

A competent Magnetic MOF Catalyst of Gadolinium-Nanoparticles-Decorated Graphitic Carbon Nitride ($g-C_3N_4$) @ Functionalized UiO-66-COOH as a novel and efficient MOF-Catalyst to remove Heavy Metals

*Leila Mohammadi¹, Mohammad Reza Vaezi²

1- PhD, Department of Nano Technology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

2- Professor, Department of Nano Technology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

Citation: Mohammadi L, Vaezi M.R. A competent Magnetic MOF Catalyst of Gadolinium-Nanoparticles-Decorated Graphitic Carbon Nitride ($g-C_3N_4$) @ Functionalized UiO-66-COOH as a novel and efficient MOF-Catalyst to remove Heavy Metals. *Metallurgical Engineering* 2025; 28(1): 37-49 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2024.2036451.1411>

doi: <http://dx.doi.org/10.22076/me.2024.2036451.1411>

ABSTRACT

This work is motivated to identify newly synthesized MOF nano-catalyst via metal-organic frameworks UiO-66-Type with free carboxylic acid as an efficient MOF functionalized magnetic graphitic carbon nitride ($Fe_3O_4/g-C_3N_4$) via decoration of Gadolinium-Nanoparticles. In order to prepare a highly efficient catalyst UiO-66-COOH @ $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ @ Gd-NPs as a heterogeneous catalyst for applying to remove Heavy Metals which have been investigated. UiO-66s with acidic sites, such as carboxylic, have been synthesized for acid catalysis and adsorptions. UiO-66 MOFs with free -COOH groups could be obtained by several methods such as direct synthesis, ligand exchange, and post-modification. For direct synthesis of UiO-66-COOH and UiO-66-(COOH)₂, 1,2,4-benzene tricarboxylic acid and 1,2,4,5-benzene-tetracarboxylic acid (BTEC), respectively, were applied as the organic linker. These adsorption studies can not only suggest potential applications of the obtained MOFs but also confirm the presence of free -COOH. In this work, we still confined ourselves to the model MOF system of carboxylic acid-functionalized, Zr-based UiO-66-COOH, in the superior chemical and hydrothermal stability of UiO-66 as well as the COOH -modification-induced improvement in absorption capacity. Various techniques, including FT-IR, XRD, BET, SEM, TEM, EDS, and elemental mapping were used to characterize UiO-66-COOH @ $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ @ Gadolinium Nano particles, indicating its successful preparation. The results of productivity catalyst are accomplished in excellent yields under mild conditions which is a proof of superior activity heterogeneous catalyst containing Gadolinium-nanoparticles. The adsorption capacity of $g-C_3N_4/Fe_3O_4/UiO-66-COOH$ is expected to reach a maximum of 292 mg/L, which is attributed to abundant functional groups and high surface area. In addition, the suggested catalyst represented excellent reusability with no remarkable loss in activity up 5 sequential runs.

Keywords: nano porous, nano structures, MOF, UiO-66-COOH, Gd-nano particles.

Received: July 24, 2024

Accepted: November 23, 2024

■ ■
 * **Corresponding Author:**

Leila Mohammadi, PhD

Address: Department of Nano Technology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

Tel: +98 (9101819692)

E-mail: l.mohammadi3790@gmail.com

ساخت و طراحی کاتالیست نانو متخلخل از نوع چارچوب فلز-آلی MOF بر پایه UiO-66-COOH با داپت کردن بر روی صفحات نیتريد کربن گرافیت (g-C₃N₄) / مغناطیسی و تثبیت با نانو ذرات گادولانیوم به عنوان کاتالیست سنتز شده MOF کارآمد و جدید به منظور حذف فلزات سنگ

*لیلا محمدی^۱، محمدرضا واعظی^۲

۱-دکتری، گروه فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.
۲-استاد، گروه فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

چکیده

این پژوهش با انگیزه شناسایی کاتالیست متخلخل MOF جدید از طریق چارچوب فلزی-آلی UiO-66-COOH با اسید کربوکسیلیک آزاد و نیتريد کربن گرافیتی مغناطیسی کارآمد (Fe₃O₄/g-C₃N₄) از طریق تزئین با نانوذرات گادولینیوم به دست آمد. به منظور تهیه یک کاتالیزور بسیار کارآمد UiO-66-COOH @ g-C₃N₄/Fe₃O₄ @ Gd-NPs به عنوان کاتالیزور ناهمگن برای اعمال حذف فلزات سنگین مورد بررسی قرار گرفت. UiO-66-COOH با مکان‌های اسیدی، مانند کربوکسیلیک، برای کاتالیز اسید و جذب سنتز شده. UiO-66-COOH با گروه‌های COOH آزاد را می‌توان با روش‌های مختلفی مانند سنتز مستقیم، تبادل لیگاند و پس‌اصلاح به دست آورد. برای سنتز مستقیم UiO-66-COOH و UiO-66-(COOH)₂ اسید از ۱،۲،۴-بنزن تری کربوکسیلیک (BTEC) به ترتیب به عنوان پیوند دهنده آلی استفاده شد. در این مطالعات جذب نه تنها می‌تواند کاربردهای بالقوه MOF‌های به‌دست‌آمده را پیشنهاد کند، بلکه وجود COOH آزاد را نیز تأیید می‌کند. تکنیک‌های مختلفی از جمله FT-IR، XRD، BET، SEM، TEM، EDS، و نقشه‌برداری عنصری، برای بررسی UiO-66-COOH @ g-C₃N₄/Fe₃O₄ @ Gadolinium Nano استفاده شد و نشان‌دهنده آماده‌سازی موفق آن است. نتایج حاصل از کاتالیزور بهره‌وری در بازدهی عالی در شرایط ملایم به دست می‌آید که دلیلی بر فعالیت برتر کاتالیزور ناهمگن حاوی نانوذرات گادولینیوم است. انتظار می‌رود ظرفیت جذب UiO-66-COOH/g-C₃N₄/Fe₃O₄ به حداکثر ۲۹۲ میلی گرم در لیتر برسد که به گروه‌های عاملی فراوان و مساحت سطح بالا نسبت داده می‌شود. علاوه بر این، کاتالیزور قابلیت استفاده مجدد عالی را بدون کاهش قابل توجه در فعالیت تا ۵ اجرای متوالی نشان داد.

واژه‌های کلیدی: نانو متخلخل، نانو ساختار، چارچوب فلز-آلی، UiO-66-COOH، MOF، نانو ذرات گادولانیوم.

دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۰۳ | پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۰۳

۱. مقدمه

دو جز اصلی یون فلزی یا خوشه‌ای تشکیل شده‌اند، یون‌های فلزی به عنوان گره و مولکول آلی به نام پیوند دهنده و به عنوان لیگاند معرفی می‌شود. در اصطلاح، چارچوب‌های فلزی-آلی ساختارهای بلورین هستند که از اتصال یون‌های فلزی و مولکول‌های آلی تشکیل می‌شوند [۱-۶].

چارچوب‌های فلزی-آلی، به عنوان پلیمرهای هم‌هنگ متخلخل، دارای ویژگی‌های جذاب از ساختارهای متنوع، سطوح ویژه بزرگ، میزان تخلخل بالا، فعالیت‌های کاتالیستی برتر و ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی قابل تنظیم هستند. چارچوب‌های فلزی-آلی یه مافها (MOFها) از گره‌های حاوی فلز و پیوندهای آلی تشکیل می‌شوند و شبکه‌ای بینهایت با توانایی خود آرایی منظم شکل

چارچوب‌های فلز-آلی (Metal Organic Frameworks) (MOFs)، دسته‌ای از ترکیبات متشکل از یون‌های فلزی یا خوشه‌ای است که با لیگاند‌های آلی کوردینه شده و ساختارهای یک، دو یا سه بعدی ایجاد می‌کنند و جزو دسته جدیدی از مواد نانومتخلخل به‌شمار می‌روند. به‌طور رسمی، چارچوب فلزی-آلی یک شبکه کوردینه با لیگاند‌های آلی حاوی حفره‌های بالقوه تشکیل می‌دهند. شبکه کوردینه در واقع یک ترکیب کوردینه است که از طریق تکرار نهاد‌های کوردینه در یک بعد گسترش می‌یابد، اما دارای اتصالات عرضی بین دو یا چند زنجیره، حلقه و پیوندهای اسپیرو است. چارچوب‌های فلز-آلی ترکیباتی بلوری با چگالی پایین هستند که از

* نویسنده مسئول:

دکتر لیلا محمدی

نشانی: کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، گروه فناوری نانو و مواد پیشرفته.

تلفن: (۰۹۱۰۱۸۱۹۶۹۲) ۰۹۸

پست الکترونیکی: l.mohammadi3790@gmail.com

ترکیب مورد نظر با پلیمری مزدوج کربن گرافیتی نیتريد ($g-C_3N_4$)، صفحات دو بعدی نیتروژن دار و مغناطیس شده با نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن Fe_3O_4 ، داپت گردید و در نهایت با تثبیت نانو ذرات گادالانیم سنتز گردید. در ابتدا سنتز نانوکاتالیست مورد نظر انجام شد و در مرحله‌ی بعد از سنتز، تأیید صحت کاتالیست سنتز شده با روش‌های شناسایی و آنالیزهایی از جمله XRD، FT-IR، EDS-Mapping، FE-SEM، VSM، BET، TEM، مورد شناسایی و بررسی قرار گرفت، سپس کاربرد این نوع کاتالیست ناهمگن در واکنش‌های آلی از نوع واکنش جفت شدن کربن-کربن (واکنش هک)، یکی از واکنش‌های مهم در سنتز ترکیبات آلی محسوب می‌شود، مورد استفاده قرار گرفت. راندمان بالا در فرایند واکنش‌ها نشانگر اثر فعالیت و کارایی بسیار بالا کاتالیست سنتز شده می‌باشد. به علاوه اثر بازیافت مجدد کاتالیست نیز مورد بررسی قرار گرفت.

