

Nghiên cứu chế tạo vật liệu VO₂ cấu trúc micro/nano bằng phương pháp thủy nhiệt

Synthesis of Micro/Nano VO₂ Structure by Hydrothermal Method

Nguyễn Thế Mạnh, Dương Hồng Quân, Cao Xuân Thương, Phạm Hùng Vương*

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội – Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 06-01-2019; chấp nhận đăng: 27-9-2019

Tóm tắt

Vật liệu vanadi dioxit được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Trong đó C₂H₂O₄ đóng vai trò là chất khử, khử V⁵⁺ xuống V⁴⁺ từ tiền chất V₂O₅. Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến cấu trúc và hình thái bề mặt của vật liệu VO₂ thu được sau quá trình thủy nhiệt như thời gian thủy nhiệt (6 h – 24 h), nồng độ tiền chất V₂O₅ tham gia phản ứng (0,1 M – 0,4 M) và tỷ lệ số mol tiền chất V₂O₅/C₂H₂O₄ (1:2,4; 1:3, 1:4). Cấu trúc và pha của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Hình thái bề mặt và kích thước của vật liệu được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM). Các vật liệu VO₂ chế tạo ra có sự thay đổi về kích thước và hình thái bề mặt. Khi tỷ lệ số mol tiền chất V₂O₅/C₂H₂O₄ là 1:2,4 thu được vật liệu VO₂ dạng thanh nano, khi tăng tỷ lệ lên 1:3 thu được dạng sáu cánh (micro rotor) và khi tỷ lệ là 1:4 thu được VO₂ dạng tấm. Ngoài ra các cánh của dạng micro rotor trở nên sắc nét và bằng phẳng hơn khi tăng thời gian thủy nhiệt từ 6 đến 24 h. Trên cơ sở đó đưa ra phương pháp chế tạo vật liệu VO₂ có các cấu trúc và hình thái bề mặt khác nhau bổ sung vào các kết quả nghiên cứu cơ bản về vật liệu.

Từ khóa: Thủy nhiệt, micro rotor, vanadi dioxit.

Abstract

Vanadium dioxide was synthesized successfully by hydrothermal method. C₂H₂O₄ was played as reducing agent for reducing V⁵⁺ to V⁴⁺ from V₂O₅ precursor. In this article, we have studied the effect of hydrothermal time (6h-24h), V₂O₅ concentration (0,1 M – 0,4 M) and ratio of V₂O₅/C₂H₂O₄ (1:2,4; 1:3, 1:4) to the structure and morphology of VO₂. Phase formation of VO₂ was analyzed by X-ray diffraction. Morphology and size of micro/nano structures were examined by FE-SEM. The synthesized VO₂ structures were showed variation in particle size and morphology. VO₂ nanorods, micro rotor and nanoplate were observed when ratio of V₂O₅/C₂H₂O₄ was 1:2,4, 1:3 and 1:4, respectively. Moreover, the surface of micro rotor became well-defined morphology with increasing hydrothermal time from 6h to 24h. This research showed the way to control the structure and morphology of VO₂ which was useful for VO₂ research area.

Keywords: hydrothermal; micro rotor, vanadium oxide

1. Giới thiệu

Vanadi oxit (VO₂) là một trong những oxit có sự đa dạng về pha cấu trúc như: pha tetragonal-rutile VO₂ (R) [1], monoclinic-rutile VO₂ (M) [2], tetragonal VO₂ (A) [3,4], monoclinic VO₂ (B) [5,6] và pha monoclinic VO₂ (D) [7]. Các pha này tương ứng với các hằng số mạng trong bảng 1 [8]. Mỗi pha được đặc trưng bởi các tính chất cơ, nhiệt, điện, quang khác nhau. Màng mỏng VO₂ (M) có bề rộng vùng cấm ~ 3 eV là một loại bán dẫn loại p, nhưng khi ở nhiệt độ 68 °C pha VO₂ (M) chuyển thành pha VO₂ (R) có bề rộng vùng cấm ~ 0,5 eV có tính chất như kim loại [9]. Sự chuyển pha này được gọi với một thuật ngữ chuyển pha bán dẫn – kim loại, tác động mạnh lên

tính chất quang của vật liệu nên được ứng dụng làm bộ chuyển đổi quang – điện. Nhiệt độ chuyển pha T_c = 68 °C rất gần với nhiệt độ môi trường, do vậy VO₂ (M) được ứng dụng chế tạo cửa sổ thông minh cản tia hồng ngoại khi nhiệt độ ngoài trời tăng cao. Vật liệu VO₂ (B) có thể bắt cặp với các ion Li⁺ tạo thành cấu trúc giả bên Li_xVO₂ [10], khi đổi chiều phân cực của điện trường các ion Li⁺ bị hút ra và trả lại cấu trúc VO₂ ban đầu, do đó được ứng dụng làm điện cực trong pin Li-ions. Vật liệu VO₂ (D) [7] có cấu trúc bề mặt xốp, diện tích bề mặt riêng lớn nên được nghiên cứu ứng dụng hấp phụ các chất màu và một số kim loại nặng trong công nghệ xử lý môi trường. Vật liệu VO₂ đã được các nhà khoa học tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau. Chủ yếu là phương pháp phun xạ, phương pháp sol-gel và phương pháp thủy nhiệt [11-14]. Trong đó phương pháp thủy nhiệt được cho là phương pháp được các nhà nghiên cứu quan

