

**ĐẠI HỌC HUẾ**  
**TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC**

Lê Thị Thanh Nhi

**TỔNG HỢP VẬT LIỆU COMPOSITE TRÊN NỀN U<sub>10</sub>-66**  
**ỨNG DỤNG TRONG XÚC TÁC**  
**VÀ PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA**

Ngành: Hóa Lý thuyết và Hóa lý

Mã số: 9940119

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ**  
**HÓA LÝ THUYẾT VÀ HÓA LÝ**

**Người hướng dẫn khoa học:**

- 1. GS.TS Đinh Quang Khiếu**
- 2. TS. Lê Thị Hòa**

**HUẾ, NĂM 2022**

## MỞ ĐẦU

Sự phát triển nhanh chóng các ngành công nghiệp, nông nghiệp như luyện kim, xi mạ, dệt may, in ấn, sản xuất phân bón, hóa chất, thuốc trừ sâu, dược phẩm v.v, đã và đang làm gia tăng lượng chất độc hại thải ra môi trường. Phẩm màu nhuộm, thuốc trừ sâu, dư lượng kháng sinh là các hợp chất phổ biến có mặt trong nước thải hữu cơ. Các hợp chất này có độc tính cao, khó phân hủy sinh học. Sau khi phân tán trong nguồn nước, chúng theo chuỗi thức ăn đi vào cơ thể người, gây ra nhiều loại bệnh nguy hiểm dù chỉ ở hàm lượng nhỏ. Chẳng hạn, Methylene blue (MB) là một loại thuốc nhuộm được sử dụng rộng rãi trong y học, công nghiệp chế mực in, và đặc biệt trong dệt nhuộm. Phẩm màu này tồn tại nhiều trong nước thải có thể gây ra nhiều hậu quả tiêu cực cho môi trường, con người và động thực vật. MB cản trở quá trình hòa tan oxy từ không khí vào nước, ảnh hưởng đến sự sinh trưởng của các loài động thực vật thủy sinh, gây rối loạn hoạt động của vi sinh vật và quá trình tự làm sạch nguồn nước. Ngoài ra, MB có thể gây bỏng mắt ở người và động vật khi tiếp xúc, gây khó thở, tăng nhịp tim, kích thích đường tiêu hóa, buồn nôn, tiêu chảy nếu nuốt phải [56]. Một ví dụ khác, Phenol và các dẫn xuất của nó là các chất ô nhiễm được Hiệp hội bảo vệ môi trường Hoa Kỳ xem xét ưu tiên cần loại bỏ hàng đầu. 4-Nitrophenol là dẫn xuất của phenol được xác định có thể gây tổn thương cho gan, thận, hệ thống thần kinh của con người và vật nuôi [76], [111], [10]. Do vậy, cần phải xử lý các hợp chất hữu cơ độc hại trước khi thải ra môi trường.

Hiện nay công nghệ nano đang phát triển nhanh và được ứng dụng nhiều trong quá trình xử lý các hợp chất hữu cơ bằng nhiều

phương pháp khác nhau như hấp phụ, xúc tác quang hóa, phản ứng Fenton, màng lọc, thẩm thấu và phân hủy sinh học, v.v. Trong đó, vật liệu khung hữu cơ kim (Metal-Organic Framework, MOFs) là nhóm vật liệu mới đang nhận được nhiều sự quan tâm của giới khoa học trong thời gian gần đây. MOFs hình thành từ sự liên kết của các phối tử hữu cơ và các nút vô cơ của các ion kim loại hay cụm các ion kim loại, tạo ra cấu trúc tinh thể có độ xốp cao, bề mặt riêng và kích thước mao quản lớn [5]. Vật liệu MOFs hiện nay được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực khác nhau như: lưu trữ khí [18], cảm biến từ [74], phân tán thuốc [65], chất dẫn thuốc [132], hấp phụ, xúc tác [106]. Ngoài ra, với những ưu điểm như có cấu trúc tinh thể, hình thái đa tầng, diện tích bề mặt riêng lớn, độ xốp cao, kích thước lỗ xốp lớn, dễ dàng biến tính cấu trúc nên MOFs được sử dụng để làm giá thể cố định các hạt vật liệu xúc tác kích thước nano. Vật liệu UiO-66 là một trong những vật liệu MOFs thu hút được sự chú ý đáng kể nhờ độ ổn định hóa học, cơ học và nhiệt của nó. Cấu trúc tinh thể của UiO-66 bao gồm các cụm oxide zirconium ( $Zr_6O_4(OH)_4$ ) kết nối với sáu liên kết benzen-1,4-dicarboxylate ( $H_2BDC$ ), dẫn đến sự hình thành của khung 3D. Tuy nhiên, cấu trúc UiO-66 đã được xác định từ các công bố là cấu trúc chứa các vị trí khuyết tật tại các cụm zirconium oxide, nơi mà chất liên kết bị thiếu như nước và hydroxide [153], [140], [101]. Ngoài những ưu điểm về độ ổn định trong nhiều môi trường tương đối cao, vật liệu UiO-66 có diện tích bề mặt lớn, dễ dàng tổng hợp ở quy mô phòng thí nghiệm và có các đặc tính quan trọng cho nhiều ứng dụng khác nhau như có nhiều tâm xúc tác và hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Do đó UiO-66

được xem như vật liệu hứa hẹn cho nhiều nghiên cứu liên quan đến tổng hợp - cấu trúc - ứng dụng.

Gần đây, phương pháp xúc tác dị thể được sử dụng rộng rãi hơn cả do có nhiều ưu điểm vượt trội hơn so với các phương pháp khác như: chi phí thấp, hiệu quả cao, dễ thu hồi và tái sử dụng vật liệu, đặc biệt có thể chuyển hóa chất hữu cơ độc hại thành các chất ít độc hại hơn [68]. UiO-66 có thể sử dụng như một vật liệu có khả năng xúc tác dựa vào nút zirconium oxide, vừa là vật liệu hỗ trợ cho các hạt nano kim loại, oxide kim loại để thực hiện phản ứng xúc tác dị thể để phân hủy các hợp chất hữu cơ độc hại. Các oxide kim loại, hạt nano kim loại và phức kim loại gần đây được xem những ứng viên đầy triển vọng trong lĩnh vực xúc tác dị thể. Các vị trí mà kim loại hoạt động chủ yếu nằm ở các góc, cạnh và mặt tinh thể, do đó chúng có các đặc tính xúc tác đa dạng [145]. Trong số các chất xúc tác kim loại dị thể được đề cập ở trên, phức kim loại được gọi là chất xúc tác dị thể đơn vị trí ngày càng thu hút sự chú ý trong những năm gần đây. Để tổng hợp các chất xúc tác dị thể đơn vị trí, một trong những phương pháp đơn giản nhất là gắn chặt các nguyên tử, cation hoặc phức kim loại trực tiếp vào các giá đỡ rắn có diện tích bề mặt lớn. Gần đây, nguyên tử nickel kết hợp với UiO-66 được quan tâm với các vị trí tâm kim loại Ni hoạt động ở bề mặt lỗ rỗng với các khung UiO-66, điều này sẽ tăng cường đáng kể sự khuếch tán tự do của các phân tử chất phản ứng. Do đó, xúc tác dị thể vị trí Ni đơn nguyên tử thể hiện xúc tác khử hiệu quả cao đối với các chất ô nhiễm hữu cơ.

Ngoài ra, trong số các oxide kim loại, đồng (I) oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) là oxide được biết đến như các chất bán dẫn có hiệu suất xúc tác cao đối với hầu hết các hợp chất hữu cơ khó phân hủy, dễ tổng

hợp, giá thành rẻ và tương đối bền đối với các tác nhân oxy hóa trong môi trường nước [63]. Trong thời gian gần đây, hệ xúc tác Fenton được nghiên cứu rất mạnh và phát triển rộng hơn thể hiện qua nhiều công trình trên thế giới không những ở dạng tác nhân Fenton cổ điển ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) và tác nhân Fenton biến thể ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ ) [147] mà còn sử dụng những ion kim loại chuyển tiếp và các phức chất của chúng ở trạng thái oxi hóa thấp như Cu(I), Cr(II) và Ti(III) tác dụng với  $\text{H}_2\text{O}_2$  để tạo ra gốc  $\text{HO}^\bullet$ , được gọi chung là các tác nhân kiểu như Fenton (Fenton-like Reagent) [82]. Sự kết hợp giữa  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  trên vật liệu UiO-66 sẽ được nghiên cứu sâu hơn ứng dụng để xử lý hợp chất hữu cơ độc hại theo cơ chế xúc tác Fenton nhờ vào trung tâm hoạt động xúc tác Cu-Fe-Zr và giúp cho việc thu hồi vật liệu sau khi sử dụng một cách dễ dàng bằng nam châm.

Bên cạnh đó,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  được đưa vào bên trong cấu trúc hoặc trên bề mặt của ZnO để tăng hoạt tính xúc tác của nó trong vùng khả kiến. Nhóm nghiên cứu của Jin-ChungSin [121] đã phát triển vật liệu quang xúc tác có cấu trúc vi xốp dạng hạt hình cầu trên cơ sở  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  để xử lý phenol. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng sự tích hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  vào cấu trúc của ZnO làm tăng đáng kể khả năng xúc tác của ZnO trong cả vùng tử ngoại và khả kiến.

Acetaminophen là thành phần hoạt chất được sử dụng khá phổ biến, có tác giảm đau và hạ sốt. Gan sẽ chuyển hóa acetaminophen thành các chất khác nhau không còn hoạt tính, dễ dàng tan trong nước tiểu và thải ra ngoài. Ngày nay, sự kết hợp của ascorbic acid trong các thuốc giảm đau có ý nghĩa quan trọng trong việc bảo vệ sự tổn thương gan và thận do acetaminophen gây ra nhờ vào tác dụng kháng viêm của ascorbic acid. Có nhiều

phương pháp được ứng dụng để phân tích hai thành phần này trong dược phẩm. Tuy nhiên các phương pháp này tốn kém và mất nhiều thời gian trong quá trình xử lý mẫu như làm giàu mẫu, chiết xuất ở các dung môi khác nhau hay tách sắc ký. Gần đây, sự phát triển của các kỹ thuật điện hóa phân tích dựa trên các điện cực được biến đổi bằng vật liệu xốp đã thu hút mạnh mẽ các nhà nghiên cứu để xác định đồng thời một số hợp chất. Các phương pháp điện hóa có một số ưu điểm như độ nhạy cao, độ chọn lọc và phân tích nhanh, chi phí thấp cho các mẫu phân tích. Vật liệu UiO-66 biến tính điện cực để định lượng các hợp chất hữu cơ trong dung dịch cũng đang được các nhà nghiên cứu quan tâm. Xuất phát từ các vấn đề nêu trên, chúng tôi lựa chọn đề tài:

**“Tổng hợp vật liệu composite trên nền UiO-66 ứng dụng trong xúc tác và phân tích điện hóa”.**

### **Mục tiêu nghiên cứu**

Tổng hợp được vật liệu UiO-66 và các composite trên nền vật liệu UiO-66 (UiO-66/Ni và  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ ) và ứng dụng các vật liệu này để xử lý các hợp chất hữu cơ dựa trên cơ chế xúc tác Fenton, xúc tác dị thể, xúc tác quang hóa. Biến tính UiO-66 trên nền điện cực than thủy tinh để định lượng các hợp chất hữu cơ bằng phương pháp điện hóa.

