

Quang xúc tác phân hủy Methyl Orange dưới tác dụng của các hạt tinh thể nano MOF-235

Photocatalytic decolorization of Methyl Orange in the presence of Metal-organic framework-235 (MOF-235) nanocrystals

Trần Nguyên Tiến^{a,c*}, Trần Ngo^{b,c}, Trần Bá Quốc^{a,c}, Lê Văn Thuận^{a,c}
Nguyen Tien Tran, Ngo Tran, Ba Quoc Tran, Van Thuan Le

^aTrung tâm Hóa học Tiên tiến, Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam
^aCenter for Advanced Chemistry, Institute of Research and Development, Duy Tan University, 550000, Da Nang, Vietnam

^bTrung tâm Khoa học Vật liệu, Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam
^bCenter for Materials Science, Institute of Research and Development, Duy Tan University, 550000, Vietnam

^cKhoa Môi trường và Khoa học Tự nhiên, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^bFaculty of Environment and Natural Science, Duy Tan University, Danang 550000, Vietnam

(Ngày nhận bài: 02/12/2022, ngày phản biện xong: 26/12/2022, ngày chấp nhận đăng: 15/02/2023)

Tóm tắt

Vật liệu khung cơ kim xây dựng bởi các Fe₃O clusters và phối tử cầu nối terephthalic axit, được gọi là MOF-235, là một vật liệu đầy hứa hẹn thân thiện với môi trường và phù hợp cho nhiều ứng dụng khác nhau. Trong nghiên cứu này, các tinh thể bát diện màu cam MOF-235 sẽ được tổng hợp bằng cách tiến hành phản ứng giữa axit terephthalic và FeCl₃.6H₂O theo tỷ lệ 1:1 giữa kim loại và phối tử thông qua phương pháp thủy nhiệt sử dụng hai dung môi khác nhau là DMF và ethanol. Các tinh thể với kích thước nano sau khi tổng hợp được khảo sát kỹ càng bởi các kỹ thuật khác nhau như SEM, XRD, BET, UV-Vis, đồng thời khả năng quang hóa của MOF-235 được đánh giá bởi hiệu suất phân hủy Methyl da cam (MO) dưới tác dụng của các tia bức xạ UV. Kết quả thí nghiệm cho thấy 88% MO đã bị phân hủy trong 60 phút với sự có mặt của MOF-235 làm chất quang xúc tác, cao gấp nhiều lần so với TiO₂ khi tiến hành thí nghiệm trong cùng điều kiện. Có thể thấy, MOF-235 có nhiều tiềm năng để ứng dụng vào công nghệ phân hủy phẩm nhuộm làm sạch môi trường.

Từ khóa: MOF-235; vật liệu khung cơ kim; methyl orange; quang xúc tác.

Abstract

Metal-organic frameworks constructed by Fe₃O clusters and terephthalic acid ligand, the so-called MOF-235 is a well known environment-friendly promising material for numerous applications. In this study, the orange octahedral crystals MOF-235 have been synthesized by reacting terephthalic acid and FeCl₃.6H₂O in 1:1 metal-ligand stoichiometric ratio via hydrothermal approach using two different solvents such as DMF and ethanol. All the samples were characterized by SEM, XRD, BET, UV-Vis and the ability of MOF-235 on the photocatalytic degradation of Methyl orange (MO) was evaluated under UV light irradiation. The experimental results showed that 88% degradation of MO in 60 min had taken place by using MOF-235 as the catalyst under UV light irradiation. This result is many times higher than that of

*Tác giả liên hệ: Trần Nguyên Tiến; Trung tâm Hóa học Tiên tiến, Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam; Khoa Môi trường và Khoa học Tự nhiên, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam.

Email: trannguyentien@duytan.edu.vn

TiO₂ when conducting experiments under the same conditions. Therefore, this kind of MOFs has a potential application on dye decolorization technologies for environmental purification.

Keywords: MOF-235; metal organic frameworks; methyl orange; photocatalyst.

