

Tổng hợp màng lọc ZIF-8 trên tấm nền alumina bằng phương pháp khuếch tán đối nghịch để phân tách hỗn hợp khí propylene/propane

ZIF-8 membranes grown on mesoporous alumina substrate by counter diffusion method for propylene/propane separation

Trần Nguyễn Tiến^{a,c}, Trần Ngô^{b,c}, Trần Bá Quốc^{a,c}, Lê Văn Thuận^{a,c*}
Tran Nguyen Tien^{a,c}, Tran Ngo^{b,c}, Tran Ba Quoc^{a,c}, Le Van Thuan^{a,c*}

^aTrung tâm Hóa học Tiên tiến, Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Cao, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^aCenter for Advanced Chemistry, Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

^bTrung tâm Khoa học vật liệu, Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Cao, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^bCenter for Materials Science, Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

^cKhoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^cFaculty of Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

(Ngày nhận bài: 23/11/2020, ngày phân biên xong: 01/12/2020, ngày chấp nhận đăng: 20/12/2020)

Tóm tắt

Màng lọc ZIF-8 có chất lượng cao, rắn chắc và liên tục được tổng hợp thành công bằng kỹ thuật khuếch tán đối nghịch và ứng dụng để tách propylene ra khỏi hỗn hợp propylene/propane. Quá trình phân tích đặc trưng và thực nghiệm phân tách khí chỉ ra rằng màng lọc đã tổng hợp có khả năng rây phân tử cao với hệ số phân tách propylene/propane cao nhất đạt được là 55 và lượng truyền qua của propylene là $136 \times 10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. Ảnh hưởng của thời gian tổng hợp màng lọc cũng được khảo sát chi tiết, kết quả cho thấy màng lọc có chất lượng và độ ổn định cao được tổng hợp sau 4 giờ phản ứng. Với phương pháp tổng hợp đơn giản, nghiên cứu hứa hẹn sẽ được phát triển hơn nữa để tổng hợp màng lọc ZIF có chất lượng cao và ứng dụng trực tiếp vào thực tế công nghiệp.

Từ khóa: Vật liệu khung cơ kim; ZIF-8; propylene/propane; màng lọc; phân tách khí;

Abstract

Defect free and continuous microporous ZIF-8 membranes were successfully developed from the counter diffusion technique to separate propylene from propylene/propane gas mixture. The characterization and gas permeation results demonstrate that the prepared membranes exhibited molecular sieving capability with the highest separation factor of 55. ZIF-8 membrane exhibited the highest propylene permeance of $136 \times 10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. The effects of the solvothermal synthesis time were investigated, and a continuous and stable ZIF-8 membrane was prepared at 4 h of reaction. The simple synthesis approach holds a promise for further development for the fabrication of high quality ZIF membranes for practical separation applications.

Keywords: Metal organic frameworks; ZIF-8; propylene/propane; microporous membrane; gas separation.

* *Corresponding Author:* Le Van Thuan; Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, Vietnam; Faculty of Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

Email: levanthuan3@duytan.edu.vn

1. Giới thiệu

Phân tách hỗn hợp khí propylene/propane là một nhiệm vụ quan trọng của ngành công nghiệp lọc hóa dầu vì propylene có độ tinh khiết cao có nhiều ứng dụng khác nhau, trong số đó quan trọng nhất là làm nguyên liệu để sản xuất polypropylene [1]. Phương pháp chủ yếu hiện nay thường được dùng để phân tách hỗn hợp này là sử dụng tháp chưng cất khoảng 150-200 đĩa ở nhiệt độ thấp 233-183 K và áp suất khoảng 16-20 bar [2, 3]. Việc thực hiện phân tách ở điều kiện khắc nghiệt này cần phải tiêu tốn một lượng lớn năng lượng, không hiệu quả về kinh tế. Điều đó đã thúc đẩy các nhà khoa học nỗ lực nghiên cứu để tìm ra một vài phương pháp thay thế như hấp phụ, hấp thụ, màng lọc...[4-8] Trong số đó, công nghệ màng lọc được xem như một phương pháp tiềm năng để phân tách propylene/propane. Nó có nhiều ưu điểm như hiệu quả về kinh tế, không tiêu tốn nhiều năng lượng, dễ vận hành [9, 10]... Trong công nghệ màng lọc phân tách khí, độ phân tách là thước đo khả năng tách khí của màng và phụ thuộc vào kích thước lỗ của màng lọc. Kích thước vi lỗ cực kỳ nhỏ là cần thiết cho màng lọc rây phân tử các phân tử khí lớn hơn khỏi các phân tử khí nhỏ hơn.

