



**Review:**

**Tổng quan tình hình tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng ZIF-90**

**The overviews of synthesis, characterization and application of ZIF-90**

Tạ Ngọc Đôn<sup>1\*</sup>, Lê Văn Dương<sup>1\*</sup>, Nguyễn Thị Hồng Phượng<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Minh Thu<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Thu Huyền<sup>1</sup>, Trịnh Xuân Bái<sup>1</sup>, Tạ Ngọc Thiên Huy<sup>2</sup>, Danh Mô<sup>2</sup>, Ngô Trọng Nghĩa<sup>2</sup>, Hà Thị Lan Anh<sup>3</sup>, Nguyễn Thị Linh<sup>4</sup>, Bùi Thị Thanh Hà<sup>5</sup>, Lê Thị Như Quỳnh<sup>6</sup>, Trịnh Thị Hải<sup>7</sup>

<sup>1</sup> Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách khoa Hà Nội

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

<sup>3</sup> Trường Cao đẳng Công nghiệp Thực phẩm

<sup>4</sup> Trường Đại học Mở - Địa chất

<sup>5</sup> Trường Đại học Dược Hà Nội

<sup>6</sup> Trường Đại học Phạm Văn Đồng

<sup>7</sup> Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

\*Email: [don.tangoc@hust.edu.vn](mailto:don.tangoc@hust.edu.vn)/[don.tangoc@gmail.com](mailto:don.tangoc@gmail.com)

ARTICLE INFO

Received: 10/3/2023

Accepted: 15/4/2023

Published: 30/9/2023

*Keywords:*

ZIF-90, synthesis, characterization, application

ABSTRACT

The thoroughly studied zeolitic framework is ZIF-90 which consist of  $Zn^{2+}$  centers linked by imidazolate-2-carboxyaldehyde. In this compound, the large spherical pores with 11.2 Å diameter are interconnected via much narrower 6-ring windows with 3.5 Å diameter, thermal and chemical stability, so it has been interested by many research groups in synthesis, characterization and application. However, studies on ZIF-90 are still limited, mainly simulation studies and laboratory studies.

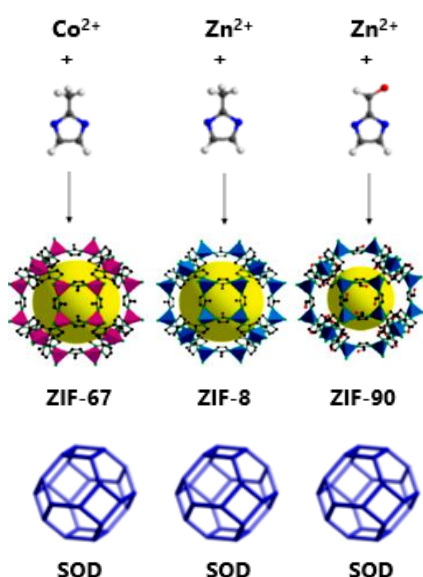
This article overviews the situation of synthesis, characterization and application of ZIF-90 since its discovery in 2008 to present, and proposes issues that need attention in the future so that ZIF-90 can be synthesized high efficiency and good application in practice.

**Giới thiệu chung**

Vật liệu khung imidazole cấu trúc zeolite (ZIFs) là một trong những phân nhóm của họ vật liệu khung hữu cơ – kim loại (MOFs). ZIFs có cấu trúc không gian ba chiều, được hình thành từ liên kết giữa các trung tâm kim loại và các imidazolate [1-3]. ZIFs có cấu trúc và nhiều tính chất tương tự zeolite, như có độ trật tự và độ xốp cao, cỡ hạt đồng đều, bền nhiệt, bền thủy nhiệt và bền hóa học [2,4].

Trong số vật liệu ZIFs, ZIF-90 đã được William Morris và cộng sự [5] tìm ra lần đầu tiên vào năm 2008. Cấu trúc của ZIF-90 kiểu SOD (sodalite), được xây dựng từ các tứ diện  $Zn^{2+}$  qua cầu nối là 2-imidazole carboxaldehyde (IcaH), với góc Zn – Ica – Zn gần giống góc Si – O – Si trong zeolite và xấp xỉ 145° [6]. ZIF-90 có đường kính mao quản bằng 3,5 Å và kích thước hốc lớn của mao quản bằng 11,2 Å [5] đã được nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới quan tâm tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng [6-12].

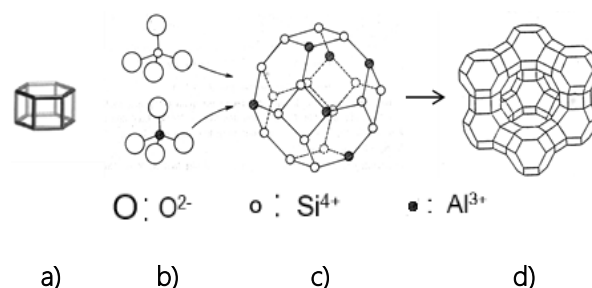
Trong những năm gần đây, nhóm nghiên cứu của chúng tôi đã tổng hợp thành công ZIF-8 [13] và ZIF-67 [14] trong những điều kiện đơn giản và sử dụng dung môi thân thiện môi trường, bước đầu đã ứng dụng làm chất hấp phụ và xúc tác cho kết quả tốt [15]. Được biết, ZIF-8 và ZIF-67 đều có cấu trúc SOD [3] như ZIF-90, đều kết tinh ở dạng cubic và thuộc nhóm không gian  $I-43m$ . Điều khác biệt là ZIF-8 được tạo thành từ các tứ diện  $Zn^{2+}$  và 2-methylimidazole (Hmim), ZIF-67 tạo thành từ các tứ diện  $Co^{2+}$  và Hmim, trong khi đó ZIF-90 lại được tạo thành từ các tứ diện  $Zn^{2+}$  và IcaH [16-18] (Xem hình 1). Đường kính mao quản của ZIF-8, ZIF-67 và ZIF-90 tương ứng bằng 3,4; 3,4 và 3,5 Å [5]. Kích thước hốc lớn của mao quản tương ứng bằng 11,6; 11,6 [3] và 11,2 Å [5]. Điều này cho thấy các vật liệu này có những điểm khá tương đồng về mặt cấu trúc và kích thước mao quản. Sự khác biệt ở imidazolate trong khung cấu trúc sẽ mang đến những tính chất khác nhau khi được ứng dụng trong thực tiễn.



Hình 1: Sự kết hợp giữa các tâm kim loại và imidazolate để tạo thành các cấu trúc ZIF-67, ZIF-8 và ZIF-90 với cùng kiểu cấu trúc SOD [18]

Các vật liệu ZIFs kể trên cũng có những điểm tương đồng với zeolite Y, đó là cấu trúc zeolite Y tạo thành từ các lồng sodalite xếp qua mặt 6 cạnh, cũng kết tinh ở dạng cubic (Xem hình 2). Hệ vi mao quản của 3 ZIFs này cũng gần giống với zeolite Y vì zeolite Y có đường kính mao quản 7,4 Å và kích thước hốc lớn của mao quản bằng 13 Å [19]. Loại zeolite Y này cũng đã được chúng tôi tổng hợp và ứng dụng thành công từ nhiều năm nay [20-22]. Với các đặc điểm trên và do khoảng cách Zn-Zn trong ZIFs gần gấp đôi khoảng cách Si-Si trong zeolite có cùng cấu trúc liên kết, do đó thể tích mao quản của ZIFs lớn hơn thể tích mao quản của zeolite

tương ứng, lại cũng có độ bền nhiệt và bền hóa học cao. Mặt khác, ZIF-90 là vật liệu có khung được đánh giá là khá mềm dẻo và có thể hấp phụ các hợp chất hữu cơ có đường kính động học lớn hơn cả đường kính mao quản của nó, do đó ZIF-90 hứa hẹn sẽ có các ứng dụng đầy thú vị trong tương lai.



Hình 2: Đơn vị cấu trúc thứ cấp D6R (a), các tứ diện  $SiO_4$  và  $AlO_4$  (b), lồng sodalite (c) và sự kết hợp các lồng sodalite tạo thành zeolite Y (d) [19].

ZIF-90 được tổng hợp chủ yếu bằng phương pháp nhiệt dung môi, cá biệt được tổng hợp trong lò vi sóng. Tinh thể ZIF-90 được tạo thành phụ thuộc nhiều yếu tố như nguồn cung cấp muối  $Zn^{2+}$ , IcaH, dung môi, tỷ lệ mol  $Zn^{2+}$ /IcaH/dung môi/chất thêm (nếu có) trong dung dịch phản ứng, thời gian và nhiệt độ kết tinh, phương pháp xử lý sau kết tinh (lọc, rửa, sấy) và có thể chịu ảnh hưởng của các chất thêm vào hỗn hợp phản ứng cũng như các yếu tố cơ học khác.

Bên cạnh việc nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng cấu trúc và tính chất, ZIF-90 bước đầu đã được nghiên cứu thử nghiệm ứng dụng chủ yếu trong các lĩnh vực hấp phụ, tách chất [7,8,23] và xúc tác [24,25].

Theo công trình [17], cơ chế hấp phụ nước được gán cho các tương tác dẫn đến việc hình thành liên kết hydro giữa nước và các nhóm chức có cực trong cấu trúc ZIFs. Vì vậy, ZIF-90 có chứa nhóm chức -CHO có thể tạo thành liên kết hydro với nước nên ZIF-90 là vật liệu ưa nước và có khả năng hấp phụ nước tốt. Lợi dụng tính chất ưa nước của ZIF-90 từ bản chất chứa nhóm chức -CHO, chúng ta có thể biến tính ZIF-90 sau tổng hợp bằng cách chức năng hóa ZIF-90 với các nhóm chức khác nhau tạo ra vật liệu ZIF-90 đã biến tính có tính chất kỵ nước. Điều này rất có lợi cho ứng dụng trong tách và tinh chế hỗn hợp nước với các phân tử hữu cơ có kích thước phù hợp với hệ mao quản của vật liệu.

Được biết, ZIF-90 vẫn đang tiếp tục được nghiên cứu phục vụ ứng dụng vì các đặc trưng cấu trúc của nó sau biến tính vẫn chưa được khai thác hết. Vì vậy, bài báo này muốn tập hợp, so sánh các công trình nghiên cứu về ZIF-90 từ 2008 đến nay, từ đó luận giải những vấn đề

đề cần tiếp tục tập trung nghiên cứu mở rộng đối với vật liệu đặc biệt này.

## Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp ZIF-90

### Nguồn cung cấp $Zn^{2+}$

$Zn^{2+}$  liên kết với IcaH thông qua các nguyên tử N. Cho đến nay, muối  $Zn^{2+}$  sử dụng cho tổng hợp ZIF-90 chủ yếu là  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  [5,11,24,26,27],  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  [6-10,28-55] và  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  [17,56-61]. Cá biệt, nguồn  $Zn^{2+}$  được sử dụng từ ZnO [62]. Hầu như chưa có nghiên cứu nào báo cáo chi tiết việc sử dụng các muối  $Zn^{2+}$  khác như  $ZnCl_2$ ,  $ZnBr_2$ ,  $ZnSO_4$  và cũng chưa thấy nghiên cứu nào sử dụng các kim loại tương tự Zn như Co, Ni.

Sự lựa chọn cation kim loại thích hợp từ các muối vô cơ kim loại có vai trò quan trọng, làm tăng mật độ kim loại, tăng độ bền nhiệt và bền hóa học [3].

Khi sử dụng, muối  $Zn^{2+}$  thường được hòa tan riêng rẽ trong dung môi hữu cơ [7,11,18,34,35,38-40,42,46,52,56,60,63-65] (khi sử dụng dung môi hữu cơ) hoặc hòa tan trong nước [28,65] (khi sử dụng dung môi nước) trước khi tạo hỗn hợp phản ứng với dung dịch chứa IcaH để tổng hợp ZIF-90.

### Linker IcaH

IcaH là một trong hai thành phần quan trọng không thể thiếu để tạo nên ZIF-90. Trong cấu trúc ZIF-90, mỗi phân tử IcaH liên kết với 2 cation  $Zn^{2+}$  thông qua nguyên tử N (Zn – Ica – Zn) và đến nay ZIF-90 chỉ được tìm thấy với cấu trúc SOD. Đây chính là khác biệt và là đặc trưng của imidazole duy nhất (IcaH) tạo nên ZIF-90.

IcaH thường được hòa tan trong dung môi hay hòa tan trong chất thêm trước khi tạo hỗn hợp phản ứng với dung dịch chứa  $Zn^{2+}$  để tổng hợp ZIF-90. Quá trình hòa tan có thể có tác dụng của nhiệt độ [5,7,10,29,34,36,38,39,44,48-50,52,56,57,59,60,63,66] hoặc khuấy trộn [6,8,46,56,57].

