

سنتز نانوکامپوزیت جدید Fe_3O_4 اصلاح شده با CuV_2O_6 و کاربرد آن بعنوان

فوتوکاتالیست در تخریب نوری متیلن بلو

رویا محمدزاده کاخکی*، فاطمه انتظاری، علی نیک‌نهاد

دانشکده علوم پایه بخش شیمی، مجتمع آموزش عالی گناباد، گناباد، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۵/۲۰ تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۱/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۱/۲۵

چکیده

در این مقاله نانوکامپوزیت Fe_3O_4 اصلاح شده با CuV_2O_6 برای اولین بار سنتز شد و کارایی آن بعنوان فوتوکاتالیست مورد ارزیابی قرار گرفت. نانوکامپوزیت جدید با تکنیک‌های ماورا بنفش-مرئی، پراش اشعه X، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی شناسایی شد و سپس به عنوان فوتوکاتالیست در تخریب متیلن بلو در حضور نور مرئی مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان داد نانوذرات Fe_3O_4 اصلاح شده با CuV_2O_6 قابلیت تخریب بیشتری نسبت به Fe_3O_4 اصلاح نشده دارند. این کارایی بالا به دلیل قابلیت جذب بالای نور مرئی توسط نانوکامپوزیت ساخته شده می باشد. همچنین شرایط آزمایش شامل مقدار فوتوکاتالیست، غلظت رنگ و pH محلول بهینه سازی شد. با استفاده از این فوتوکاتالیست جدید، متیلن بلو در حضور نور مرئی با راندمان بالایی تخریب شد.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت Fe_3O_4 اصلاح شده با CuV_2O_6 ، فوتوکاتالیست، متیلن بلو، تخریب نوری.

۱- مقدمه

امروزه با توجه به رشد سریع صنایع مختلف مانند صنایع نساجی، رنگ سازی، کاغذ و پسابهایی که بدون تصفیه وارد سیستم آبهای محیط زیست می شوند، آلودگی ها و خطرات بسیار جدی برای ارگانیسم‌هایی که در معرض آنها قرار می گیرند ایجاد می شود. همچنین آلاینده های رنگی روی شفافیت آب اثر گذاشته و باعث غیرعادی شدن رنگ آب می شوند. از سوی دیگر این رنگها باعث کاهش ورود نور خورشید به داخل آب می شوند و روی رشد باکتری ها و سایر فرایندهای طبیعی داخل آب تاثیر سوئی می گذارند. لذا تصفیه پسابهای صنعتی امری بسیار ضروری است. تاکنون روش های مختلف و متنوعی از جمله جذب سطحی، انعقاد و... برای حذف مواد آلی بکار رفته است. این روشها منجر به حذف ناقص آلاینده می شوند و فقط آلاینده را از فاز آبی به فاز استخراج کننده منتقل می کنند. لیکن قادر به حذف دائمی عامل آلاینده نیستند. یک روش کارآمد در حذف آلاینده ها استفاده از فوتو کاتالیزورها در تخریب آلاینده های آلی می باشد [۱-۶].

امروزه نانوتکنولوژی در زمینه های مختلف علمی وارد شده و به طور مؤثر نقش خود را نشان داده است [۱۳-۷]. باتوجه به گسترش صنایع مختلف و ازدیاد آلودگی آبهای محیط زیست، استفاده از روشهای سبز به منظور تخریب آلاینده های آلی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. کاربرد نانو فوتوکاتالیستها اخیرا در این زمینه به طور قابل ملاحظه ای گسترش یافته است. [۱۴]. نانو فوتوکاتالیستها موادی مؤثر برای تخریب آلاینده های سمی که اثرات ناخواسته در زندگی دارند می توانند مورد استفاده قرار گیرند [۱۵-۱۶].

از آنجا که امروزه محققان در پی این هستند که از نور مرئی به جای ماوراء بنفش استفاده کنند، تحقیق در این زمینه اهمیت زیادی دارد. اکثر فوتوکاتالیستها مانند روی اکسید و تیتانیوم دی اکسید علی رغم اینکه بطور متداول استفاده می شوند، لیکن عیب آنها این است که تمایل به جذب نور فرابنفش دارند [۱۷] و شکاف باند زیاد [۱۸]، کاربرد این مواد در نور مرئی را محدود می کند. فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذره در حضور نور مرئی به شدت به خواص سطحی فوتوکاتالیست [۲۰-۱۹] بستگی دارد. نانوکامپوزیتهای دوپه شده که بطور همزمان از خواص چندین نانوذره بهره می گیرند، امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. با این کار واکنش انتقال بار سطحی تسهیل شده و منجر به افزایش بهره وری فوتوکاتالیستی نانوذره می شود. معمولا در فوتوکاتالیستها جذب تابشی که انرژی بیشتر یا برابر با شکاف نواری نانوذره داشته باشد، منجر به انتقال الکترونها از نوار ظرفیت به نوار رسانش شده و ایجاد حفره هایی در نوار ظرفیت می نماید. بعد از برانگیختگی، الکترون و حفره جدا شده ممکن است وارد چندین مسیر متفاوت شوند و منجر به تخریب ترکیب مورد نظر گردند.

