

# بررسی سنتز ZIF-8 با استفاده از حلال سبز بسا زود گداز مبتنی بر کولین کلرید برای جذب کربن دی‌اکسید

هانیه قربانی جعفریگللو، محبوبه قهرمانی نژاد\*<sup>+</sup>، مهدی نیکنام شاهرک\*<sup>+</sup>

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران

**چکیده:** بدون شک، شکل‌گیری همه ویژگی‌های یگانه نانوساختارهای چارچوب ایمیدازولی زئولیتی (ZIF) وابسته به روش سنتز مناسب و کامل آن‌ها است. در این پژوهش، یک روش آسان و مناسب، با استفاده از یک نوع از حلال‌های سبز مایع یونی با نام حلال بسا زود گداز مبتنی بر کولین کلرید، و بدون صرف انرژی بالا در دمای اتاق برای سنتز چارچوب ایمیدازولی زئولیتی-8 (ZIF-8) ارائه شد. اثر پارامترهای عملیاتی گوناگون مؤثر بر سنتز ساختار یادشده مانند نسبت نمک به اتصال دهنده، دما، امواج فراصوت و نوع مایع یونی نیز ارزیابی شد. همچنین برای ارزیابی عملکرد جاذب سنتز شده در میزان جذب کربن دی‌اکسید، هم دماهای تعادلی این گاز در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان می‌دهد، ظرفیت جذب کربن دی‌اکسید بر روی جاذب ZIF-8 سنتز شده با مایع یونی در فشار ۱ و ۱۴ بار از شرایط دلخواهی برخوردار بوده و در دمای محیط به ترتیب برابر ۰.۲۷ و ۰.۴ میلی‌مول بر گرم می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** جذب کربن دی‌اکسید؛ مایع یونی؛ چارچوب ایمیدازولی زئولیتی-8؛ نانوذره‌ها؛ سنتز سبز.

**KEYWORDS:** Carbon dioxide Adsorption; Ionic liquid; Zeolitic imidazolate framework-8; Nano-particles; Green Synthesis.

## مقدمه

ایمیدازولی زئولیتی<sup>(۱)</sup> (ZIFs)، دسته‌ای از این مواد نانوساختار و از زیر مجموعه خانواده بزرگ چارچوب‌های فلزی-آلی<sup>(۲)</sup> (MOFs) به شمار می‌آیند که با داشتن ساختاری بلورین و قابل تنظیم، روزنه‌ها در اندازه نانو (بیش‌تر میکروحفره)، مساحت ویژه بسیار بالا و روزنه‌های منظم، کاربرد بسیاری در انواع فرایندهای گوناگون از جمله جذب سطحی پیدا نموده‌اند [۱، ۲]. همچنین برخی از ساختارهای ZIF مانند ZIF-8، افزون‌بر ویژگی‌های بالا به دلیل دارا بودن پایداری گرمایی و شیمیایی بالا، به عنوان ترکیبی ویژه

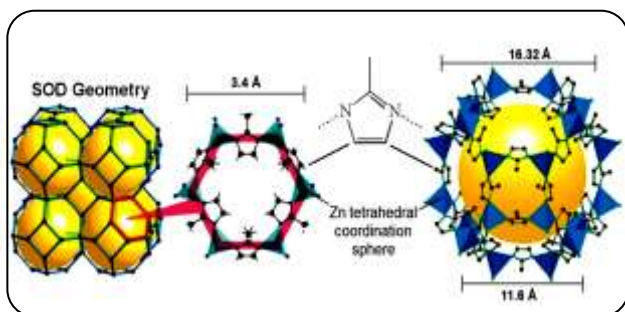
امروز استفاده از مواد نانوساختار در بسیاری از فرایندهای شیمی، مهندسی شیمی و محیط زیست نظیر جذب سطحی، کاتالیست، اندازه‌گیری، ذخیره سازی، تصفیه آب و پساب و غیره از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. موفقیت یا عدم موفقیت هر یک از فرایندهای یادشده به طور مستقیم وابسته به تشکیل درست ساختار این مواد نانو-متخلخل است، که این مسئله خود نیازمند به‌کارگیری روش یا روش‌هایی برای سنتز مناسب، دقیق و سبز و همچنین به صرفه این دسته از مواد می‌باشد. چارچوب‌های

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: ghahramaninezhad.m@gmail.com & m.niknam.sh@qiet.ac.ir

(۱) Zeolitic Imidazolate Frameworks

(۲) Metal-Organic Framework



شکل ۱- نمایی سه بعدی از ساختار بلوری ZIF-8 با روزنه ۶ حلقه ای به قطر ۳٫۴ آنگستروم، و همچنین قطر روزنه ۱۱٫۶ آنگستروم (گوی زرد). گوی کوئوردیناسیونی چهار وجهی روی (آبی)، اتصال دهنده آلی (سیاه) [۱۱].

یگانه مانند فشار بخار ناچیز (غیرفرار) و پایداری گرمایی جلب شد و همچنین نقش مهمی را در کاهش استفاده از ترکیب‌های سمی، خطرناک و آسیب زننده به محیط زیست را دارا می‌باشند. از برتری‌های این مایع‌ها می‌توان به قطبی بودن، هدایت الکتریکی بالا و توانایی حل کردن گستره وسیعی از ترکیب‌های آلی، معدنی و فلز-آلی اشاره کرد [۱۶، ۱۷]. به دلیل برخی از ویژگی‌های یگانه مایع‌های یونی مانند پایداری گرمایی و شیمیایی بالا، غیر قابل اشتعال بودن، هدایت یونی بالا، فراریت ناچیز و به ویژه قابلیت انحلال گونه‌های قطبی (به دلیل ماهیت یونی خود) رشد استفاده از این دسته از حلال‌ها به ویژه در سال‌های اخیر بسیار چشمگیر بوده است. این مایع‌ها برای واکنش‌های شیمیایی، استخراج، تجزیه، جذب گاز، و به عنوان الکترولیت در دستگاه‌های الکتروشیمیایی کارایی دارند [۱۶، ۱۸، ۱۹]. شایان ذکر است مایع‌های یونی برای اولین بار در سال ۱۹۱۴ میلادی با سنتز اتیل آمونیوم نیترات (نقطه ذوب ۱۲ درجه سلسیوس) شناخته شدند، ولی تا سال ۱۹۵۱ میلادی کاربرد چندانی نداشتند [۲۰]، تا این که در سال‌های اخیر تعداد مقاله‌ها در مورد مایع‌های یونی رو به افزایش بوده است. مایع یونی یک ماده متشکل از یون‌ها با نقطه ذوب پایین‌تر از ۱۰۰ درجه سلسیوس می‌باشد که با نام‌های نمک‌های مذاب<sup>(۳)</sup>، مایع‌های یونی دمای اتاق (RTILs)<sup>(۴)</sup> یا یون‌های مایع غیرآبی<sup>(۵)</sup> (NAILs) نیز شناخته شده‌اند [۲۰].

به طور کلی این مایع‌ها از دو یا سه جزء ارزان و سبز تشکیل شده اند که این اجزاء با پیوند هیدروژنی به یکدیگر مرتبط می‌شوند

و پر کاربرد در میان سایر مواد متخلخل MOF به شمار می‌آیند [۳]. ونا و کاربین<sup>(۱)</sup> [۴] در سال ۲۰۰۹ میلادی نشان دادند که در میان خانواده‌ی جاذب‌های ZIFs، جاذب ZIF-8 به علت تولید صنعتی به صرفه‌اش دارای اهمیت بیش‌تری نسبت به سایر اعضای این خانواده بزرگ می‌باشد به گونه‌ای که ساختار یادشده توانسته است به صورت تجاری توسط شرکت BASF تولید شود [۵]. با توجه به مساحت ویژه به نسبت بالای این ساختار (۱۹۴۷ متر مربع بر گرم)، پایداری گرمایی بالای آن (تا ۵۵۰ درجه سلسیوس) و پایداری بسیار زیاد در محیط‌های شیمیایی (مانند آب، حلال‌های بازی و اسیدی) و همچنین ساختار بلوری منظم و متخلخل، ZIF-8 به عنوان یک جاذب مناسب برای برنامه‌های کاربردی در زمینه‌های گوناگون جذب و جداسازی انواع گازها و مایع‌های مورد توجه بوده است، مانند جذب کربن دی‌اکسید از مخلوط گازی کربن دی‌اکسید/ نیتروژن و از متان، هیدروژن و اکسیژن [۳، ۶، ۸-۱۱]. شکل ۱ نمایی سه بعدی از ساختار بلوری جاذب ZIF-8 را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل نیز می‌توان دید، روزنه‌های بزرگ این چارچوب با قطر ۱۱٫۶ آنگستروم توسط روزنه‌های کوچک با قطر ۳٫۴ آنگستروم قابل دسترسی می‌باشند و ویژگی انتخاب پذیری مناسبی برای مولکول‌های گاز ایجاد می‌نماید [۹-۱۱].

