



Đánh giá hoạt tính quang xúc tác phân hủy methylene blue trong dung dịch nước của Mn-ZIF-8 và Mn@Zn

Evaluation of photocatalytic activities in decomposition of methylene blue in aqueous solution of Mn-ZIF-8 and Mn@Zn

Nguyễn Trung Hiếu, Phạm Đình Dũ*

Trường Đại học Thủ Dầu Một

*Email: dupd@tdmu.edu.vn

Hội thảo khoa học "Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong xúc tác Hấp phụ và năng lượng" – Huế 2020

ARTICLE INFO

Received: 20/7/2020

Accepted: 26/12/2020

Keywords:

Mn-ZIF-8, Mn@Zn, Photocatalyst, Methylene blue.

ABSTRACT

In the present study, manganese modified zeolitic imidazolate framework-8 (Mn-ZIF-8) and zinc-manganese bimetallic oxides (denoted as Mn@Zn), which was formed by Mn-ZIF-8 heat treatment, had been prepared and applied as photocatalysts to decompose methylene blue (MB) under UV radiation. The influence of manganese content on the structure of ZIF-8, as well as the temperature and heat treatment time of Mn-ZIF-8 material to produce Mn@Zn with high photocatalytic activity was investigated. Results showed that all Mn-ZIF-8 samples have photocatalytic activity, but the MB decomposition efficiency of Mn-ZIF-8 samples were lower than pure ZIF-8. The suitable condition for heat treatment of Mn-ZIF-8 to produce Mn@Zn with high photocatalytic activity was at 500 °C for 5 hours. However, the MB decomposition efficiency of this sample only reached 22% after 180 minutes of UV radiation.

Giới thiệu chung

Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) là họ vật liệu thuộc khung hữu cơ-kim loại (MOFs). Chúng là một họ vật liệu mới có cấu trúc tinh thể chứa các tính chất đặc đáo của cả zeolite và MOFs, với mao quản nhỏ đồng nhất và diện tích bề mặt cao [1, 2]. ZIFs có các liên kết cấu trúc giống như zeolite, trong đó, các cation kim loại hóa trị hai liên kết phối trí dạng tứ diện với các anion imidazolate [2, 3]. ZIFs trở nên thu hút trong những năm gần đây, đặc biệt là các ứng dụng trong lĩnh vực lưu trữ và phân tách khí [4, 5], xúc tác [6], cảm biến hóa học [7, 8] và dẫn thuốc [9]. ZIF-8 là một trong các vật liệu ZIFs được nghiên cứu nhiều nhất, do có độ

bền hóa học và độ bền thủy nhiệt cao. Ngoài ra, ZIF-8 còn có diện tích bề mặt riêng tốt ($S_{BET} = 1630 \text{ m}^2/\text{g}$) và độ xốp lớn ($0,636 \text{ cm}^3/\text{g}$) [2]. Điểm nổi bật nữa là ZIF-8 có thể được tổng hợp trong dung môi methanol ở điều kiện nhiệt độ phòng và áp suất thường [10, 11].

Hầu hết các cấu trúc ZIF-8 được nghiên cứu trong những năm qua đều dựa trên thành phần đơn kim loại. Do đó, việc điều chế ZIF-8 có thành phần chứa hỗn hợp từ hai kim loại trở lên sẽ mở ra nhiều cơ hội ứng dụng của loại vật liệu mới với các tính chất đặc đáo này [12-14]. Mangan ở dạng muối hóa trị II (cùng hóa trị với thành phần kẽm trong khung mạng của ZIF-8) nên có thể thay thế

nguyên tố kẽm trong khung mạng của ZIF-8 nhằm tạo ra loại vật liệu khung hữu cơ-kim loại có chứa hai kim loại (Mn và Zn). Hơn nữa mangan cũng là nguyên tố kim loại chuyển tiếp nên có thể mở rộng khả năng ứng dụng của loại vật liệu này trong nhiều lĩnh vực khác. Ngoài ra, việc gắn các kim loại chuyển tiếp, trong đó có kim loại mangan, lên ZnO cũng có khả năng làm thay đổi hoạt tính quang xúc tác của ZnO [15, 16].

