

سنتز و شناسایی نانوجاذب UiO-66 اصلاح شده با هدف افزایش ظرفیت جذب CO₂

اعظم جلالی^{۱*}، علی احمدپور^۲، محبوبه قهرمانی نژاد^۳

^۱ گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی، مشهد، ایران، a.jalali@mail.um.ac.ir

^۲ گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی، مشهد، ایران، ahmadpour@um.ac.ir

^۳ گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی، مشهد، ایران، ghahramaninezhad.m@gmail.com

چکیده

ضرورت جذب دی‌اکسیدکربن به عنوان یکی از مهم‌ترین گازهای گلخانه‌ای موجود در اتمسفر که موجب افزایش دمای زمین و خطرات ناشی از آن می‌گردد، یکی از اصلی‌ترین چالش‌های جامعه جهانی می‌باشد. در پژوهش حاضر، بهینه‌سازی سنتز چارچوب فلز-آلی UiO-66 با هدف افزایش ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن انجام شده است. سنتز به روش هیدروترمال انجام شده و تاثیر افزودن مدولاتور فرمیک اسید بر ساختار UiO-66 و میزان جذب دی‌اکسیدکربن بررسی شده است. چارچوب‌هایی با نسبت‌های مولی مختلف از فرمیک اسید برای دستیابی به ترکیب بهینه با بالاترین ظرفیت جذب تهیه شدند. تشکیل نانوجاذب با روش‌های مختلف مشخصه‌یابی تأیید شد. مشاهده شد که نانوجاذب تهیه شده با ۳۵ اکی‌والان گرم از فرمیک اسید دارای بیش‌ترین تخلخل است که مساحت سطح و حجم کل منافذ آن در مقایسه با UiO-66 پایه، به ترتیب حدود ۱۲٪ و ۳۰٪ افزایش یافته است. علاوه بر این، نتایج حاکی از افزایش قابل توجه ۱۴۰٪ در ظرفیت جذب CO₂ (۹/۸ mmol/g، ۳۰ bar و ۲۹۸ K) در مقایسه با UiO-66 پایه است. با توجه به ظرفیت جذب بالا، قابلیت احیا نانوجاذب و همچنین پایداری حرارتی بالای آن، به عنوان یک جاذب بالقوه برای کاربردهای صنعتی پیشنهاد می‌شود.

کلمات کلیدی

جذب سطحی، کربن دی‌اکسید، چارچوب فلز-آلی، UiO-66

۱- مقدمه

دی‌اکسیدکربن یکی از اصلی‌ترین گازهای گلخانه‌ای است، که مقدار آن بیش از سایر گازهای گلخانه‌ای موجود در جو می‌باشد که موجب مشکلات متعددی از جمله افزایش دمای کره زمین شده است. بنابراین حذف و جداسازی دی‌اکسیدکربن یکی از مهم‌ترین نگرانی‌های امروزی است. تاکنون فن‌آوری‌های متعددی برای جذب کربن توسعه یافته‌اند از جمله: جداسازی غشایی، تقطیر در دمای پایین، جذب شیمیایی و جذب فیزیکی. به طور خاص، جذب فیزیکی به دلیل سازگاری با محیط‌زیست، بازده انرژی بالا و هزینه‌های عملیاتی منطقی یک رویکرد امیدوارکننده برای جذب CO_2 محسوب می‌شود. در فرآیند جذب کارآمد برای کاربردهای طولانی مدت، توسعه جاذب‌های جدید با خواص مطلوب از اهمیت زیادی برخوردار است. جاذب‌های متخلخل مختلفی نظیر زئولیت‌ها [۱]، جاذب‌های کربنی [۲]، سیلیس‌های عامل‌دار [۳] و چارچوب‌های فلز-آلی (MOF) برای جذب CO_2 سنتز شده‌اند.

در میان جاذب‌های نامبرده، چارچوب‌های فلز-آلی به دلیل خواص منحصر به فرد خود شامل مساحت سطح بالا، حجم منافذ زیاد، قابلیت تنظیم اندازه منافذ و توانایی عامل‌دار شدن مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند. تاکنون انواع مختلفی از MOF ها با هدف طراحی بهینه‌ترین ساختار چارچوب جهت به حداکثر رساندن جذب CO_2 سنتز شده‌اند [۴]. به طور کلی، ویژگی‌های یک جاذب ایده‌آل برای جذب کربن دی‌اکسید شامل ظرفیت جذب بالا، انتخاب‌پذیری بالا و پایداری طولانی مدت است. همچنین، هزینه مواد شیمیایی و مصرف انرژی باید تا حد امکان پایین باشد تا ملزومات کاربرد صنعتی در مقیاس بزرگ را برآورده کند [۵]. اگرچه تاکنون چارچوب‌های متعددی برای جذب CO_2 توسط پژوهشگران مورد بررسی قرار گرفته است، اما هر کدام دارای محدودیت‌ها و کاستی‌هایی نظیر ظرفیت جذب پایین، پایداری کم مکانیکی و حرارتی، میل ترکیبی بالا به رطوبت و ناخالصی، و قابلیت احیا کم هستند. UiO-66 یکی از پایداری‌ترین MOF های شناخته شده تا به امروز است. ساختار این MOF متشکل از یک قسمت غیرآلی زیرکونیوم $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2)_{12}]$ می‌باشد که به دوازده لیگاند ترفتالات متصل شده است. این چارچوب دارای ساختار مکعبی مرکز وجوه پر می‌باشد که از قفس‌های هشت وجهی با قطر ۱۱ آنگستروم و قفس‌های چهاروجهی با قطر ۸ آنگستروم تشکیل شده است. UiO-66 دارای پایداری حرارتی بالایی بوده و همچنین در برابر رطوبت، آب و محیط‌های اسیدی و بازی مقاوم است. هدف از پژوهش حاضر بهینه‌سازی ساختار UiO-66 با افزودن مدولاتور فرمیک اسید به منظور افزایش ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن می‌باشد.

