



بسم الله الرحمن الرحيم

بررسی اهمیت چارچوب‌های فلز-آلی در بین فناوری‌های نوظهور

دی‌ماه ۱۳۹۹

فهرست مطالب

۴	چکیده	۱
۵	معرفی	۲
۹	چالش‌ها	۳
۱۰	محصولات تجاری و شرکت‌های مهم	۴
۱۰	مقدمه	۴-۱
۱۱	ام‌اواف تکنولوژی‌س	۴-۲
۱۲	نومت	۴-۳
۱۳	نو-ام‌اواف	۴-۴
۱۴	بی‌ای‌اس‌اف	۴-۵
۱۷	برخی پژوهش‌های علمی-کاربردی جدید	۵
۱۷	جداسازی یون‌های باارزش	۵-۱
۱۸	آب	۵-۲
۲۰	کریستالوگرافی	۵-۳
۲۰	گاز	۵-۴
۲۳	دارورسانی و پوشش ضد میکروبی	۵-۵
۲۴	دیگر موارد	۵-۶
۲۶	فعالیت موسسه دکما در آلمان	۶
۲۶	همایش‌ها	۶-۱
۲۶	تعیین یک نقشه راه در سال ۲۰۱۴	۶-۲

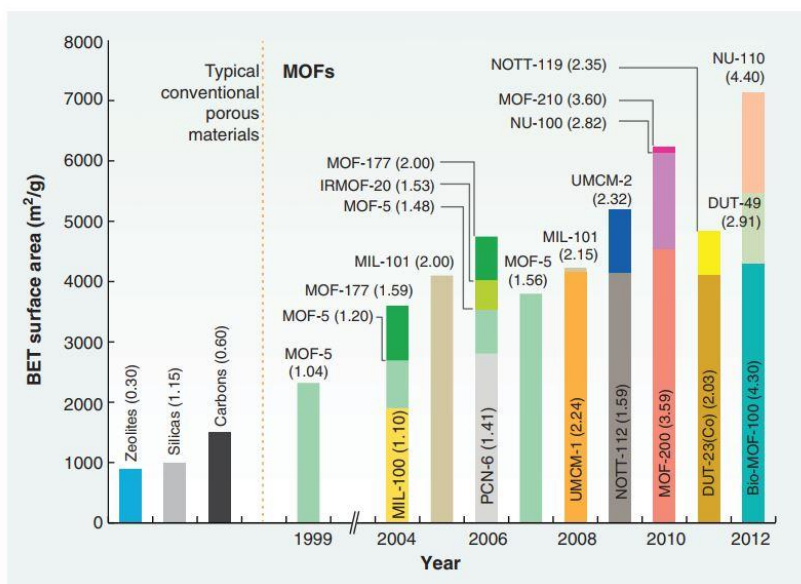
۲۸.....	راهکارها و توصیه های پیشنهادی در نقشه راه	۶-۳-
۳۰.....	جمع بندی و نتیجه گیری	۷
۳۳.....	مراجع	۸

۱ چکیده

چارچوب‌های متخلخل فلز-آلی در اواخر سال گذشته، توسط کارشناسان اتحادیه ی بین‌المللی شیمی محض و کاربردی (ای‌یوپک) به عنوان یکی از ده فناوری نوظهور حوزه شیمی معرفی شد. ویژگی تخلخل و سطح ویژه بالای چارچوب‌های فلز-آلی باعث شده تا این مواد، ظرفیت بالقوه‌ای در جذب و ذخیره‌سازی گاز، جداسازی مولکول‌ها و مواد، کاتالیست، سنسور و دارورسانی داشته باشند. از طرفی این مواد در سال‌های اخیر از محیط صرفاً علمی خارج شده و توسط برخی شرکت‌ها تجاری شده‌اند که این امر اهمیت آن‌ها را بیشتر نموده است. با توجه به نوظهور بودن این مواد و تجاری‌سازی آن‌ها، در این گزارش به بررسی اجمالی این مواد و خصوصیات آن‌ها پرداخته شده و مهم‌ترین کاربردهای تجاری و پژوهش‌های علمی که برخی از آن‌ها نزدیک به تجاری هستند، آورده شده است. در پایان نیز پیشنهاداتی برای شروع فعالیت علاقه‌مندان در این حوزه با هدف تجاری‌سازی آورده شده است.

۲ معرفی

در اواخر سال ۲۰۱۹، اتحادیه ی بین المللی شیمی محض و کاربردی^۱، برای اولین بار اقدام به معرفی ۱۰ فناوری نوظهور در حوزه شیمی نمود که یکی از این فناوری‌ها، چارچوب های متخلخل فلز-آلی^۲ است [1]. این مواد برای اولین بار در اواخر دهه ۱۹۹۰ توسط پروفیسور عمار یاقی^۳ در دانشگاه برکلی^۴ معرفی شدند. چارچوب های متخلخل فلز-آلی، نوعی مواد است که از ترکیب گره‌های فلزی^۵ و اتصالات آلی^۶ به منظور ایجاد یک شبکه بلوری تشکیل می‌شود [2] و [3] و [4]. ترکیب واحدهای معدنی و آلی در ساخت آنها خصوصیات مطلوبی مانند تخلخل زیاد و سطح ویژه بالا را ایجاد کرده است. تخلخل این چارچوب‌ها ممکن است تا به ۹۰٪ از حجم آنها و میزان سطح ویژه نیز به بیش از ۷۰۰۰ متر مربع در گرم برسد. این مقدار سطح ویژه از مساحت یک زمین فوتبال معمولی بیشتر است. مقایسه سطح جذب بین چارچوب‌های فلز-آلی و دیگر گروه‌ها مانند زئولیت‌ها در شکل زیر نشان داده شده است.



شکل ۱- مقایسه سطح جذب بین چارچوب‌های فلز-آلی و دیگر ترکیبات متخلخل رایج [2]

^۱ International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

^۲ Metal-Organic Framework (MOF)

^۳ Prof. Omar Yaghi

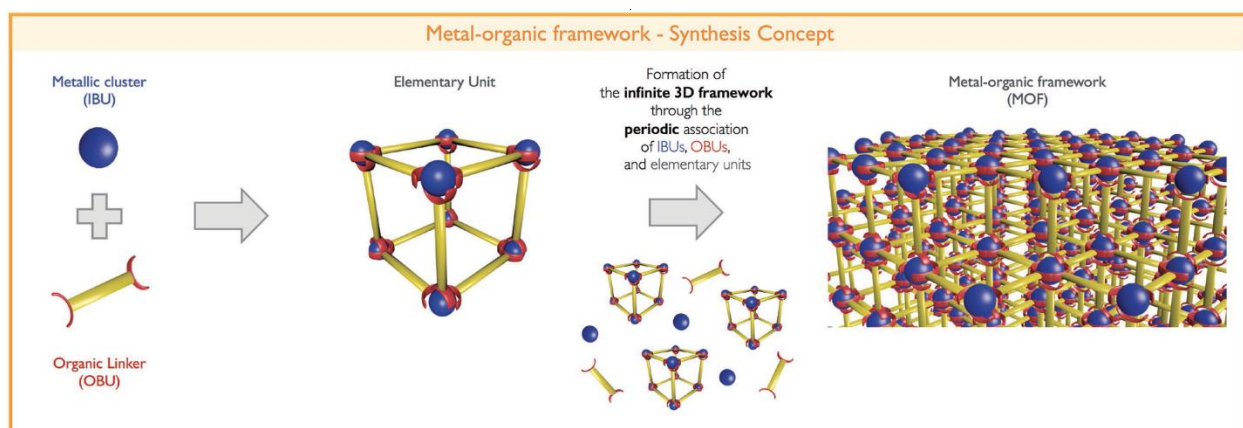
^۴ UC Berkeley

^۵ secondary building units (SBU) OR metal Node

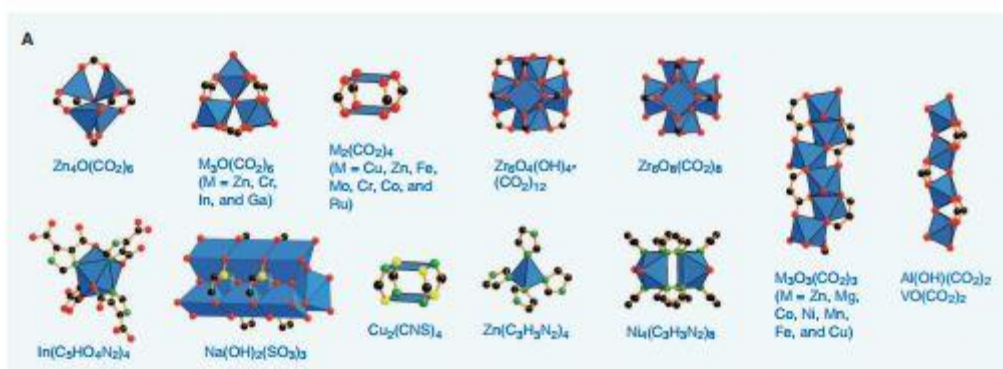
^۶ Ligand

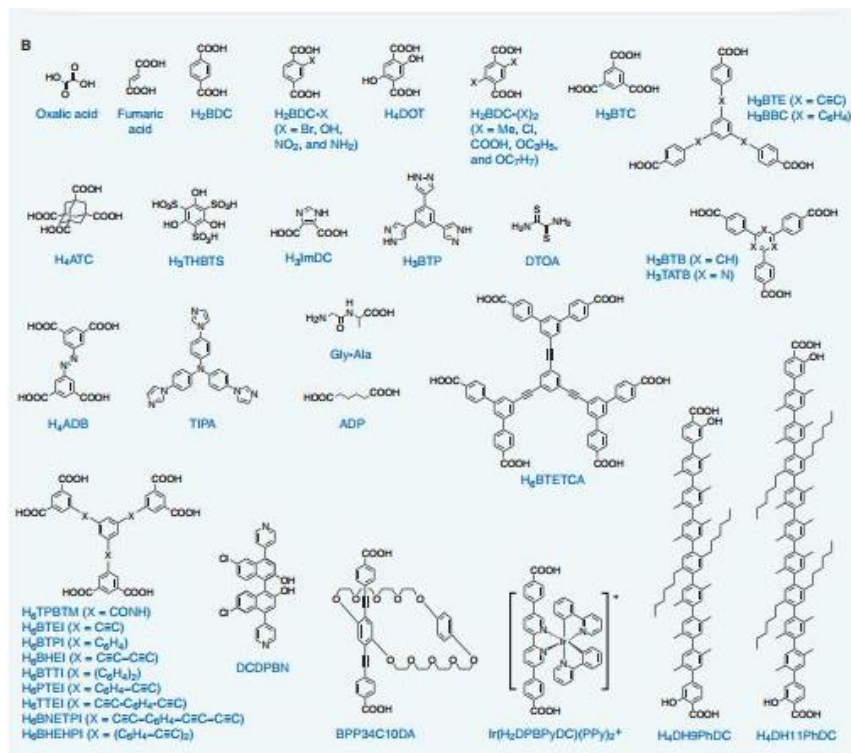
ویژگی مهم دیگر این چارچوب‌ها ساختارهای متفاوت قابل طراحی است. بدین ترتیب که با انتخاب لیگاندهای آلی و فلزات مختلف به ویژگی‌های دلخواه از جمله تخلخل متفاوت و کنترل شرایط واکنش دست پیدا کرد و با اصلاحات پس از سنتز، گروه‌های عملکردی با خصوصیات مختلف را معرفی نمود.

