Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption
Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

https://jca.edu.vn

Tổng hợp nano-ZIF-94 từ zinc nitrate hexahydrate trong dung môi ethanol không bổ sung chất thêm

Research on synthesizing nano-ZIF-94 from zinc nitrate hexahydrate in ethanol without additional substances

Trịnh Thị Hải[1], Trần Thị Thảo Vy[2], Lê Ngọc Dương[3], Nhữ Thị Thảo[4], Phạm Thị Mai Hương[1], Tạ Ngọc Thiện Huy[4,5], Lê Nguyễn Thanh Long[4], Nguyễn Thị Minh Thu[4], Lê Văn Dương[4], Tạ Ngọc Đôn[4,*]

[1] *Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội*
[2] *Trường Đại học Nha Trang*
[3] *Trường Đại học Đông Đô*
[4] *Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội*
[5] *Trường Đại học Kiên Giang*
* *Email: don.tangoc@hust.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 26/06/2025
Accepted: 29/06/2025
Published: 30/06/2025

Keywords:
ZIF-90; zinc nitrate hexahydrate; synthesis; characterization

ABSTRACT

This article presents the first research results on synthesizing ZIF-94 from zinc nitrate hexahydrate in ethanol solvent without adding any other substances.

Experimental sample was studied by modern physicochemical methods such as XRD, F-TIR, SEM, TEM, BET, DTA. The successfully synthesized ZIF-94 has a specific surface area (BET) of 565 m^2/g, particle size of 60 nm and heat stable up to 310 ^oC and efficiency of 68.6 %. The research results open up a good opportunity to synthesize ZIF-94 from zinc nitrate hexahydrate in environmentally friendly solvent for application in the fields of adsorption and catalysis in Vietnam.

Giới thiệu chung

Vào năm 2010, S. Aguado và cộng sự lần đầu tiên đã tổng hợp được MOF trên cơ sở imidazolate đã thay thế (substituted imidazolate-based MOF) và đặt tên là SIM-1 [1], đến năm 2015 cấu trúc tinh thể của SIM-1 được xây dựng bằng cách kết hợp thực nghiệm và tính toán [2]. Năm 2012, W. Morris và cộng sự cũng đã tổng hợp thành công ZIF-94 [3] giống với cấu trúc của SIM-1. Như vậy, SIM-1 và ZIF-94 chỉ khác nhau về tên gọi, cấu trúc hoàn toàn giống nhau.

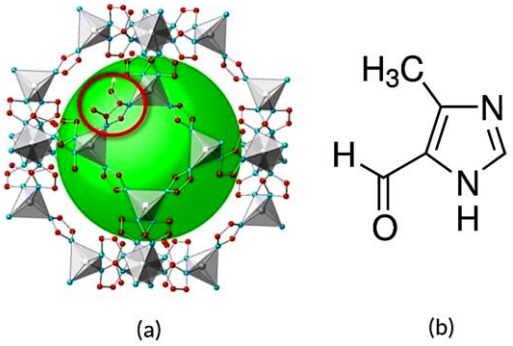
ZIF-94 là tinh thể rắn kết tinh, trong đó các tứ diện ion kim loại Zn^{2+} được kết nối thông qua liên kết phối trí với 4-methyl-5-imidazolecarboxaldehyde (HalmIM) [4], tương tự như các tứ diện SiO_4 và AlO_4^- trong cấu trúc của zeolites [5,6]. ZIF-94 có cấu trúc SOD vòng 6 cạnh tương tự zeolite Y [7], đường kính mao quản khoảng 0,3 nm nối thông với các hốc lớn có kích thước 0,91 nm [1,3].

Trong thời gian qua đã có các nghiên cứu, tổng hợp ZIF-94 và bước đầu sử dụng trong lĩnh vực hấp phụ [9-11] và xúc tác [12,13]. Tuy nhiên, các nghiên cứu, tổng hợp và ứng dụng ZIF-94 chủ yếu ở quy mô phòng thí nghiệm và các thí nghiệm mô phỏng. Ở Việt Nam cho đến nay chưa có nhóm nghiên cứu nào công bố đã tổng hợp thành công ZIF-94.

