



Nghiên cứu đặc trưng cấu trúc và hoạt tính quang xúc tác phân hủy Rhodamine B trên vật liệu composite C/g-C₃N₄

Study structure characteristics and the photocatalytic degradation of Rhodamine B on C/g-C₃N₄ composites

Phan Thị Thùy Trang*, Kim Thị Thu Hòa, Nguyễn Thị Thanh Bình, Nguyễn Tấn Lâm, Hoàng Đức An, Lê Duy Thanh, Trương Công Đức, Võ Viễn, Nguyễn Thị Lan*

Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn

*Email: nguyenthilan@qnu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 10/3/2023

Accepted: 28/4/2023

Published: 30/12/2023

Keywords:

Carbon nitride, sinh khối, xúc tác quang, rhodamine B

ABSTRACT

C/g-C₃N₄ composites were successfully synthesized by calcination method from precursors g-C₃N₄ (CN) with carbon from orange peel (OC). The products were characterized by physicochemical methods such as XRD, IR, SEM, BET, UV-Vis. The photocatalytic activity of the material was evaluated through the degradation of RhB in the visible light. Experimental results show that the OC/CN-150 composite exhibits the optimal catalytic activity of 90% after 1 hour of illumination. This study highlights the role of carbon synthesized from biomass sources. Besides, it can be combined with other materials to create composites to apply for photocatalysis to solve environmental problems.

Giới thiệu chung

Gia tăng dân số, cải thiện mức sống và sự gia tăng ô nhiễm tài nguyên thiên nhiên là những đóng góp chính cho các vấn đề về môi trường. Từ bức tranh của môi trường, quá trình oxy hóa tiên tiến (AOPs) là một trong những con đường bền vững nhất để loại bỏ các chất ô nhiễm có trong nước thải và khí thải [1]. Trong số này, lĩnh vực xúc tác quang dị thể nổi bật là lĩnh vực mà công nghệ đã có bước phát triển quan trọng nhất trong bốn thập kỷ qua, do tính linh hoạt và chi phí thấp [2].

Quá trình xúc tác quang dị thể đã được xem là hứa hẹn đặc biệt cho việc loại bỏ một số chất ô nhiễm khó phân hủy mà không thể được loại bỏ bằng phương pháp xử lý nước thải thông thường [3]. Một số chất xúc tác quang bán dẫn đã được nghiên cứu rộng rãi trong

những thập kỷ qua như TiO₂ và ZnO [4], [5]. Dựa trên khoảng cách năng lượng vùng cấm thì các hợp chất TiO₂ và ZnO chỉ thể hiện hoạt tính quang xúc tác trong vùng ánh sáng cực tím ($\lambda < 400$ nm), chỉ chiếm 4% năng lượng ánh sáng mặt trời. Mặt khác, phạm vi nhìn thấy chiếm khoảng 42% bức xạ mặt trời, điều này khuyến khích sự phát triển của các chất xúc tác quang hoạt động dưới ánh sáng nhìn thấy, chẳng hạn như carbon nitride (C₃N₄).

Vật liệu này gần đây đã được chú ý đến do khoảng cách năng lượng vùng cấm điều chỉnh dễ dàng, trở về mặt hóa học và sự ổn định. Mặc dù có một số thù hình của carbon nitrua, nitrua carbon graphit (g-C₃N₄) đã được chứng minh là ổn định nhất trong điều kiện môi trường xung quanh [6], [7]. Khả năng phản ứng của chất bán dẫn polymer này, chủ yếu bao gồm carbon và nitơ [8] có thể được điều chỉnh mà không có thay

đổi lớn về thành phần. Vì vậy, chất bán dẫn polymer này đã ứng dụng trong chuyển đổi năng lượng [9] lưu trữ hydro và carbon dioxide [10] cảm biến khí [11] pin mặt trời [12] tách nước [13]. Tuy nhiên, mặc dù có khoảng cách vùng cấm vừa phải (~2,7 eV), polymer này có xu hướng thể hiện tốc độ tái hợp giữa các cặp electron-lỗ trống cao, do đó làm hạn chế các ứng dụng thực tế. Để khắc phục những hạn chế này và nâng cao tính chất quang xúc tác của vật liệu g-C₃N₄, một số chiến lược đã được nghiên cứu, chẳng hạn như thiết kế vật liệu tổng hợp dị thể [14] hoặc biến tính g-C₃N₄ với các vật liệu khác [15]. Trong số đó, việc xây dựng vật liệu carbon với g-C₃N₄ tạo composite ứng dụng vào lĩnh vực quang xúc tác đã thu hút nhiều sự chú ý nhờ độ dẫn điện tốt đã cải thiện một cách đáng kể quá trình phân tách các vùng quang sinh, chi phí thấp và mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu carbon. Chẳng hạn như, Dou và cộng sự [16] đã tổng hợp vật liệu C/g-C₃N₄ với carbon đi từ nguồn cellulose bằng phương pháp lắng đọng pha hơi. Hiệu quả quang xúc tác của vật liệu composite được tăng lên đáng kể trong quá trình phân hủy methylene blue. Huang và cộng sự [17] đã tổng hợp vật liệu các tấm nano C/g-C₃N₄ với carbon đi từ nguồn glucose bằng phương pháp khuếch tán nhiệt và tách lớp. Vật liệu composite cũng thể hiện hiệu quả quang xúc tác phân hủy methylene blue cao hơn nhiều so với đơn chất.

