



Tổng hợp xanh và đánh giá khả năng hấp phụ dung môi hữu cơ của vật liệu khung kim loại hữu cơ MOF-199

Green synthesis of metal-organic framework materials MOF-199 and its adsorption of organic solvents gas

Phạm Thị Thu Hạnh^{1*}, Nguyễn Thị Hoài Phương¹

¹*Viện Hóa học và Vật liệu, 17 Hoàng Sâm, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội*

**Email: phamthuhanh85@gmail.com*

ARTICLE INFO

Received: 20/2/2023

Accepted: 25/4/2023

Published: 30/9/2023

Keywords:

Metal-organic frameworks, copper benzene-1,3,5-tricarboxylate, organic solvent, adsorption

ABSTRACT

This study synthesized the copper benzene-1,3,5-tricarboxylate metal-organic framework (Cu.BTC) by the hydrothermal method in mixed solvent water/ethanol/PEG. The formed MOF-199 material has a uniform, sharp, octahedral crystal morphology with a $5 \div 8 \mu\text{m}$ size. The surface area of MOF-199 with the BET model is $1.360,76 \text{ m}^2/\text{g}$. This material can adsorb volatile organic compounds with high capacity. The saturation adsorption capacity of MOF-199 with ethanol, acetone, benzene, toluene, and butyl acetate was 99,50; 86,80; 91,00; 79,00; 104,50 mg/g, respectively. The regenerative capacity of the material also showed that the material was resistant to volatile organic solvents when used 7 times in a row, only decreased under 10%.

Giới thiệu chung

Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) là một trong những khí thải gây ô nhiễm không khí và ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi bao gồm hầu hết các dung môi hữu cơ như benzene, toluene, acetone, các este... Những dung môi này ảnh hưởng đến sức khỏe con người như gây ra các triệu chứng trầm cảm, rối loạn lo âu, stress [1], giảm thính lực [2], viêm da tiếp xúc [3,4] ... Vì thế, cần giảm thiểu và loại bỏ sự tồn tại của các dung môi này ra khỏi môi trường nhằm đảm bảo sức khỏe cho con người và môi trường. Ngoài những biện pháp giảm thiểu việc sử dụng các dung môi độc hại, hay sử dụng các dung môi thân thiện với môi trường... có hai phương pháp chủ yếu được sử dụng để loại bỏ các chất ô nhiễm VOCs chủ

yếu là hấp phụ [5-7], oxy hoá có xúc tác [8-10], phân huỷ sinh học [11-13] và kết hợp các phương pháp [14-16]. Vật liệu khung kim loại-hữu cơ (MOFs) là họ vật liệu mới được tổng hợp từ muối kim loại đa số là kim loại chuyển tiếp như Cu, Fe, Cr... và axit hữu cơ đa chức với nghiên cứu đầu tiên của giáo sư O. M. Yaghi cùng cộng sự được công bố vào năm 1997 [17]. Đây là họ vật liệu có độ xốp lớn và diện tích bề mặt riêng cao, có thể lên tới vài ngàn m^2/g [18]. Do đó, vật liệu MOF ngày càng thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới trong vài năm trở lại đây. Ngoài việc tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc của MOFs, các nhà khoa học còn quan tâm khám phá ứng dụng của chúng trong nhiều lĩnh vực như: lưu trữ và phân tách khí [19], cảm biến [20], xúc tác [21], mang truyền thuốc [22], siêu tụ điện [23] ... Một trong những hướng nghiên cứu tạo được sự chú ý

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.057>

của các nhà khoa học và công nghệ trên thế giới và trong nước là ứng dụng MOFs vào lĩnh vực hấp phụ cũng như xúc tác hoặc đồng thời nhằm loại bỏ các tác nhân gây độc đối với môi trường.

