

ĐIỀU CHẾ THANH NANO GADOLINI HYDROXIT VÀ KHẢO SÁT HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA HỆ UV/H₂O₂/Gd(OH)₃

Lê Hữu Trinh^{1,2*}, Trần Thái Hòa¹, Nguyễn Đức Cường³

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

²Trường Cao đẳng Sư phạm Bà Rịa – Vũng Tàu, 689 Cách Mạng Tháng Tám, Tp. Bà Rịa, Việt Nam

³Trường Du lịch, Đại học Huế, 22 Lâm Hoàng, Huế, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Lê Hữu Trinh <trinhcdsp@gmail.com>

(Ngày nhận bài: 02-10-2020; Ngày chấp nhận đăng: 18-12-2020)

Tóm tắt. Trong nghiên cứu này, vật liệu nano Gd(OH)₃ dạng thanh đã được tổng hợp bằng phương pháp polyol với tiền chất là gadolini clorua hydrat (GdCl₃·xH₂O), natri hydroxit và chất hoạt động bề mặt là trietylen glycol (C₆H₁₄O₄). Sản phẩm đã được đặc trưng bằng các kỹ thuật XRD, SEM, TEM, TG-DTA, EDX. Kết quả cho thấy vật liệu Gd(OH)₃ thu được có cấu trúc dạng thanh nano, đồng đều với kích thước 20 × 200 nm và tinh khiết. Vật liệu được ứng dụng trong phản ứng oxy hóa nâng cao đối với quang hóa phân hủy Congo đỏ của hệ xúc tác UV/Gd(OH)₃ và UV/H₂O₂/Gd(OH)₃.

Từ khóa: Gd(OH)₃, thanh nano, oxy hóa nâng cao, Congo đỏ

Synthesis and catalytic performance of gadolinium hydroxide nanorods in Congo red decomposition with UV/H₂O₂/Gd(OH)₃ system

Le Huu Trinh^{1,2*}, Tran Thai Hoa¹, Nguyen Duc Cuong³

¹University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

²Ba Ria – Vung Tau College of Education, 689 Cach Mang Thang Tam St., Ba Ria City, Vietnam

³School of Hospitality and Tourism, Hue University, 22 Lam Hoang St., Hue, Vietnam

* Correspondence to Le Huu Trinh <trinhcdsp@gmail.com>

(Received: 02 October 2020; Accepted: 18 December 2020)

Abstract. In this study, nano Gd(OH)₃ was synthesized with the polyol method with gadolinium chloride hydrate (GdCl₃·xH₂O) and sodium hydroxide as precursors, and triethylene glycol (C₆H₁₄O₄) as a surfactant. The material was characterized with XRD, SEM, TEM, TG-DTA, EDX techniques. Gd(OH)₃ has the form of pure nanorods with a uniform size of 20 × 200 nm. The material was utilized as a catalyst in the advanced photochemical decomposition of Congo red as the UV/Gd(OH)₃ and UV/H₂O₂/Gd(OH)₃ system.

Keywords: Gd(OH)₃, nanorod, advanced photochemical decomposition, Congo red

1 Mở đầu

Trong những năm gần đây, quá trình oxy hóa khử nâng cao đã được chứng minh là một trong những phương pháp hiệu quả, kinh tế cao và có khả năng xử lý nguồn nước ô nhiễm hợp chất hữu cơ tốt [1, 2]. Bản chất của quá trình oxy hóa khử nâng cao là tạo ra gốc tự do $\cdot\text{OH}$, một sản phẩm trung gian, có hoạt tính oxy hóa rất cao ($E_0 = 2,8 \text{ V}$), chỉ sau flo ($E_0 = 3,05 \text{ V}$) [1]. Gốc tự do hydroxy được tạo ra bởi các tác nhân H_2O_2 , O_3 , H_2O , v.v. dưới tác dụng của tia UV hoặc UV/xúc tác rắn [1-3]. Vật liệu xúc tác rắn thông thường được sử dụng là các hợp chất của kim loại chuyển tiếp như oxit, hydroxit, sunfua, v.v. Trong đó, quá trình phản ứng oxy hóa khử nâng cao trên chất xúc tác dị thể vẫn chưa được nghiên cứu đầy đủ. Số lượng công trình được công bố về hệ xúc tác UV/ H_2O_2 /xúc tác rắn vẫn còn rất khiêm tốn, tiêu biểu là hệ UV/ H_2O_2 / ZnO xúc tác quá trình xử lý nước thải của ngành công nghiệp sữa [4], hoặc UV/ H_2O_2 / TiO_2 và UV/ H_2O_2 / TiO_2 +Zeolit được các tác giả nghiên cứu xúc tác cho quá trình phân hủy các chất màu trong nước thải ri đường và nước thải chứa chất màu azo trong sản phẩm thương mại [5, 6].

