

ĐẠI HỌC HUẾ
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

Lê Thị Thanh Nhi

TỔNG HỢP VẬT LIỆU COMPOSITE
TRÊN NỀN UiO-66 ỨNG DỤNG TRONG
XÚC TÁC VÀ PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

HUẾ, NĂM 2022

ĐẠI HỌC HUẾ
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

LÊ THỊ THANH NHI

TỔNG HỢP VẬT LIỆU COMPOSITE
TRÊN NỀN UiO-66 ỨNG DỤNG TRONG
XÚC TÁC VÀ PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA

Ngành: Hóa Lý thuyết và Hóa lý
Mã số: 9440119

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học:

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

HUẾ, NĂM 2022

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án này là công trình nghiên cứu của tôi dưới sự hướng dẫn của GS.TS. Đinh Quang Khiếu và TS. Lê Thị Hòa. Các số liệu và kết quả nghiên cứu này là trung thực, được các đồng tác giả cho phép sử dụng và chưa được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác.

Tác giả

Lê Thị Thanh Nhi

LỜI CẢM ƠN

Đầu tiên, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến GS.TS. Đinh Quang Khiếu, TS. Lê Thị Hòa đã tận tình hướng dẫn, định hướng nghiên cứu, truyền đạt kiến thức mới và giúp đỡ cho tôi trong suốt quá trình thực hiện và hoàn thành luận án.

Tôi xin trân trọng cảm ơn sự giúp đỡ của quý Thầy Cô Khoa Hóa học và Bộ môn Hóa lý - Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế đã hỗ trợ và tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt thời gian học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận án.

Xin gửi lời cảm ơn đến Ban Giám hiệu, Phòng Đào tạo Sau đại học - Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong quá trình học tập và thực hiện luận án.

Xin gửi lời cảm ơn chân thành đến Ban Giám hiệu Trường Đại học Duy Tân Đà Nẵng, Lãnh đạo Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao và các đồng nghiệp tại Trung tâm Hóa tiên tiến đã luôn ủng hộ, tạo điều kiện tốt nhất để tôi hoàn thành luận án.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc nhất đến gia đình, bạn bè và đồng nghiệp đã chia sẻ, động viên, giúp đỡ tôi trong suốt thời gian học tập và nghiên cứu.

Huế, ngày tháng năm 2022

Tác giả

Lê Thị Thanh Nhi

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CHỮ VIẾT TẮT

Viết tắt	Ý nghĩa tiếng Anh	Ý nghĩa tiếng Việt
4-AP	4-Aminophenol	4-Aminophenol
4-NP	4-Nitrophenol	4-Nitrophenol
AA	Ascorbic acid	Ascorbic acid
AC	Acetaminophen	Acetaminophen
ASV	Anodic Stripping Voltametry	Volt-ampere hòa tan anode
BDC	Benzene-1,4-dicarboxylate (terephthalic acid)	Benzene-1,4-dicarboxylate (terephthalic acid)
BET	Branuuer-Emmett-Teller	Branuuer-Emmett-Teller
BR-BS	Britton-Robinson buffer solution	Dung dịch đệm Britton- Robinson
BTC	1,3,5-benzenetricarboxylate	1,3,5-benzenetricarboxylate
BTE	4,4',4''-[benzene-1,3,5-triyl-tris (ethyne-2,1-diyl)] tribenzoate	4,4',4''-[benzene-1,3,5-triyl- tris (ethyne-2,1-diyl)] tribenzoate
CV	Cyclic Voltammetry	Volt-ampere vòng
DMF	N,N-Dimethylformamide	N,N-Dimethylformamide
DPV	Differential Pulse Voltammetry	Volt-ampere xung vi phân
DTA	Differential thermal analysis	Phân tích nhiệt
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy	Phổ tán xạ năng lượng tia X
E_p	Peak potential	Thế đỉnh
GCE	Glassy Carbon Electrode	Điện cực than thủy tinh
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography	Sắc ký lỏng hiệu năng cao
I_p	Peak current	Cường độ dòng đỉnh

LOD	Limit of detection	Giới hạn phát hiện
MB	Methylene blue	Xanh metylen
MOFs	Metal-Organic Frameworks	Vật liệu khung hữu cơ kim
PTA	p-Phthalic acid	p-Phthalic acid
RB19	Reactive blue 19	Reactive blue 19
Rev	Recovery	Độ thu hồi
RE	Relative Error	Sai số tương đối
rpm	Rounds per minute	Vòng/phút
RSD	Relative Standard Devition	Độ lệch chuẩn tương đối
SBU	Secondary Building Unit	Đơn vị cấu trúc thứ cấp
SD	Standard deviation	Độ lệch chuẩn
SEM	Scaning Electron Microscopy	Hiển vi điện tử quét
t_{acc}	Accumulation time	Thời gian làm giàu
TEM	Transmission Electron Microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua
TOF	Turn over frequency	Tần số luân chuyển
UiO	University of Oslo	University of Oslo
ν	Sweep rate	Tốc độ quét thế
WE	Working Electrode	Điện cực làm việc
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Phổ quang điện tử tia X
XRD	X-Ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X
ZIFs	Zeolitic imidazolate frameworks	Khung imidazole zeolite
ZT	Zirconium terephthalate	Zirconium terephthalate
ΔE	Pulse amplitude	Biên độ xung

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CHỮ VIẾT TẮT	iii
MỤC LỤC.....	v
DANH MỤC CÁC BẢNG.....	viii
DANH MỤC CÁC HÌNH.....	ix
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU	7
1.1. GIỚI THIỆU VỀ VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM (MOFs) VÀ UiO-66.....	7
1.1.1. Đặc điểm của MOFs	7
1.1.2. Các phương pháp tổng hợp MOFs.....	12
1.1.3. Ứng dụng vật liệu MOFs	13
1.2. KHÁI QUÁT VỀ VẬT LIỆU UiO-66.....	20
1.2.1. Cấu trúc UiO-66.....	20
1.2.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu UiO-66	22
1.2.3. Nghiên cứu ngoài và trong nước về ứng dụng vật liệu UiO-66 và các vật liệu composite trên nền UiO-66 cho ứng dụng xúc tác và biến tính điện cực ..	25
CHƯƠNG 2. NỘI DUNG, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM	32
2.1. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU	32
2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	32
2.2.1. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu	32
2.2.2. Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao	43

2.2.3. Phương pháp Volt-ampere hòa tan	43
2.3. THỰC NGHIỆM.....	46
2.3.1. Hóa chất	46
2.3.2. Thiết bị và dụng cụ.....	48
2.3.3. Tổng hợp vật liệu	48
2.4. BIẾN TÍNH ĐIỆN CỰC THAN THỦY TINH BẰNG VẬT LIỆU UiO-66	52
2.4.1. Chuẩn bị UiO-66/GCE.....	52
2.4.2. Tiến hành đo điện hóa.....	52
2.4.3. Phân tích mẫu thực.....	52
2.4.5. Phương pháp đánh giá độ tin cậy của phương pháp phân tích	53
2.5. XÁC ĐỊNH ĐIỂM ĐĂNG ĐIỆN CỦA UiO-66	55
2.6. HOẠT ĐỘNG XÚC TÁC CỦA UiO-66/Ni.....	55
2.6.1. Phản ứng khử 4-NP	55
2.6.2. Hoạt tính phân hủy MB.....	56
2.6.3. Tần số luân chuyển TOF (turn over frequency).....	56
2.7. PHẢN ỨNG XÚC TÁC FENTON.....	57
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	59
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	59
3.1.1. Tổng hợp vật liệu UiO-66 và khảo sát đặc trưng vật liệu.....	59
3.1.2. Ứng dụng để xác định đồng thời AA và AC.....	65
3.1.3. Phân tích mẫu thực.....	79
3.2. TỔNG HỢP VẬT LIỆU UiO-66/Ni VÀ ỨNG DỤNG KHỬ XÚC TÁC 4- NP VÀ PHÂN HỦY MB THEO CƠ CHẾ XÚC TÁC DỊ THỂ	81

3.2.1. Tổng hợp vật liệu UiO-66/Ni	81
3.2.2. Ứng dụng khử 4-Nitrophenol và xử lý MB bằng UiO-66/Ni	89
3.2.3. Khả năng xúc tác của UiO-66/Ni1.0 đối với MB	98
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	102
3.3.1. Đặc trưng vật liệu.....	102
3.3.2. Khả năng ứng dụng xúc tác Fenton để xử lý RB19	106
3.3.3. Khả năng tái sử dụng $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ trong quá trình xúc tác Fenton.....	112
3.3.4. Cơ chế xúc tác Fenton của vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$	113
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	116
KẾT LUẬN	116
KIẾN NGHỊ	117
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	118
DANH MỤC CÔNG BỐ	143

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1 Hiệu suất loại bỏ phẩm nhuộm bằng UiO-66 [33]	17
Bảng 2.1 Các hóa chất được sử dụng chính trong luận án.....	46
Bảng 3.1 Thông số diện tích bề mặt và thể tích lỗ của vật liệu	61
Bảng 3.2 Ảnh hưởng của các chất cản trở (1 μ M AA và 1 μ M AC trong dung dịch đệm BR-BS 0,1 M ở pH 4)	74
Bảng 3.3 So sánh một số phương pháp phân tích điện hóa để xác định đồng thời AA và AC.....	78
Bảng 3.4 Kết quả xác định AA và AC trong dược phẩm với phương pháp DPV và HPLC	80
Bảng 3.5 Thành phần hóa học của UiO-66 và UiO-66/Nix được phân tích bằng EDX.....	83
Bảng 3.6 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	92
Bảng 3.7 Các thông số nhiệt động học của quá trình khử 4-NP ở các nhiệt độ khác nhau.....	95
Bảng 3.8 So sánh khả năng xúc tác của các chất xúc tác khác nhau cho quá trình khử 4-NP	96
Bảng 3.9 Thông số nhiệt động của xúc tác khử MB ở các nhiệt độ khác nhau	99
Bảng 3.10 So sánh hiệu quả xúc tác với các điều kiện phản ứng của các chất xúc tác khác nhau	113

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1 Cấu trúc MOFs có độ xốp cao: HKUST-1 (a); MIL-101 (b); CMUM-2 (c); MOF-180 (d); MOF-200 (e); MOF-205 (f) và MOF-210 (g) [7]	7
Hình 1.2 Mô hình cấu trúc của MOFs: Phối tử hữu cơ phối trí với các nút kim loại để tạo vật liệu có cấu trúc không gian ba chiều [117].	8
Hình 1.3 Hình học phối trí của các ion kim loại [67].	9
Hình 1.4 Một số cầu nối hữu cơ thường được sử dụng trong MOFs [157]....	10
Hình 1.5 Các SBUs carboxylate của MOFs. Trong đó đa diện kim loại: màu xanh; O: đỏ; C: đen. [136].	11
Hình 1.6 Cấu trúc của MOFs từ những SBUs và các liên kết khác nhau. Trong đó đa diện kim loại: xanh; O: đỏ, C: đen. Quả cầu màu vàng là quả cầu van der Waals lớn nhất trong lỗ trống mà không chạm vào khung [157].	12
Hình 1.7 Minh họa mô hình biến tính điện cực: (a) kỹ thuật nhỏ giọt; (b) kỹ thuật trộn và in mực; (c) kỹ thuật lắng đọng điện hóa [7].	15
Hình 1.8 Quá trình quang xúc tác xử lý chất ô nhiễm hữu cơ (OP) [173].	18
Hình 1.9 Cấu trúc UiO-66: (A) Cấu trúc lập phương tâm mặt (fcu; face-center-cubic) của UiO-66 bao gồm nút kim loại (màu xanh) và phối tử hữu cơ (màu xám), (B) Cấu trúc nút và phối tử tạo nên lồng bát diện với kích thước khoảng 12 Å, (C) Cấu trúc nút và phối tử tạo nên lồng tứ diện với kích thước 7,5 Å, (D) Bảng màu biểu diễn nguyên tử [150].	20
Hình 1.10 Cấu trúc UiO-66: (a) SBU, (b) 12 ligand bao quanh SBU (Zr (xanh da trời), O (đỏ), C (xám) [71].	21
Hình 1.11 Sự chuyển đổi sang dạng hydrate của SBU. Màu của Zr, O, H lần lượt là đỏ, xanh da trời và xanh lá cây [71]	21
Hình 1.12 Giảm độ nhiễu xạ tia X của UiO-66 tổng hợp ở 140 °C với thời gian tổng hợp tăng dần: (a) 6 giờ, (b) 12 giờ, (c) 24 giờ, (d) 36 giờ, (e) 48 giờ, (f) 72 giờ, (g) 144 giờ [112]	23

Hình 1.13	Giản đồ phân tích nhiệt của UiO-66 (Zr-MOF) [112]	24
Hình 1.14	Ảnh SEM của (a và b) UiO-66, (c và d) BiOBr/UiO-66, và (e và f) BiOBr / UiO-66 sau khi phân hủy RhB [119]	25
Hình 1.15	Mô hình cơ chế phân hủy RhB của Bi ₂ MoO ₆ /UiO-66 [35].....	26
Hình 1.16	Ảnh SEM của (a) (b) BiOBr tinh khiết, (c) (d) hỗn hợp UiO-66-NH ₂ và (e) (f) BiOBr/UiO-66-NH ₂ tinh khiết [163]	27
Hình 2.1	Các tia X nhiễu xạ trên bề mặt tinh thể [37].	33
Hình 2.2	Các dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ theo IUPAC: loại I đến VI [98]	36
Hình 2.3	Các loại vòng trễ theo hình dạng hình học của mao quản [155]	37
Hình 2.4	Sơ đồ tiến trình thí nghiệm theo phương pháp CV	45
Hình 2.5	Sơ đồ quy trình tổng hợp UiO-66 ở các dung môi khác nhau.	49
Hình 2.6	Sơ đồ quy trình tổng hợp UiO-66/Nix	50
Hình 2.7	Quy trình tổng hợp vật liệu Cu ₂ O/Fe ₃ O ₄ /UiO-66	51
Hình 3.1	Giản đồ XRD và SEM của ZT/DMF (a, b); ZT/ACN (c, d) và ZT/EtOH (e, f).....	60
Hình 3.2	Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ (a) và giản đồ phân bố kích thước lỗ (b).....	61
Hình 3.3	Phổ XPS tổng quát (a), ở độ phân giải cao O 1s (b), C 1s (c) và Zr 3d (d) của vật liệu UiO-66	63
Hình 3.4	Phổ FT-IR (a) và đường TGA (b) của vật liệu UiO-66	64
Hình 3.5	Điểm đẳng điện pHPZC của vật liệu UiO-66 (a) và phổ XRD của vật liệu UiO-66 ngâm trong các dung dịch ở các pH khác nhau (b)	65
Hình 3.6	Đường CV của hỗn hợp 100 μM AA và 100 μM AC khi sử dụng điện cực nền GCE và UiO-66/GCE	66
Hình 3.7	CV của ferricyanide đối với điện cực nền GCE (a) và UiO-66/GCE (c) ở các tốc độ quét thế khác nhau; đồ thị tương ứng của dòng đỉnh anode theo $v^{1/2}$ với điện cực nền GCE (b) và UiO-66/GCE (d).....	67

Hình 3.8 Các đường CV của quá trình oxy hóa AA và AC trên điện cực UiO-66/GCE ở các pH khác nhau (a); Đường hồi quy tuyến tính biểu diễn sự tương quan giữa thế đỉnh (E_p) và pH (b); Ảnh hưởng của pH đến cường độ dòng đỉnh anode I_p (c)	68
Hình 3.9 Các đường CV của AA và AC ở các tốc độ quét thế khác nhau (a); Đồ thị của I_p theo $v^{1/2}$ (b); Đồ thị của $\ln I_p$ theo $\ln v$ (c);.....	70
Hình 3.10 Độ lặp lại của phương pháp ở nồng độ 2 μM (a) và 20 μM (b) trong dung dịch đệm BR-BS 0,1 M ở pH 4.....	75
Hình 3.11 Độ ổn định của điện cực biến tính sau sáu ngày	76
Hình 3.12 Đường cong DPV của phản ứng oxi hóa các chất trên điện cực biến tính thu được trong dung dịch đệm B-RBS 0,1 M ở pH 4 của AA (a, c) và AC (b, d)	77
Hình 3.13 Đường cong DPV của phản ứng oxi hóa AA và AC trên điện cực biến tính (a); đồ thị tuyến tính của I_p theo nồng độ của AA và AC (b)	79
Hình 3.14 Quá trình hình thành vật liệu UiO-66/Ni	81
Hình 3.15 Giải đồ XRD của vật liệu UiO-66 và UiO-66/Nix	82
Hình 3.16 Phổ EDX và đường TGA của UiO-66 (a, c) và UiO-66/Ni (b, d). 83	
Hình 3.17 Phổ FTIR của UiO-66 và UiO-66/Nix ($x = 0,3; 0,5; 0,7$ và $1,0$) ...	85
Hình 3.18 Ảnh SEM và TEM của UiO-66 (a, c) và UiO-66/Ni1.0 (b, d)	86
Hình 3.19 Phổ XPS tổng quát của UiO-66/Ni1.0 (a), phổ quét lõi của C1s, O1s, Ni 2p và Zr 3d (b, c).....	88
Hình 3.20 Phổ huỳnh quang của vật liệu UiO-66 và UiO-66/Ni1.0.....	89
Hình 3.21 Phổ UV-vis của dung dịch 4-NP trước và sau khi thêm NaBH_4 (a); sự khử 4-NP theo thời gian không có chất xúc tác (b); khử 4-NP với sự có mặt của UiO-66/Ni (c); Chuyển đổi 4-NP (%) của các chất xúc tác khác nhau (d)	90

Hình 3.22 Đồ thị của C_t/C_0 (a) và $\ln C_t/C_0$ (b) so với thời gian phản ứng của các chất xúc tác khác nhau; k_{app} (c) và giá trị TOF (d) của các chất xúc tác khác nhau	92
Hình 3.23 Biểu đồ biểu diễn các giá trị k_{app} và tỷ lệ Ni/Zr của vật liệu UiO-66/Nix (x=0,3; 0,5; 0,7 và 1,0)	94
Hình 3.24 Đồ thị của $\ln (C_t/C_0)$ theo thời gian (a); Đồ thị Arrhenius của $\ln K$ theo $1/T$ của quá trình khử 4-NP bằng chất xúc tác UiO-66/Ni1.0 ở các nhiệt độ khác nhau (b)	95
Hình 3.25 Mô hình cơ chế khử 4-NP	97
Hình 3.26 Khả năng tái sử dụng chất xúc tác UiO-66/Ni1.0 thông qua phản ứng khử 4-NP (a) và mẫu XRD của chất xúc tác sau khi sử dụng năm lần (b)	98
Hình 3.27 Sự thay đổi phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch MB khi được xúc tác bằng UiO-66/Ni1.0 (a); đồ thị của $\ln (C_t/C_0)$ theo thời gian phản ứng trong hình a (b); đồ thị của $\ln (C_t/C_0)$ theo thời gian phản ứng (c); Đồ thị Arrhenius của $\ln k$ theo $1/T$ cho quá trình xúc tác khử MB trên chất xúc tác UiO-66/Ni1.0 ở các nhiệt độ khác nhau (d).	100
Hình 3.28 Khả năng sử dụng lại UiO-66/Ni1.0 của phản ứng phân hủy MB.	101
Hình 3.29 Đặc điểm của chất xúc tác $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$: Ảnh SEM của UiO-66 (a), Fe_3O_4 (b), Cu_2O (c) và $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$ (d); Phổ EDX của chất xúc tác (e); Hình ảnh ánh xạ EDX của hỗn hợp $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$ (f).	103
Hình 3.30 Phổ FTIR (a) và giản đồ XRD (b) của $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$	104
Hình 3.31 Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp nitơ (a); giản đồ phân bố kích thước hạt (b); đường phân tích nhiệt (c) và đường cong từ độ phụ thuộc từ trường từ hóa (d) của $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$	105
Hình 3.32 Phổ UV-Vis của RB19 trong thời gian phản ứng xúc tác 90 phút. (ĐKNT: $t_{pur} = 25^\circ\text{C}$; $C_0 = 100 \text{ mg/L}$; $m_{\text{chất xúc tác}} = 40 \text{ mg}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4 \text{ M}$; pH 7).	106

Hình 3.33 Sự phân hủy chất màu nhuộm RB19 sau khi loại bỏ chất xúc tác	107
Hình 3.34 Khả năng xúc tác Fenton của RB19 với $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$: (a) sự phân hủy của RB19 với sự có mặt của UiO-66, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$ và không sử dụng chất xúc tác; (b) đường tương quan tuyến tính của sự suy giảm chất xúc tác.....	108
Hình 3.35 Ảnh hưởng của pH (a) và lượng chất xúc tác (b) đến khả năng xúc tác của vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$	109
Hình 3.36 Ảnh hưởng của nồng độ RB19 (a) và nồng độ của H_2O_2 (b) đến khả năng xúc tác của vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$	110
Hình 3.37 Ảnh hưởng nhiệt độ phản ứng lên khả năng xúc tác của vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$	111
Hình 3.38 Khả năng tái sử dụng của chất xúc tác $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$ thông qua phản ứng Fenton để xử lý RB19	112
Hình 3.39 Cơ chế phản ứng được đề xuất để phân hủy RB19 với chất xúc tác $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$ trong phản ứng xúc tác Fenton.....	115

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 (Cu_2O) 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 H_2O_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 Cu_2O , Fe_3O_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, Fe_3O_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 Fe_3O_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.

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.

Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

- Đề tài đã góp phần xây dựng quy trình phân tích đồng thời ascorbic acid và acetaminophen trong dược phẩm bằng phương pháp điện hóa dùng điện cực biến tính UiO-66/GCE. Quy trình phân tích có độ chọn lọc, độ lặp lại tốt, dễ áp dụng vào thực tế với phương pháp thực hiện đơn giản và chi phí phân tích thấp.

- Các chất hữu cơ độc hại như 4-Nitrophenol, Methylene blue và Reactive blue 19 trong môi trường nước được xử lý bằng các vật liệu composite trên nền UiO-66 theo cơ chế xúc tác với hiệu suất cao, thời gian ngắn và chi phí thực hiện thấp.

Cấu trúc của luận án

Luận án được bố cục như sau:

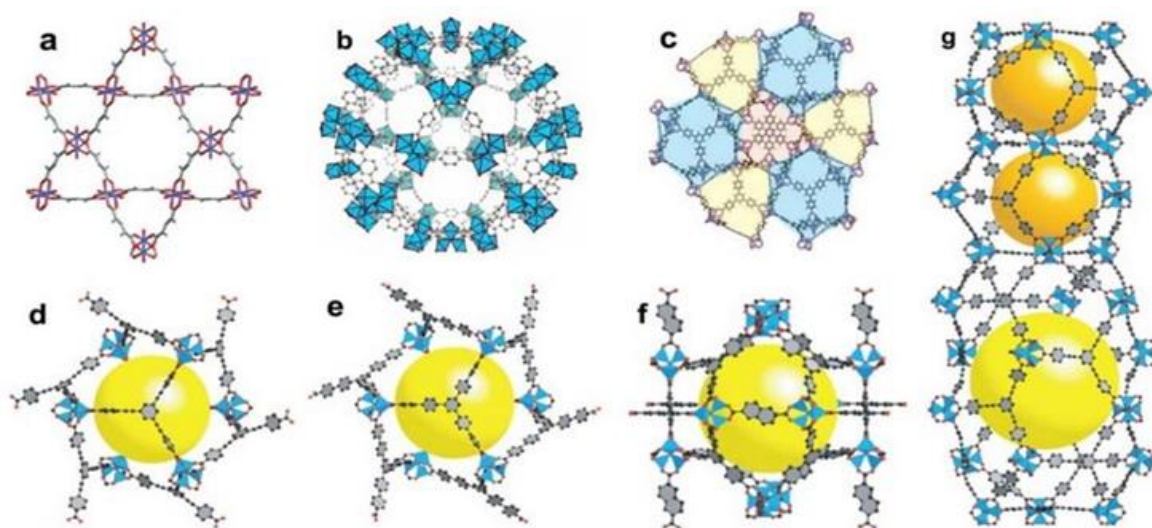
- Mở đầu;
- Chương 1: Tổng quan tài liệu;
- Chương 2: Nội dung, phương pháp nghiên cứu và thực nghiệm;
- Chương 3: Kết quả và thảo luận;
- Kết luận và kiến nghị;
- Tài liệu tham khảo;
- Danh mục các công trình công bố liên quan đến luận án.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. GIỚI THIỆU VỀ VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM (MOFs) VÀ UiO-66

1.1.1. Đặc điểm của MOFs

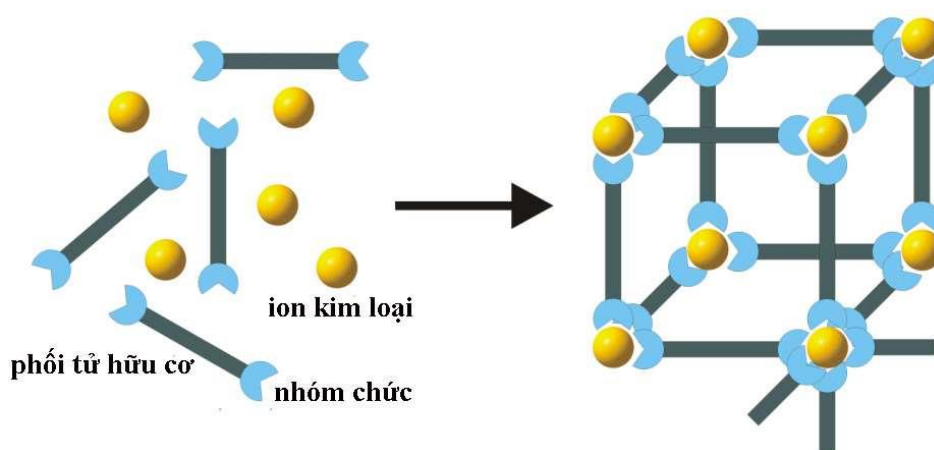
Thuật ngữ “khung hữu cơ - kim loại” được Yaghi công bố vào năm 1995 [156] và ngày nay được sử dụng rộng rãi cho tất cả các vật liệu vi xốp được kết hợp các tâm kim loại và các hợp chất hữu cơ để hình thành cấu trúc khung ba chiều. Vật liệu này đã nhanh chóng thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học và bắt đầu cho một kỷ nguyên nghiên cứu loại vật liệu mới. Năm 1999, một nghiên cứu về loại vật liệu MOFs trên cơ sở kim loại đồng (Cu) có tên là HKUST-1 với công thức $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ (Hình 1.1) với đường kính lỗ xốp 10 Å, diện tích bề mặt riêng 917,6 m²/g và độ xốp 40% được Chui, Anne và nhóm nghiên cứu công bố [16], [107].



Hình 1.1 Cấu trúc MOFs có độ xốp cao: HKUST-1 (a); MIL-101 (b); CMUM-2 (c); MOF-180 (d); MOF-200 (e); MOF-205 (f) và MOF-210 (g) [7]

Vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs) được biết đến như lớp vật liệu lai hình thành từ những điểm nút kim loại và những cầu nối hữu cơ tạo nên một cấu trúc với độ xốp cao. Như trong Hình 1.2, những điểm nút kim loại (có thể

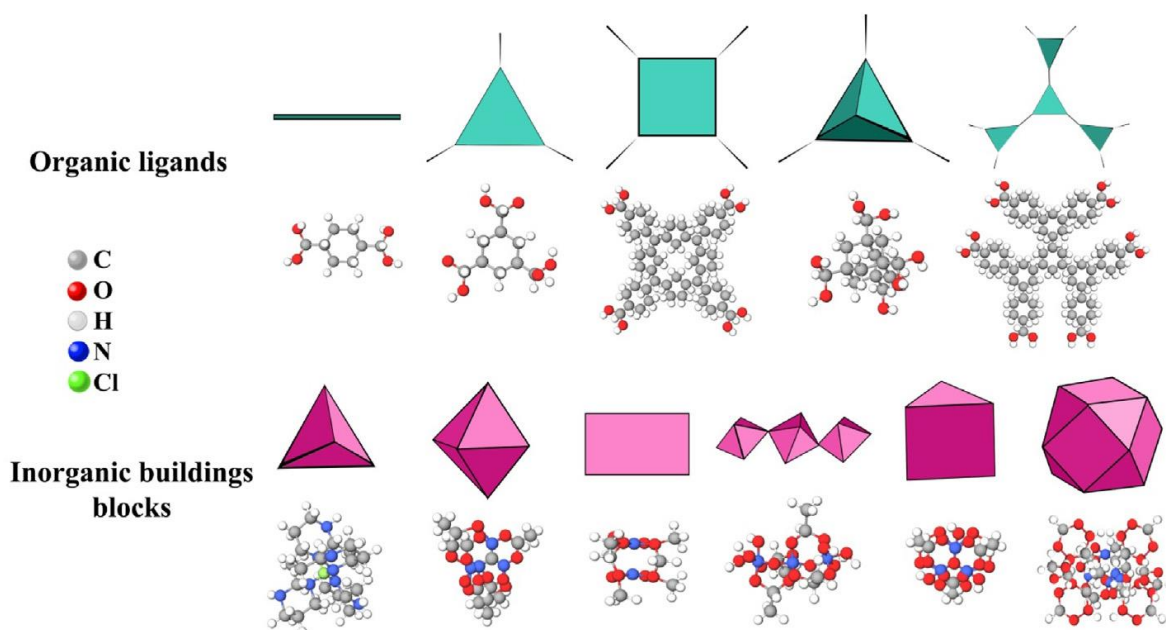
là ion kim loại hoặc cụm kim loại) đóng vai trò như những điểm kết nối và những phối tử hữu cơ sẽ là các cầu nối để kết nối với những nút kim loại hình thành nên cấu trúc 3-D. Sự liên kết này tạo nên cấu trúc lỗ trống bền vững và không bị vỡ trong quá trình loại dung môi cũng như các phân tử khác chiếm giữ lỗ trống trong quá trình tổng hợp. Sự có mặt cả thành phần hữu cơ và vô cơ cho phép vật liệu này có những tính chất đặc biệt. Cấu trúc liên kết của MOFs liên quan mật thiết đến khả năng phối trí giữa ion kim loại và cấu tạo hình học của những nhóm liên kết hữu cơ.



Hình 1.2 Mô hình cấu trúc của MOFs: Phối tử hữu cơ phối trí với các nút kim loại để tạo vật liệu có cấu trúc không gian ba chiều [117].

Trong MOFs, những ion kim loại chuyển tiếp Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} và Zn^{2+} thường được dùng nhiều trong vật liệu MOFs để liên kết với các cầu nối hữu cơ, tạo thành khung ba chiều với những tính chất xốp đặc biệt [151], [33], [58]. Ngoài ra, các ion kim loại kiềm, kiềm thổ và các kim loại đất hiếm gần đây đã được sử dụng như những điểm nút kim loại trong cấu trúc MOFs [152]. Cấu trúc của MOFs được xác định thông qua cấu trúc hình học phối trí của ion kim loại và hình dáng, kích cỡ của cầu nối hữu cơ. Số lượng phối trí của ion kim loại phụ thuộc vào bản chất kim loại và trạng thái oxy hóa của nó. Điều này làm tăng sự xuất hiện của các dạng hình học khác nhau như dạng phẳng vuông,

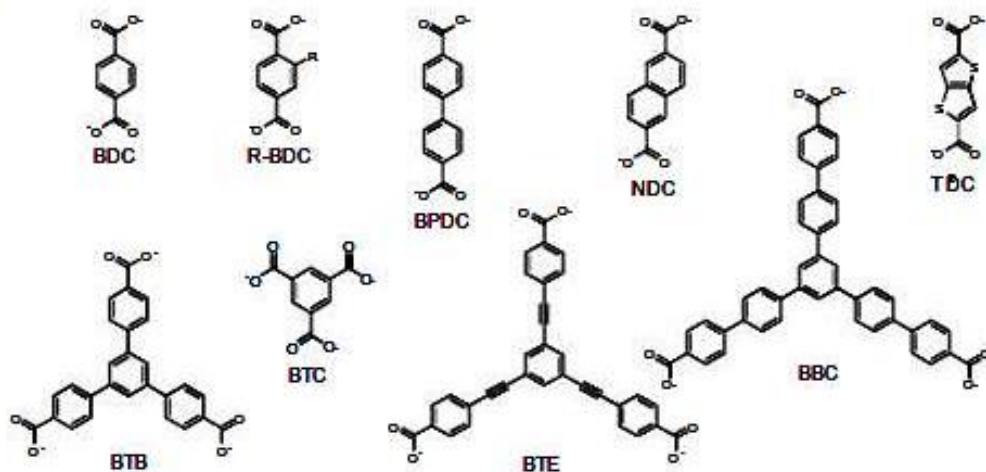
tứ diện, dạng kim tự tháp đáy vuông (square-pyramidal), bát diện, v.v, điều này ảnh hưởng trực tiếp đến cấu trúc MOFs (Hình 1.3).



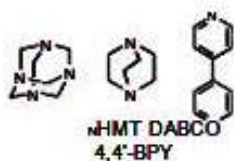
Hình 1.3 Hình học phối trí của các ion kim loại [67].

Các nhóm chức thường được sử dụng để tạo liên kết phối trí với ion kim loại gồm carboxylate, photphonate, sulfonate, amine hoặc nitril. Hình 1.4 trình bày ví dụ về các cầu nối hữu cơ được dùng nhiều trong tổng hợp MOFs có cấu trúc cứng, và các vòng thơm thường chiếm ưu thế hơn là chuỗi ankyl của mạch carbon. Liên kết phối trí giữa phức đa càng và ion kim loại hình thành nên khối đa diện kim loại-phối tử; phần lớn là khối đa diện kim loại-oxi. Các khối đa diện này có thể liên kết với nhau để tạo thành các đơn vị cấu trúc thứ cấp (secondary building units) (SBUs) [17], [99].

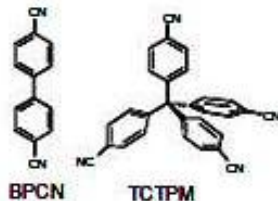
Carboxylat



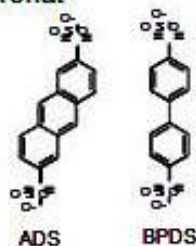
Amin



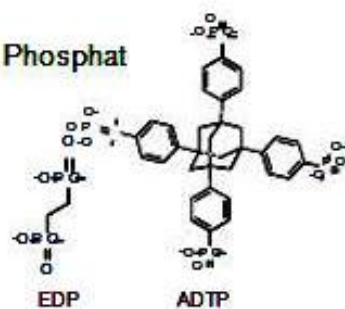
Nitril



Sulfonat

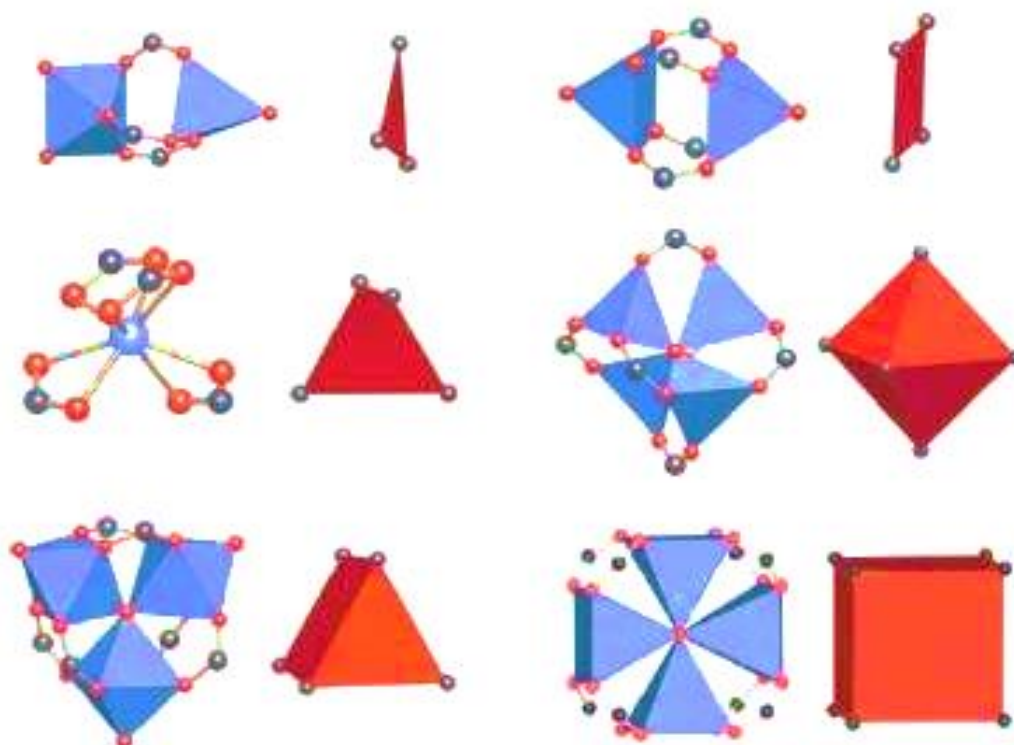


Phosphat



Hình 1.4 Một số cầu nối hữu cơ thường được sử dụng trong MOFs [157]

Trong quá trình tổng hợp vật liệu MOFs, SBUs là các bó liên kết giữa các phối tử hữu cơ sơ cấp với các ion kim loại để tạo nên các cấu trúc không gian ba chiều. Các SBUs kết nối lại với nhau và tạo thành cấu trúc MOFs với các dạng hình học khác nhau. Các SBUs khá bền bởi vì các ion kim loại bị khóa bằng các nhóm carboxylate. Do đó, MOFs được cấu tạo bởi các SBUs thường thể hiện cấu trúc có độ bền cao. Yaghi và các cộng sự đã mô tả các dạng hình học của SBUs với nhiều điểm liên kết (từ 3 đến 66 điểm) trong Hình 1.5 tạo nên một sự đa dạng trong quá trình thiết kế khung MOFs [158].

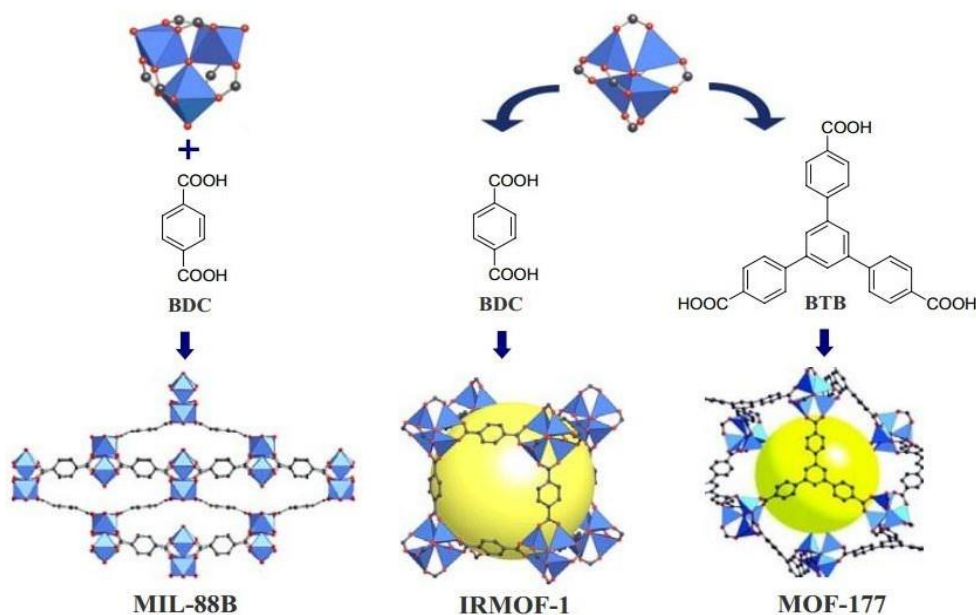


Hình 1.5 Các SBUs carboxylate của MOFs. Trong đó đa diện kim loại: màu xanh; O: đỏ; C: đen. [136].

Cấu trúc liên kết của MOFs được xác định thông qua dạng hình học phối trí của các nút điểm kim loại (có thể là những ion kim loại hoặc các nhóm SBUs kim loại-carboxylate) và những liên kết hữu cơ. Do đó, dựa vào SBUs có thể dự đoán được cấu trúc hình học của vật liệu tổng hợp, thiết kế và tổng hợp vật liệu xốp có cấu trúc, trạng thái xốp và độ bền mong muốn bằng cách thay đổi ion kim loại và cầu nối hữu cơ thì có thể thu được một loại MOFs mới.

Trên Hình 1.6 là một ví dụ về cấu trúc liên kết của MOFs với các thành phần: hai SBUs kim loại-carboxylate là $\text{Cr}_3\text{O}(\text{CO}_2)_6\text{M}_3$ (CO_2 : nhóm carboxylate; M: những phân tử không liên kết phối trí như H_2O , v.v) và $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ đều có 6 điểm carbon của nhóm carboxylate nhưng khác nhau về dạng hình học và được liên kết với nhau bằng cùng một liên kết là BDC tạo nên các cấu trúc liên kết khác nhau là MIL-88B ($[\text{Cr}_3\text{OM}_3(\text{BDC})_3]$) và IRMOF-1 ($[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]$). Sự liên kết của cùng SBUs $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ bằng liên kết BTB ba

càng tạo nên kiến trúc liên kết khác là MOF-177 ($[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTB})_2]$). Do đó, tính chất của các vật liệu khung cơ kim như đường kính lỗ xốp, cấu trúc lỗ xốp và độ rỗng cấu trúc sẽ khác nhau.



Hình 1.6 Cấu trúc của MOFs từ những SBUs và các liên kết khác nhau.

Trong đó đa diện kim loại: xanh; O: đỏ, C: đen. Quả cầu màu vàng là quả cầu van der Waals lớn nhất trong lỗ trống mà không chạm vào khung [157].

1.1.2. Các phương pháp tổng hợp MOFs

Phương pháp được sử dụng phổ biến để tổng hợp vật liệu MOFs là nhiệt dung môi (nếu dung môi được sử dụng là dung môi hữu cơ) hay thủy nhiệt khi nước là dung môi để tổng hợp. Hỗn hợp bao gồm các phối tử hữu cơ và các muối kim loại hòa tan trong dung môi (hoặc hỗn hợp các dung môi) được đun nóng ở nhiệt độ cao ($<300\text{ }^{\circ}\text{C}$) trong 8–48 giờ để phát triển tinh thể [31].

Ngoài phương pháp này, các nhà nghiên cứu trên thế giới đã đưa ra quy trình tổng hợp MOFs sử dụng phương pháp vi sóng [57], phương pháp điện hóa [95] hoặc tổng hợp cơ-hóa học [107] với thời gian rút ngắn, nhưng các phương pháp này không tạo ra tinh thể có đủ chất lượng để xác định cấu trúc bằng XRD so với phương pháp nhiệt dung môi và thủy nhiệt.

1.1.3. Ứng dụng vật liệu MOFs

Phương pháp được sử dụng phổ biến để tổng hợp vật liệu MOFs là nhiệt dung môi (nếu dung môi được sử dụng là dung môi hữu cơ) hay thủy nhiệt khi nước là dung môi để tổng hợp. Hỗn hợp bao gồm các phối tử hữu cơ và các muối kim loại hòa tan trong dung môi (hoặc hỗn hợp các dung môi) được đun nóng ở nhiệt độ cao ($<300\text{ }^{\circ}\text{C}$) trong 8–48 giờ để phát triển tinh thể [31].

Ngoài phương pháp này, các nhà nghiên cứu trên thế giới đã đưa ra quy trình tổng hợp MOFs sử dụng phương pháp vi sóng [57], phương pháp điện hóa [95] hoặc tổng hợp cơ-hóa học [107] với thời gian rút ngắn, nhưng các phương pháp này không tạo ra tinh thể có đủ chất lượng để xác định cấu trúc bằng XRD so với phương pháp nhiệt dung môi và thủy nhiệt.

1.1.3.1. Phân tích một số chất hữu cơ bằng phương pháp điện hóa sử dụng điện cực biến tính bằng MOFs

Các chất hữu cơ như paracetamol (PA), caffeine, dopamine và AA là các dược chất chủ yếu trong các loại thuốc an thần và giảm đau hiện nay. Sự kết hợp của nhiều loại dược chất như PA với caffeine, hay PA với AA để làm giảm cơn đau đầu, đau lưng, đau răng, viêm xoang viêm khớp, v.v. đã được sử dụng rộng rãi trong thuốc thương mại. Do các loại dược chất hóa học này được sử dụng ngày càng tăng với mục đích trị liệu, nên việc định lượng chính xác hàm lượng của chúng là rất quan trọng.

Nhiều kỹ thuật xác định đồng thời một hay nhiều cấu tử trong mẫu thuốc thương mại đã được ứng dụng như trắc quang [22], sắc ký [23], [24], và phổ huỳnh quang [26], [25], phổ hồng ngoại gần [27]. Do yêu cầu về chất lượng phân tích, các yêu cầu về độ chính xác, độ chọn lọc, khả năng xác định được đồng thời các dược chất trong thuốc của phương pháp phân tích thường được yêu cầu một cách nghiêm ngặt.

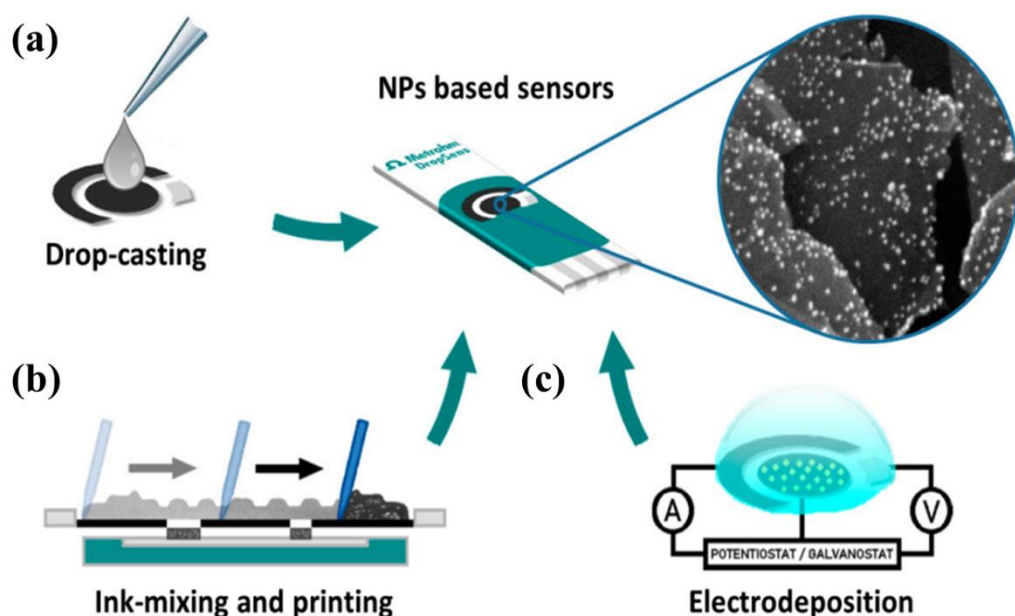
Các phương pháp điện hóa bao gồm các kỹ thuật Volt-ampere hòa tan (SV) được công nhận là một công cụ phân tích định lượng hữu hiệu nhờ các ưu

điểm của nó bao gồm phân tích nhanh, độ chọn lọc và độ nhạy cao, giá thành thấp, dễ vận hành và có thể sử dụng phân tích trực tiếp ở môi trường [36]. Phương pháp hòa tan anode xung vi phân (Differential pulse anodic stripping voltammetry, DP-ASV) đã được áp dụng để xác định lượng vết của kim loại nặng cũng như các chất hữu cơ nhờ độ nhạy rất cao. Một số mô hình biến tính điện cực được minh họa ở Hình 1.7.