1. Giới thiệu

Sự hiện diện rộng rãi của các loại thuốc nhuộm hữu cơ trong nước thải công nghiệp từ ngành dệt, nhuộm, giấy... đã gây ra nguy cơ đối với môi trường nước mặt. Nước thải ô nhiễm này chứa các chất màu rất nguy hiểm, gây ung thư, không phân hủy sinh học và gây hại cho con người [1,2]. Ngay cả ở nồng độ rất thấp (dưới 1 ppm), thuốc nhuộm vẫn có thể nhìn thấy rõ trong nước và làm tổn hại đến chất lượng môi trường nước [3-5]. Do đó, việc loại bỏ các loại thuốc nhuộm hữu cơ có màu ra khỏi nước thải là nhiệm vụ cấp thiết và quan trọng. Đối với việc xử lý nước thải công nghiệp thông thường thì hấp phụ [6] và đông tụ [7] là những phương pháp phổ biến được sử dụng để loại bỏ các loại màu nhuộm hữu cơ. Tuy nhiên, các quá trình này gây ra ô nhiễm nguy hại thứ cấp vì thuốc nhuộm chỉ bị biến đổi từ pha lỏng thành pha rắn. Trong vài năm qua, xúc tác quang được coi là một phương pháp thay thế đầy tiềm năng trên khía cạnh lọc và làm sạch nước thải [8]. Về cơ bản, phản ứng quang xúc tác bao gồm xúc tác dị thể, trong đó chất xúc tác hấp thụ ánh sáng được đưa vào tiếp xúc với các chất xử lý mục tiêu, ở dạng dung dịch hoặc khí. Cách tiếp cận này đã được sử dụng thành công như một công cụ hiệu quả để phân hủy các hợp chất nguy hiểm khác nhau, bao gồm các chất ô nhiễm hữu cơ cả trong khí quyển và thủy sinh, và cho thấy nhiều ưu điểm so với các kỹ thuật xử lý nước thải truyền thống. Đặc biệt, sự phân hủy hoàn toàn các chất ô nhiễm hữu cơ sử dụng các quang xúc tác hoạt động có thể xảy ra trong vòng vài giờ ở nhiệt độ phòng. Ngoài ra, các chất ô nhiễm hữu cơ còn có thể được chuyển hóa hoàn toàn thành các sản phẩm thứ cấp tương đối không độc hại với con người như nước và CO₂ [9].

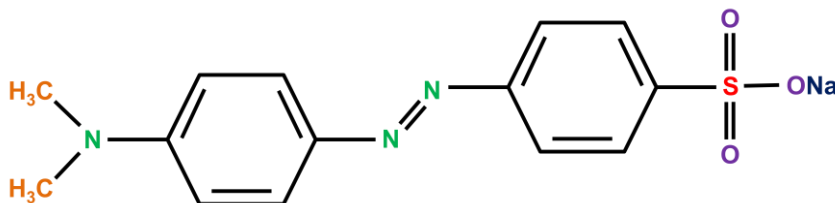
Một trong những loại vật liệu được xây dựng và tổng hợp gần đây được lấy tên là vật liệu khung cơ kim (Metal organic frameworks, MOFs), đã thu hút được rất nhiều sự quan tâm từ các nhà khoa học với rất nhiều ưu điểm như diện tích bề mặt riêng lớn, bền cơ hóa nhiệt, độ xốp cao và tính linh hoạt của cấu trúc v.v... [10,11]. MOFs là loại vật liệu lai giữa vô cơ-hữu cơ với khung lỗ xốp được xây dựng bằng cách tự lắp ráp giữa cluster kim loại hoặc đơn vị xây dựng thứ cấp đa hạt nhân (secondary building units, SBUs) và phối tử hữu cơ [12]. Cho đến nay, hơn 5.000 cấu trúc MOFs đa dạng đã được xây dựng và ghi nhận tại Trung tâm Dữ liệu Tinh thể học Cambridge (Cambridge Crystallographic Data Centre) [13]. MOFs cho thấy hiệu suất vượt trội đối với một số lĩnh vực như hấp phụ, quang xúc tác, tách hóa học, lưu trữ khí và cảm biến [14].

MOF-235 (Fe₃O(1,4-BDC)₃(DMF)₃ [FeCl₄](DMF)₃) là một loại vật liệu khung cơ kim điển hình, là các tinh thể bát diện màu cam, trong đó mỗi nguyên tử sắt là hóa trị ba, mang điện tích +1 trên mỗi đơn vị khung cơ kim [15]. MOF-235 được tổng hợp lần đầu tiên bởi nhóm nghiên cứu của Yaghi vào năm 2005 bằng phương pháp thủy nhiệt [15]. Với rất nhiều các ưu điểm như độ xốp vĩnh cửu, diện tích bề mặt riêng lớn, bền với các quá trình hóa học v.v..., gần đây, MOF 235 được sử dụng một cách hiệu quả trong nhiều lĩnh vực khác nhau như hấp phụ, pin nhiên liệu, quang xúc tác v.v... [16,17].

