

UJI AKTIVITAS FOTOKATALIS SENYAWA AURIVILLIUS LAPIS EMPAT $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ DALAM MENDEGRADASI RHODAMINE-B

FIKRI HAIKAL¹, DAN ANTON PRASETYO^{1*}

¹Progam Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Maulana Malik Ibrahim Malang,
Jalan Gajayana No.50, Malang, 65144

*alamat email korespondensi: anton@kim.uin-malang.ac.id

Informasi Artikel	Abstrak/Abstract
Riwayat Naskah : Diterima pada 01 Maret 2021 Diterima setelah direvisi pada 27 Juni 2021 Diterbitkan pada 30 Juni 2021 Kata Kunci: $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, fotokatalis, degradasi, Rhodamine-B Keywords: $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, photocatalyst, degradation, Rhodamine-B	Senyawa berstruktur Aurivillius dilaporkan mempunyai potensi untuk digunakan sebagai material fotokatalis. Dalam penelitian ini dikaji kemampuan aktivitas fotokatalis senyawa Aurivillius lapis empat $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dalam mendegradasi senyawa Rhodamine-B. Senyawa uji $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ disintesis melalui metode lelehan garam campuran $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$. Difraktogram menunjukkan bahwa senyawa $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ telah berhasil disintesis dan tidak ditemukan fasa pengotor. Hasil <i>refinement</i> difraktogram dengan metode Rietveld diketahui bahwa senyawa produk $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ memiliki grup ruang $A2_1am$ dengan parameter kisi a , b , c masing-masing 5,4498; 5,4336; 40,9469 Å. Spektrum <i>ultraviolet visible diffuse reflectancy spectroscopy</i> (UV-Vis DRS) menunjukkan bahwa senyawa $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ memiliki energi celah pita sebesar 3,02 eV (~410,54 nm). Hasil uji degradasi larutan Rhodamine-B menunjukkan bahwa senyawa $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ mengikuti model reaksi <i>pseudo</i> orde kedua dengan kemampuan mendegradasi sebesar 41,10% pada waktu 120 menit. Aurivillius phase materials had been reported for their potential as photocatalyst material. Rhodamine-B photodegradation by $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ that synthesized using the molten salt method was investigated in this research. The diffractogram showed that there are no impurities found in the synthesized material. The Rietveld refinement result showed that the sample of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ belongs to $A2_1am$ space group with cell parameters a , b , c was 5.4498, 5.4336, 40.9469 Å, respectively. The spectrum of UV-Vis DRS showed that the bandgap energy of the sample is $E_g = 3.02$ eV (~410.54 nm). Photodegradation of Rhodamine-B showed that $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ was in agreement for <i>pseudo</i> -second-order reaction model and having the ability to degrade 41.10% solution within 120 minutes reaction time.

PENDAHULUAN

Peningkatan industrialisasi memberikan efek negatif terhadap lingkungan, salah satunya adalah limbah zat warna [1]. Keberadaan zat pewarna organik dalam lingkungan perairan menjadi masalah serius sebab sifat karsinogenik limbah zat warna dapat mengancam kehidupan biota yang ada di dalamnya [2]. Banyak metode telah dikembangkan untuk mengatasi masalah ini dan salah satu yang memiliki potensi adalah pemanfaatan material semikonduktor sebagai bahan fotokatalis yang mampu mengurai zat pewarna organik [1, 3-5].

Material berstruktur Aurivillius merupakan golongan senyawa yang tersusun atas kombinasi lapis bismuth (Bi_2O_2)²⁺ dan *pseudo* perovskit ($A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1}$)²⁻ secara bergantian di sepanjang sumbu c . Senyawa Aurivillius dilaporkan memiliki sifat yang menarik di antaranya adalah feroelektrik dan piezoelektrik yang baik pada suhu tinggi [6-9]. Sifat lain yang dilaporkan berpotensi adalah fotokatalis [1, 3, 4, 10].