Ở kỹ thuật đầu tiên (Hình 1.7a), phương pháp biến tính điện cực SPE bằng kỹ thuật nhỏ giọt là phương pháp dễ dàng nhất được sử dụng phổ biến. Thông số quan trọng nên được tối ưu hóa là lượng chất được vào điện cực. Điều này có thể thay đổi bằng cách điều chỉnh kích thước giọt và nồng độ chất phân tán trong dung dịch.

Kỹ thuật thứ 2 (Hình 1.7b) được sử dụng bằng cách trộn vật liệu với bột nhão carbon sau đó được ép và đánh bóng. Phương pháp này cần loại mực có đặc điểm là các hạt dẫn điện làm bằng vật liệu carbonate, hỗn hợp dung môi/chất kết dính cho phép chuyển vật chất dạng hạt lên chất nền. Quy trình này có thể được áp dụng nhiều lần để có được nhiều lớp vật liệu hơn trên chất nền, mực dẫn điện hoặc vật liệu điện môi.

Hình 1.7c trình bày hình ảnh minh họa kỹ thuật lắng đọng điện hóa để biến tính điện cực SPE. Phương pháp dựa trên sự khử các chất bị oxy hóa ở điện thế hoặc dòng điện cố định để thu vật liệu sau khi biến tính có tính chất dẫn điện. Hai thông số rất quan trọng để kiểm soát kích thước và hình dạng của các NP tăng trưởng trên bề mặt vật liệu là dòng điện và thời gian lắng đọng.



Hình 1.7 Minh họa mô hình biến tính điện cực: (a) kỹ thuật nhỏ giọt; (b) kỹ thuật trộn và in mực; (c) kỹ thuật lắng đọng điện hóa [7].

Do diện tích bề mặt lớn, cấu trúc mao quản trật tự và mật độ tâm hoạt tính cao, nên composite trên cơ sở MOFs được sử dụng trong lĩnh vực điện hóa ngày càng nhiều. Mao và cộng sự [20] đã sử dụng copper (II)-2,2'-bipyridine-benzene-1,3,5-tricarboxylate (Cu(II) trên nền MOF-199) làm chất xúc tác điện hóa chọn lọc cho phản ứng khử O_2 và CO_2 . MOFs biến tính bằng các hạt nano Au-SH-SiO₂ được sử dụng để xác định hydrazine và L-cysteine bằng phương pháp phân tích điện hóa [60]. Vật liệu MOF-199 biến tính với amine có thể làm chất biến tính để chế tạo một loại điện cực rất nhạy cho phân tích chì [92]. Ag/ZIF-8 trong điện cực Ag/ZIF-8/CPE (carbon paste electrode) đóng vai trò chất xúc tác điện hóa cho phản ứng oxy hóa hydrazine [42]. Xiao và cộng sự [38] đã công bố pha tạp nitrogen vào carbon vì mao quản được điều chế bằng cách phân hủy nhiệt ZIF-8. Điện cực biến tính bằng vật liệu này cho phép xác định đồng thời Pb(II) và Cd(II) trong dung dịch nước với độ nhạy và chọn lọc rất cao.

1.1.3.2. Ứng dụng hấp phụ

MOFs là vật liệu với đặc điểm nổi bật là phương pháp tổng hợp đơn giản, diện tích bề mặt riêng lớn và độ xốp cao, nên chúng trở thành vật liệu hấp phụ hiệu quả trong nhiều lĩnh vực. Trong quá trình xử lý nước, MOFs có thể loại bỏ các chất ô nhiễm khác nhau như kim loại, thuốc nhuộm và các chất hữu cơ khác.

Trong số các nghiên cứu này, các đặc tính hấp phụ/phân huỷ của UiO-66 đã được xem xét kỹ lưỡng do tính ổn định đặc biệt trong nước và khả năng hấp phụ cao. Người ta nhận thấy rằng UiO-66 có ái lực cao với các anion như nhóm florua, selenat và selenit, arsenat và phosphat. Ngược lại, UiO-66 hấp phụ không đáng kể Cd, Cr, Hg và Pb (dưới 20%). Tuy nhiên, một số nghiên cứu cho thấy UiO-66 có tính chọn lọc cao đối với thuốc nhuộm cation như Methylene blue, rodamine B và neutral red và thấp đối với thuốc nhuộm anion như methyl orange và acid chrome black K. Do đó, Embaby và cộng đã nghiên cứu khả năng hấp phụ của UiO-66 đối với thuốc nhuộm anion như alizarin red S., eosin, acid fuchsin và methyl orange và các thuốc nhuộm cation như (fuchsin basic, MB và safranin T). Trong đó, alizarin red S. được chọn nghiên cứu chi tiết để mô tả cơ chế hấp phụ [40].

Bảng 1.1 trình bày hiệu suất hấp phụ các phẩm màu nhuộm bằng UiO-66 theo nghiên cứu của Embaby và cộng sự. Những kết quả này tương đồng với các công bố trước đây về ái lực của UiO-66 đối với các thuốc nhuộm [172], [62], [143]. Tương tự như các kim loại (Cd, Cr, Hg và Pb), thuốc nhuộm cation cũng hấp phụ yếu trên UiO-66, tương đồng với công bố của các tác giả trước đây [115].

Cơ chế hấp phụ của các phẩm màu anion lên UiO-66 được đề xuất thông qua liên kết của anion của chất hấp phụ với các nhóm hydroxyl trong nút $Zr_6O_4(OH)_4$ của MOFs [143]. Trong môi trường trung tính, các anion thuốc

nhuộm tích điện âm bị hút vào các nút MOFs có thể là do liên kết hydro giữa nhóm OH trên các nút và nhóm SO_3^- trong phân tử thuốc nhuộm.

Bảng 1.1 Hiệu suất loại bỏ phẩm nhuộm bằng UiO-66 [33]

Phẩm màu nhuộm âm	Hiệu suất loại bỏ (%)	Phẩm màu nhuộm dương	Hiệu suất loại bỏ (%)
Alizarin Red S.	81	Neutral Red	3,4
Eosin	80	Methylene blue	4,43
Fuchsin Acid	40	Fuchsin Basic	0,98
Methyl Orange	31	Safranin T	3,41

1.1.3.3. Ứng dụng xúc tác

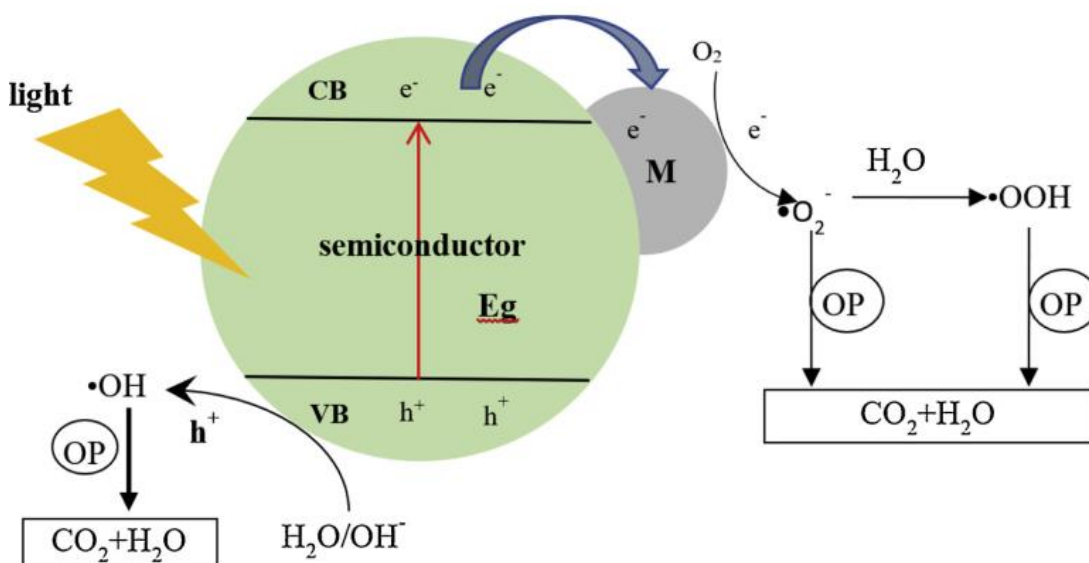
Ngày nay, vấn đề xử lý nước thải thông qua việc loại bỏ các chất gây ô nhiễm thường được thực hiện bằng cách kết hợp các quá trình vật lý, sinh học và hóa học.

Đối với phương pháp vật lý, phương pháp trọng lực thường được sử dụng để tách và tập trung chất ô nhiễm với các công nghệ siêu lọc hoặc lọc nano. Các đại phân tử, vật chất sinh học và các ion vô cơ có thể được tách bằng cách thẩm thấu ngược. Tuy nhiên, các quá trình này tiêu thụ nhiều điện năng, làm tăng chi phí vận hành.

Phương pháp xử lý sinh học nước thải chủ yếu sử dụng bùn hoạt tính để thúc đẩy sự phân hủy sinh hóa của các chất ô nhiễm khác nhau. Công nghệ này có chi phí vận hành thấp hơn so với các phương pháp vật lý và hóa học, nhưng nó cũng có yêu cầu về thời gian dài hơn. Hơn nữa, một số chất ô nhiễm có thể tích lũy sinh học và tồn tại hoặc ức chế các vi sinh vật trong bùn hoạt tính, làm giảm hiệu quả của quá trình xử lý. Cuối cùng, các quy trình hóa học cho phép loại bỏ các kim loại nặng bằng cách kết tủa kiềm và khử trùng bằng cách sử dụng bức xạ UV.

Ngoài ra, một nhóm công nghệ oxy hóa hiệu năng cao, được gọi là quá trình oxy hóa nâng cao (AOP) cho phép phân hủy các hợp chất hữu cơ bằng cách tạo ra tại chỗ các gốc oxy hóa hoạt động (ROS), chủ yếu là các gốc hydroxyl ($\cdot\text{OH}$). Quá trình oxy hóa nâng cao bao gồm phản ứng Fenton ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$), ozon hóa, điện hóa, bức xạ UV hoặc khả kiến hoặc sự kết hợp của chúng [91].

Trong số đó, phương pháp xúc tác quang không đồng nhất được sử dụng phổ biến để xử lý các ion kim loại độc hại và các chất ô nhiễm hữu cơ. Công nghệ này có ưu điểm là sử dụng O_2 làm tác nhân phản ứng chính và khả năng hoạt động nhiệt độ và áp suất thường.

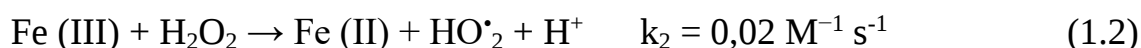
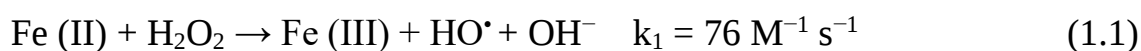


Hình 1.8 Quá trình quang xúc tác xử lý chất ô nhiễm hữu cơ (OP) [173].

Hình 1.8 cho thấy khi một chất xúc tác quang được chiếu xạ và nhận một năng lượng bằng hoặc cao hơn năng lượng vùng cấm (khoảng năng lượng giữa vùng hóa trị và vùng dẫn), các điện tử (e^-) ở vùng hóa trị sẽ nhảy lên vùng dẫn tạo ra nhiều lỗ trống h^+ trong vùng hóa trị (VB). Ngay lập tức, các điện tích có thể tái kết hợp, giải phóng năng lượng kích thích dưới dạng nhiệt, hoặc chúng có thể di chuyển đến bề mặt của chất bán dẫn và tạo ra ROS. Sau đó, các gốc hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) có thể được tạo ra do sự oxy hóa các phân tử bằng h^+ , trong khi các anion gốc superoxide ($\text{O}_2^{\cdot-}$) có thể được tạo ra bằng cách khử hấp phụ oxy.

Hơn nữa, các anion gốc superoxide có thể bị oxy hóa tiếp tục thành các gốc hydroperoxyl ($\text{HO}_2^\bullet$). Các dạng oxy hoạt động này có thể trực tiếp oxy hóa các chất ô nhiễm tạo thành CO_2 và H_2O . Tuy nhiên, bên cạnh sự tái tổ hợp của cặp e^-/h^+ , các phản ứng khác có thể làm giảm hiệu quả của toàn bộ quá trình: sự kết hợp của $\text{HO}_2^\bullet$ tạo ra H_2O_2 ; hoặc proton hóa $^\bullet\text{OH}$ dẫn đến sự hình thành nước.

Bên cạnh đó, việc ứng dụng vật liệu trên để xử lý các hợp chất hữu cơ độc hại dựa vào phản ứng Fenton cũng đang được quan tâm và luôn được các nhà nghiên cứu phát triển. Nhìn chung, quá trình oxy hóa nâng cao này sử dụng các vật liệu chứa sắt và sự có mặt của hydrogen peroxide (H_2O_2) để loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ từ nước thải. Các gốc hydroxyl ($\text{HO}^\bullet$) được tạo ra trong quá trình giống Fenton được coi là hoạt chất chính để phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ trong môi trường acid [164].



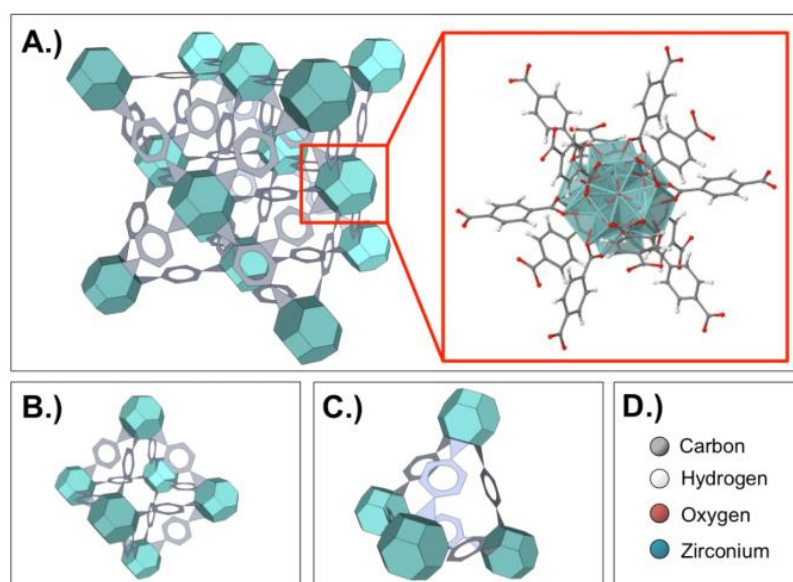
Trong những năm gần đây, hệ xúc tác Fenton được nghiên cứu rất mạnh và phát triển rộng hơn không những ở dạng Fenton cổ điển ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) và Fenton biến thể ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$) [147]. Ngoài ra, các chất xúc tác lưỡng kim bao gồm sắt và các kim loại chuyển tiếp như mangan, coban hoặc zirconium cũng được dùng nhiều, tác dụng tốt cho quá trình khử Fe (III) trong các phản ứng giống Fenton. Kim loại chuyển tiếp liên kết với sắt trong chất xúc tác có thể chuyển điện tử trực tiếp cho Fe (III). Ngoài ra, các điện tử được tạo ra trong quá trình oxy hóa các chất ô nhiễm có thể được sử dụng để bổ sung các điện tử bị mất đi của kim loại chuyển tiếp. Do đó, sự dịch chuyển điện tử trong chất xúc tác lưỡng kim có thể áp dụng rộng rãi góp phần cải thiện hiệu suất của phản ứng xúc tác giống Fenton.

1.2. KHÁI QUÁT VỀ VẬT LIỆU UiO-66

1.2.1. Cấu trúc UiO-66

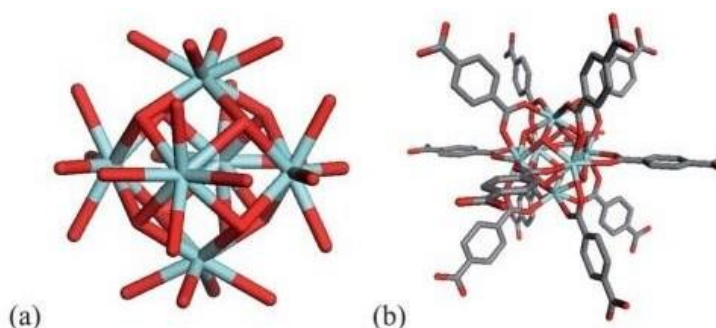
UiO-66 là một dạng khung hữu cơ kim loại được tổng hợp lần đầu tiên tại Đại học Oslo nên nó được đặt theo tên của trường đại học này. Sau đó, sự quan tâm nghiên cứu vào UiO-66 ngày càng tăng. Số lượng xuất bản và nghiên cứu chuyên sâu về UiO-66 cho thấy nhiều phương pháp tổng hợp tạo ra các vật liệu với cấu trúc khác nhau. UiO-66 được tổng hợp khá dễ dàng ở quy mô phòng thí nghiệm. Vật liệu có độ ổn định tương đối cao với những ưu điểm như sự ổn định cơ học, nhiệt, acid, nước và hơi nước [150].

UiO-66 là một khung hữu cơ kim loại chứa các nút kim loại liên kết với các phối tử acid terephthalic (acid 1, 4-benzenedicarboxylic, BDC). Cấu trúc 3D của khung hữu cơ kim loại UiO-66 được mô tả rõ ràng ở Hình 1.9.



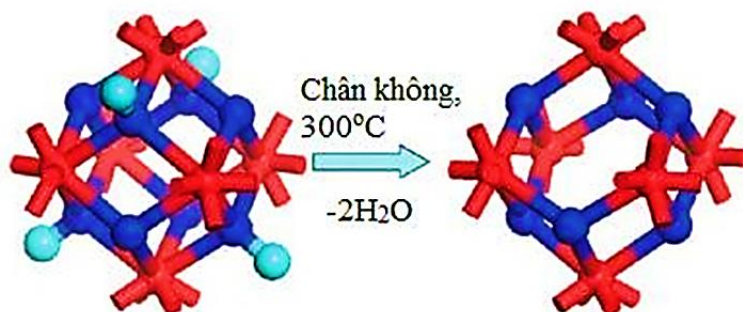
Hình 1.9 Cấu trúc UiO-66: (A) Cấu trúc lập phương tâm mặt (fcu; face-center-cubic) của UiO-66 bao gồm nút kim loại (màu xanh) và phối tử hữu cơ (màu xám), (B) Cấu trúc nút và phối tử tạo nên lồng bát diện với kích thước khoảng 12 Å, (C) Cấu trúc nút và phối tử tạo nên lồng tứ diện với kích thước 7,5 Å, (D) Bảng màu biểu diễn nguyên tử [150].

UiO-66 tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với khung cấu trúc được xây dựng từ các SBU $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ và 6 ion Zr (IV). Mỗi ion phối trí với 8 nguyên tử oxy và mỗi SBU được hình thành từ 12 nhóm carboxylate từ 12 phối tử hữu cơ. Hình 1.10 trình bày cấu trúc của SBU và hình dạng của 12 phối tử bao quanh mỗi SBU.



Hình 1.10 Cấu trúc UiO-66: (a) SBU, (b) 12 ligand bao quanh SBU (Zr (xanh da trời), O (đỏ), C (xám) [71].

Do tính không bền của liên kết $\mu_3\text{-OH}$, các SBU có thể chuyển đổi dễ dàng giữa hai dạng. SBU $\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{CO}_2)_{12}$ có thể bị dehydrate để tạo thành SBU dạng $\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{CO}_2)_{12}$, làm thay đổi độ dài liên kết Zr(IV)-Zr(IV) và hình thành số phối trí 7 thay vì 8 so với lúc chưa bị hydrate hóa [71]. Trong điều kiện nhiệt độ thích hợp, mỗi SBU loại 2 phân tử nước để tạo nên dạng dehydrate ($\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{CO}_2)_{12}$) [140] (Hình 1.11). Diện tích bề mặt của UiO-66 là khoảng 1100 và 1200 m^2/g [84].



Hình 1.11 Sự chuyển đổi sang dạng hydrate của SBU. Màu của Zr, O, H lần lượt là đỏ, xanh da trời và xanh lá cây [71]

1.2.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu UiO-66

Vật liệu UiO-66 được tạo thành từ các đơn vị cấu trúc thứ cấp khác nhau. Các điều kiện tổng hợp như dung môi, nhiệt độ, phối tử, thời gian kết tinh, v.v. được tối ưu qua nhiều chuỗi thí nghiệm và tạo ra các MOFs với hình dạng và cấu trúc khác nhau. Do đó, các nhà nghiên cứu không ngừng thay đổi các điều kiện tổng hợp để tạo ra vật liệu MOFs có tính chất và cấu trúc ổn định và có ý nghĩa ứng dụng lớn.

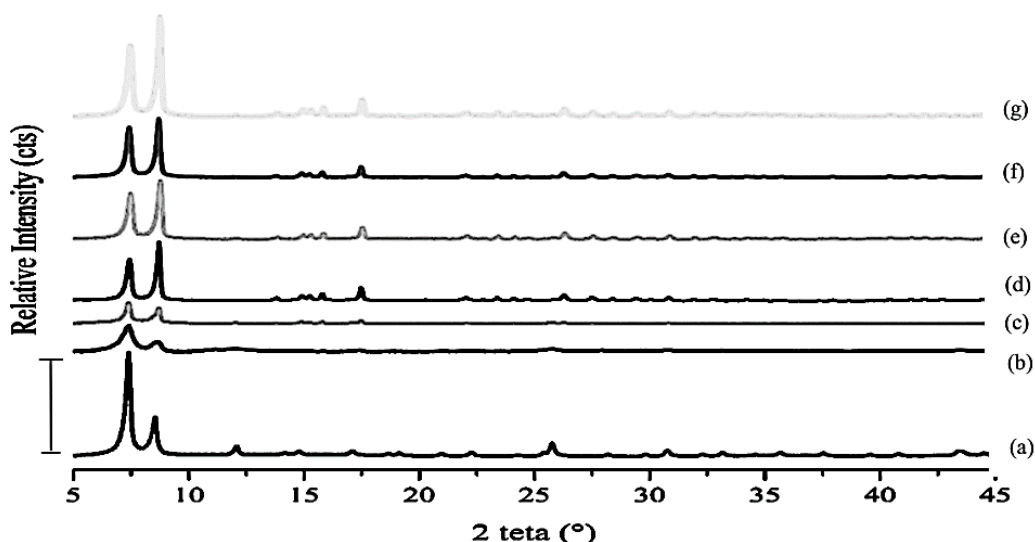
Daraee và cộng sự [29] đã tổng hợp vật liệu UiO-66 bằng phương pháp thủy nhiệt với điều kiện như sau: trộn hỗn hợp gồm 75 mL dung môi dimethylformamide (DMF) và 1,8 g ZrCl_4 được ngâm trong 0,5 giờ và hỗn hợp 150 mL DMF và 1,8 g H_2BDC ; sau đó hỗn hợp chung được đưa vào bình chịu nhiệt Teflon dung tích 300 mL và gia nhiệt ở 120 °C trong 24 giờ. Sau đó, hỗn hợp này được làm lạnh đến nhiệt độ phòng và rửa chất rắn thu được bằng DMF và methanol nhiều lần và sấy khô ở 100 °C trong 24 giờ. Vật liệu UiO-66 được phân tán vào hỗn hợp của graphene oxide trong DMF để tạo thành các hạt tinh thể nano UiO-66/GO.

Trong nghiên cứu của Paul và cộng sự [102], sự hình thành của UiO-66 đã được theo dõi khi thay đổi lượng dung dịch HCl thêm vào để hòa tan ZrCl_4 trong DMF. Lượng HCl càng lớn thì lượng sản phẩm càng nhiều. Quá trình tổng hợp thực hiện ở 120 °C hoặc 60 °C đều cho sản phẩm UiO-66. Bên cạnh đó, các tác giả còn nghiên cứu tổng hợp ở 80 °C với lượng HCl nhỏ hơn. Lúc này, sự hình thành MOFs chậm hơn và diện tích bề mặt giảm, điều này được cho rằng HCl có thể thúc đẩy sự phân tách các liên kết từ các nút và cuối cùng tăng tốc độ kết nối các nút với nhau. Trong khi thường làm chậm quá trình hình thành MOFs, HCl lại tăng tốc độ hình thành UiO-66.

Những vật liệu trên nền UiO-66 cũng được các nhà nghiên cứu quan tâm. Feng và cộng sự [47] đã tổng hợp thành công UiO-66/ Fe_3O_4 bằng cách cho 0,1

g Fe_3O_4 vào 40 mL DMF và siêu âm trong 30 phút. Ngoài ra, 0,15 g ZrCl_4 và 0,1062 g p-phthalic acid được lần lượt cho vào 30 mL DMF và siêu âm trong 10 phút, thu được dung dịch tiền chất của MOFs. Huyền phù Fe_3O_4 được cho vào dung dịch tiền chất MOFs và phân tán bằng sóng siêu âm cho đến khi các hạt rắn phân tán đều trong dung dịch. Dung dịch đồng nhất được cho vào bình chịu nhiệt Teflon có dung tích 100 mL, gia nhiệt ở 80 °C trong 12 giờ và sau đó ở 100 °C trong 24 giờ. Tiến hành rửa chất rắn màu nâu nhạt thu được nhiều lần bằng ethanol và nước; và tách chất rắn ra khỏi dung dịch bằng nam châm. Cuối cùng, chất rắn hỗn hợp UiO-66/ Fe_3O_4 được sấy đông lạnh.

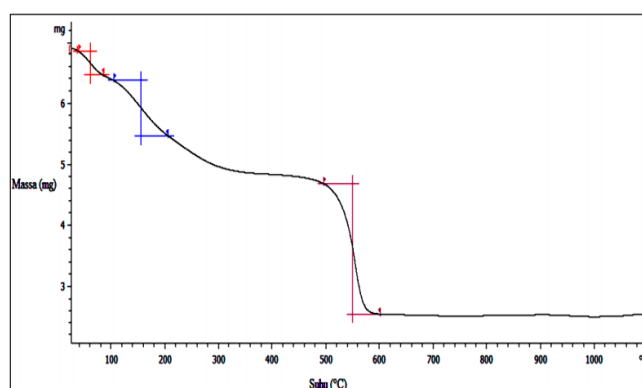
Rahmawati và cộng sự đã tổng hợp UiO-66 ở nhiệt độ với thời gian thủy nhiệt từ 6-144 giờ và nghiên cứu cấu trúc tinh thể của vật liệu (Hình 1.12) [112]. Giảm đồ XRD của UiO-66 có đỉnh chính ở góc 2θ là $7,3^\circ$ và một số đỉnh đặc trưng ở 2θ là 8,4; 25,6, và $30,6^\circ$ [94]. UiO-66 hình thành sau 6 giờ có đỉnh nhiễu xạ chính tại $7,4^\circ$ và một số đỉnh đặc trưng ở 8,5; 25,7 và $30,7^\circ$. Tại mẫu với thời gian thủy nhiệt ở 12 và 24 giờ, cường độ của đỉnh chính có tín hiệu thấp hơn so với mẫu thủy nhiệt ở 6 giờ.



Hình 1.12 Giảm đồ nhiễu xạ tia X của UiO-66 tổng hợp ở 140 °C với thời gian tổng hợp tăng dần: (a) 6 giờ, (b) 12 giờ, (c) 24 giờ, (d) 36 giờ, (e) 48 giờ, (f) 72 giờ, (g) 144 giờ [112]

Mẫu gia nhiệt 24 giờ có cường độ của đỉnh chính giảm trong khi các đỉnh đặc trưng ở $8,5$ đến $8,7^\circ$ với cường độ cao hơn so với mẫu gia nhiệt 12 giờ. Lúc này, UiO-66 đã bắt đầu có sự thay đổi pha thể hiện ở sự thay đổi trong hai đỉnh đặc trưng ($8,5$ và $8,7^\circ$). Khi thời gian gia nhiệt là 36 giờ, cường độ của đỉnh chính giảm và cường độ của đỉnh đặc trưng ở $8,5^\circ$ tăng. Trên giản đồ xuất hiện một số đỉnh mới ở $14,8$; $15,2$; $15,8$ và $17,4^\circ$. Thời gian gia nhiệt càng dài thì cường độ đỉnh chính giảm và tăng các đỉnh mới ở $7,4$ và $8,5^\circ$ của UiO-66. Ngoài những thay đổi về vị trí và cường độ của các đỉnh đặc trưng của các đỉnh chính, số đỉnh mới cũng xuất hiện nhiều hơn theo thời gian gia nhiệt. Sự xuất hiện của một số đỉnh mới cho thấy rằng đã có sự thay đổi pha trong UiO-66.

Mẫu UiO-66 được tổng hợp bởi phương pháp thủy nhiệt ở thời gian 24 giờ sẽ được phân tích độ ổn định nhiệt bằng phương pháp phân tích nhiệt (Hình 1.13). Sự mất trọng lượng xảy ra ở ba giai đoạn tương ứng với sự bay hơi của nước hấp phụ bề mặt trên UiO-66, sự phân hủy của DMF và sự phân hủy UiO-66 (Zr-MOFs) thành ZrO_2 [112].



Hình 1.13 Giản đồ phân tích nhiệt của UiO-66 (Zr-MOF) [112]

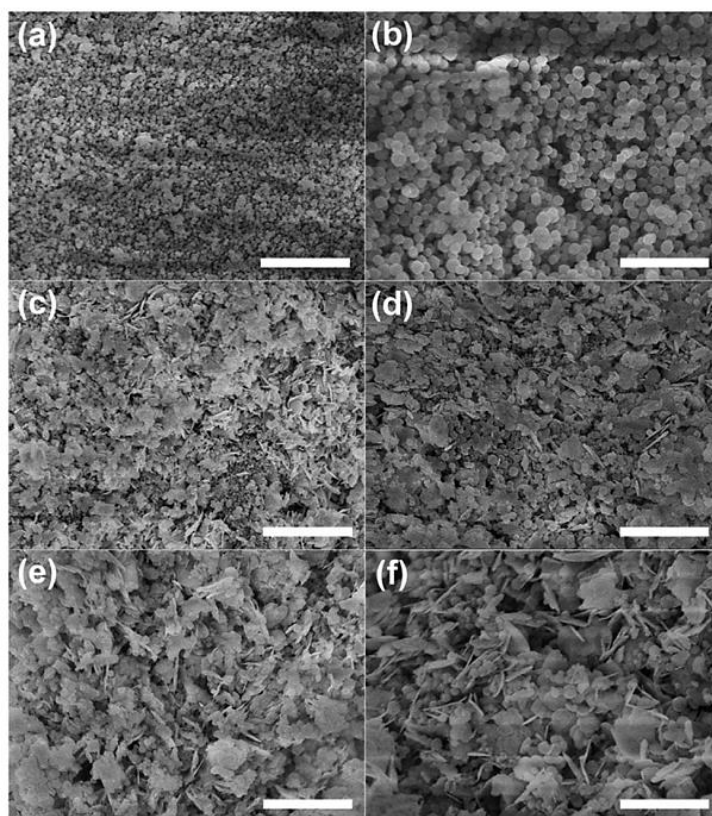
Nhìn chung, trong các phương pháp để tổng hợp UiO-66 thì phương pháp nhiệt dung môi được sử dụng phổ biến. Ở đây, dung môi hữu cơ thường được sử dụng là DMF và thời gian thủy nhiệt là 24 giờ. Phương pháp này đơn giản, hiệu quả, có thể sử dụng ở quy mô phòng thí nghiệm cho sản phẩm với độ kết tinh cao và bền nhiệt.

1.2.3. Nghiên cứu ngoài và trong nước về ứng dụng vật liệu UiO-66 và các vật liệu composite trên nền UiO-66 cho ứng dụng xúc tác và biến tính điện cực

1.2.3.1. Ứng dụng vật liệu UiO-66 và composite của nó trong xúc tác

Trên thế giới, các nghiên cứu về tổng hợp và sử dụng vật liệu trên cơ sở UiO-66 cho ứng dụng xúc tác xử lý các hợp chất hữu cơ trên thế giới có thể được tóm tắt như sau:

- Năm 2015, Sha và Wu [119] đã tổng hợp thành công composite BiOBr/UiO-66 với hàm lượng BiOBr khác nhau và ứng dụng xử lý rhodamine B (RhB) trong dung dịch nước khi bức xạ bằng khả kiến. Composite BiOBr/UiO-66 có dạng mảnh tương đối đồng đều với độ dày mảnh tầm 50 nm (Hình 1.14).

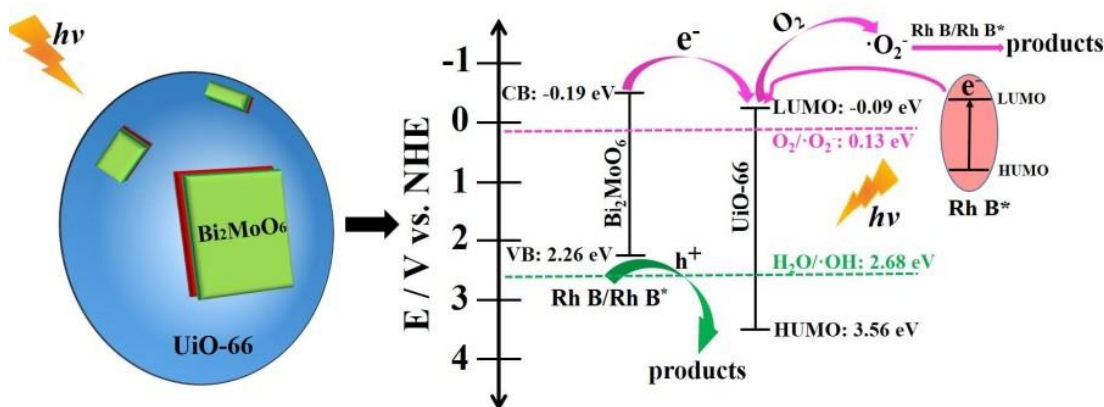


Hình 1.14 Ảnh SEM của (a và b) UiO-66, (c và d) BiOBr/UiO-66, và (e và f) BiOBr / UiO-66 sau khi phân hủy RhB [119]

Vật liệu BiOBr UiO-66 có hoạt tính xúc tác cao hơn so với BiOBr và UiO-66, bền dưới tác động của nhiệt hay hóa học, và khả năng tái sử dụng rất cao.

- Năm 2016, Wang và cộng sự đã tích hợp Ti vào trong cấu trúc của UiO-66 nhằm tăng cường hoạt tính xúc tác trong xử lý thuốc nhuộm MB dưới ánh sáng mặt trời. Nhờ có sự hình thành cầu nối oxo-Zr-Ti mà khả năng hấp thụ ánh sáng của UiO-66 tăng đáng kể. Bên cạnh đó, sự có mặt của Ti đã góp phần ngăn cản sự tái tổ hợp của cặp electron-lỗ trống, góp phần làm tăng khả năng xúc tác quang hóa của UiO-66. Hiệu suất loại bỏ MB cao nhất là 87,1% đối với mẫu UiO-66 chứa 5,79% Ti (theo khối lượng phân tử) khi bức xạ trong 80 phút [142].

- Năm 2017, Ding và cộng sự [35] đã kết hợp UiO-66 với Bi_2MoO_6 bằng quy trình tự lắp ráp cấu trúc dựa vào sự tương tác tĩnh điện giữa các cấu tử để tạo composite và xử lý RhB với bức xạ khả kiến. Sự kết hợp của UiO-66 và Bi_2MoO_6 góp phần tăng hoạt tính xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến.



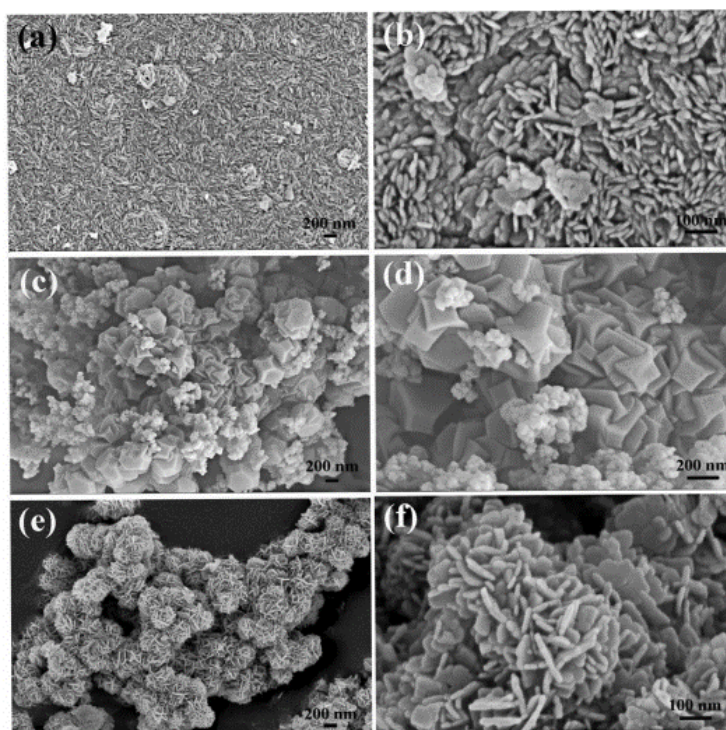
Hình 1.15 Mô hình cơ chế phân hủy RhB của $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{UiO-66}$ [35]

Hình 1.15 thể hiện cơ chế tăng hoạt tính xúc tác của vật liệu $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{UiO-66}$. Năng lượng vùng cấm (band gap) của UiO-66 là 3,64 eV [170], năng lượng LUMO của UiO-66 khoảng -0,09 eV, nên năng lượng HUMO ước tính khoảng 3,56 eV. Các điện tử quang bức ra từ Bi_2MoO_6 và RhB

có thể đến chiếm chỗ ở vùng năng lượng LUMO của UiO-66. Các thể oxy hóa khử của các hạt do quang điện tạo ra gần bằng giá trị của các dải năng lượng mà chúng ở trong đó. Thế oxy hóa khử của các hạt điện tử có giá trị âm hơn thế của nhóm ($O_2/^{\bullet}O_2^-$), điều này đã dẫn đến sự gia tăng các gốc $^{\bullet}O_2^-$ và làm giảm đi lượng O_2 hòa tan.

- Năm 2018, vật liệu UiO-66/g- C_3N_4 dựa trên zirconium và các hạt nano g- C_3N_4 được Zhang và cộng sự tổng hợp bằng phương pháp nhiệt ở 350 °C trong 2 giờ. Vật liệu này xúc tác cho phản ứng phân hủy quang hóa MB với hiệu suất gần 100% [170].

- Năm 2019, Yang và cộng sự đã tổng hợp vật liệu BiOBr/UiO-66-NH₂ có cấu trúc 3D với các hạt nano hình bông hoa (Hình 1.16) và ứng dụng làm chất xúc tác cho phản ứng phân hủy norfloxacin (một hoạt chất trong họ kháng sinh fluoroquinolon) với hiệu suất cao lên tới 93,6% [163].



Hình 1.16 Ảnh SEM của (a) (b) BiOBr tinh khiết, (c) (d) hỗn hợp UiO-66-NH₂ và (e) (f) BiOBr/UiO-66-NH₂ tinh khiết [163]

Ngoài ra, Zhuang và cộng sự [174] đã tổng hợp vật liệu Fe/UiO-66 bằng phương pháp lắng đọng hơi (VD). Cấu trúc tinh thể của vật liệu UiO-66 không

bị ảnh hưởng bởi Fe nhưng diện tích bề mặt giảm đáng kể. Các tác giả sử dụng vật liệu này để hấp phụ MO trong dung dịch nước và oxy hóa MO với H_2O_2 . Các thử nghiệm xúc tác cho thấy Fe/UiO-66 có khả năng xúc tác hiệu quả cho quá trình oxy hóa các dẫn xuất benzene như aniline trong nước.

- Năm 2020, Fakhri và cộng sự đã tổng hợp vật liệu UiO-66@ZnO/graphene [43] để phân hủy quang hóa tetracycline và malathion trong môi trường nước với hiệu suất phân hủy quang 81% với tetracycline và 100% với malathion.

Ở Việt Nam, tình trạng ô nhiễm nguồn nước đang diễn ra rất nghiêm trọng đặc biệt là vấn đề ô nhiễm bởi các hợp chất hữu cơ như phẩm màu nhuộm và kháng sinh, vì vậy các nhà khoa học rất quan tâm hướng nghiên cứu phát triển vật liệu tiên tiến, hiệu quả cao để xử lý các chất ô nhiễm. Hướng nghiên cứu vật liệu MOFs và ứng dụng trong xúc tác quang hóa xử lý chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy trong môi trường nước là một hướng đi mới và có triển vọng lớn, chắc chắn sẽ góp phần vào việc giúp cho các nhóm nghiên cứu ở Việt Nam bắt kịp với tình hình nghiên cứu của cộng đồng khoa học kỹ thuật ở các nước tiên tiến trên thế giới. Ngoài ra, kết quả từ hướng nghiên cứu này có khả năng công bố được trên các tạp chí chuyên ngành quốc tế được ISI xếp hạng. Việc liệt kê đầy đủ các nhà nghiên cứu về lĩnh vực này là rất khó khăn, song chúng tôi có thể liệt kê ra một số dưới đây.

- Cam Loc Luu và cộng sự [87] đã tổng hợp UiO-66- NH_2 bằng phương pháp nhiệt dung môi. UiO-66- NH_2 có cấu trúc tinh thể hình quả bóng và diện tích bề mặt $876 \text{ m}^2/\text{g}$, bán kính lỗ $9,5 \text{ \AA}$ và độ ổn định nhiệt cao. So với UiO-66, khả năng lưu trữ CO_2 và CH_4 ở áp suất 1 bar và 30°C tăng gấp 2 lần từ $28,43 \text{ cm}^3/\text{g}$ lên $52 \text{ cm}^3/\text{g}$ đối với CO_2 và từ $6,68 \text{ cm}^3/\text{g}$ đến $11,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ đối với CH_4 .

- The Ky Vo và cộng sự đã tổng hợp vật liệu UiO-66 (Zr) bằng kỹ thuật chiếu xạ vi sóng trong thời gian 10 phút, nhiệt độ 120°C . Vật liệu này được sử

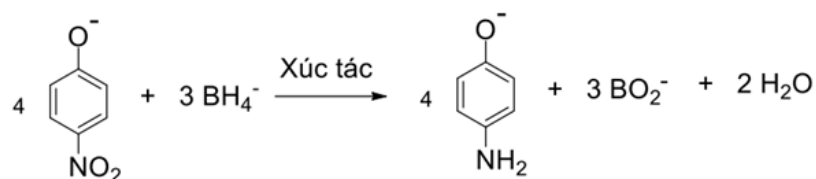
dụng để hấp phụ toluene ở thể khí ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau với dung lượng hấp phụ cực đại 130 mg/g ở 25 °C [141].

- Dai Xuan Trinh và cộng sự đã công bố màng PA/UiO-66/PES để loại muối, trong đó hạt nano UiO-66 được gắn lên trên màng PES (polyethylene sulfone) trước khi được phủ lớp polyamide (PA) lên bề mặt. Để so sánh khả năng khử muối của vật liệu này, các tác giả đã tổng hợp màng đối chứng với sự thay đổi hạt nano UiO-66 bằng ZrO_2 . Các màng chứa UiO-66 được phát hiện có hiệu quả tốt hơn các màng đối chứng, có thể nhờ vào tính ưa nước của các hạt nano UiO-66 và sự hiện diện của các hạt nano trong cấu trúc của chúng [137].

Cho đến nay, vật liệu UiO-66 biến tính bề mặt vẫn ít được nghiên cứu và ứng dụng trong xúc tác để xử lý các hợp chất hữu cơ độc hại. Trong luận án này, vật liệu UiO-66 biến tính bằng Ni (UiO-66/Ni) và sự kết hợp hỗn hợp Cu_2O , Fe_3O_4 với UiO-66 thành $Cu_2O/Fe_3O_4/UiO-66$ composite sẽ được nghiên cứu ứng dụng trong xúc tác để xử lý các hợp chất hữu cơ như 4-NP, MB và RB19 trong dung dịch nước theo cơ chế xúc tác dị thể và xúc tác Fenton.

Vật liệu composit $Cu_2O/Fe_3O_4/UiO-66$ ứng dụng xúc tác Fenton để xử lý phẩm màu nhuộm Reactive Blue 19 (RB19) trong môi trường nước. Nhờ có hiệu ứng cộng hưởng của từng thành phần, vật liệu composite được hình thành từ sự kết hợp này sẽ sở hữu hoạt tính xúc tác ưu việt hơn so với từng thành phần riêng lẻ. Trong đó, UiO-66 làm giá thể cố định các hạt quang xúc tác, nó còn có khả năng hấp phụ cao giúp tăng khả năng loại bỏ các hợp chất hữu cơ ô nhiễm. Sự có mặt của Fe_3O_4 trong composit, là tác nhân xúc tác chính, mặt khác làm tăng khả năng thu hồi vật liệu nhờ có từ tính, từ đó có thể tái sử dụng vật liệu nhiều lần giúp giảm chi phí xử lý, nâng cao khả năng ứng dụng trong thực tế.

Vật liệu UiO-66/Ni sẽ được nghiên cứu xử lý 4-Nitrophenol (4-NP) theo cơ chế khử xúc tác dưới sự có mặt của NaBH₄. Các vị trí Ni hoạt động nằm trên bề mặt lỗ rỗng của khung UiO-66, điều này sẽ tăng cường sự khuếch tán tự do của các phân tử chất phản ứng, giúp quá trình xúc tác diễn ra nhanh hơn. Sự khử 4-NP thành 4-Aminophenol (4-AP) có thể dễ dàng quan sát qua sự thay đổi màu của dung dịch từ vàng sang không màu ở nhiệt độ thường. Phản ứng có thể chia thành hai phần: tạo hydro mới sinh từ BH₄⁻ qua quá trình dịch chuyển electron; cộng proton vào 4-NP trong quá trình loại bỏ oxy.



