



## Tổng hợp có điều khiển vật liệu thanh nano $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> định hướng trong ứng dụng quang điện hóa

### Controllable synthesis of $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods toward photoelectrochemical applications

Ngô Thị Hiền Thảo, Cao Thị Mộng Gấm, Hà Văn Thịnh, Nguyễn Tấn Lâm, Trần Năm Trung\*

Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn, Bình Định, 55000, Việt Nam

\*Email: [trannamtrung@qnu.edu.vn](mailto:trannamtrung@qnu.edu.vn)

#### ARTICLE INFO

Received: 15/5/2021

Accepted: 15/7/2021

Published: 15/10/2021

#### Keywords:

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods, controllable synthesis, hydrothermal, photoelectrode, photoelectrochemical

#### ABSTRACT

Morphologically controllable synthesis of nanomaterials plays an important role in minimizing the drawbacks of materials as well as improving their properties. Herein, we report our recent efforts in controlling the synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods via a hydrothermal approach. By varying the molar ratio of the precursors of iron(III) chloride and urea, different morphological structures of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods were obtained. The results showed that upon using the molar ratio of the precursors of 2/3, the nanorods have an average diameter and length of ~80 nm and ~1  $\mu$ m, respectively. In addition, these nanorods were vertically standing on the fluorine-doped tin oxide (FTO) substrate and the synthesized sample showed a highly porous structure. Moreover, based on these synthesized samples, photoelectrodes were fabricated to test their photoelectrochemical activity. Our results reveal that the ideal geometry of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods can be used as promising candidates for applications in the fields of energy conversion and environment.

#### Giới thiệu chung

Công nghệ quang điện hóa tách nước là một trong những phương pháp thân thiện môi trường và có tiềm năng trong việc cung cấp nguồn năng lượng sạch và có khả năng tái tạo trong tương lai [1]. Các tế bào quang điện hóa có khả năng chuyển đổi trực tiếp năng lượng Mặt trời để lưu trữ dưới dạng năng lượng hóa học thông qua việc phân tách nước thành phân tử hydro và oxy. Trong tế bào quang điện hóa, các điện cực quang đóng vai trò quan trọng trong việc nâng cao hiệu suất của quá trình chuyển đổi quang điện. Việc tìm kiếm, chế tạo và sử dụng các vật liệu làm điện cực quang với hiệu suất cao đã và đang thu hút được

nhều sự quan tâm nghiên cứu. Có nhiều loại vật liệu khác nhau được sử dụng để làm điện cực quang như vật liệu oxit (TiO<sub>2</sub>, WO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BiVO<sub>4</sub>, ZnO,...), vật liệu sulfite (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, CdS, ZnS,...), hay cấu trúc dị thể của chúng [2, 3].

Vật liệu oxit sắt (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) được xem như là một trong những vật liệu bán dẫn sử dụng làm điện cực quang đầy hứa hẹn vì nó có độ rộng vùng cấm quang học phù hợp (~2,2 eV), có độ ổn định hóa học cao và phong phú trong tự nhiên. Tuy nhiên, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có nhược điểm là độ dẫn điện kém và chiều dài khuếch tán lỗ trống ngắn, gây cản trở sự vận chuyển điện tích và làm tăng tỉ lệ tái hợp của quang điện tử và lỗ trống được sinh ra [4]. Do đó, việc điều khiển hình thái hình học

với kích thước và cấu trúc phù hợp đóng vai trò quan trọng trong việc hạn chế các nhược điểm trên của vật liệu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , đồng thời góp phần nâng cao khả năng thu hoạch ánh sáng của vật liệu.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành tổng hợp vật liệu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  có cấu trúc dạng thanh nano thẳng đứng trên đế dẫn điện FTO (oxit thiếc pha tạp flo) bằng phương pháp thủy nhiệt nhằm định hướng sử dụng trong các ứng dụng về quang điện hóa. Quá trình tổng hợp được điều khiển thông qua việc thay đổi tỉ lệ các tiền chất ban đầu để tạo nên vật liệu thanh nano  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  với hình thái hình học phù hợp. Các thanh nano  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  có đường kính trung bình khoảng 80 nm, có chiều cao khoảng 1  $\mu\text{m}$  và lớp vật liệu có độ xốp cao đã được tổng hợp bằng việc sử dụng tỉ lệ nồng độ phù hợp giữa các tiền chất ban đầu. Cấu trúc và tính chất quang của vật liệu thanh nano  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  đã được phân tích. Hơn nữa, tính chất quang điện hóa của các vật liệu thanh nano  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  chế tạo được cũng đã được khảo sát và bàn luận.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất và phương pháp tổng hợp vật liệu

