سنتز آب گرمایی چارچوب فلز-آلی MIL-101(Cr) توسط آب مغناطیسی و بدون استفاده از هیدروفلوئوریک اسید

سارا ابوالحسنی[۱]، علی احمدپور[۲]، مصطفی قلی‌زاده[۳]

[۱] گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی، مشهد، Saraabolhasani90@yahoo.com
[۲] استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی، مشهد، Ahmadpour@um.ac.ir
[۳] استاد، گروه علوم، دانشگاه فردوسی، مشهد، M_gholizadeh@um.ac.ir

چکیده

میدان مغناطیسی و تأثیر آن بر اتم‌ها اگرچه پدیده جدیدی نیست، اما یکی از مهم‌ترین زمینه‌های تحقیقاتی بوده و اساس بسیاری از فناوری‌های مدرن را تشکیل می‌دهد. هنگامی‌که یک حلال آلی یا آبی از یک دستگاه مغناطیسی‌کننده‌ی حلال عبور می‌کند، حلال مغناطیسی می شود. این عمل نه‌تنها می‌تواند عملکرد حلال‌ها را تغییر دهد، بلکه سرعت و گزینش پذیری واکنش‌های شیمیایی انجام شده با استفاده از این حلال‌ها را نیز افزایش می‌دهد. آب اولین حلالی بود که مغناطش آن مورد بررسی قرار گرفت، زیرا آب در دسترس‌ترین و مهم‌ترین حلال سبز است.

از آنجایی‌که حلال‌ها به‌عنوان عامل هدایت‌کننده ساختار یا محیطی برای فرایند رشد بلور عمل می‌کنند، لذا بهبود ساختاری، افزایش سطح فعال، پایداری و کاهش هزینه‌های سنتز جاذب چارچوب فلز-آلی MIL-101(Cr) توسط آب مغناطیسی در روش سنتز متداول آب گرمایی به عنوان هدف اصلی این پژوهش مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه‌ی سنتز شده به کمک آنالیزهای BET و FESEM مشخصه‌یابی شد. ساختار کریستالی، سطح فعال و حجم حفرات در این جاذب افزایش قابل‌توجهی را نسبت به حالت سنتز معمول نشان داد.

کلمات کلیدی

آب مغناطیسی، سنتز آب گرمایی، چارچوب‌های فلز-آلی، MIL-101(Cr)

۱- مقدمه

اثر بخشی میدان مغناطیسی بر روی مولکول‌های آب همواره به عنوان یک چالش در دانشگاه و صنعت مطرح بوده است. آب را می‌توان به کمک یک آهنربای دائمی، مغناطیسی کرد. آب یک مولکول دیامغناطیس و قطبی است. قسمتی از مولکول آب دارای بار الکتریکی منفی و قسمت دیگر دارای بار الکتریکی مثبت و مانند یک آهنربای کوچک (دو قطبی) می‌باشد. زمانی که این مولکول‌ها در معرض میدان مغناطیسی قرار می‌گیرند، مجبور به چرخش در جهت مخالف با میدان مغناطیسی اعمال شده، می شوند [۱]. خواص فیزیکی و شیمیایی حلال‌ها مانند ویسکوزیته [۲]، چگالی [۳]، پتانسیل زتا [۴]، پیوند هیدروژنی [۵] و غیره تحت تاثیر یک میدان مغناطیسی تغییر کرده و رفتار جدیدی از خود نشان خواهند داد [۶]. با عبور آب از یک میدان مغناطیسی، الگوی الکترونی در یون‌ها تغییر می‌کند [۷]. هر چه تجمع مولکول‌های آب کمتر باشد، سرعت نفوذ آن‌ها بیشتر خواهد شد. میدان مغناطیسی تجمع مولکول‌ها را کاهش داده و در نتیجه فعالیت آن‌ها را افزایش می‌دهد [۸]. گزارش شده است که عملیات مغناطیسی می‌تواند سرعت هسته زایی و رشد کریستال‌ها را افزایش دهد [۹]. آب مغناطیسی به عنوان حلال سبز، سازگار با محیطزیست و اقتصادی در زمینه‌های مختلف تولید بتن [۱۰]، شیمی، دام و طیور [۱۱]، استخراج نفت [۱۲] و کشاورزی [۱۱]، مورد استفاده قرار گرفته است. رشیدی و همکاران در سال ۲۰۱۹ اتانول معمولی و مغناطیسی شده با استفاده از دستگاه مغناطیسی کننده حلال با میدان ثابت را به عنوان حلال در سنتز ساختارهای مختلف روی اکسید (ZnO) توسط روش سنتز حلال گرمایی بکار بردند. نتایج به دست آمده با استفاده از اتانول معمولی و مغناطیسی شده، به ترتیب تشکیل نانوذرات و میکرومیله‌های روی اکسید را نشان داد [۱۳]. در سال ۲۰۲۱ آبسالان و همکاران، نانو ذرات TiO_2 فاز بروکیت را توسط آب معمولی و مغناطیسی شده سنتز نمودند. در این پژوهش از یک دستگاه مغناطیسی کننده‌ی حلال (مقیاس آزمایشگاهی) برای کنترل شرایط و مغناطش آب استفاده شد و شکل صفحه ای الماس بروکیت به عنوان ساختار غالب و شکل کروی آناتاز مربوط به نانوذره TiO_2 در مورد آب مغناطیسی شده در مدت زمان ۳۰ دقیقه مشاهده گردید [۱۰].