Trong nghiên cứu này, MOF-235 được tổng hợp thông qua một bước đơn giản của phản ứng thủy nhiệt và sử dụng như một chất quang xúc tác để phân hủy Methyl orange (MO, Hình 1), một mẫu phẩm nhuộm gây ô nhiễm phổ biến có nhiều trong nước thải của các ngành công nghiệp dệt nhuộm, dưới tác dụng của các tia

bức xạ UV. Khả năng phân hủy MO cũng như sự ổn định quang hóa của các hạt quang xúc tác MOF-235 sẽ được quan sát và đánh giá bởi nhiều kỹ thuật khác nhau. Bên cạnh đó, sự ảnh

hưởng của các yếu tố như lượng chất xúc tác hay pH đến quá trình quang phân hủy MO cũng được nghiên cứu kỹ lưỡng.



Hình 1. Cấu trúc hóa học của methyl orange

2. Thục nghiệm

2.1. Hóa chất

Các hóa chất sau được dùng trong nghiên cứu này: Iron (III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, $\geq 97\%$); terephthalic acid ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, Aldrich, 98%); Methyl orange (MO) ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$, Daejung); N,N-dimethylformamide (DMF) và ethanol (EtOH) được mua từ hóa chất Daejung; nước cất được sản xuất từ máy MAX Ultra 370 (Young Lin, Korea).

2.2. Tổng hợp MOF-235

Trong nghiên cứu này, MOF-235 được chúng tôi tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt như đã được trình bày ở các báo cáo trước đây với một vài sự thay đổi [15]. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,33g, 1,23mmol) và terephthalic acid (0,205g, 1,23mmol) được hòa tan lần lượt trong 30ml DMF và 30ml EtOH, khuấy trộn trong 10 phút để thu được các dung dịch trong suốt. Sau đó, hai dung dịch này được hòa tan vào nhau và khuấy trộn thêm 10 phút để thu được hỗn hợp phản ứng. Phản ứng được diễn ra trong autoclave ở nhiệt độ 80°C và 24h. Các tinh thể màu cam sau khi tạo thành sẽ được gạn và rửa sạch với DMF và EtOH 3 lần. Cuối cùng, sản phẩm thu được sẽ sấy ở nhiệt độ 120°C qua đêm.

2.3. Xác định đặc trưng vật liệu

Thành phần pha tinh thể của quang xúc tác được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia

X (XRD) trên máy Rigaku MAC-18XHF (Nhật Bản) với đầu dò (Detector) D/teX Ultra 250, dùng bức xạ của Cu-K, tại điện thế gia tốc 40kV, cường độ dòng 30mA, khoảng quét 2θ từ 3° đến 60° với tốc độ quét $3^\circ/\text{phút}$. Đặc trưng hình thái học của các hạt tinh thể MOF-235 được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy Leo-Supra 55 tại thế gia tốc 15kV. Diện tích bề mặt được đo bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N_2 (BET) trên máy Micromeritics BELSORP-mini II. Khả năng hấp thụ ánh sáng của xúc tác được đặc trưng bằng phổ hấp thụ UV-Vis (Optizen POP, Korea).

