



## Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp ZIF-94 từ zinc sulfate hexahydrate Some factors affecting the synthesis of ZIF-94 from zinc sulfate hexahydrate

Trịnh Thị Hải<sup>1,\*</sup>, Phạm Thị Mai Hương<sup>1</sup>, Tạ Ngọc Thiện Huy<sup>2,3</sup>, Dương Ngọc Lâm<sup>1</sup>, Phạm Quang Huy<sup>1</sup>,  
 Nguyễn Sỹ Tuấn<sup>3</sup>, Nguyễn Xuân Thông<sup>3</sup>, Nguyễn Hương Giang<sup>3</sup>, Lê Văn Dương<sup>3</sup>, Tạ Ngọc Đôn<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup> Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

<sup>2</sup> Trường Đại học Kiên Giang

<sup>3</sup> Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội

\* Email: [don.tangoc@hust.edu.vn](mailto:don.tangoc@hust.edu.vn); [haitt\\_cnh@hau.edu.vn](mailto:haitt_cnh@hau.edu.vn)

### ARTICLE INFO

Received: 15/10/2024

Accepted: 24/11/2024

Published: 30/12/2024

#### Keywords:

ZIF-94; SIM-1;  
 zinc nitrate hexahydrate; synthesis;  
 characterization

### ABSTRACT

The paper presents the first research results on the synthesis of ZIF-94 from  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  and some factors affecting the formation of ZIF-94. In this study, XRD method was used to study the crystallinity and particle size through the Scherrer equation. Nitrogen adsorption and desorption method, SEM and TEM were also used to determine the characteristics of the synthesized ZIF-94.

The research results showed that the linker, solvent, additives in the reaction components, crystallization time and temperature have significant effects on the formation of ZIF-94. Suitable conditions were also discussed for the formation of ZIF-94 with BET specific surface of  $709 \text{ m}^2/\text{g}$ , average particle size of 55 nm (by SEM) and crystallinity of 100 % (by XRD).

### Giới thiệu chung

ZIF-94 là một trong số ZIFs có cấu trúc sodalite (SOD), đã được tìm thấy lần đầu tiên vào năm 2010 bởi S. Aguado và cộng sự với tên gọi là SIM-1 [1]. Cái tên ZIF-94 được đặt lần đầu bởi W. Morris và cộng sự trong công bố vào năm 2012 [2]. Về bản chất SIM-1 và ZIF-94 có cấu trúc giống nhau khi lúc đầu được đánh giá thông qua phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) đơn tinh thể. Đến năm 2015, cấu trúc tinh thể của nó mới được xác định hoàn toàn bằng phương pháp thực nghiệm kết hợp tính toán thống qua các phương pháp hóa lý khác nhau như XRD, phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) trạng thái rắn, lý thuyết hàm mật độ (DFT), hiển vi điện tử quét (SEM), nhiệt trọng lượng (TGA) [2].

Theo đó, trong cấu trúc của ZIF-94, các tứ diện  $Zn^{2+}$  được kết nối thông qua liên kết phối trí với linker (4-

methyl-5-imidazolecarboxaldehyde, HalmIM) [3] giống như các tứ diện  $SiO_4$  và  $AlO_4^-$  liên kết với nhau tạo thành zeolite [4,5] và thuộc dạng SOD với vòng liên kết 6 cạnh tương tự zeolite kiểu FAU [6]. Đường kính mao quản của ZIF-94 khoảng 3 Å nối thông với các hốc lớn có kích thước 9,1 Å [1,7]. Do cấu trúc ZIF-94 được liên kết bởi các thành phần hữu cơ và kim loại, nên mao quản của nó có thể giãn nở khá linh hoạt và vì vậy, ZIF-94 có thể hấp phụ được các phân tử có đường kính động học lớn hơn đáng kể so với kích thước mao quản của nó. Đây là điều rất đặc biệt mà zeolite không thể có được [8].

Trong tổng hợp ZIF-94, muối  $Zn^{2+}$  được sử dụng phổ biến là  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  và  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , dung môi được sử dụng thường là *N,N*-dimethylformamide (DMF) [1,3,9] hoặc  $CH_3OH$  có bổ sung tetrahydrofuran (THF) [9,10]. Một số công trình sử dụng dung môi  $CH_3OH$  nhưng có bổ sung chất thêm  $NaOH/NH_4OH$  [11-

13], hoặc bổ sung HCOONa [14], hoặc bổ sung đồng thời cả THF và NaOH/NH<sub>4</sub>OH [15]. Chưa có báo cáo nào công bố đã tổng hợp được ZIF-94 từ các muối Zn<sup>2+</sup> khác.

