

УДК 543.27

СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ КУБИЧЕСКОГО–РОМБОЭДРИЧЕСКОГО In_2O_3 , ДОПИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ

© 2024 г. М. И. Иким^{1*}, А. Р. Ерофеева¹, Е. Ю. Спиридонова¹,
В. Ф. Громов¹, Г. Н. Герасимов¹, Л. И. Трахтенберг^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: ikimmary1104@gmail.com

Поступила в редакцию 21.02.2024;
после доработки 25.02.2024;
принята в печать 20.03.2024

Исследовано влияние добавок кобальта на фазовый состав, структурные параметры и морфологию оксида индия, содержащего смесь кристаллических фаз. Для получения соответствующих систем использовали гидротермальный метод синтеза. Показано, что в процессе гидротермальной реакции происходит образование смеси фаз гидроксида и оксигидроксида индия, которые, в свою очередь, после термического разложения преобразуются в кубический и ромбоэдрический оксид индия соответственно. В зависимости от концентрации введенного кобальта соотношение между фазами меняется. При концентрации 0.05 ат. % Со преобладает кубическая фаза, а при введении 0.25 ат. % Со — ромбоэдрическая. Увеличение концентрации кобальта приводит к уменьшению размера частиц, а также к увеличению удельной поверхности и пористости композитов. При этом существенного влияния на морфологию полученных систем введение кобальта не оказывает.

Ключевые слова: оксид индия, кубическая фаза, ромбоэдрическая фаза, гидротермальный метод, ионы кобальта.

DOI: 10.31857/S0207401X24120115

1. ВВЕДЕНИЕ

Оксид индия (In_2O_3) является широкозонным полупроводниковым металлоксидом *n*-типа и часто применяется для создания солнечных элементов, ультрафиолетовых фильтров, фотопреобразователей, оптоэлектронных устройств. Наряду с этим In_2O_3 является чувствительным к содержанию в атмосфере как восстановительных, так и окислительных газов, что делает его перспективным материалом для создания высокоэффективных сенсоров кондуктометрического типа [1, 2].

Оксид индия имеет две кристаллические фазы: стабильную кубическую структуру типа биксбиит (*c*- In_2O_3) и метастабильную ромбоэдрическую структуру типа корунд (*rh*- In_2O_3) [3]. В настоящее время исследование оптических, фотоэлектрических и сенсорных свойств оксида индия проводится с *c*- In_2O_3 , в то время как *rh*- In_2O_3 изучается относительно редко из-за жестких условий его синтеза, таких как высокая температура и высокое

давление. В основном смесь фаз или чистый ромбоэдрический оксид индия получают с помощью гидротермального метода [4]. При этом, варьируя параметры синтеза, можно регулировать содержание *rh*- In_2O_3 [5].

Кроме того, допирование оксида индия ионами разной валентности может способствовать изменению его кристаллических фаз. Исследование деградации метиленового синего с помощью In_2O_3 , допированного ионами Er^{3+} , показало, что их введение способствует превращению кубического In_2O_3 в смесь фаз (*c*+*rh*)- In_2O_3 и приводит к его увеличению фотокаталитической активности [6]. Введение La^{3+} в In_2O_3 стабилизирует ромбоэдрическую фазу последнего по отношению к наиболее стабильной кубической полиморфной модификации и улучшает электрокаталитическую активность [7]. С увеличением концентрации Fe чистый *c*- In_2O_3 превращался сначала в смесь фаз *c*- In_2O_3 и *rh*- In_2O_3 , а затем — в чистый *rh*- In_2O_3 . При этом смешанный оксид индия показал самый

высокий отклик на Cl_2 по сравнению с чистым кубическим или ромбоэдрическим In_2O_3 [8].