Vỏ cam 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 cam phần lớn bao gồm cellulose, pectin (galacturonic acid), sắc tố hemicellulose, lignin, diệp lục và các hợp chất khác có khối lượng phân tử thấp, kể cả limonene. Các thành phần chiếm ưu thế trong số các phần này tương ứng là pectin, cellulose, hemicellulose, lipid, một số hợp chất nitơ và hàm lượng tro gần như 3%. Các chất pectic chủ yếu là loại của polysaccharide được xác định cho thành tế bào của bã cam [18]. Những vỏ cam 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 cam 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 [19].

Trong nghiên cứu này, composite OC/CN được điều chế bằng phương pháp nung đi từ tiền chất g-C₃N₄ và carbon. Với khả năng hấp phụ mạnh của carbon, composite này có khả năng làm thúc đẩy các phản ứng phân hủy chất màu làm cải thiện đáng kể hiệu quả quang xúc tác của vật liệu khi kết hợp với g-C₃N₄.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu và hóa chất

Vỏ cam (Vân Canh, Bình Định), hóa chất được sử dụng có xuất xứ từ hãng Merck bao gồm urea (99%), KOH (≥99%), C₂H₅OH (99%), H₂O₂ (99%), rhodamine B (99%) và HCl (99%) có xuất xứ từ hãng Sigma Aldrich.

Tổng hợp vật liệu carbon hoạt tính từ vỏ cam

Vỏ cam 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 từ vỏ cam, ký hiệu là OC.

Tổng hợp vật liệu OC/CN

Lượng OC cùng với khối lượng urea theo tỉ lệ (1:100; 1:150; 1:200) được phân tán vào dung dịch nước và cồn, khuấy liên tục ở nhiệt độ 60 °C. Sản phẩm được nghiền và nung trong khí Argon ở nhiệt độ 550 °C trong 1h. Chất rắn được lọc, rửa và sấy trong 12h ở 80 °C thu được sản phẩm là composite OC/CN, ký hiệu là OC/CN-a (a = 100, 150, 200). Để so sánh, mẫu vật liệu g-C₃N₄ cũng được tổng hợp tương tự như điều kiện trên nhưng không có sự có mặt của carbon (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 λ (CuKα) = 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 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. Ảnh SEM của vật liệu được đo trên máy Jeol 5410.

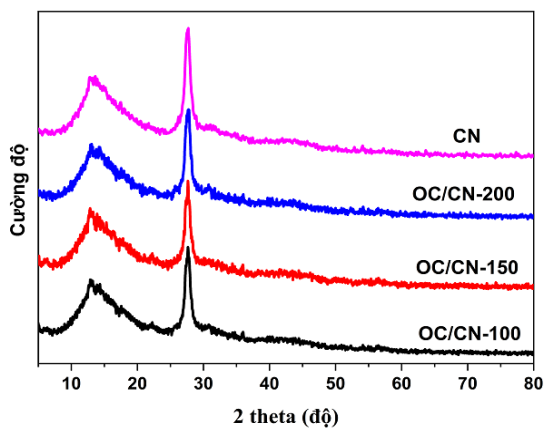
Khảo sát hoạt tính quang xúc tác

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, 150 μL dung dịch H_2O_2 nồng độ $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ được thêm vào và tiến hành quá trình quang xúc tác dưới ánh sáng 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