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này gồm sắt(III) clorua ( $\text{FeCl}_3$ , > 97 %, Sigma Aldrich), urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , > 99 %, Sigma Aldrich), kali hidroxit (KOH, > 99 %, Sigma Aldrich). Một số loại dung môi được dùng như nước cất hai lần ( $\text{H}_2\text{O}$ ), cồn ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , >99 %).

Vật liệu thanh nano  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  được tổng hợp trên đế FTO bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng bình autoclave. Các đế FTO ban đầu được rửa sạch bằng cách rung siêu âm 10 phút trong mỗi loại nước cất và cồn, sau đó được xì khô dưới dòng khí nitơ. Một lượng hóa chất  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (0,6 M) được cho vào cốc thủy tinh chứa 30 ml  $\text{H}_2\text{O}$  và được khuấy từ cho tan trong thời gian 10 phút. Các lượng hóa chất  $\text{FeCl}_3$  thích hợp (từ 0,2 đến 0,6 M) được thêm vào cốc chứa dung dịch  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  và được khuấy từ trong thời gian 20 phút. Hỗn hợp trên được cho vào bình Teflon có chứa các đế FTO đã rửa sạch và được đặt vào bình autoclave, sau đó được tiến hành thủy nhiệt trong tủ sấy tại nhiệt độ 100 °C trong thời gian 16 giờ. Sau khi thủy nhiệt, sản phẩm trên đế FTO được rửa sạch với nước cất và được sấy khô tại nhiệt độ 60 °C. Các mẫu thu được sau đó được nung trong môi trường không khí tại nhiệt độ 500 °C trong thời gian 2 h.

### Phương pháp đặc trưng vật liệu và khảo sát

### tính chất quang điện hóa

Hình thái bề mặt của các mẫu vật liệu được quan sát bằng phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM, 4800-Hitachi). Cấu trúc tinh thể của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, D5000-Siemens) và phương pháp phổ tán xạ Raman (micro-Raman). Phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis) được thực hiện trên hệ đo Jasco V-670.

Hệ điện hóa ba điện cực được sử dụng để khảo sát tính chất quang điện hóa của các mẫu vật liệu chế tạo được. Trong đó, điện cực platin (Pt) được sử dụng làm điện cực đếm, điện cực bạc/bạc clorua ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) được sử dụng làm điện cực so sánh và các mẫu vật liệu trên đế FTO được sử dụng làm điện cực hoạt động. Dung dịch điện phân được sử dụng là KOH có nồng độ 1 M. Các phép đo quét thế tuyến tính (LSV) và phổ đặc trưng dòng điện – thời gian (I-t) được thực hiện trên hệ CorrTest Electrochemical Workstation CS350 dưới sự chiếu sáng của đèn Xenon với cường độ 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$ .

