

Ш.Т. Нурболат¹ , А.А. Мархабаева^{1*} ,
Н.Б. Бакранов² , А.Т. Тулегенова¹ 

¹ТОО Институт Прикладных наук и информационных технологий, Казахстан, г. Алматы

²Казахстанско-Британский технический университет, Казахстан, г. Алматы

*e-mail: aiko_marx@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА

В настоящей работе представлены результаты по синтезу и исследованию свойств нанопорошков оксида вольфрама WO_3 , полученные гидротермальным методом. Изучены структурные особенности синтезированных WO_3 нанопорошков с помощью рентгенофазового анализа и Раман спектроскопии. Полученные WO_3 нанопорошки имеют моноклинную модификацию оксида вольфрама. Приведены данные по морфологии синтезированных образцов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Образцы имеют прямоугольную форму с гладкой поверхностью в виде нанопластин с размерами в пределах 50-150 нм. А также исследованы фотокаталитические свойства нанопорошков для применения их в качестве фотокатализаторов для очистки воды от органических загрязнений. Обнаружена значительная фотокаталитическая активность синтезированных материалов при разложении тестового вещества красителя родамина Б под ультрафиолетовым освещением. Отработан метод термообработки нанопорошков оксида вольфрама в атмосфере водорода с целью внедрения кислородных вакансий. В результате получены нанопорошки оксида вольфрама нестехиометрического состава. Проведены сравнительные исследования влияния водородной термообработки на фотокаталитическую активность. Фотокаталитическая активность исходного оксида WO_3 после восстановительной термообработки в атмосфере водорода при 400 °С увеличивалась более чем в два раза.

Ключевые слова: фотокатализ, оксид вольфрама, нанопорошки, очистка воды.

Sh.T. Nurbolat¹, A.A. Markhabayeva^{1*}, N.B. Bakranov², A.T. Tulegenova¹

¹LLP Institute of Applied Sciences and Information Technologies, Kazakhstan, Almaty

²Kazakh-British Technical University, Kazakhstan, Almaty

*e-mail: aiko_marx@mail.ru

Effect of hydrogen treatment on the photocatalytic activity of tungsten oxide nanopowders

The results on the synthesis and study of the properties of tungsten oxide nanopowders WO_3 obtained by the hydrothermal method is presented in this work. The structural features of the synthesized WO_3 nanopowders were studied using X-ray phase analysis and Raman spectroscopy. The final WO_3 nanopowders have a monoclinic modification of tungsten oxide. The data on the morphology of the synthesized samples obtained by scanning electron microscopy. The samples have a rectangular shape with a smooth surface in the form of nanoplates with sizes in the range of 50-150 nm. Moreover, the photocatalytic properties of nanopowders were studied for as photocatalysts for water treatment application. A significant photocatalytic activity of the synthesized materials was found during the decomposition of the test substance of the dye rhodamine B under ultraviolet illumination. A method of heat treatment of tungsten oxide nanopowders in a hydrogen atmosphere has been developed to introduce oxygen vacancies. As a result, tungsten oxide nanopowders of non-stoichiometric composition were obtained. Comparative studies on the effects of hydrogen heat treatment on photocatalytic activity have been carried out. The photocatalytic activity of the starting WO_3 oxide after heat treatment in a hydrogen atmosphere at 400 °C more than doubled.

Key words: photocatalysis, tungsten oxide, nanopowders, water purification.

Ш.Т. Нұрболат¹, А.А. Мархабаева^{1*}, Н.Б. Бакранов², А.Т. Тулегенова¹

¹Қолданбалы ғылымдар және ақпараттық технологиялар институты ЖШС, Қазақстан, Алматы қ.

²Қазақ-Британ техникалық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

*e-mail: aiko_marx@mail.ru

Сутегі атмосферасында өңдеудің вольфрам оксиді наноұнтақтарының фотокаталитикалық белсенділігіне әсері

