TỔNG HỢP HỆ XÚC TÁC VẬT LIỆU MOFs (Fe-BTC) BẰNG PHƯƠNG PHÁP NGHIỀN CƠ HÓA HỌC ỨNG DỤNG ĐỂ XỬ LÍ CHẤT MÀU HỮU CƠ TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

SYNTHESIS OF MATERIAL COOPERATIVE MOFs (Fe-BTC) BY CHEMICAL MECHANISM METHOD APPLICATION FOR HANDLING OF ORGANIC COLOR CHEMICALS IN WATER ENVIRONMEN

Cao Thị Thơm[1,*], Nguyễn Thị Thanh Hoa[1], Nguyễn Đức Anh[1], Vũ Thị Hòa[2]

TÓM TẮT

Vật liệu MOFs (Fe-BTC) được tổng hợp bằng phương pháp nghiền cơ hóa học. Mẫu vật liệu đặc trưng bởi phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp hấp phụ và khử hấp phụ N_2 (BET), phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR), phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM). Vật liệu MOFs được thử nghiệm khả năng phân hủy quang xúc tác thuốc nhuộm RY- 145 trong dung dịch nước. Điều này mở ra một tiềm năng mới của vật liệu Fe-BTC trong phân hủy quang xúc tác thuốc nhuộm hoạt tính trong dung dịch nước.

Từ khóa: *Vật liệu MOFs (Fe-BTC), phương pháp nghiền cơ hóa học, phân hủy quang xúc tác.*

ABSTRACT

MOFs (Fe-BTC) materials are synthesized by mechanical chemical grinding method. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), N_2 (BET) adsorption and desorption method, infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM). The as-prepared Fe-BTC was tested the photocatalytic degradation of reactive dye (RY-145) in aqueous. The MOFs (Fe-BTC) composite exhibited excellent photocatalytic activity. The research suggested a potential application of Fe-BTC/GO materials as a highly efficient photocatalytic degradation of reactive dye in aqueous solution.

Keywords**:** *MOFs (Fe-BTC), chemical mechanism method, photocatalytic degradation.*

[1]Lớp CNH1- K12, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội
[2]Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội
[*]Email: thom1081999@gmail.com

1. GIỚI THIỆU

Vật liệu khung hữu cơ - kim loại (MOFs) được hình thành bởi hai cấu tử chính: ion kim loại hoặc tổ hợp (cluster) ion kim loại và một phân tử hữu cơ thường được gọi là chất kết nối (linker). MOFs là vật liệu vi mao quản và mao quản trung bình. Chúng có nhiều tính chất đặc trưng do diện tích bề mặt và kích thước lỗ xốp lớn. Do vật liệu MOFs có bề mặt riêng lớn nên được nghiên cứu làm chất xúc tác trong các phản ứng hóa học.

Hiện nay xu hướng áp dụng công nghệ xanh, sạch được đặc biệt chú trọng và phát triển. Phương pháp tổng hợp vật liệu MOFs truyền thống là phương pháp nhiệt dung môi. Trong phương pháp này, cần phải sử dụng lượng lớn dung môi như DMF, một hóa chất đắt tiền và rất độc hại. Một số nghiên cứu mới đây về tổng hợp vật liệu MOFs không sử dụng dung môi hữu cơ đã được công bố [1-2]. Một bước tiến mới nữa trong tổng hợp vật liệu MOFs là đã tổng hợp thành công một số loại MOFs có kích thước nano (nano MOFs) thay thế cho MOFs truyền thống có kích thước hạt micromet khi sử dụng một số kỹ thuật như siêu âm, vi sóng, nghiền cơ hóa học... trong tổng hợp vật liệu MOFs [3]. Để hội nhập với xu hướng mới trên thế giới về vật liệu khung cơ kim chúng tôi tập trung nghiên cứu tổng hợp vật liệu MOFs không sử dụng dung môi hữu cơ, có cấu trúc nano bằng phương pháp nghiền cơ hóa học và ứng dụng làm xúc tác quang Fenton để xử lý các chất màu hữu cơ (thuốc nhuộm hoạt tính RY-145) trong môi trường nước