Vật liệu MOF-199 được tạo nên từ đơn vị cấu trúc $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ hình bát diện được liên kết với phối tử BTC có vị trí kim loại mở đã được nghiên cứu tổng hợp bằng nhiều phương pháp như: phương pháp thủy nhiệt, siêu âm, vi sóng, hồi lưu... [24-27]. Cũng như các vật liệu MOF khác, MOF-199 trên cơ sở kim loại Cu(II) được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như hấp phụ khí, kháng vi sinh vật, chất dẫn thuốc... [28-30]. MOF-199 cũng đã được nghiên cứu ứng dụng cho hấp phụ dung môi hữu cơ như benzene [31], ethanol và methanol [32]... cho nhiều ứng dụng khác nhau. Với xu hướng phát triển kỹ thuật xanh trong tổng hợp vật liệu, nhiều nghiên cứu tổng hợp MOF-199 cũng dần thay thế dung môi và kỹ thuật trong thực hiện phản ứng để giảm thiểu phát thải và tiết kiệm năng lượng. Bài báo này trình bày một số kết quả đặc trưng tính chất của vật liệu MOF-199 tổng hợp bằng phương pháp hoá học xanh trong đó áp dụng kỹ thuật siêu âm thay cho kỹ thuật thủy nhiệt và thay thế dung môi DMF bằng hỗn hợp dung môi ít độc hại hơn bao gồm nước, ethanol và poly(ethylene glycol). Vật liệu sau tổng hợp cũng được đánh giá hiệu quả hấp phụ dung môi hữu cơ ngoài benzene và ethanol như các công trình khác đã công bố, còn đánh giá đối với các đối tượng dung môi bay hơi khác như acetone, toluene, buthyl acetate.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hoá chất, trang thiết bị

Copper (II) nitrate trihydrate 99%; 1,3,5-benzene tricarboxylic acid 99%; polyethylene glycol 400 99%; ethanol 98%; acetone 98%; benzene 99%; toluene 99%; butyl acetate 99% của Macklin, Trung Quốc.

Bể siêu âm; Dụng cụ thủy tinh phòng thí nghiệm; Máy ly tâm tốc độ cao. Bộ dụng cụ hấp phụ dung môi thiết kế theo thí nghiệm của nghiên cứu.

Chế tạo vật liệu

Vật liệu được tổng hợp theo các bước sau:

- Hòa tan 7,26 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ trong 100 ml nước cất trong cốc thủy tinh 250 ml. Phân tán 4,20 g H_3BTC trong 100 ml hỗn hợp dung môi $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{PEG}$ (tỷ lệ 5:4:1) bằng sóng siêu âm 10 phút. Rót từ từ dung dịch muối

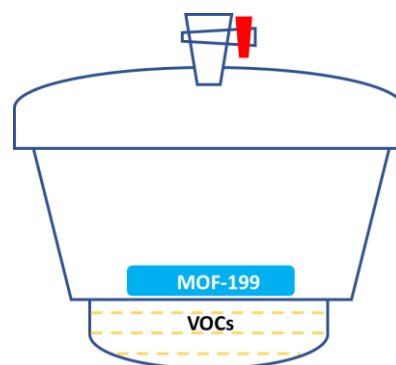
đồng vào hỗn hợp phản ứng. Tiếp tục siêu âm trong 8 giờ. Quá trình tự sinh nhiệt lên khoảng 50 °C.

- Tách sản phẩm rắn, lọc rửa vật liệu thu được với dung môi hỗn hợp ethanol/nước cất (tỷ lệ 1/1 về thể tích) nhiều lần với hỗ trợ máy ly tâm. Sấy chân không ở 80°C trong 24 giờ. Bảo quản vật liệu trong bình kín trước khi thực hiện các thí nghiệm hấp phụ.

Đánh giá đặc trưng tính chất vật liệu

Thành phần hóa học của vật liệu tổ hợp được xác định bằng kỹ thuật phổ nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị X'Pert Pro và kỹ thuật phổ FTIR trên thiết bị Bruker. Hình thái học của vật liệu được quan sát thông qua chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị Hitachi S-4800. Đặc trưng bề mặt vật liệu được đánh giá nhờ quá trình hấp phụ đẳng nhiệt khí N_2 tính toán theo phương trình BET.

Khảo sát khả năng hấp phụ hơi dung môi hữu cơ



Hình 1: Mô tả thí nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ dung môi hữu cơ của vật liệu MOF-199

- Cho chính xác 20 ml từng dung môi hữu cơ vào phần đáy của bình hút ẩm, đặt tấm đế gôm có lỗ ngăn giữa bình.

- Cân chính xác 1g vật liệu MOF-199 trải đều vào đĩa thủy tinh và đặt lên tấm đế gôm trong bình.

