

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Горобцов Филипп Юрьевич

**Синтез наноразмерных оксидов ванадия и вольфрама и электрохромные
свойства плёнок на их основе**

1.4.1 – Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

Симоненко Елизавета Петровна, д.х.н.

Москва
2022 г.

Оглавление

Список сокращений	5
Введение.....	6
Глава 1. Обзор литературы.....	14
1.1. Электрохромные материалы и устройства.....	14
1.1.1. Основы электрохромного эффекта	14
1.1.2. Структура и области применения электрохромных устройств	16
1.1.3. Классификация электрохромных материалов и их основные характеристики.....	18
1.1.4. Электрохромные материалы на основе оксидов ванадия, вольфрама и других металлов	21
1.2. Свойства оксидов ванадия и вольфрама.....	27
1.2.1. Оксид ванадия(IV)	27
1.2.2. Оксид ванадия(V).....	30
1.2.3. Оксид вольфрама(VI).....	31
1.3. Методы синтеза наноразмерных оксидов ванадия и вольфрама	33
1.3.1. Золь-гель технология	33
1.3.2. Гидротермальный метод	41
1.3.3. Химическое осаждение	52
1.4. Методы получения плёнок на основе оксидов ванадия и вольфрама	57
1.4.1. Химическое осаждение из газовой фазы.....	57
1.4.2. Физическое осаждение из газовой фазы.....	60
1.4.3. Молекулярное наслаивание	66
1.4.4. Погружение и вращение подложки. Капельное нанесение.....	68
1.4.5. Печатные технологии	69
Глава 2. Экспериментальная часть	72
2.1. Используемые материалы и реагенты	72
2.2. Синтез алкоксоацетилацетонатов ванадия и вольфрама	72
2.3. Синтез наноразмерных оксидов ванадия и вольфрама с использованием гетеролигандных комплексов	74
2.4. Гидротермальный синтез оксидов ванадия с использованием метаванадата аммония	75
2.5. Синтез оксида вольфрама(VI) методом химического осаждения	76

2.6. Получение функциональных чернил	77
2.7. Методы формирования оксидных плёнок	78
2.7.1. Погружение подложки	78
2.7.2. Струйная печать	79
2.7.3. Перьевая плоттерная печать	79
2.7.4. Микроплоттерная печать	79
2.7.5. Микроэкструзионная печать	80
2.8. Методы физико-химического анализа	80
2.9. Методы исследования функциональных свойств оксидных плёнок	82
2.9.1. Электрохромные свойства	82
2.9.2. Электрофизические свойства	83
2.9.3. Хемосенсорные свойства	83
Глава 3. Обсуждение результатов	84
3.1. Синтез прекурсоров – алкоксоацетилацетонатов ванадия и вольфрама	84
3.2. Реакционная способность комплексов ванадия и вольфрама в процессах гидролиза и поликонденсации	87
3.3. Получение наноразмерных оксидов ванадия и вольфрама путем гидротермальной обработки сформированных дисперсных систем	92
3.3.1. Получение нанопорошков VO_2 и V_2O_5	92
3.3.2. Получение нанопорошков WO_3	104
3.3.3. Получение нанопорошков в системах $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_5\text{-xWO}_3$	114
3.4. Синтез наноразмерных оксидов VO_2 и V_2O_5 путем гидротермальной обработки раствора алкоксоацетилацетонатов ванадия	127
3.5. Гидротермальный синтез оксидов VO_2 и V_2O_5 с использованием ванадата аммония	131
3.6. Получение нанопорошка WO_3 методом химического осаждения с использованием паравольфрамата аммония	135
3.7. Формирование оксидных плёнок и изучение их функциональных свойств	140
3.7.1. Получение тонких плёнок V_2O_5 методом погружения подложки и изучение их электрохромных свойств	140
3.7.2. Струйная печать тонких плёнок на основе оксидов ванадия и вольфрама	146
3.7.3. Перьевая плоттерная печать тонких плёнок V_2O_5	148

3.7.4. Микроплоттерная печать тонких плёнок на основе оксидов ванадия и вольфрама и изучение их электрохромных свойств	149
3.7.5. Микроэкструзионная печать толстой плёнки V_2O_5 , изучение её электрофизических и хемосенсорных свойств	163
Выводы	173
Список опубликованных работ по теме диссертации	175
Список литературы	178

Список сокращений

- АСМ – атомно-силовая микроскопия
- ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь
- ГТО – гидротермальная обработка
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
- ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия
- КЗСМ – Кельвин-зондовая силовая микроскопия
- КР-спектроскопия – спектроскопия комбинационного рассеяния
- НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь
- ОКР – область когерентного рассеяния
- ПАВ – поверхностно-активное вещество
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- РФА – рентгенофазовый анализ
- РЭМ – растровая электронная микроскопия
- СЕМ – сканирующая емкостная микроскопия
- СМСР – сканирующая микроскопия сопротивления растекания
- ТГА – термогравиметрический анализ
- УФ-Вид-спектрофотометрия – спектрофотометрия в ультрафиолетовой и видимой области спектра
- ЦВА – циклическая вольтамперограмма
- ИТО – indium-tin oxide, оксид индия-олова

Введение

Актуальность темы

Интерес к изучению электрохромных материалов не угасает с самого начала исследований в этой области, что обусловлено их перспективностью для практического применения в различных устройствах, таких как «умные» окна, зеркала, светопропускающие и светоотражающие дисплеи, оптические фильтры, камуфляж, устройства температурного контроля, аккумуляторы и т.д. Среди различных электрохромных материалов особо выделяются оксиды переходных металлов, обладающие высокой стабильностью функциональных свойств. Оксид вольфрама(VI) сегодня является наиболее востребованным неорганическим материалом, проявляющим электрохромные свойства, однако оксид ванадия(V), обладающий мультиэлектрохромизмом и способный изменять окраску как на катоде, так и на аноде, также является перспективным электрохромным компонентом. Известно, что микроструктурные и функциональные характеристики материалов в значительной степени определяются условиями их синтеза, поэтому задача поиска новых возможностей по направленному изменению свойств целевых материалов при варьировании параметров их получения является весьма актуальной. Золь-гель технология, основанная на гидролизе и поликонденсации гетеролигандных комплексов металлов, является одним из наиболее удобных с этой точки зрения методом получения оксидных наноматериалов. В то же время, большой интерес представляет комбинация данного метода с гидротермальной обработкой формирующихся дисперсных систем, расширяющей возможности по дополнительной трансформации кристаллической структуры и морфологии частиц твёрдой фазы.

Электрохромные материалы, как правило, являются планарными компонентами многослойных устройств. Способы их нанесения на поверхность подложки, оснащённой слоем прозрачного электрода, оказывают большое влияние на однородность, сплошность и функциональные свойства. Среди множества различных методов формирования оксидных плёнок особое место занимают активно развиваемые в последнее время аддитивные (печатные) технологии, т.к.

обеспечивают адресность нанесения материала, точность его дозирования, возможность формирования структур сложной геометрии, автоматизацию, высокую скорость и масштабируемость процесса, а также воспроизводимость микроструктурных и функциональных свойств получаемых материалов.

Целью работы является разработка фундаментальных основ синтеза наноразмерных оксидов ванадия и вольфрама с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве прекурсоров, а также изучение электрохромных свойств плёнок на их основе.

Для достижения данной цели решены следующие **задачи**:

1. Изучение процесса синтеза алкоксоацетилацетонатов ванадила и вольфрама путём частичного замещения $C_5H_7O_2$ -лигандов или OR-групп;

2. Разработка фундаментальных основ процессов синтеза наноразмерных оксидов состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $VO_{2-x}WO_3$ и $V_2O_{5-x}WO_3$ (где $x = 0, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99$ и 100 ат.%) с использованием синтезированных гидролитически активных гетеролигандных комплексов ванадия и вольфрама при комбинации золь-гель технологии и гидротермальной обработки формирующихся дисперсных систем;

3. Применение растворов алкоксоацетилацетонатов металлов и полученных нанопорошков для формирования оксидных плёнок состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $VO_{2-x}WO_3$ и $V_2O_{5-x}WO_3$ (где $x = 0, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99$ и 100 ат.%) методом погружения подложки в раствор, а также с использованием печатных технологий (перьевая плоттерная, струйная, микроплоттерная и микроэкструзионная печать);

4. Изучение микроструктурных характеристик и электрохромных свойств полученных оксидных плёнок различного химического состава;

5. Оценка электрофизических и хемосенсорных свойств сформированных плёнок V_2O_5 .

Научная новизна

1. Разработаны фундаментальные основы синтеза наноразмерных оксидов состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $VO_{2-x}WO_3$ и $V_2O_{5-x}WO_3$ (где $x = 0, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75,$

90, 95, 97.5, 99 и 100 ат.%) с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве прекурсоров при комбинации золь-гель технологии и гидротермальной обработки формирующихся дисперсных систем: показано влияние количественного соотношения хелатного и алкоксильного лигандов на реакционную способность комплексов в процессах гидролиза и поликонденсации, морфологию и кристаллическую структуру получаемых оксидных нанопорошков.

2. Изучены особенности нанесения тонкой плёнки оксида ванадия(V) методом погружения подложки в раствор алкоксоацетилацетоната ванадила, максимальный перепад высот на поверхности которой площадью около 25 мкм² не превышает 130 нм;

3. Разработаны методики формирования оксидных плёнок состава VO₂, V₂O₅, WO₃, VO₂-xWO₃ и V₂O₅-xWO₃ (где x = 0, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99 и 100 ат.%) с использованием печатных технологий (перьевая плоттерная, микроплоттерная, микроэкструзионная и струйная печать) и функциональных чернил, представляющих собой коллоидные растворы и пасты на основе соответствующих нанопорошков;

4. Изучены электрохромные свойства оксидных плёнок, сформированных методом погружения подложки и с применением печатных технологий: показано влияние химического состава материалов на особенности их поведения в видимом диапазоне электромагнитного спектра под воздействием приложенного электрического напряжения, проведена оценка воспроизводимости и времени оптического отклика;

5. Для толстой (~20 мкм) плёнки V₂O₅, полученной методом микроэкструзионной печати, изучена зависимость удельной электропроводности от температуры и впервые показана её эффективность в качестве компонента резистивного газового сенсора на бензол при различной влажности воздуха.

Теоретическая и практическая значимость работы

Разработанные фундаментальные основы процессов синтеза нанодисперсных оксидов состава VO₂, V₂O₅, WO₃ и VO₂-xWO₃ и V₂O₅-xWO₃ (x = 0,

1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99 и 100 ат.%), а также методы формирования плёнок различной толщины на основе указанных оксидов могут применяться для создания различных устройств, в первую очередь, электрохромных. Перспективными с практической точки зрения электрохромными устройствами являются так называемые «умные» окна, светопропускающие и светоотражающие дисплеи, устройства оптического камуфляжа и температурного контроля, компоненты устройств, совмещающих электрохромные и энергетические (в составе аккумуляторов, суперконденсаторов и т.д.) или электрохромные и хемосенсорные функции.

Выявленные в работе закономерности о влиянии состава гидrolитически активных гетеролигандных комплексов и условий гидротермальной обработки формирующихся на этапе золь-гель перехода дисперсных систем на микроструктуру, фазовый состав и дефектность синтезированных оксидов состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 и $\text{VO}_{2-x}\text{WO}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_{5-x}\text{WO}_3$ ($x = 0, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99$ и 100 ат.%) могут быть использованы при направленном синтезе наноматериалов на основе оксидов ванадия и вольфрама с различными микроструктурными характеристиками для применения в широком спектре областей науки и техники (в электро- и термохромных устройствах, солнечных элементах, литий-ионных аккумуляторах, суперконденсаторах и газовых сенсорах, обладающих улучшенными свойствами).

Методология и методы исследования

Алкоксоацетилацетонаты ванадила были синтезированы путём термообработки спиртового раствора соответствующего ацетилацетоната, а гетеролигандные комплексы вольфрама – в результате добавления в необходимом количестве ацетилацетона к спиртовому раствору буюксида вольфрама. Получение наноразмерных порошков состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 и $\text{VO}_{2-x}\text{WO}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_{5-x}\text{WO}_3$ ($x = 0, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99$ и 100 ат.%) осуществлялось путём контролируемого гидролиза синтезированных гетеролигандных комплексов ванадия и вольфрама с последующей гидротермальной обработкой

формирующихся дисперсных систем, в том числе с дополнительной термообработкой порошков на воздухе. Оксидные плёнки наносились методами погружения подложки в раствор гетеролигандных комплексов и с применением печатных технологий (перьевая плоттерная, микроплоттерная, микроэкструзионная и струйная печать). Растворы алкоксоацетилацетонатов металлов были охарактеризованы с помощью методов колебательной и УФ-спектрофотометрии. Реакционная способность прекурсоров в процессах гидролиза и поликонденсации изучалась при помощи ротационной вискозиметрии. Фазовый состав порошков и плёнок определялся методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии, КР-спектроскопии, микроструктура – растровой электронной (РЭМ), просвечивающей электронной (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), локальные электрофизические свойства – Кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ) и сканирующей емкостной микроскопии (СЕМ). При исследовании термического поведения порошков и трансформации их кристаллической структуры в результате термообработки использовался синхронный (ТГА/ДСК) термический анализ и РФА. Для изучения электрохромных свойств использовалась УФ-Вид-спектрофотометрия и циклическая вольтамперометрия. Хемосенсорные свойства при детектировании различных аналитов были изучены с помощью специализированной установки и газовой ячейки.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты синтеза наноразмерных оксидов состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $\text{VO}_{2-x}\text{WO}_3$, $\text{V}_2\text{O}_{5-x}\text{WO}_3$ ($x = 0, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99$ и 100 ат.%) с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве прекурсоров при комбинации золь-гель технологии и гидротермальной обработки формирующихся дисперсных систем.

2. Влияние количественного соотношения хелатного и алкоксильного лигандов на реакционную способность алкоксоацетилацетонатов ванадила и

вольфрама в процессах гидролиза и поликонденсации, морфологию и кристаллическую структуру получаемых оксидных нанопорошков.

3. Результаты исследования по формированию тонкой плёнки V_2O_5 методом погружения подложки в раствор алкоксоацетилацетоната ванадила.

4. Сравнительный анализ микроструктурных характеристик и локальных электрофизических свойств плёнок состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $VO_{2-x}WO_3$ и $V_2O_{5-x}WO_3$, полученных с использованием печатных технологий (перьевая плоттерная, струйная, микроплоттерная и микроэкструзионная печать).

5. Зависимость электрохромных свойств оксидных плёнок, сформированных с помощью микроплоттерной печати, от их химического состава;

6. Температурная зависимость удельной электропроводности толстой (~20 мкм) плёнки V_2O_5 , полученной методом микроэкструзионной печати, а также её хемосенсорные характеристики при детектировании бензола в условиях варьируемой влажности.

Личный вклад автора

Автор лично проводил сбор и обработку литературных данных, по результатам анализа которых совместно с руководителем были сформулированы цели и задачи исследований. Автором совместно с коллегами был выполнен синтез наноразмерных оксидов состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $VO_{2-x}WO_3$, $V_2O_{5-x}WO_3$ ($x = 0, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99$ и 100 ат. %) и нанесение соответствующих плёнок различными методами (погружение подложки, перьевая плоттерная, струйная, микроплоттерная и микроэкструзионная печать). Совместно с коллегами был проведен анализ кристаллической структуры и морфологии полученных нанопорошков и оксидных плёнок. Автором лично изучена поверхность оксидных плёнок с помощью комплекса методик атомно-силой микроскопии и исследованы их электрохромные свойства. Совместно с руководителем и коллегами автором проведена интерпретация полученных экспериментальных данных. Совместно с руководителем проведено обобщение результатов и сформулированы выводы.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением комплекса современных, взаимодополняющих физико-химических методов анализа. Воспроизводимые эксперименты проводились в контролируемых условиях. Данные не противоречат результатам, полученным другими исследователями.

Основные результаты работы представлены в рамках выступлений на следующих конференциях: IX, X, XI и XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2019, 2020, 2021 и 2022 гг), XII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, 2019 г), XXIII Всероссийская конференция с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям (Санкт-Петербург, 2019), 9-ая Международная конференция “КОСМИЧЕСКИЙ ВЫЗОВ XXI ВЕКА. Новые технологии, материалы и приборы для космических и земных приложений (SPACE 2019)” (Ярославль, 2019), Международный молодежный научный форум "Ломоносов - 2021" (Москва, 2021), XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием) (Москва, 2021).

Публикации по теме исследования

Основные результаты работы опубликованы в 5 статьях в научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также в 12 тезисах докладов на научных конференциях, в том числе международных.

Работа выполнена в лаборатории химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН и при поддержке гранта РФФИ №20-33-90136.

Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 197 страницах, содержит 61 рисунок и 15 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, семи разделов обсуждения результатов, выводов, благодарностей и списка литературы (327 источников).

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Электрохромные материалы и устройства

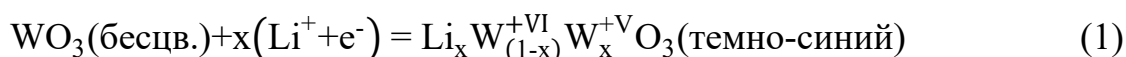
Материалы, способные изменять свои оптические свойства (поглощение излучения в различных областях электромагнитного спектра) при подаче к ним электрического напряжения или протекании тока через них, называются электрохромными. Данные материалы принадлежат к особому семейству оптических материалов, называемых хромогенными [1], способных обратимо изменять свою окраску или обесцвечиваться при воздействии внешних факторов, таких как напряжение (электрохромизм), температура (термохромизм), облучение светом определенной длины волны (фотохромизм), реакция с газом (газохромизм, наблюдается, в частности, для оксида вольфрама(VI) в присутствии водорода или кислорода и катализатора [2]) и т.д. Такие материалы нередко называют «умными» благодаря возможности управлять их функциональными свойствами через внешнее воздействие. За счет этого они перспективны в качестве компонентов различных устройств, таких как «умные» окна (изменяющие свою прозрачность), светоотражающие и светопропускающие дисплеи и т.д. Ниже в соответствующих разделах подробнее рассмотрены само явление электрохромизма, химические соединения, которым оно присуще, и устройства, в которых оно используется.

1.1.1. Основы электрохромного эффекта

Хотя первое документально зафиксированное изменение цвета тонкой пленки оксида вольфрама(VI) (с бесцветного на темно-синий) под действием электрохимического восстановления относится ещё к 1930 г. [3], начало исследования электрохромизма принято отсчитывать с середины прошлого века. Описание изменения цвета тонких пленок триоксида вольфрама, погруженных в серную кислоту, при подаче напряжения встречается во внутренних документах компании Balzers AG в 1953 г. [4]. Этот же материал исследовался впоследствии Дебом, чьи статьи в 1969 и 1973 г. [5,6] принимаются многими исследователями

как первые публикации по электрохромным материалам и устройствам на их основе. Имеются данные, согласно которым и в СССР исследования электрохромных свойств различных материалов (таких как оксид ниобия [7]) велись с 1960-х годов. Вскоре, помимо оксидов металлов, в качестве электрохромных материалов стали исследоваться и другие системы – различные производные виологена [8–10], проводящие полимеры [11–13] и т.д.

Электрохромные материалы демонстрируют свои свойства в результате окислительно-восстановительных процессов, сопровождающихся одновременно интеркаляцией (при восстановлении) и деинтеркаляцией (при окислении) подвижных катионов (H^+ , Li^+ и т.д.) в структуру или из материала, соответственно. Для триоксида вольфрама данному процессу соответствует следующее уравнение [14]:



Изменение оптических свойств, соответственно, происходит в результате трансформаций в зонной структуре материала, на которые влияет не только изменение степени окисления металлов, но и присутствие интеркалированных катионов. Существует несколько гипотез, объясняющих, какие конкретно трансформации в наибольшей степени отвечают за появление окраски [14,15]: межвалентный перенос заряда (например, между соседними W^{+V} и W^{+VI}), поглощение света малыми и большими поляронами, межзонные переходы возбужденных электронов, переходы из валентной зоны на уровень от металла с другой степенью окисления (W^{+V}), и кислородные вакансии как центры окраски. Исследователи придерживаются разных гипотез. Так, хотя оксид вольфрама(VI) является наиболее широко изученным электрохромным материалом, консенсус относительно главного механизма пока не достигнут. В случае проводящих полимеров появление окраски относят к уменьшению энергии, требующейся для π - π^* перехода, а также возникновению поляронов [12]. Для виологенов окрашенной формой является содержащая катионный радикал, соответственно, окраска тоже относится к изменению разницы между НСМО и ВЗМО [10,16].

Следует отметить, что под определение электрохромных материалов, как изменяющих свои оптические свойства под действием прикладываемого к ним электрического напряжения, подпадают также различные жидкокристаллические системы [1,17–20]. Однако в них окрашивание и обесцвечивание происходит в результате изменения ориентации молекул под действием электрического поля, которое возникает при подаче напряжения, а не в результате окислительно-восстановительных реакций. В литературе по электрохромным материалам жидкокристаллические системы, как правило, не рассматривают и непосредственно электрохромными называют системы, в которых изменение оптических свойств происходит в результате процессов с изменением степени окисления элементов.

1.1.2. Структура и области применения электрохромных устройств

Электрохромные устройства имеют общую структуру, практически не зависящую от их назначения, схема которой представлена на Рис. 1. Таким образом, электрохромные устройства состоят из проводящего слоя (часто образованного прозрачными электродами, такими как оксид индия, допированный оловом, или оксид олова, допированный фтором), электрохромного слоя, электролита и слоя, хранящего ионы, который при этом так же может быть электрохромным. Проводящие слои решают задачу подвода напряжения к электрохромному и хранящему ионы слоям, поскольку материалы этих двух слоев нередко обладают посредственной проводимостью, и в целом выполняют роли электродов. Хранящий ионы слой является источником катионов (таких как H^+ , Li^+ и т.д.) для интеркаляции в электрохромный материал, либо в него временно внедряются те же ионы после деинтеркаляции из электрохромного слоя. Кроме того, этот слой сам может быть электрохромным, дополняя эффект противоположного слоя электрохромного материала. Электролит обеспечивает транспорт ионов для обмена между слоями, хотя иногда и сам может служить источником ионов – так, нередко в качестве электролита используют растворы $LiClO_4$ в пропиленкарбонате или других растворителях, т.е. катионы Li^+ для

интеркаляции по крайней мере изначально берутся именно из раствора электролита. Также могут использоваться водные электролиты (например, содержащие КОН). Помимо жидких электролитов возможны и твердые неорганические - на основе оксида тантала [21], LiAlO_2 [22], фосфор-оксинитрида лития $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ [23], ниобата лития [24] и других материалов, а также полимерные, среди которых встречаются твердые и гелевые, представляющие собой раствор соли необходимого катиона (чаще всего Li^+) в присутствии полимера, такого как поливинилфторид, поливинилхлорид, полиэтиленгликоль и т.д. [25]. Помимо традиционной структуры устройств, также предлагается альтернативная, называемая «плечом к плечу» (традиционная схема в таком случае называется «лицом к лицу»), где на разных участках одной подложки нанесены электроды (проводящие слои), поверх них электрохромные слои, далее электролит (поверх нескольких электрохромных участков) и прозрачный запечатывающий слой [26]. Преимущество такой конфигурации заключается в сравнительной простоте, большем разнообразии возможных цветов и т.д., но некоторые исследователи называют и минусы, такие как более медленное окрашивание/обесцвечивание из-за удлиненного пути ионов, неомогенное окрашивание [27].

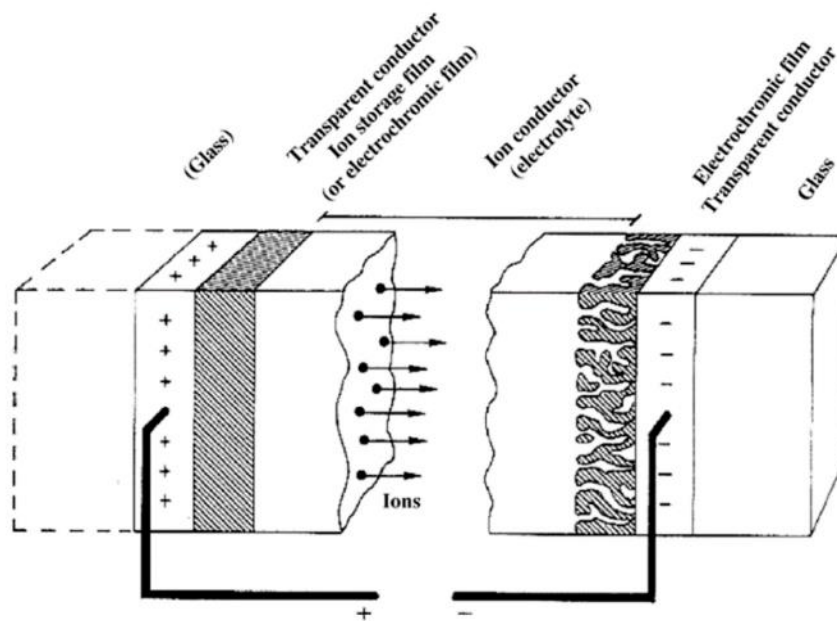


Рис. 1. Схема электрохромного устройства (взято из [7])

Среди возможных областей применения электрохромных устройств можно выделить так называемые «умные» окна [7], затемняющиеся зеркала [14], дисплеи [28], ткани [29], электронную бумагу [30], сенсоры [31] и аккумуляторы [32]. «Умные» окна на основе электрохромных материалов являются перспективными для регуляции обмена энергией между помещениями и внешней средой и экономии таким образом энергии – например, препятствуя потере тепла изнутри здания в холодное время года или нагреву помещений солнечными лучами в жаркие дни. Кроме того, «умные» окна могут приглушать слишком яркий солнечный свет – в таком качестве они применяются, например, в самолёте Boeing Dreamliner 787; для подобных целей используются электрохромные устройства в качестве зеркал заднего вида для машин [16]. С самого начала активного изучения электрохромные материалы считались перспективными для устройств, отображающих информацию, таких как дисплеи [7]. С тех пор это применение остается актуальным и уже существуют различные устройства подобного плана, например, дисплеи Nanochromics, где применяется стандартная схема электрохромного устройства («лицом к лицу») с диоксидом титана с модифицированной виологенами поверхностью в качестве электрохромного материала [33]. Большое внимание уделяется в последнее время электрохромным устройствам, сочетающим в себе также свойства аккумуляторов или суперконденсаторов. Наконец, ткани, содержащие волокна нержавеющей стали или проводящего полимера с нанесенным электрохромным материалом и электролитом (как правило, гелевым) [29,34–36], могут употребляться как для камуфляжа в вооружённых силах, так и для использования в гражданской одежде.

1.1.3. Классификация электрохромных материалов и их основные характеристики

Существует несколько широко используемых классификаций электрохромных материалов. Первая из них развилась из работы Чана и др., опубликованной в 1975 г. [37], которая в современном виде подразумевает деление электрохромных материалов на три типа в зависимости от

растворимости обесцвеченного и окрашенного состояний [10,14]. Материалы типа I растворимы в жидком электролите и в окисленном, и в восстановленном состояниях. Примерами являются различные комплексы металлов, органические индикаторы, метилвиологен. Более крупные виологены, например, гептилвиологен, теряют растворимость при восстановлении, образуя тонкую пленку на электроде, и относятся к типу II. Тип III включает в себя материалы, нерастворимые как в окрашенном, так и в обесцвеченном состояниях. Сюда относятся оксиды металлов, проводящие полимеры, цианокомплексы металлов наподобие берлинской лазури. Системы, относящиеся к типам II и III, обладают оптической памятью, т.е. после того, как было импульсом подано напряжение, сохраняют приобретенное состояние после того, как напряжение больше не подают. Материалы типа I таким свойством не обладают из-за диффузии продукта окисления или восстановления от электрода, что создает потребность в приложении напряжения до тех пор, пока всё вещество не прореагирует до конца.

Вторая классификация основана на том, достигается ли окрашивание при восстановлении или окислении материала. В первом случае материал называется катодным, во втором – анодным. К катодным материалам относится часть оксидов металлов (WO_3 , Nb_2O_5 , MoO_3 , TiO_2 [7]), виологены (т.к. окраску дает катионный радикал, образующийся при восстановлении) [10,16], часть проводящих полимеров – например, поли-(3,4-этилендиоксипиррол), изменяющий ярко-красную окраску на бледно-голубую при окислении [38]. Примерами анодных материалов являются оксиды NiO , Ir_2O_3 , Co_3O_4 [7], а также полианилин [12].

Наконец, электрохромные материалы делят на неорганические (оксиды и комплексы металлов) и органические. Также следует отметить, что выделяют соединения, для которых характерно более одного окрашенного состояния, которые называют мульти- или полиэлектрохромными. К таковым относятся многие проводящие полимеры, например, на основе полианилина, а среди оксидов металлов - системы на основе оксида ванадия(V). V_2O_5 также выделяется тем, что системы на его основе являются одновременно и анодными, и катодными

материалами, принимая зеленую или синюю окраску на катоде и оранжевую на аноде [39,40].

Электрохромные характеристики материалов измеряются определенными количественными параметрами:

1. Электрическое напряжение, при котором происходит окрашивание и обесцвечивание;
2. Диапазон длин волн излучения, в котором изменяется поглощение света;
3. Эффективность окрашивания – отношение изменения в поглощении на определенной длине волны к количеству внедренного заряда на единицу площади поверхности электрода. Формула для расчета данного параметра выглядит следующим образом [41]:

$$CE = \frac{\Delta D}{Q_d} = \frac{\log\left(\frac{T_{\text{обесцв.}}}{T_{\text{окр.}}}\right)}{Q_d}, \quad (2)$$

где CE – эффективность окрашивания ($\text{м}^2/\text{Кл}$), ΔD – разность в оптической плотности между обесцвеченным и окрашенным состоянием, Q_d – плотность заряда ($\text{Кл}/\text{м}^2$) (внедренный заряд на единицу площади), $T_{\text{обесцв.}}$ и $T_{\text{окр.}}$ – коэффициенты пропускания в обесцвеченном и окрашенном состояниях, соответственно.

4. Контраст (оптическая модуляция) – разность между коэффициентами пропускания в обесцвеченном и окрашенном состояниях на определенной длине волны; вместо этой характеристики также используется контрастность – отношение значений коэффициента пропускания на определенной длине волны в обесцвеченном и окрашенном состоянии.

5. Время отклика – время, за которое происходит определенная доля окрашивания или обесцвечивания (как правило, 95-100% от достигаемой величины);

6. Эффективность записи-стирания – обратимая доля изменения окраски при окрашивании/обесцвечивании, как правило, после первого цикла;

7. Количество циклов окрашивания/обесцвечивания, до которого не наблюдается заметного ухудшения в электрохромных свойствах материала.

1.1.4. Электрохромные материалы на основе оксидов ванадия, вольфрама и других металлов

Электрохромные оксиды металлов относятся к материалам III типа, т.е. нерастворимым как в окрашенном, так и в обесцвеченном состояниях. Основные металлы, оксиды которых проявляют электрохромные свойства, отмечены в таблице Менделеева (Рис. 2), а в Табл. 1 приведены конкретные примеры материалов на основе индивидуальных оксидов данных металлов с значениями основных характеристик. Как можно заметить, все металлы относятся к переходным элементам и могут принимать разные степени окисления в составе твердых соединений, хотя эти два условия не являются достаточными для проявления электрохромных свойств – так, в случае CeO_2 наблюдается восстановление и интеркаляция ионов лития, но пропускание понижается максимум лишь на несколько процентов [42,43], из-за чего диоксид церия считается оптически пассивным и пригодным в электрохромных устройствах только в качестве слоя, хранящего ионы.

H																				He
Li	Be											B	C	N	O	F				Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts				Og

W Катодный материал
Ni Анодный материал

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Рис. 2. Металлы, оксиды которых проявляют электрохромные свойства

При движении по периодам вправо наблюдается переход от катодного электрохромизма к анодному, кроме меди, которая проявляет катодный (хотя в короткопериодном варианте таблицы Менделеева она располагается в IB группе, и тенденция не нарушается). Оксиды ванадия(V), марганца, и железа проявляют способность окрашиваться как на аноде, так и на катоде, но только оксид ванадия(V) при этом дает разные цвета (зелёный/синий на катоде и оранжевый на аноде). В основе особых электрохромных свойств оксидов этих трех элементов лежат разные механизмы. В случае марганца катодный электрохромизм связан с восстановлением ионов Mn^{4+} до Mn^{3+} , анодный – с окислением Mn^{2+} до Mn^{4+} , таким образом, двойное поведение обусловлено существованием нескольких устойчивых степеней окисления металла, а свойства оксида определяются тем, какая степень окисления в нем преобладает, что сильно зависит от условий синтеза. В случае железа в неводных электролитах на основе солей лития в первую очередь характерно окрашивание на катоде [44], хотя после внедрения определенного количества ионов лития возможно и обесцвечивание [45]. При переходе к водному электролиту некоторое время возможно окрашивание на катоде, но при этом происходит постепенное малообратимое превращение Fe_2O_3 в Fe_3O_4 и $Fe(OH)_2$, сопровождающееся изменением формы частиц, а затем за электрохромные свойства материала отвечает уже $Fe(OH)_2$, окрашивающийся на аноде [46]. В случае V_2O_5 катодный электрохромизм объясняется восстановлением до V^{4+} с интеркаляцией катионов Li^+/H^+ и т.д. в оксид. Анодный же невозможно объяснить окислением, т.к. ванадий уже находится в высшей степени окисления. На данный момент исследователи объясняют окрашивание V_2O_5 на аноде образованием супероксида на поверхности материала [39] (подробнее данный вопрос рассмотрен ниже).

При взгляде на Табл. 1 становится заметно, что электрохромные материалы на основе оксидов металлов в основном дают синюю, желтую, черную или коричневую окраску, что значительно ограничивает цветовую гамму устройств на их основе. По этой причине исследователи проявляют повышенный интерес к V_2O_5 , т.к. он в отличие от других оксидов может демонстрировать зеленую окраску, а

также достаточно интенсивную оранжевую, помимо бесцветного и синего состояний – конкретный цвет может быть реализован при определённом значении приложенного потенциала.

Таблица 1. Характеристики электрохромных материалов на основе индивидуальных оксидов металлов

Оксид	Источник	Цвета в обесцв./окр. состояниях	Контраст, %	Время окр./обесцв., с	Эффективность окрашивания, см ² ·Кл ⁻¹
TiO ₂	[47]	Бледно-желтый/синий (на катоде)	60 (550 нм)	-	25,1 (550 нм)
	[48]		15,2 (633 нм)	8,1/9,3	26,4 (633 нм)
	[49]		~21 (550 нм)	~300/600	15 (550 нм)
	[50]		68 (550 нм)	2/2	33,7 (550 нм)
V ₂ O ₅	[51]	Бледно-желтый/синий (на катоде)	~50 (630 нм)	-	336 (630 нм)
	[52]		10,6 (650 нм)	1,6/2	-
	[53]		28 (634 нм)	-	4,2 (634 нм)
	[54]	Бледно-синий/оранжевый (на аноде)	~31 (550 нм)	1,6/1,6	51,7 (550 нм)
	[55]	Бледно-желтый/оранжевый (на аноде)	42,6 (415 нм)	5,6/6	-
Nb ₂ O ₅	[56]	Бесцветный/синий (на катоде)	33 (550 нм)	2/3	26 (550 нм)
	[57]		25,4-56,6 (550 нм)	~10/10	4,63-19,56 (550 нм)
	[58]		~70 (600 нм)	-	22 (600 нм)
Ta ₂ O ₅	[59]	Бесцветный/темно-серый (на катоде)	40 (633 нм)	23,5/19,4	-
	[60]		-	~10/10	-
Cr ₂ O ₃	[61]	Бледно-желтый/желтый (на аноде)	~10 (400-650 нм)	-	-
MoO ₃	[62]	Бесцветный/желто-коричневый (на катоде)	60 (350-392 нм), 40 (530 нм)	8/20	116 (350-392 нм), 55,2 (530 нм)
	[63]		~35 (630 нм)	-	10,2-19,6 (630 нм)
	[64]		~10 (632,8 нм)	~15/10	-
WO ₃	[65]	Бесцветный/темно-синий (на катоде)	57-63% (700 нм)	2,9-4,1/2,1-3,3	63-141
	[66]		~63% (700 нм)	19/6	~13,5
	[67]		73,5-88,5% (632 нм)	5-12/3-6	25-51,1
MnO _x (Mn ³⁺ , Mn ⁴⁺)	[68]	Бледно-желтый/коричневый (на аноде)	35-44,7 (400 нм)	-	-
	[69]		30 (400 нм)	-	-
	[70]		-	-	48,7 (400 нм)
MnO _x (Mn ²⁺ , Mn ³⁺)	[70]	Бледно-желтый/коричневый (на катоде)	-	-	23,8 (400 нм)
Fe ₂ O ₃	[71]	Бесцветный/желтый (на аноде)	-	~190/190	1,0-2,5
	[72]		~12 (630 нм)	~50/50	~5,4 (630 нм)
	[46]		~36 (350 нм)	~10/30	-
	[44]	Бесцветный/желтый (на аноде)	~25 (550 нм)	-	28 (550 нм)
	[72]	Бесцветный/желтый (на катоде)	~14 (630 нм)	~50/50	~4,2 (630 нм)
RuO ₂	[73]	Бесцветный/синий (на аноде)	~25 (700 нм)	-	13 (700 нм)
Co ₃ O ₄	[74]	Бледно-желтый/темно-серый (на аноде)	31 (400-700 нм)	4/2	19 (500 нм)
	[75]		36 (400-700 нм)	2,5/2	-

	[76]		42, 25 (400-700 нм)	2,5/2, 4,5/4	30, 20 (633 нм)
	[77]		52, 31 (632 нм)	0,8/0,9, 1,3/1,5	48,6, 31,5 (632 нм)
Rh ₂ O ₃	[78]	Бледно-желтый/ оливковый (на аноде)	~70 (546 нм, относительное отражение)	-	-
	[45]		76,6 (700 нм)	~120/120	29,1 (700 нм)
	[79]		26 (600 нм)	6/2	12 (600 нм)
IrO ₂	[31]	Бесцветный/иссиня-черный (на аноде)	45 (400-700 нм)	~1-2/1-2	-
	[80]		26,5 (425 нм)	~1/0,3	-
	[81]		~35 (550 нм)	~300/ 300	26,6 (550 нм)
	[82]		~28 (633 нм)	5,5/2	26 (633 нм)
NiO	[83]	Бесцветный/ черный (на аноде)	~43-63 (550 нм)	~6-11/28- 35	-
	[84]		34-62 (550 нм)	7-17/2,5- 9,8	69,5-63,5 (550 нм)
	[85]		55,7-61,4 (550 нм)	9-11/4	104-93 (550 нм)
	[86]		~33 (550 нм)	-	~35 (550 нм)
Cu _x O	[87]	Бесцветный/ коричневый (на катоде)	10	-	37
	[88]		~60 (520 нм)	~120/ 150	-
PrO _x	[89]	Бесцветный/ оранжевый (на аноде)	~36 (450 нм)	-	~28 (450 нм)

В рамках проведённого наукометрического анализа было построено распределение публикаций по используемым оксидам металлов (Рис. 3). Сбор данных производился путём поиска в базе данных Scopus, статьи должны были иметь одновременно ключевые слова «electrochromic» и «M oxide» (где M – наименование соответствующего металла). Как видно из результатов, первое место занимает оксид вольфрама(VI). Это наглядно демонстрирует, что WO₃ является классическим электрохромным материалом. Второе место занимает оксид никеля, являющийся также одним из самых востребованных анодных электрохромных оксидов. Популярность этих материалов вызвана их хорошей стабильностью, высокими контрастом и эффективностью окрашивания; NiO также привлекает внимание высоким контрастом в ближнем ИК-диапазоне. Третье и четвертое места делят между собой диоксид титана и пентаоксид ванадия. При этом необходимо учитывать погрешность используемой методики поиска литературы. Так, в случае публикаций по TiO₂ некоторые из них посвящены исследованиям, где оксид рассматривается не как электрохромный, а лишь как слой-хранитель ионов. Поэтому на самом деле разрыв между третьим и четвертым местом несколько

ниже, чем кажется. Имеется также погрешность поиска по оксидам железа, меди, хрома и рутения, т.к. поиск в Scopus не позволял отсеять работы, где исследовались материалы не на основе оксидов, а на основе комплексов и металлорганических соединений, содержащих соответствующие металлы.

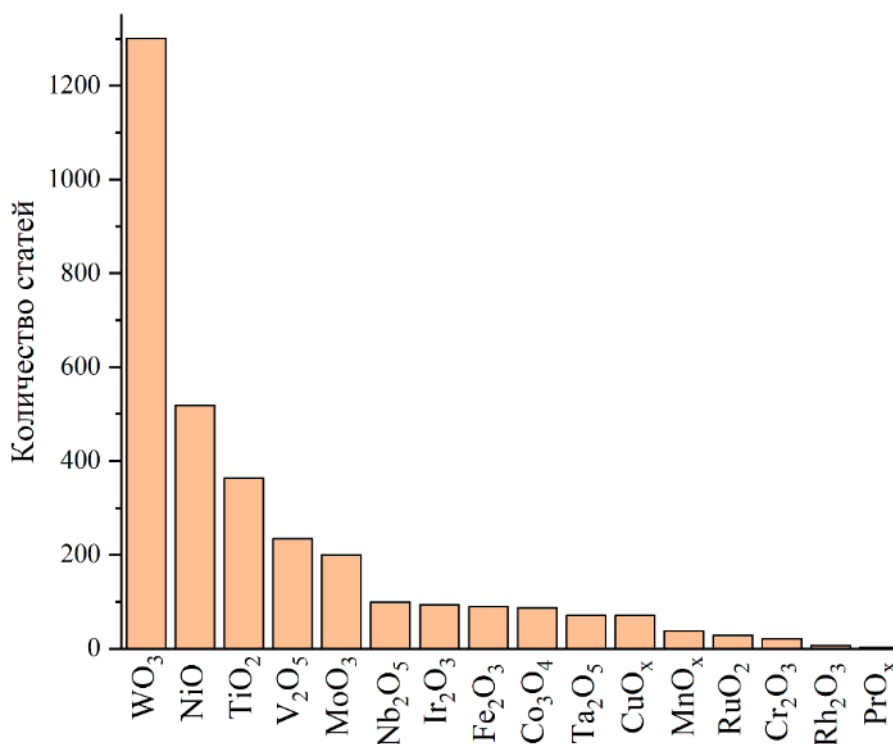
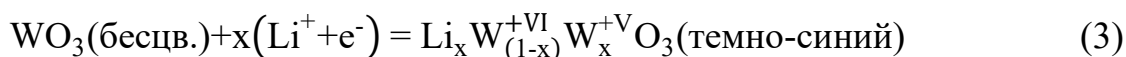


Рис. 3. Количество статей, посвященных оксидам различных металлов как электрохромным материалам

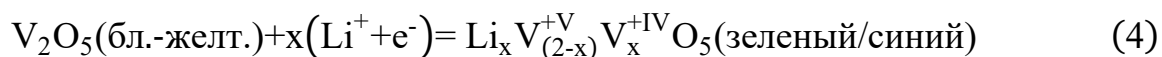
На электрохромные характеристики влияют не только химические свойства металлов, образующих оксид, но и площадь активной поверхности материала, его проводимость, количество различных дефектов в его структуре и т.д. В настоящее время работы исследователей направлены именно на синтез известных электрохромных оксидов с оптимизированными свойствами в виду высокой удельной площади поверхности, повышенной проводимости и т.д., а также на оптимизацию самих методов синтеза – их воспроизводимости, масштабируемости, простоты и стоимости. Это достигается за счет синтеза наноматериалов, причем нередко допированных различными элементами или представляющих собой композиты. Подходы и методы, используемые при этом, рассмотрены ниже в разделах об электрохромных материалах на основе оксидов ванадия и вольфрама.

Как было отмечено выше, оксид вольфрама(VI) является катодным электрохромным материалом, т.е. окрашивается при восстановлении и при интеркаляции ионов внутрь оксида. Соответствующее этому процессу уравнение реакции можно представить следующим образом:



В разделе 1.1.1 так же было отмечено, что до конца не достигнут консенсус относительно того, какой именно из множества эффектов обуславливает окрашивание оксида вольфрама – межвалентный перенос заряда, межзонные переходы валентных электронов, поглощение света малыми и большими поляронами или же кислородные вакансии исполняют роль центров окраски [14,15]. Гранквист [7] обращает внимание, что оксид вольфрама состоит из октаэдров WO_6 , соответственно, d-подуровень расщеплен на e_g и t_{2g} . В невосстановленном состоянии электроны находятся в валентной зоне, образованной из 2p орбитали кислорода. По мере восстановления t_{2g} заполняется электронами, в результате чего и увеличивается поглощение [7].

Для окрашивания оксида ванадия(V) на катоде уравнение реакции можно представить по аналогии с оксидом вольфрама:



Однако окрашивание на аноде объясняется иным процессом. В работе [39] показано, что для анодного окрашивания требуется, чтобы на поверхности пентаоксида ванадия находилось небольшое количество ионов V^{4+} , которые образуют пероксосоединения с кислородом. Соответственно, пленка пентаоксида ванадия должна быть достаточно дефектной, а эффективными способами увеличения её дефектности является допирование, например, литием, вольфрамом или молибденом.

В настоящее время для улучшения электрохромных свойств оксидов ванадия и вольфрама помимо допирования используются и другие подходы. Так, в работе [65] изучали двухфазный композит триоксида вольфрама, состоящий из кристаллической (моноклинной) и аморфной фаз, в [66] с помощью магнетронного

напыления выращивали высокопористые пленки оксида, в [67] синтезировали оксид вольфрама(VI) с высокой нестехиометрией по кислороду, а в [90] получили композит WO_3 с графеном (присутствие последнего должно способствовать увеличению проводимости материала, а, значит, и электрохромных свойств, кроме того, добавка графена влияет на кристаллическую структуру получаемого оксида). Аналогичные приемы – контроль за пористостью, количеством кислородных вакансий, получение различных композиционных материалов – используются и при получении новых электрохромных материалов на основе оксида ванадия(V).

1.2. Свойства оксидов ванадия и вольфрама

1.2.1. Оксид ванадия(IV)

Диоксид ванадия является перспективным материалом для различных областей применения, что в первую очередь обусловлено характерным для него переходом металл-диэлектрик при температуре около 68°C (для объемного материала) [91]. За счет этого перехода он может быть востребован как материал для детектирования ИК-излучения [92], моттовских транзисторов и устройств памяти [92,93], микроактуаторов и микродвигателей [92,93], газовой сенсорики [93], а также для литий-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов [94,95]. Помимо этого, VO_2 является крайне перспективным термохромным материалом, т.к. в результате перехода металл-диэлектрик изменяются и его оптические свойства, что открывает возможности для применения в таких устройствах как «умные» окна [92,93,96,97]. Хотя непосредственно VO_2 не применяется в качестве электрохромного материала, он иногда выступает предшественником для получения V_2O_5 , а также был получен в рамках данной диссертационной работы.

Переход металл-диэлектрик для VO_2 обусловлен обратимым фазовым переходом из полиморфа $VO_2(M)$ с моноклинной кристаллической структурой в модификацию $VO_2(R)$, обладающую тетрагональной структурой и металлической проводимостью (Рис. 4). $VO_2(R)$ также называют рутильной фазой, поскольку её

строение повторяет структуру рутила, а $\text{VO}_2(\text{M})$ – искаженной рутильной. Помимо этих полиморфных модификаций выделяется ещё множество других. Данные по кристаллической структуре основных полиморфных модификаций диоксида ванадия приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки различных модификаций VO_2 [96]

Модификация	Параметры решетки a,b,c, Å	Угол β , °	Пространственная группа
$\text{VO}_2(\text{B})$	12,054, 3,693, 6,424	106,96	C2/m
$\text{VO}_2(\text{A})$	8,450, 8,450, 7,678	90	$\text{P4}_2/\text{ncm}$
$\text{VO}_2(\text{M})$	5,752, 4,538, 5,383	122,64	$\text{P2}_1/\text{c}$
$\text{VO}_2(\text{R})$	4,554, 4,554, 2,856	90	$\text{P4}_2/\text{mnm}$
$\text{VO}_2(\text{D})$	4,597, 5,684, 4,913	89,39	$\text{P2}/\text{c}$
$\text{VO}_2(\text{P})$	4,890, 9,390, 2,930	90	Pbnm

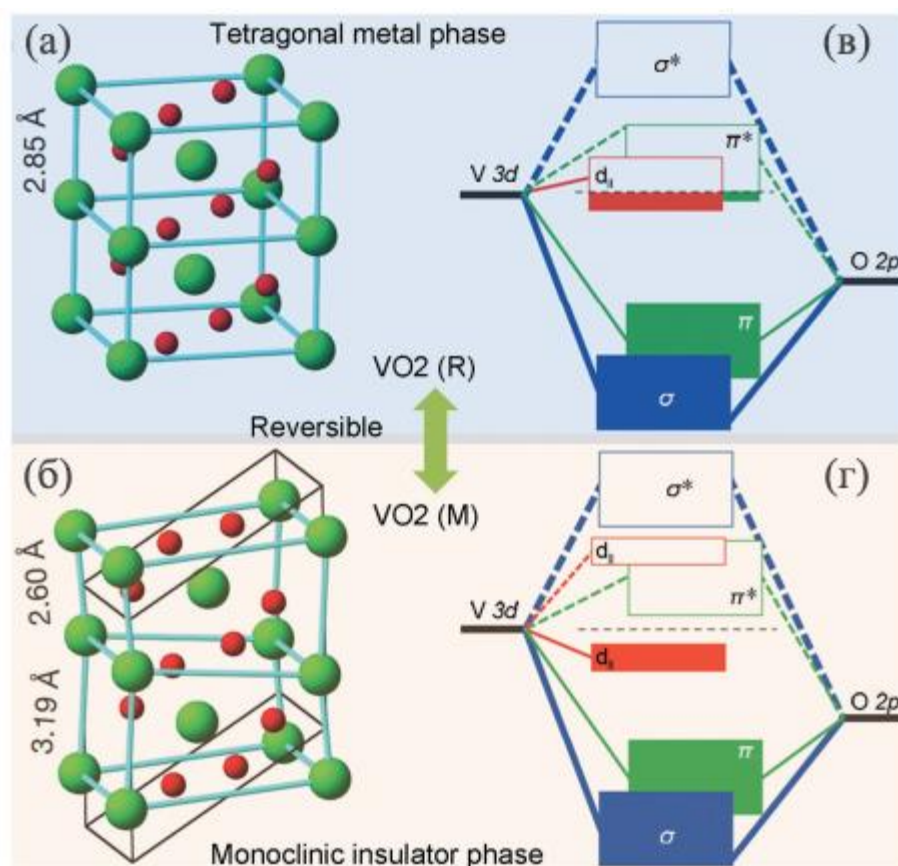


Рис. 4. Схема кристаллической и зонной структуры VO₂(R) (а, в) и VO₂(M) (б, г). Рисунок взят из [96], источниками схем кристаллических структур является [98], схем зонных структур - [99]

Многие из приведенных в Табл. 2 полиморфных модификаций диоксида ванадия являются метастабильными и необратимо переходят в VO₂(M) при термической обработке. Так, VO₂(B), как правило, начинает переходить в VO₂(M) при температуре 400°C, VO₂(D) – при нагреве до 300°C и выше [96]. Рассматривая переход между искаженной рутильной и рутильной модификациями, можно отметить, что на его температуру влияют различные факторы, например, с ростом количества кислородных вакансий наблюдается понижение температуры [100], как и с уменьшением размера наночастиц [101].

Большинство возможностей практического применения диоксида ванадия связано именно с переходом металл-диэлектрик, поэтому самой востребованной модификацией является VO₂(M), однако VO₂(B) также интересна с практической точки зрения благодаря своей слоистой структуре, способствующей интеркаляции

большого числа ионов. За счет этого данная модификация оксида ванадия(IV) перспективна в качестве катодного материала для литий-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов [94,95].

1.2.2. Оксид ванадия(V)

Помимо уже отмеченного применения в качестве электрохромного материала, V_2O_5 является крайне перспективным материалом в энергетике, а именно в качестве катодного материала различных аккумуляторов – как литий-ионных, так и основанных на поливалентных ионах – и материала для суперконденсаторов [94,102–104]. Кроме того, оксид ванадия(V) является востребованным компонентом катализаторов, в частности, в таких процессах как окисление SO_2 до SO_3 , окисление нафталина и орто-ксилола до фталевого ангидрида и т.д. [105]. Также пентаоксид ванадия перспективен как чувствительный компонент хеморезистивных газовых сенсоров, в т.ч. на летучие органические соединения [106]. Вдобавок к перечисленным областям применения, V_2O_5 рассматривается как возможный материал для органических светодиодов и фотоэлементов [107,108].

Оксид ванадия(V), как правило, кристаллизуется в весьма стабильной ромбической фазе (Табл. 3). Данный оксид имеет слоистую структуру, где слои удерживаются в основном слабыми Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями [103]. Слои пентаоксида образованы искаженными пирамидами с квадратными основаниями, в вершинах которых находятся атомы кислорода, а в центре – ванадия. В структуре слоя пирамиды имеют грани и вершины, а между слоями существует слабая связь между ванадием и кислородом, находящимся в вершине пирамиды соседнего слоя [103] (Рис. 5). Именно слоистая структура и делает V_2O_5 крайне удобным для интеркаляции различных ионов, что в свою очередь важно для аккумуляторов, суперконденсаторов и электрохромных материалов.

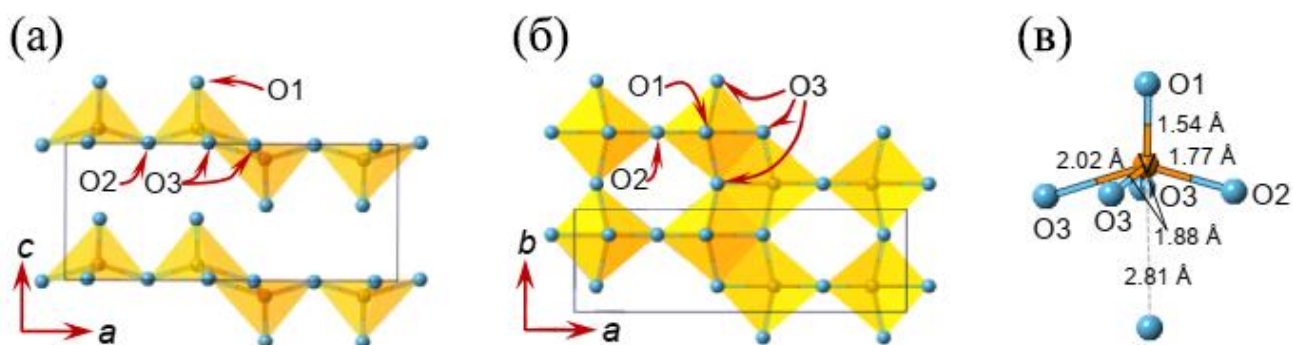


Рис. 5. Структура ромбического V_2O_5 : а – вид в ас плоскости, б - вид в ба плоскости, в – координационное окружение атома ванадия. Обведенная в рамку область соответствует кристаллической ячейке. Атомы кислорода - голубые, атомы ванадия – оранжевые [103]

Таблица 3. Характеристики ромбической модификации V_2O_5 [104,109,110]

Пространственная группа	$R\bar{3}m$
a, Å	11,512
b, Å	3,564
c, Å	4,368
Плотность, г/см ³	3,35
Температура плавления, °С	680

1.2.3. Оксид вольфрама(VI)

Оксид вольфрама, как уже было продемонстрировано в разделе 1.1.4, является самым востребованным электрохромным материалом среди оксидов переходных металлов. Кроме того, он является перспективным фотокатализатором для расщепления воды [111], фотохромным материалом [112], материалом для фотодетекторов [113], резистивной памяти с произвольным доступом [113], газовых сенсоров [112,114], литий-ионных аккумуляторов [115] и т.д.

Оксид вольфрама(VI) обладает сравнительно большим числом кристаллических модификаций. Известны низкотемпературная (до 230 К) моноклинная ϵ -модификация, триклинная δ - WO_3 , моноклинная γ - WO_3 (основная

модификация, встречающаяся при комнатной температуре), ромбическая β - WO_3 , тетрагональная α - WO_3 [116] и кубическая модификация [117]. Все эти модификации образованы октаэдрами WO_6 с общими вершинами и ребрами [117]. Помимо них выделяют гексагональную модификацию h - WO_3 , которая также состоит из октаэдров с общими вершинами, но имеет гексагональные и тригональные туннели в плоскости ab , благоприятные для интеркаляции небольших ионов, таких как H^+ или Li^+ [117]. В Табл. 4 приведены параметры для основных модификаций WO_3 .

Таблица 4. Параметры кристаллической решетки различных модификаций WO_3 [118–121]

Модификация	a, Å	b, Å	c, Å	β , °	Объем ячейки, Å ³	Пространственная группа
γ - WO_3	7,3	7,53	7,689	90,89	422,6057	$P 2_1/c$
β - WO_3	7,361	7,574	7,762	90	432,7	$Pbcn$
h - WO_3	7,298	7,298	7,798	90	359,6884	$P6/mmm$

Многие полезные свойства оксида вольфрама объясняются кислородными вакансиями в нем [117,122]. WO_3 может сильно отклоняться от стехиометрии по кислороду; нестехиометрия может достигать до $\text{WO}_{2,72}$ ($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) [122]. Кислородные вакансии в WO_3 бывают трех разновидностей, каждая из которых анизотропная: $\text{W}^{6+}/\text{V}_\text{O}(2\bar{e})/\text{W}^{6+}$ (два электрона в ловушке вдоль оси x), $\text{W}^{4+}/\text{V}_\text{O}(0\bar{e})/\text{W}^{6+}$ (по оси y), $\text{W}^{5+}/\text{V}_\text{O}(0\bar{e})/\text{W}^{5+}$ (по оси z) [117]. Предположительно, уровни дважды заряженных вакансий находятся в зоне проводимости, а остальные – в запрещенной зоне [117].

1.3. Методы синтеза наноразмерных оксидов ванадия и вольфрама

1.3.1. Золь-гель технология

Пентаоксид ванадия является одним из классических примеров оксидов металлов, получаемых золь-гель методом, наряду с оксидами кремния, титана, алюминия. Так, Жак Ливаж, один из основоположников золь-гель метода, уделял много внимания оксиду ванадия(V) [123–125]. Он выделял две основные модификации золь-гель синтеза V_2O_5 : через конденсацию ванадиевой кислоты и через гидролиз алкоксидов [124]. В первом случае происходит конденсация при пропускании растворов ванадатов через катионообменные смолы при понижении рН до ~ 2 , в результате чего образуются ленты длиной порядка 100 нм, шириной 10 нм и толщиной 1 нм. В случае гидролиза алкоксидов $VO(OR)_3$ (как правило, OR от изопропанола или 2-метил-2-бутанола) в зависимости от полноты протекания процесса, определяющейся соотношением $h = (H_2O)/(V_2O_5)$, дает либо также образованный нанолентами гель ($h > 10$), только менее упорядоченный, либо (при $h \sim 1$) ещё менее организованную структуру с большим количеством сохраняющихся алкоксильных групп. При гидролизе алкоксидов $VO(OR)_3$, независимо от h , из-за влияния органических компонентов образуется более оксид, содержащий порядка 10% катионов V^{4+} , из-за чего тонкие пленки, нанесенные погружением или вращением подложки, нередко обладают бледно-зеленым цветом. Также Ливаж обращает внимание на то, что при получении пленок (теми же методами погружения или вращения подложки) пентаоксида ванадия из алкоксидов наблюдается гораздо лучшая (по сравнению с нанесенными из водных систем) адгезия к подложкам на основе оксида кремния, т.к. при гидролизе прекурсоров алкоксильные фрагменты взаимодействуют с группами Si-OH на поверхности подложки [124]. Кроме того, для пленок, нанесенных из алкоксидных прекурсоров, отмечался более высокий оптический контраст при измерении электрохромных свойств, чем при получении из ванадиевой кислоты [124,126]. Соответственно, при получении оксида ванадия(V) и пленок на его основе до сих

пор часто используется золь-гель метод, основанный на гидролизе алкоксидов ванадия [127–129].

Помимо проведения гидролиза в спиртовом растворе индивидуального прекурсора встречаются и методики, включающие добавление других реагентов, которые влияют на морфологию продукта за счет интеркаляции между слоями оксида уже после гидролиза, образования аддукта с алкоксидным прекурсором, или выступая в роли ПАВ, а также методики с гидротермальной обработкой продукта гидролиза [130,131]. Так, в работе [131] к раствору изопропоксида ванадила в абсолютном этаноле добавляли различные амины, формировавшие аддукт с алкоксидом и выступавшие в качестве ПАВ после инициирования гидролиза, затем следовала гидротермальная обработка реакционной системы при 180°C (от 2 до 7 дней). Амины выступали в роли темплата при гидротермальной обработке: после их удаления образовывались полые нанотрубки (в случае 4 и более атомов углерода для алкильных первичных аминов и 14-20 атомов углерода для α,ω -диаминов; при 12 атомах углерода в случае диаминов образовывались волокна, при 4 – пластины неопределенной формы) длиной 3-10 мкм, с внутренним диаметром порядка 45 нм, внешним – 80 нм, собирающиеся в связки. Причем исследователями было показано, что от размера углеродной цепи в амине прямо пропорционально зависит межслоевое расстояние в стенках нанотрубок. Следует также отметить, что нанотрубки оксида ванадия содержат очень большое количество ионов V^{4+} , колеблющееся в интервале 32-66%. Нанотрубки, полученные таким образом, могут собираться помимо связок в сферы, образуя структуры, напоминающие морских ежей [132]. Помимо аминов, для интеркаляции в гель использовались и различные тиолы (1-октадекантиол, 1-додекантиол) [130,133], что после гидротермальной обработки приводит к образованию достаточно симметричных структур, в поперечном сечении имеющих вид шестиконечной звезды.

Методика, основанная на конденсации ванадиевой кислоты в результате пропускания ванадатов (как правило, метаванадата аммония или натрия) через катионообменную смолу, применяется не менее широко [134–136]. Однако следует отметить, что в данном случае нередко проводится старение геля на протяжении 1-

2 недель, чего не требуется для гелей, формирующихся при гидролизе алкоксидов. Помимо образования и конденсации ванадиевой кислоты с помощью катионообменной смолы возможно инициировать этот процесс при понижении pH, как в работе [137], где к раствору метаванадата аммония была добавлена уксусная кислота. Там же показано, что интеркаляция различных органических соединений (в [137] – 1-гексадециламина) возможна и в структуру образованного данным способом геля. При дальнейшей гидротермальной обработке от 12 ч до 7 суток при 180°C в данном случае образовывались квадратные частицы $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ с длиной стороны 1,8-4,4 мкм и толщиной 200-500 нм, а после 10 суток обработки – крестообразные микрочастицы VO_x (авторы приводят фазу $\text{V}_{0,87}\text{O}_2$). Авторы работы утверждают, что образование микродисперсного продукта с частицами квадратной формы вместо нанодисперсного порошка, состоящего из нанотрубок, объясняется тем, что в ходе гидротермальной обработки амин вытесняется из слоев геля катионом аммония. Тем же можно объяснить и образование ванадата со смешанными степенями окисления ванадия вместо оксида. Таким образом, видно, что использование ванадата в качестве прекурсора для золь-гель синтеза нанодисперсного оксида ванадия без пропускания через катионообменную смолу может значительно влиять на состав, морфологию и дисперсность продукта из-за присутствия в растворе катионов из соответствующей части метаванадата.

