VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology

Journal homepage: https://js.vnu.edu.vn/NST

Original Article

Fabrication of α-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA Photocatalytic Membrane Applied for the Decomposition of Methylene Blue in Aqueous Solution

Quach Manh Dung, Nguyen Nang Tu, Nguyen Xuan Tan, Trinh Xuan Dai*

VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Cua Nam, Hanoi, Vietnam

Received 09th April 2025
Revised 05th January 2026; Accepted 17th January 2026

Abstract: In this research, α-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA photocatalytic membranes were successfully fabricated by immobilizing α-MnO_2/UiO-66-NO_2 catalyst onto the outer most surface of thin film composite polyamide (TFC-PA) membrane via interfacial polymerization process. The materials were characterized by using XRD, FTIR, EDX techniques. The photocatalytic activity was evaluated based on the decomposition of methylene blue (MB) solution under the visible light irradiation. The results showed that the highest MB removal efficiency was up to 95%. Factors affecting the efficiency of the decomposition were also investigated. The experimental results also displayed that the photocatalytic film has good regeneration ability, MB removal efficiency reached 92% after 5 times and it can be facilely regenerated.

Keywords: Photocatalyst Membrane, Metal Organic Framework (MOF), *MB* removal efficiency, Regeneration ability.

* Corresponding author.
E-mail address: trinhxuandai@hus.edu.vn

https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5887

Tổng hợp màng xúc tác α-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA ứng dụng xử lý xanh methylen trong nước

Quách Mạnh Dũng, Nguyễn Năng Tú, Nguyễn Xuân Tân, Trịnh Xuân Đại*

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Cửa Nam, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 09 tháng 4 năm 2025
Chỉnh sửa ngày 05 tháng 01 năm 2026; Chấp nhận đăng ngày 17 tháng 01 năm 2026

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, màng quang xúc tác α-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA đã được tổng hợp thành công bằng cách cố định chất xúc tác α-MnO_2/UiO-66-NO_2 trên bề mặt màng composite lớp mỏng (TFC-PA) thông qua kỹ thuật trùng hợp bề mặt phân cách pha. Các màng quang xúc tác được đặc trưng bằng các kỹ thuật như XRD, FTIR, EDX. Hoạt tính quang xúc tác được đánh giá thông qua khả năng phân hủy xanh methylen (MB) trong dung dịch dưới ánh sáng khả kiến. Kết quả cho thấy hiệu suất xử lý xanh methylen đạt tới 95%. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý xanh methylen cũng đã được khảo sát. Nghiên cứu cũng cho thấy màng xúc tác có khả năng tái sử dụng tốt, hiệu suất xử lý MB vẫn đạt 92% sau 5 chu kỳ tái sinh, quá trình tái sinh dễ dàng không cần tiêu hao năng lượng để thu hồi các vật liệu như khi xử dụng xúc tác ở dạng hạt.

Từ khóa: Màng quang xúc tác, khung hữu cơ kim loại (MOF), hiệu suất xử lý MB, khả năng tái sinh.

1. Mở đầu

Phương pháp oxi hóa quang xúc tác dị thể là một trong những giải pháp tiềm năng để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước. Các chất xúc tác quang phổ biến hiện nay như các oxit: TiO_2, Fe_2O_3, CuO, Cu_2O, MnO_2,… [1-3]. Trong đó, α-MnO_2 được đánh giá là một vật liệu triển vọng nhờ vào năng lượng vùng cấm hẹp (~1,53 eV), cho phép hấp thụ ảnh sáng trong vùng khả kiến [4, 5]. Bên cạnh đó, α-MnO_2 còn có nhiều ưu điểm như diện tích bề mặt lớn, cấu trúc xốp, thân thiện với môi trường, chi phí thấp, dễ tổng hợp, do đó rất phù hợp để ứng dụng trong xử lý môi trường [6-8].

Tuy nhiên, một trong những hạn chế phổ biến của vật liệu xúc tác quang là hiện tượng tái tổ hợp nhanh giữa cặp điện tử và lỗ trống, làm giảm hiệu quả quang xúc tác của vật liệu. Một trong những giải pháp khắc phục hạn chế đó là kết hợp α-MnO_2 với chất bán dẫn khác có năng lượng vùng cấm phù hợp để tạo ra vật liệu dị hợp loại II, giúp kéo gian thời gian sống các cặp điện tử và lỗ trống dẫn đến tăng cường hiệu quả quang xúc tác [9, 10].

