



Nghiên cứu chế tạo thanh nano porphyrin/g-C₃N₄ ứng dụng làm vật liệu xúc tác quang xử lý Cr⁶⁺ trong nước

Research on the fabrication of nanorod-structured porphyrin/g-C₃N₄ as photocatalyst materials for the removal of Cr⁶⁺ ions in an aqueous solution

Nguyễn Thị Giang^{1*}, Bùi Thị Hoa¹, Nguyễn Thanh Tùng¹

¹*Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

*Email: giangnt@ims.vast.ac.vn

ARTICLE INFO	Tóm tắt
Received: 15/10/2023	
Accepted: 30/11/2023	
Published: 30/6/2024	
<i>Keywords:</i> Photocatalyst, g-C ₃ N ₄ /porphyrin, self-assembly, dye treatment	<p>Due to their potential to expand the photon energy harvesting zones and improve charge separation, two semiconductors together have been shown to be a promising technique to increase the photocatalytic activity of photocatalysts. Through the use of monomeric porphyrin molecules and g-C₃N₄ nanomaterials, self-assembly of the hybrid g-C₃N₄@porphyrin nanorod materials under CTAB surfactant-assisted conditions was demonstrated in this study. SEM, EDS, FTIR, and UV-vis were used to characterize the generated hybrid material. Under simulated sunlight irradiation, the hybrid material's photocatalytic behaviour was examined for the photoreduction of Cr⁶⁺ ions. After 100 minutes of reaction time under the simulated solar spectrum, the results showed that the hybrid material demonstrated high photocatalytic performance against, with clearance percentage of almost 100%. The prepared photocatalyst was also highly stable with the reduction of Cr⁶⁺ removal efficiency of less than 10% after 4 cycles of photocatalytic testing.</p>

1. Giới thiệu chung

Khi nền kinh tế và công nghiệp toàn cầu tiếp tục mở rộng, bảo vệ môi trường và phát triển bền vững ngày càng trở thành mối quan tâm cấp bách, đặc biệt ở các nước đang phát triển như Việt Nam. Trong đó, vấn đề ô nhiễm nguồn nước luôn được các nhà khoa học quan tâm bởi tầm quan trọng của nước và các động thực vật thủy sinh với trái đất. Các ion kim loại nặng có thời gian tồn tại trong nước vô thời hạn và thường rất khó để phân hủy sinh học. Chúng tích tụ trong sinh vật và chuỗi thức ăn tăng lên tới mức độ độc hại. Chúng ta đang

sống trong thời kì xã hội công nghiệp hoá cao, cũng đồng nghĩa với một môi trường có vô số ion kim loại độc hại đang tiềm tàng. Nguồn kim loại nặng chính là kết quả của việc xả thải không đúng quy cách của các ngành công nghiệp [1]. Trong tự nhiên, Crom tồn tại ở hai trạng thái oxy hoá phổ biến là Cr⁶⁺ và Cr³⁺. Cr³⁺ ít độc và có thể dễ dàng loại bỏ bằng phương pháp kết tủa hoặc hấp phụ ở môi trường trung tính hoặc kiềm [2]. Ngược lại thì Cr⁶⁺ là một ion kim loại độc hại và có khả năng gây ung thư, được tìm thấy trong các ngành công nghiệp như giấy, mạ kim loại và da giày [3,4]. Vì vậy, việc tìm ra phương pháp loại bỏ Cr⁶⁺ ra khỏi nguồn

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.026>

nước là cấp thiết để bảo vệ an toàn sức khỏe cho con người.

