

# TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ KHÍ CO<sub>2</sub> CỦA VẬT LIỆU KHUNG HỮU CƠ KIM LOẠI MIL-101

## SYNTHESIZING MIL-101 MATERIALS AND INVESTIGATING ITS POTENTIAL FOR CO<sub>2</sub> ADSORPTION

Phạm Cẩm Nam<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Diệu Hằng<sup>1</sup>, Phan Thị Việt Hà<sup>2</sup>, Trần Nguyễn Tiên<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng, Đà Nẵng, Việt Nam

<sup>2</sup>Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

\*Tác giả liên hệ / Corresponding author: trannguyentien@duytan.edu.vn

(Nhận bài / Received: 12/5/2023; Sửa bài / Revised: 10/6/2023; Chấp nhận đăng / Accepted: 04/7/2023)

**Tóm tắt** - Trong nghiên cứu này, một loại vật liệu khung kim loại - hữu cơ có độ xốp cao với hệ thống lỗ xốp trật tự và đồng đều là MIL-101 (Cr), được tổng hợp từ phản ứng nhiệt dung môi của muối chromium và các phối tử carboxylate. Các tinh thể MIL-101 (Cr) với kích thước nano sau khi tổng hợp được khảo sát chi tiết bởi nhiều kỹ thuật khác nhau bao gồm phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phân tích nhiệt trọng trường (TGA), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) và các phép đo hấp phụ N<sub>2</sub>. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ CO<sub>2</sub> của MIL-101 (Cr) được đo ở các nhiệt độ khác nhau, cụ thể là 293 K, 298 K, 303 K và 308 K. Kết quả thu được cho thấy, MIL-101 (Cr) là chất hấp phụ khí CO<sub>2</sub> đầy tiềm năng với dung lượng hấp phụ cực đại là 2,08 mmol/g (tại T = 298 K) và độ bền hấp phụ tuyệt vời sau 5 vòng lặp hấp phụ.

**Từ khóa** - Vật liệu khung cơ kim; CO<sub>2</sub>; MIL-101; Hấp phụ

### 1. Đặt vấn đề

Khí carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) là một trong những nguyên nhân chính góp phần vào việc tích tụ khí nhà kính và do đó làm tăng sự nóng lên toàn cầu [1, 2]. Hầu hết lượng khí thải CO<sub>2</sub> vào khí quyển là do hoạt động đốt cháy nhiên liệu hóa thạch phục vụ các nhu cầu cuộc sống của con người. Việc đốt nhiên liệu hóa thạch cung cấp cho thế giới 81% năng lượng thương mại và giải phóng  $30 \times 10^{12}$  kg CO<sub>2</sub> hàng năm [3]. Nồng độ CO<sub>2</sub> trong bầu khí quyển của Trái đất hiện là 390 ppm, tăng khoảng 110 ppm kể từ Cuộc cách mạng công nghiệp năm 1760 [4].

Cho đến nay, phương pháp phổ biến nhất để thu giữ CO<sub>2</sub> là hấp thụ khí, với monoethanolamine (MEA) là dung môi [5]. Tuy nhiên, kỹ thuật này có một số nhược điểm, chẳng hạn như tốc độ phân hủy cao của dung môi do phản ứng của nó với NO<sub>x</sub> và SO<sub>2</sub>, ăn mòn thiết bị khi có oxy và các tạp chất khác, độc tính, khả năng tái hấp phụ thấp và cần năng lượng lớn để tái sinh [6]. Do những hạn chế này, một số quá trình khác, chẳng hạn như hấp phụ sử dụng chất rắn, chưng cất đông lạnh và tinh chế màng, đã được nghiên cứu [7, 8]. Trong số đó, tách dựa trên hấp phụ đã trở thành một công cụ tách khí chính trong công nghiệp do tính đơn giản, chi phí thấp, dễ dàng kiểm soát và hiệu quả năng lượng cao [9, 10]. Các loại chất hấp phụ cổ điển thường được dùng để hấp phụ CO<sub>2</sub> gồm có zeolite, than hoạt tính, boehmite, silica... [11-13]. Tuy nhiên, những vật liệu này đều có nhiều nhược điểm khác nhau như độ bền thấp hoặc khả năng hấp phụ không cao.

