



Điều chế, đặc trưng và hoạt tính quang xúc tác của composite g-C₃N₄/SrTiO₃

Preparation, characterization, and photocatalytic activity of g-C₃N₄/SrTiO₃ composite

Nguyễn Văn Kim^{1*}, Đồng Thanh Hoà¹, Hồ Thị Thành¹, Lê Thị Thanh Liễu¹, Huỳnh Thị Minh Thành¹, Nguyễn Thị Việt Nga^{2*}

¹Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn - 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

²Khoa Sư phạm Trường Đại học Quy Nhơn - 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

*Email: nguyenvankim@qnu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 20/07/2022

Accepted: 04/10/2022

Published: 15/03/2023

Keywords:

g-C₃N₄/SrTiO₃, photocatalyst, methylene blue, visible light.

ABSTRACT

The g-C₃N₄/SrTiO₃ composite was hydrothermally synthesized at 150 °C for 12 hours from a dispersed mixture of g-C₃N₄ and SrTiO₃ in water, in which SrTiO₃ was hydrothermally synthesized at 150 °C for 12 hours using strontium nitrate, propan-2-ol, titanium tetrachloride and sodium hydroxide as precursors without assistance of any surfactant; and g-C₃N₄ was prepared by pyrolysis of melamine at 520 °C. The properties of materials were characterized by various techniques such as X-ray diffraction (XRD), infrared spectra (IR), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The photocatalytic activity of materials was assessed by degradation of methylene blue (MB) under visible light. The enhancement of photocatalytic activity of the g-C₃N₄/SrTiO₃ composite compared to single components g-C₃N₄ and SrTiO₃ was observed.

Giới thiệu chung

Vật liệu kiểu perovskite đã được nghiên cứu rộng rãi vì các ứng dụng thực tiễn của chúng như vật liệu xúc tác, vận chuyển oxy, áp điện và điện môi [1, 2]. Strontium titanate (SrTiO₃) là một perovskite điển hình có khả năng điều chỉnh các tính chất vật lý và hóa học bằng cách thay đổi thành phần của nó. Ví dụ, nó dễ dàng chuyển đổi thành phần chất bán dẫn loại n ở nhiệt độ phòng bằng cách khử hoặc pha tạp [3, 4]. Vì lý do đó, SrTiO₃ đã được nghiên cứu như một vật liệu quang xúc tác [5] và nhiệt điện [6, 7]. SrTiO₃ tinh khiết có năng lượng vùng cấm 3,2 eV; là vật liệu siêu ổn định nhiệt và hóa học. Nhiều nghiên cứu đã được thực hiện để cải thiện hoạt tính quang xúc tác của SrTiO₃, chẳng hạn như điều chỉnh hình thái để tăng diện tích bề mặt

[8, 9], pha tạp với dị nguyên tử để điều chỉnh năng lượng vùng cấm [10, 11] nhằm thúc đẩy sự phân tách điện tích [12, 13]. Tuy nhiên, trong quá trình xúc tác quang, sự tái kết hợp nhanh chóng của các thành phần mang điện tích đã làm hạn chế hiệu suất quang xúc tác của SrTiO₃. Gần đây, một số vật liệu của SrTiO₃ đã được điều chế bằng cách đưa các khuyết tật (như lỗ rỗng oxygen) vào chất xúc tác quang này, ví dụ TiO₂, có thể thu hẹp năng lượng vùng cấm và mở rộng sự hấp thụ ánh sáng nhìn thấy, và quan trọng hơn, nó có thể thúc đẩy hiệu quả sự phân tách điện tích và nâng cao hiệu quả hoạt tính xúc tác quang.

Đã có những công trình nghiên cứu nhằm khắc phục những nhược điểm của g-C₃N₄ và SrTiO₃ bằng cách lai ghép trực tiếp hai chất bán dẫn tạo thành các vật liệu composite. Đây là một cách tiếp cận mới mẻ, thúc đẩy

sự phân tách các hạt mang điện nhằm tăng cường hoạt tính quang xúc tác [14–16].

