

سنتر و شناسایی نانوحلقه‌های مزومتخلخل Co(OH)_2 و کبالت اکسید

مسیح دربندی* و احسان نریمانی

آزمایشگاه تحقیقاتی نانومواد، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۹/۲۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۱۲/۰۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۱۲/۱۹

چکیده

در این کار پژوهشی، ابتدا نانوساختارهای حلقوی (شش ضلعی) مزومتخلخل کبالت هیدروکسید با استفاده از روش ساده و مقرون به صرفه ترسیب شیمیایی در محلول آبی سنتز شد. سپس نانوذرات کبالت هیدروکسید از پیش سنتز شده با حفظ ساختار و مورفولوژی اولیه طی عملیات‌های حرارتی متفاوت به نانوذرات کبالت اکسید تبدیل شد. نانوذرات نهایی، مورفولوژی حلقه‌های شش ضلعی را نشان می‌دهند. مزیت این روش، سنتز نانوحلقه‌های شش ضلعی بدون استفاده از هرگونه قالب یا سورفاکتانت و حفظ ساختار اولیه نانوذرات طی فرآیند حرارت‌دهی و تبدیل نانوذرات کبالت هیدروکسید به کبالت اکسید می‌باشد که با استفاده از میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) قابل اثبات است. برای مطالعات ساختاری و ترکیب شیمیایی نانوذرات از تکنیک‌هایی نظیر میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)، طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) و تخلخل‌سنجی توسط جذب و واجذب نیتروژن (BET) استفاده شد. اندازه‌گیری‌های BET ماهیت مزومتخلخل بودن نانوحلقه‌ها و برخوردار بودن از سطح ویژه و حجم منافذ را نشان می‌دهد. نمونه C4 با حجم حفره $0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ بیشترین مقدار را از لحاظ حجم حفرات در میان نمونه‌ها از خود نشان داد. در ضمن مشخص گردید که اندازه و مورفولوژی ذرات تغییری نکرده ولی میزان تخلخل تحت تاثیر قرار گرفته است. ما معتقدیم این راهکار و روشی که در این کار پژوهشی ارائه شده است می‌تواند جایگزین روش‌های پرهزینه، پیچیده و طولانی مدت گردد. لازم بذکر است که این نانوذرات بدلیل دارا بودن شکل و مورفولوژی خاص، حجم قابل توجه حفرات و سطح ویژه بالا قابلیت استفاده در زمینه‌های مختلف نانو تکنولوژی (اعم از مباحث انرژی، کاتالیستی و فوتوکاتالیستی و ...) را دارد.

واژه‌های کلیدی: سنتر، نانوحلقه، مزومتخلخل، کبالت هیدروکسید، کبالت اکسید.

۱- مقدمه

ترکیب شیمیایی آن‌ها بلکه به ساختار، تخلخل، بلورینگی، شکل، اندازه و توزیع اندازه آن‌ها بستگی دارد [۸-۱]. در این راستا، تلاش‌های مختلفی برای سنتز نانوذرات کبالت هیدروکسید و کبالت اکسید با اشکال و اندازه‌های مختلف برای ارتقا مشخصات آن‌ها انجام شده است [۹-۱۶]. کبالت

امروزه سنتز نانومواد با اندازه، ساختار و میزان تخلخل بالا در زمینه‌های علمی و کاربردهای صنعتی مورد توجه قرار گرفته است؛ زیرا ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانومواد نه تنها به

* عهده‌دار مکاتبات: مسیح دربندی

نشانی: تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی نانومواد

تلفن: ۰۴۱-۳۳۳۹۳۲۹۹-۰۴۱، دورنگار: ۰۴۱-۳۳۳۴۰۱۹۱، پست الکترونیکی: masih.darbandi@tabrizu.ac.ir