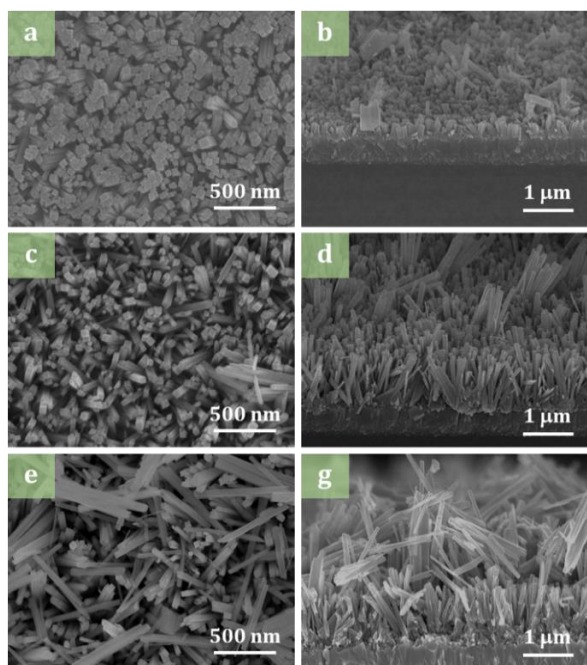
## Kết quả và thảo luận

### Khảo sát hình thái bề mặt của vật liệu

Trong nghiên cứu này, để điều khiển hình thái bề mặt của các thanh nano  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , chúng tôi đã sử dụng các tiền chất ban đầu với các tỉ lệ khác nhau trong quá trình tổng hợp. Các tỉ lệ của lượng tiền chất  $\text{FeCl}_3/\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  được sử dụng là 1/3, 2/3 và 3/3 (tính theo nồng độ). Các mẫu vật liệu chế tạo được tương ứng với các tỉ lệ nồng độ tiền chất trên được kí hiệu là F1, F2 và F3.

Hình 1 mô tả hình thái bề mặt của các mẫu vật liệu chế tạo được. Với việc sử dụng tỉ lệ nồng độ tiền chất ban đầu giữa  $\text{FeCl}_3$  và  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  là 1/3, các thanh nano trong mẫu F1 bắt đầu được hình thành với mật độ khá dày và kết cụm lại với nhau, đường kính trung bình của thanh nano khoảng 80 nm (hình 1a). Ảnh SEM chụp theo phương cắt ngang được thể hiện trong hình 1b cho thấy, các thanh nano được hình thành theo phương thẳng đứng trên đế FTO. Tuy nhiên, chiều cao trung bình của các thanh nano tương đối ngắn, khoảng 400 nm. Khi tăng tỉ lệ nồng độ tiền chất lên 2/3, hình thái bề mặt của mẫu F2 khác biệt rõ rệt so với mẫu F1, trong đó các thanh nano được hình thành theo hướng xiên và khoảng cách giữa các thanh nano trở nên thưa hơn. Đồng thời, chiều cao của thanh nano cũng tăng lên khoảng 1  $\mu\text{m}$  (hình 1c và d). Có thể quan sát rõ ràng rằng, lớp vật liệu thanh nano của mẫu F2

có độ xốp cao hơn, hệ quả là diện tích bề mặt riêng của vật liệu cũng lớn hơn. Điều này có lợi trong việc làm tăng khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu. Tiếp tục tăng tỉ lệ nồng độ tiền chất lên 3/3 (mẫu F3), ngoài các thanh nano mọc theo hướng thẳng đứng còn có các thanh nano nằm ngang phủ lên trên bề mặt mẫu, như được quan sát trong hình 1e. Chiều dày của mẫu vật liệu được hình thành với hai lớp riêng biệt, lớp ở dưới là các thanh nano mọc thẳng đứng với chiều cao khoảng 1  $\mu\text{m}$  và lớp ở trên là hỗn hợp giữa các thanh nano nằm ngang với chiều dày khoảng 1,5  $\mu\text{m}$ . Mặc dù độ xốp của vật liệu trong trường hợp này cũng khá cao, tuy nhiên sự hình thành hỗn hợp về hướng của các thanh nano sẽ là yếu tố bất lợi đối với sự vận chuyển điện tích trong lớp vật liệu.