ZIF-94 được tổng hợp lần đầu tiên có diện tích bề mặt riêng theo BET bằng 471 m<sup>2</sup>/g từ Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O [1]. Gần đây, ZIF-94 được tổng hợp từ Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O cho diện tích bề mặt riêng bằng 470 m<sup>2</sup>/g [16] và bằng 390 m<sup>2</sup>/g [17].

Trong thời gian gần đây, ở Việt Nam có một số báo cáo tổng hợp các vật liệu MOFs và ZIFs [18-20], trong đó báo cáo [20] công bố kết quả đầu tiên đã tổng hợp ZIF-90 thành công từ muối ZnCl<sub>2</sub>. Đây là báo cáo mở đường cho việc phát triển nguồn cung cấp muối kim loại cho tổng hợp ZIFs ngoài các nguồn kim loại thông thường đã biết.

Như báo cáo tổng quan [21], ZIF-94 được tổng hợp chủ yếu bằng phương pháp nhiệt dung môi. Tinh thể ZIF-94 tạo thành phụ thuộc vào nhiều yếu tố như nguồn cung cấp Zn<sup>2+</sup>, dung môi, chất thêm và tỷ lệ mol các hợp phần tham gia phản ứng, cũng như phụ thuộc vào các điều kiện công nghệ khác. Vì vậy, bài báo này trình bày kết quả đầu tiên về tổng hợp ZIF-94 từ ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O và khảo sát một số yếu tố có ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp ZIF-94 từ ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O bằng phương pháp nhiệt dung môi ở nhiệt độ và áp suất khí quyển.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Sử dụng hóa chất gồm: ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O của hãng JHD, Trung Quốc, độ tinh khiết 98%. HalmIM, NH<sub>4</sub>OH, ethanol (EtOH), triethanolamine (TEA) và trimethanolamine (TMA) của hãng ADAMAS, Trung Quốc, độ tinh khiết 97-99% và nước cất hai lần.

Tiền chất ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O được hòa tan vào dung môi EtOH (dung dịch A), HalmIM được hoàn tan vào dung môi EtOH và chất thêm NH<sub>4</sub>OH/TMA/TEA (dung dịch B). Tiếp theo, rót dung dịch A vào dung dịch B. Hỗn hợp này sau đó được kết tinh trong thời gian 9-15 giờ tại nhiệt độ 30-90 °C, có khuấy trộn liên tục để tạo thành ZIF-94. Bột ZIF-94 thu được bằng cách rửa với nước cất cho đến khi nước rửa hết anion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, rồi sấy trong 2 giờ ở nhiệt độ 85 °C và sấy chân không trong 6 giờ ở nhiệt độ 120 °C. Các tiền chất, dung môi, chất thêm và thành phần mol của chúng trong hỗn hợp phản ứng, cũng như các điều kiện về nhiệt độ và thời gian phản ứng trên mỗi mẫu được minh họa trong bảng 1.

Mẫu tổng hợp được đặc trưng bởi phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D8 ADVANCE-Bruker (Đức); ghi

phổ hấp thụ hồng ngoại (F-TIR) trên máy IMPACT FTIR 410 (Đức); chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy S-4800 (Nhật); chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua trên máy JEM 1010 (Nhật); xác định bề mặt riêng (BET) trên hệ Micromeritics Gemini VII 2390 (Mỹ); ghi giản đồ TG/DTA trên máy STA 409PC-NETZCH (Đức).