Бұл ұсынылған жұмыста вольфрам оксидінің WO_3 наноұнтақтарын белгілі гидротермалды әдіспен синтездеу және қасиеттерін зерттеу жүргізілген және нәтижелері көрсетілген. Синтезделген WO_3 наноұнтақтардың құрылымдық ерекшеліктері рентген фазалық және Раман спектроскопиясы арқылы зерттелді. Тәжірибе нәтижесінде алынған WO_3 наноұнтақтар вольфрам оксидінің моноклинді модификациясы болатыны көрсетілді. Сканерлеуші электронды микроскоп арқылы синтезделген үлгілердің морфологиясы туралы деректер алынды. Үлгілер тікбұрышты пішінді, беті тегіс, өлшемі 50-150 нм диапазонында жататын нано пластиналар түріндегі ұнтақтар екені анықталды. Сондай-ақ, наноұнтақтардың фотокатализаторлар ретінде суды органикалық ластаушы заттардан тазарту үшін фотокаталитикалық қасиеттері зерттелді. Синтезделген материалдардың айырықша фотокаталитикалық белсенділігі родамин Б бояғыш затын ультракүлгін сәулесімен сәулелендіргенде ыдырауы кезінде анықталды. Қосымша оттегінің вакансияларын енгізу мақсатында вольфрам оксидінің наноұнтақтарын сутегі атмосферасында термиялық өңдеу әдісі оңтайланды. Нәтижесінде стехиометриялық емес құрамдағы вольфрам оксидінің наноұнтақтары алынды. Сутекті термиялық өңдеудің фотокаталитикалық белсенділікке әсері бойынша салыстырмалы зерттеулер жүргізілді. 400 С температурада сутегі атмосферасында қалпына келтіретін термиялық өңдеуден кейін бастапқы WO_3 оксидінің фотокаталитикалық белсенділігі екі еседен астам өскені анықталды.

Түйін сөздер: фотокатализ, вольфрам оксиді, наноұнтақтар, суды тазарту.

Введение

В настоящее время вместе с развитием химической промышленности появляются большие количества химических веществ в окружающей среде которые вызывают серьёзную озабоченность загрязняя нашу экосистему. Химические вещества как красители, хлорорганические вещества, поверхностно-активные вещества, пестициды, и т. д. ежегодно теряются и сливаются в водные ресурсы в процессе производства и применение. Поэтому необходимость разработки технологии по очистки воды от органических загрязнений в настоящее время является актуальной. Весьма перспективным методом является фотостимулированное разложение органических загрязнений воды при естественном солнечном освещении с помощью фотокаталитических материалов.

Оксид вольфрама также может быть применен в качестве фотокатализатора для очистки воды от органических загрязнителей так как он обладает такими свойствами, как подходящая запрещенная зона (~2.5 эВ), фотокоррозийная стойкость, большая длина диффузии неосновных носителей (~500 нм- 6 мкм [1-2]), хорошая стабильность в водной среде, сравнительно высокий коэффициент поглощения видимого света и низкая стоимость. Известно, что двумерные наноструктуры обладают более высокой фото-

каталитической активностью по сравнению с одномерными и трехмерными структурами [3-6]. В настоящей работе нанопорошки оксида вольфрама в виде квадратных пластин были синтезированы гидротермальным методом при температуре ~ 180 °С. В результате высокая фотокаталитическая активность нанопластинок WO_3 демонстрируется разложением родамина Б под воздействием УФ-излучения. Дальнейшее улучшение фотокаталитической активности было достигнуто за счет обработки в атмосфере водорода для создания кислородных вакансий. Ссылаясь на наш предыдущий опыт [7], можно предположить, что введение кислородных вакансий может создавать активные стороны на оксидах переходных металлов и индуцировать новые донорные уровни, которые играют роль в улучшении оптических и электронных свойств. Также по результатам некоторых работ было продемонстрировано, что введение кислородных вакансий усиливает фотокаталитическую активность. Например, Ли и др. [8] получили эффективный фототермокатализатор для детоксикации летучих органических загрязнителей в воздухе с использованием образца WO_{3-x} с низкой концентрацией кислородных вакансий. Нанопорошки из Pt/ WO_3 , обогащенные кислородными вакансиями, показали высокую фотокаталитическую деградацию газообразного толуола с конверсией 98% толуола и выходом 95% CO_2 . В работе для соз-

дания дефектов использовали химический восстановитель NaBH_4 [9]. Выше указанных работах обнаружены результаты демонстрирующие образцы из оксида вольфрама нестехиометрического состава для очистки газов и воздуха, однако фотокаталитическая эффективность в водной среде по отношению к органическим красителям остается мало изученным.

