

رفع آلودگی هوا با استفاده از فیلترهای نانولیفی مبتنی بر چارچوب‌های آلی - فلزی (MOFs) تهیه شده به

روش الکتروریسی

مهدی حسن زاده^{۱*}، فریده تاجدار^۲

۱ استادیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

۲ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، یزد، ایران



تاریخ دریافت:

۱۳۹۹/۱۰/۱۱

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۰۱/۱۶

مقاله

امروزه به دلیل توسعه و پیشرفت صنایع مختلف در سراسر جهان مخصوصاً در کشورهای توسعه یافته صنعتی، آلودگی هوا یکی از بزرگترین مشکلات جوامع مختلف بشمار می‌آید. از اینرو حل مشکلات آلودگی هوا، محیط‌زیست، بیماری و سمیت ناشی از آلودگی‌های هوا توجه محققان فراوانی را به خود جلب نموده است. این امر منجر به توسعه سریع فناوری نانو در زمینه فیلتراسیون هوا شده است. در این راستا فیلترهای نانولیفی مختلفی برای جذب و حذف ذرات آلاینده هوا تولید و مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نانوالیاف بدلیل سطح مخصوص بالا، تخلخل زیاد، انعطاف پذیری بالا و سهولت تولید در مقیاس‌های مختلف از مواد گوناگون، پتانسیل بالایی برای بسیاری از کاربردهای زیست‌محیطی از جمله در نانوفیلترها و غشاهای دارد. مطالعات انجام شده نشان می‌دهند که چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) به عنوان دسته جدیدی از نانوجاذب‌ها برای ذخیره و جداسازی گازها، غشاهای جداکننده و انواع فیلترهای رفع آلودگی هوا مناسب هستند. ویژگی‌هایی نظیر چگالی کم، ابعاد قابل تنظیم حفره‌ها و مساحت سطح بالای آن‌ها، جذب انتخاب‌پذیر مولکول‌های کوچک و از همه مهمتر قابلیت جذب برگشت‌پذیر، این ترکیبات را به عنوان گزینه‌ای مناسب برای بکارگیری در فیلترهای نانولیفی مطرح کرده است. در این مقاله، ضمن معرفی چارچوب‌های آلی-فلزی و عملکرد فیلترهای نانولیفی، مروری جامع بر فعالیت‌های صورت گرفته بر روی فیلترهای نانولیفی و بیان پتانسیل کاربردی چارچوب‌های آلی-فلزی در بهبود عملکرد فیلترهای نانولیفی در فیلتراسیون ترکیبات آلاینده هوا پرداخته شده است.

چارچوب‌های آلی-فلزی، فیلترهای نانولیفی، نانوالیاف کامپوزیتی، رفع آلودگی هوا

واژگان کلیدی

Air pollution remediation using nanofibrous filters based on metal-organic frameworks (MOFs) prepared through electrospinning

M. Hasanzadeh^{1*}, F. Tajdar²

1. Assistant Professor, Department of Textile Engineering, Yazd University, Yazd, Iran

2. Ph.D. Student, Department of Textile Engineering, Yazd University, Yazd, Iran

Abstract

Today, air pollution is one of the biggest problems of different societies due to the development of various industries around the world, especially in industrialized countries. Therefore, solving the problems of air pollution, the environment, disease, and toxicity caused by air pollution has attracted the attention of many researchers. This has led to the rapid development of nanotechnology in the field of air filtration. In this regard, various nanofibrous filters have been produced and studied for the absorption and removal of air pollutant particles. Nanofibers have a high potential for many environmental applications, including nanofilters and membranes, due to their high specific surface area, high porosity, high flexibility, and ease of production at different scales of different materials. Studies show that metal-organic frameworks (MOFs), as a new class of nanosorbents, are suitable for storing and separating gases, separating membranes, and various types of air pollution filters. Characteristics such as low density, adjustable pore size and their high surface area, selective adsorption of small molecules, and most importantly, reversible adsorption, make these compounds suitable for use in nanofibrous filters. In this paper, after introducing metal-organic frameworks and the performance of nanofibrous filters, a comprehensive review of the research performed on the nanofibrous filters and expressing the potential of metal-organic frameworks in improving the performance of nanofibrous filters in the filtration of air pollutants are given.

Keywords

Air pollution remediation, metal-organic frameworks, nanofibrous filter, composite nanofibers

۱- مقدمه

با رشد سریع اقتصاد و صنعتی شدن جهانی، آلاینده‌های جامد و گازی پخش در هوا از جدی‌ترین تهدیدهای پیش روی بشریت است. در میان آلاینده‌های جامد (ذرات معلق، گردوغبار، گرده و غیره)، ذرات معلق (PM) خطرناک‌ترین تهدیدی است که می‌تواند در سلامت عمومی، کیفیت هوا و آب تأثیرگذار باشد. باتوجه به طیف گسترده اندازه ذرات در ریزگردها و ذرات جامد معلق جهت مطالعه تأثیرات آنها بر سلامت انسان، مجموعه ذرات جامد معلق از نظر اندازه ذرات به دو گروه عمده تقسیم می‌شوند که عبارتند از ذرات با قطر آئرودینامیکی کوچکتر از 2.5 میکرومتر ($PM_{2.5}$) و ذرات با قطر کمتر از 10 میکرومتر (PM_{10}). میزان تأثیرگذاری نامطلوب ذرات معلق با اندازه قطر آئرودینامیکی آنها متناسب است؛ بطوریکه ذرات با قطر آئرودینامیکی کوچکتر از 2.5 میکرومتر، اثرات مخرب‌تری بر روی سلامت موجودات زنده خواهد داشت. این ذرات معلق با توجه به اندازه آنها، نفوذ زیادی به درون سیستم تنفسی داشته و اثرات نامطلوب بیشتری بر سلامت انسان دارند [۱]. مواجهه با ذرات معلق هوا سبب بیماری‌های قلبی-عروقی، ریوی و همچنین سرطان ریه می‌گردد. ذرات معلق هوا اصطلاحی است که برای توصیف ذرات جامد و مایع پراکنده شده در هوا به کار می‌رود که بزرگتر از مولکول‌های مجزا (مولکول‌هایی با قطر تقریباً 1 نانومتر) و کوچکتر از 500 میکرومتر می‌باشند. ذرات در این اندازه دارای زمان ماندگاری در حالت تعلیق از چند ثانیه تا چندین ماه می‌باشند. ذرات بزرگتر از 1 میکرومتر و کوچکتر از 20 میکرومتر تمایل به پیروی از حرکت سیالی دارند که آنها را حمل می‌کند. ذراتی که قطر آنها تقریباً بالای 20 میکرومتر است، سرعت‌های ته‌نشینی بیشتری دارند و توسط نیروی ثقل و دیگر فرآیندهای اینرسی از هوا حذف می‌شوند. آلاینده‌های گازی اصلی نیز شامل اکسیدهای گوگرد (SO_x)، اکسیدهای ازت (NO_x)، مونوکسید کربن (CO) و کلروفلوروکربن (CFC) هستند. آلودگی هوا در شهرهای صنعتی بسیار تهدیدآمیز است [۲]، [۳]. بنابراین در سیستم بسیار پیچیده هوای آلوده کشورهای صنعتی، چالش تصفیه هوا دارای اهمیت ویژه‌ای است. هوای تازه در حال حاضر فقط با مصرف انرژی بالا و یا روش‌های گران‌قیمت می‌تواند به دست آید. فیلتراسیون هوا یک روش موثر برای تصفیه هوا با هزینه کم است و انواع مختلفی از فیلترها برای شرایط آلودگی‌های شدید استفاده می‌شوند [۴]. به‌عنوان مثال فیلتر ذرات با اطمینان بالا برای آلودگی‌های کوچک‌تر و حذف ذرات طراحی شده‌اند. با این حال، آنها نمی‌توانند بخار شیمیایی و گازهای سمی را فیلتر کنند. در مورد دیگر، مقادیر زیادی از گرانول‌های کربن فعال از طریق یک قاب جداگانه جذب، با سیستم فیلتر تعبیه شده و می‌توانند برای ترکیبات آلی فرار و جذب گاز سمی مورد استفاده قرار گیرند. چنین ترکیباتی به‌ناچار پیچیدگی و هزینه را افزایش می‌دهد و همچنین ممکن است باعث افت فشار بیشتر نیز شود. بنابراین، تهیه فیلترهای چندمنظوره برای از بین بردن بیشتر آلاینده‌های سمی رایج، ذرات و گونه‌های گازی،

ضروری است. با ظهور فناوری نانو، فیلترهای مبتنی بر این فناوری مطرح شدند و یکی از ساختارها برای نانوفیلترها با ویژگی‌های منحصر به فرد از جمله قطر کم، نسبت سطح به حجم بالا، خصوصیات مکانیکی مناسب، استحکام بالا، انعطاف‌پذیری و تخلخل‌های مناسب و قابل کنترل، ساختارهای نانولیفی است. ساختارهای نانولیفی به روش‌های کشتش، تولید در قالب، جدایش فازی، خودآرایی و الکتروریسی تولید می‌شوند که در این میان، الکتروریسی به دلیل فرآیندپذیری آسان و قیمت مناسب بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۵]، [۶]. علیرغم اهمیت بالای این موضوع، تاکنون مقاله مروری که به صورت جامع به بررسی انواع فیلترهای نانولیفی مبتنی بر چارچوب‌های آلی-فلزی به منظور رفع آلودگی هوا و عوامل شیمیایی باشد و به بیان جدیدترین دستاوردهای پژوهشگران در این حوزه پرداخته باشد، مشاهده نشده است. لذا در این مقاله ضمن بررسی روش‌های تولید فیلترهای نانولیفی و چارچوب‌های آلی-فلزی بعنوان جاذب‌های نوین و موثر، به عملکرد فیلترهای نانولیفی مبتنی بر این ترکیبات در رفع آلاینده‌های هوا پرداخته شده است.