### Dung môi

Dung môi có vai trò thiết yếu là đồng nhất hoặc xúc tiến việc ghép nối  $Zn^{2+}$  với IcaH để hình thành cấu trúc kiểu SOD của ZIF-90. Kể từ khi ZIF-90 được tổng hợp cho đến nay, dung môi được sử dụng chủ yếu là dung môi hữu cơ, rất ít công trình báo cáo tổng hợp ZIF-90 trong dung môi vô cơ. Trong tổng hợp ZIF-90, dung môi hữu cơ được sử dụng rất đa dạng, nhiều nhất là *N,N*-

Dimethylformamide (DMF) và methanol ( $CH_3OH$ ). Các công trình [5,6,12,24,26-30,37,39,43,49,50,56,57,59-62,67-69] sử dụng dung môi DMF là chất lỏng duy nhất để hòa tan các tiền chất  $Zn^{2+}$  và IcaH, đồng thời là môi trường tạo mầm và lớn lên của tinh thể ZIF-90. Ngoài việc sử dụng DMF là dung môi chính, một số công trình nghiên cứu còn bổ sung thêm dung môi  $CH_3OH$  [7,38,51-53] hay dimethyl sulfoxide (DMSO) [58] hoặc chỉ thêm triethylamine (TEA) [48,55], trioctylamine (TOA) [44] hoặc thêm đồng thời cả TEA và *n*-hexane [5,35].

Bên cạnh DMF, dung môi  $CH_3OH$  cũng được sử dụng khá phổ biến trong tổng hợp ZIF-90. Tuy nhiên, khác với DMF, dung môi  $CH_3OH$  ít được sử dụng như là dung môi duy nhất mà thường bổ sung chất thêm khác. Chẳng hạn như bổ sung thêm HCOONa [8,33],  $CH_3ONa$  [34] hay TEA [11,46,64] hay bổ sung thêm *tert*-butanol [32]. Ngoài ra, một số công trình sử dụng hệ dung môi PVP/ $H_2O$ /alcol (PVP: polyvinylpyrrolidone) [32,42,63] hoặc hệ dung môi PVP/ $H_2O$ /alcol/glycerol [40] hay hệ dung môi CTAC/ $H_2O$ /alcol (CTAC: cetyltrimethyl ammonium chloride) [45]. Gần đây, một số tác giả công bố đã tổng hợp ZIF-90 từ dung môi nước [65,67] nhưng chất lượng ZIF-90 thu được không như mong đợi.

Cần lưu ý rằng, DMF là dung môi hữu cơ rất khó bay hơi, lại có kích thước lớn, điểm sôi cao nên quá trình xử lý sau tổng hợp ZIF-90 thường khắc nghiệt mới có thể loại bỏ hết dung môi khỏi tinh thể ZIF-90 mà không ảnh hưởng đến cấu trúc. Đối với dung môi  $CH_3OH$ , dung môi này tuy dễ bị loại bỏ sau tổng hợp ZIF-90 nhưng lại là dung môi độc hại. Vì vậy, xu hướng mới hiện nay là nghiên cứu tìm ra dung môi thân thiện môi trường, dễ kiểm, không đắt nhưng lại dễ loại bỏ chúng khỏi cấu trúc của ZIF-90 sau tổng hợp.

### Tỷ lệ mol các hợp phần trong phản ứng

Đây là yếu tố rất quan trọng và luôn luôn được điều chỉnh, là ẩn số trong một phương trình có nhiều biến số. Tùy thuộc vào nguồn gốc tiền chất và dung môi hay chất thêm được sử dụng mà tỷ lệ mol IcaH/ $Zn^{2+}$ /dung môi/chất thêm có thể thay đổi. Trong đó, tỷ lệ mol IcaH/ $Zn^{2+}$  thường xuyên được công bố trong các nghiên cứu, còn tỷ lệ mol dung môi hay chất thêm so với tiền chất thì ít được quan tâm và không phải lúc nào cũng được đề cập cụ thể.

Khi tổng hợp ZIF-90, tỷ lệ mol IcaH/ $Zn^{2+}$  = 2/1 là đúng tỷ lệ mol tạo nên cấu trúc ZIF-90. Tuy nhiên, thực tế các công trình tổng hợp ZIF-90 đã công bố cho thấy tỷ lệ mol IcaH/ $Zn^{2+}$  = 2/1 [46,60,62,64,66,68,69] không nhiều, thường bằng 4/1 [6,28-30,37,38,40-43,47-50,54] để dư IcaH, cá biệt có công trình [39] thực hiện với tỷ lệ mol

$IcaH/Zn^{2+} = 8/1$ . Ngoài ra, một số công trình tổng hợp ZIF-90 lại lấy dư  $Zn^{2+}$  khi lựa chọn tỷ lệ mol  $IcaH/Zn^{2+} < 2/1$  [5,26,27,58,67].

Đối với tỷ lệ mol dung môi/ $Zn^{2+}$ , từ các công trình đã công bố, sau khi chúng tôi tính toán đã cho một bức tranh rất khác biệt. Tỷ lệ này từ 127/1 đến 136/1 như [37,43,47-50,65], từ 186/1 đến 1.160/1 [5,26,27,38,40,42,46,51,52,56,60,64,66-68], từ 1.250/1 đến 1.871/1 [39,53,55] và thậm chí rất lớn, từ 2.000/1 trở lên [41,44,48,62].

Về tỷ lệ mol chất thêm/ $Zn^{2+}$ , tính toán cho thấy tỷ lệ này thường không cao, dao động từ 1/1 [8,33] đến 24/1 [11,46,48,55,64].

Mục đích của mỗi công trình nghiên cứu là chọn ra tỷ lệ mol các hợp phần phản ứng thích hợp nhất để việc kết tinh ZIF-90 hiệu quả cao (diện tích bề mặt riêng lớn, bền nhiệt và bền thủy nhiệt, tinh khiết,...) nên mỗi thành phần tham gia vào quá trình phản ứng đều có vai trò nhất định. Tuy vậy, vai trò cụ thể của mỗi hợp phần dung môi hay chất thêm đều rất ít được đề cập. Việc sử dụng lượng dung môi như tổng quan trên đây là rất lớn, do đó, nghiên cứu giảm lượng dung môi để giảm chi phí mà vẫn cho kết quả tổng hợp ZIF-90 mong muốn là việc rất có ý nghĩa khoa học và thực tiễn hiện nay.

### **Thời gian và nhiệt độ kết tinh**

Trong tổng hợp vật liệu mao quản nói chung và tổng hợp ZIFs nói riêng, việc giảm tối đa thời gian và kết tinh ở nhiệt độ thấp luôn được các nhà nghiên cứu quan tâm. Các phương pháp tổng hợp đã được áp dụng cho ZIF-90 đến nay chủ yếu là phương pháp nhiệt dung môi, chỉ rất ít công trình tổng hợp ZIF-90 được thực hiện bằng phương pháp nhiệt dung môi kết hợp sóng siêu âm [31,70]. Theo đó, hai báo cáo tổng hợp ZIF-90 này diễn ra trong thời gian rất nhanh, khoảng 15 phút cho cả hai giai đoạn thủy nhiệt và sử dụng sóng siêu âm.

Trong phương pháp nhiệt dung môi, kể từ công trình đầu tiên [5] ZIF-90 được tổng hợp thành công trong dung môi DMF, thời gian kết tinh 18 giờ tại nhiệt độ 100 °C, hoặc trong dung môi DMF có mặt TEA và *n*-hexane tại 25 °C trong 24 giờ, đến nay thời gian và nhiệt độ kết tinh đã có nhiều thay đổi trong khoảng rộng. Thời gian và nhiệt độ kết tinh tương ứng dao động từ 5 phút [6,10,36,68] đến 96 giờ [49,50] và từ nhiệt độ phòng [5,6,8,11,34,35,40,41,45,51,53-55,58,62,64,65,67-69] đến 120 °C [43,47] với chất lượng ZIF-90 khác nhau. Thời gian kết tinh ngắn chủ yếu khi sử dụng dung môi  $CH_3OH$  với tỷ lệ mol  $CH_3OH/Zn^{2+}$  cao, thời gian kết tinh dài thường sử dụng dung môi DMF với tỷ lệ mol  $DMF/Zn^{2+}$  thấp hơn. Như vậy có thể thấy, các nghiên cứu đều có

xu hướng giảm thời gian tổng hợp và hướng đến quá trình kết tinh ở nhiệt độ phòng.

Tuy nhiên, động học và cơ chế quá trình kết tinh ZIF-90 đến nay vẫn chưa được nghiên cứu đầy đủ, vì vậy thời gian và nhiệt độ kết tinh vẫn cần được nghiên cứu sâu hơn để tối giản các thông số này nhưng vẫn đảm bảo ZIF-90 thu được có độ tinh thể và bề mặt riêng cao, phù hợp cho các ứng dụng thực tế.

### **Phương pháp xử lý sau kết tinh**

Kết thúc giai đoạn kết tinh, hỗn hợp phản ứng phân tách làm 2 pha là pha chất rắn kết tinh (ZIF-90) và pha chất lỏng (dung môi và các chất thêm khác hoặc tiền chất hòa tan chưa kết tinh). Vì vậy cần xử lý loại bỏ hết các chất nằm ngoài cấu trúc của ZIF-90.

Thông thường, sau khi kết thúc giai đoạn kết tinh, dung dịch phản ứng hầu hết được lọc, rửa nhiều lần bằng dung môi  $CH_3OH$ , rất ít được lọc, rửa bằng dung môi DMF [40,56,59] hoặc DMF và  $CH_3OH/C_2H_5OH$  [26,60,66,69], hoặc DMF và  $CH_2Cl_2$  [62]. Thời gian gần đây, các nghiên cứu có xu hướng lọc, rửa bằng dung môi thân thiện môi trường như  $C_2H_5OH$  [44,45,65,67,68] hoặc  $H_2O$  [36,41,52,54,63].

Quá trình lọc, rửa bằng dung môi sạch nhằm mục đích loại bỏ tối đa lượng dung môi hoặc/và chất thêm sử dụng trong quá trình kết tinh và loại bỏ các tiền chất phản ứng còn dư. Sau khi lọc, rửa nhiều lần bằng dung môi sạch, mẫu được sấy khô từ 6-12 giờ trong không khí tại nhiệt độ 60-110 °C [11,29-31,33,42,45,46,49,50,66], hoặc được sấy chân không từ 12-36 giờ ở nhiệt độ phòng đến 150 °C [5,6,8,12,18,26,34,35,40,41,44,53,55,58,60,62,64,69], hoặc vừa sấy từ 3-12 giờ ở nhiệt độ phòng đến 85 °C, vừa sấy chân không từ 12-24 giờ tại nhiệt độ phòng đến 170 °C [27,37,43]. Nhiều công trình còn báo cáo kèm theo công đoạn lọc, rửa có thực hiện việc ly tâm hỗn hợp sau phản ứng để quá trình tách tạp chất sau kết tinh được hiệu quả hơn [6,7,12,31,32,36-41,43-45,48,49,51,53,55,56,59,60,62,64-70].

Lưu ý là hiệu suất ZIF-90 tạo thành phụ thuộc vào phương pháp xử lý sau kết tinh. Nếu quá trình xử lý không triệt để, các hợp chất tự do sẽ bám trên bề mặt hoặc nằm sâu trong mao quản của ZIF-90 làm giảm diện tích bề mặt và giảm thể tích mao quản. Như vậy, khoảng nhiệt độ và thời gian sấy khô trong không khí hay sấy chân không ở các công trình trên là đủ để  $CH_3OH$  và nước bay hơi hết khỏi sản phẩm, nhưng nếu quá trình kết tinh sử dụng DMF làm dung môi thì có thể chưa tách hết DMF khỏi sản phẩm kết tinh do DMF là

dung môi hữu cơ rất khó bay hơi và có nhiệt độ sôi cao (153 °C).

### ***Yếu tố khuấy trộn***

Từ các công trình đã công bố đến nay cho thấy khuấy trộn luôn được sử dụng để hòa tan riêng rẽ các tiền chất ( $Zn^{2+}$ , IcaH) ban đầu trong dung môi, nhưng khi đã tạo thành dung dịch phản ứng đồng nhất thì quá trình kết tinh có thể có hoặc không có tác động của yếu tố khuấy trộn. Theo đó, chỉ có không nhiều các công trình [6,8,24,29,32,37,39,44,45,51,53,55-60,64,66] khi kết tinh có khuấy trộn. Thêm nữa, theo báo cáo [8] khi nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình khuấy trộn cơ học trong khoảng vận tốc từ 160-800 vòng/phút, thời gian khuấy từ 1-15 giờ thì thời gian khuấy trộn ngắn và tốc độ khuấy trộn chậm có thể dẫn đến phản ứng không hoàn toàn, khi thời gian khuấy trộn dài và tốc độ khuấy trộn nhanh có thể dẫn đến sự kết tụ quá mức giữa các hạt gây ra sự phá hủy cấu trúc ZIF-90. Trong nghiên cứu [8], mẫu kết tinh với thời gian khuấy trộn trong 6 giờ và tốc độ khuấy trộn 640 vòng/phút cho kết quả tổng hợp ZIF-90 tốt nhất.

