

CATEGORY	Page
1- Metal-Organic Framework Cu ₂ (OBA) ₂ (BPY) as efficient catalyst for C–O bond formation via oxidative cross-coupling reaction of benzaldehyde and 1,4-dioxane - Huynh Quoc Thai, Nguyen Thi Ngoc Tran, Ha Thanh My Phuong, Dang Huynh Giao, Doan Hoai Son, Phan Thanh Son Nam	2
2- Well-defined rod coil diblock copolymers based on poly(3-hexylthiophene) and poly(methyl methacrylate) via metal-free atom transfer radical polymerization - Nguyen Huu Tam, Tran Minh Hoan, Truong Thu Thuy, Nguyen Tran Ha	10
3- Study the effects of reaction parameter on degradation of janus green B by using nano zinc oxide loaded on activated carbon - Pham Quang Minh, Nguyen Thi Van, Vu Anh Tuan	16
4- Improved photocatalytic activity of ZnO by modification with CuO - Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Tran Thi Thanh Cam, Pham Thi Trinh, Nguyen Thi Lan, Nguyen Van Nghia, Tran Thi Thu Phuong, Vo Vien	23
5- Study on preparation of TiO ₂ Sol using TiCl ₄ as a Precursor for catalytic applications - Pham Minh Tu, Do Manh Hung, Au Thi Hang, Nguyen Bich Ngoc, Vu Thi Thu Ha	30
6- Synthesis of TiO ₂ -V ₂ O ₅ composites for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation - Le Thi Thanh Thuy, Nguyen Anh Thoang, Le Si	36
7- Synthesis and photocatalytic activity of magnetic Fe ₃ O ₄ -ZnO composite - Tran Thi Phuong Hong, Nguyen Thi Hong Nhung, Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vo Vien	43
8- Synthesis of Fe-MIL-101 material and evaluation of photocatytic activity under visible light - Huynh Thi Minh Thanh, Tran Ngoc Tuyen, Dinh Quang Khieu	49
9- Study on phenol adsorption onto Fe-MIL101 in aqueous solution - Tran Ngoc Tuyen, Nguyen Duc Vu Quyen, Ha Thi Thu Hoai, Nguyen Thanh Tan, Huynh Thi Minh Thanh	54
10- Study on the preparation of activated carbon from coffee husk toward the adsorption of dye in aqueous solution - Ta Huu Son, Le Van Khu, Luong Thi Thu Thuy	61
11- Study on building Sylop graph of H ₂ S after activated carbon layer - Bui Van Tai, Hoang Trung Hieu	67
12- Research on column adsorption of Pb ²⁺ by hydroxyapatite granules - Le Thi Duyen, Le Thi Phuong Thao, Do Thi Hai, Vo Thi Hanh, Pham Tien Dung, Pham Thi Nam, Nguyen Thi Thom, Cao Thi Hong, Le Thi Sau, Dinh Thi Mai Thanh	71
13- Synthesis, structural characterization and adsorption capacity of H-δ-MnO ₂ - Dang Thi To Nu, Nguyen Thi My Duyen, Cao Van Hoang, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Phi Hung	80
14- Study on catalyst based on CuO modified with Boron applied for selective oxidation of propylene to acrolein - Pham Thi Mai Phuong, Vu Quoc Quan, Le Minh Thang	86
15- Immobilization of glucose oxidase onto core-shell structure materials Fe ₃ O ₄ NP@SiO ₂ and testing it's catalytic activity - Hoang Ngoc Anh Nhan, Nguyen Ba Trung	92
16- Preparation of bio-char from Acacia Sawdust and Sugarcane bagasse for Solid acid Catalyst Fabrication - Le Quang Dien, Nguyen Trung Thanh, Nguyen Thanh Long, Nguyen Thi Nhi, Nguyen Minh Chau, Nguyen Hoang Chung	98
17- Synthesis of alkanolamide nonionic surfactant using used cooking oil - Tran Thi Thanh Ngoc, Nguyen Thanh Nhat, Bui Tan Nghia	105
18- Mathematical model and simulation of a heterogeneous catalytic reactor for reforming process of heavy gasoline - Nguyen Huu Duong, Vu Hong Thai	111
19- Synthesis of adsorbed materials from Bentonite Co Dinh – Thanh Hoa, Application for removal of ammonium in water treatment - Truong Quoc Anh, Mai Van Tien, Bui Thi Thu	116
20- Study on preparation of nano-ZIF-67 in ethanol - Le Van Duong, Dinh Quang Toan, Pham Thu Huong, Le Ngoc Duong, Nguyen Thi Xuan, Ninh Thi Phuong, Ta Ngoc Don	122
21- Hydropolymerization of ethylene - A future manufacture of fuel production - Nguyen Quang Minh, Dao Quoc Tuy	128



