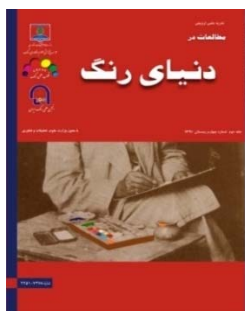


مقاله پذیرفته شده



کامپوزیت‌های دارای دو قالب فلز-آلی و قابلیت آنها در حذف آلاینده های آلی (دارو و رنگزا) از پساب

حمید بکائیان^۱، فریال نصرتی نیا^{۲*}، نیازمحمد محمودی^{۳*}

مقاله پژوهشی

JSCW-2601-1283

تاریخ دریافت: ۱۴۰۵-۰۲-۰۱

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۵-۰۳-۰۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵-۰۳-۱۰

خواهشمند است این مقاله به صورت زیر در مراجع قید شود:

ح. بکائیان، ف. نصرتی نیا، ن. م. محمودی "کامپوزیت‌های دارای دو قالب فلز-آلی و قابلیت آنها در حذف آلاینده های آلی (دارو و رنگزا) از پساب"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ JSCW-2601-1283 این فایل PDF مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. ماکت مقاله توسط دفتر نشریه مطالعات در دنیای رنگ تهیه شده و قبل از چاپ ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می‌شود.

مروری بر کامپوزیتهای دارای دو قالب فلز - آلی و قابلیت آنها در حذف آلاینده های آلی (دارو و رنگزا) از پساب

حمید بکائیان^۱، فریال نصرتی نیا^{۲*}، نیازمحمد محمودی^{۳*}

۱- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی شیمی، واحد جنوب تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، صندوق پستی: ۱۵۸۴۷-۴۳۳۱۱، تهران، ایران

تهران، ایران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، واحد جنوب تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، صندوق پستی: ۱۵۸۴۷-۴۳۳۱۱، تهران، ایران

۳- استاد، گروه محیط زیست، پژوهشگاه رنگ، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴، تهران، ایران

*F_nosrati@azad.ac.ir

*mahmoodi@icrc.ac.ir

چکیده:

داروها، رنگزاهای فلزات سنگین و سموم آلی موجود در پسابهای صنعتی از جمله آلایندههایی هستند که باید به طور موثری تصفیه و کاهش یابند. قالبهای فلز - آلی (MOFs: Metal-organic frameworks) ترکیباتی با ویژگیهای بی نظیر مانند مساحت سطح زیاد با حفرات قابل تنظیم هستند. استفاده از MOFهای مختلف به عنوان کامپوزیتهای MOF-on-MOF، مواد امیدوار کننده ای برای افزایش فعالیت MOF ها و حذف آلاینده ها هستند. در این مقاله مروری، ابتدا قالبهای فلز - آلی بررسی می شود سپس کامپوزیتهای MOF-on-MOF از قالبهای فلز - آلی با نسبت های مختلف مطالعه می گردد و برای حذف آلاینده از آب استفاده می شود. آنالیزهای مختلفی مانند XRD، FT-IR، SEM، TGA، طیفسنجی رامان و EDX برای تعیین ساختار و ویژگی های مواد سنتزی بررسی شده است. قابلیت جذب سطحی و فوتوکاتالیز کامپوزیتهای دارای دو قالب فلز آلی (MOF-on-MOF) از طریق آزمایش های حذف آلاینده در شرایط کنترل شده ارزیابی می گردد. پارامترهای مختلف مانند مقدار کامپوزیت، غلظت آلاینده و pH محلول مطالعه می شود. سینتیک و ایزوترم حذف آلاینده بررسی می گردد.

کلمات کلیدی: کامپوزیت دارای دو قالب فلز - آلی، MOF-on-MOF، سنتز و مشخصه یابی، قابلیت حذف آلاینده، پساب، دارو و رنگزا

A Review of Composites with two Metal-Organic Frameworks and Their Ability to Remove Organic Pollutants (Pharmaceutical and Dye) from Wastewater

Hamid Bokaeian¹, Ferial Nosratinia^{*1}, Niyaz Mohammad Mahmoodi²

1- Department of Chemical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, P. O.

Box: 15847-43311, Tehran, Iran

2- Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P. O.

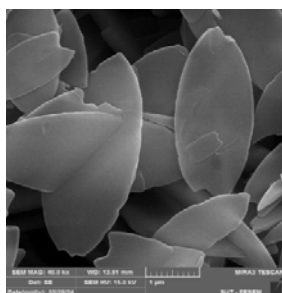
Box: 167654-654, Tehran, Iran.

Abstract:

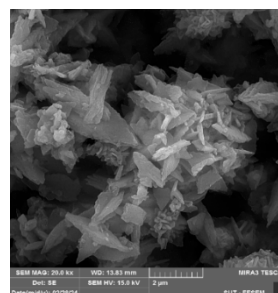
Water pollution is a major crisis, especially in countries with low rainfall and limited water supply, which threatens the lives of many living organisms. Pharmaceuticals, dyes, heavy metals, and organic toxins in industrial wastewater are among the contaminants that need to be effectively treated and reduced. Metal-organic frameworks (MOFs) are compounds with unique properties such as high surface area with tunable pores. The use of different MOFs as MOF-on-MOF composites is a promising material for enhancing the activity of MOFs and removing pollutants. In this review, first, metal-organic frameworks are investigated, then MOF-on-MOF composites of metal-organic frameworks with different ratios are studied and used for the removal of pollutants from water. Various analyses such as XRD, FT-IR, SEM, TGA, Raman spectroscopy and EDX have been investigated to study the structure and properties of the synthetic materials. The adsorption and photocatalytic capabilities of the metal-organic framework (MOF-on-MOF) composites are evaluated through pollutant removal experiments under controlled conditions. Various parameters such as the amount of composite, contaminant concentration and solution pH are studied. The kinetics and isotherm of pollutant removal are investigated.

Keywords: Two MOFs Composite, MOF-on-MOF, Synthesis and characterization, Pollutant removal ability, Wastewater, Pharmaceutical and dye

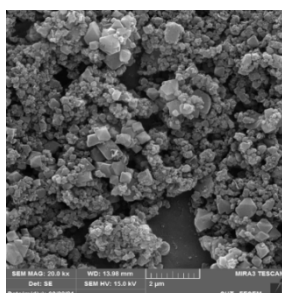
مقاله پذیرفته شده



قالب فلز - آلی ZIF-8



کامپوزیت دارای دو قالب فلز - آلی ZIF-8 و MIL-100



قالب فلز - آلی MIL-100

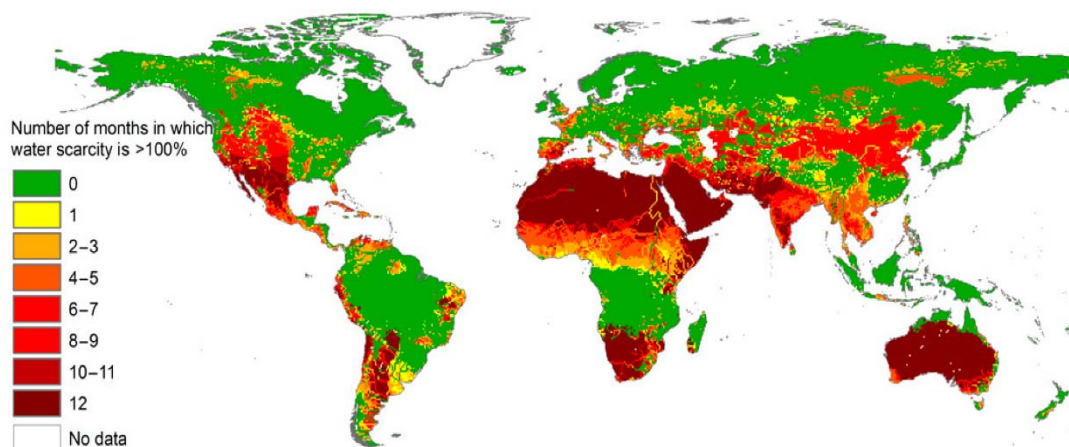


فرآیند رنگبری

۱. مقدمه

بشر در سراسر جهان به آب به عنوان یک منبع فراوان و رایگان دسترسی داشته است. این وضعیت در دهه‌های اخیر به صورت چشمگیری تغییر کرده است و در حال حاضر، کمبود آب به تهدیدی برای توسعه پایدار جوامع بشری تبدیل شده است. این چالش به صورت تصاعدی گسترش می‌یابد و بنابراین، یک خطر سیستماتیک جهانی محسوب می‌شود. مکونن و هوکسترا آمار کمبود آب آبی را ماه به ماه در سراسر جهان با وضوح مکانی بالا تعیین کردند. طبق این ارزیابی، آنها ادعا کردند که ۴ میلیارد نفر، یعنی دو سوم جمعیت جهان، که نیمی از آنها در هند و چین زندگی می‌کنند، حداقل یک ماه در سال از کمبود شدید آب رنج می‌برند. علاوه بر این، آنها اظهار داشتند که ۰.۵ میلیارد نفر در جهان در تمام طول سال با چنین مشکلی دست و پنجه نرم می‌کنند (۱، ۲) (شکل ۱).

در این مقاله مروری، ابتدا نگرانیهای حاصل از آلودگی آب و پساب بررسی می‌شود سپس قالبهای فلز - آلی و کامپوزیتهای MOF-on-MOF از قالبهای فلز - آلی با نسبت‌های مختلف مطالعه می‌گردد و برای حذف آلاینده از آب استفاده می‌شود. آنالیزهای مختلفی برای تعیین ساختار و ویژگی‌های مواد سنتزی بررسی شده است. قابلیت جذب سطحی و فوتوکاتالیز کامپوزیتهای دارای دو قالب فلز آلی از طریق آزمایش‌های حذف آلاینده مطالعه می‌گردد. پارامترهای مختلف مانند مقدار کامپوزیت، غلظت آلاینده و pH محلول بررسی می‌شود. سینتیک و ایزوترم حذف آلاینده بررسی می‌گردد.



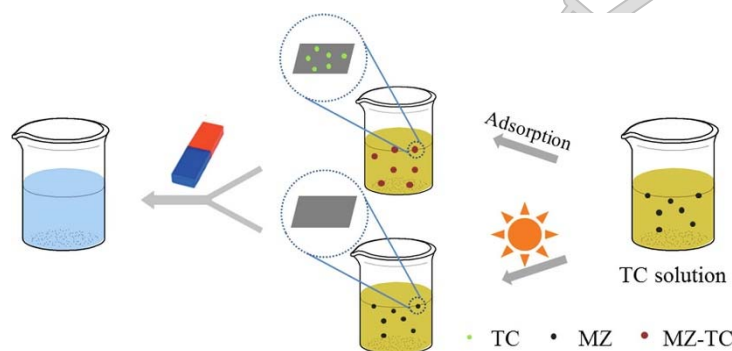
شکل ۱. کمبود آب ثبت شده در جهان بین سال‌های ۱۹۹۶ تا ۲۰۰۵ (۱).

Fig. 1. Water scarcity recorded for the world between 1996 and 2005 (1).

نگرانی‌های حاصل از آلودگی‌های ناشی از صنایع مختلف به حدی گسترش داده است که کاهش و کنترل آلودگی و درمان آلاینده‌ها به نقطه عطفی در تلاش‌های دانشمندان تبدیل شده است. آلودگی آب یک نگرانی بزرگ جامعه بشری است که زندگی موجودات زنده را تهدید می‌کند. آلاینده‌های دارویی، رنگزهای آلی، فلزات سنگین و سموم آلی موجود در پساب‌های صنعتی از جمله آلاینده‌هایی هستند که باید به طور موثری تصفیه و کاهش یابند. تتراسایکلین یک آنتی بیوتیک کاربردی، مقاوم به سم و ضد میکروبی است که از نفتالین به عنوان اسکلت اصلی ساخته شده است. در واقع این آنتی بیوتیک به دلیل ساختار شیمیایی خود پایداری بالایی دارد و ممکن است همیشه در طبیعت وجود داشته باشد. اغلب برای درمان بیماری‌های عفونی و حتی در دامپروری استفاده می‌شود. این آنتی بیوتیک در پساب‌های پزشکی، خوراک دام و پساب خانگی یافت می‌شود (شکل‌های ۲ و ۳). بقایای آنتی بیوتیک‌ها در آب و خاک‌های کشاورزی ممکن است از طریق نوشیدن آب و خوردن سبزیجات و گوشت حیوانات به بدن انسان بازگردانده شود. بر اساس گزارش‌ها، اغلب دفع آنتی بیوتیک‌های خانواده تتراسایکلین از طریق ادرار حیوانات به حدود ۷۰ تا ۹۵ درصد می‌رسد. این آلاینده با مهاجرت به محیط آبی اثرات مخربی بر ساختار جامعه میکروبی و آبزیان، رشد گیاهان و ژن‌های مقاوم می‌گذارد. از آنجایی که معرفی فناوری‌های کارآمد برای حذف تتراسایکلین یک ضرورت است، مطالعه توزیع، متابولیسم و انتقال و همچنین حذف این ترکیب در محیط ضروری است. علاوه بر این، رنگزها به عنوان گروه دیگری از آلاینده‌ها که به طور گسترده در صنایع نساجی، لاستیک، پلاستیک، چرم، چاپ و لوازم آرایشی استفاده می‌شود، مقادیر قابل توجهی پساب تولید می‌کند. حضور رنگزها در منابع آبی اثرات جبران ناپذیری بر فعالیت فوتوسنتزی سیستم‌های آبی خواهد داشت. اثرات تراژوژنیسته بر موجودات آبی، مسمومیت شدید انسانی، سرطان زایی، واکنش‌های آلرژیک و افزایش خطر بیماری‌های کلیوی از جمله معایب قابل توجه این آلاینده‌ها است. استفاده گسترده از رنگزهای آلی در صنایعی از جمله چاپ، چرم، منسوجات، فناوری غذایی و سنتز رنگزها به دلیل سمی بودن و غیرقابل تجزیه زیستی رنگزها، خطر قابل توجهی برای اکوسیستم‌های آبی به شمار می‌رود. صنعت نساجی مقدار زیادی آب مملو از مواد رنگی و غیر رنگی تولید می‌کند که تصفیه آن‌ها دشوار است. چندین مطالعه نشان داده‌اند که رنگزهای مورد استفاده در نساجی اگر بدون تصفیه قبلی در محیط

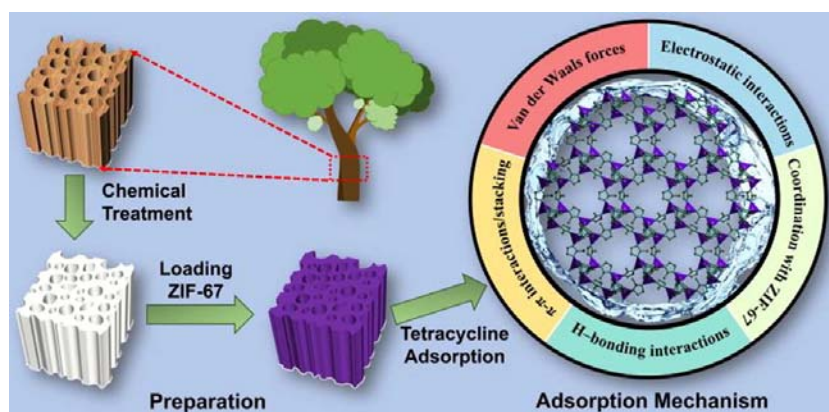
مقاله پذیرفته شده

زیست رها شوند، می‌توانند تهدیدی برای محیط‌زیست باشند (شکل ۴). افزایش آگاهی و به دنبال آن مقررات سختگیرانه درباره تصفیه پساب باعث به حداقل رساندن این تهدیدها و افزایش ایمنی محیطی می‌شود (۳-۶). بسیاری از صنایع، مانند نساجی، کاغذ، پلاستیک و رنگریزی، حجم قابل توجهی از آب مصرف می‌کنند و همچنین در طول تولید از مواد شیمیایی و رنگ‌ها برای رنگ‌آمیزی محصولات خود استفاده می‌کنند. در نتیجه، آنها مقدار قابل توجهی پساب آلوده تولید می‌کنند. به عنوان مثال، کارخانه‌های خمیر و کاغذ بسته به نوع فرآیند خمیرسازی، انواع آلاینده‌ها را تولید می‌کنند. پساب‌های سمی آنها منبع اصلی آلودگی آبریان هستند و در صورت عدم تصفیه، آسیب قابل توجهی به آب‌های پذیرنده وارد می‌کنند. این نوع خاص از آلودگی با تقاضای بالای اکسیژن بیوشیمیایی، تقاضای اکسیژن شیمیایی، مواد جامد معلق (عمدتاً الیاف)، بوی بد، سمیت (غلظت بالای مواد مغذی، وجود ترکیبات فنلی کلردار، مشتقات گوگرد و لیگنین و غیره) و به ویژه رنگ مشخص می‌شود. رنگ اولین آلاینده‌ای است که در پساب تشخیص داده می‌شود و وجود مقادیر بسیار کم رنگ در آب بسیار قابل مشاهده و نامطلوب است. در طول سه دهه گذشته، چندین روش تصفیه پساب برای حذف آلاینده‌ها از پساب‌های کارخانه‌های نساجی، خمیر و کاغذ گزارش و آزمایش شده است (۴).



شکل ۲. حذف تتراسایکلین توسط نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی اکسید گرافن/ ZnO (MZ) (۳).

Fig. 2. The removal of Tetracycline (TCN) by magnetic graphene oxide/ ZnO nanocomposites (MZ) (3).

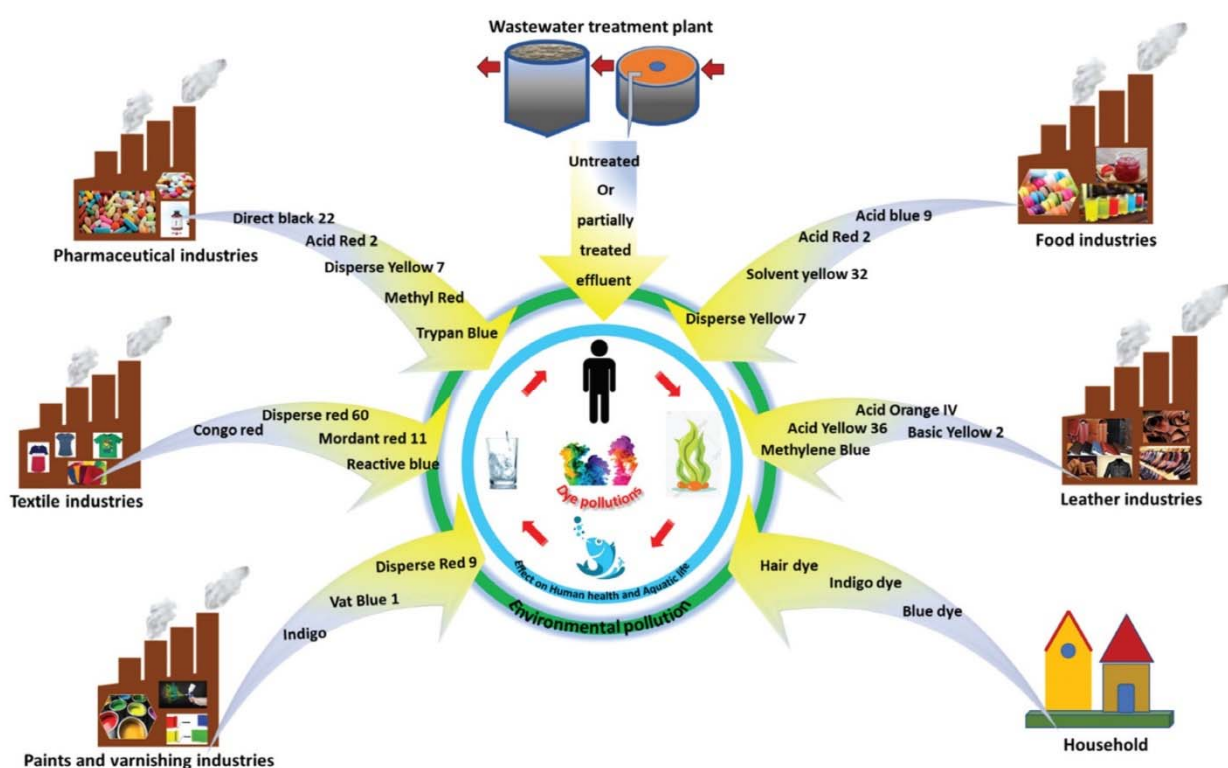


شکل ۳. حذف تتراسایکلین توسط ZIF-67@WA (۵).

Fig. 3. The removal of Tetracycline by ZIF-67@WA (wood aerogel) (5).

رنگ‌ها به دلیل پایداری شیمیایی، سهولت سنتز و تنوع رنگ‌ها به طور گسترده در صنایع نساجی استفاده می‌شوند. با این حال، رنگ‌ها پس از تخلیه باعث آلودگی می‌شوند و تخلیه باعث مشکلات ثانویه مانند مصرف

انرژی، انتشار در جو، زباله‌های جامد و بو می شود. این تخلیه می‌تواند باعث خطرات بالقوه دیگری مانند پایداری، تجمع زیستی، سرطان توسط محصولات کلرزی را ایجاد می‌کند و باید قبل از تخلیه آن‌ها به شبکه پساب تصفیه شوند. متأسفانه تنها ۱۲ درصد رنگ‌ها قبل از تخلیه به شبکه دریافتی، ارزیابی می‌شوند، جایی که به دلیل ویژگی‌های خاص خود در برابر تخریب پایدار و مقاوم می‌مانند. انتشار رنگ‌های اسیدی، بازیک، راکتیو، مستقیم، خمره ای و رنگ‌های دیسپرس می‌تواند باعث آسیب‌هایی مانند واکنش‌های آلرژیک، اثرات سرطان‌زا، درماتیت، ورم ملتحمه آلرژیک، رینیت و آسم حرفه‌ای شود (۷-۱۳). بسیاری از رنگ‌ها سرطان‌زا، مقاوم در برابر تخریب و خطرناک هستند که ایمنی و سلامت انسان را به شدت تهدید می‌کنند. به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، بسیاری از رنگ‌ها در برابر تخریب توسط نور، گرما و اکسیدان‌های طبیعی مقاوم هستند، بنابراین حذف رنگ‌ها از پساب اهمیت فوق‌العاده‌ای پیدا می‌کند (۱۴-۲۰).



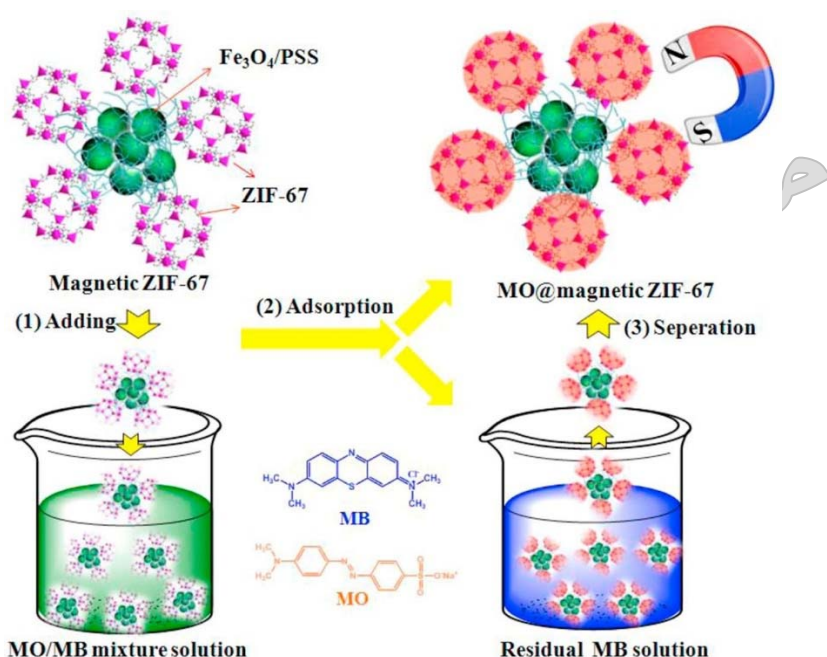
شکل ۴. منابع و مسیرهای انتشار رنگ‌ها در محیط زیست (۶).

Fig. 4. Sources and pathways of dyes in the environment (6).

تاکنون رویکردهای مختلفی برای تصفیه پساب معرفی شده است. در این راستا روشهای فیزیکی (تبادل یونی، جذب (شکل ۵) (۱۹)، فیلتراسیون غشایی و غیره)، روشهای شیمیایی (فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، الکترولیز، تصفیه فنتون، کلرزی، تجزیه فوتوکاتالیزی، لخته سازی و غیره) و روشهای بیوشیمیایی (تجزیه لجن در فشار بالا، تصفیه بیولوژیکی هوازی یا بی هوازی، راکتور غشایی زیستی و غیره) قابل توجه است که قطعاً رویکردهای کاربردی ذکر شده دارای نقاط ضعف و قوت مختلفی هستند (۱۹-۳۴). در روشهای بیولوژیکی، برخی از آلاینده‌های پساب متعاقباً میکروارگانیسم‌های ضروری را در این سیستم‌ها غیرفعال می‌کنند و کنترل pH در طول فرآیند نیز مشکل‌ساز است (۳۵). جذب رنگ‌ها از محلول آبی از طریق فناوری نانو می‌تواند بسیار مؤثر باشد. به لطف ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نانوذرات، این فرآیند یکی از مؤثرترین راه‌حل‌هایی است که باید برای تصفیه پساب‌های سمی و/یا نسوز در نظر گرفته شود. اما از معایب این فناوری‌ها می‌توان به مصرف انرژی

بالا، تجهیزات عملیاتی و گران قیمت، حذف ناقص آلاینده‌ها، محصولات جانبی سمی فراوان و مسئله دفع لجن‌های سمی اشاره کرد. بنابراین، بیشتر تحقیقات بر روی فرآیند جذب به دلیل فرآیند عملیاتی ساده و آسان، کاربرد جهانی، هزینه‌های ساخت و نگهداری پایین، مواد جاذب فراوان، بازیافت آسان و راندمان بالا تمرکز دارد (۳۶).

ترکیبات مختلفی برای حذف آلاینده‌های آلی مانند قالب فلز - آلی، کربن فعال، کیتوسان و نظایر آن استفاده شده است. در این پژوهش، قالبهای فلز - آلی برای حذف آلاینده آلی استفاده شده است که در ادامه با جزئیات بررسی خواهد شد.

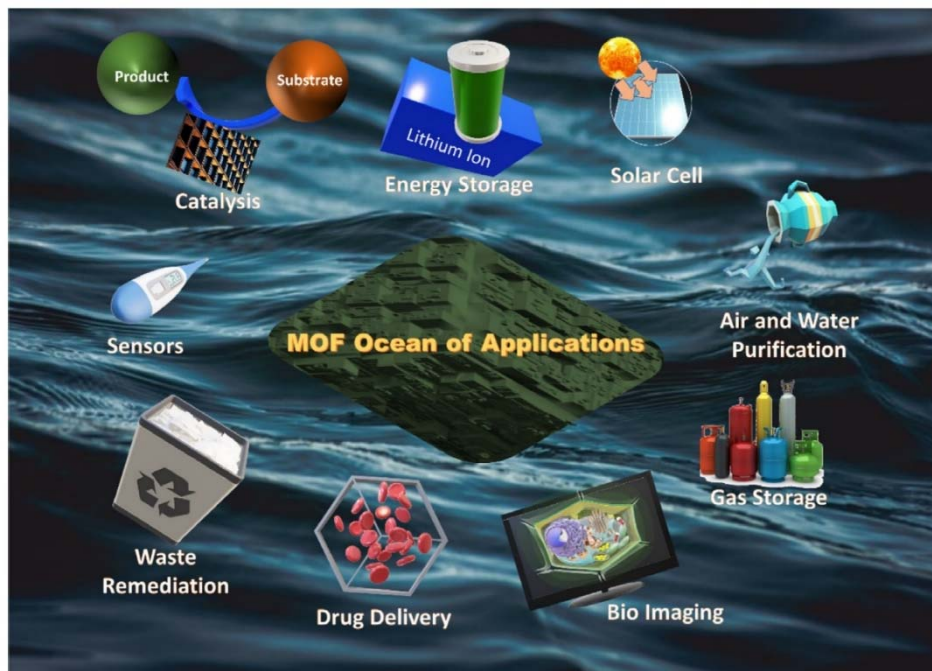


شکل ۵. حذف رنگزاهای متیل اورانژ (MO) و متیلن بلو (MB) با جاذب‌های مختلف (۱۹).
Fig. 4. Methyl orange (MO) and methylene blue (MB) dyes removal different adsorbents (19).

۲. قالب‌های فلز - آلی

قالب‌های فلز - آلی (MOF: Metal-organic framework) با تشکیل پیوندهای شیمیایی بین لیگاندهای آلی به عنوان پیوند دهنده و یون‌های فلزی به عنوان گره تولید می‌شوند که سبب تولید ساختارهای کریستالی شبکه‌ای دوره‌ای با تخلخل بالا و سطح وسیع می‌شود. در سال‌های اخیر، مواد جاذب، زئولیت‌ها و MOF‌ها در علوم شیمی برای کاربردهای مختلف از جمله انرژی، سنجش و ذخیره‌سازی گاز مورد توجه قابل توجهی قرار گرفته‌اند (شکل ۶). جنبه جاذب، خاصیت متخلخل MOF‌ها است. همچنین الگو و اندازه منافذ متناسب با اهداف تنظیم شود. MOF‌ها طراحی انعطاف پذیری دارند که تنوع ساختاری گسترده و قابلیت‌های گسترده‌ای را برای شکل دادن به اشیاء با ویژگی‌های سفارشی ارائه می‌دهد. تخلخل نهایی بالا، سطح داخلی بزرگ، قابلیت طراحی ساختاری، بلورینگی، تنوع عملکردی و تطبیق پذیری را ارائه می‌دهند. معمولاً سطح داخلی گسترده‌ای (معمولاً ۵۰۰-۷۰۰ متر مربع بر گرم)، انعطاف‌پذیری ساختاری، تخلخل قابل تنظیم، عملکرد آلی متغیر و پایداری فیزیکی/حرارتی را نشان می‌دهند که آنها را به رقیبی برای مواد متعارف نفوذپذیر، مانند کربن‌های

فعال و ژئولیت‌ها تبدیل می‌کند (۳۷،۳۸). شکل ۷ فهرستی از استراتژی‌های کلیدی برای طراحی MOF های سبز را ارائه می‌دهد (۳۸).



شکل ۶. کاربردهای گسترده MOF ها (۳۸).

Fig. 5. Wide range applications of MOFs (38)

قالب های فلز-آلی مواد متخلخل کریستالی ساخته شده از لیگاندهای آلی، و یونهای فلزی افق های جدید و امیدوارکننده ای را برای محققان گشود. شکل ۶ خلاصه‌ای از استراتژی‌های کلیدی دخیل در طراحی قالب‌های هماهنگی ایمن‌تر بر اساس انتخاب مواد اولیه زیست‌سازگار، حلال‌های ایمن‌تر و فرآیندهای کم‌مصرف با حفظ خواص، ساختار و بلورینگی مشخصه آنها را نشان می‌دهد. پیشرفت قابل توجهی در جهت توسعه سنتز MOF با تأثیر کم برای تجاری‌سازی این حوزه ضروری است (۳۸). ترکیبات MOF را می‌توان به سادگی از محیط واکنش برای استفاده مجدد جدا کرد. ماهیت مولکولی خاص و قابلیت تنظیم شگفت‌انگیز آنها، آنها را مستعد طیف وسیعی از واکنش‌های کاتالیزی می‌کند و تنوع شیمیایی آنها را به نامزدهای برجسته‌ای برای پیشبرد اهداف محققان برای فوتوکاتالیز تبدیل کرده است. تحقیقات اخیر دسترسی به طیف وسیعی از تکنیک‌های سنتز و روش‌های ارزیابی عملکرد را برای بسیاری از MOF ها فراهم کرده‌اند. مقاومت شیمیایی، سطح شگفت‌انگیز، ساختار قابل تنظیم و عملکرد عالی از ویژگی‌های بارز این سازه‌ها است. از این رو طیف گسترده ای از کاربردهای فزاینده آنها از جمله جداسازی و ذخیره سازی گاز، جذب سطحی، حسگرهای شیمیایی، انتشار دارو، فوتوکاتالیز، لومینسانس و غیره پدید آمده‌اند. به طور معمول، ترکیبات MOF کامپوزیتی ترکیبی از MOF با سایر مواد موثر مانند تیتانیا، سیلیس، گرافن، و مشتقات آن، حتی سایر MOF ها هستند. یون های فلزی متعدد یا تنوع لیگاندهای آلی در ساختار MOF های هیبریدی استعدادی را برای ارائه خواص منحصر به فرد در این ترکیبات ایجاد می‌کند (۳۹).



شکل ۷. حذف فهرستی از استراتژی‌های کلیدی برای طراحی MOF های سبز (۳۸).
Fig. 6. A list of key strategies for design of green MOFs (38).

قالبه‌های فلز-آلی به دلیل ساختار توخالی، سطح داخلی بسیار زیادی دارند. اثر متقابل آرایش‌ها و ساختارها توسط خواص فیزیکوشیمیایی اجزای تشکیل دهنده کنترل می‌شود. MOF ها نشان دهنده این هستند که چگونه طراحی خاص مواد با ساختار توخالی می‌تواند مجموعه‌ای کامل از عناصر خوب را ارائه دهد. در اواخر دهه ۱۹۹۰، MOFs به یک زمینه تحقیقاتی در حال رشد تبدیل شد که توسط عمر یاقی در UC Berkeley پیشگام شد. بیش از ۹۰۰۰۰ سازه MOF گزارش شده است و تعداد آن‌ها مرتباً افزایش می‌یابد (۴۰).