### **Kết quả đặc trưng ZIF-90**

Hầu hết các công trình báo cáo kết quả nghiên cứu về ZIF-90 đã được công bố đều sử dụng các phương pháp hóa lý khác nhau như nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hấp thụ hồng ngoại (F-TIR), ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM), hấp phụ và giải hấp phụ ni tơ (BET), phân tích nhiệt vi sai và nhiệt trọng lượng (DTA/TGA), phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR), phổ phân tử (RAMAN), khử hấp phụ theo chương trình nhiệt độ (TPD/ $NH_3$ , TPD/ $CO_2$ ),... để đặc trưng cấu trúc. Các kết quả sử dụng để đánh giá chất lượng ZIF-90 có nhiều tiêu chí, nhưng các tiêu chí được quan tâm nhiều nhất là độ tinh thể (độ tinh khiết trong pha tinh thể), diện tích bề mặt riêng (trong đó bao gồm cả diện tích bề mặt trong và diện tích bề mặt ngoài), thể tích mao quản (bao gồm tổng thể tích mao quản và thể tích vi mao quản), đường kính mao quản, kích thước hạt tinh thể, độ bền nhiệt và bền hoá học của cấu trúc khung, tính ưa nước của vật liệu ZIF-90 tổng hợp được.

Theo hiểu biết của chúng tôi, bằng việc sử dụng phương pháp nhiệt dung môi với các tiền chất, dung môi hoặc chất thêm khác nhau và tỷ lệ mol các chất tham gia phản ứng khác nhau, thời gian và nhiệt độ kết tinh khác nhau hay quá trình xử lý sau kết tinh khác nhau, mà kết quả bề mặt riêng theo BET của ZIF-90 được báo cáo trong khoảng hơn 40 công trình dao động từ 46  $m^2/g$  [10] đến

1.664  $m^2/g$  [26]. Trong đó, BET xác định được dưới 1.000  $m^2/g$  [6,10,27,31,32,35,36,40, 41,55,58,62,71,72], trong khoảng 1.000-1.300  $m^2/g$  [5-7,11,18,37,42-45,47,49,50, 53,56,68-70,73] và trên 1.300  $m^2/g$  [9,24,26,57,66,74]. Như vậy, kể từ 2008 đến nay, BET của ZIF-90 được tổng hợp thành công có giá trị cao nhất bằng 1.664  $m^2/g$  [26]. Tuy nhiên, đáng chú ý là các công trình tổng hợp ZIF-90 có diện tích BET > 1.300  $m^2/g$  chủ yếu được tiến hành trong dung môi duy nhất là DMF [24,26,57,66].

Về độ bền nhiệt, cấu trúc của ZIF-90 trong các báo cáo đã công bố chịu được nhiệt độ đến 140 °C [67], cao nhất đến 320 °C [57]. Độ bền khung cấu trúc ZIF-90 còn phụ thuộc vào quá trình xử lý sau kết tinh. Đáng chú ý là trong các báo cáo có độ bền nhiệt thấp, công đoạn cuối cùng là sấy chân không tại 80 °C trong 24 giờ [12,60] khi sử dụng dung môi DMF, sấy trong không khí tại 80 °C trong 24 giờ [31] khi sử dụng hệ dung môi nước/*tert*-butanol/PVP – có thể là chưa đủ để loại bỏ dung môi và chất thêm khỏi ZIF-90. Bằng phương pháp TPD/ $NH_3$  và TPD/ $CO_2$ , các tác giả [24] đã khẳng định ZIF-90 có chứa cả tâm acid mạnh và tâm base yếu.

Về kích thước hạt, hầu hết các báo cáo đều đề cập đến ZIF-90 tổng hợp được có kích thước trong thang micromet (lớn hơn 0,1  $\mu m$ ) và dao động trong khoảng rất rộng, từ 0,275  $\mu m$  [6] đến 55,7  $\mu m$  [29]. Chỉ có rất ít báo cáo tổng hợp được ZIF-90 có kích thước trong thang nanomet (không lớn hơn 100 nm) như [39,40,44,56-59] và đều được tổng hợp trong dung môi DMF [39,44,56,57,59,62], cá biệt trong hệ dung môi DMF/DMSO [58].

### **Các ứng dụng của ZIF-90**

Như đã biết, Yaghi và cộng sự [33] đã công bố tìm ra được cấu trúc SOD mới của ZIF-90 trong phản ứng nhiệt dung môi giữa muối  $Zn^{2+}$  và IcaH. Với cấu trúc này, ZIF-90 không chỉ có độ bền cao mà còn có độ xốp lớn với kích thước hẹp của mao quản vòng 6 cạnh. Điểm rất đáng chú ý là imidazolate trong ZIF-90 có chứa nhóm carbonyl có thể tương tác hóa học không cộng hóa trị với  $CO_2$ . Bên cạnh đó, sự có mặt của các nhóm aldehyde tự do trong cấu trúc của ZIF-90 cho phép ZIF-90 thực hiện chức năng cộng hoá trị với nhóm amine thông qua phản ứng ngưng tụ imine [33].

Từ đặc điểm cấu trúc rất đặc biệt của ZIF-90 trên đây, các nghiên cứu trên thế giới đã khai thác theo hướng vừa ứng dụng trực tiếp ZIF-90 tổng hợp được, vừa biến tính ZIF-90 sau tổng hợp để tạo ra các vật liệu có tính ứng dụng đa dạng. Trong phần nghiên cứu này, tác giả cố gắng tổng quan ứng dụng của ZIF-90 và vật liệu trên

cơ sở ZIF-90 trong các lĩnh vực khác nhau từ trên 100 tài liệu có liên quan đến ZIF-90 đã được công bố trong hơn 10 năm qua.

### Ứng dụng của ZIF-90 trong hấp phụ và tách chất

#### Ứng dụng của ZIF-90 tinh khiết và ZIF-90 đã được chức năng hóa để tách khí

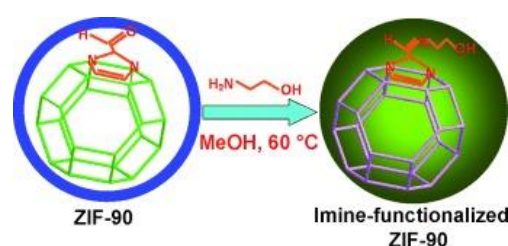
Các nghiên cứu [27,75] đã sử dụng lý thuyết hàm mật độ (DFT) và mô phỏng Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) kết hợp thực nghiệm để nghiên cứu quá trình khuếch tán và hấp phụ đối với ZIF-90 và ZIF-90 đã được chức năng hóa bởi các nhóm chức khác nhau như  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ ,  $-OH$  và  $-OLi$  [75];  $-COOH$ ,  $-Cl$  [27] cho mục đích sử dụng để tách  $CO_2$  khỏi hỗn hợp  $CO_2/CH_4$ ,  $CO_2/CO$  hoặc  $CO_2/N_2$ . Kết quả cho thấy, việc thay đổi bản chất của liên kết (mô men lưỡng cực) đã làm tăng độ chọn lọc  $CO_2$  từ 5-7 lần đối với các hỗn hợp  $CO_2/CH_4$ ,  $CO_2/N_2$  và  $CO_2/CO$  [27]. Khi chức năng hóa nhóm  $-CHO$  bằng  $-OLi$  [75], do  $Li^+$  có độ phân cực cao tạo ra các tâm tích điện âm rất mạnh tại các nguyên tử oxy tấn công vào tâm tích điện dương của carbon trong phân tử  $CO_2$  nên có ảnh hưởng mạnh nhất đến khả năng hấp phụ  $CO_2$ . Thực nghiệm hấp phụ  $CO_2$  trên ZIF-90, ZIF-8 và ZIF-7 [38,52] và hấp phụ  $CO_2$  trên ZIF-90, ZIF-93, ZIF-94 [76] cho thấy ZIF-90 có dung lượng hấp phụ  $CO_2$  cao nhất trong các ZIFs kể trên và đạt 0,276 mmol  $CO_2/g$  tại áp suất 0,25 atm và 30 °C [38,52], tỷ lệ thuận với thể tích mao quản ở vùng nhỏ hơn 1,2 nm [76].

#### Màng trên cơ sở ZIF-90 ứng dụng để tách khí

Công nghệ tách khí dựa trên màng chứa vật liệu mao quản ngày càng được chú trọng. Do ZIFs có khả năng tương thích tốt với polyme, nên chúng thường được gắn vào polyme để tạo màng composite [77]. Màng composite loại này cho hiệu suất cao trong việc tách khí. Đã có nhiều nghiên cứu tổng hợp vật liệu màng trên cơ sở ZIF-90 có kích thước cận micromet (nhỏ hơn 1  $\mu m$  trở xuống) và sử dụng các màng này để tách khí. Điển hình là tách chọn lọc  $CO_2$  trong hỗn hợp  $CO_2/CH_4$  [37,74,78] hay trong hỗn hợp  $CO_2/CH_4$ ,  $CO_2/N_2$  [79], hoặc tách chọn lọc  $H_2$  trong hỗn hợp  $H_2/CO_2$  [39,80-83], tách  $H_2$  trong hỗn hợp  $H_2/CO_2$ ,  $H_2/N_2$ ,  $H_2/CH_4$ ,  $H_2/C_2H_4$  [84], tách  $H_2$  trong hỗn hợp  $H_2/CO_2$ ,  $H_2/CH_4$ ,  $H_2/C_2H_6$ ,  $H_2/C_3H_8$  [85].

Hầu hết ZIF-90 sau khi tổng hợp được mang trên chất nền alumina [80,84] hoặc Torlon [86] rồi được chức năng hóa với các hợp chất hữu cơ khác nhau thông qua phản ứng ngưng tụ imine để tạo ra các màng khác nhau

như chức năng hóa ZIF-90 với (3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTES) [78,84,85,87], với ethanolamine [79,80] (Xem hình 3). Hoặc ZIF-90 trực tiếp được chức năng hóa với polybenzimidazole [39,81], với triptycene polyimide [82], với 6FDA-DAM polyimide [37], hoặc biến tính ZIF-90 với amine tạo ra ZIF-90- $NH_2$  sau đó phân tán vào 6FDA-Durene để tạo màng [83]. Kết quả cho thấy các màng chứa nano ZIF-90 hoặc submicro ZIF-90 đều cho độ chọn lọc tách khí và độ thấm thấu khí cần tách khá cao. Nghiên cứu [83] đã phát hiện nhóm amino hình thành liên kết hydro với 6FDA-Durene đã làm tăng khả năng tương thích của chúng, làm tăng khả năng phân tách  $H_2/CO_2$  với độ chọn lọc  $H_2/CO_2$  tăng lên 6-8 lần so với khi chưa biến tính ZIF-90 với amine.



Hình 3: Sơ đồ chức năng hóa ZIF-90 với ethanolamine trong dung môi methanol thông qua phản ứng ngưng tụ imine [80]

Việc chế tạo màng trên cơ sở nano ZIF-90 mở ra một triển vọng tốt cho các nghiên cứu liên ngành kết hợp giữa khoa học nano và kỹ thuật hoá học để phát triển nhiên liệu sạch. Quá trình trên cũng cho phép mở ra kỹ thuật giao diện chính xác giữa các hạt nano và nền polyme trong tổng hợp vật liệu này.

Lưu ý thêm là việc tách các khí từ hỗn hợp với  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  và  $CH_4$  luôn chứa nhiều thách thức. Hỗn hợp các thành phần khí này thường được tìm thấy trong khí thải đốt cháy hay dòng khí tự nhiên. Sự khác biệt không lớn về kích thước phân tử và đường kính động học của chúng làm phức tạp sự phân biệt các khí này bằng màng lọc. Vì vậy, lợi dụng chức năng cộng hoá trị của nhóm aldehyde tự do trong ZIF-90 với nhóm amine thông qua phản ứng ngưng tụ imine để chế tạo màng sẽ làm thay đổi cơ chế phân tách khí, dẫn đến làm tăng hiệu suất tách khí của màng. Việc chọn lựa hợp chất chứa nhóm amine để sau phản ứng cộng hoá trị diễn ra, mao quản của vật liệu được điều chỉnh sao cho phù hợp với mục đích phân tách khí cần tách khỏi hỗn hợp là vấn đề quan trọng trong thực tiễn.

