

تأثیر شرایط سنتز بر خواص فیزیکی چارچوب زئولیت ایمیدازولات ZIF-8

نقیسه معماریان

دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

چکیده

در این مقاله تأثیر نحوه افزودن پیش‌ماده‌ها بر خواص فیزیکی ترکیب ZIF-8 تهیه شده به روش هم‌رسوبی، بررسی شده است. خواص فیزیکی شامل ویژگی‌های ساختاری و پیوندهای شکل گرفته در ترکیبات سنتز شده، بررسی شد. همچنین، با توجه به اهمیت میزان تخلخل در ترکیب ZIF-8، مساحت سطح ویژه، حجم حفرات و سایر پارامترهای مرتبط با تخلخل بررسی شد. نتایج XRD سنتز ساختار ZIF-8 را تأیید کرد. همچنین آنالیز FTIR نشان داد که در هر دو نمونه پیوندها به خوبی شکل گرفته است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که نانوذراتی با ابعاد بین ۸۰ تا ۱۱۰ نانومتر شکل گرفته است. همچنین مشخص شد که اگر پیش‌ماده‌ها به صورت آهسته و قطره قطره به همدیگر افزوده شوند، نانو ساختارهایی با قطر ذرات کوچکتر، مساحت سطح ویژه بیشتر و تخلخل بالاتر شکل می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی: چارچوب‌های فلز-آلی، ZIF-8، شرایط سنتز، مساحت سطح ویژه.

ایمیل نویسنده مسئول: n.memarian@semnan.ac.ir

۱-مقدمه

چارچوب‌های فلز-آلی (MOF) ترکیبات نوظهور جدیدی هستند که از اتصال لیگاندهای آلی با یون‌های فلزی ساخته می‌شوند. این ترکیبات دارای تخلخل بالایی هستند و میزان تخلخل و اندازه حفره‌ها در آنها قابل تغییر و تنظیم است [۱] و [۲]. دسته‌ای از این ترکیبات با نام چارچوب‌های زئولیت ایمیدازولات (ZIF) شناخته می‌شوند که از اتصال لینکر ایمیدازولات با یون‌های فلز واسطه تشکیل شده‌اند [۳]. این ترکیبات خواص منحصربه‌فرد هر دو ترکیب زئولیتی و MOF (یعنی منافذ کوچک یکنواخت و سطح ویژه بالا) را دارا هستند [۴]. ترکیبات ZIF کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف دارند. ZIF‌ها در جذب کربن، جداسازی ترکیبات مختلف از طریق جذب سطحی، تصفیه آب، به عنوان الکتروود در ابرخازن‌ها و باتری‌ها، به عنوان کاتالیزور و درمان سرطان به کار می‌روند [۵-۹]. ZIF-8 یکی از پرکاربردترین انواع ZIF است که یون فلزی آن یون روی (Zn) و اتصال دهنده آلی آن ۲- متیل ایمیدازول است. ZIF-8 اولین بار در سال ۲۰۰۶ توسط چن و همکارانش سنتز شد و MAF-4 نامگذاری شد [۱۰]. پس از آن گروه تحقیقاتی هوانگ مطالعات سیستماتیک روی آن انجام دادند و آن را ZIF-8 نامگذاری کردند [۱۱]. روش‌های مختلفی برای سنتز MOF‌ها و ZIF‌ها وجود دارد که از آن جمله می‌توان به روش‌های آب‌گرمایی، سولوترمال، مکانوشیمیایی، سونوشیمیایی، ماکروویو و هم‌رسوبی اشاره کرد [۱۲ و ۱۳].