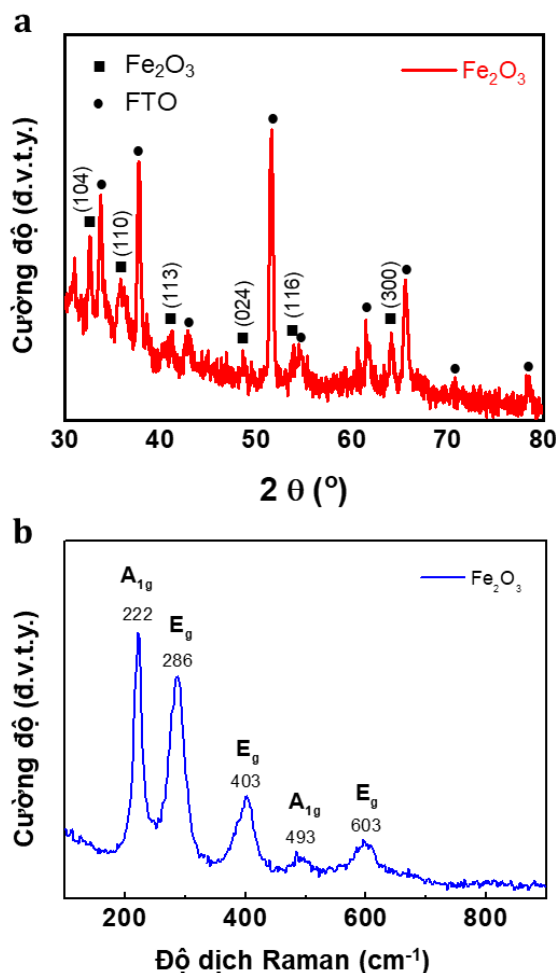


Hình 1: Ảnh SEM của các mẫu (a, b) F1, (c, d) F2 và (e, g) F3 được chụp theo phương thẳng đứng (ảnh bên trái) và theo phương cắt ngang (ảnh bên phải)

### Nghiên cứu cấu trúc của vật liệu

Cấu trúc của vật liệu thanh nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được nghiên cứu từ các phép đo XRD và phổ Raman. Giản đồ XRD trong hình 2a cho thấy các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện tại các vị trí góc 2 $\theta$  bằng 32,7°; 35,9°; 41,1°; 48,7°; 53,8°; 63,8° (được đánh dấu bởi hình vuông màu đen), tương ứng với các mặt mạng (104), (110), (113), (024), (116), (300) của cấu trúc trực thoi  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (theo thẻ chuẩn JCPDS#33-0664) [5]. Các đỉnh nhiễu xạ của đế FTO cũng được quan sát và được đánh dấu bởi hình tròn màu đen. Phổ Raman của vật liệu thanh nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được thể hiện trong hình 2b. Các đỉnh phổ Raman đặc

trung xuất hiện tại các vị trí tương ứng với các mode dao động A<sub>1g</sub> (222 cm<sup>-1</sup> và 493 cm<sup>-1</sup>) và E<sub>g</sub> (286 cm<sup>-1</sup>, 403 cm<sup>-1</sup> và 603 cm<sup>-1</sup>). Vị trí các đỉnh trên phù hợp với vị trí các đỉnh trong phổ Raman của vật liệu  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> như được công bố trước đây [6,7]. Các kết quả khảo sát cấu trúc trên cho thấy rằng sản phẩm tổng hợp được là các thanh nano  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có độ kết tinh cao.

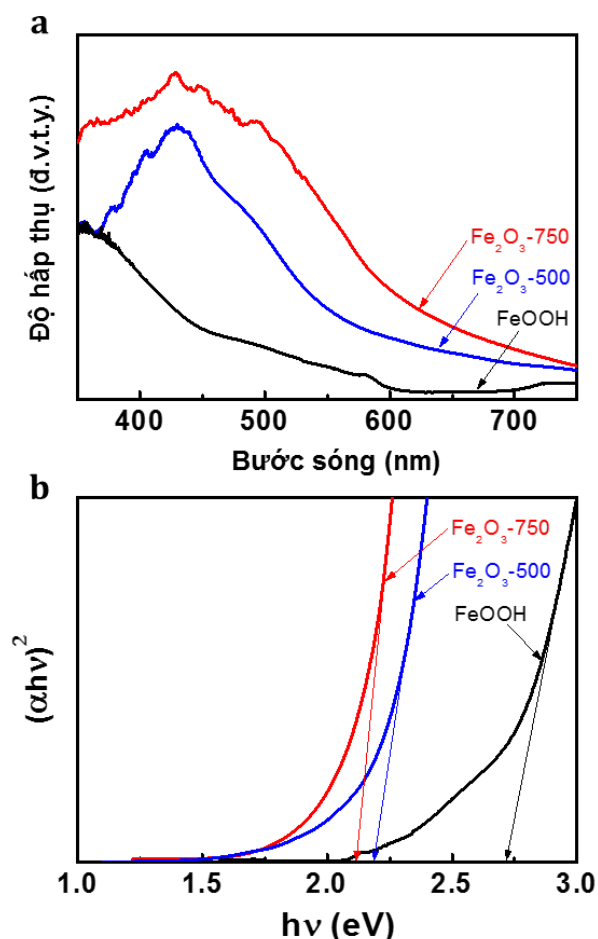


Hình 2: (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X và (b) phổ Raman của vật liệu thanh nano  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Phân tích phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu

Để xác định tính chất hấp thụ của vật liệu cũng như tính toán độ rộng vùng cấm quang học của các mẫu chế tạo được, chúng tôi thực hiện phép đo phổ hấp thụ UV-vis. Như được đề cập trong phần thực nghiệm, các mẫu vật liệu sau khi tổng hợp được nung tại nhiệt độ 500 °C trong thời gian 2 giờ trong môi trường không khí. Bên cạnh đó, các mẫu sau khi nung tại 500 °C lại tiếp tục được nung tại nhiệt độ 750 °C trong thời gian 20 phút nhằm cải thiện tính chất của vật liệu. Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu trên được thể hiện trong hình 3. Từ hình 3a cho thấy, phổ UV-Vis của mẫu vật

liệu sau khi tổng hợp có bờ hấp thụ trong vùng bước sóng khoảng 450 nm. Sau khi nung thì bờ hấp thụ của mẫu dịch về phía bước sóng dài, trong vùng khoảng 550 nm, đồng thời độ hấp thụ của chúng cũng cao hơn. Điều này chứng tỏ có sự chuyển pha trong cấu trúc vật liệu sau khi nung.



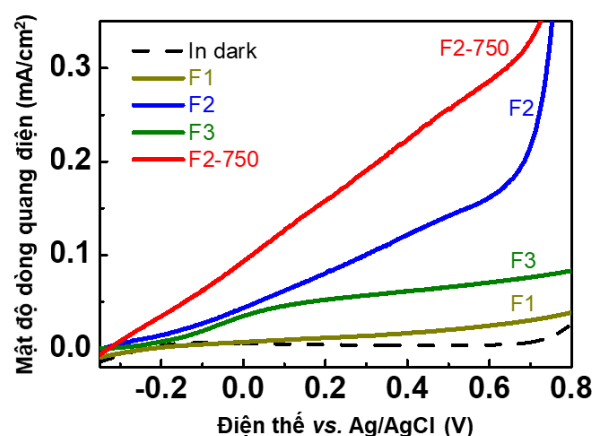
Hình 3: (a) Phổ hấp thụ UV-vis và (b) đồ thị Tauc biểu diễn sự phụ thuộc  $(\alpha h\nu)^2$  vào năng lượng photon của các mẫu vật liệu trước và sau khi nung tại 500 °C và 750 °C.

Để tính toán độ rộng vùng cấm quang học của các mẫu, chúng tôi sử dụng công thức hàm Tauc:  $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$ , trong đó  $h$  là hằng số Planck,  $\nu$  là tần số của ánh sáng chiếu tới mẫu,  $E_g$  là độ rộng vùng cấm,  $A$  là hệ số tỉ lệ,  $n = 1/2$  (đối với bán dẫn vùng cấm thẳng) hoặc  $n = 2$  (đối với bán dẫn vùng cấm xiên). Từ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của giá trị  $(\alpha h\nu)^2$  vào năng lượng  $(h\nu)$  trong hình 3b, giá trị  $E_g$  của mẫu vật liệu trước khi nung được xác định  $\sim 2,72$  eV. Giá trị này phù hợp với độ rộng vùng cấm của vật liệu FeOOH [8]. Giá trị  $E_g$  của mẫu vật liệu sau khi nung tại 500 °C và 750 °C có giá trị được xác định lần lượt là  $\sim 2,18$  eV và  $\sim 2,12$  eV, phù hợp tốt với giá trị  $E_g \sim 2,2$  eV của vật liệu

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được công bố trước đây [9]. Hơn nữa, mẫu vật liệu sau khi nung tại 750 °C cũng cho thấy có sự thu hẹp độ rộng vùng cấm so với mẫu được nung tại 500 °C. Độ hấp thụ cao hơn (hình 3a) và độ rộng vùng cấm bị thu hẹp cho thấy khả năng thu hoạch quang học trong vùng ánh sáng khả kiến của mẫu vật liệu sau khi nung tại 750 °C được thể hiện tốt hơn. Đó là một trong những ưu điểm trong việc nâng cao tính chất quang xúc tác của vật liệu.

