NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG CuO/UiO-66-NO₂ ỨNG DỤNG XỬ LÝ CHẤT HỮU CƠ TRONG NƯỚC

Đến tòa soạn 16-05-2023

Trịnh Lê Thiện^{1,2}, Đinh Thị Hiên¹, Phùng Thị Ngọc¹, Lê Thanh Sơn¹, Trịnh Xuân Đại^{1*}

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội ²Trường THPT Vĩnh Cửu, Đồng Nai *Email: <u>trinhxuandai@hus.edu.vn</u>

SUMMARY

FABRICATION OF CuO/UiO-66-NO₂ COMPOSITE PHOTOCATALYST APPLIED TO REMOVAL OF ORGANIC CONTAMINANT FROM AQUEOUS PHASE

 $CuO/UiO-66-NO_2$ composite photocatalysts were successfully synthesized. The as-fabricated samples were characterized by XRD, FT-IR, and UV-Vis DRS techniques. The photocatalytic activity of the materials was evaluated by the decomposition of methylene blue (MB) under visible light. The influence of several factors such as pH of solution and dosage of the catalyst on the photodegradation was studied. The optimum conditions for the synthesis of the catalyst were also determined. Under optimal conditions, it was found that 100% of MB was removed due to the adsorption in darkness and the degradation in visible light illumination within 200 min. The kinetics of the photocatalytic process were investigated and compared with pseudo-first-order and pseudo-second-order. The experiment data revealed that the kinetics of the photodegradation fitted with the pseudo-first-order model and relatively fitted with the pseudo-second-order.

Keywords: CuO/UiO-66-NO2, photocatalyst, photodegradation, organic contaminants

1. MỞ ĐẦU

Nước là nguồn tài nguyên vô cùng quan trọng đối với sự sống của tất cả sinh vật trên Trái Đất. Tuy nhiên, hiện nay, với tốc độ phát triển nhanh chóng của các hoạt động sản xuất công – nông nghiệp, tình trạng ô nhiễm môi trường nước đang ngày càng trở nên nghiêm trọng. Trong đó, các hợp chất hữu cơ là một trong những chất ô nhiễm rất phổ biến nhất trong các nguồn nước ô nhiễm hiện nay. Với khả năng phân hủy sinh học hạn chế, các chất này thường tồn lưu rất lâu trong môi trường, có khả năng tích tụ sinh học thông qua chuỗi thức ăn, gây ra các tác động tiêu cực đến hệ sinh thái cũng như sức khỏe con người [1].

Để loại bỏ chất hữu cơ trong môi trường nước, nhiều phương pháp đã được sử dụng như hấp phụ,

lọc màng, trao đổi ion, phương pháp sinh học,... Tuy nhiên, nhìn chung các phương pháp này hoặc là có chi phí cao hoặc là tạo ra chất thải thứ cấp khó xử lý. Việc sử dụng các phương pháp có hiệu quả cao như xúc tác quang hóa đã thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học. Đây là phương pháp được đánh giá cao với nhiều ưu điểm như thân thiện với môi trường, khả năng phân hủy hoàn toàn chất ô nhiễm và chi phí thấp [2].

Hiệu quả quang xúc tác của các oxit kim loại đã được chứng minh trong nhiều công bố trước đây. Nhiều oxit kim loại có khả năng xúc tác quang đã được đưa vào nghiên cứu như TiO₂, ZnO, WO₃, CuO, SnO₂,...[3,4]. Trong số này, CuO được xem là một ứng viên nổi bật do có năng lượng vùng cấm hẹp (1,2-2,0 eV), có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng ánh sáng khả kiến. Bên cạnh đó, đây là chất có độc tính thấp, độ bền cao, có khả năng kháng khuẩn, phổ biến trong tự nhiên, quy trình tổng hợp vật liệu đơn giản [5]. Nhờ những ưu điểm đó, CuO có nhiều ứng dụng tiềm năng trong nhiều lĩnh vực như xúc tác [6], cảm biến khí [7], tế bào quang điện [8]. Trong ứng dụng làm chất xúc tác, một trong những hạn chế lớn nhất của vật liệu CuO là tốc độ tái tổ hợp cao của căp electron-lỗ trống ở trạng thái kích thích làm hạn chế khả năng xúc tác của CuO [9]. Để vượt qua hạn chế này, một phương án hiệu quả hay được nghiên cứu là kết hợp CuO với một vật liệu khác có năng lượng vùng dẫn và vùng hóa trị thích hợp như Cu₂O, ZnO, TiO₂...để có thể tạo thành một hệ di hop dang II (type II heterojucntion) [10], co chế Z (Z scheme) [11]... có khả năng tăng cường hiệu quả xúc tác của CuO một cách đáng kể.