۲. مواد و روش‌ها

در اینجا به معرفی مواد، وسایل و تجهیزات مورد نیاز به منظور سنتز کاتالیست و کاربرد آن در انجام فرایند واکنش جفت شدن کربن-کربن از نوع واکنش هک پرداخته می‌شود. ضمناً به منظور شناسایی و تأیید ساختار سنتز کاتالیست انجام شده، آنالیزهای متعددی ذکر می‌گردد و پس از آن نحوه انجام آزمایش‌ها و کارهای تجربی بیان می‌شود. و در نهایت محصول واکنش با دستگاه نقطه ذوب و دستگاه‌های HNMNR، CNMR و GC-Mass مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت.

تجهیزات مورد نیاز در آزمایش

تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از، وسایل آزمایشگاهی مانند: ارلن، بالن (تک دهانه، دو دهانه، سه دهانه) بشر، بورت، پیپت فیلر، فالكون، استوانه مدرج، دامسنج، هاون، بوته چینی، مبرد، اسپاتول شیشه‌ای، همزن مغناطیسی، هیتر، شیکر AKA، خشک کن ECO CELL، ترازو Mettler Toledo با دقت ۴ رقم بعد از اعشار، سونیکاتور POWER SONICATOR 410، سانتریفیوژ یونیورسال، آون، آون خلا، دسیکاتور می‌باشد.

مواد و وسایل شیمیایی مورد نیاز

تمامی مواد مصرفی در این پروژه از مرک، سیگما آدریچ و با درجه خلوص بالا می‌باشند. در تمام مراحل از آب دیونیزه برای تهیه محلول‌ها استفاده شده است.

بخش تجربی

روش سنتز کاتالیست $UiO-66-COOH@g-C_3N_4@Fe_3O_4@Gd-NPs$

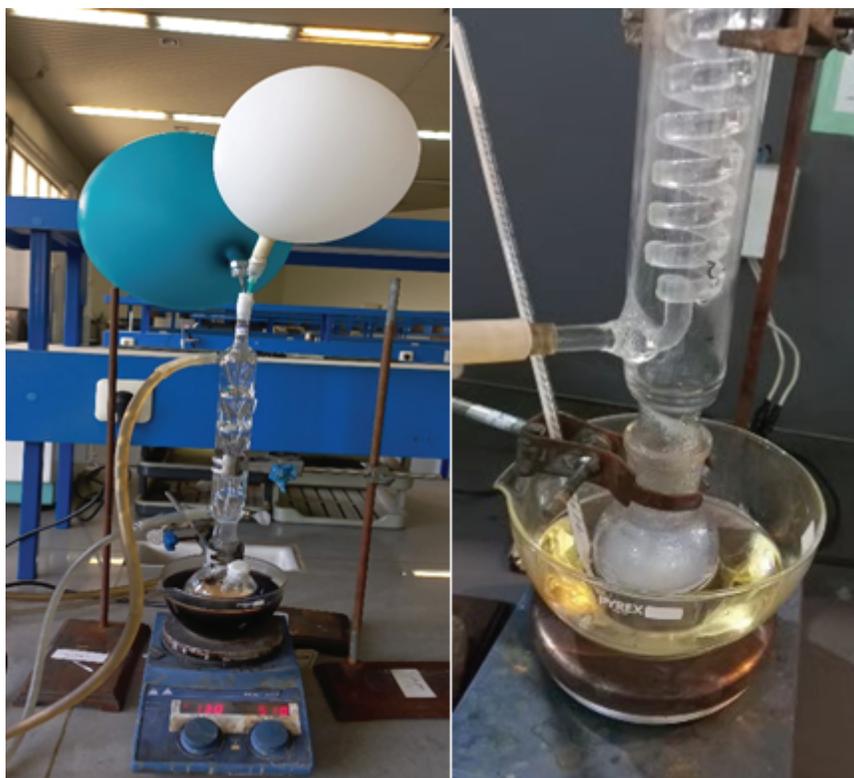
سنتز $UiO-66-COOH$

سنتز ساده به روش بسیار آسان $UiO-66-COOH$ از طریق فلامکس در دمای $100^\circ C$ از طریق تجربی در مقایسه با روش‌های

می‌گیرند. انعطاف پذیری ساختار این ترکیبات به گونه‌ای است، که با آن‌ها می‌توان هندسه ساختاری، اندازه و عملکرد اجزای تشکیل دهنده را تغییر داد. به همین جهت، منجر به گزارش و مطالعه بیش از ۲۰۰۰۰ مقالات پژوهشی در حوزه MOF‌های مختلف در دهه گذشته شده است. مقادیر مساحت سطح MOF‌ها معمولاً از ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ متر مربع در گرم متغیر است. در سال ۱۹۶۵ از MOF به عنوان مواد زائد، از سایر فرآورده‌های شیمیایی گزارش شده است. در اواخر دهه ۱۹۹۰، اولین MOF متخلخل دائمی کشف شد. پروفسور عمر یاغی در سال ۱۹۹۵ سنتز و تبلور اولین نوع از ساختارهای فلزی-آلی را گزارش کرد که در آن یون‌های فلزی توسط پیوندهای آلی باردار (کربوکسیلات‌ها) به هم مرتبط می‌شوند. خوشه‌های فلز-کربوکسیلات، با نام ساختارهای واحدهای ثانویه (SBU)، ایجاد شده‌اند که در سال ۱۹۹۹ به عنوان بستر به منظور سنتز و ساخت MOF معرفی شدند. ماف‌ها یا MOFs، نسل جدیدی از پلیمرهای کنوردیناسیونی نانو متخلخل هستند، که ساختار کریستالی آنها از کنار هم قرارگیری واحدهای سازنده‌ی ثانویه (SBU) آلی و معدنی تشکیل شده است [۷-۱۱].

به طور خلاصه چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) مواد متخلخل معمولی هستند که از هر دو گونه ترکیب معدنی و آلی تشکیل شده اند. MOF‌ها به دلیل سنتز آسان، تخلخل بالا، ساختارهای منفذی قابل طراحی (از مناطق ریز متخلخل تا مزوپور) و همچنین طرز تهیه و سنتز آسان و کاربردهای بالقوه آن‌ها، به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته اند. به طور خاص، یک زیرگروه ترفاتلات MOF، از نوع UiO-66، به دلیل پایداری بالا، سنتز همه کاره، و اصلاح آسان بسیار مورد توجه دانشمندان است. UiO-66 با سایت‌های فعال اسیدی، مانند گروه‌های اسید کربوکسیلیک، برای تهیه کاتالیست‌های اسیدی و جاذب مورد استفاده واقع شده‌اند. MOF از نوع UiO-66 با گروه‌های کربوکسیلیک اسیدی (-COOH) آزاد را می‌توان با روش‌های مختلفی مانند سنتز مستقیم، تبادل لیگاند و اصلاح پس سنتزی تهیه نمود. برای سنتز مستقیم UiO-66-COOH و یا $UiO-66-(COOH)_2$ ، بنزن تری کربوکسیلیک اسید و یا $1,2,4,5-tetra-benzene-tricarboxylic acid$ (BTEC) را به ترتیب به عنوان پیوند دهنده آلی یا لینکر آلی با زیرکونیم تترا کلرید در ترکیب مورد استفاده قرار می‌دهند. این مطالعات جذب نه تنها می‌تواند کاربردهای بالقوه MOF‌های به دست آمده را پیشنهاد کند، بلکه وجود گروه‌های کربوکسیلیک اسید COOH آزاد را نیز تأیید می‌کند [۱۷-۱۲].

در این پژوهش تیم تحقیقاتی ما سنتز کاتالیست نوین بر پایه‌ی چارچوب‌های فلزی-آلی (MOF) از نوع $UiO-66-COOH$ مبتنی بر زیرکونیم Zr عامل‌دار شده با اسید کربوکسیلیک، با پایداری شیمیایی و هیدروترمال مناسب را به واسطه پوشش دهی با ترکیبات آلی و پلیمری از نوع صفحات دو بعدی نیتروژن دار ($g-C_3N_4$) و در ادامه با تثبیت موفقیت آمیز نانوذرات فلزی انجام داد. در این پروسه ابتدا طراحی، سنتز و ساخت گونه‌ای از چارچوب فلز-آلی $UiO-66$ تحت عنوان $UiO-66-COOH$ مورد بررسی قرار گرفت. پس از آن،



شکل ۱. سنتز UiO-66-COOH

فرآیند واکنش در محیط عاری از هوا، تحت شرایط گاز آرگون (Ar) یا نیتروژن (N_2) انجام شود. دمای واکنش در حدود $55-60^\circ C$ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت واکنش انجام شد. در ادامه بعد از مدت زمان ذکرشده، تزریق آمونیاک (۱۱ میلی‌لیتر) با تمهیدات لازم بدون ورود هیچ‌گونه هوا، از دهانه دیگر بالن به واسطه سرنگ مخصوص انجام گرفت. تزریق آمونیاک به درون بالن ملایم و با سرعت یکنواخت ریزش قطرات به درون بالن حاوی مخلوط نمونه و البته با هم زدن (استیرر یکنواخت و شدید) انجام شد. سپس بعد از تزریق آمونیاک به درون محفظه بالن، مخلوط واکنش یک ساعت دیگر در همین دما و تحت شرایط محیط بی‌اثر با هم زدن مداوم انجام شد. بعد از اتمام واکنش، محصول نانوذرات اکسید آهن Fe_3O_4 چندین بار با مخلوط اتانول و آب مقطر توسط مغناطیس خارجی شستشو داده شد. در نهایت در آن حدود $50^\circ C$ درجه سانتی‌گراد خشک گردید (شکل ۲).

