

# سنتر و شناسایی CNT@MOF-199 به منظور افزایش جذب گاز CO<sub>2</sub>

منصور انبیاء\*<sup>+</sup>، فائزه اشراقی

آزمایشگاه تحقیقاتی مواد نانو پروس، گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

**چکیده:** در مطالعه پیش رو، شبکه های فلزی آلی MOF-199 و کامپوزیت هیبریدی CNT@MOF-199 سنتز شد. جاذب های سنتز شده با روش های شناسایی معمول مانند فناوری جذب و اجذب نیتروژن (BET)، پراش پرتو ایکس (XRD)، اسپکتروسکوپی فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی و سنتز ترکیبات مورد نظر تأیید شد. شبکه های فلزی آلی MOF-199 با ده درصد وزنی نانولوله های کربنی چند دیواره هیبرید شد. برخی پارامترهای مهم مانند زمان دیسپرس شدن ماده های کامپوزیت و همچنین غلظت اسیده ها در مرحله کربوکسیله کردن نانولوله های کربنی بهینه شد. میزان جذب سطحی CO<sub>2</sub> بر روی جاذب های سنتز شده به روش حجم سنجی اندازه گیری شد. حجم حفره های میکرو پروس بدون تغییر در ساختار شبکه پس از افزوده شدن MWCNT به MOF-199 افزایش یافت که همین امر سبب بهبود میزان جذب از ۵٫۶ به ۸٫۵۴ میلی مول بر گرم شد.

**واژه های کلیدی:** CO<sub>2</sub>؛ جذب سطحی؛ شبکه فلزی آلی؛ نانولوله های کربنی چند دیواره.

**KEYWORDS:** Carbon dioxide; Adsorbe; Metal organic framework; Multiwall carbon nanotubes.

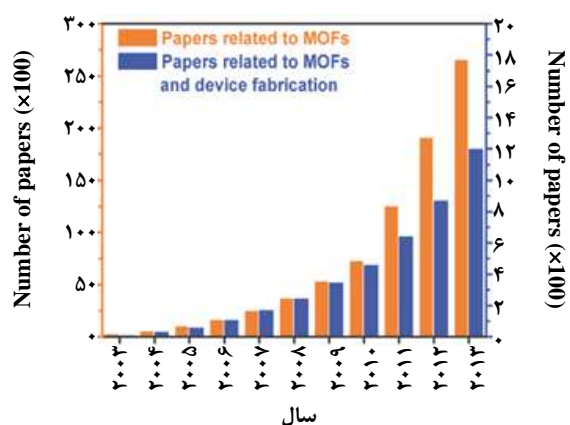
## مقدمه

همه ناحیه های زمین افزایش می یابد. این پدیده اثر گلخانه ای نامیده می شود که موجب تغییر الگوی بارش، افزایش سطح آب دریاها و آزاد، ذوب شدن یخ های قطبی و کاهش سطح آب دریاچه ها و تأثیرات وسیع بر گیاهان، حیات وحش و انسان ها می شود [۱]. از این رو پژوهشگران برای کاهش انتشار گازهای گلخانه ای روش های گوناگونی را بررسی کرده که یکی از این روش ها استفاده از مواد متخلخل بسیار برای جذب و به دام انداختن این گازها است. به طور کلی مواد متخلخل را می توان در دو دسته مواد متخلخل آلی و معدنی تقسیم بندی کرد که با توجه به ویژگی های آنها، هر یک دارای برتری ها و عیب هایی هستند. مواد متخلخل آلی سطح تماس بالایی دارند ولی روزه های آنها به صورت یکنواخت و

انرژی مورد نیاز جامعه ما از طریق سوختن سوخت های فسیلی تأمین می شود که باعث تولید مقدار زیادی گازهای گلخانه ای مانند کربن دی اکسید می شود. پس از تابش نور خورشید، زمین مقداری از انرژی خورشید را جذب می کند و مقداری از آن را باز می تاباند. در طی این فرآیند طول موج نور تغییر پیدا می کند. برخی از گازهای موجود در جو زمین، از جمله کربن دی اکسید این تابش خروجی را جذب می کنند. این تابش به طور عمده در بازه ی فرسرخ است. مولکول گازهای گلخانه ای، بسیار بیش تر از سایر گازها نور فرسرخ را جذب می کند. جذب انرژی توسط مولکول های گاز، سبب جنبش مولکول و افزایش انرژی آن می شود. وقتی این اتفاق در مقیاس بزرگ رخ دهد، دمای

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: anbia@iust.ac.ir



شکل ۱- آمار تعداد مقاله‌های مرتبط با MOF ها در سال‌های اخیر [۴].

کربوکسیلیک‌اسید، هیبرید کامپوزیت تشکیل داده شد. سرانجام هر دو جاذب برای جذب گاز CO<sub>2</sub> به روش حجم‌سنجی در شرایط دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس و فشار در بازه‌ی ۰-۲۰ بار مورد آزمایش و مقایسه قرار گرفت.

### بخش تجربی

#### مواد و دستگاه‌ها

سنتز MOF-199: برای سنتز MOF-199 از نسبت‌های مولی مشخص مس نیتراته دوآبه و لیگاند ۱،۳،۵ بنزن‌تری‌کربوکسیلیک‌اسید استفاده شد. مقدارهای لازم درون مخلوطی از حلال‌های آب/ اتانول/ DMF<sup>(۳)</sup> با نسبت ۱:۱:۱ حل شده و به مدت نیم ساعت روی همزن مغناطیسی هم خورد. سپس به درون اتوکلاو منتقل شده و در آن در دمای ۸۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. پس از پایان زمان سنتز اتوکلاو در دمای محیط به تدریج سرد شده سپس محلول صاف شد و بلورها جدا شد، با مخلوط DMF و آب چندین بار شست و شو داده شد. سپس با آزمون‌های شناسایی گوناگون سنتز MOF مورد نظر تأیید شد.

