



Review:

**TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG VÀ ỨNG DỤNG VẬT LIỆU MAFs CẤU TRÚC $\text{Me}(\text{eIM})_2$
 THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF $\text{Me}(\text{eIM})_2$ MATERIALS**

Tạ Ngọc Đôn^{1*}, Lê Văn Dương^{1*}, Nguyễn Thị Hồng Phượng¹, Nguyễn Thị Thu Huyền¹,
 Tạ Ngọc Thiện Huy², Nguyễn Văn Thành², Bùi Thị Thanh Hà³

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

² Trường Đại học Kiên Giang

³ Trường Đại học Dược Hà Nội

*Email: don.tangoc@hust.edu.vn / duong.levan@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/01/2024

Accepted: 15/03/2024

Published: 30/3/2024

Keywords:

Metal azolate frameworks, synthesis, characterization, application

ABSTRACT

In recent years, it has been recognized that the bridging angle in $\text{Me}-\text{eIM}-\text{Me}$ (Me: Zn or Co and eIM : 2-ethylimidazolate) is coincident with that of the $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ angle in zeolites (145°), and therefore it can make new metal azolate frameworks (MAFs) with topologies based on tetrahedral zeolites.

$\text{Me}(\text{eIM})_2$ belongs to the family of MAFs, has three isomers which have the same molecular formula but different topology (ANA-MAF-5, RHO-MAF-6 and qtz-MAF-32). These materials are hydrophobic, have large capillary diameters, thermally and hydrothermally stable, so they have different physical and chemical properties, leading to different applications in practice.

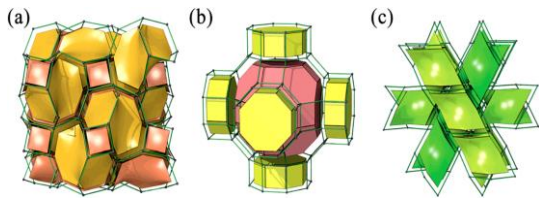
This review report collects results from more than 100 research papers related to $\text{Me}(\text{eIM})_2$ from 2006 to present and provides some recommendations on their synthesis, characterization and application in the future.

1. Giới thiệu chung

MAFs (Metal Azolate Frameworks) là một nhánh của họ vật liệu có cấu trúc khung hữu cơ – kim loại (MOFs, Metal-Organic Frameworks), với phối trí độc đáo chứa các ligand có dị vòng nitơ. Họ vật liệu này có cấu tạo tinh thể, mang đặc tính ưu việt của cả hai họ vật liệu zeolite và MOFs. Kể từ khi MAFs được tìm thấy lần đầu tiên vào năm 2006 [1], MAFs đã tiếp tục được nghiên cứu, tổng hợp và bước đầu ứng dụng trong lĩnh vực lưu trữ khí và hấp phụ [2-12], xúc tác [13-17]. Vật liệu MAFs

cấu trúc $\text{Me}(\text{eIM})_2$ gồm có 3 đồng phân có cùng công thức phân tử nhưng khác về cấu trúc, đó là ANA- $\text{Me}(\text{eIM})_2$ còn gọi là MAF-5, RHO- $\text{Me}(\text{eIM})_2$ còn gọi là MAF-6 và qtz- $\text{Me}(\text{eIM})_2$ còn gọi là MAF-32. Trong đó, Me^{2+} thường là Zn^{2+} hoặc Co^{2+} , còn HeIM là 2-ethyl imidazole. $\text{Me}(\text{eIM})_2$ đã được Huang và cộng sự [1] tìm ra hầu như cùng khoảng thời gian tìm ra cấu trúc ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks) bởi Park và cộng sự [18] sau 11 năm được Yaghi và cộng sự phát minh ra cấu trúc MOFs [19]. Căn cứ vào cấu trúc, MAFs có thể xem là một nhánh nhỏ hơn của của ZIFs. Các đồng phân của

chúng MAF-5 (ANA, độ xốp 38,6 %), MAF-6 (RHO, độ xốp 55,4 %) và MAF-32 (qtz, độ xốp 0 %) với liên kết tạo khung cấu trúc khác nhau và cấu trúc mao quản cũng khác nhau [1] (xem hình 1).



Hình 1: Cấu trúc liên kết của MAF-5 (a), MAF-6 (b) và MAF-32 (c).

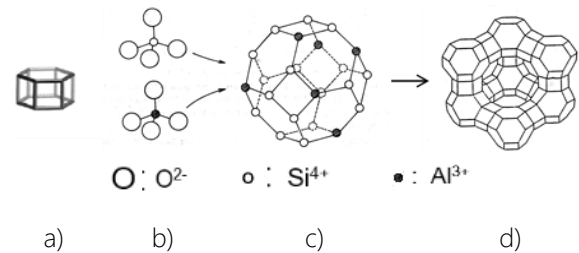
Như vậy, chỉ có MAF-5 và MAF-6 có giá trị sử dụng trong lĩnh vực hấp phụ và xúc tác. Các MAF này là vật liệu khung azolate – kim loại có cấu trúc tương tự zeolite. Trong đó, cấu trúc MAF-5 tương tự zeolite kiểu anacime (ANA) với các hốc mao quản thon dài, hình elip và độ xốp lớn [20]. Hệ mao quản của MAF-5 với kích thước khác nhau phụ thuộc vào cấu trúc vòng liên kết, chia thành 2 loại: Loại liên kết qua vòng 6 có kích thước mao quản và hốc lớn tương ứng bằng 2,2 và 2,2 Å còn khi liên kết qua vòng 8 lại có kích thước mao quản và hốc lớn tương ứng bằng 4,0 x 5,8 Å và 7,0 x 10,0 Å [1]. Các nhóm ethyl sắp xếp không trật tự trong các lỗ xốp kỵ nước của MAF-5. Chính vì MAF-5 có kích thước mao quản khác nhau và các nhóm ethyl trong cấu trúc sắp xếp không trật tự đã làm tăng khả năng hấp phụ và tách các phân tử có độ phân cực khác nhau [20]. MAF-6 có cấu trúc RHO, chỉ liên kết qua vòng 8 với hệ thống mao quản 3 chiều kỵ nước, kích thước mao quản và hốc lớn tương ứng bằng 7,6 và 18,4 Å [1]. Vì vậy, chúng rất thích hợp làm chất hấp phụ các hợp chất hữu cơ có kích thước phân tử từ nhỏ đến lớn, hoặc làm xúc tác cho các phản ứng tạo thành các hợp chất trung gian hay sản phẩm có kích thước phù hợp với hệ mao quản của chúng. Do độ dài cầu nối khá lớn của các vòng imidazolate so với nguyên tử oxy nên kích thước mao quản của các MAF này lớn hơn so với các vật liệu zeolite có cùng kiểu cấu trúc. Điều này mở ra một tiềm năng ứng dụng MAF-5 và MAF-6 rất lớn trong lĩnh vực hấp phụ tách chất và xúc tác.

Trong thời gian qua, trên thế giới đã bắt đầu nghiên cứu, ứng dụng MAFs và bước đầu sử dụng trong hấp phụ và xúc tác. Tuy nhiên, các nghiên cứu, tổng hợp và ứng dụng MAF-5 và MAF-6 hầu hết mới chỉ dừng lại ở quy mô phòng thí nghiệm và các thí nghiệm mô phỏng. Ở Việt Nam cho đến nay chưa có nhóm tác giả nào công bố đã tổng hợp thành công MAFs nói chung và MAF-5, MAF-6 nói riêng.

Những năm gần đây, nhóm nghiên cứu của chúng tôi đã tổng hợp được ZIF-8 [21] và ZIF-67 [22] 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 [23]. Được biết, ZIF-8 và ZIF-67 đều kết tinh ở dạng cubic, điều khác biệt là ZIF-8 và ZIF-67 tương ứng được tạo thành từ các tứ diện Zn^{2+} hoặc Co^{2+} và 2-methylimidazole (HmIM), trong khi đó MAF-5 và MAF-6 có thể được tạo thành từ các tứ diện Zn^{2+} và Co^{2+} cùng với HmIM nhưng lại khác nhau về cấu trúc. Đường kính mao quản của ZIF-8 và ZIF-67 đều bằng 3,4 Å [24] và kích thước hốc lớn của mao quản cùng bằng 11,6 Å [25]. Sự khác biệt ở imidazolate trong khung cấu trúc sẽ mang đến những tính chất khác nhau khi chúng được ứng dụng trong thực tiễn.

Các vật liệu ZIFs kể trên, đặc biệt là MAF-6 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 [26], cấu trúc được tạo thành từ các lồng sodalite xếp qua mặt 6 cạnh và cũng kết tinh ở dạng cubic (Xem hình 2). Loại zeolite Y này cũng đã được chúng tôi tổng hợp và ứng dụng thành công từ nhiều năm nay [27-29]. 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.



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

MAF-5 và MAF-6 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+} , linker HmIM, dung môi, chất thêm, tỷ lệ mol Me^{2+} /HmIM/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 MAF-5 và MAF-6 vẫn đang tiếp tục được nghiên cứu phục vụ ứng dụng, vì vậy tiếp theo các bài báo tổng quan về ứng dụng vật liệu MOFs trong cảm biến sinh học điện hóa [33], tổng quan về ZIF-90 [34] và tổng quan về vật liệu ZIFs cấu trúc $Me(\text{al}m\text{IM})_2$ [35], bài báo này muốn tập hợp, so sánh các công trình nghiên cứu về MAFs cấu trúc $Me(\text{el}m)_2$ từ 2006 đến nay, từ đó luận giải những vấn đề cần tiếp tục tập trung nghiên cứu và mở rộng ứng dụng chúng trong thực tiễn.

2. Các phương pháp tổng hợp Me(eIM)₂

Phương pháp tổng hợp các vật liệu Me(eIM)₂ được biết đến chủ yếu là phương pháp nhiệt dung môi, cá biệt sử dụng phương pháp cơ hoá [33] hay phương pháp tổng hợp không dung môi [34]. Trong phương pháp nhiệt dung môi, luôn có bổ sung chất thêm, trong đó chất thêm kiềm (thường là NH₄OH/TEA/TBMAMS, TEA: triethylamine, TBMAMS: tributylmethylammonium methyl sulphate) hòa tan Me²⁺ tạo ra dung dịch riêng rẽ, sau đó tạo hỗn hợp phản ứng với dung dịch được hoà tan bởi dung môi (CH₃OH/C₂H₅OH/1-octanol/DMF, DMF: N,N-dimethylformamide), HelM và có thể có thêm các chất thêm khác (như cyclohexane, toluene, benzene). Phương pháp tổng hợp nhiệt dung môi cho kết quả tốt và được sử dụng rộng rãi.

Đối với phương pháp cơ hoá, hiện chỉ có công trình [33] công bố, là phương pháp nghiền có sự hỗ trợ của chất lỏng hoặc ion. Đối với phương pháp không dung môi [34], là phương pháp kết tủa hơi hóa học từ ZnO và hơi HelM tại nhiệt độ không quá 100 °C. Tuy nhiên, cả hai phương pháp cơ hoá và kết tủa hơi hoá học đều cho sản phẩm có hiệu suất không cao, chất lượng còn hạn chế.

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp Me(eIM)₂

3.1. Nguồn cung cấp Me²⁺

Các nguồn cấp Me²⁺, trong đó Me²⁺ thường là Zn²⁺ hoặc Co²⁺, được sử dụng trong tổng hợp Me(eIM)₂ khá đa dạng, có thể từ muối nitrate, acetate, hydroxide, oxide. Đến nay, Me²⁺ chủ yếu được sử dụng là Zn²⁺, chỉ một số rất ít công trình sử dụng Co²⁺. Các vật liệu Me(eIM)₂ tương ứng với các Me²⁺ này là MAF-5(Zn), MAF-5(Co) và MAF-6(Zn), MAF-6(Co).

Đối với MAF-6(Zn), các công trình đã công bố chủ yếu sử dụng Zn(OH)₂ [2,4,5,11,35-43], một số công trình báo cáo sử dụng ZnO [33,34,44,45], cá biệt có công trình [46] tổng hợp MAF-6(Zn) từ muối Zn(NO₃)₂.6H₂O. MAF-6(Co) mới chỉ có công trình [4] nghiên cứu, tổng hợp từ Co(CH₃COO)₂.4H₂O.

Các công trình nghiên cứu tổng hợp MAF-5 ít hơn so với tổng hợp MAF-6. Tổng hợp MAF-5(Zn) sử dụng nguồn cung cấp Zn²⁺ là Zn(NO₃)₂.6H₂O [47-49], Zn(OH)₂ [2,4] và ZnO [36]. Tổng hợp MAF-5(Co) hiện cũng chỉ có báo cáo [4] công bố từ nguồn cung cấp Co²⁺ là Co(CH₃COO)₂.4H₂O.

Như vậy nguồn cung cấp Me²⁺ cho tổng hợp Me(eIM)₂ còn hạn chế, chủ yếu sử dụng Zn²⁺, các nghiên cứu tổng hợp Me(eIM)₂ với cation kim loại là Co²⁺ trong cấu trúc cũng còn rất ít.

3.2. HelM

HelM là một trong hai thành phần tạo nên cấu trúc Me(eIM)₂. Trong cấu trúc Me(eIM)₂, mỗi phân tử HelM liên kết với 2 cation Me²⁺ thông qua nguyên tử N (Me – eIM – Me). Như đã biết, Me(eIM)₂ có 3 đồng phân có cấu trúc khác nhau là ANA, RHO và qtz tương ứng với MAF-5, MAF-6 và MAF-32. Các đồng phân này có thể tạo thành từ Me²⁺ là Zn²⁺ và Co²⁺, nhưng lại chỉ được tạo thành từ một imidazole duy nhất là HelM. Đây là điểm khác biệt và là đặc trưng của imidazole duy nhất tạo nên cấu trúc vật liệu Me(eIM)₂.

3.3. Dung môi và chất thêm

Trong phương pháp tổng hợp nhiệt dung môi, ngoài các tiền chất bắt buộc phải có là nguồn kim loại và HelM, còn có dung môi để tạo ra môi trường phản ứng. Trong tổng hợp MAF-5 và MAF-6, các công trình đã công bố đều sử dụng hỗn hợp các chất thêm. Trong đó, chất thêm mang tính kiềm như NH₄OH, TEA thường dùng để hòa tan nguồn cung cấp kim loại tạo thành dung dịch riêng rẽ, còn các chất thêm khác mang tính chất kỵ nước như cyclohexane thường được thêm vào dung dịch chứa HelM và dung môi, trước khi tạo hỗn hợp phản ứng.

Trong tổng hợp MAF-6(Zn), nhiều báo cáo sử dụng dung môi CH₃OH, nhưng có mặt đồng thời các chất thêm NH₄OH và cyclohexane [2,5,11,35-39,41-43,45], hay C₂H₅OH có mặt đồng thời các chất thêm NH₄OH và cyclohexane [4,40,44]. Cá biệt gần đây có công trình tổng hợp MAF-6(Zn) trong hệ dung môi và chất thêm là acetonitrile/propionitrile và TEA/1,8-DBU (1,8-DBU: 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]undec-7-ene) [46]. Riêng MAF-6(Co) chỉ được tổng hợp trong dung môi C₂H₅OH có mặt TEA và cyclohexane [4].

Đối với MAF-5(Zn), các công trình tổng hợp sử dụng dung môi CH₃OH, có mặt chất thêm cyclohexane và NH₄OH [2,4], hoặc toluene, CHCl₃ và NH₄OH [47], hoặc benzene và NH₄OH [50]. Ngoài ra, các công trình [48,49] còn sử dụng dung môi 1-octanol và nước, các công trình [13,51] lại sử dụng dung môi DMF có mặt TBMAMS [51] hoặc không [13]. Với MAF-5(Co) hiện chỉ có công trình [4] tổng hợp trong hỗn hợp nước, benzene và TEA.

Như vậy, các dung môi và chất thêm đã được sử dụng cho tổng hợp Me(eIM)₂ còn bị giới hạn, 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.

3.4. Tỷ lệ mol các chất tham gia phản ứng

Tỷ lệ mol các chất tham gia phản ứng tổng hợp Me(eIM)₂ 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 $\text{Me}^{2+}/\text{HeIM}/\text{dung môi}/\text{chất thêm}$ có thể thay đổi. Trong đó, tỷ lệ mol $\text{Me}^{2+}/\text{HeIM}$ thường xuyên được công bố trong các nghiên cứu, còn tỷ lệ mol dung môi hay chất thêm so với tiền chất thì không phải lúc nào cũng được đề cập cụ thể.

Công trình [34] tổng hợp MAF-6(Zn) không sử dụng dung môi, bằng phương pháp kết tủa hơi hoá học từ hai tiền chất là ZnO và HeIM ở dạng hơi với tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{HeIM} = 1/4$. Công trình [33] sử dụng phương pháp nghiên cứu có sự hỗ trợ của chất lỏng ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, DMF, DEF (N,N-diethylformamide) hoặc ion từ muối (NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{SO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KNO_3 , K_2SO_4) để tổng hợp các MAF-5(Zn), MAF-6(Zn) và MAF-32(Zn) với tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{HeIM}/\text{chất hỗ trợ} = 1/2/1$ nhưng chất lượng kém.

