

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO COMPOZIT MỚI Fe-MIL-88B/GO ỨNG DỤNG TRONG PHÂN HỦY QUANG XÚC TÁC THUỐC NHUỘM TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

SYNTHESIS OF NOVEL Fe-MIL-88B/GO NANO COMPOSITE APPLIED
IN THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF REACTIVE DYE IN AQUEOUS SOLUTION

Vũ Thị Hòa^{1*}, Phạm Thị Thu Giang¹,
Ngô Thúy Vân¹, Vũ Minh Tân¹, Vũ Anh Tuấn²

TÓM TẮT

Vật liệu composite kết hợp giữa Fe-MIL-88B và graphen oxit được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi. Các mẫu vật liệu được đặc trưng bởi phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp hấp phụ và khử hấp phụ N₂ (BET), phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR). Vật liệu nano composite Fe-MIL-88B/GO được thử nghiệm khả năng phân hủy quang xúc tác thuốc nhuộm (RR195) trong dung dịch nước. Vật liệu này thể hiện tốt khả năng làm xúc tác quang hóa. Điều này mở ra một tiềm năng ứng dụng của vật liệu Fe-MIL-88B/GO trong phân hủy quang xúc tác thuốc nhuộm hoạt tính trong dung dịch nước.

Từ khóa: Vật liệu composite Fe-MIL-88B/GO, phân hủy quang xúc tác, chiếu xạ ánh sáng mô phỏng.

ABSTRACT

An Fe-MIL-88B/graphene oxide (GO) composite was successfully synthesized by the solvothermal method to yield a novel Fe-MIL-88B /GO composite. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption (BET), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The as-prepared Fe-MIL-88B/GO nanocomposite was tested the photocatalytic degradation of reactive dye (reactive red-RR195) in aqueous solution. The Fe-MIL-88B /GO composite exhibited excellent photocatalytic activity. The research suggested a potential application of Fe-MIL-88B /GO composite as a highly efficient photocatalytic degradation of reactive dye in aqueous solution.

Keywords: Fe-MIL-88B/GO composite, photocatalytic degradation, simulated sunlight irradiation.

¹Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

*Email: vuthihoa100276@gmail.com

Ngày nhận bài: 11/01/2018

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 01/04/2018

Ngày chấp nhận đăng: 25/04/2018

1. MỞ ĐẦU

Ở Việt Nam đang tồn tại một thực trạng là nước thải công nghiệp ở hầu hết các cơ sở sản xuất mới chỉ được xử lý sơ bộ,

thậm chí thải trực tiếp ra môi trường dẫn đến môi trường nước ở nhiều khu vực đang bị ô nhiễm nghiêm trọng. Thành phần chủ yếu trong nước thải công nghiệp chủ yếu là các chất màu, thuốc nhuộm hoạt tính, các ion kim loại nặng, các chất hữu cơ,... Trong đó các chất màu thuốc nhuộm do có tính tan cao nên chúng là tác nhân chủ yếu gây ô nhiễm các nguồn nước. Vì vậy, việc tìm ra phương pháp nhằm loại bỏ các hợp chất màu hữu cơ, thuốc nhuộm hoạt tính độc hại ra khỏi môi trường nước có ý nghĩa hết sức to lớn.

Xúc tác quang hóa được áp dụng rộng rãi trong xử lý, loại bỏ các chất hữu cơ độc hại gây ô nhiễm trong môi trường nước. Xúc tác quang hóa có hoạt tính cao trong vùng ánh sáng tử ngoại tuy nhiên hoạt tính của các chất này bị hạn chế trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Chính vì vậy đã có nhiều cố gắng, nỗ lực trong việc tăng cường khả năng quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến như doping với phi kim (N, S, O, C), kim loại chuyển tiếp (Fe, V, Cr, Cu) được nghiên cứu và áp dụng triển khai [17].

Một hệ vật liệu mới hiện đang được quan tâm nghiên cứu và phát triển là hệ vật liệu trên cơ sở graphen oxit. Vật liệu graphen oxit có tính chất rất đặc thù như diện tích bề mặt lớn, có chiều dày lớp siêu mỏng, có tính dẫn điện, chuyển điện tử... và đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt là ứng dụng làm chất xúc tác. Thời gian gần đây, xu hướng nghiên cứu và phát triển hệ vật liệu mới composite trên cơ sở vật liệu khung cơ kim loại và graphen oxit được các nhà nghiên cứu đặc biệt quan tâm. Một số công trình đã chứng minh tính ưu việt hơn hẳn của vật liệu mới composite so với vật liệu MOFs (khung hữu cơ kim loại) trong phản ứng quang hóa phân hủy chất màu hữu cơ độc hại... [3, 9].

