

اهمیت و کاربرد نانو چارچوب های فلز- آلی در جذب، ذخیره و آزاد سازی متان

امیررضا عباسی*⁺

دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

حسین قاسم پور

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

محمد اسماعیل ابراهیم زاده، فاطمه بابایی، مجتبی خانپور متی کلایی

شرکت گاز استان مازندران، ساری، ایران

علی مرسلی*⁺

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده: گاز طبیعی که قسمت عمده آن را متان تشکیل می دهد، سوخت خوبی برای وسیله های نقلیه است. چارچوب فلز- آلی (MOFs) به عنوان یک گروه نواز مواد جاذب در ذخیره گاز طبیعی، توجه زیادی را به خود جلب کرده- اند. ساختارهای MOF با اتصال واحدهای ساختمانی ثانویه تشکیل شده از یون های فلزی و اتصال دهنده های آلی، شبکه های گوناگونی را تشکیل می دهند. این مواد منظم، دارای تخلخل بالا هستند و از قابلیت طراحی بالایی برخوردارند. این ویژگی، MOFها را برای کاربردهای ویژه در به دام اندازی و جذب مواد گوناگون مناسب کرده است. بررسی این مواد در جذب متان خالص متمرکز شده است، هر چند گاز طبیعی دارای مقدار کمی از هیدروکربن های بزرگ تر مانند اتان و پروپان است که جذب بیش تری نسبت به متان دارا هستند. در این مقاله، یک نمای کلی از وضعیت فعلی چارچوب فلز- آلی برای ذخیره سازی متان نشان داده می شود.

واژه های کلیدی: چارچوب های فلز- آلی؛ ذخیره سازی؛ متان؛ نانو؛ تخلخل.

KEYWORDS: Metal-organic frameworks; Storage; Methane; Nano; Porosity.

مقدمه

جامدهای بلورین با فضاهایی در اندازه های مولکولی، به دلیل کاتالیستی، توجه شیمی دانان را به خود جلب کرده اند. این جامدها می توانند از لحاظ نوع پیوند شیمیایی که اسکلت آن ها را تشکیل می دهد،

ویژگی های جذب سطحی بی مانند، تبادل یون و ویژگی های

*E-mail: ar.abbasi@razi.ac.ir ; morsali_a@modares.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

فراهم می‌آورد. دشواری آنالیز فراورده و نبود دست‌یابی به فراورده تک بلور از جمله عیب‌های این روش می‌باشد. البته این مشکل‌ها به وسیله روش‌های آنالیز NMR حالت جامد، شبیه سازی مولکولی و پراش پودری پرتو ایکس تا حدودی قابل بر طرف کردن هستند. در روش هیدروترمال، نمک فلزی و لیگاند آلی به نسبت‌های مشخص در اتوکلاو ریخته شده و عامل‌هایی مانند غلظت، زمان واکنش و سرعت گرم و سرد کردن محیط واکنش در تشکیل فراورده مورد نظر، بررسی می‌شود. احتمال بالای تولید فراورده تک بلور از جمله برتری‌های این روش به شمار می‌آید. در روشی دیگر، نمک فلزی محلول در حلال مورد نظر و لیگاند آلی به نسبت‌های مشخص همراه با بازگردان واکنش داده می‌شوند. تولید فراورده ماکروکریستال از جمله عیب‌های این روش است که شناسایی فراورده را دشوار می‌کند. این مشکل به وسیله روش‌های آنالیز مانند پراش پودری پرتو ایکس قابل بر طرف کردن هستند.

از روش‌های متداول آزمایشگاهی برای بررسی و اثبات ساختار چارچوب‌های فلز - آلی استفاده می‌شود. به عنوان نمونه، از روش پراش پودری پرتو ایکس^(۵) برای بررسی میزان بلوری بودن ساختارهای تشکیل شده استفاده می‌شود. توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی^(۶)، شکل و اندازه نانو ذره‌های تشکیل شده بررسی می‌شود. روش دیگری که چند دهه است شناخته شده، تعیین مساحت سطح ویژه ذره‌های متخلخل با جذب سطحی گاز نیتروژن در نزدیکی دمای نیتروژن مایع می‌باشد. جذب فیزیکی یک لایه از گاز نیتروژن محاسبه مساحت سطح را با رسم نمودار فشار بر حسب گاز بالارونده ممکن می‌سازد. در سال‌های اخیر پیشرفت‌های زیادی در تعیین سریع مساحت سطح ویژه، توزیع اندازه تخلخل‌ها، حجم تخلخل‌ها و در کل توانایی بیش تر برای شناسایی شکل نانوساختارها صورت گرفته است. روش‌هایی مانند طیف‌سنجی فرورسرخ، آنالیز عنصری و طیف‌سنجی تفکیک انرژی^(۷) نیز در شناسایی هرچه بهتر فراورده‌های متخلخل موثر هستند.

بخش نظری

ذخیره گاز و اصول ذخیره سازی ANG

ذخیره ایمن و انتقال گازها در غلظت‌های بالا نیاز به فشرده‌سازی

به سه دسته تقسیم شوند: الف - زئولیت‌های معدنی^(۱) (پیوندهای کووالانسی)، ب - ترکیب‌های لایه‌دار^(۲) و بلورهای یونی (پیوندهای هیدروژنی و یا پیوندهای یونی) و ج - چارچوب‌های فلز - آلی^(۳) (MOF) و پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل^(۴). به تازگی طبقه ای جدید از پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل که چارچوب‌های فلز- آلی نیز نامیده می‌شوند، گسترش یافته و از حوزه‌های پیشین مواد متخلخل فراتر رفته اند. ساختار MOFها از یون‌های فلزهای واسطه و گروه‌های لیگاند آلی ساخته شده و توسط پیوندهای کوئوردیناسیونی، انباشتگی های $\pi-\pi$ و پیوندهای هیدروژنی گسترش می‌یابد. پیوندهای کوئوردیناسیونی یک ساختار اسکلتی سخت را تشکیل می‌دهند، در حالی که انباشتگی‌های $\pi-\pi$ و پیوندهای هیدروژنی، یک طبیعت نرم را به ساختار می‌بخشند. بنابراین MOFها با توجه به پیوندهای تشکیل دهنده آن‌ها به گروه‌های سخت و نرم تقسیم بندی می‌شوند. این مواد به طور کامل منظم بوده، تخلخل بالایی داشته و ساختاری به‌طور کامل طراحی پذیری دارا هستند. تهیه آن‌ها در شرایط ملایم صورت می‌گیرد و انتخاب یک ترکیب مشخص از واحدهای مولکولی مجزا باعث ایجاد شبکه گسترش یافته مورد نظر می‌شود [۱]. از عیب‌های این مواد می‌توان به شرایط دشوار تک بلور شدن نمونه‌هایی از آن‌ها اشاره کرد که این امر شناسایی این مواد را دشوار می‌کند. به دلیل قابلیت بالای مهندسی ساختار و مساحت سطح ویژه بسیار بالا، MOF هادرجداسازی و ذخیره سازی گازها [۲]، سامانه‌های دارورسانی [۳]، جداسازی یون‌ها یا مولکول‌های گوناگون [۴]، کاربردهای کاتالیستی [۸ - ۵]، حذف رنگ و فرایندهای مبتنی بر غشا [۹] از کاربرد بالایی برخوردارند.