Tổng hợp vật liệu Fe-MIL-101 và đánh giá hoạt tính xúc tác quang trong vùng ánh sáng khả kiến

Synthesis of Fe-MIL-101 material and evaluation of photocatalytic activity under visible light

Huỳnh Thị Minh Thành^{1*}, Trần Ngọc Tuyền², Đinh Quang Khiếu²

¹Khoa Hóa, Đại học Quy Nhơn

²Khoa Hóa, Đại học Khoa học, Đại học Huế

* Email: huynhthminhthanh@qnu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 20/06/2018

Accepted: 28/7/2018

Keywords:

Metal - organic frameworks, Fe - MIL-101, photocatalytic, visible light, methylene blue.

ABSTRACT

In the present work, results synthesis of Fe-MIL-101 material and evaluation of photocatalytic activity under visible light. Characterization of Fe-MIL-101 was investigated by using techniques including X-ray diffraction pattern (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), IR spectra and UV-visible absorption spectrometer. Evaluation of the photocatalytic activity of Fe-MIL-101 material on the conversion of blue methylen solution under lighting and sunlight conditions.

Giới thiệu chung

Các nhà khoa học từ lâu đã quan tâm đến việc phát triển vật liệu vô cơ để chuyển hóa quang điện năng lượng mặt trời thành năng lượng hóa học. Việc sử dụng các chất xúc tác quang có khả năng hấp thụ ánh sáng để biến đổi các phân tử hữu cơ đã được nghiên cứu từ những năm 1970 [1]. Ưu điểm của nó so với các phương pháp khác như sử dụng chất oxy hóa thân thiện với môi trường, điều kiện phản ứng ở điều kiện thường và quá trình oxy hóa các hợp chất hữu cơ ở nồng độ thấp.

Khung hữu cơ kim loại (MOFs) là loại vật liệu rắn xốp phát triển rất nhanh chóng trong nhiều năm gần đây với những đặc tính khá hấp dẫn như: kích thước mao quản đồng nhất, hình dạng xác định rõ ràng và có thể kết hợp với nhiều loại phối tử khác nhau để mở rộng hơn về cấu trúc phân bố trong không gian một, hai hay ba chiều đã mở ra cánh cửa cho MOFs về tiềm năng ứng dụng khác nhau. Ngoài các ứng dụng đã biết về MOFs như lưu trữ khí, phân tách khí, cảm biến, hấp phụ và xúc tác, MOFs gần đây đã được nghiên