Beberapa senyawa dari golongan Aurivillius telah dilaporkan memiliki aktivitas fotokatalitik yang menjanjikan dalam mendegradasi Rhodamine-B seperti (a) Bi_2MoO_6 dengan kemampuan degradasi sebesar 26,11% dalam waktu 6 jam [11] (b) $\text{Ca}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ dengan kemampuan degradasi Rhodamine-B sebesar 16% dalam waktu 6 jam [12], dan (c) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dengan kemampuan degradasi Rhodamine-B sebesar 48,8% dalam waktu 50 menit [13]. $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ adalah senyawa Aurivillius lapis empat yang dilaporkan memiliki potensi untuk digunakan sebagai material fotokatalis dengan energi celah pita sebesar 3,0 eV. Senyawa ini juga dilaporkan mempunyai kemampuan aktivitas fotokatalitik yaitu mereduksi gas CO_2 dan mendegradasi larutan metil oranye [7, 9, 14].

Rhodamine-B merupakan senyawa yang memiliki warna merah-ungu dalam bentuk serbuk, serta berwarna merah muda jika dilarutkan dalam air. Rhodamine-B mengalami *fluoresensi* ketika dikenai radiasi sinar UV menjadi warna jingga menyala. Rhodamine-B dalam laboratorium sering

digunakan untuk *staining* dan juga *tracer*. Dalam dunia industri, Rhodamine-B sering digunakan sebagai pewarna kertas, wol, sutra dan sering dipakai dalam pangan dan kosmetik [15]. Rhodamine-B memiliki sifat yang berbahaya di antaranya adalah beracun, karsinogen, dan mutagen sehingga dalam konsentrasi kecil dapat membahayakan [16]. Oleh karenanya diperlukan suatu metode yang dapat digunakan untuk mendegradasinya.

Dari uraian di atas maka dalam penelitian ini dikaji aktivitas fotodegradasi Rhodamine-B oleh senyawa Aurivillius lapis empat $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ yang disintesis dengan metode lelehan garam fluks $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ yang selanjutnya dikarakterisasi menggunakan teknik difraksi sinar-X dan uji aktivitas fotokatalitik dalam mendegradasi Rhodamine-B.

EKSPERIMEN

Material

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Bi_2O_3 (Himedia, 99,9% serbuk), SrCO_3 (Sigma-Aldrich, 99,9% serbuk), TiO_2 (Sigma-Aldrich, 99% serbuk), Na_2SO_4 (99,5% Merck, serbuk), K_2SO_4 (Merck, serbuk), AgNO_3 (Merck), Aseton (Merck), dan aquades.

Instrumentasi

Instrumentasi yang digunakan untuk karakterisasi sampel adalah seperangkat alat *X-ray diffraction* (Rigaku Miniflex *diffractometer*), dan *ultraviolet visible diffuse reflectancy spectroscopy* (Thermo Scientific Evolution 220 *spectrometer*).

Sintesis Senyawa $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

Sintesis senyawa $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dilakukan dengan metode lelehan garam campuran $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ [17]. 2,5 g senyawa target $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ disintesis dengan menggerus 0,2725 g SrCO_3 ; 1,7193 g Bi_2O_3 ; 0,5893 g TiO_2 ; 1,8342 g Na_2SO_4 ; dan 2,2504 g K_2SO_4 dalam mortar *agate* selama 60 menit dengan bantuan aseton. Campuran homogen (prekursor dan garam) dipindahkan dalam krusibel alumina dan dilakukan pemanasan dengan menggunakan tanur pada suhu 750 dan 850°C masing-masing selama 6 jam. Hasil yang diperoleh dicuci dengan menggunakan akuades sampai bersih dari garam Na_2SO_4 dan K_2SO_4 . Pengecekan garam dilakukan dengan menggunakan indikator larutan AgNO_3 . Sampel yang sudah bersih dari garam dikeringkan dalam oven selama 3 jam.

Karakterisasi senyawa

Karakterisasi difraksi sinar-X (XRD) menggunakan difraktometer Rigaku Miniflex dengan sumber radiasi $\text{Cu } K_\alpha$ ($\lambda = 1,540593 \text{ \AA}$) pada rentang pengukuran $2\theta = 3-90^\circ$. Difraktogram sampel *direfinement* dengan menggunakan metode Rietveld pada program *fullproof*. Energi celah pita diperoleh dari data spektrum *ultraviolet-visible diffuse reflectancy spectroscopy* (UV-Vis DRS) (spektrometer Thermo Scientific Evolution 220) yang diukur pada rentang panjang gelombang 200-800 nm dan kemudian dihitung dengan menggunakan persamaan Kubelka-Munk.