* Địa chỉ liên hệ: Tel: (+84) 936386293
Email: vuong.phamhung@hust.edu.vn

tâm do vật liệu chế tạo được bằng phương pháp này có chất lượng tinh thể tốt, kích thước và hình thái dễ kiểm soát với chi phí đầu tư thiết bị đơn giản và kinh tế [15]. Phương pháp thủy nhiệt có thể tạo ra đa dạng các hình thái bề mặt như dạng que, vòng nhẫn, cầu, tấm, thanh do bởi các đặc trưng trong quá trình hình thành tinh thể.

Phương pháp thủy nhiệt có thể tạo ra hầu hết các pha VO₂ (M), VO₂ (A), VO₂ (D), VO₂ (B). Các pha này có thể chuyển đổi lẫn nhau thông qua quá trình xử lý nhiệt [16,17]. Pha VO₂ (B) là một pha ổn định và tồn tại trong tự nhiên. Trong quá trình thủy nhiệt VO₂ (B) được hình thành và ảnh hưởng bởi các chất khử sử dụng trong quá trình chế tạo như axit formic [18], axit oxalic [19], ethylene glycol [20], và butanol [21]. Các sản phẩm cuối có hình dạng hạt, que, tổ ong, dạng lông nhím, dạng cầu được đặc trưng bởi các tính chất quang, nhiệt, điện khác nhau.

Trong nghiên cứu này, bằng việc sử dụng tiền chất V₂O₅ và C₂H₂O₄ chế tạo VO₂ (B) trong môi trường axit và không sử dụng chất hoạt động bề mặt. Quá trình chế tạo được khảo sát ở thời gian thủy nhiệt khác nhau, nồng độ và tỷ lệ tiền chất phản ứng. Kết quả cho thấy một số hình thái dạng thanh, tấm và dạng sáu cạnh (micro roto) đã được chế tạo thành công. Từ các kết quả này chúng tôi đưa ra các thông số thích hợp cho việc chế tạo các hình thái bề mặt khác nhau.

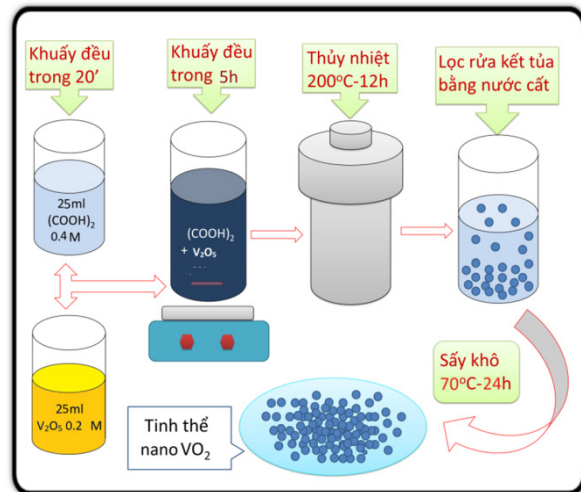
Bảng 1. Thông số hằng số mạng của từng pha vật liệu VO₂ [8].

VO ₂	Cấu Trúc Tinh Thể	Hằng số mạng tinh thể			
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
VO ₂ (A)	Tetragonal	8,43	8,43	7,68	
VO ₂ (B)	Monoclinic	12,03	3,69	6,42	106,6
VO ₂ (M1)	Monoclinic	5,38	4,52	5,47	122,6
VO ₂ (R)	Tetragonal	4,55	4,55	2,86	

