



اثر مراکز فلزی بر عملکرد چارچوب‌های آلای-فلزی

ملیکا حیدری ارجلو^۱، نرجس کرامتی^{۱*}، محمد ایرانی^۲، ساناز علمداری^۱

۱- پردیس علوم و فناوریهای نوین، دانشکده نانو فناوری، دانشگاه سمنان، سمنان

۲- مرکز تحقیقات نانو تکنولوژی پزشکی و مهندسی بافت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران

چکیده

در چند دهه گذشته، مطالعات زیادی برای تهیه چارچوب‌های آلای-فلزی دوپ شده و بررسی اثر مراکز فلزی مختلف گزارش شده است. چارچوب‌های آلای-فلزی به علت پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، ظرفیت جذب بالا و مساحت فوق‌العاده گزینه بسیار مناسبی برای عملیات متفاوت اعم از اکسیداسیون پیشرفته، جذب سطحی، گوگردزایی، حسگر، دارورسانی و استخراج فاز جامد هستند. برای بهبود عملکرد چارچوب‌های آلای-فلزی یکی از روش‌هایی که می‌توان استفاده کرد، تغییر مراکز فلزی است. در اینجا، یک ارزیابی مختصر از دستاوردهای فعلی در حوزه اثر مراکز فلزی بر ویژگی‌ها و عملکرد چارچوب‌های آلای-فلزی در زمینه‌های مختلف فوق‌ارائه شده است. مطالعه حاضر، مروری بر اثر این مراکز بر مشخصه چارچوب‌های آلای-فلزی از جمله تغییرات در توپوگرافی، پیک‌های مشخصه‌یابی آنالیزها و تغییرات در اندازه منافذ و متعاقبا عملکرد چارچوب است. با اضافه کردن اتم فلزهای متفاوت در اندازه بهینه، عملکرد چارچوب آلای-فلزی بهبود پیدا می‌کند، که در اینجا به آن‌ها پرداخته شده است.

واژه‌های کلیدی: چارچوب‌های آلای-دوفلزی، اثر مراکز فلزی، جذب سطحی، اکسیداسیون پیشرفته، دارورسانی، حسگر

ایمیل نویسنده مسئول: narjeskeramati@semnan.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۹

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۱۱/۲۵

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۹

فصلنامه

ISC

انجمن

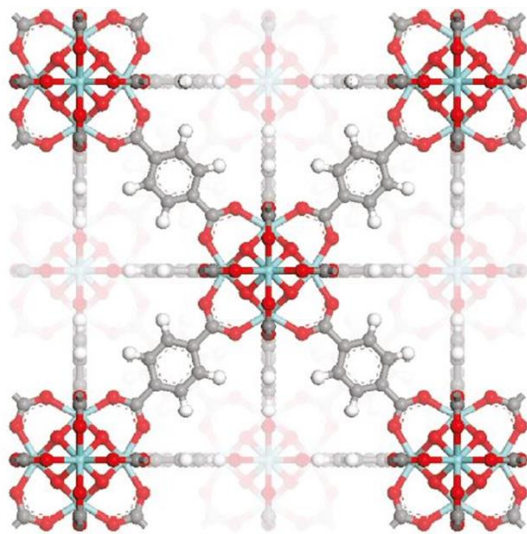
نانو

فناوری

ایران

پایداری حرارتی است. این ماده با اتصال خوشه‌های زیرکونیوم شش هسته‌ای با لیگاند بنزن دی کریوکسیلیک حاصل می‌شود (شکل ۳).

UIO-66 دمای تجزیه بالای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد دارد و در برابر مواد شیمیایی کاملاً مقاوم است و حتی پس از قرار گرفتن در معرض فشارهای خارجی زیاد نیز کریستالی باقی می‌ماند [۱۱].

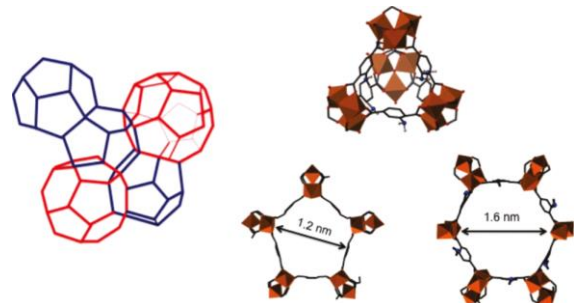


شکل ۳. Zr-MOF با ۱،۴-بنزن-دی کریوکسیلات (UIO-66) [۱۱].

۱-۱-۴-ZIF⁶: ایمیدازولات زئولیتی یک گروه جدید و ویژه از چارچوب‌های آلی-فلزی متشکل از پیوندهای ایمیدازولات و یون‌های فلزی، با ساختارهایی شبیه به زئولیت‌های آلومینوسیلیکات معمولی است. این گروه به طور هم زمان هم ویژگی‌های MOFها و زئولیت‌ها را داراست مانند مساحت سطح فوق‌العاده بالا، ریزمنفذهای تک وجهی، بلورینگی بالا، عملکردهای فراوان و پایداری حرارتی و شیمیایی استثنایی که باعث می‌شود ZIFها در بسیاری از بخش‌های کاربردی از جمله کاتالیز، جداسازی، دارورسانی نقش بسزایی داشته باشد [۱۵-۱۲].

۱-۲- کاربرد و ویژگی‌های چارچوب‌های آلی-فلزی
این مواد دارای تخلخل فوق‌العاده بالا، پایداری حرارتی بالا، شیمی سطح قابل انطباق و استحکام، تطبیق‌پذیری عظیم این چارچوب‌ها را افزایش داد

واحدهای ساختمانی فوق چهار وجهی ساخته شده است که توسط لیگاند‌های ترفصالات صلب و خوشه‌های هشت وجهی فلز سه‌گانه (III) تشکیل شده‌اند. جامد حاصل دارای دو نوع قفس مزومتخلخل شبه کروی است که به ترتیب از ۱۲ وجه پنج ضلعی و ۱۶ وجهی تشکیل شده‌اند. به اصطلاح، حفره‌های متوسط از طریق پنجره‌های پنج ضلعی ۱/۲ نانومتری قابل دسترسی هستند، در حالی که حفره‌های بزرگ از طریق همان پنجره‌های پنج ضلعی و پنجره‌های ۱/۶ نانومتری شش ضلعی ارتباط برقرار می‌کنند که در شکل ۲ قابل مشاهده می‌باشد [۷]. نمونه دیگر، MIL-100 در آب پایدار است و برای استخراج از نمونه‌های آبی بسیار مورد نیاز است. علاوه بر این، اندازه منافذ MIL-125 نسبتاً بزرگ است و ممکن است برای به دام انداختن ترکیبات هدف با وزن مولکولی بالا استفاده شود [۸، ۹]. چارچوب‌های آلی فلزی BTC⁴ نوعی فوتوکاتالیست نوظهور است که سطح بالایی از ترکیب شیمیایی MIL-100 را داراست [۶، ۱۰].



شکل ۲. چارچوب (NH₂-MIL-101(AI)، سمت چپ: توپولوژی MTN شامل دو نوع مزوحفره، سمت راست: جزئیات ابر چهار وجهی (بالا) و پنجره‌های شش ضلعی و پنج ضلعی [۱۱].

۱-۱-۳-UIO⁵: یکی از نقاط ضعف اصلی MOFها را می‌توان به پایداری نسبتاً کم حرارتی و شیمیایی آنها نسبت به زئولیت‌ها ذکر کرد، واقعیتی که بدون شک ممکن است استفاده از آنها را در کاربردهای صنعتی در مقیاس بزرگ محدود کند. در این رابطه، داده‌های نسبتاً محدودی در متون علمی تاکنون گزارش شده است.

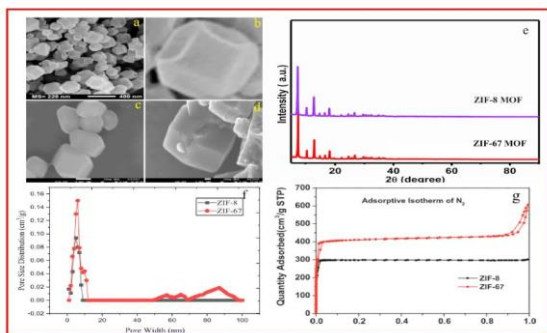
اولین نسل از MOF مبتنی بر زیرکونیوم UIO-66 ارائه شد که دارای مساحت سطح بسیار بالا و

⁴ benzenetricarboxylic

⁵ University of Oslo

⁶ Zeolitic Imidazolate Framework

احمد و همکاران [۱۶] در پژوهشی به بررسی اتم فلز در ساختار ZIF-8 و ZIF-67 پرداختند تا بتواند یون‌های سمی سرب و جیوه موجود در پساب را تخریب کند. ZIF-8 و ZIF-67 به روش حلال‌گرمایی سنتز شدند. پس از آن مشخصه‌یابی مربوطه انجام شد تا صحت سنتز تایید شود. تصاویر SEM نشان می‌دهد که هر دو MOF مورفولوژی چند وجهی و مکعبی دارند. الگوهای XRD، ZIF-8 و ZIF-67 را نشان می‌دهد که ماهیت مشابه و کریستالی دارند (شکل ۴).



شکل ۴. (a, b) مورفولوژی ZIF-67 توسط SEM نشان داد که ذرات به خوبی پراکنده و دارای شکل چند وجهی هستند، (c, d) مورفولوژی ZIF-8 توسط SEM نشان داد که ذرات به خوبی با شکل چند وجهی توزیع شده‌اند، (e) الگوهای XRD هر دو MOF نشان داده شده (f) توزیع اندازه منافذ ZIF-8 و ZIF-67، از شکل مشخص است که توزیع اندازه منافذ و عرض منافذ ZIF-67 بیشتر از ZIF-8 است. (g) منحنی جذب/واجذب نیتروژن ZIF-8 و ZIF-67 که نشان می‌دهد این MOF‌ها سطح بالایی دارند و نانوذرات هستند، علاوه بر این ظرفیت جذب نیتروژن بیشتری در مقایسه با ZIF-8 دارد [۱۶].

همینطور از ایزوترم‌های جذب/واجذب نیتروژن دریافت شد که ZIF-8 فقط حاوی ریزحفره‌های کمتر از ۲ نانومتر است در حالی که ZIF-67 نه تنها حاوی میکروحفره است بلکه حاوی مزو حفره‌های بزرگ با طول ۱۰-۱۰۰ نانومتر است. حجم منافذ ZIF-8 و ZIF-67 به ترتیب ۰/۴۶۷ و ۰/۹۳۸ سانتی‌متر مکعب بر گرم بود. ظاهر ZIF-67 تخلخل بهتری را در مقایسه با ZIF-8 به عنوان جاذب نشان داده است. برای بررسی اثر pH تا ۱۲۰ دقیقه بررسی شد و پس از ۹۰ و ۱۷/۵ دقیقه فرآیند جذب به تعادل می‌رسد. حداکثر ظرفیت جذب در pH برابر ۶/۵ برای دو نمونه ZIF-8 و ZIF-67 به ترتیب ۱۷۸۰/۹۱ و ۱۲۷۱/۲۷ میلی‌گرم بر گرم از Pb^{2+} و Hg^{2+} بود که در شکل ۵ نشان داده شده است. همچنین،

که منجر به رشد انواع کاربردهای ممکن و علاقه به این مواد شد.

با توجه به این ویژگی‌های مشخصه، MOF‌ها در طیف گسترده‌ای از کاربردهای بالقوه از جمله ذخیره‌سازی گاز (MOF‌ها مواد ایده‌آلی برای ذخیره‌سازی هیدروژن در دماهای پایین هستند)، غربال‌های مولکولی انتخابی سبک وزن، جداسازی، کاتالیز، تبدیل انرژی مانند توسعه سلول‌های سوختی یا ابرخازن‌ها یا باتری‌های یون لیتیوم، و حسگر لومینسانس استفاده استثنایی پیدا می‌کند. علاوه بر آن می‌توان از آن‌ها در بسته بندی‌های غذایی به منظور حذف و جلوگیری از نفوذ آلایندها به کار برد [۵،۷].

MOF‌ها مواد بالقوه کارآمد دارورسانی هستند زیرا می‌توانند خواص خود را با تنظیم گروه‌های عاملی چارچوب‌ها و با تنظیم دقیق اندازه منافذ تغییر دهند. خانواده MIL که می‌تواند از مراکز فلزی سه ظرفیتی و کربوکسیلات‌های پل زنی به دست آید، یک نمونه امیدوارکننده است. MOF‌ها چون دارای اندازه منافذ بزرگ (۲۴-۲۵ آنگستروم) و سطح بالا (۵۹۰۰-۳۱۰۰ متر مربع بر گرم) هستند می‌توانند در دارورسانی نقش مهمی ایفا کنند.

MOF‌ها را می‌توان یک رویکرد جایگزین برای کاتالیزورهای ناهمگن در نظر گرفت که خواص کاتالیزوری کمپلکس‌های همگن را تقلید می‌کند. استفاده از حلال‌های مختلف در فرآیند سنتز MOF‌ها منجر به تولید محصولات با اندازه و مورفولوژی متفاوت می‌شود و همچنین طراحی مناسب و انتخاب دقیق پیوند دهنده‌های آلی می‌تواند امکان تهیه MOF‌هایی را فراهم کند که مشخصه آن ساختاری مشابه با ساختاری است که برای مثال در هر ترکیب هماهنگی فلزی که دارای فعالیت کاتالیزوری مورد نیاز است، یافت شود.