#### آماده‌سازی و ساخت کامپوزیت MOF-199@MWCNT

##### عامل‌دار کردن نانو لوله‌های کربنی چند دیواره<sup>(۴)</sup>

برای عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی با گروه‌های کربوکسیلیک‌اسید دو روش کلی در منابع گزارش شده است [۷].

مرتب نیست. از سوی دیگر مواد متخلخل معدنی دارای روزه‌های منظم و یک اندازه هستند و مقاومت بالایی گرمایی و مکانیکی دارند ولی سطح تماس آن‌ها نسبت به مواد متخلخل آلی کمتر است [۲]. یک راه بسیار مناسب برای دستیابی به موادی با همه برتری‌های دو گروه یاد شده استفاده از چارچوب‌های فلزی آلی (MOF)<sup>(۱)</sup> است. با توجه به این موضوع، این مواد در حالی که دارای سطح تماس بالایی هستند، بسیار مقاوم بوده و دارای روزه‌های منظمی نیز می‌باشند. همان‌گونه که از نام این مواد مشخص است، MOF ها حاصل از پیوند یون‌های فلزی و اتصال دهنده‌های آلی می‌باشند. نخستین مفهوم امروزی این مواد با نام شبکه‌های فلزی آلی را نخستین بار یاقی<sup>(۲)</sup> و همکاران در سال ۱۹۹۰ میلادی با تولید نخستین نمونه آن به نام (MOF-5)، به کار بردند. آن‌ها در تولید این ماده از فلز روی و اتصال دهنده دی کربوکسیلیک‌اسید استفاده کرده بودند [۳]. در سال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی در زمینه کاربردهای گوناگون این مواد گزارش شده است. این ماده‌ها دارای کاربردهای گوناگونی در زمینه‌های جذب گاز خالص‌سازی گازها، کاتالیستی، مغناطیسی، تابشی و رهاسازی دارو می‌باشند. در (شکل ۱) تعداد مقاله‌های رو به رشد بر روی انواع گوناگونی از MOF ها و کاربردهایشان دیده می‌شود [۴].

برخی از ویژگی‌های یگانه این مواد مانند تخلخل بالا، سطح آزاد بالا، اندازه‌ی حفرات یکنواخت و چگالی پایین توجه بسیاری را به کاربرد این مواد در بخش‌های گوناگون جلب کرده است. به عنوان نمونه MOF-177 دارای سطح فعال (m<sup>2</sup>/g) ۵۹۰۰ می‌باشند که در میان مواد متخلخل به تقریب بی‌مانند است [۵]. روش‌های متنوعی برای سنتز این نوع از مواد به کار برده می‌شود که از جمله این روش‌ها می‌توان به روش نفوذ، حلال گرمایی، مایکروویو، فراصوت و الکتروشیمیایی اشاره کرد. از میان روش‌های یاد شده، هرچند روش حلال گرمایی دارای کاربرد گسترده‌تری است. در این روش از حلال‌های قطبی مانند الکل، آب، استون، DMF و استونیتریل در درون اتوکلاو و یا لوله‌های شیشه‌ای تحت فشار استفاده می‌شود. بازه‌ی دمای مورد استفاده

۲۶۰-۸۰ °C درون یک فضای بسته (اتوکلاو) و تحت فشاری است که به طور خودبه‌خودی به وجود می‌آید [۶]. در این پژوهش از روش هیدروترمال برای سنتز MOF-199 استفاده شد. پس از آن با نانولوله‌های چند دیواره‌ی عامل‌دار شده با گروه‌های

(۱) Metal-Organic Framework

(۳) Yaghi

(۲) Dimethylformamide

(۴) Multiwall Carbon Nanotubes (MWCNT)

با صاف کردن جمع‌آوری شده با آب یون زدایی شده فراوان شست‌وشو داده شد تا PH به ۷ برسد. دوباره محلول با صافی تفلونی ۰٫۵ میکرومتری صاف‌شد و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد. سپس به روش BAS<sup>(۱)</sup> کاپوزیت ۱۰ درصد وزنی از نانولوله های کربنی چند دیواره عامل دار شده با گروه‌های کربوکسیله سنتز شد [۸]. نانولوله های کربنی به مخلوط سولفوریک اسید ۹۸٪ و نیتریک اسید ۶۵٪ با نسبت ۳ به ۱ افزوده شد به مدت مشخص در حمام فراصوت قرار گرفت. سپس بازروانی به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس انجام شد. رسوب به دست آمده با صاف کردن جمع‌آوری شده با آب یونیزه فراوان شست‌وشو داده شد تا PH به ۷ برسد. دوباره محلول با صافی تفلونی ۰٫۵ میکرومتری صاف شد و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد. نانولوله های کربنی عامل دار شده به همراه پیش ماده‌های شبکه های فلزی آلی با درصد وزنی ۱۰ بعد از هم خوردن در حمام فراصوت<sup>(۲)</sup> به صورت پشت سر هم به اتوکلاو منتقل شده و در همان شرایط سنتز MOF-199 (دمای ۸۵ درجه سلسیوس و زمان ۲۴ ساعت) قرار گرفت.

