



Review

Vật liệu ZIFs cấu trúc $\text{Me}(\text{almIM})_2$: Tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng
 The $\text{Me}(\text{almIM})_2$ structural ZIFs: Synthesis, characterization and application

Tạ Ngọc Đơn¹, Lê Văn Dương¹, Nguyễn Thị Hồng Phượng¹, Nguyễn Thị Minh Thu¹, Nguyễn Thị Thu Huyền¹,
 Tạ Ngọc Thiện Huy², Nguyễn Văn Thành², Danh Mô², Ngô Trọng Nghĩa², Phạm Thị Mai Hương³, Nguyễn
 Thị Linh⁴, Hà Thị Lan Anh⁵, Bùi Thị Thanh Hà⁶, Trần Anh Vỹ⁷, Trịnh Thị Hải^{3*}

¹ Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách khoa Hà Nội

² Trường Đại học Kiên Giang

³ Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

⁴ Trường Đại học Mở - Địa chất

⁵ Trường Cao đẳng Công nghiệp Thực phẩm

⁶ Trường Đại học Dược Hà Nội

⁷ Trường Đại học Nguyễn Tất Thành

*Email: haitt_cnh@hau.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 20/10/2023

Accepted: 17/12/2023

Published: 30/12/2023

Keywords:

Zeolitic imidazolate frameworks,
 synthesis, characterization,
 application

ABSTRACT

The $\text{Me}(\text{almIM})_2$ structural ZIFs are formed from the metal ions Me^{2+} and the linker 4-methyl-5-imidazolecarboxaldehyde (HalmIM), with the $\text{Me}-\text{almIM}-\text{Me}$ bond angle similar to the $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ angle in zeolites (145°). Depending on the type of bond formed, $\text{Me}(\text{almIM})_2$ material has RHO or SOD structure with good thermal and chemical stability.

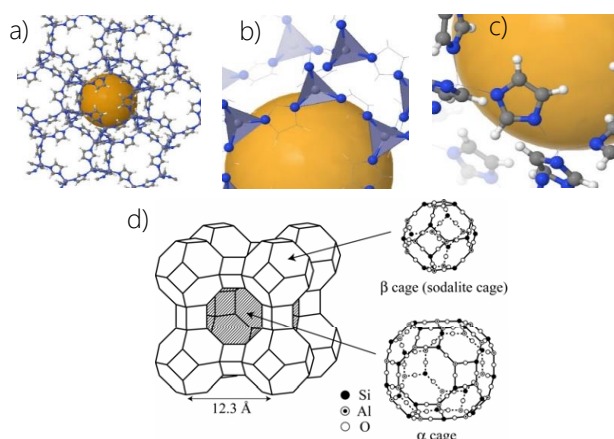
With pore diameter of about 3.0-3.7 Å connected to large cavities with sizes from 9.1-17.9 Å and a structural frameworks containing two groups $-\text{CH}_3$ and $-\text{CHO}$ with hydrophilic properties, when the $-\text{CHO}$ groups is modified by amine groups through imine condensation reaction, we can create hydrophobic materials for diverse applications in adsorption, separation, sensing, biomedical and catalysis.

This review report collects results from more than 100 research papers related to $\text{Me}(\text{almIM})_2$ from 2010 to present and provides some recommendations on their synthesis, characterization and application in the future.

Giới thiệu chung

ZIFs (zeolitic imidazolate frameworks) là một phân lớp của MOFs (metal organic frameworks) với phối tử là các imidazolate [1]. ZIFs là tinh thể rắn kết tinh, trong đó các tứ diện ion kim loại hóa trị hai ($\text{Me} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) được

kết nối thông qua liên kết phối trí với một dẫn xuất imidazole (Im) [2], tương tự như các tứ diện SiO_4 và AlO_4^- trong cấu trúc của zeolites [3-6] (xem hình 1 [7]). Công trình [8] đã so sánh các đặc điểm cấu trúc, thành phần hóa học, tính chất và triển vọng ứng dụng của zeolite và ZIFs (xem bảng 1).



Hình 1: Cấu trúc của một ZIF (a), các tứ diện Zn (b), các vòng liên kết imidazolate và cấu trúc của zeolite (d) [7]

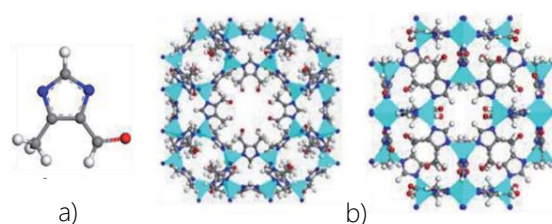
Bảng 1: So sánh giữa zeolites và ZIFs [8]

Nội dung so sánh	Zeolites	ZIFs
Loại khung cấu trúc	Vô cơ	Vô cơ - hữu cơ
Thành phần	Si, Al, O	Zn, Co, C, N, H và nguyên tố khác
Đơn vị cấu trúc thứ cấp (SBU)	Tứ diện SiO_4 và AlO_4^-	$\text{Me}(\text{Im})_2$ trong đó Me là kim loại, Im là imidazolate
Số lượng cấu trúc liên kết đã tìm thấy	Khoảng 200	Đã tìm thấy hơn 100, số lượng có thể tăng theo cấp số nhân
Độ bền cấu trúc	Tùy thuộc vào tỷ lệ Si/Al, độ bền nhiệt, bền hóa học cao	Bền nhiệt đến 500°C và bền hóa học trong môi trường hữu cơ và nước
Khả năng tương thích với polymer	Tương tác kém với polymer	Khả năng tương thích tốt hơn với polymer hữu cơ
Tính chất	Tỷ lệ Si/Al có thể điều chỉnh được, khó chức năng hóa	Đễ dàng chức năng hóa với các liên kết hữu cơ
Thời gian phát triển	Trên 60 năm	Gần 20 năm
Triển vọng ứng dụng	Giá thấp, đã ứng dụng quy mô lớn trong công nghiệp	Đắt, có tiềm năng ứng dụng công nghiệp

Trong thực tế, góc Me–Im–Me trong ZIFs tương tự như góc Si–O–Si (145°) trong zeolite nên đã có thể tổng hợp được một số lượng lớn ZIFs với cấu trúc liên kết tứ diện kiểu zeolite [9]. ZIFs thể hiện độ xốp vĩnh viễn, tính ổn

định nhiệt và hóa học cao, khiến chúng trở thành vật liệu hấp dẫn để ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như xúc tác [10], y sinh [11,12], tách khí [13,14], lọc dung môi hữu cơ [15,16], cảm biến hóa học [17] và hình ảnh [18]. Các đặc tính linh hoạt của ZIFs cũng làm cho chúng có thể sử dụng làm vật chủ vật liệu cảm biến [19,20].

Trong cấu trúc phân tử $\text{Me}(\text{almIM})_2$, có hai kiểu liên kết khác nhau tương ứng với ZIF-93 (cấu trúc RHO) và SIM-1 hay ZIF-94 (cấu trúc SOD), đều được chức năng hóa kép ở vị trí 4 và 5 trong vòng imidazolate bởi các nhóm methyl ($-\text{CH}_3$) và nhóm aldehyde ($-\text{CHO}$) (xem hình 2). Kim loại được tìm thấy trong cấu trúc $\text{Me}(\text{almIM})_2$ chủ yếu là Zn.



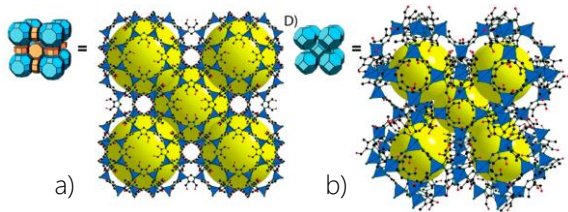
Hình 2: Tiền chất imidazole (4-methyl-5-imidazolecarboxaldehyde: HalmIM) tạo ra khung $\text{Zn}(\text{almIM})_2$ (a), cấu trúc của một lồng ZIF-93 (b) và một lồng SIM-1/ZIF-94 (c). Ở đây, màu nguyên tử Zn là tứ diện lục lam, C: màu xám, N: màu xanh đậm, O: màu đỏ và H: màu trắng [21]

Cấu trúc tinh thể của ZIF-93 được xây dựng lần đầu tiên vào năm 2010 bởi O.M. Yaghi và cộng sự [22]. Cũng vào năm 2010, S. Aguado và cộng sự đã lần đầu tiên tổng hợp được MOF trên cơ sở imidazolate đã thay thế (substituted imidazolate-based MOF) và đặt tên là SIM-1 [23], đến năm 2015 cấu trúc tinh thể của SIM-1 được xây dựng bằng cách kết hợp thực nghiệm và tính toán [24]. Năm 2012, nhóm nghiên cứu của O.M. Yaghi và cộng sự cũng đã tổng hợp thành công ZIF-94 [25] giống với cấu trúc của SIM-1. Như vậy, về bản chất cấu trúc của SIM-1 và ZIF-94 là một, nên từ đây về sau, bài báo này gọi chung là ZIF-94.

ZIF-93 có cấu trúc SOD vòng 8 cạnh [22], đường kính mao quản bằng 0,37 nm [26] nối thông với các hốc lớn có kích thước 1,79 nm [22]. ZIF-94 có cấu trúc SOD vòng 6 cạnh, đường kính mao quản khoảng 0,3 nm nối thông với các hốc lớn có kích thước 0,91 nm [23,25]. Hình 3 mô tả cấu trúc RHO và SOD tương ứng tạo thành ZIF-93 và ZIF-94, cấu trúc nhiều ô đơn vị của ZIF-93 và ZIF-94 [25].

Như vậy, với cùng thành phần hoá học nhưng do cách ghép nối khác nhau giữa nguyên tử Zn và imidazole nên cấu trúc $\text{Zn}(\text{almIM})_2$ có hai loại ZIF-93 và ZIF-94 với cấu

trúc và đường kính mao quản khác nhau, dẫn đến sẽ có các tính chất khác nhau và do đó sẽ có các ứng dụng khác nhau trong thực tiễn. Mặt khác, do chúng đều có chứa nguyên tử Zn và cùng chứa hai nhóm chức $-CH_3$ và $-CHO$ nên sẽ có các tính chất giống nhau khi ứng dụng. Vì vậy, đối với mỗi ứng dụng cụ thể cần lựa chọn vật liệu cho phù hợp trên cơ sở tận dụng các ưu điểm vốn có và các ưu điểm được tạo ra trong quá trình biến đổi tính chất sau tổng hợp.



Hình 3: Cấu trúc RHO và cấu trúc nhiều ô đơn vị của ZIF-93 (a), cấu trúc SOD và cấu trúc nhiều ô đơn vị của ZIF-94 [25]

Trong thời gian qua đã có các nghiên cứu, tổng hợp ZIF-93 và ZIF-94 và bước đầu ứng dụng chúng trong lĩnh vực hấp phụ, tách khí và xúc tác. Tuy nhiên, các nghiên cứu, tổng hợp và ứng dụng ZIF-93 và ZIF-94 chủ yếu ở quy mô phòng thí nghiệm và các thí nghiệm mô phỏng. Ở Việt Nam cho đến nay chưa có nhóm nghiên cứu nào công bố đã tổng hợp thành công ZIF-93 và ZIF-94.

Những năm gần đây, nhóm nghiên cứu của chúng tôi đã tổng hợp được ZIF-8 [27,28] và ZIF-67 [29] 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 [30]. Các vật liệu ZIF-8 và ZIF-67 đều kết tinh ở dạng cubic, tương ứng được tạo thành từ các tứ diện Zn^{2+} hoặc Co^{2+} và 2-methylimidazole (HmIM), trong khi đó ZIF-93 và ZIF-94 có thể được tạo thành từ các tứ diện Zn^{2+} và Co^{2+} cùng với HalmIM nhưng lại khác nhau về cấu trúc. Đường kính mao quản của ZIF-8 và ZIF-67 đều bằng 3,4 Å [31], gần với đường kính mao quản của ZIF-93 và ZIF-94 và kích thước hốc lớn của mao quản bằng 11,6 Å [32] nằm trung gian giữa ZIF-93 và ZIF-94. Sự khác nhau giữa ZIF-8 và ZIF-67 là do nguyên tử kim loại (Zn và Co), mặc dù cùng kiểu cấu trúc SOD. Sự khác nhau giữa ZIF-93 và ZIF-94 lại do kiểu liên kết tạo nên cấu trúc RHO hoặc SOD.

Các vật liệu ZIFs kể trên cũng có những điểm 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 [33], cấu trúc được tạo thành từ các lồng sodalite xếp qua mặt 6

chạm và cũng kết tinh ở dạng cubic. Loại zeolite Y này cũng đã được chúng tôi tổng hợp và ứng dụng thành công từ nhiều năm nay [34-36]. Với các đặc điểm trên, chúng có điểm chung là độ bền nhiệt và bền hóa học cao, hứa hẹn sẽ có các ứng dụng đầy tiềm năng trong tương lai.

ZIF-93 và ZIF-94 được tổng hợp chủ yếu bằng phương pháp nhiệt dung môi, tinh thể của chúng được tạo thành phụ thuộc vào nhiều yếu tố như nguồn cung cấp Me^{2+} , HalmIM, dung môi, chất thêm, tỷ lệ mol Me^{2+} /HalmIM/dung môi/chất thêm trong dung dịch phản ứng, thời gian và nhiệt độ kết tinh, phương pháp xử lý sau kết tinh (ly tâm, lọc, rửa, sấy) và có thể chịu ảnh hưởng của các yếu tố cơ học khác.