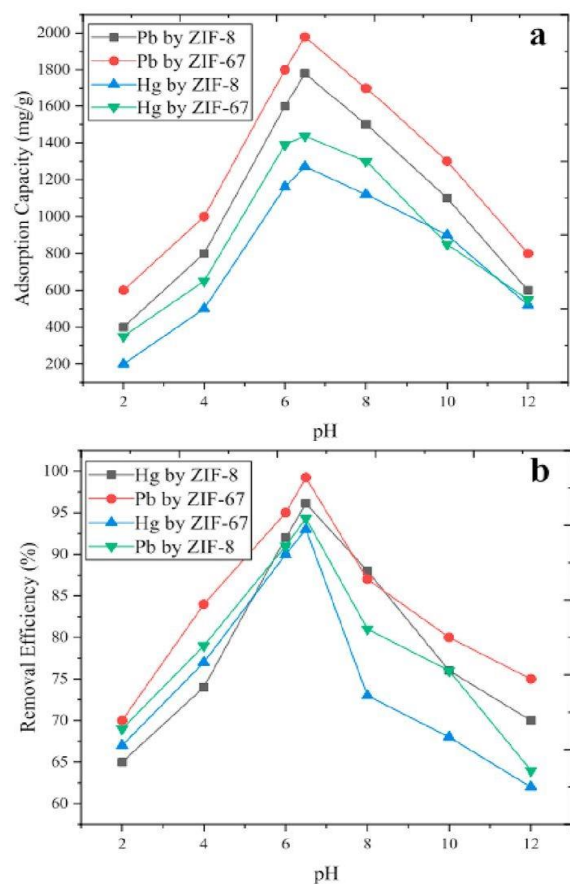
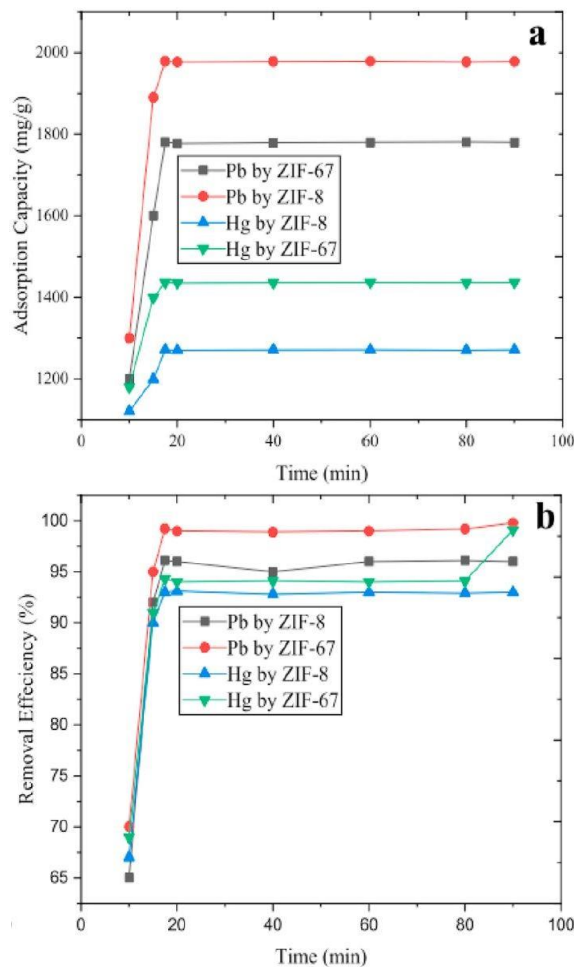
MOF‌ها می‌توانند به عنوان گونه‌های تماشگر در جایی که واکنش کاتالیزوری انجام می‌شود عمل کنند یا می‌توانند محل فعال باشند که قادر به تثبیت حالت انتقال و جهت‌دهی مولکول‌ها می‌باشد.

در برخی موارد، فعالیت کاتالیزوری MOF‌ها به دلیل وجود مراکز فلزی غیراشباع یا گونه‌های کاتالیزوری موجود در منافذ یا مکان‌های ذاتی در MOF‌ها است [۱۲،۱۳].

۲- اثرات مراکز فلزی بر خواص MOF‌ها ۱-۲- جذب سطحی

8 به نظر می‌رسد که به معنای سطح BET بزرگ و توزیع مناسب‌تر اندازه منافذ است. ZIF-67 به علت دارا بودن فلز کبالت که دارای اوربیتال d خالی بیشتری در مقایسه با فلز روی در مورد ZIF-8 است، عملکرد بهتری نشان داده است. به طور خلاصه، این نتایج نشان داد که هر دو ZIF-8 و ZIF-67 برای حذف یون‌های فلزات سنگین از آب مناسب هستند و البته اتم فلز مرکزی نیز نقش حیاتی در فرآیند تخلخل و جذب داشته است.

همانطور که در شکل 6 نشان داده شده است ظرفیت جذب ZIF-67 از ۲۷۵/۱۹ به ۱۹۷۸/۶۳ میلی گرم در گرم برای سرب و از ۱۹۵/۸۱ تا ۱۴۳۶/۱۱ میلی گرم در گرم برای جیوه افزایش یافت. از این مشاهدات نتیجه‌گیری می‌شود که قدرت جذب ZIF-67 سریع‌تر است و به تعادل ۱۷/۵ دقیقه در مقایسه با ZIF-8 می‌رسد زیرا ZIF-67 اندازه حجم بزرگ‌تر و تخلخل بالاتری دارد. بنابراین ZIF-67 جذب بهتری برای حذف فلزات سنگین در مقایسه با ZIF-8 است.



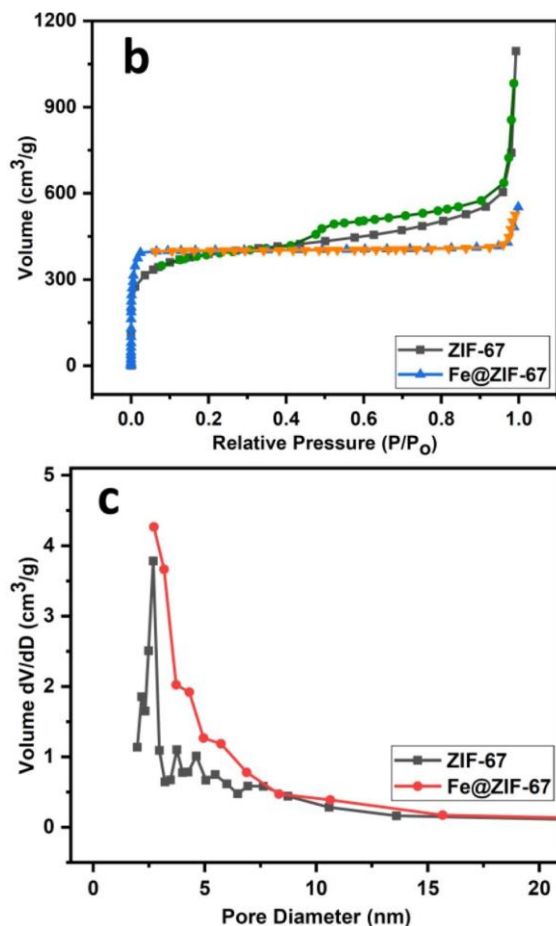
شکل 5. الف) ظرفیت جذب ZIF-8 و ZIF-67 در برابر سرب و جیوه در pH اسیدی، بازی و خنثی. ب) راندمان حذف ZIF-8 و ZIF-67 در pH های مختلف برای حذف سرب و جیوه از آب. از شکل‌ها مشخص است که ظرفیت جذب و حذف MOF ها در pH 6.5 حداکثر است [۱۶].

شکل 6. الف) ظرفیت جذب ZIF-8 و ZIF-67 در برابر سرب و جیوه در بازه‌های زمانی مختلف. ب) راندمان حذف ZIF-8 و ZIF-67 برای حذف سرب و جیوه از آب [۱۶].

الطاف نظیر و همکاران [۱۷] برای بهبود بیشتر قابلیت جذب MOF ها به این نتیجه رسیدند که باید دوپینگ اتم‌های فلزی مختلف انجام شود. ZIF-67 به عنوان پشتیبان برای انتشار ذرات آهن (Fe) استفاده شد که نه تنها به دلیل تخلخل بالا بلکه همچنین پایداری شیمیایی خارق‌العاده دارد. سپس از کامپوزیت سنتز شده Fe@ZIF-67 برای حذف

در این پژوهش عملاً ۹۹/۵ درصد سرب و ۹۸/۱ درصد جیوه را می‌توان از آب حذف کرد. علاوه بر این، مطالعات سینتیکی نشان داده است که جذب سرب و جیوه را می‌توان با مدل شبه مرتبه دوم و لانگمویر بهتر توضیح داد. به طور خاص، ZIF-67 در حذف Pb^{2+} و Hg^{2+} در آب موثرتر از ZIF-8

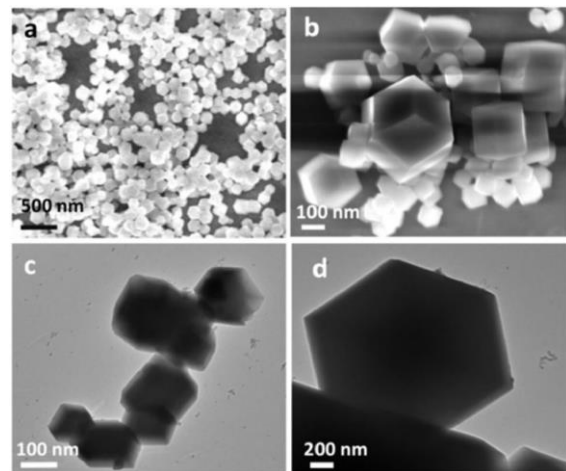
میکرومتخلخل هستند. Fe@ZIF-67 دارای قطر منافذ نسبتاً کوچکتر ۲/۶۴ نانومتر نسبت به ZIF-67 خالص (۲/۷۲ نانومتر) است که در شکل ۸ بخش ج تأیید می‌کند که ZIF-67 دارای حفره‌های قابل تنظیم است. همچنین مشاهده می‌شود که میزان نیتروژن جذب شده توسط ZIF-67 در مقایسه با Fe@ZIF-67 بیشتر است. این کاهش جذب نیتروژن در مورد Fe@ZIF-67 ممکن است به دلیل پیچیده شدن یون‌های آهن در حفره‌های ZIF-67 باشد.



شکل ۸. (ب) منحنی‌های جذب/دفع نیتروژن ZIF-67 و Fe@ZIF-67، (ج) قطر منافذ ZIF-67 و Fe@ZIF-67. [۱۷]

توانایی جذب استثنایی Fe@ZIF-67 برای جذب رودامین بی از محیط‌های آبی عمدتاً به ساختار متخلخل، سطح دارای بار مثبت و مکان‌های فلزی خاص برای جذب می‌باشد. علاوه بر این، Fe@ZIF-67 را می‌توان به راحتی جدا کرده و با احیای آن با شستشوی اتانول، دوباره استفاده کرد. تا ۹۲ درصد راندمان جذب پس از چهار چرخه

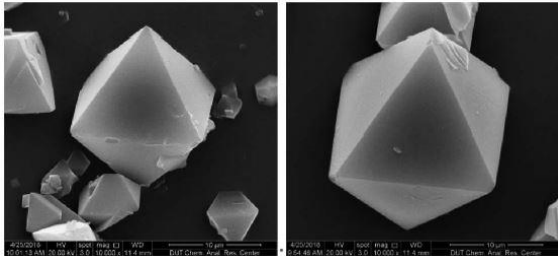
رودامین بی از آب به عنوان جاذب استفاده شد. قابلیت جذب قابل توجه نانوکامپوزیت Fe@ZIF-67 (۱۳۵/۱۴ میلی‌گرم بر گرم) برای رودامین بی مشاهده شد. جاذب استفاده شده را می‌توان به راحتی با فرآیند فیلتراسیون جدا و دوباره بازیافت کرد. برای ساخت نانوکامپوزیت‌های Fe@ZIF-67، یون‌های آهن به روش حلال‌گرمایی به ZIF-67 اضافه شدند. شکل ۷ (c-d) تصاویر TEM از Fe@ZIF-67 دوپ شده با ZIF-67 در بزرگنمایی‌های مختلف را بررسی می‌کند. تقریباً تمام ذرات سنتز شده Fe@ZIF-67 دارای اندازه یکنواخت با هندسه چند وجهی و ساختاری توخالی هستند. اثر یون‌های فلزی آهن بر چارچوب ZIF-67 باعث شده است که کریستالی بودن محصول افزایش یابد. یک قله پراش کوچک و گسترده در الگوی XRD در ۲۵/۴ درجه نشان‌دهنده بلورینگی بهبود یافته Fe@ZIF-67 است. با افزایش غلظت آهن از ۳ به ۵ درصد، تنها شدت پراش کاهش می‌یابد و الگوهای XRD ثابت می‌ماند که ممکن است به دلیل افزایش غلظت چارچوب ایمیدازولات با آهن باشد. مورفولوژی و چارچوب ساختاری ZIF-67 با افزایش غلظت آهن بیش از ۵ درصد مختل می‌شود.



شکل ۷. (الف) تصویر SEM از ZIF-67، (ب) تصاویر TEM از آهن دوپ شده با ZIF-67، (ج-د) تصاویر SEM از نانوکامپوزیت‌های دوپ شده با آهن ZIF-67. [۱۷]

تخلخل و خواص بافتی نانوکامپوزیت‌های Fe@ZIF-67 توسط ایزوترم‌های جذب و دفع نیتروژن مورد بررسی قرار گرفت. جذب N₂ در فشار نسبی کمتر در شکل ۸ نشان می‌دهد که این نانوکامپوزیت‌ها ذاتاً ریزمتخلخل هستند. در حالی که MOF‌های سنتز شده دارای ویژگی‌های مزو و

تغییری در مورفولوژی HKUST-1 ایجاد نکرده است.



