

ẢNH HƯỞNG CỦA TỶ LỆ THÀNH PHẦN PRUSSIAN BLUE ĐẾN HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA COMPOSITE PRUSSIAN BLUE/g-C₃N₄

Đến tòa soạn 02-06-2022

Phan Thị Thùy Trang, Đặng Thị Tố Nữ, Nguyễn Thị Lan

Khoa Khoa học Tự nhiên – Trường Đại học Quy Nhơn

Email: nguyenthilan@qnu.edu.vn

SUMMARY

EFFECT OF PRUSSIAN BLUE COMPONENT RATIO ON PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF PRUSSIAN BLUE/g-C₃N₄ COMPOSITE

Rhodamine B (RhB), a dye that is environmentally hazardous and harmful to living organisms, is primarily used in various industries. The x-Prussian blue/g-C₃N₄ (x-H-PB/CN) composite with different concentration ratio of K₄Fe(CN)₆ and g-C₃N₄ precursors (x = 0.1; 0.3; 0.5 mol.L⁻¹) was successfully synthesized by solid phase method. This material was used as a photocatalyst for the degradation of RhB dye under visible light. The results showed that the x-H-PB/CN composite with the ratio x = 0.3 mol.L⁻¹ had the best Fenton photocatalytic activity compared with the other ratios. The efficiency of RhB degradation was 92.7% in 60 minutes in the presence of H₂O₂ as an oxidizing agent. This demonstrates that the x-Prussian blue/g-C₃N₄ composite has a Fenton photosynthetic potential to catalyze the degradation of toxic organic pigments in the aquatic environment.

Keywords: Prussian blue, g-C₃N₄, Fenton photoreactive, RhB.

1. GIỚI THIỆU

Quang xúc tác trong vùng ánh sáng nhìn thấy được xem như là một chiến lược đầy hứa hẹn hướng tới sự phát triển biến đổi hóa học trong tổng hợp hữu cơ. Những phản ứng này sử dụng nguồn ánh sáng khả kiến, sạch, dồi dào và có thể tái tạo. Khi được kích thích bằng ánh sáng mặt trời có năng lượng thích hợp, một điện tử được xúc tiến từ vùng hóa trị (VB) đến vùng dẫn (CB) của chất quang xúc tác, do đó tạo ra các lỗ trống oxy hóa (trong VB) và các điện tử khử (trong CB) có khả năng thúc đẩy sự oxy hóa phân hủy của các chất hữu cơ ô nhiễm và phản ứng khử quang xúc tác [1]. Tuy nhiên, một số chất xúc tác (chẳng hạn như TiO₂) chỉ có thể phân hủy các chất ô nhiễm dưới tia UV do có năng lượng band-gap lớn. Bên cạnh đó, chúng có hiệu suất phân hủy thấp do sự tái tổ hợp nhanh giữa electron – lỗ trống quang sinh

[2]. Vì vậy, điều quan trọng là phải phát triển các chất xúc tác có hiệu quả cao để phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ dưới vùng ánh sáng nhìn thấy.

Đặc biệt, tác nhân phản ứng quang Fenton trên cơ sở Fe có thể giải quyết được vấn đề này [3]. Kỹ thuật Fenton ngày càng thu hút nhiều sự chú ý do hiệu quả cao, chi phí thấp, vận hành dễ dàng và không độc hại [4]. Tuy nhiên, sự ổn định chất xúc tác vẫn phải đối mặt với những thách thức to lớn [5].

