



Síntesis y caracterización del compuesto TiO_2/CZTS y su aplicación como fotocatalizador para la degradación de fenol bajo irradiación de luz visible

Limny Esther Pérez-Jiménez^a, M. Arellano-Cortaza^a, L. Rojas-Blanco^a, I. Zamudio-Torres^a, M. González-Solano^a y Erik R. Morales^{a*}

^aUniversidad Juárez Autónoma de Tabasco, Avenida Universidad S/N, Zona de la Cultura, Col. Magisterial, Centro, Villahermosa, Tabasco 86040, Mexico.

*E-mail: eriking10@hotmail.com.

Recibido 26 octubre 2021, Aceptado 25 enero 2022

Resumen

Películas delgadas de TiO_2 , CZTS y TiO_2/CZTS fueron preparadas mediante técnicas de sol gel y evaporación térmica. Las películas obtenidas fueron caracterizadas estructural, óptica y morfológicamente. Los resultados muestran la presencia de anatasa y kesterita, así como fases secundarias de CuS y Sn_2S_3 , ópticamente, las películas de TiO_2 muestran absorción en la región UV entre 300 nm y 350 nm, mientras que las películas modificadas con CZTS presentan absorción en el intervalo de 500-700 nm, correspondiente a la región visible. La morfología de las películas de TiO_2/CZTS muestra tamaños de partículas homogéneos y una distribución uniforme. Los resultados de la evaluación fotocatalítica muestran un 90% de degradación de fenol en presencia de las películas de TiO_2/CZTS , lo cual es superior a los resultados mostrados por las películas de TiO_2 y CZTS por separado.

Palabras clave: TiO_2 , CZTS, Fotocatálisis, Fenol.

1. Introducción

Los compuestos contaminantes, tanto inorgánicos como orgánicos, presentes en aguas residuales necesitan ser eliminados antes de ser descargados al medio ambiente, con la finalidad de evitar que contaminen tanto las aguas superficiales como las subterráneas [1]. Para ello, los procesos de oxidación avanzada (POAs) han demostrado ser eficientes para el tratamiento de diversos contaminantes tóxicos. Dentro de este tipo de procesos, la fotocatalisis [2] ha sido ampliamente estudiada debido a sus ventajas, por ejemplo, el bajo costo del material semiconductor utilizado en el proceso (el TiO_2 comercial tiene un costo aproximado de un dólar por kilogramo) [3], así como el aprovechamiento de la luz solar. En contraste, procesos como la ozonización [4] o el foto Fenton [5] requieren de inversiones mayores por el uso de equipos generadores de ozono y lámparas UV artificiales, respectivamente [6]. Por otra parte, en procesos fotocatalíticos, el TiO_2 es de los materiales semiconductores más eficaces para la eliminación de sustancias químicas orgánicas, particularmente tintes y compuestos fenólicos de soluciones acuosas [7] debido a su estabilidad química, bajo costo y baja toxicidad [8]. De tal manera que mediante la irradiación de fotones con energía igual o mayor a la del *band gap* de este semiconductor se produce la excitación de electrones, los cuales migran de la banda de valencia a la banda de conducción ocasionando la separación de los portadores de carga (e^-/h^+). Estos portadores de carga pueden

reaccionar con el agua para generar radicales hidroxilo los cuales son altamente reactivos y permiten degradar una amplia variedad de contaminantes orgánicos [9]. El TiO_2 tiene un *band gap* de aproximadamente 3.2 eV, por lo que solo es fotoactivo bajo irradiación de luz UV, además, la rápida recombinación de los portadores de carga reduce la eficiencia cuántica de la potencia de irradiación incidente [10], por lo que su modificación con otros materiales permite reducir el *band gap* y aprovechar la absorción de luz visible, así como la disminución de la recombinación de los portadores de carga, aumentando así su rendimiento fotocatalítico. Recientemente la kesterita cuaternaria $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) ha mostrado propiedades fotocatalíticas bajo luz visible, por lo que al ser incorporado al TiO_2 se obtiene una heterounión n-p que puede ser activada por luz solar además de garantizarse el flujo de portadores de carga, asegurando el incremento del rendimiento fotocatalítico para la degradación de contaminantes [11]. Las investigaciones de la unión de TiO_2 y CZTS para aplicaciones fotocatalíticas aún son escasas, sin embargo, las que hasta ahora se han reportado han mostrado eficiencias por encima del 90% con 90 minutos de irradiación para la degradación de naranja de metilo [12], lo que evidencia su potencial uso para este tipo de aplicaciones.

En este trabajo se estudió la síntesis de películas delgadas de TiO_2/CZTS mediante un método combinado de evaporación térmica y sol gel. Las películas obtenidas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X

(DRX), espectroscopía Raman, UV-Vis, microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET). Adicionalmente se evaluó la eficiencia fotocatalítica para la degradación de fenol, bajo irradiación de luz visible.

