مقاله پژوهشی

Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy

> **مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران** سال سی و دوم، شمارهٔ چهارم، زمستان ۱۴۰۳، از صفحهٔ ۸۲۱ تا ۸۲۸

اثر مقدار حلال بر ساخت NiCo-ZIF و MgCo-ZIF با استفاده از چارچوب فلزی-آلی ZIF-67

فاطمه شکفته ^{۱٬}۲، هادی عربی^{*۲٬}۲، شعبانرضا قربانی^۲، نسرین آزاد^{۲٬۲}

۱ - آزمایشگاه تحقیقاتی انرژیهای تجدیدپذیر، مغناطیس و نانوفناوری، گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران. ۲ - گروه فیزیک دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران. ۳ - شرکت آتی کاوان انرژی پارت، گروه پارت لاستیک، شهرک صنعتی فناوریهای برتر، مشهد، ایران. (دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۳/۱، نسخه نهایی: ۱۴۰۳/۴/۷)

چکیده: در این پژوهش، دو بلور ZIF و NiCo-ZIF و MgCo-ZIF با افزودن عناصر نیکل و منیزیم به چارچوب فلزی-آلی ایمیدازولات زئولیتی Gr-767، به روش حلال گرمایی در دمای اتاق و با مقادیر مختلف ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلیلیتر از حلال متانول تهیه شدند. اثر مقدار حلال بر ساختار، اندازه ذره و ریختشناسی نمونهها با روشهای مختلف مشخصهیابی بررسی شد. تحلیل پراش پرتو ایکس نشان داد که با افزایش مقدار حلال از ۵۰ به ۱۰۰ میلیلیتر، شدت قلّهها کاهش و با ۱۵۰ میلیلیتر، شدت قلّهها افزایش مییابد. این روند ناشی از تغییر در بلورینگی ذرات به علت رقیق شدن محیط واکنش از یک سو و افزایش سرعت هستهزایی از سوی دیگر است. بر پایه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) از نمونههای Sico-ZIF تهیه شده با ۵۰، ۱۵۰ و ۱۵۰ میلیلیتر حلال، میانگین اندازه ذرات به ترتیب از ۸۴۸ به ۵۰۰ و ۳۹۱ نانومتر کاهش مییابد. این رفتار کاهشی برای نمونههای Sico-ZIF با مقادیر ۵۶۶ ۲۱۴ و ۲۹۹ نانومتر به دست آمد. علت این امر، افزایش تعداد مکانهای فعال در مرحله هستهزایی بلور است. نایج ملول، میانگین اندازه ذرات به ترتیب از ۲۵۸ به ۵۵۰ و ۳۹۱ نانومتر کاهش مییابد. این رفتار کاهشی برای نمونههای MgCo-ZIF با مقادیر ۵۶۶ ۲۱۴ و ۲۹۹ نانومتر به دست آمد. علت این امر، افزایش تعداد مکانهای فعال در مرحله هستهزایی بلور است. نایج طیفسنجیهای پراکندگی انرژی پرتوی X (EDX) و تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) نشان داد که قابلیت اتصال متفاوت یونهای فلزی بای در²⁰ ۸۰² مه در ساخت آلی، باعث تفاوت مقدار این عناصر در نمونهها میشود. نتیجه این پژوهش نشان میدهد که مقدار معلال یکی از عوامل مهم در ساخت بلورهای ZIF است که کنترل آن میتواند به دستیابی به ذرات با اندازه و ریختشناسی مطلوب کمک کند.

واژههای کلیدی: چارچوبهای فلزی-آلی؛ چارچوبهای ایمیدازولات زئولیتی؛ CIF-67 مقدار حلال؛ اندازه ذره؛ ریختشناسی.

