



Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng hạt cầu xốp Fe₂O₃/chitosan

Fabrication and characterisation of Fe₂O₃/chitosan aerogel-like spheres

Đặng Thị Thanh Nhân^{1*}, Trương Thị Đơn¹, Lê Quốc Thắng¹, Trần Đông Tiến¹, Lê Lâm Sơn²

¹Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế

²Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

*Email: nhandang@hueuni.edu.vn

Hội thảo khoa học "Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong xúc tác Hấp phụ và năng lượng" – Huế 2020

ARTICLE INFO

Received: 25/8/2020

Accepted: 15/10/2020

Keywords:

Biopolymer, Fe₂O₃/chitosan, nanocomposite, aerogel-like spheres

ABSTRACT

Presently, biopolymer materials have been given more attention for their outstanding properties, high efficiencies and promising applications in various fields. In this study, Fe₂O₃/chitosan aerogel-like spheres were successfully prepared from chitosan and FeCl₃ by sol-gel process and freeze-drying to provide high-surface area materials. The factors affecting the material synthesis have been studied. The asprepared Fe₂O₃/chitosan material was characterized by Infrared Spectroscopy (IR), X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) methods. The results showed that the aerogel spheres have a hollow structure made of chitosan nanofibril networks. Fe₂O₃ nanoparticles get high crystallinity and have an average particle size of 33 nm.

Giới thiệu chung

Vật liệu polymer sinh học ngày càng được quan tâm nghiên cứu và phát triển, đặc biệt là trong lĩnh vực chế tạo vật liệu tái tạo, thân thiện với môi trường [1]. Chitosan (CTS) là polysaccharide thu được từ quá trình deacetyl hóa chitin, polymer sinh học có trữ lượng lớn thứ hai sau cellulose [2]. CTS có thể được chế tạo thành nhiều dạng vật liệu khác nhau như dạng hạt, màng, hydrogel, vật liệu xốp... trong đó dạng vật liệu xốp đang được chú trọng phát triển do có nhiều ưu điểm như có độ xốp cao, khối lượng riêng nhỏ, diện tích bề mặt lớn, độ bền cơ học cao [3], [4]. Mặt khác, mạch polymer của CTS khá linh hoạt và có chứa các nhóm chức có tính hoạt động hóa học cao như amino và hydroxyl nên CTS có thể tạo phức với nhiều cation kim loại tạo thành dạng vật liệu lai hoặc composite [5],

[6], [7]. Nhiều phức chất giữa CTS và ion kim loại đã được nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng, trong đó phức CTS-Fe(III) nhận được sự quan tâm từ nhiều nhà khoa học [5], [8], [9], [10]. Sự kết hợp giữa phức chất CTS-Fe(III) và vật liệu xốp để tạo thành dạng vật liệu có nhiều ưu điểm đặc biệt là trong lĩnh vực chế tạo vật liệu có khả năng hấp phụ chất màu và ion kim loại nặng nhằm xử lý nước thải, bảo vệ môi trường [5], [10], [11].

Trong nghiên cứu này, hạt cầu xốp Fe₂O₃/CTS đã được nghiên cứu tổng hợp thông qua kết hợp phương pháp sol-gel và sấy đông khô chân không. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu Fe₂O₃/CTS cũng đã được đánh giá bao gồm tỉ lệ giữa CTS và Fe(III), các yếu tố cơ học, nhiệt độ thủy nhiệt.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Điều chế chitosan

CTS được điều chế từ vỏ cua thông qua quá trình khử protein, khử khoáng và deacetyl hóa [12]. Vỏ cua được khử protein bằng cách ngâm trong dung dịch NaOH 5% ở nhiệt độ 80 – 90 °C trong 6 giờ. Quá trình này được lặp lại 3 lần. Sau đó, sản phẩm được tiếp tục xử lý với dung dịch HCl 1 - 5 % ở nhiệt độ phòng để loại bỏ hoàn toàn muối khoáng. Quá trình khử protein được thực hiện lặp lại để loại bỏ hoàn toàn protein trong vỏ cua thu được chitin. Tiến hành deacetyl hóa chitin bằng dung dịch NaOH 50% ở 90 °C trong 8 giờ và lặp lại quá trình này 2 lần. Sản phẩm sau đó được rửa sạch bằng nước cất rồi sấy trong không khí ở 40 – 50 °C trong 24 giờ thu được CTS có DDA ~ 90%.