Prussian blue (PB) với cấu trúc lập phương tâm mặt với cấu hình cơ bản là -Fe(III)-N-C-Fe(II)-C-N- được báo cáo vào năm 1972 bởi Buser và Ludi [6]. Thành phần hóa học của PB và PBAs (prussian blue analogues) có những tính chất độc đáo làm cho chúng có nhiều hứa hẹn trong quá trình phân hủy các chất hữu cơ thông qua phản ứng quang Fenton [7]. Tuy

nhiên, việc sử dụng quang Fenton hiện tại vẫn còn thấp cho quá trình phân hủy các chất hữu cơ. Do vậy, một trong những giải pháp để khắc phục nhược điểm này chính là kết hợp với chất bán dẫn để tạo composite. Có rất nhiều chất bán dẫn được sử dụng hiện nay như $g\text{-C}_3\text{N}_4$ là một trong những chất được lựa chọn để kết hợp với PB.

Việc tổng hợp các vật liệu và ghép với chất bán dẫn tạo thành vật liệu kép (composite) đã được chứng minh là một phương pháp hiệu quả để tăng cường hoạt tính quang xúc tác của chất bán dẫn. Với mục đích này, gần đây $g\text{-C}_3\text{N}_4$ thu hút được sự chú ý đáng kể bởi vì là chất không độc hại, chất bán dẫn có giá thành rẻ, diện tích bề mặt cao và có bandgap hẹp (2,7 eV) [8]. Tuy nhiên, khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến hạn chế, tốc độ tái tổ hợp của các electron và lỗ trống quang sinh trong $g\text{-C}_3\text{N}_4$ khá nhanh. Các biện pháp nhằm khắc phục những hạn chế trên của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ đã được nghiên cứu, như phương pháp đồng polyme hóa [9], thay đổi tiền chất khác nhau [10], pha tạp phi kim [11], trong đó kỹ thuật ghép với các đồng xúc tác khác cho thấy vật liệu thu được đạt kết quả tốt về hoạt tính xúc tác quang [12].

Các thuốc nhuộm hữu cơ dùng trong các ngành công nghiệp sau khi thải vào môi trường nước chỉ cần một nồng độ rất nhỏ đã làm thay đổi rõ rệt về màu sắc của nước. Thuốc nhuộm hoạt tính sử dụng càng nhiều thì màu nước thải càng đậm. Màu đậm của nước thải cản trở sự hấp thụ oxy và ánh sáng mặt trời, gây bất lợi cho sự hô hấp, sinh trưởng của các loài thủy sinh vật cũng như ảnh hưởng đến đời sống và sức khỏe của con người. Một số thuốc nhuộm đặc trưng được sử dụng trong công nghiệp như rhodamin B (RhB), xanh metylen (MB), metyl da cam (MO)... có đặc điểm nổi bật là bền màu và khó bị phân hủy. Trong đó, với cấu trúc nhiều vòng thơm benzen, khi tích tụ đủ nồng độ trong cơ thể người, RhB sẽ phá hủy nội tạng như gan, thận... gây ung thư. Điều này cho thấy nhu cầu cấp thiết phải xử lý triệt để RhB, giảm thiểu ô nhiễm môi trường và tác động tới sức khỏe con người.

Trong nghiên cứu này, lần đầu tiên vật liệu nanocomposite PB/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ được tổng hợp theo phương pháp mới để phân hủy RhB dưới vùng ánh sáng khả kiến. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp cũng như quang xúc tác của vật liệu này.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP

2.1. Vật liệu

Vật liệu tổng hợp bao gồm: Potassium ferrocyanide trihydrate ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\geq 99\%$) (Sigma-Aldrich), Hydrochloric acid (HCl, $\sim 37\%$) (Sigma-Aldrich), Rhodamine B (RhB) ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$) (Merck), Urea ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) (99%) (Merck), Hydrogen peroxide (H_2O_2 30%) (China), Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (99,5%) (China).

2.2. Tổng hợp vật liệu

2.2.1. Tổng hợp vật liệu $g\text{-C}_3\text{N}_4$

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ tinh khiết được điều chế bằng cách phân hủy ở trạng thái rắn và ngưng tụ từ tiền chất urea. Bột urea đã được nghiền kỹ được chuyển đến một chén nung bằng sứ được bao phủ bởi giấy nhôm và nâng nhiệt độ lên 550°C trong dòng khí trơ Ar trong 1 giờ với nhiệt độ được gia nhiệt $10^\circ\text{C}\cdot\text{phút}^{-1}$. Sản phẩm rắn thu được được nghiền mịn và ký hiệu là CN.

