



TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU KHUNG HỮU CƠ KIM LOẠI BIẾN TÍNH Fe-MIL-101

Huỳnh Thị Minh Thành^{1*}, Hà Thị Hồng Hạnh², Nguyễn Phi Hùng¹,
Trần Ngọc Tuyên³, Đinh Quang Khiếu³

¹ Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Thành phố Quy Nhơn, Bình Định

² Trường THPT Dân tộc nội trú Đông Gia Lai, 729 Phạm Văn Đồng, Thành phố Pleiku, Gia Lai

³ Khoa hóa, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Thành phố Huế

Tóm tắt. Nghiên cứu này trình bày quá trình tổng hợp và các đặc trưng của vật liệu khung hữu cơ kim loại biến tính Fe-MIL-101. Tính chất của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM), hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phổ hồng ngoại (FT-IR), đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp nitơ (BET), tán xạ năng lượng tia X (EDX) và quang điện tử tia X (XPS). Kết quả cho thấy vật liệu Fe-MIL-101 với lượng sắt thay thế 10% có cấp hạt đồng đều, hình thái bát diện, độ kết tinh cao, diện tích bề mặt đạt 2440 m²/g. Vật liệu bền trong dung môi không phân cực ở pH = 6.

Từ khóa: vật liệu khung hữu cơ kim loại, MIL-101, Fe -MIL-101

1 Giới thiệu

Vật liệu khung hữu cơ kim loại MOF (Metal-Organic Frameworks) là nhóm vật liệu mới, nhận được nhiều sự quan tâm trong thời gian gần đây. Một trong những đặc điểm nổi bật của loại vật liệu này là có bề mặt riêng và kích thước mao quản lớn. Thực nghiệm cho thấy rằng MOF là vật liệu có bề mặt riêng lớn nhất trong số các vật liệu tinh thể, khoảng 2000 đến 6500 m²/g, trong khi đó bề mặt riêng cao nhất của vật liệu zeolite chỉ khoảng 900 m²/g. Vật liệu MOF có hệ thống mao quản không gian với các lỗ nhỏ li ti trong khung mạng, có cấu trúc giống như hình tổ ong nên chúng có độ xốp cao. Do có cấu trúc tinh thể, diện tích bề mặt riêng lớn, độ xốp cao, kích thước lỗ xốp lớn, có khả năng biến đổi cấu trúc nên vật liệu MOF có nhiều tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau: lưu trữ khí [15,1]; cảm biến từ [10], phân tán thuốc [5], y sinh học [23], phát quang [11], xúc tác [3, 18].

Trong các vật liệu MOF, MIL-101 (Material Institute Lavoisier) hiện đang nhận được sự quan tâm đặc biệt. Vật liệu này có cấu trúc ba chiều theo trật tự nghiêm ngặt trong không gian, trong đó terephthalic acid đóng vai trò phối tử làm cầu nối liên kết với các cluster Cr(III), được Férey và cộng sự công bố năm 2005 [4]. Do có cấu trúc xốp rỗng, diện tích bề mặt lớn (4500-5000 m²/g), kích thước lỗ xốp lớn (29-34 Å), MIL-101 được ứng dụng để lưu trữ H₂ và CO₂ [26, 25]. Đặc

*Liên hệ: huynhthiminhtanh@qnu.edu

biệt, do diện tích và mao quản lớn, nên MIL-101 còn là vật liệu tiềm năng cho xúc tác trong tổng hợp hữu cơ.

Để mở rộng khả năng ứng dụng của vật liệu MIL-101, hiện nay đã có nhiều hướng biến tính khác nhau trên nền vật liệu này như đưa các oxide kim loại [16, 20, 7], nhóm chức hữu cơ [12, 21] hay kim loại [17, 13]. Đây là điểm mà nhiều nhà nghiên cứu hướng đến với vật liệu khung hữu cơ kim loại MOF, để từ đó tạo ra nhiều đặc tính mong muốn với từng loại. Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu biến tính vật liệu MIL-101 bằng cách thay thế một phần Cr(III) bằng Fe(III).

2 Thực nghiệm

2.1 Hóa chất

Hóa chất chính dùng trong nghiên cứu này bao gồm: chromium (III) nitrate nonahydrate $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Đức), iron (III) nitrate nonahydrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Hàn Quốc), terephthalic acid H_2BDC (Merck, Đức), fluorhydric acid HF (Guang zhou, Trung Quốc), ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Việt Nam), N,N-dimethylformamide (DMF) (Trung Quốc 99,5%), ammonium fluoride NH_4F (Guang zhou, Trung Quốc).