Uji Fotodegradasi Rhodamine-B

Sebanyak 0,1 g $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ditempatkan pada gelas kimia dan dicampurkan secara perlahan dengan 100 mL larutan Rhodamine-B ($8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) di mana kemudian diaduk menggunakan *stirrer magnet*. Didiamkan selama 30 menit dalam keadaan gelap untuk mencapai kesetimbangan adsorpsi-desorpsi [18], dan kemudian dilakukan iradiasi dengan menggunakan 9 lampu ultraviolet Gaxindo T5 N093 8 Watt dalam fotoreaktor dengan jarak antara gelas kimia dan lampu $\pm 10 \text{ cm}$. Waktu iradiasi (uji degradasi Rhodamine-B) yang digunakan dalam penelitian ini adalah 30, 60, 90, dan 120 menit. Konsentrasi Rhodamine-B sisa diukur dengan menggunakan spektroskopi UV-Vis (Thermo Scientific Evolution 220 *spectrometer*).

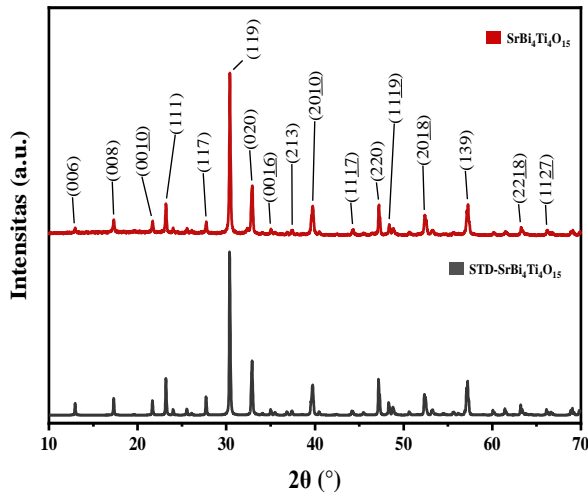
HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Karakterisasi dengan Teknik Difraksi Sinar-X

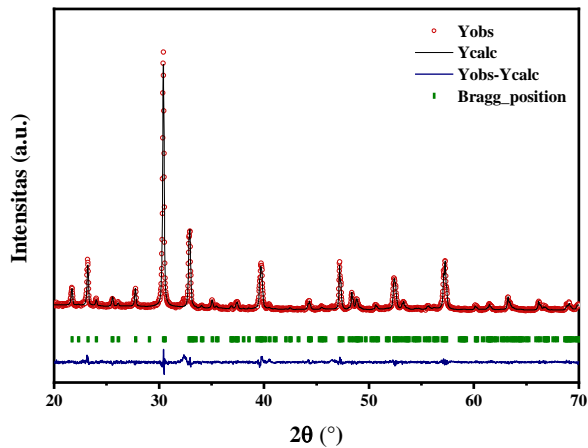
Difraktogram sampel $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ditampilkan pada **Gambar 1**. Puncak-puncak khas difraksi senyawa $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ sampel bersesuaian dengan data standar pada *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) nomor 51863 dan tidak ditemukan adanya puncak tambahan yang mengindikasikan bahwa sampel yang terbentuk adalah murni $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$.

Dari difraktogram yang diperoleh selanjutnya dilakukan *refinement* dengan metode Rietveld menggunakan piranti lunak *fullprof* dengan data standar ICSD-51863 (plot *refinement* ditampilkan pada **Gambar 2**). Hasil *refinement* dirangkum pada **Tabel 1** dan menunjukkan bahwa nilai R_p , R_{wp} , dan χ^2 (*Goodness of Fit*) mempunyai nilai yang dapat diterima bahwa difraktogram bersesuaian dengan data standar. Dari hasil *refinement* juga menunjukkan bahwa sampel

SrBi₄Ti₄O₁₅ yang diperoleh mempunyai grup ruang A2₁am.



Gambar 1. Difraktogram SrBi₄Ti₄O₁₅.