چارچوب‌های فلز-آلی به روش‌های گوناگونی تولید می‌شوند. روش مکانیکی و روش هیدروترمال از جمله مهم‌ترین این روش‌ها هستند. روش مکانیکی به توانایی ایجاد پیوندهای شیمیایی فلز - لیگاند توسط سایش اشاره دارد. استفاده نکردن حلال در روش مکانیکی یا کاهش مقدار حلال از برتری‌های این روش است. بنابراین، این روش به‌عنوان روشی سبز برای ساخت پیوندهای کووالانسی شناخته می‌شود. به عنوان مثال، روش مکانیکی، امکان تشکیل بلورهایی که در بیش‌تر حلال‌های آلی غیر قابل حل هستند را

(۱) Inorganic zeolites

(۲) Layered compounds

(۳) Metal-organic frameworks

(۴) Porous coordination polymers

(۵) X-ray powder diffraction (XRPD)

(۶) Scanning Electron Microscope (SEM)

(۷) Energy Dispersive Spectroscopy or Energy-dispersive X-ray spectroscopy microanalysis

در مورد پلیمرهای کوئوردیناسیونی، تخلخل یکی از ویژگی‌های یگانه‌ای است که مطالعه گسترده‌ای را به خود اختصاص داده است. نبود یک تعریف مشخص در مورد واژه تخلخل سبب شده است که تعداد زیادی از پلیمرهای کوئوردیناسیونی که حفره‌های خالی آن‌ها توسط حلال یا یون‌های مخالف پر شده است، متخلخل گزارش شوند، گرچه دیدن حفره‌ها دلیل بر تخلخل ترکیب نمی‌باشد و خاصیت تخلخل آن را اثبات نمی‌نماید. حفره‌ها به صورت فضاهای بازی تعریف می‌شوند که سیال‌ها یا گازها می‌توانند از آن‌ها عبور نمایند [۱۱]. بنابراین برای این‌که ماده‌ای ترکیب متخلخل نامیده شود، افزون بر دیدن ساختاری باید خاصیت تخلخل آن از طریق مطالعه‌های هم‌دمای جذب - و جذب گاز به اثبات برسد. حفره‌هایی که در ترکیب‌های متخلخل وجود دارند، بر اساس اندازه حفره تقسیم می‌شوند [۱۲]. ترکیب‌های ماکرو متخلخل دارای قطر حفره بیش تر از ۵۰ نانومتر بوده، ترکیب‌های مزومتخلخل دارای قطری بین ۲ تا ۵۰ نانومتر بوده و ترکیب‌های میکرومتخلخل قطری کم تر از ۲ نانومتر دارند. بیش تر پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل در بازه‌ی اندازه حفره مزومتخلخل و میکرومتخلخل قرار می‌گیرند. جذب مولکول‌های مهمان در سطح جامد نقش مهمی در تعیین ویژگی‌های ترکیب‌های متخلخل بازی می‌کند. این جذب نه تنها با برهم کنش مولکول‌های مهمان با سطح‌ها، بلکه با شکل و اندازه حفره‌ها کنترل می‌شود. تفاوت اساسی بین جذب به وسیله میکرو حفره‌ها و جذب توسط یک سطح واحد وجود ندارد و هر دو به خوبی با معادله BET^(۳) بیان می‌شوند. شش نوع هم‌دمای جذب سطحی بر اساس طبقه بندی آیوپاک ایزوترم برای جذب سطحی وجود دارد که نمایشگر رابطه بین ساختار ترکیب متخلخل و نوع جذب هستند [۱۳].

برخی گزارش‌ها در مورد فرایندهای جذب سطحی در زئولیت‌ها و کربن فعال شده با حفره‌های استوانه‌ای منتشر شده است [۱۴]. از سوی دیگر شکل حفره‌های پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل در اساس به صورت استوانه نمی‌باشد، چون آن‌ها از نظر بلورشناسی دارای شکل‌هایی مانند مربع، مستطیل، مثلث، شش ضلعی و غیره می‌باشند. هم‌دمای جذب سطحی جدیدی برای پلیمرهای کوئوردیناسیونی میکروحفره به دست آمده که نشان دهنده طبیعت میکروحفره یکنواخت آن‌ها است. اگر تعداد زیادی تبدیل

در فشارهای بالا برای گازهای مورد نظر (برای نمونه متان و هیدروژن) در دمای اتاق دارد. این فرایند مقدار زیادی انرژی مصرف نموده و برای انتقال و حمل نقل ایمن نیست. یک راه حل برای این موضوع استفاده از جاذب‌های جامد به عنوان حامل است. ترکیب‌های متخلخل مانند زئولیت‌ها و کربن فعال شده هم در این حوزه مورد استفاده می‌باشند، اما هر کدام محدودیت‌هایی دارند. از مهم‌ترین این محدودیت‌ها، ظرفیت پایین جذب گاز است. پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل که دارای درصد بزرگی میکروتخلخل‌های هم شکل بوده و قابل طراحی است، به عنوان بهترین کاندید برای جاذب‌های گاز معرفی می‌شود. پتانسیل ذخیره گاز از طریق مطالعه‌های ایزوترم جذب اندازه‌گیری می‌شود، ولی جذابیتی که در گسترش جاذب‌های تک بلوری وجود دارد، منجر به مطالعه‌های ساختاری ترکیب‌های شبکه‌ای می‌شود که توسط گاز پر شده اند. این گونه مطالعه‌های ساختاری برای شناسایی موقعیت‌های پیوندی مناسب برای مولکول‌های گوناگون گاز مهم می‌باشد. زمانی که یک مولکول گاز از فاز گازی به یک سطح جامد دارای حفره‌های سطحی منتقل می‌شود و به سطح جامد می‌چسبد، جذب سطحی گاز^(۱) رخ داده است. این مورد برخلاف جذب گاز^(۲) می‌باشد که در آن مولکول‌های گاز به فاز جامد منتقل می‌شود [۱۰].