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng vật liệu composite (Fe-MIL-88B/GO) trong phân hủy quang xúc tác thuốc nhuộm RR195.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp GO

Graphene oxit được điều chế bằng quá trình oxi hóa graphite tự nhiên bằng phương pháp Hummer cải tiến [1].

Bột graphit oxit được phân thành lớp bằng cách xử lý trong lò vi sóng (Model MWO-G20SA, công suất 700W) trong một phút. Khi chiếu xạ bằng vi sóng, sự giãn nở khối lượng GO lớn hơn nhiều so phương pháp siêu âm.

2.2. Tổng hợp hợp chất Fe-MIL-88B/GO

Fe-MIL-88B/GO được điều chế bằng cách trộn 6,96 mmol axit terephthalic (Aldrich 98%) và 6,96mmol sắt(III) clorua hexahydrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99%) trong 150ml N,N'-dimetylformamit (DMF - $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, Aldrich, 99,8%). Cho vào hỗn hợp này 0,5 g GO rồi khuấy đều cho đến khi đạt được hỗn hợp đồng nhất. Cho hỗn hợp đã khuấy xong vào autoclave, gia nhiệt ở 150°C trong 12h. Sản phẩm được rửa sạch 2 lần với DMF và 2 lần với etanol bằng bình lọc hút chân không, sau đó sấy ở 100°C qua đêm.

2.3. 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 K_α , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, khoảng quét $2\theta = 1 - 70^\circ$, TEM đo trên máy HITACHI- H-7500 (Nhật), BET được đo trên máy ChemBET-3000 của Mỹ và FT-IR trên máy JASCO(USA) - FT/IR-4100. Nồng độ RR195 trong các dung dịch được xác định bằng cách sử dụng máy quang phổ UV-Vis (LAMBDA 35 UV /Vis).

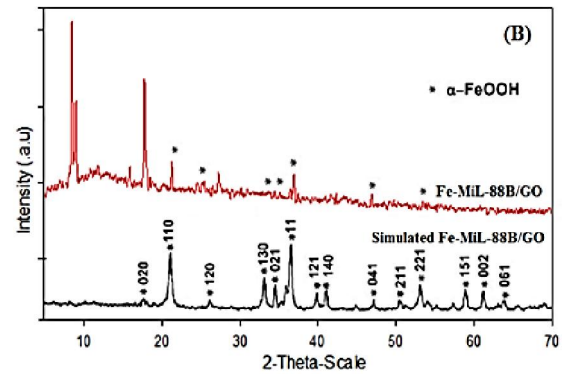
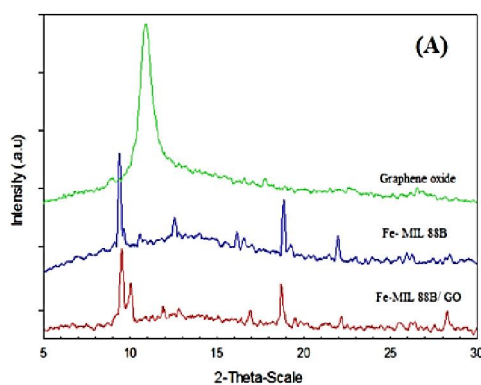
2.4. Nghiên cứu khả năng phân hủy RR195 trên xúc tác Fe-MIL-88B/GO

Phản ứng phân hủy RR195 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°C , 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 RR195 có nồng độ 50mg/L (50ppm), nồng độ chất xúc tác cố định 30mg/L. Nồng độ H_2O_2 0,4ml/L. pH dung dịch được khảo sát trong khoảng từ 3 - 8. 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 542 nm. Xác định nồng độ RR195 còn lại trong dung dịch bằng phương pháp đường chuẩn.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các đặc trưng vật liệu

