



Tổng hợp nano-ZIF-94 hiệu quả cao từ zinc acetate dihydrate trong dung môi thân thiện môi trường

High-efficiency nano-ZIF-94 synthesis from zinc acetate dihydrate in an environmentally friendly solvent

Lê Văn Dương¹, Tạ Ngọc Đôn^{1,*}

¹ Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội

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

ARTICLE INFO

Received: 27/04/2026

Accepted: 31/05/2026

Published: 30/06/2026

Keywords:

ZIF-94; zinc acetate dihydrate;
 synthesis; characterization;
 large-scale

ABSTRACT

This paper reports the synthesis of nano-ZIF-94 using zinc acetate dihydrate as the zinc source. Nano-ZIF-94 was successfully synthesized in ethanol under mild conditions with high purity and yield. Suitable synthesis conditions were determined through comprehensive characterization using XRD, FT-IR, SEM, TEM, N₂ adsorption-desorption, and DTA/TGA analyses. Furthermore, a scale-up synthesis procedure employing 60 g of zinc acetate dihydrate was developed, achieving a yield of 92.76%. The obtained nano-ZIF-94 exhibited a relative crystallinity close to 100%, a crystal size of approximately 60 nm (determined by SEM), and thermal stability up to 276 °C. The material also possessed a BET specific surface area of 769 m² g⁻¹, an external surface area of 252 m² g⁻¹, and an average pore diameter of 4.2 nm.

Giới thiệu

ZIF-94 là một trong số các vật liệu có cấu trúc khung hữu cơ – kim loại (MOFs) và là một vật liệu tiêu biểu của nhánh vật liệu imidazolate – kim loại (ZIFs). Năm 2012, William Morris và cộng sự [1] đã công bố lần đầu tiên tổng hợp được ZIF-94 với cấu trúc tương tự như cấu trúc của SIM-1. Trước đó, vào năm 2010, Sonia Aguado và cộng sự [2] công bố lần đầu tiên tổng hợp được SIM-1. Theo đó, đơn tinh thể SIM-1 với bề mặt riêng (BET) bằng 471 m²/g, kích thước hạt khoảng 10 μm đã được tổng hợp từ Zn(NO₃)₂·4H₂O trong dung môi *N,N*-dimethyl formamide (DMF) tại nhiệt độ 85 °C, trong thời gian 72 giờ. Trong khi đó, đơn tinh thể ZIF-94 được tổng hợp lần đầu tiên theo [1] có BET bằng 480 m²/g, kích thước hạt cỡ micromet từ Zn(NO₃)₂·6H₂O trong dung môi DMF tại nhiệt độ 85 °C, trong thời gian 48 giờ.

Có thể nói, SIM-1 và ZIF-94 chỉ khác nhau về tên gọi, cấu trúc hoàn toàn giống nhau. Trong cấu trúc của vật liệu này, các tứ diện ion kim loại Zn²⁺ được kết nối thông qua liên kết phối trí với 4-methyl-5-imidazol-carboxaldehyde (HalmIM), tương tự như các tứ diện SiO₄ và AlO₄⁻ trong cấu trúc của zeolite [3,4]. ZIF-94 có công thức Zn(almIM)₂, cấu trúc dạng sodalite (SOD) vòng 6 cạnh tương tự zeolite kiểu FAU [5-8] và ZIF-90 [9-12], đường kính mao quản khoảng 0,3 nm nối thông với các hốc lớn có kích thước 0,91 nm [1,13].

Trong các công trình tổng hợp ZIF-94 đã công bố, hiệu suất ZIF-94 cao nhất bằng 84,0 % với khối lượng mẫu ban đầu là 0,355 g [1], bằng 83,8 % khi khối lượng mẫu ban đầu là 1,584 g [14]. Trước năm 2025, khối lượng mẫu ban đầu được sử dụng cao nhất bằng 3,52 g, thu được có BET bằng 506 m²/g nhưng hiệu suất ZIF-94 không được bộc lộ [15].