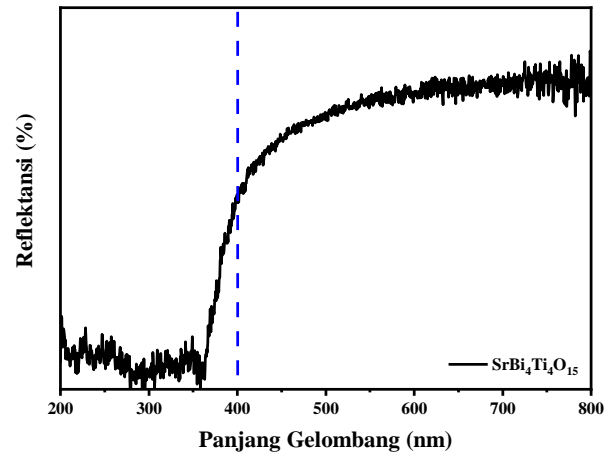
Gambar 2. Plot Rietveld *refinement* difraktogram SrBi₄Ti₄O₁₅.

Tabel 1. Data kristalografi SrBi₄Ti₄O₁₅.

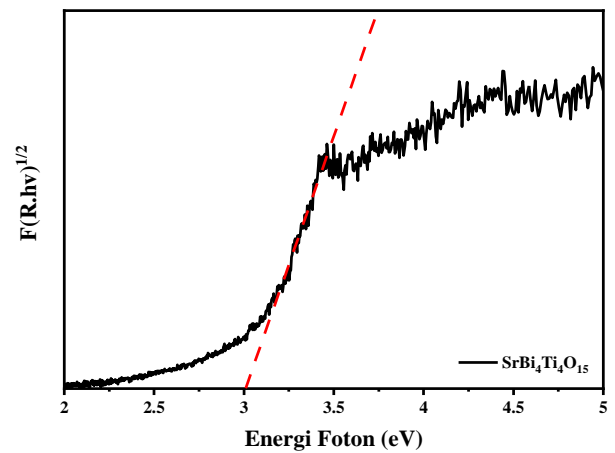
Parameter	SrBi ₄ Ti ₄ O ₁₅
Sistem kristal	Orthorombik
Grup ruang	A2 ₁ am
Unit azimetrik (Z)	4
Panjang <i>a</i>	5,4498 Å
Panjang <i>b</i>	5,4336 Å
Panjang <i>c</i>	40,9469 Å
Volume sel (<i>V</i>)	1212,5187 (Å ³)
<i>R_p</i>	19,9 %
<i>R_{wp}</i>	21,3 %
<i>R_{exp}</i>	7,13 %
<i>GoF</i> (χ ²)	8,916

Hasil Karakterisasi dengan UV-Vis DRS

Spektrum UV-Vis DRS sampel ditampilkan pada Gambar 3 dan selanjutnya diolah dengan menggunakan persamaan Kubelka-Munk untuk memperoleh nilai energi celah pita. Hasil plot Tauc ditampilkan pada Gambar 4.



Gambar 3. Spektrum UV-Vis DRS SrBi₄Ti₄O₁₅.



Gambar 4. Plot Tauc SrBi₄Ti₄O₁₅.

Hasil perhitungan menunjukkan bahwa senyawa SrBi₄Ti₄O₁₅ mempunyai energi celah pita sebesar 3,02 eV. Hasil ini mempunyai kesesuaian dengan hasil penelitian terdahulu yang dilaporkan oleh Nayak [7]. Dari data tersebut diketahui bahwa SrBi₄Ti₄O₁₅ dapat bekerja dengan sinar berpanjang gelombang 410,54 nm, yang setara dengan sinar tampak (ungu) tapi berdekatan dengan daerah sinar UV. Energi celah pita adalah energi yang diperlukan elektron untuk berpindah dari pita konduksi (CB) SrBi₄Ti₄O₁₅ yang berasal dari orbital O 2*p* dan Bi 6*s* menuju ke pita valensi (VB) yang ada pada orbital Ti 3*d* [19]. Chen., *et al.* (2012) melaporkan bahwa senyawa SrBi₄Ti₄O₁₅ memiliki pita konduksi di sekitar 1,15 eV dan pita valensi di sekitar 1,85 eV, sehingga secara teoritis memiliki energi celah pita 3,00 eV [20].

