تأثیر پراکسیدها و فرآیند شستشو بر قابلیت جذب هیدروژن در چارچوب فلزی آلی MOF-5 سنتز شده به روش اختلاط مستقیم

علی مهدیخانی[۱]، حسام فلاح‌آرانی[۱*]، فاطمه دبیر[۱] و عارف قنبری[۲]

۱- گروه پژوهشی مواد غیرفلزی، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

۲- پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۲/۲۸- دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۷/۱۷)

چکیده- در این تحقیق تأثیر پراکسید هیدروژن و پراکسید بنزوئیل بر ویژگی‌های ساختاری و خصوصیات سطحی چارچوب فلزی آلی MOF-5 ($Zn_4O(BDC)_3$) مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور چارچوب فلزی آلی به روش اختلاط مستقیم سنتز شده و در ادامه به‌منظور بهبود ویژگی‌های MOF-5 سنتز شده، نسبت‌های مولی پیش ماده‌ها نسبت به لیگاند برای به حداقل رساندن خطای محاسبات استوکیومتری و همچنین فرآیند شستشو اصلاح شد. با هدف مشخصه‌یابی ترکیبات سنتز شده و بررسی اثر پراکسیدها و فرآیند شستشو بر خواص نمونه‌ها، اندازه‌گیری‌های پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه و آنالیز جذب و واجذب نیتروژن انجام گرفت. با توجه به آزمون‌های انجام شده، نمونه سنتز شده با حضور پراکسید بنزوئیل و همچنین با روش شستشو اصلاح شده (DM-P-03) دارای ویژگی‌های ساختاری، تخلخل، منافذ فعال و مساحت سطح ویژه مطلوب‌تری در مقایسه با نمونه سنتز شده با پراکسید هیدروژن است. در این نمونه متوسط اندازه بلورک ۱۸/۵ نانومتر، سطح ویژه ۲۳۰۷ مترمربع بر گرم، مجموع حجم حفره‌ها ۱/۲۱۲ سانتی‌متر مکعب بر گرم و میانگین قطر حفره‌ها ۲/۱۰۱ نانومتر است. بنابراین نمونه DM-P-03 به‌عنوان نمونه بهینه انتخاب شده و برای انجام آزمون‌های ریزساختاری و وزن سنجی-گرماسنجی افتراقی آماده‌سازی شد. بر اساس تصویر میکروسکوپی الکترونی گسیل میدانی این نمونه از ذرات کوچک شبه کروی نامنظم تشکیل شده و شکل‌گیری این ریزساختار به حضور پراکسید بنزوئیل نسبت داده شده است. با توجه به آنالیز وزن سنجی-گرماسنجی افتراقی ترکیبات روی باقی مانده در نمونه بررسی و پایداری حرارتی ساختار MOF-5 تا دمای ۴۷۰ درجه سانتی‌گراد تأیید شد.

واژه‌های کلیدی: چارچوب فلزی آلی، MOF-۵، اختلاط مستقیم، پراکسید، فرآیند شستشو، سطح ویژه.

۱- مقدمه

انرژی هیدروژن یکی از مهم‌ترین منابع انرژی در قرن جاری به حساب می‌آید. هیدروژن یک منبع انرژی پایدار و پاک بوده که به‌عنوان جایگزینی مناسب برای سوخت‌های فسیلی مطرح است. یکی از راه‌های مناسب ذخیره‌سازی انرژی حاصل از منابع تجدیدپذیر، تبدیل و ذخیره‌سازی آنها به شکل گاز هیدروژن است. در طی چند دهه گذشته به‌خصوص سال‌های اخیر، انرژی هیدروژن، که دارای ارزش کالری بالایی است، در

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: hfallah@nri.ac.ir

زمینه فن‌آوری‌های جدید انرژی مطرح شده است. هیدروژن یک منبع اصلی انرژی نیست بلکه مانند الکتریسیته یک حامل انرژی است. هیدروژن دارای ویژگی‌هایی مانند حمل و نقل آسان، قابلیت ذخیره‌سازی و استفاده با تلفات کم و ایمن است. امروزه، برای استفاده گسترده از هیدروژن به‌عنوان انرژی آینده، باید روش‌های مؤثر و کارآمد ذخیره‌سازی هیدروژن توسعه یابد [۳-۱]. تاکنون روش‌های زیادی برای ذخیره‌سازی هیدروژن مورد استفاده قرار گرفته است. هیدروژن می‌تواند در حالت گازی با فشرده‌سازی و یا در حالت مایع با سرد کردن در دماهای بسیار پایین ذخیره شود. جذب شیمیایی (ذخیره هیدروژن به‌صورت هیدریدهای فلزی و یا حامل‌های هیدروژن آلی مایع (LOHC)[1]) و جذب فیزیکی (ذخیره هیدروژن در چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs)[2]، نانولوله‌های کربن (CNTs)[3] و زئولیت‌ها)، دو سازوکار دیگر برای ذخیره‌سازی هیدروژن غیر از ذخیره‌سازی فشرده و مایع معمولی هستند [۸-۴]. لازم به ذکر است تاکنون فناوری‌های موجود قادر به دستیابی به اهداف وزارت انرژی ایالات‌متحده (DOE)[4] نبوده‌اند. این امر به این دلیل است که هر سازوکار ذخیره‌سازی دارای محدودیت‌های اساسی است. برای مثال هیدروژن فشرده گازی به حجم زیادی نیاز دارد، هیدروژن مایع به‌راحتی تبخیر می‌شود، علاوه بر این هیدروژن فشرده یا مایع هزینه‌های نگهداری بالایی دارد و برای پاسخگویی به نیازهای کاربردهای مختلف موجود کافی نیست. هیدریدهای فلزی وزن قابل‌توجهی را به سیستم اضافه می‌کنند و مواد جاذب هیدروژن کافی در خود نگه نمی‌دارند [۹ و ۱۰]. بنابراین ذخیره‌سازی هیدروژن در حالت متراکم از طریق جذب فیزیکی (جذب در سطح) و جذب شیمیایی (اتصال شیمیایی به ماده) نسبت به فشرده‌سازی گازی و یا ذخیره‌سازی هیدروژن مایع، مزایای بیشتری دارد علاوه بر این بسیاری از مواد مانند هیدریدهای فلزی و کمپلکسی، پتانسیل ذخیره‌سازی هیدروژن را دارند، اما دارای محدودیت‌هایی از قبیل الزام فرآیندهای جذب/ دفع در دمای بالا هستند [۱۱]. برای اجتناب از این مشکلات، مواد با سطح ویژه بالا مانند چارچوب‌های فلزی-آلی، به‌عنوان مهم‌ترین جایگزین جهت ذخیره‌سازی هیدروژن پیشنهاد شده است. این مواد دسته جدیدی از مواد نانومتخلخل به‌شمار می‌روند که به دلیل دارا بودن حفرات با اندازه بزرگ، سطح ویژه زیاد، جذب انتخاب‌پذیر مولکول‌های کوچک و پاسخ‌های نوری یا مغناطیسی در حضور مولکول‌های مهمان به‌طور گسترده‌ای در ذخیره و جداسازی گازها مورد استفاده قرار می‌گیرند. حفره‌های تشکیل شده در این دسته از مواد نانومتخلخل، دارای توزیع اندازه و شکل مشخصی بوده و از این لحاظ، تفاوت‌هایی با سایر مواد متخلخل دارند. چارچوب‌های فلزی-آلی برحسب اندازه حفرات به‌صورت الف) مواد ماکرومتخلخل با قطر بیش از ۵۰ نانومتر، ب) مواد مزومتخلخل با قطر ۵۰-۲ نانومتر، ج) مواد میکرومتخلخل با قطر کمتر از ۲ نانومتر تقسیم‌بندی می‌شوند ولی بیشتر آنها دارای حفرات نانومتری بوده و در دسته مواد ماکرو و مزومتخلخل قرار می‌گیرند [۱۰، ۱۲ و ۱۳]. اتصال‌دهنده‌های آلی کربوکسیلات رایج‌ترین لیگاندهای گزارش شده هستند که برای سنتز چارچوب‌های فلزی آلی با سطح ویژه بالا به‌کار می‌روند. یون‌های فلزی مختلفی از جمله فلزات Zn، Cu، Mn، Co، Cr، Ni، Al و لانتانیدها نیز در سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۱ و ۱۴].

تحقیقات مختلف نشان داده است که سازوکار ذخیره‌سازی هیدروژن توسط مواد متخلخل بر پایه چارچوب‌های فلزی-آلی، نسبت به سایر مواد متخلخل از سهولت بیشتری برخوردار است. برهمکنش این مواد متخلخل با هیدروژن از طریق نیروی واندروالسی است و جدایش هیدروژن جذب‌شده با حداقل انرژی انجام می‌پذیرد. چندین استراتژی هم در بحث تنوع طراحی معماری هم‌آرایی چارچوب‌های فلزی-آلی با ساختارهای کربنی و رسوب کاتالیزور فلزی روی سطح آنها برای بهبود ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن در دماها و فشارهای متوسط عملیاتی، به‌کار گرفته شده است [۱۰ و ۱۵]. با توجه به موارد ذکر شده تحقیقات در مورد بهبود فرآیند ذخیره‌سازی در

روش‌های اشاره شده و همچنین توسعه سازوکار جدید ذخیره‌سازی به‌طور مداوم در حال انجام است و محققان به‌دنبال بهره‌گیری از مواد جامد نظیر چارچوب‌های فلزی-آلی برای ذخیره‌سازی هیدروژن هستند. برای استفاده بهینه از هیدروژن، ویژگی‌های ذخیره‌ساز مورد نیاز شامل چگالی ذخیره‌سازی جرمی و حجمی بالا، دمای جذب پایین، انتقال حرارت و برگشت‌پذیری مناسب، به‌علاوه سینتیک واکنش سریع و هزینه کم است. با توجه به موارد مطرح شده چارچوب‌های فلزی-آلی کاندیدای مناسبی برای ذخیره‌سازی و جداسازی گازها به‌شمار می‌روند [۱۱، ۱۶ و ۱۷].