Trong bài báo này, zeolitic imidazolate framework-8 pha tạp mangan (Mn-ZIF-8) được tổng hợp trong dung môi methanol với sự hỗ trợ của sóng siêu âm. Sau đó, composite của oxit kim loại kẽm và mangan (kí hiệu Mn@Zn) được tạo ra bằng cách xử lý nhiệt Mn-ZIF-8. Hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy MB dưới bức xạ tia UV.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Điều chế ZIF-8, Mn-ZIF-8 và Mn@Zn

Quy trình điều chế ZIF-8 được điều chỉnh từ quy trình được mô tả trong tài liệu [17]. Trong một quy trình điển hình, 8 mmol $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99%, Fisher) được hoà tan vào 1,4 mol methanol (99,9%, Fisher) thu được dung dịch 1; và 64,4 mmol 2-methylimidazole (99%, Acros) được hoà tan vào 1,4 mol methanol thu được dung dịch 2. Sau đó, dung dịch 2 được thêm vào dung dịch 1 để tạo thành hỗn hợp, tiến hành siêu âm hỗn hợp thu được trong 0,5 giờ (sử dụng máy siêu âm SONICS Vibra-cell). Cuối cùng, chất bột ZIF-8 màu trắng thu được bằng cách ly tâm ở 3000 vòng/phút, rửa 3 lần với methanol và sấy khô qua đêm ở 100 °C.

Vật liệu ZIF-8 pha tạp kim loại mangan cũng được tổng hợp theo quy trình trên với tỉ lệ mol Mn/Zn chứa trong dung dịch 1 lần lượt là 1/9, 2/8, 3/7 và 4/6 (tiền chất mangan được sử dụng là $MnCl_2 \cdot 2H_2O$, $\geq 99,0\%$, Merck, Đức). Sản phẩm Mn-ZIF-8 thu được có màu vàng nhạt. Sau đó, Mn@Zn được điều chế bằng cách xử lý nhiệt Mn-ZIF-8 ở các nhiệt độ khác nhau (250, 500 và 730 °C) trong một khoảng thời gian xác định. Các sản phẩm Mn@Zn có màu vàng đậm dần khi tăng nhiệt độ xử lý.

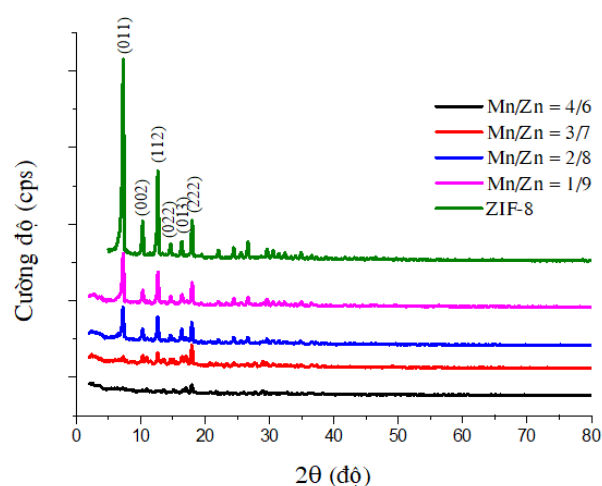
Pha tinh thể của vật liệu được quan sát bằng phương pháp XRD trên máy 8D Advance (Bruker, Germany). Phân tích trọng lượng theo nhiệt độ được thực hiện trên máy Labsys TG/dTG SETARAM. Thành phần hóa học của các mẫu được phân tích bằng phương pháp EDX trên máy JEOL (JED-2300 AnalysisStation).

Khảo sát hoạt tính quang xúc tác

Hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu được đánh giá thông qua phản ứng quang phân hủy MB dưới bức xạ của đèn UV-C (Philips TUV 16W T5 4P-SE, Poland): 0,05 g chất xúc tác được cho vào 100 mL dung dịch MB nồng độ 5 mg/L trong bình cầu hai cổ dung tích 500 mL có gắn sinh hàn hồi lưu. Trước khi chiếu xạ, dung dịch huyền phù được khuấy bằng máy khuấy từ trong bóng tối 60 phút để đạt được cân bằng hấp phụ-khử hấp phụ. Trong suốt thời gian chiếu xạ, sự khuấy từ vẫn được giữ nguyên để tạo được dung dịch huyền phù đồng nhất. Sau mỗi khoảng thời gian xác định, 5 mL dung dịch được lấy ra, li tâm, loại bỏ chất xúc tác, nồng độ MB còn lại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp UV-Vis trên máy Jasco V-770 tại $\lambda_{max} = 664$ nm.

