

DOI:10.22144/ctu.jvn.2020.113

VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM DỰA TRÊN KHUNG SƯỜN ĐƠN VÀ KHUNG SƯỜN ĐAN XEN

Nguyễn Thị Tuyết Nhung*, Nguyễn Minh Toàn, Nguyễn Anh Thư và Nguyễn Duy Khánh

Bộ môn Sư phạm Hóa học, Khoa Sư phạm, Trường Đại học Cần Thơ

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Nguyễn Thị Tuyết Nhung (email: tuyetnhung@ctu.edu.vn)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 01/05/2020

Ngày nhận bài sửa: 21/05/2020

Ngày duyệt đăng: 28/10/2020

Title:

Metal organic frameworks based on single and interpenetrated frames

Từ khóa:

Độ bền nhiệt, độ kết tinh, độ xốp, khung sườn đan xen, khung sườn đơn, vật liệu khung cơ kim

Keywords:

Crystallinity, inter-penetrated framework, metal-organic frameworks, porosity, single framework, thermal stability

ABSTRACT

Single (MT-1) and inter-penetrated (int-MT-1) metal organic frameworks were synthesized via solvothermal method from the reaction of zinc nitrate hexahydrate and 1,4-benzenedicarboxylic acid in N,N'-dimethylformamide (DMF). The morphologies of resulting materials were observed under NHV-CAM microscope. The structures of the single and inter-penetrated frameworks respectively resulted in MT-1 and int-MT-1 were analyzed by powder X-ray diffraction analysis (PXRD) and their thermal stability was also determined by thermal gravimetric analysis (TGA). The porosity of these two materials was proved by Brunauer-Emmett-Teller (BET) method through N₂ isotherms at 77 K. The results showed that two materials with single and inter-penetrated frameworks were successfully synthesized as expected. Both materials are highly crystalline with high thermal stability and porosity.

TÓM TẮT

Vật liệu khung cơ kim khung sườn đơn (MT-1) và khung sườn đan xen (int-MT-1) được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi từ muối kẽm nitrate và 1,4-benzenedicarboxylic acid trong dung môi N,N'-dimethylformamide (DMF). Hình dáng của vật liệu tạo thành được xác định bằng kính hiển vi kỹ thuật số NHV-CAM. Cấu trúc khung sườn đơn và khung sườn đan xen của vật liệu tạo thành được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD) và sự khác nhau về độ bền nhiệt của chúng được chứng minh bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Độ xốp của vật liệu được xác định bằng phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET) qua đường hấp phụ đẳng nhiệt N₂ ở 77 K. Kết quả cho thấy vật liệu khung cơ kim khung sườn đơn và khung sườn đan xen được tổng hợp thành công như mong đợi. Cả hai vật liệu đều có độ kết tinh tốt, độ bền nhiệt cao và diện tích bề mặt riêng lớn.

Trích dẫn: Nguyễn Thị Tuyết Nhung, Nguyễn Minh Toàn, Nguyễn Anh Thư và Nguyễn Duy Khánh, 2020. Vật liệu khung cơ kim dựa trên khung sườn đơn và khung sườn đan xen. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 56(5A): 65-71.

1 GIỚI THIỆU

Vật liệu khung cơ kim (MOFs) là vật liệu rắn kết tinh được hình thành bằng liên kết phối trí giữa ion

kim loại Zn²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺ với các cầu nối là các acid hữu cơ đa chức như 1,4-benzenedicarboxylic acid (H₂BDC) (Kaye *et al.*, 2007; Zhao *et al.*, 2011;

