

چارچوب‌های فلز-آلی در غشاهای کاتالیزگری نوری و چالش‌های آن برای تصفیه آب تحت نور مرئی

زهرا ولی‌زاده، سید محمد حسینی، وحید صفری فرد*
تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی

چکیده ...

چارچوب‌های فلز-آلی (Metal Organic Framework) به‌عنوان موادی با ساختارهای شبکه‌ای متخلخل و خواص شیمیایی قابل تنظیم، امکانات گسترده‌ای را برای فرایندهای تصفیه آب فراهم می‌آورند. این مواد به‌ویژه تحت تابش نور مرئی، به‌دلیل توانایی‌های منحصربه‌فردشان در جذب و تبدیل نور به انرژی شیمیایی، می‌توانند به‌طور مؤثری در حذف آلاینده‌ها و تصفیه آب مورد استفاده قرار گیرند. با این حال، مشکل اصلی MOFها در شکل پودر آن‌ها نهفته است که کاربرد عملی آن‌ها را محدود می‌کند. به‌ویژه، فرایندهای جداسازی و بازیابی این مواد پودری دشوار و زمان‌بر است. برای رفع این محدودیت‌ها، روش تثبیت MOFها بر روی بسترهای پلیمری به‌عنوان راهکاری نوآورانه مطرح شده است. این تثبیت به MOFها امکان می‌دهد تا در قالب غشاهای کاتالیزگر نوری استفاده شوند. غشاهای کاتالیزگر نوری حاوی MOF می‌توانند به‌طور مؤثری در فرایند تصفیه آب به‌کار گرفته شوند. این غشاها از طریق فرایندهای کاتالیزگری نوری تحت تابش نور مرئی، توانایی تخریب آلاینده‌های آلی و حذف یون‌های فلزی را دارند. این ویژگی‌ها به‌ویژه در تصفیه آب‌های آلوده به مواد شیمیایی و فلزات سنگین، اهمیت فراوانی دارند. این مطالعه به‌طور جامع به بررسی عملکرد غشاهای کاتالیزگر نوری حاوی MOF در زمینه‌های مختلف تصفیه آب پرداخته است. تحلیل‌های انجام‌شده شامل بررسی تأثیرات مختلف بر روی تخریب آلاینده‌های آلی و حذف یون‌های فلزی با استفاده از این غشاها است. به‌ویژه، این تحقیق بر بهینه‌سازی استفاده از انرژی خورشید و افزایش پایداری طولانی‌مدت این غشاها در فرایندهای جداسازی تمرکز دارد.

واژه‌های کلیدی:

کاتالیزگر نوری،
چارچوب‌های فلز-آلی،
فیلم کامپوزیتی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
vsafarifard@iust.ac.ir

۱ مقدمه

در عصر حاضر، با توجه به بحران آب و گسترش خشکسالی، اهمیت دسترسی به آب پاکیزه بیش از پیش نمایان شده است. از سوی دیگر، کمبود منابع انرژی و افزایش هزینه‌های مرتبط با آن، چالش‌های جدی را در زمینه روش‌های متداول تصفیه آب ایجاد کرده است. در این راستا، بهره‌گیری از انرژی خورشیدی و تبدیل آن به انرژی شیمیایی، به عنوان راهکاری نوآورانه و پایدار برای تصفیه آب مطرح شده است [۱].

طی دهه‌های اخیر، رشد جمعیت و توسعه صنایع گوناگون منجر به افزایش چشمگیر آلاینده‌های آلی و معدنی شده است. این آلاینده‌ها به‌طور مستقیم منابع آبی همچون رودخانه‌ها و دریاها را تحت تأثیر قرار می‌دهند [۲]. برای مقابله با این چالش، روش‌های متعددی از جمله تبادل یونی، رسوب‌دهی، کاهش شیمیایی و الکترولیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این حال، نیاز به راهکارهای کارآمدتر و سازگار با محیط زیست همچنان احساس می‌شود.

در میان روش‌های ذکر شده، کاتالیزگرهای نوری به دلیل هزینه کم و بازده بالا به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند. این نوع کاتالیزگرها قادرند انرژی خورشید را به انرژی شیمیایی تبدیل کنند و از این رو الهام گرفته از فرایند فتوسنتز طبیعی در گیاهان و ارگانسیم‌های خاص هستند. به دنبال این ایده، انواع مختلفی از واکنش‌های کاتالیزگری نوری، از جمله واکنش‌های تکامل هیدروژن و اکسیژن، کاهش CO_2 و تخریب آلاینده‌ها، به عنوان راه‌حل‌های مؤثری برای بحران انرژی و تصفیه آب مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

در حال حاضر، نیمه‌هادی‌های معدنی مختلفی از جمله اکسیدها، سولفیدها، نیتريد‌ها و مواد ناهمگون به عنوان کاتالیزگر نوری مطالعه شده‌اند. با این حال، این کاتالیزگرها با مشکلاتی از جمله بازده پایین، شکاف نوار وسیع و طول عمر کوتاه جفت الکترون-حفره مواجهند که استفاده عملی از آن‌ها را به شدت محدود می‌کند. در نتیجه، تحقیقات به سمت نیمه‌هادی‌های آلی مانند نیتريد کربن گرافیتی، چارچوب‌های فلز-آلی و چارچوب‌های کووالانسی آلی معطوف شده است و توجه زیادی به این مواد جدید معطوف شده است. در میان گزینه‌های مختلف، چارچوب‌های فلز-آلی (MOFها) به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان به عنوان کاتالیزگر نوری امیدوارکننده‌ای شناخته می‌شوند. MOFها نوعی پلیمرهای کئوردیناسیونی هستند که از اتصال مراکز فلزی با استفاده از اتصال‌دهنده‌های آلی ساخته می‌شوند. این مواد به دلیل داشتن ویژگی‌هایی نظیر حفرات بزرگ و قابل تنظیم، سطح ویژه بالا و تنوع ساختاری

زیاد، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. MOFها قادرند نور را به خوبی جذب کنند و الکترون‌های نوار ظرفیت را برانگیخته کرده و به نوار هدایت منتقل کنند. این برانگیختگی منجر به تشکیل جفت الکترون-حفره و در نتیجه، انجام واکنش‌های کاتالیزگری نوری می‌شود.

با این حال، اکثر MOFها به صورت پودر موجودند که استفاده از آن‌ها در مقیاس‌های بزرگ را با مشکلاتی مواجه می‌سازد. بازیافت این ذرات پودری به دشواری صورت می‌گیرد و می‌تواند به هدررفت کاتالیزگر نوری و اتلاف انرژی منجر شود. به همین دلیل، تثبیت ذرات MOF روی بسترهای پشتیبان می‌تواند از هزینه‌های جداسازی و بازیافت جلوگیری کند. برای این منظور، بسترهای مختلفی از جمله بسترهای فلزی، سرامیکی و پلیمری وجود دارد. بسترهای فلزی و سرامیکی به دلیل هزینه بالا، کاربرد عملی محدودی دارند. در عوض، بسترهای پلیمری به دلیل ویژگی‌هایی چون پایداری شیمیایی و حرارتی و هزینه مناسب، به‌طور گسترده در مقیاس‌های آزمایشگاهی و صنعتی استفاده می‌شوند. بنابراین، با تثبیت کاتالیزگرهای نوری بر روی بسترهای پلیمری می‌توان از هدررفت کاتالیزگر در طول فرایند تصفیه آب و هزینه‌های ناشی از آن جلوگیری کرد. توسعه غشاهای پلیمری حاوی MOF به یکی از موضوعات جذاب تحقیقاتی در زمینه تصفیه آب تبدیل شده است که از طریق تخریب آلاینده‌های آلی و حذف یون‌های فلزی با استفاده از کاتالیزگری نوری به تحقق اهداف خود می‌پردازد.

۲ کاتالیزگری نوری

کاتالیزگری نوری فناوری‌ای است که انرژی نور طبیعی را به انرژی شیمیایی تبدیل می‌کند [۳]. این فرایند به‌ویژه برای اصلاح محیطی بسیار مؤثر و پایدار است و می‌تواند در تخریب مواد مختلفی از جمله رنگ‌ها، آنتی‌بیوتیک‌ها، فلزات سنگین و باکتری‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

فرایند کاتالیزگری نوری به‌طور کلی در زیر تابش نور به شرح زیر است:

۱. برانگیختگی: هنگامی که نور با انرژی برابر یا بیشتر از شکاف نوری (E_g) به کاتالیزگر نوری تابیده می‌شود، الکترون‌های موجود در نوار ظرفیت (V_B) برانگیخته شده و به نوار رسانش (C_B) منتقل می‌شوند. در این فرایند، حفره‌های مثبت (h^+) در نوار ظرفیت باقی می‌مانند.

۲. جداسازی و مهاجرت: حامل‌های بار تولیدشده تحت تابش نور از یکدیگر جدا شده و به سطح نیمه‌هادی مهاجرت می‌کنند. این فرایند منجر به واکنش‌های ردوکس و تولید رادیکال‌های مختلف

پتانسیل نوار رسانش باید منفی‌تر از پتانسیل مورد نیاز برای واکنش‌های کاهش و پتانسیل نوار ظرفیت باید مثبت‌تر از پتانسیل مورد نیاز برای واکنش‌های اکسایش باشد. این ویژگی‌ها نشان‌دهنده نیروهای محرکه قوی برای واکنش‌های ردوکس است. به این ترتیب، رابطه‌ای بین ظرفیت جذب نور که توسط شکاف نوار تعیین می‌شود و توانایی واکنش ردوکس که توسط سطوح نوار مشخص می‌شود، وجود دارد. بهینه‌سازی دقیق این ویژگی‌ها برای دستیابی به فعالیت و کارایی مناسب کاتالیزگری ضروری است. همچنین، کاتالیزگر نوری ایده‌آل باید دارای مکان‌های فعال زیادی باشد که به‌طور مؤثر در دسترس واکنش‌دهنده‌ها قرار گیرد.

۲-۳ سینتیک واکنش و انتقال جرم

سینتیک واکنش در مکان‌های فعال یکی از عوامل کلیدی تعیین‌کننده فعالیت کاتالیزگری نوری است. ویژگی‌های الکترونیکی مکان‌های فعال باید به‌طور دقیق طراحی و تنظیم شود تا سد انرژی کاهش یابد و فرایند فعال‌سازی شیمیایی گونه‌های جذب شده تسهیل شود. از سوی دیگر، انتقال جرم در سطح فعال نیز تأثیر قابل‌توجهی بر عملکرد کاتالیزگری نوری دارد. افزایش سطح ویژه کاتالیزگرهای نوری منجر به فراهم‌آوری مسیرهای بیشتری برای انتقال جرم، افزایش دسترسی به مکان‌های فعال و تسریع سینتیک واکنش می‌شود. برای این منظور، راهبردهای مختلفی مانند ایجاد منافذ سلسله‌مراتبی یا سطوح زبر و ناهموار در کاتالیزگرها توسعه یافته است. این ویژگی‌ها می‌توانند به انتشار بهتر واکنش‌دهنده‌ها و محصولات، افزایش دسترسی به مکان‌های فعال و بهبود جذب نور کمک کنند [۵،۶].