2. Thực nghiệm

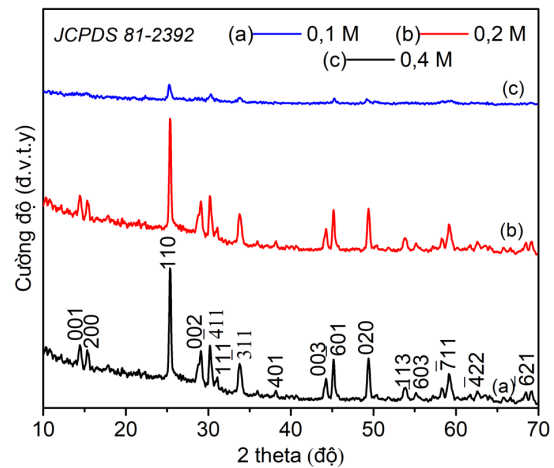
Vật liệu VO₂ được tổng hợp từ tiền chất vanadi pentoxit, V₂O₅ (99.99 %, Sigma-Aldrich) và axit oxalic, C₂H₂O₄.2H₂O (99.99, Sigma-Aldrich). Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến cấu trúc và hình thái bề mặt của vật liệu VO₂ thu được sau quá trình thủy nhiệt như nồng độ tiền chất V₂O₅ tham gia phản ứng (0,1 M – 0,4 M), tỷ lệ số mol tiền chất V₂O₅/C₂H₂O₄ (1:2,4; 1:3, 1:4) và thời gian thủy nhiệt (6 h – 24 h). Khuấy trộn hỗn hợp bằng máy khuấy từ với tốc độ ổn định và theo dõi màu dung dịch chuyển từ vàng sang màu xanh đậm trong thời gian 5 h. Dung dịch thu được cho vào bình Teflon và thủy nhiệt ở 200 °C trong các khoảng

thời gian khác nhau, sau đó bình Teflon để nguội tới nhiệt độ phòng. Lọc kết tủa khỏi dung dịch và rửa nhiều lần bằng nước cất, cồn và axeton. Kết tủa thu được sấy khô ở 70 °C trong thời gian 24 h, bột có màu xanh đen thu được là tinh thể VO₂ (hình 1). Vật liệu VO₂ sau khi thu được tiến hành xác định hình thái bề mặt, kích thước bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM-JEOL JSM-7600F). Xác định pha cấu trúc bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD-D8 Advance). Đo phổ huỳnh quang (PL) được thực hiện bằng thiết bị quang phổ kế NANO LOG (Horiba, Mỹ) trang bị đèn tản nhiệt 450 W Xe sử dụng bộ đơn sắc kích thích kép.

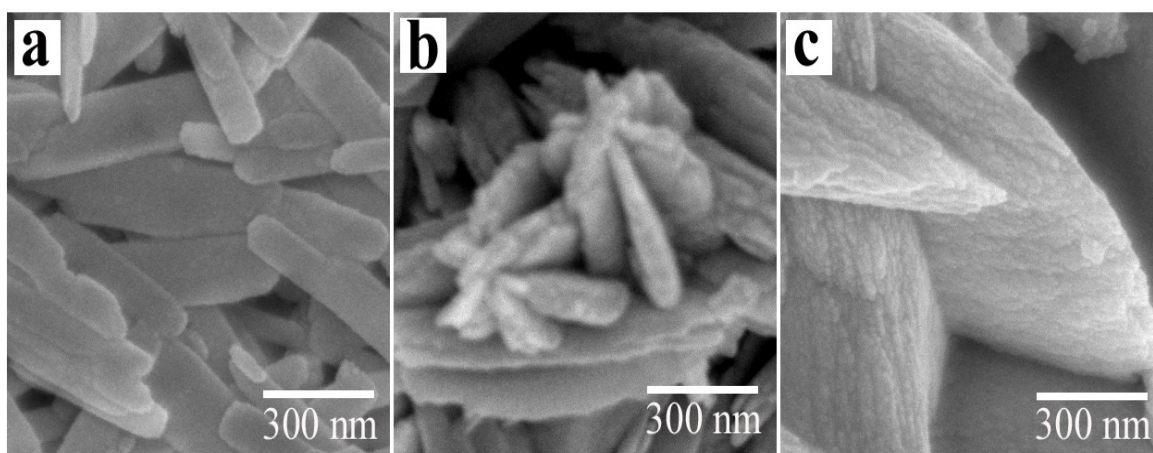


Hình 1. Quy trình chế tạo vật liệu nano VO₂ bằng phương pháp thủy nhiệt.

3. Kết quả và thảo luận



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu VO₂ được chế tạo từ tiền chất V₂O₅ và C₂H₂O₄ tỉ lệ mol là 1:3; thủy nhiệt ở 200 °C-12 h; khảo sát ở các nồng độ V₂O₅ lần lượt là 0,1 M (a), 0,2 M (b), và 0,4 M (c).



Hình 3. Ảnh SEM vật liệu VO₂ khảo sát theo sự thay đổi tỉ lệ số mol các tiền chất phản ứng V₂O₅/C₂H₂O₄ lần lượt là (1:2,4), (1:3), (1:4) tương ứng với các hình (a), (b),(c.) Thủy nhiệt ở 200 °C – 12 h.