قالبه‌های فلز-آلی شامل اجزای آلی و معدنی هستند. اجزای آلی (لیگندهای پل کننده/لینکرها) شامل یک باز مزدوج از یک اسید کربوکسیلیک یا آنیون‌ها، مانند ترکیبات ارگانوفسفر، نمک‌های اسید سولفونیک و ترکیبات هتروسیکلیک هستند. عناصر معدنی یون‌های فلزی یا خوشه‌هایی هستند که به آن‌ها واحدهای ساختمانی ثانویه می‌گویند (۴۱). MOF ها شامل اشکال مختلفی از جمله مثلث با سه نقطه، منشورهای مثلثی با شش نقطه، و هشت وجهی با شش نقطه هستند. قالب نهایی هم از طریق یون فلزی و هم از طریق واحد ساختمان اولیه حاکم است. یون‌های فلزی و لیگاندها ممکن است نتایج متنوعی را در مجموعه‌ای از MOF ها ارائه دهند که برای کاربردهای معمولی سفارشی شده است. فضاهای عظیم MOF ها ممکن است باعث بهبود ساختارهای متقابل شود. به این ترتیب، جلوگیری از نفوذ متقابل با انتخاب معقول PBU حیاتی است. اندازه منافذ تضمین شده است، و آرایش حفره فضایی را می‌توان با انتخاب دقیق مرکز فلز و پیوندهای آلی و از طریق تغییر شرایط سنتز مدیریت کرد. MOF ها با روش‌های مختلفی مانند سولواترمال، به کمک میکروویو، فراصوت، مکانیک شیمیایی، الکتروشیمیایی، یونوترمال و پردازش سونوشیمیایی تهیه می‌شوند. تخلخل زیاد، استفاده از آن‌ها را در جداسازی و جذب مولکول‌های گازی، میکروالکترونیک، کاتالیز، اپتیک، بیوراکتورها، دارورسانی، کاربردهای حسی و غیره امکان پذیر می‌سازد. یک پیشرفت شگفت‌انگیز و قابل توجه در این زمینه، ترکیب MOF ها با نانوذرات کاربردی است که منجر به تولید مواد نانوکامپوزیتی جدید با ویژگی‌ها و کاربردهای

استثنایی می‌شود. MOF‌های کامپوزیت نانوذرات دارای تنوع شیمیایی و ساختاری مختلف، ظرفیت بارگذاری بیش از حد و تجزیه پذیری بالا هستند. بنابراین، آن‌ها برای نانوداروهای سنتی مفید هستند (۴۲).

۳. ترکیبات دارای دو قالب فلز-آلی (MOF-on-MOF)

تولید MOF‌های مختلف و MOF‌های کامپوزیتی می‌تواند یک پیشرفت پیچیده و امیدوارکننده در علم مواد باشد. ادغام ویژگی‌ها و قابلیت‌های دو یا چند MOF (لیگندهای مختلف، مراکز فلزی بیشتر، تخلخل‌های متنوع و فراوان و مساحت سطح بالا) ممکن است دلیلی بر قابلیت‌های امیدوارکننده و کارآمد در کاربردهای مختلف باشد. تاکنون، کاربردهای این هیبریدها در فعالیت کاتالیزی ناهمگن، الکتروکاتالیز، جذب، جداسازی، ابرخازن‌ها و باتری‌های لیتیوم یون بررسی شده است (۴۳).

رویکرد رشد MOF-on-MOF، روشی اندیشیده شده برای طراحی یک MOF هیبریدی با ساختار و عملکرد تعریف شده است که تاکنون به دو صورت MOF‌های هسته-پوسته و لایه لایه گزارش شده است. ترکیب دو MOF حاوی سلول‌های یکسان به دنبال رشد همسانگرد MOF دوم است. با این حال، استراتژی MOF-on-MOF با سلول‌های ناهمسانگرد، تحقیقات چالش برانگیزی است که به عنوان رشد ناهمسانگرد دوم MOF نسبت به MOF اول، که نقش یک الگوریتم را بازی می‌کند، توصیف می‌شود. در این مطالعه، تشکیل یک هیبرید ناهمگن با رشد ناهموار MOF-on-MOF مورد تاکید قرار گرفته است. با این حال، لیگندهای MIL88A و MIL88B متنوع هستند و پارامترهای ساختاری دو MOF به خوبی مطابقت ندارند. در واقع، شجاعت ترکیب MOF‌ها با لیگندهای آلی مختلف، این رشد شگفت‌انگیز و غیرعادی ساختارهای ناهمسانگرد MOF-on-MOF را ممکن می‌سازد (۴۷-۴۴).

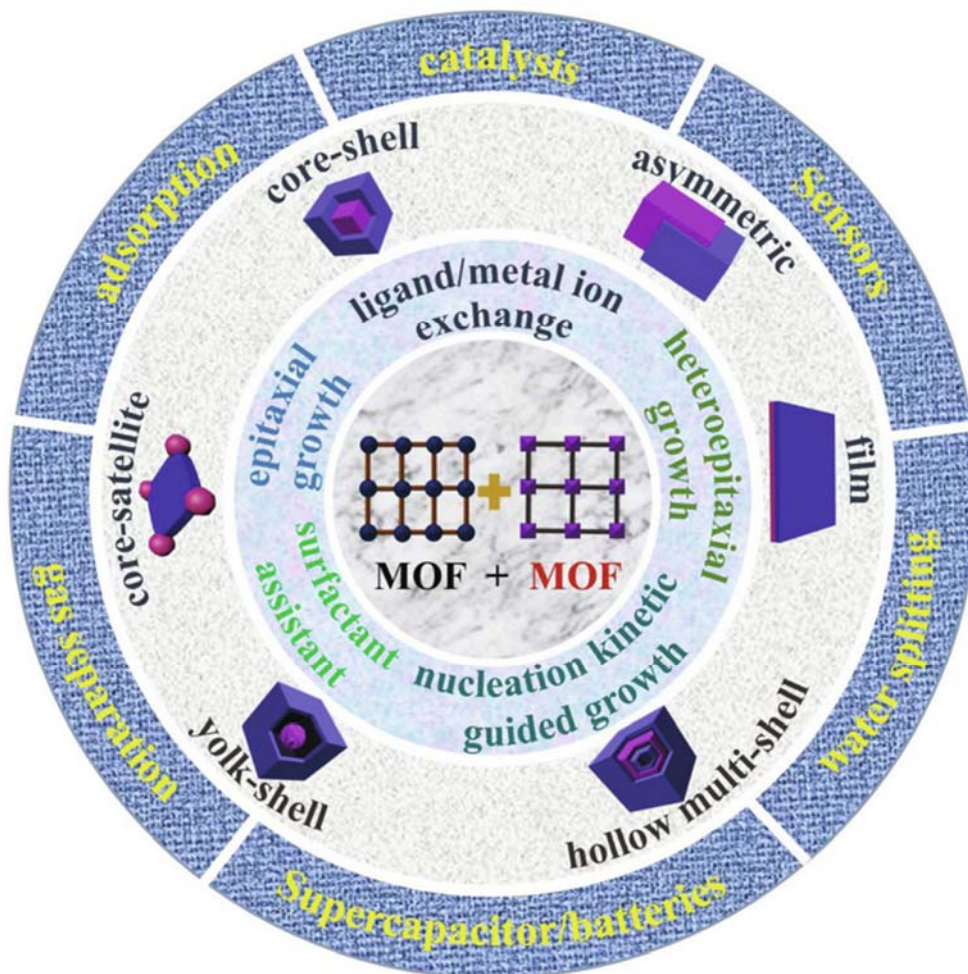
با وجود استراتژی‌های مختلف برای سنتز، هیبریدهای MOF-on-MOF را می‌توان از نظر معماری به شش گره فرعی طبقه بندی کرد: هسته-پوسته، چند پوسته توخالی، هسته-ماهواره، پوسته زرده، فیلم و ساختار نامتقارن. هیبریدهای MOF-on-MOF که دارای معماری هسته-پوسته هستند در مقایسه با MOF‌های خالص تشکیل دهنده خود پایدارتر هستند. وجود پوسته باعث ایجاد یک محیط واکنش تقریباً بی اثر می‌شود. همچنین، هیبرید حاصل با داشتن چندین نوع مرکز فلزی یا پیوند دهنده، قادر به ایجاد اثر هم افزایی و بهبود فعالیت است (۵۰-۴۸).

در ترکیبات MOF-on-MOF، یک قالب فلز-آلی روی قالب فلز-آلی دیگری ساخته می‌شود. عمده‌تاً چهار رویکرد در تنظیم پارامترهای ساختاری MOF‌ها و مواد عملکردی مشتق شده از آن‌ها وجود دارد: (۱) تنظیم گره‌های فلزی و لیگندها در MOF‌ها، (۲) کنترل مورفولوژی MOF‌ها، (۳) ساخت هیبریدهای مبتنی بر MOF‌ها، و (۴) ساخت مواد مشتق شده از MOF‌ها. برای رویکرد اول، گره‌ها و لیگندهای فلزی مختلف و همچنین ترکیب‌های چندگانه آن‌ها فضای عظیمی را برای تنظیم ساختاری و ترکیبی MOF‌ها فراهم می‌کنند. برای استراتژی دوم، کنترل مورفولوژی ظرف MOF‌ها به طور فزاینده‌ای مورد توجه قرار گرفته است. تفاوت عمده بین رویکردهای ۳ و ۴ این است که MOF‌ها در قالب هیبریدهای مبتنی بر MOF نگهداری می‌شوند، اما در مواد مشتق شده از MOF به ترکیبات دیگر تبدیل می‌شوند. به عنوان مثال، MOF‌ها به عنوان الگو/پیش ساز برای سنتز مواد مبتنی بر کربن، اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدهای فلزی، سولفیدهای فلزی و فسفیدهای فلزی استفاده شده‌اند. بر اساس رویکردهای ۱ و ۲، که عمده‌تاً تغییرات در سطح MOF می‌باشد، ترکیبات مبتنی بر MOF با ترکیب یک گونه انتخابی با یک یا چند ترکیب مختلف از طریق رویکرد ۳ تولید می‌شوند. همچنین

واحدهای ساختاری "خارجی" مزدوج شامل گونه‌های غیر MOF مانند نانوذرات، آنزیم‌ها، DNA و پلیمرها وجود دارند که منجر به تولید MOF با ترکیبات، خواص و عملکرد گسترده می‌شود. اخیراً، طراحی جذاب ترکیب MOF بر روی MOF به عنوان یک رویکرد جایگزین برای ساخت ترکیبات از طریق ادغام دو یا چند نوع مختلف MOF توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است. این ترکیب عمدتاً با سنتز MOF‌های مهمان در MOF‌های میزبان از پیش سنتز شده یا مسیرهای کنترل شده جنبشی رشد محقق می‌شود. ترکیب و یا ویژگی MOF‌های مهمان اغلب با میزبان‌ها متفاوت است. بنابراین، طراحی MOF-on-MOF نه تنها می‌تواند ترکیب (به عنوان مثال لیگاندها و یا مراکز فلزی) بلکه تنوع ساختاری (مانند منافذ، خواص سطح و عملکرد) MOF‌ها را نیز غنی کند (۴۳).

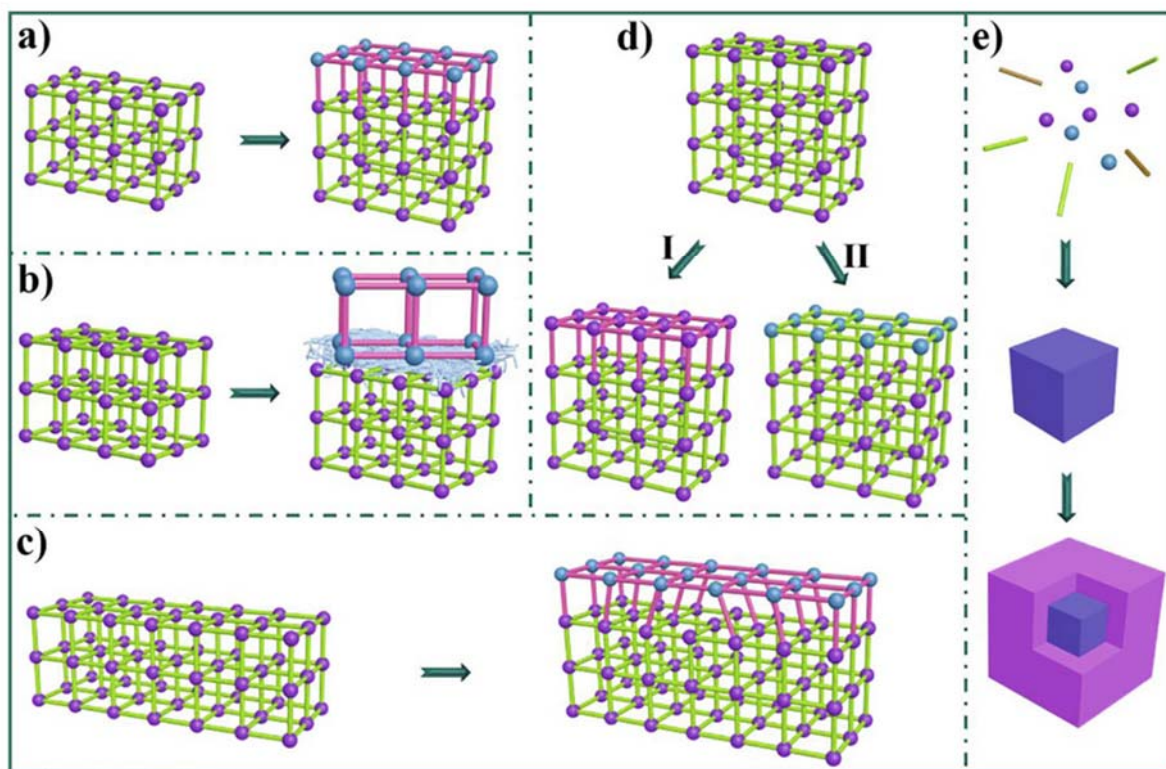
از زمان سنتز ترکیبات قالب فلز - آلی هسته - پوسته از طریق رشد اپیتاکسیال گزارش شده توسط محققان (۵۱)، پیشرفت‌های وسیعی در این زمینه حاصل شده است. برای مثال، در پژوهشی هیبریدهای MOF-on-MOF با ساختارهای هسته - ساتلیت که به خوبی تعریف شده و قابل تنظیم بودند از طریق رشد اپیتاکسیال انتخابی مکان سنتز شدند (۵۲، ۵۳). اخیراً، در تحقیق دیگری رویکردی با عملکرد مونتاژ انتخابی چندگانه گزارش شد که ترکیبات MOF-on-MOF را از ساختارهای ناهمسان دوتایی به سه تایی گسترش داد (۵۴). تا به امروز، ترکیبات مختلف MOF-on-MOF با معماری‌های مختلف با استفاده از رویکردهای مختلف مانند رشد اپیتاکسیال، رشد به کمک سورفاکتانت، رشد هترواپیتاکسیال، تبادل لیگاند و رشد هدایت شده جنبشی هسته‌زایی و سایر روشها با موفقیت توسعه یافته‌اند (شکل ۸) (۵۱-۵۹). ترکیبات MOF-on-MOF در مقایسه با واحدهای منفرد، عملکرد کاربردی بهتری در کاتالیز (۶۰) نشان داده‌اند. علاوه بر این، مشابه MOF‌های منفرد، ترکیبات MOF-on-MOF همچنین پیش سازهای امیدوارکننده‌ای برای سنتز سایر مواد کامپوزیتی کاربردی، به ویژه اکسیدهای فلزی (۶۱) و مواد مبتنی بر کربن (۶۲-۶۴) با عملکرد بهبود یافته در ذخیره/تبدیل انرژی، جداسازی و کاتالیز ناهمگن هستند.

اخیراً، چندین نمونه معمولی در مورد رشد اپیتاکسیال MOF-on-MOF ساختار پوسته هسته در بررسی‌های مربوط به MOF‌های فلزی مخلوط و مجموعه‌های MOF سلسله مراتبی بررسی شد (۶۵، ۶۶). رشد اپیتاکسیال یک رویکرد مفید برای ساخت MOF-on-MOF هیبریدی با ترکیب و ساختار قابل کنترل می‌باشد. در یک فرآیند رشد اپیتاکسیال، رسوب یک ماده کریستالی بر روی یک سطح کریستالی با جهت گیری یکسان و فاصله‌های شبکه مشابه اتفاق می‌افتد. تا به امروز، رشد اپیتاکسیال یکی از گسترده‌ترین استراتژی‌های کاربردی برای سنتز هیبریدهای MOF-on-MOF بوده است. همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، یک MOF میزبان با سطوح کاملاً مشخص ابتدا به عنوان بستر سنتز می‌شود. سپس، MOF مهمان، که جهت‌گیری وجهی و فاصله شبکه را با MOF میزبان به خوبی نشان می‌دهد، به صورت مناسب روی رابط رشد می‌کند و هیبریدهای MOF-on-MOF را تولید می‌کند. نکته مهم این روش، انتخاب میزبان و مهمان مناسب برای رشد مواد MOF-on-MOF می‌باشد. محدودیت اصلی این استراتژی این است که انتخاب‌های محدودی از ترکیب MOF‌های میزبان-مهمان برای رشد اپیتاکسیال وجود دارد (۶۷).



شکل ۸. رویکردهای سنتز، ساختارها و کاربردهای ترکیبات MOF-on-MOF (۴۳).

Fig. 8. MOF-on-MOF: Synthetic strategies, structures and applications (43).



شکل ۹. روشهای سنتز هیبریدهای MOF-on-MOF: از جمله رشد اپیتاکسیال (a)، رشد به کمک سورفکتانت (b)، رشد هترواپیتاکسیال (c)، تبادل لیگاند (I) / یون فلز (II) و رشد هدایت شده سینتیکی هسته زایی (e) (۴۳).

Fig. 9. Synthesis strategies of MOF-on-MOF: epitaxial growth (a), surfactant assistant growth (b), heteroepitaxial growth (c), ligand (I) / metal ion (II) exchange (d) and nucleation kinetic guided growth (e) (43).

معماری MIL-100 با هشت وجهی های اکسید آهن (FeO_6) مشخص می شود که از طریق لیگاندهای آلی تری میزیک اسید (۱،۳،۵-بنزنتری کربوکسیلیک اسید) به هم متصل شده اند و هر یون آهن با شش اتم اکسیژن کثوردینه می شود و در نتیجه یک خوشه منسجم تشکیل می دهد. ماهیت متخلخل آن، قرارگیری مولکول های مهمان مختلف را در حفره ها و کانال ها تسهیل می کند، با ابعاد منافذی که معمولاً از ۲۱ تا ۲۸ آنگستروم متغیر است. ماهیت به هم پیوسته خوشه ها منجر به ساختاری پایدار می شود که قادر به تحمل عملیات حرارتی و شیمیایی ملایم است و در نتیجه دوام قالب را افزایش می دهد. این قالب فلزی-آلی با مساحت سطح استثنایی، تخلخل بالا و استحکام ساختاری خود متمایز است. MIL-100(Fe) یک MOF همه کاره با پتانسیل قابل توجه در زمینه های مختلف مانند ذخیره سازی گاز، جذب، کاتالیز، حسگری و کاربردهای الکتروشیمیایی است که به دلیل خواص ساختاری و شیمیایی منحصر به فرد آن می باشد (۶۸-۷۴).

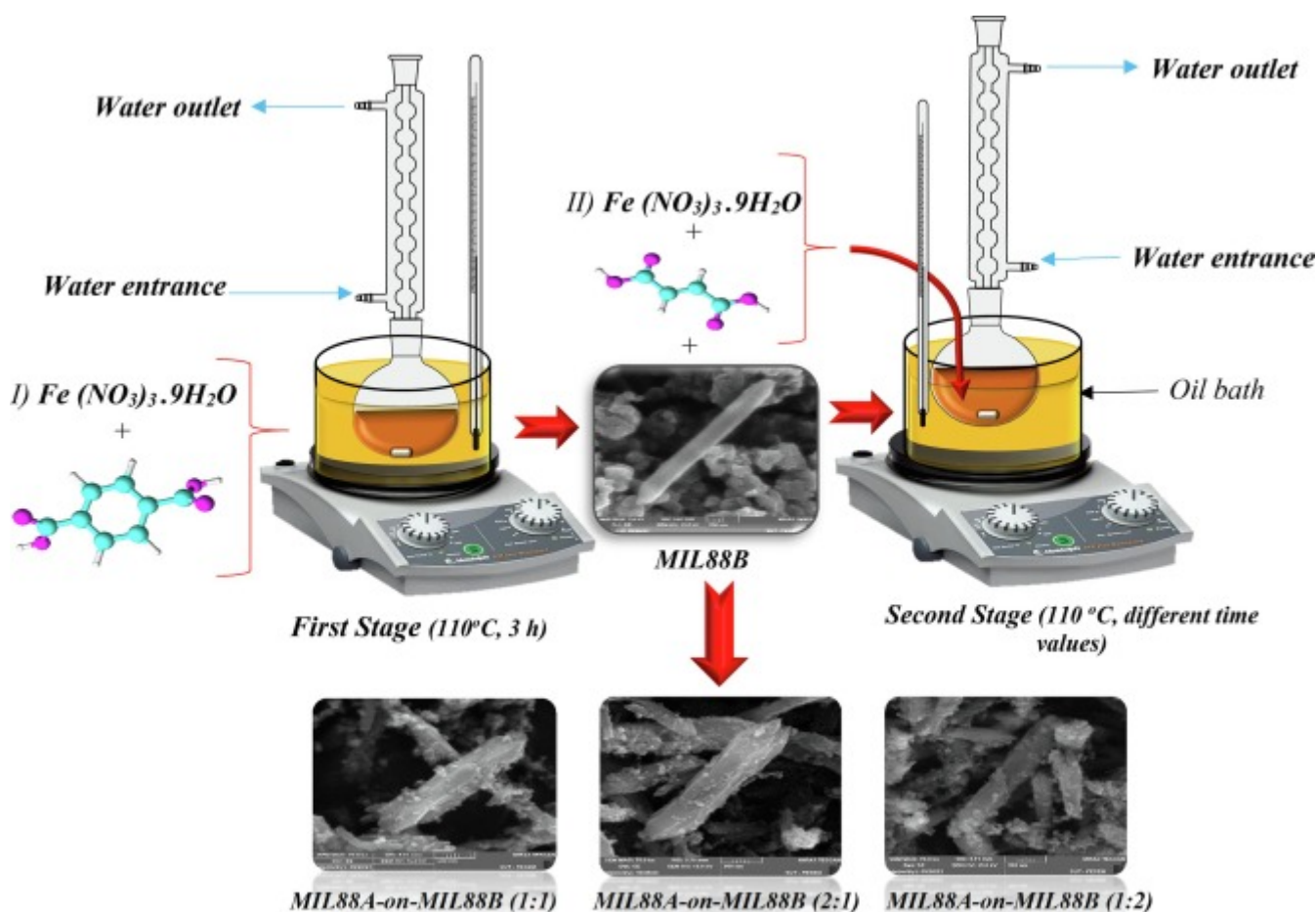
قالب ایمیدازولی ژئولیتی (ZIF) نوعی MOF با ساختار اسکلت ژئولیت است که پس از واکنش در یک حلال با استفاده از Zn یا Co به عنوان منبع فلز و ایمیدازول به عنوان لیگاند آلی ایجاد می شود. ZIF ها از زمان اولین استفاده در سال ۲۰۰۶ در بسیاری از مراکز به کار گرفته شده اند (۷۵). ZIF-8 عضوی از خانواده ایمیدازولات ژئولیتی است، جایی که MOF معمولی متشکل از لیگاندهای ۲-متیل ایمیدازول و Zn(II) به طور گسترده به عنوان یک کاتالیز در انواع مختلف واکنش ها [۱۰۶]، واکنش فوتوکاتالیزی (۷۷) و واکنش های جذب (۷۸) مورد استفاده قرار گرفته است. اندازه منافذ و ساختار ZIF-8 به راحتی قابل تنظیم است این ماده را برای اصلاح مناسب می سازد. در نتیجه، ویژگی های شیمیایی منحصر به فرد و ساختار فیزیکی ZIF-8 فرصت

مناسبی را برای طراحی و کاربرد آن در کاربردهای جذب و فوتوکاتالیزی و همچنین به عنوان یک گزینه فوق العاده برای تحقیقات در حذف آلاینده های آب ارائه می کند (۷۹-۸۲).

ترکیبات مختلفی بر پایه MOF سنتز شدند (۸۳). در واقع سنتز سبز هیبریدهای MIL88A-on-MIL88B با مواد اولیه غیر سمی و سازگار با محیط زیست یکی از مزایای پژوهشها است در مقالات قبلی (۵۵، ۸۴)، این هیبرید با استفاده از حلال DMF سنتز شده است اما در تحقیق دیگری از حلال آب به عنوان حلال سبز استفاده شده است (۳۹). یکی دیگر از عواملی که باعث تجلی این ترکیب می شود، استفاده دوگانه از آن در حذف آلاینده ها است، بنابراین این ترکیب قادر است در مجاورت نور، فرآیند فوتوکاتالیزی و حتی در تاریکی (در صورت عدم وجود نور) حذف آلاینده ها را با بهره مندی از جذب سطحی انجام دهد. سرعت رشد MOF در طول زمان بهینه شده است. سپس با در نظر گرفتن زمان بهینه، نسبت های MOF بهینه شدند. تتراسایکلین و رنگزها (مستقیم قرمز ۸۰، مستقیم قرمز ۲۳، اسید آبی ۹۲ و راکتیو نارنجی ۱۴) به عنوان آلاینده های مدل برای فرآیند جذب مورد استفاده قرار گرفته است. به منظور بررسی عملکرد فوتوکاتالیزی این هیبریدها از دیدگاه دیگر، تجزیه تتراسایکلین مورد ارزیابی قرار گرفته است. برای سنتز هیبریدهای ناهمگن MIL88A-on-MIL88B (MIL88B@MIL88A)، ابتدا ساختار میله مانند MIL88B سنتز و متعاقباً بر روی سطح آن با رشد MIL88A تشکیل شده است. سینتیک تخریب فوتوکاتالیزی و مکانیسم مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین ایزوترم و سینتیک جذب بررسی شده است.

۴. سنتز ترکیبات MOF-on-MOF

برای سنتز ترکیبات MOF-on-MOF ابتدا هر کدام از MOF ها به تنهایی سنتز می شود سپس ترکیب MOF-on-MOF سنتز می گردد که در ادامه به برخی موارد اشاره می شود. روش سنتز MIL88B به صورت زیر است: ابتدا MIL88B از طریق سنتز سبز تشکیل شد. نیترات آهن (۲ میلی مول = ۰.۸۰۸ گرم) در ۳۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شد. سپس اسید ترفتالیک (۳ میلی مول = ۰.۴۹۸ گرم) به طور جداگانه در ۳۰ میلی لیتر D.I. قلیایی حل شد. آب پس از افزودن محلول دوم، فلاسک ته گرد به مدت ۳ ساعت در یک حمام روغن در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد رفلکس شد، در حالی که به صورت مکانیکی با سرعت ثابت هم زدن می شد. در نهایت محصول با سانتریفیوژ در دور ۷۰۰۰ جدا شد و سپس سه بار در آب دیونیزه و اتانول شستشو شد. سپس پودر به مدت یک شب در یک کوره با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد (۸۵-۸۷، ۳۹) (شکل ۱۰، مرحله اول).



شکل ۱۰. روش سنتز مواد کامپوزیتی (۳۹)

Fig. 10. Method of composite materials synthesis (39).

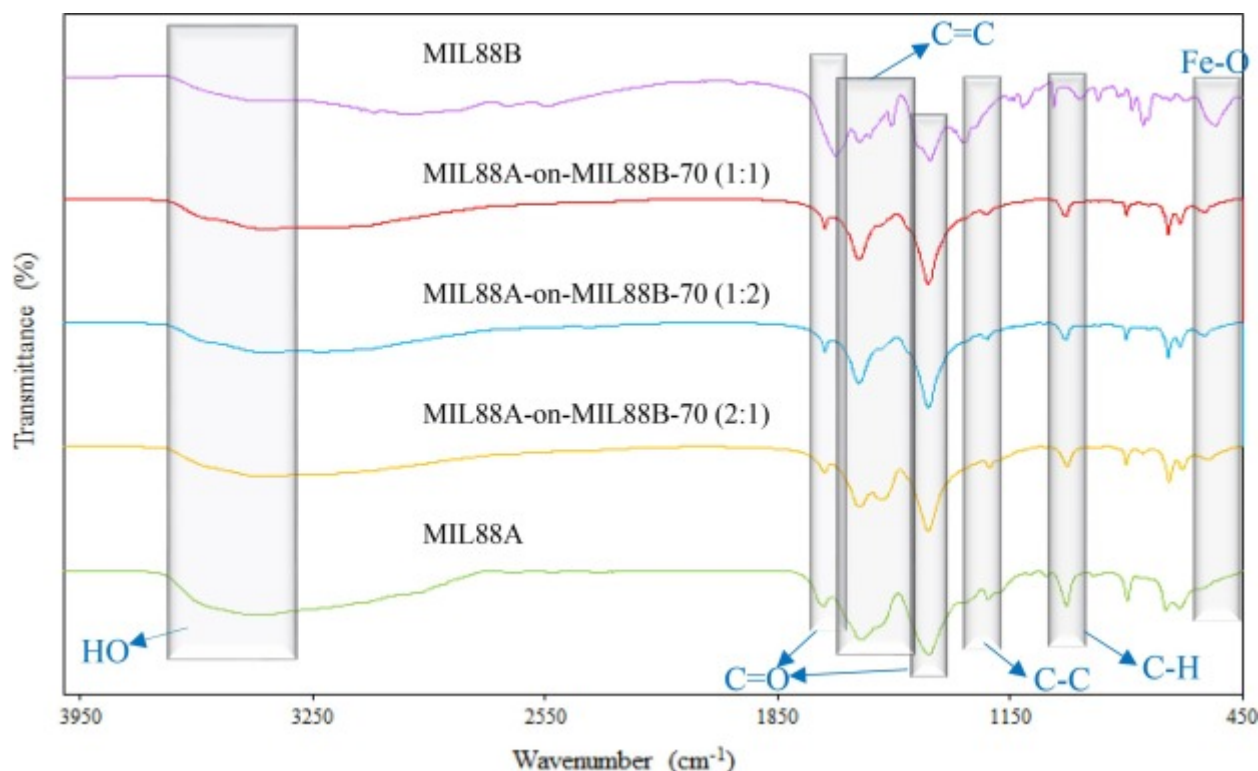
روش سنتز MIL88A به صورت زیر است: برای سنتز MIL88A، روشی مشابه MIL88B انجام شد، به شرح زیر: ۰.۳۴۸ گرم (۳ میلی مول) اسید فوماریک و ۰.۸۰۸ گرم (۲ میلی مول)، نیترات آهن به یک فلاسک ته گرد با ۳۰ میلی لیتر آب دیونیزه اضافه شد. آب محلول به دست آمده به خوبی هم زده شد و سپس در شرایط رفلکس، در حمام روغن ۱۱۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. رسوب به دست آمده با سانتریفیوژ در ۷۰۰۰ دور در دقیقه بازیابی شد. محصول پودر نارنجی شکل بارها با آب دیونیزه شسته شد. آب و اتانول برای حذف مواد خام اضافی که در واکنش ها شرکت نکرده اند. در نهایت، محصول به مدت یک شب در کوره ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شد (۸۳، ۸۸).

روش سنتز MIL88A-on-MIL88B به صورت زیر است: محلول پیش ساز اول حاوی MIL88B (۰.۲ گرم) و آب دیونیزه (۱۵ میلی لیتر) به مدت ۵ دقیقه در یک فلاسک ته گرد تحت سونیکاسیون قرار گرفت. نیترات آهن (۰.۸۰۸ گرم)، اسید فوماریک (۰.۳۴۸ گرم)، و ۱۵ میلی لیتر آب دیونیزه شده به ترتیب اضافه شد. پس از اختلاط کامل، در حمام روغن (۱۱۰ درجه سانتیگراد) در زمانهای مختلف (۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۷۰، ۱۰۵، ۱۴۰ و ۱۸۰ دقیقه) رفلکس شد که به شرح زیر نامگذاری شد: MIL88A-on-MIL88B-5، MIL88A-on-MIL88B-105، MIL88A-on-MIL88B-70، MIL88A-on-MIL88B-30، MIL88A-on-MIL88B-15، MIL88A-on-MIL88B-140 و MIL88A-on-MIL88B-180. ذرات MIL88A-on-MIL88B تا دمای اتاق خنک شدند و

با سانتریفیوژ جدا شدند، سپس با آب و اتانول شسته شدند و خشک شدند. لازم به ذکر است که در این قسمت نسبت جرم MIL88A-on-MIL88B (۱:۱) هیبرید است (۸۳،۸۹) (شکل ۱۰، مرحله دوم).
روش سنتز هیبرید با استفاده از نسبت جرم نسبی MIL88B و MIL88A به صورت زیر است: با در نظر گرفتن ۷۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای عملکرد حذف آلاینده هیبریدهایی که در زمان‌های مختلف سنتز شده‌اند، به منظور ارزیابی تأثیر نسبت مولی اجزای هیبرید، تمامی عوامل از جمله زمان (۷۰ دقیقه) ثابت نگه داشته شدند و تنها مقدار مواد خام M88A مورد استفاده برای ایجاد هیبرید، تغییر کرد. در یک فلاسک ته گرد، یک محلول پیش ساز از ۱۵ میلی لیتر آب D.I و ۰.۲ گرم MIL88B به مدت ۲۲ دقیقه تحت فراصوت قرار گرفت، سپس نسبت های مولی مختلف (۱، ۲ و ۴ میلی مول) نیترات آهن، اسید فوماریک (۱/۵، ۳ و ۶ میلی مول) و ۱۵ میلی لیتر آب دیونیزه به ترتیب اضافه شد. محلول حاصل در حمام روغن (۱۱۰ درجه سانتیگراد) در زمان ۷۰ دقیقه رفلکس شد. ذرات M88A-on-M88B به شرح زیر نامگذاری شدند: M88A-on-M88B-70 (2:1)، M88A-on-M88B-70 (۱:۱) و M88A-on-M88B-70 (۱:۲)، در دمای اتاق سرد شده و با سانتریفیوژ جدا شدند و متعاقباً با آب شیرین و اتانول شسته شدند (۸۳،۸۹) (شکل ۱۰، مرحله دوم).