شکل ۹. تصاویر SEM HKUST-1 (چپ) و Cu/Co-BTC (راست) [۱۹].

عملکرد گوگردزدایی نمونه‌های HKUST-1 و Cu/Co-BTC بررسی شد. مشاهده شد که HKUST-1 حجم پیشرفت در ۹۳ میلی لیتر بر گرم عملکرد گوگردزدایی عالی است. هنگامی که مقدار متفاوتی از Co به چارچوب وارد شد، نمونه‌های دوفلزی Cu/Co-BTC به وضوح حجم پیشرفت را به میزان متفاوتی بهبود بخشیدند. حجم پیشرفت به ترتیب زیر افزایش یافت: Cu/Co-BTC-221 (۱۰۶ میلی لیتر گرم)، Cu/Co-BTC-44 ($z > 1$) (۱۱۰ میلی لیتر گرم)، Cu/Co-BTC-65 (۱۱۰ میلی لیتر گرم)، Cu/Co-BTC-174 (۱۲۱ میلی لیتر گرم)، که نشان می‌دهد عملکرد گوگردزدایی Cu/Co-BTC به طور یکنواخت با افزایش محتوای Co افزایش نمی‌یابد. بهترین عملکرد گوگردزدایی ۱۲۱ میلی لیتر در گرم بر روی Cu/Co-BTC-174 مشاهده شد که نشان دهنده افزایش ۳۰ درصدی در حجم پیشرفت است.

۳-۲- رفتار حرارتی

آیاوو و همکاران [۲۰] در مطالعه‌ای به بررسی چارچوب‌های آل-فلزی در مواد متخلخل فلز زیرکونیوم پرداختند. زیرکونیوم عمدتاً به شکل یون‌های Zr(III) و Zr(VI) است. در دهه‌های اخیر، مواد مبتنی بر یون فلز زیرکونیوم به دلیل پایداری حرارتی بالا و ماهیت شیمیایی، خواص استثنایی را برای فرآیندهای پیشرفته مختلف نشان داده است. به علاوه، پایداری Zr(VI) برای کاربردهای مختلف نقش اساسی دارد. به همین دلیل، یکی از اهداف مطالعه، ارائه اطلاعات عمیق در مورد پایداری Zr(VI) در MOFها است. محققان بر این باورند که توانایی پایداری شیمیایی و حرارتی MOFها به استحکام پیوند فلزی بستگی

بازسازی مورد بررسی قرار گرفت. به طور کلی، ZIF-67 دوپ شده با آهن می‌تواند یک جاذب توانمند از نظر کارایی و امکان‌سنجی بالا برای حذف رنگ‌ها و تصفیه آب باشد.

در پژوهشی که توسط راد و همکارانش [۱۸] انجام شد، چارچوب دوفلزی-آلی MIL-101-NH₂ (Co/Fe) را به روش سولوترمال سنتز کردند و عملکرد آن را برای جذب داروی ضد سرطان دوکسوروبیسین بررسی نمودند. بیشینه ظرفیت جذب تک لایه دارو با نمونه تک و دوفلزی به ترتیب ۳۹۸/۳ و ۵۳۸/۴ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد. سینتیک شبه مرتبه دوم و ایزوترم ردلیچ-پتروسون با داده‌های جذب برآزش شد. کارایی بالاتر نمونه دوفلزی در جذب دارو تایید شد.

۲-۲- گوگردزدایی

تیان و همکاران [۱۹] چارچوب دوفلزی-آلی Cu/Co-BTC را سنتز کردند و عملکرد آن را برای حذف تیوفن بهبود دادند. مدل‌های جذب استنباط شده توسط ایزوترم‌ها نشان دادند که فلز مرکزی در MOF نقش مهمی در گوگردزدایی جذبی ایفا می‌کند. برخی از محققان تلاش‌هایی را برای بهبود عملکرد گوگردزدایی با اصلاح مواد MOF از طریق دوپ کردن مراکز فلزی به MOF یا پوشش‌دهی با مایعات یونی انجام دادند. برخی از MOFهای ساخته شده با لیگاند یکسان اما با یون‌های فلزی متفاوت نیز برای بررسی اثر فلزات مرکزی بر عملکرد گوگردزدایی مورد مطالعه قرار گرفتند، زیرا فلزات مرکزی غیر اشباع هماهنگ به عنوان مکان‌های جذب برای گوگردزدایی در نظر گرفته می‌شوند. نتایج نشان داد که سطح ویژه لانگمویر (۱۲۳۷ و ۱۲۱۴ مترمربع بر گرم) و حجم منافذ (۰/۴۴ و ۰/۴۳ سانتی متر مکعب بر گرم) از این دو نمونه تقریباً یکسان بودند و هر دو کمی کمتر از نمونه‌های HKUST-1 هستند، که نشان می‌دهد محتوای کم Co در چارچوب تاثیر کمی بر تخلخل نمونه‌های Cu/Co-BTC دارد. علاوه بر این، حجم مزحفره ۰/۰۲ سانتی متر مکعب بر گرم که یک مشخصه ریزمتخلخل است برای هر دو نمونه نتیجه‌گیری شد. تصاویر SEM مربوط به HKUST-1 و Cu/Co-BTC که در شکل ۹ نشان داده شده‌اند، مورفولوژی هشت وجهی منظم را با طول لبه حدود ۱۵ میلی‌متر نشان می‌دهد که دوپینگ مشترک هیچ

هنکه و همکاران بود. سری دوم با روش‌های آزمایشی که روشی جدید بود انجام و Co/Zn-ZIF سنتز شد. شکل ۱۰ نتایج حجم سلول واحد، مدول حجیم و مدول یانگ را برای Zn-ZIF-62 نشان می‌دهد. همانطور که نشان داده شده است، حجم نمونه جایگزین شده کبالت تا ۱٪ کاهش می‌یابد تا زمانی که جایگزینی کبالت برای اتم‌های روی به ۶۲/۵٪ می‌رسد. این کاهش را می‌توان تا حدی به پیوند Co-N در مقایسه با پیوند Zn-N که کوتاه‌تر است نسبت داد. فرض بر این است که کاهش طول پیوند ناشی از پیکربندی‌های مختلف الکترونیکی یون‌های فلزی است ($3d^1$ برای Zn^{2+} و $3d^7$ برای Co^{2+}). اوربیتال پر نشده $3d^7$ قادر است با الکترون‌های پیوند دهنده‌های ایمیدازولات برهم‌کنش داشته باشد که برهم‌کنش بین کبالت و پیوند دهنده‌ها را تقویت می‌کند و در نتیجه طول پیوند کاهش می‌یابد. به طور تجربی مشاهده شده است که ZIF‌های دوپ شده با کبالت دارای حجم سلولی کوچکتری نسبت به هم‌تایان دوپ شده با روی هستند.

نتایج محاسباتی پیش‌بینی می‌کند که هر دو یون روی و کبالت با ساختار کریستالی ZIF-62 سازگار هستند. جایگزینی تصادفی یون‌های روی با یون‌های کبالت در توپولوژی قفس مانند تاثیر منفی بر استحکام مکانیکی محاسبه شده کریستال ندارد. بنابراین تأیید شد که هیچ تغییری در گروه فضایی کریستال‌های سنتز شده وجود ندارد، و استحکام پیوند هنگام جایگزینی کبالت به جای روی کمی افزایش می‌یابد.

تصویری از هشت نمونه استاندارد Co/Zn-ZIF-62 را می‌توان در شکل ۱۰ مشاهده کرد. شکل کریستال‌ها هشت وجهی است و همچنین گرادیان رنگ با محتوای نسبی کبالت مطابقت دارد. کاهش نسبت سیگنال به نویز برای نمونه‌های حاوی عمدتاً کبالت به دلیل فلورسانس ناشی از کبالت است. شکل b و c تأیید می‌کند که بنزایمیدازول نسبت به ایمیدازول هنگام جایگزینی کبالت به جای روی در نمونه‌های Co/Zn-ZIF-62 تغییر محسوسی نمی‌کند.

بنابراین، می‌توان استنباط کرد که تغییرات در خواص مکانیکی و رفتارهای حرارتی نتیجه جایگزینی فلز است. علاوه بر این، SEM و EDX نشان می‌دهند که کبالت به طور یکنواخت در

دارد. علاوه بر این، فلز به خوبی تثبیت شده باشد. فعل و انفعالات پیوند فلزی در MOF‌ها با یک لیگاند معین تا حد زیادی تحت تاثیر حالت اکسیداسیون، شعاع یونی و چگالی بار یون‌های فلزی است.

یکی از ویژگی‌های کلیدی Zr-MOF، وضعیت اکسیداسیون بالای Zr(IV) در مقایسه با MOF‌های مبتنی بر M(I)، M(II) و M(III) است (M مخفف عناصر فلزی است). به دلیل چگالی بار بالا و پلاریزاسیون پیوند، میل ترکیب قوی بین Zr(IV) و اتم‌های اکسیژن کربوکسیلات در اکثر Zr-MOF‌های مبتنی بر کربوکسیلات وجود دارد. Zr-MOF هم در حلال‌های آلی و هم در آب پایدار است و به دلیل پیوندهای هماهنگی قوی حتی در برابر محلول‌های آبی اسیدی پایدار است. مساحت سطح فوق‌العاده بالا و تخلخل دائمی یکی از مزایا و ویژگی‌های اصلی در MOF‌های زیرکونیومی است. به طور کلی، انبساط ساختاری MOF‌های زیرکونیومی به دنبال تغییر سطح یا تنظیم عملکرد سطح منافذ و ایجاد اندازه منافذ بزرگتر گزارش شده است که به عنوان انبساط ایزورتیکولی MOF شناخته می‌شود.

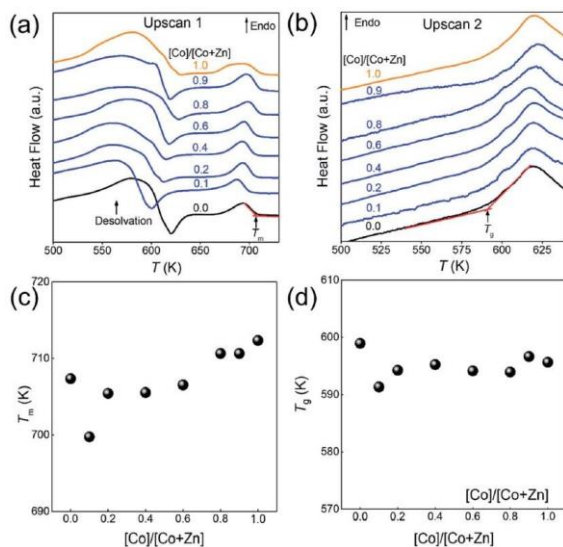
سنتز چارچوب‌های ایزورتیکولار MOF‌های زیرکونیوم را می‌توان با اصلاح ساختار اصلی پیوندهای آلی که منجر به تشکیل تخلخل بزرگتر و سطح بالاتر و سطح منافذ مورد نظر می‌شود امکان‌پذیر کرد. به این ترتیب، می‌توان واحدهای ساختمانی از پیش طراحی شده را در شبکه‌های بزرگ شده UiO-MOF با ویژگی‌های خاص هدفمند قرار داد. همچنین فعالیت کاتالیزوری ناهمگن برای هیدروژن‌زدایی و همچنین تبدیل CO_2 به مواد شیمیایی خوب به دلیل افزایش سطح فوق‌العاده بالا، مورفولوژی کریستال، طبیعت بسیار متخلخل، سایت‌های فلزی فعال در ساختار نانومواد UiO-MOF به طور کامل مورد بررسی قرار گرفته است. طول مقیاس MOF‌ها و کانال‌های Zr در نانوحفره‌ها از چند نانومتر تا میکرون متغیر است و می‌توان آن را با تغییر پارامترهایی مانند ترکیب نمک‌های فلزی، پیوندهای آلی، تعدیل‌کننده‌ها، فشار، دما، تغییر نوع حلال، زمان، تنظیم کرد.

مدسن و همکاران [۲۱] دو سری از کریستال‌های Co/Zn ZIF را از طریق روش حلال گرمایی سنتز کردند. سری اول Co/Zn-ZIF-62 بر اساس کار

دهنده‌ها جایگزین روی در ساختار کریستالی ZIF-62 می‌شود.