برای سنتز درست ساختارهای MOF، روش‌های بسیاری تاکنون توسط پژوهشگران پیشنهاد شده است که از آن جمله می‌توان به روش‌هایی مانند حلال گرمایی، میکروویو، الکتروشیمیایی، مکانوشیمیایی، و نفوذ بخار اشاره کرد [۱۴-۱۲]. پژوهش‌های انجام شده بر روی انواع روش‌های سنتز نشان می‌دهد که در همه این روش‌ها، استفاده از حلال به عنوان یک مرحله کلیدی و تعیین کننده در سنتز درست این دسته از مواد نقش به سزایی بازی می‌نماید. حلال‌های گوناگونی مانند متانول، آمونیاک، اتانول، و دی متیل فرامید (DMF) از پرکاربردترین آن‌ها می‌باشند که بیش‌تر به علت برخی عیب‌ها مانند سمی بودن، قابلیت اشتعال بالا و فراریت به نسبت بالا با محدودیت‌هایی در زمان سنتز مواجه می‌باشند [۱۵]. از سال ۱۹۱۴ میلادی با معرفی دسته جدیدی از حلال‌ها با نام مایع‌های یونی (ILs)<sup>(۲)</sup>، که به عنوان حلال سبز نیز شناخته شده می‌باشند، توجه زیادی از پژوهشگران به استفاده و جایگزینی این دسته نوین از حلال‌ها با حلال‌های آلی فرار به دلیل برخی از قابلیت‌های

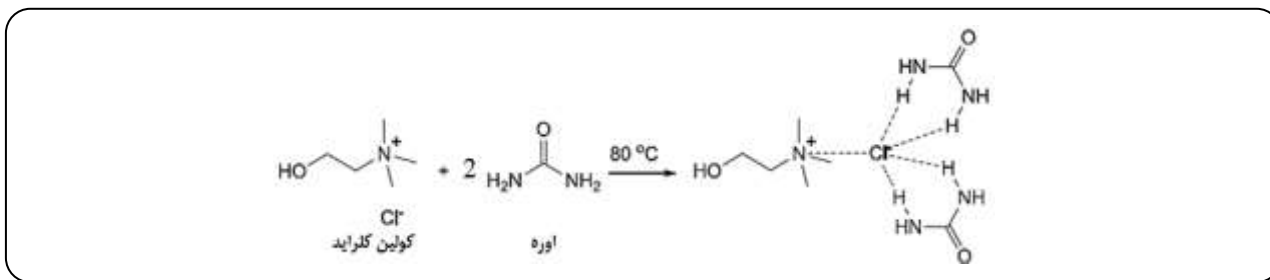
(۱) Venna S.R and Carreon M.A

(۲) Ionic Liquids

(۳) Molten salts

(۴) Room Temperature Liquids Ionic

(۵) Non Aqueous Ionic Liquids



شکل ۲- فرمولاسیون آماده سازی حلال بسا زود گداز از کولین کلرید و اوره [۲۶].

سنتز نانوساختار ZIF-8، با استفاده از یک نوع مایع یونی به عنوان حلال سبز با حضور و بدون حضور امواج فراصوت مورد بررسی قرار گرفت. افزون بر اثر حضور موج فراصوت بر سنتز ساختار ZIF-8، پارامترهای عملیاتی گوناگون دیگری مانند نسبت نمک به اتصال دهنده، دما، و نوع مایع یونی نیز مورد ارزیابی قرار داده خواهد شد. مایع یونی مورد استفاده در این پژوهش یک نوع حلال بسا زود گداز، مبتنی بر کولین کلرید می باشد که برای تهیه و آماده سازی آن، از کولین کلرید: اوره و کولین کلرید: سیتریک اسید استفاده می شود. به طور کلی، مایع های یونی با مخلوط کردن نمک آمونیوم چهارتایی (به عنوان نمونه، کولین کلرید) با یک پیوند دهنده هیدروژنی (به عنوان نمونه، آمین ها، سیتریک اسید و اوره) به دست می آیند [۲۲]. فرمولاسیون آماده سازی مایع یونی با کولین کلرید و اوره در شکل ۲ نشان داده شده است.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی

همه مواد شیمیایی سنتز و حلال ها از شرکت سیگما آلد ریچ<sup>(۵)</sup>، مرک<sup>(۶)</sup> و فلوکا<sup>(۷)</sup> خریداری شد. مواد شیمیایی به کار برده شده عبارتند از: روی شش آبه نیترات با خلوص ۹۸٪ از شرکت سیگما آلد ریچ، ۲- متیل ایمیدازول<sup>(۸)</sup> با خلوص ۹۹٪ از شرکت فلوکا، و کولین کلرید و اوره با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک تهیه شدند. همچنین حلال ها شامل آب یون زدائی شده و اتانول (۹۹٪) فرآورده شرکت مرک بود.

این فعل و انفعال ها می تواند به طور چشمگیری نقطه ذوب این مایع را کاهش دهد. نقطه ذوب یک مایع یونی بسیار پایین تر از اجزای یگانه آن است [۲۱، ۲۲]. اگرچه استفاده از مایع یونی به عنوان حلال در فرایند جذب حلال<sup>(۱)</sup> سال هاست که مورد توجه می باشد [۲۳، ۲۴] ولی استفاده از آن به عنوان حلال در سنتز جاذب ها کم تر مورد توجه بوده است. به عنوان نمونه در سال ۱۳۹۱ میلادی راهبری و همکاران، از دو نوع مایع یونی ([bmim][Tf<sub>2</sub>N]) و ([emim][Tf<sub>2</sub>N]) برای جذب گاز کربن دی اکسید در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و فشارهای پایین استفاده کردند. آن ها نتیجه گرفتند که حلالیت کربن دی اکسید به خوبی بیانگر جذب بالای این گاز توسط مایع های یونی گفته شده می باشد [۲۳]. سیسلا و کانا<sup>(۲)</sup> در سال ۲۰۱۴ میلادی، مطالعه هایی برای جذب کربن دی اکسید با استفاده از مایع های یونی عامل دار شده آمینی انجام دادند. نتیجه های آن ها نشان داد که مایع های یونی عامل دار شده آمینی، تأثیر بسزایی در حلالیت بالای کربن دی اکسید، در مقایسه با مایع های یونی غیر عامل دار شده دارند [۲۴]. به کار بردن مایع های یونی برای سنتز انواع ساختارهای MOF به ویژه چارچوب های ZIFs برای اولین بار توسط موریس و همکاران منتشر شد. آن ها در گزارش خود چهار نوع ساختار ZIF را به روش سنتز آینوترمال<sup>(۳)</sup> (روش حلال گرمایی با استفاده از مایع یونی) با استفاده از مایع یونی ۱- اتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم بیس [تری فلوئورومتیل سولفونیل] ایمید<sup>(۴)</sup> تولید و شناسایی نمودند [۲۵]. در نتیجه با توجه به نبود پژوهش کافی در زمینه استفاده از مایع های یونی در سنتز ساختارهای متخلخل ZIF، در این مطالعه

(۱) Absorption

(۲) Sistla Y.S and Khanna A

(۳) Iono thermal

(۴) Bis[(trifluoromethyl) sulfonyl]imide

(۵) Sigma Aldrich

(۶) Merck

(۷) Fluka

(۸) 2-Methylimidazole



شکل ۳- مرحله‌های سنتز نانوذره‌های ZIF-8 با مایع‌های یونی.