۵. شناسایی ترکیبات MOF-on-MOF

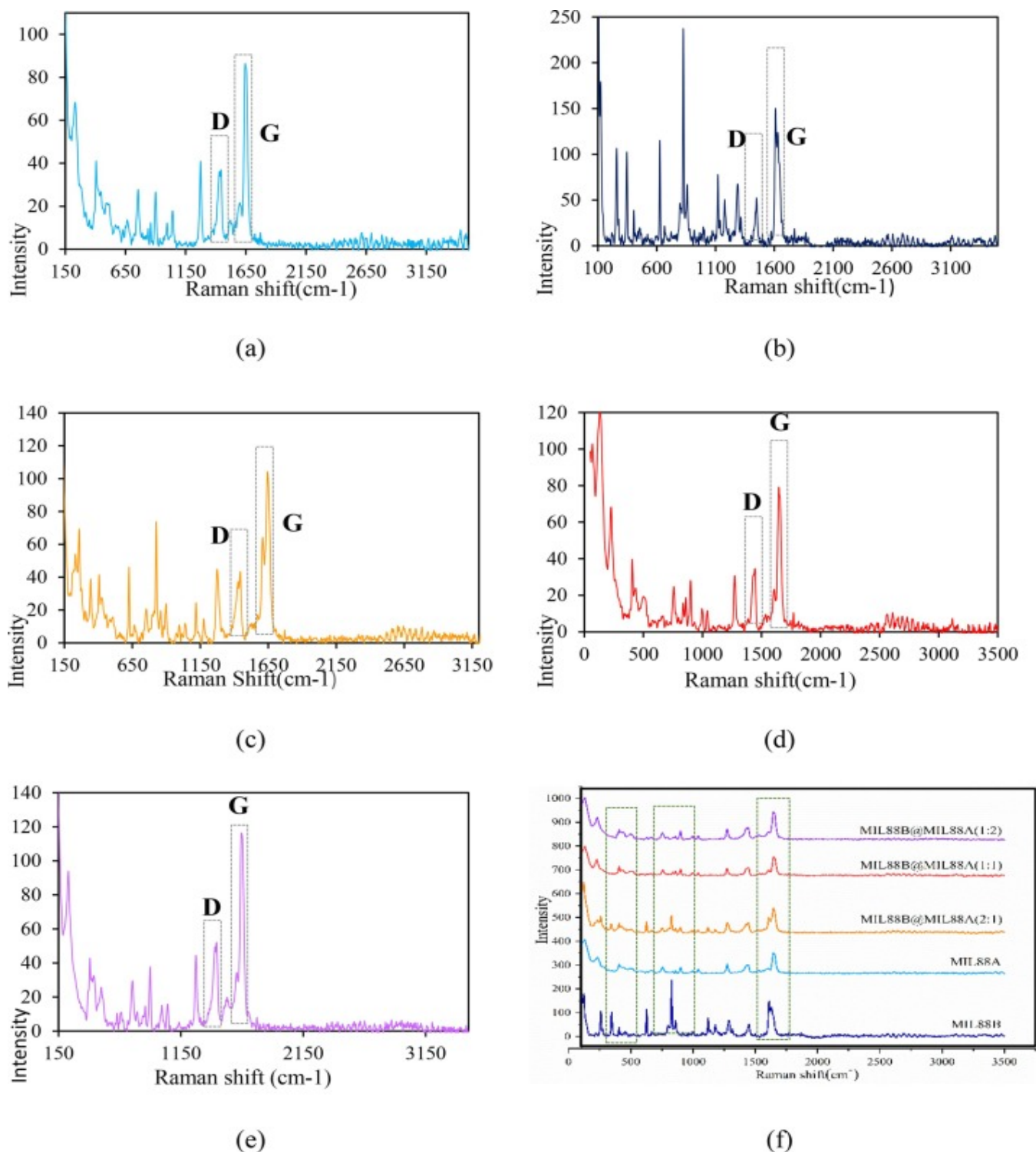
آنالیز FTIR برای شناسایی گروههای عاملی استفاده می شود. برای بدست آوردن گروه های عاملی و ساختار مولکولی مواد، طیف FT-IR آنالیز شد (شکل ۱۱). پیک پهنی در محدوده $3400 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ وجود حلال های باقیمانده در منافذ MOFs را نشان می دهد. ارتعاشات نامتقارن و متقارن گروه های کربوکسیل لیگاند MOFs به صورت دو پیک در اعداد موجی 1390 و 1710 cm^{-1} شناسایی شده است، ارتعاشات پیوندهای کربن-کربن نیز پیک های دیگری را در 1540 و 1610 cm^{-1} ایجاد کرده است. در محدوده $1200 - 1250$ و $980 - 950 \text{ cm}^{-1}$ ، دو قله از ارتعاشات کششی C-C و C-H به ترتیب نشان داده شده است. علاوه بر این، یک پیک در 556 cm^{-1} به نوار ارتعاشی Fe-O ناشی از پیوند آهن با لیگاندهای آلی اشاره دارد. از آنجایی که دو MOF تقریباً گروه های عملکردی مشابهی دارند، تفاوت جزئی و ناچیز در مطالعه IR آنها درک شد. بنابراین، طیف FT-IR برای اثبات ساختار هیبریدهایی سنتز شده به تنهایی کافی نیست. در واقع از آن به عنوان یک آزمون تکمیلی استفاده شده است (۹۰-۹۴).



شکل ۱۱. مواد سنتز شده طیف FTIR (MIL88B، MIL88A-on-MIL88B-70 (1:1)، MIL88A-on-MIL88B-70 (1:2)، MIL88A-on-MIL88B-70 (2:1)، و MIL88A) (۳۹).

Fig. 11. Synthesized materials FTIR spectrum MIL88B, MIL88A-on-MIL88B-70 (1:1), MIL88A-on-MIL88B-70 (1:2), (c) MIL88A-on-MIL88B-70 (2:1), and MIL88A (39)

تجزیه و تحلیل رامان برای ارزیابی و شناسایی سازه های تولید شده و ارزیابی هندسی آنها به منظور تشکیل هیبرید انجام می شود (۹۵). شکل ۱۲ طیف رامان ترکیبات مختلف را نشان می دهد. مشخصه همه طیف ها، قله های قوی و تیز در محدوده $1640-50 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات متقارن $\text{C}=\text{C}$ نسبت داده می شود (۹۲). نوارهای در محدوده $1440-50 \text{ cm}^{-1}$ و $1570-1590 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات متقارن و نامتقارن گروه های کربوکسیلات در ساختار لیگاندها هستند، باندهای دیگر در محدوده $1270-90 \text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده ارتعاشات $\text{C}-\text{O}$ هستند. دو قله متمایز را در محدوده $1440-50 \text{ cm}^{-1}$ و $1610-50 \text{ cm}^{-1}$ شناسایی کرد، به ترتیب با اشاره به باندهای D و G این مواد. در واقع، نقص در شبکه اتمی کربن مربوط به باند D و درجه هیبریداسیون sp^2 مرتبط با باند G است. باند D نشان دهنده وجود ارتعاشات کربن با هیبرید sp^3 است که به گروه های عملکردی حاوی اکسیژن اضافه می شود و به تنفس A1g اشاره دارد زیرا شدت باند D ممکن است نشان دهنده تبدیل sp^2 به sp^3 و کربن باشد. باند G به تبلور اشاره دارد و پراکندگی فوتون های $\text{E}2\text{g}$ را نشان می دهد و در ساختار ترکیبات بین کربن sp^2 قرار دارد. شدت ID/IG مواد سنتز شده و مقایسه آنها در جدول ۱ خلاصه شده است.



شکل ۱۲. طیف رامان (a) MIL88A، (b) MIL88B، (c) MIL88A-on-MIL88B-70 (2:1)، (d) MIL88A-on-MIL88B-70 (1:1)، (e) MIL88A-on-MIL88B-70 (1:2)، و مقایسه مواد (f) (۳۹).

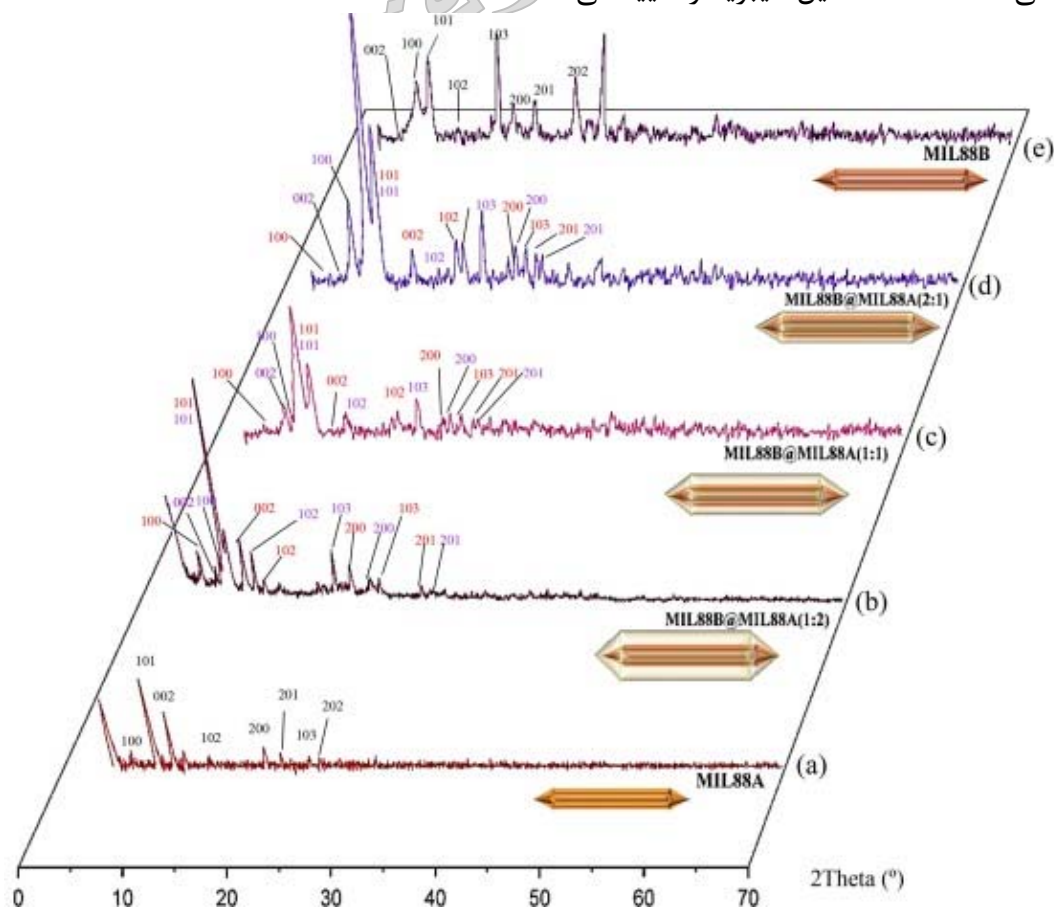
Fig. 12. Raman spectra MIL88A (a), MIL88B (b), MIL88A-on-MIL88B-70 (2:1) (c), MIL88A-on-MIL88B-70 (1:1), (d) MIL88A-on-MIL88B-70 (1:2) (e), and comparison of materials (f) (39).

جدول ۱. شدت ID / IG مواد سنتز شده و مقایسه آنها (۳۹).

Table 1. ID / IG intensity of the synthesized material and their comparison (39)

MIL88A	MIL88B	MIL88A-on-MIL88B-70(1:2)	MIL88A-on-MIL88B-70(1:1)	MIL88A-on-MIL88B-70(2:1)
0.877	0.900	0.878	0.877	0.876

اگر الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب MIL88B به عنوان بطن اصلی در نظر گرفته شود که MIL88A در طول زمان بر روی آن تشکیل شده است، ظهور صفحات کریستالی مرتبط با MIL88A می‌تواند سنتز ساختار MIL88A-on-MIL88B را تایید کند. در واقع، با تجزیه و تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس اولیه دو MOF بکر، می‌توان اثرات صفحات کریستالی ایجاد شده در الگوی هیبریدی نا همگن پراش پرتو ایکس حاصل را تشخیص داد. شکل ۱۳ اثر افزایش نسبت جرمی MOF‌های اولیه را بر روی مدل هیبریدی MIL88A-on-MIL88B، پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد. پیک در محدوده $2\theta = 7.6-8^\circ$ نشان دهنده صفحه کریستالی MIL88A است که روی MIL88B (قسمت آبی) رشد کرده است. با افزایش نسبت جرم MIL88A به MIL88B، وضوح و شدت این پیک در الگوی پراش پرتو ایکس بهبود یافته است. علاوه بر این، قله صفحه کریستالی MIL88B ۱۰۳ در تمام نمونه‌ها ظاهر می‌شود و به خوبی قابل تشخیص است، در حالی که با کاهش نسبت جرم MIL88B در آنها، شدت این قله در الگوی XRD آنها نیز کاهش می‌یابد. دو پیک شاخص در مجاورت، که در محدوده $2\theta = 10-11^\circ$ دیده می‌شوند، مربوط به صفحات کریستالی ۱۰۰ و ۱۰۱ MOF هستند. پیک 12.051° در MIL88A-on-MIL88B به صفحات (۲۰۲) MIL88A اشاره دارد. در همین حال، پیک دیگر در 20.901° به صفحات ۲۰۲ MIL88B اختصاص داده شده است. سایر قله‌های MIL88B و پوخته‌های MIL88A به خوبی با الگوهای اشعه ایکس MIL88B و MIL88A مطابقت داشتند. جالب توجه است، با افزایش نسبت مولی هر یک از MOF‌های مادر، پیکهای پراش پرتو ایکس مربوطه واضح‌تر و مشخص‌تر می‌شوند. ظاهر صفحات کریستالی ۱۰۲، ۱۰۳، ۲۰۰ و ۲۰۲ MIL88A در الگوی XRD الگوی پراش پرتو ایکس اصلی MIL88B، تشکیل هیبرید را تایید می‌کند (۸۹، ۸۳).



شکل ۱۳. الگوهای پراش پرتو ایکس ترکیبات (a) MIL88A، (b) MIL88A-on-MIL88B-70 (1:2)، (c) MIL88A-on-MIL88B-70 (1:1)، (d) MIL88A-on-MIL88B-70 (2:1)، و (e) MIL88B (۳۹).

Fig. 5. Comparing wide-angle XRD patterns of MIL88A (a), MIL88A-on-MIL88B-70 (1:2) (b), MIL88A-on-MIL88B-70 (1:1) (c), MIL88A-on-MIL88B-70 (2:1) (d), and MIL88B (e) (39).

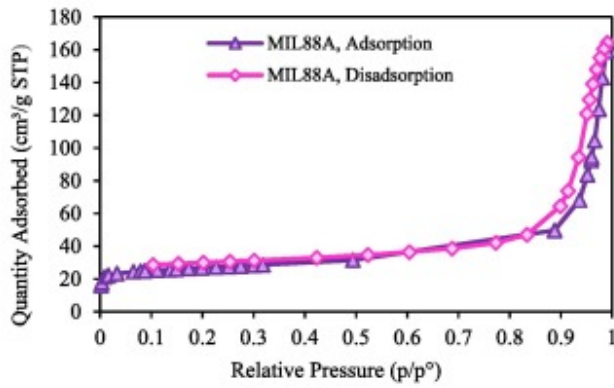
آنالیز BET برای بررسی مساحت سطح مواد استفاده می شود. از آنجایی که طبقه بندی انجمن بین المللی شیمی محض و کاربردی نانومواد متخلخل با اندازه منافذ بین ۲.۰ تا ۵۰.۰ نانومتر را به عنوان نانومواد مزوپور معرفی کرده است، می توان از جدول ۲ استنباط کرد که تمام مواد سنتز شده در این کار در این گروه قرار دارند. ایزوترم های جذب نانومواد سنتز و طبقه بندی انجمن بین المللی شیمی محض و کاربردی و پسماند آنها در شکل ۱۴ نشان داده شده است. اغلب بیان شده است که یک همبستگی بین شکل حلقه پسماند و پایه (اتصال، هندسه منافذ، و توزیع اندازه منافذ) مواد مزوپور وجود دارد (۹۶).

جدول ۲. داده های تجزیه و تحلیل BET برای مواد بکر سنتز شده و هیبریدهای آنها (۳۹).

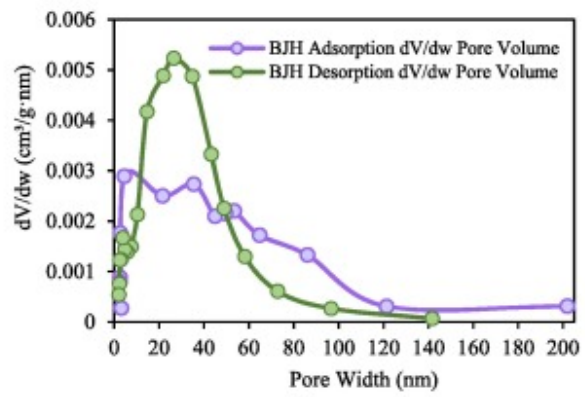
Table 2. BET analysis data for synthesized pristine nanomaterial and their hybrids (39)

<i>Adsorbent type</i>	<i>BET [m²/g]</i>	<i>V_m [cm³/g]</i>	<i>P_{diam} [nm]</i>
<i>MIL88A</i>	85.06	0.40	5.95
<i>MIL88B</i>	141.09	0.47	4.20
<i>MIL88A-on-MIL88B (1:1)</i>	26.73	0.198	12.95
<i>MIL88A-on-MIL88B (1:2)</i>	27.59	0.1878	12.64
<i>MIL88A-on-MIL88B (2:1)</i>	46.01	0.1547	8.67

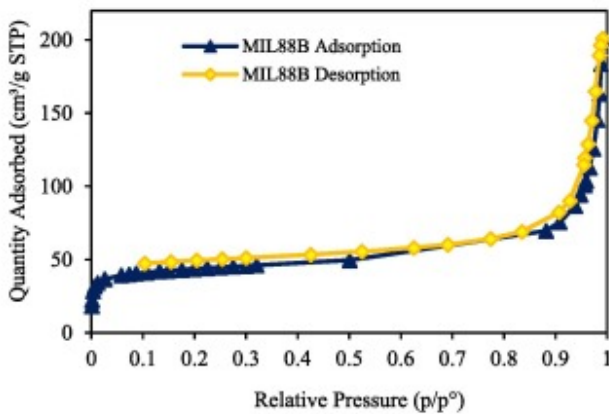
مقاله پذیرفته شده



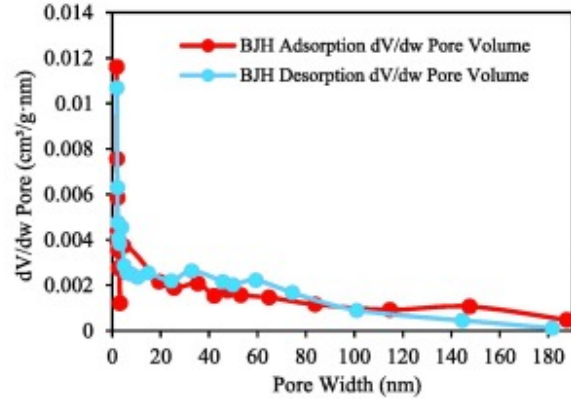
(a)



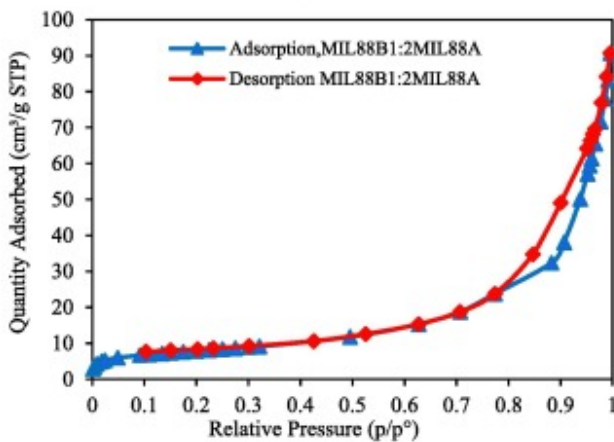
(b)



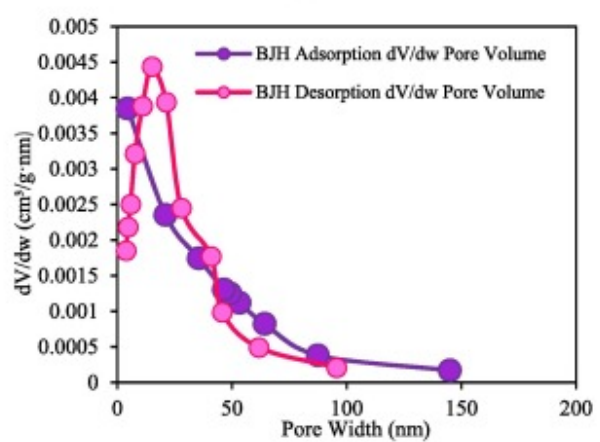
(c)



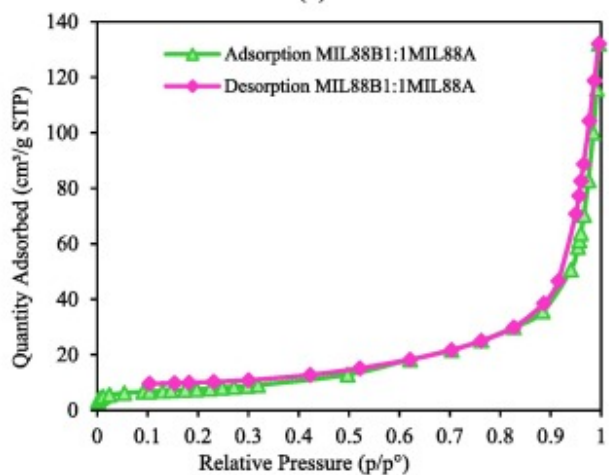
(d)



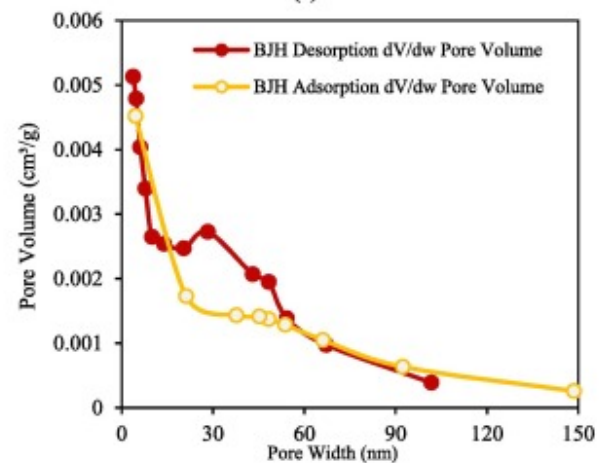
(e)



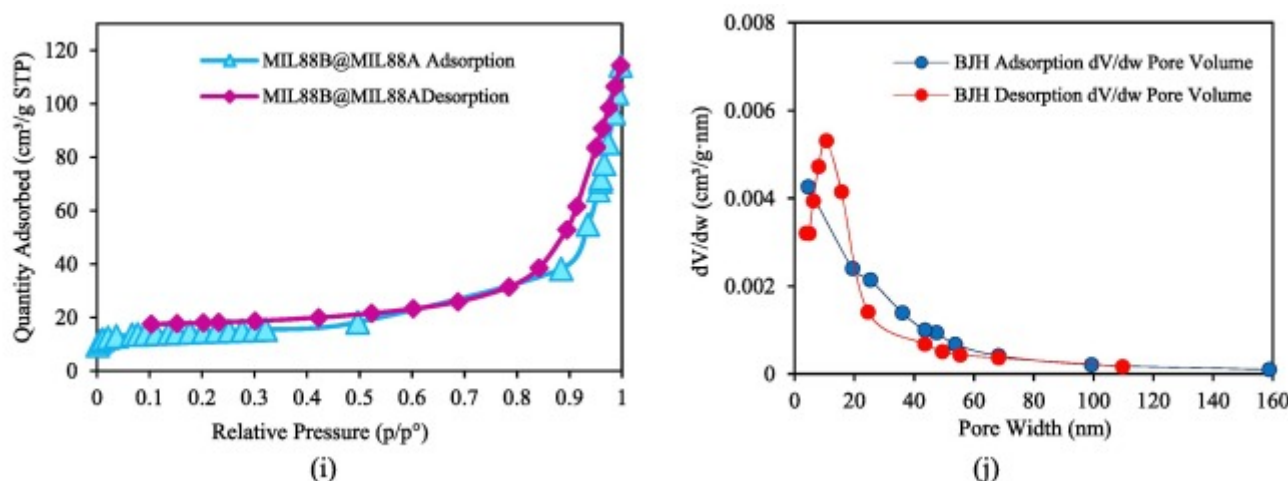
(f)



(g)



(h)



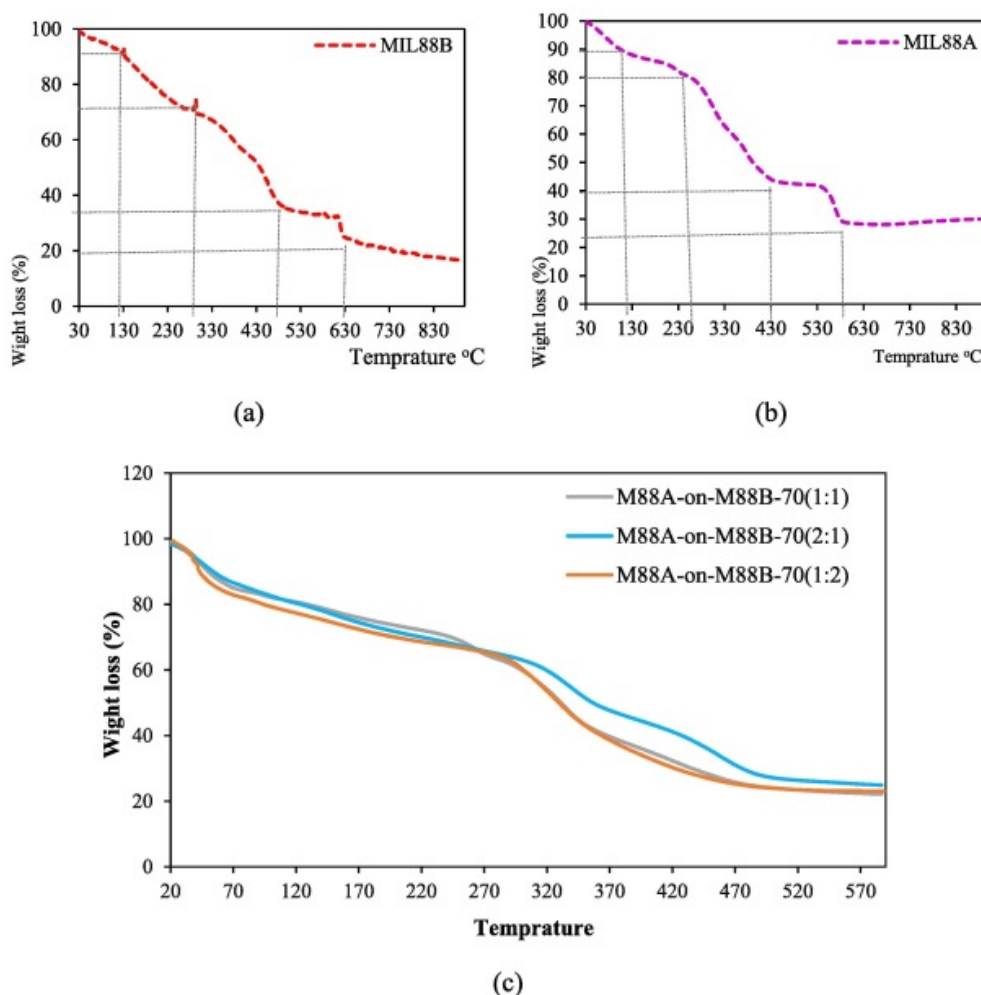
شکل ۱۴. نمودار جذب-واجذب N_2 نانومواد بکر MIL88A(a,b)، MIL88B(c,d)، و هیبریدهای آنها MIL88A-on-MIL88B-70 (1:2) (e,f)، MIL88A-on-MIL88B-70 (1:1) (g,h)، و MIL88A-on-MIL88B-70 (2:1) (i,j) (۳۹).

Fig. 14. N_2 adsorption-desorption plot of pristine nanomaterial MIL88A(a,b), MIL88B(c,d), and their hybrids MIL88A-on-MIL88B-70 (1:2) (e,f), MIL88A-on-MIL88B-70 (1:1) (g,h), and MIL88A-on-MIL88B-70 (2:1) (i,j) (39).

در مزوپورها ابتدا تشکیل تراکم چندلایه و سپس تراکم مویرگی به عنوان مکانیسم جذب ارائه می شود که از ایزوترم های نوع IV (a) یا نوع IV (b) وابسته به اندازه مزوپورها به دست می آید. همه نمونه های سنتز شده در این کار با ایزوترم های نوع IV (a) مطابقت دارند زیرا چگالی مویرگی این نوع مزوپور (بیش از ۴ نانومتر) پسماند را خاتمه می دهد (۹۷). نانومواد با نوع هیستریزیس H2 یا H5، علیرغم پایداری فوق العاده جذب، به دلیل پدیده های مختلف به دلایل مختلف، شاخه واجذب را به تاخیر می اندازد. بر اساس نمودارهای هیستریزیس ارائه شده، استنباط شد که MOF های خالص از پسماند H2 پیروی می کنند، در حالی که نمونه های ترکیبی با پسماند H5 مطابقت دارند (۹۸). حلقه های هیستریزیس به ویژگی های خاصی از ساختار منافذ و مکانیک جذب زیرین نسبت داده می شوند. حلقه های هیستریزیس نوع H2 توسط ساختارهای منفذی پیچیده تری ارائه می شود که در آنها اثرات شبکه مهم است. شاخه واجذب بسیار شیب دار می تواند به انسداد / نفوذ منافذ در محدوده باریکی از گردن منافذ یا تبخیر ناشی از کاویتاسیون مربوط باشد. در حالی که حلقه نوع H5 غیرمعمول است، اما دارای یک شکل متمایز مرتبط با ساختارهای منافذ خاصی است که حاوی مزوپورهای باز و تا حدی مسدود شده است. ویژگی مشترک حلقه های H5 کاهش شدید شاخه دفعی است، که این تغییر حلقه های هیستریزیس از H2 به H5 و بسته شدن مزوپورها ممکن است به دلیل همپوشانی دو نوع MIL در هیبرید MIL88A-on-MIL88B رخ داده باشد. ساختار، و این می تواند تاییدی بر تشکیل یک نانوهیبرید ناهمگن باشد (۹۹).

آنالیز TGA در تجزیه و تحلیل حرارتی اطلاعات مفیدی برای ارزیابی پایداری حرارتی و وجود ناخالصی های احتمالی یا مولکول های مهمان فراهم می کند. در تمام آنالیزهای TGA، کاهش وزن بسیار محدودی قبل از واکنش های ۱۳۰ درجه سانتی گراد برای تایید وجود آب یا اتانول به عنوان حلال های شستشو در حفره های ساختارهای MOF سنتز شده وجود داشت. علاوه بر این، در شکل ۱۵a، در محدوده ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد، تجزیه لیگاند H_2BDC و در نهایت فروپاشی قالب باعث کاهش وزن قابل توجهی شد. آخرین کاهش وزن در حدود ۶۰۰ درجه سانتیگراد با کربن شدن بیشتر اسکلت MOF و تشکیل کامپوزیت های Fe_3O_4 -کربن دنبال شد (۱۰۰). در شکل ۱۵b در TGA ترکیب MIL88A، مشابه آنچه قبلاً ذکر شد، کاهش

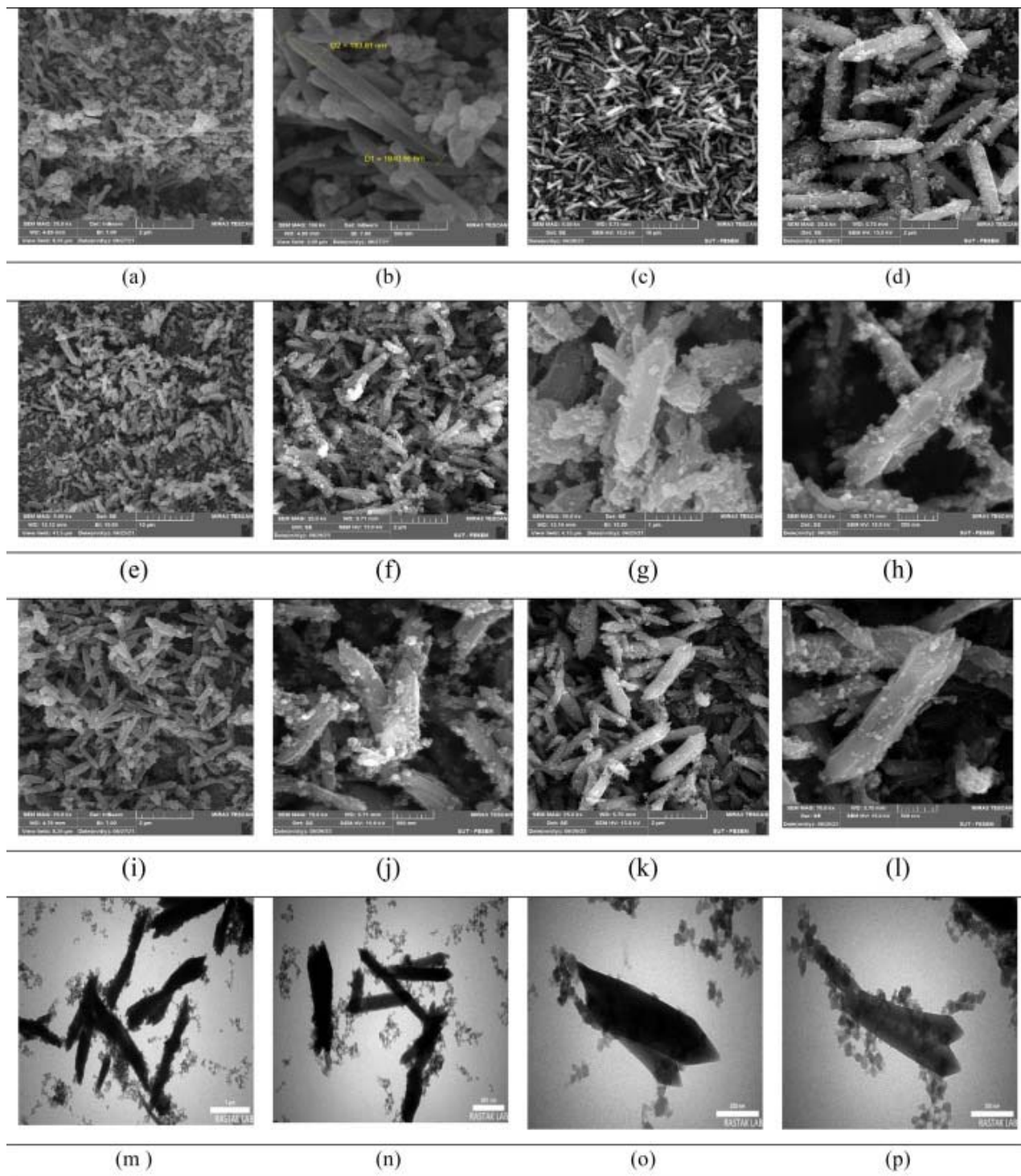
وزن اولیه که قبل از ۱۵۰ درجه سانتیگراد رخ داد، به معنای فروپاشی اسکلت آلی و همچنین آزاد شدن حلال های آبشویی است که به طور فیزیکی در ساختار MOF به دام افتاده بودند. همچنین، احتراق آلی گروه کربوکسیل اسید فوماریک به عنوان لیگاند آن منجر به کاهش وزن قابل توجه در حدود ۳۰۰ درجه سانتیگراد می شود. کاهش وزن بعدی، که در حدود ۵۰۰ درجه سانتیگراد رخ می دهد، به فروپاشی اسکلت اصلی اسکلت MOF و تشکیل کامپوزیت های Fe_3O_4 -کربن اشاره دارد (۱۰۰، ۱۰۱).



