

بررسی اثر تقویت کننده مولبدن در نانوبلورهای ZIF-8 به منظور کاربرد در جذب سطحی گازهای CO₂ و CH₄

عرفان اسدی^{*}، سید رضا حسینی^{*}

^۱ پژوهشکده پتروشیمی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

سمیه نوروز بهاری

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

سید بهروز سادات نیا

گروه پلیمرهای زیست سازگار، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

محمد رستمی زاده

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران

محمد رضا امیدخواه نسرین

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

سید علی قدیمی^{**}

پژوهشکده پتروشیمی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

چکیده: در این مطالعه، نانوبلورهای ایمیدازولات زئولیتی (ZIF-8) به روش حلال-گرمایی سنتز شده و اصلاح آن‌ها، توسط تقویت کننده مولبدن (Mo) انجام شد. اصلاح گفته شده، به دو روش شامل بارگذاری مولبدن در ساختار ZIF-8 و دیگری توسط تلقیح آن صورت پذیرفت. همدماهای جذب CO₂ و CH₄ در گستره‌های دمایی ۲۹۸-۳۲۸ K و گستره فشاری ۱-۴ bar با روش افت فشار تعیین شدند. نتیجه‌های به دست آمده بیانگر آن است که استفاده از تقویت کننده مولبدن، تغییرهای قابل ملاحظه‌ای را در خصوصیات ساختاری نانوبلورهای ZIF-8 مانند مساحت سطح ویژه، حجم حفرات و همچنین خصوصیات جذب سطحی ایجاد می‌کند. افزون بر این، جذب گاز CO₂ در نانوبلورهای اصلاح شده کمتر از مقدار همانند آن در نانوبلورهای ZIF-8 قبل از اصلاح، به دست آمد. از سوی دیگر، میزان گزینش‌گری جذبی CO₂/CH₄ در نانوبلورهای ZIF-8 اصلاح شده به روش تلقیح، به میزان ۸۵٪ در مقایسه با ZIF-8 اصلاح نشده افزایش داشته است.

واژه‌های کلیدی: چارچوب‌های آلی-فلزی، نانوبلورهای ZIF-8، اصلاح ساختاری، جذب سطحی، تقویت کننده مولبدن

KEYWORDS: Metal-organic frameworks; ZIF-8 nanocrystals; Structural modification; Adsorption; Molybdenum promoter.

+E-mail: a.ghadimi@ippi.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

نشانی دیگر: دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

مقدمه

در ساختار چارچوب‌های آلی - فلزی می‌تواند چسبندگی و سازگاری این مواد با زنجیره‌های پلیمری را بهبود بخشد، بنابراین این مواد امکان ساخت غشاهای ماتریس آمیخته با ریخت شناسی سطح مشترک مناسب بین دو فاز پراکنده و پیوسته را بهتر از مواد معدنی مانند زئولیت‌ها فراهم می‌آورند [۱۱]. به کمک برخی اصلاحات ساختاری و ایجاد تغییر در سطح ویژه، حجم حفرات و همچنین شیمی سطح (گروه‌های عاملی) می‌توان عملکرد چارچوب‌های آلی - فلزی را برای یک کاربرد خاص، بهبود بخشید. این اصلاحات می‌توانند شامل عامل‌دار نمودن اتصال‌دهنده آلی، تداخل چارچوب‌ها، معرفی کاتیون‌های فلزی - قلیایی و کنترل اندازه روزنه‌ها باشند [۱۳].

در این میان چارچوب‌های ایمیدازولات زئولیتی (ZIF^۹) که زیر مجموعه‌ای از چارچوب‌های آلی - فلزی هستند، بصورت خاص مورد توجه بسیاری از محققان در حوزه جداسازی گازها قرار گرفته‌اند [۱۶-۱۴، ۶]. ساختار ZIFها دارای شبکه‌ای چهاروجهی^{۱۰} و همانند با زئولیت‌ها است با این تفاوت که در آن‌ها یون‌های فلزی توسط عامل‌های اتصال‌دهنده آلی (ایمیدازول‌ها) به یک‌دیگر متصل شده‌اند [۱۷]. ZIF-8 نمونه‌ای از این مواد است که افزون بر برخورداری از پایداری گرمایی و شیمیایی بالا به دلیل برخورداری از اندازه دهانه روزنه‌ها مناسب می‌تواند گزینه مناسبی برای جداسازی گازها باشد. افزون بر آن، ZIF-8 دارای طبیعتی آبگریز است که این موضوع باعث پایداری آن در حضور رطوبت شده و امکان بهره‌گیری از آن را در کاربردهای صنعتی فراهم می‌آورد [۱۸]. ساختار ZIF-8 به علت انعطاف‌پذیری^{۱۱} و حرکت چرخشی^{۱۲} اتصال‌دهنده آلی به نسبت انعطاف‌پذیر است که این عامل می‌تواند به طور چشمگیری بر روی ویژگی‌های غربال‌گری آن تأثیرگذار باشد [۱۸، ۱۹]. اطلاعات گزارش شده در مراجع بیانگر آن است که بلورهای ZIF-8 با فرمول شیمیایی [Zn(C₄H₅N₂)₂] از عملکرد امیدوار کننده‌ای برای جداسازی گاز گلخانه‌ای CO₂ از گازهای سبک مانند CH₄ و N₂ برخوردار هستند [۶]. بعلاوه، می‌توان انتظار داشت که با اصلاح ساختاری ZIF-8 عملکرد این نانوبلورها برای جذب رقابتی CO₂ در مقایسه با گازهای سبک بهبود یابد [۲۱، ۲۲].

در سال‌های اخیر گرم شدن کره‌ی زمین باعث بروز مشکلاتی همچون ذوب شدن یخ‌های قطبی و بالا آمدن سطح آب اقیانوس‌ها شده است و این موضوع به یکی از بحران‌های جهانی تبدیل شده است [۱]. گاز کربن‌دی‌اکسید (CO₂)، به عنوان مهم‌ترین گاز گلخانه‌ای^۱ مؤثر در گرمایش زمین به صورت گسترده‌ای به عنوان یکی از اجزای گاز دودکش^۲ و بیوگاز^۳ در حال انتشار به اتمسفر است. به همین علت، جداسازی CO₂ از جریان‌های گازی با هدف کاهش نرخ انتشار این گاز آلاینده به جو مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [۴-۲]. فرایندهای گوناگونی مانند جذب شیمیایی توسط محلول‌های آمینی، جذب سطحی، تقطیر تیریدی و جداسازی غشایی، امکان جداسازی CO₂ از جریان‌های گازی را فراهم می‌آورند [۵].

در سال‌های اخیر، چارچوب‌های آلی - فلزی (MOF^۴) متشکل از کاتیون‌های فلزی^۵ و اتصال‌دهنده‌های آلی^۶ با ساختاری متخلخل و بلوری به عنوان یکی از گزینه‌های مستعد برای جذب رقابتی CO₂ در مقابل گازهای سبکی همچون متان (CH₄) و نیتروژن (N₂) مورد توجه می‌باشند [۶]. این مواد نسل نوینی از پلیمرهای کئوردینانسی متخلخل^۷ می‌باشند که ساختار بلوری آن‌ها از کنارهم قرار گرفتن واحدهای آلی و معدنی تشکیل شده است [۷]. MOFها تنوع بسیار زیادی در پیکربندی و ساختار شیمیایی داشته و از ویژگی‌هایی همچون سطح ویژه بسیار بالا، پایداری حرارتی و شیمیایی قابل قبول، حجم فضای آزاد دلخواه، دانسیته پایین برخورداری و دارای اندازه دهانه حفرات^۸ منظمی نیز می‌باشند [۸، ۹]. ویژگی‌های یگانه - ای این مواد، موجب به کارگیری آن‌ها در حوزه‌های متنوعی همچون جداسازی و جذب گازها، ذخیره‌سازی انرژی‌های پاک مانند هیدروژن، فرایندهای کاتالیستی و نانوراکتورها شده است [۱۰]. کاربردهای گسترده چارچوب‌های آلی - فلزی را می‌توان برگرفته از ساختار متخلخل آن‌ها و همچنین امکان سنتز این مواد با فناوری‌ها و رویکردهای متنوع دانست. افزون بر این، انتخاب نوع فلز، انتخاب عامل اتصال‌دهنده آلی، فناوری مورد استفاده برای سنتز و همچنین قابلیت عامل‌دار کردن روزنه‌ها، امکان کنترل ویژگی‌های آن‌ها را فراهم آورده است [۱۱]. به عنوان نمونه، وجود عامل اتصال‌دهنده آلی

(۱) Greenhouse gas

(۳) Biogas

(۵) Metal ions

(۷) Porous coordination polymers (PCPs)

(۹) Zeolitic Imidazolate Frameworks

(۱۱) Flexibility

(۲) Flue gas

(۴) Metal Organic Frameworks

(۶) Organic ligands

(۸) Aperture size

(۱۰) Tetrahedral

(۱۲) Rotation

در پژوهشی دیگر *Ab/la* و همکاران، نانوبلورهای ZIF-8 را به روش فراصوت سنتز کردند و جذب هیدروکربن‌های سنگین مانند پروپان، پروپیلن، ایزوبوتان و نرمال-بوتان را مورد بررسی قرار دادند. نتیجه‌های بدست آمده از آزمون‌های جذب نشان‌دهنده‌ی پدیده بازشدگی درجه حرارت^۷ در اثر مواجهه ساختار با فشار گازها بود [۲۴]. *Br/ais* و همکاران^۸ تأثیر دماهای پایین را بر سینتیک و ترمودینامیک جذب CO₂ در نانوبلور-های ZIF-8 مورد بررسی قرار دادند، نتیجه‌ها بیانگر کاهش زمان رسیدن به تعادل و افزایش ظرفیت جذب بدلیل پدیده باز شدن درجه حرارت در دماهای بالاتر بود [۲۴]. *Hadi* و همکاران^۹ بلورهای ZIF-8 را در اندازه‌های (۱۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ نانومتر) با استفاده از حلال‌های آب و متانول سنتز کردند، آنها مشاهده کردند که نسبت لیگاند/نمک فلزی و نوع حلال مورد استفاده تأثیر بسزایی در بازده سنتز بلورهای ZIF-8 دارد [۲۶]. نتیجه‌های جذب CO₂ نشان داد که نانوبلورهای با ابعاد متوسط بیشینه ظرفیت جذب را از خود نشان می‌دهند [۲۶].

