

Different Types of Nanocomposites Based on Nanoporous Coordination Polymers: A Review

Shokoofeh Geranmayeh* and Shaghayegh Mastali

Department of Chemistry, Alzahra University, Postal code 1993893973, Tehran, Iran

Received: 16 May 2018, Accepted: 18 November 2018

Abstract

Designing materials with a non-oxide structure with a fine porosity and nanoscale porosity are attractive because they are not generally limited to four-dimensional spatial networks of zeolites. The internal space of these types of nanoporous solids can be completely different in polarity, spatial position, performance, and reactivity, quite different from that of conventional aluminum silicate zeolites. Nanoporous coordination polymer or metal-organic framework (MOFs), are among the newest range of crystalline nanoporous materials, which have attracted wide attention to these days. The framework of these materials usually consists of metal ions and polydentate organic connectors. MOFs have unique properties such as low density, extremely high and tunable surface area, high porosity, high cavity volume, good thermal stability and easy synthesis, resulting in their widespread use in storage and separation of gases, as the drug delivery carrier, sensors, GC columns adsorbent, and etc. Each MOF-based composite shows a new material with particular functional properties. The remarkable new feature and the multi-purpose nature of the emerging MOF composites stimulate the emergence of innovative industrial applications in a wide range of important technological fields. In recent years, the research and use of a variety of nanocomposites based on MOF compounds have been improved for many uses of this material, for example in the storage and separation of gases, as heterogeneous catalysts, as membranes and sensors, and many other applications.

Key Words

coordination polymer,
metal-organic framework (MOF),
nanocomposite,
nanoporous material,
nanoparticle

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sh.granmayeh@alzahra.ac.ir

مروری بر انواع نانوکامپوزیت‌های برپایه پلیمرهای کوئوردینانسی نانومتخلخل

شکوفه گرانمایه^{*}، شقایق مستعلی

تهران، دانشگاه الزهرا (س)، گروه شیمی، کدپستی ۱۹۹۳۸۹۳۹۷۳

دریافت: ۱۳۹۷/۲/۲۶، پذیرش: ۱۳۹۷/۸/۲۷

طراحی موادی با ساختار غیراکسیدی و تخلخل ریز در حد نانومتر، از این جهت جالب توجه هستند که به‌طور کلی به شبکه‌های فضایی چهاروجهی ژئولیت‌ها محدود نمی‌شوند. فضای داخلی این دسته از جامدات نانومتخلخل می‌تواند قطبیت، موقعیت فضایی، عملکرد و واکنش‌پذیری متفاوتی نسبت به ژئولیت‌های آلومینیم سیلیکات داشته باشد. پلیمرهای کوئوردینانسی نانومتخلخل یا همان چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs)، از جدیدترین خانواده‌های مواد نانومتخلخل بلوری هستند که امروزه، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. چارچوب این مواد شامل یون‌های فلزی و اتصال‌دهنده‌های آلی دو، سه یا چنددندانه هستند. MOFها دارای ویژگی‌های منحصر به فردی از قبیل چگالی کم، مساحت سطح ویژه زیاد و تنظیم‌پذیر، تخلخل و حجم حفره زیاد، پایداری گرمایی مناسب و سنتز آسان هستند که به کاربرد گسترده آن‌ها در ذخیره‌سازی و جداسازی گازها، به‌عنوان حامل‌های انتقال دارو، حسگرها و غیره منجر شده است. هر کامپوزیت مبتنی بر MOF ماده جدیدی است که خواص عملکردی ویژه‌ای را نشان می‌دهد. ویژگی‌های جدید درخور توجه و ماهیت چندمنظوره کامپوزیت‌های در حال ظهور MOF، ضرورت کاربردهای نوآورانه صنعتی را در محدوده گسترده‌ای از زمینه‌های مهم فناوری برمی‌انگیزد. در سال‌های اخیر، پژوهش و استفاده از انواع نانوکامپوزیت‌های بر پایه ترکیبات MOF به‌دلیل کاربردهای فراوان این دسته از مواد در ذخیره‌سازی و جداسازی گازها، به‌عنوان کاتالیزگرهای ناهمگن، غشا، حسگر و بسیاری از کاربردهای دیگر توسعه یافته است.

بسیار ش
فصلنامه علمی-ترویجی
سال هشتم، شماره ۴
صفحه ۴۱-۳۲، ۱۳۹۷
ISSN: 2252-0449

چکیده



شکوفه گرانمایه



شقایق مستعلی

واژگان کلیدی

پلیمر کوئوردینانسی،
چارچوب فلزی-آلی (MOF)،
نانوکامپوزیت،
ماده نانومتخلخل،
نانوذرات

مقدمه

چارچوب‌های فلزی-آلی گونه جدیدی از مواد متخلخل هستند، که از اتصال یون‌ها یا خوشه‌های معدنی به لیگاند‌های آلی ساخته شده‌اند. مهم‌ترین مزیت MOFها نسبت به سایر مواد جامد متخلخل، تنظیم‌پذیری اندازه ذرات، سطح ویژه زیاد، قابلیت طراحی توپولوژی شبکه و انتخاب ساختار مولکولی است. اما استفاده مستقیم از MOFها به‌طور تک‌جزئی به‌دلیل رسانایی الکتریکی ضعیف، پایداری مکانیکی و قابلیت الکتروکاتالیزی کم، محدود است. برای غلبه بر این معایب، گونه‌های متنوعی از مهمان به ماتریس میزبان یعنی MOF اضافه می‌شوند تا کامپوزیتی تشکیل شود که امکان دستیابی به خواص مدنظر و عمدتاً کاربردی مبتنی بر MOFها را فراهم کند [۱].