شکل ۱۵. تجزیه و تحلیل حرارتی (a) MIL88B، (b) MIL88A، و مقایسه MIL88A-روی-MIL88B-70 (1:1)، MIL88A-روی-MIL88B-70 (1:2)، MIL88A-روی-MIL88B-70 (2:1) (ج) (۳۹).

Fig. 15. Thermogravimetric analysis of MIL88B (a), MIL88A (b), and comparing MIL88A-on-MIL88B-70 (1:1), MIL88A-on-MIL88B-70 (1:2), MIL88A-on-MIL88B-70 (2:1) (c) (39).

با توجه به تصاویر SEM و TEM از مواد سنتز شده، هیبریدها و والدین آنها ساختاری میله مانند شش ضلعی دارند (شکل ۱۶). به نظر می رسد هیبریدهای به دست آمده ضخیم تر از قالب اولیه خود (MIL88B) هستند. همانطور که مشاهده می شود، از آنجایی که MIL88A به طور ناهموار روی سطح MIL88B رشد می کند، ممکن است به طور کامل در هیبریدها متمرکز نباشد.

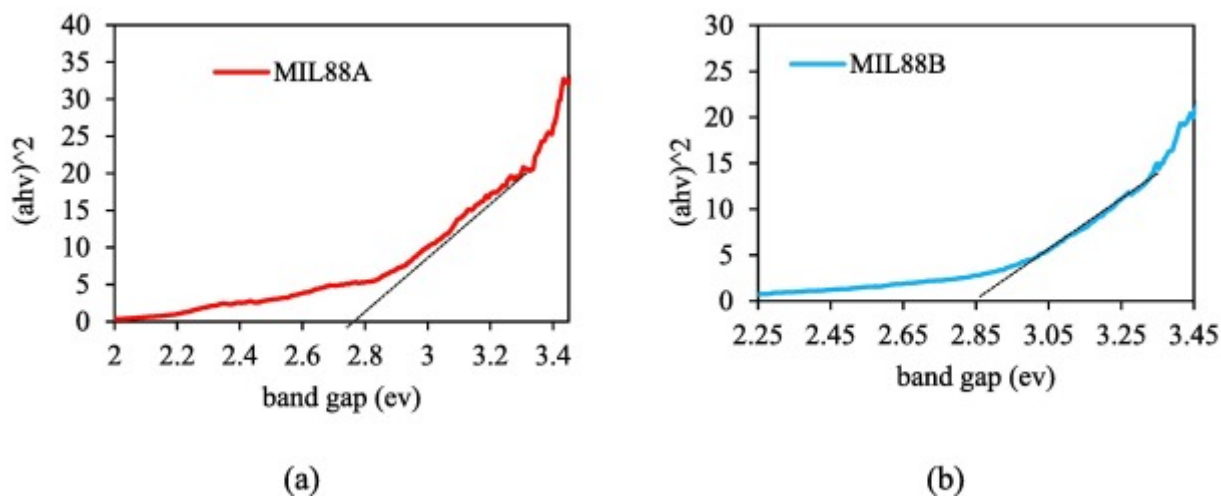


شکل ۱۶. تصاویر SEM MIL88B (a, b)، MIL88A (c, d)، MIL88A-on-MIL88B-70(1:1) (e, f, g, h)، MIL88A-on-MIL88B-70 (2:1) (i, j)، MIL88A-on-MIL88B-70 (1:2) (k, l) و تصاویر TEM MIL88A-on-MIL88B-70 (1:1) (m, n, o, p) (۳۹).

Fig. 16. SEM images of MIL88B (a, b), MIL88A (c, d), MIL88A-on-MIL88B-70(1:1) (e, f, g, h), MIL88A-on-MIL88B-70 (1:2) (i, j), MIL88A-on-MIL88B-70 (2:1) (k, l) and TEM images of MIL88A-on-MIL88B-70(1:1) (m, n, o, p) (39).

تجزیه و تحلیل UV-Vis DRS امکان بررسی در مورد خواص نوری هیبرید MOF-on-MOF را فراهم می کند (شکل ۱۰). در نمودار مشهود است که ترکیب MIL88A (Fe) و MIL88B (Fe) توانایی مطلوبی برای

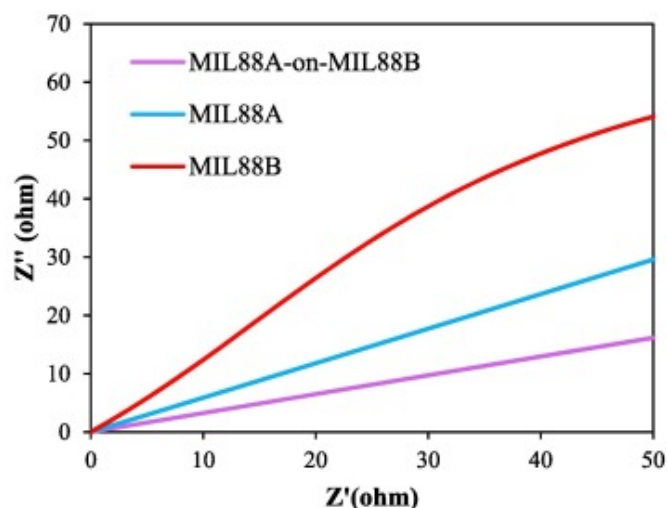
جذب نور در ناحیه مرئی ایجاد کرده است. طبق روش Tauc، شکاف نوری به دست آمده برای MIL88A و MIL88B به ترتیب ۲.۶۲ و ۲.۸۵ eV بود (۱۰۲).



شکل ۱۷. شکاف باند (a) MIL88A و (b) MIL88B طبق روش Tauc (۳۹).

Fig. 17. The band gap of MIL88A (a), and MIL88B (b) according to the Tauc method (39)

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) یک تکنیک کارآمد در مطالعات الکتروشیمیایی است که طیف‌های امپدانس مربوط به ساختارهای مواد را ارائه می‌کند و حتی اطلاعات سودآوری در مورد نرخ انتقال بار در فعالیت فوتوکاتالیزی ارائه می‌دهد که می‌توان از این تحلیل استخراج کرد. شکل ۱۸ نمودار MIL88A، MIL88B و MIL88A-on-MIL88B هیبریدی است. هیبرید آنها، همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، بالاترین انتقال الکترون را نشان داده است (۱۰۳، ۱۰۴).



شکل ۱۸. تجزیه و تحلیل آنالیز طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ترکیبات MIL88A، MIL88B و MIL88A-on-MIL88B (۳۹).

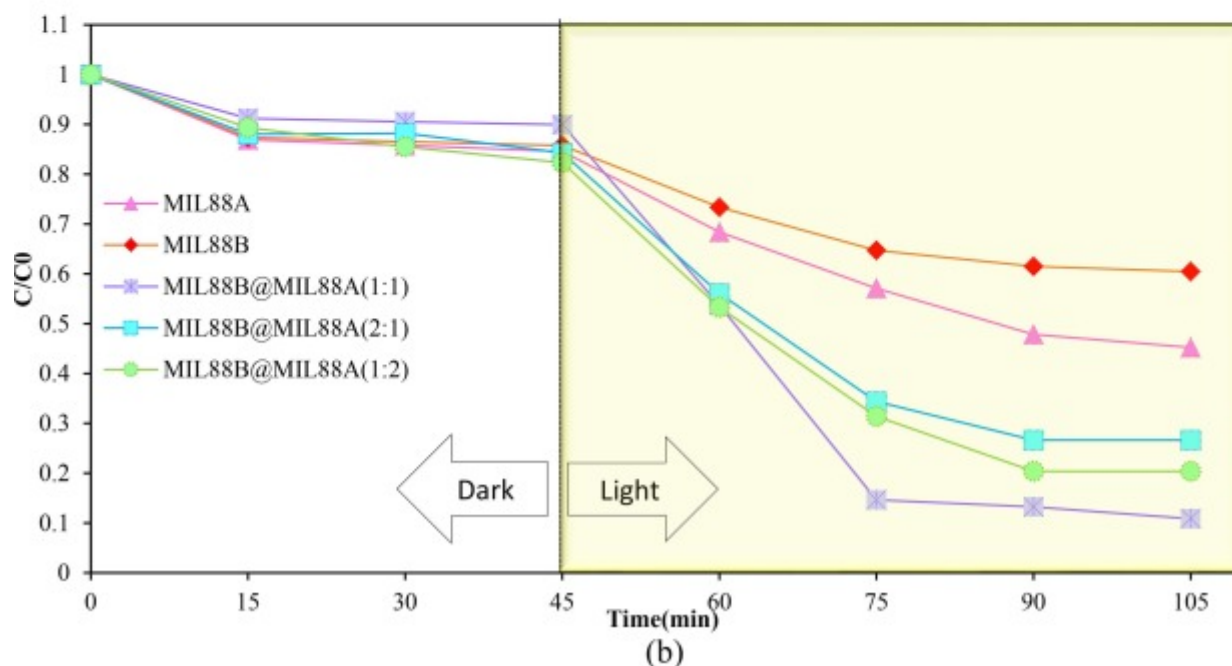
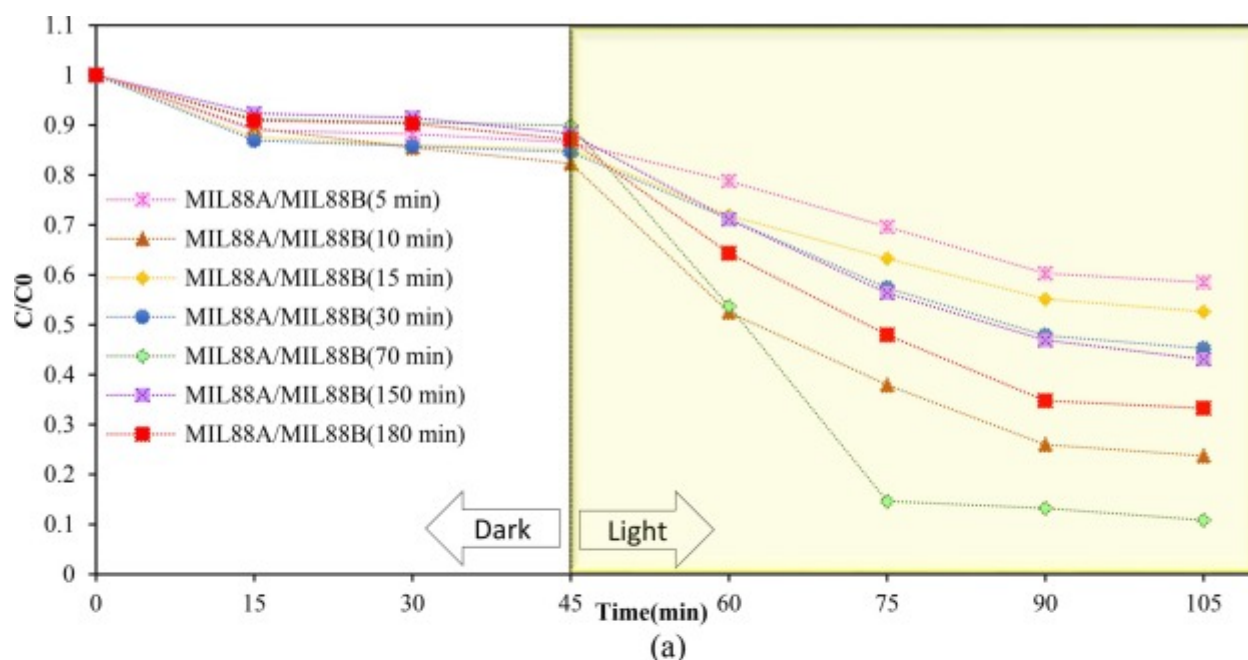
Fig. 18. Electrochemical Impedance Spectroscopy analysis of MIL88A, MIL88B, and MIL88A-on-MIL88B (39).

۶. حذف آلاینده ها با ترکیبات دو قالب فلز - آلی

۶-۱. ترکیبات دو قالب فلز - آلی به عنوان فوتوکاتالیست

۶-۱-۱. تأثیر نرخ رشد MOF-on-MOF و نسبت جرمی ترکیبات

ابتدا ساختار میله مانند MIL88B تهیه شده است. متعاقباً، با رشد اپیتاکسیال MIL88A در سطح آن، که در طول زمان تکامل یافت، هیبرید MIL88A-on-MIL88B ایجاد شد. در واقع، این هیبرید MIL88A-on-MIL88B به رشد نامتعادل MIL88A در قالب MIL88B مربوط می شود. حتی در ذرات هیبریدی، MIL88B ممکن است به دلیل رشد نامتعادل MIL88A نسبت به MIL88B در مرکز هیبرید نباشد. بنابراین، کارایی آنها می تواند با توجه به میزان تشکیل پوسته کاملاً متفاوت باشد. بررسی کاربرد این MIL88A-on-MIL88B برای واکنش تخریب فوتوکاتالیزی برای دستیابی به حالت بهینه بسیار چالش برانگیز است (شکل ۱۹). میزان رشد MIL88A در انتهای دانه های MIL88B می تواند بر میزان برخورد نور به نانوهیبریدها و کارایی آنها در واکنش فوتوکاتالیزی تخریب آلاینده تأثیر بگذارد.



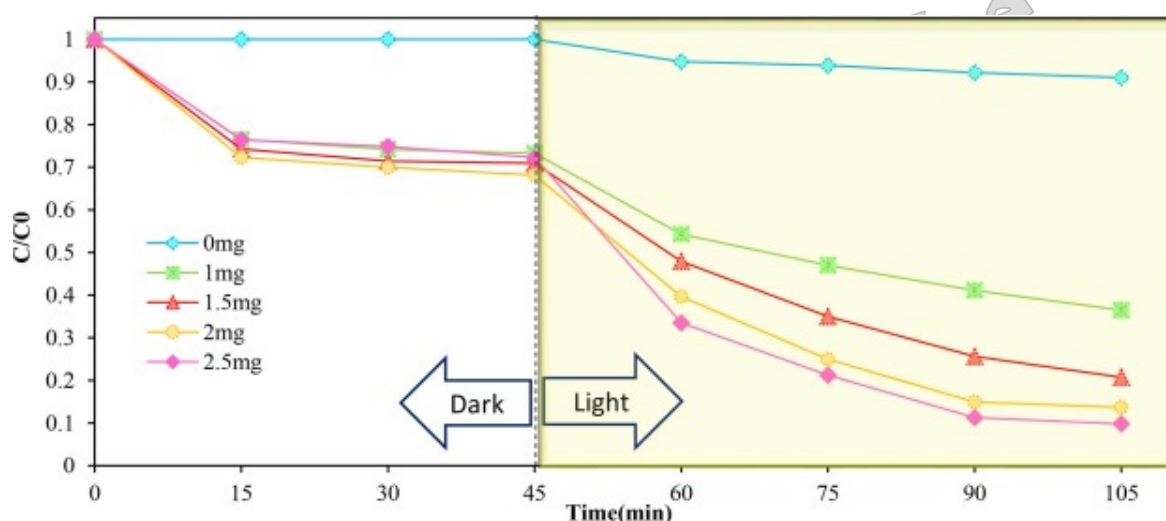
شکل ۱۹. تأثیر رشد MIL88A روی-MIL88B (۱:۱) در زمان‌های مختلف (a) و مقادیر نسبت جرم مختلف MIL88A-on-MIL88B-70 ترکیبات هیبریدی (b) برای فوتوکاتالیست تخریب تتراسایکلین (غلظت محلول ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، ۲ میلی گرم از هر فوتوکاتالیست، در pH طبیعی) (۳۹).

Fig. 19. The effect of the growth of the MIL88A-on-MIL88B (1:1) in a different time (a), and the different mass ratio of MIL88A-on-MIL88B-70 hybrids ingredients (b) for the photocatalytic degradation of Tetracycline (100 mg/L solution concentration, 2 mg of each photocatalyst, at natural pH) (39)

به منظور بررسی عملکرد فوتوکاتالیزی این هیبریدها از دیدگاهی دیگر، با تغییر مقادیر ترکیبات هیبریدی (MIL88B: MIL88A)، تجزیه آلاینده آنها توسط هیبریدهایی با سه نسبت ۱:۱، ۲:۱ و ۱:۲ ارزیابی شد. همانطور که در شکل ۱۹ مشاهده می شود، اگرچه نسبت ۱:۱ بهترین فعالیت را نشان می دهد، تفاوت جزئی در عملکرد فوتوکاتالیزی سه نسبت مورد مطالعه وجود دارد.

۲-۱-۶. اثر دوز فوتوکاتالیست

با ثابت نگه داشتن سایر عوامل موثر، اثر دوز فوتوکاتالیست بر تخریب آلاینده ارزیابی شد (شکل ۲۰). هیبرید ۲۰ میلی گرم در لیتر پس از ۹۰ دقیقه ۸۴ درصد بود که با بار ۲۵ میلی گرم در لیتر در همان زمان به طور ضعیف افزایش یافت. با این حال، نمونه ترکیبی در تمام بارهای مختلف در تجزیه آلاینده در مقایسه با نمونه مادر بهتر عمل کرد. از آنجایی که تولید رادیکال‌های فعال $\text{OH}^\bullet$ و $\text{O}_2^{\bullet-}$ و واکنش آنها با مولکول‌های آلاینده، نقش مهمی در فرآیند تجزیه فوتوکاتالیزی ایفا کرده است. واکنش تخریب مربوط به تولید رادیکال‌های بیشتر، در دسترس بودن سطح فوتوکاتالیست بهینه و برخورد مؤثر فوتون‌های ساطع شده با سطح فوتوکاتالیست است. بنابراین، با افزایش بار روی فوتوکاتالیست‌ها، سطح دسترسی فوتون‌های نور و همچنین مولکول‌های آلاینده افزایش می‌یابد. به این ترتیب رادیکال‌های فعال تری در طی فرآیند فوتوکاتالیزی تولید می‌شود و سرعت تجزیه آلاینده توسط آنها افزایش می‌یابد.

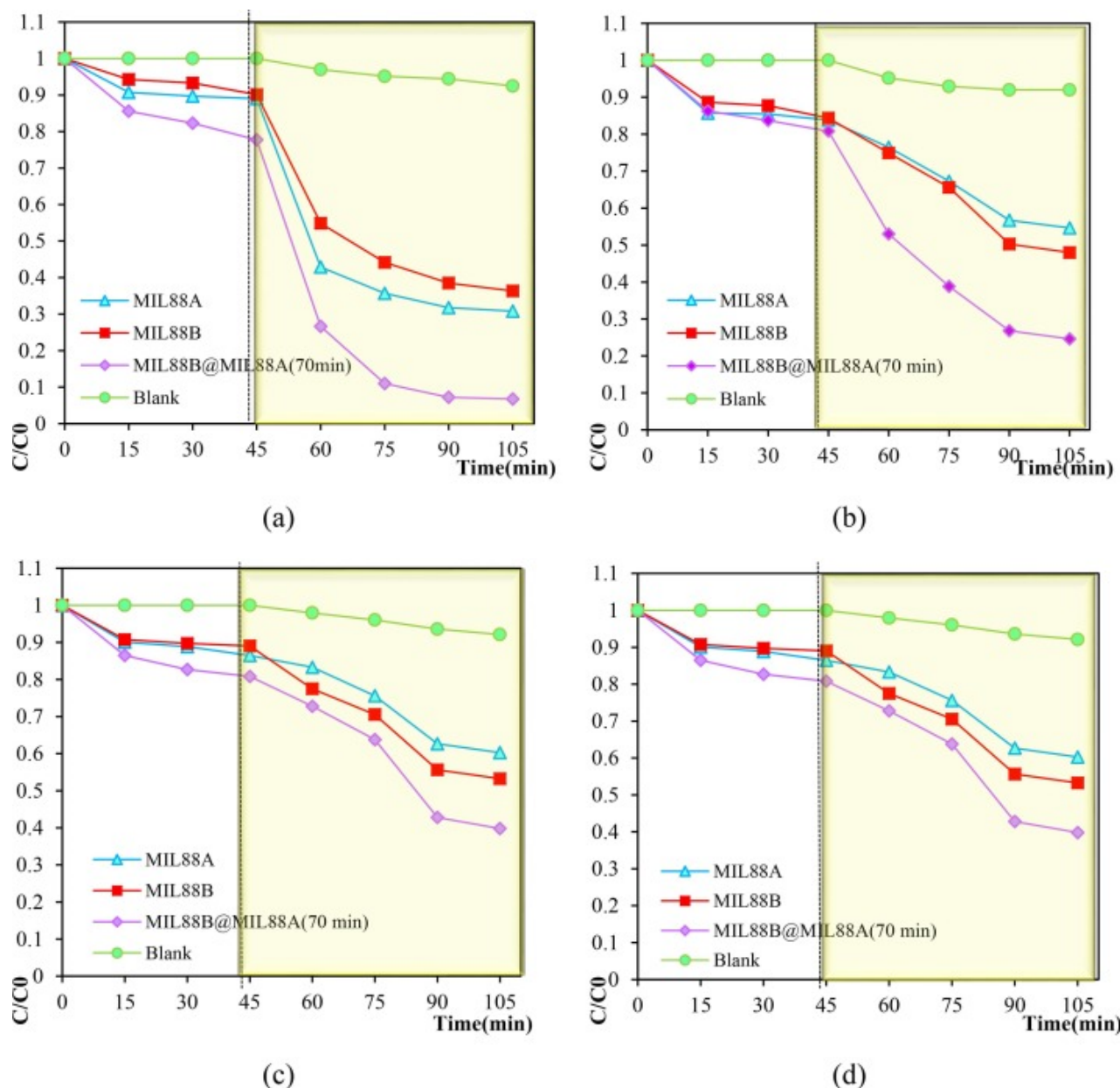


شکل ۲۰. تخریب فوتوکاتالیزی تتراسایکلین با استفاده از دوزهای مختلف فوتوکاتالیست MIL88A-on-MIL88B-70 (1:1) (۱۰۰ میلی گرم در لیتر، محلول تتراسایکلین در pH طبیعی) (۳۹).

Fig. 20. Photocatalytic degradation of Tetracycline using different doses of photocatalyst MIL88A-on-MIL88B-70 (1:1) (100 mg/L, Tetracycline solution in natural pH) (39)

۳-۱-۶. اثر pH

pH محلول اولیه تتراسایکلین ممکن است یکی از موثرترین پارامترها در عملکرد فوتوکاتالیزی باشد. برای دستیابی به pH بهینه محلول تتراسایکلین، در حالی که سایر پارامترهای موثر ثابت نگه داشته شدند، اثر pH اولیه بررسی شد. نتایج در (شکل ۲۱) نشان داده شده است. بدیهی است که با افزایش pH محلول، سرعت تخریب آلاینده کاهش می‌یابد. در واقع، بهترین سرعت تخریب فوتوکاتالیزی در محدوده pH برابر ۳ تا ۴ رخ داده است که شرایط را برای واکنش فنتون و فوتوفنتون فراهم می‌کند (۱۰۴-۱۰۶). از یک طرف در pH های بالای ۴ به دلیل تبدیل یون های Fe^{2+} به Fe^{3+} واکنش جدیدی با رادیکال های $\text{OH}^\bullet$ در محلول صورت می گیرد و کمپلکس هایی تشکیل می شود که برای تجزیه آلاینده نامناسب هستند. از طرفی افزایش حلالیت و حضور یون آهن در محلول باعث کاهش اکسیداسیون H_2O_2 و کاهش تولید گونه های فعال حاصل از این اکسیداسیون می شود.



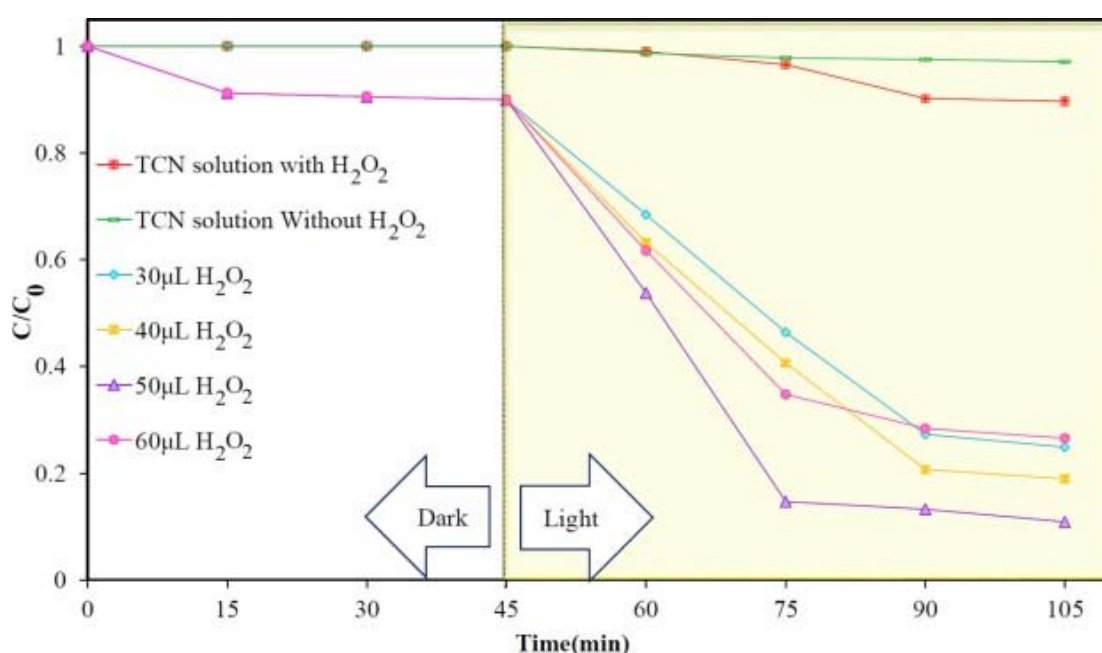
شکل ۲۱. تأثیر مقادیر اولیه pH محلول آلاینده بر تخریب فوتوکاتالیزی با استفاده از MIL88A-on-MIL88B-70 (۱:۱) در طول زمان برای ۲.۵ میلی گرم کاتالیستهای مختلف در ۱۰۰ میلی لیتر محلول تتراسایکلین در دمای محیط و pH = 3.8 (a), pH = 6.5 (b), pH = 8 (c) و pH = 10 (d) (۳۹).

Fig. 21. The effect of initial pH values of pollutant solution on photocatalytic degradation using MIL88A-on-MIL88B-70 (1:1) over time for 2.5 mg of different catalysts in 100 mL of Tetracycline solution at ambient temperature and pH=3.8 (a), pH=6.5 (b), pH=8 (c), pH=10 (d)(20).

۴-۱-۶. اثر پراکسید هیدروژن

پراکسید هیدروژن یک گیرنده الکترونی قدرتمند است که با به دام انداختن الکترون هایی که در فوتوکاتالیست ها برانگیخته می شوند، نقش اصلی را در تولید رادیکال های OH ایفا می کند. علاوه بر این، حضور خوشه های آهن در ساختار ترکیبات سنتز شده شرایطی را برای یک واکنش فوتو فنتون مانند در حضور پراکسید هیدروژن فراهم می کند که به نوبه خود رادیکال های هیدروکسیل تولید می کند. بنابراین ارزیابی میزان اثر H_2O_2 مورد استفاده در تخریب آلاینده فوتوکاتالیزی ضروری به نظر می رسد. در حالی که سایر پارامترهای موثر ذکر شده

ثابت بودند، مقادیر مختلفی (۳۰ تا ۶۰ میکرولیتر) پراکسید هیدروژن استفاده شده است. شکل ۲۲ عملکرد هیبرید بهینه سنتز شده در تخریب آلاینده های تتراسایکلین را در حضور مقادیر مختلف H_2O_2 نشان می دهد. افزایش مقدار H_2O_2 از ۳۰ به ۵۰ میکرولیتر، سرعت تجزیه آلاینده را افزایش می دهد. تجزیه آلاینده در مقدار ۵۰ میکرولیتر H_2O_2 بهینه مشاهده شده است. با این حال، با افزایش جزئی در H_2O_2 به ۶۰ میکرولیتر، راندمان تخریب به طور ناگهانی کاهش یافت. طبق مطالعات قبلی، ممکن است به این دلیل باشد که H_2O_2 اضافی به عنوان یک جاذب رادیکال OH عمل می کند و رادیکال های هیدروکسیل را کاهش می دهد. واکنش های احتمالی به شرح زیر است (۱۰۷، ۱۰۸).



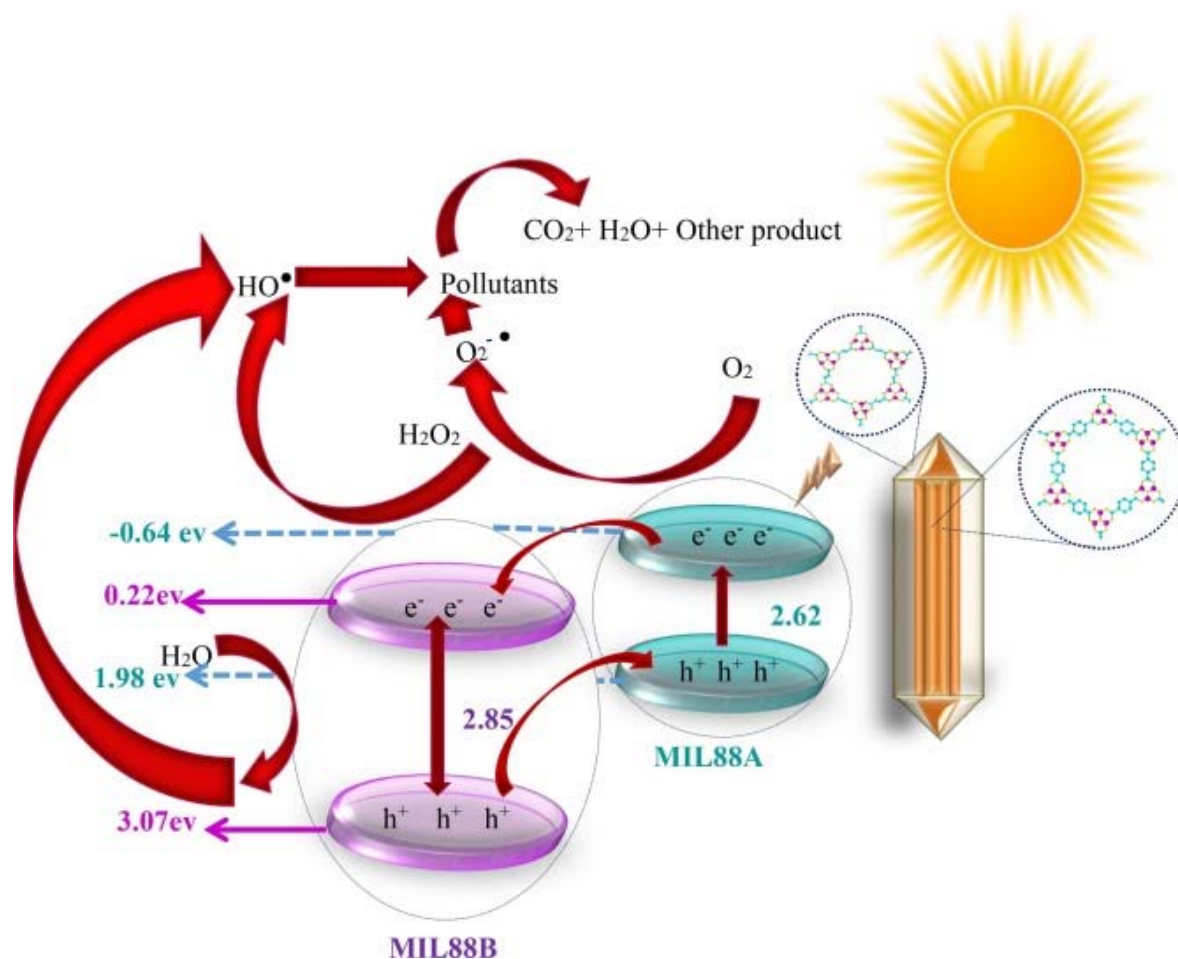
شکل ۲۲. اثر مقدار H_2O_2 بر تخریب فوتوکاتالیزی تتراسایکلین توسط MIL88A-on-MIL88B-70 (۱:۱) (۳۹).

