مروری بر نانو کامپوزیت‌های چارچوب فلز-آلی و کاربرد آن در ذخیره‌سازی گاز

محمدرضا عبدی[۱]، ناهید سرلک[۲*]، محمدحسین مهرآراد[۳]، مهرناز شهرآیینی[۴]

۱. دانشجو دکتری، گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، ایران

۲. دانشیار، گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، ایران

۳. معاون تجاری‌سازی، مدیریت پژوهش و فناوری، شرکت ملی گاز ایران، تهران، ایران

۴. کارشناس ارشد کنترل طرح‌های انرژی و کربن، مدیریت انرژی و کربن، شرکت ملی گاز ایران، تهران، ایران

آدرس پست الکترونیکی نویسنده مسئول مکاتبات: sarlak.n@lu.ac.ir

مقاله‌ی مروری

صفحه ۳۰ - ۵۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۱۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۲/۱۷

چکیده

این مطالعه به بررسی جامع نانوکامپوزیت‌های چارچوب فلز-آلی (MOFs) و نقش آن‌ها در ذخیره‌سازی گاز می‌پردازد. MOFها به‌دلیل دارا بودن سطح ویژه بالا، ساختار متخلخل قابل تنظیم و پایداری حرارتی-شیمیایی مطلوب، از جمله مواد نویدبخش برای ذخیره‌سازی گازهای صنعتی و انرژی‌زا (مانند هیدروژن، متان و کربن دی‌اکسید) محسوب می‌شوند. در این پژوهش، ابتدا ساختار و روش‌های سنتز این مواد (از جمله هیدروترمال، سونوشیمیایی و روش‌های مبتنی بر مایکروویو) تحلیل شده‌اند. سپس مکانیسم‌های ذخیره‌سازی گاز (جذب فیزیکی و شیمیایی) و کاربردهای آن در ذخیره‌سازی گازهای مختلف (هیدروژن، متان، کربن دی‌اکسید، گازهای نجیب و گازهای سمی) مورد بحث قرار گرفته است. علاوه بر این، تأثیر ترکیب MOFها با نانوذراتی (مانند پالادیوم و نانولوله‌های کربنی) بر افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی، بهبود انتخاب‌پذیری و ارتقای پایداری بررسی شده است. همچنین، طبقه‌بندی MOFها شامل IRMOF، ZIF و MIL و نقش آن‌ها در کاربردهای مختلف ارائه شده است. با این حال، چالش‌هایی نظیر هزینه تولید بالا، مسائل مقیاس‌پذیری و محدودیت‌های زیست‌محیطی، استفاده گسترده از این مواد را با دشواری مواجه کرده‌اند. در پایان، راهکارهای آینده‌نگرانه‌ای مانند به‌کارگیری روش‌های سنتز سبز، همکاری‌های بین‌رشته‌ای و پیشرفت‌های فناورانه به‌عنوان راه‌حل‌هایی برای دستیابی به فناوری‌های پایدار انرژی و حفاظت محیط‌زیست پیشنهاد شده‌اند.

کلیدواژه‌ها: نانوکامپوزیت‌های چارچوب فلز-آلی، ذخیره‌سازی گاز، جذب و جداسازی گازها، متان، هیدروژن، کربن دی‌اکسید

۱. مقدمه

در دنیای امروز، نیاز به فناوری‌های پیشرفته برای ذخیره‌سازی گازهای صنعتی و انرژی‌بر به‌طور فزاینده‌ای احساس می‌شود. یکی از چالش‌های اساسی در این حوزه، توسعه موادی با ظرفیت بالا، پایداری مناسب و قابلیت استفاده در شرایط عملیاتی گوناگون است. در این میان، نانوکامپوزیت‌های چارچوب فلز-آلی[1] (MOFs) به‌عنوان یکی از گزینه‌های نوین و مؤثر مطرح شده‌اند[۱].

1. Metal-Organic Frameworks

ذخیره‌سازی کارآمد گازها یکی از چالش‌های مهم در حوزهٔ انرژی، محیط‌زیست و صنایع شیمیایی محسوب می‌شود. استفاده از مواد متخلخل نظیر زئولیت‌ها، کربن فعال و چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) به‌عنوان جاذب‌های مؤثر برای این منظور مورد توجه قرار گرفته است. در میان این مواد، نانوکامپوزیت‌های چارچوب فلز-آلی به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود، جایگاه ویژه‌ای در ذخیره‌سازی گاز پیدا کرده‌اند[۲ و ۳].

MOFها ساختارهای کریستالی متخلخلی هستند که از اتصال یون‌های فلزی یا خوشه‌های فلزی به لیگاندهای آلی تشکیل می‌شوند و به دلیل دارا بودن سطح ویژه بالا، اندازه منافذ قابل تنظیم و پایداری حرارتی و شیمیایی مناسب، برای کاربردهای مختلف بسیار موردتوجه قرار گرفته‌اند [۴ و ۵]. به‌عنوان مثال، MOF-199 که یکی از شناخته‌شده‌ترین انواع MOF هاست و از ترکیب مس با بنزن‌تری کربوکسیلات تشکیل می‌شود به دلیل تنوع در انتخاب فلز و لیگاند، قابلیت طراحی برای کاربردهای خاص ازجمله ذخیره‌سازی گاز را دارد[۶-۸]. MOFها با استفاده از روش‌هایی مانند هیدروترمال یا سولوترمال سنتز می‌شوند که امکان کنترل دقیق شرایط واکنش و دستیابی به ساختارهای کریستالی منظم را فراهم می‌کنند. این مواد به دلیل ویژگی‌هایی همچون سطح ویژه بالا، قابلیت تنظیم ساختار و پایداری شیمیایی و حرارتی، به‌عنوان یکی از پیشرفته‌ترین مواد در حوزه جذب و جداسازی گازها شناخته می‌شوند. همچنین، ترکیب این مواد با نانوذرات، ظرفیت و کارایی آن‌ها را به‌طور چشمگیری افزایش داده است[۹].

MOFs به دلیل ساختار منحصربه‌فردشان، کاربردهای وسیعی در زمینه‌های مختلف مانند جذب و جداسازی گازها، کاتالیز، ذخیره‌سازی انرژی و دارورسانی دارند [۱۰-۱۴]. این چارچوب‌ها نه‌تنها به‌عنوان مواد جاذب قوی شناخته می‌شوند، بلکه به دلیل تنظیم‌پذیری بالا، امکان بهینه‌سازی برای کاربردهای خاص را نیز فراهم می‌کنند. برای مثال، MOFهایی که در جذب دی‌اکسید کربن استفاده می‌شوند، می‌توانند با تغییر در نوع فلز یا لیگاند، انتخاب‌پذیری بالایی نسبت به این گاز نشان دهند. این قابلیت‌ها MOFها را به یکی از پرکاربردترین مواد در صنایع پیشرفته تبدیل کرده است؛ اما محدودیت‌هایی مانند پایداری ساختاری در شرایط عملی، هزینه‌های بالا و فرآیندهای پیچیده سنتز، نیازمند بهینه‌سازی و به‌کارگیری فناوری‌های جدید نظیر نانوکامپوزیت‌های MOF هستند. این مواد ترکیبی با بهبود عملکرد MOFهای معمولی، خواص جذبی و مکانیکی بهتری ارائه می‌دهند و راه‌حل‌های نوینی برای ذخیره‌سازی گاز فراهم می‌کنند[۶].

در این مقاله، ابتدا به معرفی نانوکامپوزیت‌های MOF، ساختار و روش‌های تولید آن‌ها می‌پردازیم و سپس کاربردهای آن‌ها در ذخیره‌سازی گازهای مختلف را بررسی می‌کنیم. همچنین، چالش‌های موجود و آینده این فناوری موردبحث قرار خواهد گرفت.

۲. مفاهیم اولیه و ساختار نانوکامپوزیت‌های MOF

نانوکامپوزیت‌های MOF ترکیباتی هستند که در آن‌ها نانوذرات فلزی یا غیرفلزی درون چارچوب‌های فلز-آلی تعبیه شده‌اند تا ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها بهبود یابد. این مواد با حفظ خواص منحصر به‌فرد MOFها، از جمله قابلیت تنظیم اندازه منافذ، انعطاف‌پذیری ساختاری و پایداری شیمیایی بالا، عملکردهای جدیدی مانند افزایش ظرفیت جذب گاز و پایداری ساختاری را فراهم می‌کنند. ساختار MOF ها را می‌توان با استفاده از واحدهای ساختمانی ثانویه[1] (SBUs) طراحی کرد. این واحدها که شامل یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی هستند، از طریق پیوندهای کووالانسی و واندروالس به یکدیگر متصل شده و یک شبکهٔ سه‌بعدی متخلخل را ایجاد می‌کنند. ساختار این نانوکامپوزیت‌ها شامل: گره فلز مرکزی (معمولاً از فلزاتی مانند مس، روی، زیرکونیوم، کبالت و یا آهن تشکیل شده‌اند)، لیگاندهای آلی (پلیمرهای آلی که چارچوب سه‌بعدی ماده را ایجاد می‌کنند) و نانوذرات ترکیبی که به‌عنوان افزودنی برای بهبود عملکرد جذب گاز و افزایش استحکام مکانیکی MOFها استفاده می‌شوند، می‌باشد. این ساختار به MOFها اجازه می‌دهد تا علاوه بر حفظ خواص اولیه خود، عملکرد بهتری در فرآیند ذخیره‌سازی گازها داشته باشند[۱۵ و ۱۶].

با انتخاب پیوندهای آلی کارآمد و یون‌های فلزی برای استفاده بهتر از نور مرئی، می‌توان MOFهایی را با ویژگی‌های منحصر به‌فرد تنظیم کرد. با توسعه چارچوب‌های فلز-آلی که در برابر آب و شرایط اسیدی مقاوم هستند، MOFهای

1. Secondary Building Units

مختلفی برای طیف متنوعی از کاربردها از جمله حذف و اندازه‌گیری فلزات سنگین، دارورسانی، حذف فتوکاتالیستی آلاینده‌ها، تصویربرداری زیستی، حذف و اندازه‌گیری رنگ‌های طبیعی و سنتزی، جداسازی گاز، جذب و ذخیره گاز، تولید گاز هیدروژن، تثبیت کربن دی‌اکسید، ذخیره انرژی و کاتالیز ناهمگن انتخابی به کار گرفته می‌شوند[۱۵-۲۰].

۳. روش‌های سنتز نانو کامپوزیت‌های MOF

چارچوب‌های فلز-آلی را می‌توان با ترکیب اجزای معدنی و آلی برای تولید ساختارهای مختلف سنتز کرد[۲۱]؛ که اندازه حفره‌ها، مساحت سطوح و عملکردهای آن را می‌توان با انتخاب بلوک‌های ساختمانی مختلف تنظیم کرد. یون‌های فلزات واسطه، یون‌های فلز قلیایی و قلیایی خاکی، یون‌های فلزات خاکی کمیاب، خوشه‌های فلزی و یا اکسیدهای فلزی می‌توانند به‌عنوان واحدهای معدنی عمل کنند و هر پیوند کننده آلی چند موضعی را می‌توان به‌عنوان واحدهای آلی در نظر گرفت[۲۲]. آن‌ها توسط فعل و انفعالات کئوردینگی بین مولکول‌های پیوند دهنده و یون‌های فلزی سازماندهی می‌شوند و از این رو پلیمرهای کئوردینه متخلخل نامیده می‌شوند[۲۳ و ۲۴]. این درجه بالای سفارشی‌سازی ویژگی‌های چارچوب‌های فلز-آلی توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. تا به امروز، بیش از ۳۳ هزار ساختار مختلف MOF در حال گزارش و مطالعه است[۱]. روش‌های مختلفی برای سنتز MOFها وجود دارد و هر یک دارای مزایا و معایب خاص خود هستند و بسته به کاربرد نهایی، از رویکردهای مختلفی استفاده می‌شود. [۲۵-۲۷] که در ادامه به آن خواهیم پرداخت. انتخاب روش سنتز نیز تا حد زیادی به اهداف تحقیقاتی خاص و انواع تجهیزات و منابع موجود بستگی دارد[۲۸]. همچنین مزایا و معایب هر یک از روش‌های سنتز در (جدول ۱) نمایش داده شده است.

یکی از این روش‌ها سنتز سولوترمال[1] و هیدروترمال[2] می‌باشد که متداول‌ترین روش برای تهیه MOFها است. این روش شامل گرما دادن واکنش نمک‌های فلزی (مانند مس نیترات) و لیگاندهای آلی (مانند ترمزیک اسید) در یک حلال در یک اتوکلاو با پوشش تفلون در دمای بالاتر از نقطه‌جوش حلال در یک سیستم بسته است. وقتی حلال آب باشد، به آن هیدروترمال می‌گویند. معمولاً مخلوط در یک اتوکلاو تفلون در دمای ۱۰۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد برای چند ساعت تا چند روز گرم می‌شود. انتخاب حلال، دما و زمان واکنش بر کریستاله شدن، قابلیت تنظیم اندازه ذرات و مورفولوژی MOF تأثیر می‌گذارد. این روش برای تولید کریستال‌های تکی باکیفیت بالا مناسب است که برای آنالیز ساختاری با پراش اشعه ایکس مناسب است. با این حال، زمان واکنش طولانی (ساعات تا روزها)، مصرف زیاد انرژی و نیاز به حجم زیاد حلال که ممکن است سمی یا گران باشد و همچنین احتمال تشکیل محصولات فرعی ناخواسته از جمله معایب این روش است. همچنین، استفاده از حلال‌هایی مثل DMF به دلیل سمیت و دشواری در حذف از ساختار MOF مشکل‌ساز است. باوجود این، این روش به دلیل قابلیت اطمینان و کیفیت محصولات برای تولید انواع مختلف MOF ها کاربردهای مختلفی دارد و به‌عنوان استاندارد اولیه برای سنتز MOFها به کار گرفته می‌شود[۹، ۲۹-۳۰].

