



Sử dụng phương pháp XRD để nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp nano-ZIF-94 từ kẽm clorua

Using XRD to study the factors affecting the synthesis of nano-ZIF-94 from zinc chloride

Trịnh Thị Hải¹, Phạm Thị Mai Hương¹, Lê Văn Dương², Tạ Ngọc Thiện Huy^{2,3}, Hà Thị Lan Anh⁴,
Lê Thị Như Quỳnh⁵, Nguyễn Viết Quang⁶, Trần Anh Vỹ⁷, Tạ Ngọc Đôn^{2,*}

¹ Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

² Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội

³ Trường Đại học Kiên Giang

⁴ Trường Cao đẳng Công nghiệp Thực phẩm

⁵ Trường Đại học Phạm Văn Đồng

⁶ Viện Kỹ thuật Xăng dầu Quân đội

⁷ Trường Đại học Nguyễn Tất Thành

* Email: don.tangoc@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 12/8/2025

Accepted: 29/09/2025

Published: 30/09/2025

Keywords:

ZIF-94; SIM-1; zinc chloride;
synthesis; characterization

ABSTRACT

ZIF-94 was successfully synthesized from zinc chloride at atmospheric pressure. The factors affecting the synthesis of ZIF-94 were studied in detail. Using X-ray diffraction (XRD) to evaluate the crystallization process of nano-ZIF-94 by changing the solvent, additives, solvent content, additives content, and linker content. The factors of temperature and reaction time were also discussed. The crystallinity, crystal size of nano-ZIF-94 formed and the yield of nano-ZIF-94 were also mentioned. This is the first paper to present the results of the synthesis of nano-ZIF-94 from zinc chloride.

Giới thiệu chung

Một trong số vật liệu khung imidazolate – kim loại thuộc họ Me(almIM)₂ là ZIF-94. ZIF-94 đã được tìm ra và đặt tên lần đầu vào năm 2012 bởi W. Morris và cộng sự [1], mà tiền thân của nó là SIM-1 đã được S. Aguado và cộng sự lần đầu tiên công bố vào năm 2010 [2].

ZIF-94 có cấu trúc SOD vòng 6 cạnh tương tự zeolite Y [3-4], đường kính mao quản khoảng 0,3 nm nối thông với các hốc lớn có kích thước 0,91 nm [1,2]. Với cấu trúc không gian ba chiều, các tứ diện ion kim loại Zn²⁺ được kết nối thông qua liên kết phối trí với 4-methyl-5-imidazolecarboxaldehyde (HalmIM) [5] giống như các tứ diện SiO₄ và AlO₄⁻ trong cấu trúc không gian của zeolites [6,7]. Vì vậy, ZIF-94 được đánh giá là một vật

liệu mao quản tiên tiến thế hệ mới có nhiều tiềm năng ứng dụng trong thực tiễn. Thực tế trong hơn thập kỷ qua, ZIF-94 đã được nghiên cứu, tổng hợp và bước đầu sử dụng trong lĩnh vực hấp phụ [8-10] và xúc tác [11,12].

Khi tổng hợp ZIF-94, các nghiên cứu về ảnh hưởng của các tác nhân phản ứng và các thông số công nghệ trong quy trình tổng hợp vẫn chưa toàn diện để có thể tổng hợp ZIF-94 ở quy mô phù hợp với các ứng dụng thực tế.

Nguồn kim loại Zn²⁺ được sử dụng rộng rãi khi tổng hợp ZIF-94 là Zn(NO₃)₂·6H₂O và Zn(COOCH₃)₂·2H₂O [13,14], gần đây các tác giả [15] đã công bố kết quả tổng hợp ZIF-94 lần đầu từ muối ZnSO₄·7H₂O, mở ra một khả năng đa dạng hóa tiền chất kim loại cho tổng hợp loại vật liệu này.

Tiếp theo các bài báo tổng quan về vật liệu MOFs và ZIFs cấu trúc $\text{Me}(\text{almIM})_2$ [13,16] và tổng hợp ZIF-94 từ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [14], từ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [15], bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp ZIF-94 từ ZnCl_2 , trong đó sử dụng phương pháp XRD để nghiên cứu một cách toàn diện các yếu tố có ảnh hưởng đến sự kết tinh ZIF-94.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Hóa chất sử dụng gồm: ZnCl_2 độ tinh khiết 98% của hãng JHD, Trung Quốc. Dung dịch NH_4OH 25%, dung dịch trimethylamine (TMA), triethylamine (TEA), HalmIM, DMF, ethanol (EtOH), methanol (MeOH) độ tinh khiết 97-99% của hãng ADAMAS, Trung Quốc và nước cất hai lần.

Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp ZIF-94 từ ZnCl_2

Tiền chất ZnCl_2 được hòa tan vào dung môi EtOH (dung dịch A), HalmIM được hoà tan vào dung môi EtOH và chất thêm TMA (dung dịch B). Tiếp theo, rót từ từ dung dịch B vào dung dịch A. Hỗn hợp này sau đó được kết tinh trong thời gian 3-9 h tại nhiệt độ 30-120 °C để tạo thành ZIF-94.

Kết thúc thời gian kết tinh, mẫu được lọc hết dung môi, phân tán chất rắn 3 lần bằng MeOH (mỗi lần 30 ml MeOH sạch), sau đó ly tâm, lọc và sau 3 lần phân tán, chất rắn được sấy chân không trong 5 giờ ở nhiệt độ 120 °C. Chất rắn được cân và bảo quản trong lọ kín.

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.

Đặc trưng

Sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) để nghiên cứu và đánh giá mức độ kết tinh ZIF-94 từ các mẫu thực nghiệm với các thông số có thể ảnh hưởng đến quá trình kết tinh ZIF-94. Giản đồ XRD của các mẫu nghiên cứu được ghi trong cùng điều kiện trên thiết bị nhiễu xạ tia X (Bruker D8 ADVANCE, D 5005) tại khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Kích thước tinh thể được tính toán từ giản đồ XRD theo phương trình Scherrer [17]:

$$L = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (1)$$

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 peak có cường độ cực đại (FWHM) (radian) và θ là góc nhiễu xạ (radian).

Độ tinh thể tương đối của ZIF-94 có thể được xác định là tỷ lệ giữa tổng diện tích của các peak ZIF-94 (S_1) so với tổng diện tích peak của tất cả các pha tinh thể trong mẫu (S_2) bởi phương trình [18]:

$$C (\%) = (S_1/S_2) \cdot 100 \quad (2)$$

Hiệu suất của phản ứng tổng hợp ZIF-94 có thể được xác định là tỷ lệ giữa khối lượng chất rắn ZIF-94 thực tế thu được (M_{Real}) so với khối lượng ZIF-94 tối đa có thể được tạo ra theo lý thuyết (M_{Theory}) bởi phương trình [19]:

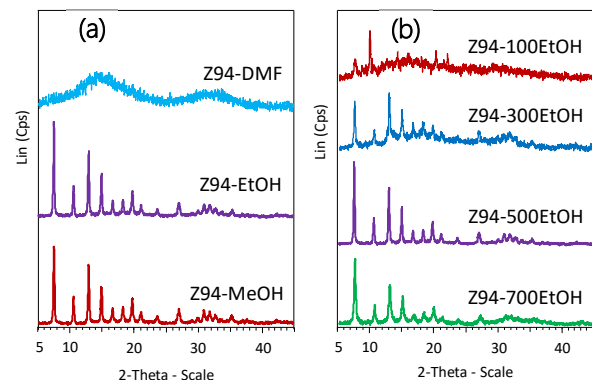
$$Y (\%) = (M_{\text{Real}}/M_{\text{Theory}}) \cdot 100 \quad (3)$$

Kết quả và thảo luận

Bảng 2 thống kê tất cả các số liệu về độ tinh thể, kích thước tinh thể ZIF-94 trung bình được xác định từ dữ liệu giản đồ XRD thu được, cùng với hiệu suất ZIF-94 tạo thành trong 19 mẫu nghiên cứu như được ký hiệu trong bảng 1.

Ảnh hưởng của dung môi và hàm lượng dung môi khác nhau

Hình 1 trình bày kết quả phân tích XRD của các mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của 3 loại dung môi khác nhau (a) và ảnh hưởng của 4 mức hàm lượng dung môi khác nhau (b).