مایع یونی می‌باشد به دست آمد، که این مایع به طور مستقیم بدون نیاز به خالص‌سازی برای سنتز ZIF-8 به کار رفت.

### روش سنتز نانوساختار ZIF-8 با استفاده از مایع یونی (کولین کلرید و اوره)

برای تهیه سنتز نانوساختار ZIF-8، ابتدا مایع یونی (کولین کلرید و اوره) مطابق بخش پیش سنتز می‌شود. سپس مقادارهای مورد نیاز از نمک (روی شش آبه نیترات) و اتصال دهنده (۲-متیل ایمیدازول) به آرامی به مایع یونی افزوده شد و محلول شیری رنگی به دست آمد. پس از آن مخلوط روی گرم کن با دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت تا محلول بی‌رنگی به دست آید. پس از برداشتن محلول از روی گرم کن، محلول بی‌درنگ تغییر رنگ داده و زرد رنگ شد. در مرحله آخر، حلال آب و اتانول (با نسبت مشخص) را به محلول افزوده شد که در این حالت بی‌درنگ رسوب سفید رنگ تشکیل شد. رسوب به دست آمده سه مرتبه با حلال اتانول شستشو داده شد و برای خشک شدن به مدت ۱۲ ساعت در آون در دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار داده شد [۲۷]. مرحله‌های سنتز در شکل ۳ نشان داده شده است.

همان‌گونه که مشخص است در روش سنتز اشاره شده در بالا، پارامترهای گوناگونی مانند دمای واکنش، نسبت فلز به اتصال دهنده و اثر حلال نهایی تأثیرگذار می‌باشد. برای یافتن شرایط بهینه، هر یک از پارامترهای بالا مورد بررسی قرار داده شد و درستی سنتز توسط آنالیز XRD مورد ارزیابی قرار داده شد که نتیجه‌های آن در بخش بعدی مورد بررسی کامل قرار خواهد گرفت. خلاصه روش

### دستگاه‌ها و تجهیزات مورد استفاده

دستگاه‌های مورد استفاده در مرحله‌های سنتز و شناسایی ساختار ZIF-8 به شرح ذیل می‌باشند.

دستگاه فراصوت مدل Nic 2600 S, Iran PARSONIC Ultra So با قدرت ۲۲۰ ولت و ۱ آمپر مورد استفاده قرار گرفت.

دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)<sup>(۱)</sup>، D8-ADVANCE با تابش Cu-ka ( $1.54178 \text{ \AA}$ ) (دانشگاه دامغان)، داده‌ها با سرعت  $2^\circ/\text{min}$  و با شیب  $0.05$  اسکن شده‌اند.

دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)<sup>(۲)</sup> مدل Leo 912 AB با بزرگ‌نمایی ۸۰ الی ۵۰۰۰۰۰ برابر (در دانشگاه فردوسی مشهد) مورد استفاده قرار گرفت.

دستگاه سانتریفیوژ<sup>(۳)</sup> مدل EBA200, Germany Company (Hettich) با بیش‌ترین سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه.

دستگاه اندازه‌گیری جذب کربن دی‌اکسید (تعیین هم‌دما) در دمای ۲۹۸ کلوین و همچنین جذب نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین برای تعیین ویژگی‌های جاذب‌ها مدل ASAP 2020 Plus Physisorption شرکت Micromeritics می‌باشد<sup>(۴)</sup>.

### سنتز مایع یونی (کولین کلرید: اوره)

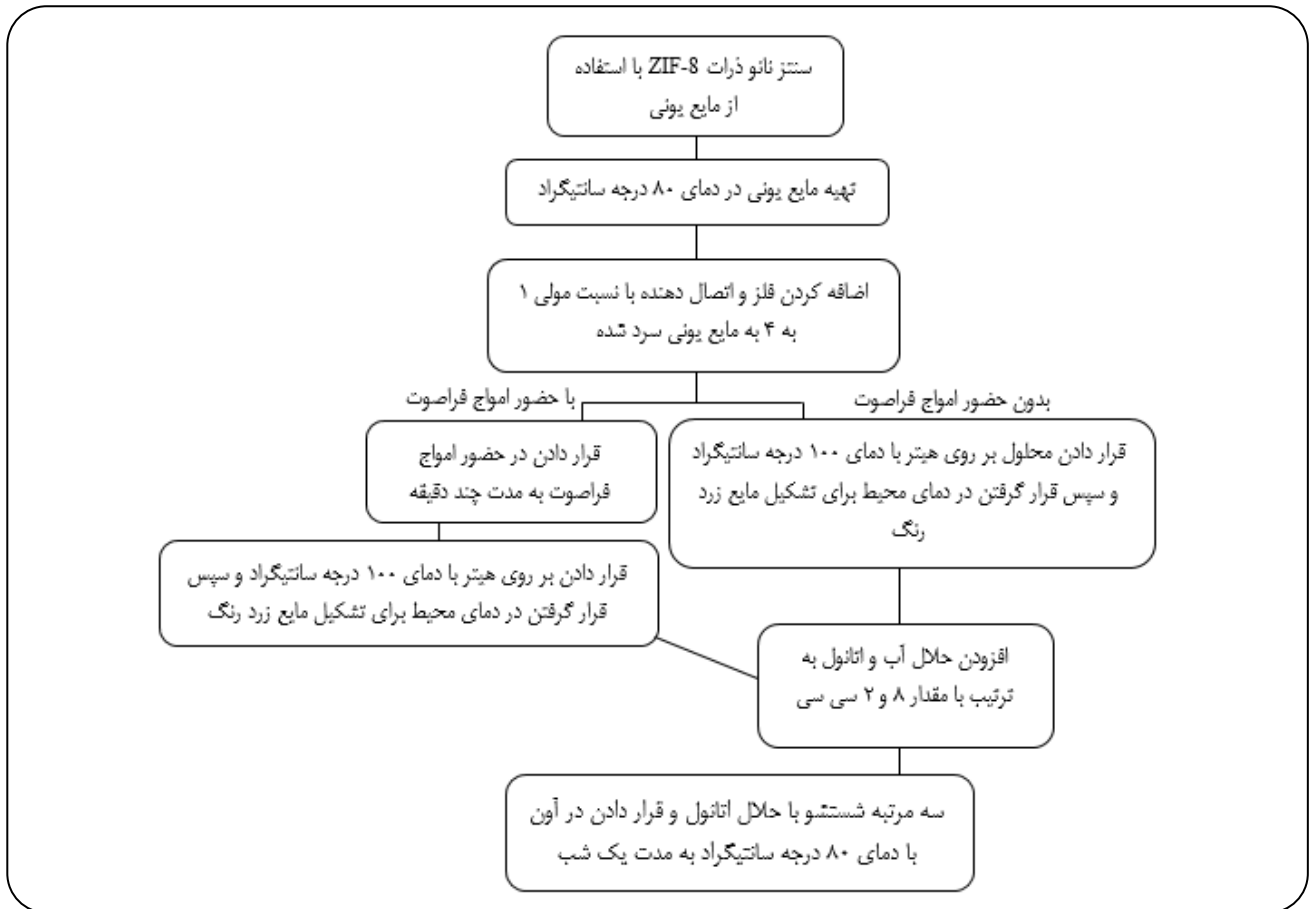
برای سنتز مایع یونی، نخست ۱ میلی‌مول (۰.۱۴ گرم) کولین کلرید و ۲ میلی‌مول (۰.۱۲ گرم) اوره را در یک بشر عایق بندی شده مخلوط شده و سپس بر روی گرم کن با دمای ۸۰-۷۰ درجه سلسیوس، تا زمانی که مایع همگنی تشکیل شود گرما داده شد. پس از مدت زمان ۲۰-۱۵ دقیقه، یک مایع شفاف، که همان

(۱) X-ray Diffraction

(۲) Transmission Electron Microscopy

(۳) Centrifuges

(۴) جذب کربن دی‌اکسید در پژوهشگاه صنعت نفت تهران انجام شد



شکل ۴- خلاصه روش سنتز نانو ذره‌های ZIF-8 با استفاده از مایع یونی در حضور و بدون حضور امواج فراصوت.