روش دیگر روش سونوشیمی[3] است که از امواج فراصوت با فرکانس بالا (۲۰ تا ۱۰۰۰ کیلوهرتز) برای ایجاد شرایط انرژی بالا از طریق پدیده حفره‌زایی جهت تشکیل MOFها استفاده می‌کند که با فروپاشی، دماهای تا ۵۰۰۰ کلوین و فشارهای تا ۱۸۰۰ اتمسفر تولید می‌کنند. این شرایط هسته‌زایی و رشد کریستال‌ها را تسریع می‌کند. این روش شامل تابش فراصوت به مخلوط فلزات و لینکرهای آلی در یک حلال است. برای مثال، MOF-5 می‌تواند در ۳۰ دقیقه با استفاده از فراصوت تولید شود که منجر به تولید نانوذرات با مساحت سطح بالا می‌شود. این روش برای تولید MOFهای نانوساختاری مناسب است و می‌تواند در دمای اتاق انجام شود که آن را از نظر انرژی کارآمد می‌کند. مزایای آن شامل سرعت بالا، تولید مواد نانوساختاری، عمل در دمای اتاق، دوستدار محیط‌زیست بودن، کنترل مورفولوژی و خلوص بالا است؛ اما تولید کریستال‌های تکی دشوار است و مقیاس پذیری برای تولید صنعتی پیچیده است، همچنین سنتز مجدد و تکرارپذیری این روش به دلیل تغییر در شدت امواج فراصوت قابل اطمینان نیست و احتمال تشکیل مواد آمورف نیز در آن بالا می‌باشد. با این حال، این روش برای کاربردهایی که نیاز به‌اندازه ذرات کوچک MOF مانند MOF-5 و ZIF-8 دارند مناسب است و در کاربردهایی مثل تحویل دارو، کاتالیز و ذخیره‌سازی گاز مفید است [۳۲ و ۳۳].

1. Solvothermal
2. Hydrothermal
3. Sonochemical

جدول ۱: مزایا و معایب روش‌های سنتز MOFها

روش سنتز	مزایا	معایب
سولوترمال/هیدروترمال	• سنتز یک‌مرحله‌ای • تولید کریستال‌های تکی • دمای متوسط	• زمان طولانی • نیاز به حلال بیشتر • تولید محصولات ناخواسته
مایکروویو	• سنتز سریع • خلوص بالا • مورفولوژی یکنواخت • دوستدار محیط‌زیست	• دشواری تولید کریستال‌های تکی • مشکلات مقیاس‌پذیری
سونوشیمیایی	• سنتز سریع • دوستدار محیط‌زیست • دمای اتاق • هسته‌زایی یکنواخت	• دشواری تولید کریستال‌های تکی • مشکلات مقیاس‌پذیری
الکتروشیمیایی	• عدم نیاز به نمک‌های فلزی • شرایط ملایم • سنتز سریع	• نیاز به اتمسفر نیتروژن • ساختار متغیر • بازده پایین
مکانوشیمیایی	• دمای اتاق • سنتز سریع • دوستدار محیط‌زیست	• کاهش حجم منافذ • کریستاله شدن پایین • بازده پایین
بخار شیمیایی	• سنتز بدون حلال • کنترل دقیق ضخامت • مناسب برای فیلم‌های نازک	• پرهزینه • محدود به برخی MOF

روش سوم روش میکروویو[1] یا ریزموج است که در آن از تابش مایکروویو برای گرم کردن سریع مخلوط واکنش استفاده می‌شود که منجر به کاهش قابل توجه زمان سنتز از چند روز به چند دقیقه یا ساعت می‌شود. این روش با تعامل مستقیم تابش مایکروویو با مولکول‌های قطبی در حلال، گرمایش یکنواخت و سریع ایجاد می‌کند، گرمایش یکنواخت از طریق مکانیزم‌های دی‌الکتریک باعث تسریع در هسته‌زایی و رشد کریستال‌ها می‌شود که منجر به خلوص بالا و مورفولوژی ذرات یکنواخت می‌شود. برای مثال، HKUST-1، یک MOF مبتنی بر مس، می‌تواند در تنها ۵ دقیقه با استفاده از گرمایش مایکروویو سنتز شود، در حالی که روش سولوترمال ۲۴ ساعت طول می‌کشد. مزایای آن شامل سرعت بالا، خلوص بالا، مورفولوژی یکنواخت و دوستدار محیط‌زیست بودن به دلیل مصرف کمتر حلال است. با این حال، تولید کریستال‌های تکی دشوار است و نیاز به تجهیزات ویژه و گران‌قیمت مانند راکتورهای مایکروویو و مشکلات در مقیاس بندی برای تولید انبوه و صنعتی هنوز چالش‌برانگیز است. این روش به دلیل کارایی و پتانسیل برای غربالگری اولیه با توان بالا و بهینه‌سازی ترکیبات جدید مفید در حال افزایش محبوبیت است و برای سنتز MOFهایی مثل MOF-5، UiO-66 و ZIF-8 مناسب است[۳۴ و ۳۵].

روش چهارم الکتروشیمیایی[2] است که سنتز الکتروشیمیایی از یک سلول الکتروشیمیایی برای تشکیل MOFها استفاده می‌کند، جایی که در آن یون‌های فلزی از یک الکترود فلزی تولید می‌شوند و فلز در آند اکسید می‌شود و با لیگاند آلی در محلول واکنش می‌دهد تا MOF روی الکترود رسوب کند. این روش برای رشد فیلم‌های نازک MOF مانند آنالوگ‌های پروسین آبی که برای کاربردهای الکتروشیمیایی مهم هستند مناسب است. مزایای آن شامل تولید در محل الکترود، عدم نیاز به نمک‌های فلزی پیش‌ساز، شرایط ملایم (دمای اتاق و فشار محیط)، مناسب بودن برای فیلم‌های نازک، سرعت بالا

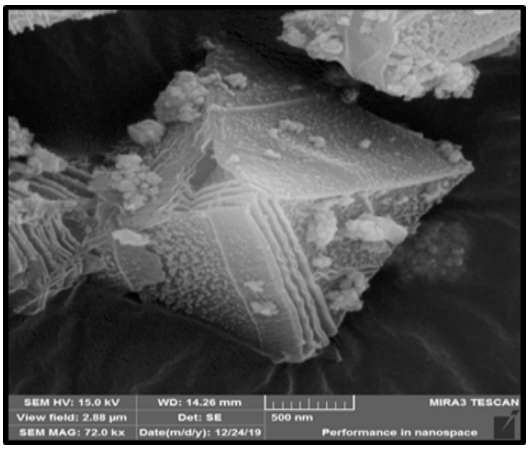
1. Microwave
2. Electrochemical

و کنترل رسوب است؛ اما نیاز به تجهیزات الکتروشیمیایی، ساختار متغیر و بازده پایین، خلوص کمتر نسبت به روش‌های دیگر و مشکلات در مقیاس بندی برای تولید انبوه از معایب آن است. محدودیت دیگر این روش در انتخاب فلزات و لیگاندها می‌باشد. این روش برای تولید فیلم‌های نازک ZIF-8 و MOF-5 برای کاربردهایی مثل جداسازی گاز، کاتالیز و حسگرهای الکتروشیمیایی که نیاز به کنترل دقیق و فیلم‌های نازک دارند، ارزشمند است[۳۶ و ۳۷].

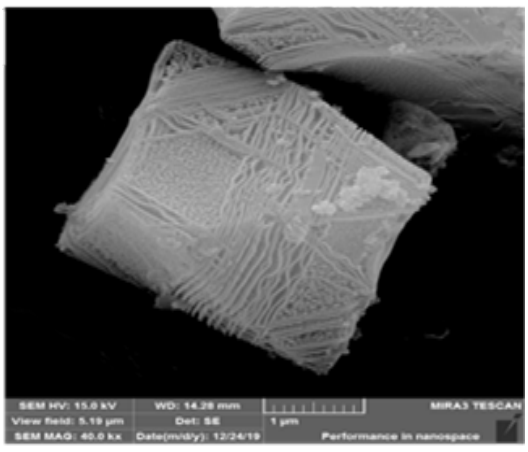
پنجمین روش بخار شیمیایی[1] است که شامل واکنش مواد فلزی و لینکرهای آلی در فاز گاز است که منجر به تشکیل MOFها بر روی یک سطح می‌شود. برای مثال، سنتز MOF ها از پیش‌سازهای کربونیل فلزی مانند مولیبدن و تنگستن با جایگزینی CO با لینکرهای دوتایی مانند ۴،۴'-بی‌پیریدین در فاز گاز گزارش شده است. این روش برای تولید فیلم‌های نازک MOF، پوشش دهی سطوح مختلف و کنترل دقیق ضخامت لایه مناسب است. مزایای آن شامل سنتز بدون حلال، کنترل دقیق ضخامت فیلم، مناسب بودن برای فیلم‌های نازک و پوشش‌ها و قابلیت انجام بر روی زمینه‌های بزرگ است. معایب آن شامل نیاز به تجهیزات ویژه و پرهزینه، پیچیدگی فرآیند و محدود بودن به برخی MOFها است. این روش به دلیل پتانسیل در کاربردهایی مانند حسگرهای گاز و دی‌الکتریک‌ها در حال توسعه است[۳۸].

روش مکانوشیمیایی[2] ششمین روش سنتز MOFها است که از انرژی مکانیکی مثل آسیاب یا خرد کردن برای واکنش بین پیش‌سازهای فلزی مانند زیرکونیوم کلرید و لیگاندهای آلی مانند ترفتالیک اسید استفاده می‌کند. این روش در دمای اتاق و بدون حلال یا با استفاده بسیار کم از حلال انجام می‌شود که آن را از نظر محیط‌زیست پایدارتر می‌کند. برای مثال، UiO-66 می‌تواند در ۳۰ دقیقه با این روش تولید شود. مزایای آن شامل دمای اتاق، تولید محصولات کمتر خطرناک، دوستدار محیط‌زیست بودن از طریق استفاده کم حلال یا بدون حلال، زمان واکنش کوتاه، قابلیت مقیاس بندی برای تولید انبوه و انعطاف‌پذیری با پیش‌سازهای نامحلول است؛ اما ممکن است حجم منافذ کاهش یابد، کریستاله شدن کم و بازده نسبت به روش سولوترمال کمتر باشد. همچنین دشواری در کنترل اندازه و مرفولوژی ذرات و مناسب نبودن برای همه MOFها از دیگر معایب این روش است. این روش برای تولید MOFهایی مثل ZIF-8 و UiO-66 به دلیل پایداری محیطی و پتانسیل برای تولید بزرگ‌مقیاس مناسب است و برای تولید پایدار و مقیاس‌پذیر در صنعت مورد توجه قرار گرفته است[۳۹-۴۰]

انتخاب روش سنتز بستگی به نوع کاربرد و خواص مورد نیاز MOF دارد. برای مثال، برای کاربردهای صنعتی که به تولید انبوه نیاز دارند، روش‌های هیدروترمال و سولوترمال ترجیح داده می‌شوند، در حالی که برای کاربردهای خاص مانند پوشش‌دهی، روش بخار شیمیایی مناسب‌تر است[۲۹]. (شکل ۱) تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی HKUST-1 اصلاح شده با نانوذرات مغناطیسی که به روش هیدروترمال سنتز شده و دارای ساختارهای هشت وجهی هستند را نمایش می‌دهد[۸،۶].



الف)



ب)

شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی بعضی از نانوکامپوزیت‌های MOF اصلاح شده با نانوذرات مغناطیسی الف) نانوکامپوزیت HKUST-1 اصلاح شده با $NiFe_2O_4$، ب) نانوکامپوزیت HKUST-1 اصلاح شده با $CoFe_2O_4$ [۸،۶]

1. Chemical Vapor Deposition
2. Mechanochemical

در ادامه، انواع مختلف MOFها که در زمینه ذخیره‌سازی گازها استفاده می‌شوند، بر اساس ویژگی‌های ساختاری، ظرفیت ذخیره‌سازی، پایداری و کاربرد در (جدول ۲) مقایسه شده‌اند.

جدول ۲: مقایسه ویژگی‌های ساختاری، ظرفیت ذخیره‌سازی، پایداری و کاربرد MOFها در زمینه ذخیره‌سازی گازها

MOF	سطح ویژه (m^2/g)	پایداری	ظرفیت گاز			مزایا	معایب
			H_2	CH_4	CO_2		
MOF-5	~ ۳۰۰۰	پایین	بالا	متوسط	متوسط	سنتز ساده، ظرفیت H_2 بالا	حساس به رطوبت، پایداری پایین
HKUST-1	~۱۵۰۰-۲۰۰۰	متوسط	متوسط	متوسط	بالا	جذب انتخابی CO_2، سایت‌های فلزی باز	حساس به رطوبت
ZIF-8	~۱۵۰۰	بالا	پایین	بالا	بالا	پایداری بالا، مقاومت به رطوبت	ظرفیت H_2 محدود
UiO-66	~۱۰۰۰-۱۵۰۰	بسیار بالا	پایین	بالا	بالا	پایداری عالی، مناسب کاربرد صنعتی	سطح ویژه کمتر
MIL-101	~۴۰۰۰-۵۵۰۰	متوسط	بالا	بالا	بالا	ظرفیت بالا، منافذ بزرگ	سنتز پیچیده، پایداری متوسط

برای ذخیره‌سازی هیدروژن، MOF-5 و MIL-101 به دلیل سطح ویژه بالا و ظرفیت مناسب در دماهای پایین (77 K) مناسب هستند. با این حال، برای کاربردهای عملی، نیاز به بهبود پایداری MOF-5 یا استفاده از MIL-101 با طراحی بهینه وجود دارد. همچنین برای ذخیره‌سازی متان، UiO-66 و ZIF-8 به دلیل پایداری بالا و ظرفیت خوب در فشارهای متوسط تا بالا توصیه می‌شوند. این MOFها برای استفاده در مخازن سوخت وسایل نقلیه مناسب‌اند. ضمن آنکه برای ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن، HKUST-1 و UiO-66 به دلیل تعامل قوی با CO_2 و پایداری مناسب، گزینه‌های عالی برای جذب و جداسازی CO_2 هستند.

