JARC

علمی-پژوهشی

تهیه نانوچندسازه‌های گرافن- چارچوب فلز- آلی مبتنی بر بیسموت با روش کندگی لیزری در مایع و ویژگی‌های نوری و فعالیت پادباکتری آن‌ها

نگار معتکف کاظمی[۱و*]، فریدون عطایی[۲] و داود درانیان[۳]

۱. دانشیار گروه نانوفناوری پزشکی، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. دکتری تخصصی آزمایشگاه لیزر، مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۳. استاد آزمایشگاه لیزر، مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

دریافت: آبان ۱۴۰۱ بازنگری: دی ۱۴۰۱ پذیرش: بهمن ۱۴۰۱

doi 10.30495/JACR.2023.1972796.2066

چکیده

از روش کندگی لیزری تپی (PLA) برای نخستین بار برای سنتز نانوچندسازه‌های گرافن و چارچوب فلز-آلی مبتنی بر بیسموت (Bi-MOF) در محیط مایع استفاده شد. در این کار، نانوساختارهای Bi-MOF با کندگی لیزری یک هدف بیسموت به‌عنوان مرکز اتصال، بنزن ۱،۳،۵-تری‌کربوکسیلیک اسید (BTC) به‌عنوان یک لیگاند پل‌زن، و متانول (MeOH) و دی‌متیل‌فرمامید (DMF) به‌عنوان حلال سنتز شدند. در مرحله نخست سه نمونه نانو ساختار Bi-MOF در سه غلظت متفاوت لیگاند تولید شد. سپس نانوچندسازه‌های گرافن-MOF با کندگی لیزر تپی Nd:YAG از هدف گرافیت در سه نمونه نانوساختار Bi-MOF به‌دست‌آمده، تولید شد. نانوچندسازه‌ها با پراش پرتو ایکس (XRD) برای مطالعه ساختار بلوری، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) برای تعیین گروه‌های عاملی، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای ریخت‌شناسی، طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) برای تعیین فاصله نوار ارزیابی شدند. فعالیت پادباکتری نمونه‌ها در برابر باکتری اشرشیاکلی (E. coli) به‌عنوان باکتری گرم منفی و استافیلوکوکوس اورئوس (S. aureus) به‌عنوان باکتری گرم مثبت بررسی شد. برپایه نتیجه‌ها، کندگی لیزر تپی روشی دوستدار محیط‌زیست و قادر به تولید نانوچندسازه‌های گرافن-MOF در مدت زمان کوتاه است. این نانوساختارها می‌توانند کاربردهای گسترده‌ای از جمله در بی‌اثرسازی باکتری‌های مضر داشته باشند.

واژه‌های کلیدی: کندگی لیزر، چارچوب فلز-آلی، گرافن، نانوچندسازه.

* عهده‌دار مکاتبات: motakef@iaups.ac.ir

مقدمه

روش کندگی لیزری[1] به‌عنوان روش قابل اعتماد برای تولید ریزساختار و نانوساختار از مواد حجیم است، و نقش امیدوارکننده‌ای در علم مواد برای سنتز نانوساختارها به‌صورت ساده، تمیز و سریع دارد [۱]. به‌تازگی کاربردهای لیزر برای سنتز نانومواد با کاربرد متفاوت در حوزه‌های گوناگون گزارش شده است [۲].

چارچوب‌های فلز-آلی به‌عنوان بسپارهای کوئوردیناسیونی متخلخل گروه جدیدی از مواد ترکیبی معدنی-آلی متخلخل هستند [۳]، که به‌دلیل ویژگی‌های بی‌همتا موردتوجه قرار گرفته‌اند [۴]. این ترکیب‌ها کاربردهای متفاوتی در پزشکی [۵]، دارورسانی [۶]، درخشندگی [۷]، استخراج [۸]، حسگرها [۹]، پراکندگی رامان [۱۰]، کاتالیست‌ها [۱۱]، الکترونیک [۱۲]، جاذب‌ها [۱۳]، ذخیره‌سازی گاز [۱۴]، جداسازی [۱۵]، تهیه نانوذره‌ها [۱۶] و پادباکتری [۱۷] دارند. چارچوب‌های فلز-آلی با خوشه‌های فلزی به‌عنوان مراکز فلزی و لیگاندهای آلی به‌عنوان پیونددهنده از راه خودآرایی سنتز می‌شوند [۱۸]. چارچوب‌های فلز-آلی را می‌توان با روش‌های متفاوت مانند آب گرمایی، حلال گرمایی، مکانیکی-شیمیایی، الکتروشیمیایی، فراصوت، ریز موج و ترکیب فراصوت و ریز موج سنتز کرد [۱۹]. کندگی لیزر در محیط مایع یکی از روش‌های جدید و غیرمتعارف برای سنتز چارچوب‌های فلز-آلی در زمان بسیار کوتاه‌تر نسبت به روش‌های معمولی است. امروزه، چارچوب‌های فلز-آلی تولیدشده با کندگی لیزر برپایه مرکز فلزی روی [۲۰]، بیسموت [۲۱]، مس [۲۲]، یوروپیم [۲۳] و زئولیت ایمیدازولات چارچوب-۶۷ [۲۴] گزارش شده‌اند.

