



Tổng hợp và đặc trưng vật liệu nano Ag/CuO

Synthesis and characteristics of Ag/CuO nanomaterial

Nguyễn Lê Mỹ Linh, Mai Hồng Ngọc, Trần Thái Bình Nguyễn

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế

34 Lê Lợi – Thành phố Huế

**Email: nmlinh@hueuni.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 15/5/2022

Accepted: 15/8/2022

Published: 20/8/2022

Keywords:

Ag/CuO nanomaterial, catalyst, methyl orange

ABSTRACT

In this paper, Ag/CuO nanomaterials were successfully prepared by means of a hydrothermal method combined with chemical reduction. The synthesized Ag/CuO nanomaterials were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), surface area analysis (BET). Two factors influencing the synthesis of materials such as time of chemical reduction, concentration of silver nitrate were studied. The results showed that silver crystals were introduced into the CuO nanosheets. The BET specific surface area of the obtained Ag/CuO nanomaterial is $113.47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. This nanomaterial has a high catalytic activity for the decomposition of methyl orange (MO) in the presence of hydrogen peroxide.

Giới thiệu chung

Những năm gần đây, các nhà khoa học rất quan tâm đến vấn đề tổng hợp và ứng dụng vật liệu nano. Trong đó có thể kể đến vật liệu nano của các oxide kim loại, điển hình là CuO. Copper (II) oxide là một chất bán dẫn kiểu p với năng lượng vùng cấm hẹp 1,2 eV. CuO đã được sử dụng rộng rãi trong xúc tác, cảm biến khí, điện hóa, vật liệu siêu dẫn, chất bán dẫn [1-5]. Trong lĩnh vực xúc tác, một số báo cáo cho thấy vật liệu nano CuO thích hợp để phân hủy các chất hữu cơ gây ô nhiễm khi có mặt hydrogen peroxide, tuy nhiên hoạt tính xúc tác của nano CuO không cao [6]. Do đó, vật liệu nano CuO pha các nguyên tố kim loại đang được chú ý với mục đích làm tăng hoạt tính xúc tác của vật liệu [7-14]. Trong số đó, vật liệu nano Ag/CuO là đối tượng tiềm năng được nghiên cứu nhiều. Vấn đề đáng quan tâm là làm sao tổng hợp

được vật liệu nano Ag/CuO với hình thái mong muốn bằng phương pháp đơn giản. Bài báo này trình bày kết quả tổng hợp vật liệu nano Ag/CuO bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với khử hóa học. Các yếu tố ảnh hưởng đến thành phần pha, hình thái của vật liệu nano Ag/CuO đã được khảo sát. Hoạt tính xúc tác của vật liệu tổng hợp cũng được đánh giá sơ bộ thông qua phản ứng phân hủy methyl da cam.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp vật liệu

Hóa chất: Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Guang zhou, Trung Quốc), AgNO_3 (Shanghai, Trung Quốc), NaOH (Xilong, Trung Quốc), SnCl_2 (Xilong, Trung Quốc), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Guang zhou, Trung Quốc).

Quy trình: Vật liệu nano Ag/CuO được tổng hợp qua hai giai đoạn sau:

- Giai đoạn 1: Tổng hợp vật liệu CuO có cấu trúc nano bằng phương pháp thủy nhiệt

Hòa tan 3,76 gam $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bằng 50 mL nước cất, khuấy đều hỗn hợp bằng máy khuấy từ, vừa khuấy vừa nhỏ từ từ từng giọt đến hết 40 mL dung dịch NaOH 1 M. Khuấy đều hỗn hợp trong 20 phút, cho toàn bộ hỗn hợp vào bình Teflon rồi chuyển vào autoclave, đậy thật kín và đặt trong tủ sấy ở nhiệt độ 120 °C trong 24 giờ.

- Sau khi thủy nhiệt, autoclave được để nguội một cách tự nhiên đến nhiệt độ phòng, lọc kết tủa đen thu được rồi rửa nhiều lần bằng nước cất đến khi dịch lọc có pH ≈ 7 . Sản phẩm thu được sấy khô ở 80 °C.

