

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

على مهديخانى'، حسام فلاحآرانى'*، فاطمه دبير' و عارف قنبرى'

۱– گروه پژوهشی مواد غیرفلزی، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران ۲– پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

(دریافت مقاله: ۱/۲/۲۸ - ۱۴۰۱ - دریافت نسخه نهایی: ۱/۷/۱۷)

چکیده- در این تحقیق تأثیر پراکسید هیدروژن و پراکسید بنزوئیل بر ویژگی های ساختاری و خصوصیات سطحی چارچوب فلزی آلی MOF-5 (En40(BDC)) مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور چارچوب فلزی آلی به روش اختلاط مستقیم سنتز شده و در ادامه به منظور بهبود ویژگی های 5-MOF سنتز شده، نسبت های مولی پیش ماده ها نسبت به لیگاند برای ب ه حداقل رساندن خطای محاسبات استوکیومتری و همچنین فرآیند شستشو اصلاح شد. با هدف مشخصه یابی ترکیبات سنتز شده و بررسی اثر پراکسیدها و فرآیند شستشو بر خواص نمونه ها، اندازه گیری های پراش پرتو ایکس، طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه و آنالیز جذب و واجذب نیتروژن انجام گرفت. با توجه به آزمون های انجام شده، نمونه سنتز شده با حضور پراکسید بنزوئیل و همچنین با روش شستشو اصلاح شده (D-----ویژگی های ساختاری، تخلخل، منافذ فعال و مساحت سطح ویژه مطلوب تری در مقایسه با نمونه سنتز شده با پراکسید هیدروژن است. در این نمونه متوسط اندازه بلورک 10/0 نانومتر، سطح ویژه مطلوب تری در مقایسه با نمونه سنتز شده با پراکسید هیدروژن است. در ویژگی های ساختاری، تخلخل، منافذ فعال و مساحت سطح ویژه محرم به رگرم، مجموع حجم حفره ها ۲/۱۲ سانتی متر مکعب بسر گرم و ویز می های منونه متوسط اندازه بلورک 10/0 نانومتر، سطح ویژه ۲۳۰۷ مترم بع بر گرم، مجموع حجم حفره ها ۲/۱۲ سانتی متر مکعب بسر گرم و وزن سنجی –گرماسنجی افتراقی آماده سازی نمونه 30-P مترم بع بر گرم، مجموع حجم حفره ۱/۲۱۷ سانتی متر مکعب ماه یوزن سنجی وزن سنجی م وزن سنجی –گرماسنجی افتراقی آماده سازی نمونه 30-P مترم بع میکروسکویی الکترونی گسیل میدانی این نمونه از ذرات کوچک شبه گروی نامنظم تشکیل شده و شکل گیری این ریز ساختار به حضور پراکسید بنزوئیل نسبت داده شده است. با توجه به آنیالیز وزن سنجی -گرماسنجی افتراقی ترکیبات روی باقی مانده در نمونه بررسی و پایداری حرارتی ساختار کر تا میان مروز هان میره میل و همچنین با موش ها تعای می ترم می مروز سنجی می قرمانی می مران می می می میروی و می می می می تر مطوم تر می تر می می می می می مین مروز مینجی می قرره است. با توجه بررسی و پایداری حرارتی ساختار 5-100 تا دمای ۳۰۰ در می می می می می می می تر

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

۱- مقدمه

انرژی هیدروژن یکی از مهمترین منابع انرژی در قرن جاری بـه حساب میآید. هیدروژن یک منبع انرژی پایدار و پاک بوده کـه بهعنوان جایگزینی مناسب بـرای سـوختهـای فسـیلی مطـرح

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 به خصوص سالهای اخیر، انرژی هیدروژن، که دارای ارزش کالری بالایی است، در

* : مسئول مكاتبات، پست الكترونيكي: hfallah@nri.ac.ir

زمینه فن آوری های 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 روش های زیادی برای ذخیره سازی هیدروژن مورد استفاده قرار گرفته است. هیدروژن می تواند 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)^۱) و جـذب فیزیکـی (ذخیـره هیـدروژن در چارچوب،ای فلزی-آلی (MOFs)، نانولوله،ای کربن (CNTs) و زئولیتها)، دو سازوکار دیگر برای ذخیرهسازی هیدروژن غیر از ذخیره سازی فشرده و مایع معمولی هستند [۸-۴]. لازم به ذکر است تاکنون فناوری های موجود قادر به دستیابی به اهداف وزارت انرژی ایالات متحده (DOE) نبوده-اند. 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 می شود، علاوه بر این هیدروژن فشرده یا مایع هزینههای .[14 نگهداری بالایی دارد و برای پاسخگویی به نیازهای کاربردهای مختلف موجود كافي نيست. هيدريدهاي فلزي وزن قابل توجهي را به سیستم اضافه میکنند و مواد جاذب هیـدروژن کـافی در خود نگه نمیدارند [۹ و ۱۰]. بنابراین ذخیرهسازی هیدروژن در حالت متراكم از طريـق جـذب فيزيكـي (جـذب در سـطح) و جذب شیمیایی (اتصال شیمیایی به ماده) نسبت به فشرده سازی گازی و یا ذخیرهسازی هیدروژن مایع، مزایای بیشتری دارد عـلاوه بـر ايـن بسـياري از مـواد ماننـد هيدريـدهاي فلـزي و کمپلکسی، پتانسیل ذخیره سازی هیدروژن را دارند، اما دارای محدودیتهایی از قبیل الزام فرآیندهای جـذب/ دفـع در دمـای