۲- بخش تجربی

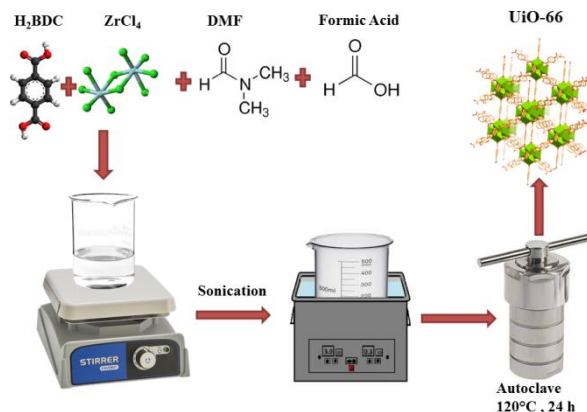
۲-۱- مواد

تمامی مواد شیمیایی شامل تتراکلرید زیرکونیوم (ZrCl_4 ، ۹۹٪)، دی‌متیل فرمامید (N,N -dimethylformamide، ۹۹٪)، و ۱-بنزن دی-کربوکسیلیک اسید (ترفتالیک اسید)، اسید فرمیک (CH_2O_2 ، ۹۹٪) و متانول (۹۹/۵٪) از شرکت مرک تهیه شد.

۲-۲- سنتز UiO-66

سنتز UiO-66 به روش هیدروترمال انجام شده و از زیرکونیوم تتراکلراید به‌عنوان هسته فلزی و از ترفتالیک اسید به‌عنوان لیگاند استفاده شده است. ابتدا زیرکونیوم تتراکلراید (۱/۰۶ g) و ترفتالیک اسید (۰/۶۷ g) با نسبت مولی ۱:۱ در ۵۰ ml دی‌متیل‌فرم‌آمید حل شده و سپس تحت پراکندگی اولتراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت. سپس مخلوط همگن بدست آمده به اتوکلاو هیدروترمال با پوشش تفلون منتقل شده و به مدت ۲۴ ساعت در آن با دمای 120°C قرار داده شد. پس از خنک شدن تا دمای محیط، جداسازی محصول با سانتریفیوژ با دور ۸۰۰۰ به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. جهت خلص‌سازی محصول از پیش‌سازهای واکنش نداده، فرآیند تصفیه پس از سنتز انجام شد. از این رو، محصول حاصل دو بار با دی‌متیل‌فرم‌آمید برای حذف ترفتالیک اسید واکنش نداده و متعاقباً دو بار با متانول برای تبادل حلال جهت حذف دی‌متیل‌فرمامید به دام افتاده در داخل منافذ تحت فراصوت به مدت ۱۵ دقیقه شسته شد. در نهایت، پودر کریستالی سفید UiO-66 به دست آمده تحت خلاء دینامیکی در دمای 110°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

در ادامه جهت بررسی تاثیر افزودن مدولاتور فرمیک اسید بر روی مشخصات UiO-66، دو نمونه با اضافه کردن مقادیر ۲/۵ ml (معادل ۱۷/۵ اکی‌والان گرم نسبت به نمک فلزی) و ۵ ml (معادل ۳۵ اکی‌والان گرم) از فرمیک‌اسید به مخلوط سنتزی اولیه ساخته شد. به این منظور پس از حل شدن زیرکونیوم تتراکلراید و ترفتالیک اسید در دی‌متیل‌فرمامید، مقدار مشخصی از اسیدفرمیک اضافه شده و سپس مخلوط حاصله تحت اولتراسونیک قرار می‌گیرد. سایر مراحل سنتز مشابه آن‌چه در بالا ذکر شد می‌باشد. نمونه‌های سنتز شده به عنوان UiO-66-x نشان داده می‌شوند که x نشان‌دهنده مقدار فرمیک‌اسید اضافه شده در سنتز است. شکل ۱ نمایش شماتیک روش سنتز نانوجاذب را نشان می‌دهد.

