

DOI:10.22144/jvn.2017.060

TỔNG HỢP VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM CẤU TRÚC ZEOLITE DỰA TRÊN HỖN HỢP HAI DẪN XUẤT IMIDAZOLE VÀ KHẢ NĂNG TƯƠNG TÁC CỦA VẬT LIỆU VỚI CO₂

Liêu Anh Hào, Nguyễn Ngọc Khánh Anh, Nguyễn Duy Khánh, Nguyễn Thị Diễm Hương và Nguyễn Thị Tuyết Nhung

Khoa Sư phạm, Trường Đại học Cần Thơ

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 16/12/2016

Ngày nhận bài sửa: 20/02/2017

Ngày duyệt đăng: 27/06/2017

Title:

Synthesis of zeolitic imidazolate framework base on mixed two imidazolate linkers and its affinity to CO₂

Từ khóa:

Vật liệu khung cơ kim cấu trúc zeolite, imidazole, đường hấp phụ đẳng nhiệt

Keywords:

Zeolitic imidazole frameworks, linker imidazole, adsorption isotherm

ABSTRACT

Zeolitic imidazole framework-HL1 (ZIF-HL1) is solvothermally synthesized by the reaction of zinc nitrate hexahydrate and the mixture of two imidazolate linkers, 2-methylimidazole and 5-benzimidazole in *N,N*-dimethylformamide. The structure of ZIF-HL1 was determined by X-ray diffraction analysis, which is indicative the cubic system with cell parameters of $a = b = c = 17.4512 \text{ \AA}$ and $V_{\text{cell}} = 5314.64 \text{ \AA}^3$. This material was also demonstrated to be highly porous, water stable, and exhibited high affinity to CO₂. The CO₂ isosteric heat adsorption of ZIF-HL1 of 29 kJ mol^{-1} is competitive to reported ZIFs with highest CO₂ affinity.

TÓM TẮT

Vật liệu khung cơ kim cấu trúc zeolite-HL1 (ZIF-HL1) được tạo thành từ phản ứng nhiệt dung môi của kẽm nitrate với hỗn hợp hai linker imidazole, 2-methylimidazole và 5-benzimidazole, trong dung môi *N,N*-dimethylformamide. Cấu trúc của ZIF-HL1 được xác định bằng phân tích nhiễu xạ tia X, cho kết quả của hệ tinh thể lập phương với các thông số mạng cơ sở $a = b = c = 17.45 \text{ \AA}$ và $V_{\text{ô mạng}} = 5314.64 \text{ \AA}^3$. Vật liệu ZIF-HL1 còn thể hiện là một vật liệu có độ xốp cao, bền trong nước và có ái lực tốt với CO₂. Nhiệt hấp phụ CO₂ của ZIF-HL1 là 29 kJ mol^{-1} , được xếp vào hàng các vật liệu ZIF đã công bố có ái lực tốt nhất với CO₂.

Trích dẫn: Liêu Anh Hào, Nguyễn Ngọc Khánh Anh, Nguyễn Duy Khánh, Nguyễn Thị Diễm Hương và Nguyễn Thị Tuyết Nhung, 2017. Tổng hợp vật liệu khung cơ kim cấu trúc zeolite dựa trên hỗn hợp hai dẫn xuất imidazole và khả năng tương tác của vật liệu với CO₂. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 50a: 6-11.

1 GIỚI THIỆU

Vật liệu khung cơ kim cấu trúc zeolite (ZIFs) là loại vật liệu rắn kết tinh, có độ xốp cao và có cấu trúc mở rộng được tạo thành từ những đơn vị kim loại (M) tứ diện Zn²⁺, Co²⁺... liên kết với nhau qua các cầu nối imidazole hoặc dẫn xuất của imidazole (Im) (Park *et al.*, 2006; Furukawa *et al.*, 2013; Eddaoudi *et al.*, 2015). Qua phân tích cấu trúc vật liệu ZIF cho thấy góc liên kết M-Im-M trong vật

liệu ZIF bằng 145 °, gần bằng góc liên kết của Si-O-Si trong zeolite, vì vậy rất nhiều vật liệu ZIF tạo thành có topology (sự liên kết giữa các nguyên tử trong không gian) giống zeolite (Huang *et al.*, 2006; Banerjee *et al.*, 2008; Phan *et al.*, 2009). Điểm nổi bật của vật liệu ZIF là cấu trúc của vật liệu được hiểu rõ qua phân tích nhiễu xạ tia X và tính chất của vật liệu có thể được điều chỉnh thông qua sự biến đổi các nhóm chức trên linker imidazole (Hayashi *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2008;