2.2 Tổng hợp và biến tính MIL-101

Vật liệu MIL-101(Cr) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt theo Saedi [19]. Trộn 3 mmol H_2BDC với 3,75 mmol $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ trong 1,05 mol H_2O , sau đó vừa khuấy vừa nhỏ từ từ cho đến hết 3 mmol HF. Tiến hành thủy nhiệt hỗn hợp phản ứng ở 200°C trong 8 giờ. Sản phẩm được ly tâm tách lấy phần chất rắn, rửa sản phẩm trong dung môi DMF ở 70°C trong vòng 1 giờ. Tiến hành tương tự hai lần với dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, một lần với NH_4F và một lần với nước cất. Sau đó, sản phẩm được sấy khô ở 100°C trong 12 giờ, mẫu được ký hiệu là M0. Fe-MIL-101 được tổng hợp tương tự như MIL-101, nhưng thay một phần Cr(III) bằng Fe(III), trong đó hỗn hợp muối Cr(III) và Fe(III) được khuấy trộn trong nước 15 phút. Các mẫu biến tính khảo sát có tỷ lệ mol Cr(III)/Fe(III) thay đổi lần lượt là 9:1; 8:2; 7:3 và 5:5. Mẫu được ký hiệu lần lượt là M9:1, M8:2, M7:3 và M5:5.

2.3 Kiểm tra độ bền của vật liệu Fe-MIL-101

Độ bền của Fe-MIL-101 trong các dung môi khác nhau: mẫu Fe-MIL-101 được ngâm lần lượt vào acetonitrile, toluen và benzene trong 24 giờ, ở nhiệt độ phòng, sau đó lọc rửa chất rắn,

sấy khô ở 100°C trong 12 giờ. Kiểm tra độ bền bằng XRD. Độ bền của Fe-MIL-101 trong các pH khác nhau được tiến hành tương tự như độ bền dung môi; pH thay đổi từ 2 đến 10.

2.4 Đặc trưng vật liệu

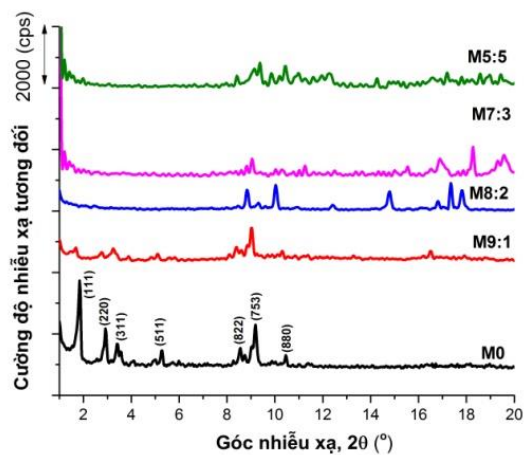
Thành phần pha tinh thể của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) tại phòng thí nghiệm phân tích trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Tỷ lệ các nguyên tố trên bề mặt vật liệu được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) và hình thái của vật liệu được quan sát bằng hiển vi điện tử quét (SEM) đều được đo tại Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Hình dạng và kích thước hạt được sử dụng bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM) tại phòng hiển vi điện tử, Viện vệ sinh dịch tễ trung ương. Phổ hồng ngoại (FTIR) của vật liệu được đo tại Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn. Đẳng nhiệt hấp phụ –khử hấp phụ nitơ ở 77 K của vật liệu được đo tại Khoa Hóa, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Phổ XPS được đo trên máy Shimadzu Kratos AXISULTRA DLD tại Hàn Quốc.