### **Nội dung luận án**

- Tổng hợp được UiO-66 bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng biến tính điện cực để định lượng ascorbic acid và acetaminophen trong dược phẩm bằng phương pháp điện hóa;

- Tổng hợp vật liệu composite trên nền UiO-66 (UiO-66/Ni), ứng dụng để khử 4-Nitrophenol và xử lý Methylene blue trong môi trường nước theo cơ chế xúc tác dị thể;

- Tổng hợp vật liệu composite trên nền UiO-66 ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ ) và xử lý Reactive blue 19 trong môi trường nước theo cơ chế xúc tác Fenton.

### **Những đóng góp mới của luận án**

- Tổng hợp vật liệu UiO-66, UiO-66/Ni;  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$  có diện tích bề mặt riêng lớn.

- Xác định đồng thời ascorbic acid và acetaminophen trong dược phẩm bằng phương pháp Volt-ampere xung vi phân (DPV) dùng điện cực biến tính bằng vật liệu UiO-66/GCE. Kết quả này đã được công bố trên tạp chí Journal of Nanoparticle Research.

- Ứng dụng vật liệu UiO-66/Ni để xử lý phẩm màu nhuộm 4-Nitrophenol và Methylene blue trong môi trường nước theo cơ chế xúc tác dị thể. Kết quả này được công bố trên tạp chí Journal of Nanomaterials.

- Vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$  có khả năng xử lý phẩm màu nhuộm Reactive blue 19 trong môi trường nước theo cơ chế xúc tác Fenton.

### **Cấu trúc của luận án**

Luận án được bố cục như sau:

- Đặt vấn đề;
- Chương 1: Tổng quan tài liệu;
- Chương 2: Nội dung, phương pháp nghiên cứu và thực nghiệm;
- Chương 3: Kết quả và thảo luận;
- Kết luận;
- Danh mục các công trình công bố liên quan đến luận án.

## CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU

- Giới thiệu về vật liệu khung cơ kim (MOFs) và UiO-66
- Nghiên cứu ngoài và trong nước về vật liệu UiO-66 và các vật liệu composite trên nền UiO-66 cho ứng dụng xúc tác và biến tính điện cực
- Ứng dụng vật liệu MOFs: phân tích một số chất hữu cơ bằng phương pháp điện hóa sử dụng điện cực biến tính bằng MOFs; hấp phụ; xúc tác.

## CHƯƠNG 2. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

Nội dung nghiên cứu chủ yếu bao gồm:

1. Tổng hợp được UiO-66 bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng biến tính điện cực để định lượng ascorbic acid và acetaminophen trong dược phẩm bằng phương pháp điện hóa;
2. Tổng hợp vật liệu composite trên nền UiO-66 (UiO-66/Ni), ứng dụng để khử 4-nitrophenol và xử lý methylene blue trong môi trường nước theo cơ chế xúc tác dị thể;
3. Tổng hợp vật liệu composite trên nền UiO-66 ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ ) và xử lý reactive blue 19 trong môi trường nước theo cơ chế xúc tác Fenton;

## CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

### 3.1. Tổng hợp vật liệu UiO-66 và ứng dụng biến tính điện cực để định lượng đồng thời hợp chất hữu cơ trong môi trường nước bằng phương pháp điện hóa

#### 3.1.1. Tổng hợp vật liệu UiO-66 và khảo sát đặc trưng vật liệu

Các mẫu vật liệu UiO-66 được tổng hợp ở các dung môi khác nhau thu được ZT/DMF, ZT/ACN và ZT/EtOH. Phân tích hình ảnh XRD cho thấy ZT/DMF có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của UiO-66 theo CCDC ID 733.458. Các mẫu tổng hợp trong ACN

và EtOH không có các đỉnh đặc trưng của UiO-66, mà thu được bis-trimethylammonium zirconium bis-nitritotriacetate khử nước (JCPDS: 00-054-2125) và zirconium oxide (JCPDS: 00-037-1413). Như vậy, DMF là dung môi phù hợp để tổng hợp UiO-66.

Hình thái của các mẫu được khảo sát bằng SEM. Zirconium terephthalate tổng hợp trong DMF (ký hiệu là UiO-66) có dạng hình cầu với đường kính 100 –150 nm. Trong khi đó, các mẫu zirconi terephthalate được tổng hợp trong ACN và EtOH là các hạt lớn tập hợp lại với kích thước trung bình vài micromet.

Theo phân loại của IUPAC, đường đẳng nhiệt hấp phụ  $N_2$  của ZT/EtOH có hình dạng của đường đẳng nhiệt loại IV, cho thấy vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình. Tuy nhiên, zirconium terephthalate được tổng hợp trong ACN và DMF có đường đẳng nhiệt giữa loại I và loại IV và vòng trễ loại H1 ở áp suất tương đối cao. Điều này cho thấy sự tồn tại vi mao quản và mao quản trung bình trong cấu trúc của các vật liệu.

Vật liệu UiO-66 có diện tích bề mặt riêng (1044,27  $m^2/g$ ) và thể tích lỗ xốp (0,463  $cm^3/g$ ) lớn nhất trong các vật liệu tổng hợp được. Kích thước phân bố lỗ của UiO-66 nằm trong khoảng 8,0 và 16,2 Å và đạt cực đại ở 11,7 Å; điều này cho thấy sự có mặt của các lỗ xốp rất nhỏ trong vật liệu. Từ các kết quả này, DMF được chọn để tổng hợp UiO-66 trong thí nghiệm tiếp theo.

Trạng thái oxi hóa của các nguyên tố được xác định bằng phổ XPS. Kết quả cho thấy sự có mặt của O 1s, C 1s và Zr 3d tương ứng với mức năng lượng 528, 280 và 181 eV. Vác nhóm chức của UiO-66 được khẳng định bằng phương pháp phổ FT-IR với một dải hấp thụ mạnh ở  $3440\text{ cm}^{-1}$ , tương ứng với dao động O –

H, và các dải dao động cói cường độ thấp hơn như O – C – O, O – H và C – H.

Phương pháp phân tích nhiệt (TGA) được sử dụng để xác định độ ổn định nhiệt của vật liệu UiO-66. Sự mất khối lượng cuối cùng bắt đầu ở 360 °C cho tới 600 °C là do sự phân hủy của UiO-66 thông qua sự cháy các phân tử hữu cơ. Điều này cho thấy vật liệu UiO-66 bền nhiệt cho tới dưới 600 °C.

Điểm tích điện không ( $pH_{PZC}$ ) của UiO-66 là 6,5.

Tính ổn định hóa học của vật liệu UiO-66 được khảo sát bằng cách khuấy vật liệu trong môi trường axit và bazơ ở pH từ 2 đến 9 trong 24 giờ. Dựa vào hình XRD, các mẫu vẫn giữ được cấu trúc tinh thể, chứng tỏ rằng UiO-66 bền trong nước, axit và bazơ.

### **3.1.2. Ứng dụng để xác định đồng thời AA và AC**

#### **3.1.2.1. Ảnh hưởng của các loại điện cực**

Không có sự xuất hiện rõ dòng đỉnh của AA và AC trên điện cực GCE và dòng điện thu được tương đối thấp. Trong khi đó, hai cực đại ở 0,385 V và 0,591 V tương ứng với AA và AC trên điện cực biến tính và cường độ dòng có tăng lên với sự phân tách điện thế giữa đỉnh AA và đỉnh AC rất rõ; điều này đảm bảo khả năng ứng dụng điện cực biến tính để xác định đồng thời cả hai hợp chất này.

#### **3.1.2.2. Xác định diện tích bề mặt**

Phương pháp CV (cyclic voltammetry) được sử dụng để khảo sát đặc tính điện hóa của các điện cực trong dung dịch hỗn hợp  $K_3[Fe(CN)_6]$  1 mM,  $K_4[Fe(CN)_6]$  1 mM. Kết quả cho thấy, đó là quá trình bất thuận nghịch. Diện tích bề mặt hoạt động được tính theo phương trình Randles – Sevcik:

$$I_p = 2,69 \times 10^5 \ n^{3/2} \times A \times D_o \times C \times v^{1/2} \quad (3.1)$$

Diện tích bề mặt hoạt động của điện cực GCE và UiO-66/GCE lần lượt là 0,070 và 0,11 cm<sup>2</sup>.

### 3.1.2.3. Ảnh hưởng của pH

Các phương trình hồi quy tuyến tính của thế đỉnh  $E_p$  và pH:

$$E_{p, AA} = (0,54 \pm 0,01) + (-0,054 \pm 0,002) \times \text{pH}; r = 0,997 \quad (3.2)$$

$$E_{p, PA} = (0,87 \pm 0,03) + (-0,061 \pm 0,007) \times \text{pH}; r = 0,983 \quad (3.3)$$

Hệ số góc có giá trị là -0,054 và -0,061 đối với AA và AC, gần với giá trị lý thuyết của phương trình Nernst (-0,0592), chứng tỏ sự oxy hóa của AA và AC trên điện cực biến tính có số điện tử và proton trao đổi bằng nhau. pH 4 được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

### 3.1.2.4. Ảnh hưởng của tốc độ quét thế

Tín hiệu dòng đỉnh hòa tan  $I_p$  của các chất AA và AC tăng khi tốc độ quét thế tăng. Điều này cho thấy phản ứng trao đổi điện tử có liên quan tới quá trình xảy ra trên bề mặt điện cực.

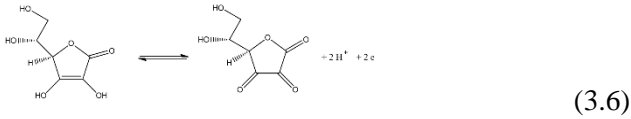
Phương trình hồi quy tuyến tính giữa  $I_p$  và  $v^{1/2}$ :

$$I_{p,AA} = (0,01 \pm 0,02) + (-0,031 \pm 0,002)v^{1/2}; r = 0,994 \quad (3.4)$$

$$I_{p,AC} = (0,0006 \pm 0,0008) + (-0,027 \pm 0,001)v^{1/2}; r = 0,996 \quad (3.5)$$

Hệ số chặn của cả hai chất đều vượt qua gốc tọa, có nghĩa rằng quá trình oxy hóa AA và AC trên UiO-66/GCE được kiểm soát bởi quá trình khuếch tán.

Tính toán số electron trao đổi của quá trình oxy hóa thông qua mối quan hệ giữa thế đỉnh ( $E_p$ ) và  $\ln v$  theo phương trình Laviron Số điện tử tính được là 2 (1,82 cho AA và 2,04 cho AC), cho thấy rằng quá trình oxy hóa AA và AC trên điện cực biến đổi diễn ra với sự trao đổi của hai điện tử và hai proton.



