

## ESTUDO DA SÍNTESE DO ZIF-7-III LIVRE DE SOLVENTE ORGÂNICO POR DIFERENTES MÉTODOS

Danilo M. Silva<sup>1</sup>; Grazielle R. Constancio<sup>1</sup>; Isabelle M. S. Bispo<sup>1</sup>; Raildo A. F. Junior<sup>1,2</sup>; Fernanda T. Cruz<sup>1,2</sup>; Artur J. S. Mascarenhas<sup>1,2</sup>; Mauricio B. dos Santos<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, R. Barão do Jeremoabo, s/n, Ondina, 40170-280, Salvador-Bahia, Brasil.

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente (INCT-E&A), Universidade Federal da Bahia, R. Barão do Jeremoabo, s/n, Ondina, 40170-280, Salvador, Bahia, Brasil.

**Palavras-Chave:** ZIF-7, meio aquoso, difusão a vapor.

### Introdução

A redes metalorgânicas tem ganhado amplo conhecimento e aplicações devidos as propriedades e possibilidade de inovação. Os materiais ZIFs são uma subclasse das MOFs que apresenta topologia zeolítica (ZIF do inglês *Zeolitic Imidazolate Framework*) se diferenciam por combinar propriedades das MOFs com propriedades texturais ajustáveis e semelhantes aos zeólito (XIAO, 2018). Dentro dessa classe, o ZIF-7 de topologia sodalita (SOD) é um material flexível sintetizado em presença de solvente orgânico com o ligante benzimidazol contendo o  $Zn^{2+}$  como centro metálico (PARK, 2006; XIAO, 2018). Este material pode ser obtido em três fases: romboédrica R-3m ZIF-7-I, triclínica P-1 ZIF-7-II e a monoclínica C2/c ZIF-7-III (ZHAO, 2014). O ZIF-7 devido aos poros com diâmetro de 0,3 nm apresenta excelentes resultados na permeabilidade a  $H_2$  frente a misturas com  $CO_2$ ,  $CH_4$  e  $N_2$  e tem sido usado para a composição de membranas mistas (PARK, 2024). A presença do solvente ou a existência de pressão pode promover a conversão entre as fases. Por exemplo, os ZIF-7-I e ZIF-7-II devido a presença de molécula hospede e a flexibilidade da estrutura apresentam reversibilidade controlada pela presença do solvente. A conversão entre as fases I ou II na fase III é irreversível e favorecida pela saturação com moléculas de água devido a hidrólise seletiva das ligações Zn-N (CAI, 2014). Polyakov e colaboradores observaram que o uso de diferentes solventes orgânicos promove a obtenção de diferentes fases. O solvente N,N-dimetilformamida (DMF) e/ou aditivos como o íon trietilamônio (TEA) pode favorecer a fase ZIF-7-I, no entanto o uso de N,N-dietilformamida (DEF) resultou na obtenção da fase do ZIF7-III (POLYAKOV, 2020). O ZIF-7-III é a fase mais densa e termodinamicamente mais estável do ZIF-7 e pode ser sintetizado através de micro emulsão (TATEWAKI, 2020) contendo  $NH_4OH$  e metanol (BUGDAY, 2022) ou a partir da transformação da fase ZIF-11 usando DEF como solvente e contendo resíduo de água (REIF, 2017) ou aumentando a temperatura de tratamento de uma solução alcalina contendo o ZIF-11 (OH, 2014).

O ZIF-7-III tem sido testado na composição de membranas por exibir alta permeabilidade ao hidrogênio (MA, 2019), na composição de catalisadores e átomo único de irídio incorporadas para a transformações de  $CO_2$  e glicerol (OH, 2014), como precursor na geração de carbono poroso para aplicações de supercapacitores em diferentes eletrólitos (BUGDAY, 2022) etc.

A síntese de ZIF em meio aquoso tem sido relatada devido a sustentabilidade, diminuição do custo no preparo desses materiais. Com isso, além da diminuição dos gastos com o solvente, o uso de água reduz etapas para a retirada das moléculas hospedes. O uso de bases em meio aquoso como  $\text{NH}_4\text{OH}$  favorece a desprotonação do ligante, tamponamento para a liberação de íons  $\text{Zn}^{2+}$ , e é essencial para a obtenção de ZIF com razão molar  $\text{Hmim}/\text{Zn}^{2+}$  estequiométrica o que reduz a perda de ligante (HU, 2024).