Hiện nay, vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs) đã được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như xúc tác, hấp phụ, cảm biến,… [11-13]. MOFs có nhiều đặc tính nổi bật như bản chất lai vô cơ - hữu cơ giúp nó có thể tương thích với rất nhiều chất khi được kết hợp với nhau, bên cạnh đó nó cũng sở hữu cấu trúc có độ xốp cao, dễ dàng điều chỉnh kích thước lỗ trống, đa dạng nhóm chức, bền. Hơn nữa, MOF còn có đặc tính của một chất bán dẫn, tùy vào từng loại MOF nhất định mà chúng có thể hấp thụ ánh sáng trong vùng tử ngoại hay khả kiến [14-16]. UiO-66-NO_2 được xem là một trong những MOFs có độ bền cao với nhiều dung môi và hóa chất nhờ sở hữu nhiều liên kết phối trí, các liên kết này đóng vai trò ngăn cản các tác nhân bên ngoài tiếp cận với các tâm kim loại để phá vỡ cấu trúc tinh thể MOF. Vật liệu này sở hữu diện tích bề mặt riêng lớn (khoảng 970 m^2/g) [17], bền với nhiệt, nước, axit và dung môi hữu cơ. Với diện tích bề mặt lớn, UiO-66-NO_2 được xem là chất mang lý tưởng giúp hạn chế tình

* Tác giả liên hệ.
Địa chỉ email: trinhxuandai@hus.edu.vn

https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5887

trạng co cụm của các hạt xúc tác nano trong môi trường lỏng [17, 18]. Ngoài ra MOF này không chỉ có năng lượng vùng cấm phù hợp mà nó còn có ái lực lớn đối với α-MnO_2, từ đó việc kết hợp hai chất này có thể tạo ra vật liệu dị hợp loại II giúp cải thiện đáng kể hiệu quả quang xúc tác của α-MnO_2 [2].

Tuy nhiên, cũng như các chất xúc tác dạng bột khác, việc thu hồi và tái sinh vật liệu xúc tác α-MnO_2/ UiO-66-NO_2 tiêu tốn năng lượng ở quá trình ly tâm, lọc. Để khắc phục hạn chế này, việc cố định xúc tác lên màng polyme là một hướng đi hiệu quả. Nhờ bản chất lai vô cơ - hữu cơ của UiO-66-NO_2, quá trình cố định lên màng polyamide lớp mỏng (TFC-PA) được thực hiện thuận lợi, đồng thời TFC-PA cũng có ưu điểm về độ bền, khoảng pH rộng (2 - 11), không bị phân hủy sinh học và dễ dàng chế tạo [19].

Trong nghiên cứu này, lần đầu tiên việc tổng hợp và ứng dụng màng xúc tác quang α-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA, trong đó vật liệu xúc tác dị thể α-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA được cố định trên màng TFC-PA bằng kỹ thuật trùng hợp phân cách pha. Điều này giúp khắc phục một trong những nhược điểm lớn của hệ xúc tác dạng bột là khó thu hồi và tiêu tốn năng lượng trong quá trình thu hồi và tái sinh. Hơn nữa, điểm nổi bật về cơ chế là việc kết hợp α-MnO_2 với UiO-66-NO_2 tạo nên hệ dị hợp loại II giúp kéo dài thời gian tái tổ hợp cặp electron/lỗ trống, từ đó tăng cường hiệu quả quang xúc tác Hiệu quả quang xúc tác của màng mang vật liệu sẽ được đánh giá thông qua khả năng phân hủy xanh metylen (MB) dưới ánh sáng khả kiến, đồng thời khảo sát khả năng tái sử dụng nhằm làm sáng tỏ tiềm năng ứng dụng thực tiễn của hệ vật liệu này.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: Zirconium (IV) chloride ($ZrCl_4$, Sigma-Aldrich, > 99,9%), 2-Nitroterephthalic acid (H_2BDC-NO_2, Acros Organics > 98%), Potassium permanganate ($KMnO_4$), Hydrochloric acid (HCl, 37%), Ethanol (C_2H_5OH, 96°), N,N-Dimethylformamide (DMF, Wako Chemical Industries Ltd, > 99%), Polysulfone (PSf), m-Phenylenediamine (MPD, > 99%), Triethylamine (TEA), 1,3,5-Benzenetricarbonyl trichloride (TMC, > 98%) (Shanghai Maklin Biochemical Co.,Ltd), Methylene Blue (MB, TCI Chemicals Ltd, > 98%). Tất cả hóa chất được sử dụng trực tiếp, không qua tinh chế.