1.2.3.2. Ứng dụng vật liệu UiO-66 và composite của nó trong phân tích điện hóa

Bên cạnh lĩnh vực ứng dụng xúc tác, vật liệu trên cơ sở UiO-66 cũng được sử dụng biến tính điện cực, làm tăng độ nhạy, độ chọn lọc và giảm giới hạn phát hiện đối với một số tác nhân ô nhiễm.

- Deng và cộng sự [32] đã công bố vật liệu UiO-66/carbon trung tính được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng để xác định đồng thời các đồng phân dihydroxybenzen của hydroquinone, catechol và resorcinol trong dung dịch. Ở điều kiện tối ưu hóa, cảm biến điện hóa có khoảng tuyến tính rộng (với nồng độ 0,5–100 μM, 0,4–100 μM và 30–400 μM) và giới hạn phát hiện 0,056 μM, 0,072 μM và 3,51 μM (S/N = 3) đối với hydroquinone, catechol và resorcinol. Ngoài ra, cảm biến có độ nhạy cao, ổn định điện hóa, tái tạo tốt và có đặc tính chống nhiễu. Cảm biến này cũng được sử dụng để xác định dihydroxybenzen trong các mẫu nước thực với kết quả khả quan.

Zhang và cộng sự [166] cũng tiến hành phát triển vật liệu nanohybrid UiO-66-NO₂@XC-72 từ UiO-66-NO₂ bằng phương pháp thủy nhiệt, sau đó trộn với XC-72 carbon (XC-72). Điện cực carbon thủy tinh (GCE) biến tính với UiO-66-NO₂@XC-72 đã được áp dụng để xác định đồng thời acid ascorbic (AA), dopamine và acid uric. Khoảng tuyến tính của phương pháp là 0,2–3,5 mM đối với AA, 0,03–2,0 mM đối với dopamine và 0,75–22 mM đối với acid uric, với giới hạn phát hiện tương ứng là 0,12 mM, 0,005 mM và 0,03 mM. Cảm biến cũng được ứng dụng thành công để xác định dopamine trong dung dịch tiêm hydrochloride và acid uric trong mẫu nước tiểu.

Những nghiên cứu về vật liệu UiO-66 biến tính điện cực để ứng dụng phân tích các hợp chất hữu cơ bằng phương pháp điện hóa vẫn chưa nhiều và để xác định đồng thời hai hợp chất trong dược phẩm lại càng ít hơn. Trong luận án này, vật liệu UiO-66 biến tính điện cực than thủy tinh sẽ được sử dụng để phân tích đồng thời hai chất Ascorbic acid và Acetaminophen trong dược phẩm bằng phương pháp volt-ampere xung vi phân.

TIỂU KẾT

Vật liệu UiO-66 là một trong những vật liệu khung hữu cơ kim có cấu trúc không gian 3D được hình thành từ các cụm oxit zircon (Zr₆O₄(OH)₄) kết nối với sáu liên kết benzen-1,4-dicarboxylate. Vật liệu UiO-66 có ưu điểm là cấu trúc xốp, diện tích bề mặt lớn, ổn định trong nhiều môi trường khác nhau, có thể biến tính vật liệu ở các vị trí khuyết tật, 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. Bên cạnh đó, UiO-66 còn có ưu điểm về độ bền nhiệt và cơ học cao, đã và đang được ứng dụng biến tính điện cực trong phân tích điện hóa. Do đó, các vật liệu composite mới được phát triển trên nền UiO-66 có khả năng xúc tác tốt để phân hủy các hợp chất hữu cơ độc hại và cảm biến điện hóa để xác định các thành phần chất hữu cơ là nhiệm vụ nghiên cứu của luận án.

CHƯƠNG 2. NỘI DUNG, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM

2.1. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

Trên cơ sở các kết luận phân tổng quan và để đạt được mục đích của nghiên cứu luận án, các nội dung nghiên cứu chủ yếu bao gồm:

- 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 nước 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.

2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

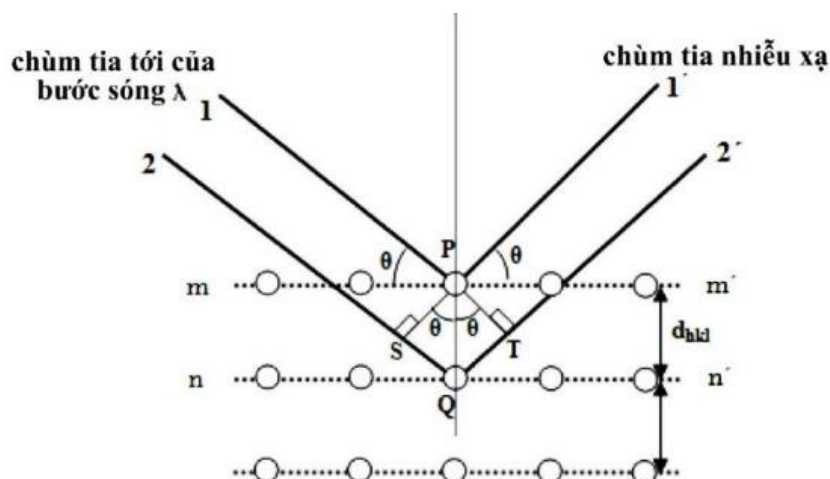
2.2.1. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu

2.2.1.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction, XRD) là một trong những kỹ thuật được sử dụng phổ biến để xác định đặc tính của vật liệu tinh thể. Kỹ thuật này cung cấp thông tin về cấu trúc, pha tinh thể và các thông số cấu trúc khác như kích thước hạt, độ kết tinh và khuyết tật tinh thể.

Khi chiếu chùm tia tới X vào bề mặt tinh thể, mạng lưới tinh thể đóng vai trò là một cách tử nhiễu xạ đặc biệt và được xem như gương phẳng. Chùm tia X đi qua khe phân kỳ và chiếu vào bề mặt mẫu và bị phản ngược trở lại bởi mạng tinh thể tuần hoàn gây ra sự giao thoa, nhiễu xạ tia X. Cường độ đỉnh nhiễu xạ được xác định bởi sự phân bố của các nguyên tử trong mạng tinh thể,

nên các hình ảnh nhiễu xạ tia X thu được là ảnh của sự sắp xếp tuần hoàn các nguyên tử trong một vật liệu nhất định.



Hình 2.1 Các tia X nhiễu xạ trên bề mặt tinh thể [37].

Hiệu quang trình của hai tia phản xạ bất kì trên hai mặt phẳng cách nhau một khoảng d_{hkl} , được tính theo phương trình Bragg [100] như sau:

$$\Delta S = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (2.1)$$

Theo điều kiện giao thoa ánh sáng để các sóng trên hai mặt phẳng cùng pha thì hiệu quang trình phải bằng một số nguyên lần bước sóng.

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

Trong đó: n là bậc nhiễu xạ ($n = 1, 2, 3, \text{v.v.}$); θ là góc giữa chùm tia X với mặt phẳng phản xạ; d là khoảng cách giữa hai mặt phẳng mạng song song; λ là bước sóng tia X và h, k, l là chỉ số Miller được sử dụng để xác định các mặt mạng.

Trong phần thực nghiệm của luận án này, phổ nhiễu xạ tia X (XRD) được đo bằng nhiễu xạ kế XRD Equinox 5000 (Thermo Scientific, Pháp) với một nguồn bức xạ Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), công suất 40 kV, 40 mA, góc quét 2θ từ 2 đến 80 độ tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.1.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét, phổ tán xạ năng lượng tia X và bản đồ nguyên tố EDS

Phương pháp hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscopy, SEM) được sử dụng nhiều trong nghiên cứu bề mặt của vật liệu với các thông tin về hình thái của bề mặt và kích thước hạt.

Phương pháp quang phổ tán xạ năng lượng tia X (Energy Dispersive Spectroscopy-EDS) là phương pháp được sử dụng để phân tích bán định lượng các thành phần nguyên tố của vật liệu bằng cách phân tích cường độ tia X sinh ra với năng lượng tia X của nguyên tố khi mẫu rắn được chiếu chùm điện tử từ thiết bị SEM. Số liệu thu được từ phép phân tích này được sử dụng để định danh và tính thành phần nguyên tố. Nhìn chung, khi mẫu rắn được chiếu xạ bằng chùm tia điện tử, các điện tử sẽ bị bắn ra từ các nguyên tử trên bề mặt của vật liệu đó. Vị trí trống của điện tử này sẽ được lấp đầy bởi các điện tử từ tương ứng với mức năng lượng cao hơn [77] và phát ra bước sóng tia X đặc trưng với hàm lượng của nguyên tố đó. Từ đó, đầu dò của EDS sẽ ghi nhận và đo số tia X phát ra so với năng lượng của chúng. Năng lượng của tia X là đặc trưng cho nguyên tố phát ra tia X. Phổ của năng lượng với số đếm tương đối của tia X gọi là EDS cho phép định tính và định lượng các nguyên tố trong mẫu [4].

Cường độ tia X đặc trưng được đo liên quan đến hàm lượng của các nguyên tố trên bề mặt vật liệu. Sự biến đổi cường độ tia X cho thấy thành phần nguyên tố tương đối trên bề mặt. Bản đồ nguyên tố được ghi lại sử dụng hình ảnh, độ sáng tối của mỗi nguyên tố. Độ phân giải bề mặt có thể lên đến 1 mm. Bản đồ nguyên tố cho phép phát hiện đồng thời các nguyên tố tại cùng một thời điểm. Kết quả của bản đồ EDS bao gồm hình ảnh của từng nguyên tố định tính cùng với phổ định lượng [97].

Trong luận án này, hình thái, bản đồ điện tử nguyên tố được đo trên máy SEM Hitachi S-4800 (Nhật Bản) tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.1.3. Hiển vi điện tử truyền qua

Kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Scanning Microscopy, TEM) là một thiết bị nghiên cứu vi cấu trúc của vật liệu rắn bằng cách sử dụng chùm điện tử có năng lượng cao chiếu xuyên qua mẫu vật rắn mỏng và sử dụng các thấu kính từ để tạo ảnh với độ phóng đại lớn hơn tới hàng triệu lần. Hình ảnh có thể được tạo ra trên màn huỳnh quang, phim quang học hoặc ghi nhận bằng các máy ảnh kỹ thuật số. Độ sáng tối trên màn ảnh phụ thuộc vào lượng điện tử phát ra tới bộ thu và phụ thuộc vào hình dạng mẫu nghiên cứu [97].

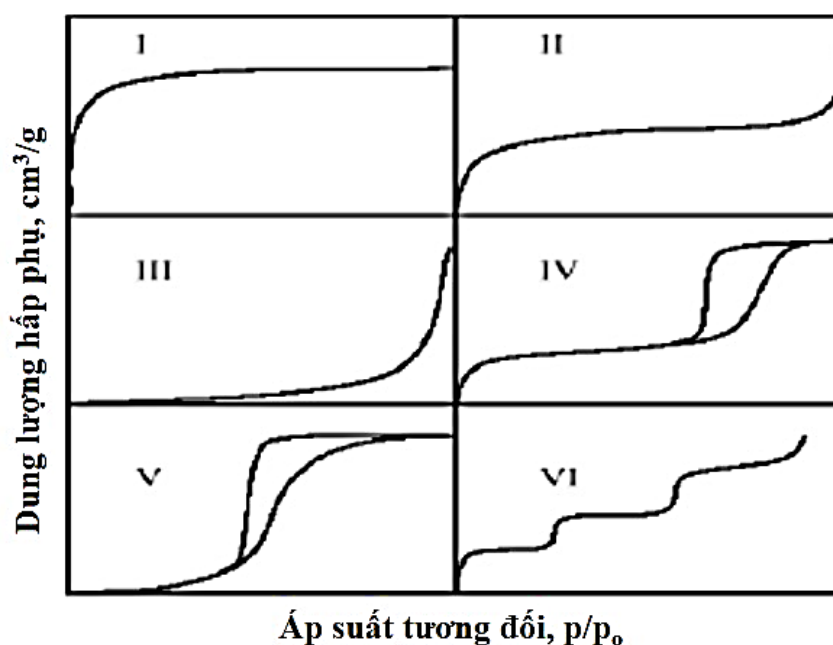
Trong luận án này, hình thái của vật liệu được quan sát trên máy JEOL JEM-2100F (Nhật Bản), tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.1.4. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitrogen

Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ (Nitrogen Adsorption and Desorption Isotherms, BET) được sử dụng để xác định cấu trúc xốp, diện tích bề mặt riêng của vật liệu, thể tích mao quản và sự phân bố mao quản theo đường kính của vật liệu.

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ của chất rắn được phân loại theo hình dạng của chúng thành sáu loại (Hình 2.2) [98].

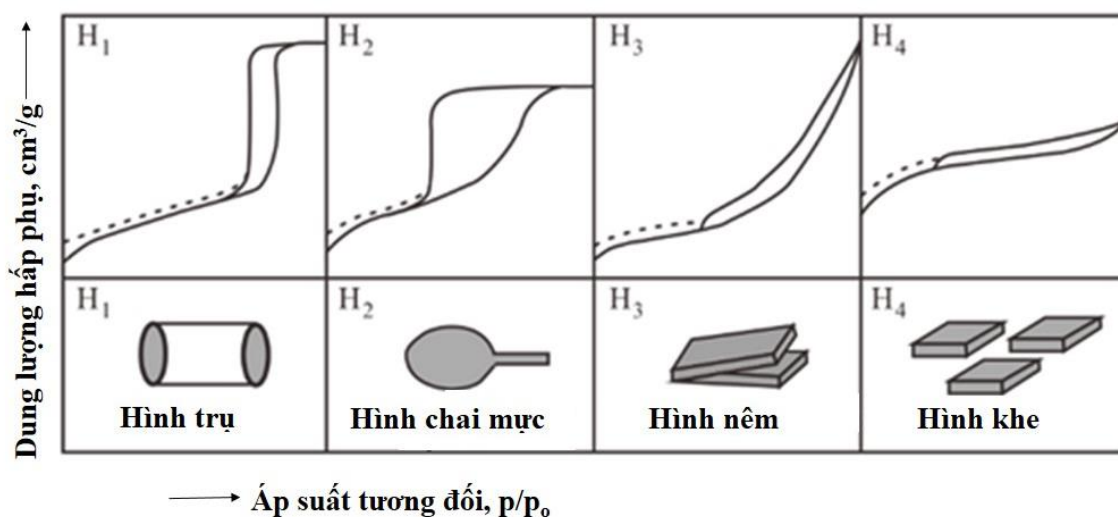
Đường đẳng nhiệt loại I là đường đẳng nhiệt điển hình cho chất rắn vi mô, trong đó quá trình lấp đầy các lỗ vi mao quản xảy ra nhanh chóng; quá trình hấp phụ kết thúc ở p/p_0 khoảng 0,5. Loại II cho thấy sự xuất hiện của quá trình hấp phụ đơn lớp và đa lớp ở áp suất tương đối p/p_0 cao hơn. Nhìn chung, các đường đẳng nhiệt loại I và II đặc trưng cho vật liệu carbon có chứa cấu trúc vi mao quản và mao quản trung bình.



Hình 2.2 Các dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ theo IUPAC: loại I đến VI [98]

Đường đẳng nhiệt loại III và V đặc trưng cho sự tương tác yếu giữa pha rắn và khí; lượng khí bị hấp phụ rất nhỏ ở p/p_0 thấp, nhưng khi một phân tử bị hấp phụ thì lực giữa các phân tử khí sẽ thúc đẩy quá trình hấp phụ tiếp tục. Loại IV là đường đẳng nhiệt điển hình cho vật liệu mao quản trung bình và đặc trưng cho độ trễ rõ rệt giữa các nhánh hấp phụ và giải hấp phụ. Loại VI cho thấy đường đẳng nhiệt theo từng bước, biểu thị sự hấp phụ từng lớp trên một bề mặt có độ đồng đều cao.

Bên cạnh đó, IUPAC đã phân loại vòng lặp trễ thành bốn loại, mỗi loại đặc trưng cho một hình dạng lỗ khác nhau [155] (Hình 2.3). Vòng trễ loại H1 đặc trưng cho các lỗ rỗng hình trụ với cả hai đầu đều mở và sự ngưng tụ xảy ra ở giữa áp suất tương đối; loại H2 có các lỗ rỗng hình chai mực với khả năng kết nối kém và cấu trúc lỗ rỗng không đồng đều; loại H3 được cho là có các lỗ rỗng hình nệm hình thành từ sự xếp chồng lỏng lẻo của các hạt dễ bong tróc; vòng trễ loại H4 là kết quả của các lỗ hình khe do cấu trúc lỗ song song bên trong.



Hình 2.3 Các loại vòng trễ theo hình dạng hình học của mao quản [155]

Xác định bề mặt riêng theo phương pháp Brunauer - Emmett - Teller (BET)

Diện tích bề mặt riêng (m²/g) được tính theo phương trình (2.3):

$$S_{\text{BET}} = V_{\text{m}} N \omega_0 \quad (2.3)$$

Trong trường hợp chất hấp phụ là N₂ ở 77 K: $\omega_0 = 0,162 \text{ nm}^2$, $N = 6,023 \cdot 10^{23}$, thì S_{BET} được tính theo phương trình (2.4):

$$S_{\text{BET}} = 4,35 \cdot V_{\text{m}} \quad (2.4)$$

Trong đó, V_{m} là thể tích hấp phụ cực đại của một lớp (cm³/g) ở áp suất cân bằng P và được tính dựa theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt BET bằng phương pháp đồ thị.

Trong luận án này, phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitrogen được thực hiện trên máy MicroActive for TriStar II Plus Version 2.03 (Mỹ) tại Viện Hóa học Việt Nam. Mẫu thử được khử khí bằng cách nung ở 120 °C trong chân không.

2.2.1.5. Phổ quang điện tử tia X

Phương pháp quang điện tử (XPS) là kỹ thuật được ứng dụng để phân tích thành phần nguyên tố, trạng thái hóa học, trạng thái điện tử của các nguyên tố trên bề mặt của vật liệu bằng cách ghi lại năng lượng liên kết của các điện tử phóng ra từ một bề mặt mẫu, sau khi chiếu xạ bề mặt mẫu bằng một tia X.

Nguyên lý hoạt động của XPS dựa trên lý thuyết về hiệu ứng quang điện tạo ra khi sử dụng các photon có năng lượng chiếu vào bề mặt vật liệu và điện tử bật ra từ lớp điện tử bên trong thường gọi là điện tử lớp lõi (khác với điện tử hóa trị ở lớp ngoài cùng) với động năng E_{kin} được mô tả qua phương trình (2.5):

$$E_k = h\nu - E_b - W_f \quad (2.5)$$

$$\text{Hiệu ứng quang điện: } E_b = h\nu - E_k \quad (2.6)$$

Trong đó, E_b là năng lượng liên kết của mỗi điện tử; E_k là động năng của các phân tử phát xạ; W_f là công thoát điện tử; E_b là năng lượng liên kết của điện tử (binding energy); ν là tần số photon; h là hằng số Plank [97].

Mỗi nguyên tố sẽ các đỉnh đặc trưng trong phổ quang điện tử tại các động năng được xác định bởi năng lượng photon và các E_b tương ứng. Đo được động năng điện tử quang và biết năng lượng photon tới thì xác định được E_b của điện tử. Năng lượng liên kết là đại lượng đặc trưng cho nguyên tử, từ đó có thể xác định được một số thông tin quan trọng về mẫu nghiên cứu như các nguyên tố có mặt trong mẫu, trạng thái hóa học (mức độ oxy hóa, độ chuyển dịch electron) [1], [14].

Trong luận án này, phổ XPS được đo trên máy Shimadzu Kratos AXIS ULTRA DLD spectrometer (Nhật Bản), sử dụng nguồn phát tia X với bia Al, ống phát làm việc ở 15 kV, 10 mA. Các dải năng lượng liên kết (binding energies) được hiệu chỉnh bằng cách chuẩn nội với đỉnh C 1s (ở 284,6 eV). Các đỉnh được phân giải trên phần mềm Casa XPS.40.

2.2.1.6. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

Phương pháp đo phổ hồng ngoại (FT-IR) dựa trên khả năng hấp thụ chọn lọc bức xạ hồng ngoại của các hợp chất hóa học. Trong một số hợp chất xảy ra các dao động thay đổi góc liên kết còn gọi là dao động biến dạng và các dao động thay đổi độ dài liên kết nhưng không thay đổi góc liên kết còn gọi là dao động hóa trị.

Khi phân tử được chiếu xạ, năng lượng bức xạ điện từ được hấp thụ nếu tần số của bức xạ phù hợp với tần số dao động. Những dao động có sự thay đổi moment lưỡng cực thì bị kích thích bởi bức xạ hồng ngoại. Sau khi hấp thụ các bức xạ hồng ngoại, các phân tử của hợp chất hóa học dao động với nhiều vận tốc dao động và xuất hiện dải phổ hấp thụ gọi là phổ hấp thụ bức xạ hồng ngoại. Các đám phổ khác nhau có mặt trong phổ hồng ngoại tương ứng với các nhóm chức đặc trưng và các liên kết có trong phân tử hợp chất hóa học. Phổ FT-IR thường được sử dụng để xác định các loại dao động đặc trưng của các liên kết hay các nhóm chức có trong phân tử.

Cường độ hấp thụ hồng ngoại được xác định từ định luật Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon cd} \quad (2.7)$$

Trong đó, I và I_0 lần lượt là cường độ của chùm ánh sáng tới và chùm ánh sáng truyền qua; ε là hệ số hấp thụ phân tử; c và d là nồng độ của mẫu và bề rộng của cuvet.

Trong phổ IR, người ta thường biểu diễn độ truyền qua (T) theo số sóng (%).100

$$T\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad (2.8)$$

Phổ hồng ngoại là đường cong biểu diễn sự phụ thuộc cường độ hấp thụ bức xạ hồng ngoại của một chất vào số sóng hoặc bước sóng. Trên phổ hồng ngoại, trục ngang biểu diễn bước sóng (tính theo μm) hoặc số sóng (tính theo cm^{-1}), trục thẳng đứng biểu diễn cường độ hấp thụ (độ truyền qua $T(\%)$) [126].

Trong luận án này, phổ FT-IR được đo trên thiết bị Nicolet 670, Thermo Scientific (Hoa Kỳ), dải đo từ 500 đến 4000 cm^{-1} tại Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng.

2.2.1.7. Phương pháp phân tích nhiệt

Phân tích nhiệt là phương pháp nghiên cứu tính chất của mẫu đo khi tác động nhiệt lên mẫu theo một chương trình gia nhiệt với một tốc độ nào đó trong môi trường nhất định.

Phương pháp DTA (differential thermal analysis) cho phép nghiên cứu các quá trình xảy ra đối với vật liệu mà những quá trình đó kèm theo hiệu ứng thu hoặc tỏa nhiệt khi tăng nhiệt độ tuyến tính. Trong DTA, người ta thường sử dụng kỹ thuật so sánh các phép đo được thực hiện đồng thời trên mẫu khảo sát và mẫu so sánh. Các thông số chính thu được từ giản đồ DTA gồm nhiệt độ bắt đầu và kết thúc hiệu ứng, nhiệt độ ứng với cực trị của hiệu ứng nhiệt (đỉnh peak).

Phương pháp TGA (thermogravimetric analysis) khảo sát sự thay đổi khối lượng của mẫu khi thực hiện chương trình nhiệt độ. Để dễ nhận biết một số đặc trưng của giản đồ TGA, người ta thường ghi giản đồ dưới dạng vi sai (DTG-differential thermal gravimetry), biểu diễn tốc độ giảm khối lượng mẫu theo thời gian [3].

Trong phần thực nghiệm, các phép đo TGA-DTA được đo trên máy Shimadzu Thermogravimetric Analyzer 50, Nhật Bản, tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.1.8. Phương pháp quang phổ tử ngoại - khả kiến

Phương pháp quang phổ tử ngoại – khả kiến (UV-Vis) là phương pháp phân tích định lượng dựa vào hiệu ứng hấp thụ xảy ra khi phân tử vật chất tương tác với bức xạ điện từ. Vùng bức xạ được khảo sát nằm trong vùng tử ngoại gần hay khả kiến tương ứng với bước sóng khoảng từ 200 đến 800 nm.

Khi chiếu một chùm sáng có bước sóng phù hợp đi qua một dung dịch chất màu, các phân tử hấp thụ một phần năng lượng của chùm tia sáng, một phần ánh sáng truyền qua dung dịch; do đó cường độ ánh sáng tới đầu dò sẽ bị giảm đi. Xác định cường độ của chùm tia sáng truyền qua đó ta có thể xác định nồng độ của dung dịch. Sự hấp thụ ánh sáng của dung dịch tuân theo định luật Lambert – Beer (2.9).

$$I = I_0 e^{-\varepsilon cd} \quad (2.9)$$

Trong đó, I và I_0 lần lượt là cường độ của chùm ánh sáng tới và chùm ánh sáng truyền qua; ε là hệ số hấp thụ phân tử; c và d là nồng độ của mẫu và bề rộng của cuvet.

Một số dạng liên kết của kim loại chuyển tiếp trong một số oxit có thể được đặc trưng bằng các giải hấp thụ trong phổ hấp thụ hay phổ hàm Kubelka-Munk (K-M). Phổ hấp thụ trong vùng UV hay khả kiến là do sự chuyển dịch điện tử ở obitan d của các ion kim loại chuyển tiếp đến các phối tử xung quanh. Ngoài ra, sự hấp thụ ánh sáng còn liên quan đến năng lượng vùng cấm; do đó, phổ UV-Vis-DR có thể dùng để tính năng lượng vùng cấm. Trên phổ này, điểm uốn giữa phần truyền qua (transmittance) và hấp thụ cao được xác định. Bước sóng tương ứng với điểm uốn này gọi là gờ hấp thụ (absorption edge). Năng lượng vùng cấm E_g , tính theo phương trình Planck (2.10).

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.10)$$

Điểm uốn này có thể được xác định bằng chuyển số liệu hấp thụ qua hàm K-M.

$$\alpha h\nu = C (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.11)$$

Trong đó, h là hằng số Planck; C là hằng số; E_g là năng lượng vùng cấm và ν là tần số kích thích. Vẽ đồ thị $(\alpha h\nu)^{1/2}$ theo $h\nu$. Đường thẳng tuyến tính đi qua điểm uốn của đường cong này cắt trục hoành tại điểm có giá trị bằng năng lượng vùng cấm [2].

Trong luận án này, phổ hấp thụ UV-VIS mẫu rắn được ghi nhận trên máy quang phổ UV-Vis Cary 60, Agilent Technologies, USA tại Trung tâm Hóa Tiên tiến, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng.

2.2.1.9. Phương pháp từ kế mẫu rung

Thiết bị từ kế mẫu rung (Vibrating sample magnetometer – VSM) được dùng để đo tính chất từ của vật liệu trong từ trường tĩnh, hoạt động trên nguyên tắc thu tín hiệu cảm ứng điện từ khi rung mẫu đo trong từ trường. Thiết bị bao gồm bộ phận loa được sử dụng để điều khiển ống hút và mẫu phân tích. Ống hút được đỡ bằng một cốc giấy hình nón. Một nam châm vĩnh cửu nhỏ cũng được gắn vào ống hút để cung cấp tín hiệu tham chiếu.

Mẫu được loa cho rung theo phương vuông góc với từ trường. Một cặp cuộn dây được định hướng với các trục song song với hướng dao động (Z) và được kết nối đối lập nối tiếp. Một bộ dao động được sử dụng để điều khiển loa. Một bộ khuếch đại dải hẹp và máy hiện sóng được sử dụng để phát hiện. Sau đó, các cuộn dây được cho quay quanh trục z để có đầu ra tín hiệu lớn nhất. Tiếp theo, chúng được di chuyển trong hướng x đối với tín hiệu cực tiểu, hướng z đối với tín hiệu cực đại và hướng y đối với tín hiệu cực đại. Một phần của tín hiệu mẫu tham chiếu được chia theo từng giai đoạn để cân bằng tín hiệu mẫu và tín hiệu chênh lệch được gửi qua bộ khuếch đại đã điều chỉnh đến một máy hiện sóng sử dụng như một bộ dò rộng. Cuối cùng, ảnh hưởng của sự mất ổn định của từ trường được tự động giảm thiểu bằng cách kết nối các cuộn dây mẫu đối lập nhau.

Phương pháp này đo moment từ M của mẫu cần đo trong từ trường ngoài. Đơn vị của moment từ là emu. Các tín hiệu đo được (tỷ lệ với M) sẽ được chuyển sang giá trị của đại lượng từ cần đo bằng một hệ số chuẩn của hệ đo. Để thực hiện được phép đo này, mẫu được cho rung với tần số xác định trong vùng từ trường đồng nhất của một nam châm điện. Từ trường này sẽ từ hoá mẫu và khi mẫu rung, một hiệu điện thế cảm ứng trên cuộn dây thu tín hiệu

hình thành. Tín hiệu được thu nhận, khuếch đại rồi được xử lý trên máy tính và cho biết giá trị từ độ của mẫu [48].

Trong phần thực nghiệm, mẫu phân tích có từ tính sẽ được đo tính từ trên thiết bị VSM-DMS 880, Mỹ tại Trung tâm Khoa học Vật liệu, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.2.2. Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao

Sắc ký lỏng hiệu năng cao (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) là một kỹ thuật trong hóa phân tích sử dụng để tách, định tính và định lượng từng thành phần trong hỗn hợp. Kỹ thuật này dựa trên hệ thống bơm để đẩy dung môi và dung dịch chứa chất phân tích dưới áp suất cao qua một cột sắc ký. Mỗi thành phần trong mẫu tương tác khác nhau với vật liệu hấp phụ, nên tốc độ dòng của các thành phần khác nhau là khác nhau, dẫn tới sự phân tách các thành phần khi chúng đi ra khỏi cột [52].

Luận án này sử dụng hệ máy sắc ký lỏng hiệu năng cao Thermo Quantum Access Max (Mỹ) để thực hiện phân tích mẫu thực tế tại Trung tâm Kiểm nghiệm Thuốc - Mỹ phẩm - Thực phẩm Thành phố Hồ Chí Minh, với điều kiện chạy máy như sau: Đầu dò UV với bước sóng ($\lambda = 250$ nm), pha động là ACN/dung dịch sodium 1-hexaesulfonate (1 g/L) theo tỷ lệ 55/45, tốc độ dòng: 1 mL/min trong thời gian 5 phút, thể tích tiêm: 10 μ L, nhiệt độ cột: 45 ± 1 °C, cột C18 ($250 \times 4,6$ mm, cỡ hạt 5 μ m).

2.2.3. Phương pháp Volt-ampere hòa tan

Volt-ampere hòa tan là một trong các phương pháp phân tích điện hóa phổ biến nhất, phát triển phương pháp cực phổ của Heyrosky. Phương pháp volt ampere hòa tan được chia ra thành Volt-ampere hòa tan vòng (cyclic voltammetry-CV), Volt-ampere hòa tan anode (ASV), Volt-ampere hòa tan cathode (CSV) và Volt-ampere hòa tan hấp phụ. Tùy thuộc vào đối tượng và mục tiêu nghiên cứu mà lựa chọn phương pháp phù hợp [8].

Nguyên tắc chung của phương pháp phân tích Volt-ampere hòa tan, bao gồm hai giai đoạn [144].

a. Giai đoạn làm giàu

Chất phân tích được tập trung lên bề mặt điện cực làm việc (working electrode, WE) (tùy thuộc vào phương pháp mà sự tập trung chất phân tích là khác nhau) bằng cách khuấy trộn dung dịch chất phân tích trên điện cực quay với tốc độ không đổi (vòng/phút) trong khoảng thế xác định để giúp cho sự chuyển khối (chuyển chất phân tích trong dung dịch lên bề mặt điện cực) được thuận lợi. Chất hữu cơ cần xác định được phân bố đều lên bề mặt điện cực làm việc bằng cách hấp phụ trực tiếp hoặc tạo phức với ion kim loại trên vật liệu được biến tính trên bề mặt điện cực làm việc (phương trình 2.12 và 2.13).

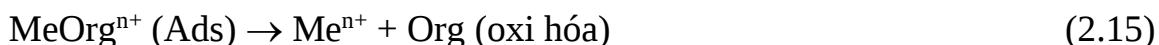


trong đó Org là chất hữu cơ và Ads là quá trình hấp phụ.



b. Giai đoạn hòa tan

Giai đoạn hòa tan là giai đoạn chất phân tích được tách ra khỏi bề mặt điện cực làm việc bằng cách quét thế về phía dương hơn (quét anode) và tín hiệu điện hóa được ghi bằng DP – ASV. Trong giai đoạn này không được khuấy dung dịch (phương trình 2.14 và 2.15).



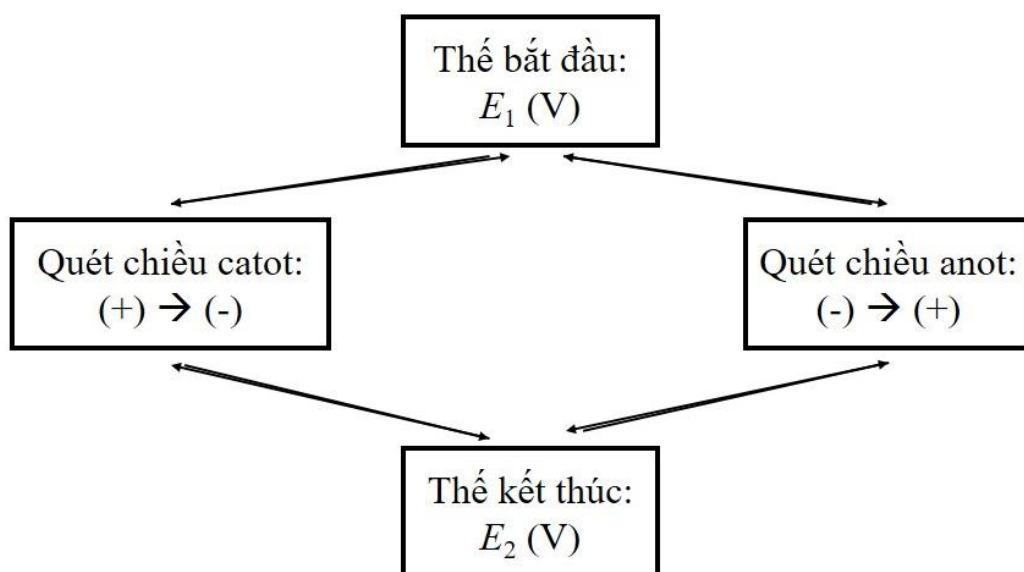
Đường Volt-ampere hòa tan thu được có dạng đỉnh. Thế đỉnh (E_p) và dòng đỉnh (I_p) phụ thuộc vào thành phần nền (pH, chất tạo phức, chất điện ly nền, v.v.), thời gian điện phân làm giàu, điều kiện động học (sự khuấy trộn), tốc độ quét thế và điện cực làm việc. Trong điều kiện xác định, E_p đặc trưng cho bản chất điện hóa của chất phân tích và do đó, E_p cho phép phân tích định tính. I_p tỉ lệ thuận với nồng độ chất phân tích trong dung dịch; do đó, I_p cho phép phân tích định lượng.

Trong luận án này, chúng tôi sử dụng phương pháp CV để khảo sát đặc tính điện hóa của các loại điện cực khác nhau cùng với phương pháp DPV dùng để xác định lượng chất phân tích.

Thí nghiệm của phương pháp CV được tiến hành như sau:

- Chuẩn bị dung dịch nghiên cứu bao gồm dung dịch đệm Britton-Robinson (B-RBS) 0,1 M, pH 3, chất phân tích và nước cất hai lần.

- Quét Volt-ampere vòng: Hình 2.4 mô tả quá trình quét vòng và qua đó xác định tín hiệu hòa tan gồm thế đỉnh hòa tan (E_p , V) và cường độ dòng đỉnh hòa tan (I_p , μA).



Hình 2.4 Sơ đồ tiến trình thí nghiệm theo phương pháp CV

Quy trình thí nghiệm của phương pháp DPV được tiến hành như sau:

- Chuẩn bị dung dịch nghiên cứu bao gồm dung dịch đệm Britton-Robinson (B-RBS) 0,1 M, pH 3, chất phân tích và nước cất hai lần.

- Giai đoạn làm giàu: Giai đoạn áp thế (E_{acc} , V) với khoảng thời gian làm giàu (t_{acc} , s), quay điện cực với tốc độ quay (ω , vòng/phút).

- Giai đoạn hòa tan: Dừng quay điện cực 10 s, và quét thế (E , V) theo chiều $(-) \rightarrow (+)$ với tốc độ quét thế (v , mV/s). Sử dụng kỹ thuật DP để đo tín hiệu hòa tan gồm E_p và I_p .

Chuẩn bị điện cực: Hệ đo gồm ba điện cực gồm điện cực làm việc GCE với đường kính $2,8 \pm 0,1$ mm; điện cực so sánh Ag/AgCl/KCl 3 M và điện cực đối Pt. Quá trình biến tính GCE bằng kỹ thuật nhỏ giọt (drop-casting) như sau:

- Vật liệu sau khi tổng hợp được phân tán vào dung môi thích hợp nhờ sự trợ giúp của siêu âm với một nồng độ vật liệu xác định, thường là 1,0 mg/mL. Các dung môi có thể là nước cất hai lần hoặc dung môi hữu cơ.

- Nhỏ một thể tích xác định lên bề mặt GCE đã được làm sạch và để yên ở nhiệt độ phòng hoặc sấy ở 60 °C. Sau khi dung môi đã bay hơi hoàn toàn, điện cực đã sẵn sàng để đo.

Quy trình xử lý mẫu thực tế:

Mẫu phân tích được chuẩn bị từ chất rắn đã được nghiền mịn từ 5 viên bất kỳ trong một vỉ thuốc (đã được cân và tính khối trung bình m_0 , g). Dung dịch chất phân tích được chuẩn bị bằng cách cân một khối lượng xác định mẫu phân tích (m_1 , g) và hòa tan trong nước cất hai lần dưới sóng siêu âm trong 60 phút. Sau đó tiến hành lọc và định mức đến V_1 , mL (dung dịch mẫu) [139].

Các phép đo được thực hiện tại phòng thí nghiệm Khoa Hóa - Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, trên máy phân tích điện hóa CPA-HH5 Computerizer Polarographic Analyser (Viện Hóa học, Viện Hàn lâm và Khoa học Công nghệ Việt Nam sản xuất).

2.3. THỰC NGHIỆM

2.3.1. Hóa chất

Bảng 2.1 Các hóa chất được sử dụng chính trong luận án

Tên hóa chất	Công thức	Xuất xứ
Zirconi (IV) chloride	$ZrCl_4$, 98%	Sigma-Aldrich, Mỹ
1,4-benzendicarboxylic acid, H ₂ BDC	$C_6H_4(CO_2H)_2$, 99%	Sigma-Aldrich, Mỹ

Methylene blue	$C_{16}H_{18}ClN_3S$, 82%	Sigma-Aldrich, Mỹ
Reactive blue 19	$C_{22}H_{16}O_{11}N_2S_3Na_2$, 50%	Sigma-Aldrich, Mỹ
Nickel (II) chloride hexahydrate	$NiCl_2.6H_2O$, 97%	Merck, Đức
N, N'-dimethylformamide, DMF	C_3H_7NO , 99%	Merck, Đức
Methanol	CH_3OH , 99%	Merck, Đức
ethanol	C_2H_5OH , 96%	Merck, Đức
4-Nitrophenol	$C_6H_5NO_3$, 99%	Merck, Đức
Ascorbic acid	$C_8H_6O_6$, 99%	Sigma-Aldrich, Mỹ
Acetaminophen	$C_8H_9NO_2$, 99%	Merck, Đức
Acetonitril, ACN	CH_3CN , 99%	Merck, Đức
Hydrochloric acid	HCl, 35%	Merck, Đức
Sodium hydroxide	NaOH, 97%	Merck, Đức
Potassium hydroxide	KOH, 85%	Merck, Đức
Sodium chloride	NaCl, 99%	Merck, Đức
Acetic acid	CH_3COOH , 96%	Merck, Đức
Phosphoric acid	H_3PO_4 , 85%	Daejung, Hàn Quốc
Boric acid	H_3BO_3 , 99,5%	Daejung, Hàn Quốc
Sodium borohydride	$NaBH_4$, 98%	Sigma-Aldrich, Mỹ
Hydroperoxide	H_2O_2 , 30%	Merck, Đức
Copper(II) sulfate pentahydrate	$CuSO_4.5H_2O$, 98.0%	Merck, Đức
Iron(II) sulfate heptahydrate	$FeSO_4.7H_2O$, 99%	Merck, Đức
Iron(III) chloride hexahydrate	$FeCl_3.6H_2O$, 98%	Merck, Đức

2.3.2. Thiết bị và dụng cụ

Các thiết bị và dụng cụ được sử dụng ngoài các thiết bị đã được mô tả ở mục 2.2 gồm:

- Cân phân tích Precisa, Thụy Sĩ;
- Máy đo pH của hãng EcoSense, USA;
- Máy khuấy từ gia nhiệt Scilogex MS-H-S, USA;
- Máy ly tâm Hettich, Đức;
- Máy siêu âm Power Sonic 420, Hàn Quốc;
- Tủ sấy Memmert, Đức;
- Thiết bị đồng hóa mẫu bằng siêu âm Qsonica, Mỹ;
- Máy cất nước hai lần Aquatron, Anh.

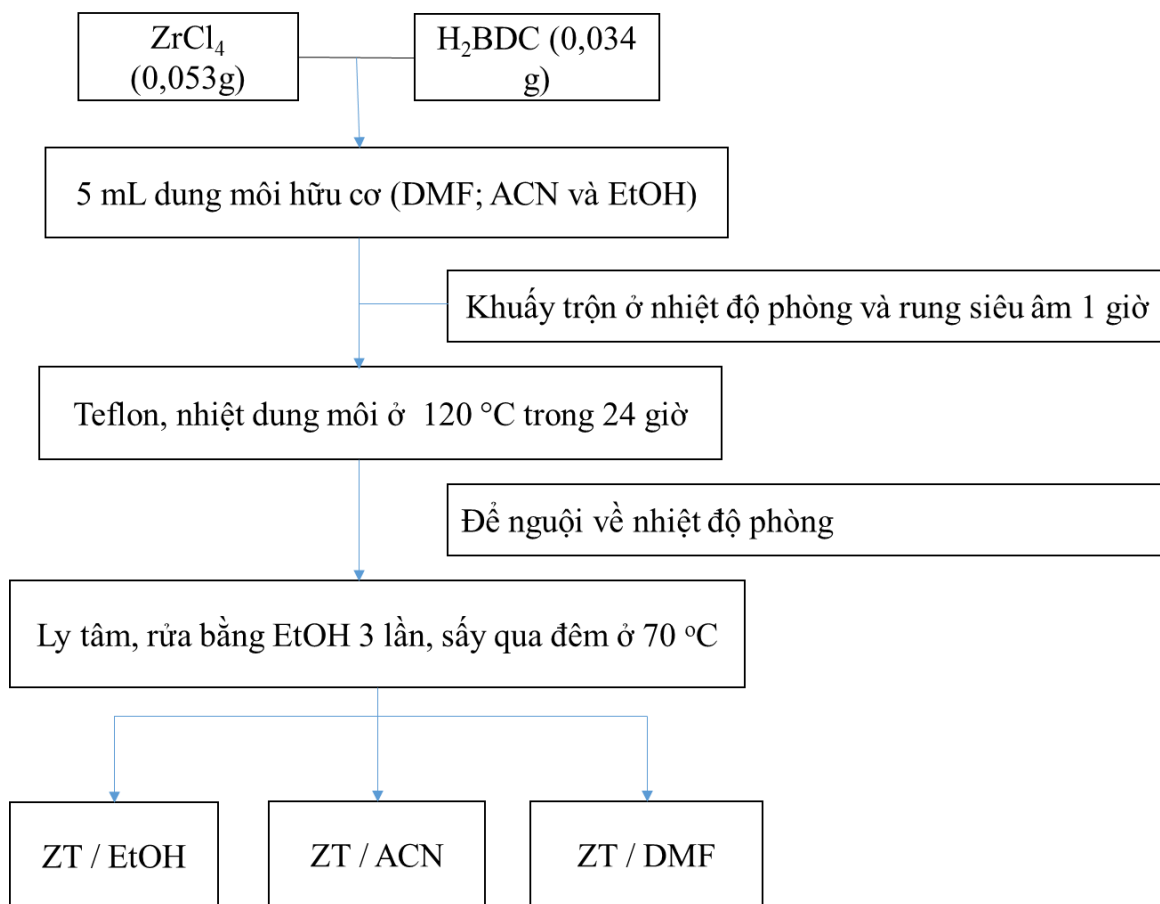
Các dụng cụ chính được sử dụng trong phần thực nghiệm là cốc thủy tinh, ống đông, bình tam giác, ống ly tâm, bình Teflon chịu nhiệt, v.v.

2.3.3. Tổng hợp vật liệu

2.3.3.1. Tổng hợp UiO-66

UiO-66 được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi [168]: cân 0,053 g $ZrCl_4$ (0,2274 mmol) và 0,034 g H_2BDC (0,2287 mmol); hòa tan trong 5 mL DMF, ACN và EtOH có siêu âm để thu được dung dịch trong suốt. Sau đó, hỗn hợp được chuyển vào bình Teflon và đặt trong tủ sấy ở 120 °C trong 24 giờ. Sau khi làm nguội đến nhiệt độ phòng, bột trắng được tách ra khỏi dung dịch bằng ly tâm và rửa bằng EtOH từ 3 đến 4 lần trước khi sấy ở 70 °C qua đêm trong tủ sấy. Mẫu zirconium terephthalate được ký hiệu như sau: ZT/DMF, ZT/ACN, ZT/EtOH tương ứng với các dung môi DMF, ACN và EtOH.

Quy trình tổng hợp được mô tả sơ lược trên Hình 2.5.