2. Parte experimental

Preparación de películas de TiO_2

Las películas de TiO_2 fueron preparadas por el método sol gel asistido por la técnica *dip coating* [13]. Para ello, una disolución de 6.5 mL de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ y 45 mL de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ fue preparada, posteriormente se agregó 1 mL de HCl y la disolución se mantuvo bajo agitación constante. Después, se dejó gotear lentamente una disolución que contenía 10 mL de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y 1.3 mL de agua desionizada, finalizado el goteo se continuó agitando por 1 h. El depósito de las películas sobre un sustrato de vidrio se realizó mediante *dip coating* con una velocidad de inmersión de 1 mm/s. Las películas preparadas fueron tratadas térmicamente a 550 °C por 1 h.

Preparación de películas de CZTS

Las películas de CZTS fueron preparadas por evaporación térmica. Para ello, los precursores utilizados (CuS, SnS y ZnS) fueron calentados en un equipo de evaporación térmica y, el condensado de los precursores sublimados fue depositado sobre un sustrato de vidrio. El equipo de evaporación fue operado con una presión de vacío de 5.2×10^{-6} Torr, corriente de 110 A y voltaje de 1.2 V. Las películas obtenidas fueron tratadas térmicamente a 550 °C por 1 h en atmósfera de nitrógeno y azufre.

Preparación de películas de TiO_2/CZTS

Para la preparación de películas de TiO_2/CZTS , primero se obtuvieron las películas de TiO_2 mediante la técnica de sol gel y *dip coating* antes descrita; seguidamente, se depositó la capa de CZTS mediante evaporación térmica, en condiciones iguales a las descritas en el párrafo anterior. Finalmente, las películas de TiO_2/CZTS obtenidas fueron tratadas térmicamente a 550 °C por 1 h en atmósfera de nitrógeno y azufre.

Caracterización de las películas preparadas

Todas las películas preparadas fueron caracterizadas estructural, óptica y morfológicamente. Para el análisis por difracción de rayos X se utilizó un equipo Rigaku con ánodo de Cu y longitud de onda $K\alpha = 1.54 \text{ \AA}$. Las mediciones de espectroscopía Raman se realizaron con un equipo Xplora Plus Raman Microscope Horiba Scientific con un láser de 532 nm. El análisis UV-Vis fue llevado a cabo en un espectrofotómetro Agilent 8453 en el intervalo de 190-1100 nm. El análisis morfológico fue realizado mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión. Para la obtención

de imágenes MET se utilizó un microscopio JEOL JEM-2100 y para la obtención de imágenes MEB se utilizó un equipo JEOL JSM-7100F.

Evaluación fotocatalítica

Para la evaluación fotocatalítica se usó fenol. Para lo anterior se pusieron en contacto 80 ml de una solución de fenol (20 ppm) y una película del material a evaluar. Los procesos de adsorción-desorción en oscuro se monitorearon durante 1 h. Posteriormente la solución de fenol junto con la película se colocó en un reactor tubular foto catalítico con una lámpara comercial fluorescente de luz blanca T5 de 14 W y se mantuvo en reposo. La alícuotas fueron tomadas a diferentes tiempos para determinar los cambios en la absorción mediante un espectroscopio UV-VIS.

3. Resultados y discusión

Análisis DRX

La Fig. 1 muestra los difractogramas correspondientes a las películas de TiO_2 , CZTS y TiO_2/CZTS . En el difractograma (a) es posible observar las difracciones asociadas a la fase anatasa del TiO_2 (JCPDS-21-1272), sin la presencia de algún otro polimorfo como rutilo o brokita. Por otra parte, la línea amorfa corresponde al sustrato de vidrio utilizado. El tamaño de cristal fue calculado en 17.27 nm mediante la ecuación de Scherrer. El difractograma (b) corresponde a las películas de CZTS. Se observan las difracciones principales asociadas a la estructura tetragonal tipo kesterita del CZTS (JCPDS-26-0575) orientada preferencialmente en el plano (1 1 2). Respecto de la presencia de otras fases como estanoidita o kumarita, es complejo determinar si se encuentran presentes debido a la similitud y el solapamiento de las difracciones de estas fases con la fase kesterita, por lo que no es posible confirmar la ausencia de estos compuestos [14, 15]. Se observan también otras difracciones adicionales, las cuales fueron identificadas como sulfuros de estaño (JCPDS-96-900-8786). El difractograma (c) corresponde a las películas de TiO_2/CZTS donde se observan principalmente las difracciones correspondientes a la estructura tetragonal del CZTS, además de difracciones poco intensas que corresponden a la fase anatasa del TiO_2 . La baja intensidad de estas señales se debe a que la capa de CZTS fue depositada sobre la capa de TiO_2 , siendo la capa superficial de CZTS sobre la cual se realizó la medición de DRX.

