



Tổng hợp nanocomposite Fe-Cu/MCM-41 và ứng dụng của nó để phân hủy Reactive Red 195 trong môi trường nước.

Synthesis of Fe-Cu/MCM-41 nanocomposite and its application for treatment of Reactive Red 195

Trần Thị Hoa¹, Lê Văn Dũng², Lê Hồng Hà¹, Nguyễn Bá Mạnh^{3*}

¹Trường Phổ Thông Có Nhiều Cấp Học Tư Thục Quốc Tế Kinh Bắc, Đường Nguyễn Quyền- Phường Võ Cường - Thành Phố Bắc Ninh – tỉnh Bắc Ninh

²Viện Hóa học Môi trường quân sự/ Bộ Tư lệnh Hóa học, Phú Vinh An Khánh Hoài Đức Hà Nội

³Viện Hóa học- Viện Hàn lâm Khoa học và Công Nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt- Cầu Giấy- Hà Nội

*Email: nguyenbamanhmdc@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 15/4/2020

Accepted: 30/6/2020

Keywords: MCM-41; Fe-Cu/MCM-41; photocatalytic, Reactive Red 195

ABSTRACT

A series of Fe-Cu/MCM-41 nanocomposites were synthesized by dispersion of Fe-Cu on mesoporous silica MCM-41 obtained from natri silicat. The physical properties of Fe-Cu/MCM-41 were characterized by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), N₂ adsorption-desorption isotherm (BET) analysis. Effects of pH and H₂O₂ concentration were investigated. The best conditions were found to be pH of 3; 0.3 g.L⁻¹ catalyst and reaction time of 60 min at room temperature. The novel Fe-Cu/MCM-41 composite exhibited highly photocatalytic performance of RR-195 degradation and the conversion reached to the value of 98.13 % for the 10Fe-2Cu/SBA-15 after 60 min of reaction.

Giới thiệu chung

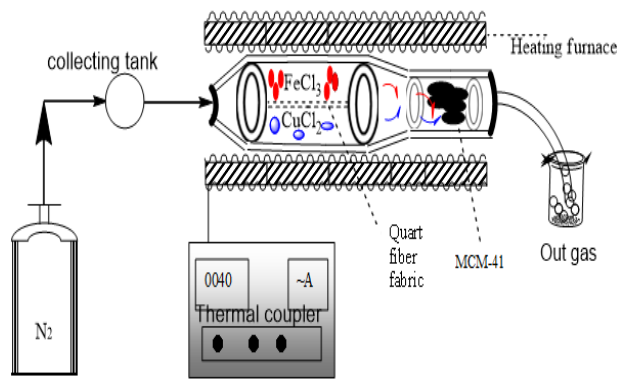
Vật liệu quang xúc tác đã được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực hóa học xanh như xử lý nước thải [1], xử lý khí thải [2], và sản xuất hydro [3]. Trong vài thập kỷ qua, TiO₂, ZnO, CdS đã được coi là một trong những chất xúc tác quang hóa phù hợp và hứa hẹn nhất trong công nghệ hóa học xanh. Tuy nhiên, các chất bán dẫn như TiO₂, ZnO, CdS, ... có năng lượng vùng cấm cao nên hoạt tính của chúng bị hạn chế trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Các oxit sắt là một trong những chất bán dẫn có khả năng xúc tác oxy hóa khử cao, giá thành rẻ, ít gây ô nhiễm thứ cấp và có năng lượng vùng cấm thích hợp trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Tuy nhiên, việc sử dụng bột kim loại trong xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ dạng nước có một số nhược

điểm là khó thu hồi và khả năng hấp phụ kém do diện tích bề mặt thấp và kết tụ trong huyền phù [4]. Do đó, các hạt nano kim loại được đưa lên các chất mang nhằm cải thiện diện tích bề mặt và tính chất bề mặt, nhằm nâng cao khả năng hấp phụ và hoạt động xúc tác quang [5]. Các vật liệu mao quản trung bình như MCM-41, SBA-15, than hoạt tính, zeolit và vật liệu khung cơ kim đã được sử dụng rộng rãi làm chất mang do cấu trúc linh hoạt của chúng và độ xốp cao để đạt được các vị trí hoạt động nhiều hơn trên một đơn vị diện tích, do đó tốc độ phản ứng quang xúc tác cao hơn [6-9]. Vật liệu MCM-41 là một trong những vật liệu hỗ trợ được sử dụng rộng rãi nhất nhờ tính chất axit đáng chú ý, độ ổn định nhiệt và cơ học, cấu trúc lục giác có trật tự cao và diện tích bề mặt cao [6-8]. Trong bài báo này, vật liệu MCM-41 được tổng hợp

bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng thủy tinh lỏng rẻ tiền làm tiền chất silic thay thế nguồn TEOS. Sau đó, các hạt Fe-Cu được lắng đọng hơi hóa trên bề mặt chất mang MCM-41. Vật liệu Fe-Cu/MCM-41 được sử dụng làm chất xúc tác quang hóa để xử lý chất màu hoạt tính RR-195.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp chất mang MCM-41: 1,2 g CTAB được hòa tan vào 100 mL nước cất. Hỗn hợp này sau đó được thêm vào 20 mL thủy tinh lỏng. Sau 15 phút, sử dụng dung dịch axit axetic để điều chỉnh pH hỗn hợp trên bằng 10, sau đó khuấy thêm 2 giờ nữa. Hỗn hợp huyền phù trên được kết tinh trong Teflon (250 mL) ở nhiệt độ 110 °C, 24 giờ. Sau khi kết tinh, chất rắn màu trắng được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất và sấy khô ở 100 °C qua đêm. Cuối cùng, mẫu được nung trong lò nung ở 550 °C trong 5 giờ với tốc độ gia nhiệt 2 °C/phút thu được sản phẩm chất mang MCM-41.



Sơ đồ tổng hợp vật liệu Fe-Cu/MCM-41 bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học

Tổng hợp vật liệu Fe-Cu/MCM-41: Một lượng thích hợp MCM-41 và FeCl₃.6H₂O; CuCl₂.4H₂O được đặt ở mỗi bên của lò phản ứng thạch anh với bông thủy tinh đặt ở giữa tường. Nitơ được đưa từ từ vào ống phản ứng với tốc độ 60 mL/phút trong 15 phút để loại bỏ tất cả oxy có trong hệ thống phản ứng. Phản ứng được thực hiện ở 500 °C, tại nhiệt độ này FeCl₃.6H₂O, CuCl₂.4H₂O sẽ thăng hoa và theo dòng khí mang là N₂ đi qua lớp bông thủy tinh vào khoang chứa chất mang MCM-41. Tại khoang chứa chất mang, các ion Fe-Cu sẽ bị lắng đọng lên trên bề mặt chất mang MCM-41. Phản ứng được thực hiện trong 2h với tốc độ tăng tốc 10 °C/phút, kết thúc phản ứng thu được vật liệu Fe-Cu/MCM-41. Lượng Fe-Cu mong muốn trong chất xúc tác được điều chỉnh bằng cách thay đổi hàm lượng FeCl₃.6H₂O; CuCl₂.4H₂O.

Phương pháp nghiên cứu vật liệu: các mẫu vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X ở 2 θ 1-10 ° và 10-80 ° (D8 ADVANCE, Bruker, Đức) sử dụng Cu K α_1 bức xạ đồng (λ = 0,154 nm), tốc độ quét 3 °min⁻¹. 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 vàng. Quang phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS) được thực hiện trên máy quang phổ Shimadzu UV2550 trong dải bước sóng 200–800 nm. 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 K α đơn sắc (1486,6 eV).

Đánh giá hoạt tính xúc tác: cho 30 mg xúc tác vào 100 mL dung dịch RR-195 nồng độ 100 mg/L, khuấy nhẹ trong bóng tối 5 phút rồi cho thêm 0,3 mL dung dịch H₂O₂ (30% thể tích) vào dung dịch và sử dụng hệ bóng đèn giả mặt trời công suất 30 W. Phản ứng được thực hiện liên tục trong 60 phút. Mẫu sau phản ứng được lọc để lấy dung dịch và sử dụng phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại khả (UV-Vis) để xác định nồng độ sau phản ứng. Độ chuyển hóa được tính toán theo nồng độ RR-195 ban đầu, C₀ (mg.L⁻¹) và thời điểm t C_t (mg.L⁻¹) trong dung dịch phản ứng tại thời điểm phản ứng t (phút).

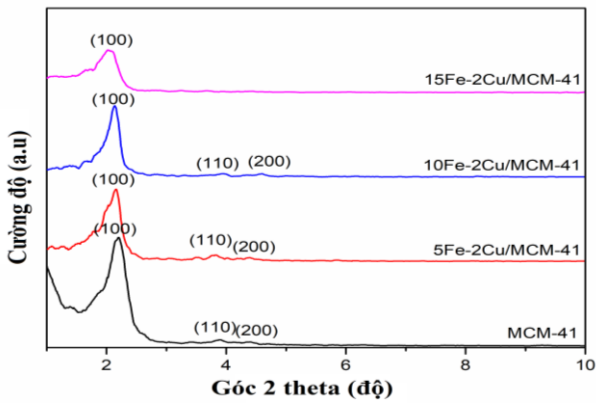
$$\chi = ((C_0 - C_t) / C_0) \times 100$$

χ là phần trăm độ chuyển hóa của RR-195.