Schweighauser *et al.*, 2017); 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (H₃BTC), ngoài ra còn có các nhóm chức amine, sulfate, phosphate (Yaghi *et al.*, 1996; Rowsell and Yaghi, 2004). Khi thay đổi đặc điểm của cluster kim loại hay acid hữu cơ đa chức hoặc cả hai thành phần trên sẽ tạo ra một loại MOFs mới (Kalmutzki *et al.*, 2018). Đặc điểm nổi bật của vật liệu MOFs là độ bền nhiệt cao (Rowsell and Yaghi, 2004), độ xốp lớn (Eddaoudi *et al.*, 2000; Furukawa *et al.*, 2010; Thornton *et al.*, 2016), có cấu trúc linh hoạt (Schoedel and Yaghi, 2016) và có thể dự đoán cấu trúc khi tạo thành (Rowsell and Yaghi, 2004; O'Keeffe and Yaghi, 2012). Vì vậy, đã có nhiều nhóm nghiên cứu tiến hành tổng hợp và ứng dụng MOFs vào các lĩnh vực hấp phụ khí (Rowsell and Yaghi, 2005; Kaye *et al.*, 2007; Aghajanoor *et al.*, 2014), phân tách khí (Karra *et al.*, 2013), xúc tác (Hwang *et al.*, 2008; Shen *et al.*, 2016; Huang *et al.*, 2017), dẫn truyền thuốc (Soma *et al.*, 2000; Taylor-Pashow *et al.*, 2009).

Vật liệu MOFs đã được nghiên cứu ở Việt Nam từ cuối năm 2008, đặc biệt là vật liệu MOFs được tổng hợp từ muối kẽm nitrate và linker 1,4-benzenedicarboxylic acid. Điểm chung của các nghiên cứu là đều tổng hợp thành công vật liệu nhưng với độ xốp và độ bền nhiệt của vật liệu khác nhau. Nguyên nhân của sự khác biệt không được các công bố làm rõ. Ngoài điều kiện tổng hợp đề đạt được chất lượng tinh thể tốt, đặc điểm về cấu trúc khung sườn đơn (single framework) và khung sườn đan xen (inter-penetrated framework) (Chen *et al.*, 2010; Feng *et al.*, 2013) là một trong những nguyên nhân chính tạo ra sự khác biệt về độ bền nhiệt và kích thước lỗ xốp của vật liệu khung cơ kim (Furukawa *et al.*, 2010; Kim *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2012). Sự khác biệt về cấu trúc khung sườn đơn và khung sườn đan xen đã đưa đến nhiều ứng dụng quan trọng khác cho vật liệu trong việc điều khiển kích thước lỗ xốp được ứng dụng vào hấp phụ chọn lọc khí, phân tách hóa học, tăng độ bền nhiệt cho vật liệu trong nhiều ứng dụng quan trọng khác như xúc tác (Kleist *et al.*, 2010; Xamena *et al.*, 2012). Vật liệu khung cơ kim được tổng hợp trên cùng muối vô cơ Zn(NO₃)₂ và linker hữu cơ H₂BDC sẽ thu được hai dạng cấu trúc khung sườn đó là cấu trúc khung sườn đơn và cấu trúc khung sườn đan xen. Các nghiên cứu trước đó về vật liệu MOF-5 đều xuất phát từ cùng muối Zn(NO₃)₂ và linker H₂BDC tuy nhiên để biết khi nào sẽ tổng hợp được khung sườn đơn và khung sườn đan xen thì các nghiên cứu chưa được làm rõ. Mục tiêu của nghiên cứu này tìm ra điều kiện tổng hợp từ đó không chế điều kiện tổng hợp để thu được vật liệu có cấu trúc khung sườn như mong muốn. Vật

liệu sau khi tạo thành được tiến hành phân tích đặc điểm cấu trúc, độ bền nhiệt và độ xốp, từ đó làm sáng tỏ mối quan hệ về sự sai khác giá trị độ bền nhiệt và độ xốp ứng với hai cấu trúc khung sườn.

2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Thiết bị và hóa chất

Thiết bị được sử dụng bao gồm cân phân tích Mettler Toledo, tủ sấy UM-400, bể rung siêu âm Power Sonic 410, kính hiển vi điện tử kỹ thuật số NHV-CAM, thiết bị nhiễu xạ tia X D8-Advance (Bruker) được sử dụng với nguồn phát xạ CuK_α (λ = 1,5406 Å) hoạt động với công suất 1000 W (40 kV, 25 mA) ở nhiệt độ phòng, góc quét 2θ từ 5° đến 50°, tốc độ quét 0,02°/0,2 giây, thiết bị hoạt hóa Masterprep, thiết bị phân tích nhiệt trọng lượng TGA Q500 mẫu được đặt lên cân aluminium, tốc độ gia nhiệt 5°C/phút và được gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 600°C, diện tích bề mặt riêng được xác định dựa vào đường hấp phụ đẳng nhiệt N₂ ở 77 K trên thiết bị đo diện tích bề mặt NOVA 3200e.