اما ذخیره‌سازی گازها می‌تواند با چالش‌های مختلفی از جمله پایداری کم در برابر رطوبت و شرایط صنعتی به‌ویژه برای MOF-5 و HKUST-1 همراه باشد، همچنین هزینه سنتز بالا و مقیاس‌پذیری برای MOFهای پیچیده مانند MIL-101 و نیاز به بهینه‌سازی اندازه منافذ و تعاملات شیمیایی برای بهبود گزینش‌پذیری و ظرفیت از دیگر چالش‌ها در این زمینه است.

در مجموع انتخاب MOF مناسب به نوع گاز، شرایط عملیاتی (دما، فشار، رطوبت) و الزامات صنعتی بستگی دارد. برای کاربردهای عمومی، UiO-66 به دلیل پایداری بالا و MIL-101 به دلیل ظرفیت ذخیره‌سازی بالا گزینه‌های برجسته‌ای هستند. با این حال، تحقیقات در حال توسعه MOFهای هیبریدی و کامپوزیتی است که ترکیبی از پایداری و ظرفیت بالا را ارائه می‌دهند.

۴. مکانیزم‌های ذخیره‌سازی گاز در نانوکامپوزیت‌های MOF

نانوکامپوزیت‌های چارچوب فلز-آلی (MOFs) به دلیل ساختار متخلخل و سطح ویژه بالا، قابلیت ذخیره‌سازی گازهای مختلف را دارند. این ذخیره‌سازی به دو روش اصلی انجام می‌شود: یکی روش جذب فیزیکی که در طی آن، مولکول‌های گاز از طریق نیروهای واندروالس به سطح و منافذ MOF متصل می‌شوند و برای ذخیره‌سازی گازهای سبک مانند هیدروژن و متان کاربرد دارند. مزیت اصلی جذب فیزیکی، برگشت‌پذیری بالا و مصرف انرژی کم در فرآیند آزادسازی گاز است. روش دیگر جذب شیمیایی است که در این نوع جذب، پیوندهای کووالانسی قوی‌تری بین گاز و سطح نانوکامپوزیت شکل می‌گیرد. همچنین این روش بیشتر برای ذخیره‌سازی گازهای فعال مانند دی‌اکسید کربن استفاده می‌شود. چالش اصلی جذب شیمیایی، دشواری در آزادسازی گاز ذخیره‌شده است. منافذ نانوکامپوزیت‌های MOF باید به‌اندازه کافی کوچک باشند تا مولکول‌های گاز درون آن‌ها گیر بیفتند. افزایش سطح ویژه منجر به افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی می‌شود. با مهندسی نانوکامپوزیت‌ها می‌توان میزان جذب و رهایش گاز را بهینه کرد[۲۵].

۵. بررسی کاربردهای مختلف نانوکامپوزیت‌های MOF در ذخیره‌سازی گاز

نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر MOF به دلیل ساختار متخلخل، سطح ویژه بالا و قابلیت تنظیم شیمیایی، به‌عنوان موادی امیدوارکننده در زمینه ذخیره‌سازی گاز مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته‌اند. این مواد ترکیبی از MOFها با

نانومواد دیگر مانند نانوذرات فلزی، نانولوله‌های کربنی یا گرافن هستند که عملکرد آن‌ها را در جذب و ذخیره‌سازی گازها بهبود می‌بخشند. یکی از مهم‌ترین کاربردهای نانوکامپوزیت‌های MOF، ذخیره‌سازی گازهای انرژی‌زا مانند هیدروژن و متان است. هیدروژن به‌عنوان یک حامل انرژی و سوخت پاک، تجدیدپذیر و پایدار، به دلیل چگالی انرژی بالا و انتشار صفر آلاینده‌ها، یکی از گازهای مهم برای ذخیره‌سازی است و مورد توجه بسیاری از صنایع قرار دارد. با این حال، ذخیره‌سازی ایمن و کارآمد هیدروژن در فشار و دمای محیط چالشی بزرگ است. نانوکامپوزیت‌های MOF با افزایش ظرفیت جذب، افزایش سطح ویژه، کاهش فشار ذخیره‌سازی و بهبود پایداری حرارتی، راه‌حلی مناسب برای این مشکل ارائه می‌دهند. برخی از MOF های پیشرفته مانند HKUST-1 و MIL-101 توانایی جذب بالای هیدروژن را دارند. مطالعات اخیر نشان داده‌اند که ترکیب MOFها با نانوذرات پالادیوم می‌تواند ظرفیت جذب هیدروژن را تا ۲/۵ درصد وزنی در دمای اتاق افزایش دهد[۴۱]. علاوه بر این، استفاده از نانولوله‌های کربنی در ساختار MOFها نیز باعث بهبود پایداری مکانیکی و افزایش چگالی ذخیره‌سازی هیدروژن شده است[۴۲]. همچنین، تحقیقات نشان می‌دهند که ترکیب MOFها با نانوذرات منیزیم می‌تواند ظرفیت جذب هیدروژن را در دماهای پایین‌تر افزایش دهد که این موضوع برای کاربردهای صنعتی بسیار مهم است[۴۳]. علاوه بر این، استفاده از نانوذرات نیکل در ساختار MOFها نیز باعث بهبود جذب هیدروژن در فشارهای پایین شده است[۴۴].

یکی دیگر از کاربردهای مهم نانوکامپوزیت‌های MOF، ذخیره‌سازی گاز متان است. متان به‌عنوان یک سوخت فسیلی پاک‌تر نسبت به نفت و زغال سنگ، به دلیل انتشار کمتر دی‌اکسید کربن، جایگزین مناسبی برای سوخت‌های سنتی محسوب می‌شود که نیاز به ذخیره‌سازی ایمن و کارآمد دارد. با این حال، ذخیره‌سازی متان در فشارهای بالا نیازمند مخازن سنگین و پرهزینه است. نانوکامپوزیت‌های MOF با افزایش چگالی ذخیره‌سازی متان در فشارهای پایین‌تر، امکان استفاده کارآمدتر از این گاز را فراهم می‌کنند. MOF هایی مانند ZIF-8 و MOF-177 با ظرفیت بالای جذب، می‌توانند متان را در فشار پایین ذخیره کنند. مطالعات نشان داده‌اند که ترکیب MOFها با نانومواد کربنی مانند گرافن می‌تواند ظرفیت جذب متان را تا ۲۰ درصد افزایش دهد[۴۳]. همچنین، استفاده از نانوذرات اکسید فلزی در ساختار MOF ها باعث بهبود جذب متان در فشارهای پایین شده است[۴۵]. این ویژگی‌ها باعث شده تا نانوکامپوزیت‌های MOF به‌عنوان گزینه‌ای ایده‌آل برای ذخیره‌سازی متان در وسایل نقلیه گازسوز مورد توجه قرار گیرند. علاوه بر این، تحقیقات اخیر نشان می‌دهند که ترکیب MOFها با نانوذرات نیکل می‌تواند ظرفیت جذب متان را در دماهای پایین‌تر افزایش دهد که این موضوع برای کاربردهای صنعتی بسیار مهم است[۴۶]. همچنین، استفاده از نانوذرات مس در ساختار MOFها نیز باعث بهبود جذب متان در فشارهای پایین شده است[۴۷].

علاوه بر گازهای انرژی‌زا، نانوکامپوزیت‌های MOF مانند UiO-66 و MOF-74 در ذخیره‌سازی گازهای گلخانه‌ای مانند کربن دی‌اکسید (CO_2) نیز کاربرد دارند. با توجه به افزایش نگرانی‌ها درباره تغییرات اقلیمی و گرمایش جهانی، جذب و ذخیره‌سازی CO_2 به‌عنوان یک راه‌حل کلیدی برای کاهش انتشار این گاز گلخانه‌ای اهمیت زیادی دارد. نانوکامپوزیت‌های MOF با ساختارهای متخلخل، سطح ویژه بالا، پایداری شیمیایی بالا و توانایی جذب بالا قادر به جذب انتخابی CO_2 از مخلوط گازها هستند و بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این ویژگی به دلیل امکان طراحی و تنظیم شیمیایی ساختار MOFها برای ایجاد برهمکنش‌های قوی با مولکول‌های CO_2 است. استفاده از اصلاحات سطحی بر روی MOFها، جذب انتخابی CO_2 را افزایش می‌دهد. برای مثال، ترکیب MOF ها با نانو ذرات اکسید فلزی می‌تواند ظرفیت جذب CO_2 را به‌طور قابل‌توجهی افزایش دهد[۴۸]. همچنین، استفاده از نانولوله‌های کربنی در ساختار MOFها باعث بهبود پایداری حرارتی و افزایش ظرفیت جذب CO_2 در دماهای بالا شده است[۴۹]. این ویژگی‌ها باعث شده تا نانوکامپوزیت‌های MOF به‌عنوان موادی پیشرفته در فناوری‌های جذب و ذخیره‌سازی کربن مورد استفاده قرار گیرند. علاوه بر این، تحقیقات اخیر نشان می‌دهند که ترکیب MOFها با نانوذرات سیلیکا می‌تواند ظرفیت جذب CO_2 را در فشارهای پایین‌تر افزایش دهد که این موضوع برای کاربردهای صنعتی بسیار مهم است[۵۰]. همچنین، استفاده از نانوذرات طلا در ساختار MOFها نیز باعث بهبود جذب CO_2 در فشارهای پایین شده است[۵۱].

یکی دیگر از کاربردهای نوظهور نانوکامپوزیت‌های MOF، ذخیره‌سازی گازهای نجیب مانند آرگون و زنون است. این گازها در صنایع پزشکی، الکترونیک و روشنایی کاربردهای گسترده‌ای دارند، اما ذخیره‌سازی و انتقال آن‌ها به دلیل ماهیت بی‌اثر و چگالی پایین چالش‌برانگیز است[۶۵]. نانوکامپوزیت‌های MOF با ساختارهای متخلخل و قابلیت جذب انتخابی، می‌توانند به‌عنوان مخازن کارآمد برای ذخیره‌سازی این گازها

عمل کنند. مطالعات اخیر نشـان داده‌انـد که ترکیب MOFها با نانولوله‌های کربـنی می‌تواند ظرفیت جذب گازهای نجیب را تا ۳۰ درصد افزایش دهد[۶۶]. همچنین، اسـتفاده از نانوذرات فلزی در سـاختار MOFها باعث بهبود جذب انتخابی گازهای نجیب در دماهای پایین شـده اسـت[۶۷]. این ویژگی‌ها باعث شده تا نانوکامپوزیت‌های MOF به‌عنوان موادی امیدوارکننده در صنایـع پزشـکی و الکترونیک مورد توجه قـرار گیرند. علاوه بـر این، تحقیقـات اخیر نشـان می‌دهند که ترکیـب MOFها بـا نانوذرات طـلا می‌تواند ظرفیـت جذب گازهـای نجیب را در فشارهای پایین‌تر افزایش دهد که این موضوع برای کاربردهای صنعتی بسیار مهم اسـت[۶۸]. همچنین، اسـتفاده از نانوذرات نقره در ساختار MOFها نیز باعث بهبود جذب گازهای نجیب در فشارهای پایین شده است[۶۹].

در نهایـت، نانوکامپوزیت‌هـای MOF در ذخیره‌سـازی گازهای سـمی و خطرناک مانند آمونیاک و سولفید هیدروژن نیز کاربرد دارنـد. این گازها در صنایع شیمیایی و پتروشیمی به وفور تولید می‌شوند و مدیریت ایمن آن‌ها از اهمیت بالایی برخـوردار اسـت. نانوکامپوزیت‌هـای MOF بـا قابلیت جذب انتخابی و پایداری شیمیایی بالا، می‌توانند به‌عنوان فیلترهای کارآمـد بـرای جـذب و ذخیره‌سـازی ایـن گازهـا اسـتفاده شـوند[۷۰ و ۷۱]. بـرای مثـال، ترکیب MOFها بـا نانوذرات نقره می‌تواند جذب سـولفید هیـدروژن را به‌طور قابل‌توجهی افزایـش دهـد[۷۲]. همچنیـن، اسـتفاده از نانـوذرات اکسید فلـزی در سـاختار MOFها باعـث بهبود جـذب آمونیاک در فشـارهای پایین شـده اسـت[۷۳]. این ویژگی‌ها باعث شـده تـا نانوکامپوزیت‌هـای MOF به‌عنـوان مـوادی پیشـرفته در صنایع شیمیایی و پتروشیمی مورد استفاده قرار گیرند. علاوه بـر ایـن، تحقیقات اخیـر نشـان می‌دهند کـه ترکیب MOF هـا با نانـو ذرات مس می‌توانـد ظرفیت جذب گازهای سـمی را در فشـارهای پایین‌تـر افزایـش دهد که ایـن موضوع برای کاربردهای صنعتی بسیار مهم اسـت[۷۴]. همچنین، استفاده از نانوذرات نیکل در سـاختار MOFها نیز باعث بهبود جذب گازهای سمی در فشارهای پایین شده است[۴۲].