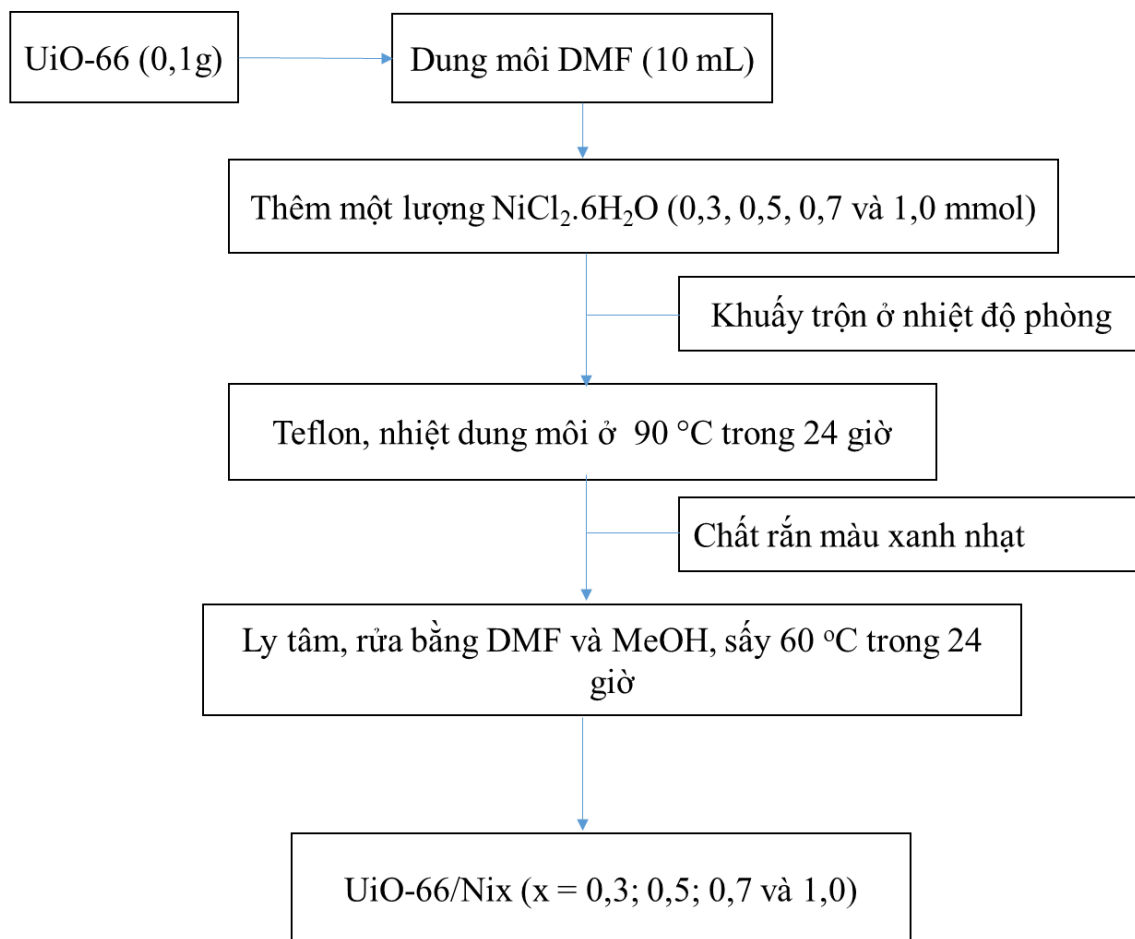


Hình 2.5 Sơ đồ quy trình tổng hợp UiO-66 ở các dung môi khác nhau.

2.3.3.2. Tổng hợp UiO-66/Ni

Cân 0,1 g UiO-66 vào một lọ thủy tinh chứa 10 mL DMF. Sau khi siêu âm trong 1 phút, thêm một lượng nhất định $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,3, 0,5, 0,7 và 1,0 mmol) vào dung dịch. Sau đó, lọ được đậy kín, gia nhiệt và duy trì ở 90°C trong 24 giờ. Thu được chất rắn màu xanh nhạt và tiến hành rửa bằng N, N'-dimethylformamid và methanol. Chất rắn được sấy ở 60 °C trong 24 giờ trong tủ sấy và được đặt tên là UiO-66/Nix (x: 0,3, 0,5, 0,7 và 1,0).

Quy trình tổng hợp UiO-66/Ni được mô tả sơ lược trong Hình 2.6.



Hình 2.6 Sơ đồ quy trình tổng hợp UiO-66/Nix

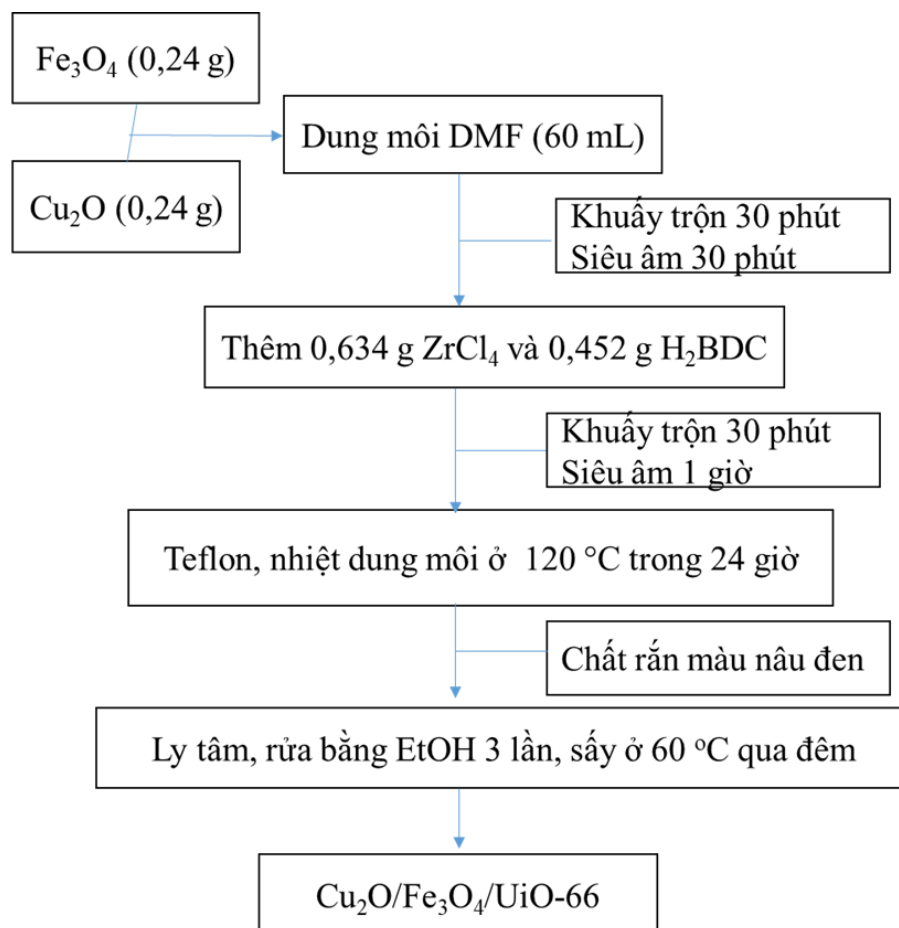
2.3.3.3. Tổng hợp Fe_3O_4 /UiO-66

Cho 2,6 g $FeCl_3$ và 1,2 g $FeSO_4$ vào dung dịch NaOH/EtOH (5 g/100 mL), khuấy từ trong 2 giờ ở 60 °C, và chuyển vào bình Teflon chịu nhiệt và gia nhiệt ở 90 °C trong 6 giờ. Sau khi đưa về nhiệt độ phòng, chất rắn được tách ra và rửa nhiều lần bằng EtOH và nước tinh khiết. Sau đó sấy ở 60 °C trong 8 giờ để thu được các hạt sắt từ Fe_3O_4 .

Cho 0,12 g Fe_3O_4 vào 30 mL DMF trên máy khuấy từ trong 2 giờ, sau đó thêm 0,317 g $ZrCl_4$ và 0,226 g H_2BDC ; tiến hành siêu âm trong 1 giờ. Sau đó, hỗn hợp được chuyển vào bình Teflon và gia nhiệt trong tủ sấy ở 120 °C trong 36 giờ. Sau khi làm nguội đến nhiệt độ phòng, bột trắng được tách ra khỏi dung dịch bằng ly tâm và rửa bằng EtOH từ 3 đến 4 lần trước khi được sấy khô ở 60 °C qua đêm trong tủ sấy để thu được UiO-66.

2.3.3.4. Tổng hợp $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$

Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$ được trình bày trên Hình 2.7.



Hình 2.7 Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$

Cho 10 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ vào 400 mL H_2O , khuấy trong 10 phút để thu được dung dịch đồng nhất. Sau đó thêm 0,8 g ascorbic acid và 1,2 g NaOH vào dung dịch; siêu âm 5 phút và tiến hành khuấy dung dịch trên máy khuấy từ trong 1 giờ và gia nhiệt ở 50 °C. Sau khi đưa về nhiệt độ phòng, chất rắn được thu hồi bằng ly tâm và rửa nhiều lần bằng nước. Sau khi sấy khô ở 60 °C trong 8 giờ, thu được các hạt chất rắn Cu_2O .

Cho 0,24 g Fe_3O_4 và 0,24 g Cu_2O vào 60 mL DMF và khuấy trên máy khuấy từ trong 30 phút, siêu âm trong 30 phút. Tiếp tục thêm 0,634 g ZrCl_4 và 0,452 g H_2BDC vào hỗn hợp và tiến hành siêu âm trong 1 giờ. Sau đó, hỗn hợp

được chuyển vào bình Teflon và gia nhiệt trong tủ sấy ở 120 °C trong 24 giờ. Sau khi làm nguội đến nhiệt độ phòng, chất rắn được tách ra khỏi dung dịch bằng ly tâm và rửa bằng EtOH từ 3 đến 4 lần trước khi được sấy khô ở 60 °C trong qua đêm trong tủ sấy để thu được Cu₂O/Fe₃O₄/UiO-66.

2.4. BIẾN TÍNH ĐIỆN CỰC THAN THỦY TINH BẰNG VẬT LIỆU UiO-66

2.4.1. Chuẩn bị UiO-66/GCE

Điện cực nền là điện cực than thủy tinh (Glassy Carbon Electrode, GCE), được mài bóng bằng bột nhôm chuyên dụng với đường kính 1,0, 0,30 và 0,05 mm trong 1 phút đến khi bề mặt điện cực sáng bóng. Sau đó, tiến hành ngâm điện cực GCE trong dung dịch HNO₃ 2 M và rửa điện cực nhiều lần bằng EtOH và nước cất 2 lần, và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng.

Tiến hành quá trình biến tính trên điện cực GCE như sau: điện cực được biến tính với 5 µL dung dịch UiO-66 (ZT/DMF) (1 g UiO-66/L); để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng và sấy nhẹ bề mặt điện cực trong 1 phút.

2.4.2. Tiến hành đo điện hóa

Phương pháp CV được sử dụng để khảo sát các đặc tính điện hóa của các loại điện cực khác nhau. Tiến hành quét thế đi từ (–) sang (+) với thế bắt đầu – 200 mV đến +1200 mV và quét theo chiều ngược lại (+) sang (–) trên từng điện cực gồm điện cực GCE và điện cực biến tính với vật liệu UiO-66. Tín hiệu đo là cường độ dòng đỉnh (I_p) và thế đỉnh hòa tan (E_p).

Kết hợp phương pháp volt-ampere xung vi phân (DP) để xác định AA và acetaminophen (AC) trong dược phẩm trên điện cực biến tính UiO-66/GCE.

2.4.3. Phân tích mẫu thực

Mẫu thực để xác định AA và AC bằng phương pháp điện hóa là các mẫu dược phẩm được thu mua trên địa bàn Thành Phố Huế. Tiến hành cân 5 viên bất kì trong một vỉ thuốc (để tính khối trung bình m_0), sau đó được nghiền mịn

bằng cối mã nã thu được mẫu phân tích. Các dung dịch chất phân tích được chuẩn bị bằng cách cân một khối lượng xác định mẫu phân tích (m_1) rồi hòa tan trong nước cất 2 lần bằng cách đánh siêu âm trong 60 phút. Sau đó tiến hành lọc bỏ các chất cặn không tan trong dung dịch và định mức đến V_1 mL (dung dịch phân tích).

2.4.5. Phương pháp đánh giá độ tin cậy của phương pháp phân tích

Các thông số thể hiện năng lực của phương pháp phân tích như giới hạn phát hiện (limit of detection, LOD), độ lặp lại, khoảng tuyến tính và độ đúng của phương pháp đối với mỗi chất phân tích thông thường được đánh giá trước khi áp dụng một phương pháp phân tích bất kỳ vào thực tế.

2.4.5.1. Giới hạn phát hiện

Giới hạn phát hiện (LOD) của phương pháp phân tích là nồng độ nhỏ nhất của chất phân tích có thể xác định được. Giá trị LOD thể hiện khả năng định tính của phương pháp phân tích, qua đó có thể phân biệt được mẫu chứa chất phân tích với mẫu trắng. Theo định nghĩa này, LOD được xác định theo “Quy tắc 3σ ” [175], [131] với công thức như sau:

$$y_{\text{LOD}} = y_B + 3S_B \quad (2.16)$$

Trong đó:

y_{LOD} : Tín hiệu đo ứng với LOD;

y_B : Tín hiệu đo ứng với mẫu trắng;

S_B : Độ lệch chuẩn của giá trị y_B .

Trong phân tích điện hóa, xác định LOD dựa vào các thông tin thu được từ đường hồi quy tuyến tính và sử dụng các số liệu thu được ở vùng gần gốc tọa độ (vùng có nồng độ chất phân tích không lớn hơn nhau quá 30 lần) [175]. Do đó, y_B được xem là đoạn cắt trên trục tung (a) của đường hồi quy tuyến tính (có dạng $y = a + bx$), S_B được chấp nhận bằng sai số chuẩn của tín hiệu đo trên trục tung (ký hiệu là $S_{y/x}$); từ đó tính được LOD theo (2.17) [175]:

$$\text{LOD} = 3S_{y/x} / b \quad (2.17)$$

Trong đó, b là độ dốc của đường hồi quy tuyến tính.

2.4.5.2. Độ lặp lại

Độ lặp lại thể hiện độ lệch của mỗi kết quả đo riêng lẻ (x_i) so với kết quả trung bình (x_{TB}). Độ lặp lại phản ánh sai số ngẫu nhiên của phương pháp phân tích và được đánh giá qua độ lệch chuẩn tương đối (RSD) [131]:

$$RSD (\%) = S/x_{TB} \times 100 \quad (2.18)$$

Trong đó, S là độ lệch chuẩn của các kết quả đo riêng lẻ.

Phương pháp phân tích đạt được độ lặp lại tốt (hay thỏa mãn yêu cầu) khi $RSD \leq \frac{1}{2} RSD_{Horwitz}$, với $RSD_{Horwitz}$ là độ lệch chuẩn tương đối tính theo hàm Horwitz [59], [131]:

$$RSD_{Horwitz} = 2^{(1-0,5 \log_{10} C)} \quad (2.19)$$

với C được biểu diễn dưới dạng phân số.

Từ phương trình (2.19) có thể thấy độ lặp lại (đánh giá qua RSD) phụ thuộc vào nồng độ chất phân tích (C). Khi giá trị C càng nhỏ, độ lặp lại càng lớn. Bên cạnh đó, cũng có thể đánh giá độ lặp lại bằng cách đối chiếu với mức quy định của AOAC (Hiệp hội các Nhà khoa học Phân tích Hoa Kỳ) [131]. RSD thu được phải nhỏ hơn giá trị kỳ vọng do AOAC đưa ra; RSD phụ thuộc vào nồng độ chất phân tích.

2.4.5.3. Khoảng tuyến tính

Khoảng tuyến tính của phương pháp đối với một chất phân tích xác định là khoảng nồng độ của chất mà trong đó có tương quan tuyến tính giữa tín hiệu đo (y) và nồng độ (x). Phương trình hồi quy tuyến tính ($y = a + bx$) được thiết lập bằng cách áp dụng phương pháp bình phương tối thiểu để xác định a và b . Từ đó, phương trình hồi quy được đánh giá qua hệ số xác định R^2 , sai số chuẩn của y ($S_{y/x}$), hệ số a và b và phân tích phương sai (ANOVA) dùng F-test. Chỉ khi phương sai hồi quy lớn hơn so với phương sai dư, tức là mức ý nghĩa thống kê (p) tính toán được nhỏ hơn 0,05, thì phép hồi quy mới có giá trị [175].

2.4.5.4. Phân tích thống kê

- Phần mềm Microsoft Excel với công cụ Data Analysis được sử dụng để lưu trữ số liệu thực nghiệm và phân tích thống kê các số liệu: tính toán các đại lượng thống kê mô tả (trung bình số học, độ lệch chuẩn, biên giới tin cậy 95 %); phân tích tương quan và hồi quy tuyến tính; kiểm định thống kê (t-test, F-test).

- Phần mềm Origin 8.0 được ứng dụng để vẽ các đường CV, DPV, các số liệu thực nghiệm ở dạng đồ thị và biểu đồ.

2.5. XÁC ĐỊNH ĐIỂM ĐẲNG ĐIỆN CỦA UiO-66

Xác định điểm đẳng điện của UiO-66 (điện tích không) bằng cách:

- Chuẩn bị 6 bình tam giác dung tích 50 ml, mỗi bình chứa 25 mL dung dịch NaCl 0,1 M. Giá trị pH của dung dịch trước hấp phụ (pH_i) được điều chỉnh từ 2 đến 12 bằng dung dịch HCl 0,1 M hoặc NaOH 0,1 M.

- Sau đó, cho khoảng 0,04 g vật liệu UiO-66 vào mỗi bình tam giác trên, đậy kín và khuấy bằng máy khuấy từ trong 48 giờ. Dung dịch thu được đem ly tâm lấy phần dung dịch rồi đo lại các giá trị pH gọi là pH_f .

- Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc độ chênh lệch giữa các giá trị pH ban đầu và sau cùng ($\Delta pH = pH_f - pH_i$) vào pH_i là một đường cong. Giao của đường cong và trục hoành cho ta giá trị pH cần xác định.

2.6. HOẠT ĐỘNG XÚC TÁC CỦA UiO-66/Ni

2.6.1. Phản ứng khử 4-NP

Phản ứng khử 4-NP với $NaBH_4$ được sử dụng để đánh giá hoạt tính xúc tác của UiO-66/Ni. Ban đầu, 3,0 mL dung dịch 4-NP 20 mg/L và 5,0 mg $NaBH_4$ được chuyển vào một cuvet thạch anh và hỗn hợp thu được có màu vàng đậm. Phân tán 5,0 mg UiO-66/Ni được phân tán trong 1,0 mL nước và siêu âm trong 1 giờ để tạo ra dung dịch huyền phù. Sau đó, cho 5 μ L huyền phù (5 mg/mL)

vào dung dịch màu vàng ở trên và tiến hành đo UV-Vis. Hiệu suất đổi màu 4-NP được tính theo phương trình 2.20:

$$\text{Hiệu suất đổi màu \%} = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\%, \quad (2.20)$$

trong đó C_0 là nồng độ ban đầu của 4-NP và C_t là nồng độ của 4-NP tại thời điểm t .

Pha dung dịch 4-NP có nồng độ từ 2 đến 20 mg/L và tiến hành quét phổ UV-Vis với bước sóng từ 200 – 800 nm. Từ đó vẽ đường chuẩn, thu được phương trình đường chuẩn $y = 0,0553x + 0,0824$ với hệ số tương quan tuyến tính cao $R^2 = 0,998$. Phương trình này được dùng để xác định nồng độ của 4-NP.

2.6.2. Hoạt tính phân hủy MB

Hoạt tính phân hủy MB bằng NaBH_4 khi sử dụng vật liệu UiO-66/Ni cũng được thực hiện tương tự như phản ứng khử 4-NP. Dung dịch MB sau mỗi phản ứng được đo UV-Vis và hiệu suất đổi màu được tính theo phương trình 2.21:

$$\text{Hiệu suất đổi màu \%} = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\%, \quad (2.21)$$

trong đó C_0 là nồng độ ban đầu của MB và C_t là nồng độ của MB tại thời điểm t .

Pha dung dịch MB có nồng độ từ 2 đến 20 mg/L và tiến hành quét phổ UV-Vis với bước sóng từ 200 – 800 nm. Từ đó vẽ đường chuẩn, thu được phương trình đường chuẩn $y = 0,0433x + 0,3527$ với hệ số tương quan tuyến tính cao $R^2 = 0,991$. Phương trình này được dùng để xác định nồng độ của MB.

2.6.3. Tần số luân chuyển TOF (turn over frequency)

Hoạt độ của các chất xúc tác là đại lượng quan trọng với một phản ứng xúc tác. Hoạt độ xúc tác có thể được thể hiện qua tốc độ phản ứng xúc tác mà không cần so sánh với tốc độ phản ứng không xúc tác. Đơn vị để đo tốc độ phản ứng xúc tác là số phân tử tham gia phản ứng trong một đơn vị thời gian trong những điều kiện xác định (nhiệt độ, áp suất hoặc nồng độ các tác chất, tỷ lệ các

tác chất, độ chuyển hoá) [73]. Đại lượng này phải được quy về cho một tâm xúc tác và được gọi là tần số luân chuyển (turn over frequency - TOF).

$$\text{TOF} = \frac{1}{S} \frac{dn}{dt} \quad (2.22)$$

Trong đó, n là số phân tử phản ứng, t là thời gian phản ứng, S là số tâm hoạt động xúc tác. Thực tế rất khó xác định được số lượng tâm xúc tác tham gia trực tiếp vào phản ứng, cho nên thường phải quy về cho một đại lượng nào đó có thể đặc trưng cho chất xúc tác, như khối lượng hoặc diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác. Trong luận án này, S là khối lượng của vật liệu tổng hợp làm chất xúc tác.

2.7. PHẢN ỨNG XÚC TÁC FENTON

Để tìm ra điều kiện tối ưu cho quá trình oxy hóa Fenton với chất xúc tác, một loạt các thí nghiệm phân hủy chất hữu cơ được thực hiện ở nhiệt độ phòng sau khi đạt đến trạng thái cân bằng hấp phụ - giải hấp giữa chất ô nhiễm và chất xúc tác. Thuốc nhuộm RB19 được sử dụng để chứng minh hoạt tính xúc tác của $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$ trong các phản ứng giống Fenton.

Hỗn hợp phản ứng được khuấy liên tục với tốc độ 50 rpm, có hệ thống làm mát để duy trì nhiệt độ phản ứng ở 25 °C; thời gian phản ứng 90 phút.

- Khảo sát khả năng xúc tác Fenton của các vật liệu khác nhau: không có chất xúc tác, UiO-66, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$ và $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$. Điều kiện thí nghiệm: pH bằng 7,0; nhiệt độ 25 °C; nồng độ RB19 ban đầu là 100 mg/L; liều lượng chất xúc tác là 1,6 g/L; liều lượng H_2O_2 là 1 mL; thời gian 90 phút.

- Khảo sát các điều kiện ảnh hưởng đến hiệu quả xúc tác bao gồm pH (3; 5; 7 và 9); lượng chất xúc tác (khoảng 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 và 2,0 g/L); nồng độ chất phân tích (50; 100; 150 và 200 mg/L); nồng độ H_2O_2 (khoảng từ 2 đến 5 M); nhiệt độ phản ứng (25; 35; 45 và 55 °C).

Cụ thể, một lượng chất xúc tác sẽ được ngâm trong 25 mL dung dịch phẩm nhuộm RB19 với các nồng độ cần khảo sát khác nhau 2 giờ để quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng. Sau đó, thêm 1 mL dung dịch H_2O_2 và tiến hành phản ứng xúc tác trên máy khuấy với tốc độ 50 rpm, trong 90 phút với các nhiệt độ cần khảo sát khác nhau. pH của dung dịch được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,01 M và NaOH 0,01 M. Sau từng khoảng thời gian xác định, lấy 5mL hỗn hợp phản ứng và phân tích dung dịch thu được trên máy quang phổ UV-Vis ở bước sóng 595 nm.

- Khảo sát khả năng tái sử dụng chất xúc tác

$Cu_2O/Fe_3O_4/UiO-66$ được sử dụng trong năm chu kỳ liên tiếp ở nồng độ thuốc nhuộm ban đầu 100 mg/L, 1 mL H_2O_2 4 M, 40 mg chất xúc tác và thời gian phản ứng 90 phút. Sau mỗi phản ứng chất xúc tác được thu hồi dễ dàng bằng nam châm, rửa sạch bằng nước cất, sấy khô trong tủ sấy và tái sử dụng. Quy trình này được tiến hành trong bốn chu kỳ lặp lại tiếp theo.

Xác định nồng độ RB19 bằng phương pháp UV-Vis

Pha dung dịch RB19 có nồng độ từ 20 đến 200 mg/L và tiến hành quét phổ UV-Vis với bước sóng từ 200 – 800 nm. Từ đó vẽ đường chuẩn, thu được phương trình đường chuẩn $y = 0,0088x + 0,0209$ với hệ số tương quan tuyến tính cao $R^2 = 0,9994$. Phương trình này được dùng để xác định nồng độ của RB19.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

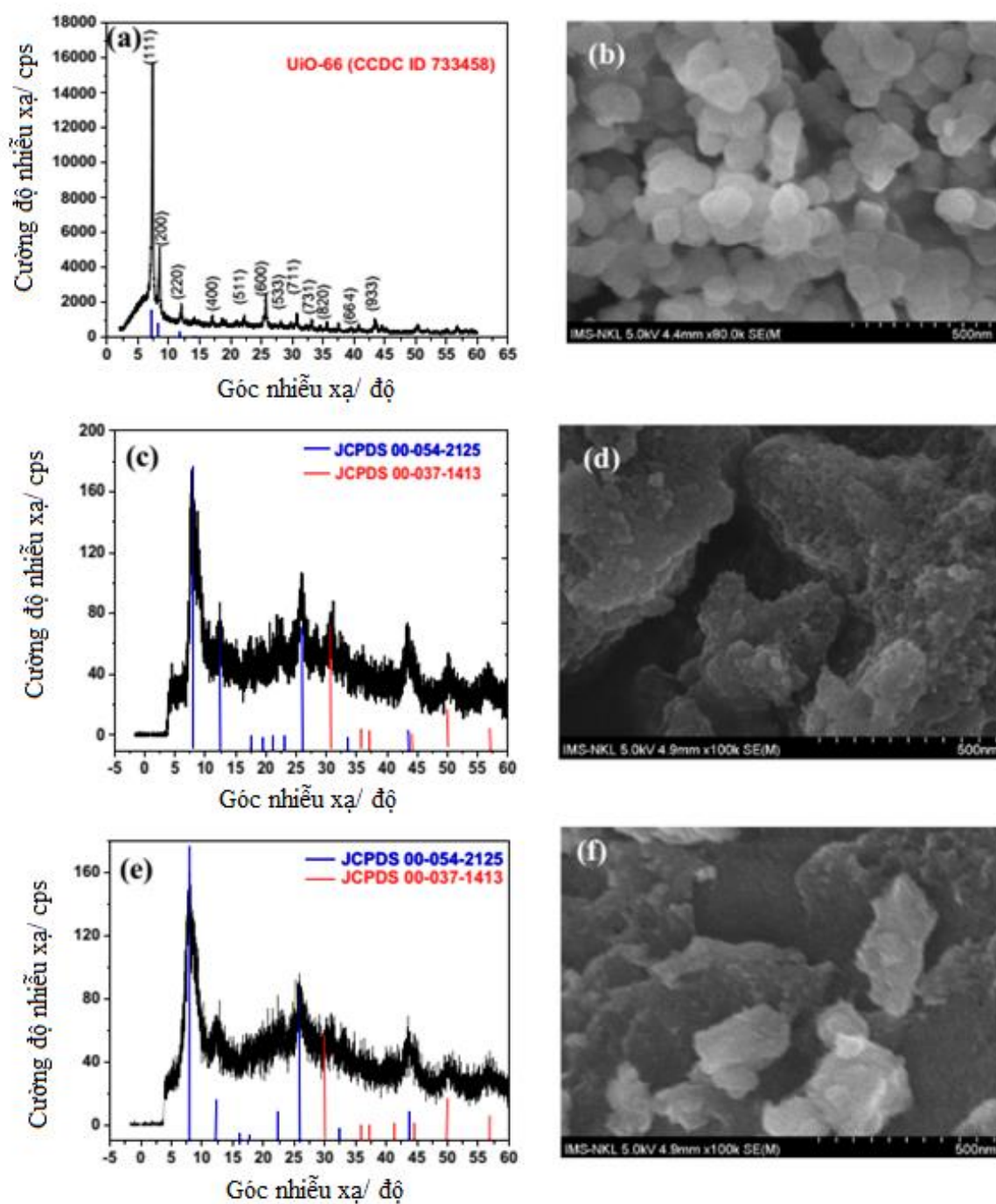
3.1. TỔNG HỢP VẬT LIỆU UiO-66 VÀ ỨNG DỤNG BIẾN TÍNH ĐIỆN CỰC ĐỂ ĐỊNH LƯỢNG ĐỒNG THỜI HỢP CHẤT HỮU CƠ TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA

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

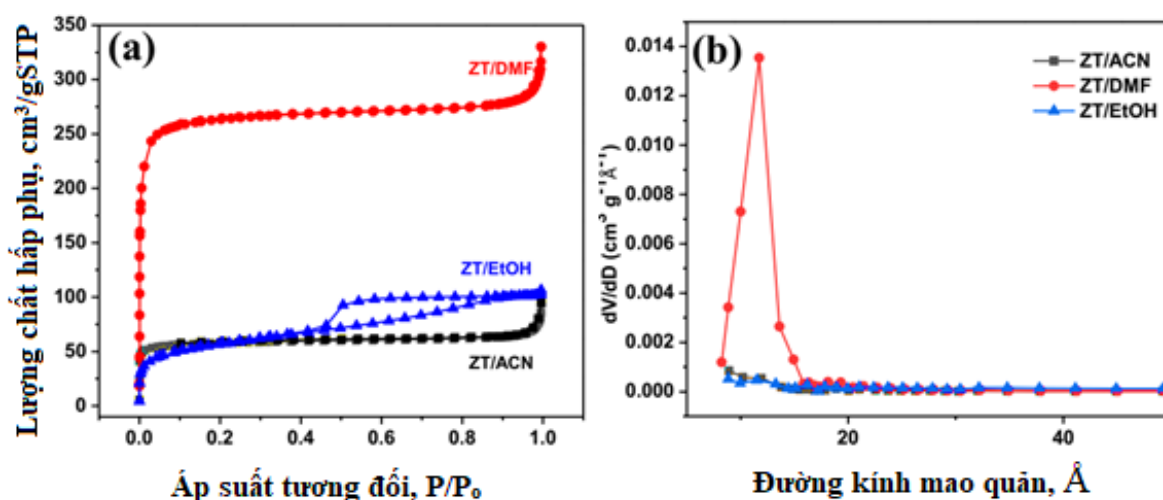
Các mẫu vật liệu UiO-66 được tổng hợp ở các dung môi khác nhau theo quy trình trình bày ở mục 2.3.3.1 với các mẫu thu được ZT/DMF, ZT/ACN và ZT/EtOH.

Giản đồ XRD thu được cho thấy mẫu ZT/DMF có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của UiO-66 theo CCDC ID 733.458. Ngược lại, các mẫu tổng hợp trong ACN và EtOH không có các đỉnh đặc trưng của UiO-66, mà thu được bis-trimethylammonium zirconium bis-nitrilotriacetate 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 3.1 cho thấy hình thái của các mẫu tổng hợp được gồm ZT/DMF, ZT/ACN và ZT/EtOH có sự khác biệt rõ ràng. 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.



Hình 3.1 Giảm đồ XRD và SEM của ZT/DMF (a, b); ZT/ACN (c, d) và ZT/EtOH (e, f)



Hình 3.2 Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ (a) và giản đồ phân bố kích thước lỗ (b)

Các đặc tính cấu tạo của zirconium terephthalate được đánh giá thông qua dữ liệu của phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N₂. Theo phân loại của IUPAC, đường đẳng nhiệt hấp phụ của ZT/EtOH có hình dạng của đường đẳng nhiệt loại IV, cho thấy vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình (Hình 3.2a). 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 [98], [171].

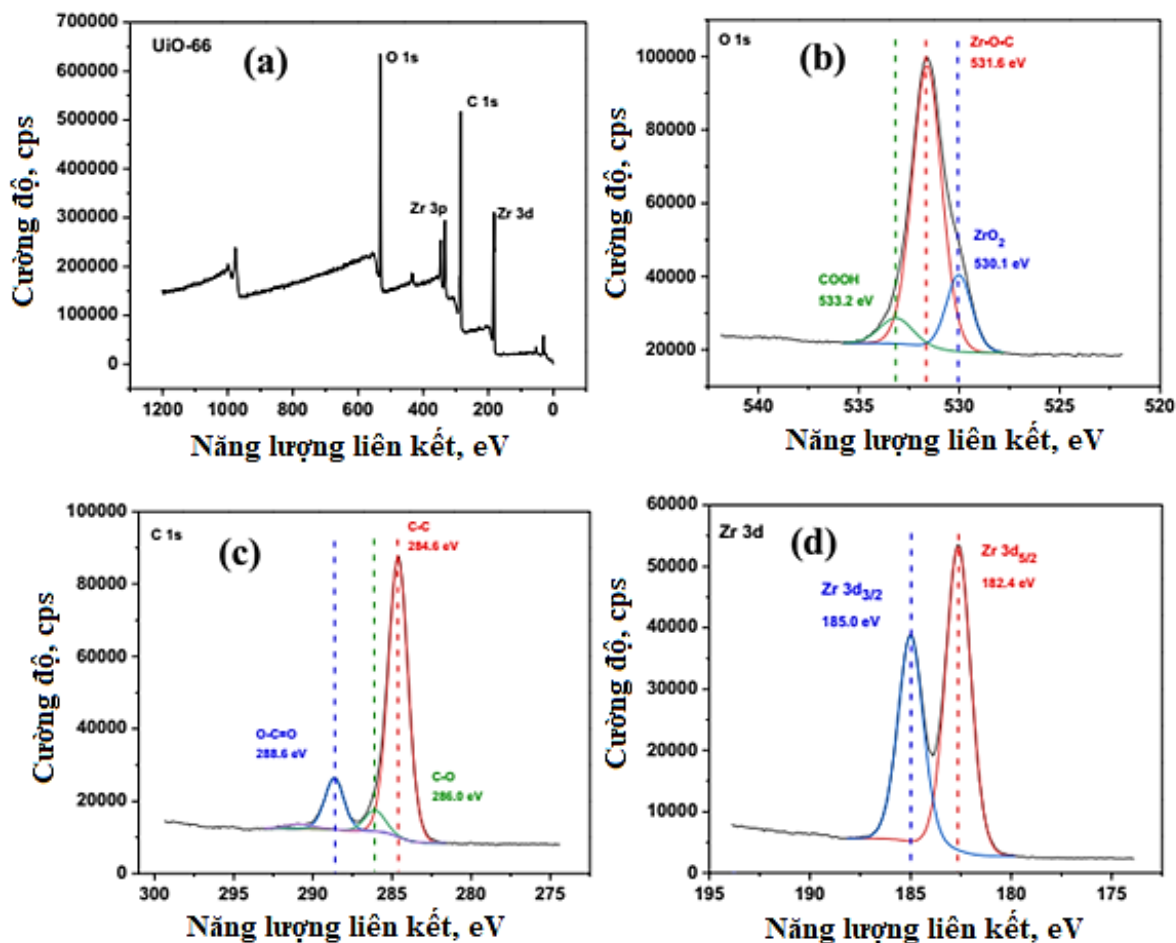
Bảng 3.1 Thông số diện tích bề mặt và thể tích lỗ của vật liệu

Mẫu	Diện tích bề mặt riêng (S_{BET} , m ² /g)	Thể tích lỗ xốp (V_{pore} , cm ³ /g)	Thể tích lỗ vi mao quản (V_{mic} , cm ³ /g)	$V_{\text{mic}}/V_{\text{pore}}$ (%)
ZT/DMF (UiO-66)	1044,24	0,463	0,346	74,7
ZT/ACN	222,66	0,080	0,078	97,5
ZT/EtOH	194,13	0,162	0,032	19,8

Thông qua phép đo này, diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) và thể tích lỗ (V_{pore}) của zirconium terephthalate và UiO-66 được trình bày trong Bảng 3.1. Vật liệu UiO-66 có diện tích bề mặt riêng ($1044,27 \text{ m}^2/\text{g}$) và thể tích lỗ xốp ($0,463 \text{ cm}^3/\text{g}$) lớn nhất trong các vật liệu tổng hợp được.

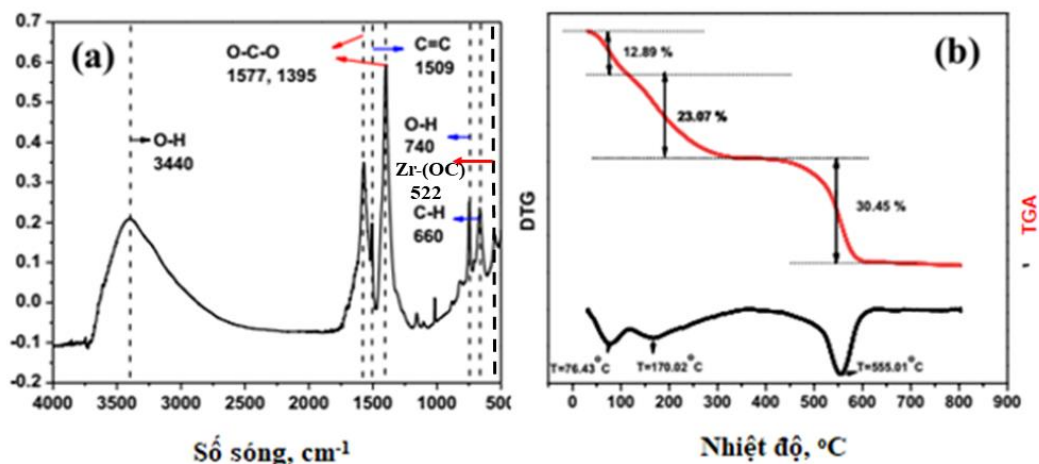
Mô hình Barrett-Joyner-Halenda (BJH) thường được sử dụng để xác định kích thước lỗ xốp của vật liệu từ đường đẳng nhiệt hấp phụ [85]. Từ Hình 3.2b cho thấy kích thước phân bố lỗ của UiO-66 nằm trong khoảng 8,0 và 16,2 Å và đạt cực đại ở 11,7 Å; điều này cho thấy sự có mặt của các lỗ xốp rất nhỏ trong vật liệu [125]; trong khi đó, sự phân bố kích thước lỗ của ZT/ACN và ZT/EtOH trải dài và mở rộng nên có thể cho rằng các lỗ phân bố không đồng nhất. Từ các kết quả này, chúng tôi chọn DMF để tổng hợp vật liệu UiO-66 trong các thí nghiệm tiếp theo.

Quang phổ quang điện tử tia X (XPS) là một kỹ thuật để xác định sự có mặt của các nguyên tố hóa học và trạng thái oxy hóa của chúng. Hình 3.3a cho thấy sự có mặt của O 1s, C 1s và Zr 3d tương ứng với mức năng lượng 528, 280 và 181 eV. Trên phổ XPS của O 1s (Hình 3.3b) xuất hiện các đỉnh 533,2, 531,6 và 530,1 eV đặc trưng cho các nguyên tử oxy trong nhóm carboxyl tự do phối trí ($-\text{COOH}$; 533,2 eV), nhóm carboxyl phối trí ($\text{Zr} - \text{O} - \text{C}$; 531,6 eV) và liên kết bắc cầu (ZrO_2 ; 530,1 eV) [149]. Đối với phổ XPS của C 1s (Hình 3.3c) tồn tại ba đỉnh cực đại ở 288,6, 286,0 và 284,6 eV tương ứng với các nhóm $\text{C} - \text{C} = \text{O}$, $\text{C} - \text{O}$ và $\text{C} - \text{C}$ [39], [133]. Phổ XPS của Zr 3d trong Hình 3.3d cho thấy hai cực đại khác biệt ở 185,0 và 182,4 eV, tương ứng với $\text{Zr } 3d_{3/2}$ và $\text{Zr } 3d_{5/2}$ [15].



Hình 3.3 Phổ XPS tổng quát (a), ở độ phân giải cao O 1s (b), C 1s (c) và Zr 3d (d) của vật liệu UiO-66

Trên Hình 3.4a là phổ FT-IR của vật liệu UiO-66 với một dải hấp thụ mạnh ở 3440 cm^{-1} , tương ứng với dao động O – H [166]. Ngoài ra, hai dải dao động ở 577 và 1384 cm^{-1} tương ứng với liên kết đối xứng và bất đối xứng O – C – O trong phối tử hữu cơ [116]. Hai đỉnh với cường độ nhỏ thể hiện sự dao động của các liên kết O – H và C – H trong phối tử lần lượt ở 740 và 660 cm^{-1} [35]. Bên cạnh đó, dải hấp thụ tương ứng ở khoảng số sóng 552 cm^{-1} sẽ đặc trưng cho dao động của liên kết không đối xứng Zr-(OC) trong cấu trúc vật liệu [35].

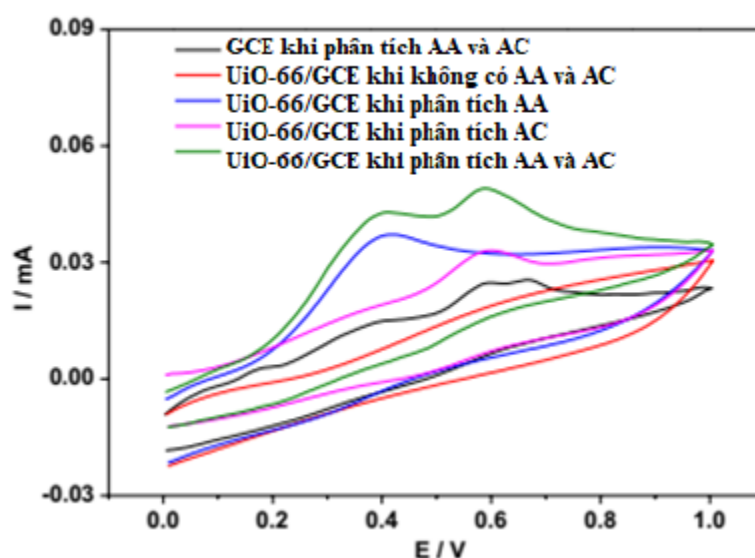


Hình 3.4 Phổ FT-IR (a) và đường TGA (b) của vật liệu UiO-66

Phương pháp phân tích nhiệt (TGA) được sử dụng để xác định độ ổn định nhiệt của vật liệu UiO-66. Nhìn chung, vật liệu UiO-66 bị mất khối lượng ba lần (Hình 3.4b). Đầu tiên, sự mất khối lượng 12,89 % trong khoảng từ 33 đến 120 °C tương ứng sự mất hơi nước hấp phụ và dung môi dư trong vật liệu UiO-66. Sự mất tiếp theo ứng với 23,07 % từ 120 đến 360 °C liên quan đến việc loại bỏ dung môi DMF và sự dehydroxyl hóa các cụm zirconiumoxo [162]. 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 trong cấu trúc của UiO-66. Điều này cho thấy vật liệu UiO-66 bền nhiệt cho tới dưới 600 °C.

Hình 3.5a cho điểm tích điện không (pH_{PZC}) của UiO-66 là 6,5, tương đồng với công bố của Sun et al. [127]. Bề mặt vật liệu tích điện dương khi giá trị $pH < 6,5$ và bề mặt tích điện âm khi $pH > 6,5$.

Tính ổn định hóa học của vật liệu UiO-66 được khảo sát bằng cách khuấy vật liệu trong môi trường acid và bazơ ở pH từ 2 đến 9 trong 24 giờ. Chất rắn sau khi được sấy khô sẽ được xác định bằng kỹ thuật XRD để kiểm tra độ kết tinh của UiO-66. Hình 3.5b cho thấy tất cả các mẫu vẫn giữ được cấu trúc tinh thể, chứng tỏ rằng UiO-66 bền trong nước, acid và bazơ.



Hình 3.6 Đường CV của hỗn hợp 100 μM AA và 100 μM AC khi sử dụng điện cực nền GCE và UiO-66/GCE

(ĐKTN: Khoảng quét thế: 0 - 1 V, tốc độ quét: 0,05 V/s, 100 μM AA và 100 μM AC trong dung dịch đệm B-RBS 0,1 M ở pH 4)

3.1.2.2. Xác định diện tích bề mặt

Phương pháp CV được sử dụng để khảo sát đặc tính điện hóa của các điện cực trong hệ dung dịch $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Diện tích bề mặt hoạt động được tính theo phương trình Randles – Sevcik [8]:

$$I_p = 2,69 \times 10^5 \ n^{3/2} \times A \times D_0 \times C \times v^{1/2} \quad (3.1)$$

trong đó I_p là dòng điện đỉnh anode (A); n là tổng số điện tử đã chuyển ($n = 1$); A là diện tích vùng nhiễm điện (cm^2); D_0 là hệ số khuếch tán của $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (cm^2/s); C là nồng độ của Fe có trong dung dịch (M); v là tốc độ quét (V/s). Đối với hệ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, số điện tử trao đổi $n = 1$, $D_0 = 7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ đối với dung dịch Fe có nồng độ 1mM [108], [109]. Phương trình hồi quy cho quan hệ của I_p theo $v^{1/2}$ được mô tả như sau:

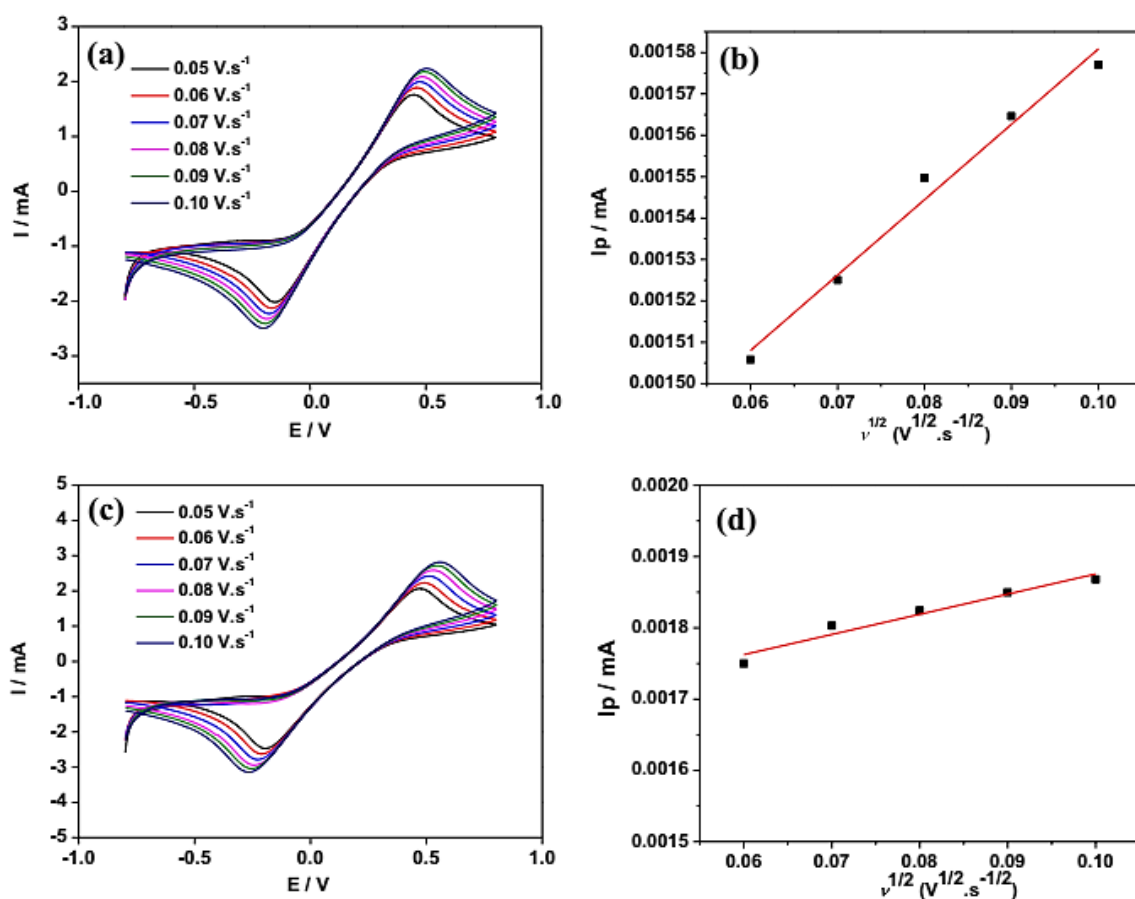
Điện cực nền GCE:

$$I_p = (0,0014 \pm 0,0001) + (0,0018 \pm 0,0001) \times v^{1/2} \quad (3.2)$$

Điện cực UiO-66/GCE:

$$I_p = (0,00159 \pm 0,00003) + (0,0028 \pm 0,0004) \times v^{1/2} \quad (3.3)$$

Diện tích bề mặt hoạt động của điện cực GCE và UiO-66/GCE lần lượt là 0,070 và 0,11 cm². Diện tích bề mặt của điện cực biến tính UiO-66/GCE cao hơn điện cực GCE bởi vì sự có mặt của UiO-66 đã làm thay đổi bề mặt điện cực và làm tăng diện tích bề mặt do cấu trúc xốp của vật liệu UiO-66. Bên cạnh đó, Hình 3.7 cho thấy sự gia tăng dòng điện đỉnh anode, chứng tỏ vật liệu UiO-66 đã góp phần tạo điều kiện chuyển điện tử giữa điện cực và dung dịch.