مکانیسم ذخیره گاز در MOFها

دو راه برای برهم کنش یک گاز با یک جامد وجود دارد. نخست، جذب شیمیایی که در آن مولکول‌های گاز با سطح جامد پیوند شیمیایی برقرار می‌نمایند و دوم جذب فیزیکی که در آن مولکول‌های گاز با سطح جامد بدون تشکیل پیوند کووالانسی برهم کنش می‌دهد. فرایند جذب شیمیایی اجازه جذب حجمی بسیار بالای مولکول‌های گاز را در شرایط محیطی فراهم می‌نماید، ولی آزادسازی این گاز از سطح جذب شده نیاز به انرژی دارد. از طرف دیگر از آن‌جا که برهم کنش بین گاز و جامد در فرایند جذب فیزیکی ضعیف است، حجم جذب شده به طور معمول پایین بوده و تنها در دماهای پایین رخ می‌دهد. بنابراین هر یک از این دو فرایند معایب مربوط به خود را داشته و در نتیجه برای رسیدن به جذب سطحی بهینه گاز در یک جاذب جامد، ترکیب‌های متخلخلی مورد نیاز است که قدرت بینایی از برهم کنش‌ها را نشان می‌دهد.

(۱) Adsorption

(۲) Absorption

(۳) Brunauer-Emmett-Teller

حسگری آن‌ها است که مورد توجه قرار گرفته است [۱۹]. آن‌ها همچنین می‌توانند به عنوان موادی چند منظوره با ویژگی‌های فیزیکی عالی مانند ویژگی‌های مغناطیسی، لومینسانس و اپتوالکترونیکی طراحی شوند [۲۰]، البته بیش تر این کاربردها به توانایی MOFها در ایفای نقش میزبان برای مولکول‌های خاصی وابسته است. ساختارهای MOFهایی که تاکنون به عنوان مواد میکرومتخلخل با تخلخل بسیار بالا بررسی شده اند، روزه‌های با اندازه تنظیم پذیر داشته و دارای محل‌هایی به طور کامل مشخص برای جذب مولکول‌های مهمان می‌باشند.

ساختار و ویژگی‌های MOFها وابسته به دو فاکتور مواد اولیه و فرایند ساخت است. در مورد مواد اولیه دو عامل یون فلزی و یا خوشه‌های فلزی از یک سو و اتصال دهنده‌های آلی از سوی دیگر، که واحدهای سازنده ثانویه (SBU)^(۱) نامیده می‌شوند [۲۱]، مورد توجه می‌باشند. در شیمی کوئوردیناسیون لیگاند به عنوان گونه برنامه‌ریزی کننده عمل می‌کند که اطلاعات آن به وسیله یون فلزی کد شده و خواننده می‌شود. وابسته به اتم فلز و ترکیب آلی ممکن است ساختارهای یک، دو و یا سه بعدی ایجاد شود.

جذب مازاد، جذب مطلق و جذب کل

در بررسی جذب گاز متان توسط مواد متخلخل، اولین مرحله اندازه گیری و رسم ایزوترم جذب است. دو روش تجربی متفاوت که برای اندازه گیری مقدار جذب استفاده می‌شود عبارتند از اندازه گیری حجمی که با به کارگیری دستگاه‌های ویژه صورت می‌گیرد و دیگری روش وزنی که با به کارگیری ترازوی ریزسنج اندازه گیری انجام می‌شود. در گزارش‌های به عمل آمده واژه‌های جذب مازاد، جذب مطلق و جذب کل برای توصیف ظرفیت جذبی استفاده می‌شود [۲۲]. جذب مازاد به مقدار گازی که با چارچوب برهم کنش دارد مربوط می‌باشد، در حالی که جذب مطلق هم مقدار گازی که با چارچوب در حال برهم کنش است و هم مقدار گازی که بدون وجود برهم کنش گاز - چارچوب در داخل چارچوب ساکن شده است را شامل می‌شود. جذب کل نیز به مقدار کل گاز موجود در حفره‌ها اشاره دارد. مقدار جذب سطحی مازاد به روش تجربی اندازه گیری می‌شود. از آنجایی که روش‌های تجربی به کار گرفته شده نمی‌توانند مرز بین فاز گازی جذب شده و نشده را مشخص کند، در نتیجه ظرفیت جذبی مطلق به طور دقیق

ساختار رخ دهد، هم‌دمای جذب سطحی چند مرحله‌ای دیده خواهد شد. انعطاف پذیری ساختاری همراه با تبدیل‌های ساختاری، در ترکیب‌های متخلخل معدنی هم می‌تواند انجام شود [۱۵]. تغییر ساختاری در شبکه‌های معدنی در هر حال به اندازه پلیمرهای کوئوردیناسیونی مهم نمی‌باشد، چرا که در ترکیب‌های متخلخل معدنی، چارچوب‌ها بسیار تنومند هستند که خود به دست آمده از پیوندهای قوی میان یون فلزی و لیگاند است.

مساحت سطح ویژه از مهم‌ترین عامل‌های ارزیابی میزان ظرفیت حفره است و با تعداد مولکول‌هایی که در تماس مستقیم هستند، در ارتباط است. مساحت سطح ویژه قابل دسترس از مقدار چند صد متر مربع بر گرم که مربوط به زئولیت‌ها می‌باشد، به مقدارهای بزرگ $7000 \text{ m}^2/\text{g}$ در MOFها افزایش یافته است [۱۶]. محاسبه‌های کامپیوتری، مساحت سطح ویژه تا $14000 \text{ m}^2/\text{g}$ در MOFها را قابل دسترس نشان می‌دهد. این مقدارها خیلی بزرگ تر از مقدارهای ایده آل مربوط به ترکیب‌های کربنی ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) می‌باشد. در اصل باریک شدن دیواره‌های حفره‌های مساحت سطح بالاتری فراهم می‌نماید. در مورد زئولیت‌های معدنی دیواره‌های حفره از تعداد زیادی از اتم‌های سیلیسیم، اکسیژن و آلومینیوم ساخته شده، در حالی که پلیمرهای کوئوردیناسیونی دارای دیواره باریکی به قطر یک اتم کربن هستند. به طور کلی طبیعت سعی می‌کند تا از هر گونه فضای خالی اجتناب نماید. هر گونه فضای خالی یا حفره که در تهیه پلیمرهای کوئوردیناسیونی ایجاد می‌شود به طور معمول توسط مولکول‌های حلال مهمان و یا یون‌های مخالف پر می‌شود. نتیجه آن، تشکیل شبکه‌ای است که به طور کامل فشرده بوده و در آن هیچ گونه فضای خالی وجود ندارد. گاهی هم درهم فرورفتگی شبکه رخ داده که در آن هرگونه فضای خالی پر می‌شود. ترکیب‌های متخلخل را می‌توان با انتخاب دقیق اجزای شبکه برای ایجاد شکل‌های هندسی گوناگون، به دست آورد [۱۷]. در طول ده سال گذشته، چارچوب‌های فلز - آلی که به عنوان زیر گروهی از پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل نیز شناخته می‌شوند، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند [۱۸]. این توجه و علاقه زیاد، تنها به دلیل تنوع و شکل‌های هندسی جالب توجه این ترکیب‌ها نیست، بلکه ویژگی‌های عالی و کاربردهای امیدبخش آن‌ها مانند ذخیره‌سازی یا جداسازی گازها، جداسازی مولکولی از مخلوط‌های گازی و مایع، فرایندهای کاتالیستی، انتخاب گری انانتیومری و خاصیت