2.2.2. Tổng hợp vật liệu nanocomposite PB/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Cân 0,1 g CN vào 100 mL dung dịch $x\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($x = 0,1, 0,3$ và $0,5$) khuấy liên tục trong 12 giờ. Sau đó, ly tâm thu được chất rắn và làm khô ở 80°C qua đêm. Hệ phản ứng để tổng hợp vật liệu gồm hai lọ có đường kính khác nhau là 1,4 và 3,2 cm, trong đó lọ nhỏ được đặt hoàn toàn bên trong lọ còn lại. Chất rắn thu được cho vào lọ lớn và lọ nhỏ chứa 1 mL axit clohydric đậm đặc. Hệ phản ứng được đậy kín và ủ ở nhiệt độ 80°C trong 24 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, chất rắn chuyển từ màu vàng sang màu xanh lam nhạt. Sau đó, mẫu được rửa kỹ bằng nước cất và etanol ít nhất ba lần trước khi sấy ở 80°C . Sản phẩm thu được được ký hiệu là x-H-PB/CN. Để so sánh, PB tinh khiết cũng được điều chế theo quy trình tương tự trực tiếp từ tiền chất $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ và hoi axit clohydric đậm đặc. Chất rắn màu xanh đậm được rửa bằng ethanol, sấy ở 80°C , và được ký hiệu là H-PB.

2.3. Đặc trưng vật liệu

Các mẫu vật liệu sau khi tổng hợp được xác định đặc trưng pha tinh thể bằng nhiễu xạ tia X (XRD – Rigaku X-ray), liên kết cấu trúc bằng phổ hồng ngoại (IR – Shimadzu IR Prestige-21), diện tích bề mặt riêng của vật liệu được xác định bằng phương pháp BET (TriStar® II 3020, USA) và phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis DRS - Shimadzu UV-2600).

2.4. Hoạt tính quang xúc tác

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được xác định qua phản ứng phân hủy RhB trong dung dịch nước dưới tác dụng của vùng ánh sáng khả kiến. Cho 50 mg xúc tác vào 100 mL dung dịch RhB (nồng độ 30 mg.L⁻¹). Sau 1 giờ đạt cân bằng hấp phụ và nhả hấp phụ trong bóng tối, thêm 200 μ L dung dịch H₂O₂ nồng độ 30% và tiến hành chiếu sáng bằng đèn sợi đốt 60W-220V. Cứ sau khoảng 10 phút, lấy 6 mL dung dịch, ly tâm, loại bỏ xúc tác, phân tích độ hấp thụ bằng UV-Vis (CE-2011) để xác định nồng độ RhB còn lại trong dung dịch.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

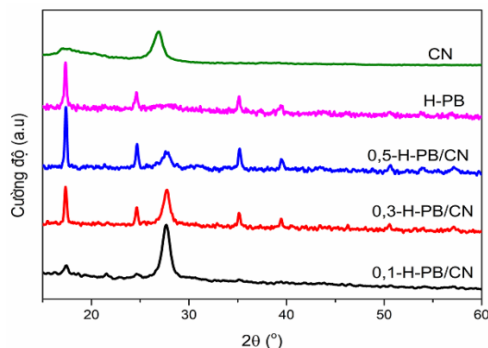
3.1. Đặc trưng vật liệu

3.1.1. Giảm nhiễu xạ tia X

Cấu trúc tinh thể của các vật liệu CN (g-C₃N₄), H-PB (Prussian blue) and x-H-PB/CN (Prussian blue/g-C₃N₄) (x = 0,1; 0,3; 0,5) được thể hiện ở Hình 1.