Kết quả và thảo luận

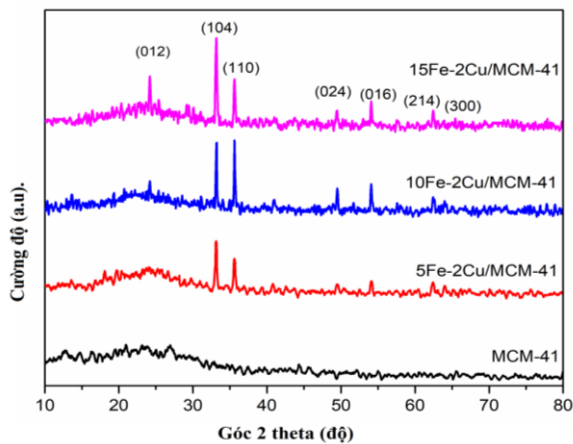
Kết quả XRD góc nhỏ các mẫu vật liệu Fe-Cu/MCM-41 xuất hiện pic ở khoảng góc 2 θ ~2,2° tương ứng với mặt phẳng phản xạ (100). Cường độ pic ở góc 2 θ ~2,2 lớn, cân đối cho thấy cấu trúc ổn định, độ trật tự tốt của vật liệu Fe-Cu/MCM-41. Tuy nhiên, cường độ cực đại mặt phẳng phản xạ (100) của Fe-Cu/MCM-41 giảm khi hàm lượng Fe-Cu lắng đọng trên chất mang MCM-41 tăng.

Ngoài ra, các mặt phẳng (110) và (200) tương ứng với góc 2 θ ~3,8° và 4,4° của vật liệu Fe-Cu/MCM-41 biến mất hoàn toàn khi tăng hàm lượng sắt lên 15% khối lượng. Điều đó chứng tỏ rằng các hạt Fe-Cu đã bao phủ một phần cấu trúc xốp, dẫn đến sự giảm cường độ các đỉnh nhiễu xạ (100), (110) và (200) của chất mang MCM-41.

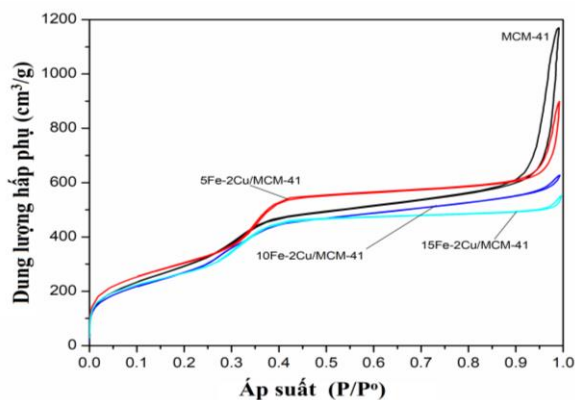


Hình 1: Giải đồ XRD góc nhỏ vật liệu Fe-Cu/MCM-41

Giải đồ nhiễu xạ tia X góc lớn của vật liệu xúc tác Fe-Cu/MCM-41 cho thấy các mẫu đều xuất hiện các pic đặc trưng của sắt. Các peak chính đặc trưng cho sắt ở góc $2\theta \sim 24^\circ; 33,1^\circ; 35^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng nhiễu xạ (012), (104), (110). Ngoài ra còn xuất hiện các pic phụ của sắt ở góc $2\theta \sim 49,5^\circ; 54^\circ; 62,4^\circ; 64,1^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng nhiễu xạ (024), (016), (214), (300) [9]. Các mẫu vật liệu xúc tác Fe-Cu/MCM-41 không thấy sự xuất hiện các pic đặc trưng của Cu do hàm lượng kim loại Cu trong các mẫu tổng hợp rất nhỏ và phân tán đồng đều trên chất mang MCM-41.



Hình 2: Giải đồ XRD góc lớn vật liệu Fe-Cu/MCM-41



Hình 3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ khử hấp phụ N₂ chất mang MCM-41 và Fe-Cu/MCM-41 cm³/g