Banerjee *et al.*, 2009). Ngoài ra, vật liệu này còn thể hiện độ bền nhiệt, bền hóa học cao và có diện tích bề mặt lớn (Park *et al.*, 2006, Phan *et al.*, 2009, Gao *et al.*, 2015). Vì vậy, vật liệu ZIF thu hút được nhiều sự quan tâm cho các nghiên cứu ứng dụng trên nhiều lĩnh vực như xúc tác, điện hóa và đặc biệt là trong phân tách khí (Kuo *et al.*, 2012; Zhan *et al.*, 2013; Nguyen *et al.*, 2014; Nguyen *et al.*, 2016). Hiện nay, có hơn 100 vật liệu ZIF được công bố nhưng ít trong số chúng sở hữu những topology quan trọng của zeolite (Phan *et al.*, 2009). Để giải quyết thử thách này có hai phương pháp chính trong tổng hợp ZIF được quan tâm. Phương pháp thứ nhất là sử dụng sự tương tác giữa các linker dựa trên nhóm chức của chúng để định hướng nên cấu trúc của vật liệu ZIF, như được công bố cho vật liệu ZIF-20 với topology quan trọng trong zeolite **LTA** (Hayashi *et al.*, 2007). Phương pháp thứ hai là sử dụng hỗn hợp hai linker khác nhau đã tạo ra 8 vật liệu ZIF, ZIF-68 đến -70, ZIF-78 đến -82, với topology **GME** (Banerjee *et al.*, 2008, Banerjee *et al.*, 2009). Nghiên cứu này trình bày phương pháp sử dụng hỗn hợp hai linker imidazole khác nhau để tạo ra vật liệu ZIF sở hữu zeolite topology quan trọng, **SOD**. Cụ thể hơn, nghiên cứu báo cáo quy trình tổng hợp và phân tích chi tiết sự hình thành vật liệu ZIF dựa trên phản ứng giữa hỗn hợp hai linker 2-methylimidazole và 5-nitrobenzimidazole với muối kẽm nitrate. Vật liệu tạo thành có zeolite topology **SOD** và được gọi là ZIF-HL1. Điểm nổi bật trong phương pháp là sự kết hợp giữa một linker kỵ nước (2-methylimidazole) và một linker phân cực có tương tác tốt với CO₂ (5-nitrobenzimidazole) để tạo thành vật liệu ZIF bền trong nước và có ái lực tốt với CO₂. Vật liệu ZIF với topology **SOD** dựa trên hỗn hợp hai linker chưa được công bố trước đó.

2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Thiết bị và hóa chất

Thiết bị được sử dụng trong nghiên cứu gồm cân phân tích Mettler Toledo, tủ sấy UM-400, bể rung siêu âm Power Sonic 410, kính hiển vi điện tử NHV-CAM, thiết bị nhiễu xạ tia X D8-Advance (Bruker), thiết bị hoạt hóa Masterprep, thiết bị Hitachi FE-SEM S-4800, thiết bị đo phổ hồng ngoại Vertex 70, mẫu được ép viên với KBr, số sóng được đo trong vùng 4000–400 cm⁻¹ ở nhiệt độ phòng, thiết bị phân tích nhiệt trọng lượng TGA Q500, thiết bị đo diện tích bề mặt NOVA 3200e.

Hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu gồm Zn(NO₃)₂.6H₂O, methanol và *N,N*-dimethylformamide (DMF) có xuất xứ Trung Quốc; 2-methylimidazole (2-mIm) được mua từ hãng Merck và 5-nitrobenzimidazole (5-nbIm) được mua từ hãng Sigma-Aldrich.

2.2 Quy trình tổng hợp ZIF-HL1

Hỗn hợp của Zn(NO₃)₂.6H₂O (0,024 gam, 0,080 mmol) với hai linker 2-mIm (0,011 gam, 0,14 mmol) và 5-nbIm (0,015 gam, 0,090 mmol) được hòa tan trong 4 mL dung môi DMF. Dung dịch phản ứng được cho vào lọ 8 mL chịu nhiệt, được đậy nắp kín và cho vào tủ sấy ở 130 °C. Sau 2 ngày các tinh thể hình lập phương trong suốt được tách khỏi dung dịch phản ứng, được rửa nhiều lần với DMF (5 × 3 mL) trong 1 ngày trước khi phân tích nhiễu xạ tia X. Cho quá trình hoạt hóa mẫu (chuẩn bị mẫu cho các phân tích), ZIF-HL1 vừa mới tổng hợp được rửa 5 lần với DMF trong 1 ngày (3 mL mỗi lần rửa), trao đổi 9 lần với MeOH trong 3 ngày (5 mL mỗi lần thay dung môi mới) và sau đó hoạt hóa ở 80 °C trong chân không (1 mTorr) trong 24 h. Hiệu suất của phản ứng 46% dựa trên muối kẽm nitrate.