دارند [1]. چارچوبهای ایمیدازولات زئولیتی (ZIF)،

زیرگروهی از خانواده چارچوبهای فلزی-آلی هستند که افزون

بر مزایای ترکیبهای MOF، مقاومت گرمایی و شیمیایی

بالایی دارند [۲]. یکی از ترکیبهای این زیرگروه، چارچوب

زئولیت ایمیدازول-۶۷ (ZIF-67) با فرمول

شیمیایی $Co(C_4N_2H_5)_2$ است که از اتصال یونهای فلزی

به مولکولهای آلی ۲-متیل ایمیدازول تشکیل می شود و Co^{2+}

مقدمه

چارچوبهای فلزی-آلی (MOF) مواد بلوری متخلخلی هستند که از اتصال خوشهها یا یونهای فلزی با لیگاندهای آلی تشکیل میشوند. از آنجا که این ترکیبها دارای سطح ویژه بالا، تخلخل زیاد با منافذی یکنواخت هستند، در حوزههای مختلفی از جمله جذب CO2، جذب/جداسازی هیدروکربن، ذخیرهسازی انرژی، مغناطیس، دارورسانی، کاتالیزورها و حسگرها کاربرد

*نویسنده مسئول، تلفن: ۵۱۳۸۸۰۵۵۸۰، پست الکترونیکی: arabi-h@um.ac.ir

Copyright © 2025 The author(s). This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 Thermational License (<u>https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0</u>) Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited

دارای ساختاری با تقارن بلوری مکعبی و سطح ویژه بالا (S_{BET}> ۱۷۰۰ m²g⁻¹) و ريختشناسي دوازدهوجهي لوزيرخ است [۳]. از متداول ترین روشها برای ساخت ترکیبهای ZIF، روش گرمابی و حلالگرمایی هستند. تاکنون پژوهش-هایی برای اثر عوامل مختلف از جمله غلظت فلز و لیگاند آلی، نوع حلال، دما و زمان واکنش بر ریختشناسی و ساختار فراورده نهایی انجام شده است [۴]. در این پژوهشها، هسته-زایی و رشد بلورهای ZIF را با تغییر نسبت مولی یونهای فلزی به لیگاند آلی [۵]، مقدار حلال [۶] و نیز سایر شرایط واکنش کنترل و بررسی کردهاند [۴]. برای مثال، کین و همکاران [۶]، بلورهای ZIF-67 را با حلال آب و در دمای اتاق تهیه کرده و نشان دادند که وقتی محلول به مقدار ۲٬۰۵ و ۴ برابر رقیق شود، میانگین اندازه ذرات از ۶۸۹ نانومتر به ۲٫۷ و ۵٬۲ میکرومتر و ریختار آنها از شکل تقریباً کروی به شکل دوازده وجهی لوزی رخ تغییر میکند. دلیل احتمالی پیشنهاد شده این است که کاهش غلظت واکنشدهندهها می تواند سرعت واکنش هستهزایی را کاهش داده و رشد بلور را تسریع کند و در نتیجه منجر به بلورهای بزرگتر با ریختشناسی مشخصتر شود [۶]. همچنین هونگوی و همکاران [۷] با استفاده از حلال متانول، ماده ZIF-67 را تهیه کرده و نشان دادند که وقتی مقدار این حلال آلی از ۲۵ میلی لیتر به ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی لیتر افزایش یابد، قطر ذرات از ۸۰۰ نانومتر به ۴۵۰ نانومتر کاهش مییابد که علت آن را پروتونزدایی بیشتر ۲-متیل ایمیدازول با افزایش مقدار حلال متانول و در نتيجه ايجاد مكانهاى فعال بيشتر بيان كردند كه منجر به تبلور فراورده می شود. با این حال، تفاوت بین ذرات ساخته شده در ۴۰۰ میلیلیتر متانول با ذرات ساخته شده در ۲۰۰ میلی-ليتر متانول مشخص نيست [٧].