در بین روش‌های ذکر شده روش هم‌رسوبی یکی از روش‌های ساده و کم هزینه است که تعداد زیادی از این ترکیبات به این روش سنتز شده‌اند. شرایط مختلف سنتز نظیر دما، زمان، حلال، غلظت پیش‌ماده‌ها و نسبت پیش‌ماده‌ها تأثیر زیادی بر خواص فیزیکی ترکیبات ZIF دارد. در یک پژوهش دو و همکارانش [۱۴] ZIF-8 را سنتز کرده و تأثیر شرایط مختلف بر خواص فیزیکی ماده سنتز شده بررسی کردند. آنها تأثیرات پارامترهایی نظیر دمای سنتز، حلال، نسبت مولی پیش‌ماده‌ها به یکدیگر و زمان واکنش را مطالعه کردند. نتایج آنها نشان داد که برای حلال‌های آب و متانول ترکیب ZIF-8 در دمای اتاق شکل می‌گیرد و برای حلال دی‌متیل فرمامید (DMF) در دمای بالا تشکیل می‌شود. در یک کار دیگر شیجن و همکارانش به طور خاص تأثیر پیش‌ماده‌های روی بر اندازه و مورفولوژی ZIF-8 سنتز شده را مطالعه کردند. آنها نمک‌های مختلف روی را آزمایش کردند. نتایج نشان داد که با استفاده از پیش‌ماده‌های زینک سولفات، زینک استیل استونات، زینک نیترات و زینک پرکلراید بلورهای کوچک با قطر ۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر بدست می‌آید [۱۵]. ZIF-8 با اندازه بزرگتر با استفاده از پیش‌ماده زینک کلراید، زینک استات یا یدید زینک سنتز می‌شود که اندازه ذرات حاصل از ۳۵۰ تا ۶۵۰ نانومتر بود. با کاهش غلظت زینک برآمید ذرات بزرگتر و در حد نانومتری نیز سنتز شد. مشاهده شد که با کاهش غلظت پیش‌ماده روی، ZIF-8 با اندازه بزرگتر و با ساختار دوازده وجهی منتظم ایجاد می‌شود. افزون بر این، با کاهش اندازه دانه میزان تخلخل ساختار افزایش پیدا می‌کند.

یکی دیگر از عواملی که تاثیر زیادی در شکل، اندازه، ساختار بلوری و سایر خواص فیزیکی ZIF-8 دارد، نسبت پیش‌ماده-های زینک و ایمیدازول است. ژنگ و همکارانش به طور خاص اثر نسبت مولی ایمیدازول به زینک را برای سنتز ZIF-8 در دمای اتاق بررسی کردند [۱۶]. این گروه از حلال متانول استفاده کرد و نسبت مولی ایمیدازول/زینک را به صورت ۱، ۲، ۴، ۸ و ۱۶ تغییر داد. نتایج نشان داد که با افزایش نسبت ایمیدازول، ریخت‌شناسی ZIF-8 از ذرات مکعبی شکل تغییر پیدا کرد و ذرات با شکل‌های چند ضلعی منظم لوزی رخ شکل گرفت. زمانی که نسبت مولی پیش‌ماده‌ها ۸ بود، ساختار با حفرات بزرگتر و بیشترین سطح ویژه شکل گرفت. همچنین برای نسبت‌های مولی بسیار کمتر و بسیار بیشتر از مقدار بهینه محصولات جانبی سنتز نیز حضور داشتند و توزیع اندازه ذرات یکنواخت نبود.

حلال واکنش از نظر ترمودینامیکی و سینتیکی بر فرایند خودآرایی تاثیر می‌گذارد. تاثیر حلال به صورت‌های مختلفی باید در نظر گرفته شود: ۱- حلال به عنوان یک عامل لیگاند، ۲- حلال به عنوان یک عامل میزبان، ۳- حلال به عنوان هر دو عامل لیگاند و میزبان، ۴- حلال به عنوان عامل جهت دهنده در تشکیل ساختار [۱۷]. تا کنون حلال‌های متنوعی جهت سنتز ZIF-8 به کار رفته است که از آنجمله می‌توان به آب، متانول، DMF و حلال‌های یوتکتیک (مایعات یونی) اشاره کرد [۱۸].

در فرایند سنتز ZIF-8، اندازه ذرات به میزان هسته زائی و آهنگ رشد بستگی زیادی دارد. اگر نرخ هسته زائی بیشتر از نرخ رشد بلور باشد، تعداد هسته‌ها بیشتر خواهد بود و ذرات کوچکتر شکل می‌گیرد. یکی از روش‌های کنترل نرخ هسته زائی و نرخ رشد بلورها، کنترل دمای سنتز است [۱۸].

