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

https://jca.edu.vn

Phương pháp mới tổng hợp ZIF-14 từ zinc acetate dihydrate trong methanol không bổ sung chất thêm

A novel method for synthesizing ZIF-14 from zinc acetate dihydrate in methanol without additional substances

Tạ Ngọc Thiện Huy[1], Nguyễn Thị Kim Phước[1], Danh Mô[1], Nguyễn Thị Minh Thu[2], Nguyễn Thị Hồng Phượng[2], Phạm Thị Hoa[3], Lê Đình Khiêm[4], Lê Văn Dương[2], Đào Quốc Tùy[2], Tạ Ngọc Đôn[2,*]

[1] *Trường Đại học Kiên Giang*
[2] *Trường Hóa và Khoa học Sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội*
[3] *Trường Đại học Hàng hải Việt Nam*
[4] *Viện Kỹ thuật Phòng không – Không quân, Quân chủng Phòng không – Không quân*
* *Email: don.tangoc@hust.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 26/04/2026
Accepted: 17/05/2026
Published: 30/06/2026

Keywords:
ZIF-14; zinc nitrate hexahydrate; synthesis; characterization

ABSTRACT

This paper presents a novel method for synthesizing ZIF-14 from zinc acetate dihydrate in methanol solvent without additional substances. Accordingly, the research results demonstrated that in a reaction environment containing only methanol solvent, with a suitable crystallization regime, pure ZIF-14 was formed. Under the experimental conditions, the absence of an alkaline additional substance still allowed for the removal of H^+ from HeIM, promoting the formation of Zn–eIM–Zn bonds to create the ZIF-14 structure. ZIF-14 was formed with crystallinity of 100 %, a particle size of 400 nm (SEM), a specific surface area of 513 m^2/g (BET), and a synthesis yield of 60.2 %.

Giới thiệu

ZIF-14 là một trong số vật liệu tiên tiến thuộc phân lớp ZIFs của họ vật liệu khung hữu cơ – kim loại (MOFs). ZIF-14 có cấu tạo tinh thể, mang đặc tính ưu việt của cả hai vật liệu zeolite và MOFs. ZIF-14 đã được Xiao-Chun Huang và cộng sự tìm thấy lần đầu tiên vào năm 2006 với tên gọi MAF-5 [1]. Đến năm 2008, Rahul Banerjee và cộng sự [2] cũng đã xây dựng được cấu trúc của ZIF-14 tương tự như cấu trúc của MAF-5. Cả hai báo cáo [1,2] đều xác nhận ZIF-14 có cấu trúc tương tự zeolite kiểu anacime (ANA) với các hốc mao quản thon dài, hình elip và độ xốp lớn, hệ mao quản của ZIF-14 liên kết qua vòng 6 có kích thước mao quản và hốc lớn tương ứng bằng 2,2 và 2,2 Å. Vào năm 2012, cấu trúc ZIF-14 đã được Ai-Xin Zhu và cộng sự [3] chứng minh, ngoài cấu trúc liên kết qua vòng 6 với kích thước mao quản hẹp, ZIF-14 còn có thể liên kết qua vòng 8 với kích thước mao quản và hốc lớn tương ứng bằng 4,0 x 5,8 Å và 7,0 x 10,0 Å, mã cấu trúc tinh thể CCDC là 940793.

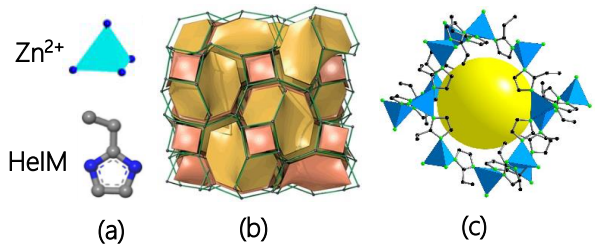
Tiền chất tạo ra ZIF-14 (công thức $Zn(eIM)_2$) gồm kim loại Zn^{2+} và linker 2-ethyl imidazole (HeIM). Cấu trúc của ZIF-14 được xây dựng từ các tứ diện Zn^{2+} qua cầu nối HeIM, tương tự như các tứ diện SiO_4 và AlO_4^- trong cấu trúc của zeolite [4-6], với góc Zn–eIM–Zn gần giống góc Si–O–Si trong zeolite [7-9] và xấp xỉ 145° [2,10]. Chính vì ZIF-14 có kích thước mao quản khác nhau và các nhóm ethyl trong cấu trúc sắp xếp không trật tự đã làm tăng khả năng hấp phụ và tách các phân tử có độ phân cực khác nhau [11]. Mặt khác, khoảng cách Zn–Zn trong ZIFs gần gấp đôi khoảng cách Si–Si trong zeolite có cùng cấu trúc, do đó thể tích mao quản của ZIFs lớn hơn thể

©2026 by the authors. Licensee Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

https://doi.org/10.62239/jca.2026.019

tích của zeolite tương ứng [11]. Bên cạnh đó, độ dài cầu nối khá lớn của các vòng imidazolate so với nguyên tử oxy nên kích thước mao quản của ZIF-14 lớn hơn so với zeolite có cùng kiểu cấu trúc. Đặc điểm này cho thấy khả năng ứng dụng tiềm tàng của ZIF-14 trong lĩnh vực hấp phụ và xúc tác [11].