Với mục đích tiếp cận các phương pháp đơn giản để lai ghép g-C₃N₄ với SrTiO₃ nhằm tạo ra vật liệu xúc tác quang hiệu quả, trong công trình này nhóm nghiên cứu tổng hợp vật liệu g-C₃N₄/SrTiO₃ bằng phương pháp thủy nhiệt từ hỗn hợp hai tiền chất g-C₃N₄ và SrTiO₃.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Các hóa chất chính được sử dụng trong nghiên cứu này đều được mua từ hãng Sigma Aldrich (Đức) bao gồm: melamine (C₃H₆N₆, ≥ 99%), propan-2-ol (C₃H₇OH, ≥ 99,5%), titanium tetrachloride (TiCl₄, ≥ 99,9%), ethanol (C₂H₅OH, ≥ 99,9%), strontium nitrate (Sr(NO₃)₂, ≥ 99,0%), sodium hydroxide (NaOH, ≥ 98%), methylene blue hydrate (C₁₆H₁₈ClN₃S·xH₂O, ≥ 97%). Tất cả các hóa chất đều độ tinh khiết cao.

Phương pháp tổng hợp vật liệu

Trộn g-C₃N₄ và SrTiO₃ (thu được từ quá trình điều chế g-C₃N₄ [17] và SrTiO₃ [18]) theo tỉ lệ 10%, 15%, 20% và 25% về khối lượng của g-C₃N₄ (hỗn hợp X). Phân tán X vào 100 mL nước và siêu âm trong 2 giờ. Cho toàn bộ dung dịch trên vào autoclave, tiến hành thủy nhiệt trong 12 giờ ở 150 °C. Sản phẩm thu được đem li tâm và rửa sạch nhiều lần bằng nước cất và ethanol đến pH trung tính. Tiếp tục sấy khô sản phẩm trong tủ chân không ở 80 °C trong 24 giờ. Các mẫu vật liệu thu được kí hiệu 10%CN/ST, 15%CN/ST, 20%CN/ST, 25%CN/ST tương ứng theo % khối lượng của g-C₃N₄.

Phương pháp đặc trưng

Nhiều xạ tia X (XRD) của các mẫu được đo trên máy Bruker D8 Advance, ống phát tia X bằng Cu có bước sóng λ=1,540 Å, điện áp 30kV, cường độ dòng ống phát 0,01A. Phổ hồng ngoại (IR) của mẫu vật liệu được ghi trên máy GX - PerkinElmer. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) và ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được đo trên máy Nova Nano SEM 450. Nồng độ dung dịch MB được xác định bằng phương pháp đo quang trên máy UV-vis Jenway 6800.

Khảo sát hoạt tính xúc tác quang

Nồng độ dung dịch MB xác định được thực hiện quá trình quang xúc tác ở các thời điểm khác nhau được

xác định dựa vào đường chuẩn được thiết lập bởi mối quan hệ giữa độ hấp thụ theo nồng độ trên máy UV-vis Jenway 6800, tại bước sóng 663 nm. Hiệu suất phân hủy MB của các vật liệu được xác định theo công thức:

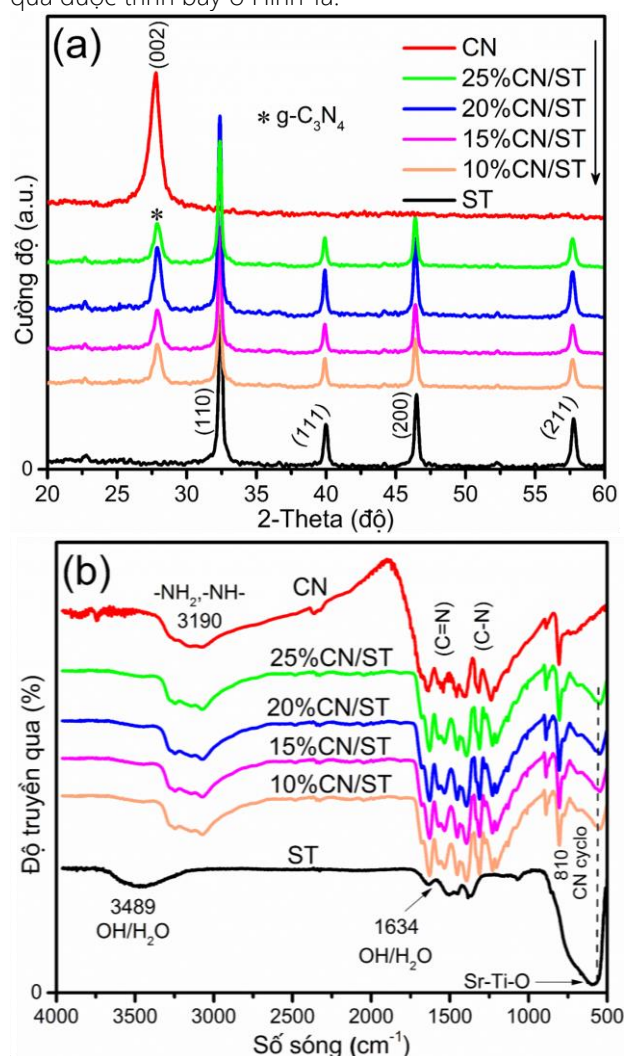
$$H = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

trong đó, C₀ là nồng độ đầu của MB tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ và C_t là nồng độ MB tại từng thời điểm khảo sát.

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng vật liệu

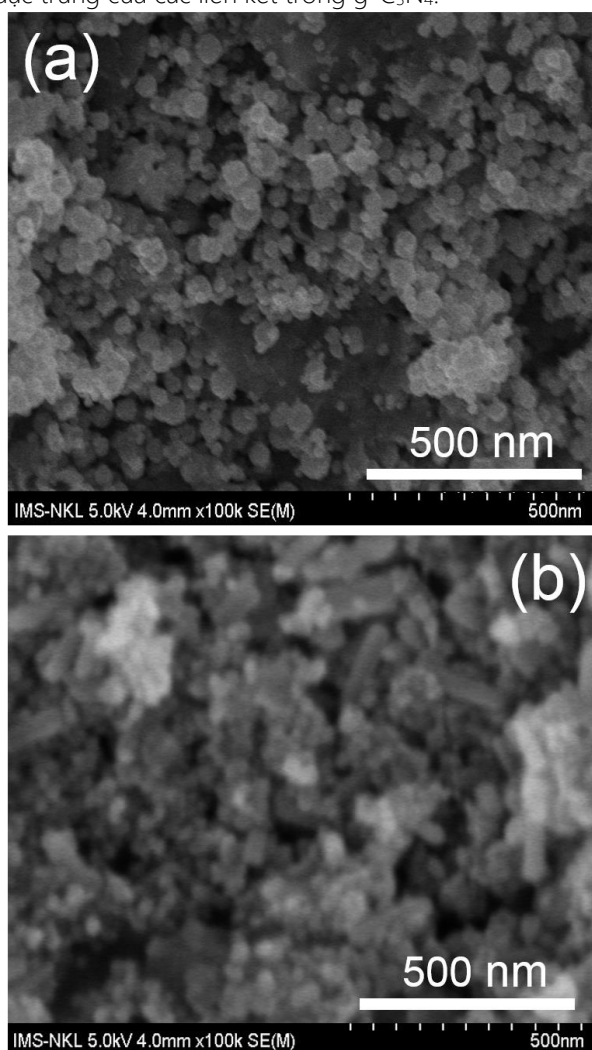
Thành phần pha của các mẫu vật liệu x%CN/ST, g-C₃N₄ và SrTiO₃ được xác định bằng nhiễu xạ XRD, kết quả được trình bày ở Hình 1a.



