



Nghiên cứu tổng hợp hệ vật liệu quang xúc tác dạng Z FeWO₄/rGO/g-C₃N₄ có hoạt tính trong vùng khả kiến, ứng dụng trong xử lý chất hữu cơ ô nhiễm

Synthesis of Z-scheme heterostructure FeWO₄/rGO/g-C₃N₄ as a visible-light photocatalyst for removal of organic pollutant

Trần Đăng Độ¹, Đặng Nhật Minh¹, Chu Ngọc Châu¹, Nguyễn Văn Nội^{1,2}, Đỗ Huy Hoàng¹, Phạm Thanh Đồng², Nguyễn Minh Việt², Nguyễn Minh Phương^{1*}

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên, Đại học Quốc gia, Hà Nội

²Phòng thí nghiệm Trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong phát triển xanh, Trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên, Đại học Quốc gia, Hà Nội

*Email: nguyenminhphuong@hus.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 1/10/2021

Accepted: 20/12/2021

Published: 25/12/2021

Keywords:

Z-scheme photocatalyst, g-C₃N₄, FeWO₄, visible light

ABSTRACT

Photocatalysts have been effectively applied for water treatment. Narrow bandgap energy semiconductors show good photocatalytic performance at visible light. However, high recombination rate of the photogenerated electrons and holes leads to their low photocatalytic activity. Moreover, the conduction and valence band potentials of these materials are not suitable for the redox reactions with water and oxygen to generate HO• and •O₂⁻ radicals, respectively. Therefore, the development of new photocatalyst systems to overcome these disadvantages is necessary. This study investigated the photocatalytic activity of FeWO₄/rGO/g-C₃N₄ Z-scheme photocatalytic system via the degradation of Rhodamine B in water. The photocatalyst was synthesized by simple hydrothermal method and characterized by X-ray diffraction method (XRD), fluorescence spectroscopy (PL) and diffuse reflectance spectra (UV-vis). The results showed that after 150 minutes illumination, the Rhodamine B decomposition efficiency on FeWO₄/g-C₃N₄ and FeWO₄/rGO/g-C₃N₄ were 93.07 and 99.21%, respectively. These values were significantly higher than that of g-C₃N₄ under the same catalytic concentration of 0.1g/L. In the FeWO₄/rGO/g-C₃N₄ heterostructure, rGO acted as electron mediator and transporter between two semiconductors, resulting in a lower recombination rate of photogenerated charges. As the results, the photocatalytic performance was enhanced.

Giới thiệu chung

Gần đây, vật liệu có năng lượng vùng cấm hẹp đang nhận được nhiều quan tâm của các nhà khoa học nhờ hoạt tính xúc tác mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến

[1 - 4]. Graphit cacbon nitrua ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) là một chất bán dẫn đang thu hút rất nhiều sự chú ý do sở hữu những đặc tính xúc tác tuyệt vời. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ có cấu trúc lớp được tạo thành từ các đơn vị tri-s-triazine liên kết với nhau thông qua nhóm amin bậc 3 [2]. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ có mức năng lượng vùng cấm (khoảng 2,7 eV) cho phép $g\text{-C}_3\text{N}_4$ hoạt động tốt trong vùng ánh sáng nhìn thấy [3], độ ổn định nhiệt, ổn định hóa học cao [2]. Tuy nhiên, tốc độ tái tổ hợp của các elctron và lỗ trống quang sinh vẫn luôn là vấn đề đối với những vật liệu có độ rộng vùng cấm hẹp. Hơn nữa, với giá trị thế năng vùng hóa trị của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (+1,4 eV) làm hạn chế sự tham gia của phản ứng oxy hoá H_2O để tạo gốc HO^\bullet .

Vì vậy, việc chế tạo một hệ xúc tác quang liên hợp mà ở đó hai chất bán dẫn với năng lượng vùng cấm hẹp kết hợp với nhau sẽ khắc phục được hai nhược điểm kể trên [5-8].