Hình 1 mô tả các tiền chất kim loại và linker, cấu trúc ANA [12,13] và cấu trúc tinh thể của ZIF-14 [10].



Hình 1: Các tiền chất Zn^{2+}, HeIM (a), cấu trúc ANA (b) [12,13] và cấu trúc tinh thể của ZIF-14 (c) [10]. Khối tứ diện màu xanh lam biểu thị ZnN_4, quả cầu màu vàng biểu thị không gian bên trong lồng. Các nguyên tử: C (màu đen), N (màu xanh lục), nguyên tử H được lược bỏ để dễ hình dung [10].

Liên quan đến công thức $Zn(eIM)_2$ của ZIF-14 (MAF-5, ANA, độ xốp 38,6 %), còn có 2 đồng phân có cùng thành phần hóa học nhưng khác nhau về kiểu liên kết tạo khung cấu trúc, dẫn tới có cấu trúc mao quản khác nhau đó là MAF-6 (RHO, độ xốp 55,4 %) và MAF-32 (qtz, độ xốp 0 %) [1]. Như vậy, trong họ MAFs có công thức $Zn(eIM)_2$, chỉ có MAF-5 hay ZIF-14 và MAF-6 có giá trị sử dụng trong lĩnh vực hấp phụ và xúc tác. MAF-6 có cấu trúc RHO, liên kết qua vòng 8 với hệ thống mao quản 3 chiều kỵ nước, kích thước mao quản và hốc lớn tương ứng bằng 7,6 và 18,4 Å [1].

ZIF-14 thường được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi, tinh thể của chúng được tạo thành phụ thuộc vào nhiều yếu tố [11]. Cho đến nay, nguồn kim loại Zn cho tổng hợp ZIF-14 được sử dụng chủ yếu là $Zn(OH)_2$, ZnO, $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ [11]. Tổng hợp ZIF-14 bằng phương pháp nhiệt dung môi luôn có bổ sung chất thêm, trong đó chất thêm kiềm (thường là NH_4OH, triethylamine, tributylmethylammonium methyl sulphate) hòa tan Zn^{2+} tạo ra dung dịch riêng rẽ, sau đó tạo hỗn hợp phản ứng với dung dịch được hoà tan bởi HeIM và dung môi (CH_3OH/1-octanol/*N*,*N*-dimethyl-formamide), có thể có thêm các chất thêm khác (như cyclohexane, toluene, benzene). Phương pháp tổng hợp nhiệt dung môi cho kết quả tốt và được sử dụng rộng rãi [11].

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu đầu tiên về tổng hợp ZIF-14 từ zinc acetate dihydrate trong methanol không bổ sung chất thêm. Một số yếu tố có ảnh hưởng đến sự hình thành ZIF-14 cũng được đề cập.

Thực nghiệm

Hóa chất

Hóa chất sử dụng gồm: $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ độ tinh khiết 98 % của hãng JHD, Trung Quốc. Dung dịch methanol (MeOH), HeIM có độ tinh khiết 98–99 % của hãng ADAMAS, Trung Quốc và nước cất hai lần.

Nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp ZIF-14 từ $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$

Hòa tan một lượng $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ có khối lượng xác định trong dung môi CH_3OH, khuấy đến khi tan hết thu được dung dịch A. Tiếp đến, hòa tan một lượng HeIM có khối lượng xác định trong dung môi CH_3OH, khuấy đến khi tan hết thu được dung dịch B. Rót từ từ dung dịch A vào dung dịch B để tạo thành hỗn hợp phản ứng. Hỗn hợp này được kết tinh trong thời gian từ 4–6 giờ, tại nhiệt độ 75–105 °C, không khuấy trộn. Kết thúc thời gian kết tinh, hỗn hợp phản ứng được lọc rửa nhiều lần bằng nước cất, rửa 3 lần cuối bằng CH_3OH, sấy khô trong 2 giờ ở nhiệt độ 100 °C và sấy chân không trong 6 giờ ở nhiệt độ 150 °C. Sản phẩm được cân và bảo quản trong lọ kín.