هر کامپوزیت MOF ماده جدید کارآمدی را با خواص عملکردی خاص نشان می‌دهد. این کامپوزیت‌ها می‌توانند به‌طور مستقیم به‌عنوان مواد پیشرفته نوین یا به‌عنوان پیش‌سازهای جامدهای غیرآلی جدید استفاده شوند. خواص جدید و ماهیت چندمنظوره کامپوزیت‌های MOF، امکان ظهور کاربردهای نوآورانه صنعتی را در طیف گسترده‌ای از زمینه‌های مهم فناوری، مانند ذخیره‌سازی و جداسازی مواد، کاتالیزگرهای ناهمگن، حسگرها و غیره فراهم کرده است.

طراحی و سنتز پلیمرهای کوئوردینانسی

همان‌طور که اشاره شد، چارچوب‌های فلزی-آلی گونه‌ای از مواد متخلخل هستند که از یون‌ها یا خوشه‌های معدنی متصل به اتصال‌دهنده‌های آلی ساخته شده‌اند. ساختار نهایی و خواص MOFها وابسته به دو عامل، مواد اولیه و روش‌های سنتز است. در مواد اولیه، دو عامل یون فلزی یا خوشه‌های فلزی از یک سو و اتصال‌دهنده‌های آلی از سوی دیگر مورد توجه هستند. روش‌های سنتز MOFها نیز به‌اختصار شامل روش‌های حلال‌گرایی (solvothermal)، اختلاط فیزیکی با گوی آسیاب (ball-milling)، میکروموج و فراصوت‌دهی هستند که بر ساختار نهایی چارچوب فلزی-آلی اثرگذارند.

برای ایجاد ساختارهای نامتناهی از چارچوب‌های فلزی-آلی، از پیوندهای کوئوردینانسی فلز-لیگاند و پیوندهای بین مولکول‌های دهنده و پذیرنده استفاده می‌شود [۲].

پیشنهاد شده است، این چارچوب‌ها به‌طور پیش‌فرض ساختارهای فضایی شبکه‌مانندی را ایجاد می‌کنند که از اتصال رأس‌ها به یکدیگر به‌دست می‌آیند. در شکل ۱ تصویری از تشکیل

یک چارچوب فلز-آلی آورده شده است.

کامپوزیت‌های پلیمرهای کوئوردینانسی

کامپوزیت‌ها مواد چندجزئی هستند که اغلب در فرایندهای صنعتی استفاده می‌شوند. زیرا در این دسته از مواد، ویژگی‌های فازهای مختلف باهم ترکیب می‌شوند و تنظیم ویژگی‌های دلخواه در آنها امکان‌پذیر است. همچنین، بررسی آنها نسبت به چارچوب‌های فلزی-آلی معمول آسان‌تر است. کامپوزیت‌ها، به‌ویژه در فعالیت‌های کاتالیزگری، اهمیت دارند، زیرا امکان بازیابی مجدد کاتالیزگر در این حالت آسان‌تر است [۴].

در سال‌های اخیر، پژوهش و استفاده از انواع مختلف نانوکامپوزیت‌های MOF به‌منظور استفاده از خواص جدید و ماهیت چندمنظوره آنها بهبود یافته است. به‌عنوان مثال، از کامپوزیت‌های MOF در ذخیره‌سازی و جداسازی گازها، حذف رنگ، به‌عنوان کاتالیزگرهای ناهمگن، غشا و حسگرها و بسیاری از کاربردهای دیگر استفاده شده است.

با توجه به اهمیت کامپوزیت‌های MOF، در اینجا به معرفی انواع مهم این کامپوزیت‌ها و پیشرفت‌های اخیر در توسعه کامپوزیت‌های MOF پرداخته می‌شود [۵].

کامپوزیت‌های نانوذرات فلزی-MOF

نانوذرات فلزی (MNP) به‌علت دارا بودن خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به‌فرد نسبت به همانند‌های بزرگ و نیز طیف گسترده کاربردهای بالقوه، بررسی شده‌اند. تا به امروز، روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلف برای تولید نانوذرات فلزی با اندازه‌های کنترل‌شده، شکل و خواص مدنظر توسعه یافته‌اند. با این حال، بسیاری از این روش‌ها اغلب به‌علت هزینه‌های زیاد یا پیچیدگی روش‌ها قابل انتقال به مقیاس صنعتی نیستند [۶]. شکل بلورهای فلزی، عامل مهمی است که عملکرد آنها را در برنامه‌های کاتالیزگری، اپتیک و الکترونیک تعیین می‌کند [۷].

پلیمرهای کوئوردینانسی دارای یون‌های فلزی و لیگاند‌های آلی قابل تنظیم هستند. همچنین، تخلخل زیاد و سطحی گسترده دارند، به‌گونه‌ای که می‌توان از آنها به‌عنوان الگوهای موثر یا پیش‌سازهایی



شکل ۱- تشکیل یک چارچوب فلز-آلی [۳].

محلول‌های کلونیدی گزارش شده است [۱۱]، اما استفاده از این روش‌ها برای جاسازی نانوذرات در MOF‌ها دشوار است.

دو روش اصلی برای ثابت شدن MNP‌ها در MOF‌ها وجود دارد:

– روش اول که به عنوان روش "کشتی در بطری" شناخته شده است، شامل جاسازی MNP‌ها در ماتریس MOF است که به اشباع پیش‌سازهای فلزی با استفاده از فنون مختلف مانند نفوذ محلول، رسوب بخار و غیره منجر می‌شود.

– رویکرد دیگر، به عنوان "بطری در اطراف کشتی" یا روش سنتز قالب شناخته می‌شود. در این روش، سنتز MNP به‌طور جداگانه انجام می‌گیرد. سپس، با افزودن مواد شیمیایی مناسب برای ایجاد یا شکل‌گیری MOF در اطراف MNP کامل می‌شود. در شکل ۲ جدول زمانی پیشرفت‌های مهم کامپوزیت‌های MOF و برنامه‌های کاربردی مربوط در زمینه‌های مختلف آورده شده است. همچنین، مولکول‌های پیش‌رونده مناسب برای سنتز نانوذرات جاسازی شده در MOF‌ها ممکن است، کلرید یا نیترات فلز متناظر یا کمپلکس‌های فلز متناظر باشد.

