



Tổng hợp vật liệu nano TiO₂ và ZrO₂ để phân hủy chất mô phỏng tác nhân thần kinh Synthesis of TiO₂ and ZrO₂ nanomaterials for the degradation of nerve agent simulants

Lê Văn Dũng^{1,2}, Đặng Tuyết Phương³, Nguyễn Duy Trinh⁴, Nguyễn Bá Mạnh^{3*}

¹*Viện Hóa học Môi trường quân sự/ Bộ Tư lệnh Hóa học, Phú Vinh An Khánh Hoài Đức Hà Nội*

²*Học Viện Khoa học và Công Nghệ- Viện Hàn lâm Khoa học và Công Nghệ Việt Nam,*

³*Viện Hóa học- Viện Hàn lâm Khoa học và Công Nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Cầu Giấy- Hà Nội*

⁴*Viện Khoa học Môi trường, Đại học Nguyễn Tất Thành, Thành phố Hồ Chí Minh*

*Email: Nguyenbamanh@ich.vast.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/7/2021

Accepted: 26/9/2021

Published: 30/9/2021

Keywords:

nano TiO₂, nano ZrO₂, dimethyl 4-nitrophenyl phosphate, DMNP, chemical warfare agent.

ABSTRACT

TiO₂ and ZrO₂ nanomaterials were successfully synthesized by sol gel method. Samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), N₂ adsorption-desorption, Scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). SEM images and TEM images of TiO₂ and ZrO₂ samples showed the particle size of 10–20 nm. The results have revealed highly porous structure of ZrO₂ and TiO₂ nanomaterials with specific surface area of 116 m²g⁻¹ and 125 m²g⁻¹, respectively. The TiO₂ and ZrO₂ materials were used as the degradation of dimethyl 4-nitrophenyl phosphate (DMNP) chemical warfare agent emulor. The ZrO₂ nanomaterial exhibited highly catalytic performance of DMNP degradation and the conversion reached to the value of 90.64 %, after 120 min of reaction.

Giới thiệu chung

Các cuộc chiến tranh, xung đột vũ trang sử dụng vũ khí hóa học là một trong những mối nguy hại tiềm tàng đe dọa đến hòa bình khu vực và thế giới. Vũ khí hóa học gây sát thương cao, tốc độ sát thương nhanh, khó phát hiện và độc hại. Thật vậy, trong cuộc chiến tranh thế giới lần I, hơn 110 tấn hóa chất độc hại đã được sử dụng, làm hàng nghìn người chết và ảnh hưởng đến hơn 1,3 triệu người [1]. Trong thế chiến II, Đức đã phát triển và sản xuất các chất độc thần kinh gây chết người đồng loạt như tabun, sarin và soman nhưng không khai thác các loại khí này một cách quân sự [2]. Vụ đánh bom tàu Đức của Mỹ tại cảng Bari, Ý, đã gây ra cái chết của hơn 600 nhân viên quân sự và

nhieu dân thường. Năm 1980, trong cuộc chiến chống Iran, chính phủ Iraq đã sử dụng hydro xyanua chống lại người Kurd [2]. Vào cuối Chiến tranh Lạnh, Liên Xô đã tích lũy được 40 000 tấn vũ khí hóa học và Hoa Kỳ dự trữ 29 000 tấn vũ khí Hóa học [2]. Một trong những vũ khí hóa học được sử dụng là các hợp chất cơ photpho hữu cơ (OP) và các chất độc thần kinh có chứa flo (GB, isopropyl methanefluorophos-phonate) là các vũ khí hóa học độc hại, gây nguy hiểm cho con người [2]. Hiện nay, các phương pháp như hấp phụ, xúc tác, sinh học được ứng dụng để tiêu độc, xử lý các tác nhân chiến tranh hóa học (CWAs) thành sản phẩm ít độc hơn hoặc không độc hại [3]. Phương pháp hóa học sử dụng các hóa chất có hoá tính mạnh như bột tẩy trắng, kali permanganat, kali persulphate, ozone