Hình 1: Giản đồ XRD của các mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của dung môi (a) và hàm lượng dung môi khác nhau (b)

Từ hình 1a dễ dàng nhận thấy, mẫu Z94-DMF sử dụng dung môi là DMF cho giản đồ XRD đặc trưng cho vật liệu vô định hình, vì giản đồ không xuất hiện peak của tinh thể, chỉ xuất hiện peak tù đặc trưng cho vật liệu vô định hình với đường nền rất cao. Ngược lại, khi sử dụng dung môi EtOH và MeOH thì giản đồ XRD của các mẫu này lại xuất hiện bộ peak đặc trưng của ZIF-94 phù hợp với dữ liệu mô phỏng ZIF-94 [20,21], các peak xuất hiện

rất mạnh, sắc nét, không lẫn pha khác và đường nền phẳng. Độ tinh thể ZIF-94 được xác định tương ứng

bằng 100 % ở mẫu ZIF-EtOH và bằng 80 % ở mẫu ZIF-MeOH.

Bảng 1: Thành phần và điều kiện tổng hợp ZIF-94 từ ZnCl_2

TT	Ký hiệu mẫu nghiên cứu	Dung môi	Hàm lượng dung môi (mol $\text{Zn}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	Chất thêm	Hàm lượng chất thêm (mol $\text{Zn}:\text{TMA}$)	Hàm lượng HalmIM (mol $\text{Zn}:\text{HalmIM}$)	Thời gian kết tinh, h	Nhiệt độ kết tinh, $^{\circ}\text{C}$
1	Z94-DMF	DMF						
2	Z94-EtOH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1:500	TMA	1:3	1:2	6	90
3	Z94-MeOH	CH_3OH						
4	Z94-100EtOH		1:100					
5	Z94-300EtOH		1:300					
6	Z94-500EtOH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1:500	TMA	1:3	1:2	6	90
7	Z94-700EtOH		1:700					
8	Z94-TEA			TEA				
9	Z94-TMA	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1:500	TMA	1:3	1:2	6	90
10	Z94- NH_4OH			NH_4OH				
11	Z94-1TMA				1:1			
12	Z94-3TMA	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1:500	TMA	1:3	1:2	6	90
13	Z94-5TMA				1:5			
14	Z94-1HalmIM					1:1		
15	Z94-2HalmIM	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1:500	TMA	1:3	1:2	6	90
16	Z94-3HalmIM					1:3		
17	Z94-3h						3	
18	Z94-6h	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1:500	TMA	1:3	1:2	6	90
19	Z94-9h						9	
20	Z94-30 $^{\circ}$							30
21	Z94-60 $^{\circ}$							60
22	Z94-90 $^{\circ}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1:500	TMA	1:3	1:2	6	90
23	Z94-120 $^{\circ}$							120

Như vậy, trong cùng điều kiện phản ứng, khi thay đổi dung môi có bản chất là bazơ yếu như DMF sẽ không thuận lợi để tạo ra ZIF-94, nhưng khi thay bằng các dung môi có tính axit rất yếu như $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ và CH_3OH thì lại tạo ra ZIF-94 dễ dàng. Trong hai loại rượu này, EtOH có tính axit yếu hơn MeOH cho kết quả tốt hơn. Vì vậy, các nghiên cứu về sau chúng tôi chọn dung môi EtOH vừa cho độ tinh thể ZIF-94 cao nhất, lại là dung môi thân thiện môi trường nhất trong số 3 dung môi đã sử dụng.

Trong bảng 2, kết quả xác định kích thước tinh thể ZIF-94 khi sử dụng EtOH bằng 68 nm và khi sử dụng MeOH bằng 80 nm, phù hợp với độ rộng chân peak đối với peak mạnh nhất tại góc $2\theta \sim 7,4^{\circ}$ của mẫu Z94-EtOH lớn hơn so với mẫu Z94-MeOH.

Hiệu suất ZIF-94 tạo thành ở mẫu Z94-EtOH bằng 72,2 % cũng cao hơn so với mẫu Z94-MeOH bằng 63,2 %.

Các số liệu thu được đã cho thấy EtOH là dung môi thích hợp nhất để tổng hợp ZIF-94 trong các điều kiện thực nghiệm đã tiến hành.