متیلن بلو، کاربرد های زیادی در شیمی و صنایع شیمیایی دارد و یک ترکیب شیمیایی آروماتیک هتروسیکل با فرمول شیمیایی $C_{16}H_{18}N_3S$ می باشد. باتوجه به خطراتی که این ماده میتواند روی سلامتی انسان داشته باشد بکارگیری روشهای کارا به منظور حذف آن بسیار ضروری به نظر می رسد.

در این کار تحقیقاتی قابلیت نانو مگنتیت و نانو مگنتیت اصلاح شده با مس و انادات برای تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین تاثیر عوامل مختلف بر کیفیت عملکرد فوتوکاتالیست و تخریب متیلن بلو مورد بحث و بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه های مورد استفاده

نانوذرات Fe_3O_4 (خلوص ۹۹٪ و قطر ۲۰-۳۰ نانومتر) از کمپانی USNANO Co. (USA) خریداری شد. آمونیوم متا و انادات (H_4NO_3V) و مس نیترات ($Cu(NO_3)_2$) از شرکت Merck خریداری شد. رنگ مورد استفاده برای مطالعه فوتوکاتالیستی، متیلن بلو، از شرکت Sigma خریداری گردید. آب مقطر دو بار تقطیر در تمام آزمایش ها استفاده شد.

الگوهای پراش اشعه X توسط پراش اشعه ایکس (Rigaku D-MAX C III) با استفاده از نیکل فیلتر تابش Cu K ثابت شد. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه با استفاده از طیف سنج (مدل Shimadzu واریان 4300) ثبت شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی (HITACHI S-416) برای به دست آوردن تصاویر مورد استفاده قرار گرفت. طیف های ماورا بنفش-مرئی از نانوذرات با استفاده از طیف سنج UV-VIS مدل Photonix Ar ثبت گردید.

۲-۲- روش های آزمایشگاهی

۲-۲-۱- روش سنتز

۳ میلی مول مس نترات در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده و به ویال دارای ۵۰ میلی گرم Fe_3O_4 منتقل شد و به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. سپس محتویات ویال به یک بشر در حمام آب ۷۰ درجه سانتیگراد منتقل شد. در یک بشر دیگر ۳ میلی مول آمونیوم وانادات در ۱۰ میلی لیتر آب حل شده و به آن اضافه گردید و تا ۲ ساعت داخل حمام هم زده شد. سپس بشر از حمام خارج شد تا به دمای اتاق برسد. بعد از جداسازی با آب مقطر شستشو داده شد و در آن با دمای ۶۰ درجه خشک گردید. سپس نمونه به صورت کاملا پودر شده در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت قرار گرفت.

۲-۲-۲- روش انجام آزمایشهای فوتوکاتالیستی

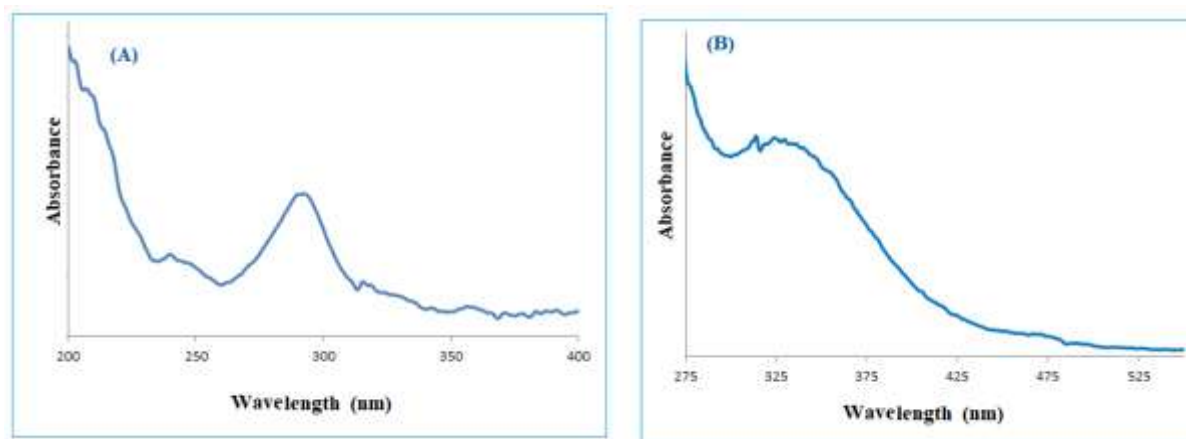
مقدار معینی از فوتوکاتالیست به ۴۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو اضافه شد و روی استیرر به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی هم زده شد تا تعادلات جذب و واجذب حاصل گردید. سپس محلول زیر نور لامپ کم مصرف ۶۰ وات قرار گرفت و واکنش تخریب متیلن بلو در حضور نور مرئی انجام شد. نمونه برداری در زمان های ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه انجام گرفت. بعد از هر بار نمونه برداری فوتوکاتالیست جداسازی شده و از نمونه های زمان های مختلف با استفاده از اسپکتروفوتومتر UV-Vis طیف گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

به منظور شناسایی نانوکامپوزیت سنتز شده، تکنیک های تجزیه ای مختلف شامل طیف سنجی ماورا بنفش- مرئی، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، پراش اشعه X و میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی انجام شد.