Hình 1: Nhiễu xạ XRD (a), phổ IR (b) của các vật liệu x%CN/ST (x = 5, 10, 15, 20) và g-C₃N₄ và SrTiO₃

Từ Hình 1a cho thấy, nhiễu xạ đặc trưng của SrTiO₃ tại 2θ = 22,96°; 32,42°; 40,14°; 46,52° và 57,84° tương ứng

với các mặt nhiễu xạ (100), (110), (111), (200), (211) [19, 20] và nhiễu xạ đặc trưng của g-C₃N₄ tại $2\theta = 27,34^\circ$ tương ứng với mặt nhiễu xạ (002) [21, 22] đều hiển thị đầy đủ trong mẫu x%CN/ST. Kết quả này khá trùng hợp với nhiều công bố trước đây về composite g-C₃N₄/SrTiO₃ [15, 23]. Như vậy, phương pháp đặc trưng này đã xác nhận sự tạo thành composite g-C₃N₄/SrTiO₃. Trong đó, sự hình thành g-C₃N₄/SrTiO₃ ở mẫu 20%CN/ST là tốt nhất bởi cường độ nhiễu xạ, độ tinh thể cao hơn. Liên kết hóa học trong các vật liệu ST, CN và x%CN/ST được trình bày ở Hình 1b. Trên phổ IR của x%CN/ST xuất hiện đầy đủ các dao động đặc trưng của các liên kết trong g-C₃N₄.



Hình 2: Ảnh SEM của vật liệu SrTiO₃ (a) và composite 20%CN/ST (b)

Cụ thể, ở số sóng 810 cm⁻¹, 1412–1250 cm⁻¹, 1576–1632 cm⁻¹ và dải rộng ở 3190 cm⁻¹ là dao động đặc trưng của liên kết C-N ngoài vòng thơm, liên kết C-N và C=N trong vòng thơm của đơn vị cấu trúc triazine, các nhóm amine –NH₂, –NH– ngưng tụ không hoàn toàn tương ứng [24, 25]. Ngoài ra, trong phổ IR của

x%CN/ST còn xuất hiện dao động đặc trưng của liên kết Sr-Ti-O của SrTiO₃ ở số sóng 586 cm⁻¹ [26, 27]. Tuy nhiên, dao động của liên kết này trong x%CN/ST hơi lệch về phía có số sóng nhỏ hơn so với trong SrTiO₃ tinh khiết, rõ ràng nhất là đối với mẫu 20%CN/ST. Điều này chứng tỏ, đã có sự tác dụng tương hỗ giữa các thành phần hình thành nên các mẫu vật liệu x%CN/ST. Từ kết quả XRD, FT-IR, mẫu 20%CN/ST được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

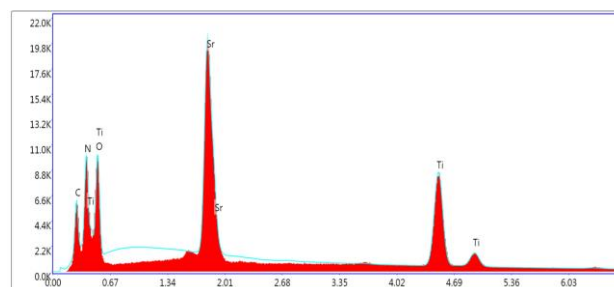
Ảnh SEM của vật liệu SrTiO₃ và composite 20%CN/ST được trình bày ở Hình 2. Từ Hình 2a cho thấy, SrTiO₃ là các hạt có dạng hình cầu khá rõ nét, kích thước đồng nhất từ 50–100 nm tính theo thang đo. Còn composite 20%CN/ST (Hình 2b) gồm các hạt có hình dạng tương đồng và kích thước tương đương SrTiO₃. Tuy nhiên, bề mặt của vật liệu này không được rõ nét, đây được cho là do sự có mặt của g-C₃N₄ phủ lên SrTiO₃ trong 20%CN/ST.