ZIF-7-II e ZIF-7-III foram obtidos usando a mistura dos solventes água/metanol (HE, 2013) indicando que o aumento na proporção da água de 1:1 para 8:1 favoreceu a obtenção da fase mais densa (ZIF-7-III). Além disso, a síntese em meio aquoso com e sem a presença de vapor de amônia relatada como microcristais de ZIF-7 também apresenta perfis de difração característicos da fase ZIF-7-III (EBRAHIMI, 2017). Com isso, espera-se que sínteses com ligante bIm em meio aquoso favoreça a obtenção da fase mais densa do ZIF-7 devido a termodinâmica do processo.

Neste trabalho foi realizado o estudo da síntese de ZIF-7-III em meio aquoso usando as bases  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  ou  $\text{NH}_4\text{OH}$  em temperatura ambiente, pelo método hidrotérmico ou por difusão a vapor alterando a concentração de água do meio.

## Material e Métodos

### *Síntese de ZIF-7 III por via hidrotérmica*

As sínteses por via hidrotérmica seguiram um procedimento geral utilizando nitrato de zinco como fonte de metal e benzimidazol (bIm), 2-metilimidazol (mIm) e imidazol (Im), em diferentes proporções como ligantes. O procedimento experimental seguiu o preparo de duas soluções: i) Nitrato de zinco em 5 mL de água destilada; ii) ligantes e os agentes desprotonadores (base) em 25 mL água. Após agitação por 15 min a solução ii foi vertida sobre a solução de nitrato de zinco, a suspensão com razão molar  $\text{Zn}^{2+}$ :ligante:base: $\text{H}_2\text{O}$  (1:2:0,5:200) obtida foi mantida sob agitação por mais 30 min. A mistura foi levada à tratamento hidrotérmico à  $100^\circ\text{C}$  em copo de teflon fechado em autoclave por tempos específicos à cada síntese (Tabela 1). Após o tratamento hidrotérmico o sólido foi obtido por filtração à vácuo. Para fins de estudo do tempo e tratamento hidrotérmico as amostras AM03 e AM07 foram obtidas sem a etapa hidrotérmica. O efeito da base foi estudado utilizando  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{CH}_3\text{COONa}$  mantendo a razão molar base/ $\text{Zn}^{2+}$  = 0,5. As amostras AM07 e AM08 foram obtidas concentrando a solução aquosa com a base  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

### *Síntese de ZIF-7-III por difusão a vapor do solvente*

Para a síntese por difusão de vapor, 40g de peneira molecular 4A foram postos em um copo de teflon formando um leito sobre o qual foi suportado um copo menor contendo a fonte de metal (acetato de zinco) e os ligantes ainda sólidos, o solvente ( $\text{H}_2\text{O}$ ) foi adicionado à peneira molecular e em seguida esse sistema foi fechado e mantido em uma autoclave sob aquecimento em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 24h. Após o tratamento térmico, o sólido obtido no copo menor foi separado por filtração à vácuo da solução que se formou no copo, seco e armazenado para caracterização posterior.

Foram realizadas 2 sínteses (AM09 e AM10) por este método utilizando acetato de zinco como fonte de metal, bIm e mIm (em razão 1:1) como ligantes e apenas água como solvente

em razões 1:8:222 e 1:8:74, respectivamente. Uma síntese utilizando apenas hidróxido de amônio 27% como solvente em razão 1:8:9,7:51,2 foi realizada para efeito de comparação do método de síntese.

**Tabela 1:** Relação de razões molares, tempo de tratamento hidrotérmico e fases obtidas

Amostra	Zn <sup>2+</sup>	bIm	mIm	Base	H <sub>2</sub> O	t (h)	Fase Obtida
AM01	1	1	1	0,5 <sup>a</sup>	200	24	ZIF-7-III+ZnO
AM02	1	1	1	0,5 <sup>a</sup>	200	2	ZIF-7-III
AM03	1	1	1	0,5 <sup>a</sup>	200	-	ZIF-7-III
AM04	1	1	1	0,5 <sup>b</sup>	200	24	ZIF-7-III
AM05	1	1	1	2 <sup>b</sup>	321	72	Poli[μ2-acetato-μ2-benzimidazolato-zinco(II)] + ZIF-7-III
AM06	1	1	1	0,5 <sup>c</sup>	200	24	ZIF-7-III+ZnO
AM07	1	2	0	24,5 <sup>c</sup>	162,5	-	ZIF-7-III
AM08	1	2	0	24,5 <sup>c</sup>	162,5	24	ZIF-7-III
AM09	1	4	4	-	222	24	ZIF-7-III
AM10	1	4	4	-	74	24	Poli[μ2-acetato-μ2-benzimidazolato-zinco(II)] + ZIF-7-III

<sup>a</sup> = NaOH; <sup>b</sup> = CH<sub>3</sub>COONa e <sup>c</sup> = NH<sub>4</sub>OH

### Caracterização dos Materiais

As amostras obtidas foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura.