۳-۱- آنالیز UV-Vis

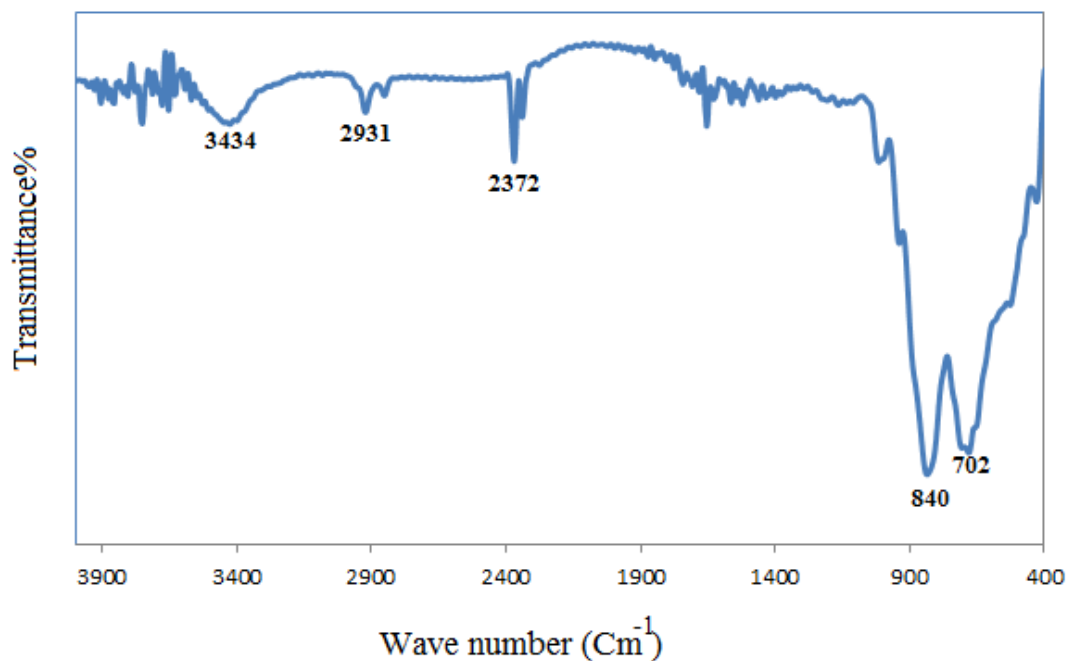
به منظور تحقیق روی خواص نوری نانوکامپوزیت سنتز شده و بررسی پتانسیل آن به عنوان یک ماده نوری طیف UV-Vis آن در دمای اتاق ثبت گردید. همانطور که در شکل ۱ دیده می شود در حدود ۳۳۰ نانومتر یک پیک جذب برای آن دیده می شود که در مقایسه با نانومگنتیت اصلاح نشده (۲۹۰ نانومتر) جابجایی طیف آن به سمت ناحیه مرئی جابجا گردیده است.



شکل ۱- طیف UV-Vis (A) نانو مغنتیت اصلاح نشده و (B) نانوکامپوزیت $Fe_3O_4-CuV_2O_6$

۲-۳ آنالیز FTIR

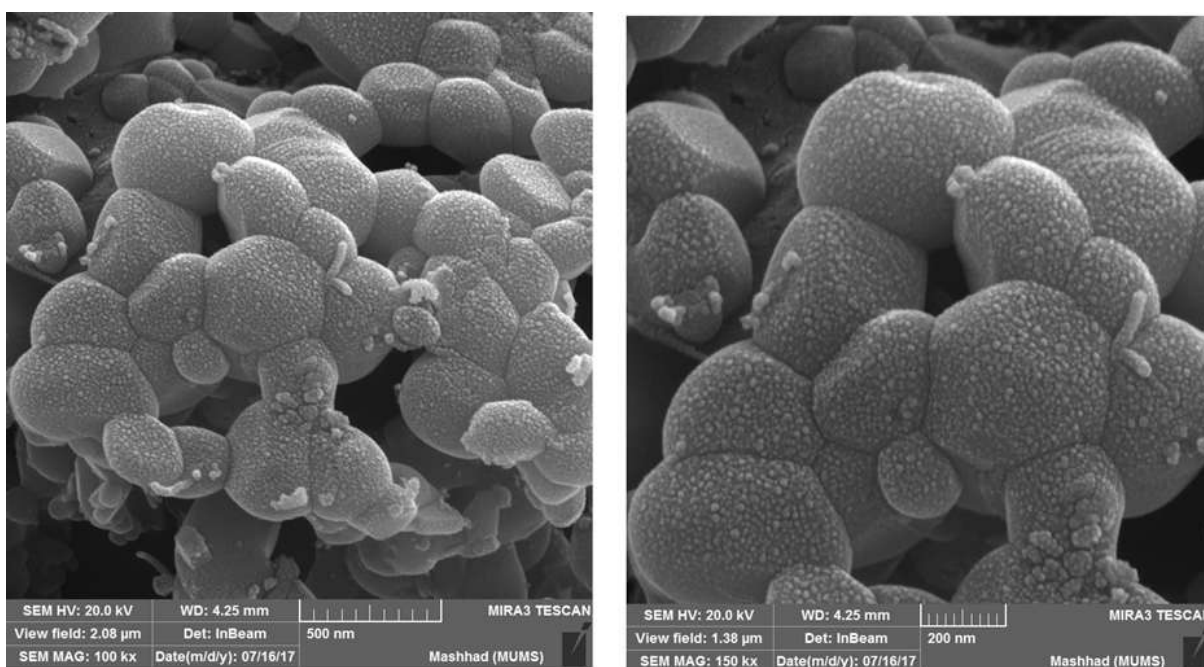
طیف FTIR مربوط به نانوکامپوزیت سنتز شده در شکل ۲ مشاهده می شود. همانطور که در این شکل مشخص است، نوارهای طیفی در 702 و 840 cm^{-1} بطور واضح دیده می شود که دلیل آن ارتعاشات VO_4^{3-} در شبکه می باشد [۲۱ و ۲۲]. پیکهای نواحی 2900 و 3700 بدلیل مدهای ارتعاشی آبهای جذب سطحی شده می باشد. همچنین یک باند جذبی در ناحیه 2372 نانومتر مشخص شده است که به دلیل گاز CO_2 جذب سطحی شده کاتالیست می باشد [۲۳].



