



Semnan University



Research Article

Development and Optimization Synthesis of MIL-101(Cr) by Ultrasound Irradiation Using Response Surface Methodology

Ahmad Nikseresht^{*✉}, Hojatolah Normohamadi

Department of Chemistry; Payame Noor University (PNU); P.O.Box; 19395-4697 Tehran; Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 19/Apr/2023

Revised: 03/Jan/2024

Accepted: 04/Jan/2024

Keywords:

Mil-101(Cr), Ultrasonic irradiation, Response surface methodology, Metal-organic framework, Terephthalic acid, Analysis of variance.

ABSTRACT

MIL-101(Cr) stands as one of the extensively researched chromium-based metal-organic frameworks, comprised of chromium metal ions and terephthalic acid ligands. This study introduces an innovative approach to MIL-101(Cr) synthesis by employing ultrasound (UTS) irradiation. Our primary objective revolved around optimizing key operational parameters, namely time and temperature, using the central composite design method. Subsequently, we conducted an in-depth analysis using variance analysis to understand their respective impacts. To predict process behaviour, we developed quadratic equations under varying conditions, achieving a remarkable R^2 value of 0.9998 to relate parameters and synthesis yield. Results revealed a more pronounced influence of time variation compared to temperature on the synthesis process. Moreover, we subjected the synthesized MIL-101(Cr) to rigorous characterization using FT-IR, XRD, SEM, TGA, and N_2 physisorption techniques. Our findings showcased the synthesized MIL-101(Cr) possessing exceptional characteristics, including an ultra-high specific surface area ($2143 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), substantial pore size ($0.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), and excellent thermal, chemical, and water stability. Further examination indicated the presence of microporous windows, mesoporous cages, and uniform octahedral particles ranging in size between 125-260 nm.

Notably, our study emphasized the energy efficiency of UTS irradiation over conventional electric (CE) heating, highlighting its potential as a quicker, more efficient, and environmentally friendly alternative to conventional synthesis methods.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.30396.2167>

© 2024 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate Professor of Organic Chemistry. E-mail address: ahmad.nikseresht@pnu.ac.ir.

How to cite this article: Nikseresht, A., & Normohamadi, H. (2024). Development and Optimization Synthesis of MIL-101 (Cr) by Ultrasound Irradiation Using Response Surface Methodology. *Applied Chemistry Today*, 19(71), 223-246. (in Persian)

توسعه و بهینه‌سازی سنتز MIL-101(Cr) به روش فراصوت با استفاده از روش سطح

پاسخ

احمد نیک‌سرشت^{*}؛ حجت‌الله نورمحمدی

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۱/۳۰	چارچوب MIL-101(Cr) یکی از مورد مطالعه‌ترین چارچوب‌های آلی-فلزی با پایه کروم است. این چارچوب از یون کروم و لیگاند ترفتالیک‌اسید تشکیل شده است. در این مطالعه، به منظور توسعه روش‌های کارآمد سنتز جایگزین، از روش فراصوت سنتز استفاده شد. بهینه‌سازی بازده این چارچوب آلی-فلزی با مطالعه دو پارامتر اساسی، یعنی دما و زمان، با استفاده از روش سطح پاسخ انجام شد. تأثیر این پارامترها از طریق طراحی مرکب مرکزی (CCD) ^۲ بهینه‌شده و رفتار آن‌ها با استفاده از آنالیز واریانس مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. یک معادله درجه دوم برای پیش‌بینی رفتار فرآیند در شرایط مختلف با R^2 برابر با ۰/۹۹۹۸ ارائه شده است. که نشان‌دهنده همپوشانی مناسب داده‌های تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل ارائه شده، برای میزان بهینه بازده است. پارامترهای حاصل از آنالیز واریانس، نشان می‌دهند که زمان اثر معنی‌دارتر و نقش مؤثرتری در مدل ایفای کند. ساختار نانوتربکیب تهیه شده، با استفاده از تکنیک‌های طیف‌سنجی پراش پرتوی ایکس، طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، آنالیز توزین حرارتی، میکروسکوپ الکترونی روبشی و اندازه‌گیری سطح ویژه مواد و تخلخل سنجی جذب و واجذب نیتروژن به روش BET شناسایی شد. این ماده یک سطح ویژه بسیار بالا ($2143 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)، حجم حفره بزرگ ($0/8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)، پایداری حرارتی/شیمیایی/آب خوب دارد. همچنین نتایج حاصل از سنتز با استفاده از حمام فراصوت، نشان داد که ذرات دارای حفره‌های ریز متخلخل، قفس‌های مزوپور و شکل هشت‌وجهی یکنواخت با اندازه متوسط ۱۲۵ تا ۲۶۰ نانومتر هستند. میزان مصرف انرژی تابش فراصوت، بسیار کمتر از روش‌های هیدروترمال و سولوترمال است. بنابراین می‌توان گفت که فن‌آوری فراصوت، سبزتر، سریع‌تر و کارآمدتر از روش‌های گرمایش الکتریکی مرسوم است.
بازنگری مقاله: ۱۴۰۲/۱۰/۱۳	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۱۰/۱۴	
کلمات کلیدی:	
MIL-101(Cr)، امواج فراصوت، روش سطح پاسخ، چارچوب‌های آلی-فلزی، ترفتالیک‌اسید و آنالیز واریانس.	

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.30396.2167>This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFها) ^۱ که پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل (PCP) ^۲ نیز نامیده می‌شوند نوع جدید و کاربردی از مواد میکرومتخلخل هستند [۱-۳]. در ۳۰ سال اخیر، تحقیقات علمی روی توپولوژی و کاربردهای احتمالی این MOFها بسیار زیاد شده است. این چارچوب در واقع گروهی از مواد بلوره‌ای با یک ساختار حفره سه‌بعدی است که از اتم‌های فلز و لیگاند‌های آلی تشکیل شده است. جفت‌شدگی فضایی مراکز اتم فلز و استفاده از لیگاند‌های مختلف به این ماده امکان کنترل اندازه حفره و

^a Central composite design^b Metal-organic framework^c Porous coordination polymer

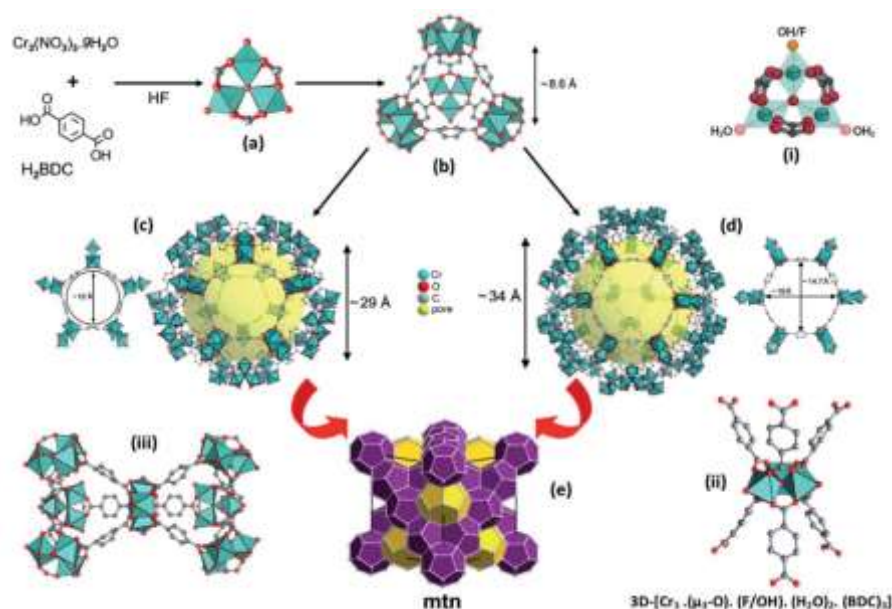
بسیاری دیگر از خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد می‌دهد [۴ و ۵]. یک ویژگی مهم چارچوب‌های آلی-فلزی مربوط به تخلخل بسیار بالا و سطح ویژه لانگ‌مویر خارق‌العاده آن‌ها (این سطح ممکن است از $10000 \text{ m}^2/\text{g}$ بیشتر شود) است [۶ و ۸]. این ویژگی باعث می‌شود، تا مواد MOF نقش مهمی در کاربردهای خاص مانند ذخیره و جذب گازها [۹ و ۱۰]، سنسور [۱۱] و [۱۲]، رسانش پروتون [۱۳ و ۱۴] و انتقال دارو [۱۵ و ۱۶] داشته باشند.

مواد چارچوب‌های موسسه لاوازیه^d (MIL) یکی از مورد مطالعه‌ترین مواد برای MOFها هستند. M(III) ترفتالاتها (M = Cr, Fe, Al, V, Mn, In به ترتیب اهمیت) به همراه مشتقات ترفتالات و گونه‌های ترفتالات طویل می‌توانند نوع خاصی از MOFها را بسازند. چهار M(III) ترفتالات متخلخل و شناخته‌شده (و مشتقات ترفتالات) عبارت‌اند از MIL-47/MIL-53، MIL-88، MIL-100، MIL-101 و MIL-101. این مواد جزء شناخته‌شده‌ترین انواع MOFها به‌ویژه از نظر کاربرد احتمالی هستند. اکثر مواد MIL از Cr^{3+} ، Fe^{3+} و Al^{3+} به‌عنوان خوشه‌های یون فلزی به همراه مشتقات ترفتالات و گونه‌های شبیه به ترفتالات به‌عنوان لیگندهای آلی استفاده‌کنند [۵]. MOFهای سری MIL-101 توپولوژی مشابه زئولیت دارند. ولی مورفولوژی سطح، تراکم و اندازه حفره متفاوتی دارند. به‌عنوان مثال، MIL-101(Fe) و MIL-101(Cr) دارای توپولوژی و ساختار مشابهی هستند و هر دو به‌خوبی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. MIL-101(Fe) از زنجیرهای هشت‌وجهی Fe(III) به‌عنوان واحدهای ساختاری ثانویه (SBU)^q و ۴،۱-بنزن‌دی‌کربوکسیلیک اسید تشکیل شده‌است [۱۷]. MIL-101(Fe) خواص کاتالیستی خوبی دارد، و تحت شرایط خاص، برخی از یون‌های Fe^{3+} آن به Fe^{2+} تبدیل می‌شوند. که نقش فعال‌سازی خوبی در کاربردهای کاتالیستی خواهد داشت.