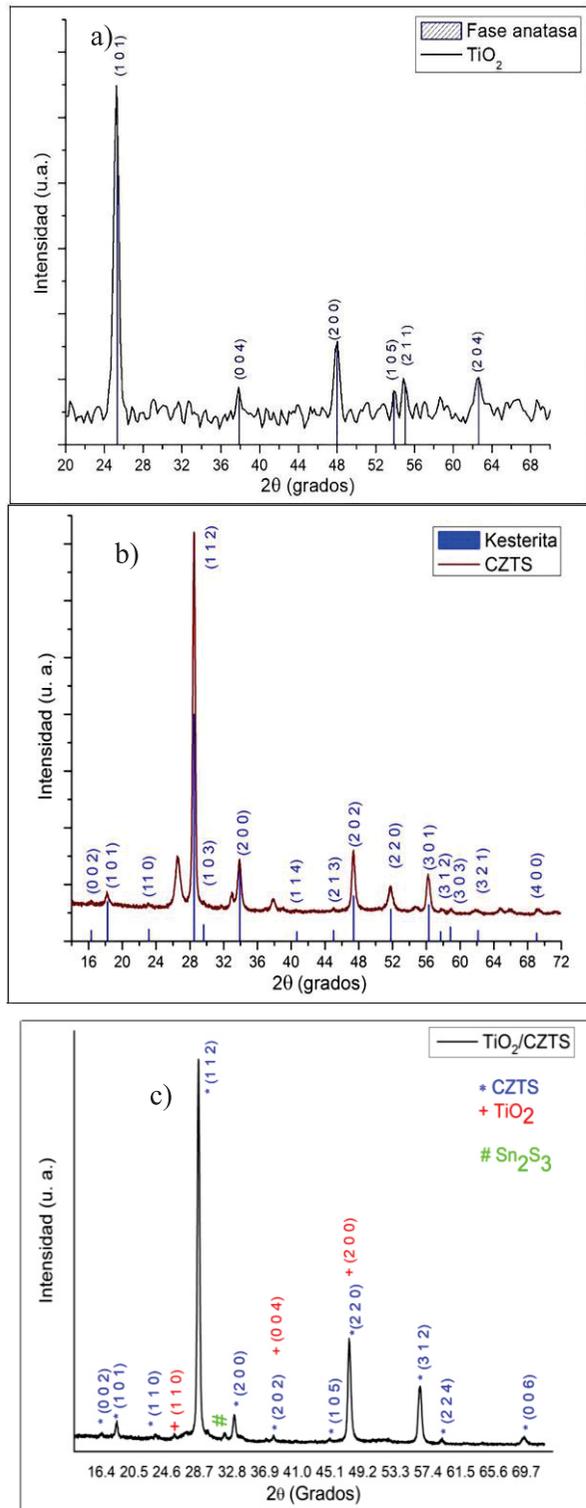


Fig. 1. Patrón de difracción de rayos X. a) TiO_2 . b) CZTS. c) TiO_2/CZTS

Análisis Raman

Con el objetivo de corroborar la estructura obtenida en cada una de las películas preparadas se realizó un análisis mediante espectroscopía Raman. La línea azul del

espectro de la Fig. 2 corresponde a las películas de TiO_2 . De acuerdo con la teoría de grupos, el TiO_2 presenta seis modos vibracionales característicos (A_{1g} , $2B_{1g}$ y $3E_g$) [16]. En el espectro de la imagen se observan los modos E_g en 141 cm^{-1} y 637 cm^{-1} , producto de las vibraciones de estiramiento simétricas de los enlaces O-Ti-O [17]. La banda localizada en 396 cm^{-1} corresponde al modo B_{1g} de la vibración de flexión simétrica de los enlaces O-Ti-O [18]. Las bandas en 513 cm^{-1} y 519 cm^{-1} [19], fueron asignadas a los modos $A_{1g} + B_{1g}$ de las vibraciones de flexión antisimétrica de los enlaces O-Ti-O [20, 21]. Las vibraciones moleculares muestran señales respectivas en el espectro que corresponden únicamente a la fase anatasa del TiO_2 [22, 23]. La línea roja del espectro de la Fig. 2 corresponde a las películas de CZTS. Se observa la señal principal en 338 cm^{-1} atribuida al modo vibracional de simetría A de la kesterita CZTS [24], con un desplazamiento a frecuencias más bajas debido al desorden de la subred catiónica con condiciones no estequiométricas del tipo $[\text{Cu}]/([\text{Zn}/[\text{Sn}]) < 1$ y, que puede estar relacionado con los radios iónicos del Zn y el Cu, los cuales son similares, lo que ocasiona una alta concentración de defectos anti sitio CuZn y ZnCu [25, 26]. Se observan también otras señales de vibración en el intervalo $282\text{--}362\text{ cm}^{-1}$ que se presentan en materiales con un alto ordenamiento de los cationes en la red cristalina de la kesterita [25, 26], asociados a modos de simetría A, generados por la vibración en los aniones sulfuro (S^{2-}) de la red cristalina. La señal observada en 374 cm^{-1} corresponde al modo vibracional E de la kesterita. La banda ubicada en 408 cm^{-1} confirma la presencia del compuesto binario CuS , identificada en DRX [27, 28]. La línea negra del espectro de la Fig. 2 corresponde a las películas de TiO_2/CZTS . Las señales principales están asociadas al modo vibracional E_g del TiO_2 y al modo de simetría A de la kesterita CZTS, lo que corrobora la presencia de anatasa que no se observó con precisión en DRX.