Trong hai thập niên trở lại đây, vật liệu khung cơ kim (metal organic frameworks, MOFs) được biết đến như một loại vật liệu vi lỗ xốp có chứa các vi lỗ siêu nhỏ (< 2 nanomet) [11-13]. Ngoài ra, MOFs còn có những ưu điểm như: kết hợp cả thành phần hữu cơ và vô cơ, có cấu trúc dạng tinh thể trật tự ba chiều xác định, có độ xốp cao và có khả năng biến đổi cấu trúc, nhiều nhóm chức hóa học khác nhau rất phù hợp để lưu trữ cũng như phân tách khí. Đáng chú ý, zeolitic imidazolate framework (ZIF) là một bộ phận điển hình của MOFs. ZIF có độ bền nhiệt, độ bền hóa học cao và độ xốp lớn [14, 15]. Qua kết quả phân tích cấu trúc của rất nhiều vật liệu ZIF cho thấy chúng tạo thành có cấu hình không gian

giống như vật liệu zeolite. Một trong những nguyên nhân là do góc liên kết M-Hmim-M trong ZIF gần bằng với góc liên kết Si-O-Si (145°) trong zeolite [14]. Nhưng do chiều dài liên kết M-Im-M trong ZIF lớn hơn nên vật liệu ZIF có cấu trúc lỗ xốp cao hơn zeolite [15]. Với nhiều ưu điểm, ZIF đã được sử dụng để tổng hợp nhiều loại màng rây phân tử khác nhau và ứng dụng trong phân tách khí.

ZIF-8 được tổng hợp từ muối Zn và cầu nối 2-methylimidazole, những năm gần đây, ZIF-8 được xem là một lựa chọn lý tưởng để tổng hợp màng lọc phân tách hỗn hợp propylene/propane. Các nghiên cứu chỉ ra rằng, kích thước lỗ xốp thực của ZIF-8 là 0,4nm, vừa nằm giữa đường kính phân tử của propylene là 0,4nm và propane là 0,43nm [16]. Chính vì vậy, ZIF-8 ngày càng giành được nhiều sự quan tâm trong lĩnh vực màng lọc dùng để phân tách propylene/propane.

Trên cơ sở đó, chúng tôi tối ưu hóa các điều kiện thực nghiệm để tổng hợp màng lọc ZIF-8 có chất lượng cao bằng phương pháp khuếch tán đối nghịch. Sự ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến quá trình hình thành màng lọc ZIF-8 sẽ được khảo sát trong khoảng thời gian từ 2 đến 6h. Trong nghiên cứu này, thành phần pha tinh thể của màng ZIF-8 sẽ được kiểm tra bởi phương pháp nhiễu xạ tia X, cấu trúc cũng như bề mặt của màng sẽ được quan sát bởi SEM. Cuối cùng, khả năng phân tách khí của màng ZIF-8 sẽ được khảo sát bởi kỹ thuật Wicke-Kallenbach.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp tấm nền $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tấm nền $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ có dạng đĩa được chuẩn bị bởi bột alumina (Baikowski, CR-6) có độ tinh khiết cao. Hỗn hợp gồm bột alumina và polyvinyl alcohol sau khi trộn sẽ được đưa vào khuôn và tạo hình bằng máy ép tạo mẫu trong phòng thí nghiệm. Sau khi nung ở nhiệt độ

1100 °C trong 2h, tấm nền thu được có đường kính 22mm, độ dày 2mm với độ xốp khoảng 45%. Một mặt của tấm nền sẽ được mài nhẵn bằng thiết bị mài chuyên dụng và được dùng để tổng hợp màng ZIF-8. Cuối cùng, tấm nền được rửa sạch, sấy ở 70°C trong 6h.