Đối với phương pháp nhiệt dung môi, là phương pháp được sử dụng phổ biến trong tổng hợp MAFs nói chung và $\text{Me}(\text{eIM})_2$ nói riêng. Các công trình tổng hợp MAF-6(Zn) sử dụng dung môi $\text{CH}_3\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ có mặt NH_4OH và cyclohexane theo tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{HeIM}/\text{dung môi}/\text{cyclohexane}/\text{NH}_4\text{OH}$ bằng $1/2/(260-750)/(6-74)/(376-1.052)$ [2,4,11,35,36,38-45] hoặc bằng $1/1,5/750/28/(789-1.052)$. Cá biệt công trình [46] tổng hợp MAF-6(Co) trong dung môi acetonitrile/propionitrile có mặt chất thêm TEA/1,8-DBU với tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{HeIM}/\text{dung môi}/\text{chất thêm} = 1/4/962/146$ nhưng chất lượng không cao (bề mặt riêng BET chỉ đạt $806 \text{ m}^2/\text{g}$). Ngoài ra, chỉ có công trình [4] tổng hợp MAF-6(Co) trong dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ có mặt cyclohexane và TEA với tỷ lệ mol $\text{Co}^{2+}/\text{HeIM}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{cyclohexane}/\text{TEA} = 1/8/862/18,5/8$.

Khi tổng hợp MAF-5(Zn), các công trình [2,4] sử dụng dung môi CH_3OH , cyclohexane và NH_4OH theo tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{HeIM}/\text{dung môi}/\text{cyclohexane}/\text{NH}_4\text{OH} = 1/2/(75-375)/9,3/526$. Các báo cáo [47] lại thay cyclohexane bằng toluene + CH_3Cl theo tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{HeIM}/\text{dung môi}/\text{toluene}/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH} = 1/2/780/3,8/5/105$. Các công trình [48,49] tổng hợp MAF-5(Zn) trong 1-octanol và nước theo tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{HeIM}/1\text{-octanol}/\text{H}_2\text{O} = 1/4/63/555$. Cá biệt, công trình [13] sử dụng dung môi duy nhất là DMF với tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{HeIM}/\text{DMF} = 1/2,67/133,3$.

Với MAF-5(Co), chỉ có công trình [4] công bố tổng hợp trong hỗn hợp nước, benzene và TEA theo tỷ lệ mol $\text{Co}^{2+}/\text{HeIM}/\text{H}_2\text{O}/\text{benzene}/\text{TEA} = 1/8/2.085/9,3/8$.

Theo cấu trúc hoá học của $\text{Me}(\text{eIM})_2$, tỷ lệ mol $\text{Me}^{2+}/\text{HeIM} = 1/2$ là đúng tỷ lệ tạo thành phân tử. Khi tỷ lệ này bằng $1/1,5$ là dư Me^{2+} và bằng $1/4$ hay $1/8$ sẽ dư HeIM. Đáng chú ý là khi lấy đúng tỷ lệ mol $\text{Me}^{2+}/\text{HeIM}$ tạo thành $\text{Me}(\text{eIM})_2$ thì tỷ lệ mol các thành phần còn lại

trong hỗn hợp phản ứng thường thay đổi trong một khoảng rất rộng. Chỉ có tổng hợp MAF-6(Co) mới lấy dư nhiều HeIM.

Cho đến nay, vai trò của các chất thêm đưa vào hỗn hợp phản ứng khi tổng hợp $\text{Me}(\text{eIM})_2$ bằng phương pháp nhiệt dung môi vẫn chưa được nghiên cứu đầy đủ. Chỉ có công trình [4] đề cập chất thêm TEA đóng vai trò chất xúc tiến cho phản ứng, còn cyclohexane không tan trong nước đóng vai trò template kỵ nước, nhưng lại chưa được chứng minh một cách thuyết phục.

3.5. Thời gian và nhiệt độ phản ứng

Thời gian và nhiệt độ kết tinh có ảnh hưởng đến quá trình tạo cấu trúc MAFs. Hầu hết các công trình công bố thời gian và nhiệt độ kết tinh khi tổng hợp MAFs có cấu trúc $\text{Me}(\text{eIM})_2$ đều thực hiện ở nhiệt độ phòng trong khoảng thời gian từ 30 phút đến 5 giờ [2,4,5,11,35-44,48-50,52]. Cá biệt có công trình [4] tổng hợp MAF-6(Zn) tiến hành trong thời gian rất ngắn (10 phút) tại nhiệt độ phòng. Công trình [46,47] lại kết tinh MAF-5(Zn) và MAF-6(Zn) trong thời gian khá dài (24 giờ) ở nhiệt độ phòng. Trong khi đó, các báo cáo [13,51] công bố kết quả tổng hợp MAF-6(Zn) [51] và MAF-5(Zn) [13] tương ứng trong thời gian 60 phút và 100 giờ tại nhiệt độ $85 \text{ }^\circ\text{C}$. Các công trình [46,51] công bố kết quả tổng hợp MAF-6(Zn) có bề mặt riêng khá khiêm tốn, chỉ từ $598-806 \text{ m}^2/\text{g}$.

Các công trình đã công bố chưa đi sâu vào nghiên cứu động học và cơ chế quá trình kết tinh $\text{Me}(\text{eIM})_2$, vì vậy thời gian và nhiệt độ kết tinh vẫn cần được nghiên cứu sâu hơn để tối ưu hóa các thông số này nhưng vẫn đảm bảo $\text{Me}(\text{eIM})_2$ thu được có độ tinh thể và bề mặt riêng cao, phù hợp cho các ứng dụng của chúng trong thực tiễn.

3.6. Xử lý dung dịch phản ứng sau kết tinh

Sau giai đoạn kết tinh, hỗn hợp phản ứng phân tách làm 2 pha là pha chất rắn kết tinh (tinh thể $\text{Me}(\text{eIM})_2$) và pha chất lỏng (dung môi, chất thêm hoặc/và tiền chất chưa phản ứng hết). Vì vậy 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 $\text{Me}(\text{eIM})_2$ đã công bố, quá trình xử lý hỗn hợp phản ứng sau kết tinh thường là lọc, rửa nhiều lần bằng dung môi sạch để bay hơi như CH_3OH [2,4,5,35-38,40,42-44,52] hoặc $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [4,40], sau đó sấy trong không khí ở nhiệt độ từ $80-120 \text{ }^\circ\text{C}$ trong thời gian từ 6-12 giờ [2,5,38,40,43], hoặc sấy chân không ở nhiệt độ từ $30-150 \text{ }^\circ\text{C}$ trong thời gian từ 2-24 giờ [2,4,35-37,42,46,52]. Một số công trình trình có kèm theo quá trình ly tâm [2,4,47,52].

Khoảng nhiệt độ xử lý dung dịch phản ứng sau kết tinh như trên về cơ bản có thể loại bỏ các dung môi, chất thêm và tiền chất còn dư sau phản ứng. Đáng lưu ý là hiệu suất của chất rắn tạo thành phụ thuộc vào phương pháp xử lý sau kết tinh. Nếu quá trình xử lý không triệt để, các hợp chất tự do sẽ bám trên bề mặt hoặc nằm sâu trong mao quản của $\text{Me}(\text{eIM})_2$ sẽ làm giảm diện tích bề mặt và giảm thể tích mao quản.

4. Kết quả tổng hợp $\text{Me}(\text{eIM})_2$

Để đánh giá quá trình tổng hợp vật liệu mao quản nói chung và vật liệu MAFs nói riêng, các công trình báo cáo kết quả nghiên cứu về $\text{Me}(\text{eIM})_2$ 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 (FT-IR), 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 MAFs 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 kỵ nước của vật liệu $\text{Me}(\text{eIM})_2$ được tổng hợp.

Từ những công trình nghiên cứu về $\text{Me}(\text{eIM})_2$ đầu tiên vào năm 2006 cho đến nay mà chúng tôi có được, kết quả tổng hợp $\text{Me}(\text{eIM})_2$ 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 bề mặt riêng của $\text{MAF-6}(\text{Zn})$ được công bố đạt từ 806-1.544 m^2/g [2,5,11,13,34,37,44,46,53-57], cao nhất bằng 1.602 m^2/g [43]. Thể tích mao quản được công bố từ 0,46-0,96 cm^3/g [2,11,13,36,37,40,44,54,57]. Trong đó, $\text{MAF-6}(\text{Zn})$ được tổng hợp từ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [2,5,11,37,43,56] là chủ yếu, một số công bố từ ZnO [34,44]. Kích thước tinh thể được xác định theo SEM chủ yếu trong thang micromet, dao động từ 0,6-0,8 μm [37,43,53,54]. Một số công trình công bố tổng hợp được $\text{MAF-6}(\text{Zn})$ kích thước hạt nano dao động từ 30-50 nm [5,56], đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ ni tơ trong hai công trình này có vòng trễ nhỏ có lẽ do xuất hiện mao quản thứ cấp giữa các hạt có kích thước nano. Điểm đáng lưu ý là trong công trình [34], diện tích BET của $\text{MAF-6}(\text{Zn})$ phụ thuộc vào kích thước hạt của nguồn

cấp Zn^{2+} là ZnO . Khi sử dụng ZnO kích thước micro và nano thì BET của $\text{MAF-6}(\text{Zn})$ tương ứng thu được bằng 1.015 và 1.451 m^2/g . Độ bền nhiệt được xác định theo DTA/TGA được công bố dao động từ 300-450 $^\circ\text{C}$ [2,4,11,13,35,37-39,41,42,44,52,54,57], cao nhất bằng 460 $^\circ\text{C}$ [38]. Các công trình có độ bền nhiệt cao đều sấy sản phẩm sau quá trình lọc, rửa ở nhiệt độ cao từ 120-150 $^\circ\text{C}$ [35,38], cho thấy độ bền khung cấu trúc $\text{MAF-6}(\text{Zn})$ còn phụ thuộc vào quá trình xử lý sau kết tinh.

Đối với $\text{MAF-5}(\text{Zn})$, diện tích BET được công bố lần đầu tiên tổng hợp được chỉ đạt 29 m^2/g [1], nhưng gần đây gấp gần 20-30 lần, dao động từ 558-839 m^2/g [13,47,48,51,53,54,58], thể tích mao quản từ 0,262-0,43 cm^3/g [13,53,54], kích thước hạt tinh thể dao động trong khoảng rất rộng, từ 2,1-80 μm [13,47,49,53,54], chưa có báo cáo nào công bố tổng hợp được $\text{MAF-5}(\text{Zn})$ có kích thước hạt trong thang nanomet. Về độ bền nhiệt, MAF-5 có độ bền nhiệt cao hơn so với MAF-6 có thể là do MAF-5 có hệ thống mao quản hình elip và kích thước hẹp hơn so với MAF-6 , dao động từ 350-514 $^\circ\text{C}$ [4,13,47,54,58,59]. Độ bền nhiệt cao nhất của $\text{MAF-5}(\text{Zn})$ bằng 514 $^\circ\text{C}$ [47] khi quá trình xử lý sau kết tinh bằng ly tâm, lọc, rửa và sấy khô ở nhiệt độ cao nhất bằng 120 $^\circ\text{C}$ trong 12 giờ.

Duy nhất có báo cáo [60] tổng hợp $\text{MAF-5}(\text{Co})$ từ muối acetate cho diện tích BET = 576 m^2/g , thể tích mao quản = 0,41 cm^3/g , bền nhiệt đến 500 $^\circ\text{C}$. Báo cáo [13] công bố tổng hợp $\text{MAF-32}(\text{Zn})$ là kết quả của quá trình chuyển pha giữa các đồng phân của $\text{Me}(\text{eIM})_2$, có bề mặt riêng theo BET chỉ đạt 26 m^2/g , không đo được thể tích mao quản, cho biết vật liệu này có cấu trúc tinh thể nhưng không có độ xốp, bề mặt riêng này có lẽ là bề mặt ngoài của vật liệu.

5. Các ứng dụng của $\text{Me}(\text{eIM})_2$

Như đã nêu ở trên, cấu trúc $\text{Me}(\text{eIM})_2$ đã được . Huang và cộng sự [1] tìm ra năm 2006 và đặt tên là MAFs. Chúng được hình thành từ Me^{2+} và HeIM . Điểm rất đáng chú ý là trong cấu trúc của $\text{Me}(\text{eIM})_2$ có chứa nhóm alkyl kỵ nước và chứa hàm lượng C cao. Vì vậy, các nghiên cứu trên thế giới đã khai thác theo hướng vừa ứng dụng trực tiếp $\text{Me}(\text{eIM})_2$, vừa biến tính $\text{Me}(\text{eIM})_2$ sau tổng hợp để tạo ra các vật liệu mới có khả năng ứng dụng cao hơn. Trong phần nghiên cứu này, tác giả cố gắng tổng quan ứng dụng của $\text{Me}(\text{eIM})_2$ và vật liệu trên cơ sở $\text{Me}(\text{eIM})_2$ trong các lĩnh vực khác nhau từ trên 100 tài liệu có liên quan đến $\text{Me}(\text{eIM})_2$ đã được công bố từ 2006 đến nay.

5.1. Ứng dụng $Me(ElM)_2$ làm chất xúc tác

5.1.1. Ứng dụng MAF-6 làm xúc tác oxy hóa khử

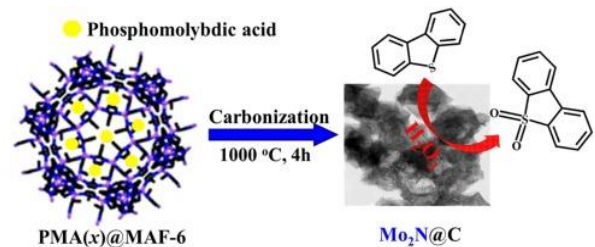
Hiện nay, nhiên liệu hóa thạch là nguồn năng lượng được sử dụng rộng rãi nhất trên toàn cầu. Tuy nhiên, nhiên liệu hóa thạch thô chứa nhiều chất gây ô nhiễm, đặc biệt là lượng thiophenics như thiophene (Th), benzothiophene (BT), dibenzothiophene (DBT) và 4,6-dimethyldibenzothiophene (DMDBT) và các dẫn xuất của chúng. Các thiophenics này là nguyên nhân tạo ra khí thải oxide lưu huỳnh, có thể gây ô nhiễm không khí nghiêm trọng và làm mất hoạt tính của chất xúc tác [61-64], có thể gây ăn mòn thiết bị lọc dầu [65] và có thể gây ra các rủi ro về sức khỏe con người như ung thư phổi, bệnh tim, kích ứng mắt [66,67].

Để giảm thiểu lượng khí thải độc hại như vậy từ một số nhà máy sử dụng nhiên liệu lỏng, thiophenics phải được loại bỏ trước khi sử dụng nhiên liệu. Ngoài ra, việc sản xuất nhiên liệu sạch có hàm lượng lưu huỳnh thấp (tương ứng là 10 ppm và 60 ppb đối với nhiên liệu vận chuyển và pin nhiên liệu) là rất quan trọng để đáp ứng các đặc điểm kỹ thuật nhiên liệu do các cơ quan quản lý môi trường khác nhau đặt ra, chẳng hạn như Luật của Liên minh Châu Âu và Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ [64,68].

Cho đến nay, nhiều phương pháp khác nhau, bao gồm khử lưu huỳnh bằng hydro (HDS) [69,70], hấp phụ [70,71] và khử lưu huỳnh bằng oxy (ODS) [67] đã được phát triển để loại bỏ thiophenics khỏi nhiên liệu. Trong số các phương pháp đã phát triển, ODS gần đây đã nhận được sự quan tâm ngày càng tăng của các nhà nghiên cứu như một phương pháp đầy hứa hẹn vì quy trình vận hành đơn giản và hiệu quả rất cao [72-75]. Tuy nhiên, hiệu quả của ODS chủ yếu phụ thuộc vào loại/lượng chất xúc tác, chất oxy hóa được sử dụng, điều kiện phản ứng, nhiệt độ, v.v. Đối với quá trình oxy hóa các thiophenics khác nhau, việc sử dụng kim loại chuyển tiếp được tích hợp vào các vật liệu xốp để tạo ra các loại oxy hoạt tính từ các chất oxy hóa như H_2O_2 , ozone, O_2 phân tử, tert-butyl hydroperoxide (TBHP) và cyclohexanone peroxide, đã được báo cáo [67,72-74]. Trong số các chất oxy hóa đó, H_2O_2 là chất oxy hóa hấp dẫn và được sử dụng rộng rãi nhất do tính sẵn có của nó, chi phí tương đối thấp, hàm lượng oxy hoạt tính cao (47% trọng lượng) và chỉ tạo ra H_2O dưới dạng sản phẩm phụ sau phản ứng [75,76]. Các vật liệu chứa các loại kim loại (Mo, Ti, Ni, V, Co, Cr, Mn, Fe hoặc W) đã được nghiên cứu làm chất xúc tác ODS với sự có mặt của các chất oxy hóa khác nhau [67]. Tuy nhiên, việc phát triển một chất xúc tác hiệu quả về chi phí, có hoạt tính cao (với động học nhanh, tần số quay vòng cao

(TOF) và năng lượng hoạt động thấp (E_a) và chất xúc tác có thể tái chế dễ dàng thì vẫn còn nhiều thách thức. Do đó, nghiên cứu sâu hơn về vấn đề này là cần thiết để không chỉ hiểu các phản ứng của ODS mà còn hướng đến thương mại hóa công nghệ này trong tương lai.

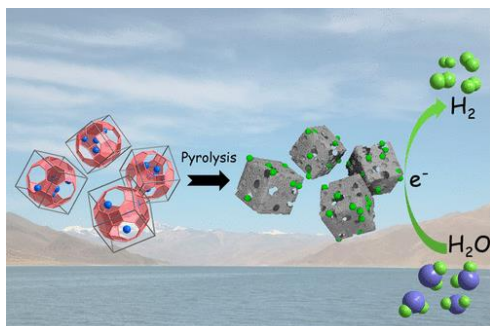
Công trình [16] chế tạo PMA@MAF-6 trên cơ sở MAF-6 và acid phosphomolybdic (PMA), rồi nhiệt phân ở nhiệt độ 1.000 °C trong 4 giờ thu được PMA@C, với Mo_2N trong PMA có kích thước 4 nm phân tán tốt trong cacbon xốp (hình 3). Chất xúc tác $Mo_2N@C$ được chọn có tần suất quay vòng 30 h^{-1} với năng lượng hoạt động thấp (27,8 kJ/mol) trong ODS (sử dụng H_2O_2). Hoạt tính cao của chất xúc tác một phần là do sự đóng góp của nitơ trong Mo_2N . Chất xúc tác được nghiên cứu có thể dễ dàng tái chế bằng cách rửa dung môi. Do đó, $Mo_2N@C$ được xem là một chất xúc tác đầy hứa hẹn cho quá trình ODS của nhiên liệu lỏng.



