نشریه علمی-پژوهشی
شیمی و مهندسی شیمی ایران
https://nsmsi.ir
NSMSI ۱۳۶۰
نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران | دوره ۴۴، شماره ۱، ۱۴۰۴ | ISSN: 1022-7768

بررسی بازار جهانی چارچوب‌های فلز–آلی و کاربردهای آن ها با رویکرد صنعتی

فاطمه شهراب، کامران اخباری *+

گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشکدگان علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

چکیده

چارچوب‌های فلز-آلی (MOFها) ترکیب‌هایی با قابلیت ارایه چندین عملکرد یا ویژگی متفاوت، در یک ساختار واحد هستند. این ترکیب‌ها با ساختارهای متنوع و ویژگی قابل تنظیم، جذابیت زیادی برای کاربردهای صنعتی گوناگون دارند. از زمانی که عمر باقی پیشگام توسعه مواد چارچوب‌های فلز-آلی (MOFها) شد، این مواد در دو دهه اخیر پیشرفت‌های چشمگیری داشته‌اند. تولید انبوه ترکیب‌ها و کامپوزیت‌های MOF در سال‌های اخیر نشان‌دهنده پتانسیل صنعتی‌شدن این مواد در حوزه‌های گوناگونی از جمله پزشکی، ذخیره‌سازی گازها، جذب کربن، کاتالیز، ابرخازن‌ها، حسگرها، سلول‌های سوختی، سلول‌های خورشیدی، جمع‌آوری آب و غیره می‌باشد. این پیشرفت‌ها قابلیت‌های کاربردی و تجاری‌سازی MOFها را در مقیاس‌های صنعتی و فناوری برجسته کرده‌است. در فرایند روبه صنعتی شدن این ترکیب‌ها، افزایش ثبت اختراع‌ها، به‌ویژه در چین و امریکا، نشان‌دهنده فعالیت تجاری فزاینده و مشارکت بخش خصوصی است. شرکت‌های پیشرو زیادی در حال پیشبرد تولید MOFها در مقیاس بزرگ هستند. چالش‌های کلیدی برای تولید صنعتی شامل بهینه‌سازی شرایط واکنش، انتخاب حلال مناسب و کاهش هزینه‌های تولید است. این مقاله به بررسی رویکرد صنعتی MOFها، از جمله سنتز، شناسایی و کاربردهای آن‌ها می‌پردازد و چشم‌اندازهای آینده و تلاش‌های پژوهشی و توسعه‌ای جاری در زمینه مقیاس‌پذیری، مقرون‌به‌صرفه بودن و پایداری تولید MOFها گام برمی‌دارد. در این زمینه پژوهش به بررسی چگونگی غلبه بر محدودیت‌های موجود و کشف حوزه‌های کاربردی جدید پرداخته می‌شود. این مقاله مروری، تأثیر تحول‌آفرین MOFها بر فرایندهای صنعتی و نقش مهم آن‌ها در پیشرفت علم و مهندسی مواد را برجسته می‌سازد.

اطلاعات مقاله

واژه‌های کلیدی:
چارچوب‌های فلز-آلی (MOF)، کاربردهای صنعتی، مقیاس‌پذیری بالا، مقیاس صنعتی

Keywords:
Metal-organic frameworks (MOFs), Industrial applications, Large-scale, Industrial production

دریافت: ۱۴۰۳/۰۷/۲۵
پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۱۰

نوع مقاله: مروری

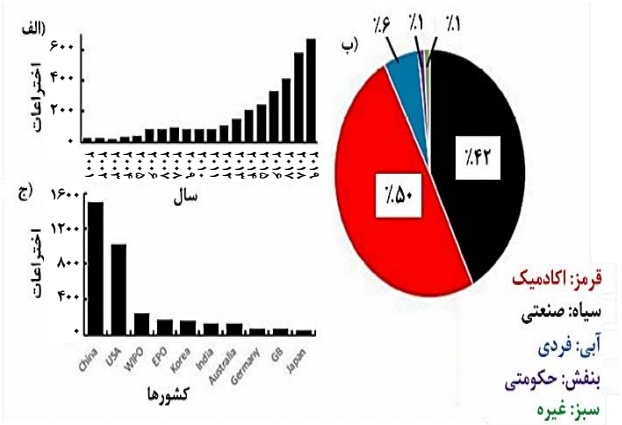
مقدمه

در سال‌های اخیر، پژوهشگران با استفاده از فناوری‌های گوناگون، تعداد زیادی از چارچوب‌های فلز- آلی[۱] (MOFها) را با کاربردهای فوق‌العاده در مقیاس آزمایشگاهی تولیدکرده‌اند [۱-۳]. تاکنون،

* عهده‌دار مکاتبات
+E- mail: akhbari.k@ut.ac.ir

رجاع: فاطمه شهراب، کامران اخباری، بررسی بازار جهانی چارچوب‌های فلز-آلی وکاربردهای آن با رویکرد صنعتی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۴(۱)**: ۱ تا ۴۶ (۱۴۰۴).

(۱) Metal-organic frameworks



شکل ۱ – الف) بررسی روند اختراعات ثبت شده در حوزه چارچوب‌های فلز- آلی تا سال ۲۰۱۹، ب) براساس نوع شرکت‌ها، ج) براساس کشورها [۳۶].

بیش از ۱۲۵۰۰ ساختار ازMOFها در مرکز داده‌های کریستالوگرافی کمبریج[۱] گزارش شده‌است، که برخی از آن‌ها، نتیجه های بسیار امیدبخشی در حوزه‌های گوناگون مانند پزشکی [۱۷-۴]، جذب گازها به ویژه گاز گلخانه‌ای کربن دی‌اکسید [۲۰-۱۸]، کاتالیست‌ها [۲۸-۲۱]، ذخیره انواع گاز به ویژه گاز هیدروژن [۳۲-۲۹]، جمع‌آوری آب از جو [۳۵-۳۳] و غیره ارایه داده‌اند.

در بررسی شاخص‌هایی صنعتی شدن یک فناوری، ثبت اختراع یک شاخص پیشرو برای فعالیت تجاری آن در آینده است. شکل ۱ بررسی روند ثبت اختراعات در حوزه چارچوب‌های فلز- آلی را تا سال ۲۰۱۹ میلادی نشان می‌دهد [۳۶].

به‌طور کلی می‌توان گفت رشد اختراعات در زمینه پژوهش MOFها از سال ۲۰۱۱میلادی آغاز شده‌است. همان گونه که دیده می‌شود، نمودارها رشد بالایی از ثبت اختراعات درسال‌های اخیر را نشان می‌دهند به گونه‌ای که افزایش به تقریب ۹ برابری در ثبت اختراعات سالانه، از حدود ۷۸ در سال ۲۰۱۱ به ۶۶۵ در سال ۲۰۱۹میلادی دیده‌می‌شود. تقریباً ۵۰٪ از افراد ثبت کننده اختراعات از بخش خصوصی هستند که نشان‌دهنده این است که بسیاری از شرکت‌ها شروع به تجاری‌سازی MOFها کرده‌اند. علاوه بر این، اکثریت قریب به اتفاق این نوآوری‌ها در چین و امریکا رخ می‌دهد. در جدول ۱ اسم، ملیت و لینک برخی از شرکت‌های فعال در این حوزه بیان شده‌است. این شرکت‌ها شامل هسته‌های کوچک تجاری از محیط آزمایشگاه‌های دانشگاهی، استارتاپ‌ها و شرکت‌های بزرگ تجاری مانندBASF را شامل می‌شود. شرکت‌های بزرگ به طورمعمول شرکت‌های چند ملیتی هستند.

همچنین برخی از اختراع های مهم در چندسال اخیر شرکت‌های فعال در حوزه چارچوب‌های فلز-آلی در جدول ۲ بیان شده‌است. همان گونه که در جدول ۲ نشان داده شده‌است، حوزه‌های بخش خصوصی در این زمینه متنوع است به گونه‌ای که اختراع های گوناگونی را از صنعت باتری و مواد تا جداسازی‌های شیمیایی و کاربردهای بسته بندی می‌توان دید.

در فرایند صنعتی شدن، روش‌های سنتز، بهینه‌سازی شده‌اند تا امکان تولید MOFها از مقیاس آزمایشگاهی به مقیاس پایلوت (چند کیلوگرم) را فراهم کنند. این تحقیق به پژوهشگران این امکان را داده است که تولید صنعتی MOFها را در مقیاس بزرگ (چند تن) را ممکن سازند و ویژگی‌هایی مشابه با تولید در مقیاس کوچک به دست آورند. تولید مقیاس پایلوت MOFها عمدتاً به پارامترهای گوناگونی چون نوع واکنش، هندسه راکتور، نوع و سرعت اختلاط، انتقال جرم و حرارت وابسته است. این پارامترها نقش حیاتی در امکان‌پذیری صنعتی‌سازی دارند. در انتخاب حلال، مواد واکنش دهنده و روش واکنش نیز باید به دقت انجام شود [۳۷]. در فرایند صنعتی شدن مواد متخلخل، در حالی که از اولین توصیف زئولیت‌ها در قرن هجدهم تا کاربرد اولیه آن‌ها در دهه ۱۹۵۰ میلادی، حدود ۲۰۰ سال زمان گذشت، MOFها در مدت زمان کوتاه ۲۰ ساله خود پیشرفت قابل توجه داشته‌اند [۳۹، ۳۸]. در توسعه‌ی سنتز در مقیاس بزرگ MOFها، پژوهش‌های بسیاری انجام شده‌است. نمونه‌هایی از این پژوهش عبارتند از سنتز ساختار مزوحفره MIL-100(Fe) بدون نیاز به استفاده از HF [۴۰]، سنتز الکتروشیمیایی با ساختار میکرومتخلخل HKUST-1 توسط شرکت BASF (با استفاده از تخته‌های فلزی با ضخامت ۵ میلی‌متر به عنوان الکترودها و محلول ۱و۳و۵- بنزن تری کربوکسیلیک اسید (تریمزیک اسید)[۲] در متانول به عنوان محلول الکترولیت) (شماره اختراع: US7968739B2)[۴۱] و سنتزساختار میکرومتخلخل Alfumarate (Basolite A520) به مقیاس تُن، تحت شرایط فشار محیط با استفاده از آب و آلومینیوم سولفات توسط همین شرکت [۴۳، ۴۲]. این شرکت همچنین توانسته MOF-174 و MOF-184 را نیز درمقیاس صنعتی سنتز کند [۴۴]. همچنین شرکت‌های Framergy، Nuada و MOFapps اکنون قادر به تولید MOFهای گوناگون از جمله MIL-100(Fe)، UiO-66، Al-fum MOF، ZIF-8، ZIF-67، HKUST-1، PCN-250(Fe) یا MIL-127(Fe)، MIL-160(Al) در مقیاس بیش از چند کیلو گرم هستند [۴۸-۴۲].

(۱) Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)

(۲) Trimesic acid = benzene-1,3,5-tricarboxylic acid $C_6H_3(CO_2H)_3$

جدول ۱ - برخی از شرکت‌های فعال درحوزه MOFها.

شرکت‌های صنعتی	لینک شرکت	ملیت
Novo MOF	https://novomof.com/	سوئیس
TOYOTA MIRAI NEWS	https://insideevs.com/news/410707/new-material-stores-hydrogen-lower-pressures/	کانادا
MOFgen Ltd	www.mofgen.com	انگلیس
Mosaic Materials, Inc	https://mosaicmaterials.com/	آمریکا
Matrix Sensors, Inc	https://www.matrixsensorsinc.com/	آمریکا
Atomis, Inc	https://www.atomis.co.jp/en/	ژاپن
SiKEMIA	https://www.sikemia.com/	فرانسوی
Sigma-Aldrich/Merck	https://www.sigmaaldrich.com/GB/en/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/photovoltaics-and-solar-cells/metal-organic-frameworks	آلمان
STREM Chemicals Inc	https://www.strem.com/	آمریکا- فرانسه – انگلیس
MOF Technologies Nuada /Ltd	https://nuadaco2.com	انگلیس
BASF SE	https://www.basf.com	چندملیتی-آلمان
Transaera, Inc	https://www.transaera.com	آمریکا
ProfMOF AS	http://profmof.com	نروژ
SyncMOF Co., Ltd	/https://syncmof.com/en/company-en	ژاپن
Framergy, Inc	http://www.framergy.com	آمریکا
Water Harvesting ,Inc	https://www.wahainc.com	آمریکا
Promethean Particles Ltd	http://www.prometheanparticles.co.uk	انگلیس
RiMO Therapeutics	www.rimorx.com https://www.crunchbase.com/organization/rimo-therapeutics	آمریکا
ACSYNAM	https://acsynam.com	کانادا
Inmondo Tech	https://gra.org/company/103/Inmondo_Tech.html	امریکا
MOFApps AS	http://www.mofapps.com	نروژ
Immaterial Ltd	https://immaterial.com	انگلیس
Green Science Alliance	https://www.gsalliance.co.jp/?lang=en	ژاپن
ZoraMat Solutions	https://zoramat.com https://www.isc3.org/page/start-up-zoramat-solutions	کانادا
Taris Technologies	https://taristech.com	هند
NuMat Technologies, Inc	https://numat.com	آمریکا
Orchestra Scientific S.L	/https://www.orchestrasci.com/en	اسپانیا
UniSieve Ltd	https://www.unisieve.com	سویس
MOFWORX	/https://www.mofworx.com	کاستاریکا

جدول ۲ - بررسی برخی از اختراع های ثبت شده در حوزه چارچوب‌های فلز-آلی.

شرکت ثبت کننده	سال	عنوان	شماره و کد اختراع
BASF corporation	۲۰۱۹	پوشش‌های کاتالیستی اکسید فلزی با تخلخل بالا	US20190240645A1
Graver technologies lic	۲۰۱۹	فیلتر برای حذف ذرات، یون‌ها، و مواد بیولوژیکی و بی‌رنگ‌سازی در فرایند تصفیه شکر و استفاده از آن	US20190376154A1
Hamilton sundstrand corporation	۲۰۱۹	حذف اوزون کاتالیستی	US20190241270A1
Robert bosch gmbh	۲۰۱۹	روش ذخیره یک محیط گازی و مخزن ذخیره‌سازی	WO2019201829A1
Ingevity south carolina llc	۲۰۱۹	روش افزایش ظرفیت حجمی در سیستم‌های ذخیره و انتشار گاز	IN201937001053A
Toyota jidosha kabushiki kaisha	۲۰۱۹	چارچوب فلزی-آلی و روش تولید آن	US20190194232A1
Panasonic intellectual property management co. ltd	۲۰۱۹	گوگردزدا، دستگاه تولید هیدروژن، و سیستم سلول سوختی	US20190300548A1
3m inno vative properties company	۲۰۱۹	دستگاه ترموالکتریک انعطاف‌پذیر	WO2019130187A1
The boeing company	۲۰۱۹	دستگاه مهار آتش	US20200147424AI
Numat technologies. inc.	۲۰۱۹	تصفیه گاز الکترونیکی در محل	US20190105598A1
Numat technologies. inc	۲۰۱۹	ثبیت گازهای بسیار واکنش‌پذیر با کمک جاذب	US20190091620A1
Framergy inc.	۲۰۱۹	چارچوب فلزی-آلی شامل ترکیب موضعی	EP3946226A1
Ex xonmobil research and engineeringcompany	۲۰۲۰	استفاده از جاذب نوع V و تمرکز گاز برای جذب و جذب CO_2	IN201917051020A
Basf se ithe regents of the university of california	۲۰۲۰	تولید آب آشامیدنی از هوا با استفاده از یک جعبه، شامل حداقل یک ماده جاذب	WO202009956IA1
The procter & gamble company	۲۰۲۰	ماتریس جاذب به عنوان پیشرانه در بسته آئروسل	WO2020101906A1
Samsung electronics co. ltd. samsung sdi co., ltd	۲۰۲۰	الکترولیت جامد مبتنی بر سولفید برای باتری لیتیوم به همراه روش تهیه آن	US20200052330A1
Nippon fusso co., ltd	۲۰۲۰	ترکیب پوشش کامپوزیتی پودری و ترکیب پوشش کامپوزیتی مایع حاوی فلئورو رزین	WO2020004197A1
Hamilton sundstrand corp	۲۰۲۰	تصفیه‌کننده هوای مایکروویو ترکیبی چندمنظوره	EP3945022A1
Hamilton sundstrand corp	۲۰۲۰	سیستم حسگر شرایط محیطی	EP3809384A1
Waha company	۲۰۲۱	تولید انبوه چارچوب های فلزی-آلی چند متغیره برای جمع‌آوری آب	WO2023225432A1
Numat technologies. inc	۲۰۲۱	ترکیبات چارچوب فلزی-آلی (MOF) اصلاح‌شده، روش تولید و روش استفاده از آن‌ها	US20240181425A1
Numat technologies. inc	۲۰۲۱	چارچوب‌های فلزی-آلی برای حذف ناخالصی‌های عنصری در محصولات دارویی	WO2021231822A1
Framergy inc.	۲۰۲۱	سیستم فتوکتالیستی مبتنی بر چارچوب فلزی-آلی	WO2021245422A2
Mof technologies limited	۲۰۲۱	ماده جاذب بر مبنای چارچوب فلزی-آلی، روش تولید و استفاده از آن	WO2021223901A1
Toyota jidosha kabushiki kaisha	۲۰۲۱	ترانزیستور اثر میدان، سنسور گاز و روش تولید آن با ستفاده از یک فیلم چارچوب فلز-آلی به عنوان یک لایه نیمه هادی و داشتن ساختاری جدید	US20210325336A1
Basf corporation	۲۰۲۲	سیستم تصفیه گازهای خروجی برای وسایل نقلیه با سوخت آمونیاک	WO2023244279A1
Basf corporation	۲۰۲۲	چارچوب‌های فلزی-آلی با بلوک‌های ساختاری مبتنی بر پیرازول	CA3223077A1
Mof technologies limited	۲۰۲۲	روش و دستگاه برای جداسازی کربن دی‌اکسید	WO2023209342A1
Numat technologies. inc	۲۰۲۳	گرانول‌های جاذب هیبریدی و فیلترهای ساخته شده با این گرانول‌ها	WO2024107531A1
Basf corporation	۲۰۲۳	مواد آلومینا فعال با سدیم کم	WO2024129987A2

جدول ۳ - فروش تجاری محصولات MOF تولید شده توسط شرکت‌ها و استارت آپ‌های گوناگون [۴۵].

شرکت	روش سنتز	MOF تولیدی
BASF (Sigma Aldrich as retailler)	الکتروشیمیایی	Basolite Z1200 (ZIF-8)
		Basolite A100 (MIL-53(Al))
		Basolite C300
		Basolite F300
		Basolite Z377
Nuada (Previous name: MOF Technologies Ltd.)	مکانوشیمیایی	MOF-74 (Mg, Ni, Co, Cu)
		HKUST-1
		ZIF-8
		MIL-53(Al)
		Ni-TiF_6-Pyrazine
		Zn-SiF_6-Pyrazine
		Al(OH)fumarate
		CAU-10-H (CAU: Christian-Albrechts-University)
		Magnesium formate
Framergy	فشاراتمسفر	AYRSORB T125 (NH_2-MIL-125(Ti))
		AYRSORB F250 (Based on Fe-soc-MOF, MIL-127(Fe) or PCN250)
		AYRSORB F100 (MIL-100(Fe))
		AYRSORB P151 (PPN-151 and basal amine functionalized PPN-6)
MOFapps	سولوترمال، مکانوشیمیایی، اسپری خشک، سنتز به کمک مایکروویو	UiO-66 and its derivatives
		MIL-53(Al)
		ZIF-8
		ZIF-67
		HKUST-1
Promethean particles	سنتز جریان پیوسته (هیدروترمال)	HKUST-1
		Fe-BTC
		MIL-53(Al)
		MIL-100(Fe)
		Aluminum fumarate
		ZIF-8
		ZIF-67
		MOF-74(Ni) or CPO-27(Ni)
		MOF-74(Zn) or CPO-27(Zn)
ProfMOF	N/A	UiO-66-ADC
		MOF-801/UiO-66-FA
		UiO-66-BDC
		UiO-66-BDC-NH_2
		UiO-66-BDC-COOH
		UiO-66-BDC-$(COOH)_2$
		UiO-67-BPDC
		UiO-67-BPY
		MOF-808
		CAU-10

استفاده از راکتورهای جریان مداوم برای سنتز مقیاس بالای UiO-66(Zr) و ZIF-8، MIL-53(Al)، HKUST-1، NOTT-400، MOF-801، UiO-66(Zr)-NH_2 و MIL-88B(Fe) نیز گزارش شده‌است [۵۲-۴۹]. سنتز در مقیاس پایلوت ساختارهای MIL-101، MOF-5، UiO-66، MIL-96(Al)، Fe-BTC، MIL-91(Ti)، CAU-10 و MIL-47 نیز با استفاده از تریمزیک اسید و ترفتالیک اسید[۱] به عنوان لیگاند نیز در مقالات بررسی شده‌است [۵۵-۵۳، ۴۳]. این پژوهش نشان می‌دهند که امکان تولید MOFها در مقیاس بزرگ با بازده بالا وجود دارد. در جدول ۳ مشخصه ها و روش‌های تولید برخی از MOFهای صنعتی با قابلیت فروش تجاری آورده شده‌است.

عمده شرکت‌های فعال در حوزه تولید MOFها در مقیاس بالا (بیش از چند کیلوگرم) به منظور مصارف تجاری شامل BASF، Framergy (آمریکا)، MOF Technologies (انگلستان، Nuada جدید)، MOFapps (نروژ)، Promethean Particles (انگلستان)، novoMOF (سوئیس) هستند، در حالی که شرکت‌هایی مانند Sigma-Aldrich (آلمان) یا Strem Chemicals Inc. (امریکا) به عنوان

(۱) Terephthalic acid =Benzene-1,4-dicarboxylic acid $C_8H_6O_4$

توزیع‌کنندگان MOFها برای مقاصد دانشگاهی و تجاری در مقیاس کوچک هستند.

معرفی شرکت‌های بزرگ تجاری حوزه چارچوب‌های فلز–آلی

شرکت MOF Technologies

نقطه شروع تجاری‌سازی MOFها، در اواسط سال ۲۰۱۶میلادی توسط شرکت MOF Technologies کلید خورد. MOF Technologies ادعا دارد که اولین شرکت در جهان است که شروع به فروش تجاری MOF را آغاز کرده‌است. شرکت MOF Technologies تحت عنوان یک توسعه‌دهنده تکنیک‌های جدید برای سنتز شیمیایی طیف وسیعی از مواد از جمله چارچوب‌های فلز– آلی و کاتالیست‌ها فعالیت می‌کند. این شرکت دانشگاهی مستقر در بلفاست[۱] بریتانیا (ایرلند شمالی) می‌باشد. در ابتدا این شرکت، فرایند جذب سرمایه‌گذاری توسط یکی از اعضای تیم توسعه تجاری ملکه رهبری شده است. شرکای این شرکت عبارتند از جنرال موتورز در زمینه ذخیره‌سازی گاز طبیعی، IBM در حوزه پمپ‌های حرارتی، شرکت‌های گاز صنعتی، شرکت‌های فعال در حوزه ذخیره‌سازی گاز (به ویژه برای گاز طبیعی در حمل و نقل خودرو)، شرکت‌های فعال در حوزه جذب کربن و فیلتراسیون گاز و مایعات، شرکت‌های الکترونیکی برای تولید لوازم الکترونیکی و باتری‌های کارآمد و اخیرا نیز شرکت‌های بسته‌بندی برای نگهداری فراورده‌ها می‌باشد. این شرکت از زمان تأسیس حدود ۵ میلیون دلار بودجه دریافت کرده‌است [۵۸–۵۶].

شرکت BASF (Badische -Anilin- und Sodafabrik)

BASF یک شرکت شیمیایی آلمانی است و یکی از بزرگترین تولیدکننده‌های محصولات شیمیایی در جهان می‌باشد. گروه BASF شامل شرکت‌های تابعه و تعاونی‌های مشترک در بیش از ۸۰ کشور است و شش سایت تولیدی یکپارچه و ۳۹۰ سایت تولیدی دیگر را در اروپا، آسیا، استرالیا، آمریکا و آفریقا اداره می‌کند. این شرکت در توسعه و تجاری‌سازی MOFها برای کاربردهای گوناگون از جمله ذخیره‌سازی و جداسازی گاز، جمع‌آوری آب از جو و مبدل‌های حرارتی نقش مهمی داشته‌است. شکل ۲ تولید MOF در مقیاس بزرگ در تاسیسات BASF را نشان می‌دهد. عمده تلاش‌های این شرکت بر روی میادین با ارزش بالاتر، از جمله کاربردهای شیمیایی ویژه متمرکز شده‌است. تا سال ۲۰۱۷، BASF دارای ۲/۵ ٪ از کل اختراع‌های مرتبط با MOFها بوده است، که بیش از هر سازمان دیگر غیر چینی است. BASF حدود ۱۰۰ نوع MOF را در مقیاس آزمایشگاهی با همکاری دانشگاه کالیفرنیا، برکلی و استادان شیمی از جمله عمر *یاغی*[۲] تولید کرده‌است. این شرکت در حال حاضر برخی از MOFها را در حجم‌های کوچک توسط شرکت تابعه Merck KGaA Sigma-Aldrich به فروش می‌رساند، از جمله فراورده ها می‌توان به Basolite C300, Basolite A100, Basolite Z1200 Basolitce F300 وBasolite Z377 اشاره کرد که هر کدام از آن‌ها برای کاربرد ویژه ای استفاده می‌شوند. به عنوان نمونه Basolite C 300، کاربرد نهفته برای جداسازی، الفین‌C5 از پارافین در کراکرهای بخار دارد. BASF همچنین در حال توسعه MOFهایی است که ممکن است به حل چالش‌های جهانی کمک کند. به‌عنوان مثال MOF به نام Basolite Z 1200 می‌تواند کربن دی‌اکسید را از گازهای خارج شده از خروجی صنایع جذب کند [۵۹]. جدیدترین دستاورد صنعتی این شرکت CALF-20 است که به عنوان یکی از موثرترین جاذب‌های فیزیکی برای جذب CO_2 در حضور رطوبت معرفی شده‌است. بازده این ساختار ۹۵٪ اعلام شده‌است [۳۶، ۴۵، ۶۰–۶۲].

شرکت NuMat Technologies

NuMatیک شرکت فعال در حوزه علم مواد است که بر طراحی و تولید MOF برای کاربردهایی مانند ذخیره‌سازی گاز، کاربرد الکترونیکی، تصفیه و جداسازی تمرکز کرده‌است. این شرکت در تولید مقیاس بالا MOFها تخصص دارد به طوری که توانسته بودجه قابل توجهی را برای پروژه‌های مرتبط با MOF ها جمع آوری کند. از جمله بودجه‌های دریافتی می‌توان به سرمایه مالی ۱۲/۴ میلیون دلاری و یک قرارداد ۹ میلیون دلاری از ارتش امریکا برای ساخت اولین کارخانه تولید MOF در مقیاس صنعتی اشاره کرد. NuMat همچنین با شرکت‌هایی در صنایع الکترونیک و نیمه‌رسانا، قراردادهای تجاری عرضه MOF را منعقد کرده‌است. محصولات این شرکت، مانند Ion-X، دارای MOF به صورت دانه‌ای هستند و برای کاربردهایی مانند افزایش خلوص و ذخیره ایمن گازها طراحی شده‌اند. تخصص NuMat در طراحی و ساخت MOF با مساحت سطح سفارشی، اندازه روزنه ها و عملکرد مناسب برای رفع نیازهای خاص صنعت است. در NuMat، دانشمندان محاسباتی، شیمیدانان و مهندسان در کنار هم برای طراحی، اعتبارسنجی و افزایش مقیاس MOFها کار می‌کنند تا آن‌ها را در فراورده‌ها و فرایندهای جدید ادغام کنند. یکپارچه‌سازی این عملکردها و رویکرد دوره‌ای، در یک فرایند کاری تجاری، راه حلی است که رسیدن به چالش‌های مبتنی بر صنعت را هموار می‌کند. از طریق این رویکرد دوره‌ای، این شرکت توانسته در مقیاس بزرگ و صنعتی، برای به حداکثر رساندن خروجی و همزمان با کمینه سازی هزینه تولید، تا حد زیادی صرفه‌جویی را ایجاد کند. یکپارچه سازی عوامل، برای تجاری‌سازی‌های پیچیده مبتنی بر MOF بسیار مهم هستند. شکل ۳ مقیاس پایلوت این شرکت را نشان می‌دهد [۶۶–۶۳، ۳۶].

