

## طراحی و ساخت نانوساختارهای آلی - فلزی متخلخل ایتیریم و بررسی کاربرد آن در

### جذب گاز آلاینده متان: بهینه‌سازی فرایند با استفاده از مطالعات سیستماتیک

#### پارامترهای تجربی

داریوش افزلی<sup>۱\*</sup>، قاسم سرگزی<sup>۱</sup>، مسلم افزلی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه محیط زیست، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

<sup>۲</sup> گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۵/۰۳

تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۴/۲۲

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۳/۲۱

#### چکیده

در این پژوهش چارچوب آلی-فلزی متخلخل ایتیریم به عنوان نانومواد متخلخل نوین به کمک روش مقرون به صرفه، سازگار با محیط زیست و موثر اولتراسونیک به همراه مایسل معکوس ساخته شدند. تکنیک‌های شناسایی متفاوتی همچون پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیزهای گرماسنجی حرارتی (TGA) و تفاضلی (DSC)، طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و تکنیک جذب نیتروژن (BET) به منظور مشخصه‌یابی خواص فیزیکو شیمیایی نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج طراحی آزمایشات نشان داد که پارامترهای تجربی موثر بر میزان جذب متان شامل دما، مدت زمان انجام واکنش و فشار می‌باشند که این پارامترها و برهمکنش بین آنها با استفاده از روش *Fractional Factorial Design* مورد طراحی قرار گرفتند. کنترل فرآیند توسط آنالیز واریانس و روش شناسی سطح-پاسخ (RSM) مورد مطالعه قرار گرفت به طوری که RSM امکان تولید نانومواد متخلخل با شرایط بهینه تجربی به منظور دستیابی به بیشترین مقادیر جذب گاز آلاینده متان را مورد بررسی قرار داد.

کلمات کلیدی: نانومواد متخلخل ایتیریم، روش اولتراسونیک به همراه مایسل معکوس، طراحی فاکتوریل، جذب آلاینده متان.

#### ۱- مقدمه

باتوجه به بحران‌هایی که در طی دهه گذشته از طریق انتشار گازهای آلاینده در محیط زیست بوجود آمده، مبارزه برای داشتن هوای تمیزتر در سال‌های اخیر همه‌گیر شده و این تلاش بصورت یک واقعیت بین المللی ظاهر گردیده است [۱]. متان یکی از مهمترین گازهای گلخانه‌ایی می‌باشد که اگر چه میزان آن در اتمسفر کم است اما همین مقادیر نیز در مقایسه با سایر گازهای گلخانه‌ایی از جمله کربن دی اکسید در جذب حرارت مستعدتر می‌باشد [۲، ۳]. گاز متان در اتمسفر بطور سالانه ۱٪ افزایش می‌یابد که ۲ برابر درصد افزایش کربن دی اکسید بوده و پتانسیل افزایش حرارت کره زمین توسط این گاز ۲۵-۳۵ برابر CO<sub>2</sub> است [۴].

در شرایط کنونی و با توجه به رشد فناوری‌های نوین استفاده از نانوجاذب‌هایی که ویژگی‌های جذبی مطلوب، خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب و قیمت ارزان و قابلیت تولید انبوه داشته باشند از اهمیت خاصی برخوردار است. با مطالعه و بررسی موادی که قابلیت ذخیره مولکول‌های گاز را دارند، متوجه خواهیم شد که چارچوب‌های آلی- فلزی متخلخل به دلیل داشتن مزایایی همچون سینتیک سریع جذب و همچنین مساحت سطح بالا، گزینه مناسبی جهت جذب مولکول‌های گاز می‌باشند [۵]. این ترکیبات جدیدترین دسته از مواد نانو متخلخل می‌باشند که از اتصال یون‌های فلزی با اتصال دهنده‌های آلی که شبکه متخلخل را حاصل کرده به وجود می‌آید.

چارچوب‌های آلی- فلزی متخلخل به روش‌های مختلفی همچون هیدروترمال، جذب سطحی، روش‌های نفوذی و سولوترمال ساخته می‌شوند [۶]. این روش‌های رایج به تنهایی کارایی لازم را ندارند و معمولاً نیازمند انرژی زیادی برای سنتز نمونه‌ها می‌باشند. در واقع انتخاب یک روش موثر که از یک طرف امکان ساخت این مواد را در شرایط محیطی فراهم کند و از طرف دیگر محصولات با بازده بالا و همچنین ویژگی‌های متمایز تولید کند از اهمیت خاصی برخوردار است. اخیراً روش‌های سریع، مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست مانند اولتراسونیک معرفی شده‌اند. همچنین روش مایسل معکوس نیز به منظور تولید نمونه‌ها با بازده بالا مورد استفاده قرار گرفته است. این روش‌ها باعث تسهیل شدن انجام واکنش‌ها گردیده و تولید محصولات را تحت شرایط ملایم فراهم می‌کند. اگرچه خواص محصولات تولیدی در این روش‌های موثر، نسبت به دیگر روش‌ها تا حدودی بهبود یافته اما در برخی از گزارشات نمونه‌ها دارای مساحت سطح پایین و همچنین توزیع اندازه ذرات در محدوده بالک بوده‌اند. به‌طور کلی، در صورت استفاده جداگانه از هر یک از این روش‌ها، اگرچه برخی از خواص محصولات تولیدی همچون مساحت سطح و پایداری گرمایی نسبت به بقیه روش‌ها بیشتر است اما ویژگی‌های محصولات بدست آمده با هدف کاربردهای موثر این ترکیبات، چندان ایده‌آل نیستند [۷, ۸]. بنظر می‌رسد با توجه به ویژگی‌های خاص هر یک از روش‌های اولتراسونیک و مایسل معکوس، در صورت استفاده از تلفیق این روش‌ها با یکدیگر و استفاده به عنوان یک روش نوین، انتظار می‌رود نمونه‌هایی با ویژگی‌های مطلوب‌تر تولید شوند.