#### بررسی متغیرها

##### بررسی اثر مدت زمان دیسپرس<sup>(۳)</sup> شدن بر خواص کامپوزیت

در سنتز کامپوزیت و وارد کردن نانولوله‌های کربنی چند دیواره به درون شبکه MOF پارامترهای مختلفی از جمله درصد وزنی نانولوله کربنی نسبت به شبکه‌ی فلزی آلی، زمان هم‌خوردن فیزیکی مخلوط، دمای سنتز، مدت‌زمان سنتز و مدت‌زمان دیسپرس شدن مخلوط ۱۰٪ درصد وزنی درون حمام فراصوت مؤثر خواهد بود. سنتز کامپوزیت چون به روش هم‌زمانی هست، دمای سنتز و مدت‌زمان سنتز همان دما و زمان سنتز MOF در نظر گرفته می‌شود. درصد وزنی نیز با توجه به مراجع و گزارش‌های پیشین مقاله‌ها مقدار بهینه انتخاب شد. اما یکی از مهم‌ترین عامل‌های مؤثر در کیفیت و ویژگی‌های کامپوزیت تشکیل‌شده دیسپرس شدن مناسب مواد تشکیل‌دهنده‌ی کامپوزیت هست. به دلیل این‌که در سنتز هم‌زمان مخلوط مواد کامپوزیت دهنده مدت زیادی در یک ظرف و به‌صورت ساکن باقی می‌ماند امکان ته‌نشین شدن نانولوله‌های کربنی در کف اتوکلاو و شرکت نکردن

در روش اول مخلوطی از سولفوریک اسید غلیظ و نیتریک اسید با نسبت ۳ به ۱ تهیه می‌شود و مقداری نانولوله کربنی موردنظر به محلول حاصل افزوده شده و به مدت ۲۴ ساعت در گرما و هم‌زدن مداوم قرار می‌گیرد. در روش دوم نانولوله‌های کربنی با بازروانی و هم خوردن هم‌زمان در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس و در مخلوطی از سولفوریک اسید و نیتریک اسید غلیظ با نسبت‌های ۳ به ۱ عامل‌دار می‌شوند. هر دو روش مورد آزمایش قرار گرفت. برای بررسی کیفیت عامل دار شدن از FT-IR استفاده شد. در طیف FT-IR مربوط به روش اول که هم خوردن نانولوله در گرما و مخلوط اسیدی بود پیک کربوکسیلیک اسید بارزی دیده نشد. اما در روش عامل‌دار کردن تحت بازروانی پیک‌های ضعیفی در نواحی مربوط به گروه‌های کربوکسیلیکی دیده شد. با توجه به این‌که سنتز هیبرید کامپوزیت مورد نظر در محیط آبی و تحت حلال‌های قطبی صورت می‌گیرد، عامل دار شدن نانولوله‌های کربنی در بیش‌ترین میزان ضروری هست و یک عامل حساس و تعیین‌کننده در کیفیت کامپوزیت تشکیل‌شده محسوب می‌شود و اثر مستقیم بر مساحت سطح و حجم حروزنه‌های کامپوزیت خواهد داشت. در نتیجه از روش دوم برای بررسی اثر غلظت مخلوط اسیدی در میزان کربوکسیله شدن نانولوله‌ها استفاده شد. برای این منظور ۳ آزمایش در غلظت‌های گوناگون انجام گرفت.

۱- مخلوط اسیدی با نسبت ۳ به ۱ با غلظت ۵ مولار

۲- مخلوط اسیدی با نسبت ۳ به ۱ با غلظت ۸ مولار

۳- مخلوط اسیدی با نسبت ۳ به ۱ به‌صورت خالص

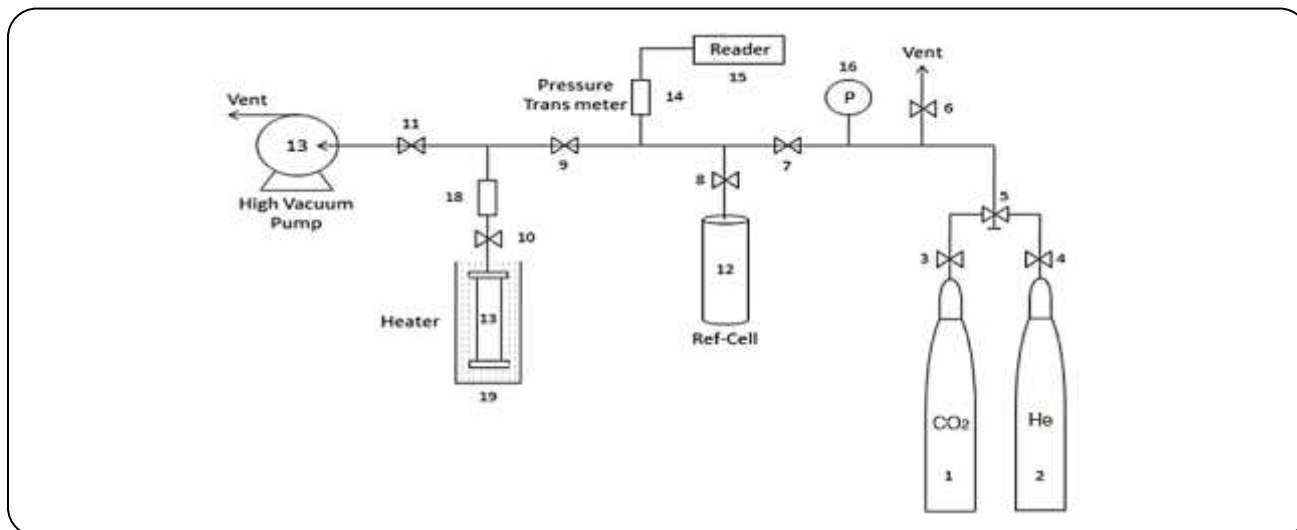
(سولفوریک اسید ۹۸ درصد و نیتریک اسید ۳۷ درصد)

برای هر ۱۰۰ میلی‌گرم MWCNT مقدار ۸ میلی‌لیتر از مخلوط اسید با نسبت ۳ به ۱ موردنیاز هست. به عنوان نمونه برای یک گرم نانولوله کربن به ۸۰ میلی‌لیتر مخلوط اسیدی نیاز هست. نخست مقدار مشخصی از نانولوله‌ی کربنی وزن شد و درون کوره با دمای ۳۵۰ درجه‌ی سلسیوس با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه به مدت ۴ ساعت قرار گرفت تا ناخالصی‌های آلی احتمالی درون ساختار در اثر گرما حذف شود. مخلوط اسیدی با غلظت‌های موردنظر افزوده شده اجازه داده شد به مدت نیم ساعت در حمام فراصوت قرار بگیرد. سپس بازروانی به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه انجام شد. رسوب به دست آمده

(۱) Bottle around ship

(۳) Ultrasonic bath

(۲) Dispersion



شکل ۲- نمای شمایی از دستگاه جذب سطحی گاز، مورد استفاده در آزمایشگاه.