Gần đây, tài liệu [16] đã đề cập tổng hợp thành công ZIF-94 từ $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ với BET bằng $709 \text{ m}^2/\text{g}$, nhưng không nêu quy mô tổng hợp cũng như hiệu suất đạt được. Báo cáo [17] đã công bố tổng hợp thành công ZIF-94 từ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ với BET bằng $565 \text{ m}^2/\text{g}$, hiệu suất đạt 68,6 %, nhưng cũng chưa tiết lộ quy mô tổng hợp. Ngoài ra, báo cáo [18] mới công bố lần đầu tiên tổng hợp được ZIF-94 từ $ZnCl_2$ ở quy mô khối lượng mẫu ban đầu là 13 g, ZIF-94 thu được có hiệu suất bằng 73,0 %, BET bằng $1.128 \text{ m}^2/\text{g}$ cao nhất từ trước đến nay.

Như vậy, các công trình [1, 14-18] đã báo cáo hiệu suất ZIF-94 thu được từ 68,6-84,0 % với khối lượng mẫu ban đầu trong khoảng 0,355-13,0 g, diện tích BET thu được từ $478-1.128 \text{ m}^2/\text{g}$. Đáng chú ý là tài liệu [19] cho thấy, mặc dù khối lượng kẽm sử dụng ở quy mô lớn bằng 52,8 g, nhưng ZIF-94 thu được chỉ có BET khiêm tốn bằng $415 \text{ m}^2/\text{g}$. Từ các công trình viện dẫn ở trên đã chứng tỏ, chưa có công trình nào công bố ZIF-94 được tổng hợp thành công đáp ứng đồng thời bề mặt riêng cao, hiệu suất ZIF-94 lớn hơn 84 % và khối lượng mẫu ban đầu lớn hơn 52,8 g.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Hóa chất sử dụng gồm: $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ độ tinh khiết 98 % của hãng JHD, Trung Quốc. Dung dịch NH_4OH 25 %, HalmIM, ethanol (EtOH) 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 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$

Tiền chất $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ được hòa tan vào dung môi EtOH thu được dung dịch A, HalmIM được hoàn tan vào EtOH có bổ sung NH_4OH thu được dung dịch B. Dung dịch B được rót từ từ vào dung dịch A, thu được hỗn hợp phản ứng C. Sau khi khuấy đồng nhất, hỗn hợp C được kết tinh trong khoảng 3-7 giờ ở nhiệt độ 30-90 °C để tạo thành sản phẩm ZIF-94. Kết thúc quá trình kết tinh, mẫu được lọc, rửa 3 lần bằng nước cất (mỗi lần 300 ml). Chất rắn được sấy 2 giờ ở nhiệt độ 100 °C và sấy chân không trong 6 giờ ở nhiệt độ 120 °C. Sản phẩm được cân khối lượng và bảo quản trong lọ kín.

Thành phần mol của các chất trong hỗn hợp phản ứng C cùng các điều kiện về nhiệt độ và thời gian phản ứng của từng mẫu được trình bày trong bảng 1. Trong điều kiện thích hợp nhất, một mẫu quy mô lớn (ZIF-94-lớn) sử dụng 60 g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ban đầu, tương ứng với lượng tiền chất gấp 50 lần mẫu quy mô nhỏ (ZIF-94-nhỏ), đã được tổng hợp theo cùng quy trình.

Bảng 1: Các điều kiện thực nghiệm tổng hợp ZIF-94

Kí hiệu	Hàm lượng HalmIM (mol Zn: HalmIM)	Hàm lượng EtOH (Zn^{2+} : EtOH)	Hàm lượng NH_4OH (Zn^{2+} : NH_4OH)	Nhiệt độ kết tinh (°C)	Thời gian kết tinh (h)
Z-1HalmIM	1 : 1				
Z-2HalmIM	1 : 2	1 : 450	1 : 2,5	60	5
Z-3HalmIM	1 : 3				
Z-400EtOH		1 : 400			
Z-450EtOH	1 : 2	1 : 450	1 : 2,5	60	5
Z-500EtOH		1 : 500			
Z-2.0 NH_4OH			1 : 2,0		
Z-2.5 NH_4OH	1 : 2	1 : 450	1 : 2,5	60	5
Z-3.0 NH_4OH			1 : 3,0		
ZIF-30°				30	
ZIF-60°	1 : 2	1 : 450	1 : 2,5	60	5
ZIF-90°				90	
ZIF-3h					3
ZIF-5h	1 : 2	1 : 450	1 : 2,5	60	5
ZIF-7h					7

Đặc trưng

Các mẫu nghiên cứu 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). Kích thước tinh thể ZIF-94 được tính từ giản đồ XRD theo phương trình Scherrer [14]:

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

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 pic 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 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 [10]:

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

Hiệu suất tổng hợp ZIF-94 được xác định bằng 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_{Theor}) bởi phương trình [20]:

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

Kết quả và thảo luận

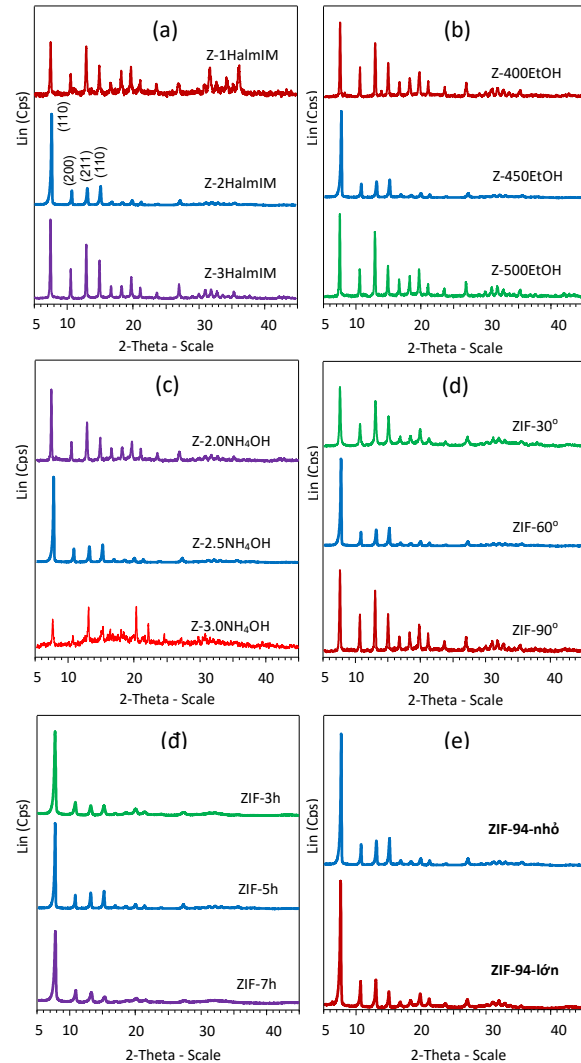
Kết quả nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng

Hình 1 trình bày kết quả nghiên cứu các yếu tố có ảnh hưởng đến quá trình kết tinh ZIF-94 thông qua phương pháp XRD. Từ hình 1a, khi tỷ lệ mol $Zn^{2+} : HalmIM$ bằng 1 : 1, 1 : 2 và 1 : 3 thu được các giản đồ XRD không giống nhau. Cụ thể, khi tỷ lệ mol $Zn^{2+} : HalmIM = 1 : 1$, giản đồ XRD của mẫu Z-1HalmIM ngoài các pic đặc trưng cho ZIF-94 còn xuất hiện các pic đặc trưng cho ZnO. Theo [1,2], 4 pic đặc trưng nhất cho ZIF-94 tại các giá trị góc $2\theta \approx 7,5^\circ$ ($d = 11,698$), $10,8^\circ$ ($d = 8,300$), $13,0^\circ$ ($d = 6,791$) và $15,0^\circ$ ($d = 5,876$) tương ứng với các mặt phản xạ (1 1 0), (2 0 0), (2 1 1) và (2 2 0) đã xuất hiện với cường độ mạnh. Bên cạnh đó, các pic đặc trưng cho ZnO tương ứng với góc $2\theta \approx 31,8^\circ$; $34,3^\circ$ và $36,2^\circ$ [10] với cường độ khá mạnh. Như vậy, khi tỷ lệ mol $Zn^{2+} : HalmIM = 1 : 1$, nghĩa là phản ứng dư Zn^{2+} thì sản phẩm còn lẫn ZnO – cho thấy một phần Zn^{2+} dư, không tham gia hình thành khung ZIF-94 và chuyển hóa thành ZnO. Khi tỷ lệ mol $Zn^{2+} : HalmIM$ bằng 1 : 2, 1 : 3 tương ứng với các mẫu Z-2HalmIM và Z-3HalmIM trên hình 1a, các giản đồ XRD chỉ ghi nhận một bộ pic duy nhất của ZIF-94. Tuy nhiên, mẫu Z-2HalmIM có giản đồ nhiễu xạ tương tự như mẫu ZIF-94 trong [1], còn mẫu Z-3HalmIM có cường độ pic thấp hơn và xuất hiện phần nền vô định hình. Độ tinh thể ZIF-94 được xác định theo XRD tương ứng với tỷ lệ mol $Zn^{2+} : HalmIM$ bằng 1 : 1, 1 : 2 và 1 : 3 là 52, 100 và 95 %. Kết quả này cho thấy, khi phản ứng dư HalmIM, quá trình kết nối giữa các tiền chất để tạo ra liên kết Zn–almIM–Zn không triệt để nên độ tinh thể ZIF-94 chỉ đạt 95 %. Do đó, tỷ lệ mol $Zn^{2+} : HalmIM = 1 : 2$ là thích hợp và cũng đúng tỷ lệ phản ứng theo lý thuyết.

