Síntese e caracterização de semicondutores heteroestruturados de g-C3N4/TiO2 para aplicações em reações fotoquímicas

Alan G. Câmara1\*, Helan T. Albuquerque1, Jhonatan D.M. Oliveira1, Erica J.M. Dantas 1, Santiago A. Henao1, Juan F. G. Alba1, Celmy M. B. Menezes1, Luciano C. Almeida1, José G.A. Pacheco1

1 Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas, Instituto LITPEG, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Da arquitetura S/N, Recife, Pernambuco, Brasil, alan.camara@ufpe.br

Resumo/Abstract

RESUMO – O desenvolvimento de sólidos semicondutores heteroestruturados para aplicações em reações fotoquímicas, como a fotocatálise heterogênea e a produção de hidrogênio, vem sendo amplamente abordado pela comunidade científica em decorrência de problemáticas ambientais e energéticas da atualidade. A eficiência desses processos depende diretamente da capacidade de absorção de luz pelos semicondutores utilizados. O g-C3N4 é um semicondutor com energia de *band gap* da ordem de 2,8 eV capaz de absorver luz visível. Pesquisas recentes buscam melhorar a eficiência de absorção de luz do TiO2 através da formação de heterojunções com o g-C3N4. Este trabalho trata da síntese e caracterização de semicondutores heteroestruturados de g-C3N4/TiO2 visando aplicações em reações fotoquímicas. O g-C3N4 foi obtido via termodecomposição da ureia e as heteroestruturas foram obtidas por método sonotérmico. A caracterização foi realizada por técnicas de TG, DRX, FTIR, BET, MEV, PL, UV-vis/DRS. Os principais resultados destacam o aumento da eficiência fotônica do TiO2, evidenciada pela diminuição da energia de *band gap* e a diminuição da taxa de recombinação dos pares elétron-vacância do g-C3N4.

*Palavras-chave: semicondutores, heterojunções, fotocatalisadores, g-C3N4.*

ABSTRACT - The development of heterostructured semiconductor solids for applications in photochemical reactions, such as heterogeneous photocatalysis and hydrogen production, has been widely addressed by the scientific community due to current environmental and energy issues. The efficiency of these processes depends directly on the ability of the semiconductors used to absorb light. g-C3N4 is a semiconductor with a band gap energy of approximately 2.8 eV, capable of absorbing visible light. Recent research aims to improve the light absorption efficiency of TiO2 by forming heterojunctions with g-C3N4. This work deals with the synthesis and characterization of heterostructured semiconductors of g-C3N4/TiO2 for use in photochemical reactions. g-C3N4 was obtained via urea thermolysis, and the heterostructures were obtained by a sono-thermal method. Characterization was performed by TG, XRD, FTIR, BET, SEM, PL, UV-vis/DRS techniques. The main results highlight the increase in the photonic efficiency of TiO2, evidenced by the decrease in the band gap energy and the decrease in the electron-hole recombination rate of g-C3N4.

*Keywords: semiconductors, heterojunctions, photocatalysts, g-C3N4.*

## Introdução

Reações químicas utilizando semicondutores sólidos é uma área de pesquisa em constante evolução e tem chamado a atenção da comunidade científica. Os semicondutores têm diversas aplicações catalíticas, destacando-se na fotônica e na geração de energia, devido às problemáticas ambientais e energéticas da atualidade. A ativação dos semicondutores por meio da irradiação com luz de energia superior à sua energia de band gap traz inúmeras aplicações singulares para estes materiais. As reações fotoquímicas aplicadas na degradação de compostos orgânicos tóxicos e persistentes presentes em águas e efluentes são amplamente estudadas. Outra aplicação que vem se destacando é a produção de hidrogênio através de reações de split da água (1-2).

As limitações da aplicação dos semicondutores nestes tipos de reações estão relacionadas principalmente à sua capacidade de absorção de luz e à taxa de recombinação dos pares elétron-vacância gerados durante a irradiação. Para contornar essas limitações, pesquisas recentes têm promovido a associação de semicondutores via heterojunções, buscando, através da combinação das propriedades isoladas, melhorar o desempenho do material heteroestruturado (3).