Trong tổng hợp ZIF-94, tiền chất thứ nhất là muối Zn^{2+} được sử dụng rất rộng rãi là $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ và $Zn(COOCH_3)_2.2H_2O$, và tiền chất thứ hai là HalmIM. Bên

https://doi.org/10.62239/jca.2025.022

cạnh đó, dung môi được sử dụng để tạo ra môi trường phản ứng và/hoặc bổ sung các chất thêm để điều chỉnh pH của dung dịch kết tinh. Dung môi thường là N,N-dimethylformamide (DMF) [1,3,9] hoặc CH_3OH có bổ sung tetrahydrofuran (THF) [11,14]. Một số công trình sử dụng dung môi CH_3OH nhưng có bổ sung chất thêm $NaOH/NH_4OH$ [15-17], hoặc bổ sung HCOONa [18], hoặc bổ sung đồng thời cả THF và $NaOH/NH_4OH$ [8]. Việc tổng hợp ZIF-94 từ dung môi C_2H_5OH hầu như chưa được thực hiện, đặc biệt là ZIF-94 được tổng hợp trong dung môi C_2H_5OH mà không bổ sung chất thêm.



Hình 1: Khung ZIF-94 với linker được biểu thị bằng vòng tròn màu đỏ, trong đó các chấm màu xanh lam, đỏ và trắng tương ứng là các nguyên tử nitơ, carbon và oxy (a), linker 4-methyl-5-imidazolecarboxaldehyde (b) [8].

Kết quả tổng hợp ZIF-94 lần đầu tiên có diện tích bề mặt riêng theo BET bằng 471 m^2/g và kích thước hạt bằng 10 µm từ $Zn(NO_3)_2.6H_2O$, trong dung môi DMF, tại nhiệt độ 85 °C, thời gian 72 giờ [1]. Gần đây, ZIF-94 được tổng hợp từ $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ trong dung môi CH_3OH có bổ sung NaOH và THF trong 16 giờ ở nhiệt độ phòng, cho diện tích bề mặt riêng bằng 464 m^2/g [15].

Tiếp theo công trình tổng quan về vật liệu MOFs và ZIFs cấu trúc $Me(almIM)_2$ [19,20], bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp ZIF-94 từ $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ trong dung môi C_2H_5OH mà không bổ sung chất thêm, trong thời gian chỉ 6 giờ tại nhiệt độ phòng.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Sử dụng hóa chất gồm $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ của hãng JHD, Trung Quốc có độ tinh khiết 98 %, HalmIM và C_2H_5OH của hãng ADAMAS, Trung Quốc có độ tinh khiết 97-99 % và nước cất hai lần.

Tiền chất Zn^{2+} được hòa tan hoàn toàn vào C_2H_5OH theo tỷ lệ mol Zn^{2+} : C_2H_5OH = 1,5 : 720 thu được dung dịch A. Linker HalmIM được hoàn tan hoàn toàn vào C_2H_5OH theo tỷ lệ mol HalmIM : C_2H_5OH = 12 : 1.080 thu được dung dịch B. Tiếp theo, rót dung dịch B vào dung dịch A. Hỗn hợp này sau đó được kết tinh trong 6 giờ tại nhiệt độ phòng, có khuấy trộn liên tục để tạo thành ZIF-94. Bột ZIF-94 thu được bằng cách rửa nhiều lần bằng nước cất, rồi sấy chân không trong 5 giờ ở 150 °C.

Mẫu tổng hợp được đặc trưng bởi phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D8 ADVANCE-Bruker (Đức); phổ hấp thụ hồng ngoại (FT-IR) 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).

