

مقاله پژوهشی

سنتز غشای نانوفیلتراسیون Zr/TiO₂ به روش سل-ژل برای فیلتراسیون پساب و نمک‌زدایی

ایوب تعاونی گیلان*

دانشگاه رازی، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد و نساجی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۱۰/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۱/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۲/۱۱

چکیده

در این کار غشای نانوفیلتراسیون (NF) تیتانیای دوپ شده با زیرکونیم خالص با برش مولکولی (MWCO) حدود ۱۰۰۰ Da بوسیله روش سل-ژل کلوییدی تولید شدند. به منظور حذف کامل مواد آلی فرآیند عملیات حرارتی تحت اتمسفر هوا انجام شد و غشای ZrO₂-TiO₂ تولید گردید. سپس این غشاء در دمای ۲۰۰ °C و در اتمسفر هیدروژن به مدت ۳ ساعت کاهیده شده و غشای Zr-TiO₂ تولید گردید. الگوهای XRD و تصاویر TEM نشان دادند که دوپ کردن زیرکونیم رشد دانه‌ای تیتانیا و استحاله فازی آناتاز به روتایل را محدود و به تعویق می‌اندازد که به علت حضور/جانشینی یون Zr⁴⁺ در شبکه تیتانیا است. نتایج آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن BET-BJH نشان داد که غشای تولیدی ZrO₂-TiO₂ با غلظت زیرکونیم ۳۰ dwb% و دمای عملیات حرارتی ۵۰۰ °C دارای اندازه تخلخل ۱/۲ nm هستند. بعد از کاهش توسط اتمسفر هیدروژن، اثر ممانعتی دوپ کردن زیرکونیم بر روی استحاله فازی تضعیف شده و غشاهای Zr-TiO₂ با ساختار بازتر و اندازه تخلخل بزرگتر ۲/۴ nm تولید شدند که نشان می‌دهد که اثر ممانعتی دوپ کردن زیرکونیم بر روی رشد بلوری و استحاله فازی آناتاز به روتایل برای ZrO₂، Zr⁰، Zr⁴⁺ (سه حالت شیمیایی از عنصر زیرکونیم) به ترتیب بهبود یافته است. در نهایت غشاهای نانوفیلتراسیون Zr-TiO₂ با میزان نفوذپذیری آب برابر ۱۰ L/(m² h bar) تولید شدند. همچنین این غشاهای دارای دفع یونی بالایی برای یون‌های دو ظرفیتی (برای Mg²⁺ برابر ۷۹٪) و دفع یونی نسبتاً پایین تری برای یون‌های تک ظرفیتی (مانند Li⁺ حدود ۴۲٪ و Na⁺ کمتر از ۳۰ درصد) هستند.

واژه‌های کلیدی: تیتانیا، زیرکونیم، غشاهای نانوفیلتراسیون، فرآیند سل-ژل، نمک‌زدایی.

۱- مقدمه

مولکولی استفاده می‌شود. امروزه این فرآیند با جزئیات زیاد و در حوزه‌های مختلف شامل صنایع غذایی، دارویی و تصفیه آب مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. فرآیند نانوفیلتراسیون معمولاً برای دفع حل‌شونده‌های با وزن

امروزه فرآیند نانوفیلتراسیون به سرعت در حال توسعه می‌باشد. این فرآیند برای جداسازی مخلوط‌ها در مقیاس

* عهده‌دار مکاتبات: ایوب تعاونی گیلان

نشانی: کرمانشاه، دانشگاه رازی، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد و نساجی

تلفن: ۰۸۳-۳۴۲۷۴۵۵۲، دورنگار: ۰۸۳-۳۴۲۷۴۵۵۲، پست الکترونیکی: a.taavoni@gmail.com

بنابراین دو عامل به تعویق انداختن استحاله فازی آنتاز به روتایل و نیز جلوگیری از رشد دانه‌ای برای تولید غشای تیتانیای بدون ترک و با اندازه تخلخل بین ۱-۲ nm مهم خواهند بود.

در دهه‌های گذشته بوسیله تغییر شیمی فرآیند سل-ژل یا بوسیله تغییر در فرآیند خشک کردن و تفجوشی بهبود قابل توجهی در به تعویق انداختن استحاله فازی آنتاز به روتایل انجام گرفته است [۲۹،۳۰]. در طول سالیان متمادی تلاش‌های زیادی برای دوپ کردن عناصر فلزی [۳۱،۳۲] و غیر فلزی [۳۳،۳۴] با تیتانیا برای دستیابی به خواص جدید فوتوکاتالیستی انجام گرفته که در این میان دوپ کردن عناصر فلزی علاوه بر تغییر خاصیت فوتوکاتالیستی، بر روی استحاله فازی آنتاز به روتایل نیز تاثیرگذار بوده است. در تحقیقات گذشته چندین فلز مانند زیرکونیم، آهن، منیزیم و پالادیوم برای به تعویق انداختن این استحاله فازی تیتانیا استفاده شده است [۳۵-۳۸]. در واقع عناصر فلزی دوپ شده اغلب به صورت اکسید فلزی وجود دارند با این تفاوت که زیرکونیا هنوز به لحاظ شیمیایی پایدار است در حالی که اکسید آهن، اکسید منیزیم و اکسید پالادیوم با اسید واکنش داده و در محیط اسیدی پایداری شیمیایی تیتانیا را کاهش می‌دهند.

در این کار ما غشای نانوفیلتراسیون تیتانیا را با دوپ کردن زیرکونیم که از لحاظ شیمیایی ناپایدار است [۳۹]، با استفاده از روش سل-ژل کلونیدی برای نانوفیلتراسیون تولید کردیم. به منظور حذف کامل مواد آلی فرآیند عملیات حرارتی تحت اتمسفر هوا انجام شد و غشای ZrO_2-TiO_2 تولید گردید. سپس این غشاء در اتمسفر هیدروژن کاهیده شده و غشای $Zr-TiO_2$ تولید گردید. سپس تاثیر دوپ کردن زیرکونیم (با حالات شیمیایی مختلف) بر روی ریزساختار غشاهای ZrO_2-TiO_2 و $Zr-TiO_2$ با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، جذب-واجذب نیتروژن (BET- BJH)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس بررسی گردید. در

مولکولی بین ۱۰۰۰-۲۰۰۰ Da مانند نمک‌های غیر آلی یا اجزاء یونی کوچک مورد استفاده قرار می‌گیرد. غشاهای نانوفیلتراسیون سرامیکی به دلیل مقاومت بالا در محیط‌های خورنده، دارای کاربردهای صنعتی بیشتری نسبت به غشاهای فیلتراسیون پلیمری هستند [۱-۳]. لذا اکثر تحقیقات دهه‌های اخیر بر روی تولید این نوع غشاها متمرکز شده است.

فرآیند سل-ژل کلونیدی یکی از مهمترین روش‌ها برای سنتز این نوع غشاها بوده است. تا به امروز انواع مختلفی از غشاها شامل گاما-آلومینا [۴-۶]، تیتانیا [۷-۱۱]، زیرکونیا [۱۴-۱۶] و تیتانیا-زیرکونیا [۱۵،۱۶] بوسیله این روش تولید شده‌اند. برای تولید در مقیاس صنعتی روش سل-ژل کلونیدی به دلیل خواص عملکردی آسان و تبخیر پایین، به فرآیند سل-ژل پلیمری ترجیح داده می‌شود. بر اساس بررسی ما، صرفاً تعداد کمی غشاء مانند هافنیا [۱۷-۱۹] و تیتانیا-سیلیکا [۲۰،۲۱،۱۱] با این فرآیند ساخته شده‌اند. یکی از سختی‌های استفاده از فرآیند سل-ژل کلونیدی، مشکل در تولید مواد با اندازه‌ای دانه‌ای کمتر از ۱۰ nm است [۲۲،۲۳].