شکل ۲- طیف FTIR نانو کامپوزیت Fe_3O_4/CuV_2O_6

۳-۳ آنالیز FESEM

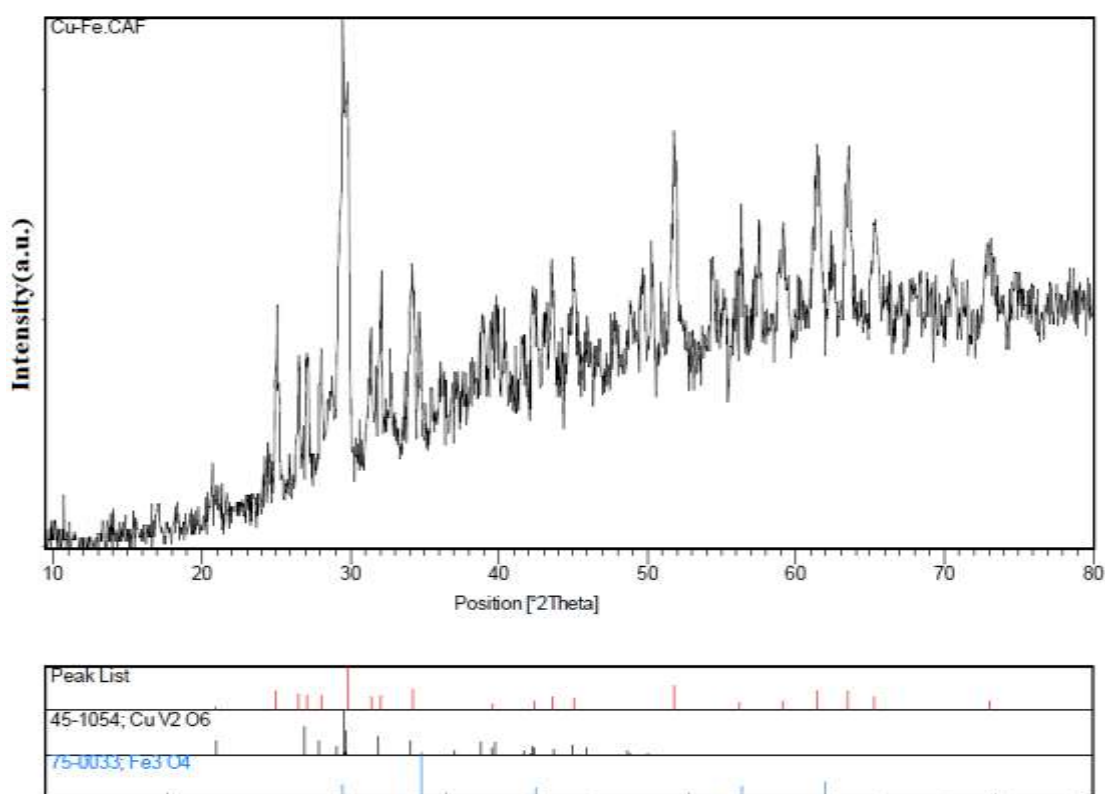
اطلاعاتی از قبیل اندازه دانه و شکل را می توان با استفاده از آنالیز FESEM به دست آورد. مورفولوژی سطح نانو مگنتیت اصلاح شده با CuV_2O_6 در شکل ۳ نشان داده شده است. اندازه متوسط نانوذرات حدود ۲۵ نانومتر هست و می توان مشاهده کرد که ذرات شبه کروی هستند .



