



Tổng hợp vật liệu UiO-66 ứng dụng để hấp phụ arsen trong môi trường nước Synthesis of UiO-66 materials applied to arsenic adsorption in water

Nguyễn Đức Hải^{1,2*}, Vũ Minh Tân¹, Nguyễn Thế Hữu¹, Nguyễn Đình Tuyển³

¹Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam

³Viện Hóa Học, Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam

*Email: duchaidhcnhn@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 15/7/2021

Accepted: 09/9/2021

Published: 10/9/2021

Keywords:

UiO-66, MOFs, Arsenic, Adsorption
 Arsenic.

ABSTRACT

In this study, metal-organic frameworks containing zirconium was successfully synthesized at soft conditions (temperature 25°C and ambient pressure). UiO-66 samples were characterized by XRD, FTIR, SEM, EDX and BET. The SEM-image result showed UiO-66 particles size of 100-200 nm. UiO-66 sample showed the high surface area (1436 m²/g) and high pore volume (0.707 cm³/g). The UiO-66 samples tested were used as an adsorbent to remove aquatic arsenic contamination. UiO-66 materials has a high ability to remove arsenic, reaching 78.82 %. The UiO-66 adsorbent functions excellently across a broad pH range of 1 to 11 and achieves a remarkable arsenate uptake capacity of 294.12 mg/g.

Giới thiệu chung

Nguồn nước nhiễm arsen gây ô nhiễm môi trường và sức khỏe con người [1]. Arsen tồn tại ở trong nước chủ yếu ở các dạng thù hình như As(III) (H₃AsO₃, H₂AsO₃⁻, HAsO₃²⁻) và As(V) (H₃AsO₄, H₂AsO₄⁻ và HAsO₄²⁻) và các dạng hữu cơ như roxarsone (ROX) [2]. Các dạng thù hình của As(III), As(V) và dạng hữu cơ như roxarsone (ROX) đều rất bền và khó phân hủy. Do đó, loại bỏ arsen ra khỏi nguồn nước nhận được sự quan tâm đặc biệt của các nhà Khoa học. Hiện nay, có nhiều phương pháp để xử lý arsen như: hấp phụ, trao đổi ion, kết tủa, xúc tác, thẩm thấu ngược... [3-5]. Phương pháp hấp phụ đang được sử dụng rộng rãi vì phản ứng ở các điều kiện mềm (nhiệt độ, áp suất môi trường) nên mang lại hiệu quả kinh tế cao [6]. Một số vật liệu được sử dụng để hấp phụ arsen như: than hoạt tính, zeolit, silica, Fe₂O₃, MnO₂, ZrO₂ và các oxit kim loại khác [7].

Tuy nhiên, hiệu quả loại bỏ arsen của các vật liệu này còn hạn chế, do kích thước mao quản, thể tích mao quản bé, nên dung lượng hấp phụ arsen còn hạn chế. Vật liệu khung cơ kim (MOFs) được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như hấp phụ, xúc tác, dẫn thuốc, ...nhờ các ưu điểm là như bề mặt riêng rất lớn (1 000 –10 000 m²/g), kích thước mao quản có thể điều chỉnh bằng cách sử dụng các linker có kích thước khác nhau [8]. Các ion kim loại tại các vị trí nút mạng có thể thay thế bằng các ion kim loại khác nhau dẫn đến tính chất oxy hóa-khử, axit có thể thay đổi, điều chỉnh và định hướng theo lĩnh vực ứng dụng [9]. Vật liệu MOFs được tổng hợp bằng phương pháp tổng hợp như nhiệt dung môi, thủy nhiệt, siêu âm, vi sóng, điện hóa [10]. Phương pháp nhiệt dung môi là phương pháp truyền thống, được sử dụng phổ biến hiện nay. Tuy nhiên, phương pháp nhiệt dung môi được tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao 150-180 °C, áp suất cao (2-10 atm)