O TiO2 é um semicondutor com energia de *band gap* de 3,21 eV, tornando sua ativação possível por meio da irradiação de luz ultravioleta (< 400nm). Essa característica o torna atraente, visto que a luz solar pode ser utilizada para promover sua ativação. Entretanto, o espectro ultravioleta corresponde a apenas cerca de 5% do espectro solar, o que limita sua aplicação (4). Outra limitação se refere ao projeto de fotorreatores que utilizam TiO2, uma vez que polímeros e vidros comuns, normalmente, absorvem radiação ultravioleta. Esses materiais, que têm menor custo, não podem ser utilizados como interface entre TiO2 e a fonte de luz, sendo necessário a utilização de materiais mais caros, como o quartzo, o que aumenta o custo do projeto. Para contornar essas limitações, pesquisas atuais têm promovido a formação de heterojunções de TiO2 com diversos semicondutores com menor energia de *band gap*, buscando aumentar a eficiência de absorção de luz (5).

Entre os semicondutores com menor energia de *band gap*, o nitreto de carbono grafítico (g-C3N4) tem se destacado. O g-C3N4 é um semicondutor com energia de *band gap* da ordem de 2,8 eV, capaz de ser ativado com irradiação de luz do espectro visível (6). A síntese do g-C3N4 pode ser realizada por diversas rotas, sendo a policondensação térmica de precursores ricos em carbono e nitrogênio, tais como ureia, melamina, cianamida, dicianamida e tioureia, a mais utilizada devido a sua simplicidade. A formação de heterojunções pode ocorrer durante a síntese dos semicondutores até mesmo utilizando semicondutores previamente sintetizados isoladamente. A escolha do método é realizada de acordo com a aplicação desejada (7).

Assim, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar o g-C3N4 a partir do processo de policondensação térmica da ureia, promover a formação de heteroestruturas de g-C3N4 e TiO2 pré-sintetizadas, por método sonotérmicos e realizar caracterização dos semicondutores mistos quanto aos seus aspectos estruturais, morfológicos e eletrônicos de modo a avaliar sua viabilidade de aplicação em sistemas voltados à fotocatálise heterogênea e/ou a produção de hidrogênio verde.

## Experimental

*Síntese dos materiais*

O g-C3N4 foi obtido a partir do método de policondensação térmica usando a ureia como precursor. A síntese foi realizada em sistema de pirólise de bancada composto por vaso de pirólise em aço inox, contendo um cadinho cerâmico de 50 mL, em seu interior. Foi utilizado ar atmosférico comprimido para promover a remoção de vapores ricos em amônia e outros produtos gasosos corrosivos que são formados durante o processo. O vaso de pirólise foi acondicionado no interior de um forno mufla. A programação térmica utilizada foi uma rampa de temperatura ambiente até 520 °C, sob taxa de 15°C.min-1. Após atingir o patamar, a temperatura foi mantida por 3 horas. O dióxido de titânio utilizado foi o TiO2 – P25 adquirido pela empresa Evonik.

Para a obtenção dos semicondutores heteroestruturados, as massas correspondentes as proporções de 25, 50 e 75% de g-C3N4 e TiO2 foram pesadas e acondicionadas em béqueres. Então foram adicionados 40 mL de metanol para promover a dispersão dos sólidos, sob aditação magnética, durante 60 minutos. Ao término do tempo de agitação, as suspensões foram submetidas à sonicação por 30 minutos à 60Hz. Após a sonicação, promoveu-se a evaporação do metanol a 60°C. Por fim, foi realizado o tratamento térmico em forno mufla a 300°C com taxa de aquecimento de 5°C.min-1 durante 3 horas. A codificação adotada foi de CN-TiO2 – XXYY onde XX corresponde ao percentual de g-C3N4 e YY ao percentual de TiO2.

*Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial (TG/DSC)*

A análise termogravimétrica foi abordada de duas formas distintas, sendo a primeira delas a determinação das etapas envolvidas no processo de síntese do g-C3N4 via policondensação térmica utilizando a ureia como precursor. A segunda abordagem trata da avaliação da estabilidade térmica dos materiais sintetizados. Para a realização da análise, foi usado o equipamento STA 449 F3 Júpiter NETZSCH. A faixa de temperatura avaliada foi de 25 a 900°C, sob taxa de aquecimento de 10°C.min-1 e fluxo de ar sintético. A atmosfera oxidante foi adotada para simular as condições da síntese.

*Difração de raios X (DRX)*

A avaliação da estrutura cristalina dos fotocatalisadores foi realizada via técnica de difração de raios X em difratômetro RIGAKU smartlab SE, com radiação CuKα de comprimento de onda 1,5406 nm, variação angular de 3 a 80°, incremento de 0,02°, velocidade de 2°. min-1, com intensidade de tensão e corrente de 40 kV e 40 mA, respectivamente.

*Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

A análise dos grupos orgânicos presentes nos semicondutores foi realizada via espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, em espectrômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum400 com módulo ATR (Refletância Total Atenuada), com 20 varreduras, na faixa entre 4000 e 600 cm−1 e a obtenção dos espectros foi feita no modo transmitância.

*Análise textural*

A análise textural foi realizada em porosímetro Quanta Chrome Autosorb-iQ Instruments para a obtenção das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio à temperatura de -196ºC. Para a análise, os fotocatalisadores foram submetidos a um pré-tratamento *in-situ* sob vácuo a 200°C por 3 horas. A área superficial específica foi determinada pelo método BET. A distribuição de tamanho de poros foi realizada utilizando o método BJH.

*Análise morfológica*

A análise morfológica dos fotocatalisadores foi realizada utilizando microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN, modelo MIRA 3. A distância de trabalho foi fixada em 10 mm, e a tensão de aceleração foi de 15 keV. Para a realização da análise, a amostra pulverizada foi depositada em fita de carbono dupla face, a qual foi fixada em suporte metálico. Após a imobilização, os fotocatalisadores foram metalizados com uma fina camada condutora de ouro, a fim de possibilitar a obtenção das imagens. O tempo de metalização foi de 60 segundos.

*Espectroscopia de fotoluminescência*

A obtenção dos espectros de fotoluminescência foi realizada em equipamento Espectrofluorímetro Horiba Jobin Ivon FL3. As aberturas das fendas da fonte e do detector foram de 3 nm. A faixa de varredura avaliada foi de 400 a 750 nm com incremento de 1 nm, correspondendo ao espectro visível. Para a realização da análise, a amostra em pó foi imobilizada no porta amostra e posicionada a 45° em relação ao feixe incidente, formando um ângulo de 90° com o detector.

*Espectroscopia UV-vis com reflectância difusa (UV-vis/DRS)*

A análise de reflectância difusa foi realizada para obter o perfil de absorção dos fotocatalisadores na região do ultravioleta e visível. Esta técnica permite a avaliação das transições eletrônicas e a energia de *band gap*. Os semicondutores foram analisados em espectrofotômetro UV-vis Agilent Technologies, modelo Cary 100, equipado com módulo analisador de sólidos, esfera integradora. Para a execução da análise, uma camada dos semicondutores em pó foi depositada sobre uma placa de vidro de borossilicato com rebaixo de 10x10x1 mm. A deposição foi realizada adicionando gotas de acetona ao material em pó, que já estava sobre a placa. A acetona promoveu a dispersão uniforme do fotocatalisador e após sua evaporação, o material ficou retido na placa. Com o material imobilizado foi possível acoplar a placa no suporte da esfera integradora. O monitoramento da absorção foi realizado na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. A determinação da energia de *band gap* foi realizada através da plotagem do gráfico de Tauc ao qual foi traçada a reta tangente de modo que a energia de *band gap* em elétron-volt foi dada pela interseção com o eixo x.

## Resultados e Discussão

*Análise termogravimétrica com calorimetria exploratória diferencial (TGA/DTG/DSC)*

Os resultados da análise termogravimétrica com calorimetria exploratória diferencial estão apresentados na Figura 1.



**Figura 1.** Curvas de TGA e DSC da ureia. Taxa de aquecimento de 10°C.min-1 e atmosfera de ar sintético.

O processo foi dividido em três etapas, de acordo com os eventos térmicos. Na primeira etapa térmica, ocorrem reações de decomposição e vaporização da ureia, resultando na formação de biureto, ácido cianúrico, amelida e amelina. Isso é indicado em 224°C na curva DTG, que corresponde a uma perda de massa de 71,8%. Também é observado um pico endotérmico em 133°C na curva DSC, que indica a fusão da ureia. A decomposição da ureia residual e do biureto ocorre a uma temperatura de 245°C, resultando em uma perda de massa de 4,08%. A melamina ou s-triazina, unidade base da estrutura polimérica do g-C3N4 se forma em cerca de 250°C. Os picos endotérmicos observados na análise de DSC confirmam os eventos descritos e coincidem com as regiões de perda de massa determinadas pelo DTG.