Từ Hình 1 có thể thấy hai nhiễu xạ của mẫu CN thể hiện ở $2\theta = 13,1^\circ$ và $27,3^\circ$ tương ứng với khoảng cách d trong các lớp của mặt phẳng (100) và sự xen kẽ của mặt phẳng tri-s-triazine thơm ở (002) [13]. Trong khi đó, các pic ở $2\theta = 17,4^\circ, 24,7^\circ, 35,3^\circ, 39,5^\circ, 43,4^\circ, 50,7^\circ, 54,2^\circ$ và $57,2^\circ$ của vật liệu H-PB, tương ứng với các mặt phẳng (100), (110), (200), (210), (211), (220), (300) và (310) phù hợp với pha lập phương tâm mặt của Fe₄[Fe(CN)₆]₃. Các vật liệu composite x-H-PB/CN (với x = 0,1; 0,3; 0,5) thể hiện đầy đủ các pic của cả hai pha g-C₃N₄ và H-PB. Hơn nữa, các pic trong vật liệu composite có cường độ giảm và độ rộng pic nhỏ hơn so với vật liệu đơn chất. Điều này thể hiện được có sự xen kẽ của các lớp H-PB vào g-C₃N₄ cho thấy vật liệu composite H-PB/g-C₃N₄ được tổng hợp thành công. Bên

cạnh đó, khi tăng hàm lượng H-PB từ 0,1 đến 0,5 trong mẫu composite thì cường độ các pic của H-PB tăng dần nhưng đồng thời cường độ các pic của g-C₃N₄ giảm dần chứng tỏ có sự xen kẽ của các lớp H-PB vào g-C₃N₄. Đối với mẫu 0,3-H-PB/CN thể hiện đầy đủ các pic của H-PB vào g-C₃N₄ với cường độ sắc nét và độ rộng chân pic hẹp cho thấy vật liệu đã tổng hợp thành công với tỷ lệ 0,3 là thích hợp.

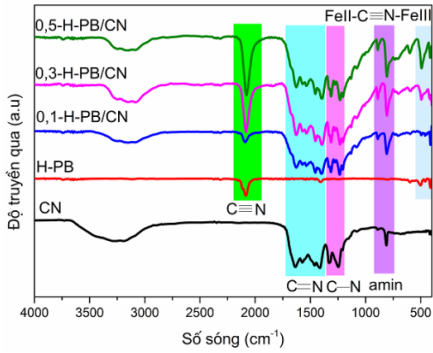


Hình 1. Phổ XRD của các mẫu vật liệu CN, H-PB và x-H-PB/CN (x = 0,1; 0,3; 0,5)

3.1.2. Phổ IR

Đặc điểm liên kết trong vật liệu được khảo sát bởi phổ hồng ngoại IR, kết quả được trình bày trong Hình 2. Kết quả ở Hình 2 cho thấy phổ FT-IR của g-C₃N₄ thể hiện dải rộng từ 3655 đến 2922 cm⁻¹ đại diện cho các nhóm nito hydro hóa một phần (-NH_x). Trong khi đó, các tín hiệu IR ở dải số sóng 1400 - 1670 cm⁻¹ có thể là do chế độ kéo dài của các liên kết C=N và C-N trong các vòng thơm của các đơn vị heptazine [14]. Các đỉnh hấp thụ trong khoảng 1090 - 1340 cm⁻¹ được gán cho dao động của C-NH-C [15]. Dao động uốn ngoài mặt phẳng của các đơn vị triazin dị vòng thơm có thể được đặc trưng bởi đỉnh hấp thụ ở 801 cm⁻¹ trong khi dao động uốn của nhóm amin chính liên quan đến đỉnh hấp thụ ở 890 cm⁻¹. Bên cạnh đó, đỉnh hấp thụ mạnh ở 2081 cm⁻¹ có thể được gán cho dao động kéo dài của nhóm C≡N xyanua trong các đơn vị Fe²⁺-C≡N-Fe³⁺ của cấu trúc PB. Ngoài ra, các tín hiệu trong vùng hồng ngoại xa như 498 và 595 cm⁻¹ được quy cho dao động uốn của Fe^{II} và Fe^{III} liên kết với nhóm C≡N. Hơn nữa, các đỉnh lạ nằm ở số sóng 1411 cm⁻¹ có thể là do dao động kéo dài không đối xứng của N-H trong các ion amoni