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu MOFs Fe-BTC

Cho hỗn hợp gồm 2,26g $FeCl_2.4H_2O$; 1,68g H_3BTC; 0,95g NaOH vào cối sứ, thêm từ từ 3mL nước cất, trộn đều hỗn hợp rồi đưa vào máy nghiền cơ trong 60 phút, tốc độ 500 vòng/phút, thu được vật liệu MOF Fe-BTC. Sản phẩm được lọc rửa 3 lần với nước cất và 1 lần với etanol (C2H5OH) sau đó sấy ở 80°C trong 12 giờ. Lặp lại thí nghiệm trên ở các thời gian 20, 40, 80 phút

2.2. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

Sản phẩm được đặc trưng bằng phương pháp XRD trên máy D8 Advance (Đức) dùng bức xạ của Cu Kα, λ = 1,5406 Å, khoảng quét $2\theta = 1 - 70^0$, tốc độ quét $0,05^0$/phút. SEM đo trên máy SEM JSM-5300LV, BET được đo trên máy TriStar 3000 Plus 2 và FT-IR trên máy JASCO (USA), Hàn Quốc và FT-IR 6700 - Thermo Nicolet -ThermoElectro. TGA đo trên máy phân tích nhiệt Labsys evo TG-DTA 1600 hãng Setaram (Pháp).

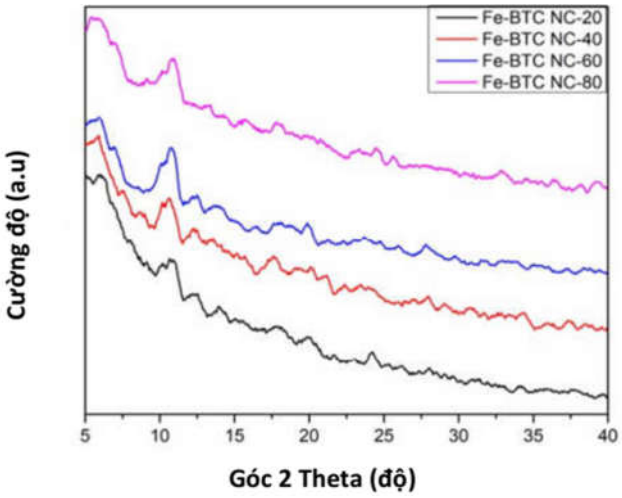
2.3. Nghiên cứu khả năng phân hủy RY-145 trên xúc tác Fe-BTC

Phản ứng phân hủy RY-145 thực hiện trong điều kiện dung dịch được khuấy liên tục (250 vòng/phút), có hệ thống làm mát để duy trì nhiệt độ phản ứng là 25^0C, thời gian phản ứng 90 phút tùy từng xúc tác dưới điều kiện sử dụng đèn mô phỏng ánh sáng mặt trời 15W có 4 - 6% tia UV (bước sóng từ 340nm đến 315nm). Trong phản ứng phân hủy, 100ml dung dịch RY-145 có nồng độ 100mg/L (100ppm), nồng độ chất xúc tác cố định 30mg/L. Nồng độ H_2O_2 136mg/L. pH dung dịch được khảo sát trong khoảng từ 3 - 9. Sau từng khoảng thời gian xác định lọc tách chất rắn đem dung dịch thu được phân tích trên máy quang phổ UV-Vis Lambda-35 tại bước sóng 421nm. Xác định nồng độ RY-145 còn lại trong dung dịch bằng phương pháp đường chuẩn.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các đặc trưng vật liệu

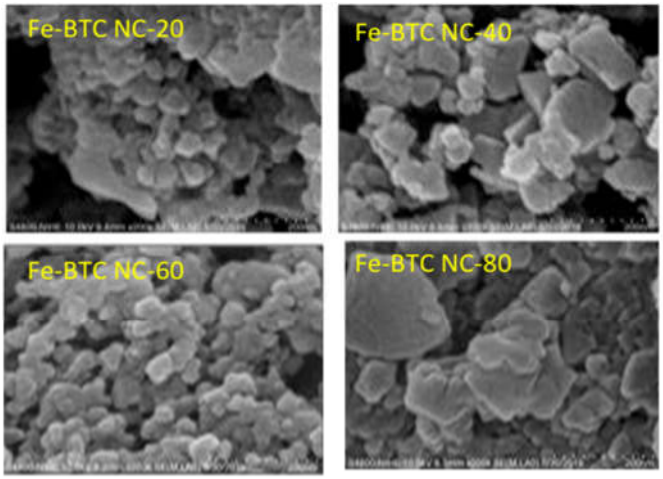
3.1.1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)