به دلیل پایداری شیمیایی و حرارتی عالی مواد تیتانیا، حجم وسیعی از فعالیت‌های تحقیقاتی بر روی تولید تیتانیای نانو ساختار متمرکز شده است. علی‌رغم اینکه طی سالیان گذشته سل‌های ذره‌ای پایدار تیتانیا با اندازه ذرات سل پایین تر از ۱۰ nm تولید گردیده‌اند [۲۴-۲۶] اما نکته مهم و بحرانی برای تولید غشای تیتانیای مناسب نانوفیلتراسیون این است که بتوان اندازه دانه‌ای آن را در طول فرآیند عملیات حرارتی در کمتر از ۱۰ nm حفظ نمود. علاوه بر این استحاله فازی آنتاز به روتایل در دمای حدود $350^\circ C$ در تیتانیا با تغییر حجم حدود ۸ درصد همراه است [۲۷،۲۸] و با رشد ذرات کوچک آنتاز به ذرات بزرگ روتایل اتفاق می‌افتد که رشد قابل توجه دانه و تخلخل را به همراه خواهد داشت و این موضوع باعث ایجاد ترک در لایه غشائی خواهد شد بنابراین برای دستیابی به یک لایه غشائی بدون ترک باید از انجام این نوع استحاله در حین فرآیند عملیات حرارتی جلوگیری شود.

به روش مشابه سل های کلوئیدی تیتانیای دوپ شده با مقادیر مشخص زیر کونیم تهیه گردیدند.

نمونه های تیتانیای بدون پایه با ریختن سل کلوئیدی داخل یک ظرف پتری، خشک کردن در هوای مرطوب در 60°C به مدت ۴ ساعت و در نهایت عملیات حرارتی در دمای بین $350-500^{\circ}\text{C}$ با آهنگ گرمایش و سرمایش ۱ درجه بر دقیقه تولید گردیدند. نمونه های Zr-TiO_2 با کاهش نمونه های $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ در اتمسفر هیدروژن به مدت ۳ ساعت و در دمای 200°C تولید گردیدند. به منظور ارجاع سریع، نمونه ها بسته به مقدار زیر کونیم استفاده شده بر اساس وزن خشک ماده اولیه (dry weight basisi (dwb)) که شامل ۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ dwb%(g/100g) و نسبت مولی Zr/Ti به ترتیب برابر ۰، ۰/۲۵، ۰/۳۲، ۰/۴۱ و ۰/۵ شماره گذاری گردیده که در جدول ۱ آورده شده اند.

جدول ۱: نامگذاری نمونه های تیتانیای دوپ شده با زیر کونیا (با غلظت های مختلف Zr).

نمونه	کسر جرمی Zr (dwb% TiO_2)
Zr-0-TiO ₂	۰
Zr-25-TiO ₂	۲۵
Zr-30-TiO ₂	۳۰
Zr-35-TiO ₂	۳۵
Zr-40-TiO ₂	۴۰

۳-۲- آماده سازی غشاهای $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ، Zr-TiO_2 و تیتانیای دوپ نشده

غشای $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ بوسیله غوطه ور کردن سطح غشای آلترافیلتراسیون $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در یک محلول سل به مدت ۶ دقیقه و سپس خشک کردن در هوای مرطوب به مدت ۳ ساعت در دمای 60°C تهیه گردیدند. سپس فرآیند غوطه وری و خشک کردن یکبار دیگر تکرار گردیده و سپس در 500°C و با آهنگ گرمایش و سرمایش ۱ درجه بر دقیقه تف جوشی گردید. غشای Zr-TiO_2 با کاهش غشای $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ در

نهایت عملکرد غشاهای تیتانیا دوپ نشده و غشای Zr-TiO_2 با اندازه گیری میزان عبور آب خالص، برش مولکولی (MWCO) و خواص دفع با استفاده از محلول های الکترولیتی مانند NaCl ، Na_2SO_4 ، LiCl ، MgCl_2 بررسی گردید.

۲- فعالیت های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

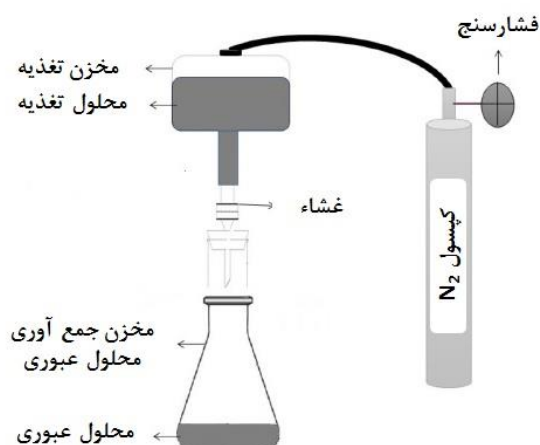
ایزوپروپوکسید تیتانیم (IV) (TTIP, Sigma-Aldrich, 97%)، ایزوپروپانول (IPA, Aldrich, P99.7%)، دی اتانول آمین (DEA, Sigma-Aldrich, 99%)، اسید نیتریک ۷۰ درصد (HNO₃, Sigma-Aldrich) و n-پروپوکسید زیر کونیم (IV) (Fluka, 70%)، برای تولید سل های نانواندازه تیتانیا و تیتانیای دوپ شده با زیر کونیم استفاده گردیدند.

یک غشای متقارن و میکروفیلتراسیون دیسکی شکل آلفا-آلومینا (قطر تخلخل $0.2\ \mu\text{m}$) (Jiangsu Jiuwu Hi-Tech) به عنوان پایه استفاده گردید که بر روی سطح آن سل اولیه بوهمیت ($\gamma\text{-AlOOH}$ با اندازه ذرات تقریباً ۳۰ nm) پوشش داده شده و به منظور تولید لایه میانی آلترافیلتراسیون $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ تف جوشی گردید که لایه اصلی نانوفیلتراسیون بر روی این لایه میانی قرار می گیرد.

۲-۲- آماده سازی سل های کلوئیدی و غشاهای تیتانیا و تیتانیای دوپ شده با زیر کونیم

سل های کلوئیدی تیتانیا به این صورت آماده می شوند که مقدار مشخصی از TTIP، که به صورت جزئی با دی اتانول آمین مخلوط شده است، به مدت ۶۰ دقیقه داخل ایزوپروپانول حل گردید. سپس مقدار مشخصی آب در 45°C و به مدت یک ساعت به صورت قطره قطره و همراه با همزدن شدید به محلول اضافه گردید تا TTIP به صورت کامل هیدرولیز شود. سپس به منظور پیتیزاسیون محلول، اسید نیتریک اضافه گردیده و محلول به مدت ۶ ساعت همزده می شود تا یک سل شفاف تشکیل گردد. نسبت مولی

۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ Da) و آلترافیلتراسیون (شامل پلی اتیلن گلیکول با وزن‌های مولکولی ۶۰۰، ۱۵۰۰، ۳۰۰۰، ۴۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ Da) با غلظت کلی ۳ g/l تهیه گردید. آنالیز محلول‌های تغذیه و عبوری بوسیله کروماتوگرافی عبور ژل (GPC, Waters) انجام گرفت. وزن مولکولی از PEG که ۹۰ درصد آن قابل عبور از غشاء نمی باشد به عنوان برش مولکولی تعیین می گردد.



شکل ۱: تصویر سیستم فرآیند غشایی با شارش عمودی برای انجام آزمایشات اندازه‌گیری میزان عبور آب، تعیین برش مولکولی و نمک‌زدایی.