#### Khảo sát tính chất quang điện hóa của vật liệu

Để khảo sát tính chất quang điện hóa của các mẫu vật liệu chế tạo được, chúng tôi tiến hành đo đường cong dòng điện - điện thế bằng phương pháp quét thế tuyến tính LSV. Phổ mật độ dòng - thế của các mẫu F1, F2 và F3 được tổng hợp với các tỉ lệ nồng độ tiền chất khác nhau được thể hiện trong hình 4. Có thể thấy rằng, mật độ dòng quang điện của mẫu F1 (với tỉ lệ nồng độ tiền chất là 1/3) là rất nhỏ, chỉ đạt giá trị  $\sim 0,03$  mA/cm<sup>2</sup> tại điện thế 0,6 V. Khi tăng tỉ lệ nồng độ tiền chất lên 2/3, mẫu F2 thể hiện sự tăng cường rõ rệt về giá trị mật độ dòng quang điện, đạt giá trị  $\sim 0,16$  mA/cm<sup>2</sup> tại điện thế 0,6 V. Tuy nhiên, tiếp tục tăng tỉ lệ nồng độ tiền chất lên 3/3 thì giá trị mật độ dòng quang điện của mẫu F3 bị giảm xuống còn  $\sim 0,07$  mA/cm<sup>2</sup> tại điện thế 0,6 V.



Hình 4: Phổ mật độ dòng – thế của các mẫu vật liệu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được tổng hợp với các tỉ lệ nồng độ tiền chất khác nhau.

Giá trị nhỏ về mật độ dòng quang điện của mẫu F1 có thể là do lớp vật liệu của mẫu khá mỏng vì các thanh nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> khá ngắn. Hơn nữa, mật độ dày đặc của các thanh nano cũng có thể làm giảm diện tích tiếp xúc riêng của vật liệu, như được quan sát từ ảnh SEM trong các hình 1a và 1b. Sự tăng cường mạnh mẽ về tính chất quang điện hóa của mẫu F2 là do sự đóng

góp từ hình thái bề mặt của mẫu. Với chiều cao khoảng 1  $\mu\text{m}$  và khoảng cách tương đối rộng, các thanh nano trong mẫu F2 tạo nên cấu trúc có độ xốp cao với diện tích bề mặt riêng lớn. Do đó, làm tăng sự tiếp xúc giữa vật liệu với môi trường chất điện phân, hệ quả là làm tăng các phản ứng oxi hóa khử xảy ra trên bề mặt vật liệu. Bên cạnh đó, với cấu trúc có độ xốp cao thì khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu cũng tốt hơn. Vì vậy, các hạt mang điện sinh ra dưới sự chiếu sáng cũng được tăng cường. Hơn nữa, với cấu trúc một chiều là các thanh nano mọc thẳng đứng trên đế dẫn điện FTO, sự truyền dẫn điện tích từ bề mặt vật liệu đến đế cũng được diễn ra nhanh chóng. Cũng có thể vì lí do trên, mặc dù mẫu F3 có độ dày lớn hơn (~2,5  $\mu\text{m}$ ), nhưng lớp vật liệu lại không đồng nhất, mà là hỗn hợp giữa các thanh nano thẳng đứng và nằm ngang, nên không những ảnh hưởng đến tốc độ truyền dẫn của các hạt mang điện mà còn làm phát sinh sự tái hợp giữa chúng. Sự tái hợp làm giảm nồng độ hạt tải trong vật liệu và hệ quả là làm giảm tính chất quang điện hóa của vật liệu.