در مقاله ای دیگر تاثیر پارامترهای مختلفی نظیر غلظت نسبی پیش‌ماده‌ها، افزودن هیدروکسید سدیم، تغییر پیش ماده روی و تغییر حلال را بررسی کردند [۱۹]. نتایج این کار نشان داد که اندازه ذره، شکل و ریخت‌شناسی ذرات سنتز شده به شدت تحت تاثیر عوامل فوق قرار دارد. به طوری که ابعاد ذرات از ۱۰۰ میکرومتر تا ۱۰ نانومتر قابل کنترل است. علاوه بر اندازه، مورفولوژی و شکل ذرات سنتز شده نیز قابل تنظیم و کنترل است. در این کار شکل‌های متنوعی از ذرات ZIF-8 سنتز شد. آنها توانستند ذرات مکعبی شکل، شش گوشه و چند ضلعی منظم نظیر دوازده وجهی لوزی رخ را ایجاد کنند. همچنین خواص کاتالیستی ترکیبات سنتز شده را بررسی کردند و ملاحظه شد که با کاهش اندازه ذرات، فعالیت کاتالیستی ZIF-8 افزایش می‌یابد. در نهایت پایداری ترکیبات پس از انجام آزمایش‌های کاتالیستی نشان داد که ترکیبات ساخته شده توسط این گروه، بسیار پایدار بوده و مناسب برای استفاده در فرایندهای کاتالیستی هستند.

در بسیاری از مقالات به جزئیات نحوه مخلوط کردن پیش‌ماده‌ها با همدیگر اشاره نمی‌شود. بنابراین، در کار پیش رو به بررسی تاثیر نحوه ترکیب پیش‌ماده‌ها، بر خواص فیزیکی ترکیب ZIF-8 حاصله پرداخته ایم.

۲- بخش تجربی

برای سنتز ترکیب ZIF-8 از دو پیش‌ماده ۲- متیل ایمیدازول (مرک، با خلوص ۹۹٪) و زینک نیترات هگزا هیدرات (مرک، خلوص ۹۹٪) استفاده شد.

ابتدا مقادیر مشخصی از پیش‌ماده‌ها در بشرهای جداگانه در ۳۰ ml متانول حل شد، به طوری که محلول زینک نیترات با مولاریته ۰/۱ M و محلول ۲- متیل ایمیدازول با مولاریته ۰/۸ M بدست آمد. محلول‌ها به مدت ده دقیقه هم زده شدند. سپس محلول نیترات روی به محلول متیل ایمیدازول اضافه شد و به مدت ۱ ساعت هم زده شد. محلول شیری رنگ حاصل ۲۴ ساعت در دمای اتاق و در شرایط تاریکی قرار داده شد. در نهایت رسوب حاصله سانتریفیوژ شده و برای حذف ناخالصی‌های احتمالی سه مرتبه با متانول شسته شد و در دمای ۶۵ درجه به مدت ۱۶ ساعت خشک شد. زمانی که محلول زینک نیترات به سرعت با محلول متیل ایمیدازول مخلوط شد، نمونه حاصل F نامگذاری شد. برای حالتی که محلول زینک نیترات به آهستگی و به صورت قطره قطره (طی ۱۵ دقیقه) به محلول ایمیدازول افزوده شد، پودر حاصل S نامگذاری شد.

به منظور بررسی خواص فیزیکی مواد سنتز شده، آنالیزهای مختلفی انجام شد. خواص ساختاری و بلورینگی نمونه‌ها توسط پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه Bruker D8 با منبع مس (طول موج ۰/۱۵۴ nm) انجام شد. همچنین پیوندهای مولکولی شکل گرفته توسط طیف سنجی تبدیل فوری مادون قرمز (FTIR) با استفاده از دستگاه SHIMADZU-8400S بررسی شد. مورفولوژی سطحی و آنالیز کمی اتم‌های موجود در نمونه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) متصل به میکروسکوپ الکترونی MIRA3 TESCAN انجام شد. مساحت سطح ویژه (SSA) با استفاده از آنالیز BET و بررسی منحنی ایزوترم جذب-واحد گاز نیتروژن از نمونه‌ها در دمای ۷۷ کلین توسط دستگاه BELSORP بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

با استفاده از آنالیز پراش پرتو X ویژگی‌های ساختاری نمونه‌های سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. الگوی XRD نمونه‌ها در شکل ۱ نمایش داده شده است. وجود قله‌های پراش تیز و با شدت بالا، نشان‌دهنده بلورینگی مناسب نمونه‌ها می‌باشد. قله اصلی پراش در زاویه $2\theta = 7.4^\circ$ مشاهده می‌شود. همچنین شدت قله‌های پراش در نمونه S بیشتر است که نشان‌دهنده بلورینگی بهتر ساختار نمونه S نسبت به نمونه F است.