Trên hình 1b, quan sát kết quả phân tích XRD có thể thấy 4 mẫu nghiên cứu cho bức tranh giống và khác nhau đáng kể. Giống nhau ở chỗ cả 4 XRD chỉ có một pha tinh thể duy nhất xuất hiện trên phổ đồ là ZIF-94. Tuy nhiên chúng khác nhau ở chỗ 4 giản đồ XRD này cho cường độ peak đặc trưng của ZIF-94 không giống nhau, tỷ lệ nghịch với độ cao của đường nền. Theo đó, trong bảng 2 độ tinh thể ZIF-94 được xác định đối với các mẫu Z94-100EtOH, Z94-300EtOH, Z94-500EtOH và Z94-700EtOH tương ứng khi tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+} : \text{EtOH}$ trong dung dịch phản ứng bằng 1 : 100, 1 : 300, 1 : 500 và 1 : 700, bằng 25, 70, 100 và 85 %. Điều này cho thấy, hàm lượng dung môi tăng dần thì độ tinh thể tăng dần và đạt cực đại bằng 100 % tương ứng với mẫu có tỷ lệ mol

$\text{Zn}^{2+} : \text{EtOH} = 1 : 500$. Tuy nhiên tiếp tục tăng hàm lượng dung môi thì độ tinh thể lại giảm đi chỉ còn 85 % ở mẫu ứng với có tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+} : \text{EtOH} = 1 : 700$. Kết quả này có thể là do việc tách H^+ khỏi HalmIM diễn ra thuận lợi trong môi trường có nồng độ dung môi thích hợp nhất ứng với tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+} : \text{EtOH} = 1:500$. Tại đó, khi H^+ được tách ra với nồng độ cao nhất sẽ thúc đẩy việc kết nối anion almIM^- với các cation Zn^{2+} để hình thành liên kết Zn-almIM-Zn tương ứng với cấu trúc ZIF-94.

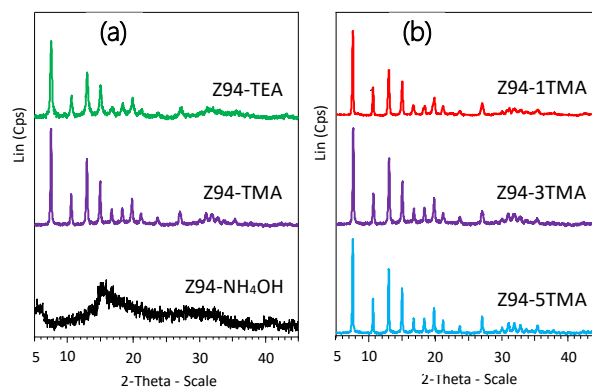
Bảng 2: Độ tinh thể, kích thước tinh thể và hiệu suất ZIF-94 trong các mẫu nghiên cứu

STT	Ký hiệu mẫu	Độ tinh thể ZIF-94 theo XRD (%)	Kích thước tinh thể ZIF-94 trung bình theo XRD (nm)	Hiệu suất ZIF-94 (%)
1	Z94-DMF	VĐH	-	-
2	Z94-EtOH	100	68	72,2
3	Z94-MeOH	90	90	63,2
4	Z94-100EtOH	25	60	23,8
5	Z94-300EtOH	70	65	35,9
6	Z94-500EtOH	100	68	72,2
7	Z94-700EtOH	85	62	69,1
8	Z94-TEA	80	60	50,3
9	Z94-TMA	100	68	72,2
10	Z94-NH ₄ OH	VĐH	-	-
11	Z94-1TMA	85	90	70,5
12	Z94-3TMA	100	68	72,2
13	Z94-5TMA	100	75	71,6
14	Z94-1HalmIM	78	63	48,8
15	Z94-2HalmIM	100	68	72,2
16	Z94-3HalmIM	92	62	61,1
17	Z94-3h	80	90	67,0
18	Z94-6h	100	68	72,2
19	Z94-9h	72	62	58,5
20	Z94-30°	VĐH	-	-
21	Z94-60°	47	65	28,9
22	Z94-90°	100	68	72,2
23	Z94-120°	87	59	61,2

Từ bảng 2, kích thước tinh thể ZIF-94 trung bình theo XRD của 4 mẫu nghiên cứu tương ứng bằng 60, 65, 68 và 62 nm. Dễ dàng nhận thấy mẫu Z94-500EtOH ứng với tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+} : \text{EtOH} = 1 : 500$ cho kích thước lớn nhất, bằng 68 nm, nhưng khác nhau không nhiều so với các mẫu còn lại. Đối với hiệu suất ZIF-94 thu được trong 4 mẫu nghiên cứu cũng cho kết quả tuyến tính với độ tinh thể. Mẫu ứng với tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+} : \text{EtOH} = 1 : 500$ cho hiệu suất ZIF-94 cao nhất, bằng 72,2 %, và được xem là tỷ lệ thích hợp nhất trong các điều kiện thực nghiệm đã tiến hành.