شکل ۲ نمایشی از یک چارچوب فلز-آلی را به صورت کلی نشان می‌دهد که مواد تشکیل دهنده آن می‌تواند بسیار مختلف باشد. برخی از واحدهای فلزی معروف همچنین اتصالات آلی در شکل ۳ آورده شده است [5]. روی، مس، آهن، آلومینیوم و مگنز، مهم‌ترین پایه‌های فلزی و همچنین آمین‌ها، کربوکسیلات، سولفانات و فسفات‌ها نیز مهم‌ترین اتصالات آلی در چارچوب‌های فلز-آلی فعلی هستند [6]. تنوع لیگاندها در چارچوب‌های فلز-آلی در حالی است که در اصلی‌ترین ماده با کاربرد مشابه یعنی زئولیتها، لیگاند از اتم اکسیژن تشکیل می‌شود [7] (شکل ۴).

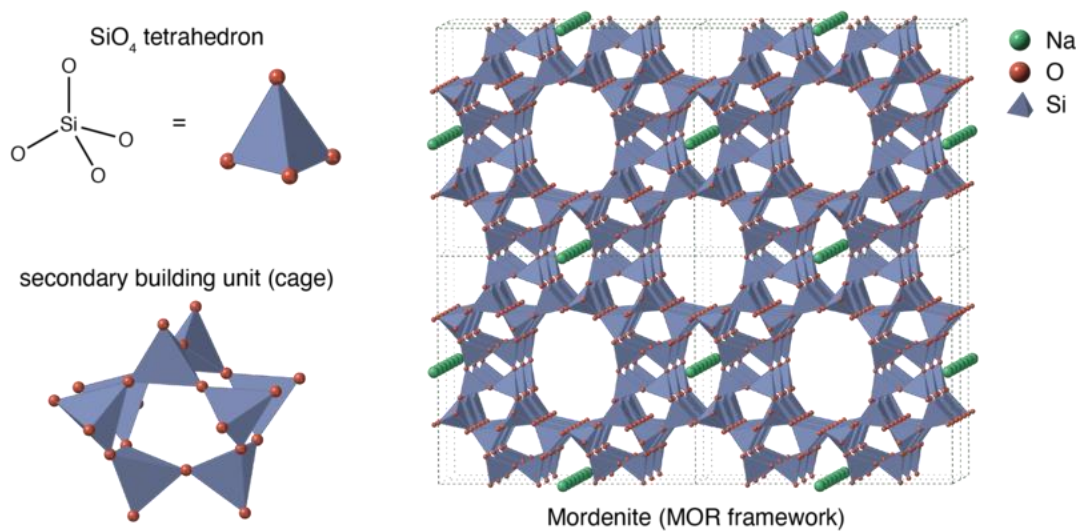


شکل ۳- شمای کلی از اجزا و تهیهی یک چارچوب فلز-آلی سه بعدی [5]



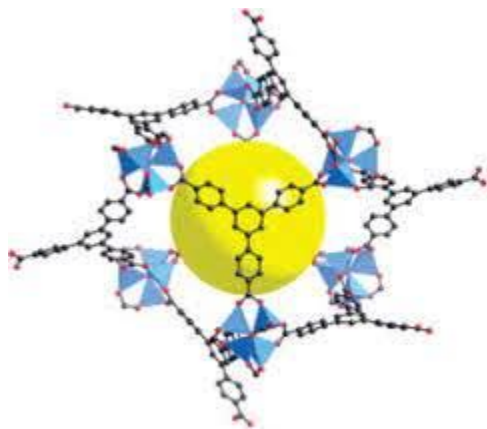


شکل ۳- نمونه‌ای یونهای فلزی و لیگاندهای آلی [2]



شکل ۴- نمونه‌ای از ساختار یک زئولیت [7]

به عنوان مثال یک نمونه چارچوب فلز-آلی معروف به نام MOF-177 آورده شده که از ترکیب تتراهیدرون اکسید روی^۱ به عنوان واحد فلزی و همچنین بنزن تری بنزوات^۲ به عنوان اتصال آلی تشکیل شده است. کاربرد اصلی این ماده در ذخیره سازی و جداسازی گاز به خصوص هیدروژن است.



شکل ۵- ساختار چارچوب فلز-آلی MOF-177 [2]

چارچوب های فلز-آلی معمولاً با تجمع خود به خودی بین یونها و لیگاندهای فلزی در یک واکنش ایجاد می شوند. در طول واکنش، دما و فشارهای بالا باعث افزایش سرعت تولید محصولات می شوند. با این وجود واکنش های کنترل شده در شرایط خفیف برای بدست آوردن مواد بلوری ترجیح داده می شوند. در میان روشهای مختلف مصنوعی ممکن، سنتز سلووترمال / هیدروترمال بیشترین استفاده را دارد. در این روش لیگاندها با یونهای فلزی یا خوشه ها در یک حلال مخلوط می شوند، در بمبی با لایه تفلون محصور می شوند و تا دمای مشخص شده گرم می شوند. واکنش های هماهنگی در شرایط دما و فشار بالا رخ می دهد. این روش دارای چندین مزیت از جمله تشکیل کامل بلوری، عملکرد ساده و مصرف کم انرژی است. بیشتر چارچوب های شناخته شده از این روش تولید می شوند که از آن بین می توان به سری چارچوب های فلز - آلی ایزورتیکیولار^۳، سری مواد موسسه لاووزیه^۴، سری های زئولیت ایمیدازولات^۵ و سری مواد دانشگاه اسلو^۶ اشاره کرد [4].

^۱ Zn₄O(CO₂)₆

^۲ benzene tribenzoate (BTB)

^۳ Isoreticular metal-organic frameworks (IRMOFs)

^۴ Institute Lavoisier (MIL)

^۵ (ZIF)

^۶ University of Oslo (UiO)

۳ چالش‌ها

علیرغم ویژگی‌های منحصر به فرد چارچوب‌های فلز-آلی، عدم پایداری شیمیایی این ترکیبات در حضور آب یکی از نقاط ضعف اساسی آن‌ها می‌باشد. هرچند تا کنون چارچوب‌هایی با پایداری قابل ملاحظه در حضور آب تهیه شده است مانند: سری MIL، سری ZIF و سری UiO اما چارچوب‌های دیگری مانند سری IRMOF را نمی‌توان برای کاربردهایی که در آن‌ها مولکول‌های آب حضور دارند استفاده کرد. اصلاحات پسااستزی با گروه‌های آبگریز، مواد کامپوزیتی با اجزای ضد آب و کربن سازی چارچوب‌های فلز-آلی از جمله روش‌هایی می‌باشد که برای بهبود پایداری آب چارچوب‌های حساس به رطوبت مورد استفاده قرار می‌گیرد.

فراتر از پایداری در حضور آب، انتخاب جاذب‌های مبتنی بر چارچوب برای استخراج آنالیزهای هدف، نگرانی دیگری است. در کل، فرایند جذب آنالیت‌ها توسط چارچوب‌های فلز-آلی با انتخاب پذیری کمی صورت می‌گیرد. برای افزایش استخراج خاص ترکیبات هدف، اصلاحات پسااستزی، جاذب مبتنی بر چارچوب را قادر می‌سازد تا برای استخراج فاز جامد^۱ اصلاح شود. بسته بندی ستون‌های یکپارچه با چارچوب برای استخراج فاز جامد مغناطیسی و تهیه کامپوزیت‌های چارچوب مغناطیسی برای این منظور، روش‌های مطلوب برای ساده سازی مراحل پردازش و اتوماسیون پردازش نمونه هستند.

چالش دیگر چارچوب‌های فلزی-آلی در بالابودن قیمت تولیدی آن‌ها است که این امر مانع گستردگی استفاده از آن‌ها می‌شود. اما اخیراً برخی شرکت‌ها (که در بخش بعد به آن‌ها پرداخته شده) توانسته‌اند به روش‌های ساده و مقیاس پذیری برای تولید برخی از انواع این مواد دست یابند. استفاده از روش‌هایی مانند چاپ سه بعدی پخت فیلتر لیزری^۲ که اخیراً توسط پژوهشگران معرفی شده نیز می‌تواند به افزایش مقیاس‌پذیری کمک کند [8]. همچنین ممکن است در برخی زمینه‌ها مانند فیلتراسیون، استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی منجر به افزایش عمر محصول شود. در حالی که در روش‌های متداول عمر محصول پایین بوده و نیاز به تعویض مرتب آن در زمان مشابه است. در نتیجه افزایش طول عمر و عملکردی محصولات مبتنی بر چارچوب‌های فلز-آلی، قیمت بالای آن‌ها را می‌تواند جبران کند. به همین دلیل برای انتخاب این مواد بایستی همه جوانب را در نظر داشت [9].