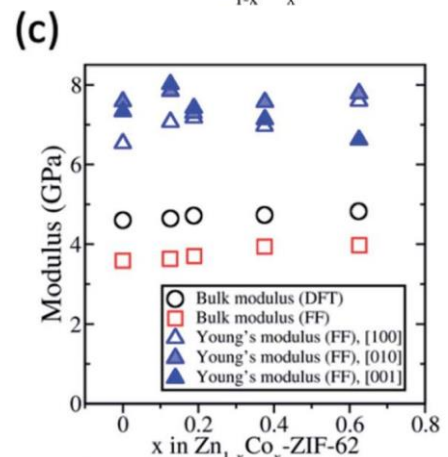
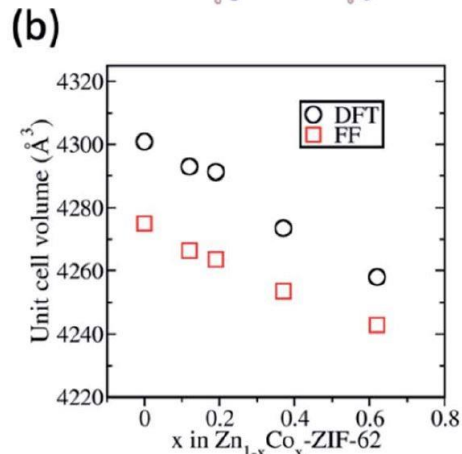
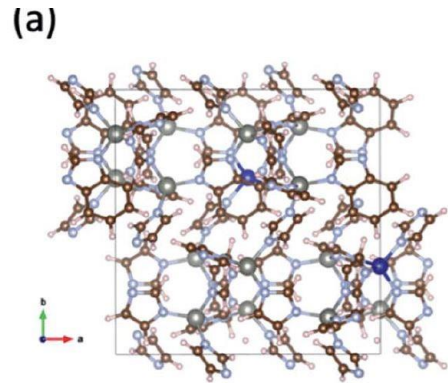
شکل ۱۱ بخش d نشان می‌دهد که دمای شیشه‌ای T_g نیز افت مشابهی دارد و به دنبال آن با افزایش درجه، جایگزینی کبالت افزایش می‌یابد. بخش c و d نشان می‌دهد که T_g و T_m از روند مشابهی در هنگام جایگزینی کبالت به جای روی پیروی می‌کنند. نتایج مشاهده شده در روند دمای ذوب T_m می‌تواند نتیجه اثر گره فلزی مخلوط باشد که همان روش اثر اصلاح کننده مخلوط در شیشه‌های اکسیدی را دارد. هنگامی که یک نوع اصلاح کننده (مثلاً یون سدیم) با دیگری (مثلاً پتاسیم) جایگزین می‌شود، به عنوان مثال، انحراف مثبت یا منفی از روند خطی یک ویژگی با جایگزینی اصلاح کننده را نشان می‌دهد.

کریستال تمام نمونه‌های Co/Zn-ZIF-62 توزیع شده است.



شکل ۱۱. (الف) دو قله گرماگیر را نشان می‌دهد که به تخریب و سپس ذوب اختصاص داده شده است. (ب) رفتار انتقال شیشه‌ای (ج) نقطه ذوب Co/Zn-ZIF-62 با افزایش جایگزینی با کبالت. (د) دمای انتقال شیشه‌ای Co/Zn-ZIF-62 با افزایش جایگزینی با کبالت [۲۱].

در استاندارد مورد مطالعه Co/Zn-ZIF-62، جایگزینی جزئی کبالت به جای روی (و بالعکس) باعث افزایش ناپایداری ساختاری می‌شود که احتمالاً به دلیل اثرات عدم تطابق ساختاری ناشی از تفاوت در طول پیوند و استحکام بین Co-N و پیوندهای Zn-N است. این تفاوت پیوند از تفاوت در پیکربندی الکترون بین دو نوع یون فلزی (d^7 برای Co^{2+} و d^{10} برای Zn^{2+}) ناشی می‌شود. ناپایداری ساختاری ارتعاشات اتمی را افزایش می‌دهد و از این رو باعث شده است که دمای ذوب



شکل ۱۰. (الف) ساختار کریستالی Zn_{1-x}Co_x-ZIF-62. اتم‌های آبی کبالت و اتم‌های خاکستری بزرگ روی هستند. (ب) حجم سلول واحد ZIF-62 کریستالی به عنوان تابعی از افزایش جایگزینی با کبالت. (ج) مدول‌های کریستالی ZIF-62 به عنوان تابعی از افزایش جایگزینی با کبالت [۲۱].

انتظار می‌رود که دمای ذوب به صورت خطی افزایش یابد، زیرا کبالت با پیوند قوی‌تر با پیوند

که Co و Mn در MOF فقط در یون فلزی متفاوت هستند و هر دو MOF دارای مورفولوژی‌های شبکه لایه‌ای هستند.

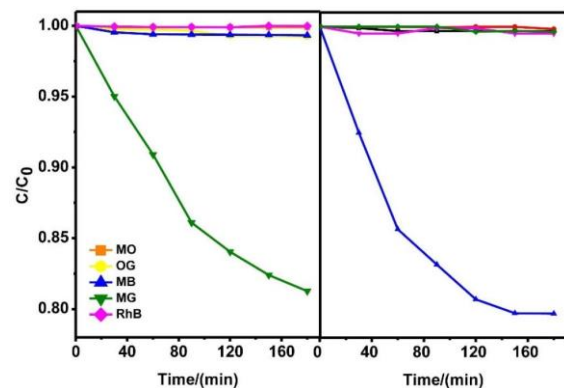
پورامینی و همکاران [۲۳] در پژوهشی به بررسی اثر اتم فلز در چارچوب‌های آلی-فلزی برای حذف رنگ و آنتی‌بیوتیک از پساب پرداختند. ZIF حاوی یک چارچوب زئولیت است که با استفاده از منابع فلزی مانند Zn و Co و لیگاندهای آلی مانند ایمیدازول یا مشتقات ایمیدازول سنتز شده است. آزمایش‌ها نشان داده است زمانی که برای ZIF-8 اصلاح سطح انجام می‌شود کامپوزیت‌های ZIF-8 ظرفیت جذب بهتر و بازیافت را نسبت به نمونه اولیه نشان می‌دهند. به دلیل شکاف باند بزرگ ZIF-8 (۵/۱۰-۴/۹۰ eV الکترون ولت) و قابلیت انتشار الکترون کافی، عملکرد فوتوکاتالیزوری آن به طور کلی از عملکرد نیمه هادی‌های معمولی ضعیفتر است. از روش‌های مختلفی برای کاهش شکاف باند و بهبود کارایی تخلیه الکترون استفاده شده است. به عنوان مثال، ZIF-8 هنگامی که با اکسیدهای فلزی ترکیب شده است یا پیوند دهنده‌های مختلف یا مراکز فلزی برای بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی استفاده شده است. همچنین مشتقات ZIF-67 می‌توانند به عنوان فوتوکاتالیست استفاده شوند. دو مؤلفه مهم برای این فرآیند وجود دارد: کاتیون‌های فلزی انتقال (Co) و لیگاندهای آلی فعال (ایمیدازول‌ها) که دارای خواص جداسازی بار و جذب گسترده قابل مشاهده، خواص کاتالیزوری، تنظیمات اندازه منافذ قابل تنظیم و ثبات شیمیایی و حرارتی هستند.

لیانگ و همکاران [۲۴] در پژوهشی به اثر هم‌افزایی سایت‌های دوگانه بر چارچوب‌های دوفلزی-آلی برای فعال‌سازی پراکسید بسیار کارآمد پرداختند. کاربرد عملی کاتالیزورهای مبتنی بر MOF در فرآیند شبه فننون تا حد زیادی با فعالیت متوسط آنها مهار می‌شود. استراتژی مواد جدید برای بهبود فعالیت کاتالیزوری نانومواد مبتنی بر MOF بسیار مطلوب است. با توجه به واکنش‌ها، عملکرد کاتالیزوری معمولاً به ساختار الکترونیکی آنها بستگی دارد. در سال‌های اخیر، تلاش‌های عظیمی برای تعدیل مکان‌های فعال MOF‌ها مانند دوپینگ در حال انجام است. ساخت مراکز واکنش دوفلزی یا چند فلزی به عنوان روش موثر دیگری برای بهبود فعالیت MOF‌ها پدیدار شده است. در

کم شود. با این حال، Co-ZIF-62 خالص T_m بالاتری نسبت به همتای خود Zn-ZIF-62 نشان می‌دهد. T_m بالاتر Co-ZIF-62 خالص را می‌توان به تعامل قوی‌تر بین پیوند دهنده‌ها و یون‌های کبالت، همانطور که از محاسبات DFT و FF، و همچنین از داده‌های تجربی گزارش شده، نسبت داد.

۲-۴ فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته

هان و همکاران [۲۲] در مطالعه خود به بررسی نقش اتم فلزی در چارچوب‌های آلی-فلزی پرداختند. مطالعات قبلی نشان داده‌اند که MOF‌ها کاتالیزورهای سبز برای تخریب رنگ‌های آلی هستند. در این پژوهش، دو MOF جدید با انتخاب کبالت (Co) و منگنز (Mn) به عنوان مراکز فلز سنتز شد. در شکل ۱۲ نمودار تخریب آلاینده‌ها مشاهده می‌شود. به علت شباهت ساختاری که کبالت و منگنز دارند نمودارهای تخریب توسط آنها نیز بسیار به یکدیگر شباهت دارد.

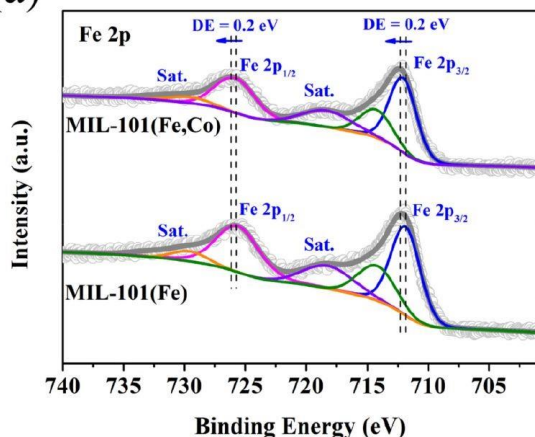


شکل ۱۲. تجزیه رنگ‌ها با استفاده از کریستال‌های Co (سمت چپ) و Mn (راست). (الف) متیل اورانژ، (ب) نارنجی G، (ج) مالاشیت سبز، (د) متیلن بلو، و (ه) رودامین بی، غلظت اولیه همه رنگ‌ها ۱۲ ppm بود [۲۲].

نتایج نشان داد که Co و Mn هم‌ساختار بوده و دارای مورفولوژی‌های شبکه دو بعدی هستند. علاوه بر این، Co اکسیداسیون-تخریب انتخابی رنگ مالاشیت سبز را نشان می‌دهد، در حالی که Mn عملکرد متناظری را برای متیلن بلو نشان می‌دهد. تک بلورهای Co و Mn با استفاده از روش انتشار حلال سنتز شدند. بلورهای Co و Mn در هوا پایدار و در حلال‌های آلی نامحلول بودند. مساحت سطح کبالت و منگنز طبق آنالیز BET به ترتیب ۲۰ و ۱۴ متر مربع بر گرم بود. تجزیه و تحلیل ساختاری اشعه ایکس تک کریستالی نشان داد

نتایج تنها کاهش جزئی فعالیت کاتالیزوری برای MIL-101 (Fe, Co) پس از ۵ چرخه واکنش مشاهده شد. با توجه به مشخصات SEM و XRD MIL-101 بازیافت شده (Fe, Co)، تغییر نادیده گرفته در مورفولوژی و ساختار فاز، پایداری خوب کاتالیزورهای ساخته شده را تایید کرد. این پژوهش نشان داد سهم سایت‌های دوگانه Fe/Co در تشکیل مراکز غنی از الکترون در اطراف Fe/Co و مراکز کمبود الکترون در اطراف حلقه‌های بنزن در MIL-101 (Fe, Co) اساساً با محاسبات نظری و توصیف‌های تجربی مورد بررسی قرار گرفت. انتقال الکترون از مراکز کمبود الکترون به مکان‌های فلزی از طریق پیوندهای C-O-Fe/Co و Fe-O-Co تشکیل مراکز فعال برای فعال‌سازی H_2O_2 را تسهیل کرد. این اثر هم‌افزایی منجر به افزایش ۷/۵ برابری فعالیت شبه فنتون MIL-101 (Fe, Co) برای اکسیداسیون سیپروفلوکساسین شد.

(a)



شکل ۱۳. طیف XPS برای Fe 2p [۲۳].

نگوین و همکاران [۲۵] به روش حلال‌گرمایی به کمک ماکروویو چارچوب آلی-فلزی سنتز کردند. ساختارهای کریستالی نمونه‌های MIL-88B (Fe) و M/Fe-MOF تولید شده با XRD مشخص و صحت سنتز تایید شد (شکل ۱۴). آنالیزهای جذب/واجذب نیتروژن برای کشف سطوح خاص و تخلخل مواد MOF مورد استفاده قرار گرفت. همه مواد ایزوترم‌های نوع IV را نشان دادند که نشان دهنده وجود ریزمنافذ متعدد است. مساحت سطح MIL-88B(Fe)، ۱۰٪ Ni/Fe-MOF، Mg/Fe-MOF و Sn/Fe-MOF سنتز شده به ترتیب ۴۶، ۱۵۲، ۲۰۷ و ۸۸ m^2/g تعیین شد.

ابتدا کاتالیزورهای مبتنی بر MOF با کبالت با روش آب‌گرمایی سنتز شدند. مشاهدات میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM) نشان داد که MIL-101(Fe) یک ساختار هشت وجهی سه بعدی با قطری از ۳۰۰ نانومتر تا ۱ میکرومتر دارد. بر اساس محاسبه آماری قطر میانگین بیش از ۵۰ ذره، MIL-101 (Fe) و MIL-101 (Fe, Co) حدود ۶۰۰ نانومتر بود. ادغام اتم‌های Co تأثیر واضحی بر شکل و اندازه ذرات مواد نشان داد، و سطح دوفلزی MIL-101 (Fe, Co) خشن‌تر از MIL-101 (Fe) ظاهر شد که در تصویر TEM به خوبی دیده شد. تصاویر نگاشت پرتو ایکس پراکنده انرژی (EDX) توزیع یکنواخت عناصر Fe و Co را در MIL-101 (Fe, Co) ثابت کرد. MOF(Co) مورفولوژی کاملاً متفاوتی را نشان داد، یعنی منشور چهار گوش با نظم نامنظم با قطر بین ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر مشاهده شد.