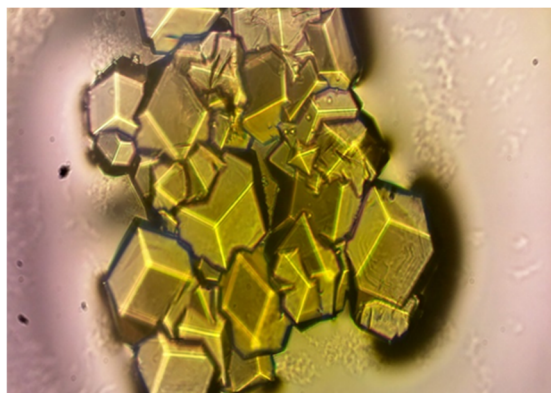
3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Phân tích cấu trúc của vật liệu ZIF-HL1

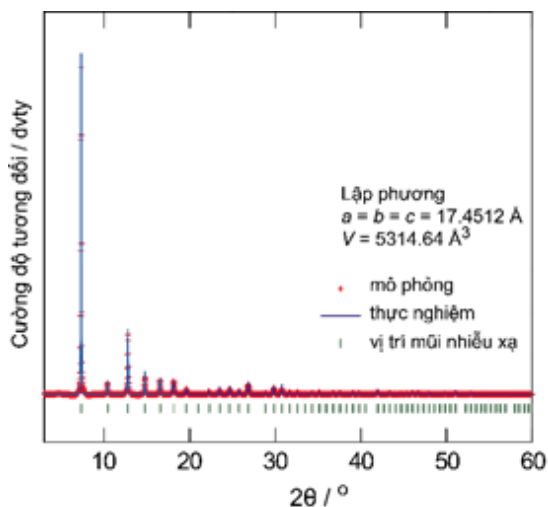
Tinh thể ZIF-HL1 thu được từ phản ứng giữa Zn(NO₃)₂.6H₂O với hai linker 2-mIm và 5-nbIm ở nồng độ giống nhau của linker và muối kẽm là 0,075 M, tỉ lệ mol giữa 2-mIm:5-nbIm bằng 1,5:1, tỉ lệ mol giữa hỗn hợp 2 linker:Zn²⁺ bằng 3:1 trong dung môi DMF ở 130 °C và 2 ngày. Hình 1 cho thấy những tinh thể ZIF-HL1 thu được ở điều kiện được chọn là những đơn tinh thể khối lập phương đồng nhất. Ở nồng độ cao hơn 0,075 M các tinh thể có khuynh hướng kết hợp với nhau thành từng mảng lớn do tốc độ kết tinh nhanh. Nồng độ tác chất nhỏ hơn 0,075 M cũng được khảo sát kết quả cho tinh thể có kích thước nhỏ và lẫn tạp chất do lượng tác chất không đủ cho sự phát triển của tinh thể. Do đó, nồng độ tác chất được chọn là 0,075 M. Tỉ lệ mol giữa các linker cũng như giữa hỗn hợp hai linker và muối Zn²⁺ được khảo sát từ 1:1 đến 1:3 và ngược lại và kết quả cho thấy với tỉ lệ được chọn cho được những đơn tinh thể với hình dạng rõ nét. Giảm nhiệt độ phản ứng đến 120 °C cho thấy sản phẩm thu được có lẫn nhiều pha vô định hình. Thời gian phản ứng được khảo sát từ 1 đến 3 ngày. Sau 1 ngày tinh thể thu được có kích thước nhỏ. Tăng thời gian phản ứng lên 2 ngày kích thước tinh thể gia tăng đáng kể, nhưng nếu tiếp tục tăng thời gian lên 3 ngày tinh thể sẽ bị rạn nứt.