FeWO_4 là một chất bán dẫn loại p, có năng lượng vùng cấm hẹp, khoảng 2,17 eV [4]. Tương tự $g\text{-C}_3\text{N}_4$, nhược điểm của FeWO_4 là tốc độ tái tổ hợp giữa điện tử và lỗ trống quang sinh. Tuy nhiên, với sự tương thích về thế năng vùng dẫn và vùng hoá trị, việc tổ hợp FeWO_4 với $g\text{-C}_3\text{N}_4$ có thể sẽ tận dụng được cả khả năng oxy hoá và khử tương ứng của lỗ trống và điện tử quang sinh. Nhờ đó, có hoạt tính quang tốt hơn ngay trong vùng ánh sáng nhìn thấy so với các hợp phần riêng lẻ [11, 12]. Đồng thời, việc kết hợp này có thể giúp cải thiện hiệu quả quá trình phân tách điện tích và lỗ trống quang sinh, nâng cao hiệu suất xử lý của vật liệu.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp hệ xúc tác liên hợp dạng Z $\text{FeWO}_4/\text{rGO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$, trong đó rGO, một chất có khả năng truyền điện tử tốt và diện tích bề mặt lớn, sẽ đóng vai trò như một chất hỗ trợ trung gian, vận chuyển điện tử, hạn chế khả năng tái kết hợp của điện tử và lỗ trống [5, 9]. Hoạt tính xúc tác của vật liệu sẽ được đánh giá qua quá trình xử lý Rhodamine B (RhB) dưới ánh sáng khả kiến.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Quy trình tổng hợp vật liệu

Tổng hợp $g\text{-C}_3\text{N}_4$

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ được tổng hợp từ tiền chất là melamin bằng cách nung hỗn hợp melamin và NH_4Cl theo tỷ lệ 1:3 về khối lượng ở nhiệt độ 550°C trong 4 giờ với tốc độ gia nhiệt là $5^\circ\text{C}/\text{phút}$.

Tổng hợp FeWO_4

FeWO_4 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản. Khuấy đều hỗn hợp gồm 50ml dung dịch Na_2WO_4 8mM và 50ml dung dịch muối Mohr $[(\text{NH}_4)_2(\text{FeSO}_4)_2.6\text{H}_2\text{O}]$ 8mM. Dùng dung dịch NaOH 1M điều chỉnh pH = 9. Sau đó hỗn hợp được đưa vào bình teflon và tiến hành thủy nhiệt ở nhiệt độ 160°C trong 12 giờ. Kết thúc quá trình thủy nhiệt, lấy chất ra khỏi bình và rửa với nước cất rồi sấy khô ở 65°C trong 24 giờ. Cuối cùng ta thu được vật liệu FeWO_4 .

Tổng hợp các hệ vật liệu

$\text{FeWO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ được chế tạo bằng cách hòa tan 500mg $g\text{-C}_3\text{N}_4$ với 50mg FeWO_4 trong 100ml nước cất rồi rung siêu âm hỗn hợp trong 1h để huyền phù phân tán đồng đều. Sau đó chuyển hỗn hợp vào bình teflon đem thủy nhiệt ở 160°C trong 12h. Rửa sạch hỗn hợp sau thủy nhiệt để pH về trung tính và sấy khô ở 60°C trong 24h.

Tổng hợp GO và rGO

Graphen oxit được tổng hợp từ than chì tự nhiên thông qua phương pháp Humers'[14]. GO bị khử bằng cách sử dụng axit ascorbic. GO được phân tán trong nước bằng máy rung siêu âm, sau đó một lượng axit ascorbic gấp 10 lần lượng GO được thêm vào, khuấy đều hỗn hợp và khử trong trong 1h ở 65°C để thu được rGO.

