



Tổng hợp và ứng dụng vật liệu nanocomposite Zn-BTC/GO làm chất xúc tác quang hiệu quả cao trong quá trình phân hủy thuốc nhuộm

Synthesis and Application of Zn-BTC/GO Nanocomposites as Highly Efficient Photocatalysts in the Dye Degradation

Nguyễn Bá Mạnh^{1*}, Phạm Thị Thu Trang¹, Trần Thị Hoa², Lê Hà Giang¹

¹*Viện Hóa học- Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt- Cầu Giấy- Hà Nội*

²*Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì*

*Email: nguyenbamanhmdc@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 15/7/2021

Accepted: 18/8/2021

Published: 20/8/2021

Keywords:

Zn-BTC, Zn-BTC/GO, MOFs, photocatalytic, Reactive Red 195

ABSTRACT

Nanocomposite Zn-BTC/GO (BTC: benzene-1,3,5-tricarboxylic, GO: graphene oxide) was successfully synthesized by hydrothermal treatment with a microwave method. Samples were characterized by XRD, FTIR, EDS-mapping, BET, SEM, UV-vis DRS and XPS. SEM-image result showed nano Zn-BTC/GO particles size of 50-80 nm. Nanocomposite Zn-BTC/GO showed the a high surface area (1303 m²/g) and pore volume (1.08 cm³/g). The Zn-BTC/GO nanocomposite were tested for the photocatalytic degradation of reactive dye (Reactive Red 195) in an aqueous solution. The Zn-BTC/GO composites exhibited high photocatalytic activity. Thus, at the pH of 6.5 and the high initial concentration of 30 mg RR-195/L, removal efficiency reached the value of 96.16% after 60 min reaction. Moreover, nano Zn-BTC also showed high RR-195 removal efficiency after 3 catalytic regeneration. This contributes to sustainable development and green chemistry.

Giới thiệu chung

Vật liệu khung cơ kim (MOFs) cấu trúc nano có nhiều ưu điểm hơn so với MOFs thông thường do các tính năng đặc biệt của chúng như kích thước hạt nhỏ (nm), kích thước lỗ lớn (nm), diện tích bề mặt lớn và thể tích lỗ xốp lớn. Do vậy, quá trình khuếch tán, tiếp xúc pha của xúc tác và chất cần xử lý thuận lợi hơn [1-3].

Do đó, MOFs được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như tách khí, lưu trữ khí, cảm biến và phát quang, chất mang thuốc, hấp phụ và xúc tác [2-4]. Gần đây, các tính chất của vật liệu MOFs đã được cải thiện bằng cách ghép các nhóm chức (-NH₂, -Cl, -Br,...), thay đổi

các phối tử hữu cơ hay cải thiện các phương pháp tổng hợp để tạo ra các khuyết tật (defect) được quan tâm nghiên cứu [5]. Những cải thiện trên nhằm tăng cường các đặc tính như hấp phụ, xúc tác, ...của vật liệu MOFs thông qua các hiệu ứng hiệp đồng [6].

Một trong những chất mang thích hợp để lắp ráp với vật liệu MOFs là graphene oxide (GO). Graphene oxit (GO) có chứa các nhóm chức hydroxyl, cacboxylic, cacbonyl và epoxit có nhiều ưu điểm để kết hợp với MOFs tạo ra vật liệu composite mới [7]. Một số nhóm nghiên cứu đã báo cáo về sự hình thành của vật liệu composite giữa MOFs và các chất nền khác nhau [7-9]. Gần đây, Wu và cộng sự [8] đã tổng hợp vật liệu

composite MIL-88B(Fe)@GO để phân hủy MB và RB trong môi trường nước. Thuốc nhuộm MB bị phân hủy hoàn toàn bởi xúc tác MIL-88 (Fe)@GO và MIL-88(Fe) sau phản ứng lần lượt là 20 và 50 phút. Thật vậy, sự kết hợp của GO và MIL-88B (Fe) đã cải thiện hoạt tính quang hóa phân hủy xanh methylen (MB) và Rodamin B (RhB) so với MIL-88 (Fe) và GO riêng biệt. Tuan A. Vu và cộng sự [9] đã báo cáo nanocomposite Fe-BTC/GO là chất xúc tác quang hiệu quả cao trong việc phân hủy thuốc nhuộm. Vật liệu nanocomposite Fe-BTC/GO thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao hơn Fe-BTC và GO riêng lẻ. ở pH 6,5 và nồng độ ban đầu cao 100 mg RY-145/L, hiệu suất loại bỏ Fe-BTC/GO, Fe-BTC và GO lần lượt đạt giá trị 98,18%, 88,32% và 40,38%. Kết quả trên cũng được các nhà nghiên cứu chứng minh trên các vật liệu MOFs/GO khác như MIL-125(Ti)/GO [10], Ag₃VO₄/Cu-MOF/rGO [11], Cu₂O/Cu-MOF/rGO [12], MIL-88B/GO [13]. Thật vậy, sự kết hợp của các hạt nano MOFs trên các lớp GO đã tăng cường sự phân tán, kiểm soát hình thái, kích thước của các hạt MOFs, cải thiện hiệu quả hấp thụ ánh sáng nhìn thấy, cải thiện độ ổn định nhiệt, giúp cải thiện hiệu quả xử lý và loại bỏ thuốc nhuộm hiệu quả sau nhiều chu kỳ phản ứng. Trong bài báo này, chúng tôi đã tổng hợp vật liệu nanocomposite Zn-BTC/GO có cấu trúc nano bằng phương pháp nhiệt dung môi. Hoạt tính xúc tác của vật liệu Zn-BTC/GO được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy thuốc nhuộm RR-195 trong dung dịch nước. Nghiên cứu cũng đánh giá vai trò của các gốc hoạt động như •OH, h⁺, e⁻, •O₂⁻ và độ ổn định của vật liệu Zn-BTC/GO thông qua quá trình tái sinh xúc tác.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Axit benzen-1,3,5-tricarboxylic, (H₃BTC, 98%, Sigma-Aldrich), ZnCl₂·2H₂O (97%, Sigma-Aldrich), C₂H₅OH (96%), Dimethylformamide (DMF, Sigma-Aldrich, 98%).