Также для золь-гель синтеза оксидов ванадия применяется реакция V_2O_5 с перекисью водорода в водном растворе. Сначала происходит растворение оксида с образованием пероксокомплексов, которые постепенно разлагаются с выделением ванадин-катиона VO_2^+ и оксоанионов ванадия, начинающие конденсироваться и формировать гель [138]. Сам гель при этом может иметь разную структуру в зависимости от условий, например, Фонтено и коллеги отмечали, что слоистый гель образуется при перемешивании в ходе процесса, а в остальных случаях образуются значительно менее упорядоченные структуры [139]. Формирующиеся порошки могут иметь вид тонких листов размером около 200 нм [140] или наностержней схожей длины [141]. Данный метод применялся для синтеза VO_2 в работе [142] – гель для восстановления V^{5+} до V^{4+} подвергался гидротермальной

обработке после добавления гидразина (220°C , 24 ч; однако гель сразу при добавлении гидразина поменял цвет на зелёно-черный). Полученный в результате порошок состоял из сферических наночастиц размером 20-50 нм.

Наконец, часто встречается четвертая модификация золь-гель синтеза оксида ванадия(V), связанная с его же невысокой температурой плавления (681°C). Так, V_2O_5 расплавляют, после чего расплав выливают в дистиллированную воду при перемешивании. В результате образуется золь коричневого или темно-красного цвета [40,143–145], спустя несколько суток трансформирующийся в гель [146]. Частицы ксерогеля имеют в основном форму нановолокон, нередко длиной более нескольких сотен нанометров [145–147], однако покрытие, нанесенное погружением кремниевой подложки в полученный таким образом золь, после 1,5 ч термообработки в азоте при 500°C , в ходе которой V_2O_5 восстанавливается до VO_2 , было образовано лишь слегка вытянутыми округлыми частицами со средним размером 60 нм [143].

Что касается золь-гель синтеза диоксида ванадия, то, как правило, он сводится к получению золь-гель методом V_2O_5 , который затем восстанавливается до VO_2 при термообработке в инертной или восстановительной атмосфере [142,143,148–150]. В литературе есть крайне редкие примеры, когда для золь-гель синтеза VO_2 использовались соединения ванадия(IV), т.е. минуя пентаоксид в качестве промежуточного продукта. Так, в работе [151] в качестве прекурсора использовался тетрабутоксид ванадия(IV), подвергавшийся гидролизу, а в статье [152] прекурсором являлся ацетилацетонат ванадила $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$, который смешивали с 95%-м метанолом при ультразвуковом воздействии, длившемся 1 ч. Полученная смесь после выдержки в течение 24 ч или без выдержки наносилась на кремниевые подложки. После сушки данные образцы подвергались термообработке в смеси 95% N_2 -5% H_2 при 550°C на протяжении 30 мин, и затем дополнительной термообработке при различных температурах и в среде различных газов. Авторы приводят рентгенограмму высушенного покрытия, нанесенного из выдержанного 24 ч раствора ацетилацетоната ванадила, на которой появляются дополнительные по сравнению с чистым ацетилацетонатом рефлекссы, относимые

исследователями к ромбической фазе VO_2 ; таким образом, хотя в случае не выдерживаемого прекурсора диоксид ванадия образуется явно в результате разложения комплекса при прокаливании, можно предположить, что чистый ацетилацетонат ванадила может выступать в роли прекурсора при золь-гель синтезе оксида ванадия(IV) – авторы, хотя и не отметили образования коллоидной системы, относят примененную ими методику к золь-гель методам [152].

В случае золь-гель синтеза оксида вольфрама(VI) можно также выделить несколько основных подходов. Наиболее часто используемый в последнее время подход основан на использовании в качестве прекурсора пероксовольфрамовой кислоты, получаемой при реакции металлического вольфрама с концентрированным раствором перекиси водорода [153–158]. При этом растворы прекурсоров сохраняют стабильность при длительном хранении [156], а непосредственно оксид образуется после нанесения покрытия (методами погружения [155] либо вращения [153,154,156] подложки) и прокаливания, либо после выдержки водного или водно-спиртового раствора при 80-100°C на протяжении 1 ч [156,157], либо после продувания воздухом при комнатной температуре и дальнейшем прокаливании [153]. Анализ кристаллической структуры образующихся при этом порошков показывает, что в первом случае образуется фаза $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, имеющая гексагональную структуру [157], а в последнем (без прокаливании) образуются кристаллы пероксосоединения вольфрама [153]. Пленки оксида вольфрама, полученные с использованием пероксовольфрамового прекурсора, образованы несколько вытянутыми частицами длиной 100-200 нм [155,157]. Существуют примеры, когда данную методику совмещают с гидротермальной обработкой. Так, в работе [158] кристаллы пероксосоединения вольфрама, сформировавшиеся после сушки раствора прекурсора, растворяли в воде и подвергали 2-6 ч гидротермальной обработки при 180°C в присутствии разного количества соляной кислоты. Было установлено, что в отсутствие соляной кислоты образуется $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ с ромбической структурой, однако с ростом длительности обработки наблюдается появление фазы моноклинного WO_3 , при невысокой концентрации кислоты (0,3 М HCl) образуется

только орто- $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, а при высокой (3,0 М) – только моноклинный WO_3 . При этом для разных форм гидратированного и негидратированного оксида вольфрама характерны разные формы частиц, а микрофотографии РЭМ в работе [158] показывают, что если в случае высокой концентрации HCl при гидротермальной обработке образуются только прямоугольные нанопластины толщиной порядка 20 нм и длиной 100-200 нм, характерные как раз для моноклинной фазы WO_3 , а в случае 0,3 М HCl – только наностержни (длина ~ 116 нм, ширина ~ 40 нм), характерные для орто- $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, то при отсутствии кислоты образуется смесь частиц обеих форм даже для минимального времени гидротермальной обработки. Кроме того, в рамках подхода, при котором в качестве прекурсора используется пероксвольфрамовая кислота, встречается методика, где прекурсор получают не при реакции металлического вольфрама с перекисью водорода, а при реакции с солью. Например, в работах [159,160] сначала в воде растворяли вольфрамат натрия и оксалат аммония (в качестве ПАВ), полученный раствор подкисляли добавлением HCl , и после этого добавляли перекись водорода. Затем наносили пленки на различные подложки при их погружении в раствор при температуре 85°C , причем перед этим в раствор добавляли пропанол или этанол [159]. После прокаливании при 500°C независимо от спирта образовался моноклинный WO_3 . При использовании пропанола покрытия состояли из наночастиц размером 20-100 нм и агломератов длиной около 2 мкм, в случае же этанола – из субмикронных (200-1000 нм) пластинок. Разницу между покрытиями авторы объясняли большими восстановительными свойствами и диэлектрической постоянной этанола по сравнению с пропанолом, из-за чего в этаноле, с одной стороны, раньше начинается формирование оксида вольфрама, с другой стороны, выше энергетический барьер для агломерации частиц [159].

Второй подход при золь-гель синтезе WO_3 более классический, основанный на гидролизе алкоксидов вольфрама (VI). Как правило, алкоксиды синтезируют путем растворения WCl_6 в безводных спиртах, таких как этанол [161,162], изопропанол [163] или бензиловый спирт [164]. При этом образуется желтый раствор, который вскоре меняет окраску на синюю, что связано с частичным

восстановлением W^{6+} до W^{5+} [162]. При гидролизе образуется аморфный гидратированный оксид, для которого характерны несколько вытянутые образования длиной порядка 100 нм [163]. В то же время, даже очень краткая термообработка – например, выдержка в течение 5 мин при 450°C – приводит к кристаллизации, как правило, моноклинной модификации WO_3 [161], причем в случае такой невысокой длительности прокаливания образуются наночастицы размером 20 нм [161]. Данная методика также иногда совмещается с сольвоотермальной обработкой: в работе [164] алкоколят вольфрама, растворенный в бензиловом спирте, двое суток выдерживался при температурах $100\text{-}175^{\circ}\text{C}$. Необходимо также отметить, что это ниже температуры кипения бензинового спирта (205°C). Обработка при 100°C приводит к образованию прямоугольных нанопластин с длиной стороны от 30 до 100 нм, по данным электронной дифракции, имеющих кристаллическую структуру ромбического гидрата $WO_3 \cdot H_2O$, причем данные частицы, по данным ПЭМ высокого разрешения, состоят из ещё более мелких кристаллитов размером всего несколько нанометров. Также данная работа интересна тем, что в ней изучается влияние добавления мезилата дефероксамина в качестве агента, влияющего на микроструктуру получаемого оксида вольфрама. Так, 48 ч обработки раствора алкооксида вольфрама в присутствии данной соли при 100°C приводит к образованию тонких и сравнительно коротких нанонитей с гексагональной упаковкой, и с ростом температуры происходит все большее оформление данной микроструктуры. При 175°C уже четко видны волокна длиной 200-600 нм и шириной 10-20 нм, состоящие из 5-10 более тонких нитей. Согласно данным электронной дифракции, данные нановолокна имеют кристаллическую структуру $W_{18}O_{49}$ [164].

Золь-гель синтез наноразмерного WO_3 , как и в случае V_2O_5 , может быть осуществлен при пропускании вольфраматов через катионообменную смолу с последующей конденсацией образующейся вольфрамовой кислоты [165,166]; в отсутствии стабилизаторов поликонденсация приводит к образованию коллоидной системы за 1 день [165]. В результате получается аморфный оксид вольфрама, при прокаливании кристаллизующийся в виде моноклинной модификации.

Гидротермальная обработка растворов вольфрамовой кислоты, полученной при пропускании через катионообменную смолу, также встречается в литературе. Так, в работе [167] показано, что 2 ч обработки при 100°C приводят к формированию высокодисперсного порошка $WO_3 \cdot 0,33H_2O$, повышение же температуры обработки до 200°C вызывает кристаллизацию моноклинной фазы WO_3 с частицами прямоугольной формы и размерами больше 1 мкм.

Наконец, можно выделить четвертую модификацию золь-гель метода синтеза оксида вольфрама, напоминающую химическое осаждение. Примером является работа [168]. Исследователи добавляли к водному раствору вольфрамата натрия молочную кислоту (в качестве ПАВ, а также, возможно, в качестве восстановителя), после чего раствор начал приобретать желтую окраску. Затем к смеси добавляли 2,5 М раствор HCl до достижения pH 1,0. Авторы описывают, как после этого постепенно происходит образование геля в системе. Практически ту же самую методику (тоже наблюдалось образование геля) использовали авторы работ [169,170]. Далее во всех трех указанных работах, полученный гель переносили в автоклавы и подвергали гидротермальной обработке. Как правило, гидротермальная обработка приводила к образованию прямоугольных нанопластин ромбического $WO_3 \cdot H_2O$ с длиной стороны 200-300 нм и толщиной менее 100 нм. При длительности обработки 6 и 12 ч при 120°C образовывался чистый гидрат, при 24 ч – смесь гидрата с моноклинным WO_3 , а при 6 ч обработки при 180°C образовывалась чистая моноклинная фаза триоксида вольфрама [170]. Из приведенной литературы видно, что эта методика часто используется совместно с гидротермальной обработкой (молочную кислоту добавляют с учетом этого этапа), и только в одной из упомянутых работ методика названа золь-гель синтезом [168]. Однако, в данном случае явно происходит конденсация вольфрамовой кислоты (образующейся при добавлении к раствору соли соляной кислоты) с образованием коллоидной системы, из-за чего используемый подход можно отнести к золь-гель технологии получения оксида вольфрама(VI).

1.3.2. Гидротермальный метод

Гидротермальный синтез широко распространен для получения без промежуточных продуктов как VO_2 , так и V_2O_5 . В обоих случаях в качестве прекурсоров, как правило, используют соединения ванадия(V), нередко в присутствии органических реагентов, выступающих в структурообразующей роли и как восстановители. Так, в случае гидротермального синтеза VO_2 в работах [171–173] в качестве прекурсора выступал метаванадат аммония NH_4VO_3 , в статьях [172,174,175] – пентаоксид ванадия. В исследовании [171] к водному раствору прекурсора была добавлена муравьиная кислота и проведены эксперименты с добавлением и без добавления блок-сополимера полиэтиленоксид-полипропиленоксид-полиэтиленоксид. Режим гидротермального синтеза при этом был следующий: 48 ч обработки при температуре 180°C . В результате были получены образования VO_2 , в поперечном сечении имеющие форму шестиконечной звезды (или снежинки) и напоминающие фрукт карамболу (за исключением того, что в сечении карамбола представляет собой пятиконечную звезду), при этом листы, образующие «лопасти» агрегломератов, имели толщину 100-200 нм, диаметр агломератов достигал 1,5 мкм. Влияние добавки блок-сополимера проявлялось в том, что в его отсутствии формировались значительно менее гомогенные по размерам и менее оформленные листы и шестиконечные агломераты, а также отмечалось присутствие разрозненных волокон и листов [171]. Работа [173] интересна тем, что в ней помимо фазы $\text{VO}_2(\text{B})$, как правило, образующейся в результате гидротермального синтеза оксида ванадия(IV), были определены условия кристаллизации другой моноклинной фазы – $\text{VO}_2(\text{D})$. В данном исследовании в водном растворе ванадата аммония была также растворена щавелевая кислота, время гидротермального синтеза варьировалось от 1 до 18 ч, а температура – от 160°C до 220°C . Было установлено, что $\text{VO}_2(\text{B})$ склонен образовываться преимущественно при более низких температурах ($160\text{-}180^\circ\text{C}$) и при более низкой длительности синтеза (1-9 ч при 200°C), в то время как кристаллизации $\text{VO}_2(\text{D})$ способствуют более жесткие условия проведения синтеза.

Также было показано, что условия гидротермальной обработки влияют и на микроструктуру получаемого порошка: при более низких времени и температуре образуются наностержни и нанолисты (например, при 1 ч обработки при 200°C формируются наностержни $\text{VO}_2(\text{B})$ длиной 600 нм, шириной 160 нм и толщиной 30-50 нм), при более высоких – агрегломераты, по форме напоминающие огурцы и плод карамболы. Кроме того, исследователями в [173] было продемонстрировано и влияние массовой доли прекурсора в растворе. Так, обработка при 200°C на протяжении более 18 ч в случае 2,8% приводит к образованию нанолистов $\text{VO}_2(\text{B})$, 5,1% – смеси фаз $\text{VO}_2(\text{A})$ и $\text{VO}_2(\text{D})$ в виде агрегломератов, напоминающих формой плоды грецкого ореха, а при массовой доле NH_4VO_3 10% формируются огурцеобразные агрегломераты $\text{VO}_2(\text{D})$.

Что касается V_2O_5 как прекурсора оксида ванадия(IV), то в работе [175] к нему в качестве восстановителя и структурообразующего агента добавляли нестандартный органический реагент, а именно 1,2-циклогександиол в различных мольных соотношениях к пентаоксиду. Режим гидротермального синтеза во всех случаях был следующим: 4 суток при 180°C. В результате при мольном отношении 1,2-циклогександиол: $\text{V}_2\text{O}_5 = 1:1$ был получен порошок $\text{VO}_2(\text{B})$ без примесей, при отношении 0,03:1 – ромбический $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$, а при промежуточных отношениях 0,5:1 и 0,25:1 – смесь двух указанных фаз. Для всех полученных таким образом порошков характерно образование анизотропных частиц в виде волокон, длина и ширина которых для VO_2 составляли, соответственно, 2-5 мкм и 50-80 нм, а для $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ – до нескольких десятков микрометров и 60-90 нм. При этом размеры кристаллитов, рассчитанные по формуле Шеррера, составили 60 и 81 нм, соответственно. Однако в случае мольного отношения 1,2-циклогексан: $\text{V}_2\text{O}_5 = 0,25:1$ помимо волокон и их агрегломератов сформировались и пластины, состав и причину формирования которых авторы, к сожалению, не описывают в данной статье. Работа [174] выделяется на фоне других исследований тем, что в ней авторам удалось синтезировать гидротермальным методом сразу диоксид ванадия со структурой рутила – $\text{VO}_2(\text{R})$. Это интересное достижение, поскольку именно обратимый переход между фазами $\text{VO}_2(\text{M})$ (обычно существующей при комнатной

температуре) и $\text{VO}_2(\text{R})$ (обладает металлической проводимостью и существует обычно при температурах выше 70°C) обуславливает термохромные свойства оксида ванадия(IV) и привлекает интерес исследователей к VO_2 ; в итоге получаемые при гидротермальном синтезе фазы $\text{VO}_2(\text{B})$, $\text{VO}_2(\text{D})$ и $\text{VO}_2(\text{A})$, как правило, подвергаются дополнительной термообработке с целью получения фазы $\text{VO}_2(\text{M})$. В данном же случае этого шага удастся избежать. Для гидротермального синтеза в [174] к водной дисперсии пентаоксида ванадия добавляли щавелевую кислоту, а затем проводили обработку в автоклаве на протяжении 7 дней при 240°C . Полученный в результате осадок состоит из смеси фаз $\text{VO}_2(\text{A})$ и $\text{VO}_2(\text{M})$, а при допировании диоксида ванадия 4 ат.% вольфрама путем добавления к реакционной системе вольфрамовой кислоты образуется чистый порошок $\text{VO}_2(\text{R})$. Столь высокие длительность и температура гидротермальной обработки приводят к формированию смеси частиц различной формы, а именно стержней длиной до 800 нм и шириной 200-300 нм, образованных из них шестиугольных агломератов, напоминающих в поперечном сечении снежинки, и несколько округлых частиц неправильной формы размером более 1 мкм.

В работе [172] в качестве прекурсоров использовали как V_2O_5 , так и NH_4VO_3 , исследуя влияние различных кислот (лимонной и щавелевой) в качестве восстановителей при варьировании их концентрации, на синтез оксида ванадия(IV). При этом температура гидротермального синтеза варьировалась от 160 до 180°C , а время – от 6 до 24 ч. Независимо от того, какие прекурсор и органическая кислота (и концентрация кислоты) использовались, выдержка 24 ч при 160°C привела, по мнению авторов, к получению смесей различных оксидов ванадия (V_2O_3 , V_4O_7 , V_6O_{13} и V_3O_7). Придя к выводу, что температура и время выдержки оказывают большее влияние на состав продукта, чем остальные факторы, исследователи повысили температуру гидротермального синтеза до 180°C и рассмотрели влияние длительности эксперимента на фазовый состав продукта при использовании V_2O_5 в качестве прекурсора и щавелевой кислоты в качестве восстановителя. При 6-8 ч обработки в основном образовывалась фаза V_6O_{13} , а при 12 ч и более – $\text{VO}_2(\text{B})$. Рост длительности обработки с 12 до 24 ч не

ведет к заметному укрупнению ОКР, средний размер которых составил $29,0 \pm 7,3$ нм и $30,1 \pm 6,7$ нм, соответственно, однако ведет к укрупнению образующихся стержней, средняя длина которых увеличилась с 651 ± 104 до 1136 ± 127 нм; средняя ширина при этом осталась примерно той же – 401 ± 38 (при 12 ч) и 407 ± 41 нм (при 24 ч). При 8 ч гидротермальной обработки наблюдались такие же оформленные стержни, как и при более длительных синтезах, средние размеры которых совпадали с полученными в результате 12 ч синтеза. Однако при 6 ч образуется смесь анизотропных частиц (похожих на начинающие формироваться стержни) с округлыми наночастицами неопределенной формы.

По аналогии с работой [131], в которой нанотрубки VO_x получали совмещением золь-гель и гидротермального методов, аналогичного результата можно добиться и при использовании обычного гидротермального синтеза, что показано в [176]. В качестве прекурсоров оксида ванадия использовали смешанные между собой V_2O_5 и V_2O_4 , а в качестве структурообразующих агентов – гексадециламин, октадециламин и додециламин. Водные дисперсии данных компонентов подвергали гидротермальной обработке при температуре 180°C на протяжении 3 дней. В результате образовались нанотрубки VO_x с внешним диаметром от 40 до 100 нм и внутренним от 30 до 40 нм, собранные в связки; длина нанотрубок при этом составляла от 10 до 25 мкм. Авторы в своей работе отмечают, что для формирования нанотрубок VO_x считались необходимыми следующие условия: восстановление V^{5+} до V^{4+} и интеркаляция аминов с длинной углеродной цепочкой между слоями оксида, а также предполагалось, что необходимо использование оксида с заранее сформированной в результате золь-гель синтеза микроструктурой. Соответственно, своим исследованием Шарма и др. [176] показали, что нанотрубки VO_x можно формировать при гидротермальных условиях без предварительных шагов, главное – присутствие аминов с длинным углеродным скелетом, которые образуют ионные пары с анионами ванадатов с различными степенями окисления ванадия и способствуют конденсации в слоистый оксид VO_x ; наличие же именно длинных органических цепей приводит к закручиванию слоев в ходе конденсации и образованию именно нанотрубок, а не наностержней.

Как уже было отмечено выше, при гидротермальном синтезе V_2O_5 применяются в основном те же прекурсоры, что и в случае VO_2 , хотя соли ванадиевой кислоты встречаются чаще. Так, примерами использования в этой роли метаванадата аммония являются работы [177–181], а пентаоксида ванадия – работы [182,183]. В исследовании [178] NH_4VO_3 подвергался гидротермальной обработке при $180^\circ C$ на протяжении 24 ч при $pH \sim 4$, причем низкий pH достигался добавлением разбавленных уксусной либо серной кислот. В результате при использовании серной кислоты образовались наноленты, а в присутствии уксусной – ленты с загнутыми длинными краями, похожие на полутрубки и названные авторами наносвертками. Структуры были анизотропные, с длиной порядка десятков микрометров, ширина и толщина нанолент составляли 100-150 нм и 20-30 нм, диаметр наносвертков – 100-250 нм. Полученные оксиды содержали довольно большое количество воды (примерные формулы по расчетам авторов - $V_2O_5 \cdot 0,9H_2O$ для нанолент и $V_2O_5 \cdot 0,6H_2O$ для наносвертков) и имели моноклинную кристаллическую структуру. При прокаливании ($500^\circ C$ 3 ч) происходит потеря воды и смена кристаллической структуры на ромбическую, из-за чего претерпевает изменения и микроструктура порошков: ленты разрушаются, а свертки изгибаются, их загнутые края становятся несколько рваными. Образование наносвертков в присутствии уксусной кислоты авторы [178] объясняют её интеркаляцией между слоями формирующегося твердого оксида ванадия(V) вместе с катионами гидроксония, в то время как в присутствии серной кислоты между слоями оксида интеркалирован только ион гидроксония. В исследовании [179] изучен гидротермальный синтез V_2O_5 из метаванадата аммония в присутствии различных ПАВ, а именно додецилсульфата натрия, цетилтриметиламмония бромид, додецилбензолсульфоната натрия и поливинилпирролидона. Также в реакционных смесях (в качестве растворителя выступала смесь вода-этанол с объемной долей этанола 30%) поддерживалось значение $pH \sim 2-3$ при добавлении концентрированной азотной кислоты. Гидротермальный синтез осуществлялся при $180^\circ C$ на протяжении 24 ч. В результате были получены порошки зеленого цвета, по данным рентгенофазового анализа, состоящие из ромбической фазы V_2O_5 . Из

реакционной системы без ПАВ образовались крупные стержневидные агломераты субмикронного и более размеров. В присутствии додецилбензолсульфоната натрия агломераты укрупнились, стали обладать более четкой прямоугольной формой, распределение по размерам стало более узким. Использование других ПАВ привело к значительному уменьшению размеров агломератов. Самые мелкие частицы наблюдались в случае цетилтриметиламмония бромида – их размеры варьировались от 50 до 140 нм, частицы и агломераты с наиболее узким распределением по размерам – в случае цетилтриметиламмония бромид и додецилбензолсульфоната натрия. Работа [180] – пример гидротермального синтеза V_2O_5 с иерархической микроструктурой, а именно образованного микросферами (диаметр ~ 8 мкм), состоящими из заостряющихся к концу нанопроволок шириной 20-25 нм. Такой результат наблюдается при обработке ванадата аммония в воде в присутствии щавелевой кислоты, причем температура и время обработки сравнительно невысокие: 150°C и 0,5-5 ч. В зависимости от длительности синтеза сначала образуются собранные в веер нанопроволоки (30 мин), которые организуются в микросферы (40 мин-1 ч) (авторы сравнивают их форму с комками шерсти, хотя другие исследователи для похожих сфер отмечали сходство с морскими ежами [132] и цветами [184]). При дальнейшем увеличении времени гидротермальной обработки происходит сшивка между соседними нанопроволоками с образованием тонких стенок. Непосредственно после синтеза продукт представляет собой ванадиевую бронзу $NH_4V_4O_{10}$, однако после прокаливании с образованием ромбического V_2O_5 (при температурах выше 360°C) микроструктура сохраняется, хотя размеры отдельных нанопроволок увеличиваются из-за агрегации соседних частиц друг с другом. Термообработка порошка при 400°C в течение 5 ч приводит к дальнейшему укрупнению нанопроволок, а при 500°C помимо утолщения частиц наблюдаются нарушения в иерархической структуре: если при меньших температурах все нанопроволоки были ориентированы строго от центра микросферы, то в данном случае наблюдается более хаотичная ориентация, а общая удельная площадь поверхности значительно сокращается по сравнению с термообработанным при 360°C

порошком ($5,01 \text{ м}^2/\text{г}$ для 500°C и $14,72 \text{ м}^2/\text{г}$ для 360°C). Подобная микроструктура наблюдается и при наращивании ванадийсодержащего продукта на стальной сетке из того же прекурсора и при таких же условиях, хотя вместо микросфер наблюдается образование пучков нанопроволок [185].

Для пентаоксида ванадия возможно получение нанотрубок без прокаливания подобных частиц VO_x . Примером является работа [182], в которой гидротермальным методом были получены сферические кластеры нанотрубок V_2O_5 на углеродных волокнах. Для этого сначала волокна покрывали тонким слоем оксида ванадия методом лазерного напыления (мишень – V_2O_5). Нанесенный таким образом оксидный слой служил в качестве затравки при дальнейшем гидротермальном синтезе нанотрубок при обработке водной дисперсии V_2O_5 в присутствии 1-гексадециламина и углеродных волокон с покрытием V_2O_5 (режим гидротермальной обработки – 7 суток при 180°C). Полученные в результате нанотрубки имели внешний диаметр около 70 нм, внутренний – 24 нм. Согласно данным РФА, исследователи получили V_2O_5 с моноклинной кристаллической структурой, однако отмечают, что, судя по цвету (темно-зеленый), в продукте есть заметное количество ионов V^{4+} .

При рассмотрении методик гидротермального синтеза триоксида вольфрама можно выделить несколько применяющихся прекурсоров: пероксвольфрамовая кислота [186–188], вольфраматы [189–191], и свежесажженный оксид вольфрама [192–194]. В работе [187] пероксвольфрамовую кислоту получали способом, уже упомянутым в предыдущем разделе: металлический вольфрам растворяли при добавлении пероксида водорода. Полученный в результате раствор подвергали гидротермальной обработке при температуре 180°C . Время синтеза варьировалось от 1 до 96 ч. При длительности обработки 1-4 ч образовывался осадок $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ с ромбической структурой; при 24 ч стало заметно образование моноклинного WO_3 наряду с гидратом, а после 96 ч моноклинная фаза становится основной, хотя примесь $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ещё сохраняется. Порошки в случаях длительности обработки 1-4 ч состоят из микроструктур, образованных крупными шестиугольными листами, растущими в шести направлениях. С ростом времени до

2 ч происходит изменение направления роста частиц на перпендикулярное предыдущим, а при 4 ч имеет место значительное (почти в 10 раз, до ~1 мкм) уменьшение размеров структур, что авторы объясняют изменением pH в растворе. С появлением моноклинной фазы происходит сильное изменение в морфологии: сначала образуются микронных размеров листы (24 ч), видимо, при разрушении агломератов $WO_3 \cdot 0,33H_2O$, которые затем растут до стержней с прямоугольным сечением (96 ч). В случае [188] авторы получали нанодисперсные материалы. В качестве прекурсора использовали пероксвольфрамовую кислоту, полученную при добавлении пероксида водорода к коллоидному раствору, образовавшемуся в результате конденсации свежей вольфрамовой кислоты. Гидротермальный синтез проводили при $160^\circ C$, длительность составляла около 14 ч. Продукт синтеза подвергали сушке и дополнительной термообработке при $500^\circ C$ на протяжении 1 ч. В результате был получен WO_3 с моноклинной кристаллической решеткой, а частицы имели вид наностержней длиной порядка 500 нм и шириной 100 нм с прямоугольным основанием. Помимо данных типичных работ можно отметить исследование [186], в котором гидротермальный синтез происходил в присутствии затравок. Сами затравки были получены при добавлении H_2O_2 к осадку, сформировавшемуся при добавлении HCl к раствору вольфрамата натрия. Образовавшийся золь был нанесен вращением подложки на очищенные подложки (стекло со слоем оксида олова, допированного фтором). Для непосредственно гидротермального синтеза прекурсор был получен аналогичным образом: сначала к раствору Na_2WO_4 добавляли соляную кислоту, затем к полученному осадку добавляли пероксид водорода, а полученный раствор подвергали обработке в автоклаве ($180^\circ C$ 2 ч). Было осуществлено два синтеза: с добавлением и без добавления к раствору пероксвольфрамовой кислоты сульфата натрия. В результате были получены пленки ромбического гидрата $WO_3 \cdot 0,33H_2O$, состоящие из частиц, растущих практически вертикально на подложке. В присутствии Na_2SO_4 частицы имели форму прямоугольных нанопластин с длиной стороны около 200 нм, в отсутствие же соли образовались значительно более утолщенные и укрупненные пластины.

Использование вольфраматов в виде непосредственных прекурсоров при гидротермальном синтезе может приводить как к образованию отдельных наночастиц, так и к формированию иерархических структур. Так, гидротермальная обработка (120°C , 12 ч) раствора вольфрамата натрия в смеси вода-глицерин с добавкой олеиновой кислоты при pH 1,25 (обеспечена добавлением HCl) способствует формированию собранных в стопки прямоугольных нанолистов (толщина ~ 30 нм, длина стороны 200-400 нм) гидрата оксида вольфрама с ромбической решеткой [190], а обработка (180°C , 24 ч) водного раствора вольфрамата натрия при пониженном pH (обеспечивается гидросульфатом натрия) приводит к образованию стержней гексагонального WO_3 [189]. Примером же получения иерархической структуры при использовании вольфрамата натрия является работа [191]. В ней исследователи проводили гидротермальную обработку (160°C , 24 ч) водного раствора вольфрамата в присутствии различных кислот (азотной, соляной и серной), причем отношение количества вещества кислоты к количеству вещества соли не превышало 3. Было установлено, что при использовании азотной кислоты в разных количествах, а также соляной, продукт представляет собой смесь гексагонального WO_3 и ромбического $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$; безводный оксид образуется только в присутствии серной кислоты. При мольном соотношении $\text{HNO}_3:\text{Na}_2\text{WO}_4 = 2$ образовались сферические иерархические структуры диаметром 2-4 мкм, похожие на цветы, состоящие из тонких вытянутых нанолистов с неровными краями (длина ~ 100 -500 нм, ширина ~ 50 -100 нм). Изменение отношения $\text{HNO}_3:\text{Na}_2\text{WO}_4$ оказывает значительное влияние на морфологию продукта. При отношении, равном 1, или в отсутствии кислоты осадок не образуется вообще, при отношении, равном 3, не наблюдается организации в иерархические структуры – происходит только образование наночастиц неопределенной формы. При отношении, равном 1,5, наблюдается начало организации частиц в упорядоченные структуры; таким образом, авторы делают вывод, что именно соотношение $\text{HNO}_3:\text{Na}_2\text{WO}_4 = 2$ является оптимальным с точки зрения самоорганизации частиц. Также было рассмотрено влияние концентрации реагентов (при отношении кислоты к соли, равном 2): в случае 0,003 М раствора

вольфрамата аммония образуются агломераты из нанолистов, не достигающие такой же развитой поверхности, как в случае цветов при концентрации 0,006 М; при более высокой концентрации (0,009 М) порошок состоит из отдельных пластин и листов увеличенных размеров. В случае соляной и серной кислот (0,012 М кислоты и 0,006 М Na_2WO_4) микроструктура продукта представляет собой смесь нанолистов и наностержней без какой-либо самоорганизации.

Наконец, при использовании оксида вольфрама в качестве прекурсора при гидротермальном синтезе, как правило, проводится его осаждение из раствора вольфрамата при добавлении избытка сильных кислот, после чего система подвергается гидротермальной обработке. Так, в работах [192,194] осаждение проводилось избытком соляной кислоты. Затем к осадку добавлялась щавелевая кислота вместе с другими структурообразующими агентами: Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ [192], CH_3COOK , HCOOK , $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOK}$ [194]. Наконец, реакционная система переносилась в автоклав и подвергалась гидротермальной обработке при 180°C (24 ч в [192]; 1 ч под микроволновым излучением в [194]). Продукт при этом осаждался в виде пленки на стекле, покрытом оксидом олова, допированным фтором; в обеих работах проводились эксперименты с предварительно нанесенными на подложки затравками WO_3 и без них. Нанесение затравок проводилось методом вращения подложки из золя, полученного при действии щавелевой кислоты на WO_3 , предварительно осажденный добавлением HCl к раствору вольфрамата натрия. Все продукты, по данным рентгенофазового анализа, имели структуру ромбической фазы $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. При добавлении к прекурсоры только щавелевой кислоты в присутствии затравок наблюдалось образование пленок с крупными зернами хаотичной формы. При использовании сульфата натрия в качестве структурообразующего агента в случае наличия затравок наблюдалось образование крупных пластин, растущих вертикально на поверхности подложки (высота и длина пластин $\sim 1\text{-}2$ мкм, толщина >200 нм), а при их отсутствии формировались агломераты, состоящие из стержней и напоминающие снежинку в сечении. Замена структурообразующего агента на $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ привела к уменьшению размеров пластин, а использование ацетата

аммония – к формированию тонких наноллистов (толщина около 50 нм) с неоднородными краями [192]. В случае же гидротермального синтеза при микроволновом облучении [194] продукты имели другую микроструктуру даже при использовании одного из структурообразующих агентов из [192], а именно, ацетата аммония: пленки образованы частицами, в поперечном сечении напоминающими снежинки (причем шесть лучей четко отделены друг от друга пустотами, в отличие от похожих структур из [192]), а не пластинами и листами. Аналогичную морфологию имели и продукты, полученные при добавлении солей других карбоновых кислот. Значительной разницы между частицами при использовании разных солей авторы не фиксировали, отмечая лишь, что произошло незначительное изменение в толщине лучей структур, диаметр частиц составлял порядка 1 мкм, а длина около 1,7-2 мкм. Аналогичная методика получения порошка, а не пленки, дала структуры чуть меньшего размера.

При использовании свежесозданного WO_3 в качестве прекурсора при гидротермальном синтезе оксида вольфрама(VI) также можно получать иерархические структуры, в частности, полые микросферы [193]. Для этого к осадку, полученному после добавления избытка соляной кислоты к раствору вольфрамата натрия, была введена щавелевая кислота и система подвергалась гидротермальной обработке (3 ч, $90^\circ C$). В результате продукт представлял собой ромбическую фазу $WO_3 \cdot H_2O$. Изменение количества щавелевой кислоты приводило к трансформации морфологии получавшегося порошка. Так, полые микросферы, состоящие из наноллистов, образовались в случае мольного отношения «кислота:соль» 0,25:1, в случае же 0,1:1, 0,125:1, 0,5:1 и 1:1 – сферические иерархические структуры, напоминающие цветы, с заполненным внутренним пространством. Меньшая концентрация щавелевой кислоты приводила к формированию неорганизованных наноллистов.

Как можно заметить, в основном при гидротермальном синтезе WO_3 образуются наноллисты и наностержни, иногда собранные в иерархические структуры. Однако возможно и получение нановолокон [195]. Для этого можно использовать водный раствор вольфрамовой кислоты, к которому добавляют

большое количество сульфата калия (40 г на 30 мл). Осадок, образующийся из получаемой таким образом вязкой системы (количество K_2SO_4 в ней больше, чем растворимо в воде при комнатной температуре) при гидротермальной обработке ($180^\circ C$, 12 ч), состоит из нановолокон шириной ~ 10 нм и длиной несколько микрометров. При этом образуется не гидрат, а именно оксид вольфрама(VI) с гексагональной структурой. В том же исследовании [195] показано, что без сульфата калия образуются нанолиты длиной ~ 100 нм, при добавлении 15 г вместо 40 наблюдается смесь наностержней и нанолитов, при 30 г – смесь наностержней и нановолокон. Смена соли приводит к получению наночастиц без определенной формы (KNO_3) либо смеси наностержней и нанолитов (Na_2SO_4 , $NaNO_3$).

1.3.3. Химическое осаждение

Химическое осаждение оксидов, в частности V_2O_5 , VO_2 и WO_3 , как правило, происходит при добавлении к растворам солей металлов кислот или оснований. Выбор осадителя зависит от типа прекурсора и целевого оксида – так, для получения VO_2 может применяться метаванадат в качестве прекурсора и гидразин в качестве осадителя [196], поскольку необходимо одновременно восстановить ванадий(V) до ванадия(IV), либо сульфат ванадила и раствор гидрата аммиака [197]. В первом случае осаждение проводилось при нагреве до $80^\circ C$ (длительность 4 ч) и перемешивании [196]. В результате было получено три фракции осадка: отделившийся после 4 мин центрифугирования при 8000 оборотах в минуту, 2 мин (12000 об/мин) и самая устойчивая. Все фракции содержали в основном V^{4+} и имели различия в микроструктуре. Наименее устойчивая фракция представляла собой октаэдрические микрочастицы (длиной в среднем 7,7 мкм), следующая – пластины, стремящиеся к гексагональной форме, в ширину достигающие ~ 400 нм, а самая устойчивая – округлые пластины аналогичного размера. Однако, как показал рентгенофазовый анализ, ни одна из фракций не обладала структурой какого-либо известного оксида ванадия, хотя в целом они имели кристаллическую структуру. Поэтому для дальнейшего получения VO_2 потребовалось провести

гидротермальную обработку продуктов [196]; сами авторы исследования констатировали, что осадки состоят, вероятно, из ванадатов аммония с ванадием в смешанных степенях окисления. В работе [197] (добавление раствора гидрата аммиака к раствору сульфата ванадила), строго говоря, осадок представляет собой не оксид ванадия – выпадает гидроксид ванадила $\text{VO}(\text{OH})_2$. Несмотря на то, что данный гидроксид можно превратить в VO_2 при довольно низкой температуре (250°C [110]), авторы [197] предпочли пойти, по сути, путем золь-гель синтеза: добавили к суспензии гидроксида пероксида водорода, запустив тем самым процесс образования пероксосоединений ванадия и их конденсации. Однако эта работа, в принципе, указывает, как выглядит путь получения диоксида ванадия при осаждении из раствора соли ванадила.

В исследовании [198] водный раствор метаванадата аммония сначала подкисляли соляной кислотой, после чего в систему добавляли гидразин. Нагрева раствора не происходило в отличие от [196]. Выпавший в результате осадок состава $\text{V}(\text{OH})_2\text{NH}_2$ затем термообработывали при 350°C для образования V_2O_5 . Полученный порошок как до, так и после термообработки состоял из сфер диаметром 400 нм.

Помимо использования таких распространенных соединений как NH_4VO_3 и VOSO_4 , в качестве реагентов и прекурсоров при получении оксидов ванадия методом осаждения встречаются и галогенидные соединения ванадия. Так, может быть использован хлорид ванадия(III); поскольку ванадий здесь находится в катионной части соли, то в качестве осадителя используется основание – в работе [199] это гидрат аммиака. В результате образуется осадок, который при термообработке на воздухе (300°C , 1 ч) трансформируется в пентаоксид ванадия с ромбической кристаллической структурой. Порошок образован агломератами неопределенной формы, состоящими из частиц размером менее 100 нм, причем размер ОКР также составляет около 70 нм, т.е., вероятно, каждая частица в среднем состоит из одного кристаллита. В работе [200] использовали оксихлорид ванадия(V). К его раствору добавляли избыток раствора гидрата аммиака. Полученный в результате порошок термообработывали при 300°C в течение 45-60

мин. Сформированный таким образом V_2O_5 имел разную микроструктуру в зависимости от времени термообработки: при 45 мин были сформированы наночастицы хаотичной формы с размером ОКР около 36 нм, а при 60 мин – смесь тех же наночастиц с длинными и тонкими наностержнями (средний размер ОКР в результате вырос до 83 нм).

В целом же можно сказать, что осаждение из растворов в литературе в основном встречается не как самостоятельный метод получения оксидов ванадия, а сочетается с гидротермальным или золь-гель методами подобно примерам в [196] и [197], соответственно.

Осаждение оксида вольфрама из растворов также часто встречается как промежуточный этап при золь-гель [168–170] и гидротермальном [186] синтезе. Однако есть и работы, в которых данный метод используется как самодостаточный. Практически во всех из них в качестве прекурсора используют вольфраматы аммония или натрия, и, соответственно, осадителями выступают кислоты. Встречается использование различных ПАВ и структурообразующих агентов, однако сначала будут рассмотрены примеры публикаций, в которых исследован синтез без использования каких-либо добавок.

В работе [201] синтез проводился при добавлении концентрированной серной кислоты к раствору вольфрамата натрия с гидроксидом натрия. Медленное добавление кислоты проводилось в течение 1 ч при 5°C , после чего осадок образовывался в ходе выдержки раствора при комнатной температуре на протяжении 24 ч. Полученный продукт также подвергали термообработке при $150\text{--}200^\circ\text{C}$ (24 ч). В результате образовался WO_3 с моноклинной кристаллической структурой и микроструктурой, представленной крупными агломератами вытянутой округлой формы (длина ~ 1 мкм). В исследовании [202] осаждение проводилось выпариванием раствора вольфрамата аммония в этаноле с добавленной азотной кислотой (обеспечивавшей $pH=1$), причем полученный после выпаривания продукт был несколько раз промыт пероксидом водорода. После прокаливания при 500 и 700°C был получен моноклинный оксид WO_3 ; без

термообработки продукт является аморфным. Как и в случае [201], образовались крупные агломераты частиц.

В работах [203,204] сначала проводили растворение вольфраматов в растворе азотной кислоты, после чего в раствор добавляли структурообразующие агенты – мочевины [203] и полиэтиленгликоль [204]. В случае мочевины добавление (как и растворение вольфрамата аммония) происходило при температуре 80°C, данная температура поддерживалась до выпадения осадка желто-зелёного цвета. После прокаливания продукта при температурах от 450°C и выше была получена моноклинная фаза оксида вольфрама(VI). Авторы статьи [203] привели микрофотографии ПЭМ, подтверждающие нанодисперсность полученного оксида – при всех режимах термообработки образовались наночастицы различной формы длиной от 10 до 50 нм, причем если при 450°C наблюдались прямоугольные и овальные частицы, то с ростом температуры возрастала доля овальных частиц. При этом микрофотографии РЭМ демонстрируют, что данные наночастицы агрегированы между собой в субмикронные образования (причем рост температуры прокаливания приводил к уменьшению размера агломератов). В той же работе был получен и оксид вольфрама без добавки мочевины, прокаленный после осаждения при 400°C. Данный образец также состоял из наночастиц размером 10-50 нм прямоугольной и квадратной форм без примеси овальных частиц, причем данные частицы были агломерированы в значительно меньшей степени, чем при добавлении мочевины. В то же время, хотя практически каждая наночастица в образце, полученном без мочевины, была различима на микрофотографиях РЭМ, все-таки эти частицы были собраны в большие агломераты, из-за чего авторы констатировали, что фотокаталитическая активность для данного образца была наихудшей из всех [203]. При использовании же полиэтиленгликоля [204] растворение вольфрамата и добавление полимера осуществлялись без нагрева. Спустя 1 ч после добавления полиэтиленгликоля был получен осадок, который отделяли от жидкой фазы испарением растворителя. После прокаливания при 500°C продукт имел структуру моноклинного WO_3 , хотя увеличение времени прокаливания (до 24 ч) приводит к появлению примеси,

которую авторы отнесли к гексагональной фазе триоксида вольфрама. Размер частиц, различимых с помощью РЭМ, составлял 350-400 нм для образца, полученного без добавки полимера, 200-250 нм – для образца с полимером, прокаленного в течение 4 ч, и 250-300 нм – для прокаленного в течение 24 ч.

Также в комбинации с химическим осаждением помимо прокаливания встречается такой вариант обработки осадка, как нагрев в микроволновой печи. Так в работе [205] были обработаны порошки, полученные осаждением при добавлении соляной кислоты к раствору вольфрамата натрия в присутствии цетилтриметиламмония бромида и полиэтиленгликоля; длительность обработки составляла всего 5 мин, частота излучения 2,45 ГГц. В присутствии цетилтриметиламмония бромида таким образом были получены наностержни с размером ОКР ~30 нм, шириной 20-50 нм, длиной 400-500 нм, а в присутствии полиэтиленгликоля – наноллисты (размер ОКР ~55 нм, длина 250-300 нм, толщина 15 нм).

Существуют и другие, менее часто встречающиеся методы синтеза V_2O_5 , VO_2 и WO_3 , некоторые из которых будут описаны далее.

При получении оксидов ванадия относительно распространен так называемый полиольный метод синтеза, заключающийся в использовании соединений ванадия в той или иной степени окисления с многоатомными спиртами (как правило, этиленгликолем) в качестве прекурсоров для термолитического получения оксида [206–209]. Типичная методика заключается в растворении ванадийсодержащего реагента – как правило, метаванадата аммония [206,208,209], хотя есть пример использования ацетилацетоната ванадия(III) [207] – в этиленгликоле, иногда в присутствии структурообразующего агента, такого как поливинилпирролидон [207,208]. Раствор выдерживается при температурах 140-160°C (1-4 ч), после чего выпадающий осадок отделяют от раствора, сушат и термообработывают при температурах выше 200°C (обычно 500-600°C) для разложения этиленгликоля и кристаллизации оксида. Таким способом можно получить полые микросферы из наностержней V_2O_5 (диаметр основания ~250 нм, длина – несколько микрометров) [207], иерархические структуры V_2O_5 наподобие

цветов с «лепестками» толщиной до 100 нм и диаметром до 700 нм [209], сферические наночастицы $\text{VO}_2(\text{M})$ размером 10-20 нм [208], сферы VO_2 и V_2O_3 размером 50 нм и 30 нм, соответственно, и листы V_2O_5 длиной около 100 нм [206].

1.4. Методы получения плёнок на основе оксидов ванадия и вольфрама

В рамках данного раздела рассмотрены методы формирования плёнок состава VO_2 , V_2O_5 и WO_3 . Сначала приведены методы, в которых нанесение пленок всегда совмещено с синтезом оксидов, а затем – технологии, относящиеся только к нанесению пленок и совместимые с различными методами получения оксидов.

1.4.1. Химическое осаждение из газовой фазы

Методики синтеза, относящиеся к данному методу, подразумевают, что прекурсор целевого вещества переводится в газовую фазу – испарением при пониженном давлении или в виде аэрозоля – где он затем участвует в химической реакции (как правило, разложения или гидролиза), в результате которой на поверхности подложки осаждается оксидная плёнка. Как правило, это транспортные реакции – прекурсор переносится из одной зоны реактора в другую с помощью газа-носителя. Прекурсоры для химического осаждения из газовой фазы должны представлять собой вещества, легко переходящие в газообразное состояние, т.е. летучие, и легко разлагающиеся при температурном воздействии (если используется реакция разложения). Прекурсоры часто содержат в своём составе органические фрагменты – ацетилацетонаты металлов, например, являются классическими прекурсорами для получения многих оксидных материалов.

Для синтеза оксидов ванадия данным методом в основном применяют ацетилацетонаты, алкоксиды и хлориды ванадия. В работах [210,211] в качестве прекурсоров использовали ацетилацетонаты ванадила и ванадия(III). Эти исследования являются примерами химического осаждения из аэрозоля – раствор

прекурсора (как правило в воде, низкомолекулярном спирте или смеси вода-спирт) переводят в аэрозоль при помощи ультразвукового воздействия, а газ-носитель переносит аэрозоль до зоны с нагретой подложкой, на поверхности которой происходит разложение прекурсора. Растворитель в данном случае играет важную роль: так, в случае раствора $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ в метаноле на стеклянных подложках образуется V_2O_3 (температура подложки выше 400°C), а в случае водного раствора – VO_2 (температура выше 450°C) [210]. В последнем случае пленка состояла из сферических наночастиц размером несколько десятков нанометров. В работе [211] отмечается интересный эффект от изменения потока газа-носителя (азота): при использовании одного и того же растворителя (этанола) при одинаковой температуре подложки ($500\text{-}600^\circ\text{C}$), в случае потока 1,5 л/мин ванадий не менял степени окисления при осаждении из ацетилацетонатов в виде оксида, при увеличении потока до 3 л/мин из ацетилацетоната ванадия(III) формировалась пленка VO_2 , а из ацетилацетоната ванадила – пленка V_2O_5 . Данный эффект авторы связали с ростом количества как растворителя, так и прекурсора над подложкой. Рост количества растворителя приводит к активизации процесса окисления ванадия (кислород для окисления присутствует в растворителе). Сформированные пленки состояли из округлых частиц, иногда с небольшим удлинением, размером порядка 100 нм. В [212] используется окситриизопропоксид ванадия(V), поскольку, по данным авторов, использование ацетилацетоната ванадила ведет к значительно большему содержанию углерода в пленках. Нанесение пленок на нагретые кремниевые подложки проводилось при пониженном давлении (10^{-3} торр). Из триизопропоксида получали сначала пленки V_2O_5 ($400\text{-}500^\circ\text{C}$), однако постепенно с ростом температуры подложки происходило восстановление до ванадия(IV), а при 700°C был получен чистый $\text{VO}_2(\text{M})$ (до этого – смешанные оксиды). Алкоксиды могут быть использованы в качестве прекурсоров и при химическом осаждении из газовой фазы в условиях атмосферного давления, что показано в исследовании [213], где окситриизопропоксид ванадия(V) возгоняли при барботировании азотом через алкоксид, нагретый до $55\text{-}75^\circ\text{C}$, и разлагали на подложке при температуре $200\text{-}450^\circ\text{C}$. Рост пленки протекал с высокой скоростью:

3-8 нм/мин при температуре прекурсора 55-75°C (температура подложки – 250°C). Исследователи отмечают, что на разных подложках образуются частицы оксида разной формы: на стеклянной подложке с подслоем оксида индия-олова – наностержни (длиной до 500 нм), на кремниевой подложке с подслоем вольфрама – круглые зерна диаметром несколько десятков нанометров. С точки зрения фазового состава были получены оксиды, содержащие и ванадий(IV), и ванадий(V). Ещё одним распространенным прекурсором помимо ацетилацетонатов и алкоксидов являются хлориды ванадия. Так, в работах [214,215] для получения оксидов ванадия при атмосферном давлении используют VCl_4 , причем образование пленок происходит за счет гидролиза на поверхности нагретой подложки – параллельно пару VCl_4 , над подложкой пропускают водяной пар. Регулируя соотношение $VCl_4:H_2O$, можно изменять фазовый состав пленки – при одной и той же температуре (450°C, стеклянная подложка с подслоем оксида олова) при отношении 1:1 в работе [214] получена пленка V_2O_3 , 1:2 – VO_2 , 1:3 – V_2O_5 .

Для получения оксида вольфрама(VI) методом химического осаждения из газовой фазы применяют следующие реагенты и прекурсоры: WCl_6 , WF_6 , $W(CO)_6$, $WOCl_4$, WO_2Cl_2 , различные алкоксиды, хелатные комплексы [216]. Помимо образования аморфных и кристаллических пленок с округлыми наночастицами, в рамках химического осаждения из газовой фазы возможно и получение пленок WO_3 с более сложной микроструктурой. Так, используя аэрозоль раствора гексафенолята вольфрама в толуоле, можно получать пленки моноклинного оксида вольфрама с иерархическими структурами, напоминающими цветы из волокон, или пленки из отдельных волокон (диаметром ~170 нм, длиной около 1 мкм) [217], причем авторы исследования показали, что можно регулировать микроструктуру пленки, подавая электрическое напряжение на подложку – оксид наносили на датчик с встречно-штыревыми электродами, на которые и подавалось напряжение. Использование в качестве прекурсора алкоксида оксовольфрама $WO(OC(CF_3)_2CH_3)_4$ при осаждении из аэрозоля (растворитель – бис(2-метоксиэтил)эфир) на подложку с подслоем оксида индия-олова, нагретую до 450°C, позволило получить агрегированные в «пучки» наностержни моноклинного

$W_{18}O_{49}$ (диаметр – 50-100 нм, длина – 300 нм) [218]. В случае же осаждения на подложку при 550°C из того же прекурсора были получены неагрегированные отдельные нановолокна (диаметром 20-50 нм, длиной 3 мкм). В целом можно отметить, что рост наностержней или волокон оксида вольфрама возможен и при использовании других реагентов и прекурсоров – WCl_6 [219], алкоксидов и β -кетоиминатов диоксовольфрама(VI) [220,221], комплексов с β -дикетонатными и кетоиминатными лигандами [222]. Иной морфологии на данный момент получить не удалось.

1.4.2. Физическое осаждение из газовой фазы

В рамках физического осаждения из газовой фазы выделяются несколько основных подходов: сублимация и конденсация оксида при нагреве (термическое испарение), лазерное напыление и реактивное магнетронное напыление (делится далее на радиочастотное и с постоянным током). С точки зрения сути протекающих процессов все эти методы объединяет отсутствие в них химических реакций, только физические переходы из одного агрегатного состояния в другое; хотя в случае реактивного магнетронного напыления, например, часто используют металлические мишени, а кислород для получения оксида встраивается в напыляемое покрытие из газовой атмосферы в рабочей камере, т.е. из двух веществ образуется новое, однако реактивное магнетронное напыление традиционно относят к физическим методам получения оксидных материалов. Соответственно, во всех случаях, кроме магнетронного напыления, в качестве «прекурсора» используют сам оксид, который требуется получить (либо же оксид того же элемента в другой степени окисления, а необходимая степень окисления достигается при дальнейшей термообработке покрытия). С технической же точки зрения для всех этих подходов используют пониженное давление в рабочей камере и присутствие только инертного газа либо смеси инертный газ-кислород. Данные методы, как правило, применяют для получения достаточно тонких пленок оксидов – не более нескольких микрометров.

Термическое испарение реализуется при помещении оксидного порошка в лодочку из оксида алюминия или вольфрама. Подложки находятся в отдельной лодочке и камере, нередко в холодной зоне (нагреваемой до более низкой температуры, чем зона, в которой испаряется оксид), в которую подаётся поток газа-носителя (инертный газ или смесь инертного газа и кислорода), приносящий с собой пар оксида. Например, в работе [223] подложка – стекло с подслоем оксида индия-олова – находилась на конце кварцевой трубки при температурах 300-350°C, а испаряемый порошок V_2O_5 – в центре трубки, где осуществлялся нагрев до 650°C. От центра трубки к её концу пропускали смесь 50% Ar - 50% O_2 , общее давление в трубке поддерживалось на уровне $8 \cdot 10^{-4}$ торр. В результате были получены пленки из растущих под углом или перпендикулярно поверхности подложки нановолокон и нанолент ромбического V_2O_5 с длинами 200-450 нм, толщина которых составляла 20-50 нм, причем чем выше была температура подложки, тем более крупные формировались наночастицы. В работе [224] исследователи расположили стеклянную подложку на расстоянии 30 см от лодочки с испаряемым порошком V_2O_5 , специального нагрева подложки не осуществляли. В итоге были получены пленки аморфного оксида ванадия(V) толщиной 40-100 нм, которые кристаллизовались в ромбической фазе при дальнейшей термообработке (температура – от 400°C). Пленка аморфного V_2O_5 была гладкой и очень плотной; по данным АСМ, перепад высот на площади 4 $\mu\text{м}^2$ составлял всего 11,8 нм. После прокаливания при 500°C наблюдается достаточно равномерный рост зерен и перепад высот на площади 25 $\mu\text{м}^2$ составляет уже 180 нм, а после 600°C пленка образована нанолитами, многие из которых расположены вертикально к поверхности подложки, достигая высоты 240 нм. Интересно, что авторы отмечают изменение толщины пленок при варьировании температуры обработки: сразу после нанесения пленка имеет толщину 62 нм, после 300°C – 99 нм, после 400-500°C – 46-48 нм. В [225] исследователям удалось получить длинные (более 10 $\mu\text{м}$; диаметр ~ 100 нм) нановолокна V_2O_5 на кремниевых подложках при температуре в рабочей камере 800°C.

VO_2 методом термического испарения в основном получают при термообработке нанесенных покрытий V_2O_5 в восстанавливающей атмосфере [226,227]. Надо отметить, что исследование [227] выделяется тем, что в нём подложки находились под разными углами к потоку несущего газа, в результате чего на их поверхности формировались пленки из стержней и пластин под углом к поверхности стекла, а между частицами имелись поры; в случае вертикально расположенных частиц пленка, наоборот, являлась крайне плотной. Однако встречаются и работы, где VO_2 получали сразу, без промежуточного продукта в виде пентаоксида. Так, в [228] были выращены длинные (длина – до 50 мкм), толстые (средний диаметр около 500 нм) волокна VO_2 с моноклинной кристаллической структурой, причем изначально испаряли порошок V_2O_5 ; следует отметить, что в камере поддерживали ток чистого аргона, без добавления кислорода, температура при этом варьировалась от 800 до 850°C. Существуют и работы, где VO_2 (так же в виде нановолокон, диаметром порядка 60 нм и длиной более 10 мкм) получали при термическом испарении порошка VO_2 [229], газом-носителем также выступал аргон. В целом, рассматривая формирование покрытий VO_2 и V_2O_5 методом термического испарения, можно отметить, что данные наноматериалы склонны формироваться в виде волокон и стержней. Оксид вольфрама(VI) также получают в виде волокон при помощи термического испарения – примерами являются результаты синтезов в [230,231], где волокна были получены на вольфрамовой и кремниевой подложках, соответственно.

Лазерное (импульсное лазерное) напыление состоит в облучении мишени из оксида металла лазерными импульсами; частота импульсов может быть различной, от 5 Гц и выше, а длительность каждого импульса, как правило, порядка десятков наносекунд. Напыление происходит в вакууме, однако часто для получения стехиометрических оксидов в рабочей камере присутствует кислород. Энергетическая плотность лазерного излучения, как правило, составляет около 10 Дж·см⁻¹, как в работах [232–234], где данным методом получали тонкие пленки V_2O_5 . Подложки при этом могут нагреваться, что влияет на степень кристалличности и дисперсность образующегося материала – как показано в [232],

при температуре 200°C пленка V_2O_5 характеризуется наличием на дифрактограмме лишь части рефлексов, характеристичных для ромбической фазы, а с ростом температуры подложки постепенно проявляются другие отражения и растет их интенсивность. По результатам АСМ, размер частиц при этом также растет с ~50 нм (для 200°C) до 300 нм (500°C). Частицы имеют чуть вытянутую, овальную форму. Данные закономерности подтверждаются другими работами [233,234]. Пленки диоксида ванадия методом лазерного напыления могут быть получены при облучении металлической мишени в присутствии кислорода (реактивное лазерное напыление), как в [235], а также при облучении мишени из пентаоксида ванадия; в обоих случаях были получены тонкие пленки моноклинного VO_2 с размером зерен порядка 100 нм. Частицы, формирующие пленки VO_2 , полученные таким образом, имеют тенденцию к образованию наноллистов и нанопластин [236]. Пленки оксида вольфрама(VI) методом лазерного напыления часто так же получают из мишеней WO_3 , в результате могут быть получены наностержни моноклинного WO_3 шириной около 50 нм [237], частицы неопределенной формы размером ~200 нм тетрагональной или трехклинной фаз WO_3 [238], или нановолокна оксида вольфрама с различной кристаллической структурой [239]. В отсутствие термообработки, однако, получаемые пленки являются аморфными.

Магнетронное напыление подразумевает выбивание атомов из мишени разрядом плазмы и их оседание на подложке. Как уже было упомянуто выше, для получения оксидов используют металлические мишени, а кислород для образования оксида вводится в рабочую камеру вместе с аргоном (который применяют для генерации плазмы). Соответственно, выбитые из мишени атомы реагируют с кислородом, в результате чего на подложке осаждается оксид, поэтому такое напыление называют реактивным. Существуют напыление с постоянным напряжением и силой тока между катодом (мишенью) и анодом (подложкой), и радиочастотное напыление, где знак напряжения между катодом и анодом меняется с частотой в мегагерцы. Первая модификация подходит для напыления сравнительно хорошо проводящих пленок, но плохо подходит для напыления диэлектриков из-за накапливающегося заряда на образующейся пленке. Смена

знака напряжения между катодом и анодом, как в радиочастотном напылении, позволяет убрать накапливающийся заряд, поэтому данная методика лучше подходит для получения диэлектрических пленок. Для получения оксидов ванадия(IV) и ванадия(V), а также вольфрама(VI) используют оба варианта – и с постоянным, и с переменным напряжением. Также встречаются варианты, где плазма подается непрерывно или импульсами.

Так, например, в работе [240] сравнивали пленки V_2O_5 , полученные импульсным и обычным магнетронным напылением на кремниевые подложки, нагретые до разных температур. Оба эксперимента проводили при постоянном токе. Авторами замечено, что импульсное напыление является более медленным – формирование пленок толщиной около 1,2 мкм импульсным напылением было проведено за 90 мин, в то время как обычным – 60 мин. Кроме того, при температуре подложки 26°C импульсное напыление сразу позволяет получить пентаоксид с ромбической кристаллической структурой, а обычное – только аморфный оксид, кристаллизующийся при температуре подложки 100°C и выше. Аморфная пленка имеет очень гладкую поверхность с едва различимыми частицами, в то время как пленка, полученная при обычном напылении на подложку при 300°C , образована оксидными хлопьями и листами длиной около 200 нм. При импульсном напылении образуются округлые наночастицы размером около 100-150 нм при нанесении на подложку, нагретую до температуры 26°C , и около 50 нм – при нагретой до 300°C . Помимо аморфного и ромбического V_2O_5 с помощью магнетронного напыления с постоянным током можно получать и другие его модификации, как показано в [241], где были сформированы пленки β - V_2O_5 при температурах кремниевых подложек 550°C , при более низких – ромбический полиморф, α - V_2O_5 (300 - 400°C) и смесь обеих указанных модификаций (500°C). При температурах 300 - 500°C пленка состояла из наностержней, размер которых увеличивался с ростом температуры нанесения – длина от ~ 100 - 150 до 150 - 200 нм, ширина от ~ 25 до ~ 75 - 100 нм; при 550°C пленка состояла из слоев агрегированных между собой хлопьев. Напыление на оксиде алюминия или оксиде кремния при переменном напряжении приводит к образованию стержней ромбического V_2O_5

длиной 565 ± 100 нм и диаметром 220 ± 40 нм при нанесении и дальнейшем утолщении после прокаливания при 400°C [242], либо сферических частиц VO_x со средним диаметром 10 нм, при нагреве (475°C в данном случае) превращающихся в агломераты стержней длиной более 100 нм (кремниевая подложка) [243].