Vật liệu nano đất hiếm sử dụng trong xúc tác oxy khử nâng cao còn rất ít được nghiên cứu, đặc biệt là vật liệu nano chứa oxy của gadolini. Các công trình nghiên cứu về nano của gadolini hầu hết đều cho thấy khả năng ứng dụng trong lĩnh vực tương phản quang của kỹ thuật chụp cộng hưởng từ (MRI) [7, 8]. Nghiên cứu của Liu và cs. [9] là công trình hiếm hoi được công bố về tính chất xúc tác của vật liệu nano chứa oxy của gadolini. Trong công trình này, các nhà nghiên cứu đã điều chế thành công $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dạng thanh nano với đường kính 10–30 nm và chiều dài lớn hơn 450 nm, hấp thụ ánh sáng ở vùng tử ngoại gần (300–400 nm). Nhóm tác giả nghiên cứu tính chất xúc tác quang của vật liệu này khi mới điều chế và sau khi tái sử dụng trong hệ chứa Congo đỏ (CR) dưới tác dụng của tia UV. Kết quả cho thấy hoạt tính xúc tác hầu

như ít thay đổi sau nhiều lần tái sử dụng và hàm lượng của CR đỏ bị phân hủy đạt trên 85% sau 200 phút phản ứng.

Đối tượng nghiên cứu hoạt tính xúc tác quang phân hủy thông thường là các hợp chất chứa vòng thơm hoặc dị vòng, hợp chất màu azo hoặc các hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm nguồn nước [10-12]. Đây là những chất hữu cơ gây ô nhiễm, khó phân hủy và có độc tính cao xuất hiện ngày càng nhiều trong quá trình sản xuất công nghiệp cũng như các hoạt động kinh tế – xã hội; chúng đã và đang gây ra những hệ lụy nặng nề về môi trường. Trong đó, hợp chất màu azo được sử dụng làm thuốc nhuộm trong công nghiệp dệt may – sự phát triển của ngành dệt may kéo theo quá trình xả thải các chất nhuộm gây ô nhiễm môi trường. Vì vậy, việc xử lý các hợp chất hữu cơ nói chung và chất màu azo trong nước thải được quan tâm nhiều, trong đó CR được nhiều tác giả chọn làm đối tượng nghiên cứu trong các nghiên cứu sự phân hủy của chất màu azo [9, 13].

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dạng thanh được tổng hợp bằng phương pháp polyol. Các đặc trưng cấu trúc và hình thái của sản phẩm $\text{Gd}(\text{OH})_3$ được nghiên cứu bằng các kỹ thuật hiện đại như XRD, SEM, TEM và EDX. Đồng thời, hoạt tính xúc tác quang oxy hóa khử nâng cao dị thể của hệ UV/ $\text{Gd}(\text{OH})_3$ và UV/ H_2O_2 / $\text{Gd}(\text{OH})_3$ cũng được nghiên cứu trong phản ứng phân hủy CR.

2 Phương pháp

2.1 Hóa chất và thiết bị

Tất cả hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu này đều có độ tinh khiết cao: gadolini clorua hydrat ($\text{GdCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99,9%) được mua từ hãng Sigma; natri hydroxit (NaOH, 99,99%), trietylen glycol (TEG) ($\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, 99%), hydro peoxit (H_2O_2 , 30%) mua từ hãng Merck, CR

mua từ Hangzhou Chungyo, Trung Quốc; nước cất hai lần được chưng cất từ phòng thí nghiệm.