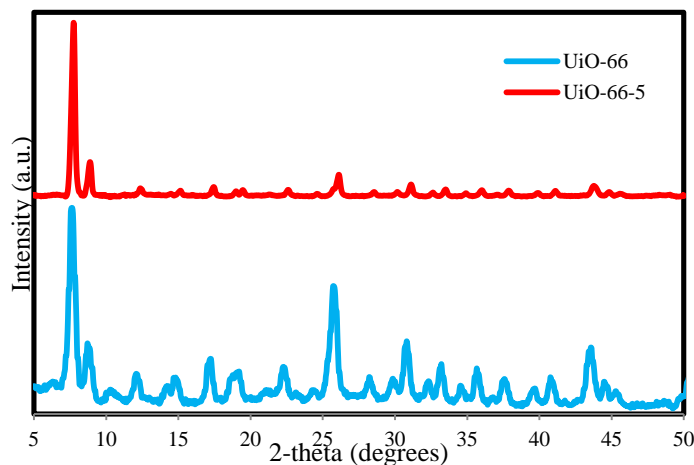


شکل (۱): شماتیک روش سنتز نانوجاذب UiO-66

۳- نتایج و بحث

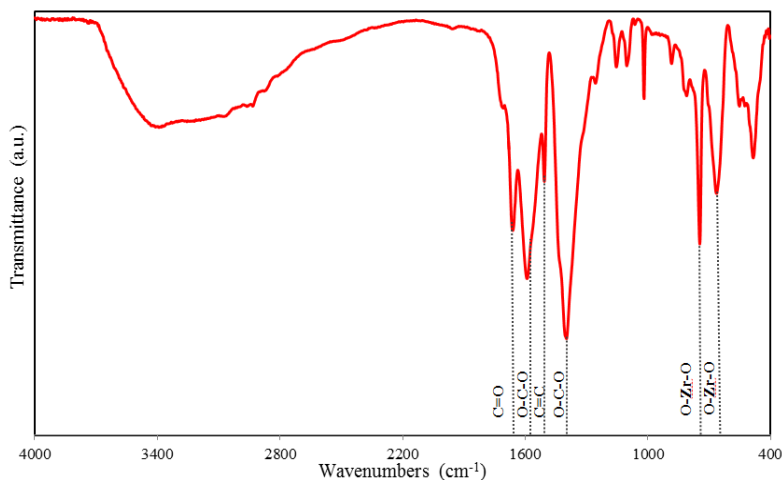
۳-۱- نتایج مشخصه‌یابی

به منظور اطمینان از تشکیل کریستال‌های UiO-66 و بررسی فازهای کریستالی آن آنالیز XRD در شکل ۲ ارائه شده است. پیک‌ها در موقعیت‌های 7.7° ، 8.1° ، 12.0° و 26.1° به ترتیب منعکس کننده فازهای کریستالی (۰۰۱)، (۱۰۰)، (۰۲۲) و (۰۰۶) در UiO-66 هستند [۶]. نتایج نشان می‌دهد که با افزودن فرمیک اسید ساختار کریستالی چارچوب حفظ شده است.



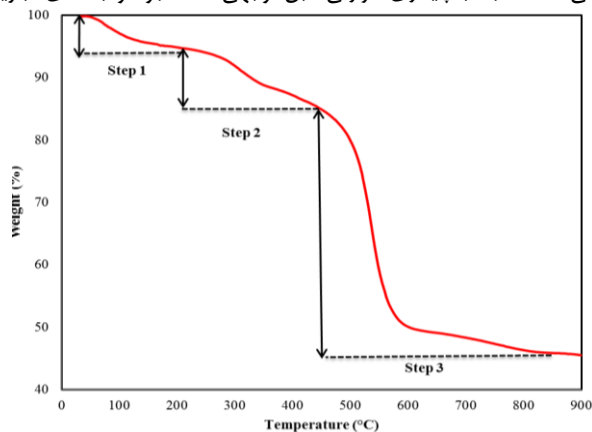
شکل (۲): طیف XRD نانوجاذب UiO-66-5 و UiO-66

تجزیه و تحلیل طیف مادون قرمز جهت بررسی بیشتر این که چارچوب UiO-66 با موفقیت تشکیل شده است، انجام شد. شکل ۳ طیف به دست آمده نمونه UiO-66-5 را نشان می‌دهد. پیک ظاهر شده در 3400 cm^{-1} مربوط به آب جذب شده یا گروه‌های هیدروکسیل (-OH) است. ظهور یک نوار جذبی در 1660 cm^{-1} به دلیل ارتعاشات کششی C=O در اسید کربوکسیلیک موجود در لیگاند H_2BDC است، که نشان دهنده کتوردینه شدن بین مراکز فلزی (Zr^{4+}) و بخش آلی ترفتالیک اسید است. پیک واقع در 1590 cm^{-1} نشان دهنده کشش نامتقارن O-C-O در گروه کربوکسیلات H_2BDC است، در حالی که پیک شدیدتر در 1400 cm^{-1} نشان دهنده کشش متقارن O-C-O است. پیک کوچک ظاهر شده در 1506 cm^{-1} به ارتعاش کشش پیوند C=C در حلقه بنزن نسبت داده می‌شود. پیک‌های 110 ، 814 ، 884 و 1018 cm^{-1} بر اثر ارتعاشات C-H و -OH در لیگاند H_2BDC ایجاد می‌شوند. به همین ترتیب، همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، پیک‌های جذب قوی در 745 و 663 cm^{-1} به ترتیب به پیک‌های ارتعاش نامتقارن و متقارن O-Zr-O مربوط می‌شوند [۶].