và thời gian kết tinh dài (24 - 72h). Do đó, các hạt MOFs có kích thước lớn (vài μm) và các mao quản bé (microporous). Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp vật liệu UiO-66 bằng phương pháp nhiệt dung môi ở điều kiện phản ứng mềm (nhiệt độ 25 °C và áp suất khí quyển) và axit axetic, HCl để tạo ra nhiều vị trí khuyết tật (vị trí thiếu liên kết) trong cấu trúc vật liệu. Vật liệu UiO-66 được ứng dụng trong quá trình hấp phụ arsen. Động học hấp phụ cũng được nghiên cứu và đánh giá dung lượng hấp phụ cực đại.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Zirconyl chloride octahydrate ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Mỹ, 98%), Benzen-1,4-dicarbonylic acid (H_2BDC , Mỹ, 99.5%), N-N-dimethylformamide (DMF), $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$, Trung Quốc, 99%), acetic axit (CH_3COOH , Trung Quốc, 99.5%), arsenic axit (H_3AsO_4 , Đức, 1000 mg/l), axit hydroclorua (HCl, Trung Quốc, 36.5%), natri hidroxit (NaOH, Trung Quốc, 98%), Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Việt Nam, 96%).

Tổng hợp vật liệu UiO-66

Hòa tan 6,44g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ vào 100 mL dung môi DMF (dung dịch A) và 3,32g H_2BDC vào 150 mL dung môi DMF (dung dịch B). Cho từ từ dung dịch A vào dung dịch B và hỗn hợp được siêu âm trong 30 phút để tạo ra dung dịch đồng nhất. Cho thêm 3,2 mL HCl 36,5% vào hỗn hợp trên và khuấy đều trong 30 phút. Cho dung dịch trên vào bình cầu, thực hiện phản ứng ở 120 °C trong 24h. Sau phản ứng, hỗn hợp để nguội tự nhiên ở nhiệt độ phòng, lọc hút chân không thu lấy sản phẩm rắn màu trắng. Chất rắn màu trắng được rửa nhiều lần với DMF và ethanol để loại bỏ ligand H_2BDC dư. Cuối cùng, sản phẩm được sấy khô trong 24h ở 120 °C (mẫu được ký hiệu UiO-66).

Tổng hợp UiO-66 biến tính bằng axit axetic: Hòa tan 2,00 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ trong hỗn hợp gồm 700 mL DMF và 400 mL axit axetic, hỗn hợp được siêu âm trong 30 phút, đun nóng ở 130 °C trong 2 giờ để tạo hỗn hợp dung dịch đồng nhất. Sau đó, thêm từ từ 7,5g H_2BDC vào hỗn hợp trên, và khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ phòng (25 °C) trong 18h. Chất rắn màu trắng được rửa nhiều lần với DMF và ethanol để loại bỏ ligand H_2BDC dư. Cuối cùng, sản phẩm được sấy khô trong 24h ở 120 °C (mẫu được ký hiệu UiO-66-A).

Phương pháp nghiên cứu vật liệu

Các mẫu vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X ở góc $2\theta \sim 2-50^\circ$ (D8 ADVANCE, Bruker, Đức) sử dụng $\text{Cu K}\alpha_1$ bức xạ đồng ($\lambda = 1.5417\text{\AA}$), tốc độ quét $3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. Phổ hồng ngoại được phân tích trên thiết bị Nicolet iS10 (Mỹ). Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) được đo trên máy X-Act (Anh). Diện tích bề mặt của các mẫu vật liệu được đánh giá bằng phương pháp hấp phụ N_2 ở nhiệt độ 77 K. Hình thái của vật liệu được chụp bằng SM-6510LV (Nhật Bản).

Khảo sát tính chất hấp phụ As(V) của vật liệu UiO-66

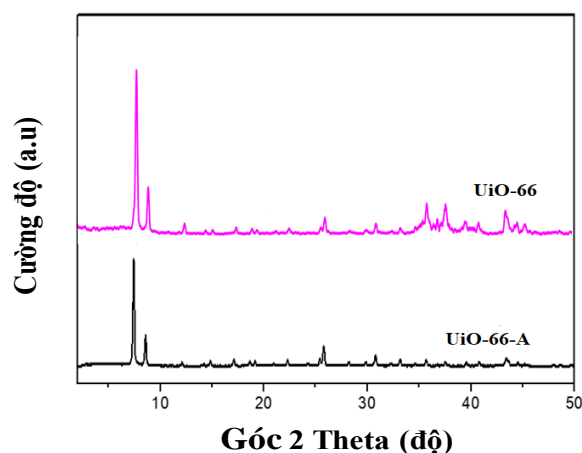
Cho 15 mg các mẫu vật liệu UiO-66 và UiO-66-A vào 100 ml dung dịch As(V) nồng độ 10 ppm. Sau đó, các mẫu được khuấy đều với tốc độ 480 vòng/phút. Sau các khoảng thời gian 60, 120, 180, 240, 300 phút lấy 2 mL dung dịch và loại bỏ xúc tác. Dung dịch được đo phổ tử ngoại khả (UV-Vis) để xác định nồng độ sau phản ứng. Độ loại bỏ As(V) được tính toán theo nồng độ As(V) ban đầu, C_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) và thời điểm t ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 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 khả năng hấp phụ As(V).