3 Kết quả và thảo luận

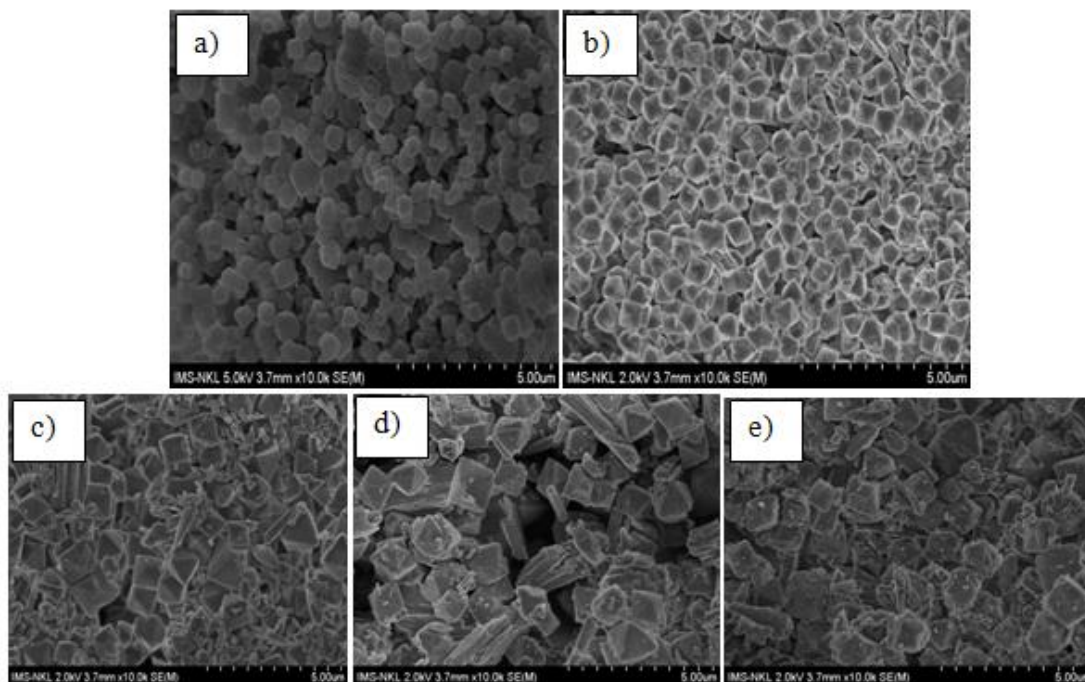
3.1 Đánh giá đặc trưng vật liệu

Hình 1 trình bày giản đồ XRD của mẫu M0 và các mẫu Fe-MIL-101 biến tính. Kết quả cho thấy trên giản đồ XRD của mẫu M0 xuất hiện các nhiễu xạ đặc trưng ở 1,82°; 2,81°; 3,3°; 5,25°; 8,55° và 9,16° tương ứng với chỉ số Miller (111), (220), (311), (511), (822), (753) và (880) của vật liệu MIL101, phù hợp các công bố của Férey, Hwang và một số tác giả khác [4, 6]. Trên giản đồ của mẫu M9:1 cũng xuất hiện các pic nhiễu xạ đặc trưng của vật liệu MIL101, tuy cường độ nhiễu xạ giảm mạnh. Khi tăng dần lượng Fe(III), cường độ nhiễu xạ giảm nhanh, pic nhiễu xạ đặc trưng của MIL101 hầu như biến mất ở các mẫu M7:3, M5:5 và M8:2. Việc pha tạp sắt vào M0 làm cho mức độ trật tự của cấu trúc lập phương $Fd-3m$ của M0 suy giảm một phần, nên cường độ nhiễu xạ giảm. Như vậy, có thể lượng sắt pha tạp quá lớn đã gây nên sự sụp đổ một phần cấu trúc lập phương nên không quan sát được nhiễu xạ.

Ảnh SEM (Hình 2) cho thấy ở mẫu M9:1, tinh thể vẫn giữ được cấu trúc bát diện đặc trưng của MIL-101 với kích thước hạt khoảng 500 nm. Khi hàm lượng Fe(III) tăng lên, có thể thấy rõ hình dạng bát diện dần dần bị phá vỡ. Ở các hình từ 2b đến 2e, cấu trúc lập phương bị biến dạng dần, kích thước của các tinh thể bắt đầu có xu hướng phát triển theo chiều dài.



Hình 1. Giản đồ XRD của mẫu M0 và các mẫu biến tính Fe-MIL-101.

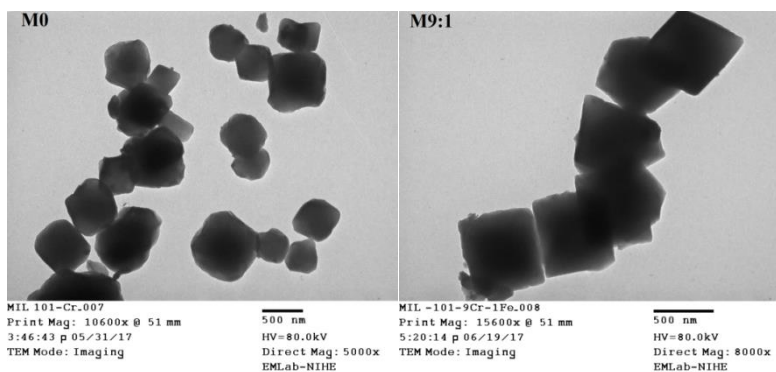


Hình 2. Ảnh SEM Fe-MIL-101 với các tỷ lệ Cr(III)/Fe(III) khác nhau a) M0; b) M9:1; c) M8:2; d) M7:3; e) M5:5.