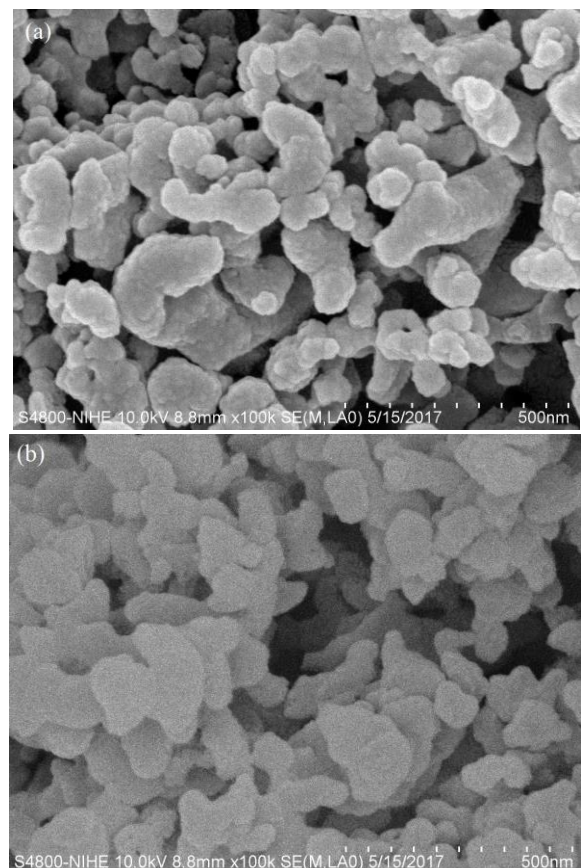
Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ của chất mang MCM-41 và Fe-Cu/MCM-41 (hình 3) cho thấy tất cả các mẫu đều xuất hiện đường cong trễ loại IV theo phân loại của IUPAC.

Từ bảng 1 cho thấy mẫu vật liệu Fe-Cu/MCM-41 có diện tích bề mặt (S_{BET}) giảm nhẹ theo chiều tăng của hàm lượng kim loại Fe và Cu. Đường kính mao quản D_{BJH} thay đổi rõ rệt khi có mặt của Fe và Cu. Như vậy, sự có mặt của Fe và Cu trên bề mặt chất mang MCM-41 đã ảnh hưởng đến thông số cấu trúc và độ trật tự của vật liệu MCM-41. Nguyên nhân có thể là do các oxit kim loại (Fe-Cu) hình thành trong quá trình tổng hợp nằm trên bề mặt và che chắn một phần mao quản dẫn đến giảm diện tích bề mặt của vật liệu [8].

Bảng 1: Các thông số đặc trưng của chất mang MCM-41 và vật liệu Fe-Cu/MCM-41

Sample	S_{BET} (m ² /g)	V_{pore} (cm ³ /g)	D (nm)
MCM-41	1190	1.99	6.0
5Fe-2Cu/MCM-41	1023	1.54	4.7
10Fe-2Cu/MCM-41	917	1.15	3.7
15Fe-2Cu/MCM-41	743	0.95	3.3

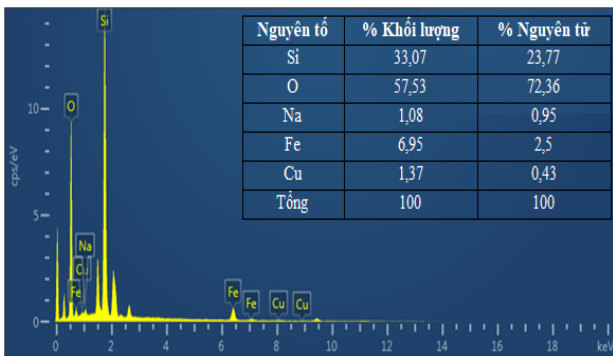
Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), đường kính mao quản (D_{BJH}) tính theo phương pháp BJH, thể tích mao quản (V_{pore}).



Hình 4: Ảnh SEM (a) chất mang MCM-41; (b) vật liệu 10Fe-2Cu/MCM-41

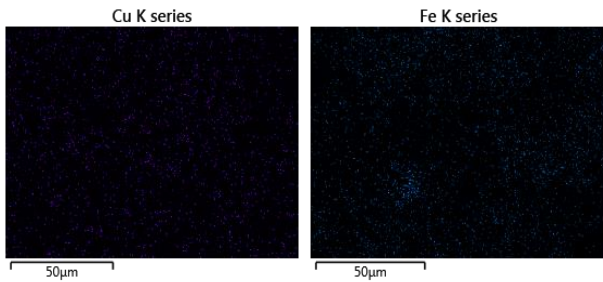
Ảnh SEM của chất mang MCM-41 và vật liệu 10Fe-2Cu/MCM-41 được hiển thị trong hình 4. Ảnh SEM của chất mang MCM-41 cho thấy các hạt hình cầu không đều và kích thước hạt khoảng 150 nm. Vật liệu 10Fe-2Cu/MCM-41 có kích thước hạt lớn hơn chất mang MCM-41, cho thấy khả năng bao phủ của các hạt nano Fe và Cu có độ dày khoảng 30 nm trên bề mặt chất mang MCM-41.