Các yếu tố ảnh đến khả năng hấp phụ As(V) như pH (1-11), nồng độ As(V) ban đầu (10, 50, 100, 200, 300 và 400 ppm) được khảo sát. Trong phản ứng khảo sát ảnh hưởng của pH, sử dụng HCl 0,1 mol/L và NaOH 0,1 mol/L để điều chỉnh pH thích hợp.

Kết quả và thảo luận

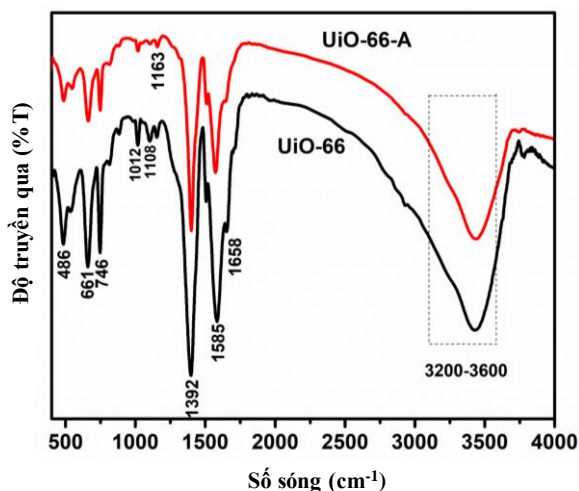


Hình 1: Giản đồ XRD của vật liệu UiO-66 và UiO-66-A

Giản đồ XRD của vật liệu UiO-66 và UiO-66-A được thể hiện ở hình 1. Giản đồ hình 1 cho thấy vật liệu UiO-

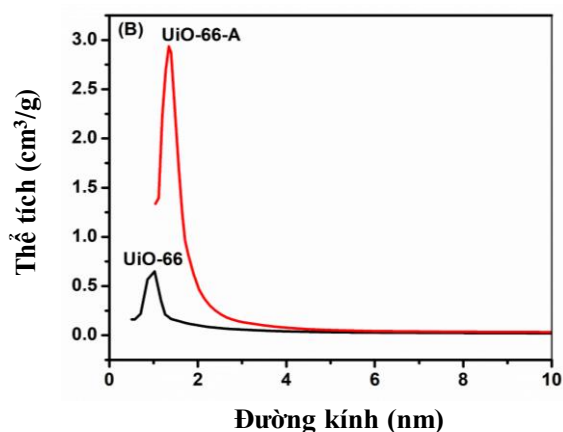
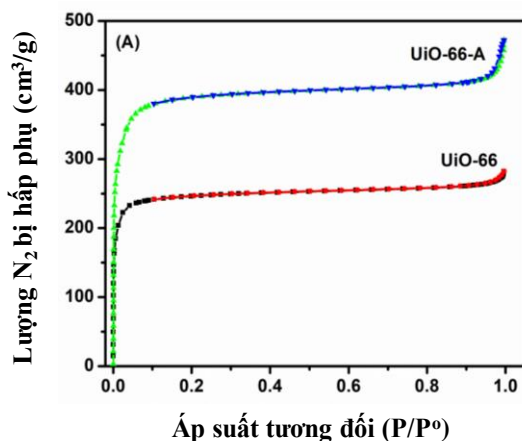
66 và UiO-66-A xuất hiện các peak ở góc $2\theta \sim 7,34^\circ$, $8,48^\circ$ và $25,8^\circ$ đặc trưng cho cấu trúc của vật liệu UiO-66 [11]. Vật liệu UiO-66 xuất hiện các peak đặc trưng ở góc $2\theta \sim 35,5^\circ$, $36,5^\circ$ và $43,2^\circ$ đặc trưng cho pha monoclinic của ZrO_2 [12]. Điều này cho thấy, quá trình tổng hợp vật liệu UiO-66, các ion kim loại Zr^{4+} có sự cạnh tranh với các tinh thể UiO-66 để hình thành các oxit ZrO_2 . Giảm độ XRD có cường độ cao, cân đối và không quan sát thấy các peak lạ trong giảm độ, cho thấy cấu trúc vật liệu ổn định và độ tinh thể cao. Các pic đặc trưng của H_2BDC tại góc $2\theta \sim 17,4^\circ$, $25,4^\circ$ và $28,10^\circ$ không xuất hiện chứng tỏ H_2BDC đã được loại bỏ hết trong quá trình rửa [13].