Tổng hợp $\text{FeWO}_4/\text{rGO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$

$\text{FeWO}_4/\text{rGO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ được chế tạo thông qua hai bước.
- Bước 1: chuẩn bị $\text{rGO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ bằng cách phân tán 500 mg $g\text{-C}_3\text{N}_4$ với 12,5 mg rGO trong 100 ml nước cất, rung siêu âm hỗn hợp trong 1h để huyền phù phân tán đồng đều. Sau đó tiến hành khử GO theo quy trình ở phần 2.1.4. Cuối cùng rửa sạch hỗn hợp với nước cất để về pH trung tính và sấy khô trong 24h ở 60°C .
- Bước 2: Phân tán FeWO_4 lên $\text{rGO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ theo quy trình ở mục 2.1.3.

Đặc trưng vật liệu

Các vật liệu sau khi tổng hợp được nghiền mịn và phân tích đặc trưng trên các thiết bị chuyên dụng. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được đo trên máy D8-Advance 5005 với điện cực Cu và bước sóng $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$. Phổ tán xạ năng lượng được thực hiện trên thiết bị EDX - Oxford Instruments. Phổ Khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu trong vùng sáng 200 - 800 nm được khảo

sát bằng phương pháp quang phổ phản xạ khuếch tán (UV-vis UH4150). Phổ quang phát quang (PL) (HORIBA Fluoromax-4) được ghi lại nhằm đánh giá khả năng phân tách điện tử của các vật liệu.

Hoạt tính quang xúc tác

Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu vật liệu được đánh giá thông qua khả năng phân hủy phẩm màu RhB trong điều kiện ánh sáng khả kiến. 100 mg vật liệu xúc tác được thêm vào 200 mL dung dịch RhB có nồng độ 40 mg/L, khuấy với tốc độ không đổi trong bóng tối trong vòng 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó, tiếp tục khuấy trong điều kiện chiếu sáng với nguồn sáng là đèn LED công suất 20W. Cứ sau những khoảng thời gian nhất định, 5 mL mẫu được lấy ra, ly tâm để loại bỏ các hạt rắn để phân tích. Nồng độ RhB xác định bằng máy quang phổ UV-vis ở bước sóng 553 nm. Hiệu suất của phản ứng quang phân hủy RhB được tính theo công thức: $H (\%) = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100$, trong đó A_0 và A_t là độ hấp thụ của RhB ban đầu và tại thời điểm t.

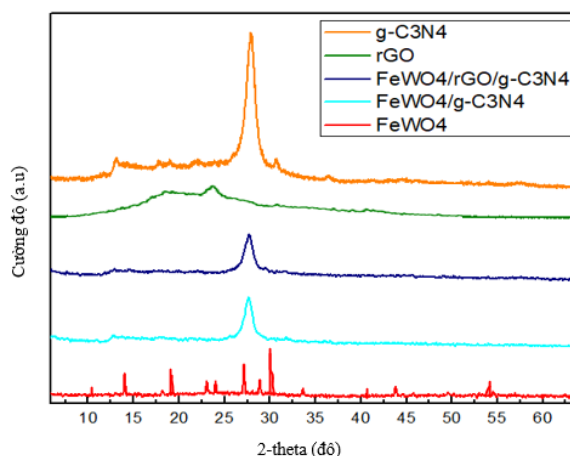
Kết quả và thảo luận

Đặc trưng vật liệu

Kết quả nhiễu xạ tia X của các vật liệu được thể hiện ở Hình 1. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của $FeWO_4$ được thể hiện ở các góc 2θ khác nhau bao gồm $10,3^\circ$; $18,9^\circ$; $24,0^\circ$; $24,6^\circ$ và $30,1^\circ$ tương ứng với các mặt (010); (100); (011); (110) và (111) đặc trưng cấu trúc của wolframite (JCPDS 74-1130). Kết quả cũng cho thấy giản đồ XRD của vật liệu $g-C_3N_4$ có xuất hiện một pic đặc trưng ở $27,3^\circ$ do sự sắp xếp của các hệ thống liên hợp thơm, tương ứng với mặt (002) và một pic có cường độ thấp ở vị trí $13,2^\circ$, do sự sắp xếp tuần hoàn các đơn vị tri-s-triazin tương ứng với mặt phẳng tinh thể (100) (JCPDS: 87-1526).