به‌طـور کلی، نانوکامپوزیت‌هـای MOF بـا توجـه به تنوع ساختاری و قابلیت‌های عملکردی، به‌عنوان موادی پیشرفته در زمینه ذخیره‌سازی گازها مطرح هستند. تحقیقات گسترده‌ای بـرای بهینه‌سـازی و تجاری‌سـازی ایـن مـواد در حـال انجام اسـت. با این حال، چالش‌هایی مانند هزینه تولید بالا، پایداری طولانی‌مـدت و مقیاس‌پذیـری صنعـتی هنـوز نیاز بـه بررسی بیشـتر دارند. با پیشـرفت فناوری‌های تولید نانوکامپوزیت‌ها و کاهش هزینه‌ها، انتظار می‌رود که این مواد در آینده‌ای نزدیک به‌طور گسترده‌ای در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گیرند.

MOFها به دلیل تنوع ساختاری و قابلیت‌های عملکردی گسـترده، برای جذب گازهای مختلف طراحی و بهینه‌سـازی شده‌اند. (جدول ۳)، دسته‌بندی کامل و دقیقی از انواع MOF ها برای جذب گازهای مختلف ارائه می‌دهد. این دسـته‌بندی نتایج مسـاحت سـطح MOF برای جذب گاز در دما و فشـار مورد نظر را نشان می‌دهد.

جدول ۳: MOFها برای جذب گازهای مختلف

گاز	MOFs	BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	دما (k)	فشار (bar)	منبع
H_2	MOF-650	۲۶۳۰	۷۷	۲۰	[۵۲]
H_2	NPF-200	۳۰۰۰	۷۷	۱۰۰	[۵۳]
H_2	MOF-5	۳۵۱۲	۷۷	۴۰	[۵۴]
H_2	IRMOF-20	۴۵۹۰	۷۷	۷۰	[۵۵]
CH_4	MIL-101(Cr)	۲۷۱۰	۲۷۳	۷۶	[۵۶]
CH_4	A100	۱۰۱۸	۲۷۳	۶۵	[۵۷]
CH_4	HKUST-1	۱۸۵۰	۲۹۸	۴۰	[۵۸]
CO_2	MIL-101(Cr)	۹۸۰	۲۹۸	۱	[۵۹]
CO_2	MIL-101(Fe)	۹۱۵	۲۹۸	۴۰	[۶۰]
CO_2	MOF-177	۶۹۰	۲۹۸	۱	[۶۱]
Xe	ZIF-8	۴۲۳	۷۷	۱	[۶۲]
H_2S	MOF-801	۲۳۵	۲۹۸	۱	[۶۳]
NH_3	Ni_2Cl_2 BTDD	۱۱۸۶	۲۹۸	۱	[۶۴]

۶. دسته‌بندی و نام‌گذاری MOFs

MOFها وقتی با مواد خاصی مانند اکسیدهای فلزی، نقاط کوانتومی، مواد کربنی، مولکول‌ها، پلی‌اکسومتالات‌ها، پلیمرها و آنزیم‌ها ترکیب می‌شوند، می‌توانند نانوکامپوزیت‌های MOF را تهیه کنند که دارای تنوع گروه‌های عاملی هستند. بسته به واحد جزء آن‌ها، MOFها را می‌توان به دسته‌های مختلفی تقسیم کرد[۷۵].

۶-۱. MOFهای ایزورتیکولی[1]

MOFهای ایزورتیکولی توسط SBUهای $[Zn_4O]^{6+}$ و یک سری کربوکسیلات‌های آروماتیک سنتز می‌شوند. آن‌ها مواد کریستالی ریز متخلخل هشت وجهی هستند. در سال‌های اخیر برای پیشرفت سنسورها از IRMOF-3 به‌وفور استفاده شده است. ژو و همکارانش نانوصفحات IRMOF-3 را با حساسیت و گزینش عالی سنتز کردند [۷۶ و ۷۷].

۶-۲. چارچوب‌های ایمیدازولات زئولیتی[2](ZIFs)

ZIFها با استفاده از عناصر مختلفی که دارای الکترون‌های ظرفیت و مشتقات ایمیدازول هستند، سنتز می‌شوند. ZIFها شامل ZIF-90 ، ZIF-L ، ZIF-71 ، ZIF-67 ، ZIF-7 ، ZIF-8، و غیره می‌باشند [۷۵]. ZIF-8 به دلیل عملکرد مهم آن، مانند حساسیت در برابر اسید، مساحت سطح بیش از حد، سمیت سلولی کمتر، اندازه منافذ بسیار زیاد فراتر از سایر ZIFها مورد بررسی قرار گرفته است. ZIFها دارای اندازه منافذ بزرگ و پایداری شیمیایی و حرارتی عالی هستند که به‌عنوان شبکه‌ای برای توسعه کامپوزیت‌های MOF جدید استفاده می‌شود [۷۸ و ۷۹].

۶-۳. شبکه‌های کئوردیناسیون متخلخل[3](PCN)

PCNها، مواد هشت وجهی، با توپولوژی حفره-قفس-حفره و ساختار سه بعدی هستند. برخی از آن‌ها PCN-333، PCN-224، PCN-222 و PCN-57 هستند که PCN-222 به‌طور گسترده در شیمی استفاده می‌شود[۷۵].

۶-۴. مؤسسه مواد لاوازیر[4](MIL)

MILها با استفاده از عناصر مختلفی که دارای الکترون‌های ظرفیت و یک ترکیب آلی حاوی دو گروه عاملی کربوکسیلیک هستند، سنتز می‌شوند. ترتیب اندازه منافذ MIL ها می‌تواند آزادانه تحت تحریک بیرونی باشد. MIL ها حاوی MIL-88، MIL-53، MIL-100، MIL-101، MIL-125 و غیره هستند [۷۵]. ژانگ و همکارانش MIL-101(Cr) را از طریق روش هیدروترمال برای ساخت موادی با حساسیت بالا سنتز کردند[۸۰]. به‌طور خاص، MIL ها چندین ویژگی منحصر به‌فرد مانند سطح فوق‌العاده بالا، منافذ یکنواخت و تخلخل دائمی را نشان می‌دهند که آن‌ها را به‌عنوان نامزدی مناسب برای کاربردهای مختلف معرفی می‌کند.

۶-۵. پلیمرهای کئوردینه کننده متخلخل[5](PCP)

مواد پلیمری متخلخل توسط کربوکسیلیک اسید، پیریدین و مشتقات آن به‌عنوان واحدهای سازنده اولیه[6](PBU) و یون های فلزات واسطه به‌عنوان SBU سنتز می‌شوند[۷۵]. لودی و همکاران برای اولین بار مجموعه شبکه سه‌بعدی آبی پروس را به‌عنوان PCP سنتز کردند[۸۱]. PCPها در جداسازی ماکرومولکول‌های زیستی و کاتالیز ناهمگن ویژگی‌های فوق‌العاده‌ای از خود نشان داده‌اند [۸۲ و ۸۳].

۶-۶. دانشگاه اسلو[7](UiO)

MOF دانشگاه اسلو بر اساس دی کربوکسیلیک اسید به‌عنوان PBU و $Zr_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)$ به‌عنوان SBU برای اولین بار توسط لیلرود و همکارانش سنتز شد. UiO-66(Zr) با یک روش سولوترمال از $ZrCl_4$ و BDC با حفره‌های قفس هشت وجهی و چهاروجهی ساخته شد [۸۴]. UiO-66 پایداری ترمودینامیکی بسیار بالایی دارد و نتایج تجربی نشان می‌دهد که چارچوب در pH = 14 پایدار است [۸۵]. UiO-66 با موفقیت برای ذخیره‌سازی گاز استفاده شده است. UiOهای مختلفی مانندUiO-67، UiO-66 و UiO-68 تاکنون ساخته و به‌کاربرده شده‌اند.

1. Isoreticular MOFs
2. Zeolitic Imidazolate Frameworks
3. Porous Coordination Networks
4. Materials Institute Lavoisier
5. Porous Coordination Polymers
6. Primary Building unit
7. University of Oslo

علاوه بر این، بر اساس طبقه‌بندی فوق، MOFهای متعددی مانند دانشگاه نورث وسترن(NU) [۸۶]، دانشگاه علم و فناوری پوهانگ(POST) [۸۷]، دانشگاه فناوری درسدن (DUT) [۸۸]، دانشگاه ناتینگهام (NOTT) [۸۹]، دانشگاه علم و فناوری هنگ‌کنگ (HKUST) [۹۰] و دانشگاه کیل (CAU) [۹۱] در سال‌های اخیر وجود داشته‌اند.

۶-۷. نام‌گذاری MOFs

اخیراً اجزای مختلفی که متشکل از یون‌های فلزی مرتبط با پیوندهای آلی هستند گزارش شده است. این مواد با نام‌های مختلفی مانند چارچوب‌های فلز-آلی، مواد آلی-غیرآلی هیبریدی، پلیمرهای فلز-آلی، پلیمرهای کئوردینه و آنالوگ‌های زئولیت آلی شناخته می‌شوند. کلمه MOF حضور یک ساختار جاذب و همچنین یک پیوند قوی سخت-چارچوب را با یک هندسه مشخص نشان می‌دهد که در آن SBU را می‌توان در طول فرآیند سنتز جایگزین کرد [۹۲]. مخفف MOF به‌طور کلی به‌عنوان یک نام مشترک از دسته ترکیبات استفاده می‌شود. هنگامی که با یک عدد ترتیبی دنبال می‌شود، نشان دهنده یک MOF خاص است [۹۳-۹۵]. UiOها [۹۶, ۹۷]،MILها [۹۸-۱۰۰]، HKUST[۱۰۱] و غیره. علاوه بر این، یک خانواده بزرگ از MOF، چارچوب ایمیدازولات زئولیت است که در آن فلزات واسطه (Zn، Fe ، Cu، Co و غیره) از طریق اتم‌های N_2 پیوند می‌خورند و با حلقه‌های ایمیدازول مرتبط می‌شوند[۱۰۲ و ۱۰۳].

۷. نانوذرات در بهبود عملکرد MOFها

نانوذرات در بهبود عملکرد MOFها به‌ویژه در افزایش ظرفیت جذب، اصلاح شیمی سطح و بهبود خواص مکانیکی نقش مهمی ایفا می‌کنند، تعامل بین نانوذرات وMOFها معمولاً از طریق پیوندهای شیمیایی، نیروهای واندروالسی یا ادغام فیزیکی نانوذرات در ساختار MOF صورت می‌گیرد. به‌عنوان مثال: نانوذرات فلزی (طلا و نقره) با افزودن سایت‌های فعال به سطحMOFها، ظرفیت جذب گازهای خاصی مانند CO_2 و CH_4 را به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهند[۱۰۴]. نانوذرات مغناطیسی علاوه بر بهبود ظرفیت جذب، امکان جداسازی آسان MOFها پس از استفاده را فراهم می‌کنند[۸]. نانوذرات کربنی نظیر گرافن و نانولوله‌های کربنی به دلیل خواص رسانایی و سطح فعال بالا، ظرفیت جذب و پایداریMOFها را تقویت می‌کنند[۱۰۵]؛ و در نهایت نانوذرات اکسید فلزی که استفاده از نانوذرات اکسید تیتانیوم یا زیرکونیوم درMOFها باعث افزایش انتخاب‌پذیری و پایداری در برابر شرایط سخت محیطی می‌شود[۱۰۶ و ۱۰۷]

نانوذرات فلزی مانند پالادیوم، پلاتین و نیکل به دلیل فعالیت کاتالیستی بالا و قابلیت جذب گاز، به‌طور گسترده‌ای برای بهبود ظرفیت جذب گاز در MOFها مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای مثال، ترکیب MOF-5 با نانوذرات پالادیوم باعث افزایش ظرفیت جذب هیدروژن در دمای اتاق شده است[۴۱]. این بهبود به دلیل تشکیل پیوندهای قوی بین اتم‌های هیدروژن و نانوذرات پالادیوم است. همچنین، نانوذرات نیکل در ساختار MOF-74 باعث افزایش ظرفیت جذب متان تا ۲۰ درصد در فشارهای پایین شده است [۴۶]. این بهبود به دلیل افزایش سطح فعال و ایجاد برهمکنش‌های قوی بین مولکول‌های متان و نانوذرات نیکل است.

یکی از کاربردهای ترکیب نانوذرات با MOFها، استفاده در جداسازی گازهای صنعتی مانند متان و هیدروژن است. به‌عنوان نمونه، ترکیب MOF-74 با نانوذرات پالادیم توانسته است ظرفیت جذب هیدروژن را تا ۳۰ درصد افزایش دهد[۱۰۸]. همچنین در کاربردهای زیست‌محیطی، استفاده از نانوذرات اکسید روی در MOFها به حذف مؤثر گازهای سمی مانند H_2S کمک کرده است[۱۰۹].

یکی از چالش‌های اصلی MOFها، پایداری حرارتی و مکانیکی پایین است که محدودیت‌هایی را در کاربردهای صنعتی ایجاد می‌کند. نانوذرات اکسید فلزی مانند ZrO_2 و Al_2O_3 به دلیل پایداری حرارتی بالا، به‌طور گسترده‌ای برای بهبود پایداری MOFها مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای مثال، ترکیب UiO-66 با نانوذرات ZrO_2 باعث افزایش پایداری حرارتی تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد شده است[۱۱۰]. این بهبود به دلیل تشکیل پیوندهای قوی بین نانوذرات ZrO_2 و ساختار MOF است. همچنین، نانوذرات Al_2O_3 در ساختار MIL-53 باعث افزایش پایداری مکانیکی و مقاومت در برابر فشارهای بالا شده است [۱۱۱].