Điều chế vật liệu xốp Fe₂O₃/chitosan

Quy trình điều chế vật liệu xốp Fe₂O₃/CTS được thực hiện dựa trên một số công bố khoa học [13], [14], [15]. Quá trình được thực hiện như sau: Tiến hành hòa tan các khối lượng CTS khác nhau vào 20 mL dung dịch FeCl₃ ở nhiệt độ phòng thu được dung dịch phức CTS-Fe³⁺. Sau đó, nhỏ từng giọt dung dịch CTS-Fe³⁺ vào bình chứa 100 mL dung dịch NaOH 1,0 M thông qua syringe đồng thời khuấy nhẹ và sau đó để yên trong 3 giờ thu được các hạt cầu gel Fe(OH)₃/CTS. Tiến hành thủy nhiệt hạt cầu Fe(OH)₃/CTS trong dung dịch NH₃ 5 % ở các nhiệt độ 120-180 °C trong 6 giờ. Quá trình thủy nhiệt kết thúc thu sản phẩm là các hạt gel cầu Fe₂O₃/CTS màu nâu đỏ. Tiến hành sấy đông khô chân không các hạt gel cầu Fe₂O₃/CTS ở -30 °C trong 24 giờ thu được các hạt cầu xốp Fe₂O₃/CTS.

Các yếu tố khảo sát bao gồm các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hòa tan CTS vào dung dịch FeCl₃ và nhiệt độ thủy nhiệt.

- Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hòa tan: nồng độ dung dịch FeCl₃ (0,1 M; 0,075 M; 0,05 M; 0,025 M và 0,01 M), các yếu tố cơ học (để tan tự nhiên, khuấy từ và có hỗ trợ siêu âm) và tỉ lệ khối lượng giữa CTS và FeCl₃ (tiến hành hòa tan 0,1 – 0,8 g CTS trong 20 mL dung dịch FeCl₃ 0,05 M).
- Nhiệt độ thủy nhiệt: 120, 140, 160, và 180 °C.

Các phương pháp đặc trưng

Các mẫu tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp sau: Phổ hồng ngoại (IR) được đo trên máy IR-Prestige-21 spectrometer (Shimadzu) trong vùng có bước sóng từ 400-4000 cm⁻¹. Giản đồ nhiễu xạ Rơnghen (XRD) được ghi trên máy nhiễu xạ Rơnghen

Advance Bruker D8 X-ray diffractometer, sử dụng nguồn bức xạ CuK_α với bước sóng λ = 1,5406 Å, góc quét 2θ thay đổi từ 10-80°. Ảnh chụp trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) được ghi trên máy Jeol JSM-6490LV, quan sát ở vị trí mặt cắt và vị trí bề mặt ở các độ phân giải khác nhau.

Kết quả và thảo luận

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hòa tan CTS vào dung dịch FeCl₃

Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch FeCl₃

Các dung dịch FeCl₃ được khảo sát pH = 2,0 - 2,6. Như vậy các dung dịch đều có môi trường axit và do đó trên lý thuyết có thể hòa tan được CTS. Ngoài ra, quá trình hòa tan có kèm theo sự tạo phức giữa CTS và ion Fe³⁺. Trong các dung dịch FeCl₃ có pH ≈ 2 giữa CTS và ion Fe³⁺ hình thành phức chất trong đó 1 ion Fe³⁺ sẽ tham gia tạo liên kết phối trí với các nhóm chức -NH₂ và -OH của 1-3 đơn vị glucosamine trong mạch polymer của CTS [16]. Tuy nhiên, kết quả cho thấy mẫu CTS chỉ tan trong các dung dịch FeCl₃ có nồng độ 0,1 M; 0,075 M và 0,05 M, còn các dung dịch FeCl₃ ở các nồng độ 0,025 M và 0,01 M lại không hòa tan hết hoàn toàn mẫu CTS. Điều này có thể được giải thích là do khi dung dịch FeCl₃ có nồng độ càng nhỏ thì quá trình thủy phân ion Fe³⁺ để tạo thành các dạng hidroxit Fe(OH)₂⁽⁺⁾ và Fe(OH)₃ càng nhiều. Vì vậy, lượng ion Fe³⁺ tự do trong dung dịch sẽ càng ít và lượng phức tạo thành sẽ giảm. Như vậy, khi nồng độ dung dịch FeCl₃ quá nhỏ thì lượng ion Fe³⁺ không đủ để tạo phức và đồng thời hòa tan CTS vào dung dịch. Vì vậy, dung dịch FeCl₃ có nồng độ 0,025 M và 0,01 M đã không hòa tan hết lượng CTS khảo sát. Với các kết quả này, dung dịch FeCl₃ có nồng độ 0,05 M được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

Ảnh hưởng các yếu tố cơ học

Thí nghiệm hòa tan được thực hiện bằng ba phương pháp: để tan tự nhiên, khuấy từ và siêu âm. Kết quả cho thấy, thời gian để CTS tan hết lần lượt theo ba phương pháp trên là 180 phút, 30 phút và 40 phút. Như vậy, quá trình hòa tan có hỗ trợ khuấy từ sẽ nhanh hơn so với hai phương pháp còn lại. Tuy nhiên trong quá trình thực hiện chúng tôi thấy rằng khi lượng CTS hòa tan vào dung dịch càng nhiều thì độ nhớt của dung dịch cũng tăng lên nên càng về sau quá trình khuấy diễn ra càng khó khăn. Lúc này, nếu quá trình hòa tan được hỗ trợ bằng sóng siêu âm thì sẽ diễn ra

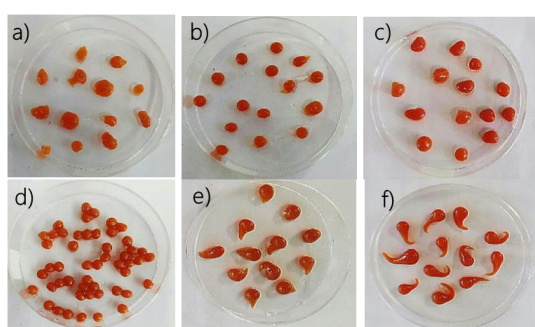
nhanh hơn. Vì vậy, chúng tôi đã kết hợp cả hai phương pháp là khuấy từ và siêu âm để hòa tan CTS vào dung dịch FeCl_3 .

Tỉ lệ khối lượng giữa CTS và FeCl_3

Kết quả ảnh hưởng khối lượng của CTS đến quá trình hòa tan được trình bày ở Bảng 1. Kết quả ở Bảng 1 cho thấy 20 mL dung dịch FeCl_3 0,05 M có thể hòa tan tối đa 0,6 g CTS. Tiến hành nhỏ từng giọt dung dịch gel CTS-FeCl_3 vào dung dịch NaOH 1,0 M thu được sản phẩm $\text{Fe(OH)}_3/\text{CTS}$.