**Abstract** - In this study, a highly porous metal-organic framework (MOF) material with an orderly and uniform pore system is MIL-101 (Cr), which is synthesized from the solvothermal reaction of chromium salts and carboxylate ligands. MIL-101 (Cr) crystals with nanoscale were carefully investigated by various techniques including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and N<sub>2</sub> adsorption measurements. The CO<sub>2</sub> adsorption isotherms of MIL-101 (Cr) were measured at different temperatures, including 293 K, 298 K, 303 K and 308 K. The obtained results show that, MIL-101 (Cr) is a potential CO<sub>2</sub> adsorbent with a maximum adsorption capacity of 2.08 mmol/g (at T = 298 K) and the great recyclability with 5 cycles adsorption.

**Key words** - Metal organic framework; CO<sub>2</sub>; MIL-101; adsorption

MOF là một loại vật liệu lỗ xốp mới có cấu trúc lai giữa hữu cơ-vô cơ kết tinh bao gồm các ion hoặc cụm kim loại và các liên kết hữu cơ (cầu nối) được liên kết với nhau để tạo thành hệ thống lỗ xốp của vật liệu [14, 15]. Phần lớn MOF có cấu trúc ba chiều bao quanh các lỗ xốp đồng nhất được kết nối với nhau để tạo ra các khung, kênh được sắp xếp theo thứ tự. Trong thập kỷ qua, MOF là một trong những lĩnh vực phát triển nhanh nhất trong hóa học và khoa học vật liệu, do tính đa dạng về cấu trúc, diện tích bề mặt riêng siêu cao, cũng như các ứng dụng tiềm năng trong hấp phụ, trao đổi ion, tách phân tử, màng lọc và xúc tác dị thể... [16, 17]. So với các chất hấp thụ truyền thống như zeolite và carbon hoạt tính, MOF mang lại nhiều cơ hội cho kỹ thuật chế tạo các vật liệu mới với các đặc tính có thể điều chỉnh được, đi tiên phong trong vai trò là ứng cử viên triển vọng nhất cho ứng dụng hấp phụ và thu giữ khí ô nhiễm [10].

Cấu trúc đơn tà MIL-101 (Cr) có công thức hóa học là Cr<sub>3</sub>(F,OH)-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>O[(O<sub>2</sub>C)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (n ≈ 25) bao gồm các chuỗi bát diện CrO<sub>6</sub> được kết nối với các anion benzen dicarboxylat, là một loại MOF đã thu hút rất nhiều sự chú ý của các nhà nghiên cứu để nâng cao hiệu suất hấp phụ, vì loại crom terephthalate này có một lượng lớn kích thước mao quản (29 và 34 Å) và diện tích bề mặt riêng đạt tới hơn 2500 m<sup>2</sup>/g [18, 19]. Tính ổn định nhiệt và khả năng chống ẩm cao cũng làm cho vật liệu này dễ dàng thích ứng với nhiều điều kiện làm việc khác nhau. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả trình bày những kết quả nghiên cứu về quá trình tổng hợp và ứng dụng hấp phụ CO<sub>2</sub> của vật liệu MIL-101.

<sup>1</sup> The University of Danang - University of Science and Technology, Danang, Vietnam (Pham Cam Nam, Nguyen Thi Dieu Hang)

<sup>2</sup> Duy Tan University, Danang, Vietnam (Phan Thi Viet Ha, Tran Nguyen Tien)

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Tổng hợp MIL-101

4 g Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, 1,64 g axit terephthalic, 0,33 mL dung dịch HF, 48 mL nước khử ion, được trộn đều và khuấy ở 40° C trong 15 phút. Sau đó, được đưa vào Teflon autoclave, đậy kín và sử dụng lò đối lưu gia nhiệt ở 150°C trong 12 giờ. Sau phản ứng, chất rắn được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ môi trường. Sản phẩm xanh lam được ly tâm, lọc và tinh chế bằng cách rửa trong N,N-dimethylformamide (DMF) và methanol. Cuối cùng, sấy khô ở 70°C qua đêm để thu được MIL-101 [19].