Hóa chất được sử dụng bao gồm kẽm nitrate (Zn(NO₃)₂.6H₂O), N,N'-dimethylformamide (DMF), ethanol xuất xứ Trung Quốc; 1,4-benzenedicarboxylic acid (H₂BDC) được mua từ hãng Merck, dichloromethane (CH₂Cl₂) xuất xứ Việt Nam.

2.2 Quy trình tổng hợp vật liệu MT-1 và int-MT-1

Vật liệu MT-1 được tổng hợp bằng cách hòa tan Zn(NO₃)₂.6H₂O (27.10⁻³ gam, 0,093 mmol) và H₂BDC (4,5.10⁻³ gam, 0,027 mmol) trong 12 mL dung môi DMF. Hỗn hợp phản ứng được chứa trong lọ thủy tinh 20 mL chịu nhiệt có nắp đậy kín và cho vào tủ sấy ở nhiệt độ 85°C. Sau 20 giờ, các tinh thể lập phương được tác ra khỏi dung dịch phản ứng.

Vật liệu int-MT-1 được tổng hợp bằng cách hòa tan Zn(NO₃)₂.6H₂O (0,35 gam, 1,2 mmol) và H₂BDC (0,065 gam, 0,39 mmol) trong 12 mL dung môi DMF và 240 μL ethanol. Hỗn hợp phản ứng được chứa trong lọ thủy tinh 20 mL chịu nhiệt có nắp đậy kín và cho vào tủ sấy ở nhiệt độ 120°C. Sau 24 giờ, các tinh thể lập phương kết chuỗi được tác ra khỏi dung dịch phản ứng.

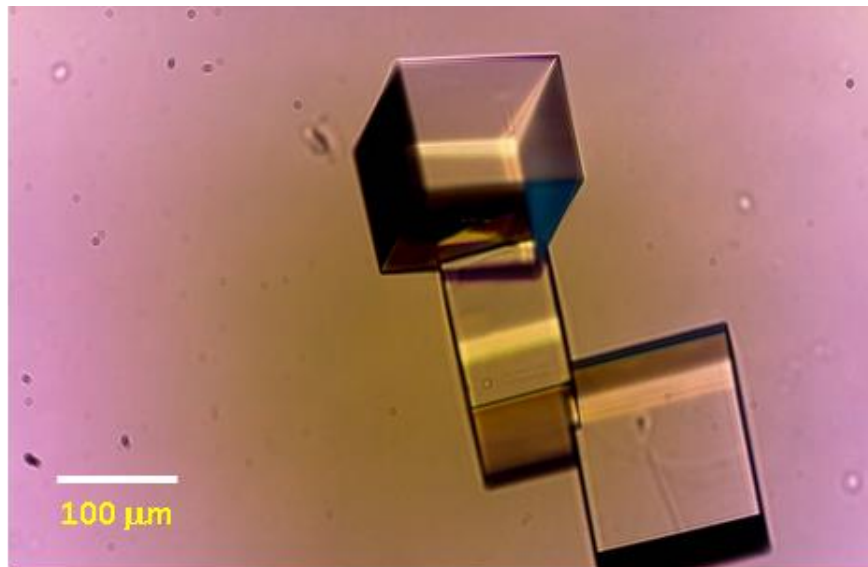
Vật liệu MT-1 và int-MT-1 sau khi được tách ra khỏi dung dịch phản ứng được rửa nhiều lần với dung môi DMF (3 × 5 mL) liên tục trong 3 ngày để loại bỏ tạp chất, trao đổi với CH₂Cl₂ (3 × 5 mL) liên tục trong 3 ngày để thay dung môi mới và sau đó tiến hành hoạt hóa chân không ở 80°C trong vòng 24 giờ (1 mTorr).