Sử dụng phương trình Scherrer để tính kích thước tinh thể từ giản đồ XRD [13]:

$$L = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$$

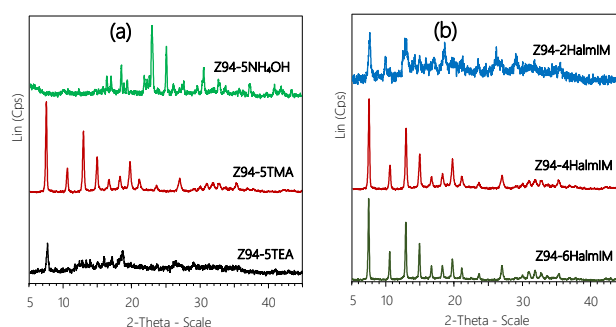
Trong đó: L là kích thước tinh thể (nm), K là hằng số (0,96),  $\lambda$  là bước sóng tia X (nm),  $\beta$  là chiều rộng tại một nửa pic có cường độ cực đại (FWHM) (radian) và  $\theta$  là góc nhiễu xạ (radian).

Hiệu suất của phản ứng được xác định là tỷ lệ giữa khối lượng chất rắn ZIF-94 thực tế thu được (Mtt) so với khối lượng ZIF-94 tối đa có thể được tạo ra theo lý thuyết (Mlt) bởi phương trình [20]:

$$Y (\%) = (Mtt/Mlt) \cdot 100$$

## Kết quả và thảo luận

Hình 1 trình bày giản đồ XRD của các mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của chất thêm và hàm lượng HalmIM. Theo đó, XRD của mẫu Z94-5TMA (trên hình 1a) chỉ chứa một pha tinh thể duy nhất và trùng với XRD của mẫu SIM-1 [1], ZIF-94 [2]. Mẫu này không chứa đường nền vô định hình, không chứa pha tinh thể lạ, cho thấy ZIF-94 tạo thành có độ tinh thể cao.



Hình 1: Giản đồ XRD của các mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của chất thêm (a) và hàm lượng HalmIM (b)

Trong khi đó, XRD của mẫu Z94-5NH<sub>4</sub>OH (trên hình 1a) xuất hiện pha tinh thể lạ chưa được xác định, không xuất hiện pic đặc trưng cho ZIF-94. Giản đồ XRD của mẫu Z94-5TMA (trên hình 1a) xuất hiện pic đặc trưng cho ZIF-94 nhưng cường độ rất thấp, nền vô định hình cao. Rõ ràng trên hình 1a này, trong những điều kiện tổng hợp như nhau, khi sử dụng chất thêm khác nhau đã có ảnh hưởng khác nhau đến quá trình kết tinh ZIF-94.

Mức độ tạo thành ZIF-94 sắp xếp theo thứ tự:  
TMA > TEA > NH<sub>4</sub>OH  
Điều này trái ngược với tính bazơ sắp xếp theo trật tự:  
NH<sub>4</sub>OH > TEA > TMA

Như vậy, trong điều kiện thực nghiệm đã tiến hành, vai trò của chất thêm là lấy H<sup>+</sup> của HalmIM để tạo ra anion liên kết almIM<sup>-</sup> sẽ thuận lợi hơn khi chất thêm có tính bazơ yếu nhất.

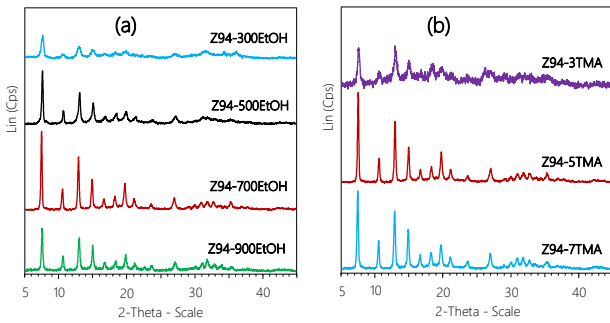
Bảng 1: Thành phần và điều kiện tổng hợp ZIF-94 từ ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O

STT	Kí hiệu	Hàm lượng HalmIM (mol Zn:HalmIM)	Hàm lượng dung môi (mol Zn:EtOH)	Hàm lượng TMA (mol Zn:TMA)	Thay đổi chất thêm (mol Zn:NH <sub>4</sub> OH/ Zn:TMA/ Zn:TEA)	Thời gian kết tinh, h	Nhiệt độ kết tinh, °C
1	Z94-2HalmIM	1:2					
2	Z94-4HalmIM	1:4	1:700	1:5	1:5TMA	12	30
3	Z94-6HalmIM	1:6					
4	Z94-300EtOH		1:300				
5	Z94-500EtOH		1:500				
6	Z94-700EtOH	1:4	1:700	1:5	1:5TMA	12	30
7	Z94-900EtOH		1:900				
8	Z94-3TMA			1:3			
9	Z94-5TMA	1:4	1:700	1:5	1:5TMA	12	30
10	Z94-7TMA			1:7			
11	Z94-5NH <sub>4</sub> OH				1:5NH <sub>4</sub> OH		
12	Z94-5TMA	1:4	1:700	1:5	1:5TMA	12	30
13	Z94-5TEA				1:5TEA		
14	Z94-9h					9	
15	Z94-12h	1:4	1:700	1:5	1:5TMA	12	30
16	Z94-15h					15	
17	Z94-30°	1:4	1:700	1:5	1:5TMA	12	30
18	Z94-60°						60
19	Z94-90°						90