Kết quả và thảo luận

Tính chất cấu trúc và khả năng xúc tác quang phân hủy MB của ZIF-8 và Mn-ZIF-8

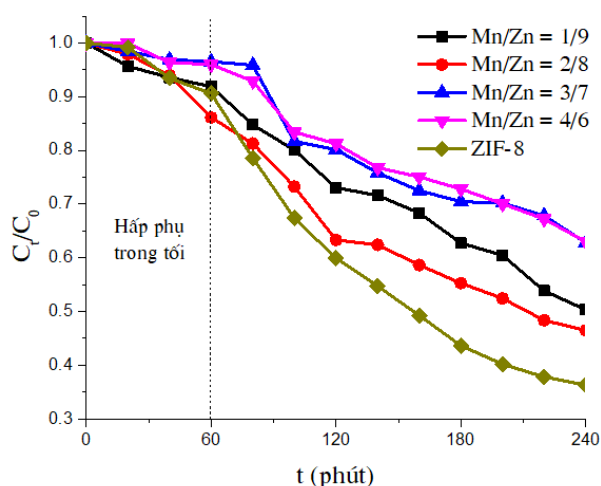


Hình 1: Giản đồ XRD của ZIF-8 và các mẫu Mn-ZIF-8 tổng hợp ở tỉ lệ mol Mn/Zn khác nhau

Giản đồ XRD của ZIF-8 và các mẫu Mn-ZIF-8 được trình bày ở hình 1. Ta thấy các nhiễu xạ với độ trật tự cao của ZIF-8 tương ứng với các mặt (011), (002), (112), (022), (013) và (222) [17] giảm dần khi tăng tỉ lệ mol Mn/Zn từ 1/9 đến 2/8, và cấu trúc của ZIF-8 gần như không hình thành khi tỉ lệ mol Mn/Zn bằng 3/7 và 4/6. Như vậy, việc pha tạp nguyên tố mangan vào hỗn hợp phản ứng đã cản trở quá trình hình thành cấu trúc của ZIF-8. Hơn nữa, hiệu suất hình thành sản phẩm cũng giảm nhẹ, hàm lượng Mn-ZIF-8 thu được bằng khoảng 60–70% so với hàm lượng của ZIF-8 khi điều chế mà không pha tạp mangan.

Ngoài ra, nhiễu xạ XRD của các mẫu Mn-ZIF-8 cũng không xuất hiện pic nào ở góc lớn ($2\theta > 40^\circ$), điều này chứng tỏ không có sự hình thành các dạng oxide kim loại trong hỗn hợp phản ứng.

Sự so sánh hiệu suất hấp phụ và quang phân hủy MB của mẫu ZIF-8 với các mẫu Mn-ZIF-8 được trình bày ở hình 2. Kết quả cho thấy, sau 60 phút tiếp xúc, mẫu Mn-ZIF-8 với tỉ lệ mol Mn/Zn = 1/9 có hiệu suất hấp phụ (9%) gần tương tự so với mẫu ZIF-8 (10%), nhưng mẫu Mn-ZIF-8 có tỉ lệ mol Mn/Zn = 2/8 thì có hiệu suất hấp phụ cao hơn (14%). Đối với mẫu Mn-ZIF-8 có tỉ lệ mol Mn/Zn bằng 3/7 và 4/6 thì hiệu suất hấp phụ giảm đáng kể (chỉ 4–5% sau 60 phút tiếp xúc). Tuy nhiên, khi tiến hành chiếu tia bức xạ UV thì hiệu suất quang phân hủy MB của tất cả các mẫu xúc tác Mn-ZIF-8 đều xảy ra chậm và thấp hơn so với mẫu ZIF-8 (38–54% so với 64%). Như vậy, việc pha tạp mangan trong quá trình tổng hợp ZIF-8 làm cản trở sự hình thành vật liệu ZIF-8, đồng thời hiệu quả quang xúc tác của các mẫu Mn-ZIF-8 cũng giảm so với vật liệu ZIF-8 tinh khiết.