axit chloroperoxybenzoic, natri hypochlorite và hydro peroxide và magie monoperoxyphthalate,...[4]. Tuy nhiên, các chất oxy hóa có nhiều hạn chế như tính chất ăn mòn cao và độ ổn định, lưu trữ kém, tốc độ phân hủy chậm [4]. Phương pháp sinh học là sử dụng enzyme hoặc vi sinh vật dễ bị mất hoạt tính khi thay đổi môi trường hóa học và tốc độ phân hủy chậm [5]. Phương pháp hấp phụ sử dụng các chất có diện tích bề mặt cao như than hoạt tính, zeolite để hấp phụ [6]. Tuy nhiên phương pháp hấp phụ lại gây ô nhiễm thứ cấp và nhanh bị bão hòa vật liệu hấp phụ khi sử dụng. Gần đây, phương pháp oxy hóa sử dụng các chất xúc tác oxit để xử lý các tác nhân hóa học thành các sản phẩm ít độc và hoặc không độc hại nhận được sự quan tâm của các nhà khoa học [7]. Thật vậy, các vật liệu oxit kim loại có khả năng hấp thụ mạnh các tác nhân chiến tranh hóa học (CWAs) qua các lỗ mao quản của chúng. Sau khi bị giữ trong các lỗ mao quản, CWAs tham gia các phản ứng với các tâm hoạt động của oxit kim loại và chúng bị vô hiệu hóa các đặc tính độc hại [8]. Tuy nhiên nhược điểm của các oxit kim loại là kích thước hạt lớn, diện tích bề mặt thấp nên tốc độ phân hủy các tác nhân chiến tranh diễn ra chậm. Tổng hợp các vật liệu oxit có cấu trúc nano, diện tích bề mặt cao giúp tăng dung lượng hấp phụ và tăng tốc độ phân hủy các tác nhân chiến tranh [9]. Trong bài báo này, chúng tôi tổng hợp vật liệu nano TiO_2 và ZrO_2 bằng phương pháp sol gel. Sau đó, vật liệu nano TiO_2 và ZrO_2 được sử dụng làm chất xúc tác để phân hủy chất mô phỏng tác nhân chiến tranh hóa học.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất: Cetyltrimethylammonium bromide (CTABr, 98%, Merck), Zirconyl chloride octahydrate ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 98%, Merck), ammoniac (NH_3 , 30%, Trung Quốc), Titanium(IV) isopropoxide (97%, Merck), isopropyl (98%, Trung Quốc)

2.1. Tổng hợp vật liệu nano ZrO_2

Hòa tan 0,5 g CTABr vào 40 mL nước cất (dung dịch A) và 2 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ trong 80 mL nước cất (dung dịch B). Sau đó, khuấy dung dịch A và B trong 30 phút để tạo thành dung dịch trong suốt đồng nhất. Cho từ từ dung dịch A vào dung dịch B và khuấy trong 30 phút. Tiếp theo, điều chỉnh pH ~10, bằng cách sử dụng dung dịch amoniac 30% và gia nhiệt hệ phản ứng lên 80 °C. Hỗn hợp trên được ổn định gel trong 12 h để thu được chất rắn màu trắng. Chất rắn được lọc rửa bằng nước cất để loại bỏ các ion clorua và chất hoạt động bề mặt CTABr. Chất rắn được sấy khô và nung ở 500 °C trong 5h. Sản phẩm thu được ký hiệu nano ZrO_2 .

Tổng hợp vật liệu nano TiO_2

Hòa tan 2 mL Titanium isopropoxit vào 20 mL isopropyl và đánh siêu âm 15 phút để tạo dung dịch đồng nhất. Sau đó, điều chỉnh pH~8 bằng nước cất, xuất hiện huyền phù màu trắng. Kết tủa màu trắng được rửa bằng nước cất, ly tâm để thu được chất rắn màu trắng [11]. Sau đó, chất rắn màu trắng được sấy khô, nghiền thành bột và nung ở nhiệt độ 350 °C trong 2h để thu được vật liệu nano TiO_2 .

Phương pháp nghiên cứu vật liệu

Các mẫu vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X ở góc 2θ ~20-70° (D8 ADVANCE, Bruker, Đức) sử dụng Cu K α 1 bức xạ đồng ($\lambda = 0,154$ nm), tốc độ quét 3°.min⁻¹. 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 S-4800 (SEM, Hitachi, Nhật Bản) và Leica IEO 906E (TEM). Trạng thái điện tử bề mặt được xác định bằng phương pháp quang phổ quang điện tử tia X (XPS) trên máy quang phổ AXISULTRA DLD Shimadzu Kratos (Nhật Bản) sử dụng bức xạ Al K α đơn sắc (1486,6 eV).