۲-۴ جداسازی و انتقال بار

فرایند کاتالیزگری نوری ایده‌آل باید شامل انتقال و هدایت الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده به مکان‌های فعال مربوط باشد، به‌جای تولید انرژی حرارتی از طریق بازترکیبی. بازترکیبی بار معمولاً در فاز توده یا روی سطح کاتالیزگر اتفاق می‌افتد و می‌تواند مانع مهاجرت بار شود. سینتیک سریع بازترکیبی جفت الکترون-حفره به یکی از مهم‌ترین محدودیت‌های بازده کلی کاتالیزگری نوری تبدیل شده است. برای مقابله با این مشکل، راهبردهایی مانند گنجاندن تله‌های الکترونی، به دام انداختن حامل‌ها و ایجاد پیوندهای ناهمگون برای افزایش عمر طولانی‌تر حامل‌ها و تسهیل واکنش‌های کاتالیزگری نوری ارائه شده است. همچنین، در طراحی کاتالیزگرهای نوری باید تعادلی بین شکاف

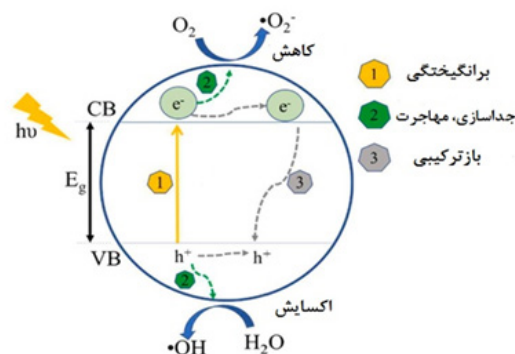
مانند سوپراکسید، هیدروکسیل و حفره‌های مثبت (h^+) می‌شود. ۳. بازترکیبی: حامل‌های بار تولیدشده، چه در توده و چه روی سطح کاتالیزگر، دوباره با یکدیگر ترکیب شده و انرژی آزاد می‌کنند. این مراحل به‌طور کلی (شکل ۱) را در فرایند کاتالیزگری نوری نمایش می‌دهند.

۲-۱ منابع نور و جذب آن

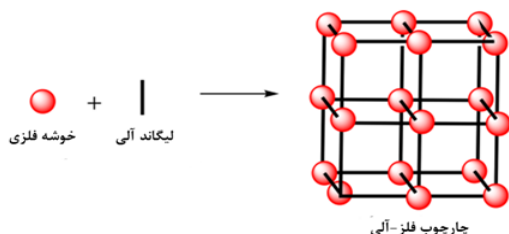
نیروی محرکه در واکنش‌های کاتالیزگری نوری نور است، بنابراین توانایی جذب نور از الزامات اصلی کاتالیزگر نوری است. طیف نور خورشید شامل حدود ۵۰٪ نور مرئی، ۴۵٪ نور مادون قرمز و تنها ۵٪ نور فرابنفش است. با وجود انرژی بالاتر پرتوهای فرابنفش، سهم آن‌ها در طیف نور خورشید بسیار کمتر از نور مرئی و مادون قرمز است. به همین دلیل، نیمه‌هادی‌های فعال در محدوده طول موج بیش از ۴۰۰ نانومتر (محدوده مرئی) توسعه یافته‌اند. با تنظیم شکاف نوار نیمه‌هادی‌ها، می‌توان ظرفیت جذب نور را به‌طور منطقی تنظیم کرد تا با کاربردهای مختلف سازگار شود. برای افزایش بازده کوانتومی و جذب طیف کامل نور خورشید، تلاش‌های زیادی بر روی بهبود دامنه جذب نور متمرکز شده است.

۲-۲ ساختار نواری و فعالیت کاتالیزگری

پیش‌نیاز مهم دیگر برای تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی شیمیایی، داشتن ساختار نواری مناسب در کاتالیزگرهای نوری است. از نظر ترمودینامیکی، پتانسیل‌های واکنش‌های کاهش و اکسایش که به‌ترتیب توسط الکترون‌ها و حفره‌های تولیدشده توسط نور هدایت می‌شوند، باید به‌طور مناسب بین پتانسیل‌های نوار ظرفیت و نوار رسانش کاتالیزگر نوری قرار گیرند [۴].



شکل ۱. فرایند کاتالیزگری نوری معمول V_B : نوار ظرفیت؛ C_B : نوار هدایت؛ h_ν : تابش نور؛ E_g : شکاف نوار.



شکل ۲ ساختار MOF.

ویژگی‌ها شامل قابلیت تنظیم منافذ برای فعالیت‌های کاتالیزگری گزینشی، ابعاد حفرات مناسب برای انتقال سریع واکنش‌دهنده‌ها و محصولات و کارایی بالا در جذب نور هستند. این ویژگی‌ها MOFها را به کاتالیزگرهای نوری ایده‌آل تبدیل کرده است.

مزایای MOFها در مقایسه با سایر کاتالیزگرهای نوری شامل موارد زیر است:

۱. ترکیب لیگاندهای آلی و خوشه‌های فلزی می‌تواند پایداری ساختاری MOFها را افزایش دهد.
 ۲. قابلیت تنظیم اجزای MOFها می‌تواند بهبود جداسازی و سرعت انتقال بار را فراهم کند.
 ۳. تخلخل بالای MOFها مکان‌های فعال زیادی را برای واکنش فراهم می‌کند.
 ۴. نقص‌های قابل تنظیم در ساختار MOFها می‌تواند به افزایش مکان‌های فعال و جلوگیری از بازترکیبی الکترون-حفره کمک کند.
 ۵. تصویرسازی توپولوژی مرتب‌شده دوربرد امکان طراحی ساختارهای بهینه برای مطالعات نظری و کوتاه کردن فاصله انتقال بار را فراهم می‌آورد.
- به‌منظور بهره‌برداری از این مزایا، محققان به دنبال سنتز MOFها با روش‌های مختلفی از جمله روش‌های حلال گرمایی، هیدروترمال، سونوشیمی، میکروویو و حمام روغن هستند.

۳ بسترهای مختلف برای تثبیت MOFها

MOFها معمولاً به‌صورت پودری، شکننده و نامحلول هستند که فرایندپذیری و ساخت دستگاه را محدود می‌کند [۷]. همچنین، به‌دلیل ماهیت پیوند کئوردیناسیونی، MOFها ممکن است تحت فشار و حرارت دچار فروپاشی یا انتقال فاز شوند [۸]. این مشکلات می‌تواند منجر به هدر رفت کاتالیزگر نوری، بازیابی دشوار و تولید آلاینده‌های ثانویه در فرایند تصفیه آب شود [۷]. برای مقابله با این چالش‌ها، تثبیت MOFها بر روی بسترهای مختلف می‌تواند مفید باشد. استفاده از بستر می‌تواند مشکلاتی مانند تغییر فاز، تولید در مقیاس بالا، استفاده آسان و صرفه‌جویی

نوار و بازترکیبی الکترون-حفره برقرار شود.

۲-۵ پایداری کاتالیزگر

یکی دیگر از نکات مهم در کاتالیزگری نوری، پایداری کاتالیزگر است. کاتالیزگرهای نوری باید به‌طور مؤثر در برابر خوردگی و تخریب تحت نور و شرایط مختلف واکنشی مقاوم باشند تا برای استفاده عملی طولانی مدت مناسب باشند. بنابراین، طراحی دقیق کاتالیزگرهای نوری برای مقابله با چالش‌های مختلف مانند بهبود جذب نور، تنظیم ساختار نواری و ایجاد مکان‌های فعال کارآمد بسیار حائز اهمیت است.

۲-۶ انواع کاتالیزگرهای نوری

در دهه‌های اخیر، نیمه‌رساناهای مختلف به‌عنوان کاتالیزگرهای نوری برای واکنش‌های متنوع مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نیمه‌هادی‌های غیرآلی، از جمله اکسیدهای فلزی، سولفیدهای فلزی و مواد ناهمگون، به‌طور گسترده‌ای توسعه یافته‌اند. با این حال، کاربردهای عملی این مواد با محدودیت‌هایی مواجه است، زیرا توانایی جذب نور مرئی آن‌ها محدود است که منجر به بازده کوانتومی پایین می‌شود. در سال‌های اخیر، نیمه‌هادی‌های جدیدی مانند $g-C_3N_4$ و MOFها توجه زیادی را در زمینه کاتالیزگری نوری به خود جلب کرده‌اند. $g-C_3N_4$ به‌عنوان نیمه‌هادی پلیمری، ویژگی‌های خوبی از جمله پایداری و ساختار نواری مناسب دارد، اما محدودیت‌هایی در تنوع ساختاری آن وجود دارد که عملکردش را محدود می‌کند. در مقابل، MOFها با ساختارهای انعطاف‌پذیر و قابل تنظیم، فرصت‌های بیشتری برای بهبود عملکرد کاتالیزگری فراهم می‌آورند.

۲-۷ چارچوب‌های فلز-آلی (MOF)

چارچوب‌های فلز-آلی شامل خوشه‌های فلزی و لیگاندهای آلی هستند که از طریق پیوندهای کئوردیناسیونی به یک دیگر متصل شده‌اند (شکل ۲). اخیراً، MOFها با توجه به ویژگی‌هایی مانند ساختار متنوع، اندازه منافذ قابل تنظیم، تخلخل بالا، مساحت سطح زیاد، چگالی کم، پایداری حرارتی نسبتاً بالا، بازیافت‌پذیری و همچنین امکان تهیه کامپوزیت‌های متنوع به‌عنوان کاتالیزگر نوری مناسب برای فرایند تصفیه آب مورد استقبال قرار گرفته است.

۲-۸ ویژگی‌های MOF به‌عنوان کاتالیزگر نوری

MOFها به‌دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان، به‌ویژه در زمینه کاتالیزگری نوری، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این

با مخلوط کردن Mil-53 (Fe) و محلول پیش‌ساز PAN غشای کامپوزیتی را سنتز کردند. (شکل ۳ ب). در ابتدا، ۰/۳ گرم پودر MOF سنتز شده و ۰/۵ گرم PAN به‌طور کامل در ۵ میلی‌لیتر DMF پراکنده شد و محلول چسبناک قرمز مایل به قهوه‌ای تشکیل شد. سپس محلول با استفاده از سرنگ ۰/۷ میلی‌متری همراه با اختلاف ولتاژ تزریق شد [۱۳].