Na segunda etapa térmica, entre 250°C e 360°C, é observada uma perda de massa de 19,3%, em 334°C na curva DTG. Essa perda de massa é associada à decomposição do ácido cianúrico em ácido ciânico, com a liberação posterior de CO2 (8). A análise de DSC demonstrou que esse evento é endotérmico.

Na terceira etapa, entre 360 e 450°C, há uma redução de cerca de 3,04%, correspondendo à decomposição do ácido cianúrico residual e à sublimação da amelina e amelida, respectivamente. Nesta etapa também ocorre a sublimação e condensação térmica das unidades de s-triazina em tri-s-triazina em torno de 290 a 390°C. Esse processo consiste na transformação das unidades de s-triazina em melon, uma estrutura que possui uma rede tridimensional de tri-s-triazina, base para a estrutura do g-C3N4, formado acima de 500°C. Como a formação do g-C3N4 ocorre a partir do rearranjo estrutural do melon, a perda de massa nesta etapa não é evidente. O total de perda de massa do processo de síntese foi de 98,24%. Ou seja, da massa inicial de ureia, apenas 1,76% foi convertida em g-C3N4

Partindo para a segunda abordagem da técnica, podemos observar na Figura 2, a estabilidade térmica dos semicondutores.



**Figura 2.** Curvas de TGA e DSC da ureia. Taxa de aquecimento de 10°C.min-1 e atmosfera de ar sintético.

O termograma do TiO2-P25 indicou a presença de eventos térmicos, indicando sua estabilidade em toda a faixa de temperatura avaliada. No termograma do g-C3N4 e dos semicondutores heteroestruturados é possível observar perda de massa até 200°C, da ordem de 2 a 5%, que aumentam com maiores percentuais de g-C3N4, o que pode ser atribuído a água adsorvida, removida durante o aquecimento.

A perda de massa mais expressiva no g-C3N4 ocorreu na faixa de 500 a 724°C, onde foi estimada sua completa degradação. Nos semicondutores heteroestruturados, a curva DTG indicou que a temperatura de perda máxima foi reduzida de 724°C no g-C3N4 puro para cerca de 550°C e que o aumento da quantidade de TiO2 promoveu diminuição da temperatura de perda máxima, o que pode indicar que o TiO2 está agindo como catalisador da decomposição do g-C3N4 devido, possivelmente, a sua maior condutividade térmica. As proporções de perdas observadas correspondem aos percentuais desejados de g-C3N4 nos semicondutores heteroestruturados.

*Difração de raios* X

A avaliação da estrutura cristalina dos semicondutores foi realizada por técnica de difração de raios X. A Figura 3 apresenta os difratogramas.



**Figura 3.** Difratogramas dos semicondutores.

O difratograma do g-C3N4 apresentou picos em 13,03° e 27,21° que correspondem aos planos cristalográficos (110) e (002), conforme o padrão cristalográfico JCPDS n°.87-1526. Já o TiO2-P25 apresentou picos correspondentes às fases anatase e rutilo. Os difratogramas dos fotocatalisadores mistos apresentaram picos correspondentes ao TiO2-P25. Os semicondutores mistos apresentaram os picos característicos do TiO2, entretanto com o aumento da proporção do g-C3N4 houve um alargamento do pico em 27,21° o que indica a presença de ambos os materiais na rede cristalina. Não foi observado nos semicondutores heteroestruturados a presença do pico em 13,03° isso pode ter ocorrido devido a sua menor intensidade relativa em comparação ao pico da anatase em 25,14° (9).

*Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

No espectro infravermelho do TiO2-P25, foi identificada uma banda larga na região de 3400 cm-1 que pode ser atribuída a moléculas de água adsorvidas na superfície, além de bandas relacionadas aos grupos hidroxila e aos estiramentos das ligações Ti-O-Ti.

O espectro FTIR do g-C3N4 apresentou uma banda larga na região de 2900 a 3600 cm-1, característica dos modos vibracionais de ligações O-H, N-H e H-N-H referentes aos grupos hidroxila adsorvidos e dos grupos amino primários e secundários livres. Também foram identificadas diversas bandas na região de 1200 a 1650 cm-1, relacionadas com as vibrações das ligações C-N simples e duplas, além das vibrações das ligações C-N heterocíclicas presentes na molécula. A banda em 831 cm-1 é atribuída às unidades de s-triazina (10). A metodologia adotada para síntese do g-C3N4 foi confirmada pela identificação dessas bandas e pela avaliação da estrutura cristalina via DRX.