### 2.2. Các phương pháp đánh giá đặc trưng vật liệu

Đặc trưng hình thái học của các hạt tinh thể MIL-101 được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy Leo-Supra 55 tại thế gia tốc 15 kV. Thành phần tinh thể của MIL-101 được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy Rigaku MAC-18XHF (Nhật Bản) với đầu dò (Detector) D/teX Ultra 250, dùng bức xạ của Cu-K, tại điện thế gia tốc 40 kV, cường độ dòng 30 mA, khoảng quét 2θ từ 3° đến 60° với tốc độ quét 3°/phút. Phân tích nhiệt trọng trường (TGA) để đánh giá độ bền nhiệt của vật liệu, thu được trên máy Perkin-Elmer TGA 8000. Phổ FTIR của vật liệu được thực hiện trên máy PHILIPS PU 9714, dải bước sóng nằm trong khoảng từ 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Diện tích bề mặt riêng và các đặc trưng mao quản được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ/khử hấp phụ N<sub>2</sub> ở 77 K trên thiết bị BELSORP-max, BEL Japan.

### 2.3. Khảo sát khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub>

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ CO<sub>2</sub> của vật liệu sau khi tổng hợp được thực hiện tại các nhiệt độ nằm trong khoảng 293 ÷ 308 K được xây dựng bằng phương pháp thể tích tinh tiêu chuẩn trên máy BELSORP-mini II với áp suất từ 0 đến 1 bar. Nhiệt độ hấp phụ được duy trì bằng một bể điều nhiệt với độ chính xác ± 0,01 K. Trong thí nghiệm này He (99,999%) được sử dụng để xác định thể tích trống của hệ, CO<sub>2</sub> (99,99%) được sử dụng làm khí bị hấp phụ. Khối lượng mẫu sử dụng cho mỗi lần đo là khoảng 0,05 g. Trước mỗi phép đo, mẫu vật liệu được đuổi khí (degas) ở 423 K trong 12 giờ.

Mô hình hấp phụ Langmuir-Freundlich (LF) được sử dụng để mô tả và phân tích các đường cong hấp phụ của các khí trên chất hấp phụ. Phương trình LF có thể được biểu diễn như sau [20]:

$$Q = Q_m \frac{KP^n}{1 + KP^n}$$

Trong đó:

Q là dung lượng hấp phụ tại áp suất cân bằng P (mmol/g);

Q<sub>m</sub> là dung lượng hấp phụ cực đại (mmol/g);

K là hằng số Langmuir-Freundlich (1/bar);

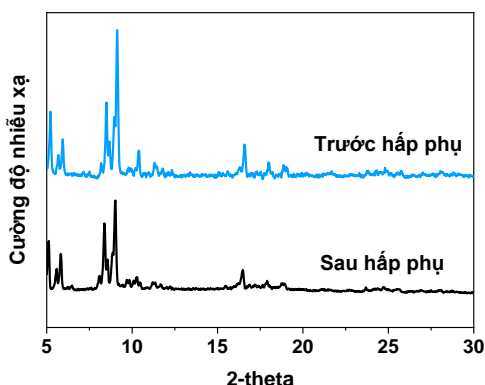
n là hằng số thực nghiệm đặc trưng cho tính không đồng nhất của bề mặt chất hấp phụ.

Vật liệu sau khi hấp phụ được thu hồi và giải hấp phụ ở nhiệt độ 150°C trong môi trường chân không trong 2 giờ. Sau đó, tiến hành tái hấp phụ như lần hấp phụ đầu tiên. Chu trình giải hấp phụ và tái hấp phụ được tiến hành lặp lại 5 lần để đánh giá khả năng tái sinh và tái sử dụng của vật liệu.

