 26. № 8. P. 693.
<https://doi.org/10.1246/cl.1997.693>
50. Yamanaka K., Oakamoto H., Kidou H., Kudo T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1986. V. 25. № 9. P. 1420.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.25.1420>
51. Howarth O.W., Pettersson L., Andersson I. // Polyoxometalate Chem. 2001. P. 145.
https://doi.org/10.1007/0-306-47625-8_11
52. Kim C.Y., Lee M., Huh S.H., Kim E.K. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010. V. 53. P. 176.
<https://doi.org/10.1007/s10971-009-2074-3>
53. Choy J.H., Kim Y.I., Yoon J.B., Choy S.H. // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. P. 1506.
<https://doi.org/10.1039/b009119g>
54. Wang L., Hu H., Xu J. et al. // J. Mater. Res. 2019. V. 34. № 17. P. 2955.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2019.189>
55. Ivanov V.K., Fedorov P.P., Baranchikov A.Y., Osiko V.V. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 12. P. 1204.
<https://doi.org/10.1070/RCR4453>
56. Daniel M.F., Desbat B., Lassegues J.C. et al. // J. Solid State Chem. 1987. V. 67. № 2. P. 235.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90359-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90359-8)
57. Anithaa A.C., Lavanya N., Asokan K., Sekar C. // Electrochim. Acta. 2015. V. 167. P. 294.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.160>
58. Liu Y., Li Q., Gao S., Shang J.K. // CrystEngComm. 2014. № 16. P. 7493.
<https://doi.org/10.1039/C4CE00857J>
59. Sadovnikov A.A., Baranchikov A.E., Zubavichus Y.V. et al. // J. Photochem. Photobiol., A. 2015. V. 303–304 P. 36.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.01.010>