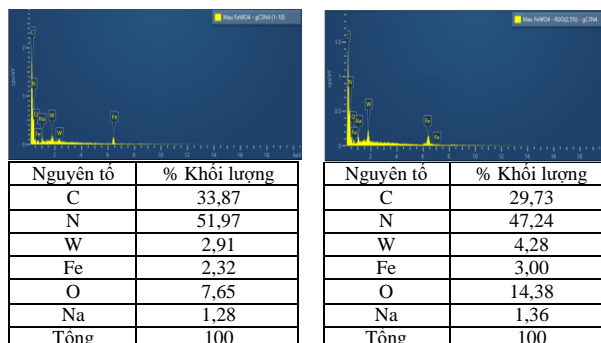
Đối với mẫu rGO, ta thấy xuất hiện một pic nhiễu xạ rộng ở góc $2\theta = 24,2^\circ$, tương ứng với mặt phẳng phản xạ (002) của các tấm rGO.

Ở các hệ vật liệu liên hợp $FeWO_4/g-C_3N_4$ và $FeWO_4/rGO/g-C_3N_4$ có thể thấy khi đưa thêm $FeWO_4$ và rGO với lượng nhỏ, không ảnh hưởng đến thành phần pha của $g-C_3N_4$. Tuy nhiên, có thể do hàm lượng của $FeWO_4$ và rGO là tương đối thấp so với lượng $g-C_3N_4$, nên các pic của rGO và $FeWO_4$ trong mẫu liên hợp gần như không được thể hiện trên giản đồ.



Hình 1: Giản đồ XRD của các vật liệu $FeWO_4$, $g-C_3N_4$, rGO, $FeWO_4/rGO/g-C_3N_4$, $FeWO_4/g-C_3N_4$

Kết quả phổ tán xạ năng lượng EDX ở Hình 2 cho thấy, tỉ lệ % khối lượng của C và N tương ứng trong mẫu $FeWO_4/g-C_3N_4$ và $FeWO_4/rGO/g-C_3N_4$ là 29,73-33,87% và 47,24-51,97%. Kết quả cũng cho thấy sự xuất hiện của các thành phần Fe, W và O với hàm trong 2 mẫu vật liệu này tương ứng là 2,32 -3,00%, 2,91-4,28% và 7,65-14,38%. Ngoài ra, trong mẫu cũng tồn tại một lượng nhỏ Na (<1,4%) còn sót lại trong quá trình rửa mẫu.



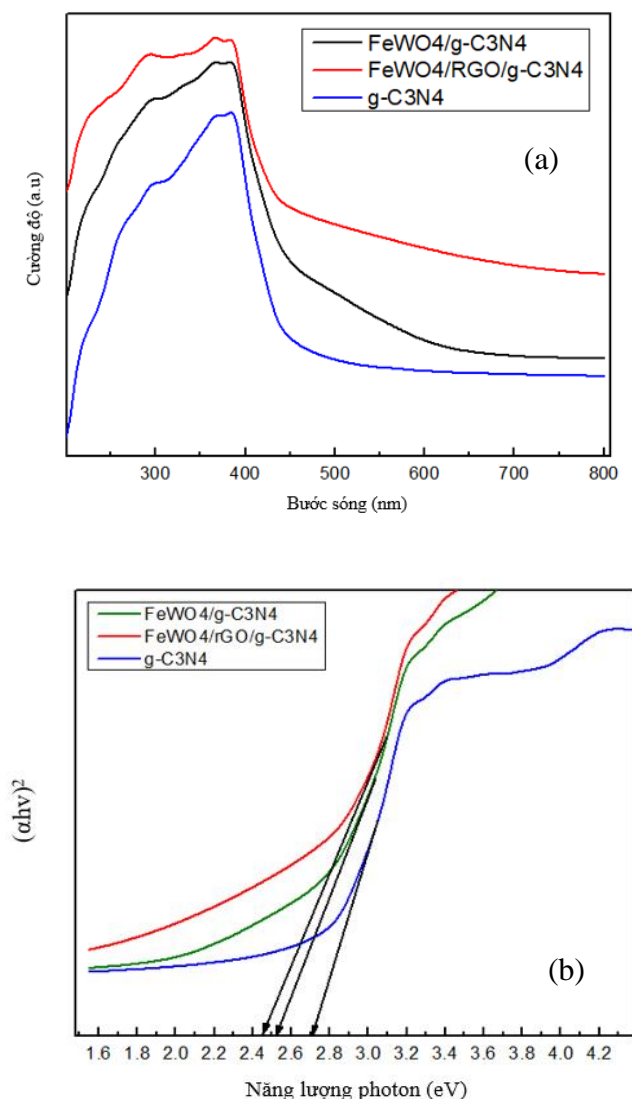
Hình 2: Kết quả SEM-EDX của các vật liệu $FeWO_4/g-C_3N_4$ và $FeWO_4/rGO/g-C_3N_4$