## 3. Kết quả và thảo luận

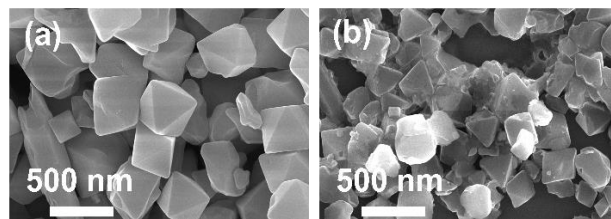
### 3.1. Đặc trưng hóa lý của vật liệu MIL-101

Thành phần và cấu trúc pha tinh thể của MIL-101 (Cr) sau khi tổng hợp và hấp phụ CO<sub>2</sub> được khảo sát bởi phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và trình bày trong Hình 1. Kết quả cho thấy, các đỉnh đặc trưng của MIL-101 xuất hiện ở các góc 2θ = 5,3; 8,0; 8,8; 10,2; và 16,8. Kết quả này phù hợp với những nghiên cứu trước đây [14,18]. Sau khi thực hiện hấp phụ CO<sub>2</sub>, ngoại trừ một sự khác biệt nhỏ về cường độ, các đỉnh đặc trưng của vật liệu vẫn rõ ràng, sắc nét. Điều này cho thấy sự ổn định cao và độ bền tốt của các hạt MIL-101 trong các điều kiện thí nghiệm.



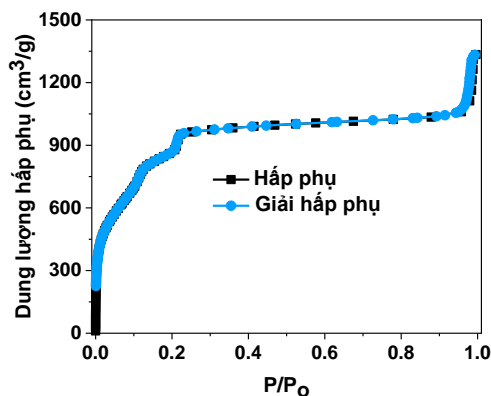
Hình 1. Phổ XRD của vật liệu MIL-101 trước và sau khi hấp phụ CO<sub>2</sub>

Hình 2 trình bày hình ảnh SEM của MIL-101 trước và sau khi thực hiện hấp phụ CO<sub>2</sub>. Dễ nhận thấy, hình thái cấu trúc của các hạt tinh thể kích thước nano MIL-101 có dạng khối bát diện hình chóp điển hình với các mặt, cạnh và góc rõ ràng. Hình 2a cho thấy, tuy vẫn còn một ít tạp chất xuất hiện sau khi tổng hợp, các hạt MIL-101 cho thấy sự phân tán tốt, tương đối đồng đều với kích thước trung bình từ 400-600 nm. Bên cạnh đó, sau khi thực hiện hấp phụ CO<sub>2</sub>, các hạt MIL-101 vẫn phân tán tốt, không chất đống (Hình 2b). Hình thái và cấu trúc không có nhiều sự thay đổi đáng kể và xuất hiện một vài tạp chất trên bề mặt vật liệu. Kết quả này khẳng định thêm cho độ ổn định cao của vật liệu sau khi hấp phụ CO<sub>2</sub> như đã nêu ở kết quả XRD.



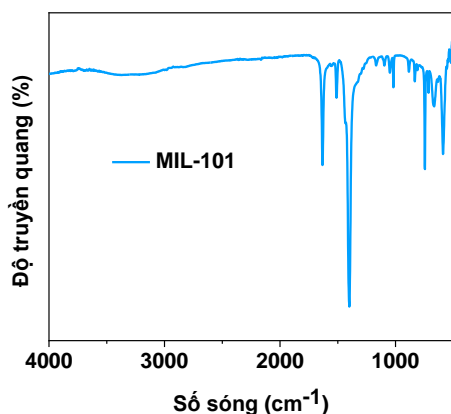
Hình 2. Hình ảnh SEM của vật liệu MIL-101 trước (a) và sau (b) khi hấp phụ CO<sub>2</sub>