- Giai đoạn 2: Tổng hợp vật liệu nano Ag/CuO

Cho 0,5 g vật liệu CuO đã tổng hợp ở giai đoạn 1 vào 40 mL dung dịch $\text{SnCl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,05 M, khuấy đều hỗn hợp bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong 5 phút. Tiếp theo, thêm vào hỗn hợp 40 mL dung dịch AgNO_3 có nồng độ xác định và khuấy đều hỗn hợp bằng máy khuấy từ với tốc độ 750 vòng/phút trong những khoảng thời gian khác nhau. Sau khi khuấy xong, lọc tách kết tủa và rửa nhiều lần bằng nước cất đến khi dung dịch lọc có pH ≈ 7 . Sản phẩm thu được để khô trong không khí ở nhiệt độ phòng.

Trong nghiên cứu này, 2 yếu tố ảnh hưởng đến cấu trúc vật liệu đã được khảo sát:

+ Thời gian khử ion Ag^+ : 10, 20 và 30 phút.

+ Nồng độ dung dịch AgNO_3 : 0,0003 M, 0,0005 M, 0,001 M và 0,01 M.

Đặc trưng vật liệu và hoạt tính xúc tác

Thành phần pha của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8 Advanced Bucker, Đức) với tia phát xạ $\text{CuK}\alpha$. Các dao động của liên kết được đo trên máy FT-IR 8010M (Shimadzu). Hình thái bề mặt vật liệu được đo trên máy SEM JMS-5300LV. Đặc trưng xốp của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N_2 ở 77K trên thiết bị Tri Star 3000 (Mỹ). Trước khi đo, các mẫu được xử lý chân không ở 110 °C trong 6 giờ.

Hoạt tính xúc tác của vật liệu nano Ag/CuO được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy methyl da cam sử dụng tác nhân oxy hóa H_2O_2 . Quy trình được thực hiện như sau: Cho 0,04 g vật liệu nano Ag/CuO vào 200 mL dung dịch methyl da cam 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, khuấy bằng máy khuấy từ với tốc độ 400 vòng/ phút ở nhiệt độ 30 °C

trong thời gian 5 phút. Sau đó cho thêm chính xác 1,0 mL H_2O_2 nồng độ 30% vào hỗn hợp. Sau những khoảng thời gian xác định, lấy 5 mL dung dịch đem ly tâm lấy phần lỏng, xác định nồng độ còn lại của methyl da cam bằng phương pháp UV-Vis ở các thời gian đó.

Độ chuyển hóa methyl da cam được tính theo công thức:

$$\text{Độ chuyển hoá (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

Trong đó C_0 và C_t lần lượt là nồng độ của methyl da cam tại thời điểm ban đầu và tại thời điểm t phản ứng ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Kết quả và thảo luận

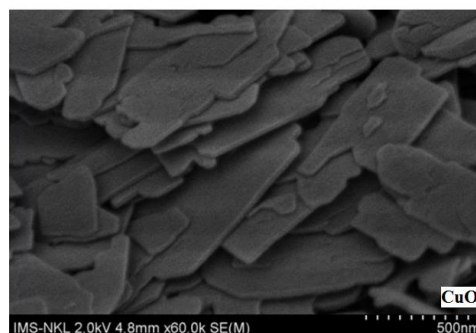
Đặc trưng vật liệu tổng hợp

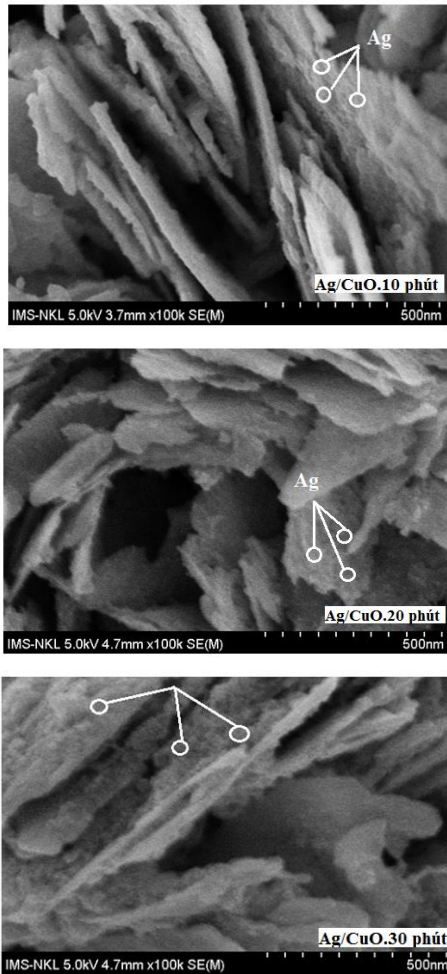
Ảnh hưởng của thời gian khử ion Ag^+

Hình 1 là ảnh SEM của các tấm nano CuO tổng hợp ở giai đoạn 1 và các mẫu nano Ag/CuO tổng hợp ở thời gian khử ion Ag^+ khác nhau.

