

# MOFs: Propiedades y aplicación en separaciones más eficientes

## MOFs: Properties and application in more efficient separations

S. Sorribas, C. Téllez

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente e Instituto de Nanociencia de Aragón (INA). Universidad de Zaragoza, 50018, Zaragoza (España).

### Resumen

El estudio de los compuestos metal-orgánicos MOFs ha experimentado un rápido crecimiento en las últimas dos décadas debido a sus interesantes propiedades: flexibilidad en cuanto al diseño y funcionalización de sus poros, elevada superficie específica y síntesis menos complejas, entre otras. Entre sus aplicaciones cabe destacar la tecnología de membranas, donde los MOFs juegan un papel crucial para la mejora de las propiedades permeoselectivas de las membranas poliméricas en distintos procesos de separación.

### Abstract

MOFs ("metal-organic frameworks") have attracted considerable attention over the last two decades due to their interesting properties: tunable size and functionalisation of their pores, high surface areas and facile preparation, among others. Membrane technology is one of the applications where MOFs play an important role, improving the permeable properties of the polymeric membranes in different separation processes.

### 1. MOFs: Definición, propiedades y aplicaciones

Los sólidos porosos suscitan gran interés científico debido a su capacidad de interactuar con átomos, iones y moléculas, siendo numerosas sus aplicaciones (intercambio iónico, adsorción, separación, catálisis o encapsulación). [1,2] Dentro de esta categoría se encuentran los compuestos metal-orgánicos MOFs ("metal-organic frameworks"), sólidos porosos formados por iones o clústeres metálicos que se coordinan con ligandos orgánicos para formar redes cristalinas uni-, di- o tridimensionales con porosidad permanente. En los años 90, los grupos de investigación de Robson, [3] Kitagawa, [4] Yaghi [5] y Férey [6] desarrollaron polímeros de coordinación cristalinos y porosos, siendo Yaghi y cols. [7] quienes en 1995 designaron estos materiales con el término Metal-Organic Framework (MOF). Los MOFs han abierto camino a un nuevo campo interdisciplinar al introducir componentes orgánicos en la estructura, aumentando las posibilidades de diseño. [8]

Uno de los primeros MOFs más destacados es el MOF-5, diseñado en 1999 mediante la unión del metal Zn coordinado de forma tetraédrica a los átomos de oxígeno del ligando 1,4-bencenodicarboxilato (BDC). Este MOF, de fórmula  $Zn_4O(BDC)_3$  (Figura 1.a), posee unos valores de volumen de poro ( $0,54-0,61 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) y superficie específica ( $2900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) mayores a los de cualquier zeolita. [9] Ese mismo año, Chui y cols. [10] sintetizaron el MOF HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology-1) combinando el metal Cu con ácido trimésico y obteniendo así un material microporoso con una superficie específica de  $960 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Figura 1.b). En el año 2002 el grupo de Férey presentó una nueva familia de materiales metal-orgánicos porosos denominados MIL-n (Materiaux de l'Institut Lavoisier-n), basados en cationes trivalentes y ácidos carboxílicos aromáticos. [11] En la Figura 1.c se representa la estructura del MIL-53, uno de los MOFs más estudiados de esta familia. Por otro lado, en el año 2006 el grupo de Yaghi publicó una nueva subfamilia de MOFs denominada ZIFs ("zeolitic imidazolate frameworks"), la cual presenta topologías zeolíticas mediante el uso de imidazolatos como ligandos orgánicos. [12] En la Figura 1.d se representa la estructura del ZIF-8, el MOF más estudiado de esta familia.

Los MOFs cuentan con ciertas ventajas frente a otros materiales porosos análogos como son las zeolitas, ya que poseen una mayor flexibilidad en cuanto al diseño y funcionalidad de sus poros. Prueba de ello es el descubrimiento por Yaghi y cols. de los IRMOFs-n ("isorecticular metal-organic frameworks-n"), donde el uso del ligando BDC funcionalizado o de otros ligandos equivalentes de mayor longitud dan lugar a 16 estructuras cristalinas diferentes, con la misma topología que el MOF-5 pero distintas funcionalidades y tamaños de poro (entre  $3,8$  y  $28,8 \text{ \AA}$ ). [14] Mediante este concepto de química isorecticular se pueden introducir grupos funcionales en la estructura, modificando las propiedades del MOF y su afinidad por ciertos adsorbidos. [15-17] Otra de las características de los MOFs es la estructura flexible que presentan algunos de ellos frente a diversos estímulos externos (presencia de