Các quá trình oxy hoá nâng cao (APO) nói chung và quang xúc tác nói riêng đã chứng minh tính hữu ích của chúng trong việc làm sạch nước thải công nghiệp [5]. Chúng dựa trên đặc tính phản ứng của các cặp electron-lỗ trống được tạo ra trong các bán dẫn dưới sự chiếu sáng của ánh sáng mặt trời có năng lượng thích hợp [6]. Có rất nhiều các vật liệu bán dẫn (SC) đã được nghiên cứu làm xúc tác cho các phản ứng quang hoá như TiO_2 , Fe_2O_3 , BiVO_4 , CuFe_2O_4 ,... Là một vật liệu xúc tác điển hình, g- C_3N_4 (graphitic carbon nitride) được các khoa học quan tâm bởi đặc tính hoá học ổn định, độ rộng vùng cấm thấp và dễ dàng tổng hợp [7,8]. Tuy nhiên, những ứng dụng cho xúc tác quang của g- C_3N_4 vẫn bị giới hạn bởi khả năng tái hợp nhanh của cặp điện tử- lỗ trống. Do đó, đã có những nghiên cứu nhằm cải thiện hoạt tính xúc tác quang của nó như chế tạo cấu trúc nano hay xây dựng cấu trúc dị thể với các SC khác. Bên cạnh đó, một trong những phương pháp hứa hẹn để chế tạo vật liệu cấu trúc nano với hình thái được kiểm soát là vật liệu lai trên cơ sở vật liệu hữu cơ [9,10]. Các vật liệu cấu trúc nano thu được cho thấy đặc tính hoá lý độc đáo, có thể sử dụng hiệu quả trong nhiều ứng dụng như cảm biến, y tế, quang xúc tác, lưu trữ năng lượng [11,12].

Trong nội dung này, chúng tôi nghiên cứu chế tạo vật liệu lai ghép g- C_3N_4 /porphyrin bằng phương pháp tự lắp ráp dưới sự hỗ trợ của chất hoạt động bề mặt Cetyl trimethyl amoni bromide (CTAB) và đánh giá khả năng xúc tác quang xử lý ion kim loại nặng (Cr^{6+}) trong nước.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hoá chất sử dụng

Tetrakis(4-carboxylphenyl) porphyrin (TCPP) được cung cấp bởi hãng Macklin (Thượng Hải, Trung Quốc). $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Urea, HCl, NaOH, HNO_3 được cung cấp bởi Xilong Chemical Corporation, Trung Quốc. 1,5 diphenylcacbazid ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$), H_3PO_4 được cung cấp bởi Sigma Aldrich. Nước cất 2 lần được sử dụng trong toàn bộ quá trình thí nghiệm.

Tổng hợp g- C_3N_4

g- C_3N_4 được tổng hợp từ urea theo quy trình đã được nghiên cứu. 20g ure được cho vào chén sứ, nghiền mịn. Sau đó, bọc kín chén sứ nhiều lần bằng giấy nhôm và nung ở 550°C trong 4 giờ với tốc độ gia nhiệt $6^\circ\text{C}/\text{phút}$. Kết thúc quá trình nung, mẫu được để nguội về nhiệt độ phòng. Mẫu thu được được rửa 3 lần bằng dung dịch

HNO_3 0,1M để loại bỏ tạp chất, tiếp tục rửa xen kẽ bởi nước cất và $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ tới khi về môi trường trung tính. Cuối cùng mẫu được sấy khô ở 80°C , có màu vàng nhạt.

Biến tính g- C_3N_4 với nano porphyrin

Vật liệu tổ hợp g- C_3N_4 đã được tổng hợp thông qua phương pháp tự lắp ráp dưới sự hỗ trợ của CTAB từ monome porphyrin và g- C_3N_4 đã được tổng hợp. Bằng phương pháp tự lắp ráp (trung hoà axit- bazơ) [13-15]. 8mg monome porphyrin được hoà tan trong 2mL dung dịch NaOH 1M và 10mg chất hoạt động bề mặt CTAB. Tiếp theo, g- C_3N_4 được phân tán vào dung dịch với tỉ lệ g- C_3N_4 : porphyrin= 3 : 1 (tỉ lệ này đã được chúng tôi tối ưu trong nghiên cứu trước) [16], siêu âm trong khoảng 20 phút. Sau đó, dung dịch được đưa lên máy khuấy từ nhẹ, thêm từ từ dung dịch HCl 1M vào hỗn hợp tới khi dung dịch chuyển sang màu xanh. Li tâm, thu được kết tủa và sấy khô ở 60°C , thu được vật liệu g- C_3N_4 /porphyrin. Vật liệu được bảo quản ở nhiệt độ phòng và sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

Các phương pháp phân tích xác định đặc trưng vật liệu

Kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị Hitachi S-4600, viện Khoa học vật liệu, viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Độ kết tinh của vật liệu được đánh giá qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) X'Pert Pro của PAN Anatycal sử dụng bức xạ Cu $\text{K}\alpha$ với góc quét 2θ từ 5° đến 90° tại viện Hoá học, viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phổ FT-IR được thực hiện trên thiết bị Fourier mid-IR InfraLUM FT-08 dải do $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ tại viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phổ UV-vis được thực hiện trên thiết bị Ocean Optics, bao gồm nguồn sáng DH-2000-BAL, máy quang phổ USB4000 và giá đỡ cuvet.