2.2 Tổng hợp vật liệu nano Gd(OH)₃

Cho 2,5 mmol GdCl₃·xH₂O vào 20 mL TEG trong bình cầu đáy tròn. Hỗn hợp được khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong vòng 12 giờ tạo thành hỗn hợp đồng nhất. Thêm 300 mL nước cất đồng thời khuấy từ, tăng nhiệt độ và giữ ổn định ở 70 °C. Tiếp theo, thêm từ từ 50 mL dung dịch NaOH 1,5 M đã được gia nhiệt ở nhiệt độ ổn định 70 °C vào hỗn hợp phản ứng; hỗn hợp phản ứng trở nên đục; tiếp tục khuấy từ ở 70 °C trong 3 giờ cho phản ứng xảy ra hoàn toàn; xuất hiện kết tủa trắng đục. Làm lạnh hỗn hợp phản ứng về nhiệt độ phòng; lọc lấy kết tủa; rửa nhiều lần bằng nước cất và etanol; sấy khô sản phẩm trong bình hút ẩm 6–7 ngày. Sản phẩm cuối cùng có dạng bột, màu trắng đục.

2.3 Khảo sát hoạt tính xúc tác quang

Hệ phản ứng gồm máy khuấy từ, bình tam giác và quạt thông gió; phía trên là đèn UV (18 W, 365 nm, Phillip), được đặt trong thùng carton có chiều cao 55 cm, dài 75 cm và sâu 30 cm, khoét cửa ở phía trước. Khoảng cách từ đèn UV đến bề mặt dung dịch là 25 cm. Nhiệt độ phản ứng được giữ ổn định ở 25 °C nhờ quạt thông gió được gắn ở góc trên của thùng carton.

Thí nghiệm 1: Cân 50 mg nano Gd(OH)₃ cho vào 4 bình tam giác chứa 100 mL dung dịch CR 5, 10, 15 và 20 ppm; khuấy từ 30 phút để cân bằng quá trình hấp phụ phẩm nhuộm vào vật liệu; sau đó chiếu UV và bắt đầu tính thời gian phản ứng. Sau mỗi khoảng thời gian xác định, lấy 5 mL mỗi dung dịch, ly tâm, lọc bỏ chất xúc tác, đo độ hấp thụ và quét bước sóng cực đại bằng máy quang phổ.

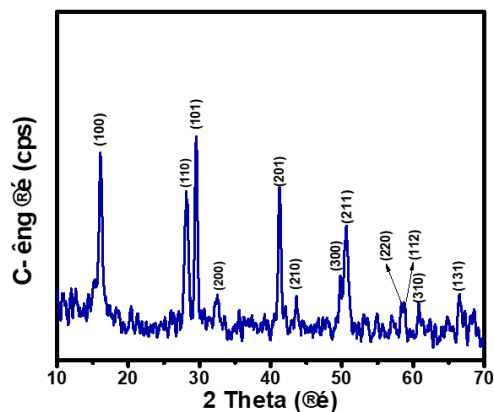
Thí nghiệm 2: Lặp lại thí nghiệm 1 với hệ xúc tác cho phản ứng bao gồm 50 mg nano Gd(OH)₃, 5 mL H₂O₂, chiếu UV và sau mỗi khoảng thời gian xác định lấy 5 mL mẫu, ly tâm, lọc bỏ chất xúc tác, đo độ hấp thụ và quét bước sóng cực đại bằng máy quang phổ.

3 Kết quả và thảo luận

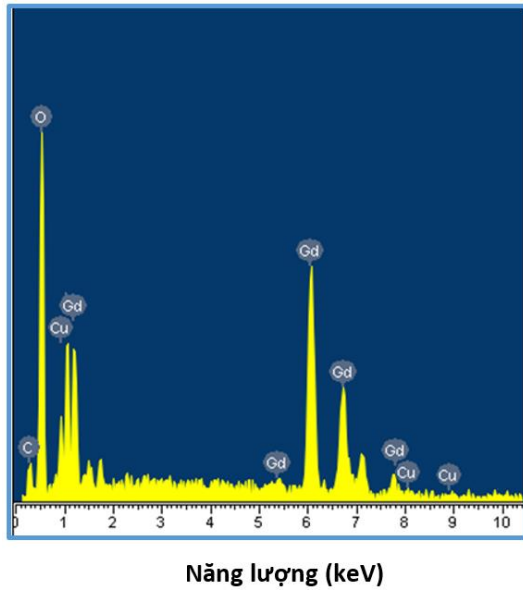
Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu Gd(OH)₃ được trình bày trên Hình 1. Giản đồ XRD cho thấy các pic cường độ mạnh đặc trưng của vật liệu Gd(OH)₃ có vị trí tương đồng ở các tọa độ trên trục 2θ. Các pic xuất hiện trong khoảng góc Bragg khảo sát 2θ từ 10 đến 70° tương ứng với các mặt phẳng (100), (110), (101), (200), (201), (211), (300), (112) và (131), đặc trưng trong mạng lưới sáu phương của tinh thể Gd(OH)₃. Như vậy, vật liệu này kết tinh theo kiểu mạng lưới tinh thể và thuộc nhóm đối xứng P63/m(176) với các thông số mạng lưới về kích thước $a = b = 6,33 \text{ \AA}$; $c = 3,63 \text{ \AA}$; và thông số góc $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. So sánh kết quả thực nghiệm của giản đồ XRD cho giá trị phù hợp với các dữ liệu đặc trưng chuẩn trong thư viện của tinh thể Gd(OH)₃ (JCPDS No, 01-083-2037). Giản đồ XRD cũng cho thấy, ngoài các pic đặc trưng của Gd(OH)₃, không còn pic của các pha tinh thể khác, chứng tỏ vật liệu điều chế có cấu trúc tinh thể đơn pha đồng nhất, tinh khiết. Các pic rõ, đậm và có cường độ lớn chứng tỏ vật liệu có độ kết tinh cao.