Tổng hợp vật liệu Zn-BTC/GO bằng phương pháp nhiệt dung môi

Quy trình tổng hợp như sau: 2,064 g ZnCl₂·2H₂O được cho vào bình phản ứng thủy tinh chứa 50 mL H₂O và sau đó hỗn hợp này được khuấy để tạo thành dung dịch trong suốt (dung dịch 1). Sau đó, 1,68 g H₃BTC đã được thêm vào 40 mL dung dịch DMF và khuấy mạnh để thu được dung dịch trong suốt (dung dịch 2). Hòa tan 0,8 g graphene oxide (GO) vào 50 mL và khuấy 30 phút (dung dịch 3). Cho từ từ từng giọt dung dịch (2) vào dung dịch (1) và khuấy đều trong 30 phút. Hỗn

hợp này được cho từ từ vào dung dịch (3) và khuấy đều trong vòng 30 phút. Hỗn hợp được cho vào thiết bị phản ứng Teflon và kết tinh ở nhiệt độ 100 °C trong 12h. Sản phẩm được để nguội tự nhiên và tách ra bằng cách sử dụng máy ly tâm; sau đó rửa sản phẩm bằng DMF và ethanol (tỉ lệ 3:1) để loại bỏ ligand H₃BTC chưa phản ứng. Sản phẩm được sấy khô trong lò ở 80 °C qua đêm thu được sản phẩm Zn-BTC/GO. Thực hiện các phản ứng tương tự quy trình trên thu được vật liệu Zn-BTC.

Các phương pháp đặc trưng vật liệu: các mẫu vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X ở 2θ ~2-50° (D8 ADVANCE, Bruker, Đức) sử dụng Cu Kα1 bức xạ đồng (λ = 0,154 nm), tốc độ quét 3°.min⁻¹. Phổ FT-IR được ghi lại trên thiết bị Bruker TENSOR37. Diện tích bề mặt của các mẫu vật liệu được đánh giá bằng phương pháp hấp phụ N₂ ở nhiệt độ 77 K. Hình thái của nanocomposite được quan sát bằng kính hiển vi SEM S-4800 (Hitachi, Nhật Bản), hoạt động ở điện áp gia tốc 200 kV. Phân tích quang phổ tia X phân tán năng lượng (EDS) được đo trên JED-2300 với lớp phủ Pt. Trạng thái điện tử bề mặt được xác định bằng phương pháp quang phổ quang điện tử tia X (XPS) trên máy quang phổ AXISULTRA DLD Shimadzu Kratos (Nhật Bản) sử dụng bức xạ Al Kα đơn sắc (1486,6 eV).

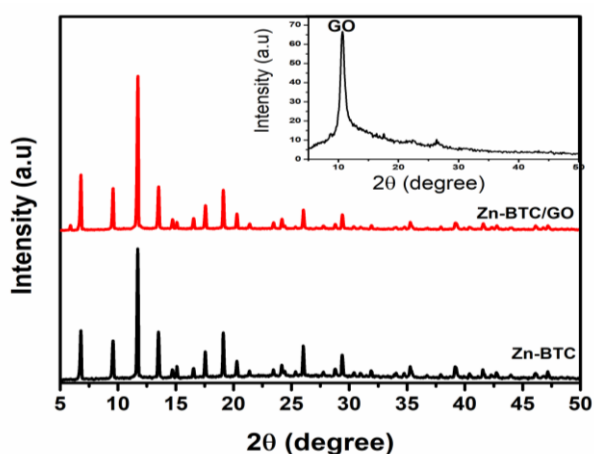
Đánh giá hoạt tính xúc tác bằng phản ứng phân hủy RR-195: Các thí nghiệm phân hủy quang được thực hiện trong lò phản ứng thủy tinh pyrex chứa 100 ml dung dịch RR-195 (30 mg/L), 40 mg Zn-BTC/GO. Hỗn hợp được chiếu sáng bằng cách sử dụng hệ bóng đèn giả mặt trời công suất 10 W. Khoảng cách giữa đèn và dung dịch là 15 cm, nhiệt độ của dung dịch và nhiệt độ phòng (25 °C). Trong phản ứng quang xúc tác, dung dịch RR-195 được thu thập trong khoảng thời gian 10 phút. Nồng độ của RR-195 được xác định và hiệu chuẩn bằng sự thay đổi cường độ của cực đại hấp thụ ở bước sóng 540 nm bằng máy đo quang phổ UV-Vis Lambda 35 UV [6]. Độ chuyển của RR-195 (%) được tính theo công thức:

$$\chi = ((C_0 - C_t) / C_0) \times 100$$

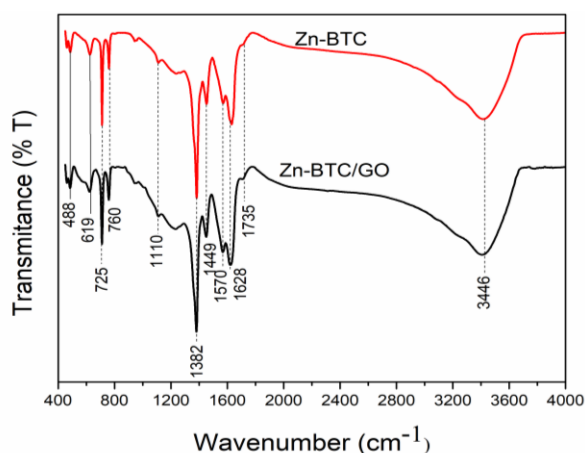
Trong đó C₀ và C_t (mg/L) lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ thuốc nhuộm RR-195 tại thời điểm t. Độ ổn định của chất xúc tác cũng được nghiên cứu, chất xúc tác đã qua sử dụng được rửa sạch bằng nước nhiều lần và tách ra bằng cách ly tâm ở 8000 vòng/phút, sau đó sấy khô ở 80 °C qua đêm.

Kết quả và thảo luận

Giản đồ XRD của vật liệu Zn-BTC và Zn-BTC/GO được thể hiện ở hình 1. Giản đồ XRD vật liệu Zn-BTC và Zn-BTC/GO xuất hiện các peak ở $2\theta \sim 6,85^\circ$; $9,94^\circ$; $11,6^\circ$; $13,49^\circ$ và $19,62^\circ$ đặc trưng cho cấu trúc của vật liệu Zn-BTC [14]. Giản đồ XRD vật liệu Zn-BTC/GO không thấy sự xuất hiện đỉnh peak đặc trưng của GO, có thể đỉnh peak của GO xuất hiện ở $2\theta \sim 11^\circ$ nhưng bị chồng lên bởi đỉnh peak ở $2\theta \sim 11,6^\circ$ của vật liệu Zn-BTC. Mẫu XRD của Zn-BTC/GO cho thấy các đỉnh peak tương tự với vật liệu Zn-BTC, điều này cho thấy bổ sung GO không ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của Zn-BTC [15].



Hình 1: Giản đồ XRD của vật liệu GO, Zn-BTC và Zn-BTC/GO

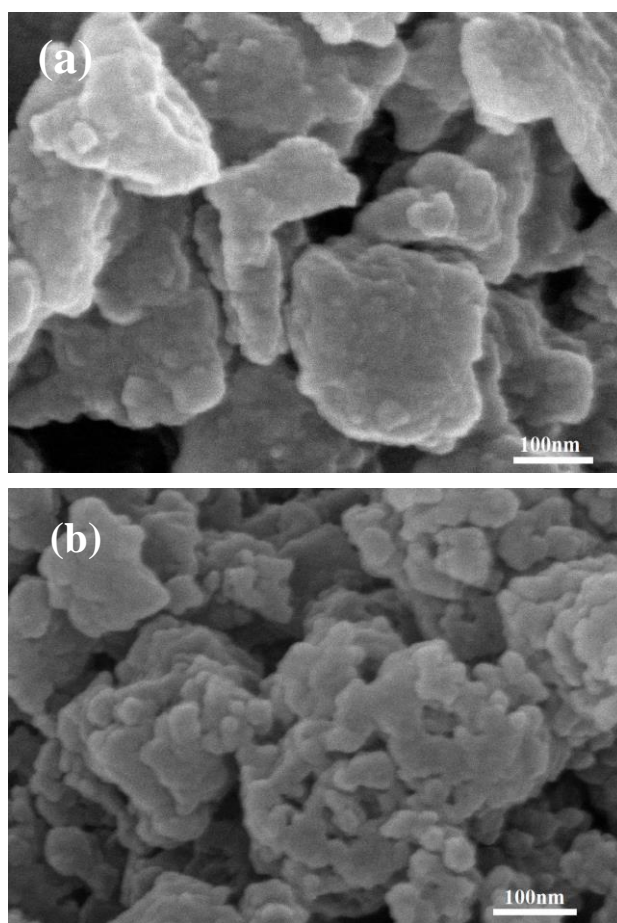


Hình 2: Phổ FTIR của vật liệu Zn-BTC và Zn-BTC/GO

Phổ FTIR của vật liệu Zn-BTC và Zn-BTC/GO được thể hiện trong Hình 2. Phổ FTIR của vật liệu Zn-BTC và Zn-BTC/GO xuất hiện các dao động ở số sóng 1735 cm^{-1} và 1628 cm^{-1} được gán cho dao động của các nhóm C=O và nhóm axit cacboxylic [15]. Các dao động ở 3446 cm^{-1} được gán cho dao động của các nhóm -OH tồn tại trong phối tử Zn-BTC và nước [14]. Các dải dao động ở số sóng 1628 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} , 1449 cm^{-1} và 1382 cm^{-1} được quy cho dao động của các nhóm C=O, C-C,

C=O [16]. Các dải ở 760 cm^{-1} , 725 cm^{-1} và 1110 cm^{-1} là do dao động của các liên kết Zn-O [16]. Dao động ở số sóng 1110 cm^{-1} đặc trưng của Zn-BTC với liên kết C-O-Zn [17].