Diện tích bề mặt riêng và cấu trúc lỗ xốp của MIL-101 được xác định bằng các đường đẳng nhiệt hấp phụ N<sub>2</sub> ở 77 K. Như được thể hiện trên Hình 3, MIL-101 có đường hấp phụ và giải hấp phụ đẳng nhiệt N<sub>2</sub> ở 77 K thuộc loại I theo IUPAC [19], chứng tỏ vật liệu MIL-101 có cấu trúc vi lỗ xốp. Diện tích bề mặt riêng và tổng thể tích lỗ xốp của vật liệu được xác định theo mô hình BET lần lượt là 2968 m<sup>2</sup>/g và 2,12 cm<sup>3</sup>/g. Kết quả cho thấy vật liệu MIL-101 có độ xốp cao, diện tích bề mặt riêng lớn, phù hợp cho các ứng dụng trong hấp phụ và phân tách khí.

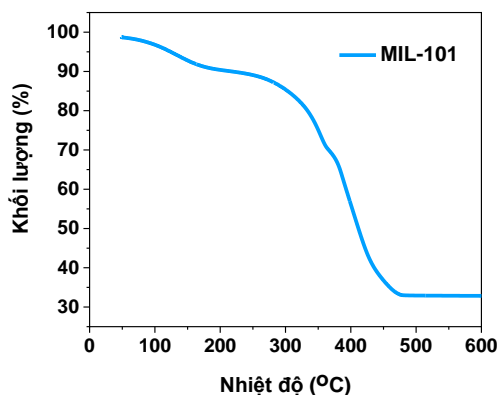


Hình 3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ  $N_2$  ở 77K của MIL-101

Để hiểu rõ hơn về cấu trúc vật liệu khung hữu cơ kim loại, phổ FT-IR của MIL-101 được thực hiện ở vùng có số sóng 400 – 4000  $cm^{-1}$ . Kết quả tại Hình 4 cho thấy xuất hiện các đỉnh dao động đặc trưng ở vị trí tương ứng với số sóng 1404 và 1625  $cm^{-1}$  lần lượt là các dao động biến dạng đối xứng O-C-O và  $H_2O$  hấp phụ trong MIL-101. Các đỉnh khác từ 600 đến 1600  $cm^{-1}$  xác nhận sự hiện diện của vòng benzen bao gồm dao động kéo dài C=C ở 1508  $cm^{-1}$  và dao động biến dạng C-H ở 750, 884, 1018 và 1160  $cm^{-1}$  tương ứng [19]. kết quả này phù hợp với các kết quả đã được báo cáo trước đây [14, 19].



Hình 4. Phổ FTIR của vật liệu MIL-101

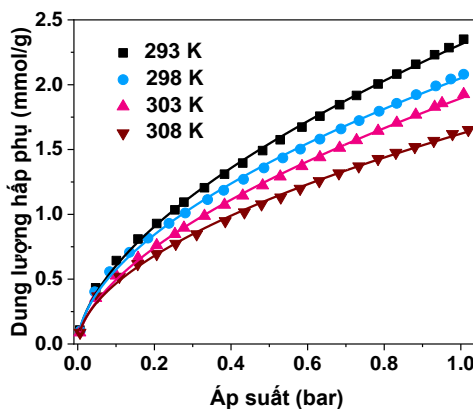


Hình 5. Phổ TGA của vật liệu MIL-101

Độ bền và khả năng ổn định nhiệt của vật liệu MIL-101 được xác định bởi kết quả phân tích nhiệt trọng trường (TGA). Từ giản đồ TGA hiển thị trên Hình 5 có thể thấy giai đoạn mất khối lượng ở khoảng nhiệt độ nhỏ hơn

150°C ứng với việc loại bỏ  $H_2O$ , trong khoảng nhiệt độ 150-300°C là sự phân hủy của dung môi DMF và phối tử ( $H_2BDC$ ). Còn giai đoạn mất khối lượng ở trên 300°C có thể gắn cho sự phân hủy cấu trúc của MIL-101 [18, 19]. Một sự giảm nhẹ của khối lượng MIL-101 được quan sát thấy trong khoảng nhiệt độ 450-500 °C. Khi nhiệt độ vượt quá 500°C khối lượng mẫu gần như không thay đổi xác nhận khả năng ổn định nhiệt tốt của MIL-101.