2.4. Thục nghiệm phân hủy MO

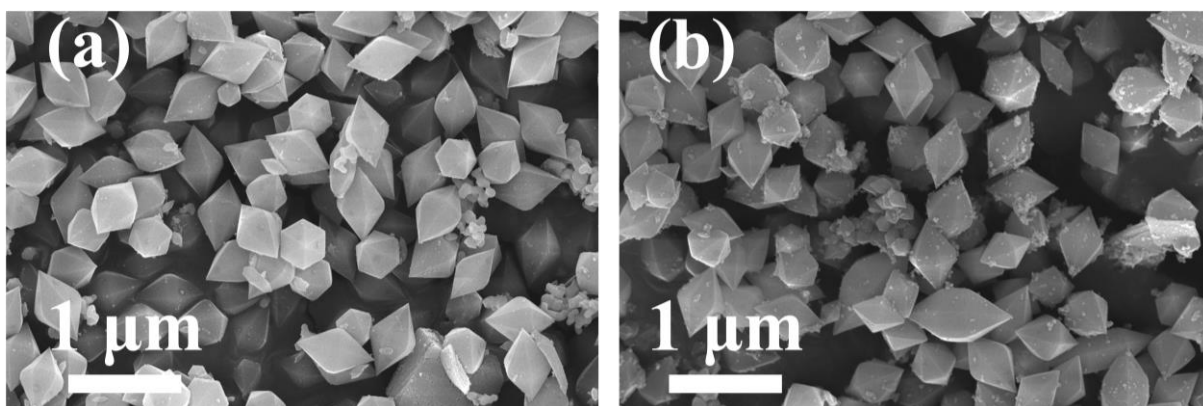
MO thường được sử dụng như một chất tiêu biểu cho thuốc nhuộm hữu cơ phổ biến rất khó phân hủy trong các dòng nước thải từ công nghiệp dệt nhuộm. Trong nghiên cứu này, hoạt tính quang xúc tác của MOF-235 được đánh giá bằng khả năng phân hủy MO dưới chiếu xạ của đèn 500W Hg ở điều kiện thường và nhiệt độ phòng. Khoảng cách giữa nguồn sáng và cốc chứa hỗn hợp phản ứng được cố định là 5cm. 15mg chất xúc tác quang MOF-235 được cho vào 50mL dung dịch nước MO (10mgL^{-1}) trong bình 100mL. Trước khi chiếu xạ, hỗn hợp được khuấy từ trong bóng tối 30 phút để đảm bảo thiết lập cân bằng hấp phụ-giải hấp phụ của vật liệu. Trong quá trình phản ứng phân hủy quang học xảy ra, tốc độ khuấy được duy trì để giữ

cho hỗn hợp ở trạng thái huyền phù. 1mL hỗn hợp được chiết xuất đều đặn bằng cách sử dụng bộ lọc ống tiêm $0,45\mu\text{m}$ để phân tích. Sự phân hủy của MO được đo bằng máy quang phổ UV-Vis (Optizen POP, Korea) và theo dõi sự giảm phổ hấp thụ ($\lambda_{\text{max}} = 464\text{nm}$) theo thời gian chiếu xạ. Để so sánh, hiệu suất quang xúc tác của TiO_2 thương mại (P25, Degussa, Essen, Germany) cũng được nghiên cứu ở cùng điều kiện.

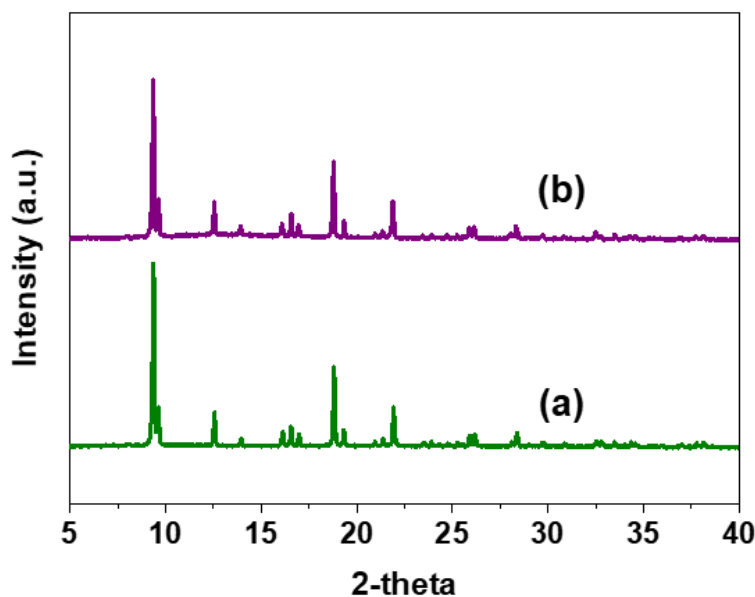
3. Kết quả và thảo luận

Hình thái và cấu trúc của các hạt xúc tác quang MOF-235 trước và sau khi thực hiện

phân hủy MO được quan sát bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM) và thể hiện trên Hình 2. Hình 2a cho thấy tuy vẫn còn một ít tạp chất xuất hiện sau khi tổng hợp, các hạt MOF-235 có sự phân tán tốt với kích thước trung bình từ $600\text{-}900\text{nm}$, là các khối bát diện hình chóp điển hình, với các mặt rõ ràng, cạnh và góc sắc nét. Bên cạnh đó, sau khi chiếu xạ dưới ánh sáng UV phân hủy MO, hình thái và cấu trúc của MOF-235 không cho thấy sự thay đổi đáng kể (Hình 2b), thể hiện tính ổn định cao của chất xúc tác quang trong các điều kiện thí nghiệm.