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Phân tích cấu trúc của vật liệu MT-1 và int-MT-1

Vật liệu MT-1 là sản phẩm thu được từ phản ứng giữa $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ với linker H_2BDC ở nồng độ

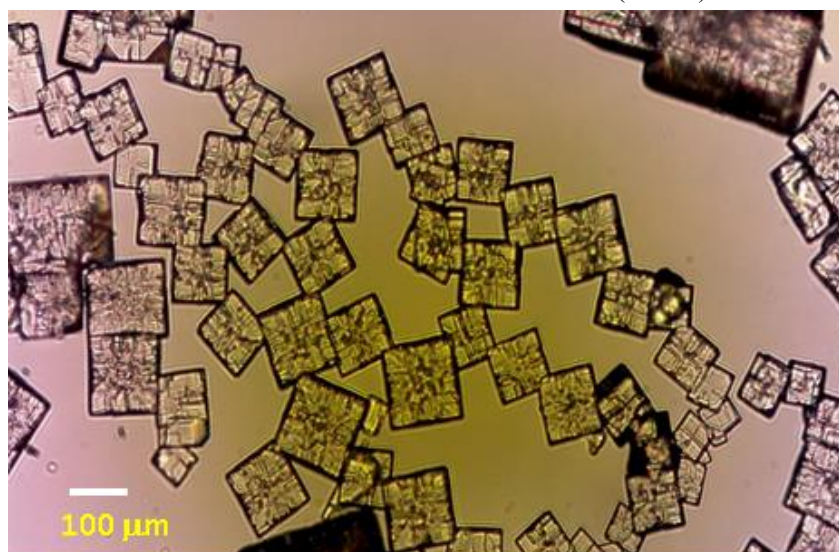
giống nhau của linker và muối kẽm là 0,01 M, tỷ lệ mol phản ứng giữa $H_2BDC:Zn^{2+}$ bằng 1:3,5 trong dung môi DMF ở nhiệt độ $85^\circ C$ với thời gian phản ứng là 20 giờ. Sản phẩm thu được là các tinh thể hình lập phương sáng màu, kích thước tinh thể khá đồng đều và không lẫn tạp chất (Hình 1).



Hình 1: Hình ảnh của vật liệu MT-1 qua kính hiển vi NHV-CAM

Trong khi đó, vật liệu int-MT-1 là sản phẩm thu được từ phản ứng giữa $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ với linker H_2BDC ở nồng độ giống nhau của linker và muối kẽm là 0,13 M, tỷ lệ mol phản ứng giữa

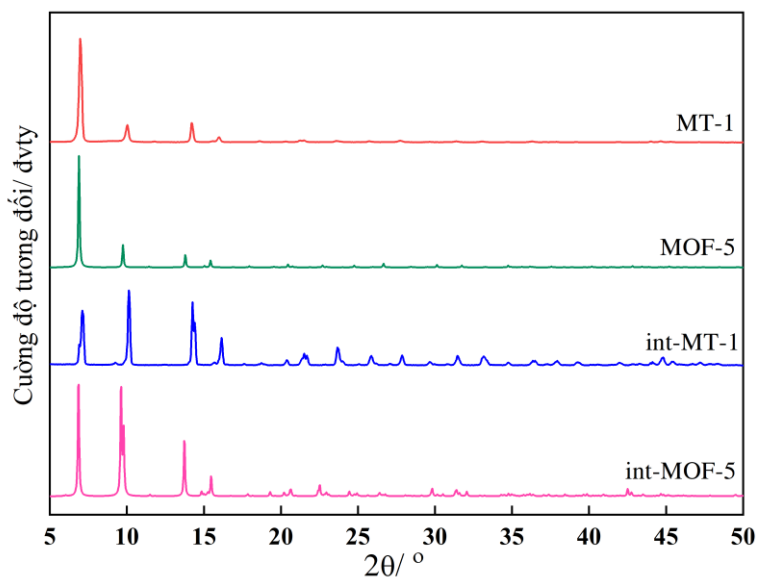
$H_2BDC:Zn^{2+}$ bằng 1:3 trong dung môi DMF/ethanol ở nhiệt độ $120^\circ C$ với thời gian phản ứng là 24 giờ. Sản phẩm thu được là các tinh thể int-MT-1 có kích thước đồng đều nhưng bề mặt không sáng mượt như tinh thể MT-1 (Hình 2).