2.2. Tổng hợp màng lọc ZIF-8

Màng ZIF-8 được tổng hợp bên trên tấm nền α -Al₂O₃ bằng phương pháp khuếch tán thuận nghịch. Hai dung dịch tổng hợp được chuẩn bị riêng biệt. Dung dịch A với 8 mmol zinc chloride hòa tan trong 40ml methanol. Dung dịch B gồm 62mmol 2-methylimidazole và 7,4 mmol sodium formate hòa tan trong 40ml methanol. Cả hai hỗn hợp được khuấy trộn hoàn toàn trong 15 phút. Tấm nền α -Al₂O₃ đầu tiên sẽ được ngâm trong dung dịch A trong 1h. Sau đó, tấm nền bão hòa ion kẽm sẽ đưa vào đặt thẳng đứng trong teflon có chứa sẵn dung dịch B. Teflon được đóng nắp kỹ càng và sử dụng autoclave để đặt trong lò đối lưu và tiến hành phản ứng ở 120°C trong 4h. Khi thời gian phản ứng kết thúc, autoclave sẽ được làm nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng. Màng ZIF-8 được cẩn thận lấy ra khỏi dung dịch tổng hợp và rửa thật kỹ với methanol để loại bỏ các tạp chất trên bề mặt màng lọc trước khi màng lọc được ngâm trong methanol trong 5 ngày. Cuối cùng, màng lọc được sấy khô ở nhiệt độ phòng trong 12h và ở 60 °C trong 1h trước khi tiến hành các phương pháp phân tích, đánh giá chất lượng màng.

2.3. Xác định đặc trưng vật liệu

Thành phần tinh thể của lớp màng được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy Rigaku MAC-18XHF (Nhật Bản) với đầu dò (Detector) D/teX Ultra 250, dùng bức xạ của Cu-K, tại điện thế gia tốc 40kV, cường độ dòng 30mA, khoảng quét 2 θ từ 3° đến 60° với tốc độ quét 3°/phút. Đặc trưng hình thái học của các hạt tinh thể, màng ZIF-8 được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy Leo-Supra 55 tại thế gia tốc 15kV.

2.4. Thử nghiệm phân tách khí

Lượng truyền qua của hỗn hợp khí propylene/propane được đo tại điều kiện phòng bởi kỹ thuật Wicke-Kallenbach [17]. Hỗn hợp khí propylene/propane (tỷ lệ 1:1) được cấp vào modul tách khí chứa màng lọc ZIF-8 với tốc độ 112 ml/phút sử dụng bộ điều khiển dòng. Đồng thời, Argon được sử dụng làm khí mang đưa lượng khí truyền qua màng lọc vào máy GC (YL-6500, Young-Lin) để phân tích thành phần.

Độ phân tách là thông số được dùng để đánh giá khả năng vận chuyển và tách khí của màng lọc ZIF-8. Độ phân tách có thể xác định bằng tỉ lệ của lượng truyền qua của các khí trong hỗn hợp. Lượng truyền qua của khí *i* (propylene), K_i^{mix} , được tính bởi công thức [8]:

$$K_i^{mix} = \frac{J_i^{mix}}{\Delta p_{ln,i}}$$

Trong đó, J_i^{mix} là thể tích dòng của khí *i* (propylene) trong hỗn hợp khí truyền qua màng lọc ZIF-8. J_j^{mix} là thể tích dòng của khí *j* (propane). Δp là sự khác biệt áp suất của dòng vào và dòng ra khỏi màng lọc.