Fig. 22. The effect of hydrogen peroxide H_2O_2 content on photocatalytic degradation of Tetracycline by MIL88A-on-MIL88B-70 (1:1) (39)

۵-۱-۶. مکانیسم تخریب فوتوکاتالیزی

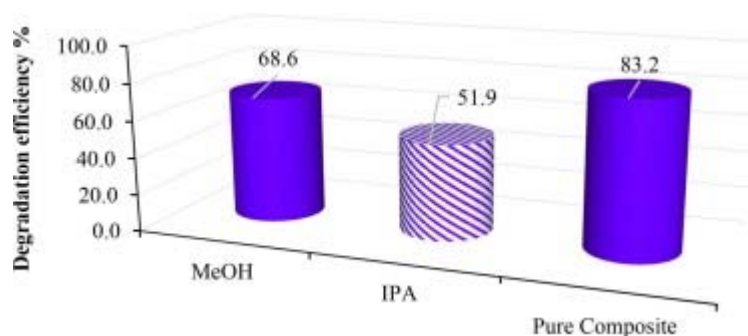
شکل ۲۳ مکانیسم احتمالی واکنش فوتوکاتالیزی را نشان می دهد. همچنین، شکل ۲۴ مقایسه تأثیر گیراندازهای مختلف بر تخریب تتراسایکلین بر هیبرید MIL88A-on-MIL88B را نشان می دهد. با توجه به این واقعیت که یک یا چند گونه فعال از جمله رادیکال های هیدروکسیل ($OH^\bullet$)، یون سوپراکسید ($O_2^\bullet$) و سوراخ (h^+) می توانند نقش تعیین کننده ای در فرآیند تخریب فوتوکاتالیزی ایفا کنند (۱۰۶). تأثیر از هر گونه فعال با آزمایش به دام انداختن بررسی شد. ۱۰ میلی مولار ایزوپروپیل الکل (IPA) به عنوان یک جاذب برای $OH^\bullet$ ، متانول (MeOH) به عنوان یک جاذب برای h^+ ، و اسید اسکوربیک برای $O_2^\bullet$ مورد بررسی قرار گرفت. به طور کلی، پس از تابش نور مرئی، سوراخ های (h^+) ایجاد شده در باند ظرفیت القایی (VB) ممکن است با OH^- یا H_2O واکنش داده و در نهایت رادیکال های $OH^\bullet$ تولید کنند، یا در نوار رسانایی (CB)، مولکول های O_2 کاهش یافته و O_2 رادیکال ظاهر می شود. مسلماً $OH^\bullet$ از سوراخ های h^+ در باند والانس می تواند نقش

مهمی در فرآیند فوتوکاتالیزی ایفا کند. نتایج آزمایش به دام انداختن نشان داد که افزودن ایزوپروپیل الکل به میزان قابل توجهی تخریب آلاینده را تا ۳۲ درصد کاهش داده است در حالی که با افزایش متانول، تخریب ۱۴ درصد کاهش می یابد. در واقع، رادیکال های هیدروکسیل تشکیل شده نقش اصلی را در تخریب دارو ایفا می کنند (۱۰۶، ۱۰۸، ۱۰۹).



شکل ۲۳. مکانیسم احتمالی واکنش فوتوکاتالیزی (۳۹).

Fig. 23. Possible mechanism of photocatalytic reaction (39)



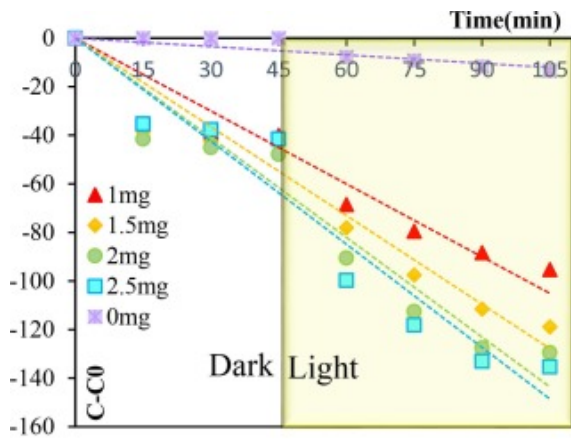
شکل ۲۴. مقایسه گیراندازهای مختلف بر تخریب تتراسایکلین در هیبرید MIL88A-on-MIL88B (۳۹).

Fig. 24. Comparing various scavengers influence on the degradation of Tetracycline upon the MIL88A-on-MIL88B hybrid (39).

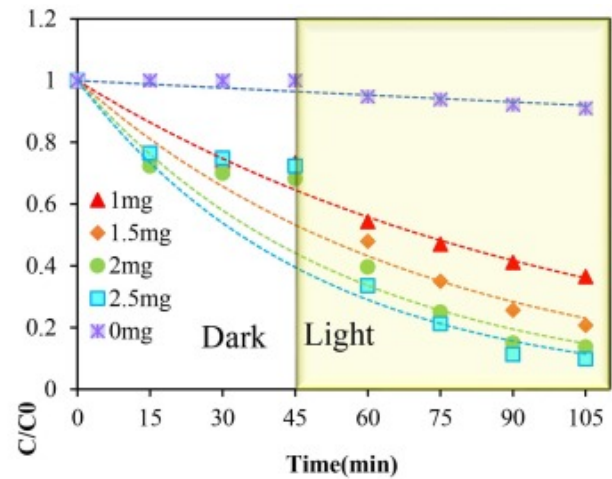
۶-۱-۶. سینتیک تخریب

سینتیک تخریب تتراسایکلین توسط فوتوکاتالیست های سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. در واکنش تخریب، دوزهای مختلف فوتوکاتالیست های مذکور، در ۱۵۰ میلی گرم در لیتر محلول آلاینده دارویی، pH طبیعی و ۵ میکرولیتر H_2O_2 در معرض نور مرئی قرار گرفتند. بر اساس داده های تجربی، مدل های سینتیکی مرتبه صفر، مرتبه اول و مرتبه دوم مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. منحنی های داده تهیه شده از فرآیند فوتوکاتالیزی MOF-on-MOF و مواد تشکیل دهنده آن در شکل ۲۵ ارائه شده است. همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده است، بالاترین مقادیر ضرایب همبستگی (R^2) برای هیبرید MIL88A و MIL88A-on-MIL88B هستند. به ترتیب ۰.۹۵۷۸ و ۰.۹۴۰۲ به ترتیب صفر سینتیک، در حالی که برای MIL88B، بالاترین مقدار R^2 برابر 0.964 در سینتیک مرتبه اول بود.

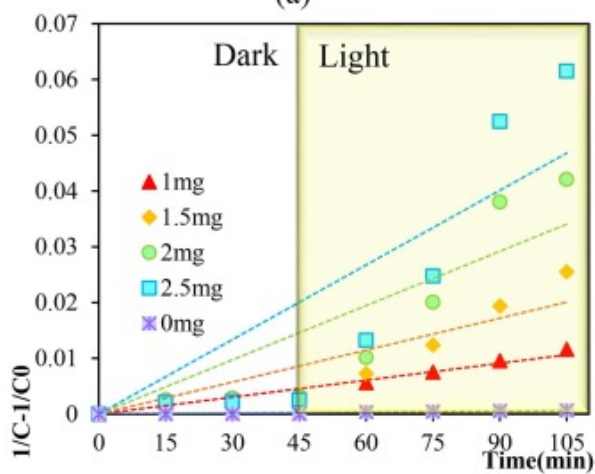
مقاله پذیرفته شده



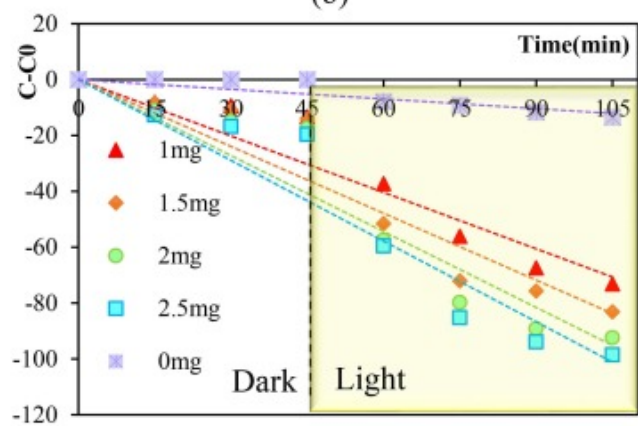
(a)



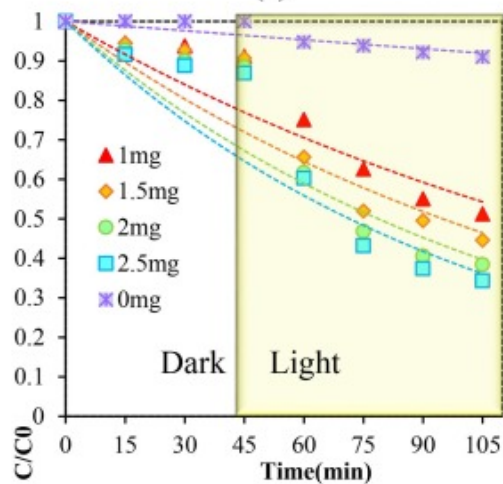
(b)



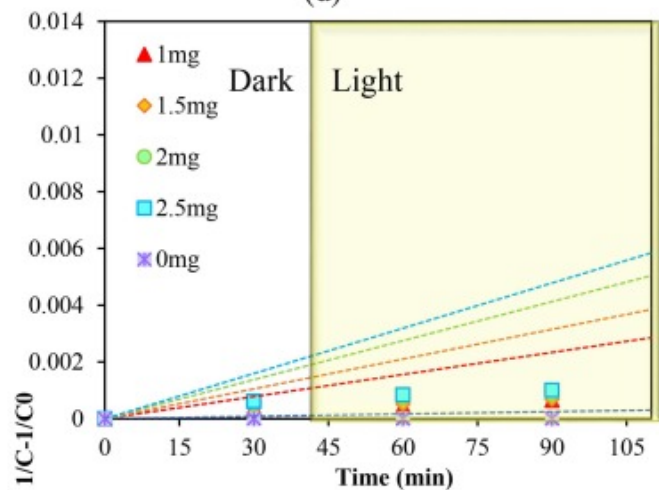
(c)



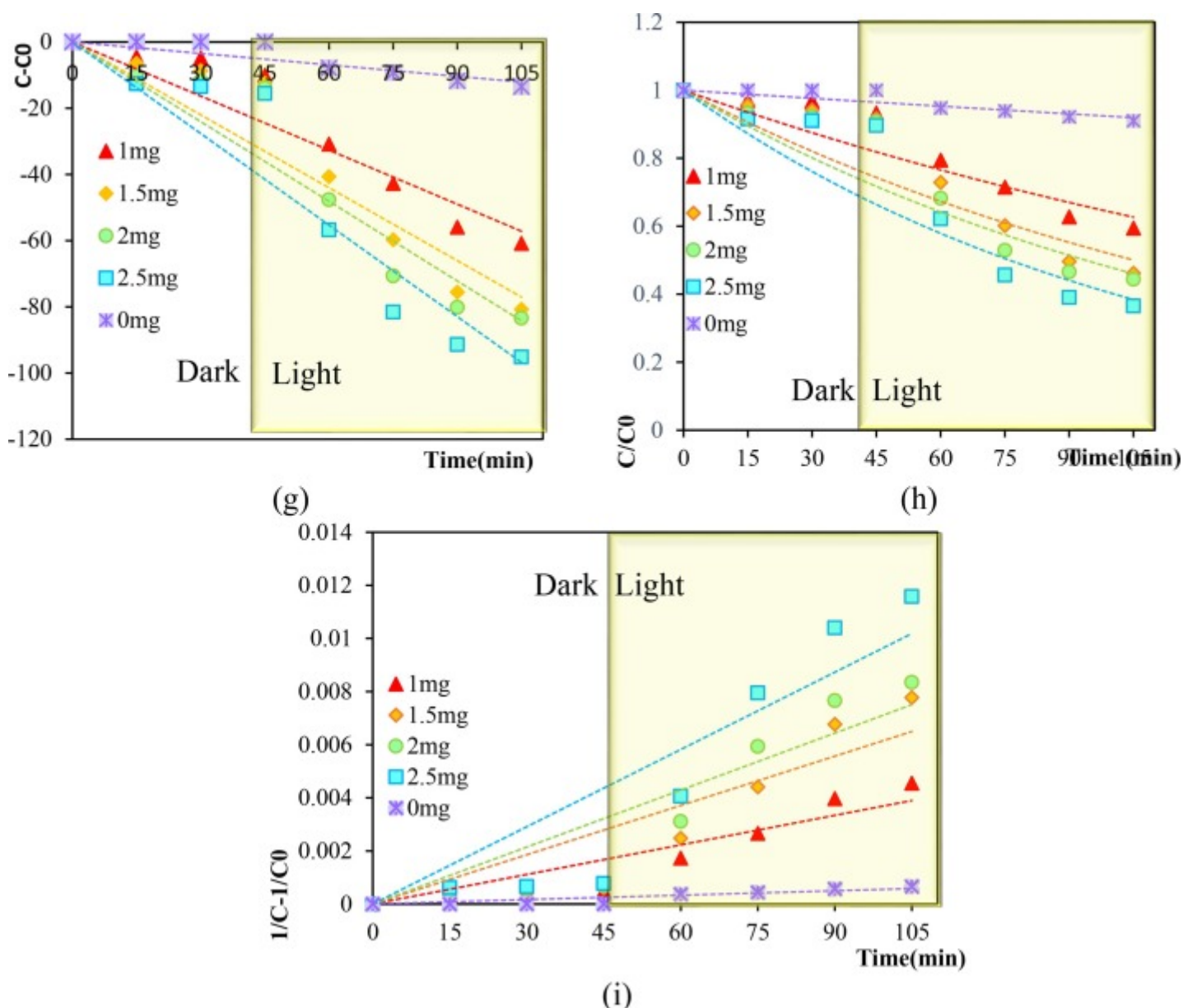
(d)



(e)



(f)



شکل ۲۵. سینتیک تخریب فوتوکاتالیزی تتراسایکلین توسط MIL88A-on-MIL88B-70 (۱:۱): (الف) مرتبه صفر، (ب) مرتبه اول، و (ج) مرتبه دوم، (MIL88A) (د) مرتبه صفر، (ه) مرتبه اول، و (ف) مرتبه دوم، (MIL88B: (g و (h) مرتبه صفر، (i) مرتبه اول، و (i) مرتبه دوم) (۳۹).

Fig. 25. Photocatalytic degradation kinetic of Tetracycline MIL88A-on-MIL88B-70 (1:1): (a) Zero-order, (b) first-order, and (c) second-order, (MIL88A) (d) Zero-order, (e) first-order, and (f) second-order, and MIL88B: (g) Zero-order, (h) first-order, and (i) second-order) (39)

جدول ۳. ثابت های سینتیک تخریب تتراسایکلین توسط فوتوکاتالیست های سنتز شده (۳۹).

Table 3. Kinetic constants of Tetracycline degradation by the synthesized photocatalysts (39).

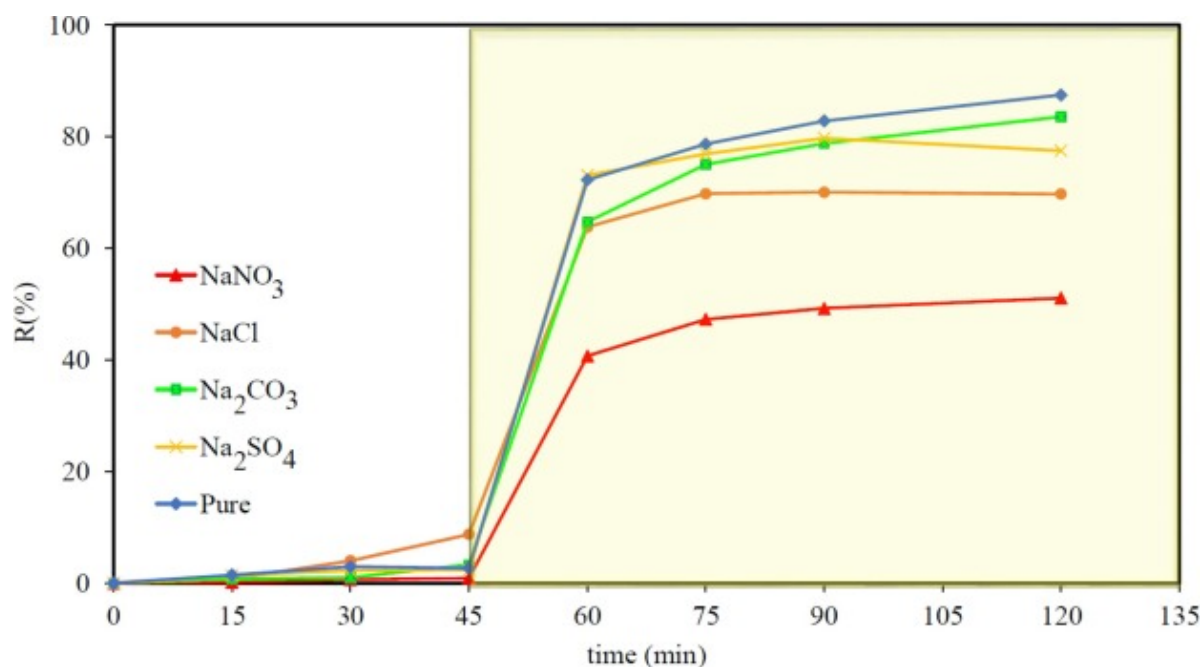
Catalyst	Dose (mg)	Zero-order $C - C_0 = -k_0 t$		First-order $\ln(C/C_0) = -k_1 t$		Second-order $1/C - 1/C_0 = k_2 t$	
		k_0	R^2	k_1	R^2	k_2	R^2
MIL88A-on-MIL88B	0	0.115	0.807	8E-04	0.807	6E-06	0.807
	1	1.000	0.906	0.010	0.962	0.0001	0.944
	1.5	1.218	0.940	0.014	0.942	0.0002	0.833

Catalyst	Dose (mg)	Zero-order $C - C_0 = -k_0 t$		First-order $\ln(C/C_0) = -k_1 t$		Second-order $1/C - 1/C_0 = k_2 t$	
		k_0	R^2	k_1	R^2	k_2	R^2
	2	1.368	0.934	0.018	0.920	0.0003	0.782
	2.5	1.415	0.933	0.021	0.893	0.0004	0.742
	0	0.115	0.807	8E-04	0.807	6E-06	0.807
MIL88A	1	0.673	0.916	0.006	0.889	3E-05	0.853
	1.5	0.798	0.900	0.007	0.882	4E-05	0.856
	2	0.906	0.918	0.009	0.886	5E-05	0.848
	2.5	1.081	0.912	0.010	0.886	5E-05	0.840
	0	0.115	0.807	8E-04	0.807	6E-06	0.807
MIL88B	1	0.544	0.901	0.004	0.879	2E-05	0.851
	1.5	0.734	0.900	0.007	0.868	3E-05	0.825
	2	0.802	0.903	0.007	0.878	4E-05	0.844
	2.5	0.922	0.900	0.009	0.873	5E-05	0.832
	0	0.115	0.807	8E-04	0.807	6E-06	0.807

ثابت‌های سرعت برای MIL88A، MIL88A-on-MIL88B و MIL88B به ترتیب ۱.۲۱۸، ۰.۸۱۹ و min^{-1} ۰.۰۰۶ بودند. ترکیبی از MOF ها با بیشترین فعالیت و بهترین عملکرد برای تخریب تتراسایکلین در مقایسه با MOF های خالص در بالاترین سطح قرار دارد.

۷-۱-۶. اثر آنیون بر تخریب فوتوکاتالیزی آلاینده

وجود آنیون های معدنی در پساب های رنگی بسیار رایج است. این مواد ممکن است برای مکان‌های فعال کاتالیست رقابت کنند یا آن را غیرفعال کنند و متعاقباً میزان تخریب آلاینده را کاهش دهند. برای بررسی چگونگی حضور آنیون‌های معدنی در تجزیه تتراسایکلین، از نمک‌های مختلف از جمله نمک‌های NaCl ، NaNO_3 ، Na_2CO_3 و Na_2SO_4 استفاده شد (شکل ۲۶). داده‌ها نشان داد که آنیون‌ها اثر مضر بر تجزیه تتراسایکلین داشتند. می‌توان واکنش حفره‌های مثبت و رادیکال با آنیون‌ها را که منجر به تخریب طولانی مدت آلاینده می‌شود نسبت داد.

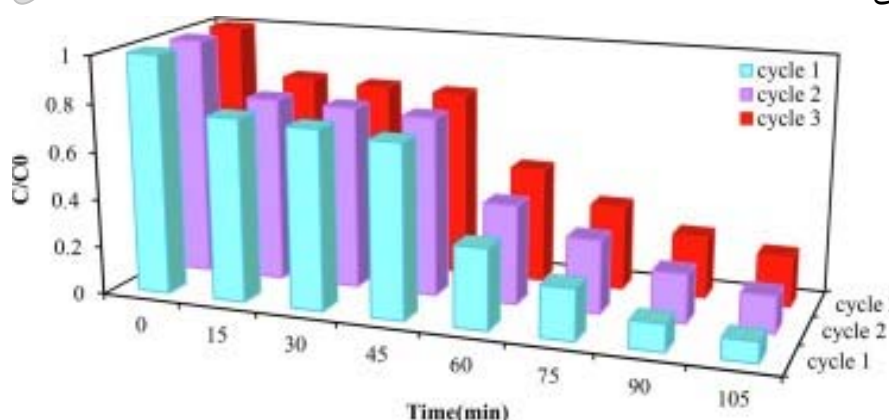


شکل ۲۶. اثر آنیون ها بر تخریب فوتوکاتالیزی تتراسایکلین توسط MIL88A-on-MIL88B (۳۹).

Fig. 26. The anions effect on the photocatalytic degradation of tetracycline by MIL88A-on-MIL88B (39)

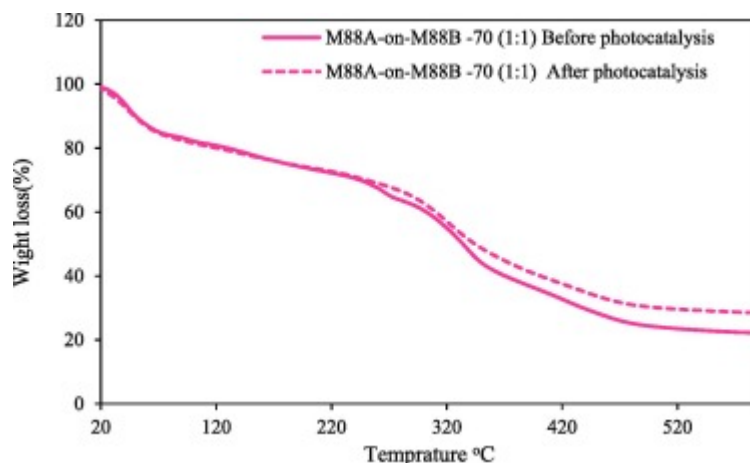
۸-۱-۶. قابلیت استفاده مجدد از MOF-on-MOF

به منظور ارزیابی اهمیت عملکرد، کارایی اقتصادی و همچنین میزان پایداری، قابلیت استفاده مجدد فوتوکاتالیست سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. قابلیت استفاده مجدد مطلوب و عملکرد فوتوکاتالیزی قابل قبول هیبرید برای ۳ سیکل متوالی (شکل ۲۷) می تواند یکی از نقاط قوت این کار باشد. در شکل ۲۸، منحنی های TGA برای فوتوکاتالیست MIL88A-on-MIL88B قبل و بعد از فرآیند حذف آلاینده ارائه شده است. داده ها نشان داد که منحنی TGA به دلیل پایداری هیبرید MIL88A-on-MIL88B پس از فرآیند فوتوکاتالیز تغییر معنی داری نداشته است.



شکل ۲۷. قابلیت استفاده مجدد فوتوکاتالیست سنتز شده MIL88A-on-MIL88B-70 (1:1) (۳۹).

Fig. 27. The reusability of the synthesized photocatalyst (MIL88A-on-MIL88B-70 (1:1)) (39).



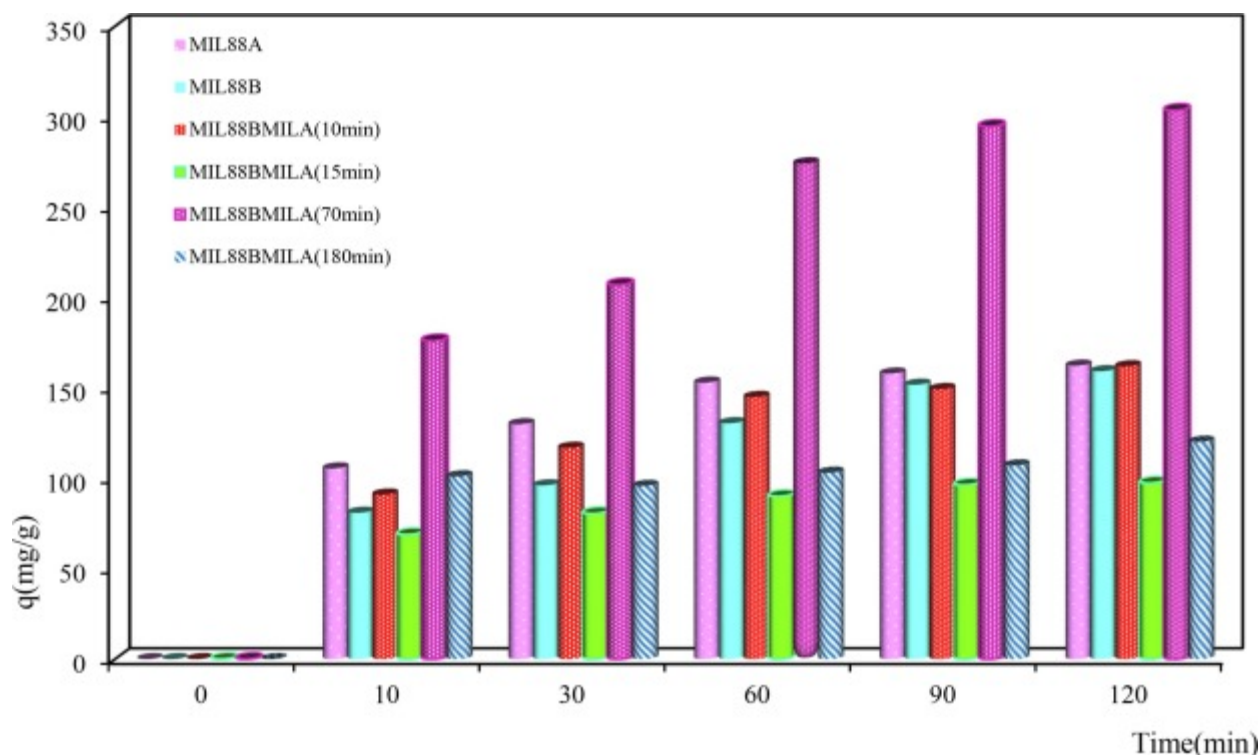
شکل ۲۸. منحنی های TGA برای فوتوکاتالیست سنتز شده MIL88A-on-MIL88B-70 (۱:۱) قبل و بعد از فرآیند فوتوکاتالیز (۳۹).

Fig. 20. The TGA curves for synthesized photocatalyst MIL88A-ON-MIL88B-70 (1:1) before and after photocatalysis process (39)

۶-۲. هیبرید ناهمگن MOF-on-MOF به عنوان جاذب

۶-۲-۱. اثر تشکیل MIL88A بر MIL88B و حذف آلاینده ها

بارگذاری MIL88A بر روی هسته MIL88B و تأثیر پیشرفت تشکیل پوسته بر جذب آلاینده ها ارزیابی شد. هیبریدهای MIL88A-on-MIL88B کج، ظرفیت جذب آلاینده بیشتری را در مقایسه با بسترهای بکر خود نشان می دهند. ارزیابی و مقایسه ظرفیت جذب این ترکیبات سنتز شده منجر به دستیابی به میزان مطلوب تشکیل پوسته روی MIL88B شده است. با توجه به شکل ۲۹ که پس از ۷۰ دقیقه تشکیل MIL88A روی هسته نشان می دهد، بهترین نرخ جذب به دست آمده است. احتمالاً در این مناسبت، تکامل MIL88A در سطح MIL88B چنان متعادل بوده است که تعامل بین گروه های عاملی MOF و آلاینده ها به بهترین شکل ممکن رخ می دهد. از یک طرف، در طول زمان سنتز محدود، رشد ناکافی پوسته روی سطح MIL88B ممکن است تشکیل گروه های عاملی کافی و منافذ جدید بین پوسته و بستر را که در فرآیند جذب تأثیرگذار و تعیین کننده هستند، محدود کند. از طرفی با صرف زمان بیشتر برای تشکیل پوسته MIL88A، احتمال اشباع کامل و پوشش چندلایه هسته توسط پوسته تقویت می شود، به طوری که منافذ و حفره های هسته مسدود شده و آلاینده ها به آن دسترسی پیدا می کنند. گروه های عملکردی اصلی ممکن است غیرممکن یا محدود باشند (۱۱۰، ۱۱۱).

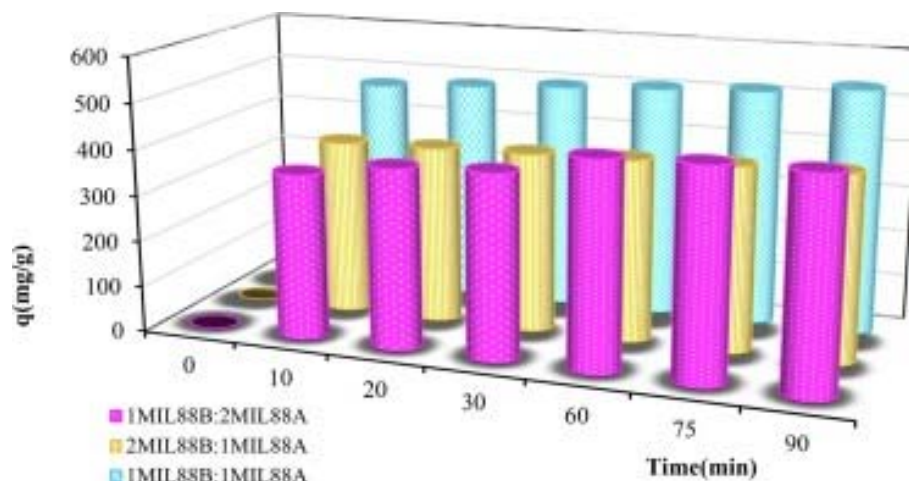


شکل ۲۹. مقایسه حذف آلاینده با فرآیند جذب سطحی (۷ میلی گرم جاذب، ۲۰ میلی گرم در لیتر محلول تتراسایکلین با pH طبیعی) (۳۹).

Fig. 29. Comparison of pollutant removal by adsorption (7 mg of adsorbents, 20 mg/L Tetracycline solution with natural pH) (39).

۶-۲-۲. نسبت جرمی مواد ترکیبی

تأثیر نسبت جرم MOFs در هیبرید بر فرآیند جذب به عنوان یکی دیگر از عوامل تعیین کننده ارزیابی شده است. رشد MIL88A روی بستر MIL88B با افزایش اندازه تخلخل هیبریدی و احتمالاً ایجاد منافذ جدید بین پوستره و بستر همراه است که عملکرد جذب هیبریدی را بهبود می بخشد. علیرغم اینکه تفاوت معنی داری در ظرفیت جذب نسبت های مختلف دو MOF در هیبرید حاصل وجود ندارد، در سنتز با مقادیر بالاتر MIL88A، رشد چندلایه آن بر روی سطح MIL88B یا MIL88A آزاد تولید شده و در سنتز با مقادیر بالاتر MIL88B، عدم رشد موثر MIL88A ممکن است دلایل کاهش جزئی در ظرفیت جذب این دو نسبت در مقایسه با نسبت ۱:۱. نتایج ارائه شده در شکل ۳۰ ما را به انتخاب نسبت جرم ۱:۱ به عنوان مقدار بهینه هدایت کرد (۱۱۰، ۱۱۱).