### 3.2. Tính chất hấp phụ $CO_2$ của MIL-101



Hình 6. Đường đẳng nhiệt hấp phụ  $CO_2$  ở các nhiệt độ khác nhau của MIL-101

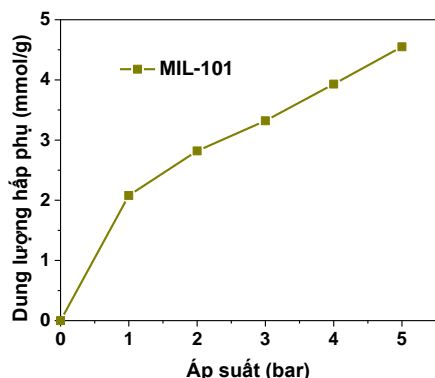
Để khảo sát khả năng hấp phụ  $CO_2$  của các hạt tinh thể MIL-101 sau khi tổng hợp, các đường đẳng nhiệt hấp phụ trong khoảng áp suất 0 ÷ 1 bar ở các nhiệt độ khác nhau được thiết lập. Hình 6 trình bày các đường đẳng nhiệt hấp phụ  $CO_2$  tại các nhiệt độ 293, 298, 303, 308 K. Có thể thấy, dung lượng hấp phụ  $CO_2$  của MIL-101 tăng khi áp suất tăng từ 0 đến 1 bar và đạt dung lượng hấp phụ cực đại 2,35 mmol/g tại 293 K. Sau đó, khi tăng nhiệt độ thì dung lượng hấp phụ  $CO_2$  của MIL-101 giảm dần và nhỏ nhất là 1,65 mmol/g tại 308 K. Kết quả này cao hơn các loại vật liệu khác như zeolite TEPA-ZY (1,12 mmol/g), SAPO-34 (1,77 mmol/g), ZIF-8 (2,18 mmol/g), ZIF-100 (0,95 mmol/g) [21-24]. Để mô tả các số liệu đẳng nhiệt hấp phụ, mô hình đẳng nhiệt hấp phụ LF được dùng để khớp với các số liệu thực nghiệm theo phương pháp hồi qui tuyến tính. Bảng 1 trình bày các tham số của phương trình LF cũng như hệ số hồi qui thu được khi sử dụng phương trình này để mô tả số liệu thực nghiệm cho quá trình hấp phụ  $CO_2$  của MIL-101. Phân tích các kết quả hồi qui thu được nhận thấy tại tất cả các nhiệt độ khảo sát, phương trình LF cho các giá trị hệ số tương quan  $R^2$  rất gần với 1. Như vậy trong điều kiện nghiên cứu được thiết lập, phương trình đẳng nhiệt LF là phù hợp để mô tả sự hấp phụ của  $CO_2$  của vật liệu MIL-101.

Bảng 1. Các tham số của phương trình Langmuir-Freundlich cho hấp phụ  $CO_2$

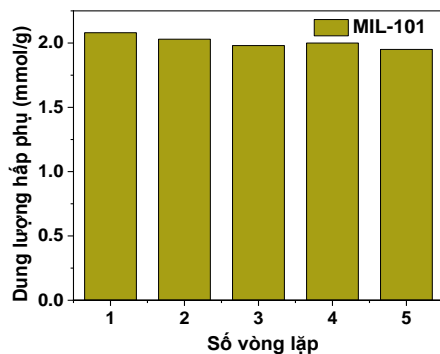
T (K)	Langmuir-Freundlich			
	$Q_m$	K	n	$R^2$
293	8,05	0,012	0,586	0,999
298	7,28	0,012	0,556	0,999
303	6,63	0,011	0,586	0,999
308	6,26	0,011	0,544	0,999