سرعت جذب و واجذب گاز یکی از پارامترهای مهم در کاربردهای صنعتی است. نانوذرات فلزی به دلیل فعالیت کاتالیستی بالا، به‌طور گسترده‌ای برای افزایش سرعت جذب و واجذب گاز در MOFها مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای مثال، ترکیب MOF-5 با نانوذرات پلاتین باعث افزایش

سـرعت جذب هیدروژن تا ۵۰ درصد شده است، این بهبود به دلیل فعالیت کاتالیستی بالای نانوذرات پلاتین و کاهش انرژی فعال‌سـازی فرآینـد جذب اسـت[۱۱۲]. همچنیـن، نانوذرات مـس در سـاختار HKUST-1 باعث افزایش سـرعت واجذب کربن دی اکسید شده است[۱۱۳].

جـذب انتخـابی گازهای خـاص در حضور گازهـای دیگر، یـکی از چالش‌هـای اصـلی در کاربردهـای صنعـتی اسـت. نانـوذرات فلزی و غیرفلزی به دلیـل قابلیت تنظیم شیمیایی، به‌طور گسـترده‌ای بـرای بهبود جذب انتخـابی گاز در MOF ها مورد اسـتفاده قـرار می‌گیرند. برای مثـال، ترکیب ZIF-8 با نانوذرات نقره باعـث افزایش جذب انتخابی CO_2 در حضور گاز H_2 شده است. این بهبود به دلیل تشکیل پیوندهای قوی بین مولکول‌های CO_2 و نانوذرات نقره است[۱۱۴].

باوجود پیشـرفت‌های قابل‌توجه در بهبود عملکرد MOF ها با اسـتفاده از نانوذرات، چالش‌هایی مانند هزینه تولید بالا، مقیاس‌پذیـری صنعتی و پایـداری طولانی‌مدت هنـوز نیاز به بررسی بیشتر دارند. ز همچنین، پایداری طولانی‌مدت MOF ها در شـرایط عملیاتی مختلف نیاز به بررسی بیشـتر دارد. با این حال، پیشـرفت‌های اخیر در فناوری‌هـای تولید نانوذرات و کاهش هزینه‌ها، امیدواری‌هایی را برای اسـتفاده گسترده از MOFها در صنایع مختلف ایجاد کرده است.

۸. چالش‌ها و محدودیت‌های استفاده از نانوکامپوزیت‌های MOF

علی‌رغم پیشـرفت‌های چشمگیر در استفاده از MOFها و نانوذرات، چالش‌هایی نیز در این زمینه وجود دارد. هزینه‌های تولیـد و تجاری‌سـازی بـالای فرآیندهـای پیچیـده سـنتز نانوکامپوزیت MOFهـا هزینه‌های تولید را افزایش می‌دهند؛ که نیاز بـه روش‌های مقرون‌به‌صرفه بـرای تولید انبوه MOF ها احسـاس می‌شـود. برای مثال، هزینه تولید نانوذرات فلزی ماننـد پالادیـوم و پلاتین بسیار بالا اسـت کـه محدودیت‌هایی را در کاربردهـای صنعـتی ایجـاد می‌کند. یـکی از اصلی‌ترین چالش‌هـای اسـتفاده از MOFهـا در ذخیره‌سـازی گازهـا، پایـداری سـاختاری و شیمیـایی آن‌هـا در شـرایط عملیـاتی اسـت. بسیاری از MOFها در مواجهـه با رطوبت، دماهای بالا یا فشـارهای شـدید، دچار تخریب ساختاری می‌شـوند. برای مثـال، MOF-5 کـه یـکی از پرکاربردتریـن MOFهاسـت، در حضـور رطوبـت بـه سـرعت تجزیـه می‌شـود[۱۱۵]. این مسـئله باعث کاهش ظرفیت ذخیره‌سـازی و عمـر مفید ماده می‌شود؛ بنابراین، بهبود پایداری MOFها در شرایط محیطی مختلف بـرای افزایش مقاومت مکانیـکی و شیمیایی از جمله چالش‌های اصلی در این حوزه است.

اگرچـه MOFهـا به دلیل سـطح ویژه بـالا و تخلخل قابل تنظیـم، ظرفیـت ذخیره‌سـازی بـالایی بـرای گازهـایی مانند هیدروژن، متـان و دی‌اکسیدکربن دارند، امـا در برخی موارد ظرفیت ذخیره‌سـازی آن‌ها در فشـارهای پایین محدود است. علاوه بر این، انتخاب‌پذیری MOFها در جذب گازهای خاص نیـز نیاز به بهبـود دارد. برای مثال، در کاربردهای جداسـازی گازهـا، MOFها بایـد بتوانند به‌طـور انتخـابی گازهای هدف را جـذب کنند، امـا در بسیـاری از موارد، ایـن انتخاب‌پذیری به دلیل شـباهت در اندازه و خواص شیمیـایی گازها، محدود اسـت[۱۱۶]. فرآیند سـنتز MOFها اغلب پیچیده و پرهزینه اسـت. اسـتفاده از پیش‌ماده‌های گران‌قیمت و شـرایط سنتز دقیـق (مانند دمـای بالا و فشـار کنترل‌شـده) باعـث افزایش هزینه تولیـد این مواد می‌شـود. علاوه بر ایـن، مقیاس‌پذیری تولیـد MOFهـا بـرای کاربردهـای صنعـتی نیز یـک چالش بزرگ اسـت. بسیاری از روش‌های سـنتز MOFها در مقیاس آزمایشـگاهی قابـل اجـرا هسـتند، امـا در مقیـاس صنعتی با مشـکلاتی مانند کنترل کیفیـت و یکنواختی سـاختار مواجه می‌شوند[۱۱۷].

اسـتفاده از فلزات سنگین و مواد آلی در ساختار MOFها ممکن اسـت مسائل زیست‌محیطی و ایمنی ایجاد کند. برخی از فلزات مورد استفاده در ساختار MOFها (مانند کادمیوم یا سـرب) سمی هستند و می‌توانند برای محیط‌زیست و سلامت انسـان مضر باشند. علاوه بر این، برخی از MOFها در شرایط خاص ممکن است گازهای سمی منتشر کنند که این موضوع نیاز به بـررسی دقیق‌تر در کاربردهای عمـلی دارد[۱۱۸]. در کاربردهـای عملی ماننـد ذخیره‌سـازی هیدروژن در وسـایل نقلیـه یـا جداسـازی دی‌اکسیـد کربـن از گازهای خـروجی، MOFها باید در شـرایط دینامیکی و تحت فشـارهای متغیر عملکرد مناسـبی داشته باشند. با این حال، بسیاری از MOF ها در شـرایط عملیاتی واقعی، عملکرد مطلوبی از خود نشـان نمی‌دهنـد. برای مثال، در ذخیره‌سـازی هیـدروژن، MOFها بایـد بتوانند در دمای محیط و فشـارهای پایین، گاز را به‌طور مؤثر جـذب و آزاد کنند، اما در بسیاری از موارد، این عملکرد محدود است[۱۱۹].

برخی مواد اولیه مورداسـتفاده در سـنتز MOFها ممکن است سمی باشند، تحقیقات بیشتری برای یافتن جایگزین‌های ایمن‌تر لازم اسـت. همچنین بازیافت مواد از جمله چالش‌های

اصلی است. علاوه بر این، محدودیت در دسترسی به مواد اولیه باکیفیت و فناوری‌های پیشرفته تولید، مشکلات دیگری ایجاد کرده است[۲۱]. برای رفع و یا کاهش این چالش‌ها استفاده از مواد اولیه ارزان‌تر مانند فلزات در دسترس‌تر، توسعه روش‌های سنتز سبز و کم‌هزینه، بهبود تکنیک‌های بازیافت MOFها و نانوذرات پس از استفاده و همچنین تحقیقات بیشتر روی ترکیبات هیبریدی برای افزایش پایداری و کاهش هزینه‌ها تاکنون پیشنهاد شده است[۹]. با این حال، پیشرفت‌های اخیر در فناوری‌های تولید نانوذرات و کاهش هزینه‌ها، امیدواری‌هایی را برای استفاده گسترده از MOFها در صنایع مختلف ایجاد کرده است.

۹. نتیجه‌گیری

MOFها به‌عنوان یکی از پیشرفته‌ترین مواد متخلخل در حوزه جذب و جداسازی گازها معرفی شده‌اند که ویژگی‌های منحصربه‌فردی مانند سطح ویژه بالا، تخلخل قابل تنظیم، پایداری شیمیایی و حرارتی دارند، توانایی ترکیب با نانوذرات، این مواد را به گزینه‌ای ایده‌آل برای کاربردهای صنعتی و زیست‌محیطی تبدیل کرده است. استفاده از نانوذرات در کنار MOFها، کارایی و پایداری این مواد را بهبود بخشیده و امکان توسعه فناوری‌های نوین در جذب و ذخیره‌سازی گازها را فراهم می‌کند. این بررسی جامع، ساختار، روش‌های سنتز، مکانیزم‌های ذخیره‌سازی گاز، کاربردهای متنوع، طبقه‌بندی، نقش نانوذرات و چالش‌های پیش‌رو را پوشش داده است.

ساختار MOFها که از گره‌های فلزی (مانند مس، روی) و لیگاندهای آلی تشکیل شده‌اند، به همراه نانوذرات، شبکه‌ای سه‌بعدی و متخلخل ایجاد می‌کند که ظرفیت جذب گاز را افزایش می‌دهد. روش‌های سنتز مانند هیدروترمال، سونوشیمیایی، مایکروویو، الکتروشیمیایی و مکانیوشیمیایی هرکدام مزایا و محدودیت‌هایی دارند؛ مثلاً روش سونوشیمیایی سریع و دوستدار محیط‌زیست است، اما مقیاس‌پذیری آن چالش‌برانگیز است. مکانیزم‌های ذخیره‌سازی شامل جذب فیزیکی (برای گازهای سبک مانند هیدروژن و متان) و جذب شیمیایی (برای گازهای واکنش‌پذیر مانند CO_2) است که با مهندسی سطح و تخلخل بهینه می‌شود.

کاربردهای نانوکامپوزیت‌های MOF شامل ذخیره‌سازی گازهای انرژی‌زا (هیدروژن، متان)، گازهای گلخانه‌ای (دی‌اکسیدکربن)، گازهای نجیب (آرگون، زنون) و گازهای سمی (آمونیاک، سولفید هیدروژن) است. مثال‌هایی مانند HKUST-1 برای هیدروژن، ZIF-8 برای متان و UiO-66 برای CO_2 نشان‌دهنده کارایی آن‌ها هستند. (جدول ۲)، ظرفیت‌های ذخیره‌سازی را برای MOFهای مختلف ارائه می‌دهد؛ مثلاً MOF-650 با سطح ۲۶۳۰ مترمربع بر گرم برای هیدروژن در ۷۷ کلوین و ۲۰ بار[۵۲] و MIL-101(Cr) با سطح ۲۷۱۰ مترمربع بر گرم برای متان در ۲۷۳ کلوین و ۷۶ بار[۵۶]، عملکرد بالایی دارند. طبقه‌بندی MOFها به دسته‌هایی مانند MIL، ZIF، IRMOF و UiO، تنوع و قابلیت سفارشی‌سازی آن‌ها را نشان می‌دهد. نقش نانوذرات، مانند نانوذرات پالادیوم برای افزایش ظرفیت هیدروژن و نانولوله‌های کربنی برای متان و CO_2، اهمیت زیادی دارد. با این حال، چالش‌هایی مانند هزینه تولید بالا، ناپایداری ساختاری در شرایط رطوبت و دمای بالا، انتخاب‌پذیری محدود و مقیاس‌پذیری صنعتی همچنان وجود دارند. نگرانی‌های زیست‌محیطی از استفاده از اجزای سمی و نیاز به روش‌های سنتز پایدار نیز مطرح است. برای رفع این چالش‌ها، تحقیقات آینده باید بر توسعه روش‌های سنتز مقرون‌به‌صرفه و مقیاس‌پذیر، بهبود پایداری و افزایش ظرفیت و انتخاب‌پذیری تمرکز کند[۱۲۰ و ۱۲۱]. استفاده از اصول شیمی سبز، مواد اولیه ارزان‌تر و تکنیک‌های بازیافت می‌تواند هزینه‌ها را کاهش دهد و تأثیر زیست‌محیطی را کم کند. همکاری‌های بین‌رشته‌ای بین شیمی‌دانان، مهندسان و دانشمندان مواد برای انتقال این مواد از آزمایشگاه به صنعت ضروری است. درنهایت، نانوکامپوزیت‌های MOF پتانسیل بالایی برای حل چالش‌های جهانی مانند ذخیره‌سازی انرژی پاک و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای دارند و با پیشرفت مداوم در حوزه‌ی نانوفناوری، هوش مصنوعی و مدل‌سازی محاسباتی، انتظار می‌رود که طراحی MOFهای جدید با ظرفیت‌های بهینه‌تر نویدبخش کاربرد گسترده آن‌ها در آینده باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مراتب سپاس و قدردانی خود را از تحصیلات تکمیلی دانشگاه لرستان و شرکت ملی گاز ایران به‌خاطر حمایت مالی و همچنین داوران و سردبیر این ژورنال به خاطر پیشنهادهای سازنده و تأثیرگذارشان در ارتقا سطح این اثر اعلام می‌دارند.

مراجع:

[1]. H. Furukawa, K. . Cordova, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, The chemistry and applications of metal-organic frameworks,

Science, 341 (2013) 1230444 https://doi.org/1230410.1231126/science.1230444.