بالا هستند [۱۱]. برای اجتناب از این مشکلات، مواد با سطح

ویژه بالا مانند چارچوبهای فلزی-آلی، به عنوان مهم ترین 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، جـذب انتخاب پذیر مولکول های کوچک و پاسخهای نوری یا مغناطیسی در حضور مولکولهای مهمان بهطور گستردهای در ذخیره و جداسازی گازها مورد استفاده قرار می گیرند. حفرههای تشکیل شده در این دسته از مواد نانومتخلخل، دارای توزیع اندازه و شکل مشخصی بوده و از این لحاظ، تفاوت هایی با سایر مواد متخلخل دارند. چارچوبهای فلـزی-آلـی برحسب اندازه حفرات بهصورت الف) مواد ماكرومتخلخل با قطر بيش از ۵۰ نانومتر، ب) مواد مزومتخلخل با قطر ۵۰-۲ نانومتر، ج) مواد میکرومتخلخل با قطر کمتر از ۲ نانومتر تقسیمبندی می شوند ولی بیشتر آنها دارای حفرات نانومتری بوده و در دسته مواد ماکرو و مزومتخلخل قرار می گیرند [۱۰، ۱۲ و ۱۳]. اتصالدهندههای آلی کربوکسیلات رایج ترین لیگاندهای گزارش شدہ ہستند که برای سنتز چارچوب،ای فلزی آلی با سطح ویژه بالا بهکار میروند. یونهای فلزی مختلفی از جمله فلـزات Al ،Ni ،Cr ،Co ،Mn ،Cu ،Zn و لانتانيدها نيز در سيتز چارچوبهای فلزی-آلی مورد استفاده قرار گرفتهاند [۱۱ و

تحقیقات مختلف نشان داده است که سازو کار ذخیره سازی هیدروژن توسط مواد متخلخل بر پایه چار چوب های فلزی – آلی، نسبت به سایر مواد متخلخل از سهولت بیشتری بر خوردار است. برهمکنش این مواد متخلخل با هیدروژن از طریق نیروی واندروالسی است و جدایش هیدروژن جذب شده با حداقل انرژی انجام می پذیرد. چندین استراتژی هم در بحث تنوع طراحی معماری همآرایی چار چوب های فلزی – آلی با ساختارهای کربنی و رسوب کاتالیزور فلزی روی سطح آنها برای بهبود ظرفیت ذخیره سازی هیدروژن در دماها و فشارهای متوسط عملیاتی، به کار گرفته شده است [۱۰ و ۱۵]. با توجه به موارد ذکر شده تحقیقات در مورد بهبود فرآیند ذخیره سازی در

روش های اشاره شده و همچنین توسعه سازوکار جدید ذخیرهسازی به طور مداوم در حال انجام است و محققان به دنبال بهره گیری از مواد جامد نظیر چارچوب های فلزی-آلی برای ذخیره سازی هیدروژن هستند. برای استفاده بهینه از هیدروژن، ویژگی های ذخیرهساز مورد نیاز شامل چگالی ذخیرهسازی جرمي و حجمي بـالا، دمـاي جـذب يـايين، انتقـال حـرارت و برگشت پذیری مناسب، به علاوه سینتیک واکنش سریع و هزینه كم است. با توجه به موارد مطرح شده چارچوبهاي فلزي-آلي کاندیدای مناسبی برای ذخیرهسازی و جداسازی گازها بهشـمار می روند [۱۱، ۱۶ و ۱۷].

لازم به ذكر است عوامل مهم در فرآیند جداسازي مولکولهای مهمان در چارچوبهای فلـز-آلـی عبـارتانـد از: ۱- دمای جـذب، ۲- فشار جـذب، ۳- انـدازه، شـکل و انعطاف ندیری حفرات موجود در چارچوب، ۴- نیروهای واندروالسي و ابعاد مولکول، ای مهمان، ۵- انرژی پتانسیل ديواره هاي حفر ها يا كانال ها، ۶- اتصال ضعيف بين مولکول های مهمان و چارچوب میزبان مانند پیوندهای هیدروژنی [۱۸]. پایداری حرارتے بالا و درجه تبلور چارچوبهای فلزی-آلی با برهمکنش های π-π و واندروالسی قوى، باعث تقويت جذب مولكول هاى مهمان مى شود. بيشتر چارچوبهای فلزی-آلی جـذب خـوبی در دمـای ۷۷ کلـوین نشان دادهاند، اما با افزایش دما تا دمای اتاق، ظرفیت جذب آنها کاهش می یابد. تغییرات در ساختار از طریق ورود لیگاندهای ثانویه یا مواد خارجی می تواند 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 سے بعدی با فرمول ش_یمیایی Zn₄O(BDC) 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 درصـد وزنی در دمای اتاق و فشار ۲۰ بار را داراست. واکنش شیمیایی