Trên hình 1b, sự thay đổi hàm lượng dung môi EtOH ứng với tỷ lệ mol $Zn^{2+} : EtOH$ bằng 400, 450 và 500 không có sự khác biệt đáng kể. Cả 3 giản đồ XRD chỉ xuất hiện pic của ZIF-94, không lẫn pha tinh thể lạ, nhưng phần nền ở mẫu Z-400EtOH và Z-500EtOH cao hơn so với đường nền phẳng trong mẫu Z-450EtOH. Độ tinh thể ZIF-94 được xác định tương ứng với các mẫu Z-400EtOH, Z-450EtOH và Z-500EtOH bằng 85, 100 và 95 %. Kết quả này xác nhận tỷ lệ mol $Zn^{2+} : EtOH = 450$ là thích hợp.

Trên hình 1c, ảnh hưởng của NH_4OH là khá rõ ràng. Chất thêm này đóng vai trò tạo ra môi trường kiềm yếu để kích thích sự tách H^+ khỏi linker HalmIM trước khi tạo ra liên kết Zn–almIM–Zn. Tuy vậy, khi hàm lượng NH_4OH thấp (mẫu Z-2.0 NH_4OH) thì giản đồ XRD còn xuất hiện phần nền vô định hình. Khi hàm lượng NH_4OH cao (mẫu Z-3.0 NH_4OH) thì giản đồ XRD có phần nền vô định hình mạnh hơn. Độ tinh thể ZIF-94 được xác định tương ứng

với tỷ lệ mol $Zn^{2+} : NH_4OH$ bằng 1 : 2,0; 1 : 2,5 và 1 : 3,0 là 82, 100 và 20 %. Rõ ràng, ZIF-94 thuận lợi hình thành khi phản ứng được thực hiện trong môi trường kiềm yếu, tương ứng với tỷ lệ mol $Zn^{2+} : NH_4OH = 1 : 2,5$.



Hình 1: Giản đồ XRD của các mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng HalmIM (a), hàm lượng EtOH (b), hàm lượng NH_4OH (c), nhiệt độ (d), thời gian (đ) và mẫu tổng hợp ZIF-94 lượng nhỏ và lượng lớn (e)

Trên hình 1d, nhiệt độ phản ứng cũng có ảnh hưởng đáng kể đến sự kết tinh ZIF-94. Tại $30^\circ C$, phản ứng diễn ra chậm, giản đồ XRD tuy đã xuất hiện bộ pic của ZIF-94 nhưng phần nền vô định hình còn khá cao, độ tinh thể ZIF-94 chỉ đạt 75 %. Tại $90^\circ C$, do ảnh hưởng của yếu tố nhiệt độ, phản ứng có thể diễn ra nhanh hơn nhưng quá trình hình thành khung tinh thể ZIF-94 kém thuận lợi hơn, dẫn đến độ tinh thể ZIF-94 chỉ đạt 92 %. Nhiệt độ $60^\circ C$ cho độ tinh thể ZIF-94 bằng 100 % và được xác định là nhiệt độ thích hợp nhất.