(۱) Secondary building units (SBU)

قابل تعیین نمی‌باشد. در مورد جذب و واجذب گاز، مقدار جذب کل در مقایسه با جذب مازاد یک کمیت با مقدار بیش تر است.

جذب های وزنی و حجمی

ظرفیت جذب گاز را می توان هم به صورت وزنی و هم به صورت حجمی بیان کرد. ظرفیت جذب وزنی عبارت است از جرم گاز جذب شده به ازای واحد جرم جاذب، درحالی که جذب حجمی به صورت حجم گاز جذب شده در شرایط استاندارد بر حجم جاذب بیان می شود. به نظر می رسد که جذب حجمی مناسب ترین کمیت برای نشان دادن ظرفیت ذخیره سازی جاذب، به ویژه در کاربرد ANG^(۱) برای صنعت فضایی باشد. اندازه گیری جذب گاز به طور معمول به صورت جذب وزنی نتیجه می شود. به منظور محاسبه جذب حجمی دانسیته های گوناگونی از ماده جاذب مانند دانسیته بلور، دانسیته انباشتگی و دانسیته به دست آمده از روش تخلخل سنجی نفوذ جیوه لازم است. دانسیته بلوری ایده آل چارچوب MOFها برای تبدیل ظرفیت جذب وزنی به جذب حجمی استفاده می شود، چراکه دانسیته بلوری آنها به سادگی در دسترس می باشد و بیشینه ظرفیت حجمی ذخیره سازی گاز MOF را که در عمل می تواند داشت باشد از خود نشان می دهد. دانسیته بلوری MOF حد بالایی از دانسیته انباشتگی است و برای پودر MOF نمی توان آن را به دست آورد. در اساس دانسیته پایین انباشتگی MOF باعث کاهش ظرفیت ذخیره سازی حجمی آن ها می شود [۲۳]. همچنین استفاده از روش نفوذ جیوه در محاسبه میزان تخلخل می تواند مشکل هایی را در مقدار اندازه گیری به دست آمده به وجود آورد که به دلیل وابستگی ظرفیت حجمی به فشار جیوه نفوذی بر می شود. در این روش از مقدار بخار جیوه جذب شده به وسیله جاذب متخلخل می توان تخلخل نمونه مورد نظر را اندازه گیری کرد [۲۴].

ظرفیت آزادسازی و ظرفیت ذخیره سازی

جاذب های ذخیره کننده گاز متان نه تنها باید بیشترین ظرفیت جذب بالایی داشته باشند، بلکه مهم تر از آن باید ظرفیت واجذب بالایی هم از خود نشان دهند. ظرفیت واجذب یا همان ظرفیت کارایی به صورت میزان گاز انتشار یافته زمانی که فشار پایین می آید، تعریف می شود. روشن است که ظرفیت واجذب کمتر از ظرفیت جذب باشد. به عبارتی ظرفیت واجذب به شرایط

استفاده شده برای آزاد سازی گاز از جاذب بستگی دارد. به عنوان مثال استفاده از گرما و خلا در شرایط آزاد سازی باعث افزایش گاز واجذبی می شود. همچنین میزان ظرفیت واجذب به اثرهای گرمایی تولید شده به دلیل شارژ و تخلیه حساس می باشد. اگر گرمای جذب منتشر شده توسط سامانه ذخیره سازی حذف نشود، میزان گاز متان جذبی کم خواهد بود. اگر گرمای جذب در طول تخلیه عرضه نشود، مقدار گاز باقی مانده درون جاذب افزایش خواهد یافت. یک روش پیشنهادی ممکن برای حل این مشکل شامل وارد کردن بستر جاذب داخل یک فاز محصور از ماده ای است که گرما همجوشی به نسبت بالایی در دمای محیط دارد. این مواد قادر به جذب گرمای جذبی آزاد شده در طول فرایند شارژ و عرضه آن در طول فرایند دشارژ خواهند بود. ظرفیت حجمی واجذب برای رانندگان وسایل نقلیه حامل گاز طبیعی بسیار مهم است. در استفاده از MOFها ظرفیت واجذب پیوسته محاسبه می شود، چون زمانی که شرایط همدمایی به جای شرایط تجربی در نظر گرفته شود مقدار گاز متان جذب شده در فشار بالا و پایین بازه ی فشار کار متفاوت است. با توجه به این که مشخص شده که یک اختلاف فشار به اندازه کافی باید فراهم شود تا گاز متان با سرعت جریان مناسبی از جاذب به سمت موتور جریان یابد، و این که این فشار برای گاز طبیعی برای استفاده در موتورهای طراحی شده با احتراق داخلی حدود ۵ بار به دست آمده، کمترین اندازه برای بازه ی فشار کاری، فشار ۵ بار در نظر گرفته شده است [۲۵]. فشار ۳۵ یا ۶۵ بار می تواند به عنوان کمترین فشار کاری برای تزریق متان در چارچوب متخلخل در نظر گرفته شود، چرا که این میزان فشار به وسیله یک کمپروسور تک یا دو مرحله ای قابل تأمین است. روشن است برای به بیشترین رساندن ظرفیت واجذب جاذب باید مقدار متان ذخیره شده در ۶۵ بار به بیشینه برسد و در همان حال میزان متان ذخیره سازی شده در ۵ بار به کمترین مقدار خود برسد. به عبارت دیگر بهتر است فشار جذب و واجذب متان از چارچوب متخلخل به ترتیب ۶۵ و ۵ بار باشد.

نتیجه ها و بحث

متان در بین هیدروکربن های دیگر دارای بالاترین درجه هیدروژن نسبت به کربن و در نتیجه عدد اکتان بالاتری است. از این رو، سوختن آن کوچک ترین مقدار کربن دی اکسید را به ازای هر واحد گرمایی آزاد شده منتشر می کند. این درحالی است که،

(۱) Adsorbed natural gas

بر اثر حادثه از جمله تصادف، انفجاری رخ نخواهد داد. از این بابت این مخزن‌ها دارای درجه بالایی از ایمنی هستند.