Trên hình 1b, giản đồ XRD của mẫu Z94-2HalmIM có tỷ lệ mol Zn<sup>2+</sup> : HalmIM = 1 : 2 cho kết quả tổng hợp ZIF-94 kém nhất, do giản đồ XRD có các pic nhấp nhô và đường nền vô định hình cao. Bên cạnh đó, giản đồ XRD của mẫu Z94-4HalmIM (tỷ lệ mol Zn<sup>2+</sup> : HalmIM = 1 : 4) và mẫu Z94-6HalmIM (tỷ lệ mol Zn<sup>2+</sup> : HalmIM = 1 : 6) không có sự khác biệt đáng kể. Cả hai giản đồ XRD này đều xuất hiện đầy đủ bộ pic của ZIF-94, không có pha tinh thể lạ, không chứa nền vô định hình, cho thấy chúng được kết tinh tốt. Rõ ràng khi tỷ lệ mol Zn<sup>2+</sup> : HalmIM = 1 : 4 và 1 : 6 dư HalmIM cho hiệu quả tổng hợp ZIF-94 cao hơn khi lượng HalmIM vừa đủ (Zn<sup>2+</sup> : HalmIM = 1 : 2) theo phương trình phản ứng: Zn<sup>2+</sup> + 2HalmIM → Zn(almIM)<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup>. Tuy nhiên, khi so sánh hiệu suất ZIF-94 thực tế thu được thì mẫu Z94-4HalmIM đạt hiệu suất 82,4 %, lớn hơn so với 78,2 % của mẫu Z94-6HalmIM. Vì vậy, tỷ lệ mol Zn<sup>2+</sup> : HalmIM = 1 : 4 là thích hợp nhất.

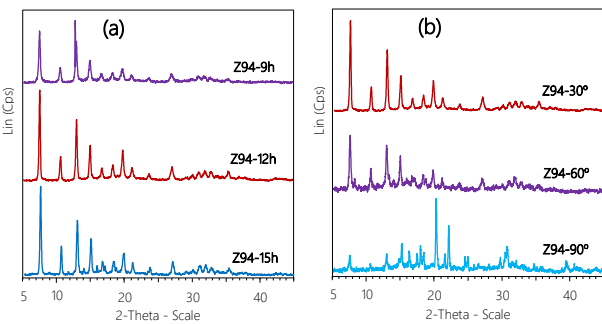
Hình 2 trình bày giản đồ XRD của các mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng dung môi EtOH và hàm lượng chất thêm TMA. Từ đây, quan sát hình 2a có thể dễ dàng nhận ra khi tỷ lệ mol Zn<sup>2+</sup> : EtOH thay đổi thì giản đồ XRD của ZIF-94 thu được là không giống nhau, mặc dù đều không xuất hiện pha tinh thể lạ ngoài ZIF-94. Giản đồ XRD của mẫu Z94-700EtOH ứng với tỷ lệ mol Zn<sup>2+</sup> : EtOH = 1 : 700 cho kết quả tốt nhất.

Trên hình 2b, khi tỷ lệ mol Zn<sup>2+</sup> : TMA thay đổi thì kết quả tổng hợp ZIF-94 cũng được đánh giá tương tự như khi thay đổi tỷ lệ mol Zn<sup>2+</sup> : HalmIM. Mẫu Z94-5TMA có tỷ lệ mol Zn<sup>2+</sup> : TMA = 1 : 5 cho kết quả tạo ra ZIF-94 tốt nhất, do giản đồ XRD của mẫu này chỉ có một pha tinh thể ZIF-94 sắc nét, không chứa nền vô định hình. Độ tinh thể ZIF-94 được xác định theo XRD bằng 100 %.