Phổ hồng ngoại FTIR của vật liệu UiO-66 và UiO-66-A được thể hiện ở hình 2. Phổ hồng ngoại FTIR hình 2 cho thấy xuất hiện các dao động ở $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động $-OH$ của các phân tử nước trong tinh thể và các phân tử nước bị hấp thu vật lý bên trong các mao quản của vật liệu UiO-66 [14]. Các dao động ở 1585 cm^{-1} và 1400 cm^{-1} đặc trưng của liên kết $C=O$ và $C-O$ trong nhóm cacboxylat của linker BDC. Các đỉnh ở 746 cm^{-1} , 661 cm^{-1} và 486 cm^{-1} được gán cho dao động sự kéo dài $C=C$, $O-C-O$, $Zr-O$ của vật liệu UiO-66, tương ứng [15].



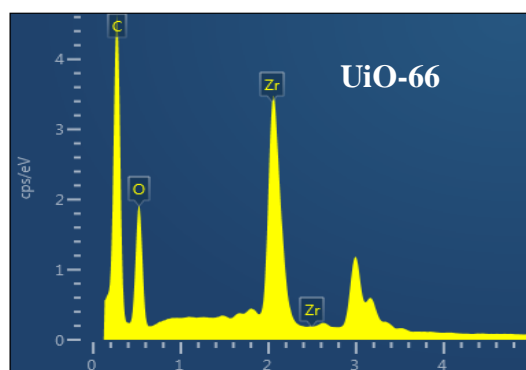
Hình 2: Phổ hồng ngoại FTIR của vật liệu UiO-66 và UiO-66-A

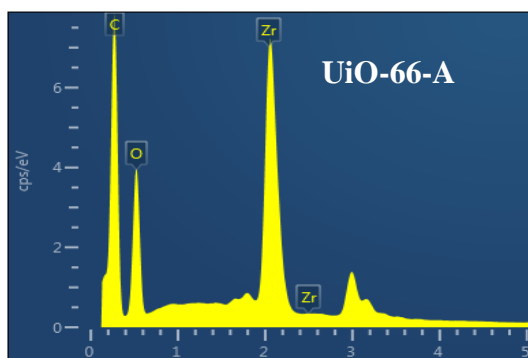
Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của vật liệu UiO-66 và UiO-66-A được thể hiện ở hình 3. Hình 3A cho thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của vật liệu UiO-66 và UiO-66-A thuộc dạng I, phân loại theo IUPAC [16]. Đường phân bố mao quản của vật liệu UiO-66 và UiO-66-A hình 3B cho thấy xuất hiện peak cường độ cao ở vùng có đường kính 1-2 nm, điều này cho thấy vật liệu UiO-66 có các mao quản bé, thuộc dạng microporous.



Hình 3: (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 , (B) Đường phân bố mao quản của vật liệu UiO-66 và UiO-66-A

Vật liệu UiO-66 có diện tích bề mặt, thể tích mao quản và đường kính mao quản trung bình $974\text{ m}^2/\text{g}$, $0,424\text{ cm}^3/\text{g}$ và $1,11\text{ nm}$, tương ứng. Vật liệu UiO-66-A có diện tích bề mặt, thể tích mao quản và đường kính mao quản trung bình $1436\text{ m}^2/\text{g}$, $0,707\text{ cm}^3/\text{g}$ và $1,66\text{ nm}$, tương ứng. Như vậy, vật liệu UiO-66-A có các thông số diện tích bề mặt riêng, tổng thể tích mao quản và đường kính mao quản lớn hơn vật liệu UiO-66. Kết quả này cho thấy điều kiện tổng hợp vật liệu có ảnh hưởng trực tiếp đến các thông số bề mặt của vật liệu UiO-66.