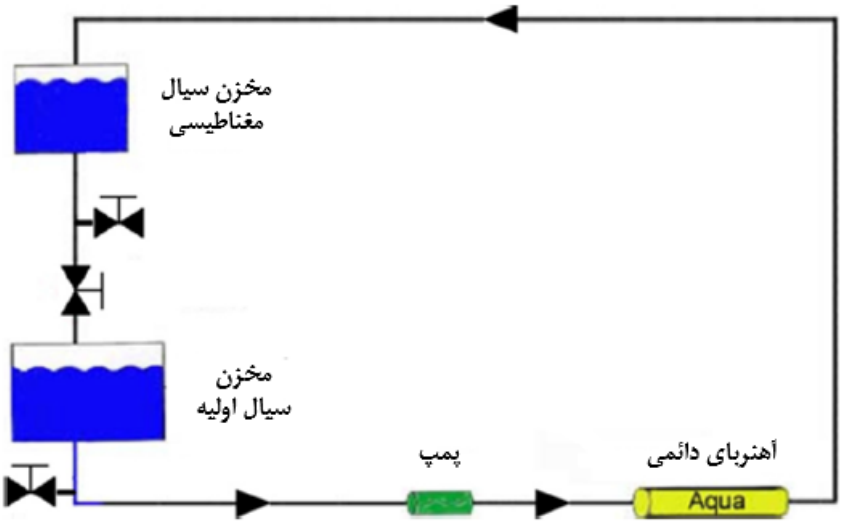
چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) دسته‌ای نوظهور از مواد بلورین متخلخل هستند که چارچوب آن‌ها از یون‌ها یا خوشه‌های یون فلز تشکیل شده و موقعیت گره‌های چارچوب را تشکیل می‌دهند و با اتصال‌دهنده‌های آلی کئوردینه می شوند [۱۴]. فری و همکاران اولین بار سنتز MIL-101(Cr) را با افزودن هیدروفلوئوریک اسید در شرایط سنتز حلال گرمایی در دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت گزارش کردند [۱۵]. MIL-101(Cr) را می‌توان با و یا بدون افزودن هیدروفلوئوریک اسید تحت شرایط سنتز حلال گرمایی سنتز نمود [۱۶]. بسیاری از محققین در تلاش بوده اند تا از افزودنی‌های اسیدی دیگر (مانند استیک اسید [۳۱-۲۸]، نیتریک اسید [۲۱] و غیره) به جای هیدروفلوئوریک اسید و N,N-دی متیل فرمامید (به عنوان حلال‌های رایج در سنتز MIL-101(Cr)) که ترکیبات بسیار سمی هستند، به‌عنوان کانی ساز استفاده کنند و توانستند MIL-101(Cr) را با خواص عالی (سطح فعال بالا، تخلخل بالا و پایداری عالی در برابر هوا، آب و اسیدها) و با موفقیت سنتز نمایند [۲۲].