Để xác định cấu trúc, chất lượng tinh thể, thành phần pha trong vật liệu, chúng tôi tiến hành phân tích gián tiếp nhiễu xạ tia X của các mẫu. Hình 2 (a,b,c) VO₂ được chế tạo từ V₂O₅ và C₂H₂O₄ tỉ lệ mol là 1:3; thủy nhiệt ở 200 °C-12 h; khảo sát ở các nồng độ V₂O₅ lần lượt là 0,1 M, 0,2 M, 0,4 M. Dễ dàng quan sát được trên phổ XRD tồn tại các đỉnh nhiễu xạ sắc nét tại góc 2θ ~ 15,6° 25,4° 29,1° 45,1° 49,4° 59,2° tương ứng với các mặt tinh thể (200) (110) (002) ($\bar{5}$ 01) (020) ($\bar{7}$ 11) như trên hình 2a. Các đỉnh nhiễu xạ này đều đặc trưng cho vật liệu VO₂ (B) có cấu trúc đơn tà (theo thẻ chuẩn số hiệu 81-2392).

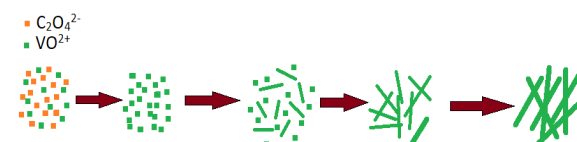
Các mẫu VO₂ được chế tạo từ V₂O₅ nồng độ thấp 0,1; 0,2 M (hình 2 a,b) cho các đỉnh nhiễu xạ sắc nét. Khi nâng nồng độ V₂O₅ lên 0,4 M (hình 2c) ta thu được các đỉnh nhiễu xạ với cường độ yếu hơn hẳn. Kết quả này chỉ ra rằng sự hình thành vật liệu VO₂ chịu ảnh hưởng mạnh khi thay đổi nồng độ tiền chất phản ứng.

3.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ tiền chất V₂O₅/C₂H₂O₄

Khi thay đổi tỉ lệ số mol tiền chất V₂O₅/C₂H₂O₄ tạo ra nhiều hình thái bề mặt khác nhau (hình 3). Khi tỷ lệ là 1:2,4 hình thái tạo ra là các thanh nano VO₂ với đường kính trung bình là 100 nm, chiều dài trung bình 600 nm. Khi tỷ lệ giảm xuống 1:3 (hình 3b) các cấu trúc sáu cánh (micro rotor) hình thành [22], cấu trúc này được cấu tạo bởi 6 tấm đối xứng nhau và cách đều một góc ~ 60°, đường kính trung bình 400 nm và chiều dài trung bình 1 μm. Tiếp tục giảm tỷ lệ xuống còn 1:4 (hình 3c) hình thành các cấu trúc dạng thoi (micro spindle) kết đám vào nhau với đường kính trung bình 500 nm và chiều dài trung bình 1,3 μm.

Sự hình thành cấu trúc dạng thanh nano được giải thích theo cơ chế ion, do sự tương tác của các ion C₂O₄²⁻ và VO²⁺ với nhau dưới điều kiện của áp suất và nhiệt độ thích hợp. Đầu tiên các mầm tinh thể VO₂

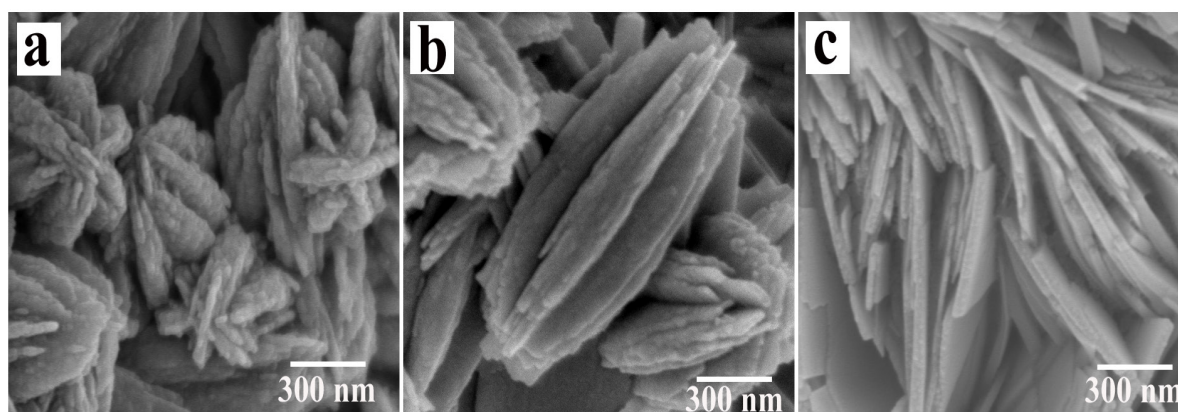
sẽ được hình thành, sau đó dưới điều kiện nhiệt độ và áp suất thích hợp các mầm này sáp nhập lại với nhau để hình thành cấu trúc VO₂ dạng thanh nano VO₂ (hình 4).