لازم به ذکر است عوامل مهم در فرآیند جداسازی مولکول‌های مهمان در چارچوب‌های فلز-آلی عبارت‌اند از: ۱- دمای جذب، ۲- فشار جذب، ۳- اندازه، شکل و انعطاف‌پذیری حفرات موجود در چارچوب، ۴- نیروهای واندروالسی و ابعاد مولکول‌های مهمان، ۵- انرژی پتانسیل دیواره‌های حفره‌ها یا کانال‌ها، ۶- اتصال ضعیف بین مولکول‌های مهمان و چارچوب میزبان مانند پیوندهای هیدروژنی [۱۸]. پایداری حرارتی بالا و درجه تبلور چارچوب‌های فلزی-آلی با برهمکنش‌های π-π و واندروالسی قوی، باعث تقویت جذب مولکول‌های مهمان می‌شود. بیشتر چارچوب‌های فلزی-آلی جذب خوبی در دمای ۷۷ کلوین نشان داده‌اند، اما با افزایش دما تا دمای اتاق، ظرفیت جذب آنها کاهش می‌یابد. تغییرات در ساختار از طریق ورود لیگاندهای ثانویه یا مواد خارجی می‌تواند به افزایش جذب هیدروژن کمک کند [۹]. اولین گزارش در رابطه با ذخیره‌سازی هیدروژن توسط یکی از ترکیبات چارچوب های فلزی-آلی مربوط به ترکیب MOF-5 با یک ساختار مکعبی متخلخل سه‌بعدی با فرمول شیمیایی $Zn_4O(BDC)_3$ است که در آن BDC معادل (1,4-benzenedicarboxylicacid) است و در سال ۲۰۰۳ منتشر شده است. این ساختار قابلیت ذخیره‌سازی هیدروژن به میزان تقریبی ۴/۵ درصد وزنی در ۷۸ درجه کلوین و حدود ۱ درصد وزنی در دمای اتاق و فشار ۲۰ بار را داراست. واکنش شیمیایی تشکیل MOF-5 به‌صورت واکنش (۱) است [۱۹]:

$$4\,Zn^{2+} + 3\,H_2BDC + 8\,OH^- \rightarrow Zn_4O(BDC)_3 + 7\,H_2O \quad (۱)$$

آنها همچنین با تغییر لیگاندهای آلی، قابلیت ذخیره‌سازی هیدروژن توسط ساختارهای ایزورتیکولار IRMOF-6 و IRMOF-6 و گزارش دادند که میزان جذب هیدروژن در این ساختارها در دمای اتاق و فشار ۱۰ بار به‌ترتیب برابر ۱/۰۹ درصد وزنی و ۲/۳۸ درصد وزنی است که بیش از دو برابر مقادیر به‌دست آمده برای MOF-5 (۰/۵ درصد وزنی در دمای اتاق و فشار ۱۰ بار) است. ساختار نهایی و خواص چارچوب‌های فلزی-آلی به‌شدت به دو پارامتر مواد اولیه و فرآیند سنتز وابسته است. مواد اولیه تأثیرگذار در خواص این چارچوب‌ها عبارت‌اند از: یون‌ها یا خوشه‌های فلزی و اتصال‌دهنده‌های آلی (که واحدهای سازنده ثانویه هم نامیده می‌شوند). سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی معمولاً در محدوده دمایی ۲۲۰-۲۵ درجه سانتی‌گراد، فشار بین صفر تا ۲۰ اتمسفر و pH در محدوده ۱۰-۱ انجام می‌گیرد. بر اساس مطالعات و تحقیقات صورت گرفته بر روی چارچوب‌های فلز- آلی مشاهده می‌شود که روش‌های مختلفی برای سنتز این ترکیبات وجود دارد که عبارتند از روش‌های سولوترمال[۵]، هیدروترمال[۶]، الکتروشیمی، مایکروویو، مکانوشیمیایی، فراصوت و اختلاط مستقیم. هر ترکیب چارچوب‌های فلزی-آلی یک ساختار منحصربه‌فرد است و معمولاً شرایط سنتز متفاوتی دارد [۲۴-۲۰].

روش اختلاط مستقیم (DM)[۷]، یکی از روش‌های مرسوم برای سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی است. این روش در واقع روشی سریع، آسان و مقرون به صرفه است که نیاز به صرف دما و زمان بالایی دارد. در این روش سنتز از افزودنی‌هایی مانند پراکسیدهای آلی و معدنی جهت افزایش سطح ویژه ماده استفاده می‌شود. افزودن پراکسیدها باعث ایجاد منافذ جدیدی می‌شوند که دارای قطرهای مشابه قطرهای موجود در ساختار هستند، بنابراین باعث افزایش منافذ محصول می‌شوند [۲۵].

در این پژوهش هدف اصلی بهینه‌سازی روش سنتز MOF-5

به روش اختلاط مستقیم است که برای تحقق این هدف با توجه به اهمیت نسبت مولی پیش‌ماده‌ها و تأثیر آن در ساختار و ماهیت سنتز MOF-5، استوکیومتری واکنش با تغییر نسبت‌های مولی پیش ماده‌ها نسبت به لیگاند H_2BDC و فرآیند شستشو مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین به‌منظور افزایش منافذ محصول و جذب هیدروژن اثر پراکسید معدنی نظیر پراکسید هیدروژن و پراکسید آلی نظیر پراکسید بنزوئیل در ساختار MOF-5 بررسی شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد مورد استفاده

در جدول (۱) مشخصات مواد مورد استفاده در فرآیند سنتز MOF-5 ($Zn_4O(BDC)_3$) آورده شده است. نمک فلزی مورد استفاده نیترات روی ۶ آبه است. لیگاند یا اتصال‌دهنده آلی در این فرآیند با توجه به ساختار فیزیکی، ترفتالیک اسید (H_2BDC) است. حلال‌های مورد استفاده دی‌متیل فرمامید و تری‌اتیل آمین است و جهت شستشو از کلروفرم و دی‌متیل فرمامید استفاده شده است. همچنین به‌منظور افزایش منافذ محصول از پراکسید معدنی نظیر پراکسید هیدروژن و پراکسید آلی نظیر پراکسید بنزوئیل استفاده شده است.

۲-۲- سنتز ترکیب MOF-5 ($Zn_4O(BDC)_3$)

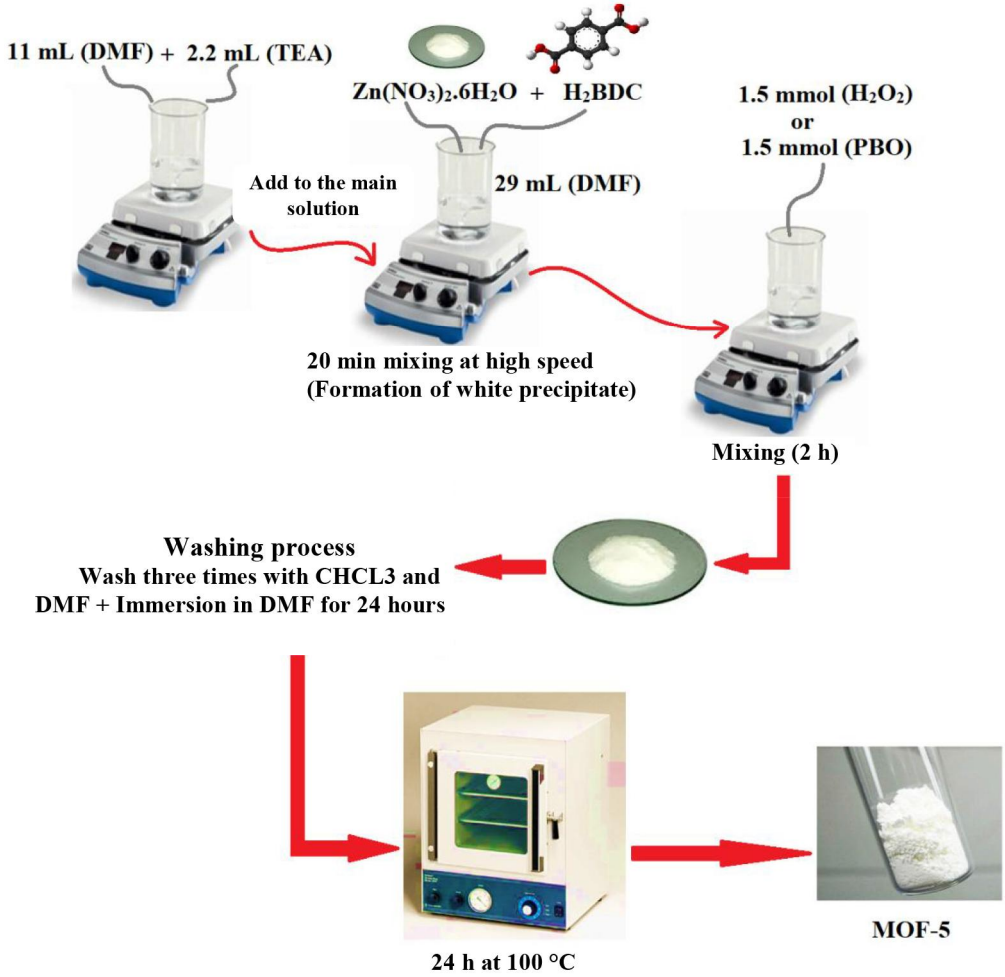
در این پژوهش برای سنتز ترکیب MOF-5 به روش اختلاط مستقیم از دو استوکیومتری مطابق شکل (۱) و به شرح زیر استفاده شده است. در استوکیومتری اول، ۰/۶۲ گرم از روی (II) نیترات شش آبه به همراه ۰/۱۶ گرم از ترفتالیک اسید به‌صورت کامل در ۲۰ میلی‌لیتر دی‌متیل فرمامید حل شد. سپس ۱۱ میلی‌لیتر تری‌اتیل امین به‌صورت تدریجی به محلول حین هم زدن افزوده و به مدت ۲ ساعت تحت هم‌زدن در دمای اتاق نگه داری شد. پس از این مرحله مقدار ۰/۱۵ میلی‌لیتر (۱/۵ میلی‌مول) H_2O_2 یا ۰/۳۸ گرم (۱/۵ میلی‌مول) $C_{14}H_{10}O_4$ به مخلوط واکنش اضافه کرده و بعد از ۲ ساعت اختلاط رسوبات سپس رسوبات جامد حاصل توسط سانتریفیوژ جمع‌آوری و به‌خوبی با دی‌متیل فرمامید و کلروفرم شسته و به مدت سه روز در کلروفرم غوطه‌ور شد. لازم به ذکر است که حلال هر روز تعویض شد. در ادامه، حلال کلروفرم تخلیه شده و رسوبات به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۸۰ سانتی‌گراد تحت خلاء خشک می‌شوند و سپس ذرات به‌دست آمده در خشک‌کن نگهداری می‌شوند.

در استوکیومتری دوم، ۴ میلی‌مول روی (II) نیترات شش آبه به همراه ۲ میلی‌مول از ترفتالیک اسید به‌صورت کامل در ۲۹ میلی‌لیتر دی‌متیل فرمامید حل شد. سپس حلال‌های تری‌اتیل امین و دی‌متیل فرمامید به‌ترتیب به مقدار ۲/۲ میلی‌لیتر و ۱۱ میلی‌لیتر مخلوط کرده و تحت اختلاط به محلول حاوی نمک‌ها اضافه شده که بلافاصله یک رسوب سفید رنگ حاصل شد. پس از این مرحله مقدار ۰/۱۵ میلی‌لیتر (۱/۵ میلی‌مول) آب اکسیژنه یا ۰/۳۸ گرم (۱/۵ میلی‌مول) به بنزوئیل پروکسید مخلوط واکنش اضافه کرده و بعد از ۲ ساعت اختلاط رسوبات را فیلتر کرده و با دی‌متیل فرمامید و کلروفوم شستشو داده، سپس رسوبات را در ۳۰ میلی‌لیتر کلروفوم به مدت ۲۴ ساعت غوطه‌ور کرده و هر ۱۲ ساعت هم زده می‌شود. در نهایت رسوبات را جدا کرده و برای خشک کردن به مدت ۱۲ ساعت در آون خلاء در دمای دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد نگه‌داری می‌شود.