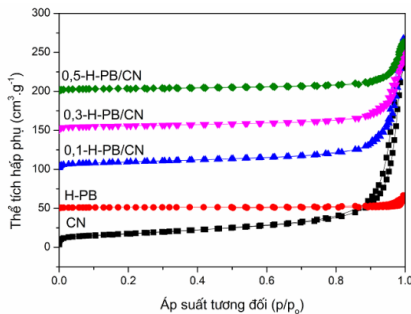
có thể được hình thành do sự phân hủy một phần của nhóm $C\equiv N$ trong phản ứng tổng hợp [16]. Đối với phổ FT-IR của vật liệu composite x-H-PB/CN, thể hiện các tín hiệu đặc trưng cho các pha g- C_3N_4 và H-PB. Điều này cho thấy có sự tồn tại đồng thời của các thành phần g- C_3N_4 và PB trong vật liệu composite như đã phân tích ở trên trong phổ XRD.



Hình 2. Phổ FT-IR (b) của các mẫu vật liệu CN, H-PB và x-H-PB/CN ($x = 0,1; 0,3; 0,5$)

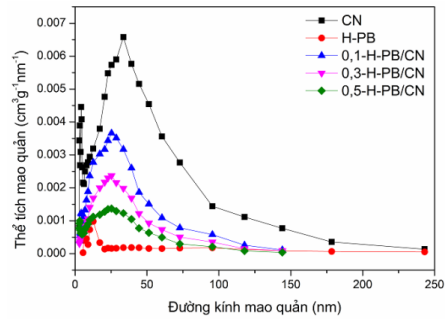
3.1.3. Phương pháp đo BET

Diện tích bề mặt riêng và tính chất xốp của các mẫu vật liệu được xác định theo phương pháp BET, kết quả được trình bày ở Hình 3. Sự phù hợp tuyến tính trong phần trong của Hình 3 chỉ ra rằng diện tích bề mặt riêng của H-PB tinh khiết được tổng hợp là tương đối thấp, $4,35 m^2 \cdot g^{-1}$. Với sự có mặt của pha CN, diện tích bề mặt riêng của composite 0,3-H-PB/CN đã được cải thiện. Diện tích bề mặt riêng của composite 0,3-H-PB/CN cao hơn gần năm lần so với PB nguyên chất. Cũng dễ dàng nhận thấy rằng, bề mặt riêng của composite nhỏ hơn bề mặt riêng của g- C_3N_4 nguyên chất ($61,5 m^2 \cdot g^{-1}$) là do các vật liệu này được tổng hợp bằng cách lắng đọng pha PB trên nền g- C_3N_4 có sẵn.



Hình 3. BET của các mẫu vật liệu CN, H-PB và x-H-PB/CN ($x = 0,1; 0,3; 0,5$)

Kích thước phân bố lỗ mao quản của các vật liệu được thể hiện trên Hình 4.

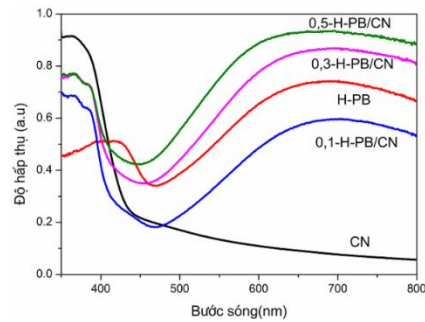


Hình 4. Kích thước lỗ mao quản của các mẫu vật liệu CN, H-PB và x-H-PB/CN ($x = 0,1; 0,3; 0,5$)