اخیراً، آل حسن و همکاران از تثبیت نانو پرکننده بر روی غشای PSF غشای کامپوزیتی به نام PMOF/PSF سنتز کردند. ابتدا، با کپسوله کردن پلی‌اکسومتالات‌ها در ZIF-67, PMOF سنتز شد. سپس ۰/۱۸ گرم PMOF در ۴/۸۲ گرم کلروفرم پراکنده شد تا محلول یکنواخت PMOF حاصل شود. سرانجام با استفاده از قیف، محلول PMOF با محلول PSF/کلروفرم ترکیب و با تبخیر آهسته حلال غشای PMOF/PSF سنتز شد [۱۴]. سایر غشاهای کاتالیزگری نوری حاوی MOF، مانند MOF/PSF، ZIF-۱۵، Zn-MOF، 67/PAN [۱۶] و NMOM [۱۷] از همین طریق سنتز شدند. علاوه بر این، مطالعات اخیر نشان می‌دهد که با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی می‌توان توزیع و حرکت ذرات MOF را در بستر پلیمری تنظیم کرد [۱۸]. به‌عنوان مثال، لیو و همکاران، ذرات Ni/Uio-66 را با استفاده از میدان مغناطیسی در بستر PES تثبیت کردند (شکل ۳ پ). در این مطالعه، نیکل مغناطیسی با استفاده از کاهش درجا بر روی Uio-66 سنتز شد. پس از آن ذرات Ni/Uio-66 به‌طور کامل در محلول ریخته‌گری PES پراکنده و محلول ریخته‌گری روی صفحه شیشه‌ای پوشانده شد. سپس آهن‌زبا به‌صورت عمودی به فاصله ۱ سانتی‌متر بالای صفحه شیشه‌ای قرار گرفت و با استفاده از نیروهای مغناطیسی نانوذرات Ni/Uio-66 را به سمت لایه

در انرژي را حل کند [۹، ۱۰].

بسترهای مورد استفاده شامل مواد سرامیکی، فلزی و پلیمری هستند. بسترهای سرامیکی و فلزی با وجود پایداری شیمیایی و استحکام مکانیکی خوب، به‌دلیل قیمت بالا و روش‌های سنتز پیچیده محدودیت‌هایی دارند [۱۱]. از سوی دیگر، بسترهای پلیمری ارزان‌تر، به‌راحتی قابل ساخت و اصلاح هستند و خواص شیمیایی و مکانیکی مناسبی دارند.

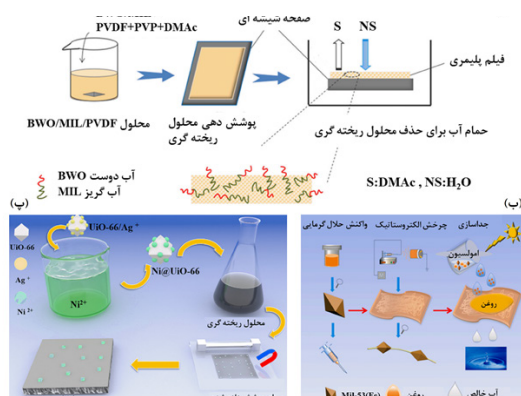
در حال حاضر، تقریباً تمام بسترهای صنعتی از مواد معدنی و پلیمرهای آلی ساخته می‌شوند که به‌دلیل مزایای قابل توجهی که دارند، بر سایر بسترهای موجود برتری دارند. علاوه بر این، روش‌های مختلفی مانند مخلوط کردن، رشد درجا، پیوند سطحی و صافی خلأ برای سنتز کامپوزیت‌های MOF/پلیمر توسعه یافته است.

۴ روش‌های سنتز بسترهای پلیمری حاوی MOF

روش‌های متفاوتی برای سنتز کامپوزیت MOF/پلیمر وجود دارد که می‌توان به روش‌های مخلوط کردن، پیوند سطحی و صافی خلأ اشاره کرد. در ادامه به بررسی هر یک از این روش‌ها پرداخته خواهد شد.

۴-۱- مخلوط کردن

مخلوط کردن متداول‌ترین روش برای توسعه بسترهای کاتالیزگری حاوی MOF است. این فرایند شامل سه مرحله اولیه است: (۱) مخلوط کردن MOFها و پلیمر در یک حلال، (۲) پوشش مخلوط بر روی بستر با استفاده از پوشش‌دهی چرخشی، پوشش غوطه‌وری، یا روش ریخته‌گری فیلم بر روی صفحه (۳) حذف حلال ریخته‌گری. مخلوط کردن روشی ساده است که به‌راحتی مقیاس‌پذیر است و همچنین با قرارگیری MOFها در بستر پلیمری، پایداری آن‌ها افزایش می‌یابد. به‌عنوان مثال، غشای کامپوزیتی $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{MOF}/\text{PVDF}$ توسط هیو و همکاران گزارش شد. در این مطالعه، مقدار معینی از $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{MIL-53 (Al)}$ در حلال دی‌متیل‌استامید به مدت ۳۰ دقیقه تحت فراصوت قرار گرفت. سپس پودرهای PVP و PVDF در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد به همان حلال اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد تا محلول ریخته‌گری حاصل شود. سپس محلول ریخته‌گری به‌طور یکنواخت روی صفحه شیشه‌ای پخش شد و به‌منظور انجماد کامل محلول ریخته‌گری به سرعت در حمام آب مقطر قرار گرفت. غشای کامپوزیتی $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{MOF}/\text{PVDF}$ به مدت یک شب در آب مقطر باقی ماند تا حلال باقی‌مانده در منافذ حذف شود [۱۲] (شکل ۳ آ). همچنین، شیانگ و همکاران



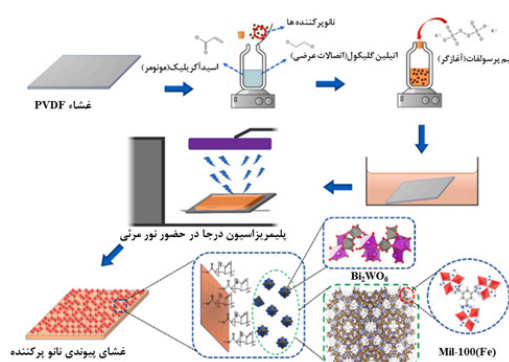
شکل ۳. (آ) طرح‌واره فرایند سنتز غشای BWO/MIL/PVDF. (ب) طرح‌واره تثبیت MIL-53(Fe) در بستر PAN. (پ) طرح‌واره فرایند سنتز غشای Ni/Uio-66/PES.

MOF سوار شده روی غشا نه تنها آب دوستی و عملکرد ضد رسوب غشا را بهبود بخشید، بلکه تعداد زیادی مکان بارگیری پلیمری را نیز فراهم کرد. لایه یاف کربنی از طریق پلیمری شدن رادیکال انتقال اتمی با استفاده از ۱-آلیل-۳-وینیل ایمیدازولیوم کلرید به عنوان مونومر و ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات به عنوان عامل اتصال عرضی، سنتز شد. فعالیت کاتالیزگری نوری UiO-66-NH₂ باعث شد که غشای کامپوزیت توانایی تولید مجدد نور و همچنین جداسازی گزینش پذیر داشته باشد.

کریشنان و همکاران نانوذرات BWO/MIL-100(Fe) را با استفاده از پلیمری شدن درجا روی بستر PVDF درج کردند. (شکل ۵) این غشای کامپوزیتی برای تجزیه پرمیکرب در حضور نور استفاده شد. ابتدا نانوپرکننده BWO/MIL-100(Fe) با روش حلال گرمایی سنتز شد. سپس غشای PVDF خالص به مدت ۳۰ دقیقه در یک محلول پیوندی حاوی مونومرها (اسیداکریلیک)، آغازگر (پتاسیم پرسولفات) و اتصالات عرضی (اتیلن گلیکول) غوطه ور شدند. پس از آن، غشا به مدت ۴۵ دقیقه در معرض نور مرئی قرار گرفت تا پیوند بین نانوپرکننده و غشا تقویت شود و به دنبال آن پلیمری شدن درجا تحت دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت انجام شد [۲۱]. برخلاف روش رشد درجا، روش پیوند سطحی امکان اصلاح مستقیم MOFها را بر روی سطح غشا فراهم می کند. با این حال، به دلیل محدودیت مکان های پیوند روی غشا، اصلاحات برای افزایش تعامل بین بستر و MOFها ضروری است. با این وجود، یافتن راه هایی برای افزایش تعامل بین غشا و MOF بدون به خطر انداختن عملکرد جداسازی غشا یا یکنواختی MOF چالشی کلیدی است.

۴-۳ صافی خلأ

صافی خلأ رایج ترین روش برای کامپوزیت MOFها با سایر

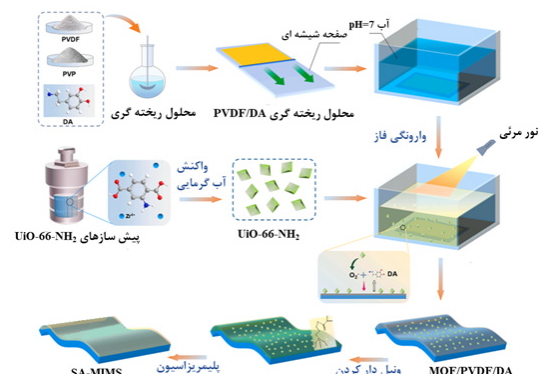


شکل ۵. طرحواره سنتز غشای MIL-100(Fe)/PVDF/BWO.

بالایی غشا هدایت شد [۱۹]. مخلوط کردن روشی کارآمد و قابل پردازش است که می تواند پایداری و همچنین جداسازی MOFها را در کاتالیزگری نوری افزایش دهد. اگرچه غشای کامپوزیتی نفوذپذیری و گزینش پذیری بهتری نسبت به غشای پلیمری خالص دارد، اما اساساً غشای پلیمری اصلاح شده با MOF، خاصیت کاتالیزگری نوری کمتری را نشان می دهد. در ضمن، نوع پلیمر و MOF تأثیر بسزایی در ساخت غشاهای کاتالیزگری نوری با کارایی بالا دارد. در این راستا، تجمع و پراکندگی یکنواخت MOFها در بستر آلی باید به طور کامل در نظر گرفته شود. برای دستیابی به پراکندگی یکنواخت MOFها در بستر پلیمری، می توان از روش های مختلفی مانند اصلاح سطح، هم زدن مکانیکی و فراصوت استفاده کرد.

۴-۲ پیوند سطحی

همچنین MOF از طریق پیوند شیمیایی می تواند به غشای نگه دارنده متصل شود. گروه های عاملی موجود در سطح غشا، از جمله آمین و کربوکسیلیک اسید، در تشکیل پیوندهای شیمیایی بین MOF و غشا بسیار مهم هستند. علاوه بر این، گروه های عاملی موجود در سطح غشا به عنوان مکان های فعال عمل می کند و در نتیجه فرایند پیوند MOF را افزایش می دهد. برای مثال، زینگ و همکاران با استفاده از بارگذاری در حضور نور مرئی، غشای مولکولی MOFها خودگردایش را سنتز کردند. (شکل ۴). در ابتدا، غشا با ترکیب دوپامین هیدروکلرید و PVDF از روش وارونگی فاز سنتز شد. نانوبلورهای UiO-66-NH₂ که در حمام انعقادی پراکنده شده اند، با قرارگیری تحت نور مرئی گونه های اکسیژن فعال (ROS) را ایجاد می کنند. ROS ایجاد شده پلیمری شدن DA را روی سطح غشای آغاز می کند که منجر به بارگذاری UiO66-NH₂ بر روی غشا می شود [۲۰].