Hình 2: Giản đồ XRD của các mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng dung môi (a) và hàm lượng TMA (b)

Hình 3 trình bày giản đồ XRD của các mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ kết tinh. Từ hình 3a có thể thấy, thời gian kết tinh có ảnh hưởng nhất định đến quá trình tổng hợp ZIF-94. Trong 9 giờ kết tinh, chỉ có 55 % ZIF-94 được tạo thành, kếp dài thêm đến 12 giờ kết tinh đạt 100 % tinh thể ZIF-94. Tuy nhiên, tiếp tục kéo dài thời gian kết tinh lên 15 giờ thì độ tinh thể ZIF-94 giảm xuống còn 96 %. Điều này được giải thích là do trong điều kiện thực nghiệm đã tiến hành, 9 giờ kết tinh là chưa đủ để các anion  $\text{almim}^-$  được tạo ra và kết nối với các cation  $\text{Zn}^{2+}$  tạo thành bộ khung của ZIF-94. Nhưng khi đã đạt độ tinh thể 100 % sau 12 giờ kết tinh, nếu tiếp tục kéo dài thời gian thì độ tinh thể ZIF-94 lại có xu hướng giảm đi, có thể là do cấu trúc ZIF-94 vừa hình thành bị phá vỡ một phần và tan vào dung dịch. Điều này được chứng minh khi hiệu suất ZIF-94 của mẫu Z94-12h bằng 82,4 % nhưng hiệu suất ZIF-94 của mẫu Z94-15h chỉ đạt 69,9 %. Rõ ràng, tổng hợp ZIFs nói chung và tổng hợp ZIF-94 nói riêng, để đạt được đồng thời thời độ tinh thể và hiệu suất cao là một thách thức.

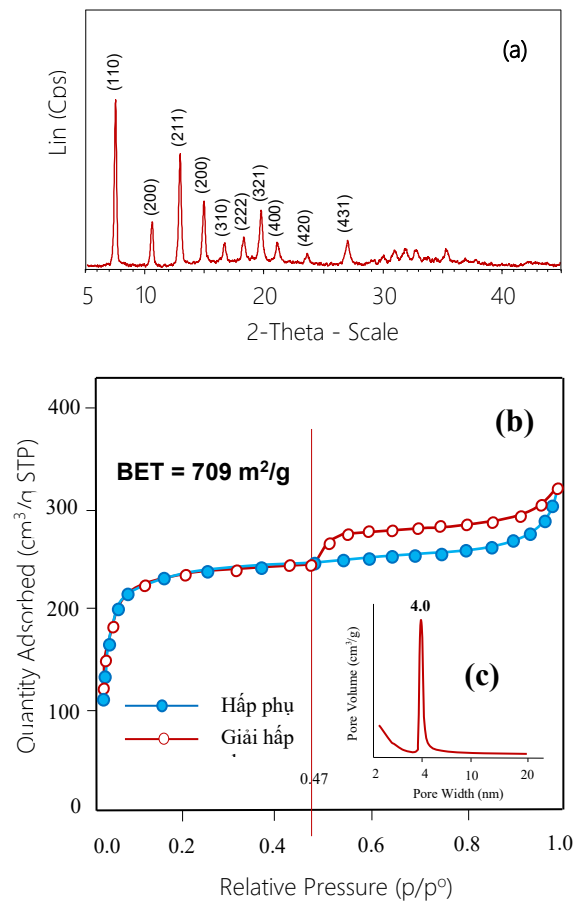


Hình 3: Giản đồ XRD của các mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian (a) và nhiệt độ kết tinh (b)

Trên hình 3b, giản đồ XRD của 3 mẫu kết tinh ở các nhiệt độ khác nhau là rất khác nhau. Cụ thể, mẫu Z94-30° kết tinh ở nhiệt độ phòng cho kết quả tốt nhất với độ tinh thể ZIF-94 được xác định bằng 100 %. Trong khi mẫu Z94-60° kết tinh ở 60°C chỉ đạt độ tinh thể bằng 45 %, đường nhiễu xạ tia X nhấp nhô, không sắc nét. Tại <https://doi.org/10.62239/jca.2024.078>