Thành phần nguyên tố có trong mẫu Gd(OH)₃, phân tích bằng phương pháp phổ tán xạ tia X (EDS), được trình bày trên Hình 2 và Bảng 1.

Hình 2 cho thấy sự xuất hiện của hai nguyên tố chính là O và Gd. Bên cạnh đó còn có C và Cu, được cho là do sự có mặt của TEG và điện cực đo làm bằng đồng. Thành phần các nguyên tố trong Bảng 1 cho thấy chủ yếu là nguyên tố O và Gd, với tỉ lệ nguyên tử O/Gd ~ 2,5.



Hình 1. Giản đồ XRD của Gd(OH)₃



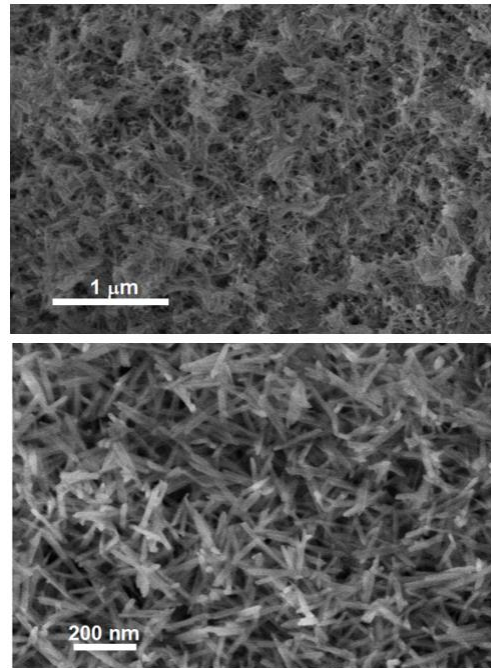
Hình 2. Phổ EDX của thanh nano $Gd(OH)_3$

Bảng 1. Thành phần các nguyên tố trong mẫu $Gd(OH)_3$ phân tích bằng EDS

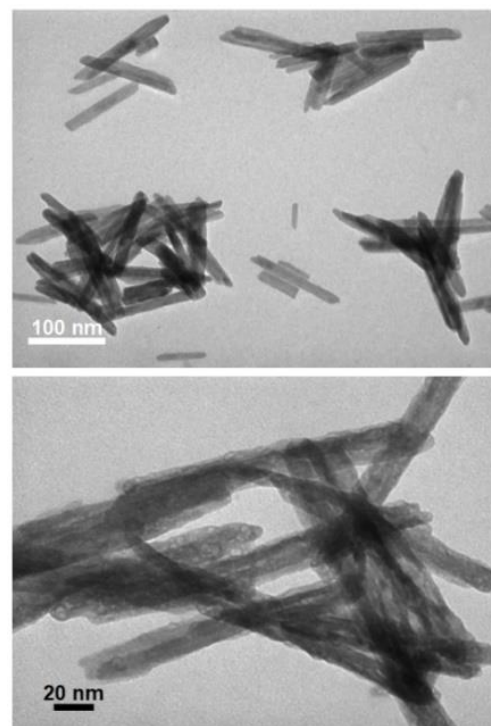
| Nguyên tố | % khối lượng | % nguyên tử |
|-------------|---------------|-------------|
| C | 3,39 | 14,23 |
| O | 19,30 | 60,65 |
| Cu | 0,86 | 0,67 |
| Gd | 74,45 | 24,45 |
| Tổng | 100,00 | 100 |

Hình thái vật liệu đặc trưng bằng SEM và TEM được trình bày trên Hình 3 và Hình 4.