تاکنون پژوهش‌های گوناگونی با هدف تغییر و بهبود مشخصات ساختاری و عملکردی نانوبلورهای ZIF-8 انجام شده است. اما گزارشی درخصوص سنتز نانوبلورهایی با ویژگی‌ها گزینش‌گری ارتقاء یافته ارایه نشده است. این پژوهش قصد دارد تأثیر اصلاح ساختار نانوبلور-های ZIF-8 با یون مولیبدن (Mo) را با هدف افزایش میزان گزینش‌گری CO₂/CH₄ مورد بررسی قرار دهد. برای رسیدن به این هدف اصلاح ساختاری نانو بلورهای ZIF-8 ساخته شده، به دو روش تلقیح کاهشی^{۱۰} و بارگذاری Mo در ساختار انجام شد و تغییرهای ایجاد شده در ریخت‌شناسی در حین فرایند اصلاح به کمک آنالیزهای گوناگون مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین همدماهای جذب برای گازهای CO₂ و CH₄ با به کارگیری روش افت فشار^{۱۱} تعیین شده‌اند.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

۲-متیل‌ایمیدازول^{۱۲} (C₄H₆N₂)، نیترات‌روی شش‌آبه^{۱۳} (Zn(NO₃)₆.6H₂O)، آمونیاک^{۱۴} (NH₃)، دی‌متیل‌فرمامید^{۱۵} (C₃H₇NO)، متانول^{۱۶} (CH₃OH)

Zhang و همکاران^۱ با اصلاح ZIF-8 با تلقیح آمونیاک در ساختار آن، میزان سایت‌های با ویژگی بازی را افزایش دادند [۱]. نتیجه‌های آن‌ها نشان داد که این تغییر، موجب افزایش ظرفیت جذب CO₂ از مقدار ۲۲۵ mg/g به ۳۳۰ mg/g می‌شود. این افزایش ظرفیت جذب را می‌توان ناشی از افزایش تراکم حضور سایت‌های بازی دانست. همچنین، دیده شد هر چه میزان سایت‌های بازی بیش‌تر باشد، ظرفیت جذب CO₂ نیز بالاتر خواهد رفت. در پژوهشی دیگر، *Zhang* و همکاران امکان بهبود جذب CO₂ در ساختار ZIF-8 را با اصلاح پسا سنتزی^۲ با استفاده از اتیلن‌دی‌آمین^۳ مورد بررسی قرار دادند [۲۱]. نتیجه‌های این پژوهش بیانگر تغییرات سطح ویژه از ۱۰۲۵ m²/g به ۱۴۲۸ m²/g، حجم روزنه‌ها از ۰/۴۵ cm³/g به ۰/۶۱ cm³/g، حجم کل روزنه‌ها از ۰/۵۴ cm³/g به ۰/۷۵ cm³/g و قطر حفرات از ۳/۵۲ Å به ۵/۴۴ Å در اثر اصلاح بلورهای ZIF-8 بود. افزایش حجم کل روزنه‌ها در نمونه اصلاح شده را می‌توان ناشی از رفع انسداد برخی حفرات و همچنین ایجاد برخی حفرات دیگر در زمان انجام اصلاحات ساختاری دانست. افزایش سطح ویژه، حجم روزنه‌ها و همچنین قطر روزنه‌ها باعث شد تا میزان جذب CO₂ در نمونه اصلاح شده تا مرز ۲ برابر نسبت به نمونه اصلی افزایش یابد. *Pokhrel* و همکاران^۴ اثر اصلاح ساختار ZIF-8 را با استفاده از پلی‌اتیلن‌ایمین^۵ و اتیلن‌دی‌آمین بر روی جذب CO₂ مورد بررسی قرار دادند [۲۲]. نتیجه‌های آنها نشان داد که با ایجاد پیوند بین گروه‌های آمینی و سایت‌های فلزی Zn و همچنین وجود برهمکنش مثبت بین گروه‌های آمینی و مولکول‌های CO₂ میزان جذب سطحی CO₂ در حدود ۴۳٪ افزایش یافته است. شایان ذکر است انجام این اصلاح ساختاری منجر به تغییر مشهودی در ریخت‌شناسی بلورهای ZIF-8 نشد. *Ab/la* و همکاران^۶ از ZIF-8 پس از تبادل جزئی یون‌های Zn با یون‌های مس (Cu) با درصدهای ۱۰٪ و ۳۰٪ به فرم Cu_{10%}/ZIF-8 و Cu_{30%}/ZIF-8 برای جذب گازهای CO₂، CH₄ و N₂ در دماهای گوناگون استفاده نمودند [۲۳]. نتیجه‌های این پژوهشگران نشان داد که میزان جذب هر کدام از گازهای ذکر شده در نمونه‌ی Cu_{10%}/ZIF-8 بیشترین مقدار را دارد و حضور یون مس در غلظت‌های متوسط (بین ۱۰٪ تا ۳۰٪) می‌تواند میزان جذب CO₂ را بهبود بخشد.

(۱) Zhang et al.

(۳) Ethylenediamine

(۵) Polyethyleneimine

(۷) Gate-opening effect

(۹) Hadi et al.

(۱۱) Pressure decay method

(۱۳) Zinc nitrate hexahydrate

(۱۵) N,N-Dimethylformamide

(۲) Postsynthetic modification

(۴) Pokhrel et al.

(۶) Awadallah et al.

(۸) Brice et al.

(۱۰) Impregnation reduction method

(۱۲) 2-Methylimidazole

(۱۴) Ammonia

(۱۶) Methanol

تبخیرکننده‌ی تحت خلاء دنبال شد: (۱) دمای ۶۵ درجه‌ی سلسیوس و فشار ۳۰۰ میلی‌متر جیوه به مدت ۶۰ دقیقه، (۲) دمای ۷۰ درجه‌ی سلسیوس و فشار ۲۵۰ میلی‌متر جیوه به مدت ۳۰ دقیقه، (۳) دمای ۷۰ درجه‌ی سلسیوس و فشار ۲۰۰ میلی‌متر جیوه به مدت ۳۰ دقیقه، (۴) دمای ۷۵ درجه‌ی سلسیوس و فشار ۲۰۰ میلی‌متر جیوه به مدت ۳۰ دقیقه، (۵) دمای ۷۵ درجه‌ی سلسیوس و فشار ۱۸۰ میلی‌متر جیوه به مدت ۳۰ دقیقه. سپس عملیات کاهش بدین شرح انجام شد [۲۸]: (۱) مقدار ۰/۱۱ گرم NaOH در ۲۶/۱ گرم آب دیونیزه شده حل شد، (۲) مقدار ۰/۲ گرم NaBH₄ در محلول ساخته شده در مرحله قبل حل شد، (۳) محلول ساخته شده در مرحله ۲ به صورت قطره‌چکانی به ZIF-8 تلقیح شده با (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O اضافه شد، (۴) مخلوط حاصل از مرحله ۳ به مدت ۱ ساعت هم‌زده و در پایان با آب دیونیزه شستشو داده شد و (۵) فراورده پایانی در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت خشک شد. در ادامه متن این مقاله نانوبلورهای اصلاح شده با استفاده از روش تلقیح به اختصار Mo/Imp-ZIF-8 نامیده می‌شوند.

آنالیزهای ساختاری

شناسایی و بررسی ساختار بلوری نانوبلورهای سنتز شده با استفاده از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD^(۶)) در بازه زاویه تماس (۲θ) از ۵ تا ۴۵ درجه، با طول گام ۱/۲ درجه، ولتاژ شتاب دهنده ۴۰kV و جریان ۴۰ mA با استفاده از دستگاه مدل SIMENS (ساخت شرکت D5000، آلمان) انجام شد. شناسایی پیوندهای شیمیایی و گروه‌های عاملی توسط آزمون طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR^(۷)) با استفاده از دستگاه مدل Bruker (ساخت شرکت Equinox55، آلمان) در محدوده عدد موج بین ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ انجام شد. به منظور بررسی ریخت شناسی نانوبلورهای سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM^(۸)) مجهز به تفنگ الکترونی گسیل میدانی مدل MIRA 3 (ساخت شرکت Tescan، جمهوری چک) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM^(۹)) مدل CM120 (ساخت شرکت Philips، آلمان) استفاده شد. به منظور تعیین مساحت سطح ویژه نانوبلورها از آزمون (BET^(۱۰)) و فناوری جذب - واجذب گاز نیتروژن در دمای ۷۷ K از دستگاه مدل BELSORP-mini II (ژاپن) استفاده شد. آزمون تعیین

آمونیم هپتامولیدات^(۱) ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O)، سدیم هیدروکسید^(۲) (NaOH) و سدیم تترا هیدرات بور^(۳) (NaBH₄) از شرکت مرک تهیه شدند. گازهای CO₂ و CH₄ هر دو با خلوص ۹۹/۹۹٪ مولی از شرکت فرافن گاز تهران خریداری شدند. تمامی مواد شیمیایی و گازها بدون انجام عملیات خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

سنتز نانوبلورهای خالص و اصلاح شده ZIF-8

نانوبلورهای ZIF-8 به روش حلال - گرمایی^(۴) و همانند روش کراویلون^(۵) و همکاران^(۵) با برخی اصلاحات جزئی ساخته شدند [۲۷]. ابتدا، محلول اول شامل Zn(NO₃).6H₂O و NH₃ با محلول دوم شامل C₃H₂NO و C₄H₆N₂ در دمای محیط مخلوط شدند. مخلوط شیری رنگ حاصل، به مدت ۱ ساعت به طور پیوسته توسط همزن مغناطیسی با ۳۵۰ rpm هم‌زده شد. پس از آن، نانوبلورهای سنتز شده سه مرتبه با نیروی گریز از مرکز جداسازی شده و با متانول شستشو داده شدند. در انتها، محصول به دست آمده به مدت یک روز در دمای محیط نگهداری شده و پس از آن به مدت ۱۴ ساعت در دمای ۱۰۰ °C در آون قرار داده شد تا به طور کامل خشک شود. به منظور بررسی اثر حضور عامل تقویت کننده مولیدین، نانوبلورهای ZIF-8 سنتز شده با قرار گرفتن این تقویت کننده در ساختارشان، به دو روش، یکی در زمان فرایند سنتز و دیگری تلقیح پس از تکمیل فرایند سنتز، مورد اصلاح قرار گرفتند. شایان ذکر است که در هر دو روش اصلاح ذکر شده (ساختاری و تلقیحی)، نسبت نمک روی/عامل اتصال دهنده آلی/حلال/آمونیاک برابر با ۱:۲:۴:۳۰ کنترل شد. برای اصلاح ساختاری نانوبلورهای ZIF-8 با یون مولیدین، پیش از شستشوی نانوبلورهای تشکیل شده با متانول، مقدار ۲۵٪ وزنی از (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O بر اساس وزن ZIF-8 به محلول سنتز اضافه شده و سایر مرحله‌ها دقیقاً همانند مراحل سنتز ZIF-8 انجام پذیرفت. در ادامه، نانوبلورهای اصلاح شده به روش ساختاری با تقویت کننده مولیدین، به اختصار Mo/Str-ZIF-8 نامیده می‌شوند.

برای انجام فرایند تلقیح کاهشی، نخست مقدار ۲۵٪ وزنی از (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O بر اساس وزن ZIF-8 در آب یون‌زدایی شده حل شده و مراحل زیر بترتیب در یک سامانه آزمایشگاهی مجهز به

(۱) Ammonium heptamolybdate tetrahydrate

(۲) Sodium borohydride

(۳) Cravillon

(۴) Fourier-transform infrared spectroscopy

(۵) Transmission electron microscopy (TEM)

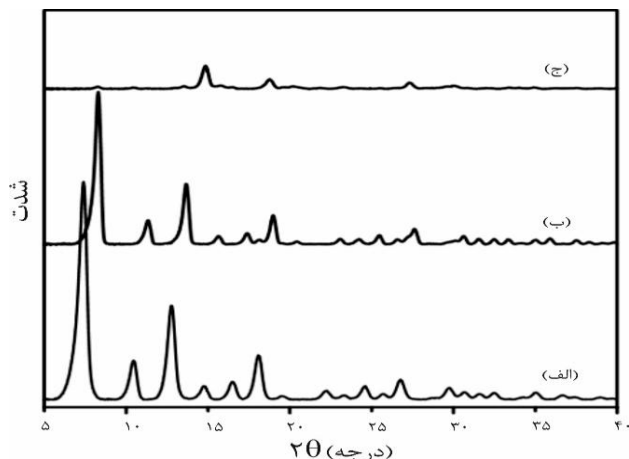
(۶) Sodium hydroxide

(۷) Solvothermal

(۸) X-ray powder diffraction

(۹) Field Emission Scanning Electron Microscope

(۱۰) Brunauer-Emmett-Teller



شکل ۲- الگوی XRD (الف) ZIF-8، (ب) Mo/Str-ZIF-8 و (ج) Mo/Imp-ZIF-8.