Методы исследования. Экспериментальная часть

Химические реактивы

Дистиллированная вода с сопротивлением 18 МΩ от системы ELGA Purelab или ARIUM 611 DI использована во всех экспериментах. В качестве основных исходных веществ при синтезе оксида вольфрама натрия дигидрат (Sigma Aldrich >99%) и лимонная кислота (Acros Organics 98%).

Гидротермальный синтез нанопорошков оксида вольфрама

Для гидротермального синтеза нанопорошков оксида вольфрама использовался водный раствор 0.08 М вольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и лимонной кислоты (0.1 М). Раствор перемешивали при комнатной температуре в течение часа. Затем по каплям добавляли соляную кислоту HCl (5 М), для достижения уровня кислотности до pH=1.5. Затем рабочий раствор переносили в автоклав для синтеза при более высокой температуре 180 °С. Ростовый раствор в объеме ~50 мл переносили в тефлоновый стакан объемом 50 мл, стакан помещался в стальной автоклав и герметизировался. Затем автоклав помещали в предварительно нагретую до температуры синтеза муфельную печь, в которой осуществляли гидротермальный синтез при 180°C, время синтеза 4 часа. Полученный раствор охлаждался до комнатной температуры, затем промывался несколько раз дистиллированной водой. Образцы сушились при температуре 90°C на воздухе около 12 часов. Синтез при температуре 180°C не требует дополнительного термического отжига, сразу после синтеза по результатам рентгеноструктурного анализа была получена поликристаллическая фаза оксида вольфрама. Полученные порошки имели ярко-зеленый цвет.

Аналитические методы

СЭМ изображения, представленные в данной работе, получены с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа Hitachi S4300 E/N FE-SEM. Определение фазового состава и определение средних размеров

кристаллитов в настоящей работе проводили на рентгеновских дифрактометрах MiniFlex Rigaku. Рентгенограммы были получены путем сканирования в диапазоне 2θ от 5–90°, размер шага = 0.02° и время сканирования 0.33 мин/градус. Источником рентгеновского излучения была рентгеновская трубка с медным анодом, излучение $\text{CuK}\alpha$ на длине волны 1.5418 Å, рабочие параметры трубки: напряжение 40 кВ, ток 44 мА. Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на установке NTegra Spectra (NT-MDT).

Результаты и обсуждения

Эффективность фотокатализаторов определяется главным образом морфологией, кристаллическостью и удельной площадью поверхности получаемого материала [10]. Исследование поверхности и морфологии полученных образцов проводилось методом сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии.

На рисунке 1 представлены СЭМ изображения синтезированных образцов оксида вольфрама. Как видно из рисунка, синтезированные образцы представляют собой порошки прямоугольной формы размеры которых лежат в пределах 50-150 нм.

На рисунке 2 представлена рентгенограмма синтезированных нанопорошков WO_3 , отмеченный как WO180. Видно, что XRD данные исходных WO_3 нанопорошков совпадают с эталоном JCPDS No-01-083-0950 для моноклинной модификации оксида вольфрама. Образцы оксида вольфрама подвергались обработке в атмосфере водорода в течение часа при температуре 350, 400 и 450°C, также на рисунке 2 показаны XRD данные восстановленных нанопорошков оксида вольфрама, отмеченные как WH350, WH400 и WH450, соответственно по температуре при которых они отжигались. Мы видим, что восстановление при температуре 350°C, структура не сильно отличается от спектров исходного оксида вольфрама, однако наблюдается менее интенсивные и слившиеся широкие пики. При температурах выше 350°C все близкие отдельные пики объединяются, однако расположение их не меняются, это говорит о том, что кристаллическая решетка оксида вольфрама не разрушается с уменьшением атомов кислорода. Известно, что решетка оксида вольфрама допускает значительное отклонение от стехиометрии [12] и в литературе сообщается следующие нестехиометрические составы оксиды вольфрама $\text{W}_{20}\text{O}_{58}/\text{WO}_{2.9}$ [11] (имеет темно-синий цвет), $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{WO}_{2.72}$

[12] (фиолетовый), которые являются электрохромными материалами с хорошими оптическими свойствами и могут применяться для создания газовых сенсоров [13.-14], электрохромных окон [15], суперконденсаторов [16] и в медицине [17]. Для того, чтобы подробно изучить структуру, дополнительно были сняты Рамановские спектры. Спектры рамановского рассеяния нанопорошков WO_3 , синтезированных при $180^\circ C$, представлены на рисунке 3. Основными колебательными модами для решетки WO_3 являются валентные колебания с изменением длин связей (ν), деформационные колебания с изменением