دارد. بنابراین نسبت حلال نهایی ۸ به ۲ از حلال آب به اتانول به عنوان نسبت بهینه انتخاب و در همه آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار می‌گیرد. شایان ذکر است کاهش میزان اتانول نسبت به آب برای بهبود تولید نانوذره‌ها پیش‌تر نیز توسط پژوهشگران گزارش شده است [۲۷].

#### اثر نسبت اتصال دهنده (۲- متیل ایمیدازول) به نمک (نیترات روی شش آبه)

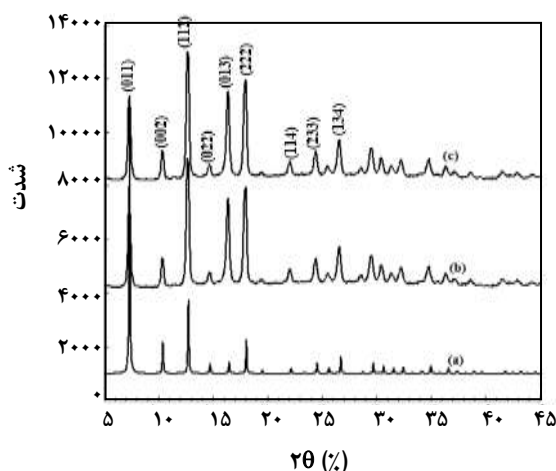
برای بررسی اثر نمک فلزی به اتصال دهنده بر تشکیل نانوساختار ZIF-8، نسبت‌های مولی ۱ به ۴ و ۱ به ۸ از نمک فلز به اتصال دهنده، انتخاب شد و نسبت حلال آب به اتانول ۸ به ۲ استفاده شد. برای کسب اطمینان از درستی تشکیل ساختار ZIF-8، در این مرحله نیز از الگوی پراش پرتو ایکس استفاده شده است. همان گونه که نتیجه‌ها در شکل ۶ نشان می‌دهد، با دو برابر کردن نسبت مولی اتصال دهنده به نمک فلز، تغییری در نتیجه‌های

سنتز ZIF-8 در شرایط بهینه با حضور و بدون حضور موج فراصوت در شکل ۴ دیده می‌شود.

## نتیجه‌ها و بحث

### اثر نسبت‌های گوناگون آب و اتانول

برای بررسی اثر نسبت حلال نهایی (آب و اتانول) در تشکیل نانوساختار ZIF-8، نسبت‌های گوناگونی از حلال آب به اتانول (نسبت‌های ۲ به ۸ و ۸ به ۲) مورد استفاده قرار داده شد، که این نسبت‌ها با توجه به کارهایی که در پژوهش‌های پیشین انجام شده الگوبرداری شده است [۲۷]. سپس برای اثبات موفقیت آمیز یا ناموفق بودن سنتز، نانوذره‌های تولید شده توسط روش الگوی پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت که نتیجه‌های آن در شکل ۵ نشان داده شده است. همان گونه که در شکل ۵ می‌توان دید، الگوی پراش پرتو ایکس به دست آمده از حلال آب به اتانول با نسبت مولی ۸ به ۲ (c)، تطابق بالاتری با الگوی استاندارد به دست آمده از شبیه‌سازی شده (a)



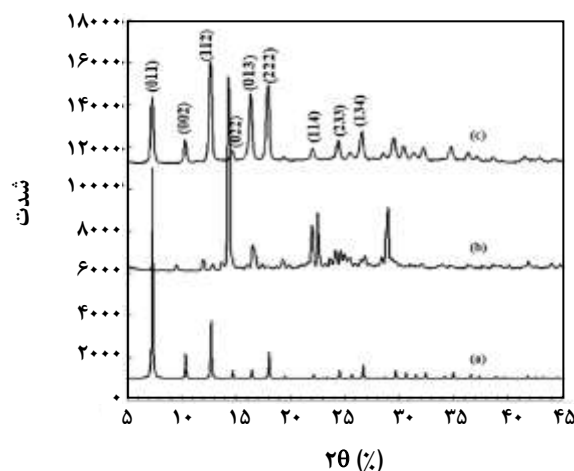
شکل ۶ - الگوی پراش پرتو ایکس، ZIF-8 شبیه سازی شده، (a) ZIF-8 سنتز شده با نسبت مولی فلز به اتصال دهنده ۱ به ۸ (b) ZIF-8 سنتز شده با نسبت مولی فلز به اتصال دهنده ۱ به ۴ (c) نسبت مولی ۱ به ۲.

در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  تطابق بهتری با نتیجه‌های به دست آمده با الگوی پراش پرتو ایکس شبیه‌سازی شده دارد. شایان توضیح است که اثر دلخواه کاهش دما بر بلورینگی ساختارهای MOF پیش‌تر نیز گزارش شده است [۲۲].

#### اثر امواج فراصوت در سنتز نانوساختار ZIF-8

برای بررسی اثر امواج فراصوت بر تشکیل نانوساختار ZIF-8، پس از سنتز مایع یونی و سرد شدن آن در دمای محیط، نمک روی شش آبه نیترات و اتصال دهنده ۲-متیل ایمیدازول با نسبت مناسب مولی ۱ به ۴، به مایع یونی به تقریب سرد ( $25^{\circ}\text{C}$ )، افزوده شد. سپس محلول برای همگن شدن به مدت چند دقیقه در حضور امواج فراصوت قرار گرفت. پس از این مدت زمان محلول شیری رنگی تشکیل و بر روی گرم کن با دمای  $100^{\circ}\text{C}$  درجه سلسیوس گذاشته شد و ادامه مرحله‌های مطابق با آنچه در بخش‌های پیش توضیح داده شده است ادامه یافت. نتیجه‌های به دست آمده از الگوی پراش پرتو ایکس نانوساختار ZIF-8 سنتز شده در حضور و بدون حضور امواج فراصوت در شکل ۸ نشان داده شده است.

نتیجه‌های XRD نانوذره‌های ZIF-8 سنتز شده با مایع یونی در حضور و بدون حضور امواج فراصوت نشان می‌دهد پیک‌های نانو ساختار ZIF-8 سنتز شده در حضور و بدون حضور امواج فراصوت تطابق کاملی با پیک‌های ZIF-8 استاندارد به دست آمده از شبیه‌سازی



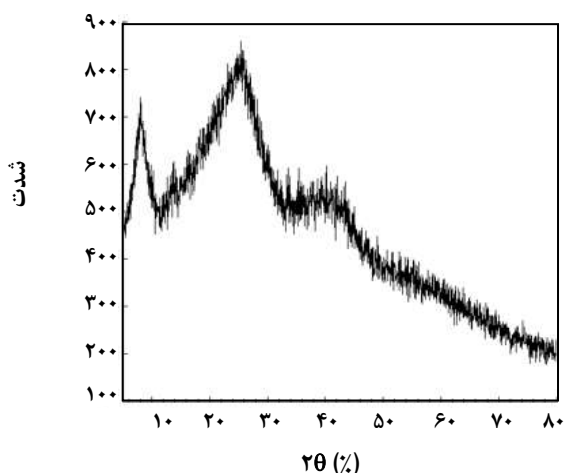
شکل ۵ - الگوی پراش پرتو ایکس، ZIF-8 شبیه سازی شده، (a) ZIF-8 سنتز شده با مایع‌های یونی در نسبت مولی ۲ به ۸ از حلال آب و اتانول و (c) ۸ به ۲ از حلال آب و اتانول.

به دست آمده از الگوی پرتو ایکس ظاهر نمی‌شود. بنابراین برای استفاده به صرفه نمک فلز به اتصال دهنده، نسبت ۱ به ۴ به عنوان نسبت بهینه در سنتز ساختار ZIF-8 انتخاب می‌شود. چنین رفتاری برای جاذب ZIF-8 در مراجع پیش‌تر نیز گزارش شده است [۲۲، ۲۷].