با توجه به تجزیه و تحلیل توزیع اندازه منافذ، هر دو نمونه MIL-101 (Fe, Co) و MIL-101 (Fe) پیک‌های تیز زیر ۲ نانومتر را نشان دادند. برای MIL-101 (Fe, Co)، شدت افزایش یافته پیک در ۲/۲۳ نانومتر، تشکیل منافذ مزو و متخلخل بیشتری را پس از ادغام کبالت تأیید کرد. مساحت سطح BET برای نمونه MIL-101(Fe,Co)، ۱۲۰.۶/۷۵ مترمربع بر گرم و برای نمونه MIL-101(Fe) ۸۴۸/۶۵ مترمربع بر گرم گزارش شد. تعیین شد که مساحت سطح نمونه ادغام شده با کبالت بالاتر از نمونه دیگر است. معرفی اتم‌های Co باید برای قرار گرفتن در معرض مکان‌های فعال مطلوب باشد، بنابراین به طور بالقوه برای انتقال جرم سطحی گونه‌های واکنش سودمند است.

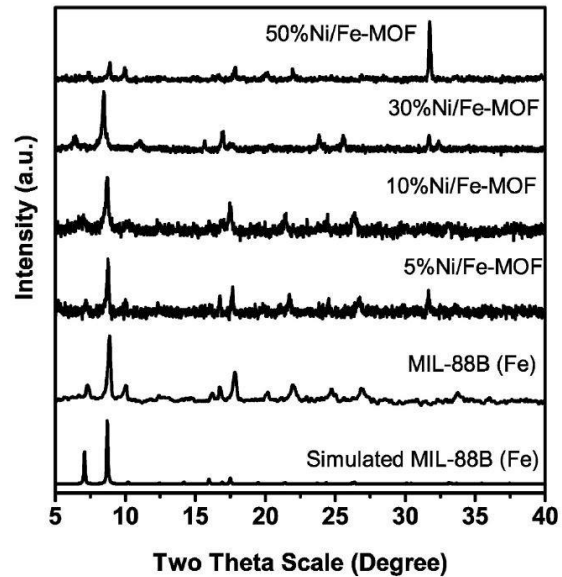
ساختار الکترونیکی MOF های مهندسی شده توسط طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS)، رزونانس اسپین الکترون (ESR)، ولتامتری چرخه‌ای (CV) و طیف بازتاب نشر قابل مشاهده (UV-Vis) مورد مطالعه قرار گرفت. در مقایسه با MIL-101 (Fe)، یک تغییر لبه نوار ظرفیت (VB) به سمت چپ به سمت سطح خلاء نوار ظرفیت در طیف XPS MIL-101 (Fe, Co) مشاهده شد (شکل ۱۳). این نشان داد که حضور Co(II) می‌تواند ساختار الکترونیکی MOF ها را تغییر دهد.

نکته مهم دیگری که برای کاربرد عملی باید مورد توجه قرار گیرد، پایداری کاتالیست است. طبق

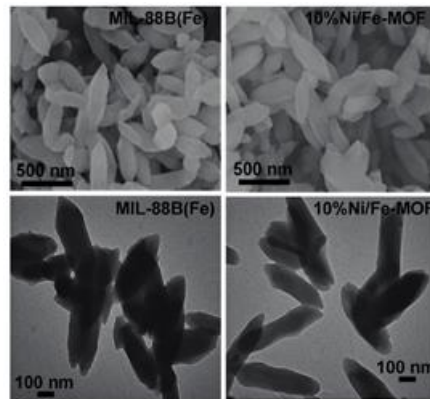
اصلاح شده $Mg/Fe-MOF$ و $Sn/Fe-MOF$ با نسبت مولی ۱۰٪ در مقایسه با $MIL-88B(Fe)$ بررسی شد. به وضوح نشان داده شد که کارایی $Mg/Fe-MOF$ کمتر از $MIL-88B(Fe)$ بود، و هیچ کارایی توسط نمونه‌های $Sn/Fe-MOF$ حاصل نشد. رنگ صورتی تیره محلول رودامین بی پس از ۱۲۰ دقیقه روشنایی شروع به ناپدید شدن کرد، که نشان دهنده کاهش رنگ با استفاده از نمونه‌های اصلاح شده Ni یونی در نسبت‌های مختلف بود. این رو، واضح است که ۱۰٪ $Ni/Fe-MOF$ را می‌توان به عنوان یک فوتوکاتالیست بالقوه برای تخریب رنگ در نظر گرفت.

نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که $Ni/Fe-MOF$ (با راندمان تخریب ۹۶ درصد برای رنگ) فعالیت فوتوکاتالیست بهتری نسبت به $MIL-88B(Fe)$ دارد. از سوی دیگر، تخریب نوری رنگ با ۱۰٪ $Ni/Fe-MOF$ با سینتیک شبه مرتبه اول خطی بالاترین نرخ تخریب برآزش شد. در واکنش فوتوکاتالیستی با ۱۰٪ $Ni/Fe-MOF/H_2O_2$ تحت نور مرئی، سیستم توانایی موثری برای اکسید کردن انتخابی رنگ به محصولات ثانویه نشان داد. این مکانیسم می‌تواند به عنوان جمع‌کننده الکترون‌ها عمل کند تا حفره و رادیکال هیدروکسیل را برای تخریب رنگ‌ها تولید کند. نمونه ۱۰٪ $Ni/Fe-MOF$ پایدار ممکن است کاربردهای بالقوه‌ای را به عنوان یک سیستم تصفیه آب برای رنگ‌های مختلف نشان دهد. بنابراین، ۱۰٪ $Ni/Fe-MOF$ می‌تواند به طور گسترده‌ای برای تصفیه رنگ‌های آلی در پساب توسط واکنش فوتوفنتون استفاده شود.

در پژوهش دیگری چن و همکاران [۲۶] در سال ۲۰۲۱ دوپینگ $ZIF-67$ را با فلزات واسطه انجام دادند که منجر به ایجاد مراکز دوفلزی برای تشخیص الکتروشیمیایی جیوه (II) می‌شود. مورفولوژی سطح $ZIF-67$ و $ZIF-67$ با آهن دوپ شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از $ZIF-67$ و $ZIF-67$ دوپ شده با آهن، منگنز یا نیکل را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل (الف) نشان داده شده است، تبلور $ZIF-67$ یک دوازده لوزجی با اندازه حدود ۱ میکرومتر است. در ارتباط با داده‌های منتشر شده لبه‌های روشن و مراکز تاریک در تصاویر TEM، جامد متبلور



شکل ۱۴. الگوهای XRD نمونه‌های $MIL-88B(Fe)$ شبیه‌سازی شده، نمونه‌های $Ni/Fe-$ و $MIL-88B(Fe)$ MOF سنتز شده [۲۵].

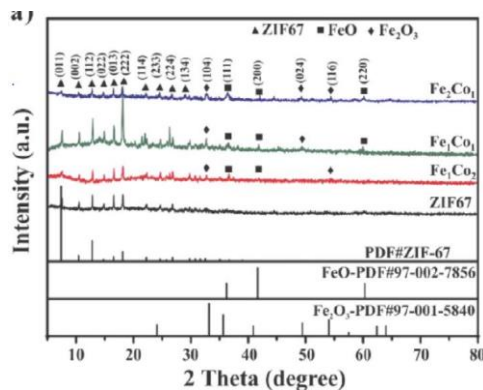


شکل ۱۵. تصاویر SEM (بالا) و TEM (پایین) $MIL-88B(Fe)$ و ۱۰٪ $Ni/Fe-MOF$ [۲۵].

نتایج SEM که در شکل ۱۵ آمده است نشان داد که کریستال $MIL-88B(Fe)$ دارای ساختار همگن و مورفولوژی دوکی شکل بود. هنگام دوپینگ یونی Ni^{2+} و Mg^{2+} در ساختار $MIL-88B(Fe)$ ، شکل و اندازه دو هرمی هشت وجهی نانوذرات به تدریج اصلاح شد، احتمالاً به این دلیل که هسته‌زایی و توسعه کریستال‌های Fe_2M-MOF قطر و طول دو فلزی را تغییر داده است (M نشان دهنده فلز دوپ شده است).

دوپینگ یون‌های Ni^{2+} به عنوان فلز مرکزی در $MIL-88B(Fe)$ به کاهش انرژی شکاف باند کمک می‌کند، که باعث افزایش اثر فوتوکاتالیستی می‌شود. راندمان تخریب با استفاده از دو نمونه از مواد

ZIF-67 است. پیک پراش تیز $18/04$ درجه Fe_1Co_1 نشان می‌دهد که نانوساختارها به خوبی متبلور هستند.

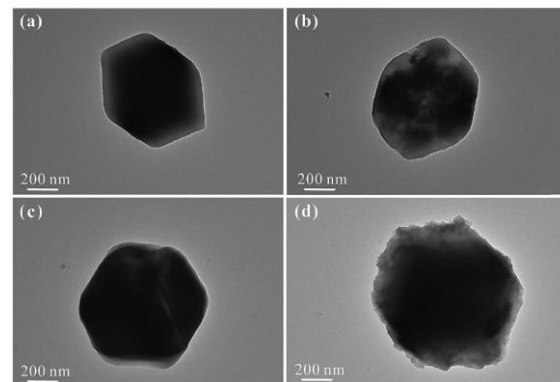


شکل ۱۷. الگوی XRD برای نسبت‌های متفاوتی از $[FeCo]_{26}$.

روش‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) برای توصیف عملکرد الکتروشیمیایی رابط حسگر مورد استفاده قرار می‌گیرند، که می‌تواند اطلاعات مربوط به سینتیک انتقال الکترون را در طول واکنش‌های ردوکس نشان دهد. تمام الکترودها بیش از سه بار در حالت CV بررسی می‌شوند و آخرین اندازه‌گیری برای مقایسه انجام شد (شکل ۱۸). در مقایسه با GCE خالی، فاصله پیک کاهش تمام الکترودهای GCE اصلاح شده تمایل به افزایش داشت و این نشان دهنده بارگیری موفق مواد بر روی سطح GCE است. در میان مواد مورد استفاده برای اصلاح الکترودها، Fe_1Co_1 بزرگترین جریان اوج را به نمایش گذاشت، که نشان دهنده آن است که دوپینگ Fe در این نسبت فرآیند اکسیداسیون و کاهش را افزایش می‌دهد. طیف‌سنجی EIS به طور گسترده‌ای برای تجزیه و تحلیل مقاومت انتقال الکترون مواد هدف استفاده می‌شود. در بین تمام الکترودهای اصلاح شده نتایج نشان می‌دهد که دوپینگ عنصر Fe به طور موثر سرعت انتقال الکترون را در سطح مشترک الکترودها محلول سرعت می‌بخشد.

در مقایسه با ZIF-67، زمانی که ZIF-67 با یون‌های فلزی دوپ شده است، سیگنال الکتروشیمیایی تشخیص Hg^{2+} افزایش یافته است. داده‌ها نشان داد که GCE اصلاح شده Fe_1Co_1 عملکرد عالی را برای تشخیص ردیابی Hg^{2+} با حساسیت $(41/5 \mu A/\mu M)$ و حد تشخیص $(7/82)$

خوبی را تایید می‌کنند. هنگامی که ZIF-67 با منگنز، آهن یا نیکل دوپ می‌شود، مرزهای بیرونی کامپوزیت‌ها محو می‌شود، با این حال، ساختار اسکلتی دوازده لوزوجهی به خوبی حفظ می‌شود. اعوجاج پوشش سطح در فلز دوپ شده ZIF-67 مشخص شده است. تصاویر ZIF-67 با دوپینگ متفاوت، اثر مشخصی را بر روی پوشش خارجی با دوپینگ عناصر خاص نشان می‌دهند. با معرفی جزء آهن، لبه‌های ZIF-67 با کاهش ابعاد محو شد. هنگامی که نیکل به ZIF دوپ شد، ساختارهای لایه‌ای به نظر می‌رسد که روی هم چیده شده‌اند. مورفولوژی سطحی ZIF-67 با آهن دوپ شده توسط SEM مشخص شد با افزایش غلظت دوپینگ آهن، لبه‌های ZIF-67 تار شد و اندازه آنها کاهش یافت. هنگامی که نسبت مولی یون‌های آهن و کبالت به ۲:۱ رسید، چند ساختار لایه‌ای روی سطح تشکیل شد و نانوصفحات تولید شده شروع به جمع شدن کردند. برخی از محققین پیشنهاد می‌کنند که تشکیل نانوصفحات دوبعدی به دلیل برهمکنش‌های هماهنگ ۲- متیل ایمیدازول در ماتریس متانول است که منجر به تبدیل ساختار از دوازده لوزوجهی به یک ساختار پوسته نانورق دوبعدی می‌شود.

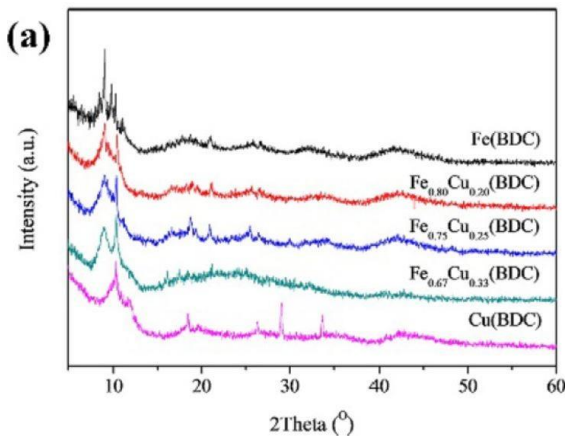


شکل ۱۶. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از (الف) ZIF-67 خالص، (ب) Mn_1Co_1 (ج) Ni_1Co_1 (د) Fe_1Co_1 [۲۶].

