

Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

https://chemeng.hust.edu.vn/jca/

Quang xúc tác phân huỷ methylene blue từ dung dịch nước sử dụng SnO₂/BaTiO₃ cấu trúc dị thể

Photocatalytic degradation of methylene blue from an aqueous solution using $SnO_2/BaTiO_3$ heterostructure

Nguyễn Thị Việt Nga¹, Nguyễn Lê Thanh Hằng², Hồ Thị Thành², Lê Thị Thanh Liễu², Nguyễn Thị Lan², Phạm Ngọc Thuật³, Nguyễn Văn Kim²*

⁽¹⁾Khoa Sư phạm Trường Đai học Quy Nhơn - 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định
⁽²⁾Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đai học Quy Nhơn - 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định
⁽³⁾Viện Công Nghệ, Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng - Bắc Từ Liêm, Hà Nội
*Email: nguyenvankim@qnu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 29/06/2022 Accepted: 21/09/2022 Published: 15/03/2023 *Keywords:* SnO₂/BaTiO₃, photocatalyst, methylene blue, visible light.

ABSTRACT

In this study, the SnO₂/BaTiO₃ heterostructure has been fabricated by firstly preparing SnO₂ and BaTiO₃ through, followed by coupling SnO₂ and BaTiO₃ by the hydrothermally method. The samples are denoted as SBTO-x:y, where x:y is weight ratio of SnO₂ và BaTiO₃ (x:y = 1:3, 1:5 và 1:7) in the reaction mixtures. The obtained materials were characterized by XRD, IR, EDS-mapping, SEM. The photocatalytic activity of SBTO-x:y SnO₂ and BaTiO₃ samples was assessed by degradation of methylene blue in aqueous solution under sunlight. Among them, SBTO-1:5 exhibited the best performance. An enhancement in photocatalytic activity of the composites is believed to the presence of BaTiO₃.

Giới thiệu chung

Ngày nay, ô nhiễm nguồn nước là một trong những vấn đề xã hội đang phải đối mặt. Sự ô nhiễm làm ảnh hưởng rất xấu đến trạng thái cân bằng của hệ sinh thái. Vì thế, việc nghiên cứu xử lí các hợp chất hữu cơ độc hại trong môi trường nước là một trong những mối quan tâm hàng đầu của mỗi quốc gia. Gần đây, phương pháp xử lí nhận được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học là quá trình quang hóa xúc tác [1].

Perovskite titanates, ATiO₃ (A= Ca, Sr, Ba, v.v...) là loại vật liệu rất tiềm năng cho quá trình xúc tác quang vì khả năng oxy hóa phù hợp và độ ổn định hóa lý cao. Trong đó, BaTiO₃ là một trong những vật liệu đầy hứa hẹn cho các ứng dụng xúc tác quang. BaTiO₃ là một chất bán dẫn chỉ thể hiện hoạt tính xúc tác quang mạnh trong vùng UV và hoạt tính giảm nhanh do tốc độ tái kết hợp giữa electron quang sinh và lỗ trống quang sinh mạnh [2].

Tin (IV) oxide (SnO₂) là chất bán dẫn loại n với năng lượng vùng cấm rộng (3,6 eV) [3], chủ yếu hấp thụ mạnh ánh sáng vùng tử ngoại. Khi sử dụng riêng lẻ, hoạt tính xúc tác của vật liệu này giảm đáng kể. Để khắc phục nhược điểm này, nhiều vật liệu đã được chế tạo bằng cách lai ghép SnO₂ với vật liệu khác. Các vật liệu tạo thành có hoạt tính vượt trội và đạt hiệu suất xúc tác quang khá cao [4-6]. Do đó, việc kết hợp BaTiO₃ với SnO₂ nhằm cải thiện hoạt tính xúc tác quang của các vật liệu riêng lẻ là hướng nghiên cứu thú vị, thu hút khá nhiều sự chú ý, quan tâm của các nhà khoa học [7, 8] trong những năm gần đây.