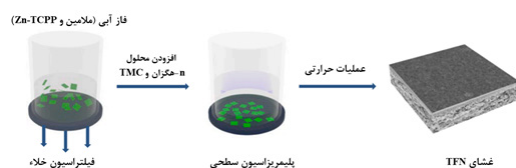
شکل ۴. فرایند سنتز غشاهای خودگردایش SA-MIMS.

مثال، ژائو و همکاران با استفاده از Zr-MOF دوبعدی و سه‌بعدی، غشای TFN با توانایی خودتمیزشوندگی سنتز کردند. در این مطالعه، سطح غشای آب‌کافت‌شده HPAN با استفاده از محلول حاوی MOF به‌طور یکنواخت با استفاده از صافی خلأ اصلاح شد. سپس محلول تری‌متیل‌کلرید و هگزان روی غشا در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد ریخته شد. پس از آن، محلول TMC اضافی حذف و غشا با هگزان تمیز شد. در نهایت، غشای TFN با خاصیت خودتمیزشوندگی کاتالیزگرنوری، شار و حذف رنگ بالا به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شد [۲۴]. به‌طور مشابه، خو و همکاران غشای کاتالیزگرنوری Zn-TCPP را از طریق پلیمری‌شدن سطحی در غشاهای ملامین/TMC سنتز کردند (شکل ۷). ابتدا محلول Zn-TCPP و ملامین بر روی سطح غشا با استفاده از صافی خلأ اصلاح شد. پس از آن، محلول هگزان و TMC به آرامی به سطح غشا اضافه شد تا پلیمری‌شدن سطحی آغاز شود. غشای TFN به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفت تا لایه پلی‌آمید ایجاد شود. قرارگیری غشای Zn-TCPP نه تنها نفوذ آب را دو برابر می‌کند، بلکه عملکرد خودتمیزشوندگی کاتالیزگری نوری را برای حذف رنگ ممکن می‌سازد [۲۵].

فرایند صافی خلأ رویکردی ساده و راحت برای تهیه غشاهای کاتالیزگری نوری حاوی MOF ارائه می‌کند. همچنین، قرارگیری MOF را بر روی غشا تنظیم می‌کند. با این حال، استفاده از نانوصفحات MOF دوبعدی، برای افزایش تعامل بین واحدهای ساختاری درون غشا، توصیه می‌شود. نکته مهم این است که سنتز غشا از طریق صافی خلأ چسبندگی ناکافی به بستر را نشان می‌دهد که منجر به جداشدن پوشش خواهد شد. در نتیجه، پایداری این غشا با چالش مواجه خواهد شد و کاربرد گسترده آن در مقیاس بزرگ محدود می‌شود.

۵ کاربرد کامپوزیت MOF/پلیمر به‌عنوان کاتالیزگر نوری

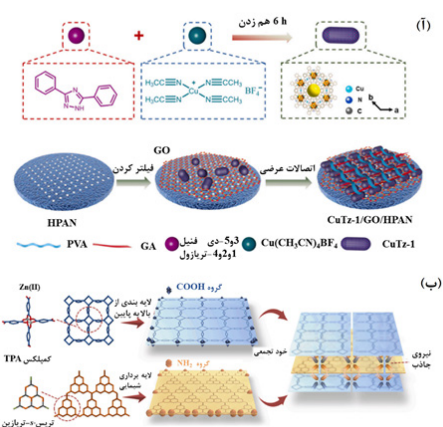
بسترهای پلیمری به‌دلیل انعطاف‌پذیری و پلاستیسیته بالا، به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان زیرلایه در کاتالیزگرهای نوری مورد استفاده قرار می‌گیرند. این بسترها به‌ویژه هنگامی که با MOF ترکیب



شکل ۷. طرح‌واره سنتز غشای نانوکامپوزیت ملامین/Zn-TCPP/TMC.

مواد غشایی است. در این روش محلولی از MOFها و سایر مواد با استفاده از نیروی خلأ از طریق غشای متخلخل هدایت شده که منجر به رسوب MOFها بر روی سطح غشا می‌شود. به‌عنوان مثال، ژو و همکاران غشای CuTz-1/GO را با روش صافی (شکل ۶) سنتز کردند. در این کار، تعلیقی یکنواخت از گرافن‌اکسید، MOF تریازولات-مس، PVA و مخلوط اتانول و آب تشکیل شد. بارگذاری CuTz-1 و GO بر روی PAN آب‌کافت‌شده از طریق صافی خلأ انجام شد. پس از آن، سطح غشا با محلول گلو تارآلدئید برای اتصال متقابل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. در نهایت، غشای کامپوزیت CuTz-1/GO/HPAN سنتز شد [۲۲]. همچنین وانگ و همکاران غشای کاتالیزگری نوری دوبعدی MOF-2/g-C₃N₄ را به کمک صافی خلأ (شکل ۶ ب) سنتز کردند. در این کار، ابتدا نانورقه‌های MOF-2 و g-C₃N₄، به‌طور یکنواخت در ایزوپروپانول پراکنده و سپس بر روی غشای نایلونی با خلأ صاف شدند. غشاهای آماده‌شده در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد خشک شد. نانوصفحات بسیار نازک MOF-2 و g-C₃N₄ در غشای MOF-2/g-C₃N₄ به‌طور منظم روی هم چیده شدند و ناو مجاری بین‌لایه‌ای را ایجاد کردند [۲۳].

همچنین با استفاده از صافی خلأ می‌توان غشای میانی لایه نازک نانوکامپوزیت حاوی MOF را سنتز کرد. پلیمری‌شدن سطحی روشی رایج برای سنتز غشاهای پیشرفته TFN است. با توجه به ویژگی MOFها از جمله، اندازه ذرات در مقیاس نانو، اندازه منافذ یکنواخت و ساختار شبکه متخلخل به‌طور گسترده در TFN استفاده می‌شوند. علاوه بر این، استفاده از MOFها در لایه میانی، نفوذپذیری آب و گزینش‌پذیری را افزایش می‌دهد. برای



شکل ۶. (آ) طرح‌واره فرایند سنتز غشای CuTz-1/GO/HPAN. (ب) طرح‌واره سنتز غشای دوبعدی MOF-2/g-C₃N₄.

که این امر به تخریب کامل مولکول‌های آلاینده آلی کمک می‌کند. همچنین، بسترهای اصلاح شده در فرایندهای کاتالیزگری نوری پایداری شیمیایی خوبی از خود نشان می‌دهند. انعکاس مکرر نور در منافذ داخل فیلم، جذب نور در غشا را افزایش می‌دهد [۳۱]. این مزایا باعث برتری فیلم‌های کامپوزیتی MOF/ پلیمر در فرایندهای کاتالیزگری نوری می‌شود و پایداری و استفاده آسان از این فیلم‌ها امکان کاربردهای عملی در تصفیه آب را فراهم می‌آورد [۳۲].

رنگ‌های آلی به دلیل سمی و سرطان‌زا بودن، آلاینده‌های رایجی هستند و به طور معمول به عنوان آلاینده‌های مدل در تحقیقات کاتالیزگری نوری مورد استفاده قرار می‌گیرند. تخریب رنگ‌های آلی با استفاده از غشای کاتالیزگر نوری حاوی MOF معمولاً از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند [۱۲]. عواملی مانند غلظت اولیه رنگ و pH به طور قابل توجهی بر سرعت تخریب تأثیر می‌گذارند.

به عنوان مثال، با افزایش غلظت اولیه رودامین B، نرخ تخریب توسط غشای کامپوزیت Bi₂WO₆/MOF/PVDF از ۹۵/۳ درصد به ۶۵/۷ درصد کاهش می‌یابد که این کاهش به کاهش مکان‌های فعال کاتالیزگر نسبت داده می‌شود. همچنین، افزایش غلظت رودامین B موجب افزایش انعکاس و پراکندگی نور می‌شود که جذب نور توسط کاتالیزگر نوری را کاهش می‌دهد و در نتیجه بازده تخریب رودامین B کاهش می‌یابد. pH اولیه نیز نقش مهمی در تعیین بار سطحی کاتالیزگر و ویژگی‌های مولکول‌های رنگ در محیط آبی دارد که بر تجزیه نوری رودامین B تأثیر می‌گذارد [۳۳]. سرعت تخریب رودامین B در pH برابر با ۵/۰۳ به حداکثر می‌رسد. دافعه الکترواستاتیکی با افزایش pH از ۵/۰۳ به ۹ افزایش می‌یابد، که موجب بهبود تخریب رودامین B می‌شود [۳۴]. در عوض، زمانی که pH اولیه محلول به ۳ کاهش یابد، سطح کاتالیزور بار مثبت می‌شود و دافعه الکترواستاتیکی بین کاتالیزور و گونه‌های کاتیونی رنگ افزایش می‌یابد که باعث کاهش نرخ تخریب RhB می‌شود. بنابراین، pH اسیدی منجر به

شوند، عملکرد دوگانه‌ای از خود نشان می‌دهند: هم به عنوان بستر پشتیبانی و هم به عنوان کاتالیزگر نوری فعال در فرایندهای تصفیه آب.

استفاده از کامپوزیت‌های MOF/پلیمر در تصفیه آب به طور چشم‌گیری مؤثر است، زیرا این ترکیب به طور هم‌زمان می‌تواند وظیفه جداسازی و تخریب آلودگی‌ها را بر عهده گیرد. (جدول ۱) مثال‌های مختلفی از تصفیه آب با استفاده از بسترهای کاتالیزگری نوری حاوی MOF را نمایش می‌دهد.

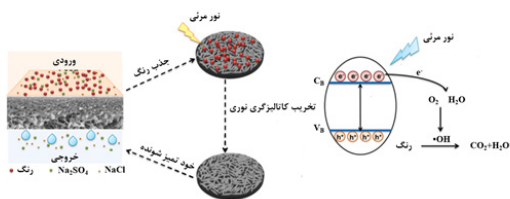
این کامپوزیت‌ها با بهره‌گیری از ویژگی‌های منحصر به فرد MOF و مزایای بسترهای پلیمری، بهینه‌سازی عملکرد کاتالیزگری نوری را امکان‌پذیر می‌سازند و به‌ویژه در کاربردهای عملی مانند تصفیه آب، به طور گسترده‌ای استفاده می‌شوند.

۵-۱- تخریب آلاینده‌های آلی

آلاینده‌های آلی در آب به دسته‌های مختلفی تقسیم می‌شوند و حذف آن‌ها به دلیل پیچیدگی‌های ساختاری و شیمیایی، چالشی عمده در تصفیه آب محسوب می‌شود. به طور کلی، هدف اصلی در تصفیه آب حذف مؤثر این آلاینده‌ها است. کامپوزیت‌های MOF/پلیمر به عنوان راه‌حلی نوآورانه برای دفع و تخریب هم‌زمان آلاینده‌های آلی مطرح شده‌اند [۲۹]. در این کامپوزیت‌ها، بسترهای کاتالیزگر نوری حاوی MOF تحت نور مرئی، گونه‌های رادیکالی فعال مانند $\cdot\text{O}^{-2}$ و $\cdot\text{OH}$ را تولید می‌کنند که به تخریب آلاینده‌های آلی کمک می‌کنند [۳۰].