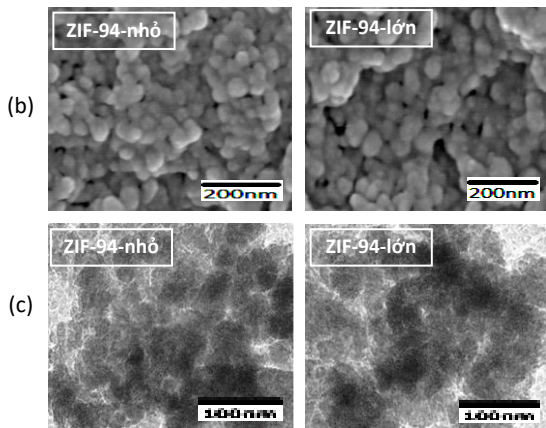
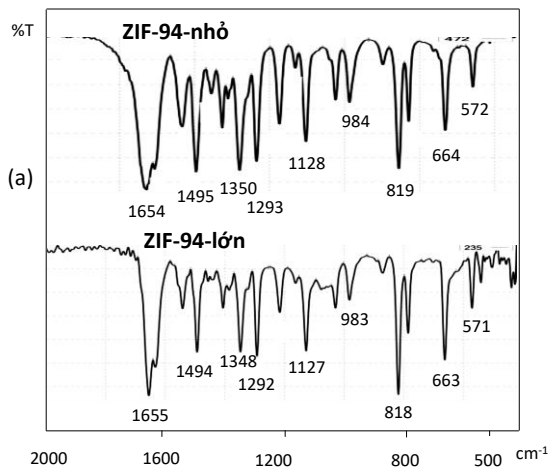
Trên hình 1đ, độ tinh thể ZIF-94 được xác định tương ứng với thời gian phản ứng trong 3, 5 và 7 giờ là 95, 100

và 80 %. Kết quả cho thấy rằng, khi phản ứng đạt tỷ lệ mol các chất tham gia phản ứng thích hợp, thì việc tạo ra cấu trúc ZIF-94 diễn ra nhanh, đạt cực đại sau 5 giờ phản ứng. Nếu tiếp tục kéo dài thời gian lên 7 giờ, độ tinh thể ZIF-94 giảm còn 80 % có thể do sự tái sắp xếp cấu trúc hoặc sự suy giảm một phần trật tự tinh thể trong quá trình kết tinh nên một số liên kết Zn-almIM-Zn đã bị phá vỡ.

Tóm lại, từ kết quả nghiên cứu 5 yếu tố trên đây đã xác định được điều kiện thích hợp cho tổng hợp ZIF-94 là: Tỷ lệ mol Zn^{2+} : HalmIM : EtOH : NH_4OH = 1 : 2 : 450 : 2,5 và phản ứng được thực hiện tại 60 °C trong 5 giờ, không khuấy trộn.

Kết quả nghiên cứu quy trình tổng hợp ZIF-94 ở quy mô lớn

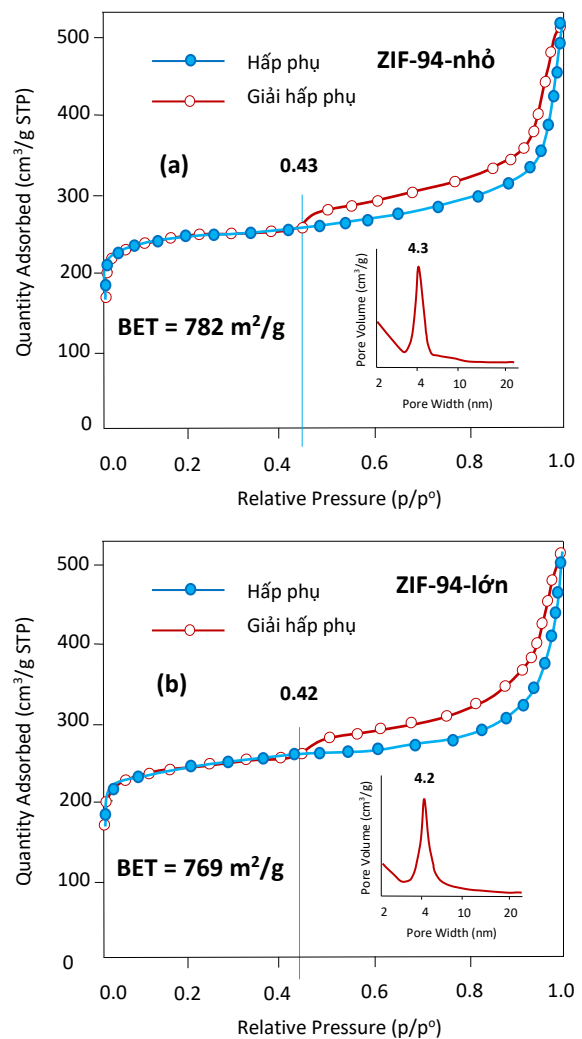
Hình 1e trình bày giản đồ XRD của mẫu ZIF-94-nhỏ và ZIF-94-lớn được tổng hợp trong điều kiện thích hợp. Dễ dàng nhận thấy 2 giản đồ XRD này có mức độ tương đồng rất cao. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho ZIF-94 xuất hiện đầy đủ với cường độ mạnh, không lẫn pha lạ, hay pha vô định hình, hoàn toàn phù hợp với dữ liệu mô phỏng [1]. Cả 2 mẫu này đều có độ bán rộng (FWHM) của đỉnh tại góc $2\theta \approx 7,5^\circ$ khá lớn, cho thấy tinh thể ZIF-94 tạo thành có kích thước nhỏ.