ظرفیت جذب گاز را می‌توان هم به صورت وزنی و هم به صورت حجمی بیان کرد. ظرفیت جذب وزنی عبارت است از جرم گاز جذب شده به ازای واحد جرم جاذب، درحالی که جذب حجمی به صورت حجم گاز جذب شده در شرایط استاندارد بر حجم جاذب بیان می‌شود ($\text{cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-3}$). جاذب‌های ذخیره کننده گاز متان نه تنها باید بیش‌ترین ظرفیت جذب بالایی داشته باشند، بلکه مهم‌تر از آن باید ظرفیت واجذب بالایی هم از خود نشان دهد. ظرفیت واجذب یا همان ظرفیت کارایی به صورت میزان گاز منتشر شده زمانی که فشار پایین می‌آید، تعریف می‌شود. در بسیاری از مطالعه‌های ANG برای اندازه گیری مقدار گاز ذخیره شده از گاز متان استفاده شده است. با این حال در سامانه‌های واقعی، گاز طبیعی که مخلوطی پیچیده از گازهای گوناگون است به عنوان سوخت ذخیره‌سازی می‌شود. در نتیجه ذخیره سازی گاز طبیعی تفاوت زیادی با ذخیره سازی گاز متان دارد. سازمان انرژی آمریکا (DOE)^(۴) مقدار انرژی ذخیره شده در یک کپسول CNG در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار ۲۵۰ بار را برابر $\text{cm}^3 \text{ (STP) } ۳۵۰$ یا $(\text{g}[\text{CH}_4]/\text{g}) (۰/۵)$ ، و انرژی به دست آمده از یک کپسول CNG را برابر ۹ MJ/L (مگاژول بر لیتر) در نظر گرفته است. به طور معمول جذب متان در ژئولیت‌ها کمتر از $۱۰۰ \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ است (دمای استاندارد و فشار معدل، بر حسب حجم متان به حجم جاذب، $\text{STP: T} = 273.15 \text{ K, P} = 101.325 \text{ Pa}$)، درحالی که بسیاری از جاذب‌های کربنی جذبی در حدود $۵۰-۱۶۰ \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ نشان می‌دهند [۲۶]. بیش‌ترین ظرفیت جذب گاز متان گزارش شده در MOFs، $\text{cm}^3 \text{ (STP) } ۲۷۰$ ، در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار ۶۵ بار از هدف نهایی تعیین شده از سوی DOE، $\text{cm}^3 \text{ (STP) } ۳۵۰$ ، بسیار پایین تر است، با این حال MOFها جاذب‌های متخلخل بسیار امیدوارکننده‌ای برای ذخیره سازی گاز متان هستند. افزون بر این رسیدن به هدف‌های DOE که برای ظرفیت حجمی $\text{cm}^3 \text{ (STP) } ۳۵۰$ و ظرفیت وزنی $(\text{g}[\text{CH}_4]/\text{g}) (۰/۵)$ می‌باشد، به طور هم زمان با یک چارچوب فلز - آلی بسیار سخت به نظر می‌رسد. این نکته به خوبی ثابت شده است که ظرفیت ذخیره‌سازی وزنی متان (cm^3/g) به حجم حفره و یا مساحت سطح چارچوب وابسته است [۲۷].

دانسیته انرژی حجمی به نسبت پایین متان باعث اعمال محدودیت‌های شدید در استفاده از آن شده است. از این رو برای استفاده در مقیاس بزرگ تمهیدات ایمن و فن آوری کارآمد برای دستیابی به دانسته انرژی حجمی مناسب، لازم و ضروری است. تاکنون چهار روش گوناگون برای ذخیره‌سازی گاز طبیعی پیشنهاد شده است: گاز طبیعی مایع^(۱) (LNG)، گاز طبیعی فشرده^(۲) (CNG)، گاز طبیعی جذب شده (ANG) و گاز طبیعی آبدار^(۳) (NGH). گاز CNG به صورت یک مایع فوق بحرانی در دمای اتاق و فشار ۲۰۰-۳۰۰ بار در داخل سیلندرهای فولادی ذخیره می‌شود. عیب‌های اصلی ذخیره سازی CNG نیاز به مخزن‌های ذخیره‌سازی فشار بالا، گران قیمت و سنگین، امکانات فشرده سازی چند مرحله‌ای و پرهزینه و همچنین نگرانی‌های ایمنی بالقوه است. گاز LNG به روش سرمایه‌ی به دست آمده و به صورت مایع جوشان در دمای ۱۱۲ کلوین و فشار ۱۰۰ کیلو پاسکال نگهداری می‌شود. با وجود این که LNG چگالی انرژی بالایی دارد نگهداری آن ظروف خاص و دمای پایین نیازمند می‌باشد. افزون بر این به دلیل افزایش فشار مخزن سوخت سرمایه‌ی تخلیه این گاز باید به صورت تناوبی صورت گیرد. همچنین گاز ذخیره شده را نمی‌توان تنها با کاهش فشار از آب جدا کرده و آزاد سازی کرد. تکنولوژی ANG فن‌آوری پرونق‌تری بوده و به فشارهای به نسبت پایین‌تری از آنچه برای ذخیره‌سازی CNG لازم است، نیازمند می‌باشد. این کاهش در فشار امکان استفاده از مخزن‌های سبک، ارزان، با کمپرسور تک مرحله‌ای را فراهم کرده و همچنین موجب ساده شدن سوخت‌گیری در خانه شده است. توسعه مواد جاذب کارآمد کلید موفقیت تکنولوژی ANG به حساب می‌آید. بسیاری از مواد متخلخل گوناگون با توانایی ذخیره‌سازی گاز متان به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته اند. مطالعه‌های اولیه به طور عمده روی مواد متخلخل سنتی مانند ژئولیت و کربن فعال متمرکز بود. با وجود دانسیته به نسبت بالای انباشتگی، کم بودن میزان میکروحفره‌ها و همچنین آبدوستی شدید ژئولیت‌ها موجب محدودیت در استفاده از آن برا ذخیره‌سازی گاز متان شده است. همین‌طور در مورد کربن فعال دشواری در تنظیم شکل و اندازه منافذ باعث محدودیت می‌شود. نکته ای که در اینجا لازم است به آن اشاره شود، آن است که مخزن‌های نگه دارنده گاز توسط MOF نسبت به سایر مخزن‌ها مانند CNG یا LNG این برتری را دارا هستند که در صورت ترکیب مخزن

(۱) Liquefied natural gas

(۲) Compressed natural gas

(۳) Natural gas hydrate

(۴) U.S. Department of Energy (DOE)