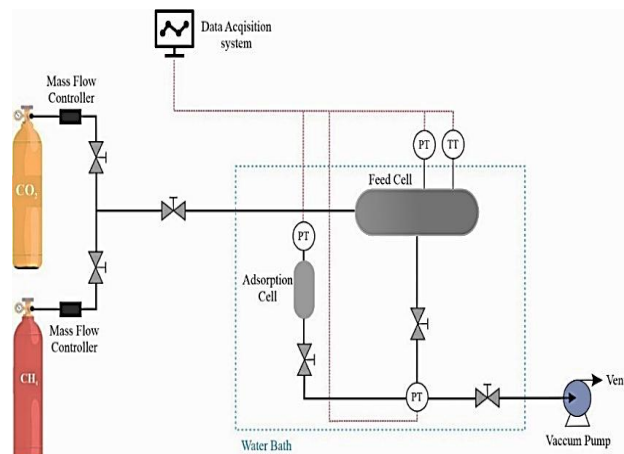
روی سطح نانوبلورها باشد. همچنین تغییر دما در حین انجام آنالیز می‌تواند به عنوان عاملی برای تغییر در درجه ظهور پیک‌ها، در مقایسه با طیف‌های شبیه‌سازی شده، که در دمای کرایوژنیک گرفته شده‌اند باشد [۱۷].

آزمون FT-IR

نتیجه‌های حاصل از آزمون طیف سنجی FT-IR به منظور بررسی ساختاری نمونه‌ها در شکل ۳ ارائه شده است. نوسان ihd ارتعاشی پیوندهای ایمیدازول به عنوان مشخصه مشترک در ZIF-8 و نمونه‌های اصلاح شده دیده شد [۳۲]. پیک مشاهده شده در عدد موج برابر با 421 cm^{-1} به ارتعاشات Zn-N نسبت داده می‌شود. پیک‌های 1451 cm^{-1} و 1584 cm^{-1} به ترتیب به کشش پیوند C=C و ارتعاش کششی متقارن C=N ارتباط داده می‌شوند. همچنین پیک‌های دیده شده در عدد موج‌های 3138 cm^{-1} و 2933 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی زنجیره C-H در گروه متیل و حلقه آلیفاتیک و آروماتیک ایمیدازول می‌باشند. پیک ظاهر شده در عدد موج 3300 cm^{-1} مربوط به گروه OH است که پس از اصلاح نانوبلورها با تقویت کننده مولیبدن از شدت آن کاسته شده است.

ریخت شناسی نانوبلورهای سنتز شده

شکل ۴ ریخت شناسی نانوبلورهای خالص و اصلاح شده ZIF-8 را نشان می‌دهد. ریخت شناسی ZIF-8 با نتیجه‌های گزارش شده در مراجع مطابقت دارد [۳۳، ۳۴]. همان‌گونه که دیده می‌شود



شکل ۱- شمای دستگاه اندازه‌گیری جذب گازهای CO_2 و CH_4 .

دانشیته حقیقی^۱ نانوبلورها با روش هلیوم پیکنومتری و با استفاده از دستگاه مدل Accupyc II 1130 (ساخت کشور آمریکا) در دمای اتاق انجام شد.

اندازه‌گیری مقدار جذب گازهای CH_4 و CO_2

در این پژوهش، برای اندازه‌گیری جذب گازهای CH_4 و CO_2 در نانوبلورهای سنتز شده از روش افت فشار، شامل دو محفظه و دو سنسور فشار استفاده شده است [۲۸، ۲۹]. در شکل ۱ تصویری شمایی از دستگاه جذب مورد استفاده در این پژوهش ارائه شده است.

نتیجه‌ها و بحث

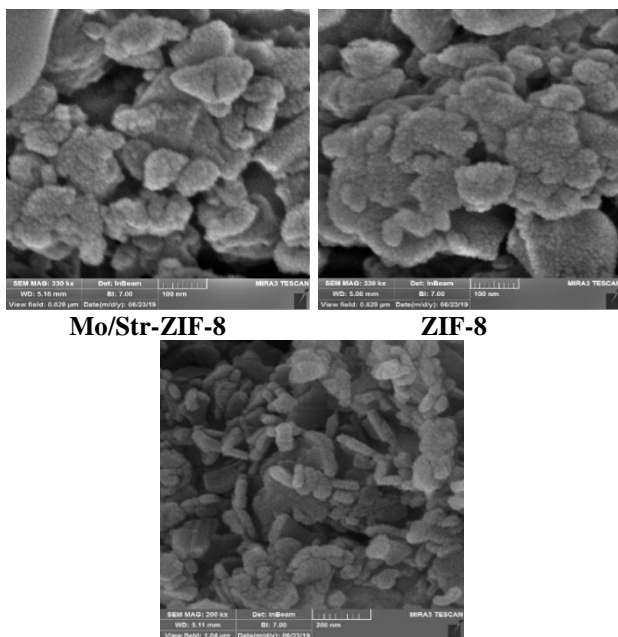
بررسی الگوی XRD

برای تأیید ساختار و ماهیت نانوبلورهای سنتز شده از آزمون XRD استفاده گردید که نتیجه‌های آن در شکل ۲ قابل مشاهده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود طیف‌های مربوط به نانوبلورهای سنتز شده از تطابق خوبی با مراجع در صفحات (۰۱۱)، (۰۲۲)، (۰۱۳)، (۲۲۲)، (۱۱۴)، (۲۳۳)، (۱۳۴)، (۰۴۴)، (۲۴۴) و (۲۳۵) برخوردار هستند [۱۷، ۲۰، ۲۷]. پیک‌های شاخص نمونه ZIF-8 در 2θ های $7/4$ ، $10/42$ ، $12/76$ و $14/85$ درجه قرار دارند. داده‌های JCPDS^۲ با کد مرجع (۰۰-۰۳۵-۰۶۰۹) حضور بلورهای اورتورومبیک^۳ مربوط به فاز MoO_3 را در نمونه‌های اصلاح شده تأیید می‌کند [۳۱]. تغییر در شدت پیک‌ها و همچنین جابجایی کم در موقعیت پیک‌ها می‌تواند به دلیل ایجاد پیوند بین Mo با سایت‌های Zn

(۱) True density, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

(۳) Orthorhombic

(۲) Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)

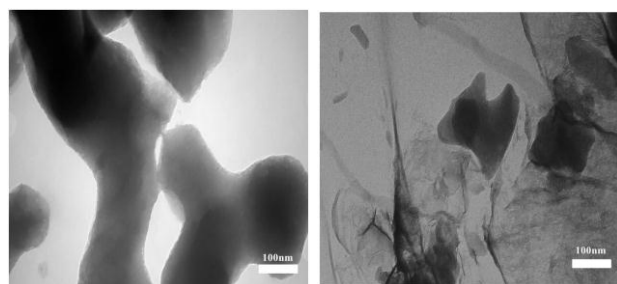


Mo/Str-ZIF-8

ZIF-8

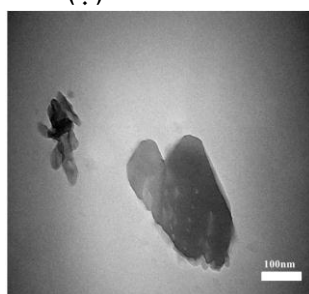
Mo/Imp-ZIF-8

شکل ۴- تصویرهای FESEM نانوبلورهای سنتز شده



Mo/Str-ZIF-8 (ب)

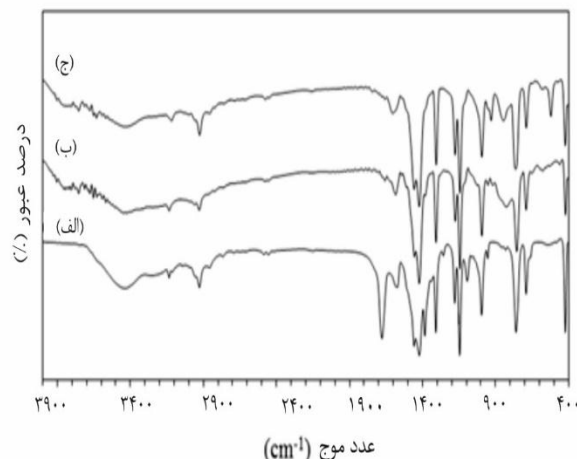
ZIF-8 (الف)



Mo/Imp-ZIF-8 (ج)

شکل ۵- تصویرهای TEM نانوکریستل‌های سنتز شده (نوار سفید رنگ نشان داده شده مقیاس ۱۰۰ نانومتر است)

در آزمون DLS شده است. با توجه به نتیجه‌های آرایه شده در جدول ۱، اختلاف زیادی بین اندازه نانوبلورهای ZIF-8 در آزمون SEM و DLS وجود دارد. در واقع نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون DLS اندازه نانوبلورهای ZIF-8 را ده برابر بزرگ‌تر از آزمون SEM نشان می‌دهد. این مشاهده را می‌توان با وجود برهمکنش‌های مثبت



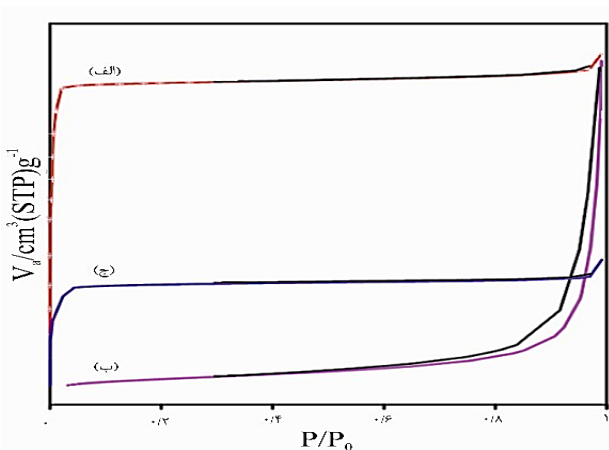
شکل ۳- طیف FT-IR (الف) ZIF-8، (ب) Mo/Str-ZIF-8 و (ج) Mo/Imp-ZIF-8

ریخت شناسی نانوبلورهای سنتز شده از حالت صفحه‌ای شکل و پراکنده در نمونه‌های ZIF-8 و Mo/Str-ZIF-8 به حالت بی‌قاعده و نامنظم در Mo/Imp-ZIF-8 تبدیل شده است. با توجه به تصاویر به دست آمده از SEM اندازه تقریبی نانوبلورهای ZIF-8، Mo/Str-ZIF-8 و Mo/Imp-ZIF-8 به ترتیب برابر ۱۳۶، ۱۲۱ و ۷۱ نانومتر تقریب زده شد. تفاوت دیده شده در ریخت شناسی نانوبلورهای Mo/Imp-ZIF-8 را می‌توان به‌صورت زیر تفسیر کرد: در طی فرایند تلقیح، نانوبلورهای ZIF-8 در محلول حاوی منبع مولیبدن به مدت چند ساعت هم‌زده می‌شوند که این امر امکان برخورد و سایش این نانوبلورها با یک‌دیگر را افزایش می‌دهد. همچنین از آنجاکه محلول تلقیح تا حدودی اسیدی است (pH=5-6) و نانوبلورهای ZIF-8 پایداری پایینی در محلول‌های اسیدی دارند، احتمال تخریب جزئی این نانوبلورها نیز وجود دارد که موجب تغییر شکل آن‌ها پس از فرایند تلقیح شده است [۳۵].

تصویرهای TEM نانوبلورهای سنتز شده در شکل ۵ نشان داده شده است با توجه به این شکل‌ها مرز ساختاری در نمونه‌های اصلاح شده روشن‌تر از نمونه مادر ZIF-8 تشکیل شده است. در جدول ۱ دانسیته حقیقی نانوبلورها با استفاده از آزمون هلیوم پیکنومتری آرایه شده است. همچنین، اندازه نانوبلورها با استفاده از روش‌های SEM و DLS نیز با هم مقایسه شده‌اند. همان‌گونه که دیده می‌شود اصلاحات انجام شده باعث افزایش دانسیته حقیقی نانوبلورها و در نتیجه کاهش اندازه کلاسترهای آن‌ها شده است که این مورد با نتیجه‌های آزمون SEM نیز در تطابق است. این موضوع با نتیجه‌های به دست آمده از آزمون DLS نیز تأیید شد. همان‌گونه که دیده می‌شود افزایش دانسیته در فرایند اصلاح موجب کاهش اندازه کلاسترها

جدول ۲- مشخصات ساختاری نانوبلورها، استخراج شده از همدمای جذب نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین.