2.2. Tổng hợp vật liệu

2.2.1. Tổng hợp UiO-66-NO_2

Vật liệu khung hữu cơ kim loại UiO-66-NO_2 được tổng hợp theo phương pháp nhiệt dung môi như trong nghiên cứu đã công bố trước đây [2]. Hòa tan 0,22 g H_2BDC-NO_2 và 0,3 g $ZrCl_4$ trong 60 mL DMF. Hỗn hợp được chuyển vào bình Teflon đặt trong autoclave và gia nhiệt ở 120 °C trong 18 giờ. Sản phẩm sau phản ứng được ly tâm, rửa bằng ethanol và sấy khô thu được tinh thể UiO-66-NO_2 dạng bột màu trắng.

2.2.2. Tổng hợp α-MnO_2/UiO-66-NO_2

Vật liệu α-MnO_2/UiO-66-NO_2 được tổng hợp theo phương pháp thuỷ nhiệt. Quy trình tổng hợp α-MnO_2/UiO-66-NO_2 có hàm lượng 1% α-MnO_2 như sau: Phân tán 0,5 g UiO-66-NO_2 trong 20 mL nước cất, thêm 0,58 mL $KMnO_4$ 0,1 M và 0,69 mL HCl 0,25 M, siêu âm trong 10 phút. Sau đó, dung dịch được gia nhiệt trong autoclave ở 120°C trong 18 giờ. Sau phản ứng, chất rắn tạo thành được rửa bằng nước cất nhiều lần trước khi sấy khô ở nhiệt độ 100 °C trong thời gian 24 giờ, thu được chất rắn dạng bột có màu xám là α-MnO_2/UiO-66-NO_2.

2.2.3. Tổng hợp màng Polysulfone (PSf)

Màng nền polysulfone được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp đảo pha. Polysulfone (PSf) được hòa tan trong dung môi DMF ở 60°C để thu được dung dịch tạo màng. Sau đó, màng được cán với độ dày 150 μm trên tấm kính phẳng trước khi nhúng vào nước cất. Màng thu được sẽ được rửa nhiều lần bằng nước cất và bảo quản trong nước cất ở nhiệt độ phòng.

2.2.4. Tổng hợp màng α-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA

Màng α-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA được tổng hợp theo phương pháp trùng hợp bề mặt phân cách pha. Trước tiên, màng PSf được cố

định trong khuôn trước khi ngâm trong dung dịch A (pha nước) chứa 2% (w/v) MPD và 2% (w/v) triethylamine (TEA) trong 4 phút. Sau khi bỏ phần dung dịch dư, khí N_2 được sử dụng để loại bỏ phần chất lỏng dư trên bề mặt màng. Sau đó, dung dịch B (pha hữu cơ) trong dung môi n-hexan) chứa 0,15% (w/v) TMC và 0,1% (w/v) α-MnO_2/UiO-66-NO_2 được đưa lên bề mặt màng trong 45 giây. Sau khi loại bỏ dung dịch B trên màng và làm khô, màng được sấy ở 65 ^oC trong 5 phút và bảo quản trong nước cất.

Lớp màng Polyamide (PA) mỏng trên bề mặt màng nền PSf được hình thành do phản ứng giữa nhóm -COCl của Trimesoyl chloride (TMC) và nhóm -NH_2 trong m-Phenylenediamine (MPD) tạo liên kết amide (-CONH-) và giải phóng HCl. Triethylamine (TEA) được thêm vào có vai trò nhận proton, trung hòa lượng HCl sinh ra, giúp ngăn cản proton hóa amine, do đó làm tăng tốc độ phản ứng.