(۱) Belfast, Northern Ireland

(۲) Omar Yaghi

شکل ۲ - تولید MOF در مقیاس بزرگ در تاسیسات BASF [۴۷].

شکل ۳ - واحدهای آزمایشی NuMat برای بهینه سازی مقیاس فرایند [۳۶].

بررسی روند بازار چارچوب‌های فلز–آلی

فعالیت‌های شرکت‌های بزرگ در حوزه چارچوب‌های فلز- آلی سبب رشد روز افزون بازار MOFها شده‌است. در بررسی بازار چارچوب‌های فلز- آلی پارامترهای گوناگونی نقش دارند، به گونه‌ای که شرکت‌های تجاری و بازاریابی بر اساس پارامترهای گوناگون از جمله فروش واحدهای ساختمانی ثانویه (SBU[۱])، اتصال دهنده‌های آلی، فروش کالاها، خدمات ارایه شده توسط تولیدکنندگان در حوزه کالاهای فروخته شده و غیره می‌توانند، گزارش‌های گوناگونی از حجم بازار فروش چارچوب‌های فلز- آلی را داشته باشند. تمامی‌گزارش‌های ارایه شده در حوزه فروش چارچوب‌های فلز-آلی به اتفاق به رشد روز افزون بازار چارچوب‌های فلز-آلی اشاره دارند [۷۳-۶۷، ۵،۲۹،۳۴]. نیازهای بازار و قیمت محصولات بسیار به یکدیگر وابسته هستند. بنابراین، راه‌های بهینه‌سازی مسیرهای تولیدی می‌توانند به تولیدات پایدارتر و هزینه‌های کم‌تر در آینده کمک کنند. البته داشتن محصول MOF با هزینه مقرون به‌صرفه همیشه معیار اصلی در بازار چارچوب‌های فلز-آلی نیست. MOFها با خصوصیات ویژه و عملکرد بلندمدت، پتانسیل بالای دارند که می‌توانند سرمایه‌گذاران و جامعه را متقاعد کنند تا برای تولید بیشتر و پایدارتر آن‌ها تامین مالی کنند [۷۳-۶۷، ۵،۲۹،۳۴]. طبق گزارش ارایه شده توسط شرکت global Market Insights، ارزش بازار جهانی چارچوب فلز-آلی در سال ۲۰۲۲ حدود ۷/۹ میلیارد دلار برآورد شده‌است. پیش‌بینی می‌شود این بازار با نرخ رشد مرکب سالانه[۲] بیشتر از CAGR >۱۳/۱٪ در سال ۲۰۳۲ به ۲۷/۳ میلیارد دلار برسد. بازار جهانی چارچوب فلز-آلی را می‌توان براساس پارامترهایی از جمله نوع چارچوب فلز-آلی، نوع فلز مبتنی بر آن، کاربرد، صنعت نهایی مورد مصرف

(۱) Secondary Building Unit

(۲) Compound Annual Growth Rate

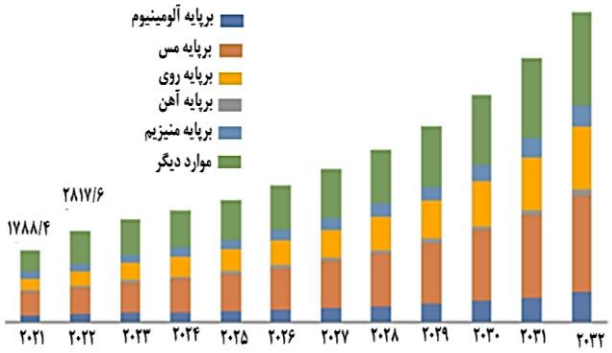
جدول ۴ - بررسی بازارجهانی چارچوب‌های فلز-آلی [۷۴].

پارامترها	جزئیات		
سال پایه	۲۰۲۳	حجم بازار در سال ۲۰۲۳	۷/۹ میلیارد دلار آمریکا
داده‌های تاریخی مورد بررسی	۲۰۱۸ تا ۲۰۲۲	دوره پیش بینی بازار	۲۰۳۲-۲۰۲۳
نرخ رشد CAGR بازار ۲۰۲۳ تا ۲۰۳۲	٪ ۱۳/۱	پیش بینی ارزش بازار در سال ۲۰۳۲	۲۷/۳ میلیارد دلار
مناطق مورد بررسی از نظرجغرافیای	▪ آمریکای شمالی: آمریکا و کانادا ▪ آمریکای لاتین: برزیل، آرژانتین، مکزیک و بقیه کشورهای آمریکای لاتین ▪ اروپا: آلمان، بریتانیا، اسپانیا، فرانسه، ایتالیا، روسیه و بقیه کشورهای اروپا ▪ آسیا اقیانوسیه: چین، هند، ژاپن، استرالیا، کره جنوبی و بقیه آسیا و اقیانوسیه ▪ خاورمیانه: ایران، کشورهای شورای همکاری خلیج فارس و سایر کشورهای خاورمیانه ▪ آفریقا: آفریقای جنوبی، آفریقای شمالی و آفریقای مرکزی		
براساس نوع چارچوب فلز-آلی	▪ چارچوب‌های فلز-آلی، چارچوب‌های کووالانسی-آلی، مواد ترکیبی فوق میکرو متخلخل، چارچوب‌های آلی با پیوند هیدروژنی، و سایر موارد		
براساس نوع فلز مبتنی برآن	▪ آلومینیوم، مس، آهن، روی، منیزیم و غیره		
بر اساس کاربرد	▪ ذخیره سازی گاز، جداسازی، دارورسانی، کاتالیستی، تصفیه، حسگر، بهداشت و سلامت و غیره		
بر اساس صنعت نهایی مورد مصرف	▪ مواد شیمیایی، مراقبت‌های بهداشتی، مواد غذایی و آشامیدنی، نفت و گاز، حفاظت از محیط زیست، بسته بندی، سایر موارد (خودرو، منسوجات، الکترونیک و غیره)		
شرکت‌های فعال در این حوزه	BASF, Strem Chemicals, MOF Technologies, MOFapps, NovaMOF, MOF Technologies India, ACSYNAM, Framergy, Inc., MOFgen Ltd., MOFworx, zbMATH, Avantama, Sigma-Aldrich, TCI Chemicals, Greenwich Molecular Associates, Novochem, micromeritics, Reinste Nanoventures, NUMAT Technologies.		
محرک‌های رشد بازار چارچوب‌های فلز-آلی	▪ افزایش تقاضا برای فن آوری‌های ذخیره سازی و جداسازی گاز کارآمد ▪ رشد صنایع مصرف نهایی ▪ ویژگی برتر نسبت به مواد متخلخل معمولی ▪ افزایش سرمایه گذاری‌ها و فعالیت‌های تحقیق و توسعه		
محدودیت‌ها و چالش‌ها بازار چارچوب‌های فلز-آلی	▪ هزینه تولید بالایMOFها ▪ مسائل مربوط به ثبات و برگشت پذیری ▪ فقدان مقررات استاندارد در این حوزه		

و منطقه جغرافیایی تقسیم کرد. جدول ۴ به صورت خلاصه بررسی از روند بازار MOFها، شرکت‌های فعال و پارامترهای مهم در هر دسته‌بندی را نشان می‌دهد [۷۴].

بازار چارچوب‌های فلز-آلی مبتنی بر نوع فلز

براساس نوع این بازار چارچوب‌های فلز-آلی به شش دسته کلی مبتنی بر پایه روی، بر پایه مس، بر پایه آهن، بر پایه آلومینیوم، بر پایه منیزیم و چارچوب‌های فلز-آلی برپایه مواد دیگر تقسیم بندی می‌شوند. همان‌گونه که در شکل ۴ دیده می شود، MOFهای مبتنی بر مس و روی در حال حاضر بر بازار تسلط دارند. به نظر می‌رسد که بخش مبتنی بر مس تا سال ۲۰۳۲میلادی به ارزش ۸/۵ میلیارد دلار افزایش می‌یابد. MOFهای ساخته شده از مس به علت فراوانی زیاد منابع، هزینه کم و غیر سمی بودن، در صنعت استفاده گسترده‌ای دارد. علاوه براین مس یک فلز واسطه سنتی است که در کاربردهای زیست‌شناسی، تصویربرداری، دارورسانی، پزشکی و حوزه سلامت می‌تواند بازار قابل توجهی در آینده ایجاد کند. MOFهای روی نیز دارای بازار بزرگی هستند که این برتری را می‌توان به ویژگی‌های



شکل ۴- بررسی بازار چارچوب‌های فلز-آلی مبتنی بر نوع فلز براساس سال [۷۴].

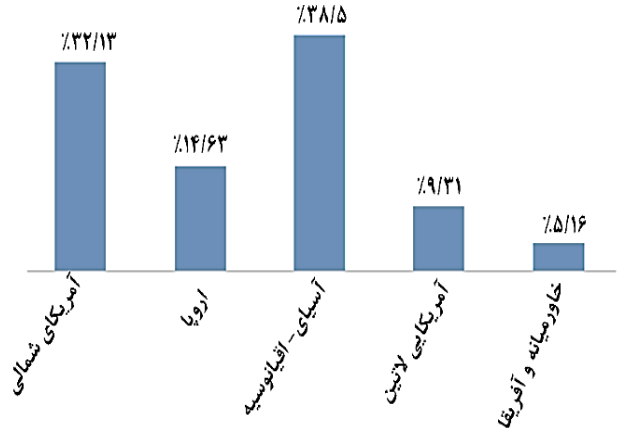
متمایز MOFهای مبتنی بر روی، مانند مساحت سطح بالا، تخلخل استثنایی و عملکرد شیمیایی قابل تنظیم نسبت داد. این ویژگی‌ها، MOFهای مبتنی بر روی را در کاربردهای گوناگون، از جمله ذخیره‌سازی گاز، دارورسانی، کاتالیست و حسگرها، همه‌کاره می‌سازد. علاوه بر این، سهولت سنتز و مقرون به صرفه بودن آن‌ها به پذیرش گسترده آن‌ها کمک می کند. رشد فزاینده MOFهای دیگر را،

در سال‌های آتی می‌توان به اختصاصی‌تر شدن حوزه کاری چارچوب‌های فلز-آلی و نیز سرمایه گذاری‌های گسترده درحوزه صنعت نسبت داد، چرا که افزایش تولید صنعتی و سرمایه گذاری اولیه کلان، محدودیت‌های اولیه تولید MOF را کاهش می‌دهد که این امر خود سبب گرایش به سمت تولید MOFها با ویژگی‌های خاص‌تر خواهدشد [۷۶-۷۴].

بازار چارچوب‌های فلز-آلی مبتنی بر منطقه جغرافیایی

در تحلیل منطقه جغرافیایی، ارزش بازار به عنوان درآمدهایی تعریف می‌شود که بنگاه‌ها، شرکت‌ها، مؤسسات و سایر نهادها با فروش کالاها یا خدمات در یک منطقه خاص جغرافیایی به دست می‌آورند. این درآمدها می‌توانند شامل فروش، کمک‌های مالی یا سایر منابع درآمدی به ارزهای گوناگون، از جمله دلار آمریکا، باشند. این درآمدها، شامل درآمد حاصل از فروش مجدد در طول زنجیره تأمین، به‌عنوان بخشی از محصولات دیگر، نمی‌باشند. به عبارت دیگر، فقط درآمدهایی که مستقیماً از فروش کالاها یا خدمات به مشتریان نهایی در یک بازار خاص حاصل می‌شود، در محاسبه ارزش بازار منظور می‌گردد [۷۷].

همان‌گونه که در شکل ۵ دیده می شود، در بررسی بازار چارچوب‌های فلز-آلی در سال ۲۰۲۳، منطقه آسیا- اقیانوسیه اولین بازار بزرگ برای چارچوب‌های فلز-آلی می‌باشد که بیش از ۳۸/۵ درصد از سهم بازار را در سال ۲۰۲۳ به خود اختصاص داده‌است. پیش‌بینی می‌شود که بازار چارچوب‌های فلز-آلی آسیا - اقیانوسیه بین سال‌های ۲۰۲۳ تا ۲۰۳۲ حدود ۱۳/۵ درصد CAGR رشد کند. رشد منطقه‌ای را می‌توان به چشم‌انداز مثبت صنعت داروسازی، رشد سریع صنایع شیمیایی و بهداشتی و افزایش سرمایه‌گذاری در پروژه‌های تحقیق و توسعه، تولید قوی و پذیرش استفاده گسترده MOFها در کاربردهای گوناگون نسبت داد [۷۷]. در این منطقه، چین نقش محوری را ایفا می‌کند. هدف دولت چین به کاهش شدید گاز گلخانه‌ای تا سال ۲۰۵۰ ، رویکرد استفاده از فناوری‌های جدید مبتنی بر MOFها را برای جذب گازهای گلخانه‌ای و نیز تولید باتری‌ها و ابرخازن‌ها افزایش داده‌است. استفاده از رویکرد انرژی سبز و ذخیره انرژی و توسعه باتری‌های کارآمد و استفاده صنایع شیمیایی از مواد پیشرفته سبب شده، این کشور، با مؤسسات و شرکت‌های پژوهشی بسیاری که به طور فعال در پروژه‌های مرتبط با MOFها مشارکت دارند، همکاری گسترده‌ای داشته باشد. درحوزه ابرخازن‌ها چین با ۱۰۴ اختراع، بیشترین اختراع در این زمینه را در اختیار دارد و پس از آن امریکا با ۶ اختراع قرار دارد. بنابراین چین به عنوان یکی از مشارکت‌کنندگان کلیدی در بازار جهانی MOFها ظاهر شده‌است [۷۸،۷۹]. یکی دیگر از کشورهای آسیایی که پتانسیل رشد بالا در بازار MOFها را در آینده دارد، کشور هند است.



شکل ۵- بازار چارچوب‌های فلز-آلی مبتنی بر منطقه جغرافیایی [۷۷].

این کشور شاهد افزایش پژوهش‌ها و کاربردهای مرتبط با MOFها است که با تاکید روزافزون بر فناوری‌های پایدار و نگرانی‌های زیست محیطی هدایت می‌شود. تمرکز دولت هند بر ترویج انرژی پاک، کاهش اثرات زیست محیطی و استفاده صنایع شیمیایی از مواد پیشرفته، محیطی مساعد برای گسترش بازار MOFها در هند ایجاد می‌کند. با افزایش تقاضا برای راه حل‌های کارآمد درحوزه انرژی و سازگار با محیط زیست و تحولات حوزه بهداشت و درمان، هند در حال تبدیل شدن به یک بازیگر قدرتمند در بازار جهانی MOFها است. در این کشور شرکت‌های Aritech Chemazone Pvt. Ltd، Nano Reserch Elements درحال فعالیت می‌باشند [۸۰،۸۱ و ۱۶،۳۳،۴۷].

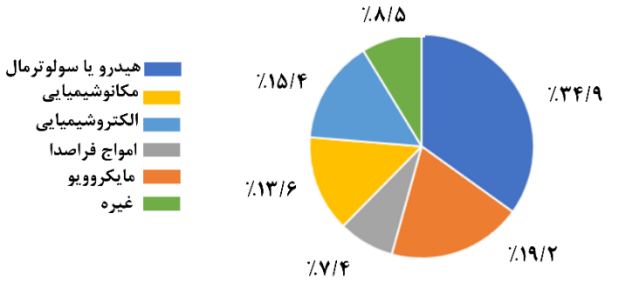
آمریکای شمالی یکی دیگر از بزرگترین بازارهای چارچوب فلز-آلی را داراست و بیش از ۳۲/۱ درصد از سهم بازار را در سال ۲۰۲۳ به خود اختصاص داده‌است. رشد بازار در آمریکای شمالی به دلیل افزایش تولید گاز شیل و استفاده صنعتی رو به رشد MOFها برای کاربردهای ذخیره و جداسازی گاز نسبت داده می‌شود [۸۴-۸۲، ۲۹]. اروپا سریع‌ترین بازار در حال رشد با CAGR بیش از ۱۶/۲٪ برای چارچوب فلز- آلی را دارد. رشد بازار در اروپا به افزایش فعالیت‌های تحقیق و توسعه و سرمایه گذاری در توسعه مواد پیشرفته MOFها نسبت داده می‌شود. افزون براین، اقتصادهای نوظهور در سراسر آمریکای لاتین، خاورمیانه و آفریقا فرصت‌های رشد عظیمی را برای بازار چارچوب‌های فلز-آلی ارایه می‌دهند. صنعتی شدن سریع، افزایش سرمایه گذاری در زیرساخت‌ها، شهرنشینی و افزایش هزینه‌های مصرف کننده، عوامل کلیدی جذب مواد پیشرفته مانند MOFها در بخش‌های مصرف نهایی هستند. افزون بر این، ابتکارات دولت‌ها برای ارتقای تولید داخلی و سرمایه‌گذاری در فناوری‌های نوظهور مانند انرژی هیدروژنی باعث افزایش بیشتر رشد بازار خواهد شد [۷۷].

بازارچارچوب‌های فلز–آلی براساس روش‌های سنتزی

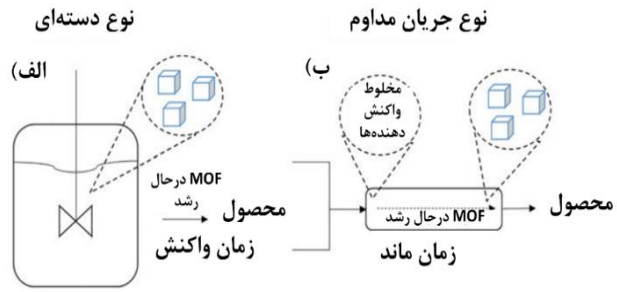
سولوترمال[۱] [۲، ۳، ۸۵–۹۲]، هیدروترمال[۲] [۹۳]، مکانوشیمیایی[۳] [۹۴]، الکتروشیمیایی[۴] [۹۵]، سنتز به کمک امواج مایکروویو[۵] [۹۶] و سنتز سونوشیمیایی[۶] [۹۷] از جمله مسیرهایی هستند که می‌توانند برای فرایند ناپیوسته[۷] یا فرایند سنتز جریانی یا فرایند مداوم[۸] MOFها به کار روند. شکل ۶ بررسی بازار جهانی MOFها براساس روش‌های تولید در سال ۲۰۲۰ را نشان می‌دهد. رویکرد صنعتی در آینده توسعه فرایند تولید با روش‌های ساده و ارزان‌تر و دارای پیچیدگی کم را طلب می‌کند. پیش‌بینی می‌شود روش‌های سولوترمال و هیدروترمال از سال ۲۰۲۳ تا ۲۰۳۲ نرخ رشد ۳۵٪ را ثبت کند. اگرچه نرخ رشد برای روش‌های مایکروویو، مکانوشیمیایی و الکتروشیمیایی با شدت بیشتری رو به افزایش است [۹۸].

برخی از روش‌های صنعتی توسعه داده‌شده برای سنتز صنعتی چارچوب‌های فلز–آلی شامل سنتز مایکروویو جریان پیوسته، استراتژی جایگزینی لیگاند پسا سنتزی[۹] (PSLS) و سنتز مکانوشیمیایی است. سنتز مایکروویو جریان پیوسته یک روش همه کاره و بسیار کارآمد برای تولید MOFها در مقیاس بزرگ است که محصولات با کیفیت بالا را در عرض چند دقیقه تولید می‌کند. استراتژی PSLS امکان تبدیل MOFهای میکرومتخلخل معمولی را به MOFهای با تخلخل بالاتری را فراهم می‌کند که برای کاربردهای صنعتی بسیار مطلوب است. افزون بر این، سنتز مکانوشیمیایی برای تولید در مقیاس بزرگ MOFهای سه جزئی مورد استقبال قرار گرفته‌است [۹۶،۹۸].

در تولید چارچوب‌های فلز–آلی در مقیاس بالا، معمولا راکتورهای فرایند ناپیوسته و فرایند سنتز جریانی یا فرایند مداوم استفاده می‌شود. شکل ۷ سامانه‌های ناپیوسته و جریانی را نشان می‌دهد [۹۹]. فرایند ناپیوسته به فرایندی اطلاق می‌شود که در آن مجموعه‌ای از عملیات به‌طور جداگانه و در زمان‌های مشخص روی یک آیتم انجام می‌شود. در این نوع فرایند، هر بار که یک عملیات به پایان می‌رسد، عملیات بعدی به‌طور مستقل و جداگانه شروع می‌شود و مواد از آغاز تا پایان هر دوره عملیات به‌طور مجزا پردازش می‌شوند. این روش به‌عنوان ابتدایی‌ترین روش در حوزه صنایع شیمیایی و همچنین فروش فراورده‌های فله‌ای (که به‌صورت کیلویی و بدون بسته‌بندی عرضه می‌شوند) شناخته می‌شود. فراورده‌های تولید شده توسط فرایندهای ناپیوسته شامل داروها، مواد شیمیایی کشاورزی، مواد رنگ‌زا، مواد حساس به نور، افزودنی‌های غذایی، عطرها، ویتأمین‌ها، رنگدانه‌ها و بسیاری از موردهای دیگر است.



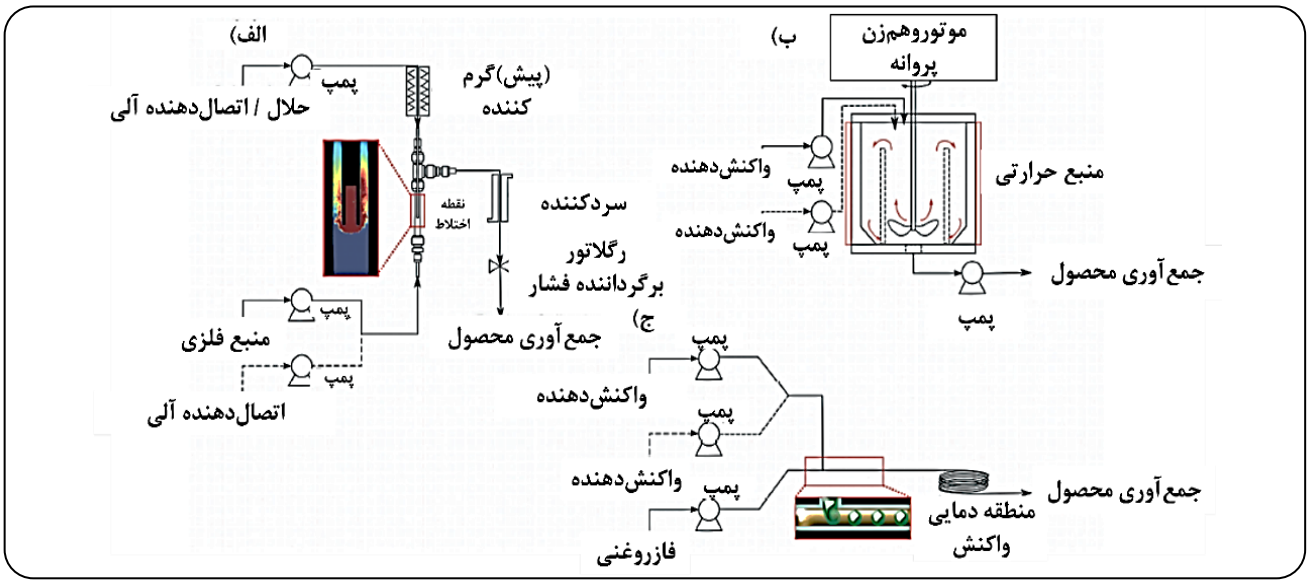
شکل ۶ - بازارچارچوب‌های فلز–آلی براساس روش‌های سنتزی [۹۸].



شکل ۷ – الف) سنتز ناپیوسته و ب) فرایند جریان مداوم چارچوب‌های فلز–آلی [۹۹].

بسیاری از آزمایش‌های سنتز ناپیوسته تحت رفلاکس در نقطه جوش حلال انجام می‌شوند که مشکلاتی ایجاد می‌کند. بنابراین بیشتر پژوهشگران تمایل دارند دستگاه‌های ساده و کم هزینه را به عنوان راه حل‌های عملی برای فرایندهای سنتز MOFها استفاده کنند و گرایش به استفاده از روش‌های جریانی در صنعت تولید MOFها افزایش یافته‌است [۱۰۰،۱۰۱]. در تولید چارچوب‌های فلز–آلی در یک فرایند سنتز جریانی، فرایند به صورت مداوم انجام می‌شود و مواد واکنش به صورت پیوسته جریان می‌یابند که تولید و نرخ تولید کلی را بیشینه می‌کند (البته ورود پیوسته مواد واکنش‌دهنده لزوماً به معنای افزایش بازده کل نیست). از برتری‌های سنتز جریانی در مقایسه با روش‌ها سنتزی سیستم‌های ناپیوسته، می‌توان کاهش قابل توجه مدت زمان واکنش، نیاز به انرژی کمتر و بهره‌وری بالاتر اشاره داشت که این امر ناشی از نسبت سطح به حجم بالا در راکتور می‌باشد که سبب می‌شود، ویژگی‌های انتقال گرما و جرم بهبود یابد. این فرایند می‌تواند به افزایش نرخ تولید منجر شود. علاوه براین، حجم واقعی و انتقال گرما و انرژی در سنتز جریانی نسبت به راکتورهای ناپیوسته بهتر کنترل می‌شود. کنترل بهتر پارامترهای واکنش و فرایند سنتز، سبب تشکیل محصولات با کیفیت بالا و یکنواخت‌تری می‌شود. این درحالی است که کیفیت فراورده‌ها

(۱) Solvothermal
(۲) Hydrothermal
(۳) Mechanochemical
(۴) Electrochemical
(۵) MW-assisted synthesis
(۶) Sonochemical
(۷) Batch process
(۸) Flow Processes
(۹) Post synthetic ligand substitution

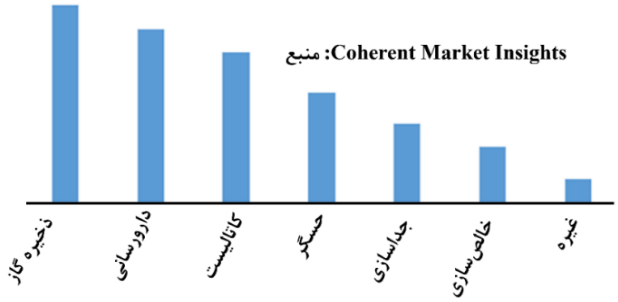


شکل ۸ – الف) راکتورهای مخلوط‌کننده مداوم (CSTR)، ب) راکتور لوله جریان (PFR) وج) سیستم های میکرو یا میلی سیال [۹۹، ۱۰۱].

در راکتورهای ناپیوسته بزرگ‌تر ممکن است از یک دسته به دسته دیگر تغییر کند. علاوه براین در یک فرایند جریان مداوم، اندازه ذرات نیز به مقداری قابل توجه کنترل می‌شود. در این روش، تصفیه و فعال‌سازی پس از سنتز برای به دست آوردن MOFها با کیفیت بالا، لازم است [۴۲،۱۰۲].

راکتورهای مخلوط‌کننده مداوم (CSTR[۱])، سیستم‌های میکرو یا میلی سیال[۲] و راکتور پلاگ[۳] (PFR) از جمله راکتورهای گسترده مورد استفاده در سنتز جریان مداوم هستند. شکل ۸ نمونه‌های از این راکتورها که مورد استفاده در سنتز MOFها می‌باشند، را نشان می‌دهد. در CSTR، محلول‌های فلز و لیگاند به راکتور وارد می‌شوند که با مخلوط کردن مستقیم، مواد باهم ترکیب می‌شوند و فراورده ها به طور هم‌زمان جمع‌آوری می‌شوند [۹۹،۱۰۱].

مزایای سنتز جریانی آن را یک گزینه اقتصادی و زیست‌محیطی برای صنعتی سازی سنتز MOFها در آینده معرفی می‌کند، با این حال استفاده صنعتی از آن با محدودیت‌هایی همراه است. از جمله محدودیت‌ها می‌توان به سرمایه‌گذاری زیاد برای ایجاد فرایند جدید اشاره کرد. از سوی دیگر کنترل دقیق اندازه ذره ها و یا به‌دست آوردن فاز خالص ممکن است در این روش به چالش کشیده شود، به ویژه زمانی که سنتز فازهای پایدار به لحاظ سینتیکی و ترمودینامیکی صورت می‌گیرد. علاوه براین، زمانی که ترکیب‌کننده‌ها به اندازه کافی محلول نیستند، لازم است گامی اضافی برای شستشو در نظر گرفته شود، که اغلب این فرایند با استفاده از یک راکتور ناپیوسته انجام می‌شود، در نتیجه، علاقه به مسیر تولید مداوم کاهش می‌یابد [۹۹،۱۰۱].