Hình 2: Hình ảnh của vật liệu int-MT-1 qua kính hiển vi NHV-CAM

Tinh thể MT-1 và int-MT-1 được tách ra khỏi dung dịch phản ứng được rửa nhiều lần với dung môi DMF (3 × 5 mL) liên tục trong 3 ngày để loại bỏ chất phản ứng còn dư. Độ kết tinh của tinh thể

được kiểm tra bằng phương pháp nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD) và được so sánh với giản đồ PXRD mô phỏng khung sườn đơn (MOF-5) và khung sườn đan xen (int-MOF-5) của MOF-5 (Hình 3).



Hình 3: Giản đồ PXRD của vật liệu MT-1 (thực nghiệm) so với MOF-5 (mô phỏng), int-MT-1 (thực nghiệm) so với int-MOF-5 (mô phỏng)

Kết quả phân tích PXRD của vật liệu MT-1 và vật liệu int-MT-1 thu được các mũi nhiễu xạ có cường độ cao, sắc nhọn chứng tỏ cả hai vật liệu MT-1 và int-MT-1 có độ kết tinh cao. Xét về vị trí các mũi nhiễu xạ, ta thấy giản đồ XRD của MT-1 và int-MT-1 hoàn toàn giống nhau và giống với giản đồ chuẩn của MOF-5. Vị trí mũi đặc trưng của vật liệu thu được ở các góc $2\theta \sim 6,8^\circ; 9,7^\circ; 13,8^\circ; 15,5^\circ$ chứng tỏ chúng kết tinh theo cùng một kiểu mạng tinh thể $Fm-3m$ với kích thước ô mạng cơ sở $a = 25,8849 \text{ \AA}$, $V = 17343,6 \text{ \AA}^3$. Khi so sánh cường độ tương đối của các mũi, ở giản đồ XRD của MT-1 và MOF-5 cho thấy sự đồng nhất về cường độ tương đối của các mũi nhiễu xạ. Cả hai giản đồ cho thấy cường độ mũi tại vị trí $2\theta \sim 6,8^\circ$ chiếm ưu thế và cao hơn hẳn các mũi còn lại (Hình 3). Tương tự, cường độ mũi tương đối ở giản đồ XRD của int-MT-1 hoàn toàn phù hợp với giản đồ XRD của vật liệu khung sườn đan xen int-MOF-5 (Hình 3). Ở hai giản đồ này cường độ mũi tại $2\theta \sim 6,8^\circ$ không chiếm ưu thế mà có sự tương đương về cường độ mũi tại các vị trí $2\theta \sim 6,8^\circ$ và $9,7^\circ$. Vì vậy có thể kết luận rằng MT-1 và int-MT-1 kết tinh theo cùng một kiểu mạng tinh thể, trong đó MT-1 có cấu trúc khung sườn đơn và int-

MT-1 có cấu trúc khung sườn đan xen (Chen *et al.*, 2010).

