

مروری بر نقش مولکول‌های حلال کوئوردینه شده، مهمان، لیگاند پیلار و اتصال دهنده‌های دی کربوکسیلاتی در سنتز نانو ذره‌های روی (II) اکسید از چارچوب‌های فلز - آلی نانو متخلخل

مریم معینیان، فاطمه شاهنگی شیرازی، کامران اخباری*⁺

دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

چکیده: چارچوب‌های فلز - آلی به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد، کاربردهای زیادی دارند. چارچوب‌های فلز - آلی هنگامی که مورد استفاده قرار می‌گیرند باید به چارچوب‌های فلز - آلی فعال شده، یعنی ساختاری با حفره‌های خالی تبدیل شوند. نانو ذره‌های ZnO را می‌توان از کلسینه کردن چارچوب‌های فلز - آلی غیر فعال و فعال شده تهیه کرد. در این مقاله، مروری بر نتیجه‌های به دست آمده از پژوهش‌های اخیر خود در زمینه تهیه نانو ساختارهای ZnO از چارچوب‌های فلز - آلی خواهیم داشت. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهند که چارچوب‌های فلز - آلی غیر فعال می‌توانند پیش ماده‌های بسیار مناسبی برای تهیه نانو ذره‌های کروی ZnO باشند اما در شکل فعال آن‌ها، تمایل به سمت ایجاد ساختارهای تجمع یافته و آگلومره شده است. می‌توان گفت که اگر تعداد و اجزای آلی به کار رفته در ساختار یک چارچوب فلز - آلی بیش تر باشد، نانو ذره‌های ZnO به دست آمده از آن اندازه کوچک‌تر و ریخت شناسی یکنواخت‌تری خواهند داشت.

واژه‌های کلیدی: چارچوب فلز - آلی؛ نانو متخلخل؛ نانو ذره؛ روی (II) اکسید

KEYWORDS: Metal-organic framework; Nanoporous; Nanoparticle; Zinc(II) oxide.

مقدمه

پیشرفت زیر دانست: (۱) پیشرفت‌های اخیر در زمینه شیمی خوشه‌ای، (۲) بلوغ سنتز آلی مربوط به آماده‌سازی لیگاند و روش‌های پسا سنتز، (۳) بهبود در تعیین ساختار به ویژه به روش بلورشناسی پرتو ایکس، و نیز توسعه سخت افزاری و نرم افزاری برای ارزیابی ویژگی‌های جذب، (۴) رشد میان رشته‌ای پژوهش‌ها بر روی MOF ها با حوزه‌های همجوار آن و (۵) پتانسیل گسترش روز افزون کاربردهای MOF ها [۱]. پایداری شیمیایی، گرمایی و استحکام ساختاری MOF ها در زمان جذب/ واجذب برگشت‌پذیر، ویژگی‌های کلیدی MOF ها به لحاظ کاربردهای صنعتی

چارچوب‌های فلز - آلی (MOF ها)، که با نام پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل (PCP ها) نیز شناخته می‌شوند، طبقه‌ای نوظهور از مواد متخلخل هستند که از ترکیب گره‌های فلزدار (که با نام واحدهای ساختاری ثانویه یا SBUs نیز شناخته می‌شوند) و اتصال دهنده‌های آلی ساخته می‌شوند. با توجه به این که حوزه مطالعاتی MOF ها به لحاظ ساختاری و عملکردی بسیار مورد توجه قرار گرفته است، به یکی از زمینه‌های دارای بالاترین سرعت رشد در علم شیمی تبدیل شده است [۱]. موج بی‌سابقه پژوهش بر روی MOF ها را می‌توان ناشی از دستیابی به پنج

+E-mail: akhbari.k@khayam.ut.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

تهیه نمود. نانوساختارهای ZnO را می‌توان از کلسینه نمودن پودر ترکیب‌های ۱ و ۲ در 530°C در یک کوره و اتمسفر ساکن هوا به مدت سه ساعت به‌دست آورد. در شکل ۲، تصویر SEM میکرو میله‌های چارچوب فلز-آلی غیر فعال ۱ و فعال شده ۲ و همچنین تصویر SEM نانوذره‌های ZnO، که توسط فرایند کلسینه کردن از این دو نمونه چارچوب فلز - آلی تهیه شده اند، نمایش داده شده است [۲۰].

چارچوب فلز - آلی (۳) $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{DMF})_2$ و نمونه فعال شده آن (۴) $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2]$

واکنش بین ۱،۴- بنزن دی کربوکسیلات (bdc^{2-}) و $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در DMF در شرایط بازروانی در دمای 150°C منجر به تشکیل پودر سفیدرنگ (۳) $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{DMF})_2$ می‌شود. در شکل ۳ سمت راست واحد سازنده ی اولیه و در سمت چپ لایه‌های دو بعدی این چارچوب فلز - آلی را که شکل‌گیری حفره‌های یک بعدی را نشان می‌دهد، دیده می‌شود (مولکول‌های DMF مهمان برای روشنی بیش‌تر حذف شده است). ترکیب ۳ همانند ترکیب ۱ که در بخش پیشین در مورد آن صحبت شد، یک چارچوب لایه‌ای (۴و۴) دو بعدی شامل واحدهای ساختمانی ثانویه‌ی چرخ‌های پره‌دار $\text{Zn}_2(\text{COO})_4$ که توسط اتصال دهنده‌های bdc^{2-} به هم متصل شده‌اند، می‌باشد [۲۱].