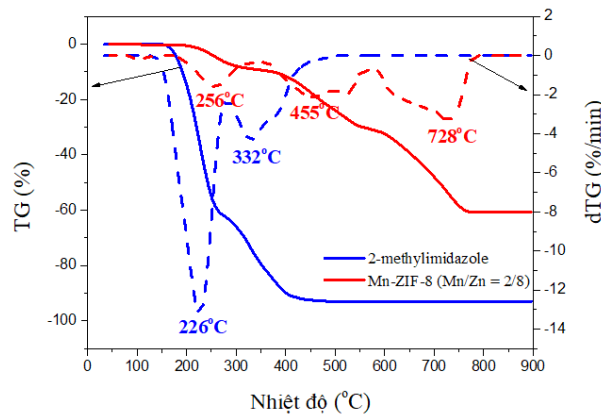


Hình 2 : Sự phân hủy quang MB trên chất xúc tác ZIF-8 và các mẫu Mn-ZIF-8 tổng hợp ở tỉ lệ mol Mn/Zn khác nhau (Điều kiện thực nghiệm: chất xúc tác 0,5 g/L; MB 5 mg/L; nhiệt độ 30 °C; chiếu UV sau 60 phút)

Kết quả phân tích ở trên cho thấy mẫu Mn-ZIF-8 có tỉ lệ mol Mn/Zn = 2/8 vẫn duy trì các đặc điểm của loại vật liệu khung hữu cơ-kim loại ZIF-8, đồng thời cũng có hoạt tính quang xúc tác phân hủy MB cao hơn so với các mẫu Mn-ZIF-8 khác. Do đó, mẫu này được chúng tôi lựa chọn để khảo sát tính chất nhiệt.

Giản đồ phân tích nhiệt của 2-methylimidazole và mẫu Mn-ZIF-8 với tỉ lệ mol Mn/Zn = 2/8 được trình bày ở hình 3. Quan sát giản đồ TG/dTG của tiền chất 2-methylimidazole ta thấy có hai sự mất khối lượng tại 226 và 332 °C tương ứng với khối lượng mất là 61,8%

và 31,1%, được cho là sự phân hủy và cháy của 2-methylimidazole. Đối với mẫu Mn-ZIF-8 ta thấy, trong khoảng nhiệt độ khảo sát (từ nhiệt độ phòng đến 900 °C) có 3 sự mất khối lượng. Sự mất khối lượng thứ nhất (khối lượng mất 9,35%) xảy ra chủ yếu ở nhiệt độ 256 °C (được xác định trên đường cong dTG) có thể là sự loại bỏ dung môi MeOH hay các dạng của tiền chất 2-methylimidazole không tham gia phản ứng. Sự mất khối lượng thứ hai (khối lượng mất 21,21%) xảy ra chủ yếu ở nhiệt độ 455 °C (được xác định trên đường cong dTG) có thể là sự phân hủy các cầu nối imidazole trong cấu trúc khung cơ-kim của vật liệu Mn-ZIF-8. Và sự mất khối lượng thứ ba (khối lượng mất 30,10%) xảy ra chủ yếu ở nhiệt độ 728 °C (được xác định trên đường cong dTG) được cho là sự phân hủy và đốt cháy các thành phần hữu cơ cuối cùng có trong vật liệu Mn-ZIF-8 thu được. Từ nhiệt độ >750 °C đến 900 °C ta thấy không còn sự giảm khối lượng nào, điều đó chỉ ra rằng các thành phần hữu cơ đã được loại bỏ hoàn toàn, nghĩa là lúc này chỉ còn lại chủ yếu là các oxide của kim loại (kẽm oxide và mangan oxide). Do đó, ba nhiệt độ khác nhau, bao gồm 250, 500 và 730 °C, được lựa chọn để xử lý nhiệt vật liệu Mn-ZIF-8 nhằm tạo ra được Mn@Zn và ứng dụng làm chất xúc tác quang phân hủy MB trong dung dịch nước. Các kết quả nghiên cứu được trình bày ở mục 3.2.