### 3.1.2.5. Độ lặp lại, độ ổn định và giới hạn phát hiện

*Độ lặp lại của tín hiệu:* xác định bằng cách đo 7 lần với điện cực biến tính ở nồng độ AA và AC 2 và 20  $\mu\text{M}$  theo các điều kiện được tối ưu hóa. Độ tái lặp tốt với RSD của tín hiệu dòng thu được là 2,06% cho AA và 1,01% cho AC ở nồng độ là 2  $\mu\text{M}$ ; 1,90% cho AA và 0,83% cho AC ở nồng độ là 20  $\mu\text{M}$ ; Các giá trị RSD(%) đều nhỏ hơn 1/2. RSD<sub>H</sub> cho thấy phương pháp có độ lặp lại chấp nhận được.

*Độ ổn định của phương pháp:* đo dòng đỉnh trên điện cực giữ trong bình hút ẩm trong sáu ngày. Sau mỗi ngày đo một lần. Dòng đỉnh giảm 7,6% và 9,2% với AC và AA sau sáu ngày liên tiếp. Điều này cho thấy điện cực UiO-66/GCE có độ bền điện hóa cao, khiến nó có triển vọng cho các ứng dụng thực tế.

#### *Ảnh hưởng của chất cản trở*

Kết quả nghiên cứu cho thấy tất cả các chất cản trở vô cơ, cũng như sucrose, starch và glucose không gây trở ngại cho việc xác định AA và AC bằng điện cực đã biến tính, ngay cả ở nồng độ rất cao (50 và 128 lần so với nồng độ chất cần phân tích).

#### *Khoảng tuyến tính*

Trong khoảng nồng độ từ 0,02 lên 2,92 ( $\mu\text{M}$ ) của AA và AC, giữa  $I_p$  và nồng độ có sự tương quan tuyến tính tốt với  $r > 0,99$ .

*Giới hạn phát hiện (LOD)*

Giá trị LOD tính được là 0,019 và 0,018  $\mu\text{M}$  đối với AA và AC).

### 3.1.3. Phân tích mẫu thực

**Bảng 3.1** Kết quả xác định AA và AC trong dược phẩm với phương pháp DPV và HPLC

Mẫu	Phương pháp DPV				Phương pháp HPLC	
	Nồng độ ban đầu (ppm)	Thêm chuẩn (ppm)	Nồng độ đo được (ppm)	Độ thu hồi (%)	Nồng độ đo được (ppm)	Độ thu hồi (%)
1	92,1	30	122,0	99,9	91,6	99,7
2	89,3	30	118,3	96,6	90,0	100,5
3	83,2	30	114,2	103,2	83,5	101,2
4	75,0	30	104,5	98,3	75,3	99,3
5	10,0	30	40,3	100,9	10,4	101,5
	49,5	30	78,8	97,5	48,8	100,6

## 3.2. Tổng hợp vật liệu UiO-66/Ni và ứng dụng phân hủy phẩm màu nhuộm MB theo cơ chế xúc tác dị thể

### 3.2.1. Tổng hợp vật liệu UiO-66/Ni

Cấu trúc và pha tinh thể của UiO-66 và UiO-66/Ni được xác định bằng phương pháp XRD, các đỉnh nhiễu xạ của UiO-66 và UiO-66/Ni tương đồng với XRD mô phỏng của UiO-66, cho thấy rằng UiO-66/Ni đã được tổng hợp thành công với độ kết tinh cao.

Để khảo sát sự tồn tại của Ni trong cấu trúc UiO-66, hình ảnh EDX của mẫu UiO-66 và UiO-66/Nix ( $x = 0,3; 0,5; 0,7$  và  $1,0$ ) cho thấy tỷ lệ nguyên tử Ni/Zr tăng lên khi lượng tiền chất  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tăng từ 0,3 đến 0,5 mmol và không đổi từ 0,7 đến

1,0 mmol, chứng tỏ rằng số lượng vị trí khuyết tật bị giới hạn trong cấu trúc của UiO-66.

Phân tích TGA của UiO-66/Ni1.0 cho thấy sản phẩm bị phân hủy bắt đầu ở 610 °C tương ứng sự hình thành ZrO<sub>2</sub>.

Hình thái của UiO-66 và UiO-66/Ni1.0 được quan sát bằng hình ảnh SEM và TEM, cho thấy UiO-66 và sau khi kết hợp, các nguyên tử Ni đơn lẻ là các hạt giống hình cầu với kích thước đồng nhất và bề mặt nhẵn; hạt nano Ni hoặc NiO không xảy ra trên bề mặt của cấu trúc UiO-66; điều này tương đồng với kết quả phân tích XRD của UiO-66 và UiO-66/Ni1.0.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitơ của các mẫu UiO-66 và UiO-66/Ni1.0 thể hiện loại I với vòng lặp trễ H4. Các vật liệu có cấu trúc vi mao quản. Kích thước lỗ của các mẫu khoảng 4,4 và 4,8 nm, diện tích bề mặt BET của UiO-66.Ni đã tổng hợp khoảng 855,06 m<sup>2</sup>/g.

Thành phần hóa học và trạng thái hóa học của các nguyên tố trong mẫu UiO-66/Ni1.0 được xác định bằng phổ XPS, cho thấy Ni 2p thuộc trạng thái oxi hóa Ni (II) trong cấu trúc UiO-66/Ni.

### **3.2.2. Ứng dụng khử 4-NP và xử lý MB bằng UiO-66/Ni**

#### **3.2.2.1. Sự khử xúc tác của 4-NP**

Hiệu suất xúc tác của UiO-66/Ni được đánh giá bằng mô hình phản ứng khử 4-NP thành 4-aminophenol (4-AP) bằng dung dịch NaBH<sub>4</sub>. Lượng tiền chất NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O được đưa vào cấu trúc UiO-66 là 1,0 mmol (UiO-66/Ni1.0) cho hiệu suất xúc tác tốt nhất.

Động học giả bậc một đã được sử dụng để khảo sát phản ứng khử của 4-NP. Đồ thị biểu diễn  $\ln(C_0/C_t)$  theo thời gian phản ứng để khử 4-NP có sự phù hợp tuyến tính với hệ số xác định rất gần với sự thống nhất cũng hỗ trợ giả thiết về động học giả bậc

nhất. Các giá trị hằng số tốc độ biểu kiến ( $k_{app}$ ) và tần số quay vòng (TOF) được thể hiện Bảng 3.2.

**Bảng 3.2** Giá trị  $k_{app}$  và TOF của phản ứng khử 4-NP với các chất xúc tác khác nhau với nồng độ chất xúc tác là 8,33 mg/L

Mẫu	TOF <sup>a</sup> × 10 <sup>-20</sup> (phân tử/g.phút)	$k_{app}$ (1/phút)	R <sup>2</sup>
UiO-66	6,89	0,026	0,991
UiO-66/Ni0.3	8,76	0,036	0,975
UiO-66/Ni0.5	18,96	0,198	0,985
UiO-66/Ni0.7	61,03	0,794	0,983
UiO-66/Ni1.0	76,19	0,956	0,964

<sup>a</sup>TOF (Turnover frequency) = (Khối lượng chất hữu cơ đã phản ứng / khối lượng chất xúc tác) × thời gian phản ứng (1/phút)

Phản ứng khử xúc tác thành 4-NP cũng được đánh giá bằng cách sử dụng các giá trị TOF (Turnover frequency). Sự gia tăng giá trị TOF là do số lượng các vị trí xúc tác nickel hoạt động có trong mạng UiO-66 và sự khuếch tán dễ dàng của các phân tử chất phản ứng đến các vị trí hoạt động trong cấu trúc xốp.

Năng lượng hoạt hóa biểu kiến  $E_a$  tính từ phương trình Arrhenius (3.19) được xác định là 23,15 kJ/mol đối với chất xúc tác UiO-66/Ni1.0. So với các chất xúc tác khác trong các bài báo đã xuất bản trước đây về hiệu suất khử 4-NP (Bảng 3.3), UiO-66/Ni1.0 có hoạt tính xúc tác cao đối với quá trình khử 4-NP.

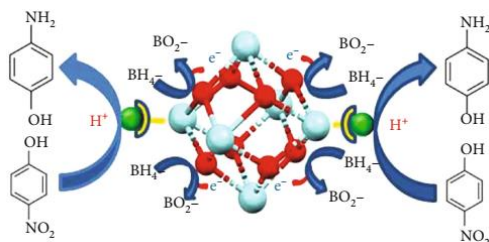
**Bảng 3.3** So sánh khả năng xúc tác của các chất xúc tác khác nhau cho quá trình khử 4-NP

Chất xúc tác	$C_{4-NP}$ (mM)	$C_{cxt}$ (mg/mL)	Thời gian (min)	$k_{app}$ (phút <sup>-1</sup> )
Au@[Na]-HAMS	5,217	1,739	15	0,310
Pd/C	1,67	0,0024	8	0,529

Co-Ni double hydroxide	0,129	0,323	6	0,669
Co@C	0,1	0,02	4	0,660
Pt/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub>	0,0958	0,0479	4	0,678
Ca/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$3,5 \times 10^{-3}$	0,08	41,67	0,230
MoS <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub>	0,1	0,5	13	0,252
Pt@Ag	0,1	0,016	8	0,355

### 3.2.2.2. Cơ chế khử 4-Nitrophenol

Ban đầu, trong dung dịch nước, 4-NP có thể dễ dàng khuếch tán vào không gian lỗ xốp của UiO-66/Ni. Tại đây, các phân tử 4-NP hấp phụ nhanh chóng trên các vị trí hoạt động Ni (II) của vật liệu UiO-66/Ni ở dạng 4-nitrophenolat. Đồng thời, các ion BH<sub>4</sub><sup>-</sup> sẽ hấp phụ lên bề mặt chất xúc tác và phản ứng với bề mặt kim loại Ni để tạo ra các tâm hydro hoạt động. Dựa vào khả năng chuyển điện tử của các vị trí hoạt động chứa Ni (II) tạo điều kiện thuận lợi cho việc chuyển điện tử từ BH<sub>4</sub><sup>-</sup> đến 4-NP và giảm năng lượng hoạt hóa [114]. Sau đó, 4-Nitrophenolat trong dung dịch khuếch tán vào cấu trúc xốp và phản ứng với các tâm hydro hoạt tính này để tạo thành 4-hydroxylaninophenol (chất trung gian); cuối cùng được chuyển thành 4-AP và khuếch tán ra khỏi lỗ xốp của chất xúc tác [70], [89], [120].



**Hình 3.1** Mô hình cơ chế khử 4-NP

### 3.2.2.3. Khả năng tái chế của chất xúc tác UiO-66/Ni1.0.

Để đánh giá khả năng tái chế chất xúc tác, chúng tôi tiến hành năm chu kỳ khử 4-NP với chất xúc tác UiO-66/Ni1.0. Kết quả cho thấy độ chuyển hóa của 4-NP và cấu trúc của UiO-66/Ni1.0 cũng gần như không thay đổi sau năm lần xúc tác cho phản ứng. Như vậy, UiO-66/Ni1.0 là một chất xúc tác thích hợp với khả năng khử 4-NP với hiệu suất và khả năng tái sử dụng cao.