Hình 1. Giản đồ XRD Fe-BTC ở 20, 40, 60, 80 phút tổng hợp bằng phương pháp nghiền cơ hóa học

Giản đồ XRD của vật liệu Fe-BTC với các thời gian nghiền cơ khác nhau (hình 1) xuất hiện các pic ở 2θ ~ $5,8^0$; 12^0; $13,7^0$; $17,6^0$ và $22,1^0$ tương ứng với các mặt phẳng nhiễu xạ (012); (104); (110) đặc trưng cho cấu trúc Fe-BTC [4-5]. Tuy nhiên, vật liệu Fe-BTC-20 phút có cường độ pic ở 2θ ~ 12^0 xuất hiện với cường độ thấp, thiếu cân đối. Ở 40 phút có các tinh thể Fe-BTC bắt đầu phát triển và sự hình thành pha rắn tương đối thấp. Cường độ XRD của mẫu Fe-BTC-60 có cấu trúc hoàn thiện nhất (cường độ pic ở 2θ ~12^0 lớn và cân đối nhất). Tuy nhiên, khi tăng thời gian nghiền cơ lên 80 phút thì các pha tinh thể của vật liệu Fe-BTC-80 có xu hướng giảm hơn so với mẫu 60 phút. Điều này được giải thích bởi khi thời gian nghiền cơ hóa học tăng quá mức tối ưu, các cụm sắt dư hình thành có thể cạnh tranh với các phối tử hữu cơ trong tinh thể Fe-BTC đã được hình thành [6]. Như vậy, qua kết quả XRD cho thấy mẫu Fe-BTC-60 được tổng hợp bằng phương pháp nghiền cơ hóa học ở thời gian 60 phút tạo ra vật liệu có cấu trúc pha ổn định, trật tự tốt hơn ở 20, 40 và 80 phút.

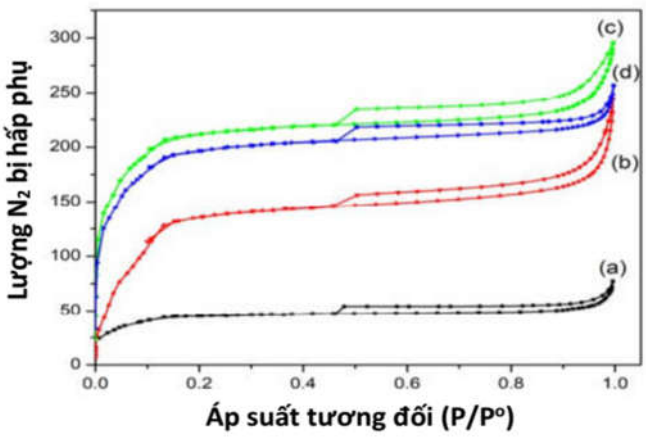
3.1.2. Kết quả phân tích ảnh SEM



Hình 2. Ảnh SEM của vật liệu Fe-BTC NC ở thời gian 20, 40, 60, 80 phút

Qua hình 2 cho thấy vật liệu Fe-BTC-20 phút có kích thước hạt 20 - 120nm, kích thước hạt không đồng đều. Vật liệu Fe-BTC-40 phút có kích thước hạt 20 - 80nm, kích thước hạt không đồng đều. Dựa vào kết quả phân tích XRD và SEM chỉ ra rằng thời gian kết tinh 20 phút các tinh thể Fe-BTC đang phát triển, chưa hoàn thiện về mặt cấu trúc vật liệu, đang ở giai đoạn hình thành vật liệu MOFs. Khi tăng thời gian nghiền cơ lên 60 phút cấu trúc vật liệu dần hoàn thiện hơn nên cấu trúc vật liệu ổn định hơn. Ảnh SEM của vật liệu Fe-BTC-60 phút có các hạt tinh thể Fe-BTC khoảng 20 - 30nm, kích thước hạt đồng đều. Khi tăng thời gian nghiền cơ hóa học lên 80 phút, vật liệu Fe-BTC-80 có xu hướng co cụm thành các hạt có kích thước lớn, kích thước hạt khoảng 20 - 60nm. Như vậy, khi tăng thời gian nghiền cơ hóa học các mầm tinh thể phát triển và có xu hướng co cụm tạo thành các hạt có kích thước lớn, kích thước hạt không đồng đều. Như vậy, vật liệu Fe-BTC được tổng hợp bằng phương pháp nghiền cơ hóa học với thời gian nghiền cơ 60 phút có kích thước nhỏ (20 - 30nm), đồng đều hơn so với các thời gian khác.