Hình 3: Sơ đồ tổng hợp xúc tác $Mo_2N@C$ từ quá trình carbon hóa vật liệu PMA@MAF-6 trên cơ sở MAF-6 và PMA.

Công trình [77] đã nghiên cứu chế tạo vật liệu Mela/PWA@MAF-6 trên cơ sở ba thành phần gồm MAF-6, Mela (melamine) và PWA (acid phosphotungstic), sau đó nhiệt phân ở nhiệt độ cao trong khí quyển N_2 thu được Mela/PWA@C. Các hạt nano vonfram nitride (W_2N) có kích thước từ 2-7 nm phân tán tốt trong vật liệu tổng hợp Mela/PWA@C mà không cần cung cấp nguồn N bên ngoài. Vật liệu Mela/PWA@C được ứng dụng làm chất xúc tác dị thể cho quá trình ODS của nhiên liệu lỏng cho hiệu suất loại bỏ DBT đến 100 % so với các chất xúc tác dựa trên W khác, với tần suất quay vòng của Mela/PWA@C đạt 110 h^{-1} , cao hơn 3,1 lần so với các chất xúc tác WO_3/ZrO_2 thông thường. Hơn nữa, chất xúc tác Mela/PWA@C có thể được tái chế dễ dàng mà không làm giảm hiệu suất. Vì vậy, $W_2N@C$ cũng đã được khuyến nghị làm chất xúc tác hiệu quả cao cho quá trình ODS của nhiên liệu lỏng. Công trình [35] đã tiến hành nhiệt phân $W(CO)_6/MAF-6$ ở nhiệt độ 980 °C trong 5 giờ tạo ra các hạt nano carbua vonfram WC@NPC có kích thước 2 nm, có thể đóng vai trò là chất xúc tác tốt cho phản ứng chuyển hóa nước thành hydro (hình 4). Trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M, nó thể hiện thế năng quá mức rất thấp là 51 mV ở 10

mA/cm² và độ dốc Tafel là 49 mV, cũng như mật độ dòng trao đổi cao nhất là 2,4 mA/cm² trong số tất cả các chất xúc tác dựa trên vonfram/molipden. Hơn nữa, nó cũng cho thấy tính ổn định và chống kết tụ tốt sau quá trình điện phân dài hạn.



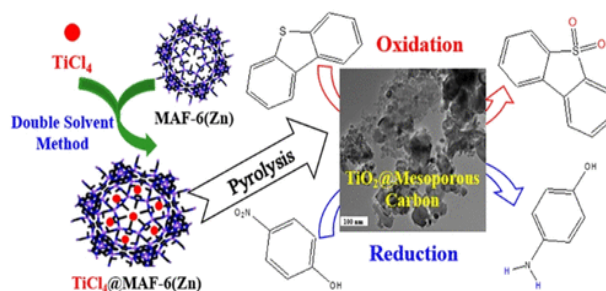
Hình 4: Sơ đồ quá trình nhiệt phân $W(CO)_6/MAF-6$ tạo ra xúc tác $WC@NPC$ cho phản ứng chuyển hóa H_2O thành H_2 .

Công trình [78] đã áp dụng phương pháp dung môi kép để kiểm soát tâm hoạt tính của tiền chất kim loại đã nạp vào bên trong hoặc bên ngoài vật liệu. Theo đó, dung dịch kỵ nước của tiền chất Ti ($TiCl_4$) được nạp trên MAF-6 kỵ nước thu được MAF-6 có tiền chất Ti được nạp vào lõi bên trong MAF-6 (hình 5). Ngược lại, tiền chất Ti được bọc lên vỏ ngoài của MAF-6 có thể thu được bằng cách đưa dung dịch ưa nước của tiền chất Ti ($Ti(SO_4)_2$) lên MAF-6 kỵ nước. Theo cách này, công trình [78] đã tổng hợp được $TiCl_4@MAF-6$ và $MAF-6@Ti(SO_4)_2$, rồi nhiệt phân chúng ở 1.000 °C trong thời gian 6 giờ, trong dòng khí N_2 tạo ra $TiO_2@M-6$ và $M-6@TiO_2$. Ở đây: A@B, với A nằm trong lõi và B trong lớp vỏ của vật liệu TiO_2 -carbon.

$TiO_2@M-6$ và $M-6@TiO_2$ đã được sử dụng làm chất xúc tác oxy hóa khử trong quá trình ODS và khử 4-nitrophenol (4-NP). Kết quả cho thấy carbon tích hợp TiO_2 thu được từ quá trình nhiệt phân tiền chất $TiCl_4@MAF-6$ có hoạt tính xúc tác cao hơn hoạt tính xúc tác từ quá trình nhiệt phân tiền chất $MAF-6@Ti(SO_4)_2$ (do kích thước TiO_2 nhỏ hơn và độ xốp cao hơn).

Cụ thể, BET của $TiO_2@M-6$ = 541 m²/g, thể tích lỗ xốp $V = 0,38$ cm³/g (trong đó $V_{micro} = 0,18$ cm³/g), cao hơn BET của $M-6@TiO_2$ = 394 m²/g, $V = 0,29$ cm³/g ($V_{micro} = 0,19$ cm³/g). Thực hiện phản ứng ODS đối với DBT trên 2 xúc tác này, sử dụng H_2O_2 là chất oxy hóa tại nhiệt độ 80 °C trong thời gian 120 phút cho độ chuyển hóa tương ứng bằng 97,4 và 89,2 %. Kết quả sử dụng xúc tác $TiO_2@M-6$ tốt hơn so với khi sử dụng xúc tác là TiO_2 ma quản và carbon có nguồn gốc từ $NH_2-MIL-125$ [78]. Như vậy, $TiO_2@M-6$ được điều chế từ quá trình nhiệt

phân $TiCl_4@MAF-6$, có thể được xem là một chất xúc tác hiệu quả cao cho ODS và khử 4-NP.



Hình 5: Sơ đồ quá trình tổng hợp xúc tác $TiO_2@M-6$ theo phương pháp dung môi kép cho quá trình ODS và khử 4-NP.

5.1.2. Ứng dụng $Me(ElM)_2$ làm xúc tác cho phản ứng ghép đôi CO_2 và PO

Carbon dioxide là một chất thải từ tất cả các quá trình đốt cháy và nhiều ngành công nghiệp hóa chất. Hiện tại, có rất ít quy trình công nghiệp sử dụng CO_2 làm nguyên liệu thô để chuyển hóa thành các hóa chất có giá trị gia tăng [79,80] ngoài phương pháp tổng hợp thương mại urea từ CO_2 và amonia (190 triệu tấn được sản xuất trên toàn thế giới vào năm 2020 [81]) và quá trình tổng hợp acid salicylic của Kolbe–Schmitt từ CO_2 và phenol (102 triệu tấn được sản xuất trên toàn thế giới vào năm 2017 [82]).

Đối với phản ứng ghép đôi của PO và CO_2 , về nguyên tắc có thể tạo ra hai sản phẩm là carbonate mạch vòng năm cạnh (propylene carbonate, PC) và/hoặc carbonate polyme (polypropylene carbonate, PPC). Các hệ xúc tác được sử dụng để thúc đẩy phản ứng này thường bao gồm một base Lewis hoạt động như một nucleophile và một acid Lewis dưới dạng một hoặc nhiều tâm kim loại.

Đã có nhiều loại chất xúc tác đồng thể và dị thể khác nhau được đề xuất cho quá trình tổng hợp PC thông qua phản ứng ghép đôi của CO_2 với PO. Trong đó, MOFs cũng được tìm thấy để xúc tác cho phản ứng giữa CO_2 và PO [83,84]. Hoạt tính xúc tác của các hệ MOF dẫn đến khả năng hấp phụ CO_2 cao trên các tâm hoạt động, đó là do các vị trí khuyết tật bên trong hoặc trên bề mặt của vật liệu kết tinh. Theo công trình [85], việc bổ sung muối amonium bậc bốn (QAS) vào MOF-5 dẫn đến sự gia tăng năng suất của PC khi có mặt của hệ xúc tác MOF-5/(QAS)Br và năng suất PC tăng theo chiều dài chuỗi alkyl theo thứ tự: $(n-Bu_4N)Br > (n-Pr_4N)Br > (n-Et_4N)Br > (Me_4N)Br$. Trong điều kiện thí nghiệm tối ưu (6 MPa, 50 °C, 4 giờ), hiệu suất của PC bằng 95,5 % với sự có mặt của MOF-5/($n-Bu_4N$)Br. Hệ xúc tác này có thể được sử dụng trong ba chu kỳ mà không bị mất hoạt tính.

Bên cạnh đó, $\text{Me}(\text{eIM})_2$ được thu hút với vai trò là chất xúc tác do có tính kỵ nước cao, lại có sẵn Zn^{2+} (đóng vai trò tâm acid Lewis, LAS) và imidazolite (đóng vai trò tâm base, BS) trong cấu trúc. Công trình [86] đã sử dụng MAF-5(Zn)/MAF-5(Co) và MAF-6 (Zn)/MAF-6(Co) làm chất xúc tác cho quá trình tổng hợp PC từ PO và CO_2 . Các tác giả cho rằng, hoạt tính của vật liệu chứa Zn cao hơn so với vật liệu dựa trên Co. Hiệu suất xúc tác của MAF(Zn) đã được cải thiện khi tăng kích thước mao quản do sự khuếch tán dễ dàng của các chất tham gia phản ứng và các chất trung gian, cũng như sản phẩm cuối cùng. Xúc tác MAF(Zn) có thể được coi là chất xúc tác đầy hứa hẹn cho phản ứng ghép đôi CO_2 vào epoxide.

Theo [87], xúc tác MAF-5 và MAF-6 cũng đã được sử dụng trong phản ứng ghép đôi của CO_2 với PO để tạo ra PC ở 0,8 MPa CO_2 và 80 °C. Hoạt tính của MAF-5 thấp hơn so với MAF-6 do sự khác biệt về đặc điểm cấu trúc của chúng. Năng suất của PC giảm khi tăng kích thước tinh thể của vật liệu MAF-6. Sự kết hợp của MAF-6 (kích thước 190 nm) và tetrabutylammonium bromide ($(\text{n-Bu}_4\text{N})\text{Br}$) làm chất đồng xúc tác dẫn đến hiệu suất PC tăng khoảng 4 lần (80,5 %). So với các chất xúc tác ZIFs đã được báo cáo, hiệu quả của các hệ xúc tác MAF-5/ $(\text{n-Bu}_4\text{N})\text{Br}$ và MAF-6/ $(\text{n-Bu}_4\text{N})\text{Br}$ là tương đương và cao hơn trong các điều kiện phản ứng tương tự.

5.1.3. Ứng dụng MAF-5 làm xúc tác để tổng hợp 1-methoxy-2-propanol

1-Methoxy-2-Propanol (1-MP) là một dung môi hữu cơ có độc tính không đáng kể nên được đánh giá như một dung môi thân thiện môi trường, được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp điện tử, thuốc trừ sâu, mực in, chất tẩy rửa, trong dược phẩm và mỹ phẩm [88].

Một trong những phương pháp truyền thống để tổng hợp 1-MP là phản ứng của PO với metanol. Trong phản ứng này, bản chất của chất xúc tác đóng vai trò quyết định sản phẩm cuối cùng [89-92]. Cụ thể, 1-MP được hình thành với sự có mặt của chất xúc tác base, trong khi 2-methoxy-1-propanol lại ưu tiên hình thành khi sử dụng xúc tác acid [93].

Công trình [59] đã sử dụng MAF-5 làm chất xúc tác dị thể trong phản ứng giữa methanol và PO để tổng hợp 1-MP cho độ chọn lọc sản phẩm đến 93,8 %. Khi sử dụng MAF-5 làm xúc tác, nhiệt độ phản ứng giảm xuống chỉ còn 110 °C. Hoạt tính xúc tác của MAF-5 cao hơn so với ZIF-8 được giải thích là do tính base của MAF-5 cao hơn ZIF-8. Vật liệu MAF-5 có khả năng tái sử dụng tốt trong 5 chu kỳ xúc tác. So với các chất xúc tác khác đã được báo cáo, MAF-5 không chỉ cho thấy khả năng chuyển hóa PO cao nhất mà còn có độ chọn

lọc sản phẩm chính là 1-MP cao nhất trong các điều kiện phản ứng tương tự.

5.1.4. Ứng dụng MAF-6 làm xúc tác để tái chế nhựa thải Polyethylene terephthalate

Polyethylene terephthalate (PET) là một polyester nhiệt dẻo được tổng hợp thông qua quá trình este hóa acid terephthalic (TPA) và ethylene glycol (EG), hoặc bằng quá trình chuyển hóa ester của dimethyl terephthalate (DMT) và EG, là một trong những polyme được sử dụng phổ biến nhất để chế tạo sợi polyester, chai nước giải khát, cũng như trong phim ảnh, băng âm thanh và video. Nhu cầu PET trên thế giới là 56 triệu tấn vào năm 2010 [94] đang đặt ra các mối đe dọa nghiêm trọng về môi trường và kinh tế, đòi hỏi phải tái chế PET.

Để tái chế polyme, có 3 quy trình chính là tái chế cơ học, hóa học và nhiệt. Trong số này, quy trình phù hợp với các nguyên tắc phát triển bền vững là tái chế hóa học, bởi vì nó mang lại cơ hội sản xuất các monome để tạo ra polyme [95]. Trong trường hợp tái chế PET để tạo ra bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) có ý nghĩa to lớn vì BHET có thể lại được sử dụng làm nguyên liệu cho sản xuất PET hoặc được sử dụng để sản xuất chất làm mềm vải [96], nhựa polyester không bão hòa [97,98], hay được sử dụng trong sản xuất bọt, polyurethanes và copolyme polyester-polyol [99].

Công trình [13] đã đề xuất một quy trình hiệu quả để chuyển hóa PET thành BHET thông qua việc sử dụng MAF-6 làm chất xúc tác với sự có mặt của EG. Bằng việc tối ưu hóa nhiệt độ, thời gian phản ứng và lượng chất xúc tác đã đạt được độ chuyển hóa PET lên tới 92,4 % và hiệu suất BHET thu được bằng 81,7 % ở 180 °C trong 4 giờ. Xúc tác MAF-6 sau khi sử dụng còn dễ dàng được phục hồi và tái sử dụng ít nhất 5 lần, mở ra một phương án tái chế PET sau tiêu dùng với tính thực tế cao.

5.1.5. Ứng dụng MAF-6 làm xúc tác để nâng cấp dầu nặng

Vật liệu MOFs nói chung và ZIFs nói riêng mặc dù đã thu hút được sự chú ý rộng rãi của các nhà nghiên cứu như những vật liệu tiên tiến, nhưng chúng vẫn chưa được ứng dụng làm chất xúc tác trong việc nâng cấp dầu nặng. Gần đây, MAF-6 và MAF-6 pha tạp molybden (PMA/MAF-6) đã được thử nghiệm làm xúc tác cho quá trình nâng cấp dầu nặng [17] do chúng có tính kỵ nước cao và có kích thước hốc mao quản rất lớn.

Kết quả cho thấy, việc đưa một liều lượng nhỏ (0,7 % trọng lượng) của một trong hai chất xúc tác vào dầu nặng có thể làm giảm quá trình sinh khí và hình thành than cốc mặc dù có sự phân bố sản phẩm tương tự so với nâng cấp nhiệt. Tuy nhiên, khi tiến hành đo độ nhớt

và hàm lượng nhựa đường trên các loại dầu đã được nâng cấp cho thấy sự khác biệt về chất lượng. Kết quả đã chỉ ra rằng, xúc tác MAF-6 và PMA/MAF-6 cho hiệu suất các sản phẩm chưng cất nhẹ và trung bình lần lượt là 62 và 58,3 % trọng lượng, đều cao hơn so với khi nâng cấp nhiệt (hiệu suất 54,8 % trọng lượng). Tuy nhiên, xúc tác PMA/MAF-6 hoạt động hiệu quả hơn với khả năng chuyển hóa nhựa đường sâu hơn lên đến 54,6 % và làm giảm độ nhớt mạnh hơn xuống 98 cSt so với nâng cấp nhiệt (chuyển hóa nhựa đường đạt 49 % và độ nhớt bằng 157 cSt). Đặc biệt hơn, xúc tác PMA/MAF-6 được đánh giá là chất xúc tác hòa tan trong dầu tối ưu, khừ gần như hoàn toàn chất gây ô nhiễm trong dầu đã được nâng cấp.