جذب قرار می‌گیرد و و سل به دستگاه متصل می‌شود. اندازه‌گیری میزان جذب گاز CO<sub>2</sub> توسط جاذب‌های مورد استفاده در دمای ۲۹۸ کلوین و گستره فشار ۱-۲۰ بار، در هفت فشار انتخابی برای رسم ایزوترم جذب انجام شد و نتیجه میزان جذب به صورت میلی مول CO<sub>2</sub> شده به ازای هر گرم جاذب گزارش شده است. در ۷ فشار این عملیات تکرار شد تا همه‌دمای درستی به دست آید. حال با توجه به این که حجم فضای خالی و حجم اولیه در هر مرحله ثابت است با ثبت فشار اولیه و ثانویه فاز گاز موجود در سامانه، در هر مرحله میزان مول جذب شده توسط جاذب به دست می‌آید که مجموع آن‌ها میزان کل جذب در فشار پایانی خواهد بود.

### نتیجه‌ها و بحث

#### نتایج حاصل از شناسایی شبکه آلی فلزی MOF-199 طیف FT-IR

(شکل ۳) طیف FT-IR ترکیب سنتز شده را نشان می‌دهد. تطبیق طیف FT-IR موجود در پژوهش‌های پیشین [۹] برای ترکیب MOF-199 صحت سنتز این ترکیب را اثبات می‌نماید. وجود نوارهای تیز با شدت بالا در بازه  $1600-1400\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی پیوند C-C حلقه‌ی آروماتیک مربوط می‌باشد. وجود نوار ضعیف C-H حلقه آروماتیک در  $3070\text{ cm}^{-1}$  آن را تأیید می‌کند. وجود حلقه آروماتیک بیانگر این است که لیگاند آلی

در ساختار شبکه وجود دارد. در واقع امکان هسته‌زایی و تشکیل کامپوزیت ۱۰٪ وزنی وجود ندارد. بنابراین زمان سونیکت شدن نانولوله‌ها باید به طوری باشد که زمان لازم برای امکان تشکیل و رشد بلورها بر روی نانولوله‌ی کربنی وجود داشته باشد. به همین منظور ۳ سنتز گوناگون با تفاوت در زمان دیسپرس شدن و ثابت نگهداشتن بقیه‌ی پارامترها طراحی شد. زمان‌های ۲۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه برای دیسپرس شدن مخلوط در نظر گرفته شد. پس از آن سنتز انجام گرفت. ویژگی‌های کامپوزیت‌های به دست آمده به روش BET و میزان جذب گاز کربن دی‌اکسید نیز برای آن‌ها اندازه‌گیری شد.

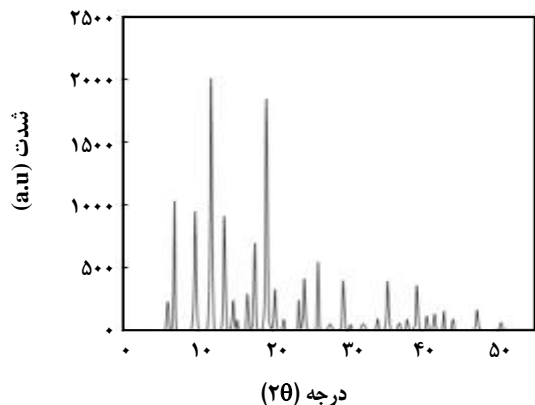
#### تعیین ویژگی‌های جاذب‌ها

- دستگاه اندازه‌گیری جذب و واجذب نیتروژن BET<sup>(۱)</sup> (مدل ASAP2020)
- میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل PHILIPS XL30)
- دستگاه FT-IR (مدل SHIMADZU 8400S)
- دستگاه پراش پرتو ایکس بازه‌ی  $2\theta = 3-50$  (مدل PHILIPS 1830)
- سامانه اندازه‌گیری جذب گاز به روش حجم سنجی

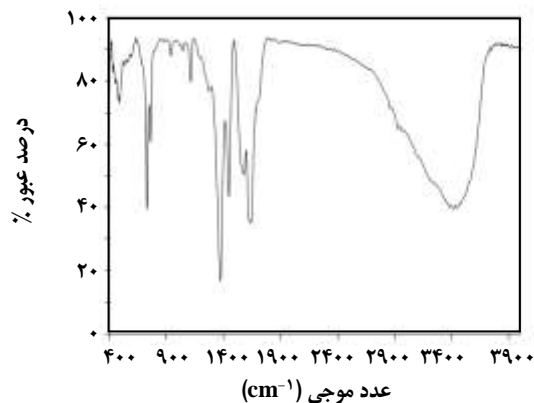
#### جذب کربن دی‌اکسید توسط جاذب‌ها

دستگاه مورد استفاده در آزمایش‌های جذب سطحی (شکل ۲) که از روش حجم سنجی، میزان جذب گاز توسط جاذب را اندازه‌گیری می‌کند مقدار ۰٫۵ گرم جاذب توزین شده، در سل

(۱) Brunauer-Emmett-Teller



شکل ۴- الگوی XRD ترکیب MOF-199.



شکل ۳- طیف FT-IR ترکیب MOF-199.