Пленки диоксида ванадия с помощью магнетронного напыления получают, уменьшая количество кислорода в рабочей камере. В работе [244] исследовали влияние напряжения между катодом (мишенью) и анодом (на котором находилась кремниевая подложка, нагретая до 650°C) при постоянном токе на микроструктуру покрытий. С ростом напряжения увеличивался средний размер зерен с 59 нм до 89 и 75 нм при напряжениях 89, 146 и 173 В (соответствуют мощностям 15, 35 и 45 Вт), толщина пленок при этом изменялась от 102 до 68 и 60 нм, соответственно. Зерна не имели какой-то характерной формы. В исследовании [245] установлено влияние мощности магнетрона на микроструктуру пленок VO_2 , полученных при напылении из металлической мишени на сапфировую подложку в отсутствие кислорода в атмосфере, а затем прокаленных на воздухе при 500°C на протяжении 420-690 с для получения оксида. В результате при минимальной мощности образовались пленки моноклинной фазы VO_2 , состоящие из овальных зерен, и хлопьев – при более высокой мощности. Из исследований, в которых для получения пленок VO_2 применяется переменное напряжение, можно выделить работу [246], где в качестве мишеней использовали V_2O_3 и V_2O_5 , а не только металлический ванадий. В случае металлического ванадия и оксида ванадия(III) в атмосфере присутствовал кислород, а оксида ванадия(V) – водород.

Помимо нагрева подложек, при получении оксидов методом магнетронного напыления может применяться охлаждение, как в работе [247] при получении WO_3 при постоянном напряжении – здесь подложки охлаждали жидким азотом до -194°C , чтобы замедлить рост зерен. В результате были получены пленки аморфного оксида вольфрама, при прокаливании при 300°C и выше приобретающие моноклинную кристаллическую структуру, при этом, по результатам электронной микроскопии, при любых температурах обработки после нанесения наблюдались сферические наночастицы, чей размер изменялся от 2 нм

(без термообработки) до 47 нм (500°C). Однако магнетронным напылением с постоянным напряжением могут быть выращены и наностержни оксида вольфрама(VI), что было продемонстрировано в [248]. В этой работе для роста наностержней подложки закрепляли под углом к потоку газа. Температура подложки не превышала 95°C. Длина наностержней варьировалась от 400 до 500 нм, диаметр – от 80 до 100 нм. В результате термообработки при 400°C WO_3 в данной работе имел моноклинную решетку. При использовании переменного напряжения можно получать пленки моноклинного WO_3 , состоящие из округлых частиц при малом количестве слоев или низкой температуре подложки, и состоящие из пластин при большей толщине пленки (1,2 мкм и выше) или температуре подложки (300°C) [249]. Однако возможно и получение пленок ромбического WO_3 , а не только моноклинного [250], хотя это определяется условиями дальнейшей термообработки после нанесения пленки. Частицы оксида при этом имеют вытянутую форму и длину порядка 50-100 нм.

1.4.3. Молекулярное наслаивание

Данный метод, также называемый в англоязычной литературе методом атомно-слоевого осаждения (atomic layer deposition, ALD), является одним из самых удобных и универсальных методов нанесения ультратонких нанодисперсных покрытий. Заключается он в многократном повторении цикла, состоящего из двух шагов: пропускание пара металлсодержащего реагента или прекурсора с его хемосорбцией на поверхности подложки, и пропускание второго реагента (H_2O , O_3 , NH_3), вступающего в реакцию с прекурсором, за счет чего образуется целевое соединение [251,252]. Между шагами происходит также подача инертного газа для дополнительного ограничения протекания реакций на поверхности подложки и удаления побочных газообразных продуктов. Длительность одного импульса подачи реагентов составляет обычно от долей с до нескольких с. В реакторе поддерживается пониженное давление. Следует отметить, что термолиз в контексте получения тонких пленок методом

молекулярного наслаивания рассматривается как нежелательная побочная реакция, соответственно, процесс происходит при температурах, определяемых летучестью прекурсора и температурой его разложения [253]. Таким образом, с химической точки зрения метод молекулярного наслаивания значительно отличается от метода химического осаждения из газовой фазы, т.к. последняя технология основана зачастую именно на реакции термического разложения прекурсора.

Для получения пленок оксидов ванадия методом молекулярного наслаивания используют различные прекурсоры в зависимости от необходимой степени окисления ванадия. Так, для синтеза пентаоксида ванадия применяют окситриизопророксид ванадия(V), диоксида ванадия – тетраакис(диметиламино)ванадий, тетраакис(этилметиламино)ванадий, ацетилацетонат ванадила, бис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат) ванадила [253]. Из перечисленных прекурсоров наиболее удобными являются аминокомплексы ванадия и окситриизопророксид ванадия(V), т.к. обладают высокой летучестью при температурах значительно более низких, чем минимальные температуры начала термоллиза. Для сравнения, тетраакис(диметиламино)ванадий имеет давление пара 133 Па при 64°C (в вакууме) и начинает разлагаться при 120°C, а ацетилацетонат ванадила имеет давление 0,21 Па при 96°C, в достаточной степени возгоняется при 170°C и начинает разлагаться уже при 180°C [253]. Кроме того, окситриизопророксид ванадия(V) и аминокомплексы ванадия демонстрируют хорошую реакционную активность при взаимодействии с водяными парами, озоном и кислородной плазмой [253]. В результате получения пленок оксидов ванадия методом молекулярного наслаивания формируются как аморфные, так и кристаллические пленки оксидов. На степень кристалличности образующегося материала нередко влияют параметры процесса синтеза. Так, в работе [254], где использовались бис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат) ванадила и озон, при температуре в реакторе 162-196°C формировался аморфный оксид, а при 196-235°C – кристаллический V_2O_5 . Использование же тетраакис(этилметиламино)ванадия и плазмы кислорода

приводит к получению аморфного пентаоксида ванадия при температуре в реакторе ниже 100°C и к кристаллическому при более высоких [255–259].

Вопрос получения пленок оксида вольфрама методом молекулярного наслаивания, по данным проведенного обзора литературы, изучен в значительно меньшей степени, чем для оксидов ванадия. Если для последних исследований достаточно широкий спектр прекурсоров, которые применяются во множестве работ, то для вольфрама исследований значительно меньше. В качестве прекурсоров для молекулярного наслаивания тонких пленок WO_3 выступают оксифториды [260], гексакарбонил [261,262], гексахлорид [263,264] и циклопентадиенильный комплекс $[\text{W}(\text{H}_2(\text{Cp})_2)]$ [265]. На хемосорбированный гексакарбонил воздействовали озоном [261] и водяным паром [262], на $[\text{W}(\text{H}_2(\text{Cp})_2)]$ – озоном [265], на смесь оксифторидов WOF_4 и WO_2F_2 – водяным паром [260]. В результате применения оксифторидов при температуре сапфировой подложки 200°C формировались пленки моноклинного WO_3 , в случае $\text{W}(\text{CO})_6$ независимо от использования озона или водяного пара были получены аморфные пленки. Работы [263,264] не являются примерами классического молекулярного наслаивания, т.к. в данном случае нанесение пленок происходит из жидкой фазы. Авторы готовили растворы прекурсора, термообработывая WCl_6 в толуоле [264] или смеси толуол-этанол [263], затем смешивали раствор прекурсора с суспензией мезопористого оксида кремния в толуоле и кипятили. Количество прекурсора варьировалось из расчета, что три гидроксильные группы на поверхности оксида кремния реагируют с одной молекулой прекурсора. В результате были получены аморфные оксидные пленки.

1.4.4. Погружение и вращение подложки. Капельное нанесение.

Метод погружения подложки заключается в погружении подложки в истинный раствор прекурсора или дисперсию частиц оксида, после чего происходит медленное (скорость составляет миллиметры в десятки секунд) извлечение подложки. Скорость извлечения образца из раствора или дисперсии, в отличие от

скорости погружения, является важным параметром, влияющим на гомогенность образующегося покрытия. После нанесения каждого слоя, пленка подвергается сушке, а после формирования необходимого количества слоев нередко прокаливается для окончательного испарения растворителя, улучшения адгезии, кристаллизации и окисления материала. Данный подход нанесения плёнок часто используется совместно с золь-гель методом. Метод активно применяется как для получения пленок WO_3 [266,267], так и пленок оксидов ванадия [268,269].

В случае метода вращения подложки, как правило, используют истинные растворы прекурсоров. Он состоит в том, что на подложку наносят раствор, содержащий прекурсор, после чего подложка начинает вращаться и жидкость равномерно распределяется по её поверхности. Технология применяется для получения пленок как оксида вольфрама, так и оксидов ванадия. Например, активно используется данная технология для нанесения слоев V_2O_5 как источника дырок в устройствах, основанных на органических светодиодах и различных фотоэлементах [108,270].

Метод сушки капли (капельное нанесение) заключается в нанесении капли раствора или дисперсии на поверхность подложки с последующим испарением растворителя (в результате сушки при нагреве или в токе газа) [271].

1.4.5. Печатные технологии

Печатные технологии насчитывают большое количество методов нанесения наноструктурированных пленок оксидов металлов. Среди них можно выделить микроплоттерную, струйную, перьевую плоттерную, микроэкструзионную печать и др. Каждый из перечисленных методов обладает своими особенностями, однако в целом все они позволяют наносить пленки различной геометрии и состава без использования масок, легко автоматизируемы и масштабируемы, не дают градиента при нанесении, совместимы с жидкофазными химическими подходами получения наноматериалов: во всех из них можно использовать дисперсии оксидных частиц. Также возможно использовать истинные растворы прекурсоров

(в случае совмещения с золь-гель технологией) в качестве так называемых функциональных чернил.

Микроплоттерная печать производится с помощью заполненного чернилами капилляра, кончик которого приближается к подложке достаточно близко, чтобы мениск касался её поверхности. После этого капилляр может двигаться вдоль подложки, нанося непрерывные структуры или отводится от поверхности и перемещается к новой точке, осуществляя дискретную печать. Перьевая плоттерная печать основана на нанесении функциональных чернил с помощью волокнистого микрокапиллярного диспенсера. Данный метод печати больше совместим с применением истинных растворов в качестве чернил, поскольку при использовании дисперсий есть вероятность засорения диспенсера. Микроэкструзионная печать – один из самых новых методов печати, как правило, использующийся в биопринтинге при печати искусственных органов [272]. В данном методе при нанесении оксидных покрытий в качестве функциональных чернил используют вязкие дисперсии оксидных порошков, извлекаемые из диспенсера при повышенном давлении воздуха, с использованием поршня или винта. Таким способом можно получать более толстые (десятки микрометров) покрытия сложной геометрии без каких-либо неоднородностей и дефектов. В литературе не было найдено работ по применению вышеуказанных методов для формирования плёнок на основе оксидов ванадия и вольфрама. Струйная печать является одной из самых распространенных печатных технологий при формировании оксидных пленок. В данном случае капли раствора или дисперсии дискретно подаются из печатной головки на поверхность подложки под действием нагрева или колеблющейся пьезокерамики. Данный метод совместим с использованием как истинных растворов прекурсоров, так и дисперсий порошков в качестве функциональных чернил, хотя в последнем случае печатные головки могут забиваться достаточно быстро, поэтому к дисперсиям предъявляются строгие требования по размерам содержащихся в них частиц. В целом при струйной печати необходимо строго следить за реологическими характеристиками чернил. В литературе существуют примеры нанесения пленок оксидов ванадия и

вольфрама с помощью струйной печати. Так, в работе [273] печать производилась чернилами, полученными при растворении металлического вольфрама в водном растворе H_2O_2 и добавлении к полученному раствору смеси изопропанола и ПАВ Triton X-100. Таким образом, струйная печать была совмещена с золь-гель технологией получения оксида вольфрама. В работе [158] функциональные чернила получали с помощью диспергирования порошка WO_3 (получен комбинацией золь-гель и гидротермальной технологии; подробнее рассмотрено в разделе 1.3.1) в смеси вода-этанол (вода:спирт = 1:1). Для этого использовали бытовой принтер Canon Pixma IP4850. В [157] исследователи использовали специализированный принтер Dimatix DMP-2800, в качестве чернил используя водные дисперсии частиц WO_3 , полученных при конденсации пероксвольфрамовой кислоты. Также струйная печать оксида вольфрама(VI) производилась и с помощью прибора SonoPlot Microplotter [274]. Несмотря на то, что устройство называется микроплоттером, в приведенном случае через капилляр извлекались капли чернил при помощи пьезоэлемента. Чернила представляли собой раствор метавольфрамата аммония в смеси диметилформамид:вода в отношении 7:1. Оксид вольфрама получали в результате термообработки образцов при 500°C (2 ч). Пленки оксида ванадия(IV) методом струйной печати наносили с использованием различных чернил. Так, в [275] чернила готовили на основе дисперсии частиц диоксида ванадия в смеси диметилбензола (75%) и бутилацетата. В [276] порошок VO_2 обрабатывали олеиновой кислотой, после чего диспергировали в смеси из 3,5 мл 2-метоксиэтанола, 0,3 мл хлорбензола и 0,2 мл этанола. Пленки пентаоксида ванадия наносили с помощью струйной печати с использованием водной дисперсии частиц V_2O_5 (получены в результате конденсации пероксокомплексов ванадия) [140]. В целом же можно отметить, что покрытия оксидов ванадия наносили с помощью струйной печати значительно реже, чем пленки оксида вольфрама(VI).

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Используемые материалы и реагенты

При синтезе ацетилацетоната ванадила использовали ацетилацетон $C_5H_8O_2$ («ч.») и V_2O_5 («х.ч.»). При синтезе гексабутоксид вольфрама использовали н-бутанол C_4H_9OH (х.ч.), WCl_6 (99,9%), 5%-й водный раствор гидрата аммиака («осч»). При дальнейшем получении алкоксоацетилацетонатов ванадила и вольфрама(VI) применяли $C_5H_8O_2$ («ч.») и C_4H_9OH («х.ч.»). Для приготовления гидролизующих агентов использовали дистиллированную воду и этиловый спирт (95%).

Для приготовления функциональных чернил использовали дистиллированную воду, этиленгликоль («х.ч.»), изопропанол («х.ч.»), этилцеллюлозу и α -терпинеол (>97%).

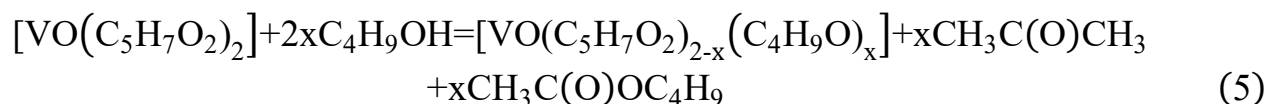
Стеклянные подложки для печати были приготовлены из предметного стекла. Стеклянные подложки с подслоем оксида индия-олова представляли собой коммерчески доступные образцы. Удельное сопротивление для них не превышало 6 Ом/□. Для нанесения пленки V_2O_5 методом погружения подложки использовали стеклянные подложки с подслоем оксида-индия олова с удельным сопротивлением 350 Ом/□, нанесенным также методом погружения подложки в раствор алкоксоацетилацетонатов олова и индия.

2.2. Синтез алкоксоацетилацетонатов ванадия и вольфрама

В качестве реагентов для синтеза алкоксоацетилацетонатов металлов использовали ацетилацетонат ванадила $[VO(C_5H_7O_2)_2]$ и гексабутоксид вольфрама $W(C_4H_9O)_6$. Ацетилацетонат был получен при термообработке V_2O_5 в ацетилацетоне (температура глицириновой бани 130°C). Полученный продукт был охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Бутоксид

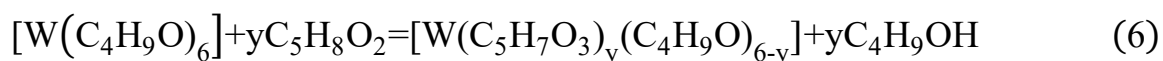
вольфрама был получен при растворении гексахлорида вольфрама в н-бутаноле. Для удаления соляной кислоты и оставшихся хлоридных анионов через раствор барботировали аммиак. Раствор полученного продукта был охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии, а концентрация металла уточнена с помощью синхронного термического анализа.

Получение бутоксиацетилацетонатов ванадила происходило при термообработке раствора ацетилацетоната ванадила ($C=0,15$ М) в н-бутаноле, при этом круглодонная колба с раствором (с обратным холодильником) нагревалась на глицериновой бане при температуре 130°C . По истечении определенного времени термообработки из раствора отбирались пробы для записи ИК- и УФ-спектров, с помощью которых осуществлялся контроль за ходом следующей реакции:



В результате были получены растворы бутоксиацетилацетонатов ванадила с долей бутокси-групп 76, 78, 79, 80, 84 и 85%. Далее доля бутокси-групп обозначается как α .

Бутоксиацетилацетонаты вольфрама получали добавлением необходимого количества ацетилацетоната к раствору гексабутоксид вольфрама в н-бутаноле. Синтез гетеролигандных комплексов можно описать следующим уравнением:



Полученные продукты также были охарактеризованы методами колебательной спектроскопии и УФ-спектрофотометрии. В результате были получены растворы бутоксиацетилацетонатов вольфрама, где $\alpha = 50, 60, 70, 80$ и 90% .

2.3. Синтез наноразмерных оксидов ванадия и вольфрама с использованием гетеролигандных комплексов

Полученные алкоксоацетилацетонаты металлов затем подвергались гидролизу при добавлении к их спиртовым растворам гидролизующего агента – водно-спиртовой смеси, в которой отношение объема воды к этанолу равно 3:7. В результате инициировались процессы гидролиза и поликонденсации комплексов, ход которых изучался с помощью ротационной вискозиметрии на вискозиметре Fungilab Smart L. Отношение количества воды к количеству комплексов составляло: $n(\text{H}_2\text{O}):n([\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{2-x}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_x]) = 9,26$, $n(\text{H}_2\text{O}):n([\text{W}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_y(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{6-y}]) = 3,895$. Полученные в результате дисперсные системы переносили в стальные автоклавы с тефлоновыми вкладышами и подвергали обработке в гидротермальных условиях (ГТО), для чего автоклавы помещали в муфельную печь и выдерживали в течение различного времени при разных температурах. Системы, полученные при гидролизе комплексов ванадила с долей бутокси-групп 76, 78, 79 и 80%, выдерживали при 160°C (1 ч), при этом последнюю система также выдерживали при следующих режимах: 160°C (6 ч), 200°C (1 ч), 200°C (6 ч). Системы, полученные при гидролизе комплексов вольфрама с долей бутокси-групп 50-90%, выдерживали при 160°C (1 ч), при этом последнюю систему также выдерживали при следующих режимах: 160°C (6 ч), 200°C (1 ч), 200°C (6 ч). Полученные в результате оксидные порошки отделяли с помощью центрифугирования, промывались бутанолом и подвергали сушке: ванадийсодержащие – 14 ч при 40°C, вольфрамсодержащие – 3 ч при 100°C. После сушки порошки изучали с помощью синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа (на воздухе, ток газа – 250 мл/мин, скорость нагрева 10 °/мин), рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии, растровой электронной микроскопии (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Аналогичным способом были приготовлены и исследованы оксидные порошки состава $\text{VO}_{2-x}\text{WO}_3$ (где $x = 0; 1; 2,5; 5; 10; 25; 50; 75; 90; 95; 97,5; 99$ и 100 ат.%). Для этого в стехиометрических соотношениях смешивали растворы

бутоксиацетилацетонатов ванадила (доля буюкси-групп 85%) и буюксиацетилацетонатов вольфрама (доля буюкси-групп 90%). При гидролизе соотношение $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{M})$ варьировалось в диапазоне 4,79-5,71 (увеличивалось с ростом содержания вольфрама), поскольку добавляли одинаковый объем гидролизующего агента, но суммарная концентрация металлов изменялась, уменьшаясь с ростом концентрации вольфрамсодержащих комплексов. Полученные после гидролиза и поликонденсации дисперсные системы подвергали гидротермальной обработке при 200°C на протяжении 6 ч. Образовавшиеся в результате порошки были высушены при 100°C (3 ч). Для получения порошков состава $\text{V}_2\text{O}_5\text{-xWO}_3$ соответствующие порошки состава $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$ подвергали термообработке при 350°C в течение 3 ч.

Также порошок VO_2 получали при инициировании процесса гидролиза непосредственно перед гидротермальной обработкой. Для этого к раствору буюксиацетилацетоната ванадила с долей алкоксильных групп 84% добавляли гидролизующий раствор (50 об.% воды, 50 об.% этанола; $n(\text{H}_2\text{O}):n([\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{-x}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_x]) = 24,69$), после 10 минут перемешивания реакционную систему переносили в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем и подвергали термообработке при 200°C на протяжении 1 ч. Полученный осадок был отделён с помощью центрифугирования, промыт бутанолом и высушен при 60°C (6 ч), после чего исследован методами ИК-спектроскопии, ТГА/ДСК, РФА, РЭМ. Затем при термообработке (300°C, 1 ч) продукта синтеза был получен порошок V_2O_5 , также охарактеризованный методами РФА, РЭМ, ИК-спектроскопии.

2.4. Гидротермальный синтез оксидов ванадия с использованием метаванадата аммония

Для синтеза оксида ванадия в 40 мл дистиллированной воды при перемешивании были растворены 1,811 г метаванадата аммония и 2,601 г щавелевой кислоты. В результате образовался оранжевый раствор, вскоре сменивший цвет на желто-зелёный и затем на темно-зелёный. Затем от

полученного раствора было отобрано 10 мл и перенесено в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем (объем 25 мл), после чего реакционная система нагревалась в муфельной печи до 200°C со скоростью 5°/мин и выдерживалась при указанной температуре в течение 6 ч. После завершения термообработки происходило естественное охлаждение с печью до 25°C. Полученный в результате темно-синий осадок отделялся от маточного раствора и промывался (два раза – дистиллированной водой и один раз – этиловым спиртом) путём ступенчатого центрифугирования с последующей сушкой при 60°C в течение 6 ч. Далее, опираясь на результаты рентгенофазового анализа, с целью формирования однофазного оксида V_2O_5 порошок подвергали термообработке при 350°C на протяжении 2 ч.

Порошки были изучены с помощью РЭМ, ПЭМ, ТГА/ДСК (на воздухе, ток газа – 250 мл/мин, скорость нагрева 10 °/мин), ИК-спектроскопии. Морфологию и электрофизические характеристики порошка V_2O_5 также изучали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для этого порошок диспергировали в дистиллированной воде, после чего каплю образовавшейся дисперсии наносили на медную подложку и подвергали сушке при 60°C в течение 2 ч для формирования равномерного слоя оксидных частиц.

2.5. Синтез оксида вольфрама(VI) методом химического осаждения

Для синтеза оксида вольфрама(VI) в 43 мл дистиллированной воды при перемешивании были растворены 1,126 г паравольфрамата аммония, 0,582 г щавелевой кислоты и 0,582 г поливинилпирролидона. Далее раствор выдерживался при 25°C в течение 5 суток, после чего наблюдалось выпадение осадка светло-жёлтого цвета. Полученный осадок отделялся от маточного раствора и промывался (два раза – дистиллированной водой и один раз – этиловым спиртом) путём ступенчатого центрифугирования с последующей сушкой при 50°C в течение 13 ч. Далее, опираясь на результаты термического и рентгенофазового анализа, с целью формирования однофазного оксида WO_3 порошок подвергался термообработке при

500°C на протяжении 1 ч. Для более детального изучения процесса кристаллизации оксида вольфрама также был получен порошок при более низкой температуре (400°C, 1ч). Порошки были изучены с помощью РЭМ, ПЭМ, ТГА/ДСК (на воздухе, ток газа – 250 мл/мин, скорость нагрева 10 °/мин), ИК-спектроскопии.

Морфологию и электрофизические характеристики порошка WO_3 изучались с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для этого порошок диспергировали в дистиллированной воде, после чего каплю образовавшейся дисперсии наносили на медную подложку и подвергали сушке при 70°C в течение 2 ч для формирования равномерного слоя оксидных частиц.

2.6. Получение функциональных чернил

В качестве функциональных чернил для перьевой плоттерной печати использовали раствор бутоксиацетилацетонатов ванадила с долей алкоксильных групп $\alpha = 84\%$.

Для микроплоттерной и струйной печати в качестве функциональных чернил выступали дисперсии порошков VO_2 , WO_3 , $VO_{2-x}WO_3$. Дисперсионная среда представляла собой смесь «дистиллированная вода-изопропанол-этиленгликоль» (объемное соотношение компонентов 65:15:20, соответственно). Из порошков VO_2 для приготовления чернил использовал продукт, полученный после гидротермальной обработки при 200°C (6 ч) связнодисперсной системы, сформировавшейся при гидролизе и поликонденсации прекурсоров при $\alpha = 80\%$. Для получения чернил на основе WO_3 использовали порошок, полученный после гидротермальной обработки при 160°C (1 ч) связнодисперсной системы, сформировавшейся при гидролизе и поликонденсации прекурсоров при $\alpha = 90\%$. Для нанесения методом микроплоттерной печати миниатюрных планарных наноструктур на алюминиевые подложки использовали водные дисперсии оксидных порошков. Кроме того, для струйной печати также были приготовлены чернила путем диспергирования порошка V_2O_5 (получен из термообработанного

при 300°C в течение 1 ч порошка VO_2 , синтезированного при гидротермальной обработке раствора бутоксиацетилацетонатов ванадила при $\alpha = 84\%$ с предварительно инициированным гидролизом) в этиленгликоле.

Для микроэкструзионной печати использовали порошок VO_2 , полученный при гидротермальной обработке раствора алкокосацетилацетонатов ванадила с долей алкоксильных групп 84%, в котором гидролиз инициировали прямо перед гидротермальной обработкой. Для использования в качестве функциональных чернил была приготовлена паста на основе полученного порошка и раствора этилцеллюлозы в α -терпинеоле.

2.7. Методы формирования оксидных плёнок

2.7.1. Погружение подложки

Стеклянную подложку с предварительно нанесенным подслоем оксида индия-олова (сопротивление 350 Ом/□) погружали в раствор бутоксиацетилацетонатов ванадила с долей бутокси-групп 84%. Скорость извлечения подложки из раствора прекурсоров составляла 10 мм/мин. Так было нанесено 3 слоя пленки, после чего образец подвергали термообработке при 300°C на протяжении 1 ч. Полученная пленка была изучена методами РЭМ, АСМ, РФА, спектроскопии комбинационного рассеяния. Для уточнения фазового состава пленки также было нанесено 45 слоев пленки оксида ванадия на стеклянную подложку, которая была прокалена при тех же условиях. Полученная пленка была изучена методом РФА. Пленку V_2O_5 , нанесенную на стеклянную подложку с подслоем оксида индия-олова, использовали также для изучения электрохромных свойств материала.

2.7.2. Струйная печать

Струйную печать осуществляли на стеклянных (в том числе с подслоем оксида индия-олова) и кварцевых подложках. Для этого использовали струйный принтер Canon Pixma iP7240. При печати оксида ванадия наносили 42 слоя, оксида вольфрама – 21 слой. После нанесения каждого слоя подложки сушили в течение 2 мин при температуре 100°C на плитке. После нанесения необходимого количества слоев того или иного оксида образцы подвергали термообработке в муфельной печи при 300°C на протяжении 1 ч.

2.7.3. Перьевая плоттерная печать

Функциональные чернила для перьевой плоттерной печати представляли собой истинный раствор бутоксиацетилацетонатов ванадила с долей алкоксильных фрагментов 84%. Печать проводили на поверхности стеклянной подложки и специализированном Pt/Al₂O₃/Pt чипе. На первую был нанесен один слой, скорость печати 5000 мм/мин, разрешение 10 лин./мм, на Pt/Al₂O₃/Pt чип – пять слоев, скорость печати 50 мм/мин, разрешение 10 лин./мм. После печати, образцы термообработывали при 300°C на протяжении 1 ч. Образцы были исследованы методами РЭМ, АСМ, РФА.

2.7.4. Микроплоттерная печать

Микроплоттерную печать оксидных миниатюрных планарных наноструктур проводили на алюминиевых и стеклянных подложках с заранее нанесенным подслоем оксида индия-олова (сопротивление не более 6 Ом/□). Структуры на алюминиевых подложках были исследованы методами АСМ, включая Кельвин-зондовую силовую микроскопию и сканирующую емкостную микроскопию.

Структуры, сформированные на стеклянных подложках, подвергали термообработке при 350°C (1 ч), после чего изучали их электрохромные свойства.

2.7.5. Микроэкструзионная печать

В ходе микроэкструзионной печати функциональные чернила с помощью трёхкоординатной системы позиционирования и пневматического дозатора (давление воздуха над чернилами – 1,1 атм) через иглу калибра G27 (внутренний диаметр 210 мкм) наносили на специализированный Pt/Al₂O₃/Pt чипе. Подложка представляла собой α-Al₂O₃ с нанесенными на одной стороне встречно-штыревыми платиновыми электродами и микронагревателем с другой. После печати покрытие подвергали термообработке на воздухе при 300°C (1 ч) для удаления органических компонентов и окисления оксида до V₂O₅. Затем полученное покрытие изучали методами РФА, РЭМ, атомно-силовой микроскопии (АСМ), включая Кельвин-зондовую силовую микроскопию и сканирующую емкостную микроскопию, а также были изучены его электрофизические и хемосенсорные свойства.

2.8. Методы физико-химического анализа

Для записи ИК-спектров использовали ИК-Фурье-спектрометр ИнфраЛЮМ ФТ-08. Пробы при этом помещали между стеклами KBr. Порошки перетирали с вазелиновым маслом для получения суспензий. Спектры в ближнем УФ, видимом и ближнем ИК-диапазонах записывали на спектрофотометре СФ-56.

Синхронный (ТГА/ДСК) термический анализа выполняли на приборе SDT Q600 (TA Instruments) в различных диапазонах температур, в токе воздуха 250 мл/мин (скорость нагрева 10 °/мин).

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре D8-Advance (Bruker, CuKα = 1,5418 Å, фильтр Ni, V = 40 кВ, I = 40 мА, геометрия отражения, время накопления сигнала 0,3 с/точка, шаг 0,02°). Рамановские спектры в диапазоне волновых чисел 100-700 см⁻¹ записывали на спектрометре DXR Raman Microscope

с использованием лазера с длиной волны излучения 532 нм (мощность накачки 9 мВт) и типичным размером фокусного пятна 1,2-1,9 мкм.

Микроструктуру порошков и пленок изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss, Inc.). На этом же микроскопе определяли химический состав порошков состава $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$ с использованием приставки рентгеноспектрального элементного микроанализа Oxford Instruments X MAX 80. Микроструктуру порошков также изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL-JEM 1011.

Микроструктуру и локальные электрофизические характеристики двумерных оксидных материалов также изучали методами атомно-силовой микроскопии. Для этого использовали сканирующий зондовый микроскоп Solver PRO-M (NT-MDT), зонды HA-HR/W2C+ серии ETALON (резонансная частота 215-315 кГц, радиус скругления <35 нм) с проводящим покрытием в случае полуконтактных измерений (в частности, режимы Кельвин-зондовой силовой микроскопии, сканирующей емкостной микроскопии) и зонды HA-C/W2C+ серии ETALON с проводящим покрытием в случае измерений в контактном режиме (в частности, режиме сканирующей микроскопии сопротивления растекания). Для измерений в режимах Кельвин-зондовой силовой микроскопии, сканирующей емкостной микроскопии, сканирующей микроскопии сопротивления растекания требовалось заземление образцов или создание разности потенциалов между зондом и образцами. Для этого образцы закреплялись на сапфировой подложке с помощью металлического зажима, который касался проводящих участков образцов, таким образом одновременно обеспечивая электрический контакт.

2.9. Методы исследования функциональных свойств оксидных плёнок

2.9.1. Электрохромные свойства

Для изучения электрохромных свойств пленок V_2O_5 , нанесенных методом погружения подложки, использовали двухэлектродную ячейку, где в качестве рабочего электрода выступала плёнка V_2O_5/ITO на кварцевой подложке, а в качестве вспомогательного – платиновая проволока. Во время измерений электроды помещали в стеклянную кювету с раствором $LiClO_4$ ($c = 0,5$ моль/л) в пропиленкарбонате, выступавшим в роли жидкого электролита. Сама кювета помещалась в спектрофотометр СФ-56 для измерения оптических характеристик. Разность потенциалов между электродами создавали с помощью источника питания Ningbo JiuYuan Electronic PS3003.

Для изучения электрохромных свойств планарных наноструктур, нанесенных методами струйной и микроплоттерной печати на поверхность стеклянных подложек с подслоем оксида индия-олова, собирали специализированные планарные ячейки. Для этого на образец с напечатанными оксидными наноструктурами помещался полимерный электролит, представляющий собой смесь полиэтиленгликоля, пропиленкарбоната и перхлората лития (отношение количества мономеров полиэтиленгликоля к количеству вещества перхлората лития составляло 8:1), после чего поверх электролита в качестве вспомогательного электрода помещали стеклянную подложку с нанесенным подслоем оксида индия-олова. Далее проводили герметизацию системы. Собранный образец помещался в спектрофотометр СФ-56 для измерения оптических свойств. Разность потенциалов подавали с помощью потенциостата-гальваностата Р-45Х с приставкой для измерения электрохимического импеданса FRA-24М.

2.9.2. Электрофизические свойства

Исследование электропроводности толстой плёнки V_2O_5 , полученной с помощью микроэкструзионной печати, было проведено с помощью импедансной спектроскопии в диапазоне температур 50-300°C с использованием потенциостата-гальваностата, оснащённого модулем измерения электрохимического импеданса (P-45X, Electrochemical Instruments). Интервал частот при измерениях составлял 1МГц-1Гц. Нагрев чипа выполнялся путём подачи напряжения на контакты меандрового нагревателя с использованием источника питания (QJE, PS3003, Ningbo JiuYuan Electronic), а контроль за ходом нагрева проводился с помощью тепловизора (Testo 868).

2.9.3. Хемосенсорные свойства

Хемосенсорные свойства толстой плёнки V_2O_5 изучали с помощью специализированной установки. Газовая среда создавалась в герметичной кварцевой ячейке при помощи двух контроллеров расхода газа Bronkhorst, максимальная пропускная способность которых при атмосферном давлении составляла 100 и 200 мл/мин. Для установления базовой линии использовался нулевой синтетический воздух (марка «Б», ТУ 6–21–5–82). Рабочая температура обеспечивалась с помощью платинового микронагревателя на обратной стороне Pt/Al₂O₃/Pt чипа. Нагрев происходил с использованием источника питания EA-PSI 8032-20 Т. Сопротивление пленки контролировали с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6,5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом детектирования 1 ГОм.

Отклики на H_2 , CO, NH_3 , NO_2 и бензол (C_6H_6) вычисляли по формуле:

$$S = \frac{|R_g - R_{Air}|}{R_{Air}}, \quad (7)$$

где R_g – электрическое сопротивление плёнки при заданной концентрации газа-аналита; R_{Air} – сопротивление на воздухе.

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1. Синтез прекурсоров – алкоксиацетилацетонатов ванадия и вольфрама

Для получения бутоксиацетилацетонатов ванадия и вольфрама использовались разные подходы. В первом случае в качестве стартового реагента применялся ацетилацетонат ванадила, а частичное деструктивное замещение хелатных лигандов на алкоксильные фрагменты протекало по реакции, которую можно выразить уравнением (5).

Прекурсоры же оксида вольфрама получали из гексабutoксида вольфрама путем обмена лигандов при добавлении необходимого количества ацетилацетона. Так были получены растворы бутоксиацетилацетонатов вольфрама с содержанием бутокси-групп $\alpha = 50, 60, 70, 80$ и 90% . Процесс синтеза контролировали в первую очередь с помощью УФ-спектрофотометрии. Так, из приведенных на Рис. 6 спектров видно, что наблюдается полоса поглощения с максимумом при 268 нм (в то время как для некоординированного ацетилацетона максимум находится при 285 нм), которая плавно уменьшается по интенсивности с ростом α . Это наглядно демонстрирует процесс замещения $C_5H_7O_2$ -лигандов.

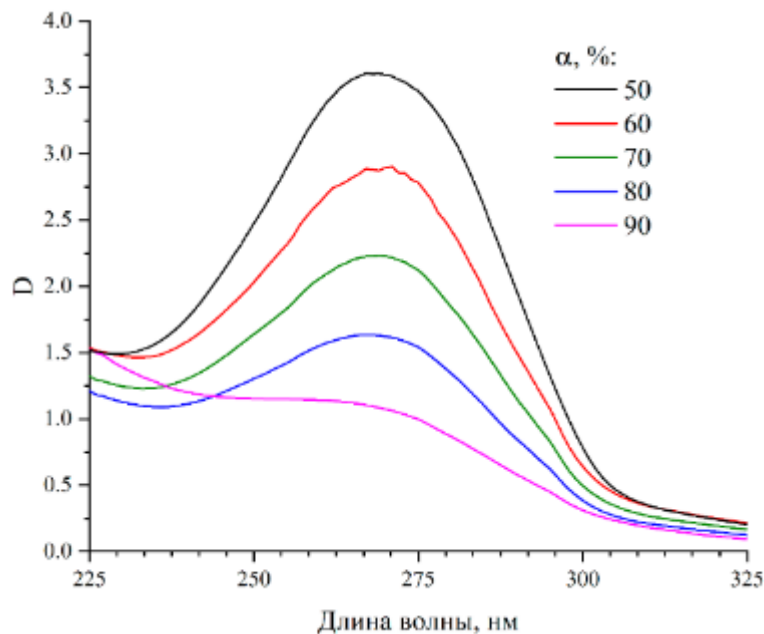


Рис. 6. УФ-спектры растворов бутоксиацетилацетонатов вольфрама при различной α

Деструктивное замещение лигандов в случае получения бутоксиацетилацетонатов ванадила, проходящее при выдержке чпиртового раствора ацетилацетоната ванадила при повышенных температурах, было подробно исследовано с помощью колебательной и УФ-спектрофотометрии. Спектры записывали по истечении различного времени термообработки раствора ацетилацетоната ванадила в бутаноле, чтобы затем оценить кинетику протекания процесса деструктивного замещения. Полученные спектры приведены на Рис. 7. Из ИК-спектров видно, как в результате термообработки уменьшается интенсивность полос поглощения с максимумами при 1527 и 1582 см^{-1} , относящихся к колебаниям С=О связей в координированном ацетилацетонатном лиганде, и появляются полосы поглощения при 1743 и 1720 см^{-1} , относящиеся к колебаниям С=О групп в побочных продуктах (бутилацетат и ацетон) реакции, образующихся при деструкции ацетилацетонатного лиганда. УФ-спектры же показывают смещение полосы поглощения ацетилацетонатного лиганда до максимума при 304 нм (по сравнению с максимумом при 285 нм для чистого ацетилацетона), а также уменьшение интенсивности данной полосы при увеличении времени термообработки.

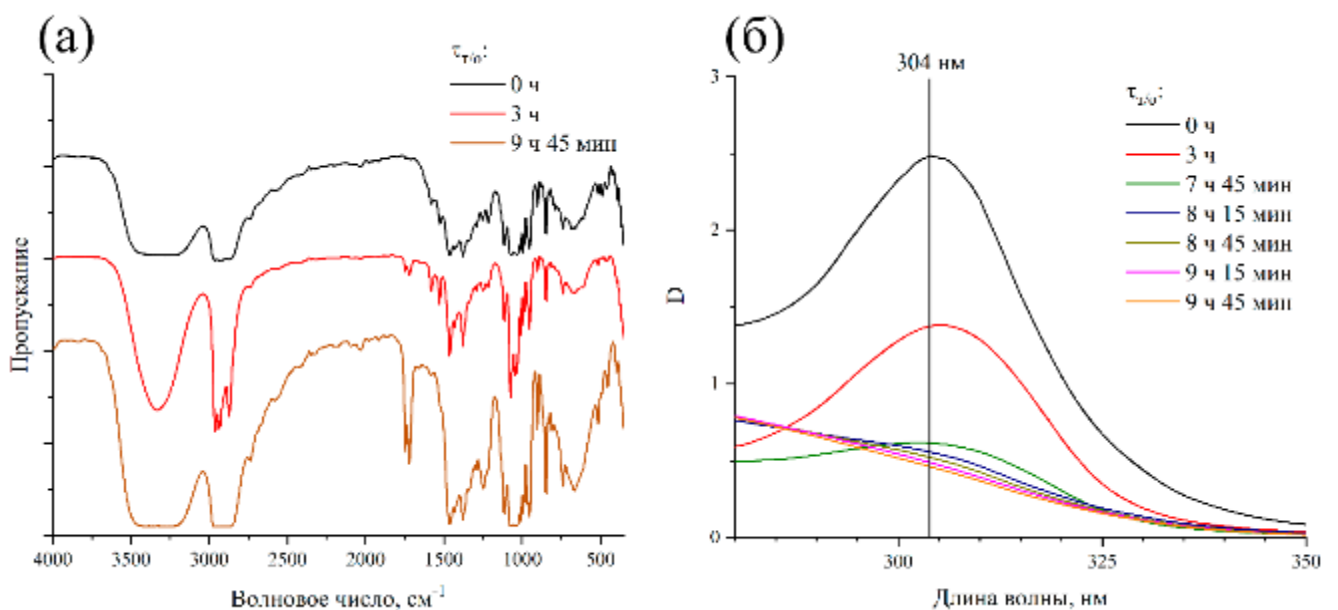


Рис. 7. Колебательные (а) и УФ-спектры (б) растворов комплексов ванадила, подвергавшихся термообработке в течение различного времени

На основе данных УФ-спектрофотометрии была определена доля бутокси-групп (α) при разном времени термообработки раствора ацетилацетоната ванадила по выражению:

$$\alpha = 100 \cdot \frac{(D_{304 \text{ нм}}^0 - D_{304 \text{ нм}}^\tau)}{D_{304 \text{ нм}}^0}, \quad (8)$$

где $D_{304 \text{ нм}}^0$ – оптическая плотность раствора ацетилацетоната ванадила при 304 нм до термообработки, $D_{304 \text{ нм}}^\tau$ – оптическая плотность раствора после термообработки в течение времени τ . Полученная в результате зависимость α от времени термообработки приведена на Рис. 8 вместе с уравнением, которым можно её описать. В результате данного эксперимента были получены растворы бутоксиацетилацетонатов ванадила при $\alpha = 76, 78, 79$ и 80% . Опираясь на данные этого эксперимента, были также получены растворы бутоксиацетилацетоната ванадила с долей бутоксильных групп 84% и 85% .

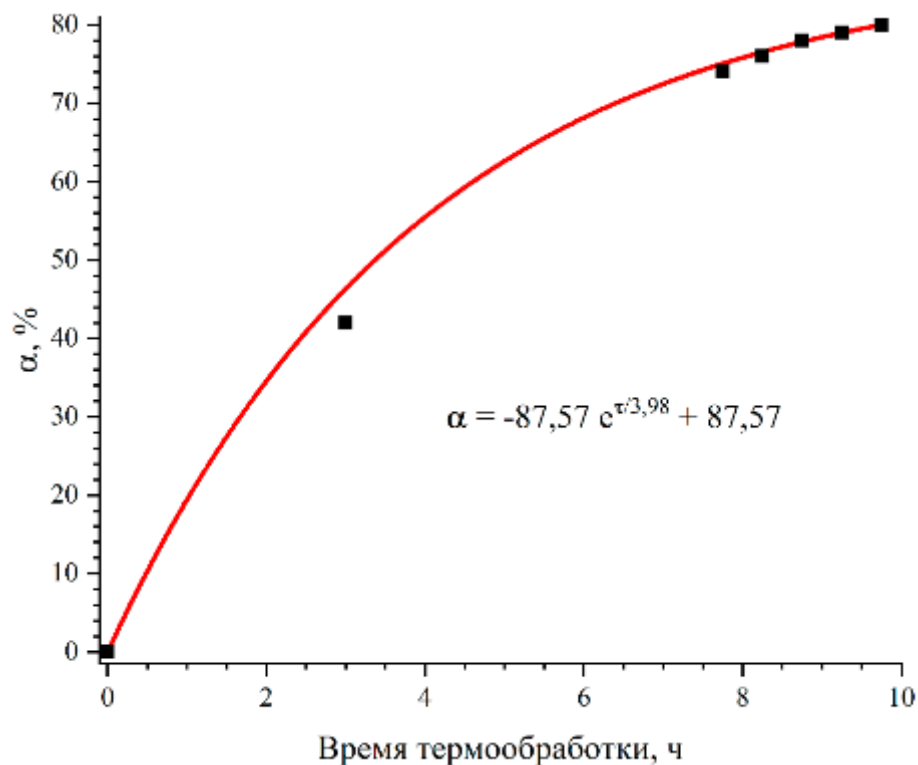


Рис. 8. Зависимость α комплексов ванадила от длительности термообработки (на основании данных УФ-спектрофотометрии)

3.2. Реакционная способность комплексов ванадия и вольфрама в процессах гидролиза и поликонденсации

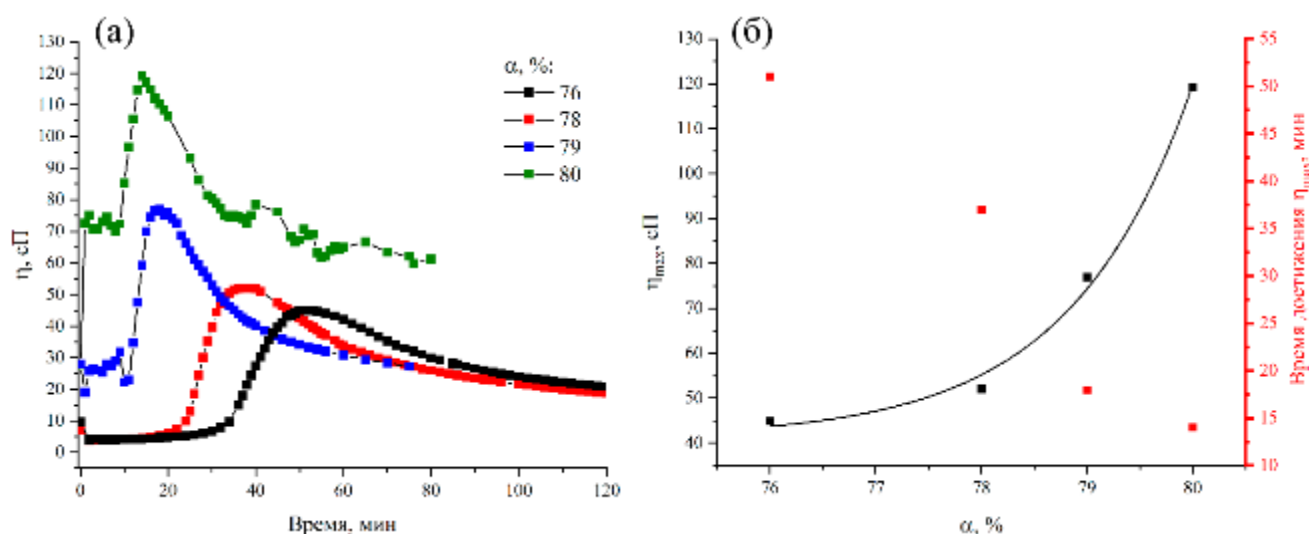


Рис. 9. Кривые изменения динамической вязкости после инициирования гидролиза для растворов гетеролигандных комплексов ванадия с различной α (а); зависимости максимальной достигаемой динамической вязкости в ходе эксперимента и времени её достижения от α (б)

Особенности протекания процессов гидролиза и поликонденсации для бутоксиацетилацетонатов ванадила были изучены с использованием комплексов с долей алкоксильных групп 76, 78, 79 и 80%. Для этого был задействован метод ротационной вискозиметрии, позволявший косвенно наблюдать за данными процессами по изменению динамической вязкости систем после добавления гидролизующего агента. Полученные кривые изменения динамической вязкости приведены на Рис. 9а. Видно, что независимо от доли бутокси-групп все кривые имеют три участка. На первом участке, от инициирования гидролиза до 10-30 мин после этого, практически не наблюдается рост вязкости. На втором участке имеет место ускоряющееся повышение η . Вязкость растет до определенного значения, после чего начинает падать и выходить на плато (третий участок). На втором участке протекает процесс поликонденсации с образованием золя и геля, что и приводит к увеличению вязкости. Для поликонденсации необходимо наличие гидроксо-групп при атомах металла, которые образуются при гидролизе,

соответственно, на первом этапе происходит гидролиз бутоксиацетилацетонатных комплексов (данный процесс не должен непосредственно приводить к значительному изменению вязкости). На третьем же участке происходит частичное разрушение сформировавшихся связнодисперсных систем, из-за чего и происходит снижение динамической вязкости. Данное разрушение объясняется влиянием самого метода измерения вязкости: при ротационной вискозиметрии в раствор погружен вращающийся шпindel, соответственно, своим вращением он может замедлять образование связнодисперсных систем или вовсе препятствовать этому.

В то же время между системами с разной долей алкоксильных групп можно выделить ряд отличий. Во-первых, для комплексов при $\alpha = 79$ и 80% на первом участке наблюдается сначала резкий скачок в значении вязкости при иницировании гидролиза, после чего вязкость стабилизируется на ~ 10 мин. Во-вторых, различается максимальная динамическая вязкость, достигаемая на втором участке кривых, а также время её достижения. Зависимость данных параметров от α наглядно продемонстрирована на Рис. 9б. Видно, что максимальная вязкость растет и достигается быстрее вместе с увеличением доли бутокси-групп. Это связано с тем, что большее количество алкоксильных групп в прекурсор приводит к большей скорости процесса поликонденсации и образованию более разветвленных структур за счет увеличения количества гидроксильных групп, участвующих в гелеобразовании. Причем максимальная вязкость в случае прекурсоров с наибольшим содержанием бутокси-групп значительно больше, чем для комплексов при $\alpha = 76$ и 78% , а различия между 70 и 80% больше, чем между 76 и 78% . Это может объясняться тем, что для комплексов при $\alpha = 79$ и 80% , судя по скачку вязкости при добавлении гидролизующего агента, практически сразу наблюдается образование свободнодисперсных систем. В-третьих, следует отметить, что для комплексов при $\alpha = 79$ и 80% времена достижения максимальной вязкости очень близки и значительно отличаются от времени для комплексов с меньшей долей алкоксильных фрагментов – 37 мин для $\alpha = 78\%$ и 18 мин для $\alpha = 79\%$. Это может объясняться теми же причинами, что и рост максимальной

достигаемой вязкости. В-четвертых, дисперсные системы, образующиеся в результате гидролиза и поликонденсации, различаются по устойчивости. Так, видно, что для комплексов при $\alpha = 80\%$ плато на третьем участке кривой изменения вязкости в ходе эксперимента достигается при значительно более высоком значении динамической вязкости, чем для остальных прекурсоров – ~ 61 и $\sim 20-27$ сП, соответственно.

Таким образом, выделенные различия наглядно демонстрируют, как изменение доли бутоксильных групп α в прекурсорах влияют на их поведение в процессах гидролиза и поликонденсации: с ростом α происходит рост максимальной достигаемой вязкости и скорости её достижения, а также повышается устойчивость образующихся гелей.

Для бутоксиацетилацетонатов вольфрама поведение значительно отличается от комплексов ванадия. Добавление такого же количества гидролизующего агента, что и к прекурсорах ванадия, приводит к крайне быстрому гидролизу и поликонденсации, из-за чего пришлось значительно уменьшить количество добавляемой воды. В результате эксперименты проходили с максимально высоким соотношением $n(W):n(H_2O)$, при котором не наблюдалось слишком быстрой поликонденсации. Однако в данном случае наблюдался лишь небольшой рост максимальной достигаемой вязкости – с 4,5 до 6,5-9 сП (Табл. 5). При этом в случае $\alpha = 80$ и 90% наблюдается дальнейшее падение вязкости до $\sim 7,8$ сП (Рис. 10). В целом можно выделить, что на кривых наблюдается по сути всего два участка – рост вязкости до максимального значения и затем падение или стабилизация показателя – в отличие от кривых изменения вязкости для систем, содержащих только алкоксиацетилацетонаты ванадила. Это говорит о том, что для вольфрамсодержащих прекурсоров сразу же начинаются процессы гидролиза и конденсации, однако формирующиеся при этом золи не образуют связнодисперсные системы, из-за чего и наблюдается низкая максимальная вязкость и падение вязкости даже для систем с наибольшей долей алкоксильных групп. При росте доли бутокси-групп в составе прекурсоров наблюдается

тенденция к увеличению максимальной достигаемой в ходе эксперимента вязкости, как и в случае ванадийсодержащих комплексов.

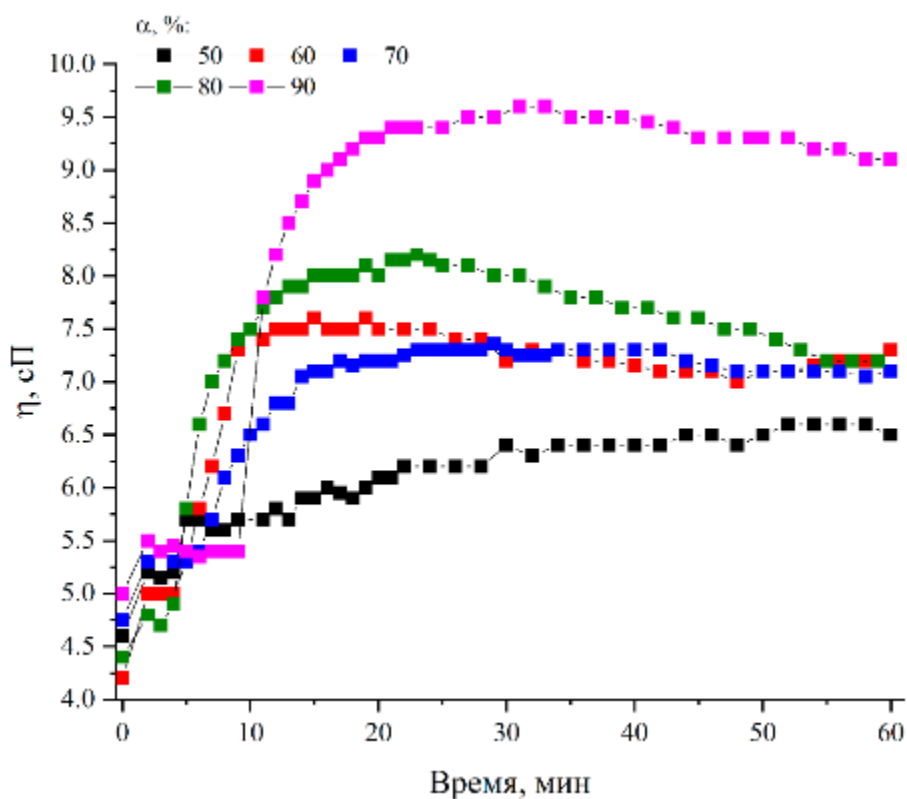


Рис. 10. Кривые изменения динамической вязкости после инициирования гидролиза для растворов гетеролигандных комплексов вольфрама с различной α

Таблица 5. Максимальное значение достигаемой динамической вязкости при гидролизе алкоксиацетилацетонатов вольфрама с различной долей алкоксильных фрагментов α

α , %	Максимальная динамическая вязкость, сП
50	6,5
60	7,5
70	7,3
80	8,2
90	9,0

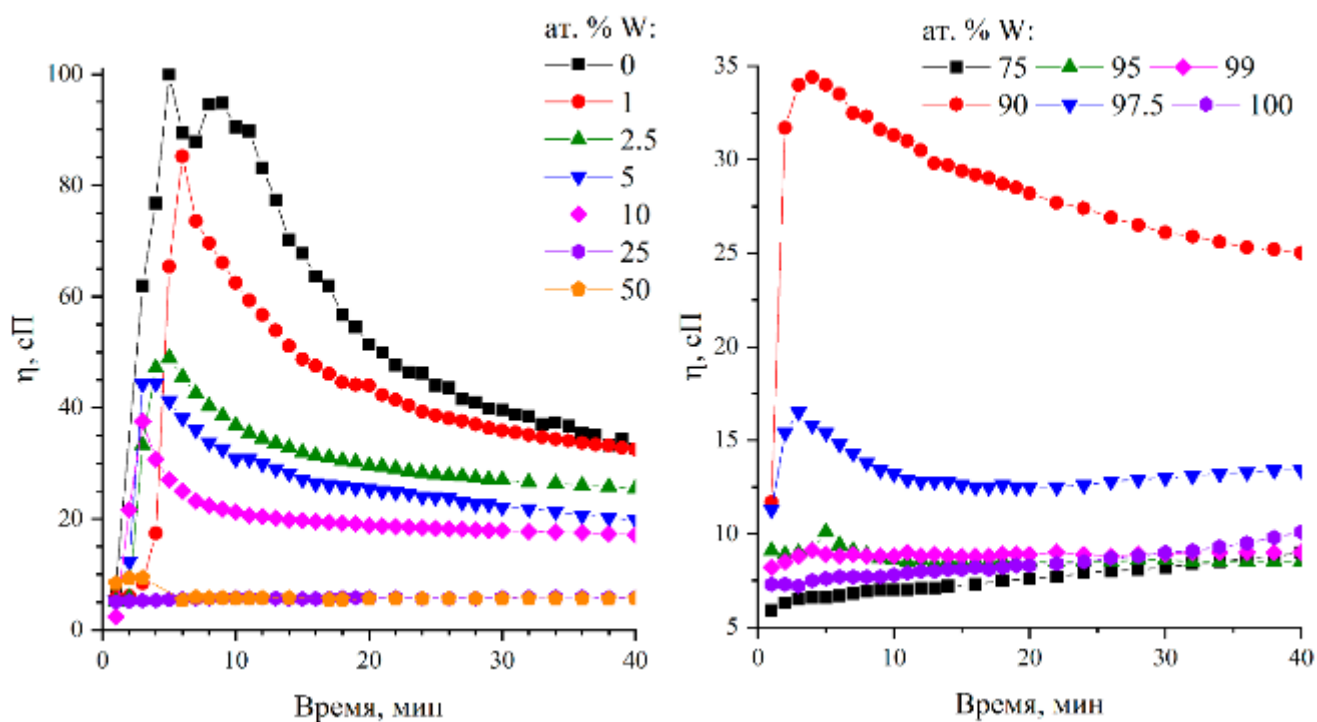


Рис. 11. Кривые изменения динамической вязкости после инициирования гидролиза для растворов гетеролигандных комплексов ванадия и вольфрама с различной долей вольфрама от общей концентрации металлов

В связи с быстрым гидролизом вольфрамсодержащих прекурсоров для получения оксидов в системе $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$ были использованы ванадийсодержащие прекурсоры с долей бутоксильных групп 85%, чтобы гидролиз и поликонденсация комплексов обоих металлов проходили максимально синхронно. На Рис. 11 приведены кривые изменения динамической вязкости во времени после инициирования гидролиза для смешанных растворов прекурсоров в системе $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$. Видно, что для систем с содержанием комплексов вольфрама менее 25% поведение подобно: наблюдаются очень быстрый гидролиз и поликонденсация, приводящие к резкому росту вязкости (достигает 100 сП для VO_2) и её постепенному падению (что связано с частичным разрушением связнодисперсных систем под воздействием вращения ротора вискозиметра). При этом добавление комплексов вольфрама и увеличение их содержания в системе приводит к падению максимальной вязкости. При содержании комплексов вольфрама 25, 50 и 75% рост вязкости наблюдается крайне небольшой. Однако при дальнейшем повышении их содержания наблюдаются изменения. Так, при доле комплексов вольфрама 90%

достигается вязкость 35 сП, при 97,5% - 16 сП. Если измерять изменение динамической вязкости в системе, где содержатся только комплексы вольфрама, то спустя 80 мин вязкость растет дальше и выходит на плато при 33 сП. Такое отличие от поведения комплексов вольфрама, наблюдавшегося в предыдущих экспериментах, вероятно, объясняется увеличенным количеством добавленного гидролизующего агента в данных экспериментах. Для систем с долей комплексов вольфрама в растворе 25-75, 95, 99 и 100% не наблюдается такого резкого роста вязкости.

Рассматривая кривые изменения вязкости в ходе гидролиза и поликонденсации прекурсоров оксидов состава $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$, следует отметить тот факт, что на кривых не наблюдается нескольких этапов роста вязкости. Это указывает на то, что комплексы ванадия и вольфрама гидролизуются и вступают в поликонденсацию синхронно, в связи с чем можно ожидать максимально раномерного взаимного распределения компонентов.

3.3. Получение наноразмерных оксидов ванадия и вольфрама путем гидротермальной обработки сформированных дисперсных систем

3.3.1. Получение нанопорошков VO_2 и V_2O_5

Порошки, полученные в результате гидротермальной обработки гелей, сформированных при гидролизе и поликонденсации в реакционных системах с различной долей алкоксильных групп, были охарактеризованы различными методами анализа с целью установления зависимости фазового состава и микроструктуры продуктов от состава гетеролигандных комплексов и условий гидротермальной обработки.