شکل ۹ – بازار چارچوب‌های فلز-آلی براساس کاربرد.

بازارچارچوب‌های فلز–آلی براساس کاربرد

MOFها در کاربردهای متعددی از جمله جداسازی و تصفیه گاز [۱۰۳،۱۰۴]، کاتالیست [۱۱۰–۱۰۵]، ذخیره‌سازی گاز [۱۱۱،۱۱۲]، دارورسانی [۱۱۳]، جذب کربن [۱۱۷–۱۱۴] و جمع‌آوری آب جوی [۱۱۸]، حذف آلاینده‌ها [۱۱۹] کاربرد گسترده‌ای در صنعت دارند. رشد بازار چارچوب فلز–آلی ناشی از رشد مداوم صنایع عمده مانند مواد شیمیایی، مراقبت‌های بهداشتی، غذا و نوشیدنی، نفت و گاز، بسته‌بندی و غیره است. MOFها به طور فزاینده‌ای در این صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرند. پیش‌بینی می‌شود که اندازه بازار جهانی مواد شیمیایی تا سال ۲۰۲۷میلادی به حدود ۶/۸ تریلیون دلار برسد که نشان دهنده پتانسیل رشد چشمگیری برای MOFها است. به طور همانند، افزایش هزینه‌های مراقبت‌های بهداشتی و گسترش صنعت غذا و نوشیدنی در اقتصادهای در حال توسعه باعث جذب فناوری‌های نوین MOFها مانند تحویل کنترل شده دارو، تصویربرداری پزشکی و بسته‌بندی نوین مواد غذایی می‌شود. در شکل ۹ نمایی کلی از بازار چارچوب‌های فلز–آلی نشان داده شده‌است. در ادامه به بررسی هر یک از کاربردها پرداخته می‌شود [۸۳].

(۱) Continuous-stirred tank reactors
(۲) Micro- or millifluidic systems
(۳) Plug flow reactor

تصفیه و جداسازی گازها

نیاز روزافزون به فن‌آوری‌های تصفیه و جداسازی گاز کارآمد باعث رشد بازار چارچوب‌های فلز–آلی می‌شود. MOFها دارای تخلخل و سطح فوق العاده بالایی هستند که در مقایسه با مواد سنتی مانند کربن فعال و زئولیت‌ها، جذب و ظرفیت ذخیره‌سازی گاز عالی را فراهم می‌کند [۲۹، ۸۲، ۸۳]. صنایعی مانند نفت و گاز، مواد شیمیایی و انرژی به شدت به فناوری‌های جداسازی و تصفیه گاز متکی هستند. MOFها می‌توانند گازهایی مانند H_2S، متان و کربن دی‌اکسید را به طور انتخابی جذب کنند و جداسازی و تصفیه را کارآمدتر کنند [۱۲۰–۱۲۲]. توجه به هدف معاهده بین‌المللی تغییرات اقلیمی (IPCC)[۱] برای به صفر رساندن انتشار گازهای گلخانه‌ای تا سال ۲۰۵۰میلادی، نیاز به راه‌اندازی بیش از دو هزار کارخانه جذب کربن در سراسر جهان را به‌وجود آورده است. این امر نه تنها یک چالش بزرگ است، بلکه نیازمند توسعه و بهره‌برداری از مواد پیشرفته و فناوری‌های نوین برای جذب و ذخیره‌سازی کربن به‌طور مؤثر و پایدار می‌باشد [۱۲۳]. در این بین MOFها به دلیل قابلیت جذب فوق العاده می‌توانند راهگشای این معضل باشند [۱۲۸–۱۲۴]. در حوزه جذب گاز کربن دی‌اکسید در سپتامبر ۲۰۲۱میلادی، شرکت Netel چارچوب زئولیتی– ایمیدازولی، را برای جذب انتخابی CO_2 از جریان گازهای خروجی از دودکش‌های صنعتی راه اندازی کرده‌است. این ساختار به کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای کمک شایانی می‌کند [۱۲۹]. همچنین چارچوب فلز–آلی MIL-160(Al)، یک MOF مبتنی بر آلومینیوم است که از فوران–۲و۵–دی‌کربوکسیلیک اسید ساخته شده و نتایج بسیار خوبی در جذب CO_2 (به خصوص در جذب پس از احتراق) از خود نشان می‌دهد. اتصال دهنده آلی این ترکیب از منابع زیستی تأمین‌شده‌است. این MOF در مقیاس پایلوت، در حجم‌های ۲ لیتر و ۳۰ لیتر با استفاده از راکتور پوشش شیشه‌ای[۲] سنتز شده است. فرایند سنتز آن بر اساس یک روش مبتنی بر آب انجام شده و تحت فشار محیطی صورت گرفته است. در سنتز مقیاس ۳۰ لیتری، مقدار بازده زمان – فضا یا بهره‌وری سالانه (STY) [۳] برابر با ۱۸۵ کیلوگرم بر متر مکعب در روز به‌دست آمده‌است [۷۶]. شرکت Novo MOF نیز یکی دیگر از شرکت‌های فعال درحوزه جذب گاز کربن دی‌اکسید است. در همین حوزه در مقیاس پایلوت نیز چارچوب فلز–آلی MIL-120(Al)، طی یک روش سنتز مبتنی بر آب در مقیاس بیشتر از ۳ کیلوگرم سنتز شده‌است. ظرفیت بالای جذب CO_2 در فشار کم و اقتصادی بودن، سنتز این MOFها را به یک نامزد عالی برای تولید در مقیاس صنعتی برای جذب CO_2 پس از احتراق، تبدیل کرده است [۱۳۰].

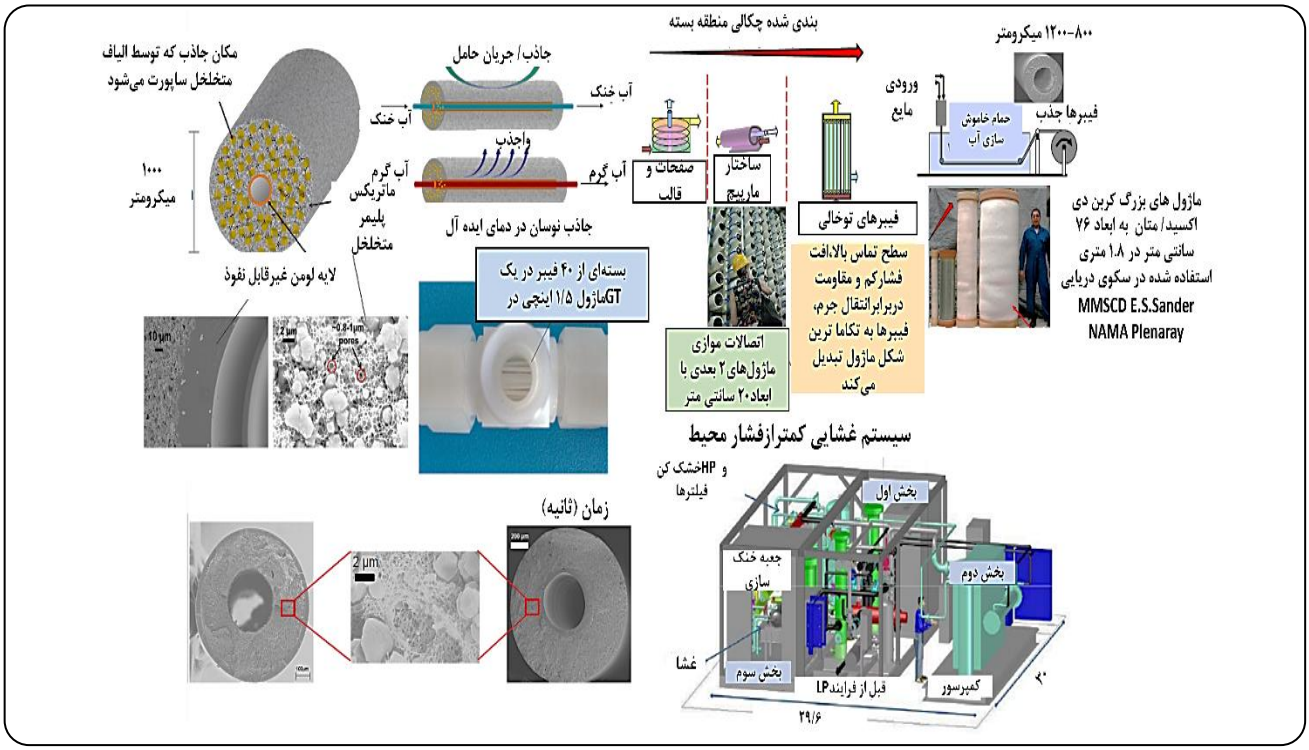
MOF4AIR Project از دیگر فراورده های جاذب کربن دی‌اکسید است که توسط شرکت بین المللی MONS با مدیریت دانشگاه مونس بلژیک[۴] با بودجه ۱۱/۱میلیون یورو و ۹/۹ میلیون یورو سهم اتحادیه اروپا معرفی شده‌است. به منظور موفقیت پروژه MOF4AIR، این شرکت چهارده شریک از ۸ کشور در سراسر اروپا و آسیا و یک هیئت صنعتی را گرد هم آورده‌است. دانشگاه مونس بلژیک این پروژه را به عنوان یک مرکز پژوهشی با تجربه قوی در زمینه موضوعی MOFها و همچنین فرایندهای گوناگون جذب کربن مدیریت می‌کند [۱۳۱،۱۳۲]. شرکت Mosaic Materials, Inc نیز فیلترهای اختصاصی ثبت اختراع شده را روانه بازار کرده‌است که فن آوری MOF آن قادر است به صورت انتخابی بیش از ۹۰ درصد از CO_2 موجود در هوا را تثبیت کند [۱۳۳]. همچنین به تازگی *شیمیزو*[۵] و *همکاران* CALF-20 (یک MOF میکرو متخلخل برپایه فلز روی و اتصال دهنده‌های اگزالات و تری آزولات) را به عنوان یکی از موثرترین جاذب‌های فیزیکی برای جذب CO_2 در حضور رطوبت معرفی کردند. این MOFها توسط شرکت BASF به مقیاس بیش از ۲۰۰ تن با استفاده از روش سبز تولید و توسط شرکت Svante برای مطالعات جذب CO_2 در مقیاس پایلوت استفاده شده‌است. بهره‌وری سالانه (STY) به میزان ۵۵۰ کیلوگرم در متر مکعب در روز برای این ساختار محاسبه شده‌است و قیمت آن در مقیاس صد تن به حدود ۲۰–۳۰ دلار بر کیلوگرم تخمین زده شده‌است [۴۵، ۱۳۴]. همچنین شرکت InmondoTech, Inc، در این حوزه سنتز نانوالیاف MOF را در دستور کار خود قرار داده است. در شکل ۱۰ فرایندهای آزمایشی و طراحی صنعتی آن منعکس شده است [۱۳۵]. در زمینه تصفیه هوای داخلی نیز، شرکت استارتاپ SquairTech با راه‌حل نوآورانه و بسیار کارآمد از MOFها برای جذب یا تجزیه آلاینده‌های گازی مضر جهت بهبود کیفیت هوای داخلی استفاده می‌کند [۱۳۶].

ذخیره‌سازی گازهای صنعتی

گازهای صنعتی گازهایی هستند که در دما و فشار اتاق وجود دارند، مانند اکسیژن، هیدروژن، نیتروژن و در کاربردهای گوناگون صنعتی مانند تولید مواد شیمیایی، انرژی، پزشکی، الکترونیک، هوافضا، مواد غذایی و غیره کاربرد دارند. MOFها برای ذخیره‌سازی و جداسازی گازهای صنعتی همراه با کاتالیست استفاده می‌شوند [۲۹،۸۲،۸۳].

نمونه کاربردی ذخیره گاز، ذخیره گاز هیدوژن است. گاز هیدروژن یک سوخت جایگزین تمیز است، زیرا آب تنها فراورده جانبی چرخه پیل سوختی آن است. وسایل نقلیه الکتریکی پیل سوختی (FCEVs)[۶] از یک سامانه محرکه مانند وسایل نقلیه الکتریکی استفاده می‌کنند

(۱) Intergovernmental Panel on Climate Change
(۲) Glass-Lined Reactors
(۳) Space-Time Yield
(۴) Mons Belgium
(۵) Shimizu
(۶) Fuel cell electric vehicle



شکل ۱۰ - فرایندهای آزمایشی و طراحی صنعتی نانوالیاف MOF [۱۳۵].

که به موجب آن یک پیل سوختی انرژی ذخیره شده هیدروژن را به الکتریسیته تبدیل می‌کند [۱۳۹-۱۳۷]. برخلاف موتورهای احتراقی معمول، FCEVها گازهای گلخانه‌ای تولید نمی‌کنند. اشکال فعلی این فناوری در ذخیره‌سازی گاز در خودرو است. هیدروژن در فشارها و دماهای محیطی برهمکنش ضعیفی دارد، بنابراین، ذخیره‌سازی هیدروژن در داخل وسایل نقلیه به دماهای پایین و فشارهای بالا نیاز دارد تا سوخت کافی برای طی مسافت‌های معقول خودرو ذخیره شود. مواد جاذب مانند MOFها که می‌توانند گاز را در فشار و دمای محیط ذخیره کنند می‌توانند جایگزینی برای سیستم‌های خنک کننده و ذخیره سازهای انرژی بر و نا ایمن امروز باشند [۱۴۲-۱۴۰]. وزارت انرژی امریکا DOE [۱] معیارهایی را برای توسعه سیستم‌های ذخیره‌سازی و تحویل گاز هیدروژن در سال ۲۰۲۰ تعیین کرده است. اهداف DOE شامل ظرفیت ذخیره‌سازی ۴/۵ درصد وزنی و ظرفیت ذخیره‌سازی حجمی ۳۰ گرم در لیتر بود [۱۴۵-۱۴۳]. در این راستا، شرکت جهانی فورد پتنت‌هایی را برای «مواد ذخیره‌سازی هیدروژن» (US20110142752A1) [۱۴۶] و «سیستم‌ها و روش‌های ذخیره‌سازی هیدروژن با استفاده از آن» (US20110142750A1) [۱۴۷] ثبت کرده است. در ژانویه ۲۰۲۲میلادی، شرکت MOF Technologies یک جاذب جدید MOF به نام MOF-210 را برای کاربردهای ذخیره‌سازی هیدروژن معرفی کرد. ظرفیت هیدروژن حجمی این چارچوب، ۷۰ درصد بیشتر از سیلندرهای گاز فشرده امروزی است. به همین سبب در مارس همین سال، این شرکت با شرکت SK Inc برای پیشبرد توسعه و تجاری سازی MOFها برای ذخیره هیدروژن شریک شده‌است. این امر قابلیت آن‌ها را در فناوری‌های انرژی پاک تقویت می‌کند [۱۴۸]. NU-1501 نیز از دیگر چارچوب‌های فلز-آلی مورد توجه برای ذخیره و تولید پیل سوختی هیدروژنی در کالیفرنیا است. تویوتا میرای و هیوندای نکسو دو شرکت خودروسازی بزرگ هستند که در این حوزه سرمایه گذاری کرده‌اند [۱۳۸،۱۴۹].

از دیگر کاربردهای مهم فرایند ذخیره گاز، ذخیره گاز طبیعی و متان است. برای جذب متان وزارت انرژی امریکا (DOE) ظرفیت ذخیره‌سازی وزنی ۰/۵ گرم/گرم در دمای اتاق و ظرفیت ذخیره‌سازی حجمی ۲۶۳ سانتی‌متر مکعب (شرایط استاندارد دما و فشار) را به عنوان اهداف برای توسعه سیستم‌های ذخیره‌سازی و انتقال در وسایل نقلیه تعیین کرده‌است [۳۶]. در این حوزه چارچوب‌های فلز-آلی PCN-14, TMU3, ،NU 111, UTSA-20, HKUST-1, Ni-MOF-74, NU-125، HKUST-1 کاندیدهای مناسب هستند [۱۱۱،۱۵۰،۱۵۱] پروژه EcoFuel Asia Tour که در شکل ۱۱نشان داده شده است کاربرد عملی تجاری سازی جاذب HKUST-1 را نشان می‌دهد [۲۴۷].

(۱) United States Department of Energy

شکل ۱۱ - تور آسیایی EcoFuel 2007 برلین به بانکوک: ۳۲۰۰۰ کیلومتر با Basolite C300 در مخزن: الف)(Basolite C300 (HKUST-1 ، ب) مخازن سوخت پیشرفته با MOF با CH_4 ، ج) خودروی نمونه اولیه فولکس واگن Caddy EcoFuel و د) نقشه سفر [۲۴۷].

شکل ۱۲- یک محفظه گاز پرفشار هوشمند CubiTan [۱۵۳].

شرکت Atomis Inc ژاپن نیز یک شرکت فعال در این حوزه است که با استفاده از فناوری پلیمر متخلخل به بررسی امکانات جدید برای گازها می‌پردازد. مهم‌ترین محصول این شرکت، یک محفظه گاز پرفشار هوشمند تحت عنوان CubiTan است (شکل ۱۲) که از فناوری MOFها در آن استفاده شده‌است [۱۵۲،۱۵۳].

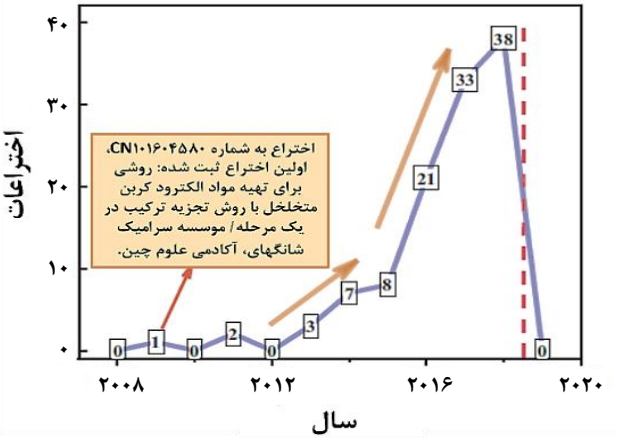
کاتالیست

تولید کالاهای شیمیایی به توسعه و پیاده‌سازی فرایندهای کاتالیستی بسیار کارآمد وابسته‌است. کاتالیست‌های هموژن، به دلیل خاصیت مولکولی خود، قابلیت تنظیم بسیار زیادی دارند و فعالیت‌های چشمگیری را ارایه می‌دهند؛ با این حال، به دلیل مشکلات مربوط به جداسازی این اجزا از جریان محصول، برای تولید در مقیاس صنعتی، کمتر کاربردی هستند [۱۰۸-۱۰۵]. برای حل این مشکل، در بسیاری از فرایندها از کاتالیست‌های هتروژن، با دوام حرارتی و قابل بازیافت، استفاده می‌کنند. اغلب، کاتالیست‌های هتروژن دارای چندین سایت کاتالیستی فعال می‌باشند، که این موضوع، طراحی واکنش را پیچیده می‌کند [۱۰۵-۱۰۸]. ساختار چارچوب‌های فلز-آلی امکان شناسایی کاتالیست‌های هتروژن با سایت تک‌گانه (SSHCs)[۱] را با روش‌های بلورشناسی و دیگر روش‌های اتمی دقیق فراهم می‌کند. SSHCs دارای یک نوع سایت فعال است [۱۰۸-۱۰۵]. چارچوب‌های فلز-آلی MIL-100(Fe)، M-soc-MOF، MIL-127 ,PCN-25,0 ،NU-1000 ،MOF-808 ،UiO-67,T ،UiO 66 NU-1400 از جمله کاتالیست‌های ناهمگن استفاده شده در صنعت باکارایی بالا هستند [۲۱]. در تولید این MOFهای کاتالیستی، شرکت‌های بزرگی مانندBASF، NuMat Technologies، MOF Technologies، SyncMOF Co و . . . فعالیت می‌کنند [۱۵۴، ۱۵۵]. در آوریل ۲۰۲۱، Ascensus Specialties LLC، یک شرکت شیمیایی مستقر در امریکا، شرکتStrem Chemicals Inc را خریداری کرد. Strem Chemicals Inc. شرکتی است که در سنتز MOFها و لیگاندها برای تولیدMOF تخصص دارد و انواع محصولات چارچوب‌های فلز-آلی (MOF) از جمله کاتالیست‌ها را تولید می‌کند [۱۵۶]. در اکتبر ۲۰۲۱، شرکت نانوفناوری Adamas شرکت MOF Technologies هند را خریداری کرد تا مجموعه‌ای از مواد نانومتخلخل از جمله MOFها را گسترش دهد. این امر قابلیت‌های تحقیق و توسعه این شرکت را افزایش قابل توجه داد [۱۵۷، ۱۵۸]. شرکت‌های MOFgen Ltd، SiKEMIA، Sigma-Aldrich/Merck، STREM Chemicals Inc، SyncMOF Co. , Ltd، ACSYNAM از دیگر شرکت‌هایی می‌باشند که در تولید، توزیع و بازاریابی چارچوب‌های فلز-آلی کاتالیستی فعال هستند.

ذخیره‌سازی انرژی، باتری‌ها و ابر خازن‌ها

توسعه سریع فناوری‌های الکترونیکی یکپارچه و دستگاه‌های قابل حمل مانند تبلت‌ها، تلفن‌های همراه، لپتاپ‌ها، ساعت‌های هوشمند، لباس‌های هوشمند و غیره باعث شده که بسیاری از شرکت‌ها و مؤسسه‌ها، تقاضای زیادی برای دستگاه‌های ذخیره انرژی قابل اعتماد، سبک، هوشمند، با عملکرد بالا، پایدار، سازگار با محیط زیست و انعطاف‌پذیر داشته باشند. در میان دستگاه‌های الکتروشیمیایی، باتری‌ها و ابرخازن‌ها[۲] به عنوان دستگاه‌های ذخیره انرژی برجسته در کاربردهای گوناگون به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند. تازه‌ترین کاربرد چارچوب‌های فلز- آلی به‌ویژه در باتری‌های یون لیتیوم (LIBs)[۳] و ابرخازن‌ها یا سیستم‌های الکتروشیمیایی است [۶۷،۷۰،۱۵۹،۱۶۰]. MOFها با ایجاد الکترودهایی با ظرفیت ذخیره بالا به دلیل وجود کلاستر فلزی در ساختار آن‌ها و نیز به عنوان مواد الکترودی با سایت‌های فعال فلز- اکسید توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. همچنین توانایی ترکیب شدن MOFها با انواع گوناگون مواد، مانند خانواده کربن، نانوذرات فلزی، اکسیدهای فلزی، پلی‌اکسومتالات و پلیمرها به جذابیت این ترکیب‌ها

(۱) Single-site heterogeneous catalysts
(۲) Super Condensateur
(۳) Lithium-ion battery



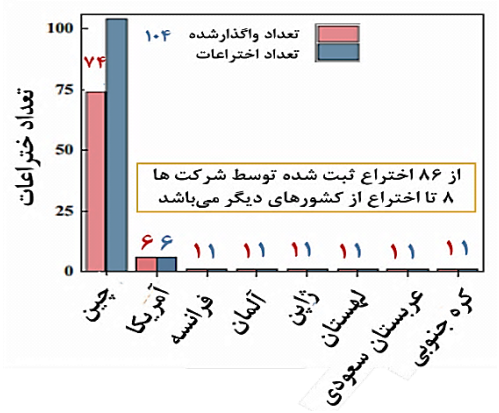
شکل ۱۳- روند اختراع‌های ثبت شده در زمینه ذخیره‌سازی انرژی از سال ۲۰۰۸ تا سال ۲۰۲۰ [۷۸].

در حوزه ذخیره انرژی افزوده‌است [۱۶۱-۱۶۳]. در بررسی اختراع‌های ثبت شده در این حوزه حدود ۱۱۳ اختراع از سال ۲۰۰۸ تا ۲۰۲۰میلادی به ثبت رسیده‌است. شکل ۱۳ روند بررسی اختراع‌های این حوزه از سال ۲۰۰۸ تا سال ۲۰۲۰ را نشان می‌دهد [۷۸].

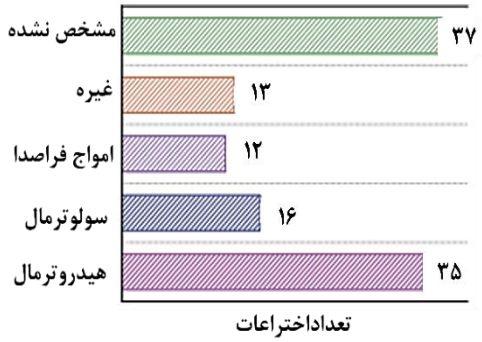
همانگونه که دیده می شود، شروع ثبت اختراعات از سال ۲۰۰۹ آغاز شده‌است. اولین اختراع ثبت‌شده در سال ۲۰۰۹ توسط "موسسه سرامیک‌های شانگهای، دانشگاه علوم چین" در کشور چین، در حوزه مواد الکترود کربنی متخلخل با استفاده از روش تجزیه ترکیب منوفیلیکتیک ارایه شده‌است. روند صعودی ثبت اختراع تا سال ۲۰۱۸ ادامه یافته‌است. رشد مستمر تا سال ۲۰۱۸ نشان‌دهنده این است که فناوری در ۱۰ سال گذشته شروع به رشد کرده‌است و این روند همچنان ادامه دارد. در بررسی کشورهای صاحب فناوری (شکل ۱۴) می‌توان گفت که صاحبان حقوق فنی در چین با ۱۰۴ اختراع، برترین صاحبان اختراع در این حوزه فناوری هستند. امریکا با ۶ اختراع دومین جایگاه را دارد. شرکت‌های ۷ کشور دیگر هرکدام کمتر از ۲ اختراع در این حوزه دارند [۹۰].

در بررسی روش‌های سنتزی مورد استفاده برای تولید MOFها همان‌طور که شکل ۱۵ نشان می‌دهد، روش هیدروترمال ۳۱ درصد (۳۵ اختراع)، سولوترمال ۱۴ درصد (۱۶ اختراع) و التراسونیک ۱۱ درصد (۱۲ اختراع) و روش‌های دیگر حدود ۱۱ درصد (۱۳ اختراع) را تشکیل می‌دهند. در ۳۷ اختراع نیز روش سنتز مشخص نشده‌است. با توجه به این نمودار و نتایج به دست آمده، به نظر می‌رسد که روش‌های هیدروترمال و سولوترمال روش‌های رایج‌تری برای سنتز این ساختارها هستند.

برخی از چارچوب‌های فلز-آلی دارای چگالی بالا برای فعالیت‌های ذخیره‌سازی انرژی، باتری‌ها و ابر خازن‌ها هستند. این مواد که در SC ها (به عنوان الکترود یا پیش زمینه برای ارایه مواد الکترود) استفاده می‌شوند، شامل اشکال گوناگون MOF هستندکه تجاری‌ترین MOFهای مورد استفاده



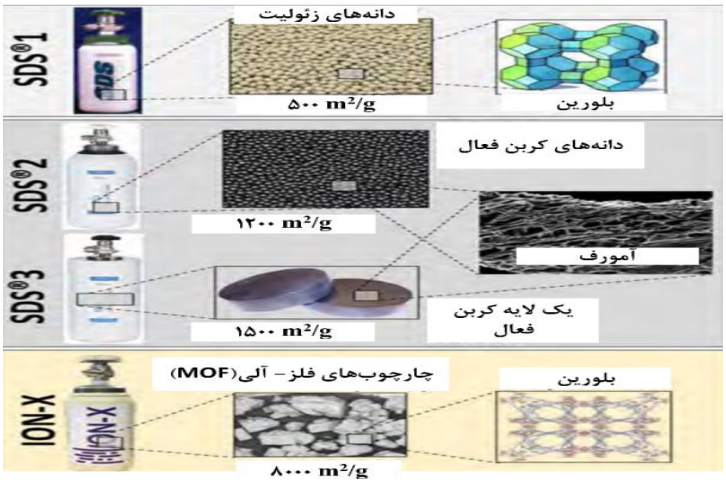
شکل ۱۴- روند اختراع‌های ثبت شده در زمینه ذخیره‌سازی انرژی براساس کشورها [۷۸].