Từ ảnh SEM nhận thấy mẫu nano CuO bao gồm các tấm nano mỏng có chiều dài trung bình khoảng 500–1000 nm. Khi thêm Ag vào các tấm nano CuO, hình thái của vật liệu hoàn toàn thay đổi. Các hạt nano Ag được hình thành trên các thanh nano CuO được đánh dấu bởi các vòng tròn.

Ứng với các khoảng thời gian phản ứng khác nhau thì mật độ các hạt Ag bám lên các tấm nano CuO khác nhau. Ở mẫu 10 phút đã có sự xuất hiện các hạt nano Ag bám dọc theo bề mặt của các tấm nano CuO. Khi thời gian phản ứng tăng lên 20 phút, 30 phút, mật độ các hạt nano Ag bám lên các tấm nano CuO dày đặc hơn so với mẫu 10 phút. Bề mặt các tấm nano CuO bị bao phủ hoàn toàn bởi các hạt nano Ag khi thời gian phản ứng khử ion Ag^+ 30 phút.



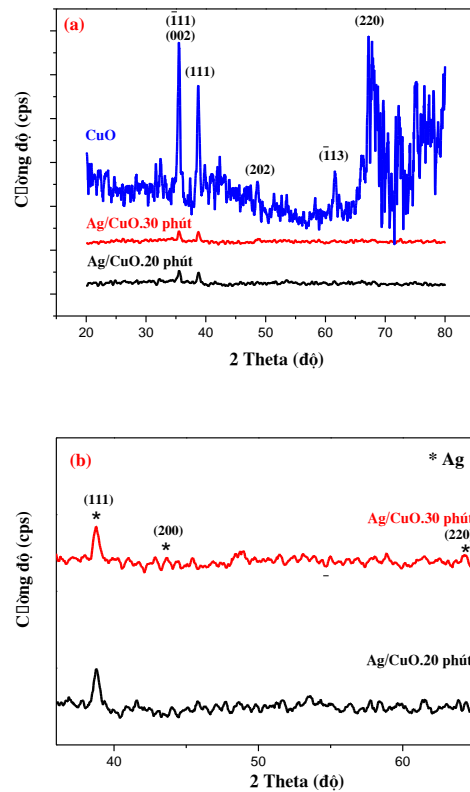


Hình 1: Ảnh SEM của nano CuO và các mẫu nano Ag/CuO tổng hợp ở thời gian khử ion Ag⁺ khác nhau

Như vậy, bằng cách điều chỉnh thời gian phản ứng, lượng các hạt nano Ag trên bề mặt CuO có thể được kiểm soát. Do đó có thể thấy rằng thời gian phản ứng ảnh hưởng đến quá trình thêm nano Ag vào các tấm nano CuO.

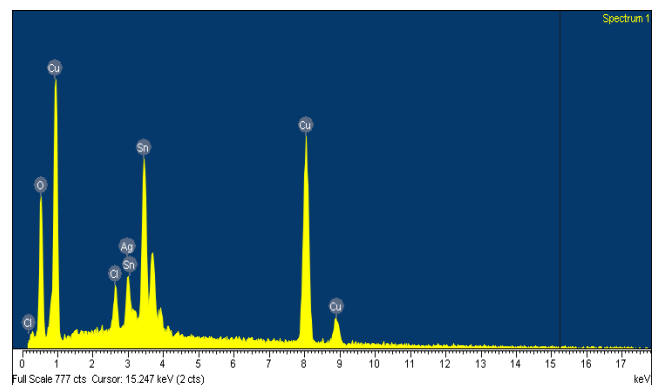
Từ nghiên cứu này, mẫu tổng hợp ở thời gian 20 phút và 30 phút được chọn để nghiên cứu thành phần pha của vật liệu. Giảm nhiễu XRD của các mẫu này được trình bày ở hình 2.