cứu và phát hiện loại vật liệu này cũng là chất xúc tác quang, nhiều công bố khoa học chỉ ra rằng vật liệu khung kim loại hữu cơ (MOFs) có các thành phần chức năng trong phân tử có khả năng hấp thụ ánh sáng và thúc đẩy quá trình quang xúc tác một cách tự nhiên [2]. Garcia và cộng sự [3] đã báo cáo, sử dụng MOF-5 làm chất xúc tác quang cho phản ứng phân hủy phenol trong dung dịch. Tuy nhiên, ứng dụng của MOF-5 làm khi làm chất xúc tác quang hóa còn bị hạn chế bởi loại vật liệu này còn chịu ảnh hưởng của phản ứng thủy phân. Năm 2011, Chen và các đồng nghiệp [4] đã công bố vật liệu MOF Zn₄O (2,6-naphthalenedicarboxylate)₃(DMF)1.5(H₂O)0.5.4DMF.7.5 H₂O (UTSA-38) với dải hấp thụ 2,85 eV đã được sử dụng làm chất xúc tác quang cho quá trình phân hủy methyl da cam dưới ánh sáng khả kiến. Các tác giả đã chỉ ra rằng quá trình quang hóa được bắt đầu bởi sự giảm O₂ thành O₂ gốc và nhanh chóng biến thành gốc hydroxyl (.OH). Gốc hydroxyl sau đó phân hủy methyl da cam. Quan trọng hơn là chất xúc tác này có thể dễ dàng thu hồi và tái sử dụng nhiều lần. Gần đây nhất tác giả Rehana Bibi và cộng sự [5] đã công bố một loại

vật liệu thuộc họ MOFs là BiOBr/UiO-66-NH₂ được sử dụng làm chất xúc tác quang cho phản ứng phân hủy phẩm màu rhodamine (RhB), hiệu suất đạt 83% trong 2 giờ. Bên cạnh đó, Xin-Ping Wu và các cộng sự [6] đã sử dụng phương pháp hóa học lượng tử trên mô hình vật liệu Ce-MOFs công bố vật liệu này cũng có hoạt tính xúc tác quang.

Trong nghiên cứu này chúng tôi tiến hành tổng hợp Fe-MIL-101 bằng phương pháp thủy nhiệt, với tiền chất ban đầu là MIL-101(Cr). Đồng thời đánh giá tính chất xúc tác quang của vật liệu cho quá trình phân hủy xanh metylen trong môi trường nước dưới các điều kiện ánh sáng UV và ánh sáng khả kiến.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất và phương pháp đặc trưng vật liệu

Hóa chất: chromium (III) nitrate nonahydrates Cr(NO₃)₃.9H₂O (Merck, Đức), iron (III) nitrate nonahydrates Fe(NO₃)₃.9H₂O (Hàn Quốc), terephthalic acid H₂BDC (Merck, Đức), fluorhydric acid HF (Guangzhou, Trung Quốc), ethanol C₂H₅OH (Việt Nam), N,N-dimethylformamide (DMF) (Trung Quốc 99.5%), ammonium fluoride NH₄F (Guangzhou, Trung Quốc).

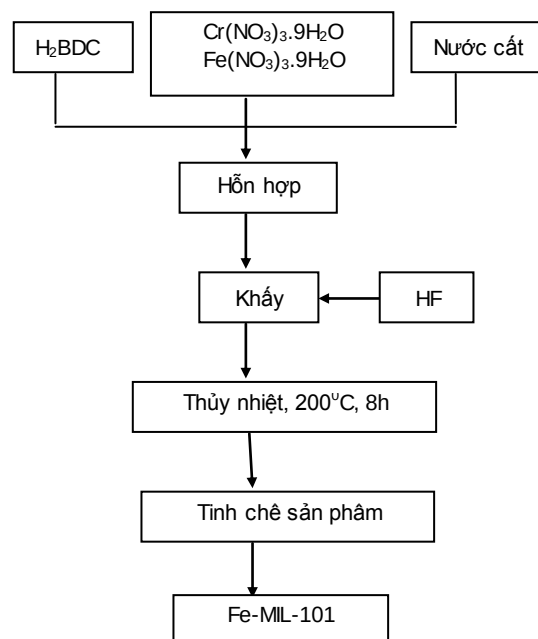
Đặc trưng vật liệu: thành phần pha tinh thể của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị D8-Advance (Đức) với bức xạ CuK_α (λ = 1,5406Å). Tỷ lệ các nguyên tố trên bề mặt vật liệu được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) trên thiết bị Jeol JSM 6500F (Nhật Bản) với hệ thống Oxford ISIS 300 (Anh). Hình thái và cấp hạt của vật liệu được quan sát bằng hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị JSM Jeol 5410 LV (Nhật Bản). Phổ hồng ngoại (FTIR) của vật liệu được ghi trên thiết bị BIO-RAD FTS-3000 (Nhật Bản). Khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu được đặc trưng bằng phổ UV-vis (Thermo Scientific - Mỹ).