Tinh thể ZIF thu được được tách ra khỏi dung dịch phản ứng và rửa nhiều lần với DMF (5 × 3 mL) để loại bỏ các tác chất phản ứng còn dư. Độ kết tinh của tinh thể được kiểm tra qua phân tích nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD). Giảm độ PXRD thu được ở Hình 2 thể hiện các mũi nhiễu xạ có cường độ cao và sắc nét chứng tỏ tinh thể ZIF-HL1

thu được có độ kết tinh cao. Kết quả “index” giản đồ PXRD dựa trên hệ tinh thể lập phương với nhóm đối xứng *IM-3* (số 204) được trình bày ở Hình 2 cho thấy sự phù hợp tốt giữa giản đồ PXRD của mô hình mô phỏng và giản đồ PXRD thực nghiệm. Từ đây cho phép xác định thông số mạng cơ sở của ZIF-HL1, $a = b = c = 17,4512 \text{ \AA}$ và $V_{\text{mạng}} = 5314,64 \text{ \AA}^3$. So sánh thông số mạng cơ sở của ZIF-HL1 với dữ liệu về tinh thể ZIF được công bố từ thư viện Cambridge cho thấy ZIF-HL1 có thông số mạng tương tự với **SOD-ZIF-8**, $\text{Zn}(2\text{-mIm})_2$, được tạo thành từ một linker đơn lẻ 2-mIm (Phan *et al.*, 2009). Từ đây có thể kết luận rằng ZIF-HL1 có topology **SOD** quan trọng của zeolite.



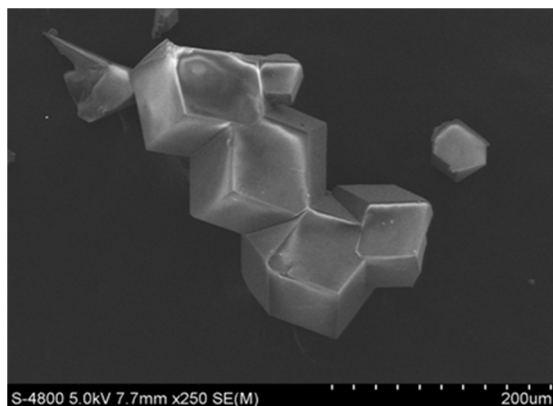
Hình 1: Hình ảnh của ZIF-HL1 qua kính hiển vi NHV-CAM



Hình 2: Giản đồ PXRD thực nghiệm (–) và mô phỏng (+) của ZIF-HL1

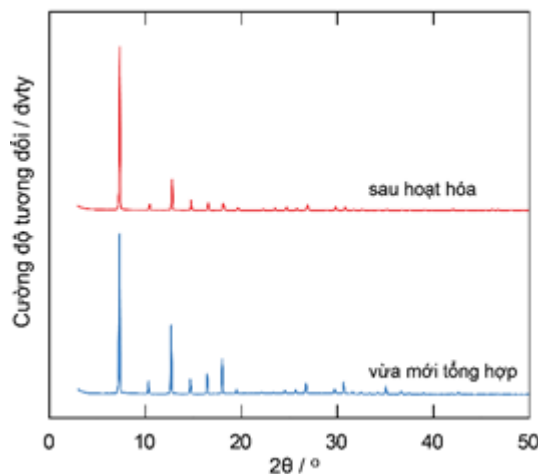
Vị trí mũi nhiều xạ cũng được thể hiện (/)

Hình dạng và kích thước của tinh thể ZIF-HL1 sau đó được quan sát dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM) và được trình bày ở Hình 3. Từ đây cho thấy ZIF-HL1 thu được có cấu trúc lập phương và kích thước tinh thể khoảng $80 \mu\text{m}$.



Hình 3: Hình ảnh SEM của vật liệu ZIF-HL1

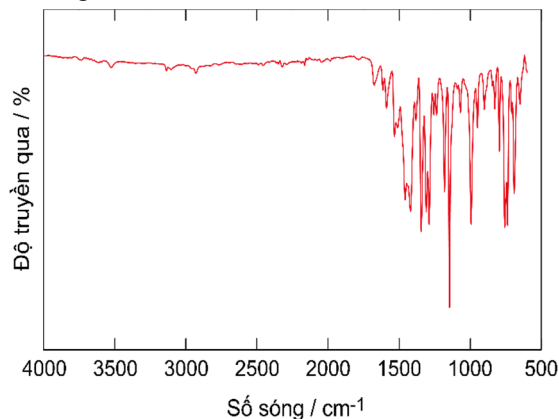
Trước khi tiến hành các phân tích tiếp theo, vật liệu ZIF-HL1 cần được hoạt hóa để loại hết các dung môi nằm bên trong lỗ xốp của vật liệu. Theo đó vật liệu ZIF được tách ra khỏi dung môi tổng hợp DMF và ngâm trong dung môi MeOH có nhiệt độ sôi thấp hơn. Quá trình trao đổi dung môi này được thực hiện trong 3 ngày. Mỗi ngày dung môi được thay mới 3 lần. Sau 3 ngày vật liệu được tiến hành hút chân không dưới hệ thống masterprep ở nhiệt độ $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Sau 24h vật liệu hoạt hóa được lấy ra và kiểm tra cấu trúc bằng phân tích PXRD. Như được nhìn thấy ở Hình 4, sự phù hợp giữa giản đồ PXRD sau khi hoạt hóa với giản đồ PXRD vừa mới tổng hợp chứng tỏ vật liệu ZIF-HL1 sau khi hoạt hóa vẫn giữ nguyên cấu trúc.