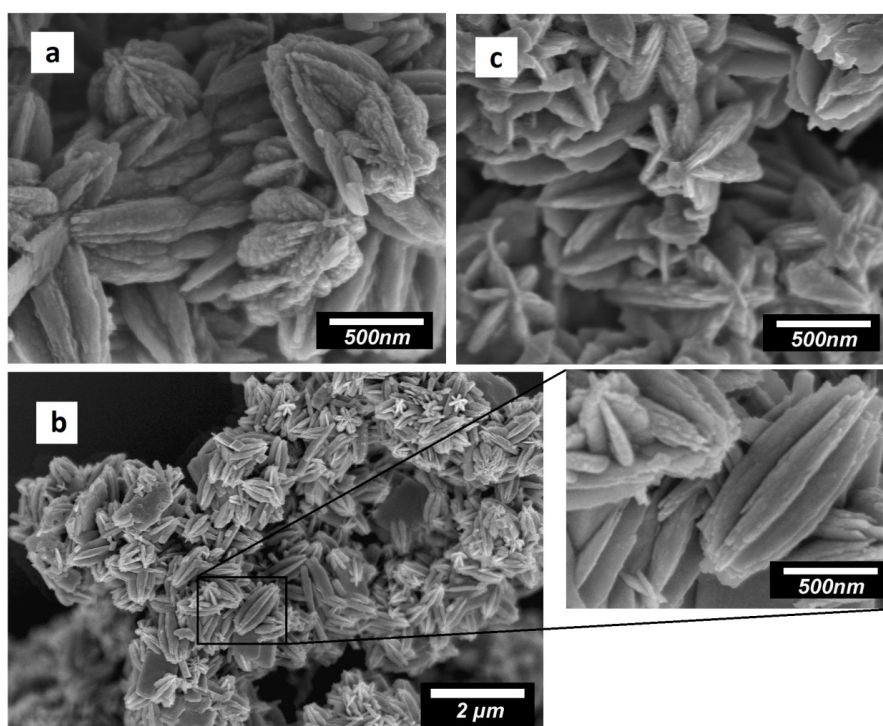
Hình 4: Minh họa quá trình hình thành thanh nano VO₂.

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ V₂O₅

Khi đã biết được tỉ lệ V₂O₅/C₂H₂O₄ là 1:3 tạo ra được dạng cấu trúc sáu cánh đặc biệt. Một số các điều kiện về nồng độ V₂O₅ khác nhau được khảo sát (hình 5). Các cấu trúc có sự thay đổi rõ rệt về độ mấp mô trên bề mặt. Đối với nồng độ 0,1 M cấu trúc sáu cánh được hình thành, các cạnh gồ ghề, không sắc nét, đường kính trung bình 350 nm, chiều dài trung bình 1,2 μm (hình 5a). Khi tăng nồng độ V₂O₅ lên 0,2 M kích thước của các cấu trúc nhỏ hơn, do mật độ các phân tử lớn hơn nên quá trình tạo mầm tăng, dẫn đến kích thước mầm và kích thước tinh thể VO₂ giảm (với đường kính hạt trung bình 300 nm), chiều dài trung bình 1,1 μm (hình 5b). Nồng độ V₂O₅ tiếp tục tăng lên 0,4 M, các cấu trúc sáu cánh bị thay thế bởi cấu trúc dạng tấm với kích thước không đồng nhất (hình 5c). Do vậy dựa vào việc thay đổi nồng độ các tiền chất ban đầu ta có thể kiểm soát được hình thái bề mặt của sản phẩm sau quá trình thủy nhiệt.



Hình 5. Ảnh SEM vật liệu VO₂ cấu trúc sáu cánh khi thay đổi nồng độ V₂O₅ tại 0,1 M ; 0,2 M; 0,4 M tương ứng lần lượt hình (a), (b), (c) thủy nhiệt ở 200°C - 12h.



Hình 6. Ảnh SEM vật liệu VO₂ cấu trúc sáu cánh (micro rotor) khi thay đổi thời gian thủy nhiệt ở 6h, 12 h, 24 h tương ứng lần lượt hình (a), (b), (c) với nồng độ V₂O₅ 0,2 M – thủy nhiệt 200 °C.

3.3. Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt

Khi khảo sát thời gian thủy nhiệt (6 h – 24 h) mẫu VO₂ sáu cánh chế tạo từ V₂O₅ (0,2 M) tỷ lệ mol tiền chất V₂O₅/C₂H₂O₄ là 1:3, thủy nhiệt ở 200 °C. Bột thu được đem phân tích hình thái bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) (hình 6). Thời gian thủy nhiệt ngắn 6 h các cấu trúc sáu cánh được tạo ra gần như hình bầu dục có các rãnh khoét, bề mặt xốp với đường kính trung bình 300 nm, chiều dài trung bình 1,1 μm. Khi thời gian thủy nhiệt tăng lên 12 h các cánh thể hiện rõ, độ gồ ghề giảm. Tiếp tục tăng thời gian thủy nhiệt đến 24 h, nhận thấy các cánh của

cấu trúc micro rotor mỏng, sắc nét, độ gồ ghề thấp. Điều này chứng tỏ thời gian thủy nhiệt ảnh hưởng rất mạnh đến hình thái bề mặt của vật liệu.