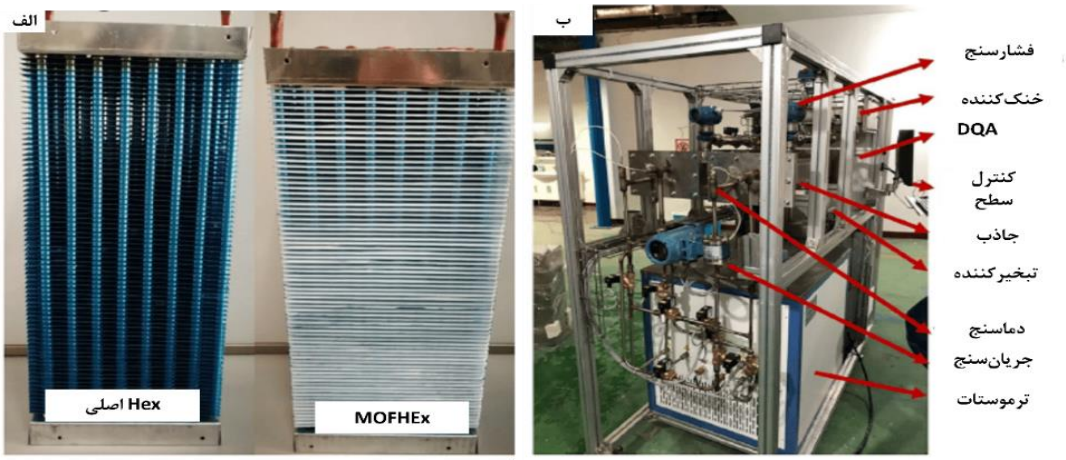
شکل ۱۵- روند اختراع‌های ثبت شده درزمینه ذخیره‌سازی انرژی براساس روش سنتز [۷۸].

UiO-66، UiO-67، ZIF-67، ZIF-8، ZIF-69، ZIF-100، ZIF-5، MOF-5، MOF-2، MOF-74، MIL-53، MIL-101، MIL-100، MIL-77، $Ni_3(HITP)_2$، $Cu_3(HITP)_2$، $Cu_3(BTC)_2$، Zn(BTC)، ZIF-95.Zn (tbip) می‌باشند. در مقیاس صنعتی، در زمینه صنعت الکترونیک، شرکت NuMat Technologies پلتفرم بسته‌بندی امنION-X (شکل ۱۶) را به عنوان یک پلتفرم ایمن برای مواد شیمیایی الکترونیک توسعه داده‌است. این شرکت در سال ۲۰۱۷، یک اتحاد جهانی با Versum Materials برای توزیع محصولات ®ION-X بین تولید کنندگان نیمه‌هادی در سراسر جهان انجام داد. در این قرارداد، NuMat محصول ®ION-X را تولید می‌کند و سپس آن را برای پر کردن گاز و توزیع نهایی به مشتریان، به یک کارخانه اختصاصی در کره جنوبی می‌فرستد [۱۶۴-۱۶۷].

همچنین در آگوست ۲۰۲۰ میلادی، دو شرکت EnergyX و ProfMOF که در توسعه پروژه‌های مربوط به انرژی‌های تجدیدپذیر و تولید باتری یون لیتیوم در مقیاس بزرگ و ذخیره‌سازی انرژی فعالیت می‌کنند، برای گسترش استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی باهم وارد همکاری شدند [۱۶۸]. در حوزه ذخیره‌سازی انرژی در ساختمان نیز، در اکتبر ۲۰۲۲، شرکتMOF BASF تجاری را با نام



شکل ۱۶- ویژگی ساختاری و فیزیکی مواد جاذب مورد استفاده در ایمپلنت‌های یونی رایج [۱۶۵].



شکل ۱۷- تصاویر Hex اصلی و روکش‌دار ;(ب) نمای واحد آزمایش چیلر جذب [۱۶۹].

Basolite M050 برای کاربردهای تبدیل گرمای جذبی[1] وارد بازار کرد. این MOF می‌تواند انرژی گرمایی را برای گرمایش و سرمایش ساختمان‌ها ذخیره کند. همان‌گونه که در شکل ۱۷ نشان‌داده شده‌است Basolite A520 نیز برای این فرایند استفاده می‌شود [۱۶۹، ۱۷۰].

داروررسانی

داروررسانی به فرایند انتقال داروها یا مواد دارویی، به اندازه کافی و با سرعت مناسب به نقطه هدف در بدن اطلاق می‌شود. چارچوب‌های فلز-آلی از جمله موادی هستند که به دلیل ساختار متخلخل و قابل تنظیمشان و می‌توانند نقش مهمی‌در داروررسانی بازی کنند چرا کهMOFها را می‌توان به گونه‌ای طراحی کرد که دارای اندازه منافذ و ویژگی‌های سطحی خاصی باشند که آن‌ها را قادر می‌سازد به طور انتخابی داروها را جذب و آزاد کنند [۱۷۱-۱۷۷]. ویژگی‌هایی مانند انتقال کنترل‌پذیر دارو، کاهش اثرات جانبی و افزایش حلالیت داروها در بدن از دیگر ویژگی‌های جذاب MOFها برای صنعت داروسازی است [۱۷۸-۱۸۰، ۸]. طبق گزارش Invest India، صنعت داروسازی در کشور هند می‌تواند تا سال ۲۰۲۴میلادی به ۶۵ میلیارد دلار و تا سال ۲۰۳۰ به حدود ۱۳۰ میلیارد دلار برسد که در این حوزه فرایند داروررسانی اهمیت ویژه‌ای دارد. بنابراین در این حوزه چارچوب‌های فلز-آلی پتاسیل رشد بالایی را خواهند داشت [۱۸۱].

یکی از جنبه‌های جذاب این حوزه تلفیق میکروربات‌ها و چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان حامل‌های مؤثر برای کاربردهای داروررسانی است. در حالی که کاربردهای بالینی میکروربات‌ها به دلیل کارایی پایین بارگذاری دارو و کیفیت پایین مواد، کم‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرند، MOFها می‌توانند در این حوزه بسیار کارساز باشند. ترکیب این دو زمینه، ربات‌های کوچک مبتنی بر MOF (MOFBOTs) را برای کاربردهای پزشکی ارایه می‌دهد. در جدول ۵، برخی از چارچوب‌های فلز-آلی که توانایی استفاده در این حوزه را دارند، مشاهده می‌کنید [۱۸۲].

(۱) Adsorption Heat Transformation

جدول ۵ -ریزربات‌ها و محرک‌های مبتنی بر MOF .

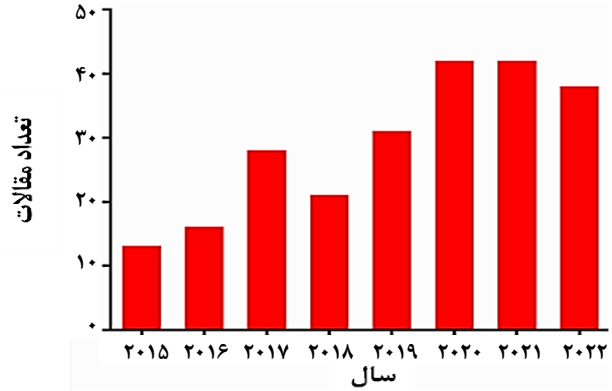
MOF	ترکیب	محرک	نوع پیشرانه	کاربرد	زیست سازگاری مواد / سمیت	الزامات زیست محیطی
ZIF-8	Pt	H_2O_2 fuel	Catalytic	—	++	+
	Ag	H_2O_2 fuel	Catalytic	Water remediation	++	+
	MnO_2	H_2O_2 fuel	Catalytic	Water remediation	++	+
	Fe_3O_4 NPs	Magnetic field	Magnetic steering	N/A	N/A	N/A
	Pt	H_2O_2 fuel	Catalytic	Water remediation	++	+
	Fe_3O_4 NPs	Magnetic field	Magnetic steering	N/A	N/A	N/A
	Ni	Magnetic field	Magnetic steering	Drug delivery in vitro	+	+++
	Fe-based NPs	Magnetic field	Catalytic Magnetic steering	Drug delivery in vitro	+++	+++
	Catalase	H_2O_2 fuel	Catalytic	Cancer treatment (ST and PDT) in vitro	+++	++
ZIF-67	Co - MOF Sites	H_2O_2 fuel	Catalytic	N/A	+	+
	Co - MOF	H_2O_2 fuel sites	Catalytic	Drug delivery in vitro	+	+
	Fe_3O_4NPs	Magnetic field	Magnetic steering	N/A	N/A	N/A
ZIF-L	Catalase	H_2O_2 fuel	Catalytic	Drug delivery in vitro	++	+++
	β-lactoglobul n	pH	On/off chemical control	N/A	N/A	N/A
	PDPA polymer	pH	Vertical motion control	N/A	N/A	N/A
UiO-67	Co, Mn	H_2O_2 fuel	Catalytic	N/A	+	+
	EDTA, IDA	Chelation	Chemical speed control	N/A	N/A	N/A
UiO-66	Pt	H_2O_2 fuel	Catalytic	N/A	++	+
MIL-88A	MOF Pores	UV-Light	Swelling/ Contraction of MOF pores	N/A	++	++
Cu_2L_2ted	MOF framework	EDTA − MOF degradation − Fuel release pH	Surface tension gradient Directional motion	N/A	+	++
PCN-222	MOF framework	Fuel release Shape Fuel type	Surface tension gradient Directional motion Speed control	N/A	+	++

در این حوزه *آناستازیا ترزوپولو*[1] و *همکاران* در سال ۲۰۲۰میلادی میکروربات MOFBOT بسیار یکپارچه‌ای را معرفی کردند که قادر به انجام حرکت مغناطیسی، دارورسانی و بررسی گزینشی در سل‌های کشت شده‌است. MOF مورد استفاده در این پژوهش، نه تنها بارگذاری خوبی از داروهای شیمی‌درمانی و رها شدن کنترل شده آن‌ها از طریق پاسخ به تغییرات pH را ممکن می‌سازد، بلکه حرکت کنترل شده ربات‌های میکروبیولوژی با آنزیم تجزیه‌پذیر ژلاتین مبتنی بر میدان‌های مغناطیسی را نیز فراهم می‌کند. MOFBOT یکپارچه سنتز شده پس از دو هفته به طور کامل تجزیه می‌شود [۱۸۳].

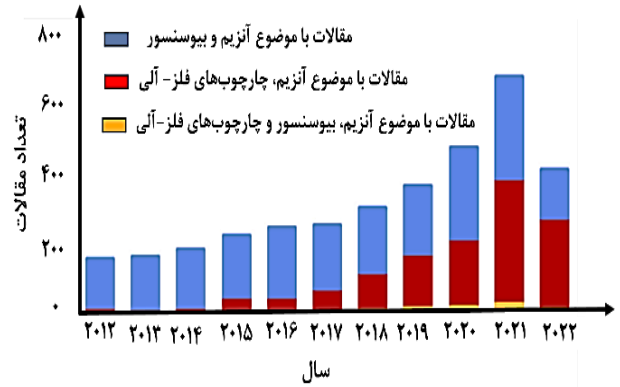
ساختارهای اپتیکی و حسگرها

در حالی که ذخیره‌سازی و جداسازی گاز در حال حاضر سهم عمده‌ای را به خود اختصاص می‌دهد، پیش‌بینی‌ها نشان می‌دهد MOFها پتانسیل قابل توجهی برای کاربردهای پیشرفته در زمینه‌هایی مانند اپتیک، الکترونیک و حسگر دارند [۱۷]. ساختار بلوری بسیار منظم MOFها باعث می‌شود آن‌ها برای ساخت دستگاه‌های نوری مناسب باشند. لایه‌های نازک MOF را می‌توان به عنوان مواد دی‌الکتریک در دستگاه‌های الکترونیکی استفاده کرد. همچنین تخلخل قابل تنظیم (تنفس پذیری)، امکان تشخیص انتخابی مولکول‌های هدف را فراهم می‌کند و MOFها را برای حسگرهای شیمیایی بسیار حساس، ایده‌آل می‌کند [۱۸۶-۱۸۴]. پیش‌بینی می‌شود، نانوذره های MOF به طور فزاینده‌ای برای کاربرد در لیزرها، تصویربرداری، نمایشگرها، دستگاه‌های حافظه و موارد دیگر در آینده گسترش یابند. با افزایش تحقیق و توسعه، زمینه‌های الکترونیک، اپتیک و حسگرها به‌عنوان حوزه‌های کاربردی سودآور برای MOFها پیشنهاد می‌شوند و راه‌های رشد جدیدی را برای بازار آن‌ها ایجاد می‌کنند [۱۸۷-۹۷].

اجزای اصلی هر حسگر شامل یک تبدیل‌کننده و گیرنده است که از طریق مسیرهای گوناگون یک پیام را انتقال می‌دهد. در میان روش‌های گوناگون حسگری، پدیده حسگری برپایه اثر فوتولومینسانس، فرایندی ساده، قابل اندازه‌گیری و مشاهده با چشم، کاربردی و روشی انعطاف‌پذیر است که استفاده از آن در صنعت روبه افزایش است. از جمله کاربردهای عالی که توسط MOFها ارایه شده‌اند، رفتار فوتولومینسانس بسیار جذاب آن است که از یون‌های فلزی، اتصال دهنده آلی یا مولکول‌های مهمان داخل حفره آن‌ها ناشی می‌شود. بنابراین، به دلیل ویژگی قابل تنظیم فوتولومینسانس MOFها، در صنعت آن‌ها می‌توانند به عنوان حسگر عمل نموده و امکان تشخیص انتخابی و حساس انواعی از ترکیبات را فراهم کنند. در این حوزه یکی از مکانیسم‌های شناسایی ترکیبات توسط MOFها می‌تواند از طریق یک فرایند فلوئورسانس که منجر به افزایش شدت



شکل ۱۸- تعداد حسگرهای "روشن" بر اساس MOF برای شناسایی آنالیت‌های گوناگون [۱۹۰].



شکل ۱۹- روند انتشار گزارش‌های مربوط به حسگرها آنزیمی [۱۹۱].

فلوئورسانس (روشن شدن) یا کاهش شدت فلوئورسانس (خاموش شدن) است، انجام شود. در اصل، شناسایی آنالیت‌ها می‌تواند با تغییرات در طول موج نشر MOFها به وسیله کاهش یا افزایش شدت نشر آن‌ها و یا جابه‌جایی در قله طول موج نشر آن‌ها خوانده شود. به منظور درک بهتر روند رو به رشدMOFها در این حوزه، تعداد حسگرهای گزارش شده "روشن" بر اساس MOFها برای شناسایی آنالیت‌های گوناگون از سال ۲۰۱۵ تا ۲۰۲۲میلادی در شکل ۱۸ نشان داده شده‌است. همان‌گونه که دیده می‌شود، این روند به تدریج افزایش یافته‌است. در جدول ۶ نیز نام برخی از MOFها دارای ویژگی فلوئورسانسی با قابلیت حسگری اشاره شده‌است [۱۹۰].

یکی دیگر از حوزه‌های جذاب در حوزه حسگری، تلفیق چارچوب‌های فلز-آلی با سایر ترکیب ها به منظور افزایش ویژگی حسگری آن است. تلفیق چارچوب‌های فلز-آلی با آنزیم‌ها کاربرد آن را اختصاصی‌تر می‌کند. روند روبه رشد این فرایند، در شکل ۱۹ دیده می‌شود. مطابق جدول ۷ ایران نیز جز ده کشور فعال در زمینه تلفیق MOFها با آنزیم‌ها می‌باشد [۱۹۱].

(۱) Anastasia Terzopoulou

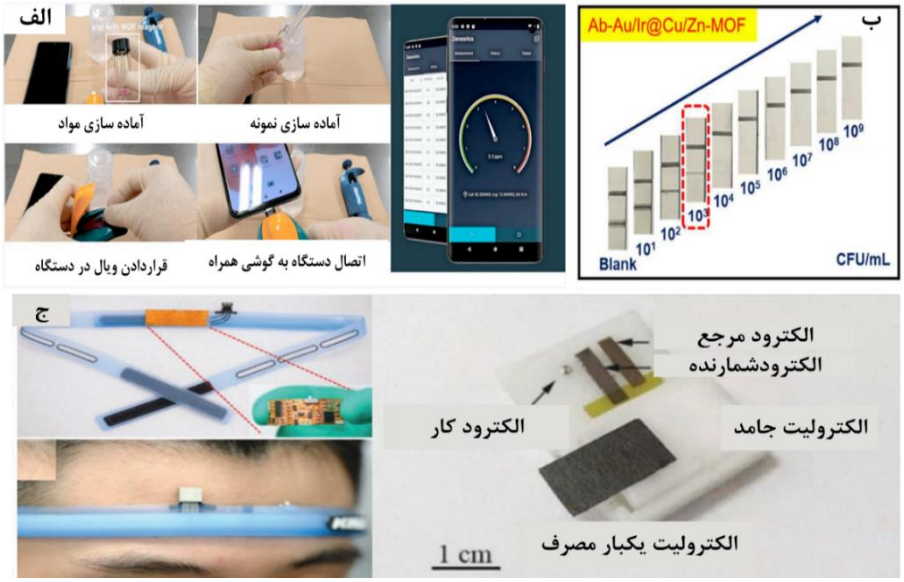
جدول ۶ - چارچوب‌های فلز-آلی دارای خاصیت فلوئورسانسی با قابلیت حسگری [۱۹۰].

MOFs	فلز در ساختار SBU	λ تهییج (nm)	λ نشر (nm)	ماهیت آنالیت	حدتشخیص (LOD)
IRMOF-3($-N_3$)	Zn	۳۹۵	۴۳۰	H_2S	۲۸,۳ µM
UiO-66@NO_2	Zr	۳۳۴	۴۳۶	H_2S	۱۸۸ µM
CAU-10-N_3	Al	۳۳۰	۴۰۵	H_2S	۲,۶۵ µM,
Tb^{3+}@Cu-MOF	Tb	۲۸۰	۴۸۹، ۵۴۴، ۵۸۵ و ۶۲۰	H_2S	۱,۲۰ µM
Fe^{III}-MIL-88-NH_2	Fe	۳۳۳		H_2S	۱۰ µM
DUT-52-$(NO_2)_2$	Zr	۳۹۰	۴۷۴	H_2S	۲۰ µM
Zr(TBAPy)$_5$(TCPP)	Zr	۳۶۵		H_2S gas and its derivatives S^{2-}	۱ ppb
Al-MIL-53-NO_2 MMMs	Al	۳۹۶	۴۶۶	H_2S	۹۲,۳۱ µM
MOF-5-NH_2	Zn	۳۶۵		SO_2 gas	۰,۱۶۸ ppm
Al-MIL-53-NO_2	Al	۳۳۹		H_2S	۶۹,۳ µM
Sm-MOF@Fe^{3+}	Sm	۳۰۰	۵۶۲، ۵۹۵، ۶۴۳ و ۷۰۶	TBHQ	۵,۶ ng /mL
UiO-66-MA	Zr			H_2S	۳,۳ nM
RhB/UiO-66-N_3	Zr	۳۰۲	۴۲۵ و ۵۷۵	H_2S	۲۹,۹ µM
Eu^{3+}/Cu^{2+}@Znpda	Zn	۴۰۸	۶۱۴ و ۳۸۶	H_2S	۱,۴۵ µM
$^3{}_\infty$[Ce (Im)$_3$ImH]·ImH	Ce	۳۶۶	۴۲۲	H_2O, O_2, and CH_2Cl_2	
[Sm_2(abtc)$_{1.5}$(H_2O)$_3$(DMA)]·H_2O·DMA	Sm	۴۰۰	۶۱۲	Benzyl alcohol and benzaldehyde	
[Me_2NH_2][EuL(H_2O)]·1.5H_2O	Eu	۳۲۴	۶۹۱، ۶۱۳، ۶۴۹ و ۶۹۷	Methanol	
SB1, SB2, SB3 and SB4	Cd	۳۶۵		Water	
Zn(hpi$_2$cf)(DMF)(H_2O)	Zn	۳۶۵	۴۶۳ و ۴۹۳	Water	<%۰,۰۵ v/v (ZnO-based film)
QG-loaded MOF	Zn		۴۲۴ nm	Water in ethanol and DMF	٪۰,۰۱۵ و ٪۰,۰۳۰
SXU-4	Cd	۳۶۵	۴۳۰	DMSO	
{[$Y_{0.9}Tb_{0.1}Mn_{1.5}$(PDA)$_3$(H_2O)$_3$]·3.5H_2O}	Y and Mn	۲۸۰	۳۱۵، ۴۹۱، ۵۴۵، ۵۸۶ و ۶۲۳	Trace water in EtOH, CH_3OH, CH_3CN, THF and n-heptane	٪۱,۱۲ (v/v), ٪۰,۴۷ (v/v), ٪۰,۰۴ (v/v), ٪۰,۱۳ (v/v) و ٪۰۵۳ (v/v)
[(UO_2)(H_2DTATC)] (HNU-39)	U	۳۷۳	۴۳۰		-
Tb^{3+}@Ag-BTC	Ag	۳۶۵	۵۸۷، ۵۴۷، ۴۹۴ و ۶۲۲	HCHO	۱,۹ mM
[In(BDC-NH_2)(OH)]$_n$	In	۳۵۰	۴۲۹	H_2O_2	۰,۴۲ µM
Zr-UiO-66-B(OH)$_2$	Zr	۳۲۸	۴۲۵	H_2O_2	-
PSM-1 and PSM-2	Cd	۳۳۵	~ ۴۳۵ و ~ ۴۳۰	1,4-Dioxane	۱,۷۹ ppm و ۲,۴۸۷ ppm
MIL-100(In)@Eu^{3+}/Cu^{2+}	In	۲۸۵	۵۹۴، ۶۱۹ و ۶۹۹	H_2S	۰,۵۳۵ ppm
Fe-MIL-88	Fe	۳۲۶	۴۴۵	GSH, Cys and Hcy	۳۰ nM, ۴۰ nM, و ۴۰ nM
Fe-MIL-88-H_2O_2-o-phenylenedia-mine	Fe	۴۳۳	۵۷۶	Dopamine	۴۶ nm

MOFs	فلز در ساختارSBU	λ تهییج(nm)	λ نشر(nm)	ماهیت آنالیت	حدتشخیص (LOD)
$\cdot 2H_2O$ (bpy)] [Cu(mal)	Cu	۴۸۰	۵۱۸	Glycine and serine	۰,۸۱ µg/ mL و ۱,۵۱ µg/ mL
$[Cd(\mu_3\text{-abtz})\cdot 2I]\}_n$	Cd	۲۴۲	۳۵۰	Dopamine	۵۷ nM
Ag@Au nanoprism-MOF	Zn	۵۳۲	۵۵۰	Glucose	۰,۰۳۸ mM
CD-MONT-2	Pb	۳۳۰	۵۲۶	Uric acid	۴,۳ µM
Cu-BTC/Tb	Cu	۲۳۸	۴۸۸، ۵۴۵، ۵۸۳ و ۶۲۱	Amyloid β-peptide (Aβ1-40)	۰,۳ nM
RhB@Cu-BTC	Cu	۳۶۵	۵۷۵	L-Cysteine	۰,۷۰۲ µmol/ L
Zr-MOF; UiO-68-An/Ma	Zr	۳۷۵	۴۲۰	Biothiols (Cys, Hcy, and GSH)	Low concentration of ۵۰ µmol/ L
ZJU-108	Zn	۳۲۳	۴۱۹	Tryptophan	۴۲,۹ nM
NH_2-MOF-76(Eu)	Eu	۳۸۵	۴۰۰	Dipicolinic acid	۳,۸ mM
CrO_4^{2-}@Cd-MOFs	Cd	۳۵۸	۴۱۴	Ascorbic acid	۷,۲۷ ppm
ZIF-67	Co	۵۴۰	۵۸۵	Biothiols	۳۱ nM
Eu^{3+}@Ga-MOF(MIL-61)	Ga	۳۷۰	۶۱۴	Ciprofloxacin	۲,۴ µg/ mL
RSPh@EuBTC	Eu	۳۰۶	۵۴۶، ۵۹۲، ۶۱۵ و ۶۹۲	DPA	۰,۵۲ µM
Eu^{3+}@$[(Me)_4N]_2[Pb_6K_6(m\text{-}BDC)_9(OH)_2]\cdot H_2O$	Pb and K	۳۷۷	۶۱۲	Fleroxacin	۴۳,۹۱ ng / mL
UiO-67-sbdc		۳۴۰	۴۶۵	Glutathione (GSH)	۱۰۷,۲ µM
Eu^{3+}/Cu^{2+}@UiO-67-bpydc	Zr	۳۷۲	۵۹۲، ۶۱۵، ۶۵۱ و ۷۰۰	GSH	۵۴,۳ nM
Cu(HBTC)-1 nanosheets	Cu		۵۱۸	Oxytetracycline	۰,۴۰ µg/ L
$[(CH_3)_2NH_2]_3[(In_3Cl_2)(bpdc)_5]\cdot(H_2O)_5(DMF)_{2.5}$	In	۳۴۰	۴۱۰	Cysteine and 1-butanethiol	$۵,۷۱\times۱۰^{-۴}$ M و $۴,۳۸\times۱۰^{-۴}$ M
$[Tb_{0.43}Eu_{1.57}(1,4\text{-phda})_3(H_2O)]\ (H_2O)_2$	Tb and Eu	۲۶۰	۵۴۴ و ۶۱۴	Dipicolinic acid	۵,۹ nM
FCS-3	Zn	۴۰۰	۴۵۰	Fluoroquinolone	۰,۵۲ µM
UiO-HQCA-Al	Zr	۳۳۹	۴۳۸	Creatinine	۴,۷ nM
Eu-in-BTEC	Eu	۳۶۵	۵۲۶ و ۶۱۷	Doxycycline	۴۷ nM
Tb-MOF	Tb	۳۹۴	۵۰۶	Dicarboxylic acid	۲,۴ µM
Eu@ZIF-90-PA	Zn	۴۶۳	۵۷۹	Flumequine	۰,۲۴ ppm

جدول ۷- ده کشور برتر حوزه MOFها و آنزیم‌ها [۱۹۱].

درصد	توانایی لینک	متوسط ارجاعات	تعداد ارجاعات	تعدادمقالات	کشور	رنکینگ
۵۱/۸۷	۴۲۰۵	۳۱/۱۳۹	۲۵۸۷۷	۸۳۱	چین	۱
۹/۹۲	۲۸۳۳	۷۹/۶۵۴	۱۲۶۶۵	۱۵۹	آمریکا	۲
۳/۵۵	۵۷۳	۲۲/۸۷۷	۱۳۰۴	۵۷	هند	۳
۳/۳۰	۱۴۸۳	۶۰/۴۹۰	۳۲۰۶	۵۳	استرالیا	۴
۳/۱۲	۳۲۱	۲۸/۸۰۰	۱۴۴۰	۵۰	کره جنوبی	۵
۱/۹۳	۲۸۰	۲۰/۹۶۷	۶۵۰	۳۱	ایران	۶
۱/۸۱	۲۴۲	۳۹/۴۳۱	۱۱۴۳	۲۹	آلمان	۷
۱/۵۶	۲۴۷	۲۵/۴۰۰	۶۳۵	۲۵	اسپانیا	۸
۱/۴۳	۱۸۸	۲۲/۰۴۳	۵۰۷	۲۳	برزیل	۹
۱/۳۱	۷۰۸	۹۰/۰۴۷	۱۸۹۱	۲۱	تایوان	۱۰



شکل ۲۰- الف) حسگرهای مبتنی بر موبایل [۱۹۴،۱۹۵]، ب) سامانه‌های لترال فلو [۱۹۶]، ج) سیستم‌های فلوئیک [۱۹۷].

در حوزه تجاری‌سازی و مقیاس صنعتی حسگرهای مبتنی بر MOF، در ماه مه ۲۰۲۰، شرکت MOF Technologies با شرکت Avantama برای توسعه حسگرهای مبتنی بر MOF برای تشخیص انتشار ترکیب های آلی فرار[۱] (VOC) همکاری گسترده‌ای داشته‌است. ترکیب تخصص این دو شرکت سبب سنتز MOFهای حسگر یکپارچه و دقیق برای تشخیص VOC شده‌است [۱۹۲]. همچنین شرکت Matrix Sensors, Inc که فعال در حوزه حسگرهای گازی است، نیز توانسته است حسگرهای کربن دی‌اکسید مبتنی بر سیستم‌های میکرو الکترومکانیکی[۲] (MEMS) را با استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی و با قابلیت کالیبراسیون خودکار اختصاصی با ارایه نتایج سریع با دقت بالا و عمر طولانی به بازار معرفی کند [۱۹۳]. حسگرهای مبتنی بر موبایل [۱۹۴،۱۹۵] (شکل ۲۰ الف)، سامانه‌های لترال فلو (شکل ۲۰ ب) [۱۹۶]، و سیستم‌های فلوئیک [۱۹۷] (شکل ۲۰ ج) از دیگر حوزه‌های جذاب کاربرد چارچوب‌های فلز-آلی هستند.