3.1.1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

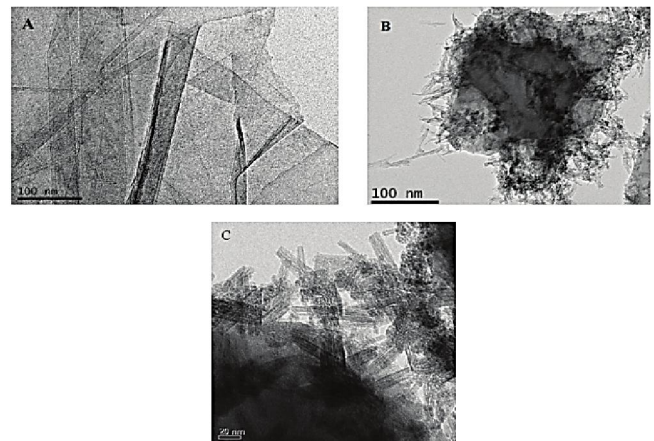


Hình 1. (A) Giản đồ XRD của GO, Fe-MIL-88B và Fe-MIL-88B/GO

(B) Giản đồ XRD của Fe-MIL-88B/GO và Fe-MIL-88B/GO mô phỏng

Mẫu phân tích bằng phương pháp XRD của GO, Fe-MIL-88B và Fe-MIL-88B kết hợp với GO được trình bày trong hình 1. Trong ảnh chụp XRD của mẫu GO, pic nhọn và cường độ lớn tại $2\theta \sim 12^\circ$ được gán cho mặt phẳng [0 0 1] trên mẫu GO. Trong hình ảnh XRD của Fe-MIL-88B, các pic nhọn và cường độ lớn xuất hiện ở 2θ của 9,38, 9,54, 10,60, 12,56, 16,18, 16,52, 18,86, 19,28, 22,02, 25,94 và 28,04 giống với các pic của Fe-MIL-88B trong tài liệu tham khảo [4]. Trong mẫu XRD của Fe-MIL-88B/GO, xuất hiện tất cả các pic giống như những pic thuộc Fe-MIL-88B, tuy nhiên pic $2\theta \sim 12^\circ$ trong GO giảm mạnh và hầu như không còn thấy xuất hiện. Điều này có thể giải thích do các tinh thể Fe-MIL-88B có thể phân tán tốt với các lớp trong của GO. Mặt khác, trên hình 1 đã xuất hiện một pha mới $\alpha\text{-FeOOH}$. Sự hình thành của pha này do sự tương tác giữa Fe của MIL-88B và nhóm hydroxyl và các nhóm cacboxylic của GO [3,5].

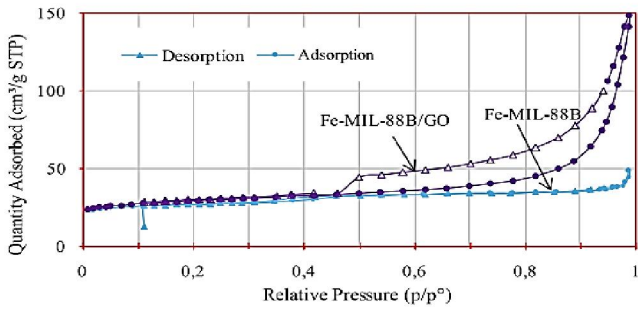
3.1.2. Ảnh TEM của GO, Fe-MIL-88B và Fe-MIL-88B/GO



Hình 2. Ảnh TEM của GO(A), Fe-MIL-88B(B) và Fe-MIL-88B/GO(C)

Ở hình 2, ảnh TEM của Fe-MIL-88B cho thấy các hạt nano Fe nhỏ giả cầu có kích thước 5-8nm, được gắn chặt trên bề mặt các tinh thể Fe-MIL-88B. Trên hình ảnh TEM của vật liệu composite Fe-MIL-88B/GO, các hạt nano Fe có xu hướng tổng hợp để hình thành các hạt có kích thước lớn hơn (kích thước tăng từ 5-8nm lên tới 10-20nm). Điều này có thể do sự tương tác giữa các ion Fe với các nhóm hydroxyl và cacboxylic để tạo thành phức chất Fe.