углов между связями – плоскостные (δ) и внеплоскостные (γ). Известно, что эти моды оксида вольфрама находятся в области частот ~ 807 , ~ 716 , ~ 271 cm^{-1} , которые соответствуют растяжению связи O-W-O, W-O и изгибу O-W-O [18]. Также наблюдается группа слабых пиков ниже 200 cm^{-1} , они относятся к колебаниям решетки, тогда как острые пики около 270 и 330 cm^{-1} относятся к деформации изгиба δ (O-W-O) [19]. После обработки в водородной атмосфере, основные пики не смещаются, но становятся менее интенсивными и широкими, что свидетельствует о низкой степени кристалличности образцов.

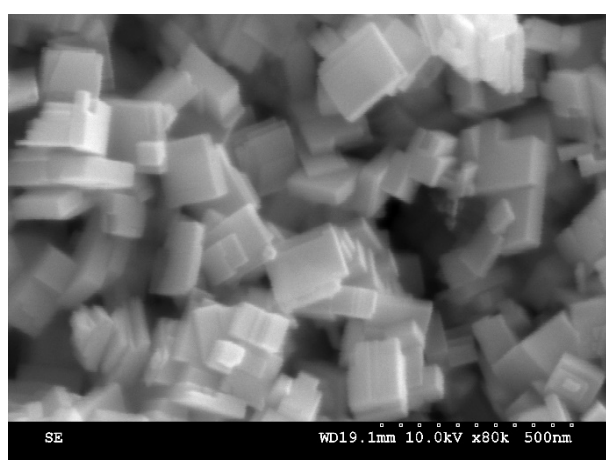
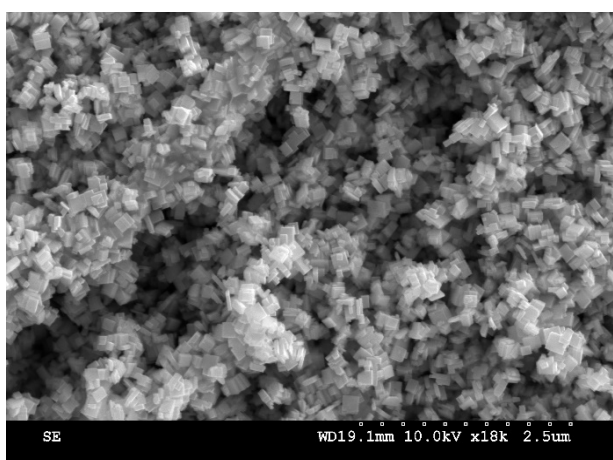


Рисунок 1 – СЭМ изображение нанопорошков WO_3

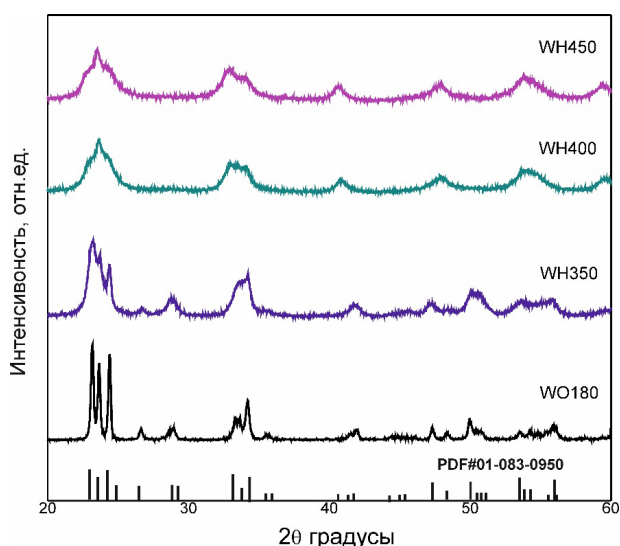


Рисунок 2 – XRD спектры исходных WO_3 порошков и после восстановления в водородной атмосфере при различных температурах