A bandas referentes aos grupos orgânicos presentes nas estruturas dos semicondutores sintetizados estão apresentadas nos espectros da Figura 4.



**Figura 4.** Espectros obtidos pela análise de FTIR dos semicondutores.

Os espectros dos fotocatalisadores mistos apresentaram bandas associadas com o g-C3N4. A intensidade da banda larga associada às ligações N-H e O-H aumentou com o aumento da quantidade de g-C3N4, possivelmente devido à capacidade do g-C3N4 em adsorver moléculas de água em sua superfície, conforme sugerido pela análise termogravimétrica. A presença de estruturas heterocíclicas de carbono e nitrogênio, bem como as vibrações das ligações de carbono e nitrogênio simples e duplas foram detectadas, indicando a formação das estruturas de g-C3N4 nos materiais heteroestruturados.

*Análise morfológica*

As micrografias dos semicondutores, apresentadas na Figura 5, mostram que a morfologia do g-C3N4 apresenta estruturas bidimensionais aglomeradas e sobrepostas, enquanto o TiO2-P25 apresenta aglomerados de partículas menores e esféricas. Na micrografia do semicondutor misto, composto por 50% de g-C3N4 e 50% de TiO2 fica evidente o contato entre os semicondutores com a disposição das partículas do TiO2 sobre a estrutura lamelar e nos interstícios do g-C3N4, reforçando a tese da formação das heterojunções (11).



**CN-TiO2 –5050**

**g-C3N4**

**TiO2 – P25**

**Figura 5.** Micrografias dos semicondutores g-C3N4, TiO2-P25 e CN-TiO2–5050 usando potência de 10 kV e ampliação de 50kx.

*Análise textural*

A Figura 6 apresenta as isotermas obtidas.



**Figura 6.** Isotermas de adsorção e dessorção de N2.

Os semicondutores apresentaram isotermas do tipo IV, característico de materiais mesoporosos, segundo a classificação da IUPAC, com laço de histerese H3 que indica a presença de estruturas porosas resultantes de aglomeradas não rígidos com poros em formato de fenda. Estas características estruturais puderam ser observadas pela análise morfológica. As áreas superficiais, calculadas pelo método BET foram de 35, 53, 51, 53 e 52 m².g-1 para o g-C3N4, CN-TiO2 - 7525, CN-TiO2 - 5050, CN-TiO2 - 2575 e TiO2 - P25, respectivamente. A distribuição de tamanho de poros foi obtida através do método BJH e está apresentada na Figura 7.

.

**Figura 7.** Distribuição de tamanho de poros.

A distribuição de tamanho de poros indica a predominância de mesoporos na faixa de 20 a 120Å e uma maior quantidade de poros da ordem de 30 Å. Nos semicondutores contendo o g-C3N4, foi observado a presença de microporos da ordem de 4 Å. Isto pode estar associado ao intenso borbulhamento de microbolhas de amônia proveniente da decomposição da ureia durante o processo de síntese.

*Fotoluminescência*

Através da obtenção dos espectros de fotoluminescência, apresentados na Figura 8, foi possível inferir sobre a estabilidade da separação dos elétrons e vacâncias.

**Figura 8.** Espectros de fotoluminescência dos semicondutores.

Os espectros apresentados na Figura 24 mostraram que tanto o g-C3N4 quanto os semicondutores heteroestruturados apresentaram pico de emissão máxima em 466 nm, região do espectro visível. No entanto, a intensidade do pico do g-C3N4 foi cerca de duas vezes maior, indicando uma elevada taxa de recombinação do par elétron-vacância. Isso ocorre devido à transferência eletrônica dos átomos de nitrogênio terminais para as conjugações π receptoras dos anéis aromáticos no g-C3N4.

A presença de TiO2-P25 nos fotocatalisadores mistos teve um grande efeito na diminuição da taxa de recombinação dos pares elétron-vacância, o que indica que a transferência de cargas está ocorrendo do g-C3N4 para o TiO2-P25 e, portanto, aumentando a separação entre as cargas fotogeradas, evidenciando a formação da heterojunção. A intensidade do pico decai à medida em que a proporção de TiO2-P25 no fotocatalisador aumenta, até a proporção de 50% de g-C3N4 e 50% de TiO2-P25, o que pode estar relacionado à sobreposição de camadas de TiO2 sobre a estrutura do g-C3N4.

*UV-vis DRS*

A Figura 9 mostra os espectros de absorção obtidos.