نتیجه عملکرد کلی آن‌ها افزایش می‌یابد. نانومواد به روش‌های متفاوتی می‌توانند سنتز شوند که یکی از این روش‌ها، تکنیک پایین به بالا (bottom-up) می‌باشد. از مزیت‌های این تکنیک می‌توان به کنترل‌پذیری فرآیند و کاهش چشمگیر میزان نقص ظاهری و ساختاری محصولات اشاره کرد. امروزه اکسیدهای فلزات واسطه بطور گسترده‌ای در زمینه‌های کاربردی و صنعتی استفاده می‌شود. اکسیدهای کبالت نیز از این قاعده مستثنی نبوده و کاربردهای فراوانی را در مباحث مختلفی اعم از آلی، معدنی، الکتروشیمی، کاتالیست و فوتوکاتالیست دارا می‌باشد. ژیاچی لیو و همکاران در سال 2005 توانستند کبالت هیدروکسیدهای لایه‌ای را با استفاده از مخلوط کردن ترکیبات کبالت (II) کلرید شش آبه، هگزا متیلن تترا آمین و سدیم دو دسیل سولفات تهیه کنند. در این روش مخلوط واکنش به مدت یک ساعت در 100°C هم زده شد و پس از آن به مدت 5 ساعت در دمای 60°C حرارت داده شد تا خشک گردد [32]. یونگژنگ شائو و همکاران در سال 2009 میلادی توانستند نانوذرات کبالت هیدروکسید را تحت فرآیند هیدروترمال سنتز کنند. در این روش از کبالت (II) نیترات شش آبه، سدیم فسفات دوازده آبه و هیدرازین هیدرات 85٪ برای تهیه کبالت هیدروکسید استفاده شد [33]. جینگ یانگ و همکارانش در سال 2010 میلادی با استفاده از سدیم هیدروکسید 0/1 مولار و کبالت (III) نیترات 0/05 مولار توانستند نانوذرات کبالت هیدروکسید را سنتز کنند. در این روش رسوب صورتی بدست آمده به مدت 2 روز در دمای 65°C حرارت داده شد. اندازه نانوذرات بدست آمده از این روش برابر 30 nm است [34]. بابار و همکارانش در سال 2018 با سنتز یک نانوصفحه از جنس کبالت هیدروکسید بر روی فوم نیکل و حرارت‌دهی آن در 400°C درجه سانتی‌گراد به مدت 2 ساعت توانستند توسط تکنیک‌های الکتروشیمیایی LSV و EIS عملکرد الکتروکاتالیستی فیلم‌های نازک کبالت هیدروکسید و کبالت اکسید بر واکنش آزادسازی اکسیژن بررسی کنند [35]. در این کار پژوهشی، سعی بر این است که

هیدروکسید، کبالت اکسید و ترکیبات مشتق شده از آن‌ها بدلیل خصوصیات فیزیکی و شیمیایی استثنایی و کاربردهای مهمی که در زمینه‌های مختلف دارند، مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. این ترکیبات بطور گسترده‌ای در مواد کامپوزیت، سرامیک‌ها، خازن‌های الکتروشیمیایی، باتری‌های قابل شارژ لیتیوم-یون، حسگر گاز، کاتالیز، فوتوکاتالیز، مواد مغناطیسی و سایر موارد بکار گرفته شده‌اند [25-17]. بطور کلی در رابطه با اساس این طرح پژوهشی می‌توان گفت که سنتز نانوحلقه‌های کبالت هیدروکسید و کبالت اکسید با شکل و ساختار خاص یک فرآیند ساده نیست. بطور مثال در سنتز کبالت اکسید، تبدیل Co^{2+} به Co^{3+} یک گام اساسی است. از آنجا که در بیشتر مواقع Co^{2+} نسبت به Co^{3+} پایدارتر است بنابراین معمولاً یک فرآیند چند مرحله‌ای در سنتز نانوذرات Co_3O_4 استفاده می‌شود. بنابراین ابتدا نانوذرات کبالت هیدروکسید $\text{Co}(\text{OH})_2$ سنتز شده و در نهایت با استفاده از راهکارهای مختلف مانند تکنیک‌های ترسیب شیمیایی، روش‌های الکتروشیمیایی و کلسیناسیون طولانی مدت به کبالت اکسید (Co_3O_4) تبدیل می‌شود [26-18]. در دهه گذشته، چندین روش سنتز برای تهیه نانوذرات کبالت هیدروکسید با ساختارهای مختلف بکار برده شده است. در اکثر گزارش‌ها برای تنظیم اندازه و ساختار نانوذرات نهایی از لیگاند‌های آلی، قالب، فرآیند سولوترمال، سنتز در دمای بالا و روش‌های پیچیده مانند فرآیند میکروامولوسیون و لایه‌نشانی الکتروشیمیایی استفاده شده است [31-27]. طی سال‌های اخیر تحقیقات گسترده‌ای درباره مواد بر پایه فلزات واسطه (ردیف اول) انجام شده است. در این میان، کبالت هیدروکسید و کبالت اکسید به دلیل قیمت پایین و فراوانی زیاد مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. با این وجود فعالیت این نانوذرات بیشتر مربوط به مورفولوژی، سطح فعال و نسبت سطح به حجم آن‌هاست. بنابراین بهبود میزان سایت‌های فعال و افزایش واکنش‌پذیری برای دستیابی به عملکرد هر چه بهتر در مباحث کاربردی هنوز یک چالش محسوب می‌شود. با توجه به وجود تخلخل بالا در نانوذرات، سطح فعال و در