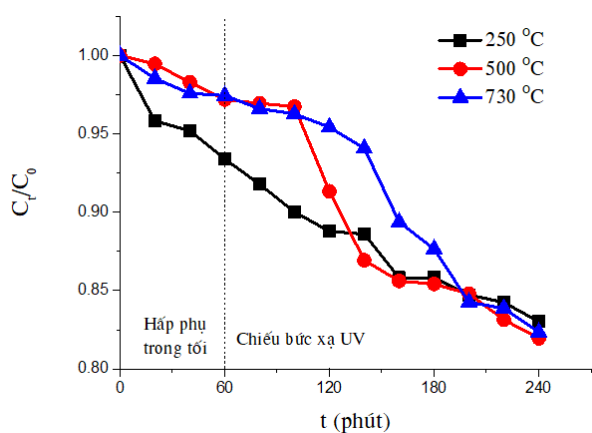
Hình 3 : Giản đồ TG/dTG của 2-methylimidazole và mẫu Mn-ZIF-8 với tỉ lệ mol Mn/Zn = 2/8

Tính chất cấu trúc và khả năng quang xúc phân hủy MB của Mn@Zn

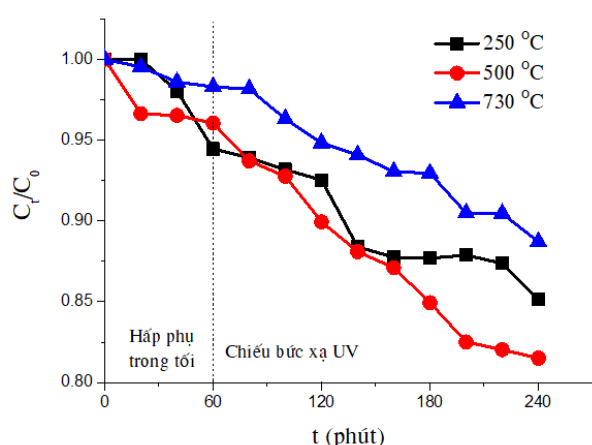
Hình 4 trình bày kết quả phân hủy quang dung dịch MB trong dung dịch nước với sự có mặt của mẫu xúc tác Mn@Zn được tạo ra bằng cách nung mẫu Mn-ZIF-8 ở các nhiệt độ khác nhau trong 1 giờ. Quan sát hình 4 ta thấy các mẫu Mn@Zn tạo ra đều có hoạt tính quang xúc tác phân hủy MB dưới điều kiện có chiếu bức xạ UV, và hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB

sau 180 phút chiếu bức xạ là gần như nhau (hiệu suất phân hủy MB đạt 17–18%). Tuy nhiên, mẫu Mn@Zn được tạo ra với việc xử lý mẫu Mn-ZIF-8 ở 250 °C có hiệu suất hấp phụ (trong bóng tối) cũng như khả năng xúc tác quang xảy ra nhanh hơn so với hai mẫu được xử lý ở 500 và 730 °C.

Mẫu Mn-ZIF-8 được xử lý bằng cách nung trong 3 giờ tại các nhiệt độ trên (bao gồm 250, 500 và 730 °C) cũng được thực hiện. Các kết quả khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy MB được trình bày trong hình 5. Kết quả cho thấy hiệu suất quang xúc tác sau 180 phút chiếu bức xạ tăng dần từ 15% đến 19% khi xử lý mẫu Mn-ZIF-8 ở nhiệt độ 250 °C và 500 °C, và lại giảm còn 12% đối với mẫu xử lý ở 730 °C.

