



## Tổng hợp composite C/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có hoạt tính xúc tác quang được tăng cường trong vùng ánh sáng khả kiến

### Synthesis of C/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite with enhanced photocatalytic activity under visible light

Nguyễn Thị Lan, Phan Thị Thùy Trang, Trần Hữu Hà, Nguyễn Thị Thanh Hương, Nguyễn Văn Kim, Nguyễn Văn Thắng, Võ Viễn\*

Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn

\*Email: [vovien@qnu.edu.vn](mailto:vovien@qnu.edu.vn)

#### ARTICLE INFO

Received: 03/9/2022

Accepted: 15/11/2022

Published: 20/11/2022

#### Keywords:

Carbon hoạt tính, sinh khối, xúc tác quang, rhodamine B

#### ABSTRACT

In this study, banana-peel-derived carbon/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (BC/CN) composite was prepared by a facile calcinating method from the urea (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO and banana-peel-derived carbon (BC) precursors. Whereas, the banana-peel-derived carbon was prepared from the waste banana peel as biomass source. The obtained composite was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), and N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms. The results showed that the BC/CN composite had the higher photocatalytic activities in the degradation Rhodamine B (85%) compared to the pristine g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (31%) under visible light. This shows that the BC/CN composite as a promising new material with low cost for photodegradation of organic pollutants in wastewater.

#### Giới thiệu chung

Ô nhiễm nguồn nước do các hoá chất độc hại đã trở thành mối quan tâm lớn của thế giới trong nhiều thập kỉ qua. Trong đó, các hoá chất dệt nhuộm được xem là một trong những nguồn ô nhiễm phổ biến nhất. Đã có nhiều kỹ thuật xử lý nước thải khác nhau, trong đó phương pháp vật lý bao gồm hấp phụ được sử dụng để xử lý nước thải công nghiệp.

Tuy nhiên, chúng chỉ giới hạn ở việc chuyển chất ô nhiễm từ nước thải lên chất hấp phụ mà chưa có sự phân hủy của các chất hữu cơ, đặc biệt các chất khó phân hủy trong môi trường nước. Phương pháp oxy hóa nâng cao là một trong những phương pháp mới dựa trên cơ sở sự hình thành các gốc tự do để phân

hủy các hợp chất hữu cơ, đặc biệt quá trình xúc tác quang hóa [1].

Gần đây, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đã thu hút nhiều sự chú ý về ứng dụng xúc tác quang tách nước tinh khiết và phân hủy chất hữu cơ gây ô nhiễm dưới ánh sáng khả kiến [2]. Vật liệu này có nhiều lợi thế như có vùng cấm khoảng 2,7 eV, khả năng sản xuất với quy mô lớn, giá thành hợp lý, phương pháp tổng hợp đơn giản, độ bền hoá cao và thân thiện với môi trường nên được sử dụng phổ biến và rộng rãi [3]. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được sử dụng để phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ, tách nước, khử CO<sub>2</sub>. [4]. Tuy nhiên, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có những hạn chế của nó như diện tích bề mặt riêng nhỏ và khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến trong dải bức xạ mặt trời còn thấp dẫn đến hiệu suất quang xúc tác thấp [5]. Ngoài ra, g-

C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tinh khiết thể hiện tốc độ tái kết hợp cặp lỗ trống và điện tử quang sinh nhanh. Để khắc phục nhược điểm này nhiều phương pháp đã được áp dụng để biến tính g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> như điều chế g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dưới dạng cấu trúc mao quản và biến tính g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bằng cách kỹ thuật pha tạp hoặc ghép với các vật liệu khác [6].