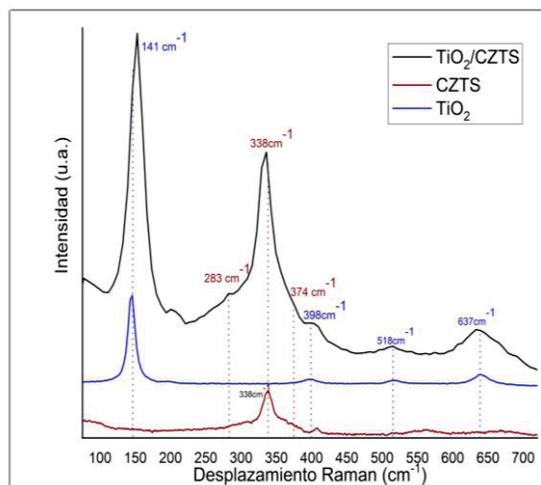


Fig. 2. Espectro Raman de películas de TiO_2 , CZTS y TiO_2/CZTS

Análisis UV-Vis

La Fig. 3(a) corresponde al espectro UV-Vis de películas de TiO_2 . El espectro de transmitancia muestra un máximo alrededor de 400 nm, lo que denota la absorción en la región ultravioleta. El *band gap* fue calculado mediante el gráfico de Tauc, determinándose un valor de 3.42 eV, lo que no permite la promoción de electrones en presencia de luz visible. En la Fig. 3(b) se muestra el espectro UV-Vis de películas de CZTS. El espectro de transmitancia muestra un máximo alrededor de 1000 nm y, el valor del *band gap* determinado mediante el gráfico de Tauc fue de 1.5 eV, esto evidencia la absorción de luz visible de las películas de CZTS [14]. Por otra parte, a partir de este valor calculado, se puede considerar que el estrecho *band gap* del CZTS y su efectividad para absorber luz visible puede inducir con facilidad pares e^-/h^+ en un fotocatalizador heteroestructurado de TiO_2/CZTS , además de mejorar la eficiencia de separación de cargas [29].

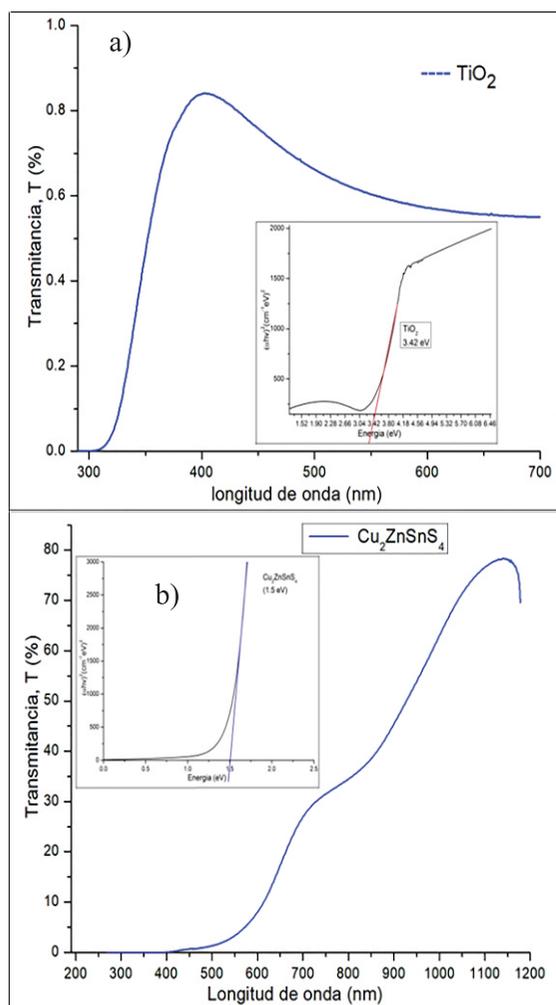
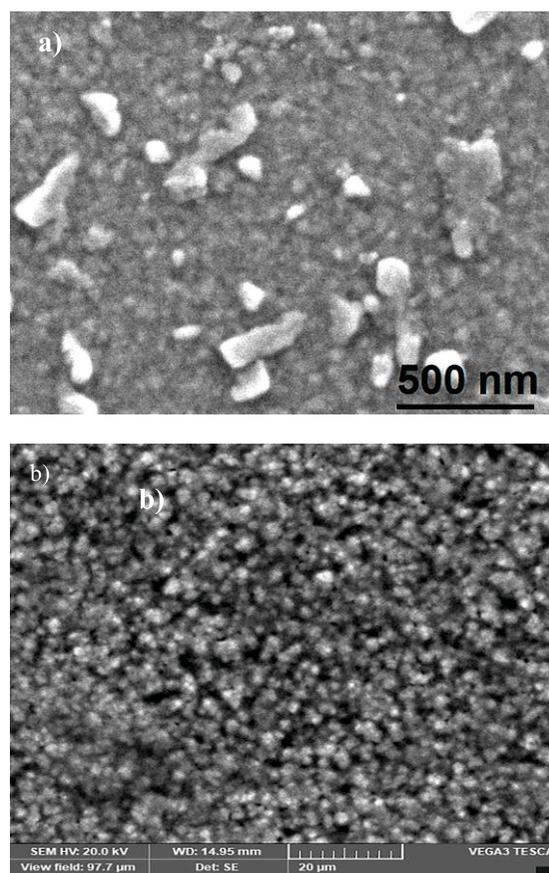