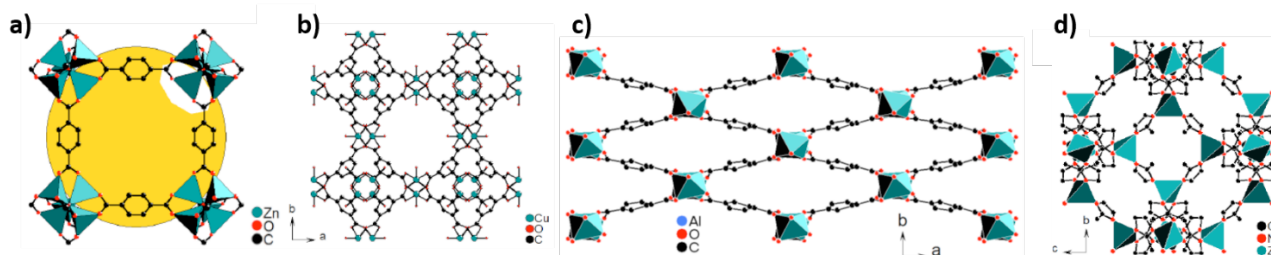


Figura 1. Estructuras de los MOFs: a) MOF-5, b) HKUST-1, c) MIL-53, d) ZIF-8. Estructuras creadas en<sup>13</sup> con el software Diamond 3.2 y datos cristalográficos del CCDC.

Figure 1. Structures of the MOFs: a) MOF-5, b) HKUST-1, c) MIL-53, d) ZIF-8. The structures were created in<sup>13</sup> with the software Diamond 3.2 and the crystallographic data from CCDC.

moléculas huésped, cambios en la presión o en la temperatura), modificando así su tamaño de poro. [18] Esta flexibilidad y la posibilidad de ajustar su afinidad por ciertas moléculas convierten a los MOFs en interesantes candidatos para el desarrollo de tamices moleculares, [19] sensores [20] o cápsulas para la liberación controlada de fármacos. [21] A todas estas ventajas hay que añadir su baja densidad y elevada porosidad, alcanzando en el caso del MOF-177<sup>22</sup> y del MOF-210 [23] una superficie específica de 4750 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y 6240 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, respectivamente. Estas propiedades resultan especialmente atractivas para el almacenamiento de gases como H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, ya que proporcionan una gran capacidad de adsorción por unidad de volumen de MOF. [1]

La amplia gama de centros metálicos que pueden utilizarse y la creación de diferentes ambientes dependiendo del ligando utilizado y su funcionalización proporcionan múltiples oportunidades para crear sitios activos deseables para la catálisis heterogénea. [24] Así por ejemplo el ZIF-8 [25] se ha utilizado para una reacción de interés en biorefinerías, como la transformación de azúcares en derivados del ácido láctico. Además los MOF tienen una abundante diversidad de estructuras y tamaños de poros lo que los hace interesantes para seleccionar el adecuado evitando problemas de difusión y/o favoreciendo selectividad de forma, ya sea de reactivos o productos. [24]

La síntesis de estos materiales en la mayoría de los casos consiste en mezclar un precursor del metal, generalmente una sal, y el ligando orgánico en agua o un disolvente orgánico con diferentes tiempos y temperaturas. Además del calentamiento convencional en estufa y la síntesis a temperatura ambiente, otros métodos como la sonicación, electroquímica, microondas, mecanoquímica o técnicas de alta capacidad ("High-Throughput") [26] y recientemente la microfluídica, [27,24] se han desarrollado con el fin de controlar el tamaño y morfología de las partículas, localizar la síntesis en un espacio determinado, evitar el uso de disolventes u optimizar la síntesis.