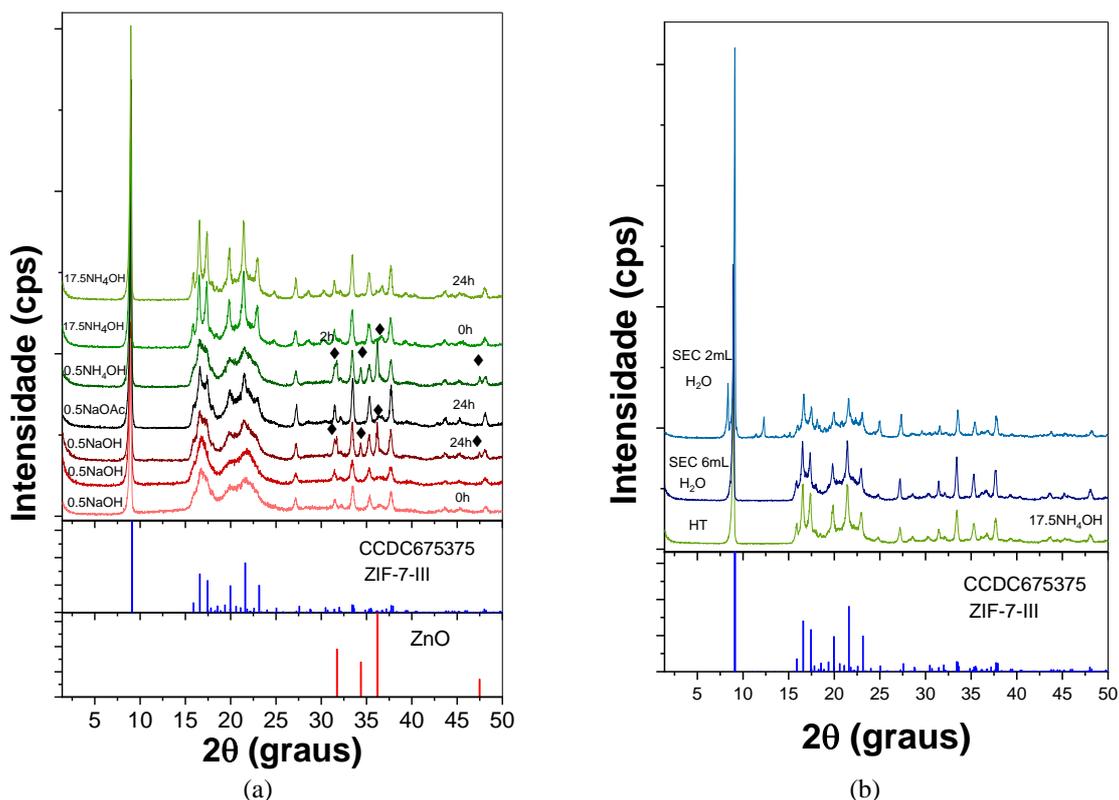
### Resultados e Discussão

A Figura 1.a apresenta os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com diferentes bases mantendo a razão molar base/Zn<sup>2+</sup> = 0,5, o efeito da concentração de amônia e do tempo de tratamento hidrotérmico de 24h comparado a síntese em temperatura ambiente.

A síntese com NaOH em temperatura ambiente e em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico resulta em material ZIF-7-III conforme padrão CCDC 675375. O aumento do tempo da síntese favorece a cristalinidade do material, porém pode ser observado picos do ZnO com 24h de tratamento. Como o início do processo de organização do cristal para a formação da fase ZIF-7-III se dá antes do tratamento hidrotérmico não há possibilidade desta fase estar sendo obtida através da conversão de uma fase menos densa como o ZIF-7-I ou ZIF-7-II (ZHAO, 2014).