Giảm nhiễu XRD của 2 mẫu nanocomposit Ag/CuO đều xuất hiện các peak ở 2θ khoảng 35,48°; 38,75°; 48,68°; 61,55°; 67,22° tương ứng với các mặt phản xạ (002), (111), (111), (202), (113), (220) của tinh thể CuO (JCPDS 05-0661), các peak ở 2θ=38,00°; 44,25°; 64,28° tương ứng với các mặt phản xạ (111), (200), (220) của tinh thể Ag (JCPDS 4-783). Ngoài 2 pha tinh thể CuO và Ag, chúng tôi không quan sát thấy các nhiễu xạ đặc trưng cho pha tinh thể Cu(OH)₂, Cu₂O, Cu hay Ag₂O, điều này cho thấy điều kiện thực nghiệm khảo sát chỉ thu được pha tinh thể CuO và Ag.



Hình 2: (a) Giảm nhiễu XRD của các mẫu CuO, Ag/CuO.20 phút, Ag/CuO.30 phút; (b) Giảm nhiễu XRD của các mẫu Ag/CuO.20 phút, Ag/CuO.30 phút ở 2 Theta từ 35 đến 65 độ

Tuy nhiên, từ hình 2 nhận thấy cường độ peak ở mặt phản xạ đặc trưng cho pha tinh thể Ag của hai mẫu đều yếu chứng tỏ độ trật tự của pha tinh thể này thấp. Trong hai mẫu khảo sát, các peak đặc trưng cho pha tinh thể CuO của mẫu tổng hợp trong 20 phút có cường độ mạnh hơn, chứng tỏ sự thêm Ag vào vật liệu nano CuO có ảnh hưởng đến độ trật tự của vật liệu ban đầu. Từ nghiên cứu này cho thấy với điều kiện khảo sát, các hạt nano Ag đã được phủ lên các tấm nano CuO ban đầu.



Hình 3: Phân tích EDX của mẫu Ag/CuO.30 phút

Sự hiện diện của các nguyên tố trong vật liệu Ag/CuO được kiểm tra bằng phương pháp EDX. Kết quả của phép đo EDX khẳng định sự có mặt của các nguyên tử Ag, Cu, O, Sn, Cl (Hình 3) trong mẫu vật liệu.

Thành phần hóa học của mẫu này được tóm tắt trong Bảng 1.

Bảng 1: Thành phần nguyên tố của mẫu Ag/CuO.30 phút phân tích bằng EDX

Nguyên tố	O	Cl	Cu	Ag	Sn
% Nguyên tử	63,4	1,92	25,65	1,74	7,27

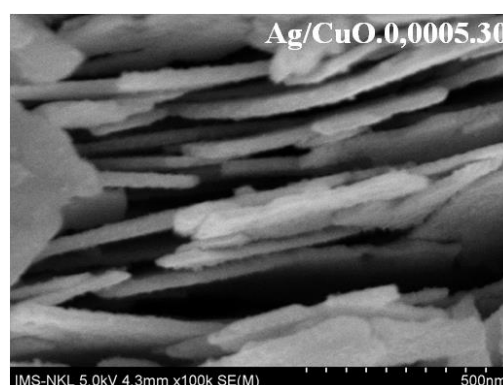
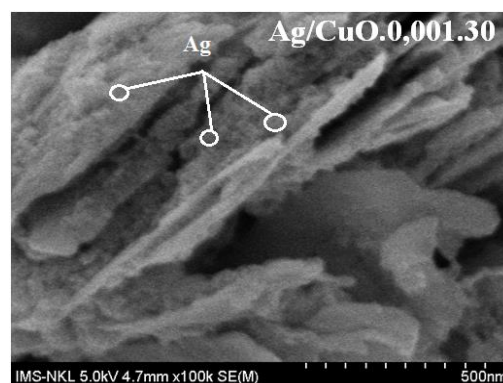
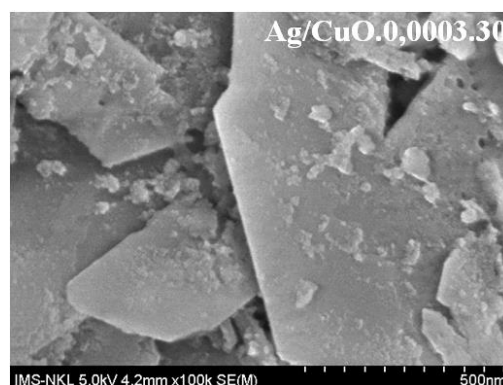
Kết quả phân tích EDX cho thấy ngoài ba nguyên tố cơ bản Cu, O, Ag, mẫu vật liệu vẫn có hai nguyên tố Sn và Cl với phần trăm nguyên tử nhỏ. Điều này cho thấy SnCl₂ vẫn còn trong vật liệu. Kết quả phân tích EDX khẳng định sự có mặt của Ag trong mẫu, phù hợp với kết quả phân tích XRD.