La estabilidad térmica de estos materiales es menor que la de las zeolitas debido a la degradación de la parte orgánica a temperaturas entre 300-450 °C dependiendo del MOF. Se debe notar que algunos

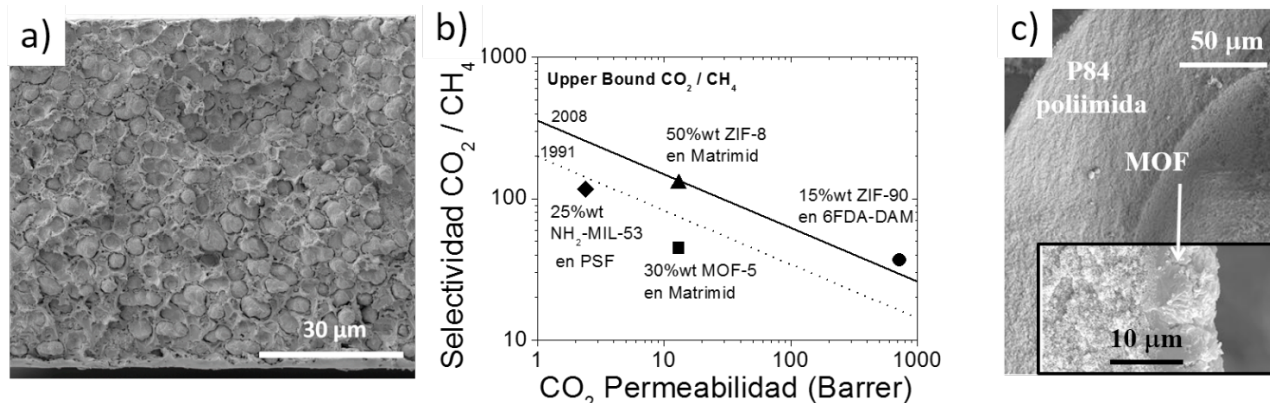
de estos MOFs presentan inestabilidad frente al agua, como es el caso del MOF-5, que pierde su cristalinidad en presencia de vapores de agua. [28] Algunos MOFs (HKUST-1, ZIF-8 o MIL-53(AI), entre otros) ya son sintetizados a escala industrial por BASF y comercializados por Sigma-Aldrich bajo el nombre de Basolite®, [1] aunque su implantación a nivel industrial todavía requiere de investigación.

## 2. Membranas basadas en MOFs

La tecnología de membranas se ha mostrado como una técnica de separación más eficiente, desde la óptica energética y medioambiental, que otros procesos de separación tradicionales; por ello ha alcanzado en los últimos años una posición importante en la industria química, utilizándose tanto las membranas poliméricas como las inorgánicas. Sin embargo, para que estas membranas combinen una elevada selectividad y permeabilidad y buenas propiedades mecánicas se deben proponer nuevos materiales y estrategias de síntesis.

Una de las estrategias propuestas es la preparación de membranas mixtas, que consiste en incorporar materiales de relleno inorgánicos o híbridos inorgánicos-orgánicos en forma de micro- o nanopartículas porosas en la matriz polimérica para incrementar las propiedades permeoselectivas del polímero (Figura 2.a). Debido a su naturaleza parcialmente orgánica, los MOFs se han estudiado ampliamente como relleno, proporcionando una buena compatibilidad relleno-matriz polimérica. [29] Además, modificando la química del MOF y su tamaño y forma de poro, se consigue mejorar la separación por tamizado molecular y/o adsorción preferencial de una de las moléculas. Por ejemplo, la adición de MOFs con pequeño tamaño de poro como son el ZIF-11 [30] y ZIF-8 [31] en membranas poliméricas (0-25 % en peso) mejora las propiedades permeoselectivas de la membrana en separaciones como H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, actuando como tamiz molecular. En cuanto a la mezcla CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, son numerosos los MOFs que han demostrado mejorar esta separación mediante tamizado molecular y adsorción preferencial de CO<sub>2</sub>, [32] alcanzándose en algunos casos la región comercialmente atractiva delimitada por el límite de Robeson [33] (Figura 2.b).

La incorporación de MOFs en matrices poliméricas



**Figura 2.** a) Imagen SEM de la sección transversal de una membrana mixta (polisulfona-(sílice-ZIF-8)),<sup>34</sup> b) Separación CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de membranas mixtas basadas en MOFs representadas en la gráfica de Robeson (valores tomados de membranas mixtas de<sup>29</sup>), c) Imagen SEM de capa de ZIF-93 sintetizado en un hollow fiber de poliimida P84 según el procedimiento descrito en.<sup>35</sup>