### 3.2.3. Khả năng xúc tác của UiO-66/Ni1.0 đối với MB

Màu của dung dịch MB biến mất nhanh chóng trong vòng 4 phút khi phân tán 5  $\mu\text{L}$  dung dịch UiO-66/Ni (5 mg/mL) vào dung dịch. Phản ứng mất màu của MB động học khử màu MB tuân theo mô hình động học giả bậc một. Hằng số tốc độ phản ứng ( $k_{\text{app}}$ ) và TOF để khử MB ở nhiệt độ phòng là 0,787 1/phút và  $33,89 \times 10^{-20}$  phân tử/g.phút; năng lượng hoạt hóa biểu kiến  $E_a$  được xác định là 28,72 kJ/mol.

Khả năng tái sử dụng vật liệu được khảo sát bằng phản ứng khử MB qua năm chu kỳ với hiệu suất khử hầu như không đổi. Do đó, UiO-66/Ni1.0 cũng thích hợp cho phản ứng khử xúc tác chất hữu cơ trong thực tế.

## 3.3. Tổng hợp vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ và ứng dụng xử lý phẩm nhuộm Reactive Blue 19 (RB19) theo cơ chế phản ứng Fenton

### 3.3.1. Đặc trưng vật liệu

Hình ảnh SEM của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , UiO-66 và  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$  cho thấy các hạt UiO-66 có hình lục giác đồng nhất với kích thước từ 100 đến 150 nm, hạt  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  có dạng hình cầu đường kính 100-300 nm và kết tụ thành từng đám,  $\text{Cu}_2\text{O}$  có cấu trúc bát diện với kích thước nằm trong khoảng từ 100 đến

200 nm, mẫu kết hợp  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$  gồm các hạt đan xen với nhau có hình dạng và kích thước khác nhau.

Phổ EDX của  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$  cho thấy sự có mặt các nguyên tố chính (C, O, Fe, Cu và Zr) của ba thành phần riêng lẻ. Ảnh xạ EDX của  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$  cho thấy sự phân bố đồng đều của Cu, Fe, Zr, O tại cùng một vùng.

Phổ FTIR của  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$  và  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$  đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng của các nhóm carboxyl và các liên kết của Fe-O. Ngoài ra, giản đồ XRD cũng cho thấy các đỉnh đặc trưng của UiO-66,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và  $\text{Cu}_2\text{O}$  trong vật liệu.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp nitơ của  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$  có dạng đường loại IV vòng trễ ở áp suất tương đối từ 0,7 đến 1,0, chứng tỏ có sự tồn tại của cấu trúc mao quản trung bình trong vật liệu; diện tích bề mặt BET là 35,45  $\text{cm}^3/\text{g}$ , kích thước hạt của vật liệu trải dài từ 5,5 nm đến 13,4 nm và cực đại ở 9,2 nm.

Máy phân tích trọng lượng nhiệt (TGA) được sử dụng để mô tả tính ổn định nhiệt của vật liệu. Giản đồ TGA cho thấy vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$  bền nhiệt dưới 600 °C.

Từ kế mẫu rung được sử dụng để đánh giá định lượng từ tính của vật liệu nhờ vào sự có mặt của các hạt  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  trong vật liệu. Giá trị độ từ hóa bão hòa là 8,4 emu/g.

### **3.3.2. Khả năng ứng dụng xúc tác Fenton để xử lý RB19**

#### **3.3.2.1. Khảo sát khả năng xúc tác Fenton của $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$**

Hoạt tính xúc tác của  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$  được khảo sát bằng sự phân huỷ RB19 từ phản ứng Fenton. Kết quả cho thấy RB19 hấp thụ ánh sáng ở bước sóng 595 nm, và cường độ đỉnh hấp thụ

giảm khi tăng thời gian phản ứng và gần như biến mất sau 90 phút. Để chứng minh quá trình xúc tác là dị thể, chúng tôi loại chất xúc tác sau 30 phút phản ứng và xác định nồng độ chất màu. Quá trình khử màu của RB19 dừng lại khi lọc bỏ chất xúc tác,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$  là chất xúc tác dị thể trong hệ phản ứng Fenton để phân hủy RB19.

Khả năng phân hủy RB19 trên các vật liệu khác nhau (bao gồm không có chất xúc tác, UiO-66,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$  và  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$ ) được nghiên cứu ở điều kiện như giá trị pH bằng 7,0; nhiệt độ 25 °C; nồng độ RB19 ban đầu 100 mg/L; liều lượng chất xúc tác 40 mg; liều lượng  $\text{H}_2\text{O}_2$  1 mL; thời gian 90 phút. Vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$  thể hiện hoạt tính cao với hiệu suất phân hủy 83,9% trong 90 phút nhờ liên kết Cu(I)-Fe-Zr trong cấu trúc. Động học xúc tác Fenton của RB19 cho thấy quá trình phù hợp với mô hình động học giả bậc nhất với  $k_{\text{app}}$  là 0,0196  $\text{phút}^{-1}$  cao hơn giá trị này của phản ứng phân hủy trên chất xúc tác khác (0,0112, 0,0043 và 0,0006 1/ phút tương ứng với  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$ , UiO-66 và không có chất xúc tác).

### **3.3.2.2. Ảnh hưởng của pH**

Sự phân hủy RB19 tăng lên khi giá trị pH giảm và hiệu suất cao nhất đạt được ở pH 3. Tuy nhiên, hiệu quả khi loại bỏ RB19 ở pH 3, 5 và 7 đều đạt trên 83% và không chênh lệch đáng kể. Bởi vì độ pH thấp không thân thiện, giá trị pH mong muốn trong nghiên cứu này chúng tôi chọn pH 7 để khảo sát phản ứng Fenton nhằm loại bỏ RB19 khỏi dung dịch nước.

### **3.3.2.3. Ảnh hưởng của lượng chất xúc tác**

Khả năng xử lý RB19 càng cao khi lượng chất xúc tác tham gia phản ứng nhiều vì các gốc tự do tạo ra nhiều. Lượng chất xúc tác 40 mg được chọn để thực hiện các phản ứng tiếp theo.

### **3.3.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ chất phân tích**

Kết quả cho thấy ở nồng độ càng thấp thì khả năng phân hủy RB19 xảy ra càng cao sau 90 phút phản ứng ở nồng độ RB19 tương ứng ở 50, 100, 150 và 200 ppm (pH 7, 40 mg chất xúc tác, 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4 M, 25 °C).

### **3.3.2.5. Ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Sự phân hủy tăng dần khi tăng nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> từ 2 đến 4 M. Điều này có thể là do sự tạo ra nhiều nhóm oxy hóa phản ứng hơn (các gốc hydroxyl) khi chất xúc tác tiếp xúc với H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sau đó, khi tăng nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> từ 4 đến 5 M, sự phân hủy RB19 không có sự thay đổi (83,4%). Nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4 M được chọn để thực hiện các phản ứng xúc tác tiếp theo.

### **3.3.2.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng**

Khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 25 đến 55 °C thì khả năng xúc tác giảm từ 83,9 đến 79,8 %. Khi nhiệt độ cao thì H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> có thể phân hủy thành O<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O và không còn khả năng phản ứng; do đó, nhiệt độ phản ứng được sử dụng để khảo sát là 25 °C.

### **3.3.3. Khả năng tái sử dụng Cu<sub>2</sub>O/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/UiO-66 trong quá trình xúc tác Fenton**

Khả năng tái sử dụng vật liệu Cu<sub>2</sub>O/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/UiO-66 được nghiên cứu trong năm chu kỳ liên tiếp ở nồng độ thuốc nhuộm ban đầu 100 mg/L; 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4 M; 40 mg chất xúc tác và thời gian phản ứng 90 phút; và nhiệt độ phản ứng 25 °C. Vật liệu vẫn có hoạt tính xúc tác cao (70%) sau năm lần vận hành liên tục. Do

đó,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$  có khả năng tái sử dụng tốt, ổn định và có thể được sử dụng lâu dài.

Bảng 3.4 liệt kê khả năng xúc tác loại bỏ RB19 của các chất xúc tác khác nhau với các điều kiện phản ứng tương ứng. Chất xúc tác  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$  loại bỏ RB19 tương đối tốt ở pH 7 với nồng độ RB19 cao. Trong khi các chất xúc tác còn lại chủ yếu thực hiện ở pH thấp. Đây được coi là một ưu điểm của vật liệu và có thể thực hiện loại bỏ RB19 trong môi trường thân thiện và ít độc hại.

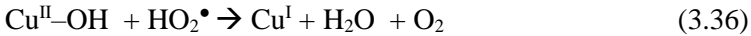
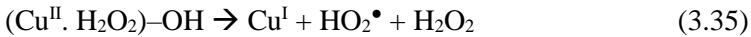
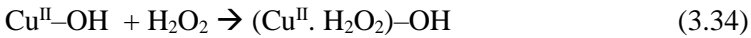
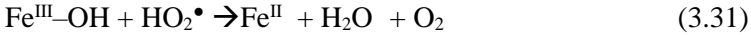
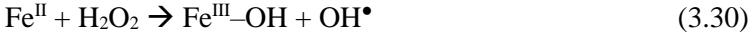
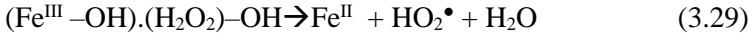
**Bảng 3.4** So sánh hiệu quả xúc tác với các điều kiện phản ứng của các chất xúc tác khác nhau

Chất xúc tác	Xúc tác quang/Fenton	$C_0(\text{mg/L})/\text{lượng g chất xúc tác (g/L)/pH}$
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$	Xúc tác quang	10/1/2
$\text{AgBr}/\text{BiPO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$	Xúc tác quang	20/1/3
$\text{La}^{3+}/\text{S}/\text{TiO}_2$	Xúc tác quang	25/1/-
$\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Xúc tác quang	25/0,3/5
Bentonite clay modified with $\text{Nb}_2\text{O}_5$	Xúc tác quang có $\text{H}_2\text{O}_2$	30/0,5/3
ZnO nanoparticle	Xúc tác quang	10/0,21/-
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$	Fenton	100/1,6/7

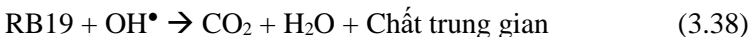
### 3.3.4. Cơ chế xúc tác Fenton của vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$

Ban đầu,  $\text{H}_2\text{O}_2$  hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác và phản ứng với Fe(III) trong cấu trúc  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  có sẵn trên bề mặt để tạo thành Fe(II) và  $\text{HO}_2^\bullet$  và  $\text{H}^+$ ; và Fe(II) sẽ tiếp tục phản ứng với  $\text{H}_2\text{O}_2$  sinh ra các gốc  $\text{OH}^\bullet$ . Sự có mặt của kim loại chuyển tiếp

Cu trong cấu trúc vật liệu có thể góp phần tăng cường khả năng sinh ra các gốc tự do.