Đánh giá khả năng xúc tác quang xử lý ion Cr^{6+} của vật liệu tổ hợp

Đèn Xenon 350W (Trung Quốc) được sử dụng để mô phỏng ánh sáng mặt trời. Hệ ánh sáng mặt trời thiết kế được làm mát bằng đối lưu lưỡng cực sử dụng quạt hút và quạt con sò, đảm bảo cho nhiệt độ buồng phản ứng ổn định. Đối với thí nghiệm quang xúc tác xử lý Cr^{6+} , 0,4mg vật liệu xúc tác được đưa vào ống nghiệm chứa 20mL dung dịch Cr^{6+} , nồng độ 20ppm. Trước khi đưa vào buồng phản ứng xúc tác quang, dung dịch được để trong bóng tối 2 giờ để đạt trạng thái cân bằng hấp phụ. Sau đó, các ống nghiệm được đặt trong buồng phản ứng mô phỏng ánh sáng mặt trời. Tại mỗi thời

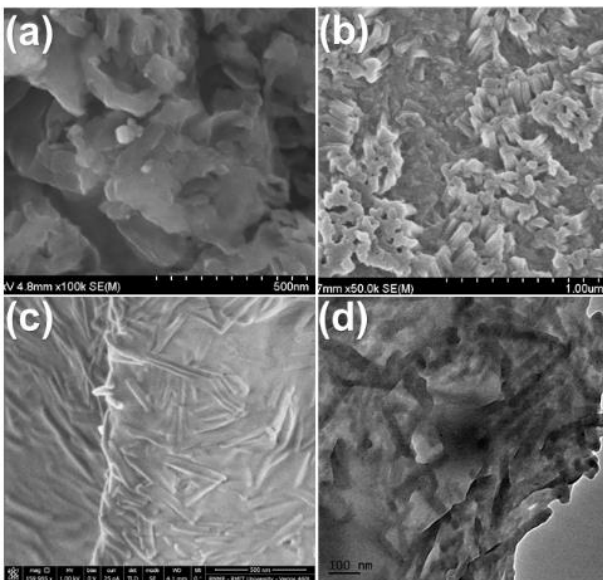
điểm nhất định 0, 20, 40, 60, 80, 100 phút, một lượng dung dịch được lấy ra và loại bỏ vật liệu xúc tác. Để đánh giá nồng độ còn lại của các ion Cr^{6+} , dung dịch đã xử lý được nhuộm màu bởi dung dịch thuốc thử 1,5 diphenylcacbazid [17] và đo bước sóng đặc trưng ở 373 nm.

Đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu

Sau quá trình quang xúc tác dưới nguồn sáng mặt trời mô phỏng, vật liệu tổng hợp được ly tâm tách khỏi dung dịch, rửa sạch bằng nước cất nhiều lần và làm khô tự nhiên. Vật liệu thu được được tiếp tục tái sử dụng cho các thí nghiệm quang xúc tác.