برای آماده‌سازی نمونه‌ها جهت آنالیز TEM، قطره‌ای از محلول نانوذرات بر روی شبکه مسی TEM پوشانده شده با یک لایه کربن آمورف قرار داده شد. سپس با استفاده از میکروسکوپ Philips CM20 که در ۱۲۰ kV کار می‌کند، اندازه‌گیری‌های TEM انجام شد. آزمایش‌های XRD برای تعیین ساختار کریستالی و فاز نانوذرات تهیه شده توسط پراش اشعه ایکس مدل Philips 1730 انجام شد. آزمایش XRD در دمای اتاق و با استفاده از یک اشعه ایکس تک‌فام توسط خطوط مشخصه اشعه ایکس $\text{Cu-K}\alpha$ مس انجام شد. اندازه‌گیری BET نانوذرات توسط تکنیک جذب-وا جذب نیتروژن (ASP 2420, Micromeritics) در دمای پائین انجام گرفت. محاسبات BET جهت تعیین تخلخل و سطح ویژه نانوذرات انجام گردید. ضمناً تئوری BJH برای تعیین توزیع اندازه حفرات بکار برده شد.

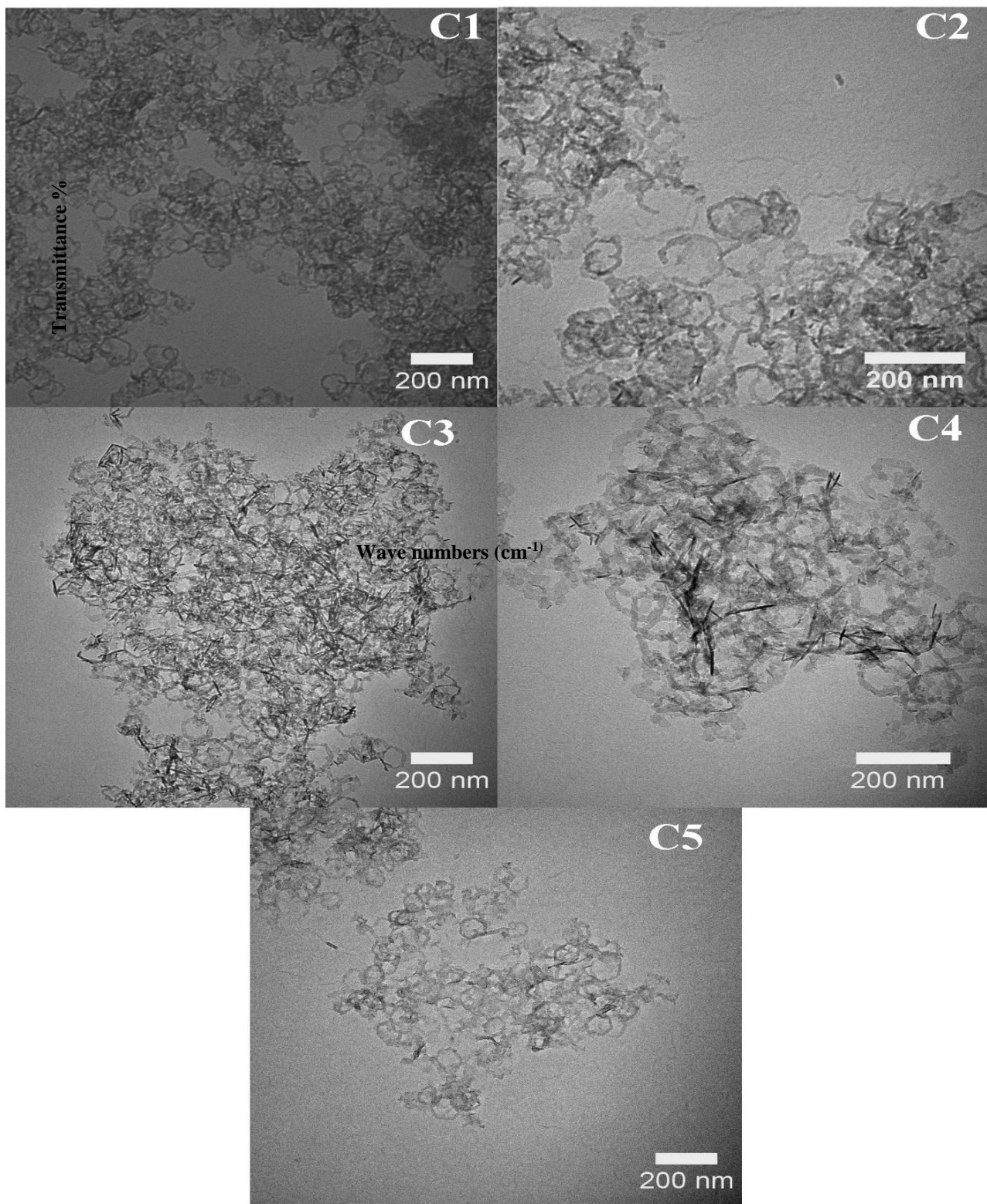
برای اولین بار با استفاده از مواد اولیه و روش‌های مقرون به صرفه و ساده بدون استفاده از هرگونه قالب یا سورفاکتانت، نانوحلقه‌های شش ضلعی کبالت هیدروکسید تولید و سپس با استفاده از فرآیندهای حرارت‌دهی متفاوت، این نانوذرات با حفظ ساختار و مورفولوژی اولیه به کبالت اکسید تبدیل شود. نانوذرات سنتز شده با استفاده از تکنیک‌هایی نظیر میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)، طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) و تخلخل‌سنجی توسط جذب-وا جذب نیتروژن (BET) بررسی شد و مشخص گردید که اندازه و مورفولوژی ذرات تغییری نکرده ولی میزان تخلخل تحت تاثیر قرار گرفته است. لازم بذکر است که این نانوذرات با مورفولوژی ویژه و تخلخل بالا قابلیت استفاده در زمینه‌های مختلف نانو تکنولوژی را دارد.