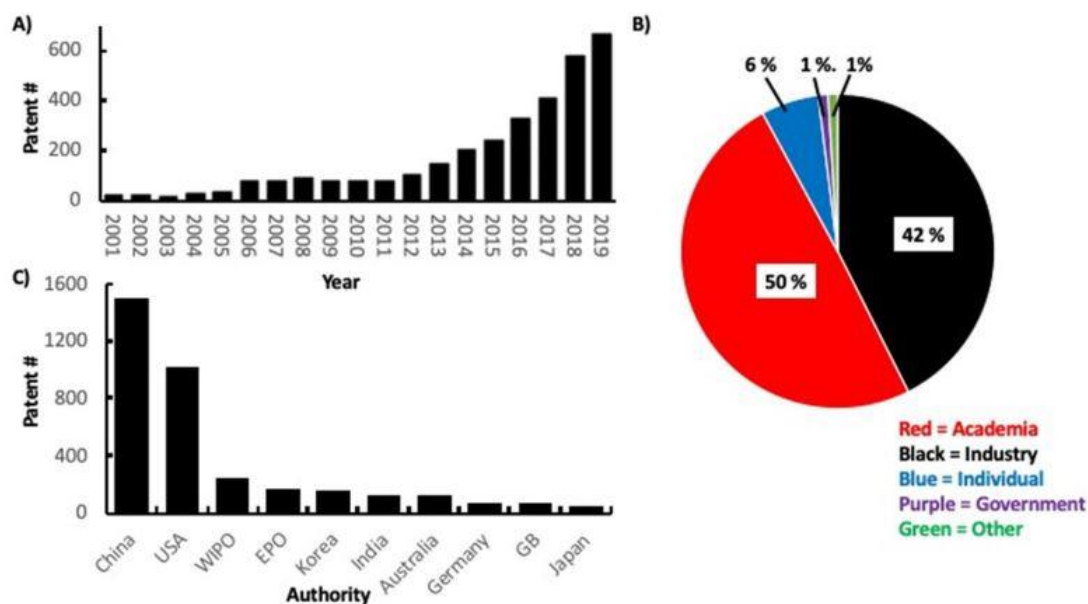
^۱ Solid-phase extraction (SPE)

^۲ Selective Laser Sintering (SLS) 3D printing

۴ محصولات تجاری و شرکت‌های مهم

۴-۱- مقدمه

ویژگی تخلخل و سطح ویژه بالای چارچوب‌های فلز-آلی باعث شده تا این ترکیبات ظرفیت بالقوه‌ای در جذب و ذخیره‌سازی گاز، جداسازی مولکول‌ها و مواد، کاتالیست، سنسور و دارورسانی داشته باشند. به دلیل همین کاربردهای مختلف، مقدار اختراعات ثبت شده طی ده سال گذشته در این حوزه تقریباً ۱۰ برابر شده است. تعداد پتنت‌های ثبت شده در طی سال‌های مختلف و همچنین به تفکیک کشورهای ثبت شده و ماهیت ثبت‌کنندگان در شکل زیر آورده شده است [10].



شکل ۶- وضعیت اختراعات ثبت شده در حوزه چارچوب‌های فلز-آلی، به تفکیک سال، کشور و ماهیت ثبت‌کننده [10]

ثبت اختراعات جدید یک شاخص اصلی برای بازار آینده است و به همین دلیل بسیار اهمیت دارد. با توجه به شکل فوق مشخص است که تقریباً از سال ۲۰۱۲ تعداد با شیب بسیار بیشتری نسبت به گذشته افزایش یافته است. همچنین بیشترین پتنت‌ها در کشور چین و سپس آمریکا ثبت شده است. از حیث ثبت‌کنندگان نیز محیط‌های علمی و سپس صنایع بیشترین تعداد ثبت پتنت را داشته‌اند [10].

بازار مستقیم چارچوب‌های فلز-آلی نیز علیرغم کوچک بودن، رشد سریعی دارد. طبق گزارشات موسسه تحقیقاتی بی‌سی‌سی^۱، بازار مستقیم این مواد در سال ۲۰۲۰ میلادی برابر ۱۲۴ میلیون دلار بوده است اما پیش‌بینی می‌شود تا با نرخ رشد سالانه ۳۶٫۱٪ به ۵۷۸ میلیون دلار در سال ۲۰۲۵ برسد [11]. چند شرکت برتری که در زمینه تولید چارچوب‌های فلز-آلی فعالیت دارند عبارتند از [12]:

- BASF
- MOFapps
- Strem Chemicals
- MOF Technologies
- Framergy, Inc.
- NuMat
- novoMOF

در ادامه به معرفی برخی از این شرکت‌ها اشاره شده است.

۴-۲- ام‌اواف تکنولوژیس

شرکت ام‌اواف تکنولوژیس^۲ در سال ۲۰۱۶ شرکتی بود که ادعا کرد برای اولین بار در دنیا، چارچوب‌های فلز-آلی را تجاری نموده است. ظاهراً اولین محصول تجاری این شرکت، تروپیک^۳ بوده است که به شرکت بسته بندی و ذخیره سازی میوه دکو^۴ به فروش می‌رساند. میوه‌هایی مانند سیب و گلابی هنگام رسیدن اتیلن تولید می‌کنند. به همین جهت در این محصول از گاز ۱-متیل سیکلوپروپین^۵ ذخیره شده است که به مرور با آزاد کردن گاز خود، با اتیلن ترکیب شده و روند رسیدن میوه را کند می‌کند. مک کلوسکی^۶، مدیر ارشد عملیاتی گفته است که بازار این محصول بزرگ و در حال رشد است به طوری که در آمریکا و ترکیه به فروش می‌رسد و در حال راه یابی به سایر نقاط جهان مانند اروپا است [13] و [14]. گاز ۱-متیل سیکلوپروپین بیش از یک دهه است که برای افزایش

^۱ BCC Research

^۲ MOF Technologies

^۳ TruPick

^۴ Decco

^۵ 1-methylcyclopropene(1-MCP)

^۶ McCloskey

ماندگاری میوه و سبزیجات در ظروف نگهداری انبار استفاده شده است، اما این اولین بار است که به روشی عرضه می‌شود که نیاز به سیلندرهای گاز را از بین می‌برد [14].

این شرکت از دانشگاه کوئینز ایرلند شمالی شکل گرفته و هم اکنون بیش از ۱۰ محصول دارد و با شرکت‌های بزرگی نیز همکاری تحقیقاتی می‌کند که از آن جمله می‌توان به جنرال موتورز^۱ و آی‌بی‌ام^۲ اشاره کرد. در سال ۲۰۱۵، تیم مک کلووسکی یک همکاری سه ساله با غول کامپیوتر آی‌بی‌ام آغاز کرد که به دنبال استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی برای جمع‌آوری مقدار زیادی از گرمای تولید شده در مراکز داده رایانه و استفاده از آن برای گرم کردن و خنک‌سازی ساختمان‌ها است. در اینجا قابلیت هدایت حرارتی و پایداری حرارتی چارچوب‌های فلز-آلی است که مورد توجه بوده است. مک کلووسکی توضیح داده است: "آنها می‌توانند مقدار زیادی گرما را در یک فضای بسیار کوچک ذخیره کنند. گرما ارزش ذاتی دارد که می‌تواند برای اهداف دیگر نیز از جمله پمپ‌های حرارتی مورد استفاده قرار گیرد".

یکی از نوآوری‌های شرکت ام‌اواف تکنولوژی‌س، این است که روش‌هایی را برای تولید چارچوب‌های فلز-آلی ابداع نموده که ساده و مقیاس‌پذیر باشند. به طوری که در بعضی موارد حلال را حذف نموده که این امر به شدت هزینه را کاهش داده و روند را با دوام‌تر نیز می‌کند.

۴-۳- نومت

استارت آپ نومت^۳ نیز از جمله شرکت‌های جدیدی است که اخیراً فعالیت تجاری خود را آغاز کرده است. مدیر ارشد فناوری این شرکت اعلام کرده روند تولید مواد در این شرکت بسیار ساده بوده و نیازی به تجهیزات تخصصی نیست [13]. یکی از دلایل اصلی موفقیت در تجاری‌سازی توسط این شرکت، استفاده از ابزار یادگیری ماشین و کاهش هزینه‌های تست است. محققان این شرکت توانسته‌اند با استفاده از این ابزار، مواد جدید با کارایی بهینه را شناسایی و سپس در مقیاس مطلوب تولید کنند [10]. به عنوان مثال بهینه‌سازی در اندازه حفره‌ها به مقدار ۲ آنگستروم باعث شده تا ظرفیت ذخیره‌سازی گاز به میزان ۲۵٪ افزایش یابد [10].

^۱ General Motors on natural gas storage

^۲ IBM

^۳ NuMat

بازاری که این شرکت آن را مورد هدف قرار داده است، ذخیره گازهای گران قیمت و بسیار سمی (مانند آرسین، فسفین و تری فلئورید بور) در صنعت نیمه هادی با استفاده از چارچوب فلز-آلی به نام Ion-X است. امروزه این گازها تحت فشار زیاد و همچنین با خلوص بسیار کم در کنار یک گاز خنثی با درصد بالا (تا ۹۹٪) در سیلندرها نگهداری می شوند [10] و [13]. اما با پر کردن سیلندرها با گرانول های Ion-X، کاربران می توانند آنها را با فشار بسیار کمتری ذخیره کنند و در صورت وجود نشتی، ایمنی آنها بیشتر است [13]. شکل زیر نمونه‌ای از این سیلندرها را نشان می‌دهد که فشار درون آنها کمتر از اتمسفر است [14]. زمان شروع طراحی تا تولید این محصول حدود ۱۸ ماه طول کشیده است و در حال حاضر این محصول به کره جنوبی صادر می‌شود [10].



شکل ۷- نمونه‌ای از سیلندرهای طراحی شده شرکت نومت [14]

این شرکت در حال همکاری با لینده از شرکت‌های بزرگ نفتی برای تولید نسل بعدی از چارچوب‌های فلز-آلی است. هم اکنون نیز ۲۱ کارمند دارد و قصد دارد تا دو سال آتی آن را دو برابر کند [13].

۴-۴- نوو-ام‌اواف

یکی از شرکت‌های جدید دیگر نیز که اخیراً در حوزه چارچوب‌های فلز-آلی شروع به فعالیت نموده است، شرکت نوو-ام‌اواف^۱ است که توسط موسسه فناوری فدرال سوئیس در زوریخ تشکیل شده است. اصلی‌ترین محصولات این شرکت در زمینه تشخیص گازهای سمی (مانند آمونیاک)، جداسازی گازها از یکدیگر (مانند گاز اتان از اتیلن) و تولید آب از هوای خشک است [9]. نوو-ام‌اواف با شرکت‌های بزرگی نیز در حال تعامل است

^۱ novoMOF

که از آن جمله می‌توان به شرکت شیمیایی داو^۱ اشاره کرد. بنابه گفته مدیر بخش تحقیق و توسعه این شرکت شیمیایی، ایشان در تلاش‌های توسعه تبدیل گاز سنتز در حال بررسی چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان پیش سازهای کاتالیزور بودند. شرکت نو-ام‌اواف توانسته است در مدت زمان بسیار سریع و کوتاهی، محصولاتی را با عملکرد و کیفیت بالا به ایشان ارائه دهد [9]. شایان ذکر است که شرکت شیمیایی داو شرک بسیار مهمی در زمینه مواد شیمیایی است به طوری که در سال ۲۰۱۹ با درآمد ۴۳ میلیارد دلاری توانست در جایگاه سوم شرکت‌های شیمیایی قرار بگیرد.