Bảng 1: Ảnh hưởng của khối lượng CTS đến quá trình hòa tan

Kí hiệu mẫu	m_{CTS} (gam)	Mức độ hòa tan		Thời gian trung bình hòa tan hoàn toàn
		Hòa tan hết	Không hòa tan hết	
L1	0,1	x		30 phút
L2	0,2	x		1 giờ
L3	0,3	x		2 giờ
L4	0,4	x		2 giờ
L5	0,5	x		10 giờ
L6	0,6	x		24 giờ
L7	0,7		x	x
L8	0,8		x	x



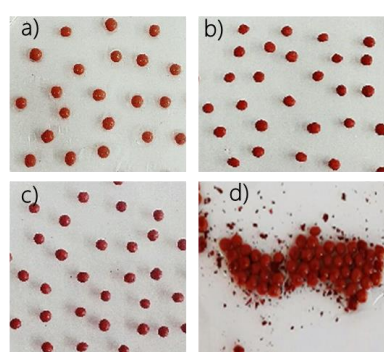
Hình 1: Các sản phẩm $\text{Fe(OH)}_3/\text{CTS}$ thu được từ các mẫu a) L1, b) L2, c) L3, d) L4, e) L5 và f) L6

Kết quả cho thấy các hạt cầu gel $\text{Fe(OH)}_3/\text{CTS}$ có độ bền tăng dần tương ứng với các mẫu L1, L2, L3, L4, L5 và L6 (Hình 1), trong đó, hạt cầu gel mẫu L1 và L2 dễ vỡ và có kích thước không ổn định, các mẫu còn lại thì hạt cầu gel bền hơn. Tuy nhiên hạt cầu gel mẫu L5 và L6 có kèm theo phần đuôi do dung dịch CTS-FeCl_3 có độ nhớt quá cao nên quá trình nhỏ giọt tạo hạt gel

cầu không hoàn chỉnh. Vì vậy 0,4 gam là khối lượng CTS được lựa chọn để hòa tan vào 20 mL dung dịch FeCl_3 0,05 M trong các thí nghiệm tiếp theo.

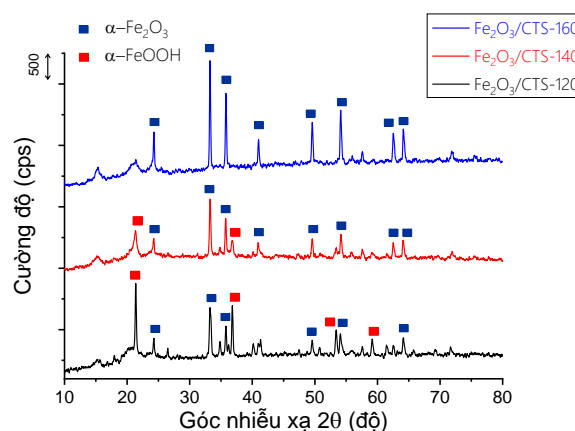
Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt

Nhiệt độ là một trong các yếu tố quan trọng trong quá trình thủy nhiệt để tổng hợp vật liệu vì nó ảnh hưởng đến độ bền của hạt cầu cũng như độ tinh thể của Fe_2O_3 . Quá trình thủy nhiệt hạt cầu gel $\text{Fe(OH)}_3/\text{CTS}$ để tạo thành sản phẩm $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ được khảo sát ở các nhiệt độ 120, 140, 160 và 180 °C thu được các sản phẩm tương ứng có ký hiệu là $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS-120}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS-140}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS-160}$ và $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS-180}$. Các sản phẩm tạo thành được trình bày ở Hình 2.



Hình 2: Các sản phẩm $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ thu được sau khi tiến hành thủy nhiệt $\text{Fe(OH)}_3/\text{CTS}$ ở các nhiệt độ khảo sát a) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS-120}$, b) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS-140}$, c) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS-160}$ và d) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS-180}$

Kết quả cho thấy khi tiến hành thủy nhiệt ở các nhiệt độ từ 120-160 °C, sản phẩm $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ thu được vẫn giữ nguyên dạng hạt gel cầu, riêng sản phẩm $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS-180}$ có hiện tượng bắt đầu bị vỡ vụn, không còn giữ nguyên hình dạng hạt cầu ban đầu.