Hiện nay các vật liệu ZIF-93 và ZIF-94 vẫn đang tiếp tục được nghiên cứu phục vụ ứng dụng, vì vậy bài báo này muốn tập hợp, so sánh các công trình nghiên cứu về ZIFs có cấu trúc $Me(alMIM)_2$ từ 2010 đến nay, từ đó luận giải những vấn đề cần tiếp tục tập trung nghiên cứu và mở rộng ứng dụng chúng trong tương lai.

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp ZIF-93 và ZIF-94

Nguồn cung cấp Me^{2+}

Trong tổng hợp ZIF-93 và ZIF-94, kim loại được sử dụng rất phổ biến là Zn, chỉ có rất ít công trình sử dụng kim loại là Co cho tổng hợp ZIF-94(Co) (Co-SIM-1) nhưng chất lượng chưa cao [37-39], mục đích chính là thử làm vật liệu kháng khuẩn [37,39] và làm pin nhiên liệu [40]. Đối với nguồn Zn, có hai muối được sử dụng rất rộng rãi là $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ và $Zn(COOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$, cá biệt công trình [41] sử dụng ZnO cho tổng hợp ZIF-94 nhưng hiệu suất rất thấp. Cho đến nay, nguồn cung cấp kim loại cho tổng hợp vật liệu $Me(alMIM)_2$ còn hạn chế, chủ yếu sử dụng Zn^{2+} từ hai muối trên, các nghiên cứu tổng hợp $Me(alMIM)_2$ với các kim loại khác chưa được thực hiện và với Co^{2+} cũng còn rất ít.

HalmIM

HalmIM là một trong hai thành phần tạo nên cấu trúc $Me(HalMIM)_2$, trong đó mỗi phân tử HalmIM liên kết với hai cation Me^{2+} thông qua nguyên tử N ($Me-alMIM-Me$). Như đã biết, $Me(alMIM)_2$ có hai đồng phân có cấu trúc khác nhau là RHO và SOD tương ứng với ZIF-93 và ZIF-94. Các đồng phân này có thể tạo thành từ Me^{2+}

nhưng lại chỉ được tạo thành từ một imidazole duy nhất là HalmIM. Đây là đặc trưng của imidazole tạo nên cấu trúc vật liệu $\text{Me}(\text{almIM})_2$.

Dung môi và chất thêm

Trong tổng hợp $\text{Me}(\text{almIM})_2$, phương pháp nhiệt dung môi đã được sử dụng như là phương pháp duy nhất cho đến nay, ngoài các tiền chất bắt buộc phải có là nguồn kim loại và HalmIM, còn có dung môi để tạo ra môi trường phản ứng và/hoặc bổ sung các chất thêm để điều chỉnh pH của dung dịch kết tinh. Dung môi thường là N,N-Dimethylformamide (DMF) hoặc CH_3OH , còn chất thêm mang tính kiềm như tetrahydrofuran (THF), HCOONa , trimethylamine (TMA), NaOH , NH_4OH thường được sử dụng. Khi tổng hợp $\text{Me}(\text{almIM})_2$ chỉ có dung môi thì dung môi đóng vai trò hòa tan cả hai tiền chất Me^{2+} và HalmIM, còn khi có bổ sung chất thêm THF thì THF luôn dùng để hòa tan HalmIM nhằm thúc đẩy quá trình khử proton của HalmIM, các chất thêm còn lại thường được sử dụng để hòa tan nguồn cung cấp Me^{2+} tạo thành các dung dịch riêng rẽ trước khi tạo hỗn hợp phản ứng.

Trong tổng hợp ZIF-93, dung môi phổ biến nhất là CH_3OH [42-47]. Một số công trình sử dụng dung môi DMF [22,25]. Một số công trình khác dùng dung môi CH_3OH nhưng có bổ sung chất thêm HCOONa [48], TMA [49]. Cá biệt công trình [50] tổng hợp ZIF-93 trong môi trường nước có bổ sung NH_4OH nhưng cho diện tích bề mặt riêng của ZIF-93 rất thấp.

Đối với ZIF-94, các công trình tổng hợp sử dụng chủ yếu là dung môi DMF [22,25,45,51-56] và CH_3OH có bổ sung THF [57-63]. Một số công trình sử dụng dung môi CH_3OH nhưng có bổ sung chất thêm $\text{NaOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ [41,62,64-66], hoặc bổ sung HCOONa [51], hoặc bổ sung đồng thời cả THF và $\text{NaOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ [62], hoặc chỉ sử dụng dung môi CH_3OH mà không bổ sung chất thêm nào [41].

Như vậy, từ các công bố tổng hợp ZIF-93 và ZIF-94 cho thấy, thời gian gần đây các nghiên cứu đều có xu hướng thay dung môi DMF bằng dung môi CH_3OH nhưng có bổ sung một số chất thêm mang tính kiềm để tạo môi trường kiềm yếu khi kết tinh. Tuy vậy, các dung môi và chất thêm đã được sử dụng chưa phong phú, vai trò của dung môi cũng như sự có mặt của mỗi chất thêm trong dung dịch kết tinh vẫn chưa được làm sáng tỏ.

Tỷ lệ mol các chất tham gia phản ứng

Trong tổng hợp ZIFs nói chung và $\text{Me}(\text{almIM})_2$ nói riêng, tỷ lệ mol các chất tham gia phản ứng là yếu tố rất quan

trọng sau khi lựa chọn được các chất tham gia phản ứng. Phụ thuộc vào nguồn cung cấp các tiền chất, dung môi và các chất thêm được sử dụng mà tỷ lệ mol $\text{Me}^{2+}/\text{HalmIM}/\text{dung môi}/\text{chất thêm}$ có thể thay đổi. Trong đó, tỷ lệ mol $\text{Me}^{2+}/\text{HalmIM}$ thường được công bố rõ ràng, còn tỷ lệ mol dung môi hay chất thêm so với tiền chất thì không phải lúc nào cũng được đề cập cụ thể.

Khi tổng hợp $\text{Zn}(\text{almIM})_2$, tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{HalmIM} = 1/2$ là đúng tỷ lệ theo lý thuyết, tỷ lệ này nhỏ hơn 1/2 là dư HalmIM và lớn hơn 1/2 là dư Zn^{2+} . Đối với ZIF-93, tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{HalmIM} = 1/(2-4)$ chiếm đa số [21,22,25,47,49,50]. Một số công trình thực hiện với tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{HalmIM} = 1/8$ [44-46,66]. Khi tổng hợp ZIF-93 chỉ sử dụng một dung môi duy nhất (DMF hoặc CH_3OH) thì tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{HalmIM}/\text{dung môi}$ thay đổi rất rộng đối với dung môi, dao động trong khoảng $1/(2-8)/(260-1100)$ [23,43-46,59]. Một số công trình tổng hợp ZIF-93 có bổ sung chất thêm thì tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{HalmIM}/\text{dung môi}/\text{chất thêm} = 1/(2-4)/(165-250)/(1-4)$ [48,49] cho thấy lượng dung môi đã giảm mạnh và lượng chất thêm tạo môi trường kiềm yếu cũng không lớn. Công trình [50] tổng hợp ZIF-93 trong dung môi nước có bổ sung NH_4OH theo tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{HalmIM}/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH} = 1/2/1500/3,5$. Công trình này đã thay dung môi hữu cơ bằng nước nhưng chất lượng ZIF-93 thu được không như mong muốn.

Khi tổng hợp ZIF-94, tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{HalmIM} = 1/2$ chiếm đa số theo các báo cáo [57-62,64-66], lấy dư HalmIM khi tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{HalmIM} = 1/4$ [23,25,51-54,58,63]. Cá biệt lấy dư Zn^{2+} khi tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{HalmIM} = 1/(0,75-1,50)$ [55,56]. Tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{HalmIM}/\text{dung môi}$ thường bằng $1/(0,75-4)/(20-250)$ [23,25,51-58,61-66], cá biệt công trình [60] sử dụng tỷ lệ này bằng $1/4/500$. Các công trình có bổ sung chất thêm là THF thì tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{THF} = 1/(20-50)$ [61-63], bằng $1/300$ [57-59], cá biệt bằng $1/600$ [60]. Các nghiên cứu bổ sung chất thêm $\text{NaOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ thì tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{chất thêm} = 1/(0,3-3,0)$ [62,64-66].

Các số liệu trên đây đã nói lên rằng, các nghiên cứu tổng hợp $\text{Zn}(\text{almIM})_2$ gần đây đã có xu hướng giảm lượng HalmIM và giảm mạnh lượng dung môi sử dụng, đồng thời có bổ sung các chất thêm vào hỗn hợp phản ứng. Mặc dù vậy, vẫn chưa có báo cáo nào đề cập đến tỷ lệ tối ưu của các thành phần tham gia phản ứng để tạo ra ZIF-93 hay ZIF-94 hiệu quả nhất.

Thời gian và nhiệt độ phản ứng

Một yếu tố có ảnh hưởng mạnh đến quá trình tổng hợp $\text{Me}(\text{almIM})_2$ là thời gian và nhiệt độ phản ứng. Đối với

tổng hợp ZIF-93 và ZIF-94 đều có hai nhóm dữ liệu rất khác biệt, đó là kết tinh ở nhiệt độ cao trong thời gian dài và ở nhiệt độ phòng trong thời gian ngắn hơn. Cụ thể, các công trình kết tinh ZIF-93 ở nhiệt độ 80-85 °C trong thời gian từ 2-48 giờ [21,22,25,47] và ở nhiệt độ phòng trong thời gian từ 20 phút đến 18 giờ [42,44-46,50]. Kết tinh ZIF-94 ở nhiệt độ 85-100 °C trong thời gian từ 5-72 giờ [23,25,41,51,53-56] và ở nhiệt độ phòng trong 16 giờ [62-66]. Ngoài ra còn có một số công trình tổng hợp ZIF-94 ở nhiệt độ phòng trong thời gian ngắn từ 30-60 phút [57-60]. Có thể thấy, xu hướng ngày càng có nhiều nghiên cứu tổng hợp $\text{Me}(\text{almIM})_2$ theo hướng giảm mạnh nhiệt độ và thời gian để giảm chi phí năng lượng và tiết kiệm thời gian tổng hợp.

Tuy vậy, các công trình đã công bố chưa đi sâu vào nghiên cứu động học và cơ chế quá trình kết tinh, nên nhiệt độ và thời gian kết tinh vẫn nên tiếp tục được nghiên cứu để rút ra các thông số thích hợp nhất cho tổng hợp $\text{Me}(\text{almIM})_2$ có độ tinh thể, bề mặt riêng cao và tăng độ bền cho các ứng dụng trong thực tiễn.

Xử lý dung dịch phản ứng sau kết tinh

Kết thúc thời gian phản ứng, hỗn hợp phản ứng phân tách làm hai pha là pha chất rắn kết tinh (tinh thể $\text{Me}(\text{almIM})_2$) và pha chất lỏng (dung môi, chất thêm hoặc/và tiền chất chưa phản ứng hết). Do đó, việc tiếp theo là cần xử lý loại bỏ hết các chất lỏng khỏi chất rắn kết tinh. Công đoạn này rất quan trọng để có thể thu được sản phẩm có độ tinh khiết cao, độ xốp lớn, độ tinh thể tốt và bền nhiệt, bền hoá học.

Trong số các công trình tổng hợp ZIF-93 đã công bố, quá trình xử lý hỗn hợp phản ứng sau kết tinh thường là lọc, rửa nhiều lần bằng dung môi CHCl_3 [22,25], CH_3OH [21], $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [42,45,46] hoặc nước [49], sau đó sấy ở nhiệt độ phòng trong thời gian từ 12-24 giờ [42,45,46,49] hoặc sấy chân không ở nhiệt độ từ 80-85 °C trong 24 giờ [22,25,43,45]. Một số ít công trình còn kết hợp ly tâm với quá trình lọc, rửa hỗn hợp phản ứng sau kết tinh [22,42,45,46].

Khi xử lý dung dịch phản ứng sau tổng hợp ZIF-94, dung môi sạch được sử dụng để rửa nhiều lần chủ yếu là $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$, rồi sấy ở nhiệt độ phòng đến 105 °C trong thời gian từ 2-72 giờ [41,54,58-62,64-66] và/hoặc sấy chân không ở 80-150 °C trong 12-24 giờ [25,55,56]. Một số công trình rửa bằng DMF, sau đó rửa bằng $\text{CH}_3\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, sấy trong thời gian từ 3-12 giờ ở nhiệt độ 80-85 °C và/hoặc sấy chân không ở nhiệt độ phòng trong 12 giờ [23,51,53,67]. Các công trình [57-62,64,65]

còn trải qua giai đoạn ly tâm. Việc xử lý dung dịch phản ứng sau kết tinh có liên quan chặt chẽ đến hiệu suất của quá trình tổng hợp. 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 $\text{Zn}(\text{almIM})_2$ sẽ làm giảm diện tích bề mặt và giảm thể tích mao quản.