[2]. J.-R. Li, R.J. Kuppler, H.-C. Zhou, Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks, Chemical Society Reviews, 38 (2009) 1477-1504 https://doi.org/1410.1039/B802426J.

[3]. M.H. Yap, K.L. Fow, G.Z. Chen, Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures, Green Energy & Environment, 2 (2017) 218-245 https://doi.org/210.1016/j.gee.2017.1005.1003.

[4]. J.-E. Cun, X. Fan, Q. Pan, W. Gao, K. Luo, B. He, Y. Pu, Copper-based metal–organic frameworks for biomedical applications, Advances in Colloid and Interface Science, 305 (2022) 102686 https://doi.org/102610.101016/j.cis.102022.102686.

[5]. S. Roy, J. Darabdhara, M. Ahmaruzzaman, ZnO-based Cu metal–organic framework (MOF) nanocomposite for boosting and tuning the photocatalytic degradation performance, Environmental Science and Pollution Research, 30 (2023)95673-95691, https://doi.org/95610.91007/s11356-95023-29105-95674.

[6]. M.R. Abdi, N. Sarlak, Utilization of CoFe2O4@HKUST-1 for Solid-phase Microextraction and HPLC-UV Determination of NSAIDs in Serum, Plasma, and Urine Samples, Analytical and Bioanalytical Chemistry Research, 12 (2025) 137-158 https://doi.org/110.22036/abcr.22025.488638.482220.

[7]. P. Silva, S. .F. Vilela, J.P.C. Tome, F.A.A. Paz, Multifunctional metal–organic frameworks: from academia to industrial applications, Chemical Society Reviews, 44 (2015) 6774-6803 https://doi.org/6710.1039/C6775CS00307E.

[8]. M.R. Abdi, N. Sarlak, Magnetic Metal-organic Frameworks for Determination of Heavy Metals in Different Cosmetic Products Available in Iran Market by Flame Atomic Absorption Spectroscopy, Analytical and Bioanalytical Chemistry Research, 12 (2025) 11-25 https://doi.org/10.22036/abcr.22024.457668.452108.

[9]. M.R. Abdi, Fabrication of novel magnetic metal-organic framework (MOF): cobalt Ferrite@ Cu3 (BTC) 2 nanocomposite, Biological and Molecular Chemistry, 1 (2023) 1-14 https://doi.org/10.22034/bmc.22023.408859.401000.

[10]. R. Xin, X. Y. Yu, W.-P. Gao, N. Wang, J.-J. Yang, X.-S. Qu, X. Zhang, Hydrothermal syntheses, crystal structures and luminescence properties of Cd (II) coordination polymers based on 2-(pyridine-2-yl)-1H-imidazole-4, 5-dicarboxylic acid, Inorganic Chemistry Communications, 35 (2013) 38-41 https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.1005.1019.

[11]. H. Wang, X. Yuan, G. Zeng, Y. Wu, Y. Liu, Q. Jiang, S. Gu, Three dimensional graphene based materials: Synthesis and applications from energy storage and conversion to electrochemical sensor and environmental remediation, Advances in colloid and interface science, 221 (2015) 41-59 https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.1004.1005.

[12]. W.-X. Xu, J. Li, R.-P. Liu, W.-X. Zhou, W.-Y. Ma, F.-X. Zhang, A novel 1D linear zinc (II) coordination polymer based 2, 2′-bipyridine-4, 4′-dicarboxylic acid: Synthesis, crystal structure and photoluminescence property, Inorganic Chemistry Communications, 28 (2013) 12-15 https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.1011.1008.

[13]. Y. Liu, Z. . Wang, H.C. Zhou, Recent

advances in carbon dioxide capture with metal-organic frameworks, Greenhouse Gases: Science and Technology, 2 (2012) 239-259 https://doi.org/210.1002/ghg.1296.

[14]. S. Wang, G. Li, Q. Huo, Y. Liu, Syntheses, crystal structures of two coordination polymers constructed from imidazole-based dicarboxylate ligands containing alkyl group, Inorganic Chemistry Communications, 30 (2013) 115-119 https://doi.org/110.1016/j.inoche.2013.1001.1005.

[15]. M. Luo, J. Yang, X. Li, M. Eguchi, Y. Yamauchi, Z.-L. Wang, Insights into alloy/oxide or hydroxide interfaces in Ni–Mo-based electrocatalysts for hydrogen evolution under alkaline conditions, Chemical Science, 14 (2023) 3400-3414 https://doi.org/3410.1039/D3402SC06298D.

[16]. Z.-Y. Zhang, H. Tian, L. Bian, S.-Z. Liu, Y. Liu, Z.-L. Wang, Cu-Zn-based alloy/oxide interfaces for enhanced electroreduction of CO_2 to C2+ products, Journal of Energy Chemistry, 83 (2023) 90-97 https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.1004.1034.

[17]. Z. Zhang, L. Bian, H. Tian, Y. Liu, Y. Bando, Y. Yamauchi, Z.L. Wang, Tailoring the surface and interface structures of copper-based catalysts for electrochemical reduction of CO_2 to ethylene and ethanol, Small, 18 (2022) 2107450 https://doi.org/2107410.2101002/smll.202107450.

[18]. A. Domán, S. Klébert, J. Madarász, G. Sáfrán, Y. Wang, K. László, Graphene oxide protected copper benzene-1, 3, 5-tricarboxylate for clean energy gas adsorption, Nanomaterials, 10 (2020) 1182 https://doi.org/1110.3390/nano10061182 .

[19]. X. Liu, G. .H. Lim, Y. Wang, L. Zhang, D. Mullangi, Y. Wu, D. Zhao, J. Ding, A.K. Cheetham, J. Wang, Binder-free 3D printing of covalent organic framework (COF) monoliths for CO_2 adsorption, Chemical Engineering Journal, 403 (2021) 126333 https://doi.org/126310.121016/j.cej.122020.126333.

[20]. H.K. Machhi, K.K. Sonigara, S.N. Bariya, H.P. Soni, S.S. Soni, Hierarchically porous metal–organic gel hosting catholyte for limiting iodine diffusion and self-discharge control in sustainable aqueous zinc–I2 batteries, ACS Applied Materials & Interfaces, 13 (2021) 21426-21435 https://doi.org/21410.21021/acsami.21421c03812.

[21]. K.K. Gangu, S. Maddila, S.B. Mukkamala, S.B. Jonnalagadda, A review on contemporary metal–organic framework materials, Inorganica Chimica Acta, 446 (2016) 61-74 https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.1002.1062.

[22]. S. Yuan, L. Feng, K. Wang, J. Pang, M. Bosch, C. Lollar, Y. Sun, J. Qin, X. Yang, P. Zhang, Stable metal–organic frameworks: design, synthesis, and applications, Advanced Materials, 30 (2018) 1704303 https://doi.org/1704310.1701002/adma.201704303.

[23]. R.E. Morris, P.S. Wheatley, Gas storage in nanoporous materials, Angewandte Chemie International Edition, 47 (2008) 4966-4981 https://doi.org/4910.1002/anie.200703934.

[24]. D.J. Tranchemontagne, J.L. Mendoza-Cortés, M. O'keeffe, O.M. Yaghi, Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks, Chemical Society Reviews 38 (2009) 1257-1283, https://doi.org/1210.1039/B817735J.

[25]. J.A. Martens, J. Jammaer, S. Bajpe, A. Aerts, Y. Lorgouilloux, C.E.A. Kirschhock, Simple synthesis recipes of porous materials, Microporous and Mesoporous

Zhao, Synthesis of magnetic porous γ-Fe 2 O 3/C@ HKUST-1 composites for efficient removal of dyes and heavy metal ions from aqueous solution, RSC Advances, 5 (2015) 5164-5172 https://doi.org/5110.1039/C5164RA12468E.

[32]. K. Akhbari, A. Morsali, P. Retailleau, Effect of two sonochemical procedures on achieving to different morphologies of lead (II) coordination polymer nano-structures, Ultrasonics sonochemistry, 20(2013) 1428-1435,https://doi.org/1410.1016/j.ultsonch.2013.1403.1013.

[33]. M.R. Armstrong, S. Senthilnathan, C.J. Balzer, B. Shan, L. Chen, B. Mu, Particle size studies to reveal crystallization mechanisms of the metal organic framework HKUST-1 during sonochemical synthesis, Ultrasonics sonochemistry, 34 (2017) 365-370 https://doi.org/310.1016/j.ultsonch.2016.1006.1011.

[34]. N.A. Khan, S.H. Jhung, Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction, Coordination Chemistry Reviews, 285 (2015)11-23, https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.1010.1008.

[35]. F.A. Sofi, K. Majid, O. Mehraj, The visible light driven copper based metal-organic-framework heterojunction: HKUST-1@ Ag-Ag3PO4 for plasmon enhanced visible light photocatalysis, Journal of Alloys and Compounds, 737 (2018) 798-808 https://doi.org/710.1016/j.jallcom.2017.1012.1141.

[36]. D. Ma, X. Huang, Y. Zhang, L. Wang, B. Wang, Metal-organic frameworks: Synthetic methods for industrial production, Nano Research, 16 (2023) 7906-7925 https://doi.org/7910.1007/s12274-12023-Materials, 140 (2011) 2-8 https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.1009.1018.

[26]. [26] N. Pal, A. Bhaumik, Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic–inorganic hybrid and purely organic solids, Advances in colloid and interface science, 189 (2013) 21-41, https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.1012.1002.

[27]. X. Zhang, H. Zhao, C. Li, S. Li, K. Liu, L. Wang, Facile coordination driven synthesis of metal-organic gels toward efficiently electrocatalytic overall water splitting, Applied Catalysis B: Environmental, 299 (2021)120641,https://doi.org/120610.121016/j.apcatb.122021.120641.

[28]. S. Roy, J. Darabdhara, M. Ahmaruzzaman, Recent advances of Cu− BTC MOF based engineered materials for the photocatalytic treatment of pharmaceutical wastewater towards environmental remediation, RSC Sustainability, 1 (2023) 1952-1961 https://doi.org/1910.1039/D1953SU00276D.

[29]. Y. Qiao, C. Sun, J. Jian, T. Zhou, X. Xue, J. Shi, G. Che, G. Liao, Efficient removal of organic pollution via photocatalytic degradation over a TiO2@ HKUST-1 yolk-shell nanoreactor, Journal of Molecular Liquids, 385 (2023) 122383 https://doi.org/122310.121016/j.molliq.122023.122383.

[30]. Y. Wu, Y. Li, H. Li, H. Guo, Q. Yang, X. Li, Tunning heterostructures interface of Cu2O@ HKUST-1 for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride, Separation and Purification Technology, 303 (2022) 122106 https://doi.org/122110.121016/j.seppur.122022.122106.

[31]. Y. Xiong, F. Ye, C. Zhang, S. Shen, L. Su, S.

Organic Frameworks for Separations, Chemical Reviews, 112 (2012) 869-932 https://doi.org/810.1021/cr200190s.

[44]. Y. Li, J. Yu, Emerging applications of zeolites in catalysis, separation and host–guest assembly, Nature Reviews Materials, 6 (2021) 1156-1174 https://doi.org/1110.1038/s41578-41021-00347-41573.

[45]. C.A. Grande, A. Kaiser, K.A. Andreassen, Methane storage in metal-organic framework HKUST-1 with enhanced heat management using 3D printed metal lattices, Chemical Engineering Research and Design, 192 (2023) 362-370 https://doi.org/310.1016/j.cherd.2023.1003.1003.

[46]. C. Jeong, M. . Ansari, A. Hakeem Anwer, S.-H. Kim, A. Nasar, M. Shoeb, F. Mashkoor, A review on metal-organic frameworks for the removal of hazardous environmental contaminants, Separation and Purification Technology, 305 (2023) 122416 https://doi.org/122410.121016/j.seppur.122022.122416.

[47]. Z. Zhao, Y. Wang, Y. Tang, X. Wang, F. Zhang, J. Yang, Copper-based metal–organic framework with two methane traps for efficient CH4/N2 separation, Chinese Journal of Chemical Engineering, (2025) In Press https://doi.org/10.1016/j.cjche.2024.12.002.

[48]. D. Kumar, P. . Neelratan, A. Gupta, N. Sharma, M. Sharma, S. Shukla, S.P. Singh, J.-S. Yu, A. Kaushik, S.K. Sharma, Carbon-based metal-oxides and MOFs for efficient CO_2 detection/reduction to chemical/fuels, Materials Today Sustainability, 28 (2024)100952https://doi.org/100910.101016/j.mtsust.102024.100952.

[49]. S.T.H. Zaidi, A. Ahmad, M. Ismail, 15441-12274.

[37]. H. Ren, T. Wei, Electrochemical synthesis methods of metal-organic frameworks and their environmental analysis applications: a review, ChemElectroChem, 9 (2022) e202200196 https://doi.org/202200110.202201002/celc.202200196.

[38]. M. Bellusci, A. Masi, M. Albino, D. Peddis, M. Petrecca, C. Sangregorio, A. La Barbera, F. Varsano, Fe3O4@ HKUST-1 magnetic composites by mechanochemical route for induction triggered release of carbon dioxide, Microporous and Mesoporous Materials, 328 (2021) 111458 https://doi.org/111410.111016/j.micromeso.112021.111458.

[39]. N. Faaizatunnisa, R. Ediati, H. Fansuri, H. Juwono, S. Suprapto, A.R.P. Hidayat, L.L. Zulfa, Facile green synthesis of core–shell magnetic MOF composites (Fe3O4@ SiO2@ HKUST-1) for enhanced adsorption capacity of methylene blue, Nano-Structures & Nano-Objects, 34 (2023) 100968 https://doi.org/100910.101016/j.nanoso.102023.100968.