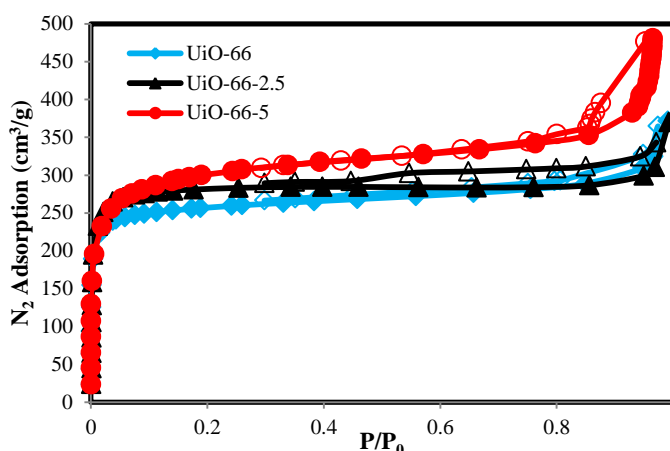
شکل (۳): طیف FTIR نانوجاذب UiO-66-5

شکل ۴ آنالیز وزن‌سنجی حرارتی نمونه UiO-66-5 را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است، آنالیز وزن‌سنجی سه مرحله اصلی کاهش وزن را نشان می‌دهد. کاهش وزن اولیه تا 260°C به دلیل آزاد شدن مولکول‌های آب جذب شده و مولکول‌های حلال به دام افتاده در حفرات چارچوب می‌باشد. ساختار UiO-66 در محدوده 260°C تا 480°C تحت هیدروکسیلاسیون قرار می‌گیرد. در مرحله دوم کاهش وزن، گروه‌های OH، خوشه‌های فلزی Zr-O را به شکل مولکول‌های H_2O ترک می‌کنند. همچنین حلال‌های باقی‌مانده که برای جبران کمبودهای لینکر با خوشه‌های Zr کنور دینه شده‌اند نیز حذف می‌شوند [۷]. مرحله اول و دوم تقریباً ۶ تا ۹ درصد از کاهش وزن کل نمونه را شامل می‌شود. بیش‌ترین کاهش وزن بعد از 480°C رخ داده و تا حدود 800°C ادامه داشته است. در مرحله سوم، حذف لیگاند H_2BDC و متعاقباً تجزیه ساختار، منجر به کاهش وزنی حدود ۳۵٪ شده است. آنالیز وزن‌سنجی حرارتی نشان می‌دهد که جاذب پایداری حرارتی قابل توجهی تحت جو هوا با دمای تجزیه بیش‌تر از 467°C را دارد.



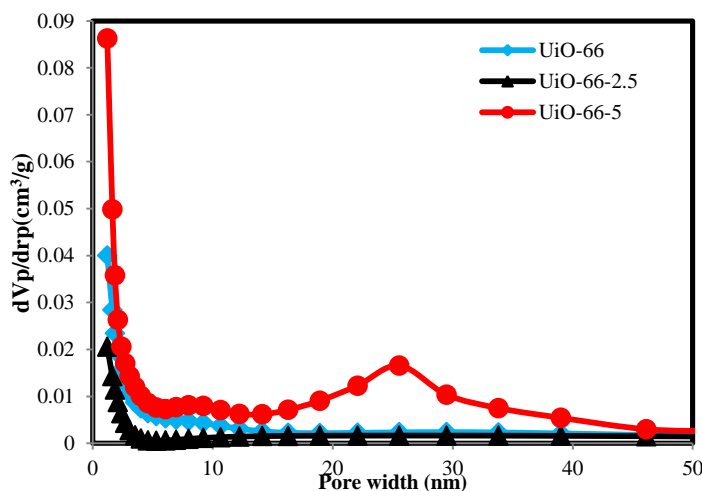
شکل (۴): آنالیز TGA نانوجاذب UiO-66-5

با استفاده از ایزوترم جذب و دفع نیتروژن در دمای ۷۷ K، خواص جذبی نانوجاذب‌های سنتز شده که عمدتاً مربوط به ویژگی‌های ساختار متخلخل آن بوده و عبارتند از سطح ویژه، حجم حفره‌ها و توزیع اندازه حفره‌ها تعیین شده است. همان‌طور که از نمودار جذب و واجذب نیتروژن (شکل ۵) مشخص است، بر اساس تقسیم‌بندی آیوپاک، ایزوترم جذب و واجذب نانوجاذب‌های سنتز شده از نوع ۱ است که بیان‌گر حاکمیت میکروحفره‌ها در ساختار و جذب یک لایه از جذب شونده بر روی سطح جاذب می‌باشد. این نوع ایزوترم در جذب سطحی گازها بر روی جامدات میکروحفره که اندازه حفرات آن‌ها از قطر مولکولی جذب شونده بزرگ‌تر نمی‌باشد، مشاهده می‌گردد که به معنای پر شدن کامل حفرات کم‌عرض، متناظر با پر شدن یک تک لایه مولکولی می‌باشد. اگرچه وجود هیستریسیس کوچک در P/P₀ بالا برای نمونه UiO-66-5 نشان دهنده توسعه مزوحفرات کوچک است.



شکل (۵): نمودار جذب-واحد نیتروژن در دمای ۷۷ K

توزیع اندازه حفرات به روش BJH در شکل ۶ ارائه شده است. همان‌طور که از نمودار توزیع اندازه حفرات مشخص است با افزایش میزان فرمیک اسید، حجم میکرو حفرات و همچنین مزو حفرات کوچک افزایش یافته می‌یابد. با توجه به جدول ۱ با افزایش میزان فرمیک اسید، مساحت سطح، حجم کل حفره‌ها، حجم میکرو حفره‌ها و میانگین اندازه حفرات افزایش می‌یابد که تأیید کننده ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن است. مساحت سطح و حجم کل حفره‌ها در نانوجاذب UiO-66-5 نسبت به UiO-66 پایه به ترتیب حدود ۱۲٪ و ۳۰٪ افزایش یافته است. نانوجاذب UiO-66-5 به دلیل ساختار متخلخل مطلوب آن در مقایسه با دیگر نمونه‌های سنتز شده، برای سایر آنالیزهای شناسایی بیش‌تر انتخاب شد.