MIL-101(Cr) یکی از معروف‌ترین مواد از سری MIL و یکی از شناخته‌شده‌ترین MOFهای کنونی است. تحقیقات علمی در زمینه توپولوژی و کاربردهای احتمالی مواد MIL-101(Cr) در ۳۰ سال گذشته به شدت در حال رشد بوده‌است. همان‌طور که در شماتیک ۱ نشان داده شده‌است، سلول واحد MIL-101(Cr) از تریمرهای کروم (III) تشکیل شده‌است، که توسط اسید ترفتالیک (H_2BDC) به هم متصل شده‌اند، تا یک ابر چهاروجهی (ST)^q ایجاد کنند، که به‌عنوان واحد ساختمانی ثانویه (SBU) این MOF عمل می‌کند (شماتیک ۱b). هر تریمر شامل سه هشت‌وجهی است که اتم فلز در مرکز هر هشت‌وجهی قرار دارد (شماتیک ۱a): دو تا از آن‌ها دارای یک مولکول آب هستند، که به آن متصل است، در حالی که سومی بسته به شرایط سنتزی به یک یون هالید یا هیدروکسید متصل است (شماتیک ۱i). هر هشت‌وجهی به‌وسیله گروه‌های کربوکسیلیک دو مولکول BDC^q در دو طرف به یکی دیگر متصل می‌شود، که چهار اتصال با دو مولکول دیگر و در مجموع شش پیوند

^d Material of Institut Lavoisier^e Secondary building units^f Super tetrahedron^g Terephthalic acid deprotonated

کربوکسیلیک دوتایی در هر تریمر ایجاد می کند (شماتیک ii و iii). تمام هشت وجهی ها از طریق همان اتم μ_3 -OXO موجود در یک رأس که به سمت مرکز تریمر است، به هم متصل می شوند (شماتیک a(i)). تریمرها، چهار رأس چهاروجهی SBU را اشغال می کنند، در حالی که لیگاندهای آلی شش لبه ابر چهاروجهی را برای ایجاد ساختار ریز متخلخل با قطر دهانه حفرات Å ۸/۶ اشغال می کنند (شماتیک b). فرمول آن $[Cr_3(O)X(BDC)_3(H_2O)_2]$ است (که BDC ترفتالیک اسید و X نیز OH^- یا F^- است) [۱۸]. ساختار آن به شدت شبیه به توپولوژی زئولیت MTN است، که در شماتیک 1e مشاهده می شود. MIL-101(Cr) دارای دو قفس مزومتخلخل با اندازه متفاوت و قطر حدود ۲۹ و ۳۴ آنگستروم است (شماتیک c و d). و قطر دهانه حفرات آن نیز تا ۱۶ آنگستروم می رسد. در حالی که سطح ویژه BET آن معادل $4100 \text{ m}^2/\text{g}$ است. MIL-101(Cr) در انتهای ساختار مولکولی خود دارای مولکول های آب بلورهای است، که تحت شرایط خلأ یا دمای بالا حذف می شوند، و همین باعث می شود، سایت های فلزی اشباع نشده (یعنی سایت های اسیدی لویس) داشته باشد [۱۹]. MIL-101(Cr) تخلخل بسیار بالا، خواص فیزیکی شیمیایی خوب و پایداری شیمیایی دارد، و به همین دلیل به طور گسترده در الکتروکاتالیست [۲۰]، فوتوکاتالیست [۲۱]، جذب آلاینده ها [۲۲]، غشاهای بستر آمیخته [۲۳]، تشخیص مولکول ها [۲۴]، دارورسانی [۲۵] و غیره استفاده می شود.



شماتیک ۱) نمایش چارچوب آلی-فلزی (a: MIL-101(Cr) تریمر SBU. (b) ساختار ابر چهاروجهی (ST). (c) ساختار قفس مانند پنج ضلعی کوچک تر. (d) ساختار قفس مانند شش ضلعی بزرگ تر. (e) توپولوژی MTN زئولیت. (i) ساختار دقیق تریمر پایه MOF. (ii) یک واحد اتصال SBU/لینکر. (iii) اتصال گوشه اشتراک^h ST ها MOF. با اقتباس از رفرنس های [۳۶-۴۰].

^h Corner-sharing connection

در حد دانش ما، به‌ندرت گزارش در زمینه مطالعات مربوط به توسعه و سنتز MIL-101(Cr) با استفاده از روش فراصوت ثبت شده است [۴۱]. به همین دلیل، در ادامه پژوهش‌های ما در رابطه با ارتقای ساختارهای آلی-فلزی [۲۶-۳۵]، در این تحقیق، ما سعی داشتیم، تا با بهینه‌سازی دو پارامتر اصلی، یعنی دما و زمان، به روش سطح پاسخ با استفاده از حمام فراصوت، بازدهی این چارچوب آلی-فلزی را افزایش دهیم. این پارامترها از طریق طراحی مرکب مرکزی (CCD) بهینه‌سازی شده، و رفتار آن‌ها با استفاده از تحلیل واریانس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تحلیل واریانس نشان می‌دهند که مدل، از اعتبار و روایی قابل توجهی برخوردار است. و برای پیش‌بینی عملکرد سیستم مناسب و قابل اعتماد است. باید توجه داشت که میزان مصرف انرژی در روش تابش فراصوت به‌شدت کمتر از روش‌های هیدروترمال و سولوترمال است، بنابراین فناوری فراصوت نسبت به روش‌های گرمایش الکتریکی معمولی، به‌عنوان یک روش سبزتر، سریع‌تر و کارآمدتر مطرح می‌شود. به‌علاوه، سرعت توسعه این ماده، به‌ویژه در زمینه روش‌های سنتز آن، نیاز به ارائه روش‌هایی دارد که از نظر زیست‌محیطی مقرون‌به‌صرفه باشند.

مشاهده‌ی افزایش سرعت واکنش‌های سنتزی با روش فراصوت، با پدیده‌ی کاویتاسیون (حباب‌زایی صوتی) توضیح داده شده‌اند [۴۱-۴۲]. این فرایند شامل تشکیل، رشد و فروپاشی انفجاری حباب‌های ریز تحت شرایط فراصوت می‌باشد. انفجار این حباب‌ها منجر به ایجاد نقاطی داغ با دمای حدود 5000°C ، فشاری تا مرز ۱۰۰۰ اتمسفر و نسبت گرمایش/سرمایش قابل توجهی حدود 10^{10} s^{-1} می‌گردد. بنابراین واکنش‌های مختلف می‌توانند تحت شرایط فراصوت حتی در دمای اتاق تسریع داده شوند، زیرا دما و فشار لحظه‌ای بسیار زیاد است. بنابراین تسریع مشاهده شده در سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی ممکن است با نقاط داغ یا دما و فشار لحظه‌ای توضیح داده شوند. همچنین گزارش شده است که کاویتاسیون بیشتر به ویژگی‌های فیزیکی (مانند فشار بخار، چگالی و کشش سطحی محیط واکنش) وابسته است تا به خواص شیمیایی (مانند قطبیت، اسیدی و بازی بودن محیط واکنش) [۴۱-۴۵]. از آنجا که روش فراصوت حتی در دمای اتاق می‌تواند سبب تسریع در واکنش‌های شیمیایی گردد. از اینرو در مطالعه حاضر، مصرف حداقل انرژی و کاهش حداکثر دما، از اهمیت بسیار بالایی برخوردار بوده‌است. محدوده‌ی زمانی ۱۰ تا ۳۰ دقیقه و محدوده‌ی دمایی ۲۰ تا ۶۰ درجه سانتیگراد برای سنتز چارچوب آلی-فلزی، در کار حاضر، مورد بررسی قرار گرفته‌است.

۲- بخش تجربی

کروم (III) نیترات نونا‌هیدرات $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ به‌عنوان پایه برای سنتز ذرات MIL-101 استفاده شد، این ماده از شرکت Merck (آلمان) با خلوص ۹۹٪ خریداری شده‌است. بنزن دی‌کربوکسیلیک‌اسید (H_2BDC ، ۹۸٪)، اسید هیدروفلوئوریک (HF)، ۴۵-۴۰٪، از شرکت آلدریچ خریداری شد. همه واکنشگرهای خریداری شده، بدون خالص‌سازی بیشتر، مورد استفاده قرار گرفتند. از دستگاه فراصوت مدل (Sonic 6mx, 37 kHz, Polsonic, Warsaw, Poland) با حداکثر توان خروجی ۲۴۰ وات، برای ۱۳ آزمون جدول ۱ استفاده شده‌است.

جدول ۱. متغیرهای مستقل با پاسخ تجربی (درصد بازده) تحت شرایط فراصوت.

ردیف	زمان (دقیقه)	دما (°C)	بازده (%)
۱	۱۰	۲۰	۲۷/۵
۲	۱۰	۴۰	۳۲/۳
۳	۱۰	۶۰	۳۷/۲
۴	۲۰	۲۰	۲۸/۳
۵	۲۰	۴۰	۳۳
۶	۲۰	۴۰	۳۳
۷	۲۰	۴۰	۳۳
۸	۲۰	۴۰	۳۳
۹	۲۰	۴۰	۳۲/۹
۱۰	۲۰	۶۰	۳۸
۱۱	۳۰	۲۰	۲۸/۶
۱۲	۳۰	۴۰	۳۳/۲
۱۳	۳۰	۶۰	۳۸