Hình 7 mô tả khả năng hấp phụ  $CO_2$  của vật liệu nghiên cứu ở áp suất cao. Có thể thấy ở áp suất càng cao, khả năng hấp phụ  $CO_2$  của MIL-101 càng tốt. Cấu trúc MIL-101 hình thành bởi các hốc lớn trung tâm và các lồng bát diện xung

quanh mà các phân tử nhỏ có thể tiếp cận được thông qua các “cửa sổ” trên bề mặt vật liệu [14, 18]. Ở áp suất thấp, các phân tử khí được ưu tiên hấp phụ bên trong các lồng bát diện và chỉ một số ít phân tử hấp phụ ở vùng lân cận của các cluster kim loại của khung cơ kim. Các lồng bát diện và các vùng ngăn cách giữa các lồng này với các lồng lớn đại diện cho các tâm hấp phụ. Ở áp suất cao hơn, khi các lồng bát diện đã bão hòa, các lồng lớn trung tâm trở thành các tâm hấp phụ ưu tiên làm cho dung lượng hấp phụ của vật liệu tăng lên.



Hình 7. Khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> của MIL-101 ở áp suất cao



Hình 8. Vòng lặp hấp phụ CO<sub>2</sub> của MIL-101 (298 K, 1 bar)

Độ bền và khả năng tái sử dụng là một trong những thông số quan trọng quyết định chất lượng của vật liệu hấp phụ. Vì vậy, nhóm tác giả tiến hành các vòng lặp hấp phụ để khảo sát khả năng này của MIL-101. Hình 8 trình bày khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> của MIL-101 sau 5 vòng lặp hấp phụ. Kết quả cho thấy độ bền cũng như khả năng tái sử dụng tuyệt vời của MIL-101 khi dung lượng hấp phụ CO<sub>2</sub> chỉ giảm khoảng 5% sau 5 vòng lặp hấp phụ.