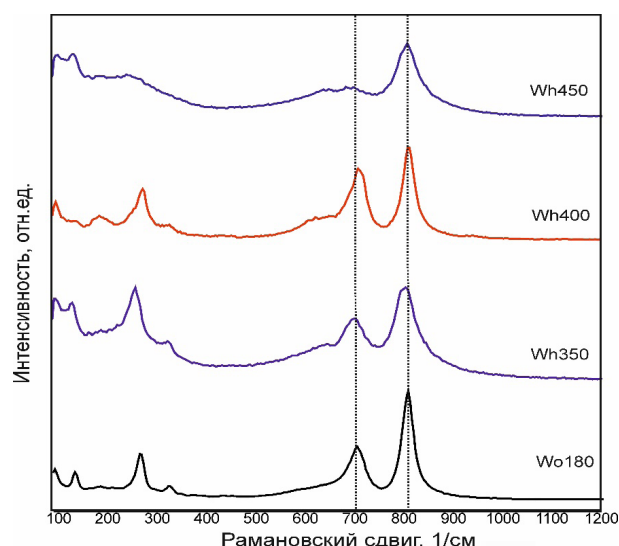


Рисунок 3 – Рамановские спектры нанопорошков исходных WO_3 порошков и после восстановления в водородной атмосфере при различных температурах

Фотокаталитическая (ФК) активность полученных порошков оценивалась в реакции окисления органического красителя Родамин Б. В качестве источника света использовалась ртутная лампа мощностью 14 Вт. На рисунке 4 приведены временные зависимости деградации красителя с образцами оксида вольфрама до и после восстановления в водородной атмосфере при облучении ультрафиолетовым светом в течение двух часов.

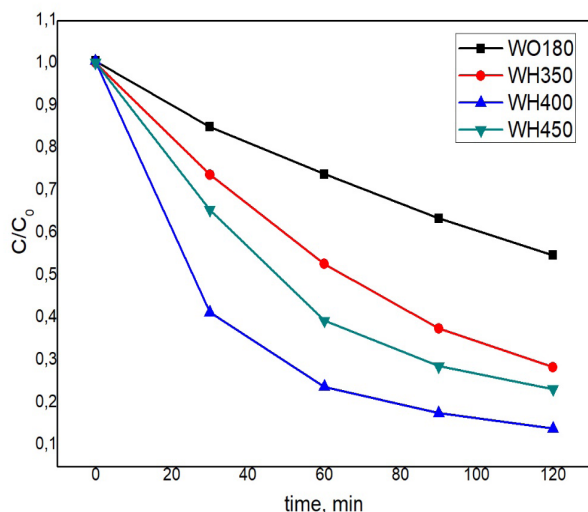


Рисунок 4 – Временные зависимости деградации красителя с WO_3 до и после восстановления в водородной атмосфере при облучении ультрафиолетовым светом в течение двух часов

Сравнивая фотокаталитическую активность образцов оксида вольфрама до и после водородной обработки, можно увидеть, что водородная обработка приводит к увеличению фотоката-

литической активности образцов, связанному с увеличением нестехиометричности решетки. Оптимальная температура отжига, при котором наблюдается высокая фотокаталитическая активность является $400^\circ C$.

Заключение

В работе гидротермальным методом синтезированы высокоэффективные нанопорошки WO_3 для разложения органического красителя под действием света. Отработан метод восстановления оксида вольфрама термическим отжигом в атмосфере водорода для внедрения кислородных вакансий. Обнаружено влияние водородной обработки на фотокаталитическую активность образцов WO_3 , установлена взаимосвязь между температурой отжига и фотокаталитической активностью исходных продуктов. Определена оптимальная температура отжига ($400^\circ C$), при котором синтезированные образцы демонстрирует высокие каталитические свойства. Результаты работы показывают, что синтезированные нанопорошки WO_3 могут быть применены для решения проблем очистки воды от органических загрязнений.

Благодарности

Авторы выражают огромную благодарность Nurxat Nuraje за возможность получения некоторых результатов на аналитических оборудованных Техасского Технического университета.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета Науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант №AP08956791).