۴-۵- بی‌ای‌اس‌اف

با وجود شرکت‌های کوچک و جدید، شرکتی که بر عملیات تمامی این شرکت‌ها سایه افکنده است، شرکت بی‌ای‌اس‌اف^۲ است. این غول آلمانی در سال ۲۰۱۹ با درآمد ۶۶,۶ میلیارد دلاری برترین شرکت شیمیایی جهان بوده است و در میان تمامی شرکت‌ها در زمینه تولید چارچوب‌های فلز-آلی پیشرو بوده است. به طوری که حتی اکثر مواد را به صورت انحصاری تولید و تامین می‌کند [12]. این شرکت فعالیت خود را در مورد این مواد از حدود یک دهه پیش آغاز کرد و بر خلاف شرکت‌هایی که بدنبال ذخیره سازی گاز هستند، در حال حاضر تلاش‌های تجاری خود را در این زمینه کاهش و در عوض تلاش‌های خود را در زمینه‌هایی با ارزش بالاتر از جمله برنامه‌های شیمیایی ویژه متمرکز کرده است [13]. اصلی‌ترین دلیل این تغییر رویکرد در کارآیی چارچوب‌های فلز-آلی نبوده است. زیرا مواد توسعه داده شده در این شرکت می‌توانند در شرایط مشابه فشار و دما، بین ۲ تا ۳ برابر سیلندرهای معمولی گاز ذخیره کنند در حالی که بارها و بارها تا حد عمر یک خودرو، گاز را جذب و آزادکنند. اصلی‌ترین دلیل تغییر رویکرد در عدم جذابیت خودروهای گازسوز و عدم رقابت‌پذیری با خودروهای بنزینی بوده است. با این وجود مسئولان بی‌ای‌اس‌اف اعلام کرده‌اند در صورت تغییر شرایط، می‌توانند این مواد را به کار بگیرند.

شرکت بی‌ای‌اس‌اف در حوزه ثبت اختراع نیز پیشرو بوده است. طبق گزارش انجمن شیمی آمریکا^۳، امروزه ۲,۵٪ از کل حق ثبت اختراعات مرتبط با چارچوب‌های فلز-آلی در اختیار این شرکت و بیشتر از نهادهای دیگر است.

^۱ Dow Chemical Company

^۲ BASF

^۳ American Chemical Society

این شرکت همچنین تنها سازمان غیرچینی در بین ۱۰ دارنده امتیاز برتر این مواد است. از دیگر دارندگان اصلی ثبت اختراع می‌توان به یواوپی^۱ اشاره کرد که دارای اختراعات ثبت شده بیشتر برای فرآیند شکست بستر سیال^۲ است [13].

شرکت بی‌ای‌اس‌اف حدود ۱۰۰ نوع چارچوب فلز-آلی در مقیاس آزمایشگاهی را از طریق همکاری با عمر یاقی، استاد شیمی دانشگاه برکلی کالیفرنیا، تولید کرده است. این شرکت در حال حاضر برخی از محصولات خود را از طریق زیرمجموعه شرکت مرک (سیگما-آلدریچ)^۳ به فروش می‌رساند. از جمله این مواد، بازولیت-سی-۳۰۰^۴ است که متشکل از یک بنزن مس-۱ و ۳ و ۵-سه کربوکسیلات با سطح ۱۵۰۰ تا ۲۱۰۰ متر مربع در هر گرم می‌باشد. قیمت نیم کیلوگرم از این ماده ۹۲۰۰ دلار است. از کاربردهای بالقوه این ماده می‌توان به جداسازی الفین‌های پنج کربنه از پارافین در برج‌های شکست بخار اشاره کرد [13]. تولید با هزینه پایین و در مقیاس صنعتی، یک ویژگی مهم سری‌های بازولیت شرکت بی‌ای‌اس‌اف است [16].

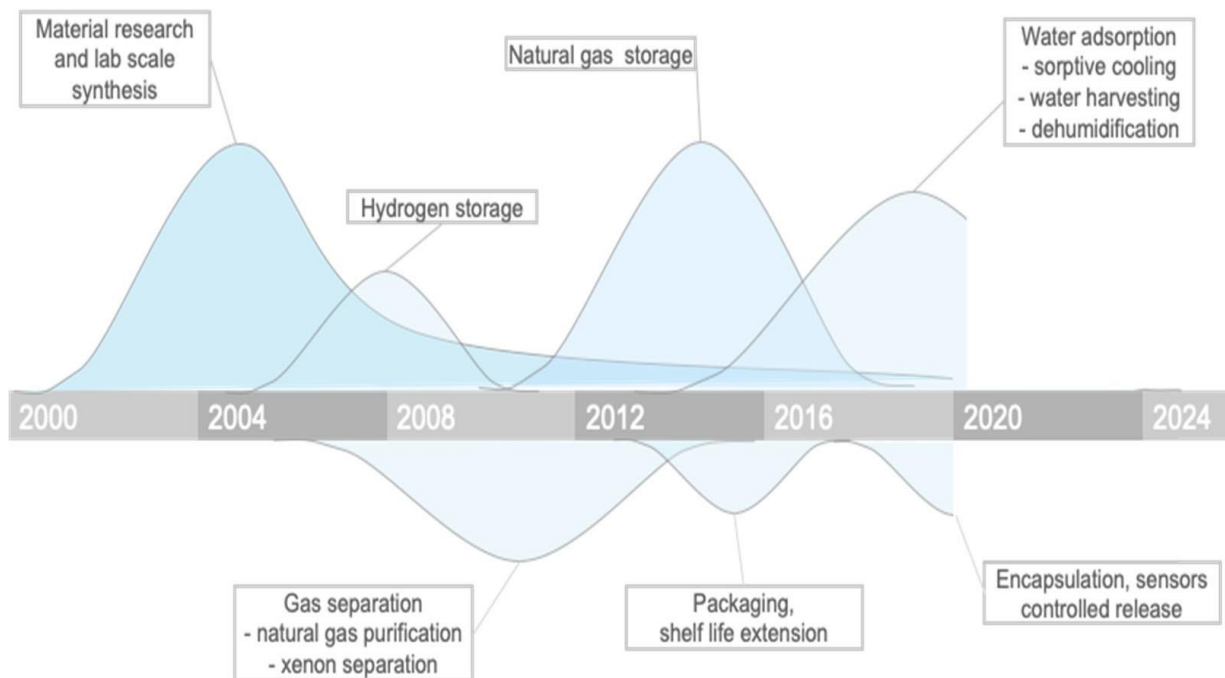
این شرکت اخیراً به حوزه آب شامل برداشت و رطوبت زدایی از هوا ورود کرده است. یک نمونه موفق، استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی در سیستم‌های تهویه هوا است. کنترل رطوبت در یک سیستم تهویه به اندازه کنترل دما اهمیت دارد. این شرکت نشان داده است با استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی می‌توان مصرف برق سیستم‌های تهویه را بین ۵۰ تا ۶۰٪ کاهش داد. در مقایسه با جاذب‌های رایج مانند سیلیکاژل، چارچوب‌های فلز-آلی دارای چگالی انرژی تا ۲ برابر بوده که به موجب آن می‌توان تجهیزات را کوچکتر نمود. رطوبت زدایی از چارچوب‌ها نیز به راحتی توسط دمای محیط یا گرمای اتلافی از کمپرسورها قابل دسترسی است [10]. به طور کلی مسیری که این شرکت از سال ۲۰۰۰ تاکنون در زمینه چارچوب‌های فلز-آلی طی کرده است، در شکل زیر نشان داده شده است [10].

^۱ UOP

^۲ fluid catalytic cracking

^۳ Sigma-Aldrich

^۴ Basolite C 300



شکل ۸- روند فعالیت شرکت BASF در حوزه چارچوب‌های فلز-آلی طی دو دهه گذشته [10]

علیرغم اینکه یکی از چالش‌های اصلی تولید چارچوب‌های فلز-آلی، قیمت بالای این محصولات بوده است، شرکت بی‌ای‌اس‌اف ثابت کرده است که می‌توان این مواد را در قیمت کمتر از ۲۰ سنت بر کیلوگرم در مقیاس تنی، نیز تولید کرد. در این قیمت تولیدی، چارچوب‌های فلز-آلی با دیگر جاذب‌های رایج، رقابتی خواهد بود. بر اساس مطالعات این شرکت، یکی از دلایل اصلی بالا بودن قیمت چارچوب‌های فلز-آلی، بالا بودن قیمت لیگاندها است. قیمت این مواد مختلف بوده و بین ۵ تا ۱۰۰ سنت بر کیلوگرم متغیر است. به همین دلیل، کاهش قیمت لیگاندها بسیار بر قیمت کل موثر است. علاوه بر هزینه مواد اصلی، زمان تولید نیز بسیار اهمیت دارد. در دوهه گذشته، تولید این مواد به اندازه ۱۰ کیلوگرم بر مترمکعب در روز بوده است. در چند سال گذشته، روند چشمگیر پیشرفت‌ها باعث شده تا مقدار تولید به ۱۰۰۰ برسد. در شرکت بی‌ای‌اس‌اف، برای تولید پیوسته برخی چارچوب‌های فلز-آلی، مقدار تولید به ۱۰۰۰۰ کیلوگرم بر مترمکعب در روز، رسیده است. به طور کلی نیز فرآیند تولید چارچوب‌های فلز-آلی در مقایسه با زئولیتها، ۱۰ برابر سریعتر بوده که این امر نویدبخش اقتصادی بودن تولید در مقیاس‌های صنعتی است [10].

۵ برخی پژوهش‌های علمی-کاربردی جدید

با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد چارچوب‌های فلز-آلی، بسیاری از شاخه‌های جدید علمی در این زمینه ایجاد شده و برخی پژوهش‌ها به مرحله تجاری نیز نزدیک شده‌اند. در ادامه به چند نمونه اشاره می‌شود.

۵-۱- جداسازی یون‌های باارزش

یکی از اصلی‌ترین کاربردهای جدید چارچوب‌های فلز-آلی مربوط به ساخت یک دستگاه توسط شرکت انرژی-ایکس^۱ برای استحصال لیتیوم با استفاده از نتایج پژوهشی دانشگاه موناخ است. لیتیوم به طور معمول از تبخیر سطحی شورا به یا معدن‌کاری سنگ‌های سخت تولید می‌شود که این فرآیند به طور متوسط ۱۸ ماه زمان می‌برد اما می‌تواند تا ۲۴ ماه نیز طول بکشد. در این روش هم‌چنین حجم عظیمی از آب شیرین بکار می‌رود، تقریباً ۲۲۷۰ لیتر برای هر تن لیتیوم. اما تکنولوژی شرکت انرژی-ایکس یک فرآیند پیوسته است که حدود ۱ تا ۲ روز طول می‌کشد و هیچ نیازی به آب شیرین ندارد. این فناوری که ثبت پتنت نیز شده است، لیتاس^۲ نام دارد که در آن از غشاهای ماتریس مخلوط استفاده می‌شود. این غشاها شبکه‌ای بهم‌پیوسته از نانولوله‌های حاوی چارچوب‌های فلز-آلی (UIO-66) هستند که توسط پلیمرها نگه داشته می‌شوند. چارچوب‌ها دارای مساحت سطح داخلی بزرگ و تخلخل‌های کوچک هستند که آن‌ها را برای جداسازی مناسب می‌سازد. پلیمرها هم از ویژگی‌های مکانیکی قوی برخوردار هستند. مصرف برق فناوری لیتاس کم بوده که باعث می‌شود هزینه سرمایه‌گذاری این فناوری نیز کاهش یابد. هم‌چنین بازده تولید لیتیوم در این روش حدود ۹۰ درصد است در حالیکه بازده تولید لیتیوم در روش‌های سنتی بین ۳۰ تا ۵۰ درصد می‌باشد [17]. شکل زیر نمایی از این فناوری را نشان می‌دهد.