Kết quả SEM ở độ phân giải thấp và cao cho thấy vật liệu thu được có dạng thanh (thanh nano) với kích thước trung bình khoảng 20×200 nm, đồng nhất và phân tán tốt. Trong khi đó, ảnh TEM cho thấy rõ các thanh nano có độ phân tán cao, và kích thước đồng đều. Ở độ phân giải cao, ảnh TEM cho thấy trên thanh nano có nhiều lỗ, chứng tỏ vật liệu có độ xốp cao, sẽ rất thuận lợi cho việc khuếch tán các phân tử phản ứng tới các tâm xúc tác [14].



Hình 3. Ảnh SEM với độ phân giải khác nhau của mẫu $Gd(OH)_3$



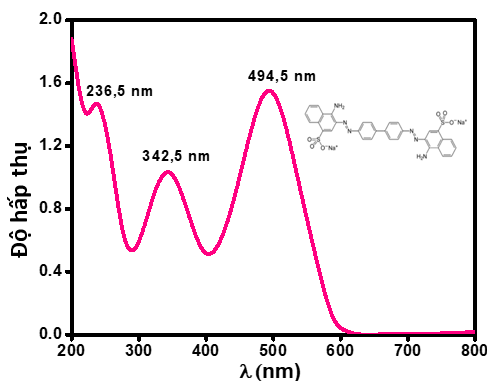
Hình 4. Ảnh TEM với độ phân giải khác nhau của mẫu $Gd(OH)_3$

Khảo sát tính chất xúc tác quang của thanh nano $Gd(OH)_3$

Phổ hấp thụ của dung dịch CR được trình bày trên Hình 5.

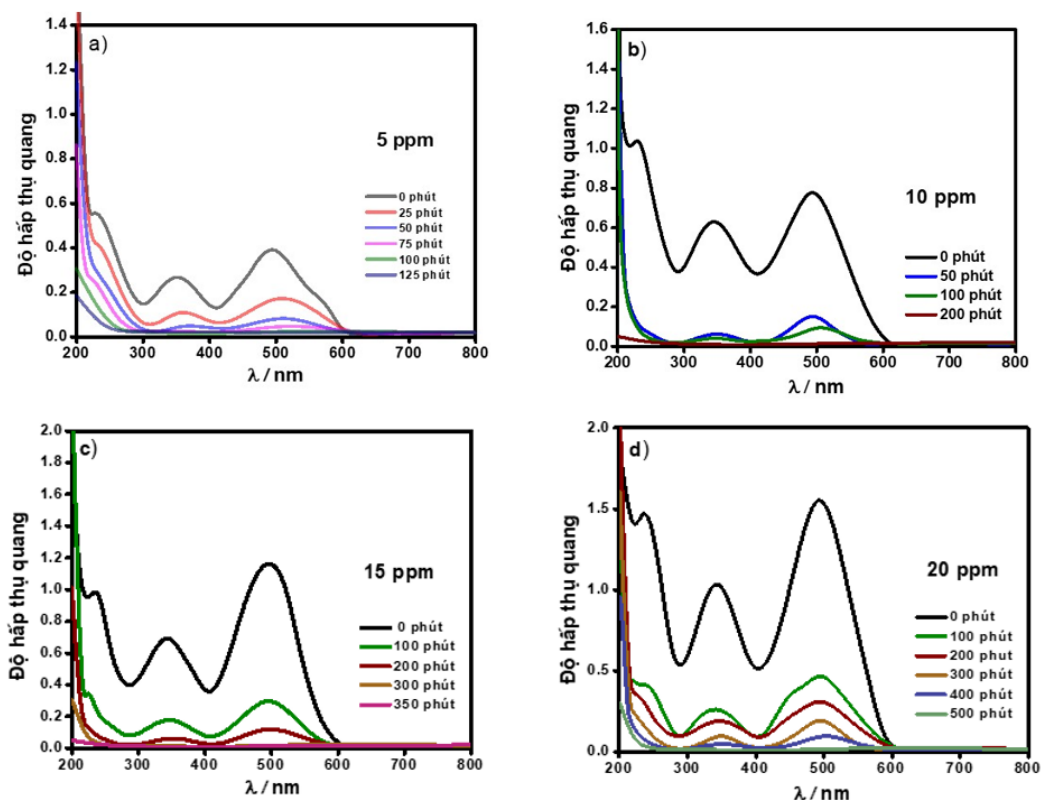
Phổ hấp thụ của CR có ba cực đại tại các bước sóng 236,5, 342,5 và 494,5 nm. Trong đó, đỉnh ở bước sóng 494,5 nm có cường độ hấp thụ mạnh nhất nên được chọn làm bước sóng để khảo sát độ hấp thụ quang của dung dịch phản ứng phân hủy CR trong các thí nghiệm.