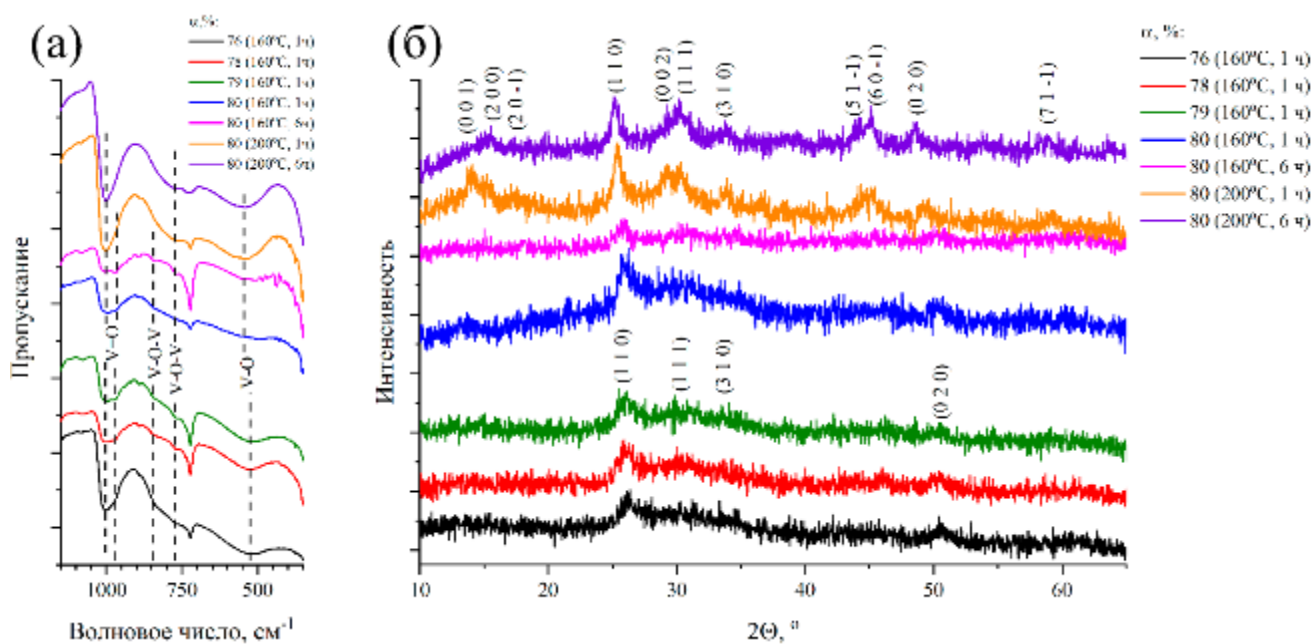


Рис. 12. ИК-спектры (а) и дифрактограммы (б) порошков оксида ванадия, полученных после ГТО гелей, сформировавшихся при гидролизе и поликонденсации прекурсоров с различной α

В первую очередь были проведены исследования с помощью ИК-спектроскопии. Полученные колебательные спектры (Рис. 12а) позволяют сделать вывод, что во всех случаях образовался VO_2 , однако между спектрами существуют заметные отличия. Для каждого порошка присутствуют полосы поглощения с максимумами при 1000 см^{-1} и $772\text{-}775 \text{ см}^{-1}$, первая из которых относится к колебаниям $\text{V}=\text{O}$, а вторая – $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ [277,278]. Помимо этого, присутствует широкая полоса поглощения с максимумом около 529 см^{-1} , относящаяся к колебаниям $\text{V}-\text{O}$, однако её максимум несколько смещается влево, до 544 см^{-1} для продуктов, полученных из комплексов с долей алкоксильных фрагментов $\alpha=80\%$. Изменения происходят и ещё на двух участках колебательных спектров. Полоса с максимумом 1000 см^{-1} имеет плечо при 971 см^{-1} , которое становится совсем малозаметным для порошка, полученного при гидротермальной обработке (200°C , 1 ч) геля, образовавшегося из комплекса при $\alpha = 80\%$, и окончательно исчезает при увеличении длительности обработки при 200°C до 6 ч. Данное плечо может указывать на присутствие ванадия(III) в составе некоторых порошков, т.к., согласно литературным данным, в ряду $\text{V}_2\text{O}_5\text{-VO}_2\text{-V}_2\text{O}_3$ происходит смещение

полосы поглощения, относящейся к $V=O$, в сторону меньшего волнового числа по мере снижения степени окисления ванадия [279]. Также на спектрах порошков, полученных из комплексов при $\alpha = 76-79\%$, присутствует полоса поглощения с максимумом при 846 см^{-1} , относящаяся к колебаниям $V-O-V$ [277]. При переходе к $\alpha = 80\%$ с температурой гидротермальной обработки 160°C максимум данной полосы незначительно смещается (843 см^{-1}), а при повышении температуры гидротермальной обработки до 200°C перестает быть заметной: в диапазоне $740-880 \text{ см}^{-1}$ вместо двух полос возникает одна широкая полоса с максимумом при 775 см^{-1} . Описанные изменения позволяют предположить, что при повышении температуры и длительности гидротермальной обработки происходят значительные изменения в структуре оксида. Также анализ колебательных спектров позволяет предположить, что во всех случаях образовалась метастабильная фаза диоксида ванадия, отличная от $VO_2(M)$, т.к. на спектрах отсутствуют полосы поглощения с максимумами при $660-715 \text{ см}^{-1}$, характеристичные для данной фазы оксида ванадия(IV) [279,280].

Более точно определить фазовый состав и кристаллическую структуру полученных продуктов позволил рентгенофазовый анализ, результаты которого приведены на Рис. 12б. Вид дифрактограмм, а именно малая интенсивность рефлексов и некоторая зашумленность, говорят о получении высокодисперсных материалов. В то же время, во всех случаях наблюдается присутствие кристаллической фазы. На рентгенограммах видны рефлекссы, характерные для моноклинной полиморфной модификации диоксида ванадия, так называемой $VO_2(B)$ (группа симметрии $C2/m$), что подтверждено сравнением с рентгеновской карточкой PDF 65-7960. Однако проявляются не все рефлекссы, их конкретный набор и интенсивности меняются при рассмотрении различных реакционных систем. Так, для порошков, полученных после гидротермальной обработки гелей на протяжении 1 ч при 160°C , наблюдаются рефлекссы $(1\ 1\ 0)$, $(1\ 1\ 1)$, $(3\ 1\ 0)$ и $(0\ 2\ 0)$, причем с изменением доли бутокси-групп α в прекурсорке изменяется интенсивность рефлекссов и, следовательно, степень кристалличности материала: с

ростом α с 76 до 79% включительно наблюдается уменьшение интенсивности рефлексов, которая возрастает с переходом к 80%. Стоит отметить, что одновременно с этими изменениями меняется интенсивность плеча при 971 см^{-1} и вид полос поглощения в диапазоне $740\text{-}880 \text{ см}^{-1}$ на ИК-спектрах продуктов: материалам с большей степенью кристалличности соответствует меньшая интенсивность плеча и повышенная интенсивность поглощения на участке $770\text{-}850 \text{ см}^{-1}$. Увеличение длительности гидротермальной обработки при 160°C геля, полученного при гидролизе комплексов с $\alpha = 80\%$, с 1 до 6 ч приводит к уменьшению интенсивности рефлексов, и на колебательном спектре порошка также отмечается увеличенная интенсивность плеча при 971 см^{-1} и уменьшение поглощения при $770\text{-}850 \text{ см}^{-1}$. Причем из всех дифрактограмм именно полученная для данной системы является наименее интенсивной, и для этой же системы наблюдается колебательный спектр с наименьшим поглощением на участке $770\text{-}850 \text{ см}^{-1}$ и наибольшее поглощение при 971 см^{-1} относительно поглощения при 1000 см^{-1} – соотношение интенсивности в случае этих двух волновых чисел таково, что плечо по сути превращается в отдельную полосу поглощения. Увеличение же температуры гидротермальной обработки со 160°C до 200°C приводит к значительному увеличению степени кристалличности: увеличивается интенсивность рефлексов $(1\ 1\ 0)$, $(1\ 1\ 1)$, $(3\ 1\ 0)$, $(0\ 2\ 0)$, становятся заметны рефлексы $(0\ 0\ 1)$, $(2\ 0\ 0)$, $(2\ 0\ -1)$, $(0\ 0\ 2)$, $(5\ 1\ -1)$, $(6\ 0\ -1)$, $(7\ 1\ -1)$. При этом некоторые рефлексы в случае более кратковременной (1 ч) обработки геля при 200°C более интенсивны, чем в случае 6 ч, а именно рефлексы $(1\ 1\ 0)$, $(0\ 0\ 1)$, $(2\ 0\ 0)$, $(2\ 0\ -1)$, $(3\ 1\ 0)$.

По каждой из записанных рентгенограмм были проведены расчеты методом Ритвельда, в результате которых были определены параметры ячейки и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) для каждого из полученных порошков оксида ванадия. Результаты расчетов приведены в Таблице 6. В виду зашумленности дифрактограмм и невысокой интенсивности рефлексов, необходимо отметить, что к данным в Таблице 6 необходимо подходить осторожно. Однако результаты расчетов позволяют сравнить между собой

продукты синтеза, опираясь на количественные параметры. Видно, что параметры кристаллической ячейки в некоторых случаях заметно отклоняются от литературных параметров для $\text{VO}_2(\text{B})$ ($a = 12,03 \text{ \AA}$, $b = 3,693 \text{ \AA}$, $c = 6,42 \text{ \AA}$, $\beta = 106,6^\circ$ [281]). Интересны данные о рассчитанных средних размерах ОКР (L): по мере увеличения доли буюксильных групп в прекурсорe наблюдается уменьшение среднего размера ОКР с 9,53 нм (76% буюксильных групп) до 1,7 нм (80% буюксильных групп), рост длительности гидротермальной обработки до 6 ч при 160°C приводит к росту среднего размера ОКР до 6,35 нм. Рост температуры гидротермальной обработки приводит к росту среднего размера ОКР до 9,95 (200°C 1 ч), при увеличении длительности обработки при 200°C до 6 ч средний размер ОКР снова уменьшается до 6,79 нм. Таким образом, средние размеры ОКР в целом согласуются с тенденциями, наблюдаемыми при анализе результатов РФА и ИК-спектроскопии, а именно уменьшение степени кристалличности продуктов синтеза при росте содержания алкоксильных групп в составе прекурсора и увеличение степени кристалличности с ростом температуры гидротермальной обработки гелей, образующихся при гидролизе и поликонденсации гетеролигандных комплексов.

Таблица 6. Параметры кристаллической решетки и L для полученных порошков VO_2 , рассчитанные методом Ритвельда

α , %	Условия ГТО геля	a, \AA	b, \AA	c, \AA	β , $^\circ$	V, \AA^3	L, нм
76	160°C, 1 ч	12,067(12)	3,616(8)	6,406(9)	105,25(81)	274,676	9,5±0,9
78		11,968(1)	3,689(7)	6,735(2)	108,14(59)	273,823	4,5±0,5
79		11,972(3)	3,725(0)	6,696(2)	108,11(02)	274,878	4,4±0,4
		11,988(6)	3,752(1)	7,009(7)	108,01(21)	274,541	1,7±0,2
80	160°C, 6 ч	11,684(9)	3,591(9)	6,910(6)	104,75(83)	273,888	6,4±0,6
	200°C, 1 ч	11,990(6)	3,642(6)	6,388(3)	107,26(46)	259,124	10,0±1
	200°C, 6 ч	12,183(7)	3,757(3)	6,401(1)	107,65(20)	279,276	6,8±0,7

Для полученных порошков диоксида ванадия было исследовано термическое поведение при прокаливании на воздухе. Полученные результаты синхронного ТГА/ДСК анализа для каждого порошка приведены на Рис. 13. Все термограммы имеют схожий вид. Сначала при температуре около 50°C наблюдается эндоэффект, сопровождающийся потерей массы около 5%. Данный эффект можно отнести к десорбции газов с поверхности порошков. После этого наблюдается плавный экзоэффект, сопровождающийся потерей массы, причем около 200°C для многих образцов наблюдается небольшая точка перегиба на кривых ДСК и ТГА, что может говорить о ступенчатом характере протекающего процесса. Около 320-370°C данный экзоэффект перетекает в значительно более интенсивный, после которого масса образца постепенно начинает расти. Процесс до интенсивного экзоэффекта относится, вероятно, к удалению остатков растворителя и других органических фрагментов порошков в результате испарения и окисления; потеря массы при этом составляет порядка 15-20%. Интенсивный экзоэффект, сопровождающийся ростом массы, соответствует окислению VO_2 до V_2O_5 – прирост массы наблюдается за счет вхождения кислорода из воздуха в оксид при окислении ванадия(IV). Эти данные были подтверждены с помощью записи РФА продуктов термообработки. Следует отметить, что температуры, отвечающие данному процессу, заметно различаются в зависимости от условий получения VO_2 . Это хорошо иллюстрирует Таблица 7, в которой приведены температуры максимума экзоэффекта для каждого образца. При сопоставлении этих температур с результатами анализа дифрактограмм и колебательных спектров хорошо заметно, что с ростом кристалличности порошка VO_2 падает температура его окисления. Так, с ростом доли бутоксильных фрагментов в составе прекурсора с 76 до 79% происходит рост температуры с 374 до 391°C (по РФА и ИК-спектроскопии наблюдается падение кристалличности), затем при 80% происходит падение температуры до 386°C (по РФА и ИК-спектроскопии наблюдается рост степени кристалличности), при увеличении длительности гидротермальной обработки температура окисления снова растет до 392°C (степень кристалличности падает), при повышении же температуры

гидротермальной обработки окисление происходит раньше – при 339°C для 1 ч обработки и 332°C для 6 ч (степень кристалличности растет).

Таблица 7. Температура максимума экзоэффекта, относящегося к окислению VO_2 до V_2O_5 , для различных порошков VO_2

α , %	Условия ГТО геля	Температура, °
76	160°C, 1 ч	374
78	160°C, 1 ч	384
79	160°C, 1 ч	391
80	160°C, 1 ч	386
	160°C, 6 ч	392
	200°C, 1 ч	339
	200°C, 6 ч	332

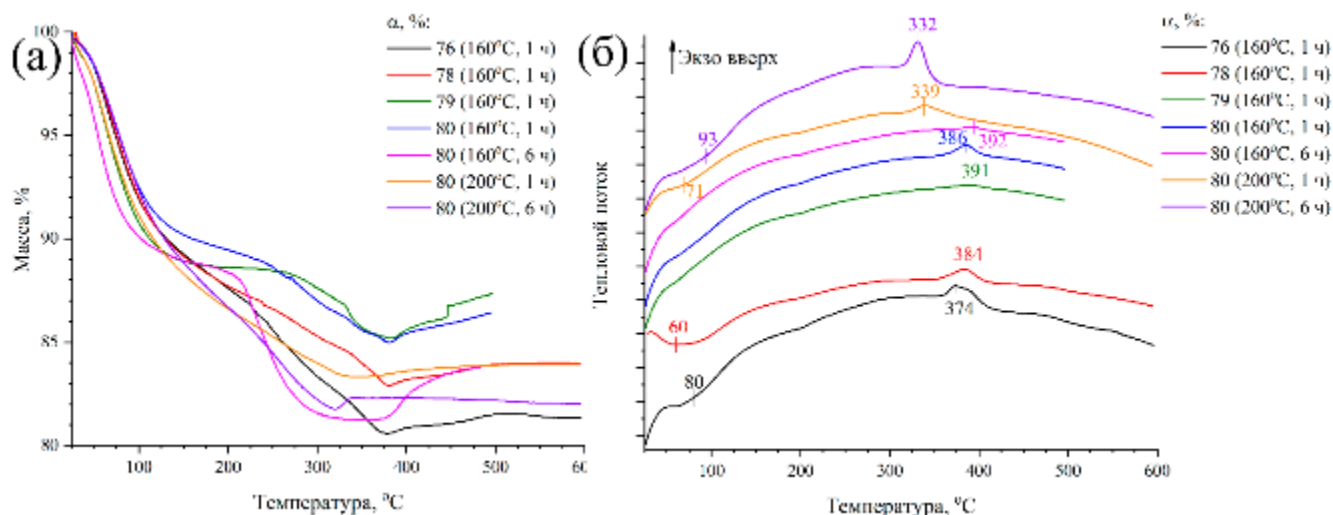


Рис. 13. Результаты синхронного термического анализа порошков оксида ванадия, полученных после ГТО гелей, сформировавшихся при гидролизе и поликонденсации прекурсоров с различной α : (а) – ТГА, (б) - ДСК

Таким образом, результаты ИК-спектроскопии, РФА и синхронного термического анализа показывают, что зависимость степени кристалличности от

состава прекурсора носит немонотонный характер (сначала степень кристалличности падает при увеличении доли алкоксильных фрагментов, но при 80% снова начинает расти), повышается с ростом температуры гидротермальной обработки, а влияние длительности гидротермальной обработки геля зависит от температуры, при которой проходит обработка. Немонотонный характер зависимости степени кристалличности от количества алкоксильных фрагментов в прекурсор указывает на влияние более одного фактора. Для объяснения этой закономерности выдвигается следующая гипотеза: при получении алкоксид-комплексов часть ионов VO^{2+} восстанавливается до V^{3+} (аналогичные процессы происходят при получении алкоксидов VO^{3+} , с той разницей, что восстанавливается ванадий(V) до ванадия(IV) [124]), и чем больше доля алкоксильных лигандов в растворе комплексов, тем больше содержание ванадия(III), что и ведет к уменьшению степени кристалличности продукта. На присутствие ванадия(III) указывает наличие плеча при 971 см^{-1} на колебательных спектрах, что может служить подтверждением этой части гипотезы; к этому же могут относиться слабые полосы поглощения при 890 и 920 см^{-1} , которые в литературе, как правило, игнорируют, но в нашем случае они изменяются в интенсивности синхронно с плечом при 971 см^{-1} . При доле алкоксильных лигандов 80%, однако, степень кристалличности повышается из-за образования значительно более упорядоченной и прочно связанной твердой фазы в геле, формирующемся при гидролизе и поликонденсации прекурсора, о чем свидетельствует значительно меньший спад динамической вязкости после достижения максимальной в его случае, чем в случае 76-79% (см. раздел 3.2), в результате чего дальнейшая кристаллизация в ходе гидротермальной обработки проходит легче, чем для 76-79%. Что же касается влияния температуры и длительности гидротермальной обработки, то, по всей видимости, в ходе гидротермальной обработки, помимо кристаллизации и трансформации микроструктуры, также происходит процесс восстановления ванадия(IV) до ванадия(III) (в качестве восстановителя выступают органические фрагменты гелей и сам растворитель – н-бутанол), и при 160°C этот процесс протекает в достаточно заметной степени, из-за чего степень

кристалличности и падает при увеличении длительности обработки с 1 до 6 ч. При 200°C же процессы трансформации микро- и кристаллической структуры значительно интенсифицируются, из-за чего степень кристалличности повышается по сравнению с температурой 160°C, а также при увеличении длительности обработки с 1 до 6 ч при 200°C также наблюдается рост степени кристалличности продукта; кроме того, судя по ИК-спектрам, при данной температуре происходит окисление ванадия(III) до ванадия(IV).

Исследование микроструктуры порошков VO_2 методами ПЭМ (Рис. 14) и РЭМ (Рис. 15) показали, что во всех случаях образуются анизотропные, вытянутые структуры. Точно определить их размеры по данным РЭМ сложно, поэтому в Табл. 8 даны размеры по результатам ПЭМ. При этом из микрофотографий ПЭМ при тщательном рассмотрении заметно, что образования представляют собой волокнистые агломераты из более мелких вытянутых частиц, размеры которых также приведены в Табл. 8. Наблюдаются следующие тенденции: росту доли буюкси-групп α в прекурсор соответствует уменьшение размеров агломератов и укрупнение частиц (в меньшей степени, т.к., с учетом погрешности, длины частиц при $\alpha = 78-80\%$ почти одинаковы, хотя ширины различаются), увеличение температуры и длительности гидротермальной обработки приводит к укрупнению агломератов. В случае же частиц увеличение длительности обработки при 160°C, с учетом погрешности, их размер почти не меняется, при увеличении температуры до 200°C размер частиц падает, и при росте длительности обработки при данной температуре частицы значительно укрупняются. Укрупнение агломератов при росте температуры и длительности гидротермальной обработки можно объяснить стандартной агрегацией и переконденсацией частиц под воздействием температуры, уменьшение агломератов при росте α же связано, вероятно, с укрупнением частиц и, как следствие, уменьшением их поверхностной энергии и склонности к агрегации. Укрупнение частиц при росте доли буюкси-групп в прекурсор связано с особенностями гидролиза и поликонденсации. На это указывает то, что укрупнение частиц происходит скорее не в длину, а в ширину –

большее количество полностью алкоксильных комплексов способствует образованию более разветвленных гелей, а значит, к некоторому уменьшению анизотропии, что и наблюдается в данном случае, т.к. длина практически не увеличивается, но растет ширина частиц. Уменьшение частиц при обработке гелей при 200°C по сравнению с 160°C может объясняться тем, что при меньшей температуре частицы сформированы из кристаллитов в аморфизированной оксидной оболочке; при 200°C, в связи с интенсификацией процесса кристаллизации, наблюдается сокращение аморфизированной оболочки, а при увеличении длительности гидротермальной обработки при данной температуре происходит рост частиц из-за дальнейшей их переконденсации и агрегации.

Таблица 8. Размер частиц VO₂ и их агломератов (по данным ПЭМ)

α , %	Условия ГТО геля	Длина агломератов, нм	Ширина агломератов, нм	Длина частиц, нм	Ширина частиц, нм
76	160°C, 1 ч	177±30	33±8	31±4	5±0,4
78		129±24	35±6	50±7	6±0,5
79		124±17	28±3	57±5	9±0,7
80		103±14	28±3	56±5	10±0,6
	160°C, 6 ч	135±19	28±3	56±7	9±0,6
	200°C, 1 ч	187±37	38±6	40±7	9±0,7
	200°C, 6 ч	297±44	26±2	82±13	14±0,9

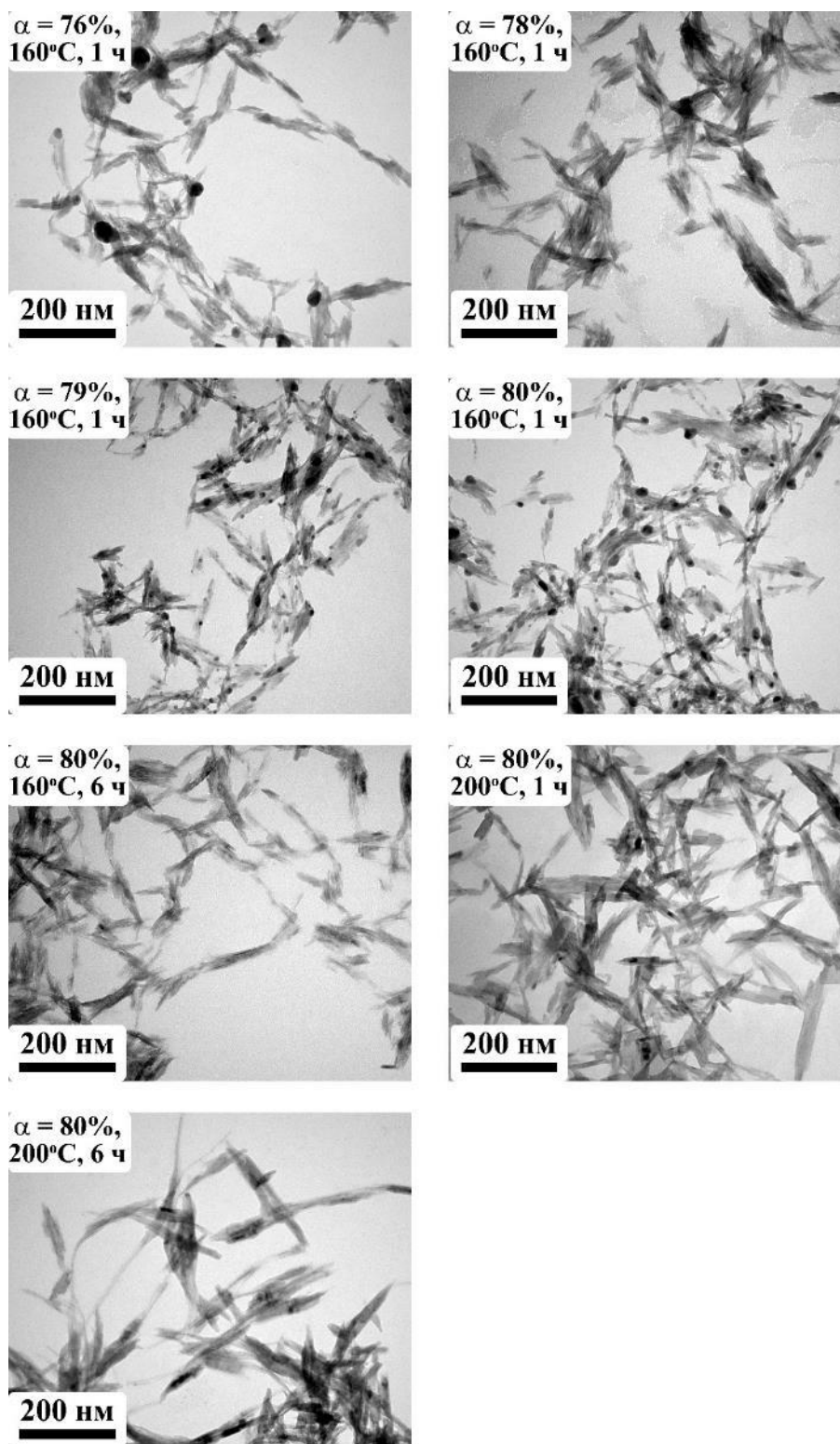


Рис. 14. Микрофотографии (ПЭМ) порошков оксида ванадия, полученных после ГТО гелей, сформировавшихся при гидролизе и поликонденсации прекурсоров с различной α

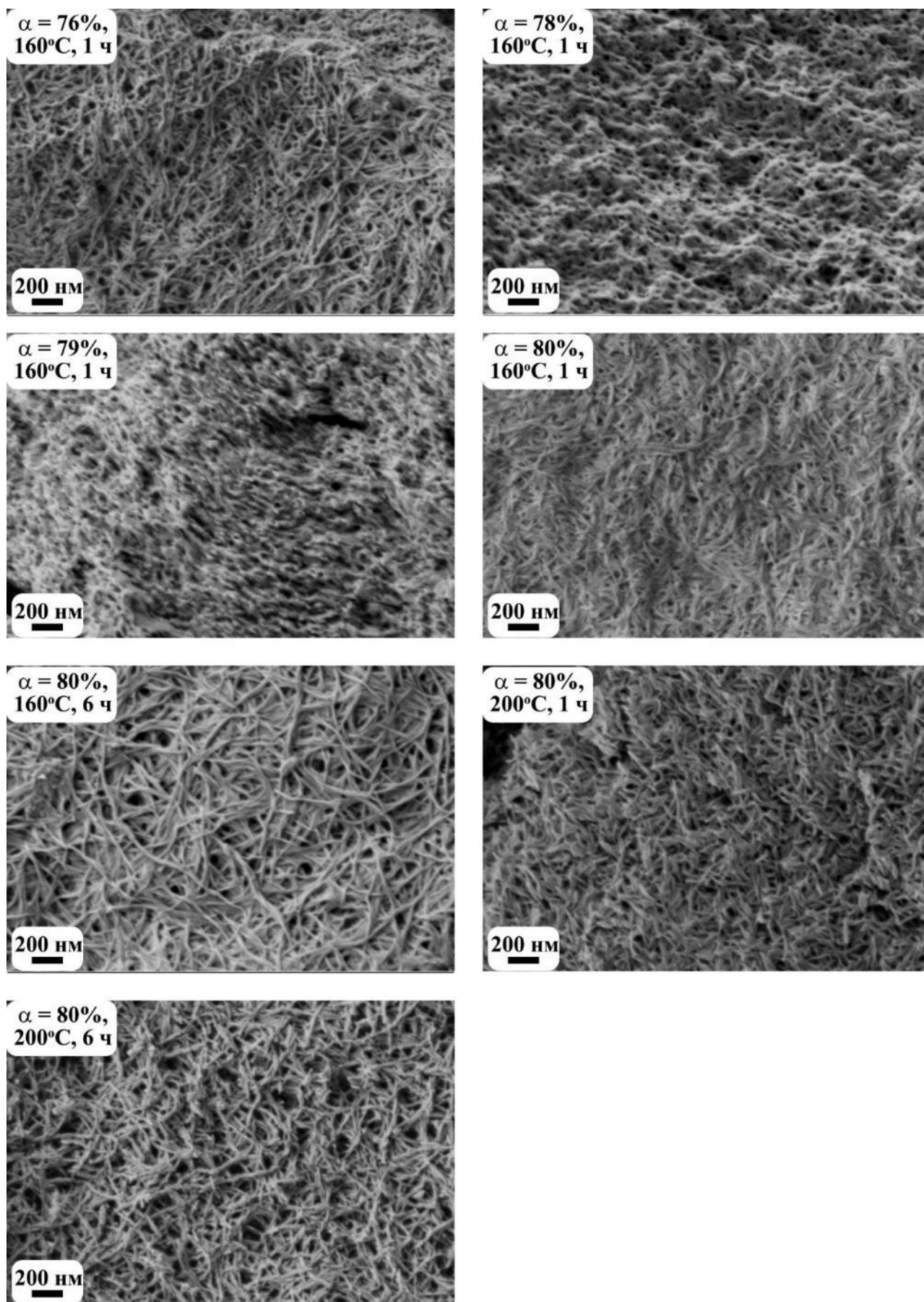


Рис. 15. Микрофотографии (РЭМ) порошков оксида ванадия, полученных после ГТО гелей, сформировавшихся при гидролизе и поликонденсации прекурсоров с различной α

Также полученные порошки VO_2 были подвергнуты термообработке при 350°C (2 ч) на воздухе. На Рис. 16 приведена дифрактограмма, являющаяся типичной для всех таким образом обработанных образцов. Полученные дифрактограммы хорошо согласуются с результатами термического анализа для соответствующих порошков VO_2 , и во всех случаях в результате данной термообработки наблюдается окисление VO_2 до V_2O_5 с ромбической структурой (пр.гр. Rmmn).

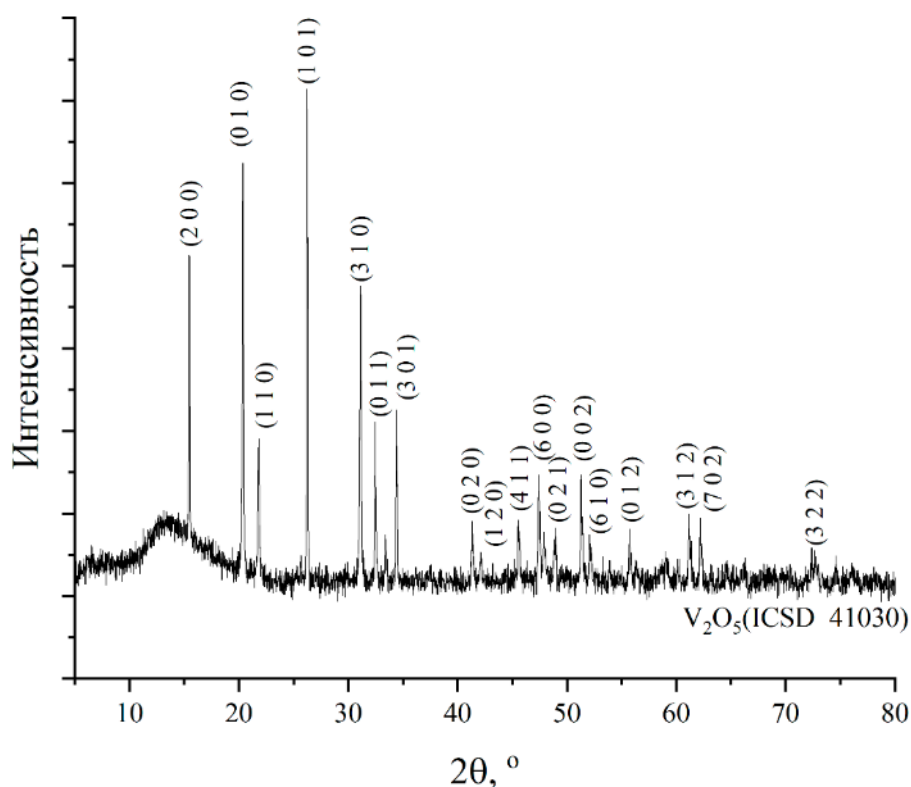


Рис. 16. Дифрактограмма порошка V_2O_5 , полученного после прокаливания на воздухе при 350°C (2 ч) порошка VO_2 , образовавшегося в результате ГТО (200°C , 6 ч) геля, сформировавшегося при гидролизе и поликонденсации прекурсора с $\alpha = 80\%$

3.3.2. Получение нанопорошков WO_3

Порошки, полученные при гидротермальной обработке систем, образовавшихся при гидролизе и поликонденсации вольфрамсодержащих прекурсоров с различным содержанием бутоксильных фрагментов, были, как и в случае ванадийсодержащих продуктов, исследованы комплексом физико-

химических методов анализа для определения их морфологии и кристаллической структуры.

В первую очередь была задействована колебательная спектроскопия, результаты которой приведены на Рис. 17. Анализ спектров в первую очередь показывает, что во всех продуктах присутствует некоторое количество гидрата $\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, характеристичными для которого являются полосы поглощения с максимумами около 1610 см^{-1} (колебания OH), $980\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$, $940\text{-}950 \text{ см}^{-1}$ (колебания $\text{W}=\text{O}$) [282]. Полоса поглощения в диапазоне $3100\text{-}3500 \text{ см}^{-1}$ также относится к колебаниям OH -групп воды в его составе. Помимо полос, относящимся к колебаниям $\text{W}=\text{O}$ связи в $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, в интервале волновых чисел $500\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$ наблюдается массив полос, относящихся к колебаниям группы атомов O-W-O . Данные колебания характеристичны как для гидратированных форм оксида вольфрама(VI), так и для различных полиморфов безводного оксида. Как правило, это всегда высокоинтенсивные полосы, во многом перекрывающиеся друг с другом и образующие единую сложную полосу с несколькими плечами, максимумами, и общей формой, особой для каждой из модификаций гидратированного или безводного WO_3 . В случае продукта, полученного после 6 ч гидротермальной обработки при 200°C системы, где использовался прекурсор с максимальной долей алкоксильных фрагментов, угадывается форма спектра в данной области, характеристическая для моноклинной модификации WO_3 . В остальных случаях явный ответ о преобладающей фазе только на основе данных ИК-спектроскопии сложнее; наблюдается форма спектра, которая может быть присуща как гексагональной модификации WO_3 , так и $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. Однако, с использованием литературных данных, на спектрах полученных порошков удалось отметить различные максимумы и плечи, относящиеся с высокой вероятностью к конкретной фазе вещества. Так, при $885\text{-}895 \text{ см}^{-1}$, $814\text{-}820 \text{ см}^{-1}$, 797 см^{-1} , $765\text{-}770 \text{ см}^{-1}$, 682 см^{-1} наблюдаются локальные максимумы и плечи, характеристичные для WO_3 с моноклинной структурой, при $830\text{-}840 \text{ см}^{-1}$ – для WO_3 с гексагональной структурой, при $727\text{-}737 \text{ см}^{-1}$ – максимум полосы поглощения, характеристичной и для гексагональной модификации WO_3 , и для $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ [282].

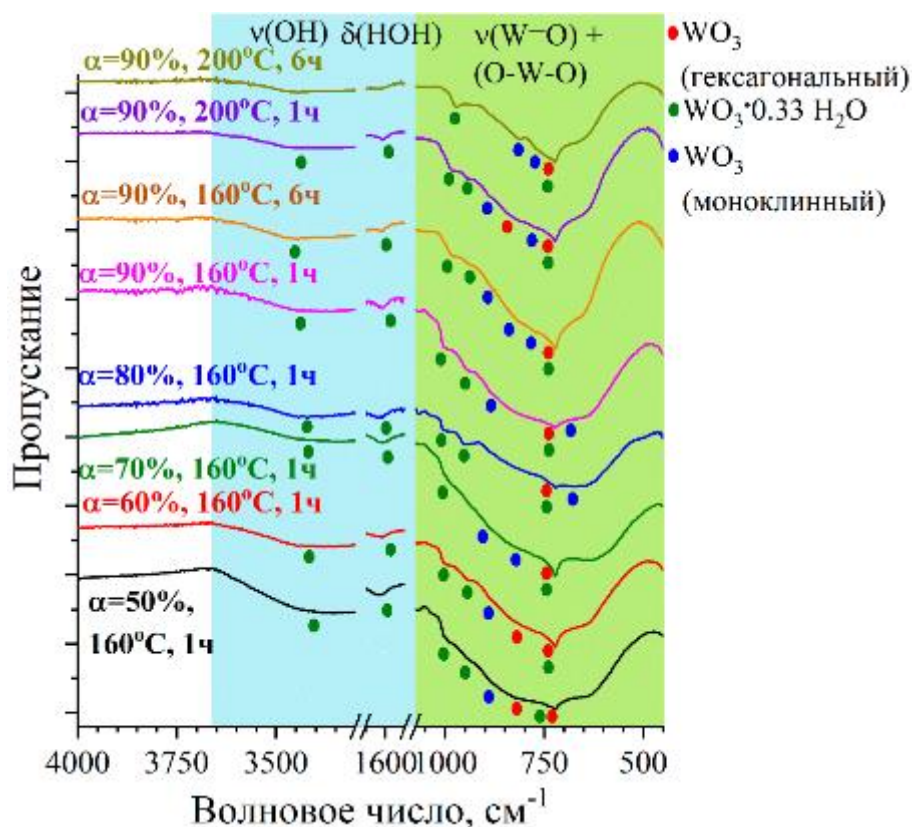


Рис. 17. ИК-спектры порошков оксида вольфрама, полученных после ГТО гелей, сформировавшихся при гидролизе и поликонденсации прекурсоров с различной α

Для того, чтобы более точно установить фазовый состав и кристаллическую структуру продуктов, был использован рентгенофазовый анализ. Полученные дифрактограммы с отнесением рефлексов к различным фазам (с учетом результатов анализа методом Ритвельда) приведены на Рис. 18. Видно, что во всех случаях образовались высокодисперсные, возможно, частично аморфные продукты. В каждом порошке присутствуют гексагональная и моноклинная фазы WO_3 , а рефлексы от $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ перекрываются с рефлексами от гексагональной модификации безводного оксида. Также заметно, что при доле бутоксильных групп $\alpha = 60$ и 80% образовались продукты с большей степенью кристалличности, чем в случае 50 и 70% , и для всех продуктов, сформированных в результате гидротермальной обработки систем, полученных при гидролизе и поликонденсации прекурсора при $\alpha = 90\%$, наблюдается значительно большая кристалличность, чем в остальных случаях. С помощью анализа рентгенограмм методом Ритвельда были определены взаимные соотношения различных

вольфрамсодержащих фаз в порошках; результаты даны в Табл. 9. Однако следует отметить, что в виду близости некоторых рефлексов между рассматриваемыми фазами и высокой дисперсности порошков (особенно в случае систем с $\alpha < 90\%$), погрешность расчетов достаточно велика. Наибольшее перекрытие рефлексов наблюдается для гексагонального WO_3 и $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, поэтому при анализе данных расчетов можно с некоторой долей уверенности оперировать соотношением моноклинной фазы WO_3 к сумме гексагональной фазы и гидрата.

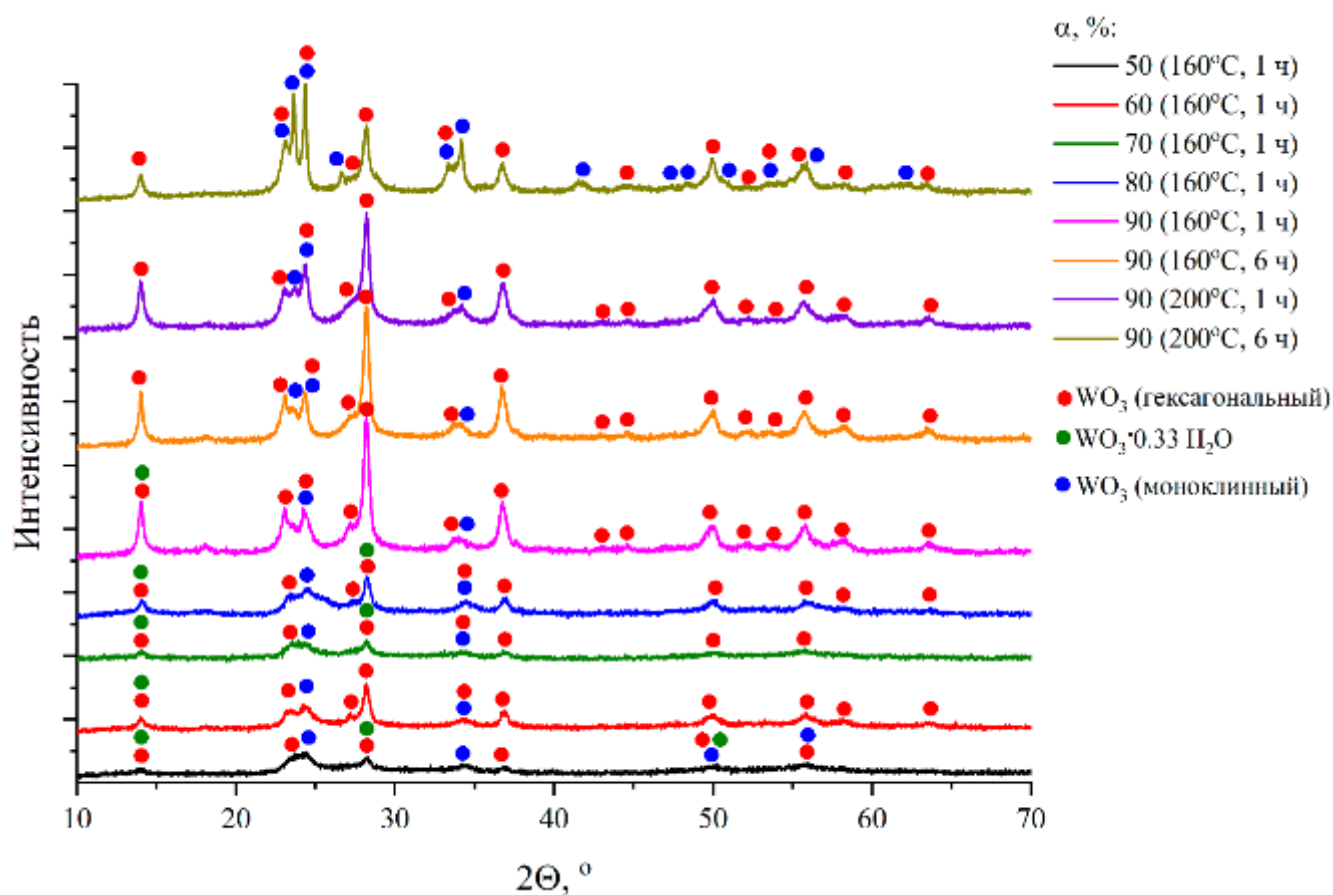


Рис. 18. Дифрактограммы порошков оксида вольфрама, полученных после ГТО гелей, сформировавшихся при гидролизе и поликонденсации прекурсоров с различной α

Таблица 9. Доля различных фаз в вольфрамсодержащих порошках до и после термообработки при 350°C (2 ч) (по результатам анализа дифрактограмм методом Ритвельда)

α , %	Условия ГТО геля	Доля моноклинной	Доля гексагональной	Доля $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$

		модификации WO ₃ до/после т.о., %	модификации WO ₃ до/после т.о., %	до/после т.о., %
50	160°C, 1 ч	32,3/35,1	10,1/64,9	57,5/0
60		43,1/47,9	20/47,3	36,9/4,8
70		28,6/48,8	15,1/50,4	56,3/0,8
80		27,8/61,5	19,8/35,4	52,4/3
90			22,4	38,3
	160°C, 6 ч	21,8/20,9	39,7/66,2	38,4/12,9
	200°C, 1 ч	27,7/32,3	39,2/57,4	33,1/10,2
	200°C, 6 ч	57,8/55,3	18,5/37,2	23,7/7,5

Различия в фазовом составе и степени кристалличности между образцами, прошедшими гидротермальную обработку при одинаковых условиях (160°C, 1 ч), явно определяются разным соотношением хелатных лигандов и алкоксильных групп в составе прекурсоров. Можно предположить, что влияние состава прекурсора осуществляется через разветвленность дисперсных систем, образующихся при гидролизе и поликонденсации бутоксиацетилацетонатов вольфрама. При достижении доли бутоксильных фрагментов α в составе прекурсора 90% наблюдается общее значительное повышение степени кристалличности продукта, а значит, при данном количестве бутокси- групп происходит формирование сильно разветвленных структур, что способствует кристаллизации при дальнейшей гидротермальной обработке значительного количества оксида. В то же время, увеличение температуры ГТО приводит к повышению содержания моноклинной фазы, увеличение же длительности обработки приводит к заметному росту содержания моноклинной фазы только при 200°C. Таким образом, данные по фазовому составу продуктов, полученных с использованием прекурсора с $\alpha = 90\%$, указывают на то, что в первую очередь из аморфной фазы кристаллизуется гексагональная модификация WO₃ и гидрат

$\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, которые постепенно переходят в моноклинную при увеличении температуры гидротермальной обработки коллоидных систем; рост длительности ГТО в сочетании с ростом температуры также приводит к переходу в моноклинную фазу оксида. При этом, согласно литературным данным, при прокаливании на воздухе порошки гексагонального WO_3 (в том числе нанодисперсные) изменяют структуру на моноклинную после 450°C [283,284], что свидетельствует о большом влиянии повышенного давления и присутствия органических соединений (растворителя и остатков после гидролиза и поликонденсации) на протекающий процесс.

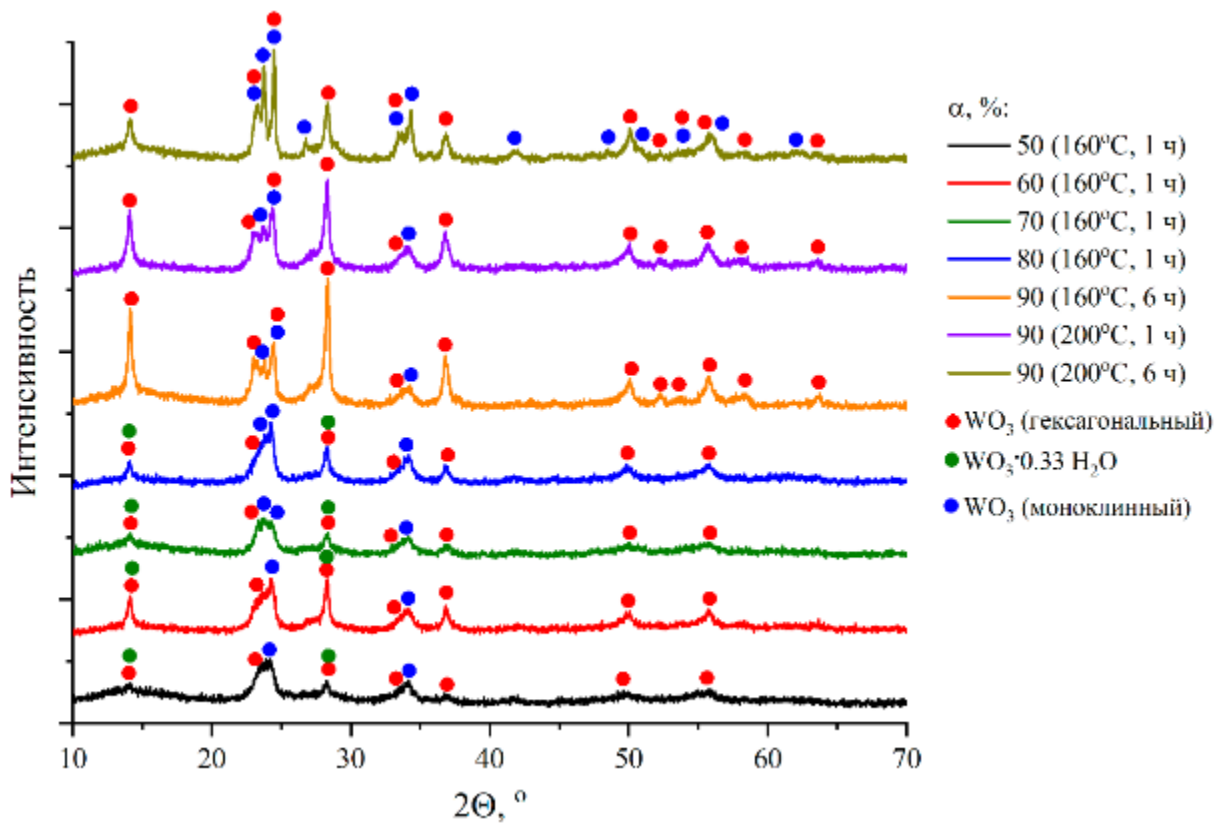


Рис. 19. Дифрактограммы порошков оксида вольфрама, полученных после ГТО гелей, сформировавшихся при гидролизе и поликонденсации прекурсоров с различной α , и прокаленных при 350°C (2 ч)

Из дифрактограмм на Рис. 19, а также данных по соотношению различных кристаллических фаз (Табл. 9), видно, что термообработка полученных порошков WO_3 при 350°C (2 ч) приводит к увеличению доли моноклинной модификации WO_3 . Только в случае двух порошков, образовавшихся из гелей, полученных при

гидролизе прекурсора с $\alpha=90\%$, после ГТО при 160°C и 200°C (6 ч в обоих случаях), наблюдается незначительное уменьшение относительного содержания моноклинной фазы. Это можно объяснить тем, что, по-видимому, в данных случаях произошла более активная кристаллизация аморфной фазы (в первую очередь в виде гексагональной модификации и гидрата), из-за чего доля моноклинной модификации оксида вольфрама(VI) не изменилась

Термическое поведение полученных порошков оксида вольфрама было изучено с помощью синхронного ТГА/ДСК анализа (Рис. 20). При температуре около 50°C наблюдается эндоэффект, сопровождающийся потерей массы около 1,5-4%, который можно отнести к десорбции газов с поверхности порошков. После этого наблюдается плавный экзоэффект, также сопровождающийся потерей массы, причем в районе $180\text{-}230^\circ\text{C}$ (для $\alpha<90\%$) к этому экзоэффекту прибавляется ещё один, значительно более интенсивный, по достижении максимума которого на кривой ТГА заметна точка перегиба и потеря массы замедляется. Для $\alpha<90\%$ потеря массы до точки перегиба составляет 3-4%. Для порошков, полученных из прекурсора с $\alpha = 90\%$, экзоэффект около 200°C значительно менее интенсивен, кроме того, максимум смещается до 205°C (160°C , 1 ч гидротермальной обработки), 213°C (160°C , 6 ч), 212°C (200°C , 1ч), 228°C (200°C , 6 ч), а потеря массы уменьшается до 0,7-1,4%. Согласно литературным данным, при прокаливании на воздухе изменения в кристаллической структуре гидратированного WO_3 , гексагональной и моноклинной модификаций WO_3 происходят при более высоких температурах; к испарению же и окислению растворителя, органических фрагментов относится скорее плавный экзоэффект, начинающийся после 50°C . С учетом результатов РФА, указывающих на более высокую кристалличность порошков, полученных с использованием прекурсора с $\alpha = 90\%$, экзоэффект в диапазоне $180\text{-}230^\circ\text{C}$ относится к кристаллизации вещества из аморфной фазы. Затем наблюдаются два растянутых во времени экзоэффекта ($300\text{-}365^\circ\text{C}$, $350\text{-}500^\circ\text{C}$), на некоторых термограммах складывающихся в один очень растянутый. Первый из них относится к обратимому переходу моноклинной

фазы в ромбическую, более поздний – к необратимой трансформации из гексагональной фазы в моноклинную [283–285]. В этом же интервале происходит разложение $WO_3 \cdot 0,33H_2O$ с образованием моноклинной фазы WO_3 . Данные процессы сопровождаются потерей массы ~3% для $\alpha < 90\%$ и ~2% для $\alpha = 90\%$. Эта потеря массы относится к окислению углерода в порах, обнажающихся при изменении кристаллической структуры вещества. Этот же процесс вносит вклад в потерю массы до максимума экзоэффекта, относящегося к кристаллизации оксида из аморфной фазы.

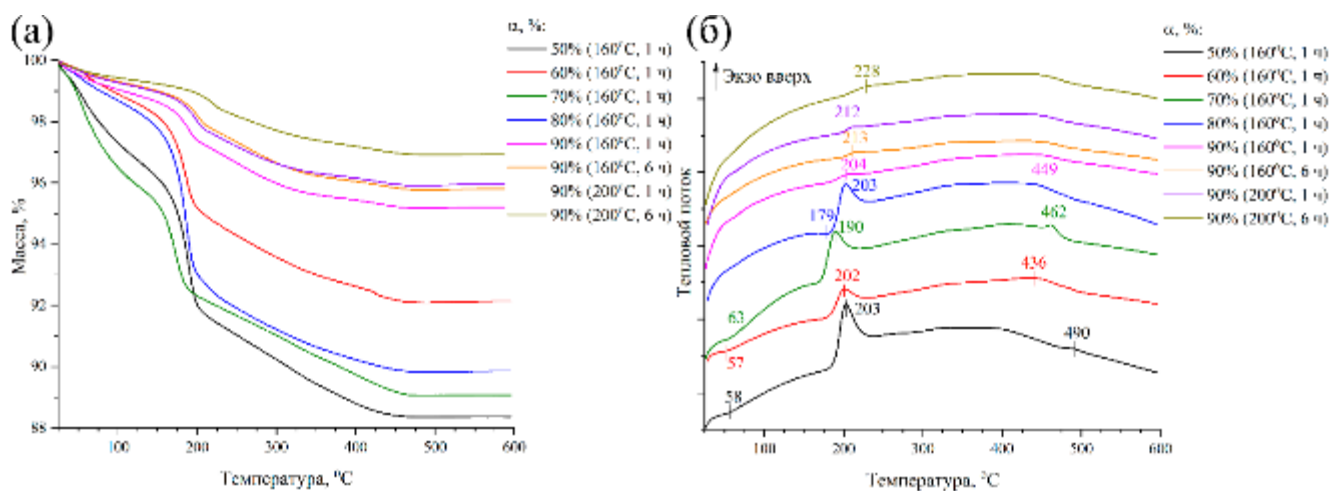


Рис. 20. Результаты синхронного ТГА/ДСК анализа порошков оксида вольфрама, полученных после ГТО гелей, сформировавшихся при гидролизе и поликонденсации прекурсоров с различной α : (а) – ТГА, (б) – ДСК

На Рис. 21 и 22 представлены микрофотографии, полученные в ходе исследования микроструктуры порошков оксида вольфрама. ПЭМ и РЭМ согласуются друг с другом и показывают следующее: в случае $\alpha = 50-80\%$ порошки образованы из тонких наностержней и наночешуек, некоторые из последних имеют форму, близкую к прямоугольной. Скорее всего, чешуйки относятся к моноклинной модификации оксида вольфрама, а стержни – к гексагональной и гидрату оксида. При переходе же к $\alpha = 90\%$ наночешуйки окончательно оформляются в нанопластины прямоугольной формы, что указывает на значительно большую степень кристаллизации моноклинного WO_3 в составе

продуктов. Тем не менее, стержни не пропадают до конца – что согласуется с данными РФА и ИК-спектроскопии.

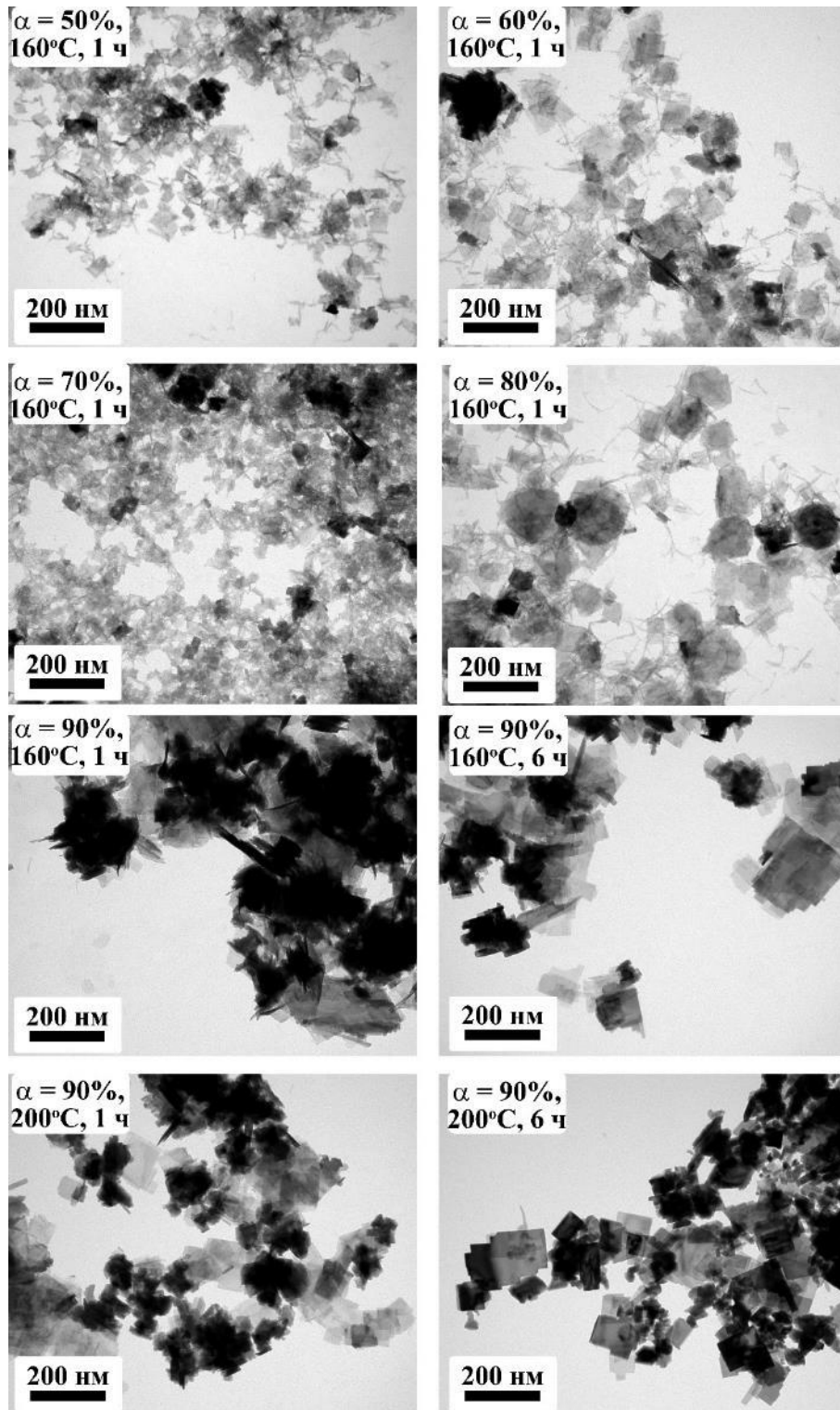


Рис. 21. Микрофотографии (ПЭМ) порошков оксида вольфрама, полученных после ГТО гелей, сформировавшихся при гидролизе и поликонденсации прекурсоров с различной α

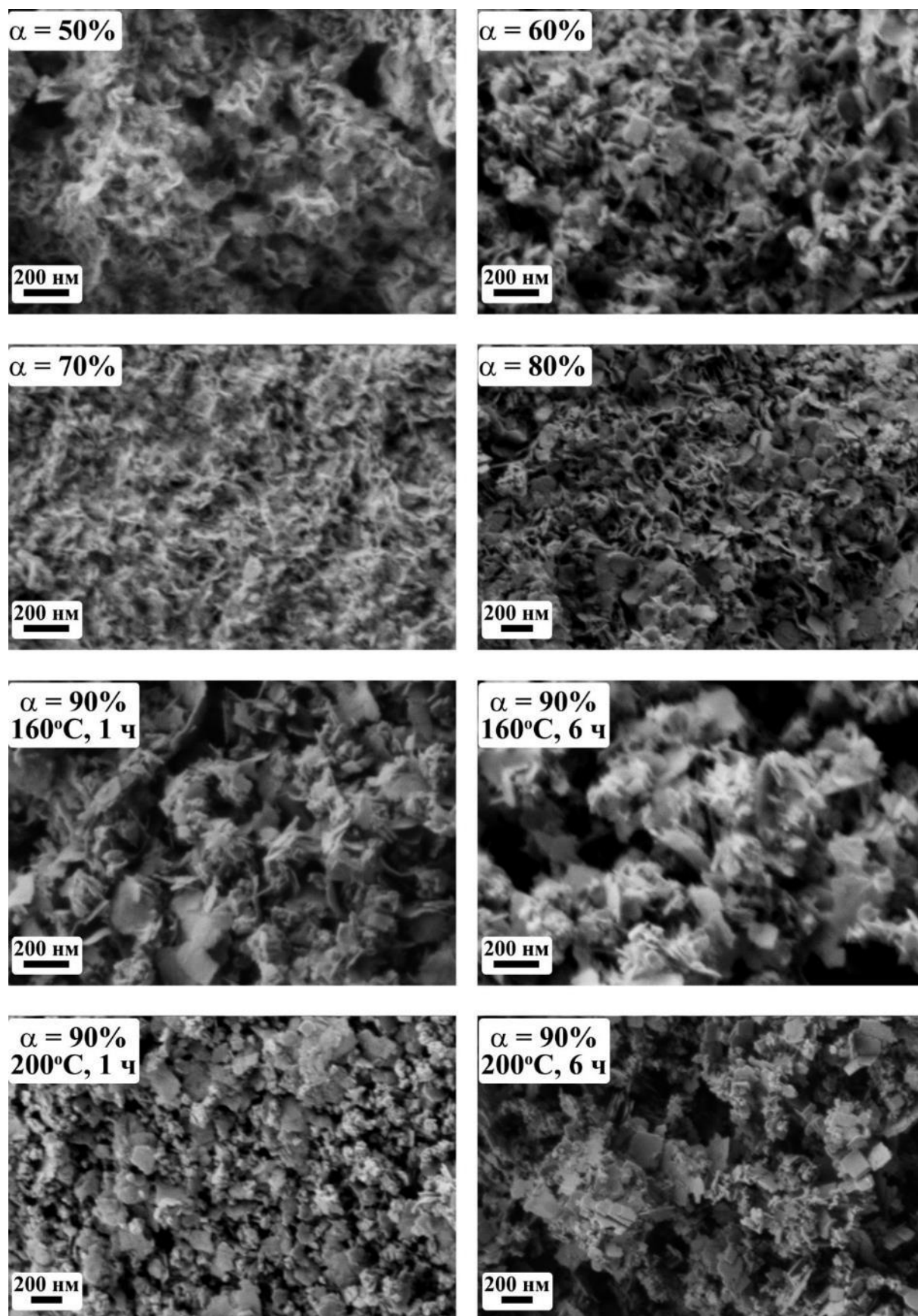


Рис. 22. Микрофотографии (РЭМ) порошков оксида вольфрама, полученных после ГТО гелей, сформировавшихся при гидролизе и поликонденсации прекурсоров с различной α

3.3.3. Получение нанопорошков в системах $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_5\text{-xWO}_3$

Для установления фазового состава порошков, полученных после гидротермальной обработки систем, образовавшихся при гидролизе и поликонденсации смесей ванадий- и вольфрамсодержащих прекурсоров в различных соотношениях, использовались методы колебательной спектроскопии и РФА.

ИК-спектры (Рис. 23) плавно меняются при увеличении содержания вольфрама в системе. Для чистого диоксида ванадия наблюдаются полосы поглощения с максимумами около 1016 см^{-1} (V=O), 935 см^{-1} , 771 см^{-1} (V-O-V), 553 см^{-1} (V-O). По сравнению с ИК-спектром для порошка VO_2 , полученного в тех же условиях гидротермальной обработки (200°C , 6 ч), но из прекурсора с меньшей α (80% против 85%), можно отметить следующие отличия: изменившееся соотношение интенсивности полос (полоса с максимумом около 1000 см^{-1} стала менее интенсивной по отношению к полосе с максимумом около $540\text{-}550\text{ см}^{-1}$), появление интенсивной полосы при 935 см^{-1} , смещение максимумов полос, характеристичных для колебаний V=O и V-O-V , в сторону больших частот (1016 см^{-1} против 1000 см^{-1} и 553 см^{-1} против 543 см^{-1} соответственно). Последнее может указывать на присутствие некоторого количества ионов V^{5+} в составе продукта, т.к. по мере повышения степени окисления ванадия характеристичные полосы колебания склонны к смещению влево, особенно полоса от колебаний V=O [279]. Полоса колебаний с максимумом при 935 см^{-1} может относиться к комбинированным колебаниям V=O и V-O-V и является характеристичной для $\text{VO}_2(\text{B})$ [278]. В целом же уменьшение интенсивности полосы поглощения с максимумом при 1016 см^{-1} и появление полосы при 935 см^{-1} могут указывать на повышенную степень кристалличности порошка диоксида. Так, в работе [148] с увеличением температуры обработки аэрогеля диоксида ванадия (с кристаллизацией $\text{VO}_2(\text{B})$) постепенно начинает проявляться полоса в районе $880\text{-}950\text{ см}^{-1}$, чья интенсивность сравнима с интенсивностью полосы колебаний V=O .