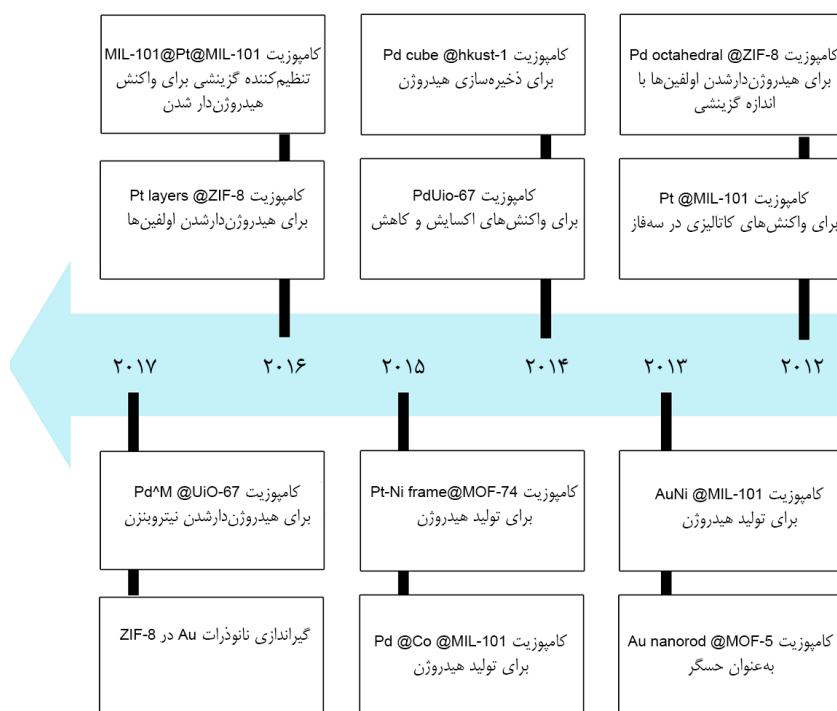
از مشکل‌ترین نقاط این روش‌ها، چگونگی جلوگیری از تشکیل نانوذرات در سطح خارجی است. به‌طور کلی، فنون تجربی برای توصیف چگونگی توزیع توپولوژیکی ذرات در خارج یا درون حفره‌های MOF به اندازه ذرات و نیز اندازه حفره‌ها توجه می‌کنند.

برای ساختن نانوذرات فلزی با ساختار و خواص بسیار مناسب و کاربردی استفاده کرد [۸].

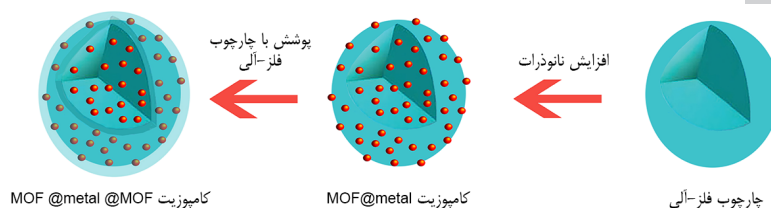
با توجه به شباهت MOF‌ها به ژئولیت‌ها، می‌توان از MOF‌ها به عنوان نگه‌دارنده نانوذرات فلزی با اندازه‌های کنترل‌شده استفاده کرد. بنابراین، از مسئله رایج انبوهش نانوذرات جلوگیری می‌شود و از آن‌ها برای برنامه‌های کاربردی مانند کاتالیزگری می‌توان بهره برد. از مزایای اصلی MOF‌ها به‌عنوان مواد متخلخل، تنوع فلزات و ساختار لیگاند‌های موجود در ترکیب است. یکی دیگر از ویژگی‌های مهم MOF‌ها، افزون بر ترکیب شیمیایی متنوع، مساحت سطح زیاد و تخلخل آن‌ها نسبت به سایر مواد میکروتخلخل و میان‌تخلخل است [۳]. انواع نانوساختارهای فلزی می‌توانند در MOF‌ها جاسازی شوند و به طرز چشمگیری باعث گسترش خانواده نانوذرات فلزی-MOF (Metal@MOF) و خواص امیدبخش آن‌ها می‌شوند [۹].

در رویکردی در نظر گرفته شده است، میزبان‌هایی مانند ژئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های متخلخل و MOF‌ها تعاملی با نانوذرات نداشته باشند و تنها در نقش حامل به کار روند. در رویکرد دیگری، به دلیل ماهیت یون فلزی و اتصال‌دهنده‌های آلی برای تعامل با مهمان از راه نیروهای $\pi-\pi$ ارتباط برقرار می‌کنند [۱۰].

اگرچه چند روش برای جاسازی نانوذرات درون حفره‌های ژئولیت‌ها، سیلیس متخلخل و آلومینا با غوطه‌ورسازی در



شکل ۲- جدول زمانی پیشرفت Metal@MOF [۹].



شکل ۳- تصویر آماده سازی Metal@MOF [۹].

اشاره کرد که از نانوذرات سنتز شده پالادیم با اندازه تقریبی ۲/۵ nm و ماتریسی از MOF از نوع MIL-100(Al) دارای حفره‌هایی با اندازه ۲/۱ و ۲/۵ nm تشکیل شده است [۱۵].

در شکل ۳ تصویر آماده‌سازی کامپوزیت Metal@MOF و در شکل ۴ ثابت شدن نانوذرات AuNi در ماتریسی از چارچوب‌های فلزی-آلی نشان داده شده است.

کامپوزیت‌های اکسید فلزات-MOF

نانومواد اکسید فلزی با شکل، اندازه، شکل بلور و عملکرد قابل کنترل، در کاربردهایی مانند الکترونیک، اپتیک، تبدیل و ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی، برداشت انرژی خورشیدی، کاتالیزگری و غیره کاربرد دارند.