2.2. Tổng hợp vật liệu Fe-MIL-101

Vật liệu MIL-101(Cr) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt theo tài liệu [7]. Trộn 3 mmol H₂BDC, 3,75 mmol Cr(NO₃)₃.9H₂O trong 1,05 mol H₂O, 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 2 lần với dung môi C₂H₅OH, 1 lần với NH₄F và 1 lần với nước cất. Sau đó, sản phẩm

được sấy khô ở 100°C trong 12 giờ, mẫu thu được có màu xanh xám.

Tổng hợp vật liệu Fe-MIL-101 tương tự như MIL-101 theo quy trình sau:



Hình 1: Quy trình điều chế Fe-MIL-101

2.3. Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

Cho 0,05 g chất xúc tác và 100 ml dung dịch xanh metylen (MB) 30 mg/L vào cốc 250 ml. Dùng giấy bạc bọc kín cốc và khuấy trên máy khuấy từ trong 6 giờ để đạt được sự cân bằng hấp phụ. Sau đó chiếu đèn sợi đốt 45W (ở điều kiện có và không có kính lọc UV) và dưới ánh sáng mặt trời. Tiếp tục khuấy trong 1 giờ, lọc lấy dung dịch đem ly tâm (tốc độ 6000 vòng / phút trong 15 phút). Nồng độ dung dịch xanh metylen được xác định bằng phương pháp trắc quang ở bước sóng 664 nm (UV 1800, Shimadzu).

Hiệu suất của phản ứng phân hủy MB được tính theo công thức (1):

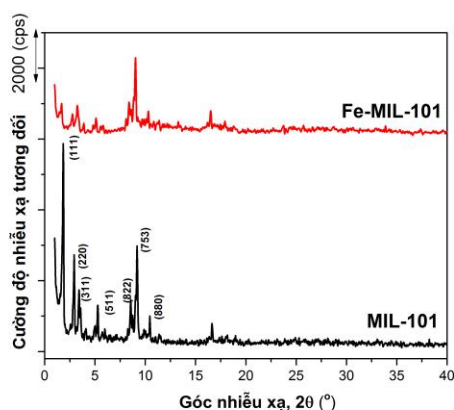
$$H(\%) = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó: C_o và C_t là độ hấp thụ của MB ban đầu và tại thời điểm t.

Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng vật liệu

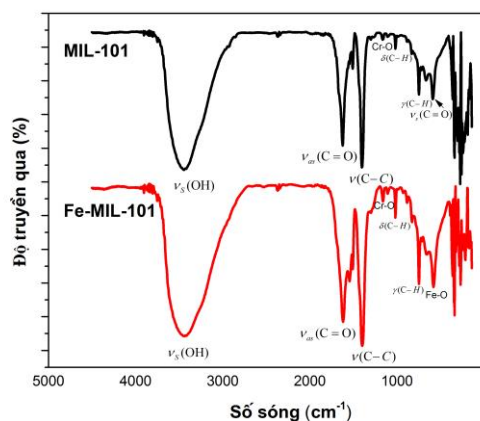
Giản đồ XRD (hình 1) của cả hai vật liệu MIL-101 và Fe-MIL-101 đều cho thấy có các tín hiệu $1,82^\circ$; $2,81^\circ$; $3,3^\circ$; $5,25^\circ$; $8,55^\circ$ và $9,16^\circ$ tương ứng với chỉ số Miller (111), (220), (311), (511), (822), (753) và (880) của vật liệu MIL101, phù hợp các công bố của Fe'rey, Hwang và một số tác giả khác[8][9]. Ở giản đồ XRD của mẫu Fe-MIL-101 không thấy tín hiệu nhiễu xạ của Fe riêng rẽ, điều này cho thấy lượng Fe đã được phân tán đồng đều vào các trung tâm hoạt tính của các hạt Cr_3O trong cấu trúc MIL-101. Đây có thể là lý do làm cho cường độ nhiễu xạ của vật liệu Fe-MIL-101 giảm đi đáng kể.