۲- فعالیت‌های تجربی

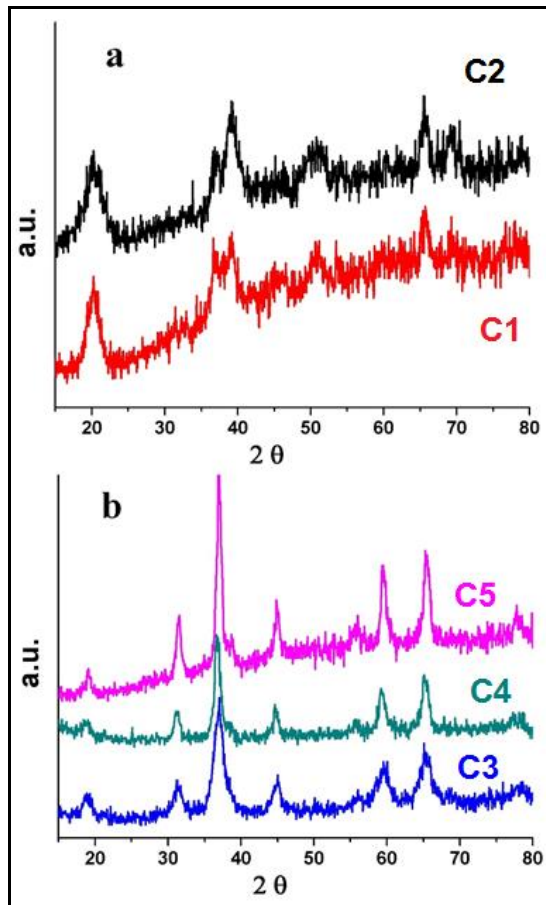
جهت سنتز نانوحلقه‌های شش ضلعی مزومتخلخل Co(OH)_2 از طریق فرآیند ترسیب شیمیایی، مقدار مورد نظری از پیش ماده کبالت (CoCl_2) ساخت شرکت مرک به بالن ۳ دهانه انتقال داده و در دمای اتاق با هم زدن شدید در آب مقطر حل گردید. سپس مقدار مشخصی از محلول NaOH به آرامی با هم زدن شدید به محلول فوق‌الذکر افزوده شد و pH حدود ۹ کنترل و حفظ شد. پس از آن محلول آبی ۳۰٪ H_2O_2 به سرعت به محلول اضافه گردید. پس از اتمام مرحله ترسیب، نانوذرات توسط سانتریفیوژ از محیط واکنش جدا شده و سپس رسوبات حاصل چندین بار توسط اتانول و آب مقطر شستشو داده شد. جهت تهیه نانوذرات مزومتخلخل Co_3O_4 ، نانوذرات Co(OH)_2 از پیش سنتز شده به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰-۵۰۰ °C حرارت‌دهی شد. لازم بذکر است که مقادیر بر اساس سنتزهای مکرر و متوالی نانوذرات انتخاب شده است. جهت بهینه کردن شرایط برای دسترسی به مورفولوژی مورد نظر، سنتزهای مکرری انجام گرفت و سپس در این مقادیر، بهینه‌ترین نتیجه انتخاب شد.

۳- نتایج و بحث

در ابتدا نانوذرات مزومتخلخل Co(OH)_2 در محلول آبی با استفاده از CoCl_2 به عنوان پیش‌ماده کبالت سنتز شد. نانوذرات Co(OH)_2 تهیه شده برای ۲ h در ۱۰۰-۵۰۰ °C حرارت‌دهی شدند و نمونه‌ها با توجه به عملیات حرارت‌دهی در دمای ۱۰۰-۵۰۰ °C از C1 تا C5 نامگذاری شدند. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) یک تکنیک قدرتمند برای مطالعه ساختار و مورفولوژی نانوذرات می‌باشد. از TEM برای بررسی ساختار نانوذرات نهایی استفاده شد. از تصاویر شکل ۱ مشخص است که نانوذرات دارای ساختار حلقوی شش ضلعی در مقیاس نانو می‌باشند. مقایسه نتایج TEM نمونه‌های C1 تا C5 (که ناشی از حرارت‌دهی نانوذرات اولیه در دمای ۱۰۰-۵۰۰ °C می‌باشد) بسیار حائز اهمیت بوده و نشان دهنده پایداری و حفظ ساختار اولیه می‌باشد. با توجه به تصاویر TEM می‌توان به وضوح تشکیل نانوحلقه‌های شش ضلعی را مشاهده کرد که به صورت یکنواخت و هم اندازه می‌باشند.



شکل ۱: تصاویر TEM نانوذرات حرارت داده شده در دماهای مختلف.

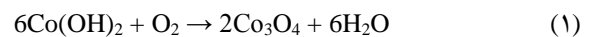


شکل ۲: الگوی XRD نانوحلقه‌های شش ضلعی مزومتلخل (a) حرارت‌دهی شده در دمای ۱۰۰ °C و ۲۰۰ °C و (b) حرارت‌دهی شده در دمای ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ °C.