2.3. Xác định đặc trưng vật liệu

Vật liệu chế tạo được xác định đặc trưng bằng các phương pháp: Nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Empyrean (PANalytical) với tia phát xạ Cu Kα có bước sóng λ = 1,54 Å, góc quét 2θ = 5 - 40° và tốc độ quét 0,006 ^{o}/s; Phổ hồng ngoại phản xạ ATR-IR trên thiết bị FTIR Affinity - 1S (Shimadzu) trong vùng số sóng từ 400 - 4000 cm^{-1}; Phổ phát xạ năng lượng tia X (EDX) được đo trên thiết bị Oxford AztecOne.

2.4. Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

Mẫu thử nghiệm sử dụng 20 mL dung dịch MB 10 mg/L và một màng xúc tác α-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA có diện tích 7 cm^2. Trong thí nghiệm này, màng có đường kính d=3 cm được đặt vào cốc chứa dung dịch MB và tiến hành khuấy ở tốc độ 200 rpm. Mẫu được khuấy trong bóng tối 90 phút để đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó, dung dịch được đặt dưới ánh sáng khả kiến được tạo ra từ đèn LED PR160L-427 nm của hãng Kessil. Nồng độ MB còn lại được xác định sau mỗi 30 phút thông qua phép đo độ hấp thụ quang tại bước sóng 665 nm trên thiết bị quang phổ tử ngoại khả kiến (Model: F7G32AA) của Agilent Technology.

Hiệu quả xử lý MB được tính theo phương trình:

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100\% \qquad (1)$$

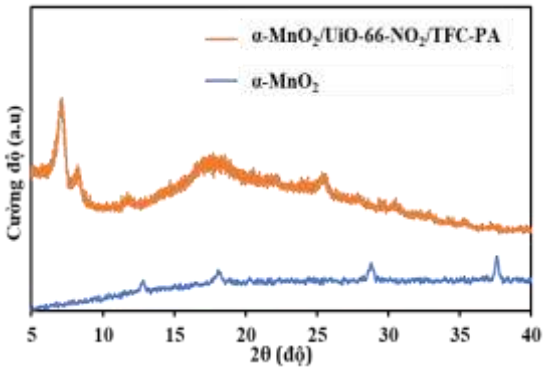
Trong đó, C_0 và C_t lần lượt là nồng độ MB tại thời điểm ban đầu và thời điểm t (mg/L).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng vật liệu

3.1.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

Giản đồ XRD của màng α-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA (Hình 1) cho thấy các đỉnh nhiễu xạ tại các góc 2θ = 7° và 9° đặc trưng cho họ mặt mạng (111) và (002) của cấu trúc lập phương tâm mặt của UiO-66-NO_2 [2]. Bên cạnh đó, đỉnh nhiễu xạ tại khoảng 2θ = 17° đặc trưng cho màng nền Polysunfone (PSf) [2]. Các đỉnh đặc trưng cho α-MnO_2 không quan sát được trên giản đồ có thể do lượng thấp của vật liệu trên màng. Tuy nhiên, mẫu được tổng hợp tương tự nhưng không có mặt UiO-66-NO_2 cho thấy sự xuất hiện các đỉnh tại khoảng góc 2θ = 13°; 18°; 29° và 37° đặc trưng cho α-MnO_2.

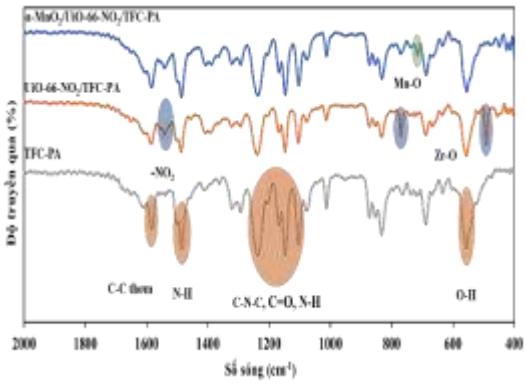


Hình 1. Giản đồ XRD của màng α-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA.