افزون بر این، به منظور کنترل ویژگیهای ZIF-67 و نیز به علت سمی بودن و هزینه بالای کبالت، میتوان کبالت را با عناصر فلزی دیگر جایگزین نمود. برای جایگزینی عنصر فلزی دیگر در ساختار یک MOF، از یونهای فلزی مختلف با ویژگیهای مشابه، چون شعاع یونی، بار و اسیدیته لوئیس^۱ میتوان استفاده نمود [۸]. تا کنون از عناصر نیکل [۹]، منگنز

[۱۰]، مس [۱۱]، روی [۱۲] و منیزیم [۱۳] به عنوان جانشین جزئی عنصر اصلی کبالت در ساختار ZIF-67 استفاده شده است.

با توجه به مطالب بیان شده و اینکه تاکنون اثر مقدار حلال بر سایر ترکیبهای ZIF-67 بررسی نشده است، در این پژوهش، با ساخت دو ترکیب متفاوت NiCo-ZIF و -MgCo-ZIF اثر این عامل بر ویژگیهای هر دو ترکیب به طور جداگانه بررسی شده است. ساخت این دو ترکیب در این پژوهش با جایگزینی جزئی فلز نیکل و یا منیزیم با فلز کبالت در ساختار اصلی 76-7IZ، به روش حلال گرمایی و با حلال متانول انجام شد. اثر مقدار حلال متانول بر ساختار، اندازه ذره و ریختشناسی مواد تهیه شده با روشهای مختلف مشخصهیابی، شامل طیفسنجی پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDX)، میکروسکوپ پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDX) و طیف سنجی فوریه فروسرخ (FTIR) بررسی شد.

بخش تجربی مواد اولیه

در این پژوهش، از مواد نیترات کبالت شش آبه (Co(NO₃)₂.6H₂O)، نیترات نیکل شش آبه (Ni(NO₃)₂.6H₂O)، نیترات منیزیم شش آبه (Mg(NO₃)₂.6H₂O)، ۲-متیل ایمیدازول (C4H₆N₂)، متانول (CH₃OH) و اتانول (C2H₅OH) با خلوص بالا استفاده شد.

ساخت NiCo-ZIF و MgCo-ZIF

بلورهای NiCo-ZIF(x) و MgCo-ZIF(x) که x نشان دهنده مقدار حلال متانول (۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی لیتر) است، به روش حلال گرمایی و در دمای اتاق ساخته شدند. مراحل ساخت این ترکیبها به جز تفاوت در مقدار حلال، یکسان است. برای مثال برای تهیه NiCo-ZIF(50)، نخست ۱٬۰ گرم نیترات کبالت شش آبه و ۴۹٬۰ گرم نیترات نیکل شش آبه (به عنوان نمک-های فلزی با نسبت مولی ۱ به ۲ و مجموع ۵ میلی مول) و آلی (با نسبت مولی نمکهای فلزی به لیگاند آلی ۱ به ۴)، هر یک جداگانه در ۲۵ میلی لیتر متانول حل شدند. سپس، دو

^{1 -}Lewis Acidity

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{1}$$

که در آن D اندازه بلورک، k عامل شکل، λ طول موج پرتوی ایکس، β عرض قلّه در نصف بیشینه شدت و θ زاویه پراش است. درصد بلورینگی نسبی نیز با محاسبه نسبت مجموع مساحت (A) زیر چهار قلّه با بیشترین شدت در الگوی پراش نمونههای ساخته شده (یعنی قلّههای در ۲۵ برابر با ۲٫۴،۴٫۴، ۱۰٫۲۷ و ۱۸ درجه) به مجموع مساحت (A_s) زیر قلّههای متناظر در منحنی استاندارد الگوی پراش پرتو ایکس با نرمافزار Origin Pro

درصد بلورینگی نسبی = $\frac{\Sigma A}{\Sigma A_s} imes 100$ (۲)