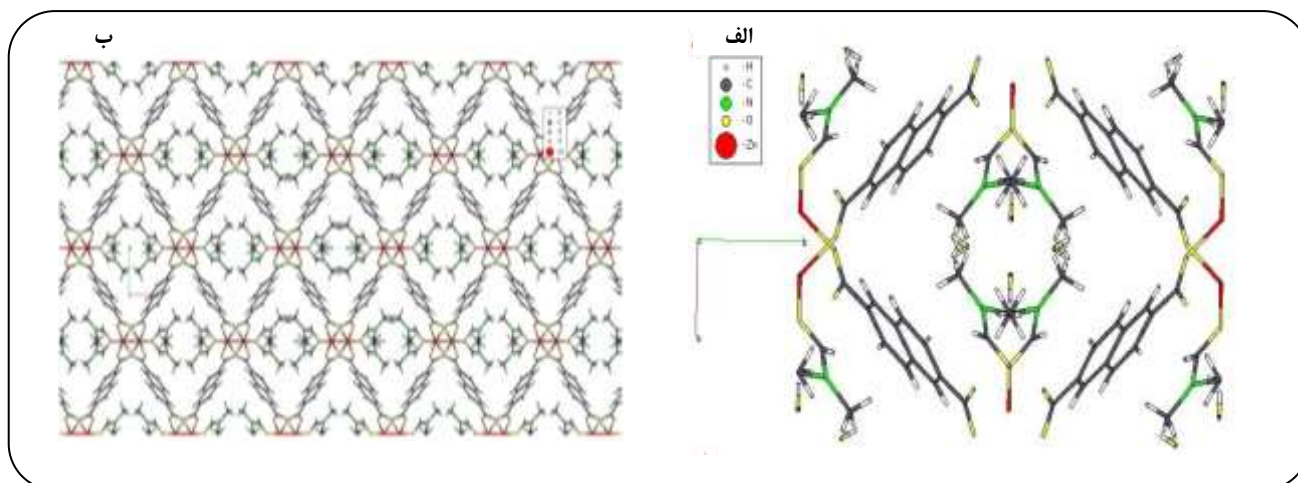
آنالیز وزن سنجی گرمایی (TGA) نشان می‌دهد که چارچوب فلز- آلی ۳ مولکول‌های DMF مهمان و آب کوئوردینه شده خود را در بازه‌ی دمایی $195-60^{\circ}\text{C}$ از دست می‌دهد. چارچوب بدون مهمان به‌دست آمده تا دمای 400°C پایدار می‌باشد. همچنین منحنی TGA نشان می‌دهد که فرایند تجزیه چارچوب بدون مهمان (۴) $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2]$ در دمای 550°C تکمیل می‌شود. پودر سفیدرنگ (۴) $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2]$ را می‌توان از گرما دادن نیمی از پودر ترکیب ۳ در دمای 200°C به مدت ۸ ساعت تهیه نمود. نانوساختارهای ZnO را می‌توان از کلسینه نمودن پودر ترکیب‌های ۳ و ۴ در 530°C در یک کوره و اتمسفر ساکن هوا به مدت سه ساعت به‌دست آورد. در شکل ۴، تصویر SEM نانوساختارهای چارچوب فلز-آلی فعال شده ۴ و همچنین تصویر SEM نانوذره‌های ZnO، که توسط فرایند کلسینه کردن از این دو نمونه چارچوب فلز - آلی تهیه شده‌اند، نمایش داده شده است [۲۱].

در کاتالیست و ذخیره‌سازی/جداسازی گاز هستند [۶-۲]. محتمل‌ترین زمینه‌های آتی کاربرد صنعتی MOF ها عبارتند از: فرایندهای جداسازی، کاربردهای پزشکی، سنجش شیمیایی و کاتالیز کردن [۷]. شیمی MOF ها دسته‌ای گسترده از مواد بلوری متخلخل دارای پایداری بالا با ویژگی‌های قابل تنظیم را فراهم آورده است [۷]. تا به حال، روش‌های بسیاری از جمله سل - ژل [۹-۸]، اسپری پیرولیز [۱۰]، هیدروترمال [۸]، تجزیه گرمایی پیش ماده مناسب [۱۱]، و ... به منظور تهیه نانومواد ZnO مورد استفاده قرار گرفته‌اند. پلیمرهای کوئوردیناسیونی نیز به عنوان پیش ماده‌های نوین برای تهیه نانو اکسیدهای فلزی [۱۶-۱۲]، از جمله نانو مواد ZnO به کار برده شده‌اند [۱۹-۱۷]. در این پژوهش، در نظر است مروری بر نقش لیگاندها و مولکول‌های مهمان در تجمع یافتگی و ریخت شناسی نانو ذره‌های روی (II) اکسید تهیه شده از چارچوب‌های میزبان انجام شود. در پایان، هدف پیدا کردن ارتباطی میان ریخت‌شناسی چارچوب‌های فلز - آلی فعال شده با نانو مواد ZnO به دست آمده از همین چارچوب‌های فلز - آلی فعال شده می‌باشد.