خصوصیات دفع نمک با استفاده از محلول‌های تک جزئی نمک NaCl ، Na_2SO_4 ، LiCl ، MgCl_2 و اندازه‌گیری غلظت یون محلول نمک تغذیه و عبوری با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت شده القائی ICP (Optima 7000 DV-ICP, Perkin-Elmer) محاسبه گردید. غلظت محلول‌های تک ظرفیتی نمک در فشار ۰/۶ MPa و دمای 30°C بین ۰/۱-۰/۰۵ mol/lit بود.

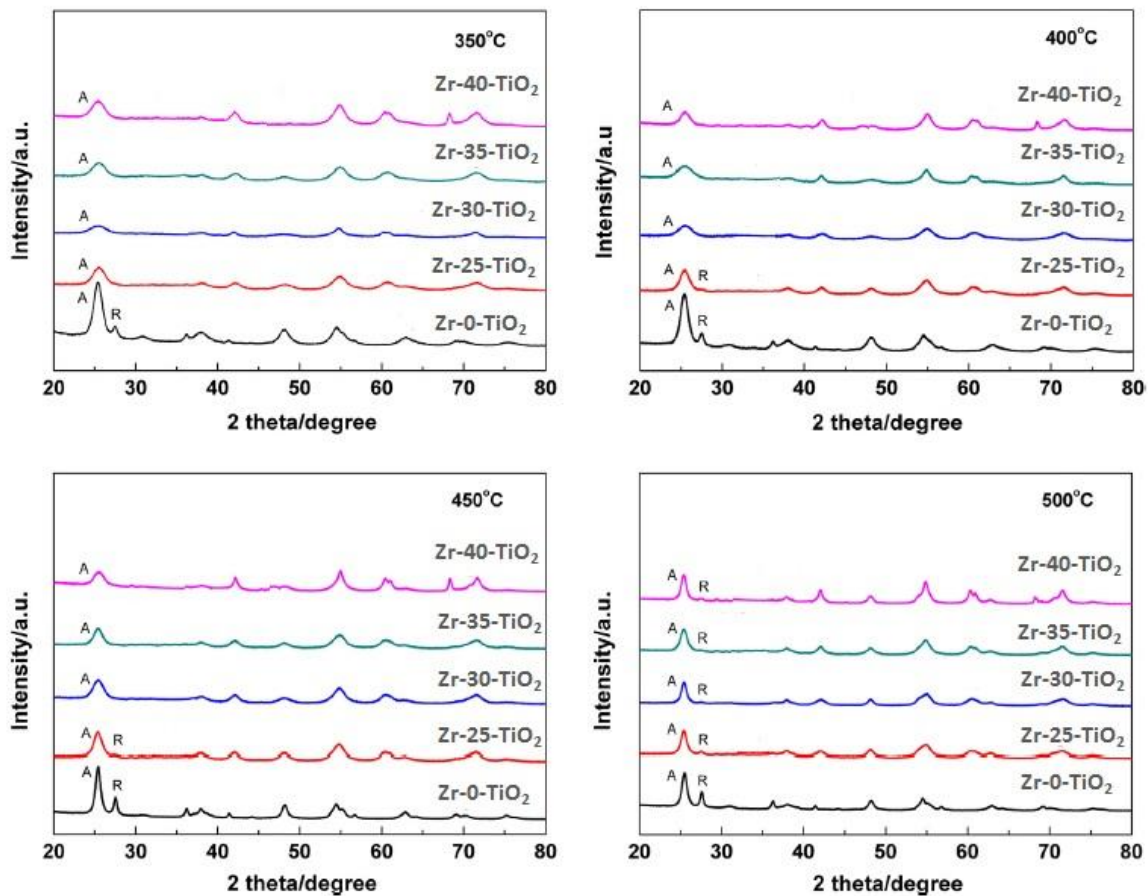
مورفولوژی سطحی و ضخامت غشاء با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری گسیل میدانی FESEM (S4800, Hitachi) و در ولتاژ عملکردی ۵ kV محاسبه گردید.

اتم‌سفر هیدروژن به مدت ۳ ساعت و در دمای 200°C تولید گردید. غشای بدون زیرکونیم نیز با استفاده از سل کلوئیدی تیتانیا و با فرآیند مشابه با سنتز غشای $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ تهیه گردید.

۲-۴- مشخصه‌یابی

برای انجام آنالیزهای XRD، TEM، XPS و جذب-واجذب نیتروژن (BET-BJH) نمونه‌ها به شکل پودری در آورده شدند. ساختار بلوری و ترکیب فازی بوسیله پراش اشعه ایکس (Rigaku SmartLab X-ray diffractometer) در 40° کیلوولت و 20 mA با استفاده از تابش $\text{K}\alpha$ مس ($\lambda=0/154\text{nm}$) و 2θ بین 20° - 80° مشخص گردیدند. اندازه بلوری با استفاده از معادله شرر و FWHM (۱۰۱) پیک آناتاز تیتانیا تخمین زده شد. سطح ویژه، توزیع اندازه تخلخل و حجم تخلخل با استفاده از آنالیز جذب-واجذب نیتروژن (BELSORP Mini) و در 77 K محاسبه گردید. از میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM (JEOL JEM-2100) برای تایید اندازه بلوری اندازه‌گیری شده استفاده گردید. حالت شیمیایی و ترکیب بوسیله آنالیز طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس XPS ($\text{AlK}\alpha$ 1486.6 eV) مشخص گردید.

میزان عبورپذیری آب غشاهای تولید شده با استفاده از سیستم جریان عمودی طراحی شده (شماتیک طرح در شکل ۱ نشان داده شده است) و اندازه‌گیری میزان عبور آب دیونیزه در بازه فشاری از ۰/۴ تا ۰/۸ MPa محاسبه گردید. برش مولکولی غشاء با استفاده از میزان دفع پلی اتیلن گلیکول (PEG, Sigma-Aldrich, >99%) در فشار ۰/۵ MPa و دمای اتاق محاسبه گردید. میزان دفع PEG با استفاده از یک محلول شامل وزن‌های مختلف مولکولی پلی اتیلن گلیکول اندازه‌گیری گردید. دو نوع محلول برای نانوفیلتراسیون (شامل پلی اتیلن گلیکول با وزن‌های مولکولی ۲۰۰، ۶۰۰،



شکل ۲: الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌های ZrO_2-TiO_2 با غلظت‌های مختلف Zr و کلسینه شده در دماهای مختلف.

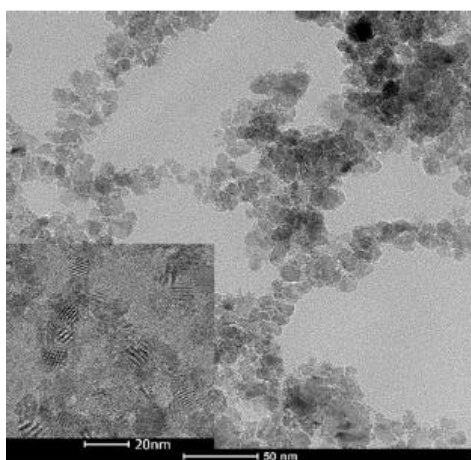
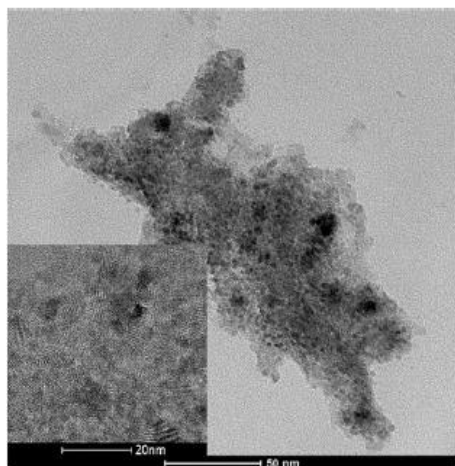
۳- نتایج بحث