Khung hữu cơ kim loại (MOFs) là vật liệu rất được quan tâm trong khoảng 2 thập kỷ gần đây do cấu trúc vật liệu có nhiều đặc điểm nổi bật như độ xốp cao, diện tích bề mặt lớn, dễ thay đổi kích thước lỗ xốp, và có cấu trúc rất đa dạng [12]. MOFs đã và đang trở thành vật liệu tiềm năng trong rất nhiều lĩnh vực từ hấp phụ, phân tách, xúc tác, cảm biến khí đến các ứng dụng trong lĩnh vực y sinh [13]. Trong số các MOFs đã được biết đến, họ MOFs trên cơ sở UiO (University of Oslo) được xem là vật liệu MOFs điển hình do độ bền vượt trội của chúng so với các MOFs khác [14]. UiO-66-NO2 là một trong những MOFs của của họ UiO, được tổng hợp dựa trên liên kết phối trí giữa các cụm Zirconi (IV) với các cầu hữu cơ H₂BDC-NO₂, mang các đặc tính nổi bật như có cấu trúc trật tự ba chiều xác định, độ xốp cao, diện tích bề mặt lớn, ổn định với nhiệt, acid, nước và dung môi hữu cơ [15]. Dựa trên giá trị điện thế vùng dẫn và vùng hóa trị của UiO-66-NO₂ là 0,53 eV [16], thấp hơn giá trị điện thế vùng dẫn của CuO (-1,03 eV) [17] nên UiO-66-NO₂ có thể nhận điện tử từ vùng dẫn của CuO, làm giảm khả năng tái kết hợp của cặp điện tử - lỗ trống quang sinh. Như vậy, có thể thấy, nếu mang CuO lên trên vật liệu UiO-66-NO2 có thể tạo thành một hệ xúc tác dị thể giúp hạn chế sự tái tổ của cặp điện tử - lỗ trống của xúc tác CuO, ngoài ra còn tận dụng được khả năng hấp phụ tuyệt vời từ UiO-66-NO₂ từ đó làm tăng hiệu quả xử lý của vật liệu.

Từ những phân tích trên đây, trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp vật liệu xúc tác quang composite CuO/UiO-66-NO₂ ứng dụng xử lý chất hữu cơ trong nước. Trong đó, chúng tôi lựa chọn chất màu methylene blue (MB, $C_{16}H_{18}ClN_3S)$ – một hợp chất phổ biến trong nước thải dệt nhuộm làm chất ô nhiễm mục tiêu để tiến hành đánh giá hiệu quả xúc tác quang của vật liệu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu gồm: Zirconium (IV) chloride (ZrCl₄ 98%), 2-Nitroterephthalic acid (H₂BDC-NO₂, C₈H₅NO₆ 99+%), N,N Dimethylformamide (DMF, C₃H₇NO), CuSO₄.5H₂O, NaOH, Ethanol (C₂H₅OH), Methylenne Blue (MB, C₁₆H₁₈ClN₃S) và n-hexan (CH₃(CH₂)₄CH₃).