تشكيل MOF-5 به صورت واكنش (۱) است [۱۹]:

 $4 Zn^{2+} + 3 H_2BDC + 8 OH^- \rightarrow Zn_4O(BDC)_3 + 7 H_2O$ (1) آنها همچنین با تغییر لیگاندهای آلی، قابلیت ذخیرهسازی هیدروژن توسط ساختارهای ایزورتیکولار IRMOF-6 و IRMOF-6 و گزارش دادند که میزان جـذب هیـدروژن در ایـن ساختارها در دمای اتاق و فشار ۱۰ بار به ترتیب برابر ۱/۰۹ درصد وزنی و ۲/۳۸ درصد وزنی است که بیش از دو برابر مقادیر به دست آمده برای MOF-5 (۵/۰ درصد وزنی در دمای اتاق و فشار ۱۰ بار) است. ساختار نهایی و خواص چارچوبهای فلزی-آلی بهشدت بـه دو پـارامتر مـواد اولیـه و فرآيند سنتز وابسته است. مواد اوليه تأثير گذار در خواص ايـن چارچوب،ا عبارتاند از: يون،ا يا خوشه،اي فلزي و اتصالدهنده های آلی (که واحدهای سازنده ثانویه هم نامیده مي شوند). سنتز چارچوبهاي فلزي-آلي معمولاً در محدوده دمایی ۲۲۰-۲۵ درجه سانتی گراد، فشار بین صفر تا ۲۰ اتمسفر و pH در محدوده ۱۰–۱ انجام می گیرد. بـر اسـاس مطالعـات و تحقيقات صورت گرفته بر روی چارچوب های فلز - آلی مشاهده میشود که روش های مختلفی برای سنتز ایـن ترکیبـات وجود دارد که عبارتند از روش های سولوترمال، هیدروترمال، الكتروشيمي، مايكروويو، مكانوشيميايي، فراصوت و اختلاط مستقیم. هر ترکیب چارچوبهای فلزی-آلی یک ساختار منحصربهفرد است و معمولاً شرايط سنتز متفاوتي دارد [۲۴– • ۲].

روش اختلاط مستقیم (DM)، یکی از روش های مرسوم برای سنتز چارچوبهای فلزی-آلی است. ایـن روش در واقـع روشی سریع، آسان و مقرون به صرفه است که نیاز به صرف دما و زمان بالایی دارد. در این روش سنتز از افزودنی هایی مانند پراکسیدهای آلبی و معدنی جهت افزایش سطح ویژه ماده استفاده می شود. افزودن پراکسیدها باعث ایجاد منافذ جدیدی می شوند که دارای قطرهای مشابه قطرهای موجود در ساختار هستند، بنابراين باعث افزايش منافذ محصول مي شوند [٢٥].

در این پژوهش هدف اصلی بهینه سازی روش سنتز MOF-5

به روش اختلاط مستقیم است که برای تحقق این هدف با توجه به اهمیت نسبت مولی پیش ماده ها و تأثیر آن در ساختار و ماهیت سنتز 5-MOF، استوکیومتری واکنش با تغییر نسبت های مولی پیش ماده ها نسبت به لیگاند H2BDC و فرآیند شستشو مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین به منظور افزایش منافذ محصول و جذب هیدروژن اثر پراکسید معدنی نظیر پراکسید هیدروژن و پراکسید آلی نظیر پراکسید بنزوئیل در ساختار 5-MOF بررسی شده است.

۲ مواد و روش تحقیق ۲ - مواد مورد استفاده

در جدول (۱) مشخصات مواد مورد استفاده در فرآیند سنتز ۲۰۹۸ (Zn4O(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 (H2BDC) است. حلالهای مورد استفاده دیمتیل فرمامید و تریاتیل آمین است و جهت شستشو از کلروفرم و دیمتیل فرمامید استفاده شده است. همچنین به منظور افزایش منافذ محصول از پراکسید معدنی نظیر پراکسید هیدروژن و پراکسید آلی نظیر پراکسید بنزوئیل استفاده شده است.

MOF-5 (Zn4O(BDC)3) سنتز تركيب (-۲-۲

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، ۶۲/۰ گرم از روی (II) نیترات شش آبه به همراه ۱۶/۰ 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 ۱۵/۰ میلیلیتر (۵/۱ میلیمول) 2024 یا ۸۳/۰ گرم (۱/۵ میلیمول) ۲۵۱۵ به مخلوط واکنش اضافه کرده و بعد از ۲ ساعت اختلاط رسوبات

سپس رسوبات جامد حاصل توسط سانتریفیوژ جمع آوری 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 سانتی گراد تحت خلاء خشک میشوند و سپس ذرات بهدست آمده در خشککن نگهداری میشوند.