جذب آب از هوا

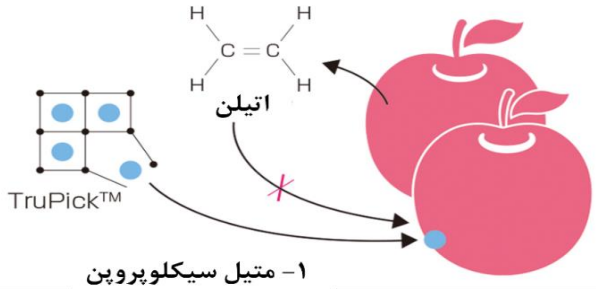
مقدار بخار آب موجود در اتمسفر معادل ۱۰٪ کل آب شیرین دریاچه‌ها است و جذب آن می‌تواند به کاهش کمبود آب در جهان کمک کند. متأسفانه، جاذب‌های آب معمولی مانند زئولیت‌ها و سیلیکاژل‌ها از ظرفیت جذب آب کم رنج می‌برند و یا برای جذب آب به فرایندهای انرژی‌بر نیاز دارند [۱۹۸،۱۹۹]. *یاغی، وانگ* و *همکاران* در شرکت خود Water Harvesting ,In با عنوان WaHa از سه روزنه متمایز MOF-801، که می‌توانند مولکول‌های آب را در خود جای بدهد برای توسعه یک دستگاه بسیار کارآمد مبتنی بر MOF برای جمع‌آوری آب از جو استفاده کردند. دستگاه مجهز به یک لایه MOF یک میلی‌متری است که هر کیلوگرم، ۲/۸ لیتر آب را در روز به طور مدام تحت دمای ۳۵ درجه سلسیوس (۱ کیلو وات بر متر مربع) جمع‌آوری می‌کند [۲۰۰]. از دیگر چارچوب‌های فلز-آلی مناسب، MOF-303 است. این MOF میکرو متخلخل آبدوست، آلومینیوم پیرازول دی‌کربوکسیلات است که عملکرد استثنایی به عنوان یک جمع‌آور آب با ظرفیت دریافت ۴۰٪ وزنی در بازه رطوبت نسبی ۲۰ تا ۴۰٪ از خود نشان داده‌است. همچنین چرخه‌های جذب و واجذب سریع در حد دقیقه دارد. عملکرد MOF-303 تحت شرایط واقعی در کویر موهاوی[۳] مورد بررسی قرار گرفته و منجر به تولید روزانه ۰/۷ تا ۱ لیتر آب در هر کیلوگرم MOF شده‌است. میزان جمع‌آوری آب از جو به ازای هر بسته دارای MOF، برابر با ۳/۵ کیلوگرم با بازده ۹۴٪ گزارش شده‌است [۲۰۱،۲۰۲].

یک MOF آبدوست دیگر با پتانسیل بالا برای تجاری‌سازی در مقیاس صنعتی، CAU-10-H با مرکز فلزی آلومینیوم است که به دلیل پایداری چرخه استثنایی ۱۰۰۰۰ چرخه تحت شرایط کار تبدیل دیجیتال آنالوگ[۴] (ADC)(کولرهای مبتنی بر جذب) قابلیت بالایی را از خود نشان می‌دهد. روش سنتز پایلوت این ساختار (سنتز به مقدار ۵۰۰ گرم) مبتنی بر آب با ۵ درصد اتانول است که با استفاده از ایزوفتالیک اسید سنتز می‌شود. در این روش سنتز، DMF حذف شده‌است. این ترکیب بازده ۹۵٪ از خود نشان می‌دهد [۴۵،۲۰۳]. همچنین شرکت MOF Technologies، چارچوب فلز-آلی آلومینیوم فومارات را با مساحت سطح بیش از ۹۰۰ متر مربع بر گرم را تولید کرده‌است. این شرکت ادعا می‌کند که این فراورده دارای پایداری گرمایی و آب‌دوستی چشمگیری است که آن را برای استفاده

(۱) Volatile organic compounds
(۲) Micro Electro Mechanical Systems
(۳) Mojave desert
(۴) Analog Digital Conversion

در مبدل‌های گرمایی و کاربردهای تبدیل حرارت مبتنی بر جذب مناسب می‌سازد [۲۰۴]. شرکتBASF نیز در زمینه رطوبت‌گیری جذبی فعال بوده‌است. در دستگاه ساخته شده توسط این شرکت، به طور انتخابی رطوبت برروی یک MOF جذب می‌شود و در نتیجه مصرف برق دستگاه کاهش می‌یابد. در شرایط مناسب، یک سامانه خشک‌کن هوای مبتنی بر MOF، می‌تواند منجر به کاهش ۵۰ تا ۶۰ درصدی مصرف انرژی شود که معادل صرفه جویی هزاران کیلووات ساعت در سال در واحدهای اداری استاندارد است. در مقایسه با سیلیکاژل‌ها (مواد جاذب موجود)، MOFها قادر به دستیابی به چگالی انرژی حجمی ۱/۵ تا ۲ برابر بالاتر هستند (که کوچک‌سازی دستگاه را قادر می‌سازد)، در حالی که ضریب عملکرد ۲۷٪ بالاتر را نیز نشان می‌دهند [۴۳،۲۰۵]. دانشگاه برکلی[۱] کالیفرنیا، یک دستگاه جمع‌آوری آب پیشرفته ساخته است که با دمیدن هوای محیط روی یک کارتریج پر از MOF، که در داخل یک جعبه پلکسی گلاس است، کار می کند. MOF آب را از هوای خشک استخراج می‌کند. بخار آب غلیظ از طریق یک لوله به یک کندانسور هدایت می‌شود. این فرایند نوآورانه، تولید آب آشامیدنی را تنها با استفاده از پنل‌های خورشیدی و باتری، حتی در مناطق بسیار خشک مانند صحرای موهاوی (شکل ۲۱) ممکن می‌سازد [۲۰۶].

شکل ۲۱ - شماتیک دستگاه جمع‌آوری آب دانشگاه برکلی M.P.U [۲۰۶].



۱- متیل سیکلوپروپن

شکل ۲۲ - شماتیک عملکرد TruPick™ [۲۱۲].

بسته‌بندی و صنایع غذایی

فرایند فساد مواد غذایی یک عامل بزرگ برای هدر رفتن مواد غذایی و مسمومیت غذایی است. مطالعه ها نشان داده‌است که به تقریب یک سوم مواد غذایی تولید شده، در سراسر زنجیره تأمین مواد غذایی هدر می‌رود. عوامل اصلی که به هدر رفتن مواد غذایی کمک می‌کنند بین کشورهای در حال توسعه و توسعه یافته اندکی متفاوت است. در کشورهای توسعه یافته، ضایعات مواد غذایی به طورعمده به دلیل استانداردهای کیفی ناکافی در نگهداری و بسته بندی مواد غذایی است. درحالی‌که، در کشورهای در حال توسعه، محصولات غذایی بی کیفیت، فاسد شدن مواد غذایی و آلودگی، عوامل اصلی هستند. مدیریت زنجیره تأمین مواد غذایی با ارایه قابلیت ردیابی که امکان کنترل کیفیت فراورده ها را بدهد، نقش مهمی در صنایع غذایی بازی کرده‌است که در حوزه فناوری‌های نوین MOFها می‌توانند کمک شایانی به این حوزه داشته‌باشند [۲۱۰-۲۰۷]. در حوزه بسته‌بندی، شرکت NovoMOF با جذب اتیلن راهکاری برای بهبود عمر مفید مواد غذایی بسته‌بندی شده ارایه می‌دهد [۴۵]. همچنین شرکت MOF Technologies یک چارچوب فلز-آلی را به فروش می‌رساند که توسط شرکت بسته‌بندی و نگهداری میوه Decco در سامانه‌ها برای کند کردن و دیر رسیدن میوه استفاده می‌شود. در TruPick™ مطابق شکل ۲۲، مکانیسم به این گونه است که ۱- متیل سیکلوپروپن[۲] آزاد شده از MOFها به گیرنده‌های اتیلن در میوه متصل می‌شود و فرایند رسیدن را کند می‌کند [۲۱۱،۲۱۲].

حوزه بهداشت و سلامت

Merck KGaA، Darmstadt آلمان یک شرکت پیشرو در علم و فناوری است که در زمینه بهداشت، علوم زیستی و مواد فعالیت می‌کند. این شرکت به تقریب ۵۷۰۰۰ کارمند در سراسر جهان دارد و فروش ۱۶/۲ میلیارد یورویی در۶۶ کشور در سال ۲۰۱۹ داشته‌است. Sigma Millipore، شرکت تجاری علوم زیستی این شرکت در امریکا و Versum Materials وابسته به Merck KGaA، Darmstadt در آلمان هستند [۲۱۳،۲۱۴]. این شرکت یک فناوری انقلابی به نام فناوری اسفنج بلوری[۳] برپایه MOFها توسعه داده‌است. این نوآوری امکان تجزیه و تحلیل ساختار مولکولی سریع‌تر و مستقیم‌تر را فراهم می‌کند، که می‌تواند برای نمونه‌ها در مقیاس کم‌تر از میکروگرم قابل استفاده باشد [۲۱۵]. فناوری اسفنج بلوری یک پیشرفت در زمینه تجزیه و تحلیل ساختار مولکولی است که پتانسیل تغییر گسترده‌ای را در پژوهش و صنایع گوناگون دارد. اساس این فناوری برپایه یک گروه ویژه از ساختارهایMOFها استوار است، که توسط دکتر *ماکوتو فوجیتا*[۴] از دانشگاه توکیو اختراع شده و توسط شرکت Merck KGaA، Darmstadt، برای فناوری اسفنج

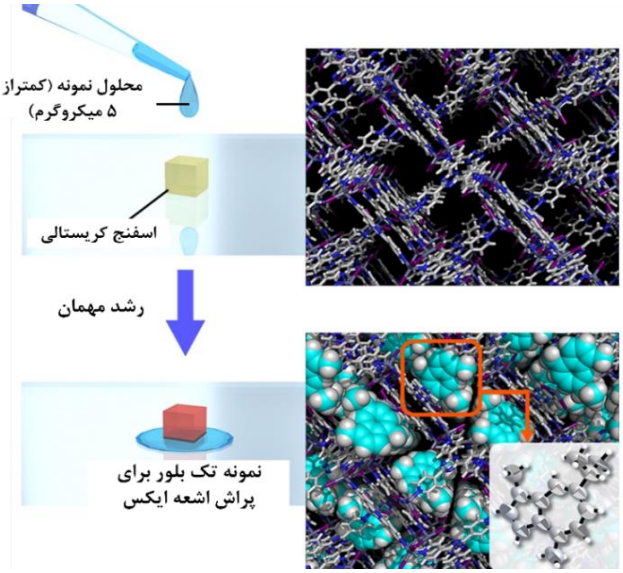
(۱) Berkeley
(۲) 1-Methylcyclopropene
(۳) Crystalline sponge
(۴) Makoto Fujita

بلوری خود به کار گرفته شده‌است. همان‌گونه که در شکل ۲۳ نشان داده شده‌است، فناوری اسفنج بلوری، بدون نیاز به بلورشدن مولکول مورد نظر، اطلاعات چگالی بلورشناسی پرتو ایکس و حساسیت مورد نیاز برای تجزیه و تحلیل مواد طبیعی و آلاینده‌ها را ارایه می‌کند. بلورها یا "میزبان‌ها"، مجموعه‌های فلزی سه‌بعدی متخلخل هستند که دارای مولکول‌های حلال یا تحلیل‌گر در روزنه های خود می‌باشند. در طول فرایند خیساندن، مولکول هدف "مهمان" توسط اسفنج جذب می‌شود و به دلیل تعاملات بین‌مولکولی با چارچوب فلز-آلی سه‌بعدی به صورت منظم، مرتب می‌شود. مولکول‌های مهمان، که در روزنه های میزبان، جهت‌یافته‌اند، می‌توانند توسط پراش پرتو ایکس تجزیه و تحلیل شوند. این "بلورهای فوری" می‌توانند به سرعت تحلیل شوند، که منجر به بهبودی چندین برابری در زمان و هزینه مورد نیاز برای بلورشناسی سنتی می‌شود. این فناوری به شدت مورد استقبال صنعت داروسازی قرار گرفته‌است [۲۱۷-۲۱۵].

تولید رادیو ایمونو فلز-آلی[۱] یکی دیگر از حوزه‌های جذاب درحال رشد است، RiMO Therapeutics یک شرکت فعال در حوزه سلامت است که اخیرا توانسته برروی پروژهای مبتنی بر MOF سرمایه‌گذاری خوبی را جذب کند. این شرکت ۲۵۰۰۰۰ دلار از صندوق نوآوری دانشگاه شیکاگو دریافت کرده‌است. پلت‌فرم اختصاصی این شرکت تولید رادیو ایمونو فلز-آلی با کارایی پرتودرمانی پرتو ایکس است که به صورت بی سابقه‌ای فرایند رادیوتراپی- رادیودینامیک درمانی (RT-RDT) را افزایش می‌دهد [۲۱۸].

محدودیت‌های رایج در تولید چارچوب‌های فلز-آلی در مقیاس صنعتی

در بررسی بازارهای چارچوب‌های فلز-آلی و تطبیق آن با مقالات و اختراعات چاپ شده تاکنون به وضوح دیده می شود که تعداد کمی از چارچوب‌های فلز-آلی قابلیت تجاری‌سازی دارند. این امر که چه عواملی براین حوزه تأثیر گذار است، می‌تواند رهیافتی برای درک بهتر و اصلاح روندهای سنتزی در حوزه آزمایشگاهی باشد. از دیدگاه علمی (آزمایشگاهی)، هر ساختار جدید که در شرایط واقعی پایدار باشد و ویژگی‌های منحصر به فردی را از خود نشان دهد، می‌تواند در آن زمینه تولید شود. ولی از دیدگاه صنعتی، عدم پایداری و تکرارپذیری، استفاده از اتصال دهنده‌های آلی گران‌قیمت، استفاده از واکنش دهنده‌های فلزی با خورندگی بالا، استفاده از فلزات سمی، استفاده از حلال‌های سمی و پرهزینه، از تولید گسترده MOFها در مقیاس بزرگ و یا پیاده‌سازی آن‌ها در کاربردهای واقعی ممانعت به عمل می‌آورد. افزون بر این هزینه مواد خام، به ویژه لیگاندها، فراهم کردن یک فرایند سنتز پایدار و مقرون به صرفه، هزینه سرمایه‌گذاری دستگاهی



شکل ۲۳- شمای کریستالوگرافی مقدار کمی از نمونه با استفاده از یک اسفنج کریستالی.

و نگهداری آن‌ها، امکان‌پذیری و ایمنی محیطی و عدم وجود ضایعات سمی از دیگر عوامل مهم در ارتقای تولید MOFها از مقیاس آزمایشگاهی به مقیاس صنعتی می‌باشد. به طور کلی استفاده از اصول شیمی سبز برای توسعه شیوه نامه سبز و مؤثر برای سنتز MOFها بسیار حیاتی است [۲۲۱-۲۱۹].

چالش‌های زیست‌محیطی MOFها به طورعمده به استفاده از مواد اولیه سمی و خطرناک، فرایندهای تولید انرژی‌بر، پایداری پایین در برابر شرایط محیطی و مشکلات دفع این مواد مربوط می‌شود. بسیاری از MOFها از فلزهای سنگین و مواد شیمیایی سمی مانند سرب، کادمیوم و کروم استفاده می‌کنند که در صورت نشت یا تخریب، می‌توانند برای محیطزیست و موجودات زنده خطرناک باشند. همچنین، فرایندهای تولید MOFها به طورمعمول انرژی زیادی مصرف می‌کنند و اگر این انرژی از منابع غیر تجدیدپذیر تأمین شود، می‌تواند به تولید گازهای گلخانه‌ای و آلودگی هوا منجر شود. از طرف دیگر، بسیاری از MOFها در برابر شرایط محیطی همچون دما و رطوبت ناپایدارند و در صورت تخریب، محصولات جانبی سمی تولید می‌کنند که به آلودگی محیطزیست کمک می‌کند. مشکل های دیگری همچون اثرات منفی بر تنوع زیستی در صورت ورود این مواد به محیط‌های طبیعی، همچنین تجزیه‌ناپذیری و دشواری‌های دفع این مواد پس از پایان عمر مفیدشان از دیگر چالش‌های زیست‌محیطی هستند. این مسائل نشان می‌دهند که برای استفاده پایدار از MOFها در مقیاس‌های صنعتی، بهبود فرایندهای تولید و بازیافت و همچنین توسعه MOFهایی با ویژگی‌های زیست‌محیطی بهتر ضروری است.

(۱) Metal-Organic (RiMO) technology

مواد مورد مصرف

یک پارامتر مهم در صنعتی شدن، انتخاب حلال مناسب و اقتصادی است. زمانی که سنتز و تولید در مقیاس صنعتی در نظر گرفته می‌شود، حجم زیادی از حلال‌ها مصرف می‌شود، حلال بر روی پارامترهای زیست‌محیطی، بر روی ایمنی فرایند سنتز، برروی هزینه تمام شده محصول و کیفیت فراورده های نهایی به شدت تأثیر گذاراست [۴۶]. حلال‌های با نقطه جوش بالا برای فعال‌سازی نیازمند مصرف انرژی زیادی هستند که به تبع آن هزینه کل افزایش می‌یابد، بنابراین، باید از به‌کارگیری آن خودداری کرد. حلال‌های سمی، نیازمند اتخاذ اقدامات ایمنی سخت است که محدودیت‌های عملیات زیادی را پیش می‌آورد. برای جلوگیری از هرگونه مسائل ایمنی و حذف خطرها و سمیت‌های زیست‌محیطی، دارای اهمیت است که حلال سمی را با حلال‌های غیرسمی، غیرآتش‌زا، سازگار با محیط زیست و اقتصادی جایگزین کنیم. به عنوان نمونه، استفاده از DMF، (N-N' – دی متیل فرم آمید) به عنوان حلال یا HF (هیدروفلوئوریک اسید) به عنوان تنظیم‌کننده به دلیل سمیت و خورندگی، باید اجتناب شود [۴۵]. شرکت BASF در سنتز مقیاس بزرگ Alfumarate (Basolite A520)، از به کارگیری حلال DMF خودداری کرد و به جای آن آب را جایگزین کرده‌است [۴۳]. نکته دیگر که در انتخاب حلال باید به آن توجه کرد این است که حلال نه تنها در مرحله سنتز ممکن است نیاز باشد، بلکه برای مرحله های شستشو و تصفیه نیز مورد نیاز است. این ممکن است منجر به افزایش زیاد مصرف حلال شود که در برخی موردها، نیاز به مراقبت خاص برای فرایند فعال‌سازی دارد تا مولکول‌های حلال را به‌طور کارآمد از داخل حفره‌ها جدا کند [۷۶]. جداسازی کردن حلال از چارچوب‌های فلز–آلی کارایی آن را به طور چشم گیری کاهش می‌دهد. دسته جدید از حلال‌ها مانندحلال‌های یوتکتیک عمیق[۱]، می‌توانند راهگشا باشند [۲۲۲].

پارمتر مهم دیگر در سنتز صنعتی MOFها استفاده از نمک‌های فلزی مناسب است. انتخاب نمک فلزی اهمیت بسیاری در ایمنی، کنترل، سمیت، و هزینه تولید MOFها دارد. در مقیاس آزمایشگاهی به طورعموم از نیترات‌ها یا کلریدهای فلزی به دلیل ویژگی‌های بازفعالیت و حلالیت بالایشان در حلال‌های متداول استفاده می‌شود. این درحالی است که در مقیاس بزرگ نیترات‌های فلزی بسیار اکسنده هستند که در هنگام تولید، باعث ایجاد خطر اکسیداسیون انفجاری می‌شوند. کلریدهای فلزی نیز بسیار خورنده هستند و نیاز به تجهیزات مقاوم به خوردگی دارند که هزینه سرمایه‌گذاری را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهند. از نظر اقتصادی، استفاده از جایگزین‌های ایمن تری مانند استات‌ها، کربنات‌ها، اکسیدها و سولفات‌ها دارای اهمیت است. با این حال، بیش تر این منابع فلزی دارای حلالیت ناکافی در آب هستند. در مورد استات‌ها نیز فرایند هیدرولیز می‌تواند آزار دهنده باشد [۲۱۹]. با این حال شرکت BASF در سال ۲۰۱۲میلادی، ترکیب آلومینیوم–فومارات (Basolite A520) را با استفاده از آلومینیوم سولفات به جای آلومینیوم کلرید یا نیترات با بهره بالا به دست آورده است. نکته دارای اهمیت دیگر سمیت خود فلز استفاده شده‌است. بر اساس مطالعه های موجود در زمینه سمیت‌سنجی، فلزات Al، Ca، Fe، Mg، Zn، Ti و Zr از نظر زیست‌محیطی به عنوان فلزات ایمن محسوب می‌شوند. بنابراین، هنگامی که سنتز مقیاس بالا و صنعتی مواد در نظر گرفته می‌شود، باید تأثیر زیست‌محیطی و همچنین دفع مواد را ارزیابی کرد [۲۲۳]. به طورکلی یکی از حلقه‌های مفقوده در مطالعات MOFها که دانشمندان در مقیاس آزمایشگاهی و مقالات به آن بی توجه هستند، مطالعه ارزیابی چرخه عمر[۲] (LCA) درMOFها است. LCA یک روش‌شناسی است که برآورد تأثیر زیست‌محیطی یک محصول در همه مرحله های چرخه زندگی آن را با در نظر گرفتن مواد اولیه، کارگاه، حمل و نقل، دفن، بازیافت و استفاده دوباره انجام می‌دهد. اصول و مرزهای یک مطالعه LCA توسط استانداردهای ISO تعیین می‌شوند: ISO 14040: 2006 و ISO 14044: 2006 [۲۲۴،۲۲۵]. بیش تر نمک‌ها یا اکسیدهای فلزی که برای ساخت MOFها استفاده و یا پیشنهاد می‌شود، به طورعمده در صنایع بزرگ دیگری نیز به کار می‌روند، بنابراین تولید صنعتی آن‌ها در حال انجام است. پس در حال حاضر پذیرفته شده‌است که هزینه تولید MOFها به طورعمده به هزینه لیگاند وابسته‌است. بنابراین برای صنعتی کردن از مرحله ابتدایی باید در نظر گرفته شود که از لیگاندهایی استفاده شود که ارزان، غیر سمی و در حال تولید تجاری باشند. از جمله لیگاندهای تجاری در دسترس می‌توان به ترفتالیک اسید، تریمزیک اسید، فوماریک اسید و ایزوفتالیک اسید اشاره کرد که به طور گسترده در سنتز MOFها استفاده می‌شوند [۲۲۶،۲۲۷]. برای نمونه در سنتز مقیاس بالای CAU-10-H از لیگاند ایزوفتالیک اسید استفاده شده‌است [۵۵]. یک رویکرد دیگر در این حوزه که به شدت مورد استقبال صنعتگران قرار می‌گیرد، استفاده از پسماند بطری‌های پلی‌اتیلن ترفتالات، لیگاندهای مشتق‌شده از منابع زیست توده یا گیاهی با تأثیر زیست‌محیطی پایین و به طور کلی ضایعات صنعتی و کشاورزی است. مطالعات نشان داده‌است که UiO-66(Zr) که از PET دورریخته سنتز شده‌اند، ویژگی‌های متناسب با UiO-66(Zr) سنتز شده از ترفتالیک اسید تجاری را نشان می‌دهند [۲۲۸، ۲۲۹]. MOFها چون MIL-160، MIL-53-muc، MIP-211 نمونه‌های برجسته‌ای از MOFهای هستند که از لیگاندهای آلی مشتق‌شده از زیست‌توده ساخته شده‌اند [۲۳۰،۲۳۱]. یک نکته مهم دیگر این است که باید تا جای ممکن از هرگونه مواد کمکی (مانند حلال‌ها، تنظیم‌کننده‌ها، عوامل جدایی‌کننده و غیره) اجتناب شود.

(۱) Deep eutectic solvents

(۲) Life cycle assessment

جدول ۸ - مزایا و معایب روش‌های مرسوم برای تجاری سازی MOFها.

روش سنتز	مزایا	معایب
هیدرو و سولوترمال	✓ توانایی تولید تک بلورهای با کیفیت بالا ✓ تسهیل کشف ساختارهای جدید ✓ حل شدن بهتر و مفیدترلیگاندها ✓ پایداری بهتر فازهای ناپایدار یا فازهای سینتیکی	✓ تحت فشار خود به خودی انجام می‌شود. ✓ افزایش هزینه سرمایه به دلیل استفاده از راکتورها/لوازم جانبی خاص (مثلاً اتوکلاوها با پوشش تفلون). ✓ نیاز به نسبت پرکردن کمتر نسبت به حجم راکتو
مکانوشیمیایی	✓ مناسب برای سنتز جریان پیوسته. ✓ سنتز در دمای اتاق. ✓ مدت زمان کوتاه واکنش‌ها. ✓ سنتز تقریباً بدون حلال. ✓ هزینه کمتر نسبت به روش‌های سنتی. ✓ تولید مواد شکل‌دار به عنوان محصولات نهایی. ✓ بازده حجمی فضایی بالا	✓ فرایند فعال‌سازی همچنان برای برخی سیستم‌ها که ممکن است از حلال‌ها استفاده کنند، مورد نیاز است. ✓ برای همه MOFها قابل اجرا نیست.
روش پاشش خشک	✓ مناسب برای سنتز جریان پیوسته. ✓ سنتز و همچنین شکل‌دهی محصولات نهایی. ✓ توزیع اندازه ذرات قابل بهینه‌سازی است. ✓ حلال قابل بازیابی است. ✓ بازده حجمی فضایی بالا.	✓ برای برخیMOF ها، بلورینگی پایین یا تخلخل کم وجود دارد. ✓ به دلیل کوتاهی زمان واکنش، برای تمامی سیستم‌ها قابل اجرا نیست. ✓ ممکن است برای دستیابی به تخلخل بالا به فعال‌سازی حرارتی نیاز باشد
روش مایکروویو	✓ مدت زمان واکنش‌ها کوتاه‌تر است. ✓ نرخ‌های گرمایش سریع‌تر. ✓ نیاز انرژی کمتر.	✓ تشکیل اندازه‌ها ذرات کوچک‌تر می‌تواند منجر به فرایندهای شستشو، فیلتراسیون و شکل‌دهی پیچیده‌تر شود
الکتروشیمیایی	✓ مدت زمان واکنش‌ها کوتاه‌تر است. ✓ سنتز در دمای محیط. ✓ سنتز بدون استفاده از نمک.	✓ افزایش هزینه و کاهش سازگاری با محیط زیست به دلیل استفاده از حلال‌های سمی دررسوب‌گذاری کاتدی
سونوشیمیایی	✓ سرعت بلورینه شدن سریع‌تر. ✓ ذرات کوچک‌تری می‌توانند تشکیل شوند. ✓ پتانسیل بالا برای کاربردهای بیولوژیکی که در آن‌ها آزادسازی کنترل‌شده مولکول‌های درمانی مورد نیاز است.	✓ برای همه سیستم‌های MOF قابل اجرا نیست (حلالیت، واکنش‌پذیری و غیره)
سنتز درشرایط محیط	✓ کنترل بیشتر بر روی محصولات. ✓ عدم وجود فشار افزایشی. ✓ کنترل بیشتر بر حجم راکتور (خصوصاً برای دماهای زیر نقطه جوش). ✓ امکان استفاده از راکتورهای ارزان‌تر	✓ حلالیت پایین‌تر واکنش‌دهنده‌ها و کریستالیته کمتر در مقایسه با شرایط سولو/هیدروترمال

هر گونه پردازش پس از سنتز همراه با مصرف انرژی بوده و در نتیجه هزینه کل فرایند را افزایش خواهد داد و احتمالاً تأثیر زیان باری بر محیط زیست نیز خواهد گذاشت [۷۶].