2.2. Tổng hợp vật liệu

Tổng hợp UiO-66-NO₂

Vật liệu UiO-66-NO₂ được tổng hợp theo phương pháp nhiệt dung môi như trong các nghiên cứu đã công bố trước đó [15,18]: Hòa tan 0,3 g ZrCl₄ và 0,28 g H₂BDC-NO₂ trong 60 mL DMF để thu được dung dịch phản ứng. Cho dung dịch vào bình Teflon đặt trong autoclave và gia nhiệt ở nhiệt độ 120 °C trong 24 giờ. Kết thúc phản ứng, ly tâm để thu được chất rắn, rừa nhiều lần bằng ethanol, sau đó sấy khô thu được chất dạng bột màu trắng, kí hiệu mẫu là UiO-66-NO₂.

Tổng hợp CuO/UiO-66-NO₂

Mẫu CuO/UiO-66-NO₂ với hàm lượng CuO là 1% được tổng hợp như sau: Lấy 1,25 mL dung dịch CuSO₄ 0,1 M vào cốc chứa 1,0 g UiO-66-NO₂. Nhỏ từ từ 25 mL dung dịch NaOH 0,01 M vào cốc trong điều kiện khuấy liên tục. Rửa chất rắn bằng nước deion đến pH không đổi, sấy khô, sau đó nung chất rắn ở nhiệt độ 300 °C trong thời gian 3 giờ thu được vật liệu CuO/UiO-66-NO₂. Quy trình tổng hợp được thực hiện tương tự với các mẫu CuO/UiO-66-NO₂ mang 2 và 3% CuO.

2.3. Xác định đặc trưng của vật liệu

Vật liệu sau khi tổng hợp được xác định đặc trưng bằng các phương pháp: Phương pháp nhiễu xạ tia

X (XRD) được ghi trên thiết bị D8 Advance – Bruker với cường độ dòng ống phát 40 mA, góc quét 20 từ 5-70° và tốc độ quét 0,6°/phút; Phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR) được đo trên máy Shimadzu trong vùng số sóng từ 400-4000 cm⁻¹; Phương pháp phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis DRS) được đo trên thiết bị UH4150 Spectrophotometer (Hitachi) với bước sóng từ 200-800 nm, tốc độ quét 300 nm/phút.

2.4. Khảo sát hiệu quả xử lý MB của vật liệu

Chuẩn bị các bình tam giác, mỗi bình có chứa 20 mL dung dịch MB có nồng độ 100 mg/L. Cho vào mỗi bình một lượng xác định vật liệu CuO/UiO-66-NO₂ ở các điều kiện tổng hợp khác nhau và tiến hành lắc trong bóng tối trong 40 phút để đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó, đồng thời khuấy và chiếu dưới ánh sáng đèn Xenon 400 W. Sau mỗi 20 phút chiếu sáng thì xác định nồng độ MB còn lại bằng cách đo độ hấp thụ quang của dung dịch trên máy quang phổ UV-Vis ở bước sóng 665 nm. Lặp lại đến khi nồng độ MB gần như không thay đổi. Các khảo sát được tiến hành ở nhiệt độ phòng, pH = 6.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng của vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

Giản đồ XRD của vật liệu CuO/UiO-66-NO₂ được thể hiện trên Hình 1a. Theo đó, có thể thấy sự xuất hiện của các pic tại vị trí góc 2θ =7,43; 8,62 và 25,93° đặc trưng cho cấu trúc lập phương tâm mặt của tinh thể UiO-66-NO₂. Trong khi đó, các peak đặc trưng của vật liệu nano CuO tại các góc 2θ =35,5; 38,7 và 48,6° ứng với các họ mặt mạng (110), (002) và (111) không xuất hiện (hình nhỏ). Điều này được cho là do hàm lượng CuO mang lên UiO-66-NO₂ thấp (1-3%) nên giản đồ XRD không thể hiện sự có mặt của CuO.

Phổ hồng ngoại FT-IR

Phổ FT-IR của vật liệu UiO-66-NO₂ và CuO/UiO-66-NO₂ được thể hiện trên Hình 1b. Theo đó, trên phổ FT-IR của vật liệu UiO-66-NO₂ cho thấy sự xuất hiện của các băng sóng hấp thụ đặc trưng cho các nhóm chức C=O (1600 và 1393 cm⁻¹), Zr-O (548 và 475 cm⁻¹) và NO₂ (1540 cm⁻¹).