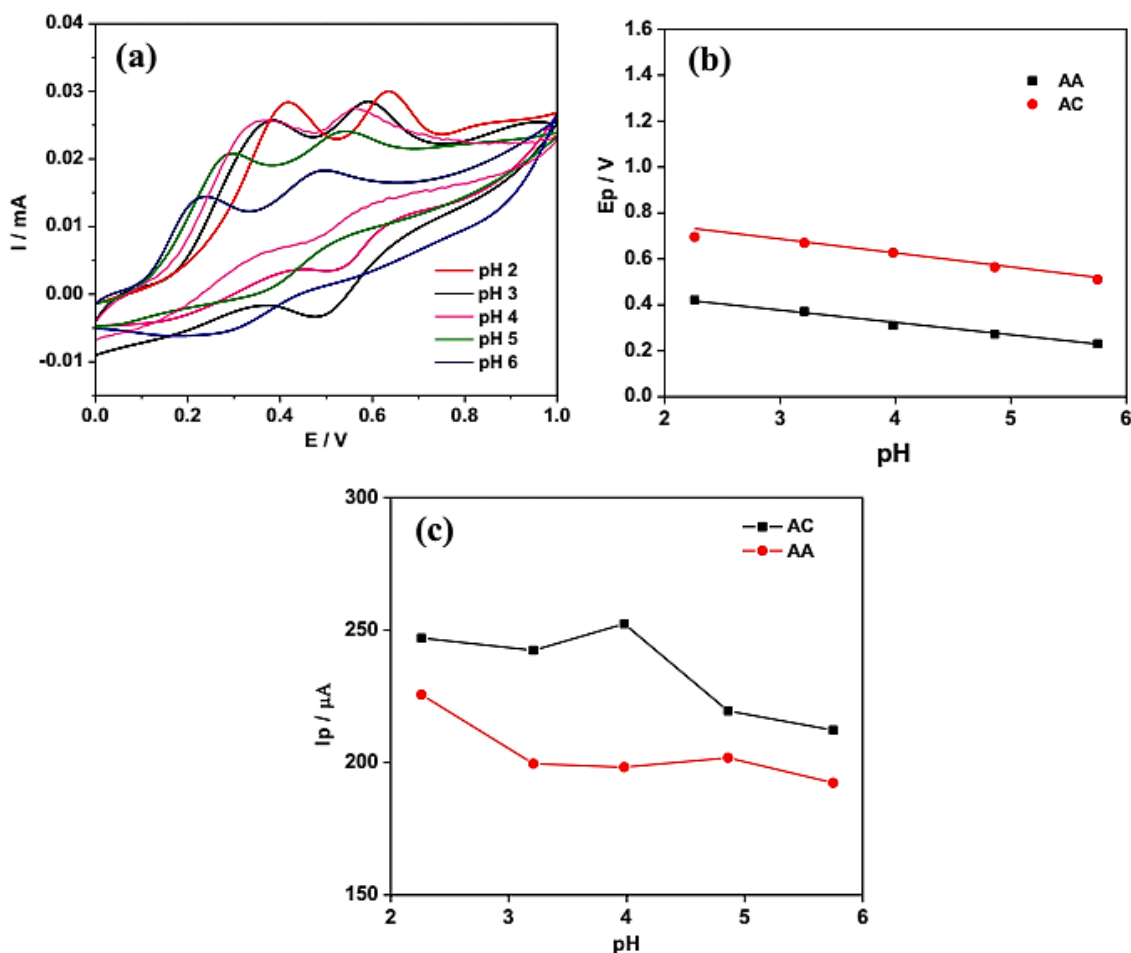


Hình 3.7 CV của ferricyanide đối với điện cực nền GCE (a) và UiO-66/GCE (c) ở các tốc độ quét thế khác nhau; đồ thị tương ứng của dòng đỉnh anode theo $v^{1/2}$ với điện cực nền GCE (b) và UiO-66/GCE (d)

3.1.2.3. Ảnh hưởng của pH

Độ pH của dung dịch ảnh hưởng đáng kể đến các tín hiệu điện hóa của chất phân tích, cho thấy rằng các phản ứng oxy hóa của AA và AC liên quan đến sự trao đổi proton và điện tử. Do đó, cần khảo sát sự ảnh hưởng của pH để

lựa chọn giá trị pH của dung dịch thích hợp trong các thí nghiệm phân tích. Hệ nghiên cứu gồm dung dịch chuẩn AA 10^{-4} M và AC 10^{-5} M trong dung dịch đệm B-RBS 0,1 M với các giá trị pH thay đổi từ 2 đến 6. Tín hiệu điện hóa thu được theo phương pháp volt - ampere vòng được trình bày trên Hình 3.8a.



Hình 3.8 Các đường CV của quá trình oxy hóa AA và AC trên điện cực UiO-66/GCE ở các pH khác nhau (a); Đường hồi quy tuyến tính biểu diễn sự tương quan giữa thế đỉnh (E_p) và pH (b); Ảnh hưởng của pH đến cường độ dòng đỉnh anode I_p (c)

(ĐKTN: Khoảng quét thế: 0 - 1 V, tốc độ quét: 0,05 V/s, 100 μ M AA và AC trong dung dịch đệm B-RBS 0,1 M ở pH 4)

Các phương trình biểu diễn sự tương quan tuyến tính giữa thế đỉnh E_p và pH như sau:

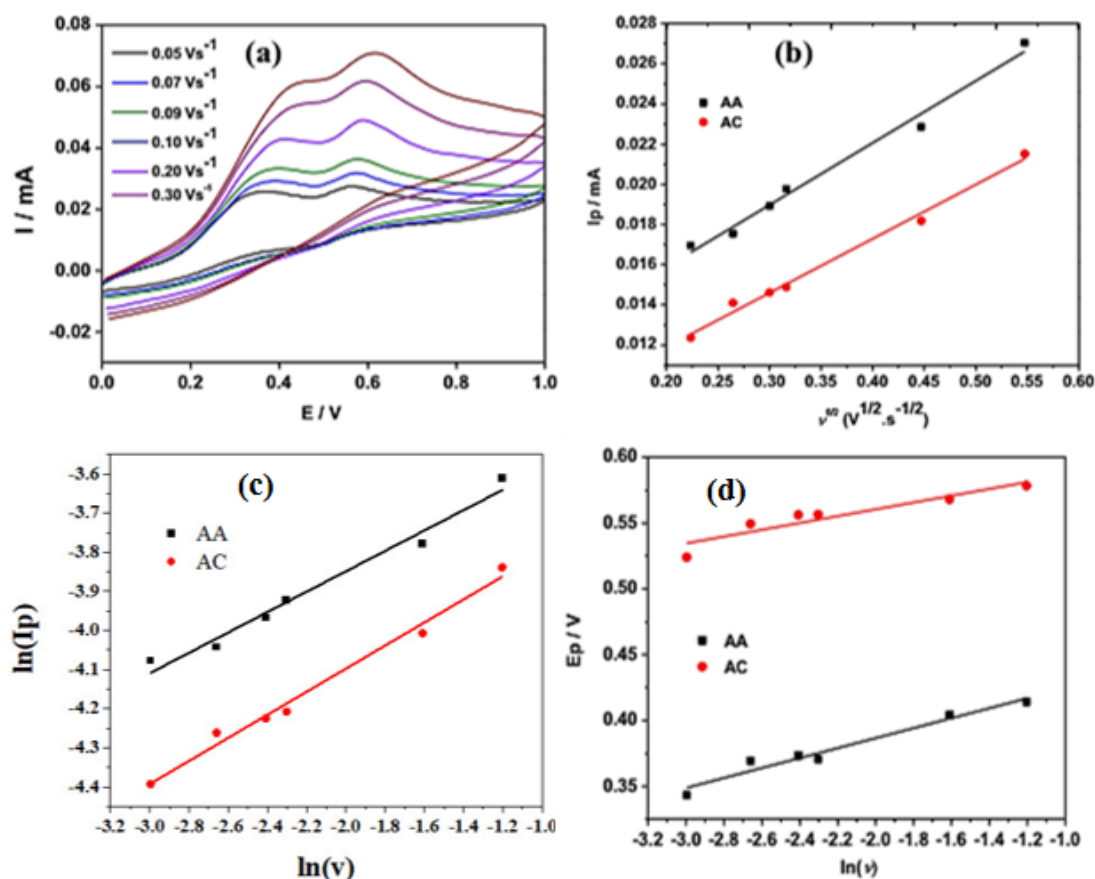
$$E_{p, AA} = (0,54 \pm 0,01) + (-0,054 \pm 0,002) \times \text{pH}; r = 0,997 \quad (3.4)$$

$$E_{p, PA} = (0,87 \pm 0,03) + (-0,061 \pm 0,007) \times \text{pH}; r = 0,983 \quad (3.5)$$

Giá trị độ dốc lần lượt là -0,054 và -0,061 đối với AA và AC, gần với giá trị lý thuyết của phương trình Nernst là -0,0592. Giá trị này ứng với n/p bằng 1, cho thấy rằng số proton trao đổi bằng số điện tử trao đổi của AA và AC trên bề mặt điện cực biến tính. Đối với AC, dòng đỉnh cực đại tăng từ pH 2,2 đến pH 4,0 và đạt cực đại ở pH 4,0 sau đó giảm khi pH tăng. Dòng đỉnh cực đại của AA giảm ít từ pH 2,2 đến pH 3,3 và giữ không đổi trong khoảng pH 3,3–5; sau đó, nó giảm nhẹ khi pH tăng. Vì vậy, pH 4 được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo (Hình 3.8c). Điểm đẳng điện của UiO-66 là 6,5, bề mặt của vật liệu tích điện dương trong dung dịch có pH < pH_{PZC} và tích điện âm ở pH > pH_{PZC} . Giá trị pK_a của AA và AC lần lượt là 4,04 [167] và 9,4 [9], tức là ở pH > pK_a thì chất phân tích tồn tại dạng ion và ở pH < pK_a thì tồn tại dạng phân tử. Có thể tại pH 4, điện tích dương bề mặt giảm dần và đã tương tác với các phân tử chất phân tích thông qua các liên kết tạo phức giữa tâm hấp phụ của vật liệu và chất phân tích làm dòng đỉnh tăng [9].

3.1.2.4. Ảnh hưởng của tốc độ quét thế

Tốc độ quét thế trong phương pháp CV đóng vai trò quan trọng vì nó cung cấp thông tin về cơ chế phản ứng như tín hiệu hòa tan của chất phân tích cũng như động học của phản ứng xảy ra trên bề mặt điện cực [46]. Tiến hành ghi đường CV đồng thời của AA và AC ở các tốc độ quét khác nhau gồm 0,05; 0,07; 0,09; 0,10; 0,20; 0,30 V/s.



Hình 3.9 Các đường CV của AA và AC ở các tốc độ quét thế khác nhau (a);

Đồ thị của I_p theo $v^{1/2}$ (b); Đồ thị của $\ln I_p$ theo $\ln v$ (c);

Đồ thị của E_p theo $\ln v$ (d)

(ĐKTN: Khoảng quét thế : 0 – 1 V, 100 μM AA và AC trong dung dịch đệm B-RBS 0,1 M ở pH 4).

Kết quả trên Hình 3.9a cho thấy 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 [49]. Nếu phản ứng oxy hóa là quá trình bất thuận nghịch thì thế đỉnh hòa tan phụ thuộc vào tốc độ quét thế, điều này chứng tỏ quá trình trao đổi electron trong phản ứng oxy hóa AA và AC là quá trình bất thuận nghịch. Bên cạnh đó, trên các đường CV của hai chất nghiên cứu chỉ xuất hiện đỉnh anode, chứng tỏ phản ứng oxi hóa AA và AC là bất thuận nghịch [123].

Đồ thị $I_p - v^{1/2}$ và $E_p - \ln v$ được khảo sát để xác định phản ứng oxi hóa điện cực được kiểm soát bởi quá trình khuếch tán hay quá trình hấp phụ. Nếu đồ thị $I_p - v^{1/2}$ là tuyến tính và đoạn ngoại suy đi qua gốc tọa độ thì phản ứng này được kiểm soát bởi quá trình khuếch tán và ngược lại. Đồ thị biểu diễn mối tương quan của $I_{p,AA}$ và $I_{p,PA}$ theo $v^{1/2}$ trên Hình 3.9b trong phạm vi tốc độ quét từ 0,05 đến 0,3 V/s có độ tuyến tính cao với giá trị hệ số tương quan $r = 0,994$ và 0,996, $p < 0,001$ và phương trình hồi quy được biểu diễn ở phương trình số 3.6 và 3.7.

$$I_{p,AA} = (0,01 \pm 0,02) + (-0,031 \pm 0,002) \times v^{1/2}; r = 0,994 \quad (3.6)$$

$$I_{p,AC} = (0,0006 \pm 0,0008) + (-0,027 \pm 0,001) \times v^{1/2}; r = 0,996 \quad (3.7)$$

Hệ số chặn của cả hai chất đều vượt qua gốc tọa độ (khoảng tin cậy 95% của đoạn ngoại suy chứa giá trị 0). Điều này khẳng định rằng quá trình oxy hóa AA và AC trên điện cực UiO-66/GCE là một quá trình khuếch tán [123].

Ngoài ra, đường biểu diễn $\ln I_p$ theo $\ln v$ (Hình 3.9c) có thể góp phần cung cấp thông tin về quá trình do hấp phụ hay khuếch tán quyết định. Nếu hệ số góc của phương trình hồi quy biểu diễn theo $\ln I_p$ và $\ln v$ xấp xỉ bằng 1 thì quá trình điện cực được quyết định bởi sự hấp phụ, và xấp xỉ tiệm cận 0,5 quá trình được quyết định bởi sự khuếch tán [21]. Kết quả cho thấy cả hai đường biểu diễn đều cho sự tuyến tính với hệ số tương quan cao (0,972 với AA và 0,983 với AC), $p \leq 0,001$, và được thể hiện ở các phương trình sau:

$$\ln I_{p,AA} = -3,33 + 0,26 \ln v, R^2 = 0,972, p < 0,001 \quad (3.8)$$

$$\ln I_{p,AC} = -3,51 + 0,30 \ln v, R^2 = 0,983, p < 0,001 \quad (3.9)$$

Hệ số góc của 2 đường biểu diễn lần lượt (0,26 và 0,30) tiệm cận gần với 0,5, có thể một lần nữa khẳng định rằng quá trình oxy hóa khử của AA và AC trên điện cực biến tính được điều khiển bởi sự khuếch tán.

Hệ số chuyển điện tử α và hằng số chuyển điện tử K_s được xác định theo phương trình Laviron [118]:

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \frac{(1-\alpha)nF}{RTK_s} + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln v \quad (3.10)$$

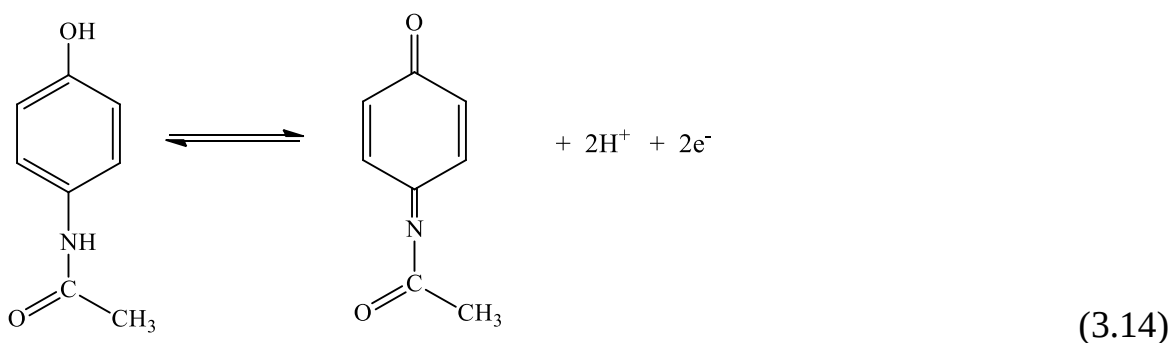
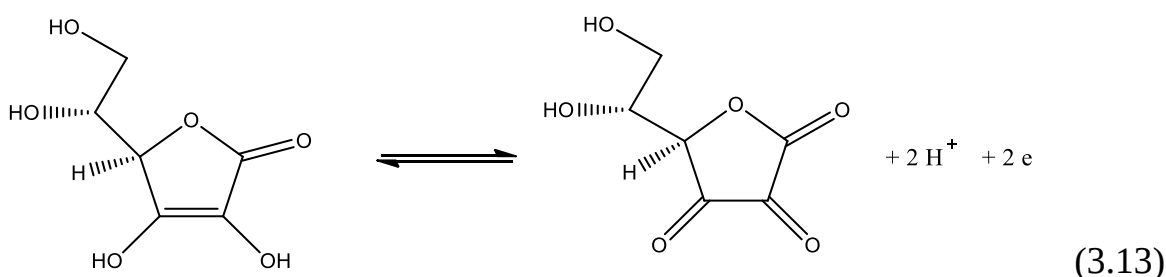
trong đó R là hằng số khí lý tưởng (8,314 J/molK); T là nhiệt độ (K); n là số điện tử trao đổi; F là hằng số Faraday (96485 C/mol); α là hệ số tốc độ chuyển điện tử.

Tiếp theo, tiến hành xây dựng phương trình hồi quy tuyến tính biểu diễn mối tương quan giữa E_p và $\ln v$ (Hình 3.9d) thu được các phương trình như sau:

$$E_{p,AA} = (0,037 \pm 0,001) \times \ln v + (0,4621 \pm 0,008); r = 0,980 \quad (3.11)$$

$$E_{p,AC} = (0,025 \pm 0,004) \times \ln v + (0,61 \pm 0,01); r = 0,840 \quad (3.12)$$

Từ các phương trình (3.10), (3.11) và (3.12) có thể tính được các giá trị của $(1-\alpha)n$ đối với AA và AC lần lượt là 0,91 và 1,02. Đối với quá trình bất thuận nghịch, giá trị của α là 0,5 [78] và số điện tử tính được là 2 (1,82 cho AA và 2,04 cho AC). Kết quả này cho thấy rằng quá trình oxy hóa AA và AC trên điện cực biến đổi diễn ra với sự trao đổi của 2 điện tử và 2 proton. Kết luận này tương đồng kết quả với nghiên cứu của Tadayan và cộng sự [130], trong đó cơ chế oxy hóa như sau:



Quá trình oxy hóa trên điện cực là quá trình khuếch tán kiểm soát chính diễn ra với sự trao đổi của 2 điện tử và 2 proton. Bên cạnh quá trình khuếch tán

chính, khả năng oxy hóa của AA và AC trên bề mặt điện cực UiO-66/GCE cũng được tăng lên nhờ sự hấp phụ tốt của các chất hữu cơ bằng các tương tác tĩnh điện của các chất phân tích với bề mặt điện cực; hoặc tương tác π - π giữa phối tử hữu cơ của UiO-66 và điện tử π của vòng benzen [66] trong AA và AC.

3.1.2.5. Ảnh hưởng của chất cản trở

Các chất cản trở thường được sử dụng gồm glucose, sucrose và tinh bột. Đây là những chất tồn tại nhiều trong dược phẩm chứa AA và AC. Ngoài ra, các muối vô cơ như Na_2SO_4 , K_2CO_3 và $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, cũng có thể xuất hiện trong dung dịch phân tích.

Giá trị sai số tương đối (RE(%) - Relative Error) được sử dụng để đánh giá sự ảnh hưởng của chất cản trở đến tín hiệu hòa tan của chất phân tích với công thức tính toán như sau:

$$RE\% = \frac{I_p - I_o}{I_o} \times 100 \quad (3.15)$$

Trong đó: I_p là cường độ dòng đỉnh khi có mặt chất cản trở; I_o là cường độ dòng đỉnh khi không có mặt chất cản trở. Khi khảo sát ảnh hưởng của chất cản trở đến tín hiệu dòng đỉnh, hầu hết các công trình khoa học đã công bố đều lựa chọn RE(%) ở mức 5% để đánh giá, tức là với $RE(\%) < 5\%$ thì kết luận không ảnh hưởng đến tín hiệu I_p và ngược lại [53], [134], [159], [165].

Bảng 3.2 cho thấy rằng tất cả các hợp chất này 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).

Bảng 3.2 Ảnh hưởng của các chất cản trở (1 μ M AA và 1 μ M AC trong dung dịch đệm BR-BS 0,1 M ở pH 4)

Chất cản trở	Tỷ lệ nồng độ chất cản trở/AA	RE (%)	Tỷ lệ nồng độ chất cản trở/AC	RE (%)
Sucrose	50	4,2	50	4,3
Starch	50	-4	50	-3,9
Glucose	128	1,1	128	3,6
Na ₂ SO ₄	128	-1,4	128	-1,6
K ₂ CO ₃	128	-1,6	128	-1,3
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	128	-0,6	128	-1,2

Do đó, phương pháp DPV trong luận án này có tính chọn lọc tốt để xác định đồng thời AA và AC khi có mặt các thành phần chất cản trở khác nhau.

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

Độ lặp lại của tín hiệu

Độ lặp lại tín hiệu AA và AC khi sử dụng điện cực UiO-66/GCE được khảo sát ở hai nồng độ 2 và 20 μ M. Bảy lần đo lặp lại (Hình 3.10) được thực hiện và không thấy sự thay đổi đáng kể cường độ đỉnh của AA và AC.

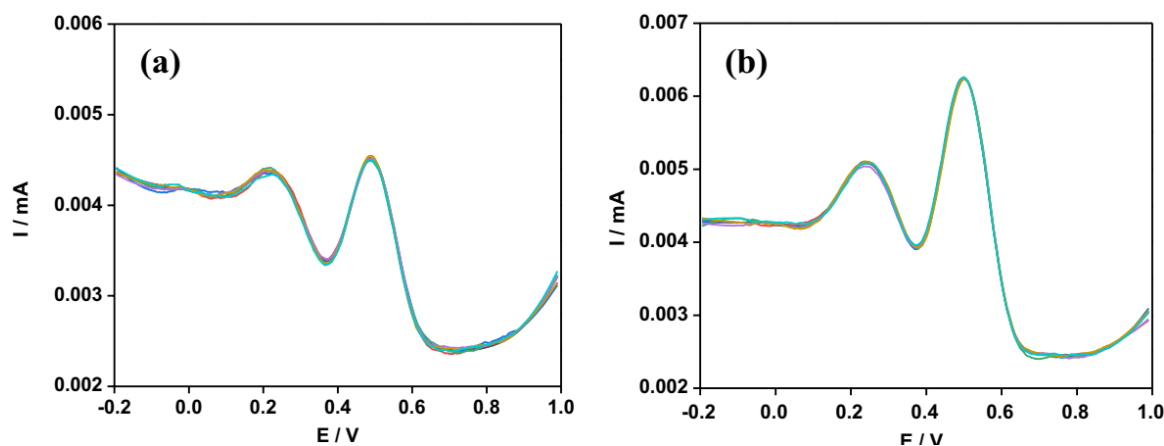
Độ lặp lại giữa các kết quả phân tích được tính toán dựa vào phương trình của hàm Horwitz, biểu thị mối tương quan giữa độ lệch chuẩn (RSD_H) của các kết quả phân tích giữa các phòng thí nghiệm và nồng độ chất phân tích C [131].

Phương trình có công thức như sau:

$$RSD_H(\%) = 2^{(1-0,5\log C)} \quad (3.16)$$

trong đó, C là nồng độ chất phân tích được biểu diễn dưới dạng phân số; RSD_H là độ lệch chuẩn tương đối của các kết quả phân tích của các phòng thí nghiệm tính được theo hàm Horwitz. Nếu độ lặp lại của tín hiệu hòa tan $RSD(\%) < 1/2 RSD_H$ thì có thể cho rằng độ lặp lại của kết quả đo là chấp nhận được. Kết quả

Hình 3.10 cho thấy độ lệch chuẩn tương đối của phép đo xác định được như sau: 2,06% cho AA và 1,01% cho AC ở nồng độ là 2 μM ; 1,90% cho AA và 0,83% cho AC ở nồng độ là 20 μM ; Các giá trị RSD (%) đều nhỏ hơn 1/2. RSD_H cho thấy phương pháp có độ lặp lại chấp nhận được.

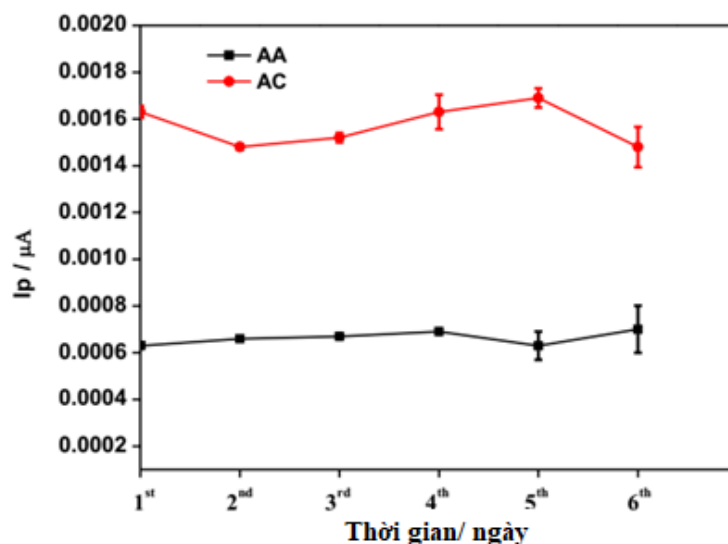


Hình 3.10 Độ lặp lại của phương pháp ở nồng độ 2 μM (a) và 20 μM (b) trong dung dịch đệm BR-BS 0,1 M ở pH 4

(ĐKTN: Khoảng quét thế: -0,2 - 1 V, biên độ xung: 0,06 V, thời gian mỗi bước thế 0,3 s, bước nhảy thế 0,006 V, thời gian nghỉ 10 s).

Độ ổn định của phương pháp

Độ ổn định điện hóa của điện cực biến tính UiO-66/GCE được xác định bằng cách 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 (Hình 3.11). 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.



Hình 3.11 Độ ổn định của điện cực biến tính sau sáu ngày

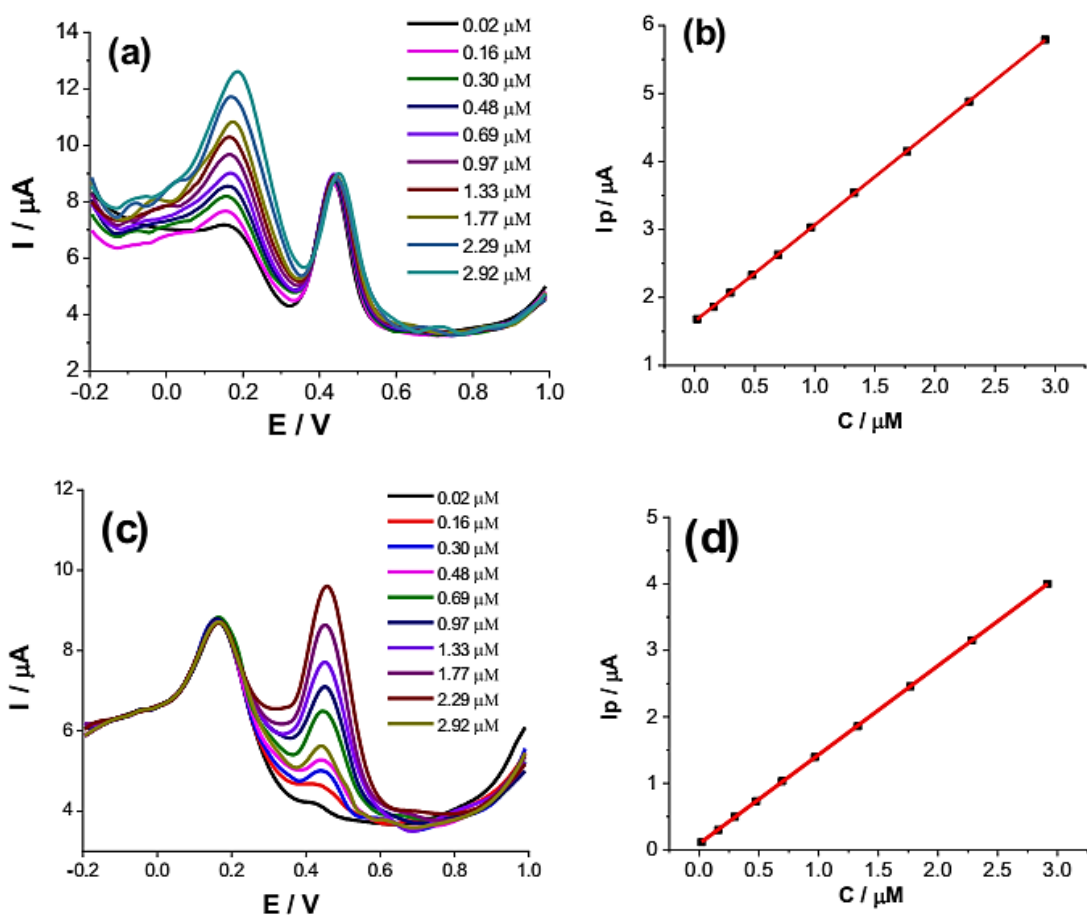
Khoảng tuyến tính và giới hạn phát hiện (LOD)

Để nghiên cứu việc xác định đồng thời AA và AC bằng điện cực biến tính UiO-66/GCE, chúng tôi tiến hành ghi tín hiệu dòng đỉnh của AA hoặc AC với khoảng nồng độ từ 0,02 lên 2,92 (μM) của mỗi chất (AA và AC), khi có mặt chất thứ hai với nồng độ 10 μM. Kết quả trình bày trên Hình 3.12.

Các phương trình hồi quy tuyến tính có dạng như sau:

$$I_{p,AA} = (0,279 \pm 0,002) + (0,603 \pm 0,001) \times C_{AA}, r = 0,999 \quad (3.17)$$

$$I_{p,AC} = (0,046 \pm 0,001) + (2,266 \pm 0,008) \times C_{AC}, r = 0,999 \quad (3.18)$$



Hình 3.12 Đường cong DPV của phản ứng oxi hóa các chất trên điện cực biến tính thu được trong dung dịch đệm B-RBS 0,1 M ở pH 4 của AA (a, c) và AC (b, d)

(ĐKTN: Khoảng quét thế: -0,2 - 1 V, biên độ xung: 0,06 V, thời gian mỗi bước thế 0,3 s, bước nhảy thế 0,006 V, thời gian nghỉ 10 s).

Giá trị LOD tính được là 0,017 μM đối với AA và 0,015 μM đối với AC (LOD được xác định theo quy tắc 3σ với công thức tính như sau: $3 \times 3\sigma/S$, trong đó σ là độ lệch chuẩn của tín hiệu trống và S là độ nhạy). Đối với mẫu chứa cả AA và AC, các đỉnh DPV được quan sát tại thế 0,23 và 0,51 V (Hình 3.13a). Dòng đỉnh cực đại tăng theo lượng AA và AC thêm vào trong khoảng 0,02–2,92 μM . Các phương trình hồi quy có dạng như sau:

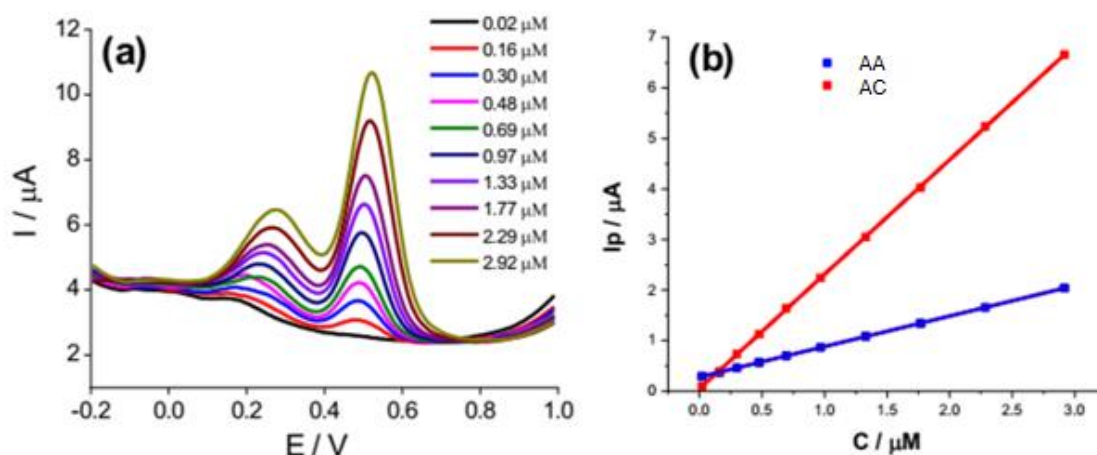
$$I_{p,AA} = (0,279 \pm 0,002) + (0,603 \pm 0,001) \times C_{AA}, r = 0,999 \quad (3.19)$$

$$I_{p,AC} = (0,046 \pm 0,001) + (2,266 \pm 0,008) \times C_{AC}, r = 0,999 \quad (3.20)$$

tương ứng với LOD của AA và AC lần lượt là 0,019 và 0,018 μM . Đáng chú ý là độ dốc của các phương trình hồi quy tuyến tính, cũng như LOD, gần như bằng nhau trong hai điều kiện này. Do đó, UiO-66/GCE có thể được áp dụng để xác định đồng thời AA và AC. Điện cực này có phạm vi tuyến tính và giới hạn phát hiện có thể phân biệt được để phát hiện AA và AC (Bảng 3.3).

Bảng 3.3 So sánh một số phương pháp phân tích điện hóa để xác định đồng thời AA và AC

Loại điện cực	Phương pháp	Khoảng tuyến tính (μM)		LOD (μM)		Tài liệu tham khảo
		AA	AC	AA	AC	
β -cyclodextrin/rGO	Amperometry		10-800		2,8	[50]
Nafion/lead/boron doped diamond	DPV	1-500	50-200	0,55	0,175	[138]
Nitrogen/porous graphitic carbon	DPV	100-2700	1-400	0,72	0,03	[13]
Multi-wall carbon nanotubes/polyhistidine	DPV	25-2500	0,25-10	0,76	0,032	[28]
Au-Pd/reduced graphene oxide	DPV	0,03-9,5	0,03-9,5	0,0157	0,0076	[28]
CuO-graphene	DPV	0,025-5,3	0,025-5,3	0,011	0,008	[69]
UiO-66	DPV	0.02-2,92	0,02-2,92	0,019	0,018	Nghiên cứu này



Hình 3.13 Đường cong DPV của phản ứng oxi hóa AA và AC trên điện cực biến tính (a); đồ thị tuyến tính của I_p theo nồng độ của AA và AC (b) (ĐKTN: Khoảng quét thế: -0,2 - 1 V, biên độ xung: 0,06 V, thời gian mỗi bước thế 0,3 s, bước nhảy thế 0,006 V, thời gian nghỉ 10 s).

3.1.3. Phân tích mẫu thực

Sau khi phương pháp phân tích được đánh giá thông qua độ lặp lại, khoảng tuyến tính và giới hạn phát hiện, chúng tôi tiến hành áp dụng để phân tích mẫu thực tế trên thị trường. Các mẫu được phẩm có dạng viên nén được khảo sát có chứa thành phần AA và AC như sau: Ameflu (100 mg AA, 500 mg PA và tá dược), vitamin C MKP (500 mg AA và tá dược), vitamin C 500 (500 mg AA và tá dược), Lessenol (500 mg PA và tá dược) và Glotadol (500 mg PA và tá dược).

Các dung dịch đệm BR trong khoảng pH 2–12 được điều chế từ dung dịch 0,5 M H_3BO_3 , 0,5 M H_3PO_4 và 0,5 M CH_3COOH . Dung dịch đệm với pH mong muốn được điều chỉnh bằng cách sử dụng dung dịch KOH 1 M hoặc H_3PO_4 1 M. Các dung dịch gốc của AC và AA được điều chế trong dung dịch đệm BRS 0,1 M ở pH 4 trước khi bắt đầu mỗi bộ thí nghiệm.

Phương pháp DPV được sử dụng để xác định riêng lẻ hoặc đồng thời AA và AC trong một số mẫu thực bằng kỹ thuật thêm chuẩn. Dung dịch chuẩn được thêm vào mẫu thực ở những khoảng nồng độ cho trước và đo dòng điện đỉnh

anode của AA và AC. Bên cạnh đó, nồng độ của các chất phân tích cũng được xác định bằng HPLC để so sánh (Bảng 3.4).

Độ thu hồi của phương pháp DPV khi xác định AA và AC là 97,5–103,2%, điều này cho thấy rằng các tá dược trong mẫu dược phẩm không ảnh hưởng đáng kể đến kết quả phân tích. Kết quả đo bằng phương pháp DPV và HPLC cho thấy độ lệch các giữa giá trị đo của hai phương pháp nhỏ hơn 5%. Do đó, phương pháp DPV có thể được sử dụng để xác định nồng độ AA và AC trong các mẫu dược phẩm với thời gian thực hiện ngắn hơn và chi phí thấp hơn.

Bảng 3.4 Kết quả xác định AA và AC trong dược phẩm với phương pháp DPV và HPLC

Mẫu	Chất phân tích	Hàm lượng nhãn (mg/viên)	Phương pháp DPV				Phương pháp HPLC	
			Nồng độ ban đầu (mg/L)	Thêm chuẩn (mg/L)	Nồng độ đo được (mg/L)	Độ thu hồi (%)	Nồng độ đo được (mg/L)	Độ thu hồi (%)
1	AA	500	92,1	30	122,0	99,9	91,6	99,7
2	AA	500	89,3	30	118,3	96,6	90,0	100,5
3	AC	500	83,2	30	114,2	103,2	83,5	101,2
4	AC	500	75,0	30	104,5	98,3	75,3	99,3
5	AA	100	10,0	30	40,3	100,9	10,4	101,5
	AC	500	49,5	30	78,8	97,5	48,8	100,6

Tiểu kết 1

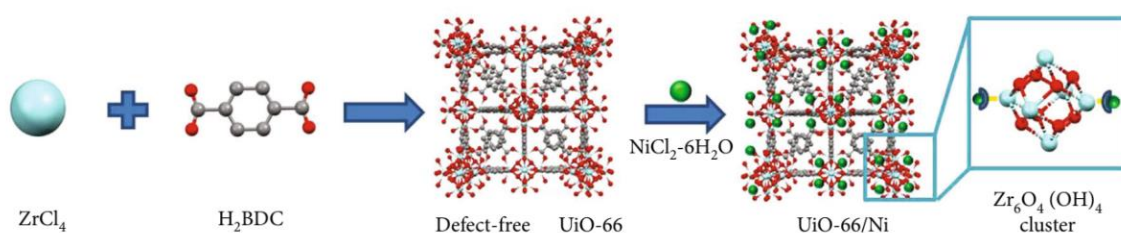
Điện cực biến tính UiO-66/GCE được nghiên cứu và phát triển để xác định đồng thời hai thành phần hợp chất hữu cơ ascorbic acid và acetaminophene trong dược phẩm bằng phương pháp điện hóa. Điện cực biến tính có khả năng xúc tác điện hóa giúp quá trình oxi hóa tại điện cực với sự chuyển đổi 2 điện tử và 2 proton. Phương pháp volt-ampere xung vi phân ít bị

ảnh hưởng bởi các chất cản trở như muối và chất bảo quản; khoảng tuyến tính của phép đo là 0,02 đến 2,92 μM và giới hạn phát hiện phương pháp là 0,019 và 0,018 μM với AA và AC.

3.2. TỔNG HỢP VẬT LIỆU UiO-66/Ni VÀ ỨNG DỤNG KHỬ XÚC TÁC 4-NP VÀ PHÂN HỦY MB THEO CƠ CHẾ XÚC TÁC DỊ THỂ

3.2.1. Tổng hợp vật liệu UiO-66/Ni

Hình 3.14 minh họa quá trình hình thành của UiO-66/Ni. Đầu tiên, UiO-66 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và sau đó, các nguyên tử nickel được đưa vào khung UiO-66.

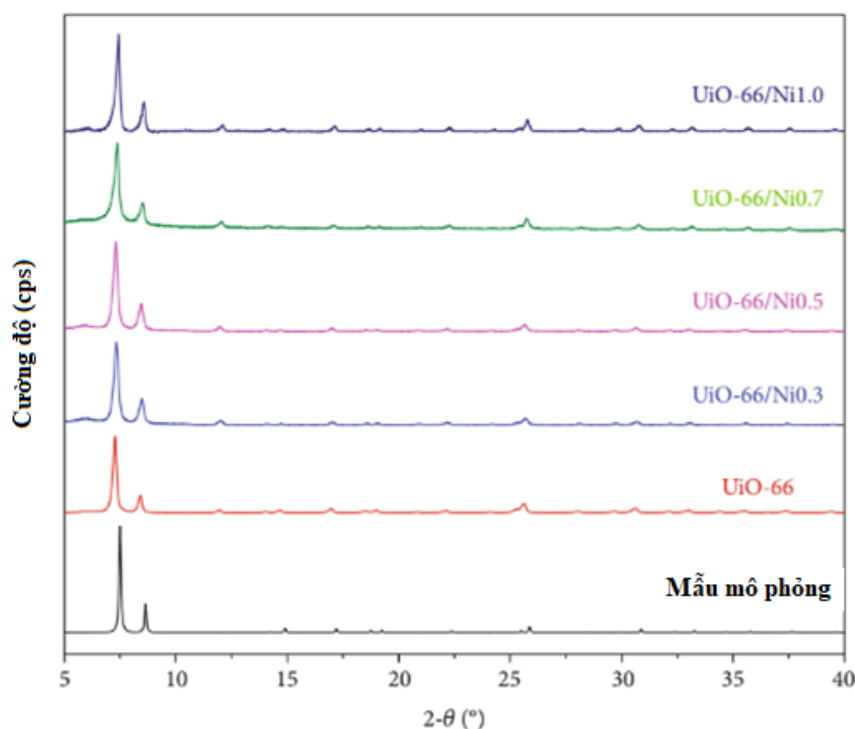


Hình 3.14 Quá trình hình thành vật liệu UiO-66/Ni

UiO-66 thể hiện cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt với cấu trúc đối xứng (Hình 3.14). Mỗi nguyên tử Zr phối trí với 8 nguyên tử oxy thuộc bốn liên kết H_2BDC và 6 trong số chúng kết nối với nhau dẫn đến sự hình thành tâm kim loại $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$. Đáng chú ý là mỗi tâm kim loại $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ kết nối với sáu liên kết H_2BDC để tạo ra khung 3D với mức độ kết nối mạng cao. Điều này có thể giải thích dựa vào tính ổn định cao của vật liệu trong hầu hết các dung môi hóa học và ổn định nhiệt lên đến trên 500 °C [72]. Sau đó, UiO-66 được ngâm trong dung dịch NiCl_2 trong DMF ở 90 °C trong 24 giờ để đưa nguyên tử Ni vào khung UiO-66, dẫn đến sự hình thành cấu trúc UiO-66/Ni.

Cấu trúc và pha tinh thể của UiO-66 và UiO-66/Ni đã được điều chế với các nồng độ khác nhau của tiền chất nickel được xác định bằng phương pháp XRD, như thể hiện trong Hình 3.15. Có thể thấy 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.



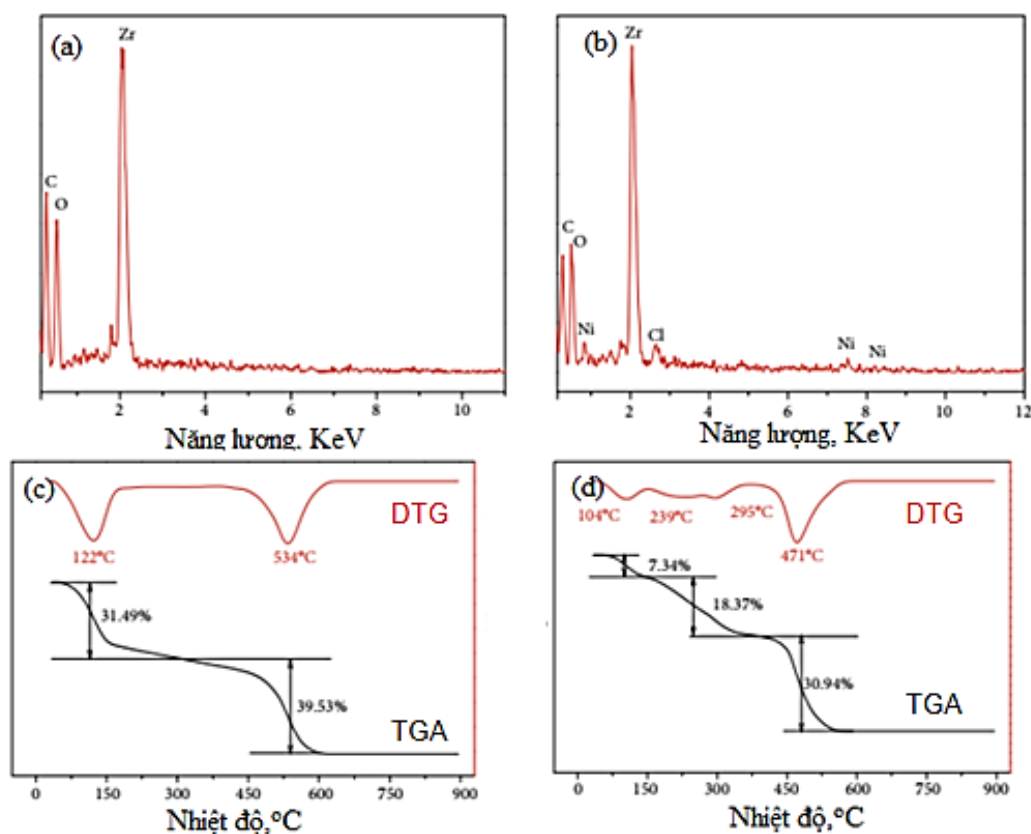
Hình 3.15 Giải đồ XRD của vật liệu UiO-66 và UiO-66/Nix

Để khảo sát sự tồn tại của Ni trong cấu trúc UiO-66, chúng tôi tiến hành phân tích EDX của mẫu UiO-66 và UiO-66/Nix ($x = 0,3; 0,5; 0,7$ và $1,0$) (Bảng 3.5, Hình 3.16a và Hình 3.16b).