به منظور بهبود خواص و معرفی ویژگی‌های جدیدی از آن‌ها، برخی از تلاش‌ها برای ادغام اکسیدهای فلزی، به‌ویژه گونه‌هایی که خواص مغناطیسی یا نیمه‌رسانا دارند با MOFها، در نانو ساختارهای هسته پوسته انجام شده است. در اصل روش‌های آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌های اکسید فلزی مشابه نانوکامپوزیت‌های فلزی هستند [۱۷].

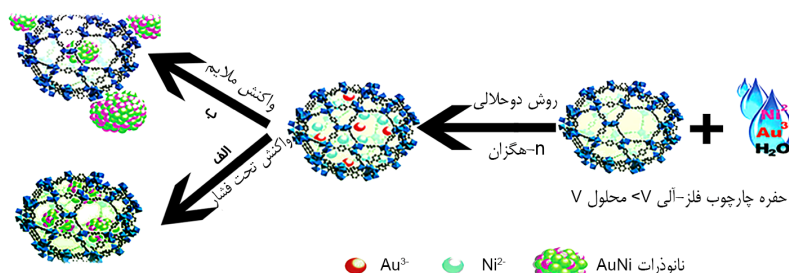
از روش‌های تولید اکسیدهای فلزی درون حفره‌های MOF، اکسایش یا تجزیه پیش‌سازهاست [۱۸]. روش دیگر، جاسازی نانوذرات اکسید فلزی از پیش سنتز شده در داخل ماتریس MOF است [۱۹]. همچنین، با اصلاح اکسیدهای فلزی به‌وسیله موادی با سازگاری بیشتر نسبت به MOFها، مانند پلی‌وینیل پیرولیدون می‌توان رشد MOF را در اطراف نانوذرات اکسید فلزی آسان

فرض می‌شود، ذرات بزرگ‌تر از حفره‌ها در خارج آن‌ها قرار دارند و کاهش تدریجی مساحت سطح نشان‌دهنده بارگیری نانوذرات درون حفره‌هاست. با این حال ممکن است، تشکیل ذرات درون حفره با ابعادی بزرگ‌تر از حفره نیز دیده شود. از سوی دیگر، ذرات کوچک نیز می‌توانند روی سطح خارجی بلورها وجود داشته باشند [۳].

بسته به ماهیت شیمیایی فلزات و MOF به کار رفته، می‌توان از آن‌ها در ذخیره‌سازی هیدروژن، به عنوان کاتالیزگر ناهمگن، در ذخیره‌سازی انرژی، جذب آمونیاک و گازهای اسیدی و حسگر استفاده کرد [۱۲]. پایداری MOFهای استفاده شده به‌عنوان میزبان، باید پس از بارگیری نانوذرات بررسی شود، زیرا امکان تخریب ساختار بلوری طی بارگیری وجود دارد. ساختار بلوری باید حفظ شود تا بتوان از مزایای آن (به بسترها و واکنش‌ها اجازه می‌دهد تا به مواضع فعال دسترسی پیدا کنند) استفاده کرد [۳].

از بیشترین کاربردهای این دسته از نانوکامپوزیت‌ها، استفاده از آن‌ها به عنوان کاتالیزگر ناهمگن است. برخی از واکنش‌های کاتالیز شده با استفاده از کامپوزیت‌های فلزی شامل متیل‌دار کردن آمین‌ها [۱۰]، سنتز ناجور حلقه‌ها [۱۰]، واکنش‌های تراکمی [۱۳]، حلقه‌گشایی و بازسازی حلقه‌های اپوکسیدها [۱۴] و بسیاری از واکنش‌های دیگر است. با استفاده از روش‌هایی مانند بلورنگاری تابش ایکس، میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری و جذب و واجذب نیتروژن می‌توان این نانوکامپوزیت‌های سنتزی را شناسایی کرد [۳].

به عنوان مثالی از این نوع کامپوزیت می‌توان به Pd@MIL-100(Al)



شکل ۴ - ثابت شدن نانوذرات AuNi با ماتریس MIL-101 با استفاده از روش دو حلال [۱۶].

تصویربرداری استفاده کرد [۲۵]. با این حال، به دلیل ناسازگاری و بی‌ثباتی ذاتی بسیاری از NMOF ها در شرایط فیزیولوژیکی، اصلاح سطح برای بهینه‌سازی عملکرد درون‌تنی آن‌ها لازم است. از اصلاحات انجام شده، اصلاح سطح NMOF با پوشش سیلیس است که دارای مزایای متعددی از جمله قابلیت پراکندگی خوب در آب، سازگاری و هم‌بستگی با سلول‌ها و بافت‌های خاص و کاهش سرعت تخریب NMOF ها درون بدن است. همچنین از آنجا که یون‌های Mn^{2+} از عوامل افزایش‌دهنده تمایز جلوه هستند، از کامپوزیت‌های $NMOF@SiO_2$ مبتنی بر Mn در تصویربرداری MRI می‌توان استفاده کرد [۲۶]. در شکل ۵ به سنتز کامپوزیت سیلیکایی اشاره شده است.

کامپوزیت‌های نقطه کوانتومی-MOF

نقطه کوانتومی (quantum dot, QD) ماده‌ای نیمه‌رسانا در مقیاس کوانتومی با خواص نوری و الکتریکی منحصر به فرد است. از آنجا که QD ها دارای خواص مطلوب بسیاری هستند، کارایی بسیاری از MOF ها را با افزودن نقطه‌های کوانتومی نیمه‌رسانای فلئوئورسان می‌توان افزایش داد. ترکیب QD های فلئوئورسان و تخلخل کنترل‌پذیر MOF ها در کامپوزیت‌های $QD@MOF$ می‌تواند به کاربرد فراوان آن‌ها در سنجش مولکول‌ها به‌طور انتخابی، برداشت نور، سنتز نورشیمیایی و غیره منجر شود [۵]. نقطه‌های کوانتومی در حالت کامپوزیت با MOF ها در برابر تخریب نورشیمیایی به‌کمک پوسته‌ای از جنس MOF محافظت می‌شوند. اولین گزارش از کامپوزیت $QD@MOF$ که در آن QD های فلئوئورسانس در ماتریسی از MOF به دام افتاده و از راه اتصالات ساده به یکدیگر متصل شده‌اند، را MasPOCH و همکاران ارائه داده‌اند [۲۸].