Sau khi tiếp tục nung tại nhiệt độ 750  $^{\circ}\text{C}$ , mẫu F2-750 thể hiện sự tăng cường về giá trị mật độ dòng quang điện (đạt giá trị ~0,28  $\text{mA}/\text{cm}^2$  tại điện thế 0,6 V) so với mẫu F2 khi chỉ nung tại 500  $^{\circ}\text{C}$  (hình 4). Sự tăng cường về tính chất quang điện hóa của mẫu F2-750 đóng góp bởi khả năng thu hoạch ánh sáng vùng khả kiến của vật liệu tốt hơn, do độ hấp thụ lớn hơn và độ rộng vùng cấm hẹp hơn, như được phân tích từ phổ UV-vis trong hình 3. Hơn nữa, với nhiệt độ nung cao, có thể làm tăng tính kết tinh và làm giảm vị trí khuyết tật oxy trong cấu trúc, do đó làm tăng tính chất điện của vật liệu. Hệ quả là làm tăng khả năng chia tách và vận chuyển hạt tải điện sinh ra dưới sự chiếu sáng trong vật liệu.

## Kết luận

Vật liệu thanh nano  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  đã được tổng hợp trên đế dẫn điện FTO bằng phương pháp thủy nhiệt. Hình thái bề mặt của vật liệu được điều khiển thông qua việc thay đổi tỉ phần các tiền chất ban đầu trong quá trình tổng hợp. Với cấu trúc thanh nano một chiều mọc thẳng đứng và có độ xốp cao, vật liệu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  đã thể hiện tính chất quang điện hóa tốt với giá trị mật độ dòng quang điện cao, đạt được ~0,16  $\text{mA}/\text{cm}^2$  tại điện thế 0,6 V. Hơn nữa, việc xử lý mẫu bằng cách nung tại nhiệt độ 750  $^{\circ}\text{C}$  đã góp phần tăng cường tính chất quang điện hóa của vật liệu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , với giá trị mật độ

dòng quang điện ~0,28  $\text{mA}/\text{cm}^2$  tại điện thế 0,6 V. Kết quả trên cho thấy vật liệu thanh nano  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  có tiềm năng sử dụng trong các ứng dụng về quang điện hóa, quang xúc tác và các ứng dụng liên quan đến năng lượng và môi trường.

## Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2018.329.

## Tài liệu tham khảo

1. M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, N. S. Lewis, *Chem. Rev.* 110(11) (2010) 6446-6473. <https://doi.org/10.1021/cr1002326>
2. J. -S. Yoon, J. -W. Lee, Y.- M. Sung, *J. Alloys Compd.* 771 (2019) 869-876. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.021>
3. K. -H. Ye, H. Li, D. Huang, S. Xiao, W. Qiu, M. Li, Y. Hu, W. Mai, H. Ji, S. Yang, *Nat. Commun.* 10(1) (2019) 3687. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11586-y>
4. Y. Ling, G. Wang, D. A. Wheeler, J. Z. Zhang, Y. Li, *Nano Lett.* 11(5) (2011) 2119-2125. <https://doi.org/10.1021/nl200708y>
5. E. Asenath-Smith, L. A. Estroff, *Cryst. Growth Des.* 15(7) (2015) 3388-3398. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00475>
6. T. Szatkowski, M. Wysokowski, G. Lota, D. Pęziak, V. V. Bazhenov, G. Nowaczyk, J. Walter, S. L. Molodtsov, H. Stöcker, C. Himcinschi, I. Petrenko, A. L. Stelling, S. Jurga, T. Jesionowski, H. Ehrlich, *RSC Adv.* 5(96) (2015) 79031-79040. <https://doi.org/10.1039/C5RA09379A>
7. J. Wang, W. B. White, J. H. Adair, *J. Am. Ceram. Soc.* 88(12) (2005) 3449-3454. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00643.x>
8. H. Zhang, M. Bayne, S. Fernando, B. Legg, M. Zhu, R. L. Penn, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. C* 115(36) (2011) 17704-17710. <https://doi.org/10.1021/jp205192a>
9. S. Shen, S. A. Lindley, X. Chen, J. Z. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 9(9) (2016) 2744-2775. <https://doi.org/10.1039/C6EE01845A>