Таким образом, введение различных легирующих добавок может вызывать фазовые превращения в структуре оксида индия, а также оказывать влияние на различные эксплуатационные свойства. В данной работе различными методами физико-химического анализа исследовано влияние различных концентраций ионов кобальта на изменения соотношения между кубической и ромбоэдрической фазами оксида индия, а также на их структурные характеристики и морфологию.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид индия, а также композиты In_2O_3 , допированные кобальтом, синтезированы гидротермальным методом. В качестве прекурсора для образования оксида индия был выбран нитрат индия $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В процессе синтеза 2 мМ нитрата индия и 18 мМ мочевины растворяли в 80 мл дистиллированной воды. Кроме того, в водный раствор нитрата индия и мочевины добавляли лимонную кислоту. Полученные растворы выдерживали в ультразвуковой бане в течение 1 ч при температуре 30 °С. Далее реакционную смесь переносили в автоклав объемом 100 мл, который нагревали со скоростью 4 °С/мин до температуры 200 °С и выдерживали в течение 3 ч для проведения гидротермальной реакции. После естественного охлаждения автоклава до комнатной температуры образовавшийся осадок отделяли центрифугированием в течение 5 мин со скоростью 4500 об/мин, несколько раз промывали водой и затем сушили при 90 °С. Наконец, полученный продукт отжигали при 500 °С (скорость нагрева — 15 °С/мин) в течение 2 ч.

В качестве прекурсора для образования композитов In_2O_3 , модифицированных различным количеством оксида кобальта, был выбран нитрат кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для синтеза композитов микропипеткой добавляли в вышеуказанную реакционную смесь раствор нитрата кобальта концентрацией 0.05 моль/л в количестве $x = 0.05$ и 0.25 ат. % Co по отношению к атомам In в системе. Далее процедуру синтеза повторяли.

Структурные характеристики оксида индия, а также композитов In_2O_3 , модифицированных различным количеством оксида кобальта, определяли методами рентгеновской дифракции (XRD), прос-

вечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), низкотемпературной адсорбции газа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (XPS). Спектры XRD записывали с помощью рентгеновского дифрактометра Smartlab SE производства компании Rigaku (USA) с использованием $\text{Cu}(K_\alpha)$ -излучения с длиной волны $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

Средний размер наночастиц определяли по данным XRD согласно формуле Дебая—Шеррера: $D = 0.9\lambda/(\beta \cos\theta)$, где λ — длина волны рентгеновского излучения, β — полуширина пика, θ — дифракционный угол, соответствующий данному пику. Определение удельной площади поверхности и распределения пор композитов по размерам (микропоры и мезопоры) проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе NOVA Series 1200e Quantachrome (USA).

Морфологию частиц в композитах и распределение ионов металлов между компонентами композита определяли методами ТЕМ, EDX на приборе Tecnai Osiris фирмы FEI (Netherlands), снабженном системой энергодисперсионного анализа. Спектры XPS, характеризующие электронную структуру ионов металлов на поверхности наночастиц в композите, записывали на спектрометре EA15 System производства компании Prevac (Poland) с использованием в качестве источника возбуждения $\text{Mg}(K_\alpha)$ -излучения (1253.6 эВ). Энергия связи $\text{C}(1s)$ -пика при 284.7 эВ была использована в качестве стандарта при определении энергий связи электронов в композитах.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическую структуру полученных материалов определяли методом XRD. На спектрах XRD как чистого In_2O_3 , так и композитов, содержащих 0.05 и 0.25 ат. % кобальта, наблюдаются пики и от основной кубической фазы $\text{c-In}_2\text{O}_3$, и от метастабильной ромбоэдрической фазы $\text{rh-In}_2\text{O}_3$ (рис. 1а). В спектрах XRD промежуточных продуктов, получаемых в ходе гидротермальной обработки, наряду с пиками от гидроксида индия $\text{In}(\text{OH})_3$, присутствуют пики от оксигидроксида InOOH . На спектрах XRD всех композитов и их предшественников не было обнаружено примесных фаз, соответствующих кобальту или его соединениям. Это указывает на то, что ионы кобальта внедряются в структуру оксида индия уже на стадии гидротермальной обработки и образуют твердый раствор.