- Đậy kín bình, khoá van chân không, để bình sau các khoảng thời gian khảo sát, lấy vật liệu sau hấp phụ cân lại khối lượng.

Dung lượng hấp phụ dung môi hữu cơ của vật liệu MOF-199 được tính theo công thức:

$$q_t = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 1000 \text{ (mg/g)}$$

Trong đó: m_0 , m_t lần lượt là khối lượng của vật liệu ban đầu và tại thời điểm sau hấp phụ dung môi hữu cơ; q_t được tính theo đơn vị mg/g.

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.057>

Ngoài ra, q_t còn được quy về các đơn vị khác để so sánh, trong bài báo, nhóm tác giả đã sử dụng đơn vị của đại lượng này là mmol/g và ml/g bằng hệ số quy đổi như sau:

$$q_t \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{q_t}{M_{VOC}} \left(\frac{mmol}{g} \right) = \frac{q_t}{M_{VOC}} \times 22,4 \left(\frac{ml}{g} \right)$$

Trong đó: M_{VOC} của tương ứng với ethanol, acetone, benzene, toluene và butyl acetate lần lượt là 46, 58, 78, 92 và 116; 22,4 là thể tích của 1 mol khí tính theo lít. Các thí nghiệm xác định khả năng tái sử dụng của vật liệu được thực hiện tương tự như những thí nghiệm hấp phụ đã được trình bày phần trên. Vật liệu sau mỗi lần hấp phụ được sấy ở 80 °C trong tủ sấy hút chân không sau 24 giờ.

Hiệu quả tái sinh được xác định theo công thức sau:

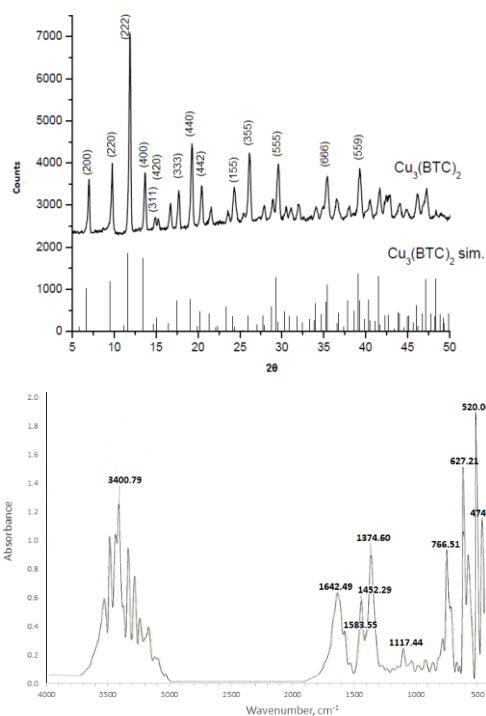
$$H_1(\%) = \left(1 - \frac{m_n - m_{n+1}}{m_n} \right) \times 100\%$$

$$\text{Hoặc } H_2(\%) = \left(1 - \frac{m_1 - m_n}{m_1} \right) \times 100\%$$

Trong đó: m_n và m_{n-1} lần lượt là khối lượng VOCs được hấp phụ vào vật liệu MOF-199 lần đang khảo sát và lần khảo sát ngay trước đó.