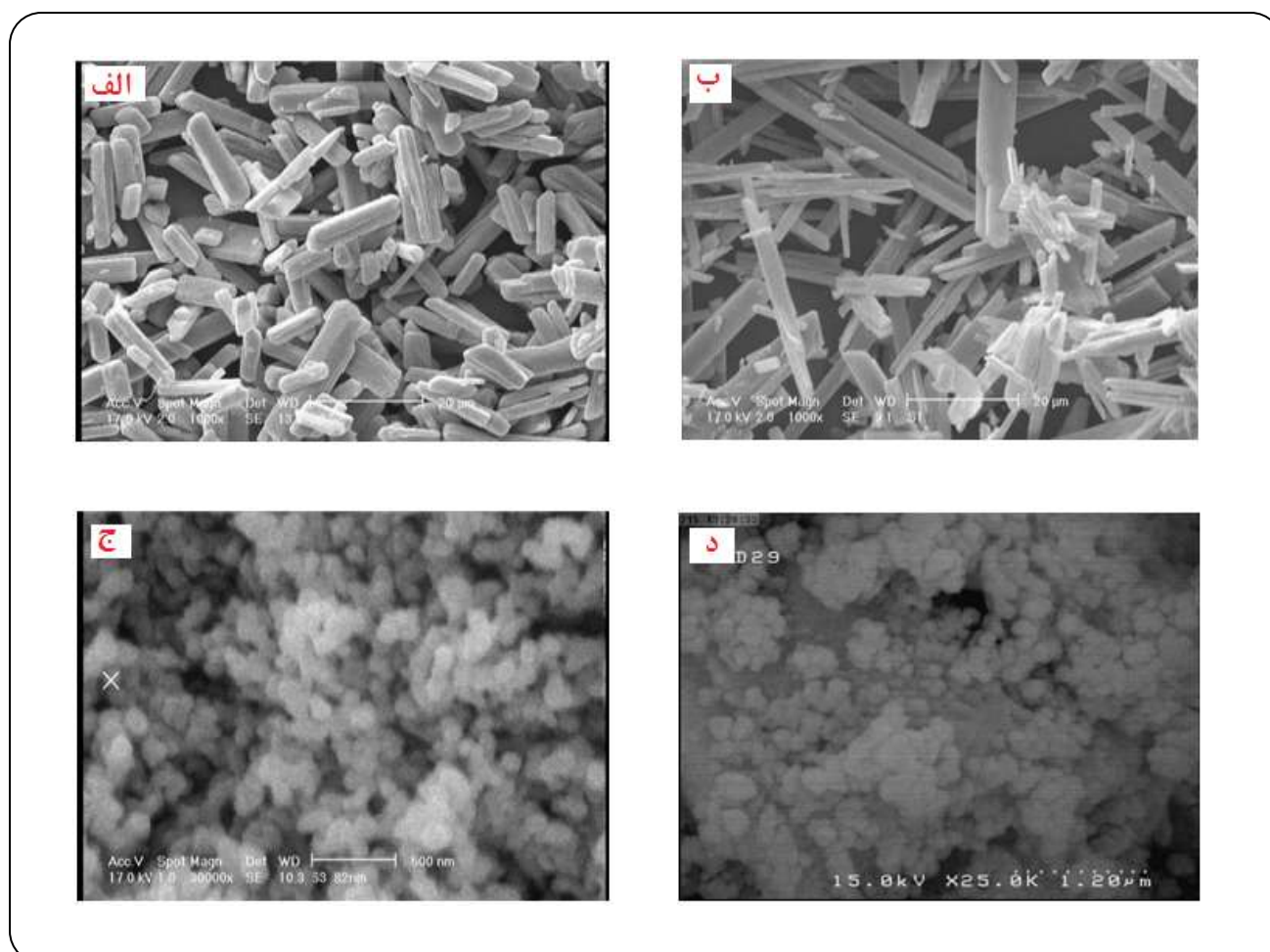
چارچوب فلز-آلی (۱) $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{DMF})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ و نمونه فعال شده آن (۲) $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2]$

واکنش بین ۲،۶- نفتالن دی کربوکسیلات (ndc^{2-}) و $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در DMF در شرایط بازروانی در دمای 150°C منجر به تشکیل پودر سفیدرنگ (۱) $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{DMF})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ می‌شود. این پلیمر کوئوردیناسیونی نانو متخلخل دارای ساختاری همانند با ترکیب MOF-105 اما با مولکول‌های آب مهمان، می‌باشد (شکل ۱ الف). این چارچوب از لایه‌هایی که دارای حفره‌ها هستند و تا حدی از بالا و پایین توسط مولکول‌های DMF کوئوردینه شده به اتم های Zn از لایه‌های مجاور پر شده‌اند، ساخته شده است (شکل ۱ ب) [۲۰].

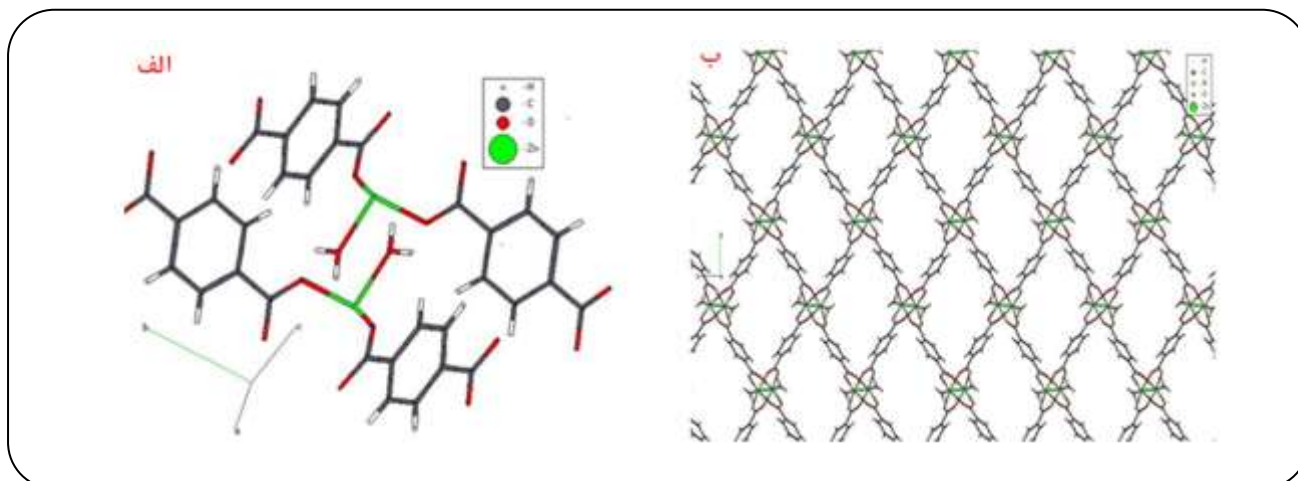
آنالیز وزن سنجی گرمایی (TGA) چارچوب فلز-آلی ۱ نشان می‌دهد که از دست دادن مولکول‌های DMF کوئوردینه شده به روی (II) و مولکول‌های آب مهمان آزاد در بازه‌ی دمایی $30-225^{\circ}\text{C}$ اتفاق می‌افتد. پس از حذف مولکول‌های حلال کوئوردینه شده و مولکول‌های مهمان آزاد، این چارچوب شروع به تجزیه شدن می‌کند و به طور کامل در دمای حدود 525°C فرو می‌ریزد. پودر سفیدرنگ (۲) $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2]$ را می‌توان از گرما دادن نیمی از پودر ترکیب ۱ در دمای 200°C به مدت ۸ ساعت



