Tạp chi Khoa học ĐẠI HỌC CẦN TH



Tạp chí Khoa học Đại học Cần Thơ Phần A: Khoa học tự nhiên, Công nghệ và Môi trường

ISSN 1859-2333 | e-ISSN 2815-5599

DOI:10.22144/ctujos.2024.387

TỔNG HỢP VẬT LIỆU RẮN Zr-MOF XÚC TÁC PHÂN HỦY POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

Nguyễn Bùi Thị Quế Trân, Nguyễn Minh Thy, Nguyễn Hải Hiểu, Nguyễn Phương Duy, Diệp Lê Hà Thơ và Nguyễn Thị Tuyết Nhung^{*} Khoa Sư phạm, Trường Đại học Cần Thơ *Tác giả liên hệ (Corresponding author): tuyetnhung@ctu.edu.vn

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 25/10/2023 Sửa bài (Revised): 10/01/2024 Duyệt đăng (Accepted): 17/03/2024

Title: Synthesis of Zr-MOF for catalyst degradation of Polyethylene Terephtalate

Author(s): Nguyen Bui Thi Que Tran, Nguyen Minh Thy, Nguyen Hai Hieu, Nguyen Phuong Duy, Diep Le Ha Tho and Nguyen Thi Tuyet Nhung^{*}

Affiliation(s): Can Tho University

TÓM TẮT

Vật liệu khung lai hóa hữu cơ - kim loại được tổng hợp thành công trong nghiên cứu dựa trên tâm kim loại zirconium (Zr-MOF) từ muối zirconium tetrachloride (ZrCl₄) và linker terephthalic acid (H₂BDC) trong dung môi N,N-dimethylformamide (DMF) ở 120°C. Cấu trúc của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xa tia X dạng bột (PXRD) và hình thái được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM). Thành phần nguyên tố trong cấu trúc cũng được phân tích bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS). Vật liệu có độ bền nhiệt cao được xác định qua phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Vật liệu Zr-MOF tạo thành có khả năng xúc tác phản ứng phân hủy polyethylene terephthalate (PET) thành terephthalic acid (TA) trong 24 giờ ở 260°C.

Từ khoá: Polyethylene terephthalate, terephthalic acid, vật liệu khung cơ kim, xúc tác, zirconium

ABSTRACT

In this study, a zirconium-based metal-organic framework (Zr-MOF) was successfully synthesized using zirconium tetrachloride (ZrCl₄) and terephthalic acid (H₂BDC) as precursors in N,N-dimethylformamide (DMF) at 120°C. The crystalline structure of the material was characterized by powder X-ray diffraction (PXRD), while its morphology was examined using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). Elemental composition analysis was conducted via X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS). The synthesized Zr-MOF exhibited high thermal stability, as determined by thermogravimetric analysis (TGA). Additionally, the material demonstrated catalytic activity in the decomposition of polyethylene terephthalate (PET) into terephthalic acid (TA) within 24 hours at 260°C.

Keywords: Catalysts, metal organic framework, polyethylene terephthalate, terephthalic acid, zirconium

1. GIỚI THIỆU

Từ lâu, vấn đề ô nhiễm môi trường do rác thải nhựa ở Việt Nam luôn được quan tâm và nghiên cứu để tìm ra hướng giải quyết hợp lí. Hiện nay, đã có nhiều nhà khoa học nỗ lực nghiên cứu để tìm ra phương pháp tái chế nhựa PET thành monomer có lợi nhằm giải quyết vấn đề môi trường và mang lại hiệu quả kinh tế. Các quá trình hóa học phân hủy PET phổ biến như thủy phân, methanol hóa, đường phân (Ikenaga et al., 2016) cần sử dụng nhiều dung môi, tác chất phân hủy, áp suất phản ứng cao và sinh ra nhiều sản phẩm phụ cần tốn nhiều công sức để tinh chế (Yang et al., 2002). Một vật liệu xúc tác thế hiện khả năng chon lọc cao, độ bền cao và có khả năng tái sử dụng là các yếu tố quan trọng. Ngoài ra, so với các chất xúc tác vô định hình, chất xúc tác kết tinh có cấu trúc được xác đinh rõ với vị trí tâm hoạt động được phân bố đều đặn, không chỉ mang lại lợi ích cho sự hiểu biết về cơ chế xúc tác mà còn có khả năng cung cấp hiểu biết về mối quan hệ giữa hoạt tính và cấu trúc xúc tác. Từ đó các biện pháp nhằm nâng cao hiệu quả và tính chọn lọc của xúc tác được phát triển thông qua thiết kế cấu trúc chất xúc tác phân hủy polymer thế hệ mới.