متان در ۲۷۰ کلوین قابل استفاده است. در مورد جذب حجمی، تخلخل هنوز هم عامل اصلی می باشد و یک MOF با مساحت سطح BET بالای $4900 \text{ m}^2/\text{g}$ می تواند به هدف جذب وزنی $0.5 \text{ g}[\text{CH}_4]/\text{g}$ در ۶۵ بار و ۲۷۰ کلوین برسد. نکته مهم تر این است که ظرفیت کاری چارچوبها (مهمترین عامل برای کاربرد جذب متان) در ۲۷۰ کلوین به طور هدفمند با افزایش حجم حفره زیاد می شود که این مسئله موجب شده پژوهشگران به MOFهای با ظرفیت کاری و ظرفیت حجمی و وزنی دست پیدا کنند که به مقدار لازم برای ذخیره سازی متان می رسد. برای نمونه چارچوب NU-111 و MOF-177 با حجم حفره های بالا، ظرفیت کاری بالای $239 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$ و همچنین ظرفیت های جذب وزنی بسیار بالای 0.5 و $0.43 \text{ g}[\text{CH}_4]/\text{g}$ را به ترتیب از خود نشان می دهند. این ظرفیت کاری بسیار بالاتر از بیشترین مقدار گزارش شده در $298 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$ (۱۹۷) است. اگر دمای آزادسازی پایانی متان $298 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$ مد نظر باشد، با توجه به گرم شدن در زمان انتقال در ۵ بار، ظرفیت کاری NU-111 و MOF-177 می تواند به ترتیب تا 257 و $236 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$ نیز افزایش یابد. شایان ذکر است که این مقادارها براساس ۲۵٪ حجم مخزن MOF خالی می باشد. از این رو مقادارهای آورده شده نسبت به مقدار هدف DOE، تنها شامل مخزنی دارای ۷۵٪ MOF را نشان می دهد.

اگرچه در ابتدا برای بررسی عملکرد جذب های گوناگون جذب در فشار ۳۵ یا ۶۵ بار برای ذخیره سازی گاز متان مفید است، ولی در مرحله آزادسازی در یک موتور تمام گاز متان ذخیره شده مورد مصرف قرار نمی گیرد، چرا که به یک فشار ورودی کمینه نیاز است که جریان گاز متان را از جاذب به سمت موتور براند. در این مورد، مفهوم ظرفیت واجذب (تحویل)، که ظرفیت کار نیز نامیده می شود، به عنوان مقدار واجذب گاز متان تعریف می شود که با کاهش فشار جذب به حداقل فشار ورودی آزاد می شود. در کاربردهای عملی ظرفیت کاری از ظرفیت ذخیره سازی مهم تر است، زیرا محدوده رانندگی را در وسایل نقلیه گازی (خودروهای گازسوز) تعیین می کند. انتخاب فشار جذب بالا و فشار کاری پایین دو عامل کلیدی در تعیین ظرفیت کاری می باشند. به طور کلی، دو نوع فشار (۳۵ و ۶۵ بار) به عنوان فشار جذب در نظر گرفته می شوند، زیرا آن ها بیشینه مقدار فشاری هستند که توسط کمپرسور ارزان تک مرحله ای و دو مرحله ای، به ترتیب، قابل تأمین است [۲۸]. افزون بر این، دو فشار بالاتر ۸۰ و ۱۰۰ بار نیز توسط چندین

یک چارچوب فرضی با مساحت سطح BET برابر $7500 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم حفره $3/2 \text{ cm}^3/\text{g}$ و دانسیته ساختاری $0.28 \text{ g}/\text{cm}^3$ می تواند هدف جرمی جدید DOE برای جذب 0.5 گرم متان بر گرم جاذب باشد. نتیجه ها نشان داد که جذب حجمی HKUST-1، NOTT-102، UTSA-76 و همچنین NU-111 به طور چشمگیری به ترتیب از ۲۶۷، ۲۵۷، ۲۳۷ و ۲۰۶ در $298 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$ به 301 ، 280 و $280 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$ بسیار نزدیک به هدف $301 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$ تعیین شده از سوی DOE است. افزون بر این، NU-111 جذب وزنی بالای 0.5 گرم/گرم در 270 کلوین و 65 بار نشان می دهد که نوید خوبی برای رسیدن به هدف تازه جذب وزنی می دهد. یکی از شگفت انگیزترین نتیجه ها این است که NU-111 ظرفیت کاری چشمگیر بالای $239 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$ را در 270 کلوین نشان می دهد که ۳۴ درصد بالاتر از $179 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$ به دست آمده در 298 کلوین است. این نتیجه ها هیجان انگیز نشان می دهد که کاهش دمای ذخیره سازی تا 270 کلوین ممکن است روش موثری برای نزدیک کردن ظرفیت ذخیره سازی گاز متان توسط MOF به اهداف DOE باشد. این نتیجه ها انگیزه بیشتری به ما می دهد که به منظور دستیابی به یک درک جامع از ذخیره سازی متان توسط مواد MOF ظرفیت ذخیره سازی متان آن ها را بین 270 و 298 کلوین به طور سیستمی ارزیابی و مقایسه کنیم. ساختارهای MOF های NU-111 و SOC-MOF-1-AI که دارای BET بالاتر از $4900 \text{ m}^2/\text{g}$ هستند، ظرفیت ذخیره سازی وزنی 0.5 و $0.43 \text{ g}(\text{CH}_4)/\text{g}$ نشان می دهند که در واقع به هدف جدید DOE رسیده اند. افزون بر این، ما دریافتیم که جذب وزنی کل مواد MOF زیر ۶۵ بار و 270 کلوین در اساس با سطح BET و یا حجم روزنه ها متناسب است. این بدان معنی است که اهمیت تخلخل بزرگ تر مساوی با جذب وزنی بالاتر خواهد بود [۲۵]. ساختارهای MOF دارای سایت های لوئیس باز نیتروژن (UTSA-75-79) جذب حجمی بالاتری (۲۸۹-۳۰۱) نسبت به NOTT-101 ($283 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$) نشان می دهند. این نتیجه ها نشان می دهد که حفره های بهینه و گروه های عاملی هنوز هم برای دستیابی به جذب حجمی بالا در 270 کلوین مفید هستند. از میان MOF های مطالعه شده HKUST-1 و UTSA-76 بیشترین ظرفیت جذب کلی متان را با مقدار $301 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$ از خود نشان دادند. فضای حفره ها بهینه شده و وارد سازی گروه های عاملی داخل MOF ها هنوز برای رسیدن به ذخیره سازی حجمی

این ناخالصی‌ها، یک بستر محافظ در ورودی مخزن ANG قرار می‌گیرد تا گاز طبیعی را خالص کرده و تا آنجا که ممکن است تنها به متان اجازه عبور به مخزن را دهد [۳۴]. افزون بر این، بهبود پایداری گرمایی و شیمیایی نیز برای مقاوم کردن جاذب در برابر اثرهای منفی ناخالصی‌های موجود و در نتیجه افزایش ظرفیت ذخیره سازی و عمر مصرفی جاذب بسیار مهم است.