Hình 1: Giản đồ XRD của MIL-101 và Fe-MIL-101

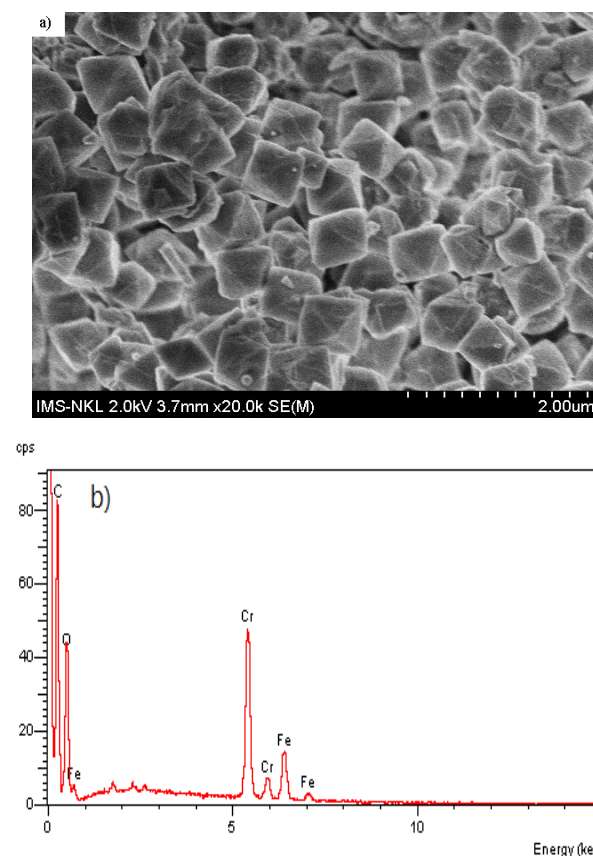
Phổ FT-IR của hai mẫu MIL-101 và Fe-MIL-101 (Hình 2) cho thấy pic ở 1625 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm -OH trong nước hấp phụ; pic ở 1404 cm^{-1} tương ứng với dao động đối xứng của nhóm O-C-O . Điều này chứng tỏ sự hiện diện của dicarboxylate trong khung MIL-101. Các dao động ở 600 đến 1600 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 1017 , 884 và 750 cm^{-1} [10]. Dao động ở 1161 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết Cr-O [11]. Đối với mẫu Fe-MIL-101, 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} [12] [13] chứng tỏ sự hiện diện của sắt trong khung hữu cơ kim loại.

Hình thái và thành phần hóa học của vật liệu Fe-MIL-101 được trình bày qua ảnh SEM và phổ tán xạ EDX trong hình 3. Quan sát ảnh SEM (hình 3a) cho thấy vật liệu có cấu trúc bát diện đặc trưng của MIL-101 với kích thước hạt khoảng 500 nm , cường độ tinh thể khá cao và phân bố đều đặn, điều này sẽ hạn chế được sự co cụm theo thời gian của nó, do đó xu hướng sẽ giữ được hoạt tính xúc tác của vật liệu.