Từ kết quả trên chúng tôi chọn mẫu M9:1 với tỷ lệ Cr(III)/Fe(III) là 9:1 để tiếp tục nghiên cứu các đặc trưng và tính chất của vật liệu.

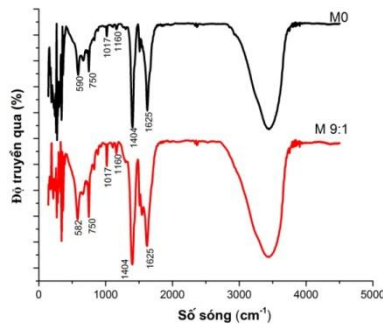
Ảnh TEM cho thấy tinh thể của cả hai mẫu M0 và M9:1 (Hình 3) có dạng bát diện với kích thước khoảng 300 nm đến 500 nm đối với M0 và xấp xỉ 500 nm đối với M9:1. Các hạt ít bị phân tán, bề mặt láng (facet) và có hình thái rõ ràng.

Phổ FT-IR của các mẫu M0 và M9:1 (Hình 4) cho thấy dải hấp thụ ở 1625 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm -OH trong nước hấp phụ; pic ở 1404 cm^{-1} tương ứng với dao động đối xứng của nhóm O-C-O . Điều này chứng tỏ sự hiện diện của dicarboxylate trong khung MIL-101. Các dao động ở 600 đến 1600 cm^{-1} đặc trưng cho vòng benzene, bao gồm dao động hóa trị của nhóm $\text{C}=\text{C}$ tại 1508 cm^{-1} và các dao động biến dạng của nhóm C-H tại $1160, 1017, 884$ và 750 cm^{-1} [14]. Đối với mẫu M9:1, ngoài các dao động đặc trưng của MIL-101 còn xuất hiện pic đặc trưng cho dao động của liên kết Fe-O ở 582 cm^{-1} [16, 22], chứng tỏ sự hiện diện của sắt trong khung hữu cơ kim loại.



Hình
3.

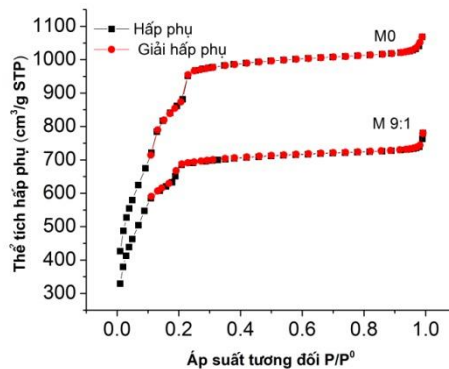
Ảnh TEM của mẫu M0 và M9:1.



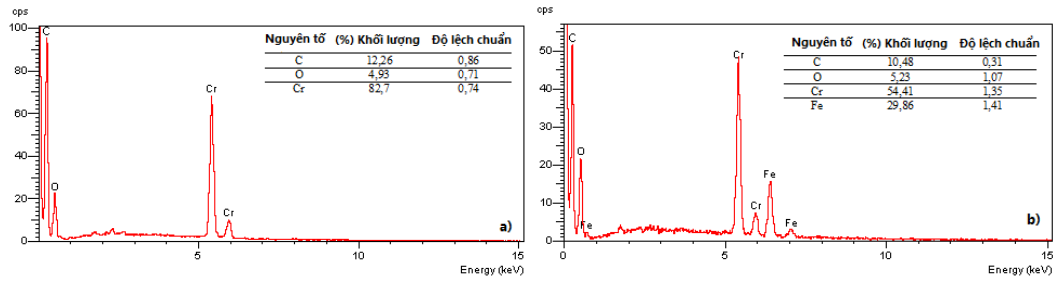
Hình 4. Phổ hồng ngoại của mẫu M0 và M9:1.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ N_2 ở 77 K của các mẫu M0 và M9:1 (Hình 5) cho thấy chúng đều có dạng H4 theo phân loại của IUPAC, tiêu biểu cho vật liệu MIL-101 [16]. Diện tích bề mặt riêng tính theo mô hình BET của mẫu M0 là $3360 \text{ m}^2/\text{g}$, tương đồng với các công bố trước đây [24, 2]. Trong khi đó, diện tích bề mặt riêng của vật liệu Fe-MIL101 là $2440 \text{ m}^2/\text{g}$. Điều này cho thấy việc biến tính bằng sắt đã làm sụp đổ một phần cấu trúc của vật liệu. Kết quả này phù hợp với việc nghiên cứu thành phần pha tinh thể của vật liệu bằng phương pháp XRD.