Vật liệu khung lai hoá hữu cơ kim loại (Metal Organic Frameworks - MOFs) được nghiên cứu trong đề tài này là một loại vật liệu rắn kết tinh có độ xốp cao, diện tích bề mặt riêng lớn và có độ bền nhiệt cao (Chen et al., 2020). Đây là vật liệu dạng kết tinh, được tổng hợp từ ion kim loại liên kết phối trí với những phân tử hữu cơ. Các tâm kim loại thường là các ion kim loại chuyển tiếp có khả năng tạo đa phối trí như Zn, Co, Fe, Cr, Ti, Zr,... Trong đó, cấu trúc các cluster kim loại là một trong các yếu tố mấu chốt quyết định cấu trúc tinh thể MOFs, từ đó tạo nên tính chất hóa học và độ bên của vật liệu (Chen et al., 2020). Đặc biệt, các vị trí acid Bronsted và Lewis trên các cluster kim loại của một số MOFs đã được chứng minh là xúc tác cho nhiều phản ứng bao gồm thuỷ phân, oxy hoá, khử nước và ester hoá (Jiang et al., 2015). Đã có rất nhiều nghiên cứu về khả năng sử dụng các vị trí tâm Cu, Zn, Fe làm xúc tác cho một số phản ứng như chuyển hoá α-pinene oxide (Alaerts et al., 2006), acetal hoá benzaldehyde (Dhakshinamoorthy et al., 2010), cyanosilyl hoá (Neogi et al., 2009), phản ứng Friedlander (Pérez-Mayoral et al., 2012), epoxy hoá alkene (Song et al., 2010), cộng mở vòng epoxy (Hindelang et al., 2012). Gần đây, MOFs dựa trên tâm kim loại zirconium (Zr-MOFs) đã thu hút sự quan tâm rộng rãi do tính ổn định nhiệt và hoá học tương đối cao và tính linh hoạt của việc xúc tác một loạt các biên đổi hoá học. Chẳng hạn, xúc tác acid Lewis, xúc tác hydro hóa, xúc tác oxy hóa và xúc tác quang (Alaerts et al., 2006).

Trước những ưu điểm nổi bật về cấu trúc của vật liệu MOF dựa trên cluster Zirconium oxide, tổng hợp Zr-MOF định hướng xúc tác phân hủy PET từ nhựa phế thải được lựa chọn. Trong nghiên cứu này, các điều kiện tổng hợp vật liệu Zr-MOF từ muối ZrCl4 và linker H2BDC trong dung môi DMF được khảo sát. Mục tiêu của nghiên cứu là tìm ra được những điều kiện khác nhau về nồng độ của H₂BDC, tỉ lê mol H₂BDC/Zr, nhiệt độ, thời gian phản ứng để thu được vật liệu Zr-MOF có độ kết tinh cao và tinh khiết. Ngoài ra, vật liệu Zr-MOF tạo thành được dùng để khảo sát hoạt tính xúc tác phân hủy chất thải nhựa PET góp phân giảm lượng chất thải nhựa gây ô nhiễm môi trường. Quá trình phân hủy PET từ nhựa phế thải thu được sản phẩm terephthalic acid (H₂BDC) là một tác chất ban đầu hữu ích cho nhiều phản ứng tổng hợp hữu cơ. Điểm nổi bật của nghiên cứu là quá trình phân hủy PET không sử dụng dung môi và tác chất phản ứng gây ô nhiễm khác. Hướng nghiên cứu này hiện còn ít công bố trên thế giới (Wu et al., 2022) và chưa được nghiên cứu ở Việt Nam.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị, hóa chất

Các mẫu nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD) được đo trên máy Bruker D8 Advance sử dụng CuK α đã được lọc Ni ($\lambda = 1,54178$ Å) và hoạt động ở 40 kV/30 mA. Giản đồ PXRD được ghi nhận ở góc 2 θ = 3-50 ° với tốc độ quét 0,01 °.s⁻¹.