Hình 4: Giản đồ PXRD của ZIF-HL1 sau khi hoạt hóa được so sánh với giản đồ PXRD vừa mới tổng hợp

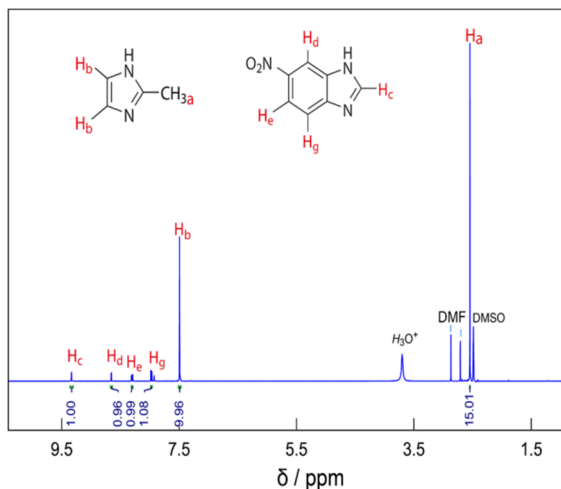
Phổ hồng ngoại (IR) được phân tích cho vật liệu ZIF-HL1 sau hoạt hóa để chứng minh sự tách proton của các linker imidazole cho sự hình thành liên kết giữa kim loại (M) với nguyên tử N trên vòng imidazole (liên kết M-N). Kết quả ở Hình 5

cho thấy dao động giãn nối của liên kết N-H của vòng imidazole ở mũ có bước sóng 3200–3000 cm^{-1} (Bellisola and Sorio, 2012) đã biến mất sau khi hình thành nên vật liệu ZIF. Chứng tỏ trong quá trình phản ứng, H của N-H trên vòng imidazole bị tách ra cho sự hình thành liên kết M-N trong vật liệu ZIF.



Hình 5: Phổ IR của vật liệu ZIF-HL1

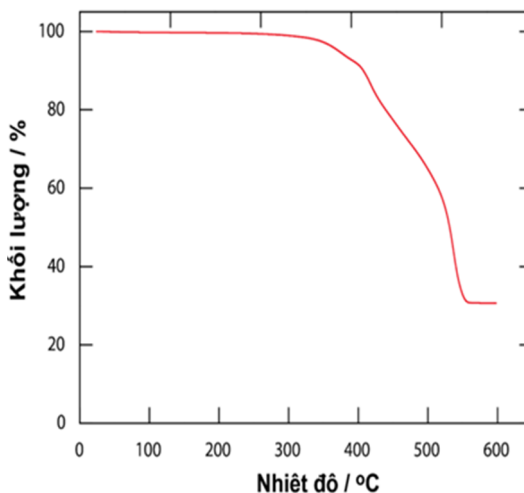
Để chứng minh sự hiện diện của hai linker 2-mIm và 5-nbIm trong cấu trúc, vật liệu ZIF-HL1 được phân tích ^1H NMR. Tinh thể vật liệu ZIF sau đó được hòa tan trong hỗn hợp dung môi DMSO- d_6 và DCl 20% trong nước. DCl được sử dụng để đảm bảo cho sự hòa tan hoàn toàn của tinh thể ZIF-HL1. Hình 6 cho thấy có sự hiện diện của đồng thời 2 linker 2-methylimidazole và 5-benzimidazole. Tích phân của các proton trong hai linker cũng được xác định. Qua đó tỉ lệ mol của hai linker 5-nbIm và 2-mIm trong cấu trúc vật liệu ZIF-HL1 được xác định lần lượt 1:5. Từ đây công thức hóa học của vật liệu ZIF-HL1 được cũng được xác định $\text{Zn}(5\text{-nbIm})_{0.33}(2\text{-mIm})_{1.67}$.