نتیجه گیری

از مطالب ارائه شده چنین نتیجه‌گیری می‌شود که ذخیره‌سازی گاز متان در مواد جامد متخلخل از جمله MOFها از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. سازگاری زیستی بالا، قابلیت دستیابی به نانو حفره‌هایی با اندازه‌های گوناگون، توانایی جذب و واجذب گازها، داروها و مواد شیمیایی گوناگون، و توانایی تغییر اندازه‌های نانو حفره MOFهای گوناگون، این مواد متخلخل را بسیار با اهمیت کرده است. امروزه مطالعه‌های گسترده‌ای در جذب و واجذب متان در این مواد در حال انجام است. سازمان انرژی آمریکا مقدار انرژی ذخیره شده در یک کپسول CNG در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار ۲۵۰ بار را برابر $3 \text{ cm}^3 \text{ (STP)}$ یا 350 cm^3 یا $0.5 \text{ g [CH}_4\text{] / g}$ ، و انرژی به دست آمده از یک کپسول CNG را برابر 9 MJ/L در نظر گرفته است. چارچوب‌های فلز - آلی در شارژ اول مخزن در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار ۶۵ بار، یعنی فشاری در حدود یک چهارم مخازن CNG، نزدیک به ۸۶٪ یک مخزن گاز CNG، گاز متان جذب می‌کنند. این در حال که است که تنها ۷۵٪ مخزن پر شده از MOF است و ۲۵٪ مخزن خالی است. از این رو استفاده از MOFها به عنوان ذخیره کننده‌های گاز متان از اهمیت بالایی برخوردار است.

قدردانی

این مقاله از نتیجه‌های پروژه پژوهشی با حمایت شرکت گاز استان مازندران به دست آمده است. همچنین از حمایت‌های مادی و معنوی شرکت گاز استان مازندران، دانشگاه رازی و دانشگاه تربیت مدرس تشکر و قدردانی می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۵/۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۷/۲۴

گروه پژوهشی به عنوان حد بالای فشار جذب در نظر گرفته شده است [۲۹]. از سوی دیگر، توجه به این واقعیت که فشار ورودی از ۵ تا ۱۰ بار برای راندن یک جریان کافی از متان از سمت جاذب به موتور در خودروهای گاز سوز مورد نیاز است، بیش‌ترین فشاری که به عنوان کم‌ترین فشار واجذب یاد شده ۵ یا ۵/۸ بار است [۳۰]. هیدروکربن‌های سنگین به محض شارژ کردن به طور ترجیحی جذب می‌شوند و در نتیجه ظرفیت ذخیره‌سازی متان کاهش می‌یابد. از سوی دیگر به محض واجذب این اجزاء به طور کامل تخلیه نمی‌شوند. بنابراین برای ذخیره سازی گاز طبیعی در یک جاذب متخلخل نیاز است یک دستگاه محافظ مانند بستر نگهدارنده در ورودی مخزن قرار داده شود. بستر محافظ این اجزاء و همچنین سایر ناخالصی‌های مخرب را از جریان گاز طبیعی که به عنوان سوخت جاری است، حذف می‌کند، و سپس آن‌ها را به وسیله بخارهای داخلی به جریان سوخت اولیه برمی‌گرداند. به طور معمول با یک عمل صنعتی ساده ولی ضروری MOFها به صورت پودر فشرده داخل یک قرص یا مونولیت تحت فشار خارجی قرار می‌گیرد تا چگالی انباشتگی آن افزایش یابد. این در حالی است که ویژگی‌های شبکه‌ای و حتی ساختار بلوری آن‌ها ممکن است از این فرایند تأثیر بگیرد. فشرده سازی در فشار کم‌تر از ۰/۱ گیگا پاسکال نمی‌تواند سینتیک جذب و ساختار بلوری را به طور چشمگیری تحت تأثیر قرار دهد. قرص MOF به دست آمده ظرفیت وزنی جذب متان را همانند پودر سنتز شده اولیه از MOF از خود نشان می‌دهد.

اگرچه متان جزء اصلی (۹۶٪) است، گاز طبیعی تجاری مخلوطی است که شامل بسیاری از ناخالصی‌های دیگر مانند اتان (۳/۳٪)، پروپان (۰/۷٪)، و کربن دی اکسید (۰/۵٪) است [۳۱]. این ناخالصی‌ها قطعاً اثرهای مضر بر روی ظرفیت ذخیره سازی جاذب خواهد داشت. به عنوان نمونه، با وجود شکست‌های جزئی در گاز طبیعی، هیدروکربن‌های سنگین تر و کربن دی اکسید می‌تواند توسط جاذب جذب شوند [۳۲]. این امر باعث کاهش ظرفیت مخزن در شارژهای بعدی خواهد شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که کسر مولی متان در چارچوب NU-125 در ۵/۸ بار در تخلیه اول تا ۲۰۰ام سیلندر دارای چارچوب از حدود ۸۸٪ به نزدیک ۵۰٪ کاهش می‌یابد [۳۳]. افزون بر این، مقدار بسیار کم از سایر ناخالصی‌ها مانند H_2O ، H_2S ، O_2 ، و هیدروکربن C4، ممکن است به تدریج سایت‌های جذب متان را آلوده کرده و یا طی یک دوره بلند مدت چارچوب را تخریب کنند. برای کمینه کردن اثرهای