Lúc này,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$  đóng vai trò là chất dự trữ cho Fe và Cu giải phóng các ion Fe (II) để kích hoạt sự phân cắt các phân tử  $\text{H}_2\text{O}_2$  thành các gốc tự do. Ngoài ra, trung tâm Zr trong cấu trúc UiO-66 có chức năng như một “tàu con thoi” để chuyển điện tử trong một hệ phản ứng giống Fenton. Nó có thể nhận các điện tử từ  $\text{O}_2^-$ , tạo điều kiện tạo ra  $\text{O}_2$ . Theo Yue và cộng sự, khi kết hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và UiO-66, có thể hình thành tương tác Fe(II) và Zr thông qua liên kết Fe(II)-O-Zr(IV) làm cho sự mất điện tử trên  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dễ dàng hơn, thúc đẩy quá trình khử  $\text{H}_2\text{O}_2$  và tạo ra các gốc  $\text{OH}^\bullet$  [164]. Mật độ điện tích cao của Zr trong chất xúc tác sẽ giúp Fe và Cu tương tác với nhau để tạo ra điện tử di chuyển giữa các tâm hoạt động Cu-Fe-Zr trên chất xúc tác làm tăng thêm sự sản sinh các gốc tự do [164]. Khi quá trình phân hủy chất xúc tác diễn ra,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{OH}^\bullet$  tấn công RB19 để tạo thành các phân tử vô cơ như  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  và các chất trung gian ít độc hơn [45].



## CHƯƠNG 4. KẾT LUẬN

Mục tiêu đặt ra trong luận án là phát triển vật liệu UiO-66 và các composite trên nền vật liệu UiO-66, qua đó tiến hành ứng dụng các vật liệu này để xử lý các hợp chất hữu cơ dựa trên cơ chế xúc tác Fenton, xúc tác dị thể; đồng thời biến tính UiO-66 trên nền điện cực than thủy tinh (GCE) để định lượng các hợp chất hữu cơ bằng phương pháp điện hóa. Qua các kết quả thu được từ thực nghiệm, chúng tôi đưa ra các kết luận như sau:

- Đã tổng hợp vật liệu UiO-66 bằng phương pháp nhiệt dung môi với diện tích bề mặt  $1044,27 \text{ m}^2/\text{g}$  và có kích thước hạt từ 100 đến 150 nm. Vật liệu tổng hợp được sử dụng để biến tính điện cực than thủy tinh để xác định đồng thời ascorbic acid và acetaminophen trong dược phẩm bằng phương pháp volt-ampere xung vi phân.

Khả năng xác định đồng thời ascorbic acid và acetaminophen trong khoảng tuyến tính rộng từ 0,02 đến 2,92  $\mu\text{M}$  với giá trị giới hạn phát hiện LOD là 0,019 và 0,018  $\mu\text{M}$ . Phương pháp volt-ampere xung vi phân để xác định hai thành phần có độ nhạy tốt, có tính chọn lọc và ít tốn thời gian, cho phép áp dụng để xác định đồng thời các chất phân tích trong các mẫu thực khác nhau.

- Cấu trúc dị thể UiO-66 (UiO-66/Ni) đã được tổng hợp có dạng cầu với diện tích bề mặt riêng cao và khả năng ổn định nhiệt tốt. Cấu trúc có vị trí hoạt động được xác định rõ ràng với diện tích bề mặt riêng lớn, nơi các nguyên tử Ni đơn lẻ được gắn vào các nguyên tử oxy của -OH/OH<sub>2</sub> che phủ các vị trí khuyết tật trên các cụm oxide Zr của UiO-66. Chất xúc tác tổng hợp được sử dụng để khảo sát phản ứng khử của 4-Nitrophenol bằng NaBH<sub>4</sub>.

Cụ thể, UiO-66/Ni được điều chế thể hiện hoạt tính xúc tác cao và độ ổn định để khử 4-Nitrophenol trong điều kiện năng lượng hoạt hóa thấp ( $E_a = 23,15$  kJ/mol), tần số luân chuyển TOF cao ( $76,19 \times 10^{-20}$  phân tử/g.phút), và hằng số tốc độ biểu kiến cao ( $k_{app} = 0,956$  1/phút). Ngoài ra, Methylene blue (MB) cũng được chọn làm mô hình nhuộm hữu cơ cho phản ứng khử xúc tác.  $K_{app}$  và TOF để xử lý MB bằng cách sử dụng UiO-66/Ni1.0 lần lượt là 0,787 1/phút và  $33,89 \times 10^{-20}$  phân tử/g.phút.

- Xúc tác  $Cu_2O/Fe_3O_4/UiO-66$  là vật liệu từ được điều chế từ sự kết hợp của các hạt nano  $Cu_2O$ ,  $Fe_3O_4$  và UiO-66. Hoạt tính xúc tác được đánh giá bằng cách phân hủy thuốc nhuộm RB19 bằng phản ứng Fenton bằng  $H_2O_2$ . Vật liệu  $Cu_2O/Fe_3O_4/UiO-66$  có hiệu suất xúc tác cao hơn nhiều so với UiO-66 và  $Fe_3O_4/UiO-66$ . Thuốc nhuộm mất màu ở điều kiện tối ưu: pH 7, liều lượng chất xúc tác 40 mg, nồng độ  $H_2O_2$  4 M, nhiệt độ phản ứng 25 °C. Chất xúc tác có thể được tách từ tính và tái sử dụng, và được duy trì hoạt tính xúc tác rất tốt sau năm lần tái sử dụng. Vật liệu  $Cu_2O/Fe_3O_4/UiO-66$  là chất xúc tác thích hợp để loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước thải bằng phản ứng dị thể Fenton.

## DANH MỤC CÔNG BỐ

### I. Bài báo trong nước

1. Lê Thị Hòa, **Lê Thị Thanh Nhi**, Nguyễn Huyền Trang, Đoàn Thị Lê Quyên, Hồ Văn Minh Hải, Đinh Thị Thu Thanh, Tổng hợp vật liệu Ni/U<sub>i</sub>O-66 theo phương pháp trực tiếp và gián tiếp, Tạp chí Khoa học tự nhiên, Đại học Huế.

2. **Lê Thị Thanh Nhi**, Nguyễn Mai Thi, Nguyễn Thị Thanh Hải, Đinh Thị Thu Thanh, Lê Thị Hòa, Tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại U<sub>i</sub>O-66, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Khoa học, Đại Học Huế, Số 2 (19).

### II. Tạp chí quốc tế (SCIE)

3. Le Thi Hoa, **Le Thi Thanh Nhi**, Le Van Thanh Son, Nguyen Le My Linh, Ho Van Minh Hai, and Dinh Quang Khieu, Single-Atom Ni Heterogeneous Catalysts Supported UiO-66 Structure: Synthesis and Catalytic Activities, Journal of Nanomaterials (2021), Volume 2021, Article ID 6648704, 16 pages.

<https://doi.org/10.1155/2021/6648704>

4. **Le Thi Thanh Nhi**, Nguyen Thi Thanh Tu, Le Thi Hoa, Tran Thanh Tam Toan, Le Van Thanh Son, Nguyen Van Hung, Tran Ngoc Tuyen, Dinh Quang Khieu, Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and acetaminophen in pharmaceutical formulations with UiO-66-modified glassy carbon electrode, J Nanopart Res (2021) 23:218.

<https://doi.org/10.1007/s11051-021-05327-w>

**HUE UNIVERSITY  
UNIVERSITY OF SCIENCES**

**LE THI THANH NHI**

**SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIALS  
BASED ON UiO-66 FOR CATALYSIS AND  
ELECTROCHEMICAL ANALYSIS**

**Major: Theoretical chemistry and  
Physical chemistry  
Code: 9940119**

**DISSERTATION ABSTRACT  
IN ANALYTICAL CHEMISTRY**

Scientific supervisors:

1. Prof.Dr. Dinh Quang Khieu
2. Dr. Le Thi Hoa

HUE - 2022

## INTRODUCTION

The rapid development of industrial and agricultural industries such as metallurgy, plating, textiles, printing, and production of fertilizers, chemicals, pesticides, pharmaceuticals, etc., has increased the number of hazardous substances discharged to the environment. Residues of dyes, pesticides, and antibiotics are common compounds in organic wastewater. These compounds are highly toxic and difficult to biodegrade. After dispersing in water, they follow the food chain into the human body, causing many dangerous diseases even in small concentrations. For example, Methylene blue (MB) is a dye widely used in medicine, the printing ink industry, and textile dyeing. This dye is present in wastewater and can cause many negative consequences for the environment, people and animals. MB interferes with the dissolution of oxygen from the air into the water, affects the growth of aquatic plants and animals, disrupts the activity of microorganisms and the process of self-cleaning water sources. In addition, MB can cause eye burns in humans and animals upon contact, difficulty breathing, increased heart rate, gastrointestinal irritation, nausea, and diarrhoea if swallowed [56]. As another example, Phenol and its derivatives are pollutants considered a top priority by the American Environmental Protection Association. 4-Nitrophenol is a phenol derivative that has been identified to cause damage to the liver, kidneys, and nervous systems of humans and animals [76], [111], [10]. Therefore, it is necessary to treat toxic organic compounds before being discharged into the environment.

Currently, nanotechnology is developing rapidly and is widely applied in treating of organic compounds by various methods such as adsorption, photocatalysis, Fenton reaction, membrane filtration, osmosis and decomposition. biodegradation, etc. In particular, metal-organic framework materials (Metal-Organic Framework, MOFs) are a new group of materials that have received much attention from the scientific community recently. MOFs form from the association of organic ligands and inorganic nodes of metal ions or clusters of metal ions, resulting in a crystal structure with high porosity, specific surface area and large pore size. [5]. MOFs are now widely used in various fields such as gas storage [18], magnetic sensors [74], drug dispersion [65], drug carriers [132], adsorption, and catalysis. [106]. In addition, with advantages such as crystal structure, multilayer morphology, large specific surface area, high porosity, large pore size, and easy structural modification, MOFs are used to make can immobilize nanoscale catalytic material particles. UiO-66 is one of the MOFs that has attracted considerable attention due to its chemical, mechanical and thermal stability. The crystal structure of UiO-66 consists of zirconium oxide ( $Zr_6O_4(OH)_4$ ) clusters connected with six benzene-1,4-dicarboxylate ( $H_2BDC$ ) bonds, leading to the formation of a 3D framework. However, the structure UiO-66 has been identified from the publications as the structure containing defect sites at the zirconium oxide clusters, where the binding agent is missing such as water and hydroxide [153], [140], [101]. In addition to the advantages of stability in a relatively high range of environments, the UiO-66 material has a

large surface area, is easily synthesized at the laboratory scale, and has properties necessary for many other applications. as having multiple catalytic and adsorption sites on the surface of the material. Therefore, UiO-66 is a promising material for many studies related to synthesis-structure-application.

Recently, the heterogeneous catalysis method has been more widely used due to its many outstanding advantages compared to other methods such as low cost, high efficiency, easy recovery and reuse of materials, can convert harmful organic matter into less toxic substances [68]. UiO-66 used as a catalytic material based on the zirconium oxide node was a support material for metal nanoparticles and metal oxides to carry out heterogeneous catalytic reactions for remove the toxic organic compounds. Metal oxides, metal nanoparticles and metal complexes have recently been considered promising candidates in the field of heterogeneous catalysis. The sites where the metal acts are mainly located in the corners, edges and crystal faces, thus they have diverse catalytic properties [145]. Among the heterogeneous metal catalysts mentioned above, the metal complex known as the single-site heterogeneous catalyst has attracted more and more attention in recent years. For the synthesis of single-site heterogeneous catalysts, one of the simplest methods is to fasten metal atoms, cations or complexes directly to solid supports with large surface areas. Recently, the nickel atom associated with UiO-66 has been of interest to the active Ni metal center sites at the pore surface with the UiO-66 frameworks, which will significantly enhance the free diffusion of reactant molecules. Therefore, the monatomic Ni-site

heterocatalysts exhibit highly efficient reduction catalysis for organic pollutants.