As sínteses com as bases CH<sub>3</sub>COONa e NH<sub>4</sub>OH também conduziram para a mesma fase o que indica que apenas o ligante bIm coordena com o centro metálico. No entanto, a base CH<sub>3</sub>COONa foi a que apresentou o material ZIF-7-III como fase pura e com os picos mais intensos e definidos. Ao aumentar a razão molar CH<sub>3</sub>COONa/Zn<sup>2+</sup> para 2 ocorre a formação da fase Poli[μ2-acetato-μ2-benzimidazolato-zinco(II)] CCDC 654813 em paralelo à formação de uma fase ZIF-7-III (Tabela 1). A formação de Poli[μ2-acetato-μ2-benzimidazolato-zinco(II)] implica na coordenação dos centros metálicos com dois íons acetato e dois ligantes bIm (LI, 2007). A presença de uma fase ZIF-7-III, indica que há uma concorrência quanto a preferência de coordenação entre os ligantes e que o uso de acetato em maiores concentrações não impede, mas dificulta, a obtenção do ZIF-7-III em meio aquoso. A obtenção da fase ZnO na síntese utilizando a base NH<sub>4</sub>OH como fase concorrente a do ZIF-7-III indica que o ligante bIm está

coordenado ao  $Zn^{2+}$  que se encontra em excesso em relação a proporção estequiométrica, o que permite a formação do ZnO a partir de todo o cátion metálico não coordenado.

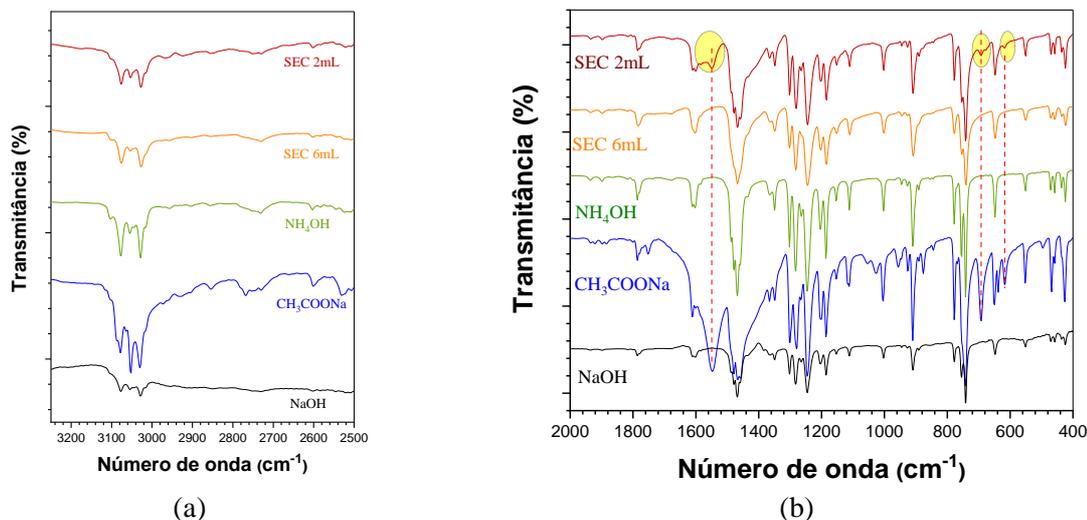


**Figura 1.** DRX das amostras (a) sintetizadas com a razão base/ $Zn^{2+}$  = 0,5, (base = NaOH,  $NH_4OH$  ou  $CH_3COONa$  e aumentando a concentração da base  $NH_4OH$  (b) material obtido pelo método hidrotérmico com a base  $NH_4OH$  e sem o uso de base pelo método SEC com 6mL e 2mL de  $H_2O$ .

As sínteses com bIm em meio concentrado de hidróxido de amônio mostram que a redução da quantidade de água no sistema leva ao aumento significativo da cristalinidade da fase ZIF-7-III obtida como fase pura mesmo em temperatura ambiente, o que é evidenciado pela maior definição dos picos no difratograma da amostra AM07, que em relação à fase obtida com a mesma base em menor concentração AM06. Esta condição de síntese se aproxima daquela realizada em atmosfera de amônia (EBRAHIMI, 2017), muito embora o método descrito nesse trabalho usa a solução amoniacal como solvente em contato direto com os ligantes. A realização de um tratamento hidrotérmico de 24h para a amostra AM08 aumenta levemente a cristalinidade do ZIF-7-III obtido.

Os perfis de difratograma das amostras sintetizadas pelo método difusão a vapor do solvente (SEC do inglês *solvente-evaporated conversion*) (Figura 1.b) mostram que o uso de água como solvente na fase de vapor favorece a formação do ZIF-7-III com picos bem definidos e intensos mesmo sem a adição de base. No entanto, a quantidade de água no meio controla a fase obtida uma vez que ao reduzir o vapor de água, aumentando a concentração dos precursores, o acetato proveniente da fonte de zinco mantém a coordenação resultando na presença de Poli[ $\mu_2$ -acetato- $\mu_2$ -benzimidazolato-zinco(II)] como fase contaminante. Uma possibilidade de obtenção da fase do ZIF-7-III pura seria utilizando outra fonte do metal ou controlando a quantidade de água no meio.