Ảnh hưởng của nồng độ AgNO₃

Nồng độ AgNO₃ cũng là một trong những yếu tố góp phần tạo ra hạt nano Ag có độ đồng đều về mặt kích thước. Nếu nồng độ dung dịch AgNO₃ quá cao thì các hạt nano Ag tạo ra không bền, dẫn tới sẽ bị kết tụ tạo ra các hạt có kích thước lớn hơn. Trong nghiên cứu này, nồng độ dung dịch AgNO₃ 0,0003 M; 0,0005 M; 0,001 M; 0,01 M được sử dụng để tổng hợp vật liệu nano Ag/CuO. Các mẫu được tổng hợp với thời gian pha tạp là 30 phút.

Hình 4 là hình ảnh SEM các mẫu pha tạp ở các nồng độ AgNO₃ khác nhau. Các mẫu này được kí hiệu như sau: Ag/CuO.x.y, trong đó x là nồng độ dung dịch AgNO₃, y là thời gian tổng hợp vật liệu.

Ảnh SEM cho thấy khi tăng nồng độ AgNO₃ lên thì lượng Ag bám lên tấm nano CuO cũng tăng. Khi nồng độ AgNO₃ thấp 0,0003 M, 0,0005 M (mẫu Ag/CuO.0,0003.30, Ag/CuO.0,0005.30), lượng Ag bám lên tương đối ít, nhưng khi tăng nồng độ AgNO₃ lên 0,001M, 0,01M thì lượng Ag bám lên các tấm nano CuO càng nhiều. Quy luật này có thể giải thích như sau: khi nồng độ AgNO₃ càng lớn thì số ion Ag⁺ bị hấp phụ lên các tấm nano CuO càng nhiều, dẫn đến lượng ion Ag⁺ bị khử càng nhiều do đó lượng Ag phủ trên các tấm nano CuO càng nhiều. Như vậy, nồng độ AgNO₃ ảnh hưởng lớn hình thái mẫu vật liệu nanocomposit Ag/CuO tổng hợp.

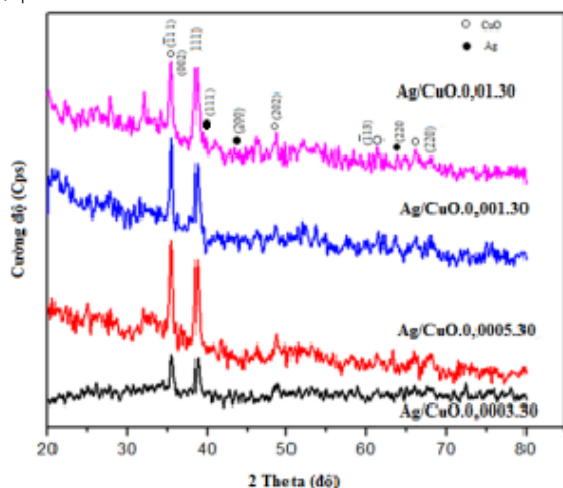


Hình 4: Ảnh SEM của các mẫu nano Ag/CuO tổng hợp ở nồng độ AgNO₃ khác nhau

Ảnh hưởng của nồng độ AgNO₃ đến thành phần pha của vật liệu được nghiên cứu thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X. Hình 5 là giản đồ XRD của các mẫu tổng hợp ở nồng độ chất pha tạp khác nhau.