Hình thái và thành phần nguyên tố của các mẫu được phân tích bằng thiết bị FESEM (S-4800, Hitachi, Nhật Bản) được trang bị phân tích phổ tán xạ năng lượng tia (EDS, Nhật Bản) ở điện áp 15 kV.

Các đường cong phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được ghi nhận trên thiết bị phân tích nhiệt TGA Q500 trong dòng khí Nitrogen, mẫu được gia nhiệt ở tốc độ 10 °C/phút từ 30°C đến 750°C.

Phổ IR được xác định bởi máy quang phổ hồng ngoại biến đổi chuỗi Shimadzu IRAffinity-1S (Nhật Bản), Option bộ đo mẫu nhanh QATR 10 Shimadzu, không cần nén viên và phủ KBr.

Giản đồ phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR được đo bởi máy AVANCE III HD 500 MHz, Bruker Biospin, Switzerland ở 500 MHz frequency trong dung môi DMSO-d6.

Hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu gồm: tetrachloride (ZrCl₄) zirconium xuất xứ 1,4-benzenedicarboxylic Sigma-Aldrich; acid (H₂BDC) được mua từ hãng Thermo Fisher Scientific; N,N-dimethylformamide (DMF) của hãng VN-Chemsol (độ tinh khiết \geq 99,8%); Formic acid có xuất xứ Trung Quốc (độ tinh khiết \geq 88%); Acetone được mua từ hãng Fisher (độ tinh khiết ≥ 99,8%); polyethylene terephthalate (PET) được cắt từ vỏ chai nước suối (đã được xử lí với NaOH) theo tài liệu tham khảo (Thủy và ctv., 2014).

2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu Zr-MOF

ZrCl₄ (0,1405 g, 0,603 mmol) và H₂BDC (0,1002 g, 0,603 mmol) được hòa tan trong 10 mL DMF. Hồn hợp được đánh siêu âm trong 20 giây và cho vào lọ 20 mL. Sau đó 3,4 mL dung dịch HCOOH được thêm vào hỗn hợp phản ứng và nung ở nhiệt độ 120°C. Sau 24 giờ, bột kết tinh màu trắng được tạo thành và lắng xuống đáy lọ. Các tinh thể sau đó được ly tâm và rửa bằng dung dịch DMF (3 × 5 mL) trong một ngày và sau đó trao đổi dung môi với acetone (6 × 5 mL) trong hai ngày. Vật liệu được hoạt hóa trong chân không trong 24 giờ. Chất rắn thu được sau đó được giữ trong lọ thủy tinh để sử dụng cho các phân tích tiếp theo.

2.3. Quy trình kiểm tra hoạt tính xúc tác phân hủy polyethylene terephthalate của vật liệu Zr-MOF

PET tái chế được lấy từ vỏ chai nước suối, làm sạch, cắt nhỏ với kích thước 5 mm x 5 mm. Sau đó vật liệu được xử lý với NaOH để loại bỏ tạp chất theo quy trình đã công bố của Thủy và ctv. (2014).

PET (57,651 mg, 0,3 mmol) và vật liệu Zr-MOF tổng hợp (24,961 mg, 0,015 mmol) được cho vào lọ thủy tinh với tỉ lệ mol MOF:PET là 5% mol. Hỗn hợp được trộn đều, đóng kín nắp và đem nung ở 260°C.

Hiệu suất của sản phẩm được xác định theo công thức:

$$H\% = \frac{m_{TA}}{n_{monomer} \ge M_{TA}} \ge 100.$$

 m_{TA} : khối lượng TA thu được từ thực nghiệm (g).