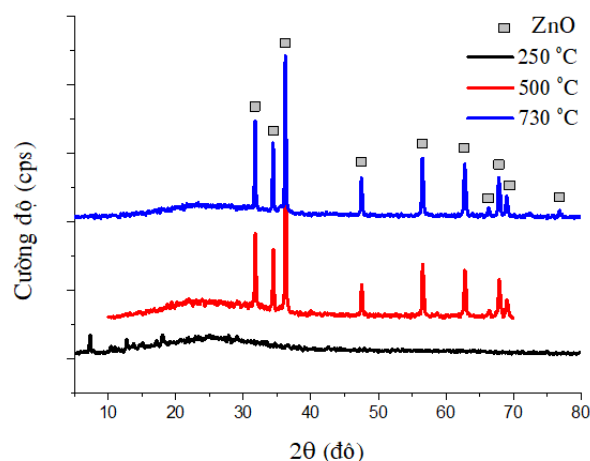


Hình 4 : Hiệu suất phân hủy quang MB trên các mẫu Mn@Zn được tạo ra bằng cách nung mẫu Mn-ZIF-8 ở các nhiệt độ khác nhau trong 1 giờ (Điều kiện thực nghiệm: chất xúc tác 0,5 g/L; MB 5 mg/L; nhiệt độ 30 °C; chiếu UV sau 60 phút)



Hình 5 : Hiệu suất phân hủy quang MB trên các mẫu Mn@Zn được tạo ra bằng cách nung mẫu Mn-ZIF-8 ở các nhiệt độ khác nhau trong 3 giờ (Điều kiện thực nghiệm: chất xúc tác 0,5 g/L; MB 5 mg/L; nhiệt độ 30 °C; chiếu UV sau 60 phút)

Các mẫu Mn-ZIF-8 được xử lý bằng cách nung trong 3 giờ tại nhiệt độ 250, 500 và 730 °C cũng được phân tích nhiễu xạ tia X, kết quả trình bày ở hình 6. Ta thấy, mẫu xử lý ở nhiệt độ 250 °C vẫn xuất hiện các pic nhiễu xạ ở góc <math><30^\circ</math> đặc trưng cho vật liệu khung hữu cơ-kim loại (ZIF-8), và không quan sát thấy các pic nhiễu xạ ở góc lớn hơn, điều này chứng tỏ cấu trúc của ZIF-8 vẫn tồn tại khi xử lý ở nhiệt độ này. Khi xử lý ở 500 °C hoặc 730 °C ta chỉ còn quan sát thấy các pic nhiễu xạ đặc trưng cho ZnO, mà không quan sát thấy các pic nhiễu xạ ở góc nhỏ (<math><30^\circ</math>), điều này chứng tỏ cấu trúc của ZIF-8 đã bị phân hủy ở các nhiệt độ này, và chỉ xuất hiện các pic đặc trưng cho ZnO với cường độ rất cao, nhưng không quan sát thấy các pic đặc trưng cho mangan oxide. Nguyên nhân có lẽ là do hàm lượng mangan được pha tạp quá ít so với kẽm, hoặc các nguyên tố mangan được phân tán đều trên ZnO.



Hình 6 : Giản đồ XRD của các mẫu Mn@Zn được tạo ra bằng cách nung mẫu Mn-ZIF-8 ở các nhiệt độ khác nhau trong 3 giờ

Hàm lượng nguyên tố Mn và Zn có trong mẫu Mn-ZIF-8 (với tỉ lệ mol Mn/Zn cho vào hỗn hợp phản ứng bằng 2/8) và mẫu Mn@Zn (được tạo ra bằng cách nung mẫu Mn-ZIF-8 ở 500 °C trong 3 giờ) được phân tích bằng EDX. Kết quả trình bày ở bảng 1 cho thấy rằng tỉ lệ mol Zn/Mn trên thực tế lớn hơn rất nhiều so với lý thuyết (lớn hơn 10–13 lần), điều này chứng tỏ hàm lượng mangan thực tế được pha tạp vào ZIF-8 rất ít, do vậy giản đồ XRD không quan sát thấy các pic đặc trưng của mangan oxide.