Os espectros na região do infravermelho dos materiais são apresentados na Figura 2.

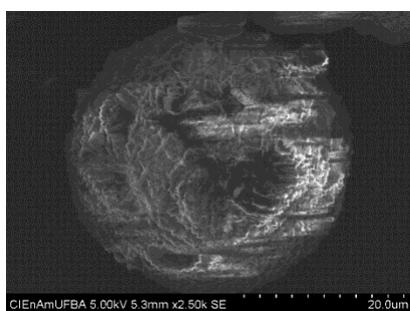


**Figura 2.** FTIR das amostras sintetizadas com as bases NaOH, NH<sub>4</sub>OH e CH<sub>3</sub>COONa pelos métodos hidrotérmico e SEC (a) faixa de 3250 – 2500 cm<sup>-1</sup> (b) 2000 – 400 cm<sup>-1</sup>.

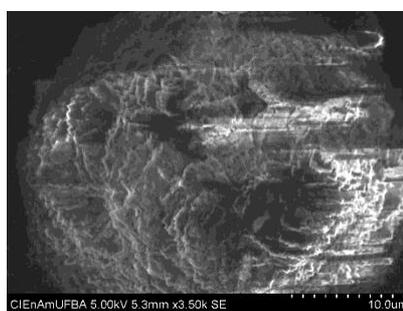
Todos os espectros obtidos apresentam bandas em 421 cm<sup>-1</sup> características da coordenação Zn-N. As três bandas na faixa de 450–665 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas a vibrações de ligações C-C-C no anel de benzeno direcionados para os espaços entre as camadas. O conjunto de bandas em 740 cm<sup>-1</sup>, 755 cm<sup>-1</sup>, 775 cm<sup>-1</sup> e 905 cm<sup>-1</sup> são resultantes das vibrações C-H fora do plano. A banda em aproximadamente 1005 cm<sup>-1</sup> é atribuída a flexão trigonal do C-C-C. As quatro bandas na região de 1110 – 1200 cm<sup>-1</sup> são referentes as vibrações C – H no plano. As bandas em 1455 cm<sup>-1</sup>, 1470 cm<sup>-1</sup>(forte), bem como as duas bandas em 1600 cm<sup>-1</sup> e 1610 cm<sup>-1</sup> são resultantes de estiramentos C=C de anéis benzênicos. Este estiramento é apresentado como uma única banda em 1605 para o ZIF-7-I. Outro ponto que diferencia o ZIF-7-I do ZIF-7-III é a existência da banda forte em 1675 cm<sup>-1</sup> atribuída a ligação C=N para a estrutura menos densa que não é observada para o ZIF-7-III. Este último material apresenta a banda em 1785 cm<sup>-1</sup> a N-H em flexão plana e a flexão C-C-C fora do plano para ambas as estruturas (POLYAKOV, 2020). As bandas destacadas na amostra AM10 são resultantes da fase do complexo coordenado com o CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> além daquelas características do ZIF-7-III. Por último, as bandas fracas em 3030 cm<sup>-1</sup>, 3057 cm<sup>-1</sup>, 3075 cm<sup>-1</sup> (Figura 2.a) que demonstram a presença de anel benzênico do bIm na composição de todas elas. Em todos os espectros das amostras sintetizadas não há indícios de bandas referentes a presença do ligante mIm coordenado, um exemplo é a ausência das bandas em aproximadamente 2929 e 3136 cm<sup>-1</sup>, características das vibrações de estiramento simétrico do grupo metila (KIANI, 2024), o que confirma a coordenação seletiva do bIm frente ao mIm nas condições utilizadas.

As imagens de MEV dos diferentes materiais contendo ZIF-7-III são apresentadas na Figura 3. Os materiais obtidos por diferentes bases, sem a base e por método a vapor apresentam diferentes morfologias. O uso das bases NaOH, CH<sub>3</sub>COONa e NH<sub>4</sub>OH conduziram a materiais formados por cristalitos poliédricos que se acumulam para gerar aglomerados maiores. Com o uso da base NaOH os cristalitos geram aglomerados esféricos maiores que 20 μm. Com a base CH<sub>3</sub>COONa os cristalitos apresentaram formas geométricas mais definidas com tamanhos na faixa de 1 a 2 μm formando várias camadas sobrepostas.