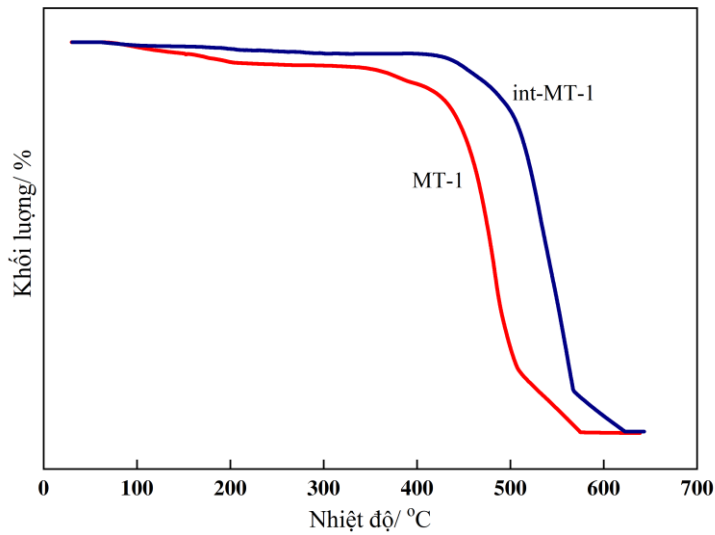
Từ đó cho thấy các yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến sự đan xen trong cấu trúc khung sườn của vật liệu là nồng độ chất phản ứng, hệ dung môi và nhiệt độ phản ứng. Khi nồng độ chất phản ứng thấp, nhiệt độ phản ứng nhỏ, vật liệu thu được MT-1 có cấu trúc khung sườn đơn. Ngược lại, vật liệu int-MT-1 được hình thành với cấu trúc khung sườn đan xen khi nồng độ chất phản ứng lớn, hệ dung môi phân cực và nhiệt độ phản ứng cao.

3.2 Phân tích độ bền nhiệt của MT-1 và int-MT-1

Sau khi hai vật liệu MT-1 và int-MT-1 được xác định cấu trúc, độ bền nhiệt là một trong những tính chất quan trọng khác biệt giữa hai loại vật liệu này. Trước khi được phân tích độ bền nhiệt, cả hai vật liệu được tiến hành hoạt hóa. Theo đó, hai vật liệu được rửa với dung môi DMF và trao đổi dung môi có nhiệt độ sôi thấp hơn là CH_2Cl_2 . Quá trình này được thực hiện liên tục trong 3 ngày và mỗi ngày dung môi được thay mới 3 lần mỗi lần 5 mL. Sau đó vật liệu được hoạt hóa bằng hệ thống hút chân không

Masterprep ở nhiệt độ 80°C trong vòng 24 giờ (1 mTorr).

Vật liệu MT-1 và int-MT-1 sau khi hoạt hóa được phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Kết quả phân tích TGA thu được như Hình 4.

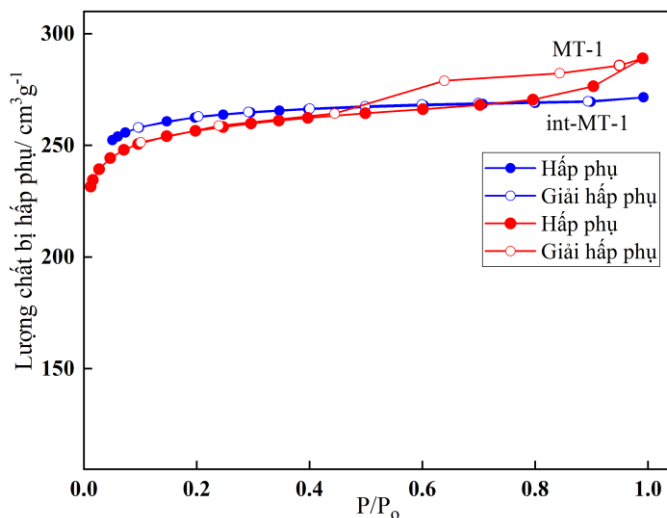


Hình 4: Giảm đồ TGA của vật liệu MT-1 và vật liệu int-MT-1 sau khi hoạt hóa

Từ Hình 4, giảm đồ TGA của vật liệu MT-1 không có sự giảm khối lượng đáng kể ở nhiệt độ khoảng 380°C, chứng tỏ độ bền nhiệt của vật liệu MT-1 khoảng 380°C. Lập luận tương tự cho thấy không có sự giảm khối lượng của vật liệu trong khoảng nhiệt độ từ 30°C đến 450°C chứng tỏ khung sườn của vật liệu int-MT-1 bền đến nhiệt độ 450°C. Kết quả phân tích TGA cho thấy có sự gia tăng đáng kể về độ bền nhiệt của vật liệu khung sườn đan xen int-MT-1 so với khung sườn đơn MT-1.