Kết quả tổng hợp $\text{Me}(\text{almIM})_2$

Khi đánh giá quá trình tổng hợp $\text{Me}(\text{almIM})_2$, các công trình nghiên cứu đã được công bố đều sử dụng các phương pháp hóa lý hiện đại 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 $\text{Me}(\text{almIM})_2$ có nhiều tiêu chí khác nhau, 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 $\text{Me}(\text{almIM})_2$ được tổng hợp. Từ những công trình nghiên cứu đầu tiên về $\text{Me}(\text{almIM})_2$ năm 2010 cho đến nay mà chúng tôi có được, kết quả tổng hợp $\text{Me}(\text{almIM})_2$ được công bố khá đa dạng, mặc dù nguồn cung cấp Me^{2+} và dung môi, các chất thêm và điều kiện công nghệ tổng hợp không có gì đặc biệt.

Đối với ZIF-93, bề mặt riêng theo BET được công bố từ 640-1.309 m^2/g [21,22,25,44-47,49,50,68] và tổng thể tích mao quản từ 0,42-0,62 cm^3/g [21,25,44-46]. Đáng chú ý là công trình [42] báo cáo đã tổng hợp được ZIF-93 có diện tích bề mặt riêng là 1.679 m^2/g , nhưng thể tích mao quản chỉ đạt 0,678 cm^3/g . ZIF-93 được công bố có độ bền nhiệt từ 240-395 °C [42-47,49,50] và kích thước hạt theo SEM từ 42-500 nm [42-45,49].

Đối với ZIF-94, bề mặt riêng BET còn thấp, dao động từ 119-602 m^2/g [23,25,41,51,52,55-57,59-63,66,69] và thể tích mao quản được công bố từ 0,19-0,31 cm^3/g [23,25,54,69]. Độ bền nhiệt của ZIF-94 từ 200-380 °C [41,52,55-57,59,61-66,69,70]. Kích thước hạt theo SEM trong thang micromet, từ 0,2-10,0 μm [23,37,39,51,52,55,57-62,69,71] và trong thang nanomet, từ 100 nm trở xuống [41,64,66,70]. Như vậy cho đến nay, đối với ZIF-

93, diện tích bề mặt riêng lớn nhất được công bố bằng 1.679 m²/g [42], bền nhiệt cao nhất bằng 395 °C [42] và kích thước hạt tương đối nhỏ. Trong khi ZIF-94 có diện tích lớn nhất bằng 602 m²/g [55], bền nhiệt cao nhất bằng 380 °C [52] và kích thước hạt dao động rất rộng từ vài chục nanomet đến 10 µm. Xem xét lại tổng thể các công trình đã công bố tổng hợp vật liệu Zn(almIM)₂, có thể thấy rằng, cho đến nay vẫn chưa tìm thấy công trình nào chỉ rõ các điều kiện cụ thể để hình thành cấu trúc của ZIF-93 hay ZIF-94, cũng như có hay không sự biến đổi pha có thể xảy ra khi cùng sử dụng các tiền chất và môi trường phản ứng tương tự.

Các ứng dụng của Me(almIM)₂

Ứng dụng Me(almIM)₂ làm chất hấp phụ

Ứng dụng Zn(almIM)₂ làm chất hấp phụ khí

Trong công nghiệp, hầu hết các quá trình hấp phụ khí ít nhiều đều có liên quan đến hơi nước. Sự hiện diện của một lượng hơi nước dù chỉ rất nhỏ trong khí thải công nghiệp cũng có thể gây ảnh hưởng tiêu cực hay sự tác động bất lợi của hơi nước đối với việc thu giữ CO₂ trong ZIFs [72-74]. Vì vậy, cần phải biết khả năng hấp phụ nước trong ZIFs trước khi chúng được coi là chất hấp phụ thực tế cho các mục đích công nghiệp.

Trong những năm gần đây, các ZIFs kỵ nước đã được nghiên cứu rộng rãi để thu hồi các hợp chất hữu cơ từ các dung dịch nước loãng [75-77]. Sự hấp phụ nước trong ZIFs đã được nghiên cứu thông qua thực nghiệm và mô phỏng. Bằng thực nghiệm, các công trình [77,78] đã đo sự hấp phụ hơi nước trong một loạt ZIFs có cấu trúc và ligand imidazolate khác nhau. Theo đó, ZIF-8 và ZIF-71 cực kỳ kỵ nước do sự tồn tại của các nhóm methyl và gốc clo không thuận lợi cho việc hấp phụ nước. Ngược lại, ZIF-90, ZIF-93, ZIF-94 và ZIF-97 cũng đã được xác nhận là các vật liệu ưa nước do trong cấu trúc có các nhóm carbonyl, nitro và hydroxymethyl ưa nước. Ở các nghiên cứu khác [79,80] cũng đã mô phỏng sự hấp phụ nước trong một loạt ZIFs. Kết quả mô phỏng cho thấy các ZIFs chứa nhóm chức có khả năng tạo liên kết H thì có thể coi là ưa nước, trong khi đó các ZIFs chứa nhóm chức không hình thành liên kết H có thể cho là kỵ nước. Do đó, cơ chế hấp phụ nước trong ZIFs được gán cho các tương tác giúp tăng cường hình thành liên kết H giữa nước và các nhóm chức phân cực trong ZIFs.

Công trình [21] đã nghiên cứu khả năng hấp phụ nước trên ZIFs có cấu trúc Zn(almIM)₂ (cụ thể là RHO-ZIF-93 và SOD-ZIF-94) thông qua phương pháp tính toán và

thử nghiệm. Kết quả cho thấy, tương tác tĩnh điện đóng vai trò chủ đạo còn tương tác van der Waals (vdW) chỉ đóng vai trò thứ yếu. Ảnh hưởng của hai cấu trúc liên kết RHO đối với ZIF-93 và SOD đối với ZIF-94 trong hệ thống [Zn(almIM)₂] đến khả năng hấp phụ nước cho thấy, ZIF-94 với kích thước mao quản nhỏ hơn và mật độ cao hơn thể hiện khả năng hấp phụ nước lớn hơn ZIF-93 ở áp suất tương đối thấp, ngược lại ZIF-93 với kích thước mao quản lớn hơn và mật độ thấp hơn có khả năng hấp phụ cao hơn đáng kể so với ZIF-94 ở áp suất tương đối cao.

Bất chấp các vấn đề môi trường toàn cầu phát sinh từ việc sử dụng nhiên liệu hóa thạch, chúng sẽ vẫn là lựa chọn năng lượng ưu tiên cho đến khi xuất hiện các nguồn năng lượng mới và sạch. Khí CH₄ là nhiên liệu hóa thạch chỉ tạo ra CO₂ và nước khi nó bị đốt cháy và nó thải ra ít chất gây ô nhiễm khí quyển so với NO_x và SO_x. Tuy nhiên, khí CH₄ cũng là một loại khí nhà kính, cao gấp 20 lần so với CO₂ [47].

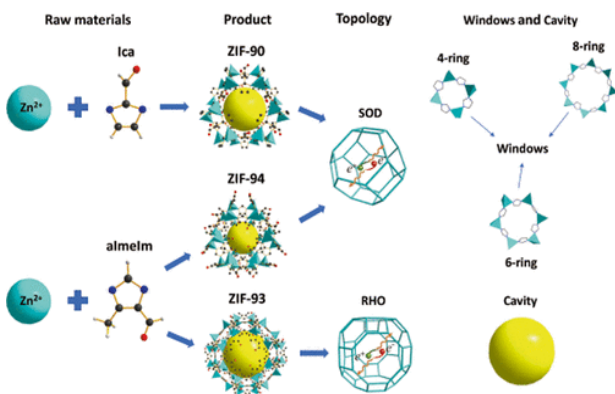
Vì vậy, làm giàu và thu hồi khí CH₄ có ý nghĩa rất quan trọng đối với việc sử dụng hiệu quả năng lượng và bảo vệ môi trường, do đó, loại bỏ N₂ là điều kiện tiên quyết để làm giàu CH₄ [81,82]. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ CH₄ và N₂ đều bị ảnh hưởng theo cùng một cách do chúng đều là khí không phân cực, do đó, việc tách CH₄/N₂ thông qua hấp phụ vẫn còn là vấn đề thách thức hiện nay [83,84].

Công trình [85] đã sử dụng vật liệu carbon xốp cho khả năng hấp phụ CH₄ cao và độ chọn lọc CH₄/N₂ tương ứng bằng 1,5 mmol/g và 4,3 ở 25 °C, áp suất 1 bar. Đối với rây phân tử, zeolite A và zeolite X thương mại cho độ chọn lọc CH₄ và N₂ thấp (< 2), nên chúng không thể ứng dụng làm giàu CH₄ trong công nghiệp [86]. Trong nghiên cứu [47], ZIF-93 và ZIF-94 được sử dụng làm chất hấp phụ CH₄ để tách CH₄/N₂. Kết quả thực nghiệm cho thấy ZIF-94 có khả năng hấp phụ CH₄ cao hơn (1,5 mmol/g, 25 °C và 1 bar) và nhiệt hấp phụ (23,9 kJ/mol) mặc dù diện tích bề mặt nhỏ nhất (597 m²/g). Các dữ liệu thử nghiệm và mô phỏng hỗn hợp khí CH₄/N₂ đều chỉ ra rằng ZIF-94 có khả năng làm giàu và loại bỏ N₂ khỏi khí CH₄ cao và có thể ứng dụng trong công nghiệp. Trong công trình [87], bằng thực nghiệm và bằng mô hình phân tử, sự hấp phụ CH₄ trong ZIF-93 được tăng cường do hiệu ứng tĩnh điện vì ZIF-93 có chức năng bất đối xứng.

Thu giữ CO₂ từ khí thải sau quá trình đốt bằng cách sử dụng ZIFs là một trong những phương pháp đầy hứa hẹn để thu giữ và cô lập CO₂ [88]. Hiện tại, việc thu giữ CO₂ có thể được thực hiện bằng cách sử dụng chất hấp

phụ hóa học gốc amine lỏng hoặc công nghệ đông lạnh, nhưng cả hai giải pháp này đều tốn nhiều năng lượng và đắt tiền [88]. Để khắc phục nhược điểm của chúng, các chất hấp phụ xốp có thể thu hồi và giải phóng CO₂ một cách thuận nghịch bằng các chu trình hấp phụ - giải hấp phụ hiện đang được quan tâm. Công trình [50] đã cho vật liệu hấp phụ ZIF-93 vào cột và cho dòng khí hỗn hợp CO₂/N₂ (25:75) đi qua để giữ CO₂ một cách chọn lọc trong khi các thành phần khí khác đi qua ở 25 °C và 1 atm, sử dụng H₂ làm khí trơ. Kết quả, sau những giây đầu tiên, N₂ xuyên qua cột ZIF-93. Trong 2 phút đầu tiên, chất hấp phụ giữ lại CO₂ và dòng ra chứa N₂ tinh khiết. Vì động lượng đầu tiên của H₂ và N₂ là như nhau, nên có thể cho rằng sự hấp phụ N₂ gần như không đáng kể. Sau 12 phút, nồng độ của khí đầu ra phản ánh thành phần khí nạp, cho thấy ZIF-93 đã hấp phụ bão hòa.

Trong nghiên cứu [22], các tác giả cũng đã báo cáo kết quả tính toán về sự hấp phụ CO₂, trong đó tính đối xứng của liên kết và khả năng phân cực của nhóm chức có ảnh hưởng quan trọng đến khả năng hấp phụ của một cấu trúc ZIF nhất định. Công trình [49] đã sử dụng ZIF-93 để hấp phụ CO₂ ở 0 °C cho dung lượng hấp phụ đạt 2,84 mmol/g.



Hình 4: Sơ đồ tổng hợp ZIF-90, ZIF-93 và ZIF-94 với liên kết tạo cấu trúc khác nhau [89]

Trong bài báo [89], ba loại ZIFs là ZIF-90, ZIF-93 và ZIF-94 được tổng hợp (xem hình 4) và ứng dụng hấp phụ CO₂. Kết quả hấp phụ CO₂ cho thấy: ZIF-90 > ZIF-94 > ZIF-93 tại nhiệt độ 25 và 0 °C, áp suất CO₂ là 1 bar. Các giá trị tương ứng là 64,4 cm³/g ở 25 °C và 104,7 cm³/g ở 0 °C (ZIF-90), 57,9 cm³/g ở 25 °C và 79,4 cm³/g ở 0 °C (ZIF-94), 41,5 cm³/g ở 25 °C và 62,5 cm³/g ở 0 °C (ZIF-93). Kết quả này không nhất quán với tổng thể tích mao quản nhưng lại phù hợp tốt với thể tích mao quản có kích thước < 1,2 nm, tương ứng là 6,55; 2,06 và 5,60 % đối với ZIF-90, ZIF-93 và ZIF-94.