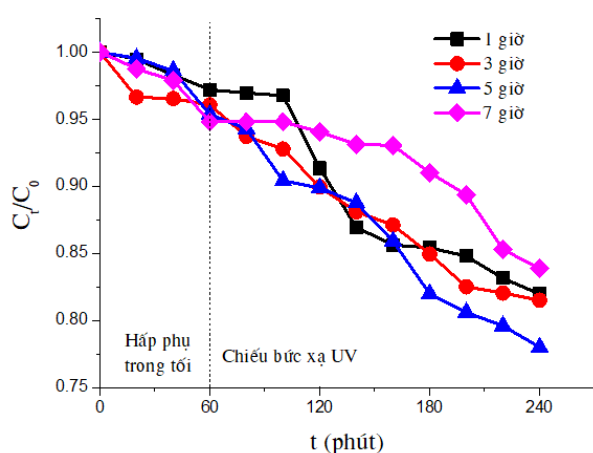
Sự tương tự về cấu trúc của ZIF với cấu trúc của zeolite là sự thay thế nguyên tử oxy trong zeolite với các đơn vị imidazolate (Im). ZIFs chứa các đơn vị cơ sở $T(Im)_4$, ở đây T để chỉ các ion kim loại chuyển tiếp có cấu trúc tứ diện tạo liên kết phối trí với bốn nhóm chức aza (các

nguyên tử nitơ) của Im. Tam giác T–Im–T có góc 145° hoàn toàn tương tự với góc Si–O–Si trong khung zeolite. Sự tương tự này cho phép ZIFs có cấu trúc liên kết như zeolite. Các kim chuyển tiếp đã được sử dụng để tạo nên mạng cấu trúc tứ diện giống zeolite là Fe(II), Co(II), Cu(II) và Zn(II) [2, 3]. Yêu cầu về cấu trúc hình học này có lẽ không thuận lợi đối với ion Mn(II), do đó hàm lượng mangan gắn vào khung mạng thấp, và sự pha tạp của mangan cũng cản trở sự hình thành cấu trúc tinh thể của ZIF-8. Đây có lẽ là các nguyên nhân làm cho hoạt tính xúc tác của Mn-ZIF-8 thấp hơn so với ZIF-8 tinh khiết. Hiệu suất phân hủy MB trên xúc tác Mn@Zn thấp cũng có lẽ là do hàm lượng mangan được pha tạp quá ít.

Bảng 1: Hàm lượng nguyên tố Mn và Zn trong mẫu Mn-ZIF-8 và mẫu Mn@Zn

Mẫu	Phần trăm khối lượng nguyên tố ($M \pm SE, n = 3$)		Tỉ lệ mol Zn/Mn	
	Mn	Zn	Lý thuyết	Thực tế
Mn-ZIF-8	0,76 ± 0,11	33,12 ± 4,92	4	43,4
Mn@Zn	1,60 ± 0,05	83,67 ± 1,62	4	52,2

Quan sát hình 4 và 5 ta thấy rằng việc xử lý Mn-ZIF-8 ở 500 °C thu được vật liệu Mn@Zn có hoạt tính quang xúc tác cao hơn so với việc xử lý ở nhiệt độ 250 °C và 730 °C. Do đó nhiệt độ xử lý 500 °C được lựa chọn để tiếp tục khảo sát thời gian xử lý nhiệt vật liệu Mn-ZIF-8.



Hình 7 : Hiệu suất phân hủy quang MB trên các mẫu Mn@Zn được tạo ra bằng cách nung mẫu Mn-ZIF-8 ở 500 °C trong các khoảng thời gian khác nhau (Điều kiện thực nghiệm: chất xúc tác 0,5 g/L; MB 5 mg/L; nhiệt độ 30 °C; chiếu UV sau 60 phút)

Hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB trên các mẫu Mn@Zn được tạo ra bằng cách nung mẫu Mn-ZIF-8 ở 500 °C trong các khoảng thời gian khác nhau được trình bày ở hình 7. Ta thấy hiệu suất quang phân hủy MB tăng dần từ 19% đến 22% khi tăng thời gian nung mẫu Mn-ZIF-8 từ 1 giờ đến 5 giờ, nhưng hiệu suất phân hủy MB lại giảm xuống còn 17% khi tiến hành xử lý mẫu Mn-ZIF-8 trong 7 giờ. Như vậy, việc xử lý nhiệt vật liệu Mn-ZIF-8 ở nhiệt độ 500 °C trong 5 giờ thu được Mn@ZnO có hoạt tính quang xúc tác cao nhất.