Aktivitas Fotokatalitik SrBi₄Ti₄O₁₅

Hasil uji aktivitas fotokatalitik senyawa SrBi₄Ti₄O₁₅ dalam mendegradasi larutan Rhodamine-B ditunjukkan pada Gambar 5 dan diketahui bahwa pada: (a) 30 menit mampu

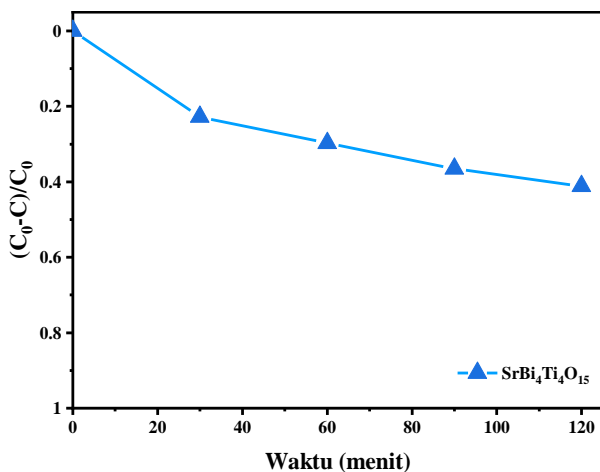
mendegradasi sebanyak 22,76%, (b) 60 menit sebanyak 29,75% (c) 90 menit sebanyak 36,57%, dan (d) 120 menit sebanyak 41,10%. Hasil ini menunjukkan bahwa senyawa SrBi₄Ti₄O₁₅ mempunyai kemampuan yang baik dalam mendegradasi Rhodamine-B.

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \tag{1}$$

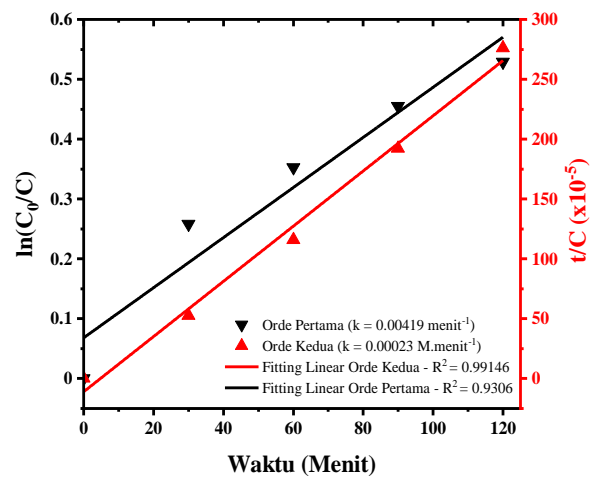
Kinetika degradasi Rhodamine B oleh senyawa SrBi₄Ti₄O₁₅ dikaji menggunakan model laju reaksi *pseudo* orde-pertama (persamaan Langmuir-Hinshelwood) [21] yang ditunjukkan pada persamaan (1) dengan C₀ adalah konsentrasi awal Rhodamine-B dan C adalah konsentrasi Rhodamine-B saat t menit. Plot laju reaksi *pseudo* orde-pertama ditampilkan pada **Gambar 6** dan diperoleh nilai R² sebesar 0,9306 yang berarti bahwa persen kesesuaian data dengan persamaan regresi linearnya adalah 93,06%. Konstanta kecepatan reaksi (k) diperoleh dari nilai *slope* regresi linear yang besarnya adalah 0,00419 menit⁻¹.

$$\frac{t}{C} = \frac{1}{k_2 C_0^2} + \frac{t}{C_0} \tag{2}$$

Selanjutnya juga dilakukan kajian kinetika menggunakan reaksi *pseudo* orde kedua (**Gambar 6**) dengan menggunakan persamaan yang diajukan oleh Aharoni-Ungarish (persamaan (2)), dengan k₂ adalah konstanta reaksi *pseudo* orde kedua [22]. Nilai R² yang diperoleh adalah 99,146% dengan nilai k₂ = 0,00023 M.menit⁻¹. Nilai k dirangkum pada **Tabel 2**. Dari perbandingan nilai R² maka *fitting* terbaik adalah dengan menggunakan permodelan reaksi *pseudo* orde-kedua, sehingga secara umum reaksi yang terjadi dalam fotodegradasi Rhodamine-B dapat diasumsikan sebagai reaksi orde-kedua.