Hình 2: Mẫu tổng hợp ZIF-94 lượng nhỏ và lượng lớn: Phổ FT-IR (a), ảnh SEM (b) và ảnh TEM (c)

Hình 2 trình bày phổ FT-IR, ảnh SEM và ảnh TEM của hai mẫu vật liệu. Trên hình 2a, hai phổ FT-IR được cho là tương tự nhau. Đám phổ ở vùng $1654-1655\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm aldehyde (-CHO) [17,21] và đám phổ ở vùng $1494-1495\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của liên kết đôi C=C [17,22] đều xuất hiện với cường độ mạnh, sắc nét, cho thấy quy trình tổng hợp ở các quy mô khác nhau có độ lặp lại rất tốt.

Trên hình 2b và 2c, ảnh SEM và ảnh TEM ghi nhận các tinh thể tạo thành có độ đồng đều cao, mật độ dày đặc và có kích thước tương ứng bằng 50, 53 nm đối với mẫu ZIF-94-nhỏ và bằng 55, 60 nm đối với mẫu ZIF-94-lớn. Kích thước tinh thể tương ứng của chúng khi tính theo phương trình Scherrer bằng 45 và 48 nm.



Hình 3: Giản đồ hấp phụ - giải hấp phụ N₂ của mẫu tổng hợp ZIF-94 lượng nhỏ (a) và lượng lớn (b)

Hình 3 mô tả kết quả hấp phụ và giải hấp phụ N₂. Quan sát hình 3a và 3b không thấy sự khác biệt đáng kể. Cả 2 giản đồ đều xuất hiện vòng trễ khi khí N₂ giải hấp phụ ứng với vùng áp suất tương đối (P/P₀) khá tương đồng.

Đáng lưu ý là độ dốc lớn ở vùng $P/P_0 \approx 0,95-0,99$ chứng tỏ các mẫu này có kích thước hạt rất nhỏ và không chứa mao quản lớn. Thể tích hấp phụ N_2 rất cao ngay tại vùng P/P_0 rất thấp ($\leq 0,02$) cho biết các mẫu này có chứa nhiều vi mao quản. Sự xuất hiện vòng trễ chứng tỏ đã xảy ra hiện tượng ngưng tụ trong các mao quản trung bình và các giàn đỡ này có hình dạng của đường đẳng nhiệt hấp phụ kiểu II. Kết quả này có sự khác biệt so với dạng của đường đẳng nhiệt hấp phụ kiểu I trong các báo cáo [22,23] và kiểu IV trong báo cáo [17]. Rõ ràng, hình dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ của ZIF-94 phụ thuộc vào quy trình tổng hợp cụ thể.