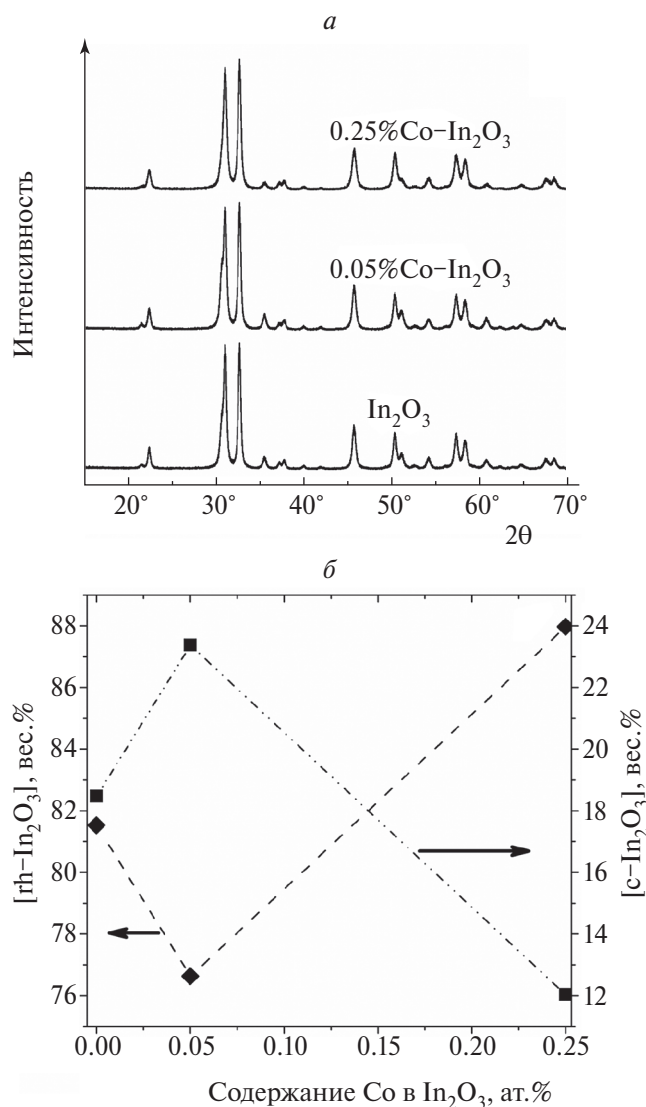


Рис. 1. Обзорные спектры XRD оксида индия и композита $\text{Co-In}_2\text{O}_3$ (а). Зависимость содержания $\text{rh-In}_2\text{O}_3$ и $\text{c-In}_2\text{O}_3$ в образцах от концентрации Co в In_2O_3 (б).

Добавление кобальта в смесь фаз $\text{rh-In}_2\text{O}_3$ и $\text{c-In}_2\text{O}_3$ в зависимости от его концентрации влияет на соотношение между фазами. Так, добавка 0.05 ат. % Co приводит к увеличению содержания в композите кубической фазы оксида индия на 4.5%. Добавка же 0.25 ат. % кобальта, наоборот, вызывает увеличение ромбоэдрической фазы In_2O_3 на 3.5% (рис. 1б). Ранее было показано, что соотношение ромбоэдрической и кубической фаз оксида индия можно контролировать путем изменения концентрации оксида цинка в структурах, синтезированных гидротермальным методом [9]. Вместе с тем наблюдается обратная картина для InOOH и In(OH)_3 , которые формируются в результате гидротермальной реакции. Отметим, что InOOH получается в результате дегидратации In(OH)_3 , образующегося при гидро-

лизе ионов In^{3+} [10]. Сообщалось, что разложение именно In(OH)_3 приводит к формированию $\text{c-In}_2\text{O}_3$, в то время как $\text{rh-In}_2\text{O}_3$ образуется при разложении InOOH [11]. Можно предположить, что в нашем случае в процессе отжига порошков-предшественников происходит фазовое превращение из метастабильной ромбоэдрической фазы в стабильную кубическую, и наоборот, что предполагает определенную степень перекристаллизации, зависящую от концентрации кобальта.

Параметры структуры, расчетные по данным XRD синтезированных систем приведены в табл. 1. Добавление кобальта в смесь фаз $\text{rh-In}_2\text{O}_3$ и $\text{c-In}_2\text{O}_3$ влияет не только на их соотношение, но и на параметр решетки. Так, при содержании 0.05% Co параметр решетки ромбоэдрического оксида индия уменьшается, а кубического увеличивается, в то время как при допировании 0.25% Co наблюдается обратное. Поскольку ионные радиусы Co^{2+} (0.74 Å) и Co^{3+} (0.63 Å) меньше, чем у In^{3+} (0.8 Å), то как только более крупные ионы In^{3+} будут частично замещены ионами Co^{2+} или Co^{3+} меньшего размера, кристаллическая решетка In_2O_3 сожмется. Следует отметить, что в зависимости от концентрации кобальта в композитах происходит сокращение или решетки $\text{rh-In}_2\text{O}_3$, или решетки $\text{c-In}_2\text{O}_3$. Это коррелирует с данными по изменению соотношения между этими фазами.