بررسی اثر غلظت اسید بر کربوکسیله شدن نانولوله های کربنی همان طور که از روی طیف FT-IR در (شکل ۷) مشخص هست زمانی که در بازروانی از اسید غلیظ و خالص استفاده شده شدت نوارها در ناحیه ی گروه کربوکسیلیک اسید بیش تر شده است.

#### بررسی اثر زمان دیسپرس شد بر پراکندگی نانولوله های کربنی در DMF و اثر مستقیم این عامل بر ویژگی های کامپوزیت

طبق (شکل ۸) با افزایش زمان دیسپرس شدن مخلوط، میزان کاهش مساحت سطح ذره ها که ناشی از ورود نانولوله های کربنی درون شبکه فلزی آلی هست، بیش تر شده که خود بیانگر آن است که با دیسپرس شدن هرچه بیش تر و بهتر نانولوله های کربنی، درون محلول امکان هسته زایی و شروع رشد کریستال های MOF-199 بر روی نانولوله ها بیش تر شده و کامپوزیت به دست آمده دارای همگنی و یکنواختی مناسب تری خواهد شد. سرانجام به این معناست که نانولوله های کربنی به خوبی و با بیشینه مقدار وارد ساختار MOF-199 شده است.

#### نتیجه های به دست آمده از شناسایی جاذب MOF-199 هیبرید شده با نانولوله کربنی چند دیواره عامل دار شده با کربوکسیلیک اسید

##### بررسی طیف FT-IR

طیف FT-IR نمونه های MOF-199 و CNT@MOF-199 را در (شکل ۹) دیده می شود. پس از ساخت کامپوزیت، یک پیک در ناحیه ۲۳۷۰ و ۳۳۵۰ cm<sup>-1</sup> که مربوط به نانولوله های کربنی می باشند، افزوده شدن نانولوله ها به ساختار شبکه MOF-199 را تأیید می کنند.

استفاده شده در ساختار پایانی جاذب باقی مانده است و تخریب نشده است. پیک در بازه ی ۱۶۵۰-۱۵۶۰ cm<sup>-1</sup> شاید لرزش های گروه C-O را نشان می دهد که نوار پهن در ۲۴۰۰-۳۴۰۰ cm<sup>-1</sup> می تواند مربوط به OH مولکول های آب و اتانول موجود در ترکیب باشد.

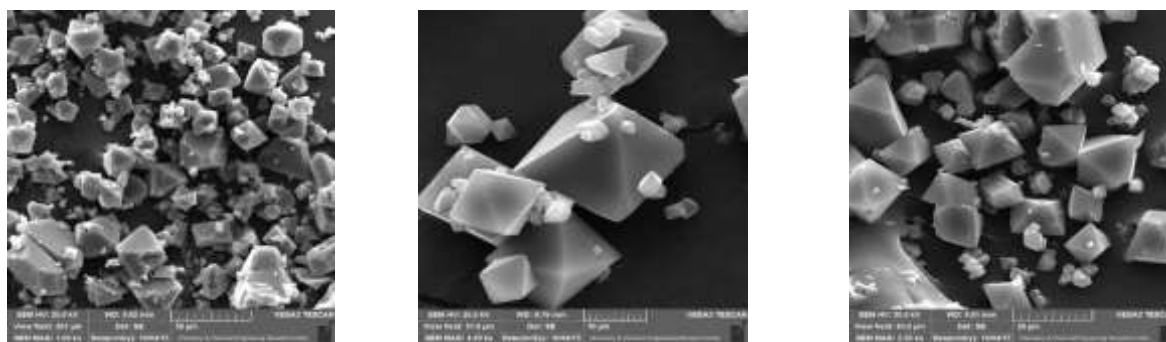
#### بررسی الگوی XRD

(شکل ۴) الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب MOF-199 را در شرایط بهینه نشان می دهد. وجود پیک در موقعیت های ۱۳٫۴۱۰، ۱۱٫۶۲۵، ۹٫۴۶۵ = ۲θ و شدت نسبی آن ها و مقایسه با مراجع می توان نتیجه گرفت که ترکیب سنتز شده همان شبکه آلی فلزی MOF-199 هست [۹، ۱۰].

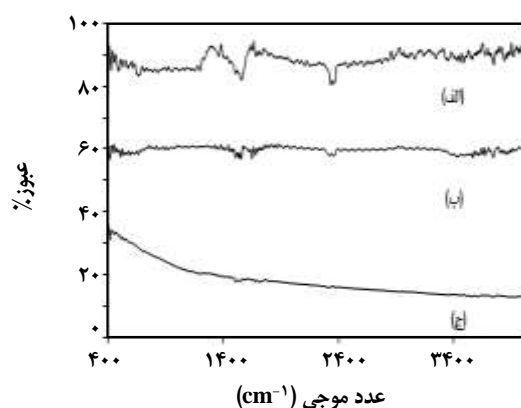
در تصویرهای SEM نمونه سنتزی (شکل ۵) ذره های با شکل هشت وجهی دیده می شود که با ریخت شناسی های گزارش شده برای ترکیب MOF-199 همانندی بسیار زیادی دارد [۹]. اندازه ی تقریبی ذرات به طور متوسط کوچکتر از ۲۰ میکرومتر می باشد که با خلوص بالایی سنتز شده است.