Hình 2. Hình ảnh SEM của MOF-235 trước (a) và sau (b) khi thực hiện quang phân hủy MO



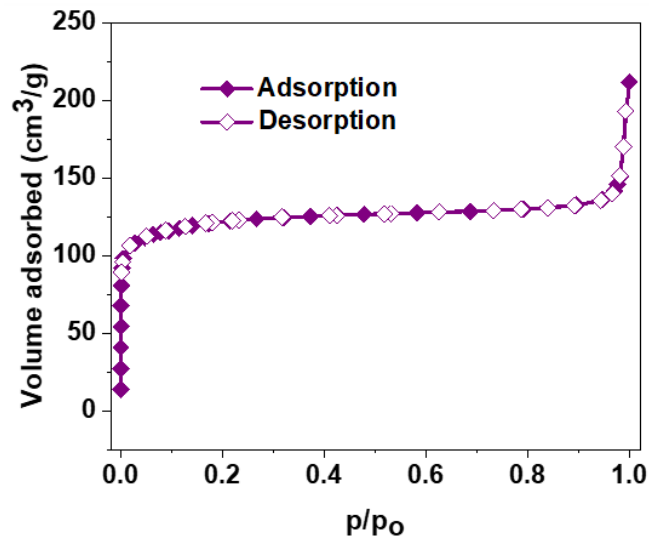
Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của MOF-235 trước (a) và sau (b) khi thực hiện quang phân hủy MO.

Thành phần và cấu trúc pha tinh thể của vật liệu MOF-235 trước và sau khi thực hiện thí nghiệm quang phân hủy MO được khảo sát

bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và giản đồ được trình bày trong Hình 3. Kết quả cho thấy các phổ XRD đều có các đỉnh rõ ràng,

sắc nét, xác nhận lại các kết quả SEM trước đó rằng các mẫu đều có độ tinh khiết và độ kết tinh cao ngay cả sau khi thực hiện quang phân hủy MO. Chỉ có một sự khác biệt nhỏ về cường độ của các hạt MOF-235 trước và sau khi tiến hành thí nghiệm phân hủy MO là do sự ảnh

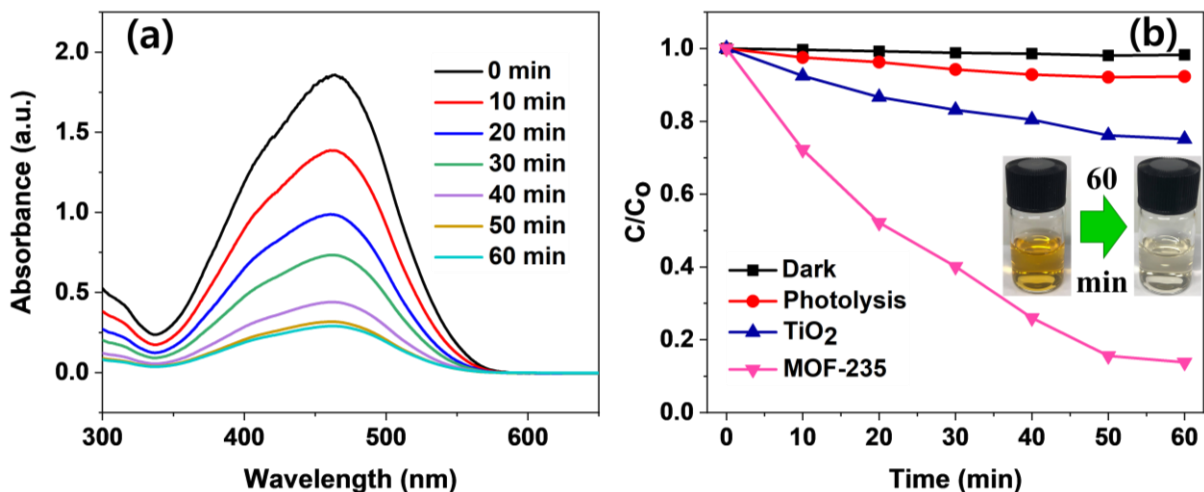
hưởng của quá trình quang xúc tác. Các peak chính đặc trưng cho tinh thể MOF-235 nằm tại $2\theta = 9,4; 12,6; 16,2; \text{ và } 22,0^\circ$. Kết quả này phù hợp với các kết quả nghiên cứu trước đây về pha tinh thể của MOF-235 [15].



Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N_2 của MOF-235

Diện tích bề mặt riêng và cấu trúc lỗ xốp của MOF-235 được xác định bằng các đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 ở 77K. Như được thể hiện trong Hình 4, đường cong hấp phụ của MOF-235 thuộc loại I tiêu chuẩn đặc trưng cho các vật liệu vi lỗ xốp. Diện tích bề mặt Langmuir, Brunauer–Emmett - Teller (BET) và tổng thể

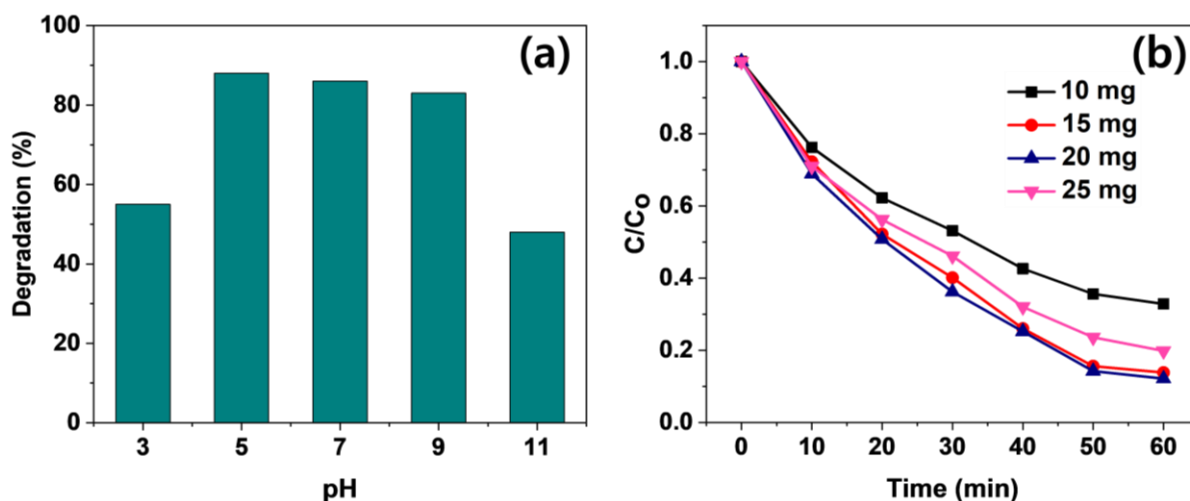
tích lỗ xốp của MOF-235 được tính lần lượt là $636\text{m}^2\text{g}^{-1}$, $585\text{m}^2\text{g}^{-1}$ và $0,502\text{cm}^3\text{g}^{-1}$. Nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng với diện tích bề mặt càng lớn sẽ có càng nhiều hơn các tâm hoạt động tham gia vào quá trình phản ứng, do đó cải thiện hiệu quả tốc độ phân hủy chất ô nhiễm của quang xúc tác [9, 14].



Hình 5. (a) Phổ hấp thụ UV-vis của MOF-235 trong quá trình quang phân hủy bởi MOF-235 dưới chiếu xạ của tia UV. (b) Sự phân hủy MOF-235 trong các điều kiện khác nhau.