#### اثر دما مایع یونی سنتز شده

برای بررسی اثر دما مایع یونی در حین فرایند سنتز بر کیفیت سنتز نانوساختار ZIF-8، در مرحله افزودن نمک فلزی و اتصال دهنده به مایع یونی، دو دمای  $80^{\circ}\text{C}$  درجه سلسیوس و  $25^{\circ}\text{C}$  درجه سلسیوس برای مایع یونی در نظر گرفته شد (نسبت حلال آب به اتانول ۸ به ۲ و نسبت نمک فلز به اتصال دهنده ۱ به ۴ استفاده شد). پس از استفاده از حلال مایع یونی با این دو دما و بررسی الگوی پراش پرتو ایکس مطابق شکل ۷، معلوم شد که استفاده از مایع یونی سرد نتیجه‌های دلخواه تری به همراه دارد. افزودن نمک فلزی و اتصال دهنده در حالتی که مایع یونی داغ بوده نیز انجام شد نتیجه‌های پراش پرتو ایکس بیانگر تشکیل نامناسب ساختار SOD<sup>(۱)</sup>، چارچوب ایمیدازولی زئولیتی-۸ می‌باشد، بنابراین مایع یونی در دمای اتاق سرد شد و سپس وارد مرحله بعد شد که نمک فلزی و اتصال دهنده به آن افزوده شد. همان‌گونه که در شکل ۷ می‌توان دید نتیجه‌های الگوی پراش پرتو ایکس به دست آمده از مایع یونی

(۱) Sodalite



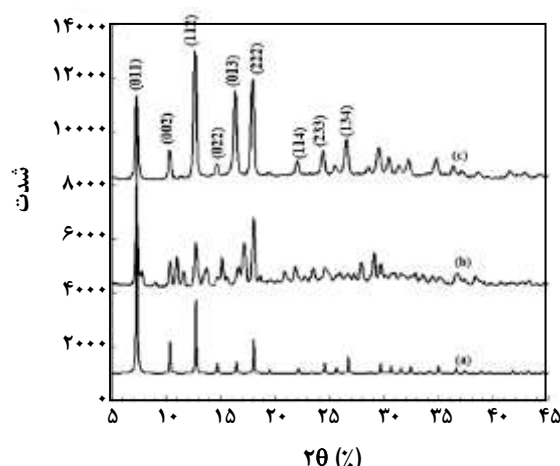
شکل ۱۰ - الگوی پراش پرتو ایکس ZIF-8 سنتز شده با استفاده از حلال بسا زود گداز مبتنی بر کولین کلرید و سیتریک اسید.

به روشنی در تصویرهای TEM مربوط به نانوذره‌های ZIF-8 در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌گونه که در این شکل می‌توان دید، تصویرهای TEM مربوط به ساختار تولید شده با مایع یونی بدون حضور موج فراصوت (الف و ب)، به شکل شبه کروی و شش ضلعی در اندازه‌های ۷۵-۷۰ نانومتر و همچنین ذره‌های به دست آمده در حضور موج فراصوت به شکل شش ضلعی و شبه کروی در اندازه‌های ۶۵-۶۰ نانومتر می‌باشند.

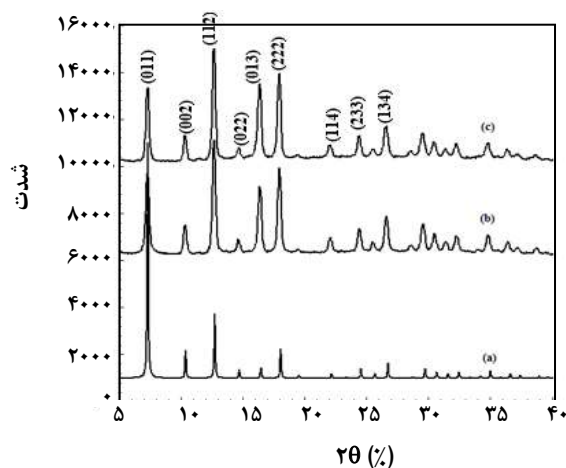
#### اثر نوع مایع یونی (کولین کلرید: سیتریک اسید) در سنتز ZIF-8

برای بررسی نوع حلال بسا زود گداز مبتنی بر کولین کلرید در سنتز ساختار ZIF-8، در این مرحله از آزمایش‌ها، برای سنتز مایع یونی به جای اوره از سیتریک اسید در شرایط بهینه استفاده شد. پس از سنتز حلال بسا زود گداز جدید، از آن در سنتز نانوساختار ZIF-8 با شرایط بهینه به دست آمده از مرحله‌های پیش استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس ساختار ZIF-8 سنتز شده با استفاده از حلال بسا زود گداز مبتنی بر کولین کلرید و اسید سیتریک در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

همان‌گونه که نتیجه‌های به دست آمده از الگوی پراش پرتو ایکس در شکل ۱۰ نشان می‌دهد، پیک‌های XRD به هم چسبیده و پیوسته بوده که در واقع نشان دهنده عدم تشکیل صحیح ساختار بلوری ZIF-8 می‌باشد. به طور کلی می‌توان بیان نمود رسوب تشکیل شده مواد آمورف (بی‌شکل) می‌باشند زیرا پیک‌های مشخص و منظم در زاویه‌های اصلی ایجاد نشده است.



شکل ۷ - الگوی پراش پرتو ایکس، (a) ZIF-8 شبیه سازی شده، (b) نانو ذره‌های ZIF-8 سنتز شده با مایع یونی داغ (نسبت مولی فلز به اتصال دهنده ۱ به ۴) (c) با مایع یونی سرد (نسبت مولی فلز به اتصال دهنده ۱ به ۴).

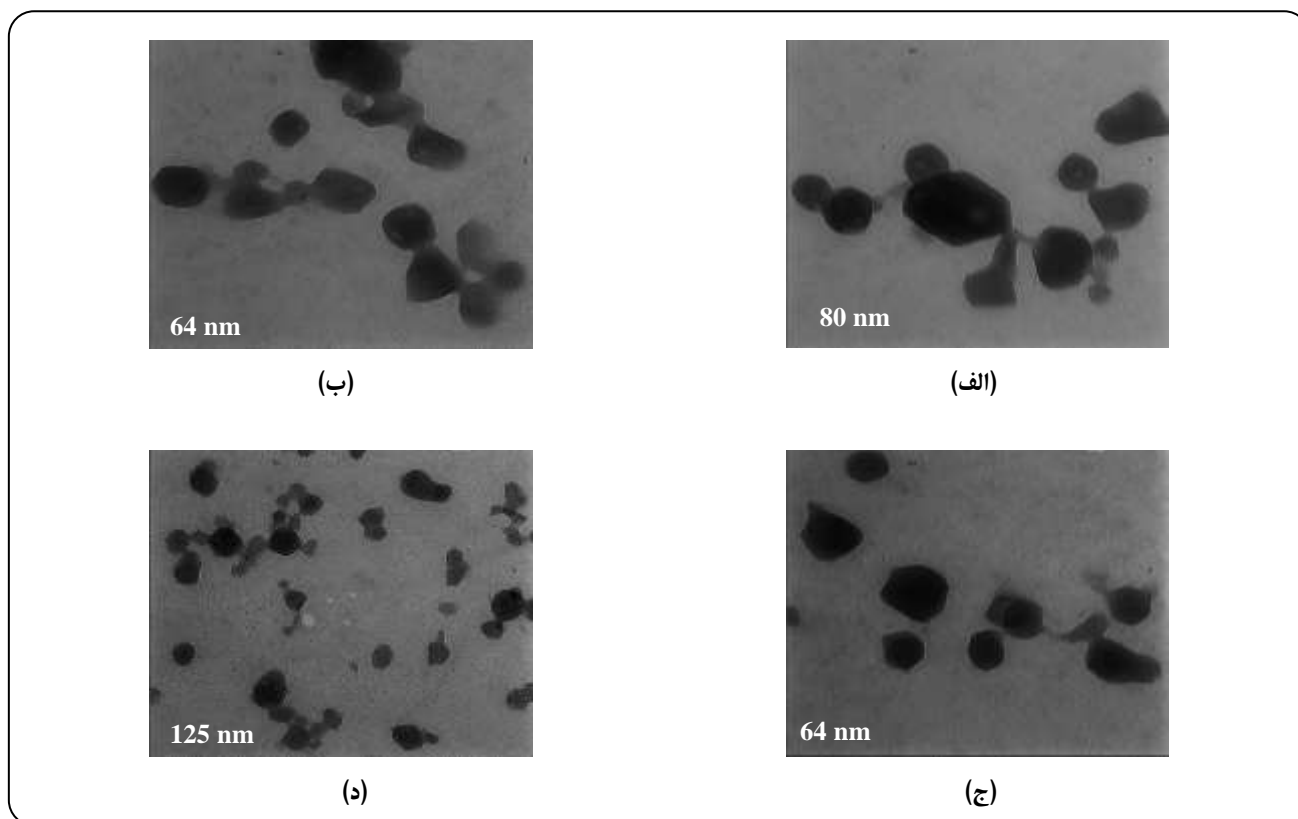


شکل ۸ - الگوی پراش پرتو ایکس، (a) ZIF-8 شبیه سازی شده، (b) ZIF-8 سنتز شده در حضور موج فراصوت و (c) نانوذره‌های ZIF-8 سنتز شده بدون حضور موج فراصوت.