Kết quả phổ UV-Vis của các mẫu vật liệu được thể hiện trong Hình 3a. Có thể thấy, cường độ hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến (bước sóng 400 - 800 nm) của vật liệu $FeWO_4/rGO/g-C_3N_4$ và $FeWO_4/g-C_3N_4$ tăng lên đáng kể so với vật liệu $g-C_3N_4$ ban đầu. Đặc biệt, sự có mặt của rGO đã làm mờ hấp thụ ánh sáng vùng của vật liệu chuyển dịch mạnh sang vùng khả kiến.

Năng lượng vùng cấm của các vật liệu có thể được tính bằng phương trình Kubelka-Munk [13]:

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

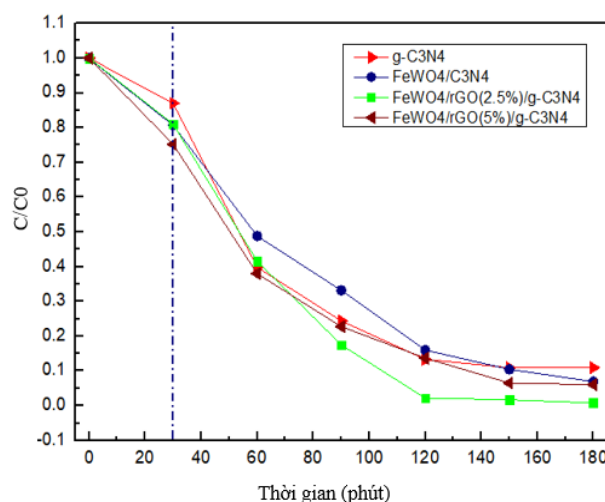
trong đó, A là hằng số, α , h, v, và E_g là hệ số hấp thụ, hằng số Planck, tần số ánh sáng và năng lượng vùng cấm. Theo đó, trong nghiên cứu này năng lượng vùng cấm của g-C₃N₄, FeWO₄/g-C₃N₄ và FeWO₄/rGO/g-C₃N₄ lần lượt có giá trị là 2,70; 2,53 và 2,45 eV (Hình 3b). Có thể thấy, năng lượng vùng cấm của hệ liên hợp FeWO₄/rGO/g-C₃N₄ và FeWO₄/g-C₃N₄ giảm đi đáng kể so với vật liệu g-C₃N₄.



Hình 3: (a) phổ UV-Vis-DRS và (b) Đồ thị Tauc của các vật liệu

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được đánh giá qua sự phân hủy phẩm màu RhB dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy và kết quả được thể hiện ở Hình 4. Có thể thấy, hai hệ vật liệu liên hợp FeWO₄/g-C₃N₄ và FeWO₄/rGO(x%)/g-C₃N₄ đều có hoạt tính quang xúc tác cao hơn hợp phần g-C₃N₄ đơn lẻ (Hình 4). Sau 150 phút chiếu sáng, hiệu suất phân hủy RhB của g-C₃N₄