Fig. 3. Espectro UV-Vis de películas de a) TiO_2 . b) CZTS

Análisis MEB

La Fig. 4(a) muestra la morfología de las películas de CZTS. La superficie de la película exhibe una morfología

con distribución y tamaño homogéneo, pero con aparentes defectos de aglomeración de partículas, que se formaron durante el tratamiento por el proceso de recristalización. El tiempo de tratamiento térmico influye en la aglomeración, ya que con tratamientos menores a una hora se obtienen partículas aglomeradas en la superficie de la película, como resultado de las reacciones químicas que ocurren entre capas y en superficie, de tal manera que en tratamientos rápidos no se alcanza el tiempo de retención suficiente para obtener granos de mayor tamaño y número de cristales distribuidos homogéneamente [30]. Las imágenes de la Fig. 4(b-c) muestran las micrografías MEB de las películas de TiO_2/CZTS . La superficie de las películas presenta aspecto homogéneo de tamaño y distribución de granos. Además, se observa la disminución de la aglomeración a diferencia de lo observado en las películas de CZTS. La Fig. 5 muestra el espectro EDS de las películas de TiO_2/CZTS . A partir de este espectro se determinó la presencia de los elementos principales de la película (Cu, Zn, Sn, S, Ti, O), además de la presencia de otros elementos que corresponden al sustrato de vidrio. Los porcentajes en los que se encuentran presentes los elementos que componen las películas de TiO_2/CZTS se presentan en la Tabla 1.



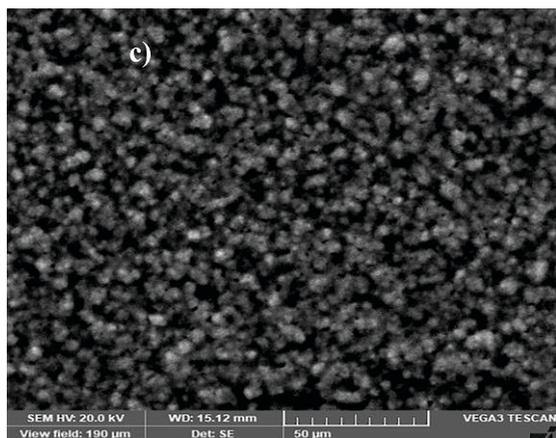


Fig. 4. Micrografías MEB de películas de a) CZTS. b-c) TiO_2/CZTS

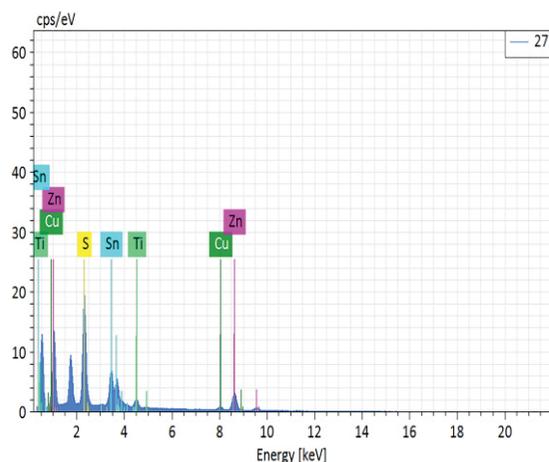


Fig. 5. Espectro EDS de películas de TiO_2/CZTS

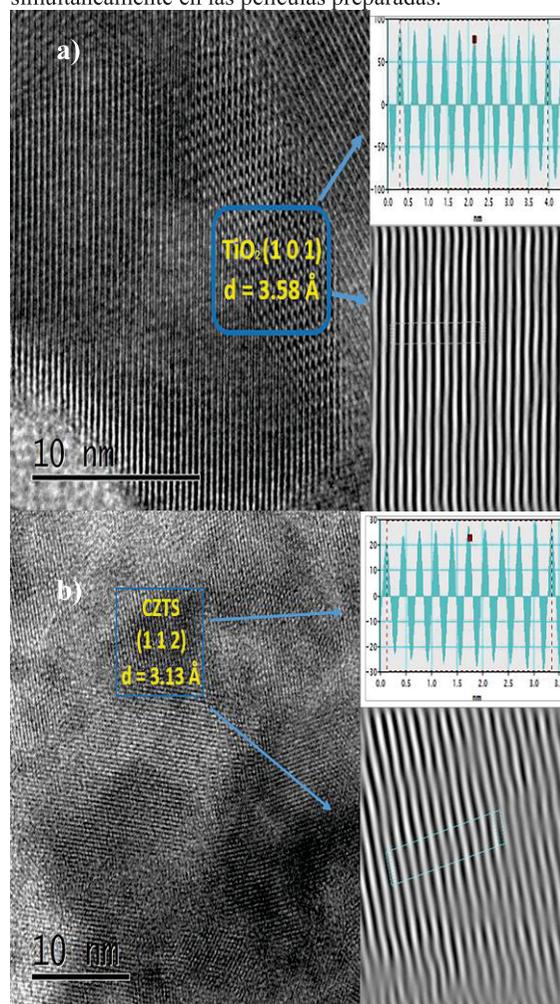
Tabla 1. Composición elemental de películas de TiO_2/CZTS