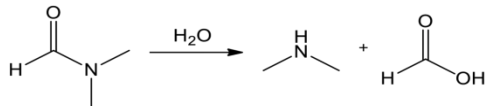
شکل (۶): توزیع اندازه حفرات

جدول ۱: پارامترهای خصوصیات فیزیکی UiO-66، UiO-66-2.5 و UiO-66-5

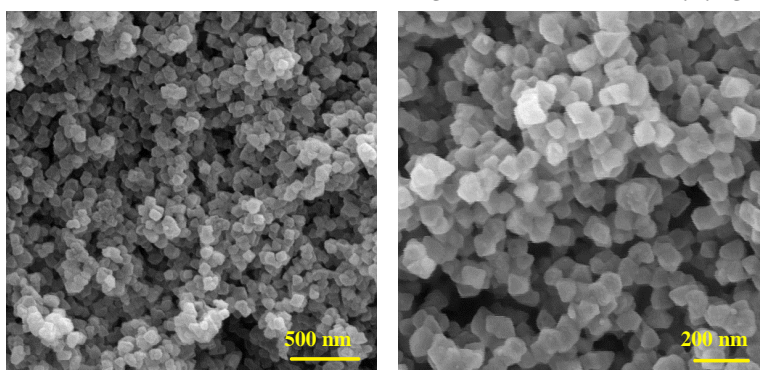
نمونه	سطح فعال (m ² /g)	حجم کل حفره‌ها (cm ³ /g)	حجم میکرو حفره‌ها (cm ³ /g)	مانگین سایز حفره‌ها (nm)
UiO-66	۹۷۰	۰/۵۷	۰/۴۲۶	۲/۳۶
UiO-66-2.5	۱۰۵۷	۰/۵۶	۰/۴۲۲	۲/۱۲
UiO-66-5	۱۰۸۳	۰/۷۴	۰/۴۸۲	۲/۷۴

جهت بررسی مورفولوژی، شکل و اندازه ذرات نانوجاذب UiO-66-5 تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی در شکل ۷ ارائه شده است. مورفولوژی کریستالی UiO-66 در حالت ایده‌آل باید یک هشت وجهی یا چند وجهی دوگانه را نشان دهد. با این حال، تصویر نانوجاذب ارائه شده در کار حاضر هندسه منظم UiO-66 را به خوبی نمایش نمی‌دهد. تصویر SEM نشان می‌دهد که نانوجاذب دارای شکل نامنظم با اندازه متوسط ذرات ۱۰۰-۲۰۰

نانومتر است، که با مراجع مطابقت دارد. شکل نامنظم نانوذرات احتمالاً به دلیل استفاده از اسید فرمیک به عنوان عامل تعدیل کننده در فرآیند سنتز است. اسید فرمیک دارای یک گروه مونوکربوکسیلات است که به عنوان یک لینکر تعدیل کننده عمل کرده و می‌تواند بر ساختار چارچوب تأثیر بگذارد. در طول سنتز UiO-66، آب به نوعی برای هیدرولیز پیش‌ساز Zr و همچنین جهت تامین اکسیژن برای تشکیل واحدهای ثانویه ضروری است. با این حال دی متیل فرمامید به راحتی آب را جذب کرده و به صورت زیر تجزیه می‌شود [۸]:



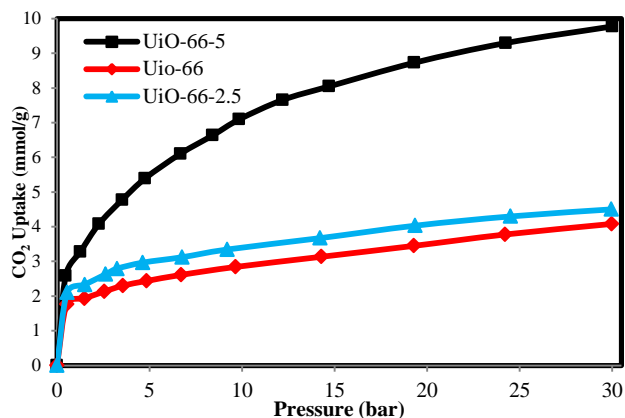
وجود اسید فرمیک که به عنوان تعدیل کننده اضافه می‌شود، می‌تواند این تعادل را به سمت چپ تغییر دهد تا آب بیش‌تری برای هیدرولیز پیش‌ساز Zr وجود داشته باشد. به این ترتیب و به صورت غیرمستقیم، اسید فرمیک ابتدا تشکیل واحدهای ثانویه و سپس تشکیل هسته‌ها را تسریع کرده، و در نهایت به واحدهای ثانویه اضافی موجود در اطراف هسته‌ها فرصت می‌دهد تا به شکل کریستال‌های بزرگ‌تری رشد کنند [۸].



شکل (۷) : تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوجاذب UiO-66-5

۳-۲- نتایج جذب گاز CO₂

شکل ۸ ایزوترم‌های جذب CO₂ در دمای ۲۹۸ K را برای نانوجاذب‌های سنتز شده نشان می‌دهد. با توجه به شکل نانوجاذب UiO-66 مقدار نسبتاً کمی از مولکول‌های CO₂ را جذب می‌کند که با سطح ویژه کم‌تر آن در مقایسه با نمونه‌های دیگر مطابقت دارد. میزان جذب CO₂ بر روی UiO-66 برابر با ۴/۰۸ mmol/g است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش میزان فرمیک اسید در طی سنتز نانوجاذب، میزان جذب CO₂ افزایش می‌یابد. حداکثر میزان جذب CO₂ برای نانوجاذب UiO-66-5 می‌باشد، که در ۳۰ bar و ۲۹۸ K برابر با ۹/۸ mmol/g است و میزان جذب آن نسبت به چارچوب سنتز شده بدون مدولاتور ۱۴۰٪ افزایش یافته است. افزایش جذب قابل توجه در نمونه UiO-66-5 می‌تواند به این علت باشد که نانوجاذب مذکور بالاترین مساحت سطح و بیش‌ترین حجم حفره‌ها و میکروحفره‌ها را در مقایسه با سایر چارچوب‌های سنتز شده دارد. در نتیجه مساحت سطح بالاتر، جذب CO₂ به شرح ذیل افزایش می‌یابد: در طول اولین مرحله جذب، مولکول‌های CO₂ در تماس با سطح نانوجاذب قرار گرفته و یک تک لایه تشکیل می‌دهند. بنابراین مساحت سطح بزرگ‌تر، ظرفیت بالاتری برای جذب بیش‌تر CO₂ ارائه می‌دهد. با افزایش فشار، میکروحفره‌ها با مولکول‌های CO₂ پر می‌شوند و مولکول‌ها به یک فاز مایع مانند متراکم می‌شوند. بنابراین، میکروحفره‌های بزرگ‌تر در جاذب ممکن است جذب گاز را افزایش دهد. در فشارهای نسبتاً بالا، مزو حفره‌ها شروع به کمک به جذب CO₂ می‌کنند. با توجه به این که شیب ایزوترم افزایشی است، ظرفیت جذب بیش‌تری در فشارهای بالاتر برای همه نمونه‌های سنتز شده وجود خواهد داشت. مقایسه ظرفیت جذب CO₂ در ساختارهای مختلف MOF در جدول ۲ ارائه شده است.