Những kết quả này cho thấy rằng sự kết hợp của các nguyên tử Ni trong cấu trúc UiO-66 có thể được kiểm soát bởi lượng $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sử dụng trong quá trình tổng hợp. 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.

Bảng 3.5 Thành phần hóa học của UiO-66 và UiO-66/Nix được phân tích bằng EDX

Mẫu	Thành phần khối lượng (%)						
	C	O	Zr	Ni	Cl	Tỷ lệ Ni/Zr	Tỷ lệ Ni/Cl
UiO-66	60,96	35,91	3,12	-	-	-	-
UiO-66/Ni _{0.3}	51,27	44,49	3,77	0,18	0,3	0,048	1,333
UiO-66/Ni _{0.5}	50,03	46,58	3,03	0,2	0,16	0,066	1,250
UiO-66/Ni _{0.7}	55,91	40,85	2,79	0,23	0,22	0,082	1,045
UiO-66/Ni _{1.0}	54,59	42,14	2,78	0,24	0,24	0,086	1,000



Hình 3.16 Phổ EDX và đường TGA của UiO-66 (a, c) và UiO-66/Ni (b, d)

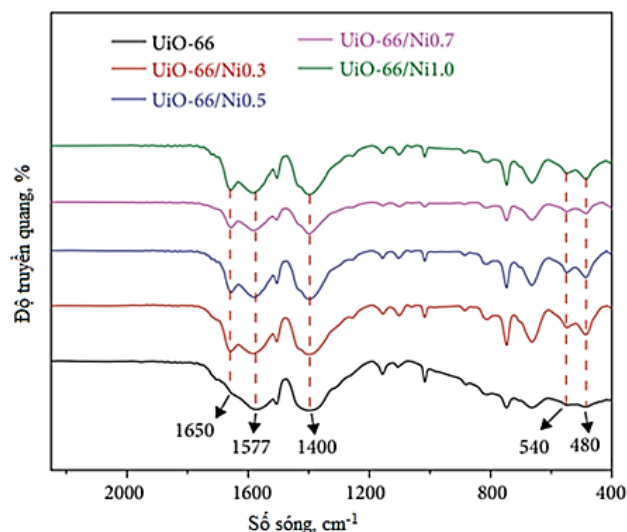
Phân tích TGA của UiO-66 và UiO-66/Ni_{1.0} được thực hiện để khảo sát lượng khuyết tật liên kết trong cấu trúc UiO-66. Hình 3.16c cho thấy sự mất 31,49% khối lượng trong khoảng 100 đến 150 °C tương ứng với sự bay hơi của

dung môi CH_3OH và H_2O trong mao quản của cấu trúc UiO-66. Sự mất khối lượng thứ hai 39,53 % sau 300 °C là do mất DMF [54], các cụm liên kết phối tử phối trí với cation Zr^{4+} và các khuyết tật thiếu liên kết ($-\text{OH}/\text{OH}_2$). Cuối cùng, sản phẩm bị phân hủy bắt đầu ở 610 °C tương ứng sự hình thành ZrO_2 .

Dựa vào kết quả phân tích TG-DTA của UiO-66/Ni1.0 ở Hình 3.16d, khoảng 7,34% khối lượng mất đi ở 104 °C là do sự bay hơi của các phân tử dung môi bên trong các lỗ xốp của cấu trúc UiO-66/Ni1.0. Sau đó, quy trình thành phần của các mẫu UiO-66/Ni1.0 trải qua hai bước giảm khối lượng 49,31% trước khi hình thành các sản phẩm ZrO_2 và NiO cuối cùng. Điều đáng chú ý là tỷ lệ mol Ni/Cl bằng 1, tính từ phổ EDX của các mẫu UiO-66/Ni này, cho thấy rằng anion Cl^- có thể được xem là một phối tử phối trí với cation Ni^{2+} .

Hình 3.17 minh họa phổ FTIR của UiO-66 và các mẫu của UiO-66/Nix ($x = 0,3; 0,5; 0,7$ và 1,0). Các đỉnh trong vùng 1650 và 1577 cm^{-1} được cho là do dao động đàn hồi (hóa trị) đối xứng của liên kết trong nhóm carboxylat phối trí với tâm zirconium. Cụ thể, đỉnh của dải ở 1400 cm^{-1} liên kết với góc C–O trong C–OH của carboxylic acid. Sự có mặt của dải ở 746 và 659 cm^{-1} tương ứng với sự dao động hóa trị của các cụm Zr–O và O–H [160] của các vị trí khuyết tật mà ở đó các nguyên tử Ni phối trí với $-\text{OH}/\text{OH}_2$. Các đỉnh thấp ở 540 và 480 cm^{-1} có thể là do dao động hóa trị đối xứng và không đối xứng của liên kết Zr–(O–C).

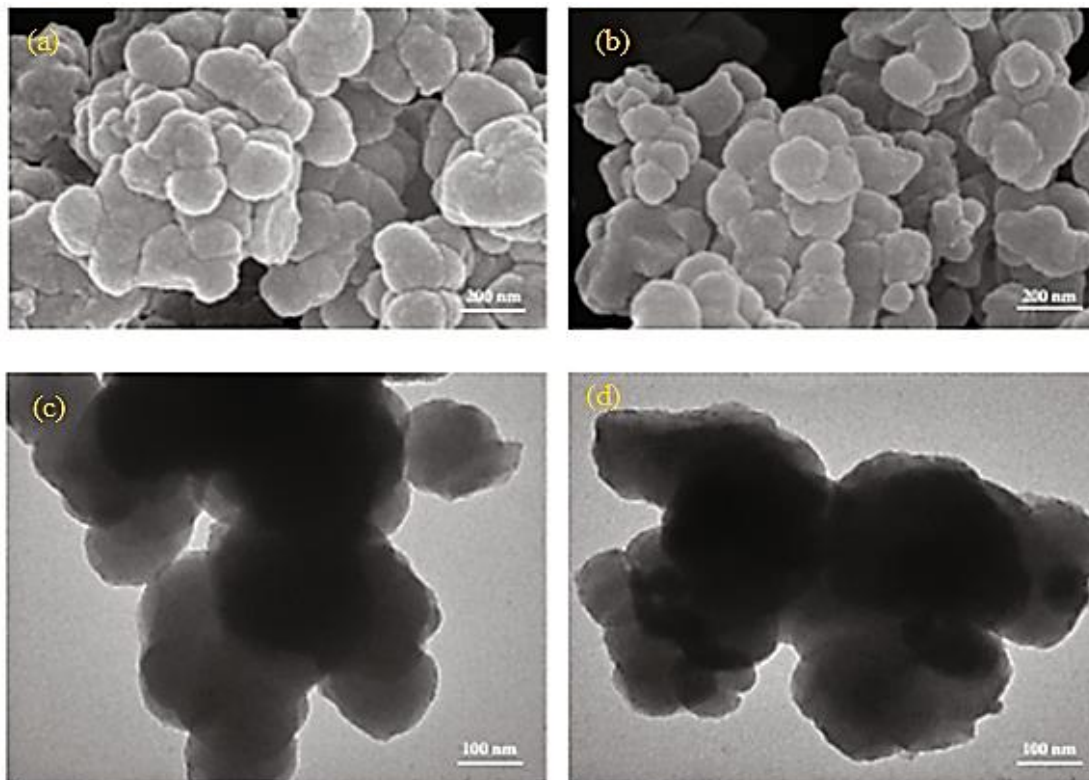
Có thể quan sát thấy rõ rằng vị trí của mỗi đỉnh trong tất cả các mẫu đều khớp với nhau, chứng tỏ rằng sự kết hợp của các đơn nguyên tử Ni không làm thay đổi cấu trúc liên kết của các nguyên tử trong UiO-66 và Ni.



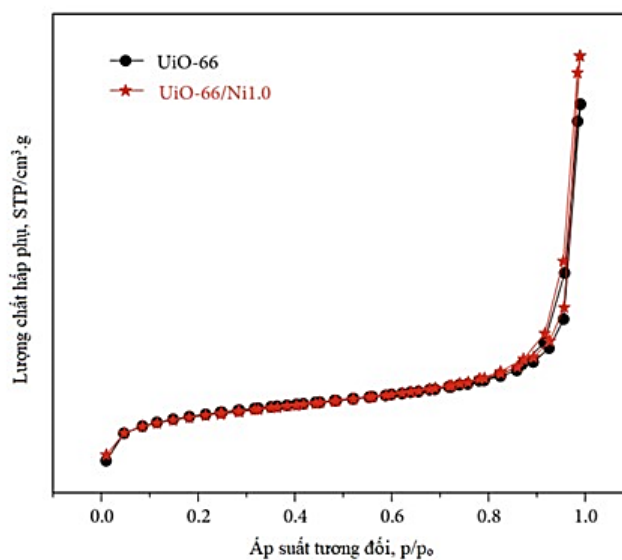
Hình 3.17 Phổ FTIR của UiO-66 và UiO-66/Ni_x ($x = 0,3; 0,5; 0,7$ và $1,0$)

Hình thái của UiO-66 và UiO-66/Ni_{1.0} được quan sát bằng hình ảnh SEM trong Hình 3.18a và 3.18b. Các ảnh SEM 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.

Để nghiên cứu sâu hơn về hình thái của các mẫu và sự tồn tại của các hạt nano tạp chất trên bề mặt UiO-66, chúng tôi sử dụng TEM để khảo sát và kết quả trình bày trong Hình 3.18c và 3.18d. Có thể thấy rõ rằng sự hình thành 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/Ni_{1.0}.



Hình 3.18 Ảnh SEM và TEM của UiO-66 (a, c) và UiO-66/Ni1.0 (b, d)

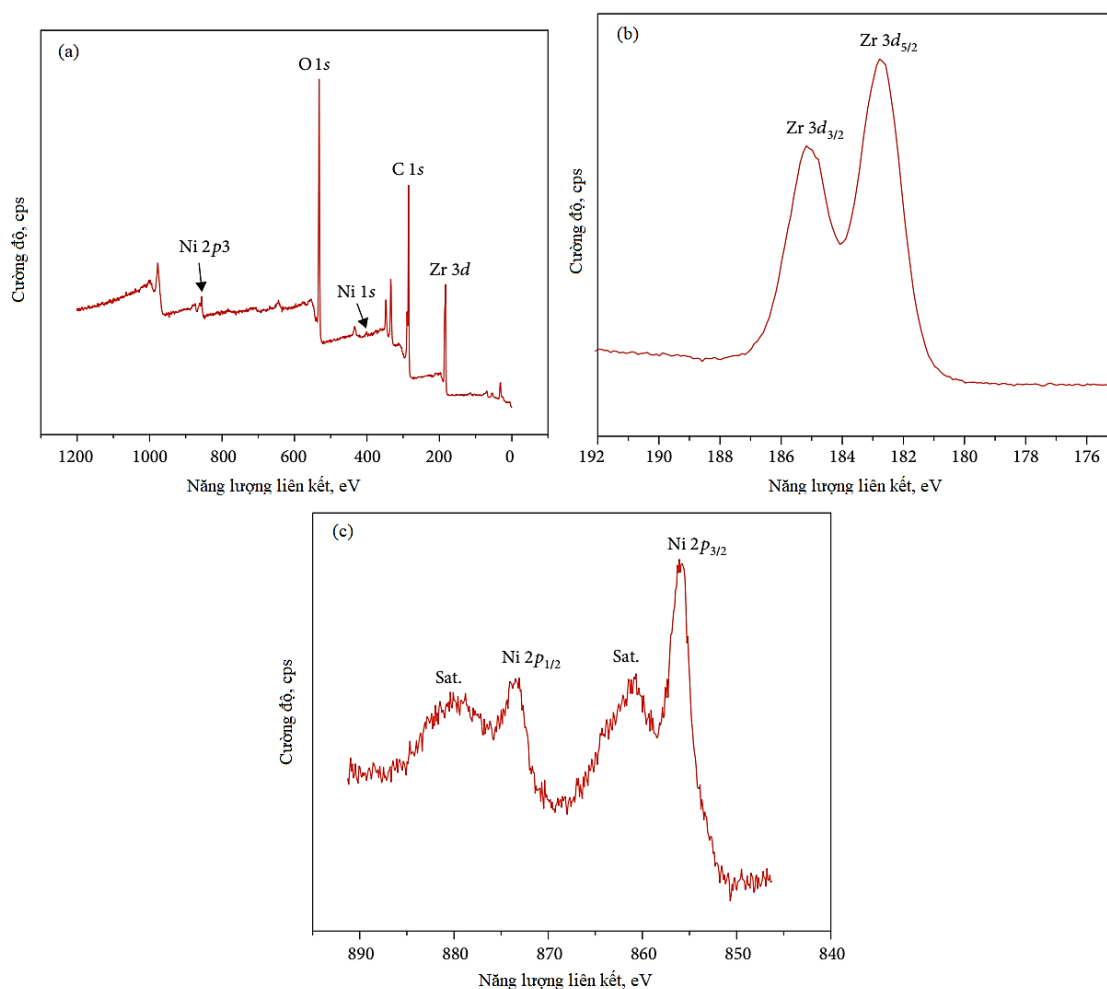


Hình 3.19 Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp N_2 của UiO-66 và UiO-66/Ni1.0

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitơ của các mẫu UiO-66 và UiO-66/Ni1.0 được minh họa trên Hình 3.19. Hai đường đẳng nhiệt của UiO-66 và UiO-66/Ni1.0 có hình dạng tương tự, thể hiện loại I điển hình với vòng

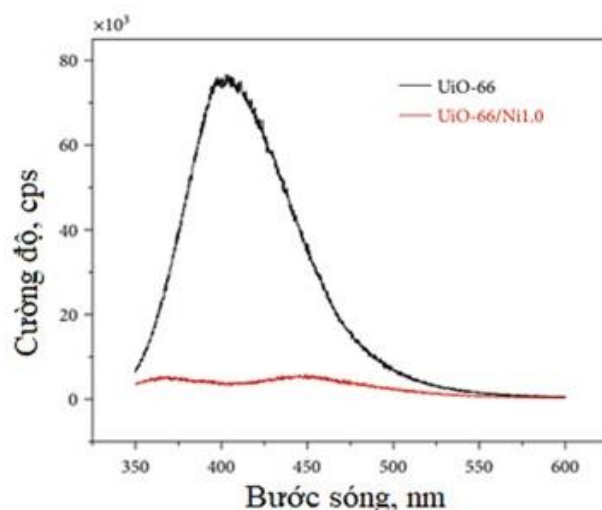
lập thể H4. Các vật liệu có cấu trúc vi mao quản [48]. Sự phân bố kích thước lỗ và diện tích bề mặt riêng BET của các mẫu thu được bằng cách sử dụng dữ liệu giải hấp bằng phương pháp BJH. Kích thước lỗ của các mẫu không thay đổi đáng kể, tương ứng khoảng 4,4 và 4,8 nm. Diện tích bề mặt BET của UiO-66/Ni 1.0 đã tổng hợp là 855,06 m²/g. Sau khi gắn nguyên tử Ni, S_{BET} của UiO-66/Ni1.0 giảm nhẹ so với UiO-66. Những kết quả này đã chứng minh rằng cấu trúc UiO-66 không thay đổi sau khi gắn nguyên tử Ni.

Thành phần hóa học và trạng thái hóa học của các nguyên tố trong mẫu UiO-66/Ni1.0 được xác định bằng cách sử dụng phổ XPS (Hình 3.20). Tất cả các đỉnh tương ứng với Zr, Ni, O và C đã được phát hiện. Ngoài ra, phổ phân giải cao của mẫu cho thấy hai cực đại ở 182,74 và 185,03 eV, có thể là do Zr 3d_{5/2} và Zr 3d_{3/2}. Năng lượng uốn của Ni 2p_{3/2} và Ni 2p_{1/2} lần lượt là 855,28 eV và 872,48 eV. Khoảng cách liên kết năng lượng của các cực đại Ni 2p_{3/2} và Ni 2p_{1/2} là khoảng 17 eV, cho thấy Ni 2p thuộc trạng thái oxi hóa Ni (II) trong cấu trúc UiO-66/Ni [12].



Hình 3.19 Phổ XPS tổng quát của UiO-66/Ni1.0 (a), phổ quét lõi của C1s, O1s, Ni 2p và Zr 3d (b, c)

Những kết quả này chứng minh rằng UiO-66/Ni1.0 đã được tổng hợp thành công bằng phản ứng hóa học. Để đánh giá sự chuyển dịch của các điện tử tạo quang, quá trình dập tắt phát quang của UiO-66 và UiO-66/Ni1.0 đã được nghiên cứu (Hình 3.21). Bước sóng phát xạ cực đại được quan sát ở 402 nm đối với UiO-66 khi bước sóng kích thích là 300 nm. Sau khi Ni biến tính lên vật liệu (với UiO-66/Ni1.0), sự phát huỳnh quang có sự giảm mạnh, dường như bị dập tắt hoàn toàn, chứng tỏ rằng có sự dịch chuyển điện tử ở vật liệu này nên vật liệu biến tính UiO-66/Ni1.0 có hoạt tính xúc tác quang mạnh. Sự tồn tại của Ni trong cấu trúc UiO-66 đóng một vai trò quan trọng trong việc làm chậm quá trình tái kết hợp của các cặp điện tử và lỗ trống.



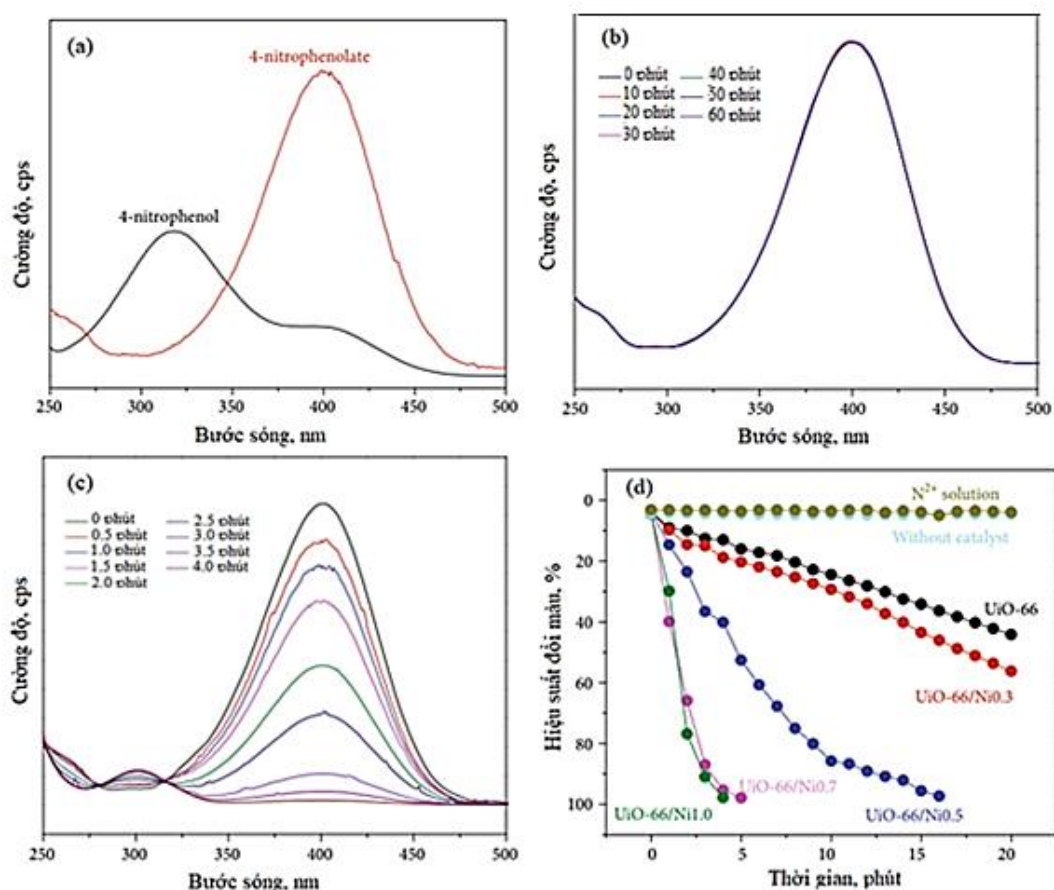
Hình 3.20 Phổ huỳnh quang của vật liệu UiO-66 và UiO-66/Ni1.0

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

3.2.2.1. Sự khử xúc tác của 4-Nitrophenol

Phản ứng khử 4-NP với sự có mặt của NaBH_4 được sử dụng để khảo sát hoạt tính xúc tác của chất xúc tác UiO-66/Ni. 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_4 , điều này thể hiện rõ ở sự dịch chuyển đỉnh hấp phụ cực đại của 4-NP được quan sát ở 317 nm và dịch chuyển sang 400 nm với sự có mặt của dung dịch NaBH_4 (Hình 3.22a). Điều này có thể được giải thích là do sự gia tăng độ kiềm khi thêm NaBH_4 , dẫn đến sự hình thành các ion 4-Nitrophenolat tương ứng với sự thay đổi màu sắc từ vàng nhạt sang vàng đậm.

Như có thể thấy trong Hình 3.22b, đỉnh hấp thụ cực đại ở 400 nm vẫn ổn định trong 60 phút sau khi thêm NaBH_4 , chứng tỏ rằng phản ứng khử 4-NP không xảy ra khi không có chất xúc tác. Sau khi thêm 5 μL dung dịch phân tán UiO-66/Ni, cường độ của đỉnh hấp thụ đặc trưng ở 400 nm giảm đáng kể trong quá trình phản ứng, trong khi đỉnh hấp thụ cực đại mới được quan sát ở 300 nm và màu vàng đậm của hỗn hợp dung dịch đã thay đổi thành dung dịch không màu trong vòng 4 phút, tương ứng với sự tạo thành sản phẩm của 4-AP (Hình 3.22c).



Hình 3.21 Phổ UV-vis của dung dịch 4-NP trước và sau khi thêm $NaBH_4$ (a); sự khử 4-NP theo thời gian không có chất xúc tác (b); khử 4-NP với sự có mặt của UiO-66/Ni (c); Chuyển đổi 4-NP (%) của các chất xúc tác khác nhau (d)

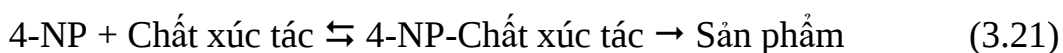
Hình 3.22d cho thấy các phản ứng khử 4-NP tại các thời điểm khác nhau của các vật liệu tổng hợp được. Quá trình khử không có chất xúc tác hoặc dung dịch 0,01M Ni^{2+} với sự có mặt của $NaBH_4$ vẫn ổn định trong 20 phút, cho thấy rằng với $NaBH_4$ không có UiO-66/Ni hoặc $NaBH_4$ với Ni^{2+} không thể khử 4-NP. Kết quả này có nghĩa là UiO-66/Ni đóng vai trò quan trọng như một chất xúc tác dị thể cho quá trình khử 4-NP.

Tuy nhiên, với sự có mặt của chất xúc tác UiO-66, quá trình khử 4-NP thành 4-AP tương ứng mất 20 phút để chuyển hóa 44 %; và 56 % đối với UiO-66/Ni0.3. Đáng chú ý là mất khoảng 9 phút đối với UiO-66/Ni0.5 để chuyển đổi 99%, trong khi xúc tác UiO-66/Ni0.7 và UiO-66/Ni1.0 lần lượt chỉ cần 5

phút và 4 phút để hoàn thành việc khử 4-NP. Các kết quả đã chứng minh rằng sự hiện diện của cấu trúc đơn nguyên tử Ni trong cấu trúc UiO-66 đóng một vai trò quan trọng trong hiệu suất xúc tác tuyệt vời đối với việc khử 4-NP.

Cụ thể, lượng tiền chất $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được đưa vào cấu trúc UiO-66 là 1,0 mmol (xúc tác UiO-66/Ni1.0) cho thấy hiệu suất xúc tác tốt nhất. Hình 3.23 (a) minh họa đồ thị của C_t/C_0 so với thời gian phản ứng của mỗi chất xúc tác, trong đó C_t và C_0 lần lượt thể hiện nồng độ của 4-NP tại thời điểm t và 0 phút. Hiệu suất xúc tác được theo dõi bằng phép đo phổ UV-vis ở khoảng thời gian 1 phút.

Đồ thị biểu diễn $\ln(C_t/C_0)$ theo thời gian phản ứng để khử 4-NP được thể hiện trong Hình 3.23b. Nồng độ NaBH_4 dư có thể coi là hằng số trong quá trình phản ứng, quá trình khử có xúc tác trên bề mặt hạt chất rắn xảy ra theo cơ chế đơn phân tử.

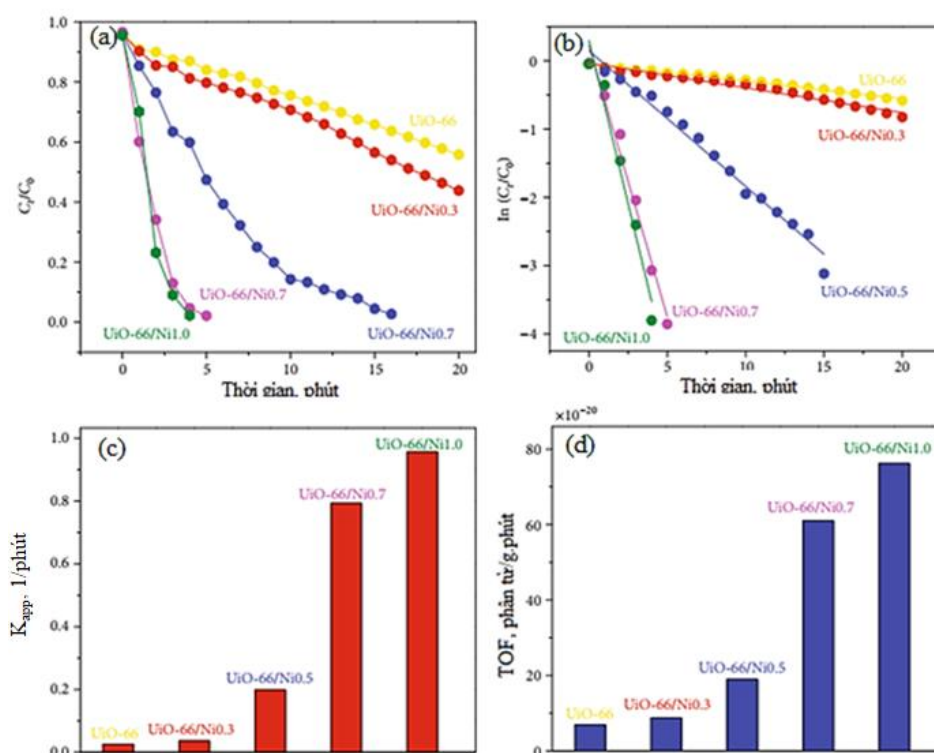


Chất phân tích 4-NP sẽ tương tác với vị trí hoạt động trên bề mặt chất xúc tác (UiO-66/Ni) để tạo thành dạng hấp phụ, sau đó trải qua các phản ứng trung gian để hình thành sản phẩm khử là 4-AP. Tốc độ của phản ứng phụ thuộc vào bề mặt chất xúc tác và 4-NP được hấp phụ bởi chất xúc tác tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir – Freundlich [80].

Động học bậc một biểu kiến đã được sử dụng để khảo sát phản ứng khử của 4-NP. Sự phù hợp tuyến tính với hệ số xác định rất gần với sự thống nhất cũng hỗ trợ giả thiết về động học biểu kiến bậc nhất. Các giá trị hằng số tốc độ biểu kiến (k_{app}) được tìm thấy là 0,026, 0,036, 0,198, 0,794 và 0,95 1/phút đối với UiO-66, UiO-66/Ni0.3, UiO-66/Ni0.5, UiO-66/Ni0.7 và UiO-66/Ni1.0 tương ứng theo công thức sau:

$$-\frac{dC_t}{dt} = k_{\text{app}} C_t \quad (3.22)$$

trong đó C_t là nồng độ của 4-NP tại thời điểm t và k_{app} là hằng số tốc độ biểu kiến.



Hình 3.22 Đồ thị của C_t/C_0 (a) và $\ln C_t/C_0$ (b) so với thời gian phản ứng của các chất xúc tác khác nhau; k_{app} (c) và giá trị TOF (d) của các chất xúc tác khác nhau

Bảng 3.6 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 $\times 10^{-20}$ (phản tử/g.phút)	k_{app} (1/phút)	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

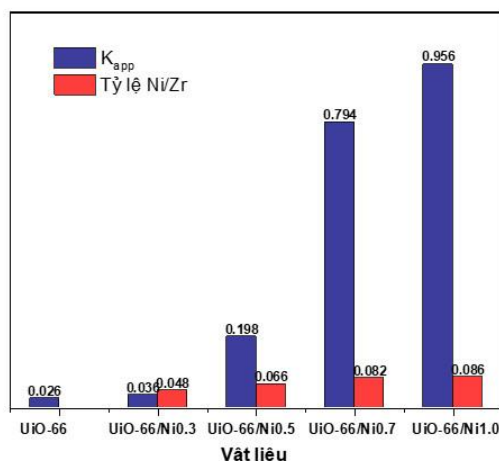
Các kết quả chi tiết được trình bày trong Bảng 3.6 và Hình 3.23 (c). Các giá trị hằng số tốc độ biểu kiến (k_{app}) tăng lên đáng kể khi lượng Ni trong cấu

trúc UiO-66 tăng lên. Chất xúc tác UiO-66/Ni1.0 cho thấy k_{app} cao nhất so với UiO-66 và UiO-66/Nix khác nhau ($x = 0,3; 0,5; 0,7$ và $1,0$).

Phản ứng khử xúc tác thành 4-NP cũng được đánh giá bằng cách sử dụng các giá trị TOF (Turnover frequency). Như có thể thấy trong Hình 3.23d và Bảng 3.6, các giá trị TOF được tính là $6,89 \times 10^{-20}$, $8,76 \times 10^{-20}$, $18,96 \times 10^{-20}$, $61,03 \times 10^{-20}$ và $76,19 \times 10^{-20}$ phân tử/g.phút tương ứng cho các chất xúc tác UiO-66, UiO-66/Ni0.3, UiO-66/Ni0.5, UiO-66/Ni0.7 và UiO-66/Ni1.0. Sự gia tăng giá trị TOF có thể 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.

Bên cạnh đó, Hình 3.24 trình bày biểu đồ biểu diễn các giá trị tỷ lệ Ni/Zr của các mẫu vật liệu UiO-66/Ni0.3, UiO-66/Ni0.5, UiO-66/Ni0.7 và UiO-66/Ni1.0 và giá trị k_{app} tương ứng của chúng. Khi tăng lượng nồng độ tiền chất của Ni từ 0,3 đến 1,0 mmol, chất xúc tác UiO-66/Nix có tỷ lệ Ni/Zr sẽ tăng nhanh từ vật liệu có nồng độ Ni thêm vào từ 0,3 đến 0,7 mmol, và tỷ lệ Ni/Zr không thay đổi đáng kể ở vật liệu có nồng độ Ni từ 0,7 đến 1,0 mmol (tỷ lệ tương ứng 0,082 và 0,086). Điều này có thể cho thấy rằng UiO-66 chứa các vị trí khuyết tật có giới hạn bên trong cấu trúc, các vị trí này đã bị Ni chiếm chỗ, nồng độ 1,0 mmol được xem là nồng độ tối ưu tạo thành vật liệu UiO-66/Ni1.0 có tâm xúc tác Ni lớn nhất và không làm thay đổi bề mặt chất mang UiO-66.

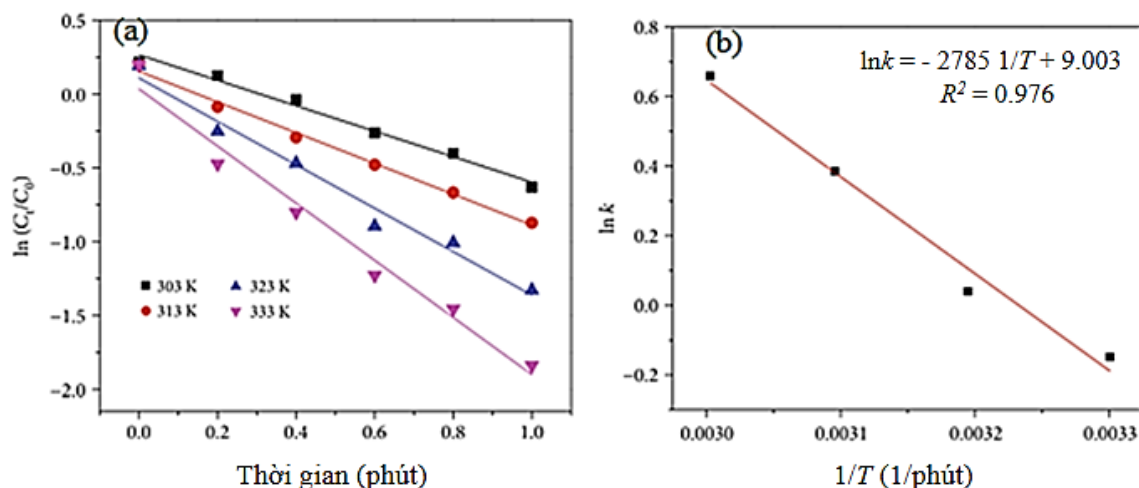
Do đó, vật liệu UiO-66/Ni1.0 là vật liệu có giá trị k_{app} cao nhất vì chứa nhiều tâm xúc tác Ni và cấu trúc chất mang không bị thay đổi.



Hình 3.23 Biểu đồ biểu diễn các giá trị k_{app} và tỷ lệ Ni/Zr của vật liệu UiO-66/Ni_x (x=0,3; 0,5; 0,7 và 1,0)

Để xác định năng lượng hoạt hóa biểu kiến (E_a) của phản ứng khử 4-NP trên chất xúc tác UiO-66/Ni1.0, chúng tôi nghiên cứu động học phản ở 25-55 °C (Hình 3.25). Năng lượng hoạt hóa biểu kiến E_a tính từ phương trình Arrhenius (3.20) được xác định là 23,15 kJ/mol đối với chất xúc tác UiO-66/Ni1.0 (Bảng 3.7).

$$\ln k_{app} = \ln A - E_a/RT \quad (3.23)$$



Hình 3.24 Đồ thị của $\ln(C_t/C_0)$ theo thời gian (a); Đồ thị Arrhenius của $\ln k$ theo $1/T$ của quá trình khử 4-NP bằng chất xúc tác UiO-66/Ni1.0 ở các nhiệt độ khác nhau (b)

Bảng 3.7 Các thông số nhiệt động học của quá trình khử 4-NP ở các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ (°C)	k_{app} (1/phút)	R^2	E_a (kJ/mol)
25	0,862	0,987	23,15
35	1,042	0,994	
45	1,470	0,979	
55	1,934	0,977	

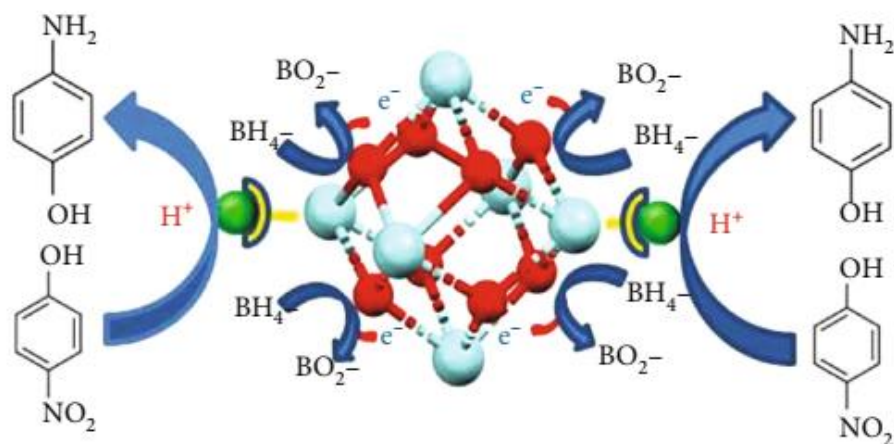
Các kết quả thu được cho thấy chất xúc tác UiO-66/Ni1.0 làm giảm đáng kể năng lượng hoạt hóa và do đó làm tăng hằng số tốc độ biểu kiến của quá trình khử 4-NP. So với các chất xúc tác khác trong các bài báo đã xuất bản trước đây về hiệu suất khử 4-NP (Bảng 3.8), rõ ràng là UiO-66/Ni1.0 có hoạt tính xúc tác cao đối với quá trình khử 4-NP.

Bảng 3.8 So sánh khả năng xúc tác của các chất xúc tác khác nhau cho quá trình khử 4-NP

Chất xúc tác	Hình dạng	C _{4-NP} (mM)	C _{cxt} (mg/mL)	Thời gian (phút)	k _{app} (1/phút)	Tài liệu tham khảo
Au@[Na]-HAMS	Yolk-shell mesoporous	5,217	1,739	15	0,310	[44]
Pd/C	Nanoparticles	1,67	0,0024	8	0,529	[104]
Co-Ni double hydroxide	2D graphene-like	0,129	0,323	6	0,669	[124]
Co@C	Porous prisms	0,1	0,02	4	0,660	[79]
Pt/Co ₃ O ₄ -CeO ₂	Mesoporous	0,0958	0,0479	4	0,678	[146]
Ca/Co ₃ O ₄	Mesopore	3,5×10 ⁻³	0,08	41,67	0,230	[93]
MoS ₂ /SnO ₂	Hierarchical heterojunction	0,1	0,5	13	0,252	[110]
Pt@Ag	Core-shell nanoparticles	0,1	0,016	8	0,355	[88]
UiO-66/Ni	Mesoporous	0,1×10 ³	0,0058	4	0,862	Nghiên cứu này

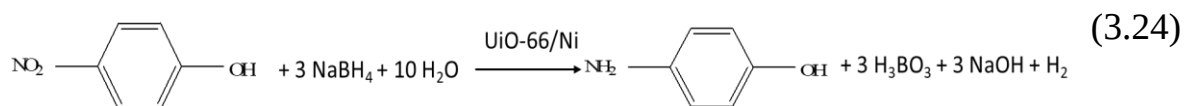
3.2.2.2. Cơ chế khử 4-Nitrophenol

Hiệu suất xúc tác tốt của UiO-66/Ni1.0 có thể đạt được dựa vào các tâm hoạt động của mạng UiO-66 chứa nickel và khả năng hấp phụ tuyệt vời của cấu trúc xốp. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất cơ chế của phản ứng khử 4-NP trên hình 3.26.



Hình 3.25 Mô hình cơ chế khử 4-NP

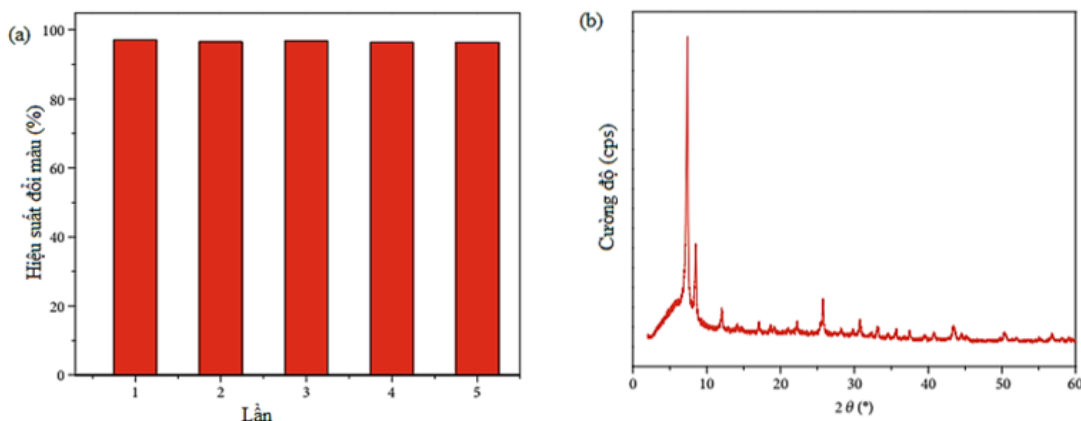
Ban đầu, trong dung dịch nước, 4-NP có thể dễ dàng khuếch tán vào không gian lỗ xốp của UiO-66/Ni. Tại đây, các phân tử 4-NP hấp phụ nhanh chóng trên các vị trí hoạt động Ni (II) của vật liệu UiO-66/Ni ở dạng 4-nitrophenolat. Đồng thời, các ion BH_4^- sẽ hấp phụ lên bề mặt chất xúc tác và phản ứng với 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_4^- 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-hydroxyaninophenol (chất trung gian); cuối cùng được chuyển thành 4-AP và khuếch tán ra khỏi lỗ xốp của chất xúc tác [70], [89], [120].



3.2.2.3. Khả năng tái sử dụng của chất xúc tác UiO-66/Ni1.0.

Khả năng tái chế chất xúc tác đóng một vai trò quan trọng trong phản ứng xúc tác dị thể. 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. Hình 3.26a cho thấy độ chuyển hóa của 4-NP hầu như không thay đổi sau mỗi lần phản ứng và đạt

95% trong vòng 4 phút. Cấu trúc của UiO-66/Ni1.0 cũng gần như không thay đổi sau năm lần xúc tác cho phản ứng (Hình 3.26b). 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.



Hình 3.26 Khả năng tái sử dụng chất xúc tác UiO-66/Ni1.0 thông qua phản ứng khử 4-NP (a) và mẫu XRD của chất xúc tác sau khi sử dụng năm lần (b).

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

Để đánh giá thêm khả năng xúc tác của UiO-66/Ni1.0, chúng tôi tiến hành quá trình khử MB khi có mặt NaBH_4 làm chất khử (Hình 3.28 và Bảng 3.9).

Đỉnh hấp thụ đặc trưng ở 664 nm của dung dịch MB biến mất nhanh chóng trong vòng 4 phút khi phân tán 5 μL dung dịch UiO-66/Ni (5 mg/mL) vào dung dịch MB (Hình 3.28a). Phản ứng mất màu của MB động học khử màu MB tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc một (Hình 3.28b).

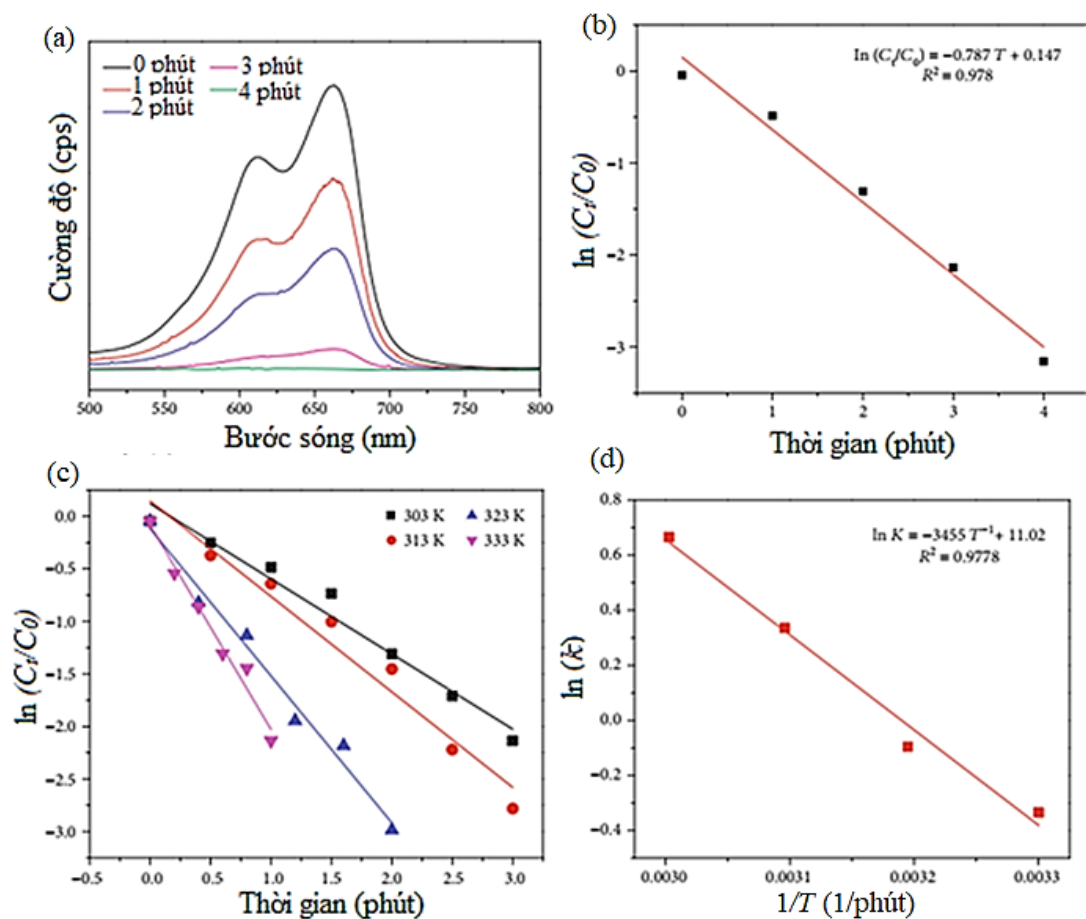
Hằng số tốc độ phản ứng (k_{app}) và TOF để khử MB trên chất xúc tác UiO-66/Ni1.0 ở nhiệt độ phòng là 0,787 1/phút và $33,89 \times 10^{-20}$ phân tử/g.phút. Năng lượng hoạt hóa biểu kiến E_a được xác định là 28,72 kJ/mol (Bảng 3.9 và Hình 3.28d). Có thể nhận thấy rằng hằng số tốc độ động học biểu kiến của quá trình khử màu MB của chất xúc tác này lớn hơn nhiều lần so với hằng số phản ứng của các chất xúc tác quang khác trong các công bố trước đây [61], [19], [148]

và cao hơn nhiều so với hằng số khử màu MB bằng NaBH_4 trên chất xúc tác CuNPs@Gelatin [96], chất xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au/por-SiO}_2$ [51], khối cầu tổ hợp nano Ag/PSNM [83] và hạt nano Ag, Au [129]. Những kết quả này cho thấy UiO-66/Ni xúc tác tốt cho quá trình hydro hóa MB.