Đánh giá hoạt tính xúc tác

Cho 30 mg xúc tác vào 1 mL dung dịch DMNP (6 mg DMNP hòa tan trong 1 mL dung dịch N-ethyl morpholine 0,45M). Hệ phản ứng được khuấy mạnh với tốc độ 1000 rpm. Sau các khoảng thời gian t, hút 20 μ m dung dịch phản ứng trên và cho vào 10 mL dung dịch đệm N-ethyl morpholine 0,15 M và ly tâm để lấy dung dịch. Dung dịch được đo phổ tử ngoại khả (UV-Vis) để xác định nồng độ sau phản ứng. Độ chuyển hóa DMNP được tính toán theo nồng độ DMNP ban đầu, C_o (mg.L⁻¹) và thời điểm t Ct (mg.L⁻¹) trong dung dịch phản ứng tại thời điểm phản ứng t (phút).

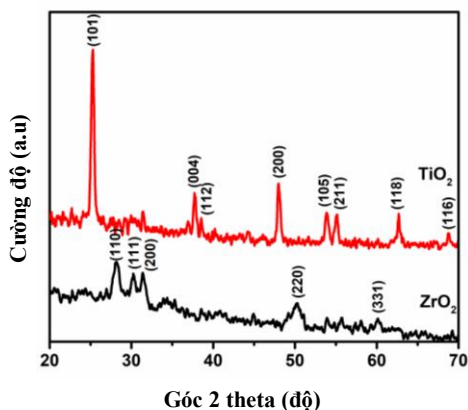
$$\chi = ((C_o - C_t) / C_o) \times 100$$

χ là phần trăm độ chuyển hóa của DMNP.

Kết quả và thảo luận

Giản đồ XRD của vật liệu ZrO_2 và TiO_2 được trình bày trong Hình 1. Giản đồ XRD của vật liệu ZrO_2 xuất hiện các cực đại nhiễu xạ ở góc 2θ ~28,17°; 31,26°; 50,29° và 60,1° tương ứng với các mặt phẳng phản xạ (110), (200), (220) và (311) đặc trưng cho pha monoclinic của zirconium dioxide [10]. Các peak ở góc 2θ ~30,27°;

50,29° và 60,1° tương ứng với các mặt phẳng phản xạ (111), (220) và (311) đặc trưng cho pha tetragonal của zirconium dioxide [10]. Như vậy, vật liệu nano ZrO₂ tồn tại đồng thời hai pha monoclinic, tetragonal và chúng có vai trò quan trọng trong phản ứng phân hủy DMNP do đều có các tâm axit Lewis trên bề mặt [11],[12].

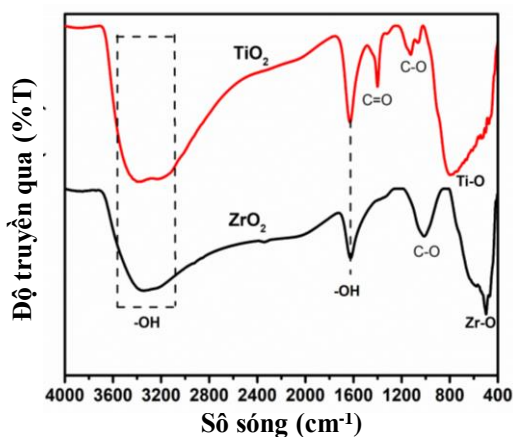


Hình 1: Giản đồ XRD của vật liệu ZrO₂ và TiO₂

Kích thước tinh thể trung bình của vật liệu ZrO₂ được tính bằng phương trình Scherres:

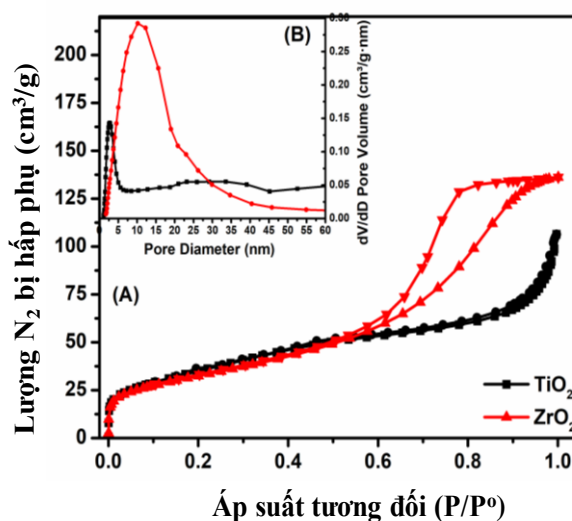
$$\tau = k\lambda/\beta\cos\theta.$$

Trong đó: τ là kích thước trung bình của các vi tinh thể; k là yếu tố hình dạng không có thứ nguyên, có giá trị gần bằng phần tử đơn vị; λ là bước sóng của tia X; β là line broadening tại một nửa của cường độ cực đại (FWHM), sau khi trừ đi line broadening do dụng cụ, có đơn vị là radians; θ là góc Bragg (đơn vị là độ). Kích thước tinh thể trung bình của vật liệu ZrO₂ được tính bằng phương trình Scherres là 5,8 nm. Giản đồ XRD của vật liệu TiO₂ xuất hiện các cực đại nhiễu xạ ở góc 2θ ~25,3°; 36,89°; 37,63°; 38,64°; 48,02°; 53,89°; 55,15°; 62,69° và 68,8° tương ứng với các mặt phẳng phản xạ (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (118) và (116) đặc trưng của pha anatase của TiO₂ [13]. Từ giản đồ XRD cho thấy đã tổng hợp thành công vật liệu TiO₂ và ZrO₂.



Hình 2: Phổ FTIR của vật liệu ZrO₂ và TiO₂

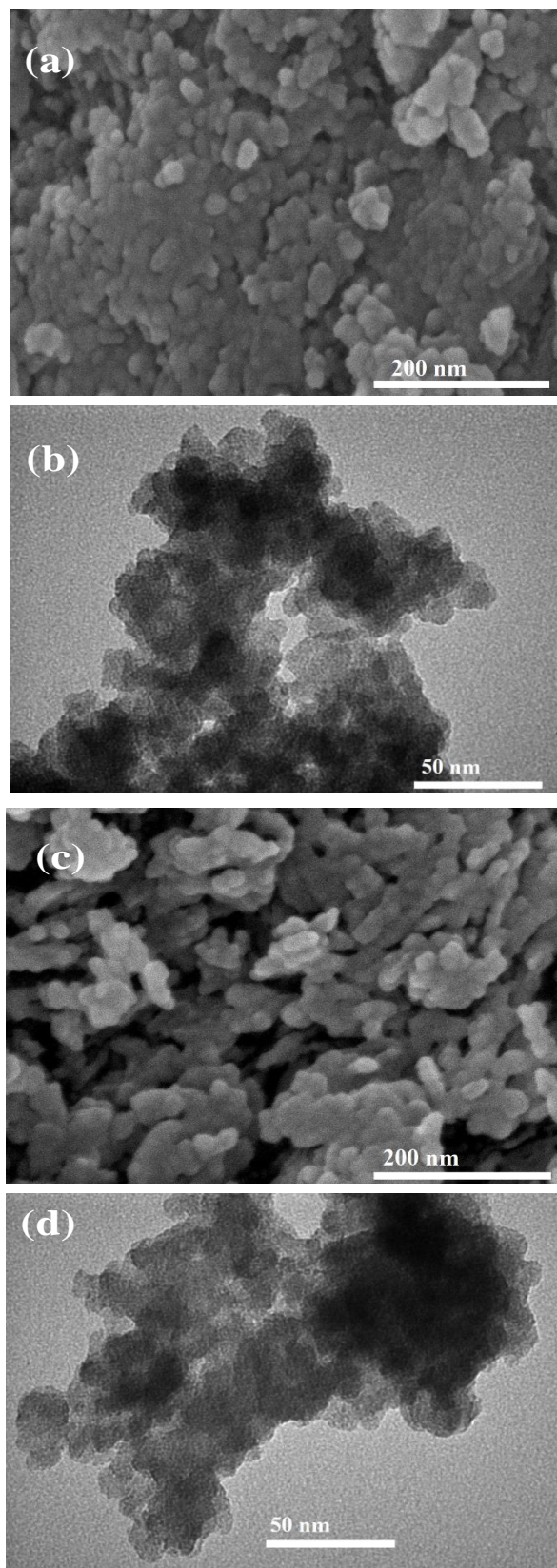
Phổ hồng ngoại FTIR của vật liệu ZrO₂ và TiO₂ được thể hiện ở hình 2. Phổ FTIR của vật liệu ZrO₂ và TiO₂ xuất hiện dải hấp thụ mạnh ở số sóng 3000 -3800 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động kéo dãn của nhóm -OH trong phân tử nước bị hấp phụ trên bề mặt. Tần số ở số sóng 1626 cm⁻¹ là dao động uốn của nhóm -OH trong phân tử nước [14]. Các đỉnh dao động ở số sóng 500 cm⁻¹ và 560 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết kéo dài Zr-O của pha ZrO₂ [15]. Dao động ở số sóng 500-800 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết Ti-O của pha TiO₂ [16]. Các dao động ở số sóng 1400 cm⁻¹, 1125 cm⁻¹, 1040 cm⁻¹ có thể được gán cho dao động của các nhóm cacboxyl (C=O) và C-O còn sót lại trong quá trình nung [17].