Như được thấy từ Hình 4, hiển thị sự phân bố lỗ xốp của các mẫu, composite 0,3-H-PB/CN thể hiện sự phân bố kích thước lỗ xốp hai phương thức với lỗ xốp nhỏ 3 nm và lỗ xốp lớn 40 nm. So với mẫu H-PB, composite 0,3-H-PB/CN có thể tích lỗ xốp riêng là $0,150 cm^3 \cdot g^{-1}$ lớn hơn so với PB nguyên chất ($0,025 cm^3 \cdot g^{-1}$). Đường kính lỗ xốp lớn, sự phân bố lỗ xốp rộng hơn và thể tích lỗ xốp cao hơn của composite so với PB tinh khiết được cho là sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình xúc tác dị thể [17].

3.1.4. Phổ UV-Vis DRS

Kết quả phân tích phổ UV-Vis DRS để đánh giá khả năng quang xúc tác của các mẫu vật liệu CN, H-PB và x-H-PB/CN ($x = 0,1; 0,3; 0,5$) được thể hiện trên Hình 5.



Hình 5. Phổ UV-Vis DRS của các mẫu vật liệu CN, H-PB và x-H-PB/CN ($x = 0,1; 0,3; 0,5$)

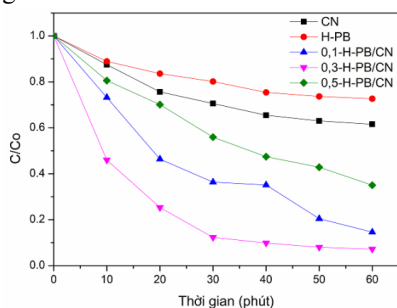
Phổ H-PB cho thấy đỉnh hấp thụ rộng ở khoảng 700 nm, là dải hấp thụ truyền điện tích mạnh do chuỗi polyme $Fe^{2+} - CN - Fe^{3+}$ [18]. Đối với mẫu composite x-H-PB/CN cho thấy có sự tồn tại đồng thời hai đỉnh hấp thụ ở 700 nm của mẫu H-PB và biên hấp thụ ở bước sóng 450 nm đặc trưng cho mẫu CN [19]. Đỉnh hấp thụ ở

vùng bước sóng trên 400 nm thể hiện sự dịch chuyển hoàn toàn của các composite về vùng khả kiến so với vật liệu g-C₃N₄. Điều này hoàn toàn phù hợp với sự thay đổi màu sắc rõ rệt giữa màu vàng của g-C₃N₄ và màu xanh của các composite. Kết quả này cho thấy vai trò quan trọng của H-PB trong việc tăng khả năng hấp thụ quang của vật liệu, một ưu điểm trong việc nâng cao hoạt tính quang xúc tác của vật liệu.

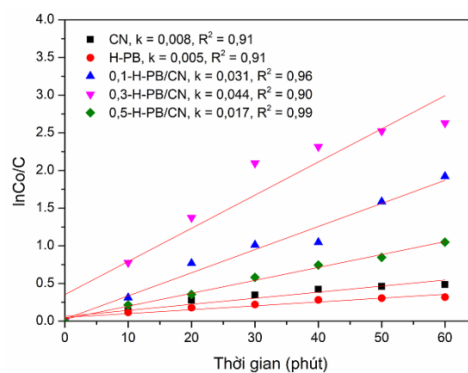
3.2. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

Hoạt tính quang xúc tác Fenton của các mẫu vật liệu CN, H-PB, x-H-PB/CN đã được đánh giá qua quá trình phân hủy RhB được thể hiện trên Hình 6.