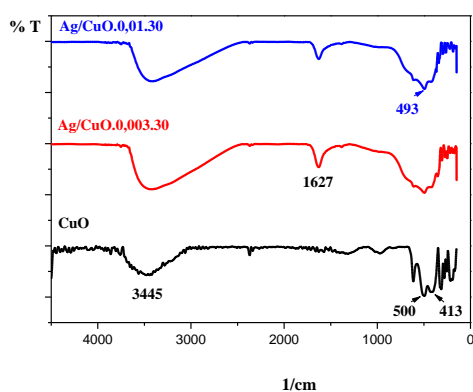
Hình 5 cho thấy XRD của các mẫu tổng hợp ở các nồng độ AgNO₃ khác nhau đều có các peak nhiễu xạ đặc trưng (111), (200), (220) cho pha tinh thể Ag và các peak nhiễu xạ đặc trưng (002), ($\bar{1}$ 11), (111), (202), ($\bar{1}$ 13) cho pha tinh thể CuO. Ngoài ra, giản đồ XRD không xuất hiện các peak nhiễu xạ đặc trưng cho pha tinh thể của Cu₂O, Cu, Cu(OH)₂ và Ag₂O cho thấy rằng mẫu Ag/CuO thu được là tinh khiết. Điểm khác biệt quan sát thấy ở giản đồ XRD là các peak nhiễu xạ đặc trưng cho pha tinh thể CuO của hai mẫu tổng hợp ở nồng

độ 0,0003 M và 0,0005 M có cường độ mạnh hơn so với hai mẫu tổng hợp ở nồng độ 0,001 M và 0,01 M. Điều này là do lượng Ag phủ trên các tấm nano CuO ít nên ảnh hưởng không nhiều đến cấu trúc trật tự của CuO. Khi lượng Ag phủ lên các tấm nano CuO nhiều, cấu trúc của CuO kém trật tự hơn, thể hiện ở cường độ peak nhiễu xạ (002), (111) yếu. Kết quả này phù hợp với sự phân tích ảnh SEM ở trên.



Hình 5: Giải đồ XRD của các mẫu tổng hợp ở những nồng độ AgNO_3 khác nhau

Để có thêm thông tin về thành phần của vật liệu, các mẫu nano Ag/CuO tổng hợp còn được đặc trưng bằng phổ hồng ngoại và kết quả được trình bày ở hình 6.

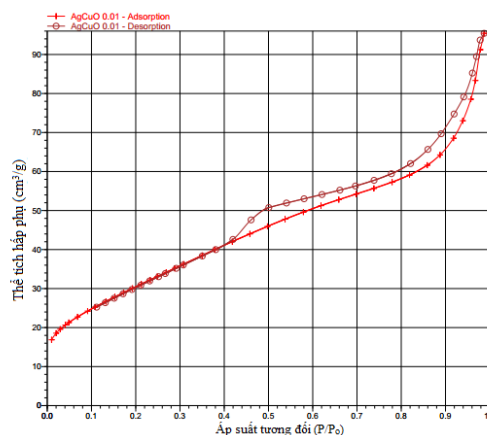


Hình 6: Phổ IR của các mẫu tổng hợp ở những nồng độ AgNO_3 khác nhau

Từ hình 6 nhận thấy phổ IR của mẫu nano CuO gồm các peak sau: peak ở số sóng 3445 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nước hấp phụ vật lý [15], peak ở số sóng 1627 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng $\delta_{\text{H-O-H}}$ [15], các peak tương ứng với các số sóng 500 cm^{-1} , 413 cm^{-1} đặc trưng cho dao động Cu-O [15]. Phổ IR của hai mẫu tổng hợp ở những nồng độ AgNO_3 0,0003 M và

0,01 M đều có các peak đặc trưng của nano CuO, tuy nhiên các peak này dịch chuyển về số sóng cao hoặc thấp hơn do cấu trúc của nano CuO có sự thay đổi khi thêm Ag vào. Peak ở số sóng 3445 cm^{-1} quan sát thấy ở mẫu nano Ag/CuO có cường độ mạnh hơn một ít so với mẫu nano CuO, peak đặc trưng cho dao động biến dạng $\delta_{\text{H-O-H}}$ chuyển về vùng có số sóng cao hơn 1627 cm^{-1} . Sự giảm cường độ peak hấp thụ ở 500 cm^{-1} (đặc trưng cho dao động Cu-O) và chuyển về số sóng thấp hơn 493 cm^{-1} đối với hai mẫu tổng hợp chứng tỏ sự pha tạp Ag ảnh hưởng đến sự kéo dẫn liên kết Cu-O của vật liệu nano CuO ban đầu. Ngoài ra, phổ IR của các mẫu nanocomposit Ag/CuO không thấy xuất hiện peak nào liên quan đến Ag, chứng tỏ không có liên kết hóa học nào hình thành giữa Ag và CuO. Kết quả này phù hợp với sự phân tích XRD ở trên.