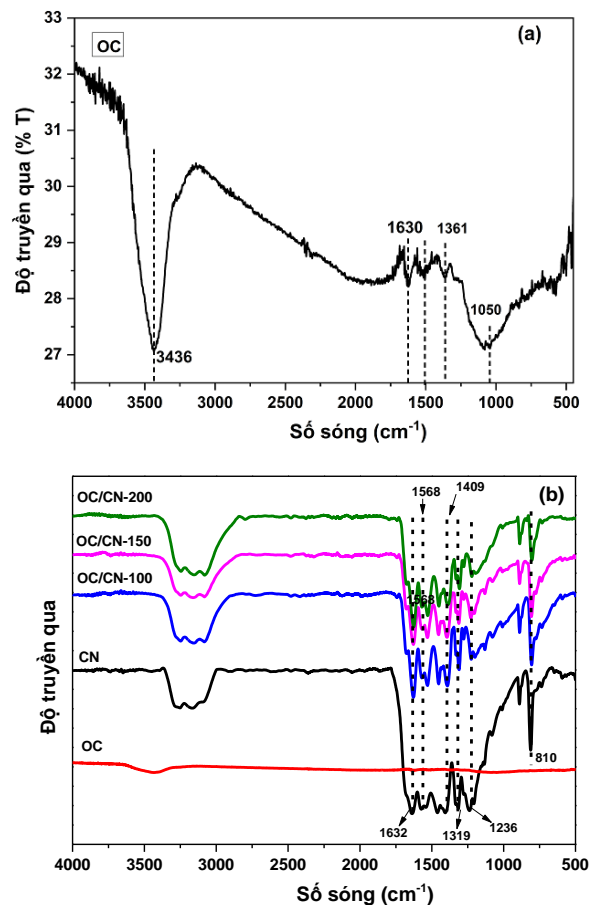
Kết quả đặc trưng về cấu trúc tinh thể của vật liệu OC, CN và OC/CN-a được khảo sát bằng phổ nhiễu xạ tia X và kết quả thu được được thể hiện trên Hình 1.



Hình 1: Giản đồ XRD của các vật liệu OC, CN và composit OC/CN-a (a = 100,150, 200)

Kết quả ở Hình 1 cho thấy, các mẫu CN, OC/CN-a hiển thị các đỉnh XRD giống nhau tại mặt (100) và (002), với đỉnh điển hình ở mặt (100) và (002) xếp xen kẽ đối với CN lần lượt xuất hiện ở $13,2^\circ$ và $27,6^\circ$ [20], điều này cho thấy cấu trúc vật liệu không bị thay đổi so với khi chưa tạo composite. Mẫu CN có đỉnh nhiễu xạ mạnh ở $2\theta = 27,6^\circ$ là do cấu trúc lớp của CN với sự xếp chồng xen kẽ của các đơn vị thơm liên hợp tương tự cấu trúc của graphite [21]. Với mẫu OC/CN-a chỉ quan sát được pic của CN nhưng cường độ thấp hơn so với pic tương ứng của CN. Điều này là do có sự xen phủ các lớp carbon giữa các tinh thể CN bởi sự hình thành composite và carbon không ảnh hưởng đến sự hình thành của CN [22].

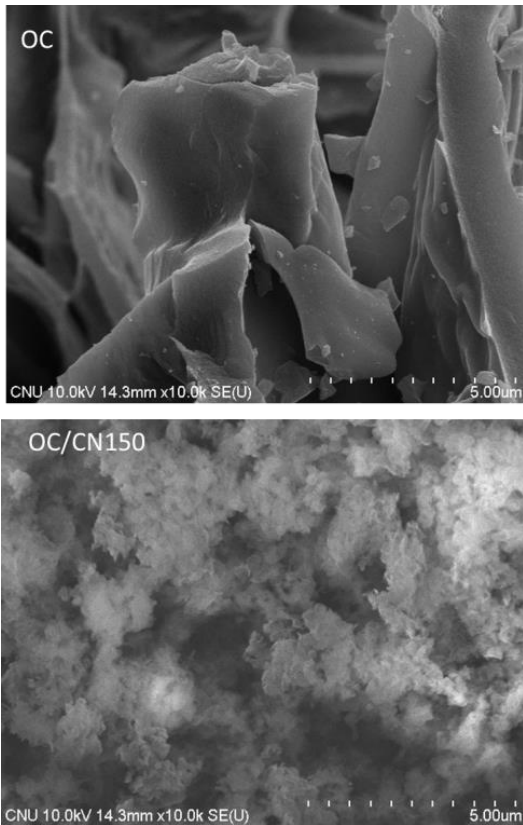
Hình 2 cho thấy phổ FTIR của carbon nano và các mẫu composite. Kết quả từ hình 2a bên của mẫu carbon cho thấy, pic ở 3436 cm^{-1} là dao động của nhóm O-H liên quan đến liên kết hydro, phenolic hydroxyl và những dao động hóa trị của liên kết N-H [23], [24] pic tại 1630 cm^{-1} được cho là dao động hóa trị của liên kết C=C của vòng thơm. Pic ở số sóng 1050 cm^{-1} được quy cho sự có mặt của ancol hoặc phenol. Các pic giữa số sóng 1600 cm^{-1} và 1500 cm^{-1} liên quan đến cấu trúc vòng thơm, các pic gần số sóng 1400 cm^{-1} chứng tỏ sự hiện diện của các liên kết carbon béo [25]. Đối với phổ IR của các mẫu CN và các composite, kết quả ở hình 2b cho thấy đỉnh của carbon graphit nitrua CN ở 810 cm^{-1} có thể là các đơn vị triazine, và các đỉnh tại 1568 và 1630 cm^{-1} có thể liên quan đến dao động hóa trị của liên kết C = N và C=C của vòng thơm [25], [26]. Ngoài ra các đỉnh tại $1241, 1319$ và 1409 cm^{-1} có thể được quy cho dao động hóa trị liên kết C-N của vòng thơm. Đỉnh tương đối rộng ở 3100 cm^{-1} có thể liên quan đến các phân tử H_2O bị hấp phụ và các nhóm NH_2 hoặc NH cuối cùng tại các vị trí khuyết của vòng thơm [27], [28].