Размер наночастиц $\text{rh-In}_2\text{O}_3$ и $\text{c-In}_2\text{O}_3$ в композитах оценивали с использованием уравнения Дебая–Шеррера по ширине пика на его полувысоте. Ширина пиков кристаллитов взаимосвязана с их размером. По данным рентгеноструктурного анализа наблюдается уширение пиков при добавлении кобальта в In_2O_3 вследствие изменения деформации кристалла. Средний размер наночастиц как кубического, так и ромбоэдрического оксида индия уменьшался с увеличением концентрации кобальта в композите (см. табл. 1). Уменьшение размера кристаллитов связано с искажением решетки оксида индия в результате внедрения кобальта, что приводит к уменьшению зародышеобразования. Это согласуется с нашими предыдущими исследованиями, проведенными для In_2O_3 , допированного ионами Ce [12].

Морфологию и микроструктуру наночастиц оксида индия и композитов на его основе исследовали методом ТЕМ. Пространственное распределение атомов In , O и Co было определено с помощью EDX-картирования соответствующих

Таблица 1. Структурные параметры образцов чистого оксида индия и композитов Co–In₂O₃, определенные методами XRD, BET, BJH и XPS

Параметр	Значение параметра		
	In ₂ O ₃	0.05%Co–In ₂ O ₃	0.25%Co–In ₂ O ₃
Метод XRD			
Параметр решетки rh-In ₂ O ₃ $a = b; c, \text{\AA}$	5.48276; 14.50418	5.48013; 14.50091	5.48641; 14.50492
Параметр решетки c-In ₂ O ₃ $a = b = c, \text{\AA}$	10.11211	10.11335	10.09700
Размер частиц rh-In ₂ O ₃ , нм	24.3	22.2	19.5
Размер частиц c-In ₂ O ₃ , нм	19.4	17.1	15.7
Методы BET, BJH			
Площадь удельной поверхности, м ² /г	23.3	24.8	25.3
Объем мезопор, см ³ /г	0.103	0.111	0.131
Размер мезопор, нм	13.9	14.1	14.3
Метод XPS			
Содержание O _L , %	33.45	35.28	41.69
Содержание O _V , %	32.74	33.3	24.89
Содержание O _C , %	33.81	31.42	33.42

элементов в композитах. Синтезированные системы представляют собой сферические структуры размером до 150 нм, образованные наночастицами размером 10–25 нм. При этом добавление Co не оказывает заметного влияния на морфологию. EDX-картирование показало, что в композитах, помимо элементов In и O, также был идентифицирован Co с равномерной дисперсией, что подтверждается данными XRD.

Для анализа величины удельной площади поверхности и пористости синтезированных образцов были проведены эксперименты по адсорбции–десорбции азота при температуре 77 К. Изотермы адсорбции–десорбции образцов, независимо от содержания кобальта, имеют форму IV типа с петлей гистерезиса H3 согласно классификации IUPAC [13], что указывает на мезопористую природу синтезированных систем. Площадь поверхности, рассчитанная по методу BET в диапазоне значений относительных давлений 0.05–0.30, составляла 23–25 м²/г (табл. 1). Композиты имеют большую удельную площадь поверхности, чем чистый оксид индия, а следовательно, введение кобальта эффективно ее увеличивает. Это может способствовать улучшению газочувствительных характеристик за счет большего числа активных центров для адсорбции кислорода и целевого газа.

Для изучения мезопористой структуры образцов использовали метод BJH для десорбционной ветви изотермы в диапазоне значений относительных давлений от 0.35 до 0.98, т.е. для пор диаметром более 3 нм. В синтезированных системах преобла-

дают поры большего диаметра, ~14 нм, однако присутствуют также поры диаметром 3.5 нм, хотя и в небольшом количестве. Можно предположить, что поры диаметром 3.5 нм соответствуют размерам пор внутри частиц, а поры диаметром 14 нм располагаются между наночастицами. Введение кобальта также приводит к некоторому увеличению объема пор и их размера (табл. 1).

Для определения состава, валентных состояний поверхностных элементов и содержания активных кислородных центров был проведен анализ образцов методом XPS. В обзорных спектрах наблюдаются характерные пики In, O, C без каких-либо других примесных элементов, что указывает на высокую чистоту синтезированных образцов.