Bảng 1: Các điều kiện thực nghiệm tổng hợp ZIF-14

Ký hiệu mẫu	Hàm lượng HeIM (mol Zn: HeIM)	Hàm lượng MeOH (mol Zn: MeOH)	Nhiệt độ kết tinh (°C)	Thời gian kết tinh (h)
ZIF-5HeIM	1 : 5			
ZIF-6HeIM	1 : 6			
ZIF-7HeIM	1 : 7			
ZIF-100MeOH		1 : 100		
ZIF-125MeOH		1 : 125		
ZIF-150MeOH		1 : 150		
ZIF-175MeOH		1 : 175		
ZIF-200MeOH		1 : 200		
ZIF-75°			75	
ZIF-90°			90	
ZIF-105°			105	
ZIF-4h				4
ZIF-6h				6
ZIF-8h				8

Thành phần mol của các chất trong hỗn hợp phản ứng, các điều kiện về nhiệt độ và thời gian phản ứng trên mỗi mẫu được trình bày trong bảng 1.

https://doi.org/10.62239/jca.2026.019

Đặc trưng

Các mẫu thực nghiệm 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), xác định bề mặt riêng (BET) trên hệ Micromeritics Gemini VII 2390 (Mỹ).

Sử dụng phương trình Scherrer để tính kích thước tinh thể ZIF-14 từ giản đồ XRD [14]:

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

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

Độ tinh thể tương đối của ZIF-14 có thể được xác định là tỷ lệ giữa tổng diện tích của các pic ZIF-94 (S_1) so với tổng diện tích pic của tất cả các pha tinh thể trong mẫu (S_2) bởi phương trình [15]:

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

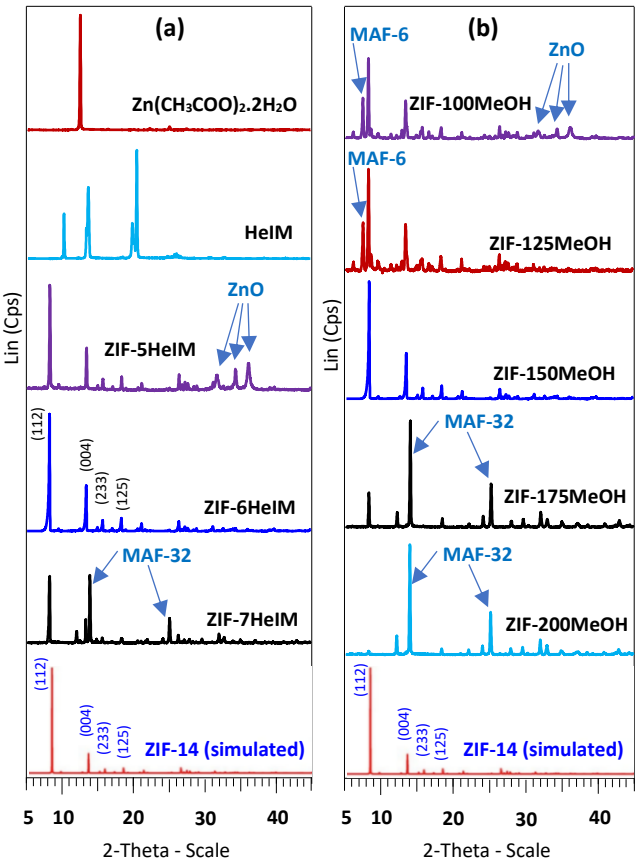
Hiệu suất của phản ứng tổng hợp ZIF-14 được xác định là tỷ lệ giữa khối lượng chất rắn ZIF-14 thực tế thu được (M_{Real}) so với khối lượng ZIF-14 tối đa có thể được tạo ra theo lý thuyết (M_{Theor}) bởi phương trình [16]:

$$Y\ (\%) = (M_{Real}/M_{Theor}).100 \quad (3)$$

Kết quả và thảo luận

Kết quả nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng

Hình 2a trình bày kết quả phân tích XRD của các tiền chất $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ và HeIM, các mẫu thực nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng HeIM trong dung dịch phản ứng, có đối chứng với giản đồ XRD mô phỏng của ZIF-14 theo [1]. Từ đây có thể thấy, giản đồ XRD của các tiền chất hoàn toàn khác so với giản đồ XRD của các mẫu tổng hợp. Điều đó có nghĩa là, sau phản ứng các tiền chất đã bị hòa tan hết vào dung dịch. Trên giản đồ XRD của 3 mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng HeIM là ZIF-5HeIM, ZIF-6HeIM và ZIF-7HeIM đã xuất hiện các pic đặc trưng cho các tinh thể khác nhau và không còn pic đặc trưng của các tiền chất. Cụ thể, giản đồ XRD của cả 3 mẫu đều xuất hiện các pic đặc trưng cho ZIF-14 tại các mặt phẳng phản xạ (1 1 2), (0 0 4), (2 3 3) và (1 2 5) tương ứng với góc 2θ ≈ 8,1°; 13,4°; 15,9° và 18,4° – phù hợp rất tốt với XRD mô phỏng của ZIF-14. Tuy nhiên, mẫu ZIF-5HeIM với tỷ lệ mol Zn^{2+} : HeIM = 1 : 5 với bộ pic đặc trưng cho ZIF-14 chưa đạt cường độ cực đại và còn xuất hiện các pic đặc trưng của ZnO tại các giá trị 2θ ≈ 31,8°, 34,3° và 36,2° [15]. Điều này chứng tỏ khi hàm lượng HeIM thấp, tiền chất $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ tuy đã tan vào dung dịch nhưng chưa phản ứng hết. Mẫu ZIF-7HeIM, giản đồ XRD ghi nhận ngoài các pic đặc trưng của ZIF-14 còn xuất hiện các pic mạnh của MAF-32 tại các giá trị 2θ ≈ 13,8° và 25,0° [3]. Như vậy, khi hàm lượng HeIM cao, các tiền chất tuy đã tan hết vào dung dịch phản ứng, nhưng quá trình hình thành liên kết Zn–eIM–Zn lại không chọn lọc đối với cấu trúc ANA của ZIF-14. Độ tinh thể của ZIF-14 trong các mẫu ZIF-5HeIM, ZIF-6HeIM và ZIF-7HeIM được xác định theo phương trình Scherrer ương ứng bằng 85, 100 và 45 %. Đối với mẫu ZIF-6HeIM, quan sát thấy giản đồ XRD của mẫu này tương tự như giản đồ XRD mô phỏng của ZIF-14. Điều này chứng tỏ tỷ lệ mol Zn^{2+} : HeIM = 1 : 6 là thích hợp, tại đó quá trình kết tinh chọn lọc và tạo ra ZIF-14 tinh khiết, không lẫn pha lạ.

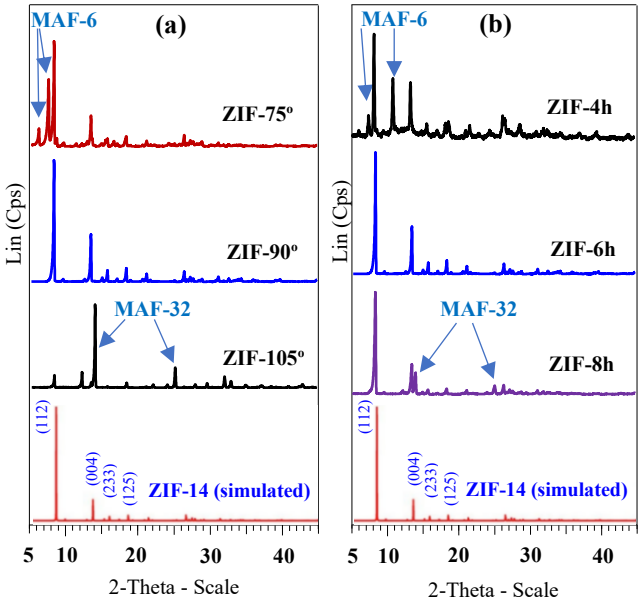


Hình 2: Giản đồ XRD của các tiền chất, các mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng HeIM (a); Giản đồ XRD của các mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng MeOH (b); ZIF-14 (simulated) theo [1]

Từ hình 2b, 5 giản đồ XRD của 5 mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng MeOH được cho là rất khác nhau. Khi tỷ lệ mol Zn^{2+} : MeOH = 1 : 100, giản đồ XRD của mẫu ZIF-100MeOH xuất hiện các pic đặc trưng cho ZIF-14, MAF-6 và ZnO. MAF-6 là đồng phân có cùng công thức hóa học với ZIF-14, nhưng cấu trúc RHO, pic đặc trưng tại vùng 2θ ≈ 7,6° [17]. ZnO là phần muối Zn^{2+} tan vào dung dịch nhưng chưa phản ứng hết như đã giải thích ở trên. Khi tỷ lệ mol Zn^{2+} : MeOH = 1 : 125, giản đồ XRD của mẫu ZIF-125MeOH xuất hiện 2 bộ pic đặc

https://doi.org/10.62239/jca.2026.019

trưng cho ZIF-14 và MAF-6. Tuy nhiên, cường độ pic đặc trưng cho ZIF-14 cao hơn so với pic của ZIF-14 trong mẫu ZIF-100MeOH, được cho là sự chuyển hóa ZnO trong dung dịch có chứa ligand eIM$^-$. Trái lại, khi tỷ lệ mol Zn^{2+} : MeOH = 1 : 175, giản đồ XRD của mẫu ZIF-175MeOH xuất hiện pic có cường độ mạnh của MAF-32 và cường độ yếu của ZIF-14. Khi tỷ lệ mol Zn^{2+} : MeOH = 1 : 200, giản đồ XRD của mẫu ZIF-200MeOH có chứa các pic rất mạnh đặc trưng cho MAF-32, trong khi pic đặc trưng cho ZIF-14 có cường độ rất yếu. Quan sát thấy chỉ có duy nhất giản đồ XRD của mẫu ZIF-150MeOH ứng với tỷ lệ mol Zn^{2+} : MeOH = 1 : 150 là tương tự như giản đồ XRD mô phỏng của ZIF-14. Độ tinh thể của ZIF-14 trong các mẫu ZIF-100MeOH, ZIF-125MeOH, ZIF-150MeOH, ZIF-175MeOH và ZIF-200MeOH được xác định theo phương trình Scherrer ương ứng bằng 60, 72, 100, 30 và 5 %. Như vậy, khi hàm lượng MeOH tăng dần, có sự chuyển pha từ ZnO → MAF-6 → MAF-5 (ZIF-14) → MAF-32, điều này có thể phù hợp với cấu trúc mao quản càng hẹp thì sẽ càng bền trong cùng điều kiện.