سنتز صفحات نیتريد کربن گرافیتی ($g-C_3N_4$)

به منظور سنتز صفحات نیتريد کربن گرافیتی ($g-C_3N_4$)، از طریق فرآیند پیرولیز (تجزیه حرارتی) مقدار مشخصی از اوره در اثر حرارت حاصل آمد. به طور خلاصه، ۱۰ گرم از پودر اوره آسیاب شده، داخل بوتله‌چینی منتقل و به درون کوره منتقل گردید و در دمای $550^\circ C$ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت کلسینه شد و پس از خنک شدن تا دمای محیط، محصول پودر زردرنگ حاصل آمد و در دسی کاتورخلا دار (خشکانه) نگه داری شد.

سنتز دیگر این نوع MOF، حاصل شد. مقدار ۱، ۲، ۴- بنزن تری کربوکسیلیک اسید یا همان تریملیتیک اسید (۰/۷ گرم، $3/33$ میلی مول) و زیرکونیم تترا کلرید (۰/۸۱ گرم، $3/47$ میلی مول) در 20 میلی لیتر آب دیونیزه شده در بالن ته گرد ریخته شد و حدوداً ۱۵ دقیقه دیسپرس گردید. در حین عمل پراکندگی ($13/3$ میلی لیتر) استیک اسید به صورت قطره‌ای به مخلوط اضافه گردید. پس از آن به مدت ۵ دقیقه مخلوط تا شفافیت کامل بدون دما هم زده شد. سپس تحت شرایط رفلاکس به مدت ۲۰ ساعت در دمای $100^\circ C$ تا تشکیل کامل محصول به صورت پودر سفیدرنگ بدون حلال قرار گرفت. در ادامه کار محصول به لوله‌های سانتریفوژ منتقل شد و با آب دیونیزه به منظور شستشوی اسید اضافی شستشو گردید. در این مرحله به پودر کامل شستشو داده شده به پتری دیش انتقال داده شد و در آن $70^\circ C$ خشک گردید. حال به منظور تخلخل کامل نمونه MOF به دست آمده در آن-هگزان به مدت ۴۸ غوطه ور سازی شد و چند بار با محلول آن-هگزان به خوبی صورت گرفت (شکل ۱) [۲۰-۱۸].

سنتز Fe_3O_4

مقدار مشخص $1/37$ گرم از پودر $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ به آب مقطر (۶۰ میلی‌لیتر) درون بالن دو دهانه افزوده تا کاملاً در حین هم زدن، محلول شفاف به دست آید. سپس مقدار ۰/۵ گرم از پودر $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ به بالن اضافه شد و در ادامه آب مقطر (۵۰ میلی‌لیتر دیگر) به آن اضافه گردید. در واکنش تهیه نانوذرات اکسید آهن



شکل ۲. مربوط به سنتز Fe_3O_4

مشابه و یکسان گزارش شد. در این روش مقدار ۱ گرم از از نیتريد کربن گرافیتی ($g-C_3N_4$) تهیه شده از مرحله قبل را با حدود ۶۰ میلی لیتر آب دیونیزه درون بالن ته گرد تحت تابش آلتراسونیک پراکنده می‌کنیم. سپس به مدت ۲۰ دقیقه استیرر (هم زن) بدون دما قرار می‌دهیم. سپس، مقدار ۰/۲۵ گرم از Fe_3O_4 (از قبل درون هاون چینی به صورت پودری به حالت SOFT و نرم درآمده) را آرام آرام به محتویات بالن در حال آلتراسونیک اضافه می‌کنیم. در این مرحله بالن را به روی هیتر منتقل کرده و به مدت ۱۰ دقیقه استیرر می‌کنیم. در ادامه ۱ میلی لیتر آمونیاک به محتویات بالن اضافه کرده و در محیط بی اثر (گاز آرگون یا نیتروژن) تحت دمای ۷۰ درجه سانتیگراد توسط مبرد به مدت ۲۰ ساعت حرارت می‌دهیم.

سنتز نانوکاتالیست $UiO-66-COOH@g-C_3N_4@Fe_3O_4$

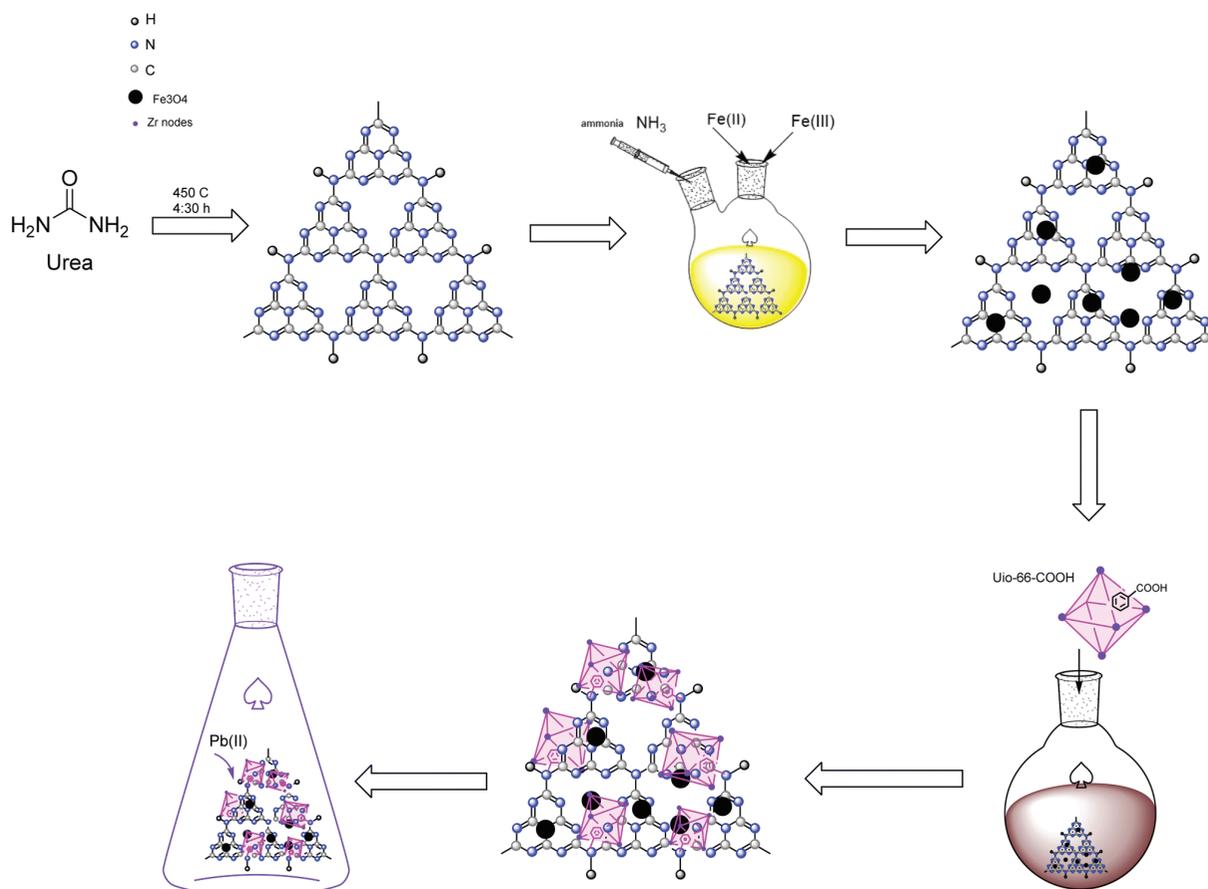
در این مرحله، مقدار مشخص ۰/۵ گرم از چارچوب فلز-آلی تهیه شده ($UiO-66-COOH$) را به بالن منتقل کرده و به آن حدود تولوئن خشک (۴۰ میلی لیتر) افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه استیرر گردید. در این حین، مقدار ۰/۲۵ گرم از ($g-C_3N_4@Fe_3O_4$) ساخته شده در مرحله قبل را که به صورت پودری بسیار نرم درآمده است، به مخلوط در حال استیرر به آرامی و ذره ذره در دمای محیط اضافه می‌گردد. مخلوط واکنش به مدت ۲۰ ساعت و در دمای $65^\circ C$ وارد واکنش کامل می‌گردد. در نهایت، مخلوط واکنش به روش مغناطیسی صاف و جدا می‌شود، و در دمای $65^\circ C$ در آون خلا خشک می‌گردد (شکل ۳).