В композитах, содержащих Co, регистрируются пики Co, интенсивность которых заметно слабее, чем у других элементов из-за низкого содержания кобальта в композитах, что хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Энергия связи Co(2p) указывает на присутствие двухвалентного кобальта Co²⁺ в матрице In₂O₃. В C(1s) можно разложить на три пика – при энергии связи 285, 286.6 и 288.8 эВ. Наиболее интенсивный пик при 285 эВ, соответствующий C–C, связан с внешним загрязнением. Пики при энергии связи 286.6 и 288.8 эВ можно отнести к комбинации C и O на поверхности образцов с образованием карбонильных групп C–O и O–C=O.

В спектрах высокого разрешения In(3d) наблюдаются два интенсивных пика при энергии связи 444 и 451.5 эВ, соответствующие In(3d_{5/2})

и $\text{In}(3d3/2)$, что указывает на валентное состояние In^{+3} . В образцах, содержащих кобальт, энергии связи электронов $\text{In}(3d)$ смещаются в положение с более низкой энергией связи по сравнению с In_2O_3 . Наблюдаемые сдвиги энергии в пике $\text{In}(3d)$ также указывают на внедрение кобальта в структуру оксида индия.

Химическое состояние кислорода имеет большое значение для сенсорных характеристик, поэтому также были проанализированы XPS $\text{O}(1s)$. Асимметричный пик $\text{O}(1s)$ можно разделить на несколько пиков, которые характерны для трех форм кислорода: решеточный кислород (O_L), кислородные вакансии (O_V) и хемосорбированный кислород (O_C) (см. табл. 1). Кислородная форма O_L относится к ионам O^{2-} в кристаллической структуре, O_V связан с областью дефицита кислорода в матрице и играет важную роль для оценки газочувствительных характеристик, а O_C — с различными адсорбированными формами кислорода на поверхности образца. Пик при энергии связи 529 эВ относится к O_L , пик при 530 эВ — к O_V , а пик в области 531.9–534 эВ — к O_C . По сравнению с чистым оксидом индия, содержащим смесь фаз, введение 0.05% Со приводит к некоторому увеличению содержания кислородных вакансий, а введение 0.25% — к его сильному падению. Вместе с тем, независимо от концентрации кобальта, содержание хемосорбированных форм кислорода уменьшается.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидротермальным методом синтезирован структурированный на наноуровне чистый оксид индия, состоящий из кубической и ромбоэдрической фаз, а также его модификации с различными концентрациями кобальта. Методом рентгенофазового анализа обнаружено, что в системах, содержащих кобальт, отсутствуют пики, характеризующие соединения кобальта, что свидетельствует о его внедрении в кристаллические решетки оксида индия. Показано, что концентрация добавленного кобальта оказывает значительное влияние на фазовый состав оксида индия. Так, добавка 0.05 ат.% Со приводит к увеличению содержания в композите кубической фазы оксида индия, а добавка 0.25 ат.% Со вызывает увеличение ромбоэдрической фазы In_2O_3 .

Отметим, что рост концентрации кобальта приводит к уменьшению размера наночастиц оксида индия независимо от типа его кристаллической

структуры. Изучение удельной площади поверхности и пористости образцов показало, что допированные системы имеют большую удельную площадь поверхности, объем и размер пор по сравнению с недопированным образцом. В свою очередь, метод просвечивающей электронной микроскопии продемонстрировал, что допирование оксида индия кобальтом мало влияет на морфологию частиц в образцах.