Kết quả ở Hình 6 cho thấy với các mẫu composite có hiệu quả quang xúc tác Fenton cao hơn nhiều so với các mẫu đơn chất CN và H-PB. Hiệu quả của hoạt động quang Fenton của mẫu vật liệu H-PB và phản ứng giống kiểu Fenton của CN đạt hiệu suất tương ứng là 27,3% và 38,4% nhưng không đủ để ứng dụng thực tế. Trong khi đó, sự kết hợp của pha H-PB và g-C₃N₄ trong vật liệu tổng hợp tạo ra sự tăng cường đáng kể trong quá trình phân hủy xúc tác quang Fenton của RhB. Cụ thể, hiệu suất phân hủy RhB của vật liệu 0,3-H-PB/CN đạt 87,7% sau 30 phút và 92,7% sau 60 phút phản ứng. Đáng chú ý là hiệu suất xúc tác quang Fenton của vật liệu composite bị giảm khi tăng hàm lượng PB. Khi tăng hàm lượng PB trong mẫu vật liệu 0,5-H-PB/CN hiệu suất phân hủy RhB giảm xuống còn 65,6% sau 60 phút chiếu xạ dưới vùng ánh sáng khả kiến. Điều này có thể là do một lượng lớn PB đã bao phủ và làm giảm khả năng thu nhận ánh sáng của g-C₃N₄, dẫn đến mất các điện tử cảm quang để thu hồi Fe²⁺.



Hình 6. Hiệu quả quang xúc tác của các mẫu vật liệu CN, H-PB và x-H-PB/CN (x = 0,1; 0,3; 0,5)



Hình 7. Mô hình động học của các mẫu vật liệu CN, H-PB và x-H-PB/CN (x = 0,1; 0,3; 0,5)

Ngoài ra, tính chất động học của sự phân hủy RhB trong các chất xúc tác và điều kiện phản ứng khác nhau đã được khảo sát bằng cách sử dụng mô hình động học bậc nhất ở Hình 7. Theo đó, vật liệu xúc tác 0,3-H-PB/CN có tốc độ phản ứng cao nhất là 0,044 phút⁻¹, cao hơn 5 lần so với H-PB. Điều này chỉ ra rằng việc PB kết hợp với g-C₃N₄ tạo composite dẫn đến cải thiện đáng kể hoạt tính xúc tác quang Fenton của PB đơn chất.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu composite H-PB/CN được tổng hợp thành công bằng phương pháp pha rắn ở nhiệt độ phòng. Vật liệu composite x-H-PB/CN được tổng hợp với tỷ lệ thích hợp là 0,3-H-PB/CN cho hiệu quả quang Fenton xúc tác trong quá trình phân hủy thuốc nhuộm RhB đạt cao nhất là 92,7% gấp hơn 3 lần so với khi sử dụng vật liệu đơn chất H-PB (27%). Điều này đã mở ra hướng nghiên cứu cho vật liệu composite H-PB/CN cho quá trình quang Fenton xúc tác phân hủy không chỉ là chất màu hữu cơ mà còn các chất độc hại khác trong môi trường nước.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được thực hiện trong khuôn khổ đề tài khoa học công nghệ cấp cơ sở của Trường Đại học Quy Nhơn với mã số T2022.751.07.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Ohtani, Bunsho (2014), "Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: its thermodynamics and kinetics", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, pp. 1788-1797.
- Fernandes A, Makos P, Wang Z, Boczkaj G (2020), "Synergistic effect of TiO2 photocatalytic advanced oxidation processes in

the treatment of refinery effluents", *Chem. Eng. J.* 391, pp. 123488.

3. Zhong Z, Li M, Fu J, Wang Y, Muhammad Y, Li S, Wang J, Zhao Z, Zhao Z (2020), "Construction of Cu-bridged Cu₂O/MIL(Fe/Cu) catalyst with enhanced interfacial contact for the synergistic photo-fenton degradation of thiachloprid", *Chem. Eng. J.* 395, pp. 125184.

4. Monteil H, Pechaud Y, Oturan N, Oturan MA (2019), "A review on efficiency and cost effectiveness of electro- and bio-electro-fenton processes: application to the treatment of pharmaceutical pollutants in water", *Chem. Eng. J.* 376, pp. 119577.