Ban đầu các ion tương tác với nhau theo phản ứng oxi hóa khử (phương trình 1-4) tạo thành mầm tinh thể và phát triển tạo nên cấu trúc hình bầu dục có 6 rãnh khoét, bề mặt gồ ghề. Tiếp tục tăng thời gian thủy nhiệt các phân tử liên kết yếu ở các rãnh gồ ghề tách ra và theo thời gian tạo thành các cấu trúc sáu cánh (cách đều một góc 60°) sắc nét, độ xốp trên bề mặt giảm. Kết quả nghiên cứu này cũng trùng khớp với kết quả nghiên cứu và cơ chế hình thành cấu trúc

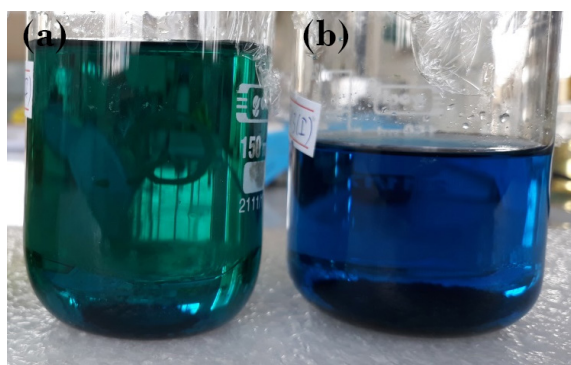
micro/nano VO₂ như trong nghiên cứu của Liqiang Mai và các cộng sự [23]. Hình 7 mô hình hóa lại quá trình hình thành các cấu trúc sáu cánh (micro roto).



Hình 7. Minh họa quá trình hình thành VO₂ cấu trúc VO₂ dạng sáu cánh.

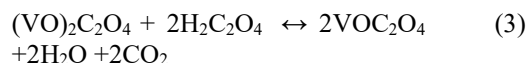
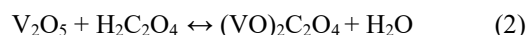
Vật liệu VO₂ chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt thường có cấu trúc dạng tấm hoặc thanh nano [24,25]. VO₂ thường có cấu trúc dạng hạt nano khi được chế tạo bằng phương pháp sol-gel [26]. Trong khi đó sử dụng phương pháp phun xạ để chế tạo thì VO₂ thu được thường có cấu trúc dạng cột [27]. Trong nghiên cứu này ngoài cấu trúc dạng thanh nano giống như các công trình nghiên cứu khác thì vật liệu VO₂ chế tạo được còn có cấu trúc sáu cánh (micro rotor). Cấu trúc sáu cánh này còn rất mới và không có nhiều công bố như các cấu trúc dạng hạt, thanh hoặc tấm nano VO₂.

Màu của các dung dịch sau phản ứng thủy nhiệt có sự khác biệt rõ ràng, tùy thuộc vào tỷ lệ các tiền chất ban đầu (hình 8). Theo như phương trình phản ứng (1-4) [28], với tỷ lệ V₂O₅/C₂H₂O₄ là 1:3 sau khi thủy nhiệt dung dịch có màu xanh dương. Thật vậy, theo phương trình (1-3) các tiền chất V₂O₅ và C₂H₂O₄ vừa đủ để phản ứng hoàn toàn, sau phản ứng các ion dương VO²⁺ và ion âm C₂O₄²⁻ tạo nên màu xanh đậm của dung dịch. Tỷ lệ V₂O₅/C₂H₂O₄ là 1:2,4 hai phần ba dung dịch H₂C₂O₄ sẽ phản ứng để giải phóng thành CO₂ và H₂O dung dịch sau phản ứng còn dư nhiều ion VO²⁺ và thiếu các ion âm C₂O₄²⁻ tạo dung dịch có màu xanh ngọc bích.

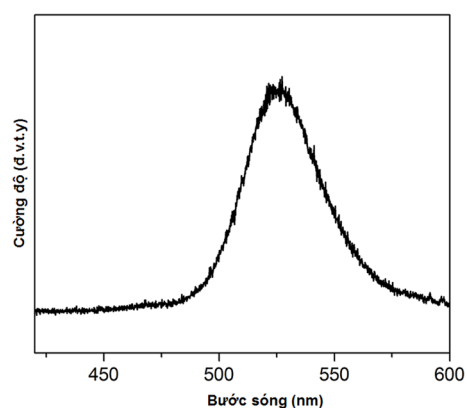


Hình 8. Dung dịch sau thủy nhiệt ở chế độ 200 °C – 12 h với tỷ lệ V₂O₅/C₂H₂O₄ khác nhau. (a) tỷ lệ 1:2,4, (b) tỷ lệ 1:3

Các phương trình phản ứng xảy ra:



Hình 9 thể hiện phổ huỳnh quang của vật liệu VO₂ cấu trúc sáu cánh (micro rotor) được chế tạo ở tỷ lệ V₂O₅/C₂H₂O₄ là 1:3, nhiệt độ thủy nhiệt 200 °C, thời gian 12 h dưới bước sóng kích thích là 260 nm. Phổ huỳnh quang xuất hiện một tâm phát quang ở ~ 530 nm. Tâm phát quang này được cho là do bắt nguồn từ các khuyết tật khuyết oxy tồn tại trong vật liệu VO₂ [29, 30].