در استوکیومتری دوم، ۴ میلی مول روی (II) نیترات شش آبه به همراه ۲ میلی مول از ترفتالیک اسید به صورت کامل در ۲۹ میلی لیتر دی متیل فرمامید حل شد. سپس حلال های تری اتیل امین و دی متیل فرمامید به ترتیب به مقدار ۲/۲ میلی لیتر و ۱۱ میلی لیتر مخلوط کرده و تحت اختلاط به محلول حاوی نمک ها اضافه شده که بلافاصله یک رسوب سفید رنگ حاصل شد. پس از این مرحله مقدار ۱/۵ میلی مول) به بنزوئیل پروکسید اکسیژنه یا ۳۸/۰ گرم (۱/۵ میلی مول) به بنزوئیل پروکسید را فیلتر کرده و با دی متیل فرمامید و کلروفوم شستشو داده، مخلوط واکنش اضافه کرده و بعد از ۲ ساعت اختلاط رسوبات سپس رسوبات را در ۳۰ میلی لیتر کلروفوم به مدت ۲۲ ساعت غوطهور کرده و هر ۱۲ ساعت هم زده می شود. در نهایت رسوبات را جدا کرده و برای خشک کردن به مدت ۲۲ ساعت می شود.

برای تعیین ساختار مواد (تشخیص فازها و تعیین اندازه ذرات بلورک)، از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)^۸ 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)^۹ مدل Perkin elmer مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR)^۹ مدل Perkin elmer ویژه و قطر حفرات نمونههای 5-MOK سنتز شده از آزمون اندازه گیری تخلخل سنجی جذب و واجذب BET ^۰ استفاده شده که به وسیله دستگاه II Belsorp II در دمای ۷۷ کلوین

مقدار	شركت سازنده	كد محصول	فرمول شيميايي	نام ماده
۲۵۰ گرم	Merck	10196-18-6	Zn(NO3)2.6H2O	روی (II) نیترات شش آبه
۱۰۰ گرم	Merck	100-21-0	H ₂ BDC	ترفتاليک اسيد
۲/۵ لیتر	Merck	68-12-2	C ₃ H ₇ NO	دىمتيل فرماميد (DMF)
۱ لیتر	Merck	121-44-8	N(C ₂ H ₅) ₃	ترىاتيل امين (TEA)
۱ لیتر	Merck	67-66-3	CHCl ₃	كلروفرم
۲/۵ لیتر	Merck	64-17-5	C ₂ H ₅ OH	اتانول
۱۰۰ گرم	Merck	94-36-0	$C_{14}H_{10}O_4$	بنزوييل پروکسيد (BPO)
۲/۵ لیتر	Merck	10-85-97	H ₂ O ₂	آب اكسيژنه

جدول ۱- مشخصات پیش مادههای مورد استفاده



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

انجام شده است. قبل از اندازه گیری، تمام نمونه ها با گاززدایی در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد برای مدت ۴ ساعت در محیط خلاء فعال شدند. برای اندازه گیری جذب، از N2 با خلوص بالا (۹۹/۹۹۹ درصد) استفاده شد.

رفتار گرمایی نمونه های سنتنر شده با استفاده از آزمون وزنسنجی – گرماسنجی افتراقی TG-DSC ^{۱۱} و دستگاه مدل Mettler Toledo DSC با شرایط دمایی ۵۰۰ – ۲۵ درجه سانتی گراد تحت اتمسفر هوا با نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه بهمنظور سنجش پایداری حرارتی ترکیبات سنتز شده انجام شد. به منظور بررسی مورفولوژی سطح پودرهای 5–MOF، میزان کیفی تخلخل موجود، شکل و میزان بزرگی حفره های شکل گرفته و حضور عیوب در سطوح میکروس کوپ الکترونی روبشی (SEM)^{۱۱} مدل

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. به منظور بررسی تطابق قلههای پراش نمونههای سنتز شده به روش اختلاط مستقیم، الگوی پراش پرتو ایکس هر یک شده به روش اختلاط مستقیم، الگوی پراش پرتو ایکس هر یک از نمونهها با داده پراش پرتو ایکس شبیهسازی شده نمونه نمونه ساد محمود و ایکس شبیه الوگرافی (CIF) ^{۳۱} در MOF-5 مقایسه شده است. نتایج نشان می دهد که ساختار نمونه سنتز شده تطابق نسبتاً قابل قبولی با ساختار 5-MOF دارد. بر اساس تحقیقات انجام شده [۲۰، ۲۱ و ۲۶]، شدت قله پراش در ⁰/۸ = Θ ۲ با مقدار ماده پرکننده منافذ مانند حلال متناسب است. همچنین، قله پراش در ⁰/۸ = Θ که در هر دو الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های 10-PM و 10-HM متاسل مشاهده است، به مقدار آب جذب شده و در نتیجه قابل مشاهده است، به مقدار آب جذب شده و در نتیجه