Hình 3: Giản đồ XRD mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ (a) và thời gian (b); ZIF-14 (simulated) theo [1]

Hình 3 trình bày giản đồ XRD của các mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ (hình 3a) và thời gian kết tinh (hình 3b). Trên hình 3a, khi nhiệt độ phản ứng tăng dần từ 75 lên 90 và 105 °C, cho thấy quy luật chuyển pha được lặp lại, từ MAF-6 → MAF-5 → MAF-32. Độ tinh thể của ZIF-14 trong các mẫu với nhiệt độ kết tinh bằng 75, 90 và 105 °C tương ứng được xác định theo phương trình Scherrer bằng 68, 100 và 14 %. Như vậy, yếu tố nhiệt động học cũng đóng vai trò xúc tiến quá trình chuyển pha giữa các đồng phân này. Tại 90 °C, giản đồ XRD của mẫu ZIF-90° giống như giản đồ XRD mô phỏng của ZIF-14, chứng tỏ 90 °C là nhiệt độ thích hợp cho tổng hợp ZIF-14 trong điều kiện thực nghiệm đã tiến hành.

Trên hình 3b, khi thời gian phản ứng tăng dần từ 4 lên 6 và 8 giờ, quy luật chuyển pha tiếp tục diễn ra theo chiều hướng từ MAF-6 → MAF-5 (ZIF-14) → MAF-32. Độ tinh thể của ZIF-14 trong các mẫu với thời gian kết tinh bằng 4, 6 và 8 giờ tương ứng được xác định theo phương trình Scherrer bằng 78, 100 và 81 %. Mẫu tạo thành có độ tinh khiết cao nhất là ZIF-6h, được kết tinh trong 6 giờ. Như vậy có thể cho rằng, vật liệu mao quản có công thức $Zn(eIM)_2$ gồm 3 đồng phân này rất dễ chuyển pha cấu trúc khi thay đổi thành phần gel và điều kiện phản ứng. Điều đặc biệt là hầu hết các báo cáo tổng hợp ZIF-14 đều có mặt chất thêm đóng vai trò kiềm yếu để thúc đẩy việc tách H^+ từ linker HeIM để tạo ra ligand eIM–, trước khi kết nối với nhau tạo ra liên kết Zn–eIM–Zn, thì trong nghiên cứu này, không có mặt chất thêm vẫn có thể tạo thành ZIF-14. Tuy nhiên, lượng linker sử dụng theo tỷ lệ mol Zn^{2+} : HeIM từ 5–7, cho thấy đã sử dụng lượng dư linker, lượng dư này có thể cũng đóng vai trò như một môi trường kiềm yếu do linker có chứa nguyên tử nitơ. Điều này liên quan đến sự phân ly và phối trí linh động của anion CH_3COO^-, tạo điều kiện để Zn^{2+} liên kết với HeIM và hình thành cầu nối Zn–eIM–Zn. Đồng thời, lượng HeIM dư cũng góp phần tạo môi trường thuận lợi cho quá trình kết tinh và chuyển pha từ ZnO/MAF-6 sang ZIF-14. Nhìn chung, các kết quả hình thành ZIF-14 chịu ảnh hưởng đồng thời bởi tỷ lệ mol Zn^{2+} : HeIM : MeOH, nhiệt độ và thời gian kết tinh. Sự thay đổi các điều kiện này làm thay đổi mức độ xuất hiện của các pha $Zn(eIM)_2$, đồng thời ảnh hưởng đến độ tinh thể của vật liệu.

Từ các kết quả trên đây, ZIF-14 được tổng hợp trong điều kiện thích hợp là tỷ lệ mol Zn^{2+} : HeIM : MeOH = 1 : 6 : 150, thời gian kết tinh trong 6 giờ tại 90 °C, không khuấy trộn.