3.3 Phân tích độ xốp của vật liệu MT-1 và int-MT-1

Diện tích bề mặt là một trong những tính chất quan trọng của vật liệu rắn cho nhiều ứng dụng thực tế (Furukawa *et al.*, 2010). Vì vậy, vật liệu MT-1 và int-MT-1 sau khi được hoạt hóa cũng được tiến hành xác định diện tích bề mặt bằng phương pháp BET qua phân tích hấp phụ đẳng nhiệt N₂ ở 77 K. Kết quả thu được như Hình 5.



Hình 5: Đường hấp phụ đẳng nhiệt N₂ của vật liệu MT-1 và vật liệu int-MT-1 ở 77 K sau khi hoạt hóa

Hai vật liệu MT-1 và int-MT-1 có đường hấp phụ và giải hấp phụ đẳng nhiệt N₂ ở 77 K thuộc loại I theo IUPAC, chứng tỏ vật liệu MT-1 và int-MT-1 có kích thước lỗ xốp cỡ micro. Diện tích bề mặt của vật liệu MT-1 và int-MT-1 được xác định theo mô hình BET lần lượt là 1019 m²/g và 985 m²/g. Cả hai đều là vật liệu có độ xốp cao phù hợp cho các ứng dụng trong hấp phụ và phân tích khí.

4 KẾT LUẬN

Hai vật liệu MT-1 và int-MT-1 với cấu trúc lần lượt là khung sườn đơn và khung sườn đan xen được tổng hợp thành công từ muối Zn(NO₃)₂.6H₂O và linker H₂BDC trong dung môi DMF bằng phương pháp nhiệt dung môi. Trong nghiên cứu này, các yếu tố nồng độ, nhiệt độ và hệ dung môi đều ảnh hưởng đến cấu trúc khung sườn của vật liệu thu được. Kết quả của các nghiên cứu trước đây cũng cho thấy khi thay đổi nhiệt độ, hệ dung môi hay pH đều có thể thu được hai dạng cấu trúc khung sườn. Hay nói cách khác các yếu tố nhiệt độ, hệ dung môi, pH không đòi hỏi quá khắt khe. Nhưng để thu được cấu trúc khung sườn đơn nồng độ tác chất sử dụng là nhỏ (0,01 M) và khung sườn đan xen thì nồng độ tác chất sử dụng là lớn (0,13 M). Từ đó cho thấy yếu tố nồng độ là yếu tố mấu chốt. Cả hai vật liệu đều có độ kết tinh tốt và độ xốp cao. Điều đáng chú ý là vật liệu khung sườn đan xen int-MT-1 có độ bền nhiệt được cải thiện đáng kể so với vật liệu khung sườn đơn MT-1.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Aghajanloo, M., Rashidi, A. M., and Moosavian, M. A., 2014. Synthesis of zinc-organic frameworks nano adsorbent and their application for methane adsorption. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*. 5(5): 1-6.

Chen, B., Wang, X., Zhang, Q., et al., 2010. Synthesis and characterization of the interpenetrated MOF-5. *Journal of Materials Chemistry*. 20(18): 3758-3767.

Eddaoudi, M., Li, H., and Yaghi, O. M., 2000. Highly porous and stable metal-organic frameworks: structure design and sorption properties. *Journal of the American Chemical Society*. 122(7): 1391-1397.

Feng, Y., Jiang, H., Chen, M., and Wang, Y., 2013. Construction of an interpenetrated MOF-5 with high mesoporosity for hydrogen storage at low pressure. *Powder Technology*. 249: 38-42.

Furukawa, H., Ko, N., Go, Y. B., et al., 2010. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*. 329(5990): 424-428.

Huang, Y.-B., Liang, J., Wang, X.-S., and Cao, R., 2017. Multifunctional metal-organic framework catalysts: synergistic catalysis and tandem

reactions. *Chemical Society Reviews*. 46(1): 126-157.