Nghiên cứu sâu hơn còn cho thấy, kích thước mao quản nhỏ là cần thiết để hấp phụ CO₂ dưới áp suất cực thấp. Ở áp suất 0,1 bar, ZIF-94 cho khả năng hấp phụ CO₂ siêu cao (21,2 cm³/g ở 25 °C và 32,1 cm³/g ở 0 °C) so với ZIF-93 (10,1 cm³/g ở 25 °C và 14,9 cm³/g ở 0 °C) và ZIF-90 (5,9 cm³/g ở 25 °C và 11,6 cm³/g ở 0 °C). Các đại lượng này rất phù hợp với thể tích mao quản < 0,8 nm, tương ứng là 5,60; 2,06 và 1,18 % đối với ZIF-94, ZIF-93 và ZIF-90. Kết quả [89] đã chứng minh rằng, ở áp suất khí quyển, các phân tử CO₂ được các vi mao quản thu giữ hiệu quả, trong khi ở áp suất cực thấp, các phân tử CO₂ chủ yếu được làm giàu xung quanh các vi mao quản nhỏ hơn trong ZIFs. Như vậy, sự hấp phụ khác nhau giữa các ZIFs này có liên quan chặt chẽ đến kích thước mao quản và thể tích mao quản của chúng.

Công trình [90] nghiên cứu độ khuếch tán của CO₂ và CH₄ bằng mô phỏng động lực học phân tử đối với ZIF-93 cho thấy CO₂ khuếch tán dễ dàng hơn CH₄ so với các ZIF-25, -71, -96 và -97 và độ chọn lọc của màng ở 1 bar đối với ZIF-93 cũng cao nhất trong các ZIFs trên, được xác định là nhờ các tương tác tĩnh điện dẫn đến các rào cản năng lượng đối với việc vận chuyển CO₂ nhỏ hơn so với các ZIFs này.

Dung lượng hấp phụ CO₂ của ZIF-94 được tổng hợp theo công trình [25] tại 25 °C là 0,85 mmol/g ở 0,10 bar và 2,3 mmol/g ở 0,9 bar đối với quy mô tổng hợp trong phòng thí nghiệm và 1,25 mmol/g ở 0,1 bar và 2,75 mmol/g ở 0,9 bar đối với quy mô lớn hơn.

Khí thải từ các nhà máy điện sử dụng nhiên liệu hóa thạch là nguồn phát thải CO₂ tập trung và ổn định lâu dài, cần phải giảm phát thải. Các chất hấp phụ đã đóng một vai trò quan trọng trong việc giảm lượng khí thải CO₂ trong những năm gần đây, nhưng sự hiện diện của hơi nước trong khí thải đặt ra một thách thức đối với sự ổn định của các chất hấp phụ.

Trong nghiên cứu [91], ZIF-94 được sử dụng như một trong những chất hấp phụ cho thấy khả năng hấp phụ CO₂ tốt (53,30 cm³/g) và độ chọn lọc CO₂/N₂ (15:85, v/v) là 54,12 ở 25 °C. Do có cấu trúc ổn định, hỗn hợp CO₂/N₂ vẫn được phân tách tốt trên ZIF-94 với thời gian phân tách là 30,4 phút khi độ ẩm tới 99,2 %, tương tự như thời gian phân tách của thí nghiệm khí khô (33,2 phút). Những kết quả này cho thấy các ứng dụng tiềm năng to lớn của ZIF-94 để tách CO₂/N₂ trong điều kiện độ ẩm cao trong môi trường công nghiệp.

Ứng dụng Me(almlM)₂ làm chất hấp phụ các hợp chất hữu cơ

Sự hấp phụ các polyols (có nguồn gốc từ sinh khối) từ các dung dịch nước pha loãng có thể là một giải pháp thay thế cho quá trình chưng cất tốn nhiều năng lượng trong công nghiệp [92]. Người ta đã chứng minh rằng ZIF-94 cho khả năng hấp phụ tốt hơn ZIF-8, ZIF-90, ZIF-93 và ZIF-97. Cân bằng kỵ nước/ưa nước và kích thước mao quản của chất hấp phụ là hai yếu tố chính kiểm soát khả năng hấp phụ. Sự hấp phụ của các polyols C2–C3 lên ZIF-94 tăng theo thứ tự glycerol < ethylene glycol < 1,3-propanediol. ZIF-94 còn thể hiện sự hấp phụ ưu tiên 1,3-propanediol so với glycerol, cho thấy ứng dụng đầy hứa hẹn của ZIF-94 làm chất hấp phụ trong quá trình lên men glycerol thành 1,3-propanediol.

Trong nghiên cứu [42], sự hấp phụ chọn lọc 5-hydroxy methyl furfural (HMF) từ dung dịch nước trên ba ZIF khác nhau là ZIF-8 (SOD), ZIF-90 (SOD) và ZIF-93 (RHO) đã được thực hiện. Mặc dù diện tích bề mặt BET và thể tích mao quản tăng theo thứ tự ZIF-8 < ZIF-90 < ZIF-93, nhưng lượng hấp phụ HMF ở 25 °C lại giảm theo thứ tự: ZIF-8 (465 mg/g) > ZIF-90 (307 mg/g) > ZIF-93 (279 mg/g). Một lý do có thể là các đặc tính kỵ nước/ưa nước của khung ZIF đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ HMF. Do ZIF-8 có tính kỵ nước cao, tiếp theo là ZIF-90 đến ZIF-93 có tính ưa nước mạnh hơn [42]. Như vậy, khung ZIF có bản chất kỵ nước sẽ thuận lợi cho việc hấp phụ HMF. Kết luận này phù hợp với kết quả thu được trên các chất hấp phụ zeolite (nghĩa là lượng hấp phụ giảm khi tỷ lệ Si/Al trong zeolite giảm) và các chất hấp phụ dựa trên carbon (nghĩa là tăng tính kỵ nước dẫn đến tăng khả năng hấp phụ HMF) [42]. Dữ liệu cân bằng hấp phụ được tìm thấy tuân theo mô hình hấp phụ Langmuir. Động học hấp phụ theo phương trình động học giả bậc hai. Các ZIFs này sau khi hấp phụ HMF có thể được tái sinh hoàn toàn bằng ethanol.

Gần đây, trong nghiên cứu [39], Co-ZIF-94 đã được tổng hợp và carbon hoá trực tiếp trong môi trường khí trơ thu được C/Co-ZIF-94 có từ tính, rồi sử dụng để chiết tách kháng sinh sulfonamide pha rắn phân tán. Hiệu suất chiết xuất đồng thời ba sulfonamide (sulfadiazine, sulfamerazine và sulfamethazine) đạt trên 95 %. Hiệu suất cao đạt được có thể là vật liệu có cấu trúc mao quản lưỡng cực, diện tích bề mặt lớn và tồn tại số lượng lớn các khuyết tật bề mặt.

Màng trên cơ sở Zn(almlM)₂ để tách khí

Nồng độ CO₂ trong khí quyển đã tăng lên đáng kể trong thế kỷ qua. Đốt nhiên liệu để sản xuất điện và nhiệt chiếm hơn 40 % lượng khí thải CO₂ toàn cầu trong năm 2014 [93]. Có ba cách chính đã được xem xét để giảm

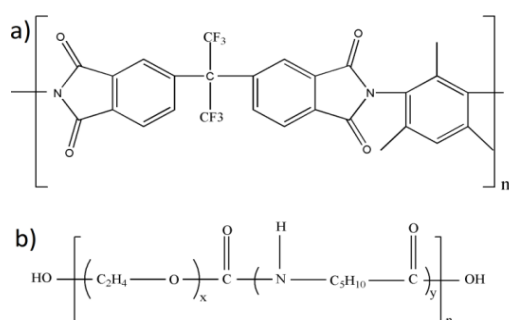
lượng khí thải CO₂ trong các quá trình đốt cháy: thu giữ CO₂ trước khi đốt cháy, thu giữ CO₂ sau khi đốt cháy từ khí thải nhà máy điện và đốt cháy nhiên liệu oxy [94]. Kể từ khi Henis và Tripodi sản xuất hàng loạt màng polyme thương mại vào năm 1980, tách khí bằng màng đã nhanh chóng trở thành một công nghệ cạnh tranh do mang lại một số lợi ích so với các công nghệ tách khí thông thường [95]. Đó là chi phí năng lượng thấp hơn, diện tích tương đối nhỏ, độ phức tạp cơ học thấp và hoạt động liên tục trong trạng thái ổn định. Cho đến nay, chỉ có màng polymer được sử dụng để tách khí trên quy mô lớn trong công nghiệp, chủ yếu là do dễ gia công và độ bền cơ học của chúng [96]. Tuy nhiên, hiệu suất của chúng bị hạn chế bởi mối quan hệ trái ngược giữa tính thấm và tính chọn lọc, được biểu thị bằng 'giới hạn trên của Robeson [97]. Mặt khác, mặc dù màng vô cơ dựa trên gốm [98], carbon [99], zeolite [100], oxide [101] hoặc kim loại [102] thể hiện tính ổn định nhiệt và ổn định hóa học tốt, khả năng chống mài mòn cao, lưu lượng dòng khí và tính chọn lọc cao khi tách khí, nhưng việc triển khai chúng ở quy mô công nghiệp đã bị cản trở do độ bền cơ học thấp, khả năng tái sản xuất khiếm tốn [103].

Màng ma trận hỗn hợp (MMM) được xem như một giải pháp thay thế để khắc phục hạn chế của cả màng vô cơ và polymer. Trong MMM, các hạt chất độn được phân tán trong một ma trận polymer giúp cải thiện tính chất của hỗn hợp so với polymer nguyên bản [96,104]. Gần đây, ZIFs đã được xác định là vật liệu độn đầy hứa hẹn để chế tạo MMM [105]. Chúng có diện tích bề mặt và thể tích mao quản cao, độ xốp của chúng thường cao hơn so với zeolite. Hơn nữa, trái ngược với zeolite, do bản chất một phần hữu cơ của chúng, ZIFs thường thể hiện khả năng tương thích giữa polymer với chất độn tốt hơn.

Trong nghiên cứu [57], các hạt ZIF-94 đã được tích hợp vào polyimide (6FDA-DAM) để tạo thành MMM với mục đích đạt được các đặc tính màng thuận lợi cho việc thu giữ CO₂ sau quá trình đốt cháy. Nó có mức hấp phụ CO₂ cao là 2,4 mmol/g ở 1 bar, cao hơn so với ZIF-93 (1,7 mmol/g), ZIF-7 (1,6 mmol/g) và ZIF-11 (0,8 mmol/g). Khả năng hấp phụ CO₂ của ZIF-94 cao hơn là do đường kính hốc lớn nhỏ hơn so với các ZIFs so sánh, phù hợp với công trình [106] cho rằng các mao quản nhỏ thuận lợi khi hấp phụ CO₂ ở chế độ áp suất thấp. Hiệu suất tách CO₂/N₂ được đánh giá bằng các thử nghiệm khí hỗn hợp (CO₂/N₂ = 15/85) ở 25 °C và chênh lệch áp suất xuyên màng 1-4 bar. Độ thấm thấu CO₂ của màng được tăng lên nhờ việc bổ sung các hạt ZIF-94, duy trì độ chọn lọc CO₂/N₂ không đổi bằng 22. Mức tăng lớn nhất

về Độ thấm thấu CO₂ đến 200 % khi tải 40 % trọng lượng ZIF-94, đạt đến độ thấm thấu cao nhất (2310 Barrer) với độ chọn lọc tương tự trong số các màng ZIFs/6FDA-DAM được khảo sát [57].

Màng MMM trên cơ sở sử dụng chất độn là ZIF-94 (25 % khối lượng) và các polymer điển hình là 6FDA-DAM và poly(ether-block-amide) (Pebax) cũng đã được phát triển để tách CO₂/N₂ [60]. Đối với màng ZIF-94/6FDA-DAM và ZIF-94/Pebax, độ thấm thấu CO₂ tương ứng tăng 42 % và 33 % so với màng 6FDA-DAM và Pebax thuần túy, còn độ chọn lọc chỉ tăng nhẹ.



Hình 5: Cấu trúc hóa học của polyme 6FDA-DAM (a) và Pebax 1657 (b) [60]

Công trình [64] đã chế tạo màng ZIF-94/Pebax cho độ chọn lọc CO₂/N₂ và độ thấm thấu CO₂ của ZIF-94/Pebax khi nạp 10 % trọng lượng ZIF-94 tương ứng là 36 (tăng 71 % so với màng Pebax thuần túy) và 137 Barrer (cải thiện 80 %). Do đặc tính ưa CO₂ của ZIF-94 [107], công trình [70] đã chế tạo màng ZIF-94/Pebax (5 % khối lượng ZIF-94) và sử dụng để tách hỗn hợp CO₂/N₂ cho độ thấm thấu tăng lên 132 so với 100 Barrer của Pebax thuần túy.

Trong nghiên cứu [65], các hạt nano chất lỏng ion (IL) [Bmim][BF₄] (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate) và ZIF-94 được tích hợp vào polyme Pebax® Renew® 30R51 để chế tạo màng mỏng nanocomposite (TFN) hiệu quả cao. Sau khi kết hợp 15 % trọng lượng ZIF-94, độ thấm thấu CO₂ tăng 65 %, mặc dù độ chọn lọc tách CO₂/N₂ giảm 7 % nhưng lại cho độ ổn định đến 18 ngày. Điều này chứng tỏ sự kết hợp với ZIF-94 đã tăng cường tính ổn định của IL trong màng, khả năng thấm thấu cao hơn 35 % so với polymer thuần túy và màng chỉ có IL, trong khi độ chọn lọc CO₂/N₂ bằng 25.