Bên cạnh đó, nhiều vật liệu carbon được sử dụng để xử lý nước thải như: graphene, carbon hoạt tính, carbon dạng ống nano... Trong đó, than hoạt tính là vật liệu có cấu trúc lỗ xốp, hấp phụ mạnh, có diện tích bề mặt riêng lớn được sử dụng rộng rãi như một chất hỗ trợ hấp phụ và xúc tác [7],[8]. Ngoài ra, bề mặt than hoạt tính giàu các nhóm cacboxyl, nhóm hydroxyl phenol, nhóm carbonyl, nhóm lacton, nhóm amit... có thể phản ứng với polyme để tạo vật liệu composite. Bên cạnh đó, nhờ lợi thế về độ dẫn điện cao như các vật liệu nền carbon khác, than hoạt tính là một đồng xúc tác thích hợp giúp cải thiện khả năng tách cặp điện tử - lỗ trống quang sinh hiệu quả. Một số công trình của các nhóm nghiên cứu sử dụng dạng composite chứa carbon cho quá trình quang hóa để xử lý nước như của Zhang và cộng sự [11]. Nhóm nghiên cứu đã sử dụng than hoạt tính làm chất hấp phụ trong khi Ag@BiOBr được sử dụng làm chất xúc tác quang. Hơn nữa, than hoạt tính là loại vật liệu sinh học tái tạo và giá thành thấp. Có nhiều nguồn nguyên liệu để sản xuất than hoạt tính và một trong những lựa chọn được thu hút nhất hiện nay là đi từ nguồn nguyên liệu phế thải. Vỏ chuối là một trong những chất thải sinh khối nông nghiệp có tiềm năng lớn được sử dụng làm nguyên liệu để sản xuất than hoạt tính. Vỏ chuối chiếm khoảng 40% tổng trọng lượng của quả chuối và có hàm lượng ligno xenlulo cao khoảng 90,3% (trên cơ sở trọng lượng khô) [9]. Những vỏ chuối này hầu hết đều được xem như là các chất thải rắn với chi phí xử lý lớn do đó việc chuyển hóa lượng vỏ chuối này thành than sinh học và sử dụng nó như một chất hỗ trợ xúc tác là một ý tưởng khả thi và hữu ích [10].

Các phân tích trên cho thấy, trong ứng dụng làm xúc tác quang, bên cạnh một số ưu điểm, cả vật liệu carbon và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> riêng lẻ đều có năng lực yếu trong xúc tác quang. Để cải thiện các hạn chế của vật liệu đơn lẻ, việc tăng tăng độ dẫn điện và diện tích bề mặt của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> là những mục tiêu quan trọng cần đạt được. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng với cấu trúc lớp tương tự nhau (2D-2D), sự kết hợp giữa vật liệu carbon và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> là một cách hiệu quả để khắc phục các nhược điểm của mỗi vật liệu riêng lẻ, đồng thời tạo ra composite có tính chất quang, điện độc đáo cũng như hoạt tính xúc tác cao. Ngoài ra, nhóm nghiên cứu Huirong Zhang và cộng sự [12] cũng điều chế than

hoạt tính từ than đá với sự bổ sung của canxi carbonat làm chất hấp phụ để loại RhB khỏi nước.

Nghiên cứu này trình bày một phương pháp đơn giản để tổng hợp composite C/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, trong đó C từ vỏ chuối và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ngưng tụ trên C từ nguồn nguyên liệu urea.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Nguyên liệu và hóa chất

Các vật liệu và hóa chất được sử dụng cho nghiên cứu này: vỏ chuối Latundan (ở tỉnh Bình Định), urea, KOH 20%, HCl 2M, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, rhodamine B (Xilong, Trung Quốc).

### Tổng hợp vật liệu carbon hoạt tính từ vỏ chuối

Vỏ chuối được rửa bằng nước khử ion để loại bỏ bụi bẩn và cắt ra thành nhiều miếng nhỏ khi còn tươi. Sau đó, được sấy ở môi trường chân không trong 24h ở 110 °C. Vỏ khô được nghiền mịn và nung trong môi trường khí Argon ở 800 °C trong 5h, tốc độ gia nhiệt là 5 °C/phút. Sau đó sản phẩm thu được tiếp tục xử lý bằng dung dịch KOH 20% ở 70 °C trong thời gian 2h và dung dịch HCl 2M ở 60 °C trong thời gian 15h. Sản phẩm thu được lọc, rửa và sấy trong môi trường chân không ở 110 °C trong thời gian 12h. Tiếp theo, sản phẩm được nung trong không khí ở 300°C trong 3h. Sau khi nung, sản phẩm được lọc, rửa bằng dung dịch HCl 2M và nước, sấy khô thu được sản phẩm là carbon hoạt tính từ vỏ chuối, ký hiệu là BC.