برای تعیین ساختار مواد (تشخیص فازها و تعیین اندازه ذرات بلورک)، از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)[8] مدل PHILIPS (PW3710 PMD control) با تابش Cu-Kα، استفاده شد. بررسی و مقایسه پیوندهای احتمالی تشکیل شده بین فلز و لیگاند و ترکیبات آلی در نمونه‌های سنتز شده با طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR)[9] مدل Perkin elmer spectrum RXI انجام شد. برای اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه و قطر حفرات نمونه‌های MOF-5 سنتز شده از آزمون اندازه گیری تخلخل سنجی جذب و واجذب BET [10] استفاده شده که به وسیله دستگاه Belsorp II در دمای ۷۷ کلوین

جدول ۱- مشخصات پیش ماده‌های مورد استفاده

نام ماده	فرمول شیمیایی	کد محصول	شرکت سازنده	مقدار
روی (II) نیترات شش آبه	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	10196-18-6	Merck	۲۵۰ گرم
ترفتالیک اسید	H_2BDC	100-21-0	Merck	۱۰۰ گرم
دی‌متیل فرمامید (DMF)	C_3H_7NO	68-12-2	Merck	۲/۵ لیتر
تری‌اتیل امین (TEA)	$N(C_2H_5)_3$	121-44-8	Merck	۱ لیتر
کلروفرم	$CHCl_3$	67-66-3	Merck	۱ لیتر
اتانول	C_2H_5OH	64-17-5	Merck	۲/۵ لیتر
بنزوییل پروکسید (BPO)	$C_{14}H_{10}O_4$	94-36-0	Merck	۱۰۰ گرم
آب اکسیژنه	H_2O_2	10-85-97	Merck	۲/۵ لیتر



شکل ۱- شمایی از مراحل سنتز اختلاط مستقیم نمونه‌های MOF-5.

انجام شده است. قبل از اندازه‌گیری، تمام نمونه‌ها با گاززدایی در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۴ ساعت در محیط خلاء فعال شدند. برای اندازه‌گیری جذب، از N_2 با خلوص بالا (۹۹/۹۹۹ درصد) استفاده شد.

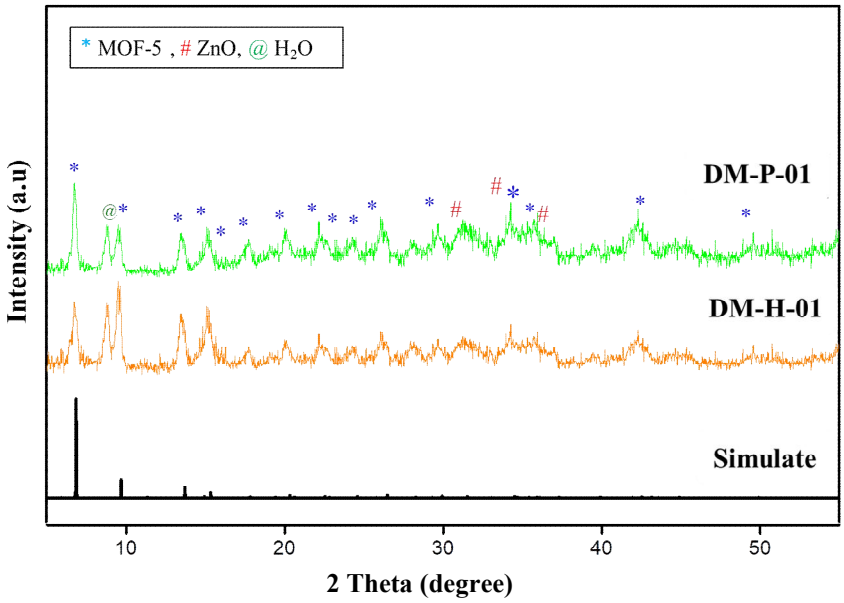
رفتار گرمایی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از آزمون وزن‌سنجی- گرماسنجی افتراقی TG-DSC [۱۱] و دستگاه مدل Mettler Toledo DSC با شرایط دمایی ۶۰۰-۲۵ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر هوا با نرخ حرارت‌دهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به‌منظور سنجش پایداری حرارتی ترکیبات سنتز شده انجام شد. به‌منظور بررسی مورفولوژی سطح پودرهای MOF-5، میزان کیفی تخلخل موجود، شکل و میزان بزرگی حفره‌های شکل گرفته و حضور عیوب در سطوح میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)[۱۲] مدل VEGA\\TESCAN-LMU استفاده شد.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- مطالعه ساختاری

الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های سنتز شده به روش اختلاط مستقیم با بنزوئیل پروکسید (DM-P-01) و نمونه سنتز شده با پراکسید هیدروژن (DM-H-01) در شکل (۲) نشان داده شده است. به‌منظور بررسی تطابق قله‌های پراش نمونه‌های سنتز شده به روش اختلاط مستقیم، الگوی پراش پرتو ایکس هر یک از نمونه‌ها با داده پراش پرتو ایکس شبیه‌سازی شده نمونه MOF-5 شماره فایل اطلاعات کریستالوگرافی (CIF) [۱۳] ۷۲۴۰۵۴۴) مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهد که ساختار نمونه سنتز شده تطابق نسبتاً قابل قبولی با ساختار MOF-5 دارد. بر اساس تحقیقات انجام شده [۲۰، ۲۱ و ۲۶]، شدت قله پراش در $2\Theta = 6/8^{o}$ با مقدار ماده پرکننده منافذ مانند حلال متناسب است. همچنین، قله پراش در $2\Theta = 8/8^{o}$ که در هر دو الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های DM-P-01 و DM-H-01 قابل مشاهده است، به مقدار آب جذب شده و در نتیجه تغییرات ساختاری جزئی نمونه نسبت داده می‌شود. در واقع وجود رطوبت محیطی یا بالا بودن نسبت مولی آب به Zn^{2+} منجر به هیدرولیز و تجزیه شدن چارچوب می‌شود که در نتیجه آن MOF-5 دی هیدراته و منجر به تغییر در فاز و ساختار ترکیب می‌شود [۱۱، ۱۳ و ۱۴]. علاوه بر این الگوی پراش پرتو ایکس نمونه DM-P-01 و الگوی پراش پرتو ایکس نمونه DM-H-01 نشان می‌دهند که نمونه‌های سنتز شده در حضور پراکسیدهای معدنی و آلی نظیر پراکسید بنزوئیل و پروکسید هیدروژن دارای چارچوب MOF-5 بودند. با این‌حال، سه قله کوچک در موقعیت‌های ($36/0^{o}$ و $34/5^{o}$، $31/5^{o}=2\Theta$) در الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده ظاهر می‌شود، که نشان می‌دهد مقدار کمی از ترکیبات روی احتمالاً در چارچوب MOF-5 به دام افتاده است. همچنین به دلیل کامل نبودن فرآیند شستشو در این سنتزها قله موجود در موقعیت $2\Theta = 6/8^{o}$ دارای شدت بیشتری است که نشان می‌دهد حلال درون منافذ باقی مانده است. شایان ذکر است که در الگوهای پراش MOF-5 علاوه بر قله‌های مشخصه مربوط به صفحات کریستالوگرافی (۷۵۳) در موقعیت $2\Theta = 31/5^{o}$، صفحات (۷۷۱)، (۷۵۵) و (۹۳۳) در موقعیت $2\Theta = 34/5^{o}$ و همچنین صفحات (۹۵۱) و (۷۷۳) در موقعیت $2\Theta = 36^{o}$ برخی قله‌های جانبی نیز وجود دارد [۱]. تغییر در وضعیت قله‌ها و وجود برخی قله‌های جانبی دلیلی بر کامل نبودن مسیر سنتز است و می‌تواند به عدم رعایت نسبت‌های مولی استوکیومتری در سنتز و شستشوی نامناسب رسوبات حاصل شده پس از سنتز نسبت داده شود. بر همین اساس برای رفع این مسائل از تغییر نسبت‌های مولی پیش ماده‌ها نسبت به لیگاند ترفتالیک اسید برای به حداقل رساندن خطای محاسبات استوکیومتری و همچنین تغییر در فرآیند شستشو استفاده شد [۶ و ۱۲].

در این تحقیق نسبت مولی پیش‌ماده‌ها به لیگاند برای سنتز به روش اختلاط مستقیم به‌صورت $Zn(NO_3)_2.6H_2O/H_2BDC=2$، $TEA/H_2BDC=7/851$ و $DMF/H_2BDC=258/5$ است [۶]. برای محاسبه مقدار جرم پیش‌ماده‌ها از روابط زیر استفاده شده است. بر اساس این محاسبات، ابتدا از طریق مقدار مول



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های اولیه سنتز شده در حضور پراکسید بنزوئیل و پراکسید هیدروژن.

جدول ۲- مقادیر نمک‌ها و پیش‌ماده‌های استفاده شده در سنتز به روش اختلاط مستقیم با احتساب نسبت مولی.

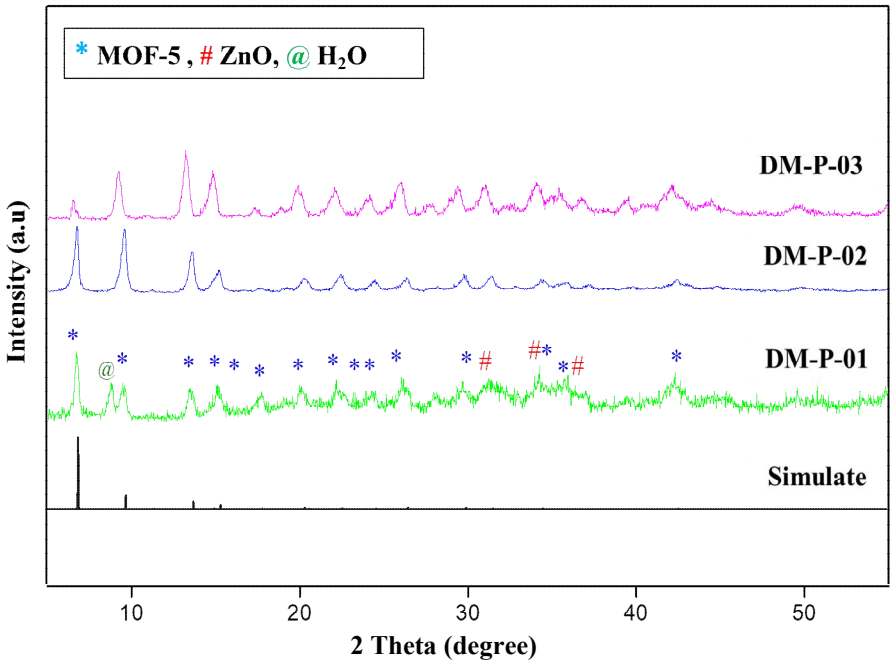
کد سنتز	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$		H_2BDC		TEA (ml)	DMF (ml)	PBO (g)	H_2O_2 (ml)
	مقدار وزن (g)	مقدار مول (mmol)	مقدار وزن (g)	مقدار مول (mmol)				
DM-H-02	۱/۱۸۹	۴	۰/۳۳۲	۲	۲/۲	۲۹+۱۱	–	۰/۱۵
DM-P-02	۱/۱۸۹	۴	۰/۳۳۲	۲	۲/۲	۲۹+۱۱	۰/۳۸	–
DM-P-03	۱/۱۸۹	۴	۰/۳۳۲	۲	۲/۲	۲۹+۱۱	۰/۳۸	–

پیش‌ماده‌های $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ و ترفتالیک اسید می‌توان به میزان جرم مورد نیاز دست یافت. لازم به ذکر است در محاسبات، تمامی مقادیر مولی پیش‌ماده‌ها از میلی‌مول به مول تبدیل واحد شد. همچنین برای حلال‌های استفاده شده از دی‌متیل فرمامید و تری‌اتیل امین می‌توان توسط مقدار مول که از نسبت‌های مولی پیروی می‌کند، میزان حجم مصرفی را تعیین کرد. جدول (۲) مقادیر پیش‌ماده‌ها با احتساب محاسبات نسبت مولی را نشان می‌دهد، که ادامه فرآیند سنتز در این پژوهش از این مقادیر استفاده شد. برای محاسبه مقادیر پیش‌ماده‌ها از روابط (۲) تا (۷) استفاده شده است:

$$m_{Zn(NO_3)_2.6H_2O}=\frac{mmol_{Zn(NO_3)_2.6H_2O}}{1000}\times Mw_{Zn(NO_3)_2.6H_2O}=\frac{4\,(mmol)}{1000}(mol)\times 297.49\,(g/mol)=1.189\,(g) \quad (۲)$$

$$m_{H_2BDC}=\frac{mmol_{H_2BDC}}{1000}\times Mw_{H_2BDC}=\frac{2\,(mmol)}{1000}(mol)\times 166.132\,(g/mol)=0.332\,(g) \quad (۳)$$

$$ml_{DMF}=\frac{Mw_{DMf}\times mol_{DMF}}{\rho}=\frac{73.09\,(g/mol)\times 0.517\,(mol)}{0.945\left(g/ml\right)}=40\,(ml) \quad (۴)$$



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه سنتز شده به روش اختلاط مستقیم در حضور پراکسید بنزوئیل و با روش‌های مختلف شستشو.