Dựa vào phổ tán xạ EDX (Hình 6) có thể thấy trong cả hai mẫu M0 và M9:1 đều có mặt các nguyên tố chính là Cr và Fe. Tuy nhiên, hàm lượng khối lượng của Cr có sự giảm đi từ 82,7% (đối với mẫu M0) xuống còn 54,41% (đối với mẫu M9:1), điều này là do có một phần Fe đã được đưa vào mẫu. Bên cạnh đó, qua 6 điểm đánh giá chúng tôi thấy sự có mặt của nguyên tố Fe trong mẫu M9:1 với hàm lượng là 29,86%, có độ lệch chuẩn tương đối thấp (1,41). Điều này chứng tỏ sự phân tán cao của Fe trong vật liệu.



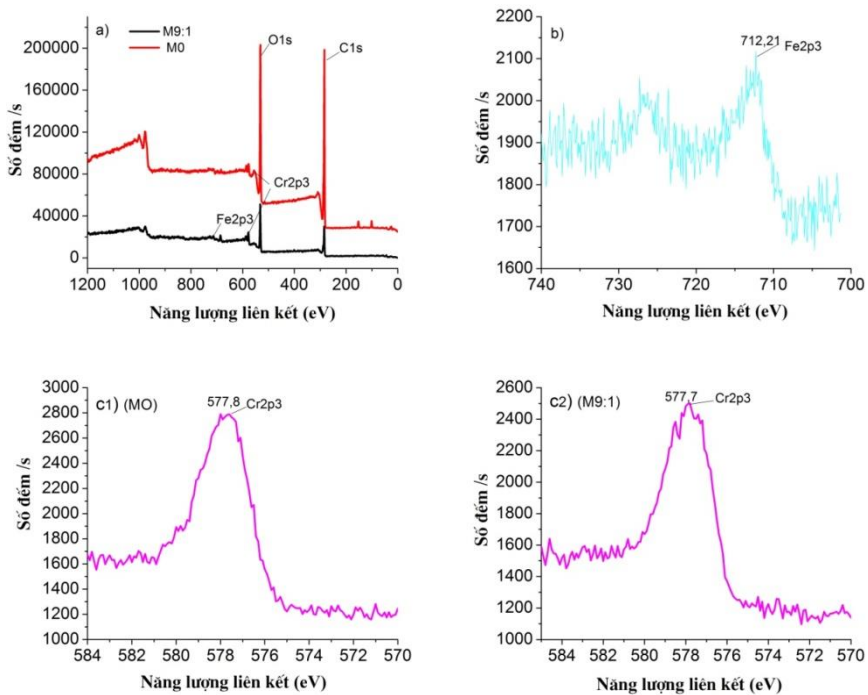
Hình 5. Đẳng nhiệt hấp phụ N_2 của các mẫu M0 và M9:1.

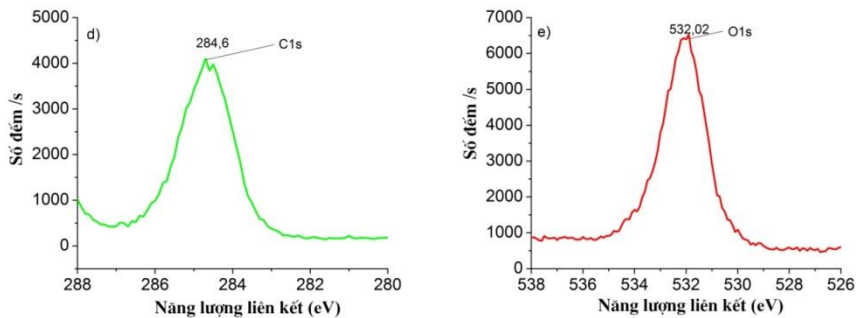


Hình 6. Phổ tán xạ EDX của các mẫu: a) M0; b) M9:1.

Để làm rõ hơn những nhận định từ kết quả phổ EDX, thành phần và trạng thái hóa học bề mặt của hai mẫu M0 và M9:1 còn được đặc trưng bằng kỹ thuật quang điện tử tia X (XPS) (Hình 7).

Kết quả XPS ở Hình 7a cho thấy ở hai mẫu M0 và M9:1 đều xuất hiện các pic quang điện tử của Cr, C và O ở các mức năng lượng tương ứng là: 577,7 eV; 284,6 eV và 532,02 eV.





Hình 7. Phổ XPS của các mẫu M0 và M9:1.

Pic quang điện tử của C 1s (Hình 7d) xuất hiện ở mức năng lượng 284,6 eV, đặc trưng cho nhóm phenyl và carboxyl. Còn pic của O 1s (Hình 7e) ở mức năng lượng 532,02 eV đặc trưng cho nhóm COO⁻, CO₂ và H₂O.