^۱ EnergyX

^۲ LiTAS

۵-۲- آب

به نظر می‌رسد مطالعه بر روی چارچوب‌های فلز-آلی و گسترش کاربرد آن یک رویکرد فعال در دانشگاه موناخ است. در یک پژوهش دیگری که اخیراً منتشر شد، محققان دانشگاه موناخ با استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی و نور خورشید توانستند در کمتر از ۳۰ دقیقه آب لب شور^۱ و آب دریا را به آب آشامیدنی تمیز تبدیل کنند. آب لب‌شور، آبی است که میزان نمک در آن از آب شیرین بیشتر و از آب دریا کمتر و کل مواد جامد آن بین ۱۵۰۰ تا ۵۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر باشد. طی این پژوهش محققان توانستند ذرات مضر را از آب فیلتر کنند و ۱۳۹٫۵ لیتر آب تمیز را به ازای هر کیلوگرم چارچوب‌های فلز-آلی در روز تولید کنند. طبق استانداردهای سازمان بهداشت جهانی، کل مواد جامد محلول در آب سالم بایستی کمتر از ۶۰۰ پی‌پی‌ام باشد. در حالی که محققان این پژوهش توانستند تنها در ۳۰ دقیقه به کل مواد جامد محلول کمتر از ۵۰۰ بخش در میلیون برسند و چارچوب‌ها را برای استفاده مجدد در عرض چهار دقیقه در زیر نور آفتاب بازسازی کنند. پروفیسور هانتینگ وانگ^۲ نویسنده اصلی این مطالعه از دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه موناخ گفت که این کار راهی نوین برای طراحی مواد برای نمک زدایی آب به روشی پیشرفته به روی آنها گشوده است. نام این چارچوب فلز-آلی، PSP-MIL-53 می‌باشد و پژوهش مربوطه نیز در نشریه نیچر چاپ شده است [18].

مساله برداشت آب همچنین یک توافق‌نامه مشترک بین آزمایشگاه پروفیسور یاقی در برکلی و دانشمندان انستیتوی فناوری ماساچوست است. در چند ماه گذشته، محققان آزمون‌های اثبات مفهومی را بر روی یک چارچوب فلز-آلی که بخار آب را از هوا استخراج می‌کند، با موفقیت به پایان رسانده‌اند. آنها می‌گویند این سیستم فقط با استفاده از گرمای خورشید تأمین می‌شود و حتی در مناطق خشک نیز امکان استفاده دارد. پروفیسور یاقی معتقد است که یک چشم‌انداز برای آینده، داشتن آب خارج از شبکه است [13]. عمر یاقی و تیم ایشان توانسته‌اند یک چارچوب فلز-آلی توسعه دهند که با استفاده از یک کیلوگرم از این ماده، ۲٫۸ لیتر آب از هوای با رطوبت نسبی ۲۰٪ برداشت کرد [1]. برای مشاهده فیلم این پژوهش به اخبار دانشگاه برکلی [19] مراجعه شود.

^۱ Brackish water

^۲ Huaning Wang

در راستای خالص‌سازی آب، پژوهشی توسط محققان دانشگاه ای‌پی‌اف‌ال سوئیس انجام شده که توانستند با استفاده از ترکیب پلیمر و چارچوب‌های فلز-آلی، فلزات سنگین را از آب حذف کنند. این ماده جدید، Fe-BTC/PDA نام دارد و می‌تواند بر اثر خالص‌سازی و در زمان کمتر از یک دقیقه، آب حاوی سرب با غلظت ۱۴۰۰۰ پی‌پی‌ام را به آشامیدنی تبدیل کند [20].

پیشتر اشاره شد یکی از حوزه‌های جدید که برای استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی مورد توجه قرار گرفته، رطوبت زدایی است. در همین راستا شرکت ترانزرا^۱ در حال توسعه کلاس جدیدی از سیستم‌های تهویه مطبوع است که می‌تواند با استفاده از این مواد به بازده انرژی بی‌سابقه‌ای دست یابد [21]. جذب زیاد آب، دمای پایین تولید مجدد و گرمای کم جذب (تقریباً نیمی از زئولیت‌های معمول) چارچوب‌های فلز-آلی را به عنوان گزینه‌هایی ایده‌آل برای خنک‌کننده، به ویژه در محیط‌های مرطوب، تبدیل می‌کند. محیط‌ها یک تهویه مطبوع با لوازم جانبی رطوبت زدایی مبتنی بر چارچوب‌های فلز-آلی، می‌تواند با استفاده از انرژی کمتر نسبت به واحد تهویه مطبوع سنتی، رطوبت هوای ورودی را به سرعت از بین ببرد. در طراحی این شرکت، چارچوب‌های فلز-آلی اشباع شده از رطوبت فقط با استفاده از گرمای خود تهویه هوا که در حال حاضر هدر می‌رود، خشک شده و دوباره احیا می‌شود. با استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی اثر خالص افزایش بهره‌وری انرژی کولر تا ۳۵٪ است. بر اساس نتایج امیدوارکننده این تلاش‌ها، شرکت ترانزرا به عنوان یکی از هشت نامزد نهایی جایزه خنک‌کننده جهانی^۲ (که یک رقابت بین‌المللی نوآوری برای تولید تهویه مطبوع مسکونی با قیمت مناسب و پایدار است)، انتخاب شد. ریچارد برانسون^۳، بنیانگذار و مدیر عامل گروه ویرجین^۴، می‌گوید: "آنچه این رقابت را به ویژه هیجان‌انگیز می‌کند، فرصت تحول بازار است." این می‌تواند یکی از بزرگترین اقدامات مبتنی بر فناوری باشد که می‌توانیم در راستای کنترل تغییرات اقلیمی انجام دهیم [21].

^۱ Transaera

^۲ Global Cooling Prize

^۳ Sir Richard Branson

^۴ Virgin Group

۳-۵- کریستالوگرافی

کریستالوگرافی اشعه ایکس متداول‌ترین روش انتخابی برای تعیین ساختارهای مولکولی به طور کامل و با اطمینان بالا است. با این حال، برای تولید یک کریستال کامل، معمولاً حداقل به چند میلی گرم آنالیت نیاز دارد که گاهی اوقات می‌تواند بسیار دشوار و با هزینه باشد [10]. فناوری اسفنج کریستالی، اختراع شده توسط پروفیسور ماکوتو فوجیتا در دانشگاه توکیو، باعث می‌شود که کریستالوگرافی اشعه ایکس در مقادیر بسیار کمتری از آنالیت، که نیازی به تبلور مستقیم ندارند، قابل استفاده باشد. در این فناوری ابتکاری از گروهی خاص از چارچوب‌های فلز-آلی استفاده شده که می‌تواند ساختارهای شیمیایی مطلق را به سرعت و با نمونه‌هایی در مقیاس زیر میکروگرم تعیین نموده و بدون تبلور طولانی آنالیت کار بکند. این امر خصوصاً در مواردی که کاربرد کریستالوگرافی اشعه ایکس سنتی دشوار است، مانند زمانی که ترکیبات فرار هستند یا امکان تبلور آن وجود ندارد، بسیار مفید است. در ژوئن سال ۲۰۱۹ شرکت‌های مرک و ریکاگو که در ابزار دقیق تجهیزات علمی پیشتاز هستند، اعلام نمودند که یک همکاری مشترک را برای تجاری سازی این فناوری شروع نموده‌اند [10] و [22].

۴-۵- گاز

استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی در حوزه خالص‌سازی و جداسازی گازها نیز از قدیم بسیار مورد توجه بوده است. یک نمونه اخیر آن که در آزمایشگاه برکلی و به رهبری تیمی از دانشگاه منچستر انجام شد، جذب دی‌اکسید گوگرد از گاز ترش است. طبق مقاله آزمایشگاه برکلی، تکنیک‌های فعلی حذف دی‌اکسید گوگرد از جریان‌های آلودگی اثرات سوئی دارند زیرا می‌توانند مقدار قابل توجهی زباله مایع تولید کنند و معمولاً بین ۶۰ تا ۹۵ درصد دی‌اکسید گوگرد را حذف می‌کنند. اما در این پژوهش نشان داده شد که ماده MFM-170 می‌تواند درصد این گاز را تا ۰٫۱ پی‌پی‌ام نیز کاهش دهد. این امر نوید استفاده از این ماده را در فرآیندهای صنعتی به منظور جداسازی دی‌اکسید گوگرد و ذخیره سازی برای حمل و نقل می‌دهد. گازی که می‌تواند به عنوان ماده اولیه برای سایر فرآیندهای صنعتی مانند تولید اسید سولفوریک مورد استفاده قرار گیرد [23].

نمونه دیگر از پژوهش‌های موفق در جذب گاز، مربوط به همکاری شرکت اگزون موبیل^۱ با آزمایشگاه برکلی است. ایشان توانستند ماده جدیدی را تهیه کنند که می‌تواند بیش از ۹۰٪ دی‌اکسید کربن ساطع شده از منابع

^۱ ExxonMobil

صنعتی را با استفاده از بخار با دمای پایین جذب کند. در حالی که نسبت به فرآیندهای فعلی، نیاز به انرژی کمتری دارد. آزمایشات این گروه نشان داد که چارچوب های فلز-آلی با عملکرد تترآمین، میزان انتشار دی اکسید کربن را تا شش برابر موثرتر از فناوری معمولی جذب کربن مبتنی بر آمین می گیرند. آنها مولکولهای دی آمین را به یک چارچوب فلز-آلی مبتنی بر منیزیم اضافه کردند تا شکل گیری زنجیره های پلیمری دی اکسید کربن را کاتالیز کند. این روش به طور بالقوه می تواند هزینه جذب این گاز را به نصف کاهش دهد. با استفاده از انرژی کمتری برای جذب و حذف کربن، این ماده توانایی کاهش هزینه های تکنولوژی و در نهایت پشتیبانی از برنامه های تجاری را دارد [24]. برخی از اعضای این پژوهش، پیشتر یک استارت آپ تشکیل داده اند که در حوزه جذب و ذخیره سازی گاز فعال بوده و در سال ۲۰۱۸ نیز یک پتنت آمریکایی ثبت نموده اند [24] و [25].