Hình 1. Đặc trưng vật liệu: (Trên) Giản đồ XRD của vật liệu CuO/UiO-66-NO₂; (Dưới) Phổ FT-IR của các vật liệu (a) UiO-66-NO₂ và (b) CuO/UiO-66-NO₂

Đối với vật liệu CuO/UiO-66-NO₂, bên cạnh các băng sóng đặc trưng của UiO-66-NO₂, phổ FT-IR của vật liệu lúc này xuất hiện thêm các băng sóng hấp thụ tại 520 và 437 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết Cu-O.

Phổ UV-Vis DRS của vật liệu

Phổ Uv-Vis DRS của các vật liệu UiO-66-NO₂, Cu(OH)₂/UiO-66-NO₂ (vật liệu trước khi nung) và CuO/UiO-66-NO₂ (vật liệu sau khi nung) được thể hiện ở Hình 2a. Từ Hình 2a, ta thấy vật liệu MOFs và vật liệu trước khi nung chỉ hấp thụ ánh sáng trong vùng tử ngoại mà không hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến. Điều này là phù hợp với những công bố trước đây với giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu UiO-66-NO₂ được xác định là khoảng 3,0 eV. Sau khi nung vật liệu để tạo thành CuO từ Cu(OH)₂, vật liệu CuO/UiO-66-NO₂ thu được đã hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến. Sử dụng phương trình Tauc để tính toán năng lượng vùng cấm của vật liệu theo công thức E_{bg} =1240/ λ , trong đó λ là bước sóng hấp thụ (nm), ta thu được năng lượng vùng cấm của CuO/UiO-66-NO₂ là khoảng 2,7 eV. Năng lượng vùng cấm của CuO là khoảng 2,0 eV [8]. Do đó, giá trị năng lượng vùng cấm 2,7 eV của CuO/UiO-66-NO₂ là giá trị trung gian giữa năng lượng vùng cấm của CuO và UiO-66-NO₂. Tuy nhiên, giá trị này hơi lệch về phía UiO-66-NO₂ là điều có thể giải thích được do hàm lượng của CuO mang lên UiO-66-NO₂ chỉ chiếm khoảng 1%.



Hình 2. Phổ UV-Vis DRS của vật liệu: (a) Các vật liệu khác nhau, (b) CuO/UiO-66-NO₂ với các hàm lượng CuO khác nhau

Hình 2b thể hiện phổ UV-Vis DRS của vật liệu CuO/UiO-66-NO₂ với các hàm lượng CuO khác nhau là 1, 2 và 3%. Theo đó, có thể thấy, ở vùng ánh sáng khả kiến ($\lambda > 420$ nm), cường độ hấp thụ ánh sáng của vật liệu tăng rõ rệt khi hàm lượng CuO trên UiO-66-NO₂ tăng từ 1 lên 2%. Tuy nhiên, khi hàm lượng CuO tăng lên 3%, cường độ hấp thụ ánh sáng

của vật liệu lúc này giảm xuống. Sử dụng phương trình Tauc để tính toán năng lượng vùng cấm của vật liệu, ta thu được các giá trị 2,7; 2,4 và 2,5 eV tương ứng với vật liệu CuO/UiO-66-NO₂ có hàm lượng CuO là 1, 2 và 3%.

3.2. Kết quả khảo sát hiệu quả xử lý MB của vật liệu

Ånh hưởng của hàm lượng CuO mang lên UiO-66-NO₂

Để đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng CuO mang lên UiO-66-NO₂ đến hiệu quả xử lý của vật liệu, các mẫu CuO/UiO-66-NO₂ với hàm lượng CuO khác nhau là 1, 2 và 3% được khảo sát hiệu quả xử lý MB trong cùng điều kiện. Kết quả được thể hiện ở Hình 3a. Từ Hình 3a, có thể thấy hiệu quả xử lý MB của vật liệu CuO/UiO-66-NO₂ tăng rõ rệt khi hàm lượng CuO trên UiO-66-NO₂ tăng từ 1 lên 2%, với lượng MB được quang phân hủy tương ứng là 27,82 % và 37,54 %.