با استفاده از رابطه دبی-شر اندازه بلورک برای نمونه S برابر با ۳۹/۵ و برای نمونه F ۳۷/۰ نانومتر محاسبه شد. تحلیل فازی نمونه‌ها توسط نرم افزار Xpert نشان داد که هر دو نمونه با کارت استاندارد شماره ۱۴۹۹-۷۲-۹۶ مطابقت دارند. ترکیب شیمیایی حاصل $C_{36}H_{36}N_{24}Zn_6$ با ساختار بلوری آنورتیک

C=N است. قله‌های موجود در بازه حدود $2900-3200\text{ cm}^{-1}$ نیز به دلیل مد کششی نامتقارن آلیفاتیک و آروماتیک C-H است [۲۱].

برای بررسی بیشتر تفاوت بین نمونه‌ها، مطالعات ساختاری بیشتری انجام شد. شکل ۳، تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است، نانوذرات به صورت چندوجهی‌های منظم تشکیل شده‌اند. تصویر ترکیبی از نانوبلورکهای مکعبی و هگزاگونال را نشان می‌دهد.

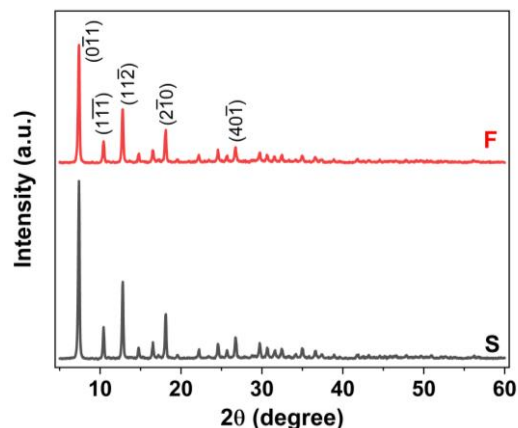
برای نمونه F (شکل ۳-الف) این نانوذرات به هم چسبیده و در هم ادغام شده هستند. در حالی که، در تصویر نمونه S (شکل ۳-ب) نانوذرات به صورت کاملاً جداگانه از یکدیگر دیده می‌شوند. این تفاوت ساختاری دو نمونه منجر به تغییر در میزان سطح ویژه نمونه‌ها می‌شود که در ادامه بررسی خواهد شد. به نظر می‌رسد در نمونه F چون محلول زینک به یکباره به محلول متیل ایمیدازول افزوده شده است، تعداد زیادی از مراکز هسته زائی وجود داشته که این باعث شده که نانوذرات ها در هم ادغام شوند. اما در مورد نمونه S چون پیش ماده‌ها به آهستگی و به صورت قطره قطره به هم افزوده شده‌اند، با هر قطره محلول که افزوده تعدادی مرکز هسته زائی اضافه شده است و این اضافه شدن تدریجی مراکز هسته زائی باعث شکل گیری نانوذرات ریزتر و با شکل منظم‌تر شده است، به طوری که نانوذرات قابل تفکیک از یکدیگر هستند.

تصاویر آنالیز عنصری EDS و تصویر map نمونه‌ها نیز در شکل ۳ نمایش داده شده است. توزیع متقارن عناصر در سطح نمونه به خوبی در تصویر map دیده می‌شود. در طیف EDS نمونه‌ها درصد اتمی بسیار پایینی از اکسیژن مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل بخار آب محیطی جذب شده بر روی نمونه یا دی اکسید کربن جذب شده بر روی سطح نمونه باشد.

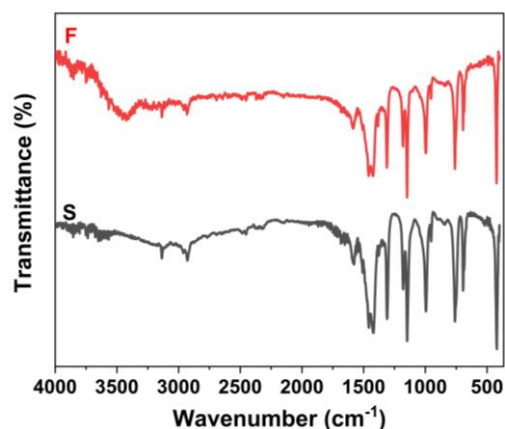
به منظور بررسی کمی اندازه ذرات شکل گرفته در نمونه‌ها، با استفاده از نرم افزار Digimizer قطر نانوذرات اندازه‌گیری شد و نتایج در نرم افزار Origin تحلیل آماری شد. نتایج با توزیع آماری Log-normal برازش شده و نتایج استخراج شد.