При введении же вольфрама в реакционную систему в продуктах отмечается постепенное появление полос, относящихся к колебаниям W-O-W и W=O. Так, начиная практически с 1% W в системе намечается полоса поглощения с максимумом при 870 см^{-1} , характеристичной для колебаний W-O-W в моноклинной модификации WO_3 , а начиная с 5% WO_3 наблюдается появление полос поглощения, характеристичных для колебаний W=O в $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. Постепенно возрастает интенсивность полос, относящихся к колебаниям связей с вольфрамом, и при 50% WO_3 уже четко различима только одна полоса, которая может относиться к колебаниям с участием ванадия ($\sim 582\text{ см}^{-1}$). При содержании вольфрама 50-97,5% на ИК-спектрах сложно выделить отдельные полосы, которые относились бы к той или иной вольфрамсодержащей фазе, что указывает на то, что, скорее всего, образовались смеси различных модификаций триоксида вольфрама. Для 99% и 100% WO_3 колебательные спектры приобретают вид, свидетельствующий об образовании преимущественно моноклинной модификации WO_3 .

Результаты рентгенофазового анализа (Рис. 24) позволили уточнить данные колебательной спектроскопии. До 10% WO_3 включительно на всех дифрактограммах заметны только рефлексы от $\text{VO}_2(\text{B})$, причем по мере увеличения количества вольфрама падает интенсивность рефлексов – размер ОКР (по анализу методом Ритвельда) понижается с $16,37 \pm 0,0161\text{ нм}$ до $6,63\text{ нм}$ соответственно (Табл. 10). На этих дифрактограммах не видно рефлексов, которые могли бы относиться к фазам индивидуального WO_3 или $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, хотя результаты анализа колебательных спектров показывают присутствие колебаний W-O-W при волновом числе, характеристичном для моноклинной модификации триоксида вольфрама. Это может объясняться тем, что вольфрам встраивается в решетку моноклинного $\text{VO}_2(\text{B})$. О верности данного предположения говорит изменение параметров решетки $\text{VO}_2(\text{B})$ по расчетам методом Ритвельда – с 1% до 10% WO_3 намечается тенденция к увеличению параметров a, b, c и угла β , их зависимости от содержания вольфрама повторяют приведенные в литературе данные для пленок в системе V-W-O, выращенных с помощью эпитаксии [286]. В то же время, ИК-

спектроскопия показывает, что уже с 5% WO_3 наблюдаются полосы поглощения, характеристичные для $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. Отсутствие рефлексов на дифрактограммах может говорить о незначительном количестве данных фаз, из-за чего рефлексы банально сливаются с фоном или с присутствующими рефлексами от диоксида ванадия. Так, попытки обработать дифрактограмму для 10% WO_3 методом Ритвельда исходя из присутствия фаз $\text{VO}_2(\text{B})$ и $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ дают всего 3,7% содержания гидрата (Табл. 11). При 25% WO_3 значения параметров $\text{VO}_2(\text{B})$ резко падают, а на дифрактограммах становятся заметными рефлексы, относящиеся к $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. Вместе это указывает на то, что заканчивается область образования твердых растворов между $\text{VO}_2(\text{B})$ и моноклинным WO_3 , и вольфрам, вместо замещения атомов ванадия в решетке диоксида, практически весь уходит в фазу гидрата, что подтверждается анализом дифрактограмм методом Ритвельда – доля $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ составляет 24,8% (Табл. 11), что очень близко к теоретически заданной доле оксида вольфрама в 25%. При 50% WO_3 , судя по всему, немалая часть оксида остается аморфной – доля $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (других связанных с WO_3 фаз на РФА для данного образца незаметно) по расчетам составляет около трети от кристаллического вещества. Полосы поглощения, которые по ИК кажутся характеристичными для моноклинного WO_3 , относятся скорее к колебаниям связей в аморфном оксиде вольфрама. При 75% и 90% WO_3 образуется смесь трех фаз, содержащих оксид вольфрама – это $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, моноклинная и гексагональная модификация WO_3 , а также при 75% ещё заметен $\text{VO}_2(\text{B})$. При достижении 95% содержания вольфрама доля моноклинной фазы оксида вольфрама(VI) резко падает, но при дальнейшем увеличении количества вольфрама повышается. По сравнению с синтезом индивидуального оксида вольфрама из прекурсора с той же α и при тех же условиях гидротермальной обработки (см. 3.3.2) заметно, что количество гидрата гораздо выше, что явно прослеживается по рефлексу около 18° для 100% WO_3 , а также и для 90, 95, 97,5 и 99%, относящемуся исключительно к $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$; на Рис. 18 такого не наблюдается. Это связано с тем, что в данной серии экспериментов значительно выше отношение $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{W})$.

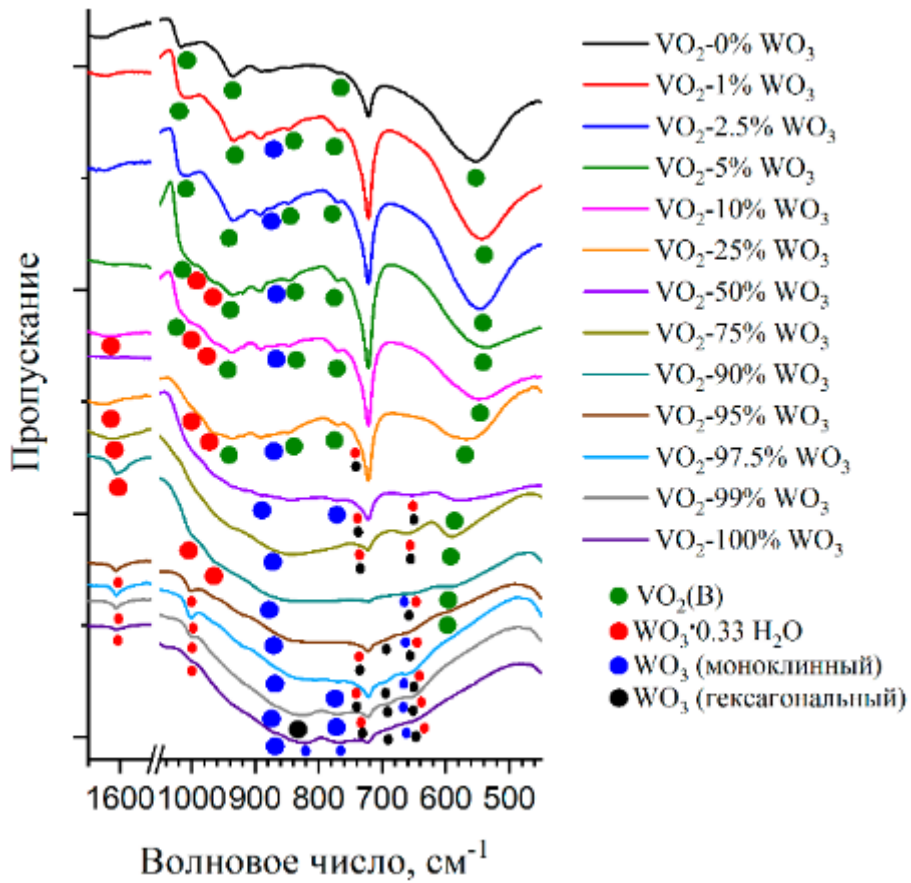


Рис. 23. ИК-спектры оксидных порошков в системе $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$, полученных после ГТО гелей, сформировавшихся при гидролизе и поликонденсации прекурсоров с различным соотношением комплексов ванадия и вольфрама

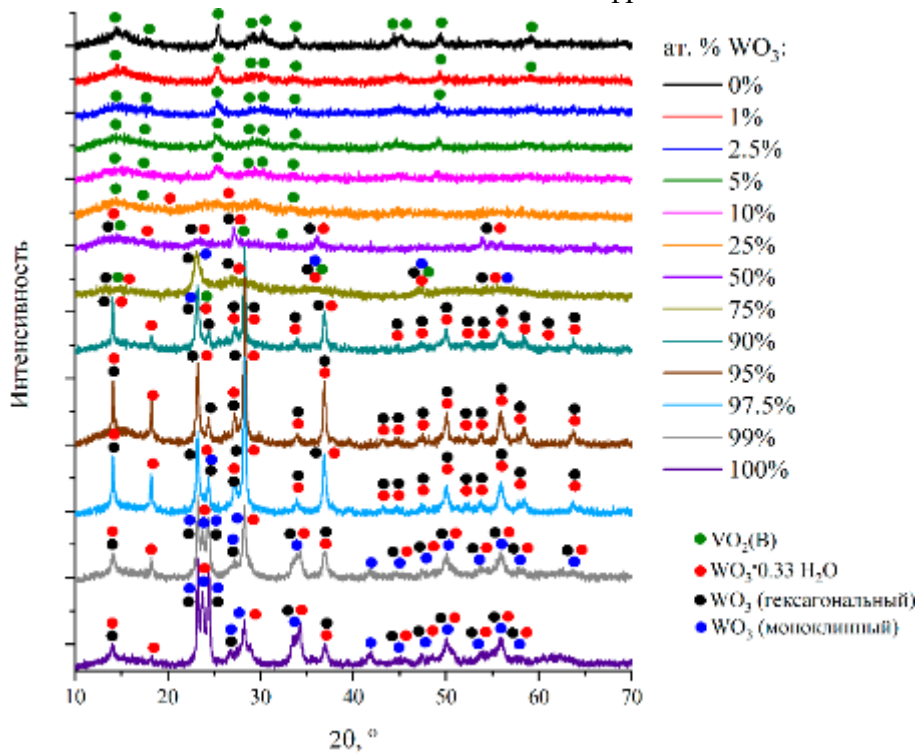


Рис. 24. Дифрактограммы оксидных порошков в системе $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$, полученных после ГТО гелей, сформировавшихся при гидролизе и поликонденсации прекурсоров с различным соотношением комплексов ванадия и вольфрама

Таблица 10. Параметры кристаллической решетки и L для фазы VO₂(B) в полученных оксидных порошках в системе VO₂-xWO₃, рассчитанные методом Ритвельда

% WO ₃	a, Å	b, Å	c, Å	β, °	V, Å ³	L, нм
0	12,089	3,697	6,434	107,043	274,899	16,3±1,6
1	12,066	3,692	6,459	107,590	274,282	10,6±1,1
2,5	12,080	3,712	6,462	107,869	275,783	9,0±0,9
5	12,095	3,707	6,500	108,378	276,539	7,6±0,8
10	12,089	3,717	6,516	108,605	277,500	6,6±0,7
25	11,977	3,698	6,109	107,465	258,061	3,0±0,3
50	11,230	3,771	5,937	103,267	244,749	4,7±0,5
75	11,497	3,608	6,057	106,734	240,645	9,4±0,9

Таблица 11. Доля различных фаз в оксидных порошках в системе VO₂-xWO₃ (по результатам анализа дифрактограмм методом Ритвельда)

% WO ₃	Доля VO ₂ (B), %	Доля WO ₃ ·0,33H ₂ O, %	Доля гексагонального WO ₃ , %	Доля моноклинного WO ₃ , %
0	100	0	0	0
1	100	0	0	0
2,5	100	0	0	0
5	100	0	0	0
10	96,3	3,7	0	0
25	75,2	24,8	0	0
50	65,7	34,3	0	0
75	29,7	33,9	12,3	24,2
90	0	26,6	54,4	18,9

95	0	40,6	57,2	2,2
97,5	0	45,1	45,4	8,5
99	0	32,6	24,4	43
100	0	16,3	27,1	56,6

Помимо фазового состава полученных оксидных порошков, было изучено их термическое поведение с применением синхронного ТГА/ДСК анализа. Из приведенных на Рис. 25 термограмм видно, что их можно разделить на два типа: более близкие по поведению к индивидуальному VO_2 и к смеси фаз WO_3 (без ванадия в системе). Так, кривые ДСК до 10% WO_3 включительно и кривые ТГА до 50% WO_3 включительно относятся к первому типу, остальные кривые – ко второму. Для индивидуального VO_2 и близким к нему по поведению образцам характерны все те же эффекты и процессы, что были описаны ранее в разделе 3.3.1. В то же время, можно выделить следующее: для индивидуального VO_2 максимум экзоэффекта, относящегося к окислению до пентаоксида ванадия, наблюдается при 355°C (что выше почти на 20°C, чем для VO_2 , полученного из прекурсора с $\alpha = 80\%$, временем гидротермальной обработки 6 ч при температуре 200°C), и по мере увеличения содержания вольфрама максимум сдвигается влево, вплоть до 336°C для 10% WO_3 . Помимо этого, масса порошка начинает расти значительно раньше (268°C для 0% WO_3 против 320°C для VO_2 с $\alpha = 80\%$, обработке 6 ч при 200°C), и прирост массы составляет не менее 1% (как для VO_2 , полученного из прекурсоров с меньшей долей алкоксильных лигандов α), а доходит до 5% (уменьшается с ростом содержания WO_3 до 0,9% при 50% WO_3). Это может быть связано с тем, что из-за значительно повышенной доли бутоксильных групп в прекурсор (85% против 80%) в реакционной системе до гидротермальной обработки присутствует и значительно больше V^{3+} , из-за чего и происходит повышение температуры окисления обработанного порошка. Разница в приросте массы между VO_2 , полученными из прекурсоров с $\alpha = 80\%$ и 85%, также может быть объяснена данным фактором – большая доля V^{3+} подразумевает большую долю кислородных

вакансий. В термограммах для порошков с долей $WO_3 > 50\%$ наблюдаются те же эффекты, что и в случае порошка, полученного из прекурсора с той же α и при тех же условиях гидротермальной обработки, но при добавлении меньшего количества воды (см. 3.3.2).

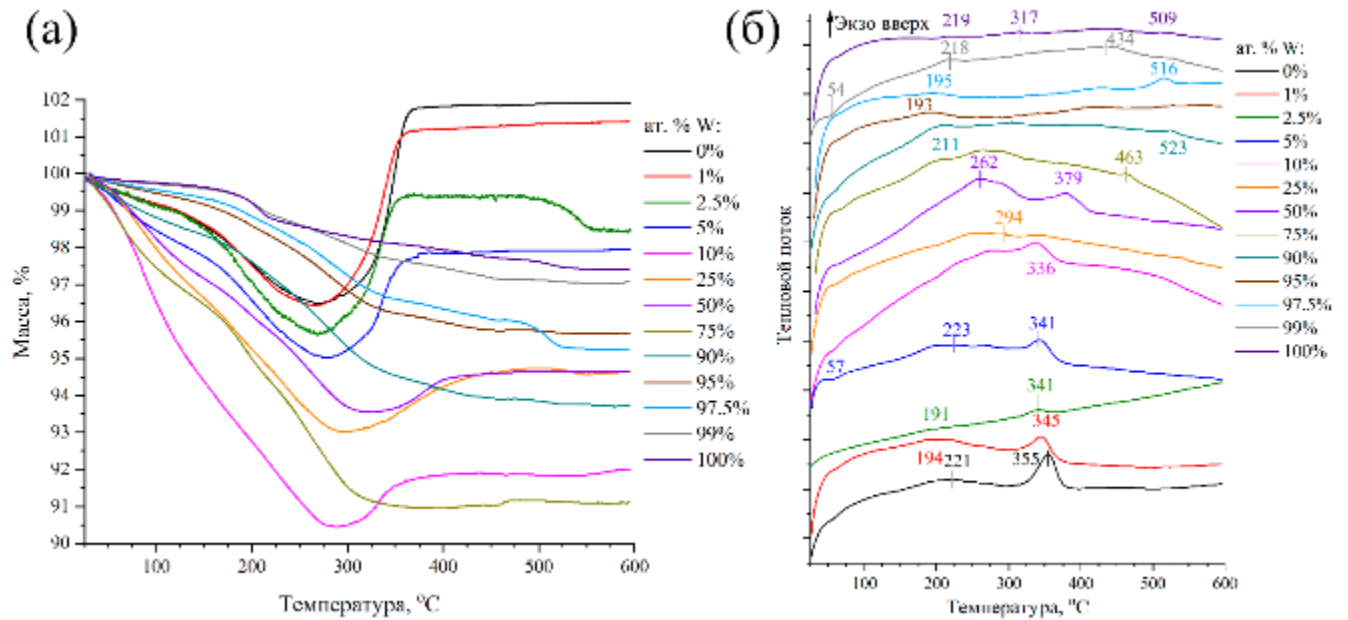


Рис. 25. Результаты синхронного ТГА/ДСК анализа оксидных порошков в системе VO_2-xWO_3 , полученных после ГТО гелей, сформировавшихся при гидролизе и поликонденсации прекурсоров с различным соотношением комплексов ванадия и вольфрама: (а) – ТГА, (б) – ДСК

На Рис. 26, 27 и Рис. 28, 29 приведены микрофотографии, полученные при исследовании полученных оксидных порошков методами РЭМ и ПЭМ соответственно. Можно отметить, что для крайних точек наблюдаются микроструктуры, характерные для них по результатам предыдущих исследований (см. 3.3.1 и 3.3.2), и по мере изменения содержания вольфрама в системе прослеживается достаточно плавное изменение микроструктуры. Так, при 0-10% WO_3 наблюдаются вытянутые, анизотропные наноструктуры, характерные для индивидуального VO_2 . При этом, однако, по мере добавления вольфрама наблюдается небольшое уменьшение ширины отдельных образований (0-5% WO_3), но при 5% WO_3 на микрофотографиях от ПЭМ становятся заметными крайне малые округлые наночастицы (размером буквально в несколько нм). При дальнейшем росте содержания WO_3 до 10%, округлые наночастицы несколько увеличиваются в диаметре, а анизотропные структуры становятся более плотными и широкими, чем

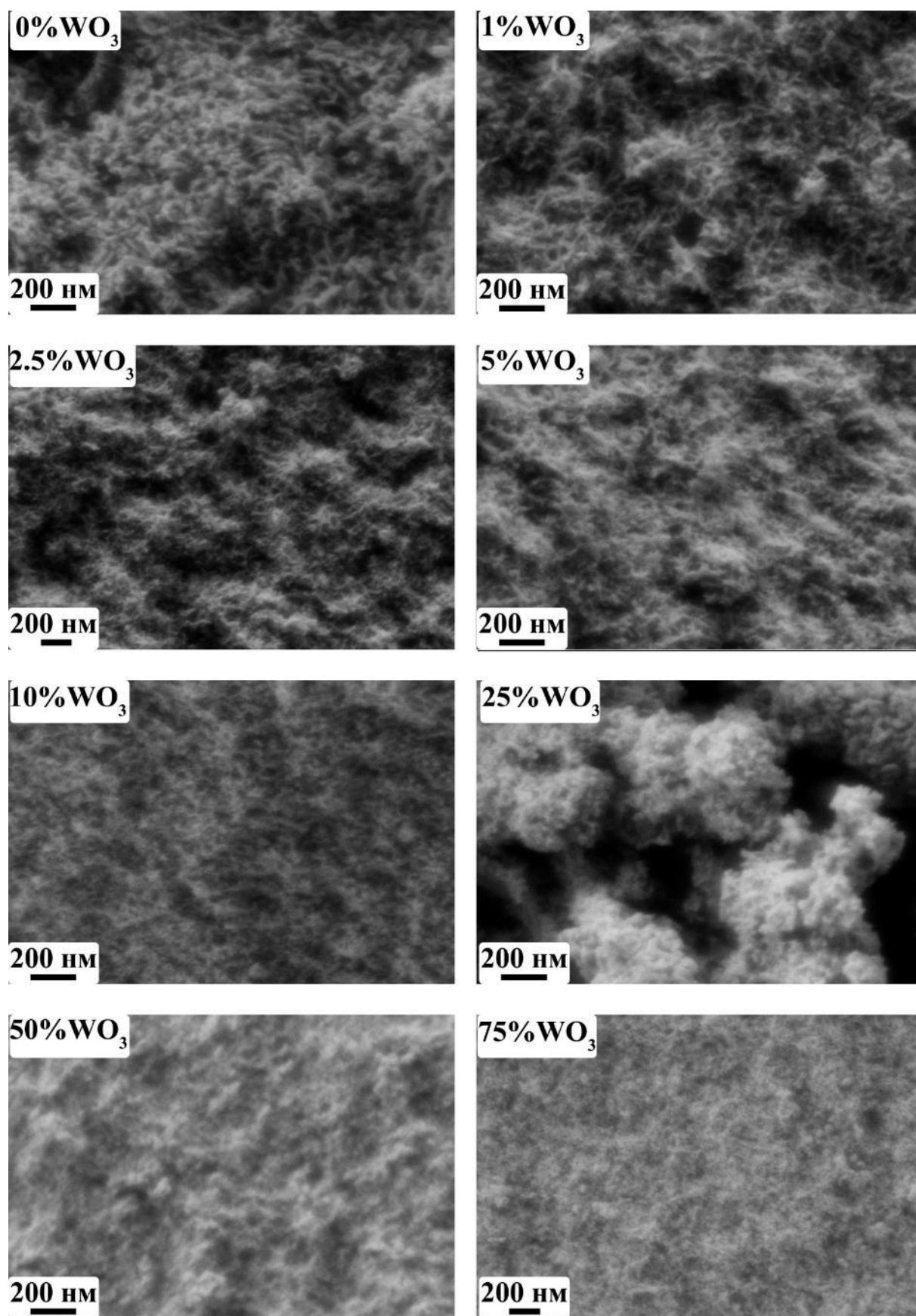


Рис. 26. Микрофотографии (РЭМ) оксидных порошков в системе $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$, полученных после ГТО гелей, сформировавшихся при гидролизе и поликонденсации прекурсоров с различным соотношением комплексов ванадия и вольфрама

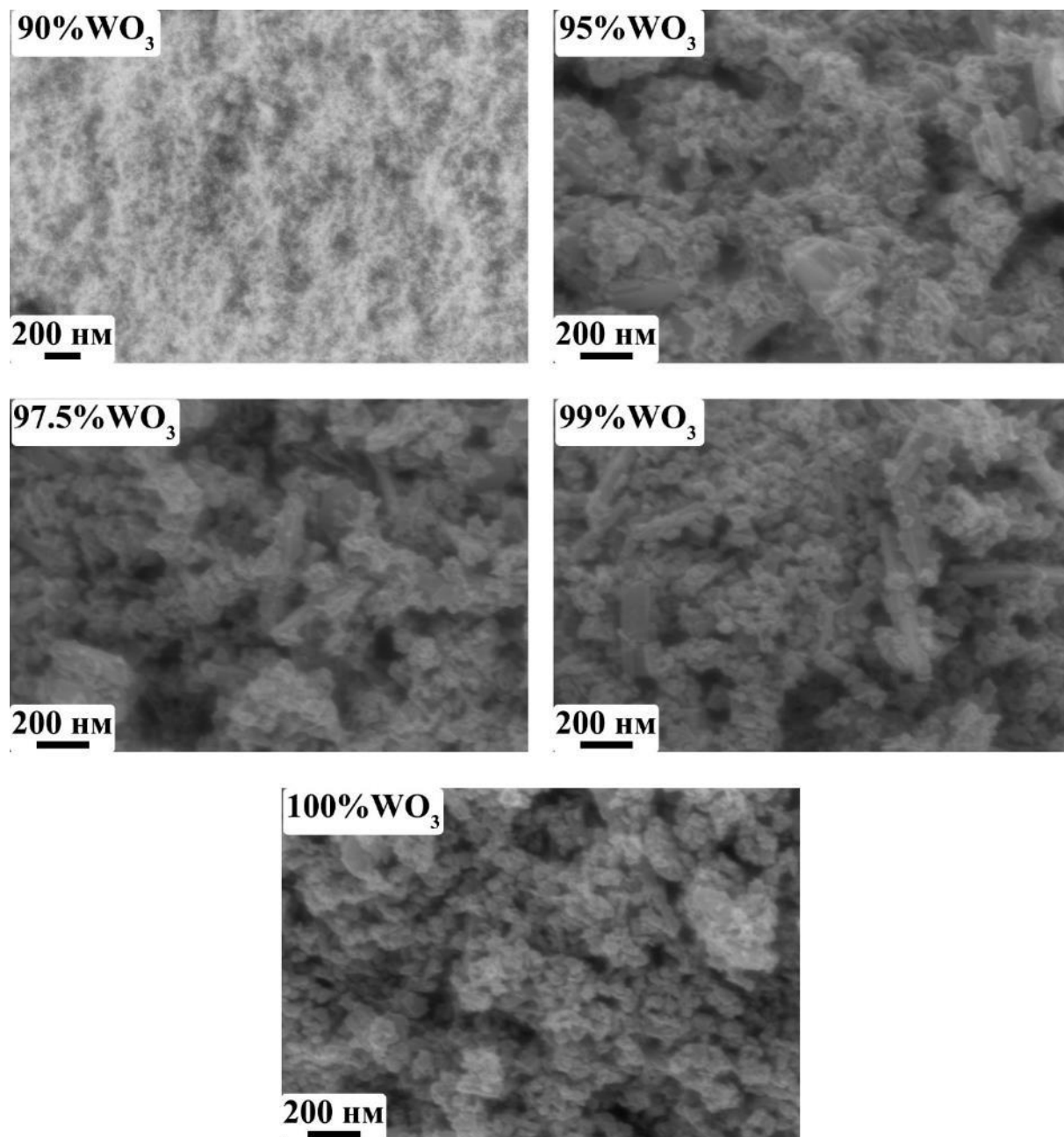


Рис. 27. Микрофотографии (РЭМ) оксидных порошков в системе $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$, полученных после ГТО гелей, сформировавшихся при гидролизе и поликонденсации прекурсоров с различным соотношением комплексов ванадия и вольфрама

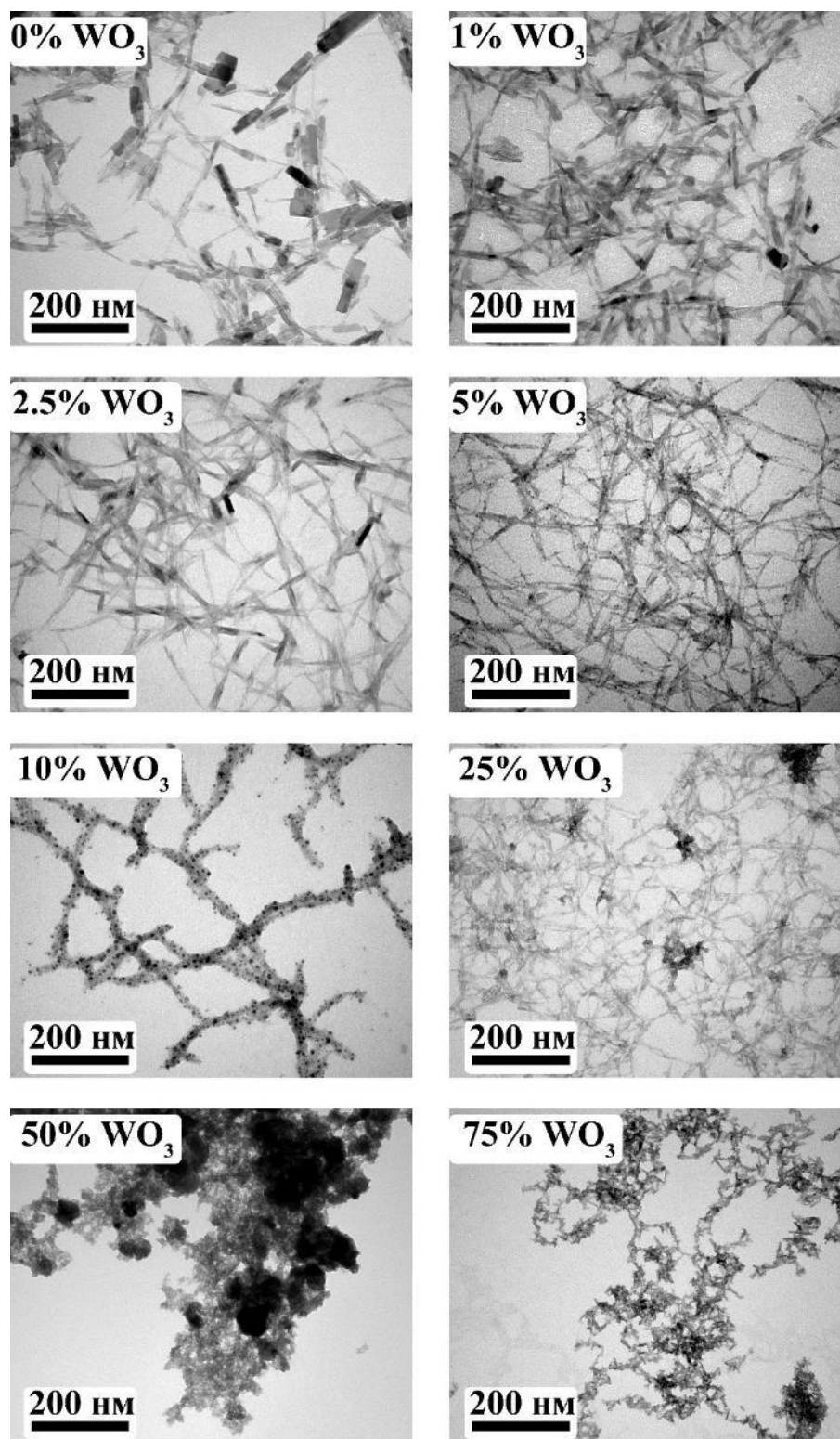


Рис. 28. Микрофотографии (ПЭМ) оксидных порошков в системе $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$, полученных после ГТО гелей, сформировавшихся при гидролизе и поликонденсации прекурсоров с различным соотношением комплексов ванадия и вольфрама

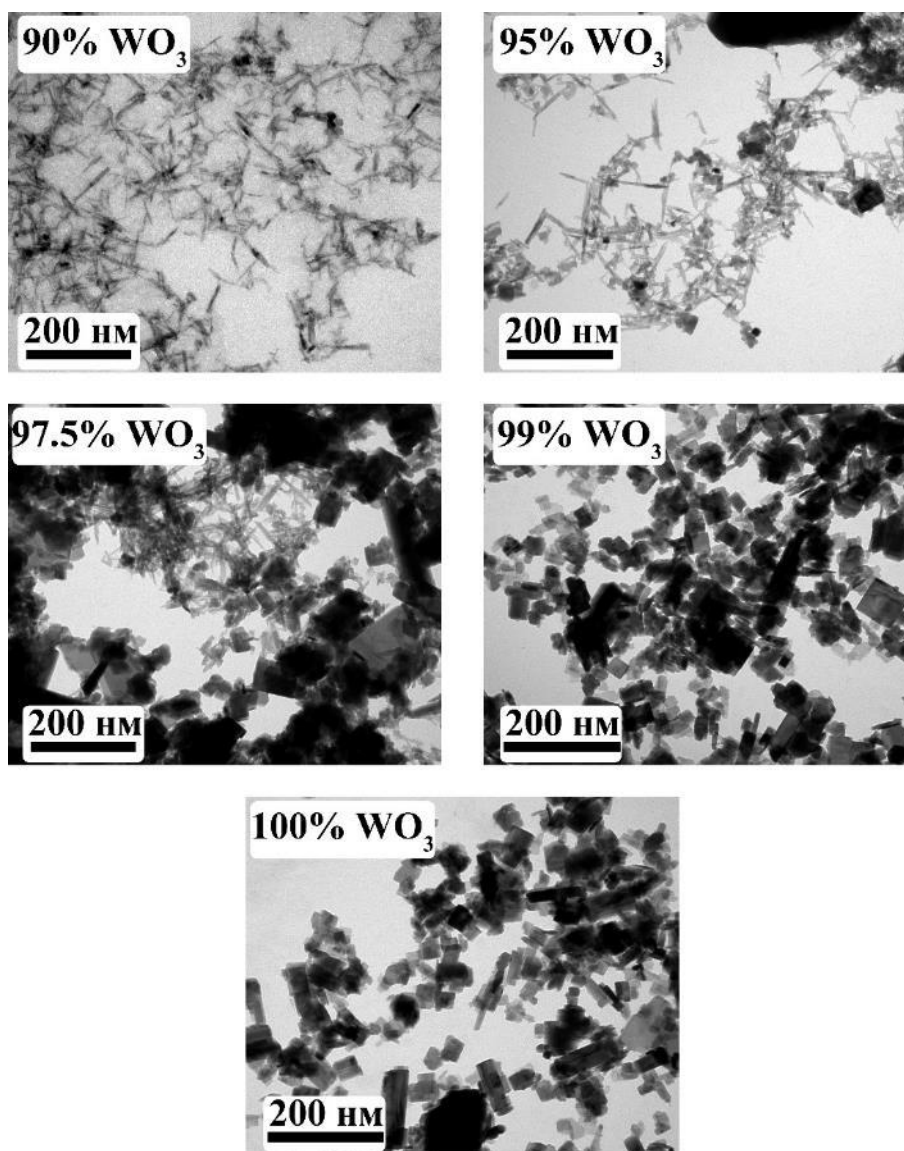


Рис. 29. Микрофотографии (ПЭМ) оксидных порошков в системе $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$, полученных после ГТО гелей, сформировавшихся при гидролизе и поликонденсации прекурсоров с различным соотношением комплексов ванадия и вольфрама

для индивидуального VO_2 . Возможно, округлые наночастицы относятся к гидрату $\text{WO}_3 \cdot 0,33 \text{H}_2\text{O}$ – полосы, характерные для него, появляются на ИК-спектрах именно начиная с 5% WO_3 . При переходе к 25% WO_3 вытянутые волокна, наблюдавшиеся для предыдущих составов, как будто «разрываются» на более короткие, тонкие наностержни, которые могут быть характерны как для оксида ванадия(IV), так и для различных форм оксида вольфрама(VI). Впрочем, при дальнейшем увеличении концентрации WO_3 вплоть до 75% наблюдается уменьшение длины стержней, которые удлиняются при 90-95% WO_3 . Судя по

всему, в основном эти стержни относятся к различным модификациям оксида вольфрама(VI), а также к примеси VO_2 . Начиная с 95% WO_3 начинают наблюдаться нанопластины прямоугольной формы, и при 99% WO_3 стержни исчезают – остаются только пластины, относящиеся к моноклинной модификации WO_3 . С помощью приставки для элементного анализа в рамках РЭМ также было оценено реальное соотношение WO_3 и VO_2 в оксидных порошках. Результаты расчетов и сопоставление с теоретическими составами приведены в Табл. 12. Видно, что практически во всех случаях наблюдается недостаток вольфрама. Скорее всего, это связано с погрешностью при расчетах необходимых для смешения объемов растворов прекурсоров.

Таблица 12. Содержание WO_3 в порошках $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$ согласно данным энергодисперсионного анализа

Заданное содержание WO_3 , ат.%	Содержание WO_3 по данным энергодисперсионного элементного анализа, ат.%
0	0
1	0,76
2,5	2,05
5	3,54
10	7,73
25	23,70
50	50,49
75	70,98
90	89,93
95	94,63
97,5	95,44
99	98,29
100	100

Порошки $V_2O_5-xWO_3$ (где x – ат.% W от всего количества атомов металлов), полученные из порошков VO_2-xWO_3 при термообработке на воздухе (350°C , 2 ч) были изучены методом РФА (Рис. 30). Видно, что в случаях, где достаточно много ванадия, образуется ромбический V_2O_5 , в остальных же случаях – смеси различных модификаций оксида вольфрама (Табл. 13), причем моноклинной модификации наблюдается больше при том же содержании вольфрама, чем в случае VO_2-xWO_3 , что говорит о постепенной кристаллизации оксида и, возможно, переходе гидрата или гексагональной модификации в моноклинную фазу по мере температурной обработки. В целом же результаты согласуются с данными, которые ранее были получены для систем VO_2-xWO_3 .

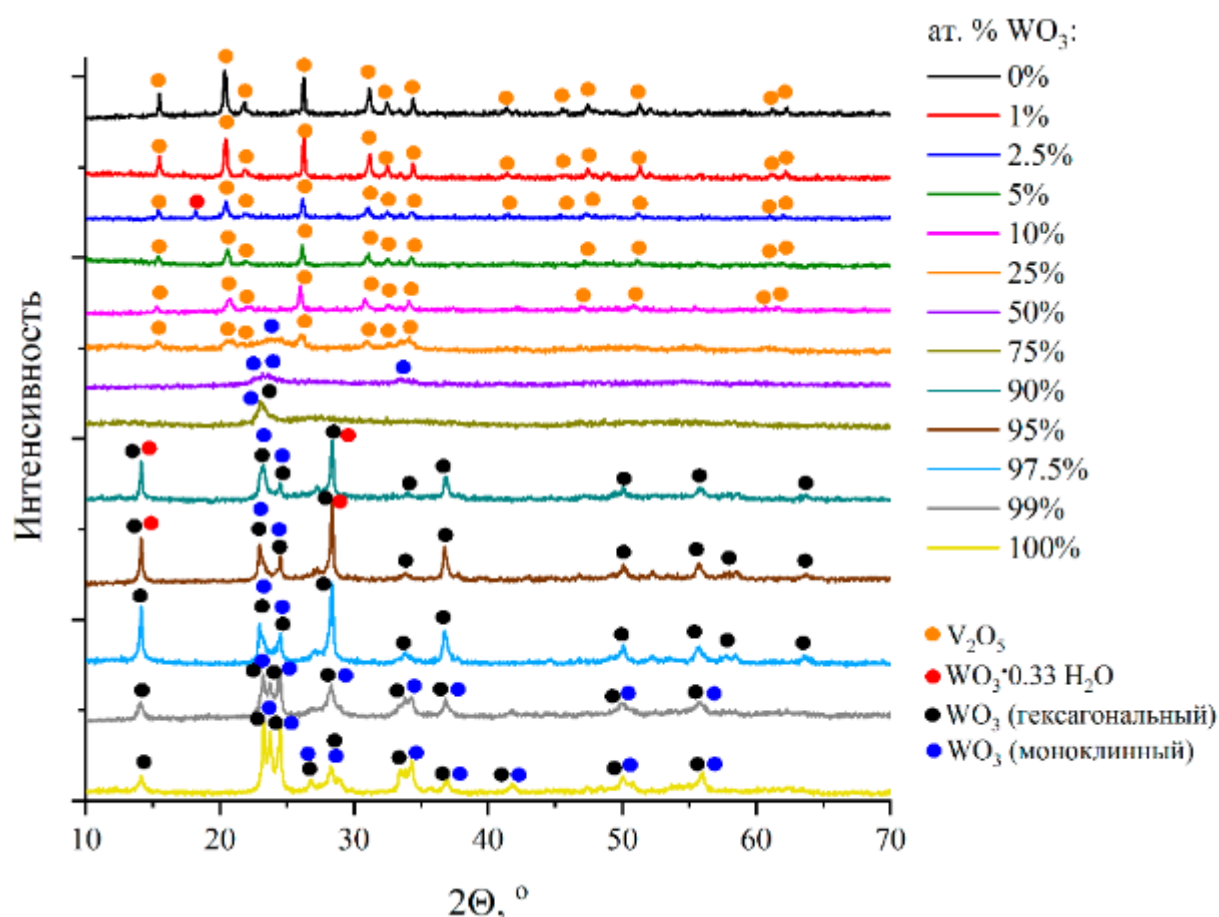


Рис. 30. Дифрактограммы оксидных порошков в системе $V_2O_5-xWO_3$, полученных после термообработки порошков состава VO_2-xWO_3 (x – ат.% W от всего количества атомов металлов)

Таблица 13. Доля различных фаз в оксидных порошках в системе V_2O_5 - xWO_3 (по результатам анализа дифрактограмм методом Ритвельда)

% WO_3	Доля V_2O_5 , %	Доля $WO_3 \cdot 0,33H_2O$, %	Доля гексагонального WO_3 , %	Доля моноклинного WO_3 , %
0	100	0	0	0
1	100	0	0	0
2,5	98,7	1,3	0	0
5	100	0	0	0
10	98,9	1,1	0	0
25	74,7	0	0	25,3
50	0	16,4	3,2	80,4
75	0	28,9	38,3	32,8
90	0	42,2	39,2	18,6
95	0	41,8	40,4	17,8
97,5	0	0	77,5	22,5
99	0	0	42,7	57,3
100	0	0	31,5	68,5

3.4. Синтез наноразмерных оксидов VO_2 и V_2O_5 путем гидротермальной обработки раствора алкоксиацетилацетонатов ванадия

Для гидротермального синтеза оксида ванадия в качестве прекурсора был выбран бутоксиацетилацетонат ванадила с долей алкоксильных групп 84%. Полученный после гидротермальной обработки при $200^\circ C$ (длительность 1 ч) бутанольного раствора прекурсора в присутствии гидролизующего агента порошок был высушен и исследован различными методами. В первую очередь было изучено его термическое поведение. Термограмма, полученная в ходе синхронного термического анализа, приведена на Рис. 31а. Видно, что начиная с $40^\circ C$ (2 мин)

наблюдается эндоэффект, достигающий максимума при 72°C (5,3 мин) и длящийся примерно до 101°C (8,3 мин), сопровождающийся небольшой потерей массы (7%). Данный эффект можно отнести к десорбции газов и остатков органического растворителя с поверхности порошка. После этого кривая ТГА продолжает идти достаточно плавно, без каких-то значительных перегибов, и падение массы прекращается после достижения 300°C (~28 мин); суммарная потеря массы составляет 22,6%. При этом на кривой ДСК заметно несколько экзоэффектов, с максимумами при 172°C, 225°C, 261°C. Данные эффекты можно отнести, соответственно, к окислению органических фрагментов образца, к переходу из кристаллической модификации $\text{VO}_2(\text{B})$ в $\text{VO}_2(\text{R})$, и окислению VO_2 до V_2O_5 . Со спадом последнего экзоэффекта начинается и замедление падения массы образца, постепенно сменяющегося очень небольшим (~0,15%) приростом массы, что объясняется внедрением кислорода из воздуха при окислении. Около 28 мин. достигается температура 300°C, в связи с чем происходит падение базовой линии и теплового потока из-за того, что дальнейший нагрев не требуется и тепло подается импульсно, небольшими порциями для поддержания температуры выдержки. Таким образом, небольшой экзоэффект, наблюдающийся при 30-38 мин, является лишь окончанием экзоэффекта с максимумом при 261°C.

ИК-спектроскопия синтезированного оксидного порошка до и после выдержки при 300°C показывает, что изначально в результате гидротермального синтеза был получен диоксид ванадия, который после высокотемпературной обработки окислился до пентаоксида. Это хорошо видно из спектров, приведенных на Рис. 31б, а именно по изменениям на них в области 450-1050 cm^{-1} . На спектре порошка до прокаливания видны две полосы поглощения, относящиеся к колебаниям связей $\text{V}=\text{O}$, с максимумами при 1007 и 561 cm^{-1} [279]. После выдержки при 300°C изменилась форма полосы около 1000 cm^{-1} , вместо полосы при 561 cm^{-1} появилась полоса с максимумом при 658 cm^{-1} , а также появилась полоса при 842 cm^{-1} , относящаяся к колебаниям мостиковых связей $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ и характеристичная для V_2O_5 [279].

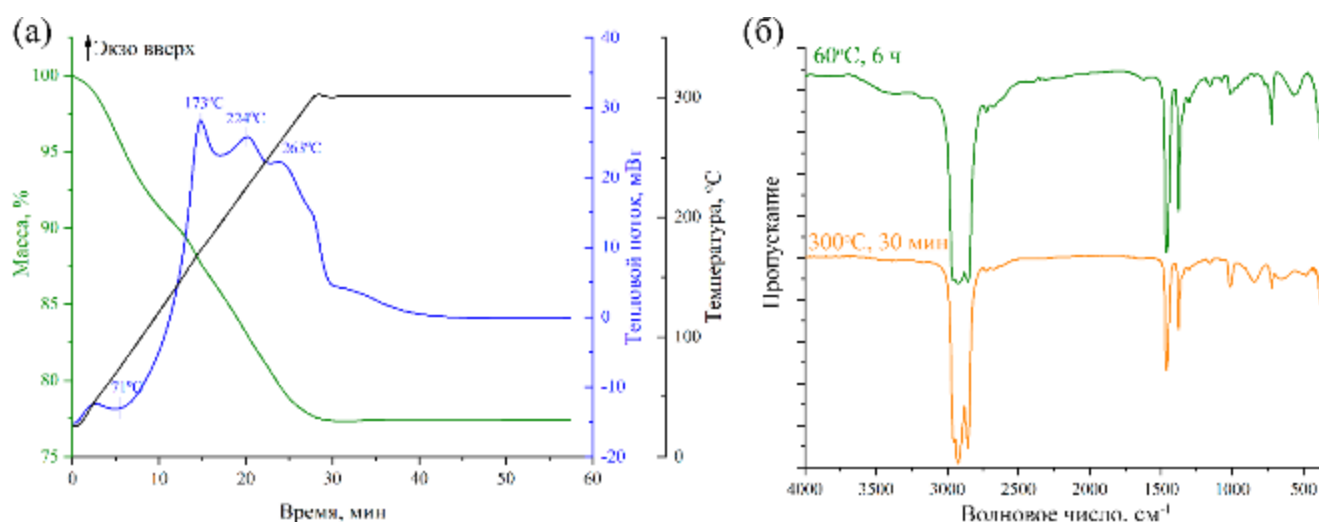


Рис. 31. – кривые ТГА/ДТА высушенного продукта гидротермального синтеза (а), (б) – ИК-спектры высушенного продукта синтеза до и после 30 мин термообработки при 300°C

Результаты рентгенофазового анализа (Рис. 32) порошка подтверждают данные ИК-спектроскопии. Так, рефлексы на рентгенограмме продукта гидротермального синтеза относятся к моноклинной фазе $\text{VO}_2(\text{B})$ (карточка PDF 65-7960). При этом малая интенсивность, большая ширина рефлексов говорят о высокой дисперсности полученного продукта. Так, мультипиковый анализ по формуле Шеррера (8 пиков) показывает, что размер ОКР для данного порошка составляет всего $3,3 \pm 1,4$ нм. Такие результаты безусловно свидетельствуют о высокой дисперсности продукта синтеза, но также могут быть вызваны его низкой степенью кристаллизации. РФА порошка, выдержанного 30 мин при 300°C, прекрасно соотносится с карточкой ICSD #41030 и соответствует V_2O_5 с ромбической структурой (пространственная группа $\text{Pmn}2_1$). Согласно мультипиковому анализу по формуле Шеррера (25 пиков), размер ОКР составил $20,3 \pm 5,5$ нм.

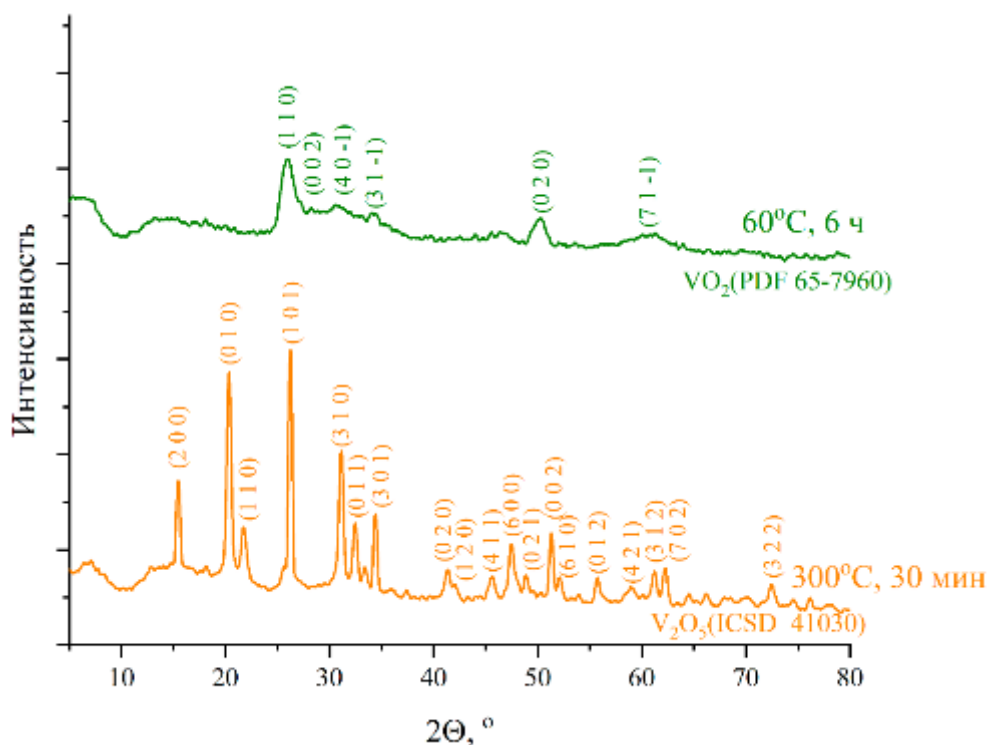


Рис. 32. Дифрактограммы высушенного продукта синтеза до и после термообработки при 300°C (30 мин)

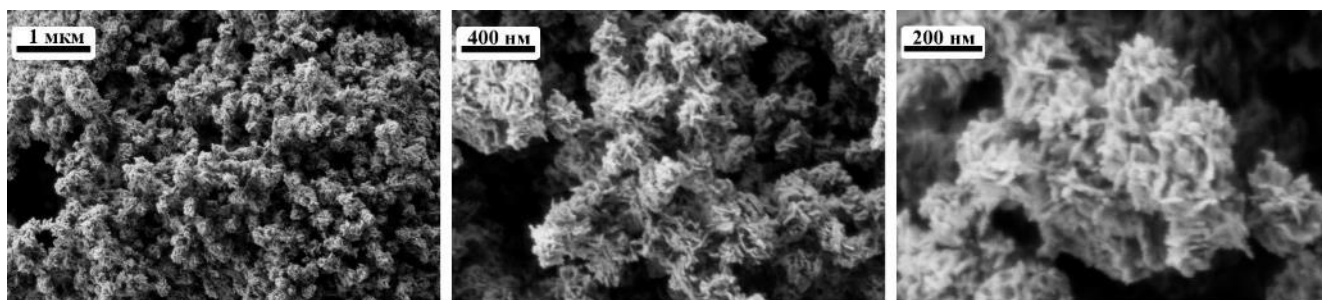


Рис. 33. Микрофотографии (РЭМ) продукта гидротермального синтеза после термообработки при 300°C (30 мин)

На Рис. 33 приведены микрофотографии (РЭМ) порошка V_2O_5 , полученного в результате прокаливании продукта гидротермального синтеза при 300°C. Из этих данных видно, что частицы пентаоксида имеют форму тонких наноллистов толщиной около 10 нм и длиной 50-60 нм, собранных в иерархические структуры размером порядка 200 нм с развитой поверхностью. Размеры частиц хорошо соотносятся с размерами ОКР по данным полнопрофильного анализа рентгенограммы порошка, составившими ~20 нм.

3.5. Гидротермальный синтез оксидов VO_2 и V_2O_5 с использованием ванадата аммония

Для сравнения с гидротермальным синтезом, основанным на использовании алкоксоацетилацетонатного прекурсора, был выполнен гидротермальный синтез V_2O_5 с использованием ванадата аммония в качестве прекурсора и щавелевой кислоты в качестве структурообразующего агента.

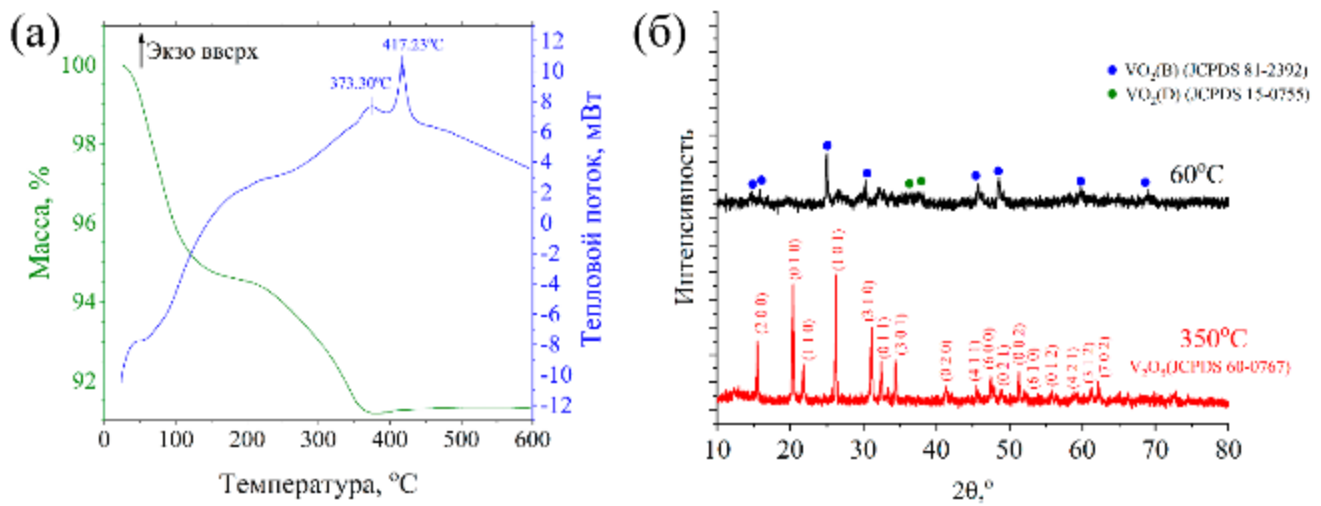


Рис. 34. Результаты ТГА/ДСК анализа оксидного порошка после сушки при 60°C (а) и рентгенограммы полученного порошка после сушки и дополнительной термообработки (б)

На первом этапе было исследовано термическое поведение полученного после сушки при 60°C порошка в токе воздуха до 600°C (Рис. 34а). Как видно из термограмм, в интервале температур $25\text{--}380^\circ\text{C}$ имеет место двухступенчатая потеря массы: первая ступень ($25\text{--}200^\circ\text{C}$, $\Delta m = 5,5\%$) 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 $200\text{--}320^\circ\text{C}$ и экзотермического эффекта с максимумом при $373,3^\circ\text{C}$, что может относиться к превращению имеющихся в продукте моноклинных фаз VO_2 в структуру рутила $\text{VO}_2(\text{R})$ [173] 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 [287].

Кристаллическая структура оксидных порошков, полученных в результате сушки и дополнительной термообработки при 350°C, была изучена с помощью РФА. При сравнении полученных результатов (Рис. 34б) с литературными данными [288] 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 (B) модификации. Помимо характерного для $\text{VO}_2(\text{B})$ рефлекса около 33° наблюдаются два рефлекса при 32° и $33,8^\circ$, набор малоинтенсивных рефлексов в диапазоне 35° – $38,5^\circ$ и отражение около $26,7^\circ$. При рассмотрении литературы [289,290] с учетом рентгеновской карточки JCPDS 15-0755 видно, что рефлексы в интервале 36° – 37° можно отнести к фазе $\text{VO}_2(\text{D})$. Из этого можно сделать вывод о присутствии в порошке помимо $\text{VO}_2(\text{B})$ и $\text{VO}_2(\text{D})$ небольшого количества кристаллической примеси, которую нельзя достоверно отнести ни к одной из указанных модификаций VO_2 . Дальнейшая термообработка данного порошка при 350°C на протяжении 2 ч, согласно данным РФА, привела к окислению диоксида с образованием однофазного ромбического V_2O_5 (JCPDS 60-0767).

Из приведенного ИК-спектра (Рис. 35) также видно, что продукт синтеза после сушки представляет собой диоксид ванадия. Так, не наблюдается интенсивных характеристических полос колебаний O–H и N–H в интервале 3700–3000 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 $(\text{NH}_4)_2[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ [291,292], но присутствуют полосы поглощения с максимумами при 1000 и 522 см^{-1} , характеризующие колебания связей V=O [279]. В спектре порошка после дополнительной термообработки при 350°C появляется интенсивная полоса с максимумом при 812 см^{-1} , относящаяся к колебаниям мостиковых связей V–O–V в оксиде ванадия(V) [279]. 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 V_2O_5 .

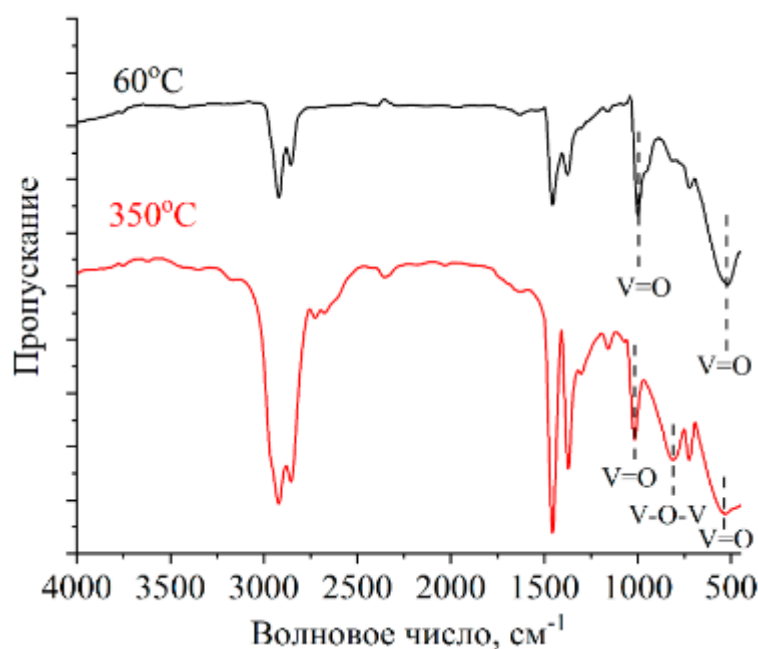


Рис. 35. ИК-спектры пропускания полученного оксидного порошка после сушки и дополнительной термообработки

Микроструктура полученного таким образом порошка V_2O_5 далее была изучена с помощью ПЭМ (Рис. 36). Из микрофотографий видно, что порошок представляет собой смесь из агломератов неправильной формы и вытянутых агломератов длиной до 1,2 мкм и шириной ~ 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 [173], 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 иерархически организованные одномерные наноструктуры V_2O_5 .

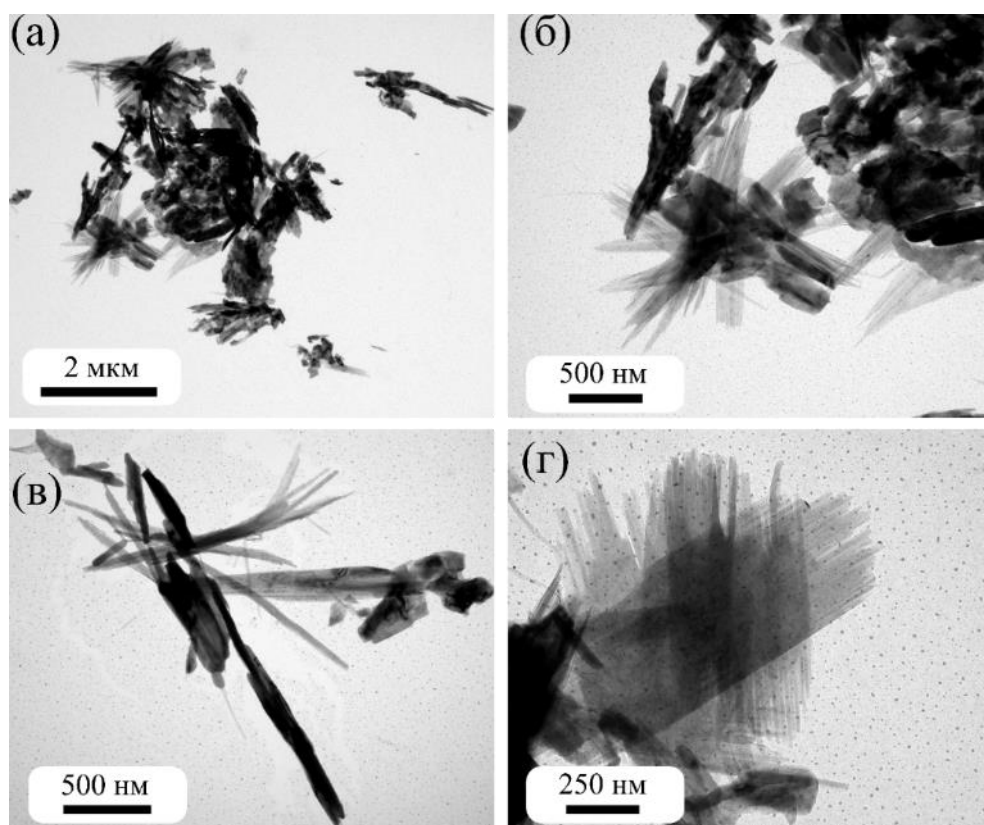


Рис. 36. Микрофотографии (ПЭМ) полученного в результате дополнительной термообработки порошка V_2O_5

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. 37). 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 ± 22 нм). Согласно карте емкостного контраста, полученной в результате СЕМ (Рис. 37в), наблюдается довольно равномерное распределение носителей заряда и дефектов по поверхности частиц. Поверхностный потенциал, как можно судить из результатов КЗСМ (Рис. 37г), также распределен 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 [293–296]. При этом на локальные электрофизические свойства исследуемого материала может оказывать влияние и тип используемой подложки.