Phổ EDS của các nguyên tố trong mẫu vật liệu 20%CN/ST được trình bày ở Hình 3. Thành phần khối lượng của các nguyên tố trong mẫu vật liệu SrTiO₃ và 20%CN/ST được đặc trưng theo phương pháp này cũng được chỉ ra ở Bảng 1.

Bảng 1: Thành phần khối lượng các nguyên tố của vật liệu SrTiO₃ và 20%CN/ST

Vật liệu	% khối lượng				
	Sr	Ti	O	C	N
SrTiO ₃	47,74	26,10	26,16	0	0
20%CN/ST	40,59	22,19	22,25	5,86	9,11

Từ kết quả này cho thấy, ngoài sự xuất hiện peak của nguyên tố Sr, Ti, O (của SrTiO₃) còn có sự xuất hiện peak của các nguyên tố C, N (của g-C₃N₄) mà không tìm thấy có mặt của bất kì nguyên tố nào khác. Kết hợp với kết quả thu được từ đặc trưng XRD, IR và HR-TEM có thể khẳng định vật liệu có độ tinh khiết.



Hình 3: Phổ EDS của mẫu vật liệu 20%CN/ST

Đánh giá hoạt tính xúc tác quang

Kết quả khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy MB (5 mg/L) tại pH=8,5 dưới sự chiếu xạ ánh sáng đèn

LED-30W bởi các vật liệu được trình bày ở Hình 4a. Từ kết quả thu được cho thấy, mẫu vật liệu 20%CN/ST có hoạt tính xúc tác rất cao, cao hơn rất nhiều so với các vật liệu thành phần $g-C_3N_4$, $SrTiO_3$ và cao hơn các mẫu composite còn lại. Sau 7 giờ chiếu sáng, sự phân hủy MB bởi mẫu này đạt 91,38%; còn đối với $g-C_3N_4$ và $SrTiO_3$ hiệu suất phân hủy MB chỉ đạt 58,17% và 37,81% tương ứng ở cùng điều kiện chiếu sáng.

Có nhiều yếu tố khác nhau ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác quang của vật liệu trong môi trường nước, trong đó cấu trúc, hình dạng, kích thước, bề mặt ... vật liệu xúc tác đóng một vai trò quan trọng. Ngoài ra, các yếu tố bên ngoài như môi trường như pH của dung dịch, loại chất ô nhiễm và nồng độ ban đầu, cường độ và nguồn ánh sáng, liều lượng chất xúc tác... cũng là những yếu tố ảnh hưởng có tính chất quyết định đến hoạt tính xúc tác quang của vật liệu [28–30].

Ảnh hưởng của pH đến tốc độ phản ứng quang phân hủy chất màu có thể được hiểu theo tương tác tĩnh điện giữa các hạt mang điện với các màu hữu cơ, sự hình thành gốc hydroxyl ($\cdot OH$) do phản ứng giữa các ion hydroxide (OH^-) với các lỗ trống quang sinh xảy ra trên bề mặt vật liệu.

Trong khuôn khổ của công bố này, ảnh hưởng của pH dung dịch chất màu đến hoạt tính xúc tác quang của mẫu vật liệu 20%CN/ST được khảo sát.

Kết quả thí nghiệm đã xác định được $pH_{PZC}=7,39$. Nghĩa là, ở vùng $pH < 7,39$ bề mặt mẫu vật liệu 20%CN/ST tích điện dương, ngược lại ở vùng $pH > 7,39$ bề mặt vật liệu tích điện âm.