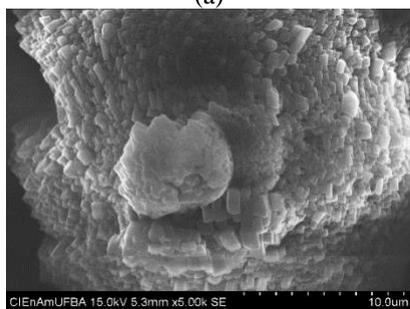
As imagens do ZIF-7-III sintetizado com  $\text{NH}_4\text{OH}$  apresentam cristallitos pequenos que estão aglomerados e, da mesma forma que para a base  $\text{NaOH}$  tendem a aglutinar em placas. Além dos aglomerados são observados bastões de  $\text{ZnO}$ . Ao realizar a síntese em meio amoniacal reduzindo a quantidade de água é possível observar cristallitos com formas geométricas próximos daqueles encontrados com a base  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , porém separados uns dos outros. Estes resultados coadunam com os dados cristalográficos uma vez que são observados perfis de difração com picos definidos. Através do método SEC foi possível obter placas sobrepostas devido o empilhamento de camadas por forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio e interações  $\pi-\pi$  (ZHAO, 2018). Esta morfologia em nanofolha ZIF-7-III é obtida apenas pela adição de um modulador (ZHAO, 2018) ou por esfoliação desse material (PENG, 2014).



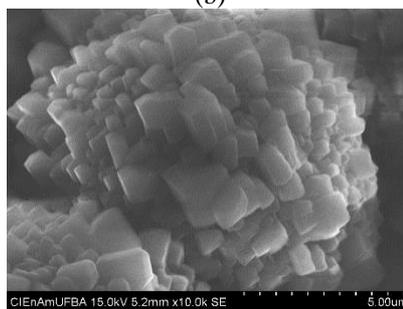
(a)



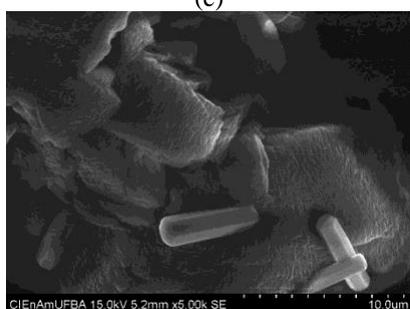
(b)



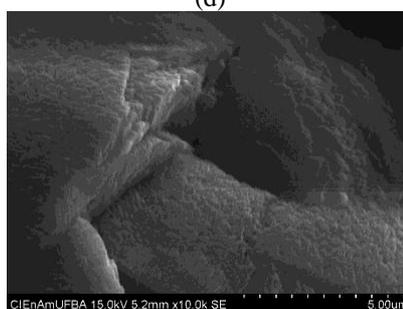
(c)



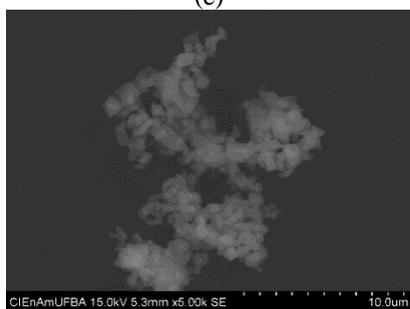
(d)



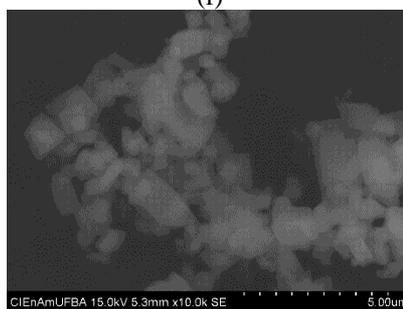
(e)



(f)



(g)



(h)

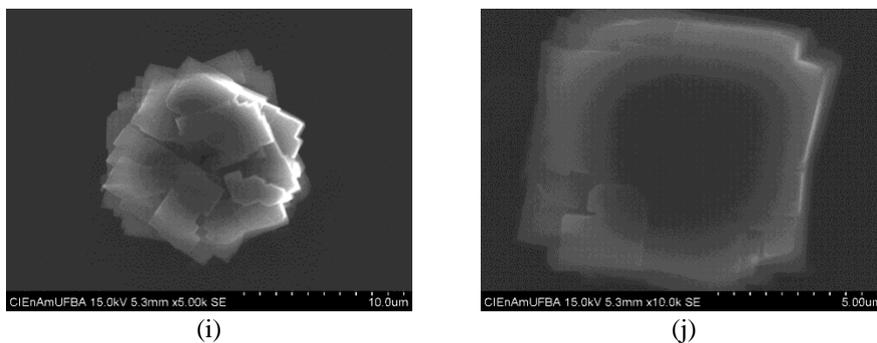


Figura 3. Imagens de MEV dos diferentes ZIF-7-III obtidos com: (a-b) NaOH; (c-d) CH<sub>3</sub>COONa; (e-f) NH<sub>4</sub>OH; (g-h) em meio amoniacal e (i-j) método SEC.