đạt 89,07%. Trong khi đó, hiệu suất phân hủy của các vật liệu FeWO₄/g-C₃N₄; FeWO₄/rGO(5%)/g-C₃N₄ và FeWO₄/rGO(2.5%)/g-C₃N₄ lần lượt đạt 93,07%, 93,94% và 99,21%. Tỷ lệ rGO = 2,5% cho hiệu quả tốt nhất trong khoảng điều kiện khảo sát. Quá trình phân hủy RhB của các vật liệu tuân theo mô hình động học bậc nhất Langmuir-Hinshelwood. Các giá trị K được tính toán và đưa ra trong Bảng 1. Có thể thấy giá trị K của FeWO₄/g-C₃N₄ lớn hơn 1,21 lần so với vật liệu g-C₃N₄. Hai vật liệu FeWO₄/rGO(5%)/g-C₃N₄ và FeWO₄/rGO(2.5%)/g-C₃N₄ có K lớn hơn 1,27 lần và 2,19 lần so với vật liệu g-C₃N₄.



Hình 4: Hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu

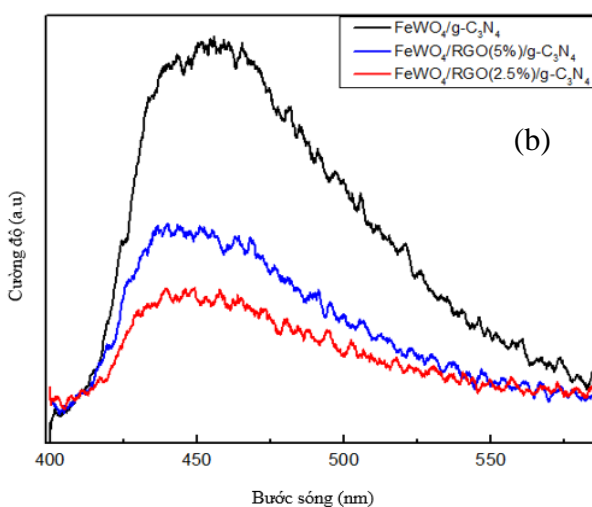
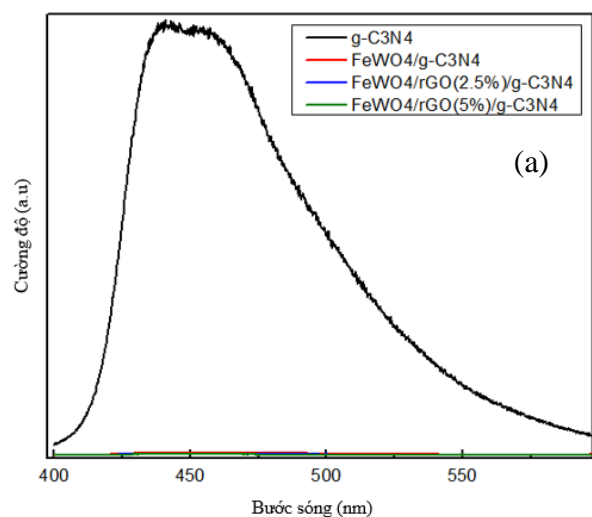
Bảng 1: Hằng số tốc độ phản ứng của các vật liệu

Vật liệu	K (min ⁻¹)
g-C ₃ N ₄	0.01230
FeWO ₄ /g-C ₃ N ₄	0.01484
FeWO ₄ /rGO(2.5%)/g-C ₃ N ₄	0.02691
FeWO ₄ /rGO(5%)/g-C ₃ N ₄	0.01558

Kết quả về hoạt tính xúc tác của vật liệu là phù hợp với kết quả của phổ phát quang PL (Hình 5 a,b). Có thể thấy, so với vật liệu g-C₃N₄ ban đầu, khả năng tái tổ hợp của các cặp electron và lỗ trống quang sinh được hạn chế đáng kể trong các hệ vật liệu liên hợp. Bên cạnh đó, kết quả của phổ PL trong Hình 5b cho thấy rõ vai trò của rGO trong việc hạn chế tốc độ tái tổ hợp của e⁻ và h⁺ của hệ vật liệu.