Hình ảnh SEM của vật liệu Zn-BTC và Zn-BTC/GO được minh họa trong Hình 3. Như quan sát trong Hình 3, vật liệu Zn-BTC có kích thước tinh thể khoảng 140-200 nm, các tinh thể Zn-BTC không đồng đều và có xu hướng co cụm lại với nhau thành hạt có kích thước lớn. Vật liệu Zn-BTC/GO có kích thước khoảng 30-60 nm với sự phân bố đồng đều. Như vậy, chất mang GO giúp phân tán và kiểm soát các hạt nano Zn-BTC trong quá trình hình thành các tinh thể MOFs [9,15].

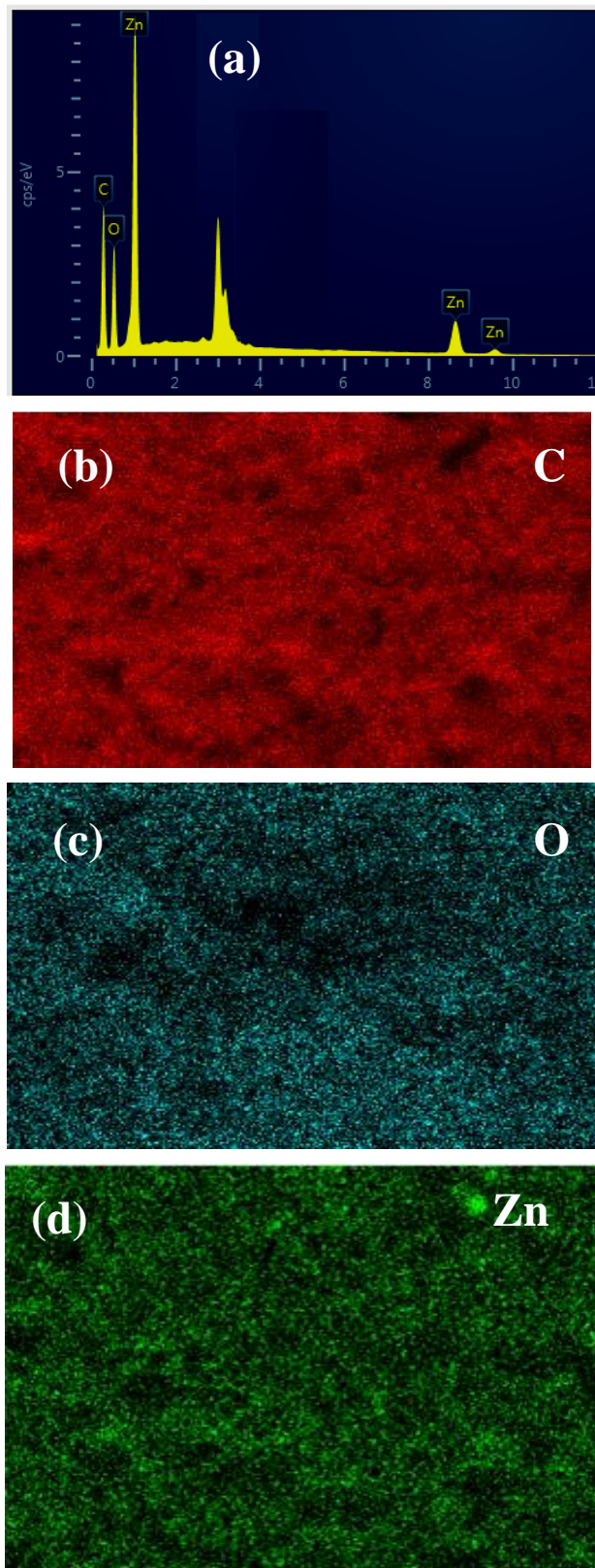


Hình 3: Ảnh SEM của vật liệu Zn-BTC (a) và Zn-BTC/GO (b)

Phổ EDS hình 4 cho thấy thành phần chính của vật liệu Zn-BTC/GO là C (50,48%), O (22,7%) và Zn (26,82%). Hình ảnh EDS-mapping của vật liệu Zn-BTC/GO cho thấy sự phân bố đồng đều của các nguyên tố C, O và Zn trong vật liệu.