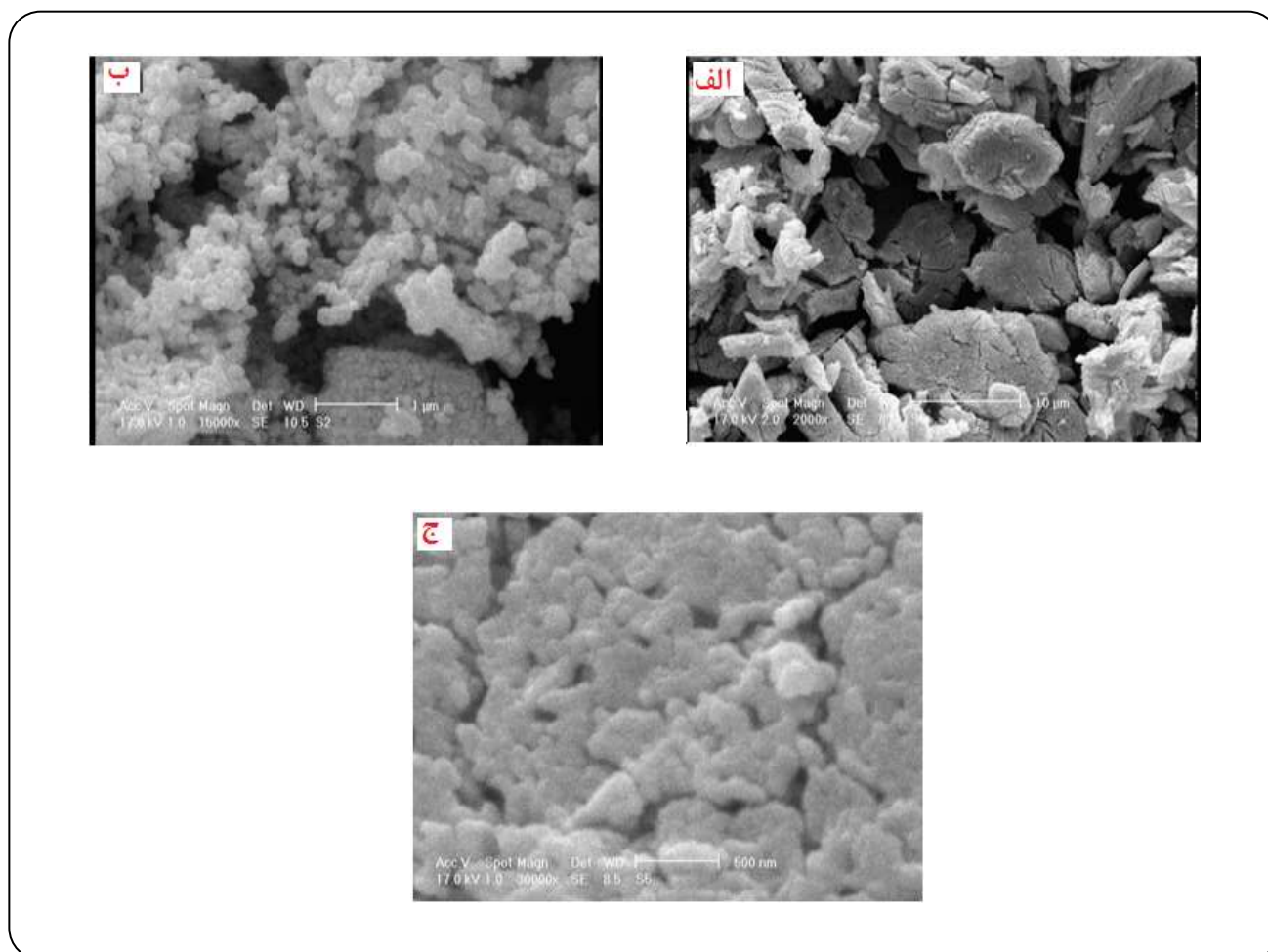
شکل ۱- الف) واحد ساختاری اولیه و ب) یک قطعه از ترکیب ۱ با لایه دو بعدی که منجر به تشکیل کانال‌های تک بعدی می‌شود (مولکول‌های H_2O مهمان برای روشنی بیش‌تر حذف شده‌اند) [۲۳].



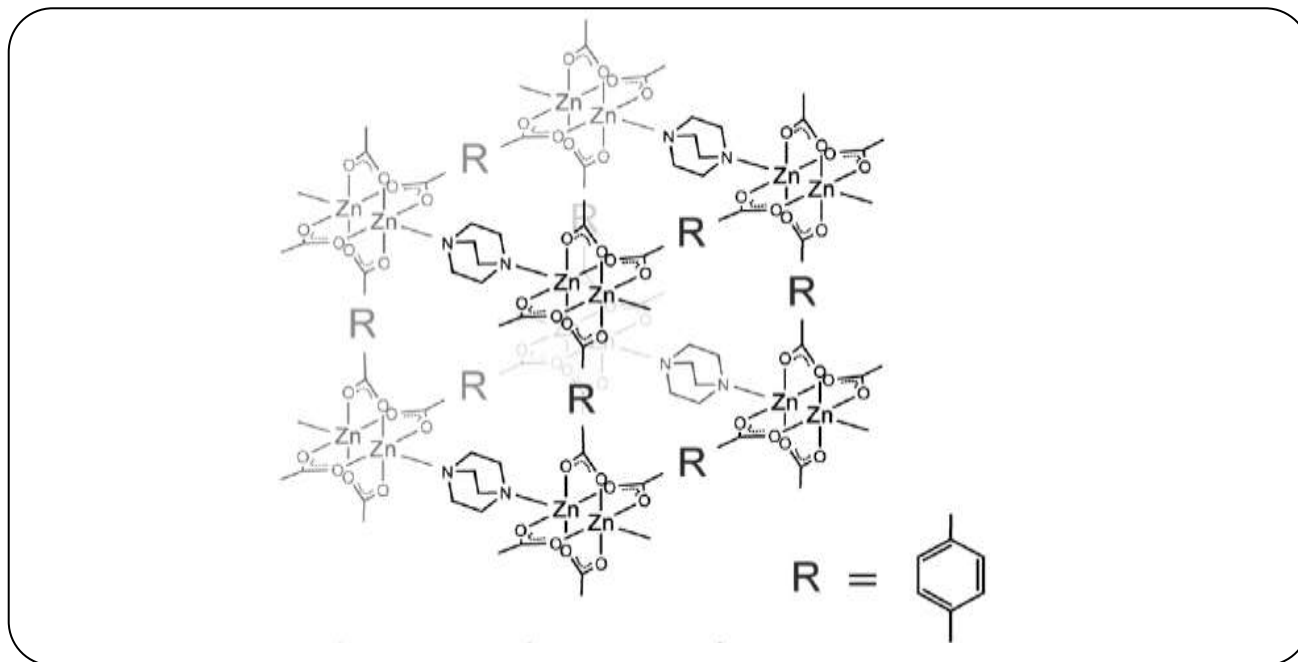
شکل ۲- تصویرهای SEM: چارچوب فلز - آلی الف) غیر فعال ۱، ب) فعال شده ۲، ج و د) نانوذره‌های ZnO که توسط فرایند کلسینه کردن از این دو نمونه چارچوب فلز - آلی تهیه شده‌اند [۲۰].