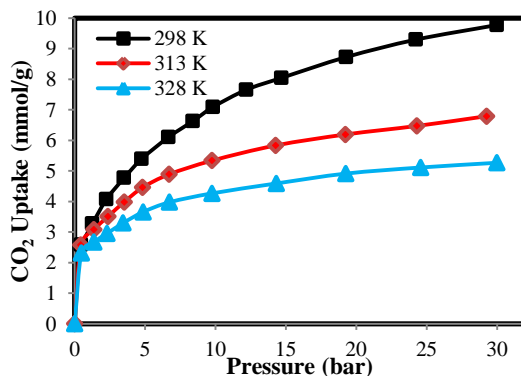


شکل (۸): ایزوترم‌های جذب CO₂ در دمای ۲۹۸ K

جدول (۲): ظرفیت جذب CO₂ در ساختارهای مختلف MOF

جاذب	مساحت سطح (m ² /g)	حجم خفرها (cm ³ /g)	دما (K)	فشار (bar)	میزان جذب (mmol/g)	مرجع
UiO-66-5	۱۰۸۳	۰/۷۴	۲۹۸	۳۰	۹/۸۰	پژوهش حاضر
UiO-66	۱۰۱۳	۰/۳۶	۲۹۸	۳۰	۷/۲۰	[۹]
ZIF-8	۱۳۹۵	۰/۵۰	۳۰۳	۳۰	۸/۰۰	[۱۰]
UiO-66-NH ₂	۱۱۶۹	۰/۴۴	۲۹۸	۳۰	۲/۸۰	[۱۱]
SNU-9	۸۲۴	۰/۳۶۶	۲۹۸	۳۰	۶/۷۹	[۱۲]
MIL-101	۱۲۷۰	۱/۵۶	۲۹۸	۱۰	۰/۸۴	[۱۳]

ایزوترم‌های جذب CO₂ برای نانو جاذب UiO-66-5 در دماهای مختلف (۳۱۳، ۲۹۸، و ۳۲۸ K) در شکل ۹ ارائه شده است. با توجه به شکل، ظرفیت جذب CO₂ با افزایش دما کاهش می‌یابد. علت این است که جذب دی‌اکسید کربن روی نانوجاذب توسط نیروهای ضعیف الکترواستاتیکی و واندروالسی انجام می‌شود که عامل اصلی کاهش ظرفیت جذب به دلیل افزایش دما است. با توجه به این که فرآیند جذب گرمازا است، دماهای پایین برای افزایش ظرفیت جذب مفید هستند، در حالی که دماهای بالا باعث واجذب می‌شوند.



شکل (۹): ایزوترم‌های جذب CO₂ بر روی نانوجاذب UiO-66-5 در دماهای مختلف

۳-۳- گرمای جذب

یک پارامتر ترمودینامیکی مهم در طراحی فرآیند جذب، گرمای ایزواستریک جذب (Q_{ST}) است. این پارامتر بیانگر قدرت برهمکنش بین مولکول‌های جذب شونده و سطح جاذب و همچنین نشان دهنده قابلیت احیای جاذب است. وابستگی گرمای ایزواستریک جذب CO₂ بر روی نانوجاذب با اندازه‌گیری ایزوترم‌های جذب در دماهای مختلف (شکل ۹)، تعیین شده است. برای محاسبه گرمای ایزواستریک از معادله کلایپرون استفاده شد.

$$\ln(p) = -\frac{Q_{ST}}{RT} + C \quad (1)$$

که در آن p فشار (bar)، Q_{ST} گرمای ایزوستریک جذب (kJ/mol)، R ثابت جهانی گازها، T دما (K) و C نشان دهنده یک ثابت است. برای محاسبه Q_{ST} از ایزوترم‌های جذب، ابتدا مدل هم‌دمای dual-site Langmuir-Freundlich equation (DSLFF) بر روی ایزوترم‌های جذب CO_2 بر روی نانوجاذب در هر سه دما برازش شد که بصورت زیر تعریف می‌شود:

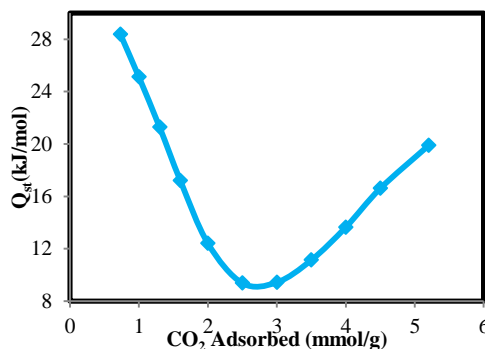
$$q = q_{m,1} \times \frac{b_1 p^{1/n_1}}{1 + b_1 p^{1/n_1}} + q_{m,2} \times \frac{b_2 p^{1/n_2}}{1 + b_2 p^{1/n_2}} \quad (2)$$