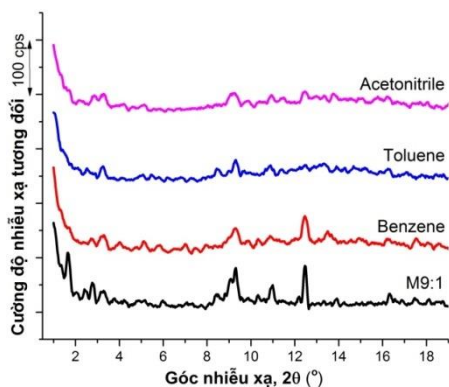
Pic quang điện tử của Cr 2p₃ của mẫu M0 xuất hiện ở mức năng lượng 577,8 eV (Hình 7c1) có phần sắc nét và rõ ràng hơn so với ở mẫu M9:1 (pic của Cr 2p₃ ở mức năng lượng 577,7 eV trong Hình 7c2). Điều này cho thấy cường độ của tín hiệu này có giảm đi, chứng tỏ đã có một lượng Cr được thay thế bằng Fe.

Ở mẫu M9:1 xuất hiện tín hiệu của Fe ở mức năng lượng 712,21 eV (Hình 7b). Kết quả này hoàn toàn trùng hợp với kết quả nghiên cứu của Balu[2] khi đưa Fe₂O₃ vào khung mạng của MIL-101. Như vậy, qua kết quả XPS một lần nữa khẳng định Fe đã được đưa vào khung của vật liệu MIL-101.

3.2 Độ ổn định của vật liệu

Độ bền của vật liệu trong các dung môi

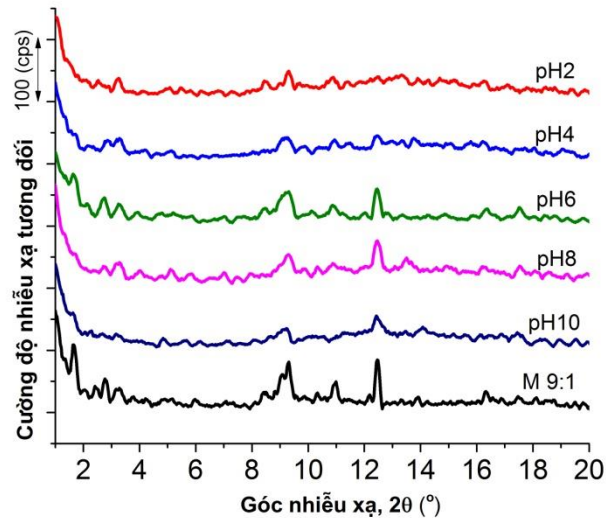
Mẫu M9:1 được ngâm trong benzene, toluene và acetonitrile trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Giản đồ XRD (Hình 8) cho thấy cường độ nhiễu xạ của vật liệu có giảm dần khi tăng độ phân cực của dung môi. Đặc biệt, trong benzen, độ ổn định tinh thể gần như không có sự thay đổi, điều này cho thấy cấu trúc khung của vật liệu vẫn bền vững trong dung môi không phân cực. Từ đây có thể thấy mẫu M9:1 bền trong dung môi không phân cực và kém bền trong dung môi phân cực.



Hình 8. Giản đồ XRD của mẫu M9:1 trong các dung môi khác nhau.

Độ bền của vật liệu ở các pH

Độ ổn định cấu trúc của mẫu M9:1 trong khoảng pH 2–10 được trình bày ở Hình 9. Giản đồ XRD ở pH = 2 và pH = 4 cho thấy vật liệu ở đây có sự thay đổi về độ kết tinh; cường độ các pic đặc trưng của MIL-101 thấp. Tuy nhiên, ở các pH còn lại như pH = 6, 8, 10, các pic đặc trưng của vật liệu ở 1,7°; 2,8°; 9,1° và 12,5° cho thấy cường độ tinh thể ít thay đổi, trong đó ở pH = 6 cấu trúc tinh thể gần như là ổn định hơn cả. Điều này phù hợp với kết quả của Khan [9, 8]. Tác giả này cho rằng pH trong khoảng 6,0–6,5 sẽ làm tăng nồng độ của các trime crom và thúc đẩy quá trình hòa tan acid hữu cơ trong nước và đây chính là những yếu tố quyết định đến quá trình tổng hợp MIL -101.



Hình 9. Giảm đồ XRD của mẫu M9:1 ở các pH khác nhau.