#### Màng trên cơ sở ZIF-90 ứng dụng tách nước trong rượu

Một số nghiên cứu đã tổng hợp ZIF-90, sau đó nhúng các hạt ZIF-90 vào polyme để chế tạo màng cho mục đích khử nước trong rượu. Công trình [56] chế tạo màng

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.041>

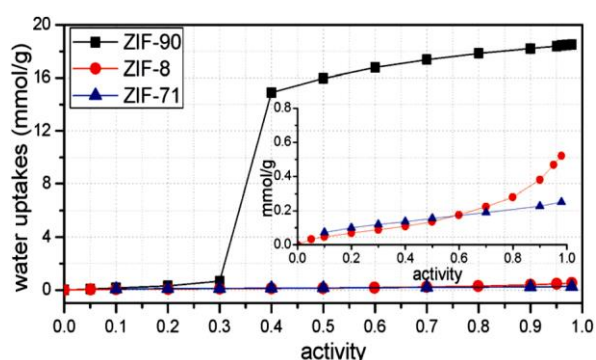


ZIF-90/Polyimide P84 và ứng dụng khử nước trong hỗn hợp isopropanol/H<sub>2</sub>O thông qua quá trình hay hơi. Màng này cho độ phân tán rất tốt và cho hiệu suất khử nước trong hỗn hợp isopropanol/H<sub>2</sub>O cao hơn với lưu lượng thẩm thấu 109 g/m<sup>2</sup>.h và hệ số phân tách bằng 5.668 tại 60 °C. Công trình [88] chế tạo màng ZIF-90/Polyvinyl alcohol có độ bền cơ học cao, có khả năng chống trương nở tốt, khi ứng dụng màng này khử nước trong hỗn hợp ethanol/H<sub>2</sub>O cũng cho hiệu suất phân tách tối ưu với lưu lượng thẩm thấu 268 g/m<sup>2</sup>.h và hệ số phân tách bằng 1.379.

#### Hấp phụ rượu và thu hồi cồn sinh học

Có nhiều nghiên cứu mô phỏng đã chỉ ra rằng, vì tồn tại liên kết hydro giữa rượu và nhóm carbonyl trong ZIF-90, nên sự hấp phụ rượu rất cao ngay tại áp suất thấp đã được chứng minh trong công trình [89]. Một số nghiên cứu sử dụng ZIF-90 để hấp phụ rượu [7,90] hoặc chế tạo màng hỗn hợp trên cơ sở ZIF-90 rồi sử dụng để hấp phụ rượu [33,53,60,71].

Bằng phương pháp mô phỏng GCMC, công trình [90] xác nhận dung lượng hấp phụ methanol và ethanol ở áp suất thấp của ZIF-90 cao hơn ZIF-8 do ZIF-90 tạo liên kết hydro giữa rượu và nhóm carbonyl của ZIF-90. Báo cáo [7] trình bày kết quả hấp phụ các loại rượu (methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol và 1-butanol) trên ZIF-90, ZIF-8 và ZIF-71. Theo đó, khả năng tách nước – rượu của các vật liệu này được đánh giá bằng việc sử dụng lý thuyết dung dịch lý tưởng (IAST) để xác định độ chọn lọc hấp phụ pha hơi (rượu – nước). Riêng với ZIF-90, do sự tồn tại của các nhóm carbonyl ưa nước trong IcaH nên xuất hiện một bước nhảy lớn trên giản đồ hấp phụ nước tại độ hoạt động 0,4 giống như hiện tượng ngưng tụ mao quản (hình 4).



Hình 4: Giản đồ hấp phụ nước trong ZIF-90, ZIF-8 và ZIF-71 tại 35 °C [7].

Chúng ta biết rằng, ZIF-90 ưa nước, do vậy việc chế tạo màng trên cơ sở ZIF-90 đều phải tạo ra vật liệu kỵ nước thì mới hấp phụ tốt rượu trong việc thu hồi cồn sinh học. Khai thác đặc điểm này, công trình [71] biến tính ZIF-90

với APTES và polydimethylsiloxane (PDMS) thành màng APTES-ZIF-90/PDMS để thu hồi ethanol thông qua quá trình thẩm thấu. Kết quả đã nâng cao hình thái giao diện, tương thích giao diện giữa các hạt nano APTES-ZIF-90 với nền polyme PDMS, giúp cải thiện ái lực với ethanol và tính kỵ nước của nó. Khi trọng lượng hạt nano APTES-ZIF-90 bằng 15 % và nhiệt độ 40 °C, hiệu suất thẩm thấu của màng APTES-ZIF-90/PDMS đạt tốt hơn, hệ số phân tách bằng 16,8 và lưu lượng thẩm thấu bằng 223 g/m<sup>2</sup>.h. So với PDMS thuần túy, hệ số phân tách và lưu lượng thẩm thấu của màng APTES-ZIF-90/PDMS tăng lần lượt 91 và 67 %.

Báo cáo [60] đã biến tính ZIF-90 với dodecylamine (DLA) thông qua phản ứng ngưng tụ imine tạo thành DLA-ZIF-90 có ái lực với PDMS tốt hơn ZIF-90 do tính kỵ nước bề mặt tăng lên. Sau đó, DLA-ZIF-90 đưa lên chất nền PDMS tạo ra màng DLA-ZIF-90/PDMS làm tăng mạnh tính chọn lọc hấp phụ ethanol, cho hiệu suất vượt trội so với hầu hết các màng khác dựa trên PDMS [60]. Tương tự, công trình [53] biến tính ZIF-90 thành vật liệu siêu kỵ nước S-ZIF-90 và đưa lên nền polyme PDMS để điều chế màng S-ZIF-90/PDMS siêu kỵ nước cho hiệu suất phân tách ethanol cao hơn ZIF-90/PDMS. Hay công trình [33], ZIF-90 được chức năng hoá với pentafluoro benzonitrile (PFBN) thông qua phản ứng ngưng tụ imine thành ZIF-90/PFBN siêu kỵ nước cho độ ổn định hơi nước cao nhằm thu hồi cồn sinh học hiệu quả.

#### Hấp phụ các hợp chất hữu cơ khác

ZIF-90 là vật liệu có khung được đánh giá là khá mềm dẻo và có thể hấp phụ các hợp chất hữu cơ có đường kính động học lớn hơn cả đường kính mao quản của nó. Công trình [9] đã đề cập rằng, phân tử CH<sub>4</sub> có đường kính 3,8 Å lớn hơn kích thước cửa sổ của ZIF-90, nhưng phân tử CH<sub>4</sub> vẫn có thể vượt qua cửa sổ của ZIF-90 do độ phân cực của nó. Tâm hấp phụ CH<sub>4</sub> trong ZIF-90 bao gồm imidazole hữu cơ, các cation Zn<sup>2+</sup>, các hốc trung tâm và cửa sổ nối thông với các hốc bên cạnh do cấu trúc đàn hồi của ZIF-90. Vì vậy, trong những điều kiện nhất định, ZIF-90 có thể hấp phụ các hợp chất hữu cơ có kích thước lớn hơn đường kính mao quản của nó. Đây là điểm rất đặc biệt mà vật liệu zeolite thuần túy không thể có được.

Nghiên cứu [9] cho thấy ZIF-90 hấp phụ tốt *n*-hexane trong pha hơi, mặc dù *n*-hexane có kích thước 4,3 Å và là hợp chất hữu cơ dễ bay hơi, không phân cực. ZIF-90 được tổng hợp trong công trình này có diện tích bề mặt riêng theo BET bằng 1.406 m<sup>2</sup>/g, cho dung lượng hấp phụ *n*-hexane đến 211 mg/g và khả năng hấp phụ khá ổn định sau khi ZIF-90 được tái sử dụng.

Theo công trình [49], ZIF-90 được sử dụng để hấp phụ *n*-hexane 5 % trọng lượng trong dung dịch cyclohexane ở trạng thái tĩnh, nhiệt độ 25 °C. Khi đạt trạng thái cân bằng, dung lượng hấp phụ *n*-hexane của ZIF-90 đạt 210 mg/g. Gần đây, công trình [91] công bố lần đầu tiên đã tổng hợp thành công vật liệu mới ZIF-90/GO (GO: Graphene oxide) và sử dụng để hấp phụ *n*-hexane trong pha hơi cho dung lượng hấp phụ và tốc độ hấp phụ hơi *n*-hexane tương ứng tăng 72 và 11 % so với ZIF-90 ban đầu. Nghiên cứu này cũng chỉ ra rằng, vật liệu ZIF-90/GO có cấu trúc ổn định khi hấp phụ hơi *n*-hexane, mang lại một triển vọng tốt trong lĩnh vực tinh chế hợp chất hữu cơ.

Công trình [57] đã sử dụng ZIF-90 để hấp phụ 5-hydroxymethylfurfural (HMF) trong dung dịch nước. Kết quả là ZIF-90 có thể hấp phụ HMF với dung lượng 307 mg/g. ZIF-90 sau hấp phụ có thể được tái sinh hoàn toàn bằng dung môi khử hấp phụ là ethanol.

ZIF-90 có chứa các nhóm -CHO tự do, nên công trình [73] đã tiến hành oxy hóa nhóm -CHO tạo thành ZIF-90-COOH. Vì ZIF-90-COOH có chứa các tâm acid Bronsted nên đã tăng cường khả năng hấp phụ methylene blue do tương tác tĩnh điện mạnh giữa cation methylene blue và anion carboxylate.

Để loại bỏ dầu và hợp chất hữu cơ, các công trình [11,92] đã chức năng hóa IcaH bằng các hợp chất chứa flo thông qua phản ứng ngưng tụ amino tạo ra imidazole mới kỵ nước, rồi tổng hợp khung cấu trúc ZIF-90 chứa imidazole kỵ nước này. Trong đó, công trình [92] đã chức năng hoá IcaH bằng 2,3,4,5,6-pentafluoroaniline tạo ra imidazole kỵ nước F-Ica, sau đó tổng hợp nhiệt dung môi giữa muối  $Zn^{2+}$  và F-Ica thu được vật liệu F-ZIF-90 siêu kỵ nước. Công trình [11], tổng hợp ZIF-90-CF<sub>3</sub> siêu kỵ nước bằng phản ứng giữa  $Zn^{2+}$  và Ica-CF<sub>3</sub>. Trong đó, Ica-CF<sub>3</sub> được tổng hợp thông qua phản ứng ngưng tụ amino giữa trifluoroethylamine (TFEA) và IcaH trong methanol tại nhiệt độ 70 °C, thời gian 24 giờ. Các vật liệu trên do có tính kỵ nước rất mạnh nên có thể hấp phụ tốt dầu và các hợp chất hữu cơ khác nhau, với dung lượng hấp phụ đạt từ 1.600-4.800 % trọng lượng [92].

### **Ứng dụng ZIF-90 làm vật liệu cảm biến**

#### *Cảm biến phát hiện ion và phân tử hợp chất*

Đã có một số công trình nghiên cứu biến tính ZIF-90 để làm vật liệu huỳnh quang cảm biến cation hiệu quả. Công trình [93] đã chuyển hoá nhóm carbonyl trong ZIF-90 thành các nhóm amine/ lưu huỳnh/ photpho và sử dụng để chiết suất, thu hồi và cảm biến U(VI)/Th(IV) từ các dung dịch acid. Công trình này mở ra khả năng

cảm biến chọn lọc đối với các hạt nhân phóng xạ từ dung dịch acid để ứng dụng trong quản lý chất thải hạt nhân. Công trình [66] đã tiến hành đưa carbon pha tạp nitơ vào khung cấu trúc ZIF-90 tạo ra vật liệu NCDs@ZIF-90. Khi phân tán vật liệu này trong ethanol đã thể hiện phản ứng huỳnh quang phát hiện  $Al^{3+}$  cho độ chọn lọc và độ nhạy cao, giới hạn phát hiện chỉ 3,196  $\mu M$  với cường độ huỳnh quang ở bước sóng 447 nm.

Sự phát triển của các hệ thống cảm biến có độ nhạy và độ chọn lọc đối với các anion  $CrO_4^{2-}$  và  $Cr_2O_7^{2-}$  ngày càng được quan tâm vì Cr(VI) có khả năng gây ung thư và gây đột biến mạnh đã trở thành mối đe dọa tiềm ẩn nghiêm trọng đối với sức khỏe và sự an toàn của cộng đồng. Công trình [94] đã sử dụng các hạt nano ZIF-90 để cảm biến chọn lọc Cr(VI) từ các cation  $Fe^{3+}$  với giới hạn phát hiện 1,41  $\mu M$  đối với  $CrO_4^{2-}$  và 1,78  $\mu M$  đối với  $Cr_2O_7^{2-}$ . Nghiên cứu cơ chế cảm biến chi tiết, công trình [94] đã chứng minh rằng, hiệu suất cảm biến của nano ZIF-90 đối với Cr(VI) trong  $CrO_4^{2-}$  và  $Cr_2O_7^{2-}$  là do tác dụng hiệp trợ của quá trình hấp thụ năng lượng cạnh tranh và tương tác tĩnh điện giữa nano ZIF-90 và Cr(VI). Công trình [95] dựa vào tính chất quang học của các chấm carbon (CDs) và tán xạ bậc hai (SOS) của các hạt nano ZIF-90, đã tổng hợp vật liệu CDs@ZIF-90 để phát hiện anion  $PO_4^{3-}$ , với giới hạn phát hiện là 0,23  $\mu M/l$ .