**Figure 2.** a) SEM image of the cross-section of a mixed matrix membrane (polisulfona-(sílice-ZIF-8)),<sup>34</sup> b) CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation of MOFs based mixed matrix membranes represented in the Robeson Upper bound (values taken from<sup>29</sup>), c) SEM image of the ZIF-93 layer supported on a polyimide P84 hollow fiber following the procedure described in.<sup>35</sup>

también se ha investigado en otros procesos de separación en fase líquida, como son la pervaporación, nanofiltración y ósmosis inversa. MOFs como ZIF-7, [36] ZIF-90 [37] y HKUST-1 [38] han demostrado mejorar el rendimiento de las membranas poliméricas en la deshidratación de alcoholes como isopropanol y etanol. Por otro lado, la adición de pequeñas cantidades de MOFs nanométricos (ZIF-8, MIL-53(Al), NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) y MIL-101(Cr)) en la capa selectiva de membranas compuestas produce un aumento del flujo de la membrana tanto en procesos de nanofiltración de disolventes orgánicos [39] como en ósmosis inversa, [40] manteniendo un rechazo del soluto del 95-100%.

Aparte del uso de MOFs como materiales de relleno para la preparación de membranas mixtas, la síntesis de MOFs se puede localizar en un soporte poroso, formando capas continuas sin defectos [35, 41]. Estas membranas soportadas ofrecen mejores propiedades permeoselectivas que las membranas mixtas, y eligiendo el soporte adecuado, como fibras huecas (Figura 2.c) en mezclas de interés para la purificación de hidrógeno (H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) y captura de CO<sub>2</sub> (e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>), se puede optimizar la relación área/volumen de la membrana, aumentando su rendimiento y reduciendo el tamaño de la instalación.

Finalmente, membranas mixtas de MOFs se han utilizado en un reactor de membrana que es un caso claro de intensificación de procesos donde se combinan separación y reacción para optimizar costes. En concreto se ha acoplado la pervaporación a un reactor de membrana para desplazar el equilibrio por eliminación de agua y aumentar la conversión de la reacción de esterificación de ácido acético y etanol para dar lugar a acetato de etilo y agua. [38]

### 3. Conclusiones

Gracias a sus numerosas propiedades (elevada superficie específica, capacidad de adsorción, tamizado molecular, flexibilidad, carácter orgánico-inorgánico, funcionalización y control de tamaño de poro) los MOFs han despertado un gran interés en la comunidad científica, mostrando prometedores resultados en diferentes aplicaciones. En la tecnología de membranas, eligiendo el MOF adecuado para cada separación (separación de gases, pervaporación, nanofiltración de disolventes orgánicos, ósmosis inversa) se pueden obtener procesos más eficientes e importantes mejoras en las propiedades permeoselectivas de la membrana. Con el fin de convencer a la industria acerca de la aplicabilidad de estos materiales, se debe seguir investigando nuevos materiales y demostrar la durabilidad de estas membranas bajo condiciones severas de presión y temperatura y en presencia de mezclas multicomponentes.

### 4. Agradecimientos

Se agradece la financiación recibida del Ministerio de Economía y Competitividad a través del proyecto MAT2013-40556-R. Se agradece también la ayuda del Gobierno de Aragón y el Fondo Social Europeo (T05-CREG). Asimismo se agradece a B. Seoane las estructuras de la Figura 1 y F. Cacho las imágenes de la Figura 2C.