Hình 9. Phổ huỳnh quang của mẫu VO₂ chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt với tỷ lệ V₂O₅/C₂H₂O₄ là 1:3, nhiệt độ 200 °C, thời gian 12 h, bước sóng kích thích 260 nm.

4. Kết luận

Vật liệu VO₂ (B) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường axit, không sử dụng chất hoạt động bề mặt. Hình thái và kích thước thay đổi theo tỷ lệ số mol tiền chất V₂O₅/C₂H₂O₄ từ dạng thanh (đường kính 100 nm và chiều dài 600 nm) sang dạng micro sáu cánh (rotor) (đường kính 400 nm và chiều dài 1 μm) và dạng thoi (micro spindle) (đường kính 500 nm và chiều dài 1,3 μm). Ngoài ra VO₂ dạng tấm cũng được chế tạo. Các cánh của dạng micro rotor trở nên sắc nét và bằng phẳng hơn khi tăng thời gian thủy nhiệt từ 6 đến 24 h.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính bởi đề tài khoa học và công nghệ cấp Bộ giáo dục và Đào tạo, mã số **B2017-BKA-51**.

Tài liệu tham khảo

- [1]. P. Miao, J. Wu, Y. Du, Y. Sun, P. Xu, Phase transition induced Raman enhancement on vanadium dioxide (VO₂) nanosheets, *J. Mater. Chem. C* 6 (2018) 10855–10860.
- [2]. X. Cao, N. Wang, J. Y. Law, S. C. J. Loo, S. Magdassi, Y. Long, Nanoporous Thermo-chromic VO₂ (M) Thin Films: Controlled Porosity, Largely Enhanced Luminous Transmittance and Solar Modulating Ability, *Langmuir* 30 (2014) 1710–1715.
- [3]. L. Dai, Y. Gao, C. Cao, Z. Chen, H. Luo, M. Kanehira, J. Jin, Y. Liu, VO₂ (A) nanostructures with controllable feature sizes and giant aspect ratios: one-step hydrothermal synthesis and lithium-ion battery performance, *RSC Adv.* 2 (2012) 5265–5270.
- [4]. S. Ji, Y. Zhao, F. Zhang, P. Jin, Synthesis and phase transition behavior of w-doped VO₂(A) nanorods, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 118 (2010) 867–871.
- [5]. C. Leroux, G. Nihoul, G.V. Tendeloo, From VO₂ (B) to VO₂ (R): Theoretical structures of VO₂ polymorphs and in situ electron microscopy, *Phys. Rev. B* 57(1998)5111.
- [6]. A. Srivastava, H. Rotella, S. Saha, B. Pal, G. Kalon, S. Mathew, M. Motapothula, P. Yang, E. Okunishi, D. D. Sarma, T. Venkatesan, Selective growth of single phase VO₂ (A, B, and M) polymorph thin films, *APL Mater.* 3 (2015) 026101.
- [7]. L. Zhang, J. Yao, F. Xia, Y. Guo, C. Cao, C. Zhang, Y. Gao and H. Luo, VO₂ (D) hollow core-shell microspheres: synthesis, methylene blue dye adsorption and their transformation into C/VO₂ nanoparticles, *Inorg. Chem. Front.* 11(2018)189–200.
- [8]. S. Lee, I.N. Ivanov, J. K. Keum, H. N. Lee, Epitaxial stabilization and phase instability of VO₂ polymorphs, *Scientific Reports* 6 (2016)19621.
- [9]. R. Lopez, L.A. Boatner, T.E. Haynes, R.F. Haglund Jr., L.C. Feldman, Enhanced hysteresis in the semiconductor-to-metal phase transition of VO₂ precipitates formed in SiO₂ by ion implantation, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3161.
- [10]. C. Pei, F. Xiong, J. Sheng, Y. Yin, S. Tan, D. Wang, C. Han, Q. An, L. Mai, VO₂ Nanoflakes as the Cathode Material of Hybrid Magnesium-Lithium-Ion Batteries with High Energy Density, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9(2017)17060–17066.
- [11]. J.H. Son, J. Wei, D. Cobden, G. Cao, Y. Xia, Hydrothermal Synthesis of Monoclinic VO₂ Micro- and Nanocrystals in One Step and Their Use in Fabricating Inverse Opals, *Chem. Mater.* 22 (2010) 3043–3050.
- [12]. M. Pan, H.M. Zhong, S.W. Wang, J. Liu, Z.F. Li, X.S. Chen, W. Lu, Properties of VO₂ thin film prepared with precursor VO(acac)₂, *J. Cryst. Growth* 265(2004)121–126.