۳-۱- تاثیر مقدار Zr و دمای عملیات حرارتی بر روی ریزساختار نمونه‌های ZrO_2-TiO_2

در این بخش آنالیزهای XRD، XPS، TEM و جذب-واجذب نیتروژن برای بررسی تغییر ریزساختار نمونه‌های ZrO_2-TiO_2 بر حسب مقدار Zr و دمای عملیات حرارتی استفاده و مکانیزم‌های ممانعت و تعویق ناشی از افزایش Zr بررسی گردیده است. شکل ۲ الگوی اشعه ایکس نمونه‌های ZrO_2-TiO_2 را برای مقادیر مختلف Zr (بین مقادیر ۰-۴۰ dwb%) و دمای عملیات حرارتی (Heat treatment) در محدوده دمایی ۳۰۰-۵۰۰°C نشان می‌دهد. برای نمونه‌های دوپ نشده پیک اصلی آاناتاز (۱۰۱) در $2\theta=25/4^\circ$ و روتایل (۱۱۰) در $2\theta=27/5^\circ$ در ۳۵۰°C به وضوح قابل مشاهده است در حالیکه هیچ پیکی از روتایل برای نمونه‌های

ZrO_2-TiO_2 قابل مشاهده نیست که به روشنی بیانگر اثر ممانعتی افزایش Zr بر روی استحالته فازی آاناتاز به روتایل است. با افزایش دمای عملیات حرارتی تا ۴۰۰°C، پیک مشخصه روتایل برای نمونه $Zr-25-TiO_2$ ظاهر می‌شود که بیانگر غلظت ناکافی Zr برای به تعویق انداختن استحالته روتایل است. هنگامی که غلظت Zr تا ۴۰ dwb% افزایش می‌یابد، دمای استحالته فازی آاناتاز به روتایل تا محدوده دمایی ۴۵۰-۵۰۰°C بالاتر می‌رود. پیک اصلی آاناتاز برای نمونه‌های $Zr-30-TiO_2$ و $Zr-40-TiO_2$ دارای شدت پایین و پهنای زیاد است که نشان می‌دهد دوپ کردن Zr باعث ایجاد محدودیت در تشکیل ساختار بلوری و کوچک شدن اندازه بلوری خواهد شد [۳۹،۴۰]. علت این موضوع این است که ورود اتم Zr با شعاع بزرگتر از اتم Ti داخل شبکه تیتانیا باعث انبساط شبکه خواهد شد. پیک‌های مربوط به Zr و

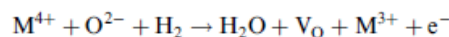
مقدار محاسبه شده توسط معادله شرر برای پیک آناتاز (۱۰۱)، که حدود ۱۰nm است، نزدیک است. همچنین اندازه بلوری محاسبه شده از روی TEM برای نمونه Zr-30-TiO₂ تقریباً ۵ nm و کوچکتر از اندازه بلوری نمونه Zr-0-TiO₂ بوده و در تطابق با اندازه بلوری محاسبه شده از الگوی پراش اشعه ایکس (حدود ۵/۷ nm) است.



شکل ۳: تصاویر TEM نمونه Zr-0-TiO₂ (سمت چپ) و نمونه Zr-30-TiO₂ (سمت راست) کلسینه شده در ۵۰۰ °C و تصاویر با بزرگنمایی بالا.

شکل ۴ طیف XPS نمونه‌های دوپ نشده و دوپ شده Zr-30-TiO₂ و عملیات حرارتی شده در ۵۰۰ °C را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشخص است طیف Zr 3d در نمونه‌های دوپ شده در مقایسه با نمونه‌های دوپ نشده به راحتی قابل رویت است. بین طیف Ti 2p در نمونه‌های دوپ

ZrO₂ حتی در غلظت‌های بالا نیز ظاهر نگردیدند که علاوه بر پایین بودن دمای عملیات حرارتی برای ظهور این پیک‌ها، نشان می‌دهد که یون Zr به خوبی داخل شبکه آناتاز یا مرزخانه‌ها وارد شده است [۳۹]. همچنین کوچک شده اندازه دانه به محدوده نانومتر افزایش شدید سطح ویژه را به دنبال خواهد داشت بنابراین بخشی از انرژی مورد نیاز برای استحاله فازی توسط این انرژی سطحی جبران شده و بنابراین شروع استحاله فازی آمورف به آناتاز نسبت به مواد با اندازه دانه‌ای بزرگتر به دمای پایین‌تری شیفت پیدا می‌کند [۲۸]. به منظور بررسی و توضیح مختصر تشکیل Zr-TiO₂ از ZrO₂-TiO₂ جنبه ترمودینامیکی در دمای ۲۰۰ °C و در حضور اتمسفر هیدروژن خشک از نمودارهای الینگهام-ریچارسون بهره گرفته شده است. اتمسفر هیدروژن باعث تشکیل جای خالی اکسیژن در ترکیب می‌شود و هر چقدر میزان و فشار هیدروژن افزایش یابد تعداد این جای خالی افزایش خواهد یافت که این جای خالی توسط واکنش ذیل قابل کنترل است:



که M می‌تواند Ti و Zr باشد. با بهره‌گیری از نمودارهای الینگهام-ریچارسون و محاسبه ΔG واکنش فوق برای دو عنصر ذکر شده در دمای ۲۰۰ °C و فشار لحظه‌ای (با تشکیل بخار آب (خروج هیدروژن) و نیز تغییر حجم و میزان شارش هیدروژن، فشار آن نیز تغییر می‌کند) ΔG برای جایگذاری M با Zr از ΔG همین واکنش برای جایگذاری M با Ti منفی‌تر بوده بنابراین در دمای ثابت ۲۰۰ °C و تا فشار حدود ۶ mbar کاهش زیرکونیا که همراه با ایجاد بخار آب است از لحاظ ترمودینامیکی محتمل‌تر بوده و نتایج سایر آنالیزها نیز تایید کننده این موضوع هستند.

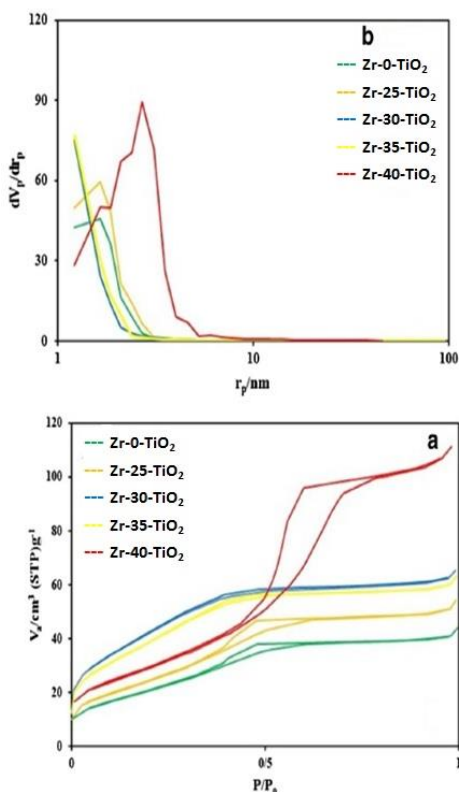
شکل ۳ تصویر TEM نمونه‌های Zr-0-TiO₂ و Zr-30-TiO₂ کلسینه شده در ۴۰۰ °C را نشان می‌دهد. با استفاده از این تصاویر TEM با بزرگنمایی بالا، اندازه بلوری برای نمونه Zr-0-TiO₂ حدود ۹/۷ nm تخمین زده می‌شود که تقریباً به

جدول ۲: اثر دوپ کردن زیر کونیا با غلظت‌های مختلف Zr بر روی ساختار تخلخل نمونه‌های تیتانیای کلسینه شده در ۵۰۰ °C.