۲-۱. سنتز MIL-101(Cr) تحت شرایط فراصوت

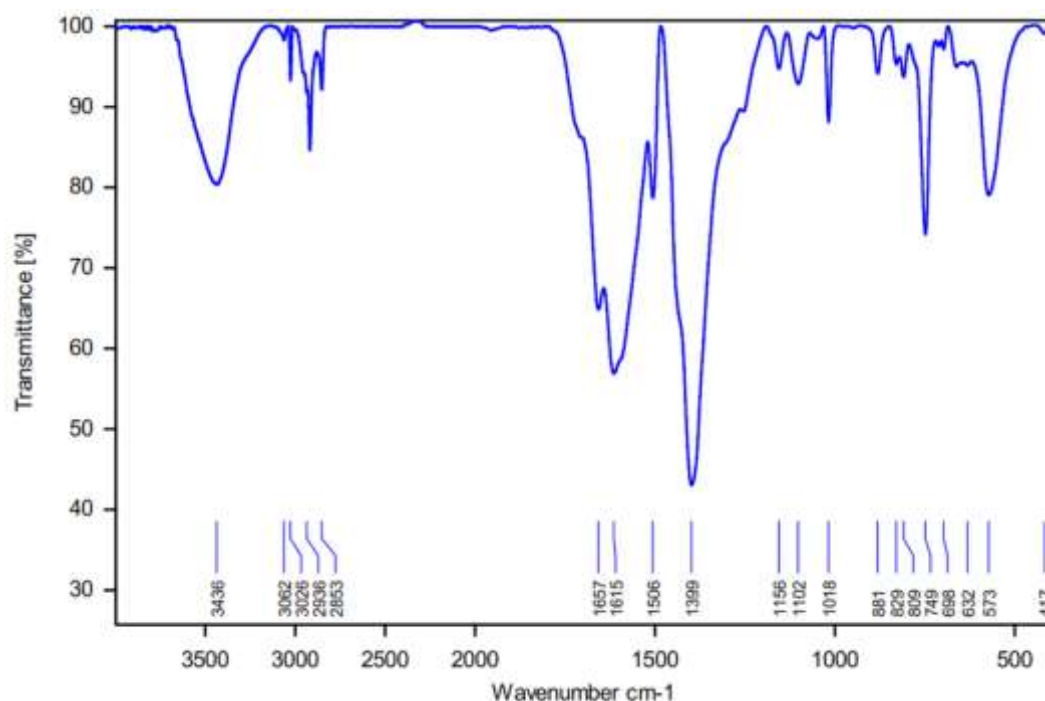
در ابتدا بعد از حل کردن ۲/۰۷ گرم (معادل ۵ میلی مول) از نیترات کروم نه‌آبه در آب دیونیزه و ۰/۸۳۹ گرم (معادل ۵ میلی مول) ۴،۱-بنزن دی کربوکسیلیک اسید در حلال DMF، محلول H₂BDC را قطره‌قطره به محلول کروم اضافه کرده، و ۲ میلی مول HF به مخلوط واکنش افزوده، سپس ظرف حاوی مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد درون حمام فراصوت قرار داده شد (آزمایش ۱۳ جدول ۱). بعد از سرد شدن محلول تا دمای اتاق آن را سانتریفیوژ کرده، و سپس رسوب جمع‌آوری شده، به منظور خالص سازی بیشتر به سوکسله منتقل و تحت جریان یکنواخت حلال DMF شسته شد. رسوب به دست آمده از مرحله قبل چندین مرتبه با آب دیونیزه شسته شد. و توسط سانتریفیوژ جداسازی شد، و به مدت یک شبانه‌روز در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شد، و محصول MIL-101(Cr) به صورت یک رسوب پودری شکل سبزرنگ به دست آمد. این روش سنتزی تحت شرایط مشابه برای سایر مدخل‌های جدول ۱ نیز انجام شد، و نتایج به دست آمده در آن ثبت شده است.

۳-۳. بحث و نتیجه گیری

۳-۱-۳- شناسایی چارچوب آلی-فلزی MIL-101 (Cr)

باهدف تأیید ساختار ترکیب سنتز شده با استفاده از تکنیک‌های شناسایی طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD)، دستگاه میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، دستگاه آنالیز توزین حرارتی (TGA)، اندازه‌گیری سطح ویژه مواد و تخلخل‌سنجی جذب و واجذب نیتروژن به روش BET مورد بررسی قرار گرفت، و نتایج این آنالیزهای به دست آمده به شرح ذیل است: طیف FT-IR چارچوب آلی-فلزی MIL-101 (Cr) در شکل ۱

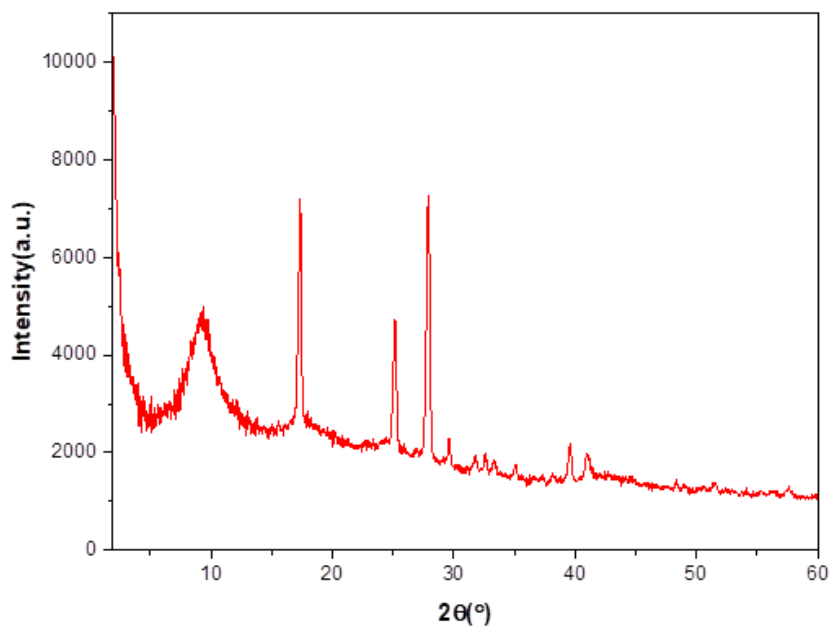
نشان داده شده است. به احتمال زیاد، قله‌های جذبی قوی در ناحیه 1400 cm^{-1} و 1615 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه کربونیل $[\nu_{\text{sym}} \& \nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2); (\text{O}-\text{C}-\text{O})]$ مربوط باشند. حضور قله جذبی در ناحیه 3436 cm^{-1} باید به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل OH نسبت داد. قله مربوط به ارتعاشات خمشی C-H حلقه بنزنی در ناحیه 882 cm^{-1} است. قله جذبی ارتعاش کششی گروه پل هیدروکسی $(\text{Cr}-\text{O}(\text{H})-\text{Cr})$ در ناحیه 573 cm^{-1} ظاهر شده است، که نشان دهنده تشکیل چارچوب آلی-فلزی است [۵۵ و ۴۶].



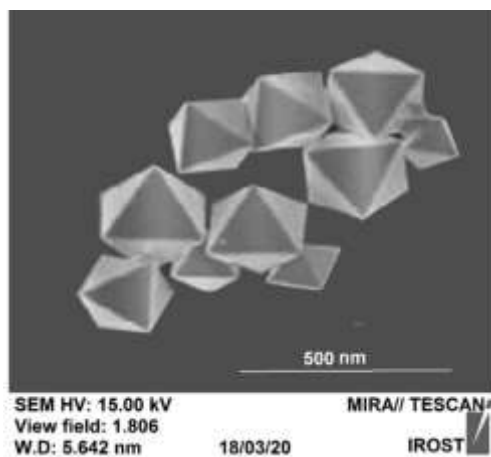
شکل ۱. الگوی FT-IR مربوط به MIL-101(Cr).

شکل ۲ الگوی XRD را برای MIL-101(Cr) سنتز شده را نشان می‌دهد. مقایسه قله‌های ظاهر شده با الگوهای گزارش شده در منابع علمی [۵۶-۵۷] تشکیل موفقیت‌آمیز MIL-101(Cr) را تایید می‌کند.

به منظور مشاهده خواص مورفولوژیکی چارچوب آلی-فلزی سنتز شده، ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی که در شکل ۳ نشان داده شده است، با خلوص بالا تجزیه و تحلیل شدند. تصاویر تشکیل بلورهای هشت وجهی کوچک با اندازه همگن در حدود ۱۲۵ تا ۲۶۰ نانومتر را نشان می‌دهند.



شکل ۲. الگوی پراش XRD مربوط به ساختار MIL-101(Cr).

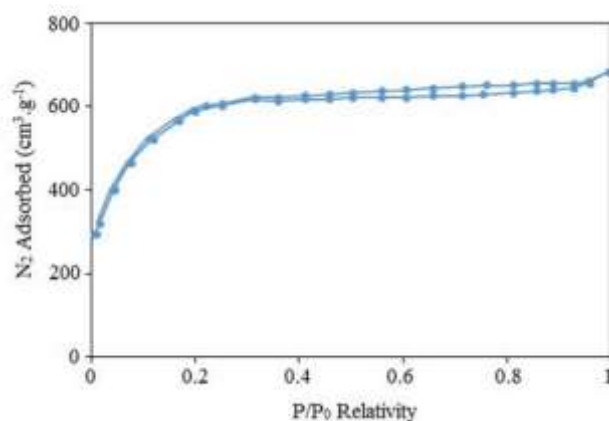


شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به ساختار MIL-101(Cr).

همه‌ی فرایندهای تبلور، شامل دو مرحله‌ی اصلی هسته‌زایی و رشد بلور می‌باشند. این دو مراحل به متغیرهای اصلی دما و زمان واکنش بستگی دارند. این پارامترها که نقش کلیدی در این فرایند ایفا می‌کنند، بر ویژگی‌های بلور اثر مستقیمی دارند [۴۱-۴۲]. تصویر SEM نمونه سنتز شده، به روش فراصوت نشان می‌دهد، که هسته‌زایی و رشد بلور بگونه‌ای است، که بلورهای کوچک و یکدستی را نمایش می‌دهد. بررسی اثر دما و زمان واکنش بر خصوصیت بلوری شدن MIL-101(Cr) نیازمند مطالعه سینتیکی واکنش است. معادله آرنیوس ($k=Ae^{-Ea/RT}$)، که برای بیان وابستگی ثابت سرعت به دما بیان می‌شود، نقش بسیار اساسی در مطالعه سینتیکی واکنش‌های شیمیایی دارد. و چنانچه محدوده تغییرات دمایی بسیار وسیع نباشد، می‌توان با تقریب خوبی از معادله آرنیوس استفاده کرد. در آینده می‌توانیم شاهد مطالعات سینتیکی جامعی در شرایط بهینه سنتزی

این چارچوب آلی-فلزی (در بازه زمانی و دمایی کار حاضر) باشیم. مطالعاتی با مبنا قراردادن معادله آرنیوس، سینتیکی شیمیایی سنتز برخی چارچوب‌های آلی-فلزی با سه روش فراصوت (US[□])، مایکروویو (MW[□]) و روش سولوترمال (CE[□]) را منتشر کرده‌اند [۴۱-۴۲]. نتایج این مطالعات نشان می‌دهند، که در یک دمای معین، میزان سنتز چارچوب آلی-فلزی، سرعت هسته‌زایی و سرعت رشد بلور به ترتیب $CE \gg MW > US$ کاهش می‌یابد. به منظور مقایسه، میزان انرژی‌های فعال سازی E_a و ضرایب پیش‌نمایی معادله آرنیوس A ، هم برای هسته‌زایی و هم رشد بلور، از طریق هر سه روش بررسی کردند. مشاهده گردید که هم برای هسته‌زایی و هم رشد بلور $E_a(US) > E_a(MW) > E_a(CE)$ به ترتیب $E_a(US) > E_a(MW) > E_a(CE)$ کاهش می‌یابد. به همین ترتیب ضرایب پیش‌نمایی A به طور مشابه $A(US) > A(MW) > A(CE)$ برای هسته‌زایی و رشد بلور کاهش یافت [۴۱-۴۲ و ۵۸].