5.2. Ứng dụng $Me(eIM)_2$ làm chất hấp phụ

5.2.1. Ứng dụng $Me(eIM)_2$ làm chất hấp phụ các hợp chất hữu cơ

Việc kiểm soát các đặc tính bề mặt của chất rắn là vô cùng quan trọng đối với các ứng dụng thực tế [2,100]. Các vật liệu MAF-5 và MAF-6 kỵ nước cao, có diện tích bề mặt lớn, kích thước mao quản rộng rất phù hợp cho ứng dụng để tách dầu/nước và các hợp chất hữu cơ như methanol, ethanol, mesitylene, adamantane, hydrocarbon C6–C10, các đồng phân xylene, benzene, cyclohexene, cyclohexane, styrene, ethylbenzene [2,3,101]. Chúng cũng có thể tách các phân tử hữu cơ này ra khỏi nhau và ra khỏi nước bằng cách hấp phụ ưu tiên những phân tử có tính kỵ nước, tính ưa dầu hoặc hệ số phân tách dầu/nước cao hơn. Các đặc tính này rất khác với ZIF-8 cũng kỵ nước nhưng bề mặt tinh thể ưa nước và kích thước mao quản nhỏ. Điều này đã được chứng minh, chẳng hạn MAF-5 có ái lực hấp phụ đối với các dẫn xuất benzene cao hơn so với ZIF-8 vì kích thước mao quản của MAF-5 lớn hơn so với ZIF-8 và các nhóm alkyl trong MAF-5 dài hơn nên phù hợp hơn với các phân tử có kích thước lớn kỵ nước, mặc dù thể tích mao quản không cao [102].

Benzene là thành phần tự nhiên của dầu thô và nó cũng là thành phần tiêu biểu nhất trong xăng [103]. Tuy nhiên, để nâng cao chất lượng nhiên liệu thì phải giảm hàm lượng benzene nhằm giảm tác động đến sức khỏe con người và môi trường [104,105]. Mặt khác, benzene cũng được sử dụng rộng rãi làm chất xúc tác trong các quá trình chưng cất đẳng phí để phá vỡ điểm đẳng phí rượu/nước. Việc tách hỗn hợp rượu/nước, benzene/nước và benzene/rượu từ quá trình này vẫn còn nhiều thách thức [9]. Ngoài ra, với bản chất gây ung thư của benzene đã hạn chế việc sử dụng nó và vì thế lại làm tăng lợi ích của việc loại bỏ nó. Do đó, sự hấp

phụ và thu giữ benzene cũng đã được nghiên cứu rộng rãi. Hầu hết các nghiên cứu đề cập đến sự hấp phụ benzene trên bề mặt kim loại chuyển tiếp [106], graphene [107,108], ống nano carbon [109], than hoạt tính [110], zeolite [111], MOFs [112] hoặc vật liệu xốp [113]. Nghiên cứu mô phỏng [9] đề cập đến sự hấp phụ benzene trong MAF-6 và về sự đảo ngược hành vi hấp phụ khi có mặt rượu aliphatic với độ dài chuỗi khác nhau. Ảnh hưởng của rượu khi tăng chiều dài chuỗi (methanol, ethanol và 1-propanol) đối với sự hấp phụ benzene trong MAF-6 được đánh giá bằng cách sử dụng mô phỏng phân tử [9]. Các kết quả hấp phụ benzene trong MAF-6 giảm khi hỗn hợp chứa ethanol hoặc 1-propanol thay vì methanol. Ngoài ra, ở áp suất cao, tính chọn lọc đảo ngược theo hướng có lợi cho 1-propanol. Thực tế này có thể được sử dụng để điều chỉnh hiệu suất hấp phụ và tách benzene trong MAF-6 bằng cách thay đổi rượu của hỗn hợp được hấp phụ.

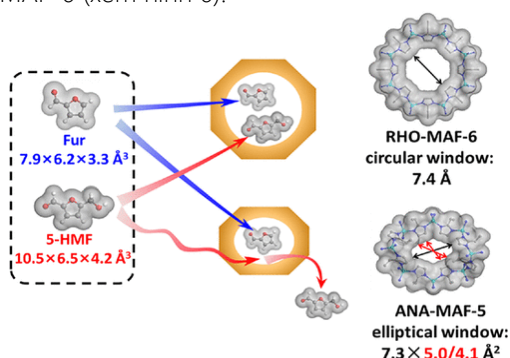
MAF-5(Co) và MAF-6(Co) được sử dụng để hấp phụ *n*-octane dưới dạng dầu và chất hấp phụ không phân cực từ nước [4]. Kết quả thu được cho thấy, mặc dù MAF-5(Co) có độ xốp thấp nhưng lại cho thấy khả năng cạnh tranh vượt trội giữa các vật liệu xốp điển hình để loại bỏ *n*-octane. Hơn nữa, MAF-5(Co) có thể dễ dàng được tái sinh và do đó nó được coi là chất hấp phụ tiềm năng để loại bỏ dầu tràn ra khỏi nước.

Acid phthalic (H_2 -PA) là một chất gây ô nhiễm phổ biến trong nước thải nên việc phát triển các vật liệu hiệu quả để hấp phụ và loại bỏ nó có ý nghĩa rất lớn trong khoa học môi trường. Công trình [5] báo cáo quá trình sử dụng MAF-6 để loại bỏ H_2 -PA khỏi dung dịch nước. Quá trình hấp phụ tuân theo động học giả bậc hai và phù hợp với mô hình hấp phụ Freundlich với dung lượng hấp phụ đến 572 mg/g (ở 20 °C và nồng độ ban đầu là 100 ppm). MAF-6 sau khi sử dụng có thể được tái sinh và tái sử dụng ít nhất 3 lần mà không làm giảm đáng kể hiệu suất hấp phụ. MAF-6 cũng được cho là có khả năng hấp phụ lớn hơn và động học hấp phụ nhanh hơn so với ZIF-8.

Sự hấp phụ pha lỏng của *n*-alkane (từ dung môi *n*-octane) với độ dài chuỗi khác nhau được thực hiện trên MAF-6 [6]. MAF-6 được phát hiện là có tính chọn lọc đáng kể đối với sự hấp phụ *n*-dodecane (C12) và *n*-heptane (C7) từ C8. Tính chọn lọc đối với C12 trên MAF-6 cũng được quan sát thấy trong quá trình hấp phụ cạnh tranh từ các hệ thống hấp phụ hai thành phần. Trên cơ sở các kết quả thu được, có thể cho rằng việc lựa chọn kích thước mao quản của chất hấp phụ phù hợp với chiều dài phân tử (*n*-alkane) là yếu tố quan trọng hơn so với tính kỵ nước của MAF-6 đối với quá trình hấp phụ chọn lọc alkane.

Công trình [114] đã phát triển MAF-6 như một chất hấp phụ hiệu quả cho quá trình vi chiết pha rắn của nhiều hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) từ các mẫu thực trước khi xác định chúng bằng sắc ký lỏng cao áp (HPLC). Kết quả cho thấy, lớp phủ MAF-6 ổn định trong hơn 120 chu kỳ chiết/giải hấp liên tiếp mà không làm giảm đáng kể hiệu suất chiết. Phương pháp này đã được áp dụng thành công để xác định 16 PAHs trong các mẫu thực. Công trình [50] cũng sử dụng MAF-5 để tách nhanh các chất không phân cực và phân cực yếu là các PAHs và thuốc trừ sâu clo hữu cơ (OCPs) trên cột mao quản MAF-5 cho kết quả tốt.

Công trình [54] đã nghiên cứu sự phân tách hấp phụ furfural (Fur) và 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) có nguồn gốc từ sinh khối trên MAF-5 và MAF-6. Hai vật liệu MAF-5 và MAF-6 tương ứng có mao quản hình elip và hình cầu, trong quá trình hấp phụ cột động của hệ thống hai thành phần (Fur/5-HMF, 5/5 % trọng lượng) trong dung dịch nước, lượng hấp phụ Fur trên MAF-6 hiển thị giảm 13 % so với hệ thống một thành phần, trong khi lượng hấp phụ Fur trên MAF-5 giống với lượng thu được trong hệ thống một thành phần và lượng 5-HMF được hấp phụ hầu như không đáng kể. Do đó, độ chọn lọc của Fur/5-HMF chỉ là 6,4 đối với MAF-6, trong khi đạt đến 115,8 đối với MAF-5. Kết quả cho thấy, cửa sổ hình elip hẹp hơn của MAF-5 đã tăng cường khả năng chọn lọc phân tách so với cửa sổ hình cầu lớn hơn của MAF-6 (xem hình 6).



Hình 6: Sơ đồ mô tả quá trình hấp phụ Fur và 5-HMF trên MAF-5 có mao quản hình elip và trên MAF-6 có mao quản hình cầu.

Benzotriazole (BTA) và benzimidazole (BZI) được coi là chất gây ô nhiễm nước vì chúng được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp và khả năng hòa tan trong nước đáng kể. Sự hấp phụ cả BTA và BZI từ nước trên MAF-5(Co) đã được [8] nghiên cứu, so sánh với ZIF-8(Zn), ZIF-67(Co) và than hoạt tính thương mại. Kết quả thu được cho thấy, MAF-5(Co) có khả năng hấp phụ cao nhất đối với cả BTA và BZI. Khả năng hấp phụ tối đa của MAF-5(Co) đối với BTA và BZI lần lượt là 389 và 175 mg/g. Cơ chế hấp phụ được giải thích là do tương tác kỵ nước và

tương tác π - π giữa chất hấp phụ thơm BTA và MAF-5(Co). MAF-5(Co) cũng có thể được tái chế để loại bỏ BTA bằng cách rửa với ethanol. Do đó, MAF-5(Co) được xem là một chất hấp phụ tốt để loại bỏ BTA và BZI khỏi nước.

Như chúng ta đã biết, ZIFs nói chung và MAFs nói riêng có thể hấp phụ các phân tử lớn hơn kích thước mao quản của chúng. Điều này đã được Stepanov và cộng sự [115] chứng minh. Theo đó, benzene (đường kính động học 5,85 Å) có thể bị hấp phụ trong ZIF-8, khí CH₄ (đường kính động học 3,8 Å) và khí N₂ có thể được hấp phụ trong MAF-5 [47]. Vì khoảng cách Zn–Zn trong ZIFs gần gấp đôi khoảng cách Si–Si trong zeolite có cùng cấu trúc liên kết, do đó thể tích mao quản của ZIFs lớn hơn thể tích mao quản của zeolite tương ứng, dẫn đến khả năng hấp phụ khí tinh khiết tăng lên. Nhược điểm chính của ZIFs là các mao quản của chúng không thể thay đổi dễ dàng như các zeolite có cấu trúc tương tự (có thể thay đổi đường kính mao quản của zeolite bằng cách trao đổi cation hoặc biến tính sau tổng hợp).

Trong nghiên cứu [47], MAF-5 được sử dụng để loại bỏ CO₂ khỏi khí tự nhiên ở áp suất cao. Kết quả, khả năng chứa CO₂ của MAF-5 ở 30 °C và 45 bar là 5,0 mol/kg, thấp hơn khi so sánh với ZIF-71 (8,1 mol/kg). Tải lượng CH₄ ở 30 °C và 100 bar tương ứng lại bằng 4,8 mol/kg đối với MAF-5 và 4,4 mol/kg đối với ZIF-71. Sự hấp phụ CH₄ của MAF-5 được phát hiện là cao bất thường, dẫn đến độ chọn lọc CO₂/CH₄ rất thấp.

Một nghiên cứu khác liên quan đến hấp phụ xử lý nước thải phóng xạ. Do các hạt nhân phóng xạ tồn tại lâu dài như ⁶⁰Co và ⁵⁴Mn trong nước thải phóng xạ phải được xử lý thích hợp để bảo vệ môi trường, nên công trình [12] đã sử dụng MAF-5 để hấp phụ bão hòa Co(II) và Mn(II). Kết quả là dung lượng hấp phụ bão hòa Co(II) và Mn(II) tương ứng đạt 148,55 mg/g và 252,85 mg/g trong điều kiện pH = 6,72; nhiệt độ 30 °C và nồng độ ban đầu là 500 mg/l. Quá trình hấp phụ Co(II) và Mn(II) trong MAF-5 là tự phát và thu nhiệt. Mô hình động học giả bậc hai, mô hình đẳng nhiệt Langmuir và mô hình Boyd phù hợp hơn với quá trình hấp phụ Co(II) và Mn(II) trong MAF-5, điều này chứng tỏ các tâm hoạt động trên bề mặt của MAF-5 được phân bố đều và quá trình hấp phụ là hấp phụ hóa học đơn lớp. Vật liệu MAF-5 cũng có thể tái sử dụng 5 lần.

Là một lựa chọn thay thế cho nhiên liệu thông thường, nhiên liệu sinh học dựa trên rượu nhẹ đang nhận được sự quan tâm đáng kể. Công trình [10] đã nghiên cứu cơ chế hấp phụ rượu nhẹ trong MAF-6, ảnh hưởng của độ dài mạch alkyl của rượu mạch thẳng (methanol, ethanol,

propanol và butanol) và rượu mạch nhánh (2-propanol, 2-butanol, và *tert*-butanol). Bằng phương pháp mô phỏng Monte Carlo thấy rằng, bước đầu tiên của quá trình hấp phụ bị chi phối bởi sự tương tác của chất hấp phụ với cấu trúc vật liệu, còn khi ở trạng thái bão hòa thì tương tác giữa chất hấp phụ với chất hấp phụ đóng vai trò chính.

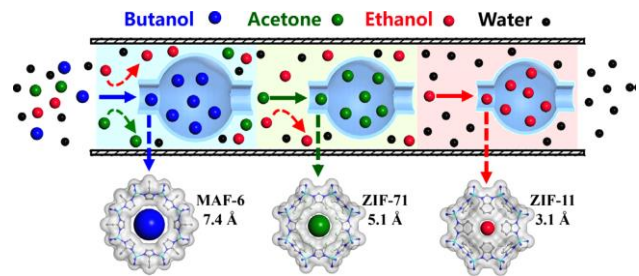
Butanol là một nguyên liệu hóa học công nghiệp quan trọng và được coi là nhiên liệu lỏng tiềm năng có thể được sản xuất bằng quá trình lên men acetone - butanol - ethanol (ABE) từ nguyên liệu sinh khối tái tạo [116]. Quá trình lên men ABE là một trong những quy trình lên men lâu đời nhất, tạo ra hỗn hợp acetone, butanol và ethanol với tổng nồng độ sản phẩm trong nước từ 2-3 % trọng lượng [116,117]. Ở nồng độ thấp và sản phẩm ABE đa thành phần như vậy trong môi trường nước, năng lượng cần thiết để tách và thu hồi butanol bằng quy trình chưng cất truyền thống cao hơn năng lượng tạo thành sản phẩm [117,118].

Để thu được butanol với độ tinh khiết mong muốn theo cách tiết kiệm năng lượng hơn, một số kỹ thuật tách và thu hồi butanol đã được nghiên cứu, bao gồm tách khí, chiết lỏng - lỏng, thẩm và hấp phụ [117-119]. Trong số các kỹ thuật trên, hấp phụ được coi là một quá trình khả thi và tiết kiệm năng lượng [117,118].

Đã có nhiều loại vật liệu hấp phụ khác nhau được thử nghiệm và nghiên cứu, bao gồm than hoạt tính [120], nhựa polyme [121], MOFs và zeolite [122]. Nhìn chung, nhiều chất hấp phụ kỵ nước cho khả năng hấp phụ butanol cao nhưng lại cho độ chọn lọc butanol/acetone thấp. So với than hoạt tính và zeolite, ZIF-8 cho thấy sự hấp phụ lớn butanol từ nước ở nồng độ thấp, nhưng lại cho độ chọn lọc của butanol/acetone tương đối thấp. Trong khi đó, chất hấp phụ kỵ nước MAF-6 có độ chọn lọc cao để tách butanol khỏi hỗn hợp nước ABE [121].

Để thiết lập mối quan hệ giữa cấu trúc của chất hấp phụ và đặc tính tách ABE, công trình [7,11] nghiên cứu quá trình phân tách ABE có nguồn gốc từ quá trình lên men và cho rằng, cơ chế phân tách hấp phụ trên MAF-6 dựa trên các hiệu ứng động học và nhiệt động học kết hợp [7]. Khi tăng kích thước mao quản của vật liệu hấp phụ dẫn đến giảm đáng kể lượng hấp phụ và giảm ái lực với acetone và ethanol vì vật liệu có mao quản lớn hơn sẽ có tương tác yếu hơn với acetone và ethanol [11]. Dung lượng hấp phụ butanol trên MAF-6 với kích thước mao quản lớn là 247,7 mg/g và độ chọn lọc của butanol/acetone và butanol/ethanol lần lượt là 15,6 và 8,4, vượt quá độ chọn lọc của các chất hấp phụ truyền thống. Trong khi ZIF-71 với kích thước mao quản trung bình và ZIF-11 với kích thước mao quản nhỏ hơn tương ứng lại là những chất hấp phụ phù hợp để tách

acetone/ethanol và hấp phụ ethanol trong hệ ABE (xem hình 7).



Hình 7: Sơ đồ phân tách hấp phụ ABE trong dung dịch nước trên các MOFs (MAF-6, ZIF-71 và ZIF-11) có kích thước mao quản khác nhau.

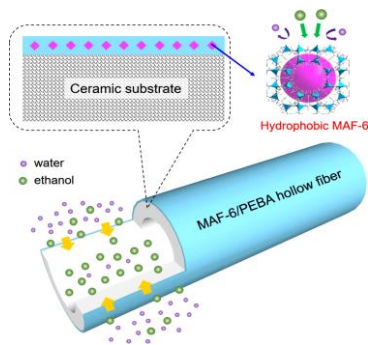
5.2.2. Màng trên cơ sở $Me(ElM)_2$ làm chất phụ

Khủng hoảng năng lượng là một trong những vấn đề toàn cầu do tiêu thụ quá mức các nguồn tài nguyên truyền thống không thể tái tạo, chẳng hạn như nhiên liệu hóa thạch. Là một trong những nguồn năng lượng thay thế, nhiên liệu sinh học tái tạo đã thu hút sự chú ý ngày càng tăng trong những năm gần đây. Nhiên liệu sinh học (như ethanol sinh học, butanol sinh học) thường được sản xuất từ sinh khối bằng quá trình lên men, tuy nhiên quá trình này thường bị ức chế bởi các dung môi được tạo ra đã làm giảm đáng kể sản lượng và năng suất [123]. Để cải thiện năng suất của hệ thống lên men, nhiều công nghệ thu hồi sản phẩm tại chỗ như loại bỏ khí, hấp phụ, chiết lỏng - lỏng và làm bay hơi đã được phát triển. Trong số đó, phương pháp bay hơi như một công nghệ dựa trên màng hiện được coi là một phương pháp hấp dẫn vì chi phí năng lượng thấp, hiệu quả cao và không có hại đối với vi sinh vật [124].