Công trình [62] đã chế tạo đầu dò huỳnh quang trên cơ sở ZIF-90 đã được chức năng hóa với malonitrile (MN). MN-ZIF-90 này có khả năng cảm biến phát hiện H<sub>2</sub>S và nhận biết chọn lọc phân tử sinh học (amino acids). Công trình [67] lại thiết kế đầu dò quỳnh quang dựa trên BZA-BOD@ZIF-90 cho khả năng phát hiện protamine một cách chọn lọc với giới hạn phát hiện thấp là 0,07  $\mu M/l$ . BZA-BOD được tổng hợp từ hỗn hợp gồm 4-carboxybenzaldehyde; 2,4-dimethylpyrrole và trifluoroacetic. BZA-BOD@ZIF-90 có triển vọng cho một số ứng dụng lâm sàng trong lĩnh vực y tế. Công trình [69] còn chế tạo đầu dò huỳnh quang trên cơ sở ZIF-90 cảm biến phát hiện thuốc trừ sâu photpho hữu cơ. Bản chất là tổ hợp  $Ru(bpy)_3^{2+}$ -ZIF-90-MnO<sub>2</sub> phát hiện parathion-methyl với giới hạn phát hiện thấp là 0,037 ng/ml. Nền tảng cảm biến dựa trên  $Ru(bpy)_3^{2+}$ -ZIF-90-MnO<sub>2</sub> hứa hẹn cho các ứng dụng giám sát môi trường và an toàn thực phẩm.

Formaldehyde (FA) được biết đến là một chất độc môi trường và chất gây ung thư. Nghiên cứu [61] gần đây đã tiến hành chức năng hóa ZIF-90 bằng 2-allyl amino imidazole tạo ra ZIF-90-LW và sử dụng để phát hiện FA cho độ chọn lọc cao, giới hạn phát hiện là 2,3  $\mu M$ .

Công trình [35] đã chỉ ra rằng, ZIF-90 thể hiện sự phát quang màu xanh cực mạnh khi được kích thích dưới ánh sáng khả kiến. ZIF-90 có thể xem là vật liệu huỳnh quang

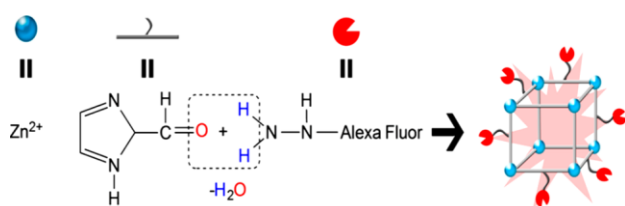


đa chức năng hiệu quả để cảm biến các anion, cation kim loại và các phân tử hữu cơ có kích thước nhỏ, đặc biệt đối với  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  và acetone.

*Cảm biến phân tử và phân phối thuốc nhắm mục tiêu để chữa bệnh ung thư*

Chúng ta biết rằng, sự có mặt của các nhóm aldehyde trên bề mặt của ZIF-90 đem lại nhiều cơ hội biến tính sau tổng hợp ZIF-90 để phục vụ các mục đích ứng dụng khác nhau. Công trình [44] đã lợi dụng sự hiện diện của các nhóm aldehyde này trên bề mặt nano ZIF-90 tổng hợp được để ghi nhãn bằng thuốc nhuộm huỳnh quang đã được chức năng hóa với amine, cung cấp tiện ích về hình ảnh trong các hệ thống sinh học. Các nghiên cứu tế bào *in vitro* trong công trình [44] đã chỉ ra rằng, nano ZIF-90 có tỷ lệ nội hóa tế bào cao, thời gian phân hủy trong khoảng vài tuần và tương thích sinh học với 6 dòng tế bào khác nhau (tính khả thi đến trên 90 % khi được ủ với nano ZIF-90 trong tối đa 7 ngày).

Chức năng hóa bề mặt cộng hóa trị của nano ZIF-90 bằng phản ứng ngưng tụ imine giữa các nhóm aldehyde bề mặt của nano ZIF-90 và các nhóm amine trong thuốc nhuộm huỳnh quang Alexa Fluor (xem hình 5). Sau khi biến tính, nano ZIF-90 có thể xâm nhập hiệu quả vào màng tế bào và định vị bên trong tế bào lysosomes, nơi chúng có thể được phát hiện trong tối đa 2 tuần. Khi ủ với các tế bào khác nhau, nano ZIF-90 đã hạn chế tác dụng gây độc tế bào trong một giới hạn nồng độ xác định và kéo dài thời gian ủ bệnh, thể hiện mức độ tương thích sinh học cao. Tính linh hoạt được cung cấp bởi nhóm chức bề mặt, thời gian phân hủy hữu hạn và mức độ tương thích sinh học cao làm cho cấu trúc nano ZIF-90 có tiềm năng rất lớn trong việc ghi lại hình ảnh, phân phối thuốc và các ứng dụng y sinh khác.



Hình 5: Sơ đồ minh họa quá trình tổng hợp và chức năng hóa các hạt nano ZIF-90 với thuốc nhuộm Alexa Fluor [44].

Sau nghiên cứu trên, đã có nhiều nghiên cứu sử dụng ZIF-90 kích thước nanomet như một vật liệu ban đầu để chế tạo các vật liệu cảm biến phân tử chữa bệnh ung thư hoặc sử dụng làm chất mang dẫn thuốc nhắm mục tiêu. Công trình [63] đã đưa các hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  có kích thước tương ứng bằng 12 nm và 3 nm vào lõi của các hạt nano ZIF-90 có kích thước 64 nm tạo

ra m-ZIF-90 và Gd-ZIF-90. Các vật liệu này đã được thử nghiệm mang thuốc chống ung thư fluorouracil và khi vào cơ thể chuyển hóa thành 5-Fluoro-2-deoxyuridine 5' monophosphate (5-FU) có tác dụng tiêu diệt tế bào ung thư. Kết quả xác nhận 50 % thuốc được giải phóng chính xác vào mục tiêu tế bào ung thư sau 7 giờ.

Việc đưa huỳnh quang rhodamine B (RhB) [96], đưa chất cảm quang methylene blue (MB) [97], đưa protein [98] vào nano ZIF-90, hoặc việc kết hợp giữa nano Mn-ZIF-90 và phối tử thụ thể  $Y_1$  [99] hay việc liên hợp phối tử thụ thể  $Y_1$  trên bề mặt nano-ZIF-90 được bọc doxorubicin (DOX) [58], hoặc kết hợp giữa ZnO và 5-FU trong cấu trúc nano ZIF-90 [100], hoặc bọc các vi hạt poly(lactic-co-glycolic acid) (PLGA) xếp xung quanh hạt nano ZIF-90 đã nạp DOX [101] có thể phân phối thuốc nhắm mục tiêu đến các tế bào ung thư.

Công trình [70] đã sử dụng nano ZIF-90 như một chất mang để mã hóa 2 loại thuốc chống ung thư bằng việc thực hiện phản ứng cộng hóa trị DOX vào bề mặt của nano ZIF-90 thông qua phản ứng bazơ Schiff của nhóm amine trong DOX và nhóm aldehyde trên bề mặt nano ZIF-90, rồi đưa 5-FU vào các mao quản của nano ZIF-90. Tải lượng thuốc tải được đạt 36,35 % và từ 11-13,5 % trọng lượng tương ứng với 5-FU và DOX. Theo đó, chất mang nano ZIF-90 có khả năng cung cấp thuốc nhắm mục tiêu ung thư do sự phá vỡ khung cấu trúc của nó trong môi trường pH xung quanh tế bào ung thư và sau đó giải phóng thuốc. Giải phóng thuốc ở pH = 5,5 tương tự môi trường của khối u, có thể đạt trên 95 % trong thời gian dưới 16 giờ, nghĩa là thuốc giải phóng xung quanh các tế bào khối u hiệu quả hơn và nhanh hơn so với môi trường bình thường. Đây được xem là báo cáo đầu tiên về việc mã hóa nhắm mục tiêu tế bào ung thư của 2 loại thuốc hóa học khác nhau trên ZIF-90 kích thước nanomet.

Công trình [102] nghiên cứu sử dụng nano ZIF-90 có gắn đầu dò phân tử nhỏ hữu cơ phản ứng với enzyme để chụp ảnh huỳnh quang tình trạng thiếu oxy của tế bào khối u, cho độ nhạy cao với giới hạn phát hiện bằng 5,8 ng/ml. Công trình [103] gần đây đã xây dựng hệ thống RGD/PTX@ZIF-90 phân phối thuốc paclitaxel (PTX) nhạy với pH và nghiên cứu hoạt động chống khối u. Ở đây, vật liệu ZIF-90 nhạy với pH được tổng hợp bằng phương pháp khuếch tán pha lỏng để nạp PTX và peptide nhắm mục tiêu (RGD) được chế tạo bằng phương pháp tổng hợp pha rắn, sau đó biến tính chúng tạo ra vật liệu RGD/PTX@ZIF-90. Nghiên cứu đã chỉ ra rằng, cấu trúc của RGD/PTX@ZIF-90 sụp đổ trong vi môi trường acid của khối u, giải phóng PTX và gián tiếp giải phóng thuốc có kiểm soát. Tốc độ giải phóng thuốc ở pH = 5,5 lớn hơn ở pH = 7,4. Tỷ lệ gây chết của

RGD/PTX@ZIF-90 đối với tế bào ung thư vú ở người (MCF-7) bằng 44,5 %. RGD/PTX@ZIF-90 chủ yếu tồn tại trong tế bào chất của MCF-7, chứng tỏ thuốc đã xâm nhập thành công vào tế bào ung thư để đạt được hiệu quả điều trị bệnh.

Vừa qua, công trình [104] đã thiết kế vật liệu lai kích thước nano ZIF-90-ZnO-MoS<sub>2</sub> và ứng dụng để sinh thiết chất lỏng điện hoá tích hợp nhằm phân biệt các nhóm ung thư thông qua phân tích các mẫu lâm sàng từ bệnh nhân ung thư phổi bước đầu đã cho kết quả khả quan.

Có thể nói, khả năng chữa bệnh ung thư hiện vẫn còn nhiều hạn chế chính là động lực để các nhà khoa học đã và đang tích cực nghiên cứu chế tạo và ứng dụng các hệ thống cảm biến tích hợp trên cơ sở vật liệu nano ZIFs, trong đó có nano ZIF-90, để cảm biến, vận chuyển thuốc nhằm mục tiêu đến các tế bào ung thư, rồi giải phóng thuốc có kiểm soát theo độ pH, mở ra cơ hội điều trị bệnh ung thư hiệu quả cho nhân loại.

Những năm gần đây, đại dịch COVID-19 bùng phát trên toàn cầu đã giết hại hàng chục triệu người, các nhà khoa học Mỹ đã nghiên cứu và chứng minh rằng, ZIF-90 làm vỏ bọc bảo quản ổn định tuyệt vời đối với các kháng nguyên SARS-CoV-2 liên kết trên bề mặt, từ đó duy trì hiệu suất xét nghiệm ở nhiệt độ cao (40 °C) trong tối đa 4 tuần, đã bảo quản tốt các mẫu huyết tương từ bệnh nhân COVID-19 [105]. Kết quả này đã hỗ trợ hiệu quả xét nghiệm ở những nơi khó khăn, nơi không thể tiếp cận điện lạnh hoặc liên quan đến vận chuyển chuỗi lạnh, đồng thời góp phần cải thiện việc giám sát dịch bệnh trong môi trường hạn chế về nguồn lực.

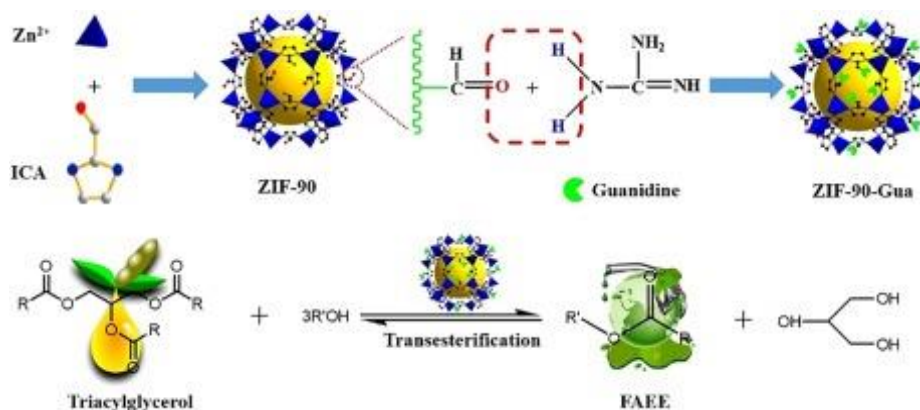
## Ứng dụng làm xúc tác

### Ứng dụng làm xúc tác sinh học

Một số công trình nghiên cứu đã công bố kết quả chế tạo xúc tác sinh học khác nhau bằng cách kết hợp các enzyme và ZIF-90. Theo đó, trong công trình [41], các phân tử catalase kích thước 10 nm được nhúng vào các đơn tinh thể ZIF-90 có kích thước 2 µm với 5 % trọng lượng tạo ra xúc tác CAT@ZIF-90. Hoạt động phân hủy H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ngay cả khi có mặt protease proteinase K. Hoặc công trình [12,65] cố định lipase vào ZIF-90 tạo ra xúc tác Lipase@ZIF-90. Xúc tác [12] được sử dụng để tạo ra hương vị chuối khi este hóa butyric acid cho hiệu suất este hóa 73 % và được đánh giá là có thể sử dụng như một xúc tác sinh học hiệu quả để tổng hợp isoamyl butyrate. Xúc tác [65] được sử dụng trong các phản ứng este hoá không dung môi để tổng hợp các este phytosterol cho độ chuyển hóa đạt 85-95 %. Công trình [106] đã cố định nitrilase vào ZIF-90 tạo ra Nit@ZIF-90. So với enzyme tự do, độ bền nhiệt, bền pH và bền trong dung môi hữu cơ của Nit@ZIF-90 tăng lên đáng kể và khả năng tái sử dụng tốt hơn trong quá trình thủy phân acrylonitrile và giữ lại 48,3 % hoạt tính ban đầu sau 10 lần tái sử dụng.