Elemento	No. Atom	% Masa	% Masa Norm.	% Atom.
Oxígeno	8	33.21	33.94	56.14
Sodio	11	15.53	15.88	18.27
Estaño	50	14.78	15.11	3.37
Zinc	30	14.03	14.34	5.80
Azufre	16	11.76	12.02	9.92
Silicio	14	4.83	4.94	4.65
Titanio	22	1.96	2.00	1.11
Cobre	29	1.73	1.77	0.74
Suma		97.83	100.00	100.00

Análisis MET de alta resolución

La Fig. 6(a) muestra la micrografía MET de alta resolución de películas de TiO_2 . Junto a esta, se muestran dos insertos, el superior derecho corresponde al perfil de la distancia interplanar, mientras que el inferior derecho corresponde a la imagen obtenida mediante transformada rápida de Fourier (FTT) del área marcada en 6(a). De estos dos análisis se determinó que la distancia interplanar para la muestra de TiO_2 es de 3.58 Å correspondiente al plano (1 0 1), lo que indica la

presencia de la fase anatasa, como se observó en DRX, además de corroborarse la alta cristalinidad del TiO_2 . La Fig. 6(b) corresponde a la micrografía de alta resolución de películas de CZTS. Asimismo, se muestran dos insertos, en el superior derecho se aprecia el perfil de la distancia interplanar, mientras que en el inferior derecho se muestra la imagen obtenida mediante transformada rápida de Fourier (FTT) del área marcada en 6(b). A partir de estos análisis se determinó que los planos cristalográficos (1 1 2) corresponden a la fase kesterita del CZTS con distancia interplanar de 3.13 Å. La Fig. 6(c) corresponde a la micrografía de alta resolución de películas de TiO_2/CZTS . En esta, es posible observar 4 insertos, dos del lado izquierdo y dos del lado derecho, en la parte de superior e inferior se visualizan el perfil cristalográfico y la imagen obtenida mediante transformada rápida de Fourier (FTT) del área marcada en 6(c), respectivamente. Encontrándose los planos cristalográficos (1 0 1) que pertenecen al TiO_2 y los planos (1 1 2) del CZTS, con distancias interplanares de 3.58 Å y 3.13 Å, respectivamente, esto confirma que tanto la fase anatasa como la kesterita coexisten simultáneamente en las películas preparadas.



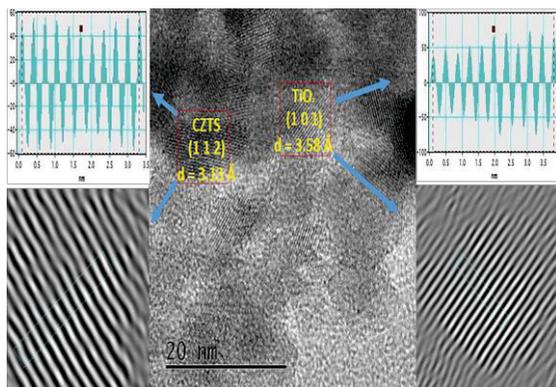


Fig. 6. Micrográficas MET de películas de a) TiO₂. b) CZTS. c) TiO₂/CZTS

Análisis de la evaluación fotocatalítica

Las Fig. 7(a-c) muestran la banda de absorción de una muestra de Fenol con concentración 20 ppm. Asimismo, se puede observar una disminución de ésta, después de 24 h, esto, debido a que la muestra fue expuesta a luz visible en presencia de una película de a) TiO₂, b) CZTS y c) TiO₂/CZTS. La Figura 7(d) muestra la disminución de la banda de absorción del fenol asociada a la concentración en función del tiempo, en presencia de las películas ya mencionadas (TiO₂, CZTS y TiO₂/CZTS) y bajo irradiación de luz visible. De esta misma figura se tiene que las películas de TiO₂/CZTS alcanzaron una tasa de eliminación de fenol del 90% después de 24 h. Estos resultados evidencian que ocurre mayor degradación en presencia de películas de TiO₂/CZTS en comparación con la degradación mostrada por las películas de TiO₂ y CZTS por separado. Además, las películas de CZTS mostraron mayor rendimiento que las películas de TiO₂. Este comportamiento guarda relación con los portadores de carga generados en las películas de TiO₂/CZTS, así como con la disminución de la recombinación de estos portadores de carga, lo que permite mejorar la eficiencia fotocatalítica. La Tabla 2 presenta los porcentajes de degradación de fenol obtenidos en este trabajo, comparados con los resultados de otros autores hasta ahora reportados. Para el caso de películas de TiO₂/CZTS, el porcentaje de fotodegradación es superior al reportado por Bogatu *et al.* [31] quienes señalan que a una concentración de 10 ppm de fenol y en presencia de un simulador solar, se logra la fotodegradación del 50% de la concentración inicial del contaminante, después de 24 h. Por otra parte, los resultados de las películas de TiO₂ son similares a los obtenidos por otros autores para la fotodegradación de fenol [32-33]; mientras que en el caso de películas de CZTS los contaminantes más utilizados son colorantes orgánicos como el azul de metileno (MB) o la rodamina B (RhB), para los cuales se han reportado eficiencias de degradación entre 80-90 % [34-35].