Khả năng quang xúc tác của vật liệu MOF-235 được đánh giá bằng hiệu suất phân hủy MO dưới sự chiếu xạ của tia UV. Trong mỗi thí nghiệm, hàm lượng MOF-235 được giữ không đổi (0.3gL^{-1}). Hình 4a là phổ hấp phụ UV-vis của MO dưới bức xạ UV với xúc tác MOF-235, các phổ cho thấy sự suy giảm rõ rệt của nồng độ MO theo thời gian chiếu xạ. Các thí nghiệm đối chứng lần lượt được tiến hành để so sánh hiệu quả phân hủy MO trong các hệ thống khác nhau với cùng điều kiện. Hình 4b là đường thay đổi nồng độ của MO ở các điều kiện khác nhau dưới bức xạ UV. Kết quả cho thấy, sau khi

chiếu xạ UV trong 60 phút không có xúc tác, MO gần như không bị mất màu chứng tỏ phẩm nhuộm này bền với tia UV trong điều kiện nghiên cứu và hiệu ứng quang phân có thể được bỏ qua. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng TiO_2 là một vật liệu quang xúc tác điển hình để so sánh. Trong điều kiện chiếu UV và có MOF-235 và TiO_2 làm xúc tác, hiệu suất phân hủy phẩm màu MO tăng lên đáng kể, lần lượt 88% và 26% sau 60 phút chiếu xạ. Kết quả này cho thấy hoạt tính quang hóa vượt trội của MOF-235 so với TiO_2 dưới sự chiếu xạ của tia UV.



Hình 6. Sự phụ thuộc khả năng phân hủy MO của vật liệu MOF-235 vào pH dung dịch (a) và hàm lượng chất xúc tác MOF-235 (b).

Các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu cũng được chúng tôi nghiên cứu kỹ lưỡng. Kết quả thí nghiệm ở Hình 5a thể hiện khả năng phân hủy MO của MOF-235 trong các môi trường pH khác nhau. Kết quả cho thấy MOF-235 hoạt động không tốt trong môi trường kiềm. Hiệu suất đạt được cao nhất khi $\text{pH} = 5$ với lượng phẩm màu đã bị phân hủy gần 90%. Hình 5b mô tả sự ảnh hưởng của lượng chất xúc tác đến quá trình quang phân. Kết quả cho thấy, khi lượng xúc tác tăng từ 10 tới 20mg, hiệu suất phân hủy MO tăng tương ứng từ 62% lên 91% và khi tăng đến 25mg, hiệu suất phân hủy giảm còn 83%. Kết quả này có thể được giải thích là do sự tăng độ đục của

dung dịch khi tăng lượng chất xúc tác, gây ra sự cản quang và làm phân tán ánh sáng, do đó là giảm khả năng quang phân.

Các gốc hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) thường được xem là loại gốc tự do quan trọng nhất trong cơ chế quang xúc tác. Do đó, hiệu quả của quá trình loại bỏ phẩm nhuộm bằng quang xúc tác của MOF-235 bị ảnh hưởng nhiều bởi lượng gốc $\cdot\text{OH}$ được tạo ra [18]. Cơ chế quang xúc tác của MOF-235 có thể được xác định bằng “thuật ngữ” khoảng trống HOMO – LUMO (Highest Occupied Molecular Orbital – Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [18]. Dưới tác dụng của tia UV, có sự chuyển điện tử từ mức năng lượng của điện tử ở quỹ đạo điền đầy cao

nhất (HOMO) đến mức năng lượng của điện tử ở quỹ đạo phân tử chưa điền đầy thấp nhất (LUMO) trong MOF-235. HOMO chủ yếu được đóng góp bởi orbital liên kết N 2p, và LUMO chủ yếu được đóng góp bởi các orbital trống Fe. Cụ thể, các điện tử dưới tác dụng của tia UV đạt đến trạng thái kích thích trong LUMO dễ dàng nhảy đến mức năng lượng cao hơn, trong khi đó, HOMO cần một điện tử để có thể trở lại trạng thái ổn định. Do đó, một điện tử đã được bắt giữ để tạo thành cặp điện tử (e^-) và lỗ trống quang sinh (h^+) và oxy hóa trực tiếp H_2O bám trên bề mặt thành dạng gốc tự do hoạt động $\cdot OH$. Sau đó, $\cdot OH$ thực hiện quá trình phân hủy MO một cách hiệu quả để hoàn thành quá trình quang xúc tác.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công các hạt nano quang xúc tác MOF-235 bằng phương pháp thủy nhiệt với độ đồng đều và chất lượng cao. Kết quả khảo sát sự phân hủy MO cho thấy, hiệu suất quang phân hủy MO trên vật liệu MOF-235 đạt 88% sau 60 phút chiếu xạ tia UV, giá trị này cao hơn rất nhiều khi so sánh với hiệu suất phân hủy MO trên vật liệu TiO_2 thương mại trong cùng điều kiện. Kết quả còn cho thấy vật liệu xúc tác MOF-235 có thể hoạt động tốt trong một khoảng pH tương đối rộng (từ 3 đến 11) và độ ổn định cao trong môi trường thí nghiệm, có thể nói, MOF-235 là một loại vật liệu đầy tiềm năng để xử lý các chất hữu cơ gây ô nhiễm.