گرافن یکی از دگرشکل[2]های کربن متشکل از ساختار بلوری لانه زنبوری دوبعدی با کاربردهای مهم است. به‌تازگی نانوصفحه-های گرافن اکسید با روش کندگی لیزر با موفقیت تولید شده است [۲۵]. این روش برای تهیه نانوچندسازه‌های گرافن اصلاح‌شده با نانوذره‌های روی اکسید [۲۶] و تیتانیم دی‌اکسید [۲۷] به-کارگرفته شده است. همچنین، تهیه هیبریدهای گرافن اکسید-چارچوب فلز-آلی در دو مرحله شامل رشد درجا چارچوب فلز-آلی بر نانوصفحه‌های گرافن اکسید و فرایند کلسینه‌شدن واپایش‌شده گزارش شده است [۲۸].

چارچوب فلز-آلی مبتنی بر بیسموت به‌دلیل ویژگی‌ها و کاربردهای بسیار در کاتالیست‌ها، ذخیره انرژی، تصویربرداری زیست‌پزشکی، آزادسازی دارو، سنجش فلورسانس، جذب و جداسازی موردتوجه هستند. [۲۹]. این ترکیب‌ها به‌دلیل ویژگی‌های بیسموت مانند شعاع به‌نسبت زیاد، سمی‌نبودن، سازگاری با محیط‌زیست، میل ترکیبی بالا به اتم‌های اکسیژن و نیتروژن به‌تازگی توجه چشمگیری را به خود جلب کرده‌اند [۳۰]. چارچوب فلز-آلی مبتنی بر بیسموت و لیگاند بنزن ۵،۳،۱-تری‌کربوکسیلیک اسید با روش حلال گرمایی سنتز [۳۱] و سپس، برای نخستین بار این نانوساختار با کندگی لیزر تهیه شد [۲۱]. در این پژوهش، قابلیت دیگر این روش برای تولید نانوچندسازه‌های چارچوب فلز-آلی -گرافن معرفی شده است. به‌بیان‌دیگر، در پژوهش پیشین [۲۱] تهیه و ارزیابی چارچوب فلز-آلی مبتنی بر بیسموت و لیگاند بنزن ۵،۳،۱-تری-کربوکسیلیک اسید انجام شد، ولی در این گزارش نانوچند سازه‌های گرافن آن تهیه و شناسایی و ویژگی‌های پادباکتری آن‌ها نیز بررسی شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که روش کندگی لیزر روشی آسان، سریع و سازگار با محیط‌زیست برای سنتز انواع متفاوت نانوچندسازه‌های چارچوب فلز-آلی است.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

فلز بیسموت با خلوص بالا ۹۹ درصد برای تهیه یون Bi^{3+} به‌عنوان مرکز فلزی، بنزن ۱،۳،۵-تری‌کربوکسیلیک اسید به‌عنوان لیگاند پل‌دهنده، متانول و دی‌متیل‌فرمامید به‌عنوان حلال از مرک آلمان خریداری شدند.

1. Laser ablation
2. Allotrope

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) با پراش‌سنج X' PANalytical Pert Pro ساخت هلند برای بررسی ساختار بلوری و طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) با طیف‌سنج PerkinElmer ساخت آمریکا در بستر KBr به‌دست آمدند. ریخت‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Zeiss-SIGMA VP ساخت آلمان با پوشش طلا و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Zeiss-EM10C-100 KV ساخت آلمان انجام شد. طیف‌های فرابنفش–مرئی (UV-Vis) برای بررسی ویژگی نوری نمونه‌ها با طیف‌سنج Shimadzu UV-2550 ساخت ژاپن به‌دست آمدند. کمینه غلظت باکتری‌کشی (MBC) و کمینه غلظت بازدارنده (MIC) برای مطالعه فعالیت‌های پادباکتری نمونه‌ها نسبت به اشریشیاکلی به‌عنوان باکتری گرم منفی (ATCC 25922) و استافیلوکوکوس اورئوس به‌عنوان باکتری گرم مثبت (ATCC25923) استفاده شد.

روش سنتز

نانوساختارهای Bi-MOF[1] با روش کندگی لیزر از راه خودآرایی در دمای اتاق، برپایه گزارش پیشین تهیه شد [۲۱]. هدف بیسموت در یک بشر با ۴۰ میلی‌لیتر محلول حلال شامل ۳۰ میلی‌لیتر متانول و ۱۰ میلی‌لیتر DMF با ۰٫۳۲۷ (S1)، ۰٫۶۳۰ (S2) و ۱٫۲۲۱ (S3) گرم لیگاند BTC قرار داده شد. هدف با ۱۵۰۰ تپ با دستگاه لیزر تپی Nd:YAG مدل Quantel Brilliant B با طول موج ۱۰۶۴ نانومتر، با سرعت تکرار ۵ هرتز و عرض تپ ۷ نانوثانیه درحالت هم‌زدن مغناطیسی با تپ انرژی J/cm^2 ۰٫۷، تابش داده شد. پرتو لیزر به قطر ۶ میلی‌متر با عدسی محدب با فاصله کانونی ۱۰ سانتی‌متر بر سطح هدف متمرکز شد. ارتفاع مایع بر سطح هدف در طول فرایند کندگی، ۸ میلی‌متر بود. یک صفحه گرافیتی به تعلیقه نانوساختارهای Bi-MOF افزوده شد و این هدف با ۱۵۰۰ پالس با شرایط پیشین انجام شد. سه نمونه با غلظت‌های متفاوت لیگاند BTC در ۴۰ میلی‌لیتر حلال بررسی شد. با شروع کندگی لیزر و تولید نانوذره‌ها و افزایش مقدار آن‌ها در محیط، تغییررنگ محلول مشاهده و محیط مایع بی‌رنگ به خاکستری تبدیل شد.