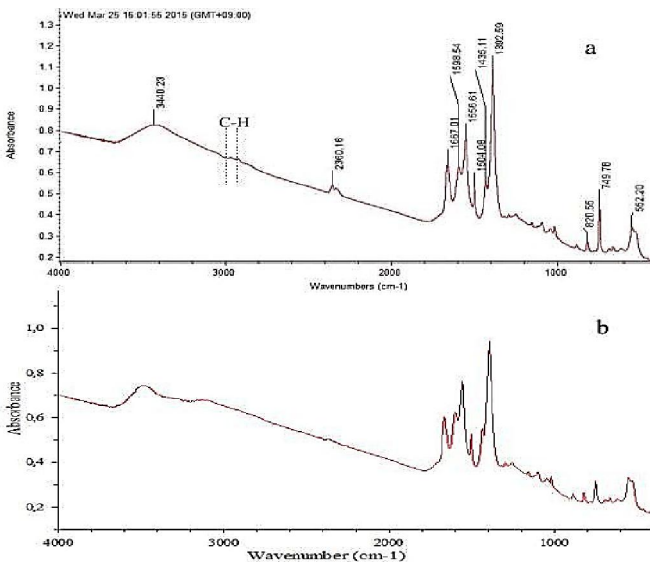
3.1.3. Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ (BET) của Fe-MIL-88B và Fe-MIL-88B/GO



Hình 3. Đẳng nhiệt hấp phụ BET của Fe-MIL-88B và Fe-MIL-88B/GO

Hình 3, cho thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ của Fe-MIL-88B tương ứng với vật liệu vi mao quản có dạng kiểu I, trong khi đường cong của vật liệu Fe-MIL-88B/GO hiển thị kiểu đẳng nhiệt có dạng kiểu IV, đặc trưng cho vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình. Tổng thể tích mao quản của Fe-MIL-88B/GO đạt 0,23cm³/g, vi mao quản chiếm ít (12%) chủ yếu là mao quản trung bình chiếm 88%. Fe-MIL-88B/GO có đường kính mao quản 12-21nm và diện tích bề mặt 99m²/g lớn hơn so với Fe-MIL-88B.

3.1.4. Phổ hồng ngoại (FTIR)



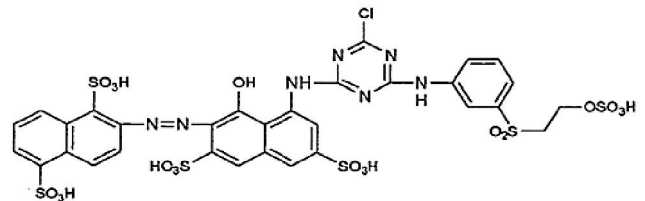
Hình 4. Phổ FT-IR của Fe-MIL-88B (a) và Fe-MIL-88B/GO (b)

Kết quả chụp phổ FT-IR của Fe-MIL-88B (hình 4a) cho thấy các pic 1667, 1556, 1392, 1020 và 750cm⁻¹ đặc trưng cho sự xuất hiện các nhóm dao động của cacboxylat [2,7]. Các pic nằm ở 3440cm⁻¹ đặc trưng cho sự hình thành liên kết O-H từ nước hấp phụ trên bề mặt. Hai pic nhọn ở 1556 và 1392cm⁻¹ lần lượt là dao động bất đối xứng của (ν_{as}(C-O)) và dao động đối xứng của (ν_s(C-O)) của nhóm cacboxyl. Điều này cho thấy sự xuất hiện liên kết của đicacboxyl với Fe-MIL-88B. Các pic ở 750cm⁻¹ tương ứng với dao động biến dạng C-H của benzen. Các pic cường độ cao 552cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của liên kết Fe-O [2,6]. Các phổ hồng ngoại của vật liệu composite Fe-MIL-88B/GO gần giống với Fe-MIL-88B. Ngoại trừ hai pic có cường độ thấp xuất hiện ở

2882cm⁻¹ và 3010cm⁻¹ liên quan tới dao động nén và giãn của các liên kết C-H của cacbon no và không no cho thấy sự tương tác giữa Fe-MIL-88B và GO.

3.2. Phản ứng Photo - Fenton trong quá trình phân hủy thuốc nhuộm RR195

Để tiến hành kiểm tra hoạt tính xúc tác quang hóa trong quá trình phân hủy thuốc nhuộm, chúng tôi lựa chọn thuốc nhuộm RR195. Chất này có hoạt tính tương đối ổn định và khó phân hủy, với cấu tạo được trình bày ở hình 5.