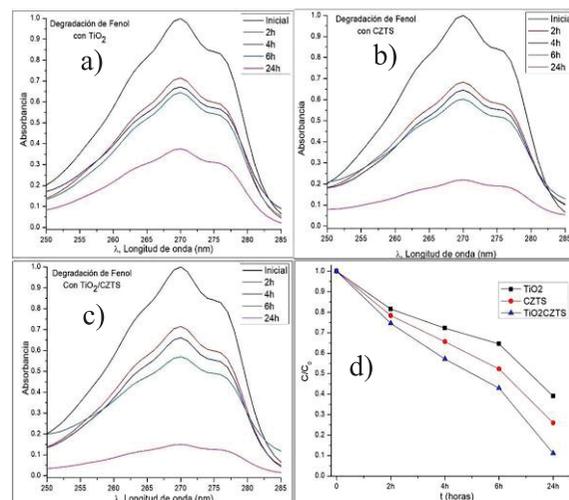


Fig. 7. Evolución de concentración de fenol en presencia de películas de TiO₂, CZTS y TiO₂/CZTS

Tabla 2. % de degradación de fenol obtenidos en este trabajo, comparados con los ya reportados en la literatura

Fotocatalizador	% de degradación de este trabajo	% de degradación reportados por otros autores	Referencia
TiO ₂	60	60	[32-33]
CZTS	75	80-90 para MB y RhB	[34-35]
TiO ₂ /CZTS	90	50	[31]

4. Conclusiones

Se prepararon películas delgadas de TiO₂, CZTS y TiO₂/CZTS mediante el método sol gel asistido por evaporación térmica. Los resultados muestran que las películas de TiO₂ y CZTS presentan fase anatasa y kesterita, respectivamente. Además de la presencia de fases secundarias como CuS y Sn₂S₃ para las películas de CZTS y TiO₂/CZTS. La presencia de las fases anatasa y kesterita se corroboró mediante las micrográficas MET de alta resolución, donde son evidentes los planos (1 0 1) y (1 1 2) del TiO₂ y el CZTS, respectivamente. Por su parte, el *band gap* para las películas de TiO₂ fue calculado en 3.42 eV, lo que solo le permite ser activo bajo irradiación de luz UV, sin embargo, la modificación de las películas de TiO₂ con CZTS permiten su actividad en el visible, debido al estrecho *band gap* del CZTS. La morfología de las películas de CZTS muestra la formación de aglomeraciones, mientras que las películas de TiO₂/CZTS presentan una superficie homogénea de distribución y tamaño de las partículas. La evaluación fotocatalítica para la degradación de fenol, mostró la actividad mejorada de las películas de TiO₂/CZTS, alcanzando un 90% de degradación, en comparación con la actividad de las películas de TiO₂ y CZTS por separado.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Francisco Paraguay Delgado, por su colaboración para la obtención de las micrografías MEB y MET.