Là thành phần chính của công nghệ bay hơi, màng ưa nước (kỵ nước) của các vật liệu khác nhau đã được nghiên cứu rộng rãi, bao gồm polydimethylsiloxane (PDMS) [125], poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) [126], poly (ether-block-amide) (PEBA) [127,128] và polyvinylidene difluoride (PVDF) [129]. So với các polyme khác, PEBA bao gồm các phân đoạn polyamide cứng (PA) và các phân đoạn polyether mềm (PE), có thể dễ dàng xử lý thành màng mà không cần liên kết ngang với hiệu suất phân tách tương đương đối với dung môi hữu cơ [127]. Ứng dụng thực tế của màng polyme nói chung bị giới hạn bởi sự đánh đổi giữa tính thấm và tính chọn lọc. Mặc dù các màng vô cơ như màng zeolite MFI kỵ nước có tính thấm và tính chọn lọc cao để tách ethanol/nước, nhưng việc chế tạo quy mô lớn và tiết kiệm chi phí vẫn là những thách thức.

Màng ma trận hỗn hợp bao gồm các chất độn phân tán trong ma trận polyme đã thu hút sự chú ý trong những năm gần đây [130], vì chúng có thể kết hợp các ưu điểm

về hiệu suất cao của chất độn và dễ xử lý của polyme [131]. Các nghiên cứu gần đây cho thấy ZIFs là một chất độn rất tốt bởi vì chúng có khả năng tương thích tốt với ma trận polyme. Đối với MAF-6, là vật liệu đặc biệt kỵ nước, có thể dễ dàng hấp phụ một lượng lớn các phân tử hữu cơ như ethanol nhưng hầu như không hấp phụ nước, thậm chí bị nước làm ướt [132]. Trong nghiên cứu [38], các hạt nano MAF-6 kỵ nước được tổng hợp và đưa vào PEBA để tạo ra màng MAF-6/PEBA và ứng dụng để thu hồi ethanol từ dung dịch nước (xem hình 8). Kết quả là, MAF-6/PEBA có lưu lượng thẩm thấu đạt được là 4.446 g/m².h và hệ số phân tách là 5,6 (5 % trọng lượng ethanol/nước, 60 °C), vượt trội so với các màng dựa trên PEBA đã được báo cáo để tách ethanol/nước [38].



Hình 8: Thiết kế cấu trúc của màng MAF-6/PEBA và ứng dụng để thu hồi ethanol từ dung dịch nước.

Như đã biết, PDMS là vật liệu màng tiêu chuẩn công nghiệp cho quá trình bay hơi chọn lọc ethanol vì tính ổn định hóa học cao, tính thẩm thấu cao và dễ tạo màng mỏng mong muốn [133]. Tuy nhiên, màng PDMS có hệ số phân tách tương đối thấp và tồn tại hiệu ứng “đánh đổi” giữa lưu lượng thẩm thấu và hệ số phân tách [134]. Các hệ số phân tách được báo cáo của màng PDMS tinh khiết đối với hỗn hợp ethanol/nước là khoảng 4–8, không đáp ứng được yêu cầu về hiệu quả sản xuất và tiết kiệm chi phí cho ứng dụng thực tế. Trong khi đó, các phương pháp biến tính PDMS nhằm tăng hệ số phân tách lại thường dẫn đến làm giảm lưu lượng thẩm thấu. Lý do cơ bản nằm ở tính di động mạnh mẽ của chuỗi phân tử PDMS và các hạn chế lẫn nhau giữa khoảng cách chuỗi và độ cứng của chuỗi [52].

Việc đưa vật liệu xốp vào ma trận PDMS đã được xác định là một chiến lược hiệu quả để giải quyết vấn đề này [135]. Do đó, một loại ZIF mới có cả mao quản và bề mặt tinh thể kỵ nước, có kích thước mao quản lớn như MAF-6 là rất cần thiết và được cho là cải thiện hiệu quả hiệu suất bay hơi trong việc tách các hợp chất hữu cơ khỏi nước. Trong nghiên cứu [52], màng hỗn hợp MAF-6/PDMS được chế tạo bằng cách nhúng các hạt nano MAF-6 vào ma trận PDMS và sử dụng cho quá trình phân tách ethanol/nước đã cho hiệu suất cao với

lưu lượng thẩm thấu là 1.200 g/m².h và hệ số phân tách là 14,9, tương ứng cao hơn 1,5 và 2,3 lần so với màng PDMS nguyên sơ. MAF-6 này cho thấy độ ổn định lâu dài trong 120 giờ, chứng tỏ độ bền rất cao.

Để đáp ứng các yêu cầu ngày càng tăng đối với butanol sinh học, công trình [136] cũng đã đưa các hạt MAF-6 kỵ nước vào PDMS để chế tạo màng MAF-6/PDMS. Kết quả chứng minh rằng tính kỵ nước của màng MAF-6/PDMS được cải thiện do góc tiếp xúc với nước tăng từ 112,7° lên 118,1°, đồng thời hệ số phân tách và lưu lượng thẩm thấu để tách dung dịch 1-butanol 1,5 % khối lượng tương ứng cũng tăng lên 23,3 % và 41,9 % so với màng PDMS. Ngoài ra, mức tiêu thụ năng lượng nhiệt của quá trình bay hơi giảm từ 4,27 xuống 3,71 kJ/g. Điều này đã xác nhận, hạt kỵ nước như MAF-6 không chỉ dẫn điện để nâng cao hiệu suất phân tách của màng PDMS mà còn có tác dụng giảm mức tiêu thụ năng lượng. Gần đây, công trình [137] cũng chế tạo màng MAF-6/PDMS để khử dung dịch n-butanol 5% (khối lượng), chỉ số phân tách thẩm thấu qua hơi nước (PSI) và hệ số phân tách lần lượt là 32.347 g/m².h và 58,6 (tăng 34 % và 154 % so với màng PDMS), lưu lượng thẩm thấu là 552 g/m².h, cho thấy tiềm năng lớn trong việc loại bỏ butanol khỏi nước. Các tác giả [137] cũng cho rằng, kích thước mao quản lớn kết hợp với tính kỵ nước của MAF-6 thuận lợi cho sự gia tăng đồng thời tính thẩm và tính chọn lọc.

Theo một công bố [138], có đến 41 % điện năng toàn cầu được tạo ra từ quá trình đốt than làm phát sinh ra các chất ô nhiễm hữu cơ không phân hủy sinh học như các hợp chất phenolic, alkane, hợp chất dị vòng và hydrocarbon thơm. Trong số đó, phenol đã trở thành mối lo ngại do độc tính và khả năng gây ung thư của nó. Để tách hỗn hợp phenol/nước thông qua sự bay hơi, các màng PDMS [139] và urethane [140] đã được nghiên cứu nhưng tốc độ truyền khối của phenol qua các màng này được đánh giá không cao. Công trình [39,41] đã chế tạo màng hỗn hợp MAF-6@PEBA/PVDF để tăng cường khả năng phân tách bay hơi của hỗn hợp phenol/nước. MAF-6 có ái lực mạnh với các hợp chất thơm do có chiều dài cầu nối tương đối dài của các vòng imidazolate kết nối các nguyên tử Zn trong cấu trúc tinh thể của nó với tính ổn định hóa học vượt trội. Đường kính mao quản (7,6 Å) của MAF-6 lớn hơn đường kính động học phân tử của phenol (6,6 Å), cho phép các phân tử phenol đi qua các kênh MAF-6 một cách dễ dàng [132,141]. Khả năng tương thích và sự phân tán đồng đều của các hạt MAF-6 trong màng MAF-6@PEBA/PVDF đã cho hiệu suất thẩm thấu cao hơn PEBA/PVDF ở các điều kiện khác nhau với độ dày gần như giống nhau, làm tăng dần dòng phenol và giảm dòng nước lần lượt là 52 % và 89,4 %, đồng thời tăng

hệ số phân tách lên 187,7 % (1000 ppm, 80 °C) [41]. Đối với công trình [39], hệ số phân tách tối ưu là 25,9 với lưu lượng thẩm thấu phenol là 89,2 g/m²·h. MAF-6 cũng có thể tạo ra các đường khuếch tán tương đối liên tục trong ma trận polyme do sự liên kết của các hạt MAF-6 khi tải trọng hợp lý, phá vỡ thành công giới hạn đánh đổi giữa tính thấm và tính chọn lọc. Vì vậy, màng MAF-6@PEBA/PVDF được cho là có thể xử lý các hợp chất phenolic có nồng độ thấp trong nước thải công nghiệp.

Gần đây, công trình [142] đã chế tạo màng MAF-5 với hiệu suất thẩm thấu khí cao. Độ chọn lọc H₂ trong hỗn hợp H₂/CO₂, H₂/N₂ và H₂/CH₄ tương ứng là 80,2; 87,1 và 105,7 nên màng MAF-5 có thể ứng dụng trong lĩnh vực tách khí phân tử nhỏ thông qua hiệu ứng sàng phân tử.

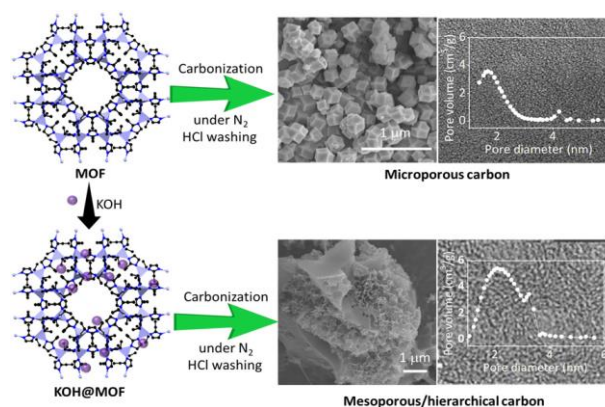
5.2.3. Carbon mao quản trên cơ sở Me(eIM)₂ sử dụng làm chất phụ

Nhiều ZIFs được đánh giá là tiền chất hữu ích để điều chế các nguyên tử carbon không chứa kim loại có độ xốp cao. Thông thường, cấu trúc tinh thể của ZIFs bị phá vỡ khi carbon hóa và xuất hiện pha graphit phân tán trong carbon xốp thu được. Hình thái tinh thể, các vi mao quản trong các nguyên tử carbon có nguồn gốc từ ZIFs hầu hết được giữ lại, các mao quản trung bình và mao quản lớn được tạo ra một phần thông qua sự hình thành các khuyết tật trong ZIFs do cấu trúc độc đáo của chúng [143].

Trong số nhiều loại ZIFs, ZIFs dựa trên Zn được đánh giá là rất phù hợp để điều chế carbon không chứa kim loại và thường cho diện tích bề mặt cao [144]. Điều này là do các tứ diện Zn và liên kết hữu cơ trong Zn-ZIF sẽ chuyển hóa thành ZnO và carbon, tiếp đến là quá trình khử ZnO thành Zn kim loại và cuối cùng là Zn kim loại có thể bị bay hơi trong quá trình nhiệt phân ở nhiệt độ cao do Zn có điểm sôi thấp (907 °C). Việc loại bỏ Zn kim loại bằng quá trình carbon hóa ở nhiệt độ cao thu được carbon không kim loại có độ xốp lớn. Tuy nhiên, trong trường hợp nhiệt phân ở nhiệt độ thấp sẽ dẫn đến việc loại bỏ không hoàn toàn ZnO hoặc Zn được tạo ra, khi ấy chúng cần được loại bỏ bằng cách rửa với acid. Ngoài ra, tùy thuộc vào thành phần của imidazolate trong Zn-ZIF, có thể tạo ra các chức năng pha tạp N hoặc phi kim loại khác [143].

Công trình [145] đã giới thiệu kỹ thuật carbon hóa một bước, trong đó KOH lần đầu tiên được tích hợp vào MAF-6 (KOH@MAF-6), sau đó được carbon hóa để tạo ra carbon có độ xốp cao sau khi rửa bằng acid với mao quản đã chuyển từ vi mao quản sang mao quản trung bình (K-CMAF-6). Cụ thể, K-CMAF-6 có diện tích bề mặt lên tới 3.123 m²/g thu được từ quá trình carbon hóa KOH@MAF-6, trong khi quá trình carbon hóa MAF-6

nguyên sơ tạo ra CMAF-6 chỉ cho diện tích bề mặt 1.484 m²/g (xem hình 9).



Hình 9: Sơ đồ điều chế carbon xốp với diện tích bề mặt và độ xốp tăng lên bằng cách kết hợp KOH vào MAF-6 trước khi carbon hóa.

Với sự gia tăng dân số, tốc độ đô thị hóa nhanh, tài nguyên nước mặt và nước ngầm đã bị ô nhiễm chất hữu cơ, một phần là do sản xuất và sử dụng rộng rãi dược phẩm và các sản phẩm chăm sóc cá nhân (PPCP) [146]. Do đó, PPCP được phân loại là một nhóm chất gây ô nhiễm mới nổi [147]. Hàng nghìn tấn PPCP và các sản phẩm chuyển hóa từ chúng đã thải ra môi trường mỗi năm [148]. Việc làm sạch nước bị nhiễm PPCP đã được thực hiện bằng nhiều phương pháp khác nhau như quá trình oxy hóa [149], quang xúc tác [150], quá trình điện hóa [151] và chuyển hóa sinh học [152]. Tuy nhiên, hấp phụ có thể là một giải pháp vì nó được vận hành trong điều kiện ôn hòa, đòi hỏi chi phí đầu tư thấp và có thể áp dụng cho nhiều chất ô nhiễm khác nhau [153].

Cho đến nay, các vật liệu carbon khác nhau như than hoạt tính (AC) và ống nano carbon đã được nghiên cứu để lọc nước bị ô nhiễm bằng phương pháp hấp phụ vì tính kỵ nước cao, độ xốp lớn và chi phí tương đối thấp [154]. Công trình [145] đã sử dụng carbon xốp thu được (K-CMAF-6) từ quá trình carbon hóa KOH@MAF-6 ở 1.000 °C để lọc nước bị ô nhiễm hợp chất hữu cơ, cho thấy khả năng hấp phụ cao đối với nhiều loại PPCP (ibuprofen có tính acid, triclosan và oxybenzone có tính acid yếu, sodium diclofenac và atenolol có tính base). Đặc biệt, vật liệu carbon xốp K-CMAF-6 này có khả năng hấp phụ rất cao đối với ibuprofen và diclofenac. K-CMAF-6 đã qua sử dụng có thể được tái chế dễ dàng bằng cách rửa bằng dung môi. Do đó, K-CMAF-6 có thể được đề xuất như một chất hấp phụ tiềm năng để làm sạch nước bị ô nhiễm hợp chất hữu cơ như PPCP.

Công trình [155] cũng sử dụng CMAF-6 để hấp phụ nhóm PPCP là acid salicylic, acid clofibric, sodium diclofenac, bisphenol-A và oxybenzone (OXB) từ nước

và liên kết hydro được đề xuất là cơ chế chính để hấp phụ các hợp chất này.

Gần đây, công trình [148] đã tổng hợp 3 đồng phân của $Zn(eIM)_2$, sau đó carbon hóa và kích hoạt thêm bằng KOH tạo ra K-CMAF-5, K-CMAF-6 và K-CMAF-32. Các K-CMAFs này đã được sử dụng để loại bỏ sulfanilamide và chloroxylenol (cũng thuộc nhóm PPCP). Điều đặc biệt là K-CMAF-32 có nguồn gốc từ MAF-32 không có mao quản lại cho độ xốp cao nhất trong số ba K-CMAFs (mặc dù nó có độ xốp thấp nhất khi không kích hoạt KOH (CMAF-32)). Vì vậy, K-CMAF-32 cho hiệu suất vượt trội trong việc loại bỏ sulfanilamide và chloroxylenol. K-CMAF-32 có khả năng hấp phụ cao nhất (256 mg/g) để loại bỏ sulfanilamide khỏi nước, so với bất kỳ chất hấp phụ nào được báo cáo cho đến nay. Cơ chế hấp phụ sulfanilamide trên K-CMAF-32 được giải thích là do tương tác $\pi-\pi$ và liên kết hydro, một phần nhỏ do tương tác tĩnh điện đẩy [148]. K-CMAF-32 có thể được tái sử dụng trong 4 chu kỳ và được đề xuất như một chất hấp phụ đầy hứa hẹn để loại bỏ PPCP khỏi nước (xem hình 10).



Hình 10: Sơ đồ tổng hợp K-CMAF-32 (ký hiệu MDC) và mô phỏng cơ chế hấp phụ sulfanilamide trong nước.