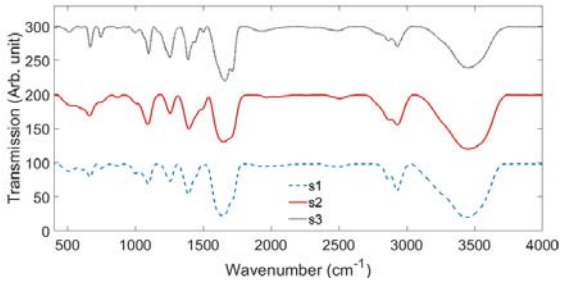
نتیجه‌ها و بحث

طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه

نتیجه‌های FTIR برای نانوساختارهای Bi-MOF تولیدشده با روش لیزر در مایع در گزارش پیشین ارائه شده است [۲۱]. طیف FTIR نانوچندسازه‌های گرافن MOF مبتنی بر بیسموت در گستره ۴۰۰ تا $۴۰۰۰ cm^{-1}$ با قرص‌های KBr در غلظت‌های متفاوت لیگاند BTC ثبت شد (شکل ۱). ارتعاش‌های کششی O-H در حدود $۳۴۰۰ cm^{-1}$ مشاهده شد. ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های کربوکسیلات به ترتیب در حدود ۱۶۵۰ و $۱۳۹۰ cm^{-1}$ ثبت شد. نوار حدود $۶۶۴ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های گروه‌های O-Bi-O بود. نوار در $۵۱۶ cm^{-1}$ به ارتعاش کششی Bi-O ثبت شد. نتیجه طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه در راستای گزارش پیشین برای نانوساختارهای Bi-MOF است [۲۱]. همچنین، بر پایه گزارش‌ها، نوار $۱۰۹۳ cm^{-1}$ مشخصه C-O گرافن است [۳۲] که در نتیجه‌ها قابل مشاهده است. از این‌رو، نتیجه‌های FTIR به‌صورت کیفی سنتز نانوچندسازه‌ها را تایید کرد.

مقایسه طیف‌های گرافن–Bi–MOF و طیف Bi-MOF بیانگر پیدایش نوارهایی در طیف‌های گرافن–Bi–MOF نسبت به طیف Bi-MOF این قله‌ها در عدد موج‌های ۱۱۵۰، ۱۳۰۰، ۱۴۰۰، و $۲۹۰۰ cm^{-1}$ شکل گرفته‌اند و نوار موجود در $۱۶۰۰ cm^{-1}$ نیز پس از تشکیل چندسازه با گرافن، شدت بیشتری یافته است. این نوارها نشانگر حضور ترکیب‌های کربنی مانند C-C و C=C و C-H در نمونه‌های ترکیبی با گرافن است.

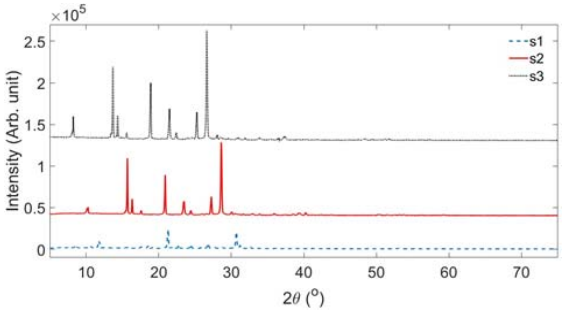
1. Metal-organic framwork



شکل ۱ طیف‌های FTIR نانوچندسازه‌های گرافن–MOF مبتنی بر بیسموت در غلظت‌های متفاوت لیگاند

الگوهای پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس نانوچندسازه‌های گرافن–MOF مبتنی بر بیسموت تولیدشده با غلظت‌های متفاوت لیگاند در محیط مایع کندگی لیزر در گستره 2θ برابر با ۵ تا °۷۰ برای بررسی ساختار بلوری، در شکل ۲ ارائه شده‌اند.



شکل ۲ الگوهای XRD نانوچندسازه‌های گرافن–MOF مبتنی بر بیسموت در غلظت‌های متفاوت لیگاند

نمونه‌ها در شرایط مایع با دوز کم با خشک‌کردن چند قطره از تعلیقه بر یک بستر سیلیکونی ثبت شد. الگوی XRD نمونه‌ها با گزارش پیشین همخوانی دارد [۲۱] که نشان‌دهنده آماده‌سازی موفقیت آمیز نانوچندسازه‌ها با روش کندگی لیزر است. قله پدیدارشده در 2θ برابر با °۲۸ مربوط به پراش فوتون‌های پرتو ایکس از صفحه‌های (۰۱۲) است.