Kết quả đo phổ hấp thụ cực đại của dung dịch phản ứng sau các thời gian phản ứng khác nhau đối với thí nghiệm 1 (hệ xúc tác UV/ $Gd(OH)_3$) ở các dung dịch phản ứng có nồng độ CR ban đầu lần lượt là 5, 10, 15 và 20 ppm được trình bày trên Hình 6.



Hình 5. Phổ hấp thụ của Congo đỏ

Kết quả từ Hình 6 cho thấy cường độ phổ hấp thụ tại bước sóng cực đại đặc trưng cho CR giảm dần theo thời gian phản ứng ở tất cả các nồng độ. Điều này cho thấy sự có mặt của CR trong dung dịch giảm dần và sau một khoảng thời gian phản ứng nhất định các pic đặc trưng cho CR biến mất, chứng tỏ CR đã bị phân hủy gần như hoàn toàn.

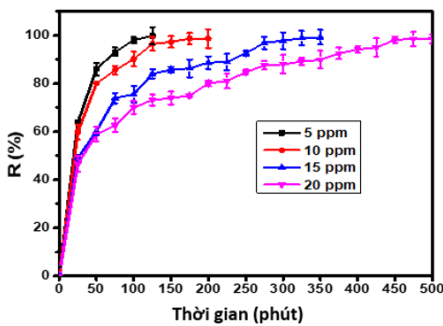


Hình 6. Phổ hấp thụ dung dịch ở các nồng độ CR khác nhau theo thời gian phản ứng của hệ xúc tác UV/ $Gd(OH)_3$: (a) 5 ppm, (b) 10 ppm, (c) 15 ppm và (d) 20 ppm

Hình 7 cho thấy rằng, khi tăng nồng độ của CR thì thời gian kết thúc phản ứng cũng tăng lên từ 125 phút đối với dung dịch 5 ppm, 200, 350 và 500 phút tương ứng với các dung dịch có nồng độ 10, 15 và 20 ppm. Thời gian kết thúc phản ứng và mức độ phân hủy được trình bày trên Hình 7 và Bảng 2. Số liệu cho thấy sự phân hủy CR xảy ra hầu như hoàn toàn; mức độ phân hủy thấp nhất 98,60% đối với dung dịch có nồng độ đầu 20 ppm, và cao nhất đạt 99,84% đối với dung dịch 5 ppm.

Kết quả phổ hấp thụ tại bước sóng cực đại của thí nghiệm 2 (hệ xúc tác UV/H₂O₂/Gd(OH)₃) được trình bày trên Hình 8.