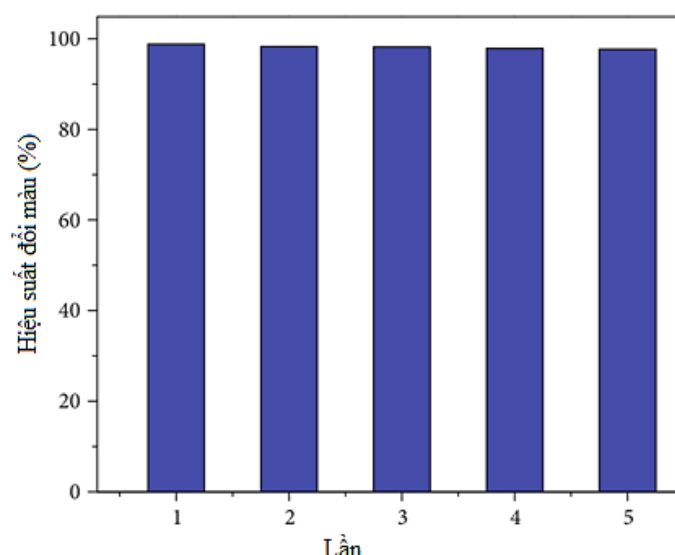
Tương tự, khả năng sử dụng lại chất xúc tác tổng hợp cho mục đích phân hủy MB cũng được đánh giá. Phản ứng khử MB được lặp lại trong năm chu kỳ và hiệu suất khử hầu như không đổi (97%) (Hình 3.29). Do đó, UiO-66/Ni1.0 cũng thích hợp cho phản ứng khử xúc tác chất hữu cơ trong thực tế.

Bảng 3.9 Thông số nhiệt động của xúc tác khử MB ở các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)	k_{app} (1/phút)	R^2	E_a (kJ/mol)
25	0,715	0,973	28,72
35	0,909	0,967	
45	1,399	0,983	
55	1,944	0,978	

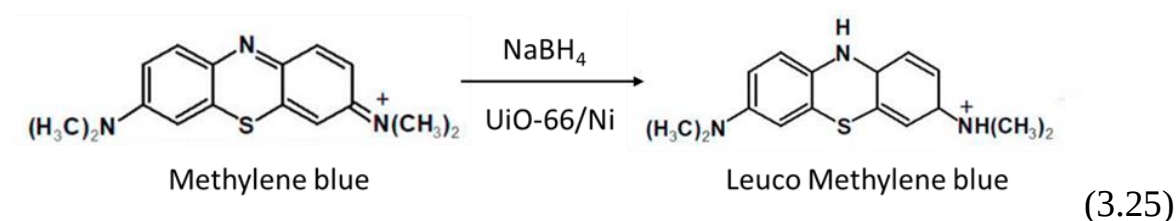


Hình 3.27 Sự thay đổi phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch MB khi được xúc tác bằng UiO-66/Ni1.0 (a); đồ thị của $\ln(C_t/C_0)$ theo thời gian phản ứng trong hình a (b); đồ thị của $\ln(C_t/C_0)$ theo thời gian phản ứng (c); Đồ thị Arrhenius của $\ln k$ theo $1/T$ cho quá trình xúc tác khử MB trên chất xúc tác UiO-66/Ni1.0 ở các nhiệt độ khác nhau (d).



Hình 3.28 Khả năng sử dụng lại UiO-66/Ni1.0 của phản ứng phân hủy MB.

Phản ứng oxi hóa khử và sự chuyển electron trên bề mặt của chất xúc tác là những yếu tố chính dẫn đến sự chuyển hóa MB thành Leuco-MB. Sự phân ly của NaBH_4 tạo ra sự hình thành ion BH_4^- trên bề mặt chất xúc tác. Các hạt nano của vật liệu và các ion hydrua sẽ liên kết cộng hóa trị và đồng thời xảy ra quá trình hấp phụ MB lên tâm hoạt động. Ở bước trung gian, tương tác mạnh xảy ra giữa hydro liên kết trên bề mặt chất xúc tác và MB bị hấp phụ. Khi các phân tử của MB và NaBH_4 hấp phụ trên bề mặt của chất xúc tác, MB trở nên dương hơn và NaBH_4 âm hơn. Phản ứng hydro hóa có chất xúc tác của MB xảy ra khi các liên kết $-\text{N}=\text{C}-$ và $=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ được chuyển thành $-\text{NH}-\text{CH}-$ và $-\text{HN}^+(\text{CH}_3)_2$. Cuối cùng là sự hình thành Leuco-MB và khuếch tán ra khỏi lỗ xốp [90].



Tiểu kết 2

Trong nghiên cứu này, cấu trúc dị thể UiO-66/Ni đã được tổng hợp thành công với diện tích bề mặt riêng cao. Các nguyên tử Ni đơn lẻ gắn vào các

nguyên tử oxy của $-OH/OH_2$ che phủ các vị trí khuyết tật trên các cụm oxide Zr của UiO-66. Chất xúc tác được ứng dụng để khảo sát khả năng khử 4-NP và MB bằng $NaBH_4$. Kết quả nghiên cứu chứng minh rằng chất xúc tác UiO-66/Ni có hoạt tính xúc tác cao đối với các chất hữu cơ độc hại như 4-NP và MB, độ ổn định cao cũng như quá trình tái sử dụng nhiều lần đều cho kết quả tốt. Nghiên cứu này có thể mở đường cho việc chế tạo các chất xúc tác dị thể đơn vị trí khác cho các ứng dụng khử các hợp chất hữu cơ khác.

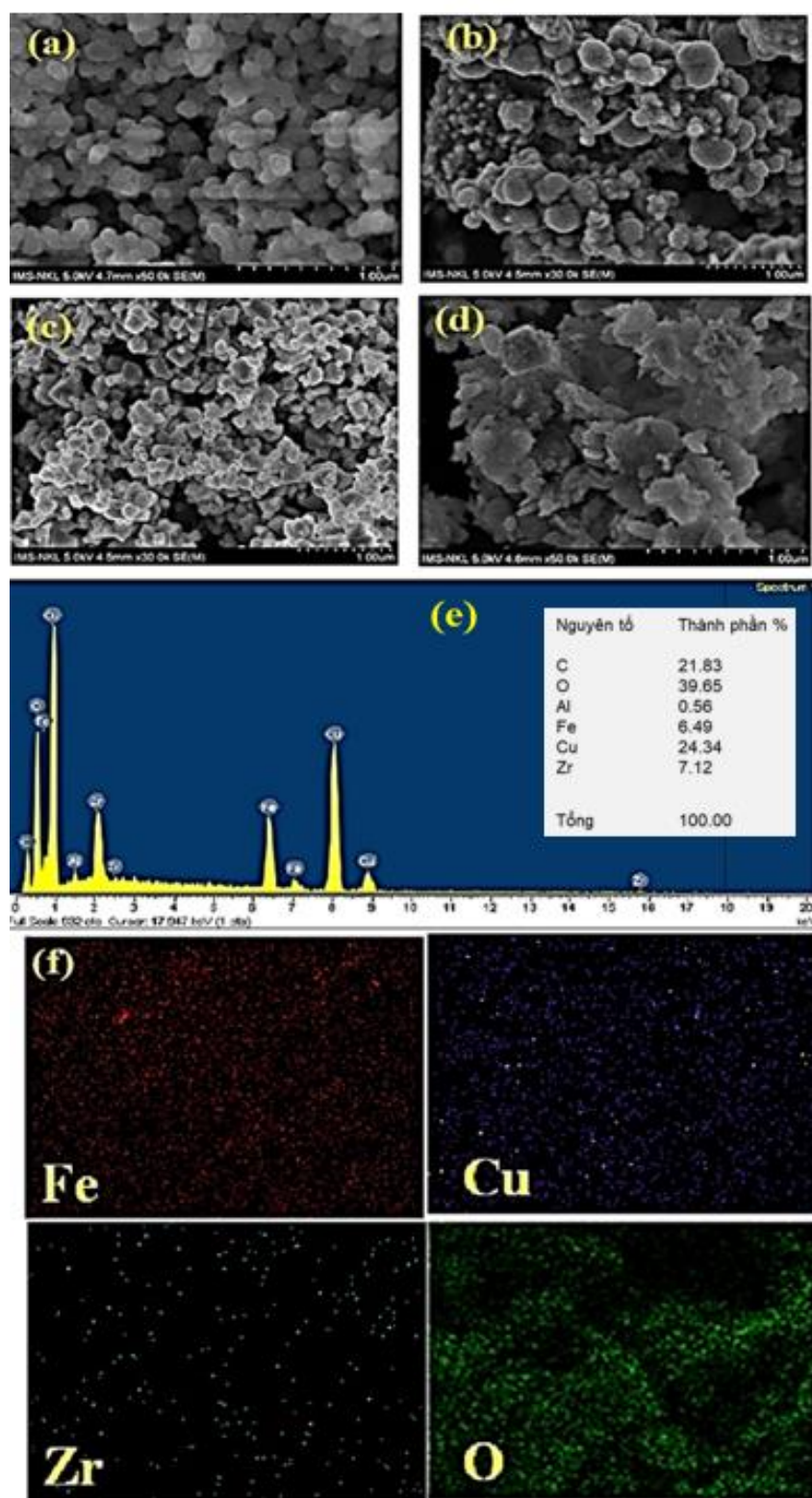
3.3. TỔNG HỢP VẬT LIỆU $Cu_2O/Fe_3O_4/UiO-66$ VÀ ỨNG DỤNG XỬ LÝ PHẢN NHUỘM REACTIVE BLUE 19 (RB19) THEO CƠ CHẾ PHẢN ỨNG FENTON

3.3.1. Đặc trưng vật liệu

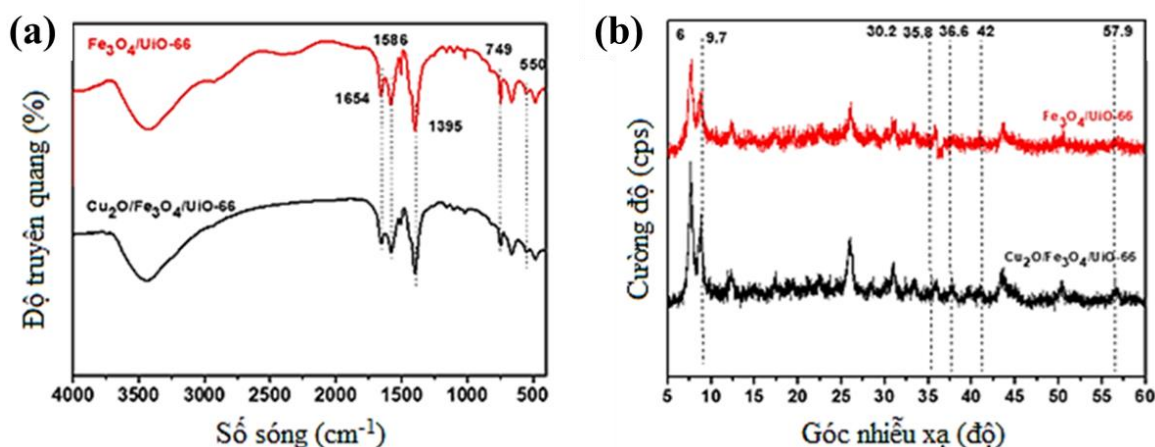
Hình thái của các vật liệu Fe_3O_4 , Cu_2O , UiO-66 và $Cu_2O/Fe_3O_4/UiO-66$ tổng hợp dựa theo quy trình trong mục 2.3.3 sẽ được đặc trưng bằng phương pháp hiển vi điện tử quét. Ảnh SEM trên Hình 3.30a, cho thấy các hạt UiO-66 có hình lục giác đồng nhất với kích thước từ 100 đến 150 nm, tương tự như công bố của Maite và cộng sự [105].

Các hạt Fe_3O_4 có dạng hình cầu đường kính 100-300 nm và kết tụ thành từng đám (Hình 3.30b). Trong khi đó, Cu_2O có cấu trúc bát diện với kích thước nằm trong khoảng từ 100 đến 200 nm (Hình 3.30c). Ảnh SEM của mẫu kết hợp $Cu_2O/Fe_3O_4/UiO-66$ ở Hình 3.30d cho thấy rằng hỗn hợp này bao gồm các hạt đan xen với nhau có hình dạng và kích thước khác nhau.

Để xác định sự tồn tại của $Cu_2O/Fe_3O_4/UiO-66$, chúng tôi xét phổ EDX trên Hình 3.30e. Hỗn hợp chứa các nguyên tố chính (C, O, Fe, Cu và Zr) của ba thành phần riêng lẻ. Ảnh xạ EDX của $Cu_2O/Fe_3O_4/UiO-66$ (Hình 3.30f) cho thấy các nguyên tố này không bị kết cụm và sự phân bố đồng đều của Cu, Fe, Zr, O tại cùng một vùng trên nền chất mang.



Hình 3.29 Đặc điểm của chất xúc tác $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$: Ảnh SEM của UiO-66 (a), Fe_3O_4 (b), Cu_2O (c) và $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ (d); Phổ EDX của chất xúc tác (e); Hình ảnh ánh xạ EDX của hỗn hợp $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ (f).



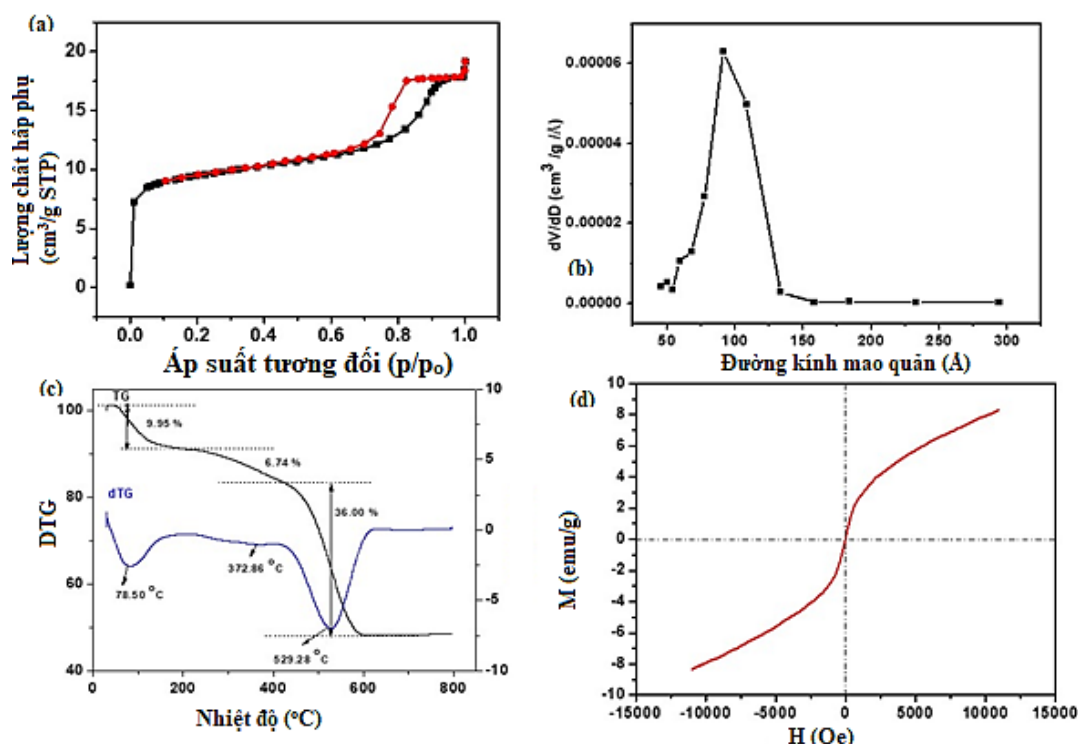
Hình 3.30 Phổ FTIR (a) và giản đồ XRD (b) của $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$

Phổ FTIR của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ và $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ được trình bày trên Hình 3.31a. Trên phổ FTIR của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ và $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ xuất hiện đỉnh ở 550 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị của liên kết Fe-O-Fe, cho thấy tồn tại Fe trong cấu trúc [128]; đỉnh tại 749 cm^{-1} tương ứng với dao động của liên kết O-Zr-O của vòng thơm và những đỉnh nhỏ khác trong khoảng từ 700 đến 1200 cm^{-1} tương ứng với dao động trong vòng thơm của vật liệu UiO-66 [64]. Ngoài ra, ba đỉnh ở 1395 , 1586 và 1654 cm^{-1} được xem là nhóm carboxyl trên các phối tử của UiO-66, chứng tỏ sự kết hợp tốt của các hạt Fe_3O_4 trên bề mặt UiO-66 [6], [161].

Ngoài ra, một phương pháp khác để mô tả sự tồn tại của Fe trong vật liệu được sử dụng là XRD. Theo Hình 3.31b, các đỉnh đặc trưng thể hiện sự có mặt của UiO-66 trong vật liệu tương ứng ở 6° và 10° [119]; sự có mặt của Fe_3O_4 tương ứng với đỉnh đặc trưng ở 30° , 35° và $57,9^\circ$ [86] và Cu_2O tương ứng với các đỉnh tại $36,6^\circ$ và 42° [135]. Qua các kết quả đo SEM, EDX, FTIR và XRD có thể nhận thấy có sự hình thành pha của Cu_2O , Fe_3O_4 và UiO-66 trong vật liệu.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp nito của $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ được thể hiện trong Hình 3.32a với vòng trễ ở áp suất tương đối từ $0,7$ đến $1,0$. Đây là đường đẳng nhiệt loại IV với sự tồn tại của cấu trúc mao quản trung bình

trong vật liệu [108]; có diện tích bề mặt BET là 35,45 m²/g [118]. Ngoài ra, mô hình Barrett-Joyner-Halenda (BJH) được sử dụng để tính kích thước lỗ của vật liệu từ đường đẳng nhiệt hấp phụ. Theo hình 3.32b, kích thước hạt của vật liệu trải dài từ 5,5 nm đến 13,4 nm và cực đại ở 9,2 nm.



Hình 3.31 Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp nitơ (a); giản đồ phân bố kích thước hạt (b); đường phân tích nhiệt (c) và đường cong từ độ phụ thuộc từ trường từ hóa (d) của Cu₂O/Fe₃O₄/UiO-66.

Bên cạnh đó, thiết bị phân tích trọng lượng nhiệt (TGA) được sử dụng để mô tả tính ổn định nhiệt của vật liệu. Giản đồ TGA (Hình 3.32c) cho thấy vật liệu Cu₂O/Fe₃O₄/UiO-66 mất khoảng 9,95% khối lượng trong khoảng từ ban đầu đến 78,50 °C tương ứng với sự bay hơi nước hấp phụ và dung môi còn lại trong vật liệu. Sự mất khối lượng thứ hai (5,32%) trong khoảng 253,52 - 434,19 °C được xem là sự mất DMF trong quá trình dehydroxyl hóa các cụm zirconi-oxo. Sự giảm khối lượng đáng kể (36%) từ 529,28 °C trong bước cuối cùng liên quan đến sự phân hủy cấu trúc khung của UiO-66 do sự cháy của các

phân tử hữu cơ liên kết trong cấu trúc [75]. Như vậy, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$ bền nhiệt dưới 600°C .

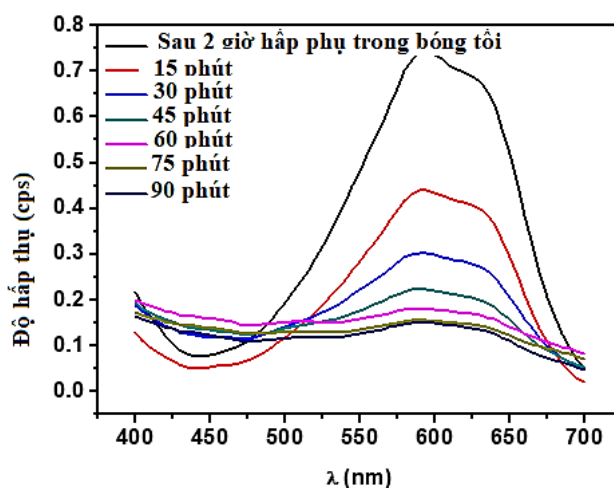
Từ kế mẫu rung được sử dụng để đánh giá định lượng từ tính của mẫu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$ nhờ vào sự có mặt của các hạt Fe_3O_4 trong vật liệu. Theo Hình 3.32d, giá trị độ từ hóa bão hòa là $8,4 \text{ emu/g}$. Mặc dù độ từ hóa bão hòa của $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$ nhỏ, nhưng vẫn có thể dễ dàng thu hồi vật liệu từ hỗn hợp phản ứng bằng nam châm.

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

Để tìm ra điều kiện tối ưu cho hiệu suất xúc tác dựa trên quá trình oxy hóa Fenton của chất xúc tác, chúng tôi tiến hành phân hủy thành phần hữu cơ ở nhiệt độ phòng sau khi quá trình hấp phụ - giải hấp giữa chất ô nhiễm và chất xúc tác đã đạt cân bằng. Thuốc nhuộm RB19 được sử dụng để chứng minh hoạt tính xúc tác của $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$ trong các phản ứng giống Fenton.

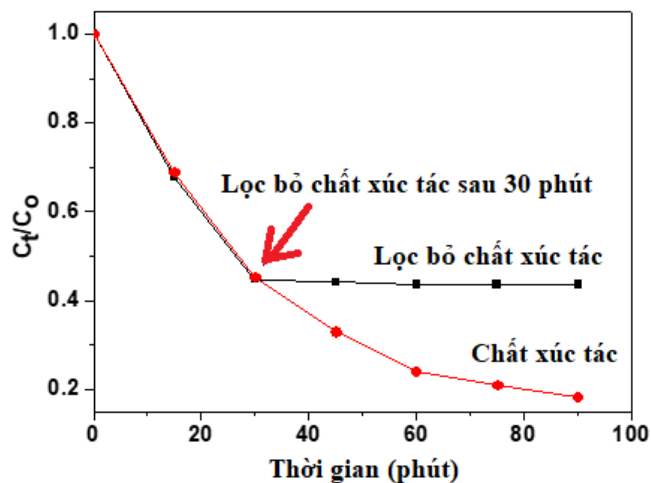
3.3.2.1. Khảo sát khả năng xúc tác Fenton của $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$

Hoạt tính xúc tác của hỗn hợp $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$ được khảo sát bằng sự phân hủy RB19 từ phản ứng Fenton. Hình 3.33 cho thấy RB19 hấp thụ ánh sáng ở bước sóng 595 nm . Cường độ của đỉnh hấp thụ giảm khi tăng thời gian phản ứng và gần như biến mất sau 90 phút.



Hình 3.32 Phổ UV-Vis của RB19 trong thời gian phản ứng xúc tác 90 phút.
(ĐKNT: $t_{pr} = 25^\circ\text{C}$; $C_0 = 100 \text{ mg/L}$; $m_{\text{chất xúc tác}} = 40 \text{ mg}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4 \text{ M}$; $\text{pH } 7$).

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. So với thí nghiệm sử dụng chất xúc tác trong 90 phút, quá trình khử màu của RB19 dừng lại khi lọc bỏ chất xúc tác (Hình 3.34), $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$ là chất xúc tác dị thể trong hệ phản ứng Fenton để phân hủy RB19.

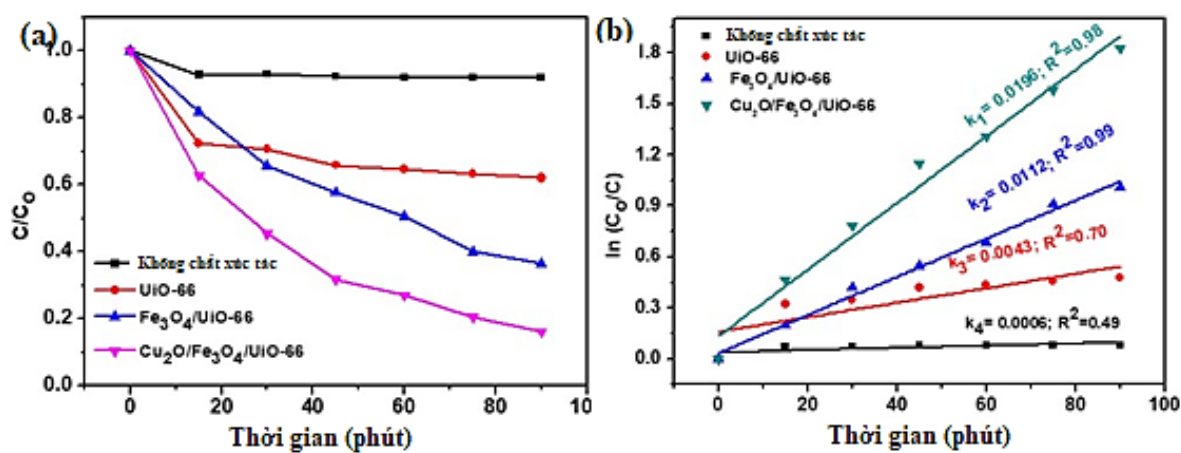


Hình 3.33 Sự phân hủy chất màu nhuộm RB19 sau khi loại bỏ chất xúc tác (ĐKTN: $t_{pr} = 25^\circ\text{C}$; $C_0 = 100 \text{ mg/L}$; $m_{\text{chất xúc tác}} = 40 \text{ mg}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4 \text{ M}$; $\text{pH } 7$).

Đầu tiên, 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 H_2O_2 1 mL ; thời gian 90 phút. Kết quả thí nghiệm được trình bày trên Hình 3.35 với các giá trị C_0 và C là nồng độ ban đầu và nồng độ tức thời của RB19.

Hình 3.35a chỉ ra rằng lượng RB19 thay đổi không đáng kể trong mẫu không có chất xúc tác, cho thấy khả năng oxy hóa kém của H_2O_2 đối với RB19. Ngược lại, có sự giảm rõ ràng nồng độ RB19 trên ba chất xúc tác còn lại và theo thời gian phản ứng. Đối với UiO-66, nồng độ RB19 giảm nhanh trong giai đoạn đầu của phản ứng (≤ 15 phút) và sau đó không thay đổi nhiều đến 90 phút. So với UiO-66, tỷ lệ C/C_0 của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$ giảm đều trong khoảng 90 phút,

chúng tỏ rằng sự có mặt của Fe_3O_4 trong vật liệu làm tăng hiệu quả xúc tác do quá trình oxy hóa Fenton. 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 cũng như Cu_2O cung cấp nhiều vị trí hoạt động hơn cho quá trình phân hủy H_2O_2 tạo $\text{HO}^\bullet$ nhiều hơn [41]. Vì vậy, khi dùng $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ cho phản ứng Fenton, hiệu suất khử RB19 bằng dung dịch H_2O_2 do chất xúc tác cho là tốt hơn so với UiO-66 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ ở cùng điều kiện.

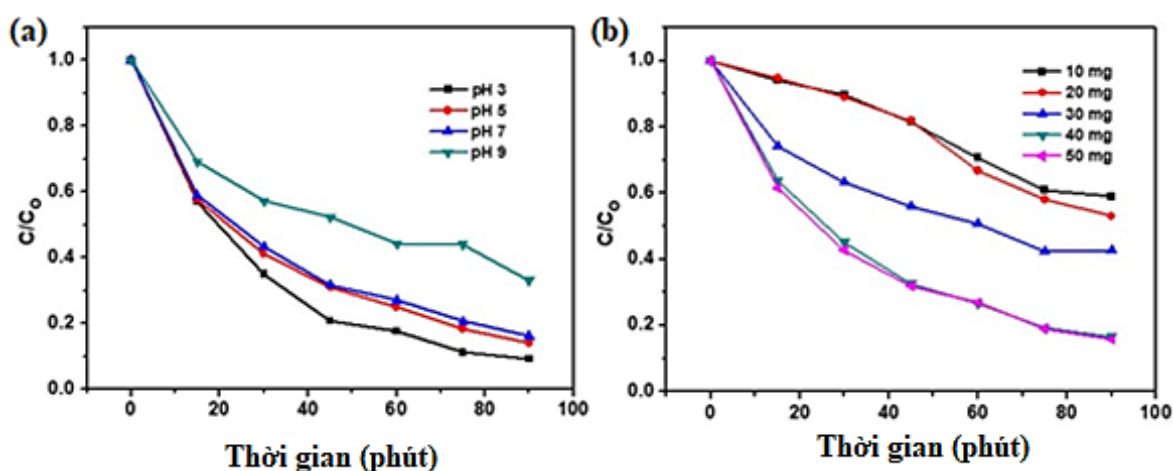


Hình 3.34 Khả năng xúc tác Fenton của RB19 với $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$: (a) sự phân hủy của RB19 với sự có mặt của UiO-66, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ và không sử dụng chất xúc tác; (b) đường tương quan tuyến tính của sự suy giảm chất xúc tác.

Động học xúc tác Fenton của RB19 (Hình 3.35b) cho thấy quá trình phù hợp với mô hình động học biểu kiến bậc nhất: $\ln(C/C_0) = -kt$ trong đó C và C_0 là nồng độ của RB19 (mg/L) tại thời điểm phản ứng $t = 0$ và $t = t$ (phút), k là hằng số tốc độ biểu kiến (1/phút). Nói chung, giá trị k của phản ứng phân hủy RB19 trên $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ là 0,0196 (1/phút) 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). Kết quả trên cung cấp bằng chứng đầy đủ về khả năng giống Fenton của chất xúc tác $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ đối với sự phân hủy RB19.

3.3.2.2. Ảnh hưởng của pH

Sự phân huỷ RB19 ở các giá trị pH khác nhau được trình bày trên hình 3.36a. Nói chung, hiệu quả loại bỏ RB19 tăng lên khi giá trị pH giảm và hiệu suất cao nhất đạt được ở pH 3. Ở giá trị pH 5 và 7, chất xúc tác vẫn hiệu quả khi loại bỏ RB19 tương ứng với hiệu suất 86,0% và 83,9%. Điều này phù hợp với lý thuyết phản ứng Fenton rằng giá trị pH cần thiết để đạt độ phân huỷ cao là 3 [169]. Hiệu quả loại bỏ RB19 cao trong môi trường acid có thể là do quá trình oxy hóa các gốc $\text{HO}^\bullet$ được sinh ra từ phản ứng của Fe^{2+} và H_2O_2 trong hệ thống. 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.



Hình 3.35 Ảnh hưởng của pH (a) và lượng chất xúc tác (b) đến khả năng xúc tác của vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$

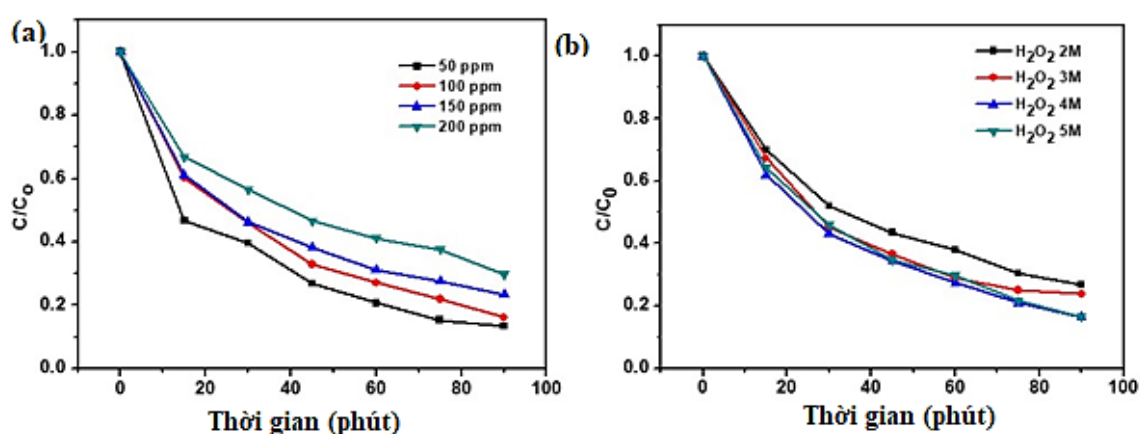
3.3.2.3. Ảnh hưởng của lượng chất xúc tác

Lượng chất xúc tác $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ được sử dụng để tham gia phản ứng xúc tác để xử lý RB19 sẽ ảnh hưởng đến hiệu suất xúc tác của phản ứng. Hình 3.36b cho thấy khả năng xử lý RB19 càng cao khi lượng chất xúc tác tham gia phản ứng càng nhiều vì các gốc tự do được tạo ra nhiều hơn. Hiệu quả xúc tác Fenton để xử lý RB19 ở lượng chất xúc tác 40 mg và 50 mg gần giống nhau

(83,5% và 84,3%) sau 90 phút phản ứng. Do đó, 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

Sự oxi hóa RB19 trên vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$ bằng H_2O_2 được trình bày trên Hình 3.37a với nồng độ chất phân tích ở 50, 100, 150 và 200 mg/L. Kết quả cho thấy ở nồng độ càng thấp thì khả năng phân hủy RB19 càng cao với 86,5, 84,9, 76,7 và 71,2 % sau 90 phút phản ứng ở nồng độ RB19 tương ứng ở 50, 100, 150 và 200 mg/L (pH 7, 40 mg chất xúc tác, 1 mL H_2O_2 4 M, 25 °C).



Hình 3.36 Ảnh hưởng của nồng độ RB19 (a) và nồng độ của H_2O_2 (b) đến khả năng xúc tác của vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$

3.3.2.5. Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2

Ảnh hưởng của nồng độ được nghiên cứu trong khoảng 2–5 M ở pH 7, 40 mg $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66$, 25 mL RB19 100 mg/L, thời gian tiếp xúc 90 phút, nhiệt độ 25 °C và kết quả được mô tả trên Hình 3.37b. Sự phân hủy tăng dần khi tăng nồng độ H_2O_2 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_2O_2 . Sau đó, khi tăng nồng độ H_2O_2 từ 4 đến 5 M, sự phân hủy RB19 không có sự thay đổi (83,4%).

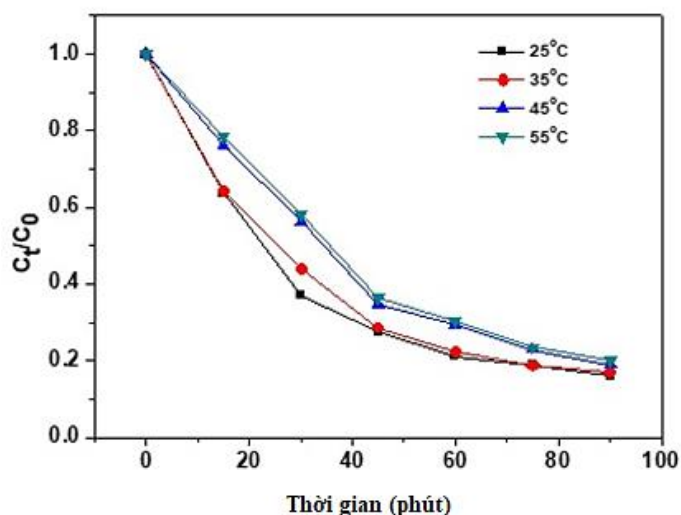
Điều này có thể giải thích là do các gốc perhydroxy được tạo ra từ H_2O_2 đã kết hợp với các gốc hydroxyl làm giảm nồng độ gốc tự do [103]. Phản ứng có thể được biểu diễn theo cơ chế sau:



Qua đó, chúng tôi chọn nồng độ H_2O_2 4 M để thực hiện các phản ứng xúc tác tiếp theo.

3.3.2.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

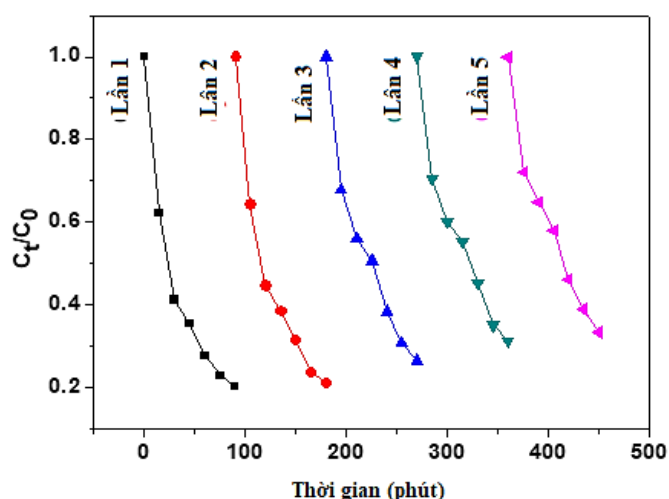
Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng lên sự phân hủy thuốc nhuộm được nghiên cứu trong khoảng 25 đến 55 °C (Hình 3.38) ở pH 7, 40 mg chất xúc tác, 1 mL H_2O_2 4 M, 25 mL RB19 100 mg/L, thời gian 90 phút. Khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 25 đến 55 °C thì khả năng xúc tác giảm từ 83,9 đến 79,8 %. Khi nhiệt độ cao thì H_2O_2 có thể phân hủy thành O_2 và H_2O và không còn khả năng phản ứng [113]; do đó, nhiệt độ phản ứng được sử dụng để khảo sát là 25 °C.



Hình 3.37 Ảnh hưởng nhiệt độ phản ứng lên khả năng xúc tác của vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$

3.3.3. Khả năng tái sử dụng $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ trong quá trình xúc tác Fenton

Khả năng tái sử dụng vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ được nghiên cứu trong năm chu kỳ liên tiếp ở nồng độ thuốc nhuộm ban đầu 100 mg/L; 1 mL H_2O_2 4 M; 40 mg chất xúc tác và thời gian phản ứng 90 phút; và nhiệt độ phản ứng 25 °C. Hình 3.39 cho thấy hiệu quả loại bỏ của RB19 giảm không đáng kể khi tăng số lần tái sử dụng. Hiệu suất suy giảm sau năm lần tái sử dụng giảm khoảng 13% so với lần sử dụng đầu tiên. Sự giảm hoạt tính xúc tác của $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ có thể là do mất chất xúc tác trong quá trình rửa và làm cứng các vị trí phản ứng do liên kết của các chất trung gian [122]. Tuy nhiên, 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 sau 5 lần và ổn định tốt.



Hình 3.38 Khả năng tái sử dụng của chất xúc tác $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ thông qua phản ứng Fenton để xử lý RB19

Bảng 3.10 So sánh hiệu quả xúc tác với các điều kiện phản ứng của các chất xúc tác khác nhau

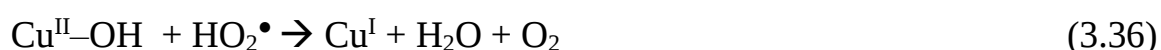
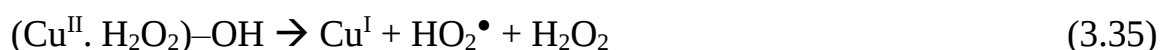
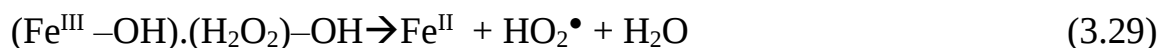
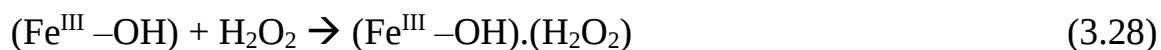
Chất xúc tác	Xúc tác quang/Fenton	C_0 (mg/L)/lượng chất xúc tác (g/L)/pH	Tài liệu tham khảo
α -Fe ₂ O ₃ /WO ₃	Xúc tác quang	10/1/2	[30]
AgBr/BiPO ₄ /g-C ₃ N ₄	Xúc tác quang	20/1/3	[81]
La ³⁺ /S/TiO ₂	Xúc tác quang	25/1/-	[154]
Mg _{0.5} Ni _{0.4} Zn _{0.1} Fe ₂ O ₄	Xúc tác quang	25/0,3/5	[34]
Bentonite clay modified with Nb ₂ O ₅	Xúc tác quang có H ₂ O ₂	30/0,5/3	[55]
ZnO nanoparticle	Xúc tác quang	10/0,21/-	[11]
Cu ₂ O/Fe ₃ O ₄ /UiO-66	Fenton	100/1,6/7	Nghiên cứu này

Bảng 3.10 liệt kê khả năng xúc tác loại bỏ RB19 của các chất xúc tác khác nhau với các điều kiện phản ứng tương ứng. Bảng 3.10 cho thấy chất xúc tác Cu₂O/Fe₃O₄/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.

3.3.4. Cơ chế xúc tác Fenton của vật liệu Cu₂O/Fe₃O₄/UiO-66

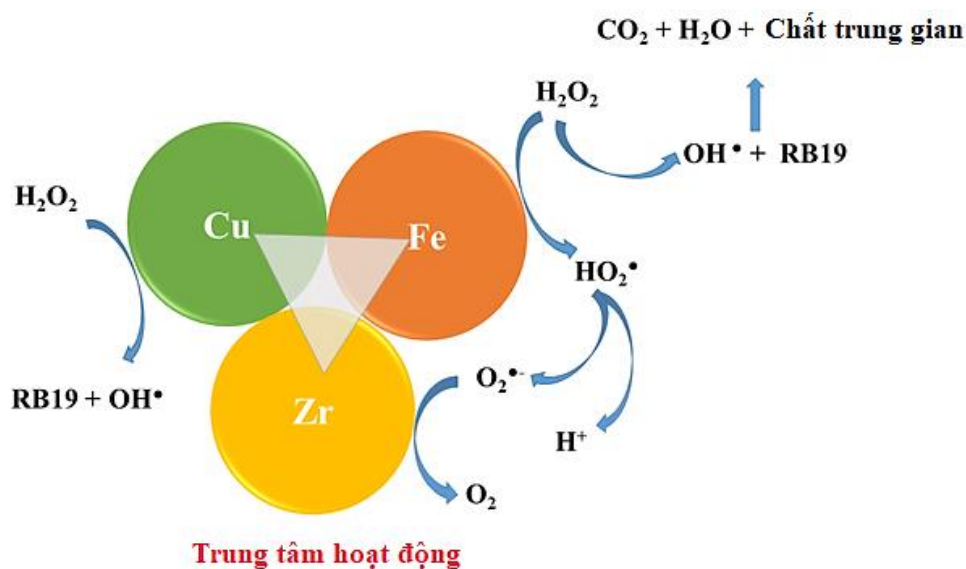
Cơ chế phản ứng dự kiến để phân hủy RB19 dựa trên sự chuyển điện tử của các trung tâm hoạt động Cu-Fe-Zr trên vật liệu Cu₂O/Fe₃O₄/UiO-66.

Ban đầu, H₂O₂ hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác và phản ứng với Fe(III) trong cấu trúc Fe₃O₄ có sẵn trên bề mặt để tạo thành Fe(II) và HO₂• và H⁺; và Fe(II) sẽ tiếp tục phản ứng với H₂O₂ sinh ra các gốc OH•. 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 H_2O_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 $\text{O}_2^\bullet$, tạo điều kiện tạo ra O_2 . Theo Yue và cộng sự, khi kết hợp Fe_3O_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 Fe_3O_4 dễ dàng hơn, thúc đẩy quá trình khử H_2O_2 và tạo ra các gốc $\text{OH}^\bullet$ [164]. Bên cạnh đó, 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 H_2O , CO_2 và các chất trung gian ít độc hơn [45].





Hình 3.39 Cơ chế phản ứng được đề xuất để phân hủy RB19 với chất xúc tác $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ trong phản ứng xúc tác Fenton

Tiểu kết 3

Vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ đã được điều chế và sử dụng như một chất xúc tác Fenton dị thể để xúc tác quá trình oxy hóa RB19 trong dung dịch nước. Vật liệu này có khả năng xúc tác cao hơn UiO-66 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ trong cùng điều kiện. Hiệu suất loại bỏ RB19 là 84,9% trong 90 phút. Lượng chất xúc tác, lượng H_2O_2 , pH ban đầu và nhiệt độ của phản ứng có tác động mạnh đến sự phân hủy RB19. Vật liệu nano $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ cho thấy mức độ ổn định và khả năng tái sử dụng cao sau năm lần sử dụng. Các gốc hydroxyl là các gốc chính trong hệ thống xúc tác để xử lý RB19.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

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 m²/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 μ M với giá trị giới hạn phát hiện LOD là 0,019 và 0,018 μ 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/OH₂ 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 NaBH₄.

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 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ 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 của vật liệu này được đánh giá bằng cách phân hủy thuốc nhuộm RB19 bằng phản ứng Fenton bằng H_2O_2 . Vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ có hiệu suất xúc tác cao hơn nhiều so với UiO-66 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$.

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 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO-66}$ là chất xúc tác thích hợp để loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước thải bằng phản ứng dị thể Fenton.

KIẾN NGHỊ

Từ các kết quả nghiên cứu thu được của Luận án, chúng tôi có thể rút ra một số kiến nghị như sau:

- Phát triển vật liệu quang xúc tác để xử lý dư lượng kháng sinh và thuốc trừ sâu trong môi trường nước dưới ánh sáng mặt trời và đèn LED.

- Phát triển vật liệu composite trên nền UiO-66 để biến tính điện cực ứng dụng trong phân tích các dư lượng thuốc trừ sâu trong môi trường nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt

- [1]. Đinh Quang Khiếu. *Một Số Phương Pháp Phân Tích Hóa Lý*. NXB Đại Học Huế, 2015.
- [2]. Hồ Viết Quý. *Phân Tích Lí - Hóa*. NXB Giáo dục Hà Nội, 2000.
- [3]. Nguyễn Tiến Tài. *Phân Tích Nhiệt Ứng Dụng Trong Nghiên Cứu Vật Liệu*. NXB Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, 2004.
- [4]. Nguyễn Đình Triệu. *Các Phương Pháp Vật Lý Ứng Dụng Trong Hóa Học*. NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, 1998.