مقادیر به دست آمده در جدول ۱ آورده شده است. با بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس نمونههای با مقادیر متفاوت حلال، و با توجه به جدول ۱، می توان تصدیق کرد که با افزایش مقدار حلال از ۵۰ به ۱۰۰ میلی لیتر، شدت قلّهها برای هر دو نمونه MgCo-ZIF و NiCo-ZIF كاهش يافته است. با اين حال با افزایش بیشتر حلال از ۱۰۰ به ۱۵۰ میلیلیتر، شدت قلّهها دوباره افزایش یافته است. کاهش یا افزایش شدت قلّهها ناشی از بلورینگی کمتر یا بیشتر ذرات است [۱۵] که با مقادیر به دست آمده در جدول ۱ نیز همخوانی دارد. علت این امر، همراه بودن افزایش حلال متانول با افزایش تعداد لیگاندهای آلی پروتونزدایی شده بوده که در گزارشهای دیگر نیز به این دلیل اشاره شده است [۷، ۱۴]. این افزایش تعداد لیگاندهای با بار منفی که برای تشکیل هستههای اولیه ضروری هستند، به احتمال بسيار باعث افزايش سرعت هستهزايي و تشكيل سريع ذرات و در نتیجه کاهش بلورینگی می شود. با این حال، با افزایش بیشتر مقدار حلال، این کاهش بلورینگی دیده نمی شود، زيرا با افزايش بيشتر حلال، افزون بر دليل بيان شده، محيط واكنش نيز رقيقتر شده و غلظت موضعى واكنش دهندهها کاهش می یابد و در نتیجه غلظت لیگاندهای پروتون زدایی شده در حدی نیست که بلورینگی را کاهش دهد. از این رو، میتوان گفت که این تغییر متفاوت شدت قلّهها، به علت رقیق شدن محیط واکنش از یک سو و افزایش سرعت هستهزایی از سوی دیگر است.

محلول با هم مخلوط شده و به مدت نیم ساعت هم زده شدند. آنگاه، محلول به دست آمده برای ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد تا ذرات مورد نظر تشکیل و تهنشین شوند. ذرات ته-نشین شده با اتانول سه بار شستشو و با دستگاه فرامرکز گریزی با دور ۶۵۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه جدا شدند و سرانجام در کوره خلاء با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد برای ۱۲ ساعت خشک شدند. ترکیب MgCo-ZIF(x) نیز به همین ساخته شد و تفاوت آن در استفاده از نیترات منیزیم شش آبه (به مقدار تول. به جای نیترات نیکل شش آبه بود.

روشهای مشخصهیابی

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از پراش سنج مدل Explorer GNR با پرتوی دلید Cu_{kal} با طول موج Å ۱٬۵۴۰۵ و با آهنگ ۲٬۶۶^۰/min در گستره ۲۵–۵=۵ در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد برای بررسی ساختار نمونهها تهیه شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (EDX) و طیفهای پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) به منظور بررسی ریختار، توزیع ذرات و درصد عناصر تشکیل دهنده نمونهها، با دستگاه مدل MIRA3 TESCAN در پژوهشکده بوعلی دانشگاه علوم پزشکی مشهد تهیه شدند. همچنین طیفهای تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) با دستگاه گروه شیمی دانشگاه فردوسی مشهد برای بررسی پیوندهای مولکولی موجود در نمونهها ثبت شد.

بحث و بررسی

بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونههای ساخته شده با مقادیر متفاوت حلال را نشان میدهد. دیده میشود که همه قلّههای پراشی نمونههای دو فلزی MgCo-ZIF و NiCo-ZIF با تلههای پراش مرجع همخوانی دارند [۵] و نبود قلّه اضافی در الگوهای پراش نشان میدهد که یونهای فلزی ⁺²Ni یا ⁺²Mg، بدون تغییر در ساختار بلوری Co-ZIF، جایگزین بخشی از یونهای ⁺²CO شدهاند [۱۳].