هیدروژن و متان همواره به عنوان سوخت های پاک برای جایگزینی با سوخت های فسیلی مطرح بوده اند اما این دو گاز بایستی در دماهای ۷۰۰ و ۲۵۰ بار ذخیره شوند. چنین فشارهای زیادی می تواند خطرات جانی برای رانندگان و دیگر افرادی را که در فعالیت با ذخیره سوخت مشارکت دارند ایجاد کند. به همین دلیل حداکثر فشار ذخیره سازی برای وسایل نقلیه در دنیای واقعی ۱۰۰ بار تعیین شده است که این مسئله به طور قابل توجهی میزان گاز قابل ذخیره سازی در یک فضای خاص را کاهش می دهد. در همین راستا تلاش های زیادی برای سنتز چارچوب های فلز-آلی جدید در زمینه ذخیره سازی با فشارهای زیر ۱۰۰ بار در حال انجام است. به عنوان نمونه اخیراً تیمی به رهبری عمر فرها^۱ در دانشگاه نورث وسترن^۲، ماده جدیدی^۳ را سنتز کرده اند که توانسته است در فشار ۱۰۰ بار، ۰٫۶۶ گرم گاز متان را درون یک گرم ماده ذخیره کند. این مقدار ذخیره سازی از هدفگذاری دپارتمان انرژی آمریکا برای دستیابی به ۰٫۵ گرم بر گرم بیشتر است. همچنین یک گرم از این ماده جدید می تواند ۰٫۱۴ گرم هیدروژن را در خود ذخیره کند که باز هم از هدفگذاری آمریکا برای سال ۲۰۲۰ یعنی ۰٫۰۴۵ گرم بر گرم بیشتر است. این مقادیر زیاد ذخیره سازی به لطف منافذ کوچک ماده که اندازه آنها کمتر از ۲٫۵ نانومتر است امکان پذیر شده است. همانطور که عمر فرها اشاره می کند، یک نمونه یک گرمی با حجمی معادل شش آب نبات ام-اند-ام^۴، دارای سطح کافی برای پوشش ۱٫۳ زمین فوتبال آمریکایی است [26]. یک نکته قابل توجه درباره این

^۱ Omar Farha

^۲ Northwestern University

^۳ NU-1501-M

^۴ M&M candies

هدفگذاری این است که پیشتر نیز محققان دیگری توانسته بودند به مقادیر بالاتر از آن دست پیدا کنند. به همین دلیل برای تحلیل جامع و صحیح چنین اخباری بایستی دیگر پارامترها از قبیل قیمت نیز بررسی شود.

پیشتر نیز اشاره شد که یکی از کاربردهای مورد توجه برای چارچوب‌های فلز-آلی، استفاده در سنسورهای پیشرفته است. سنسورهای حرکتی سنتی اغلب در ساختمان‌ها برای تنظیم سطح نور استفاده می‌شوند اما آنها نمی‌توانند اطلاعات کمی در مورد محیط ارائه دهند. کلاس‌های جدید سیستم‌های حسگر مورد استفاده برای کنترل پیشرفته سطح تهویه مطبوع می‌توانند شامل سنسورهای حضور انسان، حسگرهای شمارش افراد و سنسورهای گاز دی‌اکسید کربن کم هزینه باشند. دقت و قابلیت اطمینان بهتر آنها می‌تواند باعث کاهش مصرف انرژی برای خانه‌ها و محیط‌های تجاری شود. در همین راستا شرکت ماتریس سنسور^۱ و شرکای آن، یک بودجه ۱,۵ میلیون دلاری از آریا-ای جذب نموده و پروژه‌ای را برای تولید ماژول سنسور کربن‌دی‌اکسید از اواسط سال ۲۰۱۸ شروع کردند. این پروژه در اواخر سال جاری به اتمام خواهد رسید و در صورت موفقیت، منجر به یک سیستم سنسور با هزینه مالکیت کلی خواهد شد که ۵ تا ۱۰ برابر کمتر از سیستم‌های امروز است. ماژول این شرکت از معماری حالت جامد استفاده می‌کند که در فرایندهای ساخت نیمه‌هادی مقیاس پذیر استفاده می‌شود. نکته اصلی در این معماری، استفاده از یک ماده حسگر مناسب است که می‌تواند دی‌اکسیدکربن را به طور انتخابی جذب کند، با کاهش غلظت، مولکول را آزاد کرده و این فرآیند را سریعاً انجام دهد تا سنجش در زمان واقعی امکان پذیر شود. به همین منظور در طراحی تیم از چارچوب‌های فلز-آلی استفاده شده است. چارچوب‌ها دارای خواص جذب گاز بالا، انتخاب مولکول و پایداری بالا هستند. همانطور که این چارچوب، گاز را جذب می‌کند، یک مبدل متصل تغییر جرم را تشخیص می‌دهد. فراتر از توسعه چارچوب فلز-آلی، اهداف اصلی این تیم شامل توسعه مبدل‌های توانمند برای سنسور گاز مبتنی بر چارچوب‌های فلز-آلی و همچنین توسعه ماژول سنسور بی‌سیم است که از جمله عناصر آن، پردازنده میکرو، باتری و رابط بی‌سیم است. این سنسورها به صورت دیواری و به راحتی نصب می‌شود زیرا به سیم‌کشی احتیاج ندارد [27].

^۱ Matrix Sensors

۵-۵- دارورسانی و پوشش ضد میکروبی

چارچوب‌های فلز-آلی برای دارورسانی نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند که می‌توانند جایگزین بالقوه عوامل دارویی معدنی برای درمان سرطان باشند. در حالی که درمان فعلی سرطان بر روی بدن بسیار سخت است، مواد استفاده شده دارای اشکالاتی نیز هستند. چارچوب‌های تنظیم شده برای درمان خاص می‌توانند سازگاری زیستی بالاتر، تحویل هدفمند و الگوهای انتشار قابل کنترل را ارائه دهند. همه اینها می‌تواند عوارض جانبی منفی و هزینه کلی درمان را به میزان قابل توجهی کاهش دهد [28].

در همین راستا محققان دانشگاه ای‌تی‌اچ^۱ زوریخ سوئیس، با استفاده از مفاهیم توسعه یافته در میکرو و نانوروباتیک موفق به کنترل و تحویل محموله‌های دارویی جاسازی شده در چارچوب‌های فلز-آلی شدند. این میکروماشین ماریپچی که اصطلاحاً MOFBOT نامیده می‌شود، توسط تاژک‌های باکتریایی مصنوعی رانده می‌شوند و می‌تواند در فضای سه‌بعدی تحت کنترل میدان‌های مغناطیسی چرخشی ضعیف حرکت کرده و مسیرهای پیچیده را دنبال کند [3] و [29]. این تیم در حال حاضر بر روی ساخت ربات‌های کاملاً تخریب پذیر برای کاربردهای پزشکی کار می‌کند. ایشان همچنین قصد دارند در آینده، ربات‌های جدیدی را که حاوی داروهای واقعی هستند، طراحی کنند و در حالت ایده آل، آنها را در داخل بدن بررسی خواهند کرد. یک چالش بزرگ تعیین ماده‌ای است که امکان بارگذاری داروهای خاص را فراهم می‌کند و در عین حال از تعامل با بافت‌های سالم نامطلوب نیز جلوگیری کند [3].

یکی دیگر از موارد در حوزه دارورسانی، پژوهش مربوط به پروفوسور لین ونبین^۲ است. ایشان رهبر یک تیم تحقیقاتی در دانشگاه شیکاگو است که برای اولین بار در سال ۲۰۰۵ با موفقیت یک کاتالیزور مبتنی بر چارچوب فلز - آلی را با قدرت انتخاب بالا تولید کردند. در سال‌های اخیر، این تیم انواع جدیدی از داروهای ضد سرطان نانو را بر اساس تجزیه بیولوژیکی، بار زیاد دارو و قابلیت کنترل مولکولی بر مبنای چارچوب‌های فلز-آلی تولید کرده است. برخی از آنها آزمایشات پیش بالینی را به پایان رسانده‌اند و در آستانه ورود به آزمایشات بالینی هستند.

^۱ ETH

^۲ Lin Wenbin

در ابتدای ماه آوریل، این گروه تحقیقاتی دو مقاله را طی یک هفته در مجله انجمن شیمی آمریکا^۱ منتشر کردند [30] و [31] و [32].

پوشش‌های ضد میکروبی محصولات مراقبت‌های بهداشتی، محصول جدید دیگری است که اخیراً توسط شرکت ام‌اوف-ژن^۲ تولید شده که ممکن است در آینده نزدیک تجاری شود. این شرکت از آزمایشگاه راسل موریس^۳ در دانشگاه سنت اندروز^۴ انگلستان منشعب شده و توانسته با همکاری شرکت‌های تولید تجهیزات پزشکی، پوشش‌های حاوی چارچوب‌های فلز-آلی را برای دستگاه‌های مسکونی مانند کاتر ادرار و منسوجات مانند روپوش بیمارستانی تولید کند. این شرکت توانسته ۳۰۰ هزار پوند سرمایه از دو سرمایه‌گذار جذب کند. این سرمایه‌گذاری به علت کسب مقام اول مسابقات شیمی انجمن سلطنتی شیمی^۵ در حوزه فناوری‌های نوظهور بوده است [14] و [15]. مدیر ارشد اجرایی شرکت توضیح داده است: "چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان مخازنی برای عوامل ضد میکروبی عمل می‌کنند. ما می‌توانیم آنها را با گازهای فعال بیولوژیکی، عوامل درمانی و یون‌های فلزی بارگذاری کنیم. هنگامی که چارچوب‌های فلز-آلی برای اولین بار با آب یا مایعات بدن تماس پیدا می‌کنند، انتشار مواد ضد میکروبی آغاز می‌شود. به عنوان مثال، ما می‌توانیم یک گاز اکسید نیتریک که ناحیه عفونت را از بین می‌برد و سپس یک عامل ضد میکروبی با رهش آهسته برای جلوگیری از عفونت فراهم کنیم". این پوشش‌های هوشمند در تقابل با طراحی منفعل پوشش‌های ضد میکروبی موجود در این نوع محصولات بهداشتی است [14].