نمونه	مساحت سطح ویژه (m ² /g)	حجم کل حفرات (cm ³ /g)
ZIF-8	۱۳۱۳	۰/۵۷
Mo/Str-ZIF-8	۴۹۳	۰/۵۴
Mo/Imp-ZIF-8	۹۵	۰/۵۴



شکل ۶. همدمای جذب- واجذب نیتروژن Mo/Imp-ZIF-8 (پ) و Mo/Str-ZIF-8 (ب) و ZIF-8 (الف)

آزمون BET

نتیجه‌های آزمون BET در شکل ۶ و جدول ۲ ارایه شده است. همان‌گونه که در جدول ۲ گزارش شده است، نانوبلورهای ZIF-8 از سطح ویژه بالایی، برابر با ۱۳۱۳ m² برخوردارند. به دلیل ساختار میکرومتخلخل نانوبلورهای ZIF-8، نمودار همدمای جذب نیتروژن در آنها بر مبنای دسته بندی آیوپاک از نوع I بوده و با نظریه لانگمویر قابل توجیه است [۳۷]. همچنین به علت نبود هیستریزیس^۳ و شیب تند در فشارهای نسبی بالا (>۰/۹) می‌توان نتیجه گرفت که این نانوبلورها دارای روزه‌های مزو و ماکرو نیستند [۳۹]. با کاهش اندازه بلورها میزان تخلخل افزایش می‌یابد و میزان جذب بیشتری در فشارهای نسبی بالا اتفاق می‌افتد [۴۰]. حضور تقویت‌کننده Mo در Mo/Str-ZIF-8 و Mo/Imp-ZIF-8 موجب کاهش فضای خالی برای دسترسی گاز نیتروژن و همچنین کاهش سطح ویژه به ۴۹۳ و ۹۵ m² شده است؛ این میزان کاهش سطح می‌تواند ناشی از گرفتگی یا انسداد روزه‌ها و شرایط فعال سازی در طی مراحل سنتز باشد [۴۰]. همدمای لانگمویر مربوط به نمونه‌های Mo/Imp-ZIF-8 و Mo/Str-ZIF-8 به ترتیب از نوع IV و I می‌باشد.

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی و ساختاری نمونه ZIF-8 و اصلاح آن.

نمونه	دانسیته حقیقی (g/cm ³)	سایز بلور (FESEM) (nm)	سایز بلور (DLS) (nm)
ZIF-8	۱/۵۲	۱۳۶	۱۳۹۶
Mo/Str-ZIF-8	۱/۷۰	۱۲۱	۱۹۳
Mo/Imp-ZIF-8	۱/۶۶	۷۱	۱۰۵

بین نانوبلورهای ZIF-8 در اثر وجود گروه‌های هیدروکسیل سطحی و ایجاد پیوند هیدروژنی توجیه نمود. در طیف FT-IR مربوط به نانوبلورهای ZIF-8 (شکل ۳)، پیک ظاهر شده در عدد موج ۳۳۰۰ cm⁻¹ وجود گروه‌های هیدروکسیل سطحی را تأیید می‌کند، در حالی که پس از انجام مراحل اصلاح نانوبلورها با تقویت کننده مولیبدن شدت این پیک به‌طور چشمگیری کاهش یافته است. بنابراین، انتظار می‌رود از میزان تمایل نانوبلورهای اصلاح شده به انباشتگی و تشکیل کلاستر کاسته شود. تطابق نسبی نتیجه‌های حاصل از آزمون SEM و DLS برای نانوبلورهای اصلاح شده نیز کاهش امکان ایجاد پیوند هیدروژنی (به دلیل تعداد کمتر گروه‌های هیدروکسیل سطحی) را تأیید می‌نماید.

اشاره به این نکته ضروری است که مقدار و نحوه اضافه کردن تقویت‌کننده Mo در حین فرایند تشکیل چارچوب‌های آلی - فلزی بر شکل پایانی، اندازه و همچنین نحوه قرارگیری نانوبلورها در کنار یکدیگر مؤثر است. طبق نظریه دینگ و همکاران^۱ محل و نحوه قرارگیری یون فلزی در شبکه‌ی ZIF-8 تحت تأثیر زمان و نحوه اضافه شدن گونه‌ی فلزی در محلول در خلال تشکیل شبکه می‌باشد [۳۶]. به عنوان نمونه، هرچه بازه‌ی زمانی افزودن گونه‌های فلزی بیش‌تر باشد اندازه بلوری کوچک‌تر خواهد شد. این بدان معناست که بازه‌ی زمانی اضافه شدن گونه فلزی می‌تواند در محل قرارگیری آنها تأثیرگذار بوده و این مکان را از داخل هسته‌ی بلور تا سطح خارجی آن تغییر دهد. یکی دیگر از مواردی که می‌تواند بر ریخت شناسی ساختارهای اصلاح شده ZIF-8 با تقویت‌کننده Mo مؤثر باشد نسبت مولی تقویت‌کننده Mo به Zn²⁺ است. به عنوان نمونه، لو و همکاران^۲ در مطالعات خود نتیجه گرفتند که افزودن مقادیر گوناگونی از یون‌های فلزی به محلول تشکیل‌دهنده ساختار می‌تواند نتیجه‌های گوناگونی را به همراه داشته باشد. آنها دریافتند که در نسبت‌های مولی پایین Pd / Zn²⁺، یون‌های فلزی در قفس‌های نانوبلورها محبوس شده و با افزایش این نسبت آنها از هسته به سمت سطح خارجی ساختار جابه‌جا می‌شوند [۳۷].

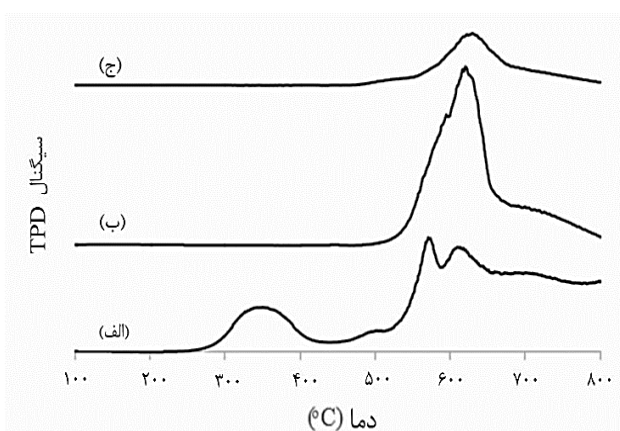
(۱) Ding et al.

(۳) Hysteresis

(۲) Lu et al.

جدول ۳- غلظت سایت‌های اسیدی بر اساس نتیجه‌های آزمون NH₃-TPD

نمونه	دما (درجه سلسیوس)	میزان سایت‌های اسیدی (میلی مول/گرم)	مجموع سایت‌های اسیدی (میلی مول/گرم)
ZIF-8	۱۰۷/۵	۰/۰۵۳	۱۴/۰۳۵
	۳۴۹/۷	۲/۰۰۰	
	۵۰۲/۵	۰/۵۱۹	
	۵۷۰/۶	۲/۱۶۴	
	۶۰۹/۵	۳/۰۴۴	
	۶۶۵/۱	۳/۶۶۳	
۸۰۸/۴	۲/۵۹۲		
Mo/Str-ZIF-8	۶۱۹/۹	۱۰/۲۰۴	۱۰/۲۰۴
Mo/Imp-ZIF-8	۶۲۹/۹	۸/۳۷۱	۸/۳۷۱

شکل ۷- پروفیل NH₃-TPD (الف) ZIF-8، (ب) Mo/Str-ZIF-8 و (ج) Mo/Imp-ZIF-8

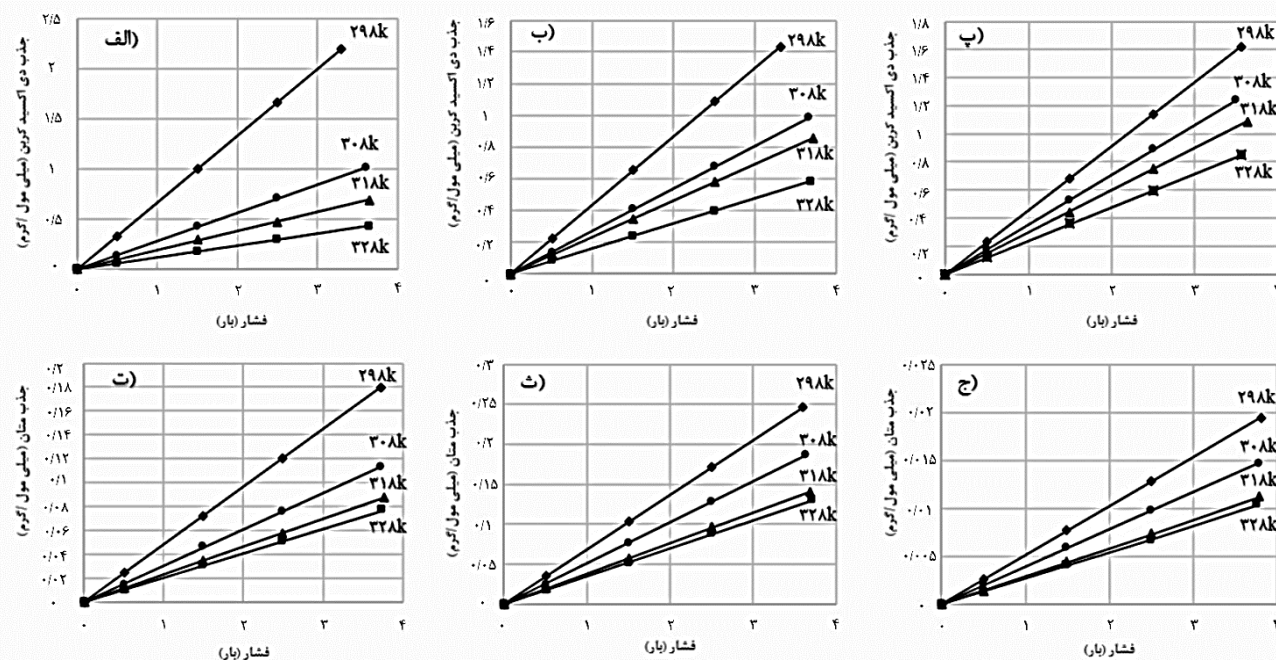
همان‌گونه که در شکل ۸ نشان داده شده است با افزایش دما میزان ظرفیت تعادلی جذب کاهش می‌یابد. این رفتار را می‌توان با افزایش انرژی درونی مولکول‌های گاز در دماهای بالاتر توجیه نمود [۴۵]. همچنین، نتیجه‌ها نشان داد که انجام اصلاحات ساختاری باعث کاهش میزان جذب گاز در نمونه‌های Mo/Str-ZIF-8 و Mo/Imp-ZIF-8 در مقایسه با ZIF-8 شده است. به عنوان نمونه در دمای ۲۹۸ K و فشار تعادلی تقریبی ۳/۴ bar میزان جذب گاز CO₂ در ZIF-8 از ۲/۱۹ mmol/g به ترتیب به مقادیر ۱/۶۲ mmol/g و ۱/۴۳ mmol/g برای Mo/Str-ZIF-8 و Mo/Imp-ZIF-8 کاهش یافته است. کاهش در میزان جذب CO₂ در نانوبلورهای اصلاح شده را می‌توان با کاهش سطح ویژه آنها توجیه نمود. از سوی دیگر، جذب CH₄ در نانوبلورهای اصلاح شده رفتار جالبی را نشان داد. جذب CH₄ در Mo/Str-ZIF-8 اندکی بیش‌تر از ZIF-8 به دست آمد. در حالی که میزان جذب CH₄ در Mo/Imp-ZIF-8 به شکل چشمگیری کم‌تر