### Ứng dụng làm xúc tác sản xuất dầu diesel sinh học

Nghiên cứu [107] đã tiến hành tổng hợp chất xúc tác bazơ rắn (ZIF-90-Gua) thông qua quá trình chức năng hóa cộng hóa trị sau tổng hợp ZIF-90 với guanidine hữu cơ bằng phản ứng ngưng tụ imine.



Hình 6: Sơ đồ tổng hợp ZIF-90, xúc tác ZIF-90-Gua và phản ứng chuyển hóa dầu đậu nành thành dầu diesel sinh học [107].

Xúc tác ZIF-90-Gua có hoạt tính cao, cho hiệu suất chuyển hóa dầu đậu nành trong phản ứng este hóa với CH<sub>3</sub>OH thành dầu diesel sinh học đạt 95,4 % tại nhiệt độ phản ứng 65 °C, tỷ lệ mol CH<sub>3</sub>OH/dầu = 15/1, lượng xúc tác bằng 1 % trọng lượng dầu, trong thời gian 6 giờ.

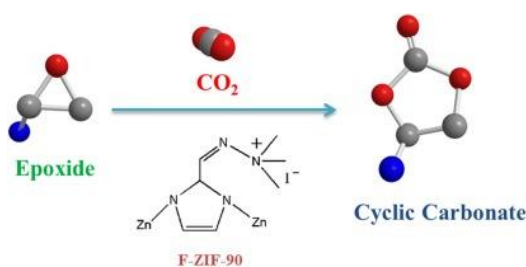
Xúc tác dễ dàng thu hồi bằng cách lọc, tái sử dụng 5 lần mà không làm giảm đáng kể hoạt tính xúc tác, cho thấy ZIF-90-Gua có tiềm năng lớn trong việc sản xuất dầu diesel sinh học sạch (xem hình 6). Một nghiên cứu mới đây [108] đã chế tạo xúc tác lưỡng chức năng SA/ZIF-90

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.041>

và ứng dụng để sản xuất dầu diesel sinh học từ vi tảo cho hiệu suất chuyển hóa đến 98,3 %. Xúc tác SA/ZIF-90 được tổng hợp bằng phản ứng ngưng tụ imine giữa ZIF-90 và sulfamic acid (SA). SA kết hợp với ZIF-90 thông qua liên kết imine (C=N) đã cung cấp proton và phá hủy các liên kết Zn-N trong ZIF-90, làm tăng số lượng tâm acid Bronsted và Lewis. Độ acid của xúc tác SA/ZIF-90 đã tăng từ 0,478 lên 0,848 mmol/g và tỷ lệ acid Bronsted so với Lewis tăng từ 0,32 lên 0,49. Nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, các tâm acid Lewis trong xúc tác lưỡng chức năng này cho hoạt tính cao hơn đối với phản ứng chuyển hóa este của triglyceride trong lipid vi tảo, trong khi các tâm acid Bronsted lại cho hoạt tính cao hơn đối với phản ứng este hóa của acid béo tự do. Xúc tác SA/ZIF-90 tối ưu với tỷ lệ trọng lượng SA/ZIF-90 bằng 0,05; cho hiệu suất chuyển hóa lipid vi tảo thành dầu diesel sinh học đạt 80,6-98,3 % ở 200 °C, duy trì hiệu suất 91,7 % sau 6 lần tái sử dụng.

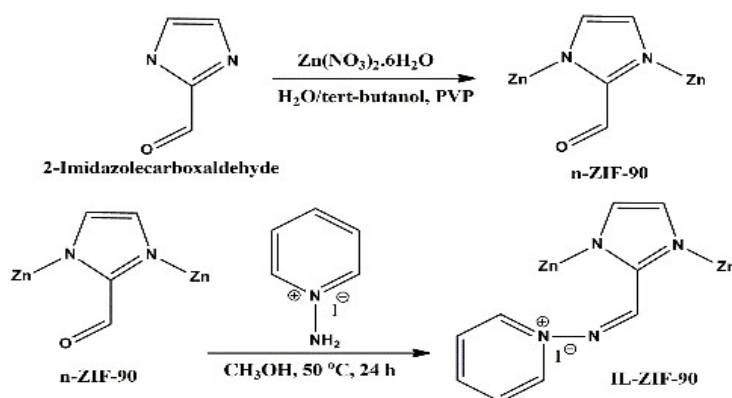
*Ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng cộng vòng propylene oxide và CO<sub>2</sub>*

Công trình [28] đã sử dụng ZIF-90 làm xúc tác duy nhất cho phản ứng cộng vòng propylene oxide (PO) và CO<sub>2</sub> để điều chế propylene carbonate với độ chuyển hóa đạt 88 % và hiệu suất sản phẩm đạt 81 % trong điều kiện phản ứng ở 120 °C và áp suất CO<sub>2</sub> bằng 1,2 Mpa, thời gian 8 giờ mà không cần thêm dung môi. Khi so sánh



Hình 7: Sơ đồ tổng hợp cyclic carbonate từ epoxide và CO<sub>2</sub> trên xúc tác F-ZIF-90 [24].

với các chất xúc tác trên cơ sở MOFs khác đã được công bố, cho thấy ZIF-90 là chất xúc tác hiệu quả khi không sử dụng chất đồng xúc tác khác và không có dung môi tham gia. Trên cơ sở tính toán DFT, các tác giả [28] cũng đưa ra cơ chế lý thuyết của phản ứng. Xúc tác có khả năng tái sử dụng 5 lần mà vẫn duy trì được hoạt tính tốt. Công trình [24] tiến hành chức năng hoá ZIF-90 với hợp chất chứa nhóm amonium bậc 4 tạo thành F-ZIF-90 và ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng giữa allyl glycidyl ether (AGE) với CO<sub>2</sub> để tổng hợp allyl glycidyl carbonate (AGC) (xem hình 7) cho độ chuyển hóa đến 98,7 % và độ chọn lọc sản phẩm cao nhất bằng 97,9 % tại điều kiện phản ứng: AGE = 18,1 mmol, lượng xúc tác = 20 mg (0,177 % mol), nhiệt độ 120 °C, thời gian 6 giờ, áp suất CO<sub>2</sub> = 1,17 Mpa. Phản ứng trên xúc tác F-ZIF-90 không cần sử dụng bất kỳ dung môi và chất đồng xúc tác nào khác, độ chọn lọc sản phẩm tăng 94 % và hiệu suất tăng 122 % so với khi sử dụng xúc tác ZIF-90 trong cùng điều kiện phản ứng. Tuy nhiên, cấu trúc tinh thể F-ZIF-90 bị phá vỡ một phần và hoạt tính xúc tác giảm đáng kể khi được tái sử dụng.



Hình 8: Sơ đồ tổng hợp xúc tác IL-ZIF-90 [42].

Các nghiên cứu [42,31] đã chế tạo xúc tác IL-ZIF-90 khi chức năng hóa cộng hóa trị ZIF-90 với chất lỏng ion trên cơ sở pyridinium (IL) (xem hình 8). Xúc tác IL-ZIF-90 khi sử dụng trong phản ứng cộng vòng epoxide và CO<sub>2</sub> không có mặt dung môi tạo ra cyclic carbonate cho độ chuyển hóa PO đạt 96,2-97,0 %, hiệu suất sản phẩm đạt 94,5-95,0 % trong điều kiện phản ứng khá mềm mại.

Như vậy, một số công trình đã công bố trên đây về chuyển hoá CO<sub>2</sub> khi sử dụng ZIF-90 hoặc ZIF-90 đã biến tính bước đầu được đánh giá là khá hiệu quả, góp phần giảm CO<sub>2</sub>, đồng thời tạo ra cyclic carbonate là một sản phẩm hoá học rất quan trọng trong tổng hợp hữu cơ như một dung môi hữu cơ phân cực không proton, chất điện phân cho sản xuất pin lithium ion, chất chiết xuất

kim loại và chất trung gian hóa học trong tổng hợp nhựa polycarbonate và công nghệ tách chất lỏng siêu tới hạn [31,109,110].

#### Một số ứng dụng khác làm xúc tác của ZIF-90

Các tác giả [64] đã nghiên cứu phản ứng trao đổi giữa rượu và este (phản ứng *trans*-esterification) trên xúc tác ZIF-90 đã được chức năng hóa amine. Trước hết ZIF-90 được chức năng hoá với DAB tạo thành xúc tác ZIF-90-DAB. Xúc tác này được sử dụng trong phản ứng *trans*-esterification giữa (phenylthio)acetic acid ethyl ester (PAAEE) và *n*-butanol. Phản ứng cho hiệu suất đến 99 % trong điều kiện: 100 °C, *n*-butanol = 1,5 ml; 8 giờ, PAAEE = 1 mmol. Bên cạnh đó, công trình [45] báo cáo kết quả thực hiện phản ứng oxy hóa phân hủy methylene blue trên xúc tác  $a_m$ ZIF-90/Cu, trong đó  $a_m$ ZIF-90 ở dạng vô định hình được xử lý với dung dịch copper(II) acetylacetonate trong CH<sub>3</sub>OH tạo thành  $a_m$ ZIF-90/Cu. Gần đây, công trình [55] đã chế tạo chất xúc tác dị thể trên cơ sở ZIF-90 đã được chức năng hóa với -COOH có khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> tốt để thực hiện quá trình khử N-formylation với nhiều loại amine khác nhau tạo ra các N-formamide cho hiệu suất 78-94 %.

#### Các ứng dụng khác của ZIF-90

Công trình [111] đã tiến hành ghép các hạt nano ZIF-90 với chất lỏng ion imidazole có chứa các nhóm siloxane (ZIF-90-g-IL) được điều chế bằng phản ứng ngưng tụ khử nước, cho phép phân bố đồng đều các hạt nano ZIF-90 trong chất điện phân polyme rắn (SPE) dựa trên poly(ethylene oxide). SPE này được tổng hợp cho độ dẫn ion bằng  $1,17 \cdot 10^{-4}$  S/cm tại 30 °C và hệ số truyền ion lithium bằng 0,44. Tương tự, công trình [112] chế tạo chất điện phân polyme rắn dựa trên poly(vinylidene fluoride) (PVDF) tăng cường sự phân ly của muối lithium do các cation kim loại trong ZIF-90 có thể neo các anion của muối lithium. Khi ấy, độ dẫn ion của chất điện phân tăng lên đến  $6,2 \cdot 10^{-4}$  S/cm. Chất điện phân mang lại dung lượng 118 mAh/g sau 300 chu kỳ ở 0,44 mA/cm<sup>2</sup> tại nhiệt độ phòng.

Nghiên cứu [113] đã tổng hợp ZIF-90-AAT trên cơ sở ZIF-90 ghép azobenzene. ZIF-90-AAT không chỉ giữ lại cấu trúc xốp 3 chiều của ZIF-90 và độ ổn định nhiệt cao, mà còn có đủ không gian trống cho phản ứng đồng phân hóa của azobenzene và khả năng lưu trữ năng lượng quang với mật độ 5,796 J/g.

Qua các nội dung đề cập trên đây, có thể thấy có gần 50% số lượng các công trình nghiên cứu về ZIF-90 là nhằm mục đích tìm ra cấu trúc đặc biệt của nó, xem xét

các tính chất thông qua cấu trúc, kiểu liên kết và các tác động của khung cấu trúc sau khi tổng hợp để biến tính ZIF-90 cho các mục đích ứng dụng khác nhau. Hơn 50% các công trình còn lại đã công bố về ZIF-90 đề cập đến các ứng dụng ban đầu của ZIF-90, cũng như ZIF-90 đã được biến tính để sử dụng làm chất hấp phụ, chất xúc tác và cảm biến trong lĩnh vực y sinh và điện tử.

Chúng tôi cho rằng, nghiên cứu các phương pháp tổng hợp hiệu quả hơn và thử nghiệm ứng dụng ZIF-90 sẽ tiếp tục được các nhà khoa học trên thế giới quan tâm trong thời gian tới.