در این مطالعه، MIL-101(Cr) به روش سنتز آب گرمایی توسط آب مغناطیسی و بدون استفاده از هیدروفلوئوریک اسید انجام شده است. تخلخل، سطح فعال و توزیع اندازه حفرات توسط داده‌های هم‌دمای جذب و دفع نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین با استفاده از معادله BET تعیین شده و مورفولوژی و ساختار کریستالی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) بررسی گردید.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- دستگاه مغناطیسی کننده‌ی آب

یک دستگاه مغناطیسی کننده‌ی حلال دارای ثبت اختراع ایالات متحده با میدان ثابت مغناطیسی برای مغناطیسی کردن حلال آب مورد استفاده قرار گرفت [۲۳]. آهنربای ساکن هم محور با قدرت میدان ۰/۶T در مسیر جریان حلال که دو سر آن به پمپ و مخزن حلال متصل است، قرار گرفته است. حلال می‌تواند مستقیماً در معرض میدان مغناطیسی قرار بگیرد و به مخزن حلال باز گردد. با باز گذاشتن شیر اتصال بین دو مخزن، حلال می‌تواند چندین بار در یک چرخه بسته از داخل میدان مغناطیسی عبور کند (شکل۱).



شکل (۱): شماتیک دستگاه مغناطیسی کننده‌ی حلال [۱۳].

۲-۲- مواد

کروم نیترات ۹ آبه، اسید ترفتالیک، استیک اسید، اتانول، دی متیل فرمامید و آمونیوم فلوراید همگی از شرکت مرک تهیه شدند.

۲-۳- روش سنتز

۴ گرم کروم نیترات ۹ آبه، ۱/۶۶ گرم ترفتالیک ا سید ، ۰/۵۷ میلی‌لیتر ا ستیک ا سید و ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر مغناطی سی (۳۰ دقیقه تحت مغناطش) به مدت ۲۰ دقیقه تو سط د ستگاه التر اسونیک همگن شدند. سپس محلول به یک اتوکلاو که جنس لایه‌ی درونی آن تفلون و جنس لایه‌ی بیرونی آن از استیل ضدزنگ است، منتقل شد و تحت دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت درون آون حرارت‌دهی گردید. پس از سرد شدن اتوکلاو، نمونه سبز رنگ نهایی توسط سانتریفیوژ جدا شد. نمونه مذکور، به ترتیب دو مرتبه توسط آب مقطر داغ (دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۳ ساعت، دو مرتبه تو سط دی متیل فرمامید داغ (دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۱۲ ساعت و تحت رفلاکس، دو مرتبه تو سط اتانول داغ (دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۱۲ ساعت و تحت رفلاکس، یک مرتبه توسط آمونیوم فلوراید داغ (دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۱۰ ساعت و سه مرتبه توسط آب مقطر داغ (دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۳ ساعت به منظور جداسازی ناخالصی‌ها و ذرات واکنش نداده شستشو داده شد. در نهایت، نمونه مذکور با نام MIL-101(Cr)-30-MW که مشخص کننده‌ی چارچوب فلز-آلی تهیه شده با آب مغناطیسی تحت میدان مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه ا ست، ابتدا تحت دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت درون آون و سپس تحت دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت درون آون خلأ خ شک گردید.

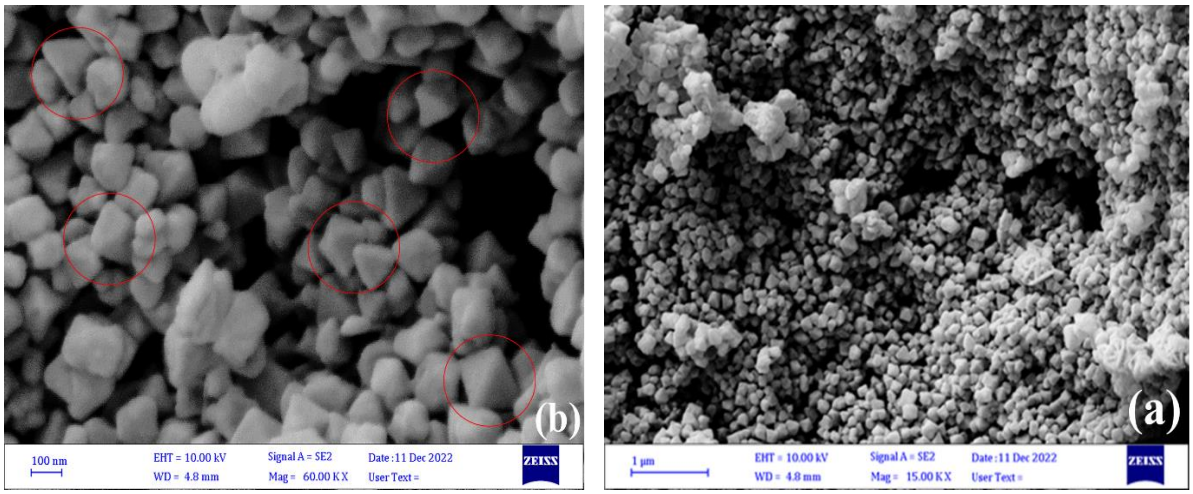
۳- مشخصه یابی MIL-101(Cr)