Phần trăm khối lượng rGO trong hệ cũng ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý RhB của vật liệu. Các kết quả cho thấy vật liệu với 2,5% RGO cho hiệu suất quang xúc tác

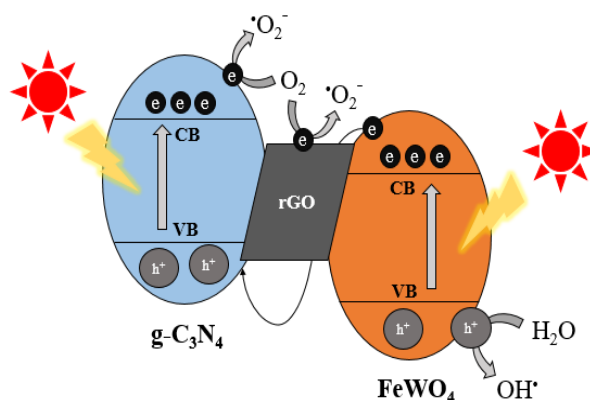
tốt nhất. Phổ PL so sánh hai tỷ lệ rGO 5% và 2,5% được đưa ra ở Hình 5b. Khả năng tái tổ hợp của điện tử và lỗ trống quang sinh ở vật liệu $\text{FeWO}_4/\text{rGO}(2.5\%)/\text{g-C}_3\text{N}_4$ là thấp hơn so với $\text{FeWO}_4/\text{rGO}(5\%)/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Điều này có thể giải thích cho kết quả hoạt tính xử lý RhB đã đưa ra trước đó (Hình 4).



Hình 5: Phổ quang phát quang các vật liệu (a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{FeWO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{FeWO}_4/\text{rGO}(x\%)/\text{g-C}_3\text{N}_4$; (b) $\text{FeWO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{FeWO}_4/\text{rGO}(x\%)/\text{g-C}_3\text{N}_4$

Cơ chế hoạt động của hệ vật liệu $\text{FeWO}_4/\text{rGO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ có thể được giải thích như sau: khi hệ $\text{FeWO}_4/\text{rGO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ được kích thích bởi ánh sáng khả kiến, điện tử sẽ tách khỏi lỗ trống trên vùng hóa trị của $\text{g-C}_3\text{N}_4$, di chuyển đến vùng dẫn và tham gia phản ứng với O_2 hòa tan hấp phụ trên bề mặt vật liệu và tạo thành gốc $\text{O}_2^{\cdot-}$ ngay tại vùng dẫn của $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Trong khi đó, khi bị kích hoạt bởi ánh sáng nhìn thấy, điện tử từ vùng hóa trị của FeWO_4 bị tách ra, di chuyển đến vùng dẫn và

cũng phản ứng với O_2 hòa tan sinh ra gốc $\text{O}_2^{\cdot-}$. Một phần điện tử từ vùng dẫn của FeWO_4 có thể chuyển sang vùng hóa trị của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ theo dạng Z làm hạn chế sự tái tổ hợp cặp điện tử - lỗ trống. Sự vận chuyển điện tích có thể được gia tăng khi có mặt rGO. rGO với cấu trúc liên hợp sp² và độ linh động cao có thể sẽ đóng vai trò như một cầu nối giữa hai vật liệu bán dẫn, cho phép tiếp nhận và vận chuyển điện tử nhanh chóng để hạn chế sự tái tổ hợp diễn ra. Bên cạnh đó, lỗ trống ở vùng hóa trị của FeWO_4 cũng có thể tham gia phản ứng oxi hoá H_2O , tạo thành gốc tự do HO^{\cdot} (Hình 6). Các gốc tự do hình thành sẽ oxi hoá phân huỷ RhB.