Hình 3: (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ và (B) đường phân bố đường kính mao quản của vật liệu ZrO₂ và TiO₂

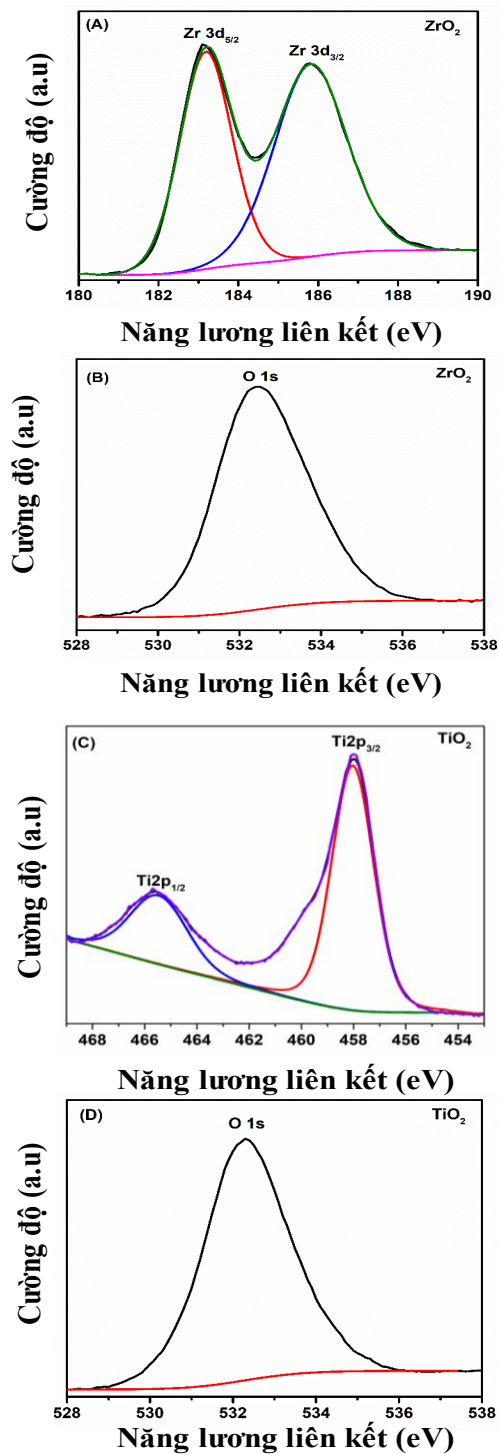
Các đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ của vật liệu ZrO₂ và TiO₂ được thể hiện ở hình 3. Hình 3A cho thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ của vật liệu ZrO₂ và TiO₂ có dạng đường trễ loại IV phân loại của IUPAC [18]. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ ở áp suất riêng phần P/P^o ~ 0,6 đến 1 hiển thị một vòng trễ thường được thấy trong các vật liệu mao quản trung bình (mesoporous). Kết quả này là do sự ngưng tụ trong mao quản N₂ ở áp suất riêng phần cao. Hình 3B đường phân bố đường kính mao quản của vật liệu ZrO₂ và TiO₂ có đường phân bố mao quản đồng nhất và có đỉnh peak đường phân bố mao quản ở cao cường độ lớn ở 2,26 nm. Diện tích bề mặt, thể tích mao quản và đường kính mao quản tính theo phương pháp BJH của vật liệu ZrO₂ lần lượt 116 m²/g, 0,290 cm³/g và 7,43 nm. Diện tích bề mặt, thể tích mao quản và đường kính mao quản tính theo phương pháp BJH của vật liệu TiO₂ lần lượt 125 m²/g, 0,152 cm³/g và 5,14 nm. Như vậy, vật liệu ZrO₂ có đường