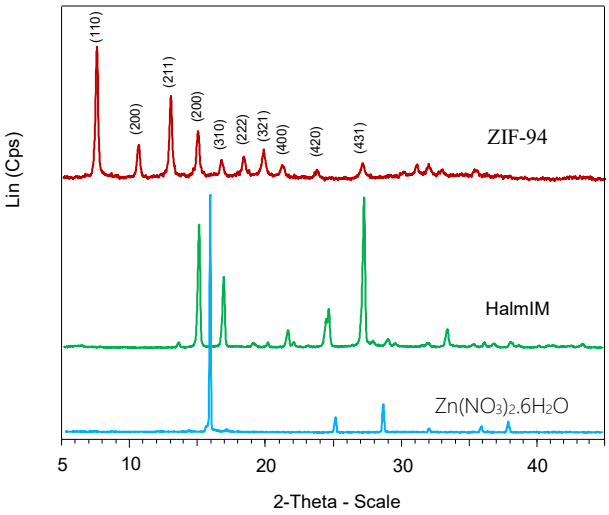
Sử dụng phương trình Scherrer để tính kích thước tinh thể từ giản đồ XRD [17]: $L = K.\lambda/(\beta.\cos\theta)$

trong đó: L là kích thước tinh thể (nm), K là hằng số (0,96), λ là bước sóng tia X (nm), β là chiều rộng tại một nửa pic có cường độ cực đại (FWHM) (radian) và θ 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 (M_{tt}) so với khối lượng ZIF-94 tối đa có thể được tạo ra theo lý thuyết (M_{lt}) bởi phương trình: $Y (\%) = (M_{tt}/M_{lt}).100$.

Kết quả và thảo luận

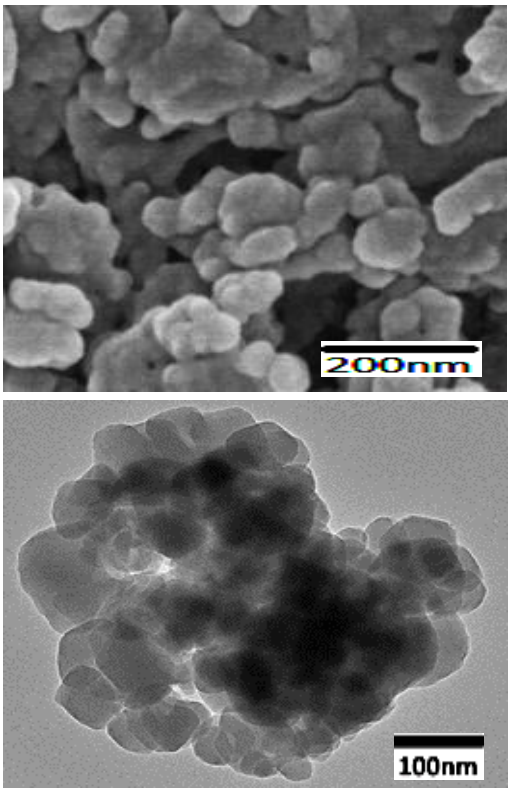
Kết quả phân tích XRD của các tiền chất kim loại và linker, cùng với ZIF-94 tạo thành được trình bày trên hình 2. Từ hình 2 có thể quan sát thấy rõ giản đồ nhiễu xạ tia X của 3 tinh thể này rất khác biệt. Các pha tinh thể $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ và HalmIM có cường độ pic rất mạnh, sắc nét, đường nền rất thấp và không có pic nào trùng với pic xuất hiện trên nhiễu xạ tia X của mẫu ZIF-94 tổng hợp. Điều này đã chứng tỏ, các pha nguyên liệu đã bị chuyển hóa hết để tạo ra ZIF-94.