روش‌های سنتزی

روش تولید MOFها باید به گونه‌ای طراحی شود تا پس از افزایش مقیاس، ویژگی‌ها و کارایی ماده (مانند بلورینگی، نرخ نقص‌های ساختاری و غیره) حفظ شود و همه نیازهای ایمنی (شامل اندازه ذرات برای جلوگیری از خطرهای کار با نانوذرات و غیره) را برآورده کند. افزون بر این، مرحله فعال‌سازی هم باید با مصرف انرژی کم‌تر انجام شود. به طور کلی انتخاب روش‌های سنتز "بدون حلال"، هزینه، تأثیر زیست‌محیطی و سمیت را کاهش می‌دهند. در جدول ۸ مزایا و معایب روش‌های مرسوم برای تجاری سازی بیان شده‌است [۴۵]. نکته مهم دیگر در مسیر سنتز، فرایند شستشو است. گاهی حضور اتصال دهنده‌های آلی یا یون‌های باقی‌مانده از پیش‌ماده‌های نمک فلزی که در درون روزنه ها یا در سطح خارجی ذره ها گرفتار شده‌اند، ممکن است به بسته شدن سایت‌های باز MOF منجر شود. برای جدا کردن رسوب از محلول مادر، تجهیزات و روش‌های گوناگون جداسازی جامد- مایع (سانتریفیوژ، چرخاب، فیلترها و اتاق‌های ترکیب) وجود دارد. با این حال، کارایی این تجهیزات و روش‌ها و البته هزینه، با توجه به چگالی و غلظت MOFها باید ارزیابی شود. استفاده از حلال‌های مناسب یا کلسینه کردن برای حذف ترکیبات باقی مانده به طورمعمول رایج است. به جای کلسیناسیون که خطرات مهمی برای MOFها ایجاد می‌کند، حل شدن مواد باقی‌مانده درساختارMOFها در حلال‌های سبز برتری دارد، زیرا MOFها پایداری گرمایی پایین‌تری

نسبت به مواد متخلخل معدنی دارند. استفاده از کربن دی‌اکسید فوق‌بحرانی یک روش جایگزین مناسب برای فعال‌سازی است که به طور معمول MOFهایی با ظرفیت جذب بالا را فراهم می‌کند. یخ‌زدایی نیز، یکی از فرایندهای تخلیه با دمای پایین است که شامل یخ‌زدایی مواد و کاهش فشار بوده که می‌تواند حلال‌های باقی‌مانده را حذف نموده و تخلخل مواد را بالا ببرد [۲۳۲،۲۳۳].

شرایط محیطی

در فرایند صنعتی شدن چارچوب‌های فلز–آلی، فشار و دما که شامل نرخ گرمایش و نرخ انتشار حرارت در سیستم گرمایش و طراحی راکتور هستند، زمان واکنش، غلظت محلول، نسبت مولی ترکیب‌شونده‌ها، pH، مواد افزودنی (بازها، اسیدها، مهارکننده‌ها و غیره) و حتی در برخی موارد ترتیب اضافه کردن واکنش دهنده‌ها و حلال‌ها می‌تواند مهم باشد. این پارامترها بر حلالیت ترکیب‌شونده‌ها، واکنش فلز–لیگاند، فرایندهای بلورینه شدن، روند هسته‌زنی و رشد تأثیر گذارند، بنابراین می‌توانند برروی MOF نهایی تأثیر داشته باشند. این اثرات به ویژه زمانی که از سامانه، فلز–لیگاند چندین ساختار و پلی‌مورف ساخته می‌شوند، بیشتر دارای اهمیت است. چرا که امکان تولید محصولات ناخواسته مانند جامدات آمورف، اکسیدها یا هیدروکسیدهای فلزی وجود دارد. تأثیر این پارامترها ممکن است در مقیاس‌های بالا خیلی بیشتر و بارزتر دیده شود. شرایط محیطی همچنین تأثیر مستقیمی بر بهره وری و STY نهایی واکنش، اندازه بلور و شکل مواد دارد. بنابراین، فرایند افزایش مقیاس باید با یافتن شیوه نامه‌ای که تمام ویژگی‌ها (سطح، بلورینگی، ریخت‌شناسی، اندازه متوسط و غیره) جامد را حفظ کند، صورت پذیرد که این امر کاری آسان نیست. با این حال، با کم کردن تعداد پارامترهای سنتز به عنوان نمونه، اجتناب از انتخاب چندحلال، استفاده از پیش‌ماده‌های ساده که تحت شرایط محیطی قرار نمی‌گیرند، انتخاب روشی که نیاز به دما و فشار کنترل شده نباشد، می‌توان گامی به سوی صنعتی‌سازی برداشت [۴۵،۲۱۹،۲۳۴].

همان‌گونه که پیش تر نیز اشاره شده‌است یک پارامتر مهم برای بررسی فرایند صنعتی شدن سنتز بازده زمان – فضا STY است. بازده زمان – فضا به مفهومی اشاره دارد که هم ملاحظات فضایی و هم زمان را در یک زمینه خاص ترکیب می‌کند. به عبارت ساده‌تر، این معیاری است که هم جنبه‌های فضایی و هم زمانی یک سیستم یا فرایند را در نظر می‌گیرد. تصور کنید که در حال تلاش برای به حداکثر رساندن کارایی یک فرایند تولید هستید. بازده زمان– فضا نه تنها میزان محصولی که می‌توانید در یک زمان معین بسازید، بلکه فضای فیزیکی مورد نیاز برای تولید را نیز در نظر می‌گیرد [۲۳۵،۲۳۶]. در اصل، STY روشی برای نگریستن به بهره‌وری است که هم مقدار تولید شده و هم منابع (فضا و زمان) مورد استفاده در فرایند تولید را در نظر می‌گیرد. این یک مفهوم مفید در زمینه‌های گوناگون، از جمله تولید، فناوری و مدیریت پروژه است، که در آن بهینه سازی فضا و زمان برای کارایی بسیار مهم است. در سنتز صنعتی چارچوب‌های فلز–آلی، این نسبت به مقدار MOF تولیدشده بر حجم مخلوط واکنش در واحد زمان اشاره دارد. به طورمعمول با واحد $kg/m^3.day$ بیان می‌شود. نسبت زمان– فضا نشان‌دهنده قابلیت اجرایی فرایند است. بنابراین یک سنتز با STY بزرگتر اقتصادی‌تر است. مقدارهای STY برخی از MOFها در جدول ۹ آورده شده‌اند، این فرایند بدون در نظر گرفتن مراحل شستشو می‌باشد [۴۵].

افزون بر STY، برای تجاری‌سازی MOFها، نیاز به بررسی دقیقی در زمینه‌های تکنیکی–اقتصادی[1] و به ویژه زمانی که تولید از مقیاس آزمایشگاهی به مقیاس پایلوت یا صنعتی منتقل می‌شود، وجود دارد. متأسفانه در بررسی های پژوهشی این جنبه از کار توسط پژوهشگران مغفول می‌ماند. برای چارچوب‌های فلز– آلی، مقاله های کمی وجود دارد که به این حوزه می‌پردازد. برای انجام این کار، پژوهشگران به طورمعمول بر تولید مقیاس میانی در سطح آزمایشگاه (چند صد گرم) تمرکز می‌کنند و شرایط بهینه‌سازی شده‌ی نمونه‌ای را برای صنایع توسعه می‌دهند [۱۴۳،۲۳۷،۲۳۸].

شکل‌دهی فرایندی MOFها

در بیش تر روش‌های سنتز معمول، MOFها به صورت پودر به دست می‌آیند. استفاده از پودرها به دلایلی از جمله مشکلات در کنترل، انتقال حرارت، مشکلات فشار در طی آزمایش‌های جذب، ظرفیت حجمی پایین، استحکام مکانیکی کم برای کاربردهای گوناگون، در صنعت مشکل است. بنابراین، برای استفاده از MOFها در صنعت، یک شیوه نامه مناسب برای شکل‌دهی ضروری است. بسته به کاربرد نهایی و یا نیازهای فرایند، می‌توان از روش‌های گوناگون شکل‌دهی استفاده کرد. جامدات متخلخل معمولاً به شکل‌های گوناگونی مانند فیلم، اکسترودات، کره‌ها، دانه‌ها و مونولیت‌ها شکل می‌گیرند. تکنیک‌های گوناگون برای شکل‌دهی MOFها شامل اکستروژن و اسفرنیزاسیون، پالت‌سازی، گرانولاسیون تر و خشک، روش‌های سل–ژل، می‌باشند. متداول‌ترین و اقتصادی‌ترین تکنیک‌های شکل‌دهی MOF در مقیاس صنعتی گرانولاسیون تر و اکستروژن با استفاده از مواد افزودنی و چسب‌زننده هستند که ویژگی‌های اولیه MOF را در حد امکان حفظ کنند. پارامتر مهم در این روش‌ها انتخاب چسب‌زننده‌ها است. به عنوان نمونه، زئولیت‌ها با استفاده از چسب‌زننده‌های معدنی یا آلی (سیلیکا، آلومینا، تترا متیل اورتو سیلیکات، متیل سیلوکسان، اکسیدهای فلزی و غیره) شکل‌دهی می‌شوند.

(۱) Techno-economic Analysis

جدول ۹ - مقادیر STY برخی از MOFها

MOF	روش‌های سنتز	واکنش‌دهنده‌ها	حلال‌ها	بازده [٪]	STY [kg. m^{-3}. day^{-1}]
HKUST-1	راکتور Tubular flowبا حرارت مایکروویو	نیترات مس (II)	DMF	۹۶	۶۴۸۰۰
	راکتور T-piece با فرایند پس حرارتی (سنتز جریان پیوسته)	نیترات مس (II)	اتانول	۱۰۰	۴۵۳۳
	راکتور فرایند پیش حرارتی (سنتز جریان پیوسته)	نیترات مس (II)	DMF و اتانول	N/A	۴۳۹۹
	فشار محیطی (سنتز ناپیوسته)	استات مس (II)	آب	۸۴/۸	۲۰۳۵
	اسپری حرارتی (drying spray)	نیترات مس (II)	آب و اتانول	۶۴	۴۹۴
	الکتروشیمیایی	صفحه مس	متانول	N/A	۲۲۵
	میکروفلویدیک	نیترات مس (II)	DMF، آب، و اتانول	۶۸	۵/۸
	راکتور ستونی (سنتز جریان پیوسته)	نیترات مس (II)	اتانول	N/A	۷۳۰
Zif-8	راکتور پیش حرارتی (سنتز جریان پیوسته)	استات روی	آب	N/A	۳۸۷۵
	اسپری حرارتی (drying spray)	نیترات روی	متانول	۱۷	۶۹/۴
UiO-66	راکتور Tubular flowبا حرارت مایکروویو (سنتز جریان پیوسته تحت تابش مایکروویو)	کلرید زیرکونیوم (IV)	آب و DMF	۹۴	۷۲۰۴
	سولوترمال با حرارت مایکروویو	کلرید زیرکونیوم (IV)	آب و DMF	۷۸	۲۲۴۱
	راکتور T-piece با فرایند پسا حرارتی(سنتز جریان پیوسته)	کلرید زیرکونیوم (IV)	DMF	۶۷	۶۷۲
Al-fumarate	سنتز با راکتور ناپیوسته تحت فشار محیطی	سولفات آلومینیوم	آب	N/A	۵۳۳۹
	سنتز ناپیوسته	کلرید آلومینیوم	آب و اتانول (برای شستشو)	۹۴	۲۳۸
MIL-53	راکتور Tubular flowبا حرارت مایکروویو (سنتز جریان پیوسته)	نیترات آلومینیوم	DMF	۶۵	۳۶۱۸
	راکتور ستونی (سنتز جریان پیوسته)	نیترات آلومینیوم	آب	۸۶	۱۳۰۰
Fe-BTC	اسپری حرارتی (drying spray)	کلرید آهن (III)	اتانول	N/A	۶۴
	الکتروشیمیایی	هیدروکسید آهن	اتانول	N/A	۲۰
MOF-74	سنتز با راکتور ناپیوسته تحت فشار محیطی	استات نیکل (II)	آب	۹۱/۶	۶۸۰
MIL-100	سنتز هیدروترمال با راکتور ناپیوسته	نیترات آهن (III)	آب	۲۰۰ L	۱۷۰۰
MIL-160	سنتز در فشار محیطی	استات هیدروکسید آلومینیوم	آب	۹۳	۱۸۵
MOF-303	سنتز با راکتور ناپیوسته	کلرید آلومینیوم هگزا هیدراته	آب و اتانول (برای شستشو)	۹۱	۱۷۹/۵
CAU-10	سنتز با راکتور ناپیوسته	سولفات آلومینیوم و آلومینیوم سدیم	آب و اتانول	۹۳	۱۳۷/۷
	سنتز با راکتور ناپیوسته	سولفات آلومینیوم	آب و اتانول	۲۹	۳۰۵
CAU-23	سنتز با راکتور ناپیوسته	کلرید آلومینیوم شش آبه	آب و اتانول	۸۴	۲۸۹

گرانولاسیون یکی از روش‌های اولیه شکل‌دهی MOF است که ذرات پودری MOF را با استفاده از گرانولاتور، سانتریفیوژ، سرنگ و دیگر ابزارها به دانه‌های بزرگ تبدیل می‌کند. فرایند گرانولاسیون می‌تواند به صورت خشک یا تر انجام شود، که بسته به استفاده از حلال یا چسب می‌باشد. به دلیل شکنندگی و انعطاف‌پذیری ساختار MOF، گرانولاسیون "تر" بیشتر رایج است. در این فناوری، چسب‌ها به عنوان افزودنی‌های کمکی عمل می‌کنند، اما باید از تأثیر منفی این افزودنی‌ها بر روی سایت‌های فعال و اسید لوییس MOF جلوگیری شود. مطالعات نشان داده‌اند که استفاده از چسب‌های پلیمری شیشه‌ای مانند پلی‌متیل متاکریلات در فرایند گرانولاسیون تأثیر منفی کمتری بر ظرفیت جذب کربن‌دی اکسید در مواد MOF دارد. در حالی که استفاده از چسب‌های لاستیکی مانند پلی‌اتیلن گلیکول باعث کاهش ظرفیت جذب کربن‌دی اکسید می‌شود. همچنین، استفاده از آلومینا به عنوان چسب و آب به عنوان حلال تأثیر زیادی بر روی سایت‌های فعال شیمیایی و اسید لوییس MOFها ندارد. همچنین پژوهش‌ها نشان داده استفاده از سیلیکا تأثیر منفی زیادی بر عملکرد جذب MOFها ندارد و هیچ‌گونه نفوذی به ساختار منافذ آن‌ها رخ نمی‌دهد. پژوهش‌ها نشان می‌دهد افزودن برخی مواد افزودنی کمکی مانند پلی‌وینیل فرم‌آل (PVFM) و آلژینات کلسیم استحکام مکانیکی و مقاومت به سایش MOFهای شکل‌دهی‌شده را بهبود می‌بخشد.

شکل دهی مواد کربنی متخلخل معمولا با روش کربن‌سوزی در دماهای بالا از مواد پلیمری در قالب‌ها صورت می‌گیرد. با این حال، فناوری‌های نوظهوری برای شکل‌دهی MOFها به شکل‌های غیرمعمول مانند خودشکل‌دهی، شکل‌دهی الگویی و رشد بر روی سطح زیر وجود دارد [۲۳۹، ۲۴۰]. نمونه های از MOFها شکل‌داده شده در شکل ۲۴ نشان داده شده‌است.

چشم‌اندازی از آینده چارچوب‌های فلز–آلی در صنعت

چارچوب‌های فلز–آلی (MOFها) در آینده‌ای نزدیک می‌توانند به یکی از بنیادی‌ترین مواد در صنایع گوناگون تبدیل شوند. این مواد که به دلیل ویژگی منحصر به فردی مانند سطح ویژه بسیار بالا، ساختارهای قابل تنظیم و ظرفیت جذب قابل توجه شناخته شده‌اند، در بسیاری از حوزه‌ها از جمله انرژی، محیط‌زیست، تولید و بهداشت نقشی کلیدی ایفا خواهند کرد. MOFها می‌توانند به‌طور کامل به‌منظور پاسخگویی به نیازهای خاص هر صنعت یا فرایند، سفارشی‌سازی شوند. به‌عنوان نمونه، در ذخیره‌سازی انرژی، این مواد می‌توانند بر اساس نیاز به باتری‌هایی با چگالی انرژی بالا یا زمان شارژ سریع‌تر طراحی شوند. در زمینه پیل‌های سوختی، ساختارهای آن‌ها می‌توانند برای بهینه‌سازی ذخیره‌سازی هیدروژن مطابق با الزامات خاص هر کاربرد تنظیم شوند. همچنین، در جذب کربن دی‌اکسید و دیگر آلاینده‌ها، MOFها می‌توانند با توجه به ویژگی‌های مولکولی گازها یا مواد آلاینده، به‌طور ویژه طراحی شوند تا فرایند جذب و جداسازی را با بیشترین کارایی انجام دهند.

در صنایع شیمیایی، MOFها می‌توانند به‌عنوان کاتالیزگرهای پیشرفته در فرایندهای تولید شیمیایی عمل کنند. به دلیل ساختار خاص خود، این مواد می‌توانند به‌طور انتخابی واکنش‌های شیمیایی را تسریع کنند و ضایعات کمتری ایجاد نمایند. در صنعت شیمیایی، MOFها به دلیل قابلیت‌های سفارشی‌سازی خود می‌توانند به‌عنوان کاتالیزگرهای شیمیایی برای واکنش‌های خاص طراحی شوند. این ویژگی به‌ویژه در واکنش‌های شیمیایی پیچیده که نیاز به کاتالیزگرهای بسیار خاص و انتخابی دارند، مفید است و علاوه بر کاهش مصرف انرژی، کارایی فرایندهای صنعتی را نیز بهبود بخشند. افزون بر این، در زمینه تصفیه آب و فاضلاب، MOFها می‌توانند به‌طور خاص برای جذب آلاینده‌های ویژه‌ای طراحی شوند تا بیش ترین کارایی را در حذف آلاینده‌ها از منابع آبی داشته باشند. در این فرایندها، MOFها می‌توانند ویژگی‌های خود را به‌طور کامل با توجه به نوع آلاینده تطبیق دهند، به‌طوری که راندمان بالا و هزینه‌های پایین‌تری برای تصفیه فراهم شود. این ویژگی‌ها می‌توانند در بسیاری از بخش‌ها، از جمله تصفیه فاضلاب‌های صنعتی، مدیریت آلاینده‌ها و فرایندهای پایدار به‌طور چشمگیری تغییرهای مثبتی ایجاد کنند.

شکل ۲۴ - نمونه‌هایی از محصولات MOF شکل تهیه شده با استفاده از چندین روش شکل‌دهی.

در تولید مواد پیشرفته، MOFها به‌ویژه در صنایع هوافضا و خودروسازی برای طراحی مواد سبک و مقاوم استفاده خواهند شد. MOFها به دلیل ساختار منظم خود می‌توانند برای ایجاد مواد با ویژگی مکانیکی خاص و مطابق با نیازهای دقیق هر صنعت طراحی شوند. این مواد می‌توانند در تولید قطعه‌های ساختاری با وزن سبک و استحکام بالا، به‌ویژه در صنایع حساس مانند هوافضا و خودروسازی به‌کار روند. افزون بر این، MOFها به دلیل قابلیت جذب یا آزادسازی گازها می‌توانند در طراحی سامانه‌های تهویه و تصفیه هوا در فضاپیماها، اتومبیل‌ها و دیگر سامانه‌های بسته به کار گرفته شوند تا محیط‌های داخلی امن‌تر و بهینه‌تر شوند.

یکی از بزرگ‌ترین تحولات آینده MOFها در زمینه حسگرهای هوشمند و فناوری‌های اینترنت اشیاء (IoT) خواهد بود. MOFها با قابلیت‌های خود می‌توانند به‌طور دقیق برای شناسایی گازها، مواد شیمیایی خاص یا تغییرات محیطی طراحی شوند. این ویژگی سفارشی‌سازی به صنایع گوناگون امکان می‌دهد تا حسگرهایی با دقت بسیار بالا برای نظارت بر کیفیت هوا، آلودگی صوتی، دما، رطوبت و سایر پارامترهای محیطی بسازند. MOFها می‌توانند به‌طور خاص برای هر کاربرد از جمله نظارت بر محیط‌های صنعتی، ایمنی، کیفیت غذا و دارو، حتی در تجهیزات پزشکی به‌کار گرفته شوند. این حسگرها می‌توانند به‌طور فوری وضعیت‌ها را شبیه‌سازی کرده و اقدامات پیشگیرانه را امکان‌پذیر کنند. این فناوری‌ها می‌توانند در آینده نقش زیادی در افزایش ایمنی، کارایی و کاهش هزینه‌ها در صنایع گوناگون بازی کنند.

MOFها با پیشرفت در فناوری‌های تولید و کاهش هزینه‌های تولید، قابلیت‌های سفارشی‌سازی خود را در مقیاس‌های بزرگ‌تری ارایه خواهند داد. MOFها به‌ویژه در پیاده‌سازی مفهوم های اقتصاد و بهینه‌سازی مصرف منابع نقش کلیدی بازی خواهند کرد و می‌توانند به صنعتی سبزتر و پایدارتر تبدیل شوند. قابلیت‌های گسترده سفارشی‌سازی و تطبیق‌پذیری MOFها، این مواد را به ابزاری چندمنظوره و انقلابی در دنیای صنعت تبدیل خواهد کرد.

نتیجه‌گیری

بازار جهانی چارچوب‌های فلز-آلی (MOFها) در حال حاضر در مرحله‌ای است که با وجود پتانسیل‌های بالا در زمینه‌های گوناگون صنعتی، با چالش‌های چشمگیری روبرو است. قیمت‌های خرده‌فروشی MOFها، هنوز بالاست و این موضوع به شدت وابسته به تقاضای بازار است. با این حال، اگرچه هزینه‌ها در حال حاضر بالا است، اما با توجه به کاربردهای ویژه و مزایای یگانه MOFها نسبت به مواد تجاری موجود و قابلیت استفاده طولانی‌مدت آن‌ها، این مواد توانایی بالایی برای جذب سرمایه‌گذاری و تجاری‌سازی دارند. برای موفقیت در تولید صنعتی MOFها به صورت پایدار، چندین معیار کلیدی باید در نظر گرفته شود. این معیارها شامل هزینه اجزا، در دسترس بودن مواد اولیه، ایمنی زیست‌محیطی، سمیت، روش‌های شستشو و فعال‌سازی هستند. ارزیابی چرخه عمر MOFها و نیز زمینه‌های تکنیکی-اقتصادی باید در طراحی پروتکل‌های تولید در مقیاس بزرگ مورد توجه قرار گیرد. پیاده‌سازی مسیرهای سنتزی مناسب که STYهای بالا را پیش‌بینی می‌کنند، می‌تواند به کاهش هزینه تولید کمک کند. با این حال، باید توجه داشت که هزینه اتصال‌دهنده‌ها همچنان مهم‌ترین عامل در جلوگیری از کاهش هزینه تولید صنعتی MOFها هستند. همچنین، بهینه‌سازی مسیر سنتزی برای کنترل ریخت‌شناسی، اندازه ذرات و قابلیت تولید دوباره مواد در دسته‌های گوناگون ضروری است. در حال حاضر، سنتز ناپیوسته به عنوان روش اصلی برای تولید MOFها در مقیاس بزرگ مورد استفاده قرار می‌گیرد، ولی سنتز جریان پیوسته به عنوان روش آینده تولید MOF در مقیاس صنعتی در نظر گرفته می‌شود.

این مقاله به بررسی تعدادی از نمونه‌های MOFهای تولید شده در مقیاس پایلوت و صنعتی پرداخته است که پیشرفت‌های قابل توجهی در این زمینه به‌ویژه در راستای کاربردهای صنعتی و تجاری نشان می‌دهد. اگرچه MOFها به‌دلیل ویژگی‌های منحصر به‌فرد خود در زمینه‌هایی مانند ذخیره‌سازی گازها، تصفیه آب، کاتالیز و جمع‌آوری انرژی دارای پتانسیل‌های چشمگیر هستند، اما هنوز در بسیاری از موارد نیاز به تحلیل‌های دقیق‌تری در زمینه‌های گوناگون از جمله تحلیل چرخه عمر، ارزیابی بازده زمانی-فضایی و بررسی ابعاد تکنیکی-اقتصادی دارند که تاکنون به‌طور ناقص و محدود مورد توجه قرار گرفته‌اند. این تحلیل‌ها می‌توانند به تسهیل فرایندهای ادغام MOFها در صنایع گوناگون کمک کنند و موجب بهبود فرایندهای تولید، کاهش هزینه‌ها و بهینه‌سازی کاربردهای صنعتی آن‌ها شوند. تحلیل چرخه عمر یکی از جنبه‌های کلیدی است که می‌تواند در شناسایی و کاهش اثرات زیست‌محیطی ناشی از تولید و استفاده MOFها تأثیرگذار باشد. به‌ویژه در مقیاس‌های صنعتی، تحلیل چرخه عمر می‌تواند به تشخیص مرحله های پرهزینه و آلودگی در فرایندهای تولید کمک کرده و زمینه‌های بهینه‌سازی را شناسایی کند.

از سوی دیگر، ارزیابی بازده زمانی-فضایی می‌تواند به طراحی فرایندهای صنعتی کمک کرده و اثرات عملیاتی را در مقیاس‌های بزرگتر مورد بررسی قرار دهد تا بتوان عملکرد MOFها را در شرایط صنعتی بهبود بخشید. در همین راستا، بررسی ابعاد فنی-اقتصادی MOFها می‌تواند در کاهش هزینه‌های تولید و بهبود فرایندهای مقیاس‌پذیری نقش به سزایی بازی کند. این تحلیل‌ها همچنین به شناسایی فرصت‌ها و تهدیدهای اقتصادی در مسیر تجاری‌سازی این مواد کمک خواهند کرد.

توسعه این نوع تحلیل‌ها نیازمند همکاری و هم‌افزایی بیشتر بین بخش‌های صنعتی و محیط‌های دانشگاهی است تا شکاف‌های موجود در این حوزه شناسایی و برطرف شوند. این همکاری‌ها نه تنها می‌تواند به تسریع پیشرفت‌های فناورانه در زمینه MOFها کمک کند، بلکه زمینه‌ساز ظهور فناوری‌های پایدار مبتنی بر MOF خواهد بود که می‌توانند به‌طور مؤثری به چالش‌های زیست‌محیطی و اقتصادی پاسخ دهند. از آنجایی که MOFها از مواد اولیه خاصی ساخته می‌شوند که ممکن است هزینه‌های بالایی داشته باشند و در مقیاس‌های بزرگ تر مشکلات تأمین و تولید آن‌ها بیش تر به‌چالش کشیده شود، توسعه MOFهایی که از مواد اولیه ارزان‌تر و در دسترس‌تر استفاده می‌کنند، ضروری است. همچنین، توجه به پایداری این مواد در برابر شرایط محیطی و افزایش تجزیه‌پذیری آن‌ها پس از پایان عمر مفیدشان می‌تواند از جنبه‌های مهم در راستای ایجاد فناوری‌های پایدار و کاهش اثرات زیست‌محیطی باشد.

سرانجام، برای دستیابی به موفقیت در تجاری‌سازی MOFها و به‌کارگیری این مواد در صنایع گوناگون، ضروری است که تمرکز اصلی بر روی توسعه فناوری‌های تولید پایدار، کاهش هزینه‌های تولید و بهبود دسترسی به مواد اولیه قرار گیرد. بهبود فرایندهای مقیاس‌پذیری و کاهش وابستگی به منابع اولیه گران‌قیمت می‌تواند به طور چشمگیر در افزایش رقابت‌پذیری MOFها در بازارهای صنعتی مؤثر باشد. افزون بر این، توسعه روش‌های جدید برای بازاریابی و ترویج استفاده از MOFها در صنایع گوناگون می‌تواند به پذیرش سریع‌تر این مواد کمک کند. در نتیجه، این رویکردها می‌توانند موجب پذیرش بیشتر MOFها در صنایع گوناگون و بهره‌برداری از پتانسیل‌های وسیع این مواد در کاربردهای گوناگون مانند ذخیره‌سازی انرژی، تصفیه آب، جذب کربن، کاتالیز، پزشکی، حسگرها، ابرخازن‌ها و حتی کاربردهای انرژی پاک مانند سلول‌های خورشیدی و سلول‌های سوختی شوند.

قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه تهران در این پژوهش به شماره گرنت ۰۱/۱/۳۸۹۸۴۵ تشکر و قدردانی می کنند.

مراجع

[1] Parsaei M., Akhbari K., Kawata S., Computational Simulation of CO_2/CH_4 Separation on a Three-Dimensional Cd-Based Metal–Organic Framework, *Crystal Growth & Design*, **23**: 5705-5718 (2023).

[2] Parsaei M., Akhbari K., Tylianakis E., Froudakis G.E., White J.M., Kawata S., Computational Study of Two Three-Dimensional Co (II)-Based Metal–Organic Frameworks as Quercetin Anticancer Drug Carriers, *Crystal Growth & Design*, **22**: 7221-7233 (2022).

[3] Salimi S., Akhbari K., Farnia S.M.F., Tylianakis E., Froudakis G.E., White J.M., Solvent-Directed Construction of a Nanoporous Metal-Organic Framework with Potential in Selective Adsorption and Separation of Gas Mixtures Studied by Grand Canonical Monte Carlo Simulations, *ChemPlusChem*, **89**: e202300455 (2024).

[4] Bieniek A., Terzyk A.P., Wiśniewski M., Roszek K., Kowalczyk P., Sarkisov L., Keskin S., Kaneko K., MOF Materials as Therapeutic Agents, Drug Carriers, Imaging Agents and Biosensors in Cancer Biomedicine: Recent Advances and Perspectives, *Progress in Materials Science*, **117**:100743 (2021).

[5] Ma Y., Qu X., Liu C., Xu Q., Tu K., Metal-Organic Frameworks and Their Composites Towards Biomedical Applications, *Frontiers in molecular biosciences*, **8:** 805228 (2021).

[6] Ge X., Wong R., Anisa A., Ma S., Recent Development of Metal-Organic Framework Nanocomposites for Biomedical Applications, *Biomaterials*, **281:** 121322 (2022).

[7] Parsaei M., Akhbari K., Tylianakis E., Froudakis G.E., Computational Simulation of a Three-Dimensional Mg-based Metal–Organic Framework as Nanoporous Anticancer Drug Carrier, *Crystal Growth & Design*, **23:** 8396-8406 (2023).

[8] Alavijeh R.K., Akhbari K., Cancer Therapy by Nano MIL-n Series of Metal-Organic Frameworks, *Coordination Chemistry Reviews*, **503:** 215643 (2024).

[9] Alavijeh R.K., Beheshti S., Akhbari K., Morsali A., Investigation of Reasons for Metal–Organic Framework's Antibacterial Activities, *Polyhedron*, **156**: 257-278 (2018).

[10] Parsaei M., Akhbari K., Magnetic UiO-66-NH_2 Core–Shell Nanohybrid as a Promising Carrier for Quercetin Targeted Delivery toward Human Breast Cancer Cells, *ACS omega*, **8**: 41321-41338 (2023).

[11] Mohammadi Amidi D., Akhbari K., Soltani S. , Loading of ZIF-67 on Silk with Sustained Release of Iodine as Biocompatible Antibacterial Fibers, *Applied Organometallic Chemistry*, **37:** e6913 (2023).

[12] Arshadi Edlo A., Akhbari K., Modulated Antibacterial Activity in ZnO@ MIL-53 (Fe) and CuO@ MIL-53 (Fe) Nanocomposites Prepared by Simple Thermal Treatment Process, *Applied Organometallic Chemistry*, **38:** e7326 (2024).

[13] Davoodi A., Akhbari K., Alirezvani M., Prolonged Release of Silver and Iodine from ZIF-7 Carrier with Great Antibacterial Activity, *CrystEngComm*, **25**: 3931-3942 (2023).

[14] Alavijeh R.K., Akhbari K., White J.M., A Ca-Based Nano Bio-Coordination Polymer Providing Reversible Structural Conversion with Ability to Enhance Cytotoxicity of Curcumin and Induce Apoptosis in Human Gastric Cancer AGS Cells, *CrystEngComm*, **24**: 7125-7136 (2022).

[15] Nakhaei M., Akhbari K., Davoodi A., Biocompatible MOF-808 as an Iodophor Antimicrobial Agent with Controlled and Sustained Release of Iodine, *CrystEngComm*, **23**: 8538-8545 (2021).

[16] Edlo A.A., Akhbari K., Modulating the Antibacterial Activity of a CuO@ HKUST-1 Nanocomposite by Optimizing Its Synthesis Procedure, *New Journal of Chemistry*, **47:** 20770-20776 (2023).

[17] Kermanshahi P.K., Akhbari K., The Antibacterial Activity of Three Zeolitic-Imidazolate Frameworks and Zinc Oxide Nanoparticles Derived from Them, *RSC advances*, **14:** 5601-5608 (2024).

[18] Liu J., Chen C., Zhang K., Zhang L., Applications of Metal–Organic Framework Composites in CO_2 Capture and Conversion, *Chinese Chemical Letters*, **32:** 649-659 (2021).

[19] Ding M., Flaig R.W., Jiang H.-L., Yaghi O.M., Carbon Capture and Conversion using Metal–Organic Frameworks and MOF-Based Materials, *Chemical Society Reviews*, **48:** 2783-2828 (2019).

[20] Gebremariam S.K., Dumée L.F., Llewellyn P.L., AlWahedi Y.F., Karanikolos G.N., Metal-Organic Framework Hybrid Adsorbents for Carbon Capture–A Review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11:** 109291 (2023).

[21] Liu K.-G., Sharifzadeh Z., Rouhani F., Ghorbanloo M., Morsali A., Metal-Organic Framework Composites as Green/Sustainable Catalysts, *Coordination Chemistry Reviews*, **436**: 213827 (2021).

[22] Murtaza S.Z., Alqassem H.T., Sabouni R., Ghommem M., Degradation of Micropollutants by Metal Organic Framework Composite-Based Catalysts: A Review, *Environmental Technology & Innovation*, **29:** 102998 (2023).

[23] Wang H., Zheng F., Xue G., Wang Y., Li G., Tang Z., Recent Advances in Hollow Metal-Organic Frameworks and Their Composites for Heterogeneous Thermal Catalysis, *Science China Chemistry*, 1-21 (2021).

[24] Shahrab F., Tadjarodi A., Novel Magnetic Nanocomposites $BiFeO_3$/Cu (BDC) for Efficient Dye Removal, *Heliyon,* **9:** (2023).

[25] Ghasemzadeh R., Akhbari K., Band Gap Engineering of MOF-801 via Loading of γ-Fe_2O_3 Quantum Dots Inside It as a Visible Light-Responsive Photocatalyst for Degradation of Acid Orange 7, *Crystal Growth & Design*, **23**: 6359-6368 (2023).

[26] Ghasemzadeh R., Akhbari K., Embedding of Copper (i) Oxide Quantum Dots in MOF-801 for the Photocatalytic Degradation of Acid Yellow 23 Under Visible Light, *New Journal of Chemistry*, **47**: 15760-15770 (2023).

[27] Ghasemzadeh R., Akhbari K., Heterostructured Ag@ MOF-801/MIL-88a (Fe) Nanocomposite as a Biocompatible Photocatalyst for Degradation of Reactive Black 5 Under Visible Light, *Inorganic Chemistry*, **62**: 17818-17829 (2023).

[28] Ghasemzadeh R., Akhbari K., Templated Synthesis of ZnO Quantum Dots Via Double Solvents Method Inside MOF-801 as Emerging Photocatalyst for Photodegradation of Acid Blue 25 under UV Light, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*: *Chemistry*, **448**: 115306 (2024).

[29] Ahmed I., Jhung S.H., Composites of Metal–Organic Frameworks: Preparation and Application in Adsorption, *Materials today*, **17**: 136-146 (2014).

[30] Paitandi R.P., Wan Y., Aftab W., Zhong R., Zou R., Pristine Metal–Organic Frameworks and Their Composites for Renewable Hydrogen Energy Applications, *Advanced Functional Materials*, **33**: 2203224 (2023).

[31] Chuhadiya S., Suthar D., Patel S., Dhaka M., Metal Organic Frameworks as Hybrid Porous Materials for Energy Storage and Conversion Devices: A Review, *Coordination Chemistry Reviews*, **446:** 214115 (2021).

[32] Salimi S., Akhbari K., Farnia S.M.F., Tylianakis E., Froudakis G.E., White J.M., Nanoporous Metal–Organic Framework Based on Furan-2, 5-Dicarboxylic Acid with High Potential in Selective Adsorption and Separation of Gas Mixtures, *Crystal Growth & Design*, **24**: 4220-4231 (2024).

[33] Hu Y., Ye Z., Peng X., Metal-Organic Frameworks for Solar-Driven Atmosphere Water Harvesting, *Chemical Engineering Journal*, **452 :**139656 (2023).

[34] Gordeeva L.G., Tu Y.D., Pan Q., Palash M., Saha B.B., Aristov Y.I., Wang R.Z., Metal-Organic Frameworks for Energy Conversion and Water Harvesting: A Bridge Between Thermal Engineering and Material Science, *Nano Energy*, **84** :105946 (2021).

[35] Mohan B., Kumar S., Chen Q., Obtaining Water from Air using Porous Metal–Organic Frameworks (MOFs), *Topics in Current Chemistry,* **380**: 54 (2022).

[36] Chen Z., Wasson M.C., Drout R.J., Robison L., Idrees K.B., Knapp J.G., Son F.A., Zhang X., Hierse W., Kühn C., The State of the Field: from Inception to Commercialization of Metal–Organic Frameworks, *Faraday discussions*, **225**: 9-69 (2021),

[37] He Q., Zhan F., Wang H., Xu W., Wang H., Chen L., Recent Progress of Industrial Preparation of Metal–Organic Frameworks: Synthesis Strategies and Outlook, *Materials Today Sustainability*, **17**: 100104 (2022).

[38] Yaghi O.M., O'Keeffe M., Ockwig N.W., Chae H.K., Eddaoudi M., Kim J., Reticular Synthesis and the Design of New Materials, *Nature*, **423**: 705-714 (2003).

[39] Feng L., Wang K.-Y., Willman J., Zhou H.-C., Hierarchy in Metal–Organic Frameworks, *ACS Central Science*, **6** :359-367 (2020).

[40] Seo Y.-K., Yoon J.W., Lee J.S., Lee U.-H., Hwang Y.K., Jun C.-H., Horcajada P., Serre C., Chang J.-S., Large Scale Fluorine-Free Synthesis of Hierarchically Porous Iron (III) Trimesate MIL-100 (Fe) with a Zeolite MTN Topology, *Microporous and Mesoporous Materials*, **157** :137-145 (2012).

[41] Mueller U., Puetter H., Hesse M., Schubert M., Wessel H., Huff J., Guzmann M., Method for Electrochemical Production of a Crystalline Porous Metal Organic Skeleton Material, *Google Patents*, (2011).

[42] Rubio-Martinez M., Hadley T.D., Batten M.P., Constanti-Carey K., Barton T., Marley D., Mönch A., Lim K.S., Hill M.R., Scalability of Continuous Flow Production of Metal–Organic Frameworks, *ChemSusChem*, **9:** 938-941 (2016).

[43] Gaab M., Trukhan N., Maurer S., Gummaraju R., Müller U., The Progression of Al-Based Metal-Organic Frameworks–from Academic Research to Industrial Production and Applications, *Microporous and mesoporous materials*, **157:** 131-136 (2012).

[44] Oh H., Maurer S., Balderas-Xicohtencatl R., Arnold L., Magdysyuk O.V., Schütz G., Müller U., Hirscher M., Efficient Synthesis for Large-Scale Production and Characterization for Hydrogen Storage of Ligand Exchanged MOF-74/174/184-M (M= Mg^{2+}, Ni^{2+}), *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**: 1027-1035 (2017).

[45] Chakraborty D., Yurdusen A., Mouchaham G., Nouar F., Serre C., Large-Scale Production of Metal–Organic Frameworks, *Advanced Functional Materials*, 2309089 (2023).

[46] Ren J., Dyosiba X., Musyoka N.M., Langmi H.W., Mathe M., Liao S., Review on the Current Practices and Efforts Towards Pilot-Scale Production of Metal-Organic Frameworks (MOFs), *Coordination Chemistry Reviews*, **352**: 187-219 (2017).

[47] Silva P., Vilela S.M., Tome J.P., Paz F.A.A., Multifunctional Metal–Organic Frameworks: from Academia to Industrial Applications, *Chemical Society Reviews*, **44:** 6774-6803 (2015).

[48] Reinsch H., Waitschat S., Chavan S.M., Lillerud K.P., Stock N., A Facile "Green" Route for Scalable Batch Production and Continuous Synthesis of Zirconium MOFs, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 4490-4498 (2016).

[49] Quan Y., Parker T.F., Hua Y., Jeong H.-K., Wang Q., Process Elucidation and Hazard Analysis of the Metal–Organic Framework Scale-Up Synthesis: A Case Study of ZIF-8, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **62:** 5035-5041 (2023).

[50] Deacon A., Briquet L., Malankowska M., Massingberd-Mundy F., Rudić S., Hyde T.L., Cavaye H., Coronas J., Poulston S., Johnson T., Understanding the ZIF-L to ZIF-8 Transformation from Fundamentals to Fully Costed Kilogram-Scale Production, *Communications Chemistry*, **5**: 18 (2022).

[51] Polyzoidis A., Altenburg T., Schwarzer M., Löbbecke S., Kaskel S., Continuous Microreactor Synthesis of ZIF-8 With High Space–Time-Yield and Tunable Particle Size, *Chemical Engineering Journal*, **283**: 971-977 (2016).

[52] He Y., Fu T., Wang L., Liu J., Liu G., Zhao H., Self-Assembly of MOF-801 Into Robust Hierarchically Porous Monoliths for Scale-Up Atmospheric Water Harvesting, *Chemical Engineering Journal*, **472**: 144786 (2023).

[53] Zhao T., Jeremias F., Boldog I., Nguyen B., Henninger S.K., Janiak C., High-Yield, Fluoride-Free and Large-Scale Synthesis of MIL-101 (Cr), *Dalton Transactions*, **44**: 16791-16801 (2015).

[54] McKinstry C., Cathcart R.J., Cussen E.J., Fletcher A.J., Patwardhan S.V., Sefcik J., Scalable Continuous Solvothermal Synthesis of Metal Organic Framework (MOF-5) Crystals, *Chemical Engineering Journal*, **285**: 718-725 (2016).

[55] Lenzen D., Bendix P., Reinsch H., Fröhlich D., Kummer H., Möllers M., Hügenell P.P., Gläser R., Henninger S., Stock N., Scalable Green Synthesis and Full-Scale Test of the Metal–Organic Framework CAU-10-H for use in Adsorption-Driven Chillers, *Advanced Materials*, **30**: 1705869 (2018).

[56] Nature Chemistry (*Nat. Chem.*), Frameworks for Commercial Success, (2016).

[57] MOF Technologies Ltd - an Exciting New Venture Created by Queen's. https://www.qub.ac.uk/Business/Case-studies/MOFTechnologiesLtd anexcitingnewventurecreatedbyqueens-1.html

[58] Casaban J., Zhang Y., Pacheco R., Coney C., Holmes C., Sutherland E., Hamill C., Breen J., James S.L., Tufano D., Towards MOFs' Mass Market Adoption: MOF Technologies' Efficient and Versatile One-Step Extrusion of Shaped MOFs Directly From Raw Materials, *Faraday Discussions*, **231**: 312-325 (2021).

[59] Mottillo C., Friščić T., Carbon Dioxide Sensitivity of Zeolitic Imidazolate Frameworks, *Angewandte Chemie*, **126**: 7601-7604 (2014).

[60] Chemical & Engineering News, (2017). https://cen.acs.org/articles/95/i24/Round-two-MOF-commercialization.html.

[61] Oktavian R., Goeminne R., Glasby L.T., Song P., Huynh R., Qazvini O.T., Ghaffari-Nik O., Masoumifard N., Cordiner J.L., Hovington P., Gas Adsorption and Framework Flexibility of CALF-20 Explored Via Experiments and Simulations, *Nature Communications*, **15**: 3898 (2024).

[62] BASF Company. https://www.basf.com

[63] Numat Technologies raises. https://www.pehub.com/numat-technologies-raises-12-4-mln/

[64] GOOSE Portfolio Co NuMat Receives $9M contract with US Army. https://goosesocietyoftexas.com/goose-portfolio-co-numat-receives-9m-contract-with-us-army/

[65] NuMat Technologies. https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cen-09443-cover8

[66] NuMat Technologies Company. https://www.numat.com

[67] Yue T., Xia C., Liu X., Wang Z., Qi K., Xia B.Y., Design and Synthesis of Conductive Metal-Organic Frameworks and Their Composites for Supercapacitors, *ChemElectroChem*, **8**: 1021-1034 (2021).

[68] Kirchon A.A., Developing Commercially Scalable Iron and Titanium Metal-Organic Frameworks for Gas Storage and Water Purification, (2020).

[69] Lin R., Chai M., Zhou Y., Chen V., Bennett T.D., Hou J., Metal–Organic Framework Glass Composites, *Chemical Society Reviews*, **52**: 4149-4172 (2023).

[70] Prajapati M., Singh V., Jacob M.V., Kant C.R., Recent Advancement in Metal-Organic Frameworks and Composites for High-Performance Supercapatteries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **183**: 113509 (2023).

[71] Ryu U., Jee S., Rao P.C., Shin J., Ko C., Yoon M., Park K.S., Choi K.M., Recent Advances in Process Engineering and Upcoming Applications of Metal–Organic Frameworks, *Coordination Chemistry Reviews*, **426**: 213544 (2021).

[72] Zhang K., Huo Q., Zhou Y.-Y., Wang H.-H., Li G.-P., Wang Y.-W., Wang Y.-Y., Textiles/Metal–Organic Frameworks Composites as Flexible air Filters for Efficient Particulate Matter Removal, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**: 17368-17374 (2019).

[73] Kim J.-O., Kim J.Y., Lee J.-C., Park S., Moon H.R., Kim D.-P., Versatile Processing of Metal–Organic Framework–Fluoropolymer Composite Inks with Chemical Resistance and Sensor Applications, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**: 4385-4392 (2019).

[74] Industry Analysis Metal-Organic-Frameworks-Market. https://www.gminsights.com/de/industry-analysis/metal-organic-frameworks-market.

[75] Teo W.L., Zhou W., Qian C., Zhao Y., Industrializing Metal–Organic Frameworks: Scalable Synthetic Means and Their Transformation Into Functional Materials, *Materials Today*, **47**: 170-186 (2021).

[76] Severino M.I., Gkaniatsou E., Nouar F., Pinto M.L., Serre C., MOFs Industrialization: A Complete Assessment of Production Costs, *Faraday Discussions*, **231**: 326-341 (2021).

[77] Metal-Organic-Framework-Market. https://www.coherentmarketinsights.com/industry-reports/metal-organic-framework-market

[78] Ajdari F.B., Kowsari E., Shahrak M.N., Ehsani A., Kiaei Z., Torkzaban H., Ershadi M., Eshkalak S.K., Haddadi-Asl V., Chinnappan A., A Review on the field patents and Recent Developments Over the Application of Metal Organic Frameworks (MOFs) in Supercapacitors, *Coordination Chemistry Reviews*, **422**: 213441 (2020).

[79] Global Metal-Organic Frameworks (MOF) Industry Research Report, Growth Trends and Competitive Analysis 2022-2028. https://www.giiresearch.com/report/qyr1175661-global-metal-organic-frameworks-mof-industry.html

[80] R&d Expenditure Ecosystem India. https://www.indiascienceandtechnology.gov.in/sites/default/files/file-uploads/roadmaps/1571900991_R%26D%20book%20expenditure%20ecosystem.pdf

[81] Aritech Chemazone Pvt. Ltd. https://www.metalspowders.com/metal-organic-framework.htm

[82] Nik Zaiman N.F.H., Shaari N., Harun N.A.M., Developing Metal-Organic Framework-Based Composite for Innovative Fuel Cell Application: An Overview, *International Journal of Energy Research*, **46**: 471-504 (2022).

[83] Insights G.M., Metal Organic Frameworks Market - By Product (Aluminum, Copper, Iron, Zinc, Magnesium), By Synthetic market (Hydrothermal, Microwave, ultrasonic, mechanochemical, electrochemical), By Application (catalyst, carbon capture) - Global Forecast to 2032, April 2023. https://www.gminsights.com/industry-analysis/metal-organic-frameworks-market.

[84] Metal-organic frameworks (MOF) market regional insights. https://www.businessresearchinsights.com/market-reports/metal-organic-frameworks-mof-market-106717.

[85] Kianimehr A., Akhbari K., White J., Phuruangrat A., The Mechanochemical Conversion of Potassium Coordination Polymer Nanostructures to Interpenetrated Sodium Coordination Polymers with Halogen Bond, Metal–Carbon and Metal–Metal Interactions, *CrystEngComm*, **22:** 888-894 (2020).

[86] Akhbari K., Karami S., Phuruangrat A., Saedi Z., Irreversible Replacement of Sodium with Thallium in Sodium Coordination Polymer Nanostructures by Solid-State Mechanochemical Cation Exchange Process, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **15**: 1327-1335 (2018).

[87] Mirzadeh E., Akhbari K., White J., Mechanochemical Conversion of Nano Potassium Hydrogen Terephthalate to Thallium Analogue Nanoblocks with Strong Hydrogen Bonding and Straight Chain Metalophillic Interactions, *Applied Organometallic Chemistry*, **32**: e4313 (2018).

[88] Hasheminezhad M., Akhbari K., Phuruangrat A., Solid–Solid and Solid–Liquid Conversion of Sodium and Silver Nano Coordination Polymers, *Polyhedron*, **166**: 115-122 (2019).

[89] Moeinian M., Akhbari K., Boonmak J., Youngme S., Similar to What Occurs in Biological Systems; Irreversible Replacement of Potassium with Thallium in Coordination Polymer Nanostructures, *Polyhedron*, **118**: 6-11 (2016).

[90] Shirazi F.S., Akhbari K., Kawata S., Kanazashi K., Reversible Liquid Assisted Mechanochemical Conversion of Sodium Coordination Polymer Nanorods to Organosilver Coordination Polymer Nanosheets, *Inorganic Chemistry Communications*, **74**: 31-34 (2016).

[91] Karimi Alavijeh R., Akhbari K., Tylianakis E., Froudakis G.E., White J.M., Two-Fold Homointerpenetrated Metal–Organic Framework with the Potential for Anticancer Drug Loading using Computational Simulations, *Crystal Growth & Design*, **21**: 6402-6410 (2021).

[92] Karimi Alavijeh R., Akhbari K., Bernini M.C., Garcia Blanco A.A., White J.M., Design of Calcium-Based Metal–Organic Frameworks by the Solvent Effect and Computational Investigation of Their Potential as Drug Carriers, *Crystal Growth & Design*, **22**: 3154-3162 (2022).

[93] Munn A., Dunne P.W., Tang S., Lester E., Large-Scale Continuous Hydrothermal Production and Activation of ZIF-8, *Chemical Communications*, **51**: 12811-12814 (2015).

[94] Karadeniz B., Howarth A.J., Stolar T., Islamoglu T., Dejanović I., Tireli M., Wasson M.C., Moon S.-Y., Farha O.K., Friščić T., Benign by Design: Green and Scalable Synthesis of Zirconium UiO-Metal–Organic Frameworks by Water-Assisted Mechanochemistry, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **6**: 15841-15849 (2018).

[95] Mueller U., Schubert M., Teich F., Puetter H., Schierle-Arndt K., Pastre J., Metal–Organic Frameworks—Prospective Industrial Applications, *Journal of Materials Chemistry*, **16**: 626-636 (2006).

[96] Taddei M., Steitz D.A., van Bokhoven J.A., Ranocchiari M., Continuous-Flow Microwave Synthesis of Metal–Organic Frameworks: A Highly Efficient Method for Large-Scale Production, *Chemistry–A European Journal*, **22**: 3245-3249 (2016).

[97] Cho H.-Y., Kim J., Kim S.-N., Ahn W.-S., High Yield 1-L Scale Synthesis of ZIF-8 via a Sonochemical Route, *Microporous and Mesoporous Materials*, **169**: 180-184 (2013).

[98] Metal-Organic-Frameworks-Market. https://www.gminsights.com/de/industry-analysis/metal-organic-frameworks-market.

[99] Cortés P.H., Macías S.R., "Metal-Organic Frameworks in Biomedical and Environmental Field", Springer, (2021).

[100] Bayliss P.A., Ibarra I.A., Pérez E., Yang S., Tang C.C., Poliakoff M., Schröder M., Synthesis of Metal–Organic Frameworks by Continuous Flow, *Green Chemistry*, **16**: 3796-3802 (2014).

[101] Dunne P.W., Lester E., Walton R.I., Towards Scalable and Controlled Synthesis of Metal–Organic Framework Materials using Continuous Flow Reactors, *Reaction Chemistry & Engineering*, **1:** 352-360 (2016).

[102] Batten M.P., Rubio-Martinez M., Hadley T., Carey K.-C., Lim K.-S., Polyzos A., Hill M.R., Continuous flow Production of Metal-Organic Frameworks, *Current Opinion in Chemical Engineering*, **8:** 55-59 (2015).

[103] Freitas C.T., Severino M.I.S., Mohtar A.A., Kolmykov O., Pimenta V., Nouar F., Serre C., Pinto M., Metal–Organic Frameworks Polyurethane Composite Foams for the Capture of Volatile Organic Compounds, *ACS Materials Letters*, **6:** 174-181 (2023).

[104] Cui X., Sun X., Liu L., Huang Q., Yang H., Chen C., Nie S., Zhao Z., Zhao Z., In-Situ Fabrication of Cellulose Foam HKUST-1 and Surface Modification with Polysaccharides for Enhanced Selective Adsorption of Toluene and Acidic Dipeptides, *Chemical Engineering Journal*, **369:** 898-907 (2019).

[105] Li D., Xu H.-Q., Jiao L., Jiang H.-L., Metal-Organic Frameworks for Catalysis: State of the Art, Challenges, and Opportunities, *EnergyChem*, **1:** 100005 (2019).

[106] Shen Y., Pan T., Wang L., Ren Z., Zhang W., Huo F., Programmable Logic in Metal–Organic Frameworks for Catalysis, *Advanced Materials*, **33:** 2007442 (2021).

[107] Hou C.-C., Wang H.-F., Li C., Xu Q., From Metal–Organic Frameworks to Single/Dual-Atom and Cluster Metal Catalysts for Energy Applications, *Energy & Environmental Science*, **13:** 1658-1693 (2020).

[108] Wei Y.-S., Zhang M., Zou R., Xu Q., Metal–Organic Framework-Based Catalysts with Single Metal Sites, *Chemical Reviews*, **120:** 12089-12174 (2020).

[109] Akbarian M., Sanchooli E., Oveisi A.R., Daliran S., Choline Chloride-Coated UiO-66-Urea MOF: A Novel Multifunctional Heterogeneous Catalyst for Efficient One-Pot Three-Component Synthesis of 2-Amino-4H-Chromenes, *Journal of Molecular Liquids*, **325:** 115228 (2021).

[110] Farshchi M.E., Bozorg N.M., Ehsani A., Aghdasinia H., Chen Z., Rostamnia S., Ni B.-J., Green Valorization of PET Waste into Functionalized Cu-MOF Tailored to Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol, *Journal of Environmental Management*, **345:** 118842 (2023).

[111] Akhbari K., Morsali A., Modulating Methane Storage in Anionic Nano-Porous MOF Materials Via Post-Synthetic Cation Exchange Process, *Dalton Transactions*, **42:** 4786-4789 (2013).

[112] Akhbari K., Morsali A., Needle-Like Hematite Nano-Structure Prepared by Directed Thermolysis of MIL-53 Nano-Structure with Enhanced Methane Storage Capacity, *Materials Letters*, **141:** 315-318 (2015).

[113] Osterrieth J.W., Fairen-Jimenez D., Metal–Organic Framework Composites for Theragnostics and Drug Delivery Applications, *Biotechnology Journal*, **16:** 2000005 (2021).

[114] Xiang S., He Y., Zhang Z., Wu H., Zhou W., Krishna R., Chen B., Microporous Metal-Organic Framework with Potential for Carbon Dioxide Capture at Ambient Conditions, *Nature Communications*, **3:** 954 (2012).

[115] Hu Z., Wang Y., Shah B.B., Zhao D., CO_2 Capture in Metal–Organic Framework Adsorbents: An Engineering Perspective, *Advanced Sustainable Systems*, **3**: 1800080 (2019).