#### Một số vấn đề đặt ra khi tổng hợp và ứng dụng ZIF-90 và vật liệu trên cơ sở ZIF-90

Các công trình nghiên cứu đã công bố về ZIF-90 cho thấy việc tổng hợp lượng lớn hay nghiên cứu độ lặp lại với trọng lượng mẫu khác nhau còn rất hạn chế. Các công trình [5,12,24] khi tổng hợp ZIF-90 với lượng mẫu chỉ đủ kết tinh vài tinh thể, hay chỉ để nghiên cứu mô phỏng như [6,12,56,57]. Đối với các công trình tổng hợp ZIF-90 có lượng mẫu lớn tính theo IcaH bằng 1,921 g [28], bằng 3,84 g [29] và lượng IcaH lớn nhất bằng 15,368 g [30] đều cho hạt tinh thể ZIF-90 với kích thước rất lớn, từ 30-55,7 μm. Các công trình này đều được tổng hợp trong dung môi DMF và diện tích bề mặt chỉ được [30] công bố khoảng 1.000 m<sup>2</sup>/g. Hạt có kích thước lớn như vậy sẽ rất khó khăn cho việc chế tạo màng ZIF-90 [5] và các ứng dụng sinh học. Bên cạnh đó, các tiền chất và dung môi cho tổng hợp ZIF-90 đã được sử dụng thường khá đắt, đặc biệt là IcaH vừa đắt lại khó điều chế nên giá thành ZIF-90 sẽ rất cao khi chỉ tổng hợp thành công với lượng mẫu rất nhỏ và vì vậy, việc ứng dụng thực tế ở quy mô lớn sẽ rất hạn chế.

ZIF-90 với bề mặt riêng lớn nhất đã được tổng hợp bằng 1.664 m<sup>2</sup>/g [26]. Độ bền nhiệt của ZIF-90 cao nhất được tìm thấy bằng 320 °C trong không khí [57]. Một hạn chế nữa là dung môi cho tổng hợp ZIF-90 hầu hết là dung môi hữu cơ độc hại.

Ngoài ra, các nghiên cứu ứng dụng ZIF-90 và ZIF-90 đã biến tính vẫn chỉ là nghiên cứu mô phỏng hay thực nghiệm mô hình trong phòng thí nghiệm. Do đó, vẫn còn nhiều nội dung cần được nghiên cứu trong giai đoạn tới để khắc phục các vấn đề nêu trên.

#### Kết luận

ZIF-90 là một vật liệu mới với cấu trúc và tính chất phù hợp cho nhiều ứng dụng trong hấp phụ, tách chất, xúc tác và các lĩnh vực tiềm năng khác. Từ các công trình đã

công bố cho thấy ZIF-90 cần được tiếp tục nghiên cứu để nâng cao tính hiệu quả trong tổng hợp và có thể ứng dụng quy mô lớn hơn phòng thí nghiệm. Chẳng hạn, cần tổng hợp thành công ZIF-90 với hiệu suất cao trong dung môi thân thiện môi trường, điều kiện tổng hợp êm dịu (nhiệt độ thấp, thời gian ngắn), độ lặp lại ổn định để nâng quy mô tổng hợp và ứng dụng. Bề mặt riêng, độ bền nhiệt và bền hoá học cũng cần được nâng cao hơn nữa, cùng với việc giảm kích thước hạt tinh thể ZIF-90 tạo thành để mở rộng phạm vi ứng dụng, nhất là ZIF-90 có kích thước nanomet.

### Lời cảm ơn

Nhóm tác giả chân thành cảm ơn Bộ Giáo dục và Đào tạo, Đại học Bách Khoa Hà Nội đã tài trợ kinh phí nghiên cứu thông qua đề tài B2023-BKA-15.

### Tài liệu tham khảo

- X.C. Huang, J.P. Zhang and X.M. Chen, *Chin. Sci. Bull.*, 48 (2003) 1531–1534.
- A. Phan, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, C.B. Knobler, M. O’Keeffe and O.M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 43 (2010) 58–67.
- R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe and O.M. Yaghi, *Science*, 319 (2008) 939–943.
- K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 103 (2006) 10186–10191.
- William Morris, Christian J. Doonan, Hiroyasu Furukawa, Rahul Banerjee and Omar M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 12626–12627.
- Fa-Kuen Shieh, Shao-Chun Wang, Sin-Yen Leo, Kevin C-W Wu, *Chemistry*, 19(34) (2013) 11139–11142.
- Ke Zhang, Ryan P. Lively, Michelle E. Dose, Andrew J. Brown, Chen Zhang, Jaeyub Chung, Sankar Nair, William J. Koros and Ronald R. Chance, *Chem. Commun.*, 49 (2013) 3245–3247.
- Christopher G. Jones, Vitalie Stavila, Marissa A. Conroy, Patrick Feng, Brandon V. Slaughter, Carlee E. Ashley and Mark D. Allendorf, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (2016) 7623–7630.
- Xufei Li, Bo Tang, Weiqiu Huang and Haogang Yu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 645 (2019) 73–78.
- Hung-Ying Chen and Chih-Wei Chang, *J. Phys. Chem.*, 124 (2020) 8854–8860.
- Xufei Li, Baoyou Yan, Weiqiu Huang, Hui Bian, Xinya Wang, Jiahui Zhu, Shaocan Dong, Yuyu Wang, Weihua Chen, *Chemical Engineering Journal*, 428 (2022) 132501.
- Tohid Taghizadeh, Atefeh Ameri, Amin Talebian-Kiakalaieh, Somayeh Mojtavavi, Alieh Ameri, Hamid Forootanfar, Sara Tarighi, Mohammad Ali Faramarzi, *International Journal of Biological Macromolecules*, 166 (2021) 1301–1311.
- Don N. Ta, Hong K.D. Nguyen, Bai X. Trinh, Quynh T.N. Le and Hung N. Ta, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 9999 (2018) 1–14.
- Le Van Duong, Dinh Quang Toan, Pham Thu Huong, Le Ngoc Duong, Nguyen Thi Xuan, Ninh Thi Phuong, Ta Ngoc Don, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 7(1) (2018) 123–128.
- Vy Anh Tran, Le Thi Nhu Quynh, Thu-Thao Thi Vo, Phuc An Nguyen, Ta Ngoc Don, Yasser Vasseghian, Hung Phan, Sang-Wha Lee, *Environmental Research*, 204(D) (2022) 112364.
- Anh Phan, Christian J. Doonan, Fernando J. Uribe-Romo, Carolyn B. Knobler, Michael O’keeffe and Omar M. Yaghi, *Accounts of Chemical Research*, 43(1) (2010) 58–67.
- Meizhen Gao, Jing Wang, Zhenghao Rong, Qi Shi and Jinxiang Dong, *RSC Adv.*, 8 (2018) 39627–39634.
- Qi Shi, Jing Wang, Hua Shang, Honghao Bai, Yu Zhao, Jiangfeng Yang, Jinxiang Dong, Jinping Li, *Separation and Purification Technology*, 230 (2020) 115850.
- Bi-Zeng Zhan, Mary Anne White, Michael Lumsden, Jason Mueller-Neuhaus, Katherine N. Robertson, T. Stanley Cameron and Michael Gharghoury, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3636–3642.
- Ta Ngoc Don, Vu Dao Thang, Pham Thanh Huyen, Pham Minh Hao, Nguyen K.D. Hong, *Studies in Surface Science and catalysis*, 159 (2006) 197–200.
- Ta Ngoc Don, Ta Ngoc Hung, Pham Thanh Huyen, Trinh Xuan Bai, Huynh Thi Thanh Huong, Nguyen Thi Linh, Le Van Duong and Minh-Hao Pham, *Indian Journal of Chemical Technology*, 23(5) (2016) 392–399.
- Hong K.D. Nguyen, Don N. Ta, Hung N. Ta, *Journal of Applicable Chemistry*, 6(1) (2017) 50–68.
- Mozhgan Shahmirzaee, Abdolhossein Hemmati-Sarapardeh, Maen M. Husein, Mahin Schaffie, Mohammad Ranjbar, *Advances in Geo-Energy Research*, 3(3) (2019) 320–342.

24. Tharun Jose, Yeseul Hwang, Dong-Woo Kim, Moon-Il Kim, Dae-Won Park, *Catalysis Today*, 245 (2015) 61–67.
25. Xiaoyan Pei, Chunyu Tian, Yanning Wang, Zhenzhen Li, Zhiyan Xiong, Huiyong Wang, Xiantao Ma, Xinhua Cao and Zhiyong Li, *Chem. Commun.*, 58 (2022) 10372.
26. Daniel Esken, Stuart Turner, Oleg I. Lebedev, Gustaaf Van Tendeloo and Roland A. Fischer, *Chem. Mater.*, 22(23) (2010) 6393–6401.
27. Hedi Amrouche, Sonia Aguado, Javier Pérez-Pellitero, Céline Chizallet, Flor Siperstein, David Farrusseng, Nicolas Bats and Carlos Nieto-Draghi, *J. Phys. Chem. C*, 115(33) (2011) 16425–16432.
28. Jose Tharun, George Mathai, Amal Cherian Kathalikkattil, Roshith Roshan, Yong-Sun Won, Sung June Cho, Jong-San Chang and Dae-Won Park, *ChemPlusChem*, 80(4) (2015) 715–721.
29. Sankar Nair, Kiwon Eum, Fereshteh Rashidi, Christopher W. Jones, Jeffrey H. Drese, US Patent 2016/0130199 A1.
30. Souryadeep Bhattacharyya, Krishna C. Jayachandrababu, Yadong Chiang, David S. Sholl and Sankar Nair, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5(10) (2017) 9467–9476.
31. Hui Yuan, Yuanfeng Wu, Xiaomei Pan, Lijing Gao, Guomin Xiao, *Catalysis Letters*, 150 (2020) 3561–3571.
32. Yuting Lei, Guihua Zhang, Qinglan Zhang, Ling Yu, Hua Li, Haili Yu and Y He, *Nature Communications*, 12(1) (2021) 1–8.
33. Chuanyao Liu, Qian Liu and Aisheng Huang, *Chem. Commun.*, 52 (2016) 3400–3402.
34. Ander Chapartegui-Arias, Anna Raysyan, Ana M. Belenguer, Carsten Jaeger, Teodor Tchopilov, Carsten Prinz, Carlos Abad, Sebastian Beyer, Rudolf J. Schneider and Franziska Emmerling, *Chem. Eur. J.*, 27 (2021) 1–9.
35. Chang Liu and Bing Yan, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 14 (2015) 1644–1650.
36. Sergejus Balciunas, Mantas Simenas, Diana Pavlovaite, Martynas Kinka, Fa-Kuen Shieh, Kevin C.-W Wu, Juras Banys and Robertas Grigalaitis, *J. Phys. Chem. C*, 123 (2019) 631–636.
37. Tae-Hyun Bae, Jong Suk Lee, Wulin Qiu, William J Koros, Christopher W Jones, Sankar Nair, *Angew Chem Int Ed Engl.*, 49(51) (2010) 9863–6.
38. Sangil Han, Yougui Huang, Taku Watanabe, Ying Dai, Krista S. Walton, Sankar Nair, David S. Sholl and J. Carson Meredith, *ACS Comb. Sci.*, 14(4) (2012) 263–267.
39. Tingxu Yangab and Tai-Shung Chung, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 6081.
40. Wei-Shang Lo, Szu-Mam Liu, Shao-Chun Wang, Hsiu-Pen Lin, Nianhan Ma, Hsi-Ya Huang and Fa-Kuen Shieh, *RSC Adv.*, 4 (2014) 52883–52886.
41. Fa-Kuen Shieh, Shao-Chun Wang, Chia-I Yen, Chang-Cheng Wu, Saikat Dutta, Lien-Yang Chou, Joseph V. Morabito, Pan Hu, Ming-Hua Hsu, Kevin C.-W. Wu and Chia-Kuang Tsung, *J. Am. Chem. Soc.*, 137(13) (2015) 4276–4279.
42. Jose Tharun, Kyung-Mi Bhin, Roshith Roshan, Dong Woo Kim, Amal Cherian Kathalikkattil, Robin Babu, Hye Young Ahn, Yong Sun Won and Dae-Won Park, *Green Chem.*, 18 (2016) 2479–2487.
43. Krishna C. Jayachandrababu, Ross J. Verploegh, Johannes Leisen, Ryan C. Nieuwendaal, David S. Sholl and Sankar Nair, *J. Am. Chem. Soc.*, 138(23) (2016) 7325.
44. Christopher G. Jones, Vitalie Stavila, Marissa A. Conroy, Patrick Feng, Brandon V. Slaughter, Carlee E. Ashley and Mark D. Allendorf, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (2016) 7623–7630.
45. Guowu Zhan and Hua Chun Zeng, *Chem. Mater.*, 29 (2017) 10104–10112.
46. Paola F. Liguori, Beatrice Russo, Alessandro Melicchio and Giovanni Golemme, *New J. Chem.*, 41 (2017) 13235–13239.
47. Souryadeep Bhattacharyya, Rebecca Han, Wun-Gwi Kim, Yadong Chiang, Krishna C. Jayachandrababu, Julian T. Hungerford, Michael R. Dutzer, Chen Ma, Krista S. Walton, Krista S. Walton and Sankar Nair, *Chem. Mater.*, 30(12) (2018) 4089–4101.
48. Hai-Feng Zhang, Mian Li, Xue-Zhi Wang, Dong Luo, Yi-Fang Zhao, Xiao-Ping Zhou and Dan Li, *J. Mater. Chem. A*, 6 (2018) 4260–4265.
49. Hui Sun, Hao Jiang, Ruiqi Kong, Danni Ren, Dan Wang, Jialun Tan, Di Wu, Weinan Zhu and Benxian Shen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58 (2019) 13274–13283.
50. Souryadeep Bhattacharyya, Rebecca Han, Jayraj N. Joshi, Guanghui Zhu, Ryan P. Lively, Krista S. Walton, David S. Sholl and Sankar Nair, *J. Phys. Chem. C*, 123(4) (2019) 2336–2346.
51. Yong Pan, Xi Yu, *Technology*, 237 (2020) 116330.
52. Justyna Rogacka, Agnieszka Seremak, Azahara Luna-Triguero, Filip Formalik, Ismael Matito-