بررسی واجذب با دمای برنامه ریزی شده (TPD)

نانو بلورهای ZIF-8 دارای سایت‌های اسیدی و بازی هستند که به ترتیب مرتبط به یون‌های Zn²⁺ و گروه‌های ایمیدازول می‌باشند [۴۲]. مقادیر سایت‌های اسیدی بر مبنای سطح زیر پیک پروفایل NH₃-TPD و محل قرارگیری آن‌ها در جدول ۳ و شکل ۷ ارائه شده‌اند. سایت‌های اسیدی ضعیف بیانگر سایت‌های لویس و سایت‌های قوی نشان دهنده سایت‌های برونشند می‌باشند [۴۳]. شکل پروفیل به دست آمده برای ZIF-8 کاملاً همانند نتیجه‌های گزارش شده در مراجع است [۴۳]. دو پیک دفع دیده شده در دماهای ۳۴۹/۷ °C و ۵۷۰/۶ °C به ترتیب مربوط به سایت‌های اسیدی ضعیف و قوی ZIF-8 می‌باشند. این در حالیست که برای نمونه Mo/Str-ZIF-8 تنها یک پیک دفع در دمای ۶۱۹/۹ °C و برای نمونه Mo/Imp-ZIF-8 تنها یک پیک در دمای ۶۲۹/۹ °C به دست آمده است. نتیجه‌ها نشان داد که اصلاح نانوبلورهای ZIF-8 موجب کاهش دانسیته سایت‌های اسیدی شده است، این در حالیست که سایت‌های اسیدی مشاهده شده در نمونه‌های اصلاح شده در دماهای بالاتر شناسایی شدند و به طور طبیعی از قدرت اسیدی بالاتری برخوردار هستند.

اندازه‌گیری میزان جذب گازهای CO₂ و CH₄

همدماهای جذب CO₂ و CH₄ مربوط به نانوبلورهای سنتز شده در شکل ۸ ارایه شده است. همدماهای بدست آمده رفتاری خطی (با ضریب همبستگی بالاتر از ۰٫۹۸) در مقابل فشار را از خود نشان دادند. این رفتار پیروی همدماهای جذب از قانون هنری را برای گازهای سبکی همچون CO₂ و CH₄ نشان می‌دهد که در تطابق کامل با مراجع است [۶]. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود میزان جذب مولکول‌های CO₂ بیش‌تر از مقدار همانند برای مولکول‌های CH₄ است. این مشاهده را می‌توان با دو علت توجیه نمود. اول، میزان جذب گاز در ساختارهای متخلخل و همچنین ماتریس‌های پلیمری متراکم به طور مستقیم با دمای بحرانی گازها در ارتباط است، بنابراین انتظار می‌رود CO₂ با دمای بحرانی ۳۰۴ K در مقایسه با CH₄ با دمای بحرانی ۱۹۱ K از میزان جذب بالاتری برخوردار باشد. دوم، میزان جذب گاز متأثر از اندازه مولکول گاز و همچنین اندازه دهانه ورودی حفره در ساختارهای متخلخل است. بنابراین مولکول‌های CO₂ به دلیل برخورداری از قطر سینتیکی پایین‌تر (۳/۳ آنگستریم) در مقایسه با مولکول‌های CH₄ با قطر سینتیکی (۳/۸ آنگستریم) از جذب بیش‌تری برخوردار خواهند بود.



شکل ۸- همدم جذب گازهای CH_4 و CO_2 (الف) و (ت) ZIF-8، (ب) و (ث) Mo/Str-ZIF-8، (پ) و (ج) Mo/Imp-ZIF-8

در جدول ۴ میزان جذب گازهای CO_2 و CH_4 در نانوبلورهای سنتز شده در این مطالعه با داده‌های گزارش شده توسط سایر پژوهشگران مقایسه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، نتیجه‌های کار حاضر با نتیجه‌های گزارش شده توسط *Wu* و *Karoon*^۳ تطابق خوبی دارد [۲۰]. با این حال، نتیجه‌های به دست آمده تفاوت قابل ملاحظه‌ای با سایر پژوهش‌ها دارد که دلیل آن می‌تواند تفاوت در شرایط سنتز و همچنین روش فعال‌سازی در حین سنتز باشد. به عنوان نمونه کونیک و همکاران^۴ دریافتند که استفاده از حلال دی متیل فرمامید (DMF) برای سنتز نانوبلورهای ZIF-8 باعث دستیابی به بیشترین میزان جذب CO_2 و در نتیجه افزایش چشم‌گیر میزان گزینش‌گری خواهد شد [۴۷].

بر اساس اطلاعات گزارش شده در مراجع، اندازه دهانه روزنه ZIF-8 طبق آزمون XRD برابر با $3/4$ آنگسترم است [۶]. بنابراین جذب مولکول‌های CH_4 با قطر سینتیکی بزرگتر از دهانه حفره ZIF-8 دور از انتظار است. ولی ZIF-8 قادر به جذب CH_4 بوده و این مشاهده را می‌توان با ساختار انعطاف‌پذیر ZIF-8 به واسطه امکان ایجاد حرکات چرخشی حول پیوندهای ایمیدازولات توجیه نمود. این بدان معناست که دهانه روزنه ZIF-8 در مواجهه با مولکول بزرگی همچون CH_4 بزرگتر شده و امکان انتقال مولکول‌ها از دهانه به سمت قفس داخلی را فراهم می‌آورد. این رفتار به‌طور کامل با رفتار دیده‌شده در زئولیت‌های آلومینوسیلیکاتی

از ZIF-8 است. در نتیجه، گزینش‌گری CO_2/CH_4 در نانوبلورهای Mo/Imp-ZIF-8 با رشد ۸۵٪ از $13/77$ به $25/49$ رسیده است. با توجه به کاهش سطح ویژه نانوبلورهای اصلاح شده در مقایسه با ZIF-8، افزایش دیده شده در جذب CH_4 در Mo/Str-ZIF-8 را شاید می‌توان ناشی از افزایش دهانه حفره نانوبلورها دانست. این درحالیست که کاهش چشمگیر میزان جذب CH_4 در نانوبلورهای Mo/Imp-ZIF-8 می‌تواند با کاهش اندازه دهانه روزنه و یا کاهش در انعطاف‌پذیری ساختار چارچوب آلی-فلزی توجیه گردد. در واقع مسدود شدن جزئی روزنه‌ها در حین فرایند تلقیح می‌تواند باعث کاهش اندازه دهانه روزنه شود. همچنین، تغییر در انعطاف‌پذیری ساختار ZIF-8 می‌تواند تأثیر زیادی روی پارامترهای انتقال گازها داشته باشد. برای نمونه، هالدوپیس و همکاران^۱ با استفاده از روش پراش پودر نوترون (NPS^2) نشان دادند که ضریب نفوذ مولکول‌های CH_4 در ساختار غیر منعطف ZIF-8 از درجه بزرگی 10^{-13} cm^2/s برخوردار است که این مقدار برابر کوچک‌تر از میزان نفوذ این گاز در یک ساختار منعطف است [۴۶]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که اصلاحات ساختاری در چارچوب‌های آلی - فلزی قابلیت ایجاد تغییرات قابل ملاحظه در پارامترهای انتقال گاز را دارند.

(۱) Haldoupis et al.

(۳) Venna and Carreon

(۲) neutron powder diffraction

(۴) Konik et al.

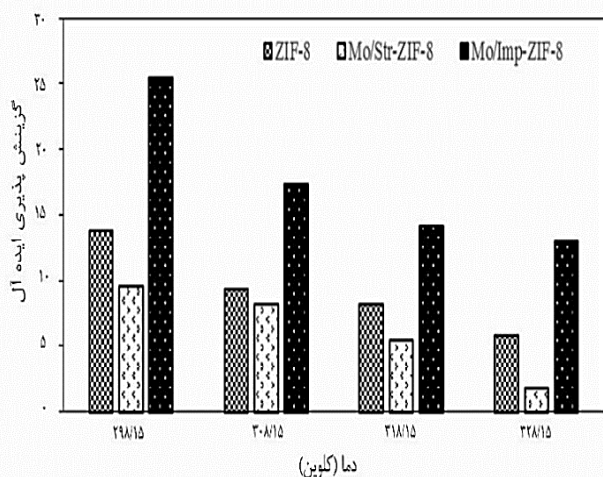
جدول ۴- مقایسه میزان جذب گازهای CO₂ و CH₄ در نانوبلورهای ZIF-8

مرجع	گزینش‌گری ایده آل	حلالیت (mmol/g.bar)		مقدار جذب (mmol/g)		دما (K)	فشار تعادلی (bar)		ردیف
		متان	کربن‌دی‌اکسید	متان	کربن‌دی‌اکسید		متان	کربن‌دی‌اکسید	
این کار	۱۳/۸	۰/۰۴۸	۰/۰۶۶	۰/۱۷۹	۲/۱۹	۲۹۸	۳/۷	۳/۳	۱
[۱۹]	۱۴/۰	۰/۱۳۹	۱/۹۵	۰/۱۶۷	۲/۳۵	۲۹۸	۱/۲	۱/۲	۲
[۴۷]	۲/۹	۰/۴۶۷	۱/۳۵	۰/۴۶۷	۱/۳۵	۲۷۳	۱/۰	۱/۰	۳
[۶]	۱/۹	۰/۳۱۷	۰/۶۱	۱/۱۱۰	۲/۱۴	۳۰۸	۳/۵	۳/۵	۴
[۴۸]	۲/۹	۰/۲۸۱	۰/۸۲	۰/۲۸۰	۰/۸۱	۲۹۸	۱/۰	۱/۰	۵
[۴۰]	-	-	۱/۶۵	-	۲/۱۷	۲۷۳	-	۱/۳	۶
[۴۹]	۲/۳	۰/۳۵۳	۰/۷۷	۰/۳۵۰	۰/۸۰	۲۹۸	۱/۰	۱/۰	۷
[۵۰]	۲/۹	۰/۲۳۸	۰/۷۰	۰/۱۹۰	۰/۵۷	۲۹۸/۱۵	۰/۸	۰/۸	۸
[۵۱]	۳/۷	۰/۲۱۶	۰/۷۹	۰/۲۱۰	۰/۷۹	۲۹۸/۱۵	۱/۰	۱/۰	۹
[۵۲]	-	-	۰/۶۸	-	۲/۳۸	۲۹۸/۱۵	-	۳/۵	۱۰

جدول ۵- مقایسه میزان جذب گازهای CO₂ و CH₄ در نانوبلورهای اصلاح شده ZIF-8

مرجع	گزینش‌گری ایده آل	حلالیت (mmol/g.bar)		مقدار جذب (mmol/g)		دما (K)	فشار تعادلی (bar)		نمونه	ردیف
		CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂		CH ₄	CO ₂		
این کار	۶/۱	۰/۰۶۸	۰/۴۲	۰/۲۴۵	۰/۴۳	۲۹۸	۳/۶	۳/۴	Mo/Str-ZIF-8	۱
این کار	۲۵/۵	۰/۰۱۹	۰/۲۸	۰/۰۷۲	۱/۶۲	۲۹۸	۳/۸	۳/۵	Mo/Imp-ZIF-8	۲
[۲۲]	۲/۰	۰/۳۴۰	۰/۶۸	۳/۴۰۰	۶/۷۶	۲۹۸	۱۰/۰	۱۰/۰	Cu _{10%} /ZIF-8	۳
	۲/۴	۰/۲۵۱	۰/۶۱	۲/۵۱۰	۶/۰۶	۲۹۸	۱۰/۰	۱۰/۰	Cu _{30%} /ZIF-8	۴
[۱]	-	-	۰/۳۲	-	۶/۳۸	۲۹۸	-	۲۰/۰	A-ZIF-8	۵
[۵۷]	-	-	۱/۴۴	-	۱/۷۳	۲۷۳	-	۱/۲	LeZIF8-NO ₂ Im _{168h} (66.6)	۶
[۵۸]	-	-	۰/۱۹	-	۴/۸۹	۲۹۸	-	۲۵/۰	ED-ZIF-8	۷
[۵۲]	-	-	۰/۳۱	-	۱/۱۰	۲۹۸	-	۳/۵	ZIF-8/GO	۸

* تمامی مقادیر جداول فوق از نمودار همدمای جذب مراجع استخراج شده است.