Hình 2: Phổ hồng ngoại của MIL-101 và Fe-MIL-101

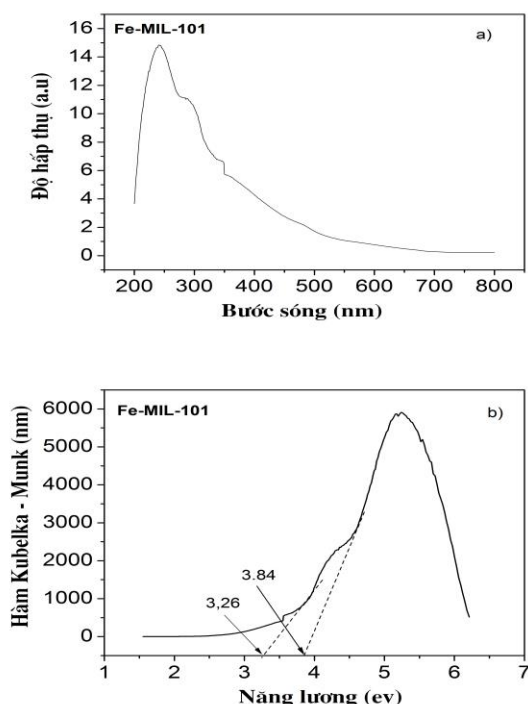
Kết quả phổ EDX (hình 3b) cho thấy có xuất hiện các pic của nguyên tố Fe, cùng với các pic của các nguyên tố cơ bản là Cr, C và O. Điều này chứng tỏ đã thành công trong việc đưa sắt vào khung hữu cơ kim loại MIL-101(Cr).



Hình 3: Ảnh SEM (a) và EDX (b) của Fe-MIL-101

Đánh giá khả năng hấp thụ bức xạ của vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp UV-vis mẫu rắn, được trình bày trong hình 4. Kết quả cho thấy phổ UV-vis rắn (hình 4a) của vật liệu có khả năng hấp phụ ánh sáng trong vùng khả kiến từ 300 đến 500 nm . Giá trị

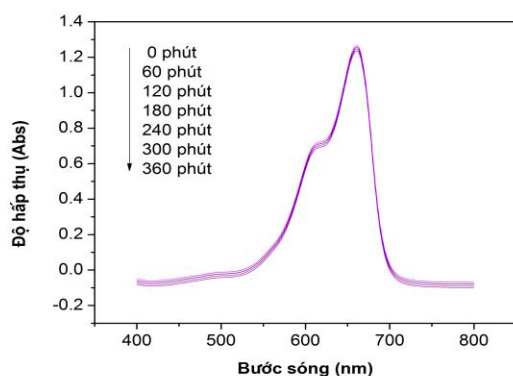
năng lượng vùng cấm của vật liệu được tính toán dựa vào kết quả của phổ UV –vis ở mẫu rắn thông qua hàm Kubelka- Munk (hình 4b), có giá trị năng lượng vùng cấm là 3,26 và 3,84 eV.



Hình 4: (a) Phổ UV-vis ở trạng thái rắn và (b) đồ thị biểu diễn hàm Kubelka-Munk theo năng lượng ánh sáng hấp thụ của Fe-MIL-101

3.2. Đánh giá hoạt tính xúc tác quang của vật liệu

3.2.1. Sự hấp phụ dung dịch MB



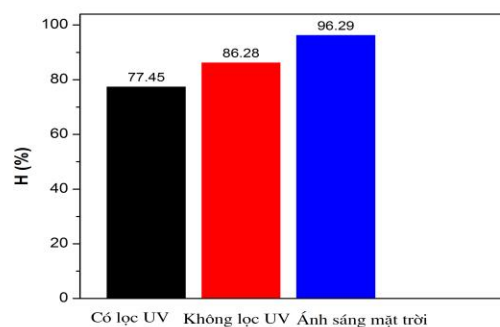
Hình 5: Phổ hấp phụ phân tử MB trên vật liệu Fe-MIL-101 ở các khoảng thời gian khác nhau.