سنتز صفحات نیتريد کربن گرافیتی مغناطیسی شده $g-C_3N_4/Fe_3O_4$

برای تهیه صفحات نیتريد گرافیتی مغناطیسی، مقدار یک گرم از نیتريد کربن گرافیتی ($g-C_3N_4$) تهیه شده از مرحله قبل را با حدود ۶۰ میلی لیتر آب دیونیزه درون بالن ته گرد تحت تابش آلتراسونیک پراکنده می‌کنیم. سپس به مدت ۲۰ دقیقه استیرر (هم زن) بدون دما قرار می‌دهیم. در ادامه مقدار ۱/۱ گرم $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و مقدار ۰/۴ $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ در حین هم زدن و استیرر اضافه می‌گردد، و مخلوط واکنش تا دمای $80^\circ C$ به حالت ثابت می‌ماند. وقتی دما به حالت ثابت به دمای $80^\circ C$ رسید، در این مرحله مقدار ۱۰ میلی لیتر آمونیاک به مخلوط واکنش اضافه می‌گردد. نکته‌ای حائز اهمیت است سیستم رفلکس کاملاً بایستی بدون کوچکترین منفذ و نفوذ اکسیژن و هوایی باشد و حتماً از گاز بی اثر نیتروژن (N_2) و یا آرگون در حین واکنش و تزریق آمونیاک استفاده گردد. مخلوط واکنش کاملاً قهوه‌ای مایل به سیاه به دست می‌آید. محصول نیتريد کربن گرافیتی مغناطیسی شده ($g-C_3N_4/Fe_3O_4$) حاصل شده چندین بار با اتانول ۹۶٪ شستشو داده شده و در آون خلا با دمای $65^\circ C$ خشک می‌گردد. نهایت محصول با خاصیت مغناطیسی بسیار خوبی به دست می‌آید.

سنتز صفحات نیتريد کربن گرافیتی مغناطیسی شده $g-C_3N_4/Fe_3O_4$

در این روش برای تولید ترکیب $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ از نسبت پودری دو ترکیب استفاده کردیم. و نتیجه به دست آمده از هر دو روش



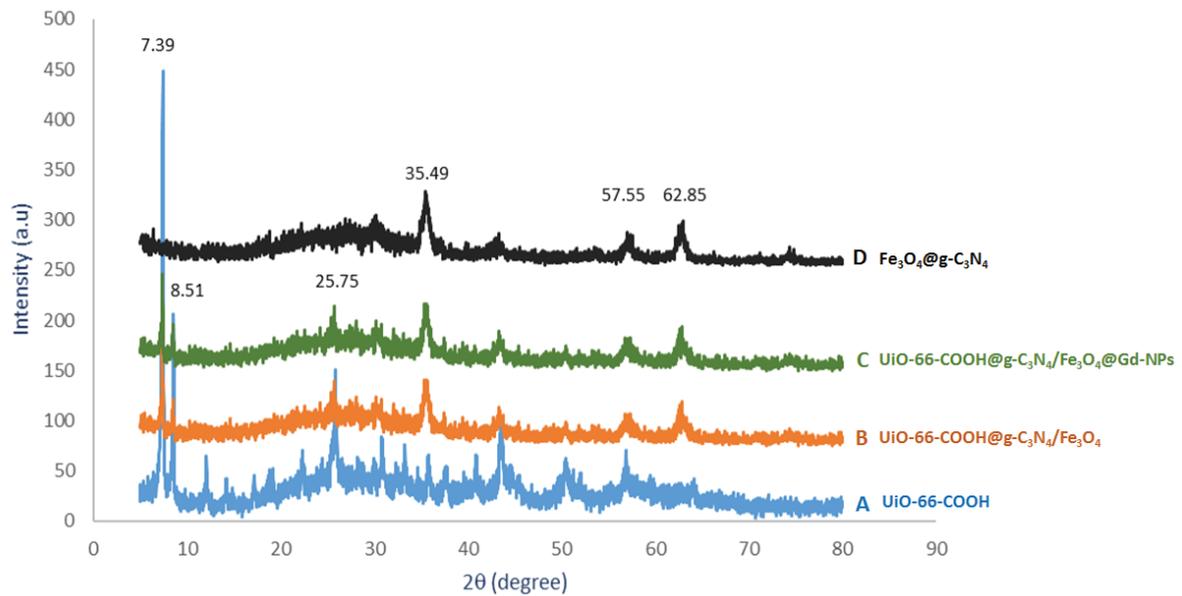
شکل ۳. سنتز نانو کاتالیست متخلخل $UiO-66-COOH@g-C_3N_4@Fe_3O_4@Gd-NPs$

کاتالیست سنتز شده جدید و کارآمد $UiO-66-COOH@g-C_3N_4/Fe_3O_4@Gd-NPs$ می‌باشد. همان‌طور در شکل ۴ مشخص است، ۴ پراش که مربوط به ترکیب $UiO-66-COOH$ (آنالیز به رنگ آبی، A)، $Fe_3O_4@g-C_3N_4$ (آنالیز به رنگ سیاه، D)، و ساختار $COOH@g-C_3N_4/Fe_3O_4$ (رنگ آجری- قهوه‌ای، B) و ساختار $UiO-66-COOH@g-C_3N_4/Fe_3O_4@Gd-NPs$ (رنگ سبز، C) مشاهده می‌شود. در الگوی XRD مربوط به $UiO-66-COOH$ (A)، پراش‌های مشخص مربوط به زاویه‌های (θ) $7/39^\circ$ ، $1/51^\circ$ و $25/751^\circ$ درجه با انعکاس‌های $UiO-66-COOH$ منطبق است. بنابراین سنتز چارچوب فلزی-آلی از نظر آنالیز بلورینگی صحیح می‌باشد. همچنین الگوی XRD مربوط به $Fe_3O_4@g-C_3N_4$ (D)، پراش‌های مربوط به نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 در زاویه‌های (θ) $30/3^\circ$ ، 220° ، $35/49^\circ$ ، (311) ، $43/2^\circ$ ، (400) ، $53/7^\circ$ ، (422) ، $57/55^\circ$ ، (511) ، $62/85^\circ$ ، (440) ، و $74/6^\circ$ درجه که (با شماره کارت ۱۳۴۶-۳۹ JCPDS) کاملاً منطبق است. در مورد کاتالیست $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ پراش‌های مشخصه نانوذرات مگنتیت را به وضوح می‌توان در الگو XRD مشاهده کرد.

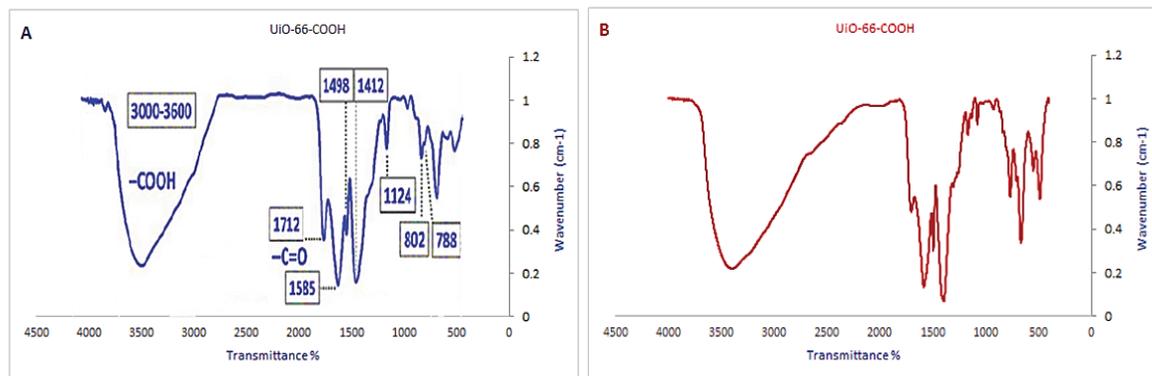
مقایسه الگوی XRD مربوط به ساختار سبز شده دو ترکیب $UiO-66-COOH@g-C_3N_4/Fe_3O_4$ (B) و ساختار $COOH@g-C_3N_4/Fe_3O_4@Gd-NPs$ (C)، به وضوح نشان دهنده

شناسایی کاتالیست توسط آنالیزهای انجام شده
در این جا به بحث و بررسی بر روی نتایج حاصل آمده، آنالیزهای صورت گرفته بر روی کاتالیست سنتز شده پرداخته خواهد شد. پس از شناسایی دقیق کاتالیست، به کاربرد و قابلیت فعالیت کاتالیستی کاتالیست سنتز شده $UiO-66-COOH@g-C_3N_4/Fe_3O_4@Gd-NPs$ خواهیم پرداخت. در طی چند مرحله و گام به گام سنتز آزمایشگاهی کاتالیست با دقت کامل انجام شد. فوریت کار چالش برانگیز به منظور قابلیت فعالیت کاتالیست سنتز شده جدید در انجام واکنش‌های جفت شدن کربن-کربن (واکنش هک) مورد بررسی قرار گرفت. و با تاثیر شرایط مختلف و اثر عوامل مختلف شرایط بهینه برای انجام واکنش هک با کاتالیست ساخته شده بررسی شد. در ادامه تمام محصولات تولید شده از انجام واکنش هک با استفاده از کاتالیست، با نقطه ذوب مشخص شدند و همه ترکیبات با مقایسه داده‌های فیزیکی (نقطه ذوب) و طیف‌سنجی آن‌ها (IR، ^1H-NMR و $^{13}C-NMR$) با نمونه‌های معتبر شناسایی شدند. در این بخش به بررسی و تحلیل آنالیزهایی از قبیل XRD، FT-IR، FE-SEM، VSM، BET، TEM، EDX-Mapping و ICP عنصری پرداخته شده است.