شکل ۴، نمودار ستونی توزیع اندازه نانوذرات ZIF-8 سنتز شده را نشان می‌دهد. میانگین قطر نانوبلورهای ZIF-8 در نمونه S برابر $12/6 \pm 8/1\text{ nm}$ و برای نمونه F $19/7 \pm 10/3\text{ nm}$ محاسبه شد. مشاهده می‌شود که اندازه ذرات در نمونه F بزرگتر از نمونه S است، همچنین، توزیع اندازه ذرات در نمونه S یکنواخت‌تر بوده و انحراف استاندارد کمتر است.

بدست آمد که تأییدی بر تشکیل ساختار ZIF-8 در هر دو نمونه است.



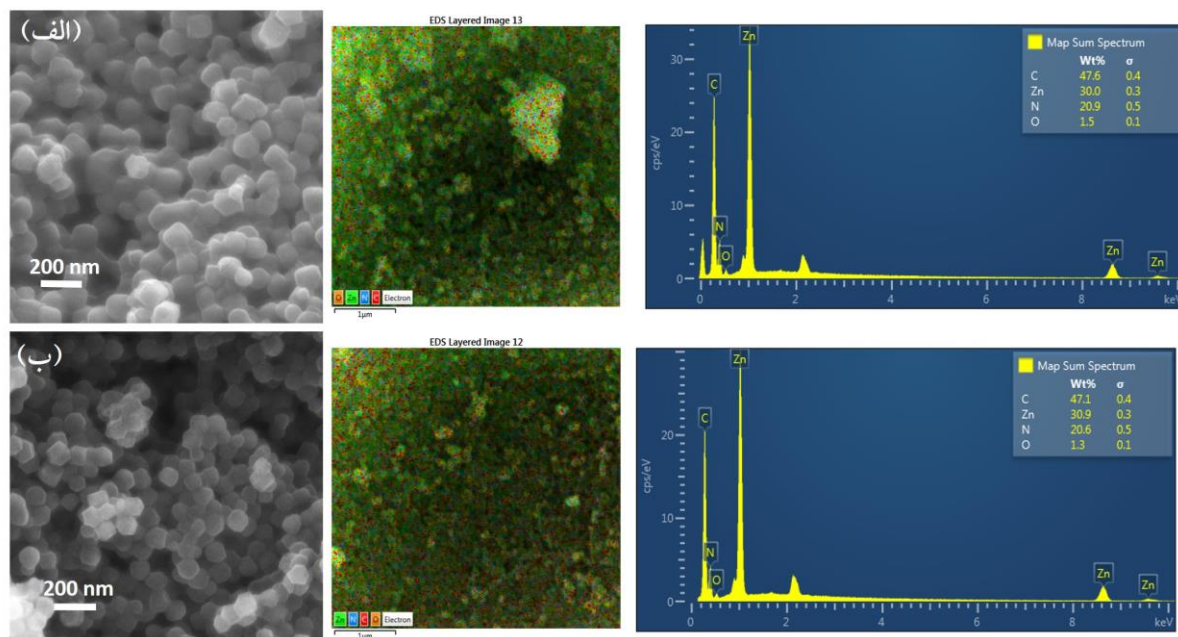
شکل ۱. الگوی پراش XRD نمونه‌های سنتز شده.



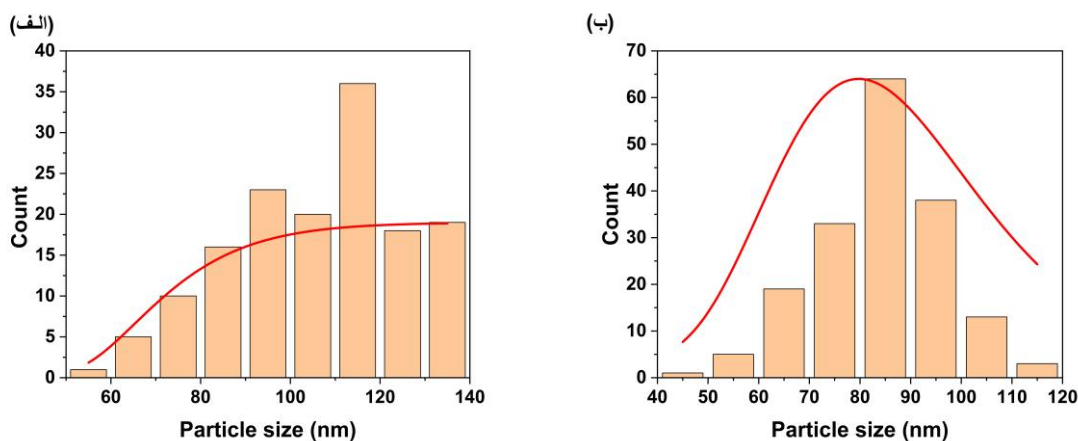
شکل ۲. طیف FTIR نمونه‌های F و S.