Sự gia tăng độ thấm thấu CO₂ có thể là do IL ở trạng thái lỏng với nồng độ thấp giữa các chuỗi polymer làm tăng tính linh động và thể tích tự do [108]. Hơn nữa, sự gia tăng độ thấm thấu CO₂ cũng có thể được quy cho tăng khả năng hòa tan CO₂ trong màng do sự hiện diện

của IL có ái lực mạnh với CO₂ [65]. Trong nghiên cứu [109], màng MMM dựa trên NH₂-ZIF-93 và Pebax-1657 cũng được chế tạo để tách CO₂/N₂. Sự hiện diện của lớp Pebax-1657 không chỉ cải thiện khả năng hấp phụ khí CO₂ của ZIF-93 mà còn cải thiện không gian vận chuyển khí. Màng NH₂-ZIF-93/Pebax chứa 10 % khối lượng NH₂-ZIF-93 cho thấy hiệu suất phân tách tốt nhất.

Hai công trình [110,111] đã chế tạo màng liên tục ZIF-93/P84 bằng việc tổng hợp ZIF-93 ở mặt trong của chất hỗ trợ sợi rỗng polyimide (P84) và được ứng dụng để phân tách hỗn hợp khí cho độ chọn lọc cao ở 35 °C trong hỗn hợp H₂/CH₄ (bằng 59,7 [110] và 32,4 [111]) và trong hỗn hợp CO₂/CH₄ (bằng 16,9 [110] và 10,5 [111]). Các liên kết hữu cơ trong ZIF-93 và polymer P84 cho ái lực và khả năng tương thích tốt, hạn chế ảnh hưởng khi hoạt động ở điều kiện nhiệt độ cao (độ chọn lọc H₂/CH₄ ở 100 °C là 97,2 [110] và 101 [111]). Những kết quả này đã chứng minh khả năng tương thích giữa cả hai vật liệu và sự đóng góp hiệp đồng của chúng đối với việc vận chuyển chọn lọc khí. Công trình [69] cũng đã chế tạo màng ZIF-94/P84 cho độ chọn lọc phân tách đối với He/CH₄, H₂/CH₄ và CO₂/CH₄ tương ứng bằng 160, 136 và 38.

Màng lọc nano (NF) là màng sử dụng để tách các chất hòa tan có trọng lượng phân tử từ 200-1000 [112]. NF đang được quan tâm trong công nghiệp hóa chất, công nghiệp thực phẩm, dược phẩm, xử lý nước thải, thu hồi dung môi và khử muối, vì đây là một quy trình khá linh hoạt, chi phí thấp và tiết kiệm năng lượng khi xử lý dung môi hữu cơ [112,113]. Các màng phổ biến và cạnh tranh nhất là màng mỏng (TFC) [114], trong đó lớp chọn lọc là màng mỏng polyamide (PA) được tổng hợp thông qua phản ứng trùng hợp m-phenylenediamine (MPD) trong nước và trimesoyl clorua (TMC) trong hexane, tạo thành một lớp PA mỏng ở bề mặt phân cách của các dung dịch không tan lẫn [115]. Trong nghiên cứu [46,116,117], ZIF-93 đã được sử dụng để chế tạo màng mỏng hai lớp ZIF-93/PA. Màng ZIF-93/PA này khi lọc dung dịch nước diclofenac và naproxen cho độ thấm thấu khá cao [46], cho độ thấm thấu nước và methanol tương ứng bằng 28,0 và 31,4 L/m².h và loại bỏ thuốc nhuộm đến 88-98 % [116,118] so với màng thông thường.

Trong nghiên cứu [118], một màng cấu trúc đa lớp được chế tạo. Trong đó, một lớp PA (độ dày 40–60 nm) được trùng hợp trên một lớp phụ ZIF-93 (độ dày ~ 50 nm), được phát triển trên một lớp phụ khác (ống nano carbon đơn vách (SWCNT) độ dày ~ 400 nm) và được lọc chân không trên giá đỡ P84® không đối xứng (độ dày ~ 200 μm). Màng có cấu trúc ZIF-93/PA/SWCNT/

P84 này cho kết quả lọc nước và methanol với độ thấm thấu tương ứng lên tới 57,6 và 84,5 L/m².h. Vật liệu này cũng cho tỷ lệ loại bỏ thuốc nhuộm hơn 99 %.

Màng MMM có thể kết hợp vật liệu polymer và vật liệu nano nên khá được quan tâm trong hấp phụ và tách chất. Công trình [119] đã chế tạo màng ZIF-93/PAR (PAR: polyarylate) để khử muối trong nước. Vì ZIF-93 ưa nước nên tương tác tốt với nước, tương tác rất yếu với PAR nhưng vẫn thể hiện khả năng loại bỏ muối hoàn toàn. Công trình [48] cũng chế tạo màng ZIF-93/PBI (PBI: polybenzimidazole) tách hỗn hợp khí H₂/CO₂ cho độ chọn lọc đến 5,8, cao hơn nhiều so với màng PBI thuần túy.

Công trình [45] đã thay thế dung môi độc hại DMF bằng dung môi dimethylsulfoxide (DMSO) ít độc hại hơn trong quá trình chế tạo màng mỏng sử dụng ZIF-93 làm chất độn nano (ZIF-93/TFN). Màng này đã được ứng dụng thành công trong quá trình lọc dung môi hữu cơ trong metanol cho độ thấm thấu 11 L/m².h, loại bỏ đến 93 % dung môi hữu cơ.

Màng kháng khuẩn Co-ZIF-94

Việc giải phóng các ion kim loại có trong cấu trúc của MOFs làm cho chúng trở thành vật liệu kháng khuẩn trong các ứng dụng sinh học. Chẳng hạn như MOFs trên cơ sở bạc có hoạt tính kháng khuẩn chống lại *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* và *Pseudomonas aeruginosa* [121] hay có hoạt tính kháng khuẩn chống lại mầm bệnh gram âm và gram dương ở người [122]. Tuy nhiên, bạc là một kim loại đắt tiền nên làm cho giá thành vật liệu kháng khuẩn tăng đáng kể [123].

Một số nhóm nghiên cứu cũng đã báo cáo việc sử dụng phương pháp quay điện để chế tạo vật liệu nano cho các ứng dụng kháng vi sinh vật có mặt nano bạc [124,125]. Các công nghệ màng cũng đã được sử dụng để sản xuất nước uống và xử lý nước thải, nhưng việc sử dụng màng thường bị tắc nghẽn [126]. Sự bám bẩn gây tắc nghẽn màng là do sự tích tụ của các hợp chất hữu cơ và vô cơ, do sự lắng đọng hoặc phát triển của vi sinh vật. Một số công trình gần đây đã hướng đến việc đưa các chất kháng khuẩn vào màng lọc [127,128].

Nghiên cứu [38] đã chế tạo thảm composite kháng khuẩn bằng cách quay điện polymer acide polylactic (PLA) với huyền phù Co-ZIF-94 và được ổn định bằng polyvinylpyrrolidone (PVP). Hoạt tính kháng khuẩn của thảm Co-ZIF-94/PLA được đánh giá thông qua việc sử dụng các vi sinh vật là *Pseudomonas putida* và *Staphylococcus aureus*. Các kỹ thuật huỳnh quang cho

phép ghi lại các tế bào còn sống và bị diệt cho thấy thảm Co-ZIF-94/PLA đã làm giảm các đơn vị hình thành khuẩn lạc lên đến 60 % so với thảm PLA. Kết quả cũng cho thấy sự hiện diện của các vi sinh vật sống được nhưng không nuôi cấy được, chúng không hình thành khuẩn lạc nhưng mang lại tín hiệu dương tính cho quá trình nhuộm tế bào. Như vậy, Co-ZIF-94 chứa Co trong thảm quay điện có hoạt tính kháng khuẩn để chế tạo màng cho các ứng dụng y sinh.

Công trình [37] đã được tổng hợp và sử dụng Co-ZIF-94 như một vật liệu diệt khuẩn chống lại sự phát triển của vi khuẩn Gram âm *Pseudomonas putida* and *Escherichia coli*. Vật liệu này ức chế tăng trưởng đạt trên 50 % với nồng độ của vật liệu diệt khuẩn từ 5-10 mg/L và thể hiện hoạt tính kháng khuẩn với độ bền đến 3 tháng do kiểm soát được sự giải phóng các ion Co²⁺ trong dung dịch diệt khuẩn. Việc giải phóng các loài diệt khuẩn này khỏi vật liệu Co-ZIF-94 mở ra khả năng ứng dụng sinh học của nó.

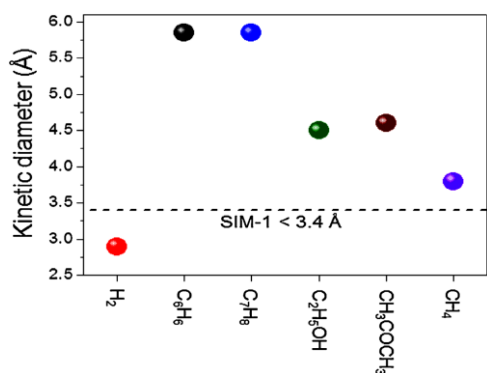
Ứng dụng Zn(almIM)₂ làm vật liệu cảm biến

Khí H₂ là một nguồn năng lượng có thể giải quyết thách thức của biến đổi khí hậu, nguồn cung xăng dầu và tình trạng ô nhiễm đang gia tăng [129]. Theo đó, nó được đặc biệt chú ý trong lĩnh vực pin nhiên liệu [130] và ô tô sử dụng động cơ H₂ [131]. Tuy nhiên, H₂ cực kỳ nguy hiểm vì nó vừa dễ cháy, vừa dễ nổ ở nồng độ tương ứng là 4 % thể tích và 15-59 % thể tích [132]. Ngoài ra, nó có năng lượng phát tia lửa thấp 0,017 mJ và nhiệt độ bắt lửa 250 °C, có thể gây ra hiện tượng phóng điện tĩnh điện [133]. Cuối cùng, H₂ là một loại khí không mùi, không màu với khả năng khuếch tán cao khiến nó trở thành một trong những loại khí khó phát hiện nhất [134]. Do đó, các vấn đề từ sản xuất, bảo quản đến sử dụng phải đảm bảo an toàn thông qua việc sử dụng cảm biến H₂ hiệu quả, đó là một cảm biến khí H₂ phải có độ nhạy cao, chọn lọc và ổn định [135].

Một dạng cảm biến khí H₂ thông dụng dựa trên oxide kim loại [136]. Trong số đó, cảm biến dựa trên ZnO có đặc tính cảm biến rất tốt do tính linh động cao của chất mang điện tử và khoảng cách vùng cấm lớn (3,37 eV) [137], đã được công bố [138,139]. Tuy nhiên, cảm biến dựa trên ZnO thường có tính chọn lọc kém [136]. Để khắc phục điều này, gần đây người ta đặc biệt chú ý đến các vật liệu ZIFs có khả năng tách H₂ từ hỗn hợp khí [140].

Trong nghiên cứu [66], các tác giả đã báo cáo về một cảm biến hỗn hợp nano mới là các dây nano ZnO nối mạng internet (NWs) được phủ một lớp màng nano ZIF-

94. Do ZIF-94 là vật liệu có kích thước hốc lớn của mao quản 0,91 nm và đường kính mao quản < 0,34 nm [41,47,59], nên có thể là rào cản chọn lọc cho phép các khí nhỏ như H_2 (2,89 Å) đi qua dễ dàng, trong khi giữ lại các khí hoặc hơi khác lớn hơn như CH_4 (3,8 Å), C_2H_5OH (4,5 Å), CH_3COCH_3 (4,6 Å), C_7H_8 (5,85 Å) và C_6H_6 (5,85 Å) [41] (xem hình 6). So với các cảm biến ZnO nguyên sơ, các dây nano ZnO được phủ ZIF-94 cho thấy tính chọn lọc vượt trội đối với H_2 ở nhiệt độ cao (300 °C) khi có nhiều khí gây nhiễu (CH_3COCH_3 , CH_4 , C_7H_8 , C_2H_5OH và C_6H_6), chứng tỏ vật liệu cảm biến này rất hiệu quả trong việc phát hiện H_2 ở quy mô nhỏ và quy mô công nghiệp.



Hình 6: Đường kính động học của các khí và hơi được lựa chọn liên quan đến đường kính mao quản của SIM-1 (ZIF-94) [41]

Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) có liên quan đến các vấn đề sức khỏe cấp tính và lâu dài khác nhau. Chúng có mối liên hệ gần gũi với hầu hết mọi hình thức hoạt động của con người trong sinh hoạt đời sống và trong sản xuất công nghiệp. Do hầu hết các VOCs không thể được phát hiện trực tiếp ở nồng độ thấp nên thường không được chú ý. Vì vậy, có một mối quan tâm lớn trong việc giám sát có chọn lọc VOCs. Hiện nay, sắc ký khí ghép nối khối phổ (GC-MS) là phương pháp chủ đạo khi cần phân tích định tính và định lượng VOCs. Tuy nhiên, do phương pháp này khó thực hiện tại hiện trường theo thời gian thực, nên đòi hỏi cần các lựa chọn khác để thay thế [141]. Các thiết bị cầm tay sử dụng máy dò quang hóa ngày nay được sử dụng để phân tích VOCs tại chỗ chỉ đo được tổng lượng VOCs mà không cho thông tin về bản chất của VOCs [142].