#### بررسی آزمایش جذب و واجذب نیتروژن

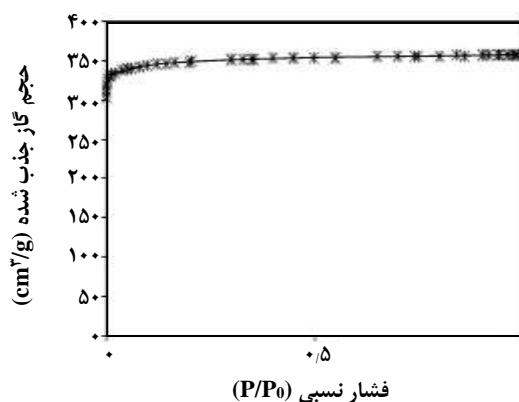
(شکل ۶) همدمای جذب و واجذب ترکیب MOF-199 را نشان می دهد. شکل همدمای جذب گاز به طور دقیق از نوع همدمای یک می باشد. مهم ترین ویژگی این همدمای این است که در فشارهای پایین، یک افزایش تند در جذب دیده می شود و در فشارهای بالا منحنی به شکل یک خط به تقریب افقی در می آید. این همدمای منحنی لانگمویر نیز نامیده می شود. در این منحنی یک جذب تک لایه در فشارهای پایین اتفاق می افتد، که بیان کننده ی برهمکنش های قوی میان گاز و سطح جاذب می باشد [۱۱].



شکل ۵ - تصویر SEM مربوط به MOF-199.



شکل ۷- اثر غلظت اسید بر عامل‌دار کردن نانولوله های کربنی: کربوکسیله کردن با اسید خالص (الف) با اسید ۸ مولار (ب) و با اسید ۵ مولار (ج)



شکل ۶- ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن در ترکیب MOF-199.

یکنواخت را نشان می‌دهد که ریخت شناسی‌های جاذب‌های پیشین در مقاله‌ها همانندی خوبی دارد. این تصویرها توانسته خلوص ترکیب سنتزی را نشان دهد زیرا در آن ذره‌ها با شکل‌های سوزنی که نشان‌دهنده لیگاندهای واکنش نداده می‌باشند، دیده نمی‌شوند. در تصویرهای مربوط به ترکیب CNT@MOF-199 پخش شدن مناسب MWCNT را در شبکه MOF-199 نشان می‌دهد.

#### بررسی آزمایش جذب و واجذب نیتروژن ترکیب MWCNT@MOF-199

(شکل ۱۲) هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن ترکیبات سنتز شده را نشان می‌دهد. هم‌دمای جذب گاز دقیقاً از نوع I می‌باشد که براساس طبقه‌بندی آیوپاک نانو متخلخل بودن ترکیب تأیید می‌شود. پس از هیبرید شدن دو ترکیب با یکدیگر، حجم حفره‌های میکرو افزایش یافته است ولی در مساحت سطح BET اندکی کاهش دیده می‌شود

#### بررسی الگوی XRD

الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب MOF-199 را در شکل ۱۰ (الف) و کامپوزیت MWCNT@MOF-199 را در شکل ۱۰ (ب) ملاحظه می‌کنیم. همان‌گونه که در الگوی XRD ترکیب MOF-199-MWCNT دیده می‌شود، هیبرید شدن ترکیب MOF-199 با نانولوله‌های کربنی، باعث تخریب ساختار آن نشده است و شدت پیک‌ها نیز افزایش یافته است. نانولوله‌های کربنی در ۲θ برابر ۲۶ درجه، یک پیک ضعیف نشان می‌دهد اما به دلیل وجود پیک‌های شارپ‌تر مربوط به خود شبکه فلزی آلی، پیک‌های نانولوله در این زاویه پوشیده شدند.

#### بررسی تصویرهای SEM

تصویرهای SEM نمونه MOF-199 و CNT@MOF-199 سنتز شده در (شکل ۱۱) آورده شده است که نانو ذره‌های

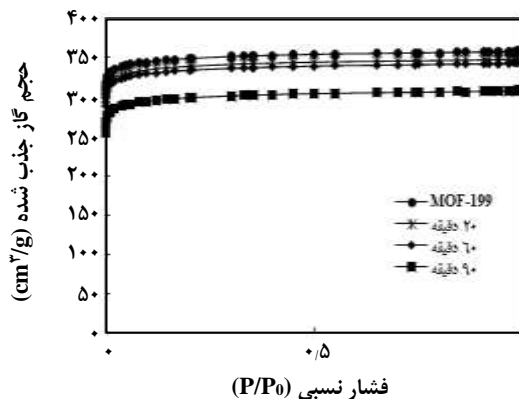
در نتیجه نسبت به جاذب اولیه، میزان جذب گاز N<sub>2</sub> کاهش یافته است. پس از هیپرید شدن دو ترکیب با یکدیگر، حجم روزنه‌های میکرو افزایش یافته است. جدول ۱ پارامترهای ساختاری جاذب را که شامل مساحت سطح BET، اندازه تخلخل و حجم کلی تخلخل می‌باشد، را نشان می‌دهد.

#### مطالعات جذب سطحی

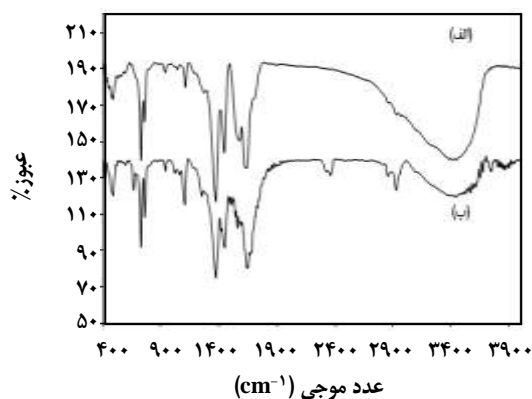
شکل ۱۳ هم‌دماهای جذب سطحی CO<sub>2</sub> را برحسب میلی‌مول گاز جذب‌شده به ازای هر گرم جاذب، بر روی ترکیب‌های MOF-199 و MWCNT-MOF-199 نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود این هم‌دما از نوع اول می‌باشند، این هم‌دما می‌تواند در مواد جامد که برهمکنش میان جاذب و جذب‌شونده در آن وجود دارد، دیده شود. این منحنی در فشار گاز CO<sub>2</sub> در ۱۵-۰ bar و در دمای ۲۹۸ کلین و پس از گذشت ۵ دقیقه به دست آمد.