Tính chất bề mặt và cấu trúc mao quản của mẫu Ag/CuO tổng hợp ở nồng độ AgNO_3 0,01 M được nghiên cứu bằng phương pháp hấp phụ - khử hấp phụ N_2 ở 77 K. Hình 7 trình bày đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 .

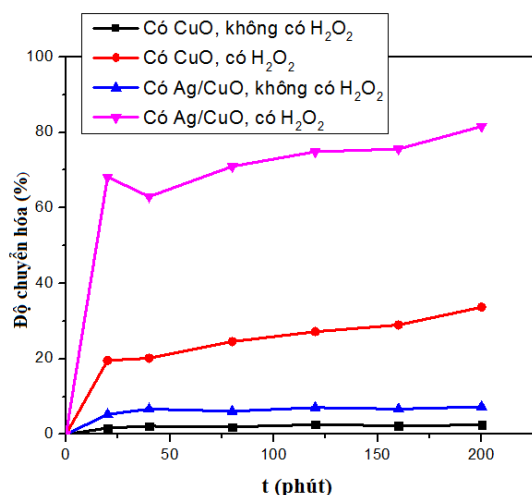


Hình 7: Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 của mẫu Ag/CuO.0,01.30

Từ hình 7 nhận thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ của mẫu Ag/CuO.0,01.30 thuộc loại III theo phân loại IUPAC. Vòng trễ bắt đầu xuất hiện ở vùng áp suất tương đối $P/P_0=0,42-1,00$. Theo phương trình BET (Brunauer–Emmett–Teller), diện tích bề mặt của mẫu là $113,47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Diện tích bề mặt của vật liệu nano Ag/CuO lớn hơn rất nhiều so với diện tích bề mặt của các tấm nano CuO ban đầu ($S_{\text{BET}} = 12,78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [16], điều này có thể được giải thích là do sự xuất hiện của các hạt nano Ag phủ trên các tấm nano CuO làm tăng diện tích bề mặt của vật liệu lên nhiều lần.

Hoạt tính xúc tác của vật liệu nano Ag/CuO

Hoạt tính xúc tác của vật liệu nano Ag/CuO được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy methyl da cam. Mẫu Ag/CuO.0,01.30 và mẫu nano CuO được sử dụng để nghiên cứu hoạt tính xúc tác. Hình 8 trình bày độ chuyển hóa của methyl da cam theo thời gian trong phản ứng oxi hóa methyl da cam bằng H₂O₂ sử dụng chất xúc tác là nano CuO, nano Ag/CuO.



Hình 8: Độ chuyển hóa methyl da cam theo thời gian

Khi không có H₂O₂ mà chỉ có xúc tác Ag/CuO thì độ chuyển hóa methyl da cam chính là hiệu suất hấp phụ methyl da cam trên vật liệu tổng hợp. Từ hình 8 thấy rằng hiệu suất hấp phụ methyl da cam trên hai vật liệu khảo sát thấp, sau 200 phút mẫu nano CuO là 2,5 %, còn mẫu Ag/CuO.0,01.30 là 7,3 %. Đối với trường hợp có H₂O₂ và có xúc tác Ag/CuO thì độ chuyển hóa của methyl da cam là 81,6 % cao hơn nhiều so với trường hợp sử dụng xúc tác CuO 33,7 %. Điều này cho thấy việc thêm kim loại Ag vào vật liệu CuO có cấu trúc nano sẽ làm tăng hoạt tính xúc tác của vật liệu.

Hoạt tính xúc tác của vật liệu phụ thuộc vào nhiều yếu tố như diện tích bề mặt, kích thước, hình dạng vật liệu nano, hoạt tính của các gốc HO*.... Trong giới hạn của nghiên cứu này, chúng tôi chưa có đủ chứng cứ để khẳng định yếu tố nào quyết định đến hoạt tính xúc tác của vật liệu mà chỉ khảo sát sơ bộ hoạt tính xúc tác của vật liệu sau khi thêm Ag so với vật liệu nano CuO ban đầu.

Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu nano Ag/CuO bằng cách kết hợp phương pháp thủy nhiệt với khử hóa học. Hình thái của vật liệu tổng hợp phụ thuộc vào các điều kiện như thời gian khử ion Ag⁺, nồng độ AgNO₃. Điều kiện thích hợp để tổng hợp vật liệu nano Ag/CuO là thời gian khử hóa học 30 phút, nồng độ AgNO₃ 0,01

M. Diện tích bề mặt của mẫu tổng hợp ở điều kiện thích hợp nhất là 113,47 m².g⁻¹. Vật liệu Ag/CuO cải thiện đáng kể hoạt tính xúc tác phân hủy methyl da cam khi có mặt H₂O₂ so với vật liệu nano CuO.

Tài liệu tham khảo

1. Qiaobao Z., Kaili Z., Daguo X., Guangcheng Y., Hui H., Fude N., Chenmin L., Shihe Y., Progress in Materials Science (2014) 60 208–337. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.003>
2. Kim Y-S., Hwang I-S., Kim S-J., Lee C-Y., Lee J-H, Sensors and Actuators B: Chem (2008) 135 298–303. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.08.026>
3. Yang C., Su X., Xiao F., Jian J., Wang J., Sensors and Actuators B: Chem (2011) 158 299–303. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.06.024>
4. Jing L., Jun J., Zhao D., Shao-Zhuan H., Zhi-Yi H., Li W., Chao W., Li-Hua C., Yu L., G. Van T., Bao-Lian S, Journal of Colloid and Interface Science (2012) 384 1-9. <https://10.1016/j.jcis.2012.06.044>
5. Qiu G., Dharmarathna S., Zhang Y., Opembe N., Huang H., Suib S.L, Journal of Physical Chemistry C (2012) 116 468–477. <https://doi.org/10.1021/jp209911k>
6. Long-Shuo W., Jian-Cheng D., Fan Y., Ting C., Materials Chemistry and Physics (2008) 108 165–169. <https://10.1016/j.matchemphys.2007.09.029>
7. Tian Long, Long Yan, Song Shuyan, Wang Cheng, Chemical Journal of Chinese Universities (2019) 40 2549-2555. <https://10.7503/cjcu20190382>
8. Maryam L., Nasrin E., Korean Journal of Chemical Engineering (2013) 30. <https://10.1007/s11814-013-0152-2>
9. Xiaobing S., Bingxian C., Fan W., Xiaoling W., Lixia T., Minguang F., Bin L., Lihui D., Lin D.: ACS Applied Material Interfaces (2018) 10 40509–40522. <https://10.1021/acsami.8b13220>
10. Mahmoud Nasrollahzadeh, Tetrahedron Letters (2016) 57 337–339. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.12.019>
11. Abdallah F. Zedan, Assem T. Mohamed, M. Samy El-Shall, Siham Y., AlQaradawi and Amina S. AlJabera, RSC Advances (2018) 8 19499. <https://10.1039/c8ra03623c>
12. Hany A. E., Sadek M.A., Adsorption Science & Technology (2018) 36 1352–1365. <https://10.1177/0263617418771777>

13. Bouazizi N., Vieillard J., Thebault P., Desirac F., Clamens T., Bargougui R., Couvrat N., Thoumire O., Brun Ne., Ladam G., Morin S., Mofaddel N., Lesouhaitier O., Azzouz A., Le Derf F., Dalton Transactions (2018) 1-30.
<https://10.1039/C8DT02154F>
14. Parvathiraja C., Shailajha S., Applied Nanoscience (2021) 11 1411–1425.
<https://doi.org/10.1007/s13204-021-01743-5>
15. Behrouz S., Ebrahim A.G., Yashar A.K., Ali K., Advanced Powder Technology (2014) 25 1043–1052.
<https://10.1016/j.appt.2014.02.005>
16. Nguyễn Lê Mỹ Linh, Bạch Thị Kim Hiếu, Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption (2022) 11 1 74-79.
<https://doi.org/10.51316/jca.2022.011>