Trong bài báo [48], ZIF-93 đã được phát triển trên các cảm biến cộng hưởng plasmon bề mặt (FO-SPR) dựa trên sợi quang. FO-SPR đã kích hoạt khả năng cảm biến trong môi trường y sinh và việc bổ sung lớp phủ ZIF-93 đã cho khả năng cảm biến các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) trong môi trường khí. Cảm biến ZIF-93/FO-SPR đã được thử nghiệm với một số hơi cồn và đã phát

hiện thành công các hơi cồn tại áp suất riêng phần mPa, nồng độ ppm. Chẳng hạn có thể phát hiện hơi methanol với giới hạn nồng độ là 2,5 ppm.

Một trong những ứng dụng của màng mỏng ZIFs là phủ chất nền thạch anh (QCM) lên ZIFs và sử dụng làm vật liệu cảm biến. Cảm biến ZIF-93/QCM là một công cụ hữu ích để phát hiện sự thay đổi khối lượng ở bề mặt cảm biến trong thời gian thực [143]. Công trình [44] đã chế tạo màng ZIF-93/QCM và hấp phụ CO_2 ở 100 kPa cho dung lượng hấp phụ đạt 0,59 mmol/g. Trong màng ZIF-93/QCM ưa nước, các nhóm carbonyl trong các phối tử của ZIF-93 có thể hình thành các liên kết H nên hấp phụ mạnh hơn ở áp suất thấp.

Ứng dụng ZIF-94 làm chất xúc tác

Ứng dụng ZIF-94 làm xúc tác khử oxy hóa điện hóa

Phản ứng khử CO_2 điện hóa (CO_2RR) đã được nghiên cứu rộng rãi để thực hiện đồng thời việc sử dụng chu trình carbon và lưu trữ năng lượng tái tạo [144]. Để cải thiện hoạt tính và tính chọn lọc của CO_2RR , người ta đã nỗ lực rất nhiều để phát triển nhiều loại chất xúc tác dị thể và đồng thể, chẳng hạn như kim loại có nguồn gốc từ oxide [145], nano kim loại [146,147], vật liệu nano dựa trên carbon [148,149], phức hợp chứa kim loại chuyển tiếp [150].

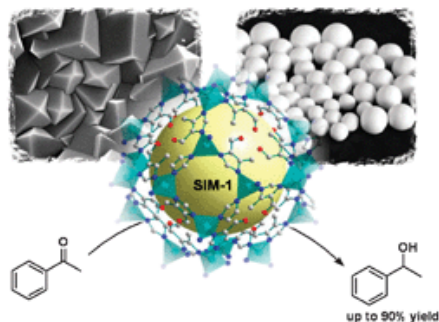
Gần đây, các khung hữu cơ kim loại (MOF) với thành phần và cấu trúc xốp được xác định rõ là cầu nối cho xúc tác đồng thể và dị thể, đã được khám phá như một vật liệu xúc tác mới cho phản ứng CO_2RR [151]. Họ vật liệu ZIFs sở hữu cấu trúc với độ xốp cao, tính ổn định nhiệt và hóa học vượt trội [152]. Công trình [54] đã sử dụng ZIF-94 cho CO_2RR trong chất điện phân nước đạt hiệu suất CO Faradaic đến 48,6 % ở -1,1 V (so với điện cực hydro thuận nghịch), mật độ dòng CO là 6,5 mA/cm².

Việc bổ sung ZIF-94 như là thành phần hấp phụ CO_2 vào điện cực xúc tác Pt kiểu lớp khuếch tán khí đã làm tăng hoạt tính và độ chọn lọc đối với các sản phẩm chuỗi carbon > C1 (ethanol, acetone và isopropanol) [71]. Điều này đã chứng tỏ, sự gia tăng nồng độ CO_2 ở bề mặt điện cực là yếu tố quyết định nhiều hơn đến sự hình thành các sản phẩm > C1 so với các đặc tính nội tại của chất điện phân.

Ứng dụng ZIF-94 làm xúc tác hydro hóa

Công trình [23] đã tổng hợp ZIF-94 và chế tạo ZIF-94/ γ - Al_2O_3 cho phản ứng hydro hóa acetophenone trong

dung môi isopropanol (5 mL) với sự có mặt của KOH trong môi trường khí trơ (xem hình 7). Phản ứng được thực hiện ở 80 °C, sau đó làm lạnh đến 0 °C. Độ chuyển hóa trên xúc tác ZIF-94 và ZIF-94/ γ -Al₂O₃ tương ứng đạt 87 % (sau 12 giờ phản ứng) và 90 % (sau 10 giờ phản ứng).



Hình 7: Sơ đồ phản ứng hydro hóa acetophenone trên xúc tác ZIF-94 và ZIF-94/ γ -Al₂O₃ [23]

Công trình [53] đã tổng hợp màng ZIF-94@Pt/Al₂O₃ và sử dụng làm xúc tác hydro hóa liên kết đôi C=C trong toluene và ethylene. Kết quả phân tích sắc ký cho thấy sản phẩm duy nhất được tạo thành trong hai phản ứng trên tương ứng là methylcyclohexane và ethane, chứng tỏ liên kết đôi C=C đã bị hydro hóa hoàn toàn thành liên kết đơn C–C.

Ứng dụng ZIF-94 làm xúc tác cho phản ứng ngưng tụ Knoevenagel

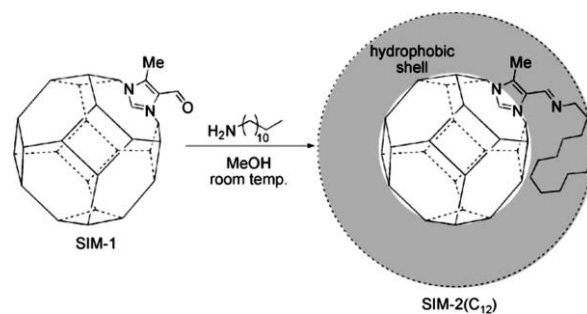
Xúc tác dị thể có tầm quan trọng hàng đầu trong nhiều lĩnh vực của ngành công nghiệp hóa chất và năng lượng. Tuy nhiên, phản ứng hóa học có thể bị cản trở bởi sự ngộ độc xúc tác do độ ẩm trong không khí hoặc từ nước được hình thành trong quá trình chuyển hóa hữu cơ. Nước có thể bị hấp phụ và chặn các tâm xúc tác, dẫn đến việc chúng bị vô hiệu hóa [153]. Để khắc phục điều này, việc chế tạo các vật liệu xúc tác kỵ nước sẽ giúp ngăn ngừa ngộ độc xúc tác do nước gây ra [154].

Biến tính ZIFs sau tổng hợp là việc chức năng hóa khung cấu trúc ZIFs [155,156] có liên quan đến quá trình biến đổi hóa học chất rắn sau khi hình thành cấu trúc tinh thể, có thể tạo ra một loạt cấu trúc đồng vị từ một ZIF. Cohen và cộng sự đã biến tính sau tổng hợp nhiều loại MOF có chức năng amine [157], tạo ra một loạt chất xúc tác acide Lewis mới, chuyển hóa thành ZIFs kỵ nước chứa amine thông qua liên kết amide để tăng khả năng chống ẩm của chúng [158].

Một công trình nghiên cứu dựa trên việc thay đổi môi trường của các tâm xúc tác chứ không dựa trên việc

chèn các tâm xúc tác mới vào cấu trúc ZIFs đã được báo cáo [154]. Theo đó, mục đích chính của nghiên cứu này là nhằm tăng tốc độ phản ứng liên quan đến sự hình thành nước trong phản ứng ngưng tụ Knoevenagel, là phản ứng ngưng tụ aldol chéo của hợp chất carbonyl với hợp chất metylene hoạt động dẫn đến sự hình thành liên kết C=C. Phản ứng này đã được áp dụng rộng rãi trong quá trình tổng hợp hóa chất trên các xúc tác base [159]. Tuy nhiên, nước được tạo ra trong quá trình phản ứng hoạt động như một chất gây ngộ độc xúc tác, vì vậy, xúc tác là chất rắn xốp như SBA-1 [160], zeolite biến tính [161] và một số vật liệu MOFs [162-164] đã được sử dụng làm chất xúc tác dị thể cho phản ứng Knoevenagel.

Công trình [154] đã chức năng hóa sau tổng hợp ZIF-94 ưa nước thành ZIF-94 kỵ nước (ký hiệu SIM-2(C₁₂)) bằng cách làm mất nhóm carbonyl thông qua phản ứng ngưng tụ imine với dodecylamine (xem hình 8). Mặc dù diện tích bề mặt riêng BET của SIM-2(C₁₂) chỉ bằng 112 m²/g, giảm mạnh so với ZIF-94 ban đầu (bằng 470 m²/g) nhưng kết quả là, khi sử dụng làm xúc tác trong phản ứng ngưng tụ Knoevenagel (phản ứng giữa 20 mmol C₆H₅CHO và 20 mmol NC-CH₂-COOC₂H₅), với lượng xúc tác 0,02 mmol, trong 4 giờ ở 50 °C, xúc tác ZIF-94 và SIM-2(C₁₂) tương ứng cho hiệu suất sản phẩm (C₆H₅CH=C(CN)(COOC₂H₅) bằng 3 và 80 %. Rõ ràng, việc biến tính ZIF-94 ưa nước thành SIM-2(C₁₂) kỵ nước đã làm tăng hiệu suất sản phẩm trong phản ứng ngưng tụ Knoevenagel do tính kỵ nước của SIM-2(C₁₂).



Hình 8: Biến tính sau tổng hợp ZIF-94 với dodecylamine [154].

Kết luận

Trong hơn 10 năm qua, vật liệu ZIFs cấu trúc Me(almlM)₂ đã được tìm ra và thu hút sự nghiên cứu rộng rãi do chúng có cấu trúc tương tự zeolites với diện tích bề mặt riêng lớn, độ bền cao và mao quản có kích thước phù hợp cho các ứng dụng làm chất hấp phụ và chất xúc tác. Tuy nhiên, các nghiên cứu trong thời gian qua chưa đưa ra được các ứng dụng nổi trội của vật liệu này.

Vì vậy, các nghiên cứu tiếp theo cần tập trung vào khía cạnh ứng dụng chúng dựa trên đường kính mao quản, đặc tính ưa nước hoặc kỵ nước sau khi biến tính để hấp phụ các hợp chất hữu cơ có kích thước khác nhau và làm xúc tác cho các phản ứng tạo ra các hợp chất hữu cơ có kích thước phân tử lớn.

Hạn chế nổi bật từ các công trình đã công bố có liên quan về $\text{Me}(\text{almIM})_2$ là chưa đưa ra được quy trình tổng hợp ổn định ở quy mô có thể thương mại hóa. Kim loại được sử dụng chủ yếu là Zn, rất ít khi sử dụng Co và chưa tổng hợp được cấu trúc $\text{Me}(\text{almIM})_2$ từ các kim loại khác. Lượng dung môi sử dụng còn lớn gây tốn kém, nhưng lại chưa mang lại hiệu quả thiết thực. Các nghiên cứu cũng chưa đề cập đến cơ chế quá trình kết tinh, vai trò của mỗi hợp phần phản ứng cũng chưa được làm sáng tỏ. Chưa có luận giải về mối liên quan đến cấu trúc RHO của ZIF-93 và SOD của ZIF-94 khi chúng có thể được tổng hợp trong các môi trường phản ứng với các tác nhân phản ứng và điều kiện công nghệ tương tự.

Có thể thấy, vật liệu ZIFs cấu trúc $\text{Me}(\text{almIM})_2$ là một vật liệu mới có nhiều tiềm năng ứng dụng. Do cấu trúc giống zeolites, nên $\text{Me}(\text{almIM})_2$ bền hơn so với vật liệu MOFs thông thường. Hệ mao quản của $\text{Me}(\text{almIM})_2$ phù hợp với kích thước của nhiều phân tử hợp chất hữu cơ, nên $\text{Me}(\text{almIM})_2$ sẽ tiếp tục được nghiên cứu và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như tổng hợp hữu cơ, bảo vệ môi trường và các lĩnh vực khác thông qua các quá trình hấp phụ, tách chất và xúc tác.