Hình 3. Hiệu quả xử lý MB của vật liệu: (a) Hàm lượng CuO mang lên vật liệu khác nhau, (b) khối lượng vật liệu khác nhau

Tuy nhiên, khi hàm lượng CuO tăng lên 3% thì hiệu quả quang xúc tác của vật liệu giảm xuống, với lượng MB được quang phân hủy chỉ là 25,64 %. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả UV-Vis DRS của các vật liệu được trình bày ở Hình 3b. Điều này có thể được giải thích như sau: Khi hàm lượng CuO tăng khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến tăng lên, số lương các cặp điện tử-lỗ trống tao thành tăng, từ đó làm tăng hiệu quả quang xúc tác của vật liệu. Tuy nhiên, khi hàm lượng CuO tăng lên, lớp CuO bên ngoài không còn tiếp xúc trực tiếp với UiO-66-NO₂, khi đó sự có mặt của chất mang không có nhiều vai trò trong việc hạn chế sự tái tổ hợp của cặp điện tử-lỗ trống. Kết quả là hoạt tính quang xúc tác của vật liệu giảm xuống.

Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

Để đánh giá ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến hiệu quả xử lý của vật liệu, các lượng vật liệu CuO/UiO-66-NO2 khác nhau là 0,02; 0,03 và 0,04 g được khảo sát hiệu quả xử lý MB (nồng độ ban đầu 40 mg/L) trong cùng điều kiện. Kết quả được thể hiện ở Hình 3b. Từ Hình 3b, có thể thấy hiệu quả xử lý MB của vật liệu CuO/UiO-66-NO2 tăng khi lượng vật liệu tăng. Trong đó, với lượng vật liệu là 0,02 và 0,03 g, hiệu suất xử lý MB tương ứng lần lượt đạt 88,62 và 97,23% sau 200 phút, và với lượng vật liệu là 0,04 g, hiệu suất xử lý MB đạt 100% chỉ sau 180 phút. Điều này có thể được giải thích là do việc tăng khối lượng vật liệu đã dẫn đến tăng diên tích bề mặt cũng như số tâm hoạt tính, dẫn đến hiệu suất xử lý của vật liệu tăng. Tuy nhiên, cũng cần lưu ý rằng khi tăng lượng vật liệu đến một mức nào đó có thể sẽ dẫn đến sự co cụm của các hạt vật liệu, làm giảm diện tích bề mặt cũng như khả năng hấp thụ ánh sáng, từ đó dẫn đến giảm hiệu quả quang xúc tác của vật liệu.

Anh hưởng của pH dung dịch

Để đánh giá ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu quả xử lý của vật liệu CuO/UiO-66-NO₂, dung dịch MB với các giá trị pH khác nhau là 2, 3, 4, 5, 7 và 8 đã được khảo sát. Kết quả được thể hiện ở Hình 4.

MB là thuốc nhuộm cation với hằng số pKa là 3,8. Ở pH nhỏ hơn pKa, các phân tử MB chủ yếu tồn tại ở trạng thái tích điện dương. Ngược lại, ở pH lớn hơn pKa, các phân tử MB chủ yếu tồn tại ở trạng thái trung hòa về điện. Từ Hình 4, có thể thấy, ở pH=2-3, vật liệu CuO/UiO-66-NO₂ cho hiệu quả xử lý MB ở mức tương đối thấp. Điều này có thể được giải thích là do ở pH thấp, bề mặt vật liệu tích điện dương, làm xuất hiện lực đẩy tĩnh điện giữa các phân tử MB và bề mặt vật liệu, dẫn đến giảm khả năng hấp phụ MB, từ đó làm giảm hiệu quả xử lý của vật liệu. Ở pH=3-5, hiệu quả xử lý của vật liệu tăng lên rõ rệt, do ở khoảng pH này, các phân tử MB chuyển từ trạng thái tích điện dương sang trung hòa về điện. làm giảm lực đẩy tĩnh điện giữa bề mặt vật liệu với các phân tử MB, kết quả làm tăng hiệu quả xử lý của vật liệu. Ở pH=5-7, hiệu quả xử lý của vật liệu có phần suy giảm. Điều này được cho là do ở khoảng pH này, vật liệu UiO-66-NO2 chuyển từ tích điện dương sang tích điện âm, làm xuất hiện lực đẩy tĩnh điện giữa bề mặt vật liệu với các phân tử MB tích điện âm. Cuối cùng, ở pH=7-8, hiệu quả xử lý của vật liệu tăng, do ở khoảng pH này, bề mặt vật liệu tích điện âm, do đó có thể tạo tương tác tĩnh điện với một phần MB mang điện tích dương [19].



Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý MB của vật liệu

Động học quá trình xúc tác quang phân hủy MB của vật liệu CuO/UiO-66-NO₂

Để xác định ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu quả quang xúc tác của vật liệu CuO/UiO-66-NO₂ trong xử lý MB, các dữ liệu thực nghiệm được mô phỏng bằng mô hình động học giả bậc nhất và bậc hai. Mô hình động học giả bậc nhất: $\ln \frac{C_0}{Ct} = k_1 t$ (1)

$$\frac{1}{C_t} = k_2 t + \frac{1}{C_0}$$
 (2)

Mô hình động học giả bậc hai:

Trong đó, C_0 và C_t lần lượt là nồng độ dung dịch MB tại thời điểm ban đầu và thời điểm t (mg/L); k_1 và k_2 lần lượt là hằng số tốc độ phản ứng của mô hình động học giả bậc nhất và bậc hai.



Hình 5. Động học của phản ứng phản ứng: (a) mô hình bậc 1 và (b) mô hình bậc 2

Từ Hình 5a, 5b, ta thấy các dữ liệu thực nghiệm khi tính toán theo mô hình động học bậc nhất cho hệ số tương quan cao và đồng đều ($R^2 = 0.97 - 0.99$). Trong khi đó, các dữ liệu thực nghiệm khi được tính toán theo mô hình động học bậc hai cho hệ số tương quan tương đối thấp và mức độ chênh lệch lớn ($R^2 = 0.86 - 0.99$). Các kết quả này cho thấy quá trình xúc tác quang phân hủy MB của vật liệu CuO/UiO-66-NO₂ phù hợp với mô hình động học bậc nai. Bên cạnh đó, có thể thấy đối với cả hai mô hình động học, các giá trị k₁ và k₂ không

phải là hằng số mà đều giảm khi nồng độ dung dịch MB ban đầu tăng, cho thấy quá trình xúc tác quang của vật liệu chịu ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu xúc tác quang CuO/UiO-66-NO₂. Các đặc trưng cấu trúc và đặc tính quang của vật liệu đã được nghiên cứu. Đã khảo sát khả năng phân hủy MB của vật liệu ở các điều kiện tổng hợp khác nhau. Kết quả cho thấy khi hàm lượng CuO tối ưu mang lên UiO-66-NO₂ là 2%. Hiệu quả loại bỏ MB có thể lên đến 100 % sau 180 phút xử lý. Vật liệu xúc tác CuO/UiO-66-NO₂ cho thấy triển vọng trong việc phân hủy các chất hữu cơ trong nước.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Chương trình Research Starting grant từ Dự án RoHan.

Tài liệu tham khảo

[1] S. Samsami, M. Mohamadi, M.H. Sarrafzadeh, E.R. Rene, M. Firoozbahr, (2020). Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process Saf. Environ. Prot.*, **143**, 138–163.

[2] M.F. Hanafi, N. Sapawe, (2020). A review on the current techniques and technologies of organic pollutants removal from water/wastewater. *Mater. Today Proc*, **31**, 158–165.

[3] A.B. Djurišić, Y.H. Leung, A.M. Ching Ng, (2014). Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis. *Mater. Horizons.*, **1**, 400–410.