Ảnh hưởng của chất thêm và hàm lượng chất thêm khác nhau

Hình 2 trình bày kết quả phân tích XRD của các mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của 3 chất thêm khác nhau (b) và ảnh hưởng của 3 mức hàm lượng chất thêm TMA khác nhau. Kết quả xác định độ tinh thể, kích thước tinh thể ZIF-94 từ kết quả XRD và hiệu suất ZIF-94 trong các nghiên cứu này đã được trình bày trong bảng 2.



Hình 2: Giản đồ XRD của các mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của chất thêm (a) và hàm lượng chất thêm khác nhau (b).

Từ hình 2a, kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của chất thêm khác nhau là khác nhau. Theo đó, khi sử dụng chất thêm là NH_4OH , nhiễu xạ tia X thu được là pha vô định hình, trong khi sử dụng chất thêm là TEA và TMA lại thu được pha tinh thể ZIF-94 và không xuất hiện thêm pha lạ nào khác. Mặc dù vậy, cường độ peak đặc trưng của ZIF-94 xuất hiện trên giản đồ XRD có sự khác biệt đáng kể về cường độ peak đặc trưng của chúng. Mẫu Z94-TEA sử dụng chất thêm là TEA có cường độ peak đặc trưng của ZIF-94 yếu hơn so với mẫu Z94-TMA khi sử dụng chất thêm là TMA.

Điều này chứng tỏ khả năng chuyển hóa thành ZIF-94 trong dung dịch phản ứng phụ thuộc đáng kể vào bản chất của chất thêm sử dụng. Trong bảng 2, độ tinh thể ZIF-94 đối với các chất thêm NH_4OH , TEA và TMA tương ứng bằng 0, 80 và 100 %. Nghĩa là mức độ chuyển hóa thành ZIF-94 sắp xếp theo thứ tự:



Điều này trái ngược với tính bazơ của chúng sắp xếp theo thứ tự:



Như vậy, ZIF-94 tạo thành thuận lợi trong môi trường có mặt chất thêm có tính bazơ yếu nhất trong số 3 chất thêm đã sử dụng. Trong môi trường phản ứng có mặt chất thêm TMA có tính bazơ yếu nhất lại thuận lợi nhất cho việc tách H^+ từ HalmIM.

Trong bảng 2, kích thước tinh thể ZIF-94 tạo thành trong các mẫu Z94-TEA và Z94-TMA tương ứng bằng 60 và 68 nm. Hiệu suất ZIF-94 tạo thành trong hai mẫu này tương ứng bằng 50,3 và 72,2 %.

Các kết quả trên đều đi đến nhận định, trong các điều kiện thực nghiệm đã tiến hành, mẫu nghiên cứu tổng hợp ZIF-94 với chất thêm TMA là thích hợp nhất.

Từ hình 2b, cả 3 mẫu nghiên cứu sự thay đổi của hàm lượng chất thêm TMA đều xuất hiện bộ peak đặc trưng của ZIF-94 nhưng với cường độ khác nhau. Độ tinh thể ZIF-94 tỷ lệ thuận với cường độ peak đặc trưng của ZIF-94 xuất hiện trong mẫu. Theo đó, các mẫu Z94-1TMA, Z94-3TMA và mẫu Z94-5TMA tương ứng với tỷ lệ mol Zn^{2+} : TMA = 1 : 1, 1 : 3 và 1 : 5 cho độ tinh thể ZIF-94 thu được bằng 85, 100 và 100 % (xem bảng 2). Điều này cho thấy khi nồng độ chất thêm thấp, tức là độ pH của dung dịch phản ứng thấp sẽ không thuận lợi cho việc kết tinh ZIF-94 (mẫu Z94-1TMA). Khi tăng nồng độ chất thêm TMA với tỷ lệ mol Zn^{2+} : TMA = 1 : 3 thì độ tinh thể cao nhất, bằng 100 % và không thay đổi khi tiếp tục tăng hàm lượng chất thêm ứng với tỷ lệ mol Zn^{2+} : TMA = 1 : 5. Như vậy, tỷ lệ Zn^{2+} : TMA = 1 : 3 là tỷ lệ thích hợp để ZIF-94 thu được có độ tinh thể cực đại.