با استفاده از رویکردهای مختلف، از جمله کنترل ریخت‌شناسی، عامل‌سازی لیگاند، آلیس یون‌های فلزی، اصلاح MNP، ساختارهای ناهمسان و تنظیم نقص‌ها، می‌توان جداسازی الکترون-حفره را بهبود و در نتیجه کارایی کاتالیزگری نوری را افزایش داد. به عنوان مثال، در غشای پلی‌امید/Zn-TCPP [۲۵]، هنگامی که انرژی نور ورودی به اندازه کافی بالا باشد، الکترون‌ها از نوار ظرفیت (V_B) به نوار رسانش (C_B) برانگیخته می‌شوند. الکترون‌های برانگیخته در C_B با H_2O و O_2 اطراف واکنش داده، رادیکال‌های $\cdot\text{OH}$ تولید می‌کنند. این رادیکال‌ها قادرند رنگ‌های آلی را به مولکول‌های بی‌ضرر مانند H_2O و CO_2 اکسید کنند و رسوبات رنگ را از بین ببرند (شکل ۸).

پلیمرها نیز در حذف آلاینده‌های آلی نقش کلیدی دارند. اندازه منافذ و اثرات الکترواستاتیکی دو سازوکار اصلی در جداسازی هستند. آلاینده‌هایی که اندازه آن‌ها بزرگ‌تر از منافذ بستر پلیمری است یا دارای دافعه الکترواستاتیکی نسبت به سطح هستند، بیشتر در غشا رسوب می‌کنند [۲۲]. علاوه بر این، فرایند عبور از غشا زمان تماس بین آلاینده و سطح بستر را افزایش می‌دهد



شکل ۸. فرایند صافی و تخریب نوری با استفاده از غشای PA/Zn-TCPP

جدول ۱ سنتز و عملکرد تصفیه آب با استفاده از غشای کاتالیزگری نوری حاوی MOF.

منبع	حداکثر نرخ بازیابی شار	درصد تخریب کاتالیزگری نوری آلاینده	تخریب کاتالیزگری نوری آلاینده	درصد جداسازی آلاینده	جداسازی آلاینده	روش آماده سازی	بستر پلیمری	MOF	غشا
[۲۶]	.n.a	۱۰۰ درصد	متیلن بلو	۹۹ درصد	روغن	رشد درجا	CCF	MIL-100 (Fe)	Ag/AgCl/ MIL-100(Fe)/ CCF
[۲۷]	.n.a	۲۹/۶ درصد	متیل اورانج	.n.a	.n.a	رشد درجا	PAA- PVA	UiO-66	PAA-PVA/ PW12/UiO- 66
[۱۶]	.n.a	.n.a	متیل گرین	.n.a	.n.a	مخلوط کردن و الکترورسی	PAN	ZIF-67	ZIF-67/PAN
[۲۸]	.n.a	.n.a	رودامین B	.n.a	.n.a	رشد درجا	PVA/ PAA/SiO ₂	NH ₂ -MIL-125	غشای فیبری NH ₂ -MIL-125
[۲۵]	۹۹ درصد	.n.a	قرمز ۲۳	۹۵ درصد	متیلن بلو و قرمز کنگو	صافی خلأ	PS	Zn-TCPP	Melamine/ TMC
[۱۵]	۹۷ درصد	۱۸ درصد	رودامین B	۹۶ درصد	رودامین B	مخلوط کردن	PSF	NH ₂ -MIL- 101 (Fe)	MOF/PSF
[۲۰]	.n.a	.n.a	CF	۲۰/۶۰ درصد	BSA	پیوند سطحی	PVDF	UiO-66-NH ₂	SA-MIMs

تحت تابش نور مرئی شدند، که ۱/۶ تا ۲/۷ برابر بیشتر از کامپوزیت CFs/MoS₂ بود. این نتایج اثر هم‌افزایی دو جز پلیمری و کاتالیزگر نوری را نشان می‌دهد (شکل ۹ آ) [۳۰]. علاوه بر این، تخریب آلاینده از ۸۸/۴ درصد پس از چهار چرخه تابش نور مرئی به ۷۶/۹ درصد کاهش یافت که قابلیت استفاده مجدد با CFs/MoS₂/UiO-66-NH₂ را تأیید می‌کند. ژانگ و همکاران با استفاده از CFs/TiO₂/MIL-101 (Fe) موفق به تخریب ۸۷/۴ درصد β-استرادیول و ۹۴/۲ درصد هیدروکلرید در ۶۰ دقیقه تابش نور مرئی شدند که ۶/۱ تا ۱۳ برابر بیشتر از CFs/TiO₂ به تنهایی بود [۳۵]. همان‌طور که در (شکل ۹ ب) نشان داده شده است، کامپوزیت CFs/TiO₂/MIL-101 (Fe) توانایی کاتالیزگری نوری خود را حتی پس از ۱۰ چرخه بدون تغییر قابل توجهی در ریخت‌شناسی حفظ می‌کند. علاوه بر این، فناوری پیزو کاتالیزگری نوری به‌طور گسترده برای بهبود عملکرد کاتالیزگری نوری استفاده می‌شود.

مواد پیزوالکتریک می‌توانند میدان‌های الکتریکی داخلی تولید کنند که به بهبود جداسازی الکترون-حفره و افزایش کارایی

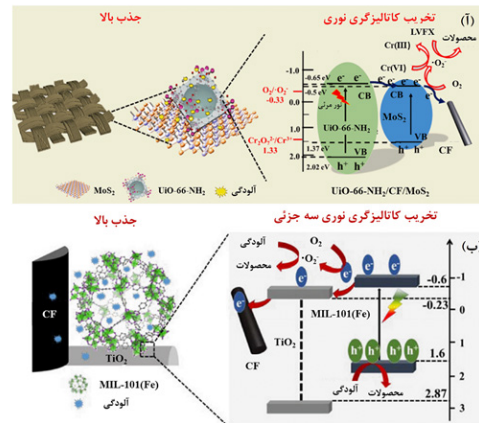
کاهش فعالیت کاتالیزگری نوری می‌شود. آلاینده‌های نوظهور، مانند داروها و محصولات مراقبت از بدن، به یک گروه نگران‌کننده از آلاینده‌ها تبدیل شده‌اند و حذف این آلاینده‌های آلی از آب، چالشی مهم برای تصفیه آب است. فناوری‌های مختلف، از جمله جذب سطحی، کاتالیزگری نوری و فرایندهای اکسایش پیشرفته، قابلیت بالایی برای حذف این آلاینده‌ها از آب دارند. استفاده از غشاهای کاتالیزگر نوری حاوی MOF در تصفیه این آلاینده‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است. به‌عنوان مثال، کریشنان و همکاران با استفاده از غشای BWO/MIL-100(Fe) موفق به تخریب ۸۱ درصد پرمیکرب در pH برابر با ۵ شدند [۲۱].

همچنین، چن و همکاران توانستند ۷۰ درصد فنل را با افزودن H₂O₂ توسط کاتالیزگر نوری Pt/UiO-66-NH₂ تخریب کنند. کارایی غشای کاتالیزگر نوری Pt/UiO-66-NH₂ در طول بازیافت حفظ شد که نشان‌دهنده قابلیت استفاده مجدد و پایداری آن است. کائو و همکاران با استفاده از CFs/MoS₂/UiO-66-NH₂ موفق به تخریب ۸۸/۴ درصد لووفلوکسازین

(TiO₂-S) بود. خواص فیزیکی، شیمیایی و ساختاری این کاتالیزگر نوری با استفاده از آزمون‌های مختلف بررسی شد. در این مطالعه، غشای کامپوزیتی TiO₂/PVDF با روش جداسازی فاز سنتز شد. فعالیت کاتالیزگری نوری غشای سنتز شده با استفاده از دو رنگ قرمز کنگو و زرد ۱۴۵ ارزیابی شد. فعالیت غشای کاتالیزگری نوری در مقایسه با حالت پودری به‌طور اندکی کاهش یافت، اما تثبیت کاتالیزگر نوری در غشای پلیمری می‌تواند کارایی و پایداری آن را افزایش دهد و همچنین از هدر رفتن کاتالیزگر نوری و مصرف انرژی برای بازیابی آن جلوگیری کند. فعالیت کاتالیزگری نوری TiO₂-S/PVDF از سایر غشاها بیشتر بود و برای رنگ قرمز کنگو و زرد ۱۴۵ به ترتیب ۸۴ درصد و ۱۰۰ درصد تعیین شد. همچنین، غشای سنتز شده دارای خواص نظیر پایداری حرارتی و قابلیت استفاده مجدد بود [۳۷].

لیهوا و همکاران نانوالیاف‌های TiO₂/PVDF الکترورسی شده را برای حذف رودامین B تحت نور مرئی سنتز کردند. رنگ حلال رودامین B تحت نور مرئی به تدریج از قرمز به نارنجی، سپس به زرد روشن و در نهایت به بی‌رنگ تغییر کرد که نشان‌دهنده تخریب کامل رودامین B است. نانوالیاف PVDF/TiO₂ با غلظت ۲۰ درصد TiO₂ بالاترین میزان تخریب را در مقایسه با سایر نانوالیاف‌های PVDF/TiO₂ و نانوذرات خالص TiO₂ نشان دادند. همچنین، سازوکار تخریب رودامین B با استفاده از نانوالیاف PVDF/TiO₂ تحت نور مرئی در شکل ۴ نمایش داده شده است. رودامین B تحت نور مرئی برانگیخته شده و الکترون‌های برانگیخته شده از پایین‌ترین اوربیتال مولکولی پرنشده به C_B TiO₂ منتقل می‌شوند. الکترون-حفره‌های موجود در C_B و V_B، گونه‌های رادیکالی •OH و •O₂ را ایجاد می‌کنند که به‌عنوان اکسیدکننده‌های بسیار قوی برای تخریب رودامین B عمل می‌کنند (شکل ۱۰). علاوه بر این، جذب نور مرئی و ایجاد الکترون-حفره از عوامل مهم در تعیین خواص کاتالیزگری نوری PVDF/TiO₂ هستند [۳۸].

همان‌طور که ذکر شد، PVDF به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان ماده‌ای پیزوالکتریک و انعطاف‌پذیر استفاده می‌شود، اما به‌دلیل خاصیت آب‌گریزی، بستر مناسبی برای رشد نیمه‌هادی‌های معدنی به‌نظر نمی‌رسد. با این حال، تعداد زیادی اتم فلئوئور با الکترونگاتیوی بالا در سطح فیلم PVDF وجود دارد. اتم‌های فلئوئور به‌عنوان یون‌های فلزی، ترکیب مناسبی برای رشد نیمه‌هادی‌های معدنی بر روی سطح PVDF فراهم می‌آورند که به این اثر، اثر کئوردیناسیونی گفته می‌شود. به‌دلیل سازگاری بالای عناصر قلع با محیط زیست و پاسخ نور مرئی برجسته آن‌ها، Sn₃O₄ به‌عنوان کاتالیزگر نوری برای تخریب آلاینده‌های آلی مورد استفاده قرار



شکل ۹. (آ) عملکرد CFs/MoS₂/UiO-66-NH₂ و (ب) CFs/(Fe) TiO₂/MIL-101 در تخریب آلاینده‌ها تحت تابش نور مرئی.