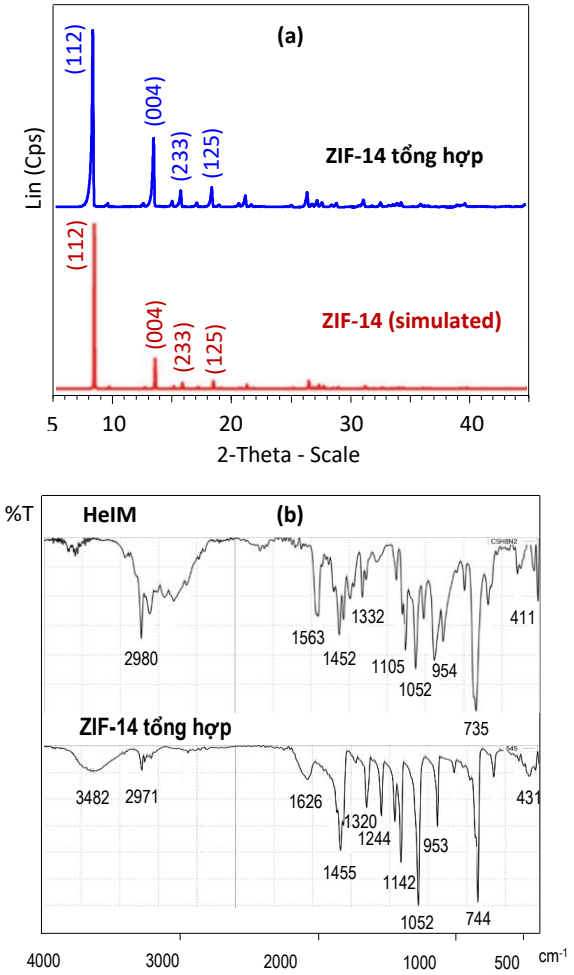
Đánh giá kết quả tổng hợp ZIF-14 trong điều kiện thích hợp

Hình 4 trình bày giản đồ XRD của ZIF-14 được tổng hợp trong điều kiện thích hợp, có đối chứng với giản đồ XRD mô phỏng của ZIF-14 theo [1] (hình 4a) và phổ FT-IR của HeIM và ZIF-14 tổng hợp (hình 4b). Có thể nhận ra, 2 giản đồ XRD trên hình 4a hoàn toàn giống nhau, đường nền phẳng, không chứa pha lạ, chứng tỏ độ tinh khiết cao (độ tinh thể đạt 100 % như đã được trình bày ở trên). Đáng chú ý là mẫu ZIF-14 tổng hợp có độ rộng chân pic tại giá trị pic đặc trưng nhất ($2\theta \approx 8{,}1°$) khá lớn, chứng tỏ tinh thể có kích thước khá nhỏ, đã được xác định theo phương pháp XRD bằng 280 nm.

Trên hình 4b, phổ hấp thụ hồng ngoại được ghi trong vùng bước sóng từ 4.000–400 cm^{-1} đã xác nhận, đám phổ có đỉnh hấp thụ tại 3482 cm^{-1} đặc trưng cho dao

https://doi.org/10.62239/jca.2026.019

động kéo giãn của liên kết N–H và tại 2971 cm^{-1} thuộc về dao động kéo giãn của liên kết C–H [18]. Các đám phổ tại 1455 cm^{-1} và 744 cm^{-1} với cường độ rất mạnh, được gán cho dao động uốn không đối xứng và dao động lắc của $–CH_3$ [18]. Các đám phổ ở 1142 cm^{-1} và 1052 cm^{-1} được quy cho dao động uốn của liên kết C=C–H. Các đám phổ có đỉnh tại 1320 cm^{-1} và 1244 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động kéo giãn của liên kết C–N.

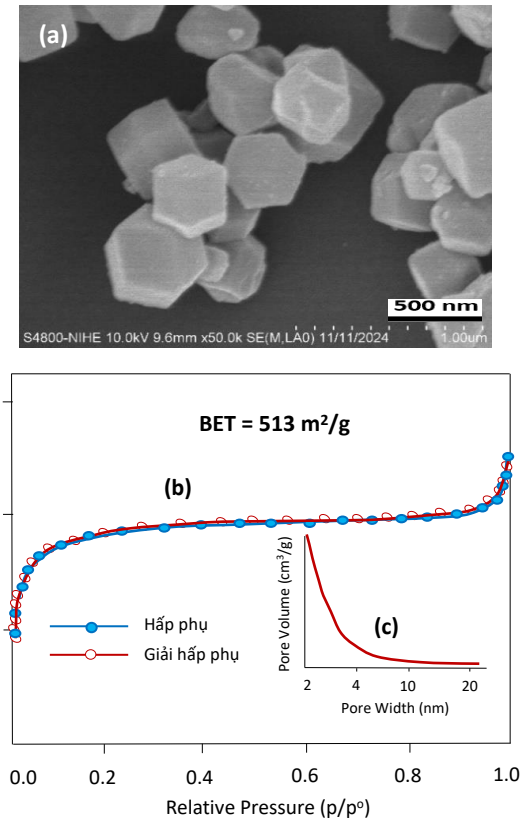


Hình 4: Giản đồ XRD mẫu ZIF-14 được tổng hợp trong điều kiện thích hợp (a); Phổ FT-IR của tiền chất HeIM và mẫu ZIF-14 được tổng hợp trong điều kiện thích hợp (b); ZIF-14 (simulated) theo [1]