اگرچه تاکنون نانوساختارهای متفاوتی ساخته شده است اما معرفی نمونه جدید با داشتن خواص فیزیکوشیمیایی مطلوب از اهمیت زیادی برخوردار است. نانوساختارهای ایتیریم با داشتن ویژگی‌هایی همچون هدایت پذیری زیاد، مقاومت شیمیایی و مکانیکی ایده‌آل و گستره باند گپ بالا در زمینه‌های صنعتی و پزشکی دارای کاربردهای فراوانی می‌باشند [۹-۱۲]. با توجه به ویژگی‌های متمایزی که چارچوب‌های آلی- فلزی متخلخل نسبت به سایر مواد دارند و از طرفی با توجه به کاربردهای گوناگون نانوساختارهای ایتیریم، در صورت تولید چارچوب آلی- فلزی این ترکیبات، امکان ایجاد ویژگی‌های مطلوب که کاربردهای این نانوساختار را به طور قابل ملاحظه‌ای تحت تاثیر قرار دهد، قابل انتظار می‌باشد.

در این مقاله، یک نانوجاذب متخلخل ارزان قیمت بر پایه نانوساختارهای آلی- فلزی ایتیریم با کارایی بالا پیشنهاد شده است به نحوی که محصولات نهایی خواص جذبی مطلوبی داشته باشند و بتوان در زمینه حذف گاز متان تحت شرایط محیطی از آنها استفاده کرد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

برای سنتز نانوساختارهای آلی- فلزی ایتیریم از  $YCl_3$  با درصد خلوص ۹۹٪ و 2,6 Pyridine Dicarboxylic Acid با درصد خلوص ۹۸٪ استفاده شده و همچنین در تمامی آزمایشات از آب دوبار تقطیر به عنوان حلال استفاده شده است. به منظور ساخت سیستم مایسلی از پلی ونیل پیرولیدین (PVP) با درصد خلوص ۹۹٪ در حلال متانول استفاده شد. منبع گاز متان نیز به منظور مطالعات جذبی مورد استفاده قرار گرفته است.

### ۲-۲- دستگاه‌های مشخصه‌یابی

مشخصات نانوذرات بوسیله آنالیزهای ذیل مورد بررسی قرار گرفت:

پراش اشعه ایکس X-ray diffraction (XRD) با مدل EQUINOX 300 شرکت سازنده INEL فرانسه به منظور تعیین فازهای کریستالی و اندازه کریستالها مورد استفاده قرار گرفت. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) scanning electron microscopy مدل XL30، شرکت سازنده Philip هلند به منظور تعیین مورفولوژی و اندازه ذرات استفاده شد. مساحت سطح و میزان تخلخل پذیری نمونه‌ها توسط منحنی جذب و واجذب نیتروژن Brunauer, Emmett and Teller (BET) با دستگاه BELSORP-mini II ساخت شرکت ژاپنی MicrotracBEL در دمای ۷۷ کلوین تعیین شد. طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) Fourier Transform Infrared با مدل SHIMADZU FT-IR 8400 Spectrometer (Kyoto, Japan) به منظور تعیین گروه‌های عاملی چارچوبهای آلی- فلزی به کار گرفته شد. همچنین از نانوراکتور هوشمند برای اندازه‌گیری میزان جذب گاز استفاده شد.

### ۲-۳- ساخت چارچوبهای آلی-فلزی متخلخل ایتیریم

در فرآیند ساخت، محلولی از 2,6 Pyridine Dicarboxylic Acid (۰/۰۷۴ گرم) و  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  (۰/۳۴ گرم) در ۲۱ میلی‌لیتر از آب دوبار تقطیر در دمای اتاق تهیه شده است. محلول حاصل به یک مخلوطی شامل ۰/۰۷۷ میلی‌مول از PVP و ۸ میلی‌لیتر از متانول اضافه شد. سپس مخلوط به دست آمده در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت تحت همزن مغناطیسی قرار داده شد. به منظور جلوگیری از تبخیر حلال و همچنین خالص سازی فرایند، واکنش تحت شرایط رفلاکس انجام گرفته است. در مرحله بعد محلول بدست آمده را وارد دستگاه اولتراسونیک کرده و تحت شرایط بهینه تابش امواج فراصوت که شامل

مدت زمان اولتراسونیک: ۲۵ دقیقه، دمای اولتراسونیک: ۴۰ درجه سانتی‌گراد و توان اولتراسونیک: ۱۵۰ وات است، قرار داده شد. پس از مدت زمان ۵۰ دقیقه کریستال‌های مربوط به چارچوب آلی فلزی ایتیریم تشکیل شده است.

#### ۴-۲- طراحی آزمایش فرآیند

در تحقیقات قبلی، اثر فاکتورهای تجربی بر میزان جذب نمونه‌ها با استفاده از روشهای رایج بررسی شده که استفاده از این روش‌ها باعث می‌شود که تعداد آزمایشات بیشتر شود و علاوه بر آن برهمکنش بین فاکتورها در نظر گرفته نشود [۶، ۱۳]. در نتیجه انجام طراحی آزمایشات و مطالعات سیستماتیک فرآیند به منظور انجام مطالعات جذبی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۱۴، ۱۵]. به منظور بررسی شرایط تجربی بر میزان جذب گاز متان از طراحی آزمایش Fractional factorial design استفاده شده است. پارامترهای مورد مطالعه در این پژوهش شامل مدت زمان انجام واکنش (A)، دما (B) و فشار (C) می‌باشند. این پارامترها در سه سطح کد دار و غیر کد دار گزارش شده‌اند که مقادیر آنها در جدول ۱ ارائه شده است. گستره این پارامترها توسط مطالعات قبلی انتخاب شده است. پس از طراحی آزمایشات، پاسخهای مربوط به هر آزمایش به صورت دوبار تکرار در جدول ۲ گزارش شده است. محاسبات جذب گاز متان توسط روش حجم سنجی انجام گرفته که جزئیات آن در مطالعه قبلی ما بررسی شده است [۱۶].