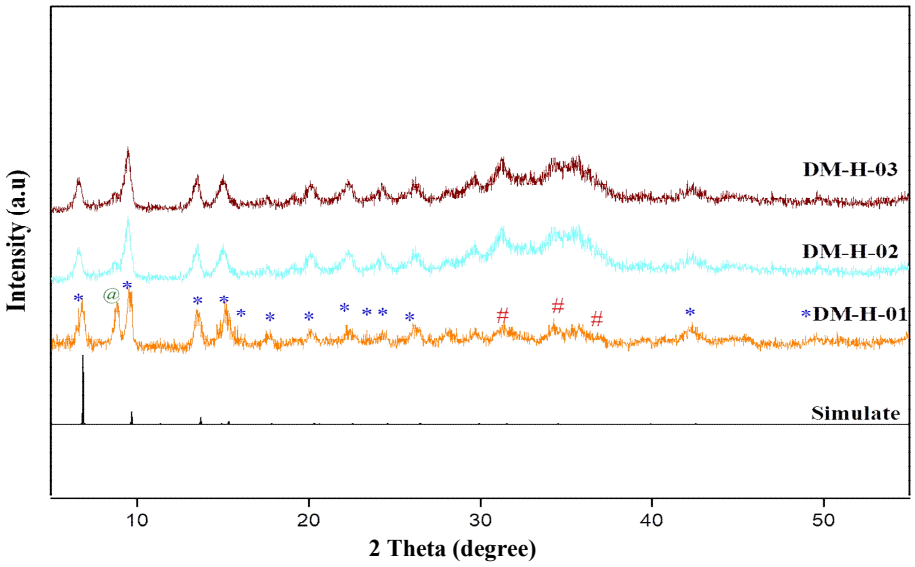
$$m_{DMF} = \rho_{DMF} \times V_{DMF} = 0.945\left(\frac{g}{ml}\right) \times 40(ml) = 37.8(g) \quad (۵)$$

$$ml_{TEA} = \frac{Mw_{TEA} \times mol_{TEA}}{\rho} = \frac{101.193(g/mol) \times 0.0157(mol)}{0.725\left(\frac{g}{ml}\right)} = 2.2(ml) \quad (۶)$$

$$m_{TEA} = \rho_{TEA} \times V_{TEA} = 0.725\left(\frac{g}{ml}\right) \times 2/2(ml) = 1.595(g) \quad (۷)$$

در ادامه فرآیند شستشو برای ترکیب MOF-5 بهینه شد. استفاده از حلال کلروفرم برای شستشو در فعال کردن منافذ و افزایش مساحت سطح ویژه تأثیرگذار است، طوری که این میزان تأثیرگذاری برابری می‌کند با افزودنی‌ها و یا لیگاندهایی که برای افزایش مساحت سطح ویژه در ساختار یک چارچوب‌های فلزی-آلی استفاده می‌شود [۱۹]. فرآیند شستشو در نمونه‌های DM-P-02 و DM-H-02 به این صورت است که در مرحله اول رسوبات تهیه شده از ظرف اتوکلاو خارج و جهت شستشوی ناخالصی‌ها و مواد اولیه واکنش نداده، در ۲۵ میلی‌لیتر حلال دی‌متیل فرمامید به مدت ۱۲ ساعت غوطه‌ور و پس از آن توسط سانتریفیوژ جدا شد که این مرحله سه مرتبه تکرار شد. پس از آن دو مرتبه در ۲۵ میلی‌لیتر کلروفرم شستشو و سانتریفیوژ شد و در نهایت در ۲۵ میلی‌لیتر کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت غوطه‌ور شد. لازم به ذکر است که هر ۱۲ ساعت کلروفرم تعویض شد تا تمامی منافذ و حفرات فعال شود. فرآیند شستشو در نمونه‌های DM-H-03 و DM-P-03 مشابه با فرآیند شستشو در نمونه‌های DM-P-02 و DM-H-02 بود با این تفاوت که رسوبات حاصل شده سه مرتبه با دی‌متیل فرمامید بدون زمان ماندگاری شستشو و سانتریفیوژ شد.

در شکل (۳) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های DM-P-01، DM-P-02 و DM-P-03 مقایسه شده است، همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود با تغییر فرآیند شستشو در نمونه DM-P-02، شدت قله در موقعیت ۶/۸° =2Θ کم شده است و همچنین قله موقعیت ۸/۸° =2Θ مشاهده نمی‌شود. همچنین در



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه سنتز شده به روش اختلاط مستقیم در حضور پراکسید هیدروژن و با روش‌های مختلف شستشو.

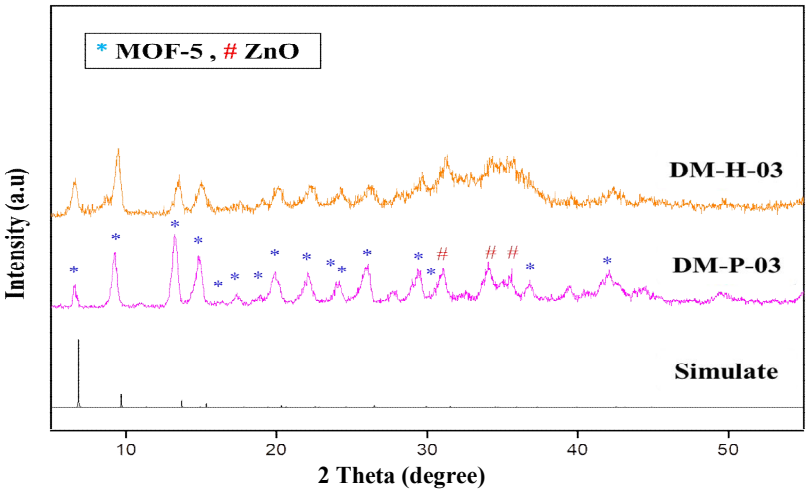
نمونه DM-P-03 به دلیل عدم نگهداری رسوبات در حلال دی‌متیل فرمامید نفوذ حلال در منافذ کمتر شده است که پایین بودن شدت قله ۲ Θ =۶/۸° گویای این امر است.

شکل (۴) تأثیر فرآیند شستشو بر الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده در حضور پراکسید هیدروژن DM-H-01، DM-H-02 و DM-H-03 را نشان می‌دهد، همان‌طور که در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه DM-H-02 مشاهده می‌شود، با تغییر در فرآیند شستشو نمونه‌های سنتز شده، شدت قله در موقعیت‌های ۲Θ =۶/۸° و ۲Θ =۸/۸° کم شده است ولی قله موقعیت ۲Θ =۸/۸° به‌طور کامل حذف نشده است که با تغییر در فرآیند شستشو (نمونه DM-H-03) قله در موقعیت ۲ Θ =۸/۸° حذف شد و کمتر شدن شدت قله ۲Θ =۶/۸° به دلیل عدم نگهداری رسوبات در حلال دی‌متیل فرمامید که باعث نفوذ کمتر حلال در منافذ شده است، قابل ملاحظه است.

شکل (۵) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های بهینه سنتز شده با پراکسیدها DM-P-03 و DM-H-03 را نشان می‌دهد. تفاوت مشخص در الگوهای پراش پرتو ایکس محصولات MOF-5، مقدار R_1 (نسبت شدت قله در موقعیت ۲Θ =۹/۷° به‌شدت قله در ۲Θ =۶/۸°) است. شدت قله‌ها در شکل (۵) نشان می‌دهد که مقدار R_1 از محصولات MOF-5 به‌ترتیب زیر کاهش می‌یابد:

$R_{1(DM\text{-}P\text{-}03)}$ (6.12) > $R_{1(DM\text{-}H\text{-}02)}$ (3.73)

مقدار R_1 پس از افزودن پراکسید بنزوئیل تا حد زیادی افزایش می‌یابد، درحالی که در حضور پراکسید هیدروژن اندکی کاهش می‌یابد. در منابع تحقیقاتی نتایج متفاوتی در وابستگی مقدار R_1 به میزان تخلخل وجود دارد. چن و همکاران [۲۶]، نشان دادند که هرچه مقدار R_1 کمتر باشد، MOF-5 متخلخل‌تر است. از طرفی در تحقیق صورت گرفته توسط ژائو و همکاران [۲۸]، نشان داده شد که تأثیر پراکسید بنزوئیل بر خاصیت منافذ MOF-5 و تخلخل به مقدار R_1 وابسته نیست به عبارت دیگر مقدار بالای R_1، تخلخل کم را نشان نمی‌دهد. برای اثبات بهتر دلایل ذکر شده می‌توان از آزمون اندازه‌گیری سطح ویژه BET برای سنجش میزان تخلخل استفاده کرد. متوسط اندازه بلورک‌ها محاسبه شده از روش دبای شرر برای سه قله اصلی برای نمونه‌های DM-P-03 و DM-H-03 در جدول (۳) گزارش شده است. با توجه به اینکه مرز دانه‌ها نقش مهمی در افزایش ظرفیت جذب هیدروژن دارند. پهن شدگی قله‌ها در اثر کاهش اندازه بلورک‌های ماده به معنی افزایش مرز دانه‌های ماده است



شکل ۵- مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های DM-H-03 و DM-P-03 در مقایسه با نمونه شبیه‌سازی.