مراجع

- [1] Kitagawa S., Kitaura R., Noro S., [Functional Porous Coordination Polymers](#), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**: 2334–2375 (2004).
- [2] Akhbari K., Morsali A., [Modulating Methane Storage in Anionic Nano-Porous MOF Materials via Post-Synthetic Cation Exchange Process](#), *Dalton Trans.*, **42**: 4786–4789 (2013).
- [4] 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**: 1782–1808 (2017).
- [3] Abbasi A.R., Rizvandi M., [Influence of the Ultrasound-Assisted Synthesis of Cu–BTC Metal–Organic Frameworks Nanoparticles on Uptake and Release Properties of Rifampicin](#), *Ultrason. Sonochem.*, **40**: 465–471 (2018).
- [5] Rostamnia S., Alamgholiloo H., Jafari M., Rookhosh R., Abbasi A.R., [Pd-Grafted Open Metal Site Copper-Benzene-1, 4-Dicarboxylate Metal–Organic Frameworks \(Cu-BDC MOF’s\) as Promising Interfacial Catalysts for Sustainable Suzuki Coupling](#), *Appl. Organometal. Chem.*, **30**: 954–958 (2016).
- [6] Rostamnia S., Karimi Z., [Preparation and Catalytically Study of Metal–Organic Frameworks of Amine/MIL-53 \(Al\) as a Powerful Option in the Rapid N-Formylation Condensation in Neat Conditions](#), *Inorganica Chimica Acta.*, **428**: 133–137 (2015).
- [7] Rostamnia S., Xin H., [Basic Isorecticular Metal–Organic Framework \(IRMOF-3\) Porous Nanomaterial as a Suitable and Green Catalyst for Selective Unsymmetrical Hantzsch Coupling Reaction](#), *Appl. Organometal. Chem.*, **28**: 359–363 (2014).
- [8] Rostamnia S., Morsali A., [Basic Isorecticular Nanoporous Metal–Organic Framework for Biginelli and Hantzsch Coupling: IRMOF-3 as a Green and Recoverable Heterogeneous Catalyst in Solvent-Free Conditions](#), *RSC Adv.*, **4**: 10514–10518 (2014).
- [9] Abbasi A.R., Yousefshahi M., Azadbakht A., Morsali A., Masoomi M.Y., [Methyl Orange Removal from Wastewater Using \[Zn₂\(oba\)₂\(4-bpdh\)\].3DMF Metal–Organic Frameworks Nanostructures](#), *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **25**: 1582–1589 (2015).
- [۱۰] مرسلی، علی؛ "نانو شیمی ابرمولکول‌ها"، انتشارات دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۸۹).
- [11] Barbour L.J., [Crystal Porosity and the Burden of Proof](#), *Chem. Commun.*, 1163–1168 (2006).
- [12] Takamizawa S., "Making Crystals by Design: Nanoporosity, Gas Storage, Gas Sensing", Wiley-VCH, Weinheim, (2007).
- [13] Brunauer S., Deming S.L., Deming W.E., Teller E., [On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **62**: 1723–1732 (1940).
- [14] Gregg, S., Sing, K. "Adsorption, Surface Area and Porosity", London: Academic Press, (1984).

- [15] Plévert J., Gentz T., Laine A., Li H., Young V., Yaghi O.M., [A Flexible Germanate Structure Containing 24-Ring Channels and with Very Low Framework Density](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **123**: 12706–12707 (2001).
- [16] Kaneko K., Ishii C., [Superhigh Surface Area Determination of Microporous Solids](#), *Colloids. Surf.*, **67**: 203–212 (1992).
- [17] Férey G., Mellot-Draznieks C., Serre C., Millange F., Dutour J., Surblé S., [A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area](#), *Science.*, **309**: 2040–2042 (2005).
- [18] Batten S.R., Neville S.M., Turner D.R., “[Coordination Polymers, Design, Analysis and Application](#)”, The Royal Society of Chemistry, Chapter 10, (2009).
- [19] Ockwig N.W., Delgado-Friedrichs O., O’Keeffe M., Yaghi O.M., [Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks](#), *Acc. Chem. Res.*, **38**: 176–182 (2005).
- [20] Suh M.P., Cheon Y.E., Lee E.Y., [Syntheses and Functions of Porous Metallosupramolecular Networks](#), *Coord. Chem. Rev.*, **252**: 1007–1026 (2008).
- [21] Rowsell J.L.C., Yaghi O.M., [Metal–Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials](#), *Micropor. Mesopor. Mater.*, **73**: 3–14 (2004).
- [22] Zhou W., Wu H., Hartman M.R., Yildirim T., [Hydrogen and Methane Adsorption in Metal–Organic Frameworks: A High-Pressure Volumetric Study](#), *J. Phys.Chem. C*, **111**: 1613–16137 (2007).
- [23] Senkovska I., Kaskel S., [High Pressure Methane Adsorption in the Metal-Organic Frameworks \$Cu_3\(btc\)_2\$, \$Zn_2\(bdc\)_2dabco\$, and \$Cr_3F\(H_2O\)_2O\(bdc\)_3\$](#) , *Micropor. Mesopor. Mater.*, **112**: 108–115 (2008).
- [24] Seki K., [Design of an Adsorbent with an Ideal Pore Structure for Methane Adsorption Using Metal Complexes](#), *Chem. Commun.*, 1496–1497 (2001).
- [25] Peng Y., Krungleviciute V., Eryazici I., Hupp J.T., Farha O.K., Yildirim T., [Methane Storage in Metal-Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **135**: 11887-11894 (2013).
- [26] Lozano-Castello D., Alcaniz-Monge J., Casa-Lillo M.A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., [Advances in the Study of Methane Storage in Porous Carbonaceous Materials](#), *Fuel*, **81**: 1777–1803 (2002).
- [27] Menon V.C., Komarneni S.J., [Porous Adsorbents for Vehicular Natural Gas Storage: A Review](#), *Porous Mater.*, **5**: 43–58 (1998).
- [28] He Y., Zhou W., Qian G., Chen B., [Methane Storage in Metal–Organic Frameworks](#), *Chem. Soc. Rev.*, **43**: 5657–5678 (2014).
- [29] Mason J.A., Veenstra M., Long J.P., [Evaluating Metal–Organic Frameworks for Natural Gas Storage](#), *Chem. Sci.*, **5**: 32–51 (2014).

- [30] Makal T.A., Li J.R., Lu W., Zhou H.C., [Methane Storage in Advanced Porous Materials](#), *Chem. Soc. Rev.*, **41**: 7761–7779 (2012).
- [31] Liss W.E., Thrasher W.H., Steinmetz G.F., Chowdiah P., Attari A., “[Variability of Natural Gas Composition in Select Major Metropolitan Areas of the United States](#)”, PB92–224617 (GRI), (1992).
- [32] He Y., Krishna R., Chen B., [Metal–Organic Frameworks with Potential for Energy-Efficient Adsorptive Separation of Light Hydrocarbons](#), *Energy Environ. Sci.*, **5**: 9107–9120 (2012).
- [33] Zhang H., Deria P., Farha O.K., Hupp J.T., Snurr R.Q., [A Thermodynamic Tank Model for Studying the Effect of Higher Hydrocarbons on Natural Gas Storage in Metal–Organic Frameworks](#), *Energy Environ. Sci.*, **8**: 1501–1510 (2015).
- [34] Celzard A., Fierro V., [Preparing a Suitable Material Designed for Methane Storage: A Comprehensive Report](#), *Energy Fuels*, **19**: 573–583 (2005).