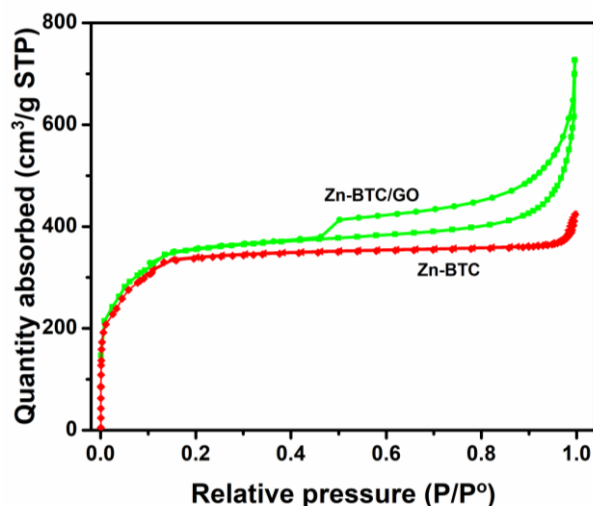
Đường đẳng nhiệt giải hấp phụ N_2 của vật liệu Zn-BTC/GO có đường cong trễ loại IV theo phân loại của IUPAC [18] và có vòng trễ ở áp suất $P/P^\circ \sim 0,5-1,0$. Hiện tượng này là do sự ngưng tụ trong mao quản của

N₂ ở áp suất riêng phần cao. Sự xuất hiện của vòng trễ ở áp suất P/P₀ ~ 0,5 - 1,0 thường được quan sát thấy trên các vật liệu mesoporous [15].



Hình 4: Phổ EDS (a) và EDS-mapping C (b), O (c), Zn (d) của vật liệu Zn-BTC/GO

Đường đẳng nhiệt giải hấp phụ N₂ của vật liệu Zn-BTC/GO cho thấy một vòng trễ nhỏ hơn so với GO. Điều này có thể được giải thích là do không gian giữa GO trống, tạo điều kiện thuận lợi cho các hạt Zn-BTC lấp đầy trong các lớp GO nên vùng trễ của vật liệu Zn-BTC/GO nhỏ hơn so với GO [15]. Đường đẳng nhiệt giải hấp phụ N₂ của vật liệu Zn-BTC thuộc loại I, phân loại theo IUPAC (microporous) [19].



Hình 5: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ của vật liệu Zn-BTC và Zn-BTC/GO

Bảng 1: Các thông số đặc trưng của vật liệu GO, Zn-BTC và Zn-BTC/GO

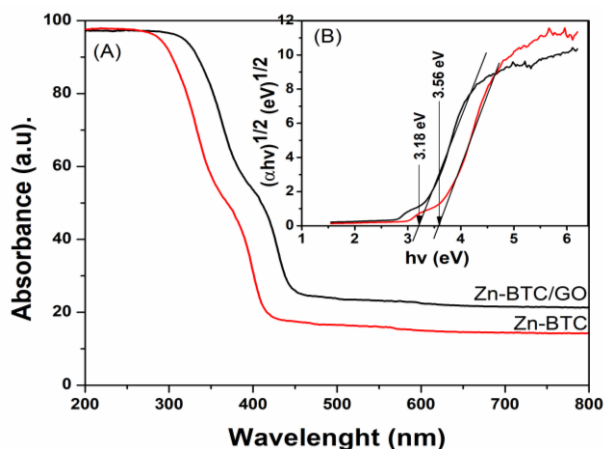
Mẫu	S _{BET} (m ² /g)	V _{pore} (cm ³ /g)	D _{BJH} (nm)
GO	264	2,02	8,95
Zn-BTC	1068	0,603	1,66
Zn-BTC/GO	1303	1,08	3,01

Qua bảng 1 cho thấy diện tích bề mặt, thể tích lỗ và kích thước lỗ của GO lần lượt là 264 m²/g, 2,02 cm³/g và 8,95 nm. Vật liệu Zn-BTC có diện tích bề mặt, thể tích lỗ và kích thước lỗ lần lượt là 1 068 m²/g; 0,603 cm³/g và 1,66 nm. Diện tích bề mặt, thể tích lỗ và kích thước lỗ của Zn-BTC/GO lần lượt là 1303 m²/g, 1,08 cm³/g và 3,01 nm. Như vậy, đường kính mao quản trung bình của vật liệu Zn-BTC/GO lớn hơn đáng kể so với vật liệu Zn-BTC, điều này giúp tăng cường khả năng khuếch tán thuốc nhuộm vào vật liệu diễn ra thuận lợi.

Qua kết quả phân tích phổ UV-Vis DRS (Hình 6) nhận thấy sau khi đưa các hạt nano Zn-BTC lên bề mặt GO đã ảnh hưởng đến sự hấp thụ ánh sáng, thể hiện ở sự dịch chuyển mạnh của bờ hấp thụ ánh sáng sang vùng khả kiến. Năng lượng vùng cấm của chất xúc tác quang có thể được tính bằng công thức sau:

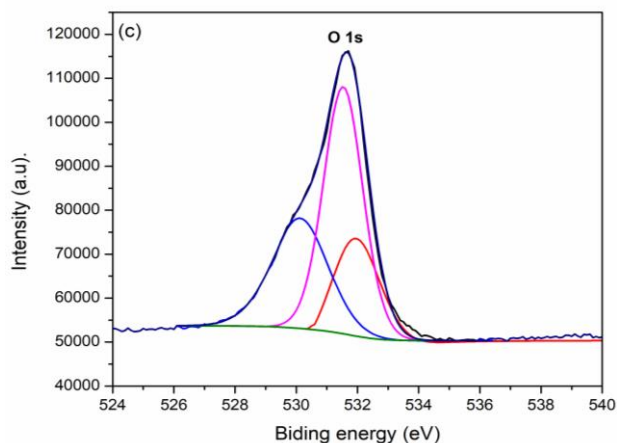
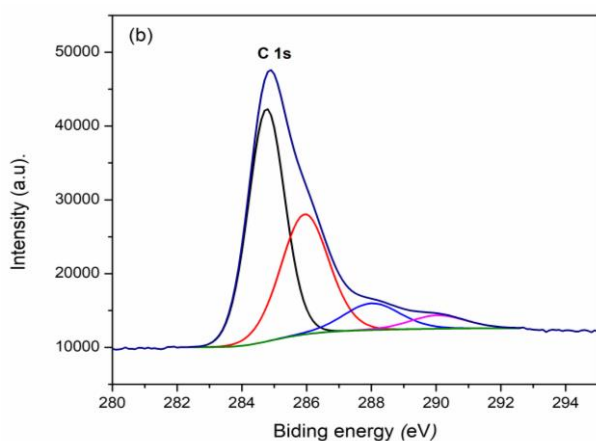
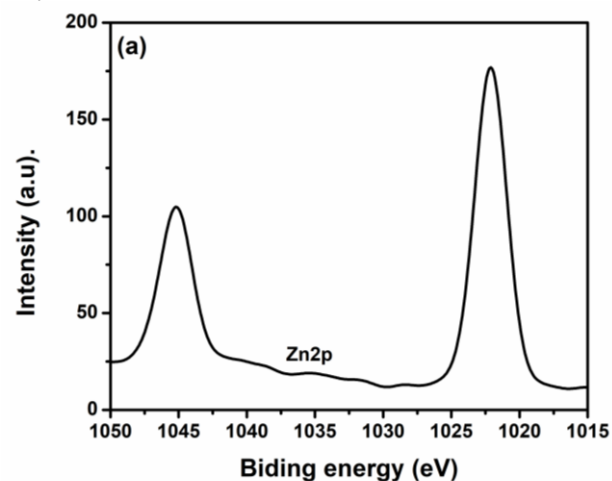
$$\alpha h\nu = (A h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

Trong đó E_g là năng lượng vùng cấm (eV), h là hằng số Planck, A là hằng số hấp thụ, ν là tần số ánh sáng và (α) là hệ số hấp thụ [20].



Hình 6: Phổ UV-Vis DRS vật liệu Zn-BTC và Zn-BTC/GO

Năng lượng vùng cấm E_g của vật liệu Zn-BTC và Zn-BTC/GO được tính từ phương trình (1) có giá lần lượt là 3,56 eV và 3,18 eV. Năng lượng vùng cấm của vật liệu Zn-BTC/GO đã dịch chuyển sang vùng ánh sáng nhìn thấy.



Hình 7: Phổ XPS của các nguyên tố Zn2p (a), C1s (b), O1s (c) của vật liệu Zn-BTC/GO

Như vậy, GO đã giúp các tinh thể Zn-BTC phân tán đồng đều hơn và ra tạo các hạt có kích thước nhỏ. Hơn nữa, chất mang GO có vai trò rất quan trọng trong quá trình nhận electron từ vùng dẫn của xúc tác quang MOFs, làm giảm thiểu, hạn chế khả năng tái kết hợp giữa electron và lỗ hổng h^+ hiệu quả.

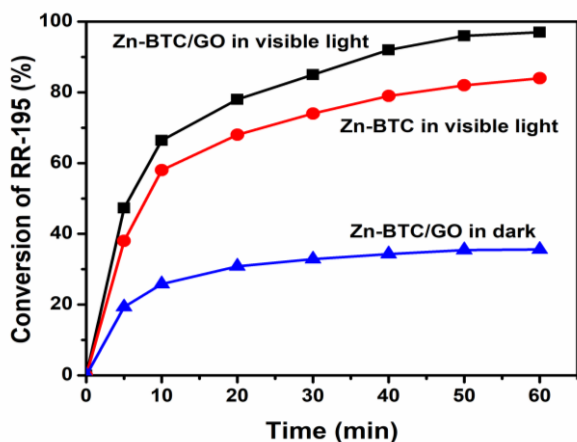
Trạng thái hóa trị của các nguyên tố trong vật liệu Zn-BTC/GO được đánh giá bằng phổ XPS (Hình 7). Phổ tổng vật liệu Zn-BTC/GO xuất hiện các peak của cacbon (286,2 eV), oxy (532,5 eV) và Zn (1045.3 eV và 1022.6 eV) [14-17]. Phổ C1s có độ phân giải cao (Hình 7b) cho thấy một cực đại chính ở 284,9 eV và ba cực đại khác ở năng lượng liên kết cao hơn. Đỉnh chính trong phổ C1s là do liên kết C-C và C=C trong cấu GO và trong vòng thơm của phối tử hữu cơ (BTC). Ba cực đại khác của các nhóm chức oxy hóa như C-OH (286,2 eV), C = O (288,9 eV) và O = C-OH (291,1 eV) [15].