3.1.3. Kết quả phân tích đẳng nhiệt hấp phụ (BET)



Hình 3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 của Fe-BTC tổng hợp bằng phương pháp nghiền cơ hóa học ở 20 phút (a), 40 phút (b), 60 phút (c), 80 phút (d)

Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 của Fe-BTC tổng hợp bằng phương pháp nghiền cơ hình 3 có dạng IV. Sự xuất hiện đường trễ chứng tỏ có sự ngưng tụ mao quản.

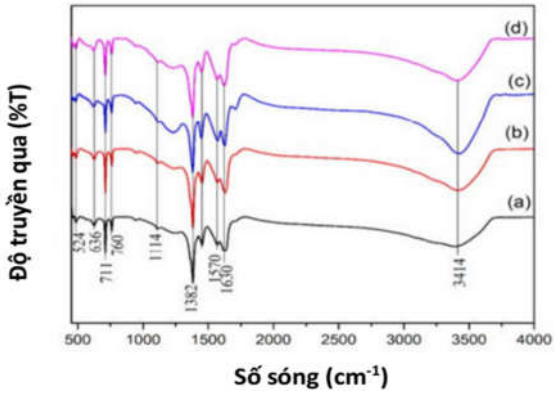
Bảng 1. Các thông số đặc trưng của vật liệu Fe-BTC

Vật liệu	Diện tích bề mặt (BET-m^2/g)	Tổng thể tích mao quản (cm^3/g)	Độ rộng mao quản trung bình (nm)
Fe-BTC 20	463	0,11	2,9 - 5,6
Fe-BTC 40	579	0,34	3,5 - 6,0
Fe-BTC 60	754	0,45	3,2 - 7,2
Fe-BTC 80	649	0,38	2,7 - 7,6

Từ bảng 1 cho thấy, Fe-BTC tổng hợp bằng phương pháp nghiền cơ hóa học có diện tích bề mặt riêng lớn 463 - 754m^2/g, thể tích mao quản lớn 0,11 - 0,45cm^3/g và độ rộng mao quản trung bình 2,7 - 7,6nm. Khi tăng thời gian nghiền cơ từ 20 phút lên 60 phút diện tích bề mặt và thể tích mao quản tăng lần lượt từ 463 lên 754m^2/g và 0,11 lên 0,45cm^3/g. Điều này được giải thích bởi khi tăng thời gian nghiền cơ (60 phút) các tinh thể Fe-BTC dần hoàn thiện, cấu trúc ổn định hơn và các hạt có kích thước đồng đều hơn so với các mẫu nghiền cơ 20 phút và 40 phút. Tuy nhiên, khi tăng thời gian nghiền hóa học từ 60 phút lên 80 phút, diện tích bề mặt và thể tích mao quản vật liệu Fe-BTC giảm từ 754 xuống 649m^2/g và 0,45 xuống 0,38cm^3/g. Điều này được giải thích bởi khi tăng thời gian nghiền cơ hóa học lên 80 phút, vật liệu Fe-BTC có xu hướng co cụm thành các hạt có kích thước lớn, kích thước không đồng đều dẫn kết diện tích bề mặt và thể tích mao quản giảm. Như vậy, vật liệu Fe-BTC tổng hợp bằng phương pháp nghiền cơ với thời gian nghiền 60 phút cho thấy cấu trúc ổn định, các hạt phân bố đồng đều, kích thước nhỏ hơn so với các mẫu nghiền ở 20, 40 và 80 phút. Mẫu Fe-BTC nghiền cơ 60 phút có diện tích bề mặt lớn (754m^2/g) cùng với độ rộng mao quản lớn là điều kiện thích hợp cho sự khuếch tán nhanh các chất bị hấp phụ tới các tâm hấp phụ trong vật liệu hấp phụ, qua đó làm tăng dung lượng hấp phụ.