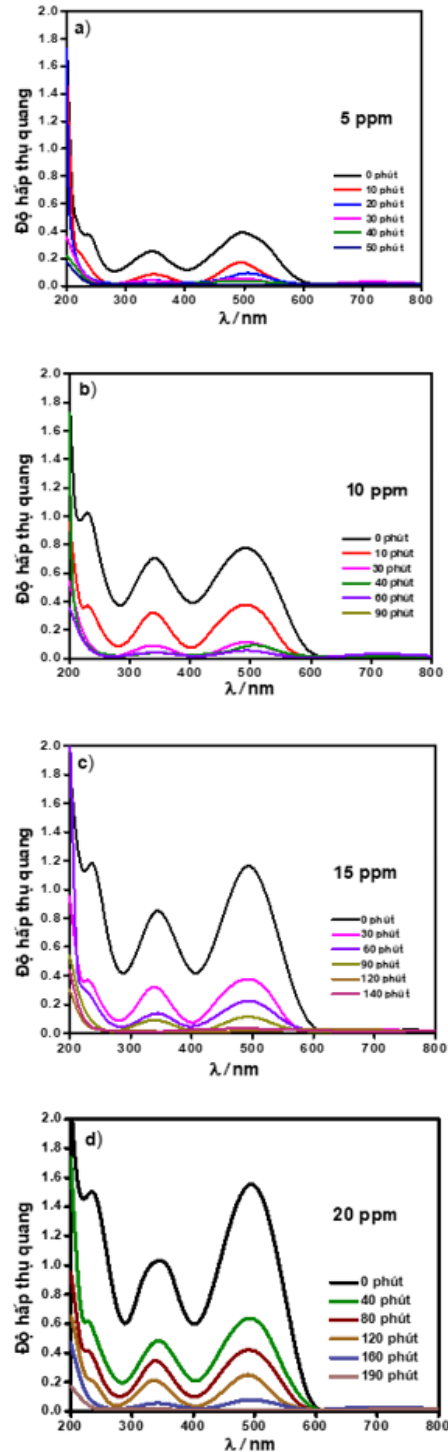
Kết quả phổ hấp thụ cho thấy cường độ pic cực đại ở 494,5 nm giảm dần ở tất cả các nồng độ khảo sát (Hình 8) và tốc độ phân hủy của CR thay đổi theo thời gian và nồng độ ban đầu của chất màu CR. Cụ thể, sau 20 phút chiếu UV, mức độ phân hủy của CR khoảng gần 80% đối với dung dịch 5 ppm, khoảng 70% đối với dung dịch 10 ppm, 55% đối với dung dịch 15 ppm và khoảng 50% đối với dung dịch 20 ppm. Tốc độ phân hủy CR sau đó giảm dần khi độ phân hủy gần đạt đến 100% (Hình 9). Mức độ phân hủy của CR được trình bày ở Bảng 3.



Hình 7. Đồ thị phân hủy CR của hệ xúc tác UV/Gd(OH)₃ theo thời gian

Bảng 2. Mức độ và thời gian phân hủy CR

| | Nồng độ (ppm) | | | |
|------------------|---------------|-------|-------|-------|
| | 5 | 10 | 15 | 20 |
| t_{max} (phút) | 125 | 200 | 350 | 500 |
| % phân hủy | 99,84 | 98,70 | 99,26 | 98,60 |



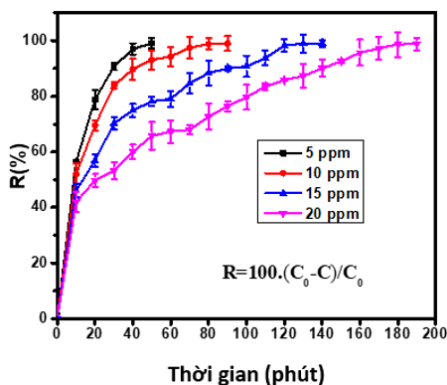
Hình 8. Phổ hấp thụ UV-vis của các dung dịch CR với các nồng độ khác nhau theo thời gian phản ứng của hệ xúc tác UV/H₂O₂/Gd(OH)₃: (a) 5 ppm, (b) 10 ppm, (c) 15 ppm và (d) 20 ppm

Sau thời gian chiếu UV 50, 90, 140 và 190 phút tương ứng với các dung dịch có nồng độ 5, 10, 15 và 20 ppm, mức độ phân hủy của CR hầu như là hoàn toàn.

Sau thời gian trên không thấy có sự thay đổi cường độ phổ hấp thụ và đây được coi là thời gian kết thúc phản ứng phân hủy CR. Mức độ phân hủy của CR trong các thí nghiệm trên là rất cao, đều đạt khoảng 99% đối với tất cả các thí nghiệm.

Như vậy, sự có mặt của H₂O₂ trong hệ xúc tác đã làm tăng tốc độ phản ứng lên đáng kể ở tất cả các thí nghiệm. Kết quả này là do sự gia tăng đáng kể sự gốc hydroxy trong dung dịch phản ứng khi có mặt của H₂O₂ và dưới tác động của tia UV. Điều này đã được chứng minh trong các công bố trước đây.

Tóm lại, hệ xúc tác UV/Gd(OH)₃ và UV/H₂O₂/Gd(OH)₃ có khả năng phân hủy CR rất cao và triệt để trong thời gian ngắn. Kết quả thí nghiệm có thể gợi mở hướng ứng dụng trong xử lý nước thải dệt nhuộm ở các khu công nghiệp nói riêng và xử lý nước ô nhiễm hữu cơ nói chung.