A Figura 4 apresenta a análise termogravimétrica da amostra AM01. A pequena perda de massa abaixo dos 100°C está associada a perda de água, um segundo evento pode ser observado entre 230 e 360°C o qual está associado à saída de mIm e bIm não coordenados, o terceiro evento mostra uma perda pronunciada de massa a partir de 500°C, a qual está associada a degradação da estrutura. A síntese em meio aquoso favorece a menor gasto de energia uma vez que não é necessário a retirada de DMF que apresenta em torno de 15% de perda de massa (CAI, 2014).

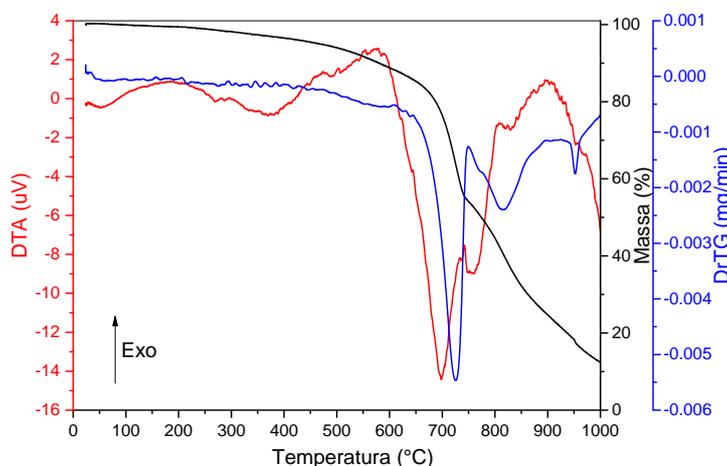


Figura 4. Análise termogravimétrica da amostra ZIF-7 + ZnO sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

## Conclusões

O ZIF-7-III foi obtido com o uso de diferentes bases em meio aquoso, a temperatura ambiente ou sob tratamento hidrotérmico. A base CH<sub>3</sub>COONa foi a que favoreceu a obtenção de ZIF-7-III mais cristalino com picos bem definidos. O meio amoniacal, ou seja, reduzindo a quantidade de água, promoveu um material cristalino menos aglomerado com cristaltos dispersos. O método por difusão a vapor do solvente é robusto e reduz a necessidade da adição da base facilitando a obtenção do material cristalino e com morfologia distinta dos demais materiais obtidos à temperatura ambiente ou por tratamento hidrotérmico. Com isso, foi possível obter o ZIF com menor uso de etapas e sem o uso de solvente orgânico. Estes materiais apresentam perspectivas de aplicações na purificação de misturas contendo H<sub>2</sub> por apresentar excelentes permeabilidades a esse gás.

## Agradecimentos

Agradecimentos à UFBA, ao Projeto JOVEMPESQ nº 24502 e ao Projeto FINEP 57/21 pela bolsa de iniciação científica e suporte financeiro à pesquisa possibilitando o desenvolvimento deste trabalho.