#### تفسیر هم‌دماهای جذب

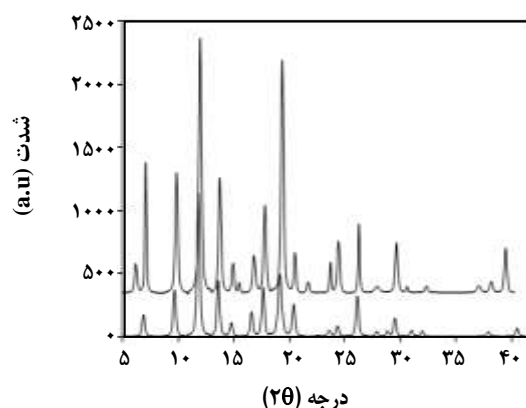
برای ترکیب MOF-199 در فشار ۱۵ بار میزان CO<sub>2</sub> جذب‌شده برابر با ۵۸ ( میلی مول بر گرم ) می‌باشد. در همین فشار میزان جذب CO<sub>2</sub> بر روی کامپوزیت MWCNT@MOF-199 برابر با ۹ میلی‌مول بر گرم می‌باشد که نسبت به ترکیب MOF-199، حدود ۳۵ درصد بهبود جذب را نشان داده است. نانولوله‌های کربنی جزء مواد میکروپوروس می‌باشند و پس از افزوده شدن آن‌ها به ساختار شبکه MOF-199 باعث افزایش تعداد روزنه‌های با اندازه میکرو و در نتیجه افزایش حجم روزنه‌ها میکرو می‌شوند. قطر سینتیکی مولکول CO<sub>2</sub> حدود ۳٫۸ آنگستروم هست، بنابراین مناسب‌ترین ترکیب‌ها برای به دام انداختن مولکول‌های CO<sub>2</sub> ترکیباتی هستند که روزنه‌هایی با اندازه ۸-۱۲ آنگستروم داشته باشند. چون اندازه روزنه‌هایی بزرگ‌تر سبب واجذب سریع گاز جذب‌شده می‌شوند و همچنین روزنه‌های کوچک‌تر به دلیل این‌که ورود مولکول‌های CO<sub>2</sub> به درون روزنه‌ها مشکل‌تر می‌شود مناسب نیستند. روزنه‌ها با اندازه ۸-۱۲ آنگستروم در زمره حفره‌های میکرو می‌باشند، بنابراین با افزوده شدن نانولوله‌های کربنی به ساختار شبکه MOF-199، حجم روزنه‌ها میکرو افزایش یافته و همین امر سبب افزایش چشمگیر میزان جذب گاز در کامپوزیت MWCNT@MOF-199 شده است.



شکل ۸ - اثر زمان دیسپرس شدن مواد اولیه بر هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن.



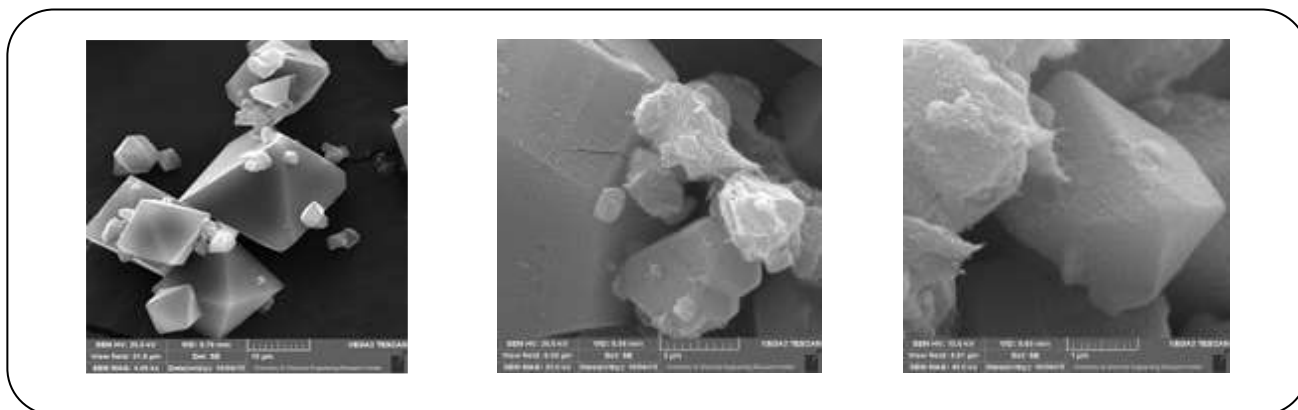
شکل ۹- طیف FT-IR ترکیب MOF-199 (الف) و CNT@MOF-199 (ب).



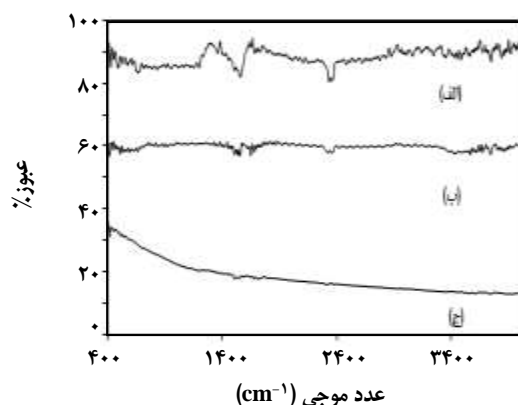
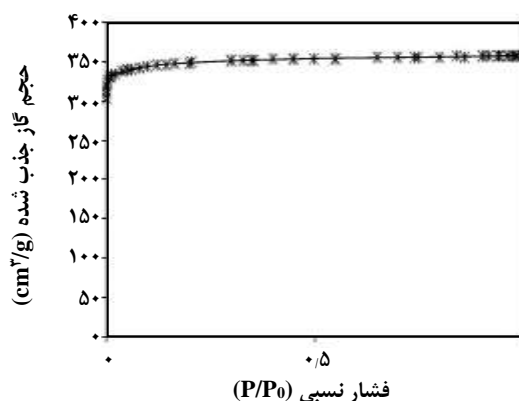
شکل ۱۰- الگوی XRD ترکیب‌های MOF-199 (الف) و CNT@MOF-199 (ب).