شکل ۹- گزینش‌گری ایده‌آل CO₂/CH₄ توسط نانوبلورهای سنتز شده در گستره دمایی (۲۹۸-۳۲۸ کلوین).

متفاوت است. به طور کلی زئولیت‌ها دارای ساختار سخت بوده و غربال مولکولی را در یک نقطه مشخص که نقطه برش^۱ نامیده می‌شود ممکن می‌سازند. بنابراین انتظار می‌رود که بتوان از ویژگی انعطاف‌پذیری در نانوبلورهای ZIF-8 برای دستیابی به یک گزینش‌گری انتخابی بهره برد [۵۴-۵۷]. شکل ۹ گزینش‌گری ایده‌آل نانوبلورهای سنتز شده را در برابر دما نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نانوبلورهای Mo/Imp-ZIF-8 دارای بالاترین سطح گزینش‌گری بوده و افزایش دما بصورت یکنواخت باعث کاهش گزینش‌گری می‌شود.

جدول ۵ نتیجه‌های به‌دست آمده در این پژوهش را با نتیجه‌های تحقیقات سایر پژوهشگران در راستای اصلاح ZIF-8 برای جذب گزینشی گازها مقایسه می‌کند. با توجه به داده‌های این جدول می‌توان نتیجه گرفت که گزینش‌گری به دست آمده برای Mo/Imp-ZIF-8 از رشد چشمگیری در مقایسه با ZIF-8 برخوردار بوده است.

(۱) Cut-off

جدول ۶. پارامترهای مدل لانگمویر در دمای ۲۹۸ K

همدمای جذب لانگمویر			گاز	نانوبلور
R ²	b	Q ₀		
۰/۹۹۹	۲/۲۱×۱۰ ^{-۴}	۷۳۲	CO ₂	ZIF-8
۰/۹۸۹	۱/۵۴×۱۰ ^{-۴}	۲۸۵	CH ₄	
۰/۹۸۴	۲/۵۹×۱۰ ^{-۴}	۶۲۵	CO ₂	Mo/Str-ZIF-8
۰/۹۹۹	۱/۲۴×۱۰ ^{-۴}	۲۵۰	CH ₄	
۰/۹۸۱	۱/۳۳×۱۰ ^{-۴}	۵۵۵	CO ₂	Mo/Imp-ZIF-8
۰/۹۸۹	۱/۶۸×۱۰ ^{-۴}	۲۹۴	CH ₄	

محاسبه‌ها نشان داد که گزینش‌گری نفوذی (سینتیکی) در دمای ۲۹۸ K برای نانوبلورهای ZIF-8، Mo/Str-ZIF-8 و Mo/Imp-ZIF-8 بترتیب برابر ۰/۵۷، ۰/۷۳ و ۱/۳۵ است. با توجه به قطر سینتیکی گازها، نتیجه‌های این محاسبه‌ها برای نانوبلورهای ZIF-8 و Mo/Str-ZIF-8 خلاف انتظار بود. انتظار می‌رفت مولکول کوچکی مانند CO₂ در مقایسه با مولکول بزرگ‌تر CH₄ دارای ضریب نفوذ بالاتری باشد. مشاهده صورت پذیرفته را می‌توان با رخداد پدیده ازدحام توجه نمود. یعنی مولکول‌های CO₂ به علت دانستیه حضور بیشتر در ساختار متخلخل ZIF-8 و Mo/Str-ZIF-8 نسبت به مولکول‌های CH₄ ضریب نفوذ پایین‌تری را از خود نشان می‌دهند. علت دیده نشدن این پدیده در نانوبلورهای Mo/Imp-ZIF-8 را می‌توان ناشی از میزان جذب پایین‌تر آن‌ها در مقایسه با ZIF-8 و Mo/Str-ZIF-8 دانست. بنابراین می‌توان گفت که نانوبلورهای Mo/Imp-ZIF-8 به صورت همزمان از گزینش‌گری جذبی و همچنین گزینش‌گری نفوذی بالایی برخوردار هستند که این امر می‌تواند موجب عملکرد مناسب این نانوبلورها در حوزه جداسازی غشایی شود.

یکی از زمینه‌های مستعد برای کاربردی شدن نتیجه‌های این پژوهش حوزه جداسازی غشایی گازها می‌باشد. در سه دهه اخیر غشاهای پلیمری برای کاربردهای بسیاری همچون بازیافت مونومر از جریان پرچ واحدهای پلی‌الین، بازیافت H₂ از جریان پرچ واحدهای آمونیاک، جداسازی CO₂ از گاز طبیعی (شیرین‌سازی گاز طبیعی)، تصفیه‌ی گازهای سوختی، جداسازی CO₂ از جریان گازهای دودکش و حوزه‌های متعدد دیگری تجاری شده‌اند. اما بازده عملکردی غشاهای پلیمری، همواره به موازنه معکوس بین تراوایی و گزینش‌گری^۲ محدود شده است. این بدان معناست که غشاهایی با تراوایی بالا، گزینش‌گری پایینی دارند و غشاهایی با تراوایی پایین از گزینش‌گری

برای بررسی ترمودینامیکی جذب گازها، انطباق مقادیر اندازه‌گیری شده برای جذب CO₂ و CH₄ در ساختار نانوبلورهای سنتز شده با مدل جذب دو پارامتری لانگمویر^۱ مورد بررسی قرار گرفت. مدل لانگمویر دارای دو فرض اساسی است: (الف) تمام مکان‌های جذب با یک‌دیگر هم‌ارز هستند و (ب) جذب به صورت تک‌لایه انجام می‌شود. رابطه زیر مدل جذب لانگمویر را بیان می‌نماید [۶۰]:

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (۱)$$

در رابطه بالا Q₀ نشان دهنده حداکثر ظرفیت جذب تک لایه بر حسب ($\frac{mg}{g}$) است، C_e مقدار غلظت تعادلی بر حسب ($\frac{mg}{l}$) می‌باشد، q_e مقدار گاز جذب شده در حالت تعادل بر حسب ($\frac{mg}{g}$) است و b ثابت همدمای لانگمویر بر حسب ($\frac{cm^3}{mg}$) است [۶۱]. نرم افزار Microsoft Excel 2019 برای استخراج پارامترهای مدل لانگمویر از مقادیر آزمایشگاهی بکار گرفته شد. جدول ۶ ثابت‌های مدل لانگمویر را گزارش می‌نماید. همان‌گونه که دیده می‌شود، مدل لانگمویر از انطباق خوبی با مقادیر تجربی به‌دست آمده در این پژوهش برخوردار است. برای بررسی سینتیک جذب (ضریب‌های نفوذ) CO₂ و CH₄ در نانوبلورهای سنتز شده نرخ جذب در ناحیه گذار مورد مطالعه قرار گرفت. معادله گذرای انتقال جرم برای ذره‌های کروی میکرو روزنه با برقراری شرط $M_t/M_\infty < 0.75$ به صورت زیر بیان خواهد شد [۶۲].

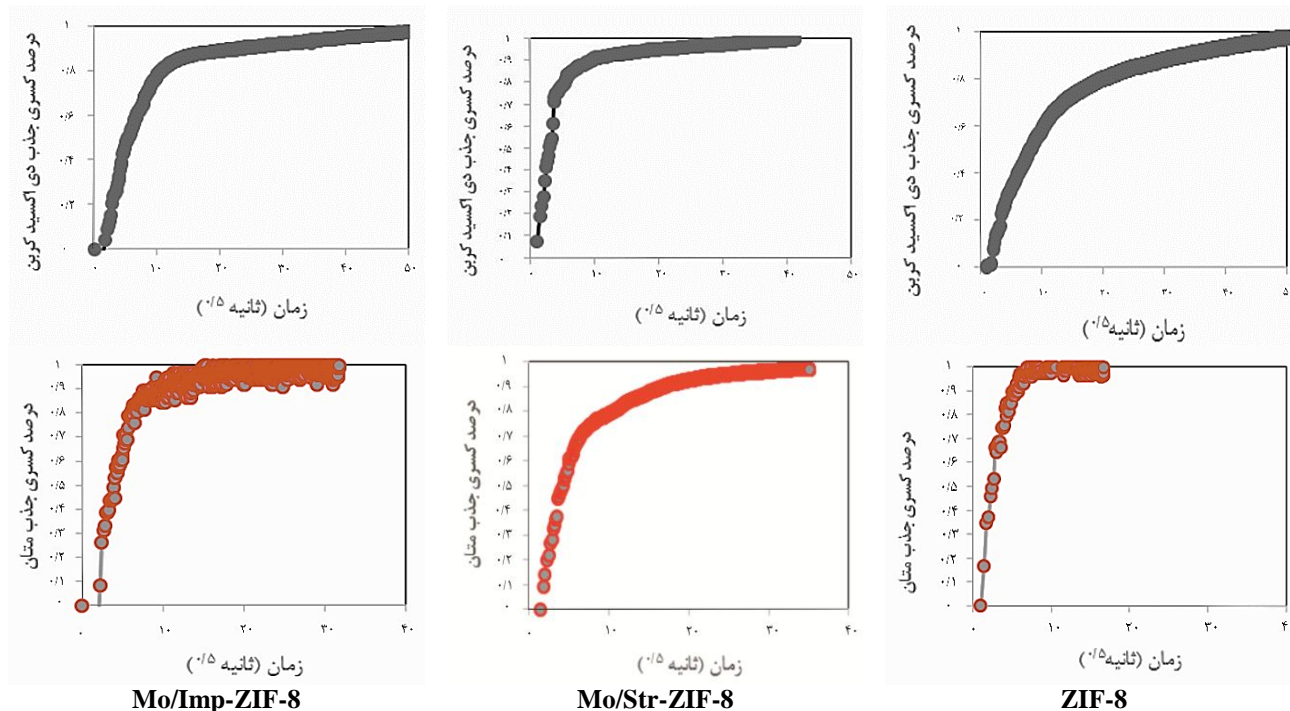
$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(\frac{-Dt\pi^2}{r_c^2}\right) \quad (۲)$$

در رابطه بالا M_t مقدار جذب شده در زمان t، M_∞ مقدار کل جذب شده در حالت تعادل، D میزان نفوذ بر حسب (cm²/s) و r_c شعاع بلور است. ثابت زمانی نفوذ (D/r²) با برازش خطی رابطه ۲ برحسب (ln(1-M_t/M_∞)) به‌دست خواهد آمد.

شکل ۱۰ نسبت میزان جذب CO₂ و CH₄ در هر لحظه (M_t) به میزان جذب در زمان تعادل (M_∞) در دمای ۲۹۸ K را در نانوبلورهای سنتز شده نشان می‌دهد. به‌طور جالبی دیده شد که نانوبلورهای ZIF-8 در مقایسه با نانوبلورهای اصلاح شده دارای بالاترین ضریب‌های نفوذ برای مولکول‌های CH₄ و CO₂ هستند. این در حالی است که نانوبلورهای Mo/Str-ZIF-8 پایین‌ترین ضریب‌های نفوذ را از خود نشان دادند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که دهانه روزنه نانوبلورهای ZIF-8 از مقدار متناظر در نانوبلورهای اصلاح شده بیشتر بوده و فرایند اصلاح باعث کوچک‌تر شدن دهانه روزنه‌ها شده است.