نقطه‌های کوانتومی گرافن (GQD) نوع جدیدی از نقاط کربنی هستند که به تازگی کشف شده‌اند. GQD ها، نانوذراتی گسسته و

کرد [۱۹]. به عنوان مثال، Fischer و همکاران نانوذرات ZnO و TiO_2 را در MOF-5 تعبیه کرده‌اند [۲۰]. کامپوزیت‌های مغناطیسی $Fe_3O_4@HKUST-1$ [۲۱] و $Fe_3O_4@MIL-100(Fe)$ نیز مثال‌هایی از این دست هستند که از آن‌ها می‌توان در حذف رنگ‌های آلی و کاربردهای کاتالیزگری بهره برد.

کامپوزیت‌های سیلیکا-MOF

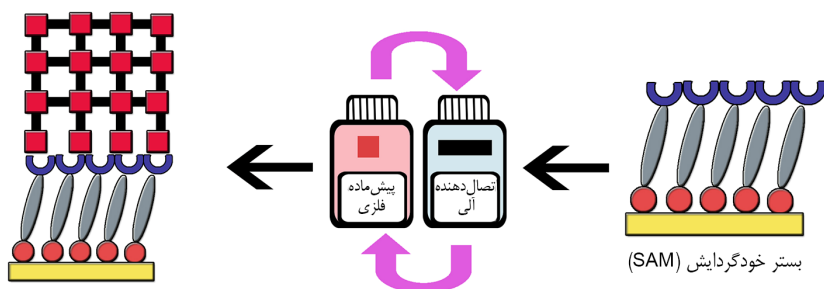
نانوذرات و نانوساختارهای سیلیکا، سامانه عاملی بی‌سابقه‌ای را برای بسیاری از عملکردهای نانومقیاس فراهم می‌کند. به دلیل کاربرد گسترده در زمینه‌های کاتالیزگری، جداسازی و آزادسازی دارو توجه بسیاری را جلب کرده‌اند [۲۲]. ترکیب نانومواد سیلیکا و MOF ها، ویژگی‌های منحصر به فرد هر دو نوع گونه را در کنار یکدیگر حفظ می‌کند و به ظهور ویژگی‌ها و کاربردهای جدیدی منجر می‌شود.

در حال حاضر دو نوع اصلی از این کامپوزیت‌ها یعنی $SiO_2@MOF$ و $MOF@SiO_2$ وجود دارد:

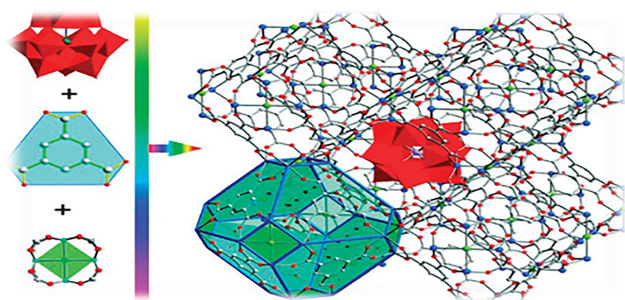
- نخستین مورد شامل قرارگیری نانوذرات سیلیس پراکنده درون منافذ-کانال‌های MOF ها یا رشد پوسته MOF در اطراف یک کره سیلیکایی از پیش ساخته‌شده در محلولی از پیش‌سازهای MOF است. به عنوان مثال، می‌توان به ساختارهای هسته پوسته $SiO_2@MOF$ اشاره کرد که دارای پوسته‌ای از جنس In-MOF و هسته‌ای از جنس SiO_2 بوده و ضخامت پوسته MOF می‌تواند از ۶۵ nm تا ۲۹۶ nm تنظیم شود [۲۳].

- در دومین روش از مزایای یک پوسته سیلیکایی به عنوان پوشش سطحی یا از خواص ساختار میان‌تخلخل و قابل‌پردازش سیلیکا برای رشد مولکول‌های MOF میکروتخلخل در میان پوشش‌های سیلیس متخلخل استفاده می‌شود. از این کامپوزیت‌ها بیشتر در جداسازی‌ها و سوانگاری استفاده می‌شود [۲۴].

از نانو MOF ها می‌توان به عنوان مولکول‌های دارویی و همچنین برای



شکل ۵- سنتز کامپوزیت $SiO_2@MIL-68(Al)$ [۲۷].



شکل ۶- سنتز کامپوزیت خودگردایشی POM@HKUST-1 [۳۳].

POM@HKUST-1 را بر اساس ($X = \text{Si, Ge, P, As; M} = \text{W, Mo}(\text{H}_n\text{XM}_{12}\text{O}_{40})$ با استفاده از واکنش‌های هیدروترمال ساده تهیه کرده‌اند [۳۲]. همچنین، کامپوزیت POM@HKUST-1 دارای $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ فعالیت کاتالیزگری زیاد و گزینش‌پذیری خوبی است و کاربرد بالقوه‌ای در حذف گاز اعصاب نشان داده است [۳۳]. در شکل ۶ سنتز کامپوزیت خودگردایشی از پلی‌اکسومتالات آورده شده است.

فیلم‌های نازک MOF روی بستر

به‌تازگی، رسوب‌دهی فیلم‌های نازک الگو از MOF ها روی بستر راه را برای برنامه‌های کاربردی نانوفناوری بر پایه MOF باز کرده است. بنابراین، ساخت ورقه‌های نازک MOF با تخلخل تعیین‌شده همراه با عملکرد شیمیایی مناسب روی سطوح مختلف به‌دلیل استفاده بالقوه از آن به‌عنوان غشای هوشمند، پوشش کاتالیزی، حسگرهای شیمیایی و غیره بسیار مطلوب است. چند روش برای پوشاندن فیلم‌های نازک MOF ها روی بسترها گزارش شده است:

- اولین مورد شامل افزودن بستر مناسبی به محلول حاوی پیش‌سازهای MOF در شرایط محیطی یا شرایط حلال‌گرایی است. در این روش، مخلوط واکنش خالص نیست و رشد در سطح بستر و گاهی درون محلول به‌طور هم‌زمان رخ می‌دهد. این رشد به تشکیل فیلم‌های پلی‌بلوری منجر می‌شود که در آن بلورها به سطح بستر متصل شده‌اند.