Các đỉnh hấp thụ này đã chứng minh sự tồn tại của ethyl imidazolate eIM⁻ trong cấu trúc khung của ZIF-14 [18]. Bên cạnh đó, trong mẫu ZIF-14 tổng hợp có sự xuất hiện dao động kéo giãn của liên kết Zn–N tại 431 cm^{-1} [12,19] chứng tỏ đã có sự liên kết giữa vòng imidazole với kẽm nằm ở trung tâm tứ diện, đám phổ này không xuất hiện trong HeIM. Rõ ràng, phổ FT-IR đã xác nhận ZIF-14 đã được tổng hợp thành công.

Hình 5 trình bày ảnh SEM (a), giản đồ hấp phụ và giải hấp phụ N_2 (b) và phân bố lỗ xốp vùng mao quản trung bình (c) của mẫu ZIF-14 tổng hợp.

Từ hình 5a có thể quan sát thấy tinh thể tạo thành khá đồng đều, kích thước trung bình khoảng 400 nm, không thấy pha lạ. Kích thước tinh thể ZIF-14 được tổng hợp bằng 400 nm (theo SEM) là rất thấp so với kích thước từ 4,5-6,5 µm trong các báo cáo tổng hợp ZIF-14 đã công bố [15,20]. Kích thước tinh thể thấp trong nghiên cứu này có thể là do quá trình tạo mầm và lớn lên của tinh thể ZIF-14 diễn ra nhanh, tương tự như đã được thảo luận trong [20,21]. Kích thước xác định theo phương pháp SEM cao hơn so với xác định theo phương pháp XRD (bằng 280 nm) là phù hợp với nguyên lý của phương pháp XRD và SEM.



Hình 5: Ảnh SEM (a), giản đồ hấp phụ - giải hấp phụ N_2 (b) và phân bố lỗ xốp vùng mao quản trung bình (c) của mẫu ZIF-14 được tổng hợp trong điều kiện thích hợp

Trên hình 5b, giản đồ hấp phụ và giải hấp phụ N_2 của mẫu ZIF-14 tổng hợp có dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ thuộc loại I, chủ yếu chứa vi mao quản do mức độ hấp phụ N_2 cao trong ngay tại vùng áp suất tương đối thấp (p/p_o < 0,02). Đường hấp phụ và giải hấp phụ gần như trùng nhau hoàn toàn cho biết không xuất hiện mao quản trung bình, dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ này tương tự như đã được báo cáo [11,20,22]. Trên hình 5c, phân bố lỗ xốp vùng mao quản trung bình của mẫu ZIF-14 không xuất hiện đỉnh pic, phù hợp với đường đẳng nhiệt hấp phụ không có vòng trễ và rất phù hợp với bề mặt ngoài thấp (bằng 34 m^2/g) của mẫu ZIF-14

https://doi.org/10.62239/jca.2026.019

đã tổng hợp được. Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng 513 m^2/g (theo BET), bằng 680 m^2/g (theo Langmuir), thể tích vi mao quản đo được bằng 0,22 cm^3/g.

Hiệu suất ZIF-14 tạo thành khi được tổng hợp từ $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ trong MeOH không bổ sung chất thêm được xác định bằng 60,2 %. Hiệu này tuy thấp hơn khi ZIF-14 được tổng hợp từ $ZnCl_2$ bằng 74 % [23], nhưng vẫn cao hơn đáng kể so với hiệu suất ZIF-14 bằng 47–48 % được tổng hợp từ các báo cáo [20,24]. Sự khác biệt về hiệu suất tổng hợp ZIF-14 giữa các nghiên cứu liên quan đến sự khác nhau về nguồn Zn^{2+}, điều kiện phản ứng, tỷ lệ Zn^{2+} : HeIM, dung môi và chất thêm trong quá trình tổng hợp. Trong nghiên cứu này, ZIF-14 được hình thành trong môi trường MeOH không bổ sung chất thêm nên quá trình tạo mầm và chuyển pha diễn ra khác với các hệ sử dụng chất hỗ trợ kết tinh. Tuy nhiên, vật liệu thu được vẫn đạt độ tinh khiết cao, cho thấy điều kiện tổng hợp đã lựa chọn phù hợp cho quá trình hình thành ZIF-14.