که در آن q ظرفیت جذب تعادلی (mmol/g) در فشار توده گاز p (bar)، $q_{m,i}$ ظرفیت اشباع جایگاه‌های i (mmol/g)، b_i ضریب میل ترکیبی جایگاه‌های i و n_i بیانگر انحراف از سطح همگن ایده‌آل است. جدول ۳ پارامترهای برازش مدل DSLFF را برای ایزوترم‌های جذب CO_2 روی UiO-66-5 در دماهای ۲۹۸ K، ۳۱۳ K و ۳۲۸ K و همچنین ضرایب همبستگی مربوطه را نشان می‌دهد. ضرایب همبستگی تا ۰/۹۹ به دست آمد که نشان می‌دهد ایزوترم DSLFF دقیقاً با ایزوترم‌های تجربی مطابقت دارد. سپس ایزوترم‌های جذب در یک میزان جذب مشخص به منحنی‌های ایزواستریک تبدیل شدند (نمودار $\ln(p)$ بر حسب $1000/T$). در نهایت، Q_{ST} بر اساس شیب منحنی‌های ایزواستریک محاسبه شد.

جدول (۳): پارامترهای برازش معادله DSLFF برای ایزوترم‌های جذب CO_2 بر روی UiO-66-5 در دماهای مختلف

پارامترها	۲۹۸ K	۳۱۳ K	۳۲۸ K
$q_{m,1}$ (mmol/g)	۸/۵۹۸	۸/۵۰	۱۰۰۰
b_1 (1/bar)	۰/۰۵۸۴	۰/۱۳۸	۰/۲۹۱
n_1	۰/۹۰۷	۱/۶۲۶	۲/۸۰۶
$q_{m,2}$ (mmol/g)	۳/۹۸۷	۲/۵۲۵	۰/۳۵۰
b_2 (1/bar)	۲	۳	۳
n_2	۲	۳	۳
R^2	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹

شکل ۱۰ گرمای ایزواستریک جذب CO_2 در نانوجاذب را به عنوان تابعی از میزان جذب گاز نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱۰، گرمای ایزواستریک بدست آمده برای جذب CO_2 به طور قابل توجهی کمتر از مقادیر معمول برای جذب شیمیایی (< 60 kJ/mol) است، که بیانگر آن است که برهمکنش‌های فیزیکی بین مولکول‌های CO_2 و جاذب غالب است، که شامل برهمکنش‌های الکترواستاتیک و برهمکنش‌های ضعیف واندروالس است. میزان گرمای ایزواستریک ابتدا کاهش یافته و سپس اندکی افزایش یافته است. برای توضیح این پدیده لازم به ذکر است که گرمای جذب ترکیبی از برهمکنش‌های جاذب-جذب‌شونده و جذب شونده-جذب‌شونده است. برهمکنش‌های جاذب-جذب‌شونده معمولاً با افزایش بارگذاری کاهش می‌یابد، زیرا مکان‌های جذب قوی‌تر اشغال می‌شوند. بنابراین، مکان‌های جذب ضعیف‌تری برای مولکول‌های گاز بعدی باقی می‌ماند. برعکس، با افزایش چگالی گاز، برهمکنش‌های جذب‌شونده-جذب‌شونده با افزایش فشار افزایش می‌یابد. مطالعات قبلی افزایش Q_{ST} را برای جذب CO_2 در چارچوب‌های فلز-آلی به دلیل برهمکنش قوی بین مولکول‌های CO_2 در میکروحفره‌ها گزارش کرده‌اند [۱۴]. این به دلیل چگالی بالاتر مولکول‌های جذب شده در اولترامیکروحفره‌ها در مقایسه با میکروحفرات بزرگ است، که موجب نزدیکی مولکول‌ها به یکدیگر شده و باعث برهمکنش‌های قوی‌تر جذب‌شونده-جذب‌شونده می‌شود.



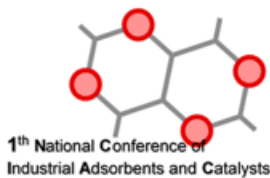
شکل (۱۰): گرمای ایزواستریک جذب CO_2 بر روی نانوجاذب UiO-66-5

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، تهیه چارچوب فلز-آلی UiO-66 با افزودن مقادیر مختلف از اسیدفرمیک به محلول سنتزی با هدف افزایش ظرفیت جذب دی-اکسیدکربن بهینه شد. روش‌های مختلفی برای تجزیه و تحلیل ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی و مورفولوژیکی نانوجاذب‌ها به کار گرفته شد تا تأیید شود که ساختار UiO-66 با موفقیت تشکیل شده است. نتایج نشان می‌دهد که مورفولوژی ذاتی چارچوب UiO-66 پس از افزودن فرمیک اسید حفظ می‌شود. با افزودن فرمیک اسید، تخلخل چارچوب در مقایسه با UiO-66 پایه افزایش می‌یابد. حداکثر تخلخل با ترکیب ۳۵ اکی‌والان گرم از فرمیک اسید به دست آمد. مساحت سطح و حجم کل حفره‌های این نانوجاذب $1083 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0.74 \text{ cm}^3/\text{g}$ می‌باشد که نسبت به UiO-66 به ترتیب حدود ۱۲٪ و ۳۰٪ افزایش یافته است. ظرفیت جذب CO_2 بر روی UiO-66-5 در 30 bar و 298 K برابر با $9/8 \text{ mmol/g}$ است که به طور قابل ملاحظه‌ای ۱۴۰٪ بالاتر از UiO-66 ($4/08 \text{ mmol/g}$) است. جذب CO_2 به دست آمده با بسیاری از جاذب‌های قابل توجه گزارش شده در مراجع قابل مقایسه است. گرمای ایزواستریک جذب CO_2 در نانوجاذب UiO-66-5 در محدوده جذب فیزیکی است که نشان‌دهنده فرآیند بازسازی تسهیل شده است. این پژوهش مبنای نظری را برای توسعه نانوجاذب UiO-66 برای سیستم‌های جذب CO_2 فراهم می‌کند و به شکاف دانش فعلی در مورد تولید جاذب‌هایی با ظرفیت جذب بالا همراه با ویژگی‌های عملکردی گسترده مانند پایداری و قابلیت بازیابی می‌پردازد.