### Tổng hợp vật liệu C/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Urea (20 g) cùng với BC (0,1 g) được phân tán vào 50 ml dung dịch nước và cồn, khuấy liên tục ở nhiệt độ 60 °C đến khi khô hoàn toàn. Nghiền mịn lượng rắn và tiến hành nung trong khí Argon ở nhiệt độ 550 °C trong 1h. Chất rắn đem lọc, rửa và sấy ở 80 °C trong 12h thu được sản phẩm là composite C/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (ký hiệu là BC/CN). Để so sánh, mẫu vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cũng được tổng hợp tương tự như điều kiện trên nhưng không có sự có mặt của carbon hoạt tính (ký hiệu là CN).

### Đặc trưng vật liệu

Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu được đo trên nhiễu xạ kế Bruker D2 Advance với ống phát tia X của Cu có bước sóng  $\lambda$  (CuK $\alpha$ ) = 1,5406 Å, công suất 40 kV, dòng

40 mA. Góc quét từ 10 đến 80°. Phổ hồng ngoại được ghi trên phổ kế IRAffinity-1S (Shimadzu) với số sóng trong khoảng 400 đến 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Phổ UV-Vis-DRS của các mẫu vật liệu được xác định trên máy Jasco-V770 bước sóng từ 200 – 800 nm. Phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET) được đo trên Tristar II 3202. Hình ảnh TEM được đo trên JEOL JEM-2100F.

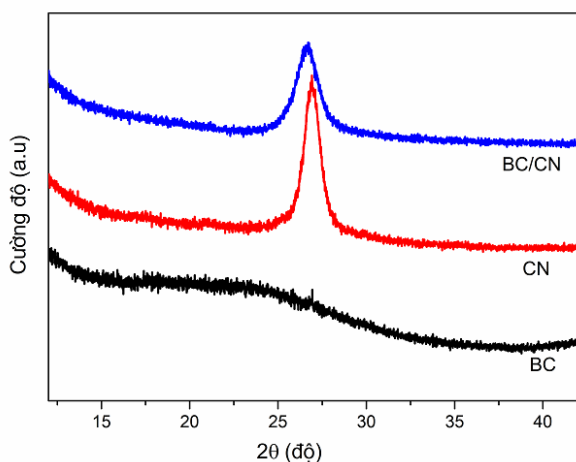
### Khảo sát hoạt tính quang xúc tác

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được xác định qua phản ứng phân hủy RhB trong dung dịch nước dưới ánh sáng khả kiến. Cho 50 mg xúc tác vào 100 mL dung dịch RhB nồng độ 10 mg/L và khuấy trong bóng tối với thời gian là 1h để đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ. Sau đó, tiến hành quá trình quang xúc tác với đèn LED 30W. Cứ sau mỗi thời gian 10 phút lấy 5 mL dung dịch đem ly tâm, loại bỏ phần rắn. Nồng độ của RhB trong dung dịch được xác định trên máy đo UV-Vis (CE-2011) ở bước sóng 553 nm.

### Kết quả và thảo luận

#### Đặc trưng vật liệu

Kết quả đặc trưng về cấu trúc tinh thể của vật liệu BC, CN và BC/CN được khảo sát bằng phổ nhiễu xạ tia X và kết quả thu được được thể hiện trên hình 1.