5. Isari AA, Payan A, Fattahi M, Jorfi S, Kakavandi B (2018), "Photocatalytic degradation of rhodamine B and real textile wastewater using Fe-doped TiO₂ anchored on reduced graphene oxide (Fe-TiO₂/rGO): characterization and feasibility, mechanism and pathway studies", *Appl. Surf. Sci.* 462, pp. 549–564.

6. Buser HJ, Schwarzenbach D, Petter W, Ludi A (1977), "Crystal-structure of Prussian blue - Fe₄Fe(CN)₆·3xH₂O", *Inorg. Chem.* 16, pp. 2704–2710.

7. Wang N, Ma W, Du Y, Ren Z, Han B, Zhang L, Sun B, Xu P, Han X (2019), "Prussian blue microcrystals with morphology evolution as a high-performance photo-fenton catalyst for degradation of organic pollutants", *Acs. Appl. Mater. Inter.* 11, pp. 1174–1184.

8. W. Shan, Y. Hu, Z. Bai, M. Zheng, and C. Wei (2016), "In situ preparation of g-C₃N₄/bismuth-based oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic activity", *Applied Catalysis B: Environmental*. 188, pp. 1-12.

9. Yuewei Zhang, Jinghai Liu, Guan Wu and Wei Chen (2012), "Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production", *Nanoscale*. 4, pp. 5300-5303.

10. Guigang Zhang, Jinshui Zhang, Mingwen Zhang and Xinchun Wang (2012), "Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts", *J. Mater. Chem.* 22, pp. 8083-8091.

11. Jinshui Zhang, Jianhua Sun, Kazuhiko Maeda, Kazunari Domen, Ping Liu, Markus Antonietti, Xianzhi Fu and Xinchun Wang (2011), "Sulfur-mediated synthesis of carbon nitride: Band-gap engineering and improved functions for photocatalysis", *Energy Environ. Sci.* 4, pp. 675-678.

12. Duan, Yongquan Qua and Xiangfeng (2012), "Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts", *Chem. Soc. Rev.* 43, pp. 2568-2580.

13. F. Fina, S. K. Callear, G. M. Carins, and J. T. Irvine (2015), "Structural investigation of graphitic carbon nitride via XRD and neutron diffraction", *Chemistry of Materials*. 27, pp. 2612-2618.

14. V. Kumar, D. Avisar, Y. Betzalel, and H. Mamane (2020), "Rapid visible-light degradation of EE2 and its estrogenicity in hospital wastewater by crystalline promoted g-C₃N₄", *Journal of Hazardous Materials*. 398, pp. 122880.

15. P. Niu, L. Zhang, G. Liu, and H. M. Cheng (2012), "Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities", *Advanced Functional Materials*. 22, pp. 4763-4770.

16. X. He, L. Tian, M. Qiao, J. Zhang, W. Geng, and Q. Zhang (2019), "A novel highly crystalline Fe₄(Fe(CN)₆)₃ concave cube anode material for Li-ion batteries with high capacity and long life", *Journal of Materials Chemistry A*. 7, pp. 11478-11486.

17. K. He, C. Zhao, G. Zhao, and G. Han (2015), "Effects of pore size on the photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ prepared by a sol-gel process", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 75, pp. 557-563.

18. Lifang Lin, Xinjian Huang, Lishi Wang, Aimin Tang (2010), "Synthesis, characterization and the electrocatalytic application of prussian blue/titanate nanotubes nanocomposite", *Solid State Sciences*. 12, pp. 1764-1769.

19. Zhao Mo, Xiaojie She, Yeping Li, Liang Liu, Liying Huang, Zhigang Chen, Qi Zhang, Hui Xu and Huaming Li (2015), "Synthesis of g-C₃N₄ at different temperatures for superior visible/UV photocatalytic performance and photoelectrochemical sensing of MB solution", *RSC Adv.*, pp. 101552.