3. Kết quả và thảo luận

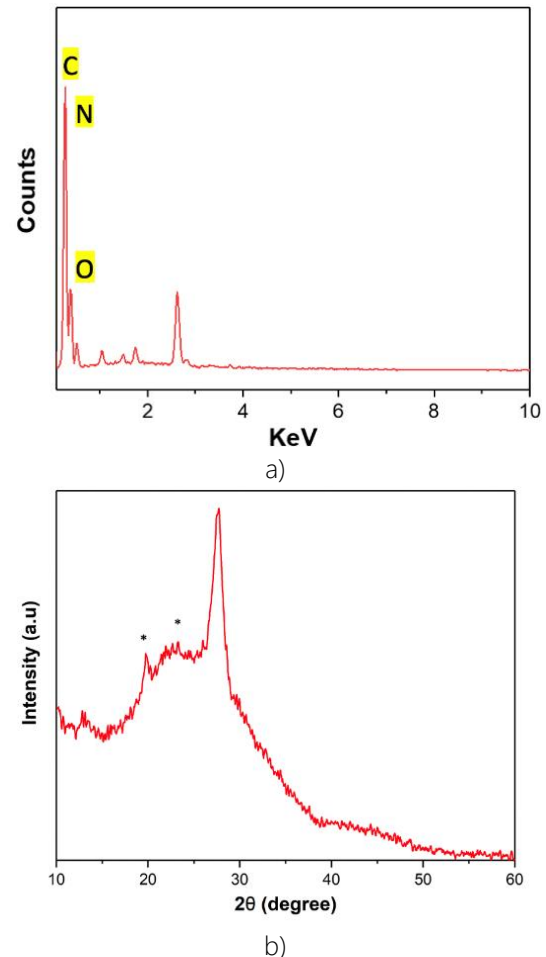
Kính hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để đánh giá đặc trưng hình thái của vật liệu lai. Hình 1a có thể quan sát được cấu trúc dạng tấm của $g-C_3N_4$ với đường kính vài micromet và độ dày ở kích thước nanomet.



Hình 1: Ảnh SEM của (a) $g-C_3N_4$, (b) thanh nano porphyrin, (c) $g-C_3N_4$ /porphyrin composít, và (d) ảnh TEM của $g-C_3N_4$ /porphyrin composít

Các tập hợp porphyrin có cấu trúc giống hình que với đường kính khoảng 50nm và chiều dài khoảng từ 200 đến 500 nm (Hình 1b). Sau quá trình tự lắp ráp monome porphyrin dưới sự hỗ trợ của CTAB với sự có mặt của $g-C_3N_4$, ta quan sát thấy các thanh nano porphyrin được phân bố đồng đều trên bề mặt của $g-C_3N_4$, bước đầu chứng tỏ sự hình thành của vật liệu nano $g-C_3N_4$ /porphyrin. Ảnh TEM của vật liệu C_3N_4 /porphyrin nanocomposít cũng thấy rõ rằng các thanh nano porphyrin được phân bố đều trên bề mặt của các tấm $g-C_3N_4$ (Hình 1d).

Thành phần nguyên tố của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp quang phổ tia X. Hình 2a cho thấy phổ EDS của nanocomposít $g-C_3N_4$ /porphyrin tổng hợp dưới sự hỗ trợ của chất hoạt động bề mặt (CTAB). Theo lý thuyết tỷ lệ phần trăm nguyên tử của các nguyên tố C và N trong $g-C_3N_4$ được xác định lần lượt là khoảng 40 và 60 %, phù hợp với tỉ lệ của C và N trong hợp chất [18]. Sau quá trình self-assembly, tỉ lệ của N giảm xuống còn 46,82% và tỉ lệ của C tăng lên 43,21%. Nguyên tố O cũng được quan sát thấy trong phổ EDS của vật liệu lai thành nano $g-C_3N_4$ /porphyrin với tỉ lệ nguyên tử 8,9%. Sự thay đổi tỷ lệ phần trăm các nguyên tử này được cho là do sự hiện diện của các nguyên tố N, C và O từ các phân tử porphyrin, chứng tỏ sự tích hợp thành công của $g-C_3N_4$ và các thanh nano porphyrin để tạo thành vật liệu lai.

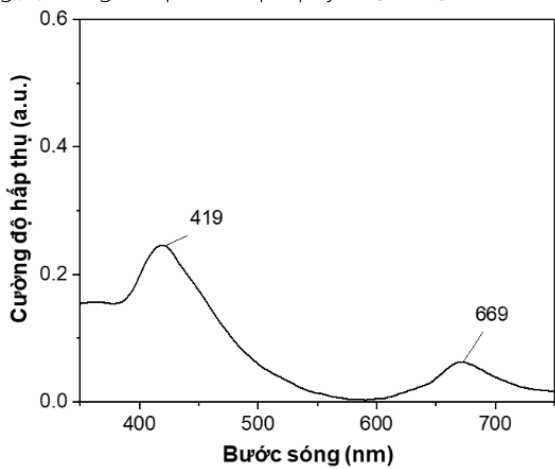


Hình 2: a) Phổ EDS của vật liệu $g-C_3N_4$ /porphyrin nanocomposít b) Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $g-C_3N_4$ /porphyrin