Giản đồ nhiễu xạ EDS của mẫu 10Fe-2Cu/MCM-41 xuất hiện các peak đặc trưng của Si, O, Na, Fe, Cu. Thành phần nguyên tố hóa học của mẫu vật liệu 10Fe-2Cu/MCM-41 với Fe chiếm 6,95% khối lượng và Cu chiếm 1,37% khối lượng. Kết quả cho thấy, lượng sắt đưa vào thực tế chiếm 69,5% và lượng Cu đưa vào chiếm 68,5% so với lượng lý thuyết.



Hình 5: Giản đồ nhiễu xạ năng lượng tia X mẫu 10Fe-2Cu/MCM-41

Ảnh chụp mapping (hình 6) cho thấy sự phân bố đều của Fe và Cu trên bề mặt chất mang MCM-41.

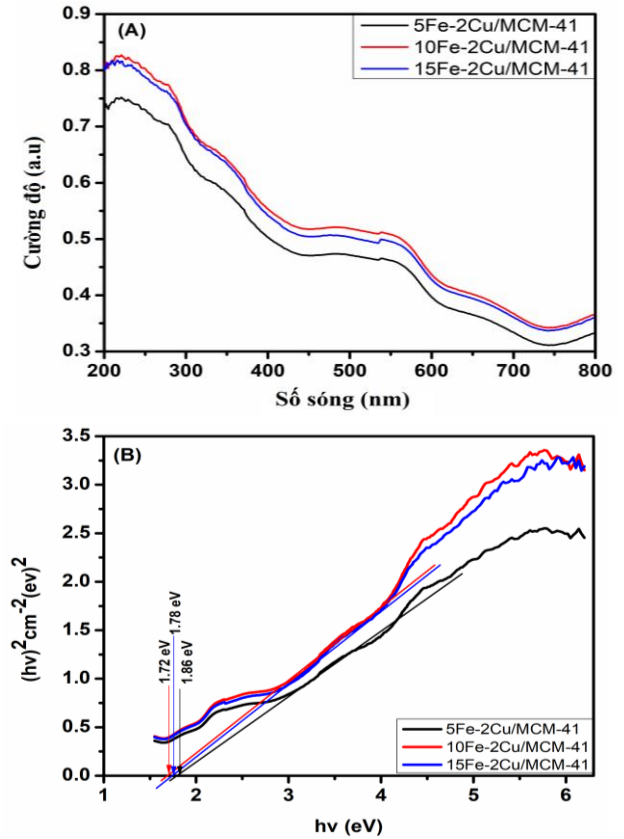


Hình 6: Ảnh mapping phổ tán xạ năng lượng EDX mẫu 10Fe-2Cu/MCM-41

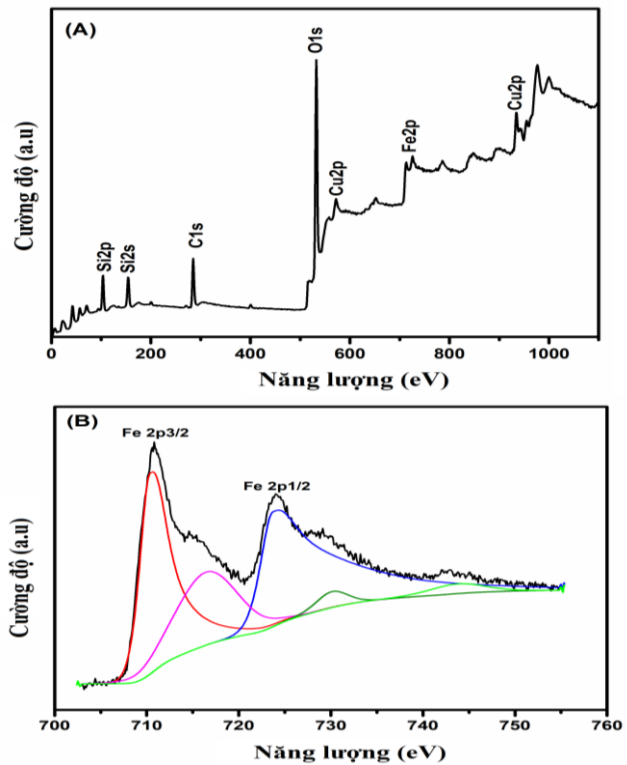
Giản đồ UV-Vis DRS (Hình 7) của vật liệu Fe-Cu/MCM-41 được đo trong dải bước sóng 200–800 nm. Qua giản đồ cho thấy vật liệu Fe-Cu/MCM-41 có khả năng hấp thụ các vùng ánh sáng rộng (vùng ánh sáng nhìn thấy và vùng tử ngoại). Mẫu vật liệu 10Fe-2Cu/MCM-41 có khả năng hấp thụ ánh sáng tốt hơn các mẫu còn lại. 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 [8].



