

Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng cấu trúc vật liệu khung hữu cơ kim loại MIL-53(Fe) biến tính Nd

Nguyễn Hữu Vinh¹, Bạch Long Giang¹, Nguyễn Duy Trinh¹, Bùi Thị Phương Quỳnh², Đỗ Trung Sỹ³,

¹Viện Kỹ thuật Công nghệ cao, Đại học Nguyễn Tất Thành, ²Khoa Công nghệ Hóa học, Đại học Công nghiệp Thực phẩm Tp. HCM, ³Phòng Công nghệ Vật liệu và Môi trường, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
dosyvh@gmail.com

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, vật liệu khung hữu cơ - kim loại MIL-53(Fe) và MIL-53(Fe) biến tính Nd với Nd được tổng hợp thành công thông qua phương pháp dung nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau. Vật liệu được đặc trưng cấu trúc bằng các phương pháp phân tích hiện đại như XRD, SEM, FT-IR, và Raman. Kết quả XRD, FTIR và Raman cho thấy, khi biến tính với Nd không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của vật liệu MIL-53(Fe) và tất cả các ion kim loại được xen chen bên trong cấu trúc của vật liệu cũng như thay thế các ion Fe trong nút mạng tinh thể. Bên cạnh đó, nhiệt độ tổng hợp có ảnh hưởng đáng kể đến sự hình thành tinh thể và hình thái tinh thể vật liệu. Cả mẫu biến tính và không biến tính cho hình thái đồng đều ở nhiệt độ 150 °C với tinh thể có dạng hình bát diện kích thước nhỏ dưới 1µm đối với mẫu không biến tính và dạng lục lăng đối với mẫu biến tính. MIL-53(Fe) biến tính với Nd cho hiệu ứng chuyển điện tích và chuyển năng lượng đặc trưng từ cầu nối hữu cơ đến ion kim loại đất hiếm trong cấu trúc vật liệu góp phần làm cho vật liệu có tính nhạy huỳnh quang cao và phát huỳnh quang độc đáo mở ra tiềm năng ứng dụng lớn trong các lĩnh vực như thiết bị hiển thị và phát sáng.

© 2018 Journal of Science and Technology – NTTU

1. Giới thiệu

MOFs được tạo thành từ các cầu nối hữu cơ có các nhóm chức cho điện tử (chứa các nguyên tử còn cặp điện tử chưa liên kết như O, N, S, P) tạo các liên kết phối trí và cố định các ion kim loại tạo thành đơn vị cấu trúc cơ bản nhất của MOFs, gọi là đơn vị cấu trúc thứ cấp (secondary building unit, SBU). Các SBU lại được nối với nhau thông qua các cầu nối hữu cơ để hình thành cấu trúc ba chiều có trật tự nghiêm ngặt trong không gian [1]–[5]; do đó, MOFs có cấu trúc dạng tinh thể trật tự ba chiều xác định, có độ xốp cao và diện tích bề mặt riêng lớn. Tùy thuộc vào phương pháp tổng hợp, loại ion kim loại hoặc cầu nối hữu cơ mà có thể thu được các loại vật liệu MOFs khác nhau.

MIL-53(Fe) có công thức hóa học là $\text{FeIII}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$, bao gồm các chuỗi bát diện FeO_6 được kết nối với các anion benzen dicarboxylate tạo nên mạng lưới không gian 3 chiều với thể tích rỗng lớn và diện tích bề mặt lớn [6]. Các chuỗi bát diện FeO_6 một chiều được hình thành chạy dọc theo một trục của cấu trúc. Vật liệu MIL-53(Fe) được tổng hợp lần đầu tiên vào năm 2008 bởi Franck

Millange, Gérard Férey cùng cộng sự [7] từ muối sắt (III) clorua và axit terephthalic (H2BDC) với sự có mặt của DMF ở nhiệt độ cao, MIL-53(Fe) có cấu trúc hình bát diện và diện tích bề mặt BET có thể lên tới 1100 m²/g, kích thước lỗ xốp khoảng 0.85 nm [8], [9].