Hình 2: Phổ IR của mẫu OC (a) và các mẫu OC, CN và composite OC/CN-a (b)

<https://doi.org/10.62239/jca.2023.064>

Hình 3 cho thấy ảnh SEM của vật liệu carbon từ vỏ cam và composite OC/CN. Như được hiển thị trong Hình 3 cho thấy vật liệu carbon có bề mặt nhẵn và hình dạng khác nhau. Trên bề mặt có nhiều vết nứt với các hạt có hình thái bề mặt không đồng đều. Điều này cho thấy khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm của vật liệu carbon tốt hơn. Với vật liệu composite OC/CN-150 thể hiện cấu trúc với các lớp xếp chồng lên nhau khi kết hợp với vật liệu CN.

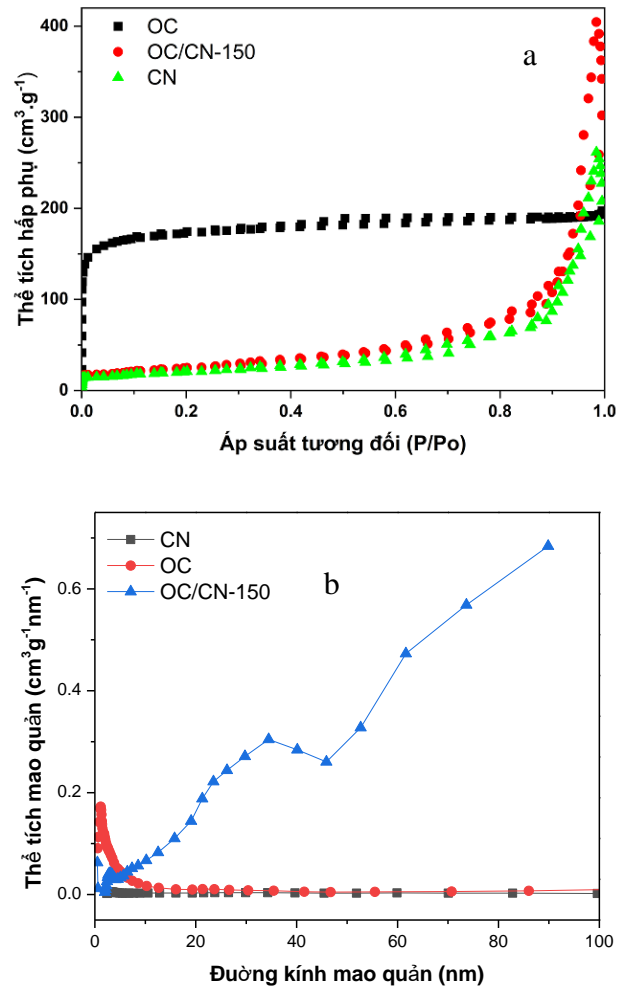


Hình 3: Ảnh SEM của vật liệu OC và OC/CN-150

Đường cong hấp phụ–giải hấp phụ N₂ và phân bố kích thước mao quản của vật liệu CN, OC và OC/CN-150 được thể hiện trên Hình 4.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ–giải hấp phụ N₂ và sự phân bố kích thước lỗ xốp của các chất xúc tác quang OC, CN và OC/CN-150 đã được phân tích bằng cách sử dụng phân tích Brunauer Emmett Teller và được thể hiện trong Hình 4. Kết quả cho thấy mẫu CN và composite OC/CN-150 thuộc đường cong loại III với vòng trễ quan sát trên hai mẫu [29]. Đường đẳng nhiệt hấp phụ–giải hấp nitơ của vật liệu carbon thuộc loại hỗn hợp (tức là đẳng nhiệt I và IV) trong phân loại IUPAC [30]. Đường đẳng nhiệt loại I có liên quan đến cấu trúc vi xốp và đường đẳng nhiệt loại IV biểu thị hỗn hợp vật liệu vi xốp và xốp. Phần đầu của đường đẳng nhiệt thuộc loại I với sự hấp phụ đáng kể ở áp