در این مطالعه، به‌منظور تعیین مورفولوژی و تخلخل سطحی ساختار MIL-101(Cr)-30-MW از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) ا ستفاده شده ا ست. این آنالیز تو سط د ستگاه FESEM ZEISS Sigma 300 ساخت کشور آلمان انجام گردید. به‌منظور تعیین میزان تخلخل، سطح فعال و حجم حفرات از آنالیز BET ا ستفاده شده ا ست. د ستگاه BELSORP Mini II ساخت کشور ژاپن برای اندازه گیری هم‌دمای جذب و دفع نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین استفاده گردید. همچنین، داده‌های هم‌دمای دفع BJH نیز برای تعیین توزیع اندازه حفرات استفاده شده است.

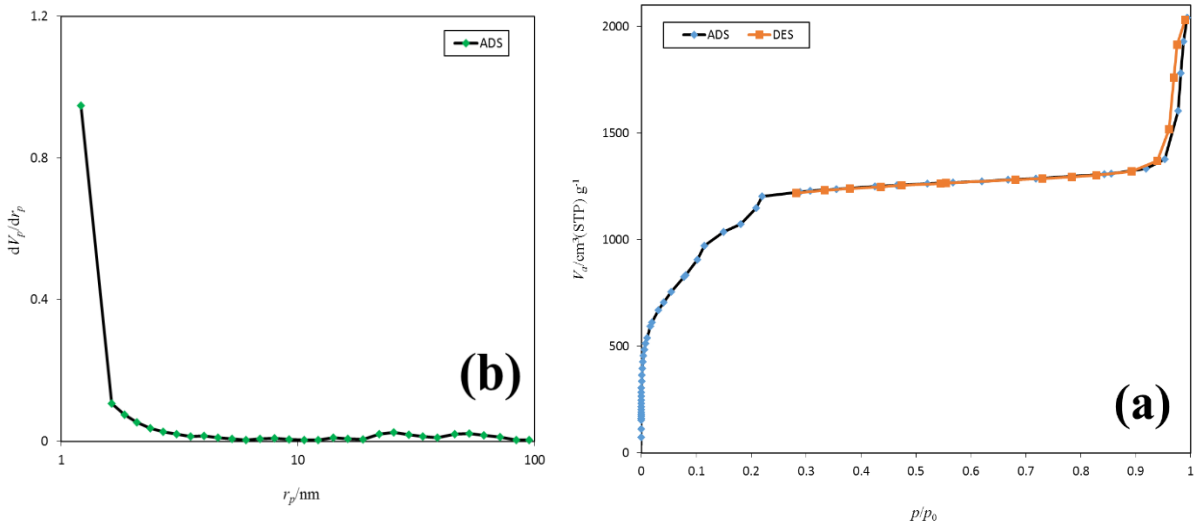
٤- نتایج و بحث

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) برای MIL-101(Cr)-30-MW در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، MIL-101(Cr)-30-MW یک جامد متخلخل با کریستال‌های هشت‌وجهی نسبتاً منظم می‌باشد. اکثر کریستال‌ها، مورفولوژی سطحی یکنواخت دارند و فقط در برخی نواحی انباشتگی ذرات به دلیل تبلور مجدد ترفتالیک اسید و برخی کریستال‌های معیوب قابل‌مشاهده هستند.