Độ phân tách, $\alpha_{i/j}^{sep}$, được tính bằng cách lập tỉ số của lượng khí truyền qua của khí *i* (propylene), K_i^{mix} , với khí *j* (propane), K_j^{mix} , [8]

$$\alpha_{i/j}^{sep} = \frac{K_i^{mix}}{K_j^{mix}}$$

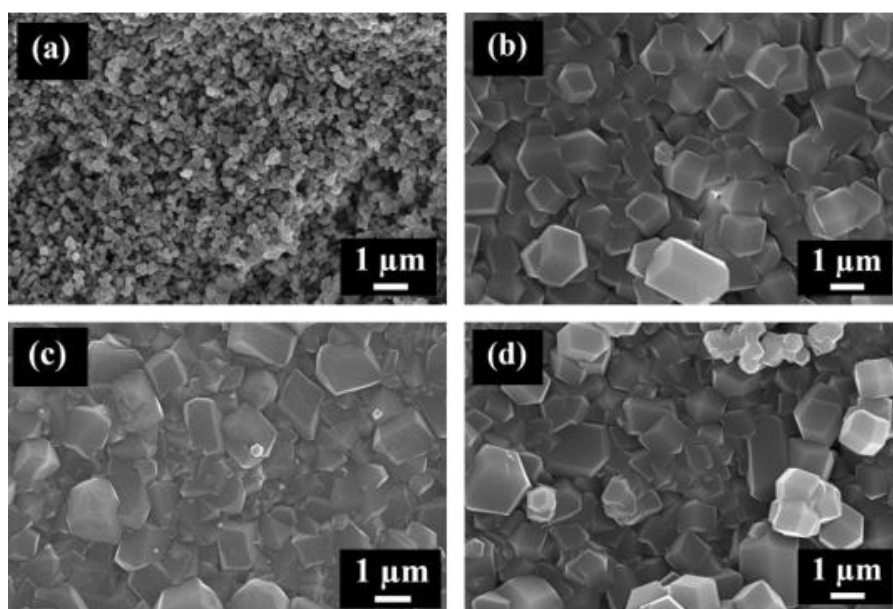
Thử nghiệm phân tách khí propylene/propane được thực hiện 3 lần cho mỗi mẫu và thực hiện trên 3 mẫu khác nhau được tổng hợp trong cùng điều kiện để đảm bảo độ lặp lại và chất lượng của màng.

3. Kết quả và thảo luận

Lớp màng ZIF-8 được tổng hợp trên bề mặt tấm nền α -Al₂O₃ theo phương pháp khuếch tán đối nghịch. Đầu tiên, tấm nền được ngâm trong dung dịch chứa muối kim loại kẽm để bão hòa ion kẽm bên trong tấm nền. Tiếp theo, phản

ứng tổng hợp sẽ được tiến hành trong dung dịch cầu nối ở 120°C. Khi phản ứng xảy ra, các gradient nồng độ cho phép các ion kim loại và các phân tử cầu nối khuếch tán từ tấm nền vào dung dịch và từ dung dịch vào tấm nền một cách đều đặn. Do đó, tại bề mặt của tấm nền (vùng phản ứng), nồng độ tương đối cao của các ion kim loại và các phân tử cầu nối luôn được duy trì trong quá trình tổng hợp. Đặc trưng hình thái học tấm nền và màng ZIF-8 sau khi tổng hợp được quan sát bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và được trình bày trong Hình 1. Hình 1a là bề mặt của tấm nền trước khi tiến hành tổng hợp màng lọc, có thể thấy rõ các lỗ hổng kích thước macro bên trên tấm nền. Hình 1b, 1c, 1d là hình ảnh của bề mặt lớp màng lọc ZIF-8 được tổng hợp ở 2, 4 và 6h. Kết quả cho thấy, lớp màng đa tinh thể ZIF-8 được hình thành và phát triển tốt bên trên tấm

nền ở tất cả các mẫu. Sau 2h phản ứng, các tinh thể ZIF-8 có khối tứ diện hình thoi phát triển đan xen trên bề mặt tấm nền α -alumina. Mặc dù các tinh thể dường như đã bao phủ gần như toàn bộ bề mặt tấm nền, vẫn có những khoảng trống giữa các tinh thể có thể quan sát được trên bề mặt màng do sự phát triển không đủ về thời gian. Khi thời gian tổng hợp được kéo dài đến 4h, các tinh thể ZIF-8 phát triển lớn hơn và đồng đều hơn, bao phủ hầu hết các khuyết điểm trước đó để tạo thành một lớp màng hoàn thiện (Hình 1c). Sự phát triển đan xen và liên tục của các tinh thể ZIF dường như đã cung cấp khả năng tái kết tinh nhanh chóng giúp ngăn chặn sự hình thành các khuyết điểm trên màng. Khi tăng thời gian phản ứng lên 6h (Hình 1d), bề mặt màng trở nên thô hơn cũng như xuất hiện nhiều hạt tinh thể đơn lẻ trên bề mặt.