3.1.2. Phổ hồng ngoại ATR-IR

Phổ ATR-IR của TFC-PA trên Hình 2 xuất hiện các đỉnh tại các số sóng 1583,63 cm^{-1} và 1293,3 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết N-H của nhóm amin; 1652,1 cm^{-1} của liên kết C=C trong vòng thơm, đỉnh tại 1104 cm^{-1} của liên kết C–N–C và 1320,3 cm^{-1} của liên kết C=O. So TFC-PA, phổ của UiO-66-NO_2/TFC PA bị dịch

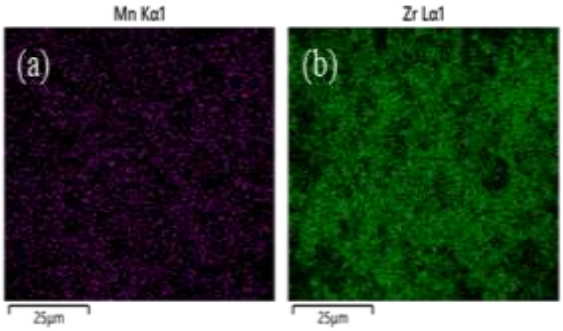
chuyển nhẹ về bước sóng thấp hơn, nguyên nhân có thể do ảnh hưởng của nhóm $–NO_2$ trong cấu trúc của vật liệu UiO-66-NO_2 làm suy yếu các liên kết C=O và C=C tương ứng [20-22]. Ở phổ của UiO-66-NO_2/TFC-PA, ngoài các đỉnh đặc trưng cho TFC-PA thì còn có các đỉnh ở số sóng 1541,05cm^{-1} đặc trưng cho nhóm chức $–NO_2$; 475 cm^{-1} và 769 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết Zr-O [17]. Với màng α-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA, xuất hiện thêm đỉnh tại số sóng 713,51 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết Mn-O [23].



Hình 2. Phổ FT-IR của các màng TFC-PA, UiO-66-NO_2/TFC-PA, màng xúc tác.

3.1.3. Phân bố nguyên tố (Elemental mapping)

Bản đồ phân bố nguyên tố (Hình 3) từ phân tích EDX của màng α-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA cho thấy sự phân bố của các nguyên tố Mn, Zr trên màng khá đồng đều. Mật độ của nguyên tố Zr trong thành phần của UiO-66-NO_2 lớn hơn so với mật độ của Mn là phù hợp với tỷ lệ các chất khi tổng hợp.



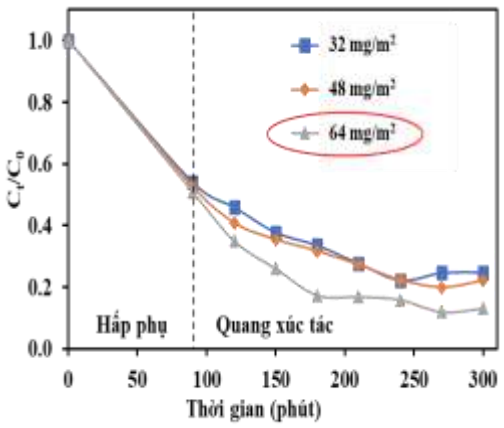
Hình 3. Bản đồ phân bố nguyên tố của màng α-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA (a) Mn; (b) Zr.

Tổng hợp thành công vật liệu α-MnO_2/UiO-66-NO_2 và màng α-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA.

3.2. Hiệu quả quang xúc tác của màng

3.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng vật liệu

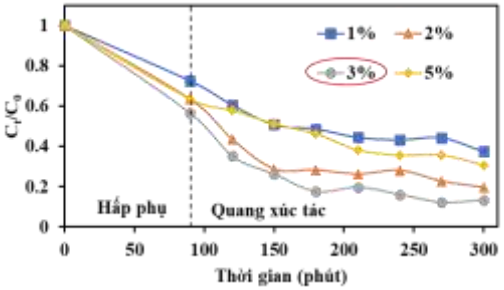
Hiệu suất xử lý MB tăng từ 78%; 80%; lên đến 88% (Hình 4) khi hàm lượng α-MnO_2/UiO-66-NO_2 trên màng tăng lần lượt là 32 mg; 48 mg; 64 mg. Điều này có thể giải thích là do khi tăng lượng vật liệu sẽ dẫn tới tăng diện tích bề mặt cũng như số tâm xúc tác trên bề mặt từ đó làm tăng hiệu suất xử lý MB. Tuy nhiên, nếu vượt quá lượng tối ưu, sự co cụm có thể xảy ra, làm giảm diện tích bề mặt hiệu dụng và hiệu quả xử lý.