suất tương đối thấp, tương ứng với sự hấp phụ trong các lỗ xốp nhỏ. Ở áp suất tương đối trung bình và cao, các đường đẳng nhiệt thuộc loại IV với vòng trễ loại H4 liên quan đến sự hấp phụ đơn lớp–đa lớp, sau đó là sự ngưng tụ mao dẫn trong các lỗ xốp giống khe hẹp [31] [32]. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu vật liệu OC, CN và OC/CN-150 lần lượt là 628; 61 và 74 m².g⁻¹.

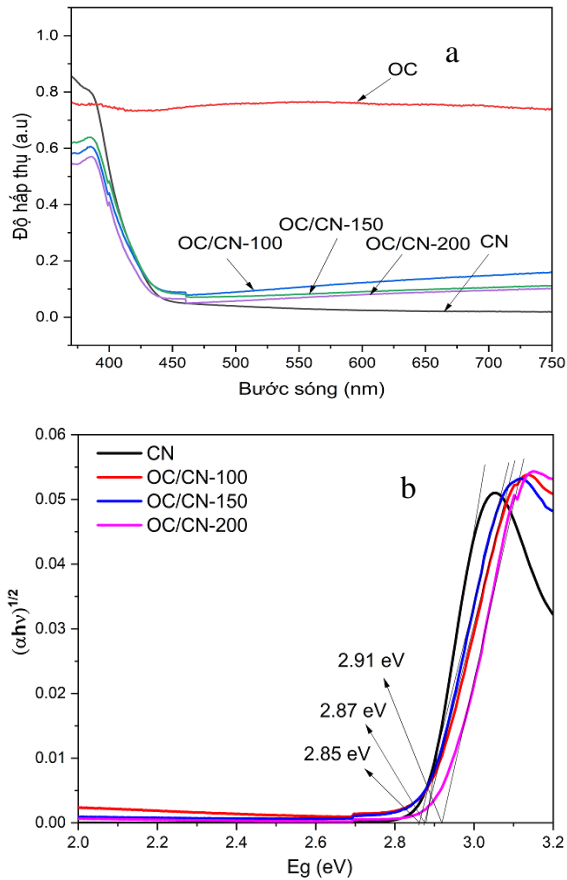


Hình 4: Đường đẳng nhiệt hấp phụ–giải hấp phụ (a) và đường phân bố mao quản (b) của các vật liệu OC, CN và OC/CN-150

Để xác định tính chất hấp thụ quang của CN đơn chất và vật liệu composite OC/CN-150, quang phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis đã được thực hiện.

Như kết quả được thể hiện trên Hình 5 cho thấy bờ hấp thụ của các mẫu đều ở khoảng 440 nm, phù hợp với vùng năng lượng hấp thụ của CN đơn chất. Khi so sánh phổ hấp thụ của CN đơn chất với các composite OC/CN-a cho thấy OC/CN-a có nền hấp thụ rộng trong vùng ánh sáng khả kiến gần 800 nm do sự có mặt của carbon trong hợp chất với CN như nhận định của Li và cộng sự [33]. Từ kết quả đo UV-Vis DRS, dựa vào hướng dẫn cách tính năng lượng vùng cấm và

hàm Kubelka-Munk [34], năng lượng vùng cấm của các mẫu đã được xác định. Kết quả được thể hiện trên bảng 1.



Hình 5: Phổ UV-Vis DRS (a) và năng lượng vùng cấm được xác định bằng hàm Kubelka-Munk (b) của các mẫu OC, CN và OC/CN-a (a = 100,150,200)

Bảng 1: Giá trị E_g của các mẫu vật liệu CN và OC/CN-a (a = 100, 150 và 200)

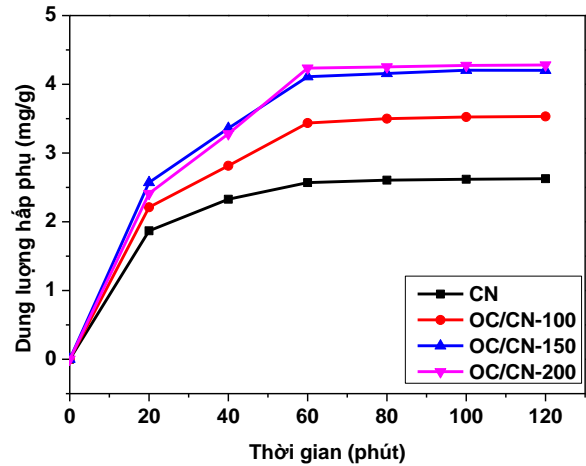
Mẫu vật liệu	CN	OC/CN-100	OC/CN-150	OC/CN-200
E_g (eV)	2,87	2,87	2,85	2,91