همدماهای جذب/واجذب برای MIL-101 و نتایج آنالیز BET به ترتیب در شکل ۴ و جدول ۲ نشان داده شده‌است. طبق قوانین IUPAC برای طبقه‌بندی همدماها، همدمای جذب/واجذب N_2 را می‌توان با همدماهای نوع I با لوپ هیستریز نوع- H_2 شناسایی کرد. که پنجره‌های ریز متخلخل و قفس‌های مزوپور برای این ماده را نشان می‌دهد.



شکل ۴. منحنی‌های همدمای جذب/واجذب نیتروژن MIL-101(Cr).

جدول ۲. ویژگی‌های بافتی MIL-101(Cr).

مقدار	خواص ذاتی
۲۱۴۳	مساحت سطح ویژه $(m^2 \cdot g^{-1})$
۰/۸	حجم تخلخل $(cm^3 \cdot g^{-1})$
۱۳/۳	میانگین اندازه تخلخل (nm)

آنالیز توزین حرارتی (TGA)، برای اندازه‌گیری پایداری حرارتی MOF استفاده می‌شود، همان‌طور که در شکل ۵

ⁱ Ultrasound

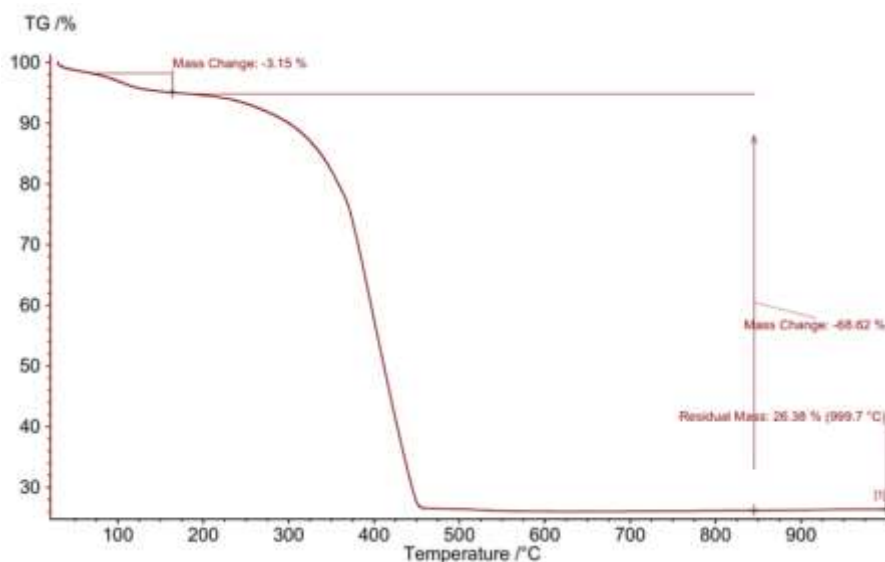
^j Microwaves

^k Conventional Electrical

^l Activation Energies

^m Pre-exponential Factors

نشان داده شده است، نمودار دارای سه مرحله است، مرحله اول در دمای 150°C - 70°C مربوط به حذف مولکول‌های حلال موجود در ساختار MOF است، و شامل $3/15\%$ وزن ساختار تجزیه شده می‌شود، مرحله دوم در دمای 450°C - 400°C است، و مربوط به حذف لیگاند آلی، H_2BDC ، در ساختار MIL-101(Cr) است که حدود 70% از وزن تجزیه شده را در بر گرفته است، باقیمانده درصد وزنی از دمای 450°C به بالا مربوط به باقیمانده نمک‌های کروم است و حدود 27% وزنی است [۵۹].



شکل ۵. الگوی مربوط به آنالیز توزین حرارتی (TGA)، MIL-101(Cr).

۳-۲- طراحی آزمایش CCDⁿ

در این مطالعه برای طراحی آزمایش‌ها و بهینه‌سازی میزان بازده، از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ (RSM) توسط نرم‌افزار (Design Expert 7.0 USA Statease) استفاده شد. همچنین برهمکنش‌های دو متغیر بر روی پاسخ (میزان بازده)، با استفاده از منحنی‌های برجسته مشخص گردید.

زمان (A) و دمای فرآیند (B) به‌عنوان پارامترهای مؤثر انتخاب شدند. میزان بازده نیز به‌عنوان پاسخی برای طراحی در نظر گرفته شده است. طراحی CCD شامل سه نوع نقطه بود: نقاط مکعبی^o، نقاط محوری^p و مرکزی^q. حداقل تعداد آزمایش‌ها برای بهینه‌سازی (MNE) را می‌توان با استفاده از معادله زیر تعیین کرد:

$$\text{MNE} = 2^f + 2f + N_0 \quad \text{رابطه ۳-۱}$$

جایی که f و N_0 به ترتیب به تعداد فاکتورها و نقاط مرکزی اشاره دارد. میزان بازده به‌عنوان پاسخی برای تجزیه و تحلیل رفتارهای پارامترها استفاده شد. اغلب پارامترهای دما و زمان، در مطالعات به‌عنوان پارامترهای مؤثر بر میزان بازده چارچوب‌های

ⁿ Central composite design

^o Factorial design points

^p Axial points

^q Center points

آلی-فلزی، گزارش شده است. در این مطالعه، بر اساس روش سطح پاسخ (CCD) مطالعات اولیه برای انتخاب پارامترهای مؤثر و تعیین محدوده آن‌ها انجام شد. دو پارامتر: دما و زمان برای بررسی اثرات آن‌ها بر میزان بازده MIL-101(Cr) تحت شرایط فراصوت انتخاب شدند. جدول ۱ شرایط آزمایش‌های پیشنهادی و پاسخ‌های آن‌ها را نشان می‌دهد.

در شرایط عملیاتی مختلف، سیزده آزمون برای بررسی خطای تجربی و تکرارپذیری داده‌ها بر میزان بازده سنتز چارچوب آلی-فلزی تحت شرایط فراصوت انجام شد. میزان بازده، برای هر آزمایش محاسبه شد. پس از معرفی پاسخ‌ها به نرم‌افزار، تحلیل رگرسیون نشان می‌دهد، که می‌توان تغییرات رفتاری فرآیند را با استفاده از یک معادله درجه دوم به صورت زیر پیش‌بینی کرد:

$$\text{Yield (UTS)} = +32.99 + 0.47 * \text{time} + 4.80 * \text{temperature} - 0.075 * \text{time} * \text{temperature} - 0.28 * \text{time}^2 + 0.12 * \text{temperature}^2$$

۳-۳- بررسی آماری نتایج به دست آمده توسط نرم‌افزار و بررسی نمودارهای سه‌بعدی و کانتور مدل‌های رگرسیونی

تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) برای مطالعه برهمکنش‌های تک‌عاملی و همچنین اثر متقابل و همچنین اثرات درجه دوم متغیرهای مؤثر، بر میزان بازده انجام شد. به منظور اعتبارسنجی و نزدیک شدن مدل به شرایط واقعی آزمایش‌ها و کاهش خطای کل، عبارت‌های با « (p-value) > Prob » کمتر از ۰/۰۵ در معادله نهایی گنجانده شد. با بررسی معادله درجه دوم مشخص شد، که عبارت‌های A، B، AB، A² و B² معنی‌دار بودند. تجزیه و تحلیل واریانس برای مدل درجه دوم در جدول ۳ ارائه شده است. F-value شاخصی برای ارزیابی نقش اثربخشی هر یک از عوامل در بهینه‌سازی فرآیند است. مقادیر F نشان‌دهنده، که دما در بین پارامترهای انتخابی با مقدار ۴۲۸۹۸/۴۳ بیشترین تأثیر را دارد. پارامتر دوم زمان با مقدار ۴۰۵/۴۸ بود. باین حال، مقدار بالای پارامتر دما نشان داد، که تأثیر قابل توجهی بر فرآیند تولید چارچوب آلی-فلزی دارد. مقادیر F-value و P-value برای مدل به ترتیب برابر با ۳۰/۸۶۷۵ و ۰/۰۰۰۱ بود. این مقادیر نشان می‌دهند، که مدل دارای اعتبار و روایی قابل توجهی است، و برای پیش‌بینی رفتار سیستم، مناسب و قابل اعتماد است. همچنین، اثر متقابل بین پارامترهای دما و زمان، دارای مقدار F برابر با ۶/۹۸ است.

مقایسه مقادیر F-value و P-value توان دوم این دو متغیر (زمان، دما، B²) نشان می‌دهد، که A² به دلیل پایین‌ترین بودن مقدار P-value و بالاتر بودن مقدار F-value اثر معنی‌دارتر و نقش مؤثرتری در مدل ایفا می‌کند. ظاهر شدن عبارت "معنی‌دار نیست" در مقابل عبارت "عدم تناسب" نشان‌دهنده اعتبار مدل برای پیش‌بینی رفتار فرایند است [۶۰].