شکل ۳- مورفولوژی نانوکامپوزیت سنتز شده $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuV}_2\text{O}_6$

۳-۳ آنالیز پراش اشعه ایکس

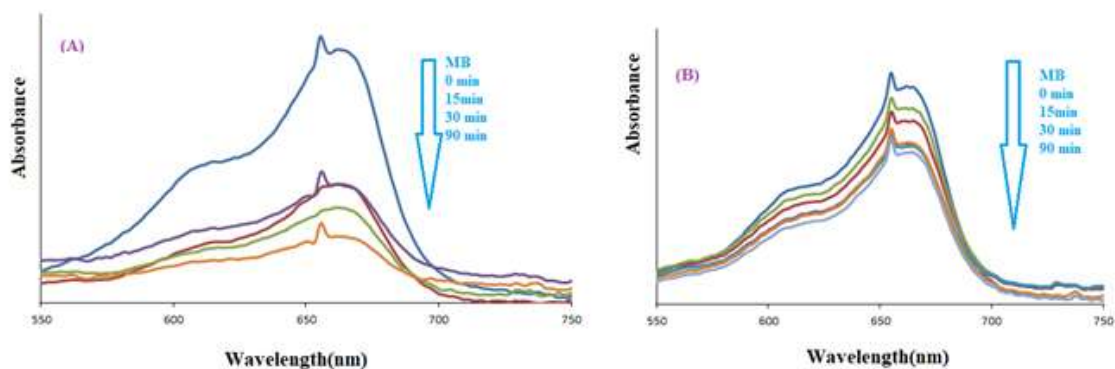
به منظور بررسی کریستال سنتز شده، آنالیز پراش پرتو X (XRD) انجام شد. شکل ۴ الگوی XRD را نشان می دهد. همانطور که در این شکل دیده می شود، وجود اجزا سازنده نانوکامپوزیت یعنی Fe_3O_4 (JCPDS. 75-0033) و مس و انادات با فرمول CuV_2O_6 (JCPDS. 45-1054) بخوبی تایید می شود.



شکل ۴- طیف XRD نانوکامپوزیت Fe_3O_4/CuV_2O_6

۵-۳ مطالعه فعالیت فوتوکاتالیستی نانومگنتیت اصلاح شده با CuV_2O_6 در تخریب متیلن بلو

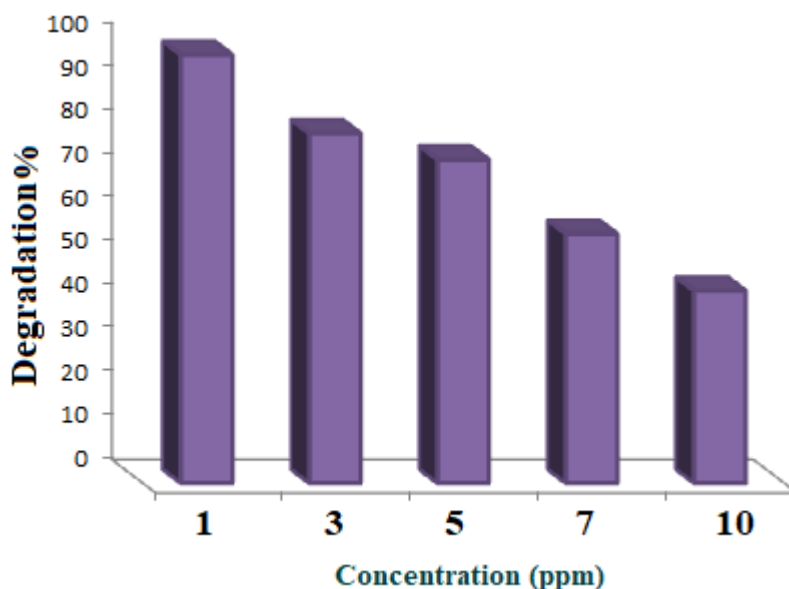
طیفهای UV-Vis مربوط به تخریب متیلن بلو با استفاده از نانومگنتیت و نانومگنتیت اصلاح شده در شکل ۵ مشاهده می شود. همانطور که دیده می شود میزان تخریب نوری با اصلاح سطح نانومگنتیت افزایش می یابد. درصد تخریب با نانو مگنتیت ۲۹ درصد و با نانو مگنتیت اصلاح شده حدود ۷۵ درصد بعد از مدت زمان ۹۰ دقیقه می باشد. با اضافه شدن مس و انادات به نانوذره مگنتیت با توجه به اینکه قابلیت جذب نور مرئی افزایش می یابد، راندمان تخریب در حد قابل توجهی افزایش می یابد.