Исследование структурных свойств синтезированных образцов, выполненное в данной работе, показало, что в зависимости от концентрации допанта стабилизируется либо кубическая, либо ромбоэдрическая фаза в оксиде индия. При этом содержание кислородных вакансий, являющихся активными центрами, необходимыми для протекания реакций на поверхности материала, при $[\text{Co}] = 0.05$ ат.% увеличивается, а при $[\text{Co}] = 0.25\%$ — уменьшается. Это может приводить к различию сенсорных характеристик исследуемых систем.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00010; <https://rscf.ru/project/22-79-00010/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ikim M.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. // Intern. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 1570.
2. Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 87.
3. Cao E., Wu L., Zhang Y. et al. // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 613. P. 156045.
4. Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 12. С. 79.
5. Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 71.
6. Lemos S.C., Romeiro F.C., de Paula L.F. et al. // J. Sol. State Chem. 2017. V. 249. P. 58.
7. Lemos S.C., Nossol E., Ferrari J.L. // Inorg. Chem. 2019. V. 58(17). P. 11738.
8. Li P., Cai C., Cheng T., Huang Y. // RSC Adv. 2017. V. 7(80). P. 50760.
9. Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2024. Т. 43. № 1. С. 102.
10. Chen C., Chen D., Jiao X., Wang C. // Chem. Comm. 2006. V. 44. P. 4632.
11. Chen F., Yang M., Wang X. et al. // Sens. Actuators B: Chem. 2019. V. 290. P. 459.
12. Ikim M.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. // Nano Mat. Sci. 2023.
13. Sing K.S. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57(4). P. 603.

STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF COBALT DOPED CUBIC–RHOMBOHEDRAL In_2O_3

M. I. Ikim^{1*}, A. R. Erofeeva¹, E. Yu. Spiridonova¹, V. F. Gromov¹,
G. N. Gerasimov¹, L. I. Trakhtenberg^{1,2}

¹*Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

*E-mail: ikimmary1104@gmail.com

The influence of cobalt additives on the phase composition, structural parameters, and morphology of indium oxide containing a mixture of crystalline phases has been studied. The hydrothermal synthesis method was used to obtain the corresponding systems. It has been shown that during the hydrothermal reaction, a mixture of phases of indium hydroxide and oxihydroxide is formed, which, in turn, after thermal decomposition, transform into cubic and rhombohedral indium oxide, respectively. Depending on the concentration of the introduced cobalt, the ratio between the phases changes. At a concentration of 0.05 at.% Co, the cubic phase prevails, while at an introduction of 0.25 at.% the rhombohedral compared to the undoped sample. An increase in the concentration of cobalt leads to a decrease in the particle size, as well as an increase in the specific surface area and porosity of the composites. At the same time, the introduction of cobalt does not significantly affect the morphology of the resulting systems.

Keywords: indium oxide, cubic phase, rhombohedral phase, hydrothermal method, cobalt ions.

REFERENCES

1. M.I. Ikim, G.N. Gerasimov, V.F. Gromov, O.J. Ilegbusi, L.I. Trakhtenberg. *Int. J. Mol. Sci.* **24**, 1570 (2023).
2. L.I. Trakhtenberg. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **17**, 600 (2023).
3. E. Cao, L. Wu, Y. Zhang, L. Sun, Z. Yu, Z. Nie. *Appl. Surf. Sci.* **613**, 156045 (2023).
4. M.I. Ikim, E.Y. Spiridonova, V.F. Gromov, G.N. Gerasimov, L.I. Trakhtenberg. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 1180 (2022).
5. M.I. Ikim, E.Y. Spiridonova, V.F. Gromov, G.N. Gerasimov, L.I. Trakhtenberg. *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 774 (2023).
6. S.C. Lemos, F.C. Romeiro, L.F. de Paula, R.F. Gonçalves, A.P. de Moura, M.M. Ferrer, R.C. Lima. *J. Solid State Chem.* **249**, 58 (2017).
7. S.C. Lemos, E. Nossol, J.L. Ferrari, E.O. Gomes, J. Andres, L. Gracia, R. C. Lima. *Inorg. Chem.* **58**, 11738 (2019).
8. P. Li, C. Cai, T. Cheng, Y. Huang. *RSC Adv.* **7**, 50760 (2017).
9. M.I. Ikim, E.Y. Spiridonova, V.F. Gromov, G.N. Gerasimov, L.I. Trakhtenberg. *Russ. J. Phys. Chem. B* **18**, 283 (2024).
10. C. Chen, D. Chen, X. Jiao, C. Wang. *Chem. Comm.* **44**, 4632 (2006).
11. F. Chen, M. Yang, X. Wang, Y. Song, L. Guo, N. Xie, G. Lu. *Sens. Actuators B: Chem.* **290**, 459 (2019).
12. M.I. Ikim, G.N. Gerasimov, V.F. Gromov, O.J. Ilegbusi, L.I. Trakhtenberg. *Nano Materials Sci.* (2023).
13. K.S. Sing. *Pure Appl. Chem.* **57**, 603 (1985).