جدول ۱ سطوح کددار و غیر کددار و گستره‌ای از پارامترهای روش حجم سنجی (طراحی براساس روش Fractional factorial).

سطوح	سطوح کددار	سطوح غیر کددار		
		فشار (W)	دما (°C)	مدت زمان واکنش (min)
بالا	+۱	۱۶۰	۴۰	۲۴
مرکز	+۲	۱۲۰	۳۰	۲۰
پایین	+۳	۸۰	۲۰	۱۶

Coded formula: 
$$\frac{x - \frac{x(\text{high}) + x(\text{low})}{2}}{\frac{x(\text{high}) - x(\text{low})}{2}}$$
, x: -∞ ... -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, ... +∞

جدول ۲ طراحی آزمایشات انجام شده و پاسخهای بدست آمده برای جذب متان با استفاده از روش Fractional Factorial design

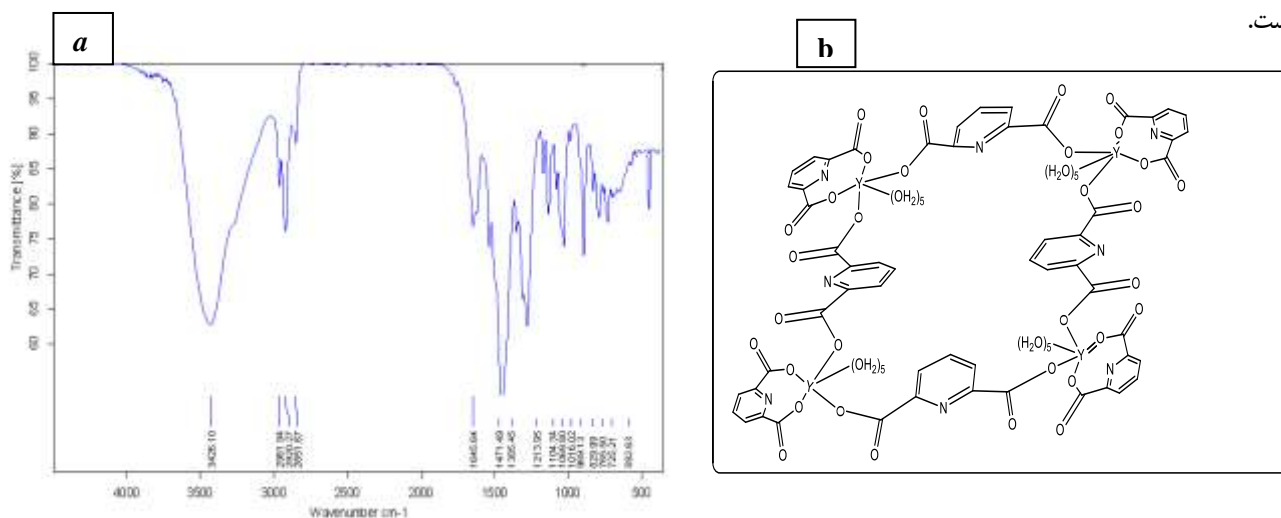
Sample (Level)	Std Order	Center Pt	A (°C)	B (min)	C (bar)	REP	Adsorption (mmol/g)
a	۴	۱	۰	+۱	+۱	۱	۱/۸۹
						۲	۱/۸۲
b	۵	۱	+۱	۰	-۱	۱	۰/۴۵
						۲	۰/۴۹
c	۱	۱	-۱	+۱	+۱	۱	۲/۱۲
						۲	۲/۱۷
d	۲	۱	۰	-۱	+۱	۱	۱/۲۹
						۲	۱/۲۴
e	۶	۱	+۱	-۱	-۱	۱	۰/۲۳
						۲	۰/۱۹
f	۳	۱	+۱	۰	۰	۱	۰/۸۹
						۲	۰/۸۷

### ۳- نتایج و بحث

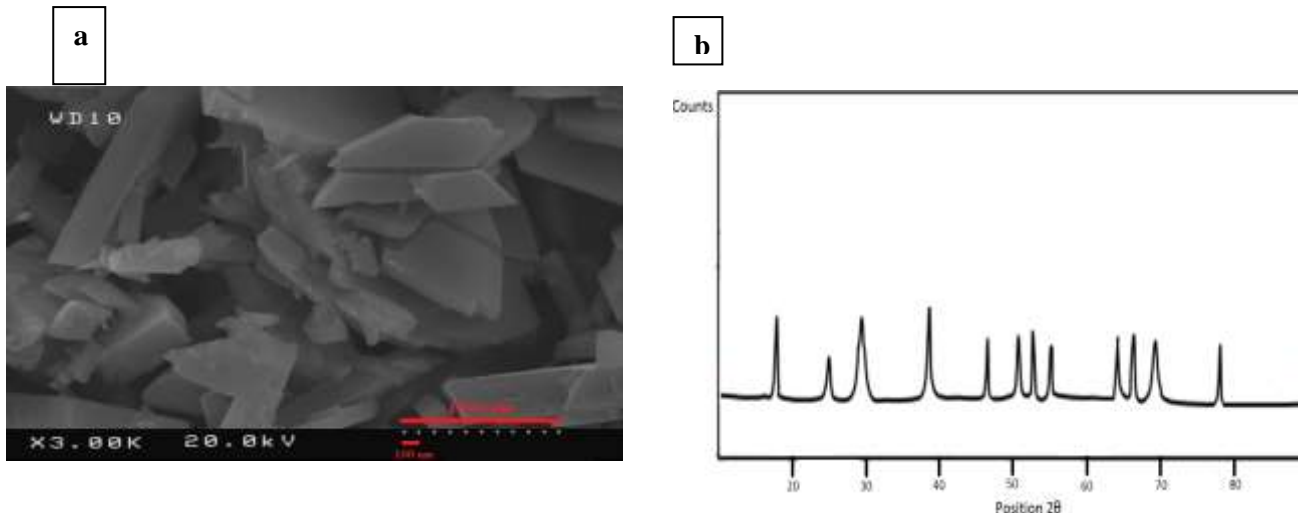
#### ۳-۱-۱ نتایج حاصل از مشخصه‌یابی نانومواد متخلخل آلی - فلزی ایتیریم