Tài liệu tham khảo

1. K.S. Park, Z. Ni, A.P. Côté, 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.
2. X.C. Huang, Y.Y. Lin, J.P. Zhang, X.M. Chen, Angew. Chem. Int. Ed., 118 (2006) 1587–1589.
3. O.M. Yaghi, H. Li, J. Am. Chem. Soc., 117(41) (1995) 10401–10402.
4. W. Xia, A. Mahmood, R. Zou, et al., Energ. Environ. Sci., 8(7) (2015) 1837–1866.
5. Z. Lei, Y. Deng, C. Wang, J. Mater. Chem. A, 6(7) (2018) 3258–3263.
6. C. Liu, A. Huang, New J. Chem., 42(4) (2018) 2372–2375.
7. M. Shahmirzaee, A. Hemmati-Sarapardeh, M.M. Husein, M. Schaffie, M. Ranjbar, Advances in Geo-Energy Research, 3(3) (2019) 320–342.
8. Binling Chen, Zhuxian Yang, Yanqiu Zhu and Yongde Xia, J. Mater. Chem. A, 2 (2014) 16811–16831.
9. A. Phan, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, C.B. Knobler, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Acc. Chem. Res., 43 (2010) 58–67.
10. H.L. Jiang, B. Liu, T. Akita, M. Haruta, H. Sakurai, Q. Xu, J. Am. Chem. Soc., 131 (2009) 11302–11303.
11. S. Diring, D.O. Wang, C. Kim, M. Kondo, Y. Chen, S. Kitagawa, K.I. Kamei, S. Furukawa, Nat. Commun., 4 (2013) 2684.
12. I. Erucar, S. Keskin, Ind. Eng. Chem. Res., 55 (2016) 1929–1939.
13. R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Science, 319 (2008) 939–943.
14. B. Zornoza, B. Seoane, J.M. Zamaro, C. Tellez, J. Coronas, ChemPhysChem., 12 (2011) 2781–2785.
15. J. van den Bergh, C. Gücüyener, E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, J. Gascon, F. Kapteijn, Chem. Eur. J., 17 (2011) 8832–8840.
16. L. Sarango, L. Pasetta, M. Navarro, B. Zornoza, J. Coronas, J. Ind. Eng. Chem., 59 (2018) 8–16.
17. J.B. DeCoste, G.W. Peterson, Chem. Rev., 114 (2014) 5695–5727.
18. D. Liu, K. Lu, C. Poon, W. Lin, Inorg. Chem., 53 (2014) 1916–1924.
19. Y. Hwang, H. Sohn, A. Phan, O.M. Yaghi, R.N. Candler, Nano Lett., 13 (2013) 5271–5276.
20. S. Liu, Z. Xiang, Z. Hu, X. Zheng, D. Cao, J. Mater. Chem., 21 (2011) 6649–6653.
21. Meizhen Gao, Jing Wang, Zhenghao Rong, Qi Shi and Jinxiang Dong, RSC Adv., 8 (2018) 39627.
22. W. Morris, B. Leung, H. Furukawa, O.K. Yaghi, N. He, H. Hayashi, Y. Houndonougbo, M. Asta, B.B. Laird, O.M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., 132 (2010) 11006–11008.
23. S. Aguado, J. Canivet, D. Farrusseng, Chem. Commun., 46 (2010) 7999–8001.
24. M. Baias, A. Lesage, S. Aguado, J. Canivet, V. Moizan-Basle, N. Audebrand, D. Farrusseng and L. Emsley, Angew. Chem., 54 (2015) 5971–5976.
25. 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 (2012) 24084–24090.
26. Krishna M. Gupta, Zhiwei Qiao, Kang Zhang and Jianwen Jiang, ACS Appl. Mater. Interfaces, 8(21) (2016) 13392–13399.

27. 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.
28. Vy Anh Tran, Van Dat Doan, Van Thuan Le, Thanh-Quang Nguyen, Ta Ngoc Don, Vo Vien, Nguyen Thanh Luan and Giang N. L. Vo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 62(11) (2023) 4738–4753.
29. 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.
30. 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.
31. William Morris, Christian J. Doonan, Hiroyasu Furukawa, Rahul Banerjee and Omar M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 12626–12627.
32. R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe and O.M. Yaghi, *Science*, 319 (2008) 939–943.
33. Bi-Zeng Zhan, Mary Anne White, Michael Lumsden, Jason Mueller-Neuhaus, Katherine N. Robertson, T. Stanley Cameron and Michael Gharghour, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3636–3642.
34. 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.
35. 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.
36. Hong K.D. Nguyen, Don N. Ta, Hung N. Ta, *Journal of Applicable Chemistry*, 6(1) (2017) 50–68.
37. Sonia Aguado, Jennifer Quirós, Jerome Canivet, David Farrusseng, Karina Boltes, Roberto Rosal, *Chemosphere*, 113 (2014) 188–192.
38. Quirós, Karina Boltes, Sonia Aguado, Roberto Guzman de Villoria, Juan José Vilatela, Roberto Rosal, *Chemical Engineering Journal*, 262 (2015) 189–197.
39. Sandra Yadira Mendiola-Alvarez, Gemma Turnes Palomino, Jorge Guzmán-Mar, Aracely Hernández-Ramírez, Laura Hinojosa-Reyes and Carlos Palomino Cabello, *Dalton Trans.*, 49 (2020) 8959–8966.
40. Lu-Ye Yang, Jian-Hua Cao, Bo-Ran Cai, Tian Liang, Da-Yong Wu, *Electrochimica Acta*, 382 (2021) 138346.
41. Martin Drobek, Jae-Hun Kim, Mikhael Bechelany, Cyril Vallicari, Eric Leroy, Anne Julbe, Sang Sub Kim, *Sensors and Actuators B*, 264 (2018) 410–418.
42. Hua Jin, Yanshuo Li, Xinlei Liu, Yujie Ban, Yuan Peng, Wenmei Jiao, Weishen Yan, *Chemical Engineering Science*, 124 (2015) 170–178.
43. Meizhen Gao, Jing Wang, Zhenghao Rong, Qi Shi and Jinxiang Dong, *RSC Adv.*, 8 (2018) 39627.
44. Lilian Sarango, Javier Benito, Ignacio Gascón, Beatriz Zornoza, Joaquín Coronas, *Microporous and Mesoporous Materials*, 272 (2018) 44–52.
45. Lorena Pasetaa, Marta Navarro, Joaquín Coronas, Carlos Téllez, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 77 (2019) 344–354.
46. Lorena Pasetaa, Daniel Antorán, Joaquín Coronas and Carlos Téllez, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58(10) (2019) 4222–4230.
47. Qi Shi, Jing Wang, Hua Shang, Honghao Bai, Yu Zhao, Jiangfeng Yang, Jinxiang Dong, Jinping Lia, *Separation and Purification Technology*, 230 (2020) 115850.
48. Wouter Vandezande, Kris P. F. Janssen, Filip Delpport, Rob Ameloot, Dirk E. De Vos, Jeroen Lammertyn and Maarten B. J. Roefsaers, *Anal. Chem.*, 89(8) (2017) 4480–4487.
49. Javier Sánchez-Láinez, Beatriz Zornoza, Angelica F. Orsi, Magdalena M. Łozińska, Daniel M. Dawson, Sharon E. Ashbrook, Stephen M. Francis, Paul A. Wright, Virginie Benoit, Philip L.Llewellyn, Carlos Téllez and Joaquín Coronas, *Chemistry*, 43 (2018) 11211–11219.
50. E. V. Ramos-Fernandez, A. Grau-Atienza, D. Farrusseng and S. Aguado, *J. Mater. Chem. A*, 6 (2018) 5598–5602.
51. Anne M. Marti, Mylinh Van, Kenneth J. Balkus Jr., *Journal of Porous Materials*, 21(6) (2014), Doi:10.1007/s10934-014-9840-5.
52. Maria Baias, Anne Lesage, Sonia Aguado, Jerome Canivet, Virginie Moizan-Basle, Nathalie Audebrand, David, Farrusseng, Lyndon Emsley, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 54(20) (2015) 5971–6.
53. Sonia Aguado, Sawsan El-Jamal, Frederic Meunier, Jerome Canivet and David Farrusseng, *Chem. Commun.*, 52 (2016) 7161–7163.
54. Xiaole Jiang, Haobo Li, Jianping Xiao, Dunfeng Gao, Rui Si, Fan Yang, Yanshuo Lig, Guoxiong Wang, Xinhe Bao, *Nano Energy*, 52 (2018) 345–350.

55. Meizhen Gao, Jing Wang, Zhenghao Rong, Qi Shi and Jinxiang Dong, *RSC Adv.*, 8 (2018) 39627–39634.
56. Qi Shi, Jing Wang, Hu Shang, Honghao Bai, Yu Zhao, Jiangfeng Yang, Jinxiang Dong, Jinping Li, *Separation and Purification Technology*, 230 (2020) 115850.
57. Miren Etxeberria-Benavidesa, Oana David, Timothy Johnson, Magdalena M. Łozińska, Angelica Orsi, Paul A. Wright, Stefan Mastel, Rainer Hillenbrand, Freek Kapteijn, Jorge Gascon, *Journal of Membrane Science*, 550 (2018) 198–207.
58. Anahid Sabetghadam, Xinlei Liu, Angelica F. Orsi, Magdalena M. Łozińska, Timothy Johnson, Kaspar M.B. Jansen, Paul A. Wright, Mariolino Carta, Neil B. McKeown, *Freek Kapteijn, Jorge Gascon, Chemistry*, 24(49) (2018) 12796–12800.
59. Miren Etxeberria-Benavides, Oana David, Timothy Johnson, Magdalena M. Łozińska, Angelica Orsi, Paul A. Wright, Stefan Mastel, Rainer Hillenbrand, Freek Kapteijn, Jorge Gascon, *Journal of Membrane Science*, 550 (2018) 198–207.
60. Anahid Sabetghadam, Xinlei Liu, Marvin Benzaqui, Effrosyni Gkaniatsou, Angelica Orsi, Magdalena M. Łozińska, Clemence Sicard, Timothy Johnson, Nathalie Steunou, Paul A. Wright, Christian Serre, Jorge Gascon, *Freek Kapteijn, Chemistry*, 24(31) (2018) 7949–7956.
61. Timothy Johnson, Magdalena M. Łozińska, Angelica F. Orsi, Paul A. Wright, Sheena Hindocha and Stephen Pou, *Green Chem.*, 21 (2019) 5665–5670.
62. Dharmjeet Madhav, Magdalena Malankowska and Joaquín Coronas, *New J. Chem.*, 44 (2020) 20449–20457.
63. Qi Wang, Yang Chen, Puxu Liu, Yi Wang, Jiangfeng Yang, Jinping Li and Libo Li, *Molecules*, 27 (2022) 5608.
64. Md Rafiul Hasan, Lorena Pasetta, Magdalena Malankowska, Carlos Téllez and Joaquín Coronas, *Adv. Sustainable Syst.*, 6 (2022) 2100317.
65. Lidia Martinez-Izquierdo, Carlos Tellez and Joaquin Coronas, *J. Mater. Chem. A*, 10 (2022) 18822.
66. Pasetta, Magdalena Malankowska, Carlos Téllez, Joaquín Coronas, *Materials Chemistry and Physics*, 295 (2023) 127039.
67. Sajani A. Basnayake, Kui Tan, Mark Leonard, Yves Chabal, Kenneth J. Balkus Jr., *Microporous and Mesoporous Materials*, 219 (2016) 172–177.
68. Xinlei Liu, Yanshuo Li, Yuejie Ban, Yuan Peng, Hua Jin, Weishen Yang, Kang Li, *Materials Letters*, 136 (2014) 341–344.
69. Fernando Cacho-Bailo, Miren Etxeberria-Benavides, Oğuz Karvan, Carlos Téllez and Joaquín Coronas, *CrystEngComm.*, 19 (2017) 1545–1554.
70. Victor Berned-Samatan, Lidia Martinez-Izquierdo, Elisa Abas, Carlos Tellez and Joaquin Coronas, *Chem. Commun.*, 58 (2022) 11681.
71. Bhanu Chandra Marepally, Claudio Ampelli, Chiara Genovese, Tapish Saboo, Siglinda Perathoner, Florian M. Wisser, Laurent Veyre, J8rime Canivet, Elsie Alessandra Quadrelli and Gabriele Centi, *ChemSusChem.*, 10 (2017) 4442–4446.
72. H. Huang, W. Zhang, D. Liu and C. Zhong, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (2012) 10031–10038.
73. Y. Liu, J. Liu, Y. S. Lin and M. Chang, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 6744–6751.
74. J. Hu, Y. Liu, J. Liu and C. Gu, *Fuel*, 200 (2017) 244–251.
75. C. Gao, Q. Shi and J. Dong, *CrystEngComm*, 18 (2016) 3842–3849.
76. H. Jin, Y. Li, X. Liu, Y. Ban, Y. Peng, W. Jiao and W. Yang, *Chem. Eng. Sci.*, 124 (2015) 170–178.
77. H. Jin, Y. Li and W. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57 (2018) 11963–11969.
78. P. Köusgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle and S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.*, 120 (2009) 325–330.
79. K. Zhang, A. Nalaparaju, Y. Chen and J. Jiang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 9643–9655.
80. K. Zhang, K. M. Gupta, Y. Chen and J. Jiang, *AIChE J.*, 61 (2015) 2763–2775.
81. D.L. Zhong, Y.Y. Lu, D.J. Sun, W.L. Zhao, Z. Li, *Fuel*, 143 (2015) 586–594.
82. H. Yang, C. Yin, B. Jiang, D. Zhang, *Sep. Purif. Technol.*, 134 (2014) 232–240.
83. J. Yang, J. Li, W. Wang, L. Li, J. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013) 17856–17864.
84. J.W. Yoon, H. Chang, S.J. Lee, Y.K. Hwang, D.Y. Hong, S.K. Lee, J.S. Lee, S. Jang, T.U. Yoon, K. Kwac, Y. Jung, R.S. Pillai, F. Faucher, A. Vimont, M. Daturi, G. Férey, C. Serre, G. Maurin, Y.S. Bae, J.S. Chang, *Nat. Mater.*, 16 (2016) 526.
85. J. Wang, P. Zhang, L. Liu, Y. Zhang, J. Yang, Z. Zeng, S. Deng, *Chem. Eng. J.*, 348 (2018) 57–66.