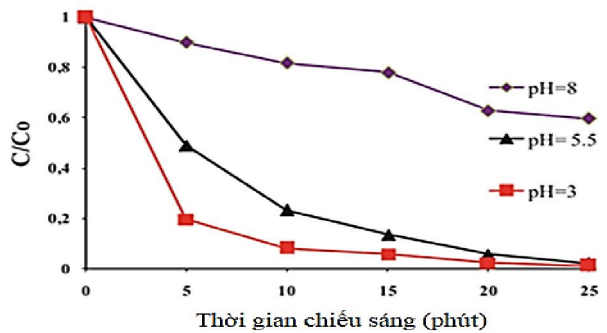


C.I. Reactive Red 195

Hình 5. Cấu tạo của thuốc nhuộm RR195

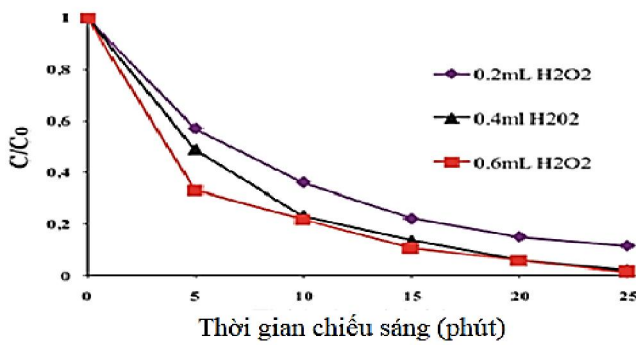
3.2.1. Các thông số ảnh hưởng đến quá trình phân hủy Photo - Fenton

*Ảnh hưởng của pH



Hình 6. Ảnh hưởng pH trong phân hủy RR195

Phản ứng thay đổi màu của RR195 trên vật liệu composite Fe-MIL-88B/GO ở các giá trị pH khác nhau trong hình 6. Các thí nghiệm được thực hiện ở ba giá trị pH khác nhau: 3,0; 5,5; 8,0 với điều kiện: H₂O₂ (30%) 0,4ml, lượng xúc tác 30mg/L, nồng độ RR195 là 50ppm. Theo hình 6, giá trị pH đóng vai trò quan trọng đối với sự phân hủy của RR195, là tác nhân chính kiểm soát độ hoạt động của chất xúc tác, sự hình thành các tâm xúc tác chứa Fe, độ ổn định của tác nhân oxy hóa H₂O₂. Độ pH tối ưu được tìm thấy là 3,0 với hiệu suất phản ứng là lớn nhất, nhưng khi tăng độ pH = 5,5 sự chuyển hóa đạt 98% như ở giá trị pH = 3. Khi pH > 6 hiệu suất quá trình phân hủy giảm mạnh, vì trong môi trường này hình thành tâm sắt thụ động (FeO²⁺) làm giảm hoạt tính của xúc tác [11]. Phản ứng phân hủy thuốc nhuộm đạt hiệu suất cao ở các giá trị pH thấp (môi trường axit) do sự gia tăng số lượng các gốc OH* và sự tương tác tĩnh điện giữa RR195 và bề mặt dương của vật liệu [12] làm hiệu suất quá trình phân hủy RR195 tăng mạnh (hầu như hoàn toàn sau 25 phút). Do đó pH = 5,5 được lựa chọn cho các quá trình nghiên cứu tiếp theo.

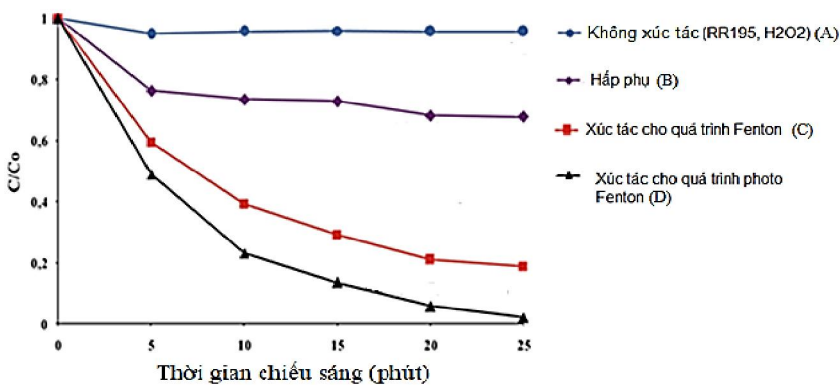
*Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 

Hình 7. Ảnh hưởng H_2O_2 trong phản ứng phân hủy RR195 trên Fe-MIL-88B/GO

Trong hình 7, các thí nghiệm được tiến hành ở các nồng độ H_2O_2 khác nhau 0,2ml/L; 0,4ml/L và 0,6ml/L với các điều kiện phản ứng như nhau.