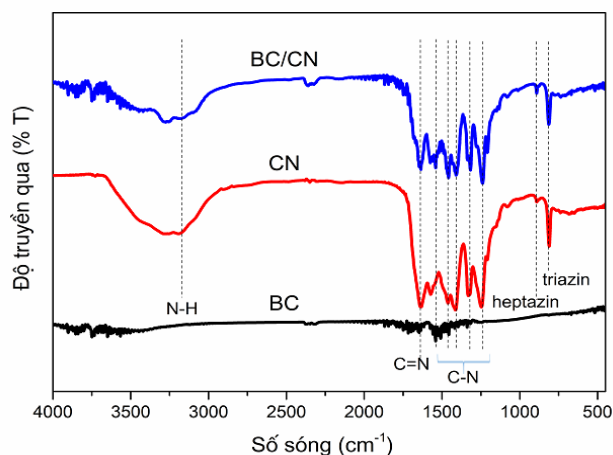


Hình 1: Giản đồ XRD của các vật liệu BC, CN và composite BC/CN

Kết quả ở hình 1 cho thấy mẫu BC có một vùng nhỏ lên trong khoảng giá trị  $2\theta = 20 - 30^\circ$  là đặc trưng của chất vô định hình cấu trúc của than hoạt tính [13]. Mẫu CN có đỉnh nhiễu xạ mạnh ở  $2\theta = 27,5^\circ$  là do cấu trúc lớp của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> với sự xếp chồng xen kẽ của các đơn vị thơm liên hợp tương tự cấu trúc của graphite [14]. Với mẫu BC/CN chỉ quan sát được pic của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nhưng

pic đặc trưng từ và cường độ thấp hơn so với pic tương ứng của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Điều này là do có sự xen phủ các lớp carbon giữa các tinh thể g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bởi sự hình thành composite và than hoạt tính không có ảnh hưởng đến sự hình thành của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [15].

Các đặc trưng về liên kết hóa học của các mẫu vật liệu được đặc trưng IR. Kết quả được trình bày trên hình 2 cho thấy, với mẫu carbon hoạt tính, các pic ở số sóng trong khoảng 1384 - 1638  $\text{cm}^{-1}$  thể hiện cho sự có mặt của các liên kết C=C vòng thơm và nhóm C-N [16]. Đối với các mẫu CN thể hiện đỉnh nhỏ sắc nét ở số sóng 809  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng của vòng triazine [17], trong khi ở 889  $\text{cm}^{-1}$  có liên quan đến sự biến dạng của heptazine liên kết chéo biến dạng [18]. Đỉnh ở 1638  $\text{cm}^{-1}$  là của dao động C=N, trong khi 1242  $\text{cm}^{-1}$ , 1325  $\text{cm}^{-1}$ , 1408  $\text{cm}^{-1}$ , 1465  $\text{cm}^{-1}$  và 1568  $\text{cm}^{-1}$  có thể được xem là dao động của C-N thơm [19, 20]. Dao động xung quanh pic 3178  $\text{cm}^{-1}$  thể hiện cho liên kết N-H [21]. Điều này cho thấy rằng phần lớn các đỉnh pic trong mẫu BC/CN đều thể hiện phần lớn các pic của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> như nhận định của Chen và cộng sự [15].



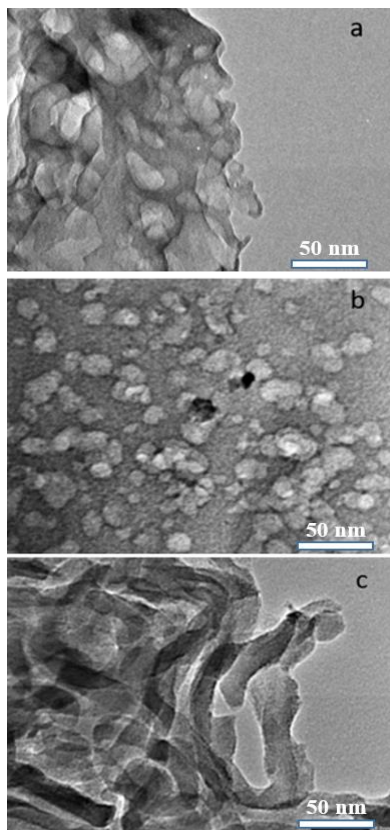
Hình 2: Phổ IR của mẫu BC, CN và composite BC/CN

Cấu trúc của các vật liệu CN, BC và BC/CN được đặc trưng bởi ảnh TEM (Hình 3). Có thể thấy CN bao gồm các tấm mỏng, trong lúc đó BC có cấu trúc dạng hạt, còn BC/CN lại có dạng sợi. Kết quả này cho thấy có sự kết hợp chặt chẽ giữa vật liệu carbon nano và các tấm g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> để tạo thành vật liệu composite một chiều BC/CN.