Thuốc nhuộm được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp như dệt may, thực phẩm, giấy... Sản lượng thuốc nhuộm tổng hợp hàng năm là khoảng 70.000 tấn với 100.000 loại thuốc nhuộm. Trong quá trình sử dụng, khoảng 15- 20% bị mất và đi vào trong nước thải [9]. Khi thải trực tiếp ra môi trường, sự xuất hiện của thuốc nhuộm sẽ có những tác động tiêu cực đến sinh vật dưới nước và sức khỏe con người. Methylen blue (C₁₆H₁₈N₃SCI) là một trong những thuốc nhuộm cation được sử dụng thường xuyên nhất trong công nghiệp [10]. Liên quan đến số lượng và tác động có hại của nó, cần phải nỗ lực làm giảm hàm lượng methylene blue trước khi thải ra môi trường.

Trong công bố này, nhóm nghiên cứu tiến hành lai ghép SnO₂ với BaTiO₃ nhằm tạo ra một loại vật liệu mới, có hoạt tính xúc tác quang tốt, khắc phục những nhược điểm của các vật liệu đơn lẻ, đồng thời đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu này bởi phản ứng phân huỷ methylene blue trong dung dịch nước. Đây là một hướng đi mới đầy hứa hẹn, đang được các nhà khoa học vật liệu rất quan tâm.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu này đều được mua từ hãng Sigma Aldrich (Đức) bao gồm Tin (IV) chloride pentahydrate (SnCl₄.5H₂O, \geq 99,8%), Titanium (IV) chloride (TiCl₄, \geq 99,9%), barium nitrate (Ba(NO₃)₂, \geq 99,0%), sodium hydroxide (NaOH, \geq 97,0%), isopropyl alcohol ((CH₃)₂CHOH, \geq 99,5%), methylene blue hydrate (C₁₆H₁₈ClN₃S·xH₂O, \geq 97%), ethanol (C₂H₅OH, \geq 99,9%). Tất cả các hóa chất đều thuộc loại có độ tinh khiết cao.

Phương pháp tổng hợp vật liệu

Tổng hợp SnO₂: Thêm từ từ 100 mL dung dịch SnCl₄.5H₂O 0.1 M vào 150 mL ethanol. Khuấy liên tục hỗn hợp trong 2 giờ, giữ nhiệt độ ở 70 °C. Sau đó để nguội ở nhiệt độ phòng. Tiếp tục thêm từng giọt dung dịch NaOH đến khi pH đạt giá trị 8 thu được gel. Lọc gel, đem sấy khô trong 24 giờ ở 80 °C để tạo xerogels. Cho xerogels vào cốc sứ có nắp đậy, bọc kín bằng giấy nhôm và nung ở 550 °C trong 2 giờ. Để nguội ở nhiệt độ phòng, nghiền mịn thu được sản phẩm có màu trắng là là SnO₂. **Tổng hợp BaTiO₃:** cho một lượng Ba(NO₃)₂ hòa tan vào 46,6 mL nước cất đến khi đạt dung dịch bão hòa ở nhiệt độ phòng. Mặt khác, cho 5,6 mL isopropanol và 2 mL TiCl₄ hòa tan trong 39 mL ethanol khan cho đến khi tạo thành dung dịch trong suốt. Sau đó nhỏ từ từ dung dịch Ba(NO₃)₂ vào dung dịch gồm isopropanol và 2 mL TiCl₄. Tiếp tục thêm 10 mL dung dịch NaOH 10M vào và khuấy liên tục trong 1 giờ nữa. Dung dịch thu được cho vào autoclave, đậy kín và đun nóng ở nhiệt độ 200 °C trong 24 giờ. Kết tủa thu được đem ly tâm, rửa sạch bằng nước cất cho đến khi pH = 7. Cuối cùng đem sấy ở 80 °C trong 10 giờ. Chất bột thu được là BaTiO₃.

Tổng hợp SnO₂/BaTiO₃: vật liệu SnO₂/BaTiO₃ được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt. Hỗn hợp SnO₂ và BaTiO₃ được trộn theo tỉ lệ khối lượng SnO₂:BaTiO₃ là 1:3; 1:5; 1:7. Nghiền hỗn hợp đến độ mịn cần thiết. Hỗn hợp thu được đem phân tán trong 100 mL nước cất, khuấy liên tục bằng máy khuấy từ trong 4 giờ cho đồng nhất. Chuyển toàn bộ dung dịch vào bộ thủy nhiệt autoclave, đậy kín và đun nóng ở nhiệt độ 200 °C trong 24 giờ. Tiếp tục đem li tâm lấy chất rắn, rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH = 7 và rửa bằng ethanol, sau đó đem sấy khô ở 80 °C trong 24 giờ. Chất rắn thu được kí hiệu SBTO-1:3, SBTO-1:5, SBTO-1:7 tương ứng với thành phần khối lượng của SnO₂ và BaTiO₃.