شکل (a) ۱ طیف FTIR نمونه‌های آلی - فلزی ایتیریم که تحت شرایط بهینه روش اولتراسونیک به همراه مایسل معکوس سنتز شده است را نشان می‌دهد. وجود پیک در ناحیه  $3428 \text{ cm}^{-1}$  حضور گروههای OH کوئوردینه شده در ساختار را نشان می‌دهد. حضور باندهای فرکانسی در گستره  $2960 \text{ cm}^{-1}$  تا  $2922 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای C-H حلقه آروماتیک می‌باشد. همچنین پیک در ناحیه  $1645 \text{ cm}^{-1}$  شواهدی مبنی وجود لیگاند کوئوردینه شده در ساختار است. پیک هایی در محدوده  $1385 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1470 \text{ cm}^{-1}$  احتمالاً به حضور پیوندهای C-N حلقه آروماتیک اختصاص دارد. علاوه بر این باندهای فرکانسی در محدوده  $1104 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1016 \text{ cm}^{-1}$  حضور C-H آلیفاتیک را تایید می‌کند. در نهایت حضور پیک‌هایی در گستره  $900 \text{ cm}^{-1}$  تا  $500 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده پیوندهای Y-O می‌باشد. با توجه به باندهای فرکانسی مربوط به طیف FTIR و همچنین حالت های مختلف اتصال لیگاند [۱۵]، می‌توان ساختار شکل (b) ۱ را برای نمونه چارچوب آلی - فلزی ایتیریم پیشنهاد داد. شکل (a) ۲ مورفولوژی و توزیع اندازه (ذره) نمونه‌ها را نشان می‌دهد. توزیع اندازه یکنواخت با مورفولوژی همگن و همچنین عدم شواهدی مبنی بر آگلومره شدن ساختارها، بخوبی در این تصویر مشهود است. بر اساس نرم افزار Clemax میانگین توزیع اندازه ذرات در حدود ۹۰ نانومتر می‌باشد که ماهیت نانوساختاری این شبکه‌های سه بعدی بخوبی تایید می‌شود. یکی از عواملی که باعث بهبود خواص سطحی نمونه‌ها شده است را می‌توان به اعمال شرایط بهینه پارامترهای تجربی روش سنتز ارتباط داد. شکل (b) ۲ الگوی XRD نانومواد متخلخل ایتیریم را که در شرایط بهینه روش اولتراسونیک به همراه مایسل معکوس ساخته شده است را نشان می‌دهد. وجود پیکهای پهن ماهیت نانوکریستالی نمونه‌ها را تایید می‌کند که براساس محاسبات حاصل از رابطه دبای شرر ( $D: K\lambda/B \cos\theta$ )، میانگین اندازه کریستال‌ها در  $2\theta: 39^\circ$  و  $B: 0.005$  تقریباً ۲۶ نانومتر بدست آمده است [۱۴]. علاوه بر این، براساس اطلاعات حاصل از نرم افزار X-pert

high score، نمونه دارای کد رفرنس ۴۵۶-۴۱۵-۰۰ می باشد که سنتز این نانوساختارها تایید می شوند. اطلاعات کریستالوگرافی نمونه های آلی-فلزی متخلخل ایتیریم در جدول ۳ ارایه شده است. شکل (a) تکنیک جذب/واذب نانو مواد آلی-فلزی متخلخل ایتیریم را نشان می دهد. این ایزوترمها مشابه با نوع دوم از ایزوترمهای کلی جذب می باشد که توزیع حفرات مزو را برای نمونه ها تایید می کند [۱۷]. همچنین براساس اطلاعات حاصل از تکنیک BET، نمونه دارای مساحت سطح  $820 \text{ m}^2/\text{g}$  می باشد که این میزان شرایط مناسب برای جذب سطحی و همچنین برهمکنش گاز متان با نمونه ها را فراهم می کند. اطلاعات ترمودینامیکی نمونه ها در شکل (b) نشان داده شده است. براساس این آنالیز، نمونه در چند مرحله دچار کاهش وزن می شود. در مراحل اولیه (دمای  $95^\circ\text{C}$  سانتی گراد) ناخالصی های سطحی از جمله ترکیبات آلی فرار موجود در ساختار تجزیه می شوند. در مراحل بعدی (دمای  $140^\circ\text{C}$  سانتی گراد) حلالهای به دام افتاده در فضای سیستم های متخلخل در اثر حرارت زیاد تبخیر می شوند. کاهش وزن بعدی در مرحله سوم اتفاق می افتد و مربوط به تجزیه سیستم مایسلی می باشد (دمای حدود  $190^\circ\text{C}$  سانتی گراد). کاهش وزن قابل ملاحظه در دمای حدود  $370^\circ\text{C}$  سانتی گراد اتفاق می افتد که به تجزیه لیگاند نسبت داده شده است. براساس اطلاعات بدست آمده، نمونه های آلی-فلزی ایتیریم دارای پایداری بالایی می باشند (حدود  $370^\circ\text{C}$  سانتی گراد). در مراحل بعدی نیز الگوهای های کاهش وزن مربوط به باقی مانده اجزا نمونه مشاهده می شود. پیک های DSC نتایج حاصل از TG را تایید نموده و مقادیر انرژی مورد نیاز در هر مرحله را نشان می دهد. از آنجایی که انرژی های حاصل از آنالیز DSC در تطابق با پیک های حاصل از TG است لذا با اطمینان می توان گفت که نمونه در محدوده دمایی فوق دچار تغییر فاز قابل ملاحظه نشده است.