#### 4. Kết luận

Vật liệu MIL-101 (Cr) đã được tổng hợp và khảo sát bằng nhiều phép đo đặc trưng khác nhau (XRD, SEM, BET, TGA, FTIR). Kết quả khẳng định cấu trúc MIL-101 của vật liệu với chất lượng và độ kết tinh cao. Khảo sát khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> của vật liệu trong khoảng áp suất 0 ÷ 1 bar và khoảng nhiệt độ 293 ÷ 308 K cho thấy sự hấp phụ tuân theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir-Freundlich với dung lượng hấp phụ cực đại đạt được là 2,08 mmol/g ở 298 K. Kết quả khảo sát còn cho thấy, khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> của MIL-101 tăng khi áp suất tăng và giảm dần khi tăng nhiệt độ hấp phụ. MIL-101 còn cho thấy độ bền và khả năng tái hấp phụ cao sau 5 vòng lặp hấp phụ. Có thể thấy, MIL-101 là một ứng viên đầy tiềm năng cho lĩnh vực hấp phụ khí gây ô nhiễm môi trường và hiệu ứng nhà kính.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] E. Specht, T. Redemann, and N. Lorenz. "Simplified mathematical model for calculating global warming through anthropogenic CO<sub>2</sub>". *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 102, pp. 1-8. 2016.
- [2] H. Yang *et al.*, "Progress in carbon dioxide separation and capture: A review". *Journal of environmental sciences*, vol. 20, no. 1, pp. 14-27. 2008.
- [3] H. Xiao, Q. Wei, and H. Wang. "Marginal abatement cost and carbon reduction potential outlook of key energy efficiency technologies in China's building sector to 2030". *Energy Policy*, vol. 69, no. C, pp. 92-105. 2014.
- [4] P.M. Eisenberger *et al.*, "Global warming and carbon-negative technology: Prospects for a lower-cost Route to a lower-risk atmosphere". *Energy Environ*, vol. 20, no. 6, pp. 973-984, 2009.
- [5] Q. F. Deng *et al.*, "Synthesis and CO<sub>2</sub> capture properties of mesoporous carbon nitride materials". *Chem. Eng. J.*, vol. 203, pp. 63-70, 2012.
- [6] H. H. Khoo, I. Halim, and A. D. Handoko. "LCA of electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to ethylene". *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 41, pp. 101229-101238. 2020.
- [7] T. Kuramochi, A. Ramírez, W. Turkenburg, and A. Faaij, "Comparative assessment of CO<sub>2</sub> capture technologies for carbon-intensive industrial processes". *Progress in energy and combustion science*, vol. 38, no. 1, pp. 87-112. 2012.
- [8] M. D. Eisaman *et al.*, "CO<sub>2</sub> separation using bipolar membrane electro dialysis". *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 4. 2011, pp. 1319-1328.
- [9] P. Thi-Huong, L. Byeong-Kyu, and K. Jitae. "Novel improvement of CO<sub>2</sub> adsorption capacity and selectivity by ethylenediamine-modified nano zeolite". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 66, pp. 239-248. 2016.
- [10] T. Ghanbari, F. Abnisa, and W. M. A. W. Daud. "A review on production of metal organic frameworks. MOF for CO<sub>2</sub> adsorption". *Science of The Total Environment*, vol. 707, p. 135090. 2020.
- [11] P. Madejski, K. Chmiel, N. Subramanian, and T.Kuś, "Methods and techniques for CO<sub>2</sub> capture: Review of potential solutions and applications in modern energy technologies". *Energies*, vol. 15, no. 3, p. 887. 2022.
- [12] N. S. Sifat and Y. Haseli. "A critical review of CO<sub>2</sub> capture technologies and prospects for clean power generation". *Energies*, vol. 12, no. 21, pp. 4143-4149. 2019.
- [13] Z. Song *et al.*, "Molecular layer deposition-modified 5A zeolite for highly efficient CO<sub>2</sub> capture". *ACS applied materials & interfaces*, vol. 10, no. 1, pp. 769-775. 2018.
- [14] M. Zou, M. Dong, and T. Zhao. "Advances in Metal-Organic Frameworks MIL-101. Cr)". *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 23, no. 16, pp. 9380-9396. 2022.
- [15] H. Furukawa, K. E Cordova, M. O'Keeffe, and O. M Yaghi, "The chemistry and applications of metal-organic frameworks". *Science*, vol. 341, no. 6149, p. 1230444. 2013.
- [16] A. U. Czaja, N. Trukhan, and U. Müller. "Industrial applications of metal-organic frameworks". *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 5, pp. 1284-1293. 2009.
- [17] J. D. Sosa *et al.*, "Metal-organic framework hybrid materials and their applications". *Crystals*, vol. 8, no. 8, p. 325. 2018.
- [18] M. Y. Zorainy, M. G. Alalm, S. Kaliaguine, and D. C. Boffito, "Revisiting the MIL-101 metal-organic framework: design, synthesis, modifications, advances, and recent applications". *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, no. 39, pp. 22159-22217. 2021.
- [19] G. Férey *et al.*, "A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area". *Science*, vol. 309, no. 5743, pp. 2040-2042. 2005.
- [20] G. P. Jeppu and T. P. Clement. "A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects". *Journal of contaminant hydrology*, vol. 129-130, pp. 46-53. 2012.
- [21] H. Thakkar, Ahlam Issa, A. A. Rownaghi, F. Rezaei, "CO<sub>2</sub> Capture from Air Using Amine-Functionalized Kaolin-Based Zeolites". *Chemical Engineering & Technology*, vol. 40, no. 11, pp. 1999-2007. 2017.
- [22] J.-Y. Kim, J. Kim, S.-T. Yang, W. Ahn, "Mesoporous SAPO-34 with amine-grafting for CO<sub>2</sub> capture". *Fuel*, vol. 108, pp. 515-520. 2013.
- [23] Y. Yang, L. Ge, V. Rudolph, and Z. Zhu, "In situ synthesis of zeolitic imidazolate frameworks/carbon nanotube composites with enhanced CO<sub>2</sub> adsorption". *Dalton transactions*, vol. 43, no. 19, pp. 7028-7036. 2014.
- [24] B. Wang, A. P Côté, H. Furukawa, M. O'Keeffe, and O. M Yaghi. "Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs". *Nature*, vol. 453, no. 7192, pp. 207-211. 2008.