Hình 6: Phổ ^1H -NMR của ZIF-HL1

3.2 Độ bền nhiệt, độ xốp và độ bền hóa học của vật liệu ZIF-HL1

Độ bền nhiệt của vật liệu ZIF được đánh giá qua phân tích nhiệt trọng lượng của vật liệu ZIF-HL1 sau hoạt hóa. Từ Hình 7, đường nằm ngang đến 350 $^{\circ}\text{C}$ cho thấy không có sự giảm khối lượng đến nhiệt độ 350 $^{\circ}\text{C}$; chứng tỏ rằng các phân tử bên trong lỗ xốp đã được loại khỏi vật liệu. Qua đó chỉ ra rằng độ bền nhiệt của ZIF-HL1 đến 350 $^{\circ}\text{C}$. Sự giảm mạnh khối lượng của vật liệu trong vùng từ 350 – 500 $^{\circ}\text{C}$ do sự phân hủy khung sườn của vật liệu.

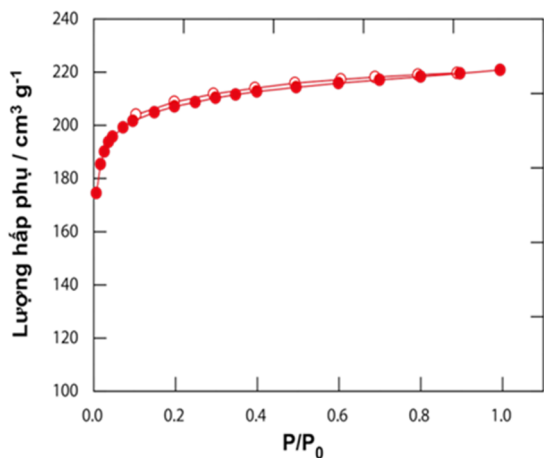


Hình 7: Giảm đồ TGA của vật liệu ZIF-HL1 đã hoạt hóa

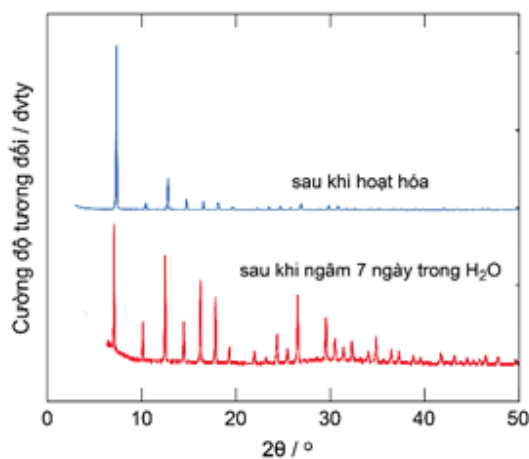
Tiếp đến, diện tích bề mặt của vật liệu sau khi hoạt hóa được xác định qua đường hấp phụ đẳng nhiệt N_2 ở 77 K (Hình 8). Kết quả thu được cho thấy, đường đẳng nhiệt hấp phụ nitrogen của vật liệu ZIF-HL1 thuộc đường hấp phụ đẳng nhiệt dạng I theo phân loại của IUPAC, chứng tỏ ZIF-HL1 là vật liệu xốp có kích thước lỗ xốp cỡ micro. Diện tích bề mặt của vật liệu theo mô hình BET (Brunauer–Emmett–Teller) cũng được xác định bằng 820 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Diện tích bề mặt lớn của vật liệu ZIF-HL1 đáp ứng được yêu cầu ứng dụng của vật liệu ZIF trong phân tách khí (Phan *et al.*, 2009).

Để có ứng dụng thực tế trong hấp phụ khí, vật liệu cần bền trong nước. Vấn đề này được chú ý vì nhiều vật liệu rắn xốp cấu trúc bị phá hủy dưới điều kiện ẩm (Brandani and Ruthven, 2004; Wang *et al.*, 2008b; Kizzie *et al.*, 2011). Do đó, độ bền trong nước của vật liệu ZIF-HL1 được đánh giá bằng cách ngâm vật liệu trong nước ở nhiệt độ phòng. Sau 7 ngày vật liệu ZIF-HL1 được tách ra và phân tích PXRD để xác định cấu trúc của vật liệu. Giảm đồ PXRD của vật liệu ZIF-HL1 vừa mới tổng hợp và sau khi ngâm trong nước 7 ngày được

so sánh và thể hiện ở Hình 9. Hai giản đồ PXRD hoàn toàn phù hợp nhau, chứng tỏ sau 7 ngày ngâm trong nước vật liệu ZIF-HL1 vẫn giữ nguyên cấu trúc. Độ bền trong nước của vật liệu ZIF-HL1 hứa hẹn vật liệu ZIF-HL1 có khả năng ứng dụng thực tế trong hấp phụ khí ở điều kiện ẩm.