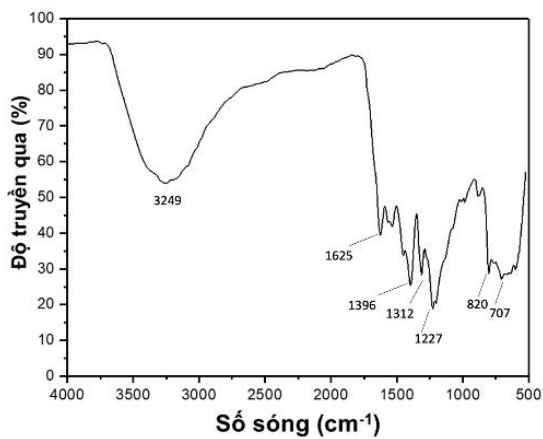
Pha và cấu trúc vật liệu được khảo sát qua giản đồ nhiễu xạ tia X. Giản đồ Hình 2b cho thấy các đỉnh đặc trưng ở $2\theta = 27, 6^\circ$ và 13° tương ứng với mặt nhiễu xạ (002) và (100) của $g-C_3N_4$. Ngoài ra, có sự xuất hiện của các đỉnh được đánh dấu hoa thị được cho là các đỉnh của nano

porphyrin. Từ đó, thêm phần khẳng định vật liệu nano g-C₃N₄/porphyrin đã được hình thành bởi các monome porphyrin trong tự nhiên có bản chất vô định hình.

Minh hoạ trong Hình 3a là phổ hấp thụ UV-vis của vật liệu lai g-C₃N₄/porphyrin với tỉ lệ g-C₃N₄: porphyrin = 3:1 để nghiên cứu đặc tính quang học của vật liệu. Các nghiên cứu trước đã chỉ ra rằng phổ UV-vis của monome porphyrin có hai dải hấp thụ là Soret band và Q band (phạm vi 500-700 nm). Trong khi Soret band được hình thành do quá trình chuyển đổi a_{1u} (π) sang e*_g(π), thì sự hiện diện của các dải hấp thụ Q band là do sự chuyển đổi của quá trình chuyển đổi a_{2u} (π) sang e*_g(π) trong các phân tử porphyrin [19,20].



a)



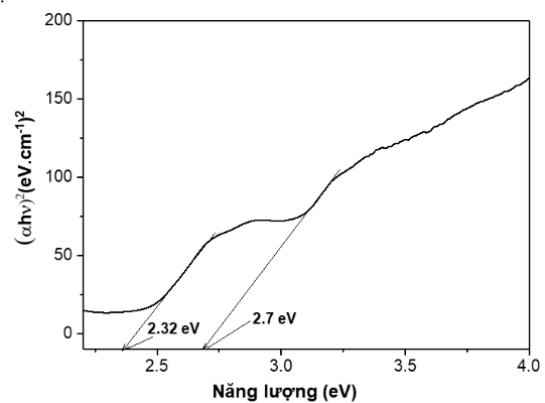
b)

Hình 3: a) Phổ UV-vis của monome porphyrin và thanh nano g-C₃N₄/porphyrin b) Phổ FTIR của thanh nano g-C₃N₄/porphyrin được điều chế ở tỉ lệ g-C₃N₄:porphyrin là 3:1

Phổ UV-vis của thanh nanocompozit g-C₃N₄/porphyrin thể hiện đỉnh hấp thụ rộng ở bước sóng 419 nm, thuộc dải Soret với cường độ thấp đáng kể so với cường độ của phân tử porphyrin đơn phân, cho thấy hiện tượng tổng hợp của monome porphyrin. Sự dịch chuyển màu

đỏ trong dải Soret từ 411nm đến 419nm trong phổ UV-vis của các tập hợp monome porphyrin và porphyrin, tương ứng, được coi là sự dịch chuyển sắc tố và sắc tố riêng biệt của các tập hợp loại J gây ra bởi quá trình tự lắp ráp của đơn phân phân tử porphyrin [15,21]. Các tập hợp loại J cũng được thể hiện rõ bằng sự tích hợp của bốn đỉnh yếu trong dải Q của monome porphyrin thành một đỉnh rộng ở bước sóng 669 nm trong các tập hợp porphyrin. Kết quả này chứng tỏ monome porphyrin đã lắp ráp thành công thành các cấu trúc nano trên bề mặt vật liệu nano g-C₃N₄, được quan sát thấy trong ảnh SEM và TEM ở trên.

Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier được sử dụng để nghiên cứu liên kết hóa học trong vật liệu. Hình 3b thể hiện phổ FTIR của vật liệu lai thanh nano g-C₃N₄/porphyrin được điều chế ở tỉ lệ g-C₃N₄: porphyrin là 3:1. Sự hiện diện của dải rung ở khoảng 3249 cm⁻¹ được cho là do các dao động -COOH và -OH của các phân tử porphyrin và nước được hấp thụ trên vật liệu lai. Các dao động rung C=O và C-O trong các nhóm carbonyl của monome porphyrin cũng được quan sát thấy trong phổ FTIR với sự xuất hiện các đỉnh hấp thụ lần lượt ở 1625 và 1396 cm⁻¹. Các dải hấp thụ ở 1312 và 1227 cm⁻¹ được cho là do sự có mặt của cầu C-NH-C và C-N(-C), tương ứng, trong vật liệu g-C₃N₄. Các đỉnh chắc chắn khác nằm trong khoảng 1950 – 1630 cm⁻¹ của phổ FTIR được gán cho các dao động đặc trưng của các đơn vị lặp lại có nguồn gốc từ heptazine và các dị vòng C-N của g-C₃N₄ [22]. Các dải hấp thụ ở khoảng 820 và 707 cm⁻¹ là đặc trưng của các đơn vị tri-s-triazine. Kết quả này là một bằng chứng khác cho sự hình thành thành công của vật liệu nano g-C₃N₄/porphyrin được tích hợp tốt.

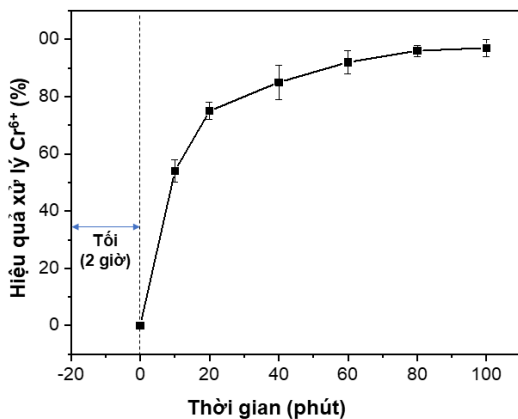


Hình 4: Đường Tauc xác định từ phổ UV-Vis rắn của g-C₃N₄@porphyrin với tỉ lệ tiền chất g-C₃N₄: porphyrin là 3:1

Năng lượng vùng cấm của vật liệu nano g-C₃N₄/porphyrin được xác định bằng cách sử dụng biểu đồ Tauc thu được từ phổ UV-vis phản xạ khuếch tán như trên Hình 4. Có thể thấy rằng vật liệu lai có hai mức năng lượng vùng cấm là 2,32 và 2,7 eV, có khả năng hấp thụ

năng lượng photon trong vùng ánh sáng khả kiến. Kết quả này chỉ ra rằng vật liệu lai g-C₃N₄/porphyrin với các cấu trúc nano porphyrin hình que dưới sự hỗ trợ của CTAB có thể được sử dụng làm chất xúc tác quang mới, hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến nhằm xử lý môi trường.