nhiệt độ kết tinh 90°C, mẫu Z94-90° chỉ còn vết của ZIF-94 khi pic đặc trưng cho ZIF-94 tại góc  $2\theta = 7,34^\circ$  có cường độ rất yếu, thay vào đó là các pic lạ chưa được xác định với pic đặc trưng xuất hiện đỉnh cực đại tại góc  $2\theta = 20,20^\circ$ . Như vậy, trong điều kiện thực nghiệm đã tiến hành, yếu tố nhiệt động học đã quyết định sự hình thành ZIF-94. Khi nhiệt độ kết tinh tăng lên, tốc độ tách  $\text{H}^+$  khỏi HalmIM diễn ra nhanh hơn, nhưng lại ghép nối với  $\text{Zn}^{2+}$  chậm hơn để tạo ra khung cấu trúc ZIF-94 (mẫu Z94-60°) hoặc không tạo ra khung cấu trúc ZIF-94 (mẫu Z94-90°) mà tạo ra tinh thể lạ chưa được xác định.

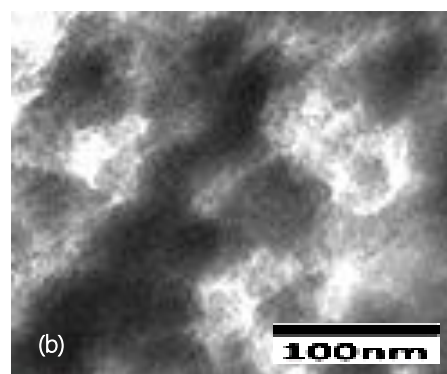
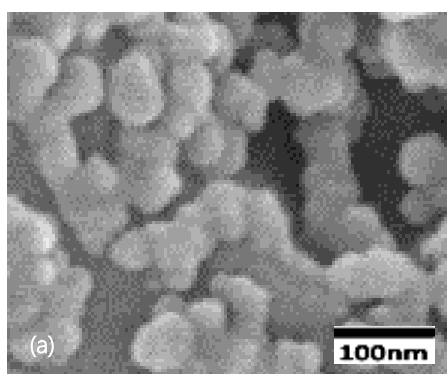
Từ các kết quả nghiên cứu trên đây có thể thấy, ZIF-94 đã được tổng hợp thành công từ  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  với độ tinh thể 100 % trong các điều kiện: tỷ lệ mol  $\text{Zn}^{2+} : \text{HalmIM} : \text{EtOH} : \text{TMA} = 1 : 4 : 700 : 5$ , kết tinh ở nhiệt độ phòng (30°C) trong 12 giờ, có khuấy trộn liên tục.



Hình 4: Giản đồ XRD (a), giản đồ hấp phụ và giải hấp phụ  $\text{N}_2$  (b) và phân bố lỗ xốp vùng mao quản trung bình của ZIF-94 được tổng hợp từ  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (c)

Để đặc trưng mẫu ZIF-94 được tổng hợp trong điều kiện thích hợp kể trên, hình 4 trình bày giản đồ XRD, giản đồ hấp phụ và giải hấp phụ nitơ và phân bố lỗ xốp vùng mao quản trung bình của nó. Từ hình 4a, giản đồ XRD

của ZIF-94 tổng hợp được không thấy sự tồn tại của các pha tinh thể lạ nào khác, hoàn toàn phù hợp với dữ liệu mô phỏng [22,23] và ZIF-94 được tổng hợp từ [1,2]. Các chỉ số Miller (hkl) tương ứng với mỗi đỉnh nhiễu xạ ghi nhận mẫu ZIF-94 tạo thành có cấu trúc lập phương. Pic đặc trưng mạnh nhất tại mặt phẳng (1 1 0) ứng với góc  $2\theta = 7,384^\circ$  có cường độ rất mạnh, độ rộng chân pic thông qua giá trị FWHM lớn chứng tỏ tinh thể ZIF-94 tổng hợp được có độ tinh khiết cao, có kích thước nhỏ. Trên hình 4b, giản đồ hấp phụ và giải hấp phụ nitơ của mẫu ZIF-94 tổng hợp có hình dạng của đường đẳng nhiệt hấp phụ kiểu IV. Kết quả này không giống như kết quả có hình dạng của đường đẳng nhiệt hấp phụ kiểu I và không có vòng trễ như các báo cáo [15,24]. Sự xuất hiện vòng trễ lớn cho thấy đã xảy ra hiện tượng ngưng tụ trong các mao quản trung bình trong khoảng áp suất tương đối  $p/p_0 = 0,47-0,99$ . Sự xuất hiện vòng trễ có thể là do sự kết tụ của các tinh thể ZIF-94 có kích thước nano. Bề mặt riêng theo BET được xác định bằng  $709 \text{ m}^2/\text{g}$ , diện tích bề mặt ngoài bằng  $175 \text{ m}^2/\text{g}$ , tổng thể tích mao quản bằng  $0,345 \text{ cm}^3/\text{g}$ , trong đó thể tích vi mao quản bằng  $0,251 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Quan sát hình 4c có thể thấy, mao quản trung bình trong mẫu ZIF-94 được tổng hợp khá tập trung xung quanh 4 nm. Việc xuất hiện mao quản trung bình này đã mở ra một cơ hội tốt trong việc ứng dụng ZIF-94 tổng hợp được để chuyển hóa các hợp chất hữu cơ có kích thước phân tử lớn.