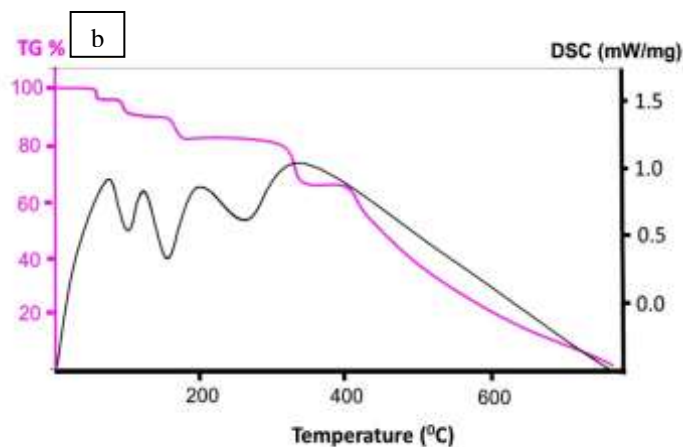
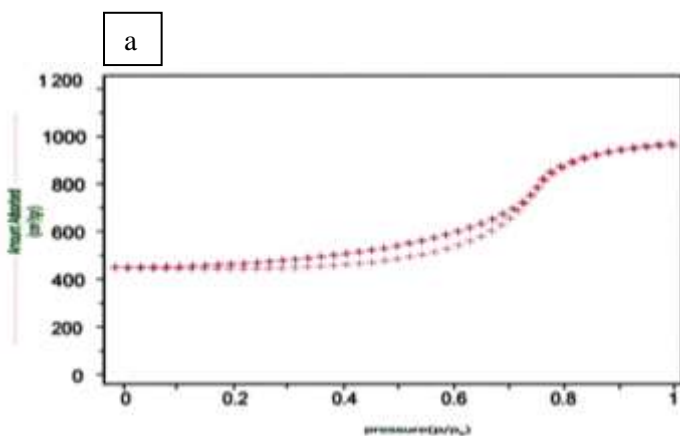
شکل ۱ طیف FTIR (a) و ساختار پیشنهادی (b) نانومواد متخلخل آلی-فلزی ایتیریم



شکل ۲ تصویر SEM (a) و الگوی XRD (b) نانومواد متخلخل آلی - فلزی ایتیریم سنتز شده تحت شرایط بهینه روش اولتراسونیک به همراه مایسل معکوس.

جدول ۳ اطلاعات کریستالوگرافی نانومواد متخلخل آلی - فلزی ایتیریم

parameter	Results
Chemical formula	$YC_{56}H_{64}N_8$
Molecular weight	397.07
Crystal system	Cubic
Space group	Fd-3m
Space group number	227
a (Å)	8.0790
b (Å)	8.0790
c (Å)	8.0790
Alpha (°)	90.0000
Beta (°)	90.0000
Gamma (°)	90.0000
Conventional reliability factors	$R_p: 0.068$ $R_{wp}: 0.088$ $R_F: 0.019$
Z	8
RIR	1.63
Radiation	Cuka
Temperature (K)	293
Wavelength (Å)	1.54178

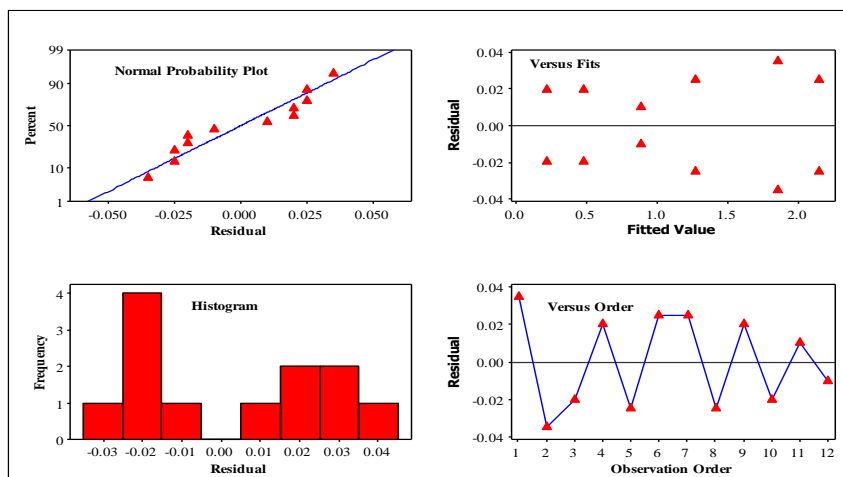


شکل ۳. ایزوترم جذب / واجذب نیتروژن (a) و آنالیز DSC/TG (b) نانومواد آلی - فلزی متخلخل ایتیریم.

## ۳-۲ نتایج حاصل از طراحی آزمایشات

به منظور بررسی پراکندگی و همچنین نحوه توزیع آزمایشات از Residual plots استفاده شده است. همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است تعداد سطوح منفی و مثبت آزمایشات با یکدیگر برابر است. لذا با قطعیت می توان گفت که شانس هریک از آنها با یکدیگر برابر بوده و لذا احتمال انتخاب سطوح آزمایشات یکسان است. به منظور بررسی اثر پارامترهای تجربی مدت زمان واکنش (A)، دما (B) و فشار (C) بر میزان حذف گاز متان از آنالیز واریانس استفاده شده است که نتایج آن در جدول ۴ ارائه شده است. سطوح اطمینان نودوپنج درصد برای این آزمایشات پیش فرض شده است. از آنجایی که مقادیر P value برای هریک از پارامترها در حدود صفر بدست آمده است بنابراین با درصد اطمینان بالایی می توان گفت که همه پارامترهای مورد مطالعه اثر قابل ملاحظه ای بر میزان جذب گاز متان می گذارند. اثر این پارامترها در مطالعات قبلی و به صورت روشهای کلاسیکال که نه تنها باعث افزایش تعداد آزمایشات و در نتیجه افزایش هزینه ها می شود بلکه برهمکنش بین پارامترها را نیز در نظر نمی گیرد مورد بررسی قرار گرفته است [۱۸، ۱۹]. در این مطالعه برهمکنش بین این پارامترها نیز بررسی شده است که همان طور که در جدول آنالیز واریانس ارائه شده است بین دما و مدت زمان و همچنین مدت زمان و فشار، به دلیل داشتن P value بزرگتر از ۰/۰۵، برهمکنش قابل ملاحظه ای وجود ندارد. تاثیر پارامترهای جذبی و همچنین برهمکنش بین آنها بر میزان جذب گاز متان که به طور سیستماتیک در این مطالعه بررسی شده است در تطابق با نتایج قبلی می باشد. به منظور ارتباط بین پارامترهای تئوری و تجربی از معادله رگرسیون استفاده شده است- $Adsorption=1.17- 0.293A+ 0.289B+0.392C$ . با انتخاب مقادیر تئوری دلخواه مربوط به پارامترهای تاثیر گذار بر میزان جذب گاز متان، می توان مقادیر جذب را محاسبه کرد. همچنین تصاویر سه بعدی مربوط به ارتباط بین پارامترهای تئوری و تجربی در شکل ۵ نشان داده شده است. این تصاویر که براساس مدل های رگرسیون بدست آمده به خوبی با نتایج جدول ۲ در تطابق است. لذا ارتباط بین پارامترهای تجربی مدت زمان، دما و فشار و مقادیر جذب متان براساس این تصاویر بخوبی نشان داده است.