^r Lack of Fit

جدول ۳) آنالیز انحراف معیار میزان بازده تحت شرایط فراصوت برای سطح پاسخ مدل درجه دوم

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-Value	p-value Prob > F	
Model	139.78	5	27.96	8675.30	< 0.0001	Significant
A-UTS time	1.31	1	1.31	405.48	< 0.0001	
B-UTS temp.	138.24	1	138.24	42898.43	< 0.0001	
AB	0.022	1	0.022	6.98	0.0333	
A ²	0.21	1	0.21	65.22	< 0.0001	
B ²	0.43	1	0.43	13.21	0.0084	
Residual	0.023	7	3.222			
Lack of Fit	0.015	3	4.852	2.43	0.2058	Not significant
Pure Error	8.000	4	2.000			
Cor Total	139.80	12				

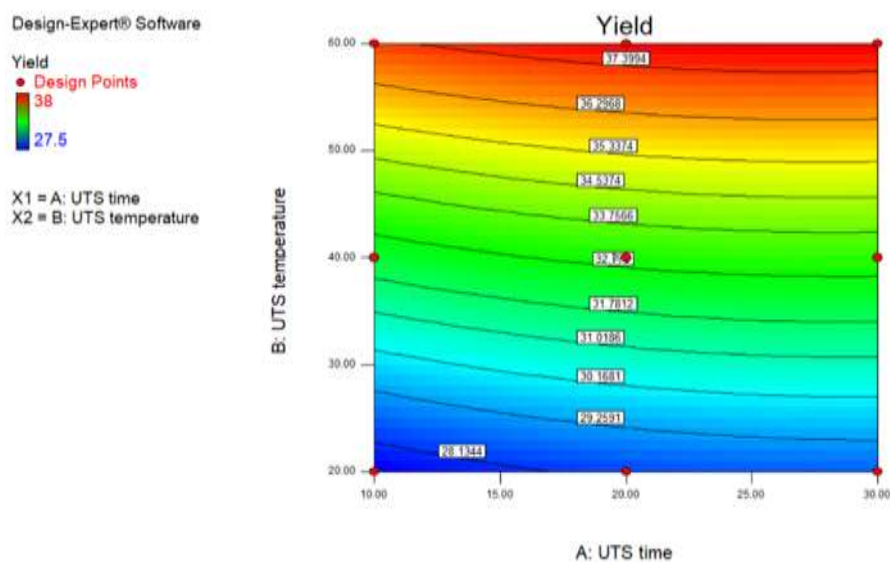
جدول ۴) ضرایب رگرسیون ANOVA برای مدل درجه دوم سطح پاسخ میزان بازده واکنش به شرح زیر است:

R ²	0.9998	Std. Dev.	0.057
R ² -Adj	0.9997	Mean	32.98
Pred R-Squared	0.9990	C.V. %	0.17
Adeq Precision	273.128	PRESS	0.14

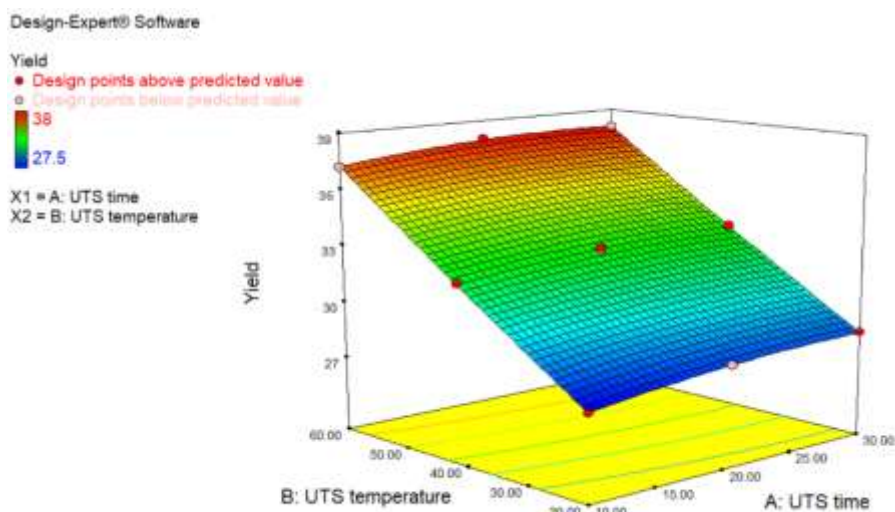
جدول ۴ ضرایب رگرسیون مدل ارائه شده توسط ANOVA را نشان می‌دهد. R² و R²-Adj شاخص‌های هستند، که همبستگی بین داده‌های پیش‌بینی شده و تجربی را اندازه‌گیری می‌کنند. نزدیک بودن مقادیر آن‌ها به واحد نشان می‌دهد، که به کارگیری ANOVA می‌تواند به خوبی رابطه بین متغیرهای مستقل و پاسخ‌ها را توضیح دهد [۶۶-۶۱]. مقادیر R² و R²-Adj به دست آمده برای مدل ۰/۹۹۹۸ و ۰/۹۹۹۷ بود. همچنین مقدار R-Squared (R²)=0.9998 (ضریب تشخیص) برای معادله به دست آمده، نشان‌دهنده همپوشانی مناسب داده‌های تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل ارائه شده، برای میزان بهینه بازده است. متأسفانه، مقدار R² همیشه با افزایش تعداد پارامترهای موجود در مدل افزایش می‌یابد. بر این اساس، برخی از متغیرهایی که نقش مهمی در مدل ندارند، یا نقش مهمی در آن ایفانمی‌کنند، باید در نظر گرفته شوند. استفاده از این شاخص با اصل صرفه‌جویی در تضاد است، که استفاده از پارامترهای بیشتری را تشویق می‌کند. در عوض، در نظر گرفتن داده‌های مربوط به ضریب تشخیص تعدیل شده (R²-adj) به عنوان یک شاخص می‌تواند بر این مشکل غلبه کند. به طور کلی، افزودن متغیرها به مدل، همیشه منجر به افزایش R²-adj نمی‌شود.

مقدار R²-adj نزدیک به واحد است، که قابلیت اطمینان مدل را تایید می‌کند. شرایط بهینه شده با استفاده از نرم‌افزار بدست می‌آید، زمانی که مقادیر و پاسخ به ترتیب در محدوده مورد نظر، تنظیم شوند. حداکثر میزان بهینه بازده چارچوب آلی-فلزی تحت شرایط فراصوت، در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲۰ دقیقه با مطلوبیت ۰/۹۶۶ به دست آمد. نرم‌افزار مورد استفاده تعامل بین دو متغیر مستقل را با استفاده از نمودار سه بعدی نشان می‌دهد، در حالی که سایر متغیرها ثابت هستند. برهمکنش‌های دوبعدی و سه بعدی بین دما و زمان (در سطح بهینه آن) بر میزان بازده فرآیند MIL-101 (Cr) سنتز شده، در شکل ۶ و ۷ نشان داده شده است. نمودار نشان می‌دهد، که دمای بهینه مورد نظر برای فرآیند MIL-101 (Cr) سنتز شده به روش

فراصوت 60°C است، که با زمان بهینه ۲۰ دقیقه، بهترین برهمکنش مثبت را دارد. و افزایش زمان در این شرایط منجر به افزایش راندمان فرآیند نمی‌شود. این پدیده را می‌توان با شرایط سینتیک واکنش توجیه کرد، اثر فوق‌العاده افزایش دمای محیط، اهمیت این پارامتر را در مدل پیشنهادی تایید می‌کند. به عبارت دیگر، این افزایش باعث افزایش تحرک یا انتشار سریع‌تر مولکول‌های درگیر در واکنش می‌شود.

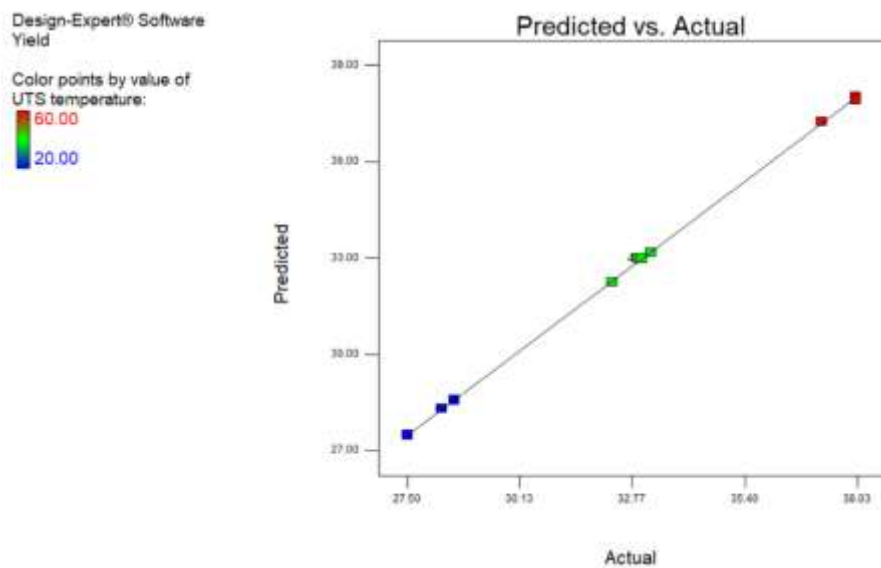


شکل ۶. نمایش دویبعدی تأثیر دما و زمان بر میزان بازده MIL-101(Cr) سنتز شده به روش فراصوت.



شکل ۷. نمایش دویبعدی تأثیر دما و زمان بر میزان بازده MIL-101(Cr) سنتز شده به روش فراصوت.

شکل ۸ مقایسه بین داده‌های پیش‌بینی شده از نرم‌افزار و داده‌های واقعی (تجربی) را ارائه می‌دهد، که نشان می‌دهد مدل پیشنهادی، به خوبی تعاملات بین پارامترهای مستقل (دما و زمان) و همچنین اثرات آن‌ها را بر فرآیند تولید MIL-101(Cr) با این روش، پیش‌بینی کرده‌است.



شکل ۸. مقایسه بین مقادیر بازده نتایج تجربی با نتایج پیش‌بینی شده با استفاده از مدل ارائه‌شده توسط نرم‌افزار.

روش سنتز و شرایط فعال‌سازی تأثیر بسزایی بر مورفولوژی، سطح ویژه، راندمان تولید، پایداری ساختار و بلورینگی مواد MIL-101(Cr) دارد. به همین دلیل، روش سنتز یک عامل تعیین‌کننده برای ویژگی‌های MIL-101(Cr) است.

جدول ۱۵: مقایسه کار حاضر با برخی از روش‌های سنتز MIL-101(Cr) در شرایط بهینه واکنش‌ها.