kính mao quản lớn hơn vật liệu TiO_2 nên thuận lợi hơn trong quá trình khuếch tán DMNP đến các mao quản trong quá trình thủy phân.



Hình 4: Ảnh SEM và TEM của vật liệu ZrO_2 (a, b) và TiO_2 (c, d)

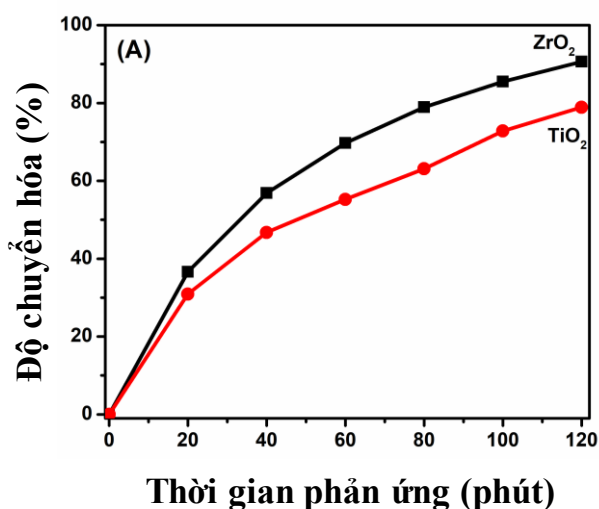
Ảnh SEM và TEM hình 4 a,b cho thấy vật liệu nano ZrO_2 có dạng hình cầu, các hạt phân bố đồng đều và đường kính hạt khoảng 10-20 nm. Ảnh SEM và TEM hình 4 c, d cho thấy vật liệu TiO_2 có dạng hình cầu, kích thước hạt rất đồng đều khoảng 10-20 nm, các hạt phân bố đồng đều. Tuy nhiên, ảnh SEM cho thấy các hạt nano TiO_2 có xu hướng co cụm tạo thành các cụm hạt có kích thước khoảng 50-100 nm.



Hình 5: Phổ XPS của vật liệu ZrO_2 và TiO_2

Giản đồ XPS của vật liệu ZrO_2 và TiO_2 được trình bày ở hình 5. Giản đồ XPS của Zr 3d xuất hiện hai peak ở mức năng lượng 183,2 eV và 185,8 eV đặc trưng cho Zr $3d_{5/2}$ và Zr $3d_{3/2}$ của Zr^{4+} trong vật liệu ZrO_2 [19]. Giá trị năng lượng liên kết ở 532,29 eV của O1s có thể gán cho oxit trong mạng ZrO_2 (O^{2-}). Giản đồ XPS của Ti 2d xuất hiện hai peak ở mức năng lượng 458,1 eV và 465,7 eV đặc trưng cho Ti $2p_{3/2}$ and Ti $2p_{1/2}$ của Ti^{4+} trong vật liệu TiO_2 [20]. Giá trị năng lượng liên kết và 531,5 eV của O1s có thể gán cho oxit trong mạng (O^{2-}) TiO_2 .