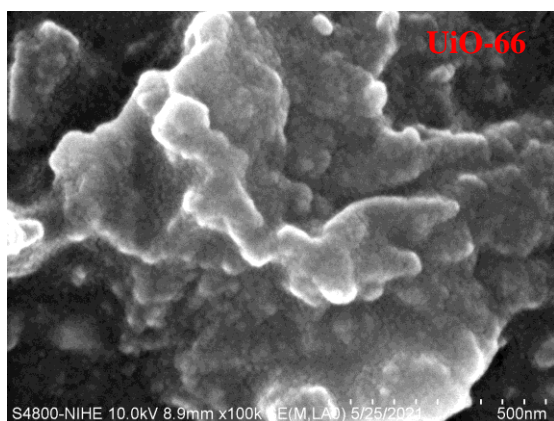
Hình 4: Phổ EDX của vật liệu UiO-66 và UiO-66-A

Phổ EDX của vật liệu UiO-66 và UiO-66-A được thể hiện ở hình 4. Hình 4 cho thấy vật liệu UiO-66 và UiO-66-A có thành phần chính là C, O, Zr. Ngoài ra, sự xuất hiện của peak ở năng lượng 3.02 eV, đặc trưng của Pt trong thiết bị đo EDX. Ngoài ra, không có sự xuất hiện của peak lạ khác. Bảng 1 cho thấy thành phần hóa học của vật liệu UiO-66 gồm 44,66 % C; 21,12% O và 34,22% Zr (% khối lượng). Mẫu vật liệu UiO-66-A có thành phần hóa học 41,06 % C; 22,42% O và 36,52% Zr (% khối lượng).

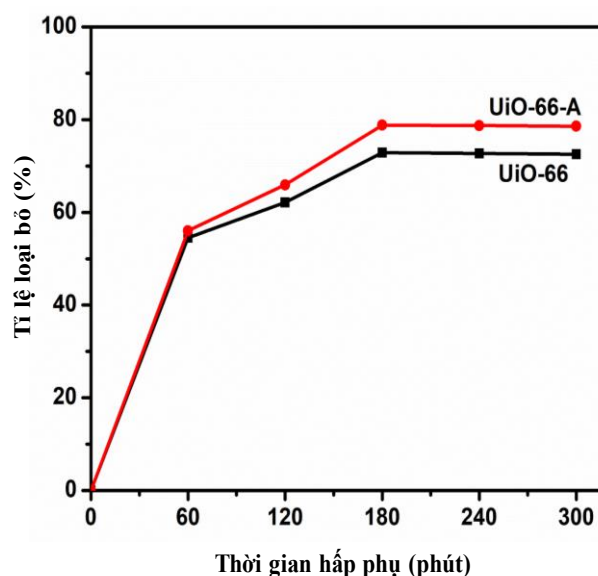
Bảng 1: Thành phần % khối lượng các nguyên tố của vật liệu UiO-66 và UiO-66-A

Nguyên tố	UiO-66	UiO-66-A
C	44,66	41,06
O	21,12	22,42
Zr	34,22	36,52
Tổng	100	100

Ảnh SEM của vật liệu UiO-66 cho thấy các tinh thể UiO-66 có kích thước lớn khoảng 0,3-0,5 μm , các hạt có xu hướng co cụm thành các hạt có kích thước lớn. Vật liệu UiO-66 và UiO-66-A được ứng dụng để hấp phụ arsen. Kết quả đánh giá khả năng hấp phụ arsen của vật liệu UiO-66 và UiO-66-A được thể hiện ở hình 6.



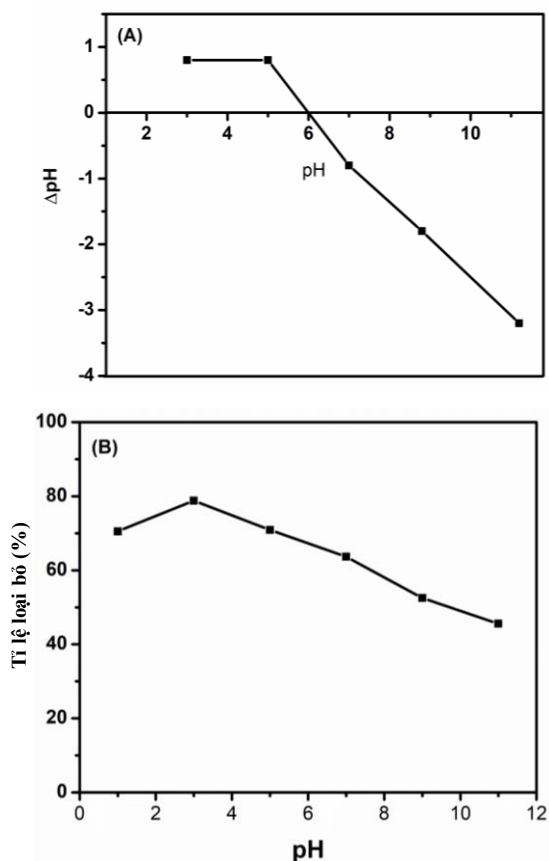
Hình 5: Ảnh SEM của vật liệu UiO-66 và UiO-66-A