شکل ۳- الف) واحد سازنده‌ی اولیه و ب) لایه‌های دو بعدی چارچوب فلز - آلی (۳) $[Zn_2(bdc)_2(H_2O)_2] \cdot (DMF)_2$ (مولکولهای DMF مهمان برای وضوح بیشتر حذف شده‌اند) [۲۳].



شکل ۴- تصاویرهای SEM: الف) چارچوب فلز - آلی فعال شده ۴، ب و ج) نانوذره‌های ZnO که توسط فرایند کلسینه کردن از نمونه غیرفعال و فعال این چارچوب فلز - آلی تهیه شده است [۲۱].



شکل ۵ - ساختار شمایی از چارچوب ترکیب (۵) $[Zn_2(1,4-bdc)_2(dabco)] \cdot 4DMF \cdot 1/2H_2O$ (مولکول‌های H_2O و DMF مهمان برای وضوح بیشتر حذف شده‌اند) [۲۵].

که توسط فرایند کلسینه کردن از این دو نمونه چارچوب فلز - آلی تهیه شده‌اند، نمایش داده شده است [۲۲].

نتیجه‌های مربوط به این شش چارچوب فلز - آلی و نانو ساختارهای روی (II) اکسید به دست آمده از آنها در جدول ۱ خلاصه شده است. در ادامه به بررسی نتیجه‌های به دست آمده از این داده‌ها پرداخته می‌شود.

۱- همان‌گونه که در جدول ۱ دیده می‌شود، در اثر کلسینه کردن ترکیب‌های ۱، ۳ و ۵ به نانو ذره‌های کروی ZnO به دست آمده می‌شود. اما اگر از چارچوب‌های فلز - آلی فعال شده آنها (ترکیب‌های ۲، ۴ و ۶) برای تهیه نانو ساختارهای ZnO استفاده شود، به ساختارهای آگلومره شده از نانو ذره‌های ZnO خواهیم رسید. به عبارت دیگر در چارچوب‌های فلز - آلی فعال شده تمایل نانو ساختارها به آگلومره شدن افزایش می‌یابد. در حقیقت، با تجزیه‌ی گرمایی چارچوب‌های فعال شده ۲، ۴ و ۶، حذف قسمت‌های آلی چارچوب فلز - آلی رخ داده و نانو ذره‌های تجمع یافته ZnO را نتیجه می‌دهد [۲۲-۲۰].

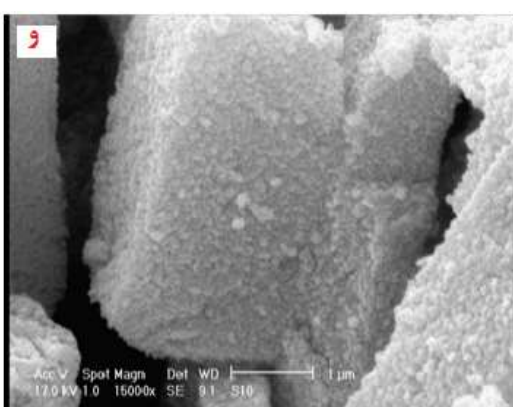
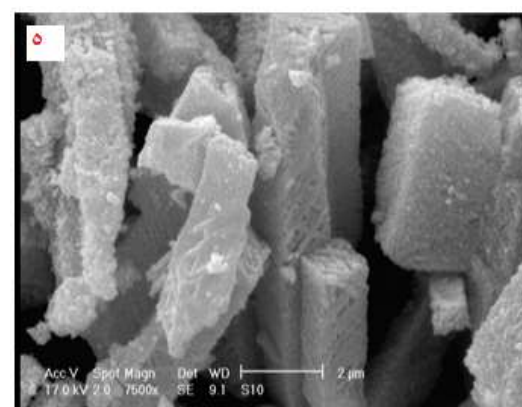
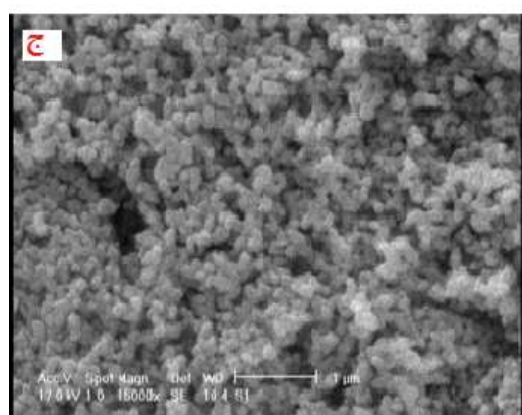
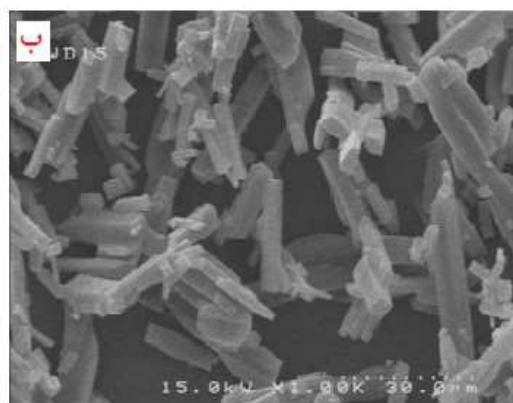
۲- از مقایسه‌ی ریخت‌شناسی ترکیب‌های ۱ (میکرو میله) و ۳ (میکرو صفحه) می‌توان نتیجه گرفت که ویژگی مؤثر در تشکیل آنها نوع لیگاند اتصال دهنده‌ی دی کربوکسیلاتی