[116] Zhang L., Song Y., Shi J., Shen Q., Hu D., Gao Q., Chen W., Kow K.-W., Pang C., Sun N., Frontiers of CO_2 Capture and Utilization (CCU) Towards Carbon Neutrality, *Advances in Atmospheric Sciences*, **39**: 1252-1270 (2022).

[117] Yan X.-W., Bigdeli F., Abbasi-Azad M., Wang S.-J., Morsali A., Selective Separation of CO_2/CH_4 Gases by Metal-Organic Framework-Based Composites, *Coordination Chemistry Reviews*, **520**: 216126 (2024).

[118] Cheng L., Dang Y., Wang Y., Chen K., Recent Advances in Metal-Organic Frameworks for Water Absorption and their Applications, *Materials Chemistry Frontiers*, (2024).

[119] Daliran S., Oveisi A.R., Kung C.-W., Sen U., Dhakshinamoorthy A., Chuang C.-H., Khajeh M., Erkartal M., Hupp J.T., Defect-Enabling Zirconium-Based Metal–Organic Frameworks for Energy and Environmental Remediation Applications, *Chemical Society Reviews*, (2024).

[120] Chen Y., Lv D., Wu J., Xiao J., Xi H., Xia Q., Li Z., A new MOF-505@ GO Composite with High Selectivity for CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 Separation, *Chemical Engineering Journal*, **308**: 1065-1072 (2017).

[121] Chen Y., Wu H., Xiao Q., Lv D., Li F., Li Z., Xia Q., Rapid Room Temperature Conversion of Hydroxy Double Salt to MOF-505 for CO_2 Capture, *CrystEngComm*, **21**: 165-171 (2019).

[122] Ren Y.-B., Xu H.-Y., Gang S.-Q., Gao Y.-J., Jing X., Du J.-L., An Ultra-Stable Zr (IV)-MOF for Highly Efficient Capture of SO_2 from SO_2/CO_2 and SO_2/CH_4 Mixtures, *Chemical Engineering Journal*, **431**: 134057 (2022).

[123] Kaur G., Bhardwaj H., Kamal, Sharma A., Sud D., Review on Functionalized Metal–Organic Framework as Potential Candidate for Carbon Control Technologies for Climate Change: Current Status and Future Prospective, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 1-25 (2024).

[124] Piscopo C.G., Loebbecke S., Strategies to Enhance Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks, *ChemPlusChem*, **85**: 538-547 (2020).

[125] Alavijeh R.K., Akhbari K., White J., Solid–Liquid Conversion and Carbon Dioxide Storage in a Calcium-Based Metal–Organic Framework with Micro-and Nanoporous Channels, *Crystal Growth & Design*, **19**: 7290-7297 (2019).

[126] Salimi S., Akhbari K., Farnia S.M.F., White J.M., Multiple Construction of a Hierarchical Nanoporous Manganese (II)-Based Metal–Organic Framework with Active Sites for Regulating N_2 and CO_2 Trapping, *Crystal Growth & Design*, 22: 1654-1664 (2022).

[127] Parsaei M., Akhbari K., White J., Modulating Carbon Dioxide Storage by Facile Synthesis of Nanoporous Pillared-Layered Metal–Organic Framework with Different Synthetic Routes, *Inorganic Chemistry*, **61**: 3893-3902 (2022).

[128] Salimi S., Farnia S.M.F., Akhbari K., Tavasoli A., Engineered Catalyst Based on MIL-68 (Al) with High Stability for Hydrogenation of Carbon Dioxide and Carbon Monoxide at Low Temperature, *Inorganic Chemistry*, **62**: 17588-17601 (2023).

[129] NETL Project Review Includes Updates on Carbon Capture, 2021. https://netl.doe.gov/sites/default/files/publication/NETL-September-2021-Carbon-Capture-Newsletter.pdf

[130] Case Study: Carbon Capture, https://info.novomof.com/cs-carbon-capture.

[131] Heymans N., Duprez M.-E., De Weireld G., MOF4AIR Project (H2020): Metal Organic Frameworks for Carbon Dioxide Adsorption Processes in Power Production and Energy Intensive Industries, (2021).

[132] MOF4AIR Project, https://www.mof4air.eu/.

[133] Mosaic Materials Capturing CO_2 directly from the atmosphere, https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cen-09744-cover6.

[134] Lin J.-B., Nguyen T.T., Vaidhyanathan R., Burner J., Taylor J.M., Durekova H., Akhtar F., Mah R.K., Ghaffari-Nik O., Marx S., A Scalable Metal-Organic Framework as a Durable Physisorbent for Carbon Dioxide Capture, *Science*, **374:** 1464-1469 (2021).

[135] Lively R.P., Sholl D., Walton K., Realff M., Kawajiri Y., DeWitt S., Park J., Rubiera Landa H., Carter E., Enabling 10mol/kg Swing Capacity via Heat Integrated Sub-ambient Pressure Swing Adsorption, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA (United States), (2019).

[136] Squair Tech-Solve Indoor Air Quality Problems, https://squair.tech/.

[137] Zhao D., Wang X., Yue L., He Y., Chen B., Porous Metal–Organic Frameworks for Hydrogen Storage, *Chemical Communications*, **58:** 11059-11078 (2022).

[138] Chen Z., Li P., Anderson R., Wang X., Zhang X., Robison L., Redfern L.R., Moribe S., Islamoglu T., Gómez-Gualdrón D.A., Balancing Volumetric and Gravimetric Uptake in Highly Porous Materials for Clean Energy, *Science*, **368:** 297-303 (2020).

[139] Bakuru V.R., DMello M.E., Kalidindi S.B., Metal-Organic Frameworks for Hydrogen Energy Applications: Advances and Challenges, *ChemPhysChem*, **20**: 1177-1215 (2019).

[140] Ahmed A., Seth S., Purewal J., Wong-Foy A.G., Veenstra M., Matzger A.J., Siegel D.J., Exceptional Hydrogen Storage Achieved by Screening Nearly Half a Million Metal-Organic Frameworks, *Nature communications*, **10:** 1568 (2019).

[141] Musyoka N.M., Ren J., Langmi H.W., North B.C., Mathe M., Bessarabov D., Synthesis of rGO/Zr-MOF Composite for Hydrogen Storage Application, *Journal of Alloys and Compounds*, **724**: 450-455 (2017).

[142] Molefe L.Y., Musyoka N.M., Ren J., Langmi H.W., Mathe M., Ndungu P.G., Effect of Inclusion of MOF-Polymer Composite Onto a Carbon foam Material for Hydrogen Storage Application, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **31**: 80-88 (2021).

[143] DeSantis D., Mason J.A., James B.D., Houchins C., Long J.R., Veenstra M., Techno-Economic Analysis of Metal–Organic Frameworks for Hydrogen and Natural Gas Storage, *Energy & Fuels*, **31**: 2024-2032 (2017).

[144] Staffell I., Scamman D., Abad A.V., Balcombe P., Dodds P.E., Ekins P., Shah N., Ward K.R., The Role of Hydrogen and Fuel Cells in the Global Energy System, *Energy & Environmental Science*, **12**: 463-491 (2019).

[145] Gómez-Gualdrón D.A., Wang T.C., García-Holley P., Sawelewa R.M., Argueta E., Snurr R.Q., Hupp J.T., Yildirim T., Farha O.K., Understanding Volumetric and Gravimetric Hydrogen Adsorption Trade-Off in Metal–Organic Frameworks, *ACS applied Materials & Interfaces*, **9**: 33419-33428 (2017).

[146] Jun Yang A.P., Hirano S., Hydrogen Storage Materials in: *L. Assigned to Ford global technologies* (Ed.), (2011).

[147] Andrea Pulskamp J.Y., Siegel D.J., Veenstra M.J., Hybrid Hydrogen Storage System and Method Using the Same, in: *L. Assigned to Ford global technologies* (Ed.), (2010).

[148] Hydrogen Production MOF Technologies Company, https://www.coherentmarketinsights.com/industry-reports/metal-organic-framework-market.

[149] Tu T.N., Ngo L.H., Nguyen T.T., Metal-Organic Frameworks as Adsorbents for Onboard Fuel Storage, Reticul. *Chem. Appl. De Gruyter*, 721-008 (2023).

[150] Peng Y., Krungleviciute V., Eryazici I., Hupp J.T., Farha O.K., Yildirim T., Methane Storage in Metal–Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges, *Journal of the American Chemical Society*, **135**: 11887-11894 (2013).

[151] Chen S., Li X., Duan J., Fu Y., Wang Z., Zhu M., Li N., Investigation of Highly Efficient Adsorbent Based on Ni-MOF-74 in the Separation of CO_2 from Natural Gas, *Chemical Engineering Journal*, **419**: 129653 (2021).

[152] Atomis, Inc, 2022, https://www.atomis.co.jp/en/.

[153] In Japan, Start-Up Culture is Starting to Emerge, *C&EN Global Enterprise*, **100**: 23-24 (2022).

[154] Green Science Alliance Co., Ltd, https://www.gsalliance.co.jp/?lang=en.

[155] Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H., Commercial Metal–Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts, Chemical Communications, **48:** 11275-11288 (2012).

[156] Ascensus Specialties Acquires Strem Chemicals, https://www.ascensusspecialties.com/news-article/ascensus-specialties-acquires-strem-chemicals.

[157] Adamas Tech, https://adamastech.in/our-services/technology-architecture/.

[158] Persistence: Metal-organic Frameworks Market, https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/metal-organic-frameworks-market.asp.

[159] Shinde P.A., Abdelkareem M.A., Sayed E.T., Elsaid K., Olabi A.G., Metal Organic Frameworks (MOFs) in Supercapacitors, *Encyclopedia of Smart Materials*, Elsevier, 414-423 (2021).

[160] Sundriyal S., Kaur H., Bhardwaj S.K., Mishra S., Kim K.-H., Deep A., Metal-Organic Frameworks and Their Composites as Efficient Electrodes for Supercapacitor Applications, *Coordination Chemistry Reviews*, **369:** 15-38 (2018).

[161] Zhao W., Yan G., Zheng Y., Liu B., Jia D., Liu T., Cui L., Zheng R., Wei D., Liu J., Bimetal-Organic Framework Derived Cu $(NiCo)_2S_4/Ni_3S_4$ Electrode Material with Hierarchical Hollow Heterostructure for High Performance Energy Storage, *Journal of Colloid and Interface Science*, **565:** 295-304 (2020).

[162] Wang L., Han Y., Feng X., Zhou J., Qi P., Wang B., Metal–Organic Frameworks for Energy Storage: Batteries and Supercapacitors, *Coordination Chemistry Reviews*, **307:** 361-381 (2016).

[163] Tan B., Wu Z.-F., Xie Z.-L., Fine Decoration of Carbon Nanotubes with Metal Organic Frameworks for Enhanced Performance in Supercapacitance and Oxygen Reduction Reaction, *Science Bulletin*, **62:** 1132-1141 (2017).

[164] Arnó J., Farha O.K., Morris W., Siu P.W., Tom G.M., Weston M.H., Fuller P.E., Dopant Gas Purity and Adsorbent Stability, *MRS Advances*, **7:** 1426-1430 (2022).

[165] Arnó J., Farha O., Morris W., Siu P., Tom G., Weston M., Fuller P., ION-X Dopant Gas Delivery System Performance Characterization at Axcelis, *2018 22nd International Conference on Ion Implantation Technology (IIT)*, IEEE, 227-230 (2018).

[166] Arnó J., Farha O., Morris W., Siu P., Tom G., Weston M., Fuller P., McCabe J., Ameen M., Next Generation Dopant Gas Delivery System for Ion Implant Applications, *Solid State Technology*, 27-30 (2018).

[167] Kerkel K., Arnó J., Reichl G., Feicht J., Winzig H., Farha O., Morris W., Siu P., Tom G., Weston M., Evaluation of ION-X® Hydride Dopant Gas Sources on a Varian VIISion High Current Implanter, *22nd International Conference on Ion Implantation Technology (IIT)*, IEEE, 223-226 (2018).

[168] EnergyX and ProfMOF, Companies, 2020, https://www.greyb.com/blog/battery-recycling-startups/.

[169] Gordeeva L., Aristov Y., Adsorbent Coatings For Adsorption Heat Transformation: From Synthesis To Application, *Energies*, **15:** 7551 (2022).

[170] Basolite M050, https://www.coherentmarketinsights.com/industry-reports/metal-organic-framework-market/market-news.

[171] Parsaei M., Akhbari K., Tylianakis E., Froudakis G.E., Effects of Fluorinated Functionalization of Linker on Quercetin Encapsulation, Release and Hela Cell Cytotoxicity of Cu-Based MOFs as Smart pH-Stimuli Nanocarriers, *Chemistry–A European Journal*, **30:** e202301630 (2024).

[172] Alavijeh R.K., Akhbari K., Improvement of Curcumin Loading Into a Nanoporous Functionalized Poor Hydrolytic Stable Metal-Organic Framework for High Anticancer Activity Against Human Gastric Cancer AGS Cells, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **212:** 112340 (2022).

[173] Soltani S., Akhbari K., Phuruangrat A., Improved Antibacterial Activity by Incorporation of Silver Sulfadiazine on Nanoporous Cu-BTC Metal-Organic-Framework, *Inorganica Chimica Acta*, **543:** 121182 (2022).

[174] Parsaei M., Akhbari K., MOF-801 as a Nanoporous Water-Based Carrier System for in Situ Encapsulation and Sustained Release of 5-FU for Effective Cancer Therapy, *Inorganic Chemistry*, **61:** 5912-5925 (2022).

[175] Parsaei M., Akhbari K., Smart Multifunctional UiO-66 Metal–Organic Framework Nanoparticles with Outstanding Drug-Loading/Release Potential for the Targeted Delivery of Quercetin, *Inorganic Chemistry*, **61:** 14528-14543 (2022).

[176] Karimi Alavijeh R., Akhbari K., Biocompatible MIL-101 (Fe) as a Smart Carrier with High Loading Potential and Sustained Release of Curcumin, *Inorganic Chemistry*, **59:** 3570-3578 (2020).

[177] Parsaei M., Akhbari K., Synthesis and Application of MOF-808 Decorated with Folic Acid-Conjugated Chitosan as a Strong Nanocarrier for the Targeted Drug Delivery of Quercetin, *Inorganic Chemistry*, **61:** 19354-19368 (2022).

[178] Kalati M., Akhbari K., Optimizing the Metal Ion Release and Antibacterial Activity of ZnO@ ZIF-8 by Modulating Its Synthesis Method, *New Journal of Chemistry*, **45:** 22924-22931 (2021).

[179] Soltani S., Akhbari K., Embedding an Extraordinary Amount of Gemifloxacin Antibiotic in ZIF-8 Framework with One-Step Synthesis and Measurement of Its H_2O_2-Sensitive Release and Potency Against Infectious Bacteria, *New Journal of Chemistry*, **46:** 19432-19441 (2022).

[180] Soltani S., Akhbari K., Cu-BTC metal–Organic Framework as a Biocompatible Nanoporous Carrier for Chlorhexidine Antibacterial Agent, *Journal of Biological Inorganic Chemistry (JBIC)*, 1-7 (2022).

[181] Metal Organic Frameworks Market Forecast 2024 – 2032, https://www.gminsights.com/industry-analysis/metal-organic-frameworks-market.

[182] Terzopoulou A., Nicholas J.D., Chen X.-Z., Nelson B.J., Pane S., Puigmarti-Luis J., Metal–Organic Frameworks in Motion, *Chemical Reviews*, **120:** 11175-11193 (2020).

[183] Terzopoulou A., Wang X., Chen X.Z., Palacios-Corella M., Pujante C., Herrero-Martín J., Qin X.H., Sort J., de Mello A.J., Nelson B.J., Biodegradable Metal–Organic Framework-Based Microrobots (MOFBOTs), *Advanced Healthcare Materials*, **9:** 2001031 (2020).

[184] Zhang L.T., Zhou Y., Han S.T., The Role of Metal–Organic Frameworks in Electronic Sensors, *Angewandte Chemie*, **133:** 15320-15340, (2021).

[185] Fang X., Zong B., Mao S., Metal–Organic Framework-Based Sensors for Environmental Contaminant Sensing, *Nano-micro Letters*, **10:** 1-19 (2018).

[186] Kajal N., Singh V., Gupta R., Gautam S., Metal Organic Frameworks for Electrochemical Sensor Applications: A Review, *Environmental Research*, **204:** 112320 (2022).

[187] Qiu Q., Chen H., Wang Y., Ying Y., Recent Advances in the Rational Synthesis and Sensing Applications of Metal-Organic Framework Biocomposites, *Coordination Chemistry Reviews*, **387:** 60-78 (2019).

[188] Wang X., Wang Y., Ying Y., Recent Advances in Sensing Applications of Metal Nanoparticle/Metal–Organic Framework Composites, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **143:** 116395 (2021).

[189] Amini A., Kazemi S., Safarifard V., Metal-Organic Framework-Based Nanocomposites for Sensing Applications–A Review, *Polyhedron*, **177:** 114260 (2020).

[190] Pal T.K., Metal–Organic Framework (MOF)-Based Fluorescence "Turn-on" Sensors, *Materials Chemistry Frontiers*, **7:** 405-441 (2023).

[191] Sales M.B., Neto J.G.L., De Sousa Braz A.K., De Sousa Junior P.G., Melo R.L.F., Valério R.B.R., Serpa J.d.F., Da Silva Lima A.M., De Lima R.K.C., Guimarães A.P., Trends and Opportunities in Enzyme Biosensors Coupled to Metal-Organic Frameworks (MOFs): An Advanced Bibliometric Analysis, *Electrochem*, **4**: 181-211 (2023).

[192] Metal-Organic-Framework-Market Industry Reports Avantama Nanotechnology, https://www.coherentmarketinsights.com/industry-reports/metal-organic-framework-market

[193] Matrixsensors, https://www.explorium.ai/manufacturing/companies/matrix-sensors

[194] Dalstein O., Ceratti D.R., Boissière C., Grosso D., Cattoni A., Faustini M., Nanoimprinted, Submicrometric, MOF-Based 2D Photonic Structures: Toward Easy Selective Vapors Sensing by a Smartphone Camera, *Advanced Functional Materials*, **26:** 81-90 (2016).

[195] Kim M.L., Otal E.H., Kimura M., Open Access Fluoride Sensor for Water Quality Assessment: Smartphone Based Sensor and Data Transfer using MOFs as Sensing Materials, *IFAC-PapersOnLine*, **56:** 4657-4662 (2023).

[196] Zhong Y., Zheng X.T., Li Q.-l., Loh X.J., Su X., Zhao S., Antibody Conjugated Au/Ir@ Cu/Zn-MOF Probe for Bacterial Lateral flow Immunoassay and Precise Synergistic Antibacterial treatment, *Biosensors and Bioelectronics*, **224:** 115033 (2023).

[197] Adeel M., Asif K., Rahman M.M., Daniele S., Canzonieri V., Rizzolio F., Glucose Detection Devices and Methods Based on Metal–Organic Frameworks and Related Materials, *Advanced Functional Materials*, **31:** 2106023 (2021).

[198] Tu Y., Wang R., Zhang Y., Wang J., Progress and Expectation of Atmospheric Water Harvesting, *Joule*, **2:** 1452-1475 (2018).

[199] Hanikel N., Prévot M.S., Yaghi O.M., MOF Water Harvesters, *Nature Nanotechnology*, **15:** 348-355 (2020).

[200] WaHab, WaHa, a new Solution Selected by WEF-CAP to Extract Water from the Atmosphere, (2024), https://www.enicbcmed.eu/waha-new-solution-selected-wef-cap-extract-water-atmosphere.

[201] Xu W., Yaghi O.M., Metal–Organic Frameworks for Water Harvesting from Air, Anywhere, Anytime, *ACS Central Science*, **6:** 1348-1354 (2020).

[202] Zheng Z., Nguyen H.L., Hanikel N., Li K.K.-Y., Zhou Z., Ma T., Yaghi O.M., High-Yield, Green And Scalable Methods For Producing MOF-303 For Water Harvesting From Desert Air, *Nature Protocols*, **18:** 136-156 (2023).

[203] Solovyeva M.V., Shkatulov A.I., Gordeeva L.G., Fedorova E.A., Krieger T.A., Aristov Y.I., Water Vapor Adsorption on CAU-10-X: Effect of Functional Groups on Adsorption Equilibrium and Mechanisms, *Langmuir*, **37:** 693-702 (2021).

[204] Water Harvesting, https://novomof.com/technology/water-harvesting.

[205] Almassad H.A., Abaza R.I., Siwwan L., Al-Maythalony B., Cordova K.E., Environmentally Adaptive MOF-Based Device Enables Continuous Self-Optimizing Atmospheric Water Harvesting, *Nature Communications*, **13:** 4873 (2022).

[206] Berkeley M.P.U., Aluminium Makes Water-Harvesting MOF, https://www.chemistryworld.com/news/aluminium-makes-water-harvesting-mof-10-times-thirstier/3010974.article

[207] Sani M.A., Khezerlou A., Tavassoli M., Abedini A.H., McClements D.J., Development of Sustainable UV-Screening Food Packaging Materials: A Review of Recent Advances, *Trends in Food Science & Technology,*104366 (2024).

[208] Zhang Y., Min T., Zhao Y., Cheng C., Yin H., Yue J., The Developments and Trends of Electrospinning Active Food Packaging: A Review and Bibliometrics Analysis, *Food Control*, 110291 (2024).

[209] Cheng J., Gao R., Zhu Y., Lin Q., Applications of Biodegradable Materials in Food Packaging: A Review, *Alexandria Engineering Journal*, **91:** 70-83 (2024).

[210] Raveena, Kumari P., Nanocellulose@ Gallic Acid-Based MOFs: A Novel Material for Ecofriendly Food Packaging, *ACS Omega*, (2024).

[211] Rubio-Martinez M., Avci-Camur C., Thornton A.W., Imaz I., Maspoch D., Hill M.R., New Synthetic Routes Towards MOF Production at Scale, *Chemical Society Reviews*, **46**: 3453-3480 (2017).

[212] First Commercial PCP/MOF Product, https://www.icems.kyoto-u.ac.jp/en/more/scope/pcp/

[213] Merck KGaA, Darmstadt, Germany Press Release, https://www.emdgroup.com/investors/reports-and-financials/earnings-materials/2020-q1/us/2020-Q1-Press-Release-NA.pdf.

[214] Merck-KGaA-Darmstadt-Germany, https://www.selectscience.net/company/merck-kgaa-darmstadt-germany.

[215] Du Q., Peng J., Wu P., He H., Metal-Organic Framework Based Crystalline Sponge Method for Structure Analysis, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **102:** 290-310 (2018).

[216] Rosenberger L.A., Application of the Crystalline Sponge Method for Metabolite Structure Elucidation, (2022).

[217] Rosenberger L., von Essen C., Khutia A., Kühn C., Georgi K., Hirsch A.K., Hartmann R.W., Badolo L., Crystalline Sponge Affinity Screening: A Fast Tool for Soaking Condition Optimization Without the Need of X-Ray Diffraction Analysis, *European Journal of Pharmaceutical Sciences, 164:* 105884 (2021).

[218] RiMO Therapeutics, https://news.uchicago.edu/story/uchicago-rimo-therapeutics-complete-first-ucgo-startup-license.

[219] Julien P.A., Mottillo C., Friščić T., Metal–Organic Frameworks Meet Scalable and Sustainable Synthesis, *Green Chemistry*, **19:** 2729-2747 (2017).

[220] Allendorf M.D., Schwartzberg A., Stavila V., Talin A.A., A Roadmap to Implementing Metal–Organic Frameworks in Electronic Devices: Challenges and Critical Directions, *Chemistry–A European Journal*, **17:** 11372-11388 (2011).

[221] Hendon C.H., Rieth A.J., Korzynski M.D., Dinca M., Grand Challenges and Future Opportunities for Metal–Organic Frameworks, *ACS Central Science*, **3:** 554-563 (2017).

[222] Bull O.S., Bull I., Amadi G.K., Odu C.O., Okpa E., A Review on Metal-Organic Frameworks (MOFs), Synthesis, Activation, Characterisation, and Application, *Oriental Journal of Chemistry,* **38:** 490 (2022).

[223] Horcajada P., Gref R., Baati T., Allan P.K., Maurin G., Couvreur P., Férey G., Morris R.E., Serre C., Metal–Organic Frameworks in Biomedicine, *Chemical Reviews*, **112:** 1232-1268 (2012).

[224] Assen A.H., Adil K., Belmabkhout Y., Lab-Scale Insights into Green Metal-Organic Framework Sorbents for Gas Separation or Purification, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 100948 (2024).

[225] Curran M.A., Life Cycle Assessment: A Review of the Methodology and Its Application to Sustainability, *Current Opinion in Chemical Engineering*, **2:** 273-277 (2013).

[226] Reinsch H., "Green" Synthesis of Metal-Organic Frameworks, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 4290-4299 (2016).

[227] Vardhan H., Rummer G., Deng A., Ma S., Large-Scale Synthesis of Covalent Organic Frameworks: Challenges and Opportunities, *Membranes*, **13:** 696 (2023).

[228] Chen J., Shen K., Li Y., Greening the Processes of Metal–Organic Framework Synthesis and Their use in Sustainable Catalysis, *ChemSusChem,* **10:** 3165-3187 (2017).

[229] Liu X., Verma G., Chen Z., Hu B., Huang Q., Yang H., Ma S., Wang X., Metal-Organic Framework Nanocrystal-Derived Hollow Porous Materials: Synthetic Strategies and Emerging Applications, *The Innovation*, **3**: (2022).

[230] Permyakova A., Skrylnyk O., Courbon E., Affram M., Wang S., Lee U.H., Valekar A.H., Nouar F., Mouchaham G., Devic T., Synthesis Optimization, Shaping, and Heat Reallocation Evaluation of the Hydrophilic Metal–Organic Framework MIL-160 (Al), *ChemSusChem*, **10:** 1419-1426 (2017).

[231] Damasceno Borges D., Normand P., Permiakova A., Babarao R., Heymans N., Galvao D.S., Serre C., De Weireld G., Maurin G., Gas Adsorption and Separation by the Al-Based Metal–Organic Framework MIL-160, *The Journal of Physical Chemistry C*, **121:** 26822-26832 (2017).

[232] Dapaah M.F., Liu B., Recent Advances of Supercritical CO_2 in Green Synthesis and Activation of Metal–Organic Frameworks, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **30**: 581-595 (2020).

[233] Matsuyama K., Supercritical Fluid Processing for Metal–Organic Frameworks, Porous Coordination Polymers, and Covalent Organic Frameworks, *The Journal of Supercritical Fluids*, **134:** 197-203 (2018).

[234] He Y.-P., Tan Y.-X., Zhang J., Comparative Study of Activation Methods on Tuning Gas Sorption Properties of a Metal–Organic Framework with Nanosized Ligands, *Inorganic Chemistry*, **51:** 11232-11234 (2012).

[235] Freund R., Zaremba O., Arnauts G., Ameloot R., Skorupskii G., Dincă M., Bavykina A., Gascon J., Ejsmont A., Goscianska J., The Current Status of MOF and COF Applications, *Angewandte Chemie International Edition*, **60:** 23975-24001 (2021).

[236] Fu J., Wu Y.n., A Showcase of Green Chemistry: Sustainable Synthetic Approach of Zirconium-Based MOF Materials, *Chemistry–A European Journal*, **27:** 9967-9987 (2021).

[237] Mahmud R., Moni S.M., High K., Carbajales-Dale M., Integration of Techno-Economic Analysis and Life Cycle Assessment for Sustainable Process Design–A Review, *Journal of Cleaner Production*, **317:** 128247 (2021).

[238] Shi Z., Yuan X., Yan Y., Tang Y., Li J., Liang H., Tong L., Qiao Z., Techno-Economic Analysis of Metal–Organic Frameworks for Adsorption Heat Pumps/Chillers: From Directional Computational Screening, Machine Learning to Experiment, *Journal of Materials Chemistry A*, **9:** 7656-7666 (2021).

[239] Liu X.-M., Xie L.-H., Wu Y., Recent Advances in the Shaping of Metal–Organic Frameworks, *Inorganic Chemistry Frontiers*, **7:** 2840-2866 (2020).

[240] Ma Q., Zhang T., Wang B., Shaping of Metal-Organic Frameworks, *A Critical Step Toward Industrial Applications, Matter*, **5:** 1070-1091 (2022).