Hình 2: Giản đồ XRD của các tiền chất ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$, HalmIM) và ZIF-94 tổng hợp

https://doi.org/10.62239/jca.2025.022

Nhiều xạ tia X của mẫu ZIF-94 tổng hợp không thấy sự có mặt của bất kỳ pha tinh thể nào khác, rất phù hợp với dữ liệu mô phỏng [21,22]. Vị trí đỉnh và cường độ pic rất khớp với dữ liệu đơn tinh thể ZIF-94. Các chỉ số Miller (hkl) tương ứng với từng đỉnh đã xác nhận mẫu ZIF-94 tổng hợp được có cấu trúc pha lập phương. Pic đặc trưng mạnh nhất tại mặt phản xạ (1 1 0) ứng với giá trị 2θ = 7,467° (d = 11,829) có cường độ mạnh, độ rộng chân pic khá lớn chứng tỏ tinh thể ZIF-94 tổng hợp được có kích thước nhỏ.

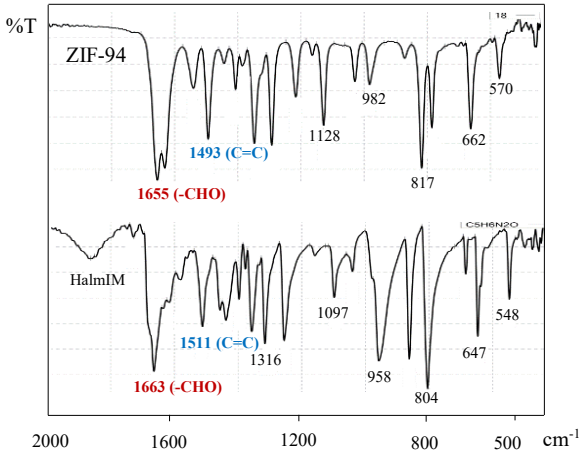


Hình 3: Ảnh SEM (trên) và ảnh TEM (dưới) của mẫu ZIF-94 tổng hợp

Hình 3 mô tả ảnh SEM và TEM của mẫu ZIF-94 tổng hợp được. Từ đây có thể quan sát thấy các tinh thể xuất hiện đều đặn, không có pha lạ, mật độ khá dày, kích thước tinh thể trung bình tính theo SEM và theo TEM đều bằng 60 nm.

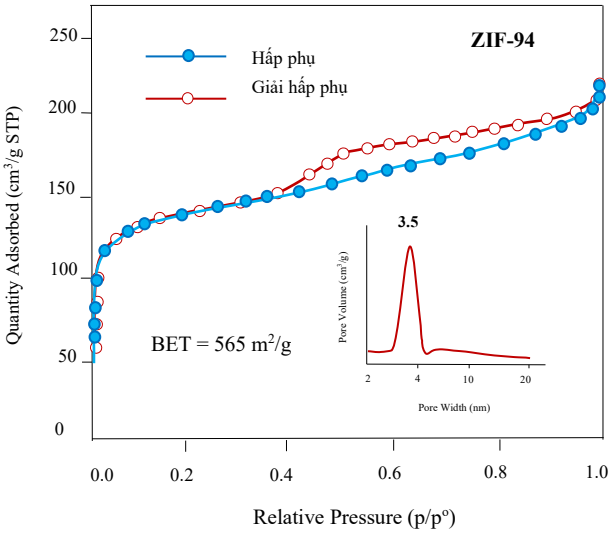
Chúng ta đều biết phương pháp chụp ảnh SEM và TEM khác nhau về nguyên lý (quét bề mặt và xuyên thấu qua vật thể), kích thước tinh thể trung bình khi đo theo hai phương pháp này gần nhau đã chứng tỏ các tinh thể tạo thành trong mẫu rất đồng đều. Khi sử dụng phương trình Scherrer để tính kích thước tinh thể từ mẫu ZIF-94 cho kết quả trung bình bằng 55 nm.