جذب-واجذب نیتروژن و نمودار مربوط به توزیع اندازه حفرات بارت-جوینر-هالندا (BJH) برای نانوذرات در شکل ۳ نشان داده شده است. برای توصیف ماهیت متخلخل نانوذرات β -Co(OH)₂ و Co₃O₄، تکنیک جذب-واجذب نیتروژن بکار برده شد. ایزوترم‌ها را می‌توان با یک حلقه هیستریز معین نمود و به عنوان نوع IV نامگذاری کرد. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، نمونه C4 در مقایسه با سایر نمونه‌ها، دارای حجم حفرات بیشتری می‌باشد. حجم حفرات نانوذرات C1 تا C5 به ترتیب برابر با 0.33، 0.36، 0.42، 0.50 و 0.45 cm³/g می‌باشد. ساختار حلقوی نانوذرات مزومتلخل سنتز شده، نفوذ مواد دیگر را درون این ساختار، تسهیل کرده و مقاومت بین سطحی را برای

الگوهای XRD نانوذرات Co(OH)₂ و Co₃O₄ در شکل ۲ نشان داده شده است. تغییرات موجود در این الگوها پس از اعمال فرآیند حرارت‌دهی در دماهای مختلف به سادگی قابل تشخیص است. تمامی پیک‌های موجود در شکل a (نانوذرات C1 و C2) با الگوی استاندارد β -Co(OH)₂ دارای ساختار شش ضلعی مطابقت دارد. پیک‌های شاخص در این الگو به ترتیب متعلق به صفحات کریستالی (001)، (002)، (102)، (111) و (200) می‌باشد. لازم بذکر است که در نتایج XRD، ناخالصی مشاهده نگردید.

محصول تجزیه حرارتی Co(OH)₂ در اتمسفر هوا طی دمای بالاتر از ۳۰۰ °C، Co₃O₄ می‌باشد.



نتایج XRD نانوذرات C3، C4 و C5 در شکل b نشان داده شده است. الگوهای موجود در شکل b نشان دهنده تبدیل فاز نانوذرات Co(OH)₂ به Co₃O₄ پس از اعمال حرارت در دمای ۳۰۰ °C و بالاتر است. در شکل b تمامی بازتاب‌های براگ متعلق به 2θ های ۱۹، ۳۱، ۳۷، ۳۹، ۴۵، ۵۶، ۶۰، ۶۵ و ۷۷ با شاخص‌های میلر صفحات کریستالی Co₃O₄ که عبارتند از (111)، (220)، (311)، (222)، (400)، (422)، (440)، (511) و (533) مطابقت دارد. با مقایسه الگوهای موجود در شکل b، افزایش شدت پیک‌ها مشاهده می‌شود و این نکته بیانگر این است که افزایش دما باعث ایجاد خلوص فاز و افزایش بلورینگی می‌شود. لازم بذکر است که در نتایج، فاز ناخالص یا فلز عنصری مشاهده نمی‌شود. از نتایج الگوهای XRD می‌توان به این نکته رسید که نانوذرات C1 و C2، کبالت هیدروکسید و نانوذرات C3، C4 و C5، کبالت اکسید می‌باشند. با استفاده از رابطه دبای-شرر متوسط اندازه شبکه نانوذرات سنتز شده ۱۱/۶ nm محاسبه گردید.

میزان تخلخل و سطح مؤثر مربوط به نانوذرات با استفاده از تکنیک برونر-امت-تلر بررسی شده است. ایزوترم‌های

واجذب نیتروژن (BET) بررسی شد و مشخص گردید که اندازه و مورفولوژی ذرات تغییری نکرده ولی میزان تخلخل تحت تاثیر قرار گرفته است. این راهکار و روشی که در این کار پژوهشی ارائه شده است می تواند جایگزین روش های پر هزینه و طولانی مدت گردد. ضمناً نانو ساختارهای تولید شده می توانند در زمینه های مختلف انرژی اعم از شکافت آب، واکنش آزادسازی اکسیژن و زمینه ابرخازن ها یا در فعالیت های کاتالیستی و فوتوکاتالیستی بکار گرفته شده و نتایج جالبی از خود بر جای گذارند.