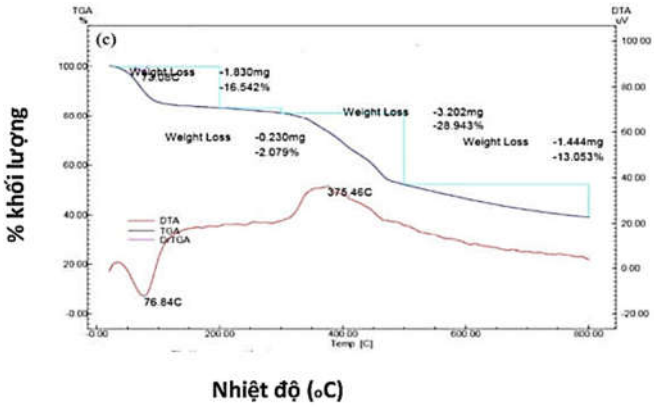
3.1.4. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại FT-IR

Qua hình 4 phổ hồng ngoại của vật liệu Fe-BTC cho thấy các pic nằm trong khoảng 1700 - 1730cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm cacbonyl -C=O. Các pic nằm ở 3414cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết O-H từ nước hấp phụ trên bề mặt. Các pic nằm trong khoảng 1200 - 1250cm^{-1} đặc trưng cho sự tồn tại của liên kết C–O. Các pic nằm trong khoảng 1500 - 1600cm^{-1} đặc trưng cho sự tồn tại của liên kết C=C trong các hợp chất thơm. Các pic nằm trong dải chứa đỉnh 1452cm^{-1} đặc trưng cho liên kết Fe-BTC và pic ở 1382cm^{-1} tương ứng với các dao động dãn bất đối xứng và đối xứng của nhóm cacboxylat trong BTC. Điều này cho thấy sự xuất hiện liên kết của đicacboxyl với Fe-BTC. Dải hấp thụ ở đỉnh 759 - 711cm^{-1} đặc trưng cho dao động của các ligand BTC. Các pic ở 750 cm^{-1} tương ứng với dao động biến dạng C-H của benzen. Các pic cường độ cao 524cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết Fe - O [7-8].



Hình 4. Fe-BTC -20 phút (a); Fe-BTC-40 phút (b); Fe-BTC-60 phút (c); Fe-BTC-80 phút (d)

3.1.5. Kết quả phân tích TGA vật liệu

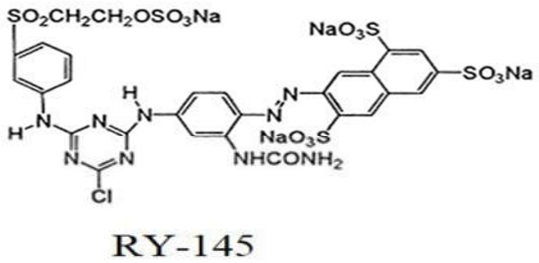


Hình 5. Giản đồ phân tích nhiệt TGA vật liệu Fe-BTC

Mẫu Fe-BTC tổng hợp bằng phương pháp nghiền cơ hóa học (hình 5) ta thấy mất trọng lượng (16,5%) ở nhiệt độ 60 - 100^{0}C do mất nước (trong tổng hợp Fe-BTC bằng phương pháp nghiền cơ hóa học có đưa một lượng nhỏ H2O để tăng cường quá trình chuyển hóa các muối sắt và ligand- BTC). Từ giản đồ TGA ta thấy pic tỏa nhiệt ở nhiệt độ 300 - 600^{0}C do sự đốt cháy của ligand hữu cơ BTC (benzen tricacboxylat).

Vật liệu Fe-BTC tổng hợp bằng các phương pháp nghiền cơ hóa học có độ bền nhiệt cao (300^{0}C). Cao hơn nhiệt độ này, quá trình phân hủy nhiệt đốt cháy xảy ra.