Kết quả ghi phổ hấp thụ hồng ngoại của tiền chất HalmIM và ZIF-94 thu được trên hình 4 đã xác nhận, đám phổ ở vùng 1655-1663 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm aldehyde (–CHO) [23] và đám phổ ở vùng 1493-1511 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết đôi C=C [16] đều xuất hiện ở phổ F-TIR của HalmIM và ZIF-94 tổng hợp. Điều này có nghĩa là trong cấu trúc của mẫu ZIF-94 tổng hợp được có chứa liên kết của imidazolate từ linker HalmIM.



Hình 4: Phổ IR của HalmIM (dưới) và mẫu ZIF-94 tổng hợp (trên)

Hình 5 trình bày giản đồ hấp phụ và giải hấp phụ nitơ của mẫu ZIF-94 tổng hợp.



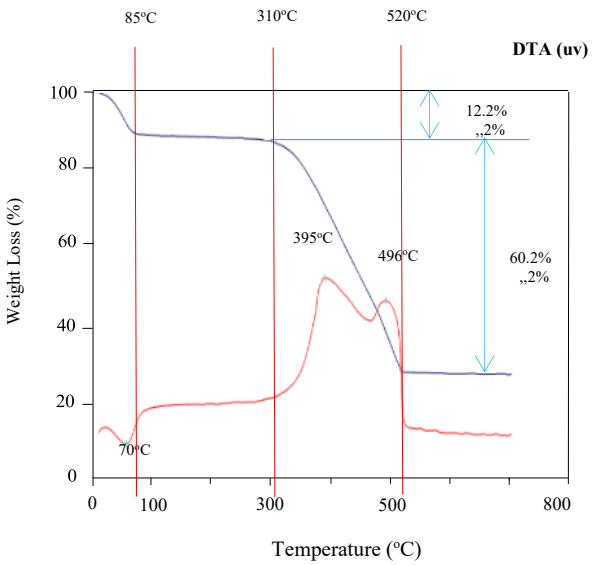
Hình 5: Giản đồ hấp phụ và giải hấp phụ nitơ, phân bố lỗ xốp vùng mao quản trung bình (hình chèn nhỏ) của mẫu ZIF-94 tổng hợp

Sự xuất hiện vòng trễ lớn chứng tỏ đã xảy ra hiện tượng ngưng tụ trong các mao quản trung bình và 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 [8,16]. Sự xuất hiện mao quản trung bình trong mẫu ZIF-94 được tổng hợp trong báo cáo này có thể là

https://doi.org/10.62239/jca.2025.022

do sự co cụm của các tinh thể ZIF-94 có kích thước nano và đây là mao quản trung bình thứ cấp. Hình 5 cũng cho thấy, thể tích hấp phụ lớn ngay tại vùng áp suất tương đối rất thấp ($p/p^o \leq 0,02$) chứng tỏ vật liệu này chứa nhiều vi mao quản. Bên cạnh đó, tại vùng áp suất tương đối rất cao ($p/p^o \geq 0,98$) đường hấp phụ và giải hấp phụ có độ dốc thấp đã xác nhận mẫu không chứa các mao quản lớn.

Kết quả phân tích nhiệt của mẫu ZIF-94 tổng hợp trên hình 6 cho thấy đường cong TGA giảm khối lượng 12,2 % từ nhiệt độ phòng đến 85 °C, ứng với pic thu nhiệt trên đường cong DTA đạt giá trị cực tiểu tại 70 °C. Đây là giai đoạn đặc trưng cho sự mất nước hấp phụ từ các mao quản, các hốc lớn hoặc dung môi còn dư từ bề mặt các tinh thể nano ZIF-94 [8]. Trong khoảng nhiệt độ từ 85-310 °C, đường cong TGA không giảm khối lượng, cho thấy không dư tiền chất HalmIM. Trong khoảng nhiệt độ từ 310-520 °C, đường cong TGA mất đến 60,2 % khối lượng và xác nhận đây là giai đoạn cấu trúc tinh thể ZIF-94 đã bị phá vỡ. Trong giai đoạn này, đường cong DTA có 2 điểm tỏa nhiệt tại 395 °C và 496 °C, có lẽ là do sự phân hủy của các almIM⁻ và tiếp theo là phá vỡ hoàn toàn cấu trúc ZIF-94. Giai đoạn từ 520 °C trở đi, đường cong TGA không thay đổi khối lượng vì cấu trúc ZIF-94 đã bị phá hủy hoàn toàn và chuyển sang pha tinh thể ZnO bền nhiệt. Kết quả trên đã cho thấy, ZIF-94 tạo thành mất đến 72,4 % khối lượng và 27,6 % khối lượng còn lại chính là khối lượng của ZnO. Dạng đường cong TGA ở trên được cho là tương tự như các công trình đã công bố [8,15,23].