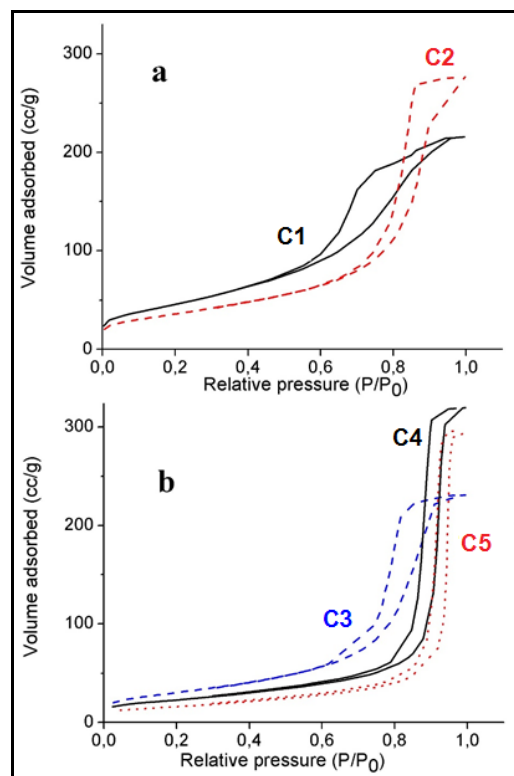
سپاسگزاری

این پروژه با حمایت مالی مرکز مطالعات و همکاری های بین المللی وزارت علوم، تحقیقات و فناوری انجام شده است.

مراجع

- [1] Z. Chen, Z. Wang, R. Cai, Y. Xie, J. Yu, X. Long, B. Yang, S. Yang, *Nanoscale*, **12**, 2020, 2472.
- [2] M. Darbandi, F. Stromberg, J. Landers, N. Reckers, B. Sanyal, W. Keune, H. Wende, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **45**, 2012, 195001.
- [3] C. Zhou, X. Zhang, N. Tang, Y. Fang, *Nanotechnology*, **31**, 2020, 125302.
- [4] M. Darbandi, J.H. Dickerson, *Materials Letters*, **180**, 2016, 212.
- [5] M. Dong, Z. Wang, G. Yan, J. Wang, H. Guo, X. Li, *Journal of Alloys and Compounds*, **822**, 2020, 153645.
- [6] P. Zhang, Q. Jiang, Y. Zheng, J. Li, *Microporous and Mesoporous Materials*, **296**, 2020, 109996.
- [7] M. Darbandi, T. Gebre, L. Mitchell, W. Erwin, R. Bardhan, M.D. Levan, M.D. Mochena, J. H. Dickerson, *Nanoscale*, **6**, 2014, 5652.
- [8] M. Jana, P. Sivakumar, M. Kota, M. Gyu-Jung, H.S. Park, *Journal of Power Sources*, **422**, 2019, 9.
- [9] B. Wang, T. Zhu, H.B. Wu, R. Xu, J.S. Chen, X.W. Lou, *Nanoscale*, **4**, 2012, 2145.
- [10] W.J. Zhou, M.W. Xu, D.D. Zhao, C.L. Xu, H.L. Li, *Microporous and Mesoporous Materials*, **117**, 2009, 55.
- [11] C. Yan, H. Jiang, T. Zhao, C. Li, J. Ma, P.S. Lee, *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 2011, 10482.
- [12] L. Cao, F. Xu, Y.Y. Liang, H.L. Li, *Advanced Materials*, **16**, 2004, 1853.
- [13] B.Y. Guan, L. Yu, X. Wang, S.Y. Song, X.W. Lou, *Advanced Materials*, **29**, 2017, 1605051.
- [14] L. Wang, C. Lin, F. Zhang, J. Jin, *ACS Nano*, **8**, 2014, 3724.
- [15] Z. Song, X. Han, Y. Deng, N. Zhao, W. Hu, C. Zhong, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 2017, 22694.
- [16] M. Vidotti, C. van Greco, E.A. Ponzio, S.I. Cordoba de Torresi, *Electrochemistry Communications*, **8**, 2006, 554.
- [17] C. Yuan, X. Zhang, B. Gao, J. Li, *Materials Chemistry and Physics*, **101**, 2007, 148.