Gambar 5. Aktivitas degradasi Rhodamine-B oleh SrBi₄Ti₄O₁₅



Gambar 6. *Fitting* linear aktivitas fotodegradasi Rhodamine B oleh SrBi₄Ti₄O₁₅ untuk reaksi *pseudo* orde pertama dan *pseudo* orde kedua.

Tabel 2. Nilai k dan R² untuk reaksi *pseudo* orde pertama dan kedua.

	<i>Pseudo</i> Orde Pertama	<i>Pseudo</i> Orde Kedua
k	0,00419 menit ⁻¹	0,00023 M.menit ⁻¹
R ²	0,09306	0,99146

SIMPULAN

Senyawa Aurivillius SrBi₄Ti₄O₁₅ fasa tunggal berhasil disintesis dengan menggunakan metode lelehan garam campuran Na₂SO₄/K₂SO₄. SrBi₄Ti₄O₁₅ yang terbentuk memiliki energi pita celah sebesar 3,02 eV, dan memiliki aktivitas untuk fotodegradasi larutan Rhodamine-B sebesar 41,10% dalam waktu 120 menit. Dari uji kinetika menunjukkan bahwa degradasi Rhodamine-B menggunakan SrBi₄Ti₄O₁₅ mengikuti model reaksi *pseudo* orde kedua.

REFERENSI

- [1] P. Zhang, Y. Yi, C. Yu, W. Li, P. Liao, R. Tian, M. Zhou, Y. Zhou, B. Li, M. Fan, and L. Dong, "High photocatalytic activity of lanthanum doped Bi₂MoO₆ nanosheets with exposed (0 0 1) facets", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 10, pp. 8617-8629, 2018.
- [2] W.K. Walthall, and J. D. Stark, "The acute and chronic toxicity of two xanthene dyes, fluorescein sodium salt and phloxine B, to *Daphnia pulex*", *Environmental Pollution*, vol. 104, no. 2, pp. 207-215, 1999.
- [3] R. Adhikari, G. Gyawali, S.H. Cho, R. Narro-García, T. Sekino, and S.W. Lee, "Er³⁺/Yb³⁺-co-doped bismuth molybdate nanosheets upconversion photocatalyst with enhanced photocatalytic activity", *Journal of*