Hình 6: Giản đồ DTA/TGA của mẫu ZIF-94 tổng hợp

Như vậy, ZIF-94 được tổng hợp trong báo cáo này bền nhiệt đến 310 °C, cao hơn không nhiều so với báo cáo gần đây đã tổng hợp được ZIF-94 bền nhiệt đến 300 °C [15]. Hiệu suất ZIF-94 tạo thành bằng 68,6 % tính theo khối lượng ZIF-94 thực tế thu được so với khối lượng ZIF-94 tạo thành theo lý thuyết từ phương trình phản ứng:

$$Zn(NO_3)_2.6H_2O + 2C_5H_6N_2O \text{ ---> } Zn(C_5H_5N_2O)_2 + 2H^+ + 2NO_3^- + 6H_2O$$

Cho đến nay ZIF-94 đã được tổng hợp từ $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ có bề mặt riêng BET đạt 471 m^2/g từ lần đầu tiên [1], bằng 480 m^2/g [3] và cao nhất được công bố bằng 591 m^2/g [23]. Tuy nhiên, các công trình [1,3] mặc dù không bổ sung chất thêm, nhưng lại được thực hiện trong dung môi DMF độc hại và điều kiện tổng hợp khá khắc nghiệt (từ 48-72 giờ tại nhiệt độ 85 °C). Công trình [23], mặc dù diện tích bề mặt riêng BET của ZIF-94 tạo thành bằng 591 m^2/g, cao hơn so với diện tích bề bặt riêng của ZIF-94 được tổng hợp trong báo cáo này (565 m^2/g), cùng sử dụng tiền chất $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ và dung môi C_2H_5OH nhưng lại phải bổ sung thêm nước và chất thêm NaCOOH. Cả ba công trình [1,3,23] đều cho kích thước tinh thể ZIF-94 rất lớn, dao động từ 1,2-10,0 µm và không chứa mao quản trung bình.

Kết luận

Lần đầu tiên đã tổng hợp thành công ZIF-94 từ $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ trong dung môi ethanol mà không cần bổ sung chất thêm trong điều kiện đơn giản. Thành phần mol Zn^{2+} : HalmIM : C_2H_5OH = 1 : 8 : 1200; phản ứng được thực hiện trong 6 giờ tại nhiệt độ phòng, có khuấy trộn liên tục. ZIF-94 tạo thành tinh khiết, diện tích bề mặt riêng BET bằng 565 m^2/g, có chứa mao quản trung bình tập trung tại 3,5 nm, kích thước tinh thể khoảng 60 nm, bền nhiệt đến 310 °C, hiệu suất đạt 68,6 %.

Kết quả nghiên cứu này đã mở ra một cơ hội tốt để tổng hợp nano-ZIF-94 từ $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ trong dung môi thân thiện môi trường nhằm ứng dụng trong các lĩnh vực hấp phụ và xúc tác ở Việt Nam.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả chân thành cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ, Quỹ Nafosted và Đại học Bách Khoa Hà Nội đã tài trợ kinh phí nghiên cứu thông qua đề tài NCUD.02-2023.05.