تشکیل شده است و هیچ پیک اضافی در شکل وجود ندارد که در واقع نشان‌دهنده‌ی یک ساختار SOD برای ZIF-8 می‌باشد. نتیجه‌های XRD، ZIF-8 سنتز شده با حضور امواج فراصوت تطابق کامل با نتیجه‌های XRD آزمایش بدون حضور امواج فراصوت دارد ولی با این تفاوت که اندازه نانوذره‌های ZIF-8 سنتز شده با حضور امواج فراصوت کوچک‌تر شده است. درستی این مطلب

جدول ۱- شرایط بهینه ZIF-8 سنتز شده.

نوع مایع یونی	دمای مایع یونی سنتز شده	نسبت اتصال دهنده به نمک	نسبت آب به اتانول	جاذب
کولین کلرید: اوره	۲۵ درجه سلسیوس	۴ به ۱	۸ به ۲	چارچوب ایمیدازولی زئولیتی-۸



شکل ۹- عکس TEM از نانوذره‌های ZIF-8 سنتز شده با مایع یونی، (الف و ب) بدون حضور امواج فراصوت و (ج و د) با حضور امواج فراصوت.

### بررسی طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)

طیف FT-IR مربوط به نمونه ZIF-8 توده اندازه گیری و نتیجه آن مطابق شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۱۱ نشان داده شده است، پیک‌های واقع در  $3135\text{ cm}^{-1}$  و  $2925\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی C-H و آلیفاتیک و آروماتیک حلقه ایمیدازول می‌باشد. پیک واقع در  $1574\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی C=N می‌باشد. پیک‌های واقع در ناحیه  $1500-600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های خمشی و کششی حلقه می‌باشد و پیک واقع در ناحیه  $423\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش Zn-N می‌باشد، حضور این پیک‌ها در ساختار ZIF-8 توده نشان‌دهنده تشکیل فاز SOD ZIF-8 توده می‌باشد [۳۱-۲۸، ۳].

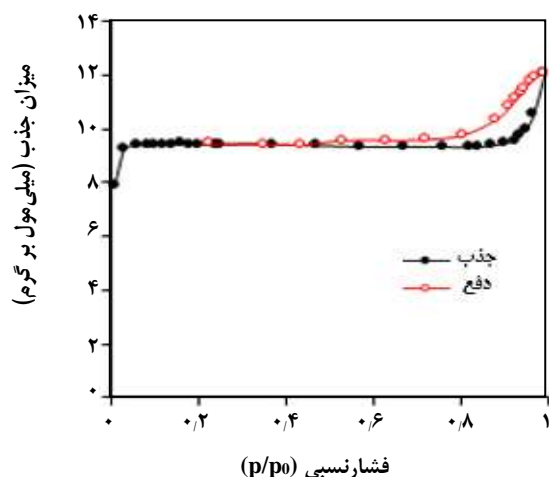
بنابراین پس از بررسی نتیجه‌های به دست آمده از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) و همچنین تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نمونه‌ها در شرایط عملیاتی گوناگون، شرایط بهینه سنتز برای دستیابی به بهترین ساختار بلوری به طور خلاصه مطابق جدول ۱ به دست آمد.

بنابراین نمونه‌ی نانوذره‌های ZIF-8 سنتز شده با شرایط بهینه ذکر شده در جدول بالا و در حضور امواج فراصوت، برای جذب کربندی اکسید مورد بررسی قرار گرفت. یادآوری می‌شود که معیار انتخاب این حلال به دلیل سبز بودنش و همچنین نانوذره‌ها و بلوره‌های تشکیل شده از این حلال در حضور امواج فراصوت، دارای اندازه کوچک‌تری می‌باشند و پیک‌های الگوی پراش پرتو ایکس آن‌ها، تطابق خوبی با پیک‌های استاندارد به دست آمده از شبیه‌سازی شده همان‌گونه که نشان داده شده است دارد.

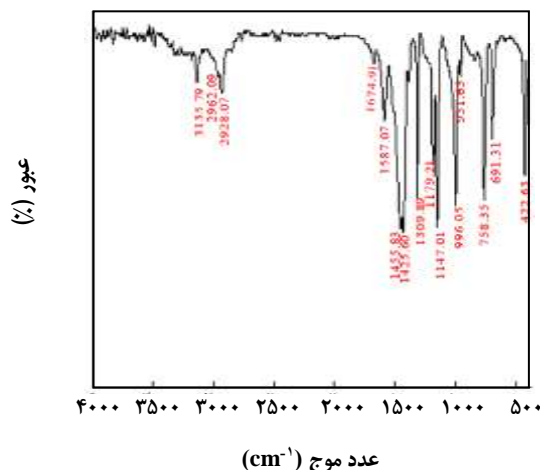


جدول ۲- ویژگی‌های ZIF-8 سنتز شده در حضور امواج فراصوت.

نام جاذب	سطح BET (m <sup>2</sup> /g)	قطر متوسط روزنه‌ها (nm)	حجم روزنه‌ها (cm <sup>3</sup> /g)
چارچوب ایمیدازولی زئولیتی-۸	۷۰۴٫۸	۲٫۳۱	۰٫۱۳



شکل ۱۲- هم‌دمای جذب و دفع نیتروژن بر روی سطح نانوذره‌های ZIF-8 در دمای ۷۷ کلوین.



شکل ۱۱- طیف FT-IR نمونه ZIF-8 سنتز شده.

۲۹۸ کلوین و بیش‌ترین تا فشار ۱۴ بار در شکل ۱۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۱۳ می‌توان دید، رفتار تعادلی جذب کربن‌دی‌اکسید بر روی جاذب تا فشار ۱۴ بار هنوز به حالت اشباع نزدیک نشده است. نتیجه‌های به دست آمده از شکل ۱۳ نشان می‌دهد، ظرفیت جذب کربن‌دی‌اکسید بر روی جاذب ZIF-8 سنتز شده با مایع یونی در فشار ۱۴ و ۱ بار از شرایط دلخواهی برخوردار بوده و در دمای محیط به ترتیب برابر ۴/۴ و ۰/۲۷ میلی‌مول بر گرم می‌باشد. شایان ذکر است بر اساس استاندارد سازمان انرژی امریکا (DOE)<sup>(۱)</sup>، میزان ظرفیت جذب دلخواه بر روی جاذب‌های متخلخل در دمای محیط بین ۳ الی ۶ میلی‌مول بر گرم می‌باشد [۳۳-۳۵]. همچنین شایان ذکر است با توجه به قطر سنتیکی CO<sub>2</sub> که معادل ۳/۳ آنگستروم می‌باشد و اندازه روزنه‌های ساختار ZIF-8، ورود گاز کربن‌دی‌اکسید به درون روزنه‌های جاذب به آسانی صورت می‌پذیرد و مکانیسم جذب از نوع تعادلی می‌باشد.