شکل ۵- کاهش طیف های UV-Vis ضمن تخریب متیلن بلو 5ppm با 0.02 گرم نانومگنتیت (A) اصلاح شده (B) اصلاح نشده

۳-۵-۱ اثر غلظت رنگ

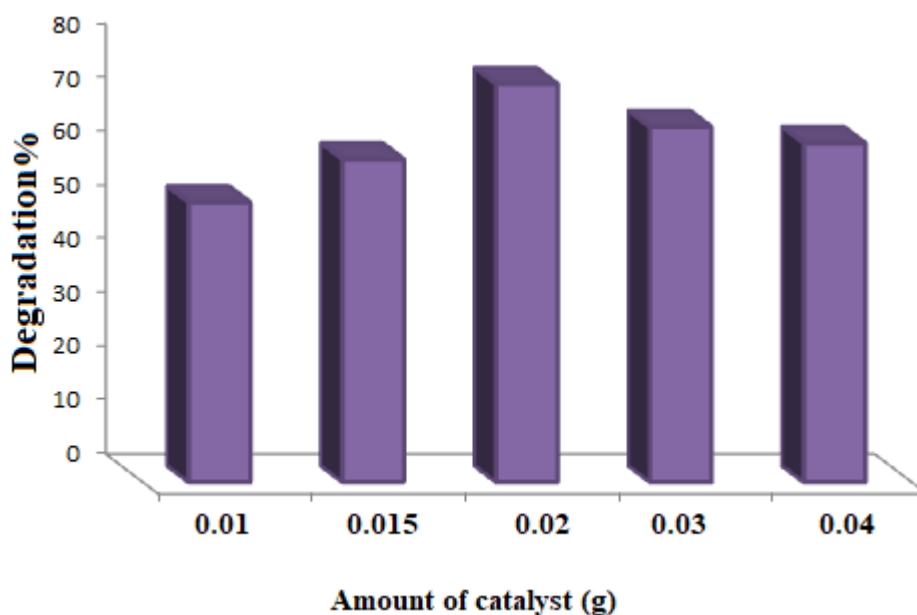
در این آزمایش، اثر غلظت رنگ مورد بررسی قرار گرفت. اثر غلظت متیلن بلو روی راندمان تخریب آن در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد با افزایش غلظت متیلن بلو فعالیت فوتوکاتالیستی کاهش می یابد. رنگبری مربوط به تولید رادیکال روی سطح کاتالیست و واکنش احتمالی رادیکالی با مولکولهای رنگ [۲۴] می باشد. هنگامی که غلظت متیلن بلو افزایش می یابد، احتمال واکنش رنگ با فوتوکاتالیست افزایش می یابد که باید منجر به ازدیاد راندمان تخریب شود، با این حال، تعادل جذب رنگ در سایت های فعال در سطح کاتالیست نیز با افزایش غلظت رنگ افزایش می یابد و این باعث کاهش سرعت تشکیل گونه های ضروری در تخریب رنگ مانند رادیکالهای O_2 و OH^- می شود [۲۵]. علاوه بر این، افزایش مقدار رنگ باعث کاهش جذب فوتونها روی ذرات کاتالیزور شده و راندمان فوتوکاتالیستی کاهش می یابد.



شکل ۶- بررسی اثر غلظت متیلن بلو بر درصد تخریب

۳-۵-۲ اثر مقدار فوتوکاتالیست

مقدار کاتالیزور یکی دیگر از عوامل مؤثر در تخریب متیلن بلو می باشد. بنابراین، آزمایش با مقادیر مختلف از فوتوکاتالیست انجام شد. نتیجه مربوطه در شکل ۷ ارائه شده است. این نشان می دهد که راندمان تخریب با افزایش مقدار کاتالیست از ۰/۰۱ تا ۰/۰۲ گرم افزایش یافته و پس از آن کاهش یافته است. بالاترین راندمان تخریب متیلن بلو با استفاده از ۰/۰۲ گرم از کاتالیست بدست آمد. این به دلیل در دسترس بودن جایگاههای های فعال در سطح کاتالیست و نفوذ نور به داخل محلول می باشد، زیرا کل مساحت سطح فعال با افزایش مقدار کاتالیزور افزایش یافته است [۲۶]. با این حال، افزایش بیشتر کاتالیزور ممکن است منجر به افزایش پراکندگی نور و در نتیجه کاهش نفوذ نور شود [۲۷].