Tài liệu tham khảo

1. S. Aguado, J. Canivet, D. Farrusseng, Chem. Commun., 46(42) (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, L. Emsley, Angew. Chem. Int. Ed., 54(21) (2015) 5971–5976. https://doi.org/10.1002/anie.201500518
3. 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(45) (2012) 24084–24090. https://doi.org/10.1021/jp307170a
4. 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
5. T. N. Don, V. D. Thang, P. T. Huyen, P. M. Hao, N. K. D. Hong, Stud. Surf. Sci. Catal., 159(1) (2006) 197–200. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81567-3
6. 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 J. Chem. Technol., 23(5) (2016) 392–399. http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/35507
7. K. D. Hong, N. T. Don, N. T. Hung, J. Applicable Chem., 6(1) (2017) 50–68. http://www.joac.info/ContentPaper/2017/10.pdf
8. D. Madhav, M. Malankowska, J. Coronas, New J. Chem., 44(56) (2020) 20449–20457. https://doi.org/10.1039/D0NJ04402D
9. Q. Shi, J. Wang, H. Shang, H. Bai, Y. Zhao, J. Yang, J. Dong, J. Li, Sep. Purif. Technol., 230 (2020) 115850. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115850
10. M. Li, J. Liu, S. Deng, Q. Liu, N. Qi, Z. Chen, ACS Appl. Energy Mater., 4(8) (2021) 7983–7991. https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01297
11. Q. Wang, Y. Chen, P. Liu, Y. Wang, J. Yang, J. Li, L. Li, Molecules, 27(17) (2022) 5608. https://doi.org/10.3390/molecules27175608
12. B. C. Marepally, C. Ampelli, C. Genovese, T. Saboo, S. Perathoner, F. M. Wisser, L. Veyre, J. Canivet, E. A. Quadrelli, G. Centi, ChemSusChem, 10(22) (2017) 4442–4446. https://doi.org/10.1002/cssc.201701506
13. S. Aguado, S. El-Jamal, F. Meunier, J. Canivet, D. Farrusseng, Chem. Commun., 52(45) (2016) 7161–7163. https://doi.org/10.1039/C6CC03096C
14. T. Johnson, M. M. Łozińska, A. F. Orsi, P. A. Wright, S. Hindocha, S. Pou, Green Chem., 21(24) (2019) 5665–5670. https://doi.org/10.1039/C9GC00783K
15. M. R. Hasan, L. Paseta, M. Malankowska, C. Téllez, J. Coronas, Adv. Sustainable Syst., 6(1) (2022) 2100317. https://doi.org/10.1002/adsu.202100317
16. L. Martínez-Izquierdo, C. Téllez, J. Coronas, J. Mater. Chem. A, 10(46) (2022) 18822. https://doi.org/10.1039/D2TA03958C
17. L. Paseta, M. Malankowska, C. Téllez, J. Coronas, Mater. Chem. Phys., 295 (2023) 127039. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127039
18. M. Marti, M. Van, K. J. Balkus Jr., J. Porous Mater., 21(6) (2014) 889–902. https://doi.org/10.1007/s10934-014-9840-5
19. V. A. Tran, V. D. Doan, V. T. Le, T. Q. Nguyen, T. N. Don, V. Vien, N. T. Luan, G. N. L. Vo, Ind. Eng. Chem. Res., 62(11) (2023) 4738–4753. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c04399
20. 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 J. Catal. Adsorp., 12(4) (2023) 1–18. https://doi.org/10.62239/jca.2023.060
21. Mercury – The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), truy cập 09 May 2020. (https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/mercury/)
22. Structures – CCDC, truy cập 09 May 2020. (https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Compound=ZIF-8&DatabaseToSearch=Published)
23. F. Cacho-Bailo, M. Etxeberr-Benavides, O. Karvan, C. Téllez, J. Coronas, CrystEngComm, 19(12) (2017) 1545–1554. https://doi.org/10.1039/C7CE00086C