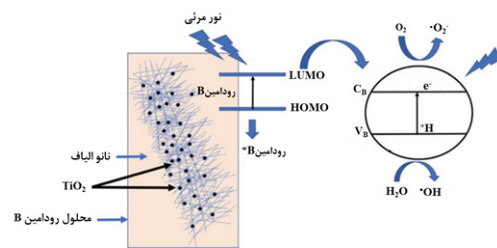
کاتالیزگری نوری کمک می‌کند. ویو و همکاران، فیلم انعطاف‌پذیر پیژوکاتالیزگر نوری جدید سنتز کردند که قادر به افزایش فعالیت کاتالیزگری نوری تحت تأثیر انرژی جریان آب است. در این مطالعه، پیژوکاتالیزگر نوری ZnO با PVDF به‌عنوان بستر کاتالیزگری نوری با خاصیت پیزوالکتریک کمتر، ترکیب شد. پودرهای ZnO با نسبت‌های مختلف صفحه قطبی به‌طور جداگانه تهیه و به فیلم‌ها افزوده شدند. فیلم کامپوزیتی ZnO-3/PVDF قابلیت بالایی برای تخریب رودامین B در محیط آبی نشان داد [۳۶].

علاوه بر این، فرایند تخریب آلاینده‌ها در غشاهای کاتالیزگر نوری مشابه سایر فنون اکسایش، به‌شدت تحت تأثیر اجزای آلی و معدنی موجود در آب قرار دارد. این مواد می‌توانند به‌عنوان جذب‌کننده‌های رقابتی و مهارکننده‌های رادیکال‌های آزاد عمل کنند، که ممکن است تأثیر منفی بر فرایند تخریب کاتالیزگری نوری داشته باشد. به‌عنوان مثال، در تجزیه نوری ایبوپروفن توسط TiO₂، وجود هیومیک اسید منجر به کاهش بازدهی شد. همچنین، رقابت برای مکان‌های جذب بین مواد آلی طبیعی و آلاینده‌ها بر عملکرد جداسازی غشا تأثیر می‌گذارد. برخی یون‌های معدنی نیز ممکن است مانع تخریب مؤثر آلاینده‌های آلی شوند. بنابراین، ترکیب پیچیده آب طبیعی می‌تواند به‌عنوان بازدارنده تخریب عمل کند و نیاز به تحقیقات بیشتری برای حذف نوری آلاینده‌های آلی در شرایط آب طبیعی وجود دارد. در مطالعه‌ای دیگر، دی‌اکسیدتیتانیوم با استفاده از دو روش مختلف سنتز شد. روش اول شامل احتراق محلول با استفاده از سوخت‌های آلی مختلف بود، در حالی‌که روش دوم شامل هیدروترمال اصلاح‌شده با استفاده از نشاسته پلی‌ساکارید

داروها از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به‌عنوان مثال، غشای کاتالیزگری نوری MIL-53(Fe)/PVDF با تثبیت در بستر پلیمری PVDF برای حذف تتراسایکلین از محیط آبی سنتز شد. افزودن MIL-53(Fe) منجر به افزایش گرانروی محلول ریخته‌گری شد و غشای P10M5 بالاترین میزان تخریب کاتالیزگری نوری تتراسایکلین را نشان داد. برای درک کامل فرایند تخریب تتراسایکلین توسط MIL-53(Fe)، گونه‌های رادیکالی $\cdot\text{O}_2^-$ ، h^+ و $\cdot\text{OH}$ با استفاده از به‌دام‌اندازنده‌های سدیم‌آزید، پتاسیم‌پدید و اتانول شناسایی شدند. افزودن NaN_3 هیچ تأثیری بر سرعت تخریب نداشت، در حالی که بازده تخریب با افزودن KI یا EtOH کاهش یافت. بنابراین، h^+ و $\cdot\text{OH}$ به‌عنوان گونه‌های اصلی تخریب تتراسایکلین در نظر گرفته می‌شوند. پس از تابش نور فرابنفش، الکترون‌ها از نوار ظرفیت MIL-53(Fe)، به نوار هدایت (CB) برانگیخته شده و حفرات در نوار ظرفیت (V_B) باقی می‌مانند. h^+ و $\cdot\text{OH}$ در اثر واکنش حفره‌ها با آب ایجاد می‌شوند، که $\cdot\text{OH}$ یک گونه بسیار اکسیدکننده است و قادر به اکسید و تجزیه تتراسایکلین است. در همین حال، الکترون‌ها با O_2 واکنش داده و $\cdot\text{O}_2^-$ تولید می‌کنند. O_2 نیز در تخریب تتراسایکلین مؤثر است. تثبیت MIL-53(Fe) در بستر PVDF باعث بهبود ریخت‌شناسی غشا شده و جداسازی و تخریب تتراسایکلین را افزایش می‌دهد. MIL-53(Fe) از تشکیل ماکروحفره‌ها در امتداد غشا جلوگیری کرده و مقاومت انتقال جرم در غشا را افزایش می‌دهد. همچنین، MIL-53(Fe) به غشا خاصیت کاتالیزگری نوری می‌بخشد. نتایج این بخش به‌طور خلاصه در (شکل ۱۱) نشان داده شده است [۱۱].

۵-۲ حذف یون‌های فلزی

فلزات سنگین یکی از عوامل اصلی آلودگی آب هستند که فرایندهای تصفیه آب را با چالش‌های جدی مواجه می‌کنند. تجمع یون‌های فلزی سنگین و سمیت بالای آن‌ها، تهدیدی جدی برای سلامت انسان و محیط زیست محسوب می‌شود. در پساب‌های صنعتی، فلزات سنگین معمولاً با آلاینده‌های آلی هم‌زیستی دارند که حذف آن‌ها را دشوار می‌سازد. حذف فلزات سنگین با استفاده از غشاهای کاتالیزگر نوری حاوی MOF عمدتاً به فرایند جذب وابسته است. یون‌های فلزی به‌صورت هیدروکسید فلزی رسوب می‌کنند و این فرایند خطرات بهداشتی و زیست‌محیطی مرتبط با آلودگی فلزات سنگین را کاهش می‌دهد [۴۳]. همچنین، کروم(VI) به‌دلیل سمیت بالا، مقاومت در برابر تخریب و تجمع زیستی، خطری محیطی به‌شمار می‌آید و غشاهای کاتالیزگر نوری حاوی MOF توانایی امیدوارکننده‌ای

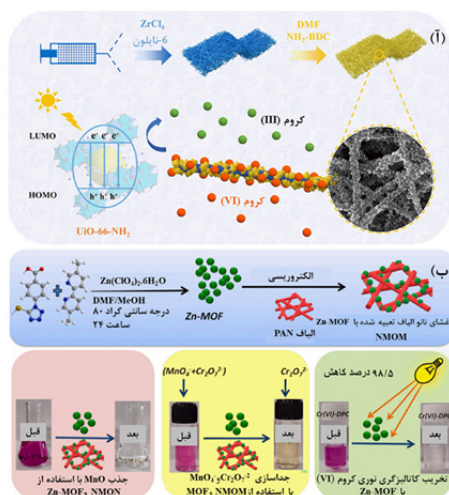


شکل ۱۰. سازوکار تخریب نوری رودامین B توسط نانوالیاف PVDF/ TiO_2 [۴۹].

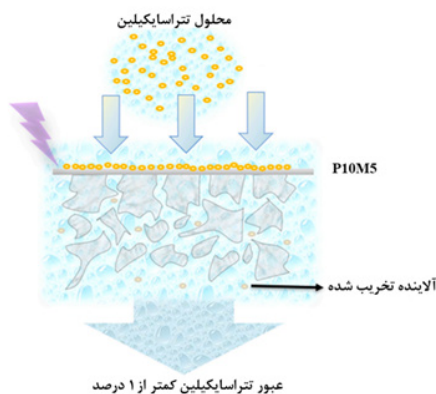
گرفت [۴۰، ۴۱]. در این مطالعه، هان و همکاران، لایه‌ای از نانوساختارهای Sn_3O_4 را روی فیلم PVDF قرار دادند. طیف‌سنجی XPS و طیف‌سنجی رامان وجود پیوندهای کئوردیناسیونی بین یون‌های فلئوئور و یون‌های فلزی را تأیید کردند که می‌تواند به توضیح رشد نانوساختارهای معدنی بر روی سطح PVDF کمک کند. همچنین، میدان الکتریکی داخلی که بر اساس میدان فروالکتریک PVDF به‌وجود می‌آید، به افزایش خاصیت کاتالیزگری نوری کمک می‌کند. نوسانات ناشی از آب جاری می‌تواند به‌طور قابل‌توجهی خواص کاتالیزگری نوری را تقویت کند. این مطالعه رویکردی برای سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی بر روی سطح پلیمری آب‌گریز PVDF ارائه می‌دهد و این ماده توسعه‌یافته می‌تواند کاربردهای زیادی در تجزیه نوری آلاینده‌های آلی در فاضلاب داشته باشد. Sn_3O_4 تحت تابش فرابنفش جفت الکترون-حفره ایجاد می‌کند. حفرات به سمت منفی میدان الکتریکی جذب و الکترون‌ها در جهت مخالف دفع می‌شوند. جفت الکترون-حفره برای شرکت در واکنش‌های ردوکس به سطح Sn_3O_4 مهاجرت می‌کند و حرکت تصادفی جفت الکترون-حفره منجر به بازترکیب می‌شود که باید مهار شود. فعالیت کاتالیزگری نوری با استفاده از میدان الکتریکی داخلی افزایش می‌یابد. از آنجایی که PVDF ماده‌ای پیزوالکتریک است، با اعمال نیروی خارجی، شدت پتانسیل میدان الکتریکی PVDF تغییر کرده، منجر به تغییر شکل PVDF می‌شود. هنگامی که نیروی بیرونی برداشته می‌شود، میدان الکتریکی داخلی PVDF می‌تواند جداسازی الکترون-حفره را بهبود بخشد و نیروی بیرونی موجب تغییر شدت میدان الکتریکی داخلی و حفظ فیلم در چرخه تغییر شکل می‌شود. بنابراین، میدان الکتریکی داخلی $\text{Sn}_3\text{O}_4/\text{PVDF}$ می‌تواند بازترکیبی الکترون-حفره را کاهش داده، باعث افزایش تخریب آلاینده‌ها شود [۴۲]. علاوه بر این غشاهای کامپوزیتی به‌طور مؤثری برای حذف

انتخابی برای تسهیل کاهش کاتالیزگری نوری کروم (VI) سنتز شد (شکل ۱۲ آ). غشای کاتالیزگر نوری حاصل به دلیل برهم کنش های قوی الکترواستاتیک، جذب قابل توجهی را نشان داده و کاهش کروم (VI) به کروم (III) را تسهیل می کند. ظرفیت کاهش کاتالیزگری نوری کروم (VI) توسط غشای لیاف نایلون-6-NH₂-UiO-66 تقریباً دو برابر ظرفیت کاهش کروم (VI) توسط پودر خالص UiO-66-NH₂ بود [۴۵]. همچنین، کیور و همکاران، غشای اصلاح شده Zn-MOF تزئین شده با مرکاپتو را سنتز کردند. این غشای کاتالیزگر نوری قادر به جذب انتخابی سایر آنیون های سمی مانند MnO₄⁻ بود که امکان حذف انتخابی MnO₄⁻ از مخلوط MnO₄⁻ و Cr₂O₇⁻² با استفاده از Zn-MOF و NMOM خالص را فراهم کرد. Zn-MOF به عنوان کاتالیزگر موجب کاهش کاتالیزگری نوری Cr₂O₇⁻² به کروم (III) با بازده بالا شد (شکل ۱۲ ب). این یافته ها نشان دهنده توانایی بالای بستری های پلیمری حاوی MOF برای حذف فلزات سنگین از منابع آب هستند [۴۶].