Hình 3: Biểu đồ XRD của các sản phẩm $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ thu được ở các nhiệt độ khảo sát

Mặt khác, kết quả phân tích XRD (Hình 3) các mẫu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ -120, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ -140 và $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ -160 cho thấy các tinh thể Fe_2O_3 trong các mẫu có sự hoàn thiện dần khi tăng nhiệt độ của quá trình thủy nhiệt. Giản đồ XRD của các mẫu khảo sát đều xuất hiện peak tinh thể của Fe_2O_3 . Tuy nhiên, trong các mẫu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ -120, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ -140 còn thấy sự có mặt các peak tinh thể của FeOOH [17]. Và trong mẫu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ -160 hầu như chỉ xuất hiện các peak đặc trưng cho tinh thể $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ với cường độ lớn. Như vậy, mức độ tinh thể của Fe_2O_3 cao và hoàn thiện nhất ở mẫu thủy nhiệt tại 160 °C. Từ các kết quả trên, nhiệt độ thủy nhiệt thích hợp được lựa chọn trong quá trình tổng hợp vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ là 160 °C.

Kết hợp các kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$, điều kiện thích hợp được lựa chọn là tiến hành hòa tan 0,4 gam CTS vào 20 mL dung dịch FeCl_3 bằng cách khuấy từ kết hợp siêu âm thu được dung dịch phức CTS- FeCl_3 . Sau đó, tiến hành thủy nhiệt hạt cầu $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{CTS}$ trong dung dịch NH_3 5 % ở 160 °C trong 6 giờ thu được các hạt gel cầu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ màu nâu đỏ. Tiến hành sấy đông khô chân không các hạt gel cầu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ thu được các hạt cầu xốp $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$.

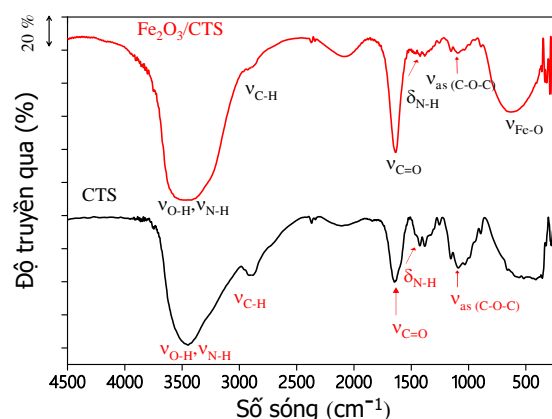
Một số đặc trưng vật liệu

Cấu trúc và hình thái của vật liệu hạt cầu xốp $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ được đặc trưng bằng một số phương pháp như IR, SEM và XRD.

Phổ IR của vật liệu CTS và $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ (Hình 4) đều xuất hiện các dao động của các liên kết và nhóm chức đặc trưng trong phân tử CTS như dao động hóa trị của các liên kết O–H và N–H/amin (chồng lên nhau) tại số sóng 3200 – 3550 cm^{-1} , dao động hóa trị của liên kết C–H tại số sóng 2886 – 2920 cm^{-1} , dao động hóa trị của liên kết C=O/amide tại 1647 – 1655 cm^{-1} , dao động biến dạng hình kéo của liên kết N–H/ NH_2 tại số sóng 1404 cm^{-1} và dao động hóa trị của liên kết C–O–C/glicozit tại 1072 – 1078 cm^{-1} [13]. Ngoài ra, phổ IR của $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ còn ghi nhận sự xuất hiện của tín hiệu của liên kết Fe–O đặc trưng của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tại số sóng 589 cm^{-1} [18].