3.2. Phản ứng Photo - Fenton trong quá trình phân hủy thuốc nhuộm RY-145



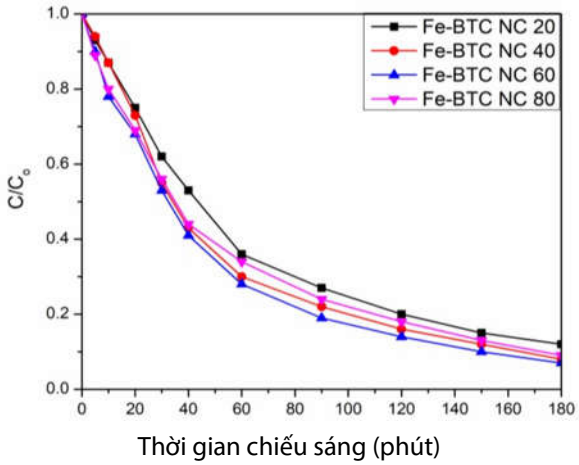
Hình 6. Cấu tạo của thuốc nhuộm RY145

Để tiến hành kiểm tra hoạt tính xúc tác quang hóa trong quá trình phân hủy thuốc nhuộm, chúng tôi lựa chọn thuốc

nhuộm RY-145. Chất này có hoạt tính tương đối ổn định và khó phân hủy, với cấu tạo được trình bày ở hình 6.

3.3. Đánh giá hoạt tính xúc tác của hệ xúc tác tổng hợp được

3.3.1. Đánh giá hoạt tính xúc tác của Fe-BTC tổng hợp ở các thơi gian khác nhau trong phân hủy thuốc nhuộm RY-145

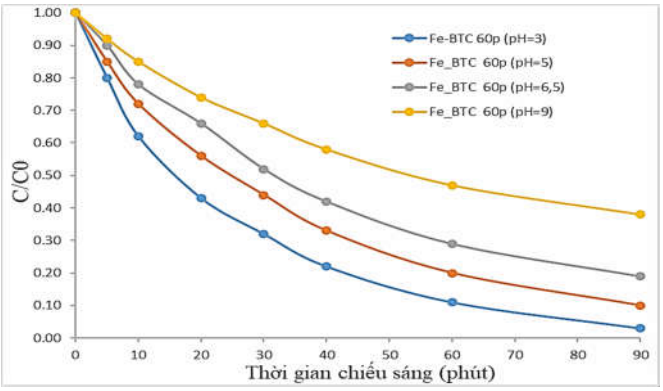


Hình 7. Hoạt tính xúc tác Fe-BTC ở 20, 40, 60, 80 phút

Qua hình 7 cho thấy, các mẫu Fe-BTC tổng hợp bằng phương pháp nghiền cơ có hoạt tính xúc tác cao trong phản ứng phân hủy RY-145. Độ chuyển hóa RY-145 của vật liệu Fe- BTC nghiền cơ 20, 40 phút sau 180 phút có hiệu suất tương ứng là 88,89% và 92,34%. Sau khi tăng thời gian nghiền cơ từ 40 phút lên 60 phút hiệu suất phản ứng tăng lên 96,98%. Tuy nhiên, khi tăng thời gian nghiền cơ từ 60 phút lên 80 phút hiệu suất phản ứng giảm xuống 91,63%. Điều này được giải thích là khi kéo dài thời gian nghiền, các tinh thể Fe-BTC hình thành bị co cụm vào với nhau tạo thành các hạt có kích thước lớn làm giảm hoạt tính xúc tác.