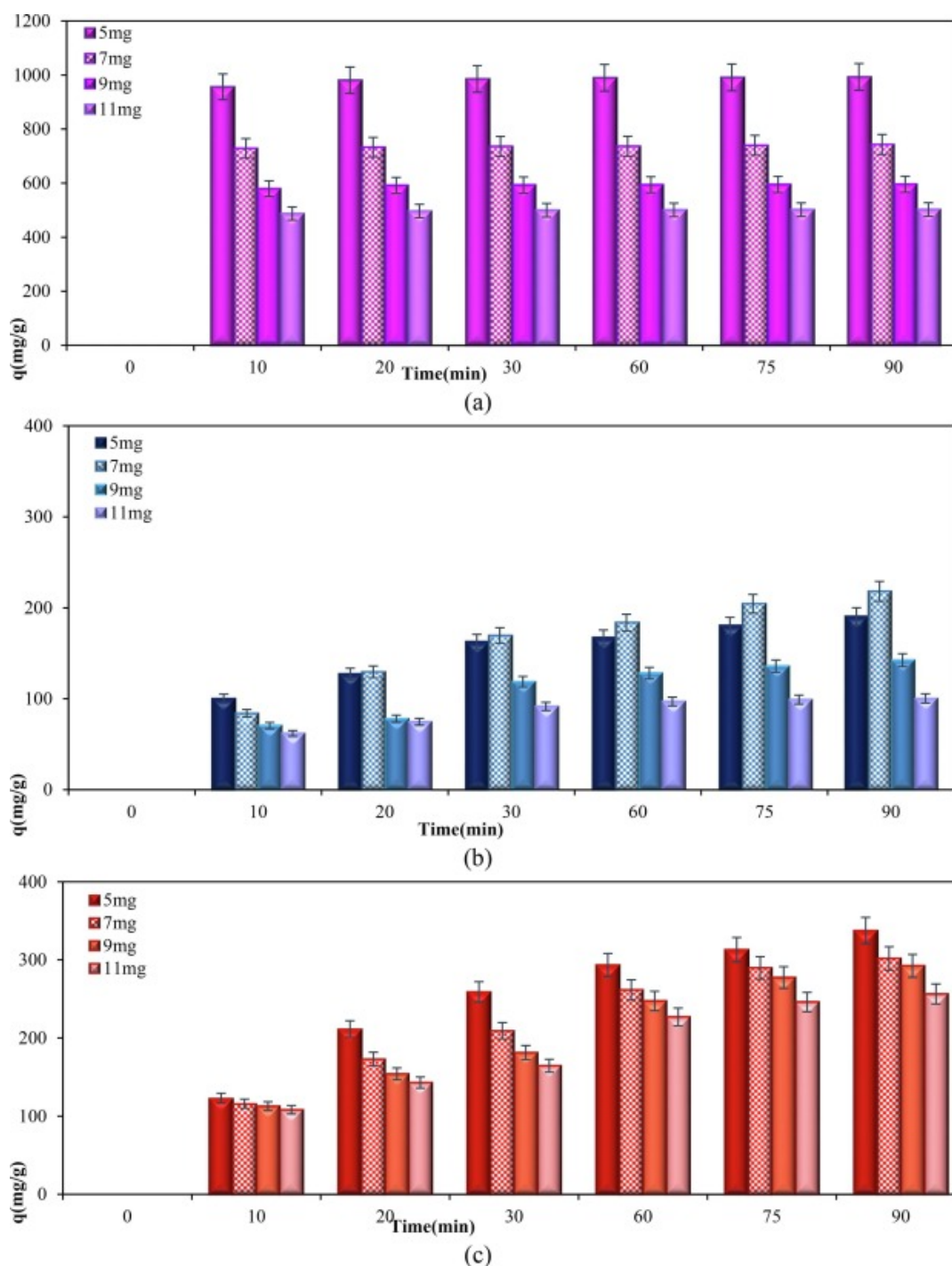
شکل ۳۰. تأثیر نسبت جرم MOFs در هیبرید MIL88A-on-MIL88B بر ظرفیت جذب تعادلی (q_e) (۳۹).

Fig. 30. The effect of MOFs mass ratio at MIL88A-on-MIL88B hybrid on equilibrium adsorption capacity (q_e) (39)

۳-۲-۶. دوز جاذب

اثر مقدار جاذب سنتز شده بر جذب آلاینده (۵ تا ۱۱ میلی گرم) با ثابت نگه داشتن سایر پارامترهای موثر مورد بررسی قرار گرفته و تغییرات تفسیری حاصل از آن مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است (شکل ۳۱). در واقع، به دنبال افزایش دوز جاذب ها، گسترش سریع مکان های فعال موجود برای جذب مولکول های آلاینده، درصد حذف را افزایش می دهد (۱۱۲). کاهش ظرفیت جذب، با افزایش دوز جاذب، علیرغم افزایش درصد حذف، ممکن است تحت تأثیر نوعی رقابت بین مولکول های آلاینده برای جذب یا ایجاد شکاف در گرادیان غلظت قرار گیرد، به طوری که حداکثر ظرفیت جذب برای مقدار بدست می آید. ۷ میلی گرم و این به عنوان مقدار بهینه انتخاب شده است (۱۱۳).

مقاله پذیرفته شده



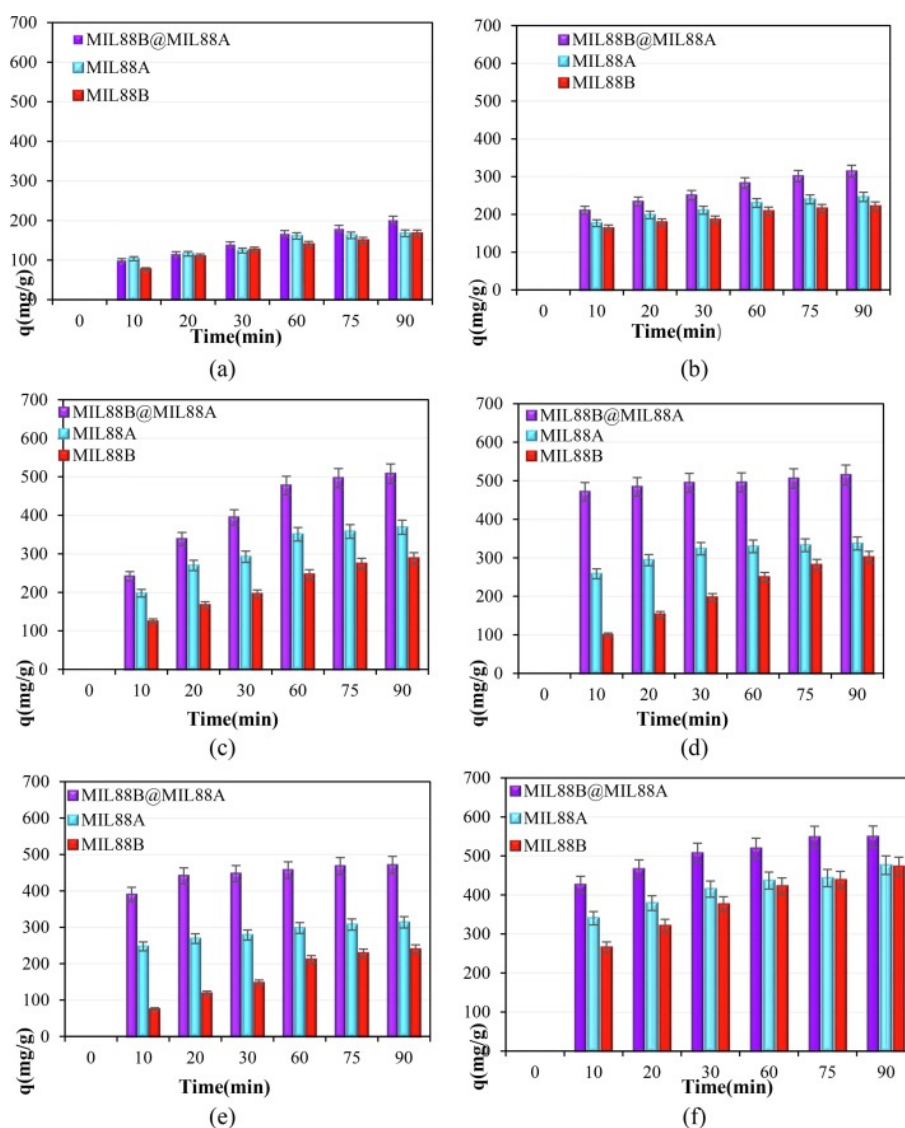
شکل ۳۱. تأثیر دوز جاذب بر ظرفیت جذب تعادلی (q_e)، (الف) MIL88A-on-MIL88B-70 (۱:۱)، (ب) MIL88A، (ج) MIL88B (۳۹).

Fig. 31. Influence of the adsorbents dose on equilibrium adsorption capacity (q_e), (a) MIL88A-on-MIL88B-70(1:1), (b) MIL88A, (c), MIL88B (39).

۴-۲-۶. اثر pH

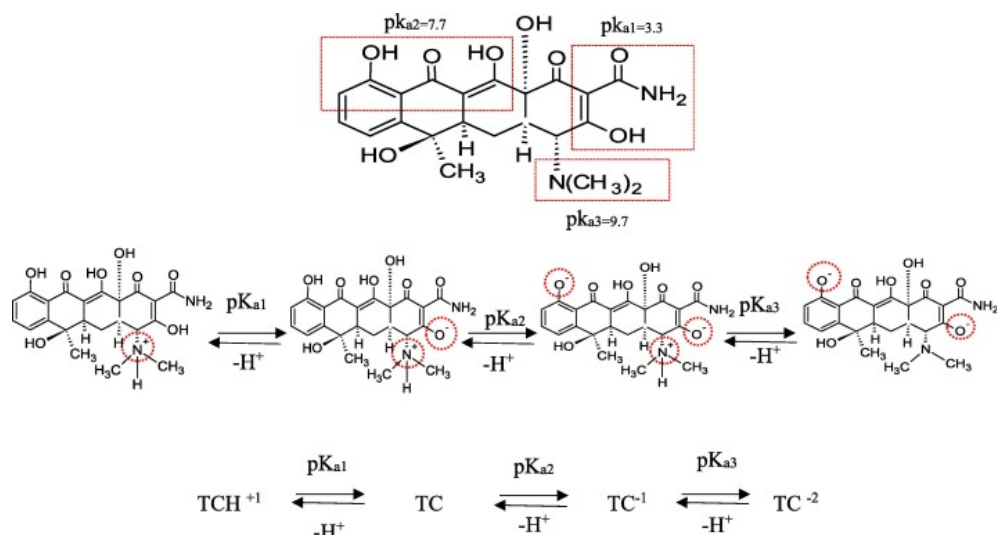
از آنجایی که تتراسایکلین ها دارای ساختار جالبی با گروه های عاملی مختلف یونیزاسیون متصل به حلقه و با سه ثابت تعادل ماکروسکوپی مختلف تحت تاثیر واکنش های اسیدی و واکنش پذیری هستند، مطالعه اثر pH بر فرآیند جذب ممکن است قابل تامل باشد. نتایج در شکل ۳۲ نشان داده شده است. با افزایش pH اولیه از ۵ به ۹، ظرفیت جاذب ابتدا به طور چشمگیری افزایش می یابد، سپس کاهش می یابد. در واقع، در مقادیر pH مختلف، مولکولهای تتراسایکلین به دلیل طبقه بندی آنها به عنوان ساختارهای آمفوتریک، از جمله چندین

گروه عاملی یونیزه کننده می توانند در اشکال مختلف ظاهر شوند (کمتر از ۳.۳، TCN^+ ، در محدوده ۳.۳-۷.۷، TCN^0 ، در ۷.۷-۹.۷، TCN^- ، و بالاتر از ۹.۷، TCN^{2-}). در مقادیر pH پایین تر، به دلیل دافعه الکترواستاتیکی بین MOF و TC، پیوند هیدروژنی و برهمکنش π - π دو نیروی تعیین کننده در سرعت جذب هستند. دافعه الکترواستاتیک بین MOF و تتراسایکلین از جذب جلوگیری می کند. هنگامی که pH به ۸ افزایش یابد، ظرفیت جذب ۵۱۵ میلی گرم در گرم افزایش یافت. در طی افزایش pH از ۵ تا ۸.۰، یونهای تتراسایکلین غالب محلول از TCN^+ به TCN^{-1} تغییر کرده و یک جاذبه الکترواستاتیکی در این محدوده رخ می دهد (شکل ۳۳). در این راستا، در pH = 10، یونهای تتراسایکلین تا زمانی که به TC^{2-} می رسند، حتی منفی تر می شوند و میزان جاذبه الکترواستاتیکی باعث بالاترین ظرفیت جذب (۵۵۰ میلی گرم بر گرم) می شود (۳۹، ۱۱۴).



شکل ۳۲. الف) تأثیر مقادیر اولیه pH محلول آلاینده بر ظرفیت جذب تعادلی MOFهای بکر و MIL88A-on-MIL88B در طول زمان برای ۷ میلی گرم جاذب مختلف در ۱۰۰ میلی لیتر (۳۹).

Fig. 32. (a) The effect of initial pH values of pollutant solution on the equilibrium adsorption capacity of pristine MOFs and MIL88A-on-MIL88B over time for 7 mg of different adsorbents in 100 mL (39).



شکل ۳۳. گروه های عاملی تتراسایکلین و مقادیر مختلف pK_a آنها (۳۹).

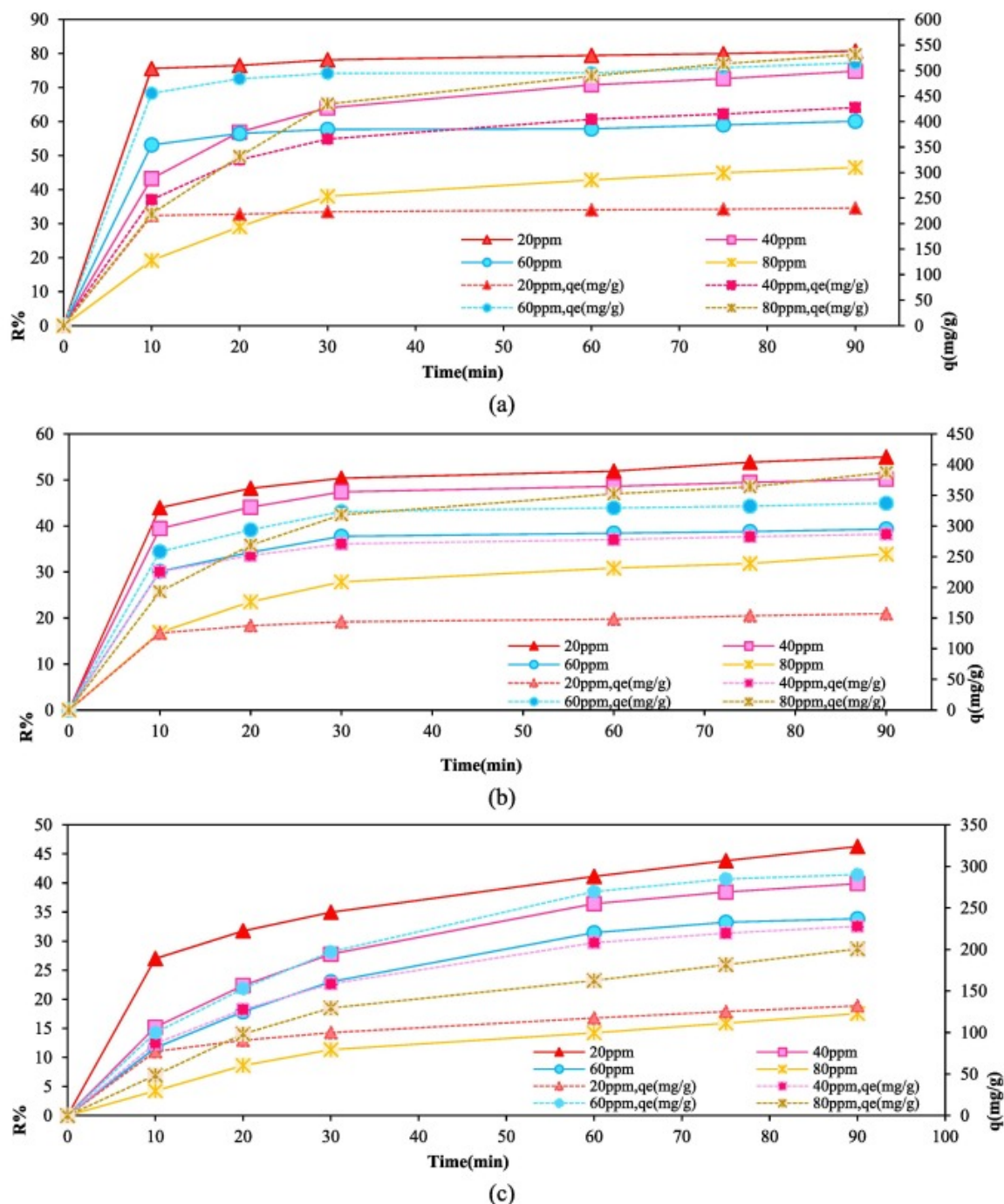
Fig. 33. Tetracycline functional groups and their various pK_a values (39).

۵-۲-۶. زمان تماس

اثر بخشی زمان جذب بر حذف آلاینده ها در ۹۰ دقیقه ارزیابی شد و داده ها در شکل ۳۱ ارائه شده اند. در اولین دقیقه جذب، مکان های فعال جاذب ها به طور مؤثر در دسترس هستند، نرخ جذب در مرحله اول به طور قابل توجهی افزایش می یابد. ۱۰ دقیقه، و سپس سرعت حذف یک روند به آرامی افزایش می یابد. از ۳۰ دقیقه به بعد، به دلیل اشغال مکان های فعال، شانس تماس مؤثر جاذب با مکان های سالم کاهش می یابد. بنابراین تغییر کمی در فرآیند جذب مشاهده می شود. به عبارت دیگر، گرادیان غلظت کاهش یافته و تعادل جذب حاصل روند تقریباً ثابتی را در نمودارهای جذب در طول زمان تضمین می کند (۱۱۵، ۱۱۶).

۶-۲-۶. غلظت اولیه آلاینده

نتایج مطالعه اولیه غلظت آلاینده بر روی فرآیند جذب، نشان می دهد که با افزایش غلظت آلاینده، تعداد برخوردهای مؤثر بین تتراسایکلین و یون های جاذب افزایش می یابد (شکل ۳۴). از آنجایی که غلظت اولیه آلاینده با نیروی محرکه گرادیان غلظت آن متناسب است، با افزایش غلظت آلاینده، گرادیان غلظت نیز افزایش می یابد. این مورد زمانی است که در غلظت های پایین محلول آلاینده، مولکول های آن به سرعت در مکان های جاذب فعال جذب می شوند و در نتیجه تعادل سریع ایجاد می شود. در واقع، مکان های فعال حساس به جذب در جاذب بیشتر از تعداد مول های آلاینده است و بنابراین جذب وابسته به غلظت اولیه نیست (۱۱۷، ۱۱۱).



شکل ۳۴. اثر غلظت اولیه تتراسایکلین بر درصد حذف (R) و ظرفیت جذب (q (mg/g)) MIL88A-on-MIL88B-70 (1:1) (a)، MIL88A (b)، و MIL88B (c) (۳۹).

Fig. 34. Initial Tetracycline concentration effect on removal percentage (R %) and adsorption capacity(q (mg/g)) MIL88A-on-MIL88B-70 (1:1) (a), MIL88A (b), and MIL88B (c) (39).

۶-۲-۷. ایزوترم جذب

خواص جذب و داده‌های تعادلی، که معمولاً به عنوان ایزوترم‌های جذب شناخته می‌شوند، نحوه تعامل آلاینده‌ها با مواد جاذب را توصیف می‌کنند و بنابراین، در بهینه‌سازی استفاده از جاذب‌ها بسیار مهم هستند. به منظور بهینه‌سازی طراحی یک سیستم جذب برای حذف رنگ از محلول‌ها، ایجاد مناسب‌ترین همبستگی برای منحنی تعادل مهم است. توصیف ریاضی دقیق از ظرفیت جذب تعادلی برای پیش‌بینی قابل اعتماد پارامترهای جذب و مقایسه کمی رفتار جذب برای سیستم‌های جاذب مختلف (یا برای شرایط آزمایشگاهی متنوع) در هر سیستم

معین ضروری است. تعادل جذب زمانی برقرار می‌شود که مقدار رنگ جذب شده روی جاذب برابر با مقدار واجذب شده باشد. می‌توان ایزوترم‌های جذب تعادلی را با رسم نمودار غلظت رنگزا در فاز جامد در مقابل غلظت آن در فاز مایع نشان داد. توزیع مولکول رنگ بین فاز مایع و جاذب زیستی، معیاری از موقعیت تعادل در فرآیند جذب است و عموماً می‌تواند توسط یک یا چند سری از مدل‌های ایزوترم بیان شود. شکل یک ایزوترم را می‌توان با هدف پیش‌بینی «مطلوب» یا «نامطلوب» بودن یک سیستم جذب در نظر گرفت. شکل ایزوترم همچنین می‌تواند اطلاعات کیفی در مورد ماهیت برهمکنش حل‌شونده-سطح ارائه دهد. علاوه بر این، ایزوترم‌های جذب برای ارزیابی ظرفیت مواد جاذب برای جذب یک مولکول رنگزای خاص توسعه داده شده‌اند. آن‌ها اولین اطلاعات تجربی را تشکیل می‌دهند که عموماً به عنوان ابزاری مناسب برای تمایز بین مواد مختلف و در نتیجه انتخاب مناسب‌ترین ماده برای یک کاربرد خاص در شرایط معین استفاده می‌گردند. اکثراً از سه ایزوترم لانگمویر، فروندلیش و تمکین برای بررسی ایزوترم جاذبها استفاده می‌شوند (۴).

برای آشکار کردن رابطه بین ظرفیت جذب MOF سنتز شده و غلظت تتراسایکلین و ارزیابی داده‌های تجربی به دست آمده از تعادل جذب، سه ایزوترم جذب شامل مدل‌های ایزوترم لانگمویر، تمپکین و فروندلیش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این مدل‌ها در جدول ۴ خلاصه شده است. با توجه به منحنی‌های جذب و داده‌های به دست آمده، مدل لانگمویر با حداکثر مقدار R^2 به عنوان بهترین مدل توصیف کننده جذب انتخاب شد. یعنی جذب تک لایه و سطح جاذب همگن می‌باشد (۱۱۹، ۱۱۸، ۱۱۲).

جدول ۴. ثابت‌های ایزوترم به دست آمده از حذف تتراسایکلین توسط جاذب‌های سنتز شده (۳۹).

Table 4. The obtained isotherm constants of the Tetracycline removal by the synthesized adsorbents (39).

Isotherm	Parameter	Adsorbents		
		MIL88A-on-MIL88B	MIL88A	MIL88B
Langmuir $C_e/q_e = 1/K_L q_L + C_e/q_L$	q_L (mg/g)	500	385	167
	K_L (L/mg)	0.240	0.697	1.301
	R^2	0.996	0.989	0.901
Freundlich $\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e$	K_f (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	163	56	79
	n	2.900	2.000	3.540
	R^2	0.871	0.946	0.441
Tempkin $q_e = B_1 \ln k_T + B_1 \ln C_e$	K_T (L/mg)	2.080	2.420	2.260
	B_1 (J/mol)	126	127	51
	R^2	0.918	0.982	0.365

۸-۲-۶. سینتیک جذب

یک جاذب ایده‌آل برای کنترل آلودگی پساب نه تنها باید ظرفیت جذب بالایی داشته باشد، بلکه باید سرعت جذب بالایی نیز داشته باشد. بنابراین، سرعت جذب عامل مهم دیگری برای انتخاب ماده است و سینتیک جذب باید در نظر گرفته شود زیرا آنها توضیح می‌دهند که واکنش شیمیایی با چه سرعتی رخ می‌دهد و همچنین اطلاعاتی در مورد عوامل مؤثر بر سرعت واکنش ارائه می‌دهند. سه مدل سینتیکی به طور گسترده در مقالات

مقاله پذیرفته شده

برای فرآیندهای جذب استفاده شده‌اند: (الف) مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، (ب) مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و (ج) و مدل انتشار درون ذره‌ای (۴).

به منظور مطالعه سینتیک جذب، ۷ میلی گرم جاذب به ۱۰۰ میلی لیتر محلول تتراسایکلین با غلظت‌های مختلف (۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ میلی گرم در لیتر) در دمای اتاق اضافه شد و سه مدل سینتیکی متداول شامل شبه مرتبه اول (Pseudo-first-order: PFO)، شبه مرتبه دوم (Pseudo-second-order: PSO) و انتشار درون ذره مدل (Intraparticle diffusion: IPD) مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۵ ارائه شده است. برای هر سه مدل، مقادیر R^2 به وضوح نزدیک به ۱ بود. با این حال، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم مقدار بالایی از R^2 را نشان می دهد (۰.۹۹۹۹-۰.۹۹۶۹). همچنین مقدار q_e (mg/g) محاسبه شده توسط این مدل به q_e تجربی نزدیک تر بود. بنابراین، این نتایج نشان دهنده این واقعیت است که مدل PSO به طور معقولی با نتایج جذب متناسب است. در واقع، مدل PSO معمولاً برای توصیف فرآیندهای جذب شیمیایی به جای جذب فیزیکی استفاده می شود. بنابراین، می توان استدلال کرد که تبادل الکترون بین تتراسایکلین و MOF به عنوان جاذب در طول فرآیند جذب ممکن است غیرقابل انکار باشد (۱۳۰، ۱۳۱).

جدول ۵. ثابت های سینتیک به دست آمده از حذف تتراسایکلین توسط جاذب های سنتز شده (۳۹).

Table 5. The obtained kinetic constants of the Tetracycline removal by synthesized adsorbents (39).

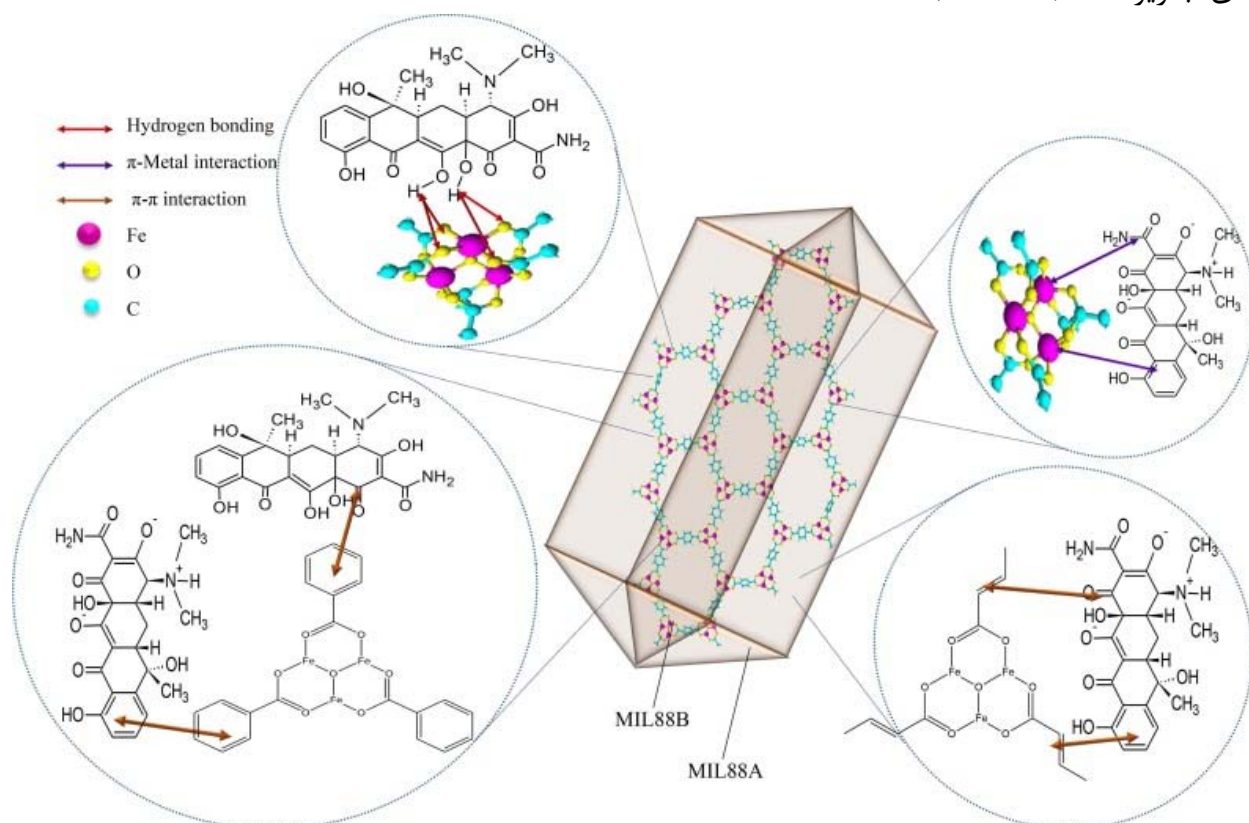
Adsorbent	Concentration (mg/L)	$(q_e)_{EXP}$ (mg/g)	PFO			PSO			IPD		
			$\log (q_e - q_t) = \log \frac{q_e - (q_e/2.303)kt}{(q_e)_{Cal}}$			$t/qt = 1/k_2 * q_e^2 + t/q_e$			$qt = k_p * t^{0.5} + I$		
			$(q_e)_{Cal}$	k_1	R^2	$(q_e)_{Cal}$	k_2	R^2	k_p	I	R^2
MIL88A-on-MIL88B	20	231	20	182.78	0.989	232	0.003773	1.000	2	209	0.977
	40	427	234	135	0.990	476	0.000236	1.000	26	195	0.906
	60	515	47	268	0.868	526	0.001289	0.999	6	456	0.918
	80	531	435	126	0.981	625	9.38E-05	0.997	46	119	0.907
MIL88A	20	157	78	174	0.984	145	0.000589	0.999	8	52	0.997
	40	287	236	122	0.993	294	0.000137	0.999	22	26	0.976
	60	337	398	98	0.976	400	8.25E-05	0.997	31	15	0.971
	80	387	192	178	0.982	294	7.71E-05	0.977	22	8	0.969
MIL88B	20	132	78	174	0.984	145	0.000589	0.995	8	52	0.997
	40	228	236	122	0.993	294	0.000137	0.999	23	26	0.976
	60	290	398	98	0.976	400	8.25E-05	0.997	32	15	0.971
	80	201	192	178	0.982	294	7.71E-05	0.977	22	8	0.969

۹-۲-۶. مکانیسم جذب

چندین فعل و انفعال در فرآیند جذب میزان حذف آلاینده را تعیین می کند که بر اساس ساختار جاذب و آلاینده، محیط و شرایط فرآیند جذب متفاوت است (شکل ۳۵). گاهی اوقات یک مکانیسم یا چند تعامل موازی فرآیند جذب را پیش می برد. فعل و انفعالات در این زمینه شامل برهمکنش الکترواستاتیکی، فلز قاب،

مقاله پذیرفته شده

برهمکنش/انباشتگی π - π ، تجمع اسید-باز، پیوند هیدروژنی، و همچنین جذب منفذ/اندازه انتخابی، و برهمکنش های آگریز است (۱۳۲، ۱۳۳).



شکل ۳۵. مکانیسم های پیشنهادی جذب تتراسایکلین توسط MIL88A-on-MIL88B (۳۹).

Fig. 35. The proposed mechanisms of Tetracycline adsorption by MIL88A-on-MIL88B (39).

پیوند هیدروژنی: گروه های عاملی در ساختار جاذب و جاذب و همچنین محیط واکنش می تواند نقش تعیین کننده ای در فرآیند جذب داشته باشند. گروه های هیدروکسیل، کربوکسیلات، آمین و سولفونات مستعد برهمکنش های فیزیکی از طریق پیوند هیدروژنی برای پیشبرد فرآیند جذب هستند. از آنجا که MIL88B و MIL88A اولیه حاوی μ -OH (۱۳۴) هستند، هر دو پتانسیل مشارکت در پیوند هیدروژنی را دارند. این حضور μ -OH در ساختار MOF های اولیه و ترکیبات آنها باعث ایجاد پیوند هیدروژنی با تمام آلاینده های مورد مطالعه در این کار می شود (شکل ۳۵).

فعل و انفعالات π - π / انباشته شدن: سیستم های غنی از الکترون یا کمبود الکترون معمولاً دارای قابلیت برهمکنش/ انباشت π - π هستند. همه آلاینده های استفاده شده در این کار، از پیوندهای غیراشباع و حتی چندین حلقه معطر تشکیل شده اند که برهمکنش دهنده/گیرنده π - π را در واکنش جذب ممکن می سازند (۱۳۲، ۱۳۳، ۱۳۵) (شکل ۳۵).

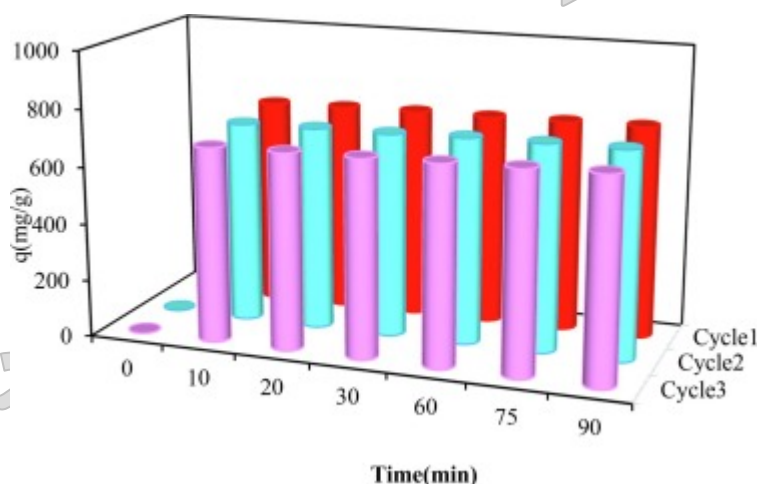
برهمکنش های الکترواستاتیکی: برهمکنش الکترواستاتیکی را می توان یکی از رایج ترین مکانیسم های جذب در نظر گرفت. از آنجایی که سطح MOF ها معمولاً دارای بار است، می توانند با بار روی سطح آلاینده ها تعامل داشته باشند، اما بار سطحی MOF ها به pH محلول نیز بستگی دارد (۹۹، ۱۰۰). ویژگی جالب تتراسایکلین ها سیستم های چند حلقه ای با گروه های عاملی متنوع هستند که منجر به یونیزاسیون چندین ثابت تعادل (pK_a) می شود. آنها به سه گروه کربونیل آمید (pK_{a1})، یک گروه دیکشن فنلی (pK_{a2}) و یک گروه دی متیل آمینو (pK_{a3}) منتهی می شوند. و این عاملی است که خاصیت شگفت انگیز تتراسایکلین را در تولید

حالت کاتیون (TCNH^+)، خنثی (TCN^0)، دی آنیون (TCN^{2-}) و آنیون (TCN^-) در محلول آبی ایجاد می کند (۱۱۴، ۱۲۶، ۱۲۷) (شکل ۳۵).

اندرکنش فلز- π : گاهی اوقات برهمکنش خوشه ها یا یون های فلزی در قالب MOF با پیوندهای غیراشباع آلاینده ها ممکن است مکانیسم دیگری در فرآیند جذب باشد. فرانسیسکو خوزه رومرو و همکارانش برهمکنش $\text{Fe}-\pi$ را به عنوان عاملی در جذب اتیلن در MIL88 شناسایی کردند. برهمکنش $\text{Fe}-\pi$ مکانیسم پیشنهادی دیگری برای فرآیند جذب آلاینده ها است (۱۲۸) (شکل ۳۵).