سها و همکاران با استفاده از الکتروروسی، کامپوزیت g-C₃N₄/PVDF را سنتز کردند. این کامپوزیت انعطاف پذیر، خاصیت خودتمیزشوندگی در محیط آبی را دارد و قادر است علاوه بر دو رنگ متیلن بلو و رودامین B، کروم (VI) را تحت نور مرئی کاهش دهد. اگرچه سرعت کاهش کروم (VI) در حضور کمی فرمیک اسید به طور قابل توجهی افزایش یافت. علاوه بر



شکل ۱۲. آ) طرحواره کاهش کاتالیزگری نوری کروم (VI) توسط غشای لیاف نایلون-6-NH₂-UiO-66. ب) تصویری از تصفیه اکسو آنیون ها توسط Zn-MOF/NMOM.



شکل ۱۱. طرحواره حذف تراسایکلین با استفاده از MIL-53(Fe)/PVDF.

برای کاهش کروم (VI) از خود نشان داده اند. برای مثال، دیو و همکاران در سال ۲۰۱۹ غشاهای حاوی UiO-66-NH₂ (Zr/Hf) را سنتز کردند. این غشا قابلیت قابل توجهی در کاهش کروم (VI) تحت تابش نور مرئی از خود نشان داد. پتانسیل نوار مسطح غشاهای UiO-66-NH₂ (Zr) و UiO-66-NH₂ (Hf) به ترتیب -۰/۸۳ و -۰/۹۲ ولت است که این مقادیر منفی تر از محدوده پتانسیل کروم (VI)/کروم (III) هستند. بنابراین، انتقال الکترون های برانگیخته شده روی غشای (Zr) UiO-66-NH₂ برای کاهش کروم (VI) به کروم (III) از نظر ترمودینامیکی پایدار است. علاوه بر این، غشا UiO-66-NH₂ (Zr) دارای پایداری شیمیایی در محیط آبی است و قادر به کاهش بیش از ۹۰ درصد کروم (VI) پس از ۲۰ چرخه است [۴۴].

در مطالعه ای دیگر، ژانگ و همکاران تأثیر pH اولیه و منابع مختلف آب را بر کاهش کروم (VI) با استفاده از CF/Ti) MoS₂/NH₂-MIL-125 بررسی کردند. با افزایش pH، سرعت کاهش کروم (VI) از ۱۰۰ درصد به ۵۰/۳ درصد کاهش یافت که به دلیل تغییر شکل های مختلف یون های کروم (VI) در pH های مختلف است. کروم (VI) در محیط اسیدی به شکل Cr₂O₇⁻² و در محیط بازی به شکل CrO₄⁻² وجود دارد و Cr₂O₇⁻² نسبت به CrO₄⁻² بیشتر مستعد کاهش است. در شرایط قلیایی، Cr(OH)₃ تشکیل می شود که سطح کاتالیزگر را می پوشاند و منجر به کاهش بازدهی می شود. استفاده از آب یون زدوده به عنوان منبع آب، سرعت حذف کروم (VI) را در مقایسه با آب دریاچه و آب لوله کشی افزایش داد که ناشی از وجود یون های معدنی در آب لوله کشی و مواد آلی در آب دریاچه است [۱۹]. همچنین غشای لیفی نایلون-6-NH₂-UiO-66 با قابلیت جذب

است. محاسبات نظری، مانند محاسبات نظری تابع چگالی (DFT)، می‌توانند نقش کلیدی در طراحی و بهینه‌سازی غشاهای کامپوزیتی داشته باشند. این محاسبات می‌توانند به بررسی پایداری چسبندگی کاتالیزگر نوری بر روی بستر و انرژی اتصال بین آن‌ها کمک کنند و در نتیجه حجم کار تجربی و هزینه‌های توسعه این غشاها را کاهش دهند. هوش مصنوعی نیز می‌تواند در بهینه‌سازی ساختار MOF و عملکرد آن به‌عنوان غشای کاتالیزگر نوری نقشی مهم ایفا کند. استفاده از هوش مصنوعی می‌تواند به توسعه غشاهای کارآمد و پایدار کمک کند. علاوه بر این، ترکیب غشاهای کاتالیزگر نوری حاوی MOF با سایر فرایندهای اکسایش می‌تواند اثر هم‌افزایی داشته باشد و با تولید رادیکال‌های آزاد بیشتر، تخریب آلاینده‌های آلی مختلف را بهبود بخشد.

با این حال، غشاهای کاتالیزگر نوری حاوی MOF با چالش‌هایی مانند رسوب ناشی از یون‌های معدنی و مواد آلی طبیعی، تغییرات دما و pH مواجه هستند که می‌تواند عملکرد آن‌ها را تحت تأثیر قرار دهد. بنابراین، مطالعه عوامل مؤثر بر خواص کاتالیزگری نوری این غشاها ضروری است. همچنین، با توجه به ویژگی‌های پیزوالکتریک برخی از پلیمرهای آلی، بررسی پایداری بسترهای پلیمری در برابر امواج فراصوت می‌تواند به بهبود عملکرد آن‌ها کمک کند.

این، کامپوزیت g-C₃N₄/PVDF پس از ۵ چرخه استفاده در تخریب کاتالیزگری نوری، پایدار باقی ماند [۴۷].

۶ نتیجه‌گیری و چشم انداز

غشاهای کاتالیزگر نوری حاوی مواد متخلخل سازماندهی شده (MOF) قابلیت امیدوارکننده‌ای در تصفیه آب دارند. این پژوهش به بررسی روش‌های آماده‌سازی این غشاها و عملکرد آن‌ها در تخریب آلاینده‌های آلی و حذف فلزات سنگین پرداخته است. با این حال، استفاده عملی از غشاهای کاتالیزگر نوری در دنیای واقعی با محدودیت‌هایی روبه‌رو است. بنابراین، برای کاربرد صنعتی این غشاها نیاز به بررسی‌های بیشتر و مطالعات تکمیلی است. تأثیر عوامل مختلف مانند واحدهای ساختاری، توزیع اندازه ذرات، آب‌دوستی و خواص الکتریکی MOF بر عملکرد غشاهای کاتالیزگر نوری باید به‌دقت ارزیابی شود. ترکیب MOF با مواد دیگر، مانند COF، g-C₃N₄ و مکسن‌ها که دارای سطح ویژه بالا، ساختار قابل تنظیم و توانایی کاتالیزگری بالا هستند، می‌تواند فرصت‌های جدیدی برای بهبود و توسعه این غشاها ارائه دهد.

سنتز غشاهای کاتالیزگر نوری حاوی MOF در مقیاس بالا نیز به‌خودی‌خود چالش‌برانگیز است. بنابراین، توسعه روش‌های جدید برای افزایش پایداری کاتالیزگری نوری MOF ضروری

مراجع

- Arbeloa, I. L., and K. Rohatgi-Mukherjee. Solvent Effect on Photophysics of the Molecular Forms of Rhodamine B. Solvation Models and Spectroscopic Parameters, *Chemical Physics Letters*, 128, 474-479, **1986**.
- Cao, W., Y. Zhang, Z. Shi, T. Liu, X. Song, L. Zhang, P. K. Wong, and Z. Chen. "Boosting the Adsorption and Photocatalytic Activity of Carbon Fiber/MoS₂-Based Weavable Photocatalyst by Decorating UiO-66-NH₂ Nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 417, 128112, **2021**.
- Chen, G., S. Ji, Y. Sang, S. Chang, Y. Wang, P. Hao, J. Claverie, H. Liu, and G. Yu. Synthesis of Scaly Sn₃O₄/TiO₂ Nanobelt Heterostructures for Enhanced UV-Visible Light Photocatalytic Activity. *Nanoscale*, 7, 3117-3125, **2015**.
- Chen, S. S., C. Hu, C.-H. Liu, Y.-H. Chen, T. Ahamad, S. M. Alshehri, P.-H. Huang, and K. C.-W. Wu. De Novo Synthesis of Platinum-Nanoparticle-Encapsulated UiO-66-NH₂ for Photocatalytic Thin Film Fabrication with Enhanced Performance of Phenol Degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 397, 122431, **2020**.
- Dhivya, E., D. Magadevan, Y. Palguna, T. Mishra, and N. Aman. Synthesis of Titanium Based Hetero MOF Photocatalyst for Reduction of Cr(VI) From Wastewater. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103240, **2019**.
- Du, X.-D., X.-H. Yi, P. Wang, W. Zheng, J. Deng, And C.-C. Wang. Robust Photocatalytic Reduction of Cr(VI) on UiO-66-NH₂ (Zr/Hf) Metal-Organic Framework Membrane Under Sunlight Irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 356, 393-399, **2019**.
- Elimelech, M., and W. A. Phillip. the Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment. *Science*, 333(6043), 712-717, **2011**.
- Erusappan, E., S. Thiripuranthagan, R. Radhakrishnan, M. Durai, S. Kumaravel, T. Vembuli, and N. J. Kaleekkal. Fabrication of Mesoporous TiO₂/PVDF Photocatalytic Membranes for Efficient Photocatalytic Degradation of Synthetic Dyes, *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105776, **2021**.
- Giannakoudakis, D. A., A. Qayyum, D. Łomot, M. O. Besenhard, D. Lisovytskiy, T. J. Bandosz, and J. C. Colmenares. Boosting the Photoactivity of Grafted Titania: Ultrasound-Driven Synthesis of a Multi-Phase Heterogeneous Nano-Architected Photocatalyst, *Advanced Functional Materials*, 31, 2007115, **2021**.
- Han, S., D. Chen, J. Wang, Z. Liu, F. Liu, Y. Chen, Y. Ji, J. Pang, H. Liu, and J. Wang. Assembling Sn₃O₄ Nanostructures on a Hydrophobic PVDF Film Through Metal-F Coordination To Construct a Piezotronic Effect-Enhanced Sn₃O₄/PVDF Hybrid Photocatalyst. *Nano Energy*, 72, 104688, **2020**.
- Hassan, S. U., S. Shafique, B. A. Palvasha, M. H. Saeed, S. A. R. Naqvi, S. Nadeem, S. Irfan, T. Akhter, A. L. Khan, and M. S. Nazir. Photocatalytic Degradation of Industrial Dye Using Hybrid Filler Impregnated Poly-Sulfone Membrane and Optimizing the Catalytic Performance Using Box-Behnken Design. *Chemosphere*, 313, 137418, **2023**.
- Hu, L., Y. Zhang, W. Lu, Y. Lu, and H. Hu. Easily Recyclable Photocatalyst Bi₂WO₆/MOF/PVDF Composite Film for Efficient Degradation of Aqueous Refractory Organic Pollutants Under Visible-Light Irradiation. *Journal of Materials Science*, 54, 6238-6257, **2019**.
- Huang, J., D. Huang, F. Zeng, L. Ma, and Z. Wang. Photocatalytic MOF Fibrous Membranes for Cyclic Adsorption and Degradation of Dyes. *Journal of Materials Science*, 56, 3127-3139, **2021**.
- Issarapanacheewin, S., K. Wetchakun, S. Phanichphant, W. Kangwansupamonkon, and N. Wetchakun. Photodegradation of Organic Dyes By CeO₂/Bi₂WO₆ Nanocomposite and Its Physicochemical Properties Investigation, *Ceramics International*, 42, 16007-16016, **2016**.
- Ji, W., X. Wang, T. Ding, S. Chakir, Y. Xu, X. Huang, and H. Wang. Electrospinning Preparation Of Nylon-6@UiO-66-NH₂ Fiber Membrane for Selective Adsorption Enhanced Photocatalysis Reduction of Cr(VI) In Water, *Chemical Engineering Journal*, 451, 138973, **2023**.
- Jin, L., J. Ye, Y. Wang, X. Qian, and M. Dong. Electrospinning Synthesis of ZIF-67/PAN Fibrous Membrane With High-Capacity Adsorption for Malachite Green, *Fibers And Polymers*, 20, 2070-2077, **2019**.
- Kaur, H., S. S. Chandel, A. Karmakar, S. Sinha-Ray, V. Krishnan, and R. R. Koner. Mercapto-Decorated Zn-Based Metal-Organic Framework Embedded Nanofibrous Membrane for Oxo-Anions Treatment in Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal*, 443, 136212, **2022**.
- Kong, N., C. Chen, Q. Zeng, B. Li, L. Shen, and H. Lin. Enriching Fe₃O₄@MoS₂ Composites in Surface Layer to Fabricate Polyethersulfone (PES) Composite Membrane: The Improved Performance and Mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 302, 122178, **2022**.