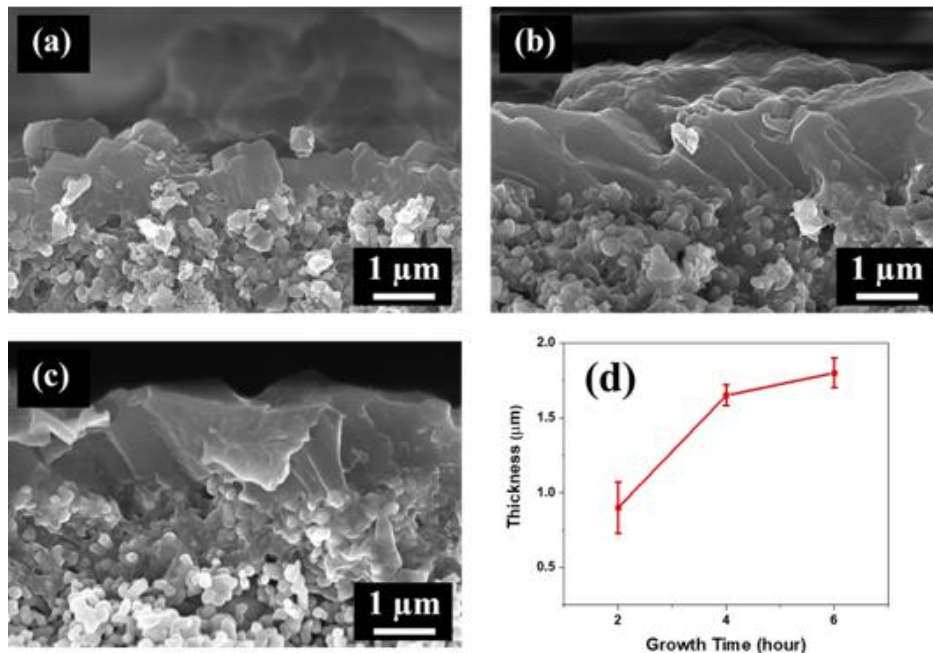
Hình 1. Hình ảnh SEM của (a) tấm nền α -alumina, và màng ZIF-8 sau (b) 2h, (c) 4h, (d) 6h tổng hợp.

Hình 2 là hình ảnh SEM của bề mặt cắt ngang của màng ZIF-8 được chuẩn bị ở các thời gian tổng hợp khác nhau. Có thể thấy các hạt tinh thể ZIF đã phát triển liên tục để tạo thành một lớp tinh thể và có thể phân biệt được với tấm nền alumina đồng thời hợp thành một khối đặc, chắc với tấm nền. Với phương pháp

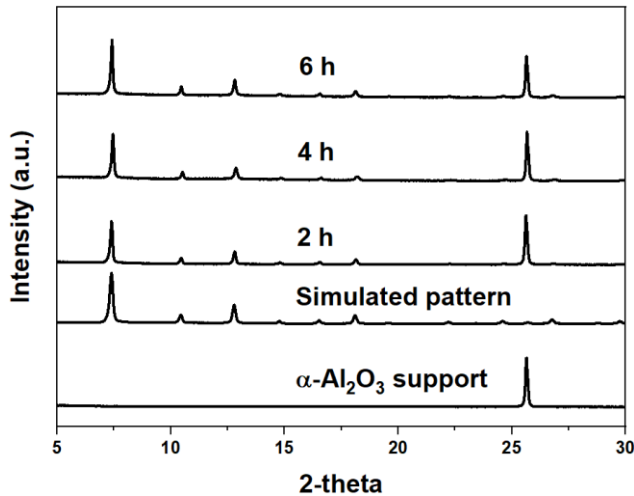
khuếch tán đối nghịch, trong suốt quá trình tổng hợp, nồng độ cao các chất phản ứng được duy trì tại bề mặt của tấm nền giúp đẩy nhanh tốc độ hình thành của một số lượng lớn các tâm phản ứng, dẫn đến sự hình thành và phát triển nhanh chóng của các hạt tinh thể ZIF, tạo nên lớp màng rất mỏng trên bề mặt tấm nền. Độ dày