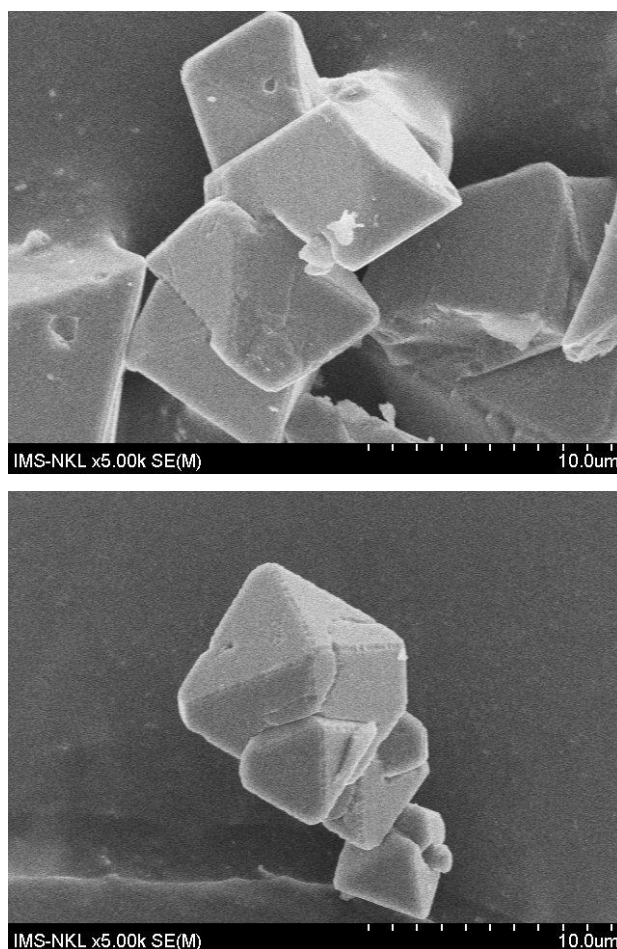
Kết quả và thảo luận

Đặc trưng tính chất của vật liệu MOF-199



Hình 2: Giải đồ nhiễu xạ tia X (trên) và phổ FTIR (dưới) của vật liệu MOF-199 tổng hợp theo quy trình hóa học xanh

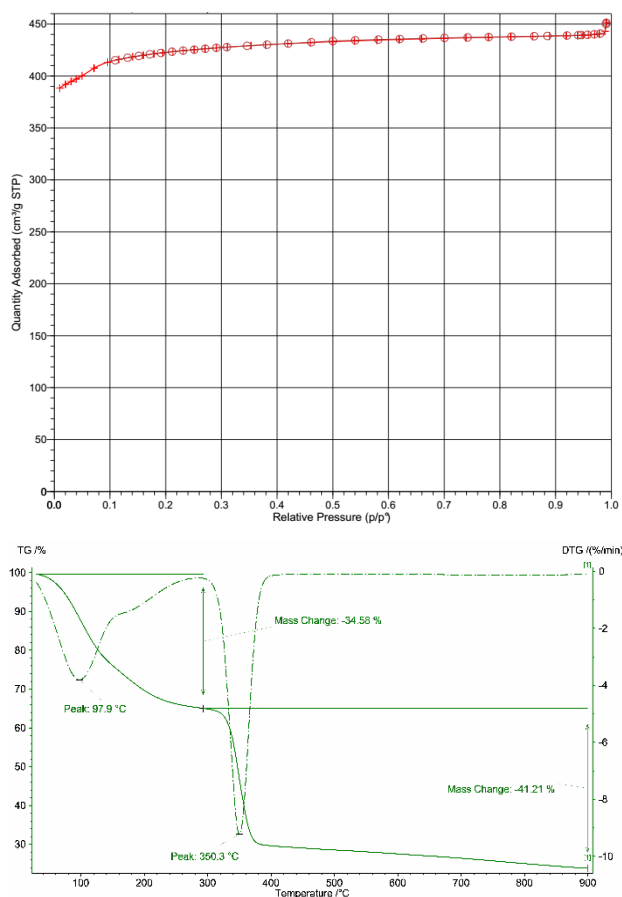
Mẫu vật liệu MOF-199 tổng hợp bằng quy trình hóa học xanh sử dụng hỗn hợp dung môi H₂O:C₂H₅OH:PEG không độc và kỹ thuật siêu âm với điện năng tiêu thụ ít đã được đánh giá đặc trưng cấu trúc, thành phần hóa học, đặc trưng bề mặt và đặc trưng nhiệt. Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X được thể hiện tại hình 1 cho thấy các pic thu được ở 6°; 7°; 9,7°; 12°; 13,5°; 15°; 17,5°; 19,5° phù hợp với cấu trúc tinh thể của Cu₃(BTC)₂ đã được công bố kết quả về cấu trúc phân tử [33]. Vị trí các peak chỉ ra rằng vật liệu có cấu trúc bát diện đều với thông số mạng $a = 26,3435 \text{ \AA}$. Ngoài ra, trên phổ FTIR (hình 1) cũng cho thấy cường độ đặc trưng dao động $\nu_{C=O}$ của liên kết đôi C=O giảm đi, sự giảm mật độ electron ở liên kết này trong nhóm COOH, cùng với sự xuất hiện của peak 474,5 cm⁻¹ cũng chứng tỏ trong cấu trúc phân tử tồn tại liên kết giữa kim loại với oxy Cu-O. Điều này khẳng định sự hình thành cấu tạo của MOF Cu₃(BTC)₂. Sau khi tổng hợp vật liệu vẫn giữ được cấu trúc gốc của benzen cacboxylate. Kết quả này tương tự với các công bố trước đây về tổng hợp và đánh giá tính chất của MOF-199 bằng các kỹ thuật khác nhau [24, 32].