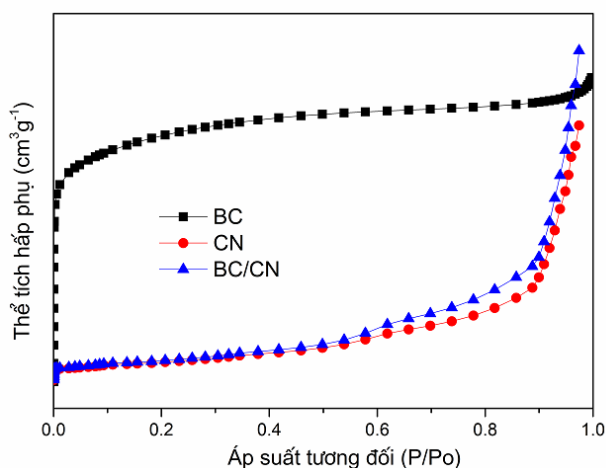
Đường cong hấp phụ-giải hấp phụ N<sub>2</sub> và phân bố kích thước mao quản của vật liệu CN, BC và BC/CN được thể hiện trên hình 4.

Kết quả cho thấy, đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N<sub>2</sub> ở 77K của vật liệu composite BC/CN trong vùng áp suất tương đối  $0,4 < P/P_0 < 0,99$  không trùng khít mà có dạng trễ thuộc loại IV (theo phân loại của

IUPAC) đặc trưng cho hệ vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình. Diện tích bề mặt riêng của mẫu composite BC/CN đạt 66,2 m<sup>2</sup>/g cao hơn so với vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (34 m<sup>2</sup>/g), nhưng lại thấp hơn nhiều so với BC (802 m<sup>2</sup>/g). Đường kính mao quản của vật liệu composite tập trung trong khoảng từ 3 – 5 nm.



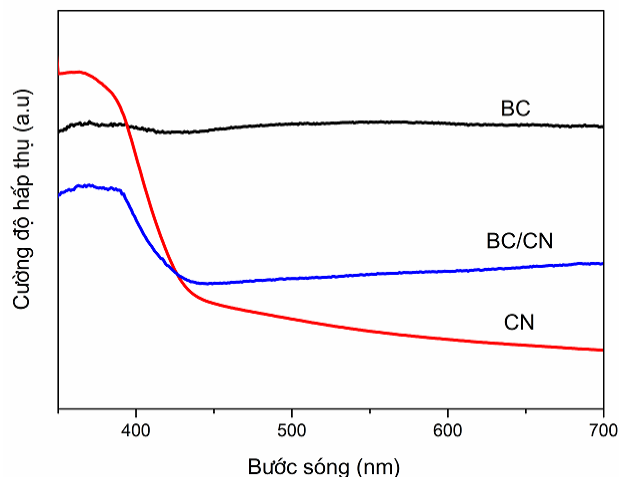
Hình 3: Ảnh TEM của vật liệu CN (a), BC (b) và BC/CN (c)



Hình 4: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ và đường phân bố mao quản của các vật liệu CN, BC và BC/CN

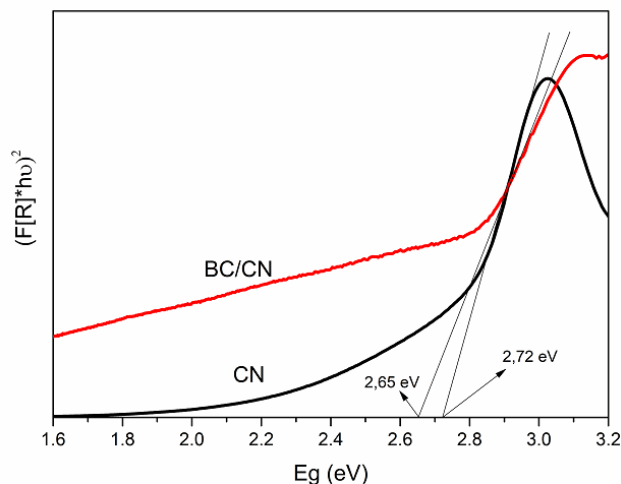
Phổ UV-Vis của vật liệu BC, CN và BC/CN được thể hiện trên hình 5. Kết quả cho thấy vật liệu BC hấp thụ ánh sáng cả trong vùng tử ngoại và khả kiến, gần như