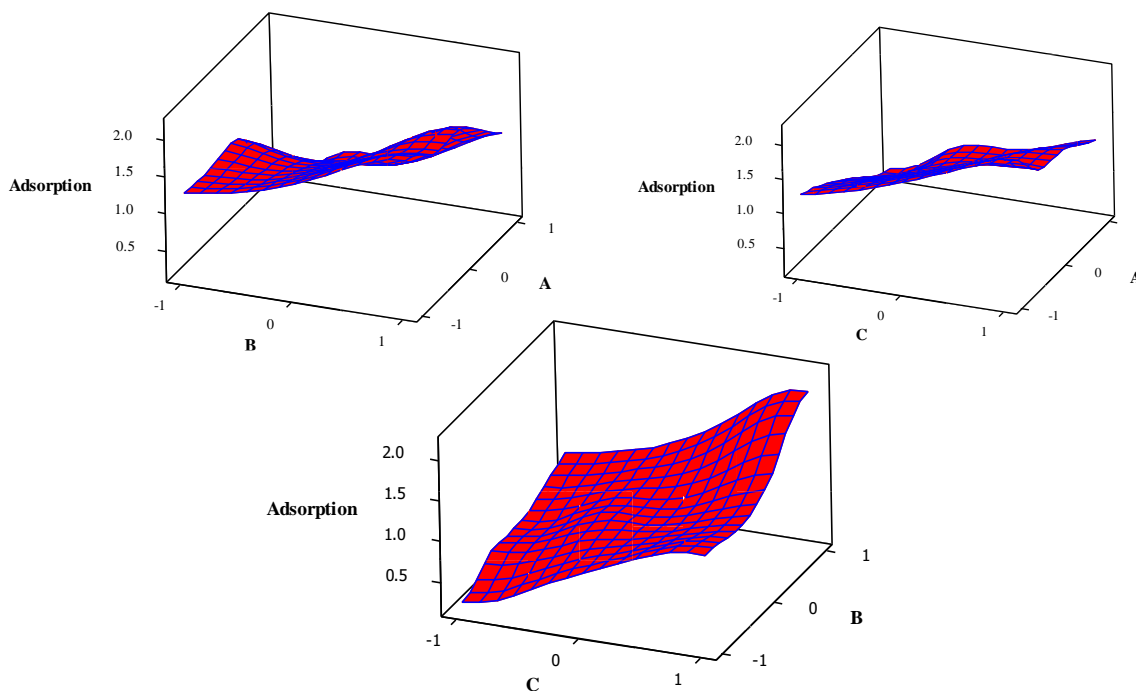




شکل ۴. تصاویر Residual plot در حالت‌های مختلف به منظور بررسی علمی بودن آزمایشات جذبی.

جدول ۴. نتایج حاصل از آنالیز واریانس به منظور بررسی پارامترهای روش حجم سنجی بر میزان جذب گاز.

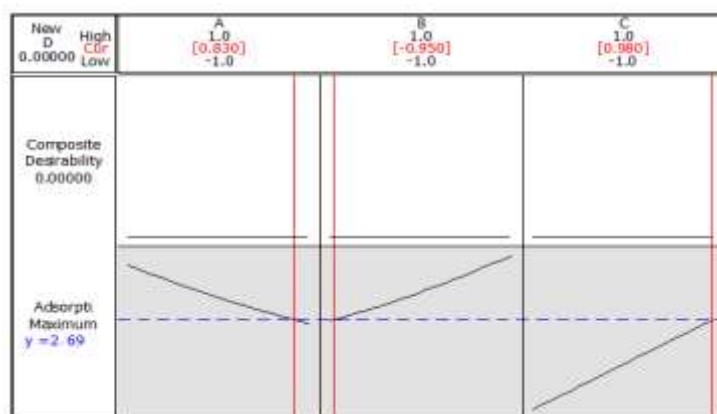
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	5.83545	5.47878	1.82626	1623.34	0.000
A	1	4.90776	0.02651	0.02651	23.56	0.003
B	1	0.46749	0.08266	0.08266	73.47	0.000
C	1	0.46021	0.16810	0.16810	149.42	0.000
2-Way Interactions	2	0.00102	0.00102	0.00051	0.45	0.656
A*B	1	0.00098	0.00009	0.00009	0.08	0.782
B*C	1	0.00004	0.00004	0.00004	0.04	0.848