Nhằm nâng cao hiệu quả của vật liệu cho các ứng dụng sẵn có và mở ra nhiều ứng dụng mới, MOFs được pha tạp hoặc kết hợp với một hoặc nhiều kim loại khác đã thu hút nhiều sự chú ý trong những năm gần đây, do sự kết hợp này có thể tăng cường hoạt tính của chúng. Việc pha tạp các nguyên tố đất hiếm vào cấu trúc MIL để tạo thành vật liệu có tính phát huỳnh quang độc đáo cho các ứng dụng trong lĩnh vực y sinh như dẫn truyền thuốc cũng là hướng nghiên cứu rất tiềm năng. Do tính phát quang của MOFs rất nhạy và phụ thuộc rất nhiều vào đặc trưng cấu trúc của vật liệu, môi trường phối trí của các ion kim loại, tính chất bề mặt của lỗ xốp và các tương tác của chúng với các phân tử bị hấp phụ. Mặt khác, tính chất phát huỳnh quang của ion đất hiếm phụ thuộc rất nhiều vào môi trường phối trí xung quanh ion lanthanide và thường không bị tắt bởi oxygen. Do đó các vật liệu MOFs kết hợp với nguyên tố đất hiếm sẽ

cung cấp một sức mạnh độc đáo trong việc phát hiện hiệu quả các chất cần phân tích cũng như trong các ứng dụng khác. Về hướng nghiên cứu này, nhóm tác giả Bing Yan cùng cộng sự họ đã biến tính MIL-53(Al) và MIL-121(Al) [10] với ion Eu^{3+} , MIL-53(Al) biến tính với Eu^{3+} cho hiệu quả phát hiện ion Fe^{3+} trong dung dịch cao và giới hạn phát hiện thấp (0.5 μM). Trong khi đó, MIL-121(Al) biến tính với Eu^{3+} cho hiệu quả phát hiện tốt các ion như fluoride, dichromate, các phân tử nhỏ như chloroform và acetone. Trong nghiên cứu này, mục tiêu chính là tổng hợp MIL-53(Fe) và MIL-53(Fe) biến tính với Nd để tạo thành vật liệu có tính phát huỳnh quang độc đáo mở ra hướng mới trong nghiên cứu trong y sinh như dẫn truyền thuốc.

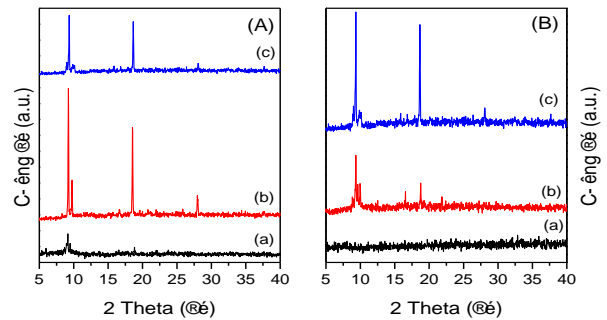
2. Thực nghiệm

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: axit terephthalic (H_2BDC , 98%, Sigma-Aldrich), Iron (III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.0%, hóa chất cho phân tích (analytical reagent, AR), Xilong Chemical, Trung Quốc), N,N-dimethylformamide (DMF, 99.5%, AR, Xilong Chemical, Trung Quốc), Neodymium (III) nitrate hexahydrate ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Alfa Aesar, Russia), Ethanol (99%, AR, Xilong Chemical, Trung Quốc), nước cất (từ máy nước cất 2 lần của hãng Lasany, Ấn Độ).