[40]. L. Zhu, H. Yang, T. Xu, F. Shen, C. Si, Precision-engineered construction of proton-conducting metal–organic frameworks, Nano-Micro Letters, 17(2025) 87. https://doi.org/10.1007/s40820-024-01558-3

[41]. H. Zhou, J. Long, O. Yaghi, Introduction to Metal–Organic Frameworks, Chemical Reviews, 112 (2012) 673-674, https://doi.org/610.1021/cr300014x.

[42]. X. Zhang, Hydrogen Storage Property of Carbon Nitride Nanotubes, in, University of New South Wales (Australia),2023,https://doi. rg/10.26190/unsworks/24660.

[43]. J.R. Li, J. Sculley, H.C. Zhou, Metal–

developments and challenges, Materials Advances, 2 (2021)7139-7186, https://doi.org/7110.1039/D7131MA00630D.

[55]. S. Palla, N. . Kaisare, Evaluating the impact of pellet densification and graphite addition for design of on-board hydrogen storage in a fixed bed of MOF-5 pellets, International Journal of Hydrogen Energy, 45 (2020)25875-25889, https://doi.org/25810.21016/j.ijhydene.22020.25803.25165.

[56]. A.K. Adhikari, K.-S. Lin, M.-T. Tu, Hydrogen storage capacity enhancement of MIL-53(Cr) by Pd loaded activated carbon doping, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 63 (2016) 463-472 https://doi.org/410.1016/j.jtice.2016.1002.1033.

[57]. Z. Chen, P. Li, R. Anderson, X. Wang, X. Zhang, L. Robison, L.R. Redfern, S. Moribe, T. Islamoglu, D.A. Gómez-Gualdrón, Balancing volumetric and gravimetric uptake in highly porous materials for clean energy, Science, 368 (2020) 297-303 https://doi.org/210.1126/science.aaz1888.

[58]. P.S. Gauna, A.A.G. Blanco, D. Barrera, J. Villarroel-Rocha, J.P. Hinestroza, M. Kimura, M.L. Kim, E.H. Otal, K. Sapag, Influence of defect engineering on the hydrogen and methane adsorption capacity in HKUST-1 – like structure MOF, Adsorption, 29 (2023) 351-361 https://doi.org/310.1007/s10450-10023-00413-y.

[59]. T.K. Vo, W.-S. Kim, J. Kim, Ethylenediamine-incorporated MIL-101 (Cr)-NH 2 metal-organic frameworks for enhanced CO_2 adsorption, Korean Journal of Chemical Engineering, 37 (2020) 1206-1211 https://doi.org/1210.1007/s11814-11020-10548-11818.

N.A.H.M. Nordin, M.A. Bustam, M. Usman, D. Asubonteng, S.M.W. ul Hasnain, Enhanced CO_2 adsorption and selectivity in CNT and piperazine modified Ni-MOF-74 nanocomposites, Solid State Sciences, 161 (2025) 107855https://doi.org/107810.101016/j.solidstatesciences.102025.107855.

[50]. C. Chen, H. Wang, Y. Chen, X. Wei, W. Zou, H. Wan, L. Dong, G. Guan, Layer-by-layer self-assembly of hierarchical flower-like HKUST-1-based composite over amino-tethered SBA-15 with synergistic enhancement for CO_2 capture, Chemical Engineering Journal, 413 (2021) 127396 https://doi.org/127310.121016/j.cej.122020.127396.

[51]. F. Zheng, S. Cao, Z. Yang, Y. Sun, Z. Shen, Y. Wang, H. Pang, Review: Synthesis and Catalytic Application of MOF Complexes Containing Noble Metals, Energy & Fuels, 38 (2024) 11494-11520 https://doi.org/11410.11021/acs.energyfuels.11494c01963.

[52]. S. Yu, G. Jing, S. Li, Z. Li, X. Ju, Tuning the hydrogen storage properties of MOF-650: A combined DFT and GCMC simulations study, International Journal of Hydrogen Energy, 45 (2020) 6757-6764 https://doi.org/6710.1016/j.ijhydene.2019.6712.6114.

[53]. X. Zhang, R. . Lin, J. Wang, B. Wang, B. Liang, T. Yildirim, J. Zhang, W. Zhou, B. Chen, Optimization of the pore structures of MOFs for record high hydrogen volumetric working capacity, Advanced materials, 32 (2020) 1907995 https://doi.org/1907910.1901002/adma.201907995.

[54]. B. Yeskendir, J. P. Dacquin, Y. Lorgouilloux, C. Courtois, S. Royer, J. Dhainaut, From metal–organic framework powders to shaped solids: recent

micropore metal–organic framework using for argon/oxygen adsorption separation, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, (2025) In Press https://doi.org/10.1016/j.jiec.2025.01.013.

[66]. D.D. Chronopoulos, H. Saini, I. Tantis, R. Zbořil, K. Jayaramulu, M. Otyepka, Carbon nanotube based metal–organic framework hybrids from fundamentals toward applications, Small, 18 (2022) 2104628 https://doi.org/2104610.2101002/smll.202104628.

[67]. C. Yao, S. Chen, L. Wang, H. Deng, S. Tong, Low cost and rapid fabrication of copper sulfides nanoparticles for selective and efficient capture of noble metal ions, Chemical Engineering Journal, 373 (2019) 1168-1178 https://doi.org/1110.1016/j.cej.2019.1105.1070.

[68]. L. Kong, C. Yu, Y. Chen, Z. Zhu, L. Jiang, Rational MOF Membrane Design for Gas Detection in Complex Environments, Small, 20 (2024) 2407021 https://doi.org/2407010.2401002/smll.202407021.

[69]. J. Liu, D. . Strachan, P.K. Thallapally, Enhanced noble gas adsorption in Ag@MOF-74Ni, Chemical Communications, 50 (2014) 466-468 https://doi.org/410.1039/C1033CC47777K.

[70]. S.-F. Wu, G.-L. An, W.-G. Pan, T. Yan, L.-W. Wang, Emerging working pairs of MOF-ammonia for sustainable heat transformation and storage, Matter, 8 (2025)101903,https://doi.org/10.1016/j.matt.2024.10.021

[71]. A. Sheokand, V. Kumar, S. Sindhu, M. Bulla, R. Dahiya, A. Jatrana, Development of low detection limit ultra-sensitive H2S sensor based on MIL 88B (Fe) derived α-Fe2O3, Sensors and Actuators A: Physical, 382 (2025) 116121. https://doi.

[60]. H.R. Mahdipoor, R. Halladj, E.G. Babakhani, S. Amjad-Iranagh, J.S. Ahari, Synthesis, characterization, and CO_2 adsorption properties of metal organic framework Fe-BDC, RSC advances, 11 (2021) 5192-5203 https://doi.org/5110.1039/D5190RA09292D.

[61]. S. Gaikwad, Y. Kim, R. Gaikwad, S. Han, Enhanced CO_2 capture capacity of amine-functionalized MOF-177 metal organic framework, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9 (2021) 105523 https://doi.org/105510.101016/j.jece.102021.105523.

[62]. L. Dumée, L. He, M. Hill, B. Zhu, M. Duke, J. Schütz, F. She, H. Wang, S. Gray, P. Hodgson, Seeded growth of ZIF-8 on the surface of carbon nanotubes towards self-supporting gas separation membranes, Journal of materials chemistry A, 1 (2013) 9208-9214 https://doi.org/9210.1039/C9203TA11483J.

[63]. F.E. Chen, R.M. Mandel, J.J. Woods, J.-H. Lee, J. Kim, J.H. Hsu, J.J. Fuentes-Rivera, J.J. Wilson, P.J. Milner, Biocompatible metal–organic frameworks for the storage and therapeutic delivery of hydrogen sulfide, Chemical science, 12 (2021) 7848-7857 https://doi.org/7810.1039/d7841sc00691f.

[64]. D.W. Kim, D.W. Kang, M. Kang, D.S. Choi, H. Yun, S.Y. Kim, S.M. Lee, J.-H. Lee, C.S. Hong, High Gravimetric and Volumetric Ammonia Capacities in Robust Metal–Organic Frameworks Prepared via Double Postsynthetic Modification, Journal of the American Chemical Society, 144 (2022) 9672-9683 https://doi.org/9610.1021/jacs.9672c01117.

[65]. F. Yan, P. Liu, Y. Dai, Z. Kang, Y. Chen, J. Li, L. Li, An amino-functionalized ultra-

Chemistry, 39 (2015) 5108-5111 https://doi.org/5110.1039/C5105NJ00153F.

[78]. T.-T. Han, J. Yang, Y.-Y. Liu, J.-F. Ma, Rhodamine 6G loaded zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocomposites for highly selective luminescent sensing of Fe3+, Cr6+ and aniline, Microporous and Mesoporous Materials, 228 (2016)275-288 https://doi.org/210.1016/j.micromeso.2016.1004.1005.

[79]. T.-T. Han, H.-L. Bai, Y.-Y. Liu, J.-F. Ma, Two host-guest hybrids by encapsulation AlQ3 in zeolitic imidazolate framework-8 as luminescent sensors for Fe3+, CrO42- and acetone, Journal of Solid State Chemistry, 269 (2019) 588-593 https://doi.org/510.1016/j.jssc.2018.1010.1044.

[80]. J. Zhang, L. Sun, C. Chen, M. Liu, W. Dong, W. Guo, S. Ruan, High performance humidity sensor based on metal organic framework MIL-101 (Cr) nanoparticles, Journal of Alloys and Compounds, 695 (2017) 520-525 https://doi.org/510.1016/j.jallcom.2016.1011.1129.

[81]. H.J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, THE CRYSTAL STRUCTURE OF PRUSSIAN BLUE-FE4 (FE (CN) 6) 3. XH2O, Inorganic chemistry, 16 (1977) 2704-2710 https://doi.org/2710.1021/ic50177a50008.

[82]. N. Yanai, K. Kitayama, Y. Hijikata, H. Sato, R. Matsuda, Y. Kubota, M. Takata, M. Mizuno, T. Uemura, S. Kitagawa, Gas detection by structural variations of fluorescent guest molecules in a flexible porous coordination polymer, Nature materials, 10 (2011) 787-793 https://doi.org/710.1038/nmat3104.

[83]. J.-W. Ye, X.-Y. Li, H.-L. Zhou, J.-P. Zhang, Optimizing luminescence sensitivity and moisture stability of porous coordination org/10.1016/j.sna.2024.116121.

[72]. A. Kumar, R. Kataria, MOFs as versatile scaffolds to explore environmental contaminants based on their luminescence bustle, Science of The Total Environment, 926 (2024) 172129 https://doi.org/172110.171016/j.scitotenv.172024.172129.

[73]. H. Kim, J. . Choe, H. Yun, J.F. Kurisigal, S. Yu, Y.H. Lee, J.-H. Lee, C.S. Hong, High ammonia storage capacity in LiCl nanoparticle-embedded metal-organic framework composites, Chemical Engineering Journal, 489 (2024) 151319 https://doi.org/151310.151016/j.cej.152024.151319.

[74]. L. Song, Y. Yuan, Y. Wang, T.C. Zhang, G. He, S. Yuan, Cu-MOF-derived Cu nanoparticles decorated porous N-doped biochar for low-temperature H2S desulfurization, Fuel, 368 (2024) 131682 https://doi.org/131610.131016/j.fuel.132024.131682.

[75]. P. Tong, J. Liang, X. Jiang, J. Li, Research progress on metal-organic framework composites in chemical sensors, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 50 (2020) 376-392 https://doi.org/310.1080/10408347.10402019.11642732.

[76]. M. Zhu, X. Wu, B. Niu, H. Guo, Y. Zhang, Fluorescence sensing of 2, 4, 6-trinitrophenol based on hierarchical IRMOF-3 nanosheets fabricated through a simple one-pot reaction, Applied Organometallic Chemistry, 32 (2018) e4333 https://doi.org/4310.1002/aoc.4333.

[77]. S. Abedi, A. . Tehrani, A. Morsali, Mechanochemical synthesis of isoreticular metal–organic frameworks and comparative study of their potential for nitrobenzene sensing, New Journal of

frameworks by varying ligand side groups, Science China Chemistry, 62 (2019) 341-346 https://doi.org/310.1007/s11426-11018-19369-11426.

[84]. J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, Journal of the American Chemical Society, 130 (2008) 13850-13851 https://doi.org/13810.11021/ja8057953.

[85]. Y. Wang, J. Yan, N. Wen, H. Xiong, S. Cai, Q. He, Y. Hu, D. Peng, Z. Liu, Y. Liu, Metal-organic frameworks for stimuli-responsive drug delivery, Biomaterials, 230 (2020) 119619, https://doi.org/119610.111016/j.biomaterials.112019.119619.

[86]. O.V. Gutov, W. Bury, D.A. Gomez-Gualdron, V. Krungleviciute, D. Fairen-Jimenez, J.E. Mondloch, A.A. Sarjeant, S.S. Al-Juaid, R.Q. Snurr, J.T. Hupp, Water-stable zirconium-based metal–organic framework material with high-surface area and gas-storage capacities, Chemistry–A European Journal, 20 (2014) 12389-12393 https://doi.org/12310.11002/chem.201402895.

[87]. J.S. Seo, D. Whang, H. Lee, S.I. Jun, J. Oh, Y.J. Jeon, K. Kim, A homochiral metal–organic porous material for enantioselective separation and catalysis, Nature, 404 (2000) 982-986 https://doi.org/910.1038/35010088.