Hình 3: Ảnh SEM của vật liệu MOF-199 tổng hợp theo quy trình hóa học xanh

MOF-199 đã được giả thuyết có các đơn vị $[Cu_2(O_2CR)_4]$ (trong đó R là vòng thơm) liên kết với nhau, tạo ra một tinh thể lập phương tâm diện được tạo thành từ đơn vị cấu trúc thứ cấp bát diện lớn (SBU) bằng cách đặt bốn cụm BTC tại bốn mặt xen kẽ của tám mặt tam giác với các dimer Cu_2 ở sáu đỉnh. Để khẳng định hình thái của vật liệu, ảnh SEM được chụp lại ở bước đánh giá đặc trưng vật liệu tiếp theo.

Hình dạng, kích thước tinh thể được xác định bằng phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét SEM (hình 3) cho thấy vật liệu thu được có dạng hình bát diện đều, kích thước trong khoảng $5 \div 8 \mu m$ và có xu hướng tinh thể nhỏ lồng trong tinh thể lớn hoặc các tinh thể có cùng kích thước lồng vào nhau khi tinh thể phát triển. Kết quả này khá phù hợp với phân tích thu được của cấu trúc phân tử vật liệu khung khi thực hiện phép phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) đã trình bày phần trên.



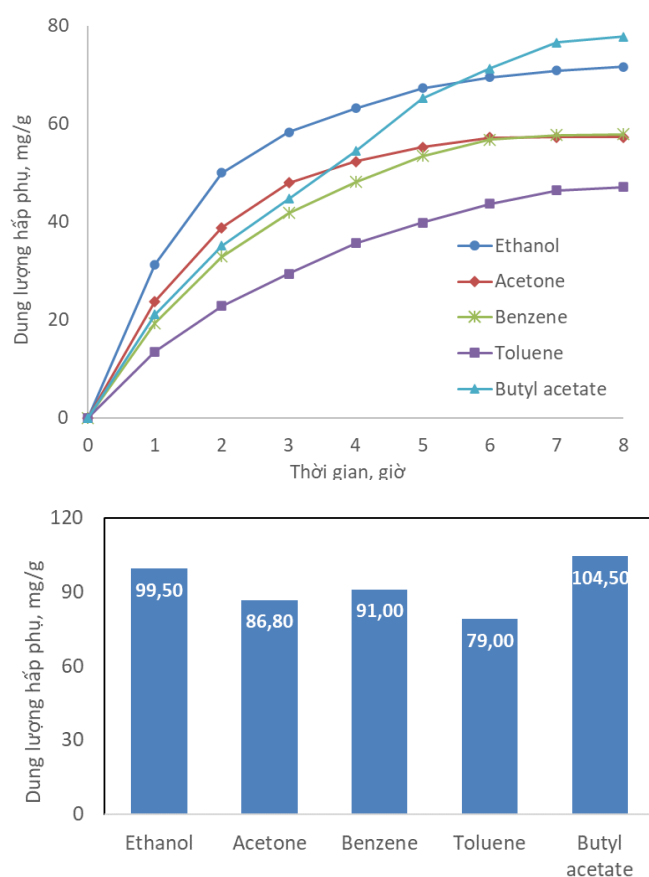
Hình 4: Giản đồ hấp phụ đẳng nhiệt N_2 (trên) và giản đồ phân tích nhiệt TGA (dưới) của vật liệu MOF-199 tổng hợp theo quy trình hóa học xanh

Đặc trưng bề mặt của vật liệu MOF-199 cũng được khảo sát thông qua phép đo hấp phụ N_2 ở điều kiện đẳng nhiệt. Giản đồ hấp phụ đẳng nhiệt N_2 được ghi lại trên hình 3 và các đại lượng đặc trưng bề mặt đã được đánh giá thông qua mô hình Langmuir bao gồm diện tích bề

mặt, thể tích lỗ xốp, đường kính lỗ xốp tương ứng như sau: $1.360,76 m^2/g$; $0,645 cm^3/g$; $2,052 nm$. Kết quả đặc trưng bề mặt cao hơn so với các công bố trước đây về vật liệu MOF-199 tổng hợp bằng các phương pháp thủy nhiệt [34].