همچنین اندازه متوسط بلورکها در هر یک از نمونهها با رابطه شرر توسط نرمافزار High Score X'pert Plus محاسبه شد:

	درصد بلورينگي نسبي [٪]	اندازه بلورک [نانومتر]	نام تركيب	
	۵۴	۱۹,۴	NiCo-ZIF(50)	-
	47	۱۶٫۳	NiCo-ZIF(100)	
	۵۰	١۶,۵	NiCo-ZIF(150)	
	۵۶	۱۸٫۱	MgCo-ZIF(50)	
	49	14/1	MgCo-ZIF(100)	
	۵۴	۱۶٫۰	MgCo-ZIF(150)	
				-

جدول ۱ اندازه متوسط بلورک و درصد بلورینگی نمونههای ساخته شده.



شکل ۱ مقایسه الگوهای پراش پرتوی ایکس (XRD) نمونههای MgCo-ZIF و NiCo-ZIF با مقدار حلالهای مختلف، به همراه الگوی استاندارد (Co-ZIF) ZIF-67.

بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

شکلهای ۲ و ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و توزیع اندازه ذرات نمونههای NiCo-ZIF و MgCo-ZIF با مقدار حلالهای متفاوت را نشان میدهند. نمودار ستونی توزیع اندازه ذرات با نرمافزار ImageJ و براساس میانگین گیری بر بیش از ۳۰ ذره در هر نمونه رسم شده است. چنان که دیده میشود، ذرات به دست آمده دارای شکل هندسی دوازده وجهی لوزی رخ هستند که ریختشناسی متداول چارچوب فلزی-آلی (ZIF-67(Co-ZIF است. همچنین دیده میشود که با افزایش مقدار حلال، ذرات

کوچکتر و با شکل هندسی کاملتر به دست آمدهاند. این تغییر در اندازه متوسط ذرات و رسیدن به تبلور کامل توسط هونگوی و همکاران نیز گزارش شده است [۷]. کوچکتر شدن اندازه ذرات میتواند به دلیل افزایش تعداد لیگاندهای پروتونزدایی شده و در نتیجه ایجاد مکانهای فعال بیشتر برای تشکیل ذرات باشد [۷]. به بیان دیگر، هر چه تعداد لیگاندهای آماده اتصال به یونهای فلزی بیشتر باشد، احتمال تشکیل بلورهای کوچک به جای رشد بلورهای موجود بیشتر است. علت ریختشناسی کاملتر و نچسبیدن ذرات ناکامل به هم نیز می-تواند رقیقتر شدن محیط واکنش با افزایش مقدار حلال باشد.



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و نمودار ستونی توزیع اندازه ذرات نمونههای NiCo-ZIF با مقدار حلالهای متفاوت: (الف و ت) (NiCo-ZIF(50، (ب و ث) (NiCo-ZIF(100، (پ و ج) (NiCo-ZIF(150.



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و نمودار ستونی توزیع اندازه ذرات نمونههای MgCo-ZIF با مقدار حلالهای متفاوت: (الف و ت) MgCo-ZIF(50)، (ب و ث) MgCo-ZIF(100)، (پ و ج) MgCo-ZIF(150).

بررسی طیفهای پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)

برای بررسی عناصر موجود در نمونهها از طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس استفاده شد. طیفهای دو نمونه MgCo-ZIF(150) و NiCo-ZIF(150) در شکل ۴ آورده شدهاند که چنان که انتظار میرفت وجود عنصر منیزیم (Mg) در ساختار ترکیب MgCo-ZIF و عنصر نیکل (Ni) در ساختار NiCo-ZIF را تایید میکنند [۱۶]. البته، مقدار این عناصر در