بررسی الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)
شکل ۴ نشان‌دهنده الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) مربوط به



شکل ۴. شکل مربوط به آنالیز پراش اشعه X، ترکیبات (A) UiO-66-COOH، (B) UiO-66-COOH@g-C₃N₄/Fe₃O₄ و ساختار (C) UiO-66-COOH@g-C₃N₄/Fe₃O₄@Gd-NPs، (D) Fe₃O₄@g-C₃N₄، ترکیبات X، شکل مربوط به آنالیز پراش اشعه X، ترکیبات (A) UiO-66-COOH، (B) UiO-66-COOH@g-C₃N₄/Fe₃O₄ و ساختار (C) UiO-66-COOH@g-C₃N₄/Fe₃O₄@Gd-NPs

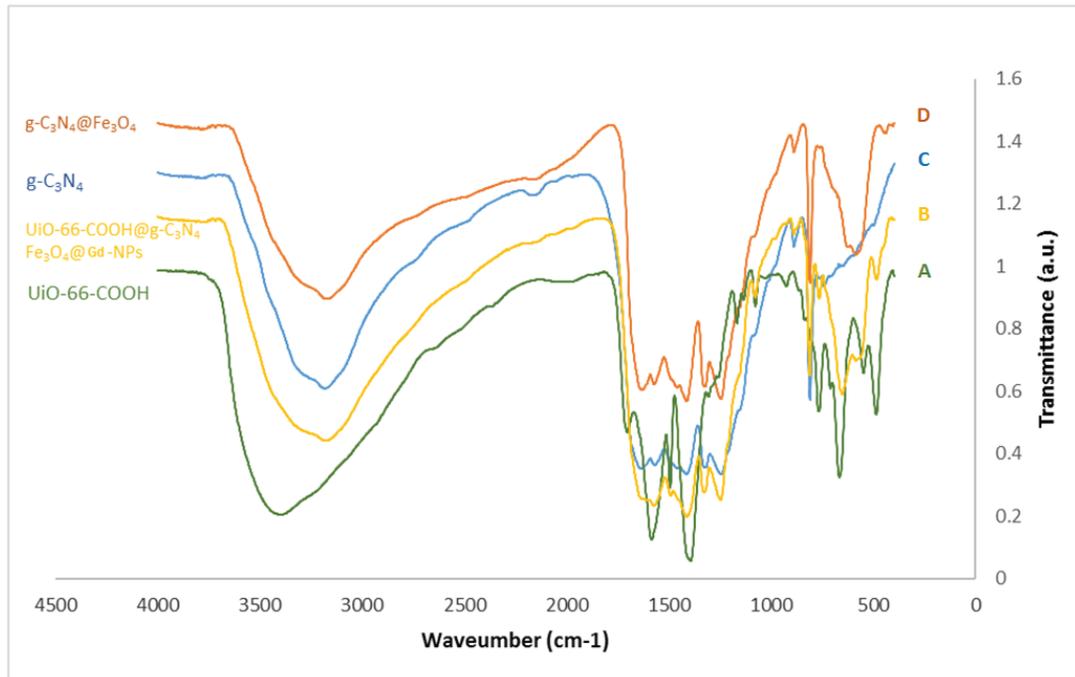


شکل ۵. مقایسه FT-IR مربوط به آنالیز چارچوب فلز-آلی سنتز شده B با طیف نمونه اصلی A

بررسی طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز FT-IR

بررسی طیف FT-IR چارچوب فلز-آلی UiO-66-COOH سنتز شده در مقایسه با طیف مبدا و منبع FT-IR مربوط به چارچوب فلزی-آلی UiO-66-COOH، به دقت تایید کننده ساختار MOF سنتز شده بوده است. گروه‌های کربوکسیلیک با یون‌های فلزی که به عنوان پروپ‌های فلزی استفاده شده‌اند، ترکیب می‌شوند (شکل ۵). به منظور تایید صحت و سقم کاتالیست سنتز شده جدید، طیف FT-IR ترکیبات سنتز شده (A) UiO-66-COOH، ترکیب (C) g-C₃N₄، ترکیب (D) g-C₃N₄/Fe₃O₄ و سنتز ترکیب (B) UiO-66-COOH@g-C₃N₄/Fe₃O₄@Gd-NPs مورد بررسی قرار گرفت. طیف FT-IR ساختار MOF سنتز شده UiO-66-COOH که با منبع اصلی کاملاً منطبق بود. در این بررسی، گروه عاملی

انعکاس‌های مربوط به پراش‌های UiO-66-COOH در زوایای (۲θ) ۷/۳۹°، ۸/۵۱°، ۲۵/۷۵° و انعکاس‌های مربوط به پراش‌های Fe₃O₄ در زوایای (۲θ) ۳۵/۴۹°، ۵۷/۵۵°، (۵۱۱)، ۶۲/۸۵° درجه می‌باشد، که تاییدکننده صحت سنتز کاتالیست نهایی می‌باشد. علاوه بر این، قله‌های مربوط به ساختار تمام پیک‌های پراش مشخصه نشان به خوبی با نتایج شبیه‌سازی شده با داده‌ها مطابقت دارند. تجزیه و تحلیل XRD نانوذرات گادولانیوم، نانوذرات کریستالی که با چهار قله در انعکاس‌های موجود در زوایای مشخص (۲θ)، با بازتاب استاندارد براگ در ۳۸/۱° (۱۱۱)، ۴۴/۳° (۲۰۰)، ۶۴/۵° (۲۲۰) و ۷۷/۷° (۳۱۱) مطابقت با (شماره کارت JCPDS4-0783) نشان داده شده است. بنابراین، الگوی XRD تایید کننده سنتز موفقیت آمیز ساختار کاتالیست نهایی جدید کارآمد سنتز شده UiO-66-COOH@g-C₃N₄/Fe₃O₄@Gd-NPs (رنگ سبز) می‌باشد.



شکل ۶. نتایج آنالیز FT-IR حاصل شده از ترکیبات سنتز شده (A) $UiO-66-COOH$ ، ترکیب (C) $g-C_3N_4$ ، ترکیب (D) $Fe_3O_4@g-C_3N_4$ و سنتز ترکیب $UiO-66-COOH@g-C_3N_4/Fe_3O_4@Gd-NPs$ (B)

ساختار آن با مساحت سطح $580 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ است. این نتیجه، نشان دهنده سنتز موفقیت آمیز MOF است که با منبع اصلی به دست آمده مشابه بوده است [۱۸۷]. آنالیز BET نانو کاتالیست، مساحت سطح $450 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ سانتی متر مکعب را نشان داد. نتایج حاصل شده از آنالیز BET بیانگر این است که حضور $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ با تثبیت نانو ذرات گادولانیوم بر پایه و بستر چارچوب فلز-آلی باعث کاهش مساحت سطح ویژه پایه کربنی از $UiO-66-COOH$ به 580 مترمربع بر گرم شده است (شکل ۷ و ۸).

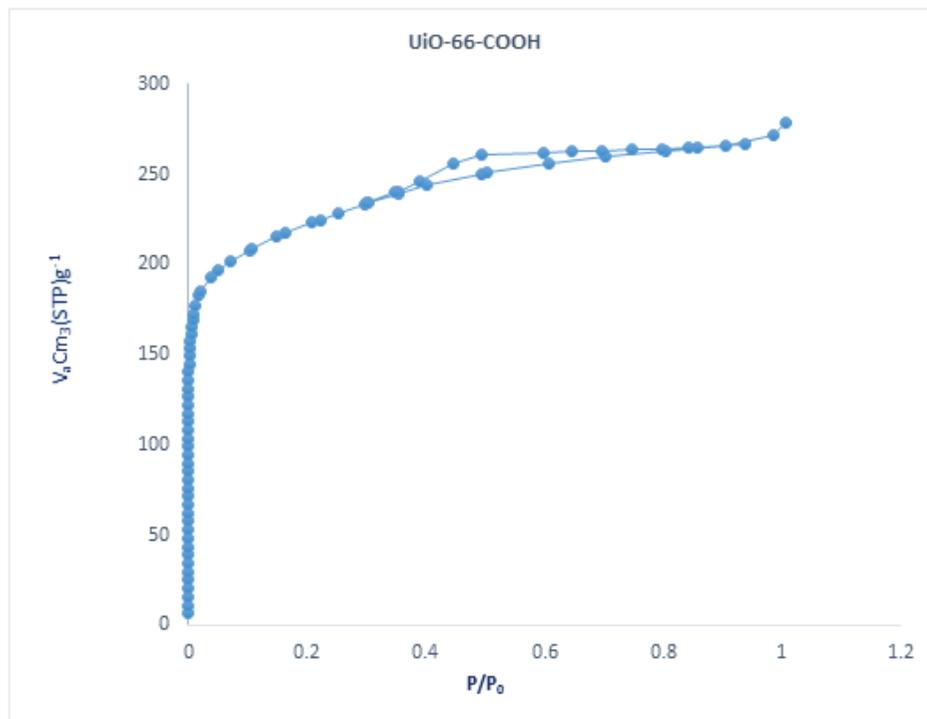
آنالیز مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)

برای شناسایی خاصیت مغناطیسی کاتالیست تهیه شده، به دلیل ویژگی کاتالیست $UiO-66-COOH@g-C_3N_4/Fe_3O_4@Gd-NPs$ ، که حاوی جزء مغناطیس است، با استفاده از آنالیز مغناطیس سنج تست ارتعاشی (VSM) در محیط ارزیابی شد. همان طور که در شکل نشان داده شده است، مقادیر حداکثر مغناطیسی اشباع (Ms) مربوط به کاتالیست $UiO-66-COOH@g-C_3N_4/Fe_3O_4@Gd-NPs$ ارزیابی شد. از این رو، دایره هیستریزس در شکل به راحتی آشکار است و دایره خمیده شده هیستریزس (S شکل) را نشان می‌دهد. قابل ذکر است که کاتالیست $UiO-66-COOH@g-C_3N_4/Fe_3O_4@Gd-NPs$ را می‌توان به آسانی با استفاده از آهن ربای خارجی جمع‌آوری کرد و در نتیجه بازیابی کاتالیست آسان بوده و قابلیت بازیافت آن را بهبود می‌بخشد (شکل ۹).