Mặt khác, đặc trưng nhiệt của vật liệu thể hiện trên giản đồ TGA cho thấy xuất hiện 2 điểm mất khối lượng tại $97,9^\circ C$ và $350^\circ C$. Từ $90^\circ C$ đến $180^\circ C$ xảy ra quá trình mất khối lượng, đó là quá trình mất nước bề mặt ở nhiệt độ $\sim 100^\circ C$. Ở phạm vi $180^\circ C$ - $310^\circ C$, khối lượng vật liệu tiếp tục giảm 6% tương ứng với sự mất phân tử H_2O trong cấu trúc vật liệu. Dễ dàng nhận thấy các phân tử H_2O chui sâu vào trong cấu trúc rỗng xốp của vật liệu và được giữ lại dựa vào liên kết hydro nên cần nhiệt độ cao để giải phóng ra ngoài. Màu sắc của vật liệu cũng thay đổi từ xanh nhạt sang xanh da trời đậm do quá trình dehydrat hóa. Trên $310^\circ C$, cấu trúc vật liệu khung kim loại-hữu cơ bắt đầu bị phá hủy và oxy hóa thành hợp chất oxit (CuO) có màu đen với khối lượng tương ứng là 24,21%.

Khả năng hấp phụ dung môi hữu cơ



Hình 5: Dung lượng hấp phụ dung môi hữu cơ theo thời gian (trên) và dung lượng hấp phụ sau 24 giờ của vật liệu MOF-199

Để đánh giá khả năng hấp phụ dung môi hữu cơ bao gồm ethanol, acetone, benzene, toluene, butyl acetate của MOF-199 thí nghiệm được tiến hành như mô tả ở hình 1 phần thực nghiệm, kết quả được thể hiện ở hình 5 dưới đây.

Bảng 1: Dung lượng hấp phụ bão hòa dung môi hữu cơ sau 24 giờ của vật liệu MOF-199 tính theo các đơn vị khác nhau

Dung môi	q_t , mg/g	q_t , mmol/g	q_t , ml/g
Ethanol	99,50	2,16	48,45
Acetone	86,80	1,50	33,52
Benzene	91,00	1,17	26,13
Toluene	79,00	0,86	19,23
Butyl acetate	104,50	0,90	20,18

Kết quả cho thấy vật liệu MOF-199 có khả năng hấp phụ dung môi hữu cơ dạng hơi với dung lượng hấp phụ khác nhau với từng loại dung môi. Dung lượng tăng dần theo thứ tự Toluene < Acetone < Benzene < Ethanol < Butyl acetate. Điều này cho thấy khả năng hấp phụ có chọn lọc đối với các dung môi của vật liệu $Cu_3(BTC)_2$ theo chiều hướng dung môi phân cực dễ hấp phụ hơn so với dung môi không phân cực và phân tử dung môi càng lớn thì càng khó hấp phụ. Khả năng này có thể giả thuyết rằng ngoài sự hấp phụ vật lý do cấu trúc xốp của khung kim loại-hữu cơ còn có thể có sự đóng góp của liên kết hidro giữa các phân tử dung môi hữu cơ phân cực với SBU của khung vật liệu. Sự hấp phụ vật lý cũng phụ thuộc vào kích thước phân tử và đường kính lỗ xốp.