۱۰-۲-۶. قابلیت استفاده مجدد از جاذب MOF-on-MOF

مواد مختلفی سنتز شده است که برخی از آنها برای حذف آلاینده های مختلف به کار می رود. بازیافت جاذب در کاهش هزینه های حذف آلاینده ها موثر است و همچنین به سلامت محیط زیست کمک می کند. در این تحقیق، جذب تترااسایکلین توسط هیبرید سنتز شده در ۳ سیکل جذب مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳۶). پس از سه دوره، q_e آن از ۷۴۶.۱۴ به ۷۰۶.۲۳ mg/g کاهش یافت، بنابراین تغییر قابل توجهی در توانایی هیبرید در حذف آلاینده مشاهده نشد که این موضوع می تواند یکی از نکات مفید این تحقیق باشد.

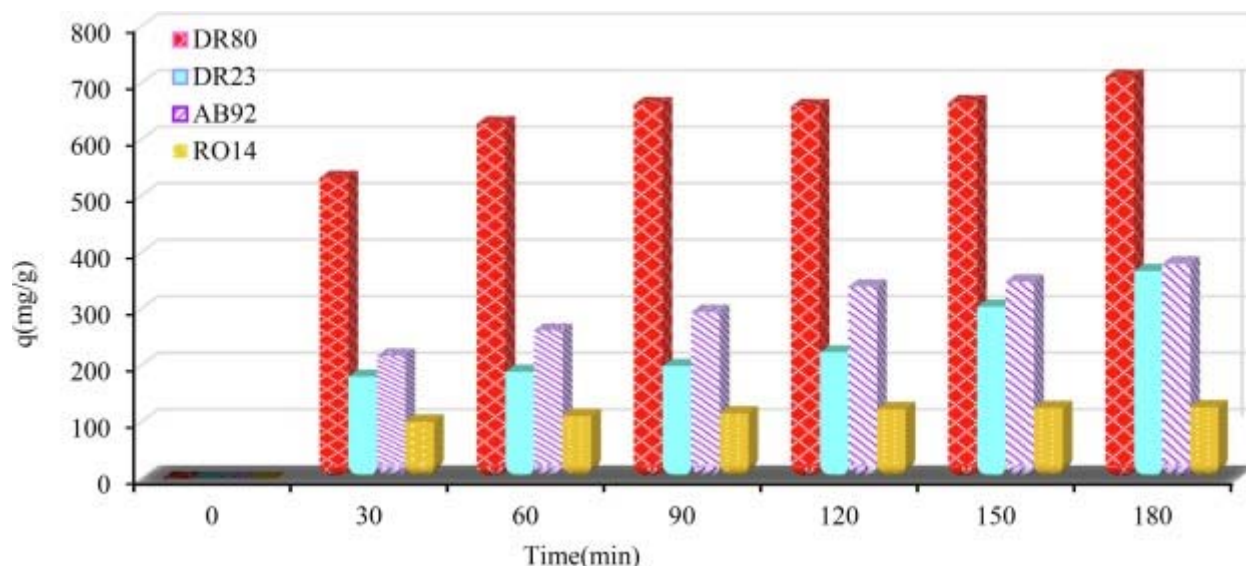


شکل ۳۶. قابلیت استفاده مجدد هیبرید MIL88A-on-MI88B پس از ۳ سیکل جذب آلاینده (۳۹).

Fig. 36. Reusability of MIL88A-on-MI88B hybrid after 3 cycles of pollutant adsorption (39)

۱۱-۲-۶. جذب رنگزا

برای تاکید بر راندمان بالا، حذف آلاینده نمونه سنتز شده روی چندین رنگزا نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. در سیستم رنگزای آنیونی، توانایی جذب خوبی مشاهده شد. اطلاعات به دست آمده در شکل ۳۷ در قالب یک نمودار میله ای ارائه شده است. نتایج نشان داد که MIL88A-on-MIL88B-70 سنتز شده (۱:۱) توانایی جذب رنگزای بالای دارد.



شکل ۳۷. حذف رنگزاهای مختلف توسط MIL88A-on-MIL88B سنتز شده (۱:۱) (۳۹).

Fig. 37. Removal of different dyes by the synthesized MIL88A-on-MIL88B-70(1:1) (39).

سنتز سبز کامپوزیت‌های ناهمگن دوگانه MIL88A-on-MIL88B به عنوان فوتوکاتالیست‌ها و جاذب‌های سازگار با محیط زیست و تجزیه کاتالیزی و جذب دقیق تتراسایکلین به عنوان یک آلاینده و رنگزاهای نوظهور انجام شد. MIL88A، MIL88B، و MIL88A-on-MIL88B با نسبت‌های مختلف MIL88B به MIL88A شامل MIL88A-on-MIL88B (۱:۲)، MIL88A-on-MIL88B (۱:۱) و MIL88A-on-MIL88B (۲:۱) با استفاده از آب به عنوان حلال سبز و به طور کامل سنتز شدند مشخص شده است. مساحت سطح MIL88A-on-MIL88B (۱:۲)، MIL88A-on-MIL88B (1:1)، MIL88B، و MIL88A به ترتیب ۸۵.۰۶، ۱۴۱.۰۹، ۲۶.۷۳، ۲۷ و $46.01 \text{ m}^2/\text{g}$ بود. برای سنتز هیبرید MIL88A-on-MIL88B (۲:۱) ابتدا ساختار میله مانند MIL88B سنتز شد و متعاقباً بر روی سطح آن توسط MIL88A سنتز شد. توانایی تخریب فوتوکاتالیزی این هیبریدها برای تتراسایکلین مورد مطالعه قرار گرفت. اگرچه نسبت جرم ۱:۱ بهترین فعالیت را نشان داد، اما تفاوت جزئی در عملکرد تخریب فوتوکاتالیزی سه نسبت جرمی مورد مطالعه وجود دارد. نتایج آزمایش گیراندازی نشان داد که افزودن ایزوپروپیل الکل به میزان قابل توجهی تخریب آلاینده را تا ۳۲ درصد کاهش داده است در حالی که با افزایش متانول، تخریب ۱۴ درصد کاهش می‌یابد. در واقع، رادیکالهای هیدروکسیل تشکیل شده نقش اصلی را در تخریب تتراسایکلین ایفا می‌کنند. علاوه بر این، بارگذاری MIL88A بر روی MIL88B و تأثیر پیشرفت تشکیل پوسته بر جذب آلاینده‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. هیبریدهای MIL88A-on-MIL88B ظرفیت جذب آلاینده بیشتری را در مقایسه با بسترهای بکر خود نشان می‌دهند. نتایج نشان می‌دهد که پس از ۷۰ دقیقه تشکیل MIL88A بر روی هسته، بهترین نرخ جذب به دست آمده است. تکامل MIL88A در سطح MIL88B به قدری متعادل بوده است که تعامل بین گروه‌های عملکردی MOF و آلاینده‌ها به بهترین شکل ممکن رخ می‌دهد. در طول زمان سنتز محدود، رشد ناکافی پوسته روی سطح MIL88B تشکیل گروه‌های عاملی کافی و منافذ جدید بین پوسته و بستر را محدود می‌کند که در فرآیند جذب موثر و تعیین‌کننده هستند. مکانیسم جذب نشان داد که چندین برهمکنش در فرآیند جذب میزان حذف آلاینده را تعیین می‌کند که بر اساس ساختار جاذب و آلاینده، محیط و شرایط فرآیند جذب متفاوت است. فعل و انفعالات در این زمینه شامل برهمکنش الکترواستاتیکی، فلز قاب، برهمکنش/انباشتگی $\pi-\pi$ ، تجمع اسید-باز، پیوند هیدروژنی و همچنین جذب منفذ/اندازه انتخابی و هیبریدهای

آبگریز است (۳۹). نتایج نشان داد که هیبریدهای ناهمگن MIL88A-on-MIL88B سنتز شده سبز دارای عملکرد دوگانه به عنوان فوتوکاتالیست و جاذب سازگار با محیط زیست برای تجزیه کاتالیزی و جذب تتراسایکلین و رنگرها هستند.

۷. مقایسه قابلیت حذف آلاینده ها با کامپوزیت های مختلف

چندین ماده برای حذف آلاینده ها از آب استفاده شدند (۱۴۳-۱۲۹). در اینجا، توانایی تخریب آلاینده ها توسط مواد مختلف مختلف مقایسه شد. راندمان حذف و شرایط واکنش در جدول ۲ ارائه شده است. مواد مختلف و گوناگون مانند NH-Fe-MIL-100 (رنگزای RhB با ۹۰ درصد حذف) (۱۲۹)، Ti-MOF (رنگزای RhB با ۵۰ درصد حذف) (۱۲۹)، NH-Ni-MOF (رنگزای RhB با ۹ درصد حذف) (۱۲۹)، CdS/Cd-MOF (رنگزای MB با ۹۱.۹ درصد حذف) (۱۳۰)، UiO-66/La-MOF (رنگزای RhB با ۹۲.۰۱ درصد حذف) (۱۳۱)، Cu₃(BTC)₂ (رنگزای RhB با ۹۹ درصد حذف) (۱۳۲) و ZIF-8/MIL-100(Fe) (رنگزای RhB با ۸۶ درصد حذف) (۱۳۳) استفاده شده است. نتایج نشان می دهند که کامپوزیت های مختلف درصد زیادی از رنگها را حذف می کنند و می توان از آنها به عنوان مواد کارآمد برای حذف آلاینده های آب استفاده کرد.

در تحقیقی، کامپوزیت های سه تایی MIL-101(Fe) با TiO₂ با استفاده از مقادیر مختلف GO سنتز و برای تخریب فوتوکاتالیزی متیلن بلو (MB) و تتراسایکلین مورد استفاده قرار گرفتند. کامپوزیت های سه تایی MIL-101/TiO₂/GO با استفاده از سه مقدار مختلف GO (۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی به ترتیب با MIL/TiO₂/(5%)GO، MIL/TiO₂/(10%)GO و MIL/TiO₂/(15%)GO تهیه شدند. مشخصه یابی نمونه های ساخته شده از طریق آنالیزهای XRD، FESEM، EDX، BET-BJH، FTIR، DRS و PL انجام شد. تأثیر پارامترهای عملیاتی بر تخریب آلاینده ها مورد بررسی قرار گرفت. کامپوزیت سه تایی با ۵ درصد وزنی GO بهترین راندمان را در واکنش فوتوکاتالیزی نشان داد. تخریب رنگزا پس از ۱۲۰ دقیقه تابش نور (LED مرئی) با استفاده از ۰.۱۵ گرم در لیتر کامپوزیت سه تایی MIL/TiO₂/(5%)GO، ۹۸٪ بود. با افزایش غلظت MB، طول نفوذ نور و فوتونها در محیط واکنش به طور قابل توجهی کاهش یافت. بنابراین، تحریک کمتر فوتوکاتالیست ها منجر به تولید کمتر جفت های الکترون-حفره و در نتیجه تولید کمتر رادیکال های فعال شد. توانایی تخریب MB پس از پنج چرخه بازیافت (۹۸٪، ۹۵٪، ۹۲٪، ۹۰٪ و ۸۸٪) رضایت بخش باقی ماند. همچنین، کامپوزیت سنتز شده تتراسایکلین را تخریب کرد. ایجاد یک ساختار ناهمگون از MOF و TiO₂ همراه با ترکیب مقدار بهینه GO (MIL/TiO₂/(5%)GO) منجر به فعالیت بالا برای تخریب فوتوکاتالیزی آلاینده شد (۱۳۵).

حذف فوتوکاتالیزی رنگزاهای راکتیو و یون Cr₂O₇²⁻، نیازمند فوتوکاتالیست هایی است که هم قابلیت اکسیداسیون و هم قابلیت احیا قوی داشته باشند. با این حال، اکثر MOF های منفرد باید از نور فرابنفش استفاده کنند و قادر به ارائه همزمان پتانسیل های LUCO منفی و HUCO مثبت کافی نیستند. در این پژوهشی، یک In-MOF پایدار در آب که توسط نیمه رسانای نوع n معمولی ارائه شده بود، سنتز و متعاقباً با In₂S₃ رشد درجا ادغام شد تا یک اتصال ناهمگون دوتایی In₂S₃/In-MOF جدید ساخته شود. تحت هدایت یک لامپ زنون کم مصرف، خواص نوری-الکتریکی In₂S₃/In-MOF شامل حساسیت به نور، شدت جریان نوری و مقاومت فصل مشترک به طور قابل توجهی بهبود یافته است. M55، با نسبت جرمی خوراک In-MOF به

In₂S₃ در ۵:۵، به راندمان کاهش ۹۹.۹ درصدی برای Cr(VI) در مدت ۸۰ دقیقه و راندمان تخریب ۷۷ درصد و ۸۲ درصد برای رنگزاهای راکتیو RB21 و RR2 در مدت ۱۲ ساعت دست یافت. سینتیک واکنش آن در مقایسه با In-MOF اولیه ۸.۷۹، ۱۷.۸۲ و ۱۴.۵۵ برابر و در مقایسه با In₂S₃ خالص ۱.۶۶، ۴.۶۰ و ۱۷.۵۷ برابر افزایش یافته است. این دستاورد، مسیری مناسب برای طراحی فوتوکاتالیست‌های جدید مبتنی بر MOF‌ها، که دارای قابلیت‌های کاهندگی و اکسیدکنندگی قوی هستند، برای رسیدگی به برخی از مسائل آلودگی آب ارائه می‌دهد (۱۳۹).

در پژوهش دیگری، فوتوکاتالیست‌های ناهمگون سطحی Ag/Ag₂O@MOF-808 با روش کلسیناسیون اشباع در دمای پایین سنتز شدند. تجزیه و تحلیل‌های ساختاری جامع (SEM, FT-IR, XRD, TEM, BET, H₂-TPR, XPS) بارگذاری موفقیت‌آمیز نقره را بدون آسیب رساندن به قالب MOF-808 تأیید کرد. با تنظیم دمای کلسیناسیون، Ag⁰ و Ag₂O برای تشکیل ناهمگونی‌های سطحی با MOF-808 معرفی شدند. کاتالیزور بهینه‌شده (۱۰ درصد وزنی نقره، ۱۵۰ درجه سانتیگراد) در مدت ۶۰ دقیقه تحت نور UV، ۹۸.۱ درصد از رودامین B (۲۵ میلی‌گرم در لیتر) را تجزیه کرد و در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، راندمان ۸۸.۸ درصد (در مدت ۱۸۰ دقیقه) را حفظ کرد. این کاتالیزور قابلیت استفاده مجدد عالی با ۰.۴۱۷ درصد شستشوی +Ag و بیش از ۷۳ درصد حفظ فعالیت پس از چهار چرخه را نشان داد. آزمایش‌های مهار رادیکال، رادیکال‌های سوپراکسید را به عنوان گونه‌های واکنشی غالب شناسایی کردند. عملکرد بهبود یافته به اثر هم‌افزایی Ag₂O به عنوان فاز فعال، Ag⁰ به عنوان بک پل رسانا و MOF-808 به عنوان یک پایه پایدار نسبت داده می‌شود. این کار یک استراتژی قابل کنترل و بدون اکسیدان برای تجزیه فوتوکاتالیستی کارآمد رنگ‌های خطرناک در پساب ارائه می‌دهد (۱۴۰).

در پژوهشی، دو قالب فلز-آلی مبتنی بر روی - MOF-1 (بنزن-دی کربوکسیلات) و MOF-2 (نفتالین-دی کربوکسیلات) - برای بررسی اثرات اتصال پیوندی بر عملکرد فوتوکاتالیزی سنتز شدند. اتصال π-گسترده در MOF-2 بهبودهای قابل توجهی از جمله کاهش شکاف نواری، افزایش جذب نور مرئی و راندمان جداسازی بار برتر را به همراه داشت، که از طریق طیف‌سنجی فرابنفش و مرئی، آنالیز فوتوالکتروشیمیایی و طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس باند ظرفیت تأیید شد. در ارزیابی‌های فوتوکاتالیزی، MOF-2 عملکرد استثنایی را نشان داد و در مدت ۹۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی به ۹۱.۲ درصد تخریب MO دست یافت که بیش از دو برابر راندمان MOF-1 (۵۱.۷ درصد) است. این یافته‌ها، مهندسی مزدوج‌سازی پیونددهنده را به عنوان یک استراتژی قدرتمند برای توسعه فوتوکاتالیست‌های MOF با کارایی بالا برای کاربردهای اصلاح محیط زیست معرفی می‌کنند (۱۴۱). جدول ۷ توانایی جذب چندین کامپوزیت MOF-on-MOF در حذف آلاینده‌ها را ارائه می‌دهد.

جدول ۶. توانایی تخریب آلاینده‌ها توسط کامپوزیت‌های فوتوکاتالیست مختلف

Table 6. Contaminant degradation ability of different photocatalyst composites (MB: Methylene Blue and RhB: Rhodamine B)

Materials	Contaminants	Dye concentration (mg/L)	Catalyst dosage (mg/L)	Time	Dye removal (%)	Ref.
NH-Fe-MIL-100 Ti-MOF NH-Ni-MOF	Rhodamine B	20 mg/L	40 mL, 40 mg	90 min	90 % 50 % 9 %	(129)
CdS/Cd-MOF	Methylene Blue	10 mg	100 mL, 20 mg/L	100 min	91.9 %	(130)
UiO-66/La-MOF	Rhodamine B	10 mg	100 mL, 20 mg/L	300 min	92.01 %	(131)
Cu ₃ (BTC) ₂	Rhodamine B	500 mg/L	10 mg/L	60 min	99 %	(132)
ZIF-8/MIL-100(Fe)	Methylene Blue	20 mg/L	100 mL, 7 mg	120 min	86%	(133)

جدول ۷. توانایی جذب چندین کامپوزیت MOF-on-MOF در حذف آلاینده‌ها

Table 7. Several MOF-on-MOF composites adsorption ability in pollutant removal

Adsorbent	q _e (mg/ g)	Pollution	Adsorption isotherme	Adsorption kinetic	Ref.
MIL88B/NH ₂ -MIL88B	23	Anthracene	Langmuir	Pseudo-2-order	(144)
UiO-66/MIL101(Fe)	448.71	Methylene Blue	Langmuir	Pseudo-1-order Pseudo-2-order	(145)
ZIF-8/ UiO-66-NH ₂	173.	Methylene Blue	Langmuir	Pseudo-2-order	(146)
MIL88B@MIL88A	485.7	Tetracycline	Langmuir	Pseudo-2-order	(39)
CMC/MIL100(Fe)/MIL88A(Al)	738.5	Reactive Red 198	Langmuir	Pseudo-2-order	(55)

۸. مزایا و معایب ترکیبات MOF-on-MOF

ترکیبات MOF-on-MOF به ساختارهای متشکل از دو نوع مواد قالب فلز-آلی (MOF) اشاره دارد که به طور معمول یکی به عنوان لایه‌ای بر روی دیگری قرار می‌گیرد. این ساختارها در تحقیقات جدید به عنوان روش‌هایی برای بهبود خواص مواد MOF و استفاده در کاربردهای مختلف مورد توجه قرار گرفته‌اند. این ترکیبات مزایا و معایب مختلفی دارند (۳۹،۴۹،۵۵).

از مزایای MOF-on-MOF ترکیبات می‌توان به موارد زیر اشاره نمود (۳۹،۴۹،۵۵):

۱. افزایش سطح تماس و ویژگی‌های سطحی: با استفاده از لایه‌گذاری MOF بر روی یکدیگر، می‌توان سطح فعال بیشتری در دسترس قرار داد که می‌تواند به افزایش کارایی مواد در واکنش‌ها یا فرآیندهای جذب و ذخیره کمک کند.
۲. لایه‌بندی MOF-on-MOF امکان بهینه‌سازی ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی را فراهم می‌آورد، به‌طوری که می‌توان انتخاب‌پذیری و حساسیت مواد به مولکول‌های خاص را بهبود بخشید. به‌عنوان مثال، MOF لایه‌ای می‌تواند انتخاب‌پذیری جذب یک گاز خاص را افزایش دهد.
۳. بیشتر MOF ها به طور کلی ساختارهای نسبتاً شکننده‌ای هستند، اما با استفاده از ترکیب چند نوع MOF می‌توان از استحکام بیشتری بهره‌برد. این ترکیب می‌تواند مواد را در برابر شرایط محیطی سخت‌تر مقاوم‌تر کند.
۴. بهبود عملکرد در ذخیره‌سازی و جداسازی MOF به‌طور گسترده‌ای برای ذخیره‌سازی گازها (مثل هیدروژن یا دی‌اکسید کربن) یا جداسازی مولکولی استفاده می‌شوند. ترکیب MOF ها به‌طور همزمان می‌تواند عملکرد این مواد را در این زمینه‌ها بهبود بخشد.
۵. این روش اجازه می‌دهد تا ترکیب‌های مختلفی از MOF ها ایجاد شود که به‌طور خاص برای کاربردهای خاص طراحی شده باشند. می‌توان ویژگی‌های MOF لایه‌ای را با تغییر پارامترهای مختلف ساختار و ترکیب بهینه‌سازی کرد.

از معایب MOF-on-MOF ترکیبات می‌توان به موارد زیر اشاره نمود (۳۹، ۴۹، ۵۵):

۱. ساختار MOF-on-MOF به دلیل نیاز به کنترل دقیق در فرآیند لایه‌گذاری ممکن است پیچیده باشد. همچنین انتخاب مناسب MOF ها برای لایه‌ها و هماهنگ‌سازی آن‌ها می‌تواند چالش‌برانگیز باشد.
۲. فرآیند تولید MOF ها خود ممکن است هزینه‌بر باشد و استفاده از دو نوع MOF در یک ساختار ممکن است هزینه‌ها را بیشتر کند.
۳. با وجود این که ترکیب MOF ها می‌تواند استحکام و پایداری مواد را بهبود بخشد، در برخی موارد این ساختارهای مرکب ممکن است در برابر رطوبت، دما یا فشارهای بالا به اندازه کافی مقاوم نباشند.
۴. در برخی موارد، لایه‌گذاری MOF ها ممکن است باعث کاهش کارایی مواد در برخی از کاربردها شود. به‌طور مثال، برخی ترکیب‌های MOF-on-MOF ممکن است نسبت به MOF های تک لایه در زمینه‌های خاص مانند جذب گاز یا ذخیره‌سازی عملکرد ضعیف‌تری داشته باشند.
۵. مشکلات در پایداری طولانی‌مدت MOF ها می‌توانند در شرایط محیطی سخت مانند دماهای بالا یا رطوبت زیاد دچار تخریب شوند. استفاده از دو MOF در یک ساختار ممکن است این مشکل را تشدید کند و باعث کاهش پایداری در طول زمان شود.

در نهایت، استفاده از MOF-on-MOF می‌تواند در بسیاری از کاربردها به بهبود عملکرد مواد کمک کند، اما نیاز به طراحی دقیق، انتخاب درست ترکیب‌ها و حل مشکلات پایداری از چالش‌های مهم در این زمینه است.

همان طور که قبلاً گفته شد قالبهای فلز-آلی ترکیباتی با ویژگیهای خاص و عالی هستند. در هنگام سنتز می توان ویژگیهای آنها را تنظیم کرد. متخلخل و دارای مساحت بالا هستند. دارای کاربردی زیادی در زمینه های مختلف مانند جذب سطحی، کاتالیز، دارورسانی و نظایر آن می باشند. این خصوصیات آنها را نسبت به سایر مواد متداول متمایز نموده است. اما برخی از آنها در بعضی موارد ضعف نشان می دهند برای مثال قابلیت حذف آلاینده خاص توسط یک قالب فلز-آلی کم است که می توان این چالش را با ساخت کامپوزیت دارای دو قالب فلز-آلی (MOF-on-MOF) برطرف نمود. این کامپوزیتها معایب قالب فلز-آلی تنها را برطرف می کنند. بررسیهای علمی نشان می دهد در آینده نیز از این مواد بیشتر استفاده خواهد شد.

۱۰. نتیجه گیری

با گسترش نگرانیها نسبت به محیط زیست پاک و سلامتی انسانها، استفاده و توسعه فناوریهای جدید با راندمان بالا و هزینه پایین برای کاهش میزان آلودگی پسابهای صنعتی به امری ضروری و اجباری تبدیل شده است. تخلیه پساب کارخانهها به طور جدی محیط زیست را آلوده و عواقب شدیدی مانند مختل شدن زیبایی شناختی، سمیت و اختلال در زندگی آبزیان را ایجاد می کند. آب مایعی حیاتی است که با تمام جنبه های زندگی مرتبط است و وابستگی همه موجودات زنده به آن غیرقابل انکار است. امروزه ورود پسابهای صنعتی متنوع و همچنین آلاینده های مختلف حاوی مواد شیمیایی سمی و بسیار پایدار به منابع آبی با توجه به رشد جمعیت و صنعتی شدن جوامع، تهدیدی جدی برای ادامه حیات همه موجودات از جمله انسان محسوب می شود و نگرانی ها برای حفاظت از محیط زیست، مدیریت پسماندها، کنترل آلودگی و همچنین تأمین آب آشامیدنی سالم روز به روز در حال افزایش است. رفع آلودگی و سمیت منابع آبی و استفاده مجدد از آب در حال تبدیل شدن به ضرورت است زیرا بسیاری از مناطق در جهان با مشکلات تنش آبی در آینده نزدیک مواجه هستند یا احتمال دارد با آن مواجه شوند. در راستای برنامه ریزی پایدار برای مقابله با معضل کم آبی، تأمین سلامت عمومی و احیای محیط زیست، تاکنون تلاشهای زیادی برای صرفه جویی در مصرف آب و بکارگیری روشهای نوین در پاکسازی آبهای آلوده و تصفیه پساب انجام شده است. عمده ترین هدف مواد آلاینده در پساب، از سه نوع فرایند تصفیه از قبیل فرایندهای شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی استفاده می شود که هر کدام مزایا و معایب خود را دارد. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، به عنوان یک فناوری تخریب توسعه یافته است که منجر به کانی سازی کل اکثر آلاینده های آلی می شود. این روش بر اساس تشکیل گونه های شیمیایی (رادیکالهای آزاد) بسیار فعال و واکنش پذیر در دما و فشار نزدیک محیط در داخل سیستم می باشد که سرسخت ترین مولکولها را از طریق واکنش اکسیداسیون به ترکیبات زیست تخریب پذیر تبدیل می نماید. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته قطعاً روشهای مهم، امیدوارکننده، کارآمد و سازگار با محیط زیست برای حذف آلاینده های مختلف سمی، آلی و تخریب کامل آلاینده های نوظهور مانند سموم طبیعی، آفت کش ها، رنگها و سایر آلاینده های مضر از پسابها هستند. استفاده از تکنیک های جذب به عنوان یک روش تصفیه فیزیکی پساب به خوبی شناخته شده است و برای حل مشکل چالش برانگیز حذف ناقص آلاینده ها در طول تصفیه پساب پیشنهاد شده است. فرایند جذب از بهترین روشها برای حذف آلودگیها از پساب در مقیاس صنعتی به شمار می رود زیرا دارای مزیت هایی از جمله سازگار با محیط زیست، کاربرد ساده و مؤثر، عدم نیاز به تجهیزات پیچیده، عدم تولید لجن، امکان احیاء ماده جاذب و هزینه کم (در صورت استفاده از جاذب های طبیعی و ارزان) نسبت به سایر روش های تصفیه است. امروزه از جذب به طور گسترده ای برای تصفیه پساب های صنعتی مختلف استفاده می شود.

پدیده جذب برای جداسازی موادی که توسط دیگر فرایندهای تصفیه به سختی جداسازی می‌شوند و یا موادی که غلظت کمی در پساب دارند و همچنین مواد سمی، بسیار مورد توجه قرار دارد. امروزه مطالعات زیادی بر روی جاذب های کم هزینه شده است. ضایعات کشاورزی، ضایعات محصولات صنعتی و مواد طبیعی از جمله جاذب های ارزان قیمت و در دسترس به شمار می‌آیند. برای دستیابی به فرایند جذب مؤثر نیاز به جاذب های ایده آل، دارای ویژگی هایی نظیر تخلخل بالا، مساحت سطح مخصوص بالا، ثبات مکانیکی و پایداری رطوبتی و حرارتی، سازگاری با محیط زیست، گزینش پذیری خوب برای آلاینده های هدف، در دسترس و ارزان بودن، سادگی کاربرد و بازیابی، می‌باشد. اغلب جاذب های رایج، ظرفیت جذب و میزان جداسازی پایین و قابلیت انتخاب پذیری کمی دارند؛ بنابراین ساخت جاذب های با ظرفیت بالا امری بسیار ضروری است. جاذب های مبتنی بر MOF به دلیل ویژگی های فیزیکوشیمیایی عالی و با خواص جذب انتخابی برای حذف آلاینده ها در آب امیدوارکننده می‌باشند و برای تصفیه پساب بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. اگرچه چالش های عمده متعدد، کاربردهای گسترده MOF ها را در سیستم های تصفیه آب واقعی محدود می‌کند، انتظار می‌رود که تحقیقات آینده بر اکثر این موانع غلبه کند. بر اساس وضعیت فعلی فناوری، می‌توان دقیقاً پیش بینی کرد که MOF ها آینده درخشانی در تصفیه آب خواهند داشت. برای غلبه بر برخی از محدودیت های بیان شده برای قالب های فلز-آلی بکر از کامپوزیت کردن این ترکیبات با مواد مختلف استفاده شده است. مقررات جدیدی که توسط دولت های متعدد ترویج می‌شود، تلاش می‌کنند با حفاظت از اقدامات و رفتارها برای توسعه یک اقتصاد پایدار، از محیط زیست نیز مراقبت کنند. برخی از مهمترین اهداف این قوانین کاهش مصرف بی رویه مواد اولیه تجدیدناپذیر به ویژه مواد اولیه حاصل از منابع طبیعی است. برای هموار کردن راه برای کاربرد صنعتی، تلاش های تحقیقاتی بیشتری باید به سمت ایجاد روش های سنتز جایگزین برای این کامپوزیت ها که کوتاه و کم هزینه هستند، هدایت شود. علاوه بر این، تلاش های تحقیقاتی بیشتری برای توسعه کامپوزیت هایی که به راحتی قابل بازیابی باشند، مورد نیاز است.

تقدیر و تشکر

این مقاله مستخرج از رساله دکتری آقای حمید بکائیان دانشجوی دکتری دانشگاه آزاد اسلامی (واحد تهران جنوب) می باشد. از دانشگاه تقدیر و تشکر می شود.