của lớp màng tăng lên theo thời gian tổng hợp từ khoảng 0.8 μm tại 2h, 1.5 μm tại 4h đến 1.8 μm tại 6h tổng hợp. Các tinh thể phát triển đan xen với tốc độ nhanh trong 4h đầu tiên và bắt đầu chậm lại sau đó để hạn chế sự hình thành

quá dày của lớp màng. Tốc độ giảm dần của sự hình thành và phát triển này của lớp màng là cần thiết vì lớp màng quá dày sẽ có xu hướng tạo ra lực cản cho khí truyền qua, do đó hạn chế hiệu quả phân tách của màng [18].



Hình 2. Hình ảnh SEM mặt cắt ngang của màng ZIF-8 sau (a) 2h, (b) 4h, (c) 6h tổng hợp và (d) độ dày của lớp màng.



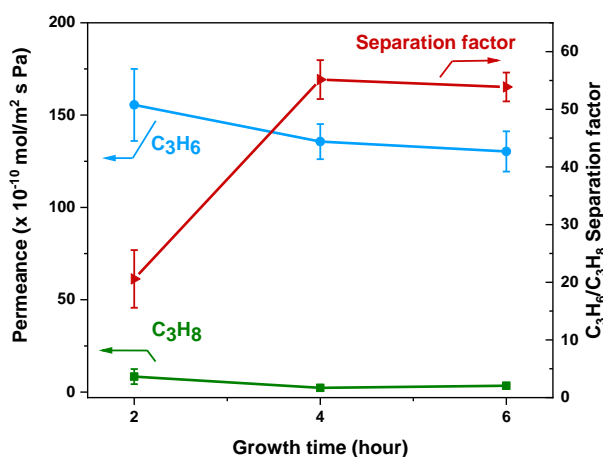
Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

Giản đồ XRD của tấm nền alumina và lớp màng ZIF-8 sau khi tổng hợp được trình bày trong Hình 3. Kết quả cho thấy các phổ XRD đều có các đỉnh sắc nét, rõ ràng đã xác nhận lại các kết quả SEM trước đó rằng các mẫu đều có độ tinh khiết và độ kết tinh cao. Chỉ có một sự khác biệt nhỏ về cường độ của các lớp màng

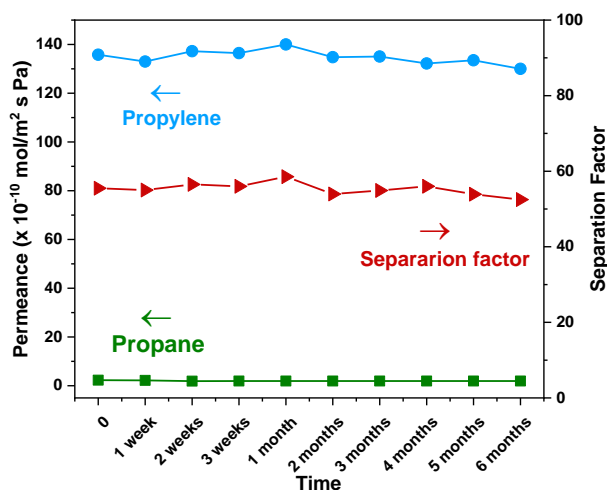
tổng hợp ở các thời gian khác nhau là do sự khác biệt của độ dày lớp màng. Các mũi nhiễu xạ chính đặc trưng cho tinh thể ZIF-8 nằm tại $2\theta = 7,5; 10,3; 12,4; 14,7; 16,3$ và $18,0^\circ$. Kết quả này phù hợp với các kết quả nghiên cứu trước đây về pha tinh thể của ZIF-8 [19]. Đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta = 26^\circ$ là pha α của tấm nền alumina.