Trong quá trình quang xúc tác, hiện tượng hấp phụ bề mặt ảnh hưởng rất lớn, do vậy trước khi thực hiện

đánh giá hoạt tính xúc tác quang, chúng tôi tiến hành nghiên cứu khả năng hấp phụ dung dịch MB của vật liệu Fe-MIL-101. Kết quả được trình bày ở hình 5 cho thấy vật liệu có khả năng hấp phụ MB rất bé ở khoảng thời gian từ 60 đến 240 phút, từ 300 đến 360 phút nồng độ MB gần như không đổi hay đây chính là khoảng thời gian đạt cân bằng hấp phụ. Do đó, để quá trình hấp phụ hoàn toàn chúng tôi chọn 360 phút là thời gian để khảo sát.

3.2.2 Đánh giá hoạt tính xúc tác quang của Fe-MIL-101

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu Fe-MIL-101 được khảo sát qua phản ứng phân hủy xanh metylen dưới tác dụng của đèn sợi đốt 45W (có và không có kính lọc UV) và dưới ánh sáng mặt trời. Kết quả được trình bày trong hình 6.

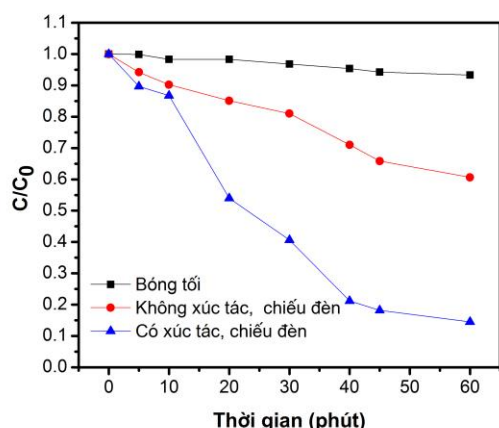


Hình 6: Hiệu suất phân hủy MB trên vật liệu Fe-MIL-101 với các nguồn sáng khác nhau ($V=100$ mL, $m_{\text{xúc tác}} = 0,05$ g, $C_0 = 30$ mg/L).

Từ kết quả hình 6 cho thấy, trong khoảng thời gian 60 phút phản ứng, với nguồn sáng là đèn sợi đốt có dùng thêm kính lọc tia UV thì hiệu suất chỉ đạt 77,45%, thấp hơn so với hai loại nguồn sáng là đèn sợi đốt (không dùng thêm kính lọc UV) và ánh sáng mặt trời tương ứng là 86,28% và 96,29%. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả thu được từ phổ UV-vis trạng thái rắn trong hình 4.

Nguồn ánh sáng đèn sợi đốt được chúng tôi lựa chọn để đánh giá hoạt tính xúc tác quang của vật liệu Fe-MIL-101 trong phản ứng phân hủy MB, vì ánh sáng mặt trời là nguồn sáng cung cấp không ổn định.

Hình 7 trình bày kết quả phân hủy MB trên xúc tác Fe-MIL-101 trong điều kiện chiếu đèn và bóng tối. Kết quả cho thấy sự có mặt của Fe-MIL-101, MB mất màu hoàn toàn sau 60 phút, trong bóng tối chỉ xảy ra quá trình hấp phụ nên tốc độ mất màu chậm. Điều này một lần nữa cho thấy vật liệu khi bị ánh sáng kích thích có sự dịch chuyển điện tử tới vùng ánh sáng khả kiến.



Hình 7: Kết quả phân hủy MB ở các điều kiện khác nhau ($V=100$ mL, $m_{\text{xúc tác}} = 0,05$ g, $C_0 = 30$ mg/L, nhiệt độ phòng).