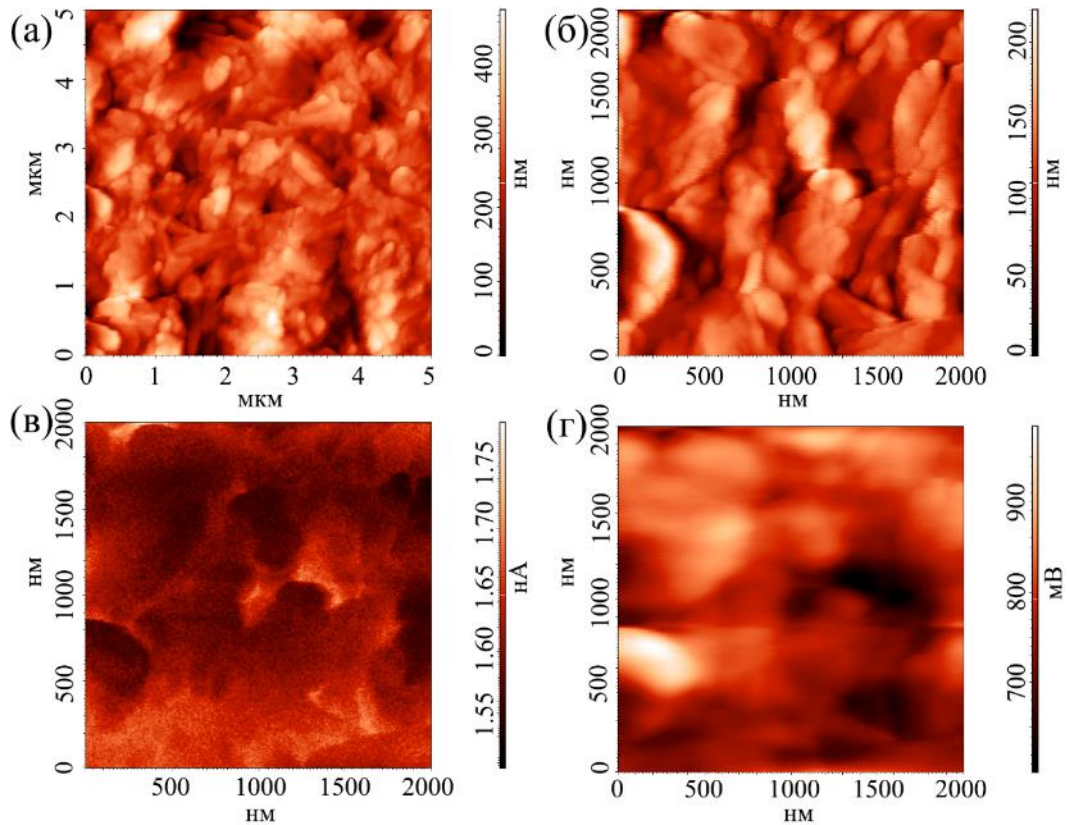


Рис. 37. АСМ-микрофотографии слоя частиц полученного порошка V_2O_5 : а, б – топография, в – емкостный контраст, г – распределение поверхностного заряда

3.6. Получение нанопорошка WO_3 методом химического осаждения с использованием паравольфрамата аммония

На первом этапе было изучено термическое поведение порошка после сушки. Как следует из термограмм (Рис. 38), во время нагрева до 1000°C наблюдается несколько ступеней потери массы в ходе нагрева с соответствующими тепловыми эффектами. В интервале температур от 25 до 200°C имеет место заметная потеря массы (4,301%), сопровождающаяся эндоэффектом с минимумом около 100°C , что может быть связано с удалением остаточного растворителя и сорбированных газов. Дальнейшему нагреву в интервале 200 – 325°C соответствует более интенсивная

потеря массы (12,03%) и два экзотермических эффекта с максимумами при 293 и 326°C, относящихся к окислению органических фрагментов оксалата вольфрама. В диапазоне 325-475°C наблюдается менее активная потеря массы (3,355%), связанная с окислением остаточного углерода. Соответствующий экзотермический эффект с максимумом при 475°C также может быть связан с кристаллизацией WO_3 . В ходе последующего повышения температуры с 475 до 1000°C масса вещества практически не изменяется. Таким образом, суммарная потеря массы в исследуемом диапазоне температур составила 19,91%, а в качестве режима термообработки с целью кристаллизации оксида вольфрама выбран следующий – выдержка при 500°C в течение 1 часа.

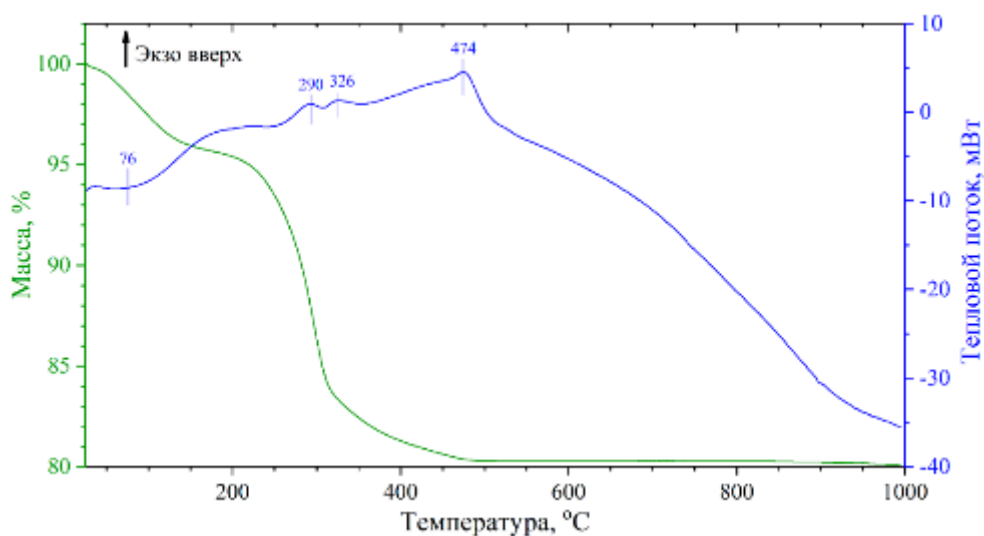


Рис. 38. Результаты ТГА/ДСК анализа порошка, полученного химическим осаждением из ванадата вольфрама в присутствии щавелевой кислоты, после сушки при 50°C

С помощью ИК-спектроскопии были изучены порошки после сушки и термообработки при 500°C. При анализе полученного спектра (Рис. 39а) и сравнении с литературными данными для различных карбоксилатных комплексов вольфрама [297–300] было определено, что в качестве твёрдой фазы при осаждении был образован оксалатный комплекс вольфрама. При 1590-1700 cm^{-1} наблюдается набор полос, характеристичных для асимметричных колебаний групп COO^- , полюсу же около 1730 cm^{-1} можно отнести к свободной карбоксильной группе. Полоса поглощения с максимумом около 810 cm^{-1} связана с асимметричными колебаниями связи W-O-W, а три полосы с максимумами при 897, 934, 975 cm^{-1} – с

различными симметричными и асимметричными колебаниям связи $W=O$ [301,302]. На спектре также присутствует полоса с максимумом около 612 см^{-1} , которая может относиться к симметричным колебаниям группы $W-O-W$. Колебания связи $W-O-W$ могут относиться как к мостикам в составе оксалата, так и к гидрату $WO_3 \cdot 2H_2O$, имеющему, согласно литературным данным, характеристическую полосу поглощения с максимумом около 610 см^{-1} [282]. В ходе термообработки при 500°C происходит разложение комплекса и гидрата с образованием WO_3 , а набор и интенсивность полос поглощения свидетельствует о формировании моноклинной модификации оксида вольфрама(VI) [282].

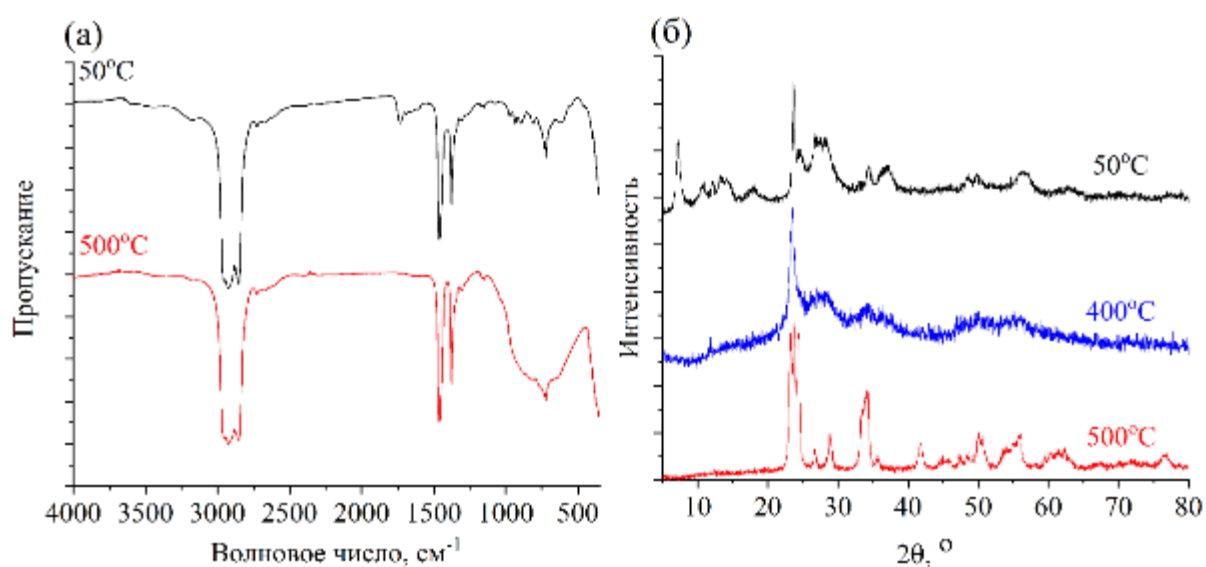


Рис. 39. ИК-спектры порошка, полученного химическим осаждением из ванадата вольфрама в присутствии щавелевой кислоты, после сушки и после прокаливания (а); рентгенограммы полученного порошка после сушки и прокаливания (б)

Для определения фазового состава порошка после сушки и высокотемпературной обработки был проведен рентгенофазовый анализ (Рис. 39б). Анализ полученных дифрактограмм показал, что порошок после сушки представляет собой смесь карбоксилата вольфрама [300,303] и гидрата состава $WO_3 \cdot 2H_2O$, что подтверждает предположение об отнесении полосы поглощения с максимумом около 612 см^{-1} на соответствующем ИК-спектре (Рис. 39а) к примесной фазе состава $WO_3 \cdot 2H_2O$. Термообработка при 400°C , по данным РФА, приводит к разложению оксалата и образованию однофазного гидрата $WO_3 \cdot 2H_2O$,

а при 500°C формируется WO_3 с моноклинной структурой (пространственная группа $P2_1/n$, PDF 01-072-0677). Каких-либо кристаллических примесей после термообработки при 500°C не обнаружено. С помощью полнопрофильного анализа были рассчитаны параметры кристаллической решетки: $a = 7,3010(8) \text{ \AA}$, $b = 7,5004(9) \text{ \AA}$, $c = 7,665(1) \text{ \AA}$, $\beta = 90,487(3)^\circ$. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) при этом составил $36 \pm 4 \text{ нм}$.

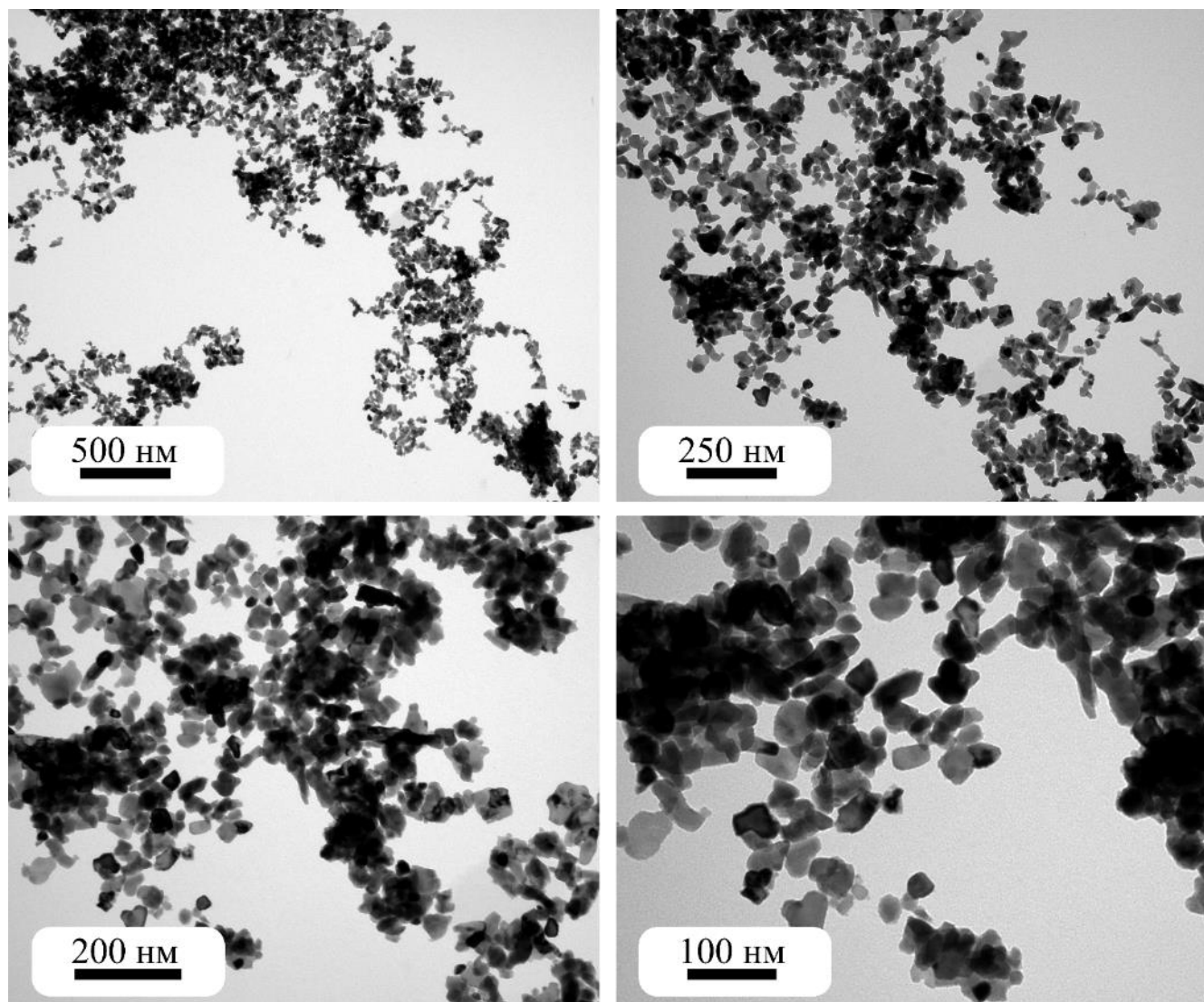


Рис. 40. Микрофотографии (ПЭМ) порошка WO_3 , полученного после прокаливания продукта осаждения при 500°C

С помощью просвечивающей электронной микроскопии была определена форма и размер частиц полученного оксида вольфрама(VI) (Рис. 40). Как видно из микрофотографий, порошок в основном состоит из частиц чуть вытянутой формы длиной около 50 ± 5 и шириной около $40 \pm 4 \text{ нм}$, что достаточно хорошо согласуется

с рассчитанными значениями ОКР. Таким образом, можно предположить, что сформированные частицы WO_3 в основном состоят из одного кристаллита.

Для изучения морфологии полученного порошка оксида вольфрама(VI) и изучения его локальных электрофизических характеристик также применялась атомно-силовая микроскопия (Рис. 41). Так, на полученном топографическом изображении (Рис. 41а) и изображении фазового контраста (Рис. 41б) прослеживается та же форма и размер частиц, как и по данным ПЭМ. При этом длина частиц составила 74 ± 9 , а ширина – 40 ± 4 нм. Большой размер частиц в латеральной плоскости в данном случае объясняется влиянием радиуса скругления (< 35 нм) острия зонда. С помощью сканирующей емкостной (СЕМ) и Кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ) были изучены локальные электрофизические свойства сформированных в ходе термообработки при $500^\circ C$ наночастиц WO_3 , в частности распределение носителей заряда на поверхности соответствующей плёнки на медной подложке и работа выхода электрона. Так, из карты емкостного контраста (Рис. 41в) видно, что на границах между частицами наблюдается повышенная ёмкость по сравнению с остальной их поверхностью. Это можно объяснить образованием обедненных электронами зон в местах контакта частиц. Распределение поверхностного потенциала (Рис. 41г) свидетельствует о том, что носители заряда в большей степени сосредоточены вдали от границ между частицами, хотя в целом поверхностный потенциал распределен достаточно равномерно по всей просканированной площади материала. Из результатов КЗСМ было рассчитано значение работы выхода электрона для полученного WO_3 , составившее $4,664 \pm 0,003$ эВ, что близко к нижней границе диапазона значений работы выхода, встречающихся в литературе (4,7-6,4 эВ) [304], свидетельствуя о несколько повышенной электропроводности полученного оксида вольфрама(VI).

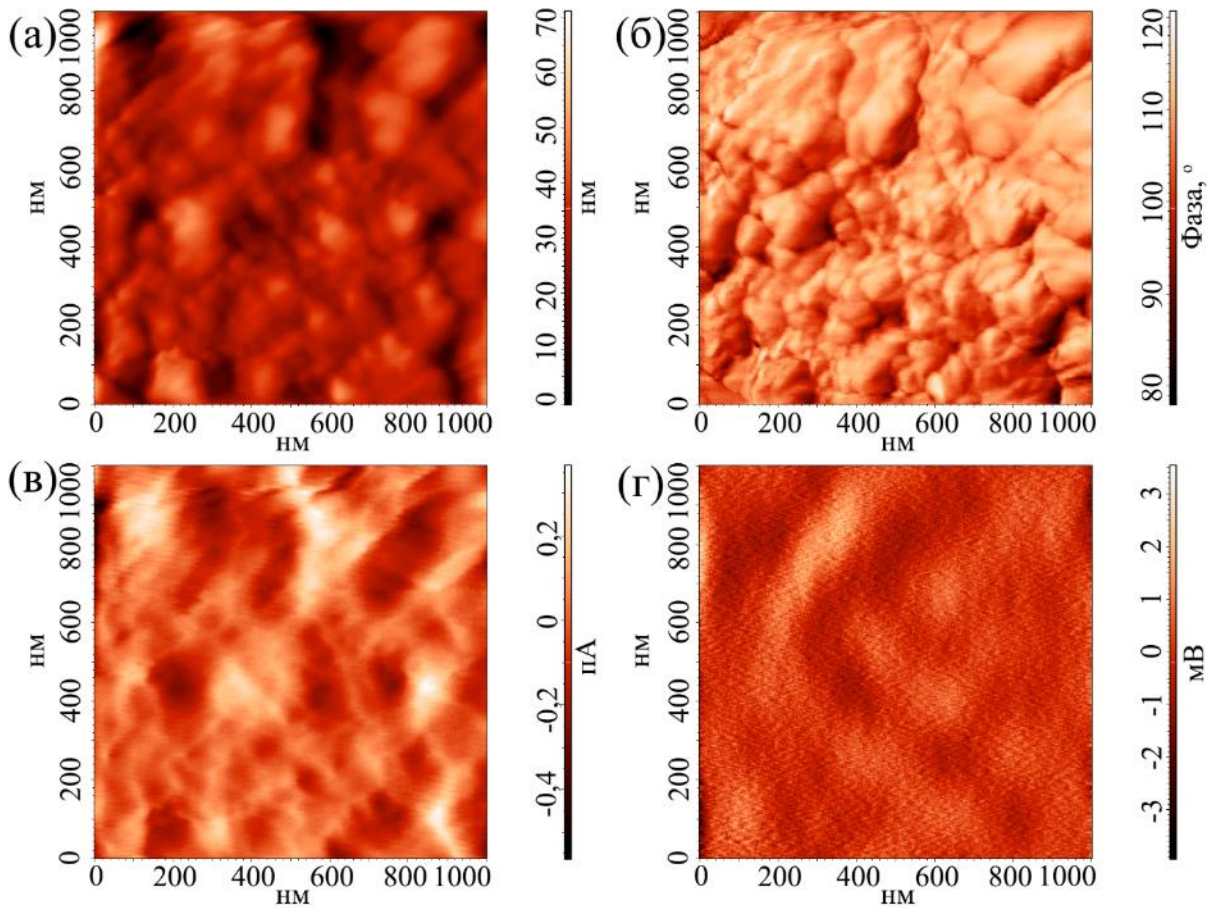


Рис. 41. Результаты АСМ плёнки из частиц порошка WO_3 , полученного после прокаливания продукта осаждения при $500^\circ C$: а – топография, б – фазовый контраст, в – емкостной контраст, г – распределение поверхностного заряда

3.7. Формирование оксидных плёнок и изучение их функциональных свойств

3.7.1. Получение тонких плёнок V_2O_5 методом погружения подложки и изучение их электрохромных свойств

Плётка оксида ванадия, сформированная методом погружения стеклянной подложки с предварительно нанесенным подслоем оксида индия-олова в раствор бутоксиацетилацетонатов ванадила при $\alpha = 84\%$ и термообработанная при $300^\circ C$ (1 ч), была изучена с помощью комплекса физико-химических методов анализа. Для определения фазового состава использовались КР-спектроскопия и РФА, однако плётка оказалась рентгеноаморфной (возможно, в следствие недостаточной

толщины), а на КР-спектре практически не заметно полос, которые могли бы относиться к оксиду ванадия, кроме небольшого плеча при 136 см^{-1} (Рис. 42). Поэтому для подтверждения окисления VO_2 до V_2O_5 на стеклянную подложку без подслоя ИТО было нанесено 45 слоев материала (также методом погружения), дифрактограмма которого после термообработки при 300°C (1 ч) приведена на Рис. 43. Анализ данной дифрактограммы подтверждает образование ромбического V_2O_5 (ICSD #41030).

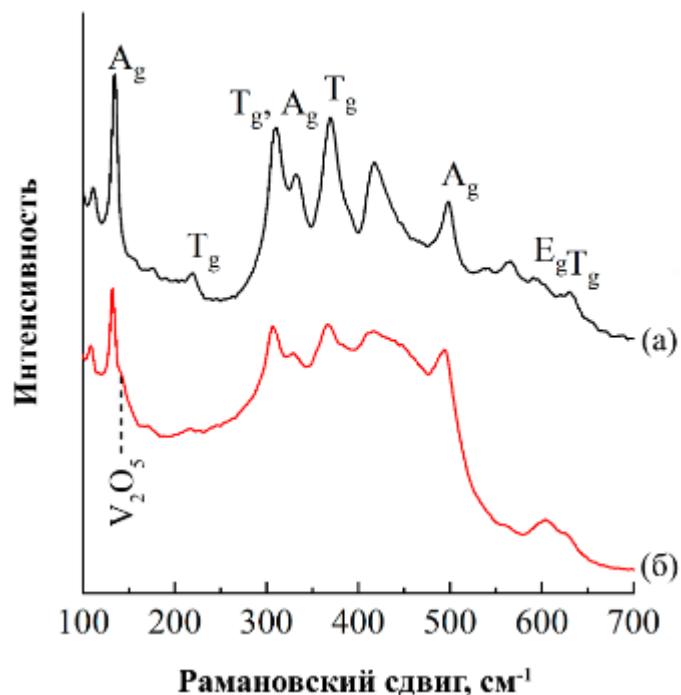


Рис. 42. КР-спектры стеклянной подложки со слоем оксида индия-олова (а) и с нанесенным методом погружения слоем V_2O_5 (б)

Затем методами РЭМ и АСМ (Рис. 44) была изучена микроструктура полученной пленки V_2O_5 на стекле со слоем оксида индия-олова. По данным РЭМ пленка пентаоксида ванадия имеет островковую структуру, причем островки образованы полусферическими кластерами частиц со средним диаметром 180 нм и высотой около 80 нм. Расстояние между кластерами различается в диапазоне 100-500 нм. Данные АСМ подтверждают выводы о микроструктуре пленки, только немного отличаются средние размеры отдельных кластеров – 200 нм в диаметре и 60 нм в высоту. КЗСМ, сканирующая емкостная микроскопия (СЕМ) и сканирующая

микроскопия сопротивления растекания (СМСР) показывают хороший контраст между кластерами V_2O_5 и оксидом индия-олова. К кластерам на результатах КЗСМ относятся более светлые области, на результатах СЕМ – более темные, на СМСР выделяются светлые края кластеров. В рамках СМСР были записаны вольт-амперные характеристики в трех точках: на вершине кластера (т. 1 на Рис. 44), краю кластера (т. 3), и на чистом оксиде индия-олова (т. 2). На первый взгляд, на всех вольт-амперных характеристиках виден выпрямляющий контакт.

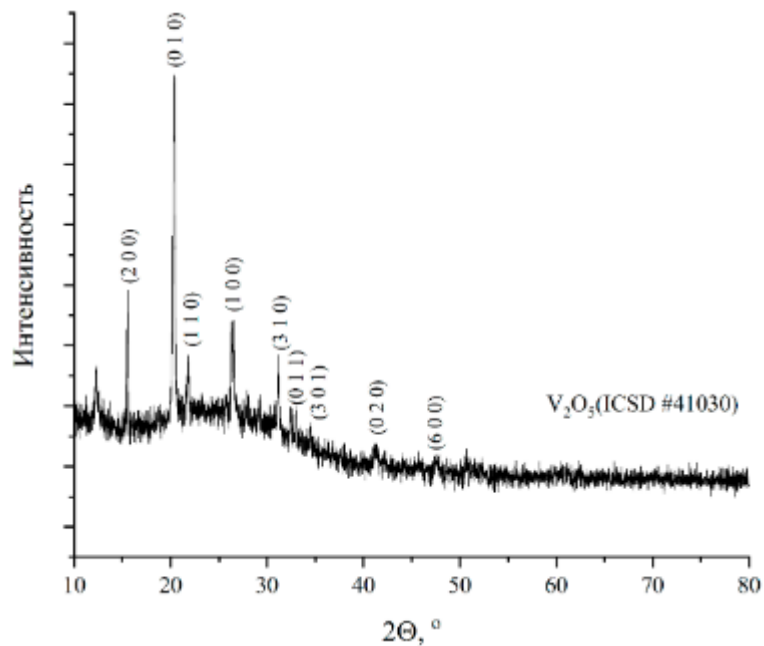


Рис. 43. Дифрактограмма стеклянной подложки с нанесенной методом погружения плёнкой V_2O_5 (45 слоев)

Однако это вызвано устройством атомно-силового микроскопа – при силе тока выше приблизительно 15 нА вольт-амперные характеристики всегда будут нелинейными. Таким образом, более корректно анализировать характеристики на участках с током меньше 15 нА. В таком случае для вольт-амперной характеристики непокрытого участка оксида индия-олова наблюдается омический контакт с высоким откликом на малейшие изменения в приложенном потенциале. Если же рассматривать вершину и край кластера оксида ванадия(V), то нелинейность характеристик сохраняется, причем сопротивление на вершине кластера меньше, чем на краю. Это можно объяснить больше плотностью носителей заряда на вершинах кластеров, на что указывают результаты КЗСМ (где

поверхность кластеров более светлая). Если же говорить о причине нелинейности и симметричности вольт-амперных характеристик в точках (1) и (3), то это является характерным для систем, в которых наблюдаются два диода с обратными направлениями (к примеру, двумя диодами Шоттки). В таких случаях отношение силы тока при прямом смещении потенциала к силе тока при обратном смещении потенциала (с одинаковым значением потенциала по модулю) близко к 1 - в нашем случае это отношение равно 1,054 для верхушки кластера и 1,009 для его границы. В нашем случае двумя выпрямляющими контактами являются контакт между оксидом ванадия(V) и оксидом индия-олова и контакт оксид ванадия(V)-кончик зонда. Схема соответствующей электрической цепи приведена на врезке на Рис. 44. Следует отметить, что результаты анализа вольт-амперных характеристик немного расходятся с картами силы тока между зондом и образцом, полученными в ходе сканирования в режиме СМСП: на картах границы кластеров V_2O_5 более светлые (сила тока выше, значит, и сопротивление ниже), чем верхушки кластеров, а по вольт-амперным характеристикам получается обратные результаты по сопротивлению границ и верхушек кластеров. Это объясняется лучшим контактом между зондом и образцом на границах кластеров в ходе сканирования, чем на их верхушках или открытых участках оксида индия-олова.

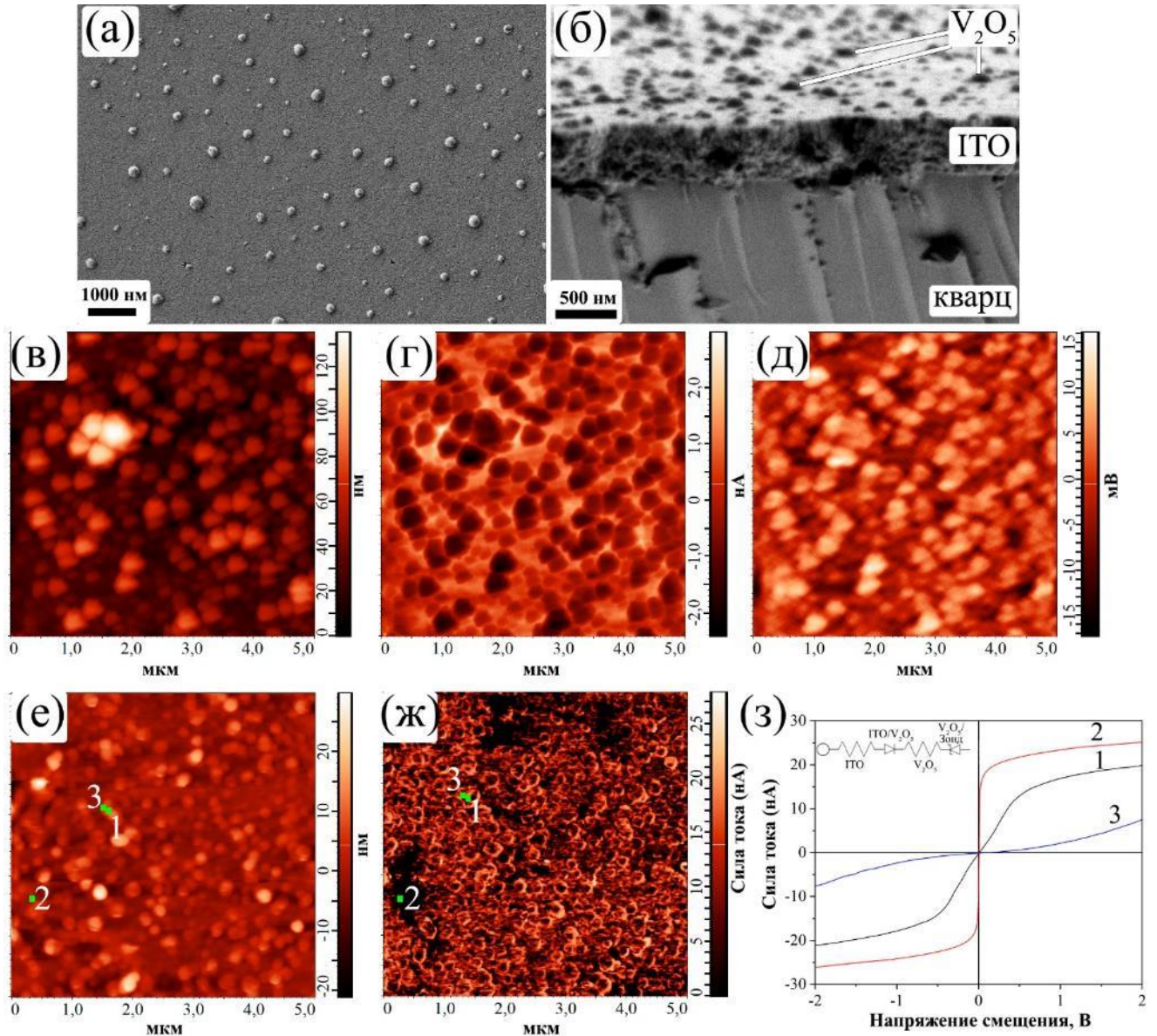


Рис. 44. Результаты РЭМ (а,б) и АСМ пленки V_2O_5 , нанесенной на стеклянную подложку со слоем оксида индия-олова методом погружения: топография в полуконтактном режиме (в), карта распределения градиента емкости по результатам СЕМ (г), карта распределения поверхностного потенциала по результатам КЗСМ (д), топография в контактном режиме (е), карта распределения силы тока зонд-образец по результатам СМСР (ж), вольт-амперные характеристики, записанные в точках 1, 2, 3 (з)

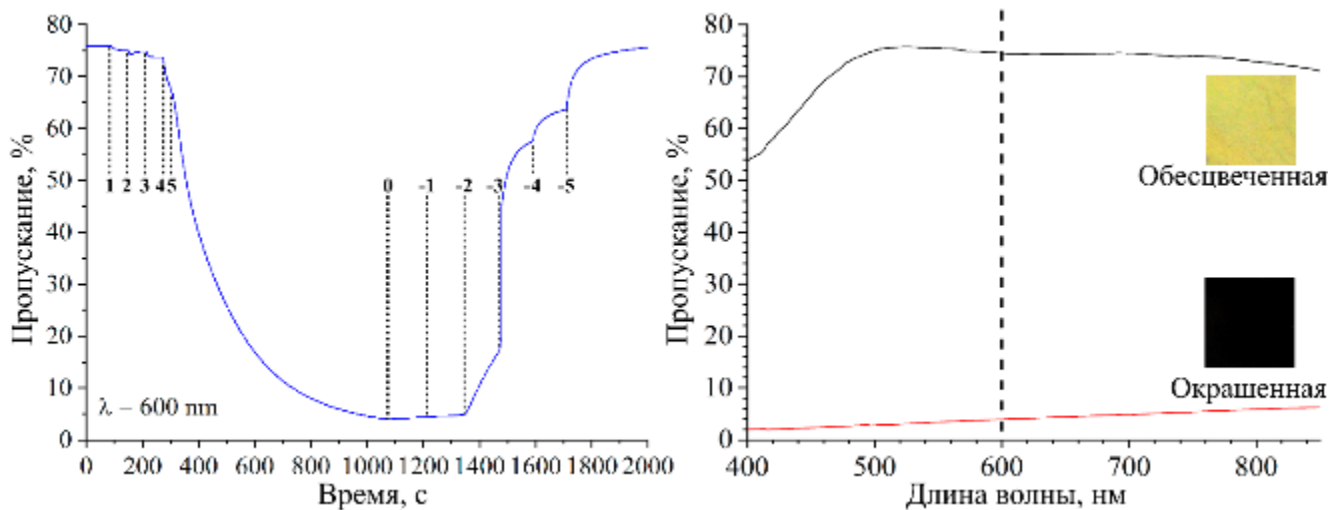


Рис. 45. Изменение пропускания на длине волны 600 нм (а) и спектры пропускания в видимом диапазоне в окрашенном и обесцвеченном состояниях (б) для пленки V_2O_5 , нанесенной методом погружения подложки

Также были изучены электрохромные свойства пленки V_2O_5 , нанесенной на подложку со слоем оксида индия-олова методом погружения. Данная пленка была зафиксирована в ячейке в качестве катода и напряжение повышалось с 0 до 4В с шагом 1В в минуту. Окрашивание плёнки V_2O_5 началось при достижении напряжения 4В, а спустя 30 с оно было повышено до 5В, после чего данный процесс заметно ускорился (Рис. 45). В результате пропускание образца на длине волны 600 нм понизилось с 76 до 4%. Таким образом, оптический контраст для полученной нами двухслойной плёнки V_2O_5/ITO составил 72%, что значительно выше распространенных в литературе значений для индивидуального оксида ванадия(V) 10-30% [305–307] и сравнимо с лучшими значениями для V_2O_5 , допированного серебром, а также оксидами молибдена и титана [40,141,307]. Причем высокое значение оптического контраста характерно не только для длины волны 600 нм, но и для всего видимого диапазона. 95% от оптического контраста в нашем случае было достигнуто за 540 с, что можно считать временем отклика, а скорость окрашивания составила 0,127 %/с. Обесцвечивание плёнки производилось через 2 минуты после выключения напряжения. При этом образец с оксидной плёнкой выступал в роли анода, а для окисления подавалось напряжение от 0 до 5В с шагом 1В каждые 120 с. Как видно из рисунка, обесцвечивание плёнки

началось при напряжении 2В и заметно ускорилось при 3В и выше. Оптический контраст данного процесса соответствует этапу окрашивания, время отклика составило 500 с, а скорость обесцвечивания в среднем при всем диапазоне напряжений – 0,144%/с. Достаточно низкая скорость оптического отклика для полученной двухслойной наноструктуры V_2O_5/ITO , вероятно, связана с относительно высоким сопротивлением соответствующей плёнки ITO и низкой скоростью изменения напряжения.

3.7.2. Струйная печать тонких плёнок на основе оксидов ванадия и вольфрама

В первую очередь была осуществлена струйная печать пленки V_2O_5 на стеклянной подложке, покрытой слоем оксида индия-олова, из функциональных чернил, представляющих собой дисперсию частиц оксида ванадия в этиленгликоле. С помощью РЭМ было установлено, что отдельные пиксели имеют вид круглых структур диаметром 10-20 мкм (Рис. 46).

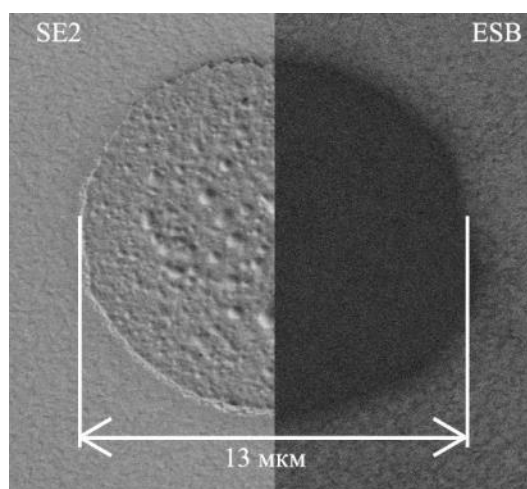


Рис. 46. Микрофотография (РЭМ) отдельного пикселя оксида ванадия, полученного методом струйной печати

С помощью АСМ была более полно изучена поверхность одного из таких пикселей, в частности для определения его толщины и уточнения микроструктуры. Результаты приведены на Рис. 47. Видно, что в результате термообработки точки

состоят из слегка вытянутых наночастиц длиной в среднем 40 нм и округлых агломератов размером 100-200 нм. Толщина же такой отдельной точки составила около 40 нм, что видно из её профиля на Рис. 47. Сканирование в режиме КЗСМ продемонстрировало хороший контраст между пленкой ИТО и точкой оксида ванадия. Также в контактном режиме были записаны вольт-амперные характеристики в точках образца, в которых нанесен оксид ванадия, и в которых на поверхности находится непокрытый оксид индия-олова (Рис. 47). Характеристики для последних линейны при силе тока менее 15 нА, а первых – нелинейны при любой силе тока. Это наглядно говорит о том, что ток течет не только через ИТО, но и через оксид ванадия, обладающий полупроводниковыми свойствами и гораздо большим сопротивлением, чем оксид индия-олова, из-за чего наблюдается получение контакта Шоттки между кончиком зонда и образцом (а это, в свою очередь, и ведет к нелинейности вольт-амперной характеристики). Так, в режиме контактной проводящей АСМ также возможно показать контраст между подложкой и пленкой оксида ванадия.

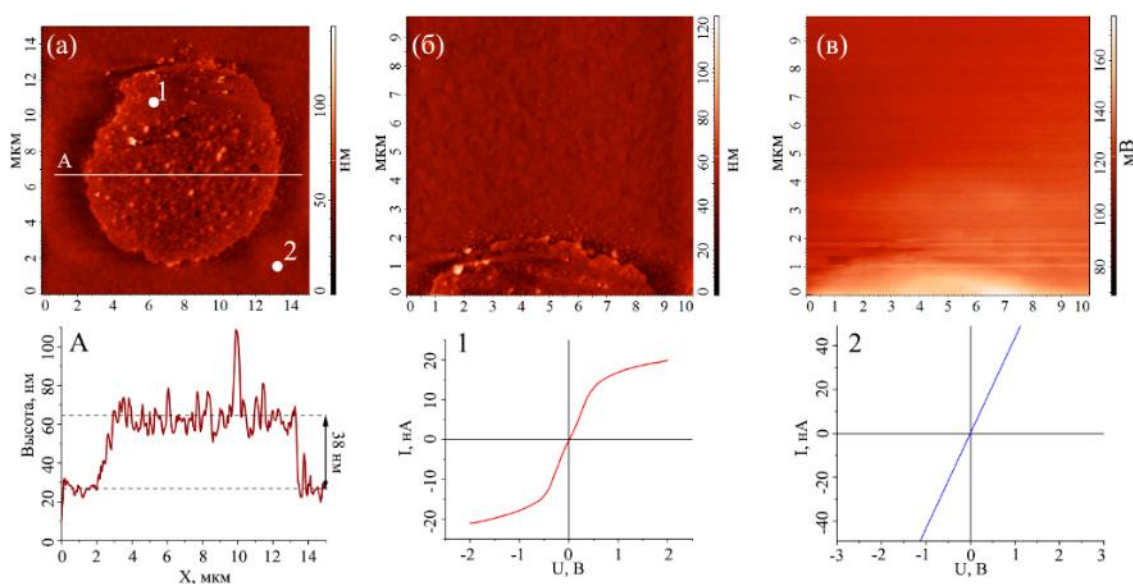


Рис. 47. Результаты АСМ отдельной точки оксида ванадия, полученной методом струйной печати: топография (а,б), карта поверхностного потенциала (в), сечение А и вольт-амперные характеристики в т. 1 и 2

С помощью же чернил на основе дисперсий порошков VO_2 и WO_3 в водно-спиртовой смеси была проведена струйная печать многослойных структур. По данным РЭМ (Рис. 48), полученные плёнки имеют островковую структуру, состоят из округлых пикселей диаметром 20-40 мкм. При этом в зависимости от подложки изменяется диаметр и плотность их распределения. Так, на стекле наблюдаются наибольшие диаметр и плотность, на кварце и стеклянных подложках с подслоем оксида индия-олова – меньше. Это можно объяснить разной смачиваемостью поверхностей подложек чернилами. Что касается микроструктуры пленок, то можно констатировать, что они наследуют микроструктуру использовавшихся при получении чернил порошков.

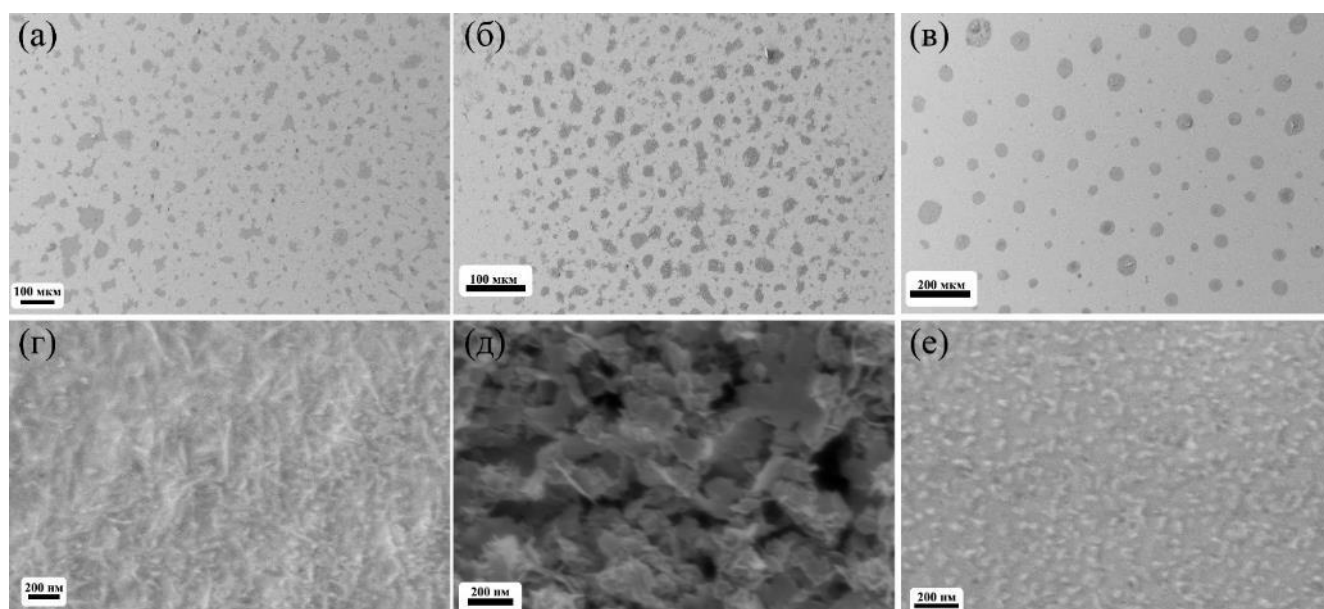


Рис. 48. Микрофотографии (РЭМ) покрытий V_2O_5 (а,г), WO_3 (б,д) и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ (в, е), нанесенных методом струйной печати на стеклянных подложках

3.7.3. Перьевая плоттерная печать тонких плёнок V_2O_5

Пленка V_2O_5 , нанесенная на стеклянную подложку методом перьевой плоттерной печати, также имеет островковую структуру. Из Рис. 49 видно, что островки имеют округлую форму и бимодальное распределение по размерам. Так, можно выделить образования со средним диаметром $3,2 \pm 0,3$ мкм и со средним

диаметром $0,59 \pm 0,03$ мкм. При этом каких-либо частиц четкой формы в них не обнаруживается. В то же время, пленка на подложке Pt/Al₂O₃/Pt уже более сплошная, хотя и не покрывает каждое зерно оксида алюминия, а также состоит из вытянутых наностержней. По данным РЭМ, средняя длина стержней составляет 259 ± 25 нм, средняя ширина 68 ± 6 нм, по данным АСМ (измерения проведены на основании изображений с фазовым контрастом), - 130 ± 13 и 39 ± 3 нм, соответственно. Разница между величинами по данным АСМ и по данным РЭМ может быть связана с техническими особенностями каждого из методов.

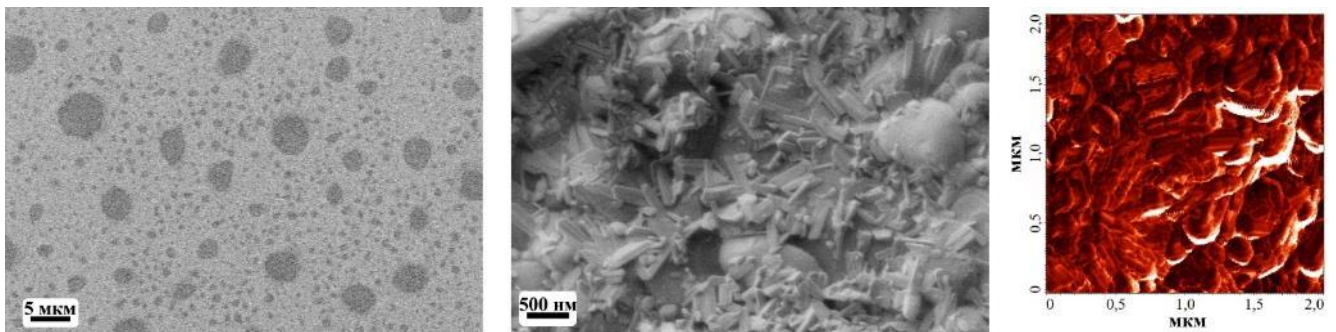


Рис. 49. Топография пленок V₂O₅, сформированных методом перьевой плоттерной печати, на подложке из стекла (РЭМ - слева) и оксида алюминия (РЭМ – в центре; АСМ в режиме фазового контраста - справа)

3.7.4. Микроплоттерная печать тонких плёнок на основе оксидов ванадия и вольфрама и изучение их электрохромных свойств

Диаметр полученных с помощью микроплоттерной печати планарных оксидных наноструктур составил в среднем 200 мкм. Сформированные массивы оксидных пикселей были тщательно исследованы с помощью АСМ. Результаты сканирования в режиме записи топографии для точек WO₃ (Рис. 50), VO₂ и композитной VO₂/WO₃ (Рис. 51), нанесенной из чернил, в которых диспергированы оба нанопорошка, демонстрируют, что микроструктура сформированных пикселей полностью наследуется от порошков, использовавшихся для приготовления чернил.

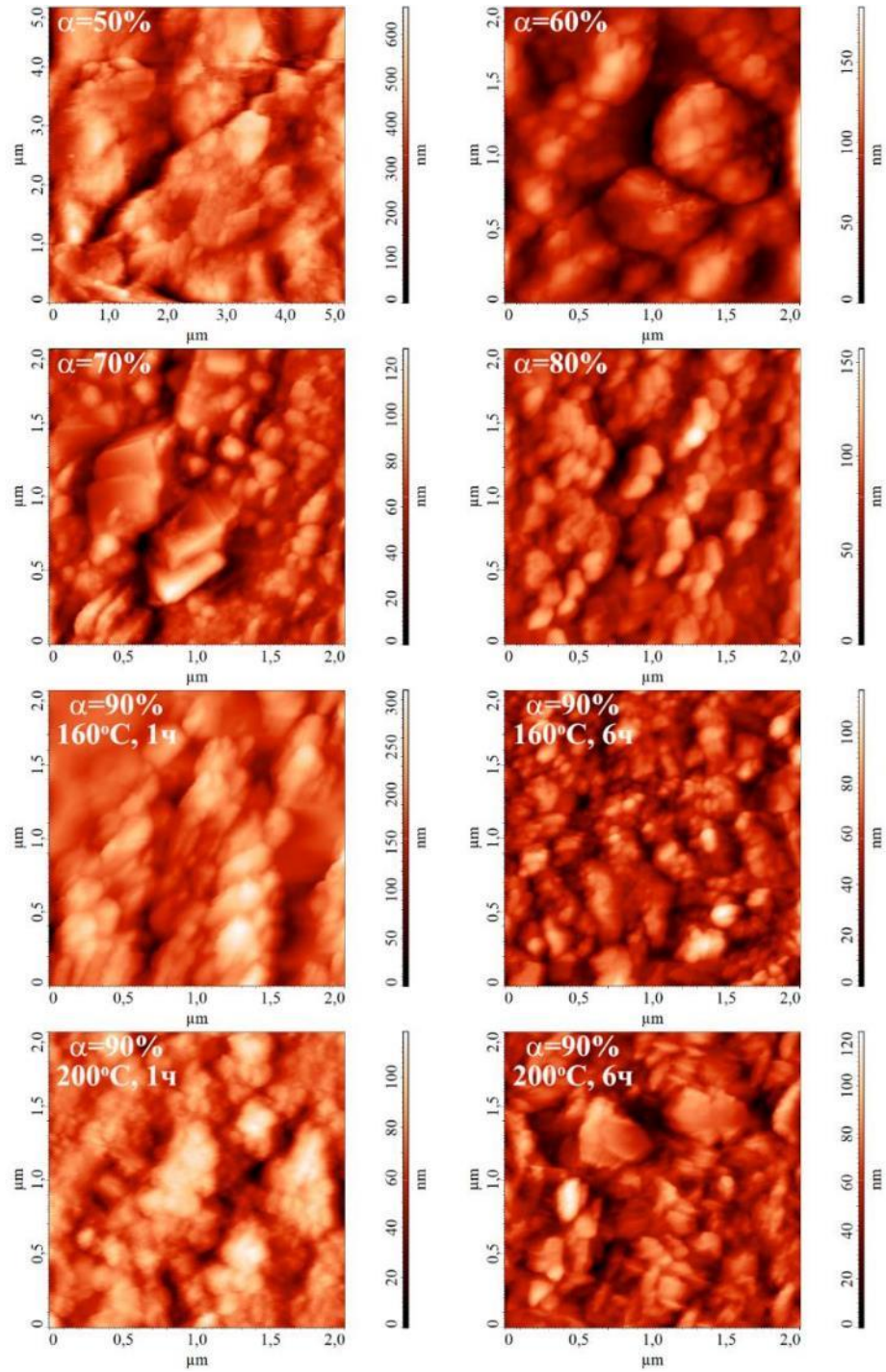


Рис. 50. Результаты АСМ для наноструктур WO_3 , нанесенных микроплоттерной печатью на алюминиевую подложку с использованием чернил, приготовленных из порошков, полученных при ГТО в различных условиях реакционных систем, сформировавшихся при гидролизе прекурсоров с различной α

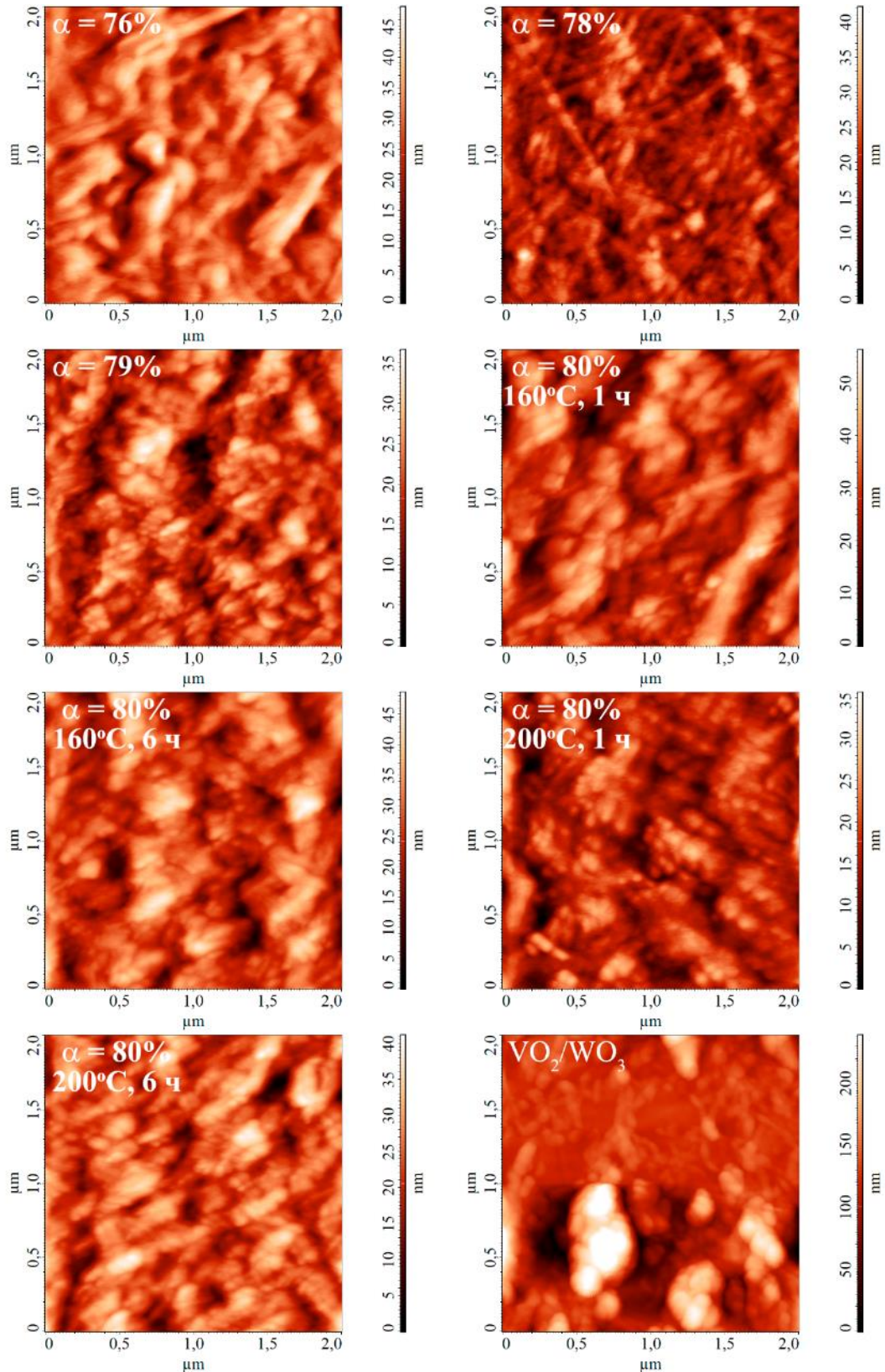


Рис. 51. Результаты АСМ для наноструктур VO_2 , нанесенных микроплоттерной печатью на алюминиевую подложку с использованием чернил, приготовленных из порошков, полученных при ГТО в различных условиях реакционных систем, сформировавшихся при гидролизе прекурсоров с различной α , и нанострукты VO_2/WO_3 , нанесенной из чернил на основе смеси порошков WO_3 и VO_2

Помимо микроструктуры, в ходе исследований на сканирующем зондовом микроскопе для образцов были построены карты (с помощью метода КЗСМ) распределения поверхностного потенциала. Эти данные использовались для получения значений работы выхода для каждого из материалов. Из значений этого параметра для VO_2 (Табл. 14) прослеживается, что работа выхода растет с увеличением α в прекурсор и жесткости условий гидротермальной обработки, причем во всех случаях ниже основных встречающихся в литературе значений 5,0-5,1 эВ на воздухе. На значение работы выхода может оказывать влияние множество факторов, такие как микроструктура, фазовый состав и т.д. Однако микроструктура и фазовый состав как порошков, использовавшихся для приготовления чернил, так и самих получившихся латеральных наноструктур очень близки между образцами, поэтому разница в работе выхода скорее всего определяется разным содержанием дефектов (таких, как кислородные вакансии) и примесей (таких, как V^{3+}). Если рассматривать зонную структуру оксида, то кислородные вакансии дают донорные уровни, ближе к зоне проводимости, в то время как V^{3+} донирует на один электрон меньше, чем замещаемый им V^{4+} , и выступает р-допантом (акцептором электронов), и дают уровни ближе к валентной зоне. Соответственно, кислородные вакансии приводят к повышению уровня Ферми и падению работы выхода, а V^{3+} - к понижению уровня Ферми и повышению работы выхода. Таким образом, можно сделать вывод, что в случае материала, полученного из прекурсора с наименьшим количеством бутоксильных групп, образовалось большое количество кислородных вакансий, которое падает с повышением α и жесткости условий термообработки. Это представляется логичным, поскольку в образовании гелей и, соответственно, аморфного оксида участвуют именно алкоксильные группы, а не ацетилацетонатные. Также можно было бы объяснить повышение работы выхода увеличением содержания V^{3+} , однако изменения работы выхода не полностью повторяют тенденции по изменению кристалличности порошков, выявленных в разделе 3.3.1 по данным РФА, ИК-спектроскопии и ТГА/ДСК анализа, по которым в 3.3.1 и сделаны выводы по содержанию ванадия в более низкой степени окисления, чем стехиометрическая. Кроме того, содержание кислородных

вакансий должно больше влиять на значение работы выхода, чем содержание V^{3+} , т.к. кислородные вакансии могут быть двухзарядными.

Таблица 14. Значения работы выхода по результатам КЗСМ для планарных наноструктур VO_2 , полученных методом микроплоттерной печати

α , %	Условия ГТО геля	Работа выхода, эВ
76	160°C, 1 ч	4,679
78	160°C, 1 ч	4,885
79	160°C, 1 ч	4,902
80	160°C, 1 ч	4,899
	160°C, 6 ч	4,906
	200°C, 1 ч	4,964
	200°C, 6 ч	4,925

Данные же по работе выхода для полученных точек WO_3 более сложные для интерпретации, поскольку, в отличие от VO_2 , данные структуры разнятся по фазовому составу, а именно по соотношению между гидратом $WO_3 \cdot 0,33H_2O$, гексагональной и моноклинной модификациями WO_3 . Таким образом, помимо содержания дефектов, на значения работы выхода влияют и изменения в фазовом составе, а также сопутствующие им изменения в микроструктуре. Имеются литературные данные о работе выхода для гексагональной модификации WO_3 (около 5,05 эВ по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [308]; это, однако, данные при измерениях в вакууме, а в нашем случае измерения проводились на воздухе, и зачастую из-за присутствия слоя сорбированной влаги на поверхности материала в воздушной среде работа выхода понижается на 0,5-1 эВ), $WO_3 \cdot 0,33H_2O$ (~5,7 эВ [309]), и в целом значения работы выхода для WO_3 могут колебаться, согласно литературе, в диапазоне 4,7-6,4 эВ. К сожалению, без уточнения соотношений между гидратом и гексагональной фазой оксида

вольфрама(VI) или определения количества кислородных вакансий, в данном случае не удалось обнаружить какие-то закономерности.

Таблица 15. Значения работы выхода по результатам КЗСМ для планарных наноструктур WO_3 , полученных методом микроплоттерной печати

α , %	Условия ГТО геля	Работа выхода, эВ
50	160°C, 1 ч	4,521
60	160°C, 1 ч	4,487
70	160°C, 1 ч	4,745
80	160°C, 1 ч	4,465
90	160°C, 1 ч	4,258
	160°C, 6 ч	4,224
	200°C, 1 ч	4,406
	200°C, 6 ч	4,258

С использованием чернил на основе порошков VO_2 , WO_3 , а также порошков состава $VO_{2-x}WO_3$ ($x = 5, 50$ и 95%) методом микроплоттерной печати далее были нанесены массивы планарных наноструктур на стеклянные подложки, покрытые слоем оксида индия-олова. После прокаливании для удаления дисперсной среды, окисления VO_2 до V_2O_5 и докристаллизации оксидов собирались ячейки на основе полученных образцов и стекла со слоем оксида индия-олова, с зажатым между ними полимерным электролитом. Данные ячейки затем использовались для измерения электрохромных свойств оксидов. На Рис. 52, 53, 54, 55, 56 приведены результаты измерений электрохимических и электрохромных свойств пленок V_2O_5 , WO_3 , V_2O_5 -95% WO_3 , V_2O_5 -50% WO_3 , V_2O_5 -5% WO_3 соответственно. Можно сразу отметить, что пленки V_2O_5 , V_2O_5 -50% WO_3 , V_2O_5 -5% WO_3 проявляют анодный электрохромизм – более интенсивно поглощают свет после окисления и менее – после восстановления, причем более прозрачное состояние имеет синий оттенок, а менее прозрачное – оранжевый. Пленки же WO_3 и V_2O_5 -95% WO_3 ожидаемо

проявляют катодный электрохромизм: меняются от практически прозрачного состояния до темно-синего при восстановлении.

На циклической вольтамперограмме (ЦВА) для индивидуального пентаоксида ванадия четко видны два пика при окислении, с максимальными значениями тока при 1,3 и 2,0 В, затем два пика при восстановлении, меняющих свою интенсивность в зависимости от цикла: пик с максимумом при 0,62 В уменьшается в интенсивности по мере циклирования, а пик с максимумом при 0,91 В увеличивается. Затем наблюдаются два сильно растянутых эффекта, которым соответствует сравнительно небольшой ток – с максимумами при -0,9 В и 0,1 В – и интенсивный эффект с максимальным током при -3,0 В. Этот эффект не наблюдается при 1 цикле и, таким образом, явно связан с восстановлением окислившихся ионов. Изменения в пропускании ячейки на длине волны 450 нм, записывавшиеся синхронно с ЦВА, показывают, что планарные наноструктуры начинают синеть при 1,2 В и ниже, а окрашиваться – при 0,2 В и выше, что совпадает с началами эффектов с максимумами при 0,91 В и 1,3 В соответственно. Таким образом, можно предположить, что окислительные процессы с максимальными токами при 1,3 и 2,0 В относятся к двухэтапному окислению ванадия(IV), образующегося при восстановительных процессах с максимумами около 0,91 В, -3 В и, возможно, 0,1 В. При этом в литературе для пентаоксида ванадия чаще встречается ярко выраженный катодный электрохромизм (темно-синяя пленка при восстановлении, значительно более темная, чем бледно-желтая при окислении окрашенного состояния), в нашем же случае при восстановлении цвет меняется на синий, но общая прозрачность пленки растет. Это может объясняться значительно повышенным содержанием V^{4+} в наших пленках. Исчезающий по ходу циклирования эффект в районе 0,62 В может относиться к кристаллизации аморфной части оксида ванадия под действием тока. Эффект с максимумом около -0,9 В, с немного смещающимся положением максимального тока, присутствует на ЦВА для практически любой пленки, и скорее всего связан с постепенной интеркаляцией ионов лития из полимерного электролита в состав оксидных пленок.

Величина оптического контраста между окрашенным и обесцвеченным состоянием для пленки V_2O_5 достигает 11% (450 нм) в ходе записи ЦВА, но для небольших циклов (по 60 с) достигает порядка 3-3,3% (при варьировании напряжения 2,8 В/-3 В), причем постепенно снижается по мере циклирования. Хотя время отклика (за которое достигается оптический контраст 95% от общего) для окрашивания равно 48 с, а для обесцвечивания – 30 с, окрашивание происходит на несколько большую величину, чем обесцвечивание, и пропускание при окрашивании дольше выходит на плато, за счет чего время отклика и выше. Это и объясняет постепенное уменьшение контраста по ходу циклирования. Таким образом, данный эффект должно быть можно нивелировать, тщательно подобрав времена, в течение которого проходят окрашивание и обесцвечивание. Также на Рис. 52в показано, что уменьшение потенциала, при котором проходит восстановление пленки, с -1,5 В до -3.- В, сильно отражается на достигаемом контрасте. Таким образом, можно регулировать контраст, изменяя напряжение, при котором происходят процессы окрашивания и обесцвечивания. Так же можно отметить, что для пленки оксида ванадия(V) наблюдается промежуточное между более темным желто-оранжевым и более светлым синим состояние – зеленое, наблюдающееся после выдержки пленки при 1,4 В.