پیوندهای شیمیایی موجود در نمونه‌های سنتز شده توسط آنالیز FTIR بررسی شد. شکل ۲ طیف FTIR نمونه‌ها را در بازه عدد موجی $4000-400\text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد. نتایج FTIR حاکی از تشکیل پیوندهای شیمیایی مناسب در هر دو نمونه است.

باند قوی مشاهده شده در 420 cm^{-1} به دلیل پیوند کششی Zn-N است که بیانگر اتصال اتمهای روی به اتمهای نیتروژن موجود در لینکر ۲-متیل ایمیدازول است. باندهای جذبی در محدوده $680-800\text{ cm}^{-1}$ به دلیل ارتعاشات خمشی خارج از صفحه ایمیدازولات هستند [۲۰]. قله جذبی ایجاد شده در حدود 990 cm^{-1} به ارتعاشات خمشی پیوند C-N و باند موجود در 1140 cm^{-1} به مد کششی آروماتیک C-N نسبت داده می‌شود. قله‌های جذبی مشاهده شده در بازه $1300-1460\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی کل حلقه ایمیدازولات مربوط است. باند موجود در 1580 cm^{-1} به دلیل مد کششی



شکل ۳. تصاویر FESEM، EDS map، و طیف EDS برای نمونه های (الف) F و (ب) S.



شکل ۴. نمودار توزیع اندازه نانوذرات و تابع Log-normal برازش شده برای نمونه های (الف) F و (ب) S.

و برای نمونه $1387/8 \text{ m}^2/\text{g}$ F بدست آمد. همچنین قطر میانگین حفرات در نمونه S کمتر است، هرچند که هر دو نمونه در طبقه بندی میکروحفرات قرار می گیرند. از منحنی های توزیع اندازه حفرات، ملاحظه می شود که برای نمونه S، بیشترین تعداد حفرات دارای قطر کمتر از 2 nm می باشند و توزیع اندازه حفرات در این نمونه یکنواخت است. اما در نمونه F توزیع اندازه حفرات یکنواخت نبوده و بیشترین حفرات دارای دو توزیع اندازه هستند، که با توجه به شکل ۵ (ب) یکی 8 nm و دیگری حفرات با قطر حدود 2 nm و بیشترین فراوانی تعداد را دارند. در نهایت می توان نتیجه گرفت که نمونه S با توجه به سطح ویژه بالاتر و توزیع یکنواخت تر اندازه حفرات، برای استفاده در فرایندهای کاتالیزتی یا جذب سطحی مناسب تر است.

شکل ۵ منحنی های جذب-واجذب نمونه ها در آنالیز BET را نشان می دهد و تصویر درونی، توزیع اندازه حفره ها که از آنالیز BJH محاسبه شده است، را نمایش می دهد. زانوی تیز با خط مستقیم در نمودار جذب-واجذب نمونه ها نشان از پر شدن لایه اول در فشارهای نسبی پایین (p/p_0 کمتر از $0/1$) است. پسماند بسیار کوچکی در منحنی نمونه ها مشاهده می شود و بر اساس طبقه بندی IUPAC [۲۲] ایزوترم این منحنی ها، ایزوترم نوع I است که بیانگر میکروتخلخلها با اندازه حفرات بسیار ریز است. همچنین حلقه پسماند (هیسترسیس) هر دو نمونه از نوع H4 است که به معنی وجود منافذ و حفره های باریک شکاف مانند و بشقابی شکل در نمونه ها است.

مساحت سطح ویژه نمونه ها محاسبه شد و نتایج در جدول ۱ نشان داده شده است. مشاهده می شود که سطح ویژه نمونه S از نمونه F بیشتر است به طوری که برای نمونه $1403/9 \text{ m}^2/\text{g}$ S

۵. منابع

[1] محمدنژاد، معصومه، مختاری نکو، نیوشا. مروری کوتاه بر کاربرد چارچوب‌های فلز-آلی در صنعت غذایی. دنیای نانو ۱۴۰۱، ۱۸، ۸-۱: (۶۹)