شایان ذکر است جذب کربن‌دی‌اکسید بر روی جاذب سنتز شده ZIF-8 توسط روش حجم سنجی تعادلی با استفاده از دستگاه هم‌دمای گیری در پژوهشگاه صنعت نفت انجام شده است. از سویی با توجه به گرمازا بودن فرایند جذب سطحی، میزان جذب گاز

### تعیین ویژگی‌های ساختاری ZIF-8

پس از تعیین شرایط بهینه سنتز نانوساختار ZIF-8، به جهت تعیین ویژگی‌های ساختاری نانوذره‌های سنتز شده ZIF-8، هم‌دمای جذب و دفع نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین اندازه‌گیری و مورد تحلیل قرار گرفت (شکل ۱۲). ویژگی‌های ساختاری نانوذره‌های ZIF-8 سنتز شده با حلال مایع یونی در حضور امواج فراصوت شامل قطر روزنه، حجم روزنه‌ها و سطح ویژه BET در جدول ۲ نشان داده شده است.

با توجه به شکل نمودار هم‌دمای نیتروژن، که از رفتار هم‌دمای نوع I می‌باشد این نکته اثبات می‌شود که غالب روزنه‌های موجود در ساختار از نوع میکرو می‌باشد. چنین رفتاری برای جاذب ZIF-8 پیش‌تر نیز گزارش شده است [۳۲].

### بررسی رفتار تعادلی جذب کربن‌دی‌اکسید

پس از اطمینان از درستی سنتز جاذب ZIF-8، نمونه‌ی سنتز شده با مایع یونی در حضور امواج فراصوت برای بررسی رفتار تعادلی جذب کربن‌دی‌اکسید انتخاب و مورد ارزیابی قرار گرفت. نتیجه‌های جذب تعادلی گاز کربن‌دی‌اکسید در شرایط دمایی

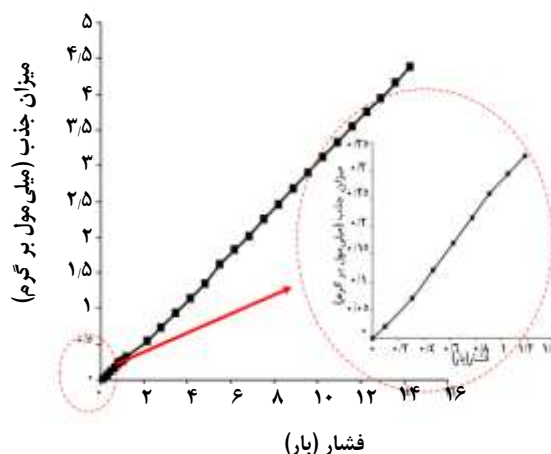
(۱) Department of Energy

جدول ۳- ثابت‌های معادله‌های مدل‌های گوناگون مربوط به جذب دی اکسید کربن بر روی ZIF-8 سنتز شده.

مدل هم دما	معادله	$q_m$ (mmol/g)	$k$ (l/bar)	$n$	R-square
لانگمویر	$q = \frac{q_m k p}{1 + k p}$	۱۹۸۹	۰,۰۰۰۱۵۲۶	.....	۰,۹۹۸۴
فروندلیچ	$q = k p^n$	.....	۰,۲۵۹۸	۱,۰۶۶	۰,۹۹۹۷
سیپس	$q = \frac{q_m k p^n}{1 + k p^n}$	۴۸,۲۵	۰,۰۰۵۰۶۲	۱,۱۲۳	۰,۹۹۹۸

### نتیجه گیری

در این پژوهش به بررسی سنتز نانوذره‌های ZIF-8 با استفاده از یک مایع یونی با نام حلال بسا زود گداز مبتنی بر کولین کلرید، به عنوان حلال سبز در شرایط بهینه و بدون نیاز به صرف انرژی بالا در دمای اتاق با حضور و بدون حضور امواج فراصوت پرداخته شد. هدف از انتخاب این مایع در این پژوهش به دلیل برخی از ویژگی‌های یگانه مانند سنتز آسان، غیر قابل اشتعال بودن، پایداری گرمایی و شیمیایی بالا، نداشتن سمیت و به ویژه سبز بودن آن می‌باشد. بدون شک شکل‌گیری همه ویژگی‌های یگانه نانو ساختارهای ZIF وابسته به روش سنتز مناسب و دقیق آن‌ها دارد به گونه‌ای که سنتز نادرست و نامناسب می‌تواند نتیجه‌هایی به طور کامل وارون در عملکرد این جاذب داشته باشد. نتیجه‌های به دست آمده از تحلیل XRD و تصاویر TEM نشان داد نسبت اتصال دهنده به نمک ۴ به ۱، دمای مایع یونی  $25^\circ\text{C}$ ، نسبت آب به اتانول ۸ به ۲ و نوع مایع یونی کولین کلرید: اوره بهترین شرایط سنتز نانوذره‌های ZIF-8 می‌باشد. همچنین برای ارزیابی عملکرد جاذب سنتز شده در میزان جذب کربن دی‌اکسید، هم دماهای تعادلی این گاز در دمای محیط به طور آزمایشگاهی نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان می‌دهد، ظرفیت جذب کربن دی‌اکسید بر روی جاذب ZIF-8 سنتز شده با مایع یونی در فشار ۱۴ و ۱ بار از شرایط دلخواهی برخوردار بوده و در دمای محیط به ترتیب برابر ۴/۴ و ۰/۲۷ میلی‌مول بر گرم می‌باشد.



شکل ۱۳- هم‌دمای جذب  $\text{CO}_2$  بر روی سطح نانوذره‌های ZIF-8 سنتز شده با مایع یونی در حضور امواج فراصوت در دمای ۲۹۸ کلوین.

کربن دی‌اکسید با فشار رابطه مستقیم و با دما رابطه وارون دارد، به گونه‌ای که با افزایش فشار، میزان جذب نیز افزایش می‌یابد که این مهم در شکل ۱۳ به روشنی قابل دیدن است.

همچنین رفتار متحنی تعادلی جذب دی‌اکسید کربن با سه هم‌دمای گوناگون لانگمویر، فروندلیچ و سیپس برای پیش‌بینی رفتار جذب کربن دی‌اکسید بر روی سطح جاذب ZIF-8 مورد بررسی قرار داده شد (جدول ۳). طبق نتیجه‌های نشان داده شده در جدول ۳ هر سه مدل لانگمویر، فروندلیچ و سیپس با R-Square نزدیک به ۰,۹۹ تطابق خوبی با هم دما آزمایشگاهی جذب کربن دی‌اکسید بر روی ZIF-8 سنتز شده از خود نشان می‌دهند. از آنجایی که مطابق جدول ۳، مدل سیپس تطابق بیشتری نشان می‌دهد و پارامتر  $n$  آن نزدیک به عدد ۱ می‌باشد، می‌توان نتیجه گرفت سطح جاذب همگن و جذب تک لایه کربن دی‌اکسید بر روی سطح جاذب ZIF-8 رخ می‌دهد. لازم به ذکر است طبق مطالعه‌های گذشته، میزان گرمای جذب کربن دی‌اکسید بر روی ساختار ZIF-8 بین ۱۸-۱۲  $\text{kJ/mol}$  می‌باشد که نشان دهنده جذب شیمیایی است [۳۶].