## Referências

- BUĞDAY, N. ALTIN, S. YAŞAR, S. Porous carbon prepared by zeolitic imidazolate framework (ZIF-7-III) as the precursor for supercapacitor applications in different electrolytes, *Int J Energy Res.* 46, 795–809, 2022. <https://doi.org/10.1002/er.7204>.
- CAI, W. LEE, T. LEE, M. CHO, W. HAN, D.-Y. CHOI, N. YIP A. C. K. CHOI, J. Thermal Structural Transitions and Carbon Dioxide Adsorption Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-7 (ZIF-7), *Journal of the American Chemical Society*, 136/Issue 22, 7961–7971, 2014. [doi.org/10.1021/ja5016298](https://doi.org/10.1021/ja5016298).
- CHEN, B. BAI, F. ZHU Y. XIA, Y. A cost-effective method for the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 materials from stoichiometric precursors via aqueous ammonia modulation at room temperature, *Microporous and Mesoporous Materials*, 193, 7-14, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.03.006>.
- EBRAHIMI, M. MANSOURNIA, M. Rapid room temperature synthesis of zeolitic imidazolate framework-7 (ZIF-7) microcrystals, *Materials Letters*, 189, 243-247, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.12.025>.
- HE, M. YAO, J. LI, L. WANG, K. CHEN, F. WANG, H. Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-7 in a Water/Ethanol Mixture and Its Ethanol-Induced Reversible Phase Transition, *ChemPlusChem* 78, 1222 – 1225, 2013. <https://doi.org/10.1002/cplu.201300193>.
- HU, H. ZHANG, P. HU, Q. HUANG, Y. LI, J. PEI, X. ZHANG, W., CHEN, X. YU, D. Synthesis of ZIF-8 in high yield and simultaneous removal of Mn(II), Cu(II), and Cd(II): Performance and mechanism, *Chemical Engineering Research and Design*, 208, 217-226, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.06.022>
- KIANI, M. JAVIDI, M. ZIF-8 nanoparticles synthesis for pH-sensitive release of corrosion inhibitor, *Journal of Solid State Chemistry*, 338, 124849, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2024.124849>.
- LI, X.-M. Poly[[2-acetato-12-benzimidazolato-zinc(II)], disponível em: *Acta Cryst.* E63, m1984, 2007. <https://doi.org/10.1107/S1600536807030309>.
- MA, X. WU, X. CARO, J. HUANG, A. Polymer Composite Membrane with Penetrating ZIF-7 Sheets Displays High Hydrogen Permselectivity, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58, 16156 – 16160, 2019. <https://doi.org/10.1002/anie.201911226>.
- OH, K.-R. YUN, G.-N. KIM, K.-D. CHEONG Y.-J. C. YOO, PRIHATNO, F. JANG, H.-Y. VALEKAR, A. H. CHA, G.-Y. LEE, M. JUNG, J. KWON, Y.-U. HWANG, Y. K. Single-Atom Iridium-Catalyst-Embedded Zeolitic Imidazolate Frameworks for CO<sub>2</sub> and Glycerol Transformations, *Chem. Mater.* 34, 8153–8162, 2022. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00846>
- 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. Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs): A New Class of Porous Materials. *Journal of the American Chemical Society*, 128(37), 12444-12445, 2006. DOI: 10.1021/ja0634314.
- PARK, S. NA, H. SEONG, J. KIM, S. CHOI, J. LEE, J. S. Synergistic interfacial interaction in polyetherimide/ZIF-7 mixed matrix membranes for enhanced H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 379, 113267, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113267>.
- PENG, Y.; LI, Y.; BAN, Y.; JIN, H.; JIAO, W.; LIU, X.; YANG, W. Metal-organic framework nanosheets as building blocks for molecular sieving membranes. *Science*. 346, 1356–1359, 2014.
- POLYAKOV, V. A. BUTOVA, V. V. EROFEEVA, E. A. TERESHCHENKO, A. A. SOLDATOV, A. V. MW Synthesis of ZIF-7. The Effect of Solvent on Particle Size and Hydrogen Sorption Properties, *Energies* 13(23), 6306, 2020; <https://doi.org/10.3390/en13236306>.
- REIF, B. FABISCH, F. HOVESTADT, M. HARTMANN, M. SCHWIEGER, W. Synthesis of ZIF-11 - Effect of water residues in the solvent onto the phase transition from ZIF-11 to ZIF-7-III, *Microporous and Mesoporous Materials*, 243, 65-68, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.013>.
- TATEWAKI, R. YAMAKI, T. YOSHIMUNE, M. NEGISHI, H. IMURA, T. SAKAI, H. HARA, N. Control of ZIF-7-III aspect ratio using water-in-oil microemulsion, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 603, 125157, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125157>.
- XIAO, T. LIU, D. Progress in the synthesis, properties and applications of ZIF-7 and its derivatives *Materials Today Energy*, 14, 100357, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.100357>.



ZHAO, K.; LIU, S.; YE, G.; GAN, Q.; ZHOU, Z.; HE, Z. High yield bottom-up synthesis of 2D metal-organic frameworks and their derived ultrathin carbon nanosheets for energy storage. *J. Mater. Chem. A*. 6, 2166–21, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7TA06916B>

ZHAO, P.; LAMPRONTI, G.I.; LLOYD, G.O.; WHARMBY, M.T.; FACQ, S.; CHEETHAM, A.K.; REDFERN, S.A.T. Phase transitions in zeolitic imidazolate framework 7: The importance of framework flexibility and guest-induced instability. *Chem. Mater.* 26, 1767–1769, 2014. <https://doi.org/10.1021/cm500407f>.