Công trình [154] cũng chế tạo CMAF-6 để loại bỏ hydrocacbon thơm, bao gồm naphthalene (NAP), anthracene (ATC), pyrene (PRN) và benzene (BZ) khỏi nước thông qua quá trình hấp phụ. Kết quả hấp phụ trên CMAF-6 được so sánh với MAF-6 nguyên sơ và AC. CMAF-6 thu được sau 24 giờ carbon hóa cho hiệu quả hấp phụ vượt trội so với các khoảng thời gian khác nhau và cao hơn so với MAF-6 và AC. Khả năng hấp phụ tối đa của MAF-6, AC và CMAF-6 đối với NAP lần lượt là 14, 104 và 237 mg/g. CMAF-6 cũng hấp phụ ATC và PRN cao tương ứng là 284 và 307 mg/g. Dựa trên tính chất của PAHs và tính kỵ nước của CMAF-6, tương tác kỵ nước được đề xuất là cơ chế chính để hấp phụ PAHs và BZ. Ngoài ra, CMAF-6 có thể được tái chế bằng cách rửa với acetone mà không làm giảm hiệu suất. Do đó, CMAF-6 cũng được khuyến nghị làm chất hấp phụ cạnh tranh để loại bỏ hydrocacbon thơm khỏi nước [154].

Công trình [156] cũng sử dụng CMAF-6 để thu giữ toluene trong không khí cho kết quả tốt.

Công trình [53] đã nhiệt phân ba đồng phân $Zn(eIM)_2$ là MAF-5, MAF-6 và MAF-32 có cấu trúc và độ xốp khác nhau, tạo ra carbon xốp pha tạp nitơ, giữ lại hình thái ban đầu với ký hiệu lần lượt là CMAF-5, CMAF-6 và CMAF-32. Phân tích nguyên tố cho hàm lượng nitơ trong CMAF-32 (5,45%) > CMAF-5 (5,05%) > CMAF-6 (2,55%), chứng tỏ kích thước mao quản lớn hơn có lợi cho việc loại bỏ hàm lượng nitơ. Sử dụng phép đo hấp phụ Ar của CMAF-5/CMAF-6/CMAF-32 cho thể tích mao quản và diện tích bề mặt lần lượt là 0,42/0,65/0,35 cm^3/g và 1.027/1.453/730 m^2/g , cao hơn so với trước khi carbon hóa. Lỗ xốp của CMAF-5/CMAF-6/CMAF-32 chủ yếu phân bố trong vùng vi mao quản từ 3,7-7,5 Å, nhưng vẫn theo thứ tự CMAF-32 < CMAF-5 < CMAF-6, tương tự với chiều giảm dần thể tích mao quản khi chưa được carbon hóa. Hấp phụ CO_2 với độ chọn lọc CO_2/N_2 (tỷ lệ thể tích 15:85, 25 °C và 1 bar) của CMAF-5 và CMAF-32 tương ứng đạt 180 và 262, cao nhất trong số tất cả các vật liệu carbon xốp đã biết [53].

Ở công trình [157], carbon chứa nitơ (N@CMAF-6) thu được thông qua quá trình nhiệt phân MAF-6 chứa melamine (Mela@MAF-6). N@CMAF-6 được sử dụng để hấp phụ kháng sinh nitroimidazole (NIABs) như dimetridazole (DMZ), metronidazole (MNZ) và menidazole (MZ) khỏi nước. Khả năng hấp phụ của N@CMAF-6 đối với DMZ, MNZ và MZ cao hơn so với các chất hấp phụ đã được báo cáo cho đến nay [157]. Hiệu suất hấp phụ cao nhất của N@CMAF-6 đối với DMZ (621 mg/g) và MNZ (702 mg/g) được giải thích bằng liên kết hydro, trong đó N@CMAF-6 và DMZ/MNZ hoạt động tương ứng với vai trò cho H và nhận H. Ngoài ra, N@CMAF-6 có thể được tái tạo bằng cách rửa bằng ethanol và tái sử dụng cho các chu kỳ tiếp theo mà không làm giảm hiệu suất đáng kể. Do đó, N@CMAF-6 cũng được đánh giá là có thể làm chất hấp phụ để loại bỏ NIABs khỏi nước.

Công trình [158] đã oxy hóa CMAF-6 bằng dung dịch ammonium persulfate (APS) tạo ra O-CMAF-6. Mặc dù độ xốp của O-CMAF-6 giảm đi khi chức năng hóa thông qua quá trình oxy hóa, nhưng lại hấp phụ tối đa đến 625 mg/g (đối với methylene blue, MB), tương ứng gấp khoảng 4 và 2 lần so với AC (160 mg/g) và CMAF-6 (298 mg/g). Ngược lại, việc xử lý oxy hóa CMAF-6 lại không hiệu quả khi hấp phụ thuốc nhuộm anion như methyl orange. O-CMAF-6 cũng không hiệu quả trong việc hấp phụ thuốc nhuộm cation có kích thước lớn (như brilliant green, crystal violet, Janus green B và rhodamine B) do đường kính mao quản giới hạn của chất hấp phụ O-CMAF-6. Cơ chế hấp phụ MB trong O-CMAF-6 có thể

được giải thích bằng tương tác tĩnh điện và tương tác π - π . O-CMAF-6 có thể được xem như một chất hấp phụ tiềm năng để loại bỏ thuốc nhuộm cation, đặc biệt với các chất có kích thước phân tử nhỏ.

Ngày nay, việc loại bỏ chất làm ngọt nhân tạo (ASWs) khỏi nước đang được quan tâm vì những tác động bất lợi của chúng. Trong nghiên cứu [159], CMAF-6 đã được điều chế và sử dụng để loại bỏ ASW như saccharin, acesulfame và cyclamate khỏi nước. CMAF-6 được nhiệt phân trong 6 giờ cho dung lượng hấp phụ là 93 mg/g saccharin từ nước sau 12 giờ hấp phụ, trong khi AC chỉ hấp phụ 4,7 mg/g trong cùng điều kiện. Ngoài ra, liên kết hydro giữa các nhóm chức năng bề mặt của CMAF-6 và ASW được cho là cơ chế chính của sự hấp phụ ASW, trong đó CMAF-6 và ASW tương ứng đóng vai trò là chất cho H và chất nhận H. Ngoài ra, CMAF-6 có thể được tái tạo dễ dàng bằng cách rửa bằng acetone. Do đó, CMAF-6 được khuyến nghị là chất hấp phụ tốt để loại bỏ ASW khỏi nước.

Việc tìm kiếm các nguồn nhiên liệu tái tạo để thay thế nhiên liệu hóa thạch là rất quan trọng. Nhiên liệu sinh học có nguồn gốc từ vi tảo có thể là một giải pháp tốt. Tuy nhiên, nhiên liệu thu được từ vi tảo bằng các quá trình nhiệt hóa chứa nhiều nitơ (9%–10%) [160], hoặc chứa lưu huỳnh và oxy [161]. Nitơ trong nhiên liệu có nguồn gốc từ vi tảo bao gồm nhiều hợp chất chứa nitơ (NCC) khác nhau, chẳng hạn như amine, amide, nitrile, indoles và quinolines [162]. Các NCC trong nhiên liệu sinh học chủ yếu là trung tính như carbazole (CARB) và benzonitrile (BENZ). Những NCC này có thể tạo ra NO_x trong quá trình đốt cháy nhiên liệu, ảnh hưởng xấu đến môi trường và sức khỏe [162]. Do đó, cần thiết phải phát triển một phương pháp mới để loại bỏ NCC khỏi nhiên liệu trước khi sử dụng. Nhiều nhà nghiên cứu đã cố gắng phát triển các chiến lược cạnh tranh, chẳng hạn như hấp phụ [163] và oxy hóa [164] để khử nitơ trong nhiên liệu. Trong đó, hấp phụ là một trong những kỹ thuật hấp dẫn để loại bỏ NCC khỏi nhiên liệu với điều kiện vận hành nhẹ nhàng, đầu tư thấp và khả năng cạnh tranh về chi phí [163]. Cho đến nay, một số nhóm nghiên cứu đã đề xuất một số chất hấp phụ như carbon [165,166] và vật liệu xốp [167] để khử nitơ hấp phụ trong nhiên liệu. Tuy nhiên, chỉ có một số báo cáo về quá trình khử nitơ hấp phụ trong nhiên liệu sinh học vi tảo được công bố [168]. MAF(Zn) đã được chú ý trong điều chế CMAF vì điểm sôi của Zn thấp và CMAF sau khi nạp oxy có thể là một chất hấp phụ cạnh tranh để làm sạch nhiên liệu. Công trình [40] đã carbon hóa MAF-6 ở nhiệt độ cao và oxy hóa thêm [169] để thu O-CMAF-6 nhằm loại bỏ NCC, chẳng hạn như CARB và BENZ từ nhiên liệu. O-CMAF-6 đã cho hiệu suất vượt trội trong việc loại bỏ CARB và BENZ bằng phương pháp hấp phụ so với CMAF-6

không bị oxy hóa thêm và AC, mặc dù độ xốp của O-CMAF-6 thấp hơn so với CMAF-6 và AC. Theo đó, O-CMAF-6 hấp phụ BENZ gấp 26 lần so với AC và được tái sinh dễ dàng bằng cách rửa với ethanol mà không làm giảm hiệu suất đáng kể trong 4 chu kỳ. Do đó, tiếp tục oxy hóa CMAF-6 tạo ra O-CMAF-6 là một chiến lược tốt để có được một chất hấp phụ tiềm năng cho việc loại bỏ NCC khỏi nhiên liệu.

Báo cáo [170] trình bày quá trình tổng hợp K-CMAF-6 (nhiệt phân MAF-6 với sự có mặt của chất hoạt hóa KOH) và đưa các hạt Cu₂O vào mao quản của K-CMAF-6 tạo ra Cu₂O/K-CMAF-6. Cu₂O/K-CMAF-6 cho thấy khả năng hấp phụ rất tốt cả quinoline (454 mg/g) và indole (435 mg/g) từ nhiên liệu lỏng, tương ứng tăng khoảng 213 và 243 % so với CMAF-6, tăng gấp 5 lần so với AC thông thường. So với các chất hấp phụ đã nghiên cứu khác, Cu₂O/K-CMAF-6 có tính chọn lọc tốt đối với cả hai chất hấp phụ này, đặc biệt là quá trình hấp phụ có mặt toluene dưới dạng đồng dung môi. Khả năng hấp phụ đáng chú ý của Cu₂O/K-CMAF-6 được giải thích là do (i) sự hình thành phức π giữa các vị trí Cu(I) của chất hấp phụ và các đám mây π -electron của vòng quinoline hoặc vòng indol và (ii) độ xốp lớn hoặc tương tác van der Waals.

5.3. Ứng dụng MAF-6 cho siêu tụ điện và pin lithium

Biến đổi khí hậu toàn cầu và sự cạn kiệt các nguồn nhiên liệu hóa thạch đã thúc đẩy sự phát triển của các công nghệ liên quan đến chuyển đổi và lưu trữ năng lượng tái tạo. Tụ điện hóa (EC) còn được gọi là siêu tụ điện đã thu hút sự chú ý đặc biệt như một trong những thiết bị lưu trữ năng lượng do mật độ năng lượng cao hơn, chi phí thấp hơn và tuổi thọ dài hơn so với pin thông thường [171]. Chúng đã được áp dụng rộng rãi trong các thiết bị điện tử, hệ thống sao lưu bộ nhớ, năng lượng công nghiệp và quản lý năng lượng. Các tụ điện hai lớp điện (EDLC) là một loại EC quan trọng lưu trữ điện tích tĩnh điện thông qua sự hấp thụ ion thuận nghịch trên diện tích bề mặt riêng lớn của các điện cực xốp [172]. Do vậy, vật liệu carbon xốp thường được sử dụng làm vật liệu điện cực cho EDLC nhờ sự phân bố kích thước mao quản đồng đều và khả năng điều chỉnh cấu trúc mao quản, đặc biệt là các đặc tính hóa lý ổn định và độ dẫn điện cao của chúng [173].

Theo công trình [36], các vật liệu carbon xốp chứa hỗn hợp các micropores và mesopores là rất phù hợp cho khả năng cung cấp và lưu trữ năng lượng. Do đó, công trình này đã tiến hành carbon hóa MAF-6 để chế tạo các điện cực siêu tụ điện EDLC cho điện dung riêng cao (283,4 F/g ở mức 0,2 mA/g) và hiệu suất tuần hoàn tốt trong chất điện phân chứa nước có tính kiềm.

Công trình [174] đã tổng hợp MAF-6(Zn/Co), sau đó thực hiện phản ứng nhiệt dung môi ở 90 °C trong 2 giờ với hỗn hợp ZnO/Co₃O₄. MAF-6 và các oxide kim loại đóng vai trò là vật liệu điện cực của siêu tụ điện. Kết quả, ZnO/Co₃O₄ cho điện dung riêng tối đa là 830,2 F/g ở mức 1A/g với độ dẫn được tăng cường do cộng hưởng từ Zn và Co. Điện cực ZnO/Co₃O₄ đã cho tốc độ điện dung nổi bật, khả năng đảo ngược điện hóa cao và tuổi thọ dài (89 % điện dung được giữ sau 1.000 chu kỳ ở mức 1 A/g). Với kết quả này, điện cực ZnO/Co₃O₄ được chứng minh là một vật liệu tiềm năng trong lĩnh vực lưu trữ năng lượng tái tạo.

Với sự phát triển của các thiết bị điện tử thông minh và xe điện không phát thải, việc tìm kiếm các loại pin sạc có mật độ năng lượng cao là vô cùng cấp thiết. Tuy nhiên, pin lithium-ion thông thường (LIB) dựa trên cơ chế xen kẽ/khử xen kẽ vẫn không đủ để đáp ứng yêu cầu này [175]. Việc thay thế cực dương than chì truyền thống bằng cực dương kim loại lithium (LMA) sở hữu dung lượng riêng theo lý thuyết rất cao (3860 mAh/g), thế điện hóa thấp (-3,04 V so với điện cực hydro tiêu chuẩn) và mật độ trọng lượng nhỏ (0,534 g/cm³) nên có thể tăng mật độ năng lượng của pin một cách hiệu quả [176]. Ghép nối LMA với các catốt không chứa Li khác nhau như lưu huỳnh [177] và O₂ [178] được coi là một chiến lược đầy hứa hẹn để chế tạo pin kim loại lithium mật độ năng lượng cao (LMB).

Trong số các vật liệu chức năng đa dạng, các vật liệu MOFs mới nổi với cấu trúc mao quản trật tự và đặc tính bề mặt dễ điều chỉnh, có thể điều chỉnh các thiết bị phân tách LMB năng lượng cao [179]. Ví dụ, công trình [180] đã sử dụng màng MOF-199@PVDF-HFP (PVDF-HFP: Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)), để tạo điều kiện cho dòng Li⁺ đồng nhất và ức chế sự phát triển sợi nhánh Li, cho sự ổn định tốt ngay cả ở mật độ dòng điện cao. Tuy nhiên, hầu hết tất cả các MOFs được báo cáo trong các nghiên cứu trước đây đều là MOFs ưa nước nên có thể gây ô nhiễm nước đáng kể vào pin Li. Do đó, MAF-6 kỵ nước là lựa chọn tốt. Tính kỵ nước của MAF-6 có thể thúc đẩy sự hấp phụ/khuếch tán của chất điện phân hữu cơ phân cực yếu, tạo điều kiện thuận lợi cho sự hấp phụ anion của muối Li cũng như vận chuyển các cation Li và do đó có thể nâng cao hiệu suất điện hóa của LMA.

Đối với MAF-6, các nguyên tử nitơ thể hiện tính base giúp cho MAF-6 có tính ổn định nhiệt/hóa học cao là khía cạnh quan trọng nhất về mặt ứng dụng. Việc sử dụng MAF-6 kỵ nước dễ dàng ngăn chặn sự phát triển của sợi nhánh Li và kéo dài vòng đời của LMA. Bằng cách phủ MAF-6 lên các thiết bị phân tách polypropylen (PP) thương mại, thiết bị phân tách hỗn hợp (MAF-6/PP)

siêu hữu cơ cho khả năng thẩm ướt bề mặt rất tốt với góc tiếp xúc của chất điện phân hữu cơ nhỏ hơn 10°, dễ dàng vận chuyển cation Li làm tăng hiệu suất điện hóa của LMA [175].

Ứng dụng thực tế của LMA trong pin sạc năng lượng cao bị cản trở bởi vấn đề tăng trưởng sợi nhánh Li. Cũng theo [175], nhờ có sự kết hợp giữa tính siêu hữu cơ với mao quản 3 chiều trật tự, MAF-6/PP đạt được hệ số truyền cation Li là 0,78, cho phép các tế bào Li|Cu chạy ổn định trong hơn 350 chu kỳ ở 0,5 mA/cm² - 1 mAh/cm² với hiệu suất cu lông trung bình (CE) là 98,8 %, các tế bào Li|Li đối xứng hoạt động ổn định trong 2.200 giờ mà không bị đoản mạch ở 0,5 mA/cm² -1 mAh/cm² và các tế bào Li|LiFePO₄ duy trì dung lượng đảo ngược là 102,4 mAh/g sau 1.500 chu kỳ ở 1C với khả năng duy trì dung lượng 73,2 % và CE là 99,9 %.

6. Kết luận

Như vậy, kể từ năm 2006 đến nay, việc tìm ra cấu trúc Me(eIM)₂ đã đóng góp hiệu quả vào họ vật liệu MOFs/ZIFs ở khía cạnh khoa học. Me(eIM)₂ có cấu trúc tương tự zeolite, đặc biệt là MAF-5 và MAF-6 có diện tích bề mặt riêng lớn, độ bền cao và mao quản có kích thước lớn phù hợp cho ứng dụng trong hấp phụ, tách chất và xúc tác. Các công trình nghiên cứu về MAF-5 và MAF-6 đã công bố cho thấy các vật liệu này có thể được tổng hợp khá dễ dàng và có nhiều ứng dụng tiềm năng. Mặc khác, do Me(eIM)₂ chứa hàm lượng carbon cao, nên việc biến tính sau tổng hợp bằng quá trình nhiệt phân ở nhiệt độ cao có thể thu được các vật liệu carbon xốp có diện tích bề mặt riêng và thể tích mao quản tăng mạnh, rất phù hợp trong lĩnh vực hấp phụ.