Phương pháp đặc trưng

Nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu được đo trên máy Brucker 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

Để đánh giá hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu, methylene blue (MB) được chọn làm chất ô nhiễm hữu cơ. Lấy 0,05 gam mẫu SnO₂/BaTiO₃ phân tán trong 120 mL dung dịch MB 10 mg/L, dung dịch được khuấy liên tục bằng máy khuấy từ và giữ yên 90 phút trong bóng tối để đạt trạng thái cân bằng hấp phụ–giải hấp phụ. Sau khoảng thời gian này, dung dịch được chiếu xạ bằng ánh sáng mặt trời. Thời gian chiếu sáng bắt đầu từ 11 giờ đến 14 giờ 30 phút trong ngày, cùng thời

điểm đối với tất cả các mẫu. Điều kiện thí nghiệm không dùng và cả có dùng kính lọc tia UV. Sự suy giảm nồng đô MB được theo dõi sau các khoảng thời gian chiếu sáng mỗi 30 phút/lần. Nồng độ dụng dịch MB của quá trình quang xúc tác được xác đinh dựa vào đường chuẩn thiết lập bởi mối quan hệ giữa độ hấp thụ quang theo nồng độ MB trên máy UV–vis Jenway 6800, tai 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 Ct là nồng độ MB tại từng thời điểm khảo sát.

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng vật liệu

Kết quả đặc trưng nhiễu xạ XRD của các mẫu SnO₂, BaTiO₃ và SBTO-1:3, SBTO-1:5, SBTO-1:7 được bày ở Hình 1.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xa XRD của các mẫu vật liệu SBTO-1:3, SBTO-1:5, SBTO-1:7, BaTiO₃ và SnO₂

Trên giản đồ XRD cho thấy, đối với mẫu SnO₂ có cấu trúc kiểu rutile theo thẻ chuẩn JCPDS 41-1445 [11] với các mặt nhiễu xạ (110), (101), và (211) có cường độ manh tai 20 = 26,79°; 34,31° và 51,78° tương ứng [12-14]. Các mặt nhiễu xạ khác của SnO_2 như (200), (220), (002), (310), (112) và (301) tại 20 = 37,95°; 54,78°; 57,71°; 61,84°; 64,62° và 66,10° tương ứng cũng xuất hiện với cường độ yếu hơn [13, 14]. Đối với mẫu BaTiO₃, hiển thi đầy đủ các peak tại 20 = 22,16°; 31,50°; 38,82°; 45,09°; 50,75°; 56,07° và 65,87° tương ứng với các mặt nhiễu xạ (100), (110), (111), (200), (210), (211) và (220), đây là nhiễu xạ đặc trưng của BaTiO₃ cấu trúc tứ giác theo thẻ chuẩn JCPDS No. 05-0626 [15, 16]. Đối với các mẫu SBTO, mẫu SBTO-1:5 chứa đầy đủ các nhiễu xạ của SnO₂ và BaTiO₃. Ngoài ra, trên mẫu này không thấy xuất hiện pha tinh thể của bất kì chất khác. Điều này chứng tỏ, mẫu SBTO-1:5 chỉ gồm hai thành phần là SnO₂ và BaTiO₃. Với hai mẫu SBTO còn lại, các nhiễu xa của SnO₂ và BaTiO₃ hiển thi không đầy đủ và khá yếu. Mặt khác, mẫu SBTO-1:5 có cường độ nhiễu xạ mạnh hơn nhiều so với hai mẫu SBTO-1:3 và SBTO-1:7.



SBTO-1:3, SBTO-1:5, SBTO-1:7

Với kết quả này, mẫu SBTO-1:5 có thể được xem là mẫu tốt nhất trong số các mẫu SBTO được tổng hợp.

> https://doi.org/10.51316/jca.2023.006 37

Phổ hồng ngoại của các mẫu SnO₂, BaTiO₃, SBTO-1:3, SBTO-1:5 và SBTO-1:7 được trình bày ở Hình 2.