نتایج هم‌دمای جذب و دفع نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین بر روی MIL-101(Cr)-30-MW در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج جذب هم دمای نوع IV بر اساس نام‌گذاری آیوپاک و هیسترزیس نوع H1 با هندسه استوانه‌ای شکل منافذ را نشان می‌دهد. دو مرحله جذب در فشارهای نسبی ۰/۱۱ و ۰/۲۲ نشان‌دهنده‌ی دو نوع ریزمتخلخل (مزوحفرات و میکروحفرات) در ساختار می‌باشد. سطح فعال، حجم حفرات و متوسط قطر حفرات نمونه‌های سنتز شده با آب معمولی MIL-101(Cr) و مغناطیسی شده MIL-101(Cr)-30-MW در جدول ۱ گزارش شده اند. سطح فعال MIL-101(Cr) و MIL-101(Cr)-30-MW، به ترتیب ۲۷۷۲ m^2/g و ۳۹۸۹ می‌باشد. سطح فعال بسیار بالا MIL-101(Cr)-30-MW نشان‌دهنده‌ی افزایش سرعت هسته‌زایی و رشد تسریع شده‌ی مزوحفرات و میکروحفرات در ساختار می‌باشد. حجم حفرات MIL-101(Cr) و MIL-101(Cr)-30-MW، به ترتیب ۲/۰۷ cm^3/g و ۳/۰۵ و متوسط قطر حفرات به ترتیب ۲/۹۸ nm و ۳/۰۶ می‌باشد. بیش‌ترین فراوانی حفرات MIL-101(Cr)-30-MW در شعاع ۱/۲۱ nm توسط نمودار BJH نشان داده شده است.



شکل (۲): تصاویر FESEM جاذب MIL-101(Cr)-30-MW: a) ۱ میکرومتر و b) ۱۰۰ نانومتر.



شکل (۳): a) هم‌دمای جذب و دفع نیتروژن MIL-101(Cr)-30-MW و b) توزیع اندازه حفرات MIL-101(Cr)-30-MW.

جدول (۱): سطح فعال، حجم حفرات و متوسط قطر حفرات MIL-101(Cr)-30-MW.

	سطح فعال (m^2/g)	حجم حفرات (cm^3/g)	متوسط قطر حفرات (nm)
MIL-101(Cr)	۲۷۷۲	۲/۰۷	۲/۹۸
MIL-101(Cr)-30-MW	۳۹۸۹	۳/۰۵	۳/۰۶

۵- نتیجه‌گیری

در این مطالعه چارچوب فلز-آلی MIL-101(Cr)-30-MW بدون استفاده از هیدروفلوئوریک اسید و با استفاده از آب مغناطیسی به‌عنوان حلال و استیک اسید به‌عنوان کانی‌ساز به روش آب گرمایی سنتز شد. نمونه‌ی نهایی توسط آنالیز میکروسکوپ الکترونی-روبشی و هم‌دمای جذب و دفع نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین مشخصه‌یابی شد. آب مغناطیسی به‌عنوان یک حلال سبز، مقرون به صرفه و با قابلیت صنعتی‌شدن همراه با بهبود حلالیت واکنش‌دهنده‌ها به دلیل کاهش کشش سطحی می‌تواند جایگزین مناسبی برای حلال‌های آلی در سنتز چارچوب های فلز-آلی باشد. نتایج نشان می‌دهد که آب مغناطیسی می‌تواند منجر به افزایش چشمگیر در تخلخل و سطح فعال چارچوب فلز-آلی MIL-101(Cr) شود. ضمنا MIL-101(Cr)-30-MW سنتز شده به کمک آب مغناطیسی به دلیل داشتن سطح فعال بالا همراه با ساختارهای مزو و میکرو می‌تواند به‌عنوان کاتالیست و جاذب سطحی در زمینه‌ی تصفیه پساب به منظور حذف آلاینده‌های مضر محیط آبی مورد استفاده قرار گیرد. همچنین بهره‌وری از خصوصیات آب مغناطیسی در روش سنتز آب گرمایی برای نانوساختارهای مختلف حائز اهمیت خواهد بود.