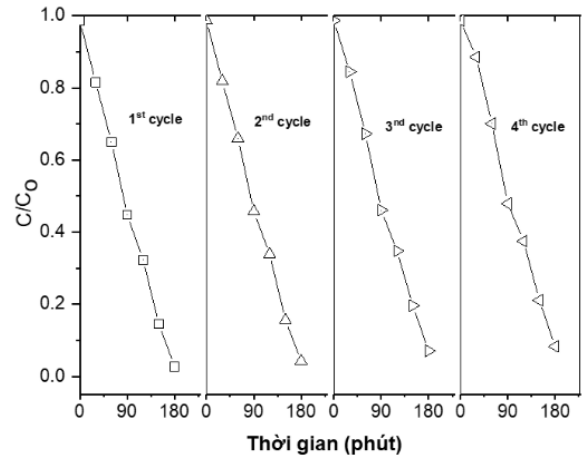
Người ta biết rằng các cấu trúc phân tử của các tập hợp porphyrin tương tự như các phân tử quang hoạt, chịu trách nhiệm cho nhiều quá trình truyền ảnh sinh học trong hệ sinh thái. Trong số các hoạt động quang xúc tác của porphyrin cấu trúc nano, các thanh nano porphyrin dường như có hiệu suất quang xúc tác cao hơn so với porphyrin cấu trúc nano với các hình thái khác đã được báo cáo trước đây [23]. Các vật liệu nano g-C₃N₄ đã được báo cáo là có hoạt tính xúc tác quang cao ở vùng gần cực tím và ánh sáng nhìn thấy do năng lượng vùng cấm thấp của chúng trong khoảng từ 2-3 eV. Khi hình thành vật liệu lai, thu được 2 mức năng lượng vùng cấm ở 2,32 và 2,7 eV, ngụ ý rằng vật liệu thu được có thể sử dụng làm chất xúc tác quang hiệu quả trong phạm vi ánh sáng rộng. Sự hình thành mối nối giao diện giữa g-C₃N₄ và porphyrin đã ngăn chặn đáng kể sự tái hợp điện tích. Để chứng minh giả thuyết này, chúng tôi đã tiến hành thí nghiệm quang xúc tác của các thanh nano g-C₃N₄/porphyrin làm chất xúc tác quang cho phản ứng phân hủy ion Cr⁶⁺ dưới bức xạ ánh sáng mặt trời. Hình 5, hoạt tính quang xúc tác của vật liệu lai trong việc loại bỏ ion Cr⁶⁺, có thể thấy Cr⁶⁺ bị loại bỏ khỏi dung dịch sau 100 phút. Hơn 50% nồng độ Cr⁶⁺ bị phân hủy chỉ sau 10 phút và gần 96% Cr⁶⁺ bị loại bỏ khỏi dung dịch sau gần 100 phút phản ứng. Kết quả này cho thấy các thanh nano g-C₃N₄/porphyrin có thể được sử dụng làm chất xúc tác quang hiệu quả cao để loại bỏ Cr⁶⁺ độc hại chỉ sử dụng năng lượng photon từ ánh sáng mặt trời.



Hình 5: Hiệu quả xử lý Cr⁶⁺ theo thời gian khi sử dụng chất xúc tác quang g-C₃N₄/porphyrin

Khả năng tái sinh của vật liệu xúc tác quang g-C₃N₄/porphyrin được đánh giá qua 4 chu kỳ, sau mỗi

chu kỳ xử lý Cr⁶⁺ vật liệu xúc tác quang được thu hồi bằng cách ly tâm, sau đó sấy khô, xác định độ hao hụt và tiến hành cho chu kỳ xử lý tiếp theo. Hình 8 là kết quả đánh giá hiệu quả xử lý của Cr⁶⁺ sau 4 chu kỳ tái sinh vật liệu xúc tác quang g-C₃N₄/porphyrin. Kết quả cho thấy rằng vật liệu xúc tác quang g-C₃N₄/porphyrin có độ ổn định hoạt tính xúc tác khá tốt, điều này được thể hiện tương đối rõ qua Hình 5, sau 4 chu kỳ hiệu quả xử lý Cr⁶⁺ giảm chưa đến 10%. Kết quả này có thể mở ra triển vọng ứng dụng của vật liệu xúc tác quang trong thực tế.



Hình 6: Hiệu quả xử lý Cr⁶⁺ sau 4 chu kỳ tái sinh vật liệu xúc tác

4. Kết luận

Tóm lại, vật liệu lai g-C₃N₄/porphyrin đã được chế tạo thành công thông qua quá trình tự lắp ráp dưới sự hỗ trợ của chất hoạt động bề mặt CTAB ở tỉ lệ g-C₃N₄ : porphyrin = 3:1. Vật liệu lai cho thấy khả năng tích hợp tốt của các thanh nano porphyrin có đường kính cỡ 50nm và chiều dài khoảng 200-500nm trên bề mặt g-C₃N₄. Vật liệu lai có hai mức năng lượng vùng cấm 2,32 và 2,7 eV, có khả năng hấp thụ năng lượng từ photon trong phạm vi rộng của quang phổ mặt trời, đặc biệt ở vùng ánh sáng nhìn thấy. Khi sử dụng vật liệu làm chất xúc tác quang, vật liệu cho thấy sự phân hủy quang học nhanh chóng và hiệu quả cao của ion Cr⁶⁺ với tỉ lệ loại bỏ đạt hơn 95% chỉ sau 100 phút dưới điều kiện ánh sáng mặt trời mô phỏng. Hiệu suất xúc tác quang tăng cường của vật liệu lai là do việc thu năng lượng photon hiệu quả và cải thiện khả năng phân tách điện tích do quá trình truyền điện tích kết hợp với các exciton giữa hai giao diện của chất bán dẫn. Với hoạt tính xúc tác quang hiệu quả cao, thanh nano g-C₃N₄/porphyrin có thể được sử dụng làm chất xúc tác quang đầy hứa hẹn để loại bỏ các chất ô nhiễm khỏi nước thải.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam thông qua đề tài mã số QTKR01.03/22-23.