جدول ۱ - ویژگی‌های ساختاری جاذب‌های سنتز شده.

|             | مساحت سطح (cm <sup>2</sup> /g) | حجم روزنه‌های (cm <sup>3</sup> /g) |
|-------------|--------------------------------|------------------------------------|
| MOF-199     | ۱۴۲۰                           | ۰٫۷۳                               |
| CNT@MOF-199 | ۱۲۷۰                           | ۰٫۸۷                               |



شکل ۱۱ - تصویر SEM مربوط به (A) و (B) CNT@MOF-199 و (C) MOF-199.

شکل ۱۳ - هم‌دمای جذب CO<sub>2</sub> در ترکیب CNT@MOF-199 (الف) و ترکیب MOF-199 (ب) در درمای ۲۹۸ کلین

شکل ۱۲ - هم‌دمای جذب- و اجذب نیتروژن در ترکیب MOF-199 (الف) و ترکیب CNT@MOF-199 (ب)

### نتیجه‌گیری

چشمگیری به شبکه می‌بخشد و همین امر منجر به مقاومت بیشتر آن در برابر جذب رطوبت می‌شود. با انجام آزمون‌های جذب گاز، مشخص شد که ساخت این نوع هیبرید بر روی ویژگی‌های جذبی آن نیز تاثیر مثبت داشته است. در واقع طبق داده‌های به دست آمده از BET، کامپوزیت نسبت به MOF-199 دارای حجم روزنه‌ی میکرو بزرگ‌تر خواهد بود. در نتیجه ظرفیت جذب بیشتری برای گاز کربن‌دی‌اکسید در فشارهای بالا از خود نشان می‌دهد. به این ترتیب که میزان جذب گاز CO<sub>2</sub> از ۵٫۸ میلی مول بر گرم به ۹ میلی مول بر گرم جاذب، در فشار ۱۵ بار افزایش پیدا کرده است.

یکی از مشکل‌های پیش روی استفاده از شبکه‌های فلزی آلی، جذب بالای رطوبت توسط این شبکه‌هاست که این امر باعث می‌شود که ظرفیت جذب گاز آن‌ها به مقدار چشمگیری کاهش پیدا کند. همچنین جذب آب توسط این شبکه‌ها باعث تغییر در ماهیت شبکه و تخریب ساختار آن می‌شود. در این پژوهش با سنتز کامپوزیتی از شبکه فلزی آلی، MOF-199 وارد شدن نانولوله‌های کربنی درون شبکه افزون بر این‌که منجر به افزایش پایداری گرمایی آن‌ها می‌شود همچنین خاصیت آبگریزی



تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۲۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۲۳

## مراجع

- [1] House K. Z., Harvey C. F., Aziz M. J., Schrag D. P., [The Energy Penalty of Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture & Storage and Its Implications for Retrofitting the US Installed Base](#), *Energy & Environmental Science.*, **2**(2): 193-205 (2009).
- [2] Sumida K., Rogow D.L., Mason J.A., McDonald T.M., Bloch E.D., Herm Z.R., Bae T.H., Long J.R., [Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks](#), *Chem. Rev.*, **112**: 724 – 781 (2012).
- [3] Uzun A., Keskin S., [Site Characteristics in Metal Organic Frameworks for Gas Adsorption](#), *Progress in Surface Science.*, **8**(1): 56-79 (2014).
- [4] Falcaro P., Ricco R., Doherty C.M., Liang K., Hill A.J., Styles M.J., [MOF Positioning Technology and Device Fabrication](#), *Chem. Soc. Rev.*, **43**(16): 5513-5560 (2014).
- [5] Llewellyn P., Maurin G., Rouquerol J., “[Adsorption by Metal–Organic Frameworks](#)”, Elsevier Ltd., *Adsorption by Powders and Porous Solids*, 565-610 (2014).
- [6] Qiu S., Zhu G., [Molecular Engineering for Synthesizing Novel Structures of Metal–Organic Frameworks with Multifunctional Properties](#), *Chem. Rev.*, **253**: 2891–2911 (2009).
- [7] Wepasnick K.A., Smith B.A., Schrote K.E., Wilson H.K., Diegelmann S.R., Fairbrother D.H., [Surface and Structural Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Following Different Oxidative Treatments](#), *Carbon.*, **49**: 24–36 (2011)
- [8] Ahmed I., Jung S.H., [Composites of Metal–Organic Frameworks: Preparation and Application in Adsorption](#), *Materials Today.*, **17**(3): 136-146 (2014).
- [9] Thuy Van Nguyen Thi., Cam Loc Luu., Tien Cuong Hoang., Tri Nguyen., Thanh Huong Bui., Phuc Hoang Duy Nguyen., Thuy Phuong Pham Thi., [Synthesis of MOF-199 and Application to CO<sub>2</sub> Adsorption](#), *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.*, **4**: 035016 (2013).
- [10] David J.Tranchemontagne., Joseph R.Hunt., Omar M.Yaghi., [Room Temperature Synthesis of Metal–Organic Frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0](#), *Tetrahedron*, **64**(36): 8553-8557 (2008).

[۱۱] رضایی، فاطمه؛ صدرعاملی، سید مجتبی؛ توفیقی داریان، جعفر؛ مفرحی، مسعود، [جداسازی مخلوط گازی کربن دی‌اکسید و نیتروژن با روش جذب سطحی با تناوب فشار- خلاء](#) نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۲**(۳): ۳۹ تا ۴۵ (۱۳۹۲).