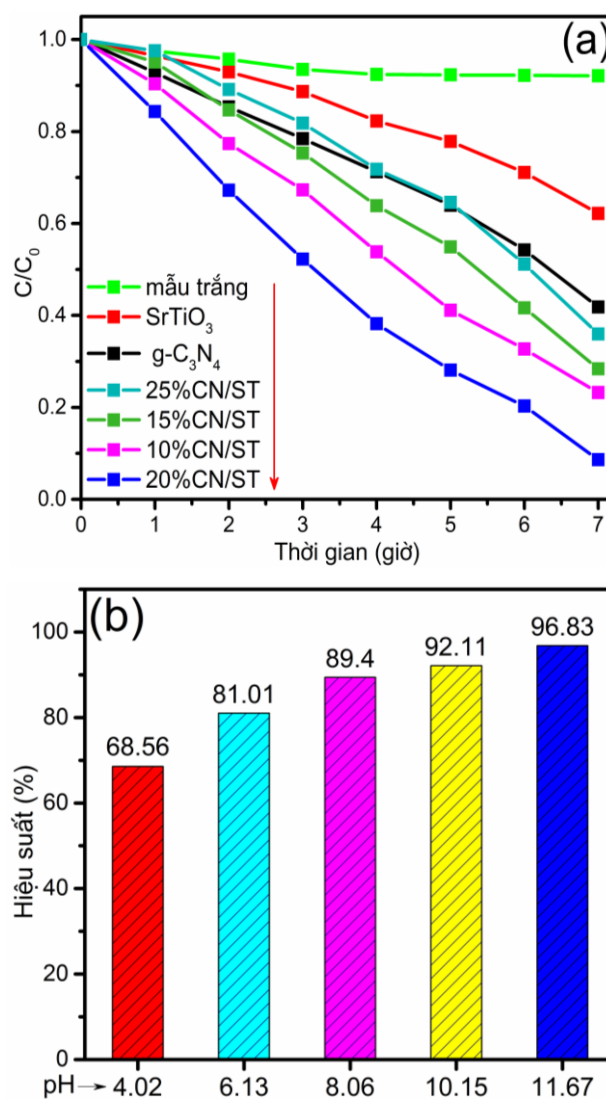
Ở thí nghiệm này, pH của dung dịch MB được chọn trên cơ sở điểm điện tích 0 (tại $pH_{PZC}=7,39$), cụ thể chọn các giá trị $pH=4,02$; $6,13$; $8,06$; $10,15$ và $11,67$. Nguồn chiếu xạ là ánh sáng đèn LED-30W, kết quả được trình bày ở Hình 4b. Từ đây cho thấy, hiệu suất phân hủy MB bởi mẫu vật liệu 20%CN/ST trong môi trường base cao hơn nhiều so với môi trường acid.

Trong môi trường acid, hiệu suất phân hủy MB của mẫu vật liệu 20%CN/ST đạt 68,56% ở $pH=4,02$ và 81,01% ở $pH=6,13$. Điều này được giải thích, khi $pH < 7,39$ (môi trường acid), bề mặt mẫu vật liệu 20%CN/ST tích điện dương nên MB hấp phụ kém lên bề mặt vật liệu ở pH vùng này (do lực đẩy tĩnh điện giữa thuốc nhuộm cation MB và điện tích dương trên bề mặt chất xúc tác) do đó làm giảm số phân tử MB tiếp xúc với các tâm xúc tác và làm giảm hiệu quả quang phân hủy MB.

Ngược lại, trong môi trường base, hiệu suất quang phân hủy MB bởi mẫu vật liệu 20%CN/ST rất cao, đạt

89,40% ở $pH=8,06$; đạt 92,11% ở $pH=10,15$ và đặc biệt ở $pH=11,67$ đạt 96,83%. Điều này là do, ở môi trường pH cao, sự hiện diện của nhiều ion hydroxyl có sẵn trong dung dịch cao hơn các ion này bị hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác, tạo điều kiện thuận lợi hơn cho việc di chuyển các lỗ trống đến các ion hydroxyl bị hấp phụ, do đó ưu tiên hình thành các gốc $\cdot OH$ [31]. Ngoài ra, sự hấp phụ của MB (thuốc nhuộm cation) trên bề mặt chất xúc tác tích điện âm (ở $pH > 7,39$) sẽ dễ dàng hơn do lực hút tĩnh điện giữa các phần mang điện tích trái dấu, do đó làm tăng số phân tử MB tiếp xúc với các tâm xúc tác dẫn đến hiệu quả quang phân hủy MB cao trong môi trường này.