(۱) Langmuir isotherm model

(۲) Permeability and selectivity tradeoff



شکل ۱۰. نمودارهای سینتیک جذب گاز CO_2 و CH_4 در دمای ۲۹۸ K بر حسب زمان

سنتز شده از حالت صفحه‌ای شکل و پراکنده در نمونه‌های ZIF-8 Mo/Str-ZIF-8 و Mo/Imp-ZIF-8 به حالت بی قاعده و نامنظم در Mo/Imp-ZIF-8 تبدیل شده است. همچنین، اصلاحات انجام شده باعث افزایش دانسیته حقیقی نانوذره‌ها شده است. گرفتگی یا انسداد روزنه‌ها و شرایط فعال سازی در طی مراحل سنتز، منجر به کاهش چشمگیر سطح ویژه نانوبلورهای اصلاح شده گردید. جذب مولکول‌های CH_4 با قطر سینتیکی بالاتر از دهانه روزنه نانوبلورها با توجه به ساختار انعطاف پذیر ZIF-8 به واسطه امکان ایجاد حرکات چرخشی حول پیوندهای امیدازولات توجیه شد. این بدان معناست که دهانه حفره ZIF-8 در مواجهه با مولکول بزرگی همچون CH_4 بزرگتر شده و امکان انتقال مولکول‌ها از دهانه به سمت قفس داخلی را فراهم می آورد. بررسی‌های انجام شده در این مطالعه نشان داد که تفاوت در شرایط سنتز و همچنین روش‌های فعال سازی می‌تواند بر روی قابلیت جذب رقابتی گازها در چارچوب‌های امیدازولات زئولیتی موثر باشند. آزمون‌های جذب گاز پیروی همدم‌های جذب از قانون هنری را تأیید کرد. نتیجه‌ها نشان داد که انجام اصلاحات ساختاری باعث کاهش میزان جذب گاز در نمونه‌های Mo/Str-ZIF-8 و Mo/Imp-ZIF-8 در مقایسه با ZIF-8 شده است. کاهش در میزان جذب CO_2

بالایی برخوردارند [۶۴]. برای غلبه بر این محدودیت، ایده ساخت غشاهای شبکه آمیخته^۱ مطرح شده است. غشاهای ماتریس آمیخته، از یک فاز پراکنده^۲ (مواد متخلخل و یا غیرمتخلخل) و یک شبکه پلیمری به عنوان فاز پیوسته^۳ تشکیل شده‌اند. در یک غشای ماتریس آمیخته ایده‌آل، حضور فاز پراکنده در یک شبکه پلیمری مناسب، امکان افزایش همزمان تراوایی و گزینش‌گری را فراهم می‌آورد [۶۳]. نانوبلورهای Mo/Imp-ZIF-8 بدلیل برخورداری از گزینش‌گری جذبی - نفوذی بالا برای جداسازی CO_2/CH_4 امکان استفاده در ساخت غشاهای ماتریس آمیخته با هدف ارتقاء بازده عملکردی را دارند.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، چارچوب‌های آلی-فلزی ZIF-8 به روش حلال-گرمایی سنتز شدند و اصلاح آنها با استفاده از تقویت کننده مولیبدن با دو روش بارگذاری مولیبدن در ساختار و تلقیح مورد بررسی قرار گرفت. در هر دو روش اصلاح، از مقدار ۲۵٪ وزنی $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ بر اساس وزن ZIF-8 استفاده شد. نانوبلورهای سنتز شده با هدف جذب رقابتی گازها (CO_2 و CH_4) مورد استفاده قرار گرفتند. بررسی‌های ساختاری نشان داد که ریخت شناسی نانوبلورهای

(۱) Mixed matrix membranes (MMMs)

(۲) Dispersed phase

(۳) Continuous phase

قردانی

از پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران برای حمایت مالی از انجام پژوهش حاضر با کد شناسایی ۵۲۷۹۴۱۰۳ تشکر و قدردانی می‌شود.

در نانوبلورهای اصلاح شده با کاهش سطح ویژه و کاهش در میزان جذب CH_4 با کاهش سطح ویژه، کاهش سایز دهانه روزنه و همچنین احتمال کاهش در انعطاف‌پذیری چارچوب‌های ZIF-8 قابل توجه است. کاهش چشمگیر جذب CH_4 در Mo/Imp-ZIF-8 موجب رشد ۸۵ درصدی گزینش‌گری CO_2/CH_4 از ۱۳/۷۷ به ۲۵/۴۹ شد. بنابراین بر اساس نتیجه‌های به دست آمده می‌توان نانوبلورهای Mo/Imp-ZIF-8 را به عنوان نمونه برگزیده این پژوهش معرفی نمود. این نانوبلورها بدلیل برخورداری از گزینش‌گری جذب-نفوذی بالا امکان استفاده در ساخت غشاهای ماتریس آمیخته با هدف بهبود بازده عملکردی را دارند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۸/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۱/۲۰

مراجع

- [1] Zhang Z., Xian S., Xi H., Wang H., Li Z., [Improvement of \$CO_2\$ Adsorption on ZIF-8 Crystals Modified by Enhancing Basicity of Surface](#), *Chem. Eng. Sci.*, **66**: 4878-4888 (2011).
- [2] Andriani D., Wresta A., Atmaja T.D., Saepudin A., [A Review on Optimization Production and Upgrading Biogas Through \$CO_2\$ Removal Using Various Techniques](#), *Applied. Biochem. Biotech.*, **172**: 1909-1928 (2014).
- [3] Ghadimi A., Norouzbahari S., Vatanpour V., Mohammadi F., [An Investigation on Gas Transport Properties of Cross-Linked Poly\(ethylene glycol diacrylate\) \(XLPEGDA\) and XLPEGDA/TiO₂ Membranes with a Focus on \$CO_2\$ Separation](#), *Ener. Fuels.*, (2018).
- [۴] مختاری حسینی، ز.ب؛ شنوائی زارع، ت؛ کمالی فری، حذف کربن دی‌اکسید از گاز دودکش کارخانه سیمان توسط کلینوپتیلولیت طبیعی منطقه سبزوار، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲) ۳۴: ۶۳ تا ۷۲ (۱۳۹۴).
- [۵] رضایی، ف؛ صدرعاملی، س.م؛ توفیقی داریان، ج؛ مفرحی، م، جداسازی مخلوط گازی کربن دی‌اکسید و نیتروژن با روش جذب سطحی با تناوب فشار - خلاء، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۳) ۳۲: ۳۹ تا ۴۵ (۱۳۹۲).
- [6] Zhang C., Lively R.P., Zhang K., Johnson J.R., Karvan O., Koros W.J., [Unexpected Molecular Sieving Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-8](#), *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**: 2130-2134 (2012).
- [7] Saliba D., Ammar M., Rammal M., Al-Ghoul M., Hmadeh M., [Crystal Growth of ZIF-8, ZIF-67, and Their Mixed-Metal Derivatives](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **140**: 1812-1823 (2018).
- [۸] انبیاء، م؛ اشراقی، ف؛ سنتز و شناسایی CNT@MOF-199 به منظور افزایش جذب گاز CO_2 ، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۱) ۳۸: ۴۵ تا ۵۳ (۱۳۹۸).
- [۹] عباسی، ا.ر؛ قاسم‌پور، ح؛ ابراهیم‌زاده، م.ا؛ بابایی، ف؛ خانپور متی کلایی، م؛ مرسلی، ع، اهمیت و کاربرد نانوجارچوب‌های فلز-آلی در جذب، ذخیره و آزادسازی متان، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۳) ۳۷: ۱ تا ۱۱ (۱۳۹۷).
- [10] Sabouni R., Kazemian H., Rohani S., [Carbon Dioxide Capturing Technologies: A Review Focusing on Metal Organic Framework Materials \(MOFs\)](#), *Env. Sci. Pollut. Res.*, **21**: 5427-5449 (2014).

- [11] Dhakshinamoorthy A., Opanasenko M., Čejka J., Garcia H., [Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts for the Production of Fine Chemicals](#), *Cat. Sci. Tech.*, **3**: 2509-2540 (2013).
- [12] Ahmadi M., Tas, E., Kılıc, A.e., Kumbaracı V., Talınlı N., Ahunbay M.G.k., Tantekin-Ersolmaz S.B.l., [Highly CO₂ Selective Microporous Metal-Imidazolate Framework-Based Mixed Matrix Membranes](#), *ACS. Applied. Mat. Interfaces.*, **9**: 35936-35946 (2017).
- [13] Li B., Zhang Z., Li Y., Yao K., Zhu Y., Deng Z., Yang F., Zhou X., Li G., Wu H., [Enhanced Binding Affinity, Remarkable Selectivity, and High Capacity of CO₂ by Dual Functionalization of a rht-Type Metal–Organic Framework](#), *Angewandte. Chem. International. Edit.*, **51**: 1412-1415 (2012).
- [14] Hu L., Liu J., Zhu L., Hou X., Huang L., Lin H., Cheng J., [Highly Permeable Mixed Matrix Materials Comprising ZIF-8 Nanoparticles in Rubbery Amorphous Poly\(Ethylene Oxide\) for CO₂ Capture](#), *Sep. Pur. Tech.*, **205**: 58-65 (2018).
- [15] Chmelik C., van Baten J., Krishna R., [Hindering Effects in Diffusion of CO₂/CH₄ Mixtures in ZIF-8 Crystals](#), *J. Mem. Sci.*, **397**: 87-91 (2012).
- [16] Cacho-Bailo F., Seoane B., Téllez C., Coronas J., [ZIF-8 Continuous Membrane on Porous Polysulfone for Hydrogen Separation](#), *J. Mem. Sci.*, **464**: 119-126 (2014).
- [17] 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., [Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks](#), *Proceed. Nat. Acad. Sci.*, **103**: 10186-10191 (2006).
- [18] Küsgens P., Rose M., Senkovska I., Fröde H., Henschel A., Siegle S., Kaskel S., [Characterization of Metal-Organic Frameworks by Water Adsorption](#), *Microporous. Mesoporous. Mat.*, **120**: 325-330 (2009).
- [19] Fairen-Jimenez D., Galvelis R., Torrisi A., Gellan A.D., Wharmby M.T., Wright P.A., Mellot-Draznieks C., Dueren T., [Flexibility and Swing Effect on the Adsorption of Energy-Related Gases on ZIF-8: Combined Experimental and Simulation Study](#), *Dalton. Trans.*, **41**: 10752-10762 (2012).
- [20] Venna S.R., Carreon M.A., [Highly Permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 Membranes for CO₂/CH₄ Separation](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **132**: 76-78 (2010).
- [21] Zhang Z., Xian S., Xia Q., Wang H., Li Z., Li J., [Enhancement of CO₂ Adsorption and CO₂/N₂ Selectivity on ZIF-8 via Postsynthetic Modification](#), *J. AIChE.*, **59**: 2195-2206 (2013).
- [22] Pokhrel J., Bhoria N., Anastasiou S., Tsoufis T., Gournis D., Romanos G., Karanikolos G.N., [CO₂ Adsorption Behavior of Amine-Functionalized ZIF-8, Graphene Oxide, and ZIF-8/Graphene Oxide Composites Under Dry and Wet Conditions](#), *Microporous. Mesoporous. Mat.*, **267**: 53-67 (2018).
- [23] Awadallah-F A., Hillman F., Al-Muhtaseb S.A., Jeong H.-K., [Adsorption Equilibrium and Kinetics of Nitrogen, Methane and Carbon Dioxide Gases onto ZIF-8, Cu10%/ZIF-8, and Cu30%/ZIF-8](#), *Indust. Eng. Chem. Res.*, **58**: 6653-6661 (2019).
- [24] Awadallah-F A., Hillman F., Al-Muhtaseb S.A., Jeong H.-K., [Nano-Gate Opening Pressures for the Adsorption of Isobutane, N-Butane, Propane, and Propylene Gases on Bimetallic Co–Zn Based Zeolitic Imidazolate Frameworks](#), *Dalton. Trans.*, **48**: 4685-4695 (2019).