مراجع

[1] Gupta, V.K., et al., " *Environmental Water Advances in Treatment, Remediation and Recycling"*. 2013.
[2] Zhung, H., et al., "Synthesis of MIL-101(Cr) and its water adsorption performance". Microporous Mesoporous Mate, 2019. 297: p. 11-44.
[3] Agrawal, S., et al., "*Water purification by using Adsorbents: A Review*". Environmental Technology and Innovation, 2018. 11: p. 187-240.
[4] A. Report., "*Why is it relevant?*". 2020.
[5] Tngting, S., et al., "*Hierarchically mesostructured MIL-101 metal-organic frameworks with different mineralizing agents for adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution*". Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015. 3(2): p. 1372–1383.
[6] Meng, N.C., et al., "*Recent developments in photocatalytic water treatment technology : A review*". Water Research, 2010. 44(10): p. 2997–3027.
[7] Ahmed, S., et al., "*Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater : A review on current status and developments*". Desalination, 2010. 261(1-2): p. 3–18.
[8] He, X., et al., "*Recent advances in structure design for enhancing photocatalysis*". Journal Of Materials Science, 2019. 54(2): p.8831-8851.
[9] Wen, J., et al., "A*pplied Surface Science A review on g-C_3N_4-based photocatalysts*". Applied Surface Science, 2017. 391: p. 72–123.
[10] Absalan, Y., et al., "*Investigation an environmentally friendly method under magnetic field as a green solvent for the synthesis of brookite phase nanoparticles at room temperature*". Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021. 32(9): p. 12535–12546.
[11] Gilani, A., et al., "*Agricultural Water Management Through Magnetization of Irrigation Water: a Review*". Journal of Aridland Agriculture, 1970. 3: p. 23–27.
[12] Hashemizadeh, A., et al., "*The possibility of enhanced oil recovery by using magnetic water flooding*". Petrolium Science and Technology, 2014. 32(9): p. 1038–1042.
[13] Rashidi, H., et al., "*Effect of Magnetized Ethanol on the Shape Evolution of Zinc Oxide from Nanoparticles to Microrods: Experimental and Molecular Dynamic Simulation Study*". Advanced Power Technology, 2018. 29(2): p. 349–358.
[14] Cota, I., et al., "*Recent advances in the synthesis and applications of metal organic frameworks doped with ionic liquids for CO_2 adsorption*". Coordination Chemistry Reviews, 2017. 351: p. 189–204.
[15] Ferey, G., et al., "*A Chromium Terephthalate–Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area*".

Science, 2005. 309(5743): p. 2040-2042.
[16] Leng, K., et al., "*Rapid Synthesis of Metal-Organic Frameworks MIL-101(Cr) Without the Addition of Solvent and Hydrofluoric Acid*". Crystal Grows and Design, 2016. 16(3): p. 1168–1171.
[17] Noorpoor, Z., et al., "*High capacity and energy-efficient dehydration of liquid fuel 2-dimethyl amino ethyl azide (DMAZ) over chromium terephthalic (MIL-101) nanoadsorbent*". Adsorption, 2017. 23(5): p. 743–752.
[18] Yu, Z., et al., "*Modeling hydrogen diffusion in hybrid activated carbon-MIL-101(Cr) considering temperature variations and surface loading changes*". Microporous Mesoporous Mater, 2017. 248: p. 72–83.
[19] Zhang, L.J., et al., "*Preparation of metal organic frameworks MIL-101(Cr) with acetic acid as mineralizer*". IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2018. 199(4).
[20] Zhao, T., et al., "*Facile synthesis of nano-sized MIL-101(Cr) with the addition of acetic acid*". Inorganica Chimicha Acta, 2018. 471: p. 440–445.
[21] Zhao, T., et al., "*High-yield, fluoride-free and large-scale synthesis of MIL-101(Cr)*". Dalton Transactions, 2015. 44(38): p. 16791–16801.
[22] Rico-Barragán, A. A., et al., "*Green synthesis of metal-organic framework MIL-101(Cr) – An assessment by quantitative green chemistry metrics*". Polyhedron, 2022. 225.
[23] Gholizadeh, M., "*United States Patent*". 2014. 12(4): p. 74-79.

1th National Conference of
Industrial Adsorbents and Catalysts

14 February 2024 – University of Sistan and Baluchestan

Hydrothermal Synthesis of Metal-Organic Frameworks MIL-101(Cr) with Magnetized Water and without Hydrofluoric Acid

Ali Ahmadpour[1]*, Sara Abolhasani[2]

1: Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran, ahmadpor@um.ac.ir

2: Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran; saraabolhasani90@yahoo.com

Abstract

Magnetized fields and their effect on atoms are important research fields and the basis of many modern technologies. When an organic or aqueous solvent passes through a solvent magnetizing apparatus (SMA), the solvent becomes magnetized. This can not only change the performance of solvents but also enhance the rate and selectivity of the chemical reactions carried out using these solvents. Water was the first solvent whose magnetization was studied as water is the most accessible and important green solvent.

The use of magnetized water in hydrothermal synthesis was investigated since the solvents play a vital role in the structure forming and nucleation process. The purpose of this research is to structural improvement, increase the surface area and stability, and decrease the synthesis costs. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis were utilized for characterizing the synthesized MIL-101(Cr)-30-MW structures. Crystal structure, surface area, and pore volume showed a significant increase.

Keywords

Magnetized Water; Hydrothermal Synthesis; Metal-Organic Frameworks; MIL-101(Cr)