۵-۶- دیگر موارد

چارچوب‌های فلز-آلی در الکتروود و الکترولیت باتری و خازن نیز مورد توجه قرار گرفته است. اصلی‌ترین چالش برای این استفاده در این زمینه، عایق بودن ذاتی چارچوب‌های فلز-آلی بوده است. با این وجود، ظهور برخی

^۱ Journal of the American Chemical Society - ACS Publications

^۲ MOFgen

^۳ Russell Morris's

^۴ University of St Andrews

^۵ Royal Society of Chemistry

چارچوب‌های فلز-آلی جدید با رسانایی الکترونیکی بالا، این هدف را عملی‌تر نموده است. هرچند که هنوز بایستی برخی مسائل کلیدی و پایه‌ای مانند پایداری مواد به هنگام اضافه کردن یون بیشتر بررسی شود. اما برخی کارشناسان این حوزه معتقدند با ادامه تلاش‌های تحقیقاتی در این زمینه، احتمالاً شاهد انقلابی در استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر در آینده نزدیک خواهیم بود [16].

حوزه دیگر برای چارچوب‌های فلز-آلی، استفاده از این مواد برای کاتالیست‌های سولفورزدایی به روش اکسایشی^۱ است. هرچند که چارچوب‌هایی با بازدهی بالا برای این منظور سنتز شده است اما در حال حاضر اصلی‌ترین چالش برای تجاری‌سازی در قیمت بالای تولید است و ضروری است تا تحقیقاتی بیشتر در زمینه کاهش هزینه تولید آن‌ها انجام بشود [33].

^۱ ODS

۶ فعالیت موسسه دکما در آلمان

۶-۱- همایش‌ها

یکی از راه‌های دستیابی به جدیدترین تحولات در حوزه چارچوب‌های فلز-آلی، رصد کنفرانس‌های مهم مربوطه است که از آن نمونه می‌توان به دو کنفرانس بین‌المللی و اروپایی اشاره کرد. اولین کنفرانس بین‌المللی^۱ در حوزه چارچوب‌های فلز-آلی توسط انجمن دستگاه‌های شیمیایی آلمان^۲، با عنوان " اولین کنفرانس بین‌المللی چارچوب‌های فلز - آلی و ترکیبات چارچوب باز " در سال ۲۰۰۸ برگزار شد [34]. این موسسه در سال ۲۰۲۰، هفتمین کنفرانس بین‌المللی^۳ با همین موضوع را به صورت مجازی برگزار کرد [35]. همچنین اولین کنفرانس اروپایی^۴ در حوزه چارچوب‌های فلز-آلی و پلیمرهای متخلخل نیز توسط همین انجمن در سال ۲۰۱۵ برگزار شد. این کنفرانس نیز هر دو سال یکبار انجام می‌شود [36]. در این همایش مباحث مختلفی از سنتز مواد جدید در مقیاس آزمایشگاهی تا کاربردهای صنعتی سازگار، به خصوص زمینه‌های پیشرفته مانند سنجش یا استفاده در دستگاه‌های بیولوژیکی یا پزشکی بحث و بررسی شد فراتر از تکنیک‌های جدید برای ساخت چارچوب‌های فلز-آلی و پلیمرهای متخلخل، آزمایش‌چنین موادی از اهمیت حیاتی برخوردار بوده است.

۶-۲- تعیین یک نقشه راه در سال ۲۰۱۴

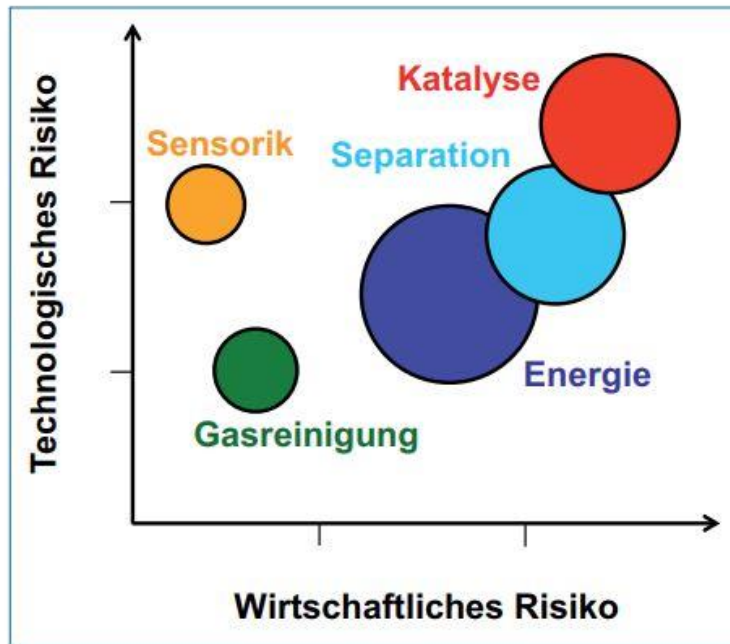
مطالب فوق نشان می‌دهد که چارچوب‌های فلز-آلی برای این موسسه، از اهمیت خاصی برخوردار است. به طوری که این موسسه در سال ۲۰۱۴ یک نقشه راه برای چارچوب‌های فلز-آلی منتشر نمود. بدین صورت که به عنوان بخشی از یک کارگاه تخصصی در سال ۲۰۱۳، از مخاطبان درباره پتانسیل زمینه‌های کاربردی مختلف پرسیده شد. تمرکز بر روی این سوال بود که کدام زمینه‌ها می‌توانند منجر به محصولات قابل فروش در کوتاه مدت، میان مدت یا بلند مدت شوند. شکل زیر ارزیابی ذهنی ۳۰ پاسخ دهنده را به صورت شماتیک نشان می‌دهد. در این شکل محور عمودی معرف ریسک فناوری و محور افقی معرف ریسک اقتصادی است [37].

^۱ MOF2008

^۲ Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen: DECHEMA (German Society for Chemical Apparatus)

^۳ MOF2020

^۴ EuroMOF2015



شکل ۱۰- نمودار ریسک فناوری بر اساس ریسک اقتصادی در نقشه راه دکما در سال ۲۰۱۴ [37]

با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که تصفیه گاز کمترین ریسک فنی و اقتصادی را دارد در حالی که بیشترین ریسک مربوط به حوزه کاتالیست است. فناوری سنسور نیز علیرغم ریسک پایین اقتصادی، دارای ریسک بالایی فنی است.

همچنین در این همایش، الزامات صنعتی معمولی مورد بحث قرار گرفت که در ارزیابی توالی های مختلف فناوری در بخش ۵ از این گزارش آورده شده است. این امر منجر به ایجاد یک تصویر اولیه می شود تا ارزیابی شود که کدام مناطق دارای ریسک اقتصادی کم یا متوسط هستند و بنابراین می توانند منجر به تولید محصولات در پنج سال آینده شوند، در حالی که برای سایر موضوعات می توان یک دوره توسعه طولانی تر را انتظار داشت. در این گزارش به چند چالش چارچوب‌های فلز-آلی اشاره شده است و ضروری است تا وضعیت آن‌ها پس از گذشت چند سال مشخص شود. اشاره شده است که یک چالش خاص در توسعه بیشتر ثبات حرارتی و شیمیایی چارچوب‌های فلز-آلی به منظور افزایش عمر مفید مواد است. علاوه بر این، به حداقل رساندن هزینه این جاذب ها هدف مهمی برای ادغام در بخشهای بازار کوچکتر است. فرایندهای شکل دهی باید دقیق تر و متناسب با کاربردهای خاص مورد تجزیه و تحلیل قرار بگیرند تا بتوانند مواد مناسب برای استفاده های صنعتی تولید کنند. برای ادغام چارچوب‌های فلز-آلی در محصولات روزمره، ارزیابی زیست محیطی و سم شناسی جاذب ها و

محصولات تخریب آنها نیز یک چالش است. در این زمینه، افزایش همکاری بین کاربران از مناطق مختلف و نمایندگان صنعت و دانشمندان آنها مطلوب است [37].

نکته دیگری که در گزارش بدان تاکید شده، برجسته سازی مزایای چارچوب‌های فلز-آلی در زمینه های خاص کاربردی است. برای این منظور، بایستی داده های مربوط به مواد نیز در دسترس عموم کاربران و کاربران بالقوه قرار گیرد. برای دستیابی به مقبولیت کافی بازار در میان مدت، حجم تولید قبلی که کم بود، نیازمند استفاده هدفمند در بازارهای مختلف از محصولات با کیفیت بالا است [37].

۶-۳- راهکارها و توصیه های پیشنهادی در نقشه راه

توصیه‌های زیر در این نقشه راه برای توسعه چارچوب‌های فلز-آلی پیشنهاد شده است [37].

- باید سازوکارهای دائمی برای ارائه اطلاعات ایجاد شود که داده های مربوط به کاربران چارچوب‌های فلز-آلی را برای یک جامعه کاربر غیر متخصص و صنعت گرا در دسترس قرار دهد. اینها به طور خاص شامل داده های جذب است که به طور معمول توسط تأمین کنندگان جاذب ها در دسترس قرار می گیرند.
- مکانیسم های تبادل منظم اطلاعات بین تحقیقات اساسی، تحقیقات کاربردی و تحقیق و توسعه صنعتی باید گسترش یابد.
- نیاز به تحقیق در مورد موضوعات زیر نیز وجود دارد:
 - بهبود پایداری چارچوب‌ها (هیدرولیتی، حرارتی)
 - کاهش هزینه های تولید
 - توسعه فناوری های شکل دهی (بدنه های ساخته شده، ساختارهای کامپوزیت - گرانول، پوشش، ساختار، سیستم های خرد)
 - ارزیابی سم شناسی (گرد و غبار، تماس با پوست و غیره)
 - موضوعات مربوط به این برنامه شامل: سنسورها، تصفیه گاز، ذخیره گاز، پمپ‌های حرارتی، فرآیندهای جداسازی، کاتالیست.

- ارتقا پروژه های انکوباتور (پروژه های نمایشی و درب بازکن) با همکاری شرکت های صنعتی به عنوان اقدام مهمی توصیه می شود.
- بخشهای بازار که می توانند در چارچوب زمانی قابل قبول برای صنعت توسعه یابند باید با مشارکت صنعت در پروژه های تحقیقاتی با بودجه عمومی توسعه بیشتری پیدا کنند
- بخشهای بازار با اهداف تحقیقاتی بلند مدت باید در دانشگاهها و موسسات تحقیقاتی غیر دانشگاهی بیشتر توسعه یابد.