Hwang, Y. K., Hong, D. Y., Chang, J. S., et al., 2008. Amine grafting on coordinatively unsaturated metal centers of MOFs: consequences for catalysis and metal encapsulation. *Angewandte Chemie International Edition*. 47(22): 4144-4148.

i Xamena, F. L., Cirujano, F., and Corma, A., 2012. An unexpected bifunctional acid base catalysis in IRMOF-3 for Knoevenagel condensation reactions. *Microporous and Mesoporous Materials*. 157: 112-117.

Kalmutzki, M. J., Hanikel, N., and Yaghi, O. M., 2018. Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs. *Science Advances*. 4(10), eaat9180.

Karra, J. R., Grabicka, B. E., Huang, Y.-G., and Walton, K. S., 2013. Adsorption study of CO₂, CH₄, N₂, and H₂O on an interwoven copper carboxylate metal-organic framework (MOF-14). *Journal of Colloid and Interface Science*. 392: 331-336.

Kaye, S. S., Dailly, A., Yaghi, O. M., and Long, J. R., 2007. Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of Zn₄O(1,4-benzenedicarboxylate)₃ (MOF-5). *Journal of the American Chemical Society*. 129(40): 14176-14177.

Kim, H., Das, S., Kim, M. G., Dybtsev, D. N., Kim, Y., and Kim, K., 2011. Synthesis of phase-pure interpenetrated MOF-5 and its gas sorption properties. *Inorganic Chemistry*. 50(8): 3691-3696.

Kleist, W., Maciejewski, M., and Baiker, A., 2010. MOF-5 based mixed-linker metal-organic frameworks: Synthesis, thermal stability and catalytic application. *Thermochimica Acta*. 499(1-2): 71-78.

Liu, D., Purewal, J., Yang, J., et al., 2012. MOF-5 composites exhibiting improved thermal conductivity. *International Journal of Hydrogen Energy*. 37(7): 6109-6117.

O’Keeffe, M., and Yaghi, O. M., 2012. Deconstructing the crystal structures of metal-organic frameworks and related materials into their underlying nets. *Chemical Reviews*. 112(2): 675-702.

Rowsell, J. L., and Yaghi, O. M., 2004. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. 73(1-2): 3-14.

Rowsell, J. L., and Yaghi, O. M. 2005. Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*. 44(30): 4670-4679.

- Schoedel, A., and Yaghi, O. M., 2016. Reticular chemistry of metal–organic frameworks composed of copper and zinc metal oxide secondary building units as nodes. *The Chemistry of Metal–Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications*. 1: 41-72.
- Schweighauser, L., Harano, K., and Nakamura, E., 2017. Experimental study on interconversion between cubic MOF-5 and square MOF-2 arrays. *Inorganic Chemistry Communications*. 84: 1-4.
- Shen, K., Chen, X., Chen, J., and Li, Y., 2016. Development of MOF-derived carbon-based nanomaterials for efficient catalysis. *ACS Catalysis*. 6(9): 5887-5903.
- Soma, C. E., Dubernet, C., Barratt, G., Benita, S., and Couvreur, P., 2000. Investigation of the role of macrophages on the cytotoxicity of doxorubicin and doxorubicin-loaded nanoparticles on M5076 cells in vitro. *Journal of Controlled Release*. 68(2): 283-289.
- Taylor-Pashow, K. M., Della Rocca, J., Xie, Z., Tran, S., and Lin, W., 2009. Postsynthetic modifications of iron-carboxylate nanoscale metal–organic frameworks for imaging and drug delivery. *Journal of the American Chemical Society*. 131(40): 14261-14263.
- Thornton, A., Jelfs, K., Konstas, K., et al., 2016. Porosity in metal–organic framework glasses. *Chemical Communications*. 52(19): 3750-3753.
- Yaghi, O. M, Li, H., and Groy, T., 1996. Construction of porous solids from hydrogen-bonded metal complexes of 1, 3, 5-benzenetricarboxylic acid. *Journal of the American Chemical Society*. 118(38): 9096-9101.
- Zhao, Z., Ma, X., Li, Z., and Lin, Y., 2011. Synthesis, characterization and gas transport properties of MOF-5 membranes. *Journal of Membrane Science*. 382(1-2): 82-90.