Hình 5: Ảnh SEM (a) và ảnh TEM (b) của mẫu ZIF-94 được tổng hợp từ  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Hình 5 trình bày ảnh SEM (hình 5a) và ảnh TEM (hình 5b) của ZIF-94 được tổng hợp trong điều kiện thích hợp. Có thể dễ dàng nhận thấy, các tinh thể ZIF-94 xuất hiện với kích thước khá đồng đều. Kích thước tinh thể trung bình đo được theo SEM bằng 55 nm, theo TEM bằng 52 nm và theo XRD bằng 50 nm. Sự sai khác theo cả ba phương pháp này là không nhiều cho thấy các tinh thể tạo thành đồng đều, cùng kiểu cấu trúc lập phương như đã chỉ ra bởi phương pháp XRD.

## Kết luận

ZIF-94 đã được tổng hợp thành công lần đầu tiên từ muối  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  với bề mặt riêng theo BET bằng  $709 \text{ m}^2/\text{g}$ , kích thước hạt trung bình bằng 55 nm (theo SEM), độ tinh thể 100 %, trong 12 giờ kết tinh tại nhiệt độ phòng ( $30^\circ\text{C}$ ), có khuấy trộn liên tục. Thành phần phản ứng thích hợp theo mol là:  $\text{Zn}^{2+} : \text{HalmIM} : \text{EtOH} : \text{TMA} = 1 : 4 : 700 : 5$ . Trong điều kiện thực nghiệm đã tiến hành, tất cả các yếu tố đã khảo sát về tiền chất, dung môi, chất thêm và điều kiện phản ứng đều có ảnh hưởng nhất định đến sự hình thành ZIF-94. Đáng chú ý là, ZIF-94 thuận lợi hình thành trong môi trường kiềm yếu. Khi thời gian kết tinh tăng lên, các tiền chất chuyển hóa tạo khung cấu trúc ZIF-94 cực đại sau 12 giờ. Khi nhiệt độ kết tinh tăng, độ tinh thể ZIF-94 giảm dần và chuyển sang pha tinh thể khác.

## Lời cảm ơn

Nhóm tác giả chân thành cảm ơn Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội đã tài trợ kinh phí nghiên cứu thông qua đề tài 63-2024-RDHD-ĐHCN.

## Tài liệu tham khảo

1. S. Aguado, J. Canivet, D. Farrusseng, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 7999–8001. <https://doi.org/10.1039/C0CC02045A>
2. M. Baias, A. Lesage, S. Aguado, J. Canivet, V. Moizan-Basle, N. Audebrand, D. Farrusseng and L. Emsley, *Angew. Chem.*, 54 (2015) 5971–5976. <https://doi.org/10.1002/anie.201500518>
3. X.C. Huang, Y.Y. Lin, J.P. Zhang, X.M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45(10) (2006) 1557–1559. <https://doi.org/10.1002/anie.200503778>
4. T.N. Don, V.D. Thang, P.T. Huyen, P.M. Hao, N.K.D. Hong, *Studies in surface science and catalysis*, 159 (2006) 197–200. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81567-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81567-3)
5. T.N. Don, T.N. Hung, P.T. Huyen, T.X. Bai, H.T.T. Huong, N.T. Linh, L.V. Duong, M.H. Pham, *Indian Journal of Chemical Technology*, 23 (2016), 392–399. <http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/35507>