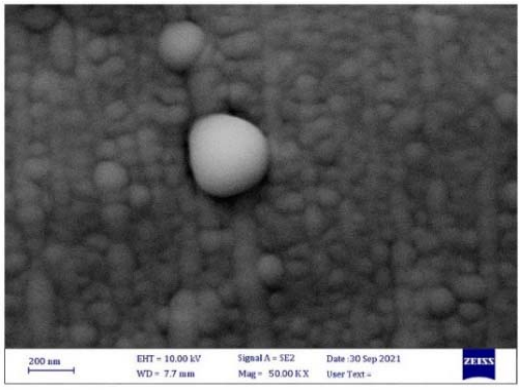
برپایه برخی منابع، در الگوی XRD گرافن در 2θ برابر با °۲۵ و °۴۲ برای ساختار بلوری گرافن متناظر با صفحه‌های (۰۰۲) و (۱۰۰) قله‌های ضعیفی وجود دارد [۳۳ و ۳۴] که در الگوهای نمونه‌های سنتزشده در پژوهش حاضر نیز قابل مشاهده است.

مقایسه الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه Bi-MOF و نانوچندسازه گرافن و Bi-MOF نشان می‌دهد که زوایای مربوط به قله‌های نانوساختارهای تولیدی یکسان نیستند. این تفاوت ناشی از تفاوت در مقدار لیگاند پل‌دهنده در نمونه‌هاست. با افزایش مقدار لیگاند درنمونه‌ها موقعیت قله‌های شاخص‌های مربوط در زاویه‌های کوچکتر پدیدار شده‌اند که بیانگر افزایش مقدار d (فاصله بین صفحه‌های بلوری) متناظر است. این پدیده را می‌توان به پیوند لیگاندها با گرافن نسبت داد. به‌بیان‌دیگر، با افزایش مقدار لیگاند، گرافن بیشتری در بین صفحه‌های بلوری قرار می‌گیرند و منجر به افزایش فاصله صفحه‌های بلوری می‌شوند.

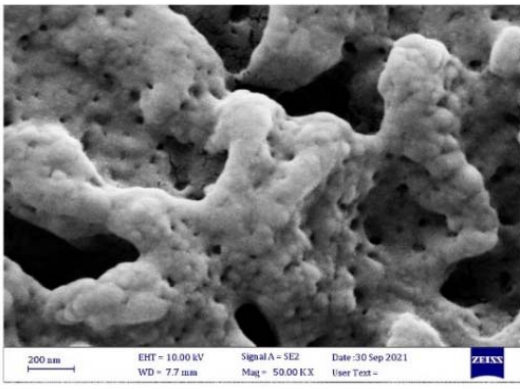
تصویرهای میکروسکوپ الکترونی

اندازه و شکل نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی بررسی شد (شکل ۳). با توجه به نتیجه‌ها، نانوساختارهای کروی شکل با سطوح صاف در گستره نانومتری مشاهده شد. همچنین، شکل ۳ نشان می‌دهد که افزایش غلظت لیگاند موجب پیوندهای بیشتر لیگاند و گرافن و در نتیجه افزایش بیشتر گرافن بین ذره‌های بلوری شده است.

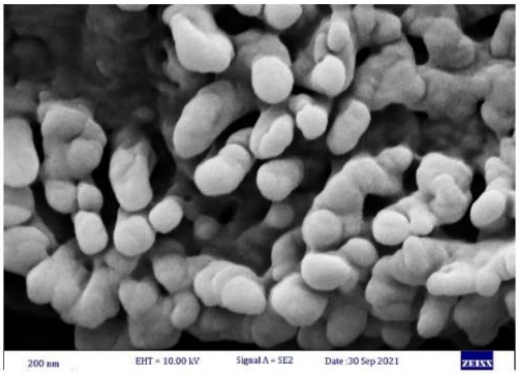
تصویرهای TEM نانوساختارهای کروی شکل به‌دست آمده (شکل ۴) با تصویرهای FESEM همخوانی داشت. نقاط سیاه در این تصویرها، تولید نانوذره‌های کربنی به‌دست‌آمده با کندگی لیزر گرافن را نشان داد و گزارش‌های پیشین را تایید کرد. برپایه این نتیجه‌ها، افزایش غلظت لیگاند موجب افزایش اندازه نانوساختارها شد که موید گزارش‌های پیشین است [۳۵ و ۳۶].