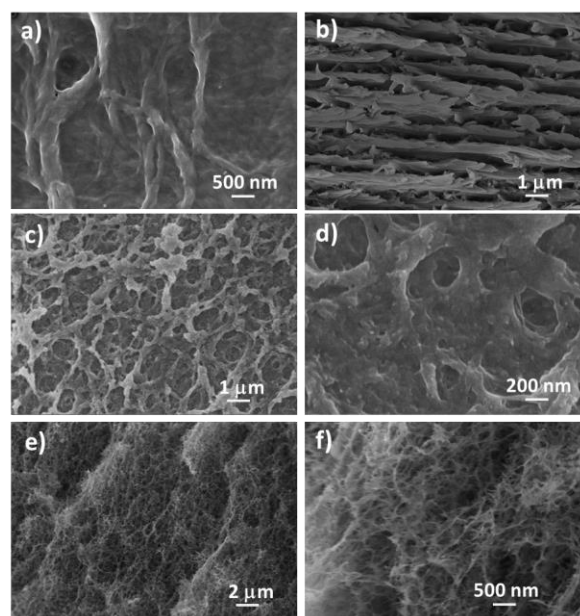
Hình thái của vật liệu CTS và $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ cũng được đánh giá qua ảnh SEM (Hình 5). Ảnh SEM bề mặt và mặt cắt của màng CTS cho thấy màng CTS ban đầu được tạo bởi các sợi nano CTS và các sợi này xếp thành từng lớp song song với nhau. Ảnh SEM bề mặt và mặt cắt của hạt cầu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ cho thấy hạt cầu có cấu trúc xốp được tạo thành bởi hệ thống các sợi nano CTS đan xen với nhau và đồng thời thấy sự có mặt của

các hạt nano Fe_2O_3 trên bề mặt sợi. Trong hạt gel cầu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$, CTS và Fe_2O_3 chỉ chiếm một hàm lượng nhỏ khoảng 3% và phần còn lại là nước với hàm lượng lớn (khoảng 97%).



Hình 4: Phổ IR của vật liệu CTS và $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$

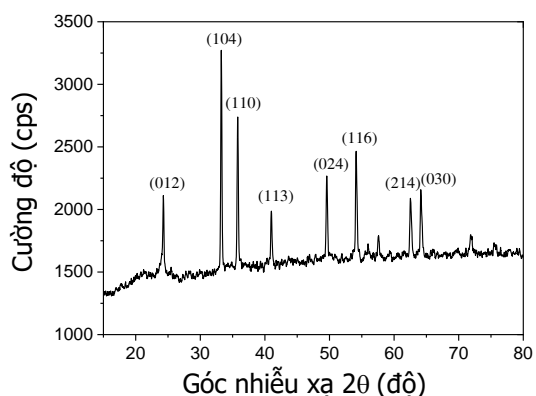
Trong quá trình sấy đông khô chân không, nước trong hydrogel bị đông đá và sau đó thăng hoa để lại các lỗ trống lớn tạo cấu trúc xốp cho vật liệu aerogel $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ và không phá vỡ hình dạng cầu của vật liệu hydrogel ban đầu. Mặt khác, cấu trúc sợi nano của CTS trong màng CTS ban đầu cũng đã được giữ lại trong hạt cầu xốp $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$.



Hình 5: Ảnh SEM a) bề mặt, b) mặt cắt của màng CTS ban đầu và ảnh SEM (c,d) bề mặt và (e,f) mặt cắt của hạt cầu xốp $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$

Giản đồ XRD của hạt cầu xốp $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ (Hình 6) xuất hiện các peak tinh thể tại các góc nhiễu xạ $2\theta = 24,3^\circ; 33,3^\circ; 35,8^\circ; 41,1^\circ; 49,5^\circ; 54,1^\circ; 62,5^\circ; 64,2^\circ$ tương ứng với các mặt phản xạ (012), (104), (110), (113), (024), (116),

(214), (030). Đây là các peak tinh thể đặc trưng cho cấu trúc của α - Fe_2O_3 phù hợp với dữ liệu JCPDS Card, No. 33-0664 với $a = b = 5.038 \text{ \AA}$, $c = 13.772 \text{ \AA}$ [14]. Các peak tinh thể có cường độ lớn và sắc nhọn, chứng tỏ các hạt nano Fe_2O_3 có độ tinh thể cao và có kích thước nhỏ. Kích thước hạt tinh thể nano Fe_2O_3 trong hạt cầu xốp $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ được tính theo phương trình Sherrer dựa trên peak (104) có giá trị trung bình là 33 nm.