ترکیب، نسبت به مقدار عنصر اصلی کبالت (Co)، کم است که علت این امر تفاوت در قابلیت این عناصر برای اتصال به لیگاند آلی است [۱۲]. به بیان دیگر، یونهای کبالت در رقابت برای اتصال به لیگاند آلی، از یونهای منیزیم و یا نیکل پیشی گرفته و امکان اتصال آن دو را محدود میکنند. این همخوانی نداشتن نسبت مولی مواد اولیه استفاده شده در زمان ساخت با نسبت تگ و مدهای ارتعاشی و قلّههای FTIR هر نمونه در شکل ۵ دیده یگری میشود که با نتایج گزارش شده از نمونه تکفلزی FOF-67 یا روش همان Co-ZIF همخوانی دارد [۱۸]. نوارهای جذب از ۶۵۰ تا روش، ¹ ۳۰۰۰ مربوط به حالتهای ارتعاشی حلقه ایمیدازولات روش، ¹ ۱۳۰۰ مربوط به حالتهای ارتعاشی حلقه ایمیدازولات اکنده هستند. قلّهها در عدد موج حدود ۲۰۲۰ و ¹ ۲۰۰۰ نیز اضافه میتوانند ناشی از ارتعاشهای کششی N=C و C-C باشند عدم [۱۹، ۲۰]. همچنین چنان که دیده میشود، قله پیوند Co-N می توانند ناشی از ارتعاشهای کششی M=C و C-C باشند مدر عدد موج ¹ ۲۰۶ شاه مربوط به پیوند مدم Mg-N گزارش شده است [۱۶]، در عضور عضور ماده است [۲۱] که چنان که در تحلیل نتایج EDX اشاره شد، ماده است [۲۲] که چنان که در تحلیل نتایج EDX اشاره شد،

اتمی به دست آمده از نتایج EDX ماده نهایی، توسط ونگ و همکاران نیز گزارش شده است [۱۳]. از این رو، روش دیگری نیز برای ساخت چارچوبهای چند فلزی-آلی به نام روش، تبادل یون فلزی پس ساخت ارائه شده است. در این روش، نخست ترکیب MOF اصلی تهیه شده و سپس با پراکنده نمودن آن در حلال تازه، عنصر فلزی دوم به آن محلول اضافه می شود. احتمال می رود که این روش بتواند مشکل عدم همخوانی را در برخی موارد رفع کند [۱۷].

بررسی طیفهای تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)

طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ به منظور تأیید حضور گروههای عاملی و بررسی اثر مقدار حلال بر نتایج آن، برای نمونههای MgCo-ZIF(50) و MgCo-ZIF(50) انجام شد.



است.

شکل ۴ طیفهای پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDX) از نمونههای (الف) (MgCo-ZIF(150) و (ب) (NiCo-ZIF(150).



شکل ۵ طیفهای FTIR نمونههای (الف) (MgCo-ZIF(100 و (ب) MgCo-ZIF(50)، و نیز (پ) طیف متداول ترکیب (ZIF-67 (Co-ZIF.

"Electrochemical Energy Conversion and Storage with Zeolitic Imidazolate Framework Derived Materials", A Perspective, ChemElectroChem. 5 (2018) 3571–3588.

https://doi.org/10.1002/celc.201801144.

[3] Duan C., Yu Y., Hu H., "Recent progress on synthesis of ZIF-67-based materials and their application to heterogeneous catalysis", Green Energy Environ. (2021).

https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.12.023.

[4] Jadhav H.S., Bandal H.A., Ramakrishna S., Kim H., "Critical Review, Recent Updates on Zeolitic Imidazolate Framework-67 (ZIF-67) and Its Derivatives for Electrochemical Water Splitting", Adv. Mater. 34 (2022). https://doi.org/10.1002/adma.202107072.

[5] Zhang J., Zhang T., Yu D., Xiao K., Hong Y., "Transition from ZIF-L-Co to ZIF-67: a new insight into the structural evolution of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) in aqueous systems", CrystEngComm. 17 (2015) 8212–8215. https://doi.org/10.1039/C5CE01531F.

[6] Qian J., Sun F., Qin L., "Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals", Mater. Lett. 82 (2012) 220–223.

https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.077.

[7] Hongwei C., Shengzhi Z., Kejian Y., Dechun L., "Research progress on the preparation and nonlinear optical properties of zeolite imidazolate framework materials", China Laser. 48 (2021) 1203001.

http://www.opticsjournal.net/Articles/OJ1c13cd1b 08e8e218/FullText.