جدول ۳- متوسط اندازه بلورک‌های محاسبه شده به روش دبای شرر برای نمونه‌های بهینه

کد نمونه	متوسط اندازه بلورک‌ها (نانومتر)
DM-P-03	۱۸/۵
DM-H-03	۱۶/۸

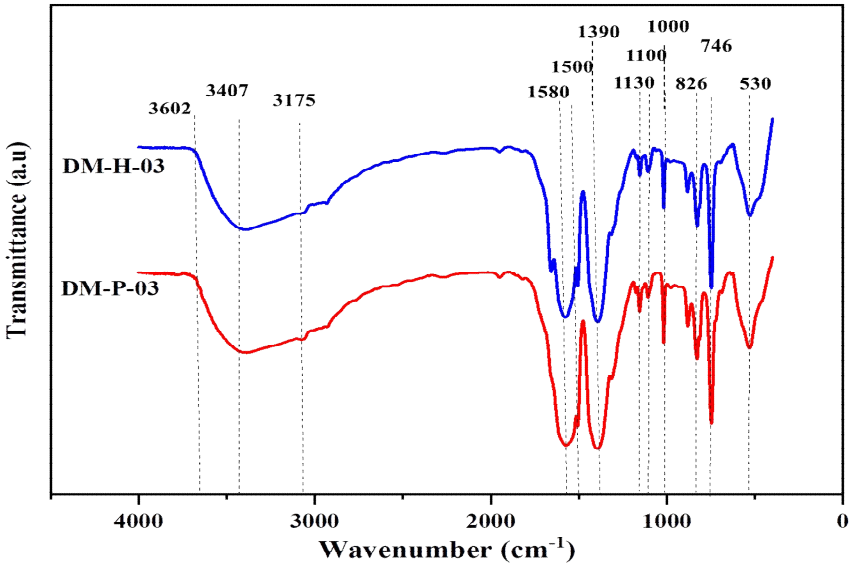
و مرز دانه‌ها به دلیل تراکم اتمی کم قابلیت نفوذ اتم‌های هیدروژن به درون ماده را افزایش می‌دهند.

۳-۲- طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه

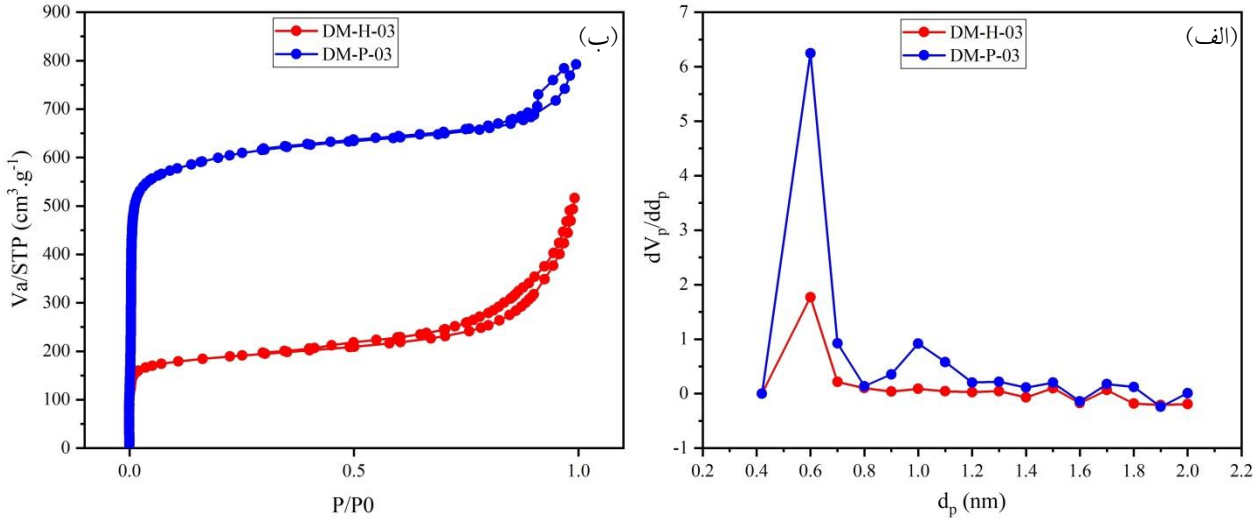
در شکل (۶) طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه نمونه‌های DM-H-03 و DM-P-03 نشان داده شده است. نتایج نشان‌دهنده تشکیل پیوندهای کووالانسی و هیدروژنی بین عناصر موجود در یک ترکیب است. طیف‌های نمونه‌های سنتز شده در عددموجی ۴۰۰-۴۰۰۰ cm^{-1} به روش اختلاط مستقیم نشان می‌دهد که در این دو روش سنتز، پیوند بین عناصر به‌درستی تشکیل شده است. دو قله قوی مشخص در محدوده ۱۵۸۰ cm^{-1} و ۱۳۹۰ cm^{-1} به‌ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه آنیونی کربوکسیلات ($-COO^-$) در ساختار لیگاند H_2BDC است. همچنین قله تیز موجود در محدوده ۱۵۰۶ cm^{-1} با ارتعاشات کششی پیوند (C=C) در حلقه آروماتیک مربوط به ترفتالیک اسید مطابقت دارد [۲۹]. قله‌های موجود در محدوده ۸۲۶ cm^{-1} و ۷۴۴ cm^{-1} می‌تواند با ارتعاشات خمشی گروه (C-H) مربوط به حلقه آروماتیک لیگاند ترفتالیک اسید مطابقت داشته باشد. قله موجود در ناحیه ۷۴۴ cm^{-1} به‌مراتب دارای شدت بیشتری نسبت به قله ۸۲۶ cm^{-1} است که شاخصه مربوط به الگوی قله MOF-5 است [۳۰]. قله وسیع و پهن موجود در ناحیه ۳۶۰۰ cm^{-1}- ۳۲۰۰ مربوط به پیوند کششی گروه (O-H) است که نشان‌دهنده وجود مقادیر اندکی رطوبت و آب ساختاری در ترکیبات است. قله تیز موجود در ناحیه ۱۳۸۰ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی (O-H) در گروه (-COOH) و قله‌های موجود در ناحیه ۱۳۰۰ cm^{-1}-۱۰۰۰ مربوط به پیوندهای کششی (C-O) گروه کربوکسیلات است [۳۱].

۳-۳- آزمون جذب و واجذب نیتروژن

در شکل (۷) نمودار توزیع اندازه تخلخل و همچنین نمودار جذب و واجذب نیتروژن برای هر یک از این نمونه‌های DM-P-03 و DM-H-03 نشان داده شده است. برای اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه و قطر حفرات نمونه‌های MOF-5 سنتز شده به روش اختلاط مستقیم از آزمون BET استفاده شده و با مطالعات و نمونه‌های سنتزی سایر محققان [۲۶، ۳۲ و ۳۳] که در این زمینه انجام شده مورد مقایسه قرار گرفته است. ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن نمونه‌های DM-P-03 و DM-H-03 نشان



شکل ۶- طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه نمونه‌های DM-P-03 و DM-H-02.



شکل ۷- الف) نمودار توزیع اندازه تخلخل، ب) ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن نمونه‌های DM-H-03 و DM-P-03.

می‌دهد که از ایزوترم جذب نوع IV تبعیت می‌کند که این نوع ایزوترم مربوط به ترکیبات مزو متخلخل است. این ترکیبات دارای منافذ بین ۵۰-۱ نانومتر هستند. در آزمون تعیین سطح ویژه و تخلخل‌سنجی BET، میزان مساحت سطح ویژه، میانگین قطر حفرات، مجموع حجم حفرات و حجم گاز جذب شده در حالت استاندارد برای تولید یک تک لایه روی سطح نمونه از اهمیت بالایی برخوردار است و برای گزارش آزمون BET شرح این اطلاعات نیاز است که در جدول (۴) گزارش شده است. بر اساس نتایج به‌دست آمده، نمونه DM-P-03 دارای بالاترین میزان مساحت سطح ویژه (۲۳۰۷ m^2/g) و حجم حفرات (cm^3/g ۱/۲۱۲) است و در کنار آن نمونه DM-H-03 دارای مساحت سطح و حجم حفرات کمتری است که به‌ترتیب برابر m^2/g ۷۰۰/۸۳ و cm^3/g ۰/۷۸۴ است. این افزایش مساحت سطح در نمونه DM-P-03 می‌تواند به وجود پیوند O- در ساختار پراکسید بنزوئیل و اندازه ذرات کوچک‌تر نمونه نسبت داده شود [۲۶ و ۳۴]. در جدول (۵) مساحت سطح ویژه به‌دست آمده از آزمون

جدول ۴- نتایج حاصل از آزمون تعیین سطح ویژه و تخلخل‌سنجی برای نمونه‌های DM-P-03، SS-03 و DM-H-03

نمونه	سطح ویژه (m^2/g)	مجموع حجم حفره‌ها (cm^3/g)	میانگین قطر حفره‌ها (nm)	حجم گاز N_2 جذب شده در حالت استاندارد (cm^3/g)
DM-P-03	۲۳۰۷	۱/۲۱۲	۲/۱۰۱	۵۳۰/۱۳
DM-H-03	۷۰۰/۸۳	۰/۷۸۴	۴/۴۷۶	۱۶۱/۰۲

جدول ۵- مقایسه مساحت سطح ویژه نمونه‌های سنتز شده با نتایج سایر محققین

نوع نمونه	روش سنتز	سطح ویژه (m^2/g)	منابع
MOF-5	اختلاط مستقیم	۲۸۵۸	[۳۳]
MOF-5	اختلاط مستقیم	۱۸۲۰	[۳۲]
MOF-5	اختلاط مستقیم	۷۹۷	[۲۶]
DM-P-03	اختلاط مستقیم	۲۳۰۷	سنتز شده
DM-H-03	اختلاط مستقیم	۷۰۰/۸۳	سنتز شده

BET نمونه‌های سنتز شده DM-P-03 و DM-H-03 با نتایج سایر محققین [۲۶، ۳۲ و ۳۳] مقایسه شده است.

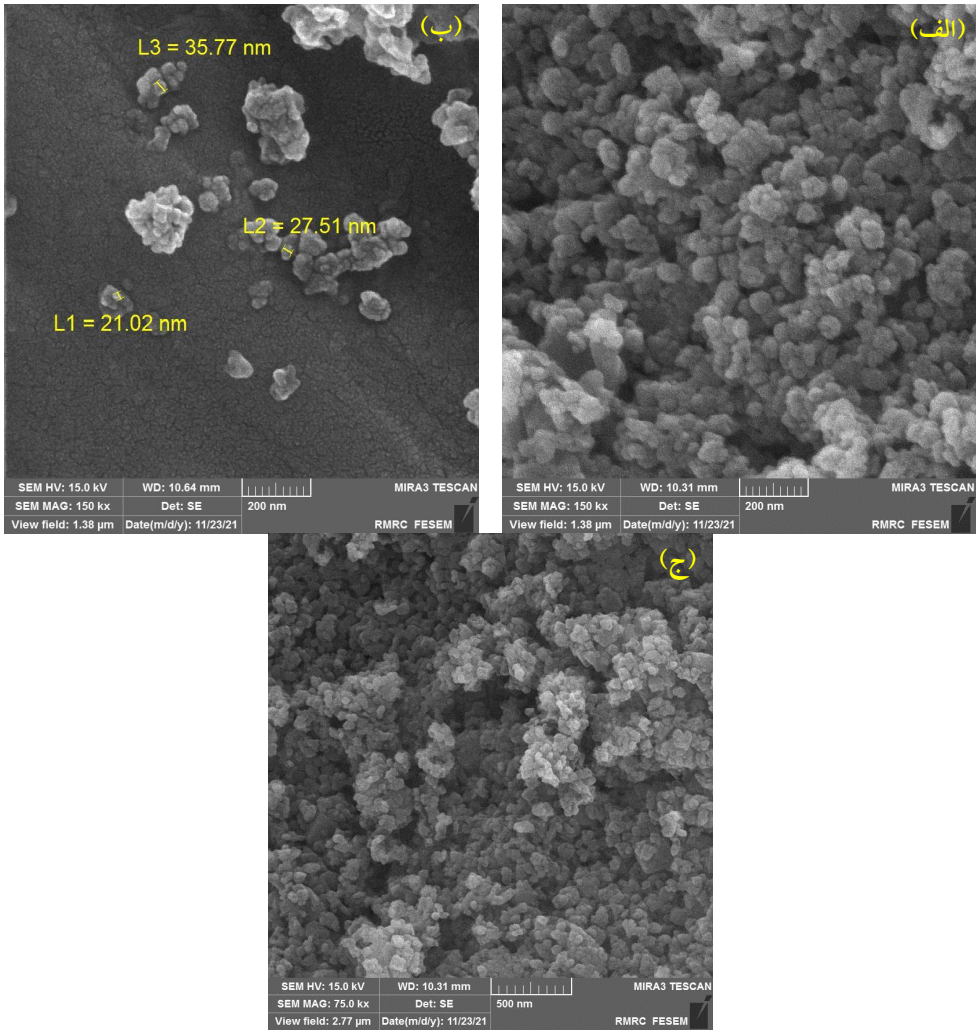
با توجه به نتایج به‌دست آمده، نمونه DM-P-03 دارای ویژگی‌های ساختاری، تخلخل، منافذ فعال و مساحت سطح ویژه بالاتری از نمونه DM-H-03 هستند. به همین خاطر این نمونه به‌عنوان نمونه بهینه انتخاب شده و برای انجام آزمون‌های ریزساختاری و پایداری حرارتی آماده‌سازی شدند.