Đối với SnO₂, một dải hấp thụ rộng ở số sóng khoảng 3300–3500 cm⁻¹ và 1632 cm⁻¹ là dao động hóa trị của liên kết O-H của các phân tử H₂O hấp phụ trên bề mặt các hạt vật liệu [13, 17, 18]. Vùng có số sóng thấp ở 635 cm⁻¹ và 553 cm⁻¹ là dao động đặc trưng của liên kết Sn-O-Sn phản đối xứng và đối xứng [18, 19]. Đối với mẫu BaTiO₃, một dải hấp thụ rộng ở 3445 cm⁻¹ được quy cho dao động hóa trị của liên kết O-H của các phân tử H₂O hấp phụ trên bề mặt các hạt vật liệu và dao động của các liên kết hydro giữa chúng [20]. Một peak khác được quan sát thấy ở số sóng 1634 cm⁻¹ cũng là dao động của các phân tử nước vật lý [21]. Hai peak mạnh ở 1441 cm⁻¹ và 490 cm⁻¹ là dao động của liên kết Ba-Ti-O và Ti-O, tương ứng [21, 22]. Đối với các mẫu SBTO-1:3 và SBTO-1:7, không xuất hiện dao động đặc trưng của liên kết Sn-O-Sn và Ti–O. Tuy nhiên, trên mẫu SBTO-1:5 hiển thị đầy đủ các dao động đặc trưng của các liên kết này của SnO2 và BaTiO₃. Điều này chứng tỏ, đã có sự tương tác giữa các đơn phần SnO₂ và BaTiO₃ trong mẫu SBTO-1:5. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả thu được từ nhiễu xa XRD.

Từ kết quả đặc trưng XRD và IR chứng tỏ rằng, mẫu SBTO-1:5 là mẫu tốt nhất hình thành vật liệu SnO₂/BaTiO₃. Vì vậy, nhóm tác giả chọn mẫu này để khảo sát các đặc trưng tiếp theo.

Từ Hình 3a cho thấy, SnO₂ là các hạt hình cầu khá đồng đều, có kích thước khoảng 50 nm (tính theo thang đo). Các hạt sắp xếp theo một trật tự nhất định và có độ phân tán tốt. Dạng hạt hình cầu tạo nên nhiều lỗ xốp phân bố khá đồng đều trên bề mặt vật liệu. Ở Hình 3b, bề mặt mẫu vật liệu SBTO-1:5 khá ghồ ghề, khác xa với bề mặt của SnO₂. Điều này làm tăng diện tích bề mặt của mẫu vật liệu SBTO-1:5. Những thay đổi này là do sự có mặt của BaTiO₃ trong vật liệu SBTO gây ra.

Thành phần nguyên tố của các mẫu SnO₂, SBTO-1:5 được đặc trưng bởi phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS), kết quả được trình bày ở Hình 3c-d. Trên phổ tán xạ năng lượng tia X của các mẫu SnO₂ và SBTO-1:5, về mặt định tính chỉ xuất hiện peak của các nguyên tố thành phần tương ứng của SnO₂ và SBTO-1:5 mà không thấy xuất hiện peak của bất kì nguyên tố nào khác. Kết quả này rất phù hợp với phương pháp đặc trưng XRD và IR. Đây là một trong những minh chứng bổ sung, chứng minh thêm cho sự tổng hợp thành công vật liệu SnO₂/BaTiO₃. Cũng theo phương pháp đặc trưng này, thành phần khối lượng của các nguyên tố trong các mẫu cũng được xác định (Hình 3c-d).



Hình 3: Ánh SEM của vật liệu SnO_2 (a), SBTO-1:5 (b) và Phổ EDS của mẫu vật liệu SnO_2 (c), SBTO-1:5 (d)

Ngoài ra, sự phân bố của các nguyên tố trong mẫu SBTO-1:5 cũng được kiểm tra bằng kỹ thuật EDSmapping (Hình 4). Từ hình này cho thấy, sự phân bố của các nguyên tố O, Ti, Sn và Ba khá đồng nhất trong mẫu vật liệu SBTO-1:5.