شکل ۱۷ الگوهای XRD ZIF-67 خالص و ZIF-67 با آهن دوپ شده را نشان می‌دهد. الگوی پراش ZIF-67 با آنچه در متون دیگر گزارش شده است مطابقت دارد، که نشان می‌دهد ZIF-67 با موفقیت سنتز شده است. پیک‌های پراش مشخصه ضعیف اکسیدهای آهن به دلیل بارگذاری کم و تبلور ضعیف آن مشاهده می‌شود، و همچنین نشان دهنده پراکندگی خوب خوشه‌های کوچک FeO و Fe_2O_3 در سطح

گرفت. این نمونه‌ها به طور کلی نوارهای جذب مشابهی را نشان می‌دهند. هنگام مقایسه Fe(BDC) با منحنی‌های $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}(\text{BDC})$ ، حالت ارتعاش در 543 cm^{-1} کمی به عدد موج بالاتر منتقل شد، که به ادغام مس در چارچوب‌ها مرتبط است. نتیجه بدست آمده تشکیل کاتالیزورهای دوفلزی $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}(\text{BDC})$ را تایید کرد.

نتایج نشان داده است که هرچه درصد گونه مس در کامپوزیت افزایش یابد تولید رادیکال هیدروکسیل نیز برای تخریب دارو بیشتر می‌شود. اما راندمان تخریب با افزایش مس کمتر شد که منجر به محدود شدن مکان‌های فعال برای فعال‌سازی H_2O_2 و همچنین اثر بازدارندگی مس اضافی توسط اکسیژن مولکولی در شرایط اسیدی و تقریباً خنثی شد.

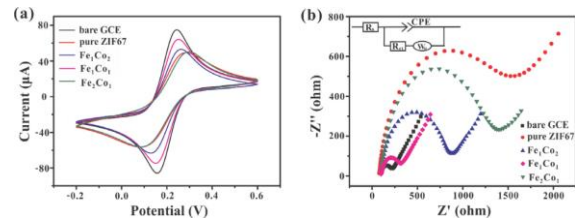


شکل ۱۹. (الف) الگوهای XRD Fe(BDC) ، $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}(\text{BDC})$ ، $\text{Fe}_{0.80}\text{Cu}_{0.20}(\text{BDC})$ ، $\text{Fe}_{0.67}\text{Cu}_{0.33}(\text{BDC})$ و Cu(BDC) [۲۷].

۲-۵- تغییرات مورفولوژی

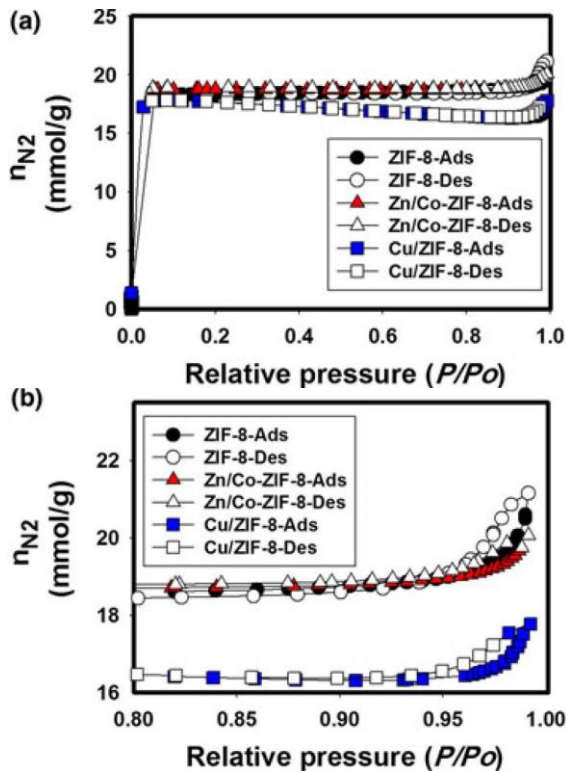
اودالله و همکاران [۲۸] در پژوهشی به بررسی مورفولوژی و اندازه منافذ ZIF-8 پرداختند. مراکز فلزی مورد استفاده Co^{2+} و Cu^{2+} هستند. تصاویر SEM و TEM در شکل ۲۰ قابل مشاهده است. در مقایسه با ZIF-8 هنگامی که فلز مس با آن دوپ شده است اندازه ذرات کوچک‌تر شده است، بنابراین مشاهده شد که وجود مراکز فلزی مس و کبالت در ماتریس ZIF-8 منجر به تغییر مورفولوژی هم در سطح و هم در حجم می‌شود. تصاویر TEM کریستال‌های شفاف را نشان می‌دهند. نمونه‌ها تا حدودی نسبت به الکترون‌ها شفاف هستند.

نانومولار) ارائه می‌کند، که فراتر از الزامات روش تحلیلی مشخص شده توسط سازمان WHO برای تشخیص Hg^{2+} در آب آشامیدنی است. GCE اصلاح شده Fe_1Co_1 ثبات و تکرارپذیری عالی را برای تشخیص Hg^{2+} نشان داد.

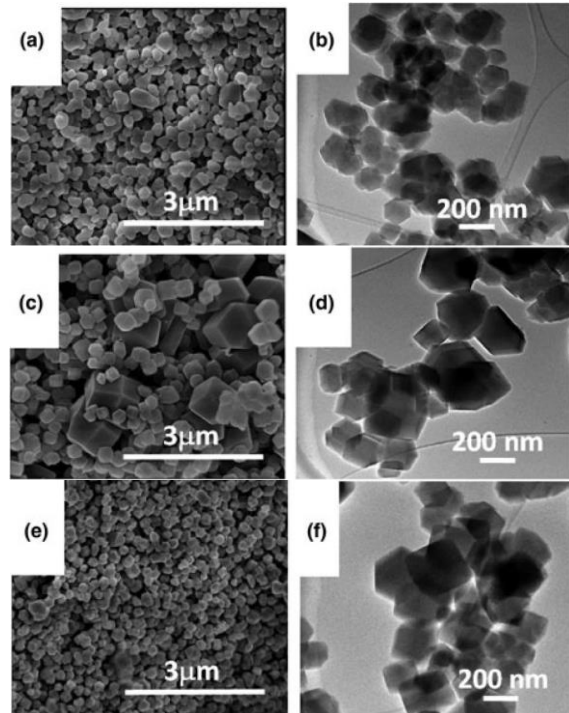


شکل ۱۸. (a) CV و (b) EIS با ZIF-67 خالص، خالص، Fe_2Co_1 ، Fe_1Co_1 ، Fe_1Co_2 اصلاح شده در محلول ۵ میلی مولار 3-/4- Fe(CN)_6 و ۰/۱ مولار KCl اندازه‌گیری شد [۲۶].

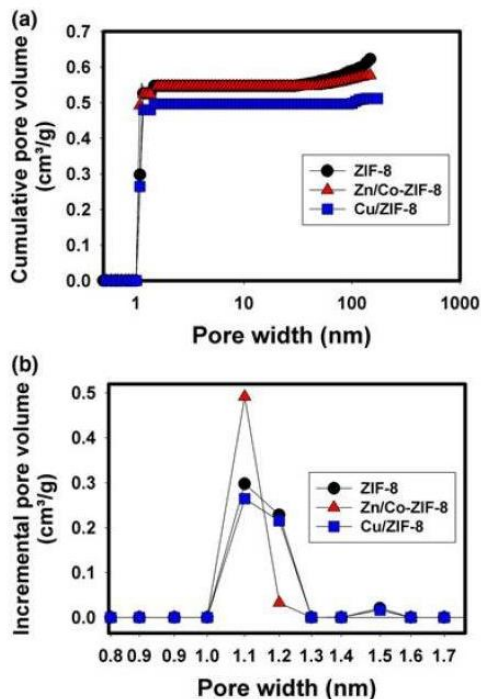
تانگ و همکاران [۲۷] در پژوهشی چارچوب آلی-دوفلزی آهن-مس را برای تجزیه کارآمد شبه فنتون سولفامتوکسازول سنتز کردند. فرآیند فنتون که بر اساس تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار واکنش‌پذیر است، به عنوان یکی از موثرترین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، به دلیل کارایی بالا و ساده، موفقیت خاصی را در تصفیه آب‌های آلوده به دارو نشان داده است. کاتالیزورهای دوفلزی MOF آهن و مس با روش حلال‌گرمایی تهیه شدند. الگوهای XRD (شکل ۱۹ بخش a) صحت سنتز را تایید کرد. پس از ترکیب گونه‌های مس، سه نمونه دوفلزی $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}(\text{BDC})$ الگوهای XRD مشابه Fe(BDC) را نشان دادند با این تفاوت که پیک‌های پراش اصلی بین ۷ و ۱۲ گسترده‌تر بودند که به اعوجاج MIL-101 نسبت داده شد. از طریق تجزیه و تحلیل FESEM می‌توان به تاثیر فلز دوپ شده پی برد. تصویر FESEM از Fe(BDC) حضور میکروکریستالی هشت وجهی را نشان داد، در حالی که تصویر Cu(BDC) ساختار لایه‌ای مکعبی را نشان داد. در مقایسه با نمونه‌های Fe(BDC) و Cu(BDC) ، سه نمونه $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}(\text{BDC})$ تغییرات قابل توجهی در مورفولوژی نشان دادند. معرفی مس به چارچوب Fe(BDC) باعث از هم پاشیدگی شکل هشت وجهی اصلی به ذرات نامنظم کوچک شد. با افزایش نسبت مس در $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}(\text{BDC})$ ساختار ذره مانند در جهت دویعدی رشد کرد و یک ساختار پوسته مانند نامنظم را تشکیل داد. تغییر ساختار شیمیایی Fe(BDC) ، $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}(\text{BDC})$ و Cu(BDC) توسط FTIR مورد مطالعه قرار



شکل ۲۱. (الف) جذب و اجذب N_2 روی ZIF-8، Zn/Co- و Cu/ZIF-8، و (ب) جذب و اجذب N_2 روی ZIF-8، Zn/CoZIF-8، و Cu/ZIF-8 در دمای ۷۷ کلوین [۲۸].



شکل ۲۰. میکروگراف‌های نانوساختار (a، c و e) SEM و (b، d و f) از ZIF-8، Zn/Co-ZIF-8، و Cu/ZIF-8 طول نوار مقیاس در Nano SEM ۳ میکرومتر و در TEM ۲۰۰ نانومتر است [۲۸].

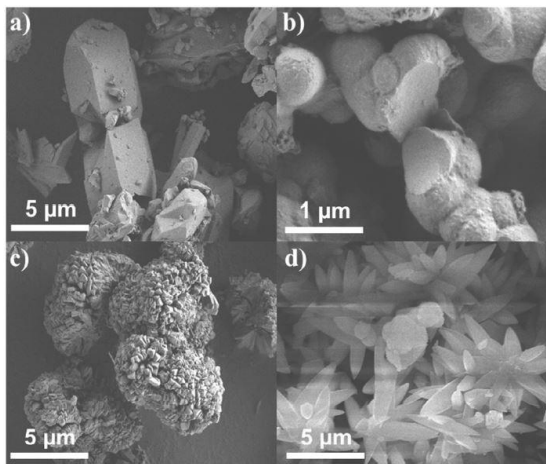


شکل ۲۲. رابطه بین عرض منافذ و (الف) حجم تجمعی و (ب) حجم افزایشی ZIF [۲۸].

شکل ۲۱ ایزوترم جذب/اجذب نیتروژن را در دمای ۷۷ درجه کلوین در نمونه‌ها نشان می‌دهد. حداکثر مقدار N_2 جذب شده روی ZIF-8، Zn/Co- و Cu/ZIF-8 به ترتیب $18/327$ ، $18/858$ ، $17/784$ mmol/g است. Zn/Co- ZIF-8 بالاترین ظرفیت را نشان می‌دهد، در حالی که Cu/ZIF-8 کمترین ظرفیت را نشان می‌دهد. بنابراین نوع مرکزی فلزی تأثیر محسوسی بر میزان جذب N_2 دارد.

در ارتباط با شکل ۲۲ مشاهده شد که حجم تجمعی ZIF-8، Zn/Co-ZIF-8 و Cu/ZIF-8 به ترتیب $0/621$ ، $0/576$ و $0/511$ سانتی‌متر مکعب بر گرم است. حجم تجمعی Zn/Co-ZIF-8 بالاترین در حالی که حجم Cu/ZIF-8 کمترین است. شکل ۲۲ (ب) تأثیر عرض منافذ را بر حجم افزایشی ZIF-8، Zn/Co-ZIF-8 و Cu/ZIF-8 نشان می‌دهد. واضح است که عرض منافذ فقط در یک محدوده خاص بر حجم افزایشی (بین $1/0$ تا $1/3$ نانومتر) و تأثیر غیر قابل توجهی بر بقیه محدوده تأثیر دارد.

۲۵ a) تقریباً کاملاً ریزمتخلخل بود، در حالی که Zn-MOF-74 (شکل ۲۵ b) تقریباً کاملاً متخلخل بود. در همین حال، هر دو Ni-MOF-74 (شکل ۳۰ c) و Mg-MOF-74 (شکل ۲۵ d) ساختارهای منفذی آنها تقریباً به طور کامل بین رژیم‌های میکرو و مزوحفره تقسیم شده بودند. این اثرات باید در عملکرد دارورسانی MOF ها نقش داشته باشد زیرا می‌توان به طور منطقی پیش‌بینی کرد که MOF ها با سطح بالاتر می‌توانند بارهای دارویی بالاتری را بدون مسدود کردن مسیرهای انتشار در طول دارورسانی به دست آورند. علاوه بر این، افزایش قطر منافذ MOF باید باعث آزاد شدن بهتر شود، زیرا باید مسیرهای انتشار بدون مقاومت اضافی را ایجاد کند.



شکل ۲۳. میکروگراف‌های SEM برای چارچوب‌های آلی-فلزی با مرکز فلز: الف) Co، ب) Zn، ج) Ni، د) Mg [۲۹].