- دومین روش برای آماده‌سازی فیلم‌های نازک MOF روی بسترها، روش لایه‌لایه است که توسط فیش و همکاران ارائه شده است. این فن بر رسوب تک‌لایه‌های نمک‌های فلزی و لیگاندهای آلی روی بستری کاربردی متکی است. به عنوان مثال، رشد ناهمسانگرد فیلم‌های نازک HKUST-1 در طول صفحات [۱۰۰] و [۱۱۱] توسط گروهی از پژوهشگران در سال ۲۰۰۷ ارائه شده است [۳۴]. رسوب‌دهی فیلم‌های نازک MOF در هر دو روش می‌تواند

نیمه‌کروی با اندازه‌های کمتر از ۱۰ nm تشکیل می‌دهند که از لحاظ نفوذ شیمیایی، سمیت کمتر و زیست‌سازگاری مطلوب، نسبت به نقطه‌های کوانتومی معمولی برتری دارند [۲۹]. اخیراً گزارشی مبتنی بر کپسول‌دار کردن GQD های فلئورسانس در ZIF8 ارائه شده است [۳۰].

کامپوزیت‌های پلی‌اکسومتالات-MOF

پلی‌اکسومتالات‌ها (POMs)، به صورت خوشه‌های فلزی و اکسیژن آنیونی گسسته، دسته بزرگ و متمایزی از ترکیبات معدنی را با تنوع بی‌نظیری در ترکیب، اندازه و شکل تشکیل می‌دهند. این ترکیبات نقش مهمی در زمینه‌های مختلف مانند کاتالیزگری، پزشکی، الکتروشیمی، نوررنکی و مغناطیس دارند. با این وجود، پلی‌اکسومتالات‌ها به‌دلیل سطح ویژه و پایداری کم در شرایط کاتالیزگری نامطلوب هستند.

امولسیون کردن POM ها در مواد جامد متخلخل رویکرد امیدبخشی برای تثبیت POM ها و بهینه‌سازی عملکرد و افزایش خواص کاتالیزگری آن‌هاست. پراکندگی POM ها درون MOF ها مانع از کلوخه‌شدن و نافع‌الی POM ها و افزایش خواص کاتالیزگری آن‌ها می‌شود.

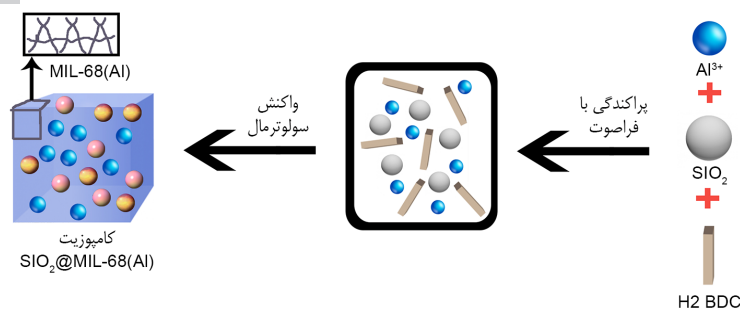
در چنین MOF های مبتنی بر POM، لیگاندهای آلی با گروه‌های اکسو از POM ها جایگزین می‌شوند تا با مراکز فلزی به‌طور کوانتومی پیوند دهند. از سوی دیگر، POM ها می‌توانند در منافذ MOF ها از راه تعامل مهمان میزبان برای تشکیل کامپوزیت‌های POM@MOF، کپسول‌دار شوند، جایی که هیچ پیوند کووالانسی بین دو مولفه مشترک وجود ندارد.

دو روش برای تهیه کامپوزیت میزبان مهمان POM@MOF استفاده شده است:

- اولین روش رویکرد ساده‌ای است که شامل نفوذ مستقیم POM به درون منافذ MOF ها است. این روش در ابتدا توسط Férey و همکاران بررسی شد که در آن پلی‌اکسومتالات نوع کگین (Keggin) را در MIL-101 تثبیت کردند [۳۱].

- یکی دیگر از رویکردهای مؤثر، بر مبنای اثر الگویی POM ها است، که در آن POM ها به‌عنوان الگوهای آنیونی برای ساخت MOF های سه‌بعدی استفاده می‌شوند [۵]. با استفاده از این روش POM ها می‌توانند به‌راحتی درون MOF ها در مقادیر زیاد محصور شوند و در نتیجه از تجمع و نافع‌ال شدن آن‌ها جلوگیری می‌شود.

به عنوان مثال، Sun و همکاران نوعی از کامپوزیت‌های



شکل ۷- رویکرد لایه لایه برای رشد MOF ها روی بستر خودگردایشی (SAM) [۳۵].

مزایای هر دو گونه، یعنی خواص منحصر به فرد نوری و الکتریکی، خواص مغناطیسی و کاتالیزگری نانوذرات و همچنین ساختار تطبیق‌پذیر و انعطاف‌پذیر، منافذ بلوری‌شده و سایت‌های هماهنگ MOF ها به‌طور مؤثری بهره یافت. افزون بر این، خواص فیزیکی و شیمیایی جدید ممکن است از مواد تک‌جزئی در دسترس نباشد و فقط با این کامپوزیت‌ها فراهم شوند. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، کامپوزیت‌های چارچوب‌های فلزی-آلی بر اساس گونه‌های مهمان دارای انواع گوناگونی هستند، ولی بر مبنای طبقه‌بندی کلی، می‌توان آن‌ها را به سه دسته مجزا تقسیم کرد:

۱- کامپوزیت‌هایی که در آن MOF ها به عنوان ماتریس برای میهمان‌هایی از جنس نانومواد استفاده می‌شوند.