۳-۴- مطالعات ریزساختاری

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه بهینه MOF-5 سنتز شده به روش اختلاط مستقیم (DM-P-03) در شکل (۸) نشان داده شده است. نمونه سنتز شده با روش اختلاط مستقیم از ذرات کوچک شبه کروی نامنظم تشکیل شده است. با توجه به تحقیقات انجام شده این ریزساختار به حضور پراکسید بنزوئیل در سنتز MOF-5 نسبت داده می‌شود که نشان می‌دهد پراکسید آلی می‌تواند ریخت‌شناسی MOF-5 را نیز تغییر دهد [۲۶]. وجود افزودنی تری‌اتیل امین در ترکیب DM-P-03 منجر به هسته‌زایی بیشتر شده و با توجه به زمان کوتاه سنتز اختلاط مستقیم، فرصت مناسبی برای رشد هسته‌ها وجود نداشته و همین عامل باعث ریز شدن اندازه ذرات در حد نانومتر شده است که این امر منجر به توده‌ای شدن ذرات می‌شود (شکل ۸-الف-ج).

۳-۵- آنالیز وزن‌سنجی- گرماسنجی افتراقی

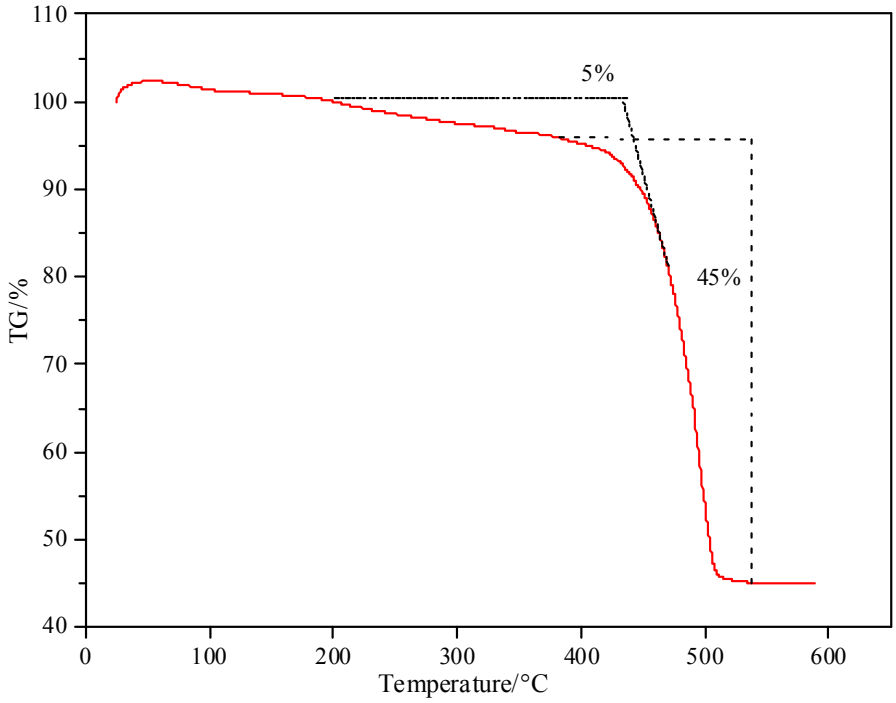
در شکل (۹) نتایج آزمون وزن‌سنجی- گرماسنجی افتراقی نمونه DM-P-03 در بازه دمایی ۶۰۰-۲۵ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است. با توجه تحقیقات انجام شده، آزمون وزن‌سنجی حرارتی نمونه MOF-5 معمولاً از دمای محیط تا دمای تجزیه شدن ساختار صورت می‌گیرد و میزان پایداری حرارتی آن بین ۵۰۰-۴۵۰ درجه سانتی‌گراد تخمین زده شده است. با توجه به نمودار آزمون وزن‌سنجی حرارتی مشاهده می‌شود که نمونه بهینه DM-P-03 در محدوده دمایی ۴۲۰-۲۵ درجه سانتی‌گراد دارای کاهش وزنی جزئی (۵ درصد) بوده و این کاهش وزن ناشی از وجود رطوبت و حلال دی‌متیل فرمامید در حفرات ساختار و همچنین ترکیبات روی به دام افتاده در چارچوب است [۲۸]. در مقایسه با سایر پژوهش‌های انجام شده در این حوزه، بسته به شرایط و روش‌های سنتز MOF-5 مقدار کاهش وزن در محدوده دمایی ۲۴۰-۲۵ درجه سانتی‌گراد، بین ۲/۸ تا



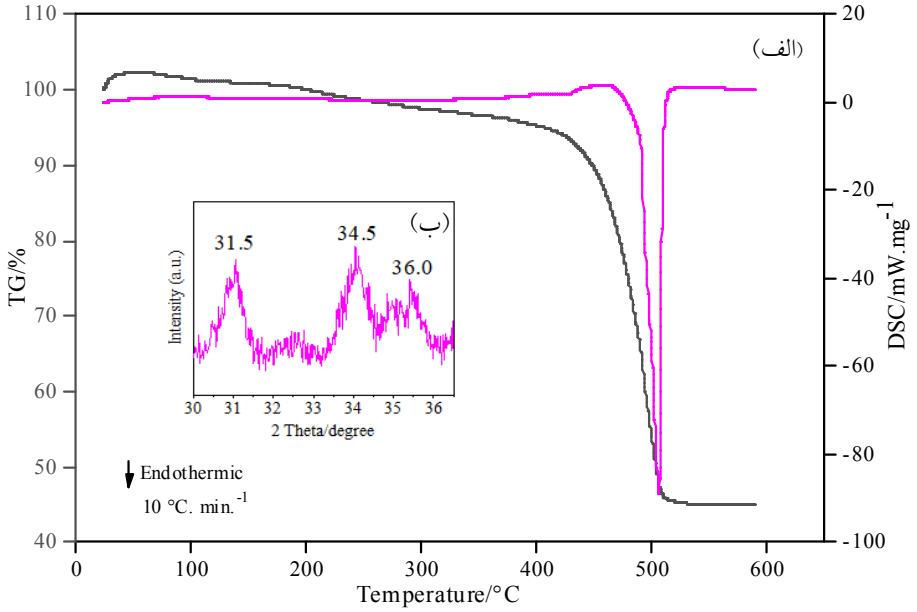
شکل ۸- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه DM-P-03: الف و ب) بزرگنمایی ۲۰۰ نانومتر، ج) بزرگنمایی ۵۰۰ نانومتر.

۱۳ درصد وزنی است که مربوط به رطوبت‌های سطحی، آب ساختاری و حلال‌های موجود در ترکیب است [۲۸ و ۳۴]. کاهش وزن در محدوده دمایی ۴۱۰-۲۴۰ درجه سانتی‌گراد، مربوط به تبدیل شدن Zn ترکیبات هیدروکسید روی ($Zn(OH)_2$) و نیترات روی ($Zn(NO_3)_2$) به اکسید روی (ZnO) است [۲۸]. ترکیب هیدروکسید روی در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد خشک می‌شود ولی تجزیه این ترکیب در دمای بالاتر از ۳۰۰ درجه صورت می‌گیرد [۱۹]. در مرحله آخر، مقدار کاهش وزنی که در محدوده دمایی ۴۹۵-۴۵۰ صورت می‌گیرد ناشی از تجزیه ساختاری MOF-5 است که بر اساس محاسبات تئوری، میزان کاهش وزن ۵۷/۷ درصد وزنی برای MOF-5 گزارش شده است که اختلاف این مقدار با نتایج تجربی نشان‌دهنده باقی ماندن ترکیبات روی در ساختار است [۲۸ و ۳۰].

در شکل (۱۰) نمودار وزن‌سنجی- گرماسنجی افتراقی نمونه DM-P-03 نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود در محدوده دمایی ۴۲۰-۲۵ درجه سانتی‌گراد هیچ قله گرماگیری وجود ندارد و بنابراین ساختار این ترکیب به‌گونه‌ای است که مقدار حلال دی‌متیل فرمامید کمی در چارچوب وجود دارد. قله شارپ گرمازا در ناحیه ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به تجزیه ساختار نمونه سنتزشده MOF-5 است که در آن دمای آغاز تجزیه شدن حدود ۴۷۰ درجه سانتی‌گراد است. با توجه



شکل ۹- منحنی وزن‌سنجی حرارتی نمونه DM-P-03.



شکل ۱۰- منحنی وزن‌سنجی- گرماسنجی افتراقی نمونه DM-P-03 در شرایط دمایی ۶۰۰-۲۵ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر هوا و با نرخ حرارت‌دهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه: الف) منحنی وزن‌سنجی- گرماسنجی افتراقی و ب) قله‌های پراش پرتو ایکس ترکیبات روی به دام افتاده در چارچوب.

به اینکه ساختار چارچوب‌های فلز-آلی از ترکیب نمک فلزی معدنی به‌عنوان فلز مرکزی و هیدروکربن‌های آلی به‌عنوان اتصال‌دهنده (لیگاند) تشکیل می‌شود، دارای پایداری حرارتی به نسبت بالایی هستند [۲۴، ۲۶ و ۲۸].