[4] C. Karthikeyan, P. Arunachalam, K. Ramachandran, A.M. Al-Mayouf, S. Karuppuchamy, (2020). Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications. *J. Alloys Compd.*, **828**, 154281.

[5] M.E. Grigore, E.R. Biscu, A.M. Holban, M.C. Gestal, A.M. Grumezescu, (2016). Methods of synthesis, properties and biomedical applications of CuO nanoparticles. *Pharmaceuticals.*, **9**, 1–14.

[6] C. Yang, F. Xiao, J. Wang, X. Su, (2014). Synthesis and microwave modification of CuO nanoparticles: Crystallinity and morphological variations, catalysis, and gas sensing. *J. Colloid Interface Sci.*, **435**, 34–42.

[7] F. Bayansal, H.A. Çetinkara, (2022). Chemiresistive CuO sensors for label-free C-reactive protein detection. *J. Alloys Compd.*, **926**, 166737.

[8] S. Ahmmed, A. Aktar, S. Tabassum, M.H. Rahman, M.F. Rahman, A.B. Abu, (2021). CuO based solar cell with V2O5 BSF layer: Theoretical validation of experimental data. *Superlattices Microstruct.*, **151**, 106830.

[9] N.J. Karazmoudeh, M. Soltanieh, M. Hasheminiasari, (2023). Structural and photocatalytic properties of undoped and Zn-doped CuO thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *J. Alloys Compd.*, **947**, 169564.

[10] Y. Liu, S. Hu, X. Zhang, S. Sun, (2023). p-n heterojunction constructed by γ -Fe2O3 covering CuO with CuFe2O4 interface for visible-lightdriven photoelectrochemical water oxidation. *J. Colloid Interface Sci.*, **639**, 464–471.

[11] L. Zhu, Y. Zhou, L. Fei, X. Cheng, X. Zhu, L. Deng, X. Ma, (2022). Z-scheme CuO/Fe3O4/GO heterojunction photocatalyst: Enhanced photocatalytic performance for elimination of tetracycline. *Chemosphere.*, **309**, 136721.

[12] P. Deria, J.E. Mondloch, O. Karagiaridi, W. Bury, J.T. Hupp, O.K. Farha, (2014). Beyond post-synthesis modification: Evolution of metal-organic frameworks via building block replacement. *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5896–5912.

[13] Võ T. Ký, (2021). A novel hybrid

 $MgFe_2O_4@UiO-66-NH_2$ nanocomposite with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Tap chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học,* **26,** 254-260.

[14] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, (2008). A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *J. Am. Chem. Soc.*, **6**, 13850–13851.

[15] W. Yang, J. Wang, Y. Han, X. Luo, W. Tang, T. Yue, Z. Li, (2021). Robust MOF film of selfrearranged UiO-66-NO2 anchored on gelatin hydrogel via simple thermal-treatment for efficient Pb(II) removal in water and apple juice. *Food Control.*, **130**, 108409.

[16] X. Zhang, Y. Yang, W. Huang, Y. Yang, Y. Wang, C. He, N. Liu, M. Wu, L. Tang, (2018). g-C3N4/UiO-66 nanohybrids with enhanced photocatalytic activities for the oxidation of dye under visible light irradiation. *Mater. Res. Bull.*, **99**, 349–358..

[17] M.A. Khan, N. Nayan, Shadiullah, M.K. Ahmad, C.F. Soon, (2020). Surface study of cuo nanopetals by advanced nanocharacterization techniques with enhanced optical and catalytic properties. *Nanomaterials.*, **10**, 1–18.

[18] Dai X. Trinh, Thuy P.N. Tran, T. Taniike, (2017). Fabrication of new composite membrane filled with UiO-66 nanoparticles and its application to nanofiltration, *Sep. Purif. Technol.*, **177**, 249–256.

[19] Hien T. Dinh, Nam T. Tran, D.X. Trinh,
(2021). Investigation into the Adsorption of Methylene Blue and Methyl Orange by UiO-66-NO2Nanoparticles. J. Anal. Methods Chem., 2021.