Như vậy, mẫu vật liệu 20%CN/ST có hoạt tính quang xúc tác vượt trội trong môi trường base, đặc biệt tại giá trị $pH=8,5$.



Hình 4: (a)-Sự quang phân hủy MB (5 mg/L) của các mẫu vật liệu; (b)-Hiệu suất phân hủy MB ở pH khác nhau bởi mẫu vật liệu 20%CN/ST (chiếu sáng bởi đèn Led-30W, lượng xúc tác 0,05 g)

Kết luận

Composite g-C₃N₄/SrTiO₃ đã được tổng hợp thành công. Sản phẩm được đặc trưng và xác nhận bởi các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như XRD, IR, EDS, SEM. Tại pH=8,5 hiệu suất quang phân hủy MB (5 mg/L) bởi composite g-C₃N₄/SrTiO₃ là cao nhất, đạt 91,38%, cao hơn nhiều so với hiệu suất quang phân hủy MB bởi vật liệu riêng lẻ g-C₃N₄ và SrTiO₃, đạt 58,17% và 37,81% tương ứng ở cùng điều kiện khảo sát.

Ảnh hưởng của pH đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu g-C₃N₄/SrTiO₃ cũng được khảo sát, trong môi trường base, hoạt tính xúc tác quang của vật liệu cao hơn nhiều trong môi trường acid, hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB đạt cao nhất ở pH=11,67.

Lời cảm ơn

Các tác giả chân thành cảm ơn đề tài cấp Bộ mã số B2021-DQN-05 đã tài trợ một phần kinh phí cho việc thực hiện bài báo này.

Tài liệu tham khảo

1. A. Bhalla, R. Guo and R. Roy, *Mater. Res. Innovations* 4 (2000) 3–26.
<https://doi.org/10.1007/s100190000062>
2. M. Pena and J. Fierro, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981–2018.
<https://doi.org/10.1021/cr980129f>
3. B. Jalan, R. Engel-Herbert, T. E. Mates and S. Stemmer, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 052907.
<https://doi.org/10.1063/1.2969037>
4. H. Kato and A. Kudo, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5029–5034.
<https://doi.org/10.1021/jp0255482>
5. F. Wagner and G. Somorjai, *Nature* 285 (1980) 559–560.
<https://doi.org/10.1038/285559a0>
6. S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 092108.
<https://doi.org/10.1063/1.2035889>
7. H. Ohta, S. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara and M. Hirano, H. Hosono, K. Koumoto, *Nat. Mater.* 6 (2007) 129–134.
<https://doi.org/10.1038/nmat1821>
8. X. Fan, Y. Wang, X. Chen, L. Gao, W. Luo, Y. Yuan, Z. Li, T. Yu, J. Zhu and Z. Zou, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1276–1278.
<https://doi.org/10.1021/cm903303v>
9. J. Huang, R. Ma, Y. Ebina, K. Fukuda, K. Takada and T. Sasaki, *Chem. Mater.* 22 (2010) 2582–2587.
<https://doi.org/10.1021/cm903733s>
10. M. Janousch, G. I. Meijer, U. Staub, B. Delley, S. F. Karg and B. P. Andreasson, *Adv. Mater.* 19 (2007) 2232–2235.
<https://doi.org/10.1002/adma.200602915>
11. H. Irie, Y. Maruyama and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 1847–1852.
<https://doi.org/10.1021/jp066591i>
12. J. Yang, D. Wang, H. Han and C. Li, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1900–1909.
<https://doi.org/10.1021/ar300227e>
13. L. Mei, H. Zhao and B. Lu, *Adv. Sci.* 2 (2015) 1500116.
<https://doi.org/10.1002/adv.201500116>
14. Feiyu Xiao, Jinmei Xu, Lili Cao, Shanqing Jiang, Qiuya Zhang & Liping Wang, *Environ Sci Pollut Res Int* 27(6) (2020) 5788–5796.
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-07060-3>
15. Panagiotis-Spyridon Konstas, Ioannis Konstantinou, Dimitrios Petrakis and Triantafyllos Albanis, *Catalysts* 8 (2018) 554.
<https://doi.org/10.3390/catal8110554>
16. Meiriele Antunes Ferreira, Gelson T.S.T.da Silva, Osmando F.Lopes, Valmor R.Mastelaro, Caue Ribeiro, Manoel J.M.Pires, Andréa R.Malagutti, WaldirAvansi Jr, Henrique A.J.L.Mourão, *Materials Science in Semiconductor Processing* 108 (2020) 104887.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104887>
17. Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vo Vien, *Viet Nam Journal of Catalysis and Adsorption* 6 (2017) 84-88.
18. Nguyễn Nhật Lê, Trần Châu Giang, Hoàng Nữ Thùy Liên, Nguyễn Thị Lan, Huỳnh Thị Minh Thành, Nguyễn Thị Việt Nga, Nguyễn Văn Kim, *Vietnam J. Chem.* 58(5E12) 2020 136-142.
19. Hou D.F., Hu X.L., Ho W.K., Hu P., Huang Y.H., *J. Mater. Chem. A*, 3, (2015) , 3935–3943.
<https://doi.org/10.1039/C4TA05485G>
20. Lehuta, K.A.; Kittilstved, K.R., *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 6138–6145.
<https://doi.org/10.1039/C3TA14475E>
21. S. C. Yan, Z. S. Langmuir, 24(17) (2009) 10397–10401.
<https://doi.org/10.1021/la900923z>