۲- فیلترهای نانولیفی

فناوری نانو نقش مؤثری در بهبود عملکرد و تولید نسل جدیدی از فیلترها داشته است. بازده فیلتراسیون اساساً تحت تأثیر ساختار فیزیکی فیلتر، ظرافت لیف، ضخامت و اندازه حفره، خصوصیات الکتریکی و شیمیایی سطح لیف و انرژی آزاد سطح می‌باشد. علاوه بر بازده فیلتراسیون، خصوصیات دیگری نظیر افت فشار و مقاومت شار نیز از جمله پارامترهای مهم در ارزیابی بستر فیلتر به شمار می‌روند. افزایش طول عمر فیلتر تا حدود دو برابر، کنترل و عدم افزایش افت فشار، افزایش قابل توجه کارایی فیلتراسیون، افزایش بازده تبدیل انرژی در صنایع خودرویی و نیروگاهی به همراه کاهش استهلاک تجهیزات و زمان خواب و تعمیر آنها و همچنین افزایش سطح حفاظت از توربین از جمله مزایای به کارگیری فیلترهای نانولیفی است [۷]، [۸]. محققان نانوفیلترهای مختلف با ویژگی و قابلیت‌های گوناگون برای فیلتراسیون آلودگی‌های هوا تولید کرده‌اند [۹]. بطور مثال می‌توان به نانوفیلترهای جاذب آلودگی کیتوسان- پلی(متیل متاکریلات)/پلی‌دی‌متیل سیلوکسان ($PDMS/PMMA-chitosan$) اشاره کرد که ذرات PM تولید شده از دود به دلیل وجود سطح خاص زیاد و جذب الکترواستاتیک قوی ناشی از وجود گروه‌های عاملی، را جمع‌آوری کرده و ذرات به راحتی با شستشوی در آب با دمای 45 درجه سلسیوس از ساختار فیلتر خارج گردید. فیلتر تولید شده پس از پنج مرحله شستشو کارایی 99% را نشان داد [۱۰]. همچنین در مطالعه‌ای که توسط Zhang و همکارانش [۱۱] انجام شد، فیلترهای نانولیفی بر پایه پلی‌ایمید به منظور حذف ذرات معلق 2.5 میکرون در دمای بالا تولید شدند. حذف ذرات معلق در دمای بالای خروجی آگزوز خودروها توجه بسیاری از فعالان محیط‌زیست را به خود جلب کرده

کم (۱۱۸ پاسکال) بصورت فیزیکی فیلتر می‌کند [۱۲]. علاوه بر مزیت‌های فراوان فیلترهای نانولیفی، اخیراً محققان برای بهبود عملکرد و افزایش کارایی آنها روش‌های مختلفی از جمله اصلاح سطح نانولیف با ترکیبات و افزودن نانوساختارهای مختلف را معرفی کردند [۱۳-۱۵]. در میان روش‌های استفاده شده، نانوساختارهای متخلخل مانند چارچوب‌های آلی-فلزی، زئولیت‌ها و کربن فعال و غیره به دلیل تخلخل بالا و فضای زیاد به دام انداختن مولکول‌ها و ذرات آلاینده مورد توجه محققان قرار گرفته است. در میان این نانوساختارهای متخلخل، چارچوب‌های آلی-فلزی بدلیل برخورداری از تخلخل و سطح مخصوص بالا، دانسیته پایین، تنوع ساختاری زیاد، اندازه حفره نانومتری، حجم حفره بزرگ، سایت‌های غیراشباع فلزی و پتانسیل خواص فتوکاتالیستی دارای مزایای فراوانی برای کاربردهایی نظیر ذخیره و جداسازی گاز و همچنین جذب و تخریب عوامل آلاینده شیمیایی هستند [۱۶-۱۸]. در ادامه به معرفی این ترکیبات پرداخته شده است.

۳- چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs)

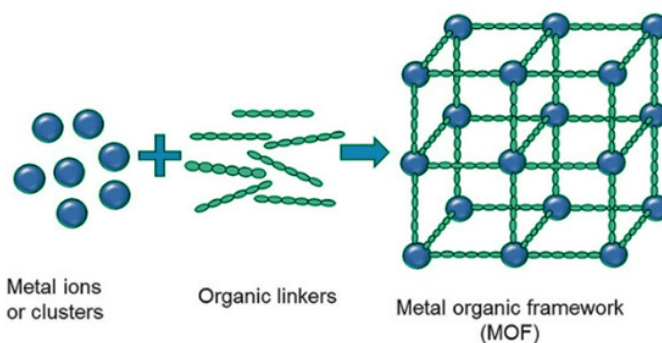
چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) گروهی از مواد متخلخل هستند که از یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی تشکیل شده است و ویژگی‌های هر دو ماده آلی و معدنی را باهم ترکیب می‌کنند. این ترکیبات دسته جدیدی از مواد بلوری محسوب می‌شوند که ساختار نانو مقیاس با مساحت سطح بالا دارند. MOFها با برخورداری از اندازه حفرات نانومتری و نسبت سطح به حجم زیاد، پتانسیل زیادی را برای طیف گسترده‌ای از کاربردها دارند. همچنین پیشرفت‌های روزافزون در حوزه سنتز MOFها و کنترل آسان بر روی خواص آنها، توجه مهندسان و دانشمندان را به خود جلب کرده و زمینه‌ساز کاربردهای این ترکیبات

است. با این حال، فناوری‌های موجود تاکنون قادر به حذف ذرات معلق در دمای بالا نبوده‌اند. نانولیف پلی‌ایمید دارای پایداری حرارتی بالایی هستند و عملکرد فیلتراسیون آن در حذف ذرات ۲/۵ میکرون در دماهای ۲۵-۳۷۰ درجه سلسیوس تغییری نداشت. در شکل ۱ تصاویر نانولیف قبل و پس از فیلتراسیون ذرات معلق آلاینده نشان داده است و حذف ذرات پس از فیلتراسیون بخوبی در تصویر مشخص است. همچنین عملکرد مناسب فیلترهای نانولیفی تهیه شده در حذف ذرات آلاینده را نشان می‌دهد.

فرایند الکتروروسی بعنوان ساده‌ترین روش برای تولید نانولیف و فیلترهای نانولیفی بشمار می‌رود. عوامل مختلفی نظیر ساختار و خصوصیت پلیمر، خواص محلول ریسندگی، شرایط فرآیند و عوامل محیطی بر کیفیت و خصوصیات نانولیف تولید تأثیرگذار است. خصوصیات محلول ریسندگی مهم‌ترین نقش را در فرآیند الکتروروسی دارد و تغییر در آن باعث تغییر در ساختار و مورفولوژی نانولیف تولیدی می‌گردد. با کنترل این پارامترها می‌توان ویژگی‌های مدنظر فیلتر نانولیفی را طراحی و تنظیم کرد. در مطالعه‌ای فیلتر نانولیفی متشکل از سه لایه مختلف میکروالیاف پلی‌سولفون (PSU) (قطر حدود یک میکرون)، نانولیف پلی‌آکریلونیتریل (PAN) (قطر حدود ۲۰۰ نانومتر) و لایه نانولیف پلی‌آمید ۶ (PA-6) (با قطر حدود ۲۰ نانومتر) بوسیله فرایند الکتروروسی مرحله‌ای تهیه شد. نانوفیلتر تهیه شده بدلیل برخورداری از لایه‌های مختلف با تخلخل و اندازه حفرات متفاوت، دارای تغییرات تدریجی در ساختار و اندازه حفرات بوده و در نتیجه ظرفیت فیلتراسیون را افزایش می‌دهد. با برخورداری از ساختار گرادینانی در تخلخل و اندازه حفرات لایه‌ها، خاصیت آبگریزی سطح (زاویه تماس ۱۳۰ درجه) و خواص مکانیکی مناسب، فیلتر تهیه شده ذرات ۳۰۰ نانومتر را راندمان بالا (۹۹/۹۹۲ درصد) و افت فشار



شکل ۱: ساختار و عملکرد حذف ذرات آلاینده توسط فیلتر نانولیفی پلی‌ایمید در دمای اتاق [۱۱]



شکل ۲: شماتیک سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی [۲۳].

لايه بسیار نازک نانوالیاف پلیمری روی جمع کننده حاصل می شود [۲۴-۲۷]. براین اساس به منظور تولید نانوالیاف حاوی چارچوب‌های آلی-فلزی، روش‌های مختلفی توسط محققان بررسی و پیشنهاد شده است. این روش‌ها را می توان به سه دسته کلی زیر تقسیم کرد [۲۸]:

- روش رشد درجا، که در آن نانوالیاف به یون‌های فلزی یا لیگاند آغشته شده و در ادامه MOF بصورت درجا بر روی نانوالیاف سنتز می شود.

- روش الکتروریسی همزمان، که در آن ذرات MOF در محلول الکتروریسی مخلوط شده و در حین فرایند الکتروریسی، نانوالیاف کامپوزیتی حاوی MOF تهیه می شود.

- روش سنتز درجا و الکتروریسی همزمان، که در آن سنتز MOF بصورت درجا و در حین فرایند الکتروریسی صورت می گیرد.