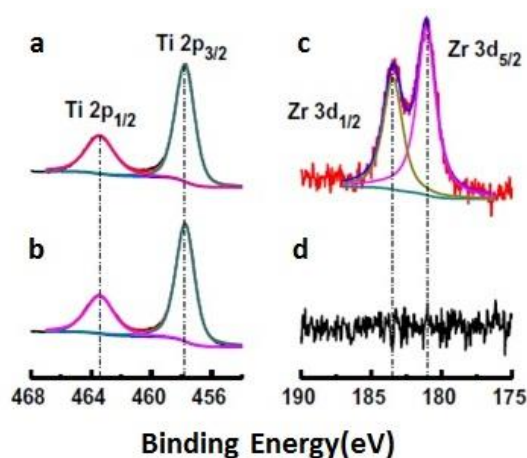
نمونه	نوع جذب	سطح ویژه BET (m ² /g)	اندازه تخلخل (nm)	حجم تخلخل (cm ³ /g)
Zr-0-TiO ₂	IV	۷۴	۱/۶۴	۰/۰۶۶
Zr-25-TiO ₂	IV	۸۶	۱/۶۴	۰/۰۸۳
Zr-30-TiO ₂	I + IV	۱۵۳	۱/۲۱	۰/۱۰۸
Zr-35-TiO ₂	IV	۱۴۰	۱/۱۹	۰/۰۹۶
Zr-40-TiO ₂	IV	۱۰۳	۲/۷۱	۰/۱۷۰

سطح ویژه، اندازه و حجم تخلخل در شکل ۵ و جدول ۲ آورده شده است. هنگامی که نمونه‌های تیتانیای دوپ شده با غلظت پایین‌تر از ۳۵ dwb% در دمای ۵۰۰ °C کلسینه می‌شوند، سطح ویژه تا حدودی در مقایسه با نمونه‌های دوپ نشده افزایش پیدا کرده و اندازه تخلخل کاهش پیدا می‌کند. که احتمالاً به دلیل حضور ترکیب Zr و اثر محدود کنندگی آن بر روی رشد دانه خواهد بود.

شده و دوپ نشده اختلاف مهمی دیده نمی‌شود. فیت کردن پیک نشان می‌دهد که Ti²⁺/Ti³⁺ وجود نداشته و صرفاً یون Ti⁴⁺ وجود دارد که بیانگر این موضوع است که دوپ کردن زیر کونیم ساختار بلوری شبکه آناتاز را تغییر نداده است و بنابراین یون‌های Zr به جای تغییر حالت والانس Ti باید یا جایگزین این یون‌ها شده یا داخل سایت‌های ذاتی خالی شبکه آناتاز قرار گیرند [۳۹].



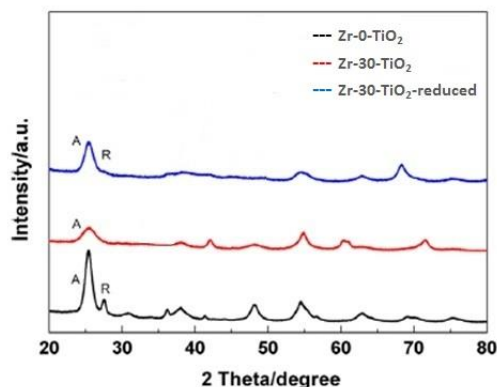
شکل ۵: اثر غلظت Zr بر روی (a) منحنی‌های جذب-واجذب نیتروژن و (b) توزیع اندازه تخلخل نمونه‌های کلسینه شده در ۵۰۰ °C.



شکل ۴: طیف XPS ارییتال 2p Ti، (a) Zr-30-TiO₂ و (c) تیتانیای دوپ نشده، طیف XPS ارییتال 3d Zr (b) و Pd-30-TiO₂ و (d) تیتانیای دوپ نشده.

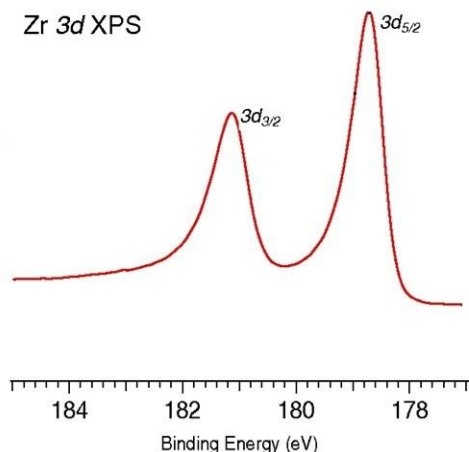
این جانشینی ممکن است باعث تغییر شکل در شبکه تیتانیا و آزاد کردن انرژی تغییر شکل شده که دلیل اصلی و کلیدی برای پایدار سازی فاز آناتاز و جلوگیری از استحاله فازی آن به روتایل و نیز ایجاد محدودیت در رشد دانه خواهد بود. اثر دوپ کردن زیر کونیم بر روی ساختار تخلخل مواد تیتانیای

دوپ نشده با ترکیب روتایل ۳/۲۰٪ است که بیانگر اثر ممانعتی دوپ کردن پالادیوم بر روی استحاله فازی آاناتاز به روتایل است.



شکل ۶: مقایسه الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌های $Zr-TiO_2$ ، ZrO_2-TiO_2 و تیتانیای دوپ نشده کلسینه شده در $500^\circ C$.

طیف XPS اربیتال $Zr\ 3d$ و تصویر TEM نمونه‌های $Zr-TiO_2$ در شکل ۷ نشان داده شده‌اند.



شکل ۷: طیف XPS اربیتال $Zr\ 3d$ نمونه $Zr-TiO_2$.

مشاهده می‌شود که مقدار انرژی پیوندی برای پیک $3d_{5/2}$ در Zr^0 برابر $178/9\ eV$ است که با مقادیر گزارش شده در منابع همخوانی دارد. نتیجه مویید این موضوع است که Zr^{4+} و ZrO_2 موجود در نمونه‌های ZrO_2-TiO_2 به صورت کامل به فلز Zr در نمونه‌های $Zr-TiO_2$ کاهش یافته‌اند. با در نظر

هنگامی که غلظت Zr پایین‌تر از $25\ dwb\%$ است به دلیل کاهش میزان دوپ شدن Zr ، تغییر اندکی در ریزساختار مشاهده می‌شود. وقتی غلظت Zr تا مقدار $30\ dwb\%$ افزایش می‌یابد، ذرات Zr^{4+} و ZrO_2 به افزایش ترکیب بدون تخلخل در ریزساختار مخلوط کمک می‌کنند و بنابراین ماکزیمم سطح ویژه برابر $153\ m^2/g$ و مینیمم اندازه تخلخل برابر $1/2\ nm$ خواهد شد. با افزایش غلظت Zr تا $40\ dwb\%$ ، سطح ویژه به آرامی کاهش و اندازه تخلخل افزایش می‌یابد به طوریکه حتی سطح ویژه نمونه‌های $Zr-40-TiO_2$ پایین‌تر از سطح ویژه نمونه‌های تیتانیای دوپ نشده خواهد شد. دلیل این موضوع افزایش مقدار زیاد Zr و تمایل به تشکیل ریزساختار با ترکیب بدون تخلخل و در نتیجه کاهش سطح ویژه می‌باشد. روند تغییرات حجم تخلخل مشابه با روند تغییرات اندازه تخلخل است. هر چقدر حجم تخلخل بیشتر باشد، ساختار دارای تخلخل بیشتر بوده و حجم ماده نیز بیشتر خواهد بود. این پدیده نشان می‌دهد که ذرات زیر کونیا بجای پر کردن تخلخل، به سمت بخشی از ساختار متخلخل غشاء متمایل شده و باعث ایجاد تخلخل‌های بزرگتر می‌شوند.