Hình 6: Khả năng loại bỏ As(V) của vật liệu UiO-66 và UiO-66-A

Hình 6 cho thấy cả hai vật liệu UiO-66 và UiO-66-A có khả năng hấp phụ arsen đạt lần lượt 72,57 % và 78,59 % sau 300 phút hấp phụ. Hiệu suất hấp phụ arsen cao của vật liệu UiO-66 và UiO-66-A do sự hình thành các liên kết Zr-O-As giữa arsen và UiO-66 [18]. Hơn nữa, ở trạng thái cân bằng, một cụm $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ có khả năng hấp phụ tới 7 cấu tử arsen thông qua sự hình thành các liên kết phối trí Zr-O-As, do đó vật liệu UiO-66 có khả năng hấp phụ arsen cao [19].

Khả năng hấp phụ arsen của vật liệu UiO-66-A tốt hơn vật liệu UiO-66, điều này được giải thích bởi vật liệu UiO-66-A có diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản, đường kính mao quản lớn hơn vật liệu UiO-66 nên quá trình khuếch tán tiếp xúc giữa arsen và vật liệu diễn ra thuận lợi hơn. Dựa vào hình 6, thời gian đạt cân bằng hấp phụ arsen của vật liệu UiO-66 và UiO-66-A đều là 180 phút, vì vậy chúng tôi tiếp tục chọn vật liệu UiO-66-A để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tiếp.



Hình 7: (A) Đồ thị xác định $pH_{i.e.p}$ và (B) ảnh hưởng của pH đến khả năng loại bỏ As(V) của vật liệu UiO-66-A

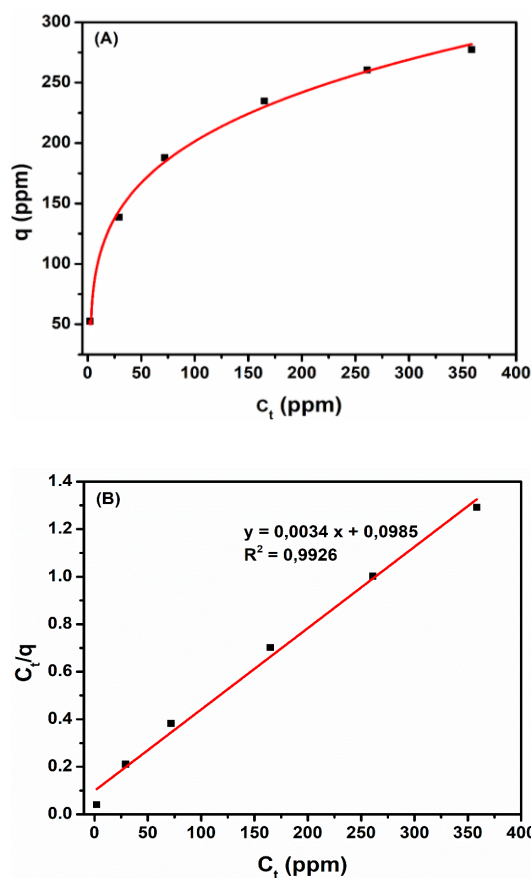
Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ As(V) của vật liệu UiO-66-A được khảo sát. Quá trình hấp phụ phụ thuộc vào điện tích bề mặt của vật liệu. Do vậy, trước khi nghiên cứu ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ asen của vật liệu, chúng tôi xác định $pH_{i.e.p}$ vật liệu. Hình 7A cho thấy điểm đẳng điện (isoelectric point IEP) của vật liệu UiO-66-A là 6,1. Do đó, ở $pH < 6,1$, vật liệu UiO-66-A tích điện dương và ở $pH > 6,1$, vật liệu UiO-66-A tích điện âm.

Giá trị pH ảnh hưởng đến dung lượng hấp phụ asen của vật liệu, do vậy nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của pH trong khoảng 1-11. Giảm dần ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ asen của vật liệu UiO-66-A được thể hiện ở hình 7B.