S1

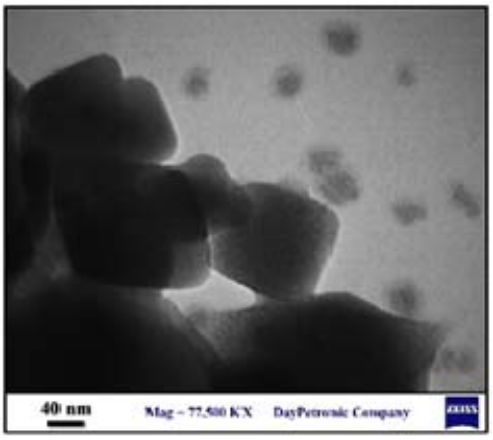


S2

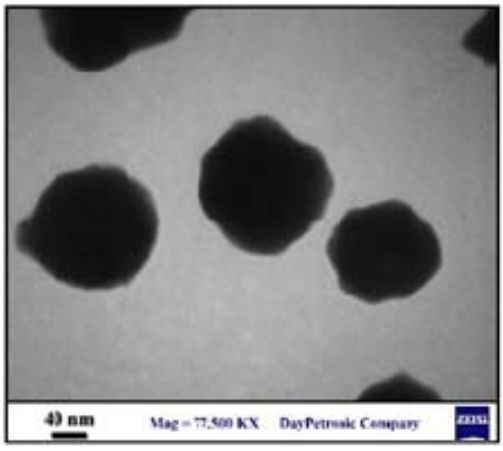


S3

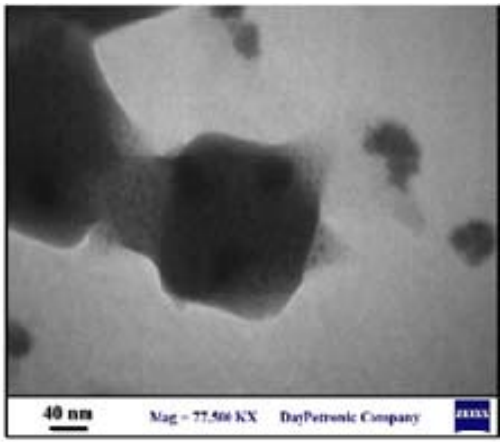
شکل ۳ تصویرهای FESEM نانوچندسازه‌های گرافن–MOFمبتنی بر بیسموت در غلظت‌های متفاوت لیگاند



S1



S2



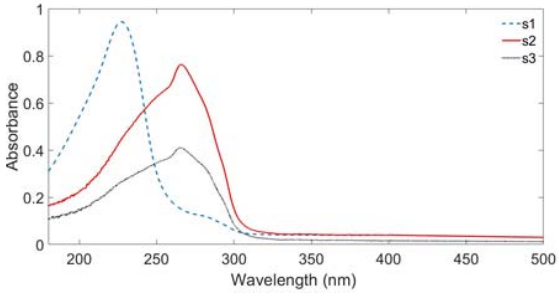
S3

شکل ۴ تصویرهای TEM نانوچندسازه‌های گرافن–MOF مبتنی بر بیسموت در غلظت‌های متفاوت لیگاند

طیف‌سنج مرئی- فرابنفش

انرژی کاف نوار را می‌توان برپایه طیف UV-Vis محاسبه کرد. در حقیقت انرژی مورد نیاز برای ارتقای یک الکترون ظرفیتی متصل به اتم برای تبدیل‌شدن به یک الکترون رسانا با حرکت آزادانه در داخل شبکه بلوری، به‌عنوان حامل بار برای رسانای جریان الکتریکی عمل می‌کند. این انرژی ارتباط نزدیک با کاف HOMO/LUMO دارد. نمودارهای تاک[1] برای تعیین انرژی کاف نوار مواد استفاده می‌شود [۳۷].

در این پژوهش، اثر غلظت لیگاند بر ویژگی‌های نوری نانوچندسازه‌های گرافن MOF مبتنی بر بیسموت مشاهده شد (شکل ۵). طیف نمونه‌های تولیدشده در کووت‌های کوارتز ۱ سانتی‌متری با محیط مایع مربوط به‌عنوان مرجع ثبت شد. طیف جذب همه نمونه‌ها به‌دلیل انتقال لیگاند آلی $\pi \rightarrow \pi^*$ به‌طور گسترده در طول موج ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر به اوج خود رسید.



شکل ۵ طیف‌های جذب UV–Vis نانوچندسازه‌های گرافن MOF مبتنی بر بیسموت در غلظت‌های متفاوت لیگاند

انرژی‌های کاف نوار نانوچندسازه‌ها از طیف‌های انتقال آن‌ها با به‌کارگیری قانون تاک استخراج شد (معادله ۱). این معادله رفتار ضریب جذب نمونه در لبه جذب آن را توصیف می‌کند.

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - Eg)^m \qquad (۱)$$

در معادله ۱، α ضریب جذب و hν انرژی فوتون، Eg انرژی نوار نوری و A احتمال انتقال است که می‌توان آن را در گستره فرکانس نوری ثابت در نظر گرفت. مقدار m نشان‌دهنده نوع انتقال است که برابر ۱/۲، ۲، ۳/۲ یا ۳ به‌ترتیب برای انتقال‌های الکترونیکی مجاز مستقیم، مجاز غیرمستقیم، ممنوع مستقیم و ممنوع غیرمستقیم است.

برای محاسبه فاصله نوار نمونه‌ها، $(\alpha h\nu)^{1/m}$ در مقابل انرژی فوتون hν رسم می‌شود. این نمودار در بازه لبه جذب خطی خواهد بود. برای به‌دست آوردن فاصله نوار هر نمونه، یک خط مماس در فاصله لبه جذب برمنحنی رسم شد، محل تلاقی این خط با محور x برابر با Eg، مقدار کاف انرژی، نمونه است.

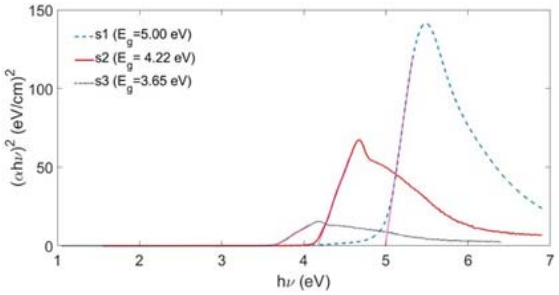
در شکل‌های ۶-الف و ب نمودارهای تاک برای محاسبه کاف انرژی ذره‌ها در گذارهای مجاز مستقیم و غیرمستقیم رسم شده است. مقادیر انرژی‌های محاسبه‌شده در شکل تعیین شد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش اندازه نانوساختارها کاف انرژی آن‌ها کاهش یافت. این مهم به‌دلیل افزایش تعداد اتم‌ها در ساختار ذره‌ها و شکل‌گیری ترازهای نقص است.