20.1001.1.24765945.1401.18.69.1.5

[2] Butova VV, Soldatov MA, Guda AA, Lomachenko KA, Lamberti C. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. Russian Chemical Reviews. 2016 Mar 1;85(3):280. 10.1070/RCR4554

[3] Phan A, Doonan CJ, Uribe-Romo FJ, Knobler CB, O'keeffe M, Yaghi OM. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. <https://doi.org/10.1021/ar900116g>

[4] Hayashi H, Côté AP, Furukawa H, O'Keeffe M, Yaghi OM. Zeolite A imidazolate frameworks. Nature materials. 2007 Jul;6(7):501-6. <https://doi.org/10.1038/nmat1927>

[5] Zhong G, Liu D, Zhang J. The application of ZIF-67 and its derivatives: adsorption, separation, electrochemistry and catalysts. Journal of Materials Chemistry A. 2018;6(5):1887-99. <https://doi.org/10.1039/C7TA08268A>

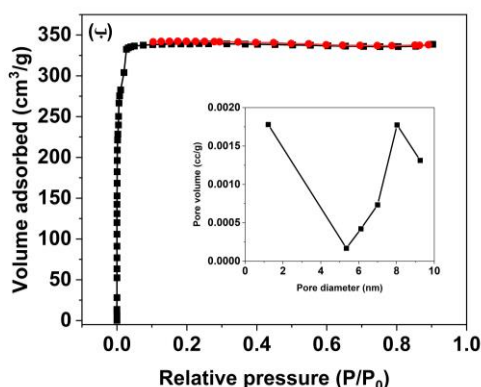
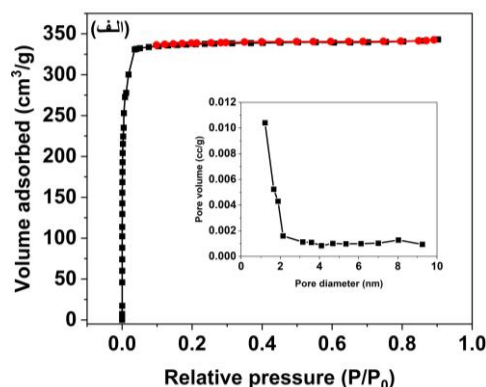
<https://doi.org/10.1039/C7TA08268A>

[6] Sutrisna PD, Prasetya N, Himma NF, Wenten IG. A mini-review and recent outlooks on the synthesis and applications of zeolite imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes on polymeric substrate. Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2020 Nov;95(11):2767-74. <https://doi.org/10.1002/jctb.6433>

[7] Miensah ED, Khan MM, Chen JY, Zhang XM, Wang P, Zhang ZX, Jiao Y, Liu Y, Yang Y. Zeolitic imidazolate frameworks and their derived materials for sequestration of radionuclides in the environment: A review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2020 Sep 16;50(18):1874-934. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1686946>

[8] Otun KO, Xaba MS, Zong S, Liu X, Hildebrandt D, El-Bahy SM, Alotaibi MT, El-Bahy ZM. ZIF-8-derived ZnO/C decorated hydroxyl-functionalized multi-walled carbon nanotubes as a new composite electrode for supercapacitor application. Colloid and Interface Science Communications. 2022 Mar 1;47:100589. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2022.100589>

[9] Hu M, Lou H, Yan X, Hu X, Feng R, Zhou M. In-situ fabrication of ZIF-8 decorated layered double oxides for adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue. Microporous and Mesoporous Materials. 2018 Nov



شکل ۵. ایزوترم جذب-واذب برای نمونه‌های (الف) S و (ب) F. نمودار درونی توزیع اندازه حفرات نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

جدول ۱: نتایج آنالیز BET نمونه‌ها.

sample	a_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	Total pore volume ($cm^3 g^{-1}$)	Mean pore diameter (nm)
S	۱۴۰۳/۹	۰/۵۲۳۸	۱/۴۹
F	۱۳۸۷/۸	۰/۵۲۰۹	۱/۵۳

۴. نتیجه گیری

در این مقاله به بررسی نحوه سنتز ZIF-8 و تاثیر آن بر خواص ساختاری و مورفولوژی ترکیب حاصل پرداخته شده است. نتایج حاضر نشان داد که ترکیب ZIF-8 با استفاده از یک روش ساده، با موفقیت و با خلوص بالا سنتز شده است. همچنین مشخص شد که اگر پیش ماده‌ها به صورت قطره قطره به همدیگر افزوده شوند، ساختار با مساحت سطح ویژه بیشتر و تخلخل بالاتر شکل می‌گیرد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که نمونه S با توجه به اندازه کوچکتر نانوذرات، سطح ویژه بالاتر و توزیع یکنواخت تر اندازه حفرات، برای استفاده در فرایندهای کاتالیزتی یا جذب سطحی مناسب‌تر است.

of ZIF-8: a cautionary surface catalysis study. *CrystEngComm*. 2018;20(34):4926-34.