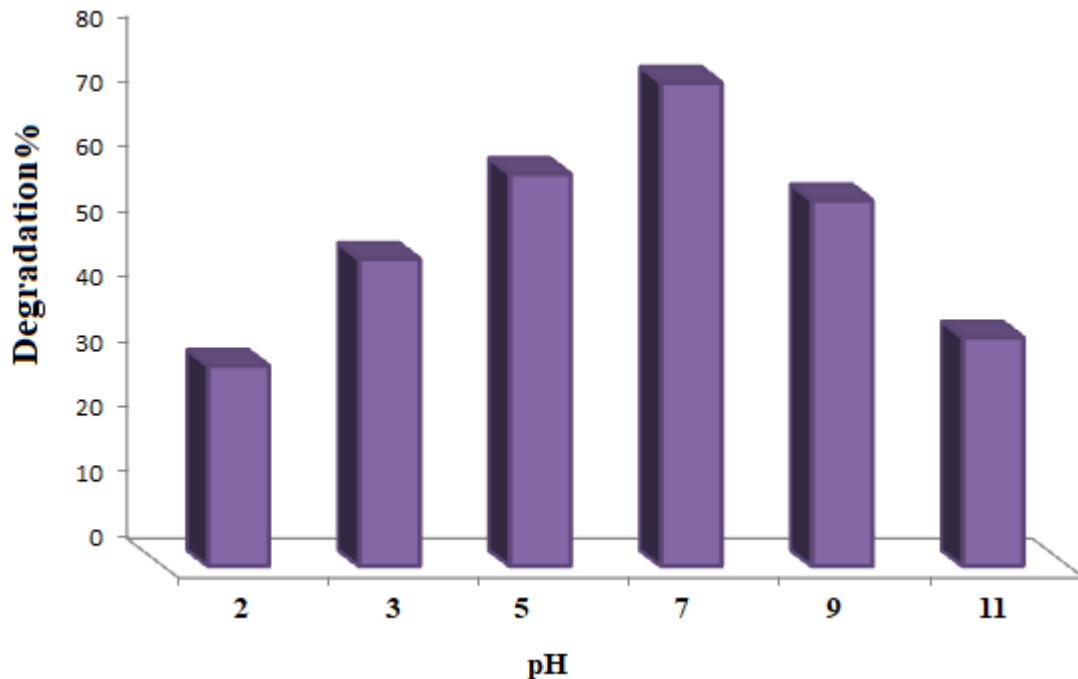


شکل ۷- بررسی اثر مقدار فوتوکاتالیست بر راندمان تخریب رنگ متیلن بلو

۳-۴-۳ اثر pH

یکی از مهم ترین پارامترهایی که تخریب فوتوکاتالیستی رنگ را تحت تاثیر قرار می دهد PH است. این به دلیل این است که pH روی خواص بار سطحی فوتوکاتالیست و گونه های یونی محلول اثر می گذارد. بنابراین، تاثیر pH بر فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت مورد نظر مورد بررسی قرار گرفت.

به منظور مطالعه اثر مقدار pH بر میزان تخریب، تنظیم pH محلول با NaOH و HCl انجام شد. نتایج مربوطه در شکل ۸ نشان داده شده است. این شکل نشان می دهد میزان راندمان تخریب در pH خنثی حداکثر است. راندمان پایین فوتوکاتالیستی در pH اسیدی به دلیل رقابت H^+ با متیلن بلو در جذب می باشد. در محیطهای بازی ممکن است کاتالیست مورد نظر حل شود و راندمان تخریب کاهش می یابد [۲۸].



شکل ۸- بررسی اثر pH بر درصد تخریب رنگ متیلن بلو

۳-۴-۴ اثر افزایش آب اکسیژنه

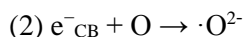
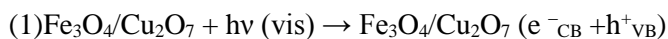
آزمایش فوتوکاتالیستی متیلن بلو با غلظت ۵ ppm به همراه ۰/۵ سی سی آب اکسیژنه و مقدار ۰/۰۱ گرم کاتالیست تکرار شد. نتایج نشان داد که درصد تخریب متیلن بلو افزایش یافته و درصد آن برابر با ۹۳/۳۸ درصد می باشد. با توجه به اینکه مکانیسم تخریب توسط فوتوکاتالیست یک فرآیند اکسایشی است، بنابراین افزودن آب اکسیژنه بعنوان یک اکسنده می تواند سرعت فرآیند را افزایش دهد.

۳-۵-۵ مکانیسم فعالیت فوتوکاتالیستی

دوپه کردن نانوذرات با یکدیگر یک راه مؤثر برای افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی است. اصلاح کننده ها به طور غیر مستقیم می توانند روی فرآیندهای انتقال بار سطحی تاثیر بگذارند. در طول فرآیند کاتالیزوری، در مرحله اول، الکترون از نوار ظرفیت (VB) در نانوکامپوزیت به نوار رسانش (CB) انتقال می یابد و به همان تعداد حفره ایجاد می شود. این امر باعث تجمع الکترون ها در یک ناحیه و مهاجرت حفره های ایجاد شده به سطح نانوکاتالیست می شود که تا حد زیادی باعث جدایی الکترونها و حفرات در فرآیند فوتوکاتالیستی و جلوگیری از نوترکیبی این حامل های بار می شود.

پس از آن فوتوالکترون ایجاد شده O_2 را جذب کرده و آن را تبدیل به آنیون سوپر اکسید ($O_2^{\cdot-}$) می کند. $O_2^{\cdot-}$ به دست آمده و حفره های ایجاد شده در نهایت به یک عامل اکسید کننده قوی ($\cdot OH$) تبدیل خواهند شد و به طور مؤثر می توانند رنگ آلی را به CO_2 و H_2O تخریب کرده و باعث افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی شوند.

واکنش فوتوکاتالیستی ممکن را می توان به شرح زیر بیان کرد:



۴- نتیجه گیری

۱- در این کار نانوکامپوزیت Fe₃O₄/CuV₂O₆ به عنوان فوتوکاتالیست نور مرئی با استفاده از یک روش جدید ساخته شد. این روش با توجه به مزیت‌های آن همچون سادگی، کم هزینه بودن، قابلیت تولید بالا و عملکرد عالی، می تواند برای ساخت فوتوکاتالیست با اهمیت و قابل کاربرد باشد. خواص ساختاری و اپتیکی نانو ساختار سنتز شده با روش های-UV FESEM، FTIR، Vis، XRD مشخص شدند.