Литература

- 1 Pala R. A., Leenheer A. J., Lichterman M., Atwater H. A. and Lewis N. S. Measurement of minority-carrier diffusion lengths using wedge-shaped semiconductor photoelectrodes // *Energy & Environmental Science*. – 2014. – Vol. 7, Is. 10. – P. 3424-3430.
- 2 Coridan R. H., Arpin K. A., Brunshwig B. S., Braun P. V. and Lewis N. S., Photoelectrochemical Behavior of Hierarchically Structured Si/ WO_3 Core-Shell Tandem Photoanodes // *Nano Letters*. . – 2014. – Vol. 14, Is. 5. – P. 2310-2317.
- 3 Zhang G., Guan W., Shen H., Zhang X., Fan W., Lu C., Bai H., Xiao L., Gu W. and Shi W. Organic additives-free hydrothermal synthesis and visible-light-driven photodegradation of tetracycline of WO_3 nanosheets // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 53, Is. 13. – P. 5443-5450.
- 4 Zhang D., Fan Y., Li G., Ma Z, Wang X., Cheng Z. and Xu J. Highly sensitive BTEX sensors based on hexagonal WO_3 nanosheets // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2019. – Vol. 293. – P. 23-30.
- 5 Wang Z., Wang D. and Sun J. Controlled synthesis of defect-rich ultrathin two-dimensional WO_3 nanosheets for NO_2 gas detection // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – Vol. 245. – P. 828-834.
- 6 Wang C., Zhang S., Qiu L., Rasaki S. A., Qu F., Thomas T., Liu Y. and Yang M. Ru-decorated WO_3 nanosheets for efficient xylene gas sensing application // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 826. – P. 154-196.

- 7 Abdullin K. A., Cicero G., Gritsenko L., Kumekov S. and Markhabaeva A. Effect of annealing and hydrogen plasma treatment on the luminescence and persistent photoconductivity of polycrystalline ZnO films // *Journal of Applied Physics*. – 2017. – Vol. 121, Is. 24. – P. 245-303.
- 8 Li Y., Wang C., Zheng H., Wan F., Yu F., Zhang X. and Liu Y. Surface oxygen vacancies on WO₃ contributed to enhanced photothermo-synergistic effect // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 391. – P. 654-661.
- 9 Li J.J., Zhang M., Weng B., Chen X., Chen J. and Jia H.P. Oxygen vacancies mediated charge separation and collection in Pt/WO₃ nanosheets for enhanced photocatalytic performance // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 501. – P. 145133.
- 10 Мархабаева А. А., Абдуллин Х. А., Лисицын В. М., Полисадова Е. Ф., Валиев Д. Т. Немкаева Р. Р. Люминесцентные свойства и морфология порошков вольфрамата цинка, синтезированных гидротермальным методом. – М.: Известия высших учебных заведений. Физика, 2016. – С. 174-179.
- 11 Gehlig R., Salje E., Carley A. and Roberts M. XPS studies on WO₂. 90 and WO₂. 72 and the influence of metallic impurities // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1983. – Vol. 49, Is. 3. – P. 318-324.
- 12 Shirke Y. M. and Mukherjee S. P. Selective synthesis of WO₃ and W₁₈O₄₉ nanostructures: ligand-free pH-dependent morphology-controlled self-assembly of hierarchical architectures from 1D nanostructure and sunlight-driven photocatalytic degradation // *CrystEngComm*. – 2017. – Vol. 19, Is. 15. – P. 2096-2105.
- 13 Wang D., Sun J., Cao X., Zhu Y., Wang Q., Wang G., Han Y., Lu G., Pang G. and Feng S. High-performance gas sensing achieved by mesoporous tungsten oxide mesocrystals with increased oxygen vacancies // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – Vol. 1, Is. 30. – P. 8653-8657.
- 14 Cheng W., Ju Y., Payamyar P., Primc D., Rao J., Willa C., Koziej D. and Niederberger M. Large-area alignment of tungsten oxide nanowires over flat and patterned substrates for room-temperature gas sensing // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – Vol. 54, Is. 1. – P. 340-344.
- 15 Liu B.J. Zheng W.J., Wang J.L., Xu J., Li H.H. and Yu S.H. Ultrathin W₁₈O₄₉ nanowire assemblies for electrochromic devices // *Nano letters*. – 2013. – Vol. 13, Is. 8. – P. 3589-3593.
- 16 Tian Y., Cong S., Su W., Chen H., Li Q., Geng F. and Zhao Z. Synergy of W₁₈O₄₉ and polyaniline for smart supercapacitor electrode integrated with energy level indicating functionality // *Nano letters*. – 2014. – Vol. 14, Is. 4. – P. 2150-2156.
- 17 Chen Z., Wang Q., Wang H., Zhang L., Song G., Song, L. Hu J., Wang H., Liu J. and Zhu M. Ultrathin PEGylated W₁₈O₄₉ Nanowires as a New 980 nm-Laser-Driven Photothermal Agent for Efficient Ablation of Cancer Cells In Vivo // *Advanced materials*. – 2013. – Vol. 25, Is. 14. – P. 2095-2100.
- 18 Daniel M., Desbat B., Lassegues J., Gerand B. and Figlarz M. Infrared and Raman study of WO₃ tungsten trioxides and WO₃·xH₂O tungsten trioxide hydrates // *Journal of solid state chemistry*. – 1987. – Vol. 67, Is. 2. – P. 235-247.
- 19 Rougier A., Portemer F., Quede A. and El Marssi M. Characterization of pulsed laser deposited WO₃ thin films for electrochromic devices // *Applied Surface Science*. – 1999. – Vol. 153, Is. 1. – P. 1-9.