Trong bảng 2, kích thước tinh thể thu được khi tăng hàm lượng chất thêm TMA đạt giá trị nhỏ nhất ứng với tỷ lệ mol Zn^{2+} : TMA = 1 : 3, cũng là mẫu cho hiệu suất ZIF-94 cao nhất, bằng 72,2 % so với 70,5 và 71,6 %.

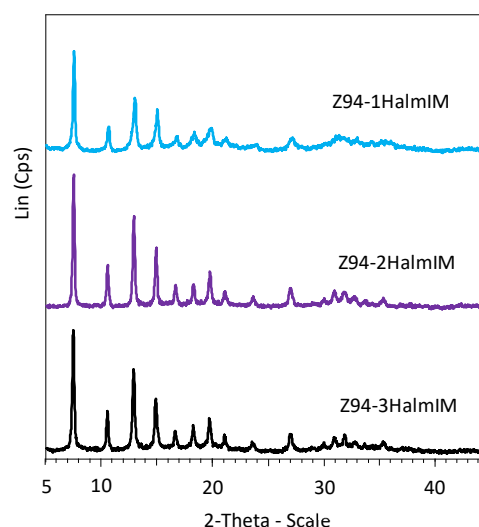
Kết quả này đã củng cố nhận định, làm lượng chất thêm TMA sử dụng thích hợp nhất khi tỷ lệ mol Zn^{2+} : TMA = 1 : 3. Tại đây, ZIF-94 thu được vừa có độ tinh thể cao nhất, lại có tinh thể với kích thước nhỏ nhất và hiệu suất ZIF-94 thu được cao nhất.

Ảnh hưởng của hàm lượng tiền chất HalmIM

Hình 3 trình bày kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng HalmIM khác nhau.

Từ hình 3 có thể nhận ra rằng, cả 3 giản đồ XRD đều xuất hiện bộ peak đặc trưng cho ZIF-94, nhưng cường độ peak có sự khác biệt. Các peak có cường độ giảm dần từ mẫu Z94-2HalmIM đến Z94-3HalmIM và yếu nhất là mẫu Z94-1HalmIM, đồng thời tỷ lệ nghịch với độ cao của đường nền. Trong bảng 2, độ tinh thể ZIF-94 theo XRD của các mẫu này tương ứng bằng 100, 92 và 78 %.

Kích thước tinh thể ZIF-94 trong 3 mẫu khác nhau không nhiều, dao động trong khoảng 62-68 nm. Tuy nhiên, hiệu suất ZIF-94 thu được trong các mẫu khác nhau đáng kể, tương ứng được xác định bằng 72,2; 61,1 và 48,8 %.



Hình 3: Giản đồ XRD của các mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng HalmIM khác nhau

Kết quả này chứng tỏ, mẫu Z94-2HalmIM có độ tinh thể 100 %, hiệu suất 72,2 % ứng với tỷ lệ mol Zn^{2+} : HalmIM = 1 : 2 được cho là tỷ lệ thích hợp nhất.

Ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ phản ứng

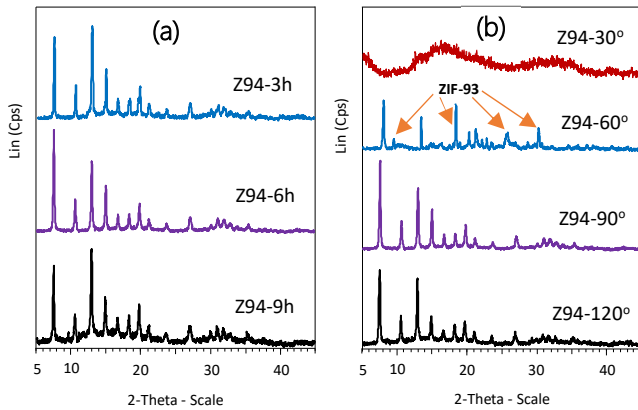
Hình 4 trình bày kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X của 3 mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng (a) và 4 mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ (b) khác nhau. Kết quả xác định độ tinh thể, kích thước tinh thể ZIF-94 từ kết quả XRD và hiệu suất ZIF-94 trong các mẫu này đã được thống kê trong bảng 2.