Hình 4: Sự phân bố của các nguyên tố trong vật liệu SnO₂/BaTiO₃ bằng kĩ thuật mapping

Phổ UV–vis DRS của các vật liệu được trình bày ở Hình 5. Từ hình này cho thấy, bờ hấp thụ ánh sáng của vật liệu SBTO-1:5 chủ yếu nằm trong vùng UVA có bước sóng từ >300 nm đến 390 nm và một phần nhỏ trãi dài sang vùng khả kiến ở bước sóng <540 nm. Trên cơ sở của phương pháp đặc trưng này, năng lượng vùng cấm của mẫu vật liệu SBTO-1:5 cũng được xác định, Eg = 3,5 eV.





Khảo sát hoạt tính xúc tác quang

Hoạt tính xúc tác quang của quá trình phân hủy MB (10 mg/L) bởi ánh sáng mặt trời của các vật liệu được trình bày ở Hình 6.





Từ Hình 6 cho thấy, các mẫu vật liệu SBTO có hoạt tính xúc tác quang vượt trội so với SnO₂ và BaTiO₃ riêng lẻ. Cụ thể, sau 210 phút chiếu sáng, hiệu suất quang phân hủy MB bởi mẫu vật liệu SBTO-1:5 đạt 83,33%, giá trị này cao hơn nhiều so với mẫu SBTO-1:3 (đat 74,11%) và mẫu SBTO-1:7 (đạt 70%). Trong khi đó hiệu suất guang phân hủy MB của SnO2 chỉ đạt 60,26% và BaTiO3 đạt 48,76% ở cùng điều kiện khảo sát. Sự tăng cường hoạt tính xúc tác quang của mẫu vật liệu SBTO được giải thích là do tác dụng hiệp trợ của SnO₂ và BaTiO₃ trong các mẫu vật liệu SBTO. Sự hiện diện của SnO2 trong các mẫu SBTO đã khắc phục được nhược điểm tái kết hợp electron – lỗ trống quang sinh xảy ra trong vật liệu bán dẫn riêng lẻ, vì vậy làm tăng hoạt tính xúc tác quang của vật liệu này mà đặc biệt là tăng mạnh đối với mẫu SBTO-1:5.

Khảo sát ảnh hưởng của nguồn sáng là ánh sáng mặt trời không hoặc có kính lọc tia UV, kết quả được trình bày ở Hình 7.

Từ Hình 7 cho thấy, ở điều kiện chiếu sáng không kính lọc UV hoặc có kính lọc UV, hiệu quả quang phân hủy MB của SBTO-1:5 rất khác nhau. Cụ thể từ 83,33% (không dùng kính lọc tia UV) giảm xuống còn 44,44% (có dùng kính lọc tia UV). Điều này chứng tỏ, mẫu vật liệu SBTO-1:5 thể hiện hoạt tính xúc tác quang mạnh dưới sự chiếu xạ của ánh sáng mặt trời tự nhiên. Đây là một lợi thế, làm tăng khả năng ứng dụng của vật liệu này vào thực tiễn phân huỷ chất hữu cơ gây ô nhiễm, làm sạch môi trường nước.



Không có kính lọc UV Có kính lọc UV

Hình 7: Hiệu suất quang phân hủy MB (lượng xúc tác 0,05 gam, MB 10 mg/L) bởi mẫu vật liệu SBTO-1:5 dưới sự chiếu xạ của mặt trời không và có kính lọc tia UV

Trên cơ sở một số tài liệu đã được công bố [8], sự giải thích quá trình giảm tái kết hợp electron–lỗ trống quang sinh của vật liệu $SnO_2/BaTiO_3$ được đề xuất ở Hình 8.



Hình 8: Sơ đồ giải thích cơ chế phân tách electron– ỗ trống quang sinh của vật liệu SnO₂/BaTiO₃ dưới chiếu xạ ánh sáng mặt trời [8]

Kết luận

Như vậy, bằng phương pháp thuỷ nhiệt đơn giản đã tổng hợp được vật liệu SnO₂/BaTiO₃. Kích thước, hình thái, thành phần và tính chất quang xúc tác của vật liệu SnO₂/BaTiO₃ dị cấu trúc được điều chỉnh bằng cách thay đổi tỉ lệ khối lượng của SnO₂ và BaTiO₃. Vật liệu SnO₂/BaTiO₃ được tổng hợp với tỉ lệ khối lượng SnO₂:BaTiO₃ = 1:5 cho hiệu suất quang phân huỷ MB cao nhất dưới bức xạ ánh sáng mặt trời. Điều này cho thấy, khả năng sử dụng vật liệu này trong việc xử lý nước là rất khả thi. Dự kiến, nghiên cứu này sẽ mở ra

một lộ trình mới cho việc phát triển các chất xúc tác quang dị cấu trúc với hiệu quả vượt trội, ứng dụng vào việc thanh lọc các chất hữu cơ gây ô nhiễm môi trường nước.