بطور مثال می توان به تولید نانوالیاف پلی اکریلونیتریل مبتنی بر چارچوب آلی-فلزی پایه روی (ZIF-8) به روش رشد درجا اشاره کرد [۲۹]. شکل ۳ شماتیک فرایند تولید نانوالیاف کامپوزیتی حاوی MOF را نشان می دهد. براین اساس ابتدا نانوالیاف پلی اکریلونیتریل (PAN)/پلی وینیل پیرولیدین (PVP) حاوی نمک روی (Zn(acac)₂) تولید شد و در ادامه به لیگاند ۲-متیل امیدازول (mim) آغشته و در اتوکلاو فرایند سنتز تکمیل شد. با توجه به آبدوستی بیشتر PVP نسبت به PAN، میتوان در ادامه آن را از نانوالیاف خارج کرد و در نتیجه ساختارهای مزوتخلخل در نانوالیاف کامپوزیتی شکل گیرد.

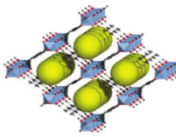
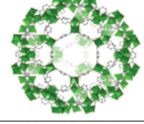
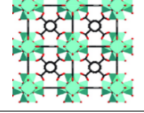
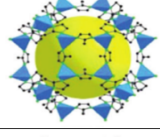
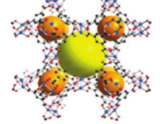
درخصوص روش الکتروریسی همزمان نیز می توان به مطالعه صورت گرفته بر روی تولید نانوالیاف پلی اکریلونیتریل حاوی ZIF-67 اشاره کرد [۳۰]. شکل ۴ شماتیک فرایند تولید و تصاویر میکروسکوپ

در حوزه‌های مختلف گردیده است [۱۹،۲۲-۱۵]. MOF های اولیه از فلزات دو ظرفیتی ساخته شده بودند، که خواص برتر و طیف متنوعی از کاربردها را نشان دادند که از جمله آنها می توان به جذب، جداسازی، ذخیره سازی و سنجش گاز اشاره کرد [۱]. شکل ۲ شماتیک سنتز این ترکیبات را نشان داده است. جدول ۱ نیز تعدادی از MOF های تهیه شده از یون‌های فلزی دو ظرفیتی و سه ظرفیتی را ارائه کرده است. مقدار گزارش شده برای سطح مخصوص براساس متوسط موارد گزارش شده در مقالات بوده است. بخوبی واضح است که خواص ساختاری چارچوب‌های آلی-فلزی به روش سنتز و شرایط آن وابسته است.

۴- تولید نانوالیاف کامپوزیتی حاوی MOF

تاکنون روش‌های مختلفی برای تولید نانوالیاف حاوی چارچوب‌های آلی-فلزی ارائه شده است که در بین آنها روش الکتروریسی بدلیل مزایایی که پیشتر به آن اشاره شد، به عنوان گزینه مناسب مطرح می باشد. بطور کلی در فرایند الکتروریسی در اثر اعمال ولتاژ بالا به محلول پلیمری، بارهای الکتریکی به درون سیال نفوذ کرده و با افزایش ولتاژ و در نتیجه آن افزایش میدان الکتریکی، نیروهای الکترواستاتیک وارد بر جت الکتروریسی افزایش می یابد. این افزایش میدان الکتریکی در تمام مسیر جت الکتروریسی بر آن اثر گذاشته و موجب تغییر در قطر نانوالیاف نهایی می شود. جت در فاصله کم نوک نازل تا جمع کننده، بر اثر دافعه متقابل بارهای الکتریکی روی سطح سیال، دچار خمش شده و مسیری طولانی را به طور مارپیچ و حلقوی ادامه می دهد. در نتیجه جت الکتروریسی نازک شده و در نهایت

جدول ۱: تعدادی از MOF های با یون‌های فلزی دو و سه ظرفیتی پر کاربرد

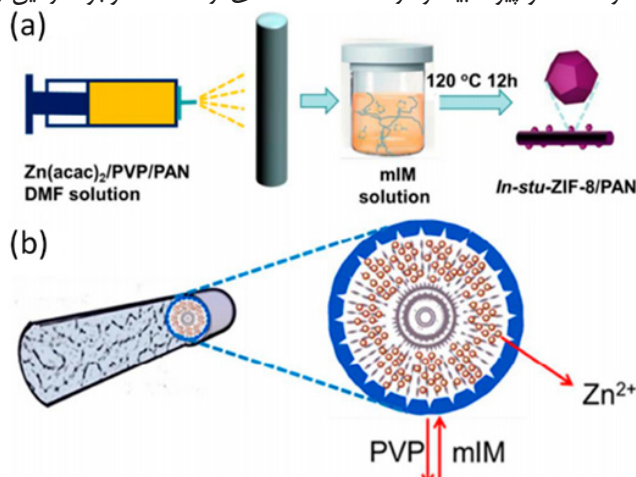
شکل شماتیک	لیگاند	یون فلزی	سطح ویژه (m ² /g)	چهارچوب‌های آلی-فلزی
	۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید	آلومینیوم	۱۱۸۱	MIL-53 (Al)
	۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید	کروم	۳۱۲۴	MIL-101 (Cr)
	۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید	زیرکونیوم	۱۱۸۷	UiO-66
	۲-متیل امیدازول	روی	۱۹۴۷	ZIF-8
	۱ و ۳ و ۵-بنزن تری کربوکسیلیک اسید	مس	۱۸۳۰	HKUST-1

MOF با بستر نانوالیاف گردد. این روش بخصوص برای مواردی که بارگذاری بیشتر ذرات MOF در محلول پلیمری سبب ناپایداری جت الکتروریسی و عدم تولید نانوالیاف یکنواخت عاری از عیوب ساختاری می‌شود، می‌تواند بسیار مفید باشد. براین اساس استفاده از نانوالیاف حاوی MOF می‌تواند به عنوان بستری برای رشد مجدد MOF و یا رشد سایرگونه‌های MOF مورد استفاده قرار گیرد. براین اساس تحقیقات زیادی بر روی نانوالیاف کامپوزیتی حاوی MOF با انواع پلیمرها و چارچوب‌های آلی-فلزی صورت گرفته است که در بخش بعد به بیان مواردی که به منظور رفع آلودگی هوا بوده است، اشاره می‌شود.

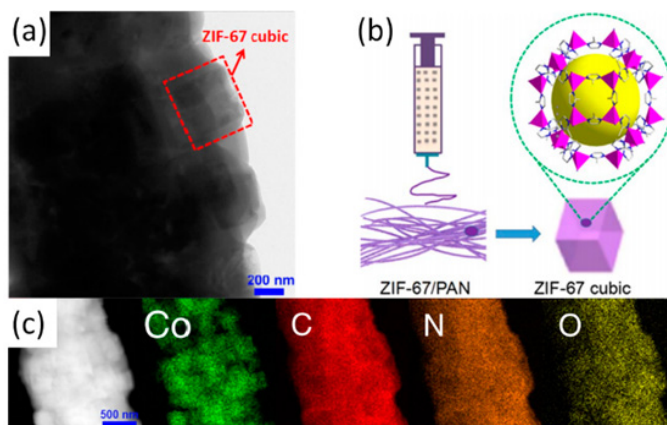
۵- کاربرد فیلترهای نانولیفی حاوی MOF در رفع آلودگی هوا

۵-۱- حذف ذرات جامد معلق هوا

در طی دهه گذشته استفاده از ترکیبات چارچوب آلی-فلزی در نانوفیلترهای لیفی برای کاربردهای زیست محیطی و کاهش آلودگی هوا مورد توجه بسیاری از محققان علوم مختلف و فعالان محیط زیست قرار گرفته است. موضوعاتی مانند انتخاب نوع چارچوب آلی-فلزی، نوع پلیمر، شرایط تولید و مدلسازی فرایند مواردی است که در تعدادی از مقالات موجود در این زمینه به آنها پرداخته شده است.



شکل ۳: (a) شماتیک فرایند تولید نانوالیاف کامپوزیتی حاوی ZIF-8 به روش سنتز درجا و (b) مکانیزم شکل‌گیری درجا نانوالیاف PAN/ZIF-8 [۲۹].



شکل ۴: (a) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوالیاف کامپوزیتی تولید شده، (b) شماتیک فرایند تولید و (c) نقشه توزیع عنصری نانوالیاف کامپوزیتی PAN/ZIF-67 [۲۸].

الکترونی عبوری (TEM) نانوالیاف تولیدی را نشان می‌دهد. در این روش پس از سنتز ZIF-67 (بعنوان چارچوب آلی-فلزی برپایه روی)، به محلول پلی‌اکریلونیتریل افزوده می‌شود و سپس فرایند الکتروریسی به روش متداول تولید می‌شود. براین اساس نانوالیاف کامپوزیتی PAN/MOF تولید می‌شود. بررسی نقشه توزیع عناصر (شکل ۴c) نشان‌دهنده توزیع مناسب ZIF-67 در بستر نانوالیاف PAN می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود فرایند الکتروریسی می‌تواند به توزیع مناسب و یکنواخت ذرات MOF در بستر یاف کمک کند. برای این منظور باید توزیع مناسب ذرات در محلول پلیمری و پیش از فرایند الکتروریسی صورت پذیرد.