Quan sát giản đồ XRD của các mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng trên hình 4a, có thể nhận thấy quá trình kết tinh ổn định ở tỷ lệ mol các chất tham gia phản ứng được chọn. Cả 3 mẫu chỉ xuất hiện peak đặc trưng cho ZIF-94, không thấy xuất hiện pha lạ. Mẫu Z94-6h kết tinh trong 6 giờ cho kết quả tốt nhất, với cường độ peak đặc trưng cho ZIF-94 cao nhất.

Trong bảng 2, độ tinh thể ZIF-94 theo XRD của 3 mẫu Z94-3h, Z94-6h và Z94-9h tương ứng với thời gian phản ứng tăng từ 3 đến 6 và 9 giờ, bằng 80, 100 và 72 %. Như vậy, khi tăng thời gian kết tinh từ 3 giờ lên 6 giờ, quá trình tạo liên kết Zn-almIM-Zn đã đạt cực đại để tạo nên cấu trúc ZIF-94. Khi tiếp tục kéo dài thời gian kết tinh lên 9 giờ, một phần liên kết này lại bị phá vỡ làm giảm độ tinh thể của ZIF-94.

Cũng trong bảng 2, kích thước tinh thể ZIF-94 trung bình theo XRD được tính toán tương ứng với thời gian phản ứng tăng dần bằng 90, 68 và 62 nm. Hiệu suất ZIF-94 tương ứng được xác định bằng 67,0; 72,2 và 58,5 %.

Với các kết quả này, rõ ràng mẫu tổng hợp ZIF-94 với thời gian phản ứng 6 giờ trong điều kiện thực nghiệm đã tiến hành là thích hợp nhất.



Hình 4: Giản đồ XRD của các mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian (a) và nhiệt độ phản ứng khác nhau (b)

Nhiệt độ phản ứng luôn là yếu tố nhiệt động có ảnh hưởng đến quá trình tạo cấu trúc ZIFs nói chung và ZIF-94 nói riêng. Từ hình 4b nhận thấy rõ là nhiệt độ phản ứng khác nhau sẽ thu được kết quả tổng hợp ZIF-94 khác nhau. Theo đó, khi phản ứng được thực hiện với tỷ lệ mol các chất tham gia phản ứng đã chọn lựa, quá trình kết tinh tại 30 °C không tạo ra ZIF-94, giản đồ XRD của mẫu này chỉ rõ pha vô định hình hoàn toàn trong mẫu Z94-30°. Khi nhiệt độ phản ứng bằng 60 °C, mẫu Z94-60° lại xuất hiện hỗn hợp pha ZIF-94 và ZIF-93. Khi nhiệt độ phản ứng tăng lên 90 °C, chỉ có pha ZIF-94 duy nhất với cường độ peak mạnh và sắc nét, không có nền vô định hình. Khi nhiệt độ phản ứng tiếp tục tăng đến 120 °C thì cường độ peak đặc trưng của ZIF-94 lại giảm đi và xuất hiện đường nền yếu trên giản đồ XRD của mẫu Z94-120°C.

Có thể cho rằng, trong điều kiện thực nghiệm đã tiến hành, khi tăng nhiệt độ phản ứng, dưới tác động của yếu tố nhiệt động đã làm tăng tốc độ phản ứng, quá trình ghép nối giữa almIM^- và Zn^{2+} tạo ra liên kết Zn-almIM-Zn tăng dần và đạt cực đại khi phản ứng được thực hiện ở 90 °C. Tuy nhiên, tiếp tục tăng nhiệt độ sẽ làm phá vỡ một phần liên kết này dẫn đến làm giảm độ tinh thể ZIF-94.

Trong bảng 2, độ tinh thể ZIF-94 được xác định bằng 100 % khi mẫu được kết tinh ở nhiệt độ 90 °C, kích thước tinh thể ở mẫu này bằng 68 nm và cũng là mẫu cho hiệu suất ZIF-94 tạo thành cao nhất, bằng 72,2 %.