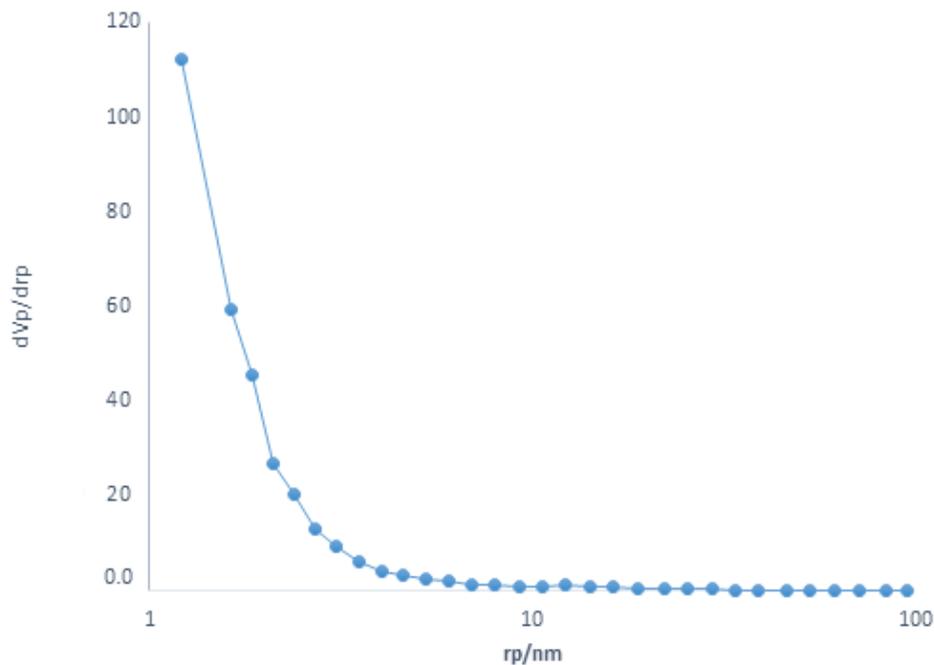
OH مربوط به گروه کربوکسیلی در ناحیه $3000-3600 \text{ cm}^{-1}$ به وضوح در ناحیه مزبور مشاهده گردید. گروه کربونیل $C=O$ ظاهر شده در ناحیه 1712 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل اسیدی آزاد است، همچنین نوارهای ظاهر شده در نواحی 1627 cm^{-1} و 1156 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه‌های $(C=C)$ و $(C-O)$ است. و نتایج آنالیزهای ترکیبات سنتز شده نشان می‌دهد، ناحیه مربوط به $C=O$ گروه کربونیل، در طیف‌های دیگر ظاهر نشده است که به دلیل تایید سنتز و ترکیب $UiO-66-COOH$ با $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ می‌باشد. در طیف FT-IR مربوط به ترکیب $g-C_3N_4$ ، دو نوار جذبی در 3396 cm^{-1} و 1639 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی NH_2 و $C=N$ که نشان‌دهنده گروه‌های عاملی در ترکیب می‌باشد. نوارهای جذب در نواحی حدود 582 cm^{-1} و 630 cm^{-1} مشخصه پیوند $Fe-O$ است، که در نانوذرات اکسید آهن Fe_3O_4 مربوط به $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ وجود دارد (شکل ۶).

نمودار جذب-واجذب نیتروژن- BET The Brunauer-Emmett-Teller

نمودار جذب و اجذب N_2 (BET) برای $UiO-66-COOH$ خالی و اصلاح شده در دمای 77 K به منظور تعیین تخلخل و سطح مقطع ویژه $UiO-66-COOH$ انجام شد. مساحت سطح ترکیب سنتز شده در حدود $580 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ارزیابی شد. ایزوترم جذب-واجذب $UiO-66-COOH$ خالی یک ایزوترم نوع I را نشان می‌دهد که نشان دهنده ریزتخلخل



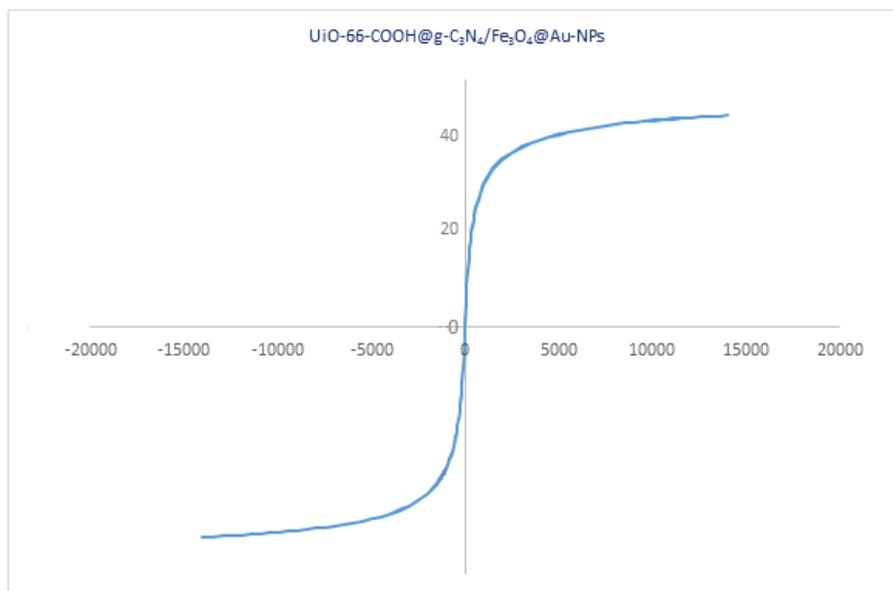
شکل ۷. نتایج سطح مقطع و تخلخل BET کاتالیست نهایی



شکل ۸. نتایج BET کاتالیست نهایی

ساختار متخلخل در شکل به وضوح مشخص است و با توجه به تصاویر TEM نقاط کاملاً تیره نشان دهنده تاثیر نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و در تصاویر به خوبی نشان میدهد که نانوذرات گادولانیوم بر روی بستر با موفقیت تثبیت شده‌اند.

آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تصاویر TEM توسط آنالیز میکروسکوپ الکترون عبوری مشخص شدند. همان‌طور که در شکل (۱۰) نشان داده شده است، تصاویر TEM در اندازه ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ نانومتر مشخص شده‌اند. همچنین



شکل ۹. آنالیز مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی

بازسازی شده در ۱۰۰ میلی لیتر محلول Pb(II) ppm ۱۰۰ به مدت ۲۰ ساعت تکان داده شد. پس از ۵ چرخه، راندمان حذف به ۹۱/۲ درصد از ظرفیت اولیه کاهش یافت که قابلیت استفاده مجدد خوب را نشان می‌دهد (شکل ۱۴).

۳. نتیجه‌گیری

در این مطالعه، نانوکامپوزیت فوق مغناطیسی مزو متخلخل جدید $g-C_3N_4/Fe_3O_4/UiO-66-COOH$ با روش‌های جدید و آسان حلال گرمایی سنتز شد و مطالعات FE-SEM، VSM، TGA، XRD، BET و FT-IR انجام شد. برای شناسایی نانوکامپوزیت استفاده می‌شود. آزمایش‌های جذب دسته‌ای برای ارزیابی توانایی نانوکامپوزیت برای جذب سرب (II) انجام شد. نانوکامپوزیت پس از ۱۸۰ دقیقه با ۰/۵ گرم در لیتر دوز $g-C_3N_4/Fe_3O_4/UiO-66-COOH$ در $pH=6$ و $T=308K$ به تعادل رسید. نانوجاذب $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ از طریق یک ماده موثر و جدید سنتز شد. با این حال، ظرفیت آن با وجود اینکه یک جاذب کم هزینه و به راحتی قابل جداسازی است، محدود بود. ظرفیت جذب پیش‌بینی شده توسط روش لانگمویر نشان می‌دهد که $g-C_3N_4/Fe_3O_4/UiO-66-COOH$ برابر با ۲/۶۰ و $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ برابر با ۱/۶۵ و $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ برابر بیشتر از $UiO-66-COOH$ بکر دارد. این افزایش عملکرد به دلیل سطح برتر مواد است که تقریباً دو برابر $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ است. علاوه بر این، $g-C_3N_4/Fe_3O_4/UiO-66-COOH$ حاوی گروه‌های عملکردی بیشتری نسبت به $UiO-66-COOH$ بکر است که به افزایش ظرفیت جذب آن کمک می‌کند. ایزوترم‌های جذب اعمال شده در مدل لانگمویر، نشان می‌دهد که یک جذب تک لایه روی یک لایه یکنواخت رخ داده است. مطالعات جنبشی نشان داد که

تصاویر آنالیز عنصری Mapping

آنالیز نقشه‌برداری عنصری (Mapping) کاتالیست $UiO-66-COOH@g-C_3N_4/Fe_3O_4@Gd-NPs$ در شکل (۱۱) به خوبی نشان‌دهنده توزیع یکنواخت اتم‌های کربن C، اکسیژن O، نیتروژن N، زیرکونیم Zr، آهن Fe و گادولانیوم Gd در ساختار سنتز شده کاتالیست می‌باشد.