MIL-53(Fe) biến tính với Nd^{3+} được tổng hợp bằng phương pháp dung dịch nhiệt. Quá trình cụ thể như sau: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.452×10^{-3} mmol, 1.637g), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.452×10^{-4} mmol, 0.239 g) và H_2BDC (8.996×10^{-3} mmol, 1.525 g) được hòa tan trong 60 mL DMF. Dung dịch này được khuấy từ trong 30 phút ở nhiệt độ phòng để tạo thành hỗn hợp đồng nhất có màu vàng. Tiếp theo, hỗn hợp được cho vào ống teflon có bọc bằng thép không gỉ và được gia nhiệt lên các điều kiện nhiệt độ tổng hợp khác nhau (100 °C, 150 °C, và 180 °C) trong 2 ngày. Hỗn hợp sau khi thủy nhiệt được ly tâm ở 6000 vòng/phút trong 15 phút thu được chất rắn màu vàng ở đáy ống. Chất rắn được phân tán trở lại trong DMF và được đun hồi lưu ở 80 °C trong 24h. Sau đó, hỗn hợp huyền phù được ly tâm ở 6000 vòng/phút trong 15 phút thu được chất rắn màu vàng ở đáy ống. Chất rắn thu được sau đó được rửa 3 lần với DMF. Cuối cùng, sản phẩm được sấy qua đêm ở 60 °C.

Cấu trúc vật liệu được xác định bằng phương pháp phổ nhiễu xạ tia X thực hiện trên máy D8 Advance Bruker, ống phát tia Ronggen với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, nhiệt độ ghi 25 °C, góc 2θ từ 2 đến 50°, tốc độ quét 0,04 độ/s. Phép đo quang phổ hồng ngoại dùng phép biến đổi Fourier được tiến hành trên máy EQUINOX 55 (Bruker). Mẫu được trộn với KBr tỉ lệ 1/10, nghiền mịn và ép thành viên. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) đo trên thiết bị JSM 7401F (Jeol). Phổ Raman được trên phổ kế Raman của hãng HORIBA Jobin Yvon sử dụng bước sóng kích thích ở 633 nm và phổ được ghi ở

vùng bước sóng từ 100 - 1900 cm^{-1} . Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 được thực hiện trên thiết bị TriStar 3000 V6.07 A của hãng Micromeritics. Trước khi đo, mẫu hấp phụ được làm sạch bề mặt bằng dòng khí N_2 ở 300 °C trong 5h.



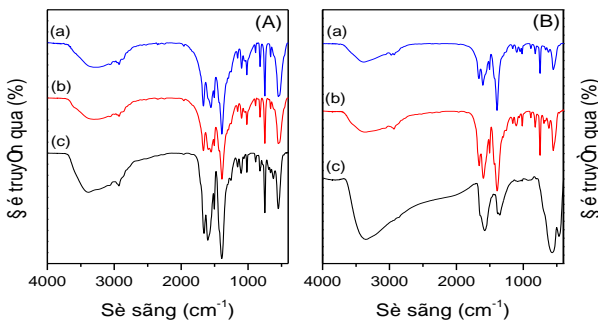
Hình 1. Phổ XRD của MIL-53(Fe) (A) và Nd-MIL-53(Fe) (B) tổng hợp ở các nhiệt độ: 100 °C (a), 150 °C (b), và 180 °C (c).

3. Kết quả và thảo luận

Cấu trúc vật liệu của MIL-53(Fe) biến tính với Nd ở nhiệt độ tổng hợp khác nhau cũng được xác định thông qua phương pháp nhiễu xạ tia X, được trình bày trên Hình 1.