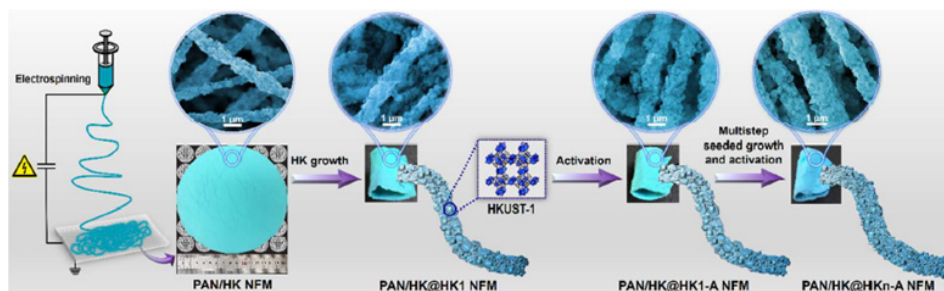
یکی دیگر از روش‌های تولید نانوالیاف کامپوزیتی حاوی MOF، ترکیب دو روش سنتز درجا و الکتروریسی همزمان است. این روش بخصوص برای سنتز درجای چارچوب‌های آلی-فلزی که شرایط سنتز پیچیده‌ای نسبت به ZIF دارند (مانند HKAST-1)، بسیار مناسب می‌باشد. بطور مثال Zhang و همکارانش [۳۱] با ترکیب روش الکتروریسی همزمان و سنتز درجا، نانوالیاف PAN/Cu-MOF را تولید کردند و از آن به منظور جذب گاز CO₂ استفاده کردند (شکل ۵). تولید نانوالیاف مبتنی بر MOF با استفاده از ترکیب دو روش مذکور می‌تواند موجب بارگذاری بیشتر MOF و پیوند بیشتر ذرات

بلا (% ۹۲/۵ برای $PM_{2.5}$ و ۹۹/۵ برای PM_{10})، افت فشار کم، پایداری طولانی مدت و قابلیت بازیابی بسیار خوبی را نشان دادند. شکل ۷ نمایی از سامانه فیلتراسیون و اندازه گیری میزان حذف ذرات معلق توسط فیلتر تهیه شده و همچنین نتایج بدست آمده از این آزمایش را نشان می دهد.

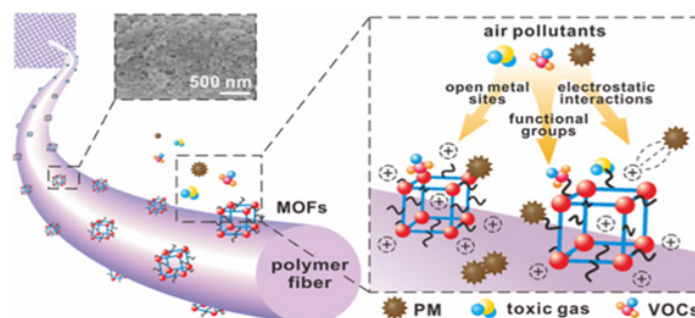
در مطالعه دیگری که در سال ۲۰۱۸ صورت گرفت، محققان با استفاده از نانوالیاف الکترووریسی شده متخلخل پلی(لاکتیک اسید) (PLA) حاوی چارچوب آلی-فلزی (ZIF-8)، به مطالعه مورفولوژی، خواص مکانیکی و ظرفیت جذب و جداسازی ذرات جامد معلق از هوا پرداختند [۳۳]. این محققان دریافتند که میزان چارچوب آلی-فلزی بکاررفته در ساختار نانوالیاف پلیمری سبب تغییر در میزان قطر و تخلخل نانومتري فیلتر نانولیفی می شود. همچنین حضور ZIF-8 در ساختار نانوالیاف سبب افزایش خواص مکانیکی و بهبود قابل توجه در حذف ذرات معلق $PM_{2.5}$ و PM_{10} میکرومتر (نسبت به نانوالیاف معمولی گردیده است. افت فشار اندک و قابلیت بازیابی و بکارگیری مجدد نانوفیلتر لیفی تهیه شده از دیگر قابلیت های نانوفیلتر حاوی چارچوب آلی-فلزی (PLA/ZIF-8)

بطور مثال در مطالعه‌ای که در سال ۲۰۱۶ انجام شد، به بررسی تأثیر مورفولوژی نانوالیاف، خصوصیات سطح و تخلخل فیلترهای نانولیفی تولیدی و همچنین نوع چارچوب های فلز-آلی مختلف در حذف ذرات جامد در ابعاد $PM_{2.5}$ و PM_{10} میکرون پرداخته شد [۲]. این محققان موفق به حذف ذرات جامد در ابعاد $PM_{2.5}$ و PM_{10} میکرون با راندمان به ترتیب ۸۸ و ۹۰ درصد شدند. شکل ۶ عملکرد فیلترهای تهیه شده توسط این محققان و شماتیک از مکانیزم فیلتراسیون را نشان می دهد.

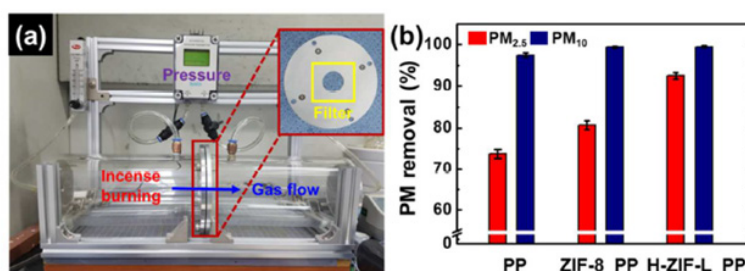
این محققان با بررسی عملکرد نانوالیاف پلی اکریلونیتریل حاوی چهار نوع چارچوب آلی-فلزی مختلف (ZIF-8, UiO-66-NH₂, MOF-199, Mg-MOF-74) در مقایسه با نانوالیاف بدون چارچوب آلی-فلزی دریافتند، تمامی فیلترهای حاوی چارچوب آلی-فلزی دارای عملکرد بهتری نسبت به نانوفیلتر معمولی بوده اند. در بین فیلترهای حاوی چارچوب آلی-فلزی نیز نانوفیلتر لیفی حاوی ZIF-8 بدلیل برخورداری از سطح مخصوص بالا، دارای بالاترین عملکرد فیلتراسیون و حذف ذرات معلق $PM_{2.5}$ و PM_{10} بوده است. مطالعه دیگر که بر روی چارچوب آلی-فلزی بر پایه روی و زئولیت صورت گرفت [۳۲]، فیلترهای غشایی تهیه شده از میکروالیاف پلی پروپیلن حاوی چارچوب آلی-فلزی، عملکرد فیلتراسیون و حذف ذرات معلق



شکل ۵: شماتیک فرایند تولید نانوالیاف کامپوزیتی حاوی MOF [۳۱]



شکل ۶: شماتیک مکانیزم جذب آلاینده‌ها توسط فیلترهای تولید شده برپایه چارچوب‌های آلی-فلزی [۲].



شکل ۷: (a) تصویر سامانه فیلتراسیون حذف ذرات معلق و (b) عملکرد و کارایی فیلتراسیون و حذف ذرات معلق توسط فیلترهای تهیه شده [۳۲].

جاذب جامد استفاده شده است [۱۶]. بطور مثال Han و همکارانش [۳۵] میزان جذب ایزوترمال MOF را مورد مطالعه قرار داده و تأیید کرد که چارچوب آلومینایی فلزی MFM-300 (Al) می‌تواند با NO_2 واکنش دهد. در شکل ایزوترم‌های جذب گازهای مختلف از جمله NO_2 , CO_2 , SO_2 , CO , CH_4 , N_2 , H_2 و O_2 بر روی (Al) MFM-300 در دما و فشار اتاق نشان داده شده است. حداکثر جذب ایزوترم NO_2 در دمای اتاق و فشار ۱/۴ میلی مول بر گرم بود. این مقدار بسیار بیشتر از زئولیت‌های اصلاح‌شده، اکسیدهای مخلوط مانند $\text{Ce} \text{ xZrx} \text{ O}_2$ کاربردی SBA-15، اوره اصلاح‌شده با کربن مزوحفره و کربن‌های فعال شده بود.

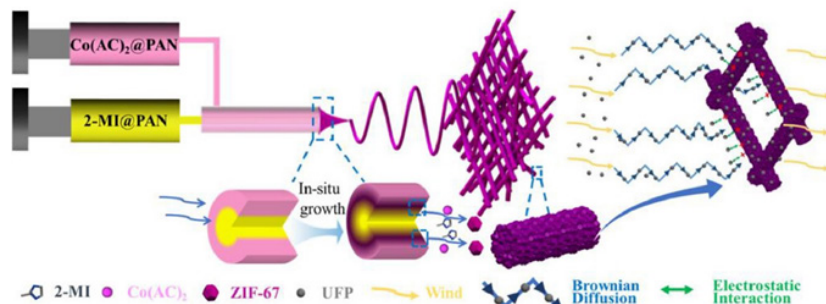
دی‌اکسید گوگرد یکی دیگر از آلاینده‌های هوا بشمار می‌رود. یکی از موارد اصلی مضر برای سلامتی قرارگیری مداوم در معرض گاز SO_2 است. تاکنون مطالعات زیادی مبتنی بر اکسیدهای فلزی (SnO_2 , WO_3 و TiO_2) انجام شده است که حساسیت بالا، زمان بازیابی و انتخابی بودن را نشان می‌دهد. با این حال، یک حسگر مبتنی بر اکسید فلزی نیاز به درجه حرارت بالا (۲۰۰-۶۰۰ درجه سلسیوس) دارد، به این معنی که به انرژی و قدرت بالایی احتیاج دارد. اخیراً، MOF به دلیل تأمین الزامات ذکر شده، بعنوان گزینه مناسب مطرح گردیده است [۱۶]. علیرغم مطالعات فراوان انجام شده در زمینه فیلتراسیون اکسیدهای نیتروژن و گوگرد با استفاده از ساختارهای نانوفیلنی، مطالعه‌ای در این زمینه با استفاده از نانوالیاف حاوی چارچوب‌های آلومینایی فلزی به ندرت قابل مشاهده

تهیه شده توسط این محققان بوده است.