không có năng lượng vùng cấm, điều này cho phép dự đoán rằng vật liệu này gần như không có khả năng quang xúc tác [23]. Trong khi đó mẫu CN và BC/CN đều hấp thụ trong vùng tử ngoại và kéo dài sang nhìn thấy [15]. So với mẫu CN, mẫu BC/CN cường độ hấp thụ tăng hơn so với mẫu CN ở trong vùng khả kiến. Điều này có thể sự có mặt của carbon trong composite.



Hình 5: Phổ UV-Vis DRS của các mẫu BC, CN và BC/CN

Giá trị năng lượng vùng cấm  $E_g$  được xác định theo hàm Kubelka-Munk [24, 25] cho thấy mẫu composite BC/CN có  $E_g = 2,65$  eV nhỏ hơn so với mẫu đơn chất CN ( $E_g = 2,72$  eV) được thể hiện trên hình 6.

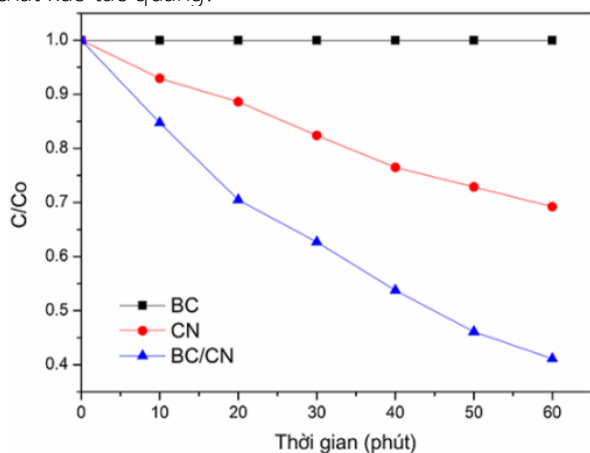


Hình 6: Giá trị mức năng lượng  $E_g$  tính theo phương trình Kubelka-Munk

### Tính chất xúc tác quang của vật liệu

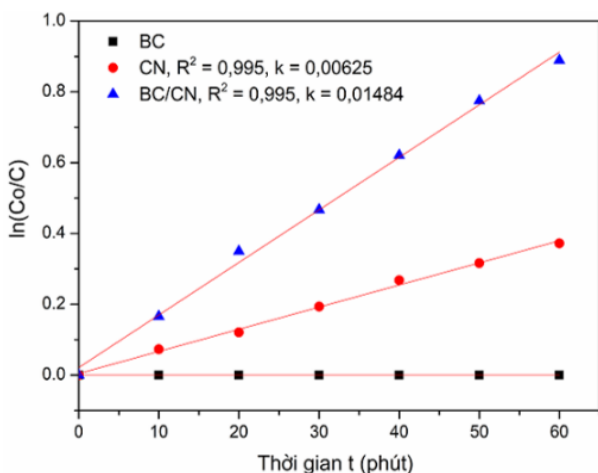
Các mẫu vật liệu CN và composite BC/CN được khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB dưới vùng ánh sáng khả kiến. Trước khi đánh giá hoạt tính xúc

tác, các mẫu vật liệu được hấp phụ trong bóng tối với thời gian là 1 giờ để đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ. Hình 7 cho thấy mẫu BC/CN thể hiện hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB cao hơn so với đơn chất g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sau 1 giờ chiếu sáng. Cụ thể, hiệu quả quang xúc tác của các mẫu CN và BC/CN tương ứng bằng 31% và 58%, trong lúc đó BC gần như không có tính chất xúc tác quang.