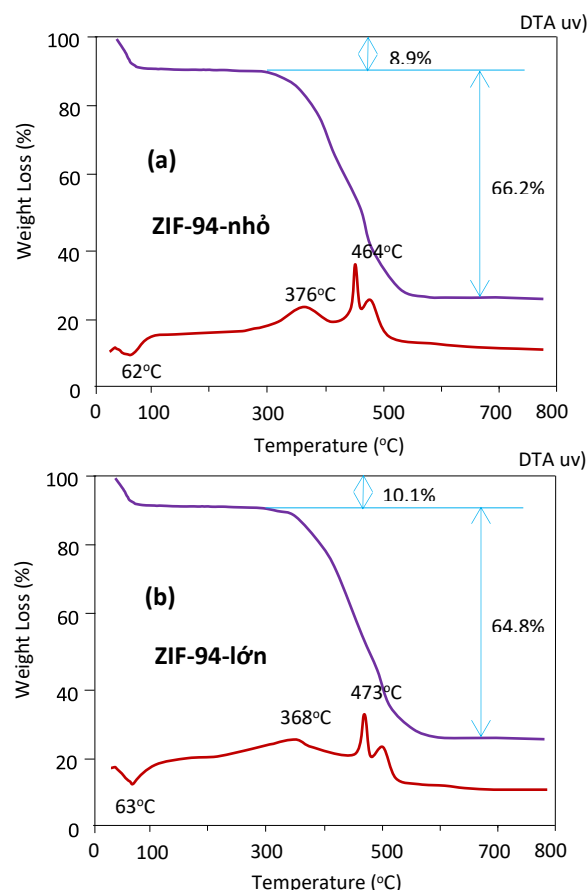
Các đặc trưng của mẫu ZIF-94-nhỏ và ZIF-94-lớn được thống kê trong bảng 2. Kết quả cho thấy, bề mặt riêng (BET) của chúng lần lượt bằng 782 và 769 m^2/g , trong đó bề mặt ngoài tương ứng bằng 264 và 252 m^2/g (chiếm khoảng 33 % tổng diện tích bề mặt), càng khẳng định các mẫu này chứa các tinh thể có kích thước cỡ nanometer.

Bảng 2: Đặc trưng của mẫu tổng hợp ZIF-94 lượng nhỏ và lượng lớn

Ký hiệu mẫu	ZIF-94-nhỏ	ZIF-94-lớn
Khối lượng zinc acetate dihydrate trong mẫu ban đầu, g	1,2	60,0
Độ tinh thể tương đối ZIF-94 theo XRD (%)	100	100
Hiệu suất ZIF-94 (theo Zn^{2+})	93,04	92,76
Kích thước tinh thể trung bình (nm)	Theo XRD 50	Theo TEM 55
	Theo SEM 53	60
Bề mặt riêng theo BET, m^2/g	782	769
Bề mặt riêng theo Langmuir, m^2/g	1.164	1.148
Diện tích bề mặt ngoài, m^2/g	264	252
Tổng thể tích mao quản, cm^3/g	0,387	0,365
Thể tích vi mao quản, cm^3/g	0,245	0,239
Phân bố mao quản trung bình tập trung, nm	4,3	4,2
Độ bền nhiệt, $^{\circ}C$	272	276

Hình 4 trình bày kết quả phân tích DTA/TGA. Từ đồ thị, có thể khẳng định giản đồ DTA/TGA của hai mẫu ZIF-94-nhỏ và ZIF-94-lớn có xu hướng tương tự nhau. Cả hai giản đồ này đều xuất hiện một đỉnh thu nhiệt tại vùng nhiệt độ thấp ($62-63^{\circ}C$) và 3 đỉnh tỏa nhiệt tại vùng nhiệt độ cao ($368-500^{\circ}C$). Đỉnh thu nhiệt đặc trưng cho quá trình tách nước hấp phụ hoặc dung môi còn dư trong mao quản. Các đỉnh tỏa nhiệt đặc trưng

cho sự phân hủy nhóm $almIM^{-}$, dẫn đến sự đứt gãy liên kết $Zn-almIM-Zn$ và cuối cùng là phá vỡ cấu trúc khung của ZIF-94. Tổng khối lượng mất đi của chúng tương ứng bằng 75,1 và 74,9 %, xác nhận các mẫu này có độ xốp rất lớn. Khối lượng chất rắn còn lại từ 24,9–25,1 % được cho là của ZnO , thấp hơn so với các báo cáo [15,20,21,23]. Độ bền nhiệt của chúng được ghi nhận tương ứng lên tới 272 và 276 $^{\circ}C$.



Hình 4: Giản đồ DTA/TGA mẫu tổng hợp ZIF-94 lượng nhỏ (a) và lượng lớn (b)

Hiệu suất thu hồi nano-ZIF-94 ở các mẫu ZIF-94-nhỏ và ZIF-94-lớn được tính toán tương ứng bằng 93,04 và 92,76 %. Đây là hiệu suất tổng hợp ZIF-94 cao nhất được ghi nhận từ trước đến nay.