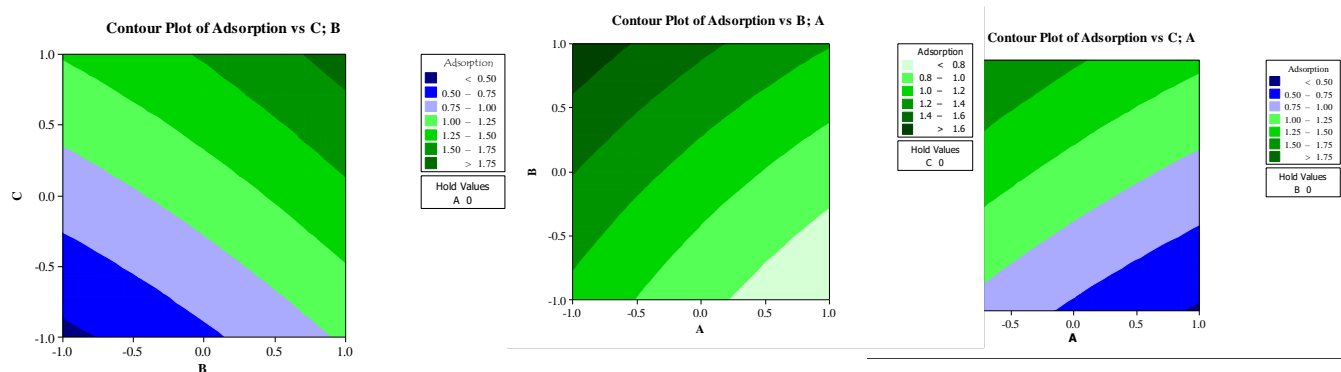
شکل ۵. تصاویر سه بعدی ارتباط دهنده بین پارامترهای تجربی و مقادیر جذب متان.

## ۳-۳ بهینه سازی فرآیند

در این مطالعه براساس اطلاعات حاصل از جدول ۲ حداکثر جذب متان در حدود ۲ میلی مول به ازای یک گرم از ماده بدست آمده است. اگرچه این مقدار قابل ملاحظه می باشد اما به منظور بهبود خواص جذبی نمونه ها از بهینه سازی RSM استفاده شده است. از آنجایی که هدف دستیابی به بیشترین مقدار جذب است، RSM با بهینه سازی پارامترهای تجربی تاثیرگذار، مقادیر بهینه مدت زمان واکنش، دما و فشار را بصورت کددار در شکل ۶ ارایه نموده است. اگرچه در مطالعات قبلی از جاذبه های مختلفی همچون کربن فعال [۲۰]، زیولیت ها [۲۱] و انواع چارچوب های آلی- فلزی [۲۲] به منظور جذب گاز متان استفاده شده است اما با توجه به مقدار جذب پیش بینی شده، نمونه های آلی- فلزی ایتیریم می توانند به عنوان جاذبه های نوین در رقابت با سایر جاذبه ها به کار گرفته شوند. علت تفاوتها در میزان جذب متان در این مطالعه نسبت به مطالعات قبلی را می توان به انتخاب نوع چارچوب آلی- فلزی، بکارگیری پارامترهای تجربی در سطوح ایده آل و همچنین بهینه سازی فرآیند نسبت داد. مقایسه خواص فیزیکوشیمیایی چارچوب های آلی- فلزی ایتیریم نسبت به سایر جاذبه ها در جدول ۵ ارایه شده است. همچنین نمودارهای Contour نیز در تطابق با بهینه سازی فرآیند می باشد (شکل ۷).



شکل ۶ نتایج حاصل از بهینه سازی RSM به منظور دستیابی به حداکثر میزان جذب گاز متان.



شکل ۷. تصاویر Contour Plot به منظور تاثیر پارامترهای تجربی و میزان جذب گاز بر یکدیگر (بهینه سازی فرآیند).

جدول ۵. مقایسه خواص فیزیکوشیمیایی نانوساختارهای سنتز شده در این مطالعه نسبت به نمونه‌های قبلی.

مرجع	میانگین اندازه کریستال (nm)	مساحت سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g)	توزیع اندازه ذره (nm-μm)	مورفولوژی	پایداری گرمایی (°C)	نوع ساختار
مطالعه حاضر [۲۳]	۲۶	۸۲۰	۹۰ nm	توزیع یکنواخت	۳۷۰	چارچوب آلی - فلزی ایتیریم
[۲۴]	۸۴	-	۴ μm	بهم چسبیدگی دائم	۳۶۰	چارچوب آلی - فلزی نیکل
[۲۵]	۹۸	-	محدوده بالک	ساختار کلوخه	۲۹۰	چارچوب آلی - فلزی روی
[۲۶]	-	۶۰۰	-	-	۳۳۰	چارچوب آلی - فلزی عامل دار
[۲۷]	۳۷	۳۸۰	۸۵ nm	بهم چسبیدگی موقتی	۲۸۰	چارچوب آلی - فلزی مس
[۲۸]	۹۰	۱۰۴۰	۲ μm	-	۳۲۰	چارچوب آلی - فلزی توسعه یافته

#### ۴- نتیجه گیری

در این مطالعه نانومواد متخلخل آلی - فلزی ایتیریم با خواص فیزیکوشیمیایی ایده آل همچون میانگین توزیع اندازه ذره ۹۰ نانومتر، مساحت سطح ویژه ۸۲۰ m<sup>2</sup>/g و پایداری گرمایی در حدود ۳۷۰ درجه سانتی گراد با روش اولتراسونیک به همراه مایسل معکوس سنتز شدند. روش به کار رفته در این مطالعه نسبت به سایر روشها سریع، مقرون به صرفه و موثر در زمینه تولید نمونه‌ها با خواص مطلوب بود. مطالعات جذبی با استفاده از نانوراکتور جذب گاز بررسی شد. پارامترهای تاثیرگذار بر میزان جذب گاز شامل مدت زمان واکنش، دما و فشار توسط طراحی آزمایش Fractional Factorial Design مورد مطالعه قرار گرفتند. همچنین تاثیر این پارامترها توسط آنالیز واریانس با سطوح اطمینان ۹۵ درصد مورد بررسی قرار گرفت که نتایج بدست آمده نشان دهنده تاثیر قابل ملاحظه این پارامترها بر میزان جذب گاز متان می‌باشند. از آنجایی که بهینه‌سازی فرآیند به منظور تولید جاذبهایی با بازده بالا از اهمیت زیادی برخوردار است لذا این نمونه‌ها توسط RSM بهینه سازی شدند که نتایج بدست آمده نشان دهنده میزان جذب بالای این ترکیبات بود. نانوجاذبهایی ایتیریم سنتز شده نسبت به سایر جاذبهایی معمولی که تاکنون سنتز شده است دارای پتانسیل جذبی بالایی بوده که علت این تفاوتها را می‌توان به نوع روش سنتز موثر، مطالعات سیستماتیک به کار برده شده و همچنین ماهیت ساختاری ایتیریم نسبت داد. نانوساختارهای ایتیریم توسعه یافته در این مطالعه و همچنین مطالعات سیستماتیک بکار رفته شده می‌توان استراتژی جدید برای بکارگیری این نمونه‌ها در زمینه‌های دیگر باشد.