Hình 6: Đề xuất cơ chế quang xúc tác phân huỷ RhB trên vật liệu $\text{FeWO}_4/\text{rGO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$

Kết luận

Vật liệu xúc tác quang dạng Z $\text{FeWO}_4/\text{rGO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. $\text{FeWO}_4/\text{rGO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ thể hiện hoạt tính quang xúc tác phân huỷ RhB tốt nhất (99,21%) so với $\text{FeWO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (93,07%) và vật liệu $\text{g-C}_3\text{N}_4$ đơn lẻ (89%) sau 150 phút chiếu sáng trong điều kiện khả kiến. Các kết quả đặc trưng cho thấy, cường độ hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến được cải thiện đáng kể và khả năng tái tổ hợp điện tử-lỗ trống được hạn chế tối đa khi tổ hợp FeWO_4 và rGO với $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Trong đó, rGO giữ vai trò quan trọng trong hệ tổ hợp. Với tỷ lệ khối lượng tối ưu cho rGO là 2,5%, tốc độ tái tổ hợp của cặp e⁻/h⁺ được hạn chế rõ rệt. Cơ chế hoạt động của hệ vật liệu liên hợp $\text{FeWO}_4/\text{rGO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ có thể được giải thích theo cơ chế chuyển dịch điện tử theo dạng Z, trong đó rGO làm chất trung gian, đóng vai trò cầu nối vận chuyển điện tự, giúp gia tăng tốc độ phân tách cặp e⁻/h⁺. Đây là hệ vật liệu tiềm năng, ứng dụng để xử lý các chất hữu cơ ô nhiễm trong điều kiện ánh sáng khả kiến.

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 104.05-2019.336.

Tài liệu tham khảo

1. D. P. Ojha, H. P. Karki, J. H. Song, H. J. Kim, *Compos. B. Eng.* 16 (2019) 277-284.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.039>
2. J. Wena, J. Xie, X. Chen, X. Li, *Appl. Surf. Sci.* 391 (2017) 72-123.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030>
3. H. Leiva, K. Sieber, B. Khazai, K. Dwight, A. Wold, *J. Solid State Chem.* 44(1) (1982) 113-8.
[https://doi:10.1016/0022-4596\(82\)90407-8](https://doi:10.1016/0022-4596(82)90407-8)
4. H. Leiva, K. Dwight, A. Wold, *J. Solid State Chem.* 42(1) (1982) 41-6.
[https://doi:10.1016/0022-4596\(82\)90415-7](https://doi:10.1016/0022-4596(82)90415-7)
5. N. Lu, P. Wang, Y. Su, H. Yu, N. Liu, X. Quan, *Chemosphere* 215 (2019) 444-453.
<https://10.1016/j.chemosphere.2018.10.065>
6. N. Fu, Z. Jin, Y. Wu, G. Lu, D. Li, *J. Phys. Chem. C* 115 (17) (2011) 8586-8593.
<https://doi.org/10.1021/jp109718v>
7. B. Yuan, J. Wei, Z. Chu, *Chinese J. Catal.* 36 (7) (2015) 1009-1016.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60844-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60844-0)
8. R. Dadigala, R. Bandi, B.R. Gangapuram, V. Guttena, *Nanoscale Adv.* 1 (2019) 322-333.
<https://doi.org/10.1039/C8NA00041G>
9. X. J. Lee, B. Y. Z. Hiew, K. C. Lai, L. Y. Lee, S. Gan, S. Thangalazhy-Gopakumar, S. Rigby, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 98 (2019) 163-180.
<https://10.1016/j.jtice.2018.10.028>
10. S. Sato, T. Arai, T. Morikawa, K. Uemura, T. M. Suzuki, H. Tanaka, T. J. Kajino, *Am. Chem. Soc.* 133 (39) (2011) 15240-15243.
<https://doi.org/10.1021/ja204881d>
11. X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, *Nano Lett.* 8(1) (2008) 323-327.
<https://doi.org/10.1021/nl072838r>
12. C. Wang, G. Wang, X. Zhang, X. Dong, C. Ma, X. Zhang, H. Ma, M. Xue, *RSC Adv.* 8 (2018) 18419 – 18426.
<https://doi.org/10.1039/C8RA02882F>
13. W. S. Hummels Jr and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339.
<https://10.1021/ja01539a017>