Kết luận

Đã thiết lập được quy trình đáng tin cậy để tổng hợp nano-ZIF-94 quy mô lớn với hiệu suất cao từ zinc acetate dihydrate trong dung môi ethanol. Điều kiện tổng hợp nano-ZIF-94 thích hợp là: Tỷ lệ mol $Zn^{2+} : HalmIM : EtOH : NH_4OH = 1 : 2 : 450 : 2,5$; thời gian phản ứng trong 5 giờ ở $60^{\circ}C$, không khuấy trộn. Nano-ZIF-94 tạo thành chỉ có pha tinh thể ZIF-94, hiệu suất thu 92,76 %, diện tích bề mặt riêng (BET) bằng 769 m^2/g ,

diện tích bề mặt ngoài bằng 252 m²/g, phân bố mao quản trung bình tập trung ở vùng 4,2 nm, bền nhiệt đến 276 °C. Kết quả này mở ra một cơ hội tiếp tục chuẩn hóa công nghệ tổng hợp nano-ZIF-94 để tiến tới thương mại hóa 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

- 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>
- S. Aguado, J. Canivet, D. Farrusseng, *Chem. Commun.*, 46(42) (2010) 7999–8001. <https://doi.org/10.1039/c0cc02045a>
- 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>
- H.K.D. Nguyen, N.T. Dinh, N.L.T. Nguyen, D.T. Ngoc, *J. Porous Mater.*, 24(2) (2017) 559–566. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0291-z>
- 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)
- 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>
- 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>
- 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>
- 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 J. Catal. Adsorpt.*, 12(3) (2023) 1–16. <https://doi.org/10.51316/jca.2023.041>
- 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>
- T.N.T. Huy, L.H. Tram, N.V. Thanh, T.T.T. Vy, L.N. Duong, N.T. Thao, B.T.T. Ha, N.T. Phuong, L.V. Duong, T.N. Don, *Vietnam J. Catal. Adsorpt.*, 14(2) (2025) 71–76. <https://doi.org/10.62239/jca.2025.018>
- T.N.T. Huy, L.V. Duong, T.T.T. Vy, L.N. Duong, B.T.T. Ha, T.X. Bai, N.T. Linh, N.T.H. Phuong, T.N. Don, *Vietnam J. Catal. Adsorpt.*, 14(3) (2025) 139–144. <https://doi.org/10.62239/jca.2025.052>
- 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. Mu, 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>
- L. Pasetta, M. Malankowska, C. Téllez, J. Coronas, *Mater. Chem. Phys.*, 295 (2023) 127039. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127039>
- M. Etxebarria-Benavides, O. David, T. Johnson, M.M. Łozińska, A. Orsi, P.A. Wright, S. Mastel, R. Hillenbrand, F. Kapteijn, J. Gascon, *J. Membr. Sci.*, 550 (2018) 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.033>
- 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>
- 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>
- T.T. Hải, P.T.M. Hương, L.V. Dương, P.T. Huyền, T.N.T. Huy, N.K.D. Hồng, N.T. Phương, T.N. Đôn, *Vietnam J. Catal. Adsorpt.*, 14(4) (2025) 87–92. <https://doi.org/10.62239/jca.2025.068>
- T. Johnson, M.M. Łozińska, A.F. Orsi, P.A. Wright, S. Hindocha, S. Poulston, *Green Chem.*, 21 (2019) 5665–5670. <https://doi.org/10.1039/C9GC00783K>
- M.R. Hasan, L. Pasetta, M. Malankowska, C. Téllez, J. Coronas, *Adv. Sustainable Syst.*, 6 (2022) 2100317. <https://doi.org/10.1002/adsu.202100317>
- F. Cacho-Bailo, M. Etxebarria-Benavides, O. Karvan, C. Téllez, J. Coronas, *CrystEngComm*, 19(12) (2017) 1545–1554. <https://doi.org/10.1039/C7CE00086C>
- L. Martínez-Izquierdo, C. Téllez, J. Coronas, *J. Mater. Chem. A*, 10(46) (2022) 18822. <https://doi.org/10.1039/D2TA03958C>
- D. Madhav, M. Malankowska, J. Coronas, *New J. Chem.*, 44(56) (2020) 20449–20457. <https://doi.org/10.1039/D0NJ04402D>