پادباکتری

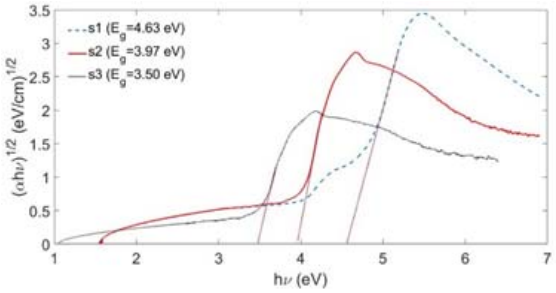
نمونه‌ها با روش تیترشدن رقت سریال برای تعیین کمینه غلظت باکتری‌کشی و کمینه غلظت بازدارنده در برابر اشریشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس بررسی شدند (جدول ۱). سازوکارهای اصلی فعالیت پادباکتری تولید گونه‌های فعال اکسیژن و آزادسازی یون‌های پادمیکروبی بیسموت، تماس مستقیم با دیواره‌های سلولی و تخریب سلول‌های باکتری است [۳۸]. برپایه نتیجه‌ها، به‌طورکلی افزایش غلظت لیگاند و اندازه نانوساختار موجب کاهش فعالیت پادباکتری شد. نمونه با مقدار ۰/۶۳۰گرم لیگاند، کمینه غلظت باکتری‌کشی و کمینه غلظت بازدارنده بیشتر نسبت به نمونه با غلظت ۰/۳۲۷ گرم را نشان داد.

1. Tauc

اما تفاوت معنی‌داری بین دو نمونه ۰٫۶۳۰ و ۱٫۲۲۱ گرم لیگاند وجود ندارد که به‌دلیل افزایش اندازه نانوساختار و عدم امکان تاثیر بر کمینه غلظت باکتری‌کشی و کمینه غلظت بازدارنده است.



الف



ب

شکل ۶ نمودارهای تاک برای استخراج انرژی کاف نوار نانوچندسازه‌های گرافن–MOF مبتنی بر بیسموت در غلظت‌های متفاوت لیگاند

جدول ۱ فعالیت پادباکتری نانوچندسازه‌های گرافن–MOF مبتنی بر بیسموت با مقدارهای متفاوت لیگاند

مقدار لیگاند (گرم)	E.Coli (ATCC 25922)		S.aureus (ATCC 25923)	
	MIC (µg/ml)	MBC (µg/ml)	MIC (µg/ml)	MBC (µg/ml)
۰٫۳۲۷	۱٫۰	۱٫۰	۱٫۰	۱٫۰
۰٫۶۳۰	۰٫۵	۰٫۵	۰٫۵	۰٫۵
۱٫۲۲۱	۰٫۵	۰٫۵	۰٫۵	۰٫۵

نتیجه‌گیری

برای نخستین بار نانوچندسازه‌های گرافن چارچوب فلز–آلی مبتنی بر بیسموت با روش کندگی لیزر در شرایط مایع در غلظت‌های متفاوت لیگاند سنتز شدند. گروه‌های عاملی نانوچندسازه‌ها با تحلیل طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه شناسایی و ساختار بلوری نانوچندسازه‌ها با الگوهای پراش پرتو ایکس تایید شد. ریخت نانوچندسازه‌ها با میکروسکوپ‌های الکترونی ارزیابی شد که نانوساختارهای کروی شکل را تایید کردند. کاف نوار با طیف‌سنجی مرئی– فرابنفش بررسی شد و نتیجه‌ها بیانگر افزایش اندازه نانوساختار و کاف انرژی نمونه‌ها با افزایش غلظت لیگاند در آن‌ها بود. نانوچندسازه‌های گرافن–MOF مبتنی بر بیسموت فعالیت پادباکتری نشان دادند. به‌طور کلی افزایش غلظت لیگاند موجب کاهش ویژگی پادباکتری شد. برپایه نتیجه‌ها روش کندگی لیزری به‌عنوان روشی سریع و دوست‌دار محیط‌زیست، مناسب برای تهیه نانوچندسازه‌های چارچوب فلز–آلی برای کاربردهای متفاوت است.

مراجع

[1] Yan Z, Chrisey DB. Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostructure generation. J. Photochem. Photobiol. 2012;13(3):204-223. **doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.04.004**

[2] Zhang D, Li Z, Sugioka K. Laser ablation in liquids for nanomaterial synthesis: Diversities of targets and liquids. Journal of Physics: Photonics. 2021;3(4):042002. **doi: 10.1088/2515-7647/ac0bfd**

[3] Kitagawa S, Matsud R. Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. Coord. Chem. Rev. 2007;251:2490-2509. **doi: 10.1016/j.ccr.2007.07.009**

[4] Ferey G. Hybrid porous solids: past, present, future. Chem. Soc. Rev. 2008;37:191–214. **doi: 10.1039/B618320B**

[5] Shyngys M, Ren J, Liang X, Miao J, Blocki A, Beyer S. Metal-organic framework (MOF)-based biomaterials for tissue engineering and regenerative medicine. Front. Bioeng. Biotechnol. 2021;9:1-9. **doi: 10.3389/ fbioe .2021.603608.**

[6] Miri B, Motakef-Kazemi N, Shojaosadati SA, Morsali A. Application of a nanoporous metal organic framework based on iron carboxylate as drug delivery system. Iran J Pharm Res. 2018;17(4):1164-1171.