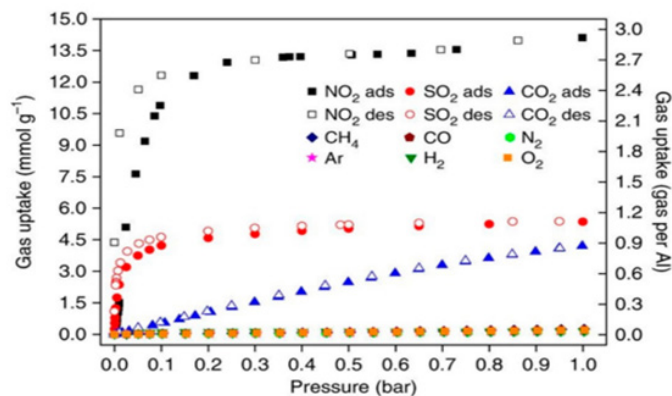
بکارگیری نانوالیاف مغزی-پوسته پلی‌اکریلونیتریل حاوی چارچوب آلومینایی فلزی برپایه روی (ZIF-67) به منظور حذف ذرات معلق هوا نیز مطالعه گردید [۳۴]. برای این منظور از روش الکتروریسی هم‌محور (مطابق شکل ۸) استفاده شد. استفاده از این روش برای چارچوب آلومینایی فلزی که برای سنتز نیاز به حرارت ندارند (نظیر ZIF-67 و ZIF-8) بسیار مناسب و کاربردی می‌باشد. بر این اساس چارچوب آلومینایی فلزی بصورت درجا در حین فرایند الکتروریسی سنتز می‌شود. فیلتر نانوفیلنی تولید شده در حذف ذرات با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر نیز بازده بالای ۹۹/۱ درصد با افت فشار کمتر از فیلترهای هپا (HEPA) را نشان داد. فیلترهای تولید شده از قابلیت شستشو و عمر طولانی قابل توجه برخوردار بوده‌اند.

۵-۲- حذف اکسیدهای نیتروژن و گوگرد

دی‌اکسید نیتروژن به‌عنوان یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های هوا، برای محیط‌زیست مضر است و باعث ایجاد مشکلات جدی سلامتی می‌شود. کاهش آلودگی به NO_x به دلیل پیوند اتمی بسیار فعال با اکسیژن و طبیعت اکسنده مسئله‌ای دشوار است. بنابراین، مواد مختلف از جمله اکسیدهای فلزی، سیلیس مزوحفره، زئولیت و کربن فعال، به‌عنوان جاذب‌های NO_2 مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. با این حال، این مواد ظرفیت جذب کم و جذب غیرقابل برگشت را نشان می‌دهند. چارچوب آلومینایی فلزی به‌عنوان



شکل ۸: شماتیک فرایند تولید نانوالیاف مغزی-پوسته حاوی MOF برپایه روی و مکانیزم پیشنهادی عملکرد فیلتراسیون هوا [۳۴]



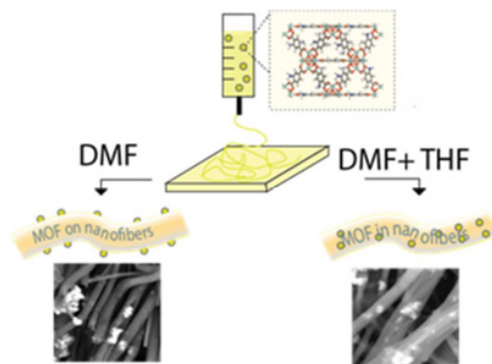
شکل ۹: ایزوترم‌های جذب گازهای مختلف از جمله NO_2 , CO_2 , SO_2 , CO , CH_4 , N_2 , H_2 و O_2 بر روی چارچوب آلومینایی فلزی در دما و فشار اتاق [۳۵]

فلزی موجود، ترکیبات برپایه زیرکونیوم که با نام متداول UiO شناخته می‌شوند، در زمینه رفع آلودگی و تصفیه هوا از عوامل خطرناک بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۳۷-۴۱]. MOF‌های پایه زیرکونیوم بدلیل دارا بودن سایت‌های اسید لوئیس فعال در سال‌های اخیر به عنوان مواد موثر در برابر عوامل آلاینده و گازهای خطرناک مورد توجه قرار گرفته‌اند. این ترکیبات ضمن قدرت جذب بالا به دلیل تخلخل و سطح مخصوص بسیار بالا کاتالیست‌های بسیار سریع و موثری در فرایند تخریب عوامل آلاینده و گازهای خطرناک به شمار می‌روند. به طور مثال در مطالعه‌ای از نانوالیاف پلی‌استایرن حاوی چارچوب آلی-فلزی UiO-66-NH₂ به منظور تجزیه و پاکسازی عوامل آلاینده شیمیایی و گازهای خطرناک استفاده کردند [۴۲]. این چارچوب آلی-فلزی (UiO-66-NH₂) یکی از پایدارترین MOF‌ها بوده و نسبت به شرایط مختلف مانند دمای بالا، رطوبت بالا، حلال و حتی محدوده وسیعی از pH مقاوم می‌باشد. بعلاوه این ترکیب ماده بسیار فعالی است و به منظور حذف گاز کلرین، دی‌اکسید نیتروژن و سایر گازهای خطرناک بسیار مفید و مناسب است. این محققان به بررسی پارامترهای موثر در فرایند الکتروریسی نانوالیاف نظیر نوع حلال مصرفی (دی‌متیل فرمامید در مقایسه با دی‌متیل فرمامید DMF/تتراهیدروفوران THF)، درصد وزنی پلی‌استایرن در محلول، و درصد وزنی چارچوب آلی-فلزی به پلی‌استایرن پرداختند تا مناسب‌ترین عملکرد فیلتر در برابر گازهای خطرناک بهینه‌سازی شود. نتایج بررسی‌ها نشان داد که استفاده از حلال DMF باعث می‌شود تا چارچوب‌های آلی-فلزی UiO-66-NH₂ در سطح نانوالیاف قرار گیرند؛ این درحالیست که استفاده از حلال ترکیبی DMF/THF با نسبت ۵۰:۵۰ سبب قرارگیری چارچوب آلی-فلزی UiO-66-NH₂ در داخل نانوالیاف می‌شود (شکل ۱۰). این محققان در ابتدا برای باور بودند که با افزودن حلال فرار THF و در نتیجه تبخیر سریعتر حلال حین فرایند الکتروریسی، چارچوب‌های آلی-فلزی بر روی

است. در جدیدترین مطالعه گزارش شده در سال ۲۰۲۱، محققان لایه بی‌بافت پلی‌پروپیلن را به روش‌های مختلفی نظیر سل-ژل، الکترواسپری، فراصوت و لایه نشانی با چارچوب آلی-فلزی برپایه روی (ZIF-8) اصلاح کردند و عملکرد فیلترهای تهیه شده را در جذب گاز SO₂ مورد بصورت تجربی و تئوری مورد بررسی قرار دادند [۳۶]. بررسی‌ها نشان داد که بیشترین بارگذاری ZIF-8 بر روی لایه فیلتر با استفاده از روش سل-ژل بدست آمد. همچنین با افزایش میزان ZIF-8 بر روی لایه فیلتر بر میزان افت فشار نیز افزوده گردید.

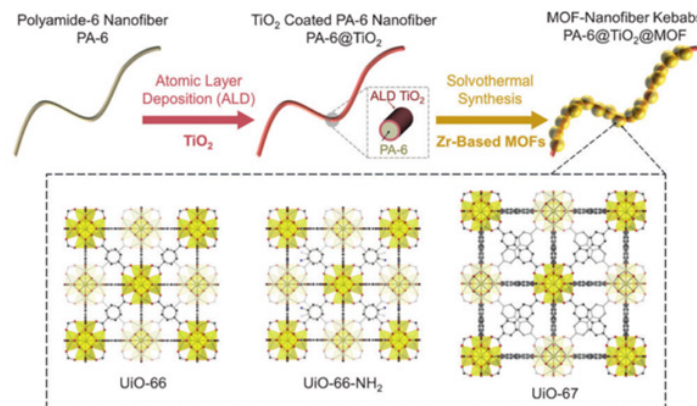
۵-۳- حذف آلاینده‌های شیمیایی

تاکنون مطالعات بسیاری بر روی بکارگیری چارچوب‌های آلی-فلزی در کاهش آلودگی هوا و تصفیه گازهای خطرناک انجام شده است. تخریب کاتالیستی آلاینده‌های خطرناک و سمی توسط چارچوب‌های آلی-فلزی یکی از مکانیزم‌های موجود است. در سال‌های اخیر چارچوب‌های آلی-فلزی برپایه آلومینیوم، روی، آهن، مس و زیرکونیوم با تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌های خطرناک نظیر فنولها، الکلها و حتی عوامل شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در میان انواع مختلف چارچوب‌های آلی-



شکل ۱۰: تولید نانوالیاف کامپوزیتی حاوی چارچوب آلی-فلزی UiO-66-NH₂ با

استفاده از سیستم‌های حلالی مختلف [۴۲]



شکل ۱۱: فرایند سنتز نانوالیاف حاوی چارچوب‌های آلی-فلزی به همراه ساختار MOF‌های بر پایه زیرکونیوم [۴۴]