- [25] Russell B.A., Migone A.D., [Low Temperature Adsorption Study of CO₂ in ZIF-8](#), *Microporous Mesoporous Mat.*, **246**: 178-185 (2017).
- [26] Hadi A., Karimi-Sabet J., Dastbaz A., [Parametric Study on the Mixed Solvent Synthesis of ZIF-8 Nano- and Micro-Particles for CO Adsorption: A Response Surface Study](#), *Frontiers, Chem. Sci. Eng.*, (2019).
- [27] Cravillon J., Munzer S., Lohmeier S.-J., Feldhoff A., Huber K., Wiebcke M., [Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework](#), (2009).
- [28] Wang Z.-B., Zuo P.-J., Yin G.-P., [Investigations of Compositions and Performance of PtRuMo/C Ternary Catalysts for Methanol Electrooxidation](#), *Fuel. Cells.*, **9**: 106-113 (2009).
- [29] Koros W.J., Paul D.R., [Design Considerations for Measurement of Gas Sorption in Polymers by Pressure Decay](#), *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. Ed.*, **14**: 1903–1907 (1976).
- [30] Bondar V.I., Freeman B.D., Pinnau I., [Gas Sorption and Characterization of Poly\(Ether-B-Amide\) Segmented Block Copolymers](#), *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **37**: 2463–2475 (1999).
- [31] Stoyanova A., Iordanova R., Mancheva M., Dimitriev Y., [Synthesis and Structural Characterization of MoO₃ Phases Obtained from Molybdic Acid by Addition of HNO₃ and H₂O₂](#), *J. Optoelectronics Adv.Mat.*, **11**: 1127 (2009).
- [32] Ahmad N., Samavati A., M. Nordin N.A.H., Jaafar J., Ismail A.F., Malek N.A.N.N., [Enhanced Performance and Antibacterial Properties of Amine-Functionalized ZIF-8-Decorated GO for Ultrafiltration Membrane](#), *Sep. Pur.Tech.*, **239**: 116554 (2020).
- [33] Zhu J., Jiang L., Dai C., Yang N., Lei Z., [Gas Adsorption in Shaped Zeolitic Imidazolate Framework-8](#), *Chinese Chem. Eng.*, **23**: 1275-1282 (2015).
- [34] Lee T., Kim H., Cho W., Han D.-Y., Ridwan M., Yoon C.W., Lee J.S., Choi N., Ha K.-S., Yip A.C.K., Choi J., [Thermosensitive Structural Changes and Adsorption Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-8 \(ZIF-8\)](#), *J. Phys. Chem. C.*, **119**: 8226-8237 (2015).
- [35] Thi Thanh M., Vinh Thien T., Thi Thanh Chau V., Dinh Du P., Phi Hung N., Quang Khieu D., [Synthesis of Iron Doped Zeolite Imidazolate Framework-8 and Its Remazol Deep Black RGB Dye Adsorption Ability](#), *J. Chem.*, 5045973 (2017).
- [36] Ding S., Yan Q., Jiang H., Zhong Z., Chen R., Xing W., [Fabrication of Pd@ ZIF-8 Catalysts with Different Pd Spatial Distributions and Their Catalytic Properties](#), *J. Chem. Eng.*, **296**: 146-153 (2016).
- [37] Lu G., Li S., Guo Z., Farha O.K, Hauser B.G., Qi X., Wang Y., Wang X., Han S., Liu X., [Imparting Functionality to a Metal–Organic Framework Material by Controlled Nanoparticle Encapsulation](#), *Nature Chemistry.*, **4**: 310-316 (2012).
- [38] Jusoh N., Yeong Y.F., Lau K.K., Shariff A.M., [Mixed Matrix Membranes Comprising of ZIF-8 Nanofillers for Enhanced Gas Transport Properties](#), *Proc. Eng.*, **148**: 1259-1265 (2016).
- [39] Kida K., Okita M., Fujita K., Tanaka S., Miyake Y., [Formation of High Crystalline ZIF-8 in an Aqueous Solution](#), *Cryst. Eng. Comm.*, **15**: 1794-1801 (2013).

- [40] Danaci D., Singh R., Xiao P., Webley P.A., [Assessment of ZIF Materials for CO₂ Capture from High Pressure Natural Gas Streams](#), *J. Chem. Eng.*, **280**: 486-493 (2015).
- [41] Yang Y., Ge L., Rudolph V., Zhu Z., [In Situ Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks/Carbon Nanotube Composites with Enhanced CO₂ Adsorption](#), *Dalton Trans.*, **43**: 7028-7036 (2014).
- [42] Chizallet C., Lazare S., Bazer-Bachi D., Bonnier F., Lecocq V., Soyer E., Quoineaud A.-A., Bats N., [Catalysis of Transesterification by a Nonfunctionalized Metal–Organic Framework: Acido-Basicity at the External Surface of ZIF-8 Probed by FT-IR and ab Initio Calculations](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **132**: 12365-12377 (2010).
- [43] Chen L., Li H., Fu J., Miao C., Lv P., Yuan Z., [Catalytic Hydroprocessing of Fatty Acid Methyl Esters to Renewable Alkane Fuels over Ni/HZSM-5 Catalyst](#), *Cat. Today.*, **259**: 266-276 (2016).
- [44] Khan I.U., Othman M.H.D., Jilani A., Ismail A.F., Hashim H., Jaafar J., Rahman M.A., Rehman G.U., [Economical, Environmental Friendly Synthesis, Characterization for the Production of Zeolitic Imidazolate Framework-8 \(ZIF-8\) Nanoparticles with Enhanced CO₂ Adsorption](#), *Arab. J. Chem.*, **11**: 1072-1083 (2018).
- [45] Sarker A.I., Aroonwilas A., Veawab A., [Equilibrium and Kinetic Behaviour of CO₂ Adsorption onto Zeolites, Carbon Molecular Sieve and Activated Carbons](#), *Ener. Procedia.*, **114**: 2450-2459 (2017).
- [46] Haldoupis E., Watanabe T., Nair S., Sholl D.S., [Quantifying Large Effects of Framework Flexibility on Diffusion in MOFs: CH₄ and CO₂ in ZIF-8](#), *J. Phys. Chem.*, **13**: 3449-3452 (2012).
- [47] Konik P., Yablokova M., Yankova N., Berdonosova E., Gasanova L., Meshcheryakova E., Klyamkin S., [The Influence of Polymer Concentration and Formation Technique on Gas Transport and Gas Sorption Properties of Copolyetherimide-Based Composite Membranes Containing MIL-101 Filler](#), *Moscow. Univ. Chem. Bulletin.*, **74**: 273-278 (2019).
- [48] Huang H., Zhang W., Liu D., Liu B., Chen G., Zhong C., [Effect of Temperature on Gas Adsorption and Separation in ZIF-8: A Combined Experimental and Molecular Simulation Study](#), *Chem. Eng. Sci.*, **66**: 6297-6305 (2011).
- [49] McEwen J., Hayman J.-D., Ozgur Yazaydin A., [A Comparative Study of CO₂, CH₄ and N₂ Adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL Activated Carbon](#), *J. Chem. Phys.*, **412**: 72-76 (2013).
- [50] Kinik F.P., Altintas C., Balci V., Koyuturk B., Uzun A., Keskin S., [\[BMIM\]\[PF6\] Incorporation Doubles CO₂ Selectivity of ZIF-8: Elucidation of Interactions and Their Consequences on Performance](#), *ACS. Applied. Mat. Interfaces.*, **8**: 30992-31005 (2016).
- [51] Samarasinghe S.A.S.C., Chuah C.Y., Yang Y., Bae T.-H., [Tailoring CO₂/CH₄ Separation Properties of Mixed-Matrix Membranes via Combined use of Two- and Three-Dimensional Metal-Organic Frameworks](#), *J. Mem. Sci.*, **557**: 30-37 (2018).
- [52] Li W., Samarasinghe S.A.S.C., Bae T.-H., [Enhancing CO₂/CH₄ Separation Performance and Mechanical Strength of Mixed-Matrix Membrane via Combined use of Graphene Oxide and ZIF-8](#), *J. Indust. Eng Chem.*, **67**: 156-163 (2018).

- [53] Anastasiou S., Bhorla N., Pokhrel J., Kumar Reddy K.S., Srinivasakannan C., Wang K., Karanikolos G.N., [Metal-Organic Framework/Graphene Oxide Composite Fillers in Mixed-Matrix Membranes for CO₂ Separation](#), *Mat. Chem. Phys.*, **212**: 513-522 (2018).
- [54] 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 CO₂ Capture?](#), *Chem. Soci. Rev.*, **44**: 2421-2454 (2015).
- [55] Khdhayyer M.R., Esposito E., Fuoco A., Monteleone M., Giorno L., Jansen J.C., Attfield M.P., Budd P.M., [Mixed Matrix Membranes Based on UiO-66 MOFs in the Polymer of Intrinsic Microporosity PIM-1](#), *Sep. Pur. Tech.*, **173**: 304-313 (2017).
- [56] Fulong C.R.P., Liu J., Pastore V.J., Lin H., Cook T.R., [Mixed-Matrix Materials using Metal-Organic Polyhedra with Enhanced Compatibility for Membrane Gas Separation](#), *Dalton. Trans.*, (2018).
- [57] Thornton A.W., Dubbeldam D., Liu M.S., Ladewig B.P., Hill A.J., Hill M.R., [Feasibility of Zeolitic Imidazolate Framework Membranes for Clean Energy Applications](#), *Energy. Env. Sci.*, **5**: 7637-7646 (2012).
- [58] Tsai C.-W., Niemantsverdriet J.W., Langner E.H.G., [Enhanced CO₂ Adsorption in Nano-ZIF-8 Modified by Solvent Assisted Ligand Exchange](#), *Microporous. Mesoporous. Mat.*, **262**: 98-105 (2018).
- [59] Zhang Z., Xian S., Xia Q., Wang H., Li Z., Li J., [Enhancement of CO₂ Adsorption and CO₂/N₂ Selectivity on ZIF-8 via Postsynthetic Modification](#), *AIChE Journal*, **59**: 2195-2206 (2013).
- [60] Ghosal P.S., Gupta A.K., [Determination of Thermodynamic Parameters from Langmuir Isotherm Constant-Revisited](#), *J. Molec. Liq.*, **225**: 137-146 (2017).

[۶۱] جعفری بهبهانی، ت؛ سعیدی مهر، ا، مطالعه و بررسی جذب تعادلی گازها در جاذب های جامد، فصلنامه علمی ترویجی فرایند نو، ۸ : ۲۹ تا ۳۸ (۱۳۹۴).

- [62] Liu G., Chernikova V., Liu Y., Zhang K., Belmabkhout Y., Shekhah O., Zhang C., Yi S., Eddaoudi M., Koros W.J., [Mixed Matrix Formulations with MOF Molecular Sieving for Key Energy-Intensive Separations](#), *Nat. Mat.*, **17**: 283-289 (2018).

[۶۳] سنایی پور، ح؛ عبادی عموقین، آ؛ مقدسی، ع؛ کارگری، ع؛ قنبری، د؛ شیخی مهرآبادی، ز؛ قائمی، م، مطالعه خواص جداسازی گاز در غشای آلیاژی پلیمری جدید ABS/PVAC نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۰: ۴۳ تا ۵۱ (۱۳۹۱).

- [64] Baker R.W., " [Membrane Technology and Applications](#) ", *John Wiley & Sons*, (2012).