۲- کامپوزیت‌هایی با ساختارهای هسته پوسته که در آن‌ها MOF به عنوان هسته یا پوسته استفاده می‌شود.

۳- کامپوزیت‌هایی که از رشد MOF ها روی بستر جامد دوبعدی یا سه‌بعدی حاصل می‌شوند.

شایان توجه است که خواص ساختاری و ساختار کامپوزیت‌ها، وابسته به روش‌های آماده‌سازی آن‌ها می‌توانند کاملاً متفاوت باشند. کامپوزیت‌های پلیمرهای کوئوردینانسی در زمینه‌های ذخیره و جداسازی گازها، به‌عنوان کاتالیزگرهای همگن، غشای هوشمند، حسگرهای شیمیایی و بسیاری از کاربردهای دیگر بسیار خوب عمل کرده و از گزینش‌پذیری زیادی برخوردار هستند. اگر چه هنوز چالش‌های زیادی وجود دارد، اما با توسعه سریع مواد کامپوزیتی MOF در سال‌های اخیر و پیشرفت‌های حاصل در این زمینه می‌توان آینده‌ای روشن برای کاربردهای این نوع جدید از مواد پیش‌بینی کرد.

قدردانی و تشکر

نویسندگان مقاله از دانشگاه الزهرا به واسطه حمایت مالی تشکر و قدردانی می‌کنند.

با تنظیم شیمیایی سطح کنترل شود. در شکل ۷ به رویکرد لایه لایه برای رشد چارچوب فلز-آلی روی بستر اشاره شده است.

MOF و سایر گونه‌های مولکولی

مواد مولکولی از جمله رنگ‌ها و ترکیبات آلی، متالوپورفیرین، زیست‌مولکول و سایر مولکول‌های کارآمد نیز با MOF ها برای برنامه‌های کاربردی مختلف ترکیب شده‌اند. استفاده از MOF ها به عنوان کپسول مولکولی، از اثر محرک و قدرتمند MOF ها استفاده می‌کند تا مولکول‌ها را از تجمع، توزیع ناهمگن و اشباع محافظت کند [۵].

نتیجه‌گیری

چارچوب‌های فلزی-آلی دارای ویژگی‌های منحصر به فردی مانند اندازه بزرگ حفره‌ها، سطح زیاد، جذب گزینشی مولکول‌های کوچک، پاسخ نوری یا مغناطیسی در مجاورت مولکول‌های مهمان، قابلیت طراحی زیاد، نظم و قاعده و انعطاف‌پذیری هستند که از این ویژگی‌های منحصر به فرد می‌توان در زمینه‌های مختلف مانند ذخیره‌سازی و جداسازی گازها، آزادسازی دارو، کاتالیزگر، حسگر، منبع نشر تابش لومینسانس و غیره استفاده کرد. استفاده مستقیم از MOF های تک‌جزئی محدود است، زیرا آن‌ها رسانش الکتریکی ضعیف، پایداری مکانیکی و قابلیت الکتروکاتالیزگری کمی دارند. برای غلبه بر این معایب، گونه‌های گوناگون مهمان به ماتریس میزبان MOF اضافه شده‌اند که امکان دستیابی به خواص مورد نظر فراهم می‌کند. ترکیب ساختار بسیار متخلخل، تطبیق‌پذیر و سازگاری بسیار خوب MOF ها با سایر نانوذرات، امکان دستیابی به بسیاری از خواص منحصر به فرد را فراهم می‌سازد. در واقع با کامپوزیت‌کردن MOF ها با سایر مواد از جمله نانوذرات می‌توان از