Tuy nhiên, các nghiên cứu tiếp theo cần tiếp tục khai thác triệt để tính chất nổi bật của chúng như tính kỵ nước, kích thước mao quản lớn, chứa kim loại đóng vai trò tâm acid Lewis và imidazolate đóng vai trò tâm base, để mở rộng ứng dụng trong hấp phụ các hợp chất hữu cơ và xúc tác chuyển hoá các hợp chất hữu cơ, đặc biệt là các hợp chất hữu cơ có kích thước phân tử lớn.

Hạn chế nổi bật trong tổng hợp Me(eIM)₂ đã được công bố là chưa có quy trình tổng hợp nào ổn định cho ứng dụng thương mại, các nghiên cứu chủ yếu là thăm dò và hầu hết mới chỉ dừng lại ở qui mô phòng thí nghiệm. Chưa có nhiều công trình nghiên cứu về MAF-6(Co), MAF-5(Zn) và MAF-5(Co), cũng như chưa có nghiên cứu nào công bố tổng hợp Me(eIM)₂ với Me ngoài Zn và Co. Dung môi trong tổng hợp Me(eIM)₂ cũng là hỗn hợp với nhiều chất thêm, lượng dung môi sử dụng rất lớn gây lãng phí và làm giảm hiệu suất tổng hợp.

Cho đến nay, các công trình tổng hợp MAF-6 kích thước nanomet còn hạn chế, chưa có công trình nào tổng hợp thành công MAF-5 có kích thước nanomet. Đối với MAF-5, các công bố cũng cho thấy bề mặt riêng thu được còn thấp. Thế nên, cần phải tiếp tục điều chỉnh tiền chất kim loại, dung môi, chất thêm và điều kiện tổng hợp để tạo ra quy trình tổng hợp ổn định, chi phí thấp, hiệu suất tổng hợp cao và đẩy mạnh việc biến tính chúng sau tổng hợp để hướng đến các ứng dụng hiệu quả nhằm thương mại hoá kết quả nghiên cứu phục vụ sự phát triển của xã hội.

Tóm lại, vật liệu MAFs cấu trúc $\text{Me}(\text{eIM})_2$ là một vật liệu mới có nhiều tính năng quý giá. Do cấu trúc giống zeolite, nên $\text{Me}(\text{eIM})_2$ bền hơn nhiều so với vật liệu MOFs thông thường. Hệ mao quản của MAF-5 và MAF-6 khá lớn, phù hợp với kích thước của nhiều phân tử hợp chất hữu cơ, nên MAF-5 và MAF-6 chắc chắn sẽ tiếp tục được nghiên cứu và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như lưu trữ năng lượng, tổng hợp hữu cơ và bảo vệ môi trường và nhiều lĩnh vực khác thông qua các quá trình hấp phụ, tách chất và xúc tác.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả chân thành cảm ơn Quỹ NAFOSTED đã tài trợ kinh phí nghiên cứu thông qua đề tài NCUD.02-2023.05 được thực hiện tại Đại học Bách Khoa Hà Nội.

Tài liệu tham khảo

- X.C. Huang, Y.Y. Lin, J.P. Zhang, X.M. Chen, *Angew. Chem.*, 45 (2006) 1557–1559. Doi: 10.1002/anie.200503778
- C.T. He, L. Jiang, Z.M. Ye, R. Krishna, Z.S. Zhong, P.Q. Liao, J. Xu, G. Ouyang, J.P. Zhang and X.M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 137(22) (2015) 7217–7223. Doi: 10.1021/jacs.5b03727
- A.X. Zhu, R.B. Lin, X.L. Qi, Y. Liu, Y.Y. Lin, J.P. Zhang, X.M. Chen, *Microporous and Mesoporous Materials*, 157 (2012) 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.11.03>
- B.N. Bhadra, P.W. Seo, N.A. Khan and S.H. Jung, *Inorg. Chem.*, 55(21) (2016) 11362–11371. Doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b01882
- Chao Wang, Xinlong Yan, Xiaoyan Hu, Min Zhou, Zhonghai Ni, *Journal of Molecular Liquids*, 223 (2016) 427–430. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.08.056>
- Biswa Nath Bhadra and Sung Hwa Jung, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8(10) (2016) 6770–6777. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00608>
- C. Gao, Q. Shi and J. Dong, *CrystEngComm*, 18 (2016) 3842–3849. <https://doi.org/10.1039/C6CE00249H>
- M. Sarker, B.N. Bhadra, P.W. Seo, S.H. Jung, *Journal of Hazardous Materials*, 324 (2017) 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.042>
- Ana Martin-Calvo, Juan Jose Gutierrez-Sevillano, David Dubbeldam and Sofia Calero, *Adv. Theory Simul.*, 2 (2019) 1900112. <https://doi.org/10.1002/adts.201900112>
- R.M. Madero-Castro, R.M. Madero-Castro, J.M. Vicent-Luna and S. Calero, *J. Phys. Chem. C*, 123(39) (2019) 23987–23994. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05508>
- Jing Wang, Jinglan Wu, Bin Zheng, Jiang Wang, Qi Shi, Jinxiang Dong, *Chemical Engineering Science*, 248 (2022) 117251. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117251>
- Yipeng Zhou, Jinfeng Men, Xiaowei Wang, Xiaowei Wang, Chengqiang Liang, Yudong Xie and Hao Ding, *J. Phys. Chem. C*, 127(7) (2023) 3551–3562. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c07990>
- Ren-Xuan Yang, Yen-Tsz Bieh, Celine H. Chen, Chang-Yen Hsu, Yuki Kato, Hideki Yamamoto, Chia-Kuang Tsung and Kevin C.-W. Wu, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 9(19) (2021) 6541–6550. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08012>
- M.N. Timofeeva, I.A. Lykoyanov, V.N. Panchenko, K.I. Shefer, B.N. Bhadra and S.H. Jung, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58(25) (2019) 10750–10758. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00655>
- M. Sarker, B.N. Bhadra, S. Shin and S.H. Jung, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2(1) (2019) 191–201. <https://doi.org/10.1021/acsnm.8b01841>
- M.M.H. Mondol, B.N. Bhadra, S.H. Jung, *Applied Catalysis B: Environmental*, 288 (2021) 119988. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119988>
- Marjan Razavian, Shohreh Fatemi, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 156 (2021) 105093. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105093>
- K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 103(27) (2006) 10186–10191. Doi: 10.1073/pnas.0602439103
- O.M. Yaghi and Hailian Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 10401–10402. <https://doi.org/10.1021/ja00146a033>
- Jingyu Tian, Cuiming Lu, Chun-Ting He, Tong-Bu Lu, Gangfeng Ouyang, *Talanta*, 152 (2016) 283–287. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.02.007>
- Don N. Ta, Hong K.D. Nguyen, Bai X. Trinh, Quynh T.N. Le and Hung N. Ta, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96(7) (2018) 1518–1531. <https://doi.org/10.1002/cjce.23155>
- 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. <https://chemeng.hust.edu.vn/jca/20-volumes-and-issues/vol-7-2018-2>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112364>
- William Morris, Christian J. Doonan, Hiroyasu Furukawa, Rahul Banerjee and Omar M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 12626–12627. Doi: 10.1021/ja805222x

25. R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe and O.M. Yaghi, *Science*, 319 (2008) 939. Doi: 10.1126/science.1152516
26. B.Z. Zhan, M.A. White, M. Lumsden, J. Mueller-Neuhaus, K.N. Robertson, T.S. Cameron and M. Gharghoury, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3636–3642. <https://doi.org/10.1595/205651315X689874>
27. 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. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81567-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81567-3)
28. Ta Ngoc Don, Ta Ngoc Hung, Pham Thanh Huyen, Trinh Xuan Bai, Huynh T.T. Huong, Nguyen Thi Linh, Le Van Duong and Minh-Hao Pham, *Indian Journal of Chemical Technology*, 23(5) (2016) 392–399. <http://nopr.niscares.in/handle/123456789/35507>
29. Hong K.D. Nguyen, Don N. Ta, Hung N. Ta, *Journal of Applicable Chemistry*, 6(1) (2017) 50–68. <http://www.joac.info/ContentPaper/2017/10.pdf>
30. 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 (2023), *Ind. Eng. Chem. Res.* 62(11) (2023) 4738–4753. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c04399>
31. Ta Ngoc Don, Nguyen Thi Hong Phuong, Nguyen Thi Minh Thu, Nguyen Thi Thu Huyen, Trinh Xuan Bai, Ta Ngoc Thien Huy, Danh Mo, Ngo Trong Nghia, Ha Thi Lan Anh, Nguyen Thi Linh, Bui Thi Thanh Ha, Trinh Thi Hai, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 12(3) 1–16. <https://doi.org/10.51316/jca.2023.041>
32. Ta Ngoc Don, Nguyen Thi Hong Phuong, Nguyen Thi Minh Thu, Nguyen Thi Thu Huyen, Ta Ngoc Thien Huy, Nguyen Van Thanh, Danh Mu, Ngu Trong Nghia, Pham Thi Mai Huong, Nguyen Thi Linh, Ha Thi Lan Anh, Bui Thi Thanh Ha, Tran Anh Vy, Trinh Thi Hai, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 12(4) 1-18. <https://doi.org/10.62239/jca.2023.060>
33. P.J. Beldon, L. Fábian, R.S. Stein, A. Thirumurugan, A.K. Cheetham, T. Friščić, *Angewandte Chemie International Edition*, 49(50) (2010) 9640–9643. <https://doi.org/10.1002/anie.201005547>
34. T. Stassin, I. Stassen, J. Marreiros, A.J. Cruz, R. Verbeke, M. Tu, H. Reinsch, M. Dickmann, W. Egger, I. Vankelecom, D.D. Vos, R. Ameloot, *ChemRxiv*, doi: 10.26434/chemrxiv.9860891.v1
35. Y.T. Xu, X. Xiao, Z.M. Ye, S. Zhao, R. Shen, C.T. He, J.P. Zhang, Y. Li and X.M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 139(15) (2017) 5285–5288. Doi: 10.1021/jacs.7b00165
36. S. Wang, T. Wang, P. Liu, Y. Shi, G. Liu, J. Li, *Materials Research Bulletin*, 88 (2017) 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.11.039>
37. M. Gao, J. Wang, Z. Rong, Q. Shi and J. Dong, *RSC Adv.*, 8 (2018) 39627. <https://doi.org/10.1039/C8RA08460B>
38. Q. Liu, Y. Li, Q. Li, G. Liu, G. Liu, W. Jin, *Separation and Purification Technology*, 214 (2019) 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.050>
39. R. Khan, I.U. Haq, H. Mao, A.S. Zhang, L.H. Xu, H.G. Zhen, Z.P. Zhao, *Separation and Purification Technology*, 256 (2021) 117804. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117804>
40. M.M.H. Mondol, S.H. Jhung, *Fuel*, 307 (2022) 121764. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121764>
41. O. Guselnikova, O. Semyonov, M. Kirgina, A. Ivanov, A. Zinoviev, P. Postnikov, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (2022) 107105. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107105>
42. Q. Li, L. Cheng, J. Shen, J. Shi, G. Chen, J. Zhao, J. Duan, G. Liu, W. Jin, *Separation and Purification Technology*, 178 (2017) 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.024>
43. G. Wu, Q. Fan, W. Sun, Z. Yu, Z. Jia, J. Ma, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 42 (2022) 312–318. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.024>
44. B. Mortada, G. Chaplais, H. Nouali, C. Marichal and J. Patarin, *J. Phys. Chem. C*, 123 (2019) 4319–4328. Doi: 10.1021/acs.jpcc.8b12047
45. K. Xue, X. Lan, J. Wang and T. Wang, *Catalysis Letters*, 150 (2020) 3234–3242. Doi: 10.1007/s10562-020-03212-0
46. Takaya Kaneshige, Hikaru Sakamoto and Masataka Ohtani, *Chem. Commun.*, 58 (2022) 4588–4591. <https://doi.org/10.1039/D2CC00486K>
47. D. Danaci, R. Singh, P. Xiao, P.A. Webley, *Chemical Engineering Journal*, 280 (2015) 486–493. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.090>
48. S. Bhattacharyya, R. Han, W.G. Kim, Y. Chiang, K.C. Jayachandrababu, J.T. Hungerford, M.R. Dutzer, C. Ma, K.S. Walton, D.S. Sholl and S. Nair, *Chem. Mater.*, 30(12) (2018) 4089–4101. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01394>
49. O. Shimomura, H. Furuya, D. Fukumoto, A. Ohtaka and R. Nomura, *ACS Omega*, 6(45) (2021) 30292–30297. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02619>
50. Jingyu Tian, Cuiming Lu, Chun-Ting He, Tong-Bu Lu, Gangfeng Ouyang, *Talanta*, 152 (2016) 283–287. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.02.007>
51. S.D. Worrall, H.Mann, A. Rogers, M.A. Bissett, M.P. Atfield, R.A.W. Dryfe, *Electrochimica Acta*, 197 (2016) 228. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.145>
52. Q. Li, L. Cheng, J. Shen, J. Shi, G. Chen, J. Zhao, J. Duan, G. Liu, W. Jin, *Separation and Purification Technology*, 178 (2017) 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.024>
53. X.W. Zhang, L. Jiang, Z.W. Mo, H.L. Zhou, P.Q. Liao, J.W. Ye, D.D. Zhou and J.P. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 24263. <https://doi.org/10.1039/C7TA06996K>
54. Y. Zhao, J. Xu, J. Wang, J. Wu, M. Gao, B. Zheng, H. Xu, Q. Shi and J. Dong, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 59(25) (2020) 11734–11742. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01415>
55. T. Stassin, I. Stassen, J. Marreiros, A.J. Cruz, R. Verbeke, M. Tu, H. Reinsch, M. Dickmann, W. Egger, I.F.J. Vankelecom, D.E.D. Vos and R. Ameloot, *Chem. Mater.*, 32(5) (2020) 1784–1793. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03807>
56. Takaya Kaneshige, Hikaru Sakamoto and Masataka Ohtani, *Chem. Commun.*, 58 (2022) 4588–4591. <https://doi.org/10.1039/D2CC00486K>

57. Jin-Jian Zhou, Meng Zhang, Jie Lu, Meng-Xuan Gu, Yu-Xia Li, Xiao-Qin Liu and Lin-Bing Sun, *Inorganic Chemistry*, 60(9) (2021) 6633–6640. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00438>
58. A.X. Zhu, R.B. Lin, X.L. Qi, Y. Liu, Y.Y. Lin, J.P. Zhang, X.M. Chen, *Microporous Mesoporous Mater.*, 157 (2012) 42.
59. M.N. Timofeeva, I.A. Lykoyanov, V.N. Panchenko, K.I. Shefer, B.N. Bhadra and S.H. Jhung, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58(25) (2019) 10750–10758. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00655>
60. B.N. Bhadra, P.W. Seo, N.A. Khan and S.H. Jhung, *Inorg. Chem.*, 55(21) (2016) 11362–11371. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01882>
61. I. Ahmed, S.H. Jhung, *Chemical Engineering Journal (Elsevier)*, 310 (2017) 197–215. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.115>
62. M. Zhang, W. Zhu, H. Li, S. Xun, M. Li, Y. Li, Y. Wei, H. Li, *Chinese Journal of Catalysis*, 37(6) (2016) 971–978. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61103-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61103-2)
63. W. Jiang, W. Zhu, H. Li, Y. Chao, S. Xun, Y. Chang, H. Li, Z. Zhao, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 382 (2014) 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.10.017>
64. Jian Zhang, Anjie Wang, Xiang Li, Xuehu Ma, *Journal of Catalysis*, 279(2) (2011) 269–275. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.016>
65. R. Ghubayra, C. Nuttall, S. Hodgkiss, M. Craven, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *Applied Catalysis B: Environmental*, 253 (2019) 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.063>
66. G. Yang, X. Zhang, H. Yang, Y. Long, J. Ma, *J. Colloid. Interface Sci.*, 532 (2018) 92–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.074>
67. Y. Du, L. Zhou, Z. Liu, Z. Guo, X. Wang, J. Lei, *Chemical Engineering Journal*, 387 (2020) 124056. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124056>
68. E. Torres-García, A. Galano, G. Rodriguez-Gattorno, *Journal of Catalysis*, 282(1) (2011) 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.06.010>
69. Limin Chen, Can Liu, Zhengjun Zhang, *Electrochimica Acta*, 245 (2017) 237–248. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.102>
70. Botao Zhang, Guanglei Cui, Kejun Zhang, Lixue Zhang, Pengxian Han, Shanmu Dong, *Electrochimica Acta*, 150 (2014) 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.113>
71. Lixia Wang, Juncai Sun, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 5 (2013) 021407. <https://doi.org/10.1063/1.4798437>
72. Y.Z. Chen, R. Zhang, L. Jiao, H.L. Jiang, *Coordination Chemistry Reviews*, 362 (2018) 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.008>
73. Biswa Nath Bhadra, Ajayan Vinu, Christian Serre, Sung Hwa Jhung, 25 (2019) 88–111. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.10.016>
74. L. Villaseca, B. Moreno, I. Lorite, J.R. Jurado, E. Chinarro, *Ceramics International*, 41(3) (2015) 4282–4288. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.114>
75. Ming Zhang, Jiaqi Liu, Hongping Li, Yanchen Wei, Yujie Fu, Wanying Liao, Linhua Zhu, Guangying Chen, Wenshuai Zhu, Huaming Li, *Applied Catalysis B: Environmental*, 271 (2020) 118936. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118936>
76. Michael Craven, Dong Xiao, Casper Kunstmann-Olsen, E.F. Kozhevnikova, Frédéric Blanc, Alexander Steiner, Ivan V. Kozhevnikov, *Applied Catalysis B: Environmental*, 231 (2018) 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.005>
77. B.N. Bhadra, S.H. Jhung, *Chemical Engineering Journal*, 419 (2021) 129485. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129485>
78. M. Sarker, B.N. Bhadra, S. Shin and S.H. Jhung, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2(1) (2019) 191–201. <https://doi.org/10.1021/acsnanm.8b01841>
79. Suib, S.L. (Ed.) *New and Future Developments in Catalysis: Activation of Carbon Dioxide*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2013, ISBN: 9780444538833.
80. B.M. Bhanage, M. Arai, (Eds.) *Transformation and Utilization of Carbon Dioxide*, Springer: New York, NY, USA, 2014, ISBN: 978-3-642-44988-8.
81. NexantECA. *Market Analytics: Ammonia and Urea – 2020*, London, UK, 2021.
82. ADROIT Market Research: *Salicylic Acid Market*, 2019.
83. M.H. Beyzavi, C.J. Stephenson, Y. Liu, O. Karagiari, J.T. Hupp, O.K. Farha, *Front. Energy Res.* 2 (2015) 10. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2014.00063>
84. H. He, J.A. Perman, G. Zhu, S. Ma, *Small*, 12 (2016) 6309–6324. <https://doi.org/10.1002/sml.201602711>
85. J. Song, Z. Zhang, S. Hu, T. Wu, T. Jiang, B. Han, *Green Chem.*, 11 (2009) 1301–1336. Doi: 10.1039/b902550b
86. M.N. Timofeeva, I.A. Lukoyanov, V.N. Panchenko, K.I. Shefer, M.S. Mel'gunov, B.N. Bhadra, S.H. Jhung, *Molecular Catalysis*, 529 (2022) 112530. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112530>
87. M.N. Timofeeva, I.A. Lukoyanov, V.N. Panchenko, B.N. Bhadra, E.Y. Gerasimov, S.H. Jhung, *Catalysts*, 11 (2021) 1061. <https://doi.org/10.3390/catal11091061>
88. K. Tanabe, W.F. Hölderich, *Appl. Catal. A*, 181 (1999) 399–434. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00397-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00397-4)
89. R.E. Parker, N.S. Isaacs, *Chem. Rev.*, 59 (1959) 737–799. <https://doi.org/10.1021/cr50028a006>
90. L. Martins, W. Hölderich, D. Cardoso, *J. Catal.*, 258 (2008) 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.05.018>
91. H.A. Pecorini and J.T. Banchemo, *Ind. Eng. Chem.*, 48 (1956) 1287–1297. <https://doi.org/10.1021/ie50560a028>
92. W.Y. Zhang, H. Wang, Q.B. Li, Q.N. Dong, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Appl. Catal. A*, 294 (2005) 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.005>
93. M.N. Timofeeva, A.E. Kapustinc, V.N. Panchenko, E.O. Butenkoc, V.V. Krupskaya, A. Gilf, M.A. Vicente, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423 (2016) 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.06.006>
94. J. Scheirs, W. Kaminsky, *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, (2006) 642. ISBN: 978-0-470-02152-1.