Для пленки WO_3 на ЦВА проявляются пики на окислительной ветви с максимумами при 0,8 В, 1,55 В, и на восстановительной ветви при 0,19 В, -0,7 В. Окрашивание начинается при восстановлении, начиная с 1,5 В, где на ЦВА начинается эффект, достигающий максимума при 0,19 В. Во время окрашивания наблюдается точка перегиба при потенциале около -2,4 В. Это указывает на то, что эффекты, связанные именно с восстановлением вольфрама, наблюдаются при 0,19 В и около -3,2 В. Оптический контраст на длине волны 600 нм в ходе записи ЦВА достигает 6,2%, а при циклах окрашивания-обесцвечивания в 60 с составляет около 7-7,31%. Контраст для данного образца несколько падает по той же причине, что и для V_2O_5 , причем дисбаланс между процессами окрашивания и обесцвечивания ещё выше: для окрашивания время отклика равно 38 с, а для обесцвечивания – 8 с.

Пленка V_2O_5 -95% WO_3 демонстрирует практически такое же поведение, что и WO_3 , только незначительно (на сотые доли В) сдвинуты положения эффектов. Интересно, однако, что если для WO_3 окислительный процесс при 1,55 В чуть более интенсивный, чем при 0,8 В, то для 95% WO_3 процесс при 1,6 В значительно менее интенсивен, чем при 0,78 В. Это может быть связано с фазовым составом оксидных пленок. Для приготовления чернил WO_3 использовался порошок, полученный при добавлении меньшего количества воды на стадии гидролиза прекурсоров, а для приготовления чернил V_2O_5 -95% WO_3 – с большим количеством воды. Как отмечено в разделе 3.3.3, это привело к тому, что в первом случае порошок в основном состоит из гексагональной модификации оксида с некоторым количеством гексагональной и с примесью гидрата, то во втором случае порошок в состоит почти только из смеси гидрата $WO_3 \cdot 0,33 H_2O$ и гексагональной модификации WO_3 , моноклинной модификации практически не наблюдается. Возможно, эффект при 0,78-0,8 В связан именно с окислением вольфрама в гексагональной модификации оксида, а при 1,6 В – в моноклинной. Значения контраста для 95% WO_3 также похожи на WO_3 : 6% в ходе записи ЦВА и 7% во время циклов окрашивания/обесцвечивания длиной по 60 с на полукцикл. Однако наблюдается значительно меньшие дрейф и уменьшение контраста по ходу циклирования, значительно отличается и время отклика: 15 с на окрашивание и 42 с на обесцвечивание.

Пленка V_2O_5 -5% WO_3 обладает поведением, похожим на пленку V_2O_5 , однако отсутствует явный пик при -3 В (возможно, он сдвинулся влево), и наблюдается интенсивный, растянутый эффект на восстановительной ветви при 0,06 В, на фоне которого не выделяется эффект от интеркаляции ионов из электролита в оксид. Также гораздо позже начинается окрашивание при окислении – при 0,7 В, а не при -0,2 В. Значительно выше контраст, достигаемый при окрашивании/обесцвечивании с длиной полукцикла 60 с – 12,7% против 3,31%. В то же время, судя по всему, окрашенное состояние не удерживается полностью после снятия приложенной разницы потенциалов, и контраст значительно уменьшается. Сложно сказать, чем именно объясняется данное поведение. Возможно, оно как-то

связано с нанокompозитом, образующемся при 5% WO_3 (см. 3.3.3). Время отклика при окрашивании составляет 30 с, при обесцвечивании – 5 с. Такое значительное расхождение между временами отклика характерно для образца WO_3 , и, возможно, именно присутствие наночастиц гидрата вольфрама обеспечивает такое быстрое обесцвечивание.

Пленка V_2O_5 -50% WO_3 имеет вид ЦВА, промежуточный между V_2O_5 и WO_3 , однако электрохромные свойства проявляет скорее близкие к V_2O_5 – изменения поглощения на длине волны 600 нм гораздо менее заметны, чем на 450 нм. При этом окрашивание начинается при окислении ещё позже, чем для V_2O_5 -5% WO_3 , а именно при потенциале 1,3 В. Контраст в ходе записи ЦВА составляет 4,41%, при окрашивании/обесцвечивании с длиной полуцикла в 60 с – 4,8%, однако наблюдается заметное снижение контраста. Время отклика при окрашивании составляет 47 с, при обесцвечивании – всего 3 с.

В целом, оптический контраст для полученных планарных наноструктур оксидов значительно меньше, чем встречается в литературе (см. Табл. 1). В первую очередь, впрочем, это связано не со свойствами полученных оксидов, а с площадью подложки, покрытой именно планарными наноструктурами – ведь, как видно из фотографий на Рис. 52-56, меньше половины площади образца покрыто ими, кроме того, планарные наноструктуры явно обладают небольшой толщиной, о чем свидетельствуют как фотографии, так и результаты АСМ. Более корректно было бы проводить сравнение с результатами в литературе, имея сплошные пленки.

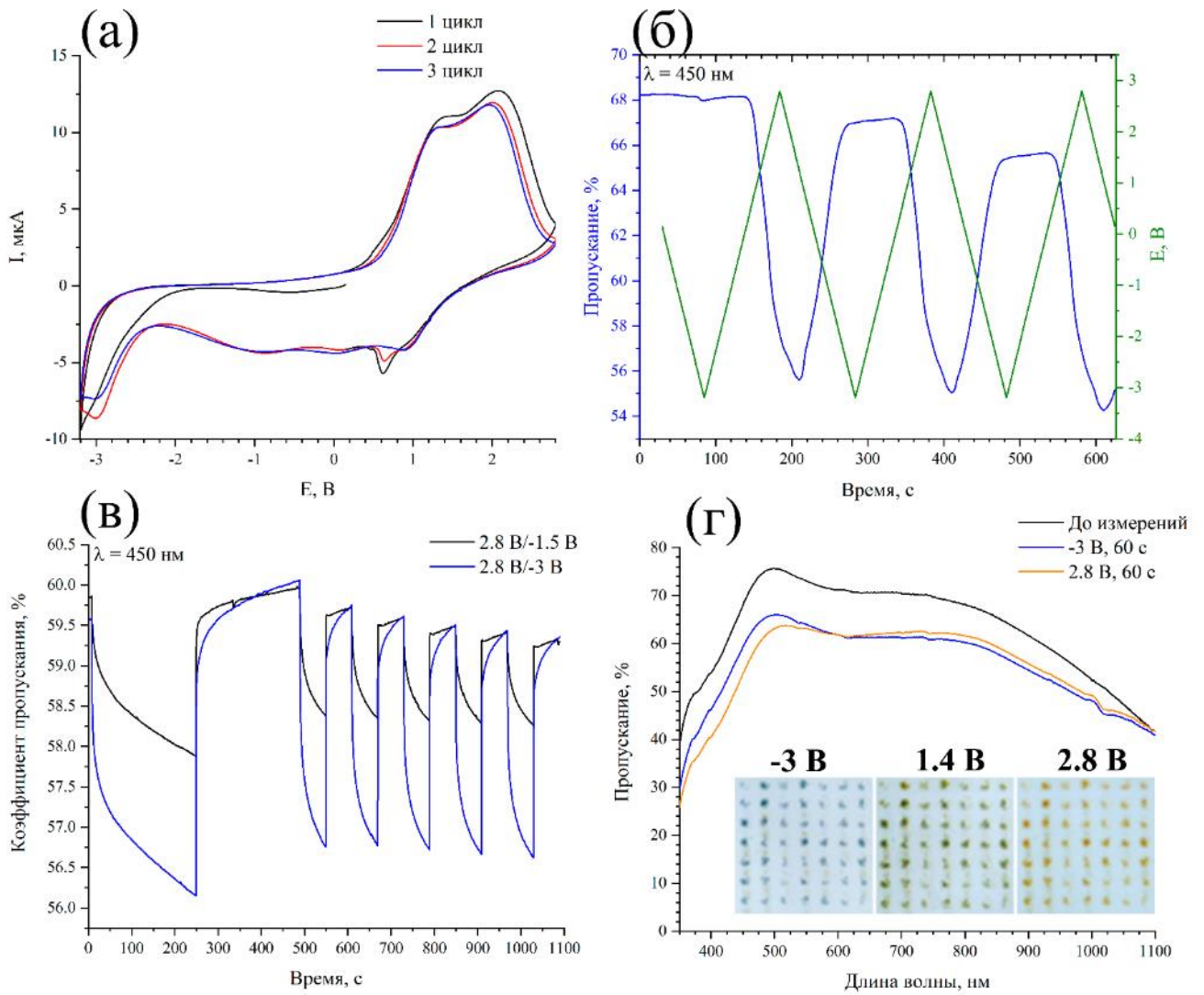


Рис. 52. Циклическая вольтамперограмма планарных наноструктур V_2O_5 (а), изменение коэффициента пропускания на длине волны 450 нм в ходе записи ЦВА и развертка по потенциалу (б), изменения коэффициента пропускания на длине волны 450 нм при разных потенциалах обесцвечивания (в), спектры пропускания и фотографии образца после выдержки при различных потенциалах (г)

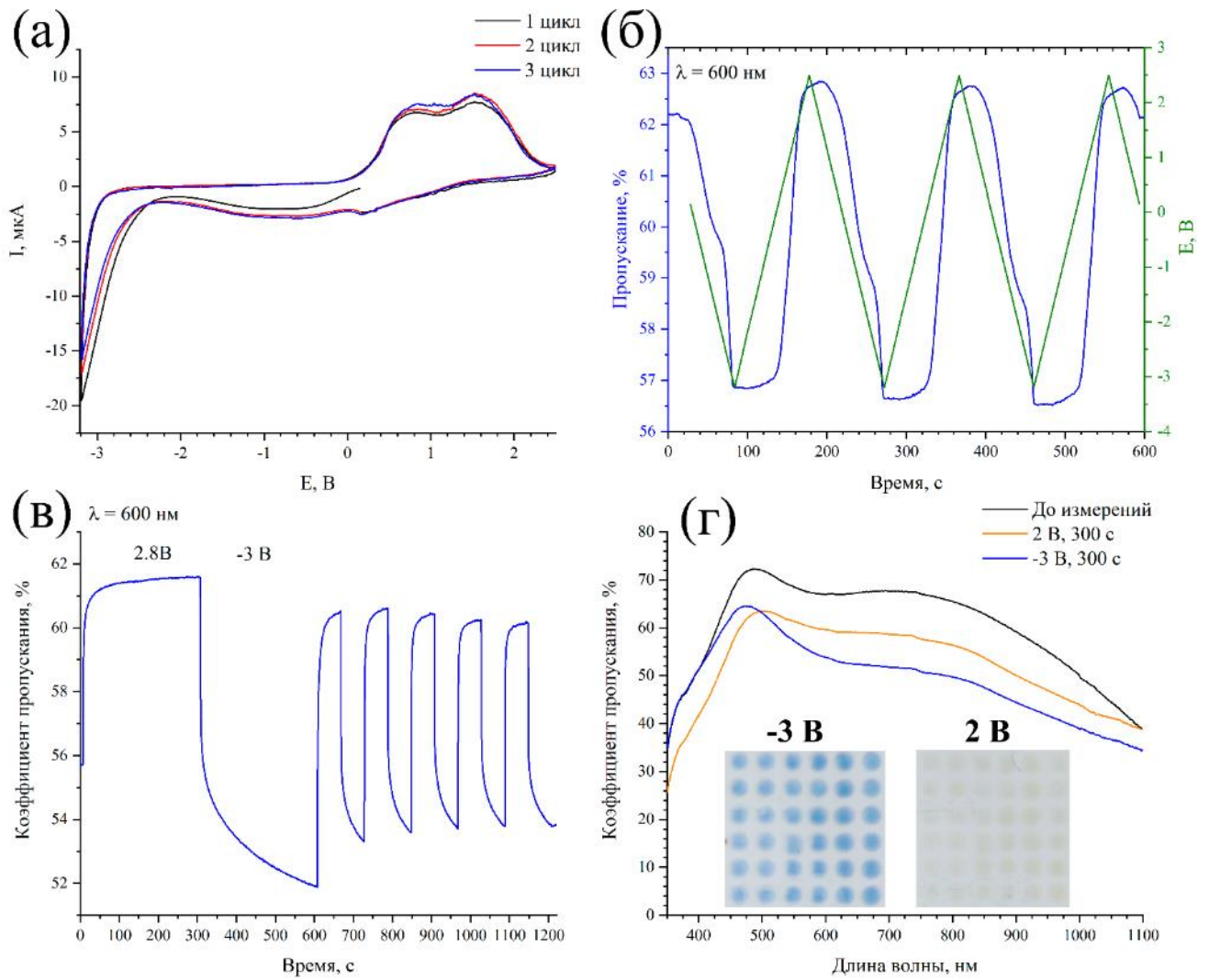


Рис. 53. Циклическая вольтамперограмма планарных наноструктур WO_3 (а), изменение коэффициента пропускания на длине волны 600 нм в ходе записи ЦВА и развертка по потенциалу (б), изменения коэффициента пропускания на длине волны 600 нм при разных потенциалах обесцвечивания (в), спектры пропускания и фотографии образца после выдержки при различных потенциалах (г)

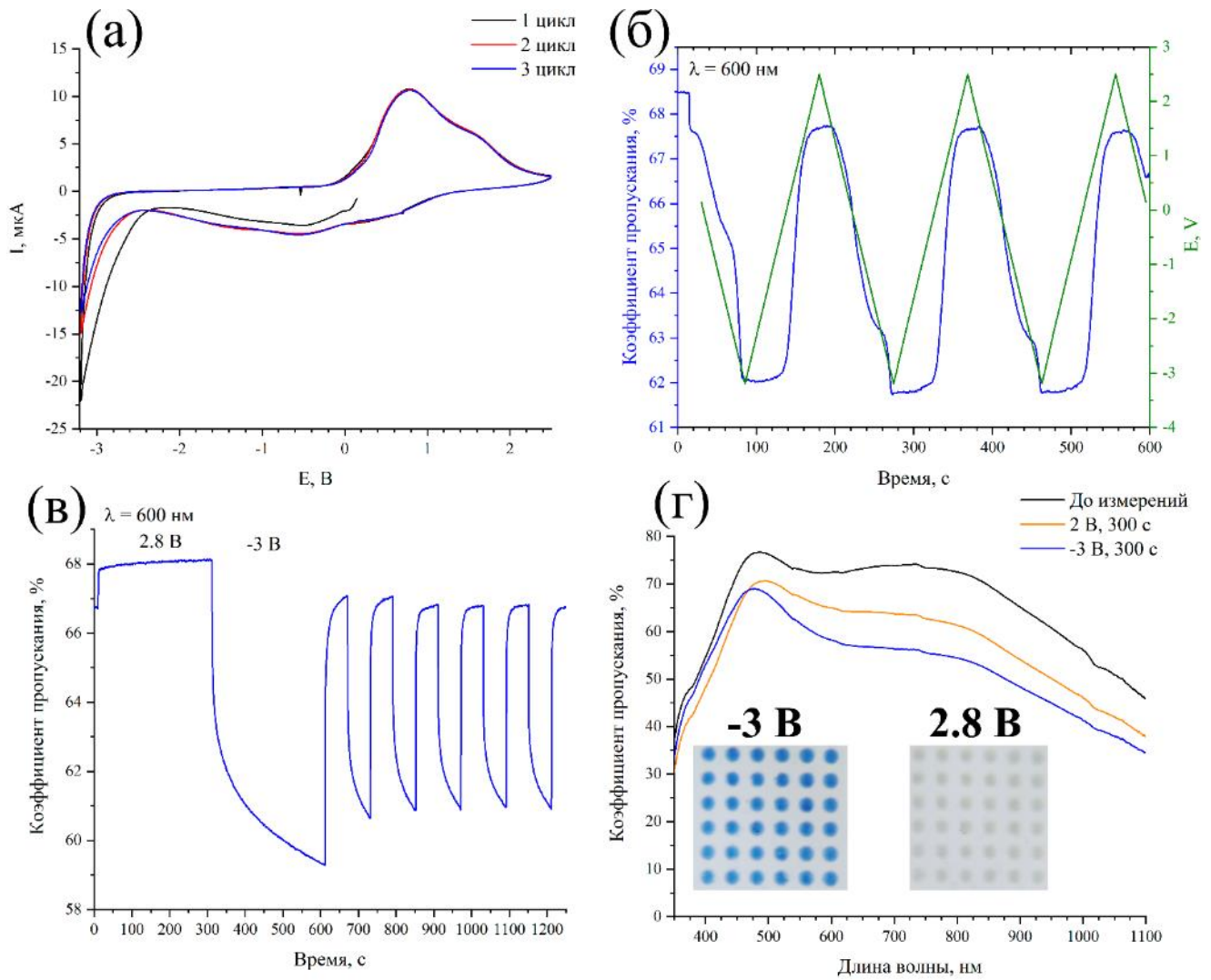


Рис. 54. Циклическая вольтамперограмма планарных наноструктур $V_2O_5-95\%WO_3$ (а), изменение коэффициента пропускания на длине волны 600 нм в ходе записи ЦВА и развертка по потенциалу (б), изменения коэффициента пропускания на длине волны 600 нм при разных потенциалах обесцвечивания (в), спектры пропускания и фотографии образца после выдержки при различных потенциалах (г)

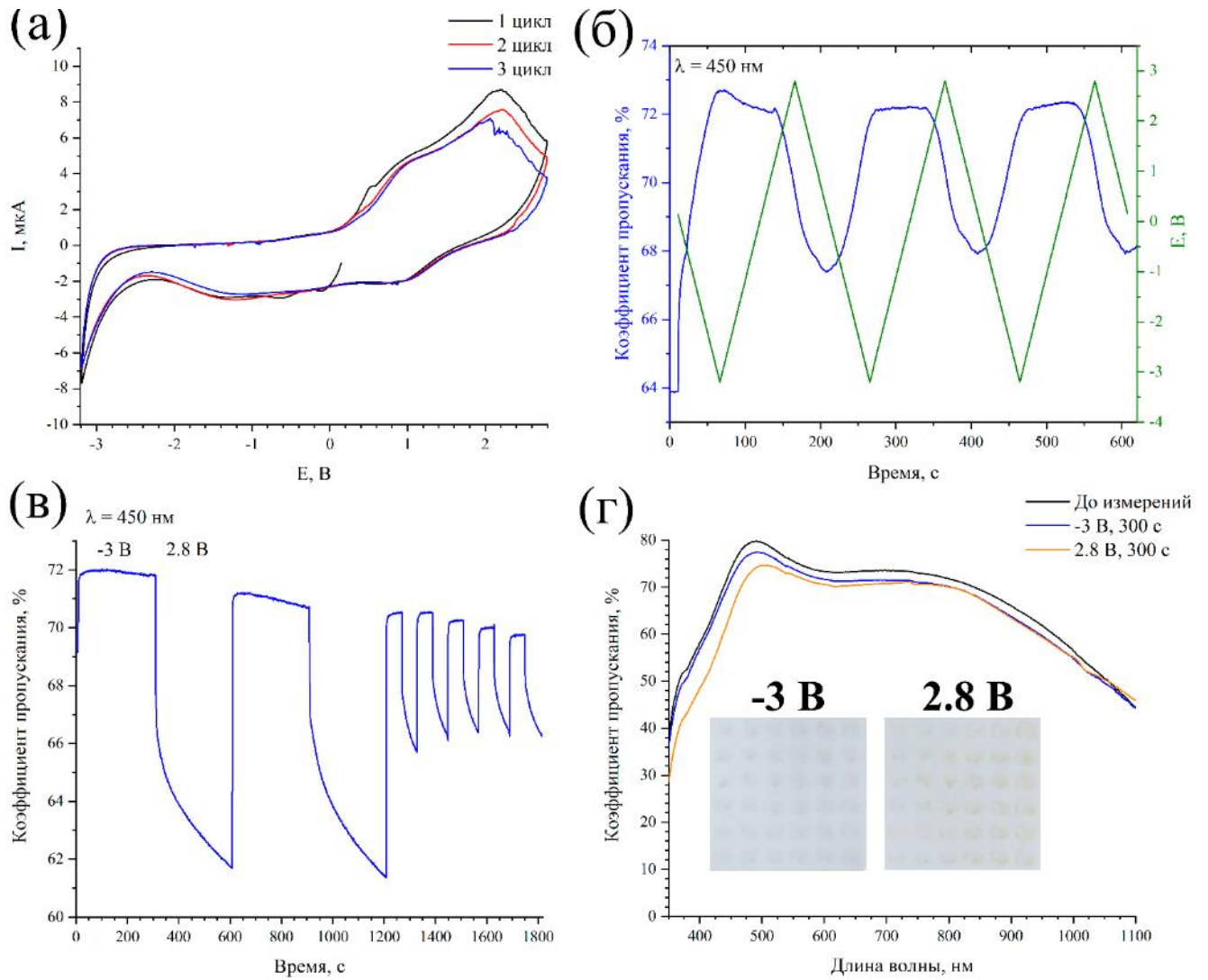


Рис. 55. Циклическая вольтамперограмма планарных наноструктур $V_2O_5-50\%WO_3$ (а), изменение коэффициента пропускания на длине волны 600 нм в ходе записи ЦВА и развертка по потенциалу (б), изменения коэффициента пропускания на длине волны 600 нм при разных потенциалах обесцвечивания (в), спектры пропускания и фотографии образца после выдержки при различных потенциалах (г)

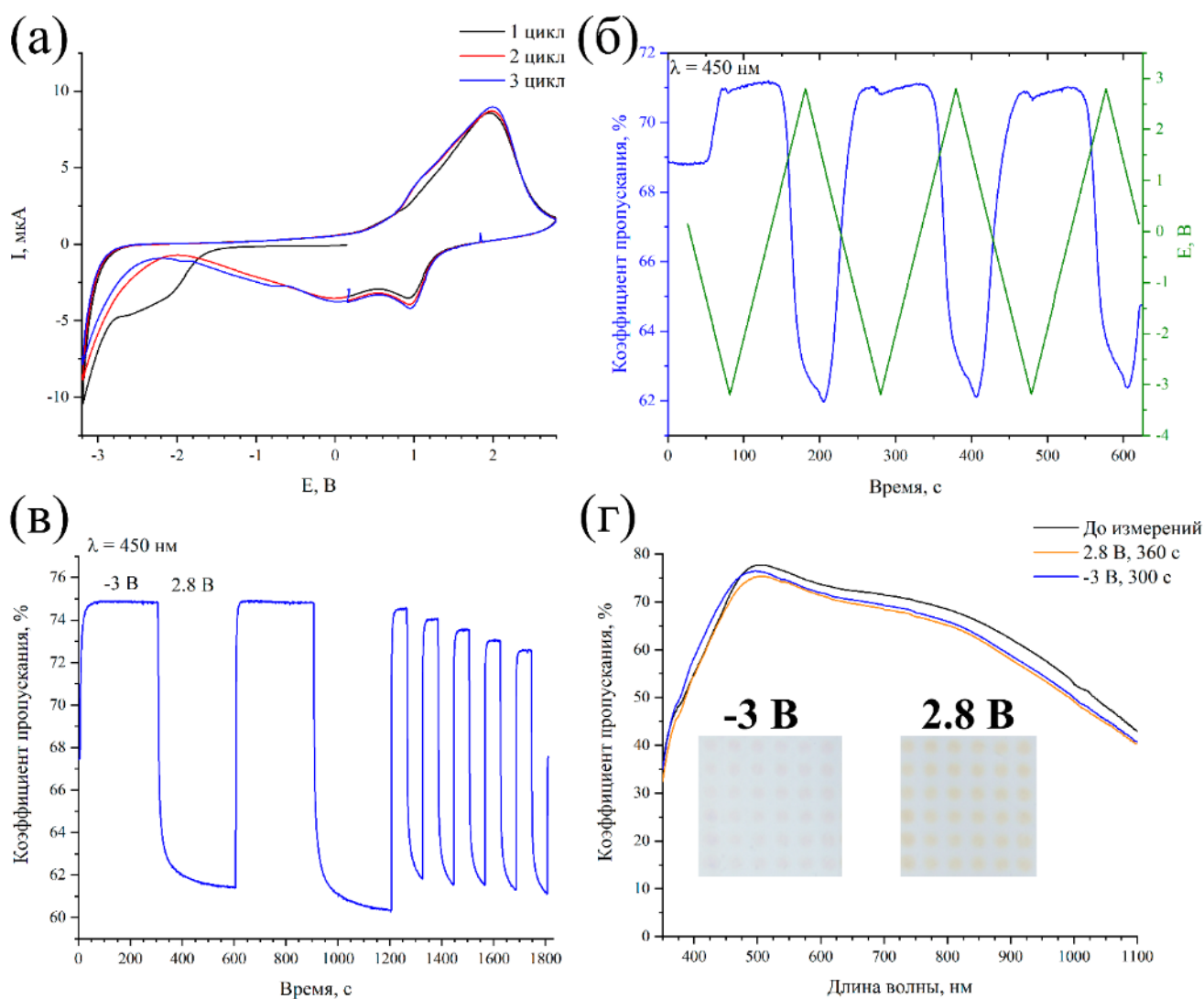


Рис. 56. Циклическая вольтамперограмма планарных наноструктур $V_2O_5-5\%WO_3$ (а), изменение коэффициента пропускания на длине волны 600 нм в ходе записи ЦВА и развертка по потенциалу (б), изменения коэффициента пропускания на длине волны 600 нм при разных потенциалах обесцвечивания (в), спектры пропускания и фотографии образца после выдержки при различных потенциалах (г)

3.7.5. Микроэкструзионная печать толстой плёнки V_2O_5 , изучение её электрофизических и хемосенсорных свойств

После микроэкструзионной печати и термообработки толстой плёнки для удаления органических фрагментов и окисления до ванадия(V) был уточнен её фазовый состав. Из полученной дифрактограммы (Рис. 57) видно, что образовалась кристаллическая структура оксида ванадия, аналогичная порошку, а именно

ромбический V_2O_5 ($Rmn2_1$). Это подтверждается при сверке с карточкой из базы данных ICSD #41030. На рентгенограмме также присутствует множество сторонних рефлексов. Они относятся к подложке Al_2O_3 и металлической платине, нанесенной на неё в виде встречно-штыревых электродов – поверх Al_2O_3 и Pt и выполнялась печать покрытия V_2O_5 . Таким образом, ни процессы приготовления пасты из порошка и печати плёнки с её помощью, ни подложка не повлияли на фазовый состав материала после термообработки, если сравнивать с приготовленным при похожем режиме порошком.

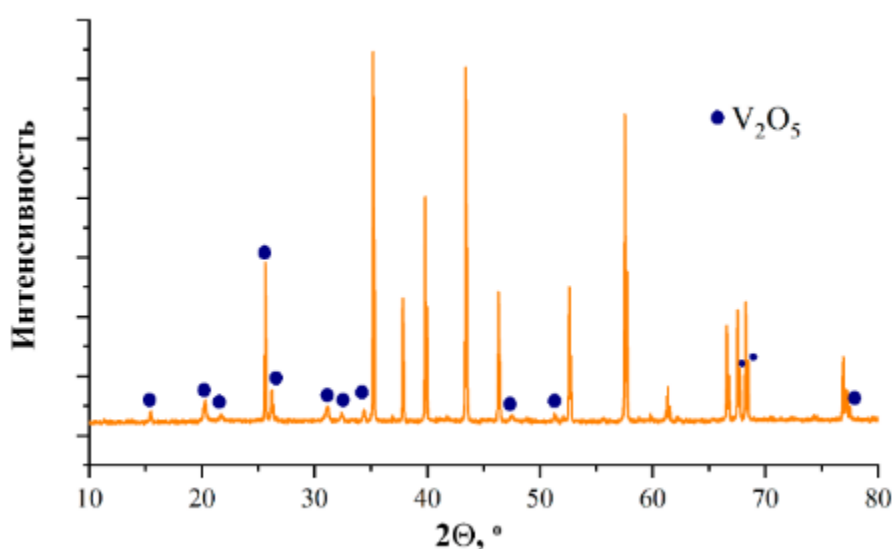


Рис. 57. Дифрактограмма толстой плёнки, напечатанной микроэкструзионной печатью, после термообработки 1 ч при 300°C

Микрофотографии РЭМ (Рис. 58а,б) показывают, что толстая плёнка образована иерархическими структурами более-менее округлой формы, образованными из наноллистов. Хотя структуры достигают как размеров около 100 нм (109 нм, к примеру), так и около 300 нм (324 нм), распределение их по размерам имеет достаточно узкий характер: средний диаметр составляет 204 ± 15 нм, что практически не отличается от структур в прокаленном порошке. Размер наноллистов так же точно рассчитать достаточно сложно, однако их длина составляет порядка 100 нм, ширина – 60-70 нм, толщина – 15-20 нм. Соответственно, хотя иерархические структуры в порошке и пленке V_2O_5 имеют одни и те же форму, строение и размер, наноллисты в покрытии почти в два раза крупнее, чем в порошке.

С одной стороны, это вызвано более длительной термообработкой покрытия по сравнению с порошком, из-за чего укрупнение наночастиц происходило за счет слипания соседних частиц, с другой стороны, в напечатанной пленке присутствовала смесь α -терпинеол-этилцеллюлоза, растворитель в которой (α -терпинеол) кипит при температуре 219°C , а значит, раствор кипит при ещё более высокой температуре. Таким образом, значительную часть времени при термообработке органическая среда присутствует в системе, и в ней может идти процесс переконденсации (аналогично гидротермальному синтезу), за счет чего также будет происходить укрупнение наночастиц.

Результаты АСМ (Рис. 58в-е) подтверждают данные, полученные с помощью РЭМ. На топографических сканах (Рис. 58в,г) видны образования округлой формы размером 218 ± 17 нм. Эти размеры практически совпадают с диаметром иерархических структур по данным РЭМ (204 ± 15 нм). Отдельные наночастицы с помощью АСМ не удалось обнаружить. Это говорит о крайне малом расстоянии между ними в рамках структур – менее 10 нм, что подтверждается данными РЭМ. Из топографического скана площадью 100 мкм^2 (Рис. 58в) видно, что покрытие достаточно равномерное на уровне микроструктуры: несмотря на максимальный перепад высот 483 нм, средняя квадратическая шероховатость составляет всего 43 нм. Помимо топографии, в рамках АСМ с помощью методик КЗСМ и СЕМ были изучены локальные электрофизические характеристики покрытия. На Рис. 58д,е приведены изображения, полученные в результате сканирования в этих режимах. По результатам КЗСМ (Рис. 58д) видно, что поверхностный потенциал достаточно равномерно распределен по площади (разница между минимальным и максимальным значением контактного потенциала всего 50 мВ), хотя и наблюдается некоторое его увеличение на границах между зёрнами. Последнее видно и из результатов СЕМ (Рис. 58е). Это говорит о смещении плотности носителей заряда, а также заряженных дефектов (таких как кислородные вакансии или V^{4+}) в область границ между отдельными иерархическими структурами. С помощью КЗСМ было определено значение ϕ для покрытия V_2O_5 , составившее $4,815 \pm 0,009$ эВ. Известно, что пленка V_2O_5 , контактировавшая с воздухом, может

иметь работу выхода в диапазоне 4,7-5,3 эВ из-за присутствия V^{4+} . Таким образом, полученное нами значение ϕ согласуется с литературными.

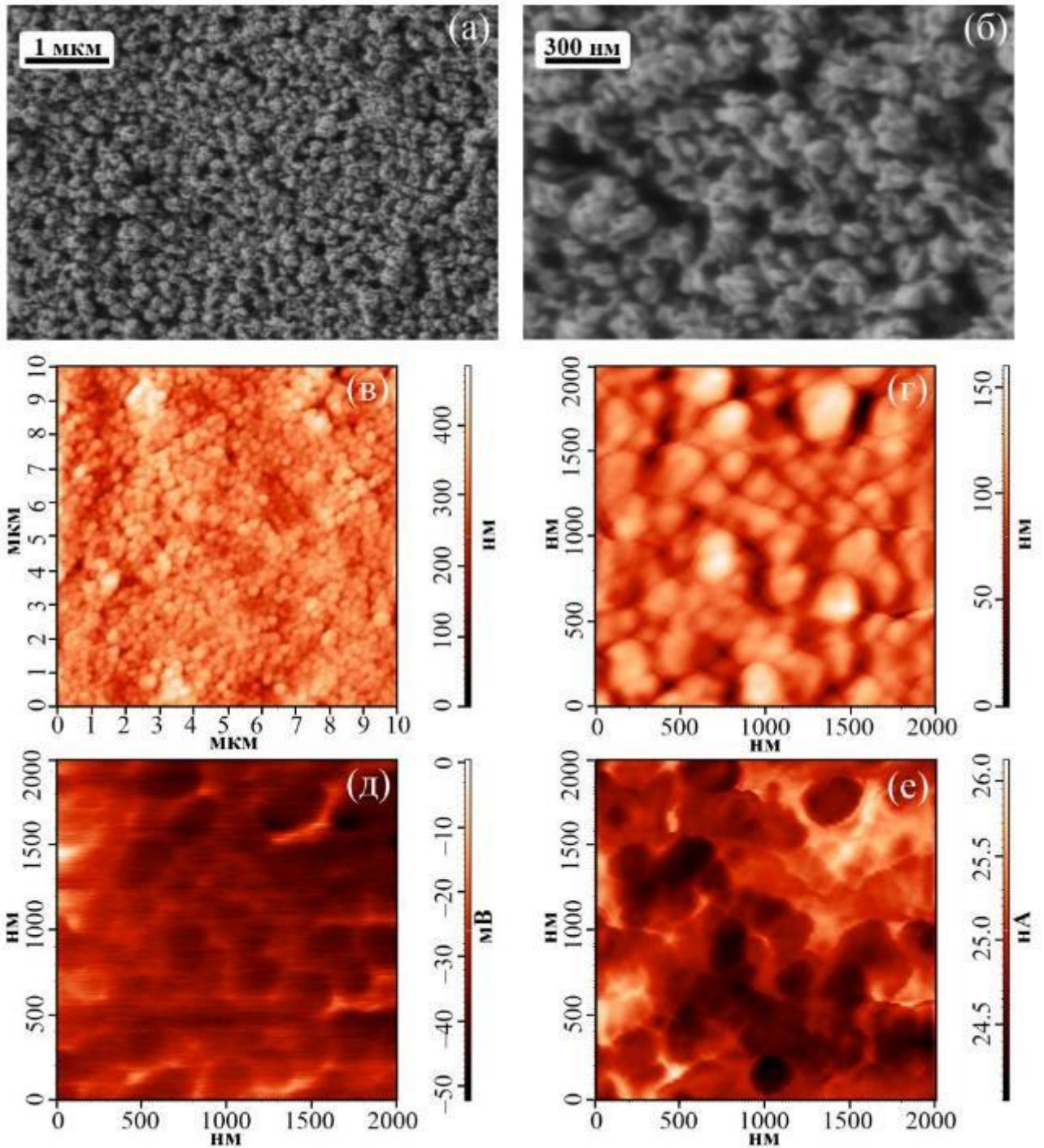


Рис. 58. а,б – микрофотографии (РЭМ) напечатанного покрытия V_2O_5 ; в,г – топография поверхности напечатанного покрытия V_2O_5 по результатам АСМ; д – карта распределения поверхностного потенциала на покрытии V_2O_5 (КЗСМ); е – карта распределения градиента емкости на покрытии V_2O_5 (СЕМ)

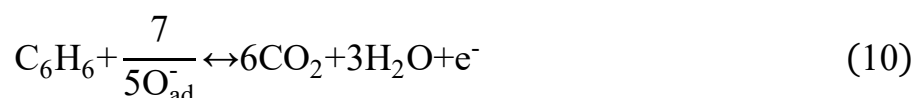
Плѐнка V_2O_5 обладает относительно хорошей электропроводностью в широком диапазоне температур, тем не менее удовлетворительные газочувствительные свойства удалось зафиксировать только при повышенных рабочих температурах. При более низких температурах наблюдалось отсутствие отклика к анализируемым газам или стабильности получаемого сигнала. Из всех анализируемых газов плѐнка V_2O_5 показала наибольший отклик на бензол при 300°C .

На Рис. 59 (а) представлены отклики на 4-100 ppm бензола при температуре 300°C . По мере увеличения концентрации от 4 до 100 ppm наблюдается последовательное снижение сопротивления относительно базовой линии и увеличения отклика (S) от 7 до 38%, соответственно. На Рис. 59 (б) представлена зависимость отклика (S) от концентрации бензола. Установленная зависимость хорошо описывается уравнением изотермы Фрейндлиха: $S=kCa^a$, где k и a – пропорциональная и экспоненциальная постоянные, представляющие собой адсорбционную емкость и интенсификацию адсорбции, соответственно [310]. В нашем случае уравнение имеет вид: $S=7,47x^{0,37}$, со значением коэффициента детерминации (R^2) 89%. Данная зависимость является типичной для хеморезистивных газовых сенсоров и хорошо соотносится с имеющимися литературными данными [311,312].

На Рис. 60 (а) представлены воспроизводимости откликов при детектировании 20 ppm бензола в атмосфере различной (0-65%) относительной влажности (RH). Видно, что значения сопротивлений идентичны при различной влажности, что является не типичным для полупроводниковых рецепторов в составе хеморезистивных газовых сенсоров. Влажная атмосфера не влияет ни на значения величины рабочего сопротивления, ни на значения величины отклика (Рис. 60 б). Таким образом, плѐнка V_2O_5 демонстрирует одинаковое поведение в различной влажной атмосфере, что является чрезвычайно важным с практической точки зрения.

Механизм детектирования VO_x бензола можно описать, используя общепризнанные представления о протекающих реакциях с газом на поверхности

полупроводника [313–316]. В воздушной среде при повышенных температурах будет происходить адсорбция молекул кислорода на поверхность полупроводника, что приведет к изменению сопротивления материала, в следствии того, что электроны из зоны проводимости будут восстанавливать O_2 до ионной формы (уравнение 9). Возможно образование O^{2-} , O^- и O_2^- ионсорбированных форм, в зависимости от рабочей температуры [317]. При средних рабочих температурах (куда попадает значение в 300°C при котором изучена чувствительность к бензолу в нашем исследовании), вероятно, будут формироваться O^- частицы. Наличие таких ионов на поверхности полупроводника способствует образованию электронной структуры по типу ядро-оболочка. Ядром являются внутренние области частицы полупроводника, а оболочкой – резистивно-обедненный электронами приповерхностный слой [318], образованный в результате расходования электронов для восстановления O_2 до O^- . При напуске бензола, будет происходить окислительно-восстановительная реакция (ОВР) на поверхности полупроводника между O^- и газом, где последний будет окисляться (уравнение 10).



Тем самым, выделившиеся электроны поступят в зону проводимости V_2O_5 в результате чего произойдет изменение сопротивления (Рис. 60а), что позволит зафиксировать резистивный отклик. В литературе встречается достаточно много публикаций [313–315], где VO_x используется в качестве сенсора именно на VOC's при средних и повышенных температурах, что может быть объяснено его каталитической активностью по отношению к окислению этих газов за счет высокой концентрации сорбированных на его поверхности форм кислорода [319,320].

В ряде исследований показано [321,322], что реакция образования гидроксильных групп (которая в большинстве случаев негативно сказывается на газочувствительных свойствах из-за того, что гидроксильные группы занимают активные центры на поверхности рецепторного материала) является

промежуточной, конечным же продуктом является ванадильная связь ($V=O$). Таким образом, возможно, именно этим и можно объяснить устойчивость V_2O_5 во влажной среде при детектировании бензола.

На Рис. 60 (в) представлена диаграмма селективности с откликами на 100 ppm CO, NH_3 , NO_2 , C_6H_6 и 1000 ppm H_2 при $300^\circ C$. Видно, что отклик на другие газы не превышает 19%, что говорит о хорошей селективности по отношению к бензолу.

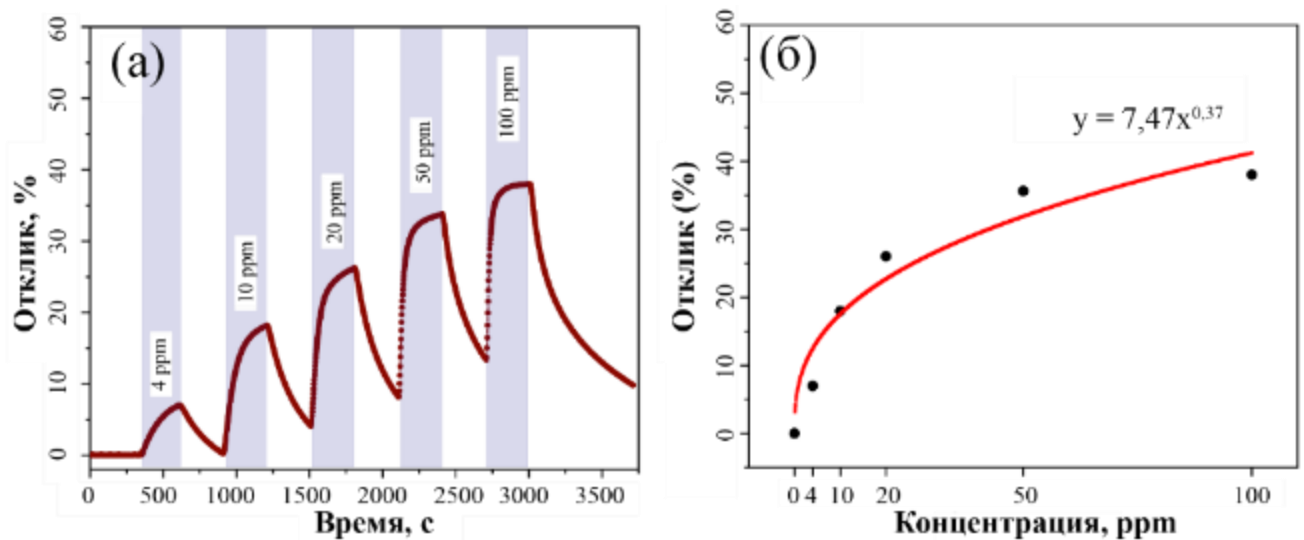


Рис. 59. Отклики на 4-100 ppm бензола (а) и зависимость отклика от концентрации бензола в газовой смеси (б) при рабочей температуре $300^\circ C$

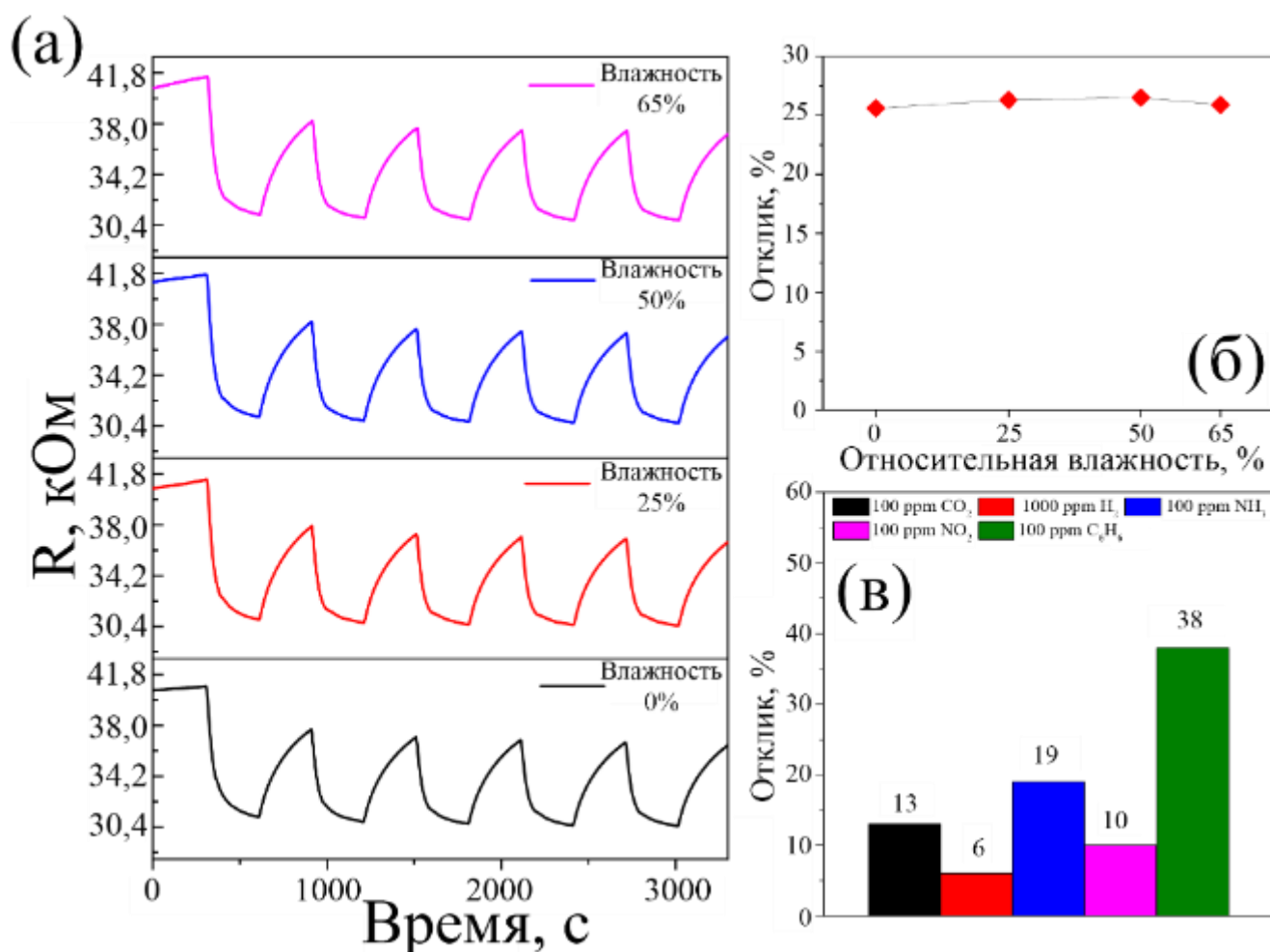


Рис. 60. Воспроизводимость сигнала при детектировании 20 ppm бензола при различной относительной влажности (RH) (а), зависимость отклика на 20 ppm бензола от RH (б) и диаграмма чувствительности на различные газы с указанием величин откликов (с) при рабочей температуре 300°C

Помимо краткого исследования сопротивления напечатанной пленки в ходе изучения её газочувствительных свойств, были также проведены более подробные исследования электрофизических свойств с помощью получения частотной зависимости электропроводности покрытия при разных температурах. При анализе частотных зависимостей электропроводности (Рис. 61а) исследуемого покрытия, можно выделить два участка - частотно независимый диапазон (участок плато от 1 до $\sim 10^5$ Гц), а также частотно-зависимый интервал, на котором наблюдается увеличение проводимости с ростом частоты (от 0,1 МГц и выше). Первый из них обусловлен диффузией подвижных ионов в образце, возникающая при приложении переменного тока к материалу, и отвечает так называемой постоянноточковой

проводимости σ_{dc} , которая зависит только от температуры. В определённый момент с увеличением частоты проводимость начинает возрастать, наблюдается так называемая область дисперсии электропроводности, обусловленная прыжковым механизмом переноса носителей заряда [323]. Видно, что с повышением температуры область дисперсии смещается в сторону более высоких частот, а также возрастает величина проводимости на переменном токе σ_{ac} , что указывает на полупроводниковую природу исследуемого материала [324]. Известно, что проводимость подобных материалов имеет термоактивируемый характер, то есть с повышением температуры подвижность носителей заряда возрастает, снижая сопротивление полупроводника [325]. Наблюдаемая зависимость электропроводности от частоты и температуры хорошо описывается степенным законом Джоншера (1):

$$\sigma_{ac}(\omega, T) = \sigma_{dc}(T) + A\omega^s, \quad (11)$$

где σ_{ac} представляет собой величину проводимости, найденную из реальной части общей проводимости, измеренной на переменном токе, σ_{dc} – проводимость на постоянном токе, ω – угловая частота приложенного электрического тока, а A и s – подгоночные коэффициенты, определяемые природой изучаемого материала и зависящие от температуры и частоты. В общем случае параметр s имеет значения между 0 и 1, но встречаются и случаи, когда величина s больше единицы.

Полученные величины электропроводности на постоянном токе, рассчитанные с использованием закона Джоншера, были далее использованы для построения температурной зависимости проводимости (Рис. 61б), а также расчёта энергии её активации с помощью уравнения Аррениуса (2):

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/k_B T), \quad (12)$$

где σ_0 , k_B , E_a – предэкспоненциальный фактор, постоянная Больцмана и энергия активации проводимости соответственно.

В исследуемом интервале температур значение энергии активации для покрытия V_2O_5 составило 0,26эВ, что сопоставимо с величинами E_a для материалов

аналогичного состава [325], однако величины электропроводности ниже по сравнению с описанными в литературе для планарных материалов на основе пентаоксида ванадия [326,327]. Данный факт может быть связан с высокой степенью пористости напечатанного покрытия (см. микрофотографии на Рис. 58а,б), что снижает площадь контакта между зёрнами, повышая сопротивление материала.

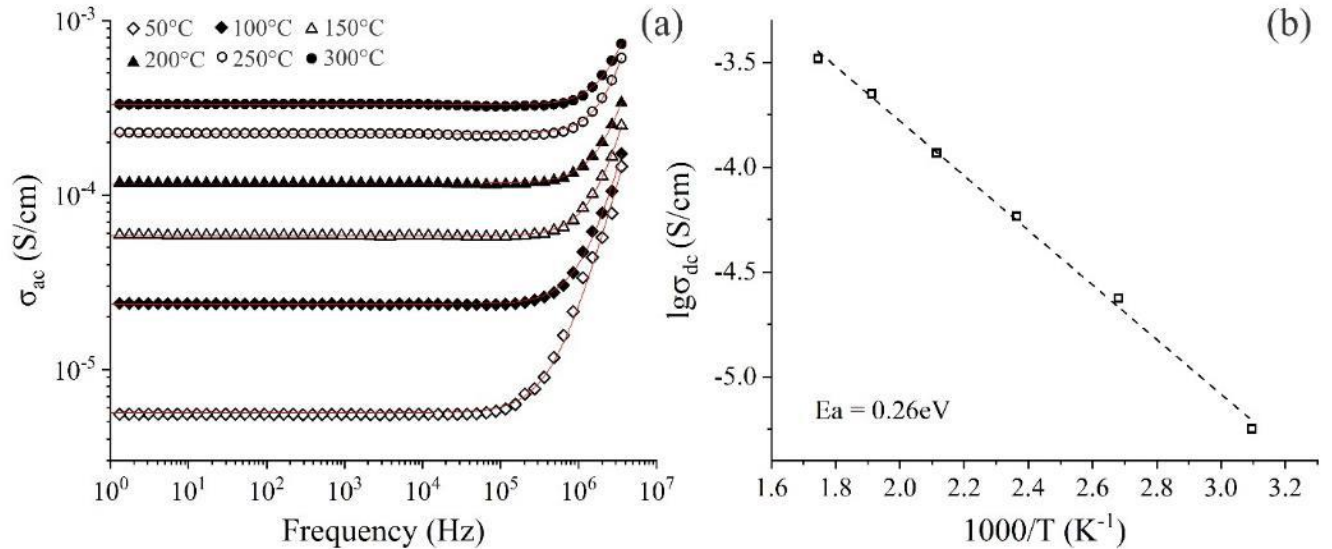


Рис. 61. Частотные зависимости проводимости на переменном токе в интервале температур 50-300°C (а), а также температурная зависимость проводимости на постоянном токе исследуемого покрытия (б)

Выводы

1. Разработаны фундаментальные основы процессов синтеза наноразмерных оксидов состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $\text{VO}_{2-x}\text{WO}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_{5-x}\text{WO}_3$ (где $x = 0, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99, 100$ ат.%) с использованием в качестве прекурсоров алкоксоацетилацетонатов металлов при комбинации золь-гель технологии и гидротермальной обработки формирующихся дисперсных систем: показано, что увеличение доли алкоксильных групп (α) в составе комплексов ускоряет процессы их гидролиза и поликонденсации, влияя на устойчивость образующихся гелей, кристаллическую структуру и морфологию дисперсной фазы – в частности, в случае VO_2 с увеличением α наблюдается снижение степени кристалличности оксидного нанопорошка; увеличение температуры гидротермальной обработки приводит к интенсификации процессов кристаллизации; установлено, что с использованием указанного подхода в системах $\text{VO}_2\text{-WO}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ при содержании оксида вольфрама до 5 ат.% включительно образуются твёрдые растворы, а превышение данного параметра приводит к формированию нанокомпозитов.

2. Изучены особенности формирования плёнок состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $\text{VO}_{2-x}\text{WO}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_{5-x}\text{WO}_3$ как с использованием метода погружения подложки в раствор алкоксоацетилацетонатов металлов, так и с помощью печатных технологий (перьевая плоттерная, микроплоттерная, микроэкструзионная и струйная печать): определены оптимальные концентрации частиц твёрдой фазы в составе функциональных чернил, составы растворителей, температурные режимы сушки и дополнительной термической обработки. Показано сохранение микроструктурных характеристик оксидных наночастиц после формирования соответствующих плёнок, установлено влияние метода нанесения плёнки и химического состава материала на локальные электрофизические свойства (в частности, для плёнок состава $\text{VO}_{2-x}\text{WO}_3$ в целом с увеличением содержания вольфрама наблюдается снижение значения работы выхода электрона).

3. Показано, что сформированные оксидные плёнки, в том числе наноконпозиты, проявляют электрохромные свойства: плёнки состава $V_2O_5-xWO_3$ (до 50 ат.% WO_3) демонстрируют свойства анодного электрохромного материала, а увеличение содержания WO_3 приводит к проявлению характеристик катодного материала; установлено, что для полученных оксидных плёнок наблюдается высокая воспроизводимость оптического отклика, а время отклика составляет 5-48 с в зависимости от состава материала и приложенного электрического напряжения.

4. Установлена эффективность толстой плёнки V_2O_5 , полученной методом микроэкструзионной печати, в качестве компонента резистивного газового сенсора на бензол. Изучена температурная зависимость удельной электропроводности данного материала. Показано, что оксидная плёнка демонстрирует высокую селективность к C_6H_6 и воспроизводимый сенсорный отклик в диапазоне концентраций 4-100 ppm. Выявлено, что значение отклика не зависит от влажности (в диапазоне 0-65%) газовой смеси.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. **Gorobtsov Ph.Yu.**, Fisenko N.A., V.R. Solovey, Simonenko N.P., Simonenko E.P., Volkov I.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Microstructure and local electrophysical properties of sol-gel derived (In₂O₃-10%SnO₂)/V₂O₅ films, **Colloid & Interface Science Communications**, 2021, 43, 100452, DOI: 10.1016/j.colcom.2021.100452
2. **Gorobtsov Ph.Yu.**, Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Synthesis of Nanoscale WO₃ by Chemical Precipitation Using Oxalic Acid, **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2021, 66 (12), 1811-1816, DOI: 10.1134/S0036023621120032
3. **Gorobtsov Ph.Yu.**, Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Hydrothermal Synthesis of Nanodisperse V₂O₅ Using Oxalic Acid, **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2021, 67 (7), 1094-1100, DOI: 10.1134/S0036023622070105
4. **Gorobtsov F.Yu.**, Grigoryeva M.K., Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T. Synthesis of Vanadium-Doped Nano-Sized WO₃ by a Combination of Sol-Gel Process and Hydrothermal Treatment, **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2022, 67 (11), 1706-1710, DOI: 10.1134/S0036023622601131
5. **Gorobtsov Ph.Yu.**, Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T. Microextrusion Printing of Hierarchically Structured Thick V₂O₅ Film with Independent from Humidity Sensing Response to Benzene, **Materials**, 2022, 15, 7837. DOI: 10.3390/ma15217837
6. **Горобцов Ф. Ю.**, Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Получение тонких плёнок оксида ванадия золь-гель методом с использованием его алкоксоацетилатоната // Сборник трудов IX Конференции Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии. Москва, 2019. С. 51–52.
7. **Горобцов Ф. Ю.**, Фисенко Н.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Золь-гель синтез планарных структур на основе оксида ванадия для электрооптических применений // Тезисы докладов XII

Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). Иваново, 2019. С. 114–115.

8. **Горобцов Ф. Ю.**, Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Электрохромные свойства тонкоплёночных структур на основе оксида ванадия, полученных золь-гель методом // Сборник тезисов XXIII Всероссийской конференции с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям. Санкт-Петербург, 2019. С. 95.

9. **Горобцов Ф. Ю.**, Фисенко Н.А., Иванова В.М., Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Золь-гель синтез тонкоплёночных наноматериалов в качестве компонентов электрохромных устройств для авиа- и космической техники // Перспективные технологии, материалы и приборы для космических и земных приложений. Москва, 2019. С. 98–99.

10. **Горобцов Ф. Ю.**, Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Получение тонкоплёночных оксидных наноструктур с помощью печатных технологий и их электрохромные свойства // Тезисы X Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва, 2020. С. 35.

11. **Горобцов Ф. Ю.**, Григорьева М.К., Фисенко Н.А., Симоненко Н.П., Симоненко Т.Л., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Получение тонких плёнок V_2O_5 с использованием в качестве прекурсора алкоксоацетилацетоната ванадила // Тезисы XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2021. С. 153.

12. **Горобцов Ф. Ю.** Формирование тонких плёнок V_2O_5 с использованием печатных технологий и алкоксоацетилацетоната ванадия в качестве прекурсора // Сборник трудов XVIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием). Москва, 2021. С. 115–116.

13. **Горобцов Ф. Ю.**, Григорьева М.К., Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Синтез высокодисперсных

оксидов ванадия и вольфрама и формирование функциональных покрытий на их основе // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. Москва, 2022. С. 121.

14. Григорьева М. К., **Горобцов Ф.Ю.**, Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Синтез гидролитически активных алкоксоацетилацетонатов ванадила в качестве перспективных прекурсоров оксида ванадия(V) // Тезисы XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва, 2021. С. 243.

15. Григорьева М. К., **Горобцов Ф.Ю.**, Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Синтез наноразмерных оксидов в системе $V_2O_5-WO_3$ с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве прекурсоров // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. Москва, 2022. С. 196.

16. Фисенко Н. А., **Горобцов Ф.Ю.**, Симоненко Н.П., Симоненко Т.Л., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Изучение процесса формирования тонких плёнок V_2O_5 с применением алкоксоацетилацетоната ванадила и струйной печати // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021». Москва, 2021.

17. Фисенко Н. А., **Горобцов Ф.Ю.**, Симоненко Н.П., Симоненко Т.Л., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Изучение процесса формирования тонких пленок V_2O_5 с использованием органометаллических прекурсоров и струйной печати // Тезисы XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва, 2021. С. 281.

Список литературы

1. Lampert C.M. Chromogenic // *Materials Today*. 2004. Vol. 7, № 3. P. 28–35.
2. Georg A. et al. Switchable glazing with a large dynamic range in total solar energy transmittance (TSET) // *Solar Energy*. 1998. Vol. 62, № 3. P. 215–228.
3. Kobosew N., Nekrassow N.I. Bildung Freier Wasserstoffatome bei Kathodenpolarisation der Metalle // *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*. 1930. Vol. 36, № 8. P. 529–544.
4. Granqvist C.G. *Handbook of inorganic electrochromic materials*. Elsevier, 1995.
5. Deb S.K. A Novel Electrophotographic System // *Appl Opt*. 1969. Vol. 8, № S1. P. 192.
6. Deb S.K. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide // *Philosophical Magazine*. 1973. Vol. 27, № 4. P. 801–822.
7. Granqvist C.G. Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices // *Thin Solid Films*. Elsevier B.V., 2014. Vol. 564. P. 1–38.
8. Schoot C.J. et al. New electrochromic memory display // *Appl Phys Lett*. 1973. Vol. 23, № 2. P. 64–65.
9. Jasinski R.J. n-Heptylviologen Radical Cation Films on Transparent Oxide Electrodes.
10. Striepe L., Baumgartner T. Viologens and Their Application as Functional Materials // *Chemistry - A European Journal*. Wiley-VCH Verlag, 2017. Vol. 23, № 67. P. 16924–16940.
11. Kobayashi T., Yoneyama H., Tamura H. Polyaniline Film-Coated Electrodes as Electrochromic Display Devices // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1984. Vol. 161. P. 419–423.
12. Le T.H., Kim Y., Yoon H. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers // *Polymers*. MDPI AG, 2017. Vol. 9, № 4.
13. Jarosz T. et al. Transparent to black electrochromism-The “holy grail” of organic optoelectronics // *Polymers*. MDPI AG, 2019. Vol. 11, № 2.
14. Mortimer R.J. *Electrochromic Materials* // *Annu Rev Mater Res*. 2011. Vol. 41, № 1. P. 241–268.
15. Deb S.K. Opportunities and challenges in science and technology of WO₃ for electrochromic and related applications // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2008. Vol. 92, № 2. P. 245–258.
16. Shah K.W. et al. Viologen-based electrochromic materials: From small molecules, polymers and composites to their applications // *Polymers (Basel)*. 2019. Vol. 11, № 11.
17. Hsu C.-C. et al. Low switching voltage ZnO quantum dots doped polymer-dispersed liquid crystal film // *Opt Express*. 2016. Vol. 24, № 7. P. 7063.
18. Yu J.H. et al. Electrically tunable microlens arrays based on polarization-independent optical phase of nano liquid crystal droplets dispersed in polymer matrix // *Opt Express*. 2015. Vol. 23, № 13. P. 17337.
19. Kato T., Mizoshita N., Kishimoto K. Functional liquid-crystalline assemblies: Self-organized soft materials // *Angewandte Chemie - International Edition*. 2005. Vol. 45, № 1. P. 38–68.