وجود رطوبت محيطي يا بالا بودن نسبت مولى آب به Zn²⁺ منجر به هیدرولیز و تجزیه شدن چارچوب می شود که در نتیجه آن MOF-5 دی هیدراتـه و منجـر بـه تغییـر در فـاز و سـاختار ترکیب می شود [۱۱، ۱۳ و ۱۴]. علاوه بر این الگوی پراش پرتو ایکس نمونیه DM-P-01 و الگوی پراش پرتو ایکس نمونیه DM-H-01 نشان می دهند که نمونه های سنتز شده در حضور پراکسیدهای معدنی و آلی نظیر پراکسید بنزوئیل و پروکسید هیدروژن دارای چارچوب MOF-5 بودند. با این حال، سـه قلـه کوچک در موقعیت های (°۰/۳۶ و ۳۶/۵°، ۳۲/۵°= ۲۰) 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 فرآيند شستشو در اين سنتزها قله موجود در موقعيت γ/۸° = θ/۸° دارای شدت بیشتری است که نشان میدهـد حـلال درون منافذ باقی مانده است. شایان ذکر است که در الگوهای پراش MOF-5 علاوه بر قلههای مشخصه مربوط به صفحات کریس_تالو گرافی (۷۵۳) در موقعی_ت ۲۵۰'۳۳ · ۲۵، صفحات (۷۷۱)، (۷۵۵) و (۹۳۳) در موقعیت ۲Θ = ۳۴/۵° و همچنین صفحات (۹۵۱) و (۷۷۳) در موقعیت ۳۶۰= ۲۵ برخی قلههای جانبی نیز وجود دارد [۱]. تغییر در وضعیت قلـهما و وجـود برخی قلههای جانبی دلیلی بر کامل نبودن مسیر سنتز است و می تواند 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 نسبت-های 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 پیش مادهها به لیگاند برای سنتز به روش اختلاط مستقیم به صورت TEA/H2D/H2BDC=۲ (NO3)2.6H2O/H2BDC=۲۵۸۵ است [۶]. رای محاسبه مقدار جرم پیش مادهها 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.

H_2O_2 (ml)	PBO (g)	DMF (ml)	TEA (ml)	H ₂ BDC		Zn(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O		كد سنتز
		()	()	مقدار مول	مقدار وزن	مقدار مول	مقدار وزن	
				(mmol)	(g)	(mmol)	(g)	
۰/۱۵	-	29+11	۲/۲	۲	۰/۳۳۲	۴	1/1/9	DM-H-02
-	۰/۳۸	29+11	۲/۲	۲	۰/۳۳۲	۴	1/149	DM-P-02
-	۰/۳۸	29+11	۲/۲	۲	۰ <i>/۳</i> ۳۲	۴	1/1/4	DM-P-03

پیش ماده های 2.6H2O(NO3) و ترفتالیک اسید می توان به میزان جرم مورد نیاز دست یافت. لازم به ذکر است در محاسبات، تمامی مقادیر مولی پیش ماده ها از میلی مول به مول تبدیل واحد شد. همچنین برای حلال های استفاده شده از دی متیل فرمامید و تری اتیل امین می توان توسط مقدار مول که از نسبت های مولی پیروی می کند، میزان حجم مصرفی را تعیین کرد. جدول (۲) مقادیر پیش ماده ها با احتساب محاسبات نسبت مولی را نشان می دهد، که ادامه فرآیند سنتز در این پژوهش از این مقادیر استفاده شد. برای محاسبه مقادیر پیش ماده ها از روابط (۲) تا (۷) استفاده شده است:

$$m_{Zn(NO_3)_2.6H_2O} = \frac{mmol_{Zn(NO_3)_2.6H_2O}}{1000} \times$$

$$Mw_{Zn(NO_3)_2.6H_2O} = \frac{4 \text{ (mmol)}}{1000} \text{ (mol)} \times$$

297.49(g/mol)=1.189(g) (Y)

$$m_{H_2BDC} = \frac{mmol_{H_2BDC}}{1000} \times Mw_{H_2BDC} =$$

$$\frac{2(\text{mmol})}{1000} (\text{mol}) \times 166.132 (g / \text{mol}) = 0.332 (g)$$
 (7)

$$ml_{DMF} = \frac{Mw_{DMf} \times mol_{DMF}}{\rho} = \frac{73.09(g/mol) \times 0.517(mol)}{0.945 \binom{g}{ml}} = 40(ml) \qquad (\texttt{f})$$

۲٣



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

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 OM-H-O3 و OM-P-M مشابه با فرآیند شستشو در نمونههای OM-H-O3 و OM-H-O1 بود با فرآیند شات که رسوبات حاصل شده سه مرتبه با دیمتیل فرامید 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، همان طور که در شکل مشاهده می شود با تغییر فرآیند شستشو در نمونه DM-P-02، شدت قله در موقعیت ۶/۸^۹= ۲۵ کم شده است و همچنین قله موقعیت ۵۸/۸^۹ ح۲ مشاهده نمی شود. همچنین در