Quan sát giản đồ XRD, ở nhiệt độ tổng hợp 100 °C, trên giản đồ XRD của MIL-53(Fe) xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của cấu trúc MIL-53(Fe) ở $2\theta = 9.14^\circ, 12.70^\circ, 14.10^\circ, 16.52^\circ, 17.20^\circ, 18.83^\circ,$ và 22.10° (hình 1A). Khi nhiệt độ tổng hợp tăng từ 100 °C lên 150 °C và 180 °C, tốc độ phát triển tinh thể tăng nên cường độ đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta = 9.14^\circ$ và 18.83° tăng và phù hợp với giản đồ XRD của MIL-53(Fe) tổng hợp ở nhiệt độ cao của các nhà nghiên cứu trước đó [9], [11]–[13]. Đối với các mẫu MIL-53(Fe) biến tính với Nd, trên giản đồ XRD của vật liệu, đa số các đỉnh nhiễu xạ phù hợp với những đỉnh nhiễu xạ đặc trưng trong cấu trúc của MIL-53(Fe), mặc dù có một vài sự khác biệt trong cường độ đỉnh nhiễu xạ, vị trí đỉnh nhiễu xạ, cũng như xuất hiện một số đỉnh nhiễu xạ nhiễu xạ mới đặc trưng cho Eu. Do khi đưa Nd^{3+} vào trong cấu trúc của MIL-53(Fe), Nd^{3+} sẽ cạnh tranh với ion Fe^{3+} trong việc hình thành liên kết phối trí với cầu nối hữu cơ BDC dẫn đến sự thay đổi trong cấu trúc của vật liệu và thay đổi tín hiệu trên giản đồ XRD. Hiện tượng này cũng đã được ghi nhận trước đây khi đưa nguyên tố đất hiếm vào trong cấu trúc MOFs khác ở các nghiên cứu của các nhà khoa học đã được công bố trước đó [14]. Nhiệt độ tổng hợp có ảnh hưởng khác nhau trong hình thành cấu trúc tinh thể của vật liệu khi biến tính với Nd. MIL-53(Fe) biến tính với Nd không có đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của vật liệu được ghi nhận trên giản đồ XRD khi vật liệu được tổng hợp ở 100 °C, khi nhiệt độ tổng hợp tăng lên 150 và 180 °C thì vật liệu tạo thành với độ tinh thể cao và cường độ đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tăng. Với nhiệt độ tổng hợp là 150 °C, MIL-53(Fe) và MIL-53(Fe) biến tính với Nd được tổng hợp thành có độ tinh thể tốt nhất.

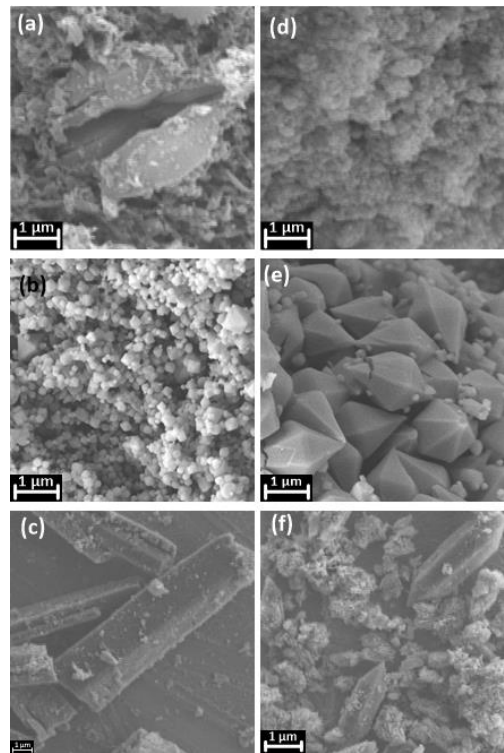
Cấu trúc khung hữu cơ - kim loại của vật liệu cũng được xác nhận thông qua phổ FTIR. Trên phổ FTIR của MIL-53(Fe) (Hình 2) xuất hiện các đỉnh dao động đặc trưng của liên kết C=O (dao động kéo dãn ở 1601 cm^{-1}), dao động kéo dãn bất đối xứng của nhóm COO ($\nu_{as}(\text{COO})$ ở 1504 cm^{-1}), dao động kéo dãn đối xứng của nhóm COO ($\nu_s(\text{COO})$ ở 1392 cm^{-1}), dao động kéo dãn của liên kết C-O ($\nu(\text{C-O})$ ở 1017 cm^{-1}) và dao động biến dạng ngoài mặt phẳng của liên kết C-H ($\delta(\text{C-H})$ ở 749 cm^{-1}) trên vòng thơm trong cầu nối hữu cơ terephthalate (BDC). Cầu nối hữu cơ này tạo liên kết phối trí với các ion kim loại cho đỉnh dao động đặc trưng của Fe-O ở 548 cm^{-1} . Ngoài ra, phổ FTIR xuất hiện đỉnh dao động mạnh ở 1657 cm^{-1} , đây là dao động kéo dãn ứng với liên kết C=O của DMF ($\nu(\text{N-C=O})$) và đỉnh ở 3385 cm^{-1} là dao động của liên kết O-H ($\nu(\text{O-H})$) của các phân tử nước hấp thụ lên trên bề mặt của vật liệu tương tự như MIL-53(Fe).DMF được tổng hợp trước đó. Ở các mẫu MIL-53(Fe) biến tính với nguyên tố đất hiếm (Nd-MIL-53(Fe)-0.1), trên phổ FTIR vẫn xuất hiện các đỉnh dao động đặc trưng có trong cầu nối hữu cơ và đỉnh dao động của liên kết Fe-O (ngoại trừ mẫu Nd-MIL-53(Fe)-0.1(100)).