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۲/۱۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۷/۸

## مراجع

- [1] Mirzadeh E., Akhbari K., [Synthesis of Nanomaterials with Desirable Morphologies from Metal-Organic Frameworks for Various Applications](#), *Cryst.Eng. Comm.*, **18(39)**: 7410-7424 (2016).
- [2] Noori Y., Akhbari K., [Post-Synthetic Ion-Exchange Process in Nanoporous Metal-Organic Frameworks; An Effective Way for Modulating their Structures and Properties](#), *RSC Adv.*, **7(4)**: 1782-1808 (2017).
- [3] Cravillon J., M□nzer S., Lohmeier S.J., Feldhoff A., Huber K., Wiebcke M., [Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework](#), *Chem. Mater.*, **21(8)**: 1410-1412 (2009).
- [4] 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.*, **132(1)**: 76-78 (2009).
- [5] Yeo Z.Y., Zhu P.W., Mohamed A.R., Chai S.P., [An Enhanced Hybrid Membrane of ZIF-8 and Zeolite T for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation](#), *CrystEngComm*, **16(15)**: 3072-3075 (2014).
- [6] Lai L.S., Yeong Y.F., Ani N.C., Lau K.K., Shariff A.M., [Effect of Synthesis Parameters on the Formation of Zeolitic Imidazolate Framework 8 \(ZIF-8\) Nanoparticles for CO<sub>2</sub> Adsorption](#), *Part. Sci. Technol.*, **32(5)**: 520-528 (2014).
- [7] Bhattacharjee S., Jang M.S., Kwon H.J., Ahn W.S., [Zeolitic Imidazolate Frameworks: Synthesis, Functionalization, and Catalytic/Adsorption Applications](#), *Catal. Surv. Asia*, **18(4)**: 101-127 (2014).
- [8] Belmabkhout Y., Guillerm V., Eddaoudi M., [Low concentration CO<sub>2</sub> Capture Using Physical Adsorbents: Are Metal-Organic Frameworks Becoming the New Benchmark Materials?](#), *Chem. Eng. J.*, **296**: 386-397 (2016).
- [9] Tatarko Jr, John L., ["The production, Properties and Applications of the Zinc Imidazolate, ZIF-8"](#), *University of Louisville*, (2015).
- [10] Zeng X., Chen R.Y., Yang X.B., Li J.T., Luo X.T., [Synthesis and Characterization of Zeolitic Imidazolate Framework-8@ Sodalite Composite Particles](#), *Mater. Sci. Forum*, **852**: 1250-1255 (2016).
- [11] Tsai C.W., ["Synthesis and Absorptive Properties of Metal-Loaded Nano-Sized Zinc Zeolitic 2-Methylimidazolate Frameworks \(ZIF-8\) with Applications in Heterogeneous Catalysis"](#), Ph.D. Thesis., The University of the Free State, (2014).
- [12] Dey C., Kundu T., Biswal B.P., Mallick A., Banerjee R., [Crystalline Metal-Organic Frameworks \(MOFs\): Synthesis, Structure And Function](#), *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, **70(1)**: 3-10 (2014).
- [13] Butova V.V.E., Soldatov M.A., Guda A.A., Lomachenko K.A., Lamberti C., [Metal-Organic Frameworks: Structure, Properties, Methods of Synthesis and Characterization](#), *Russ. Chem. Rev.*, **85(3)**: 280-307 (2016).

- [14] Rubio-Martinez M., Avci-Camur C., Thornton A.W., Imaz I., MasPOCH D., Hill M.R., [New Synthetic Routes Towards MOF Production at Scale](#), *Chem Soc Rev.*, **46(11)**: 3453-3480 (2017).
- [15] Reinsch H., "Green" Synthesis of Metal- Organic Frameworks, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016(27)**: 4290-4299 (2016).
- [16] Fujie K., Kitagawa H., [Ionic Liquid Transported into Metal-Organic Frameworks](#), *Coord. Chem. Rev.*, **307**: 382-390 (2016).
- [۱۷] رحمتی، فرشته؛ تشکر، امین؛ حسینخانی، سامان؛ حیدری، اکبر؛ بررسی اثر حلال بسازودگداز کولین کلرید: گلیسرول بر ویژگی‌های سینتیکی آنزیم وحشی و جهش یافته لوسیفراز، زیست فناوری دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۹۴).
- [18] Ferraz R., Prudêncio C., Vieira M., Fernandes R., Noronha J.P., [Ionic Liquids Synthesis–Methodologies](#), *Organic Chem. Curr. Res.*, **46(38)**: 1-2 (2015).
- [19] Zhang J., Han B., Li J., Zhao Y., Yang G., [Carbon Dioxide in Ionic Liquid Microemulsions](#), *Angew Chem. Int. Edit.*, **50(42)**: 9911-9915 (2011).
- [۲۰] شریفی، سید میثم؛ بهزادی، بهمن؛ " بررسی روش‌های عمومی سنتز مایعات یونی با نگاه ویژه به سنتز مایعات یونی آمینواسید"، اولین کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاه، (۱۳۹۱).
- [21] Zhang Q., Vigier K.D.O., Royer S., Jérôme F., [Deep Eutectic Solvents: Syntheses, Properties And Applications](#), *Chem. Soc. Rev.*, **41(21)**: 7108-7146 (2012).
- [22] Wang Y., Xu Y., Ma H., Xu R., Liu H., Li D., Tian Z., [Synthesis of ZIF-8 in a Deep Eutectic Solvent Using Cooling-Induced Crystallisation](#), *Micropor Mesopor Mat.*, **195**: 50-59 (2014).
- [۲۳] راهبری سی سخت، مسعود؛ تقی زاده، روح الله؛ پورانفرد، عبدالرسول؛ " جذب گاز دی‌اکسیدکربن با استفاده از مایعات یونی"، چهاردهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، (۱۳۹۱).
- [24] Sistla Y.S., Khanna A., [Carbon Dioxide Absorption Studies Using Amine-Functionalized Ionic Liquids](#), *J. Ind. Eng. Chem.*, **20(4)**: 2497-2509 (2014).
- [25] Chen B., Yang Z., Zhu Y., Xia Y., [Zeolitic Imidazolate Framework Materials: Recent Progress in Synthesis and Applications](#), *J. Mater. Chem. A*, **2**: 16811–16831 (2014).
- [26] Azizi N., Dezfooli S., Hashemi M.M., [Greener Synthesis of Spirooxindole in Deep Eutectic Solvent](#), *J. Mol. Liq.*, **194**: 62-67 (2014).
- [27] Liu C., Sun F., Zhou S., Tian Y., Zhu G., [Facile Synthesis of ZIF-8 Nanocrystals in Eutectic Mixture](#), *CrystEngComm*, **14(24)**: 8365-8367 (2012).
- [28] Hu Y., Kazemian H., Rohani S., Huang Y., Song Y., [In Situ High Pressure Study of ZIF-8 by FTIR Spectroscopy](#), *Chem. Commun.*, **47(47)**: 12694-12696 (2011).
- [29] Yao J., Chen R., Wang K., Wang H., [Direct Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8/Chitosan Composites in Chitosan Hydrogels](#), *Micropor Mesopor Mat.*, **165**: 200-204 (2013).
- [30] He M., Yao J., Liu Q., Wang K., Chen F., Wang H., [Facile Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 from a Concentrated Aqueous Solution](#), *Micropor Mesopor Mat.*, **184**: 55-60 (2014).

- [31] Shahrak M.N., Ghahramaninezhad M., Eydifarash M., [Zeolitic Imidazolate Framework-8 for Efficient Adsorption and Removal of Cr \(VI\) Ions from Aqueous Solution](#), *Environ. Sci. Pollut. R.*, **24(10)**: 9624-9634 (2017).
- [32] Nune S.K., Thallapally P.K., Dohnalkova A., Wang C., Liu J., Exarhos G.J., [Synthesis and Properties of Nano Zeolitic Imidazolate Frameworks](#), *Chem. Commun.*, **46(27)**: 4878-4880 (2010).
- [33] Lan J., Cao D., Wang W., Smit B., [Doping of Alkali, Alkaline-Earth, and Transition Metals in Covalent-Organic Frameworks for Enhancing CO<sub>2</sub> Capture by First-Principles Calculations and Molecular Simulations](#), *ACS Nano*, **4(7)**: 4225-4237 (2010).
- [۳۴] فشی، فاطمه؛ قائمی، احد؛ مرادی، پیمان؛ مقایسه عملکرد اصلاح جاذب‌های زئولیت و آلومینا با محلول پیرازین برای افزایش شدت جذب گاز کربن دی‌اکسید، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۹(۲)**: ۹۹ تا ۱۱۰ (۱۳۹۹).
- [۳۵] مهدی‌زاده، مرضیه؛ قائمی، احد؛ مدل‌سازی و شبیه‌سازی ستون بستر ثابت جذب واکنش‌دار کربن دی‌اکسید توسط پلی‌اسپارتامید، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۸(۴)**: ۱۸۹ تا ۱۹۸ (۱۳۹۸).
- [36] Chen C., Kim J., Yang D.A., Ahn W.S., [Carbon Dioxide Adsorption Over Zeolite-Like Metal Organic Frameworks \(ZMOFs\) Having a Sod Topology: Structure and Ion-Exchange Effect](#), *Chem. Eng. J.*, **168(3)**: 1134-1139 (2011).