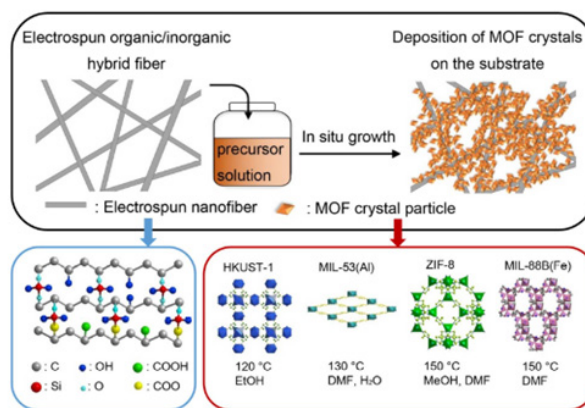
نگهدارنده چارچوب‌های آلی-فلزی تبدیل کرده است. شکل ۱۱ فرایند سنتز ساختار نانولیفی حاوی MOF را نشان می‌دهد. ابتدا ذرات TiO_2 بر روی سطح نانولیف لایه نشانی شدند. این لایه سبب رشد و هسته‌گذاری ترکیبات MOF بر روی نانولیف می‌شود و در پاکسازی و تصفیه گازهای خطرناک نیز مثرتر می‌باشد. این محققان از سه چارچوب آلی-فلزی UiO-66، UiO-66-NH₂ و UiO-67 بدلیل برخورداری از خواص کاتالیستی مناسب و پایداری عالی استفاده کردند. در این بین UiO-66 دارای سریعترین نرخ تخریب در بین سه ترکیب مورد استفاده (در حالت پودر) بوده است. یکی از نکات مهم در بهره‌گیری از چارچوب‌های آلی-فلزی در نانولیف، نحوه اتصال این ترکیبات به لایه نانولیف و ساخت فیلتر نانولیفی کامپوزیتی می‌باشد. براساس بررسی‌های انجام شده، نحوه اتصال، موقعیت قرارگیری چارچوب‌های آلی-فلزی (در داخل الیاف یا بر روی سطح الیاف)، رشد و شکل‌گیری همزمان در حین فرایند الکتروروسی و تولید نانولیف، اصلاح پس از سنتز لایه نانولیف و غیره از نکات قابل تأمل و موثر در عملکرد نهایی فیلتر نانولیفی به شمار می‌روند. در همین راستا، محققان در مطالعه‌ای، از لایه نانولیف الکتروروسی شده بعنوان بستری مناسب برای رشد و لایه نشانی کریستال‌های چارچوب آلی-فلزی مختلف بهره گرفتند و دریافته‌اند که فرایند ساخت کامپوزیت‌های لیفی حاوی چارچوب آلی-فلزی ساده‌تر از سنتز این ترکیبات بصورت پودر می‌باشد [۴۵]. در این مطالعه چارچوب‌های آلی-فلزی HKUST-1 و MIL-53 (Al) (Al) به روش حلال گرمایی (سولوترمال) و چارچوب‌های آلی-فلزی ZIF-8 و MIL-88B (Fe) به روش میکروویو سنتز شدند. شکل شماتیک سنتز و رشد این ترکیبات را بر روی لایه نانولیف الکتروروسی شده نشان می‌دهد. این محققان مراحل سنتز و رشد ترکیبات مختلف بر روی نانولیف را تا چهار مرحله تکرار کردند. نتایج این محققان نشان می‌دهد که پس از نخستین لایه نشانی، کریستال‌های چارچوب آلی-فلزی کمی بر روی نانولیف رشد کرده است. با افزایش تعداد لایه نشانی‌ها و تکرار این فرایند تا چهار مرحله (HKUST-1-m4)، بر تعداد کریستال‌های MOF افزوده شده و شبکه‌ای از چارچوب آلی-فلزی پیوسته بر روی نانولیف شکل می‌گیرد. در واقع لایه نانولیف بدلیل برخورداری از تخلخل بالا، فضای مناسب و کافی را برای شکل‌گیری کریستال‌های چارچوب آلی-فلزی فراهم می‌کند. بررسی‌های بعمل آمده حاکی از آن است که کریستال‌های چارچوب آلی-فلزی علاوه بر روی سطح لایه نانولیف، در داخل شبکه سه بعدی لایه نانولیف نیز شکل گرفته است.

بررسی‌های بعمل آمده نتایج امیدوارکننده‌ای از عملکرد فیلترهای

الیاف قرارگیرند. اما نتایج بدست آمده برخلاف انتظار آنها بود و UiO-66-NH₂ بصورت انتخابی در داخل الیاف قرار گرفتند. بعلاوه افزایش درصد وزنی پلی‌استایرن و چارچوب آلی-فلزی سبب افزایش قطر الیاف گردید.

خاصیت کاتالیستی چارچوب‌های آلی-فلزی پایه زیرکونیم برای جذب و تجزیه موثر و سریع عوامل آلاینده و گازهای خطرناک در فاز مایع و توانایی این ساختارها جهت شکستن پیوندهای C-Cl، P=O در محلول، محققان را به بررسی امکان حذف و فیلتراسیون کاتالیستی عوامل شیمیایی و گازهای خطرناک علاقه‌مند ساخت. امکان ساخت فیلتر کاتالیستی که توانایی جذب و تبدیل مواد سمی آلی فسفردار به ترکیبات غیر سمی را داشته باشد، می‌تواند منجر به تولید نسل جدیدی از مواد سم‌زدا شود. محققان با استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی UiO-66، UiO-67، MOF-808 و NU-1000 جذب و تجزیه شبیه‌ساز عامل آلاینده فسفردار را در فاز بخار و در حضور هوا مورد ارزیابی قرار دادند. این محققان با قرار دادن مقدار وزنی یکسان از ترکیبات سنتز شده در ظرفی به حجم ۱ میلی‌لیتر و افزودن شبیه‌ساز دی‌متیل‌متیل فسفونات (DMMP)، جذب و تجزیه درجای آن را به مدت ۱۱ ساعت با استفاده از آنالیز همزمان PXRD مورد بررسی قرار دادند. همچنین بازیابی واجذب مواد با استفاده از حرارت‌دهی و عبوردادن گاز هلیوم از بستر مواد مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد چارچوب‌های آلی-فلزی پایه زیرکونیم به خوبی پیوندهای P=O را شکسته و در جذب و تجزیه همزمان DMMP موثرند [۴۳].

در مطالعه‌ای دیگر محققان از نانولیف پلی آمید ۶ حاوی چارچوب‌های آلی-فلزی به منظور تخریب عوامل آلاینده شیمیایی و گازهای سمی و خطرناک استفاده کردند [۴۴]. برخورداری از نسبت سطح به حجم بالا، خواص مکانیکی خوب و قابلیت مناسب عبور بخار آب، نانولیف پلیمری را به گزینه‌ای مناسب بعنوان بستر



شکل ۱۲: شماتیک فرایند سنتز و رشد چارچوب‌های آلی-فلزی مختلف بر روی لایه

نانولیف الکتروروسی شده [۴۵]

و رفتار کاتالیستی به منظور تجزیه این عوامل آلاینده بیشتر مورد استقبال و توصیه محققان قرار گرفته است. این ترکیبات ضمن قدرت جذب بالا به دلیل تخلخل و سطح مخصوص بسیار بالا، کاتالیست‌های بسیار سریع و موثری در فرایند تخریب عوامل آلاینده و گازهای خطرناک به شمار می‌روند. با این وجود این تعداد از پژوهش‌های صورت گرفته، اندک‌شمار بوده و همچنان سوالات و چالش‌های زیادی پیش‌روی محققان وجود دارد. علاوه بر این پراکندگی، غلظت و توزیع ذرات جامد، گردوغبار و آلاینده‌های هوا در مناطق مختلف جهان متفاوت می‌باشد که این موضوع در طراحی و ساخت فیلترهای کاهنده آلودگی هوا باید مدنظر قرار گیرد.

۶- نتیجه گیری

آلودگی هوا یکی از چالش‌های مهم زیست محیطی است که بسیاری از کشورهای جهان به ویژه کشورهای صنعتی و درحال

نانولیفی مبتنی بر نانوساختارهای متخلخل نظیر چارچوب‌های آلی-فلزی در حذف ذرات معلق و جذب عوامل آلاینده و حتی گازهای شیمیایی نشان داد. جدول ۲ خلاصه‌ای از عملکرد برخی فیلترهای نانولیفی حاوی چارچوب‌های آلی-فلزی را ارائه کرده است. مطالعات صورت گرفته بر روی فیلترهای نانولیفی حاوی چارچوب‌های آلی-فلزی عمدتاً با استفاده از پلیمرهای مصنوعی شامل پلی‌اکریلونیتریل، پلی‌استایرن، پلی‌پروپیلن و پلی‌وینیل‌الکل و یا پلیمرهای طبیعی نظیر کیتوسان و سلولز یا ترکیب پلیمرهای طبیعی و مصنوعی مذکور بوده است. همچنین چارچوب‌های آلی-فلزی پرمصرف نیز عمدتاً برپایه روی، زیرکونیوم و مس بوده است. بخصوص در زمینه حذف و تجزیه عوامل آلاینده شیمیایی، استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی برپایه زیرکونیوم نظیر UiO-66, UiO-67, UiO-66-NH₂ و NU-1000 به دلیل دارا بودن سایت‌های اسید لوئیس فعال و پایداری بسیار خوب آنها در برابر محیط‌های اسیدی، قلیایی و عوامل شیمیایی و همچنین واکنش‌پذیری خوب

جدول ۲: خلاصه‌ای از مطالعات صورت گرفته بر روی رفع آلودگی هوا با استفاده از فیلترهای نانولیفی مبتنی بر MOF