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

- Danilo spasiano, Raffaele Marotta, Sixto Malato, Pilar Fermandez-Ibanez, Ilaria Di Somma, Applied Catalysis B: Environmental 170–171 (2015) 90–123. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.050
- Harsha Bantawal and D Krishna Bhat, International Journal of Engineering & Technology 7 (2018) 105– 109.

https://doi.org/10.14419/ijet.v7i4.5.20022

- Abdel-Messih, M. F., Ahmed, M. A., & El-Sayed, A. S., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 260 (2013) 1–8. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.03.011
- H. Fan, H. Li, B. Liu, Y. Lu, T. Xie, D. Wang, ACS Appl. Mater. Interfaces 4(9) (2012) 4853–4857. https://doi.org/10.1021/am301199v
- T. Xian, H. Yang, L.J. Di, J.F. Dai, Journal of Alloys and Compounds 622 (2015) 1098–1104. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.051
- S.E. Stanca, R. Muller, M. Urban, A. Csaki, F. Froehlich, C. Krafft, J. Popp, W. Fritzsche, Catalysis Science & Technology 2 (2012) 1472–1479. https://doi.org/10.1039/C2CY20169K
- Manoj Nageri , A. B. Shalet, Viswanathan Kumar, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 28(13) (2017) 9770–9776. https://doi.org/10.1007/s10854-017-6729-5
- S. Selvarajan, P. Malathy, A. Suganthi, M. Rajarajan, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 53 (2017) 201–212.

https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.04.026

 Duran-Jimenez .G, Hernandez-Montoya V., Montes-Moran M. A., Bonilla Petriciolet A. and Rangel-Vazquez N. A. Microporous and Mesoporous Materials 199 (2014) 99–107. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.013

- Fu J., Xu Z., Li Q. S., Chen S., An S. Q. and Zeng Q.
 F, J. Environ. Sci. 22 (2010) 512–518. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60142-X
- Kim S. P., Choi M. Y., & Choi H. C, Materials Research Bulletin 74 (2016) 85–89. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.10.024
- P. Thiru Ramanathan, M.Sheik Abdullah and L. Amalraj, Journal for Bloomers of Research 5(2) (2013) 651–655. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.08.006
- Jing Wang, Hui-qing Fan and Hua-wa Yu, Journal of Nanomaterials 2015 (2015) 1–8. https://doi.org/10.1155/2015/395483
- Weigen Chen, Qu Zhou, FuWan, and Tuoyu Gao, Journal of Nanomaterials 2012 (2012) 1–9. https://doi.org/10.1155/2012/612420
- Pengrong Ren, Huiqing Fan, Xin Wang, Catalysis Communications 25 (2012) 32–35. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.04.003
- 16. S. Kappadan, S. Thomas, N. Kalarikkal, Materials Chemistry and Physics 255 (2020) 123583.

https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123583.

- Selvi N., Sankar S., & Dinakaran K, Superlattices and Microstructures 76 (2014) 277–287. https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.10.015
- Wenjin Wan, Yuehua Li, Xingping Ren, Yinping Zhao, Fan Gao and Heyun Zhao Nanomaterials 8(2) (2018) 112. https://doi.org/10.3390/nano8020112
- Shuang Zhan, Dongmei Li, Shengfa Liang, Xin Chen and Xia Li, Sensors 13(4) (2013) 4378–4389. https://doi.org/10.3390/s130404378
- Ni Y, Zheng H, Xiang N, Yuan K and Hong J, RSC Adv. 5(10) (2015) 7245–7252. https://doi.org/10.1039/C4RA13642J
- Kappadan S, Gebreab T W, Thomas S and Kalarikkal N, Mater. Sci. Semicond. Process. 51 (2016) 42–47. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.04.019
- 22. Wang P, Fan C, Wang Y, Ding G and Yuan P, Mater. Res. Bull., 48 (2013), 869–877. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.11.075