Kết quả ở bảng 1 cho thấy năng lượng vùng cấm của các vật liệu composite thay đổi không đáng kể. Với mẫu composite OC/CN-150 có thay đổi thấp hơn một chút so với CN đơn chất. Điều này cũng thể hiện một phần rằng vật liệu này giúp giảm tốc độ tái tổ hợp giữa electron – lỗ trống quang sinh làm cải thiện hiệu quả quang xúc tác của vật liệu so với các mẫu còn lại.

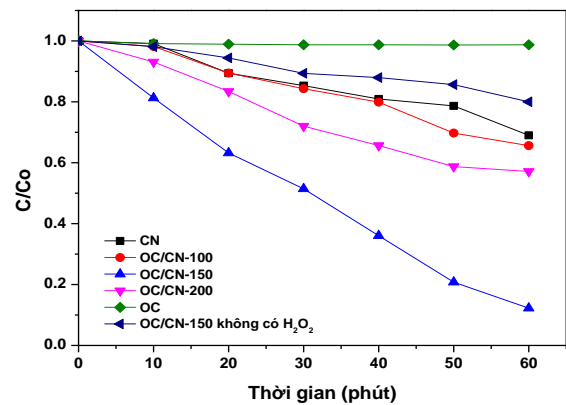
Tính chất xúc tác quang của vật liệu

Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ vào thời gian để xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ các các vật liệu được trình bày trên Hình 6.

Từ Hình 6 có thể thấy cả 4 mẫu vật liệu dung lượng hấp phụ tăng trong 1 giờ đầu. Sau 1 giờ, giá trị này gần như không thay đổi. Như vậy có thể coi thời gian đạt cân bằng hấp phụ của các mẫu vật liệu tại thời điểm là 1 giờ. Do đó, chúng tôi đã chọn nồng độ của dung dịch RhB tại thời điểm 1 giờ chạy trong bóng tối là C_0 để khảo sát hoạt tính xúc tác đối với các mẫu vật liệu này.



Hình 6: Đồ thị biểu diễn sự thay đổi dung lượng hấp phụ của các mẫu vật liệu CN và composites OC/CN-a Sau thời gian hấp phụ trong bóng tối là 60 phút, kết quả quang xúc tác được thể hiện trên Hình 7.

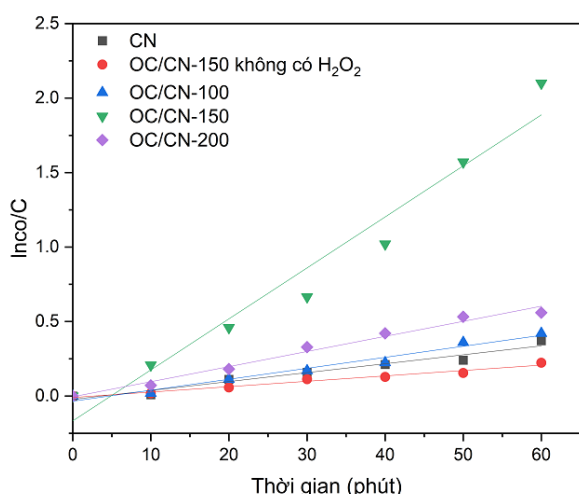


Hình 7: Sự thay đổi tỉ lệ C/C_0 theo thời gian chiếu xạ. Điều kiện: $C_{RhB} = 10$ mg/L, khối lượng xúc tác = 0,05g, 100 mL dung dịch RhB, 150 μ L dung dịch H_2O_2 , đèn LED 30W

Kết quả cho thấy các mẫu composite OC/CN-a có hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB cao hơn so với CN khi có mặt của dung dịch H_2O_2 và mẫu OC/CN-150 khi không có mặt của dung dịch H_2O_2 sau 1 giờ chiếu sáng và mẫu composite có tỉ lệ OC/CN-150 cho hiệu suất quang xúc tác cao nhất đạt 90%, mẫu OC gần như không có tính chất xúc tác quang. Điều này được

giải thích do hoạt tính quang xúc tác của composite được cải thiện có thể là do: (i) carbon OC đóng vai trò như một chất tăng tính dẫn điện của vật liệu so với CN nguyên chất; thứ hai, (ii) OC 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, (iii) với sự có mặt của carbon nitride và H₂O₂ có thể được quy cho các hiệu ứng kết hợp của quang phân ly của H₂O₂ với sự có mặt của ánh sáng và trên bề mặt của chất xúc tác quang và sự sinh ra các gốc hydroxyl (OH[•]) có hoạt tính cao trong hỗn hợp chất phản ứng [35].