Tài liệu tham khảo

- Chen, D. and A.K. Ray, *Chemical Engineering Science* 56(4) (2001) 1561-1570. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00383-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00383-3)
- Feng, S., et al., *Sustainability* 14(21) (2022) 13780. <https://doi.org/10.3390/su142113780>
- Spanos, N., et al., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 97(2) (1995) 109-117. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03087-T](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03087-T)
- Wittbrodt, P.R. and C.D. Palmer, *Environmental science & technology* 29(1) (1995) 255-263. <https://doi.org/10.1021/es00001a033>
- Serrano, B.d. and H. De Lasa, *Chemical Engineering Science* 54(15-16) (1999) 3063-3069. <https://doi.org/10.1021/ie970104r>
- Colon, G., M. Hidalgo, and J. Navio, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 138(1) (2001) 79-85. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00372-5](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00372-5)
- Safaei, J., et al., *Journal of Materials Chemistry A* 6(45) (2018) 22346-22380. <https://doi.org/10.1039/C8TA08001A>
- Malik, R., et al., *Journal of Materials Chemistry A* 5(27) (2017) 14134-14143. <https://doi.org/10.1039/C7TA02860A>
- Park, S., et al., *Science* 303(5656) (2004) 348-351. <https://doi.org/10.1126/science.1093276>
- Ray, P.C., *Chemical reviews* 110(9) (2010) 5332-5365. <https://doi.org/10.1021/cr900335q>
- Xiao, J. and L. Qi, *Nanoscale* 3(4) (2011) 1383-1396. <https://doi.org/10.1039/C0NR00814A>
- Lin, C., et al., *Angewandte Chemie International Edition* 50(21) (2011) 4947-4951. <https://doi.org/10.1002/ange.201007747>
- Wang, Z., C.J. Medforth, and J.A. Shelnutt, *Journal of the American Chemical Society* 126(49) (2004) 15954-15955. <https://doi.org/10.1021/ja045068j>
- La, D.D., et al., *Photochemical & Photobiological Sciences*, 16 (2017) 151-154. <https://doi.org/10.1039/c6pp00335d>
- Guo, P., et al., *Journal of Materials Chemistry* 22(38) (2012) 20243-20249. <https://doi.org/10.1039/C2JM33253A>
- Lai, H.T., et al., *Catalysts* 12(12) (2022) 1630. <https://doi.org/10.3390/catal12121630>
- Van Hoang, N., et al., *ChemistrySelect* 7(47) (2022) e202203499. <https://doi.org/10.1002/slct.202203499>
- Fahimirad, B., A. Asghari, and M. Rajabi, *Microchimica Acta* 184 (2017) 3027-3035. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2273-5>
- Sun, J., et al., *Journal of Materials Chemistry* 22(36) (2012) 18879-18886. <https://doi.org/10.1039/C2JM33900E>
- Chen, Y., et al., *Chemical Communications* 49(80) (2013) 9200-9202. <https://doi.org/10.1039/C3CC45169K>
- Kano, H. and T. Kobayashi, *The Journal of chemical physics*, 116(1) (2002) 184-195. <https://doi.org/10.1063/1.1421073>
- Lotsch, B.V., et al., *Chemistry—A European Journal* 13(17) (2007) 4969-4980. <https://doi.org/10.1002/chem.200601759>
- Mandal, S., et al., *ACS Applied Materials & Interfaces* 6(1) (2014) 130-136. <https://doi.org/10.1021/am403518d>