- Martos, Lucyna Firlej, Sofia Calero, Bogdan Kuchta, *Chemical Engineering Journal*, 403 (2021) 126392.
53. Yong Pan, Rui Xie, BaoMing Xu, Chi Chen, *Microporous and Mesoporous Materials*, 320 (2021) 111086.
  54. Chaochao Chen, Margarita Vázquez-González, Michael P O'Hagan, Yu Ouyang, Zhanhui Wang, Itamar Willner, *Small*, 18(11) (2022) 2104420. Doi: 10.1002/smll.202104420.
  55. Kaixun Zhu, Yuncong Li, Zhengyi Li, Yixuan Liu, Hongguo Wu and Hu Li, *Chem. Commun.*, 2022, Advance Article, Doi: 10.1039/D2CC04643A.
  56. Dan Hua, Yee Kang Ong, Yan Wang, Tingxu Yang, Tai-Shung Chung, *Journal of Membrane Science*, 453 (2014) 155–167.
  57. Hua Jin, Yanshuo Li, Xinlei Liu, Yujie Ban, Yuan Peng, Wenmei Jiao, Weishen Yang, *Chemical Engineering Science*, 124 (2015) 170–178.
  58. Zhenqi Jiang, Yinjie Wang, Li Suna, Bo Yuan, Yuchen Tian, Lingchao Xiang, Yanying Li, Yong Li, Juan Li, Aiguo Wu, *Biomaterials*, 197 (2019) 41–50.
  59. Irina S. Flyagina, E. M. Mahdi, Kirill Titov and Jin-Chong Tan, *APL Materials*, 5(8) (2017) 086104.
  60. Sheng Xu, Hao Zhang, Fen Yu, Xiaoxu Zhao, Yan Wang, *Separation and Purification Technology*, 206 (2018) 80–89.
  61. Li Mengwen, Shen Ao, Liang Yueqi, Zhen Hao, Hao Xiaohui, Liu Xueliang, Sun Xinchao and Yang Yunxu, *Anal. Methods*, 12 (2020) 3748–3755.
  62. Haiwei Li, Xiao Feng, Yuexin Guo, Didi Chen, Rui Li, Xiaoqian Ren, Xin Jiang, Yuping Dong and Bo Wang, *Scientific Reports*, 4 (2014) 4366.
  63. Jie Fang, Yong Yang, Wen Xiao, Bingwen Zheng, Yun-Bo Lv, Xiao-Li Liu and Jun Ding, *Nanoscale*, 8 (2016) 3259–3263.
  64. Xiaoyan Pei, Chunyu Tian, Yanning Wang, Zhenzhen Li, Zhiyan Xiong, Huiyong Wang, Xiantao Ma, Xinhua Cao and Zhiyong Li, *Chem. Commun.*, 58 (2022) 10372–10375.
  65. Yuan Ji, Wanning Gao, Muhammad Sohail, Xing Zhang, Lei Lin, *Authorea*, 2022. Doi: 10.22541/au.166596306.60210154/v1.
  66. Zhuo Zhang, Chen Li, Yuying Bian, Yuxin Han, Guang Wang, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 21 (2022) 2193–2203.
  67. Lihua Liu, Jianan Dai, Yuan Ji, Baoxing Shen, Xing Zhang, Robert J. Linhardt, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 341 (2021) 130006.
  68. Chaoyu Fan, Yonghua Tang, Hao Wang, Yifan Huang, Fei Xu, Yun Yang, Yangyang Huang, Weifeng Rong and Youhui Lin, *Nanoscale*, 14 (2022) 7985–7990.
  69. Jun Li, Yingwei Weng, Can Shen, Jiao Luo, Donghong Yu and Zhong Cao, *Anal. Methods*, 13 (2021) 2981–2988.
  70. Feng-Ming Zhang, Hong Dong, Xin Zhang, Xiao-Jun Sun, Ming Liu, Dou-Dou Yang, Xin Liu and Jin-Zhi Wei, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (2017) 27332–27337.
  71. Zhentong Han, Yaxin Zhao, Haoji Jiang, Ao Sheng, Hao Li, Hao Jia, Zhiyuan Yun, Zhong Wei and Heyun Wang, *ACS Appl. Nano Mater.*, 5(1) (2022) 183–194.
  72. Yu-Xiang Lian, Shan-Shan Liu, Jun-Jun Sun, Peng Luo, Xi-Yan Dong, Xiao-Fei Liu and Shuang-Quan Zang, *Dalton Trans.*, 51 (2022) 14054–14058.
  73. Kia Williams, Le Meng, Sinhye Lee, Lacey Lux, Wenyang Gao and Shengqian Ma, *Inorg. Chem. Front.*, 3 (2016) 393.
  74. Aaron W. Thornton, David Dubbeldam, Ming S. Liu, Bradley P. Ladewig, Anita J. Hill and Matthew R. Hill, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 7637–7646.
  75. Fatemeh Mohajer and Mahdi Niknam Shahrak, *Heat and Mass Transfer*, 55 (2019) 2017–2023.
  76. Mengde Li, Junjie Liu, Shuping Deng, Qian Liu, Ning Qi and Zhiquan Chen, *ACS Appl. Energy Mater.*, 4(8) (2021) 7983–7991.
  77. Jianfeng Yao and Huanting Wang, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 4470–4493.
  78. Aisheng Huang, Qian Liu, Nanyi Wang, Jürgen Caro, *Microporous and Mesoporous Materials*, 192 (2014) 18.
  79. Muhammed Usman, Ala'a Al-Ghourani and Bassem A. Al-Maythaly, 2022, Doi: 10.2139/ssrn.4136344.
  80. Aisheng Huang, Jürgen Caro, *Angewandte Chemie International Edition*, 50(21) (2011) 4979–4982.
  81. Tingxu Yang and Tai-Shung Chung, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 6081–6090.
  82. Qinnan Zhang, Shuangjiang Luo, Jennifer R. Weidman, Ruilan Guo, *Polymer*, 131 (2017) 209–216.
  83. Guozhen Li, Zhihao Si, Shuai Yang, Yan Zhuang, Siyu Pang, Yuhui Cui, Jan Baeyens, Peiyong Qin, *Journal of Membrane Science*, 661 (2022) 120910.
  84. Aisheng Huang, Wei Dou and Jürgen Caro, *J. Am. Chem. Soc.*, 132(44) (2010) 15562–15564.

85. Aisheng Huan, Nanyi Wang, Chunlong Kong, Jürgen Caro, *Angewandte Chemie*, 124(42) (2012) 10703–10707.
86. A.J. Brown, J.R. Johnson, M.E. Lydon, W.J. Koros, C.W. Jones and S. Nair, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 51(42) (2012) 10615–10618.
87. A.S. Huang, N.Y. Wang, C.L. Kong and J. Caro, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 51 (2012) 10551–10555.
88. Zhong Wei, Qiang Liu, Chunlin Wu, Heyun Wang, Hao Wang, *Technology*, 201 (2018) 256–267.
89. S. Calero, P.G. Álvarez, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 23774–23780.
90. Jason A. Gee, Jaeyub Chung, Sankar Nair and David S. Sholl, *J. Phys. Chem. C*, 117(6) (2013) 3169–3176.
91. Xufei Li, Weiqiu Huang, Xiaoqin Liu, Hui Bian, *Journal of Solid State Chemistry*, 278 (2019) 120890.
92. Chuanyao Liu and Aisheng Huang, *New J. Chem.*, 42 (2018) 2372–2375.
93. Sarita Tripathi, V. Venkata Sravani, B. Sreenivasulu, Satendra Kumar, A. Suresh, C.V.S. Brahmmananda Rao, N. Sivaraman, *Surfaces and Interfaces*, 32 (2022) 102095.
94. Hong-Guang Jin, Weibang Zong, Lin Yuan and Xiao-Bing Zhang, *New J. Chem.*, 42 (2018) 12549–12556.
95. Zhihao Wu, Huan Yang, Shuang Pan, Hui Liu and Xiaoli Hu, *ACS Sens.*, 5(7) (2020) 2211–2220.
96. Jingjing Deng, Kai Wang, Ming Wang, Ping Yu and Lanqun Mao, *J. Am. Chem. Soc.*, 139(16) (2017) 5877–5882.
97. Qi-Wen Chen, Xin-Hua Liu, Jin-Xuan Fan, Si-Yuan Peng, Jia-Wei Wang, Xia-Nan Wang, Cheng Zhang, Chuan-Jun Liu and Xian-Zheng Zhang, *Adv. Funct. Mater.*, 30 (2020) 1909806.
98. Xiaoti Yang, Qiao Tang, Ying Jiang, Meining Zhang, Meining Zhang, Ming Wang and Lanqun Mao, *J. Am. Chem. Soc.*, 141(9) (2019) 3782–3786.
99. Zhenqi Jiang, Bo Yuan, Nianxiang Qiu, Yinjie Wang, Li Sun, Zhenni Wei, Yanyin Li, Jianjun Zheng, Yinhua Jin, Yong Li, Shiyu Du, Juan Li, Aiguo Wu, *Nano-Micro Lett.*, 11 (2019) 61.
100. Xiao Xiao, Shuang Liang, Yajie Zhao, Dayu Huang, Bengang Xing, Ziyong Cheng and Jun Lin, *Nanoscale*, 12 (2020) 3846–3854.
101. Chenxi Yu, Wenyu Zhu, Zhaozhan He, Jin Xu, Fengyan Fang, Ziang Gao, Wenli Ding, Yixiang Wang, Jing Wang, Junqiao Wang, Ao Huang, Aohua Cheng, Yanhui Wei, Shiyun Ai, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 615 (2021) 126255.
102. Ruifen Zou, Qiuyu Gong, Zhenzhi Shi, Jianping Zheng, Jie Xing, Chuang Liu, Zhenqi Jiang and Aiguo Wu, *Nanoscale*, 12 (2020) 14870–14881.
103. Fei Ge, Rui Qiao, Ping Song, Yugui Tao, Longbao Zhu, Weiwei Zhang, Wanzhen Li and Lin Gui, *Mater. Res. Express*, 8 (2021) 045012.
104. Yuan Zhang, Hao Zhu, Zi Ying, Xinghua Gao, Wei Chen, Yueping Zhan, Lingyan Feng, Chung Chiun Liu and Yifan Dai, *Nano Lett.*, 22(16) (2022) 6833–6840.
105. Yixuan Wang, Zheyu Wang, Prashant Gupta, Jeremiah J. Morrissey, Rajesh R. Naik and Srikanth Singamaneni, *v. Healthcare Mater.*, 10 (2021) 2100410.
106. Hui Peng, Wenge Dong, Qiwei Chen, Haiyan Song, Hongxu Sun, Ren Li, Yanhong Chang and Hui Luo, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 194 (2022) 3527–3540.
107. Wenlei Xie and Fei Wan, *Energy Conversion and Management*, 198 (2019) 111922.
108. Yuxiang Mao, Jun Cheng, Hao Guo, Yang Shao, Lei Qian, Weijuan Yang, *Fuel*, 331 (2023) 125795.
109. Meabe L., Lago N., Rubatat L., Li C.M., Muller A.J., Sardon H., Armand M., Mecerreyes D., *Electrochim Acta*, 237 (2017) 259–266.
110. Wu Y.F., Song X.H., Xu S.Q., Zhang J.H., Zhu Y.L., Gao L.J., Xiao G.M., *Catal Lett*, 149 (2019) 2575–2585.
111. Zhiwen Lei, Jinlai Shen, Jun Wang, Qi Qiu, Guangzhao Zhang, Shang-Sen Chi, Hongli Xu, Shuai Li, Yusheng Zhao, Yonghong Deng, Chaoyang Wang, *Chemical Engineering Journal*, 412 (2021) 128733.
112. Yifang Liang, Liwei Dong, Shijie Zhong, Botao Yuan, Yunfa Dong, Yuanpeng Liu, Chunhui Yang, Dongyan Tang, Jiecai Han, Weidong He, *Materials Today Physics*, 21 (2021) 100554.
113. Chen Li, Zhuo Zhang, Tianyuan Zhong, Guang Wang, *Journal of Energy Storage*, 52 (2022) 104971.