این مطالعه نشان داد که رابطه بین فارماکوکینتیک و ساختار MOF چند وجهی است که به خواص بافتی و حلالیت مرکز فلز وابسته است. بین این دو مشخص شد که حلالیت مرکز فلز در مقایسه با خواص بافتی نقش بیشتری در عملکرد فارماکوکینتیک ایفا می‌کند، زیرا مراکز بسیار محلول منیزیم که از فلزات گروه دوم است، سینتیک دارورسانی کورکومین بهتری را در مقایسه با مراکز فلزی انتقالی Ni، Co یا Zn ایجاد کردند.

علاوه بر این، حداکثر مقدار حجم افزایشی ۰/۴۹۱ سانتی‌متر مکعب بر گرم برای Zn/Co-ZIF-8 در عرض منافذ ۱/۱ نانومتر بود. از سوی دیگر، حداکثر مقادیر حجم افزایشی ZIF-8 و Cu/ZIF-8 به ترتیب ۰/۳۱۶ و ۰/۲۲۸ سانتی‌متر مکعب بر گرم در ۱/۲ نانومتر است. بنابراین می‌توان گفت که نوع مرکزی فلزی بر حجم جمعی و افزایشی تاثیر بسزایی دارد.

۲-۶-۴- دارورسانی

لاوسون و همکاران [۲۹] در پژوهشی به بارگذاری داروی کورمین در چارچوب آلی-فلزی پرداختند و تاثیر فلز مرکزی را در فارماکوکینتیک بررسی کردند. همه MOF ها به یک اندازه به عنوان حامل‌های دارو عمل نمی‌کنند زیرا تغییر مرکز فلز منجر به تفاوت در حلالیت کریستالی، خواص بافتی و غلظت موثر بارگذاری دارو می‌شود. علاوه بر این، تغییر مرکز فلز نیز باعث ایجاد تفاوت در پایداری آبی MOF می‌گردد، بنابراین می‌توان پیش‌بینی کرد که مراکز فلزی محلول‌تر، فارماکوکینتیک سریع‌تر را ارتقا دهند.

طبق تصاویر SEM (شکل ۲۳) ذرات Co-MOF-74 حدود ۱۰ میکرومتر طول داشتند و توپوگرافی میله‌ای داشتند (شکل a)، در حالی که ذرات Zn-MOF-74 قطری تقریباً ۱ میکرومتری داشتند و دارای ساختار کمی کروی با وجوه تا حدودی مشخص بودند. در همین حال، Ni-MOF-74 (شکل c) کنگلومراهای کروی شکل با وجوه مکعبی مجزا تشکیل داد، در حالی که Mg-MOF-74 توپوگرافی گل ماندنی را نشان داد و قطری بین ۳ تا ۵ میکرومتر داشت.

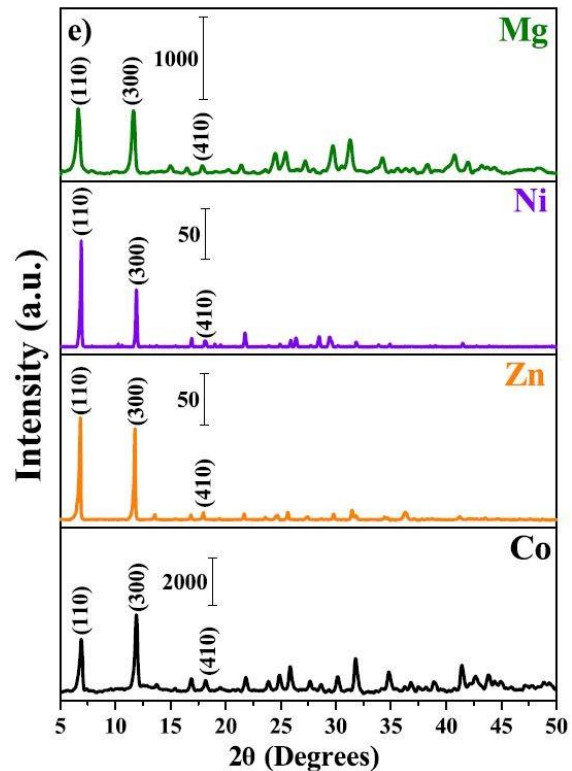
الگوهای XRD برخی از فازهای آمورف نیز در Mg-MOF-74 و Co-MOF-74 را در شکل ۲۴ نشان می‌دهد که توسط فازهای کمی کوچکتر که در کنار کریستالیت حجیم وجود داشتند مشهود است. این آمورفیسیم احتمالاً به علت تفاوت در الگوهای این MOF ها را در مقایسه با MOF های بسیار کریستالی Ni و Zn توضیح می‌دهد.

ایزوترم‌های جذب فیزیکی نیتروژن و توزیع منافذ تودرتو برای MOF های خالی و دارای دارو در شکل ۲۵ نشان داده شده است. همانطور که از توزیع منافذ مشخص است، درجه‌ای که اندازه منافذ بین این رژیم‌ها توزیع شده است در مراکز فلزی متفاوت است. به عنوان مثال، Co-MOF-74 (شکل

۲-۷- استخراج فاز جامد

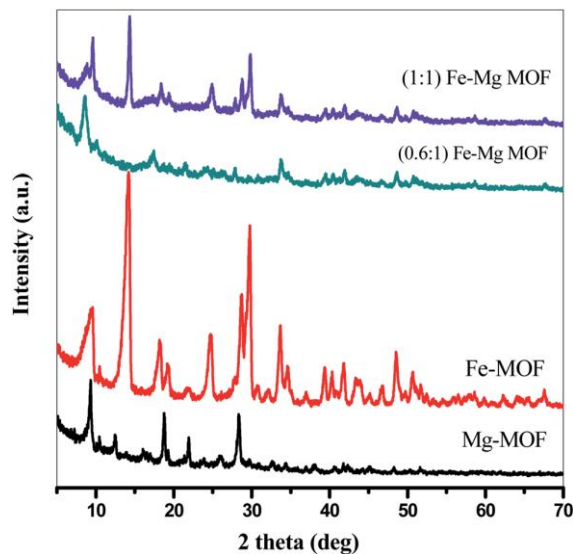
ال یزید و همکاران [۳۰] در سال ۲۰۲۰ MOF دوفلزی Fe-Mg را ساختند که از آن برای حذف یون‌های فلزات سنگین استفاده کنند. به طور کلی، ساختارهای الاستیک و بسیار متخلخل MOF انتشار یون‌ها یا مولکول‌های مهمان را به راحتی به داخل توده تسهیل می‌کند. این مزایای متمایز، MOFها را به جاذب‌های ایده‌آل در استخراج فاز جامد فلزات سنگین تبدیل می‌کند.

MOFهای دوفلزی Fe-Mg با نسبت‌های مولی آهن: منیزیم مختلف با موفقیت از روش حلال‌گرمایی سنتز شده‌اند. در شکل ۲۶ الگوهای XRD مشخصه Fe-MOF هستند. با افزایش نسبت مولی به ۱:۱ Fe:Mg، شدت پیک‌های XRD افزایش می‌یابد که MOF Fe-Mg آماده شده الگوی پراش معمولی Fe-Mg MOF را نشان می‌دهد. با افزایش نسبت Fe: Mg به ۱:۱، گونه Fe روی سطح Mg-MOF تجمع می‌یابد که نقش اثر هم‌افزایی بین دو فلز کاهش می‌یابد و بنابراین شدت پیک‌های پراش مشخصه هر دو آهن و منیزیم افزایش می‌یابد. اندازه کریستال با افزایش نسبت Fe: Mg به ۱:۰/۶ کاهش می‌یابد و سپس با افزایش نسبت به ۱:۱ شروع به افزایش اندکی می‌کند که تأثیر گونه Fe بر روی Mg-MOF را تأیید می‌کند.

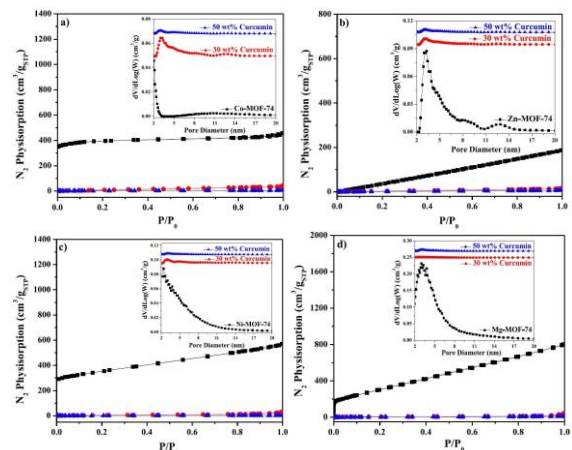


شکل ۲۴. الگو XRD برای MOF های سنتز شده [۲۹].

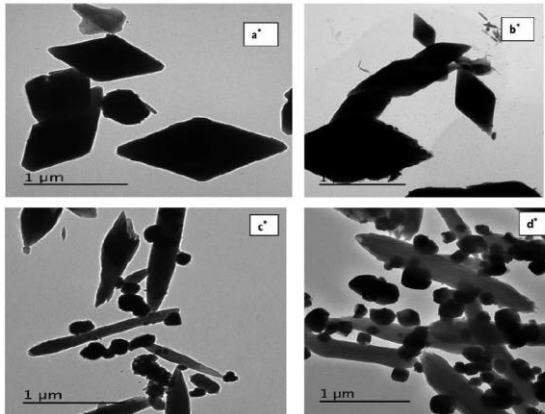
با نگاهی به خانواده M-MOF-74 (M نقش فلز را دارد)، این نتیجه نشان داد که منیزیم را می‌توان موثرترین حامل دارویی از چهار گروه MOF ارزیابی شده در اینجا در نظر گرفت. اگرچه به نظر می‌رسد نمونه دارای کبالت دارویی بیشتری آزاد می‌کند، فارماکوکینتیک آهسته آن، آن را در مقایسه با نمونه دارای منیزیم به یک حامل جاذب کمتر تبدیل کرده است.



شکل ۲۶. الگوی XRD، MOF های آماده شده [۳۰].



شکل ۲۵. ایزوترم‌های جذب فیزیکی N₂ و توزیع منافذ NLDFT (تو در تو) برای نمونه‌های خالی و دارای دارو (الف) Co، (ب) Zn، (ج) Ni، و (د) نمونه‌های Mg-MOF-74 در دمای ۷۷ کلونین [۲۹].



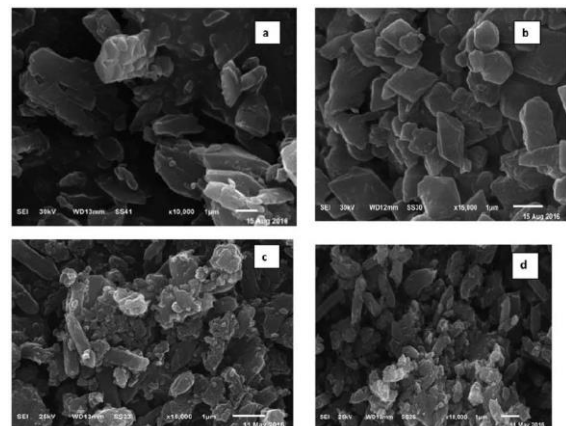
شکل ۲۸. تصاویر TEM از (a) Fe-MOF، Mg-MOF (b)، (c) Fe-Mg MOF (0.6 : 1) و (d) Fe-Mg MOF (3 : 1).

تخلخل MOF و مساحت سطح BET آنها با تجزیه و تحلیل جذب/واجذب N_2 در دمای ۱۹۶ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. ایزوترم‌های شکل ۲۹، نشان می‌دهد که تمام MOF‌های آماده شده، ایزوترم‌های نوع I را نشان می‌دهند که ساختار میکرومتخلخل هستند. مساحت سطح BET، Fe-Mg-MOF (۱:۰/۶)، Mg-MOF، Fe-MOF و Fe-Mg-MOF (۱:۱) به ترتیب ۷۷۴، ۹۸۳، ۱۳۲۰ و ۱۱۶۲ مترمربع بر گرم است. همانطور که نشان داده شده است، MOF‌های دوفلزی سطح بالاتری نسبت به MOF‌های تک فلزی نشان می‌دهند. این ممکن است به ایجاد ریزمنافذ جدید و در نتیجه مکان‌های فعال جدید با حضور دو فلز Fe و Mg با هم در MOF دوفلزی نسبت داده شود. این پدیده را می‌توان به دلیل اثر هم‌افزایی بین فلزات آهن و منیزیم و پراکندگی زیاد بلورهای آهن در داخل منافذ و روی حفره‌های بیرونی سطح Mg-MOF توضیح داد. این اثر هم‌افزایی در (۱:۱) Fe-Mg MOF به دلیل تجمع گونه‌های Fe در سطح Mg-MOF است. نتایج BET نتایج تجزیه و تحلیل XRD، TEM و SEM را تایید می‌کند.

حداکثر عملکرد (۹۳/۵%) برای (۰/۶:۱) کاتالیزور Fe-Mg MOF که دارای حداکثر تعداد سایت‌های اسیدی است به دست آمد. عملکرد به طور قابل ملاحظه‌ای با استفاده از سیستم دوفلزی نسبت به نمونه‌های تک فلزی در تطابق خوبی با اسیدیته سطح و تعداد کل محل‌های اسیدی بهبود می‌یابد. این را می‌توان به تعامل هم‌افزایی بین آهن و منیزیم در Fe-Mg MOF نسبت داد که نقش مهمی در فرایند ایفا می‌کند. کاهش فعالیت

گرفتند. تصاویر Fe-MOF و Mg-MOF در شکل ۲۷ A(a, b) و B(a*, b*) نشان داده شده است. همانطور که از شکل‌ها نشان داده شده است، کریستال‌های Fe-MOF به صورت یک ساختار هشت وجهی زئوتیپ سفت و سخت شکل می‌گیرند در حالی که بلورهای Mg-MOF به شکل ستون مانند با اندازه‌های نامنظم ظاهر می‌شوند.