[7] Hu Z, Deibert BJ, Li J. Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. Chem Soc Rev. 201 4;43:5815–5840. **doi: 10.1039/C4CS000 10B**

[8] Vardali SC, Manousi N, Barczak M, Giannakoudakis DA. Novel approaches utilizing metal-organic framework composites for the extraction of organic compounds and metal traces from fish and seafood. Molecules. 2020;25:513. **doi: 10.3390/molecules25030513**

[9] Jensen S, Tan K, Lustig W, Kilin D, Li J, Chabal YJ, Thonhauser T. Quenching of photoluminescence in a Zn-MOF sensor by nitroaromatic molecules. J. Mater. Chem. C. 2019;7:2625-2632. **doi: 10.1039/C8TC06281A**

[10] Sun H, Cong S, Zheng Z, Wang Z, Chen Z, Zhao Z. Metal–organic frameworks as surface enhanced raman scattering substrates with high tailorability. J. Am. Chem. Soc. 2019;141:870−878. **doi:10. 1021/jacs.8b09414**

[11] Ghourchian F, Motakef-Kazemi N, Ghasemi E, Ziyadi H. Zn-based MOF-chitosan-Fe_3O_4 nanocomposite as an effective nano-catalyst for azo dye degradation. J Environ Chem Eng. 2021;9(6):106388. **doi: 10.1016/j.jece.2021. 10 6388**

[12] Stavila V, Talin AA, Allendorf MD. MOF-based electronic and opto-electronic devices. Chem. Soc. Rev. 2014;43:5994-6010. **doi: 10.1039/C4CS00096J**

[13] Mehmandoust MR, Motakef-Kazemi N, Ashouri F. Nitrate adsorption from aqueous solution by metal–organic framework MOF-5. Iran. J. Sci. Technol. A. 2019;43(2):443–449. **doi:** 10.1007/s40995-017-0423-6

[14] Musyoka NM, Ren J, Langmi HW, North BC, Mathe M, Bessarabov D. Synthesis of rGO/Zr-MOF composite for hydrogen storage application. J Alloy Compd. 2017;724:450-455. **doi: 10.1016 /j.jallcom.2017.07.040**

[15] Li JR, Sculley J, Zhou HC. Metal–organic frameworks for separations. Chem Rev. 2012;112:869–932. **doi: 10.1021/cr200190s**

[16] Motakef-Kazemi N, Rashidian M, Taghizadeh Dabbagh S, Yaqoubi M. Synthesis and characterization of bismuth oxide nanoparticle by thermal decomposition of bismuth-based MOF and evaluation of its nanocomposite. IJCCE. 2020;40(1):11-19. **doi: 10.30492/ijcce. 2019.37263**

[17] Wyszogrodzka G, Marszałek B, Gil B, Dorożyński P. Metal-organic frameworks: Mechanisms of antibacterial action and potential applications. Drug Discov. 2016;21(6):1009-1018. **doi: 10.1016/j.drudis.2016.04.009**

[18] Stock N, Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. Chem. Rev. 2012;112(2):933-969. **doi: 10.1021 /cr200304e**

[19] Motakef-Kazemi N, Ataei F, Dorranian D. Synthesis and evaluation of copper–imidazole MOF nanostructures and its graphene nanocomposites by pulsed laser ablation method in liquid. Optical and Quantum Electronics. 2023;55:921. **doi: 10.1007/s11082-023-04775-z**

[20] Ataei F, Dorranian D, Motakef-Kazemi N. Synthesis of MOF-5 nanostructures by laser ablation method in liquid and evaluation of its properties. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2021;32:3819-3833. **doi: 10.1007/s10854-020-05126-4**

[21] Ataei F, Dorranian D, Motakef-Kazemi N. Bismuth-based metal–organic framework prepared by pulsed laser ablation method in liquid. JTAP. 2020;14:1-8. **doi: 10.1007/s4 0094-020-00397-y**

[22] Campello SL, Gentil G, Júnior SA, de Azevedo WM. Laser ablation: A new technique for the preparation of metal-organic frameworks $Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3$. Mater. 2015;148:200-203. **doi: 10.1016/j.matlet.2015.01.159**

[23] Maria Menezes Madeiro da Costa O. de Azevedo WM. Highly luminescent metal organic framework $Eu(TMA)(H_2O)_4$ materials prepared by laser ablation technique in liquid. J Lumin. 2016;170:648-653. **doi: 10.1016/j. jlumin.2015.09.004**

[24] Ribeiro EL, Davari SA, Hu S, Mukherjee D, Khomami B. Laser-induced synthesis of ZIF-67: A facile approach for the fabrication of crystalline MOFs with tailored size and geometry. Mater Chem Front. 2019;3:1302-1309. **doi: 10.1039/C8QM00671G**