20. Mizoshita N. et al. Light scattering electrooptic behavior of liquid-crystalline physical gels - effects of microphase-separated morphologies // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2004. Vol. 409, № 413. P. 175–181.
21. Zhang X. et al. Inorganic all-solid-state electrochromic devices with reversible color change between yellow-green and emerald green // *Chemical Communications*. 2020. Vol. 56, № 69. P. 10062–10065.
22. Xie L. et al. High Performance and Excellent Stability of All-Solid-State Electrochromic Devices Based on a Li_{1.85}AlO₂ Ion Conducting Layer: research-article // *ACS Sustain Chem Eng*. American Chemical Society, 2019. Vol. 7, № 20. P. 17390–17396.
23. Oukassi S. et al. All inorganic thin film electrochromic device using LiPON as the ion conductor // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Elsevier, 2016. Vol. 145. P. 2–7.
24. Goldner R.B. et al. COMPLETELY SOLID LITHIATED SMART WINDOWS // *Solar Energy Materials*. 1989. Vol. 19. P. 17–26.
25. Thakur V.K. et al. Hybrid materials and polymer electrolytes for electrochromic device applications // *Advanced Materials*. 2012. Vol. 24, № 30. P. 4071–4096.
26. Tang X. et al. Structure evolution of electrochromic devices from “face-to-face” to “shoulder-by-shoulder” // *J Mater Chem C Mater*. Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 8, № 32. P. 11042–11051.
27. Andersson P. et al. Printable all-organic electrochromic active-matrix displays // *Adv Funct Mater*. 2007. Vol. 17, № 16. P. 3074–3082.
28. Mortimer R.J., Dyer A.L., Reynolds J.R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications // *Displays*. 2006. Vol. 27, № 1. P. 2–18.
29. Li K. et al. Red, green, blue (RGB) electrochromic fibers for the new smart color change fabrics // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2014. Vol. 6, № 15. P. 13043–13050.
30. Nakashima M. et al. Bismuth electrochromic device with high paper-like quality and high performances // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2010. Vol. 2, № 5. P. 1471–1482.
31. Capoferri D. et al. Electrochromic Molecular Imprinting Sensor for Visual and Smartphone-Based Detections // *Anal Chem*. 2018. Vol. 90, № 9. P. 5850–5856.
32. Yang P., Sun P., Mai W. Electrochromic energy storage devices // *Materials Today*. Elsevier Ltd., 2016. Vol. 19, № 7. P. 394–402.
33. Vlachopoulos N. et al. Electrochemical aspects of display technology based on nanostructured titanium dioxide with attached viologen chromophores // *Electrochim Acta*. 2008. Vol. 53, № 11. P. 4065–4071.
34. Zhang Q., Xin B., Linc L. Preparation and characterisation of electrochromic fabrics based on polyaniline // *Adv Mat Res*. 2013. Vol. 651. P. 77–82.
35. Invernale M.A., Ding Y., Sotzing G.A. All-Organic electrochromic spandex // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2010. Vol. 2, № 1. P. 296–300.
36. Yu H. et al. Side-chain engineering of green color electrochromic polymer materials: Toward adaptive camouflage application // *J Mater Chem C Mater*. 2016. Vol. 4, № 12. P. 2269–2273.
37. Chang I.F., Gilbert B.L., Sun T.I. Electrochemichromic Systems for Display Applications // *J Electrochem Soc*. 1975. Vol. 122, № 7. P. 955–962.

38. Gaupp C.L. et al. Poly(3,4-ethylenedioxyppyrrrole): organic electrochemistry of a highly stable electrochromic polymer // *Macromolecules*. 2000. Vol. 33, № 4. P. 1132–1133.
39. Zanarini S. et al. Three-colored electrochromic lithiated vanadium oxides: The role of surface superoxides in the electro-generation of the red state // *J Mater Chem C Mater. Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 2, № 42. P. 8854–8857.
40. Jin A. et al. Multi-electrochromism behavior and electrochromic mechanism of electrodeposited molybdenum doped vanadium pentoxide films // *Electrochim Acta. Elsevier Ltd*, 2010. Vol. 55, № 22. P. 6408–6414.
41. Yang G. et al. Advances in nanomaterials for electrochromic devices // *Chem Soc Rev. Royal Society of Chemistry*, 2020. Vol. 49, № 23. P. 8687–8720.
42. Porqueras I. et al. Characteristics of e-beam deposited electrochromic CeO₂ thin films // *Solid State Ion*. 2003. Vol. 165, № 1–4. P. 131–137.
43. Verma A., Bakhshi A.K., Agnihotry S.A. Effect of citric acid on properties of CeO₂ films for electrochromic windows // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2006. Vol. 90, № 11. P. 1640–1655.
44. Özer N., Tepehan F. Optical and electrochemical characteristics of sol gel deposited iron oxide films // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1999. Vol. 56, № 2. P. 141–152.
45. Wang H., Yan M., Jiang Z. Electrochromic properties of rhodium oxide films prepared by a sol-gel method // *Thin Solid Films*. 2001. Vol. 401, № 1–2. P. 211–215.
46. Garcia-Lobato M.A. et al. Elucidation of the electrochromic mechanism of nanostructured iron oxides films // *Solar Energy Materials and Solar Cells. Elsevier*, 2011. Vol. 95, № 2. P. 751–758.
47. Giannuzzi R. et al. Pseudocapacitive behaviour in sol-gel derived electrochromic titania nanostructures // *Nanotechnology*. 2021. Vol. 32, № 4. P. 045703.
48. Zhi M. et al. Enhanced Electrochromic Performance of Mesoporous Titanium Dioxide/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Film Prepared by Electrophoresis Deposition // *J Electrochem Soc*. 2018. Vol. 165, № 13. P. H804–H812.
49. Dinh N.N. et al. Electrochromic properties of TiO₂ anatase thin films prepared by a dipping sol-gel method // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 423, № 1. P. 70–76.
50. Nang Dinh N. et al. Highly-efficient electrochromic performance of nanostructured TiO₂ films made by doctor blade technique // *Solar Energy Materials and Solar Cells. Elsevier*, 2011. Vol. 95, № 2. P. 618–623.
51. Vernardou D. Using an atmospheric pressure chemical vapor deposition process for the development of V₂O₅ as an electrochromic material // *Coatings*. 2017. Vol. 7, № 2. P. 1–10.
52. Ma X. et al. Synthesis and Electrochromic Characterization of Graphene/V₂O₅/MoO₃ Nanocomposite Films // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2016. Vol. 5, № 10. P. P572–P577.
53. Surca A.K., Dražić G., Mihelčić M. Low-temperature V-oxide film for a flexible electrochromic device: Comparison of its electrochromic, IR and Raman properties to those of a crystalline V₂O₅ film // *Solar Energy Materials and Solar Cells. Elsevier B.V.*, 2019. Vol. 196, № March. P. 185–199.

54. Sajitha S., Aparna U., Deb B. Ultra-Thin Manganese Dioxide-Encrusted Vanadium Pentoxide Nanowire Mats for Electrochromic Energy Storage Applications // *Adv Mater Interfaces*. 2019. Vol. 6, № 21. P. 1–9.
55. Koo B.R., Bae J.W., Ahn H.J. Percolation effect of V₂O₅ nanorod/graphene oxide nanocomposite films for stable fast-switching electrochromic performances // *Ceram Int*. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 2019. Vol. 45, № 9. P. 12325–12330.
56. Mjejri I., Grocassan R., Rougier A. Enhanced Coloration for Hybrid Niobium-Based Electrochromic Devices // *ACS Appl Energy Mater*. 2018. Vol. 1, № 8. P. 4359–4366.
57. Coşkun Ö.D., Demirel S., Atak G. The effects of heat treatment on optical, structural, electrochromic and bonding properties of Nb₂O₅ thin films // *J Alloys Compd*. 2015. Vol. 648. P. 994–1004.
58. Schmitt M. et al. Electrochromic properties of Nb₂O₅ sol-gel coatings // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1998. Vol. 54, № 1–4. P. 9–17.
59. Tai C.Y., Wu J.Y. Observation of optical density modulation based on electrochromic tantalum oxide films // *J Phys D Appl Phys*. 2008. Vol. 41, № 6. P. 1–5.
60. Devan R.S. et al. Electrochromic properties of large-area and high-density arrays of transparent one-dimensional β-Ta₂O₅ nanorods on indium-tin-oxide thin-films // *Appl Phys Lett*. 2011. Vol. 98, № 13. P. 2012–2015.
61. Azens A. et al. Electrochromism of Cr oxide films // *Electrochim Acta*. 1999. Vol. 44, № 18. P. 3059–3061.
62. Arash A. et al. Electrically Activated UV-A Filters Based on Electrochromic MoO_{3-x} // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2020. Vol. 12, № 14. P. 16997–17003.
63. Marciel A. et al. Molybdenum oxide thin films grown on flexible ito-coated pet substrates // *Materials*. 2021. Vol. 14, № 4. P. 1–20.
64. Li H. et al. Nanohybridization of molybdenum oxide with tungsten molybdenum oxide nanowires for solution-processed fully reversible switching of energy storing smart windows // *Nano Energy*. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 47. P. 130–139.
65. Quy V.H.V. et al. Amorphous-crystalline dual phase WO₃ synthesized by pulsed-voltage electrodeposition and its application to electrochromic devices // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, 2021. Vol. 94. P. 264–271.
66. Louloudakis D. et al. Electrochromic response and porous structure of WO₃ cathode layers // *Electrochim Acta*. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 376. P. 138049.
67. Chithambararaj A. et al. Enhanced electrochromism from non-stoichiometric electrodeposited tungsten oxide thin films // *Appl Surf Sci*. Elsevier B.V., 2022. Vol. 582, № January. P. 152424.
68. Yoshino T. et al. Electrochromic properties of electrochemically fabricated nanostructure nickel oxide and manganese oxide films // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Elsevier, 2012. Vol. 99. P. 43–49.
69. Stojkovicj S. et al. Preparation of electrochromic thin films by transformation of manganese(II) carbonate // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Elsevier, 2013. Vol. 74, № 10. P. 1433–1438.

70. Chigane M., Ishikawa M. Manganese Oxide Thin Film Preparation by Potentiostatic Electrolyses and Electrochromism // *J Electrochem Soc.* 2000. Vol. 147, № 6. P. 2246.
71. Orel B. et al. Electrochromism of iron oxide films prepared via the sol-gel route by the dip-coating technique // *Thin Solid Films.* 1994. Vol. 246, № 1–2. P. 131–142.
72. Wang Z. et al. High Li⁺-ion storage capacity and double-electrochromic behavior of sol-gel-derived iron oxide thin films with sulfate residues // *Chemistry of Materials.* 2001. Vol. 13, № 6. P. 1976–1983.
73. Yamaka K., Yoshino T., Baba N. Electrochromic Properties of Ruthenium Compound Films Formed by Chemical Deposition // *Journal of the Surface Finishing Society of Japan.* 1993. Vol. 44, № 12. P. 1143–1148.
74. el Bachiri A. et al. Electrochromic and photoluminescence properties of cobalt oxide thin films prepared by spray pyrolysis // *Spectroscopy Letters.* Taylor & Francis, 2019. Vol. 52, № 1. P. 66–73.
75. Xia X.H. et al. Enhanced electrochromics of nanoporous cobalt oxide thin film prepared by a facile chemical bath deposition // *Electrochem commun.* Elsevier B.V., 2008. Vol. 10, № 11. P. 1815–1818.
76. Xia X.H. et al. Improved electrochromic performance of hierarchically porous Co₃O₄ array film through self-assembled colloidal crystal template // *Electrochim Acta.* 2010. Vol. 55, № 3. P. 989–994.
77. Zhang C. et al. Enhanced electrochromic porous cobalt oxides nanowall electrodes: A new way for fast modulation of yellow-brown light // *Mater Res Bull.* Elsevier Ltd, 2017. Vol. 89. P. 204–209.
78. Walker M. v et al. The Anodic Rhodium Oxide Film : A Two-Color Electrochromic System // *Journal of Electrochemical Society.* 1978. Vol. 127, № 2. P. 272–277.
79. Jeong C.Y. et al. Electrochromic properties of rhodium oxide thin films prepared by reactive sputtering under an O₂ or H₂O vapor atmosphere // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* Elsevier B.V., 2019. Vol. 200, № May. P. 109976.
80. Nam Y.S. et al. Virus-templated iridium oxide-gold hybrid nanowires for electrochromic application // *Nanoscale.* 2012. Vol. 4, № 11. P. 3405–3409.
81. Wen R.T., Niklasson G.A., Granqvist C.G. Electrochromic iridium oxide films: Compatibility with propionic acid, potassium hydroxide, and lithium perchlorate in propylene carbonate // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* Elsevier, 2014. Vol. 120, № PART A. P. 151–156.
82. Patil P.S., Kwar R.K., Sadale S.B. Electrochromism in spray deposited iridium oxide thin films // *Electrochim Acta.* 2005. Vol. 50, № 12. P. 2527–2532.
83. Yang H. et al. Improved Electrochromic Characteristics of a Honeycomb-Structured Film Composed of NiO // *J Nanosci Nanotechnol.* 2018. Vol. 18, № 9. P. 5970–5975.
84. Qiu J. et al. Electrochromic Properties of NiO x Films Deposited by DC Magnetron Sputtering // *J Nanosci Nanotechnol.* 2017. Vol. 18, № 6. P. 4222–4229.
85. Qiu J. et al. Effect of O₂ Concentration on the Electrochromic Properties of NiO x Films // *J Nanosci Nanotechnol.* 2017. Vol. 18, № 7. P. 4814–4821.
86. Liu Q. et al. In situ electrochromic efficiency of a nickel oxide thin film: Origin of electrochemical process and electrochromic degradation // *J Mater Chem C Mater.* 2018. Vol. 6, № 3. P. 646–653.

87. Dhale B.B. et al. Electrochromic Properties of Copper Oxide (I) Thin Films // *Energy and Environment Focus*. 2016. Vol. 5, № 3. P. 195–199.
88. Özer N., Tepehan F. Structure and optical properties of electrochromic copper oxide films prepared by reactive and conventional evaporation techniques // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1993. Vol. 30, № 1. P. 13–26.
89. Kuliman L. et al. Electrochromic Praseodymium oxide films.pdf. Vol. 3138.
90. Khan A. et al. Reduced graphene oxide layered WO₃ thin film with enhanced electrochromic properties // *J Colloid Interface Sci*. Elsevier Inc., 2020. Vol. 571. P. 185–193.
91. Morin F.J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature // *Phys Rev Lett*. 1959. Vol. 3, № 1. P. 34–36.
92. Liu K. et al. Recent progresses on physics and applications of vanadium dioxide // *Materials Today*. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 21, № 8. P. 875–896.
93. Shi R. et al. Recent advances in fabrication strategies, phase transition modulation, and advanced applications of vanadium dioxide // *Appl Phys Rev*. 2019. Vol. 6, № 1.
94. Tan H.T. et al. Vanadium-based nanostructure materials for secondary lithium battery applications // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7, № 35. P. 14595–14607.
95. Khan Z. et al. VO₂ Nanostructures for Batteries and Supercapacitors: A Review // *Small*. 2021. Vol. 17, № 4. P. 1–33.
96. Li M. et al. Hydrothermal Synthesis of VO₂ Polymorphs: Advantages, Challenges and Prospects for the Application of Energy Efficient Smart Windows // *Small*. 2017. Vol. 13, № 36. P. 1–25.
97. Gao Y. et al. Nanoceramic VO₂ thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing // *Nano Energy*. Elsevier, 2012. Vol. 1, № 2. P. 221–246.
98. Budai J.D. et al. Metallization of vanadium dioxide driven by large phonon entropy // *Nature*. Nature Publishing Group, 2014. Vol. 515, № 7528. P. 535–539.
99. Aetukuri N.B. et al. Control of the metal-insulator transition in vanadium dioxide by modifying orbital occupancy // *Nat Phys*. Nature Publishing Group, 2013. Vol. 9, № 10. P. 661–666.
100. Brückner W. et al. The range of homogeneity of VO₂ and the influence of the composition on the physical properties. II. The change of the physical properties in the range of homogeneity // *Physica Status Solidi (a)*. 1975. Vol. 29, № 1. P. 63–70.
101. Sun Y. et al. New aspects of size-dependent metal-insulator transition in synthetic single-domain monoclinic vanadium dioxide nanocrystals // *Nanoscale*. 2011. Vol. 3, № 10. P. 4394–4401.
102. Majumdar D., Mandal M., Bhattacharya S.K. V₂O₅ and its carbon-based nanocomposites for supercapacitor applications // *ChemElectroChem*. 2019. Vol. 6, № 6. P. 1623–1648.
103. Yao J. et al. Revitalized interest in vanadium pentoxide as cathode material for lithium-ion batteries and beyond // *Energy Storage Mater*. Elsevier B.V., 2018. Vol. 11. P. 205–259.
104. Yue Y., Liang H. Micro- and Nano-Structured Vanadium Pentoxide (V₂O₅) for Electrodes of Lithium-Ion Batteries // *Adv Energy Mater*. 2017. Vol. 7, № 17. P. 1–32.
105. Wachs I.E. Catalysis science of supported vanadium oxide catalysts // *Dalton Transactions*. 2013. Vol. 42, № 33. P. 11762–11769.

106. Mounasamy V., Mani G.K., Madanagurusamy S. Vanadium oxide nanostructures for chemiresistive gas and vapour sensing: a review on state of the art // *Microchimica Acta*. *Microchimica Acta*, 2020. Vol. 187, № 4.
107. Meyer J. et al. Electronic structure of Vanadium pentoxide: An efficient hole injector for organic electronic materials // *J Appl Phys*. 2011. Vol. 110, № 3.
108. Zilberberg K. et al. Inverted organic solar cells with sol-gel processed high work-function vanadium oxide hole-extraction layers // *Adv Funct Mater*. 2011. Vol. 21, № 24. P. 4776–4783.
109. Enjalbert R., Galy J. A refinement of the structure of V₂O₅ // *Acta Crystallographica Section C*. 1986. Vol. 42, № 11. P. 1467–1469.
110. Дроздов А.А. et al. Неорганическая химия : в 3 т. Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 1 / ed. Третьяков Ю.Д. Издательский центр “Академия,” 2007. 352 p.
111. Shabdan Y., Markhabayeva A., Bakranov N. Photoactive Tungsten-Oxide Nanomaterials for Water-Splitting // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, № 9.
112. Ataalla M. et al. Tungsten-based glasses for photochromic, electrochromic, gas sensors, and related applications: A review // *J Non Cryst Solids*. 2018. Vol. 491, № March. P. 43–54.
113. Yao Y. et al. A review on the properties and applications of WO₃ nanostructure-based optical and electronic devices // *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11, № 8.
114. Buzanovskii V.A. Gas chemical nanosensors with sensing elements based on tungsten oxides // *Rev J Chem*. 2015. Vol. 5, № 3. P. 215–255.
115. Zheng M. et al. Tungsten-Based Materials for Lithium-Ion Batteries // *Adv Funct Mater*. 2018. Vol. 28, № 20. P. 1–26.
116. Woodward P.M., Sleight A.W., Vogt T. Ferroelectric Tungsten Trioxide // *J Solid State Chem*. 1997. Vol. 131, № 1. P. 9–17.
117. Hai Z. et al. Nanostructured tungsten oxide thin film devices: From optoelectronics and ionics to iontronics // *J Mater Chem C Mater*. Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 7, № 42. P. 12968–12990.
118. Tanisaki S. Crystal Structure of Monoclinic Tungsten Trioxide at Room Temperature // *J Physical Soc Japan*. 1960. Vol. 15, № 4. P. 573–581.
119. Gerand B. et al. Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide // *J Solid State Chem*. 1979. Vol. 29, № 3. P. 429–434.
120. Vogt T., Woodward P.M., Hunter B.A. The High-Temperature Phases of WO₃ // *J Solid State Chem*. 1999. Vol. 144. P. 209–215.
121. Woodward P.M., Sleight A.W., Vogt T. Structure refinement of triclinic tungsten trioxide // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1995. Vol. 56, № 10. P. 1305–1315.
122. Bandi S., Srivastav A.K. Review: Oxygen-deficient tungsten oxides // *J Mater Sci*. Springer US, 2021. Vol. 56, № 11. P. 6615–6644.
123. Livage J., Henry M., Sanchez C. SOL-GEL CHEMISTRY OF TRANSITION METAL OXIDES // *Prog. Solid St. Chem*. 1988. Vol. 18. P. 250341.
124. Livage J. Sol-gel chemistry and electrochemical properties of vanadium oxide gels // *ELSEVIER Solid State Ionics*. 1996. Vol. 86. P. 935–942.

125. Livage J. et al. Optical Properties of Sol-Gel Derived Vanadium Oxide Films // *J Solgel Sci Technol*. Kluwer Academic Publishers, 1997. Vol. 8. P. 857–865.
126. Yoshino T., Baba N., Kouda Y. Electrochromic properties of V_2O_5 thin films colloid-chemically deposited onto ito glasses // *Jpn J Appl Phys*. 1987. Vol. 26, № 5R. P. 782–783.
127. Chen C.P., Chen Y.D., Chuang S.C. High-performance and highly durable inverted organic photovoltaics embedding solution-processable vanadium oxides as an interfacial hole-transporting layer // *Advanced Materials*. 2011. Vol. 23, № 33. P. 3859–3863.
128. Gutierrez J. et al. Conductive photoswitchable vanadium oxide nanopaper based on bacterial cellulose // *ChemSusChem*. 2012. Vol. 5, № 12. P. 2323–2327.
129. Cholant C.M. et al. Thin films of V_2O_5/MoO_3 and their applications in electrochromism // *Journal of Solid State Electrochemistry*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017. Vol. 21, № 5. P. 1509–1515.
130. Navas D. et al. Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials // *Gels*. 2021. Vol. 7, № 4. P. 275.
131. Krumeich F. et al. Morphology and Topochemical Reactions of Novel Vanadium Oxide Nanotubes // *Journal of American Chemical Society*. 1999. Vol. 121, № 11. P. 8324–8331.
132. O'Dwyer C. et al. Nano-urchin: The formation and structure of high-density spherical clusters of vanadium oxide nanotubes // *Chemistry of Materials*. 2006. Vol. 18, № 13. P. 3016–3022.
133. O'Dwyer C. et al. Six-fold rotationally symmetric vanadium oxide nanostructures by a morphotropic phase transition // *Phys Status Solidi B Basic Res*. 2007. Vol. 244, № 11. P. 4157–4160.
134. Liu Q. et al. Graphene-modified nanostructured vanadium pentoxide hybrids with extraordinary electrochemical performance for Li-ion batteries // *Nat Commun*. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 6. P. 1–10.
135. Gu G. et al. V_2O_5 nanofibre sheet actuators // *Nat Mater*. 2003. Vol. 2, № 5. P. 316–319.
136. Xie J. et al. Application of ultrasonic irradiation to the sol-gel synthesis of silver vanadium oxides // *Ultrason Sonochem*. 2005. Vol. 12, № 4. P. 289–293.
137. Navas D. et al. Ammonium hexadeca-oxo-heptavanadate microsquares. A new member in the family of the V_7O_{16} mixed-valence nanostructures // *New Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 43, № 45. P. 17548–17556.
138. Fontenot C.J. et al. Vanadia Gel Synthesis via Peroxovanadate Precursors. 1. In Situ Laser Raman and 51V NMR Characterization of the Gelation Process // *Journal of Physical Chemistry B*. 2000. Vol. 104, № 49. P. 11622–11631.
139. Fontenot C.J. et al. Vanadia gel synthesis via peroxovanadate precursors. 2: Characterization of the gels // *Journal of Physical Chemistry B*. 2001. Vol. 105, № 43. P. 10496–10504.
140. Costa C. et al. Electrochromic properties of inkjet printed vanadium oxide gel on flexible polyethylene terephthalate/indium tin oxide electrodes // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2012. Vol. 4, № 10. P. 5266–5275.
141. Kim S., Taya M., Xu C. Contrast, Switching Speed, and Durability of $V_2O_5-TiO_2$ Film-Based Electrochromic Windows // *J Electrochem Soc*. 2009. Vol. 156, № 2. P. E40–E45.

142. Song H.J. et al. Enhanced Lithium Storage in Reduced Graphene Oxide-supported M-phase Vanadium(IV) Dioxide Nanoparticles // *Sci Rep. Nature Publishing Group*, 2016. Vol. 6, № June. P. 6–13.
143. Shi Q. et al. Giant phase transition properties at terahertz range in VO₂ films deposited by sol-gel method // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2011. Vol. 3, № 9. P. 3523–3527.
144. Jiang Y. et al. Enhancement of Photovoltaic Performance by Utilizing Readily Accessible Hole Transporting Layer of Vanadium(V) Oxide Hydrate in a Polymer-Fullerene Blend Solar Cell // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016. Vol. 8, № 18. P. 11658–11666.
145. Wei Q. et al. Hydrated vanadium pentoxide with superior sodium storage capacity // *J Mater Chem A Mater. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 3, № 15. P. 8070–8075.
146. Petkov V. et al. Structure of V₂O₅·nH₂O xerogel solved by the atomic pair distribution function technique // *J Am Chem Soc*. 2002. Vol. 124, № 34. P. 10157–10162.
147. Lazauskas A., Marcinauskas L., Andrulevicius M. Modification of Graphene Oxide/V₂O₅·nH₂O Nanocomposite Films via Direct Laser Irradiation // *ACS Appl Mater Interfaces*. American Chemical Society, 2020. Vol. 12, № 16. P. 18877–18884.
148. Baudrin E. et al. Preparation of nanotextured VO₂[B] from vanadium oxide aerogels // *Chemistry of Materials*. 2006. Vol. 18, № 18. P. 4369–4374.
149. Guzman G., Morineau R., Livage J. SYNTHESIS OF VANADIUM DIOXIDE THIN FILMS FROM VANADIUM ALKOXIDES // *Materials Research Bulletin*. 1994. Vol. 29, № 5. 509–515 p.
150. Dou S. et al. A Universal Approach to Achieve High Luminous Transmittance and Solar Modulating Ability Simultaneously for Vanadium Dioxide Smart Coatings via Double-Sided Localized Surface Plasmon Resonances // *ACS Appl Mater Interfaces*. American Chemical Society, 2020. Vol. 12, № 6. P. 7302–7309.
151. Potember R.S., Speck K.R. OPTICAL SWITCHES BASED ON VANADIUM DIOXIDE FILMS GROWN BY THE SOL-GEL PROCESS // *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 1990. Vol. 180. P. 753–758.
152. Wang Y.T., Chen C.H. Facile growth of thermochromic VO₂ nanostructures with greatly varied phases and morphologies // *Inorg Chem. American Chemical Society*, 2013. Vol. 52, № 5. P. 2550–2555.
153. Yamanaka K. et al. Peroxotungstic acid coated films for electrochromic display devices // *Jpn J Appl Phys*. 1986. Vol. 25, № 9 R. P. 1420–1426.
154. Wu W.T. et al. Outperformed electrochromic behavior of poly(ethylene glycol)-template nanostructured tungsten oxide films with enhanced charge transfer/transport characteristics // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009. Vol. 11, № 42. P. 9751–9758.
155. Alsawafta M. et al. Electrochromic Properties of Sol-Gel Synthesized Macroporous Tungsten Oxide Films Doped with Gold Nanoparticles // *J Electrochem Soc*. 2014. Vol. 161, № 5. P. H276–H283.
156. Yuan Y. et al. Tailoring hole injection of sol-gel processed WO₃ and its doping in PEDOT:PSS for efficient ultraviolet organic light-emitting diodes // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. Vol. 22, № 23. P. 13214–13222.
157. Costa C. et al. Inkjet printing of sol-gel synthesized hydrated tungsten oxide nanoparticles for flexible electrochromic devices // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2012. Vol. 4, № 3. P. 1330–1340.

158. Wojcik P.J. et al. Tailoring nanoscale properties of tungsten oxide for inkjet printed electrochromic devices // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 7, № 5. P. 1696–1708.
159. Petruleviciene, M., Juodkazyte, J., Parvin, M., Tereshchenko, A., Ramanavicius, S., Karpicz, R., ... & Ramanavicius A. Tuning the Photo-Luminescence Properties of WO₃ Layers by the Adjustment of Layer // *Materials*. 2020. Vol. 12, № 13. P. 2814.
160. Ramanavičius S. et al. Selectivity of tungsten oxide synthesized by sol-gel method towards some volatile organic compounds and gaseous materials in a broad range of temperatures // *Materials*. 2020. Vol. 13, № 3.
161. Wang W.Q. et al. Niobium doped tungsten oxide mesoporous film with enhanced electrochromic and electrochemical energy storage properties // *J Colloid Interface Sci*. 2019. Vol. 535. P. 300–307.
162. Cheng W. et al. Synthesis and electrochromic properties of mesoporous tungsten oxide // *J Mater Chem*. 2001. Vol. 11, № 1. P. 92–97.
163. Özkan E., Tepehan F.Z. Optical and structural characteristics of sol-gel-deposited tungsten oxide and vanadium-doped tungsten oxide films // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2001. Vol. 68, № 3–4. P. 265–277.
164. Polleux J. et al. Growth and assembly of crystalline tungsten oxide nanostructures assisted by bioligation // *J Am Chem Soc*. 2005. Vol. 127, № 44. P. 15595–15601.
165. Santato C. et al. Santato2001.Pdf2.Pdf. 2001. P. 10639–10649.
166. Badilescu S. et al. Structure and infrared spectra of sol-gel derived tungsten oxide thin films // *J Mol Struct*. 1993. Vol. 297, № C. P. 393–400.
167. Kominami H. et al. Synthesis of highly active tungsten(VI) oxide photocatalysts tfor oxygen evolution by hydrothermal treatment of aqueous tungstic acid solutions // *J Mater Chem*. 2001. Vol. 11, № 12. P. 3222–3227.
168. Isari A.A. et al. Sono-photocatalytic degradation of tetracycline and pharmaceutical wastewater using WO₃/CNT heterojunction nanocomposite under US and visible light irradiations: A novel hybrid system // *J Hazard Mater*. Elsevier, 2020. Vol. 390, № November 2019. P. 122050.
169. Yu W. et al. Direct Z-scheme g-C₃N₄/WO₃ photocatalyst with atomically defined junction for H₂ production // *Appl Catal B*. Elsevier B.V., 2017. Vol. 219. P. 693–704.
170. Zheng J.Y. et al. Facile fabrication of WO₃ nanoplates thin films with dominant crystal facet of (002) for water splitting // *Cryst Growth Des*. 2014. Vol. 14, № 11. P. 6057–6066.
171. Shao J. et al. One-step hydrothermal synthesis of hexangular starfruit-like vanadium oxide for high power aqueous supercapacitors // *J Power Sources*. Elsevier B.V, 2012. Vol. 219. P. 253–257.
172. Bragaggia G. et al. Systematic exploration of the synthetic parameters for the production of dynamic VO₂ (M1) // *Molecules*. 2021. Vol. 26, № 15. P. 1–13.
173. Song Z. et al. Controllable synthesis of VO₂(D) and their conversion to VO₂(M) nanostructures with thermochromic phase transition properties // *Inorg Chem Front*. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 3, № 8. P. 1035–1042.

174. Cao C., Gao Y., Luo H. Pure single-crystal rutile vanadium dioxide powders: Synthesis, mechanism and phase-transformation property // *Journal of Physical Chemistry C*. 2008. Vol. 112, № 48. P. 18810–18814.
175. Mjejri I., Sediri F. Synthesis and electrochemical performance of hierarchical nano-vanadium oxide // *J Colloid Interface Sci. Elsevier Inc.*, 2016. Vol. 480. P. 191–197.
176. Sharma S. et al. Hydrothermal synthesis of vanadium oxide nanotubes from oxide precursors // *J Nanosci Nanotechnol*. 2007. Vol. 7, № 6. P. 1985–1989.
177. Raj A.T. et al. Facile synthesis of vanadium-pentoxide nanoparticles and study on their electrochemical, photocatalytic properties // *J Nanosci Nanotechnol*. 2015. Vol. 15, № 5. P. 3802–3808.
178. Li B. et al. Vanadium pentoxide nanobelts and nanorolls: From controllable synthesis to investigation of their electrochemical properties and photocatalytic activities // *Nanotechnology*. 2006. Vol. 17, № 10. P. 2560–2566.
179. Nair D.P. et al. Effect of surfactants on electrochemical properties of vanadium-pentoxide nanoparticles synthesized via hydrothermal method // *J Nanosci Nanotechnol*. 2015. Vol. 15, № 6. P. 4392–4397.
180. Fang D. et al. Self-assembled hairy ball-like V₂O₅ nanostructures for lithium ion batteries // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 4, № 48. P. 25205–25209.
181. Xu G. et al. Three-dimensional hydrated vanadium pentoxide/MXene composite for high-rate zinc-ion batteries // *J Colloid Interface Sci. Elsevier Inc.*, 2021. Vol. 593. P. 417–423.
182. Perera S.D. et al. Vanadium oxide nanotube spherical clusters prepared on carbon fabrics for energy storage applications // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2011. Vol. 3, № 11. P. 4512–4517.
183. Umeshbabu E., Ranga Rao G. Vanadium pentoxide nanochains for high-performance electrochemical supercapacitors // *J Colloid Interface Sci. Elsevier Inc.*, 2016. Vol. 472. P. 210–219.
184. Yu H. et al. Cu doped V₂O₅ flowers as cathode material for high-performance lithium ion batteries // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5, № 11. P. 4937–4943.
185. Liang C. et al. Polypyrrole-encapsulated vanadium pentoxide nanowires on a conductive substrate for electrode in aqueous rechargeable lithium battery // *J Colloid Interface Sci. Elsevier Inc.*, 2015. Vol. 439. P. 69–75.
186. Jiao Z. et al. Efficient synthesis of plate-like crystalline hydrated tungsten trioxide thin films with highly improved electrochromic performance // *Chemical Communications*. 2012. Vol. 48, № 3. P. 365–367.
187. Li J. et al. Morphology-controlled synthesis of tungsten oxide hydrates crystallites via a facile, additive-free hydrothermal process // *Ceram Int. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l.*, 2012. Vol. 38, № 6. P. 4495–4500.
188. Siddiqui T.A.J. et al. Tungsten oxides: green and sustainable heterogeneous nanocatalysts for the synthesis of bioactive heterocyclic compounds // *Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry*, 2021. Vol. 50, № 6. P. 2032–2041.
189. Guan X.H. et al. One-Pot Hydrothermal Synthesis of Hexagonal WO₃ Nanorods/Graphene Composites as High-Performance Electrodes for Supercapacitors // *Chempluschem*. 2017. Vol. 82, № 9. P. 1174–1181.

190. Hu L. et al. Synthesis and gas-sensing property of highly self-assembled tungsten oxide nanosheets // *Front Chem.* 2018. Vol. 6, № SEP. P. 4–7.
191. Yu J., Qi L. Template-free fabrication of hierarchically flower-like tungsten trioxide assemblies with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity // *J Hazard Mater.* 2009. Vol. 169, № 1–3. P. 221–227.
192. Jiao Z. et al. Morphology-tailored synthesis of tungsten trioxide (hydrate) thin films and their photocatalytic properties // *ACS Appl Mater Interfaces.* 2011. Vol. 3, № 2. P. 229–236.
193. Li J. et al. Hydrothermal synthesis of self-assembled hierarchical tungsten oxides hollow spheres and their gas sensing properties // *ACS Appl Mater Interfaces.* 2015. Vol. 7, № 19. P. 10108–10114.
194. Wang N. et al. Photoelectrochemical water oxidation on photoanodes fabricated with hexagonal nanoflower and nanoblock WO₃ // *Nanoscale.* 2014. Vol. 6, № 4. P. 2061–2066.
195. Song X.C. et al. Large-scale hydrothermal synthesis of WO₃ nanowires in the presence of K₂SO₄ // *Mater Lett.* 2007. Vol. 61, № 18. P. 3904–3908.
196. Kim J.B. et al. Hydrothermal synthesis of monoclinic vanadium dioxide nanocrystals using phase-pure vanadium precursors for high-performance smart windows // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* Elsevier B.V., 2021. Vol. 226, № March. P. 111055.
197. Li Y. et al. A novel inorganic precipitation-peptization method for VO₂ sol and VO₂ nanoparticles preparation: Synthesis, characterization and mechanism // *J Colloid Interface Sci.* Elsevier Inc., 2016. Vol. 462. P. 42–47.
198. Shao J. et al. Low-Cost Synthesis of Hierarchical V₂O₅ Microspheres as High-Performance Cathode for Lithium-Ion Batteries // *Applied Materials & Interfaces.* 2013. Vol. 5. P. 7671–7675.
199. Lao Z.J. et al. Synthesis of vanadium pentoxide powders with enhanced surface-area for electrochemical capacitors // *J Power Sources.* 2006. Vol. 162, № 2 SPEC. ISS. P. 1451–1454.
200. Ng S.H. et al. Synthesis and electrochemical properties of V₂O₅ nanostructures prepared via a precipitation process for lithium-ion battery cathodes // *J Power Sources.* 2007. Vol. 174, № 2. P. 1032–1035.
201. Narendhran S. et al. Spectroscopic investigation on photocatalytic degradation of methyl orange using Fe₂O₃/WO₃/FeWO₄ nanomaterials // *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* Elsevier B.V., 2020. Vol. 232. P. 118164.
202. Gómez-Solís C. et al. Facile synthesis of m-WO₃ powders via precipitation in ethanol solution and evaluation of their photocatalytic activities // *J Photochem Photobiol A Chem.* Elsevier B.V., 2013. Vol. 262. P. 28–33.
203. Sánchez Martínez D., Martínez-De La Cruz A., López Cuéllar E. Photocatalytic properties of WO₃ nanoparticles obtained by precipitation in presence of urea as complexing agent // *Appl Catal A Gen.* 2011. Vol. 398, № 1–2. P. 179–186.
204. Luévano-Hipólito E. et al. Precipitation synthesis of WO₃ for NO_x removal using PEG as template // *Ceram Int.* 2014. Vol. 40, № 8 PART A. P. 12123–12128.
205. Parthibavarman M., Karthik M., Prabhakaran S. Facile and one step synthesis of WO₃ nanorods and nanosheets as an efficient photocatalyst and humidity sensing material // *Vacuum.* Elsevier Ltd, 2018. Vol. 155. 224–232 p.

206. Mjeji I., Rougier A., Gaudon M. Low-Cost and Facile Synthesis of the Vanadium Oxides V₂O₃, VO₂, and V₂O₅ and Their Magnetic, Thermochromic and Electrochromic Properties // *Inorg Chem*. 2017. Vol. 56, № 3. P. 1734–1741.
207. Cao A.M. et al. Self-assembled vanadium pentoxide (V₂O₅) hollow microspheres from nanorods and their application in lithium-ion batteries // *Angewandte Chemie - International Edition*. 2005. Vol. 44, № 28. P. 4391–4395.
208. Kim H.J. et al. Size and shape control of monoclinic vanadium dioxide thermochromic particles for smart window applications // *Ceram Int*. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 2019. Vol. 45, № 3. P. 4123–4127.
209. Dhayal Raj A. et al. Synthesis and gas sensors behavior of surfactants free V₂O₅ nanostructure by using a simple precipitation method // *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*. Elsevier, 2012. Vol. 44, № 7–8. P. 1490–1494.
210. Matamura Y. et al. Mist CVD of vanadium dioxide thin films with excellent thermochromic properties using a water-based precursor solution // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Elsevier B.V., 2021. Vol. 230, № July. P. 111287.
211. Piccirillo C., Binions R., Parkin I.P. Synthesis and functional properties of vanadium oxides: V₂O₃, VO₂ and v₂O₅ deposited on glass by aerosol-assisted CVD // *Chemical Vapor Deposition*. 2007. Vol. 13, № 4. P. 145–151.
212. Mathur S., Ruegamer T., Grobelsek I. Phase-selective CVD of vanadium oxide nanostructures // *Chemical Vapor Deposition*. 2007. Vol. 13, № 1. P. 42–47.
213. Papadimitropoulos G. et al. Investigation of structural, morphological and electrical properties of APCVD vanadium oxide thin films // *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*. 2015. Vol. 12, № 7. P. 964–968.
214. Vernardou D. et al. A study of the electrochemical performance of vanadium oxide thin films grown by atmospheric pressure chemical vapour deposition // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Elsevier, 2011. Vol. 95, № 10. P. 2842–2847.
215. Jampani P.H. et al. CVD Derived Vanadium Oxide Nano-Sphere-Carbon Nanotube (CNT) Nano-Composite Hetero-Structures: High Energy Supercapacitors // *J Electrochem Soc*. 2013. Vol. 160, № 8. P. A1118–A1127.
216. Ou N.C. et al. Precursors for chemical vapor deposition of tungsten oxide and molybdenum oxide // *Coord Chem Rev*. Elsevier B.V., 2020. Vol. 421. P. 213459.
217. Naik A.J.T. et al. Nanostructured tungsten oxide gas sensors prepared by electric field assisted aerosol assisted chemical vapour deposition // *J Mater Chem A Mater*. 2013. Vol. 1, № 5. P. 1827–1833.
218. Bonsu R.O. et al. Partially fluorinated oxo-alkoxide tungsten(VI) complexes as precursors for deposition of WO_x nanomaterials // *Dalton Transactions*. 2014. Vol. 43, № 24. P. 9226–9233.
219. Hyett G., Blackman C.S., Parkin I.P. The effect of oxygen-containing reagents on the crystal morphology and orientation in tungsten oxide thin films deposited via atmospheric pressure chemical vapour deposition (APCVD) on glass substrates // *Faraday Discuss*. 2007. Vol. 136. P. 329–343.
220. Bonsu R.O. et al. Dioxo-Fluoroalkoxide Tungsten(VI) Complexes for Growth of WO_x Thin Films by Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition // *Inorg Chem*. 2015. Vol. 54, № 15. P. 7536–7547.

221. Su X. et al. Bis(β -ketoiminate) dioxo tungsten(VI) complexes as precursors for growth of WO_x by aerosol-assisted chemical vapor deposition // *Polyhedron*. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 169. P. 219–227.
222. Bonsu R.O. et al. Synthesis and evaluation of κ 2- β -diketonate and β -ketoesterate tungsten(VI) oxo-alkoxide complexes as precursors for chemical vapor deposition of WOX thin films // *Dalton Transactions*. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 45, № 27. P. 10897–10908.
223. Cheng K.C., Chen F.R., Kai J.J. V₂O₅ nanowires as a functional material for electrochromic device // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2006. Vol. 90, № 7–8. P. 1156–1165.
224. Santos R. et al. Thermoelectric properties of V₂O₅ thin films deposited by thermal evaporation // *Appl Surf Sci*. Elsevier B.V., 2013. Vol. 282. P. 590–594.
225. Pan K.Y., Wei D.H. Optoelectronic and electrochemical properties of vanadium Pentoxide Nanowires synthesized by vapor-solid process // *Nanomaterials*. 2016. Vol. 6, № 8.
226. Ke J.S. et al. Controlled synthesis of VO₂(R), VO₂(B), and V₂O₃ vanadium-oxide nanowires // *Journal of Nanoparticle Research*. 2013. Vol. 15, № 7.
227. Sun Y. et al. Anisotropic vanadium dioxide sculptured thin films with superior thermochromic properties // *Sci Rep*. 2013. Vol. 3. P. 1–10.
228. Cheng C. et al. Ultra-long, free-standing, single-crystalline vanadium dioxide micro/nanowires grown by simple thermal evaporation // *Appl Phys Lett*. 2012. Vol. 100, № 10.
229. Guiton B.S. et al. Single-Crystalline Vanadium Dioxide Nanowires with Rectangular Cross Sections // *J Am Chem Soc*. 2005. Vol. 127. P. 498–499.
230. Baek Y., Yong K. Controlled growth and characterization of tungsten oxide nanowires using thermal evaporation of WO₃ powder // *Journal of Physical Chemistry C*. 2007. Vol. 111, № 3. P. 1213–1218.
231. Park S. et al. Intense ultraviolet emission from needle-like WO₃ nanostructures synthesized by noncatalytic thermal evaporation // *Nanoscale Res Lett*. 2011. Vol. 6. P. 1–6.
232. Madhuri K. v. et al. Characterization of laser-ablated V₂O₅ thin films // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2002. Vol. 13, № 7. P. 425–432.
233. Ramana C. v. et al. Growth and surface characterization of V₂O₅ thin films made by pulsed-laser deposition // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2004. Vol. 22, № 6. P. 2453–2458.
234. Iida Y., Kaneko Y., Kanno Y. Fabrication of pulsed-laser deposited V₂O₅ thin films for electrochromic devices // *J Mater Process Technol*. 2008. Vol. 197, № 1–3. P. 261–267.
235. Briggs R.M., Pryce I.M., Atwater H.A. Compact silicon photonic waveguide modulator based on the vanadium dioxide metal-insulator phase transition // *Opt Express*. 2010. Vol. 18, № 11. P. 11192.
236. Gomez-Heredia C.L. et al. Thermal hysteresis measurement of the VO₂ emissivity and its application in thermal rectification // *Sci Rep*. 2018. Vol. 8, № 1. P. 1–11.
237. Ahmad M.Z. et al. Gas sensing studies of pulsed laser deposition deposited WO₃ nanorod based thin films // *J Nanosci Nanotechnol*. 2013. Vol. 13, № 12. P. 8315–8319.
238. Mitsugi F. et al. WO₃ thin films prepared by pulsed laser deposition // *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*. 2002. Vol. 41, № 8. P. 5372–5375.

239. Dellasega D. et al. Tungsten oxide nanowires grown on amorphous-like tungsten films // *Nanotechnology*. IOP Publishing, 2015. Vol. 26, № 36. P. 365601.
240. Fateh N., Fontalvo G.A., Mitterer C. Structural and mechanical properties of dc and pulsed dc reactive magnetron sputtered V₂O₅ films // *J Phys D Appl Phys*. 2007. Vol. 40, № 24. P. 7716–7719.
241. Su Q. et al. Structural characterization of β -V₂O₅ films prepared by DC reactive magnetron sputtering // *Appl Surf Sci*. 2009. Vol. 255, № 7. P. 4177–4179.
242. Schneider K., Maziarz W. V₂O₅ thin films as nitrogen dioxide sensors // *Sensors (Switzerland)*. 2018. Vol. 18, № 12.
243. Giannetta H.M.R. et al. Electrical transport properties of V₂O₅ thin films obtained by thermal annealing of layers grown by RF magnetron sputtering at room temperature // *Thin Solid Films*. Elsevier B.V., 2015. Vol. 589. P. 730–734.
244. Zhang C. et al. The effect of substrate biasing during DC magnetron sputtering on the quality of VO₂ thin films and their insulator-metal transition behavior // *Materials*. 2019. Vol. 12, № 13. P. 1–14.
245. Xu X. et al. The extremely narrow hysteresis width of phase transition in nanocrystalline VO₂ thin films with the flake grain structures // *Appl Surf Sci*. Elsevier B.V., 2012. Vol. 261. P. 83–87.
246. Shigesato Y., Enomoto M., Odaka H. Thermochromic VO₂ films deposited by RF magnetron sputtering using V₂O₃ or V₂O₅ targets // *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*. 2000. Vol. 39, № 10. P. 6016–6024.
247. Verma M., Chandra R., Gupta V.K. Synthesis of magnetron sputtered WO₃ nanoparticles-degradation of 2-chloroethyl ethyl sulfide and dimethyl methyl phosphonate // *J Colloid Interface Sci*. Elsevier Inc., 2015. Vol. 453. P. 60–68.
248. Horprathum M. et al. Ultrasensitive hydrogen sensor based on Pt-decorated WO₃ nanorods prepared by glancing-angle dc magnetron sputtering // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2014. Vol. 6, № 24. P. 22051–22060.
249. Yamada Y., Tabata K., Yashima T. The character of WO₃ film prepared with RF sputtering // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2007. Vol. 91, № 1. P. 29–37.
250. Faudoa-Arzate A. et al. HRTEM microstructural characterization of β -WO₃ thin films deposited by reactive RF magnetron sputtering // *Materials*. 2017. Vol. 10, № 2.
251. Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А. НАНОТЕХНОЛОГИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ (ОБЗОР). I. ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ И РАЗВИТИЯ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ // *Журнал прикладной химии*. The Russian Academy of Sciences, 2021. Vol. 94, № 8.
252. Sosnov E.A., Malkov A.A., Malygin A.A. Nanotechnology of Molecular Layering in Production of Inorganic and Hybrid Materials for Various Functional Purposes: II. Molecular Layering Technology and Prospects for Its Commercialization and Development in the XXI Century // *Russian Journal of Applied Chemistry*. Pleiades journals, 2021. Vol. 94, № 9. P. 1189–1215.
253. Prasad V.P. et al. Atomic layer deposition of vanadium oxides: process and application review // *Mater Today Chem*. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 12. P. 396–423.

254. Østreng E., Nilsen O., Fjellvåg H. Optical properties of vanadium pentoxide deposited by ALD // *Journal of Physical Chemistry C*. 2012. Vol. 116, № 36. P. 19444–19450.
255. Rampelberg G. et al. Semiconductor-metal transition in thin VO₂ films grown by ozone based atomic layer deposition // *Appl Phys Lett*. 2011. Vol. 98, № 16. P. 2011–2014.
256. Mattelaer F. et al. Atomic layer deposition of vanadium oxides for thin-film lithium-ion battery applications // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 6, № 115. P. 114658–114665.
257. Musschoot J. et al. Comparison of Thermal and Plasma-Enhanced ALD/CVD of Vanadium Pentoxide // *J Electrochem Soc*. 2009. Vol. 156, № 7. P. P122.
258. Musschoot J. et al. ALD of Vanadium Oxide // *ECS Trans*. 2009. Vol. 25, № 4. P. 29–37.
259. Mattelaer F. et al. Amorphous and Crystalline Vanadium Oxides as High-Energy and High-Power Cathodes for Three-Dimensional Thin-Film Lithium Ion Batteries // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017. Vol. 9, № 15. P. 13121–13131.
260. Tägtström P. et al. Atomic Layer Epitaxy of Tungsten Oxide Films Using Oxyfluorides as Metal Precursors // *J Electrochem Soc*. 1999. Vol. 146, № 8. P. 3139–3143.
261. Nandi D.K., Sarkar S.K. Atomic layer deposition of tungsten oxide for solar cell application // *Energy Procedia. Elsevier B.V.*, 2014. Vol. 54. P. 782–788.
262. Zhang K. et al. Synthesis of ALD Tungsten Trioxide Thin Films from W(CO)₆ and H₂O Precursors // *ECS Trans*. 2015. Vol. 69, № 7. P. 199–209.
263. Herrera J.E. et al. Synthesis, characterization, and catalytic function of novel highly dispersed tungsten oxide catalysts on mesoporous silica // *J Catal*. 2006. Vol. 239, № 1. P. 200–211.
264. Kim H. et al. Preparation of highly dispersed tungsten oxide on MCM-41 via atomic layer deposition and its application to butanol dehydration // *J Nanosci Nanotechnol*. 2012. Vol. 12, № 7. P. 6074–6079.
265. Kozodaev M.G. et al. Atomic Layer Deposition of Ultrathin Tungsten Oxide Films from WH₂(Cp)₂ and Ozone // *The Journal of Physical Chemistry C. American Chemical Society*, 2021. Vol. 125, № 39. P. 21663–21669.
266. Ferrari V.C. et al. Photoactive multilayer WO₃ electrode synthesized via dip-coating // *Ceram Int. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l.*, 2018. Vol. 44, № 18. P. 22983–22990.
267. Yella A. et al. Synthesis, characterization, and hierarchical organization of tungsten oxide nanorods: Spreading driven by Marangoni flow // *J Am Chem Soc*. 2009. Vol. 131, № 48. P. 17566–17575.
268. Chebout K. et al. Electrical characterization of ethanol sensing device based on Vanadium oxide/Porous Si/Si structure // *Solid State Ion. Elsevier B.V.*, 2013. Vol. 253. P. 164–168.
269. Almoabadi A. et al. Subzero Temperature Dip-Coating of Sol-Gel Vanadium Pentoxide: Effect of the Deposition Temperature on the Film Structure, Morphology, and Electrochromic Properties // *J Nanomater*. 2016. Vol. 2016.
270. Zilberberg K. et al. Solution processed vanadium pentoxide as charge extraction layer for organic solar cells // *Adv Energy Mater*. 2011. Vol. 1, № 3. P. 377–381.
271. Kaliyaraj Selva Kumar A. et al. A mini-review: How reliable is the drop casting technique? // *Electrochem commun. Elsevier B.V.*, 2020. Vol. 121, № September. P. 106867.

272. Noor N. et al. 3D Printing of Personalized Thick and Perfusable Cardiac Patches and Hearts // *Advanced Science*. 2019. Vol. 6, № 11.
273. Theodosiou K. et al. Quasi-solid-state electrochromic cells with energy storage properties made with inkjet printing // *Materials*. 2020. Vol. 13, № 14.
274. Cook B. et al. Heat-Assisted Inkjet Printing of Tungsten Oxide for High-Performance Ultraviolet Photodetectors // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2018. Vol. 10, № 1. P. 873–879.
275. Ji H. et al. Large area infrared thermochromic VO₂ nanoparticle films prepared by inkjet printing technology // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Elsevier B.V., 2019. Vol. 194, № February. P. 235–243.
276. Yang S., Vaseem M., Shamim A. Fully Inkjet-Printed VO₂-Based Radio-Frequency Switches for Flexible Reconfigurable Components // *Adv Mater Technol*. 2019. Vol. 4, № 1. P. 1–11.
277. Clauws P., Broeckx J., Vennik J. Lattice Vibrations of V₂O₅. Calculation of Normal Vibrations in a Urey-Bradley Force Field // *Physica Status Solidi (B)*. 1985. Vol. 131, № 2. P. 459–473.
278. Valmalette J.C., Gavarrí J.R. High efficiency thermochromic VO₂(R) resulting from the irreversible transformation of VO₂(B) // *Materials Science and Engineering B*. 1998. Vol. 54 B54, № 3. P. 168–173.
279. Botto I.L. et al. IR spectra of VO₂ and V₂O₃ // *Mater Chem Phys*. 1997. Vol. 50. P. 267–270.
280. Ji H. et al. Infrared thermochromic properties of monoclinic VO₂ nanopowders using a malic acid-assisted hydrothermal method for adaptive camouflage // *RSC Adv*. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 7, № 9. P. 5189–5194.
281. Théobald F., Cabala R., Bernard J. Essai sur la structure de VO₂(B) // *J Solid State Chem*. 1976. Vol. 17, № 4. P. 431–438.
282. Daniel M.F. et al. Infrared and Raman study of WO₃ tungsten trioxides and WO₃·xH₂O tungsten trioxide hydrates // *J Solid State Chem*. 1987. Vol. 67, № 2. P. 235–247.
283. Szilágyi I.M. et al. THERMAL STABILITY OF HEXAGONAL TUNGSTEN TRIOXIDE IN AIR // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008. Vol. 94. 499–505 p.
284. Филиппова А.Д. et al. Гидротермальный синтез порошков γ-WO₃ и h-WO₃ в присутствии лимонной кислоты и их фотопротекторные свойства // *Журнал Неорганической Химии*. 2022. Vol. 67, № 6. P. 706–716.
285. Ramana C. v. et al. Structural stability and phase transitions in WO₃ thin films // *Journal of Physical Chemistry B*. 2006. Vol. 110, № 21. P. 10430–10435.
286. Choi S. et al. Tunable resistivity of correlated VO₂(A) and VO₂(B) via tungsten doping // *Sci Rep*. Springer US, 2020. Vol. 10, № 1. P. 1–8.
287. Ureña-Begara F., Crunteanu A., Raskin J.P. Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature // *Appl Surf Sci*. 2017. Vol. 403. P. 717–727.
288. Milošević S. et al. The simple one-step solvothermal synthesis of nanostructured VO₂(B) // *Ceram Int*. 2012. Vol. 38, № 3. P. 2313–2317.
289. Nosikova L.A. et al. Selective Hydrothermal Synthesis of [(CH₃)₂NH₂]V₃O₇, VO₂(D), and V₂O₃ in the Presence of N,N-Dimethylformamide // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 65, № 4. P. 488–494.

290. Teixeira D. et al. Particle size, morphology and phase transitions in hydrothermally produced VO₂(D) // *New Journal of Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 41, № 17. P. 9216–9222.
291. Sathyanarayana D.N., Patel C.C. Studies on oxovanadium (IV) oxalate hydrates // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1965. Vol. 27, № 2. P. 297–302.
292. Sathyanarayana D.N., Patel C.C. Oxalato complexes of oxovanadium (IV) // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1966. Vol. 28, № 10. P. 2277–2283.
293. Gorobtsov P.Y. et al. Microstructure and local electrophysical properties of sol-gel derived (In₂O₃-10%SnO₂)/V₂O₅ films // *Colloids and Interface Science Communications*. Elsevier B.V., 2021. Vol. 43, № March. P. 100452.
294. Meyer J. et al. Electronic structure of Vanadium pentoxide: An efficient hole injector for organic electronic materials // *J Appl Phys*. 2011. Vol. 110, № 3.
295. Shrotriya V. et al. Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells // *Appl Phys Lett*. 2006. Vol. 88, № 7. P. 1–4.
296. Chiang W.T. et al. Increasing the fill factor and power conversion efficiency of polymer photovoltaic cell using V₂O₅/CuPc as a buffer layer // *Jpn J Appl Phys*. 2010. Vol. 49, № 4 PART 2.
297. Deepa M. et al. FTIR investigations of solid precursor materials for sol-gel deposition of WO₃ based electrochromic films // *J Mater Sci*. 2000. Vol. 35, № 21. P. 5313–5318.
298. Dengel A.C. et al. Studies on Transition-metal Peroxo Complexes. Part 7.t Molybdenum(v1) and Tungsten(v1) Carboxylato Peroxo Complexes, and the X-Ray Crystal Structure of K₂ MOO(0,)₂(s 1YC) 1*2H₂O // *Dalton Transactions*. 1987. № 1. P. 17–20.
299. Zhang H. et al. pH- and mol-ratio dependent tungsten(VI)-citrate speciation from aqueous solutions: Syntheses, spectroscopic properties and crystal structures // *Inorganica Chim Acta*. 2003. Vol. 351, № 1. P. 311–318.
300. Li D.M. et al. Synthesis and structural characterization of new tungsten(VI) complexes with polycarboxylate ligands // *J Mol Struct*. 2007. Vol. 832, № 1–3. P. 138–145.
301. Young C.G., Gable R.W., Mackayla M.F. *Chem*. 1990, 29, 1777-1779. 1990. Vol. 1779, № L. P. 1777–1779.
302. Llopis E. et al. Tungsten(VI) complexes with citric acid (H₄cit). Structural characterisation of Na₆[{WO₂(cit)}₂O]·10H₂O // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1993. № 7. P. 1121–1124.
303. Cindri M. et al. Synthesis and structures of ammonium and tetraphenylphosphonium salts of μ-oxo-diaquadioxalatotetraoxodimolybdenum(VI). An interesting example of intramolecular hydrogen bonds within the dimeric anion // *Inorganica Chim Acta*. 2000. Vol. 309, № 1–2. P. 77–81.
304. Han S. et al. Improving performance of organic solar cells using amorphous tungsten oxides as an interfacial buffer layer on transparent anodes // *Org Electron*. Elsevier B.V., 2009. Vol. 10, № 5. P. 791–797.
305. Liu Y. et al. Electrochemical and electrochromic properties of novel nanoporous NiO/V₂O₅ hybrid film // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Elsevier, 2015. Vol. 132. P. 467–475.

306. Alsawafta M. et al. Improved Electrochromic Properties of Vanadium Pentoxide Nanorods Prepared by Thermal Treatment of Sol-Gel Dip-Coated Thin Films // *J Electrochem Soc.* 2015. Vol. 162, № 7. P. H466–H472.
307. Xiong C. et al. Fabrication of silver vanadium oxide and V₂O₅ nanowires for electrochromics // *ACS Nano.* 2008. Vol. 2, № 2. P. 293–301.
308. Wang Y. et al. Preparation of Ag-loaded mesoporous WO₃ and its enhanced NO₂ sensing performance // *Sens Actuators B Chem.* Elsevier, 2016. Vol. 225. P. 544–552.
309. Li T. et al. Synthesis and in-situ noble metal modification of WO₃·0.33H₂O nanorods from a tungsten-containing mineral for enhancing NH₃ sensing performance // *Chinese Chemical Letters.* Elsevier B.V., 2020. Vol. 31, № 8. P. 2037–2040.
310. Mokrushin A.S. et al. Chemoresistive gas-sensitive ZnO/Pt nanocomposites films applied by microplotter printing with increased sensitivity to benzene and hydrogen // *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol.* Elsevier Ltd, 2021. Vol. 271.
311. Ambardekar V., Bandyopadhyay P.P., Majumder S.B. Understanding on the ethanol sensing mechanism of atmospheric plasma sprayed 25 wt. % WO₃-75 wt. % SnO₂ coating // *Sens Actuators B Chem.* Elsevier B.V., 2019. Vol. 290. P. 414–425.
312. McConnell C. et al. Hydrogen Sensors Based on Flexible Carbon Nanotube-Palladium Composite Sheets Integrated with Ripstop Fabric // *ACS Omega.* American Chemical Society, 2020. Vol. 5, № 1. P. 487–497.
313. Ezhilan M., JBB A.J., Balaguru Rayappan J.B. Influence of PVA templates on the synthesis of interconnected and long-winded electrospun V₂O₅ nanowires – Acetone sensor // *Mater Res Bull.* Elsevier Ltd, 2021. Vol. 139, № February. P. 111276.
314. Tadeo I.J., Parasuraman R., Umarji A.M. Highly sensitive and selective ultrasonically nebulized V₂O₅ thin films towards ethanol and NO₂ gas detection // *Sens Actuators B Chem.* Elsevier B.V., 2021. Vol. 337, № March. P. 129811.
315. Cao P.J. et al. Highly ordered mesoporous V₂O₅ nanospheres utilized chemiresistive sensors for selective detection of xylene // *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol.* Elsevier B.V., 2021. Vol. 265, № November 2020. P. 115031.
316. Hien V.X. et al. Synthesis of VO₂ thin films from vanadium powder and determination of room-temperature NH₃ sensing properties // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* Springer US, 2021. Vol. 32, № 10. P. 13803–13812.
317. Kim H.J. et al. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview // *Sens Actuators B Chem.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 192. P. 607–627.
318. Jeong S.Y., Kim J.S., Lee J.H. Rational Design of Semiconductor-Based Chemiresistors and their Libraries for Next-Generation Artificial Olfaction // *Advanced Materials.* 2020. Vol. 2002075. P. 1–47.
319. Vijayakumar Y. et al. V₂O₅ nanofibers: Potential contestant for high performance xylene sensor // *J Alloys Compd.* Elsevier Ltd, 2018. Vol. 731. P. 805–812.
320. Nagaraju P. et al. Effect of vanadium pentoxide concentration in ZnO/V₂O₅ nanostructured composite thin films for toluene detection // *RSC Adv.* Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 9, № 29. P. 16515–16524.
321. Goodacre D. et al. Water adsorption on vanadium oxide thin films in ambient relative humidity // *Journal of Chemical Physics.* AIP Publishing, LLC, 2020. Vol. 152, № 4.

322. Avdeev V.I., Tapilin V.M. Water effect on the electronic structure of active sites of supported vanadium oxide catalyst VO_x/TiO₂(001) // Journal of Physical Chemistry C. 2010. Vol. 114, № 8. P. 3609–3613.
323. jonscher1977.
324. Khan S., Singh K. Effect of MgO on structural, thermal and conducting properties of V_{2-x}Mg_xO_{5-δ} (x = 0.05–0.30) systems // Ceram Int. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 45, № 1. P. 695–701.
325. Khan S., Singh K. Influence of Al³⁺ doping for V⁵⁺ on the structural, optical, thermal and electrical properties of V_{2-x}Al_xO_{5-δ} (x=0–0.20) ceramics // Ceram Int. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 47, № 8. P. 10724–10732.
326. Kang M. et al. Conductivity, carrier density, mobility, Seebeck coefficient, and power factor in V₂O₅ // Thermochem Acta. 2014. Vol. 576. P. 71–74.
327. Schneider K., Dziubaniuk M., Wyrwa J. Impedance Spectroscopy of Vanadium Pentoxide Thin Films // J Electron Mater. Springer New York LLC, 2019. Vol. 48, № 6. P. 4085–4091.