مراجع

1. Wang M., Ye C., Bao S., Zhang Y., Yu Y., and Xu M., Carbon Nanotubes Implanted Manganese-Based MOFs for Simultaneous Detection of Biomolecules in Body Fluids, *Analyst*, **141**, 1279–1285, 2016.
2. Rowsell J.L.C. and Yaghi O.M., Metal-Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials, *Microporous. Mesoporous. Mater.*, **73**, 3–14, 2004.
3. Hajjar R., Volklinger C., Loiseau T., Guillou N., Margiolaki I., Guillou N., Fink G., Férey G., Morais C., and Taulelle F., ⁷¹Ga Slow-CTMAS NMR and Crystal Structures of MOF-Type Gallium Carboxylates with Infinite Edge-Sharing Octahedra Chains (MIL-120 and MIL-124), *Chem. Mater.*, **23**, 39–47, 2011.
4. Zhu Q. and Xu Q., Metal-Organic Framework Composites, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5468–5512, 2014.
5. Xia W., Mahmood A., Zou R., and Xu Q., Metal-Organic Frameworks and Their Derived Nanostructures for Electrochemical Energy Storage and Conversion, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 1837–1866, 2015.
6. Banerjee A., Singh U., Srinivasan M., Ogale S., and Aravindan V., Synthesis of CuO Nanostructures from Cu-based Metal Organic Framework (MOF-199) for Application as Anode for Li-ion Batteries, *Nano Energy*, **2**, 1158–1163, 2013.
7. Kaneti Y., Tang J., Salunkhe R., Jiang X., Yu A., Wu K., and Yamauchi Y., Nanoarchitected Design of Porous Materials and Nanocomposites from Metal-Organic Frameworks, *Adv. Mater.*, **29**, 1–40, 2017.
8. Dhakshinamoorthy A. and Garcia H., Catalysis by Metal Nanoparticles Embedded on Metal–Organic Frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 5262–5284, 2012.
9. Chen L., Luque R., and Li Y., Encapsulation of Metal Nanostructures into Metal–Organic Frameworks, *Dalton Trans.*, **47**, 3663–3668, 2018.
10. Luz I., Xamena F., and Corma A., Bridging Homogeneous and Heterogeneous Catalysis with MOFs: “Click” Reactions with Cu-MOF Catalysts, *J. Catal.*, **276**, 134–140, 2010.
11. Schmid G., Large Clusters and Colloids. Metals in the Embryonic State, *Chem. Rev.*, **92**, 1709–1727, 1992.
12. Cui Y., Yue Y., Qian G., and Chen B., Luminescent Functional Metal-Organic Frameworks, *Chem. Rev.*, **112**, 1126–1162, 2012.
13. Tran U., Le K., and Phan N., Expanding Applications of Metal-Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Reaction, *ACS Catal.*, **1**, 120–127, 2011.
14. Jiang D., Mallat T., Krumeich F., and Baiker A., Copper-Based Metal-Organic Framework for the Facile Ring-Opening of Epoxides, *J. Catal.*, **257**, 390–395, 2008.
15. Zlotea C., Campesi R., Cuevas F., Leroy E., Dibandjo Ph., Volklinger C., Loiseau T., Férey G., and Latroche M., Pd Nanoparticles Embedded into a Metal-Organic Framework: Synthesis, Structural Characteristics, and Hydrogen Sorption Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 2991–2997, 2010.
16. Yang Y., Dong H., Wang Y., Wang Y., Liu N., Wang D., and Zhang X., A Facile Synthesis for Porous CuO/Cu₂O Composites Derived from MOFs and their Superior Catalytic Performance for CO Oxidation, *Inorg. Chem. Commun.*, **86**, 74–77, 2017.
17. Wang W., Li Y., Zhang R., He D., Liu H., and Liao S., Metal-Organic Framework as a Host for Synthesis of Nanoscale Co₃O₄ as an Active Catalyst for CO Oxidation, *Catal. Commun.*, **12**, 875–879, 2011.
18. Lu G., Li S., Guo Z., Farha O., Hauser B., Qi X., Wang Y., Wang X., Han S., Liu X., DuChene J., Zhang H., Zhang Q., Chen X., Ma J., Loo S.C.J., Wei W., Yang Y., Hupp J., and Huo F., Imparting Functionality to a Metal–Organic Framework Material by Controlled Nanoparticle Encapsulation, *Nat. Chem.*, **4**, 310–316, 2012.
19. Müller M., Hermes S., Kähler K., Van Den Berg M., Muhler M., and Fischer R., Loading of MOF-5 with Cu and ZnO Nanoparticles by Gas-Phase Infiltration with Organometallic Precursors: Properties of Cu/ZnO@MOF-5 as Catalyst for Methanol Synthesis, *Chem. Mater.*, **20**, 4576–4587, 2008.
20. Bagheri A., Taghizadeh M., Behbahani M., Asgharinezhad A., Salarian M., Dehghani A., Ebrahimzadeh H., and Amini M., Synthesis and Characterization of Magnetic Metal-Organic Framework (MOF) as a Novel Sorbent, and its Optimization by Experimental Design Methodology for Determination of Palladium in Environmental Samples, *Talanta*, **99**, 132–139, 2012.

21. Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., and Fröba M., Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3216-3251, 2006.
22. Liu Y., Eubank J., Cairns A., Eckert J., Kravtsov V., Luebke R., and Eddaoudi M., Assembly of Metal-Organic Frameworks (MOFs) Based on Indium-Trimer Building Blocks : A Porous MOF with SOC Topology and High Hydrogen Storage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **119**, 3342-3347, 2007.
23. Karimi Z. and Morsali A., Modulated Formation of Metal-Organic Frameworks by Oriented Growth Over Mesoporous Silica, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 3047-3054, 2013.
24. Lin W., Rieter W., and Taylor K., Modular Synthesis of Functional Nanoscale Coordination Polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 650-658, 2009.
25. Taylor K., Rieter W., and Lin W., Manganese-Based Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Magnetic Resonance Imaging, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14358-14359, 2008.
26. Imaz I., Hernando J., Ruiz-molina D., and Maspoch D., Metal-Organic Spheres as Functional Systems for Guest Encapsulation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 2325-2329, 2009.
27. Shen J., Zhu Y., Yang X., and Li C., Graphene Quantum Dots: Emergent Nanolights for Bioimaging, Sensors, Catalysis and Photovoltaic Devices, *Chem. Commun.*, **48**, 3686-3699, 2012.
28. Biswal B., Shinde D., Pillai V., and Banerjee R., Stabilization of Graphene Quantum Dots (GQDs) by Encapsulation Inside Zeolitic Imidazolate Framework Nanocrystals for Photoluminescence Tuning, *Nanoscale*, **5**, 10556-10561, 2013.
29. Férey G., Mellot-Draznieks C., Serre C., Millange F., Dutour J., Surblé S., and Margiolaki I., A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area, *Science*, **309**, 2040-2042, 2005.
30. Sun C., Liu S., Liang D., Shao K., Su Z., and Ren Y., Highly Stable Crystalline Catalysts Based on a Microporous Metal-Organic Framework and Polyoxometalates, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1883-1888, 2009.
31. Ma F., Liu S., Sun C., Liang D., Ren G., Wei F., Chen Y., and Su Z., A Sodalite-Type Porous Metal-Organic Framework with Polyoxometalate Templates: Adsorption and Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4178-4181, 2011.
32. Biemmi E., Scherb C., and Bein T., Oriented Growth of the Metal Organic Framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 (\text{H}_2\text{O})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Tunable with Functionalized Self-Assembled Monolayers, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8054-8055, 2007.
33. Zhu Q., Li J., and Xu Q., Immobilizing Metal Nanoparticles to Metal-Organic Frameworks with Size and Location Control for Optimizing Catalytic Performance, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10210-10213, 2013.
34. Han T., Li C., Guo X., Huang H., Liu D., and Zhong C., In-Situ Synthesis of $\text{SiO}_2 @ \text{MOF}$ Composites for High-Efficiency Removal of Aniline from Aqueous Solution, *Appl. Surf. Sci.*, **390**, 506-512, 2016.
35. Shekhah O., Wang H., Zacher D., Fischer R., and Wöll C., Growth Mechanism of Metal-Organic Frameworks: Insights Into the Nucleation by Employing A Step-By-Step Route, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 5038-5041, 2009.