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.078>

6. Hong K.D. Nguyen, Don N. Ta, Hung N. Ta, *Journal of Applicable Chemistry*, 6(1) (2017) 50-68. <http://www.joac.info/ContentPaper/2017/10.pdf>
7. W. Morris, N. He, K.G. Ray, P. Klonowski, H. Furukawa, I.N. Daniels, Y.A. Houndonougbo, M. Asta, O.M. Yaghi, B.B. Laird, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 24084–24090. <https://doi.org/10.1021/jp307170a>
8. T.N. Don, L.V. Duong, N.T.H. Phuong, N.T.M. Thu, N.T.T. Huyen, T.X. Bai, T.N.T. Huy, D. Mo, N.T. Nghia, H.T.L. Anh, N.T. Linh, B.T.T. Ha, L.T.N. Quynh, T.T. Hai, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 12(3) (2023) 1-16. <https://doi.org/10.51316/jca.2023.041>
9. Q. Wang, Y. Chen, P. Liu, Y. Wang, J. Yang, J. Li and L. Li, *Molecules*, 27 (2022) 5608. <https://doi.org/10.3390/molecules27175608>
10. T. Johnson, M.M. Łozińska, A.F. Orsi, P.A. Wright, S. Hindocha and S. Pou, *Green Chem.*, 21 (2019) 5665–5670. <https://doi.org/10.1039/c9gc00783k>
11. M.R. Hasan, L. Paseta, M. Malankowska, C. Téllez and J. Coronas, *Adv. Sustainable Syst.*, 6 (2022) 2100317. <https://doi.org/10.1002/adsu.202100317>
12. L. Martínez-Izquierdo, C. Tellez and J. Coronas, *J. Mater. Chem. A*, 10 (2022) 18822. <https://doi.org/10.1039/D2TA03958C>
13. L. Paseta, M. Malankowska, C. Téllez, J. Coronas, *Materials Chemistry and Physics*, 295 (2023) 127039. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127039>
14. A.M. Marti, M. Van, K.J. Balkus Jr., *Journal of Porous Materials*, 21(6) (2014). <https://doi.org/10.1007/s10934-014-9840-5>
15. D. Madhav, M. Malankowska and J. Coronas, *New J. Chem.*, 44 (2020) 20449–20457. <https://doi.org/10.1039/D0NJ04402D>
16. C. Yin, Y. Peng, H. Li, G. Yang, *Scientific Reports*, 14(1) 2024. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-50796-9>
17. Q. Jia, E. Lasseguette, M.-C. Ferrari, P.A. Wright, *Separation and Purification Technology*, 349 (2024) 127584. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127584>
18. Bui Thi Thanh Ha, Le Van Duong, Le Ngoc Duong, Ta Ngoc Hung, Nguyen Le Anh, Ta Ngoc Don, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 10(4) (2021) 33-42. <https://doi.org/10.51316/jca.2021.065>
19. Don N. Ta, Hong K.D. Nguyen, Bai X. Trinh, Quynh T.N. Le and Hung N. Ta, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96(7) (2018) 1518-1531. <https://doi.org/10.1002/cjce.23155>
20. T.N. Don, L.V. Duong, N.T.H. Phuong, N.T.T. Huyen, T. N. T. Huy, D. Mo, B.T.T. Ha, V.A. Tran, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 103(1) (2025) 311-322. <https://doi.org/10.1002/cjce.25382>
21. T.N. Don, L.V. Duong, N.T. H. Phuong, N.T.M. Thu, N.T. T. Huyen, T.N.T. Huy, N.V. Thanh, D. Mo, N.T. Nghia, P.T.M. Huong, N.T. Linh, H.T.L. Anh, B.T.T. Ha, T.A. Vy, T.T. Hai, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 12(4) (2023) 1-18. <https://doi.org/10.62239/jca.2023.060>
22. Mercury - The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/mercury/>, (accessed May 9, 2020).
23. Structures, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Compound=ZIF-8&DatabaseToSearch=Published>, (accessed May 9, 2020).
24. L. Martínez-Izquierdo, C. Téllez, J. Coronas, *J. Mater. Chem. A*, 10 (2022) 18822. <https://doi.org/10.1039/d2ta03958c>