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر پراکسید هیدروژن و پراکسید بنزوئیل بر ساختار و ویژگی‌های سطحی چارچوب فلزی آلی MOF-5 ($Zn_4O(BDC)_3$) که به روش اختلاط مستقیم سنتز شده، مورد مطالعه قرار گرفته است. براساس نتایج به‌دست آمده از اندازه‌گیری‌های پراش اشعه ایکس، طیف سنجی مادون قرمز و آزمون تعیین سطح ویژه و تخلخل سنجی BET نمونه MOF-5 سنتزشده با پراکسید بنزوئیل و سه مرتبه شستشو در دی‌متیل فرمامید، دو مرتبه شستشو در کلروفرم و غوطه‌ور کردن در کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت (DM-P-03) دارای ویژگی‌های ساختاری، حجم حفرات (۱/۲۱۲ cm^3/g) و مساحت سطح ویژه (۲۳۰۷ m^2/g) مطلوب‌تری در مقایسه با نمونه سنتز شده با پراکسید هیدروژن است. بنابراین این نمونه به‌عنوان نمونه بهینه برای انجام آزمون‌های تکمیلی انتخاب شد. بر اساس تصویر میکروسکوپی الکترونی گسیل میدانی نمونه بهینه DM-P-03 به‌واسطه افزودنی تری‌اتیل امین در ترکیب و هسته‌زایی بیشتر و زمان کوتاه سنتز، از ذرات کوچک در حد نانومتر تشکیل شده است و این امر منجر به توده‌ای شدن ذرات نیز می‌شود. نتایج آزمون وزن‌سنجی- گرماسنجی افتراقی در سه بازه دمایی ۲۴۰-۲۵، ۴۴۰-۲۲۰ و ۶۰۰-۴۲۰ سانتی‌گراد به‌ترتیب به تبخیر رطوبت و حلال دی‌متیل فرمامید، تبدیل شدن روی در ترکیبات هیدروکسید روی و نیترات روی به اکسید روی (ZnO) و در نهایت تجزیه ساختار MOF-5 می‌تواند نسبت داده شود.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان از پژوهشگاه نیرو به دلیل حمایت های متعدد صمیمانه تشکر و قدردانی می‌کنند.

واژه‌نامه

1. liquid organic hydrogen carriers
2. metal organic frameworks
3. carbon nanotubes
4. department of energy
5. solvothermal
6. hydrothermal
7. direct mixing
8. X-ray diffraction
9. Fourier transform infrared spectroscopy
10. Brunauer-Emmett-Teller
11. thermogravimetry and differential scanning calorimetry
12. scanning electron microscopy
13. crystallographic information file

مراجع

1. Quarton, C.J., Tlili, O., Welder, L., Mansilla, C., Blanco, H., Heinrichs, H., Leaver, J., Samsatli, N.J., Lucchese, P., Robinius, M., and Samsatli, S., "The Curious Case of the Conflicting Roles of Hydrogen in Global Energy Scenarios Sustain", *Energy Fuels*, Vol. 4, No. 1, pp. 80–95, 2020.
2. Hart, D., Howes, J., Lehner, F., Dodds, P.E., Hughes, N., Fais, B., Sabio, N. and Crowther, M., "Scenarios for Deployment of Hydrogen in Contributing to Meeting Carbon Budgets and the 2050 Target", *The Climate Change Committee*, 2015.
3. Raturi, A.K.,"*Renewables 2019 Global Status Report*." 2019.
4. Reuß, M., Grube, T., Robinius, M., Preuster, P., Wasserscheid, P., and Stolten, D., "Seasonal Storage and Alternative Carriers: A Flexible Hydrogen Supply Chain Model", *Applied Energy*, Vol. 200, pp. 209–302, 2017.
5. Calise, F., D'Accadia, M.D., Santarelli, M., Lanzini, A., and Ferrero, D., "Hydrogen Storage Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies", Academic Press, 2019.
6. Kato, Y., Otsuka, K. and Liu, C.Y., "Carbon Dioxide Zero-Emission Hydrogen Carrier System For Fuel Cell Vehicle", *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 83, No. 7, pp. 900-904, 2005.
7. Perlt, E., Friedrich, J., Von Domaros, M., and Kirchner, B., "Importance of Structural Motifs in Liquid Hydrogen Fluoride", *ChemPhysChem*, Vol. 12, No. 17, pp. 3474-3482, 2011.
8. Cheng, H., Chen, L., Cooper, A.C., Sha, X., and Pez, G.P., "Hydrogen Spillover in the Context of Hydrogen Storage Using Solid-State Materials", *Energy & Environmental Science*, Vol. 1, No. 3, pp.

338-354, 2008.
9. Gangu, K.K., Maddila, S., Mukkamala, S.B., and Jonnalagadda, S.B., "Characteristics of MOF, MWCNT and Graphene Containing Materials for Hydrogen Storage: A Review", *Journal of Energy Chemistry*, Vol. 30, pp.132-144. 2019.
10. Durbin, D.J., and Malardier-Jugroot, C., "Review of Hydrogen Storage Techniques for on Board Vehicle Applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 34, pp. 14595-14617, 2013.
11. Krishna, R., Titus, E., Salimian, M., Okhay, O., Rajendran, S., Rajkumar, A., Sousa, J.M.G., Ferreira, A.L.C., Gil, J.C., and Gracio, J., *Hydrogen Storage For Energy Application*, IntechOpen, Rijeka, 2012.
12. Prabhukhot Prachi, R., Wagh Mahesh, M., and Gangal Aneesh, C., "A Review On Solid State Hydrogen Storage Material", *Advances in Energy and Power*, Vol. 4, No. 2, pp. 11–22, 2016.
13. Li, X., Yang, X., Xue, H., Pang, H. and Xu, Q., "Metal–Organic Frameworks As A Platform For Clean Energy Applications", *EnergyChem*, Vol. 2, No. 2, pp. 100027, 2020.
14. Dehestani, M., Zeidabadinejad, L., and Pourestarabadi, S.,"Density Functional Theory Calculation on Improving the Photocatalytic Properties of Zinc Oxide and Cadmium Sulfide by Hybridization with Metal-Organic Framework "*Journal of Advanced Materials in Engineering (Esteghlal)*, Vol. 34, No. 4, pp. 107–113, 2016.
15. Hwang, H.T., and Varma, A., "Hydrogen Storage for Fuel Cell Vehicles", *Current Opinion in Chemical Engineering*, Vol. 5, No. 1, pp.42-48. 2014.
16. Hirscher, M., Yartys, V.A., Baricco, M., Von Colbe, J.B., Blanchard, D., Bowman Jr, R.C., Broom, D.P., Buckley, C.E., Chang, F., Chen, P., and Cho, Y.W., 2020. "Materials for Hydrogen-Based Energy Storage–Past, Recent Progress And Future Outlook", *Journal of Alloys and Compounds* ,Vol. 827, pp. 153548.
17. Hu, Y.H., and Zhang, L., "Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks" Advanced Materials, Vol. 22, No. 20, pp. 117-130, 2010.
18. Saha, D., Wei, Z., and Deng, S., "Equilibrium, Kinetics and Enthalpy of Hydrogen Adsorption in MOF-177". *International journal of hydrogen energy*, Vol. 33, No. 24, pp. 7479-7488, 2008.
19. Rosi, N.L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D.T., Kim, J., O'Keeffe, M. and Yaghi, O.M.,. "Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks", *Science*, Vol. 300, No. 5622, pp.1127-1129, 2003.
20. Biserčić, M.S., Marjanović, B., Zasońska, B.A., Stojadinović, S., and Ćirić-Marjanović, G., "Novel Microporous Composites of MOF-5 And Polyaniline with High Specific Surface Area", *Synthetic Metals,* Vol. 262, pp.116348. 2020.
21. Chen, G., Luo, J., Cai, M., Qin, L., Wang, Y., Gao, L., Huang, P., Yu, Y., Ding, Y., Dong, X. and Yin, X., "Investigation of Metal-Organic Framework-5 (MOF-5) As an Antitumor Drug Oridonin Sustained Release Carrier",*Molecules*, Vol. 24, No. 18, pp.3369, 2019.
22. Augustus, E.N., Nimibofa, A., Kesiye, I.A., and Donbebe, W.,"Metal-Organic Frameworks as Novel Adsorbents: A Preview". American J. of Environmental Protection, Vol. 5, No. 2 , pp. 61-67, 2017.
23. McKinstry, C., Cathcart, R.J., Cussen, E.J., Fletcher, A.J., Patwardhan, S.V., and Sefcik, J., "Scalable Continuous Solvothermal Synthesis of Metal Organic Framework (MOF-5) Crystals", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 285, pp.718-725, 2016.
24. Li, J., Cheng, S., Zhao, Q., Long, P. and Dong, J., "Synthesis And Hydrogen-Storage Behavior of Metal–Organic Framework MOF-5".*International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, No. 3, pp. 1377-1382, 2009.
25. Othman, S.Z., Misran, H., Affendy, W.A. and Mahadi, N.F., "Effect of Synthesis Methods Using Renewable PODFA on Structural Characteristics of Metal-Organic Framework (MOF-5)". *IOP Conference Series: Earth and Environmental Scienc*e, Vol. 32, No. 1, pp. 012060. 2016
26. Chen, B., Wang, X., Zhang, Q., Xi, X., Cai, J., Qi, H., Shi, S., Wang, J., Yuan, D. and Fang, M.,. "Synthesis and characterization of the interpenetrated MOF-5". *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 20, No. 18, pp. 3758-3767, 2010.
27. Thomas, K.M.,"Adsorption and Desorption of Hydrogen on Metal–Organic Framework Materials for Storage Applications: Comparison with Other Nanoporous Materials". *Dalton transactions*, Vol. 9, pp. 1487-1505. 2009.
28. Zhao, H., Song, H. and Chou, L., 2014. "Facile Synthesis of MOF-5 Structure With Large Surface Area in the Presence of Benzoyl Peroxide by Room Temperature Synthesis", *Materials Chemistry and Physics*,Vol. 143, No. 3, pp. 1005-1011.
29. Coates, J.,. "Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach". 2000
30. Biserčić, M.S., Marjanović, B., Vasiljević, B.N., Mentus, S., Zasońska, B.A. and Ćirić-Marjanović, G., "The Quest for Optimal Water Quantity in the Synthesis of Metal-Organic Framework MOF-5". Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 278, pp. 23-29, 2019.
31. Tirmizi, S.A., Badshah, A., Ammad, H.M., Jawad, M., Abbas, S.M., Rana, U.A., and Khan, S.U.D.,. "Synthesis of Highly Stable Mof-5@ Mwcnts Nanocomposite with Improved Hydrophobic Properties". *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 11, No.1, pp. 26-33, 2018.
32. Lee, S.Y., and Park, S.J., "Effect of Platinum Doping of Activated Carbon on Hydrogen Storage Behaviors of Metal-Organic Frameworks-5". *International*

journal of hydrogen energy,Vol. 36, No. 14, pp. 8381-8387. 2011

33. Sabo, M., Henschel, A., Fröde, H., Klemm, E. and Kaskel, S.,. "Solution Infiltration of Palladium into MOF-5: Synthesis, Physisorption and Catalytic Properties". *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 17, No. 36, pp. 3827-3832, 2007.
34. Yang, S.J., Cho, J.H., Nahm, K.S. and Park, C.R., "Enhanced Hydrogen Storage Capacity of Pt-Loaded CNT@ MOF-5 Hybrid Composites", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 23, pp.13062-13067, 2010.