چارچوب فلز - آلی $[Zn_2(1,4-bdc)_2(dabco)] \cdot 4DMF \cdot 1/2H_2O$ (۵)

و نمونه فعال شده آن (۶) $[Zn_2(1,4-bdc)_2(dabco)]$

واکنش بین ۱،۴- بنزن دی کربوکسیلات (bdc^{2-})، dabco و $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ در شرایط بازروانی در دمای $150^\circ C$ به تشکیل پودر سفیدرنگ $[Zn_2(1,4-bdc)_2(dabco)] \cdot 4DMF \cdot 1/2H_2O$ (۵) منجر می‌شود. شکل ۵ ساختار شمایی از چارچوب ترکیب ۵ را نشان می‌دهد [۲۲].

آنالیز وزن سنجی گرمایی (TGA) نشان می‌دهد که چارچوب میزبان، مولکول‌های مهمان خود را در بازه‌ی دمایی $100-175^\circ C$ از دست می‌دهد و چارچوب بدون مهمان به دست آمده پس از دمای $250^\circ C$ شروع به تجزیه می‌کند. اطلاعات TGA نشان می‌دهند که فرایند تجزیه ترکیب ۵ در دمای $550^\circ C$ تکمیل می‌شود. پودر سفیدرنگ (۶) $[Zn_2(1,4-bdc)_2(dabco)]$ را می‌توان با گرما دادن نیمی از پودر ترکیب ۵ در دمای $90^\circ C$ به مدت ۸ ساعت در آون خلاء تهیه نمود. نانو ساختارهای ZnO را می‌توان از کلسینه نمودن پودر ترکیب‌های ۵ و ۶ در $550^\circ C$ در یک کوره و اتمسفر ساکن هوا به مدت سه ساعت به دست آورد. در شکل ۶، تصویر SEM میکرو میله‌های چارچوب فلز - آلی غیر فعال ۵ و فعال شده ۶ و همچنین تصویر SEM نانوذره‌های ZnO



شکل ۶ - تصویرهای SEM: چارچوب فلز-آلی (الف) غیر فعال (ه، ب) فعال شده، نانوذرات ZnO که توسط فرایند کلسینه کردن از نمونه ج) غیر فعال و د-ه) فعال این چارچوب فلز - آلی تهیه شده است [۲۲].

جدول ۱- مقایسه‌ی بعد و ریخت شناسی شش چارچوب فلز - آلی غیر فعال و فعال شده و نانوذره‌های ZnO به دست آمده از آن‌ها.

ریخت شناسی نانو ذره‌های روی (II) اکسید به دست آمده	ریخت شناسی چارچوب فلز - آلی	بعد چارچوب فلز - آلی	چارچوب فلز-آلی
نانو ذره	نانو میله	دو بعدی	$[Zn_2(ndc)_2(DMF)_2] \cdot (H_2O)_4$ (۱)
نانو ذره آگلومره شده	نانو میله	دو بعدی	$[Zn_2(ndc)_2]$ (۲)
نانو ذره	نانو صفحه	دو بعدی	$[Zn_2(bdc)_2(H_2O)_2] \cdot (DMF)_2$ (۳)
نانو صفحه متشکل از نانو ذره‌های آگلومره شده	نانو صفحه	دو بعدی	$[Zn_2(bdc)_2]$ (۴)
نانو ذره	نانو میله	سه بعدی	$[Zn_2(1,4-bdc)_2(dabco)] \cdot 4DMF \cdot 1/2H_2O$ (۵)
نانو میله متشکل از نانو ذره‌های آگلومره شده	نانو میله	سه بعدی	$[Zn_2(1,4-bdc)_2(dabco)]$ (۶)

۵ - به نظر می‌رسد که چارچوب‌های فلز - آلی فعال شده (۴) $[Zn_2(bdc)_2]$ و (۶) $[Zn_2(1,4-bdc)_2(dabco)]$ ، تأثیر مستقیمی بر روی ریخت شناسی پودر به دست آمده از آن‌ها دارد. ترکیب ۴ که شامل شبکه‌های دو بعدی در شبکه بلورین خود می‌باشد، ریخت‌شناسی نانو صفحه‌ها را در شکل پودری خود تشکیل می‌دهد و ترکیب ۶ که شامل ساختار ستونی لایه‌ای در شبکه بلورین خود می‌باشد، ریخت‌شناسی نانو میله‌ها را در شکل پودری خود تشکیل می‌دهد. همچنین نانو ساختارهای ZnO با ریخت شناسی همانند با پیش ماده‌های اولیه را می‌توان از چارچوب‌های بدون مهمان تهیه کرد [۲۵]. پس چارچوب‌های فعال شده آن‌ها می‌توانند به عنوان قالبی برای به دست آوردن نانو ساختارهای ZnO با ریخت‌شناسی‌های مشخص و قابل پیش بینی مورد استفاده قرار گیرند.

نتیجه گیری

در سال‌های اخیر تلاش زیادی برای سنتز چارچوب‌های فلز - آلی (MOFs) شده است. این مواد به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد، کاربردهای زیادی در صنعت دارند. MOF ها هنگامی که مورد استفاده قرار می‌گیرند باید به چارچوب‌های فلز-آلی فعال شده، یعنی ساختاری با حفره‌های خالی تبدیل شوند. یکی از موارد کاربردهای آن‌ها، استفاده از آنها به عنوان پیش ماده برای تهیه نانو ساختارهای اکسید فلزی می‌باشد. به طور خلاصه، در این مقاله به شکل مروری به مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از گزارش‌های اخیر در رابطه با استفاده از شش چارچوب فلز-آلی (۱) $[Zn_2(ndc)_2(DMF)_2] \cdot (H_2O)_4$ ، (۲) $[Zn_2(bdc)_2]$ ، (۳) $[Zn_2(bdc)_2(H_2O)_2] \cdot (DMF)_2$ ، (۴) $[Zn_2(1,4-bdc)_2(dabco)] \cdot 4DMF \cdot 1/2H_2O$ و (۵) $[Zn_2(1,4-bdc)_2(dabco)]$

(۲۶- نفتالن دی کربوکسیلات در ۱ در مقابل بنزن-۱،۴-دی کربوکسیلیک در ۳) است [۲۳].