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

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

 $m_{TEA} = \rho_{TEA} \times V_{TEA} =$

$$0.725 \left(\frac{g}{ml}\right) \times 2/2 (ml) = 1.595 (g) \qquad (V)$$

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 افزودنی ها و یا لیگاندهایی که برای افزایش مساحت سطح ویژه در ساختار یک چارچوب های فلزی-آلی استفاده می شود [۱۹]. فرآیند شستشو در نمونه های DM-P-02 و DM-H-02 به این صورت است که در مرحله اول



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

نمونـه DM-P-03 بـه دلیـل عـدم نگهـداری رسـوبات در حـلال دیمتیل فرمامید نفوذ حلال در منافذ کمتر شده اسـت کـه پـایین بودن شدت قله ۶/۸۰= ۲ 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 نمونه های سنتز شده، شدت قله در موقعیت ۵/۸= ۲۵ و ۵/۸= ۲۵ کم شده است ولی قله موقعیت ۵/۸= ۲۵ بهطور کامل حذف نشده است که با تغییر در فرآیند شستشو (نمونه DM-H-03) قله در موقعیت ۵/۸= ۲ حذف شد و کمتر شدن شدت قله ۵/۶= ۲۶ 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 نمونه های بهینه سنتز شده با پراکسیدها DM-P-03 و DM-H-05 را نشان می دهد. تفاوت مشخص در الگوهای پراش پرتو ایکس محصولات MOF-5، مقدار R1 (نسبت شدت قله در موقعیت °۹/۷= ۲۵ به شدت قله در °۸/۶= ۲۵) است. شدت قله ها در شکل (۵)

نشان میدهد که مقدار R₁ از محصولات MOF-5 بهترتیب زیـر کاهش مییابد:

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

مقدار R₁ پس از افزودن پراکسید بنزوئیل تا حد زیادی افےزایش مییابد، درحالی که در حضور پراکسید هیدروژن اندکی کاهش مییابد. در منابع تحقیقاتی نتایج متفاوتی در وابستگی مقـدار R₁ به میزان تخلخل وجود دارد. چن و همکاران [۲۶]، نشان دادنـد که هرچه مقدار R₁ کمتر باشد، MOF-5 متخلخل تر است. از طرفي در تحقيق صورت گرفته توسط ژائو و همكاران [٢٨]، نشان داده شد که تأثیر پراکسید بنزوئیل بر خاصیت منافذ MOF-5 و تخلخل به مقدار R₁ وابسته نیست به عبارت دیگر مقدار بالای R₁، تخلخل کم را نشان نمی دهد. برای اثبات بهتر دلایل ذکر شده می توان از آزمون اندازه گیری 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 دانه ها نقش مهمی در افزایش ظرفیت جذب هیدروژن دارند. یهن 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

سرر برای تمونههای بهینه				
كد نمونه				
DM-P-03				
DM-H-03				

و مرز دانهها به دلیل تـراکم اتمـی کـم قابلیـت نفـوذ اتـمهـای هیدروژن به درون ماده را افزایش میدهند.

۳–۲– طیفسنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه

در شکل (۶) طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه نمونه های DM-H-03 و DM-P-03 نشان داده شده است. نتایج نشان دهنده تشکیل پیوندهای کووالانسی و هیدروژنی بین عناصر موجود در یک ترکیب است. طیفهای نمونه های سانتز شده در عددموجی این دو روش سنتز، پیوند بین عناصر به درستی تشکیل شده است. این دو روش سنتز، پیوند بین عناصر به درستی تشکیل شده است. به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه آنیونی کربوکسیلات (-COO-) در ساختار لیگاند H2BDC است. همچنین قله تیز موجود در محدوده ¹⁻mo ۶۰۵۲ با ارتعاشات کششی پیوند (C=C) در حلوه آروماتیک مربوط به ترفتالیک اسید مطابقت دارد

[۲۹]. قلههای موجود در محدوده ^۱-۲۶ م^۲ و ^۱-۷۴ می تواند با ارتعاشات خمشی گروه (H-C) مربوط به حلقه آروماتیک لیگاند ترفتالیک اسید مطابقت داشته باشد. قله موجود در ناحیه ^۱-۷۴۴ cm بهمراتب دارای شدت بیشتری نسبت به قله ^۱-۲۳ ۲۶ است که شاخصه مربوط به الگوی قله 5-MOF است [۳۰]. قله وسیع و پهن موجود در ناحیه ^۱-۳۳ ۰۰۶۳ مربوط به پیوند کششی گروه (H-O) است که نشاندهنده وجود مقادیر اندکی رطوبت و آب ساختاری در ترکیبات است. قله تیز موجود در ناحیه ^۱-۲۰۰۰ مربوط به ارتعاشات خمشی (H-O) در گروه (H-O) و قلههای موجود در ناحیه ^۱-۱۳۰۰ مربوط به پیوند کشرو به پیوندهای کششی (O-D) گروه کربوکسیلات است [۳۰].