The Influence of Peroxides and Washing Process on Metal-Organic Framework of MOF-5 Synthesized by Direct Mixing Method

A. Mehdikhani[1], H. Fallah-Arani[1*], F. Dabir[1] and A. Ghanbari[2]

[1] Non-Metallic Materials Research Group, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran
[2] Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

(Received: 18 May 2022; Accepted: 9 October 2022)

ABSTRACT

In this research, the effect of hydrogen peroxide (H_2O_2) and benzoyl peroxide (BPO) on the structural properties, porosity, active pores, and surface area of the MOF-5 ($Zn_4O(BDC)_3$) metal-organic framework was studied. For this purpose, the metal-organic framework was synthesized by direct mixing and the molar ratios of the precursors to the ligand were modified to minimize the stoichiometric calculation error as well as the washing process to improve the properties of the synthesized MOF-5. In order to characterize the synthesized compounds and to investigate the effect of peroxides and washing process on the properties of the samples, X-ray diffraction (XRD), fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), and thermogravimetric/Differential scanning calorimetry (TG-DSC) analysis were performed. Structure, pore volume (1.212 cm^3/g), and specific surface area (2307 m^2/g) were compared to the sample synthesized with H_2O_2. DM-P-03 was selected as the optimal sample and prepared for thermal stability. According to TG-DSC analysis, the remaining zinc compounds in the sample were checked and the thermal stability of MOF-5 structure was confirmed up to 470°C.

Keywords: Metal-organic framework, MOF-5, Direct mixing, Peroxide, Washing process, Surface area.

1. Introduction

Hydrogen has been known to be a viable alternative to fossil-fuel systems and much research activity has now been done on its storage [1]. Different methods have been used for hydrogen storage such as liquid, compressed hydrogen, in the form of metal hydrides and physisorption. Many materials are being investigated for storing hydrogen by physisorption [2,3]. Metal–organic frameworks (MOFs) have attracted great attention for hydrogen. The MOF-n materials with various structures were studied by Yaghi and Eddaoudi et al [4]. The MOF-5 as a member of the MOF-n family has a zeolite-like framework by inorganic $[Zn_4O]^{6+}$ groups joined to an octahedral array of $[O_2C–C_6H_4–CO2]_2$ (1,4-benzendicarboxylate). A large number of methods have been applied for the preparation of MOF-5. However, direct mixing (DM) method has several advantages over the other methods, as follows: shorter processing times, cost-effective and capability to generate new pores by peroxides. In this research, the main purpose was to optimize the synthesis method of MOF-5 by DM method. Also, in order to increase the pores of the product and hydrogen uptake, the effect of mineral peroxide such as hydrogen peroxide (H_2O_2) and organic peroxide such as benzoyl peroxide (BPO) in the structure of MOF-5 was investigated.

*Corresponding author; hfallah@nri.ac.ir

2. Materials and Methods

2.1. Raw Materials

$Zn(NO_3)_2.6H_2O$, 1,4-benzenedicarboxylic acid (H_2BDC), N-N dimethylformamide (DMF), triethylamine (TEA), $CHCl_3$, C_2H_5OH, benzoyl peroxide (BPO), and H_2O_2 from commercial sources were used without further purification.

2.2. Synthesis of MOF-5

MOF-5 compound was synthesized by direct mixing (DM) method. The typical synthetic procedure was as follows: $Zn(NO_3)_2$ $6H_2O$ and H_2BDC were completely dissolved in DMF under room temperature and atmospheric condition, and then TEA was gradually added to the solution

while stirring for 2 h. After this step, H_2O_2 or BPO was added to the mixture. The resulting solid precipitates were then collected by centrifugation and washed well with DMF and $CHCl_3$ and immersed in $CHCl_3$ for three days. It should be noted that the solvent was changed every day. The $CHCl_3$ solvent was then drained and the precipitates were dried under vacuum at 180 °C for 12 hours and then the resulting particles were stored in a dryer.

2.3. Characterization

X-ray diffraction (XRD) analysis operated with Cu-Kα radiation was used to determine the crystallinity of the samples. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was carried out for the comparison of possible bonds formed between metal and ligand and organic compounds using a Perkin Elmer spectrum RXI. Thermogravimetric/Differential scanning calorimetry analysis TG-DSC analysis was performed in air with a heating rate of 10 K/min using a Mettler Toledo DSC.

3. Results and Discussion

3.1. Structural studies

Figures 1 and 2 present the XRD pattern of MOF-5 specimens prepared by DM with the various washing procedures in the presence of BPO and H_2O_2 peroxide, respectively. Based on the XRD patters, all compounds composed of the MOF-5 Framewok. However, small three peaks at 2θ=31.5°, 34.5° and 36.0° were appeared in the XRD patterns, indicating a small amount of Zinc compounds were probably trapped in the MOF-5 framework. According to Figure 1 (b), by changing the washing process, the intensity of the peak at 2θ=6.8° was reduced and also the peak in the position of 2θ=8.8° was not observed. In Figure 1, the intensity of the peak at 2θ=6.8° was reduced. This change might be attributed to the lack of sediment retention in the DMF solvent and less solvent penetration into the pores. As shown in Figure 2 (b) and (c), the peak intensity at 2θ=8.8° was decreased by changing the washing process.

Figure 3 exhibits FTIR spectra of DM-P-03 and DM-H-03. Two peaks at 744 cm^{-1} and 826 cm^{-1} were the characteristic of the MOF-5 compounds.

The peaks at 1580 cm^{-1} and 1390 cm^{-1} were assigned to the symmetric and asymmetric tensile

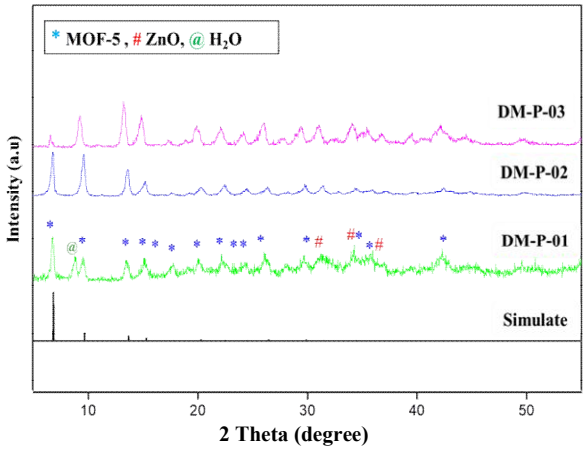


Figure 1. XRD patterns of the composites with BPO and different washing procedures.

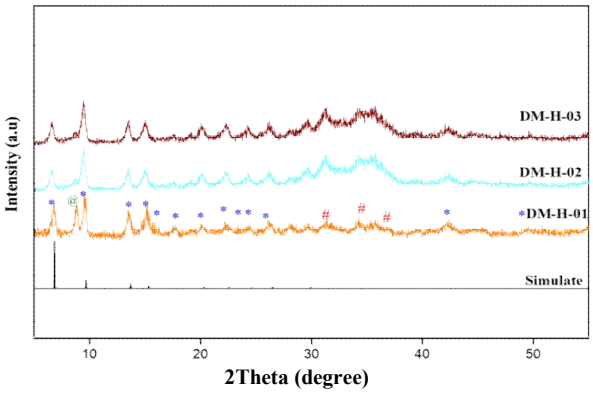


Figure 2. XRD patterns of the composites with H_2O_2 and different washing procedures.

vibrations of the carboxylate anion group ($-COO^-$) in the H_2BDC ligand structure, respectively. Furthermore, the sharp peak at region 1506 cm^{-1} confirmed the presence of (C = C) bond in the aromatic ring related to H_2BDC. The existence of the peak in the region of 1000-1300 cm^{-1} was also related to the tensile bonds (C-O) of the carboxylate group.

3.2. Thermal analysis

Figure 4 depicts the TG/DSC analysis of the DM-P-03 sample. The small weight loss (5%) in the range of 25-420°C was due to evaporation of moisture and DMF solvent in the structural cavities as well as the Zn compounds trapped in the framework. A sharp exothermic peak in the region of 500°C was related to the decomposition of the structure of the synthesized MOF-5 sample, where the starting temperature of decomposition was about 470°C.

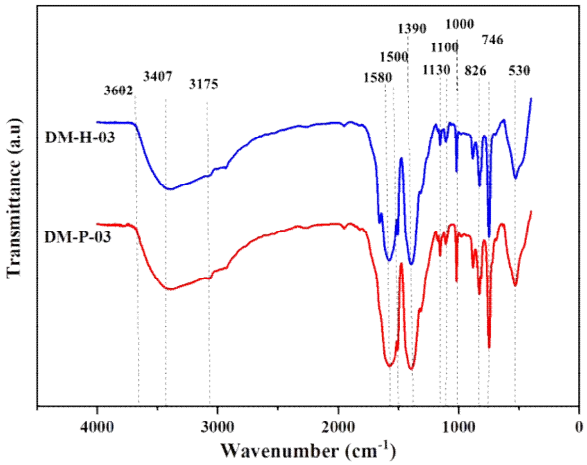


Figure 3. FTIR spectra of DM-P-03 and DM-H-03.

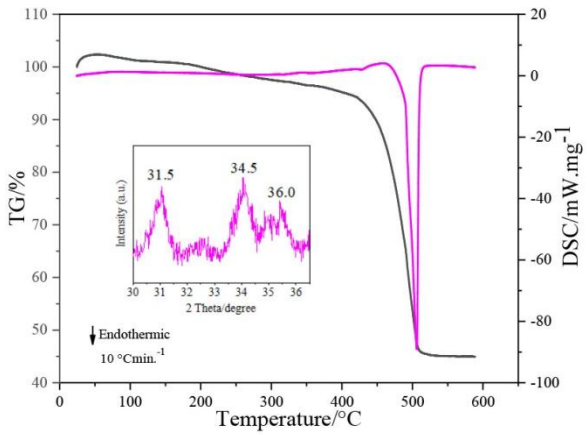


Figure 4. TG/DSC analysis for the DM-P-03.

4. Conclusions

The effect of H_2O_2, BPO and washing procedure on the structure of the MOF-5 was studied. Samples synthesized using BPO peroxide (DM-P-03) showed better structural properties compared to that of synthesized with H_2O_2 peroxide. The results of TG-DSC analysis in three temperature ranges of 240-25, 420-240, and 600-420°C attributed to the evaporation of moisture and DMF solvent, conversion of zinc-to-zinc hydroxide, and zinc nitrate to ZnO, and finally decomposition phenomenon.

Acknowledgement

The authors are grateful to Niroo Research Institute for financial supports.

Conflict of Interest

The authors declare that this article was written by themselves with the financial support of Niroo Research Institute and has not been published elsewhere.

References

1. Quarton, C.J., Tlili, O., Welder, L., Mansilla, C., Blanco, H., Heinrichs, H., Leaver, J., Samsatli, N.J., Lucchese, P., Robinius, M., and Samsatli, S., "The Curious Case of the Conflicting Roles of Hydrogen in Global Energy Scenarios Sustain", Energy Fuels, Vol. 4, No. 1, pp. 80–95, 2020.
2. Gangu, K.K., Maddila, S., Mukkamala, S.B., and Jonnalagadda, S.B., "Characteristics of MOF, MWCNT and Graphene Containing Materials for Hydrogen Storage: A Review", Journal of Energy Chemistry, Vol. 30, pp.132-144. 2019
3. Durbin, D.J., and Malardier-Jugroot, C., "Review of Hydrogen Storage Techniques For on Board Vehicle Applications" International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, No. 34, pp. 14595-14617, 2013
4. Rosi, N.L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D.T., Kim, J., O'Keeffe, M. and Yaghi, O.M.,. "Hydrogen Storage In Microporous Metal-Organic Frameworks", Science, Vol. 300, No. 5622, pp.1127-1129, 2003.