Hình 2. Phổ FT-IR của MIL-53(Fe) (A) và Nd-MIL-53(Fe) tổng hợp ở các nhiệt độ: 100 °C (a), 150°C (b), và 180 °C (c).

Ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp đến sự hình thành cấu trúc của vật liệu cũng được nhận thấy rõ ràng trên phổ FTIR đối với mẫu Nd-MIL-53(Fe)-0.1(100), các đỉnh dao động đặc trưng bị chòong lấp và trải rộng. Tuy nhiên, đối với các mẫu được tổng hợp ở nhiệt độ cao hơn, quan sát trên phổ FTIR của vật liệu biến tính, ngoài các đỉnh dao động của các liên kết có trong MIL-53(Fe) thì không có sự thay đổi rõ ràng trong cấu trúc của vật liệu được quan sát trên phổ FTIR.

Tóm lại, dựa trên kết quả XRD, điều kiện tối ưu để tổng hợp vật liệu MIL-53(Fe) biến tính với nguyên tố đất hiếm bằng phương pháp dung nhiệt được khảo sát trong nghiên cứu này đó là: Nhiệt độ 150 °C, thời gian tổng hợp 48 giờ và thành phần mol hỗn hợp phản ứng: $\text{FeCl}_3:\text{Ln}(\text{NO}_3)_3:\text{H}_2\text{BDC}:\text{DMF} = 1:0.1:1.5:130$. Từ đây, vật liệu được tổng hợp với điều kiện này sẽ được sử dụng để khảo sát các tính chất tiếp theo của vật liệu.



Hình 3. Ảnh SEM của

MIL-53(Fe) tổng hợp ở 100°C (a), 150°C (b), và 180°C (c); Nd-MIL-53(Fe) tổng hợp ở 100°C (d), 150°C (e), và 180°C (f)

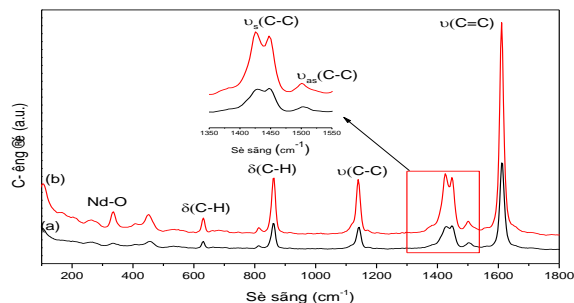
Hình thái tinh thể của mẫu MIL-53(Fe) và MIL-53(Fe) biến tính với Nd được quan sát qua ảnh SEM. Khi tổng hợp ở nhiệt độ 100 °C, cả hai mẫu MIL-53(Fe) và MIL-53(Fe) biến tính với Nd có hình thái bề mặt không đồng đều, biên hạt không rõ ràng và các hạt này kết tụ với nhau (Hình 3a, và 3d). Kết quả này phù hợp với phổ XRD không xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đối với mẫu biến tính và đỉnh nhiễu xạ nhỏ đối với mẫu không biến tính. Tinh thể MIL-53(Fe) tổng hợp ở 150 °C có dạng hình bát diện kích thước nhỏ dưới 1μm và tương đối đồng nhất (Hình 3b) phù hợp với các đỉnh nhiễu xạ mạnh và hẹp trên giản đồ XRD (Hình 2b). Tuy nhiên đối với mẫu MIL-53(Fe) biến tính, có sự khác nhau về kích thước và hình dạng tinh thể so với MIL-53(Fe)(150). Tinh thể Nd-MIL-53(Fe)-0.1 tổng hợp ở 150°C có kích thước lớn hơn và tinh thể có dạng hình lục lăng. Bên cạnh đó, kích thước giữa các tinh thể không đồng đều tương ứng với peak nhiễu xạ rộng trên giản đồ XRD của vật liệu. Khi nâng nhiệt độ lên 180 °C, mẫu không biến tính có dạng thanh với kích thước lớn không đồng đều (hình 3c). Trong khi đó mẫu biến tính cũng quan sát thấy sự không đồng đều về hình thái tinh thể với sự xuất hiện của các hạt có hình lục lăng và các hạt nhỏ có kích thước nano cùng với các đám tụ không có hình thái xác định (hình 3f). Để hiểu rõ sự thay đổi cấu trúc của vật liệu sau khi được biến tính, vật liệu được tiến hành phân tích bằng phương pháp phổ Raman. Trên phổ Raman của vật liệu (Hình 4),