Tiếng Anh

- [5]. Ahmad Mudasir, Shakeel Ahmed, Babu Lal Swami, et al. “*Adsorption of Heavy Metal Ions: Role of Chitosan and Cellulose for Water Treatment.*” International Journal of Pharmacognosy, vol. 2, no. 6, 2015, pp. 280–89.
- [6]. Ahmadijokani Farhad, Salman Ahmadipouya, Hossein Molavi, et al. “*Impact of Scale, Activation Solvents, and Aged Conditions on Gas Adsorption Properties of UiO-66.*” Journal of Environmental Management, vol. 274, no. July, 2020, p. 111155.
- [7]. Antuña-Jiménez Daniel, María Begoña González-García, David Hernández-Santos, et al. “*Screen-Printed Electrodes Modified with Metal Nanoparticles for Small Molecule Sensing.*” Biosensors, vol. 10, no. 2, 2020, pp. 1–22.
- [8]. Bard Allen J., and Larry R. Faulkner. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. no. 1, 1983, p. 1983.
- [9]. Bernal Valentina, Alessandro Erto, Liliana Giraldo, et al. “*Effect of*

- Solution PH on the Adsorption of Paracetamol on Chemically Modified Activated Carbons.*” *Molecules*, vol. 22, no. 7, 2017, pp. 1–14.
- [10]. Bhatti Zafar Iqbal, Haruko Toda, and Kenji Furukawa. “*P-Nitrophenol Degradation by Activated Sludge Attached on Nonwovens.*” *Water Research*, vol. 36, no. 5, 2002, pp. 1135–42.
- [11]. Bibi I., S. Kamal, Z. Abbas, et al. “*A New Approach of Photocatalytic Degradation of Remazol Brilliant Blue by Environment Friendly Fabricated Zinc Oxide Nanoparticle.*” *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 17, no. 3, 2020, pp. 1765–72.
- [12]. Biesinger Mark C., Brad P. Payne, Leo W. M. Lau, et al. “*X-Ray Photoelectron Spectroscopic Chemical State Quantification of Mixed Nickel Metal, Oxide and Hydroxide Systems.*” *Surface and Interface Analysis*, vol. 41, no. 4, 2009, pp. 324–32.
- [13]. Biswas Sudip, Dipanjan Chakraborty, Rashmita Das, et al. “*A Simple Synthesis of Nitrogen Doped Porous Graphitic Carbon: Electrochemical Determination of Paracetamol in Presence of Ascorbic Acid and p-Aminophenol.*” *Analytica Chimica Acta*, vol. 890, 2015, pp. 98–107.
- [14]. Briggs D. “*X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).*” *Handbook of Adhesion: Second Edition*, 2005, pp. 621–22.
- [15]. Bumajdad Ali, Ahmed Abdel Nazeer, Fakhreia Al Sagheer, et al. “*Controlled Synthesis of ZrO₂ Nanoparticles with Tailored Size, Morphology and Crystal Phases via Organic/Inorganic Hybrid Films.*” *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, 2018, pp. 1–9.
- [16]. Calero Sofía, Ana Martín-Calvo, Said Hamad, et al. “*On the Performance of Cu-Btc Metal Organic Framework for Carbon Tetrachloride Gas Removal.*” *Chemical Communications*, vol. 47, no. 1, 2011, pp. 508–10.

- [17]. Carson Fabian, Jie Su, Ana E. Platero-Prats, et al. “*Framework Isomerism in Vanadium Metal-Organic Frameworks: MIL-88B(V) and MIL-101(V)*.” *Crystal Growth and Design*, vol. 13, no. 11, 2013, pp. 5036–44.
- [18]. Cartmill Matt. “*The American Association for the Advancement of Science*.” *Nature*, vol. 98, no. 4135, 1917, pp. 448–50.
- [19]. Caschera Daniela, Fulvio Federici, Tilde de Caro, et al. “*Fabrication of Eu-TiO₂ NCs Functionalized Cotton Textile as a Multifunctional Photocatalyst for Dye Pollutants Degradation*.” *Applied Surface Science*, vol. 427, 2018, pp. 81–91.
- [20]. Chae Hee K., Diana Y. Siberio-Pérez, Jaheon Kim, et al. “*A Route to High Surface Area, Porosity and Inclusion of Large Molecules in Crystals*.” *Nature*, vol. 427, no. 6974, 2004, pp. 523–27.
- [21]. Chitravathi S., and N. Munichandraiah. “*Voltammetric Determination of Paracetamol, Tramadol and Caffeine Using Poly(Nile Blue) Modified Glassy Carbon Electrode*.” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 764, 2016, pp. 93–103.
- [22]. Chmelik Christian, Jasper van Baten, and Rajamani Krishna. “*Hindering Effects in Diffusion of CO₂/CH₄ Mixtures in ZIF-8 Crystals*.” *Journal of Membrane Science*, vol. 397–398, 2012, pp. 87–91.
- [23]. Cho Hye Young, Jun Kim, Se Na Kim, et al. “*High Yield 1-L Scale Synthesis of ZIF-8 via a Sonochemical Route*.” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 169, 2013, pp. 180–84.
- [24]. Chowdhury Pradip, Samuel Mekala, Frieder Dreisbach, et al. “*Adsorption of CO, CO₂ and CH₄ on Cu-BTC and MIL-101 Metal Organic Frameworks: Effect of Open Metal Sites and Adsorbate Polarity*.” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 152, 2012, pp. 246–52.

- [25]. Cravillon Janosch, Roman Nayuk, Sergej Springer, et al. “*Controlling Zeolitic Imidazolate Framework Nano- and Microcrystal Formation: Insight into Crystal Growth by Time-Resolved in Situ Static Light Scattering.*” *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 8, 2011, pp. 2130–41.
- [26]. Cravillon Janosch, Simon Münzer, Sven Jare Lohmeier, et al. “*Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework.*” *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 8, 2009, pp. 1410–12.
- [27]. D’Alessandro Deanna M., Berend Smit, and Jeffrey R. Long. “*Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials.*” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 49, no. 35, 2010, pp. 6058–82.
- [28]. Dalmaso Pablo R., María L. Pedano, and Gustavo A. Rivas. “*Electrochemical Determination of Ascorbic Acid and Paracetamol in Pharmaceutical Formulations Using a Glassy Carbon Electrode Modified with Multi-Wall Carbon Nanotubes Dispersed in Polyhistidine.*” *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 173, 2012, pp. 732–36.
- [29]. Daraee Maryam, Ebrahim Ghasemy, and Alimorad Rashidi. “*Synthesis of Novel and Engineered UiO-66/Graphene Oxide Nanocomposite with Enhanced H₂S Adsorption Capacity.*” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, no. 5, 2020, p. 104351.
- [30]. Delnavaz Mohammad, Javad Farahbakhsh, and Seyed Sajad Mahdian. “*Photodegradation of Reactive Blue 19 Dye Using Magnetic Nanophotocatalyst α -Fe₂O₃/WO₃: A Comparison Study of α -Fe₂O₃/WO₃ and WO₃/NaOH.*” *Water Science and Engineering*, vol. 14, no. 2, 2021, pp. 119–28.
- [31]. Demessence Aude, Patricia Horcajada, Christian Serre, et al.

- “Elaboration and Properties of Hierarchically Structured Optical Thin Films of MIL-101(Cr).” Chemical Communications, vol. 101, no. 46, 2009, pp. 7149–51.*
- [32]. Deng Min, Shourui Lin, Xiangjie Bo, et al. *“Talanta Simultaneous and Sensitive Electrochemical Detection of Dihydroxybenzene Isomers with UiO-66 Metal-Organic Framework / Mesoporous Carbon.” Talanta, vol. 174, no. June, 2017, pp. 527–38.*
- [33]. Dey Chandan, Tanay Kundu, Bishnu P. Biswal, et al. *“Crystalline Metal-Organic Frameworks (MOFs): Synthesis, Structure and Function.” Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, vol. 70, no. 1, 2014, pp. 3–10.*
- [34]. Dhiman Pooja, Tulika Mehta, Amit Kumar, et al. *“Mg_{0.5}Ni_xZn_{0.5}-XFe₂O₄ Spinel as a Sustainable Magnetic Nano-Photocatalyst with Dopant Driven Band Shifting and Reduced Recombination for Visible and Solar Degradation of Reactive Blue-19.” Advanced Powder Technology, vol. 31, no. 12, 2020, pp. 4585–97.*
- [35]. Ding Jie, Zhiquan Yang, Chong He, et al. *“UiO-66(Zr) Coupled with Bi₂MoO₆ as Photocatalyst for Visible-Light Promoted Dye Degradation.” Journal of Colloid and Interface Science, vol. 497, 2017, pp. 126–33.*
- [36]. Ding Shuaishuai, Qing Yan, Hong Jiang, et al. *“Fabrication of Pd@ZIF-8 Catalysts with Different Pd Spatial Distributions and Their Catalytic Properties.” Chemical Engineering Journal, vol. 296, 2016, pp. 146–53.*
- [37]. Du Xue Dong, Chong Chen Wang, Jian Guo Liu, et al. *“Extensive and Selective Adsorption of ZIF-67 towards Organic Dyes: Performance and Mechanism.” Journal of Colloid and Interface Science, vol. 506, 2017, pp. 437–41.*

- [38]. Eddaoudi M., J. Kim, J. B. Wachter, et al. *“Porous Metal-Organic Polyhedra: 25 Å Cuboctahedron Constructed from 12 Cu₂(CO₂)₄ Paddle-Wheel Building Blocks [17].”* Journal of the American Chemical Society, vol. 123, no. 18, 2001, pp. 4368–69.
- [39]. El-Mehalmey Worood A., Ahmed H. Ibrahim, Arwa A. Abugable, et al. *“Metal-Organic Framework@silica as a Stationary Phase Sorbent for Rapid and Cost-Effective Removal of Hexavalent Chromium.”* Journal of Materials Chemistry A, vol. 6, no. 6, 2018, pp. 2742–51.
- [40]. Embaby Marwa S., Saber D. Elwany, Widiastuti Setyaningsih, et al. *“The Adsorptive Properties of UiO-66 towards Organic Dyes: A Record Adsorption Capacity for the Anionic Dye Alizarin Red S.”* Chinese Journal of Chemical Engineering, vol. 26, no. 4, 2018, pp. 731–39.
- [41]. Faheem Muhammad, Xinbai Jiang, Lianjun Wang, et al. *“Synthesis of Cu₂O-CuFe₂O₄ Microparticles from Fenton Sludge and Its Application in the Fenton Process: The Key Role of Cu₂O in the Catalytic Degradation of Phenol.”* RSC Advances, vol. 8, no. 11, 2018, pp. 5740–48.
- [42]. Fairen-Jimenez David, Raimondas Galvelis, Antonio Torrisi, et al. *“Flexibility and Swing Effect on the Adsorption of Energy-Related Gases on ZIF-8: Combined Experimental and Simulation Study.”* Dalton Transactions, vol. 41, no. 35, 2012, pp. 10752–62.
- [43]. Fakhri Hanieh, and Hasan Bagheri. *“Two Novel Sets of UiO-66@ Metal Oxide/Graphene Oxide Z-Scheme Heterojunction: Insight into Tetracycline and Malathion Photodegradation.”* Journal of Environmental Sciences (China), vol. 91, no. February, 2020, pp. 222–36.
- [44]. Fang Xiaoliang, Zhaohui Liu, Ming Feng Hsieh, et al. *“Hollow Mesoporous Aluminosilica Spheres with Perpendicular Pore Channels as*

- Catalytic Nanoreactors.*” ACS Nano, vol. 6, no. 5, 2012, pp. 4434–44.
- [45]. Fang Zhen dong, Kai Zhang, Jie Liu, et al. “*Fenton-like Oxidation of Azo Dye in Aqueous Solution Using Magnetic Fe₃O₄-MnO₂ Nanocomposites as Catalysts.*” Water Science and Engineering, vol. 10, no. 4, 2017, pp. 326–33.
- [46]. Felix Fabiana S., Luís M. C. Ferreira, Fernanda Vieira, et al. “*Amperometric Determination of Promethazine in Tablets Using an Electrochemically Reduced Graphene Oxide Modified Electrode.*” New Journal of Chemistry, vol. 39, no. 1, 2015, pp. 696–702.
- [47]. Feng Sheng, Ziqiu Ni, Shanshan Feng, et al. “*One-Step Synthesis of Magnetic Composite UiO-66/Fe₃O₄/GO for the Removal of Radioactive Cesium Ions.*” Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 319, no. 3, 2019, pp. 737–48.
- [48]. Foner Simon. “*Vibrating Sample Magnetometer.*” Review of Scientific Instruments, vol. 27, no. 7, 1956, p. 548.
- [49]. Fotouhi Lida, Maryam Fatollahzadeh, and Majid M. Heravi. “*Electrochemical Behavior and Voltammetric Determination of Sulfaguanidine at a Glassy Carbon Electrode Modified with a Multi-Walled Carbon Nanotube.*” International Journal of Electrochemical Science, vol. 7, no. 5, 2012, pp. 3919–28.
- [50]. Fu Li, Guosong Lai, and Aimin Yu. “*Preparation of β -Cyclodextrin Functionalized Reduced Graphene Oxide: Application for Electrochemical Determination of Paracetamol.*” RSC Advances, vol. 5, no. 94, 2015, pp. 76973–78.
- [51]. Ge Jianping, Qiao Zhang, Tierui Zhang, et al. “*Core-Satellite Nanocomposite Catalysts Protected by a Porous Silica Shell: Controllable*

- Reactivity, High Stability, and Magnetic Recyclability.*” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 47, no. 46, 2008, pp. 8924–28.
- [52]. Gerber Frederic, Markus Krummen, Heiko Potgeter, et al. “*Practical Aspects of Fast Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography Using 3 Mm Particle Packed Columns and Monolithic Columns in Pharmaceutical Development and Production Working under Current Good Manufacturing Practice.*” *Journal of Chromatography A*, vol. 1036, no. 2, 2004, pp. 127–33.
- [53]. Han Hyoung Soon, Heejin Seol, Dong Hyeon Kang, et al. “*Electrochemical Oxidation and Determination of Dopamine in the Presence of AA Using Ferulic Acid Functionalized Electrochemically Reduced Graphene.*” *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 204, 2014, pp. 289–96.
- [54]. Han Yitong, Min Liu, Keyan Li, et al. “*Facile Synthesis of Morphology and Size-Controlled Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66: The Role of Hydrofluoric Acid in Crystallization.*” *CrystEngComm*, vol. 17, no. 33, 2015, pp. 6434–40.
- [55]. Hass Caetano Lacerda Elenice, Francielli Casanova Monteiro, Juliana Regina Kloss, et al. “*Bentonite Clay Modified with Nb₂O₅: An Efficient and Reused Photocatalyst for the Degradation of Reactive Textile Dye.*” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 388, 2020.
- [56]. He Xiaoyun, Keith B. Male, Pavel N. Nesterenko, et al. “*Adsorption and Desorption of Methylene Blue on Porous Carbon Monoliths and Nanocrystalline Cellulose.*” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 5, no. 17, 2013, pp. 8796–804.
- [57]. Hong Do Young, Young Kyu Hwang, Christian Serre, et al. “*Porous*

- Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis.*” *Advanced Functional Materials*, vol. 19, no. 10, 2009, pp. 1537–52.
- [58]. Horcajada Patricia, Suzy Surblé, Christian Serre, et al. “*Synthesis and Catalytic Properties of MIL-100(Fe), an Iron(III) Carboxylate with Large Pores.*” *Chemical Communications*, vol. 100, no. 27, 2007, pp. 2820–22.
- [59]. Horwitz William, and Richard Albert. “*The Concept of Uncertainty as Applied to Chemical Measurements.*” *Analyst*, vol. 122, no. 6, 1997, pp. 615–17
- [60]. Hosseini Hadi, Hamid Ahmar, Ali Dehghani, et al. “*A Novel Electrochemical Sensor Based on Metal-Organic Framework for Electro-Catalytic Oxidation of L-Cysteine.*” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 42, no. 1, 2013, pp. 426–29.
- [61]. Houas Ammar, Hinda Lachheb, Mohamed Ksibi, et al. “*Photocatalytic Degradation Pathway of Methylene Blue in Water.*” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 31, no. 2, 2001, pp. 145–57.
- [62]. Howarth Ashlee J., Michael J. Katz, Timothy C. Wang, et al. “*High Efficiency Adsorption and Removal of Selenate and Selenite from Water Using Metal-Organic Frameworks.*” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 23, 2015, pp. 7488–94.
- [63]. Huang Haijun, Jie Zhang, Lian Jiang, et al. “*Preparation of Cubic Cu₂O Nanoparticles Wrapped by Reduced Graphene Oxide for the Efficient Removal of Rhodamine B.*” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 718, 2017, pp. 112–15.
- [64]. Huo Jiang Bo, Lei Xu, Xiaoxiao Chen, et al. “*Direct Epitaxial Synthesis of Magnetic Fe₃O₄@UiO-66 Composite for Efficient Removal of*

- Arsenate from Water.*” Microporous and Mesoporous Materials, vol. 276, 2019, pp. 68–75.
- [65]. Huxford Rachel C., Joseph Della Rocca, and Wenbin Lin. “*Metal-Organic Frameworks as Potential Drug Carriers.*” Current Opinion in Chemical Biology, vol. 14, no. 2, 2010, pp. 262–68.
- [66]. Jain Monika, Ackmez Mudhoo, Deepika Lakshmi Ramasamy, et al. “*Adsorption, Degradation, and Mineralization of Emerging Pollutants (Pharmaceuticals and Agrochemicals) by Nanostructures: A Comprehensive Review.*” Environmental Science and Pollution Research, vol. 27, no. 28, 2020, pp. 34862–905.
- [67]. Jouyandeh Maryam, Farimah Tikhani, Meisam Shabanian, et al. “*Synthesis, Characterization, and High Potential of 3D Metal–Organic Framework (MOF) Nanoparticles for Curing with Epoxy.*” Journal of Alloys and Compounds, vol. 829, 2020, p. 154547.
- [68]. Kampouri Stavroula, and Kyriakos C. Stylianou. “*Dual-Functional Photocatalysis for Simultaneous Hydrogen Production and Oxidation of Organic Substances.*” ACS Catalysis, vol. 9, no. 5, 2019, pp. 4247–70.
- [69]. Khoshhesab Z. Monsef. “*Simultaneous Electrochemical Determination of Acetaminophen, Caffeine and Ascorbic Acid Using a New Electrochemical Sensor Based on CuO-Graphene Nanocomposite.*” RSC Advances, vol. 5, no. 115, 2015, pp. 95140–48.
- [70]. Kiani Zahra, Rahele Zhiani, Susan Khosroyar, et al. “*UiO-66/Btb/Pd as a Stable Catalyst Reduction of 4-Nitrophenol into 4-Aminophenol.*” Inorganic Chemistry Communications, vol. 124, no. December 2020, 2021, p. 108382.
- [71]. Kim Min, and Seth M. Cohen. “*Discovery, Development, and*

- Functionalization of Zr(IV)-Based Metal-Organic Frameworks.*” CrystEngComm, vol. 14, no. 12, 2012, pp. 4096–104.
- [72]. Kim Seongwoo, Jooyeon Lee, Sungeun Jeoung, et al. “*Cover Feature: Surface-Deactivated Core–Shell Metal–Organic Framework by Simple Ligand Exchange for Enhanced Size Discrimination in Aerobic Oxidation of Alcohols (Chem. Eur. J. 34/2020).*” Chemistry – A European Journal, vol. 26, no. 34, 2020, pp. 7514–7514.
- [73]. Kozuch Sebastian, and Jan M. L. Martin. “*‘Turning over’ Definitions in Catalytic Cycles.*” ACS Catalysis, vol. 2, no. 12, 2012, pp. 2787–94.
- [74]. Kreno Lauren E., Kirsty Leong, Omar K. Farha, et al. “*Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors.*” Chemical Reviews, vol. 112, no. 2, 2012, pp. 1105–25.
- [75]. Kumaraguru S., J. Yesuraj, and S. Mohan. “*Reduced Graphene Oxide-Wrapped Micro-Rod like Ni/Co Organic-Inorganic Hybrid Nanocomposite as an Electrode Material for High-Performance Supercapacitor.*” Composites Part B: Engineering, vol. 185, no. October 2018, 2020, p. 107767.
- [76]. Lai Bo, Yun Hong Zhang, Rui Li, et al. “*Influence of Operating Temperature on the Reduction of High Concentration P-Nitrophenol (PNP) by Zero Valent Iron (ZVI).*” Chemical Engineering Journal, vol. 249, 2014, pp. 143–52.
- [77]. Lee -h, E. Demler, S-c Zhang, et al. “*9. C. M. Varma.*” Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A, vol. 37, no. January, 1988, p. 714.
- [78]. Li Chunya. “*Electrochemical Determination of Dipyrindamole at a Carbon Paste Electrode Using Cetyltrimethyl Ammonium Bromide as Enhancing Element.*” Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, vol. 55, no.

- 1, 2007, pp. 77–83.
- [79]. Li Hui, Le Chi, Chao Yang, et al. “*MOF Derived Porous Co@C Hexagonal-Shaped Prisms with High Catalytic Performance.*” *Journal of Materials Research*, vol. 31, no. 19, 2016, pp. 3069–77.
- [80]. Li Maolin, and Guofang Chen. “*Revisiting Catalytic Model Reaction P-Nitrophenol/NaBH₄ Using Metallic Nanoparticles Coated on Polymeric Spheres.*” *Nanoscale*, vol. 5, no. 23, 2013, pp. 11919–27.
- [81]. Li Yuzhen, Zhen Li, Yunsheng Xia, et al. “*Fabrication of Ternary AgBr/BiPO₄/g-C₃N₄ Heterostructure with Dual Z-Scheme and Its Visible Light Photocatalytic Activity for Reactive Blue 19.*” *Environmental Research*, vol. 192, no. May 2020, 2021, p. 110260.
- [82]. Liang Xiaoliang, Zisen He, Yuanhong Zhong, et al. “*The Effect of Transition Metal Substitution on the Catalytic Activity of Magnetite in Heterogeneous Fenton Reaction: In Interfacial View.*” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 435, 2013, pp. 28–35.
- [83]. Liao Guangfu, Qing Li, Wenzhe Zhao, et al. “*In-Situ Construction of Novel Silver Nanoparticle Decorated Polymeric Spheres as Highly Active and Stable Catalysts for Reduction of Methylene Blue Dye.*” *Applied Catalysis A: General*, vol. 549, 2018, pp. 102–11.
- [84]. Lillerud Karl Petter, Jasmina Hafizovic Cavka, Carlo Lamberti, et al. “*A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability.*” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 42, 2008, pp. 13850–51.
- [85]. Liu P. S., and G. F. Chen. “*Characterization Methods.*” *Porous Materials*, 2014, pp. 411–92.

- [86]. Lujanienė G., S. Šemčuk, A. Lečinskytė, et al. “*Magnetic Graphene Oxide Based Nano-Composites for Removal of Radionuclides and Metals from Contaminated Solutions.*” *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 166, 2017, pp. 166–74.
- [87]. Luu Cam Loc, Thi Thuy Van Nguyen, Tri Nguyen, et al. “*Synthesis, Characterization and Adsorption Ability of UiO-66-NH₂.*” *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 6, no. 2, 2015.
- [88]. Lv Zhi Suo, Xiao Yan Zhu, Han Bin Meng, et al. “*One-Pot Synthesis of Highly Branched Pt@Ag Core-Shell Nanoparticles as a Recyclable Catalyst with Dramatically Boosting the Catalytic Performance for 4-Nitrophenol Reduction.*” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 538, 2019, pp. 349–56.
- [89]. Majdoub Mohammed. *MoS₂ Nanosheets / Silver Nanoparticles Anchored onto Textile Fabric as “ Dip Catalyst ” for Synergistic p - Nitrophenol Hydrogenation.* no. Zaera 2010, 2021.
- [90]. Mekki Amel, Adel Mokhtar, Mohammed Hachemaoui, et al. “*Fe and Ni Nanoparticles-Loaded Zeolites as Effective Catalysts for Catalytic Reduction of Organic Pollutants.*” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 310, no. July 2020, 2021, p. 110597.
- [91]. Miao Wei, Ying Liu, Xiaoyan Chen, et al. “*Tuning Layered Fe-Doped g-C₃N₄ Structure through Pyrolysis for Enhanced Fenton and Photo-Fenton Activities.*” *Carbon*, vol. 159, 2020, pp. 461–70.
- [92]. Minh Tran Thanh, Nguyen Hai Phong, Tran Thanh, et al. *Amino-functionalized metal-organic framework-199 : synthesis and application as an electrode modifier.* no. 3, 2017, pp. 8–11.
- [93]. Mogudi Batsile M., Phendukani Ncube, Ndzonelelo Bingwa, et al.

- “Promotion Effects of Alkali- and Alkaline Earth Metals on Catalytic Activity of Mesoporous Co_3O_4 for 4-Nitrophenol Reduction.”* Applied Catalysis B: Environmental, vol. 218, 2017, pp. 240–48.
- [94]. Mohamed Eddaoudi David B. Moler Hailian L. I. Banglin Chen Theresa M. Reineke Michael O’keeffe, And Omar M. Yaghi. *“Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis For Building Units as a Basis for Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks.”* Acc. Chem. Res, vol. 34, no. 4, 2001, pp. 319–30.
- [95]. Mueller U., M. Schubert, F. Teich, et al. *“Metal-Organic Frameworks - Prospective Industrial Applications.”* Journal of Materials Chemistry, vol. 16, no. 7, 2006, pp. 626–36.
- [96]. Musa Aminu, Mansor B. Ahmad, Mohd Zobir Hussein, et al. *“Effect of Gelatin-Stabilized Copper Nanoparticles on Catalytic Reduction of Methylene Blue.”* Nanoscale Research Letters, vol. 11, no. 1, 2016.
- [97]. Niemantsverdriet J. W. *“Spectroscopy in Catalysis: An Introduction: Third Edition.”* Spectroscopy in Catalysis: An Introduction: Third Edition, 2007.
- [98]. Nishi Yoko, and Michio Inagaki. *“Gas Adsorption/Desorption Isotherm for Pore Structure Characterization.”* Materials Science and Engineering of Carbon, Tsinghua University Press Limited, 2016.
- [99]. O’Keeffe Michael. *“Tetrahedral Frameworks TX_2 with T-X-T Angle = 180° . Rationalization of the Structures of MOF-500 and of MIL-100 and MIL-101.”* Materials Research Bulletin, vol. 41, no. 5, 2006, pp. 911–15.
- [100]. Of Directions, Principal Maxima, A. T. The, et al. *Conditions for Directions of Principal Maxima at the Diffraction by Lattices . The Laue Equations and the Bragg Equation.* no. 2, pp. 1–4.

- [101]. Øien Sigurd, David Wragg, Helge Reinsch, et al. *Detailed Structure Analysis of Atomic Positions and Defects in Zirconium Metal – Organic Frameworks*. 2014, pp. 5370–72.
- [102]. Paul W. Siu, Karl A. Scheidt, et al. *A Facile Synthesis of UiO-66, UiO-67 and Their Derivatives*. 2013, pp. 9449–51.
- [103]. Panda Niranjana, Hrushikesh Sahoo, and Sasmita Mohapatra. *“Decolourization of Methyl Orange Using Fenton-like Mesoporous Fe₂O₃-SiO₂ Composite.”* Journal of Hazardous Materials, vol. 185, no. 1, 2011, pp. 359–65.
- [104]. Paquin Francis, Jonathan Rivnay, Alberto Salleo, et al. *“Multi-Phase Microstructures Drive Exciton Dissociation in Neat Semicrystalline Polymeric Semiconductors.”* Journal of Materials Chemistry C, vol. 3, no. 41, 2015, pp. 10715–22.
- [105]. Perfecto-Irigaray Maite, Garikoitz Beobide, Oscar Castillo, et al. *“N: A Hexagonal Polymorph of UiO-66.”* Chemical Communications, vol. 55, no. 42, 2019, pp. 5954–57.
- [106]. Phan Nam T. S., Tung T. Nguyen, Quang H. Luu, et al. *“Paal-Knorr Reaction Catalyzed by Metal-Organic Framework IRMOF-3 as an Efficient and Reusable Heterogeneous Catalyst.”* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 363–364, 2012, pp. 178–85.
- [107]. Pichon Anne, Ana Lazuen-Garay, and Stuart L. James. *“Solvent-Free Synthesis of a Microporous Metal-Organic Framework.”* CrystEngComm, vol. 8, no. 3, 2006, pp. 211–14.
- [108]. Purwidyantri Agnes, Ching-Hsiang Chen, Liang-Yih Chen, et al. *“Speckled ZnO Nanograss Electrochemical Sensor for Staphylococcus Epidermidis Detection.”* Journal of The Electrochemical Society, vol. 164,

no. 6, 2017, pp. B205–11.

- [109]. Qiao Wenhua, Lu Wang, Baoxian Ye, et al. “*Electrochemical Behavior of Palmatine and Its Sensitive Determination Based on an Electrochemically Reduced L-Methionine Functionalized Graphene Oxide Modified Electrode.*” *Analyst*, vol. 140, no. 23, 2015, pp. 7974–83.
- [110]. Qiao Xiu Qing, Zhen Wei Zhang, Dong Fang Hou, et al. “*Tunable MoS₂/SnO₂ P-N Heterojunctions for an Efficient Trimethylamine Gas Sensor and 4-Nitrophenol Reduction Catalyst.*” *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 6, no. 9, 2018, pp. 12375–84.
- [111]. Qiu Cuicui, Shi Yuan, Xiang Li, et al. “*Investigation of the Synergistic Effects for P-Nitrophenol Mineralization by a Combined Process of Ozonation and Electrolysis Using a Boron-Doped Diamond Anode.*” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 280, 2014, pp. 644–53.
- [112]. Rahmawati Ika Diah, Ratna Edianti, and Didik Prasetyoko. *Synthesis of UiO-66 Using Solvothermal Method at High Temperature*. 2014, pp. 42–46.
- [113]. Ramirez J. Herney, Carlos A. Costa, and Luis M. Madeira. “*Experimental Design to Optimize the Degradation of the Synthetic Dye Orange II Using Fenton’s Reagent.*” *Catalysis Today*, vol. 107–108, 2005, pp. 68–76.
- [114]. Saha Sandip, Anjali Pal, Subrata Kundu, et al. “*Photochemical Green Synthesis of Calcium-Alginate-Stabilized Ag and Au Nanoparticles and Their Catalytic Application to 4-Nitrophenol Reduction.*” *Langmuir*, vol. 26, no. 4, 2010, pp. 2885–93.
- [115]. Saleem Hira, Uzaira Rafique, and Robert P. Davies. “*Investigations on Post-Synthetically Modified UiO-66-NH₂ for the Adsorptive Removal of*

- Heavy Metal Ions from Aqueous Solution.*” Microporous and Mesoporous Materials, vol. 221, 2016, pp. 238–44.
- [116]. Schelling Marion, Manuela Kim, Eugenio Otal, et al. “*Decoration of Cotton Fibers with a Water-Stable Metal–Organic Framework (UiO-66) for the Decomposition and Enhanced Adsorption of Micropollutants in Water.*” Bioengineering, vol. 5, no. 1, 2018.
- [117]. Scherb Camilla. *Controlling the Surface Growth of Metal-Organic Frameworks.* 2009, p. 245.
- [118]. Sequoia Elsevier, O. N. Laboratoire, Polarographie Organique, et al. *General Expression of the Linear Potential Sweep voltammogram in the Case of diffusionless Electrochemical Systems.* 1979, pp. 19–28.
- [119]. Sha Zhou, and Jishan Wu. “*Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance of BiOBr/UiO-66(Zr) Composite for Dye Degradation with the Assistance of UiO-66.*” RSC Advances, vol. 5, no. 49, 2015, pp. 39592–600.
- [120]. Shultz Lorianne R., Bryan McCullough, Wesley J. Newsome, et al. “*A Combined Mechanochemical and Calcination Route to Mixed Cobalt Oxides for the Selective Catalytic Reduction of Nitrophenols.*” Molecules, vol. 25, no. 1, 2020.
- [121]. Sin Jin Chung, Shao Qi Tan, Jian Ai Quek, et al. “*Facile Fabrication of Hierarchical Porous ZnO/Fe₃O₄ Composites with Enhanced Magnetic, Photocatalytic and Antibacterial Properties.*” Materials Letters, vol. 228, 2018, pp. 207–11.
- [122]. Singh Vandana, Jadveer Singh, and Preeti Srivastava. “*Synthesis and Characterization of Acacia Gum–Fe₀Np–Silica Nanocomposite: An*

- Efficient Fenton-like Catalyst for the Degradation of Remazol Brilliant Violet Dye.*” *Applied Nanoscience (Switzerland)*, vol. 8, no. 4, 2018, pp. 793–810.
- [123]. Soleymani Jafar, Mohammad Hasanzadeh, Nasrin Shadjou, et al. “*A New Kinetic-Mechanistic Approach to Elucidate Electrooxidation of Doxorubicin Hydrochloride in Unprocessed Human Fluids Using Magnetic Graphene Based Nanocomposite Modified Glassy Carbon Electrode.*” *Materials Science and Engineering C*, vol. 61, 2016, pp. 638–50.
- [124]. Song Ji Ming, Jing Jing Ni, Jie Zhang, et al. “*A Facile Synthesis of Graphene-like Cobalt-Nickel Double Hydroxide Nanocomposites at Room Temperature and Their Excellent Catalytic and Adsorption Properties.*” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 16, no. 2, 2014.
- [125]. Sotomayor Francisco J., Katie A. Cychosz, and Matthias Thommes. “*Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies.*” *Acc. Mater. Surf. Res.*, vol. 3, no. 2, 2018, pp. 34–50.
- [126]. Stuart Barbara H. “*Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications.*” *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, vol. 8, 2005, pp. 1–224.
- [127]. Sun Weiling, Haibo Li, Huimin Li, et al. “*Adsorption Mechanisms of Ibuprofen and Naproxen to UiO-66 and UiO-66-NH₂: Batch Experiment and DFT Calculation.*” *Chemical Engineering Journal*, vol. 360, 2019, pp. 645–53.
- [128]. Sun Xuemin, Ge Gao, Dongwei Yan, et al. “*Synthesis and Electrochemical Properties of Fe₃O₄ @MOF Core-Shell Microspheres*

- as an Anode for Lithium Ion Battery Application.*” *Applied Surface Science*, vol. 405, 2017, pp. 52–59.
- [129]. Suvith V. S., and Daizy Philip. “*Catalytic Degradation of Methylene Blue Using Biosynthesized Gold and Silver Nanoparticles.*” *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 118, 2014, pp. 526–32.
- [130]. Tadayon Fariba, Saba Vahed, and Hasan Bagheri. “*Au-Pd/Reduced Graphene Oxide Composite as a New Sensing Layer for Electrochemical Determination of Ascorbic Acid, Acetaminophen and Tyrosine.*” *Materials Science and Engineering C*, vol. 68, 2016, pp. 805–13
- [131]. Taverniers Isabel, Marc De Loose, and Erik Van Bockstaele. “*Trends in Quality in the Analytical Laboratory. II. Analytical Method Validation and Quality Assurance.*” *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 23, no. 8, 2004, pp. 535–52.
- [132]. Taylor-Pashow Kathryn M. L., Joseph Della Rocca, Zhigang Xie, et al. “*Postsynthetic Modifications of Iron-Carboxylate Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Imaging and Drug Delivery.*” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 40, 2009, pp. 14261–63.
- [133]. Teeparthi Sri Ramya, Eranezhuth Wasan Awin, and Ravi Kumar. “*Dominating Role of Crystal Structure over Defect Chemistry in Black and White Zirconia on Visible Light Photocatalytic Activity.*” *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, 2018, pp. 1–11.
- [134]. Tefera Molla, Alemnew Geto, Merid Tessema, et al. “*Simultaneous Determination of Caffeine and Paracetamol by Square Wave Voltammetry at Poly(4-Amino-3-Hydroxynaphthalene Sulfonic Acid)-Modified Glassy Carbon Electrode.*” *Food Chemistry*, vol. 210, 2016, pp. 156–62.

- [135]. Thi Thanh Nhi Le, Le Van Thuan, Dao My Uyen, et al. “*Facile Fabrication of Highly Flexible and Floatable Cu₂O/RGO on Vietnamese Traditional Paper toward High-Performance Solar-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin Antibiotic.*” RSC Advances, vol. 10, no. 28, 2020, pp. 16330–38.
- [136]. Tranchemontagne David J., José L. Tranchemontagne, Michael O’keeffe, et al. “*Secondary Building Units, Nets and Bonding in the Chemistry of Metal–Organic Frameworks.*” Chemical Society Reviews, vol. 38, no. 5, 2009, pp. 1257–83.
- [137]. Trinh Dai Xuan, Ngo Nghia Pham, Patchanee Chammingkwan, et al. “*Preparation and Desalination Performance of PA/UiO-66/PES Composite Membranes.*” Membranes, vol. 11, no. 8, 2021, pp. 2–11.
- [138]. Tyszczyk-Rotko Katarzyna, Ilona Bęczkowska, Magdalena Wójciak-Kosior, et al. “*Simultaneous Voltammetric Determination of Paracetamol and Ascorbic Acid Using a Boron-Doped Diamond Electrode Modified with Nafion and Lead Films.*” Talanta, vol. 129, 2014, pp. 384–91.
- [139]. Uv-spectrophotometric Validation O. F., Method For, Simultaneous Estimation, et al. *Method For Simultaneous Estimation Of Telmisartan And Atorvastatin Calcium In Bulk And Tablet Dosage Form.* no. 2, 2010, pp. 255–64.
- [140]. Valenzano Loredana, Bartolomeo Civalleri, Sachin Chavan, et al. *Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework : A Synergic Combination of Experiment and Theory.* 2011, pp. 1700–18.
- [141]. Vo The Ky, Van Nhieu Le, Kye Sang Yoo, et al. “*Facile Synthesis of UiO-66(Zr) Using a Microwave-Assisted Continuous Tubular Reactor and Its Application for Toluene Adsorption.*” Crystal Growth and Design, vol.

- 19, no. 9, 2019, pp. 4949–56.
- [142]. Wang Aoning, Yingjie Zhou, Zhoulu Wang, et al. “*Titanium Incorporated with UiO-66(Zr)-Type Metal-Organic Framework (MOF) for Photocatalytic Application.*” RSC Advances, vol. 6, no. 5, 2016, pp. 3671–79.
- [143]. Wang Chenghong, Xinlei Liu, J. Paul Chen, et al. “*Superior Removal of Arsenic from Water with Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66.*” Scientific Reports, vol. 5, 2015, pp. 1–10.
- [144]. Wang Joseph. *Analytical Electrochemistry, 3rd Ed.* New York: John Wiley & Sons Inc. 2006.
- [145]. Wang Qi, and Didier Astruc. “*State of the Art and Prospects in Metal-Organic Framework (MOF)-Based and MOF-Derived Nanocatalysis.*” Chemical Reviews, vol. 120, no. 2, 2020, pp. 1438–511
- [146]. Wang Qianli, Yiwei Zhang, Yuming Zhou, et al. “*Preparation of Platinum Nanoparticles Immobilized on Ordered Mesoporous Co₃O₄-CeO₂ Composites and Their Enhanced Catalytic Activity.*” RSC Advances, vol. 6, no. 71, 2016, pp. 67173–83
- [147]. Wang Shaobin. “*A Comparative Study of Fenton and Fenton-like Reaction Kinetics in Decolourisation of Wastewater.*” Dyes and Pigments, vol. 76, no. 3, 2008, pp. 714–20.
- [148]. Wang Wenxia, Kaijun Xiao, Liang Zhu, et al. “*Graphene Oxide Supported Titanium Dioxide & Ferroferric Oxide Hybrid, a Magnetically Separable Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Activity for Tetracycline Hydrochloride Degradation.*” RSC Advances, vol. 7, no. 34, 2017, pp. 21287–97.
- [149]. Wang Ying, Liangjun Li, Pengcheng Dai, et al. “*Missing-Node Directed*

- Synthesis of Hierarchical Pores on a Zirconium Metal-Organic Framework with Tunable Porosity and Enhanced Surface Acidity: Via a Microdroplet Flow Reaction.*” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 42, 2017, pp. 22372–79.
- [150]. Winarta Joseph, Bohan Shan, Sean M. McIntyre, et al. “*A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal-Organic Framework.*” *Crystal Growth and Design*, vol. 20, no. 2, 2020, pp. 1347–62.
- [151]. Wong-foy Antek G., Adam J. Matzger, and Omar M. Yaghi. “*Exceptional H₂ Saturation Uptake in Microporous Metal-Organic Frameworks*” *Journal of American Chemical Society*, vol. 128, no. 11, 2006, pp. 3494–95.
- [152]. Wu Hui, Wei Zhou, and Taner Yildirim. “*High-Capacity Methane Storage in Metal-Organic Frameworks M₂(Dhtp): The Important Role of Open Metal Sites.*” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 13, 2009, pp. 4995–5000.
- [153]. Wu Hui, Yong Shen Chua, Vaiva Krungleviciute, et al. “*Unusual and Highly Tunable Missing-Linker Defects in Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66 and Their Important Effects on Gas Adsorption.*” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 28, 2013, pp. 10525–32.
- [154]. Xia Huili, Huisheng Zhuang, Dongchang Xiao, et al. “*Photocatalytic Activity of La³⁺/S/TiO₂ Photocatalyst under Visible Light.*” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 465, no. 1–2, 2008, pp. 328–32.
- [155]. Xu Longfei, Jinchuan Zhang, Jianghui Ding, et al. “*Pore Structure and*

- Fractal Characteristics of Different Shale Lithofacies in the Dalong Formation in the Western Area of the Lower Yangtze Platform.*” *Minerals*, vol. 10, no. 1, 2020.
- [156]. Yaghi O. M., Guangming Li, and Li Hailian. “*Yaghi-Selective Binding and Removal of Guests in a Imcroporous Metal-Organic Framework-Nature 1985.*” *Nature*, vol. 378, no. December, 1995, pp. 703–06.
- [157]. Yaghi Omar M., Markus J. Kalmutzki, and Christian S. Diercks. “*Introduction to Reticular Chemistry.*” *Introduction to Reticular Chemistry*, 2019.
- [158]. Yaghi Omar M., Michael O’Keeffe, Nathan W. Ockwig, et al. “*Reticular Synthesis and the Design of New Materials.*” *Nature*, vol. 423, no. 6941, 2003, pp. 705–14.
- [159]. Yang Lu, Dong Liu, Jianshe Huang, et al. “*Simultaneous Determination of Dopamine, Ascorbic Acid and Uric Acid at Electrochemically Reduced Graphene Oxide Modified Electrode.*” *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 193, 2014, pp. 166–72.
- [160]. Yang Peipei, Qi Liu, Jingyuan Liu, et al. “*Interfacial Growth of a Metal-Organic Framework (UiO-66) on Functionalized Graphene Oxide (GO) as a Suitable Seawater Adsorbent for Extraction of Uranium(VI).*” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 34, 2017, pp. 17933–42.
- [161]. Pei Pei Yang, Qi Liu, Hóngen Zhang, et al. “*Interfacial Growth of a Metal-Organic Framework (UiO-66) on Functionalized Graphene Oxide (GO) as a Suitable Seawater Adsorbent for Extraction of Uranium(VI).*” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 34, 2017, pp. 17933–42.
- [162]. Yang Qiming, Hong Yu Zhang, Liping Wang, et al. “*Ru/UiO-66 Catalyst for the Reduction of Nitroarenes and Tandem Reaction of Alcohol*

- Oxidation/Knoevenagel Condensation.*” ACS Omega, vol. 3, no. 4, 2018, pp. 4199–212.
- [163]. Yang Zhiquan, Xiaowen Tong, Jinna Feng, et al. “*Flower-like BiOBr/UiO-66-NH₂ Nanosphere with Improved Photocatalytic Property for Norfloxacin Removal.*” Chemosphere, vol. 220, 2019, pp. 98–106.
- [164]. Yin Yue, Yi Ren, Junhe Lu, et al. “*The Nature and Catalytic Reactivity of UiO-66 Supported Fe₃O₄ Nanoparticles Provide New Insights into Fe-Zr Dual Active Centers in Fenton-like Reactions.*” Applied Catalysis B: Environmental, vol. 286, no. August 2020, 2021.
- [165]. Zhang Hongshu, Xiangjie Bo, and Liping Guo. “*Electrochemical Preparation of Porous Graphene and Its Electrochemical Application in the Simultaneous Determination of Hydroquinone, Catechol, and Resorcinol.*” Sensors and Actuators, B: Chemical, vol. 220, 2015, pp. 919–26.
- [166]. Zhang Wanqing, Jun Chen, Yuanchao Li, et al. “*Novel UIO-66-NO₂@XC-72 Nanohybrid as an Electrode Material for Simultaneous Detection of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid.*” RSC Advances, vol. 7, no. 10, 2017, pp. 5628–35.
- [167]. Zhang Wenjing, Liu Liu, Yangguang Li, et al. “*Electrochemical Sensing Platform Based on the Biomass-Derived Microporous Carbons for Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine, and Uric Acid.*” Biosensors and Bioelectronics, vol. 121, no. June, 2018, pp. 96–103.
- [168]. Zhang Xiaodong, Yang Yang, Liang Song, et al. “*Enhanced Adsorption Performance of Gaseous Toluene on Defective UiO-66 Metal Organic Framework: Equilibrium and Kinetic Studies.*” Journal of Hazardous Materials, vol. 365, 2019, pp. 597–605.

- [169]. Zhang Xiaoliang, Manli He, Jia Hui Liu, et al. "*Fe₃O₄@C Nanoparticles as High-Performance Fenton-like Catalyst for Dye Decoloration.*" Chinese Science Bulletin, vol. 59, no. 27, 2014, pp. 3406–12.
- [170]. Zhang Ying, Jiabin Zhou, Qinqin Feng, et al. "*Visible Light Photocatalytic Degradation of MB Using UiO-66/g-C₃N₄ Heterojunction Nanocatalyst.*" Chemosphere, vol. 212, 2018, pp. 523–32.
- [171]. Zhang Zenghui, Cheng-an Tao, Jie Zhao, et al. *UiO-66-NH₂ and Its Catalytic Performance toward The.* 2020.
- [172]. Zhao Xudong, Dahuan Liu, Hongliang Huang, et al. "*The Stability and Defluoridation Performance of MOFs in Fluoride Solutions.*" Microporous and Mesoporous Materials, vol. 185, 2014, pp. 72–78.
- [173]. Zhu Dandan, and Qixing Zhou. "*Action and Mechanism of Semiconductor Photocatalysis on Degradation of Organic Pollutants in Water Treatment: A Review.*" Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management, vol. 12, no. July, 2019, p. 100255
- [174]. Zhuang Huimin, Bili Chen, Wenjin Cai, et al. "*UiO-66-Supported Fe Catalyst: A Vapour Deposition Preparation Method and Its Superior Catalytic Performance for Removal of Organic Pollutants in Water.*" Royal Society Open Science, vol. 6, no. 4, 2019.
- [175]. Ziegel Eric R. "*Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry.*" Technometrics, vol. 46, no. 4, 2004, pp. 498–99.

DANH MỤC CÔNG BỐ

I. Bài báo trong nước

1. Lê Thị Hòa, **Lê Thị Thanh Nhi**, Nguyễn Huyền Trang, Đoàn Thị Lệ Quyên, Hồ Văn Minh Hải, Đinh Thị Thu Thanh, Tổng hợp vật liệu Ni UiO-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 UiO-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>