Bảng 2: Hiệu quả tái sinh theo độ suy giảm khả năng hấp phụ Ethanol của vật liệu MOF-199

Lần	m, mg	H_1 , %	H_2 , %
1	99,50	-	-
2	99,22	99,72%	99,72%
3	98,86	99,64%	99,36%
4	98,44	99,58%	98,93%
5	97,67	99,22%	98,16%
6	96,85	99,16%	97,34%
7	95,78	98,90%	96,26%

Tuy nhiên, khi xem xét ở thể tích khí mà vật liệu MOF-199 có thể mang lại tuân theo một thứ tự khác là Toluene < Butyl acetate < Benzene < Acetone < Ethanol. Điều này càng khẳng định cho khả năng hấp

phụ có chọn lọc của vật liệu khung kim loại-hữu cơ phụ thuộc vào đặc trưng bề mặt bao gồm cả 3 đại lượng là diện tích bề mặt, thể tích và đường kính lỗ xốp.

Khảo sát khả năng tái sử dụng vật liệu được tiến hành với ethanol, kết quả được ghi nhận tại bảng 2 dưới đây cho thấy vật liệu MOF-199 sau lần sử dụng thứ 7 vẫn có hiệu quả hấp phụ với độ suy giảm khả năng không nhiều, hiệu suất đạt 96,26% so với lần hấp phụ đầu tiên.

Kết luận

Nghiên cứu đã cho thấy vật liệu MOF-199 được tổ hợp thành công bằng sóng siêu âm và hỗn hợp dung môi nước+ethanol+PEG với các đặc trưng, tính chất vật liệu đáng ghi nhận. Đây được xem như một sự thành công bước đầu cho việc xác lập quy trình hóa học xanh trong tổng hợp vật liệu khung kim loại-hữu cơ nói chung và vật liệu MOF-199 nói riêng. Các tinh thể MOF-199 có kích thước nằm trong khoảng $5 \div 8 \mu m$ và có xu hướng phát triển tinh thể bằng cách lồng lớn – bé hoặc lồng đồng kích thước. Với diện tích bề mặt trên $1.300 m^2/g$ cao hơn so với các công bố trước đây và cao hơn các họ vật liệu khung kim loại-hữu cơ khác như MOF-Fe hay MOF-Zn và có khả năng loại bỏ VOCs dạng hơi với dung lượng hấp phụ bão hòa khoảng trên dưới 100 mg/g. Khả năng tái sử dụng vật liệu cũng khá tốt khi độ suy giảm dung lượng hấp phụ của lần tái sinh thứ 7 không nhiều. Điều này mở ra tính ứng dụng khả thi cho vật liệu MOF-199 trong việc xử lý hợp chất hữu cơ dễ bay hơi trong nhiều ngành công nghiệp hiện nay như lĩnh vực sơn keo, nhựa, da giày...

Lời cảm ơn

Kết quả nghiên cứu này được thực hiện và nhận tài trợ của Phòng Vật liệu Vô cơ, Viện Hoá học học- Vật liệu.

Tài liệu tham khảo

1. P. M. Trang, Tạp chí Hoạt động Khoa học công nghệ An toàn - Sức khoẻ và Môi trường lao động 1,2&3, (2021) 50-56.
2. H.L. Phương, Tạp chí Y học Việt Nam 514 (2022) 31-39.
3. N. D. Bảo, Tạp chí Y học dự phòng, XXIII(3) (2013) 103-109.
4. N. V. Sơn, Tạp chí Sức khoẻ & Môi trường 27 (2015) 18-22.
5. N. T. Hương, V. H. Phương, N. V. Hưng, N. Đ. Dương, N. N. Sơn, P. T. Anh, Tạp chí Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ quân sự 45 (2016) 154-160.