MIL-53(Fe) có các tín hiệu Raman đặc trưng của dao động biến dạng đối xứng $\nu_s(\text{COO})$ ở 1445cm^{-1} , bất đối xứng $\nu_{as}(\text{COO})$ ở 1501cm^{-1} của nhóm carboxylate, peak ở 1140cm^{-1} là dao động biến dạng của liên kết C-C ở vị trí giữa vòng benzen và nhóm carboxylate, và ở 865cm^{-1} , 630cm^{-1} là dao động biến dạng ngoài mặt phẳng của liên kết C-H của cầu nối hữu cơ 1,4-Benzendicarboxylate tương tự như MIL-53(Fe).DMF được tổng hợp trước đó. Sự hiện diện của Nd trong các mẫu MIL-53(Fe) biến tính có thể phát hiện thông qua kỹ thuật phổ Raman, do các tín hiệu trong phổ Raman rất nhạy với sự thay đổi của nhóm bên cạnh. Khi MIL-53(Fe) được biến tính với Nd, từ phổ Raman của các mẫu MIL-53(Fe) biến tính, quan sát thấy vẫn xuất hiện các peak đặc trưng của MIL-53(Fe)(150), cho thấy cấu trúc của MIL-53(Fe) vẫn duy trì sau khi biến tính. Ngoài ra, bên cạnh các peak đặc trưng của MIL-53(Fe)(150), phổ Raman của vật liệu biến tính còn xuất hiện peak đặc trưng của liên kết Nd-O ở 330cm^{-1} [15]–[19] và dao động biến dạng đối xứng ($\nu_s(\text{COO})$) của nhóm carboxylate khi tạo liên kết phối trí với ion nguyên tố đất hiếm với đỉnh peak ở số sóng thấp có cường độ cao hơn so với Fe^{3+} do bán kính ion của nguyên tố đất hiếm (0.983Å cho Nd^{3+}) lớn hơn so với Fe^{3+} (0.55Å) nên Nd^{3+} tạo liên kết phối trí với nhóm $-\text{COO}$ trên cầu nối hữu cơ yếu hơn so với Fe^{3+} . Kết quả này cho thấy các ion kim loại được kết hợp vào cấu trúc của MIL-53(Fe) và phù hợp với kết quả XRD.

MOFs dựa trên hoặc biến tính với kim loại Nd cho tính phát huỳnh quang trong vùng hồng ngoại gần. Phát quang trong vùng hồng ngoại gần cho tính thấm thấu qua mô cao, đồng thời không bị cạnh tranh bởi sự phát quang của các chất có trong môi trường sinh học. Do đó cung cấp tiềm năng ứng dụng rất lớn trong lĩnh vực y sinh. Tuy nhiên, do hạn chế về thiết bị phân tích, nên tính chất phát huỳnh quang của Nd-MIL-53(Fe)-0.1(150) chưa được nghiên cứu chi tiết. Vì vậy hướng nghiên cứu tiếp theo là khảo sát tính phát huỳnh quang của Nd-MIL-53(Fe)-0.3(150) và đồng thời nghiên cứu ứng dụng của chúng trong việc phát hiện các hợp chất khác thông qua tính chất phát huỳnh quang của chúng.