Như vậy với kết quả khảo sát khả năng phân hủy MB trong dung dịch ở trên cho thấy vật liệu Fe-MIL-101 có khả năng làm chất xúc tác quang trong vùng ánh sáng khả kiến.

Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu Fe-MIL-101 với cường độ tinh thể cao, cấu trúc bát diện và phân bố khá đồng đều. Sự hấp thụ quang của vật liệu nằm trong vùng ánh sáng khả kiến từ 300 đến 500 nm.

Vật liệu có khả năng làm chất xúc tác quang hóa cho sự phân hủy MB trong dung dịch, sau 60 phút với hiệu suất đạt 86,28% trong điều kiện chiếu đèn sợi đốt và 96,29% ở điều kiện ánh sáng mặt trời. Vật liệu hứa hẹn để triển khai ứng dụng xử lý các chất hữu cơ ô nhiễm trong dung dịch.

Tài liệu tham khảo

1. D.M. Hedstrand, W.H. Kruizinga, R.M. Kellogg, Light induced and dye accelerated reductions of phenacyl onium salts by 1,4-dihydropyridines, *Tetrahedron Lett.* 19 (1978) 1255–1258.
2. J. Wang, C. Wang, W. Lin, Metal – Organic Frameworks for Light Harvesting and Photocatalysis, *Catalysis.* 2 (2012) 2630–2640.

3. H. Garcia, M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F.X.L. i Xamena, Semiconductor Behavior of a Metal-Organic Framework (MOF), *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 5106–5112.
4. B. Chen, M.C. Das, H. Xu, Z. Wang, G. Srinivas, W. Zhou, Y.-F. Yue, V.N. Nesterov, G. Qian, A Zn4O-containing doubly interpenetrated porous metal-organic framework for photocatalytic decomposition of methyl orange, *Chem. Commun.* 47 (2011) 11715–11717.
5. R. Bibi, Q. Shen, L. Wei, D. Hao, N. Li, J. Zhou, Hybrid BiOBr/UiO-66-NH₂ composite with enhanced visible-light driven photocatalytic activity toward RhB dye degradation, *RSC Adv.* 8 (2018) 2048–2058.
6. Xin-Ping, L. Gagliardi, and D.G. Truhlar, Cerium Metal–Organic Framework for Photocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 7904–7912.
7. Z. Saedi, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, MIL-101 metal-organic framework: A highly efficient heterogeneous catalyst for oxidative cleavage of alkenes with H₂O₂, *Catal. Commun.* 17 (2012) 18–22.
8. C. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, Chemistry: A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area, *Science* (80-.). 309 (2005) 2040–2042.
9. Y.K. Hwang, D.Y. Hong, J.S. Chang, H. Seo, M. Yoon, J. Kim, S.H. Jung, C. Serre, G. Férey, Selective sulfoxidation of aryl sulfides by coordinatively unsaturated metal centers in chromium carboxylate MIL-101, *Appl. Catal. A Gen.* 358 (2009) 249–253.
10. Q. Liu, L. Ning, S. Zheng, M. Tao, Y. Shi, Y. He, Adsorption of Carbon Dioxide by MIL-101(Cr): Regeneration conditions and influence of flue gas contaminants, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1–6.
11. R. Fazaeli, H. Aliyan, M. Masoudinia, Z. Heidari, Building MOF Bottles (MIL-101 Family as Heterogeneous Single-Site Catalysts) Around H₃PW₁₂O₄₀ Ships: An Efficient Catalyst for Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides and Sulfones., *J. Mater. Chem. Eng.* 2 (2014) 46–55.
12. Z. Naghdi, R. Farzaei, H. Aliyan, 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, *Russ. J. Appl. Chem.* 88 (2015) 1343–1350.
13. M. Saikia, D. Bhuyan, L. Saikia, Facile synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles on metal organic framework MIL-101(Cr): characterization and catalytic activity, *New J. Chem.* 39 (2015) 64–67.