Hình 8: Đường đẳng nhiệt hấp phụ N₂ của vật liệu ZIF-HL1 ở 77K



Hình 9: Giản đồ PXRD của ZIF-HL1 sau khi ngâm 7 ngày trong nước được so sánh với giản đồ PXRD của ZIF-HL1 sau khi hoạt hóa

3.3 Nhiệt hấp phụ CO₂ của ZIF-HL1

Vật liệu ZIF-HL1 với diện tích bề mặt lớn và độ bền nhiệt, độ bền trong nước cao thể hiện tiềm năng trong hấp phụ CO₂. Theo đó đường hấp phụ đẳng nhiệt CO₂ của ZIF-HL1 được đo ở ba nhiệt độ 273, 283 và 298 K (Hình 10). Dung lượng hấp phụ CO₂ của ZIF-HL1 ở 800 Torr lần lượt là 46, 68 và 91 cm³ g⁻¹ ở các nhiệt độ 298, 283 và 273 K.

Phương trình virial được sử dụng để xây dựng đường hấp phụ đẳng nhiệt theo lý thuyết (Sumida *et al.*, 2012):

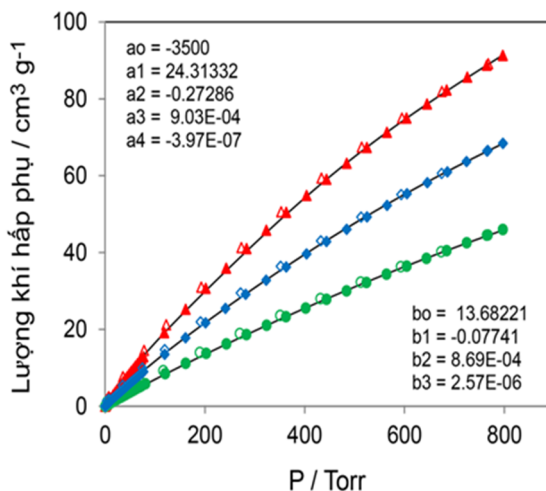
$$\ln P = \ln N + \frac{1}{T} \sum_{i=0}^m a_i N^i + \sum_{i=0}^n b_i N^i$$

Trong đó, P là áp suất, N là lượng khí hấp phụ, T là nhiệt độ, a_i và b_i là các hệ số, m và n là số hệ số cần sử dụng để xây dựng đường hấp phụ đẳng nhiệt theo lý thuyết sao cho phù hợp với thực nghiệm. Các giá trị thu được được thể hiện ở Hình 10. Qua đó năng lượng tương tác giữa ZIF-HL1 và khí CO₂ (Q_{st}) được xác định:

$$Q_{st} = -Ra_0$$

R là hằng số khí lý tưởng.

Kết quả giá trị Q_{st} thu được cho ZIF-HL1 là 29 kJ mol⁻¹, được xếp vào các ZIF có năng lượng tương tác tốt nhất với CO₂ (Sumida *et al.*, 2012). Kết quả này thu được do có sự hiện diện của nhóm -NO₂ có độ phân cực lớn có khả năng tương tác tốt với mô men tứ cực của CO₂ (Banerjee *et al.*, 2009).



Hình 10: Đường hấp phụ đẳng nhiệt CO₂ ở 298 (tròn), 283 (vuông) và 273K (tam giác) của ZIF-HL1

Đường nối giữa các điểm là đường hấp phụ đẳng nhiệt được tính toán theo lý thuyết

4 KẾT LUẬN

Với phương pháp sử dụng hỗn hợp hai linker, vật liệu ZIF-HL1 mới với topology SOD đã được tổng hợp thành công. Điều kiện tối ưu được chọn ở nồng độ bằng nhau của linker imidazole và muối kẽm bằng 0,075 M, tỉ lệ mol giữa 2-mIm và 5-bIm bằng 1,5:1, tỉ lệ mol giữa hai linker và muối kẽm bằng 3:1, ở nhiệt độ 130 °C trong 2 ngày đã tạo ra các đơn tinh thể ZIF-HL1 hình khối lập phương đồng nhất và có độ xốp cao. Ngoài ra, sự lựa chọn một linker kỵ nước và một linker có khả năng tương tác tốt với CO₂ đã tạo nên vật liệu ZIF-HL1 bền trong nước và có ái lực mạnh với CO₂ có thể