۷ جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این گزارش به بررسی اهمیت چارچوب‌های فلز-آلی و مهم‌ترین کاربردهای آن‌ها پرداخته شد. رصد این حوزه نشان داد که چارچوب‌های فلز-آلی علی‌رغم معرفی از سال ۲۰۰۰، اخیراً تجاری شده‌اند و به همین دلیل موسسه آی‌یوپک، آن را جزو یکی از ۱۰ فناوری برتر نوظهور در سال ۲۰۱۹ انتخاب کرده است. موسسات مهمی مانند دکما در آلمان برای توسعه این مواد از سال ۲۰۱۳، نقشه راه تعیین کرده‌اند و برخی مراکز دانشگاهی را برای فعالیت در این حوزه انتخاب نموده‌اند. شرکت‌های بزرگ و متوسطی مانند بی‌ای‌اس‌اف و ام‌اواف تکنولوژیس و استارت‌آپ‌های جدیدی مانند نومت، انرژي-ایکس و نوو-ام‌اواف، در این حوزه فعالیت دارند. برخی مانند ام‌اواف-تکنولوژیس و نومت، محصولات خود را تجاری نموده‌اند و برخی دیگر مانند انرژي-ایکس به دنبال تجاری‌سازی و فروش محصولات خود هستند. موسسات بین‌المللی نیز پیش‌بینی می‌کنند که بازار مستقیم این مواد رو به رشد است و تا سال ۲۰۲۵ با رشد بیش از ۳۶ درصدی، به بالای ۵۰۰ میلیون دلار خواهد رسید.

یکی از اصلی‌ترین دلایل عدم توسعه چارچوب‌های فلز-آلی تا کنون، گران بودن این مواد بوده است. علی‌رغم کاربردهای اشاره شده، به نظر می‌رسد که در آیند نزدیک یا متوسط، چارچوب‌های فلز-آلی در حل مسائلی کاربرد خواهند داشت که با روش‌های متداول، غیر ممکن یا هزینه بر باشند اما استفاده از این مواد بتواند به علت کارکرد بهتر، افزایش هزینه را جبران نماید. اما در بلندمدت بسیاری از کارشناسان معقدند که، کاربرد این مواد بسیار گسترده خواهد شد. از طرفی تولید صنعتی چارچوب‌های فلز-آلی با هزینه پایین، با موفقیت اثبات شده است که از آن جمله می‌توان به سری‌های بازولیت شرکت بی‌ای‌اس‌اف اشاره کرد. با توجه به پیشرفت‌های مداوم در زمینه سنتز چارچوب‌های فلز-آلی در مقیاس‌های بزرگ، استفاده گسترده از چارچوب‌های فلز-آلی برای کاربردهای صنعتی و خانگی کاملاً محتمل است. به همین دلیل برنده واقعی در این زمینه کسانی هستند که بتوانند سریعتر از دیگران یک فرصت جدید را شناسایی و این مواد را در آن حوزه تجاری کنند.

در رابطه با فعالیت‌های پژوهشی نیز ذکر چند نکته حائز اهمیت است.

اول اینکه یکی از ابزارهای مهم در توسعه و تولید چارچوب‌های فلز-آلی، استفاده از هوش مصنوعی و یادگیری ماشین است. چارچوب‌های فلز-آلی بسیار متنوع هستند و تعداد آن‌ها نیز قابل افزایش است. مشخص است که چنانچه تنها بر روی آزمایش واقعی تمرکز شود، هزینه تست‌ها بسیار افزایش می‌یابد. به همین دلیل ضرورت دارد تا مطابق تجربه شرکت نومت، از ابزار یادگیری ماشین استفاده شود تا بتوان با استفاده از ماشین، تست‌های آتی

را پیش‌بینی و به طور کلی تعداد تست‌ها را کاهش داد. این امر قطعا در بالابردن سرعت کار، کاهش هزینه و دست‌یابی به ماده مطلوب بسیار مفید خواهد بود.

نکته بعدی، واقع‌بینی نسبت به بازار بالقوه و بالفعل کاربردهای متنوع است. اولین کاربردهای چارچوب‌های فلز-آلی، در حوزه ذخیره‌سازی گاز متان و هیدروژن بوده است. در رابطه با گاز متان اگرچه این حوزه در کل دنیا چندان جذاب نبوده اما می‌تواند برای کشور یک حوزه قابل ورود باشد. با توجه به کمبود جایگاه‌های سی‌ان‌جی در کشور، چارچوب‌های فلز-آلی با قیمت پایین می‌توانند یک راهکار مفید برای افزایش پیمایش و یا کاهش فشار مخزن و در نتیجه کاهش هزینه حق‌العملی و افزایش حاشیه سود جایگاه‌ها شود. مزیت دیگر استفاده از این روش در بالابردن ایمنی مخازن است زیرا به علت کاهش فشار روی سطح مخزن، خطر ترک‌شدن مخازن بسیار کاهش می‌یابد.

اما در رابطه با سوخت هیدروژن، بسیاری از تحلیل‌ها و شواهد (از قبیل معرفی ایلان ماسک به عنوان دومین فرد ثروتمند دنیا) نشان می‌دهند که خودروهای مبتنی بر سوخت هیدروژن در تقابل با باتری، شکست خورده‌اند و به همین دلیل تحقیق و توسعه در زمینه جذب و ذخیره‌سازی گاز هیدروژن، حوزه مناسبی به نظر نمی‌رسد.

جداسازی گازها به خصوص گازهای با خصوصیات ترمودینامیکی مشابه مانند اتان و اتیلین، پروپان و پروپیلن و حتی آمونیاک از هیدروژن و نیتروژن و موارد دیگر، حوزه‌های بسیار جذابی برای جایگزینی چارچوب‌های فلز-آلی با روشهای متداول سردسازی و میعان است. جذب گاز دی‌اکسید کربن نیز سناریویی در مقابل حذف این گاز است و در صورت پایبند شدن کشورها به توافق‌نامه پاریس، اهمیت بیشتری پیدا خواهد کرد. پیشنهاد می‌شود بحث جداسازی گازها برای فعالین حوزه نفت و گاز با تمرکز دنبال شود و پتنت‌های شرکت‌های فعال در این حوزه مانند یواوپی نیز بررسی و تحلیل گردد.

یکی از حوزه‌های جدید که در این گزارش نیز به ذکر چند نمونه از آن اشاره شد، برداشت آب آشامیدنی از هوا و همچنین رطوبت‌زدایی است. هردوی این موارد بسیار مهم هستند. با توجه به بالابودن مصرف برق کولرهای گازی نسبت به کولر آبی، اگر چنانچه بتوان با یک چارچوب فلز-آلی، رطوبت استان‌های شمالی را کاهش و به جای کولر گازی از کولر آبی استفاده کرد آنگاه برای کشور بسیار مفید و به کاهش اوج مصرف برق در فصل تابستان کمک شایانی خواهد کرد. حوزه تولید آب در مناطق دور نیز برای مراکز خاص و حوزه گردشگری بسیار اهمیت دارد که نبایستی از آن غفلت نمود.

استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی در سنسورها جذابیت اقتصادی بالایی دارد و چالش آن در حوزه فناوری است. به همین دلیل در صورت موفقیت برخی پروژه‌ها مانند فعالیت شرکت ماتریکس-سنسور، شاهد کاربردهای جدید تجاری از چارچوب‌های فلز-آلی و نسل جدیدی از تجهیزات مانند سنسور در آینده بسیار نزدیک خواهیم بود. با توجه به این موضوع شاید بتوان با تکیه بر دانش فنی کشور، استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی را در حوزه سنسور تجاری نمود.

در پایان نیز ذکر این نکته ضرورت دارد که هرچند برای تهیه این گزارش سعی شد تا اخبار منابع چینی نیز به صورت اجمالی رصد شود. اما به علت آنکه بیشترین پتنت‌های ثبت‌شده مربوط به کشور چین است، ضروری است تا فعالیت‌های موجود در کشور چین نیز با تمرکز بیشتری دنبال و منتشر شود.

- [1] "Ten Chemical Innovations That Will Change Our World," International Union of Pure and Applied Chemistry, 2019.
- [2] O. M. Y. Hiroyasu Furukawa, "The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks," *SCIENCE*, 2013.
- [3] "<https://www.nanowerk.com/mof-metal-organic-framework.php>".
- [4] G. Li, "Metal-organic frameworks," 2020.
- [5] M. Lismont, "Metal-Organic Framework Nanoparticles in Photodynamic Therapy: Current Status and Perspectives," *advanced functional materials*, 2017.
- [6] J. Li, "Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions," *Chemical Society Reviews*, 2018.
- [7] "Grand Challenges and Future Opportunities for Metal-Organic Frameworks," 2017.
- [8] "https://www.chemistryviews.org/details/ezone/11139226/Printing_MetalOrganic_Frameworks_onto_a_Polymer_Support.html".
- [9] "<https://novomof.com/>".
- [10] O. K. F. Zhijie Chen, "The State of the Field: From Inception to Commercialization of Metal-Organic Frameworks," *Faraday Discussions*, 2020.
- [11] "<https://www.bccresearch.com/market-research/advanced-materials/metal-organic-frameworks-market-report.html>".
- [12] "<https://absolutenewsjournal.com/410918/>".

- [13] "<https://cen.acs.org/articles/95/i24/Round-two-MOF-commercialization.html>".
- [14] "<https://www.chemistryworld.com/2500508.article>".
- [15] "<https://www.thecourier.co.uk/fp/business/business-news/326300/fife-healthcare-technology-spin-secures-major-investment/>".
- [16] H. B. Wu, "Metal-organic frameworks and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion: Promises and challenges," 2017.
- [17] "<https://energyx.com/technology>".
- [18] "<https://www.nature.com/articles/s41893-020-0590-x>".
- [19] "https://www.youtube.com/watch?v=-6T3ICXWqjc&feature=emb_logo".
- [20] "<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscentsci.7b00605>," 2018.
- [21] "<https://www.aiche.org/resources/publications/cep/2020/september/catalyzing-commercialization-affordable-and-sustainable-cooling-using-metal-organic-frameworks>".
- [22] "<https://www.emdgroup.com/en/research/innovation-center/highlights/crystallinesponge.html>".
- [23] "<https://www.dailycal.org/2019/11/05/uc-berkeley-researchers-contribute-to-development-of-material-that-removes-sulfur-dioxide-from-other-gases/>".
- [24] "<https://www.greencarcongress.com/2020/07/20200725-mof.html>".
- [25] "<https://mosaicmaterials.com/team/>".
- [26] "<https://physicsworld.com/a/ultraporous-metal-organic-frameworks-could-make-clean-energy-carriers/>".

- [27] "<https://arpa-e.energy.gov/technologies/projects/co2-sensor-demand-controlled-ventilation>".
- [28] "<https://blog.novomof.com/blog/price-vs-value-of-metal-organic-frameworks>".
- [29] "https://youtu.be/Az_wNX0txUg".
- [30] "<https://www.shangyexinzhi.com/article/1720899.html>".
- [31] "<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.0c02129>".
- [32] "<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.0c00679>".
- [33] NathBhadr, "Oxidative desulfurization and denitrogenation of fuels using metal-organicframework-based/-derived catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019.
- [34] "<https://dechema.de/en/mof2008.html>".
- [35] "<https://dechema.de/en/MOF2020.html>".
- [36] "<http://events.dechema.de/euromof2015.html>".
- [37] "MetallorganischeGerüstverbindungen(MOFs)," DECHEMA, 2014.