Bên cạnh đó, để so sánh tốc độ phản ứng phân hủy RhB trên các vật liệu, mô hình động học Langmuir-Hinshelwood cũng được sử dụng [36].



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

Kết quả được trình bày ở hình 8 cho thấy sự phù hợp của quá trình quang xúc tác của các mẫu đối với mô hình đã áp dụng. Hằng số tốc độ phản ứng tương ứng với quá trình xúc tác của từng mẫu được thống kê ở bảng 2.

Bảng 2: Dữ liệu của các mẫu từ mô hình động học Langmuir-Hinshelwood

Mẫu vật liệu	k_{app} (phút ⁻¹)	Hệ số hồi quy R ²
CN	0,006	0,95
OC/CN không có H ₂ O ₂	0,004	0,97
OC/CN-100	0,007	0,96
OC/CN-150	0,034	0,95
OC/CN-200	0,010	0,97

Kết quả cho thấy phản ứng quang phân hủy RhB trên mẫu OC/CN-150 có hằng số tốc độ cao nhất ($k_{app} = 0,034$) chứng tỏ quá trình diễn ra nhanh hơn nhiều so với các mẫu composite còn lại cũng như mẫu đơn chất CN.

Ngoài ra, với mẫu composite OC/CN-150 có năng lượng vùng cấm thấp hơn so với các mẫu composite khác nên làm giảm tốc độ tái tổ hợp electron-lỗ trống quang sinh. Điều đó càng khẳng định rằng OC đóng một vai trò rất quan trọng trong việc cải thiện được hiệu quả quang xúc tác của vật liệu CN.

Kết luận

Vật liệu OC/CN-a được tổng hợp thành công bằng phương pháp nung với sự kết hợp từ tiền chất CN và OC được điều chế vô cam. Với sự kết hợp này làm cải thiện một cách đáng kể hiệu quả quang xúc tác của vật liệu, cụ thể là composite OC/CN-150 đạt 90% sau 1 giờ chiếu sáng trong quá trình phân hủy RhB dưới vùng ánh sáng khả kiến. Quá trình tổng hợp vật liệu đơn giản, hoạt tính quang xúc tác tốt và có tính ổn định hóa học cao cho phép chất xúc tác OC/CN-150 trở thành chất xúc tác quang đầy hứa hẹn và hiệu quả để loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ và tận dụng nguồn năng lượng ánh sáng mặt trời tự nhiên. Bên cạnh đó, vật liệu này cũng tận dụng được nguồn nguyên liệu sinh khối phế thải và góp phần vào vấn đề bảo vệ môi trường một cách có hiệu quả.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được Bộ Giáo dục và Đào tạo Việt Nam tài trợ theo đề tài khoa học công nghệ với mã số B2023-DQN-02.

Tài liệu tham khảo

1. M. Pelaez et al., Applied Catalysis B: Environmental, 125 (2012) 331-349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
2. A. Ibhaddon and P. Fitzpatrick, Catalysts 3 (2013) 189-218. <https://doi.org/10.3390/catal3010189>
3. J. He, H. Sun, S. Indrawirawan, X. Duan, M. O. Tade, and S. Wang, Journal of colloid and interface science, 456 (2015), 15-21. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.06.003>
4. A. Phuruangrat, O. Yayapao, T. Thongtem, and S. Thongtem, Journal of Nanomaterials, (2014). <https://doi.org/10.1155/2014/367529>
<https://doi.org/10.62239/jca.2023.064>