In addition, among metal oxides, copper (I) oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) is an oxide known as a semiconductor with high catalytic efficiency for most organic compounds that are difficult to decompose and easy to synthesize, low cost and relatively stable to oxidizing agents in the aquatic environment [63]. In recent times, the fenton catalyst system has been studied very intensely and developed more widely, shown in many works around the world, not only in the form of classical Fenton agent ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) and modified Fenton agent ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ ) [147] but also uses transition metal ions and their complexes in low oxidation states such as Cu(I), Cr(II) and Ti(III) to react with  $\text{H}_2\text{O}_2$  to generate  $\text{HO}^\bullet$  radicals, collectively known as Fenton-like agents [82]. The combination of  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  on UiO-66 material will be further studied and applied to treat toxic organic compounds by Fenton catalytic mechanism thanks to the Cu-Fe-Zr catalytic activity center and makes it easy to recover materials by a magnet.

Besides,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  is introduced inside the structure or on the surface of ZnO to increase its catalytic activity in the visible region. The research group of Jin-ChungSin [121] has developed a photocatalyst material with a spherical granular microporous structure based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  for phenol treatment. The results show that the integration of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  into the structure of ZnO significantly increases the catalytic ability of ZnO in both ultraviolet and visible regions.

Acetaminophen is a commonly used active ingredient that has analgesic and antipyretic properties. The liver will convert

acetaminophen into various inactive substances that are easily dissolved in the urine and excreted. Today, the incorporation of ascorbic acid in analgesics is important in protecting the liver and kidney damage caused by acetaminophen because of the anti-inflammatory effects of ascorbic acid. There are many methods used to analyze these two components in pharmaceutical products. However, these methods are expensive and time consuming in the process of sample processing such as sample enrichment, extraction in different solvents or chromatographic separation. Recently, the development of analytical electrochemical techniques based on electrodes modified with porous materials has strongly attracted researchers to identify several compounds simultaneously. Electrochemical methods have several advantages such as high sensitivity, selectivity and fast analysis, and low cost for analytical samples. UiO-66 materials modified electrodes to quantify organic compounds in solution are also of interest to researchers.

Starting from the above issues, we choose the topic:

**“Synthesis of composite materials based on UiO-66 for catalysis and electrochemical analysis”.**

#### **The aim of the thesis**

Synthesized UiO-66 materials and UiO-66-based composites (UiO-66/Ni and  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ ) and applying these materials to process organic compounds based on Fenton catalysis, heterogeneous catalysis, photocatalysis. Modification of UiO-66 on glass coal electrode for quantification of organic compounds by electrochemical method.

**The content of the thesis**

- Synthesis of materials UiO-66, modified GCE electrode for quantification of ascorbic acid and acetaminophen in pharmaceuticals by electrochemical method.

- Synthesis of UiO-66/Ni nanocomposite materials for 4-nitrophenol reduction and methylene blue treatment in aqueous environment by heterogeneous catalytic mechanism.

- Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$  nanocomposite materials to treat reactive blue 19 dyes in aqueous environment by Fenton catalytic method.

**The new contributions of the thesis**

- UiO-66, UiO-66/Ni,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$  materials were synthesized with high porosity and specific surface area.

- Simultaneous determination of ascorbic acid and acetaminophen in pharmaceutical products by differential pulse Volt-ampere (DPV) method using UiO-66/GCE modified electrode. The results were published in the Journal of Nanoparticle Research.

- Application of UiO-66/Ni materials to treat 4-Nitrophenol and Methylene blue dyes in aqueous environment by heterogeneous catalytic mechanism. The results are published in the Journal of Nanomaterials.

-  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$  materials have the capacity to reduce Reactive blue 19 in water by Fenton catalytic mechanism.

**The structure of the thesis**

The thesis is arranged as follows:

- Introduction;
- Chapter 1: Overview;

- Chapter 2: Content, research and experimental methods;
- Chapter 3: Results and discussion;
- Conclusions;
- List of publications.

### **CHAPTER 1: OVERVIEW**

- Introduction to Metal-organic framework materials and UiO-66
- Research situation on UiO-66 materials and UiO-66-based composite materials for catalysis and electrode modification applications
- Application of composite materials: treatment of toxic organic compounds by catalytic mechanism.

### **CHAPTER 2: CONTENT RESEARCH**

- UiO-66 was synthesized by hydrothermal method and applied electrode modification to quantify ascorbic acid and acetaminophen in pharmaceuticals by electrochemical method;
- Synthesis of composite materials based on UiO-66 (UiO-66/Ni), applied to reduce 4-Nitrophenol and treat Methylene blue in aqueous environment by heterogeneous catalytic mechanism;
- Synthesize composite materials on the basis of UiO-66 ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ ) and process Reactive blue 19 in aqueous environment by Fenton catalytic mechanism.

## CHAPTER 3: RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Synthesis of UiO-66 material and application for simultaneous quantification of organic compounds by electrochemical method

#### 3.1.1. Synthesis of UiO-66 materials

UiO-66 materials were synthesized in different solvents to obtain ZT/DMF, ZT/ACN and ZT/EtOH. XRD image analysis shows that ZT/DMF has characteristic diffraction peaks of UiO-66 according to CCDC ID 733.458. Samples synthesized in ACN and EtOH did not have the characteristic peaks of UiO-66, but yielded dehydrated bis-trimethylammonium zirconium bis-nitrilotriacetate (JCPDS: 00-054-2125) and zirconium oxide (JCPDS: 00-037-) 1413). Thus, DMF is a suitable solvent for the synthesis of UiO-66.

The morphology of the samples was investigated by SEM. Zirconium terephthalate synthesized in DMF (symbol UiO-66) is spherical with a diameter of 100–150 nm. Meanwhile, the zirconium terephthalate samples synthesized in ACN and EtOH are large particles aggregated with an average size of several micrometers.

According to the IUPAC classification, the N<sub>2</sub> adsorption isotherm of ZT/EtOH has the shape of a type IV isotherm, indicating that the material has a medium capillary structure. However, zirconium terephthalate synthesized in ACN and DMF has an isotherm between type I and type IV and a type H1 hysteresis ring at relatively high pressures. This indicates the

existence of micro and medium capillaries in the structure of the materials.

The UiO-66 material has the largest specific surface area (1044.27 m<sup>2</sup>/g) and pore volume (0.463 cm<sup>3</sup>/g) among the synthetic materials. The hole distribution size of UiO-66 is between 8.0 and 16.2 Å and peaks at 11.7 Å; This indicates the presence of tiny pores in the material. From these results, DMF was selected to synthesize UiO-66 in the next experiments.

The oxidation states of the elements were determined by XPS spectroscopy. The results show the presence of O 1s, C 1s and Zr 3d with energy levels of 528, 280 and 181 eV, respectively. The functional group of UiO-66 was confirmed by FT-IR spectroscopy with a strong absorption band at 3440 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the O–H oscillation, and lower intensity bands such as O – C – O, O – H and C – H.

Thermal analysis method (TGA) was used to determine the thermal stability of UiO-66 material. The final mass loss starting at 360 °C up to 600 °C is due to the decomposition of UiO-66 through the combustion of organic molecules. This shows that the UiO-66 material is thermally stable to below 600 °C.

UiO-66's zero charge point (pH<sub>PZC</sub>) is 6.5.

The chemical stability of the UiO-66 material was investigated by stirring the material in an acidic and basic medium at pH 2 to 9 for 24 h. Based on the XRD figure, the samples retain their crystalline structure, demonstrating that UiO-66 is stable in water, acids and bases.

### 3.1.2. Simultaneous determination of AA and AC

#### 3.1.2.1. *The influence of electrode types*

There is no prominent appearance of peak currents of AA and AC on the GCE electrode, and the obtained current is relatively low. Meanwhile, the two peaks at 0.385 V and 0.591 V correspond to AA and AC on the denaturing electrode, and the amperage increases with a clear potential separation between the AA and AC peaks; this ensures the applicability of the modified electrode for the simultaneous determination of both compounds.

#### 3.1.2.2. *The electroactive surface area of UiO-66/GCE electrode*

The cyclic voltammetry (CV) method was used to investigate the electrochemical properties of the electrodes in a 1 mM K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] mixed solution, K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 1 mM solution. The results show that it is an irreversible process. The active surface area is calculated according to the Randles–Sevcik equation:

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} \times A \times D_o \times C \times \nu^{1/2} \quad (3.1)$$

The active surface areas of the GCE and UiO-66/GCE electrodes are 0.070 and 0.11 cm<sup>2</sup>, respectively.

#### 3.1.2.3. *The influence of pH*

Linear regression equations of peak potential  $E_p$  and pH:

$$E_{p, AA} = (0,54 \pm 0,01) + (-0,054 \pm 0,002) \times \text{pH}; r = 0,997 \quad (3.2)$$

$$E_{p, PA} = (0,87 \pm 0,03) + (-0,061 \pm 0,007) \times \text{pH}; r = 0,983 \quad (3.3)$$

The slope coefficients are -0.054 and -0.061 for AA and AC, close to the theoretical value of the Nernst equation (-0.0592), which shows that the oxidation of AA and AC on the modified

electrode has the same number of electrons and protons are exchanged. pH 4 was selected for further experiments.

### 3.1.2.4. The influence of scan rate

The peak current signal  $I_p$  of AA and AC increases when the potential scan rate increases, indicating that the electron exchange reaction is related to the process occurring on the electrode surface.

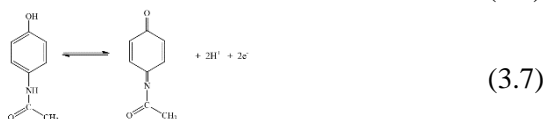
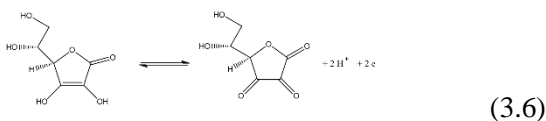
The linear regression equation of  $I_p$  and  $v^{1/2}$ :

$$I_{p,AA} = (0,01 \pm 0,02) + (-0,031 \pm 0,002)v^{1/2}; r = 0,994 \quad (3.4)$$

$$I_{p,AC} = (0,0006 \pm 0,0008) + (-0,027 \pm 0,001)v^{1/2}; r = 0,996 \quad (3.5)$$

The intercepts of both substances cross the radical, meaning that the oxidation of AA and AC on UiO-66/GCE is controlled by diffusion.

Calculate the number of electrons exchanged in the oxidation process through the relationship between the peak potential ( $E_p$ ) and  $\ln v$  according to the Laviron equation. The number of electrons calculated is 2 (1.82 for AA and 2.04 for AC), giving found that the oxidation of AA and AC on the modified electrode takes place with the exchange of two electrons and two protons.



### ***3.1.2.5. Repeatability, linear range and limit of detection***

*Repeatability:* determined by measuring 7 times with a modified electrode at AA and AC concentrations of 2 and 20  $\mu\text{M}$  under optimized conditions. The good reproducibility with RSD of the received current signal is 2.06% for AA and 1.01% for AC at a concentration of 2  $\mu\text{M}$ ; 1.90% for AA and 0.83% for AC at a concentration of 20  $\mu\text{M}$ ; The RSD(%) values are all less than 1/2.  $\text{RSD}_H$  shows that the method has acceptable repeatability.