Giản đồ hình 7B cho thấy vật liệu UiO-66-A hấp phụ asen cực đại ở $pH = 3$, hiệu suất đạt 78,82%. Điều này được giải thích bởi ở trong môi trường pH thấp bề mặt vật liệu UiO-66-A tích điện tích dương, làm tăng lực hút tĩnh điện giữa các phần mang điện tích trái dấu, thuận lợi cho quá trình hấp phụ asen. Ở $pH = 1$, bề mặt vật liệu UiO-66-A tích điện tích dương, tuy nhiên môi trường axit cao, vật liệu UiO-66-A kém bền nên cấu trúc vật liệu bị ảnh hưởng, gây ra hiện tượng phá vỡ một phần cấu trúc vật liệu, làm giảm điện tích bề

mặt vật liệu. Vật liệu UiO-66-A tích điện âm ở $pH > 6,1$, do đó giá trị pH tăng lên đến 7, bề mặt của UiO-66-A là điện tích âm (Hình 7A). Do đó, lực đẩy cùng dấu giữa UiO-66-A và As(V) sẽ xảy ra, cản trở quá trình tiếp xúc giữa các chất phản ứng, làm giảm hiệu quả loại bỏ asen ở các giá trị pH cao [20]. Theo một số nghiên cứu thì As (V) tồn tại trong nước chủ yếu ở các dạng H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} , trong đó ở $pH = 2-6$ dạng tồn tại chủ yếu là $H_2AsO_4^-$, $pH = 7-10$ As(V) tồn tại các dạng $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} . Như vậy, pH ảnh hưởng đến dạng tồn tại của asen trong môi trường nước. Tuy nhiên, As(V) chủ yếu tồn tại ở dạng anion nên giá trị pH hấp phụ tốt nhất với As(V) là trong môi trường $pH < 6.1$. Do đó, khả năng hấp phụ As(V) phụ thuộc chủ yếu bởi điện tích bề mặt của vật liệu UiO-66-A.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ As(V) và đường thẳng xác định hệ số phương trình Langmuir của vật liệu UiO-66-A được thể hiện ở hình 8. Dữ liệu đường thẳng xác định hệ số phương trình Langmuir của vật liệu UiO-66-A với giá trị hồi quy bình phương $R^2 = 0,9926$ và phương trình động học phản ứng $y = 0,0034 x + 0,0985$ ($R^2 = 0,9926$). Dung lượng hấp phụ theo tính toán (q_e) là 294,12 mg/g.



Hình 8: (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ As(V) và (B) Đường thẳng xác định hệ số phương trình Langmuir của vật liệu UiO-66-A

Bảng 2: Dung lượng hấp phụ arsen cực đại của vật liệu UiO-66-A

STT	C ₀ (ppm)	C _t (ppm)	q (mg/g)	C _t /q
1	10	2,118	52,547	0,04
2	50	29,219	138,54	0,211
3	100	71,828	187,813	0,382
4	200	164,779	234,807	0,702
5	300	260,943	260,38	1,002
6	400	358,381	277,46	1,292

Dung lượng hấp phụ của vật liệu UiO-66-A cao hơn một số vật liệu UiO-66 tổng hợp bằng phương pháp khác đã được công bố. Xingyu và cộng sự tổng hợp vật liệu UiO-66 bằng phương pháp nhiệt dung môi và dung lượng hấp phụ As(V) đạt 68,21 mg/g [21]. Rongming và cộng sự cho biết vật liệu UiO-66 đạt dung lượng hấp phụ As(V) đạt 248,75 mg/g [18]. Như vậy, vật liệu UiO-66-A có khả năng hấp phụ As(V) với hiệu suất cao.

Kết luận

Vật liệu UiO-66-A được tổng hợp thành công ở điều kiện mền (nhiệt độ 25 °C và áp suất môi trường). Vật liệu UiO-66-A có diện tích bề mặt cao (1436 m²/g), và thể tích mao quản lớn (0,707 cm³/g). vật liệu UiO-66-A có kích thước hạt bé 100-200 nm, kích thước hạt đồng nhất. Vật liệu UiO-66-A cho thấy hiệu quả loại bỏ As(V) cao đạt 78,82 % và dung lượng hấp phụ cực đại đạt 294,12 mg/g..