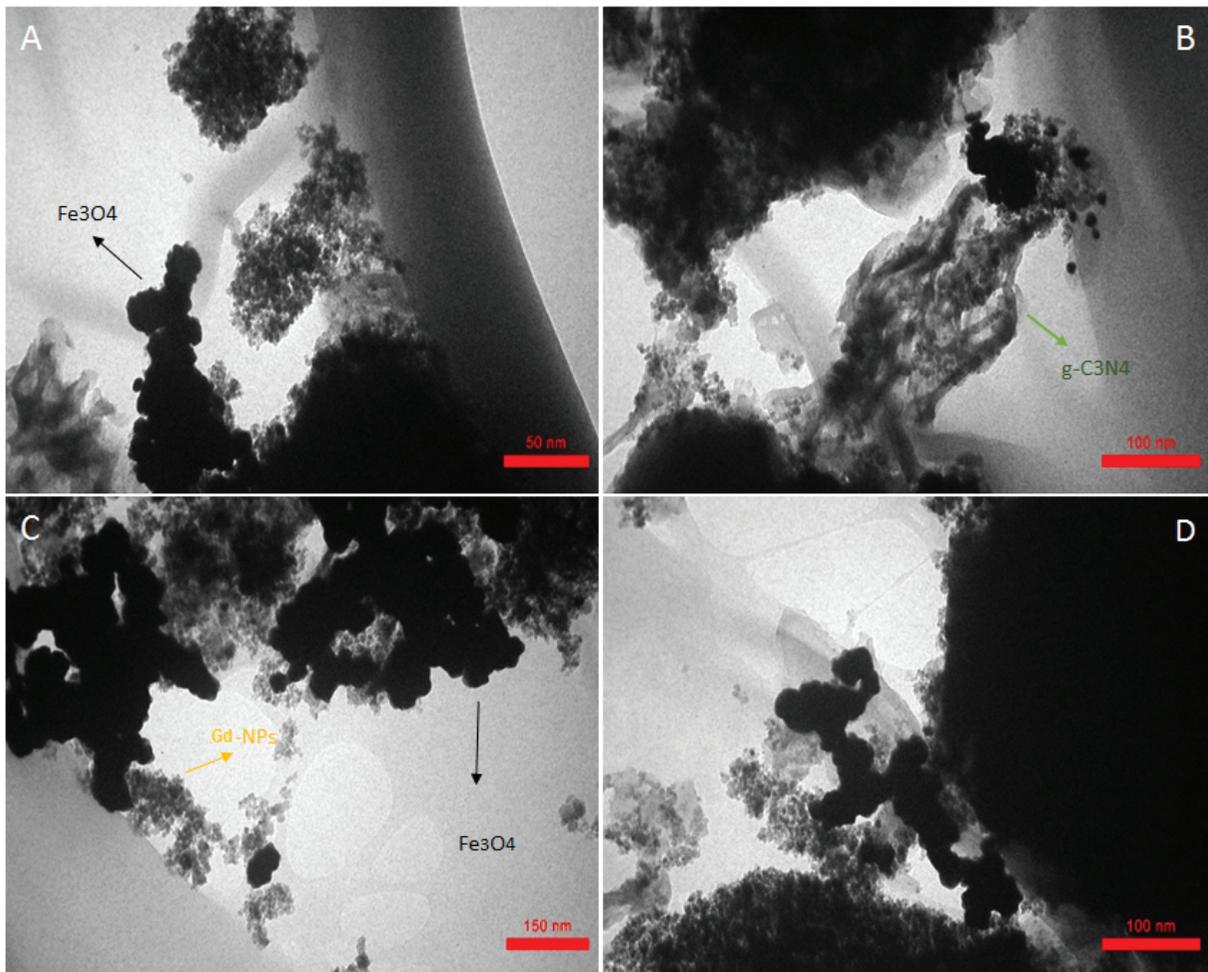
طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)

با استفاده از آنالیز EDS نیز حضور عنصر گادولانیوم Gd در سیستم کاتالیست تأیید شده است (شکل ۱۲). بر طبق مقادیر آنالیز عنصری مقدار گادولانیوم (Gd) موجود در کاتالیست ۴/۱٪W تعیین شده است

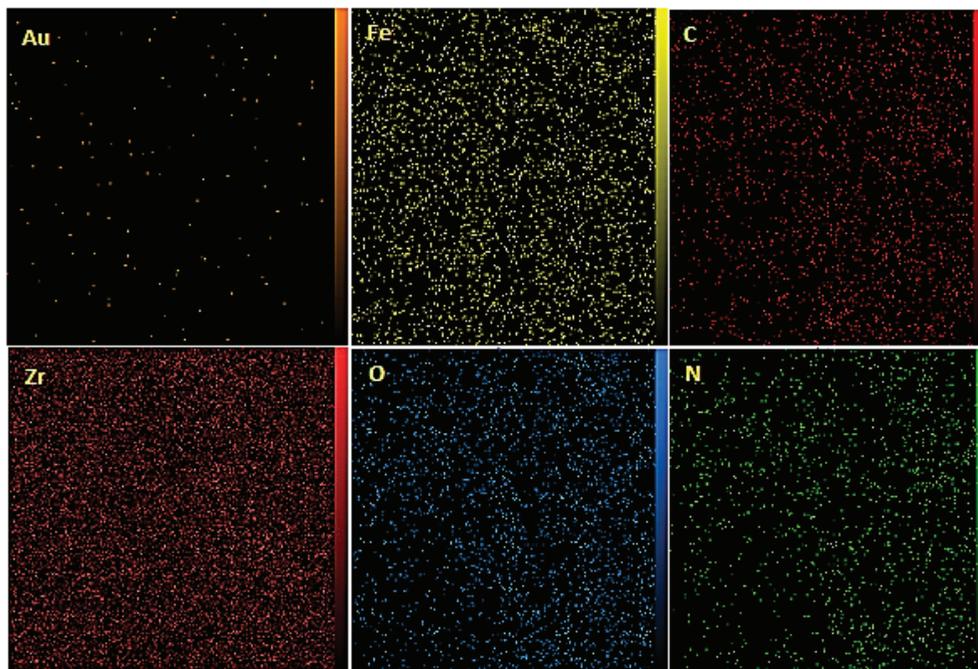
بررسی اثر فعالیت کاتالیستی کاتالیست سنتز شده جدید

$UiO-66-COOH@g-C_3N_4/Fe_3O_4@Gd-NPs$

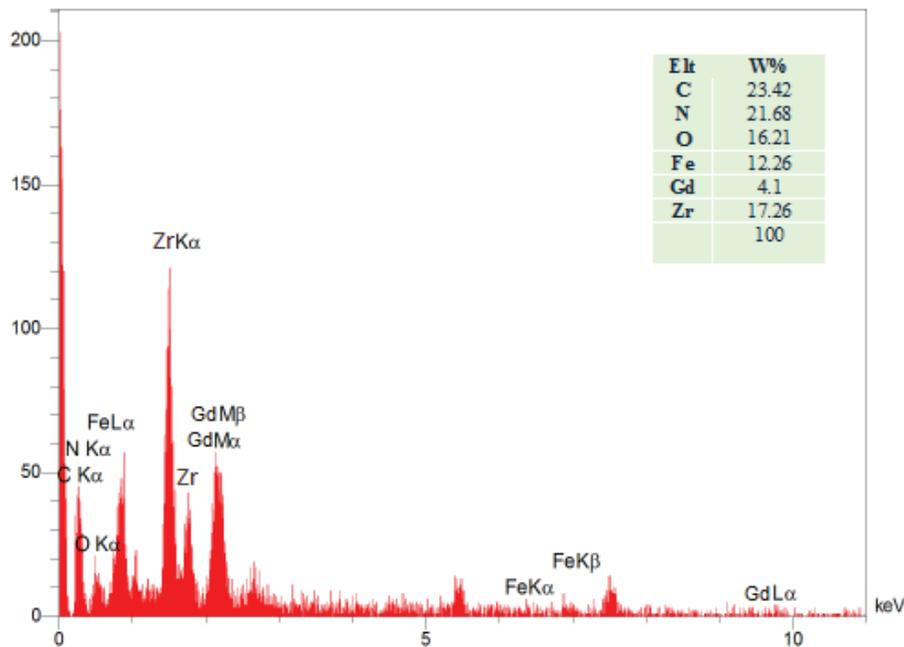
دوز جاذب تأثیر عمده‌ای بر راندمان جذب دارد (شکل ۱۳). راندمان جذب به سرعت از ۷۰٪ به ۹۶٪ افزایش می‌یابد که دوز از ۰/۲۵ به ۰/۵ گرم در L^{-1} به دلیل افزایش مکان‌های فعال افزایش می‌یابد. با این حال، بازده کمی بین ۰/۵ و ۰/۷۵ گرم در لیتر به دلیل تجمع ذرات جاذب و همپوشانی مکان‌های جذب کاهش می‌یابد. بنابراین، محدوده دوز L^{-1} از ۰/۵ گرم تا ۱ گرم $UiO-66-COOH@g-C_3N_4/Fe_3O_4@Gd-NPs$ بر اساس کارایی و ظرفیت عالی آن انتخاب شد از آنجایی که استفاده مجدد و بازیافت جاذب مقرون به صرفه است، بازیافت نانوکامپوزیت نیز مورد بررسی قرار گرفت. بنابراین، پس از هر بار جذب $UiO-66-COOH@g-C_3N_4/Fe_3O_4@Gd-NPs$ با محلول ۰/۵ مولار NaOH شسته شد و سپس ۵۰ میلی گرم نانوکامپوزیت