Kết luận

Đã đề xuất được một phương pháp mới tổng hợp ZIF-14 từ zinc acetate dihydrate trong methanol không bổ sung chất thêm. Các yếu tố như thành phần các chất tham gia vào dung dịch phản ứng, nhiệt độ và thời gian kết tinh đều có ảnh hưởng đến sự hình thành ZIF-14. Theo phương pháp này, tại các điều kiện thích hợp, ZIF-14 được tổng hợp có tỷ lệ mol Zn^{2+} : HeIM : MeOH = 1 : 6 : 150, thời gian kết tinh trong 6 giờ tại 90 °C, không khuấy trộn. ZIF-14 thu được tinh khiết, bề mặt riêng (BET) bằng 513 m^2/g, kích thước tinh thể bằng 400 nm (theo SEM), hiệu suất đạt 60,2 %.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả chân thành cảm ơn Bộ Giáo dục và Đào tạo và trường Đại học Kiên Giang đã tài trợ kinh phí nghiên cứu thông qua đề tài B2025-TKG-01.

Tài liệu tham khảo

1. 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
2. R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Science, 319(5865) (2008) 939–943. https://doi.org/10.1126/science.1152516
3. A.X. Zhu, R.B. Lin, X.L. Qi, Y. Liu, Y.Y. Lin, J.P. Zhang, X.M. Chen, Microporous Mesoporous Mater., 157 (2012) 42–49. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.11.033
4. H.K.D. Nguyen, T.N. Don, G. Sankar, R.A. Catlow, Catal. Commun., 25 (2012) 125–129. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.11.016
5. H.K.D. Nguyen, N.T. Dinh, N.L.T. Nguyen, T.N. Don, J. Porous Mater., 24(2) (2017) 559–566. https://doi.org/10.1007/s10934-016-0291-z
6. 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
7. T.N. Don, P.T. Huyen, N.K.D. Hong, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol., 4(4) (2013) 045018. https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/4/045018
8. 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) (2017) 392–399. http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/35507
9. H.K.D. Nguyen, D.N. Ta, H.N. Ta, J. Appl. Chem., 6(1) (2017) 50–68. http://www.joac.info/ContentPaper/2017/10.pdf
10. A. Phan, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, C.B. Knobler, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Acc. Chem. Res., 43(1) (2010) 58–67. https://doi.org/10.1021/ar900116g
11. T.N. Don, L.V. Duong, N.T.H. Phuong, N.T.T. Huyen, T.N.T. Huy, N.V. Thanh, B.T.T. Ha, Vietnam J. Catal. Adsorpt., 13(1) (2024) 1–21. https://doi.org/10.62239/jca.2024.024
12. M.N. Timofeeva, I.A. Lykoyanov, V.N. Panchenko, K.I. Shefer, B.N. Bhadra, S.H. Jhung, Ind. Eng. Chem. Res., 58(25) (2019) 10750–10758. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00655
13. X.W. Zhang, L. Jiang, Z.W. Mo, H.L. Zhou, P.Q. Liao, J.W. Ye, D.D. Zhou, J.P. Zhang, J. Mater. Chem. A, 5 (2017) 24263. https://doi.org/10.1039/c7ta06996k
14. L. Paseta, M. Malankowska, C. Téllez, J. Coronas, Mater. Chem. Phys., 295 (2023) 127039. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127039
15. 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, Can. J. Chem. Eng., 103(1) (2025) 311–322. https://doi.org/10.1002/cjce.25382
16. M.R. Hasan, L. Paseta, M. Malankowska, C. Téllez, J. Coronas, Adv. Sustainable Syst., 6 (2022) 2100317. https://doi.org/10.1002/adsu.202100317
17. B. Mortada, G. Chaplais, H. Nouali, C. Marichal, J. Patarin, J. Phys. Chem. C, 123(7) (2019) 4319–4328. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12047
18. X. Wang, J. Wang, T. Du, H. Kou, X. Du, X. Lu, Talanta, 214 (2020) 120866. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120866
19. H. Konno, Y. Hanaka, D. Koizumi, M. Ogawa, Chem. Lett., 52(9) (2023) 736–740. https://doi.org/10.1246/cl.230300
20. K. Xue, X. Lan, J. Wang, T. Wang, Catal. Lett., 150 (2020) 3234–3242. https://doi.org/10.1007/s10562-020-03212-0
21. X. Lan, N. Huang, J. Wang, T. Wang, Chem. Commun., 54 (2018) 584–587. https://doi.org/10.1039/C7CC08244D
22. Y. Zhao, J. Xu, J. Wang, J. Wu, M. Gao, B. Zheng, H. Xu, Q. Shi, J. Dong, Ind. Eng. Chem. Res., 59(25) (2020) 11734–11742. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01415
23. T.N. Don, T.N.T. Huy, T.A. Vy, T.N. Hung, L.V. Duong, Korean J. Chem. Eng., 43(4) (2026) 933–944. https://doi.org/10.1007/s11814-025-00619-6
24. O. Shimomura, H. Furuya, D. Fukumoto, A. Ohtaka, R. Nomura, ACS Omega, 6 (2021) 30292–30297. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02619