[25] Abdi S, Dorranian D. Effect of CTAB concentration on the properties of ZnO nanoparticles produced by laser ablation method in CTAB solution. Opt Laser Technol. 2018;108:372-377. **doi: 10.1016/j.optlastec.2018.07.009**

[26] Solati E, Dorranian D. Effect of temperature on the characteristics of ZnO nanoparticles produced by laser ablation in water. Bull Mater Sci. 2016; 39:1677–1684. **doi: 10.1007/s12034-016-1315-7**

[27] Ebrahim Jasbi N, Solati E, Dorranian D. Role of laser fluence in decoration of graphene nanosheets with TiO_2 nanoparticles by pulsed laser ablation method. J. Alloys Compd. 2021;861:157956. **doi: 10.1016/j.jallcom.2020 .157956**

[28] Zhanga K, Xieb A, Sunb M, Jiangc W, Wub F, Dong W. Electromagnetic dissipation on the surface of metal organic framework (MOF)/reduced graphene oxide (RGO) hybrids. Mater Chem Phys. 2017;199:340-347. **doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.07.026**

[29] Wang Z, Zeng Z, Wang H, Zeng GM, Xu P, Xiao R, Huang D, Chen S, He Y, Zhou C, Cheng M, Qin H. Bismuth-based metal–organic frameworks and their derivatives: Opportunities and challenges. Coord. Chem. Rev. 2021 ;439:213902. **doi: 10.1016/j.ccr.2021. 213902**

[30] Wang QX, Li G. Bi(iii) MOFs: syntheses, structures and applications. Inorg. Chem. Front. 2021;8:572-589. **doi: 10.1039/D0QI01055C**

[31] Wang G, Liu Y, Huang B, Qin X, Zhang Z, Dai Y. A novel metal–organic framework based on bismuth and trimesic acid: Synthesis, structure and properties. Dalton Trans. 2015;44:16238. **doi: 10.1039/C5DT03111G**

[32] Çiplak Z, Yildiz N, Çalimli A. Investigation of graphene/Ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods. Fuller. Nanotub. Car N. 2014;3(4):361-370. **doi: 10.1080/1536383X.2014.894025**

[33] Tuz Johra F, Wook Lee J, Jung WG. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. J Ind Eng Chem. 2014;20(5):2883–2887. **doi: 10.1016/j.jiec.2013.11.022**

[34] Siburian R, Sihotang H, Lumban Raja S, Supeno M, Simanjuntak C. New route to synthesize of graphene nano sheets. Orient. J. Chem. 2018;34(1):182-187. **doi: 10.13005/ojc/ 340120**

[35] Ganash EA, Al-Jabarti GA, Altuwirqi RM. he Synthesis of carbon-based banomaterials by pulsed laser ablation in water. Mater Res Express. 2020;7:015002. **doi: 10.1088/2053-1591/ab572b**

[36] Kaczmarek A, Hoffman J, Morgiel J, Mo´scicki T, Stobinski L, Szymanski Z, Małolepszy A. Luminescent carbon dots synthesized by the laser ablation of graphite in polyethylenimine and ethylenediamine. Materials. 2021;14:729. **doi: 10.3390/ma140 40729**

[37] Makuła P, Pacia M, Macyk W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. J Phys Chem Lett. 2018;9:6814-6817. **doi: 10.1021/acs.jpclett.8b02892**

[38] Hajiashrafi S, Motakef-Kazemi N. Preparation and evaluation of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of MOF-5. Heliyon. 2019 ;5:e02152.**doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02152**

JARC

Preparation of nanocomposites of graphene-metal-organic framework based on bismuth by laser ablation in liquid and investigation of optical properties and antibacterial activities of them

N. Motakef-Kazemi[1,*], F. Ataei[2], D. Dorranian[3]

1. Associate Prof. of Department of Medical Nanotechnology, Faculty of Advanced Sciences and Technology, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Ph.D of Laser Lab, Plasma Physics Research Center, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Professor of Laser Lab, Plasma Physics Research Center, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract: Pulsed laser ablation (PLA) was used for the first time to synthesis graphene nanocomposites and bismuth-based metal-organic framework (Bi-MOF) in liquid environment. In this work, Bi-MOF nanostructures were synthesized by laser ablation of bismuth target as a connector center, benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (BTC) as a bridging ligand, and methanol (MeOH) and dimethylformamide (DMF) as a solvent. In the first step, three samples of Bi-MOF nanostructures were produced in three different ligand concentrations. Then MOF-graphene nanocomposites were produced by Nd:YAG pulsed laser ablation of graphite target in the three obtained Bi-MOF nanostructures samples. The nanocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD) to study the crystal structure, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy to determine functional groups, field emission scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscopy (TEM) to present the morphology, ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy to evaluate the band gap of the samples. The antibacterial activity of the samples was evaluated against Escherichia coli (E. coli) as Gram-negative bacterium and Staphylococcus aureus (S. aureus) as Gram-positive bacterium. Based on the results, pulsed laser ablation is an environmentally friendly method that is able to produce MOF-graphene nanocomposites in a short period of time, and these nanostructures can be widely used, including in neutralizing harmful bacteria.

Keywords: Laser ablation, Metal-organic framework, Graphene, Nanocomposite.

*** Corresponding author Email:**
motakef@iaups.ac.ir