4 Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu Fe-MIL-101 biến tính qua việc đưa Fe vào khung vật liệu MIL-101 bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu biến tính 10% sắt (M9:1) có hình thái bát diện đồng đều độ kết tinh cao, diện tích bề mặt đạt đến 2440 m²/g; bền trong dung môi không phân cực và pH = 6.

Tài liệu tham khảo

1. Youn-Sang Bae, Karen L. Mulfort, Houston Frost, Patrick Ryan, Sudeep Punnathanam, Linda J. Broadbelt, Joseph T. Hupp, and Randall Q. Snurr. (2008). Separation of CO₂ from CH₄ using mixed-ligand metal-organic frameworks. *Langmuir*, Vol. 24, Iss. 16, pp. 8592–8598.
2. Alina Mariana Balua, Carol Sze Ki Linb, Hongli Liuc, Yingwei Lic, Carolina Vargasd, Rafael Luque. (2013). Iron oxide functionalised MIL-101 materials in aqueous phase selective oxidations. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 455, pp. 261–266.
3. A. Corma, H. Garcia, and F. X. Llabres Xamena Instituto. (2010). Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, Vol.110, Iss. 8, pp. 4606–4655.

4. Ge'rard Fe'rey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble', I. Margiolaki. (2005). A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science (New York, N.Y.)*, Vol.309, Iss. 5743, pp. 2040–2042.
5. Rachel C. Huxford, Joseph Della Rocca, and Wenbin Lin. (2010). Metal–organic frameworks as potential drug carriers. *Current Opinion in Chemical Biology*, Vol. 14, Iss. 2, pp. 262–268.
6. YoungKyuHwanga, Do-YoungHong, Jong-San Chang, Hyejin Seo, MinjiYoon, JinheungKim, Sung Hwa Jhung , Christian Serre ,Ge'rard Fe'rey. (2009). Selective sulfoxidation of aryl sulfides by coordinatively unsaturated metal centers in chromium carboxylate MIL-101. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 358, Iss. 2, pp. 249–253.
7. Myung-Geun Jeong, Dae Han Kim, Su-Kyung Lee, Ju Ha Lee, Sang Wook Han, Eun Ji Park, Katie A. Cychoz, Matthias Thommes, Young Kyu Hwang, Jong-San Chang, Young Dok Kim. (2016). Decoration of the internal structure of mesoporous chromium terephthalate MIL-101 with NiO using atomic layer deposition. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 221, pp. 101–107.
8. Nazmul Abedin Khan, JongWon Jun, and Sung Hwa Jhung. (2010). Effect of water concentration and acidity on the synthesis of porous chromium benzenedicarboxylates. *European Journal of Inorganic Chemistry*, Iss. 7, pp. 1043–1048.
9. Nazmul Abedin Khan, In Joong Kang, Hwi Young Seok, Sung Hwa Jhung. (2011). Facile synthesis of nano-sized metal-organic frameworks, chromium-benzenedicarboxylate, MIL-101. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 166, Iss. 3, pp. 1152–1157.
10. Lauren E. Kreno, Kirsty Leong, Omar K. Farha, Mark Allendorf, Richard P. Van Duyne, and Joseph T. Hupp. (2012). Metal - Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chemical Reviews*, Vol. 112, pp. 1105–1125.
11. Ryan J. Kuppler, Daren J. Timmons, Qian-Rong Fang, Jian-Rong Li, Trevor A. Makal, Mark D. Young, Daqiang Yuan, Dan Zhao, Wenjuan Zhuang, Hong-Cai Zho. (2009). Potential applications of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 253, Iss. 23–24, pp. 3042–3066.
12. Martin Lammert, Stephan Bernt, Frederik Vermoortele, Dirk E. De Vos, and Norbert Stock. (2013). Single- and mixed-linker Cr-MIL-101 derivatives: A high-throughput investigation. *Inorganic Chemistry*, Vol. 52, Iss. 15, pp. 8521–8528.
13. Hongli Liu, Yaling Liu, Yingwei Li, Zhiyong Tang and Huanfeng Jiang. (2010). Metal–Organic Framework Supported Gold Nanoparticles as a Highly Active Heterogeneous Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114, pp. 13362–13369.
14. Qing Liu, Liqi Ning, Shudong Zheng, Mengna Tao, Yao Shi1 & YiHe. (2013). Adsorption of Carbon Dioxide by MIL-101(Cr): Regeneration conditions and influence of flue gas contaminants. *Scientific Reports*, Vol. 3, pp. 1–6.
15. Hoi Ri Moon, Norihito Kobayashi, and Myunghyun Paik Suh. (2006). Porous metal-organic framework with coordinatively unsaturated Mn(II) sites: sorption properties for various gases. *Inorganic Chemistry*, Vol. 45, Iss. 21, pp. 8672–8676.
16. Zahra Naghdi, Razieh Farzaeli, and Hamid Aliyan. (2015). Building MOF bottles (MIL-101 family as heterogeneous single-site catalysts) around Fe₃O₄ ships: A highly efficient and magnetically separable catalyst for oxidation of alcohols. *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 88, Iss. 8, pp. 1343–1350.