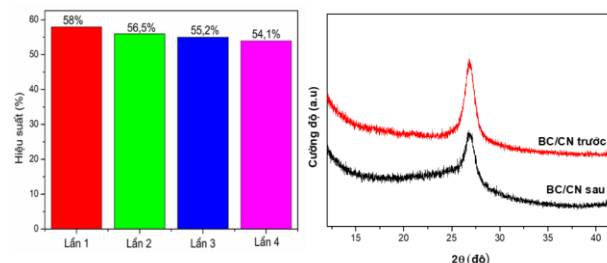
Hình 7: Sự phân hủy RhB của các mẫu vật liệu dưới vùng ánh sáng khả kiến. Điều kiện: C<sub>RhB</sub> = 10 mg/L, khối lượng xúc tác = 0,05g, 100 mL dung dịch RhB, đèn LED 30W

Hoạt tính quang xúc tác của composite được cải thiện có thể có hai lý do. Thứ nhất, carbon BC đóng vai trò như một chất tăng tính dẫn điện của vật liệu so với g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nguyên chất; thứ hai, BC làm tăng khả năng hấp thụ quang trong vùng ánh sáng khả kiến, điều mà được minh chứng bằng kết quả phổ UV-vis DRS. Quy luật động học xúc tác quang trên hai vật liệu đều tuân theo mô hình Langmuir-Hinshelwood (Hình 8). Theo đó, năng lực xúc tác quang của composite lớn hơn gấp 2,4 lần so với g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



Hình 8: Mô hình động học Langmuir-Hinshelwood của các mẫu vật liệu

Để xác định độ bền của xúc tác, mẫu composite được tái sinh sau 4 lần xúc tác. Kết quả Hình 9 chỉ ra rằng độ giảm hiệu suất xúc tác không đáng kể, khoảng 7%. Mặt khác cấu trúc cũng được duy trì được thể hiện qua giản đồ nhiễu xạ tia X sau 4 lần sử dụng.



Hình 9: Hiệu suất sau 4 lần xúc tác (bên trái) và giản đồ nhiễu xạ tia X trước và sau 4 lần xúc tác (bên phải).

### Kết luận

Vật liệu carbon hoạt tính được tổng hợp thành công bằng phương pháp nung trong môi trường khí trơ từ nguyên liệu sinh khối phế thải vỏ chuối. Trên cơ sở đó, vật liệu composite giữa carbon hoạt tính và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (BC/CN) được tổng hợp, trong đó sử dụng urea như một tiền chất cho g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Vật liệu BC/CN có cấu trúc sợi một chiều với diện tích bề mặt riêng đạt 66,2 m<sup>2</sup>/g và đường kính mao quản trung bình từ 3 – 5 nm. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu composite BC/CN (H = 58%) cao hơn nhiều so với vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đơn chất (H = 31%) cho quá trình phân hủy RhB sau 1 giờ phản ứng dưới vùng ánh sáng khả kiến. Sự cải thiện này được cho do sự có mặt của carbon (BC) làm tăng tính dẫn điện và khả năng hấp thụ quang trong vùng khả kiến. Đây có thể là một hướng nghiên cứu đầy hứa hẹn trong việc tận dụng được nguồn nguyên liệu phế thải làm vật liệu cho quá trình xử lý nước thải và giảm thiểu được vấn đề ô nhiễm môi trường.

### Lời cảm ơn

Các tác giả chân thành cảm ơn Bộ Giáo dục và Đào tạo đã hỗ trợ kinh phí để thực hiện nội dung bài báo thông qua đề tài mã số B2021-DQN-04.

### Tài liệu tham khảo

1. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. and Marotta, R., Catalysis Today 53 (1999) 51-59. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9)
2. G. Mamba, A.K. Mishra, Appl. Catal. B 198 (2016) 347-377. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.052>