Hình 4. Đồ thị khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng α-MnO_2/UiO-66-NO_2 trên màng đến hiệu suất xử lý MB.

3.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng oxit trên vật liệu

Tăng hàm lượng oxit từ 1%; 2% đến 3% giúp nâng hiệu suất xử lý từ 63%; 81% và 88% (Hình 5). Tuy nhiên, khi hàm lượng oxit tăng đến 5%, hiếu suất xử lý lại giảm còn 70%. Điều này có thể được lý giải tương tự như với khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng vật liệu, khi hàm lượng oxit tăng, số lượng tâm hoạt động ở bề mặt cũng tăng dẫn đến tăng hiệu suất xử lý. Nhưng khi vượt quá lượng tối ưu, các oxit có thể không còn phân bố đồng đều dẫn đến hiệu suất xử lý MB bị giảm.



Hình 5. Đồ thị khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng oxit trên vật liệu α-MnO_2/UiO-66-NO_2 đến hiệu suất xử lý MB.

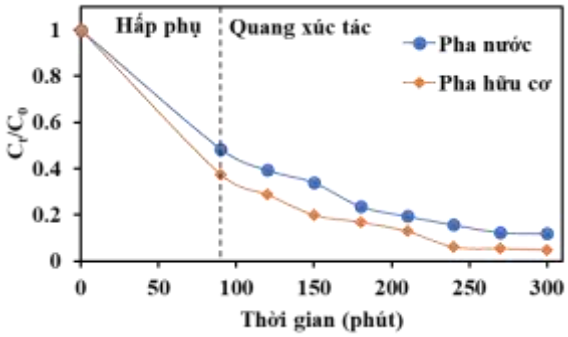
3.2.3. Ảnh hưởng của pha phân tán vật liệu

Thay vì vật liệu α-MnO_2/UiO-66-NO_2 được phân tán trong dung dịch B (pha hữu cơ – n-hexan) như ở quy trình tổng hợp màng α-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA (pha hữu cơ) đã được trình bày ở mục 2.2.4, ở màng đảo pha phân tán, vật liệu α-MnO_2/UiO-66-NO_2 được phân tán trong dung dịch A (pha nước).

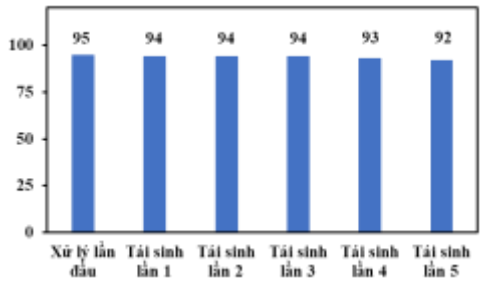
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pha phân tán vật liệu xúc tác đến hiệu quả xử lý MB của màng α-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA được thể hiện ở Hình 6. Có thể thấy màng mang vật liệu xúc tác được phân tán trong pha hữu cơ (dung dịch TMC) cho hiệu quả xử lý tốt hơn so với màng mang vật liệu được phân tán trong pha nước (dung dịch MPD), với hiệu quả xử lý MB của màng xúc tác quang lần lượt là 95 và 88%. Điều này có thể được giải thích là do khi phân tán α-MnO_2/UiO-66-NO_2 trong pha chứa MPD, môi trường kiềm sinh ra bởi MPD sẽ phá hủy một phần cấu trúc UiO-66-NO_2, bên cạnh đó các hạt vật liệu này sẽ gần như tạo thành một lớp ngăn cách MPD khuếch tán lên pha hữu cơ để phản ứng với TMC, khiến cho lớp màng polyamide hình thành không được liên kết chặt chẽ, dẫn đến tình trạng màng bị bong tróc và các hạt vật liệu dễ bị rơi ra trong quá trình sử dụng dẫn đến giảm hiệu quả xử lý của màng.