22. Gang Xin, Yali Meng, *Journal of Chemistry*, 2013 (2013) 1-5.
<https://doi.org/10.1155/2013/187912>
23. Santosh Kumar, Surendar Tonda, Arabinda Baruah, Bharat Kumarb, Vishnu Shanker, *Dalton Trans*, 43, (2014), 16105 – 16114.
<https://doi.org/10.1039/C4DT01076K>
24. Minsik Kim, Sohee Hwang and Jong-Sung Yu, *Journal of Materials Chemistry* 17(17) (2007) 1656–1659.
<https://doi.org/10.1039/B702213A>
25. Li, X., Zhang, J., Shen, L., Ma, Y., Lei, W., Cui, Q., Zou, G, *Applied Physics A* 94(2) (2009) 387–392.
<https://doi.org/10.1007/s00339-008-4816-4>
26. A. M. Youssef, H. K. Farag, A. El-Kheshen, F. F. Hammad, *Silicon* 10 (2018) 1225–1230.
<https://doi.org/10.1007/s12633-017-9596-z>
27. Taiping Xie, Yuan Wang, Chenglun Liu and Longjun Xu, *Materials (Basel)* 11 (2018) 646.
<https://doi.org/10.3390/ma11040646>
28. Friedmann Donia, Mendive Cecilia, and Bahnemann Detlef, *Applied Catalysis B: Environmental* 99(3–4) (2010) 398–406.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.014>
29. J. H. Castillo-Ledezma, J. L. Sánchez Salas, A. López-Malo, E. R. Bandala, *European Food Research and Technology* 233(5) (2011) 825-834.
<https://doi.org/10.1007/s00217-011-1579-5>
30. Marwah J. Kadhim, M.A. Mahdi, J.J. Hassan, *Materials International* 2(2) (2020) 64-72.
<https://doi.org/10.33263/Materials21.064072>
31. C.C. Chen, C.S. Lu, Y.C. Chungb, J.L. Jan, *J. Hazard. Mater.*, 141, (2007), 520–528.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.011>