Tài liệu tham khảo

1. C. Janiak and J. K. Vieth, "MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs)," *New J. Chem.*, vol. 34, no. 11, p. 2366, 2010.
2. S. K. Henninger, H. A. Habib, and C. Janiak, "MOFs as adsorbents for low temperature heating and cooling applications," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 8, pp. 2776–2777, 2009.
3. M. Alhamami, H. Doan, and C. H. Cheng, "A review on breathing behaviors of metal-organic-frameworks (MOFs) for gas adsorption," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 4, pp. 3198–3250, 2014.



Hình 4. Phổ tán xạ Raman của MIL-53(Fe) (a) và Nd-MIL-53(Fe) (b).

4. Kết luận

Chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu MIL-53(Fe) biến tính với Nd bằng phương pháp dung nhiệt. Bên cạnh đó, ảnh hưởng của nhiệt tổng hợp đến sự hình thành cấu trúc tinh thể của mẫu biến tính và không biến tính cũng được chúng tôi nghiên cứu. Kết quả chỉ ra rằng, khi biến tính với Nd không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của vật liệu MIL-53(Fe) và tất cả các ion kim loại được xen chen bên trong cấu trúc của vật liệu cũng như thay thế các ion Fe trong nút mạng tinh thể. Cả mẫu biến tính và không biến tính cho hình thái đồng đều ở nhiệt độ 150°C với tinh thể có dạng hình bát diện kích thước nhỏ dưới $1\mu\text{m}$ đối với mẫu không biến tính và dạng lục lăng đối với mẫu biến tính. Vật liệu MIL-53(Fe) biến tính với Nd tạo thành vật liệu với cấu trúc tinh thể cao và đưa ra tính chất phát huỳnh quang độc đáo thông qua hiệu ứng ăng-ten chuyển năng lượng từ cầu nối hữu cơ đến các tâm nguyên tố đất hiếm phối trí với chúng làm tăng khả năng nhạy sáng của vật liệu, mở ra tiềm năng ứng dụng lớn trong lĩnh vực quang học và cảm biến.

Lời cảm ơn

Đề tài được thực hiện bằng nguồn kinh phí hỗ trợ từ Đại học Nguyễn Tất Thành.

4. H.-C. "Joe" Zhou and S. Kitagawa, "Metal–Organic Frameworks (MOFs)," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 16, pp. 5415–5418, 2014.
5. H. C. Zhou, J. R. Long, and O. M. Yaghi, "Introduction to metal-organic frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 673–674, 2012.
6. M. Pu, Y. Ma, J. Wan, Y. Wang, J. Wang, and M. L. Bruseau, "Activation performance and mechanism of a novel heterogeneous persulfate catalyst: metal–organic framework MIL-53(Fe) with Fe II /Fe III mixed-valence coordinatively unsaturated iron center," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 5, pp. 1129–1140, 2017.