Thực nghiệm phân tách hỗn hợp khí propylene/propane được tiến hành để khảo sát kỹ càng hơn chất lượng của lớp màng sau khi tổng hợp. Hình 4 so sánh độ truyền qua cũng như hệ số phân tách propylene/propane của các màng ZIF-8 có thời gian tổng hợp khác nhau. Đối với lớp màng sau 2h tổng hợp, thời gian không đủ để cung cấp cho cơ chế tái kết tinh các hạt ZIF-8 đủ nhanh để đóng các khe hở cũng như lỗ hổng trên màng, làm cho lượng truyền qua của các khí propylene và propane cao hơn và hệ số phân tách thấp hơn. Hệ số

phân tách cao nhất đạt được với lớp màng sau 4h tổng hợp 55 với lượng truyền qua của propylene là $136 \times 10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. Khi thời gian phản ứng kéo dài đến 6h, các tinh thể ZIF-8 lớn hơn và trở nên dày đặc hơn, lượng truyền qua của các khí và hệ số phân tách giảm nhẹ. Sự giảm này là do lớp màng đã trở nên dày hơn và tạo ra lực cản lớn hơn đối với các khí truyền qua.



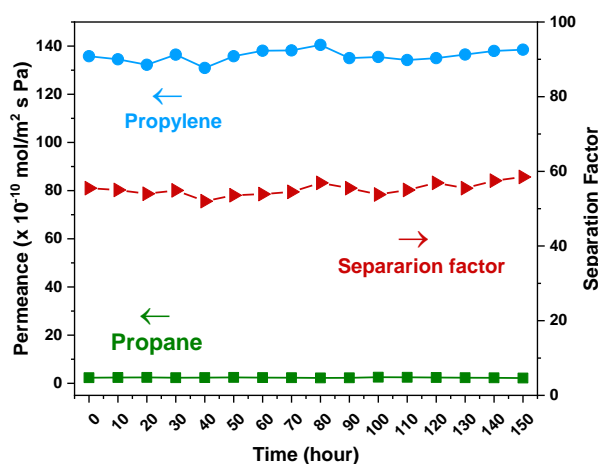
Hình 4. Kết quả phân tách hỗn hợp khí propylene/propane của màng ZIF-8 tổng hợp ở các thời gian khác nhau.



Hình 5. Kết quả phân tách hỗn hợp khí propylene/propane của màng ZIF-8 gián đoạn trong 6 tháng.

Chúng tôi tiếp tục thực nghiệm phân tách hỗn hợp propylene/propane một cách liên tục và gián đoạn để đánh giá một cách toàn diện hơn chất lượng và độ ổn định của lớp màng sau khi tổng hợp. Hình 5 và 6 trình bày kết quả phân tách khí của màng ZIF-8 gián đoạn trong

6 tháng và liên tục trong 150h. Đối với quá trình phân tách gián đoạn (Hình 5) gần như không có sự thay đổi lượng truyền qua của các khí propylene và propane cũng như hệ số phân tách. Lượng truyền qua của propylene và propane tăng nhẹ trong quá trình tiến hành phân tách liên tục (Hình 6). Độ tăng lượng truyền qua của propylene nhanh hơn so với propane, làm cho độ phân tách của hỗn hợp tăng nhẹ trong quá trình thực nghiệm. Kết quả này đã cho thấy độ ổn định cũng như chất lượng rất cao của màng lọc ZIF-8 được tổng hợp được trong nghiên cứu này. Đây là điều rất đáng chờ đợi và hoàn toàn có thể phát triển hơn nữa để ứng dụng trực tiếp vào thực tế công nghiệp.