مراجع

- [1] Cui, Y., et al., "Insights into the adsorption performance and separation mechanisms for CO_2 and CO on NaX and CaA zeolites by experiments and simulation". Fuel, 2023. 337: p. 127179.
- [2] Luo, L., et al., "Construction of ultra-microporous activated carbons derived from waste distiller's grains for efficient CO_2 adsorption". Separation and Purification Technology, 2022. 302: p. 122134.
- [3] Li, X., et al., "Interlayer functionalization of vermiculite derived silica with hierarchical layered porous structure for stable CO_2 adsorption". Chemical Engineering Journal, 2022. 435: p. 134875.
- [4] Mahajan, S. and M. Lahtinen, "Recent Progress in Metal-organic Frameworks (MOFs) for CO_2 Capture At Different Pressures". Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022: p. 108930.
- [5] Gao, X., et al., "Carbonaceous materials as adsorbents for CO_2 capture: synthesis and modification". Carbon Capture Science & Technology, 2022. 3: p. 100039.
- [6] Jalali, A., et al., "Hierarchical nanocomposites derived from UiO-66 framework and zeolite for enhanced CO_2 adsorption". Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023. 11(6): p. 111294.
- [7] Han, Y., et al., "Facile synthesis of morphology and size-controlled zirconium metal-organic framework UiO-66: the role of hydrofluoric acid in crystallization". CrystEngComm, 2015. 17(33): p. 6434-6440.
- [8] Wißmann, G., et al., "Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF". Microporous and Mesoporous Materials, 2012. 152: p. 64-70.
- [9] Cavka, J.H., et al., "High pressure adsorption of CO_2 and CH_4 on Zr-MOFs". Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. 53(40): p. 15500-15507.
- [10] Amrouche, H., et al., "Experimental and computational study of functionality impact on sodalite-zeolitic imidazolate frameworks for CO_2 separation". The Journal of Physical Chemistry C, 2011. 115(33): p. 16425-16432.
- [11] Ning, H., et al., "A novel strategy to enhance the performance of CO_2 adsorption separation: grafting hyper-cross-linked polyimide onto composites of UiO-66- NH_2 and GO". ACS Applied Materials & Interfaces, 2021. 13(15): p. 17781-17790.
- [12] Park, H.J. and M.P. Suh, "Stepwise and hysteretic sorption of N_2 , O_2 , CO_2 , and H_2 gases in a porous metal-organic framework $[\text{Zn}_2(\text{BPnDC})_2(\text{bpy})]$ ". Chemical Communications, 2010. 46(4): p. 610-612.
- [13] Anbia, M. and V. Hoseini, "Development of MWCNT@ MIL-101 hybrid composite with enhanced adsorption capacity for carbon dioxide". Chemical Engineering Journal, 2012. 191: p. 326-330.
- [14] Simmons, J.M., et al., "Carbon capture in metal-organic frameworks—a comparative study". Energy & Environmental Science, 2011. 4(6): p. 2177-2185.



*Synthesis and Characterization of a Modified UiO-66
Nanoabsorbent with Enhanced CO₂ Adsorption Capacity*^{1st Authors}

Azam Jalali 1*, Ali Ahmadpour 2, Mahboube Ghahramaninezhad 3

1: Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran, a.jalali@mail.um.ac.ir

2: Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran, ahmadpour@um.ac.ir

3: Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran, ghahramaninezhad.m@gmail.com

Abstract

Carbon dioxide is one of the most important greenhouse gases in the atmosphere, which causes an increase in the earth's temperature and the resulting dangers. Today, the need to capture carbon dioxide is one of the main challenges for the world community. In the present research, the optimization of the synthesis of the metal-organic framework UiO-66 has been done to increase the CO₂ adsorption capacity. The synthesis was conducted by hydrothermal method and the effect of adding formic acid as a modulator on the structure of UiO-66 and carbon dioxide uptake was investigated. Frameworks with different molar ratios of formic acid were prepared to achieve the optimal composition with the highest adsorption capacity. The formation of nanoabsorbent was confirmed by different characterization methods. It was observed that the nanoabsorbent prepared with 35 eq of formic acid has the highest porosity, and its surface area and total pore volume have increased by about 12% and 30%, respectively, compared to the UiO-66 base. In addition, the results indicate a significant increase of 140% in CO₂ adsorption capacity (9.8 mmol/g, 30 bar and 298 K) compared to the base UiO-66. Due to the high adsorption capacity, regeneration capability, and thermal stability of the nanoadsorbent, it is suggested as a potential adsorbent for industrial applications.

Keywords

Adsorption, carbon dioxide, metal-organic framework, UiO-66.