[8] Kuwamura N., Konno T., *"Heterometallic coordination polymers as heterogeneous electrocatalysts"*, Inorg. Chem. Front. 8 (2021) 2634–2649. https://doi.org/10.1039/d1qi00112d.

[9] Li L., Zhao J., Zhu Y., Pan X., Wang H., Xu J., "Bimetallic Ni/Co-ZIF-67 derived NiCo₂Se₄/Ndoped porous carbon nanocubes with excellent sodium storage performance", Electrochim. Acta. 353 (2020) 136532.

https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136532.

[10] Yang W., Shi X., Li Y., Pang H., "Manganese-doped cobalt zeolitic imidazolate framework with highly enhanced performance for supercapacitor", J. Energy Storage. 26 (2019) 101018. https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101018. [11] Chen W., Jia Y., Yu X., Yue M., Wu H., Wang S., Liu J., Zhao Y., Zhang J., "Facile synthesis of bimetallic zeolite imidazolate framework with enhanced lithium storage از سویی با مقایسه دو طیف FTIR نمونههای -MgCo از سویی با مقایسه دو طیف FTIR، دیده می شود که مقدار (100) 2IF (200) و MgCo-ZIF (200) و حلال، به جز وجود یک قلّه پهن در عدد موج ¹⁻۳۳۵ دداشته برای نمونه با متانول بیشتر، اثری بر پیوندهای اصلی نداشته است که به تخلخل نمونه [۲۲] و به ارتعاش کششی O-H است که به تخلخل نمونه [۲۲] و به بیانی، در نمونه با حلال حلال [۳۲] نسبت داده می شود. به بیانی، در نمونه با حلال بیشتر، مولکولهای حلال از حفرههای ذرات متخلخل تهیه شده با شستشو به طور کامل خارج نشدهاند.

برداشت

در این پژوهش، نمونههای NiCo-ZIF و MgCo-ZIF با جایگزینی جزئی فلز نیکل و یا منیزیم با فلز کبالت در ساختار اصلی (ZIF-67(Co-ZIF، با روش حلال گرمایی و با مقادیر متفاوت حلال متانول تهیه شدند. اثر مقدار حلال بر ساختار، اندازه ذره و ریختشناسی نمونههای تهیه شده بررسی گردید. نتايج پراش پرتوى ايكس نشان داد كه افزايش حلال باعث تغيير مقدار بلورينگي ذرات مي شود. علت اين امر تغيير غلظت محيط واكنش و نيز تغيير سرعت رشد در مرحله هستهزايي است. همچنین، افزایش مقدار حلال باعث کاهش قابل توجه اندازه ذرات و رشد ذرات با ریختشناسی کامل تر می شود. این تغییر به علت افزایش تعداد مکانهای فعال برای هستهزایی است که احتمال تشکیل بلورهای کوچک به جای رشد بلورهای موجود را افزایش میدهد. افزون بر این، نتایج طیفسنجیهای پراکندگی انرژی پرتوی ایکس و تبدیل فوریه فروسرخنشان داد که قابلیت متفاوت عناصر فلزی در اتصال به لیگاند آلی باعث تفاوت تغییر مقدار این عناصر در ترکیب می شود.

نتایج این پژوهش نشان میدهد که مقدار حلال از عوامل مهم در ساخت دو ترکیب NiCo-ZIF و MgCo-ZIF است و کنترل مقدار حلال میتواند به دستیابی به ذرات با اندازه و ریختشناسی مطلوب کمک کند.

قدردانی نگارندگان از دانشگاه فردوسی مشهد به خاطر حمایت مالی، پژوهانه طرح شماره ۳٬۵۸۱۸۶، تقدیر و تشکر مینمایند.

مراجع

[1] Lee Y.R., Kim J., Ahn W.S., "Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review", Korean J. Chem. Eng. 30 (2013) 1667–1680. https://doi.org/10.1007/s11814-013-0140-6.

[2] Dutta S., Liu Z., Han H.S., Indra A., Song T.,

in: M. Krishnappa (Ed.), IntechOpen, Rijeka, 2019: p. Ch. 3.

https://doi.org/10.5772/intechopen.84691.