۳- به وسیله تجزیه‌ی گرمایی حالت جامد ترکیب ۱ با ریخت شناسی میکرو میله، توزیع پراکنده‌ای از نانو ذره‌های اکسید روی به دست آمد اما با تجزیه گرمایی حالت جامد ترکیب ۳ با ریخت شناسی میکرو صفحه، تمایل نانو ذره‌های اکسید روی به تجمع یافتن افزایش یافت. زیرا واحدهای سازنده ثانویه چرخ‌های پرده‌دار $Zn_2(COO)_4$ (SBU) در ترکیب ۱ با چهار مولکول DMF در مقابل دو مولکول آب در ترکیب ۳ می‌باشند. چهار مولکول DMF (با نقطه جوش بالاتر در مقایسه با آب) خیلی سخت‌تر نسبت به دو مولکول آب از واحدهای سازنده ثانویه چرخ‌های پرده دار $Zn_2(COO)_4$ (SUB) جدا می‌شوند. بنابراین واحدهای شبکه‌ای $Zn_2(COO)_4$ در $Zn_2(COO)_4$ تمایل کمتری به اتصال یافتن به یکدیگر در ترکیب ۱ دارند و سرانجام با تجزیه گرمایی حالت جامد آن، می‌توان توزیع پراکنده‌ای از نانو ذره‌های ZnO داراست. سرانجام نتیجه گرفته می‌شود که MOF غیر فعال ۱ می‌تواند برای تهیه نانو ذره‌های ZnO با توزیع پراکنده‌ی بهتر مورد استفاده قرار گیرد [۲۳].

۴- به نظر می‌رسد که با حذف لیگاند پیلار از ساختار ترکیب ۵، تمایل نانو ذره‌ها به تجمع یافتن و اندازه ذره‌های آن‌ها افزایش می‌یابد. بنابراین ترکیب ۵ در مقایسه با ترکیب ۳ پیش ماده بهتری برای تهیه نانو ذره‌های ZnO با اندازه کوچک‌تر و ریخت‌شناسی یکنواخت‌تر می‌باشد. در حقیقت نقش لیگاند dabco در ترکیب ۵، همانند نقش پایدار کننده‌های پلیمری در تشکیل نانو ذره‌ها می‌باشد [۲۴].

از ساختار ترکیب در طی فرایند تجزیه گرمایی منجر به کاهش اندازه ذره‌های ZnO در مقایسه با چارچوب‌های فلز - آلی بدون لیگاند پیلاز می‌شود. بنابراین نانو ذره‌های ZnO با اندازه کوچک‌تر و ریخت‌شناسی یکنواخت‌تری به دست خواهد آمد. در پایان می‌توان گفت که اگر تعداد و اجزای آلی به کار رفته در ساختار یک چارچوب فلز - آلی بیش‌تر باشد، نانو ذره‌های ZnO به دست آمده از آن اندازه کوچک‌تری خواهند داشت. همچنین چارچوب‌های فلز - آلی فعال شده می‌توانند به عنوان قالبی برای به دست آوردن نانو ساختارهای ZnO با ریخت‌شناسی‌های مشخص و قابل پیش‌بینی مورد استفاده قرار گیرند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۴/۱۹

(۶) $[Zn_2(1,4-bdc)_2(dabco)]$ برای تهیه نانو ذره‌های ZnO پرداخته شد. این مقایسه‌ها نشان می‌دهند که به‌طور کلی چارچوب‌های فلز - آلی غیر فعال می‌توانند پیش ماده‌های بسیار مناسبی برای تهیه نانو ذره‌های کروی ZnO باشند اما در شکل فعال آن‌ها، تمایل به ایجاد ساختارهای تجمع یافته و آگلومره دیده شده است. همچنین یکی از عامل‌های تأثیر گذار بر تشکیل یک چارچوب فلز - آلی با ریخت‌شناسی ویژه، نوع لیگاند اتصال دهنده دی کربوکسیلاتی است. هر چه تعداد مولکول‌های مهمان حلال در حفره‌های چارچوب فلز - آلی و یا تعداد مولکول‌های حلال کوئوردینه شده به واحدهای کلاستری سازنده ثانویه‌ی چرخ‌های پرده‌دار $Zn_4(COO)_4$ در گره‌های چارچوب فلز - آلی بیش‌تر باشد، نانو ذره‌های ZnO به دست آمده اندازه کوچک‌تری خواهند داشت. از سویی در چارچوب‌های فلز - آلی دارای لیگاند پیلاز، حذف آن

مراجع

- [1] Zhou H.-C. ‘‘J’’, Kitagawa S., *Metal–Organic Frameworks (MOFs)*, *Chemical Society Reviews*, **43**: 5415-5418 (2014).
- [2] Li J.-R., Sculley J., Zhou H.-C., *Metal–Organic Frameworks for Separations*, *Chemical Reviews*, **112**: 869-932 (2012).
- [3] Furukawa H., Cordova K.E., O’Keeffe M., Yaghi O.M., *The Chemistry and Applications of Metal–Organic Frameworks*, *Science*, **341**: 974-986 (2013).
- [4] Schneemann A., Henke S., Schwedler I., Fischer R.A., *Targeted Manipulation of Metal–Organic Frameworks To Direct Sorption Properties*, *Chem. Phys. Chem.*, **15**: 823-839 (2014).
- [5] Schneemann A., Bon V., Schwedler I., Senkowska I., Kaskel S., Fischer R.A., *Flexible Metal–Organic Frameworks*, *Chemical Society Reviews*, **43**: 6062-6096 (2014).
- [6] Akhbari K., Morsali A., *Modulating Methane Storage in Anionic Nano-Porous MOF Materials via Post-Synthetic Cation Exchange Process*, *Dalton Transactions*, **42**: 4786-4789 (2013).
- [7] Tong X.-L., Lin H.-L., Xin J.-H., Liu F., Li M., Zhu X.-P., *Recent Advances as Materials of Functional Metal–Organic Frameworks*, *Journal of Nanomaterials*, **2013**: 1-11 (2013).
- [8] Kim K.S., Jeong H., Jeong M.S., Jung G.Y., *Polymer-Templated Hydrothermal Growth of Vertically Aligned Single-Crystal ZnO Nanorods and Morphological Transformations Using Structural Polarity*, *Advanced Functional Materials*, **20**: 3055–3063 (2010).