Hình 7: Giản đồ UV-Vis DRS của vật liệu Fe-Cu/MCM-41

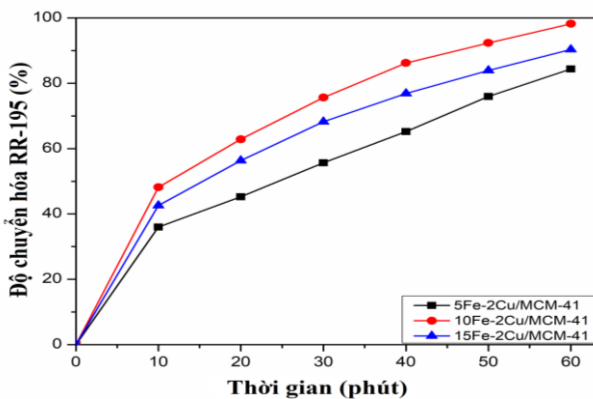


Hình 8: Phổ XPS vật liệu 10Fe-2Cu/MCM-41 (A) tổng tổng; (B) phổ Fe2p

Năng lượng vùng cấm E_g được tính từ phương trình (1), trong số 5Fe-2Cu/MCM-41, 10Fe-2Cu/MCM-41, 15Fe-2Cu/MCM-41 có giá trị năng lượng vùng cấm tương ứng là khoảng 1,86, 1,72 và 1,78 eV. Năng lượng vùng cấm của vật liệu Fe-Cu/MCM-41 1,72-1,86 eV rất phù hợp để hấp thụ ánh sáng mặt trời.

Phổ XPS có độ phân giải cao để nghiên cứu trạng thái hóa trị và cấu trúc điện tử của vật liệu 10Fe-2Cu/MCM-41. Quan sát hình 8A cho thấy trong vật liệu Fe-Cu/MCM-41 có sự xuất hiện các pic đặc trưng của C1s (284,91 eV); Si2p (100,58 eV); Si2s (153,50 eV); O1s (531,91 eV); Fe2p (713,58 eV và 725,68 eV) và Cu2p (572,68 eV và 933,63 eV) [11]. Sự xuất hiện của pic đặc trưng cho C1s (284,91 eV) được phát sinh trong thiết bị đo XPS [8]. Phổ XPS hình 8B cho thấy sự tồn tại của pic ở 715 eV; 730 eV; 743 eV đặc trưng cho cấu trúc của Fe^{2+} . Các peak có năng lượng ở 710 eV và 743 eV đặc trưng cho cấu trúc Fe^{3+} [12].

Ảnh hưởng của hàm lượng kim loại Fe và Cu trên chất mang MCM-41 tới độ chuyển hóa thuốc nhuộm RR-195 được thể hiện ở Hình 9:

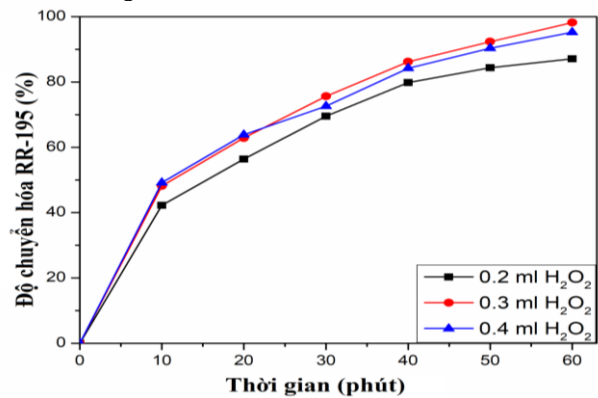


Hình 9: Độ chuyển hóa RR-195 của vật liệu Fe-Cu/MCM-41

Hình 9 cho thấy độ chuyển hóa RR-195 của mẫu vật liệu xúc tác 10Fe-2Cu/MCM-41 cao nhất đạt 96,22%. Độ chuyển hóa thuốc nhuộm RR-195 tăng khi hàm lượng kim loại trên chất mang MCM-41 tăng. Cụ thể từ mẫu vật liệu 5Fe-2Cu đến mẫu vật liệu chứa 10Fe-2Cu do sự xuất hiện nhiều các tâm hoạt động nên khả năng kích thích phản ứng tăng lên sinh ra nhiều gốc $\bullet OH$ tham gia phản ứng với chất màu RR-195. Vật liệu 15Fe-2Cu/MCM-41 khi tiếp tục tăng hàm lượng kim loại lên trên chất mang MCM-41 thì độ chuyển hóa chất màu RR-195 lại giảm, cụ thể với mẫu vật liệu chứa 10Fe-2Cu đến mẫu vật liệu chứa 15Fe-3Cu, do khi hàm lượng Fe-Cu tăng lên chúng rất dễ bị co cụm thành các hạt lớn phân tán không đồng đều trên MCM-41 gây ra hiện tượng co cụm tạo thành các hạt có kích thước lớn nên diện tích bề mặt và đường kính mao quản giảm mạnh (Bảng 1). Như vậy, mẫu vật liệu 15Fe-