منبع	آلاینده مورد بررسی	مقدار MOF (wt.%)	چارچوب آلی-فلزی	نانولیف پلیمری
[۲]	ذرات جامد معلق ۲/۵ و ۱۰ میکرون SO ₂	۲۰-۶۰	ZIF-8 MOF-199 UiO-66-NH ₂ Mg-MOF-74	پلی‌اکریلونیتریل پلی‌استایرن پلی‌وینیل‌پیرولیدون
[۴۶]	ذرات جامد معلق ۲/۵ و ۱۰ میکرون	--	Cu-MOF Tb-MOF Cu/Tb-MOF	پلی‌اکریلونیتریل
[۳]	ذرات جامد معلق ۲/۵ میکرون	۱۰، ۵، ۲/۵	ZIF-8	پلی‌ایمید
[۴۷]	ذرات جامد معلق ۲/۵ میکرون	-	ZIF-8	سلولز
[۴۸]	ذرات جامد معلق ۲/۵ میکرون	--	MOF-5	کیتوسان- پلی‌اتیلن‌اکساید
[۴۹]	ذرات جامد معلق ۲/۵ میکرون	۳/۷۵، ۲/۵، ۱/۲۵ ۵	ZIF-8	پلی‌پروپیلن-پلی‌وینیل‌الکل
[۵۰]	جذب گاز CO ₂ و H ₂	--	ZIF-8	پلی‌اکریلونیتریل
[۵۱]	جذب گاز CO ₂	--	HKUST-1	پلی‌اکریلونیتریل
[۵۲]	جذب گاز CO ₂	--	HKUST-1	پلی‌اکریلونیتریل
[۵۳]	جذب گاز CO ₂	۱۰، ۱	HKUST-1	کیتوسان- پلی‌وینیل‌الکل
[۵۴]	جذب گاز CH ₄	۱۱	Ta-MOF	پلی‌وینیل‌الکل
[۵۵]	جذب گاز کلر	--	UiO-66-NH ₂	پلی‌اکریلونیتریل
[۵۶]	حذف و تجزیه عوامل آلاینده شیمیایی	۳۳، ۱۹، ۱۳، ۷	UiO-66-NH ₂	پلی‌وینیلیدین‌فلوراید
[۴۲]	حذف و تجزیه عوامل آلاینده شیمیایی	۵۰، ۲۵، ۱۰	UiO-66-NH ₂	پلی‌استایرن
[۴۴]	حذف و تجزیه عوامل آلاینده شیمیایی	۸/۸	UiO-66	پلی‌آمید ۶
		۱۴/۷	UiO-66-NH ₂	
		۱۵/۴	UiO-67	

۷- مراجع

- [۱] محمد ارحامی، مریم زارع شهنه، نوید روفیگر حقیقت، وحید حسینی، جیمز شاور، الکس لی. ۱۳۹۵. "آنالیز شیمیایی ذرات معلق (PM2.5) هوای شهر تهران به منظور مطالعات منشایابی اسفند-۹۲ بهمن ۹۳". شرکت کنترل کیفیت هوا ۰۱/۰۸/۹۵. MM۹۵/۰۸/۰۱.
- [2] Y. Zhang, S. Yuan, X. Feng, H. Li, J. Zhou, and B. Wang, "Preparation of nanofibrous metal-organic framework filters for efficient air pollution control," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 18, pp. 5785–5788, 2016, doi: 10.1021/jacs.6b02553.
- [3] Z. Hao, J. Wu, C. Wang, and J. Liu, "Electrospun Polyimide/Metal-Organic Framework Nanofibrous Membrane with Superior Thermal Stability for Efficient PM 2.5 Capture," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 12, pp. 11904–11909, 2019, doi: 10.1021/acsami.8b22415.
- [4] Y. Chuanfang, "Aerosol Filtration Application Using Fibrous Media — An Industrial Perspective," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 20, no. 1, pp. 1–9, 2012.
- [۵] احمد موسوی شوشتری، مهدی حسن زاده، کمیل نصوری، بنت الهدی هادوی مقدم، نگرشی بر اصول و فناوری تولید نانو ساختارهای لیفی، انتشارات دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۹۳.
- [6] Z. Huang, Y. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna, "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, pp. 2223–2253, 2003, doi: 10.1016/S0266-3538(03)00178-7.
- [7] B. Maddah, H. Chamani, and M. Hasanzadeh, "On the Hydrogen Cyanide Removal from Air using Metal loaded Polyacrylonitrile Composite Nanofibers," *J. Chem. Heal. Risks*, vol. 7, no. 4, pp. 303–315, 2017.
- [8] B. Maddah, A. Yavaripour, S. H. Ramedani, H. Hosseni, and M. Hasanzadeh, "Electrospun PU nanofiber composites based on carbon nanotubes decorated with nickel-zinc ferrite particles as an adsorbent for removal of hydrogen sulfide from air," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, no. 28, pp. 35515–35525, 2020, doi: 10.1007/s11356-020-09324-9.
- [9] S. F. Dehghan et al., "Optimization of electrospinning parameters for polyacrylonitrile-MgO nanofibers applied in air filtration," *J. Air Waste Manag. Assoc.*, vol. 66, no. 9, pp. 912–921, 2016, doi: 10.1080/10962247.2016.1162228.
- [10] H. Liu, J. Huang, J. Mao, Z. Chen, G. Chen, and Y. Lai, "Transparent Antibacterial Nanofiber

توسعه از جمله ایران با آن مواجه هستند. عمده‌ترین پیامدهای ناشی از آلودگی هوا، به مخاطره انداختن سلامت و رفاه انسان، صدمه به گیاهان و نیز اشیا و آثار و گنجینه‌های هنری است. با توجه به خطرات جبران‌ناپذیر ناشی از آلودگی هوا، بر ضرورت تحقیق و توسعه فیلترهای مبتنی بر فناوری‌های پیشرفته با قابلیت کاهش آلودگی هوا و میزان غلظت هر یک از آلاینده‌های هوا تأکید می‌گردد. به‌طور خلاصه در این مطالعه به بیان خصوصیات فیلترهای نانولیفی نظیر اندازه حفره‌های نانومتری، سطح مخصوص و تخلخل بالا، و عملکرد آنها در حذف عوامل آلاینده شیمیایی و ذرات جامد معلق نانومتری پرداخته شد. از سوی دیگر مواد نانومتخلخل نظیر چارچوب‌های آلی-فلزی به دلیل برخورداری از سطح مخصوص بالا، تنوع ساختاری زیاد، اندازه حفره نانومتری، حجم حفره بزرگ، سایت‌های غیراشباع فلزی و پتانسیل خواص فتوکاتالیستی، مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است و آن‌ها را گزینه مناسبی برای جذب آلاینده‌های گازی، ذرات معلق و گازهای شیمیایی ساخته است. براین اساس با توجه به مزایای بکارگیری نانوفیلتراسیون در صنایع مختلف و پتانسیل‌های بالقوه نانو ساختارهای اشاره شده، لزوم دستیابی به فناوری تولید و توسعه نانوفیلترهای با قابلیت حذف آلاینده‌های خطرناک نظیر گازهای شیمیایی و ذرات جامد معلق که از کارایی بالا و طول عمر زیاد برخوردار باشد ضروری به نظر می‌رسد. با توجه به بررسی‌های صورت گرفته و نتایج ارائه شده مشخص گردید که فیلترهای نانولیفی مبتنی بر چارچوب‌های آلی-فلزی می‌توانند بعنوان گزینه اصلی به منظور طراحی سامانه‌های فیلتراسیون در رفع آلودگی هوا و تجزیه عوامل آلاینده شیمیایی به ترکیبات بی‌خطر مطرح می‌باشند.

- Air Filters with Highly Efficient Moisture Resistance for Sustainable Particulate Matter Capture,” *iScience*, vol. 19, pp. 214–223, 2019, doi: 10.1016/j.isci.2019.07.020.
- [11] R. Zhang et al., “Nanofiber air filters with high-temperature stability for efficient PM_{2.5} removal from the pollution sources,” *Nano Lett.*, vol. 16, no. 6, pp. 3642–3649, 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b00771.
- [12] S. Zhang, N. Tang, L. Cao, X. Yin, J. Yu, and B. Ding, “Highly Integrated Polysulfone/Polyacrylonitrile/Polyamide-6 Air Filter for Multilevel Physical Sieving Airborne Particles,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 42, pp. 29062–29072, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b10094.
- [13] S. Homaeigohar and M. Elbahri, “Nanocomposite electrospun nanofiber membranes for environmental remediation,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 2, pp. 1017–1045, 2014, doi: 10.3390/ma7021017.
- [14] M. R. Armstrong et al., “UiO-66 MOF and Poly(vinyl cinnamate) Nano fiber Composite Membranes Synthesized by a Facile Three-Stage Process,” 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b03334.
- [15] B. H. Moghadam, M. Hasanzadeh, and A. Simchi, “Self-Powered Wearable Piezoelectric Sensors Based on Polymer Nanofiber–Metal–Organic Framework Nanoparticle Composites for Arterial Pulse Monitoring,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 3, no. 9, pp. 8742–8752, 2020, doi: 10.1021/acsanm.0c01551.
- [16] S. Jang et al., “Application of various metal-organic frameworks (MOFs) as catalysts for air and water pollution environmental remediation,” *Catalysts*, vol. 10, no. 2, p. 195, 2020, doi: 10.3390/catal10020195.
- [17] S. Dhaka, R. Kumar, A. Deep, M. B. Kurade, S. W. Ji, and B. H. Jeon, “Metal–organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 380, no. December 2018, pp. 330–352, 2019, doi: 10.1016/j.ccr.2018.10.003.
- [18] X. Zhang et al., *Metal–Organic Frameworks (MOFs) and MOF-Derived Materials for Energy Storage and Conversion*, vol. 2, no. 1. Springer Singapore, 2019.
- [19] M. Hasanzadeh, A. Simchi, and H. S. Far, “Kinetics and adsorptive study of organic dye removal using water-stable nanoscale metal organic frameworks,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 233, pp. 267–275, May 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.05.050.
- [20] M. Hasanzadeh, A. Simchia, and H. Shahriyari Far, “Nanoporous composites of activated carbon-metal organic frameworks for organic dye adsorption: Synthesis, adsorption mechanism and kinetics studies,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 81, pp. 405–414, 2020.
- [21] B. N. Khiarak, M. Hasanzadeh, M. Mojaddami, H. Shahriyar Far, and A. Simchi, “In situ synthesis of quasi-needle-like bimetallic organic frameworks on highly porous graphene scaffolds for efficient electrocatalytic water oxidation,” *Chem. Commun.*, pp. 0–3, 2020, doi: 10.1039/c9cc09908e.
- [22] H. S. Far, M. Hasanzadeh, M. S. Nashtaei, M. Rabbani, A. Haji, and B. Hadavi Moghadam, “PPI-Dendrimer-Functionalized Magnetic Metal-Organic Framework (Fe₃O₄@MOF@PPI) with High Adsorption Capacity for Sustainable Wastewater Treatment,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 22, pp. 25294–25303, 2020, doi: 10.1021/acsami.0c04953.
- [23] A. S. Varela, W. Ju, and P. Strasser, “Molecular Nitrogen–Carbon Catalysts, Solid Metal Organic Framework Catalysts, and Solid Metal/Nitrogen-Doped Carbon (MNC) Catalysts for the Electrochemical CO₂ Reduction,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 30, p. 1703614, 2018, doi: 10.1002/aenm.201703614.
- [24] B. H. Moghadam, A. K. Haghi, S. Kasaei, and M. Hasanzadeh, “Computational-based approach for predicting porosity of electrospun nanofiber mats using response surface methodology and artificial neural network methods,” *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, vol. 54, no. 11, 2015, doi: 10.1080/00222348.2015.1090654.
- [25] B. Hadavi Moghadam, M. Hasanzadeh, and A. K. Haghi, “On the contact angle of electrospun polyacrylonitrile nanofiber mat,” *Bulg. Chem. Commun.*, vol. 45, no. 2, p. 23, 2013.
- [26] B. Maddah, M. Soltaninezhad, K. Adib, and M. Hasanzadeh, “Activated carbon nanofiber produced from electrospun PAN nanofiber as a solid phase ex-