- Solid State Chemistry*, vol. 209, pp. 74-81, 2014.
- [4] A.A. Alemi, R. Kashfi, and B. Shabani, "Preparation and characterization of novel Ln (Gd^{3+} , Ho^{3+} and Yb^{3+})-doped Bi_2MoO_6 with Aurivillius layered structures and photocatalytic activities under visible light irradiation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 392, pp. 290-298, 2014.
- [5] H. Li, W. Li, X. Liu, C. Ren, X. Miao, and X. Li, "Engineering of Gd/Er/Lu-triple-doped Bi_2MoO_6 to synergistically boost the photocatalytic performance in three different aspects: Oxidizability, light absorption and charge separation", *Applied Surface Science*, vol. 463, pp. 556-565, 2019.
- [6] Y. Chang, J. Wu, B. Yang, S. Zhang, T. Lv, and W. Cao, "Synthesis and properties of high aspect ratio $SrBi_4Ti_4O_{15}$ microplatelets", *Materials Letters*, vol. 129, pp. 126-129, 2014.
- [7] P. Nayak, T. Badapanda, R. Pattanayak, A. Mishra, S. Anwar, P. Sahoo, and S. Panigrahi, "Structural, Electrical, and Optical Behavior of Strontium Bismuth Titanate Ceramic", *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 45, no. 4, pp. 2132-2141, 2014.
- [8] Z.P. Cao, C.M. Wang, T.L. Zhao, S.L. Yu, H.Z. Wu, Y.M. Wang, Q. Wang, Y. Liang, Y.N. Wei, Y. Zhang, Y. Liu, and X.-S. Tang, "Piezoelectric properties and thermal stabilities of strontium bismuth titanate ($SrBi_4Ti_4O_{15}$)", *Ceramics International*, vol. 41, no. 10, pp. 13974-13982, 2015.
- [9] S. Tu, Y. Zhang, A. H. Reshak, S. Auluck, L. Ye, X. Han, T. Ma, and H. Huang, "Ferroelectric polarization promoted bulk charge separation for highly efficient CO_2 photoreduction of $SrBi_4Ti_4O_{15}$ ", *Nano Energy*, vol. 56, pp. 840-850, 2019.
- [10] X. Zhang, H. Zhang, H. Jiang, F. Yu, and Z. Shang, "Hydrothermal synthesis and characterization of Ce^{3+} doped Bi_2MoO_6 for water treatment", *Catalysis Letters*, vol. 150, no. 1, pp. 159-169, 2020.
- [11] Z. Dai, F. Qin, H. Zhao, J. Ding, Y. Liu, and R. Chen, "Crystal defect engineering of aurivillius Bi_2MoO_6 by Ce doping for increased reactive species production in photocatalysis", *ACS Catalysis*, vol. 6, no. 5, pp. 3180-3192, 2016.
- [12] Y. Wang, M. Zhang, J. Wu, Z. Hu, H. Zhang, and H. Yan, "Ferroelectric and photocatalytic properties of Aurivillius phase $Ca_2Bi_4Ti_5O_{18}$ ", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 104, no. 1, pp. 322-328, 2021.
- [13] S. Niu, R. Zhang, X. Zhang, J. Xiang, and C. Guo, "Morphology-dependent photocatalytic performance of $Bi_4Ti_3O_{12}$ ", *Ceramics International*, vol. 46, no. 5, pp. 6782, 2020.
- [14] H. Xie, K. Wang, Y. Yao, Y. Zhao, and X. Wang, "Pechini Sol-Gel Preparation and Photocatalytic Properties of $SrBi_4Ti_4O_{15}$ ", *Advances in Material Chemistry*, vol. 01, no. 01, pp. 1-4, 2013.
- [15] R. Winda, C. Indra, and N. Nurmaini, "Analisa Zat Pewarna Rhodamin B pada Lipstik dan Tingkat Pengetahuan, Sikap dan Tindakan Pedagang Kosmetik Tentang Bahaya Rhodamin B di Pasar Ramai Kota Medan Tahun 2013", *Lingkungan dan Keselamatan Kerja*, vol. 3, no. 2, 2014.
- [16] S. Chen, L. Ma, Y. Du, W. Zhan, T.C. Zhang, and D. Du, "Highly efficient degradation of Rhodamine B by carbon nanotubes-activated persulfate", *Separation and Purification Technology*, vol. 256, pp. 117788, 2021.
- [17] Zulhadjri, S.E. Afni, and S. Arief, "Sintesis Senyawa Aurivillius $SrBi_4Ti_4O_{15}$ yang Didoping Kation La^{3+} dengan Metode Lelehan Garam", pp. 6, 2013.
- [18] D.S. Meshesha, R.C. Matangi, S.R. Tirukkovalluri, S. Bojja, "Synthesis and characterization of Ba^{2+} and Zr^{4+} co-doped titania nanomaterial which in turn used as an efficient photocatalyst for the degradation of rhodamine-B in visible light", *South African Journal of Chemical Engineering*, vol. 23, pp. 10-16, 2017.
- [19] G. Naresh, and T.K. Mandal, "Excellent sunlight-driven photocatalytic activity by aurivillius layered perovskites, $Bi_{5-x}La_xTi_3FeO_{15}$ ($x=1, 2$)", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 23, pp. 21000-10, 2014.
- [20] Y. Chen, R. Huang, D. Chen, Y. Wang, W. Liu, X. Li, and Z. Li, "Exploring the Different Photocatalytic Performance for Dye Degradations over Hexagonal $ZnIn_2S_4$ Microspheres and Cubic $ZnIn_2S_4$ Nanoparticles", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, no. 4, pp. 2273-2279, 2012.
- [21] H. Sun, T. Yao, X. Xie, Y. Lu, Y. Wang, Z. Xu, J. Han, and X. Chen, "Ni, Eu-Co doping effect on the photocatalytic activity and magnetic recyclability in multifunctional single-phase photocatalysts $Bi_5FeTi_3O_{15}$ ", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 534, pp. 499-508, 2019.
- [22] I. Ghosh, S. Kar, T. Chatterjee, N. Bar, and S.K. Das, "Removal of methylene blue from aqueous solution using Lathyrus sativus husk: Adsorption study, MPR and ANN modeling", *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 149, pp. 345-361, 2021.