17. Yingyi Pan, Bizhen Yuan, Yingwei Li and Dehua He. (2010). Multifunctional catalysis by Pd@MIL-101: one-step synthesis of methyl isobutyl ketone over palladium nanoparticles deposited on a metal-organic framework. *Chemical Communications*, Vol. 46, Iss. 13, pp. 2280–2289.
18. Nam T.S. Phan, Tung T. Nguyen, Quang H. Luu, Lien T.L. Nguyen. (2012). Paal-Knorr reaction catalyzed by metal-organic framework IRMOF-3 as an efficient and reusable heterogeneous catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 363–364, Iss. November, pp. 178–185.
19. Zahra Saedi, Shahram Tangestaninejad, Majid Moghadam, Valiollah Mirkhani, Iraj Mohammadpoor-Baltork. (2012). MIL-101 metal-organic framework: A highly efficient heterogeneous catalyst for oxidative cleavage of alkenes with H₂O₂. *Catalysis Communications*, Vol. 17, pp. 18–22.
20. Mrinal Saikia, Diganta Bhuyan and Lakshi Saikia. (2015). Facile synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles on metal organic framework MIL-101(Cr): characterization and catalytic activity. *New J. Chem.*, Vol. 39, Iss. 1, pp. 64–67.
21. Babak Samiey, Chil-Hung Cheng, and Jiangning Wu. (2014). Organic-inorganic hybrid polymers as adsorbents for removal of heavy metal ions from solutions: A review. *Materials*, Vol. 7, Iss. 2, pp. 673–726.
22. Irena Senkowska, Stefan Kaskel. (2008). High pressure methane adsorption in the metal-organic frameworks Cu₃(btc)₂, Zn₂(bdc)₂dabco, and Cr₃F(H₂O)₂O(bdc)₃. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 112, Iss. 1–3, pp. 108–115.
23. Kathryn M. L. Taylor-Pashow, Joseph Della Rocca, Zhigang Xie, Sylvie Tran, and Wenbin Lin. (2010). Post-Synthetic Modifications of Iron-Carboxylate Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Imaging and Drug Delivery Kathryn. *Journal of American Chemical Society*, Vol. 131, Iss. 40, pp. 14261–14263.
24. Lik H. Wee, Francesca Bonino, Carlo Lamberti, Silvia Bordiga and Johan A. Martens. (2014). Cr-MIL-101 encapsulated Keggin phosphotungstic acid as active nanomaterial for catalysing the alcoholysis of styrene oxide. *Green Chem.*, Vol. 16, Iss. 3, pp. 1351–1357.
25. Zhewei Yu. (2016). Equilibrium and kinetics studies of hydrogen storage onto hybrid activated carbon-metal organic framework adsorbents produced by mild syntheses, Universite Paris Saclay, .
26. Zhijuan Zhang, Sisi Huang, Shikai Xian, Hongxia Xi, and Zhong Li. (2011). Adsorption Equilibrium and Kinetics of CO₂ on Chromium Terephthalate MIL-101. *Energy & Fuels*, Vol. 25, Iss. 2, pp. 835–842.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL-ORGANIC FRAMEWORK Fe-MIL-101

Huynh Thi Minh Thanh^{1*}, Ha Thi Hong Hanh², Nguyen Phi Hung¹,
Tran Ngoc Tuyen³, Dinh Quang Khieu³

¹ Qui Nhon University, 170 An Duong Vuong Str, Quy Nhon city

² Dong Gia Lai ethnic boarding high school, 729 Pham Van Dong Str, Pleiku city

³ University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue Str, Hue city

Abstract. This paper presents the synthesis, structure, and morphology of the modified metal-organic framework Fe-MIL-101. The material was characterised using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), FT-IR spectra, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray photoelectron spectrum (XPS), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) method for the specific surface area. The results showed that the obtained hybrid material Fe-MIL-101 with 10% replacement of iron has a homogeneous size with a typical octahedral structure, high crystallinity, and significant BET surface area of 2440 m².g⁻¹. The material is stable in nonpolar solvents and pH = 6.

Keywords: metal-organic framework, MIL-101, Fe -MIL-101