[۹] خانی، وجیهه؛ شریفی، لیلا؛ پیامی، آرش؛ کوهانی، حسین؛ میرحسینی، سید حسین؛ تهیه نانوپودر روی اکسید به روش سوختن ژل و استفاده از آن در ساخت پوشش‌های مقاوم به خوردگی کامپوزیتی پلیمر/روی اکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲)۳۴: ۱ تا ۱۲ (۱۳۹۴).

- [10] Ghaffarian H.R., Saiedi M., Sayyadnejad M.A., Rashidi A.M., [Synthesis of ZnO Nanoparticles by Spray Pyrolysis Method](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **30**(1): 1-6 (2011).
- [11] Xu F., Dai M., Lu Y., Sun L., [Hierarchical ZnO Nanowire-Nanosheet Architectures for High Power Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**: 2776–2782 (2010).
- [12] Das R., Pachfule P., Banerjee R., Poddar P., [Metal and Metal Oxide Nanoparticle Synthesis from Metal Organic Frameworks \(MOFs\): Finding the Border of Metal and Metal Oxides](#), *Nanoscale*, **4**: 591-599 (2012).
- [13] Hyuk Im J., Kang E., Yang S.J., Park H.J., Kim J., Park Ch.R., [Simple Preparation of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles by Heating Titanium-Organic Frameworks](#), *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **35**: 2477-2480 (2014).
- [14] Nasihat Sheno N., Morsali A., Joo S.W., [Synthesis CuO Nanoparticles from a Copper\(II\) Metal-Organic Framework Precursor](#), *Materials Letters*, **117**: 31–33 (2014).
- [15] Alavi M.A., Morsali A., Joo S.W., Min B.-K., [Ultrasound and Modulation Assisted Synthesis of \$\[\text{Cu}_2\(\text{BDC-NH}_2\)_2\(\text{dabco}\)\]\text{DMF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}\$ Nanostructures; New Precursor to Prepare Nanorods and Nanotubes of Copper\(II\) Oxide](#), *Ultrasonics Sonochemistry*, **22**: 349-358 (2015).
- [16] Liu B., Zhang X., Shioyama H., Mukai T., Sakai T., Xu Q., [Converting Cobalt Oxide Subunits in Cobalt Metal-Organic Framework into Agglomerated \$\text{Co}_3\text{O}_4\$ Nanoparticles as an Electrode Material for Lithium Ion Battery](#), *Journal of Power Sources*, **195**: 857–861 (2010).
- [17] Luo B., Gladfelter W.L., [On the Way to Monodispersed ZnO Nanocrystals: Structure of a Zinc Dimer Bearing Primary Amido Ligands](#), *Journal of Coordination Chemistry*, **64**: 82-92 (2011).
- [18] Rashidi Ranjbar Z., Morsali A., [Sonochemical Synthesis of a Novel Nano-Rod Two-Dimensional Zinc\(II\) Coordination Polymer; Preparation of Zinc\(II\) Oxide Nanoparticles by Direct Thermolyses](#), *Ultrasonics Sonochemistry*, **18**: 644-651 (2011).
- [19] Khanpour M., Morsali A., Retailleau P., [Sonochemical Syntheses of a Straw-Like Nano-Structure Two-Dimensional Mixed-Ligand Zinc\(II\) Coordination Polymer as Precursor for Preparation of Nano-Sized ZnO](#), *Polyhedron*, **29**: 1520-1524 (2010).
- [20] Shahangi Shirazi F., Akhbari K., [Preparation of Zinc Oxide Nanoparticles from Nanoporous Metal–Organic Framework with One-Dimensional Channels Occupied with Guest Water Molecules](#), *Inorganica Chimica Acta*, **436**: 1-6 (2015).
- [21] Moeinian M., Akhbari K., [How the Guest Molecules in Nanoporous Zn\(II\) Metal-Organic Framework can Prevent Agglomeration of ZnO Nanoparticles](#), *Journal of Solid State Chemistry*, **225**: 459-463 (2015).
- [22] Akhbari K., Morsali A., [Effect of the Guest Solvent Molecules on Preparation of Different Morphologies of ZnO Nanomaterials from the \$\[\text{Zn}_2\(1,4\text{-bdc}\)_2\(\text{dabco}\)\]\$ Metal-Organic Framework](#), *Journal of Coordination Chemistry*, **64**(20): 3521–3530 (2011).

- [23] Shahangi Shirazi F., Akhbari K., [Linkers and Coordinated Solvent Molecules; The Two Effective Factors on Formation of Zinc Oxide Nanoparticles from Metal–Organic Frameworks](#), *Inorganic Chemistry Communications*, **63**: 5–10 (2016).
- [24] Moeinian M., Akhbari K., [Effect of the Pillar Ligand on Preventing Agglomeration of ZnO Nanoparticles Prepared from Zn\(II\) Metal–Organic Frameworks](#), *Nano Chemistry Research*, **1**(1): 57-62 (2016).
- [25] Moeinian M., Akhbari K., [Solid-State Synthesis of Zinc Oxide Nano-Structures with Similar Morphologies to Their Precursors and Metal–Organic Frameworks Topology](#), *Journal of the Iranian Chemical Society*, **13**: 547–552 (2016).