5. Q. Luo, L. Bao, D. Wang, X. Li, and J. An, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (49) (2012), 25806-25815.
<https://doi.org/10.1021/jp308150j>
6. A. Thomas et al., *Journal of Materials Chemistry*, 18(41) (2008), 4893-4908
<https://doi.org/10.1039/B800274F>
7. W. Liu, M. Wang, C. Xu, S. Chen, and X. Fu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 368 (2013), 9-15.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.11.007>
8. Y. Wang, Y. Di, M. Antonietti, H. Li, X. Chen, and X. Wang, *Chemistry of Materials*, 22(18) (2010), 5119-5121.
<https://doi.org/10.1021/cm1019102>
9. A. Vinu, *Advanced Functional Materials*, 18(5) (2008), 816-827.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200700783>
10. M. Sierra, E. Borges, P. Esparza, J. Méndez-Ramos, J. Martín-Gil, and P. Martín-Ramos, *Science and Technology of advanced MaTerialS*, 17(1) (2016), 659-668.
<https://doi.org/10.1080/14686996.2016.1235962>
11. S. P. Lee, *Sensors* 8(3) (2008), 1508-1518.
<https://doi.org/10.3390/s8031508>
12. S. Hu et al., *Applied surface science*, 311 (2014), 164-171.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.036>
13. X. Chen, P. Tan, B. Zhou, H. Dong, J. Pan, and X. Xiong, *Journal of Alloys and Compounds*, 647 (2015), 456-462.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.056>
14. M. Yang et al., *Ceramics International*, 40(8) (2014), 11963-11969.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.033>
15. M. Shalom, S. Inal, C. Fettkenhauer, D. Neher, and M. Antonietti, *Journal of the American Chemical Society*, 135(19) (2013), 7118-7121.
<https://doi.org/10.1021/ja402521s>
16. T. Dou, L. Zang, Y. Zhang, Z. Sun, L. Sun, and C. Wang, *Materials letters*, 244 (2019), 151-154.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.066>
17. R.-L. Huang et al., *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(13) (2018), p. 135501.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aab05d>
18. S. Dey, S. Basha, G. Babu, and T. Nagendra, *Cleaner Materials*, 1 (2021), p. 100001.
<https://doi.org/10.1016/j.clema.2021.100001>
19. L. D.-Y. Eric Sakué Ngankam, Baissassou Debina, Abdellaziz Baçaoui, Abdelrani Yaacoubi, Abdoul Ntieche Rahman, *Materials Sciences and Applications*, 11 (2020), 382-400.
<https://doi.org/10.4236/msa.2020.116026>
20. Y. Jiang et al., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(18) (2020), 10116-10122.
<https://doi.org/10.1039/C9CP07002H>
21. A. K. C. Md. Rashidul Islam, M. A. Gafur, Md. Aminur Rahman, Md. Hamidur Rahman, *Research on Chemical Intermediates*, 45(4) (2018), p. 1753-1773.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11164-018-3703-7>
22. D.-H. K. Xiaoyun Chen, Dongfang Lu, *RSC Advances*, 71 (2016) 1-31.
<https://doi.org/10.1039/C6RA10357J>
23. M. A. Hossain and S. Islam, *Am. J. Nanosci. Nanotechnol*, 1(2) (2013), p. 52.
<https://doi.org/10.11648/j.nano.20130102.12>
24. Liu, X. Liu, W. Dong, L. Zhang, Q. Kong, and W. Wang, *Scientific reports*, 7(1) (2017), p. 12437.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-12805-6>
25. V. M. Ospina Guarín, R. Buitrago Sierra, and D. P. López López, 35 (2015), pp 49-55.
<https://doi.org/10.15446/ing.investig.v35n2.49838>
26. B. Fahimirad, A. Asghari, and M. Rajabi, *Microchimica Acta*, 184 (2017), 3027-3035.
<https://doi.org/10.1007/s00604-017-2273-5>
27. J. Liu, T. Zhang, Z. Wang, G. Dawson, and W. Chen, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (38) (2011), 14398-14401.
<https://doi.org/10.1039/C1JM12620B>
28. G. Li, N. Yang, W. Wang, and W. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(33) (2009), 14829-14833, 2009.
<https://doi.org/10.1021/jp905559m>
29. Y. R. Girish, G. Alnagar, A. Hezam, M. B. Nayan, G. Nagaraju, and K. Byrappa, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 7(2) (2022), p. 100419.
<https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2022.100419>
30. K. S. Sing, *Pure and applied chemistry*, 57(4) (1985), 603-619, 1985.
<https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
31. Sych et al., *Applied surface science*, 261 (2012), 75-82.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.084>
32. A. Kumar and H. M. Jena, *Results in Physics*, 6 (2016), 651-658.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.09.012>
33. L. Yu, S. Liu, B. Yang, J. Wei, M. Lei, and X. Fan, *Materials Letters*, 141 (2015), 79-82.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.049>

34. X. Zhou et al., *Nanoscale Research Letters*, 9 (2014) 1-7.
<http://www.nanoscalereslett.com/content/9/1/34>
35. D. Saha et al., *Journal of environmental chemical engineering*, 6(4) (2018) 4927-4936.
36. L. Zhang, L. Sun, S. Liu, Y. Huang, K. Xu, and F. Ma, *Rsc Advances*, 6(65) (2016) 60318-60326.
<https://doi.org/10.1016/j.jcece.2018.07.030>
<https://doi.org/10.1039/C6RA10923C>