Đánh giá hoạt tính của vật liệu

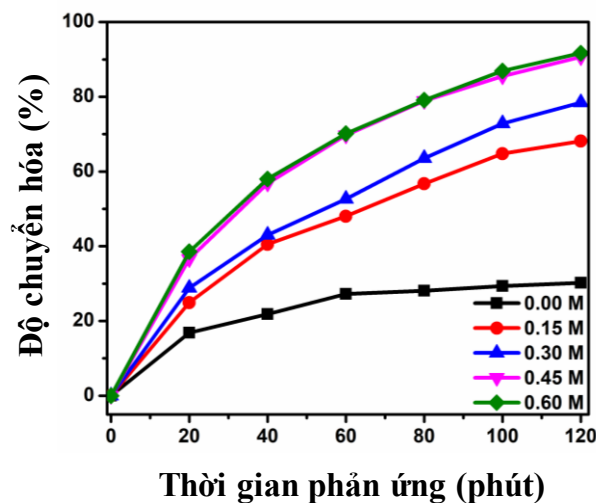


Hình 6. Độ chuyển hóa DMNP của vật liệu TiO_2 và ZrO_2

Giản đồ Hình 6 cho thấy độ chuyển DMNP của vật liệu TiO_2 và ZrO_2 lần lượt là 78,92% và 90,64% sau 120 phút phản ứng. Thời gian bán phân hủy DMNP của vật liệu TiO_2 và ZrO_2 lần lượt là 41,37 phút và 33,53 phút. Như vậy, vật liệu nano ZrO_2 có khả năng phân hủy DMNP nhanh hơn vật liệu nano TiO_2 , điều này có thể được giải thích bởi vật liệu ZrO_2 có đường kính mao quản lớn (7,43 nm), lớn hơn vật liệu TiO_2 nên thuận lợi cho quá trình khuếch tán DMNP vào bên trong cấu trúc vật liệu.

Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đệm N-ethyl morpholine được thể hiện ở hình 7. Giản đồ hình 7 cho thấy khi tăng nồng độ của dung dịch đệm N-ethyl morpholin từ 0 đến 0,45 M độ chuyển hóa tăng từ 32,22% – 90,64%. Điều này được giải thích bởi dung dịch đệm N-ethyl morpholine hoạt động như chất trung hòa các sản phẩm có tính axit tạo ra trong quá trình phân hủy DMNP để tăng tốc phản ứng [21]. Tuy nhiên, khi tăng nồng độ dung dịch đệm N-ethyl

morpholine lên 0,6 M thì độ chuyển hóa của phản ứng không thay đổi đáng kể.



Hình 7: Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đệm N-ethyl morpholine

Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu nano TiO_2 và ZrO_2 bằng phương pháp sol-gel. Vật liệu TiO_2 và ZrO_2 có diện tích bề mặt cao, kích thước hạt bé, đồng nhất, khoảng 10-20 nm. Vật liệu nano TiO_2 và ZrO_2 có hiệu quả loại bỏ DMNP cao, đạt 90,64% sau 120 phút phản ứng. Nồng độ dung dịch đệm N-ethyl morpholine có ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng phân hủy DMNP của vật liệu ZrO_2 . N-ethyl morpholine hoạt động như chất trung hòa các sản phẩm có tính axit tạo ra trong quá trình phân hủy DMNP để tăng tốc phản ứng. Như vậy, vật liệu ZrO_2 có khả năng xử lý các tác nhân chiến tranh hóa học (CWAs) và có thể phát triển làm vật liệu tiêu độc và phòng chống các vụ tấn công bằng các tác nhân chiến tranh hóa học.

Tài liệu tham khảo

- Gerard J. Fitzgerald, Am J Public Health 98(4) (2008) 611–625.
<https://doi.org/10.2105/AJPH.2007.11930>
- AdamKoniuszewski, Chapter 2.4 - Land Degradation From Military Toxics: Public Health Considerations and Possible Solution Paths, Land Restoration Reclaiming Landscapes for a Sustainable Future (2016) 119-131.
- Linna Song, Tianyu Zhao, Dongzhi Yang, Xuejiao Wang, Xinmin Hao, Yaxin Liua, Shiyi Zhang, Zhong-Zhen Yu, Journal of Hazardous Materials 393, (2020) 122332.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122332>.