مرجع	راندمان (%)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	زمان	دما (°C)	محیط واکنش	لیتر:فلز	ماده اولیه	روش	ردیف
کار حاضر	۳۸	۲۱۴۳	۰/۸	۲۰ min	۶۰	DMF/HF	۱:۱	Cr(NO ₃) ₃	امواج مستقیم فراصوت	۱
[۴۷]	۵۰	۴۲۳۰	۲/۱	۸ h	۲۲۰	H ₂ O/HF	۱:۱	Cr(NO ₃) ₃	هیدروترمال	۲
[۴۸]	۴۲	۳۱۶۰	۱/۵۴	۳۴ h	۲۱۰	H ₂ O	۱:۱	CrCl ₃	هیدروترمال	۳
[۴۹]	**	۱۵۸۲	۰/۷۹	۸ h	۲۰۰	H ₂ O/HF	۰/۷۵:۱	Cr(NO ₃) ₃	هیدروترمال	۴
[۵۰]	۴۸	۱۷۵۰	۰/۸۱	۱۵ h	۲۰۰	H ₂ O/H ₂ SO ₄	۱:۱	Cr(NO ₃) ₃	هیدروترمال	۵
[۵۰]	۳۶	۱۵۶۰	۰/۷۹	۱۵ h	۲۰۰	H ₂ O/HCl	۱:۱	Cr(NO ₃) ₃	هیدروترمال	۶
[۵۰]	۲۷	۵۹۰	۰/۵۶	۱۵ h	۲۰۰	H ₂ O/HCOOH	۱:۱	Cr(NO ₃) ₃	هیدروترمال	۷
[۵۱]	۸۳	۲۴۵۳	۱/۱۶	۲۴ h	۱۶۰	DMF/H ₂ O	۱:۱	Cr(NO ₃) ₃	سولوترمال/مایکروبیو	۸
[۴۸]	۳۸	۳۱۹۶	۱/۵۵	۱ h	۲۱۰	H ₂ O	۱:۱	CrCl ₃	هیدروترمال/مایکروبیو	۹
[۵۲]	۳۵	۱۸۱۹	۱/۴۷	۴ min(MW)/۱۲ h	۲۱۰	H ₂ O	۱:۱	CrCl ₃	هیدروترمال/مایکروبیو	۱۰
[۵۲]	۳۹	۱۸۹۷	۱/۵۴	۴ min(MW)/۳ h	۲۱۰	H ₂ O/NaOH	۱:۱	CrCl ₃	هیدروترمال/مایکروبیو	۱۱
[۴۸]	۳۷	۳۲۲۳	۱/۵۷	۱۵ min	۲۱۰	H ₂ O/NaOH	۱:۱	CrCl ₃	هیدروترمال/مایکروبیو	۱۲
[۵۳]	۵۵	۴۰۰۴	-	۱۵ min	۲۲۰	H ₂ O	۱:۱	Cr(NO ₃) ₃	هیدروترمال/مایکروبیو	۱۳
[۵۴]	-	۲۷۶۴	۱/۷	۴ h	۲۲۰	-	۱/۵:۱	Cr(NO ₃) ₃	مکانیکی/شیمیایی	۱۴
[۵۴]	-	۳۴۳۹	۲/۳	۴ h	۲۲۰	H ₂ O/HF	۱:۱	Cr(NO ₃) ₃	مکانیکی/شیمیایی	۱۵

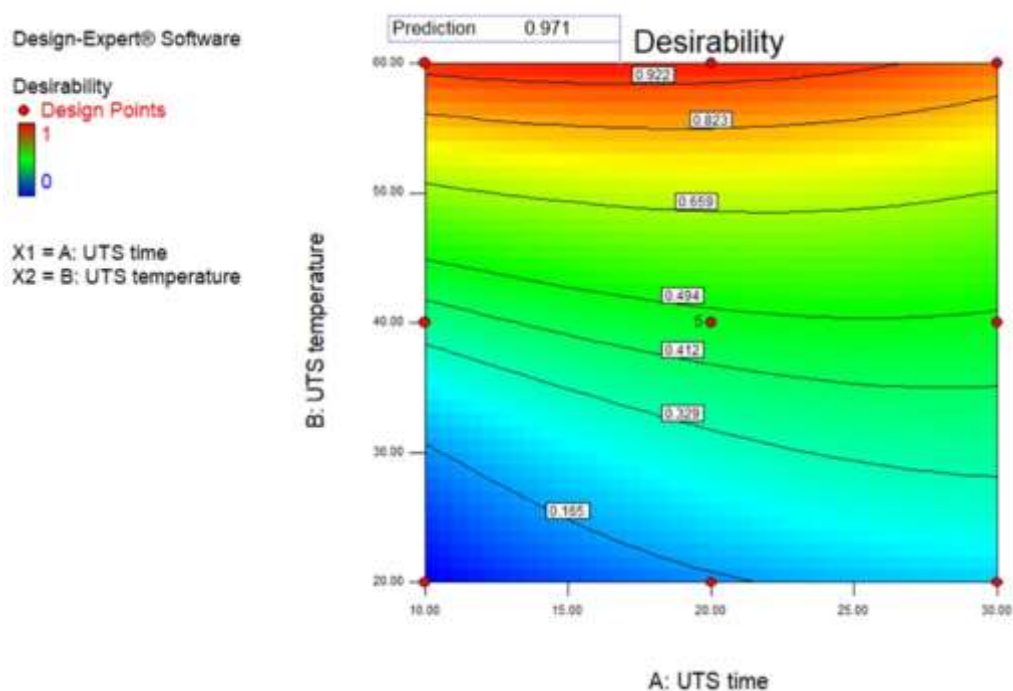
*راندمان براساس نمک کروم محاسبه شده‌است.

**داده گزارش نشده‌است.

در حال حاضر، رایج‌ترین روش سنتز آن‌ها شامل روش هیدروترمال، سولوترمال، استفاده از امواج ماکروویو و روش قالب‌گیری^۵ است. یکی از ضرورت‌های انجام این مطالعه، کمیاب بودن کارهای منتشر شده با استفاده از روش فراصوت، در خصوص سنتز و بهینه‌سازی MIL-101(Cr) است. جدول ۵ برخی از روش‌های سنتز برای ساخت MIL-101(Cr) را نشان می‌دهد.

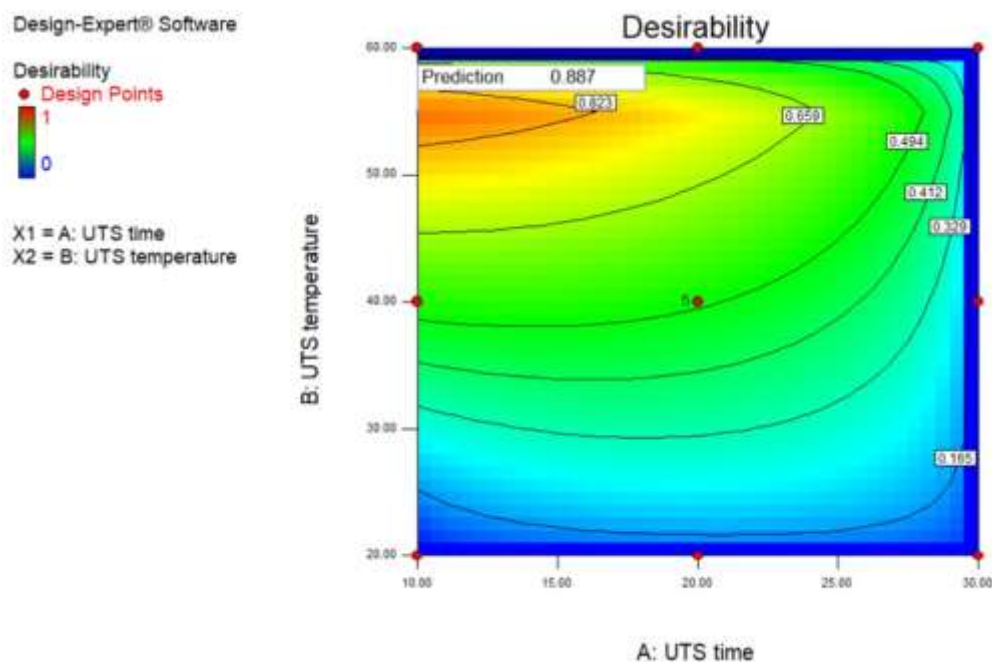
۳-۳- بهینه‌سازی

در این کار ابتدا بهینه‌سازی، در شرایط "بدون تنظیم مقدار فاکتورها" که به آن بهینه‌سازی بدون محدودیت گفته می‌شود، مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در بهینه‌سازی بدون تنظیم فاکتورها، تمام فاکتورها در محدوده خود قرار گرفته و میزان بازده که تابع هدف می‌باشد، در حالت بیشینه قرار می‌گیرد. محدوده پاسخ بین ۲۷/۵٪ تا ۳۸٪ است، که با $Importance=3$ در بهینه‌سازی، انجام شد. درصد بازده مدل در نقطه انتخابی بهینه، برای داده‌های مدل با مطلوبیت ۰/۹۷ برابر ۳۸٪ به دست آمده است (شکل ۹). لازم به ذکر است که درجه مطلوبیت، نشانگر درجه و صول به هدفی است که برای نقطه انتخابی میزان بازده، در نظر گرفته شده است. این عدد بین صفر تا یک متغیر است. هر چه قدر این عدد به یک نزدیک باشد، بهینه‌سازی بهتری انجام شده است.



شکل ۹. درجه مطلوبیت فاکتورهای زمان و دما بر میزان درصد بازده در شرایط بدون تنظیم مقدار فاکتورها.

^۵ Template method



شکل ۱۰. درجه مطلوبیت فاکتورهای زمان و دما بر میزان درصد بازده در شرایط بهینه‌سازی با محدودیت.

با تنظیم مقدار فاکتورهای انتخابی که به آن "بهینه‌سازی با محدودیت" می‌گویند، فاکتور دما بر روی مقدار ۵۵ درجه سانتیگراد تنظیم شده و میزان فاکتور زمان بر روی فاکتور کمینه قرار می‌دهیم. در این حالت، میزان درصد بازده در نقطه انتخابی بهینه، برای داده‌های مدل با مطلوبیت ۰/۸۸۷ برابر ۳۶٪ به دست آمده است (شکل ۱۰).