3.3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân hủy RY-145

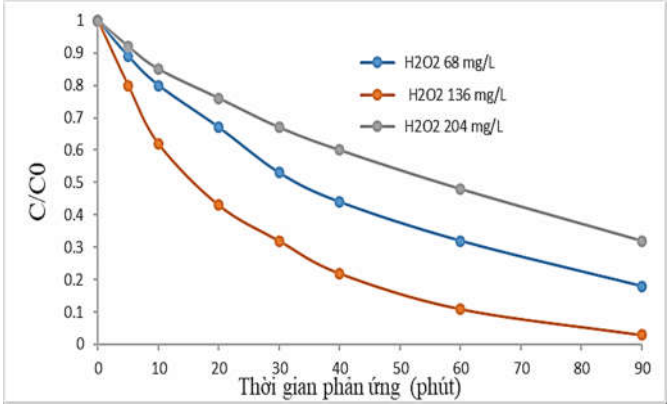
Ảnh hưởng của pH



Hình 8. Ảnh hưởng của pH đến khả năng phân hủy RY-145 trên xúc tác Fe-BTC

Hình 8 cho thấy giá trị pH đóng vai trò quan trọng đối với sự phân hủy của RY-145 do ảnh hưởng đáng kể đến điện tích bề mặt của Fe_2O_3. Ở pH = 3 trong thời gian 90 phút, hiệu suất chuyển hóa RY-145 đạt 97%. Ở pH = 5 trong thời gian 90 phút thì hiệu suất chuyển hóa đạt 90,0% và ở pH = 6,5 thì hiệu suất là 81% sau 90 phút. Khi tăng giá trị pH > 6,5 hiệu suất chuyển hóa của phản ứng giảm mạnh. Ở pH = 9, thời gian phản ứng ở 90 phút thì hiệu suất đạt 62%. Như vậy, ở pH thấp thuốc nhuộm hoạt tính RY-145 là anion tương tác lực hút tĩnh điện với Fe_2O_3 tích điện dương do đó hiệu suất chuyển hóa cao hơn ở pH cao [9]. Bên cạnh đó pH ảnh hưởng mạnh đến sự hấp phụ của thuốc nhuộm anion trên bề mặt xúc tác, độ che phủ bề mặt xúc tác cũng ảnh hưởng đáng kể đến sự hấp phụ giữa bề mặt xúc tác và thuốc nhuộm. giá trị pH càng thấp hiệu suất càng cao.

Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2

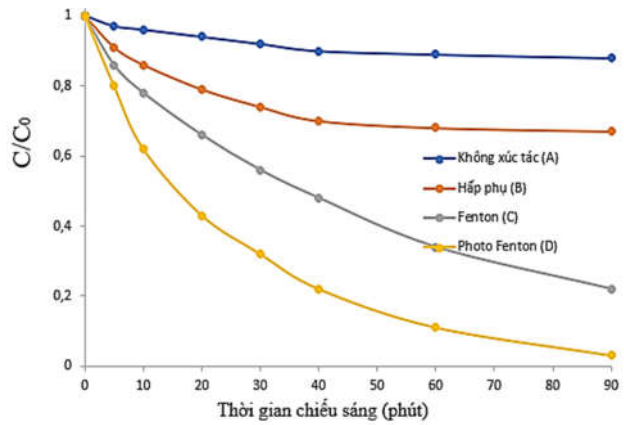


Hình 9. Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 đến đến khả năng phân hủy RY-145 trên xúc tác Fe-BTC

Nồng độ H_2O_2 đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân hủy của RY-145 vì nó ảnh hưởng đến quá trình sinh ra gốc tự do •OH. Khi nồng độ H_2O_2 thấp (68mg/L) quá trình phân hủy RY-145 diễn ra chậm, hiệu suất quá trình đạt 81,5% sau 90 phút. Khi tăng nồng độ H_2O_2 lên 136mg/L sau 90 phút tốc độ và hiệu suất quá trình tăng mạnh và đạt 97%. Điều này là do các gốc •OH từ H_2O_2 được tạo ra nhiều làm thúc đẩy quá trình phản ứng dẫn đến tốc độ cũng như hiệu suất phân hủy tăng. Tuy vậy, khi tiếp tục tăng lượng H_2O_2 trong dung dịch (204 mg/L), lúc này H_2O_2 dư sẽ tác dụng với gốc •OH tạo thành gốc HOO• làm giảm hiệu suất quá trình phân hủy [9] (hiệu suất 68,4%).

3.3.3. Đánh giá hoạt tính của hệ xúc tác vật liệu Fe-BTC ở các điều kiện khác nhau

Hình 10 ở đường A cho thấy ở điều kiện phản ứng oxi hóa dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời và không có chất xúc tác thì sự chuyển hóa RY-145 là không đáng kể. Đường B, quá trình hấp phụ diễn ra nhanh và đạt cân bằng sau 60 phút phản ứng. Hiệu suất hấp phụ RY-145 trên xúc tác đạt hiệu suất là 33%. Trong quá trình phản ứng Fenton (với sự có mặt của chất xúc tác, H_2O_2), sau 90 phút phản ứng, hiệu suất đạt 78,34% (đường C). Tuy nhiên, trong quá trình Photo Fenton (với sự có mặt của chất xúc tác, H_2O_2 và chiếu sáng) hiệu suất đạt 97% (đường D). Từ những kết quả này, ta nhận thấy vật liệu Fe-BTC có hiệu quả cao trong quá trình Photo Fenton phân hủy RY-145.