 $n_{monomer} \times M_{TA}$: khối lượng TA tính từ nhựa PET (g).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích cấu trúc vật liệu Zr-MOF

Vật liệu Zr-MOF thu được được phân tích cấu trúc bằng PXRD (Hình 1). Giản đồ PXRD của Zr-MOF có đường nền bằng phẳng gồm các peak sắc nhọn, chứng tỏ vật liệu tạo thành có độ kết tinh cao. Khi so sánh giản đồ PXRD của Zr-MOF với giản đồ PXRD chuẩn của vật liệu UiO-66 đã công bố cho thấy hai vật liệu có các peak hoàn toàn phù hợp nhau và không xuất hiện peak lạ, chứng tỏ vật liệu Zr-MOF tạo thành là pha tinh khiết và kết tinh theo đúng cấu trúc của vật liệu Zr-MOF được xác định, nhóm đối xứng *Fm-3m* và thông số ô mạng cơ

sở là a = 20,743 Å, $V_{\hat{0} \text{ mang}} = 8925,13$ Å³ (Rogge et al., 2016).



Hình 1. Giản đồ PXRD của Zr-MOF được so sánh với giản đồ của mẫu chuẩn UiO-66

3.2. Phân tích hình thái và thành phần nguyên tố của vật liệu Zr-MOF





Hình 3. Phổ EDS của Zr-MOF sau hoạt hóa

Hình 2 là hình ảnh SEM của vật liệu Zr-MOF. Qua đó cho thấy, vật liệu Zr-MOF thu được có dạng khối lập phương với kích thước micromet. Thành phần nguyên tố trong vật liệu Zr-MOF được xác định bằng phân tích EDS và kết quả được trình bày ở Hình 3. Kết quả phân tích cho thấy Zr-MOF gồm các nguyên tố carbon (53,99%), oxygen (27,36%) và zirconium (18,65%) đúng như mong đọi.

3.3. Phân tích độ bền nhiệt của vật liệu Zr-MOF



Hình 4. Giản đồ TGA của vật liệu Zr-MOF

Vật liệu Zr-MOF được xác định độ bền nhiệt qua phân tích TGA từ 30-900°C trong dòng khí nitrogen (Hình 4). Kết quả cho thấy, mẫu vật liệu Zr-MOF có 2 giai đoạn sụt giảm khối lượng chính. Cụ thể, ở giai đoạn đầu sự sụt giảm khối lượng khoảng 33% ở nhiệt độ dưới 370°C có thể là do sự loại bỏ DMF bị hấp phụ vật lý trong mao quản của vật liệu và sự loại DMF bên trong lỗ xốp của vật liệu. Khối lượng vật liệu được giữ không đổi từ 370 đến 450°C. Khung sườn của vật liệu bắt đầu bị phá hủy khi nâng nhiệt độ trên 450°C, đó là do sự phân hủy của linker BDC giải phóng CO₂ và các mảnh vòng thơm (Yang et al., 2018). Kết quả TGA cho thấy rằng vật liệu Zr-MOF có độ bền nhiệt khoảng 450°C.

3.4. Xác định sản phẩm của phản ứng phân hủy PET có xúc tác của vật liệu Zr-MOF

Vật liệu Zr-MOF tạo thành được kiểm tra hoạt tính xúc tác cho phản ứng phân hủy PET ở nhiệt độ 260°C không sử dụng dung môi và tác chất phản ứng khác. Kết quả mong đợi là PET sẽ bị phân hủy tạo thành monomer đơn giản nhất là TA. Ở nhiệt độ này TA sẽ thăng hoa, hơi TA sẽ ngưng tụ thành rắn bám lên thành bình phản ứng. Từ đó TA có thể được thu gom dễ dàng dưới dạng tinh khiết mà không lẫn tạp chất sau phản ứng nằm dưới đáy lọ. Theo đó, đầu tiên thí nghiệm phân hủy PET được thực hiện không có sự hiện diện của Zr-MOF. Kết quả cho thấy không có sự tạo thành TA (Hình 5a). Với thí nghiệm có sự hiện diện của Zr-MOF, có sự tạo thành các hạt rắn màu trắng bám trên thành ống nghiêm do sự thăng hoa và hóa rắn trở lại của TA đúng như mong đợi (Hình 5b).