Quá trình phân hủy RR195 tăng khi nồng độ H_2O_2 tăng lên. Khi tăng nồng độ H_2O_2 lên 0,4 hoặc 0,6ml sau 25 phút hiệu suất quá trình tăng mạnh và đạt 98%. 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 nồng độ thuốc nhuộm được giữ nguyên 50mg/L và tiếp tục tăng lượng H_2O_2 trong dung dịch, lúc này H_2O_2 dư sẽ tác dụng với gốc OH^* tạo thành gốc HOO^* làm giảm hiệu suất quá trình phân hủy [13]. Do đó, trong nghiên cứu này nồng độ H_2O_2 trong dung dịch 0,4ml/L được lựa chọn.

3.2.2. Hoạt tính xúc tác

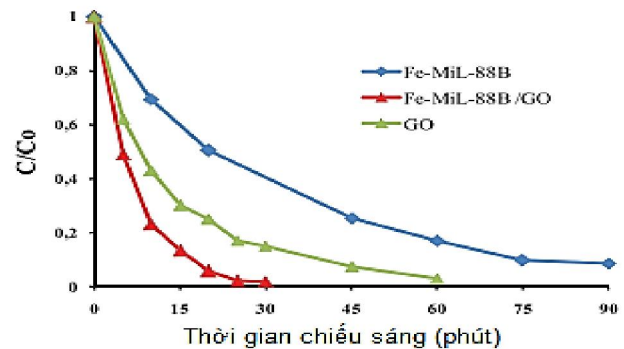


Hình 8. Quá trình phân hủy RR195 trên xúc tác Fe-MIL-88B/GO ở các điều kiện khác nhau:

- (A): Không xúc tác (RR195, H_2O_2);
 (B): Hấp phụ trong tối (RR195, xúc tác Fe-MIL-88B/GO, không có H_2O_2);
 (C): Xúc tác cho quá trình Fenton (RR195, xúc tác Fe-MIL-88B/GO, H_2O_2);
 (D): Xúc tác cho quá trình photo Fenton (RR195, xúc tác Fe-MIL-88B/GO, H_2O_2 , ánh sáng nhìn thấy).

Quá trình phân hủy Photo - Fenton được dùng để đánh giá khả năng hoạt động của xúc tác quang hóa. Kết quả 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 RR195 là không đáng kể (hình 8A). Trên hình 8B, quá trình hấp phụ diễn ra nhanh và đạt cân bằng sau 25 phút phản ứng. Hiệu suất hấp phụ RR195 trên xúc tác đạt 25% về khối lượng. Trong quá trình phản ứng Fenton (với sự có mặt của chất xúc tác, H_2O_2), sau 25 phút phản ứng, tỉ lệ C/C_0 giảm đến 75% (hình 8C). Tuy nhiên, trong quá trình Photo - Fenton (với sự có mặt của chất xúc tác, H_2O_2 và chiếu sáng) tỷ lệ C/C_0 giảm xuống còn 98% (hình 8D). Từ những kết quả này, ta nhận thấy composit Fe-MIL-88B/GO có hiệu quả phân hủy RR195 cao.



Hình 9. Mức độ phân hủy RR195 của GO, Fe-MIL-88B và Fe-MIL-88B/GO

Từ hình 9 cho thấy, quá trình phân hủy RR195 dưới tác dụng của xúc tác Fe-MIL-88B/GO cao hơn hẳn so với Fe-MIL-88B và GO. Giải thích điều này là do các tinh thể Fe-MIL-88B có thể phân tán tốt với các lớp trong của GO và đã xuất hiện một pha mới α -FeOOH do đó hình thành nên các hạt nano phân tán đều có kích thước nhỏ 10 - 20nm là các tâm hoạt động mạnh trong phản ứng photo-fenton [14].