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.057>

6. E. Dumont, A. Couvert, A. Amrane, C. Couriol, G. Darracq, P. Le Cloirec, *Chemical Engineering Journal* 287 (2016) 205-216.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.020>
7. C. Chen, Y. Huang, S. Hung, C. Chen, C. Lin, H. Yang, *Chemical Engineering Journal* 424 (2021) 130420.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130420>
8. H. T. T. Vân, *Tạp chí Môi trường CD2* (2022) 84-87.
9. L. Wei, C. Yu, K. Yang, Q. Fan, H. Ji, *Chinese Journal of Catalysis* 42 (2021) 1078-1095.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63721-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63721-4)
10. Z. Li, J. Liu, B. Gao, L. Bo, *Chemical Engineering Journal* 442 (2022) 136288.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136288>
11. M. Marycz, A. B. Dąbrowska, S. Cantera, J. Gebicki, R. Muñoz, *Chemosphere* 313 (2023) 137609.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137609>
12. M. Schiavon, M. Scapinello, P. Tosi, M. Ragazzi, V. Torretta, E. C. Rada, *Journal of Cleaner Production* 104 (2015) 211-219.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.05.034>
13. A. V. Fernández, F. Scott, P. M. Casas, L. D. Robles, R. Muñoz, *Chemosphere* 157 (2016) 89-96.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.034>
14. E. Wantz, A. Kane, M. Lhuissier, A. Amrane, J. L. Audic, A. Couvert, *Chemical Engineering Journal* 423 (2021) 130106.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130106>
15. M. Lhuissier, A. Couvert, A. Amrane, A. Kane, J. L. Audic, *Chemical Engineering Research and Design* 138 (2018) 482-489.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.08.028>
16. M. Sansotera, S. Geran, M. Kheyli, A. Baggioli, C. L. Bianchi, M. P. Pedferri, M. V. Diamanti, W. Navarrini, *Chemical Engineering Journal* 361 (2019) 885-896.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.136>
17. O. M. Yaghi, C. E. Davis, G. Li, H. Li, *American Chemical Society* 119(12) (1997) 2861-2868.
18. S. Soni, P. K. Bajpai, C. Arora, *Characterization and Application of Nanomaterials* 2 (2019) 1-20.
<https://doi.org/10.24294/can.v2i2.551>
19. H. Li, L. Li, R. B. Lin, W. Zhou, Z. Zhang, S. Xiang, B. Chen, *EnergyChem* 1(1) (2019) 100006.
<https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100006>
20. D. P. Pathak, Y. Kumar, S. Yadav, *Sustainable Materials for Sensing and Remediation of Noxious Pollutants Chapter 4* (2022) 47-64.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99425-5.00002-5>
21. M. S. Alhumaimess, *Journal of Saudi Chemical Society* 24(6) (2020) 461-473.
<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.04.002>
22. S. Mallakpour, E. Nikkhoo, C. M. Hussain, *Coordination Chemistry Reviews* 451 (2022) 214262.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214262>
23. Z. Wang, Y. Zhong, C. Wei, L. Jiang, H. Liu, *Journal of The Electrochemical Society* 169(1) 010516.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac4841>
24. N. M. Mahmoodi, J. Abdi, *Microchemical Journal* 144 (2019) 436-442.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.09.033>
25. S. Fan, H. Guo, Y. Wang, J. Liu, *Journal of the Indian Chemical Society* 99 (2022) 100579.
<https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100579>
26. C. Xue, J. Wang, W. Zhao, R. Huang, Y. Wei, T. Wu, Y. Lin, K. Lv, X. Li, X. Hao, *Microporous and Mesoporous Materials* 328 (2021) 111510.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111510>
27. N. T. H. Phuong, N. D. Ha, *Vietnam Journal of Science and Technology* 53 (2015) 320-326.
28. H. Y. Zhanga, C. Yanga, Q. Genga, H. L. Fan, B. J. Wang, M. M. Wua, *Applied Surface Science* 497 (2019) 143815.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143815>
29. B. Ouyang, F. Liu, C. Liang, J. Zhang, R. Hu, H. Yuan, R. Hai, Y. Yuan, X. Wu, S. T. Yang, *Science of the Total Environment* 813 (2022) 151912.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151912>
30. S. Z. H. Kiadeh, A. Ghaee, M. Farokhi, J. Nourmohammadi, A. Bahi, F. K. Ko, *International Journal of Biological Macromolecules* 173 (2021) 351-365.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.058>
31. B. Anand, K.H. Kim, R.K. Sonwani, J.E. Szulejko, P.M. Heynderickx, *Environmental Research* 208 (2022) 112655.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112655>
32. M.S. Hosseini, S. Zeinali, M.H. Sheikhi, *Sensors and Actuators B: Chemical* 230 (2016) 9-16.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.02.008>
33. S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* 283(5405) (1999) 1148-1150.
<https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1>
34. N. Đ. Hà, T. T. N. Hiếu, N. T. H. Phương, *Tạp chí Hóa học* 53(4E1) (2015) 29-32.