<https://doi.org/10.51316/jca.2022.068>

3. D. Mohanta, A. Mahanta, S. R. Mishra, Sk. Jasimuddin, Md. Ahmaruzzaman, *Environ. Res.* 197 (2021) 111077. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111077>
4. P. Yang, H. Ou, Y. Fang, X. Wang, *Angew. Chem.* 129 (2017) 4050–4054. <https://doi.org/10.1002/anie.201700286>
5. S. Cao, J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* 27 (2015) 2150–2176. <https://doi.org/10.1002/adma.201500033>
6. Y. Deng, J. Liu, Y. Huang, M. Ma, K.Liu, X. Dou, Z. Wang, S. Qu, and Z. Wang, *Adv. Funct. Mater.* (2020) 2002353. <https://doi.org/10.1002/adfm.202002353>
7. I.Velo-Gala, J.J.López-Peñalver, M. Sánchez-Polo, J.Rivera-Utrilla, *Applied Catalysis B: Environmental* . 142-143 (2013) 694–704. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.06.003>
8. H. Xiao, W. Wang, G. Liu, Z. Chen, K. L, J. Zhu, *Appl. Surf. Sci.* 358 (2015) 313–318. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.213>
9. A. Chafidz1, W. Astuti, D. Hartanto, Aulia S. Mutia, P. R. Sari, *MATEC Web of Conferences* 154 (2018) 01021. <https://10.1051/mateconf/201815401021>
10. E. S. Ngankam, L. Dai-Yang, B. Debina, A. Baçaoui, A. Yaacoubi, A. N. Rahman, *Materials Sciences and Applications* 11 (2020) 382–400. <https://10.4236/msa.2020.116026>
11. J. Zhang, H. Tong, W. Pei, W. Liu, F. Shi, Y. Li, Y. Huo, *Chemosphere* 270 (2021) 129424. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129424>
12. H. Zhang, J. Niu, Y. Guo, F. Cheng, *Fuel* (2021) 287. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119481>
13. T. Van Thuan, B.T.P. Quynh, T.D. Nguyen, V.T.T. Ho, L.G. Bach, *Surf. Interfaces* 6 (2017) 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2016.10.007>
14. Md. R. Islam, A. K. Chakraborty, M. A. Gafur, Md. A. Rahman, Md. H. Rahman, *Research on Chemical Intermediates* 45 (2019) 1753–1773. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3703-7>
15. X. Chen, Dong-Hau Kuo, D. Lu, *RSC Advances*, (2016) 1-31. <https://doi.org/10.1039/C6RA10357J>
16. S. Ahmadi, H. Ganjidoust, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 106010. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106010>
17. S.C. Yan, Z.S. Li, Z.G. Zou, *Langmuir* 25 (2009) 10397–10401. <https://doi.org/10.1021/la900923z>
18. P. Martín-Ramos, J. Martín-Gil, R.C. Dante, F. Vaquero, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 7273–7281. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.063>
19. Q.J. Xiang, J.G. Yu, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 7355–7363. <https://doi.org/10.1021/jp200953k>
20. Y.L. Chen, J.H. Li, Z.H. Hong, B. Shen, B.Z. Lin, B.F. Gao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 8106–8113. <https://doi.org/10.1039/C3CP55191A>
21. S.M. Lyth, Y. Nabae, S. Moriya, S. Kuroki, M. Kakimoto, J. Ozaki, S. Miyata, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 20148–20151. <https://doi.org/10.1021/jp907928j>
22. H. Wang, X. Zhang, J. Xie, J. Zhang, P. Ma, B. Pan and Y. Xie, *Nanoscale* 7 (2015) 5152–5156. <https://doi.org/10.1039/C4NR07645A>
23. K. Sathish- Kumar, G. Vázquez-Huerta, A. Rodríguez-Castellanos, H. M. Poggi-Varaldo, O. Solorza-Feria, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 5484–5494. <http://www.electrochemsci.org/list12.htm#issue7>
24. Thillai Sivakumar Natarajan, Kalithasan Natarajan, Hari C. Bajaj, Rajesh J. Tayade, *J Nanopart Res.* 15 (2013) 1–18. <https://10.1007/s11051-013-1669-3>
25. X. Zhou, J. Lu, J. Jiang, X. Li, M. Lu, G. Yuan, Z. Wang, M. Zheng and H. J. Seo, *Nanoscale Research Letters.* 9 (2014) 1–7. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-34>
26. D. Saha, M. M. Desipio, T. J. Hoinkis, E. J. Smeltz, R. Thorpe, D. K. Hensley, S. G. Fischer-Drowos, J. Chen, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018) 4927 - 4936. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.030>
27. Y. Cui, Z. Ding, P. Liu, M. Antonietti, X. Fu, X. Wang, *Phys Chem Chem Phys.* 14 (2012) 1455–1462. <https://doi.org/10.1039/C41CP22820J>