۴- نتیجه‌گیری

روش سنتز و شرایط فعال‌سازی تأثیر بسزایی بر مورفولوژی، سطح ویژه، راندمان تولید، پایداری ساختار و بلورینگی مواد MIL-101(Cr) دارد. به همین دلیل، روش سنتز یک عامل تعیین‌کننده برای ویژگی‌های MIL-101(Cr) است. در کار حاضر، سطح ویژه و حجم حفرات به ترتیب برابر با $2143 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ و $0.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ که نسبت به سایر روش‌های هزینه‌بر، مقادیری قابل توجه هستند. MIL-101(Cr) یک MOF میکرو متخلخل است که ماکزیمم دهانه حفرات آن حدود ۱۶ آنگستروم است. اندازه حفرات کوچک در MIL-101(Cr) برای نفوذ سریع و انتقال مولکول‌ها مناسب نیست، که این موضوع بر سرعت جذب و فعالیت کاتالیستی آن تأثیر منفی دارد. این ویژگی‌ها، به کاربردهای احتمالی آن در جذب و واکنش‌های کاتالیستی محدودیت‌هایی ایجاد می‌کنند. بنابراین، توسعه و گسترش اندازه حفرات در ساختار MIL-101(Cr) به‌عنوان یک راهکار مهم برای بهبود عملکرد آن مطرح می‌شود، که در حال حاضر یک موضوع پر جنب و جوش تحقیقاتی است. تحقیقات آتی در زمینه عامل دار کردن MIL-101(Cr) با استفاده از گروه‌های عاملی مختلف و ترکیب MIL-101(Cr) با نانو مواد به‌منظور تهیه مواد ترکیبی و چندعاملی ممکن است بسیار مفید باشند. در حال حاضر، رایج‌ترین روش سنتز آن‌ها شامل روش هیدروترمال، سولوترمال، استفاده از امواج ماکروویو و روش قالب‌گیری است. از آنجا که مطالعات سنتزی به روش فراصوت مربوط به این

چارچوب آلی-فلزی با استفاده از روش سطح پاسخ، بسیار کمیابند، لذا این مطالعه، می‌تواند بخشی از این خلاء موجود را پرکند. نتایج بدست آمده، نشان می‌دهند که میزان راندمان تولید شده به روش فرا صوت نسبت به سایر روش‌های گزارش شده، برتری ندارد. اما آنچه این روش را از سایر روش‌های سنتزی متمایز می‌سازد. صرفه‌جویی قابل توجه از مصرف انرژی و زمان است. به عبارت دیگر صرف زمان ۲۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، در مقایسه با یک روش سولوترمال (جدول ۵) که اغلب به دمای بالاتر از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و صرف زمان ۳۴ ساعت نیاز دارد، بسیار پایین و موفقیت‌آمیز است. زیرا از حیث میزان مصرف انرژی، روش فرا صوت در مقایسه با روش سولوترمال، به مراتب انرژی بسیار پایین‌تری نیاز دارد. بنابراین از نظر جنبه‌های زیست‌محیطی، روش ارائه شده بسیار مناسب است. همچنین، این روش نقش بسیار مؤثری در کاهش هزینه‌های عملیاتی ایفامی‌کند. زیرا روش فرا صوت نیاز به منبع حرارتی، چگالنده (کندانسور) و همزن مکانیکی یا مغناطیسی ندارد. به‌طور کلی روش ارائه شده، روشی سبز و دوستدار محیط‌زیست است. همچنین چشم‌انداز این مواد در آینده، چالش‌های ساخت آن‌ها در مقیاس صنعتی و کاربردهای احتمالی آن‌ها بررسی خواهند شد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه پیام نور به خاطر حمایت از این کار تحقیقاتی قدردانی خود را ابراز می‌دارند.

۶- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. (2004). Functional porous coordination polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2334–2375.
- [2] Rosi, N.L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D.T.; Kim, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O.M. (2003). Hydrogen storage in microporous metalorganic frameworks. *Science* 300, 1127–1129.
- [3] Long, J.R.; Yaghi, O.M. (2009). The pervasive chemistry of metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 38, 1213–1214.
- [4] Jiang, H.L.; Xu, Q. (2011). Porous metal-organic frameworks as platforms for functional applications. *Chem. Commun.* 47, 3351–3370.
- [5] Sakata, Y.; Furukawa, S.; Kondo, M.; Hirai, K.; Horike, N.; Takashima, Y.; Uehara, H.; Louvain, N.; Meilikhov, M.; Tsuruoka, T.; et al. (2013). Shape-memory nanopores induced in coordination frameworks by crystal downsizing. *Science* 339, 193–196.
- [6] Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y.B.; Aratani, N.; Choi, S.B.; Choi, E.; Yazaydin, A.O.; Snurr, R.Q.; O’Keeffe, M.; Kim, J.; et al. (2010). Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science* 329, 424–428.
- [7] Farha, O.K.; Yazaydin, A.O.; Eryazici, I.; Malliakas, C.D.; Hauser, B.G.; Kanatzidis, M.G.; Nguyen, S.T.; Snurr, R.Q.; Hupp, J.T. (2010). De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities. *Nat. Chem.* 2, 944–948.

- [8] Yulia, F.; Nasruddin; Zulys, A.; Ruliandini, R. (2019). Metal-Organic Framework Based Chromium Terephthalate (MIL-101 Cr) Growth for Carbon Dioxide Capture: A Review. *J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci.* 57, 158–174
- [9] Murray, L.J.; Dinca, M.; Long, J.R. (2009). Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 38, 1294–1314.
- [10] Zhao, X.; Xiao, B.; Fletcher, A.J.; Thomas, K.M.; Bradshaw, D.; Rosseinsky, M.J. (2004). Hysteretic adsorption and desorption of hydrogen by nanoporous metal-organic frameworks. *Science* 306, 1012–1015.
- [11] Yanai, N.; Kitayama, K.; Hijikata, Y.; Sato, H.; Matsuda, R.; Kubota, Y.; Takata, M.; Mizuno, M.; Uemura, T.; Kitagawa, S. (2011). Gas detection by structural variations of fluorescent guest molecules in a flexible porous coordination polymer. *Nat. Mater.* 10, 787–793.
- [12] Achmann, S.; Hagen, G.; Kita, J.; Malkowsky, I.M.; Kiener, C.; Moos, R. (2009). Metal-organic frameworks for sensing applications in the gas phase. *Sensors* 9, 1574–1589.
- [13] Yamada, T.; Otsubo, K.; Makiura, R.; Kitagawa, H. (2013). Designer coordination polymers: Dimensional crossover architectures and proton conduction. *Chem. Soc. Rev.* 42, 6655–6669.
- [14] Sadakiyo, M.; Okawa, H.; Shigematsu, A.; Ohba, M.; Yamada, T.; Kitagawa, H. (2012). Promotion of low-humidity proton conduction by controlling hydrophilicity in layered metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 5472–5475.
- [15] Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P.K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R.E.; Serre, C. (2012). Metal-organic frameworks in biomedicine. *Chem. Rev.* 112, 1232–1268.
- [16] Taylor-Pashow, K.M.; Della Rocca, J.; Xie, Z.; Tran, S.; Lin, W. (2009). Postsynthetic modifications of iron-carboxylate nanoscale metalorganic frameworks for imaging and drug delivery. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 14261–14263.
- [17] Sun, J.; Yu, G.; Huo, Q.; Kan, Q.; Guan, J. (2014). Epoxidation of styrene over Fe(Cr)-MIL-101 metal-organic frameworks. *RSC Adv.* 4, 38048.
- [18] Férey, G.; Mellot-Draznieks, D.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I. (2005). A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science* 309, 2040–2042.
- [19] Hong, D.-Y.; Hwang, Y.K.; Serre, C.; Férey, G.; Chang, J.-S. (2009). Porous Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis. *Adv. Funct. Mater.* 19, 1537–1552.
- [20] Li, G.; He, X.; Yin, F.; Chen, B.; Yin, H. (2019). Co-Fe/MIL-101(Cr) hybrid catalysts: Preparation and their electrocatalysis in oxygen reduction reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* 44, 11754–11764.
- [21] Tang, Y.; Yin, X.; Mu, M.; Jiang, Y.; Li, X.; Zhang, H.; Ouyang, T. (2020). Anatase TiO₂@MIL-101(Cr) nanocomposite for photocatalytic degradation of bisphenol A. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 596, 124745.

- [22] Kavun, V.; van der Veen, M.A.; Repo, E. (2021). Selective recovery and separation of rare earth elements by organophosphorus modified MIL-101(Cr). *Microporous Mesoporous Mater.* 312, 110747.
- [23] Rajati, H.; Navarchian, A.H.; Rodrigue, D.; Tangestaninejad, S. (2021). Effect of immobilizing ionic liquid on amine-functionalized MIL-101(Cr) incorporated in Matrimid membranes for CO₂/CH₄ separation. *Chem. Eng. Process. -Process Intensif.* 168, 108590.
- [24] Zhao, X.; Wang, Y.; Li, J.; Huo, B.; Huang, H.; Bai, J.; Peng, Y.; Li, S.; Han, D.; Ren, S.; et al. (2021). A fluorescence aptasensor for the sensitive detection of T-2 toxin based on FRET by adjusting the surface electric potentials of UCNPs and MIL-101. *Anal. Chim. Acta* 1160, 338450.
- [25] Wang, Y.; Jia, M.; Wu, X.; Wang, T.; Wang, J.; Hou, X. (2019). PEG modified column MIL-101(Cr)/PVA cryogel as a sorbent in stir bar solid phase extraction for determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in water samples. *Microchem. J.* 146, 214–219.
- [26] Nikseresht, A., Daniyali, A., Ali-Mohammadi, M., Afzalinia, A., Mirzaie, A. (2017). Ultrasound-assisted biodiesel production by a novel composite of Fe (III)-based MOF and phosphotungstic acid as efficient and reusable catalyst. *Ultrason. Sonochem.* 37, 203-207.
- [27] Afzalinia, A., Mirzaie, A., Nikseresht, A., Musabeygi, T. (2017). Ultrasound-assisted oxidative desulfurization process of liquid fuel by phosphotungstic acid encapsulated in a interpenetrating amine-functionalized Zn (II)-based MOF as catalyst. *Ultrason. Sonochem.* 34, 713-720.
- [28] Nikseresht, A., Ghasemi, S., Parak, S. (2018). [Cu₃(BTC)₂]: A metal–organic framework as an environment-friendly and economically catalyst for the synthesis of tacrine analogues by Friedländer reaction under conventional and ultrasound irradiation. *Polyhedron* 151, 112-117.
- [29] Ghasemi, S., Yousefi, M., Nikseresht, A., Omidi, H. (2021). Covalent binding and in-situ immobilization of lipases on a flexible nanoporous material. *Process Biochem.* 102, 92-101.
- [30] Nikseresht, A., Shokri, N., Mohammadi, M., Afzalinia, A., Nosratollahi, S., Rostamizadeh, S. (2023). TMU-16-NH₂: A Metal–Organic Framework as an Efficient, Green, and Heterogeneous Catalyst for the Michael Addition Annulations for the Synthesis of a New Series of 2,4-Diphenylpyrido[4,3-d]Pyrimidines. *Polycycl. Aromat. Compd.* 1-16. <https://doi.org/10.1080/10406638.2023.2239980>.
- [31] Ghasemi, S., Yousefi, M., Nikseresht, A. (2023). Comparison of covalent and in situ immobilization of *Candida antarctica* lipase A on a flexible nonporous material. *3 Biotech.* 13(3), 99.
- [32] Nikseresht, A., Aderang, E. (2021). Encapsulation of phosphotungstic acid in the nanostructure of metal-organic framework as a heterogenous catalyst used for Fries rearrangement of O-acyloxy benzenes in para-situation. *J. Of Applied Chemistry*, 16 (61), 25-38. (in Persian)
- [33] Parak, S., Nikseresht, A., Alikarami, M. (2023). Biodiesel Production by a Novel Composite of Fe (III)-based MOF and Phosphomolybdic Acid as an Efficient and Heterogeneous Catalyst. *J. Of Applied Chemistry*, 18(67), 31-50. (in Persian)