[88]. R. Grünker, V. Bon, P. Müller, U. Stoeck, S. Krause, U. Mueller, I. Senkovska, S. Kaskel, A new metal–organic framework with ultra-high surface area, Chemical Communications, 50 (2014) 3450-3452 https://doi.org/3410.1039/C3454CC00113C.

[89]. S. Yang, J. Sun, A.J. Ramirez-Cuesta, S.K. Callear, W.I.F. David, D.P. Anderson, R. Newby, A.J. Blake, J.E. Parker, C.C. Tang, Selectivity and direct visualization of carbon dioxide and sulfur dioxide in a decorated porous host, Nature chemistry, 4 (2012) 887-894 https://doi.org/810.1038/nchem.1457.

[90]. S.S.Y. Chui, S.M.F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, A chemically functionalizable nanoporous material [Cu3 (TMA) 2 (H2O) 3] n, Science, 283 (1999) 1148-1150 https://doi.org/1110.1126/science.1283.5405.1148.

[91]. T. Ahnfeldt, N. Guillou, D. Gunzelmann, I. Margiolaki, T. Loiseau, G. Férey, J. Senker, N. Stock, [Al4 (OH) 2 (OCH3) 4 (H2N-bdc) 3]· x H2O: A 12-Connected Porous Metal–Organic Framework with an Unprecedented Aluminum-Containing Brick, Angewandte Chemie International Edition, 48 (2009) 5163-5166 https://doi.org/5110.1002/anie.200901409.

[92]. J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, Metal–organic frameworks: a new class of porous materials, Microporous and mesoporous materials,73(2004) 3-14 https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.1003.1034.

[93]. [93] N. Getachew, Y. Chebude, I. Diaz, M. Sanchez-Sanchez, Room temperature synthesis of metal organic framework MOF-2, Journal of Porous Materials, 21 (2014) 769-773 https://doi.org/710.1007/s10934-10014-19823-10936.

[94]. Y. Li, R. . Yang, Gas adsorption and storage in metal− organic framework MOF-177, Langmuir, 23 (2007)12937-12944, https://doi.org/12910.11021/la702466d.

[95]. B. Chen, X. Wang, Q. Zhang, X. Xi, J. Cai, H. Qi, S. Shi, J. Wang, D. Yuan, M. Fang, Synthesis and characterization of

functionalized magnetite nanoparticles and HKUST-1 (MOF-199) for preconcentration of Cd (II), Pb (II), and Ni (II), Microchimica Acta, 183 (2016) 2639-2647 https://doi.rg/2610.1007/s00604-00016-01896-00602.

[102]. J.R. Ramirez, H. Yang, C.M. Kane, A.N. Ley, K.T. Holman, Reproducible synthesis and high porosity of mer-Zn (Im) 2 (ZIF-10): exploitation of an apparent double-eight ring template, Journal of the American Chemical Society, 138 (2016) 12017-12020 https://doi.org/12010.11021/jacs.12016b06375.

[103]. Y. Pan, Y. Liu, G. Zeng, L. Zhao, Z. Lai, Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system, Chemical communications, 47 (2011) 2071-2073 https://doi.org/2010.1039/C2070CC05002D.

[104]. H. Laeim, V. Molahalli, P. Prajongthat, A. Pattanaporkratana, G. Pathak, B. Phettong, N. Hongkarnjanakul, N. Chattham, Porosity Tunable Metal-Organic Framework (MOF)-Based Composites for Energy Storage Applications: Recent Progress, Polymers, 17 (2025) 130. https://doi.org/10.3390/polym17020130.

[105]. S. Loera-Serna, J. Cortés-Suárez, R. Sanchez-Salas, D. Ramírez-Rosales, M. Oliver-Tolentino, E.V. Ramos-Fernández, CO_2 adsorption on a water-resist HKUST-1 by incorporation of Graphene Oxide, Adsorption, 31 (2025) 5. https://doi.org/10.1007/s10450-024-00553-9.

[106]. F. Yue, Y. Meng, S. Zhang, C. Li, M. Shi, X. Qian, L. Wang, Y. Song, J. Li, Y. Ma, Efficient solar-driven: Photothermal catalytic reduction of atmospheric CO_2 at the gas-solid interface by CuTCPP/MXene/TiO_2, Journal of Colloid and Interface

the interpenetrated MOF-5, Journal of Materials Chemistry, 20 (2010) 3758-3767 https://doi.org/3710.1039/B922528E.

[96]. X. Zhu, B. Li, J. Yang, Y. Li, W. Zhao, J. Shi, J. Gu, Effective adsorption and enhanced removal of organophosphorus pesticides from aqueous solution by Zr-based MOFs of UiO-67, ACS applied materials & interfaces, 7 (2015) 223-231, https://doi.org/210.1021/am5059074.

[97]. M. Kandiah, M. . Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E.A. Quadrelli, F. Bonino, K.P. Lillerud, Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs, Chemistry of Materials 22 (2010) 6632-6640, https://doi.org/6610.1021/cm102601v.

[98]. T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J.r. Senker, G. Férey, N. Stock, Synthesis and modification of a functionalized 3D open-framework structure with MIL-53 topology, Inorganic chemistry, 48 (2009) 3057-3064 https://doi.org/3010.1021/ic8023265.

[99]. C.H. Hendon, D. Tiana, M. Fontecave, C.m. Sanchez, L. D'arras, C. Sassoye, L. Rozes, C. Mellot-Draznieks, A. Walsh, Engineering the optical response of the titanium-MIL-125 metal–organic framework through ligand functionalization, Journal of the American Chemical Society, 135 (2013) 10942-10945 https://doi.org/10910.11021/ja405350u.

[100]. S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, G. Férey, A new isoreticular class of metal-organic-frameworks with the MIL-88 topology, Chemical communications, (2006) 284-286 https://doi.org/210.1039/B512169H.

[101]. E. Ghorbani-Kalhor, A metal-organic framework nanocomposite made from

organic frameworks-5, International journal of hydrogen energy, 36 (2011) 8381-8387 https://doi.org/8310.1016/j.ijhydene.2011.8303.8038.

[113]. H.P. Toledo-Jaldin, A.B. Flores, C.L. Pinzón-Vanegas, D.M. Ávila-Marquez, I.A.R. Domínguez, H. Mahdavi, A. Dorazco-González, Novel Hybrid Composites Based on HKUST-1 and a Matrix of Magnetite Nanoparticles with Sustainable Materials for Efficient CO_2 Adsorption, Arabian Journal for Science and Engineering, (2024) 1-13 https://doi.org/10.1007/s13369-13024-09305-x.

[114]. M. Usman, M. . Suliman, Silver-Doped zeolitic imidazolate framework (Ag@ ZIF-8): an efficient electrocatalyst for CO_2 conversion to syngas, Catalysts, 13 (2023) 867 https://doi.org/810.3390/catal13050867.

[115]. S. Yu, Y. Zhang, C. Zhang, Y. Zi, Y. Feng, J. Hu, Stability regulation of metal–organic framework materials for electrocatalysis, Journal of Materials Chemistry A, 13 (2025) 4814-4837 https://doi.org/4810.1039/D4814TA08090D.

[116]. X. Chen, D. Menon, X. Wang, M. He, M.R.A. Kiapi, M. Asgari, Y. Lyu, X. Tang, L.L. Keenan, W. Shepard, Flexibility-frustrated porosity for enhanced selective CO_2 adsorption in an ultramicroporous metal-organic framework, Chem, (2025) (In Press) https://doi.org/10.1016/j.chempr.2024.1011.1020.

[117]. Z. Han, Y. Yang, J. Rushlow, J. Huo, Z. Liu, Y.-C. Hsu, R. Yin, M. Wang, R. Liang, K.-Y. Wang, Development of the design and synthesis of metal–organic frameworks (MOFs)–from large scale attempts, functional oriented modifications, to artificial intelligence (AI) predictions, Science, 677 (2025) 758-770. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.08.018

[107]. T.R. Menezes, K.M.C. Santos, H. Mao, K. Santos, J.F. De Conto, J.A. Reimer, S.M.E. Dariva, C.C. Santana, Efficient separation of carbon dioxide and methane in high-pressure and wet gas mixtures using Zr-MOF-808, Separation and Purification Technology, 354 (2025) 129033. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129033.

[108]. X. Zhang, Q. r. Zheng, H.-z. He, Multicomponent adsorptive separation of CO_2, CH_4, N_2, and H_2 over M-MOF-74 and AX-21@ M-MOF-74 composite adsorbents, Microporous and Mesoporous Materials, 336 (2022) 111899. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111899.

[109]. Y. Nikparast, A. Moghadassi, F. Parvizian, A. Mohammadi, Effect of modification of ZIF-8 nanoparticles by triethylenetetramine on hydrogen sulfide uptake, Journal of the Indian Chemical Society, 102(2025)101510.https://doi.org/10.1016/j.jics.2024.101510.

[110]. M. Liu, T. Liu, J. Xu, L. Shao, X. Shi, Z. Sun, Metal-organic frameworks based solid-state electrolytes for lithium metal batteries: Modifications and future prospects, Next Energy, 6 (2025) 100191 https://doi.org/100110.101016/j.nxener.102024.100191.

[111]. A. Lyubchyk, I. .A.C. Esteves, F.J.A.L. Cruz, J.P.B. Mota, Experimental and theoretical studies of supercritical methane adsorption in the MIL-53 (Al) metal organic framework, The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 20628-20638 https://doi.org/20610.21021/jp207326d.

[112]. S.-Y. Lee, S.-J. Park, Effect of platinum doping of activated carbon on hydrogen storage behaviors of metal-

Chemical Society Reviews, 54 (2025) 367-395 https://doi.org/310.1039/D1034CS00432A.

[118]. M.W.N. Leoi, X.T. Zheng, Y. Yu, J. Gao, D.H.S. Ong, C.Z.H. Koh, P. Chen, L. Yang, Redefining Metal Organic Frameworks in Biosensors: Where Are We Now?, ACS Applied Materials & Interfaces, (2025) (In Press) https://doi.org/10.1021/acsami.1024c19307.

[119]. A.C. Ishola, I. Albayati, B. Sohani, F. Iqbal, A.M. Aliyu, Assessment of materials for energy-efficient low-pressure hydrogen storage, in: Hydrogen Energy, CRC Press, 2025, pp. 222-251 https://doi.org/210.1201/9781003537816-9781003537813.

[120]. B.Y. Guan, L. Yu, X. Wang, S. Song, X.W. Lou, Formation of Onion-Like $NiCO_2$ S4 Particles via Sequential Ion-Exchange for Hybrid Supercapacitors, Advanced Materials, 29 (2017) 1605051 https://doi.org/1605010.1601002/adma.201605051.

[121]. L. Yu, J. . Yang, X.W. Lou, Formation of CoS_2 nanobubble hollow prisms for highly reversible lithium storage, Angewandte Chemie International Edition, 55 (2016) 13620-13624 https://doi.org/13610.11002/anie.201606776

IRANIAN JOURNAL OF GAS ENGINEERING

Volume 12 / Issue 1 / NO. 21 / Summer 2025 / Pages 30-53

Journal Homepage: www.ijge.irangi.org

A Review of Metal-Organic Framework Nanocomposites and their Application in Gas Storage

Mohammad Reza Abdi[1], Nahid Sarlak[2]*, Mohammad Hossein Mehrarad[3], Mehrnaz Shahraeini[4]

1. Ph.D. student, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Lorestan University, Khorramabad, Iran
2. Associate proffesor, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Lorestan University, Khorramabad, Iran
3. Deputy of Commercialization, Research and Technology Management, National Iranian Gas Company, Tehran, Iran
4. Senior Expert in Energy and Carbon Project Control, Energy and Carbon Management, National Iranian Gas Company, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

REVIEW ARTICLE

Article History:
Received: 02 February 2025
Revised: 26 April 2025
Accepted: 07 May 2025

Keywords:
Metal-organic framework nanocomposites
Gas storage
Gas absorption and separation
Methane
Hydrogen
Carbon dioxide

ABSTRACT

This article comprehensively reviews metal-organic framework (MOF) nanocomposites and their role in gas storage, which are considered to be one of the newest and most efficient materials for storing industrial and energy gases. Due to their high specific surface area, tunable porous structure, and good thermal and chemical stability, these materials are combined with nanoparticles to improve the adsorption capacity and selectivity of gases such as hydrogen, methane, and carbon dioxide. This study reviews the structure, synthesis methods (e.g., hydrothermal, sonochemical, etc.), storage mechanisms (physical and chemical adsorption), and applications in storing of hydrogen, methane, carbon dioxide, noble and toxic gases. MOFs are produced using various methods such as hydrothermal, sonochemical, and microwave, each of which has its characteristics. A table of storage capacities is provided for gases. In addition, the incorporation of MOFs with various nanoparticles increases their capacity and performance, and improves their stability and selectivity. The classification of MOFs (IRMOF, ZIF, MIL) and the role of nanoparticles (palladium, carbon nanotubes) are also reviewed. Despite the high potential, challenges such as production costs, stability, scalability, and environmental constraints remain. Suggestions for new research include green synthesis methods interdisciplinary collaborations and technological advances, promising a bright future for sustainable energy technologies and environmental protection.s.

DOR: 20.1001.1.25021087.1404.02.17

How to cite this article

M.R. Abdi, N. Sarlak, M.H. Mehrarad, M. Shahraeini, A review of Metal-Organic Framework Nanocomposites and their Application in Gas Storage. *Iranian Journal of Gas Engineering*. 2025; 12(1): 30-53. (https://www.ijge.irangi.org/article_725704.html)

* Corresponding Author.
E-mail address: sarlak.n@lu.ac.ir, (N. Sarlak).

Available online 22 Jun 2025

25885-5251/© 2014 The Authors. Published by Iranian Gas Institute.
This is an open access article under the CC BY license. (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0)