Cùng với đó, sự tồn tại các hạt nano Fe là các tâm hoạt động mạnh cung cấp các electron làm đẩy nhanh quá trình oxi hóa Fe^{3+} thành Fe^{2+} và tăng tốc độ sinh ra các gốc hydroxyl [15]. Chất nền GO cũng đóng góp vai trò lớn trong quá trình phản ứng Photo-Fenton, các oxit sắt có năng lượng vùng cấm nhỏ (2,2 - 2,5eV) nhưng sự tái tổ hợp giữa electron và lỗ trống diễn ra nhanh, chất mang GO có khả năng vận chuyển electron nhanh chóng đã khắc phục quá trình tái tổ hợp nhanh chóng giữa electron và lỗ trống [16] trên các tâm xúc tác Fe trong vật liệu Fe-MIL-88B/GO.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu composit Fe-Mil-88B/GO bằng phương pháp nhiệt dung môi. Các kết quả phân tích phổ XRD và FT-IR, cho thấy các tinh thể Fe-MIL-88B có thể phân tán và nằm trong các liên kết của các lớp GO, xuất hiện một pha mới α -FeOOH. Sự hình thành của pha này do sự tương tác giữa Fe của MIL-88B và nhóm hydroxyl, nhóm cacboxylic của GO. Từ ảnh TEM của vật liệu composite Fe-MIL-88B/GO cho thấy các hạt nano Fe có xu hướng tổng hợp để hình thành các hạt có kích thước lớn hơn từ 10-20nm.

Hiệu suất quá trình phân hủy RR195 trên Fe-MIL-88B/GO cao. 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]. W.S. Hummers Jr, R.E. Offerman, 1958. *Preparation of graphitic oxide*. J. Am. Chem. Soc., 80, 1339-1339.
- [2]. Vuong G-T, Pham M-H and Do T-O, 2011. *Direct synthesis and mechanism of the formation of mixed metal Fe₂Ni-MIL-88B*. CrystEngComm 15 9694–703.
- [3]. Petit C and Bandoz T J, 2012. *Exploring the coordination chemistry of MOF-graphite oxide composites and their applications as adsorbents*. Dalton Trans. 41 4027–35.
- [4]. Vuong G-T, Pham M-H and Do T-O, 2013. *Direct synthesis and mechanism of the formation of mixed metal Fe₂Ni-MIL-88B*. CrystEng Comm 15 9694–703.
- [5]. Kwon S-K, Kimijima K, Kanie K, Muramatsu A, Suzuki S, Matsubara E and Waseda Y, 2005. *Effect of silicate ions on conversion of ferric hydroxide to β -FeOOH and α -Fe₂O₃* Mater. Trans. 46 155–8.
- [6]. Gardella J A, Ferguson S A and Chin R L, 1986. *The shakeup satellites for the π^* - π analysis of structure and bonding in aromatic polymers by x-ray photoelectron spectroscopy*. Appl. Spectrosc. 40 224–32.
- [7]. Ai L, Zhang C, Li L and Jiang J, 2014. *Iron terephthalate metal-organic framework: Revealing the effective activation of hydrogen peroxide for the degradation of organic dye under visible light irradiation*. Appl. Catal. B 148–9 191–200.
- [8]. Wang C, Luo H J, Zhang Z L, Wu Y, Zhang J and Chen S W, 2014. *Removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites*. J. Hazardous Mater. 268 124–31.
- [9]. Zhu B-J et al, 2012. *Iron and 1,3,5-benzenetricarboxylic metal-organic coordination polymers prepared by solvothermal method and their application in efficient As(V) removal from aqueous solutions*. J. Phys. Chem. C 116 8601–7.
- [10]. Yamashita T and Hayes P, 2008. *Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials*. Appl. Surf. Sci. 254 2441–9.
- [11]. Qiuqiang Chen, 2010. *Iron pillared vermiculite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant orange X-GN*. Separation and Purification Technology, 71, 315–323.
- [12]. P. V. Nidheesh, 2015. *Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review*. RSC Adv., 5, 40552–40577.
- [13]. Qiuqiang Chen, 2010. *Iron pillared vermiculite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant orange X-GN*. Separation and Purification Technology, 71, 315–323.
- [14]. Katrien G. M. Laurier, et al, 2013. *Iron(III)-Based Metal–Organic Frameworks As Visible Light Photocatalysts*. J. Am. Chem. Soc., 135, 14488 – 14491.
- [15]. Qiuqiang Chen, 2010. *Iron pillared vermiculite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant orange X-GN*. Separation and Purification Technology, 71, 315–323.
- [16]. Sung Hong Hahn, et al, 2015. *Fast and effective electron transport in a Au-graphene-ZnO hybrid for enhanced photocurrent and photocatalysis*. RSC Adv., 5, 63964-63969.
- [17]. Katrien G. M. Laurier, 2013. *Iron(III)-Based Metal–Organic Frameworks As Visible Light Photocatalysts*. American Chemical Society, 135, 14488–14491.