تعارض منافع

در این مقاله هیچگونه تعارض منافی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

۱۱. مراجع

1. Mekonnen MM, Hoekstra AY, Four billion people facing severe water scarcity. Sci Adv. 2016;2:e1500323. <https://doi.org/10.1126/sciadv.150032>
2. Homaeigohar S, The Nanosized Dye Adsorbents for Water Treatment. Nanomaterials 2020;10:295. <https://doi.org/10.3390/nano10020295>
3. Qiao D, Li, Duan J, He X, Adsorption and photocatalytic degradation mechanism of magnetic graphene Z oxide/ZnO nanocomposites for tetracycline contaminants, Chem Eng J 2020;400:125952. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125952>

4. Crini G, Badot PM, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, *Prog Polym Sci* 2008;33:399–447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>
5. Chen G, He S, Shi G, Ma Y, Ruan C, Jin X, Chen Q, Liu X, Dai H, Chen X, Huang D, In-situ immobilization of ZIF-67 on wood aerogel for effective removal of tetracycline from water, *Chem Eng J* 2021;423:130184. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130184>
6. Dutta S, Gupta B, Srivastava SK, Gupta AK, Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review, *Mater Adv* 2021;2:4497–4531. <https://doi.org/10.1039/D1MA00354B>
7. Berradi M, et al. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon* 2019;5: e02711. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711>
8. Katheresan V, Kansedo J, Lau SY. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review. *J Environ Chem Eng* 2018;6:4676-4697. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>
9. Croce R, et al. Aquatic toxicity of several textile dye formulations: acute and chronic assays with *Daphnia magna* and *Raphidocelis subcapitata*. *Ecotoxicol. Environ. Safety* 2017;144:79-87. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.05.046>
10. Tara N, Siddiqui SI, Rath G, Chaudhry SA, Asiri AM. Nanoengineered adsorbent for the removal of dyes from water: a review. *Curr Anal Chem* 2020;16:14-40. <https://doi.org/10.2174/1573411015666190117124344>
11. Umbuzeiro G de A, et al. Towards a reliable prediction of the aquatic toxicity of dyes. *Environ Sci Eur* 2019;31:76. <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0258-1>
12. Jardak K, Drogui P, Daghrir R, Surfactants in aquatic and terrestrial environment: occurrence, behavior, and treatment processes. *Environ Sci Pollut Res* 2016;23:3195–3216. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5803-x>
13. Ayar S, Tajik H, Mahmoodi NM, Fallah Moafi H, Rabeie B. Removal of malachite green dye from wastewater using metal-organic mold biocomposite (ZIF-67) and polymer (carboxymethyl cellulose). *J. Stud. Color World* 2024;14(4):285-301. <https://doi.org/10.30509/jscw.2024.167336.1197> [In Persian].
14. Ahamad T, et al. Effective and fast adsorptive removal of toxic cationic dye (MB) from aqueous medium using aminofunctionalized magnetic multiwall carbon nanotubes. *J Mol Liq* 2019;282:154-161. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.128>
15. Rabeie B, Mahmoodi NM, Dargahi A, Hayati B, Moghaddam HR, Magnetic COF/MOF hybrid: An efficient Z-scheme photocatalyst for the visible light-assisted degradation of tetracycline and malachite green. *J Mol Liq* 2025;421:126869. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.126869>
16. Hosseinabadi-Farahani Z, Hosseini-Monfared H, Mahmoodi NM, Graphene oxide nanosheet: preparation and dye removal from binary system colored wastewater. *Desalin Water Treat* 2015;56: 2382-2394. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.960462>
17. M S, Shukla P, Mohan D. Toxicity of disperse dyes and its removal from wastewater using various adsorbents: a review. *Res J Environ Toxicol* 2017;11(2):72-89. <https://doi.org/10.3923/rjet.2017.72.89>
18. Bae JS, Freeman HS. Aquatic toxicity evaluation of new direct dyes to the *Daphnia magna*. *Dyes Pigments* 2007;73:81-85. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.10.015>
19. Yang Q, Ren S, Zhao Q, Lu R, Hang C, Chen Z, et al. Selective separation of methyl orange from water using magnetic ZIF-67 composites. *Chem Eng J* 2018;333:49-57. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.099>
20. Saravanan R, Khan MM, Gupta VG, Mosquera E, Gracia F, Narayanang V, et al. ZnO/Ag/Mn₂O₃ nanocomposite for visible light-induced industrial textile effluent degradation, uric acid and ascorbic acid sensing and antimicrobial activity. *RSC Adv* 2015;5: 34645-34651. <https://doi.org/10.1039/C5RA02557E>

21. Guida S, Rubertelli G, Jefferson B, Soares A, Demonstration of ion exchange technology for phosphorus removal and recovery from municipal wastewater, *Chem Eng J* 2021;420:129913. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129913>
22. Foroughifar N, Mobinikhaledi A, Rabeie B, Jalili L, DABCO as a mild and efficient catalyst for the synthesis of tetrahydropyrimidines. *Rev Roum Chim* 2013;58:491-495.
23. Shokrgozar A, Seifpanahi-Shabani K, Mahmoodi B, Mahmoodi NM, Khorasheh F, Baghalha M, Synthesis of Ni-Co-CNT nanocomposite and evaluation of its photocatalytic dye (Reactive Red 120) degradation ability using response surface methodology. *Desalin Water Treat* 2021;216:389-400. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26804>
24. Kilic MY, Abdelraheem WH, He X, Kestioglu K, Dionysiou DD, Photochemical treatment of tyrosol, a model phenolic compound present in olive mill wastewater, by hydroxyl and sulfate radical-based advanced oxidation processes (AOPs). *J Hazard Mater* 2018;367: 734-742. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.062>.
25. Mahmoodi NM, Maghsoodi A, Kinetics and isotherm of cationic dye removal from multicomponent system using the synthesized silica nanoparticle. *Desalin Water Treat* 2015;54:562-571. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.880158>
26. Mahmoodi NM, Mokhtari-Shourijeh Z, Preparation of aminated nanoporous nanofiber by solvent casting/porogen leaching technique and dye adsorption modeling. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2016;65:378-389. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.05.042>
27. Li J, Jiang J, Pang SY, Cao Y, Zhou Y, Guan C, Oxidation of iodide and hypiodous acid by non-chlorinated water treatment oxidants and formation of iodinated organic compounds: A review, *Chem Eng J* 2020;386:123822. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123822>
28. Meghdadian M, Mahmoodi NM, Dual-functional materials (catalysts and adsorbents) as innovative and sustainable pathways toward combined healthcare (antibacterial, antifungal, antiviral, antioxidant, and anticancer properties) and water pollution remediation. *J Environ Chem Eng* 2025;13:117718. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.117718>
29. Dousti S, Mahmoodi B, Bijari M, Shahbazi A, Investigating the Effect of Various Precursors in the Synthesis and Improvement of the Photocatalytic Performance of Graphite Carbon Nitride in the Degradation of Rhodamine B Dye Under Visible Light. *J Color Sci Tech* 2024;18(2):135-150. <https://doi.org/10.30509/JCST.2024.167291.1224>. [In Persian].
30. Rabeie B, MXenes: From introduction of structure and synthesis to photocatalytic ability to degrade dyes and organic pollutants in water. *J Stud Color World* 2025;15(1):91-114. <https://doi.org/10.30509/jscw.2025.167478.1222> [In Persian].
31. Rabeie B, Nasrollahi F. Exploring the photocatalytic efficacy of gqd/mil101 nanocomposites for the degradation of malachite green under visible light irradiation. *J Stud Color World* 2025;15(2): 191-209. <https://doi.org/10.30509/jscw.2025.167482.1223> [In Persian].
32. Rabeie B. A Review on the synthesis and performance of Fe-based metal-organic framework composites for the removal of dyes and pharmaceuticals from wastewater via adsorption and photocatalysis processes. *J Stud Color World*. 2025;15(4): 377-408. <https://doi.org/10.30509/jscw.2025.167496.1226> [In Persian].
33. Mahmoodi NM, Mokhtari-Shourijeh Z, Modified poly (vinyl alcohol)-triethylenetetramine nanofiber by glutaraldehyde: preparation and dye removal ability from wastewater. *Desalin Water Treat* 2016;57:20076-20083. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1109562>
34. Mahmoodi NM, Hosseinabadi-Farahani Z, Chamani H, Dye adsorption from single and binary systems using NiO-MnO₂ nanocomposite and artificial neural network modeling. *Environ Prog Sustain* 2017;36:111-119. <https://doi.org/10.1002/ep.12452>
35. Lapara TM, Alleman JE, Thermophilic aerobic biological wastewater treatment, *Water Res* 1999;33:895-908. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00282-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00282-6).

36. Zhou Y, Lu J, Zhou Y, Liu Y, Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. *Environ Pollut* 2019;252:352–365. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>
37. Butova VV, et al., Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. *Russian Chem. Rev.* 2016;85:280. <https://doi.org/10.1070/RCR4554>
38. Kumar S, et al., Green synthesis of metal–organic frameworks: A state-of-the-art review of potential environmental and medical applications. *Coord Chem Rev* 2020;420:213407. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213407>
39. Rabeie B, Mahmoodi NM, Heterogeneous MIL-88A on MIL-88B hybrid: A promising eco-friendly hybrid from green synthesis to dual application (Adsorption and Photocatalysis) in tetracycline and dyes removal, *J Colloid Interface Sci* 2024;654:495–522. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.10.060>
40. Furukawa H, et al., The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* 2013;341:1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
41. Paz FAA, et al., Ligand design for functional metal–organic frameworks. *Chem Soc Rev* 2012;41:1088–1110. <https://doi.org/10.1039/C1CS15055C>
42. Lu W, et al., Tuning the structure and function of metal–organic frameworks via linker design. *Chem Soc Rev* 2014;43:5561–5593. <https://doi.org/10.1039/C4CS00003J>
43. Liu C, Wang J, Wan J, Yu C, MOF-on-MOF hybrids: Synthesis and applications. *Coord Chem Rev* 2021;432:213743. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213743>
44. Zhang J, et al., High performance humidity sensor based on metal organic framework MIL-101 (Cr) nanoparticles. *J Alloys Compd* 2017;695:520–525. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.129>
45. Yu H, et al., A one-step structure-switching electrochemical sensor for transcription factor detection enhanced with synergistic catalysis of PtNi@ MIL-101 and Exo III-assisted cycling amplification. *Chem Commun* 2018;54:11901–11904. <https://doi.org/10.1039/C8CC06468G>
46. Duan S, Huang Y, Electrochemical sensor using NH₂-MIL-88 (Fe)-rGO composite for trace Cd²⁺, Pb²⁺, and Cu²⁺ detection. *J Electroanal Chem* 2017;807:253–260. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.11.051>
47. Liu H, et al., Sensitive detection of pyrraline with a molecularly imprinted sensor based on metal-organic frameworks and quantum dots. *Sens Actuators B Chem* 2018. 256:1038–1044. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.10.048>
48. Buser H, et al., The crystal structure of Prussian blue: Fe₄[Fe(CN)₆]₃.xH₂O. *Inorg Chem* 1977;16:2704–2710. <https://doi.org/10.1021/ic50177a008>
49. Rabeie B, Mahmoodi NM, Hayati B, Dargahi A, Moghaddam HR, Chitosan adorned with ZIF-67 on ZIF-8 biocomposite: A potential LED visible light-assisted photocatalyst for wastewater decontamination. *Int J Biol Macromol* 2024;282:137405. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.137405>
50. Patil SS, Behare KP, Sonawane GH, Labhane PK, The amalgamated impact of bimetals, amino groups, and cross-linked structures of MOF on MOF for the removal of cationic dyes. *Inorg Chem Commun* 2024;170:113246. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113246>
51. Furukawa S, Hirai K, Nakagawa K, Takashima Y, Matsuda R, Tsuruoka T, Kondo M, Haruki R, Tanaka D, Sakamoto H, Shimomura S, Sakata O, Kitagawa S, Heterogeneously hybridized porous coordination polymer crystals: fabrication of heterometallic core-shell single crystals with an in-plane rotational epitaxial relationship. *Angew Chem* 2009;48:1766–1770. <https://doi.org/10.1002/anie.200804836>
52. Liu C, Lin LN, Sun Q, Wang J, Huang R, Chen WY, Li SM, Wan JJ, Zou J, Yu CZ, Site-specific growth of MOF-on-MOF heterostructures with controllable nano-architectures:

- beyond the combination of MOF analogues. *Chem Sci* 2020;11:3680–3686. <https://doi.org/10.1039/D0SC00417K>
53. MT Zhao, JZ Chen, B Chen, X Zhang, ZY Shi, ZQ Liu, QL Ma, YW Peng, CL Tan, XJ Wu, H Zhang, Tip-To-Middle Anisotropic MOF-On-MOF Growth with a Structural Adjustment. *J Am Chem Soc* 2020;142:8953–8961. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12193>
 54. Liu C, Sun Q, Lin LN, Wang J, Zhang CQ, Xia CH, Bao T, Wan JJ, Huang R, Zou J, Yu CZ, Ternary MOF-on-MOF heterostructures with controllable architectural and compositional complexity via multiple selective assembly. *Nat Commun* 2020;11:4971. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18776-z>
 55. Rabeie B, Mahmoodi NM, Green synthesis of biopolymer-driven dual functional carboxymethyl cellulose composite (CMC/MIL100(Fe)/MIL88A(Al)) as a Z-scheme photocatalyst and an adsorbent for water pollutants. *Int J Biol Macromol* 2025;329:147358. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.147358>
 56. Wang XG, Xu L, Li MJ, Zhang XZ, Construction of Flexible-on-Rigid Hybrid-Phase Metal-Organic Frameworks for Controllable Multi-Drug Delivery. *Angew Chem* 2020;59:18078–18086. <https://doi.org/10.1002/anie.202008858>
 57. Yang J, Zhang F, Lu H, Hong X, Jiang H, Wu Y, Li Y, Hollow Zn/Co ZIF Particles Derived from Core–Shell ZIF-67@ZIF-8 as Selective Catalyst for the Semi-Hydrogenation of Acetylene. *Angew Chem* 2015;54:10889–10893. <https://doi.org/10.1002/anie.201504242>
 58. Liu W, Huang J, Yang Q, Wang S, Sun X, Zhang W, Liu J, Huo F, Multi-shelled Hollow Metal–Organic Frameworks. *Angew Chem* 2017;56:5512–5516. <https://doi.org/10.1002/anie.201701604>
 59. Choi S, Kim T, Ji H, Lee HJ, Oh M, Metal-Catalyzed Chemical Reaction of Single Molecules Directly Probed by Vibrational Spectroscopy. *J Am Chem Soc* 2016;138:14434–14440. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b01865>
 60. Zhao M, Yuan K, Wang Y, Li G, Guo J, Gu L, Hu W, Zhao H, Tang Z, Metal-organic frameworks as selectivity regulators for hydrogenation reactions. *Nature* 2016;539:76–80. <https://doi.org/10.1038/nature19763>
 61. Zhang SL, Guan BY, Wu HB, Lou XW, A Porous Nano-Micro-Composite as a High-Performance Bi-Functional Air Electrode with Remarkable Stability for Rechargeable Zinc–Air Batteries. *Nano-Micro Lett* 2018;10:44. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00468-4>
 62. Guan BY, Yu L, Lou XW, A dual-metal–organic-framework derived electrocatalyst for oxygen reduction. *Energy Environ Sci* 2016;9:3092–3096. <https://doi.org/10.1039/C6EE02171A>
 63. Pan Y, Sun K, Liu S, Cao X, Wu K, Cheong WC, Chen Z, Wang Y, Li Y, Liu Y, Wang D, Peng Q, Chen C, Li Y, Design of Single-Atom Co–N5 Catalytic Site: A Robust Electrocatalyst for CO₂ Reduction with Nearly 100% CO Selectivity and Remarkable Stability. *J Am Chem Soc* 2018;140:2610–2618. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b00814>
 64. Liu S, Wang Z, Zhou S, Yu F, Yu M, Chiang CY, Zhou W, Zhao J, Qiu J, Metal-Organic-Framework-Derived Hybrid Carbon Nanocages as a Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Evolution. *Adv Mater* 2017;29:1700874. <https://doi.org/10.1002/adma.201700874>
 65. Masoomi MY, Morsali A, Dhakshinamoorthy A, Garcia H, Mixed-Metal MOFs: Unique Opportunities in Metal–Organic Framework (MOF) Functionality and Design. *Angew Chem* 2019;58:15188–15205. <https://doi.org/10.1002/anie.201902229>
 66. Feng L, Wang KY, Powell J, Zhou HC, Controllable Synthesis of Metal-Organic Frameworks and Their Hierarchical Assemblies. *Matter* 2019;1:801–824. <https://doi.org/10.1002/adma.201000857>
 67. Tan C, Chen J, Wu XJ, Zhang H, Epitaxial growth of hybrid nanostructures. *Nat Rev Mater* 2018;3:17089. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.89>

68. Parkes MV, Gallis DFS, Greathouse JA, Nenoff TM, Effect of metal in $M_3(btc)_2$ and $M_2(dobdc)$ MOFs for O_2/N_2 separations: a combined density functional theory and experimental study, *J Phys Chem C* 2015;119:6556–6567. <https://doi.org/10.1021/jp511789g>.
69. Rabeie B, Mahmoodi NM, Green and environmentally friendly architecture of starch-based ternary magnetic biocomposite (Starch/MIL100/CoFe₂O₄): Synthesis and photocatalytic degradation of tetracycline and dye. *Int J Biol Macromol* 2024;274:133318. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133318>
70. Luis J, Espejo M, Gandara J, Pinz A, Reina R, Pastor-Pérez L, Bobadilla LF, MIL-100 (Fe) -derived catalysts for CO₂ conversion via low- and hightemperature reverse water-gas shift reaction. *Heliyon* 2023;9:e16070, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16070>.
71. Amouzesh SP, Khodadadi AA, Mortazavi Y, Saris S, Asgari M, MIL-100(Fe) /ZnO nanocomposite sensors: an enhanced ammonia selectivity and low operating temperature, *Sens Actuators B Chem* 2024;399:134791, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134791>.
72. Li K, Zeng M, Xie Z, Ding L, Jiang MX, Tang ZW, Electrochemical properties of MIL-100(Fe) derived double-shell coating anode materials for lithium-ion battery, *ChemistrySelect* 2024;9:e202402607, <https://doi.org/10.1002/slct.202402607>.
73. Fang Y, Yang Z, Li H, Liu X, MIL-100(Fe) and its derivatives: from synthesis to application for wastewater decontamination, *Environ Sci Pollut Res* 2020;27:4703–4724, <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07318-w>.
74. Ibrahim AO, Adegoke KA, Adegoke RO, AbdulWahab YA, Oyelami VB, Adesina MO, Adsorptive removal of different pollutants using metal-organicframework adsorbents, *J Mol Liq* 2021;333:115593, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115593>.
75. Liu B, et al., Comparing adsorption of arsenic and antimony from single-solute and bi-solute aqueous systems onto ZIF-8. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2018;538:164-172. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.068>
76. Tran VA, et al., Experimental and computational investigation of a green Knoevenagel condensation catalyzed by zeolitic imidazolate framework-8. *Environ Res* 2022;204:112364. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112364>
77. Tang Z, et al., Monolithic NF@ ZnO/Au@ ZIF-8 photocatalyst with strong photo-thermal-magnetic coupling and selective-breathing effects for boosted conversion of CO₂ to CH₄. *Appl Catal B Environ* 2022;309:121267. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121267>
78. Liu J, et al., A novel metal-organic framework-derived ZnO@ ZIF-8 adsorbent with high efficiency for Pb (II) from solution: Performance and mechanisms. *J Mol Liq* 2022;356:119057. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119057>
79. Jiang Q, et al., Enhanced visible-light photocatalytic performance of ZIF-8-derived ZnO/TiO₂ nano-burst-tube by solvothermal system adjustment. *J Water Process Eng* 2022;47:102768. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102768>
80. Butova V, et al., Hydrothermal synthesis of high surface area ZIF-8 with minimal use of TEA. *Solid State Sciences* 2017;69:13-21. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.05.002>
81. Rabeie B, Mahmoodi NM, Hierarchical ternary titanium dioxide decorated with graphene quantum dot/ZIF-8 nanocomposite for the photocatalytic degradation of doxycycline and dye using visible light. *J. Water Process Eng.* 2023;54:103976. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103976>
82. Mahmoodi NM, Ghadirli MM, Hayati B, Mahmoodi B, Rabeie B, Synthesis of ZIF-8 composite (g-C₃N₄@ ZIF-8/Ag₃PO₄) as a catalyst for the malachite green and tetracycline degradation. *Inorg Chem Commun* 2025;177:114345. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.114345>
83. Mahmoodi NM, Bakhtiari M, Oveisi M, Mahmoodi B, Hayati B, Green synthesis of eco-friendly magnetic metal-organic framework nanocomposites (AlFum-graphene oxide)

- and pollutants (dye and pharmaceuticals) removal capacity from water. *Mater Chem Phys* 2023;302:127720. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127720>
84. Rabeie B, Mahmoodi NM, Mahkam M, Morphological diversity effect of graphene quantum dot/MIL88A(Fe) composites on dye and pharmaceuticals (tetracycline and doxycycline) removal. *J Environ Chem Eng* 2022;10:108321. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108321>
85. Guo H, Effective removal of 2,4,6-trinitrophenol over hexagonal metal – organic framework NH₂- MIL-88B(Fe), *Appl. Organomet. Chem.* 2019;33:e4580. <https://doi.org/10.1002/aoc.4580>
86. Zhao H, Li Q, Wang Z, Wu T, Zhang M, Synthesis of MIL-101(Cr) and its water adsorption performance, *Micropor Mesopor Mater* 2020;297:110044. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110044>
87. Sánchez-Sánchez M, Getachew N, Díaz K, Díaz-García M, Chebude Y, Díaz I, Synthesis of metal-organic frameworks in water at room temperature: Salts as linker sources. *Green Chem* 2015;17:1500–1509. <https://doi.org/10.1039/C4GC01861C>
88. Liu N, Huang W, Zhang X, Tang L, Wang L, Wang Y, Wu M, Ultrathin graphene oxide encapsulated in uniform MIL88A(Fe) for enhanced visible light-driven photodegradation of RhB. *Appl Catal B Environ* 2018;221:119–128. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.020>
89. Lee G, Lee S, Oh S, Kim D, Oh M, Tip-To-Middle Anisotropic MOF-On-MOF Growth with a Structural Adjustment. *J Am Chem Soc* 2020;142:3042–3049. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12193>
90. Ren G, Zhao K, Zhao L, A Fenton-like method using ZnO doped MIL88A for degradation of methylene blue dyes, *RSC Adv* 2020;10:39973–39980. <https://doi.org/10.1039/D0RA08076D>
91. Zheng S, Kong Z, Meng L, Song J, Jiang N, Gao Y, Guo J, Mu T, Huang M, MIL88A grown in-situ on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) as a novel sorbent: Synthesis, characterization, and high-performance of tetracycline removal and mechanism. *Adv Powder Technol* 2020;31:4344–4353. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.09.011>
92. Wang J, Wan J, Ma Y, Wang Y, Pu M, Guan Z, Metal-organic frameworks MIL88A with suitable synthesis conditions and optimal dosage for effective catalytic degradation of Orange G through persulfate activation. *RSC Adv* 2016;6:112502–112511. <https://doi.org/10.1039/C6RA24429G>
93. Khasevani SG, Mohaghegh N, Gholami MR, Kinetic study of navy blue photocatalytic degradation over Ag₃PO₄/BiPO₄@MIL88B(Fe)@g-C₃N₄ core@shell nanocomposite under visible light irradiation. *New J Chem* 2017;41:10390–10396. <https://doi.org/10.1039/C7NJ01968H>
94. Zango ZU, Jumbri K, Sambudi NS, Bakar NHHA, Abdullah NAF, Basheer C, Saad B, Removal of anthracene in water by MIL88(Fe), NH₂-MIL88(Fe), and mixed-MIL88(Fe) metal-organic frameworks, *RSC Adv* 9 (2019) 41490–41501. <https://doi.org/10.1039/C9RA08660A>
95. Benítez A, Amaro-Gahete J, Esquivel D, Romero-Salguero FJ, Morales J, Caballero Á, MIL88A metal-organic framework as a stable sulfur-host cathode for long-cycle Li-S batteries. *Nanomaterials* 2020;10:424. <https://doi.org/10.3390/nano10030424>
96. Alothman ZA, A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials* 2012;5:2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>
97. Cychosz KA, Thommes M, Progress in the physisorption characterization of nanoporous gas storage materials. *Engineering* 2018;4:559–566. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.06.001>
98. Sotomayor FJ, Cychosz KA, Thommes M, Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies. *Acc Mater Surf Res* 2018;3:34–50.

99. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing KSW, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure Appl Chem 2015;87:1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
100. Hou S, Wu YN, Feng L, Chen W, Wang Y, Morlay C, Li F, Green synthesis and evaluation of an iron-based metal-organic framework MIL88B for efficient decontamination of arsenate from water. Dalt Trans 2018;47:2222–2231. <https://doi.org/10.1039/C7DT03775A>
101. Pinna A, Ricco R, Migheli R, Rocchitta G, Serra PA, Falcato P, Malfatti L, Innocenzi P, A MOF-based carrier for in situ dopamine delivery, RSC Adv 8 (2018) 25664–25672. <https://doi.org/10.1039/C8RA04969F>
102. Yang Z, Xia X, Shao L, wang L, Liu Y, Efficient photocatalytic degradation of tetracycline under visible light by Z-scheme Ag₃PO₄/mixed-valence MIL88A(Fe) heterojunctions: Mechanism insight, degradation pathways and DFT calculation. Chem Eng J 2021;410:128454. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128454>
103. Khasevani SG, Gholami MR, Evaluation of the reaction mechanism for photocatalytic degradation of organic pollutants with MIL88A/BiOI structure under visible light irradiation. Res Chem Intermed 2019;45:1341–1356. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3681-9>
104. Qu Z, Muhammad Y, He W, Li J, Gao Z, Fu J, Shah SJ, Sun H, Wang J, Huang Z, Zhao Z, Designing C-Fe-O bonded MIL88B(Fe)/jasmine petal-derived-carbon composite biosensor for the simultaneous detection of dopamine and uric acid. Chem Eng J 2021;404:126570. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126570>
105. Xu D., Shi W., Song C., Chen M., Yang S., Fan W., Chen B., In-situ synthesis and enhanced photocatalytic activity of visible-light-driven plasmonic Ag/AgCl/NaTaO₃ nanocubes photocatalysts. Appl Catal B Environ 2016;191:228–234. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.036>
106. Ye L, Liu J, Jiang Z, Peng T, Zan L, Facets coupling of BiOBr-g-C₃N₄ composite photocatalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. Appl Catal B Environ 2013;142-143:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.058>
107. Xiao H, Zhang W, Yao Q, Huang L, Chen L, Boury B, Chen Z, Zn-free MOFs like MIL-53(Al) and MIL-125(Ti) for the preparation of defect-rich, ultrafine ZnO nanosheets with high photocatalytic performance, Appl Catal B Environ 2019;244:719-731. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.026>
108. Mazarji M, Mahmoodi NM, Bidhendi GN, Li A, Li M, James A, Mahmoodi B, Pan J, Synthesis, Characterization, and Enhanced Photocatalytic Dye Degradation: Optimizing Graphene-Based ZnO-CdSe Nanocomposites via Response Surface Methodology. J Alloys Compd 2025;1010:177999. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177999>
109. Ahmadi S, Mahmoodi B, Kazemini M, Mahmoodi NM, Photocatalytic degradation of dye (Reactive Red 198) and pharmaceutical (tetracycline) using MIL-53 (Fe) and MIL-100 (Fe): catalyst synthesis and pollutant degradation. Pigm Resin Technol 2023;52:357-368. <https://doi.org/10.1108/PRT-05-2022-0067>
110. Al-Khateeb LA, Almotiry S, Salam MA, Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets, Chem Eng J 2014;248:191–199. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122929>
111. Kumar PS, Ramalingam S, Senthamarai C, Niranjanaa M, Vijayalakshmi P, Sivanesan S, Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, Desalination 2010;261:52–60. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.032>
112. Wang P, He YL, Huang CH, Reactions of tetracycline antibiotics with chlorine dioxide and free chlorine, Water Res. 2011;45:1838–1846. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.039>

113. Hasan Z, Khan NA, Jhung SH, Adsorptive removal of diclofenac sodium from water with Zr-based metal-organic frameworks, *Chem Eng J* 2016;284:1406–1413. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.087>
114. Panda H, Tiadi N, Mohanty M, Mohanty CR, Studies on adsorption behavior of an industrial waste for removal of chromium from aqueous solution, *South African J Chem Eng* 2017;23:132–138. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.05.002>
115. Mokhtari-Shourijeh Z, Mahmoodi NM, Novel electrospun metal-organic framework nanofibers (Nickel-Coated ZIF-67/Chitosan/Polyvinyl Alcohol) as efficient adsorbents: Isotherm, kinetic and thermodynamic. *Surfaces and Interfaces*, 2025;72:107142. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.107142>
116. Sarker M, Bhadra BN, Seo PW, Jhung SH, Adsorption of benzotriazole and benzimidazole from water over a Co-based metal azolate framework MAF-5(Co), *J Hazard Mater* 2017;324:131–138. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.042>
117. Zhuang S, Cheng R, Wang J, Adsorption of diclofenac from aqueous solution using UiO-66-type metal-organic frameworks, *Chem Eng J* 2019;359:354–362. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.150>
118. Lach J, Ociepa-Kubicka A, Mrowiec M, Oxytetracycline Adsorption from Aqueous Solutions on Commercial and High-Temperature Modified Activated Carbons, *Energies* 2021;14:3481. <https://doi.org/10.3390/en14123481>
119. Marrakchi F., Auta M., Khanday W.A., Hameed B.H., High-surface-area and nitrogen-rich mesoporous carbon material from fishery waste for effective adsorption of methylene blue, *Powder Technol* 2017;321:428–434. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.08.023>
120. Mahmoodi NM, B. Hayati, M. Arami, F. Mazaheri, Single and binary system dye removal from colored textile wastewater by a dendrimer as a polymeric nanoarchitecture: equilibrium and kinetics, *J Chem Eng Data* 2010;55:4660-4668. <https://doi.org/10.1021/je100248m>
121. Mahmoodi NM, M. Arami, Modeling and sensitivity analysis of dyes adsorption onto natural adsorbent from colored textile wastewater. *J Appl Polym Sci* 2008;109:4043-4048. <https://doi.org/10.1002/app.28547>
122. Hasan Z, Jhung SH, Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions, *J Hazard Mater* 2015;283:329–339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.046>
123. Aris AZ, Hir ZAM, Razak MR, Metal-organic frameworks (MOFs) for the adsorptive removal of selected endocrine disrupting compounds (EDCs) from aqueous solution: A review, *Appl Mater Today* 2020;21:100796. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100796>
124. Xie L, Liu D, Huang H, Yang Q, Zhong C, Efficient capture of nitrobenzene from waste water using metal-organic frameworks, *Chem Eng J* 2014;246:142–149. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.070>
125. Gao Y, Liu K, Kang R, Xia J, Yu G, Deng S, A comparative study of rigid and flexible MOFs for the adsorption of pharmaceuticals: Kinetics, isotherms and mechanisms, *J Hazard Mater* 2018;359:248–257. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.054>
126. Yang H, Hu S, Zhao H, Luo X, Liu Y, Deng C, Yu Y, Hu T, Shan S, Zhi Y, Su H, Jiang L, High-performance Fe-doped ZIF-8 adsorbent for capturing tetracycline from aqueous solution, *J Hazard Mater* 2021;416:126046. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126046>
127. Peng H, Cao J, Xiong W, Yang Z, Jia M, Sun S, Xu Z, Zhang Y, Cai H, Two-dimension N-doped nanoporous carbon from KCl thermal exfoliation of Zn-ZIF-L: Efficient adsorption for tetracycline and optimizing of response surface model, *J Hazard Mater* 2021;402:123498. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123498>
128. Amaro-Gahete J, Klee R, Esquivel D, Ruiz JR, Jiménez-Sanchidrián C, Romero-Salguero FJ, Fast ultrasound-assisted synthesis of highly crystalline MIL88A particles and their

- application as ethylene adsorbents, *Ultrason Sonochem* 2019;50:59–66. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.08.027>
129. Hong J, Chen C, Bedoya FE, Kelsall GH, O'Hare D, Petit C, Carbon nitride nanosheet/metal–organic framework nanocomposites with synergistic photocatalytic activities, *Catal. Sci. Technol.* 2016;6:5042-5051. <https://doi.org/10.1039/C5CY01857A>
130. Liu N, Huang W, Zhang X, Tang L, Wang L, Wang Y, Wu M, Ultrathin graphene oxide encapsulated in uniform MIL-88A(Fe) for enhanced visible light-driven photodegradation of RhB. *Appl Catal B Environ* 2018;221:119-128. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.020>
131. Zhang X, Yang Y, Huang W, Yang Y, Wang Y, He C, Liu N, Wu M, Tang L, g-C₃N₄/UiO-66 nanohybrids with enhanced photocatalytic activities for the oxidation of dye under visible light irradiation. *Mater Res Bull* 2018;99:349-358. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.11.028>
132. Liu Q, Zeng C, Ai L, Hao Z, Jiang J, Boosting visible light photoreactivity of photoactive metal-organic framework: Designed plasmonic Z-scheme Ag/AgCl@MIL-53-Fe. *Appl Catal B Environ* 2018;224:38-45. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.029>
133. Naeini AH, Moradi SAH, Mahmoodi NM, Binary metal–organic framework composites as environmentally friendly photocatalysts: Green synthesis and visible light-assisted pollutant degradation. *J Photochem Photobiol A Chem* 2024;457:115916. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.115916>
134. Mahmoodi NM, Mokhtari-Shourijeh Z, Preparation of PVA-chitosan blend nanofiber and its dye removal ability from colored wastewater. *Fibers Polym* 2015;16:1861-1869. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-5371-1>
135. Mahmoodi NM, Soroush S, Bagherzadeh SB, Mahmoodi B, Hayati B, Sorkheh M, Ternary MIL-101(Fe)/TiO₂/GO composites: synthesis, characterization, and photocatalytic performance. *Inorg Chem Commun* 2026;183:115786. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.115786>
136. Dousti S, Bijari M, Shahbazi A, Mahmoodi B, A novel dual and synergetic effect of NH₃ and CO₂ atmospheric gases in the synthesis of a low-energy LED light-activated g-C₃N₄ photocatalyst for efficient organic pollutant degradation. *New J Chem* 2025;49, 13805-13816. <https://doi.org/10.1039/D5NJ01381J>
137. Bai X, Fan M, Wu W, He J, Deng C, Wu Y, Zhan Y, Synthesis and structure of a 3-fold Interpenetrated bifunctional Co-MOF for efficient photocatalytic degradation of safranin T and adsorptive removal of methyl orange. *J Mol Struct* 2026;1351:144248. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.144248>
138. Ma FL, Ma L, Zhang H, Wang XF, Wang LL, Wang DZ, 2D MOFs based on mixed ligand strategy: CO₂ chemical fixation and dye adsorption. *J Mol Struct* 2026;1351:144244. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.144244>
139. Ye ZC, Liu J, Duan J, Zhai WL, Wang X, Li Q, Zhu W, Highly efficient and dual-functional photochemical elimination of Cr₂O₇²⁻ and reactive dyes via fabrication of a novel S-scheme binary heterojunction In₂S₃/In-MOF. *J Solid State Chem* 2026;353:125649. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2025.125649>
140. Jiang S, Xu L, Wu F, Wen R, Yang M, He B, Xiong W, Yi H, Structurally stable Ag/Ag₂O@MOF-808 photocatalysts for efficient photodegradation of high-concentration Rhodamine B. *J Photochem Photobiol A Chem* 2026;472:116789. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2025.116789>
141. Li X, Zhang M, Zeng J, Lin Z, Yang Y, Jing G, He Y, Sun Y, Han Y, La M, Chen C, Ma S, Enhancing charge separation in zinc-based MOFs via linker conjugation modulation

- for accelerated photocatalytic degradation of methyl orange. *J Mol Struct* 2026;1352:144551. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.144551>
142. Li K, Zhang X, Wang J, Guo L, Deng S, Xie T, Wang J, Zhu G, Hetero-metal MOF derivatives anchored on porous carbonized wood as photo-Fenton catalysts for ultrafast organic pollutant removal. *J Photochem Photobiol A Chem* 2026;470:116616. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2025.116616>
143. Kandel DR, Poudel MB, Gaudel P, Yoo DJ, Lee J, Phytic acid-functionalized Zr-MOF mixed matrix membranes with UF-level water permeance, NF-level separation efficiency, and antifouling properties for the removal of dyes and heavy metals. *Desalination* 2026;619:119509. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2025.119509>
144. Zango ZU, Jumbri K, Sambudi NS, Bakar NHHA, Abdullah NAF, Basheer C, Saad B, Removal of anthracene in water by MIL-88(Fe), NH₂-MIL-88(Fe), and mixed-MIL-88(Fe) metal-organic frameworks, *RSC Adv* 2019;9:41490–41501. <https://doi.org/10.1039/c9ra08660a>.
145. Eltaweil AS, El-Monaem EMA, El-Subruiti GM, El-Latif MMA, Omer AM, Fabrication of UiO-66/MIL-101(Fe) binary MOF/carboxylated-GO composite for adsorptive removal of methylene blue dye from aqueous solutions, *RSC Adv* 2020;10:19008–19019. <https://doi.org/10.1039/d0ra02424d>.
146. Zhang H, Shi X, Li J, Kumar P, Liu B, Selective dye adsorption by zeolitic imidazolate framework-8 loaded UiO-66-NH₂. *Nanomaterials* 2019;9:1283. <https://doi.org/10.3390/nano90>