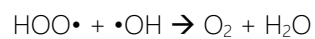
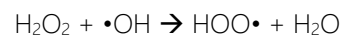
2Cu/MCM-41 có các oxit Fe, Cu co cụm, che chắn các mao quản của MCM-41 dẫn đến hiệu quả phân hủy RR-195 giảm.

Hình 10 hoạt tính xúc tác của quá trình oxi hóa thuốc nhuộm RR-195 tăng khi hàm lượng H_2O_2 tăng. Trong thời gian 120 phút với hàm lượng 0,2 mL H_2O_2 độ chuyển hóa RR-195 chỉ đạt 86,13% và khi tăng hàm lượng 0,3 mL H_2O_2 độ chuyển hóa thuốc nhuộm đạt được 96,22%. Như vậy, có thể nhận thấy nồng độ H_2O_2 ban đầu tác động trực tiếp đến sự hình thành số lượng trạng thái trung gian của peroxide kim loại trong một thời gian nhất định, điều này giữ vai trò quyết định đến hiệu quả xúc tác. Do đó, việc tăng nồng độ H_2O_2 ban đầu có thể cải thiện được sự hình thành trạng thái peroxy trung gian và thúc đẩy hoạt tính xúc tác. Tuy nhiên, tăng nồng độ H_2O_2 từ 0,3 mL đến 0,4 mL, hiệu quả phân hủy RR-195 không được tăng mà có xu hướng chậm.



Hình 10: Ảnh hưởng của H_2O_2 tới độ chuyển hóa RR-195

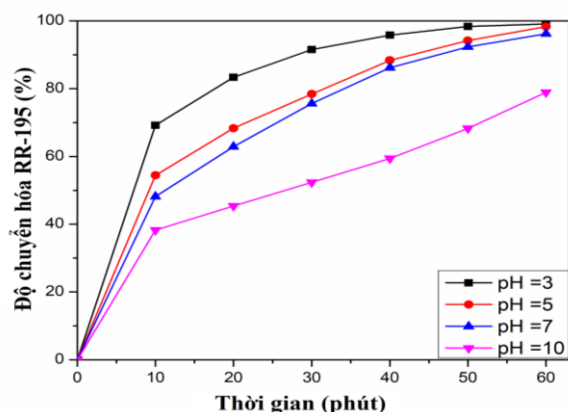
Điều này là do các gốc $\bullet OH$ từ H_2O_2 được tạo ra nhiều khi nồng độ H_2O_2 quá cao, gốc $\bullet OH$ tạo thành gốc $HOO\bullet$ có khả năng oxi hóa thấp hơn và làm giảm hiệu quả phân hủy [10]. Khi nồng độ H_2O_2 trong dung dịch quá cao hoặc quá thấp sẽ làm giảm gốc $\bullet OH$ xảy ra theo phương trình:



Ngoài ra nồng độ H_2O_2 cao cũng làm các tâm hoạt động của xúc tác bị no hóa (bão hòa) do đó làm giảm tốc độ phản ứng [12].

Từ hình 11 cho thấy pH là tác nhân chính kiểm soát độ hoạt động của chất xúc tác. Khi pH = 10 quá trình phân hủy trên hệ xúc tác 10Fe-2Cu/MCM-41 giảm so với các môi trường pH thấp hơn. Nguyên nhân là do khi pH = 10 ngoài các ion Cu^{2+} tạo thành các tâm thụ động khác như $Cu(OH)^+$, $Cu_2(OH)_2^{2+}$, $Cu_3(OH)_4^{2+}$ làm giảm hoạt tính của hệ xúc tác [12]. Đối với pH = 3 sự gia tăng số lượng các gốc $\bullet OH$ và sự tương tác tĩnh điện giữa RR-

195 với bề mặt dương của vật liệu [13] làm hiệu suất quá trình phân hủy thuốc nhuộm tăng mạnh (hiệu suất đạt 69,22 % trong 15 phút đầu).