۳-۲- تاثیر حالت‌های شیمیایی مختلف Zr بر روی ریزساختار نمونه‌های TiO_2

در قسمت قبل نمونه‌های $Zr-30-TiO_2$ با اندازه تخلخل $1/2\ nm$ به عنوان نمونه‌های بهینه برای کاهش ZrO_2 به فلز Zr تعیین گردیدند. در این بخش نمونه‌های $Zr-30-TiO_2$ کاهش یافته شده ($Zr-TiO_2$) و کاهش نشده (ZrO_2-TiO_2) به منظور بررسی تاثیر حالت‌های مختلف شیمیایی Zr بر روی ریزساختار مواد تیتانیا مورد بررسی و آنالیز قرار گرفته است. $Zr-TiO_2$ در مقایسه با نمونه‌های دوپ نشده تیتانیا در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. برای نمونه‌های $Zr-TiO_2$ پیک کوچکی از فاز روتایل ظاهر شده است در حالیکه هیچ پیکی برای نمونه ZrO_2-TiO_2 مشاهده نمی‌شود با وجود این ترکیب روتایل نمونه‌های $Zr-TiO_2$ ($2/0\%$) هنوز پایین‌تر از نمونه‌های تیتانیای

زیرکونیم باشد. با وجود این اندازه تخلخل نمونه‌های Zr-TiO₂ هنوز کوچکتر از نمونه‌های تیتانیای دوپ نشده است که موید اثر فلز Zr بر روی کنترل ساختار حفره می‌باشد.

گرفتن مکانیزم ممانعتی زیرکونیم که در بخش قبل شرح داده شد، این اثر ممانعتی به ترتیب Zr⁰، ZrO₂ و Zr⁴⁺ (سه حالت شیمیایی از فلز زیرکونیم) بر روی رشد دانه‌ای و استحاله فازی آاناتاز به روتایل بهبود یافته است.

جدول ۳: اثر حالات مختلف Zr بر روی ساختار تخلخل نمونه‌های تیتانیای کلسینه شده در ۵۰۰ °C.

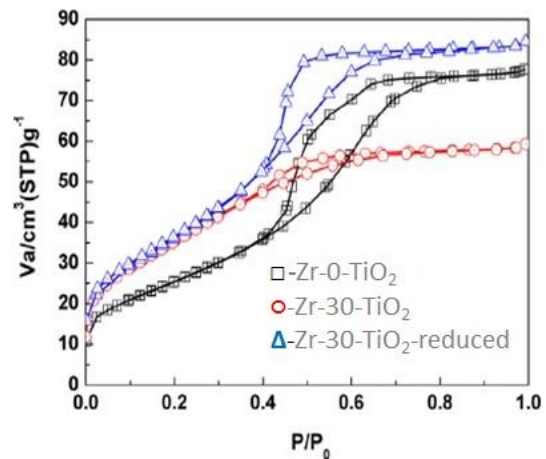
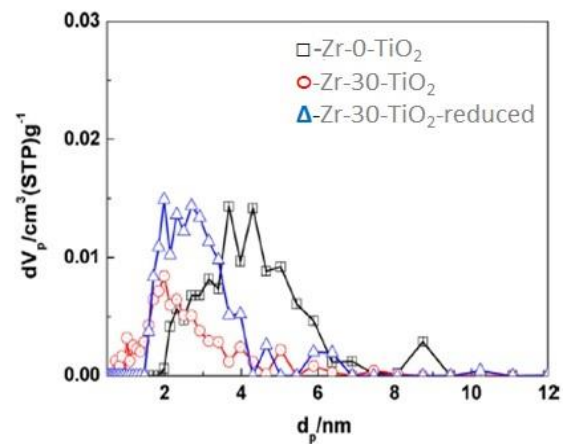
نمونه	نوع جذب	سطح ویژه BET (m ² /g)	اندازه تخلخل (nm)	حجم تخلخل (cm ³ /g)
Zr-0-TiO ₂	IV	۷۴	۱/۶۴	۰/۰۶۶
Zr-30-TiO ₂	I + IV	۱۵۳	۱/۲۱	۰/۰۰۱
Zr-30-TiO ₂ کاهش داده شده	IV	۱۲۱	۲/۴	۰/۱۰۸

۳-۳- ویژگی دفع و یون زدایی نمونه‌های

Zr-TiO₂ و تیتانیای دوپ نشده

در این بخش مشخصات دفع غشاهای نانوفیلتراسیون Zr-TiO₂ مورد بررسی قرار گرفته است. در همین حال برای تایید بهتر اثر دوپ کردن Zr بر روی بهبود عملکرد غشاء، خصوصیات دفع غشای تیتانیای دوپ نشده نیز برای مقایسه آنالیز و بررسی گردید. تصاویر SEM غشاهای نانوفیلتراسیون Zr-TiO₂ در شکل ۹ نشان داده شده است.

همانطور که از تصاویر مشخص است لایه غشائی بدون ترک با ضخامت ۵۰۰ nm و بدون هیچگونه نفوذی تولید شده است. میزان عبور آب خالص و نیز دفع PEG غشاهای تیتانیای دوپ نشده و نانوفیلتراسیون Zr-TiO₂ در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشخص است میزان شارش آب خالص از غشاهای دوپ نشده و نانوفیلتراسیون Zr-TiO₂ به صورت خطی با افزایش فشار افزایش می‌یابد، میزان شارش هر دو غشاء بعد از لایه‌نشانی لایه بالایی بر روی پایه آلفا-آلومینا تا حد زیادی کاهش

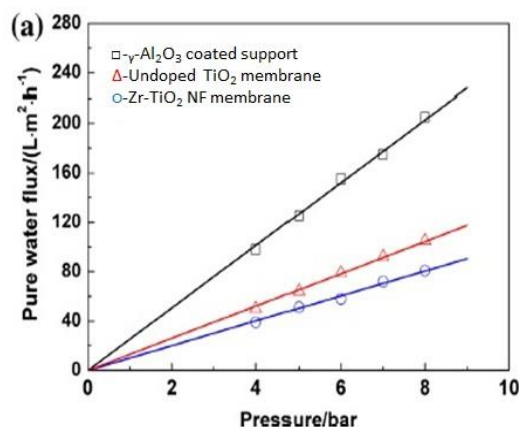
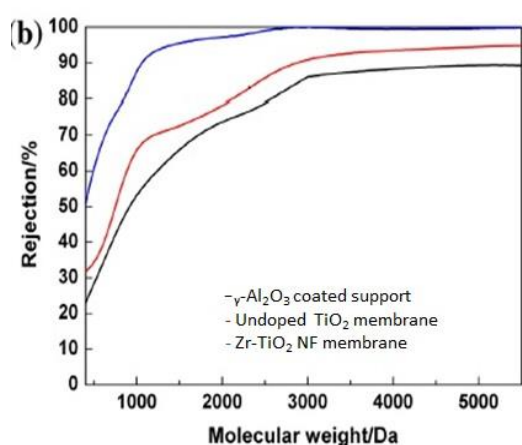


شکل ۸: منحنی‌های جذب-واجذب نیتروژن (سمت چپ) و توزیع اندازه تخلخل (سمت راست) نمونه Zr-TiO₂.

ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن نمونه‌های ZrO₂-TiO₂ و Zr-TiO₂ در مقایسه با نمونه‌های دوپ نشده در شکل ۸ نشان داده شده‌اند و داده‌های مربوط به سطح ویژه، اندازه و حجم تخلخل نیز در جدول ۳ آورده شده‌اند. مشخص است که اندازه تخلخل ۲/۴ nm نمونه‌های Zr-TiO₂ بزرگتر از نمونه‌های ZrO₂-TiO₂ هستند و سطح ویژه و حجم تخلخل کاهش پیدا کرده است که می‌تواند به دلیل حضور ذرات

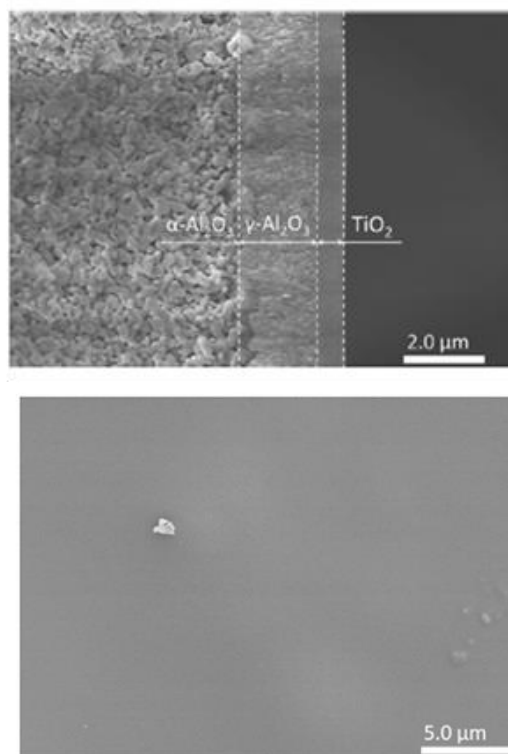
شکل ۱۱ خصوصیات دفع یونی غشاهای دوپ نشده و نانوفیلتراسیون Zr-TiO₂ برای محلول‌های نمکی تک جزئی NaCl، LiCl، MgCl₂ و Na₂SO₄ به صورت تابعی از غلظت محلول نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است غلظت‌های بالاتر باعث دفع یونی پایین‌تر می‌شوند که علت آن تغییر در ضخامت لایه دوگانه الکتریکی تشکیل شده در روی حفره‌های غشاء در اثر تماس با محلول نمک خواهد بود. وقتی غلظت محلول نمک افزایش می‌یابد ضخامت لایه

می‌یابد و در نهایت آهنگ دفع PEG افزایش می‌یابد. میزان شارش آب خالص و برش مولکولی غشای نانوفیلتراسیون Zr-TiO₂ به ترتیب برابر (۱۰ L/(m² h bar) و ~۱۰۵۰ Da می‌باشد که با قطر استوک حدود ۱/۶۴ nm در تطابق است. [۷]



شکل ۱۰: (a) میزان عبورپذیری آب خالص و (b) میزان دفع PEG غشاهای دوپ نشده و Zr-TiO₂ کلسینه شده در ۵۰۰ °C.

دوگانه کاهش می‌یابد و باعث دفع کمتر خواهد شد. همانطور که مشخص است برای هر دو غشاء آهنگ دفع یون‌های دو ظرفیتی Mg²⁺ بالاتر از یون‌های تک ظرفیتی مانند Li⁺ و Na⁺ است که مشخصه غشاهای نانوفیلتراسیون با



شکل ۹: تصاویر SEM سطح (سمت چپ) و سطح مقطع (سمت راست) غشای Zr-TiO₂ کلسینه شده در ۵۰۰ °C.

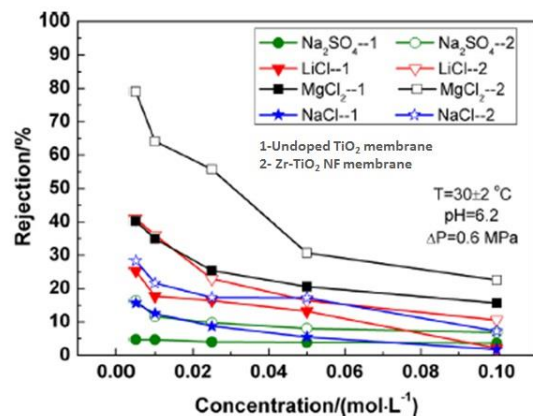
در حالیکه همین مقادیر میزان شارش آب خالص و برش مولکولی برای غشای دوپ نشده به ترتیب برابر (۱۳ L/(m² h bar) و ~۳۰۰۰ Da می‌باشد که نشان دهنده بزرگتر بودن حفره‌ها در این نوع غشاء است. میزان شارش آب در تعیین برش مولکولی برای غشاهای نانوفیلتراسیون Zr-TiO₂ و تیتانیای دوپ نشده به ترتیب برابر (۹ L/(m² h bar) و ~۶ و ناشی از PEG پایین‌تر از همین مقادیر برای عبور آب خالص است.

افزایش میزان عبورپذیری آب نیازمند اعمال فشارهای بالاتری خواهد بود اما در عوض برش مولکولی یا دفع پلی اتیلن به وزنهای مولکولی پایین تر سوق پیدا کرده و دفع یونی (تک ظرفیتی و چند ظرفیتی) هم بیشتر شده و بهبود پیدا کرده است.

۴- نتیجه گیری

غشای نانوفیلتراسیون تیتانیا با برش مولکولی (MWCO) برابر ۱۰۵۰ Da و دوپ کردن زیرکونیم بوسیله روش سل-ژل تولید گردید. در این کار از غشاهای آلترافیلتراسیون آلفا-آلومینا به عنوان پایه مکانیکی برای غشاهای نانوفیلتراسیون استفاده گردید که در محدوده pH بین ۱۱-۳ دارای پایداری شیمیایی هستند. در فرآیند ساخت به منظور حذف کامل مواد آلی، عملیات حرارتی در اتمسفر هوا قبل از کاهیدن در اتمسفر هیدروژن انجام گرفت. الگوهای پراش اشعه ایکس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM به تعویق انداختن استحاله فازی آناتاز به روتایل و نیز محدودیت در رشد دانه‌ای با دوپ کردن Zr را به خوبی نشان دادند که به دلیل جانشینی در شبکه تیتانیا می‌باشد و همانطور که در تفسیر آنالیز XPS نیز بیان گردید آزادسازی انرژی تغییر شکل باعث پایداری فاز آناتاز خواهد شد. با ترکیب نتایج این آنالیزها با نتایج به دست آمده از آنالیز جذب-واجذب نیتروژن، نمونه‌های ZrO₂-TiO₂ اپتیمیم شده با غلظت زیرکونیم ۳۰ dwb%، عملیات حرارتی در دمای ۵۰۰ °C و اندازه تخلخل ۱/۲ nm تولید گردیدند. بعد از کاهش توسط اتمسفر هیدروژن، اثر ممانعتی دوپ کردن Zr بر روی استحاله فازی تضعیف گردیده و نمونه‌های Zr-TiO₂ به دست آمده دارای ساختار حفره‌ای بازتر با اندازه تخلخل ۲/۴ nm بوده که این موضوع بیان می‌کند که اثر ممانعتی دوپ کردن ZrO₂، Zr⁰ و Zr⁴⁺ (سه حالت شیمیایی از فلز زیرکونیم) بر روی رشد دانه‌ای و استحاله فازی آناتاز به روتایل به ترتیب بهبود یافته است. در نهایت غشاهای Zr-TiO₂ با MWCO برابر ۱۰۵۰ Da و میزان عبور آب برابر ۱۰ L/(m² h bar) ~

بار مثبت خواهد بود [۱]. این موضوع می‌تواند بوسیله اثر بار توضیح داده شود چرا که قطر یونی و قطر هیدراته یون‌ها خیلی کوچکتر از غشای با اندازه تخلخل ۱-۲ nm است [۱۲]. در همین حال، ضد یون‌ها ممکن است باعث تضعیف نیروی دافعه شده و منجر به دفع بالاتر NaCl نسبت به Na₂SO₄ شود. همچنین مشاهده گردید که آهنگ دفع LiCl خیلی بالاتر از NaCl است که می‌تواند بوسیله ضرایب نفوذ LiCl و NaCl که به ترتیب برابر $1/37 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ و $1/63 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ است، شرح داده شود [۸].



شکل ۱۱: مقادیر دفع یونی غشاهای دوپ نشده و Zr-TiO₂ بر حسب تابعی از غلظت نمک برای الکترولیت‌های مختلف.