7. G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, and A. Percheron-Guégan, "Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)$ ($M = Al^{3+}, Cr^{3+}$), MIL-53," *Chem. Commun.*, no. 24, pp. 2976–2977, 2003.
8. X. Feng, H. Chen, and F. Jiang, "In-situ ethylene diamine-assisted synthesis of a magnetic iron-based metal-organic framework MIL-53(Fe) for visible light photocatalysis," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 494, pp. 32–37, May 2017.
9. X. D. Do, V. T. Hoang, and S. Kaliaguine, "MIL-53(Al) mesostructured metal-organic frameworks," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 141, no. 1–3, pp. 135–139, 2011.
10. Y. Zhou, H.-H. Chen, and B. Yan, "An Eu^{3+} post-functionalized nanosized metal-organic framework for cation exchange-based Fe^{3+} -sensing in an aqueous environment," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 33, pp. 13691–13697, 2014.
11. F. Salles, A. Ghoufi, G. Maurin, R. G. Bell, C. Mellot-Draznieks, and G. Férey, "Molecular dynamics simulations of breathing MOFs: Structural transformations of MIL-53(Cr) upon thermal activation and CO_2 adsorption," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 44, pp. 8487–8491, 2008.
12. R. Liang, F. Jing, L. Shen, N. Qin, and L. Wu, "MIL-53(Fe) as a highly efficient bifunctional photocatalyst for the simultaneous reduction of $Cr(VI)$ and oxidation of dyes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 287, no. Vi, pp. 364–372, 2015.
13. J. Jia, F. Xu, Z. Long, X. Hou, and M. J. Sepaniak, "Metal-organic framework MIL-53(Fe) for highly selective and ultrasensitive direct sensing of $MeHg^+$," *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 41, p. 4670, Apr. 2013.
14. X. Yi, W. Dong, X. Zhang, J. Xie, and Y. Huang, "MIL-53(Fe) MOF-mediated catalytic chemiluminescence for sensitive detection of glucose," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 408, no. 30, pp. 8805–8812, 2016.
15. G. Huang, F. Zhang, L. Zhang, X. Du, J. Wang, and L. Wang, "Hierarchical $NiFe_2O_4/Fe_2O_3$ nanotubes derived from metal organic frameworks for superior lithium ion battery anodes," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 21, pp. 8048–8053, 2014.
16. R. Liang, S. Luo, F. Jing, L. Shen, N. Qin, and L. Wu, "A simple strategy for fabrication of $Pd@MIL-100(Fe)$ nanocomposite as a visible-light-driven photocatalyst for the treatment of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs)," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 176–177, pp. 240–248, 2015.
17. Q. Sun, M. Liu, K. Li, Y. Han, Y. Zuo, F. Chai, C. Song, G. Zhang, and X. Guo, "Synthesis of Fe/M ($M = Mn, Co, Ni$) bimetallic metal organic frameworks and their catalytic activity for phenol degradation under mild conditions," *Inorg. Chem. Front.*, vol. 4, no. 1, pp. 144–153, Jan. 2017.
18. G.T. Vuong, M.H. Pham, and T.O. Do, "Direct synthesis and mechanism of the formation of mixed metal Fe_2Ni -MIL-88B," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 45, p. 9694, Oct. 2013.
19. G.T. Vuong, M.H. Pham, and T.O. Do, "Synthesis and engineering porosity of a mixed metal Fe_2Ni MIL-88B metal-organic framework," *Dalton Transactions*, vol. 42, no. 2, pp. 550–557, 2013.

Research on synthesis and characterization of Ni-doped MIL-53(Fe) metal-organic frameworks

Nguyen Huu Vinh¹, Long Giang Bach¹, Nguyen Duy Trinh¹, Bui Thi Phuong Quynh², Do Trung Sy³

¹Institute of High Tech, Nguyen Tat Thanh University; ²Faculty of chemical technology, HCM City University of Food Industry;

³Department of Materials Technology and Environment, Institute of Chemistry, VAST.

Abstract In this study, MIL-53(Fe) and Nd-doped MIL-53(Fe) materials were successfully synthesized by solvothermal at different reaction temperatures. The as-synthesized samples were characterized by XRD, FTIR, SEM, and Raman. From XRD, FTIR, and Raman results, doping of the Ni ion in the crystal lattice did not change the high crystallinity of the MIL-53(Fe) structure, and all the Nd ions were incorporated into the structures of MIL-53(Fe) as well as replaced Fe ion or located at the interstitial site. In addition, both doped and undoped sample exhibited uniform morphology at 150 °C; octahedron morphologies were obtained for the bare sample and hexagonal morphologies were obtained for the doped sample. Nd-doped MIL-53(Fe) with unique Nd fluorescence properties, thus enabling it to be a promising functional probe for fluorescent imaging.

Keywords metal-organic framework, MIL-53(Fe), doped Nd