#### ۵- تقدیر و تشکر

این پژوهش در قالب طرح پژوهشی شماره (۹۷/۴۵۴) با استفاده از اعتبارات پژوهشی پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران انجام شده است.

## ۶-مراجع

- [1] F. Brilli, B. Gioli, S. Fares, T. Zenone, D. Zona, B. Gielen, F. Loreto, I. Janssens, R. Ceulemans. *EGU General Assembly Conference Abstracts*. 2015.
- [2] L. Bai, B. Tu, Y. Qi, Q. Gao, D. Liu, Z. Liu, L. Zhao, Q. Li, Y. Zhao. *Chemical Communications*. (2016).
- [3] F. Dai, W. Fan, J. Bi, P. Jiang, D. Liu, X. Zhang, H. Lin, C. Gong, R. Wang, L. Zhang. *Dalton Transactions* **45** (2016) 61.
- [4] S.C. Anenberg, D. Shindell, M. Amann, G. Faluvegi, Z. Klimont, G. Janssens-Maenhout, L. Pozzoli, R. Van Dingenen, E. Vignati, L. Emberson. *Separation and Purification Technology* **94** (2012) 124.
- [6] A. Chakraborty, S. Bhattacharyya, A. Hazra, A.C. Ghosh, T.K. Maji. *Chemical Communications* **52** (2016) 2831.
- [7] N.A. Khan, S.H. Jhung. *Coordination Chemistry Reviews* **285** (2015) 11.
- [8] L. Esrafil, A.A. Tehrani, A. Morsali. *Ultrasonics Sonochemistry* **39** (2017) 307.
- [9] L. Xu, H. Gong, L. Deng, F. Long, Y. Gu, J. Guan. *ACS applied materials & interfaces* **8** (2016) 9395.
- [10] C. Zhen, R. Chen, L. Wang, G. Liu, H.-M. Cheng. *Journal of Materials Chemistry A* **4** (2016) 2783.
- [11] D. Hudry, J.-C. Griveau, C. Apostolidis, O. Walter, E. Colineau, G. Rasmussen, D. Wang, V.S.K. Chakravadhala, E. Courtois, C. Kübel. *Nano Research* **7** (2014) 119.
- [12] S. Ashley, R. Fenner, W. Nuttall, G.T. Parks. *Energy Conversion and Management* **101** (2015) 136.
- [13] M. Alhamami, H. Doan, C.-H. Cheng. *Materials* **7** (2014) 3198.
- [14] G. Sargazi, D. Afzali, A. Mostafavi, S.Y. Ebrahimipour. *Journal of Solid State Chemistry* **250** (2017) 32.
- [15] G. Sargazi, D. Afzali, N. Daldosso, H. Kazemian, N. Chauhan, Z. Sadeghian, T. Tajerian, A. Ghafarinazari, M. Mozafari. *Ultrasonics sonochemistry* **27** (2015) 395.
- [16] G. Sargazi, D. Afzali, A. Mostafavi, A novel microwave assisted reverse micelle fabrication route for Th (IV)-MOFs as highly efficient adsorbent nanostructures with controllable structural properties to CO and CH<sub>4</sub> adsorption: Design, and a systematic study.
- [17] S. Babitha, P.S. Korrapati. *RSC Advances* **5** (2015) 26475.
- [18] J.A. Gould, H.S. Athwal, A.J. Blake, W. Lewis, P. Hubberstey, N.R. Champness, M. Schröder. *R. Soc. A* **375** (2017) 20160334.
- [19] M. Mofarahi, F. Gholipour. *Microporous and Mesoporous Materials* **200** (2014) 1.
- [20] S. Himeno, T. Komatsu, S. Fujita. *Journal of Chemical & Engineering Data* **50** (2005) 369.

- [21] P. Tomkins, A. Mansouri, S.E. Bozbag, F. Krumeich, M.B. Park, E.M.C. Alayon, M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven. *Angewandte Chemie International Edition* **55** (2016) 5467.
- [22] M. Zhang, W. Zhou, T. Pham, K.A. Forrest, W. Liu, Y. He, H. Wu, T. Yildirim, B. Chen, B. Space. *Angewandte Chemie* **129** (2017) 11584.
- [23] S. Wang, Q. Guo, S. Liang, P. Li, J. Luo. *Separation and Purification Technology* **199** (2018) 206.
- [24] L. Kan, G. Li, Y. Liu. *ACS Applied Materials & Interfaces* **12** (2020) 18642.
- [25] R. Zhong, Z. Xu, W. Bi, S. Han, X. Yu, R. Zou. *Inorganica Chimica Acta* **443** (2016) 299.
- [26] L. Meng, K. Liu, S. Fu, C. Liang, G. Li, C. Li, Z. Shi. *Journal of Solid State Chemistry* **265** (2018) 285.
- [27] M.S. Alivand, N.H.M.H. Tehrani, M. Shafiei-Alavijeh, A. Rashidi, M. Kooti, A. Pourreza, S. Fakhraie. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **7** (2019) 102946.