Hình 11: Ảnh hưởng của pH đến độ chuyển hóa RR-195 của vật liệu 10Fe-2Cu/MCM-41

Trong khi đó với hệ xúc tác 10Fe-2Cu/MCM-41 ngoài sự hiện diện của các tâm Fe_2O_3 , FeO còn có sự xuất hiện của Cu_2O , CuO và Cu cũng là tác nhân mạnh cung cấp các electron làm đẩy nhanh và nhiều hơn quá trình oxy hóa Fe^{3+} thành Fe^{2+} , làm tăng tốc độ sinh ra các gốc hydroxyl [14]. Nồng độ Fe^{2+} ảnh hưởng đến tốc độ phân hủy thuốc nhuộm và khả năng xử lý các chất hữu cơ. Do trong môi trường pH thấp nên quá trình oxy hóa $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ diễn ra dễ dàng, thuận lợi cho quá trình hình thành các gốc $\bullet\text{OH}$. Ngược lại, trong môi trường bazơ thì phản ứng $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ diễn ra dễ dàng. Phương trình phản ứng thể hiện mối quan hệ giữa Fe^{3+} , Fe^{2+} , $\bullet\text{OH}$:



Kết luận

Vật liệu Fe-Cu/MCM-41 được tổng hợp bằng phân tán các hạt nano Fe, Cu trên bề mặt chất mang MCM-41 tổng hợp từ thủy tinh lỏng đã cải thiện diện tích bề mặt của xúc tác quang bằng phương pháp lắng đọng hóa học. Vật liệu Fe-Cu/MCM-41 có diện tích bề mặt lớn, cấu trúc xốp và hoạt động xúc tác quang hóa tuyệt vời cho quá trình oxy hóa RR-195. Hàm lượng Fe-Cu trên MCM-41 tối ưu là 10% khối lượng Fe và 2% khối lượng Cu (10Fe-2Cu/MCM-41). Vật liệu 10Fe-2Cu/MCM-41 có hoạt động quang xúc tác cao nhất, với chuyển đổi RR-195 là 98,13% dưới sự chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy. Vật liệu nanocomposites tổng hợp với các hoạt tính xúc tác quang cao có thể được coi là ứng cử viên đầy triển vọng để loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ một cách hiệu quả.

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. Tschirch, R. Dillert, D. Bahnemann, B. Proft, A. Biedermann, B. Goer. *Res. Chem. Intermed.* 34 (4) (2008) 381-392. <https://doi.org/10.1163/156856708784040588>
2. Th. Maggos, J. G. Bartzis, M. Liakou, C. Gobin. *J. Hazard. Mater.*, 146 (3) (2007) 668-673. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.079>
3. C. J. Chang, K. L. Huang, J. K. Chen, K. W. Chu, M. H. Hsu. *Chem. Eng.* 55 (2015) 82-89. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.04.024>
4. N. Mandzy, E. Grulke, and T. Druffel. *Powder Technology*, vol.160, (2005) 121-126. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2005.08.020>
5. Q. Zhang, J. B. Joo, Z. Lu. *Nano Research*, vol. 4, (2011) 103-114. <https://doi.org/10.1007/s12274-010-0058-9>
6. Y. Ling, M. Long, P. Hu, Y. Chen, and J. Huang, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 264, (2014) 195-202. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.008>
7. Xuan Nui Pham, Tuan Dat Pham, Ba Manh Nguyen, Hoa Thi Tran, and Dinh Trong Pham. *Journal of Chemistry* Volume (2018) <https://doi.org/10.1155/2018/8418605>
8. Xuan Nui Pham, Ba Manh Nguyen, Hoa Tran Thi, Huan Van Doan. *Advanced Powder Technology* 29 (2018) 1827-1837. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.04.019>
9. Tuan T. Nguyen, Giang H. Le, Chi H. Le, Manh B. Nguyen, Trang T. T. Quan, Trang T. T. Pham and Tuan A. Vu. *Materials Research Express*, (2018), 5 115005. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aadce1>
10. Martin Hartmann, Simon Kullmanna and Harald Keller. *J. Mater. Chem.* (2010) 9002-9017. <https://doi.org/10.1039/C0JM00577K>
11. Shouwei Zhang, Meiyi Zeng, Jiaying Li, Jie Li, Jinzhang Xu and Xiangke Wang. *Journal of Materials Chemistry A*, Received 9th November 2013 Accepted 3rd January 2014. <https://doi.org/10.1039/C3TA14604A>
12. Lu, J., Jiao, X., Chen, D., Li, W., *J. Phys. Chem. C*, 113, (2009) 4012-4017. <https://doi.org/10.1021/jp810583e>
13. Xin-jiang Hu, Yun-guo Liu, Guang-ming Zeng, Hui Wang, Shao-hong You, Xi Hu, Xiao-fei Tan, An-wei Chen, *Chemosphere*, (2015) 35-41. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.01.013>
14. Bo Yang, Zhang Tian, Li Zhang, Yaopeng Guo, Shiqiang Yan. *Journal of Water Process Engineering*, (2015) 101-111. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01608>