۲- نانوکامپوزیت سنتز شده به لحاظ خواص فوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت در تخریب متیلن بلو بررسی شد. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت سنتز شده بدون حضور آب اکسیژنه ۷۴٪ و در حضور آب اکسیژنه ۹۳٪ از رنگ را تخریب می کند. همچنین اثر غلظت اولیه متیلن بلو، مقدار کاتالیزور و pH محلول بر روی تخریب متیلن بلو مورد بررسی قرار گرفت. نتایج کار نشان داد که این نانوکامپوزیت می تواند به عنوان یک فوتوکاتالیست با کارایی بالا در منطقه مرئی قابل مورد استفاده قرار گیرد.

۳- نتایج بدست آمده نشان داد فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت بصورت اکسایشی است و بر این اساس مکانیسمی برای آن پیشنهاد شد.

۵- مراجع

- [1] R. Mohammadzadeh Kakhki, F. Ahsani, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, **29**(2018)3767.
- [2] R. Rahmatolahzadeh, M. Mousavi-Kamazani, S. A. Shobeiri, *J. Inorg. Organometal. Polymer. Mater*, **27** (2017)313.
- [3] M. Mousavi-Kamazani, Z. Zarghami, R. Rahmatolahzadeh, M. Ramezani, *Advanced Powder Technology* **28**(2017) 2078.
- [4] M. Mousavi-Kamazani, R. Rahmatolahzadeh, F. Beshkar, *J. Inorg. Organometal. Polymer. Mater*, **27** (2017) 1342.
- [5] A. Khataee, A. Karimi, R.D.C., Soltani, M. Safarpour, Y. Hanifehpour, S. W., Joo, *Appl. Catal., A*, **488**(2014)160.
- [6] O. Mekasuwandumrong, P. Pawinrat, P. Praserttham, J. Panpranot, *Chem. Eng. J.* **164**(2010) 77.
- [7] R. Mohammadzadeh Kakhki, F. Ahsani, N. Mir, *J Mater Sci: Mater Electron*, **27** (2016)11509.
- [8] R. Mohammadzadeh Kakhki, *Arab. J. Chem.* (2014).in press. doi:10. 1016/j.arabjc.2014.11.058.

- [9] R. Mohammadzadeh Kakhki, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **82**(2015)301.
- [10] R. Mohammadzadeh Kakhki, M. Rakhshanipour, *Arab. J. Chem* (2015) in press. doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.07.012.
- [11] Gh. Rounaghi, R. Mohamadzadeh Kakhki, and H. Azizi_Toupkanloo, *Mater. Sci. Eng. C*, **32**(2012)172.
- [12] R. Mohammadzadeh Kakhki, *Russ. J. Electrochem.*, **49**(2013) 458.
- [13] R. Mohammadzadeh Kakhki, *Russ. J. Applied Chemistry*, **89**(2016) 480.
- [14] R. Mohammadzadeh Kakhki, A.M. Khorrampoor, M. Rabbani, F. Ahsani, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28**(2017) 4095.
- [15] Z. Ladan, Y. Ramin, N. Mohamad, *J. Of Applied Chemistry*, **36** (1394) 107, in Persian.
- [16] J.Xie, Y.Li, W.Zhao, L.Bian, Y.Wei, *Powder Technol.* **207**(2011)140.
- [17] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C. Sorrell, *Int. J. Hydrogen Energy*, **27** (2002) 991.
- [18] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Chem. Mater.* **14** (2002) 2812.
- [19] E. Grabowska, J.W. Sobczak, M. Gazda, A. Zaleska, *Appl. Catal. B: Environ.* **117** (2012) 351.
- [20] X. Chen, L. Liu, Y.Y. Peter, S.S. Mao, *Science* **331** (2011) 746.
- [21] G. Liu, X. Duan, H. Li, H. Dong, *Mater. Chem. Phys.* **115**(2009)165.
- [22] L. Sun, X. Zhao, Y. Li, P. Li, H. Sun, X. Cheng, W. Fan, *J. Appl. Phys.* **108**(2010)093519.
- [23] C.K. Ghosh, S.R. Popuri, T.U. Mahesh, K.K. Chattopadhyay, *J.Sol Gel Sci. Technol.* **52** (2009)75.
- [24] B. Subash, B. Krishnakumar, M. Swaminathan, M. Shanthi, *Langmuir*. **29**(2013)939.
- [25] D. Y. Fang, C. L. Li, N. Wang, P. Li, P. Yao, *Crys. Res. Technol.* **48**(2013)265.
- [26] B. Krishnakumar, B. Subash, M. Swaminathan, *Sep. Purif. Technol.* **85**(2012)35.
- [27] R. Velmurugan, K. Selvam, B. Krishnakumar, M. Swaminathan, *Sep. Purif. Technol.* **80**(2011)119.
- [28] Y. F. Tu, Q.M. Fu, X. J. Niu, J. P. Sang, Z. J. Tan, G. Zheng, X.W. Zou, *Crys. Res. Technol.* **48**(2013)138.