<https://doi.org/10.51316/jca.2022.016>

4. George W. Wagner, David C. Sorrick, Lawrence R. Procell, Mark D. Brickhouse, Iain F. Mcvey, and Lewis I. Schwartz, *Langmuir* 23, 3 (2007) 1178–1186. <https://doi.org/10.1021/la062708i>
5. Elena Porzio, Francesca Bettazzi, Luigi Mandrich, Immacolata Del Giudice, Odile F. Restaino, Serena Laschi, Ferdinando Febbraio, Valentina De Luca, Maria G. Borzacchiello, Teresa M. Carusone, Franz Worek, Antonio Pisanti, Piero Porcaro, Chiara Schiraldi, Mario De Rosa, Ilaria Palchetti & Giuseppe Manco, *Scientific Reports* 8 (2018) 13773. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31751-5>
6. Sina Yekta, Meysam Sadeghi, Daryoush Mirzaei, Abedin Zabardasti & Nói Farhadi, *Journal of the Iranian Chemical Society* 16 (2019) 269–282. <https://doi.org/10.1007/s13738-018-1504-y>
7. Christia R. Jabbour, Luke A. Parker, Eline M. Hutter & Bert M. Weckhuysen, *Nature Reviews Chemistry* 5, (2021) 370–387. <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00275-4>
8. Jing Dong, Xiangrong Sun, Ni Zhen, Zhen Li, Dan Liu, Bo Zou, Qipu Dai, Yingnan Chi, Shi-Lu Chen, Josep M. Poblet, Changwen Hu, *Journal of Catalysis* 394 (2021) 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.12.029>
9. Scott Holdren, Roman Tsyshevsky, Kenan Fears, Jeffrey Owirutsky, Tao Wu, Xizheng Wang, Bryan W. Eichhorn, Majja M. Kuklja*, and Michael R. Zachariah, *ACS Catal* 9, 2, (2019) 902–911. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02999>
10. A. K. Singh¹ and Umesh T. Nakate, *Microwave Synthesis, The Scientific World Journal* (2014) 349457. <https://doi.org/10.1155/2014/349457>
11. Yubao Zhao, Wei Li, Ming hui Zhang, KeyiTao, *Catalysis Communications* 3, 6, (2002) 239-245. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(02\)00089-4](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(02)00089-4)
12. Yangyang Liu, Ashlee J. Howarth, Nicholaas A. Vermeulen, Su-Young Moon, Joseph T. Hupp, Omar K. Farha, *Coordination Chemistry Reviews* 346, (2017) 101-111. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.11.008>
13. Kheamrutai Thamaphat, Pichet Limsuwan and Boonlaer Ngotawornchai, *Nat. Sci* (42 2008) 357 - 361.
14. H. C. Madhusudhana, S. N. Shobhadevi, B. M. Nagabhushan, B. V. Chaluvvaraju, M. V. Murugendrapp, R. Hari Krishn, H. Nagabhushana, N. R. Radeep, *Journal of Asian Ceramic Societies* 4, 3, (2016) 309-318. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2016.05.009>
15. Mahnaz Nozohour Yazdi, Yadollah Yamini, Hamid Asiabi, *Journal of Chromatography A* 1554, (2018) 8-15. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.04.040>
16. Hui Zhang, Xiaoyan Wang, Na Li, Jiaohui Xia, Qingmei Meng, Jincheng Ding and Jie Lu, *RSC Adv.*, 8, (2018) 34241–34251. <https://doi.org/10.1039/c8ra06681g>
17. P. Praveen, G. Viruthagiri, S. Mugundan, N. Shanmugam, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 117, (2014) 622-629. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.037>
18. Donohue, M. D, Aranovich G. L, . *Adv. Colloid Interface Sci* 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)
19. Mohammed Rafi Shaik, Manawwer Alam, Syed Farooq Adil, Mufsir Kuniyil, Abdulrahman Al-Warthan, Mohammed Rafiq H Siddiqui, Muhammad Nawaz Tahir, Joselito P. Labis and Mujeeb Khan, *Materials* 12, (2019) 711. <https://doi.org/10.3390/ma12050711>
20. Xuan Nui Pham, Tuan Dat Pham, Ba Manh Nguyen, Hoa Thi Tran and Dinh Trong Pham, *Journal of Chemistry* (2018) 8418605 <https://doi.org/10.1155/2018/8418605>
21. Linna Song, Tianyu Zhao, Dongzhi Yang, Xuejiao Wang, Xinmin Hao, Yaxin Liu, Shiyi Zhang, Zhong-ZhenYu, *Journal of Hazardous Materials* 393, (2020) 122332. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122332>