### 5. Referencias

- [1] Yilmaz, B., Trukhan, N., Müller, U., Industrial Outlook on Zeolites and Metal Organic Frameworks. *Chin. J. Catal.* 2012; 33(1):3-10.
- [2] Liédana, N., Marín, E., Téllez, C., Coronas, J., One-step encapsulation of caffeine in SBA-15 type and non-ordered silicas. *Chem. Eng. J.* 2013; 223:714-721.
- [3] Hoskins, B.F., Robson, R., Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][CuZnII(CN)<sub>4</sub>] and [Cu[4,4',4'',4''']-tetracyanotetraphenylmethane]BF<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O. *J. Am. Chem. Soc.* 1990; 112(4):1546-1554.
- [4] Kitagawa, S., Matsuyama, S., Munakata, M., Emori, T., Synthesis and crystal structures of novel one-dimensional polymers, {[M(bpen)X]<sub>∞</sub>} [M = CuI, X = PF<sub>6</sub><sup>-</sup>; M = AgI, X = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; bpen = trans-1,2-bis(2-pyridyl)ethylene] and {[Cu(bpen)(CO)(CH<sub>3</sub>CN)(PF<sub>6</sub>)<sub>∞</sub>]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1991:2869-2874.
- [5] Yaghi, O.M., Li, H., Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. *J. Am. Chem. Soc.* 1995; 117(41):10401-10402.
- [6] Riou, D., Férey, G., Hybrid open frameworks (MIL-n). Part 3 Crystal structures of the HT and LT forms of MIL-7: a new vanadium propylenediphosphonate with an open-framework. Influence of the synthesis temperature on the oxidation state of vanadium within the same structural type. *J. Mater. Chem.* 1998; 8(12):2733-2735.
- [7] Yaghi, O.M., Li, G., Li, H., Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature* 1995; 378(6558):703-706.
- [8] Férey, G., Microporous solids: from organically templated inorganic skeletons to hybrid frameworks...ecumenism in chemistry. *Chem. Mater.* 2001; 13(10):3084-3098.
- [9] Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* 1999; 402(6759):276-279.
- [10] Chui, S.S.Y., Lo, S.M.F., Charmant, J.P.H., Orpen, A.G., Williams, I.D., A chemically functionalizable nanoporous material Cu<sub>3</sub>(TMA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(n). *Science* 1999; 283(5405):1148-1150.
- [11] Barthelet, K., Marrot, J., Riou, D., Férey, G., A breathing hybrid organic-inorganic solid with very large pores and high magnetic characteristics. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002; 41(2):281.
- [12] Park, K.S., Ni, Z., Cote, A.P., Choi, J.Y., Huang, R.D., Uribe-Romo, F.J., Chae, H.K., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Nat. Acad. Sci. U. S. A.* 2006; 103(27):10186-10191.
- [13] Seoane, B., Nuevas estrategias de síntesis de MOFs y su aplicación como relleno en membranas poliméricas para separación de gases. Universidad de Zaragoza, Tesis doctoral 2014.
- [14] Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science* 2002; 295(5554):469-472.
- [15] Couck, S., Denayer, J.F.M., Baron, G.V., Remy, T., Gascon, J., Kapteijn, F., An amine-functionalized MIL-53 metal-organic framework with large separation power for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* 2009; 131(18):6326.
- [16] Rowsell, J.L.C., Yaghi, O.M., Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 2006; 128(4):1304-1315.
- [17] Padial, N.M., Quartapelle Procopio, E., Montoro, C., López, E., Oltra, J.E., Colombo, V., Maspero, A., Masciocchi, N., Galli, S., Senkowska, I., Kaskel, S., Barea, E., Navarro, J.A.R., Highly hydrophobic isorecticular porous

metal-organic frameworks for the capture of harmful volatile organic compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013; 52(32):8290-8294.

[18] Seoane, B., Sorribas, S., Mayoral, Á., Téllez, C., Coronas, J., Real-time monitoring of breathing of MIL-53(Al) by environmental SEM. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015; 203:17-23.

[19] Venna, S.R., Carreon, M.A., Highly permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *J. Am. Chem. Soc.* 2010; 132(1):76-78.

[20] Allendorf, M.D., Houk, R.J.T., Andruszkiewicz, L., Talin, A.A., Pikarsky, J., Choudhury, A., Gall, K.A., Hesketh, P.J., Stress-induced chemical detection using flexible metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 2008; 130(44):14404-14405.

[21] Liedana, N., Lozano, P., Galve, A., Tellez, C., Coronas, J., The template role of caffeine in its one-step encapsulation in MOF NH<sub>2</sub>-MIL-88B(Fe). *J. Mater. Chem. B* 2014; 2(9):1144-1151.

[22] Chae, H.K., Siberio-Perez, D.Y., Kim, J., Go, Y., Eddaoudi, M., Matzger, A.J., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature* 2004; 427(6974):523-527.

[23] Furukawa, H., Ko, N., Go, Y.B., Aratani, N., Choi, S.B., Choi, E., Yazaydin, A.O., Snurr, R.Q., O'Keeffe, M., Kim, J., Yaghi, O.M., Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science* 2010; 329(5990):424-428.

[24] Jiang, H.-L., Xu, Q., Porous metal-organic frameworks as platforms for functional applications. *Chem. Commun.* 2011; 47(12):3351-3370.

[25] Murillo, B., Zornoza, B., de la Iglesia, O., Téllez, C., Coronas, J., Chemocatalysis of sugars to produce lactic acid derivatives on zeolitic imidazolate frameworks. *J. Catal.* 2016; 334:60-67.