19. Krishnan, S. G., B. Sasikumar, G. Arthanareeswaran, Z. László, E. N. Santos, G. Veréb, and S. Kertész. Surface-Initiated Polymerization of PVDF Membrane Using Amine and Bismuth Tungstate (BWO) Modified MIL-100(Fe) Nanofillers for Pesticide Photodegradation. *Chemosphere*, 304, 135286, **2022**.
20. Kumar, V., V. Singh, K.-H. Kim, E. E. Kwon, and S. A. Younis. Metal-Organic Frameworks for Photocatalytic Detoxification of Chromium and Uranium in Water. *Coordination Chemistry Reviews*, 447, 214148, **2021**.
21. Li, N., M. Shi, G. Sun, M. Wu, Q. Li, W. Shen, and J. Ma. Z-Scheme $\text{Cdin}_2\text{s}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ Heterojunction for Highly Efficient Piezo-Photo Synergetic Performance, *Inorganic Chemistry*, 62, 37199449, **2023**.
22. Li, S., C. Wang, M. Cai, F. Yang, Y. Liu, J. Chen, P. Zhang, X. Li, and X. Chen. Facile Fabrication of TaON/ Bi_2MoO_6 Core-Shell S-Scheme Heterojunction Nanofibers for Boosting Visible-Light Catalytic Levofloxacin Degradation and Cr(VI) Reduction. *Chemical Engineering Journal*, 428, 131158, **2022**.
23. Li, T., Z. Zhang, L. Liu, M. Gao, and Z. Han. A Stable Metal-Organic Framework Nanofibrous Membrane as Photocatalyst for Simultaneous Removal of Methyl Orange and formaldehyde from Aqueous Solution. *Colloids and Surfaces a: Physicochemical and Engineering Aspects*, 617, 126359, **2021**.
24. Liu, J., L. Shen, H. Lin, Z. Huang, H. Hong, and C. Chen. Preparation of Ni@UiO-66 Incorporated Polyethersulfone (PES) Membrane by Magnetic Field Assisted Strategy to Improve Permeability and Photocatalytic Self-Cleaning Ability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 618, 483-495, **2022**.
25. Long, Z., Q. Li, T. Wei, G. Zhang, and Z. Ren. Historical Development and Prospects of Photocatalysts for Pollutant Removal In Water. *Journal of Hazardous Materials*, 395, 122599, **2020**.
26. Lou, L., J. Wang, Y. J. Lee, And S. S. Ramkumar. Visible Light Photocatalytic Functional TiO_2 /PVDF Nanofibers for Dye Pollutant Degradation. *Particle & Particle Systems Characterization*, 36, 1900091, **2019**.
27. Lu, W., C. Duan, C. Liu, Y. Zhang, X. Meng, L. Dai, W. Wang, H. Yu, and Y. Ni. A Self-Cleaning and Photocatalytic Cellulose-Fiber-Supported 'Ag@AgCl@MOF-Cloth' Membrane for Complex Wastewater Remediation. *Carbohydrate Polymers*, 247, 116691, **2020**.
28. Lu, W., C. Duan, Y. Zhang, K. Gao, L. Dai, M. Shen, W. Wang, J. Wang, And Y. Ni. Cellulose-Based Electrospun Nanofiber Membrane With Core-Sheath Structure and Robust Photocatalytic Activity for Simultaneous and Efficient Oil Emulsions Separation, Dye Degradation and Cr(VI) Reduction. *Carbohydrate Polymers*, 258, 117676, **2021**.
29. Mozia, S. Photocatalytic Membrane Reactors (PMRs) in Water and Wastewater Treatment. A Review. *Separation and Purification Technology*, 73, 71-91, **2010**.
30. Pendergast, M. M., and E. M. Hoek. A Review of Water Treatment Membrane Nanotechnologies. *Energy & Environmental Science*, 4, 1946-1971, **2011**.
31. Saha, D., T. J. Hoinkis, and S. E. Van Bramer. Electrospun, Flexible and Reusable Nanofiber Mat of Graphitic Carbon Nitride: Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 575, 433-442, **2020**.
32. Shi, Y., J. Huang, G. Zeng, W. Cheng, and J. Hu. Photocatalytic Membrane in Water Purification: Is it Stepping Closer to Be Driven By Visible Light?, *Journal of Membrane Science*, 584, 364-392, **2019**.
33. Tripathy, S. P., S. Subudhi, S. Das, M. K. Ghosh, M. Das, R. Acharya, R. Acharya, and K. Parida. Hydrolytically Stable Citrate Capped Fe_3O_4 @UiO-66- NH_2 MOF: a Hetero-Structure Composite with Enhanced Activity Towards Cr(VI) Adsorption and Photocatalytic H_2 Evolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 606, 353-366, **2022**.
34. Vinothkumar, K., M. S. Jyothi, C. Lavanya, M. Sakar, S. Valiyaveetil, and R. G. Balakrishna. Strongly Co-Ordinated MOF-PSF Matrix for Selective Adsorption, Separation and Photodegradation of Dyes. *Chemical Engineering Journal*, 428, 132561, **2022**.
35. Wang, Z., M. He, H. Jiang, H. He, J. Qi, and J. Ma. Photocatalytic MOF Membranes With Two-Dimensional Heterostructure for the Enhanced Removal of Agricultural Pollutants in Water. *Chemical Engineering Journal*, 435, 133870, **2022**.
36. Wu, C.-J., I. V. Maggay, C.-H. Chiang, W. Chen, Y. Chang, C. Hu, and A. Venault. Removal of Tetracycline by a Photocatalytic Membrane Reactor With MIL-53(Fe)/PVDF Mixed-Matrix Membrane. *Chemical Engineering Journal*, 451, 138990, **2023**.
37. Wu, W., X. Yin, B. Dai, J. Kou, Y. Ni, and C. Lu. Water Flow Driven Piezo-Photocatalytic Flexible Films: Bi-Piezoelectric Integration of ZnO Nanorods and PVDF. *Applied Surface Science*, 517, 146119, **2020**.
38. Xia, Y., and J. J. C. Yu. Reaction: Rational Design of Highly Active Photocatalysts for CO_2 Conversion. *Chem*, 6, 1039-1040, **2020**.
39. Xing, W., Y. Yan, C. Wang, J. Gao, C. Yu, Y. Yan, C. Li, Z. Ma, and Y. Wu. MOFs Self-Assembled Molecularly Im-

- printed Membranes with Photoinduced Regeneration Ability for Long-Lasting Selective Separation. *Chemical Engineering Journal*, 437, 135128, **2022**.
40. Xu, M., X. Feng, X. Han, J. Zhu, J. Wang, B. Van Der Bruggen, and Y. Zhang. MOF Laminates Functionalized Polyamide Self-Cleaning Membrane for Advanced Loose Nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, 275, 119150, **2021**.
41. Yang, S., V. V. Karve, A. Justin, I. Kochetygov, J. Espin, M. Asgari, O. Trukhina, D. T. Sun, L. Peng, and W. L. Queen. Enhancing MOF Performance Through the Introduction of Polymer Guests. *Coordination Chemistry Reviews*, 427, 213525, **2021**.
42. Yu, F., L. Cen, C. Lei, F. Zhu, L. Zhou, H. Zhu, and B. Yu. Fabrication of Recyclable UiO-66-NH₂/PVDF Hybrid Fibrous Membrane For Cr(VI) Removal in Wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 123, 104-115, **2023**.
43. Yu, X., Z. Zhao, D. Sun, N. Ren, J. Yu, R. Yang, and H. Liu. Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Sn₃O₄ Nanosheet/rGO Planar Heterostructure for Efficient Photocatalytic Hydrogen Generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 227, 470-476, **2018**.
44. Yuan, N., T. L. Church, E. G. Brandt, N. Hedin, X. Zou, and D. Bernin. Insights into Functionalization of Metal-Organic Frameworks Using in Situ NMR Spectroscopy. *Scientific Reports*, 8, 17530, **2018**.
45. Zhang, Y., M. Xiong, A. Sun, Z. Shi, B. Zhu, D. K. Macharia, F. Li, Z. Chen, J. Liu, and L. Zhang. MIL-101(Fe) Nanodot-Induced Improvement of Adsorption and Photocatalytic Activity of Carbon Fiber/TiO₂-Based Weavable Photocatalyst for Removing Pharmaceutical Pollutants. *Journal of Cleaner Production*, 290, 125782, **2021**.
46. Zhao, P., J. Wang, X. Han, J. Liu, Y. Zhang, and B. Van Der Bruggen. Zr-Porphyrin Metal-Organic Framework-Based Photocatalytic Self-Cleaning Membranes for Efficient Dye Removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60, 1850-1858, **2021**.
47. Zhou, S., X. Feng, J. Zhu, Q. Song, G. Yang, Y. Zhang, and B. Van Der Bruggen. Self-Cleaning Loose Nanofiltration Membranes Enabled by Photocatalytic Cu-Triazolate MOFs for Dye/Salt Separation. *Journal of Membrane Science*, 623, 119058, **2021**.