Tài liệu tham khảo

- [1] Chen, S.; Zhang, J.; Zhang, C.; Yue, Q.; Li, Y.; Li, C. (2010). Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*. *Desalination*, 252, 149–156.
- [2] Brown, M.A.; De Vito, S.C. (1993). Predicting azo dye toxicity. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23, 249–324.
- [3] Grzechulska, J.; Morawski, A.W. (2002). Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36, 45–51.
- [4] Ledakowicz, S.; Gonera, M. (1999). Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. *Water Resource*, 33, 2511–2516.
- [5] Daneshvar, N.; Salari, D.; Khataee, A.R. (2003). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: Investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157, 111–116.
- [6] Danni Jianga, MingChen, HanWang, Guangming Zeng, Danlian Huang. (2019). The application of different typological and structural MOFs-based materials for the dyes adsorption. *Coordination Chemistry Reviews*, 380, 471–483.
- [7] Shi, B.; Li, G.; Wang, D.; Feng, C.; Tang, H. (2007). Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 567–574.
- [8] Ayodhya, D.; Veerabhadram, G. (2018). A review on recent advances in photodegradation of dyes using doped and heterojunction based semiconductor metal sulfide nanostructures for environmental protection. *Mater. Today Energy*, 9, 83–113.
- [9] Lee, Y.Y.; Moon, J.H.; Choi, Y.S.; Park, G.O.; Jin, M.; Jin, L.Y.; Li, D.; Lee, J.Y.; Son, S.U.; Kim, J.M. (2017). Visible-Light Driven Photocatalytic Degradation of Organic Dyes over Ordered Mesoporous $Cd_xZn_{1-x}S$ Materials. *J. Phys. Chem. C*, 121, 5137–5144.
- [10] Omar M. Yaghi, Michael O’Keeffe, Nathan W. Ockwig, Hee K. Chae, Mohamed Eddaoudi & Jaheon Kim. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 258, 705–714.
- [11] N.T. Tran, T. Yu, J. Kim, M.R. Othman. (2020). ZIF-8 tubular membrane for propylene purification: Effect of surface curvature and zinc salts on separation performance. *Separation and Purification Technology*, 251, 117354.
- [12] Joseph, L., Jun, B.M., Jang, M., Park, C.M., Munoz-Senmache, J.C., HernandezMaldonado, A.J., Heyden, A., Yu, M., Yoon, Y., (2019). Removal of contaminants of emerging concern by metal-organic framework nanoadsorbents: A review. *Chem. Eng. J.* 369, 928–946.
- [13] Furukawa, H., Cordova, K.E., O’Keeffe, M., Yaghi, O.M., (2013). The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* 80, 341.
- [14] Sumei Li, Saisai Shan, Sha Chen, Hanbing Li, Yixuan Liang, Linhua Xie, Jianrong Li. (2021). Photocatalytic degradation of hazardous organic pollutants in water by Fe-MOFs and their composites: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 5, 105967.

- [15] Andrea C. Sudik, Adrien P. Côté, and Omar M. Yaghi. (2005). Metal-Organic Frameworks Based on Trigonal Prismatic Building Blocks and the New “acs” Topology. *Inorg. Chem*, *44*, 9, 2998–3000
- [16] Enamul Haque, Jong Won Jun, Sung Hwa Jung. (2011). Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). *Journal of Hazardous Materials*, *185*, 507–511.
- [17] Yingjie Li, Guangshun Hou, Yuan Yang, Jin Xiea, Xiaoli Yuan, Hua Yang, Miaomiao Wang. (2016). Facile synthesis of MOF 235 and its superior photocatalytic capability under visible light irradiation. *RSC Advances*, *6*, 16395-16403.
- [18] Nasalevich, M. A., van der Veen, M., Kapteijn, F. & Gascon, J. (2014). Metal–organic frameworks as heterogeneous photocatalysts: advantages and challenges. *CrystEngComm*, *16*, 4919–4926.