- [34] Veisi, H., Nikseresht, A., Ahmadi, N., Khosravi, K., Saeidifar, F. (2019). Suzuki–Miyaura reaction by heterogeneously supported Pd nanoparticles on thio-modified multi walled carbon nanotubes as efficient nanocatalyst. *Polyhedron*, 162, 240-244.
- [35] Veisi, H., Nikseresht, A., Mohammadi, S., Hemmati, S. (2018). Facile in-situ synthesis and deposition of monodisperse palladium nanoparticles on polydopamine-functionalized silica gel as a heterogeneous and recyclable nanocatalyst for aerobic oxidation of alcohols. *Chinese J. Catal.* 39, 1044-1050.
- [36] Zorainy, M. Y., Alalm, M. G., Kaliaguine, S., Boffito, D. C. (2021). Revisiting the MIL-101 metal-organic framework: design, synthesis, modification, advances, and recent MIL applications. *J. Mater. Chem. A*, 9, 22159-22217.
- [37] Bhattacharjee, S., Chen, C., Ahn, W.-S. (2014). Chromium terephthalate metal–organic framework MIL-101: synthesis, functionalization, and applications for adsorption and catalysis, *RSC Adv.* 4(94), 52500–52525.
- [38] Zhao, T., Jeremias, F., Boldog, I., Nguyen, B., Henninger, S.K., Janiak, C. (2015). High-yield, fluoride-free and large-scale synthesis of MIL-101(Cr), *Dalton Trans.*, 44(38), 16791–16801.
- [39] A. Herbst, A., Janiak, C. (2017). MOF catalysts in biomass upgrading towards value-added fine chemicals, *CrystEngComm*, 19(29), 4092–4117.
- [40] Zou, M.; Dong, M.; Zhao, T. (2022). Advances in Metal-Organic Frameworks MIL-101(Cr). *Int. J. Mol. Sci.* 23, 9396.
- [41] Pourebrahimi, S., Kazemeini, M. (2018). A kinetic study of facile fabrication of MIL-101(Cr) metal-organic framework: Effect of synthetic method. *Inorganica Chim. Acta*, 471, 513-520.
- [42] Haque, E., Khan, N.A., Park, J.H., Jhung, S.H. (2010). Synthesis of a Metal–Organic Framework Material, Iron Terephthalate, by Ultrasound, Microwave, and Conventional Electric Heating: A Kinetic Study. *Chem. Eur. J.* 16, 1046 – 1052.
- [43]. Didenko, Y.T., Suslick, K.S. (2002). The energy efficiency of formation of photons, radicals and ions during single-bubble cavitation. *Nature*, 418(6896):394-7. PMID: 12140551.
- [44]. Flannigan, D., Suslick, K. (2005). Plasma formation and temperature measurement during single-bubble cavitation. *Nature*, 434, 52–55.
- [45] Cravotto, G., Cintas, P. (2007). The Combined Use of Microwaves and Ultrasound: Improved Tools in Process Chemistry and Organic Synthesis. *Chem. Eur. J.* 13, 1902.
- [46] Yin, D., Li, C., Ren, H., Shekhah, O., Liu, J, Liang, C. (2017). Efficient Pd@ MIL-101 (Cr) hetero-catalysts for 2-butyne-1, 4-diol hydrogenation exhibiting high selectivity. *RSC Advances*, 7(3), 1626-1633.
- [47] Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surblé, S., Margiolaki, I. (2005). A ChromiumTerephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area, *Science*, 309(5743), 2040–2042.

- [48] Khan, N. A., Kang, I. J., Seok, H. Y., Jung, S. H. (2011). Facile synthesis of nano-sized metal-organic frameworks, chromium-benzenedicarboxylate, MIL-101, *Chem. Eng. J.* 166(3), 1152–1157.
- [49] Du, P. D., Thanh, H. T. M., To, T. C., Thang, H. S., Tinh, M. X., Tuyen, T. N., Hoa, T. T., Khieu, D. Q. (2019). Metal-Organic Framework MIL-101: Synthesis and Photocatalytic Degradation of Remazol Black B Dye, *J. Nanomater.* 2019, 6061275.
- [50] Zhao, T., Jeremias, F., Boldog, I., Nguyen, B., Henninger, S. K., Janiak, C. (2015). High-yield, fluoride-free and large-scale synthesis of MIL-101(Cr), *Dalton Trans.* 44(38), 16791–16801.
- [51] Tan, B., Luo, Y., Liang, X., Wang, S., Gao, X., Zhang, Z., Fang, Y. (2019). Mixed-Solvothermal Synthesis of MIL-101(Cr) and Its Water Adsorption/Desorption Performance, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58(8), 2983–2990.
- [52] Soltanolkottabi, F., Talaie, M. R., Aghamiri, S., Tangestaninejad, S. (2019). Introducing a dual-step procedure comprising microwave and electrical heating stages for the morphology-controlled synthesis of chromiumbenzene dicarboxylate, MIL-101(Cr), applicable for CO₂ adsorption, *J. Environ. Manage.* 250, 109416.
- [53] Bromberg, L., Diao, Y., Wu, H., Speakman, S. A., Hatton, T. A. (2012). Chromium (III) Terephthalate Metal Organic Framework (MIL-101): HF-Free Synthesis, Structure, Polyoxometalate Composites, and Catalytic Properties, *Chem. Mater.* 24(9), 1664–1675.
- [54] Leng, K., Sun, Y., Li, X., Sun, S., Xu, W. (2016). Rapid Synthesis of Metal–Organic Frameworks MIL-101(Cr) Without the Addition of Solvent and Hydrofluoric Acid, *Cryst. Growth Des.* 16(3), 1168–1171.
- [55] Zhou, Z., Mei, L., Ma, C., Xu, F., Xiao, J., Xia, Q. Li, Z. (2016). A novel bimetallic MIL-101 (Cr, Mg) with high CO₂ adsorption capacity and CO₂/N₂ selectivity. *Chem. Eng. Sci.* 147, 109-117.
- [56] Gholipour, F., Rahmani, M., Panahi, F. (2022). Separation of 1-Naphthol from Wastewater Using HF-Free Microwave-Assisted Synthesized MIL-101(Cr): Kinetics, Thermodynamics and Reusability Studies. *ChemistrySelect*, 7(16), e202200096. <https://doi.org/10.1002/slct.202200096>.
- [57] Wu, Y., Liu, Y., Xu, J. (2018). Synthesis of amino-functionalized MIL-101(Cr) as high-performance HF gas sensor. *Chemistry, Materials Science*, <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:55447759>.
- [58] Gharibeh, M., Tompsett, G.A., Conner, W.C., Yngvesson, K.S. (2008). Microwave Synthesis of SAPO-11 and AIPO-11: Aspects of Reactor Engineering. *ChemPhysChem.* 9, 2580.
- [59] Kayal, S., Chakraborty, A. (2018). Activated carbon (type Maxsorb-III) and MIL-101(Cr) metal organic framework based composite adsorbent for higher CH₄ storage and CO₂ capture. *J. Chem. Eng.* 334, 780-788.
- [60] Zarei, A.R., Rezaeivahidian, H., Soleymani, A.R. (2015). Investigation on removal of p-nitrophenol using a hybridized photo-thermal activated persulfate process: Central composite design modeling. *Process Saf. Environ. Prot.* 98, 109–115.

- [61] Garg, U.K., Kaur, M.P., Garg, V.K., Sud, D. (2008). Removal of Nickel (II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach. *Bioresour. Technol.* 99, 1325–1331.
- [62] Parak, S., Nikseresht, A., Alikarami, M., Ghasemi, S. (2022). RSM optimization of biodiesel production by a novel composite of Fe (III)-based MOF and phosphomolybdic acid. *Res Chem Intermed.* 48, 3773-3793.
- [63] Nikseresht, A., Mirzaei, N., Masoumi, S., Azizi, H.R. (2022). Response Surface Methodology Optimization of Friedel–Crafts Acylation Using Phosphotungstic Acid Encapsulation in a Flexible Nanoporous Material. *ACS Mater. Au* 3, 123-131.
- [64] Jannatdost, E., Tavakoli, A., Emamalisabzi, R., Kheiri, F. (2020). Synthesis of nanosized alumina templates with desired pores using Central Composite Design. *J. Of Applied Chemistry*, 15 (55), 81-94. (in Persian)
- [65] Sotoodeh, E., Almasifar, D., Burromandpiroze, J. ((2021). Measuring of metanephrene by UV-Vis peak of surface absorption Plasmon resonance of silver nanoparticles by response surface methodology. *J. Of Applied Chemistry*, 16 (60), 95-108. (in Persian)
- [66] Akbari, N., Nabizadeh Chianeh, F. (2022). Optimization of reactive dye removal by electrochemical oxidation with Ti/nanoZnO (Experimental study). *J. Of Applied Chemistry*, 17 (63), 67-86. (in Persian)