در تصاویر SEM تجمع کریستال‌های Fe-Mg MOF بیشتر قابل مشاهده است که تمایز واضحی را بین کریستال‌های تک و دو فلزی MOF نشان می‌دهد. Fe-MOF با قطر ۸۰-۹۶ نانومتر (از اندازه‌گیری‌های TEM (شکل ۲۸)) ابتدا در منافذ Mg-MOF با قطر ۱۱۰ تا ۲۲۰ نانومتر و سپس در سطح خارجی پراکنده می‌شود. با این حال، در تصاویر TEM از Fe-Mg MOF (۱:۱) لکه‌های تیره بزرگتر مشاهده شد که روی سطح Mg-MOF از تشکیل توده‌های نانوبلورهای Fe-MOF ناشی شده‌اند. تصاویر SEM و TEM با نتایج XRD مطابقت خوبی دارند که در آن برای (۰/۶:۱) Fe-Mg MOF پیک مربوط به Fe-MOF ناپدید می‌شود. با افزایش آهن، سنگدانه‌های بزرگی بر روی سطح منیزیم تشکیل شدند. همانطور که از شکل‌ها مشاهده می‌شود مورفولوژی با افزودن فلز مرکزی متفاوت تغییر کرده است که با نتایج آنالیز XRD مطابقت دارد.



شکل ۲۷. تصاویر SEM از (a) Fe-MOF، Mg-MOF (b)، (c) Fe-Mg MOF (0.6 : 1) و (d) Fe-Mg MOF (3 : 1).

2014;43(16):5415-8.

[۲] Zhou HC, Long JR, Yaghi OM. Introduction to metal-organic frameworks. *Chemical reviews*. 2012 Feb 8;112(2):673-4.

[۳] James SL. Metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2003;32(5):276-88.

[۴] Li G, Xia L, Dong J, Chen Y, Li Y. Metal-organic frameworks. In *Solid-phase extraction 2020* Jan 1 (pp. 285-309). Elsevier.

[۵] Roudbari R, Keramati N, Ghorbani M. Porous nanocomposite based on metal-organic framework: Antibacterial activity and efficient removal of Ni (II) heavy metal ion. *Journal of Molecular Liquids*. 2021 Jan 15;322:114524.

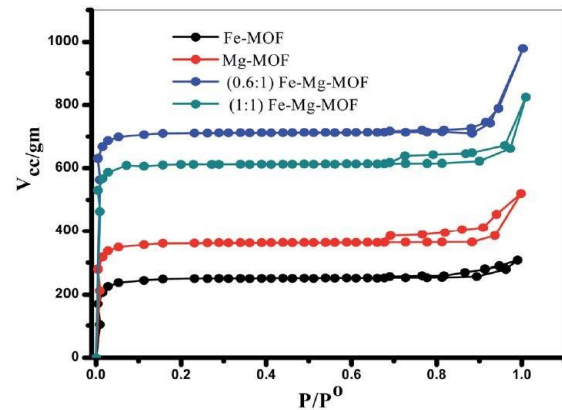
[۶] Dutta A, Pan Y, Liu JQ, Kumar A. Multicomponent isorecticular metal-organic frameworks: Principles, current status and challenges. *Coordination Chemistry Reviews*. 2021 Oct 15;445:214074.

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

[۸] Roshanfekar Rad L, Faramarzi H, Anbia M, Irani M. Electrocoagulation-photocatalysis sequential combined method for the removal of anticancer drugs from pharmaceutical wastewater using $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)/cobalt ferrite nanorods composite photocatalyst}$. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024;12:113302.

[۹] Roshanfekar Rad L, Faramarzi H, Anbia M, Irani M. Membrane filtration and adsorption of doxorubicin hydrochloride and fluoxetine hydrochloride from water using

کاتالیزوری در نمونه (۱ : ۱) Fe-Mg MOF به علت تجمع نانوذرات آهن روی سطح منیزیم است که باعث کاهش اسیدیته و فعالیت می‌شود.



شکل ۲۹. ایزوترم‌های جذب-واجذب N_2 از MOF های آماده شده [۳۰].

۳ نتیجه‌گیری

چارچوب‌های فلزی-آلی که در آن مواد متخلخل با هماهنگی بین خوشه‌های فلزی و لیگاند‌های آلی ساخته شده‌اند به دلیل کاربردهای بالقوه خود، مانند جذب و جداسازی گاز، دارورسانی، الکترونیک، سنجش شیمیایی توجه علمی فوق‌العاده‌ای را به خود جلب کرده‌اند. به طور خاص، خواص تخلخل ذاتی، ساختاری با منافذ فوق‌العاده و مساحت سطح بزرگ، MOF ها را کاتالیزورهای جذابی برای تبدیل انرژی و کاربردهای اصلاح محیطی می‌سازد. در طول سال‌های گذشته، نانساختارهای جدید مبتنی بر MOF با مورفولوژی‌های مختلف توسعه یافته‌اند، که اثرات مثبتی بر تصفیه پساب‌های آلوده بیمارستانی و کارخانه‌ها، همچنین گوگردزدایی برای سوخت‌های فوق تمیز به دلیل قوانین زیست محیطی سخت‌گیرانه، جداسازی گازها و مایعات، رفع آلودگی فلزات سنگین در محیط‌های آبی به‌ویژه از پساب‌های صنعتی، به دلیل اثرات نامطلوب بر انسان و سایر اکوسیستم‌ها نقش بسزایی داشته است. نتایج نشان داد که عملکرد به طور قابل ملاحظه‌ای با استفاده از سیستم دوفلزی نسبت به تک فلزی بهبود می‌یابد. این را می‌توان به تعامل هم‌افزایی بین دو فلز نسبت داد که نقش مهمی در فرایند ایفا می‌کند.

۴ مراجع

[۱] Kitagawa S. Metal-organic frameworks (MOFs). *Chemical Society Reviews*.



- imidazolate framework-11/graphitic carbon nitride as photocatalyst under visible light. *Scientific Reports*. 2023;13:22547.
- [۱۶] Ahmad K, Ashfaq M, Shah SS, Hussain E, Naseem HA, Parveen S, Ayub A. Effect of metal atom in zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8 & 67) for removal of Pb²⁺ & Hg²⁺ from water. *Food and chemical toxicology*. 2021 Mar 1;149:112008.
- [۱۷] Nazir MA, Bashir MS, Jamshaid M, Anum A, Najam T, Shahzad K, Imran M, Shah SS, ur Rehman A. Synthesis of porous secondary metal-doped MOFs for removal of Rhodamine B from water: Role of secondary metal on efficiency and kinetics. *Surfaces and Interfaces*. 2021 Aug 1;25:101261.
- [۱۸] Roshanfekar Rad L, Faramarzi H, Anbia M, Irani M. Adsorption of doxorubicin and 5-Fluorouracil anticancer drugs from aqueous media using MIL-101-NH₂ (Co/Fe) bi-metal-organic framework. *Separation and Purification Technology*. 2024;339:126597.
- [۱۹] Tian F, Qiao C, Zheng R, Ru Q, Sun X, Zhang Y, Meng C. Synthesis of bimetallic-organic framework Cu/Co-BTC and the improved performance of thiophene adsorption. *RSC advances*. 2019;9(27):15642-7.
- [۲۰] Ayyavu T, Arasappan H, Gracia F, Soler M. The key role of metal nanoparticle in metal organic frameworks of UiO family (MOFs) for the application of CO₂ capture and heterogeneous catalysis. *In Fundamentals and Properties of Multifunctional Nanomaterials 2021 Jan 1* (pp. 369-404). Elsevier.
- polysulfone/MIL-125-NH₂ (Ti) nanofibrous membranes. *Journal of Molecular Liquids*. 2024;408:125429.
- [۱۰] Hossein Zadeh M, Keramati N, Mehdipour Ghazi M. Ultrasonic-assisted synthesis of new photocatalyst based on Fe-benzenetricarboxylic (Fe-BTC) metal organic framework: characterization and photocatalytic properties. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2019 Feb 14;16:401-9.
- [۱۱] Serra-Crespo P, Ramos-Fernandez EV, Gascon J, Kapteijn F. Synthesis and characterization of an amino functionalized MIL-101 (Al): separation and catalytic properties. *Chemistry of Materials*. 2011 May 24;23(10):2565-72.
- [۱۲] [علمداری، امین، صدرالدینی، محسن. مروری بر سنتز و کاربردهای نانو ساختارهای متخلخل چارچوب های آلی-فلزی. دنیای نانو، ۱۴۰۲؛ ۱۹(۷۳): ۱-۱۳.]
- [۱۳] Hossein Zadeh M, Keramati N, Mehdipour Ghazi M. The effect of solvents on photocatalytic activity of Fe-BTC metal organic framework obtained via sonochemical method. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*. 2019 Dec 2;49(12):448-54.
- [۱۴] Houshyar F, Mehdipour Ghazi M, Keramati N. Optimization of operational parameters in photocatalytic degradation of methylene blue using zeolitic imidazolate framework-11 nanostructure. *Desalination and Water Treatment*. 2023;312:234-246.
- [۱۵] Yarahmadi G, Keramati N. Reduced electron/hole recombination in Z-scheme nanostructure of zeolitic



- [۲۷] Tang JunTao TJ, Wang JianLong WJ. Iron-copper bimetallic metal-organic frameworks for efficient Fenton-like degradation of sulfamethoxazole under mild conditions.
- [۲۸] Awadallah-F A, Hillman F, Al-Muhtaseb SA, Jeong HK. Influence of doped metal center on morphology and pore structure of ZIF-8. *MRS Communications*. 2019 Mar;9:288-91.
- [۲۹] Lawson S, Newport K, Pederniera N, Rownaghi AA, Rezaei F. Curcumin Delivery on Metal–Organic Frameworks: The Effect of the Metal Center on Pharmacokinetics within the M-MOF-74 Family. *ACS Applied Bio Materials*. 2021 Mar 12;4(4):3423-32.
- [۳۰] El-Yazeed WA, Abou El-Reash YG, Elatwy LA, Ahmed AI. Facile fabrication of bimetallic Fe–Mg MOF for the synthesis of xanthenes and removal of heavy metal ions. *RSC advances*. 2020;10(16):9693-703.
- [۲۱] Madsen, Rasmus SK, Malwina Stepniewska, Yongjian Yang, Ang Qiao, Wessel MW Winters, Chao Zhou, Jakob König, John C. Mauro, and Yuanzheng Yue. "Mixed metal node effect in zeolitic imidazolate frameworks." *RSC advances* 12, no. 17 (2022): 10815-10824.
- [۲۲] Han Y, Li Y, Wang X, Li Y, Xu H, Chen S, Xu ZL. Influence of metal ions on the selective catalytic oxidation properties of isostructural MOFs. *Inorganica Chimica Acta*. 2018 Feb 24;471:176-9.
- [۲۳] Pouramini Z, Mousavi SM, Babapoor A, Hashemi SA, Lai CW, Mazaheri Y, Chiang WH. Effect of metal atom in zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8 & 67) for removal of dyes and antibiotics from wastewater: a review. *Catalysts*. 2023 Jan 9;13(1):155.
- [۲۴] Liang, He, Ruiping Liu, Chengzhi Hu, Xiaoqiang An, Xiwang Zhang, Huijuan Liu, and Jiuhui Qu. Synergistic effect of dual sites on bimetal-organic frameworks for highly efficient peroxide activation. *Journal of Hazardous Materials*. 406 (2021): 124692.
- [۲۵] Nguyen HT, Tran KN, Van Tan L, Tran VA, Doan VD, Lee T, Nguyen TD. Microwave-assisted solvothermal synthesis of bimetallic metal-organic framework for efficient photodegradation of organic dyes. *Materials Chemistry and Physics*. 2021 Nov 1;272:125040.
- [۲۶] Chen X, Zhao JX, Wang JW, Liu Y, Wang LC, Weerasooriya R, Wu YC. Doping ZIF-67 with transition metals results in bimetallic centers for electrochemical detection of Hg (II). *Electrochimica Acta*. 2021 Aug 10;387:138539.



The effect of metal centers on the performance of metal-organic frameworks

Malika Heydari Arjaloo¹, Narjes Keramati^{1*}, Mohammad Irani², Sanaz Alamdari¹

¹Department of Nanotechnology, Faculty of New Sciences and Technologies, Semnan University, Semnan, 35131-19111, Iran

² Medical Nanotechnology and Tissue Engineering Research Center, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran

ABSTRACT

In the past few decades, many studies have been reported to prepare doped metal-organic frameworks and investigate the effect of different metal centers. Metal-organic frameworks are a very suitable option for different applications, including advanced oxidation, adsorption, desulfurization, sensing, drug delivery, and solid-phase extraction, due to their high thermal and chemical stability, high adsorption capacity, and extraordinary surface area. One of the methods that can be used to improve the performance of metal-organic frameworks is to change the metal centers. Here, a brief assessment of the current achievements in the field of the effect of metal centers on the properties and performance of metal-organic frameworks in the above-mentioned various fields is presented. The present study is a review of the effect of these centers on the characteristics of metal-organic frameworks, including changes in topography, peaks of characterization of analyses, and changes in pore size and subsequently the performance of the framework. By adding different metal atoms in the optimal size, the performance of the metal-organic framework is improved, which is discussed here.

Keywords: Bimetallic organic frameworks, metal center effect, surface adsorption, advanced oxidation, drug delivery, sensor