cạnh tranh với các ZIF có tương tác tốt nhất với CO₂ đã được công bố.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả chân thành cảm ơn Trường Đại học Cần Thơ đã hỗ trợ kinh phí nghiên cứu khoa học dành cho sinh viên năm 2016. Chúng tôi cũng gửi lời cảm ơn sâu sắc đến thầy Nguyễn Hường Việt – Giảng viên Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Thành phố Hồ Chí Minh đã tài trợ kính hiển vi NHV-CAM.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Banerjee, R., Furukawa, H., Britt, D., Knobler, C., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M., 2009. Control of Pore Size and Functionality in Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Carbon Dioxide Selective Capture Properties. *Journal of the American Chemical Society*. 131: 3875-3877.
- Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M., 2008. High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture. *Science*. 319: 939-943.
- Bellisola, G. & Sorio, C., 2012. Infrared spectroscopy and microscopy in cancer research and diagnosis. *American Journal of Cancer Research*. 2: 1-21.
- Brandani, F. & Ruthven, D. M., 2004. The Effect of Water on the Adsorption of CO₂ and C₃H₈ on Type X Zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 43: 8339-8344.
- Eddaoudi, M., Sava, D. F., Eubank, J. F., Adil, K. & Guillemin, V., 2015. Zeolite-Like Metal-Organic Frameworks (ZMOFs): Design, Synthesis, and Properties. *Chemical Society Reviews*. 44: 228-249.
- Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M., 2013. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science*. 341: 1230444.
- Gao, F., Li, Y., Bian, Z., Hu, J. & Liu, H., 2015. Dynamic Hydrophobic Hindrance Effect of Zeolite@Zeolitic Imidazolate Framework Composites for CO₂ Capture in the Presence of Water. *Journal of Materials Chemistry A*. 3: 8091-8097.
- Hayashi, H., Cote, A. P., Furukawa, H., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M., 2007. Zeolite A imidazolate frameworks. *Nat Mater*. 6: 501-506.
- Huang, X.-C., Lin, Y.-Y., Zhang, J.-P. & Chen, X.-M., 2006. Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal-Organic Frameworks: Zinc(II) Imidazolates with Unusual Zeolitic Topologies. *Angewandte Chemie International Edition*. 45: 1557-1559.
- Kizzie, A. C., Wong-Foy, A. G. & Matzger, A. J., 2011. Effect of Humidity on the Performance of Microporous Coordination Polymers as Adsorbents for CO₂ Capture. *Langmuir*. 27: 6368-6373.
- Kuo, C.-H., Tang, Y., Chou, L.-Y., Sneed, B. T., Brodsky, C. N., Zhao, Z. & Tsung, C.-K., 2012. Yolk-Shell Nanocrystal@ZIF-8 Nanostructures for Gas-Phase Heterogeneous Catalysis with Selectivity Control. *Journal of the American Chemical Society*. 134: 14345-14348.
- Nguyen, N. T. T., Furukawa, H., Gándara, F., Nguyen, H. T., Cordova, K. E. & Yaghi, O. M., 2014. Selective Capture of Carbon Dioxide under Humid Conditions by Hydrophobic Chabazite-Type Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*. 53: 10645-10648.
- Nguyen, N. T. T., Lo, T. N. H., Kim, J., Nguyen, H. T. D., Le, T. B., Cordova, K. E. & Furukawa, H., 2016. Mixed-Metal Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Selective Capture of Wet Carbon Dioxide over Methane. *Inorganic Chemistry*. 55: 6201-6207.
- Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Chae, H. K., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M., 2006. Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Proceedings of The National Academy of Sciences*. 103: 10186-10191.
- Phan, A., Doonan, C. J., Uribe-Romo, F. J., Knobler, C. B., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M., 2009. Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Accounts of Chemical Research*. 43: 58-67.
- Sumida, K., Rogow, D. L., Mason, J. A., McDonald, T. M., Bloch, E. D., Herm, Z. R., Bae, T.-H. & Long, J. R., 2012. Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev*. 112: 724-781.
- Wang, B., Cote, A. P., Furukawa, H., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M., 2008a. Colossal Cages in Zeolitic Imidazolate Frameworks as Selective Carbon Dioxide Reservoirs. *Nature*. 453: 207-211.
- Wang, Y., Zhou, Y., Liu, C. & Zhou, L., 2008b. Comparative studies of CO₂ and CH₄ Sorption on Activated Carbon in Presence of Water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 322: 14-18.
- Zhan, W.-w., Kuang, Q., Zhou, J.-z., Kong, X.-j., Xie, Z.-x. & Zheng, L.-s., 2013. Semiconductor@Metal-Organic Framework Core-Shell Heterostructures: A Case of ZnO@ZIF-8 Nanorods with Selective Photoelectrochemical Response. *Journal of the American Chemical Society*. 135: 1926-1933.