یون ها، کاهش داده و امکان حمل و نقل یون ها و گازها را فراهم می کند. وجود سطح فعال بالا، کاربرد این ساختارها جهت استفاده در پدیده های الکتروشیمیایی نظیر شکافت آب و آزادسازی اکسیژن و کاربردهای مربوط به مبحث ابرخازن ها یا فعالیت کاتالیستی برای اجزا گازی را تضمین می نماید.



شکل ۳: ایزوترم های جذب-واجذب نیتروژن در نانوحلقه های شش ضلعی مزومتخلخل، (a) حرارت دهی شده در دمای ۱۰۰ و (b) حرارت دهی شده در دمای ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰°C.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، برای اولین بار طی روش سریع، ساده و مقرون به صرفه، نانوحلقه های مزومتخلخل Co(OH)_2 سنتز و با استفاده از فرآیند حرارت دهی در دماهای مختلف، این ترکیبات اکسید شده و به نانوحلقه های مزومتخلخل Co_3O_4 تبدیل شدند. نانوذرات سنتز شده با استفاده از تکنیک های نظیر میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)، طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) و تخلخل سنجی توسط جذب-

- [27] A. Rovetta, M. Browne, A. Harvey, I. Godwin, J. Coleman, M.E.G. Lyons, *Nanotechnology*, **28**, 2017, 375401.
- [28] J. Del-Pilar, B. Wang, P.K. Dutta, *Microporous and Mesoporous Materials*, **217**, 2015, 125.
- [29] A. Pineda, M. Ojeda, A.A. Romero, A.M. Balu, R. Luque, *Microporous and Mesoporous Materials*, **272**, 2018, 129.
- [30] W. Yang, Y. Feng, N. Wang, H. Yuan, D. Xiao, *Journal of Alloys and Compounds*, **644**, 2015, 836.
- [31] S. Liu, L. Zhou, L. Yao, L. Chai, L. Li, G. Zhang, K. Kan, K. Shi, *Journal of Alloys and Compounds*, **612**, 2014, 126.
- [32] Z. Liu, R. Ma, M. Osada, K. Takada, T. Sasaki, *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 2005, 13869.
- [33] Y. Shao, J. Sun, L. Gao, *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 2009, 6566.
- [34] J. Yang, H. Liu, W.N. Martens, R. Frost, *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 2010, 111.
- [35] P.T. Babar, A.C. Lokhande, B.S. Pawar, M.G. Gang, M.P. Suryawanshi, S.M. Pawarb, J.H. Kim, *Applied Surface Science*, **427**, 2018, 253.
- [18] K. H.Wu, J.F.Y. Fong, J.Z. Luk, I.R. Gentle, D.W. Wang, *Crystal Growth & Design*, **16**, 2016, 8.
- [19] B.R. Jia, M.L. Qin, S.M. Li, Z.L. Zhang, H.F. Lu, P.Q. Chen, H.Y. Wu, X. Lu, L. Zhang, X.H. Qu, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 2016, 15582.
- [20] W. Li, S. Zhang, J. Chen, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 2005, 14025.
- [21] J.K. Chang, C.M. Wu, I.W. Sun, *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 2010, 3729.
- [22] X.L. Huang, X. Zhao, Z. Wang, L.M. Wang, X.B. Zhang, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 2012, 3764.
- [23] J. Yang, H. Liu, W. Martens, R. Frost, *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 2010, 111.
- [24] J.A. Koza, C.M. Hull, Y.C. Liu, J.A. Switzer, *Chemistry of Materials*, **25**, 2013, 1922.
- [25] Y. Tang, Y. Liu, S. Yu, S. Mu, S. Xiao, Y. Zhao, F. Gao, *Journal of Power Sources*, **256**, 2014, 160.
- [26] J. Zhao, Y. Zou, X. Zou, T. Bai, Y. Liu, R. Gao, D. Wang, G.D. Li, *Nanoscale*, **6**, 2014, 7255.