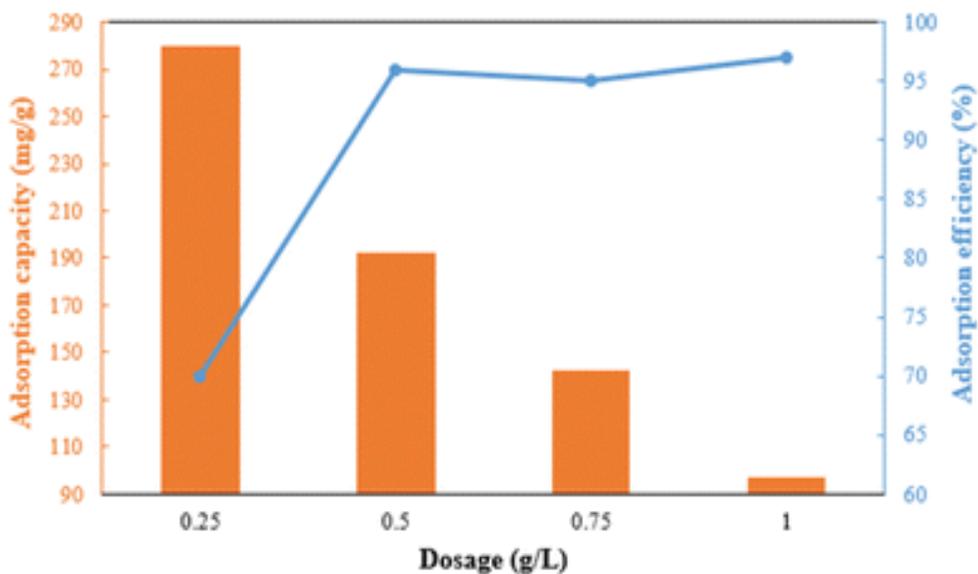
شکل ۱۰. تصاویر مربوط به آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری



شکل ۱۱. تصاویر مربوط به آنالیز عنصری کاتالیست Mapping



شکل ۱۲. آنالیز EDS کاتالیست



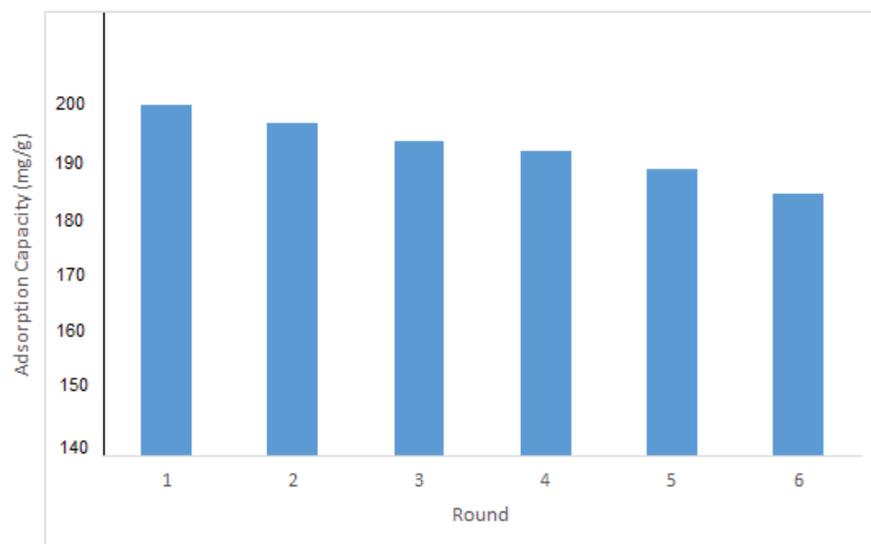
شکل ۱۳. اثر دوز UiO-66-COOH@g-C₃N₄/Fe₃O₄@Gd-NPs بر ظرفیت و کارایی سرعت جذب سرب

جذب قابل توجه g-C₃N₄/Fe₃O₄/UiO-66-COOH آن را به یک نامزد امیدوارکننده برای اصلاح آب آلوده به سرب تبدیل کرده است

تشکر و قدردانی

L. M (لیلا محمدی) نانوکاتالیست متخلخل جدید و بسیار فعال را سنتز کرد و همچنین نویسنده مقاله نیز بود و M.R.V (محمدرضا واعظی) مقاله را ادیت نمود.

مدل شبه مرتبه دوم به بهترین وجه با داده‌ها مطابقت دارد و جذب شیمیایی نیروی محرکه اصلی فرآیند است. افزایش مقدار pH از ۲ به ۷ برای بهبود کارایی جذب به طور قابل توجهی یافت شده است. این را می‌توان به نقش محوری نیروی الکترومغناطیسی در فرآیند جذب نسبت داد. بر اساس تجزیه و تحلیل ترمودینامیکی، فرآیند جذب هم گرمازا و هم همزمان است. نانوکامپوزیت حتی پس از پنج دور سرعت حذف قوی را نشان داد و پتانسیل آن را برای استفاده در کاربردهای عملی برجسته کرد. به طور کلی، روش آسان و عملکرد


 شکل ۱۴. مراحل بازیافت $\text{UiO-66-COOH@g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Gd-NPs}$

References

- [1] R. Ryoo and C. H. Ko, "Block-copolymer templated ordered mesoporous silica: array of uniform mesopores or mesopore-micropore network", *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, 104 (48), 11465-11471.
- [2] R. Dersch and M. Steinhart, "Nanoprocessing of polymers: applications in medicine, sensors, catalysis, photonics", *Polym. Adv. Technol.*, **2005**, 16 (2-3), 276-282.
- [3] S. Polarz and B. Smarsly, "Nanoporous materials", *J. nanosci. nanotechnol.*, **2002**, 2, 581-612.
- [4] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, "The chemistry and applications of metal-organic frameworks", *Science*, **2013**, 341 (6149), 1230444.
- [5] J. Ren, X. Dyosiba, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, M. Mathe and S. Liao, "Review on the current practices and efforts towards pilot-scale production of metal-organic frameworks (MOFs)", *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 352, 187-219.
- [6] B. Maranescu and A. Visa, "Applications of metal-organic frameworks as drug delivery systems. *Int. J. Mol. Sci.*, **2022**, 23 (8), 4458.
- [7] M. S. Alhumaimess, "Metal-organic frameworks and their catalytic applications". *J. Saudi Chem. Soc.* **2020**, 24 (6), 461-473.
- [8] A. S. Abou-Elyazed, G. Ye, G. Y. Sun, A. M. El-Nahas and E. C. Research, "A series of UiO-66 (Zr)-structured materials with defects as heterogeneous catalysts for biodiesel production". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58 (48), 21961-21971.
- [9] A. Dhakshinamoorthy, A. Santiago-Portillo, A. M. Asiri and H. García Gómez, "Engineering UiO-66 metal organic framework for heterogeneous catalysis". *Chem. Cat. Chem.*, **2019**.
- [10] M. Kandiah, M. H. Nilsen and S. Usseglio and K. P. Lillerud, "Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs". *Chem. Mater.*, **2010**, 22 (24), 6632-6640.
- [11] G. C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye and K. P. Lillerud, "Defect engineering: tuning the porosity and composition of the metal-organic framework UiO-66 via modulated synthesis". *Chem. Mater.*, **2016**, 28 (11), 3749-3761.
- [12] K. O. Kongshaug, H. Fjellvåg, H and K. P. Lillerud, "Synthesis, structure and thermal properties of a novel 3D aluminophosphate UiO-26". *Microporous and mesoporous mater.*, **2000**, 40 (1-3), 313-322.
- [13] S. J. Garibay and S. M. Cohen, "Isorecticular synthesis and modification of frameworks with the UiO-66 topology". *Chem. Comm.*, **2010**, 46 (41), 7700-7702.
- [14] M. J. Katz, Z. J. Brown, Y. J. Colón, P. W. Siu, K. A. Scheidt, R. Q. Snurr, J. T. Hupp and O. K. Farha, "A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives". *Chem. Comm.*, **2013**, 49 (82), 9449-9451.
- [15] E. S. Gutterød, S. Øien-Ødegaard, K. Bossers, A.-E. Nieuwe-link and M. Manzoli, L. Braglia, A. Lazzarini, E. Borfecchia, S. Ahmadigoltapeh, B. J. Bouchevreau and C. Research, "CO₂ Hydrogenation over Pt-Containing UiO-67 Zr-MOFs. The Base Case". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**, 56 (45), 13206-13218.
- [16] C. Tan, X. Han, Z. Li, Y. Liu and Y. J. Cui, "Controlled exchange of achiral linkers with chiral linkers in Zr-based UiO-68 metal-organic framework". *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140 (47), 16229-16236.
- [17] A. D. Wiersum, E. Soubeyrand-Lenoir, Q. Yang and C. J. Vagner, "An evaluation of UiO-66 for gas-based applications". *Chem Asian. J.* **2011**, 6 (12), 3270-3280.
- [18] F. Yang, W. Li and B. J. Tang, Compounds, "Facile synthesis of amorphous UiO-66 (Zr-MOF) for supercapacitor application". *J. Alloys. Compd.*, **2018**, 733, 8-14.
- [19] O. S. Bull, I. Bull, G. K. Amadi, C. O. Odu and E. Okpa, "A Review on Metal-Organic Frameworks, Synthesis, Activation, Characterisation, and Application". *Orient. J. Chem.*, **2022**, 38 (3), 490.
- [20] Q. Sun, L. Qin, C. Lai, S. Liu, W. Chen, F. Xu, D. Ma and Y. Li, "Constructing functional metal-organic frameworks by ligand design for environmental applications". *J. Hazard. Mater.*, **2023**, 130848.