Kết luận

Việc pha tạp ZIF-8 bằng mangan với tỉ lệ mol Mn/Zn bằng 1/9÷2/8 thu được Mn-ZIF-8 vẫn còn duy trì được cấu trúc của vật liệu khung hữu cơ-kim loại. Các mẫu ZIF-8 và Mn-ZIF-8 đều có khả năng làm chất xúc tác quang để phân hủy MB trong dung dịch nước dưới bức xạ UV. Tuy nhiên, hiệu quả phân hủy MB của các mẫu Mn-ZIF-8 thấp hơn so với mẫu ZIF-8 tinh khiết (38–54% so với 64%). Vật liệu Mn@Zn cũng đã được tạo ra bằng cách xử lý nhiệt Mn-ZIF-8. Kết quả nghiên cứu cho thấy việc xử lý nhiệt vật liệu Mn-ZIF-8 ở 500 °C trong 5 giờ thu được Mn@Zn có hoạt tính xúc tác quang cao nhất. Tuy nhiên, hiệu suất phân hủy quang MB cũng chỉ đạt được 22% sau 180 phút phản ứng trên xúc tác Mn@Zn trong điều kiện có chiếu bức xạ tia UV ở 30 °C (hàm lượng chất xúc tác 0,5 g/L, nồng độ MB ban đầu 5 mg/L).

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Thủ Dầu Một trong đề tài theo quyết định số 260/QĐ-ĐHTDM ngày 18/02/2020.

Tài liệu tham khảo

1. H. Hayashi, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Nat. Mater. 6 (2007) 501-506. <https://doi.org/10.1038/nmat1927>
2. K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 103 (2006) 10186-10191. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>
3. X. C. Huang, Y. Y. Lin, J. P. Zhang, X. M. Chen, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 1557-1559. <https://doi.org/10.1002/anie.200503778>
4. Y. He, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 5657-5678. <https://doi.org/10.1039/C4CS00032C>

5. E. Barea, C. Montoro, J. A. R. Navarro, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5419-5430. <https://doi.org/10.1039/C3CS60475F>
6. M. Hu, H. Lou, X. Yan, X. Hu, R. Feng, M. Zhou, *Micropor. Mesopor. Mater.* 271 (2018) 68-72. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.05.048>
7. V. Stavila, A. A. Talin, M. D. Allendorf, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5994-6010. <https://doi.org/10.1039/C4CS00096J>
8. D. Q. Khieu, M. T. Thanh, T. V. Thien, N. H. Phong, D. H. Van, P. D. Du and N. P. Hung, *Hindawi J. Chemistry*, Volume 2018, Article ID 5395106, 12 pages. <https://doi.org/10.1155/2018/5395106>
9. P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1232-1268. <https://doi.org/10.1021/cr200256v>
10. J. Cravillon, S. Munzer, S. J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* 21 (2009) 1410-1412. <https://doi.org/10.1021/cm900166h>
11. D. N. Ta, H. K. D. Nguyen, B. X. Trinh, Q. T. N. Le, H. N. Ta and H. T. Nguyen, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 96(7) (2018) 1518-1531. <https://doi.org/10.1002/cjce.23155>
12. Y. Podkovyrina, V. Butova, E. Bulanova, A. Budnyk, M. Kremennaya, A. Soldatov, C. Lamberti, *Journal of Physics: Conf. Series* 987 (2018) 012-031. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/987/1/012031/meta>
13. M. T. Thanh, T. V. Thien, P. D. Du, N. P. Hung, D. Q. Khieu, *J. Porous Mater.* 25 (2018) 857-869. <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0498-7>
14. H. A. Yurtsever, M. Y. Akgunlu, T. Kurt, A. S. Yurttas, B. Topuz, *JOTCSA.* 3(3) (2016) 265-280. <https://doi.org/10.18596/jotcsa.10970>
15. J. Z. Bloh, R. Dillert, D. W. Bahnemann, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 (2012) 3688-3695. doi: 10.1007/s11356-012-0932-y
16. D. Zhang, *Rus. J. Phys. Chem. A* 86 (2012) 93-99. <https://doi.org/10.1134/S0036024412010086>
17. M. Zhu, D. Srinivas, S. Bhogeswararao, P. Ratnasamy, M. A. Carreon, *Catal. Commun.* 32 (2013) 36-40. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.12.003>