<https://doi.org/10.1039/C8CE00746B>

[20] Hu Y, Kazemian H, Rohani S, Huang Y, Song Y. In situ high pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy. *Chemical communications*. 2011;47(47):12694-6. <https://doi.org/10.1039/C1CC15525C>

[21] Nordin NA, Racha SM, Matsuura T, Misdan N, Sani NA, Ismail AF, Mustafa A. Facile modification of ZIF-8 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ separation: synthesis and preparation. *Rsc Advances*. 2015; 5(54): 43110-20. <https://doi.org/10.1039/C5RA02230D>

[22] Kruk M, Jaroniec M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. *Chemistry of materials*. 2001 Oct 15;13(10):3169-83. <https://doi.org/10.1021/cm0101069>

15;271:68-72.

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.05.048>

[10] Zhang JP, Huang XC, Chen XM. Supramolecular isomerism in coordination polymers. *Chemical Society Reviews*. 2009;38(8):2385-96.

<https://doi.org/10.1039/B900317G>

[11] Park KS, Ni Z, Côté AP, Choi JY, Huang R, Uribe-Romo FJ, Chae HK, O'Keeffe M, Yaghi OM. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2006 Jul 5;103(27):10186-91.

<https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>

[12] Tchinsa A, Hossain MF, Wang T, Zhou Y. Removal of organic pollutants from aqueous solution using metal organic frameworks (MOFs)-based adsorbents: A review. *Chemosphere*. 2021 Dec 1;284:131393.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131393>

[13] Chen B, Yang Z, Zhu Y, Xia Y. Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(40):16811-31.

<https://doi.org/10.1039/C4TA02984D>

[14] Du PD, Duy Thanh NV, Hieu NT. Evaluation of structural properties and catalytic activities in Knoevenagel condensation reaction of zeolitic imidazolate framework-8 synthesized under different conditions. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019 Apr 17;2019.

<https://doi.org/10.1155/2019/6707143>

[15] Schejn A, Balan L, Falk V, Aranda L, Medjahdi G, Schneider R. Controlling ZIF-8 nano- and microcrystal formation and reactivity through zinc salt variations. *CrystEngComm*. 2014;16(21):4493-500.

<https://doi.org/10.1039/C3CE42485E>

[16] Zhang Y, Jia Y, Li M, Hou LA. Influence of the 2-methylimidazole/zinc nitrate hexahydrate molar ratio on the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 crystals at room temperature. *Scientific reports*. 2018 Jun 25;8(1):9597. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28015-7>

[17] Li CP, Du M. Role of solvents in coordination supramolecular systems. *Chemical Communications*. 2011;47(21):5958-72.

<https://doi.org/10.1039/C1CC10935A>

[18] Jin CX, Shang HB. Synthetic methods, properties and controlling roles of synthetic parameters of zeolite imidazole framework-8: A review. *Journal of Solid State Chemistry*. 2021 May 1;297:122040.

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122040>

[19] Linder-Patton OM, de Prinse TJ, Furukawa S, Bell SG, Sumida K, Doonan CJ, Sumby CJ. Influence of nanoscale structuralisation on the catalytic performance



The effect of preparation conditions on physical properties of ZIF-8

N.Memarian

Faculty of physics, Semnan university, Semnan, Iran

Abstract

In this article, the effect of adding precursors condition on the physical properties of ZIF-8 compound prepared by co-precipitation method has been investigated. The physical properties, including structural properties as well as bonds formation in the synthesized compounds were studied. Also, considering the importance of porosity in ZIF-8, specific surface area, total pore volume, and other parameters related to porosity were investigated. The XRD results confirmed the synthesis of ZIF-8 structure. Also, FTIR analysis showed that the bonds were well formed in both samples. Scanning electron microscope (SEM) images showed that nanoparticles with dimensions between 80 and 110 nm were formed. It was also found that if the precursors are added slowly and drop by drop, the nanostructures with smaller particle diameter, higher specific surface area with more porosity are formed

Keyword: metal-organic frameworks; ZIF-8, preparation condition, specific surface area.