Hình 5. Hình ảnh các lọ sau phản ứng phân hủy PET

Ghi chú: a) Không có xúc tác Zr-MOF, b) Có xúc tác Zr-MOF

Các hạt rắn trắng kết tinh trên thành lọ được xác định cấu trúc bằng phân tích phổ ¹H-NMR và ¹³C-NMR. Kết quả phân tích ¹H-NMR (Hình 6) và ¹³C-NMR (Hình 7) của sản phẩm khẳng định sự tạo thành TA tinh khiết.



Hình 6. Phổ ¹H-NMR của sản phẩm phân hủy PET

Hiệu suất phân hủy PET khi có xúc tác Zr-MOF khoảng 16,45%. Hiệu suất thu được trong nghiên cứu này không cao như quy trình đã công bố (Wu et al., 2022). Một trong những phương pháp được sử dụng trong quy trình của tác giả Wu et al. (2022) để nâng cao hiệu suất là thực hiện phản ứng trong dòng khí Ar/H₂, nhưng khó ứng dụng thực tế trong công nghiệp. Mục đích tiếp theo của nghiên cứu là cải tiến hiệu suất phân hủy PET với quy trình đơn giản phù hợp ứng dụng thực tế.

Cơ chế phân hủy PET với xúc tác của vật liệu Zr-MOF cũng được Wu et al. (2022) đề xuất như sau: đầu tiên, Zr-MOF xúc tác quá trình phân cắt β , tạo ra các sản phẩm trung gian là các đơn vị carboxylate tận cùng với nhóm vinyl (1) và các đơn vị carboxylate tận cùng với nhóm carboxylic acid (2). Tiếp theo, chất trung gian (1) trải qua quá trình hydrogen phân tạo thành sản phẩm chính là các đơn vị trung gian carboxylate (2) và ethylene hoặc qua quá trình thủy phân tạo thành các đơn vị trung gian carboxylate (2) và acetaldehyde. Cuối cùng, chất trung gian (2) được tiếp tục phân hủy qua các bước i, ii và iii hình thành TA.



220 200 180 160 140 120 100 80 60 40 20 Chemical Shift / ppm

Hình 7. Phổ ¹³C-NMR của sản phẩm phân hủy PET



Hình 8. Cơ chế phản ứng phân hủy PET được xúc tác bởi Zr-MOF

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Ikenaga, K., Inoue, T., & Kusakabe, K. (2016). Hydrolysis of PET by Combining Direct Microwave Heating with High Pressure. Procedia Engineering, 314-318. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.442. Vật liệu Zr-MOF sau xúc tác được rửa với DMF, acetone, làm khô và được sử dụng xúc tác cho 3 lần liên tiếp với hiệu suất xúc tác không đổi. Cấu trúc của vật liệu Zr-MOF sau xúc tác được xác định lại bằng phương pháp PXRD và được thể hiện ở Hình 9. Hình 9 cho thấy vật liệu Zr-MOF sau xúc tác vẫn giữ được cấu trúc tinh thể của vật liệu Zr-MOF ban đầu.



Hình 9. Giản đồ PXRD của Zr-MOF sau xúc tác được so sánh với Zr-MOF trước xúc tác

4. KÊT LUÂN

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công vật liệu Zr-MOF trong dung môi DMF ở nhiệt độ 120°C. Vật liệu tạo thành có độ kết tinh cao và độ bền nhiệt lớn. Nghiên cứu cho thấy vật liệu Zr-MOF có khả năng xúc tác cho phản ứng phân hủy chất thải nhựa PET không cần sử dụng dung môi và tác chất hóa học khác. Kết quả nghiên cứu từ đề tài này có ý nghĩa quan trọng, mở ra định hướng nghiên cứu cho ứng dụng mới của vật liệu MOF làm chất xúc tác phân hủy hợp chất polymer có trong chất thải nhựa, góp phần giải quyết vấn đề ô nhiễm môi trường.

LỜI CẢM TẠ

Đề tài này được tài trợ bởi Trường Đại học Cần Thơ, mã số: TSV2023-74.