ضریب نفوذ بالاتر به عبور نمک کمک کرده و آهنگ دفع را کاهش می‌دهد. بنابراین ترتیب میزان دفع برای هر دو غشاء به صورت $R(\text{MgCl}_2) > R(\text{LiCl}) > R(\text{NaCl}) > R(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ خواهد بود که موید این موضوع است که دوپ کردن زیرکونیم اختلاف ناچیز و غیر قابل تشخیصی را در بار سطحی غشاهای تیتانیا ایجاد می‌کند. آهنگ دفع غشاهای نانوفیلتراسیون Zr-TiO₂ برای محلول‌های LiCl، MgCl₂ و یون‌های تک ظرفیتی Na⁺ به ترتیب برابر ۷۹، ۴۲٪ و کمتر از ۳۵٪ خواهد بود که بیشتر از غشاهای دوپ نشده است. آنچه که از نتایج قابل برداشت است این است که به دلیل اندازه تخلخل کوچکتر این غشاها نسبت به کارهای قبلی انجام شده [۱۲، ۱۶، ۳۵، ۴۱]، میزان شارش آب کاهش پیدا کرده و

- [17] P. Blanc, A. Larbot, J. Palmeri, M. Lopez, L. Cot, *Journal of Membrane Science*, **149**, 1998, 151.
- [18] P. Blanc, N. Hovnanian, D. Cot, A. Larbot, *Journal of sol-gel science and technology*, **17**, 2000, 99.
- [19] J. Palmeri, P. Blanc, A. Larbot, P. David, *Journal of Membrane Science*, **179**, 2000, 243.
- [20] T. Tsuru, H. Takezoe, M. Asaeda, *AIChE Journal*, **44**, 1998, 765.
- [21] T. Tsuru, M. Miyawaki, T. Yoshioka, M. Asaeda, *AIChE Journal*, **52**, 2006, 522.
- [22] Q. Xu, M.A. Anderson, *Journal of the American Ceramic Society*, **77**, 1994, 1939.
- [23] C.G. Guizard, A.C. Julbe, A. Ayral, *Journal of Materials Chemistry*, **9**, 1999, 55.
- [24] P. Alphonse, A. Varghese, C. Tendero, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **56**, 2010, 250.
- [25] M. Cordero-Cabrera, G. Walker, D. Grant, *Journal of materials science*, **40**, 2005, 3709.
- [26] Y. Li, T. White, S. Lim, *Journal of solid state chemistry*, **177**, 2004, 1372.
- [27] V. Zaspalis, W. Van Praag, K. Keizer, J. Ross, A. Burggraaf, *Journal of materials science*, **27**, 1992, 1023.
- [28] D.L. Martens, J. Motuzas, S. Smart, J.o.C. Diniz da Costa, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **57**, 2018, 11381.
- [29] C. Chung, S. Lin, S. Cheng, K. Chuang, H. Wang, *IET Micro & Nano Letters*, **6**, 2011, 494.
- [30] M. Mohammadi, D. Fray, A. Mohammadi, *Microporous and Mesoporous Materials*, **112**, 2008, 392.
- [31] X.P. Cao, D. Li, W.H. Jing, W.H. Xing, Y.Q. Fan, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 2012, 15309.
- [32] S. Hu, F. Li, Z. Fan, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **33**, 2012, 1269.
- [33] J.C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang, *Chemistry of materials*, **14**, 2002, 3808.
- [34] X.L. Peng, M.M. Yao, F. Li, X.H. Sun, *Particulate Science and Technology*, **30**, 2012, 81.
- [35] S. Anisah, W. Puthai, M. Kanezashi, H. Nagasawa, T. Tsuru, *Journal of Membrane Science*, **564**, 2018, 691.
- [36] A.K. Nair, P. JagadeeshBabu, *Advanced Science Letters*, **24**, 2018, 5764.
- [37] C.H. Nguyen, C.C. Fu, R.S. Juang, *Journal of Cleaner Production*, **202**, 2018, 413.
- [38] A. Taavoni-Gilan, E. Taheri-Nassaj, M. Shamsipur, *Materials Technology*, **32**, 2017, 7.
- [39] T. Bu, M. Wen, H. Zou, J. Wu, P. Zhou, W. Li, Z. Ku, Y. Peng, Q. Li, F. Huang, *Solar Energy*, **139**, 2016, 290.
- [40] Y. Cai, X. Chen, Y. Wang, M. Qiu, Y. Fan, *Microporous and Mesoporous Materials*, **201**, 2015, 202.
- [41] S. Anisah, M. Kanezashi, H. Nagasawa, T. Tsuru, *Separation and Purification Technology*, **212**, 2019, 1001.

سنتز گردیدند. غشاهای Zr-TiO₂ دارای دفع یونی بالای برای یون‌های دو ظرفیتی (برای Mg²⁺ برابر ۷۹٪) و دفع یونی نسبتاً پایین تری برای یون‌های تک ظرفیتی (مانند Li⁺ حدود ۴۲٪ و Na⁺ کمتر از ۳۰ درصد) هستند در حالیکه غشاهای تیتانیای دوپ نشده خصوصیات دفع خیلی پایین تری را نسبت به غشاهای نانوفیلتراسیون Zr-TiO₂ نشان می‌دهند.

مراجع

- [1] P. Vandezande, L.E. Gevers, I.F. Vankelecom, *Chemical Society Reviews*, **37**, 2008, 405.
- [2] E. Drioli, L. Giorno, E. Fontananova, "Membrane Science and Engineering", Amsterdam, Elsevier, 2017.
- [3] T. Van Gestel, C. Vandecasteele, A. Buekenhoudt, C. Dotremont, *Journal of Membrane Science*, **214**, 2003, 21.
- [4] A. Larbot, S. Alami-Younssi, M. Persin, J. Sarrazin, L. Cot, *Journal of membrane science*, **97**, 1994, 167.
- [5] T. Kuzniatsova, M. Mottern, K. Shqau, D. Yu, H. Verweij, *Journal of Membrane Science*, **316**, 2008, 80.
- [6] B. Topuz, M. Ciftcioglu, *Journal of sol-gel science and technology*, **56**, 2010, 287.
- [7] P. Puhlfur, A. Voigt, R. Weber, M. Morbe, *Journal of Membrane Science*, **174**, 2000, 123.
- [8] T. Van Gestel, C. Vandecasteele, A. Buekenhoudt, C. Dotremont, J. Luyten, R. Leysen, B. Van der Bruggen, G. Maes, *Journal of membrane science*, **209**, 2002, 379.
- [9] T. Van Gestel, D. Sebold, H. Kruidhof, H.J. Bouwmeester, *Journal of Membrane Science*, **1**, 2008, 413.
- [10] T. Tsuru, D. Hironaka, T. Yoshioka, M. Asaeda, *Desalination*, **147**, 2002, 213.
- [11] T. Tsuru, T. Sudoh, T. Yoshioka, M. Asaeda, *Journal of Membrane Science*, **185**, 2001, 253.
- [12] H. Qi, L. Li, N. Xu, *J.of sol-gel sci. and tech.*, **62**, 2012, 208.
- [13] P. Baticle, C. Kiefer, N. Lakhchaf, A. Larbot, O. Leclerc, M. Persin, J. Sarrazin, *Journal of membrane science*, **135**, 1997, 1.
- [14] T. Van Gestel, D. Sebold, H. Kruidhof, H.J. Bouwmeester, *Journal of membrane science*, **318**, 2008, 413.
- [15] T. Van Gestel, D. Sebold, F. Hauler, W.A. Meulenber, H.P. Buchkremer, *Journal of Membrane Science*, **359**, 2010, 64.
- [16] A. Taavoni-Gilan, E. Taheri-Nassaj, M. Shamsipur, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **15**, 2018, 2759.