Tài liệu tham khảo

1. Somayeh Rahdar, Mahmoud Taghavi, Razieh Khaksefidi & Shahin Ahmadi, Applied Water Science volume 9, Article number: 87 (2019). <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0974-0>
2. Zhigang Wei, Kai Liang, Yang Wu, Yandi Zou, Junhui Zuo, Diego Cortés Arriagada, Zhanchang Pan, Guanghui Hu, J Colloid Interface Sci, (2016) 15;462:252-9. J Colloid Interface Sci, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.10.018>
3. L. M. Yañe, J. A. Alfaro, G.Bovi Mitre, Journal of Environmental Management, 218 (2018) 23-30. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.048>

4. Linlin Hao, Mengzhu Liu, Nannan Wang and Guiju Li, RSC Adv., 8 (2018) 39545-39560. <https://doi.org/10.1039/c8ra08512a>
5. Shuhua Yao, Ziru Liu, and Zhongliang Sh, J Environ Health Sci Eng. 2014; 12: 58. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-58>
6. Xingyu He, Fang Deng, Tingting Shen, Liming Yang, Dezhi Chen, Jianfeng Luo, Xubiao Luo, Xiaoy Min, Fang Wang, Journal of Colloid and Interface Science, 539 (2019) 223-234. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.12.065>
7. Sandip Mandal, Manoj Kumar Sahu, Raj Kishore Patel, Water Resources and Industry, 4 (2013), 51-67. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2013.09.003>
8. Javier Fonseca, Tenghua Gong, Li Jiaoa and Hai-Long Jiang, J. Mater. Chem. A, 9 (2021) 10562-10611. <https://doi.org/10.1039/D1TA01043C>
9. Avishek, Karmakar, Vivekh Prabakaran, Dan Zhao, Kian JonChu, Applied Energy, 269 (2020) 115070. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115070>
10. Avery E. Baumann, David A. Burns, Bingqian Liu & V. Sara Tho, Communications Chemistry, 2 (2019) 86. <https://doi.org/10.1038/s42004-019-0184-6>
11. Weiwei Xu, Mengyue Dong, Lanbo Di, and Xiuling Zhang, Nanomaterials (Basel). 9(10) (2019) 1432. <https://doi.org/10.3390/nano9101432>
12. P.R. Rauta, P. Manivasakan ,V. Rajendran ,B .B. Sahu,B.K. Panda &P. Mohapatra, A Multinational Journal, 85 (1-2) (2012) 13-26.
13. Yingra He, Yu Pan Tang, Dangchen Ma, Tai-Shung Chung, J urnal of Membrane Science, 541, (2017) 262-270. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.061>
14. Muhamad Zahid, Dongxiang Zhang, Xiyang Xu, Meng Pan, Muhammad Hammadul haq, Alemtsehay Tesfay, RedaWenguo Xu, Journal of Hazardous Materials, 416, (2021) 125835. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125835>
15. Hailin Tian, Yan Gu, Houle Zhou, Yingping Huang, Yanfen Fang, Ruiping Li, Chang cunTang, Materials Science and Engineering: B, 271 (2021) 115297. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115297>
16. M. D Donohue, G. L Aranovich, Advances in Colloid and Interface Science, 76–77 (1998) 137-152. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00044-X)
17. R. Seetharaj, P. V. Vandana, P. Arya, S. Mathew, Arabian Journal of Chemistry, 12, 3 (2019) 295-315. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.01.003>
18. Rongming Xu, Qinghua Ji, Pin Zhao a, Meipeng Jian, Chao Xiang a, Chengzhi Hu, Gong Zhang a, Chaochun Tang b, Ruiping Liu ce, Xiwang Zhang <https://doi.org/10.51316/jca.2022.004>

- and Jiuhui Qu, *J. Mater. Chem. A*, 8 (2020) 7870-7879. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsnm.0c01696>
19. Chenghong Wang, Xinlei Liu, J. Paul Chen & Kang Li, *Scientific Reports*, 5 (2015) 16613. <https://doi.org/10.1038/srep16613>
20. Tingyi Liu, Zhengchao Zhang, Zhaohui Wang, Zhong-Liang Wang and Richard Bush, *RSC Adv.*, 9 (2019) 39475-39487. <https://doi.org/10.1039/c9ra08595e>
21. Xingyu He, Fang Deng, Tingting Shen, Liming Yang, Dezhi Chen, Jianfeng Luo, Xubiao Luo, Xiaoye Min, Fang Wang, *Journal of Colloid and Interface Science*, 539, 2019, 223-234. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.12.065>