Hình 6. Kết quả phân tách hỗn hợp khí propylene/propane của màng ZIF-8 liên tục trong 150h.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công màng lọc ZIF-8 có chất lượng cao từ phương pháp khuếch tán đối nghịch. Phương pháp tuy đơn giản nhưng rất linh hoạt này cho phép màng lọc ZIF-8 được tổng hợp một cách nhanh chóng và hiệu quả với độ dày và cấu trúc tối ưu. Các đặc trưng vật liệu của lớp màng đã được khảo sát trước khi sử dụng để phân tách hỗn hợp khí propylene/propane. Kết quả cho thấy, lượng truyền qua của propylene đạt được là $136 \times 10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ và hệ số phân tách là 55. Ngoài ra, màng ZIF-8 cũng cho thấy tính ổn định, khả năng lặp lại và

chất lượng cao khi phân tách hỗn hợp propylene/propane một cách liên tục cũng như gián đoạn. Như vậy, màng lọc ZIF-8 là một phương pháp triển vọng và kinh tế để thay thế phương pháp truyền thống trong phân tách hỗn hợp propylene/propane.

Tài liệu tham khảo

- [1] K.M. Sundaram, M.M. Shreehan, E.F. Olszewski, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 739 Wiley, (2000).
- [2] R.W. Baker, Future directions of membrane gas separation technology, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 1393–1411.
- [3] Cheng, L.S. and S.T. Wilson, Process for separating propylene from propane. 2001, Google Patents.
- [4] Weston, M.H., et al., High propylene/propane adsorption selectivity in a copper(catecholate)-decorated porous organic polymer. Journal of Materials Chemistry A, 2014. 2(2): p. 299-302.
- [5] Basaldella, E.I., et al., Propane/propylene separation by selective olefin adsorption on Cu/SBA-15 mesoporous silica. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2006. 37(2): p. 141-146.
- [6] Azhin, M., T. Kaghazchi, and M. Rahmani, A review on olefin/paraffin separation using reversible chemical complexation technology. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2008. 14(5): p. 622-638.
- [7] Faiz, R. and K. Li, Olefin/paraffin separation using membrane based facilitated transport/chemical absorption techniques. Chemical Engineering Science, 2012. 73: p. 261-284.
- [8] N.T. Tran, T. Yu, J. Kim, M.R. Othman, ZIF-8 tubular membrane for propylene purification: Effect of surface curvature and zinc salts on separation performance. Separation and Purification Technology, 2020. 251, 117354.
- [9] Pan, Y., et al., Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes. Journal of Membrane Science, 2012. 390: p. 93-98.
- [10] Kim, J., Othman, M.R. 2019. Research trend on ZIF-8 membranes for propylene separation. Membr. J., 29:2, 67-79
- [11] Adatoz, E., A.K. Avci, and S. Keskin, Opportunities and challenges of MOF-based membranes in gas separations. Separation and Purification Technology, 2015. 152: p. 207-237.
- [12] Millward, A.R. and O.M. Yaghi, Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature. Journal of the American Chemical Society, 2005. 127(51): p. 17998-17999.
- [13] Bux, H., et al., Novel MOF-Membrane for Molecular Sieving Predicted by IR-Diffusion Studies and Molecular Modeling. Advanced Materials, 2010. 22(42): p. 4741-4743.
- [14] Park, K.S., et al., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006. 103(27): p. 10186-10191.
- [15] Banerjee, R., et al., High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture. Science, 2008. 319(5865): p. 939-943.
- [16] Zhang, C., et al., Unexpected Molecular Sieving Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-8. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2012. 3(16): p. 2130-2134.
- [17] Wang, C., Yang, F., Sheng, L., Yu, J., Yao, K., Zhang, L., Pan, Y. 2016. Zinc-substituted ZIF-67 nanocrystals and polycrystalline membranes for propylene/propane separation. Chem. Com. 52:85, 12578-12581.
- [18] A.D. Wiheeb, M.A. Ahmad, M.N. Murat, J. Kim, M.R. Othman, Identification of molecular transport mechanisms in microporous hydrotalcite-silica membrane, Transport Porous Media 104 (1) (2014) 133–144.
- [19] Kida, K., et al., Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution. CrystEngComm, 2013. 15(9): p. 1794-1801.