6. Referencias

1. Ajiboye, T. O.; Oyewo, O. A.; Onwudiwe, D. C. *Chemosphere*. **2021**, *262*, 128379.
2. Saravanan, A.; Kumar, P. S.; Vo, D. N.; Yaashikaa, P. R.; Karishma, S.; Jeevanantham, S.; Gayathri, B.; Bharathi, V. D. *Environ. Chem. Lett.* **2021**, *19*, 441-446.
3. Loeb, S. K.; Alvarez, P. J.; Brame, J. A.; Cates, E. L.; Choi, W.; Crittenden, J.; Dionysiou, D. D.; Li, Q.; Li-Puma, G.; Quan, X.; Sedlak, D. L.; Waite, T. D.; Westerhoff, P.; Kim, J. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 2937-2947.
4. Wang, J.; Chen, H. *Sci. Total Environ.* **2020**, *704*, 135249.
5. Zhang, M.; Dong, H.; Zhao, L.; Wang, D.; Meng, D. *Sci. Total Environ.* **2019**, *670*, 110-121.
6. Duran, A.; Montegudo, J. M.; San Martin, I. *Chemosphere*. **2018**, *211*, 482-488.
7. Chen, D.; Cheng, Y.; Zhou, N.; Chen, P.; Wang, Y.; Li, K.; Huo, S.; Cheng, P.; Peng, P.; Zhang, R.; Wang, L.; Liu, H.; Liu, Y.; Ruan, R. *J. Cleaner Prod.* **2020**, *268*, 121725.
8. Varma, K. S.; Tayade, R. J.; Shah, K. J.; Joshi, P. A.; Shukla, A. D.; Gandhi, V. G. *Water-Energy Nexus*. **2020**, *3*, 46-61.
9. Feng, Y.; Rijnaarts, H. H. M.; Yntema, D.; Gong, Z.; Dionysiou, D. D.; Cao, Z.; Miao, S.; Chen, Y.; Ye, Y.; Wang, Y. *Water Res.* **2020**, *186*, 116327.
10. Horikoshi, S.; Serpone, N. *Catal. Today*. **2020**, *340*, 334-346.
11. Bogatu, C.; Covei, M.; Perniu, D.; Tismanar, I.; Duta, A. *Catal. Today*. **2019**, *328*, 79-84.
12. Gan, T.; Li, Y.; Wang, X. Z.; Wang, X. T.; Wang, C. W. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *408*, 60-67.
13. Neacșu, I. A.; Nicoara, A. I.; Vasile, O. R.; Vasile, B. S. *Nanobiomater. Hard Tissue Eng.* **2016**, *4*, 271-295.
14. Olgar, M. A.; Klaer, J.; Mainz, R.; Ozyuzer, L.; Unold, T. *Thin Solid Films*. **2017**, *628*, 1-6.
15. Seol, J. S.; Lee, S. Y.; Lee, J. C.; Nam, H. D.; Kim, K. H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2003**, *75*, 155-162.
16. Ekoi, E. J.; Gowen, A.; Dorrepaal, R.; Dowling, D. P. *Results Phys.* **2019**, *12*, 1574-1585.
17. Khedr, T. M.; El-Sheikh, S. M.; Ismail, A. A.; Kowalska, E.; Bahnemann, D. W. *Materials*. **2019**, *12*, 1027.
18. Kaur, G.; Negi, Puneet; Kaur, M.; Sharma, R.; Konwar, R. J.; Mahajan, A. *Ceram. Int.* **2018**, *44*, 18484-18490.
19. Alsharaeh, E. H.; Bora, T.; Soliman, A.; Ahmed, F.; Bharath, G.; Ghoniem, M. G.; Abu-Salah, K. M.; Dutta, J. *Catalysts*. **2017**, *12*, 133.
20. Chang, H.; Huang, P. J. *J. Raman Spectrosc.* **1998**, *29*, 97-102.
21. Mathpal, M. C.; Tripathi, A. K.; Singh, M. K.; Gairola, S. P.; Pandey, S. N.; Agarwal, A. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *555*, 182-186.
22. Orendorz, A.; Brodyanski, A.; Lösch, J.; Bai, L. H.; Chen, Z. H.; Le, Y. K.; Ziegler, C.; Gnaser, H. *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 4390-4394.
23. Zhang, W. F.; He, Y. L.; Zhang, M. S.; Yin, Z.; Chen, Q. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2000**, *33*, 912-916.
24. Dumcenco, D.; Huang, Y. *Opt. Mater.* **2012**, *35*, 419-425.
25. Fernandes, P. A.; Salomé, P. M. P.; Da Cunha, A. F. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 7600-7606.
26. Fontané, X.; Izquierdo-Roca, V.; Saucedo, E.; Schorr, S.; Yuhymchuk, V. O.; Valakh, M. Y.; Pérez-Rodríguez, A.; Morante, J. R. *J. Alloys Compd.* **2012**, *539*, 190-194.
27. Cheng, A.-J.; Manno, M.; Khare, A.; Leighton, C.; Campbell, S. A.; Aydil, E. S. *J. Vac. Sci. Technol., A*. **2011**, *29*, 051203.
28. Yoo, H.; Kim, J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2011**, *95*, 239-244.
29. Raza, A.; Shen, H.; Haidry, A. A.; Shahzad, M. K.; Rui, L.; Shusong, C. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *505*, 144540.
30. Luo, P.; Zhao, L. X.; Xu, J. *Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials*. **2012**, *27*, 79-82.
31. Bogatu, C.; Covei, M.; Perniu, D.; Tismanar, I.; Duta, A. *Catal. Today*. **2018**, *328*, 79-84.
32. Yunxiao, B.; Xiaochang, W. *Procedia Eng.* **2011**, *24*, 663-666.
33. Nickheslat, A.; Amin, M. M.; Izanloo, H.; Fatehizadeh, A.; Mousavi S. M. *J. Environ. Public Health*. **2013**, *2013*, 1-9.
34. Phaltane, S. A.; Patil, V. L.; Patil, P. S.; Kadam, L. D. *JASC*. **2018**, *5*, 958-967.
35. Hou, Z.; Li, Y.; Liu, J.; Shen, H.; Huo, X. *New J. Chem.* **2021**, *45*, 1743-1752.