3.3. Khả năng tái sinh của màng

Để khảo sát khả năng tái sinh, sau mỗi lần xử lý MB, màng α-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA được lấy ra khỏi dung dịch và ngâm trong 20 mL ethanol và thay sau mỗi 3 giờ, lặp lại 4 lần, sau đó ngâm trong nước cất 1 ngày. Hiệu quả xử lý MB của màng qua năm lần tái sinh được thể hiện ở Hình 7. Kết quả cho thấy, hiệu suất xử lý MB sau các chu kỳ tái sinh lần lượt là 94%; 94%; 94%; 93% và 92%. Mặc dù có sự suy giảm nhẹ, hiệu suất vẫn duy trì ở mức cao sau 5 chu kỳ sử dụng, chứng tỏ vật liệu có độ bền tốt và khả năng tái sử dụng hiệu quả. So với xúc tác dạng bột, màng xúc tác có ưu điểm lớn về khả năng thu hồi và tái sinh dễ dàng, không cần tiêu tốn năng lượng cho các bước ly tâm hoặc lọc.



Hình 6. Đồ thị khảo sát ảnh hưởng của pha phân tán đến hiệu suất xử lý MB.



Hình 7. Kết quả khảo sát khả năng tái sinh của màng α-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA.

4. Kết luận

Đã tổng hợp thành công màng quang xúc tác α-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA. Các đặc trưng và điều kiện ảnh hưởng đến hiệu quả quang xúc tác của màng đã được khảo sát. Vật liệu cho hoạt tính quang xúc tác tốt trong vùng ánh sáng khả kiến với hiệu quả loại bỏ MB đạt 95% sau 300 phút xử lý. Nghiên cứu khả năng tái sinh của vật liệu màng xúc tác cho thấy, hiệu quả quang xúc tác xử lý MB đạt 92% sau năm

lần tái sinh. Kết quả của nghiên cứu cho thấy tiềm năng của màng xúc tác α-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA ứng dụng xử lý các chất hữu cơ trong thực tế

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Hà Nội trong đề tài mã số QG.23.77.

Tài liệu tham khảo

[1] X. Wang et al., Photocatalytic Carbon Hybrids for the Elimination of Diverse Pollutants under Visible Light: Performances, Influencing Factors and Insight into the Novel Mechanism, Sep Purif Technol, Vol. 295, 2022, https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121311.

[2] T. Le Trinh, N. Thi Phung, S. T. Le, D. X. Trinh, Fabrication of CuO/UiO-66-NO_2/TFC-PA Catalytic Film for the Removal of Organic Contaminant, Chemical Engineering Research and Design, Vol. 199, 2023, pp. 497-506, https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.10.005.

[3] Z. A. Suliman, A. C. Mecha, J. I. Mwasiagi, Effect of TiO_2/Fe_2O_3 Nanopowder Synthesis Method on Visible Light Photocatalytic Degradation of Reactive Blue Dye, Heliyon, Vol. 10, No. 8, 2024, https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29648.

[4] D. Gangwar, C. Rath, Structural, Optical and Magnetic Properties of α- and β-MnO_2 Nanorods, Appl Surf Sci, Vol. 557, 2021, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149693.

[5] L. Chen et al., Highly Efficient Manganese (III) Oxide Submerged Catalytic Ceramic Membrane for Nonradical Degradation of Emerging Organic Compounds, Sep Purif Technol, Vol. 295, 2022, https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121272.

[6] P. Wu et al., Interfacial Effects in Hierarchically Porous α-MnO_2/Mn_3O_4 Heterostructures Promote Photocatalytic Oxidation Activity, Appl Catal B, Vol. 268, 2020, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118418.

[7] S. Hammani, S. Guerziz, A. Ouradi, A. Alsalme, P. Samyn, A. Barhoum, Enhancement of Electrical Conductivity and Morphological Features of Polysulfone/MnO_2 Nanocomposite Films with Differing α-MnO_2 Nanorods Loadings, Mater Chem Phys, Vol. 316, 2024, https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129144.

[8] C. Zhang, P. Dong, C. Wang, Y. Liu, K. Li, G. Feng, Cr^{3+}-doped α-MnO_2 Electrode with High Specific Capacitance and Ultra-long Cycle Life, Electrochim Acta, Vol. 481, 2024, https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.143946.