- [13]. C.M. Ban, M.S. Whittingham, Nanoscale single-crystal vanadium oxides with layered structure by electrospinning and hydrothermal methods, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1721–1724.
- [14]. E. Gagaoudakis, E. Aperathitis, G. Michail, M. Panagopoulou, D. Katerinopoulou, V. Binas, Y.S. Raptis, G. Kiriakidis, Low-temperature rf sputtered VO₂ thin films as thermo-chromic coatings for smart glazing systems, *Solar Energy* 165 (2018) 115–121.
- [15]. M. Li, S. Magdassi, Y. Gao, Y. Long, Hydrothermal Synthesis of VO₂ Polymorphs: Advantages, Challenges and Prospects for the Application of Energy Efficient Smart Windows, *small* 13 (2017) 1701147.
- [16]. J. M. C. J. H. Park, T. S. Kasirga, C. Huang, Z. Fei, S. Hunter and D. H. Cobden, Measurement of a solid-state triple point at the metal-insulator transition in VO₂, *Nature* 500 (2013) 431–434.
- [17]. S. A. Corr, M. Grossman, Y. Shi, K. R. Heier, G. D. Stucky and R. Seshadri, VO₂ (B) nanorods: solvothermal preparation, electrical properties, and conversion to rutile VO₂ and V₂O₃, *J. Mater. Chem.* 19 (2009)4362–4367.
- [18]. J. Liu, Q. Li, T. Wang, D. Yu, Y. Li, Metastable Vanadium Dioxide Nanobelts: Hydrothermal Synthesis, Electrical Transport, and Magnetic Properties, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 5048–5052.
- [19]. G. Li, K. Chao, H. Peng, K. Chen, Z. Zhang, Low-Valent Vanadium Oxide Nanostructures with Controlled Crystal Structures and Morphologies, *Inorg. Chem.* 46(2007)5787–5790.
- [20]. X. Chen, X. Wang, Z. Wang, J. Wan, J. Liu, Y. Qian, An ethylene glycol reduction approach to metastable VO₂ nanowire arrays, *Nanotechnology*, 15 (2004)1685–1687.
- [21]. X. Li, X. Chen, X. Chen, C. Han, C. Shi, Hydrothermal synthesis and characterization of VO₂ (B) nanorods array, *J. Cryst. Growth* 309 (2007) 43–47.
- [22]. J. Z. Zhao, Z. L. Tao, J. Liang, J. Chen, Facile Synthesis of Nanoporous γ -MnO₂ Structures and Their Application in Rechargeable Li-Ion Batteries, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 2799–2805.
- [23]. C. Niu, J. Meng, C. Han, K. Zhao, M. Yan, L. Mai, VO₂ Nanowires Assembled into Hollow Microspheres for High-Rate and Long-Life Lithium Batteries, *Nano Lett.* 14 (2014) 2873–2878.
- [24]. L. Whittaker, H. Zhang, S. Banerjee, VO₂ nanosheets exhibiting a well-defined metal-insulator phase transition, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 2968–2974.
- [25]. S. Ji, Y. Zhao, F. Zhang, P. Jin, Direct formation of single crystal VO₂(R) nanorods by one-step hydrothermal treatment, *Journal of Crystal Growth* 312(2010)282–286.

- [26]. H. Zhang, X. Xiao, X. Lu, G. Chai, Y. Sun, Y. Zhan, G. Xu, A cost-effective method to fabricate VO₂ (M) nanoparticles and films with excellent thermochromic properties, *Journal of Alloys and Compounds* 636 (2015) 106–112.
- [27]. X. B. Wei, Z.M. Wu, X.D. Xu, T. Wang, J.J. Tang, W.Z. Li, Y.D. Jiang, Growth mode and texture study in vanadium dioxide thin films deposited by magnetron sputtering, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 055303.
- [28]. E. Uchaker, M. Gu, N. Zhou, Y. W. Li, C.M. Wang, G. Z. Cao, Enhanced Intercalation Dynamics and Stability of Engineered Micro/Nano-Structured Electrochromic vanadium Oxide Mesocrystals, *Small* 9 (2013) 3880–3886.
- [29]. A. Maruani, P. Merenda, M. Voos, Luminescence of semiconducting VO₂, *Solid State Communications* 17 (1975) 1485–1486.
- [30]. H. Liu, O. Vasquez, V.R. Santiago, L. Díaz, F.E. Fernandez, Excited state dynamics and semiconductor-to-metallic phase transition of VO₂ thin film, *Journal of Luminescence* 108 (2004) 233–238.