Hình 6: Giải đồ XRD của hạt cầu xốp $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$

Kết luận

Tóm lại, vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ dạng hạt cầu xốp đã được tổng hợp thành công sau bằng phương pháp sol-gel kết hợp sấy đồng khô chân không. Với cấu trúc rỗng tạo thành từ các hệ thống sợi nanochitosan và hạt tinh thể nano Fe_2O_3 , đây là vật liệu composite polymer sinh học tiềm năng, có thể ứng dụng để hấp phụ chất màu hữu cơ, ion kim loại trong xử lý nước thải, bảo vệ môi trường.

Tài liệu tham khảo

- Shahid-ul-Islam, M. Shahid, F. Mohammad, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 5245–5260. <https://doi.org/10.1021/ie303627x>.
- V. Zargar, M. Asghari, A. Dashti, *ChemBioEng Rev.* 3 (2015) 204–226. <https://doi.org/10.1002/cben.201400025>.
- F. Quignard, R. Valentin, F. Di Renzo, *New J. Chem.*, 32 (2008), 1300–1310. <https://doi.org/10.1039/b808218a>.
- S. Wei, Y. C. Ching, C. H. Chuah, *Carbohydr. Polym.* 231 (2020) 115744. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115744>.
- M.A. Al-Anber, W. Al-Quaisi, *J. Environ. Pollut. Manag.* 2 (2019) 105–117. <https://doi.org/10.1007/BF02708296>.
- S. Rashid, C. Shen, X. Chen, S. Li, Y. Chen, Y. Wen, J. Liu, *RSC Adv.* 5 (2015) 90731–90741. <https://doi.org/10.1039/C5RA14711E>.
- M. Rhazi, J. Desbri, A. Tolaimate, M. Rinaudo, P. Vottero, A. Alagui, M. El Meray, *Eur. Polym. J.* 38 (2002), 1523–1530. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00026-5](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00026-5).
- T. Altun, *Environ. Eng. Res.*, 25 (2020) 426–438. <https://doi.org/10.4491/eer.2019.112>.
- A. Badawi, E. M. Ahmed, N. Y. Mostafa N.Y., F. A. Wahab, S. E. Alomairy, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 28 (2017) 10877–10884. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6866-x>.
- B.R. Broujeni, A. Nilchi, A.H. Hassani, R. Saberi, *Water Sci. Technol.* 78, 708–719. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.343>.
- S. C. Bhatia, N. Ravi, *Biomacromolecules* 1 (2000) 413–417. <https://doi.org/10.1021/bm0002959>.
- Đặng Thị Thanh Nhân, Lê Lâm Sơn, Lê Quốc Thắng, *Tạp chí Hóa học* 56 (2018) 384–388. <https://doi.org/10.1002/vjch.201800046>.
- S. Patnaik, P. C. Mishra, R. N. Nayak, A. K. Giri, *J. Anal. Bioanal. Tech.* 7 (2016) 326–332. <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000326>.
- M. Tadic, D. Trpkov, L. Kopanja, S. Vojnovic, M. Panjan, *J. Alloys Compd.* 792 (2019) 599–609. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.414>.
- M. Wang, Y. Ma, Y. Sun, S. Y. Hong, S. K. Lee, B. Yoon, L. Chen, L. Ci, J.-D. Nam, X. Chen, *J. Suhr, Sci. Rep.*, 7 (2017) p. 10854. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18302-0>.
- Hernandez R.B., Franco A.P., Yola O.R., A. López-Delgado, J. Felcman, M. A. L. Recio, A. L. R. Mercê, *J. Mol. Struct.* 877 (2008) 89–99. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2007.07.024>.
- O. M. Lemine. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2014 (2014), 1–6. <https://dx.doi.org/10.1155/2014/589146>.
- Y. Wang, A. Muramatsu, T. Sugimoto, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 134 (1998) 281–297. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(97\)00102-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00102-7).