Hình 10. Quá trình phân hủy RY-145 trên xúc tác Fe-BTC ở các điều kiện khác nhau

(A): Không xúc tác (RY-145, H_2O_2): nồng độ RY-145 100mg/L; nồng độ H_2O_2 136mg/L; pH: 3; nhiệt độ 25^0C và chiếu đèn trong 60 phút.

(B): Hấp phụ trong tối (RY-145, xúc tác Fe-BTC, không có H_2O_2): nồng độ RY-145 100mg/L; lượng xúc tác 0,3g/L; pH: 3; nhiệt độ 25^0C và phản ứng thực hiện trong bóng tối.

(C): Xúc tác Fenton (RY-145, xúc tác Fe-BTC, H_2O_2): nồng độ RY-145 100mg/L; nồng độ H_2O_2 136mg/L; lượng xúc tác 0,3g/L; pH: 3; nhiệt độ 25^0C và phản ứng thực hiện trong bóng tối.

(D): Xúc tác Photo Fenton (RY-145, xúc tác Fe-BTC, H_2O_2): nồng độ RY-145 100mg/L; nồng độ H_2O_2 13 mg/L; lượng xúc tác 0,3g/L; pH: 3; nhiệt độ 25^0C và chiếu đèn trong 90 phút.

4. KẾT LUẬN

- Đã tổng hợp thành công vật liệu nano Fe-BTC bằng phương pháp nghiền cơ hóa học ở các thời gian khác nhau 20, 40, 60, 80. Phương pháp này không sử dụng dung môi hữu nên thân thiện với môi trường. Vật liệu Fe-BTC tổng hợp được đã được đặc trưng cấu trúc hình thái học bằng các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như SEM, BET, XRD, TGA. Kết quả đặc trưng XRD cho thấy Fe-BTC (tổng hợp ở 60 phút) có cấu trúc pha ổn định, có kích thước 20 - 30nm, phân bố đồng đều (ảnh SEM), diện tích bề mặt cao ($745m^2/g$), độ bền nhiệt cao.

- Vật liệu Fe-BTC tổng hợp ở thời gian 60 phút có hiệu suất xử lý thuốc nhuộm cao nhất đạt hiệu suất 97% ở điều kiện: nồng độ RY-145 ban đầu là 100mg/L; lượng xúc tác là 0,3g/L; nồng độ H_2O_2 là 136mg/L; pH: 3; nhiệt độ 25^0C. Kết quả này mở ra khả năng ứng dụng phân hủy quang xúc tác trong xử lý chất hữu cơ độc hại.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Van Bokhoven, Ferdinando Costantino, Stefano Sabatini and Riccardo Vivani, 2015. *Efficient microwave assisted synthesis of metal–organic framework UiO-66: optimization and scale up*. Dalton Transactions.

[2]. Feng Zhang, Tingting Zhang, Xiaoqin Zou, Fengyu Qu, 2017. *Electrochemical synthesis of metal organic framework films with proton conductive property*. Solid State Ionics.

[3]. Kasra Pirzadeh, Ali Asghar Ghoreyshi, M. Rahimnejad, Maedeh Mohammadi, 2018. *Electrochemical synthesis, characterization and application of a microstructure Cu3(BTC)2 metal organic framework for CO2 and CH4 separation*. Korean Journal of Chemical Engineering.

[4]. Han, Q., et al., 2019. *Facile Synthesis of Fe-based MOFs (Fe-BTC) as Efficient Adsorbent forWater Purifications*. Chemical Research in Chinese Universities.

[5]. Martínez F., et al., 2018. *Sustainable Fe-BTC catalyst for efficient removal of mehylene blue by advanced Fenton oxidation*. Catalysis Today.

[6]. Choi J. S., et al., 2008. *Metal–organic framework MOF-5 prepared by microwave heating: Factors to be considered.* Microporous and Mesoporous Materials.

[7]. Krishnamoorthy K., et al., 2013. *The Chemical and structural analysis of graphene oxit with different degrees of oxidation*. Carbon.

[8]. Tuan T Nguyen, Giang H Le, Chi H Le, Manh B Nguyen, Trang T T Quan, Trang T T Pham, Tuan A Vu, 2018. *Atomic implantation synthesis of Fe-Cu/SBA-15 nanocompozit as a heterogeneous Fenton-like catalyst for enhanced degradation of DDT*. Materials Research Express.

[9]. Martin Hartmann, Simon Kullmanna and Harald Kellerb, 2010. *Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials*. Mater. Chem.