Phổ XPS của O 1s (Hình 7 c) cho thấy xuất hiện các cực đại ở 530.1 eV, 531,1 eV, và 532 eV tương ứng đặc trưng cho liên kết Zn-O, C=O và C-O/O-H trong vật liệu Zn-BTC/GO [17].

Đánh giá hoạt tính xúc tác

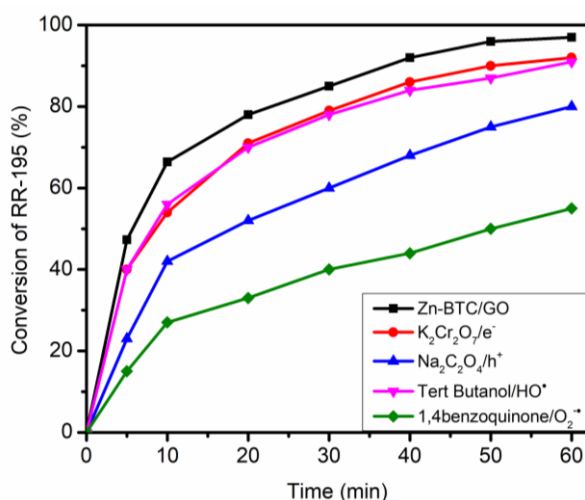
Qua hình 8 cho thấy các mẫu vật liệu Zn-BTC/GO có hoạt tính xúc tác cao trong phản ứng phân hủy RR-195. Độ chuyển hóa RR-195 của vật liệu Zn-BTC và Zn-BTC/GO sau 60 phút phản ứng lần lượt là 84,21% và 96,16%. Độ chuyển hóa RR-195 của vật liệu Zn-BTC/GO cao hơn so với vật liệu Zn-BTC, điều này được giải thích bởi GO giúp tăng cường sự phân tán, kiểm soát hình thái, kích thước hạt tinh thể Zn-BTC [9]. Hơn nữa, GO giúp cải thiện hiệu quả hấp thụ vùng ánh sáng nhìn thấy [8-10], giúp cải thiện hiệu quả xử lý và loại bỏ thuốc nhuộm RR-195. Ngoài ra, vật liệu Zn-

BTC/GO có khả năng hấp phụ RR-195 tới 35,57% sau 60 phút, điều này cho thấy hoạt tính xúc tác cao của vật liệu do quá trình hấp phụ và quang xúc tác.



Hình 8: Hoạt tính của vật liệu GO, Zn-BTC và Zn-BTC/GO trong phân hủy thuốc nhuộm RR-195

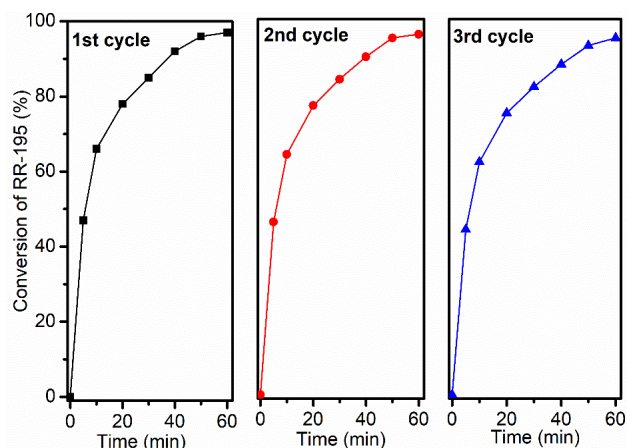
Cơ chế quang xúc tác phân hủy RR-195 bằng vật liệu Zn-BTC/GO đã được nghiên cứu thông qua phương pháp thăm dò hóa học gián tiếp, sử dụng các tác nhân hóa học có vai trò bắt giữ các dạng hoạt động được tạo ra trong giai đoạn đầu của quá trình quang xúc tác. Các hóa chất BQ, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, và TBA được sử dụng làm gốc bẫy để bắt gốc anion superoxide (O_2^-), lỗ trống (h^+), điện tử (e^-) và gốc hydroxyl tự do (HO^\bullet) [20]. Kết quả (Hình 9) cho thấy hiệu suất phân hủy RR-195 chỉ bị giảm nhẹ khi thêm TBA và $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Tuy nhiên, hiệu suất phân hủy RR-195 giảm đáng kể khi có mặt $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ và BQ. Kết quả này chỉ ra rằng h^+ và O_2^- là các tác nhân phân hủy RR-195 chủ yếu.



Hình 9: Các thí nghiệm bẫy các tác nhân phân hủy RY-145 của vật liệu Zn-BTC/GO

Tính ổn định của vật liệu Zn-BTC/GO được đánh giá bằng quá trình loại bỏ RR-195. Vật liệu Zn-BTC/GO có

hoạt tính xúc tác cao ở các chu kỳ phản ứng khác nhau được trình bày trong hình 10. Như đã thấy trong hình 10, hiệu quả loại bỏ RR-195 gần như duy trì sau 3 chu kỳ phản ứng. Điều này cho thấy rõ tính ổn định cao của hoạt động xúc tác quang của vật liệu Zn-BTC/GO và nó có thể được tái sử dụng. Hơn nữa, vật liệu Zn-BTC/GO có hiệu quả xử lý cao hơn so với một số vật liệu truyền thống như TiO_2 và ZnO. Vật liệu Fe-ZSM-5@ TiO_2 -Ag đạt hiệu quả loại bỏ RR-195 đạt 98% ở pH = 3, sau 120 phút phản ứng [21].