*Stability:* Measure the peak current on the electrode kept in the desiccator for six days. Measure once a day. Peak current decreased by 7.6% and 9.2% with AC and AA after six consecutive days. This shows that the UiO-66/GCE electrode has high electrochemical strength, making it promising for practical applications.

#### *The influence of interferences*

The study results showed that all inorganic inhibitors, as well as sucrose, starch and glucose did not interfere with the determination of AA and AC by modified electrodes, even at very high concentrations (50 and 2, respectively)

#### *The linear range*

In the concentration range from 0.02 to 2.92 ( $\mu\text{M}$ ) of AA and AC, there is a good linear correlation between  $I_p$  and concentration with  $r > 0.99$ .

#### *Limit of detection (LOD)*

The LOD values are 0.019 and 0.018  $\mu\text{M}$  for AA and AC.

### 3.1.3. Analysis of real samples

**Table 0.1** AA and AC detection in pharmaceuticals using the DPV and HPLC method

Sample	Compound	DPV method			HPLC method		
		Initial concentration (ppm)	Spike (ppm)	Found concentration (ppm)	Rev (%)	Found concentration (ppm)	Rev (%)
1	AA	92.1	30	122.0	99.9	91.6	99.7
2	AA	89.3	30	118.3	96.6	90.0	100.5
3	AC	83.2	30	114.2	103.2	83.5	101.2
4	AC	75.0	30	104.5	98.3	75.3	99.3
5	AA	10.0	30	40.3	100.9	10.4	101.5
	AC	49.5	30	78.8	97.5	48.8	100.6

## 3.2. Synthetic UiO-66/Ni materials and applications of removing 4-NP and MB

### 3.2.1. Synthesis of UiO-66/Ni

The structure and crystal phase of UiO-66 and UiO-66/Ni was determined by XRD method, the diffraction peaks of UiO-66 and UiO-66/Ni are similar to the simulated XRD of UiO-66, giving found that UiO-66/Ni was successfully synthesized with high crystallinity.

To investigate the existence of Ni in the UiO-66 structure, the EDX images of samples UiO-66 and UiO-66/Nix ( $x = 0.3; 0.5; 0.7$  and  $1.0$ ) show that The ratio of Ni/Zr atoms increased as the amount of  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  precursor increased from  $0.3$  to  $0.5$  mmol and remained constant from  $0.7$  to  $1.0$  mmol, indicating that the number of defect sites is limited term in the structure of UiO-66.

TGA analysis of UiO-66/Ni1.0 showed that the decomposition product started at 610 °C corresponding to the formation of ZrO<sub>2</sub>.

The morphology of UiO-66 and UiO-66/Ni1.0 was observed by SEM and TEM images. It can be clearly seen that the formation of Ni or NiO nanoparticles does not occur on the surface of the UiO-66 structure; This is similar to the XRD analysis results of UiO-66 and UiO-66/Ni1.0.

The nitrogen adsorption-desorption isotherms of UiO-66 and UiO-66/Ni1.0 exhibit type I with an H4 hysteresis loop. Materials with a microcapillary structure. The pore size of the samples is about 4.4 and 4.8 nm, the BET surface area of the synthesized UiO-66.Ni is about 855.06 m<sup>2</sup>/g.

The chemical composition and chemical state of the elements in the sample UiO-66/Ni1.0 were determined by XPS spectroscopy, showing that Ni 2p belongs to the Ni(II) oxidation state in the UiO-66/Ni structure.

### **3.2.2. Treatment of 4-NP and MB with UiO-66/Ni**

#### ***3.2.2.1. The catalytic reduction of 4-NP***

The reduction reaction model of 4-NP evaluated the catalytic performance of UiO-66/Ni to 4-aminophenol (4-AP) with NaBH<sub>4</sub> solution. The amount of NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O precursor introduced into the UiO-66 structure is 1.0 mmol (UiO-66/Ni1.0) for the best catalytic performance.

Pseudo-first-order kinetics was used to investigate the reduction reaction of 4-NP. The graph of ln(C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub>) versus reaction time for 4-NP reduction has a linear fit with coefficient

of determination very close to unity, supporting the pseudo-first-order kinetics hypothesis. The values of apparent speed constant ( $k_{app}$ ) and revolution frequency (TOF) are shown in Table 3.2.

**Table 0.2**  $k_{app}$  and TOF of reduction reaction of 4-NP with different catalysts (concentration catalyst of 8.33 mg/L)

Sample	TOF <sup>a</sup> × 10 <sup>-20</sup> (molecules/g.min)	$k_{app}$ (1/min)	$R^2$
UiO-66	6.89	0.026	0.991
UiO-66/Ni0.3	8.76	0.036	0.975
UiO-66/Ni0.5	18.96	0.198	0.985
UiO-66/Ni0.7	61.03	0.794	0.983
UiO-66/Ni1.0	76.19	0.956	0.964

The catalytic reduction to 4-NP was also evaluated using TOF (Turnover frequency) values. The increase in the TOF value is due to the number of active nickel catalytic sites present in the UiO-66 lattice and the easy diffusion of the reactant molecules to the active sites in the porous structure.

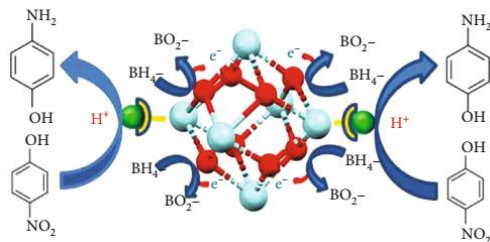
The apparent activation energy  $E_a$  calculated from the Arrhenius equation (3.19) was determined to be 23.15 kJ/mol for the UiO-66/Ni1.0 catalyst. Compared with other catalysts in previously published papers on 4-NP reduction efficiency (Table 3.3), UiO-66/Ni1.0 has high catalytic activity for 4-NP reduction.

**Table 0.3** Comparison of catalytic ability of different catalysts for 4-NP reduction

Catalyst	$C_{4\text{-NP}}$ (mM)	$C_{\text{ext}}$ (mg/mL)	Time (min)	$k_{\text{app}}$ (min <sup>-1</sup> )
Au@[Na]-HAMS	5,217	1,739	15	0,310
Pd/C	1,67	0,0024	8	0,529
Co-Ni double hydroxide	0,129	0,323	6	0,669
Co@C	0,1	0,02	4	0,660
Pt/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub>	0,0958	0,0479	4	0,678
Ca/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$3,5 \times 10^{-3}$	0,08	41,67	0,230
MoS <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub>	0,1	0,5	13	0,252
Pt@Ag	0,1	0,016	8	0,355

### 3.2.2.2. Mechanism

Initially, in aqueous solution, 4-NP can readily diffuse into the pore space of UiO-66/Ni. Here, 4-NP molecules rapidly adsorb on the Ni(II) active sites of the UiO-66/Ni material in the form of 4-nitrophenolate. At the same time, BH<sub>4</sub><sup>-</sup> ions will adsorb onto the catalyst surface and react with the Ni metal surface to generate active hydrogen centers. Relying on the electron transfer ability of the active sites containing Ni(II) facilitates the electron transfer from BH<sub>4</sub><sup>-</sup> to 4-NP and reduces the activation energy [114]. Then, 4-Nitrophenolate in solution diffuses into the porous structure and reacts with these active hydrogen centers to form 4-hydroxyaninophenol (intermediate); finally converted to 4-AP and diffused out of the catalyst pores [70], [89], [120].



**Figure 0.1** Mechanism of 4-NP reduction

### 3.2.2.3. Recyclability of UiO-66/Ni1.0

To evaluate the catalyst recycling, we carried out five cycles of 4-NP reduction with the catalyst UiO-66/Ni1.0. The results show that the conversion of 4-NP and the structure of UiO-66/Ni1.0 are also almost unchanged after five times of catalysis for the reaction. Thus, UiO-66/Ni1.0 is a suitable catalyst for 4-NP reduction with high efficiency and reusability.

### 3.2.3. Catalytic capacity of UiO-66/Ni1.0 for MB

The color of MB solution disappeared rapidly within 4 minutes when 5  $\mu\text{L}$  of UiO-66/Ni solution (5 mg/mL) was dispersed into the solution. The color loss response of MB decolorization kinetics follows a pseudo-first-order kinetic model. The reaction rate constants ( $k_{\text{app}}$ ) and TOF for MB reduction at room temperature are 0.787 1/min and  $33.89 \times 10^{-20}$  molecules/g.min; The apparent activation energy  $E_a$  was determined to be 28.72 kJ/mol.

The material reusability was investigated by the MB reduction reaction over five cycles with almost constant reduction efficiency. Therefore, UiO-66/Ni1.0 is also suitable for practical organics catalytic reduction reaction.

### **3.3. Synthesis of Cu<sub>2</sub>O/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/UiO-66 materials and application for treatment of RB19**

#### **3.3.1. Characterization**

SEM images of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>O, UiO-66 and Cu<sub>2</sub>O/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/UiO-66 show that UiO-66 particles have uniform hexagonal shape with size from 100 to 150 nm, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles have a spherical shape with a diameter of 100 -300 nm and clumps, Cu<sub>2</sub>O has an octahedral structure with sizes ranging from 100 to 200 nm, the combined sample Cu<sub>2</sub>O/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/UiO-66 consists of interwoven particles with different shapes and sizes. different size.

The EDX spectrum of Cu<sub>2</sub>O/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/UiO-66 shows the presence of major elements (C, O, Fe, Cu and Zr) of the three individual components. The EDX mapping of Cu<sub>2</sub>O/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/UiO-66 shows a uniform distribution of Cu, Fe, Zr, O in the same region.

The FTIR spectra of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/UiO-66 and Cu<sub>2</sub>O/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/UiO-66 both show characteristic peaks of carboxyl groups and Fe-O bonds. In addition, the XRD dilation also shows the characteristic peaks of UiO-66, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>O in the material.

The nitrogen adsorption/desorption isotherm of Cu<sub>2</sub>O/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/UiO-66 has a hysteresis loop type IV line at relative pressures from 0.7 to 1.0, indicating the existence of a medium capillary structure in the material; The BET surface area is 35.45 cm<sup>3</sup>/g, the grain size ranges from 5.5 nm to 13.4 nm and peaks at 9.2 nm.

Thermal gravimetric analyzer (TGA) is used to characterize the thermal stability of materials. The TGA diagram shows that the Cu<sub>2</sub>O/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/UiO-66 material is heat stable below 600 °C.

Vibrating sample magnetometers are used to quantitatively evaluate the magnetism of materials thanks to the presence of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles in the material. The saturation magnetization value is 8.4 emu/g

### **3.3.2. Fenton reaction for treatment of RB19.**

#### ***3.3.2.1. Treatment of RB19 with $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$***

The catalytic activity of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$  was investigated by the decomposition of RB19 from the Fenton reaction. The results show that maximum absorbance of RB19 is 595 nm, and the absorption peak intensity decreases with increasing reaction time and almost disappears after 90 min. To prove that the catalysis process is heterogeneous, we remove the catalyst after 30 minutes of reaction and determine the concentration of the pigment. The decolorization of RB19 stops when the catalyst is removed.  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$  is a heterogeneous catalyst in the Fenton reaction system to degrade RB19.