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 اندازه گیری 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-05 نشان



شکل ۶- طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه نمونه های 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.

اساس نتایج به دست آمده، نمونه DM-P-03 دارای بالاترین میزان مساحت سطح ویژه (P۳۰۷ m²/g) و حجم حفرات (m³/g) ۱/۲۱۲ است و در کنار آن نمونه DM-H-03 دارای مساحت سطح و حجم حفرات کمتری است که بهترتیب برابر m²/g مراجع و حجم حفرات کمتری است که بهترتیب برابر m²/g مراجع و حجم حفرات کمتری است که میترایش مساحت سطح در مراجع و میتواند به وجود پیوند O– در ساختار پراکسید بنزوئیل و اندازه ذرات کوچک تر نمونه نسبت داده شود [۲۶ و میدهد که از ایزوترم جذب نوع IV تبعیت میکند که ایس نوع ایزوترم مربوط به ترکیبات مزو متخلخل است. ایس 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 ایس اطلاعات نیاز است که در جدول (۴) گزارش شده است. بر

• •				•••
حجم گاز N2 جذب شده در حالت استاندارد	میانگین قطر حفرہھا	مجموع حجم حفرهها	سطح ويژه	نمونه
(cm^3/g)	(nm)	(cm^3/g)	(m^2/g)	
۵۳۰/۱۳	۲/۱۰۱	1/717	۲۳۰۷	DM-P-03
181/08	4/478	۰/V ۸ ۴	۷۰۰/۸۳	DM-H-03

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

• ·	•	C	
منابع	سطح ویژه (m²/g)	روش سنتز	نوع نمونه
[٣٣]	7404	اختلاط مستقيم	MOF-5
[٣٢]	۱۸۲۰	اختلاط مستقيم	MOF-5
[7۶]	٧٩٧	اختلاط مستقيم	MOF-5
سنتز شده	۲۳۰۷	اختلاط مستقيم	DM-P-03
سنتز شده	$\vee \circ \circ / \Lambda \Upsilon$	اختلاط مستقيم	DM-H-03

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

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 بـهدست آمـده، نمونـه DM-P-03 دارای ویژگیهای ساختاری، تخلخل، منافـذ فعـال و مسـاحت سـطح ویژه بالاتری از نمونه DM-H-03 هستند. به همین خـاطر ایـن 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 Top نسبت داده می شود که نشان می دهد پراکسید آلی می تواند ریخت شناسی F-5 را نیز تغییر دهد [۲۶]. وجود افزودنی تری اتیل امین در ترکیب DM-P-03 منجر به هستهزایی بیشتر شده و با توجه به زمان کوتاه سنتز اختلاط مستقیم، فرصت مناسبی برای رشد هسته ها وجود

نداشته و همین عامل باعث ریز شدن اندازه ذرات در حد نانومتر شده است که این امر منجر به تودهای شدن ذرات می-شود (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 ۵۰۰ – ۲۵ درجه سانتی گراد نشان داده شده است. با توجه تحقیقات انجام شده، آزمون وزنسنجی حرارتی نمونه 5-MOF معمولاً از دمای محیط تا دمای تجزیه شدن ساختار صورت می گیرد و میزان پایداری حرارتی آن بین ۵۰۰ – ۴۵۰ درجه سانتی گراد تخمین زده شده است. با توجه به نمودار آزمون وزنسنجی حرارتی مشاهده می شود که نمونه بهینه 03-PM در محدوده دمایی ۲۰۰ – ۲۵ درجه سانتی گراد دارای کاهش وزنی جزئی (۵ درصد) بوده و ایس کاهش وزن ناشی از وجود رطوبت و حلال دی متیل فرمامید در حفرات ساختار و همچنین ترکیبات روی به دام افتاده در چارچوب است [۲۸]. در مقایسه با سایر پژوهشهای انجام شده در ایس حوزه، بسته به شرایط و روشهای سنتز 5-MOF مقدار کاهش وزن در محدوده دمایی ۲۰ – ۲۵ درجه سانتی گراد، بین ۲۸



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 رطوبت های سطحی، آب ساختاری و حلال های موجود در ترکیب است [۲۸ و ۳۴]. کاهش وزن در محدوده دمایی ۲۰۱۰–۲۴۰ درجه سانتی گراد، مربوط به تبدیل شدن Zn ترکیبات هیدروکسید روی (Zn(OH)2) و نیترات روی (2n(NO3)) به اکسید روی (ZnO) است [۲۸]. ترکیب هیدروکسید روی در دمای ۲۰۱۰ درجه سانتی گراد خشک می شود ولی تجزیه این ترکیب در دمای مالاتر از ۳۰۰ درجه صورت می گیرد [۱۹]. در مرحله آخر، مقدار کاهش وزنی که در محدوده دمایی ۲۵۵–۴۵۰ صورت مقدار کاهش وزنی که در محدوده دمایی ۵۹۵–۴۵۰ صورت محاسبات تئوری، میزان کاهش وزن ۷۷/۲ 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. همان طور که در شکل مشاهده می شود در محدوده دمایی ۲۵-۲۵ درجه سانتی گراد هیچ قله گرماگیری وجود ندارد و بنابراین ساختار این ترکیب به گونهای است که مقدار حلال دیمتیل فرمامید کمی در چارچوب وجود دارد. قله شارپ گرمازا در ناحیه ۵۰۰ درجه سانتی گراد مربوط به تجزیه ساختار نمونه سنتزشده 5-MOF است که در آن دمای آغاز تجزیه شدن حدود ۴۷۰ درجه سانتی گراد است. با توجه



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.