- traction sorbent for the preconcentration of organophosphorus pesticides,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 4, 2017, doi: 10.1080/01496395.2016.1221432.
- [27] A. Abedi, M. Hasanzadeh, and L. Tayebi, “Conductive nanofibrous Chitosan/PEDOT:PSS tissue engineering scaffolds,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 237, p. 121882, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.121882.
- [28] M. Liu, N. Cai, V. Chan, and F. Yu, “Development and applications of MOFs derivative one-dimensional nanofibers via electrospinning a mini-review,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 9, 2019, doi: 10.3390/nano9091306.
- [29] C. Wang et al., “In Situ Growth of ZIF-8 on PAN Fibrous Filters for Highly Efficient U(VI) Removal,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 28, pp. 24164–24171, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b07826.
- [30] C. Wang et al., “Metal-organic framework one-dimensional fibers as efficient catalysts for activating peroxymonosulfate,” *Chem. Eng. J.*, vol. 330, no. July, pp. 262–271, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.07.156.
- [31] Y. Zhang, Y. Zhang, X. Wang, J. Yu, and B. Ding, “Ultra-high Metal-Organic Framework Loading and Flexible Nanofibrous Membranes for Efficient CO₂ Capture with Long-Term, Ultra-stable Recyclability,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 40, pp. 34802–34810, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b14197.
- [32] W. Koo, J. Jang, S. Qiao, G. Jha, R. M. Penner, and I. Kim, “Hierarchical Metal-Organic Framework Assembled Membrane Filter for Efficient Removal of Particulate Matter,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 23, pp. 19957–19963, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b02986.
- [33] X. Dai, X. Li, and X. Wang, “Morphology controlled porous poly (lactic acid)/ zeolitic imidazolate framework-8 fibrous membranes with superior PM_{2.5} capture capacity,” *Chem. Eng. J.*, vol. 338, no. November 2017, pp. 82–91, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.01.025.
- [34] Y. Bian et al., “Effective removal of particles down to 15 nm using scalable metal-organic framework-based nanofiber filters,” *Appl. Mater. Today*, vol. 20, p. 100653, 2020, doi: 10.1016/j.apmt.2020.100653.
- [35] X. Han et al., “Reversible adsorption of nitrogen dioxide within a robust porous metal – organic framework,” *Nat. Mater.*, vol. 17, no. August, pp. 691–696, 2018, doi: 10.1038/s41563-018-0104-7.
- [36] J. Lee, K. Lee, and J. Kim, “Fiber-based gas filter assembled via in-situ synthesis of ZIF-8 metal organic framework for an optimal adsorption of SO₂ : Experimental and theoretical approach,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 1, pp. 1620–1631, 2021.
- [37] M. Aghajanzadeh, M. Zamani, and H. Molavi, “Preparation of Metal – Organic Frameworks UiO-66 for Adsorptive Removal of Methotrexate from Aqueous Solution,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 177–186, 2018, doi: 10.1007/s10904-017-0709-3.
- [38] G. W. Peterson et al., “Tailoring the Pore Size and Functionality of UiO-Type Metal-Organic Frameworks for Optimal Nerve Agent Destruction,” *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 20, pp. 9684–9686, 2015, doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b01867.
- [39] G. W. Peterson, J. J. Mahle, J. B. Decoste, W. O. Gordon, and J. A. Rossin, “Extraordinary NO₂ removal by the metal-organic framework UiO-66-NH₂,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 21, pp. 6235–6238, 2016, doi: 10.1002/anie.201601782.
- [40] M. J. Katz et al., “A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives,” *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 82, p. 9449, 2013, doi: 10.1039/c3cc46105j.
- [41] V. A. Online, C. Kong, and L. Chen, “Amine-functionalized metal-organic frameworks: structure, synthesis and applications,” *RSC Adv.*, 2016, doi: 10.1039/C6RA01536K.
- [42] G. W. Peterson, A. X. Lu, and T. H. Epps, III, “Tuning the Morphology and Activity of Electrospun Polystyrene/ UiO-66-NH₂ Metal-Organic Framework Composites to Enhance Chemical Warfare Agent Removal,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 37, pp. 32248–32254, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b09209.
- [43] A. M. Plonka et al., “In situ probes of capture and decomposition of chemical warfare agent simulants by Zr-based metal organic frameworks,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 2, pp. 599–602, 2017, doi: 10.1021/jacs.6b11373.
- [44] J. Zhao et al., “Ultra-Fast Degradation of Chemi-

- cal Warfare Agents Using MOF–Nanofiber Kebabs,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 42, pp. 13224–13228, 2016, doi: 10.1002/anie.201606656.
- [45] C. Liu et al., “General Deposition of Metal–Organic Frameworks on Highly Adaptive Organic–Inorganic Hybrid Electrospun Fibrous Substrates,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 4, pp. 2552–2561, 2016, doi: 10.1021/acsami.5b10078.
- [46] M. Lee, G. P. Ojha, H. J. Oh, T. Kim, and H. Y. Kim, “Copper//terbium dual metal organic frameworks incorporated side-by-side electrospun nanofibrous membrane: A novel tactics for an efficient adsorption of particulate matter and luminescence property,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 578, pp. 155–163, 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2020.05.113.
- [47] S. Ma, M. Zhang, J. Nie, J. Tan, B. Yang, and S. Song, “Design of double-component metal–organic framework air filters with PM_{2.5} capture, gas adsorption and antibacterial capacities,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 203, pp. 415–422, 2019, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.09.039.
- [48] W. Pan et al., “Ultra uniform metal–organic framework-5 loading along electrospun chitosan/polyethylene oxide membrane fibers for efficient PM_{2.5} removal,” *J. Clean. Prod.*, p. 125270, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.125270.
- [49] T. Li et al., “Polypropylene / Polyvinyl Alcohol / Metal–Organic Framework–Based Melt–Blown Electrospun Composite Membranes for Highly Efficient Filtration of PM 2.5,” *Nanomaterials*, vol. 8, p. 2025, 2020.
- [50] M. Gao, L. Zeng, J. Nie, and G. Ma, “Polymer–metal–organic framework core–shell framework nanofibers: Via electrospinning and their gas adsorption activities,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 9, pp. 7078–7085, 2016, doi: 10.1039/c5ra23147g.
- [51] K. Edwards, M. Khan, Wahiduzzaman, S. Absar, S. Harp, and N. Takas, “Fabrication of Polyacrylonitrile Nanofiber Membranes functionalized with metal organic framework for CO₂ capturing,” in *International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, 2017, pp. 1–6, doi: 10.1115/IMECE2015-50806.
- [52] S. Cai et al., “In situ construction of metal–organic framework (MOF) UiO-66 film on Parylene-patterned resonant microcantilever for trace organophosphorus molecules detection,” *Analyst*, vol. 144, no. 12, pp. 3729–3735, 2019, doi: 10.1039/c8an02508h.
- [53] P. Jiamjirangkul, T. Inprasit, V. Intasanta, and A. Pangon, “Metal organic framework-integrated chitosan/poly(vinyl alcohol) (PVA) nanofibrous membrane hybrids from green process for selective CO₂ capture and filtration,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 221, p. 115650, 2020, doi: 10.1016/j.ces.2020.115650.
- [54] G. Sargazi, D. Afzali, A. Moštafavi, and H. Kazemian, “A novel composite derived from a metal organic framework immobilized within electrospun nanofibrous polymers: An efficient methane adsorbent,” *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 34, no. 3, pp. 1–12, 2020, doi: 10.1002/aoc.5448.
- [55] A. X. Lu, A. M. Ploskonka, T. M. Tovar, G. W. Peterson, and J. B. Decoste, “Direct Surface Growth of UiO-66-NH₂ on Polyacrylonitrile Nanofibers for Efficient Toxic Chemical Removal,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 49, pp. 14502–14506, 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.7b04202.
- [56] A. X. Lu, M. McEntee, M. A. Browe, M. G. Hall, J. B. Decoste, and G. W. Peterson, “MOF-fabric: Electrospun Nanofiber Mats from PVDF/UiO-66-NH₂ for Chemical Protection and Decontamination,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 15, pp. 13632–13636, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b01621.