Hình 10: Độ bền xúc tác Zn-BTC/GO sau các lần tái sinh xúc tác

Kết luận

Vật liệu nanocomposite Zn-BTC/GO được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt với sự trợ giúp của vi sóng. Từ hình ảnh SEM, cho thấy các hạt Zn-BTC kích thước hạt 50 -80 nm và có diện tích bề mặt cao ($1303 \text{ m}^2/\text{g}$). Vật liệu Zn-BTC/GO cho thấy hiệu quả loại bỏ RR-195 cao đạt 96,16% sau 60 phút phản ứng và có độ ổn định cao trong quá trình loại bỏ RR-195 sau 3 chu kỳ tái sinh.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Viện Hóa học-Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Mã số tài trợ VHH.2021.02.

Tài liệu tham khảo

1. Liyu Chen, Hao-Fan Wang, Caixia Li and Qiang Xu Chem. Sci, 11, (2020) 5369. <https://doi.org/10.1039/D0SC01432J>.
2. Dan W Inorg. Chem. Front., 2018,5, (2018) 1760-1779. <https://doi.org/10.1039/C8QI00149A>

3. Lan X, Huang N, Wang J, Wang T. *Chem Commun* 54: (2018) 584–587. <https://doi.org/10.1039/C7CC08244D>
4. Diring S, Furukawa S, Takashima Y et al *Chem Mater* 22: (2010) 4531–4538. <https://doi.org/10.1021/cm101778g>
5. Majewski MB, Noh H, Islamoglu T, Farha OK *J Mater Chem A* 6: (2018) 7338–7350. <https://doi.org/10.1039/C8TA02132E>
6. Anne Pichon, Ana Lazuen-Garay and Stuart L. James *CrystEngComm*, 8, 211–214 (2006) 211. <https://doi.org/10.1039/B513750K>
7. Heng Zhang, Jing Zhong, Guoxiang Zhou, Junliang Wu, Zhenyu Yang and Xianming Shi. *Journal of Nanomaterials* Volume 2016 |Article ID 9648386 [(2016). <https://doi.org/10.1155/2016/9648386>
8. Y. Wu, H. Luo, H. Wang *RSC Adv.* 4 (2014) 40435–40438. <https://doi.org/10.1039/c4ra07566h>.
9. Hoa T. Vu, Manh B. Nguyen, Tan M. Vu, Giang H. Le, Trang T. T. Pham, Trinh Duy Nguyen & Tuan A. Vu *Topics in Catalysis* (2020). <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01289-w>
10. L. Huang, B. Liu *RSC Adv.* 6, (2016) 17873–17879. <https://doi.org/10.1039/c5ra25689e>.
11. E. Akbarzadeh, H.Z. Soheili, M. Hosseini-fard, M.R. Gholami, *Mater. Res. Bull.* 121, (2020) 110621. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110621>
12. E. Akbarzadeh, H.Z. Soheili, M.R. Gholami *Mater. Chem. Phys.* 237, (2019) 121846. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121846>.
13. T.A. Vu, G.H. Le, H.T. Vu, K.T. Nguyen, T.T.T. Quan, Q.K. Nguyen, H.T.K. Tran, P.T. Dang, L.D. Vu, G.D. Lee *Mater. Res. Express.* (2017) 4 <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa6079>.
14. G.D. Degaga, R. Pandey, C. Gupta, L. Bharadwaj, *RSC Adv.* 9, (2019) 14260–14267. <https://doi.org/10.1039/c9ra00687g>.
15. M.B. Nguyen, V.T. Hong Nhung, V.T. Thu, D.T. Ngoc Nga, T.N. Pham Truong, H.T. Giang, P.T. Hai Yen, P.H. Phong, T.A. Vu, V.T. Thu Ha, (*RSC Adv.* 10, 2020) 42212–42220. <https://doi.org/10.1039/d0ra06700h>.
16. X. Wang, X. Ma, H. Wang, P. Huang, X. Du, X. Lu, *Microchim. Acta.* 184, (2017) 3681–3687. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2382-1>.
17. W.W. Lestari, M. Arwinawati, R. Martien, T. Kusumaningsih, *Mater. Chem. Phys.* 204, (2018) 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.034>.
18. M.D. Donohue, G.L. Aranovich, 76–77, (1998) 137–152. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00044-X).
19. W. Xu, G. Li, W. Li, H. Zhang, *RSC Adv.* 6, (2016) 37530–37534. <https://doi.org/10.1039/c6ra04465d>.
20. X.N. Pham, M.B. Nguyen, H.S. Ngo, H. V. Doan J. *Ind. Eng. Chem.* 90, (2020) 358–370. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.07.037>.
21. Nasrin Aghajari & Zahra Ghasemi & Habibollah Younesi1 & Nader Bahramifar, *J Environ Health Sci Eng Apr* 3;17(1) (2019) 219-232. <https://doi.org/10.1007/s40201-019-00342-5>.