[19] Asadi F., Azizi S.N., Ghasemi S., "A novel non-precious catalyst containing transition metal in nanoporous cobalt based metal-organic framework (ZIF-67)for electrooxidation of methanol", J. Electroanal. Chem. 847 (2019). https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.05.063.

[20] Kwon H.T., Jeong H.-K., Lee A.S., An H.S., Lee J.S., "Heteroepitaxially Grown Zeolitic Imidazolate Framework Membranes with Unprecedented Propylene/Propane Separation Performances", J. Am. Chem. Soc. 137 (2015) 12304–12311.

https://doi.org/10.1021/jacs.5b06730.

[21] Zulfa L.L., Ediati R., Hidayat A.R.P., Utomo W.P., Subagyo R., Kusumawati E.N., Kusumawati Y., Hartanto D., "One-Pot Room Temperature Synthesis of Nizn-Zif for Degradation of Methylene Blue: Tuning Electronic Structure for Enhanced Photocatalytic Performance", Available SSRN 4588344. (n.d.).

[22] Geng P., Cao S., Guo X., Ding J., Zhang S., Zheng M., Pang H., "Polypyrrole coated hollow metal-organic framework composites for lithiumsulfur batteries", J. Mater. Chem. A. 7 (2019) 19465–19470.

https://doi.org/10.1039/C9TA05812E.

[23] Shahsavari M., Mortazavi M., Tajik S., Sheikhshoaie I., Beitollahi H., "Synthesis and Characterization of GO/ZIF-67 Nanocomposite: Investigation of Catalytic Activity for the Determination of Epinine in the Presence of Dobutamine", Micromachines. 13 (2022). https://doi.org/10.3390/mi13010088. *performance*", Ionics (Kiel). 26 (2020) 2107–2115. https://doi.org/10.1007/s11581-019-03390-x.

[12] Lou X., Ning Y., Li C., Hu X., Shen M., Hu B., "Bimetallic zeolite imidazolate framework for enhanced lithium storage boosted by the redox participation of nitrogen atoms", Sci. China Mater. 61 (2018) 1040–1048.

https://doi.org/10.1007/s40843-017-9200-5.

[13] Wang H., Bai Y., Jiang X.B., Zeng M., "Bimetal-Organic Framework derived from ZIF-67 as anodes for high performance lithium-ion batteries", Appl. Surf. Sci. 546 (2021) 149119. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149119.

[14] Akhundzadeh Tezerjani A., Halladj R., Askari S., "Different view of solvent effect on the synthesis methods of zeolitic imidazolate framework-8 to tuning the crystal structure and properties", RSC Adv. 11 (2021) 19914–19923. https://doi.org/10.1039/d1ra02856a.

[15] Wu H., Qian X., Zhu H., Ma S., Zhu G., Long Y., "Controlled synthesis of highly stable zeolitic imidazolate framework-67 dodecahedra and their use towards the templated formation of a hollow Co_3O_4 catalyst for CO oxidation", RSC Adv. 6 (2016) 6915–6920.

https://doi.org/10.1039/c5ra18557b.

[16] Li L., Zhao J., Ma F., He D., Liu P., Li W., Zhang K., Chen X., Song L., "*The Mg doping ZIF-*8 loaded with Icariin and its antibacterial and osteogenic performances", J. Mater. Sci. Mater. Med. 34 (2023) 50.

https://doi.org/10.1007/s10856-023-06755-x.

[17] Chen L., Wang H. F., Li C., Xu Q., "Bimetallic metal-organic frameworks and their derivatives", Chem. Sci. 11 (2020) 5369–5403. https://doi.org/10.1039/d0sc01432j.

[18] Ediati R., Elfianuar P., Santoso E., Sulistiono D.O., Nadjib M., "Synthesis of MCM-41/ZIF-67 Composite for Enhanced Adsorptive Removal of Methyl Orange in Aqueous Solution",