[26] Stock, N., Biswas, S., Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to various mof topologies, morphologies, and composites. *Chem. Rev.* 2012; 112(2):933-969.

[27] Paseta, L., Seoane, B., Julve, D., Sebastián, V., Téllez, C., Coronas, J., Accelerating the controlled synthesis of metal-organic frameworks by a microfluidic approach: a nanoliter continuous reactor. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2013; 5(19):9405-9410.

[28] Low, J.J., Benin, A.I., Jakubczak, P., Abrahamian, J.F., Faheem, S.A., Willis, R.R., Virtual high throughput screening confirmed experimentally: porous coordination polymer hydration. *J. Am. Chem. Soc.* 2009; 131(43):15834-15842.

[29] Zornoza, B., Tellez, C., Coronas, J., Gascon, J., Kapteijn, F., Metal organic framework based mixed matrix membranes: an increasingly important field of research with a large application potential. *Microporous Mesoporous Mater.* 2012; 166:67-78

[30] Sanchez-Lainez, J., Zornoza, B., Mayoral, A., Berenguer-Murcia, A., Cazorla-Amoros, D., Tellez, C., Coronas, J., Beyond the H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> upper bound: one-step crystallization and separation of nano-sized ZIF-11 by centrifugation and its application in mixed matrix membranes. *J. Mater. Chem. A* 2015; 3(12):6549-6556.

[31] Zornoza, B., Seoane, B., Zamaro, J.M., Téllez, C., Coronas, J., Combination of MOFs and zeolites for mixed-matrix membranes. *Chem. Phys. Chem* 2011; 12(15):2781-2785.

[32] Seoane, B., Coronas, J., Gascon, I., Benavides, M.E., Karvan, O., Caro, J., Kapteijn, F., Gascon, J., Metal-organic framework based mixed matrix membranes: a solution for highly efficient CO<sub>2</sub> capture? *Chem. Soc. Rev.* 2015; 44(8):2421-2454.

[33] Robeson, L.M., The upper bound revisited. *J. Membr. Sci.* 2008; 320(1-2):390-400.

[34] Sorribas, S., Zornoza, B., Tellez, C., Coronas, J., Mixed matrix membranes comprising silica-(ZIF-8) core-shell spheres with ordered meso-microporosity for natural- and bio-gas upgrading. *J. Membr. Sci.* 2014; 452:184-192.

[35] Cacho-Bailo, F., Caro, G., Etxeberria-Benavides, M., Karvan, O., Tellez, C., Coronas, J., High selectivity ZIF-93 hollow fiber membranes for gas separation. *Chem. Commun.* 2015; 51(56):11283-11285.

[36] Kang, C. H., Lin, Y. F., Huang, Y. S., Tung, K. L., Chang, K. S., Chen, J. T., Hung, W. S., Lee, K. R., Lai, J. Y., Synthesis of ZIF-7/chitosan mixed-matrix membranes with improved separation performance of water/ethanol mixtures. *J. Membr. Sci.* 2013; 438:105-111.

[37] Hua, D., Ong, Y.K., Wang, Y., Yang, T., Chung, T. S., ZIF-90/P84 mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol. *J. Membr. Sci.* 2014; 453(0):155-167.

[38] Sorribas, S., Kudasheva, A., Almendro, E., Zornoza, B., de la Iglesia, O., Téllez, C., Coronas, J., Pervaporation and membrane reactor performance of polyimide based mixed matrix membranes containing MOF HKUST-1. *Chem. Eng. Sci.* 2015; 124: 37-44.

[39] Sorribas, S., Gorgojo, P., Téllez, C., Coronas, J., Livingston, A.G., High flux thin film nanocomposite membranes based on metal-organic frameworks for organic solvent nanofiltration. *J. Am. Chem. Soc.* 2013; 135(40):15201-15208.

[40] Duan, J., Pan, Y., Pacheco, F., Litwiller, E., Lai, Z., Pinnau, I., High-performance polyamide thin-film-nanocomposite reverse osmosis membranes containing hydrophobic zeolitic imidazolate framework-8. *J. Membr. Sci.* 2015; 476:303-310.

[41] Cacho-Bailo, F., Seoane, B., Téllez, C., Coronas, J., ZIF-8 continuous membrane on porous polysulfone for hydrogen separation. *J. Membr. Sci.* 2014; 464(0):119-126.