Yang, Y., Lu, Y., Xiang, H., Xu, Y., & Li, Y. (2002). Study on methanolytic depolymerization of PET with supercritical methanol for chemical recycling. *Polymer Degradation and Stability*, 75(1), 185-191. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00217-8. Chen, Z., Li, P., Anderson, R., Wang, X., Zhang, X., Robison, L., ... & Farha, O. K. (2020). Balancing volumetric and gravimetric uptake in highly porous materials for clean energy. *Science*, 368(6488), 297-303. https://doi.org/10.1126/science.aaz8881.

Jiang, J., & Yaghi, O. M. (2015). Brønsted acidity in metal–organic frameworks. *Chemical Reviews*, 115(14), 6966-6997. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00221.

Alaerts, L., Séguin, E., Poelman, H., Thibault-Starzyk, F., Jacobs, P. A., & De Vos, D. E. (2006). Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal–Organic Framework [Cu3 (btc) 2](BTC= Benzene-1, 3, 5tricarboxylate). Chemistry–A European Journal, 12(28), 7353-7363. https://doi.org/10.1002/chem.200600220.

Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., & Garcia, H. (2010). Metal organic frameworks as solid acid catalysts for acetalization of aldehydes with methanol. *Advanced Synthesis & Catalysis, 352*(17), 3022-3030. https://doi.org/10.1002/adsc.201000537.

Neogi, S., Sharma, M. K., & Bharadwaj, P. K. (2009). Knoevenagel condensation and cyanosilylation reactions catalyzed by a MOF containing coordinatively unsaturated Zn (II) centers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 299(1-2), 1-4. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.10.008.

Pérez-Mayoral, E., Musilová, Z., Gil, B., Marszalek, B., Položij, M., Nachtigall, P., & Čejka, J. (2012). Synthesis of quinolines via Friedländer reaction catalyzed by CuBTCmetal-organic-framework. *Dalton Transactions*, 41(14), 4036-4044. https://doi.org/10.1039/C2DT11978A.

Song, F., Wang, C., Falkowski, J. M., Ma, L., & Lin, W. (2010). Isoreticular chiral metal– organic frameworks for asymmetric alkene epoxidation: tuning catalytic activity by controlling framework catenation and varying open channel sizes. *Journal of the American Chemical Society, 132*(43), 15390-15398. https://doi.org/10.1021/ja1069773.

Hindelang, K., Vagin, S. I., Anger, C., & Rieger, B. (2012). Tandem post-synthetic modification for functionalized metal-organic frameworks via epoxidation and subsequent epoxide ring-opening. *Chemical Communications, 48*(23), 2888-2890. https://doi.org/10.1039/C2CC16949E.

Thủy, V. P. Đ., Việt, N. T., Ân, T. H. P., & Dung, Đ. T. N. (2014). Ảnh hưởng của thời gian phản ứng và nồng độ dung dịch kiềm trong quá trình tái chế nhựa PET bằng phương pháp hóa học. *Tạp chí Khoa học Đại học Cần Tho*, 35, 40-45.

Rogge, S. M., Wieme, J., Vanduyfhuys, L., Vandenbrande, S., Maurin, G., Verstraelen, T., ... & Van Speybroeck, V. (2016). Thermodynamic insight in the high-pressure behavior of UiO-66: effect of linker defects and linker expansion. *Chemistry of Materials, 28*(16), 5721-5732. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01956.

Yang, Q., Zhang, H. Y., Wang, L., Zhang, Y., & Zhao, J. (2018). Ru/UiO-66 catalyst for the reduction of nitroarenes and tandem reaction of alcohol oxidation/Knoevenagel condensation. *ACS omega*, 3(4), 4199-4212. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00157.

Wu, Y., Wang, X., Kirlikovali, K. O., Gong, X., Atilgan, A., Ma, K., ... & Farha, O. K. (2022). Catalytic Degradation of Polyethylene Terephthalate Using a Phase-Transitional Zirconium-Based Metal–Organic Framework. *Angewandte Chemie International Edition*, 61(24), e202117528. https://doi.org/10.1002/ange.202117528.

Cường, H. N., & Hai, V. T. Phản ứng cắt mạch Polyetylenterephtalat (PET) từ vỏ chai bằng Dietylen Glycol (DEG). *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ, 11*(6), 92-99.