86. J.A.C. Silva, A. Ferreira, P.A.P. Mendes, A.F. Cunha, K. Gleichmann, A.E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54 (2015) 6390–6399.
87. Yao Houndonougbo, Christopher Signer, Ning He, William Morris, Hiroyasu Furukawa, Keith G. Ray, David L. Olmsted, Mark Asta Brian, B. Laird and Omar M. Yaghi, *J. Phys. Chem. C*, 117(10) (2013) 10326–10335.
88. J.R. Li, J. Sculley and H.C. Zhou, *Chem. Rev.*, 112 (2012) 869–932.
89. Mengde Li, Junjie Liu, Shuping Deng, Qian Liu, Ning Qi and Zhiquan Chen, *ACS Appl. Energy Mater.*, 4(8) (2021) 7983–7991.
90. Keith G. Ray, David L. Olmsted, Jessica M. R. Burton, Yao Houndonougbo, Brian B. Laird and Mark Asta, *Chem. Mater.*, 26(13) (2014) 3976–3985.
91. Qi Wang, Yang Chen, Puxu Liu, YiWang, Jiangfeng Yang, Jinping Li and Libo Li, *Molecules*, 27 (2022) 5608.
92. Hua Jin, Yanshuo Li and Weishen Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57(35) (2018) 11963–11969.
93. CO₂ emissions from fuel combustion, Highlights (2016 edition), 2016.
94. J.D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. Mcllvried, R.D. Srivastava, *Int. J. Greenh. Gas. Control.*, 2 (2008) 9–20.
95. P. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2009) 4638–4663.
96. M.A. Aroon, A.F. Ismail, T. Matsuura, M.M. Montazer-Rahmati, *Sep. Purif. Technol.*, 75 (2010) 229–242.
97. L.M. Robeson, *J. Memb. Sci.*, 320 (2008) 390–400.
98. S. Smart, C.X.C. Lin, L. Ding, K. Thambimuthu, J.C. Diniz da Costa, *Energy Environ. Sci.*, 3 (2010) 268–278.
99. A. Ismail, L. David, *J. Memb. Sci.*, 193 (2001) 1–18.
100. N. Kosinov, J. Gascon, F. Kapteijn, E.J.M. Hensen, *J. Memb. Sci.*, 499 (2016) 65–79.
101. S. Basu, A.L. Khan, A. Cano-Odena, C. Liu, I.F.J. Vankelecom, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 750–768.
102. E. Fernandez, K. Coenen, A. Helmi, J. Melendez, J. Zuñiga, D.A. Pacheco Tanaka, M. van Sint Annaland, F. Gallucci, *Int. J. Hydrog. Energy*, 40 (2015) 13463–13478.
103. J. Gascon, F. Kapteijn, B. Zornoza, V. Sebastián, C. Casado, J. Coronas, *Chem. Mater.*, 24 (2012) 2829–2844.
104. H. Vinh-Thang, S. Kaliaguine, *Chem. Rev.*, 113 (2013) 4980–5028.
105. P.S. Goh, A.F. Ismail, S.M. Sanip, B.C. Ng, M. Aziz, *Sep. Purif. Technol.*, 81 (2011) 243–264.
106. 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 (2012) 24084–24090.
107. W. Morris, N. He, K. G. Ray, P. Klonowski, H. Furukawa, I. N. Daniels, Y. A. Houndonougbo, M. Asta, O. M. Yaghi and B. B. Laird, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 24084–24090.
108. H. Rabiee, A. Ghadimi and T. Mohammadi, *J. Membr. Sci.*, 476 (2015) 286–302.
109. Yaping Ding, Huahao Wang, Miao Yu, Wenji Zheng, Xuehua Ruan, Xiangcun Li, Yuan Xi, Yan Dai, Hongjing Liu, Gaohong He, *Separation and Purification Technology*, 309 (2023) 122949.
110. Fernando Cacho-Bailo, Guillermo Caro, Miren Etxeberria-Benavides, Oğuz Karvan, Carlos Téllez, Joaquín Coronas, *Chem. Commun.*, 51 (2015) 11283–11285.
111. Fernando Cacho-Bailo, Guillermo Caro, Miren Etxeberria-Benavides, Oğuz Karvan, Carlos Téllez and Joaquín Coronas, *RSC Adv.*, 6 (2016) 5881–5889.
112. P. Marchetti, M.F.J. Solomon, G. Szekeley, A.G. Livingston, *Chem. Rev.*, 114(21) (2014) 10735–10806.
113. S.T. Muntha, A. Kausar, M. Siddiq, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 56(8) (2017) 841–856.
114. R.J. Petersen, *J. Membr. Sci.*, 83(1) (1993) 81–150.
115. M. Paul, S.D. Jons, *Polymer*, 103 (2016) 417–456.
116. Victor Berned-Samatan, Cesar Rubio, Alejandro Galan-Gonzalez, Edgar Munoz, Ana M. Benito, Wolfgang K. Maser, Joaquín Coronas, Carlos Tellez, *Journal of Membrane Science*, 652 (2022) 120490.
117. Carlos Echaide-Gorritz, Jose A. Zapata, Miren Etxeberria-Benavides, Carlos Téllez, Joaquín Coronas, *Separation and Purification Technology*, 236 (2020) 116265.
118. Victor Berned-Samatan, Marten Piantek, Joaquín Coronas, Carlos Tellez, *Separation and Purification Technology*, 308 (2023) 122915.
119. Wan Wei, Jie Liu and Jianwen Jiang, *ACS Appl. Nano Mater.*, 3(10) (2020) 10022–10031.
120. Lorena Paseta, Marta Navarro, Joaquín Coronas, Carlos Téllez, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 77 (2019) 344–354.

121. Liqing Ma, Carter Abney and Wenbin Lin, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 1248–1256.
122. Alexander U. Czaja, Natalia Trukhan and Ulrich Müller, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 1284–1293.
123. Mathieu Berchel, Tony Le Gall, Céline Denis, Sophie Le Hir, François Quentel, Catherine Elléouet, Tristan Montier, Jean-Michel Rueff, Jean-Yves Salaün, Jean-Pierre Haelters, Gary B. Hix, Pierre Lehn and Paul-Alain Jaffrès, *New J. Chem.*, 35 (2011) 1000–1003.
124. Yan Liu, Xin Xu, Qingchun Xia, Guozan Yuan, Qizhuang He and Yong Cui, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 2608–2610.
125. Khadijah M. Hindi, Tammy J. Siciliano, Semih Durmus, Matthew J. Panzner, Doug A. Medvetz, D. Venkat Reddy, Lisa A. Hogue, Christine E. Hovis, Julia K. Hilliard, Rebekah J. Mallet, Claire A. Tessier, Carolyn L. Cannon, *Wiley J. Youngs, J. Med. Chem.*, 51(6) (2008) 1577–83.
126. M.D. Kennedy, J. Kamanyi, S.G. Salinas-Rodríguez, N.H. Lee, J.C. Shippers, G. Amy, *Advanced Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, New Jersey, (2008) 131–170.
127. Q.L. Feng, J. Wu, G.Q. Chen, F.Z. Cui, T.N. Kim, J.O. Kim, *J. Biomed. Mater. Res. A*, 52 (2000) 662–668.
128. A. Dasari, J. Quirós, B. Herrero, K. Boltes, E. García-Calvo R. Rosal, *J. Membr. Sci.*, 405-406 (2012) 134–140.
129. J. Andrews, B. Shabani, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 1184–1203.
130. G. Squadrito, L. Andaloro, M. Ferraro, V. Antonucci, *Storage and Distribution*, Woodhead Publishing, (2014) 451–498.
131. H. Fayaz, R. Saidur, N. Razali, F.S. Anuar, A.R. Saleman, M.R. Islam, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 16 (2012) 5511–5528.
132. P. Navarro-botella, J. García-aguilar, Á. Berenguer-murcia, D. Cazorla-amorós, *Mater. Res. Bull.*, 93 (2017) 102–111.
133. A.S.M.I. Uddin, G.S. Chung, *Sens. Actuators B-Chem.*, 231 (2016) 601–608.
134. F.F. Alsafi, B. Hashemi, A. Mirzaei, E. Fazio, F. Neri, N. Donato, et al., *Ceram. Int.* 43 (2017) 1029–1037.
135. D.C. Nguyen, C.C. Chu, C.H. Lee, T. Hsu, C.S. Chang, *Thin Solid Films*, 616 (2016) 722–727.
136. A. Mirzaei, K. Janghorban, B. Hashemi, M. Bonyani, S.G. Leonardi, G. Neri, *Ceram. Int.*, 42 (2016) 6136–6144.
137. Y.J. Kwon, A. Mirzaei, S.Y. Kang, M.S. Choi, J.H. Bang, S.S. Kim, et al., *Appl. Surf. Sci.*, 413 (2017) 242–252.
138. G.S.D. Evi, P.S.P. Reddy, K. Ramya, *Mater. Today: Proc.*, 3 (2016) 224–229.
139. A. Katoch, J.H. Kim, Y.J. Kwon, H.W. Kim, S.S. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (2015) 11351–11358.
140. Y. Pan, B. Wang, Z. Lai, *J. Membr. Sci.*, 421 (2012) 292–298.
141. U.B. Nurmatov, N. Tagiyeva, S. Semple, G. Devereux, A. Sheikh, *Eur. Respir. Rev.*, 24(135) (2015) 92–101.
142. A. Bello, M.M. Quinn, M.J. Perry, D.K. Milton, *Environ. Health*, 9(1) (2010) 76.
143. M. Benz, L. Benz, S.V. Patel, *Anal. Chem.*, 87 (2015) 2779–2787.
144. D.F. Gao, F. Cai, G.X. Wang, X.H. Bao, *Curr. Opin. Green. Sustain. Chem.*, 3 (2017) 39–44.
145. M. Ma, K. Djanashvili, W.A. Smith, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 (2015) 20861–20867.
146. D.F. Gao, Y. Zhang, Z.W. Zhou, F. Cai, X.F. Zhao, W.G. Huang, Y.S. Li, J.F. Zhu, P. Liu, F. Yang, G.X. Wang, X.H. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, 139 (2017) 5652–5655.
147. F.W. Li, L. Chen, G.P. Knowles, D.R. MacFarlane, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56 (2017) 505–509.
148. J.J. Wu, M.J. Liu, P.P. Sharma, R.M. Yadav, L.L. Ma, Y.C. Yang, X.L. Zou, X.D. Zhou, R. Vajtai, B.I. Yakobson, J. Lou, P.M. Ajayan, *Nano Lett.*, 16 (2016) 466–470.
149. S.C. Ma, R. Luo, J.I. Gold, A.Z. Yu, B. Kim, P.J.A.J. Kenis, *J. Mater. Chem. A*, 4 (2016) 8573–8578.
150. S. Roy, B. Sharma, J. Pecaut, P. Simon, M. Fontecave, P.D. Tran, E. Derat, V. Artero, *J. Am. Chem. Soc.*, 139 (2017) 3685–3696.
151. Y.L. Wang, P.F. Hou, Z. Wang, P. Kang, *Chemphyschem.*, 18 (2017) 3142–3147.
152. K.S. Park, Z. Ni, A.P. Côté, J.Y. Choi, R.D. Huang, F.J. Uriberomo, H.K. Chae, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *PNAS*, 103 (2006) 10186.
153. G. Di Carlo, G. Melaet, N. Kruse, L. F. Liotta, G. Pantaleo, A. M. Venezia, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 6317.
154. Jerome Canivet, Sonia Aguado, Cecile Daniel, *ChemCatChem.*, 3(4) (2011) 675–678.
155. M. Savonnet, D. Bazer-Bachi, N. Bats, J. Perez-Pellitero, E. Jeanneau, V. Lecocq, C. Pinel, D. Farrusseng, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 4518.

156. S. Chavan, J.G. Vitillo, M.J. Uddin, F. Bonino, C. Lamberti, E. Groppo, K.P. Lillerud, S. Bordiga, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 4602.
157. Z.Q. Wang, K.K. Tanabe, S.M. Cohen, *Inorg. Chem.*, 48 (2009) 296.
158. J.G. Nguyen, S.M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 4560.
- Hartmann, V. Murugesan, *Appl. Catal. A*, 298 (2006) 8.
159. A. Corma, S. Iborra in *Advances In Catalysis*, 49 (2006) 239.
162. J. Juan-Alcaçiz, E.V. Ramos-Fernandez, U. Lafont, J. Gascon, F. Kapteijn, *J. Catal.*, 269 (2010) 229.
160. M. D. Gracia, M. J. Jurado, R. Luque, J. M. Campelo, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Microporous Mesoporous Mater.*, 118 (2009) 87.
163. Y.K. Hwang, D.Y. Hong, J.S. Chang, S.H. Jung, Y.K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Ferey, *Angew. Chem.*, 120 (2008) 4212.
161. S. Saravanamurugan, M. Palanichamy, M.
164. J. Gascon, U. Aktay, M.D. Hernandez-Alonso, G.P.M. van Klink, F. Kapteijn, *J. Catal.*, 261 (2009) 75.