[9] X. Liu et al., Construction of Z-scheme $CuFe_2O_4$/MnO_2 Photocatalyst and Activating Peroxymonosulfate for Phenol Degradation: Synergistic Effect, Degradation Pathways, and Mechanism, Environ Res, Vol. 200, 2021, https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111736.

[10] L. Liu, T. Hu, K. Dai, J. Zhang, C. Liang, A Novel Step-scheme $BiVO_4$/Ag_3VO_4 Photocatalyst for Enhanced Photocatalytic Degradation Activity under Visible Light Irradiation, Chinese Journal of Catalysis, Vol. 42, No. 1, 2020, pp. 46-55, https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63560-4.

[11] N. Nobakht, S. A. Etghani, M. Hosseini, S. H. Aboutalebi, Two-dimensional MOF-based Materials: Preparations and Applications as Electrodes in Li-ion Batteries, Journal of Energy Chemistry, Vol. 97, 2024, pp. 388-418, https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.06.001.

[12] H. Shi, X. Yu, Y. Liu, Y. Shi, H. Liu, H. Wang, Construction of Luminescent Dye@MOF Platforms for Sensing Antibiotics with Enhanced Selectivity and Sensitivity, Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, Vol. 322, 2024, https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.124804.

[13] H. Li et al., MOF Synthesis using Waste PET for Applications of Adsorption, Catalysis and Energy Storage, Green Energy & Environment, 2024, https://doi.org/10.1016/j.gee.2024.06.003.

[14] Y. Chai et al., In Situ One-pot Construction of MOF/hydrogel Composite Beads with Enhanced Wastewater Treatment Performance, Vol. 295 2022, https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121225.

[15] B. Feng et al., MOF-derived N-doped Carbon Composites Embedded with Fe/Fe_3C Nanoparticles as Highly Chemoselective and Stable Catalysts for Catalytic Transfer Hydrogenation of Nitroarenes, Appl Surf Sci, Vol. 557, 2021, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149837.

[16] M. Qin, J. Gao, D. Wei, L. Li, C. Li, L. Yang, Post-Synthetic Modification of UiO-66 and its Application in Knoevenagel Condensation Reactions, J. Inorg Organomet Polym Mater, Vol. 32, No. 1, 2022, https://doi.org/ 10.1007/s10904-021-02095-x.

[17] H. T. Dinh, N. T. Tran, D. X. Trinh, Investigation into the Adsorption of Methylene Blue and Methyl Orange by UiO-66-NO_2 Nanoparticles,

J. Anal Methods Chem, Vol. 2021, 2021, https://doi.org/10.1155/2021/5512174.

[18] C. Wang et al., Amorphous Metal-organic Framework UiO-66-NO_2 for Removal of Oxyanion Pollutants: Towards Improved Performance and Effective Reusability, Sep Purif Technol, Vol. 295, 2022, https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121014.

[19] O. S. Serbanescu, S. I. Voicu, V. K. Thakur, Polysulfone Functionalized Membranes: Properties and Challenges, Material Chemistry, Vol. 17, 2020, https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100302.

[20] J. Li, T. Musho, J. Bright, N. Wu, Functionalization of a Metal-Organic Framework Semiconductor for Tuned Band Structure and Catalytic Activity, J. Electrochem Soc, Vol. 166, No. 5, 2019, pp. H3029-H3034, https://doi.org/10.1149/2.0051905jes.

[21] E. H. Otal et al., A Panchromatic Modification of the Light Absorption Spectra of Metal-organic Frameworks, Chemical Communications, Vol. 52, No. 40, 2016, pp. 6665-6668, https://doi.org/10.1039/c6cc02319c.

[22] A. C. R. Carneiro et al., On-line Micro-Packed Column Solid-Phase Extraction of Cadmium Using Metal-Organic Framework (MOF) UiO-66 with Posterior Determination by TS-FF-AAS, J. Braz Chem Soc, Vol. 33, No. 8, 2022, pp. 958-968, https://doi.org/10.21577/0103-5053.20220049.

[23] V. Sannasi, K. Subbian, Influence of Moringa Oleifera Gum on Two Polymorphs Synthesis of MnO_2 and Evaluation of the Pseudo-capacitance Activity, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 31, No. 19, 2020, pp. 17120-17132, https://doi.org/10.1007/s10854-020-04272-z.