References

- 1 R. A. Pala, A. J. Leenheer, M. Lichterman, H. A. Atwater and N. S. Lewis. *Energy & Environmental Science*, 7(10), 3424-3430 (2014).
- 2 R. H. Coridan, K. A. Arpin, B. S. Brunshwig, P. V. Braun and N. S. Lewis. *Nano Letters*, 14 (5), 2310-2317 (2014).
- 3 G. Zhang, W. Guan, H. Shen, X. Zhang, W. Fan, C. Lu, H. Bai, L. Xiao, W. Gu and W. Shi. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (13), 5443-5450 (2014).
- 4 D. Zhang, Y. Fan, G. Li, Z. Ma, X. Wang, Z. Cheng and J. Xu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 293, 23-30 (2019).
- 5 Z. Wang, D. Wang and J. Sun, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 245, 828-834 (2017).
- 6 C. Wang, S. Zhang, L. Qiu, S. A. Rasaki, F. Qu, T. Thomas, Y. Liu and M. Yang. *Journal of Alloys and Compounds*, 826, 154-196 (2020).
- 7 K. A. Abdullin, G. Cicero, L. Gritsenko, S. Kumekov and A. Markhabaeva. *Journal of Applied Physics*, 121 (24), 245-303 (2017).
- 8 Y. Li, C. Wang, H. Zheng, F. Wan, F. Yu, X. Zhang and Y. Liu. *Applied Surface Science*, 391, 654-661 (2017).
- 9 J.-J. Li, M. Zhang, B. Weng, X. Chen, J. Chen and H.-P. Jia. *Applied Surface Science*, 507, 145133 (2020).
- 10 A. A. Markhabaeva, K. A. Abdullin, V. M. Lisitsyn, E. F. Polisadova, D. T. Valiev and R. R. Nemkaeva. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Fizika*, 59(9), 174-179 (2016).
- 11 R. Gehlig, E. Salje, A. Carley and M. Roberts. *Journal of Solid State Chemistry*, 49 (3), 318-324 (1983).
- 12 Y. M. Shirke and S. P. Mukherjee. *CrystEngComm*, 19 (15), 2096-2105 (2017).
- 13 D. Wang, J. Sun, X. Cao, Y. Zhu, Q. Wang, G. Wang, Y. Han, G. Lu. *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (30), 8653-8657 (2013).
- 14 W. Cheng, Y. Ju, P. Payamyar, D. Primc, J. Rao, C. Willa, D. Koziej and M. Niederberger. *Angewandte Chemie International Edition*, 54 (1), 340-344 (2015).
- 15 B. J.-W. Liu, J. Zheng, J.-L. Wang, J. Xu, H.-H. Li and S.-H. Yu. *Nano letters*, 13 (8), 3589-3593 (2013).
- 16 Y. Tian, S. Cong, W. Su, H. Chen, Q. Li, F. Geng and Z. Zhao. *Nano letters*, 14 (4), 2150-2156 (2014).
- 17 Z. Chen, Q. Wang, H. Wang, L. Zhang, G. Song, L. Song, J. Hu, H. Wang, J. Liu and M. Zhu. *Advanced materials*, 25 (14), 2095-2100 (2013).
- 18 M. Daniel, B. Desbat, J. Lassegues, B. Gerand and M. Figlarz. *Journal of solid state chemistry*, 67 (2), 235-247 (1987).
- 19 A. Rougier, F. Portemer, A. Quede and M. El Marssi. *Applied Surface Science*, 153 (1), 1-9 (1999).