95. D.S. Achilias, G.P. Karayannidis, *Water Air Soil Pollut.*, 4 (2004) 385–96. <https://doi.org/10.1023/B:WAFO.0000044812.47185.0f>
96. S.R. Shukla, A.M. Harad, L.S. Jawale, *Waste Manage.*, 28 (2008) 51–6. Doi: 10.1016/j.wasman.2006.11.002
97. J.M. Trowell, U.S. patent (1988) 4,720,571.
98. D.J. Suh, O.O. Park, K.H. Yoon, *Polymer*, 41 (2000) 461. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00168-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00168-8)
99. M. Imran, B.K. Kim, M. Han, B.G. Cho, D.H. Kim, *Polymer Degradation and Stability*, 95 (2010) 1686–1693. [10.1016/j.polymdegradstab.2010.05.026](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.05.026)
100. Y. Guo, K. Xu, C. Wu, J. Zhao, Y. Xie, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015) 637. <https://doi.org/10.1039/C4CS00302K>
101. B. Wang, W. Liang, Z. Guo, W. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015) 336. <https://doi.org/10.1039/C4CS00220B>
102. A.X. Zhu, R.B. Lin, X.L. Qi, Y. Liu, Y.Y. Lin, J.P. Zhang, X.M. Chen, *Microporous Mesoporous Mater.*, 157 (2012) 42. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.11.033>
103. D.K. Verma, K. des Tombe, *AIHA J.*, 63 (2002) 225. <https://doi.org/10.1080/15428110208984708>
104. M.A. Hanif, S. Nisar, U. Rashid, *Catal. Rev.*, 59 (2017) 165. <https://doi.org/10.1080/01614940.2017.1321452>
105. S.R. Naqvi, A. Bibi, M. Naqvi, T. Noor, A.S. Nizami, M. Rehan, M. Ayoub, *Appl. Petrochem. Res.*, 8 (2018) 131. <https://doi.org/10.1007/s13203-018-0204-y>
106. H. Yildirim, T. Greber, A. Kara, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 20572. <https://doi.org/10.1021/jp404487z>
107. R. Nithyanandam, Y.K. Mun, T.S. Fong, T.C. Siew, O.S. Yee, N. Ismail, *J. Eng. Sci. Technol.*, 13 (2018) 4290. <https://jestec.taylors.edu.my/V13Issue12.htm>
108. D. Krepel, O. Hod, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 19477. <https://doi.org/10.1021/jp4057412>
109. F. Su, C. Lu, S. Hu, *Colloids Surf. A*, 353 (2010) 83. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.10.025>
110. J.W. Choi, N.C. Choi, S.J. Lee, D.J. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, 314 (2007) 367. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.070>
111. N. Sivasankar, S. Vasudevan, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 11585. <https://doi.org/10.1021/jp048399r>
112. W. Huang, J. Jiang, D. Wu, J. Xu, B. Xue, A.M. Kirillov, *Inorg. Chem.*, 54 (2015) 10524. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01581>
113. M. Ghiaci, A. Abbaspur, R. Kia, F. Seyedeyn-Azad, *Sep. Purif. Technol.*, 40 (2004) 217. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.03.001>
114. Xuemei Wang, Juan Wang, Tongtong Du, Haixia Kou, Xinzhen Du, Xiaoquan Lu, *Talanta*, 214 (2020) 120866. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120866>
115. D.I. Kolokolov, L. Diestel, J. Caro, D. Freude, A.G. Stepanov, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 12873–12879. <https://doi.org/10.1021/jp5026834>
116. B.O. Abo, M. Gao, Y. Wang, C. Wu, Q. Wang, H. Ma, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 26(20) (2019) 20164–20182. doi: 10.1007/s11356-019-05437-y
117. N. Abdehagh, F.H. Tezel, J. Thibault, *Biomass Bioenergy*, 60 (2014) 222–246. Doi: 10.4236/ajac.2020.114013
118. A. Oudshoorn, L.A.M. van der Wielen, A.J.J. Straathof, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (15) (2009) 7325–7336. Doi:10.1021/ie900537w
119. C. Di, H. Song, P. Qin, T. Tan, *Separation of Butanol Acetone and Ethanol*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA (2018). <https://doi.org/10.1002/9783527803293.ch14>
120. M. Han, K. Jiang, P. Jiao, Y. Ji, J. Zhou, W. Zhuang, Y. Chen, D. Liu, C. Zhu, X. Chen, H. Ying, J. Wu, *Sci. Rep.*, 7 (2017) 11753. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12062-7>
121. F. Raganati, A. Procentese, G. Olivieri, M.E. Russo, P. Salatino, A. Marzocchella, *Sep. Purif. Technol.*, 191 (2018) 328–339. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.059>
122. M. Miyamoto, H. Iwatsuka, Y. Oumi, S. Uemiya, S. Van den Perre, G.V. Baron, J.F.M. Denayer, *Chem. Eng. J.*, 363 (2019) 292–299. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.106>
123. Y. Lin, S. Tanaka, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 69 (2006) 627–642. <https://doi.org/10.1007/s00253-005-0229-x>
124. Y.K. Ong, G.M. Shi, N.L. Le, Y.P. Tang, J. Zuo, S.P. Nunes, T.S. Chung, *Prog. Polym. Sci.*, 57 (2016) 1–31. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.02.003>
125. X. Zhan, J. Lu, T. Tan, J. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 259 (2012) 547. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.167>
126. V.V. Volkov, A.G. Fadeev, V.S. Khotimsky, E.G. Litvinova, Y.A. Selinskaya, J.D. McMillan, S.S. Kelley, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91 (2004) 2271–2277. <https://doi.org/10.1002/app.13358>
127. J. Gu, X. Shi, Y. Bai, H. Zhang, L. Zhang, H. Huang, *Chem. Eng. Technol.*, 32 (2009) 155–160. <https://doi.org/10.1002/ceat.200800252>
128. L. Ngoc Lieu, Y. Wang, T.S. Chung, *J. Membr. Sci.*, 379 (2011) 174–183. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.05.060>
129. P. Sukitpaneenit, T.S. Chung, L.Y. Jiang, *J. Membr. Sci.*, 362 (2010) 393–406. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.062>
130. T.S. Chung, L.Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja, *Prog. Polym. Sci.*, 32 (2007) 483–507. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.01.008>
131. Y.M. Xu, T.-S. Chung, *J. Membr. Sci.*, 531 (2017) 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.041>
132. C.T. He, L. Jiang, Z.M. Ye, R. Krishna, Z.S. Zhong, P.Q. Liao, J. Xu, G. Ouyang, J.P. Zhang, X.M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 137 (2015) 7217–7223. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03727>
133. G.P. Liu, W. Wei, H. Wu, X.L. Dong, M. Jiang, W.Q. Jin, *J. Membr. Sci.*, 373 (2011) 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.02.042>
134. C.P. Ribeiro, B.D. Freeman, D.R. Paul, *Polymer*, 52(18) (2011) 3970–3983. Doi:10.1016/j.polymer.2011.06.042
135. H.L. Zhou, R.H. Shi, W.Q. Jin, *Sep. Purif. Technol.*, 127 (2014) 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.02.032>
136. P. Guan, C. Ren, H. Shan, D. Cai, P. Zhao, D. Ma, P. Qin, S. Li and Z. Si, *Colloid and Polymer Science*, 299 (2021) 1459–1468. <https://doi.org/10.1007/s00396-021-04873-y>
137. G. Wu, Q. Fan, W. Sun, Z. Yu, Z. Jia, J. Ma, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 42 (2022) 312–318. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.02.011>

138. Y.S. Jeong, J.S. Chung, *Process Biochem.*, 41(5) (2006) 1141–1147. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.12.010>
139. M.Y. Jin, Y. Lin, Y. Liao, C.H. Tan, R. Wang, *J. Membr. Sci.*, 568 (2018) 121–133. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.09.057>
140. D. Li, J. Yao, H. Sun, B. Liu, D. Li, S. van Agtmaal, C. Feng, *Chem. Eng. Res. Des.*, 132 (2018) 424–435. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.01.045>
141. T. Gupta, N.C. Pradhan, B. Adhikari, *J. Membr. Sci.*, 217(1-2) (2003) 43–53. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00069-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00069-3)
142. B.N. Bhadra, S.H. Jung, *J. Hazard. Mater.*, 340 (2017) 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.011>
143. B.N. Bhadra, L.K. Shrestha and K. Ariga, *CrystEngComm*, 24 (2022) 6804. <https://doi.org/10.1039/D2CE00872F>
144. B.N. Bhadra, A. Vinu, C. Serre and S.H. Jung, *Mater. Today*, 25 (2019) 88. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.10.016>
145. H.J. An, B.N. Bhadra, N.A. Khan and S.H. Jung, *Chem. Eng. J.*, 343 (2018) 447. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.025>
146. I. Ahmed, B.N. Bhadra, H.J. Lee, S.H. Jung, *Catalysis Today*, 301 (2018) 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.02.011>
147. N.A. Khan, S.H. Jung, *J. Hazard Mater.*, 325 (2017) 198. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.070>
148. M.M.H. Mondol, S.H. Jung, *J. Hazard Mater.*, 439 (2022) 129659. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129659>
149. J.Y. Song, B.N. Bhadra, S.H. Jung, *Microporous and Mesoporous Materials*, 243 (2017) 221–228. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.024>
150. B.N. Bhadra, P.W. Seo, S.H. Jung, *Chemical Engineering Journal*, 301 (2016) 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.143>
151. X. Chen, J.L. Nielsen, K. Furgal, Y. Liu, I.B. Lolas, K. Bester, *Chemosphere*, 84(4) (2011) 452–456. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.042>
152. M. Jiang, W. Yang, Z. Zhang, Z. Yang, Y. Wang, *Journal of Environmental Sciences*, 31 (2015) 226–234. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.035>
153. S. Wang, T. Wang, P. Liu, Y. Shi, G. Liu, J. Li, *Materials Research Bulletin*, 88 (2017) 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.11.039>
154. B.N. Bhadra, J.Y. Song, S.K. Lee, Y.K. Hwang, S.H. Jung, *J. Hazard Mater.*, 344 (2018) 1069–1077. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.057>
155. B.N. Bhadra, S.H. Jung, *J. Hazard Mater.*, 340 (2017) 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.011>
156. Quentin Pujol, Guy Weber, Jean-Pierre Bellat, Sven Grätz, Annika Krusenbaum, Lars Borchardt, Igor Bezverkhy, *Microporous and Mesoporous Materials*, 344 (2022) 112204. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112204>
157. M. Sarker S. Shin, S.H. Jung, *J. Hazard Mater.*, 378 (2019) 120761. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.120761.
158. M.A. Hossain, M.M.H. Mondol, S.H. Jung, *Chemosphere*, 303 (2022) 134890. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134890>
159. J.Y. Song, B.N. Bhadra, N.A. Khan, S.H. Jung, *Microporous and Mesoporous Materials*, 260 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.10.021>
160. C.Y. Lin, C. Lu, *Renew Sustain Energy Rev.*, 136 (2021) 110445. Doi: 10.1016/j.rser.2020.110445
161. C. Yang, R. Li, C. Cui, S. Liu, Q. Qiu, Y. Ding, et al., *Green Chem.*, 18(13) (2016) 3684–99. <https://doi.org/10.1039/C6GC01239F>
162. F. Li, S.C. Srivatsa, S. Bhattacharya, *Renew Sustain Energy Rev.*, 108 (2019) 481–97. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.026>
163. I. Ahmed, S.H. Jung, *J. Hazard Mater.*, 301 (2016) 259. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.045>
164. B.N. Bhadra, S.H. Jung, *Appl. Catal. B: Environ*, 259 (2019) 118021. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118021>
165. D.M. Xue, S.C. Qi, A.Z. Zeng, R.J. Lu, J.H. Long, C. Luo, et al., *Chem. Eng. J.*, 374 (2019) 1005–12. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.06.024>
166. N.A. Khan, H.J. An, D.K. Yoo, S.H. Jung, *J. Hazard Mater.*, 360 (2018) 163–71. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.001>
167. M. Ahmadi, M. Mohammadian, M.R. Khosravi-Nikou, A. Baghban, *J. Hazard Mater.*, 374 (2019) 129–39. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.029>
168. M.M.H. Mondol, B.N. Bhadra, S.H. Jung, *Fuel*, 280 (2020) 118622. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118622>
169. B.N. Bhadra, P.W. Seo, S.H. Jung, *Chem. Eng. J.*, 301 (2016) 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.143>
170. N.A. Khan, S. Shin, S.H. Jung, *Chemical Engineering Journal*, 381 (2020) 122675. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122675>
171. G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012) 797–828. <https://doi.org/10.1039/C1CS15060J>
172. J. Hou, C. Cao, F. Idrees, X. Ma, *ACS Nano.*, 9 (2015) 2556–2564. <https://doi.org/10.1021/nn506394r>
173. Z.S. Wu, K. Parvez, X. Feng, K. Müllen, *Nat. Commun.*, 4 (2013) 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms3487>
174. H. Zhu, J. Liu, Q. Zhang, J. Wei, *Inter. J. Energy Research*, 44(11) (2020) 8654–8665. <https://doi.org/10.1002/er.5554>
175. W.L. Wu, Y.T. Xu, X. Ke, Y.M. Chen, Y.F. Cheng, G.D. Lin, M.P. Fan, L.Y. Liu, Z.C. Shi, *Energy Storage Materials*, 37 (2021) 387–395. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.02.021>
176. Y. Zhang, T.T. Zuo, J. Popovic, K. Lim, Y.X. Yin, J. Maier, Y.G. Guo, *Mater. Today*, 33 (2020) 56–74. DOI: 10.1016/j.mattod.2019.09.018
177. C. Yan, X.Q. Zhang, J.Q. Huang, Q.B. Liu, Q. Zhang, *Trends Chem.*, 1 (2019) 693–704. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.06.007>
178. X.X. Bi, K. Amine, J. Lu, *J. Mater. Chem. A*, 8 (2020) 3563–3573. <https://doi.org/10.1039/C9TA12414D>
179. Y.B. He, Y. Qiao, Z. Chang, H.S. Zhou, *Energy Environ. Sci.*, 12 (2019) 2327–2344. <https://doi.org/10.1039/C8EE03651A>
180. Y.B. He, Z. Chang, S.C. Wu, Y. Qiao, S.Y. Bai, K.Z. Jiang, P. He, H.S. Zhou, *Adv. Energy Mater.*, 8 (2018) 1802130. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802130>