**Figura 9.** Espectros de absorção de luz dos semicondutores.

Os espectros apresentados mostram o aumento da capacidade de absorção de luz nos semicondutores contendo g-C3N4. Enquanto o TiO2 apresenta absorção até 400 nm, os semicondutores heteroestruturados são capazes de absorver luz até cerca de 440 nm. As energias de *band gap* calculadas pelo método de Kubelka-Munk foram de 2,80 eV para todos os semicondutores contendo g-C3N4. O TiO2 apresentou energia de *band gap* de 3,21 eV. Isto revela que os semicondutores sintetizados são passíveis de aplicação em sistemas fotocatalíticos voltados a aplicações em catálise, podendo ser viáveis também para aplicações de produção de hidrogênio. Até mesmo em sistemas reacionais que utilizem interface polimérica ou de vidro borossilicato, já que podem ser ativados por luz do espectro visível (>400 nm) como indicado pela caracterização.

Conclusões

Tendo em vista o exposto, conclui-se que o método de síntese adotado foi exitoso para promover a formação de heteroestruturas entre os semicondutores TiO2 e g-C3N4, de modo que, os semicondutores mistos apresentam propriedades sinérgicas que proporcionam aumento da capacidade de absorção de luz. A presença do g-C3N4 promoveu a diminuição da energia de *band gap* nos semicondutores mistos mesmo em menores proporções e o TiO2 promoveu a diminuição da taxa de recombinação, o que indica que a transferência de elétrons está ocorrendo do g-C3N4 para o TiO2 através da heterojunção. Assim, também, é possível concluir que os materiais são promissores para serem utilizados em sistemas fotocatalíticos com interface semicondutor-fonte de luz com materiais de menor custo como o vidro borossilicato ou polímeros como o acrílico que permitem a passagem de luz visível mas restringem a passagem na região do ultravioleta.

## Agradecimentos

Agradecemos ao programa de recursos humanos da agência nacional de petróleo (PRH-ANP 30.1) pelo fomento da pesquisa, ao Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas do Instituto LITPEG UFPE pela infraestrutura e ao PPGEQ UFPE.

## Referências

1. B. Weng; M-Y. Qi; C. Han; Z-R. Tang; Y-J. Xu, *ACS Catal*., **2019**, *9*, *5*, 4642–4687.
2. S. Lee; S. Park, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2013**, *19*, 1761-1769.
3. [F. Qiao](https://onlinelibrary.wiley.com/authored-by/ContribAuthorRaw/Qiao/Fen); [K. Sun](https://onlinelibrary.wiley.com/authored-by/ContribAuthorRaw/Sun/Kaiyue); [H. Chu](https://onlinelibrary.wiley.com/authored-by/ContribAuthorRaw/Chu/Huaqiang); [J. Wang](https://onlinelibrary.wiley.com/authored-by/ContribAuthorRaw/Wang/Junfeng); [Y. Xie](https://onlinelibrary.wiley.com/authored-by/ContribAuthorRaw/Xie/Yi); [L. Chen](https://onlinelibrary.wiley.com/authored-by/ContribAuthorRaw/Chen/Liping); [T. Yan](https://onlinelibrary.wiley.com/authored-by/ContribAuthorRaw/Yan/Tingting), *Battery Energy*, **2022**, 1:20210008.
4. H. Zhao; F. Pan; Y. Li,. *J. Materiomics*, **2017**, *3*, 17–32.
5. T. Narkbuakaew; S. Sattayaporn; N. Saito; P. Sujaridworakun, *Applied Surface Science*, **2022**, *573*, 151617.
6. D. Mittal; D. P. Dutta, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **2021**, *32*, *14*, 18512-18543.
7. M. Dell’edera; C. Loporto; I. Pasquale; F. Petronella; M.L. Curry; A. Agostiano; R. Comparelli, *Catalysis Today*, **2021**, *380*, 62-83.
8. P. M. Schaber; J. Colson; S. Higgins; D. Thielen; B. Anspach; J. Brauer, *Termochimica acta*, **2004**,*424*, 131-142.
9. I. Ma; G. Wang; C. Jiang; H. Bao; Q. Xu, *Appl. Surf. Sci*., **2018**, *430*, 263–272.
10. A. Alaghmandfard; K. Ghandi, *Nanomaterials*, **2022**, *12*, 290.
11. L. Li; S. Sun; Y. Wang; C. Wang, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, **2017**, *356*, 89-95.