The efficiency degradation of RB19 on different materials (including catalyst-free, UiO-66,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$  and  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$ ) was investigated under conditions such as pH value at 7.0; temperature at 25°C; initial concentration of RB19 at 100 mg/L; catalyst dosage at 40 mg;  $\text{H}_2\text{O}_2$  dose at 1 mL; time reaction at 90 minutes.  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$  materials showed high activity with decomposition efficiency of 83.9% in 90 minutes thanks to Cu(I)-Fe-Zr bonding in the structure. The Fenton catalytic kinetics of RB19 shows that the process fits the pseudo-first-order kinetic model with an apparent rate constant (k) value of  $0.0196 \text{ min}^{-1}$  higher than this value of the

decomposition reaction on other catalysts (0.0112, 0.0043 and 0.0006 min<sup>-1</sup> for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/UiO-66, UiO-66 and no catalyst, respectively).

#### **3.3.2.2. Effect of pH**

The degradation of RB19 increased as the pH value decreased, and obtained the highest yield at pH 3. However, the RB19 removal efficiency at pH 3, 5 and 7 was all over 83% and were not significantly different. Because the low pH is not friendly, the desired pH value in this study, we chose pH 7 to investigate the Fenton reaction to remove RB19 from an aqueous solution.

#### **3.3.2.3. Effect of catalyst dose**

The ability to process RB19 is higher when the amount of catalyst involved in the reaction is high because free radicals are generated. The amount of catalyst 40 mg was selected to carry out the subsequent reactions.

#### **3.3.2.4. Effect of the concentration of RB19**

The results showed that the lower the concentration, the higher the ability to degrade RB19 occurred after 90 minutes of reaction at RB19 concentrations at 50, 100, 150 and 200 ppm, respectively (pH 7.40 mg catalyst, 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4 M, 25 °C).

#### **3.3.2.5. Effect of concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

The decomposition increased gradually with increasing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration from 2 to 4 M. This may be due to the generation of more reactive oxidation groups (hydroxyl radicals) when the catalyst is exposed to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Then, when increasing the

concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  from 4 to 5 M, the degradation of RB19 did not change (83.4%). The concentration of 4 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  was chosen to carry out the next catalytic reactions.

### **3.3.2.6. Effect of temperature reaction**

When increasing the reaction temperature from 25 to 55 °C, the catalytic ability decreased from 83.9 to 79.8%. When the temperature is high,  $\text{H}_2\text{O}_2$  can decompose into  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  and is no longer able to react; therefore, the reaction temperature used for the investigation is 25 °C.

### **3.3.3. Reusability of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ in Fenton reaction**

The reusability of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$  materials was studied for five consecutive cycles at an initial dye concentration of 100 mg/L; 1 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  4 M; 40 mg catalyst and 90 min reaction time; and reaction temperature of 25°C. After five consecutive operations, the material still has a high catalytic activity (70%). Therefore,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$  has good reusability, stability and can be used for a long time.

Table 3.4 lists the RB19 removal catalytic ability of different catalysts with respective reaction conditions.  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$  catalyst removes RB19 relatively well at pH 7 with the high concentration of RB19. While the remaining catalysts mainly perform at low pH. This is considered an advantage of the material and can perform RB19 removal in a friendly and less toxic environment.

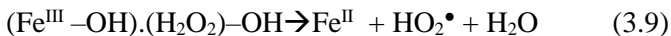
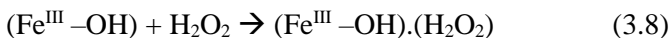
**Table 0.4** Comparison of catalytic efficiency with reaction conditions of different catalysts

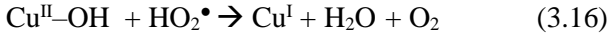
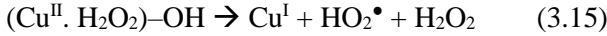
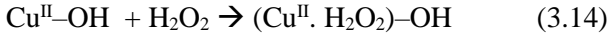
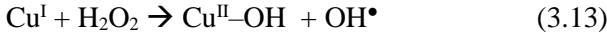
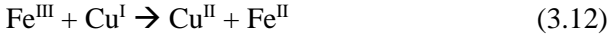
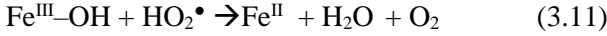
Catalyst	photocatalyst/ Fenton	$C_0$ (mg/L)/ catalyst dose (g/L)/pH
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /WO <sub>3</sub>	photocatalyst	10/1/2
AgBr/BiPO <sub>4</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	photocatalyst	20/1/3
La <sup>3+</sup> /S/TiO <sub>2</sub>	photocatalyst	25/1/-
Mg <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.4</sub> Zn <sub>0.1</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	photocatalyst	25/0,3/5
Bentonite clay modified with Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	photocatalyst with H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30/0,5/3
ZnO nanoparticle	photocatalyst	10/0,21/-
Cu <sub>2</sub> O/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /UiO-66	Fenton	100/1,6/7

### 3.3.4. Mechanism of Fenton reaction with Cu<sub>2</sub>O/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/UiO-66

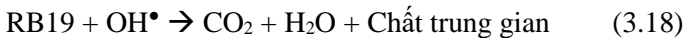
The proposed reaction mechanism for RB19 degradation is based on the electron transfer of Cu-Fe-Zr active centers on Cu<sub>2</sub>O/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/UiO-66 materials.

Initially, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was adsorbed on the catalyst surface and reacted with Fe(III) in the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> structure on the surface to form Fe(II) and HO<sub>2</sub><sup>•</sup> and H<sup>+</sup>; and Fe(II) will continue to react with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to produce OH<sup>•</sup> radicals. The presence of the transition metal (Cu) in the structure of the material may contribute to the enhancement of the generation of free radicals.





At this time,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$  acts as a reserve for Fe and Cu releases Fe(II) ions to trigger the cleavage of  $\text{H}_2\text{O}_2$  molecules into free radicals. The Zr center in the UiO-66 structure functions as a "shuttle" for electron transfer in a Fenton-like reaction system. It can accept electrons from  $\text{O}_2^-$ , facilitating the creation of  $\text{O}_2$ . According to Yue et al., when combining  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and UiO-66, it is possible to form Fe(II) and Zr interactions through Fe(II)-O-Zr(IV) bonds causing the loss of electrons on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  more easily, promoting the reduction of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and the generation of  $\text{OH}^\bullet$  radicals [164]. Besides, the high charge density of Zr in the catalyst will help Fe and Cu interact with each other to induce electron migration between the Cu-Fe-Zr active sites on the catalyst, increasing the production. generation of free radicals [164]. When the catalyst decomposition takes place,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{OH}^\bullet$  attack RB19 to form inorganic molecules such as  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  and less toxic intermediates [45].



## CHAPTER 4: CONCLUSION

The goal set in the thesis is to develop UiO-66 materials and UiO-66-based composites, thereby applying these materials to process organic compounds based on catalytic mechanism. Fenton, heterogeneous catalyst; and at the same time modified UiO-66 on glass coal electrode (GCE) to quantify organic compounds by electrochemical method. Through the experimental results, we reach the following conclusions:

- The material UiO-66 has been synthesized by solvent heat method with a surface area of 1044.27 m<sup>2</sup>/g and particle size from 100 to 150 nm. The composites were used to modify the glass-charcoal electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid and acetaminophen in pharmaceuticals by the differential pulse volt-ampere method.

Capability to simultaneously determine ascorbic acid and acetaminophen over a wide linear range from 0.02 to 2.92  $\mu$ M with LOD detection limit values of 0.019 and 0.018  $\mu$ M. The differential pulse volt-ampere method for two-component determination has good sensitivity, selectivity and is less time-consuming, allowing it to be applied to the simultaneous determination of analytes in different real samples.

- The synthesized UiO-66 (UiO-66/Ni) heterostructure has a spherical shape with high specific surface area and good thermal stability. The structure has a well-defined active site with a large specific surface area, where the single Ni atoms are attached to the oxygen atoms of -OH/OH<sub>2</sub> covering the defect sites on the

oxide clusters Zr of UiO-66. The synthesis catalyst was used to investigate the reduction reaction of 4-Nitrophenol with  $\text{NaBH}_4$ . Specifically, the prepared UiO-66/Ni exhibits high catalytic activity and stability to reduce 4-Nitrophenol under the condition of low activation energy ( $E_a = 23.15$  kJ/mol), TOF is high ( $76.19 \times 10^{-20}$  molecules/g.min), and the apparent rate constant is high ( $k_{app} = 0.956$  1/min). In addition, Methylene blue (MB) was also selected as an organic staining model for the catalytic reduction reaction.  $K_{app}$  and TOF for MB processing using UiO-66/Ni1.0 are 0.787 1/min and  $33.89 \times 10^{-20}$  molecules/g.min, respectively.

-  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$  catalyst is a magnetic material prepared from the combination of  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and UiO-66 nanoparticles. The catalytic activity of this material was evaluated by degrading of the dye RB19 by Fenton reaction with  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$  materials have much higher catalytic efficiency than UiO-66 and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ .

The dye loses color at optimal conditions: pH 7, catalyst dosage 40 mg,  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration 4 M, reaction temperature 25 °C. The catalyst can be magnetically separated and reused, and maintains very good catalytic activity after five reuses.  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$  materials are suitable catalysts to remove pollutants in wastewater by Fenton heterogeneous reaction.

**LIST OF PUBLICATIONS**

1. Le Thi Hoa, **Le Thi Thanh Nhi**, Nguyen Huyen Trang, Doan Thi Le Quyen, Ho Van Minh Hai, Dinh Thi Thu Thanh, *Synthesis of Ni/U<sub>i</sub>O-66 materials by direct and indirect methods*, Hue University Journal of Science: Natural.

2. **Le Thi Thanh Nhi**, Nguyen Mai Thi, Nguyen Thi Thanh Hai, Dinh Thi Thu Thanh, Le Thi Hoa, *Synthesis of Metal-organic framework UiO-66*, Journal of Science and Technology, University of Sciences, Hue University, No.2 (19).

3. Le Thi Hoa, **Le Thi Thanh Nhi**, Le Van Thanh Son, Nguyen Le My Linh, Ho Van Minh Hai, and Dinh Quang Khieu, *Single-Atom Ni Heterogeneous Catalysts Supported UiO-66 Structure: Synthesis and Catalytic Activities*, Journal of Nanomaterials (2021), Volume 2021, Article ID 6648704, 16 pages.

<https://doi.org/10.1155/2021/6648704>

4. **Le Thi Thanh Nhi**, Nguyen Thi Thanh Tu, Le Thi Hoa, Tran Thanh Tam Toan, Le Van Thanh Son, Nguyen Van Hung, Tran Ngoc Tuyen, Dinh Quang Khieu, *Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and acetaminophen in pharmaceutical formulations with UiO-66-modified glassy carbon electrode*, J Nanopart Res (2021) 23:218.

<https://doi.org/10.1007/s11051-021-05327-w>