اتصالدهنده (لیگاند) تشکیل می شود، دارای پایداری حرارتی به نسبت بالایی هستند [۲۴، ۲۶ و ۲۸]. به اینکه ساختار چارچوبهای فلز-آلی از ترکیب نمک فلـزی معدنی بهعنوان فلز مرکـزی و هیـدروکربنهـای آلـی بـهعنـوان میکروسکویی 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 می شود. نتایج

آزمون وزنسنجي - گرماسنجي افتراقي در سه بازه دمايي ۲۴۰-۲۵.

۴۴۰-۲۲۰ و ۶۰۰-۴۲۰ سانتی گراد به ترتیب به تبخیر رطوبت و

حـــلال دىمتيــل فرماميــد، تبـديل شــدن روى در تركيبـات

هیدروکسید روی و نیترات روی به اکسید روی (ZnO) و در

نویسندگان از پژوهشگاه نیرو به دلیل حمایت های متعدد

نهایت تجزیه ساختار MOF-5 می تواند نسبت داده شود.

تشکر و سیاسگزاری

صميمانه تشكر و قدرداني ميكنند.

۴- نتیجهگیری

در این پژوهش، اثر پراکسید هیدروژن و پراکسید بنزوئیل بر ساختار و ویژگیهای سطحی چارچوب فلزی آلی 5-MOF (Zn₄O(BDC)) که به روش اختلاط مستقیم سنتز شده، مورد مطالعه قرار گرفته است. براساس نتایج به دست آمده از اندازه گیریهای پراش اشعه ایکس، طیف سنجی مادون قرمز و آزمون تعیین سطح ویژه و تخلخل سنجی BET نمونه 5-MOF مستزشده با پراکسید بنزوئیل و سه مرتبه شستشو در دیمتیل فرمامید، دو مرتبه شستشو در کلروفرم و غوطهور کردن در ساختاری، حجم حفرات (glomerow) و مساحت سطح ویژه ساختاری، حجم حفرات (glomerow) و مساحت سطح ویژه پراکسید هیدروژن است. بنابراین این نمونه به عنوان نمونه بهینه پراکسید هیدروژن است. بنابراین این نمونه به عنوان نمونه بهینه

واژەنامە

- 1. liquid organic hydrogen carriers
- 2. metal organic frameworks
- 3. carbon nanotubes
- 4. department of energy
- 5. solvothermal
- 6. hydrothermal
- 7. direct mixing
- 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.
- 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.

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

209-302, 2017.

- 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.
- 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.
- 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.

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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 Science*, 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.
- 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*
- مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۴۱، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۱

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. Mehdikhani¹, H. Fallah-Arani^{1*}, F. Dabir¹ and A. Ghanbari²

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 cm³/g), and specific surface area (2307 m²/g) were compared to the sample synthesized with H₂O₂. 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 [Zn₄O]⁶⁺ groups joined to an octahedral array of [O₂C-C₆H₄-CO2]₂ (1,4benzendicarboxylate). 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.

2. Materials and Methods

2.1. Raw Materials

 $Zn(NO_3)_2.6H_2O$, 1,4-benzenedicarboxylic acid (H₂BDC), N-N dimethylformamide (DMF), triethylamine (TEA), CHCl₃, C₂H₅OH, benzoyl peroxide (BPO), and H₂O₂ 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: $Zn(NO_3)_2$ 6H₂O and H₂BDC were completely dissolved in DMF under room temperature and atmospheric condition, and then TEA was gradually added to the solution

^{*}Corresponding author; hfallah@nri.ac.ir

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 CHCl₃ and immersed in CHCl₃ for three days. It should be noted that the solvent was changed every day. The CHCl₃ 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-K α 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 H₂O₂ peroxide, respectively. Based on the XRD patters, all compounds composed of the MOF-5 Framewok. However, small three peaks at $2\theta=31.5^{\circ}$, 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 $2\theta = 6.8^{\circ}$ was reduced and also the peak in the position of $2\theta = 8.8^{\circ}$ was not observed. In Figure 1, the intensity of the peak at $2\theta = 6.8^{\circ}$ 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 $2\theta = 8.8^{\circ}$ 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 H₂O₂ and different washing procedures.

vibrations of the carboxylate anion group (-COO⁻) in the H₂BDC 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 H₂BDC. 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

- 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.
- 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
- 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
- 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.