Như vậy, nhiệt độ phản ứng tổng hợp ZIF-94 trong các điều kiện thực nghiệm đã tiến hành bằng 90 °C là nhiệt độ thích hợp nhất.

Kết luận

Tóm lại, từ 7 kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của dung môi, chất thêm và ảnh hưởng của hàm lượng EtOH, TMA, HalmIM, cũng như ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ phản ứng trong quá trình tổng hợp ZIF-94 từ ZnCl_2 có thể thấy rằng, mỗi yếu tố đều có ảnh hưởng đáng kể đến sự hình thành ZIF-94. Chỉ bằng phương pháp XRD đã trình bày ở trên, có thể rút ra được điều kiện để tổng hợp thành công nano-ZIF-94 với độ tinh thể 100 % trong các điều kiện thích hợp là:

Thành phần mol các chất tham gia phản ứng Zn^{2+} : HalmIM : EtOH : TMA = 1 : 2 : 500 : 3; thời gian phản ứng 6 giờ, nhiệt độ phản ứng 90°C, không khuấy trộn.

Đây là các kết quả khảo sát một cách có hệ thống đầu tiên về các yếu tố có ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp ZIF-94 và cũng là lần đầu tiên ZIF-94 được tổng hợp thành công từ ZnCl_2 . Kết quả này có thể mở ra một cơ hội tốt trong việc làm chủ công nghệ tổng hợp ZIF-94, hướng đến sản xuất quy mô lớn phục vụ ứng dụng trong thực tiễn 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. 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>
2. S. Aguado, J. Canivet, D. Farrusseng, Chem. Commun., 46(42) (2010) 7999–8001. <https://doi.org/10.1039/C0CC02045A>
3. N.K.D. Hong, T.N. Don, N.T. Hung, J. Appl. Chem., 6(1) (2017) 50–68. <https://www.researchgate.net/publication/312932923>
4. T.N. Don, V.D. Thang, P.T. Huyen, P.M. Hao, N.K.D. Hong, Stud. Surf. Sci. Catal., 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. 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>
6. N.K.D. Hong, D.T. Ngo, N.L.T. Nga, T.N. Don, J. Porous Mater., 24(2) (2017) 559–566. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0291-z>
7. N.K.D. Hong, T.N. Don, G. Sankar, R.A. Catlow, Catal. Commun., 25 (2012) 125–129. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.11.016>

8. 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>
9. 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>
10. 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>
11. 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>
12. S. Aguado, S. El-Jamal, F. Meunier, J. Canivet, D. Farrusseng, *Chem. Commun.*, 52(45) (2016) 7161–7163. <https://doi.org/10.1039/C6CC03096C>
13. T.N. Don, 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. Adsorpt.*, 12(4) (2023) 1–18. <https://doi.org/10.62239/jca.2023.060>
14. T.T. Hai, T.T.T. Vy, L.N. Duong, N.T. Thao, P.T.M. Huong, T.N.T. Huy, L.N.T. Long, N.T.M. Thu, L.V. Duong, T.N. Don, *Vietnam J. Catal. Adsorpt.*, 14(2) (2025) 38–42. <https://doi.org/10.62239/jca.2025.022>
15. T.T. Hai, P.T.M. Huong, T.N.T. Huy, D.N. Lam, P.Q. Huy, N.S. Tuan, N.X. Thong, N.H. Giang, L.V. Duong, T.N. Don, *Vietnam J. Catal. Adsorpt.*, 13(4) (2024) 79–84. <https://doi.org/10.62239/jca.2024.078>
16. 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>
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. T.N. Don, L.V. Duong, N.T.H. Phuong, N.T.T. Huyen, T.N.T. Huy, D. Mo, B.T.T. Ha, T.A. Vy, *Can. J. Chem. Eng.*, 103(1) (2025) 311–322. <https://doi.org/10.1002/cjce.25382>
19. M.R. Hasan, L. Paseta, M. Malankowska, C. Téllez, J. Coronas, *Adv. Sustainable Syst.*, 6 (2022) 2100317. <https://doi.org/10.1002/adsu.202100317>
20. Mercury – The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), truy cập 09 May 2020. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csdsystem/components/mercury/>
21. Structures – CCDC, truy cập 09 May 2020. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Compound=ZIF-8&DatabaseToSearch=Published>