Hình 9. Đồ thị phân hủy CR của hệ xúc tác UV/H₂O₂/Gd(OH)₃ theo thời gian

Bảng 3. Mức độ và thời gian phân hủy CR

| | Nồng độ (ppm) | | | |
|--------------------------------|---------------|-------|-------|-------|
| | 5 | 10 | 15 | 20 |
| <i>t</i> _{max} (phút) | 50 | 90 | 140 | 190 |
| % phân hủy | 99,10 | 99,00 | 99,03 | 98,82 |

4 Kết luận

Trong nghiên cứu này chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu nano Gd(OH)₃ dạng thanh bằng phương pháp polyol với chất hoạt động bề mặt là trietylen glycol trong nước. Vật liệu nano Gd(OH)₃ có dạng thanh và kích thước cỡ 20 × 200 nm, tinh khiết, đồng đều và phân tán tốt. Nghiên cứu này cũng cho thấy khả năng xúc tác dị thể của hệ chứa nano Gd(OH)₃ điều chế được và dung dịch hydro peoxit trong nước bằng phản ứng phân hủy Congo đỏ. Vật liệu Gd(OH)₃ điều chế bằng phương pháp polyol có hoạt tính xúc tác tốt.

Thông tin tài trợ

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2019.43

Tài liệu tham khảo

- Mayyahi AA, Al-asadi HAA. Advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment and reuse: A brief review. 2018;2(3):18-30.
- Giannakis S, Androulaki B, Comninellis C, Pulgarin C. Wastewater and urine treatment by UVC-based advanced oxidation processes: Implications from the interactions of bacteria, viruses, and chemical contaminants. Chemical Engineering Journal. 2018;343(March):270-82.
- Chaplin BP. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. Environmental Science Processes & Impacts. 2014;1(312):1182-1203.
- Abreu PD, Pereira EL, Campos CMM, Naves FL. Photocatalytic Oxidation Process (UV/H₂O₂/ZnO) in the treatment and sterilization of dairy wastewater. Acta Scientiarum Technology. 2013;35(1):75-81.
- Apollo S, Onyongo MS, Ochieng A. UV/H₂O₂/TiO₂/Zeolite hybrid system for treatment of molasses wastewater. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE). 2014;33(2):107-17.
- Riga A, Soutsas K, Ntampeglitis K, Karayannis V, Papapolymerou G. Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and

- degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton, UV/Fenton , TiO_2/UV and $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. *Desalination*. 2007;211(1-3):72-86.
7. Rogosnitzky M, Branch S. Gadolinium-based contrast agent toxicity: a review of known and proposed mechanisms. *BioMetals*. 2016;29(3):365-376.
 8. Jiang X, Yu L, Yao C, Zhang F, Zhang J, Li C. Synthesis and characterization of Gd_2O_3 hollow microspheres using a template-directed method. *Materials*. 2016;9(5):323.
 9. Liu S, Cai Y, Cai X, Li H, Zhang F, Mu Q, et al. Catalytic photodegradation of Congo red in aqueous solution by $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{and Dy}$) nanorods. *Applied Catalysis A: General*. 2013;453:45-53.
 10. Nan M, Sharma AK, Burn S, Saint CP. Feasibility study on the application of advanced oxidation technologies for decentralised wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*. 2012;35:230-238.
 11. Reza KM, Kurny A, Gulshan F, Dye AMB. Photocatalytic degradation of methylene blue by magnetite + H_2O_2 + UV process. *International Journal of Environmental Science and Development*. 2016;7(5):325-329.
 12. Gnanaprakasam A, Sivakumar VM, Thirumarimurugan M. Influencing parameters in the photocatalytic degradation of organic effluent via nanometal oxide catalyst: a review. *Indian Journal of Materials Science*. 2015;2015:1-16.
 13. Vidya YS, Anantharaju KS, Nagabhushana H, Sharma SC. *Euphorbia tirucalli* mediated green synthesis of rose like morphology of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor: Structural, photoluminescence and photocatalytic studies. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;619:760-70.
 14. Cuong ND, Hoa ND, Hoa TT, Khieu DQ, Quang DT, Quang VV, et al. Nanoporous hematite nanoparticles: Synthesis and applications for benzylation of benzene and aromatic compounds. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;582:83-7.