Review Article

Polymerization
Quarterly, 2020
Volume 10, Number 2
Pages 13-25
ISSN: 2252-0449

Fabrication Methods of Surface-Supported Metal–Organic Framework Thin Films

Shokoofeh Geranmayeh* and Arezoo Moradi
Department of Chemistry, Alzahra University, P.O. Box 1993893973, Tehran, Iran

Received: 20 August 2019, Accepted: 7 December 2019

Abstract

Surface-supported metal–organic framework (MOF) or porous coordination polymer thin films have attracted much attention as a novel form of nanotechnology. New deposition techniques that enable the control of the film thickness, homogeneity, morphology, and dimensions with a huge number of metal–organic framework compounds offer tremendous opportunities in a variety application fields. In response to growing demands for environmental sustainability and cleaner energy, in recent years, many efforts have been made to develop metal–organic framework thin films for applications such as photovoltaics, CO_2 reduction, energy storage, water splitting, and electronic devices, as well as for the fabrication of membranes. Although existing applications are promising and encouraging, MOF thin films still face several challenges, including the need to better understanding the growth mechanism of thin-film, the stability of internal and external interfaces, strategies for doping and models for charge carrier transfer. Although these films show very attractive and interesting features, there is still a long way to go before these compounds can be industrialized and commercialized. This paper reviews recent advances in thin films of metal-organic frameworks, including fabrication patterning strategies.

Key Words

metal-organic framework, deposition, solvothermal process, epitaxy, substrate

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: shokoofeh.granmayeh@gmail.com

مقاله مروری

بسپارش
فصلنامه علمی
سال دهم، شماره ۲،
صفحه ۲۵-۱۳، ۱۳۹۹
ISSN: 2252-0449

روش‌های سنتز فیلم‌های نازک چارچوب‌های فلز–آلی روی سطح

شکوفه گرانمایه*، آرزو مرادی
تهران، دانشگاه الزهرا (س)، گروه شیمی، صندوق پستی ۱۹۹۳۸۹۳۹۷۳

دریافت: ۱۳۹۸/۵/۲۹، پذیرش: ۱۳۹۸/۹/۱۶

چکیده

فیلم‌های نازک چارچوب‌های فلز–آلی یا همان پلیمرهای هم‌آرای متخلخل که بر سطح بستر قرار می‌گیرند، توجه زیادی را به‌عنوان شکل جدیدی از نانوفناوری به خود جلب کرده‌اند. روش‌های رسوب‌دهی جدید که کنترل ضخامت فیلم، همگنی، شکل‌شناسی و ابعاد آن را با ترکیبات چارچوب فلز–آلی متعدد امکان‌پذیر ساخته‌اند، فرصت‌های زیادی را در زمینه‌های مختلف ارائه می‌دهند. در سال‌های اخیر، در پاسخ به تقاضاهای روزافزون برای پایداری محیط زیست و انرژی پاک‌تر، تلاش‌های بسیاری به‌منظور توسعه فیلم‌های نازک چارچوب های فلز–آلی برای کاربردهای فوتوولتایی، کاهش کربن دی‌اکسید، ذخیره انرژی، آب‌شکافی و وسایل الکترونیکی و همچنین ساخت غشاها انجام شده است. هرچند کاربردهای موجود امیدوارکننده و دلگرم‌کننده هستند، اما فیلم‌های نازک چارچوب‌های فلز–آلی هنوز با چالش‌های متعددی روبه‌رو هستند، از جمله نیاز به درک کامل‌تر سازوکار رشد فیلم نازک، پایداری سطح مشترک‌های داخلی و خارجی، راهبردهایی برای دوپه‌کردن و مدل‌هایی برای انتقال حامل بار. اگرچه این فیلم‌ها، ویژگی‌های جذاب و فوق‌العاده‌ای نشان می‌دهند، اما هنوز راه درازی تا صنعتی و تجاری‌شدن این ترکیبات در پیش است. در این مقاله، پیشرفت‌های اخیر در زمینه فیلم‌های نازک چارچوب‌های فلز–آلی از جمله رویکردهای ساخت و الگوسازی مرور شده است.

شکوفه گرانمایه

آرزو مرادی

واژگان کلیدی

چارچوب فلز-آلی،
رسوب‌دهی،
فرایند حلال‌گرمایی،
رونشینی،
بستر

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
shokoofeh.granmayeh@gmail.com

مقدمه

چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) [۱]، که به‌عنوان پلیمرهای هم‌آرای (coordination) متخلخل (PCPs) [۲] نیز شناخته می‌شوند، از ایجاد پیوند هم‌آرا میان خوشه‌های فلزی یا فلز-اکسیژن به‌عنوان گره و واحدهای سازنده آلی به‌عنوان اتصال‌دهنده ساخته شده‌اند. در حال حاضر، MOFهای مختلف وجود دارند. MOFهای موجود، حدود ۲۰۰۰۰ نوع در سال ۲۰۱۳ و بیش از ۷۰۰۰۰ نوع در اوایل سال ۲۰۱۷، با جمع‌آوری و ترکیب حدود ۱۰۰ گره مختلف با تقریبا ۱۰۰۰ نوع اتصال‌دهنده‌های متعدد دودندانه، سه‌دندانه یا چهاردندانه به‌دست آمده‌اند. تعدادی از MOFها که توضیحات نظری مرتبط باهم و مشترک دارند، تقریبا یک میلیون است. با توجه به اینکه تا کنون بیش از ۱۰۰ میلیون ترکیب آلی سنتز شده است که در اصل، به‌عنوان اتصال‌دهنده‌های MOF عمل می‌کنند، پس تقریبا هیچ محدودیتی برای سنتز ساختارهای احتمالی جدید وجود ندارد. برای بسیاری از کاربردهای پیشرفته در زمینه نانوفناوری، به‌ویژه در زمینه الکتریکی، الزامات قانونی این است که MOFها معمولا به‌شکل پودر به‌دست آیند و روی بسترهای جامد قرار گیرند. در ادامه به روش‌های سنتز چنین فیلم‌های نازکی پرداخته می‌شود [۵-۳].

انواع مختلف فیلم‌های نازک MOF

در اینجا، انواع مختلفی از فیلم‌های نازک MOF معرفی می‌شوند:

۱- چارچوب‌های فلز-آلی قرارگرفته بر سطح (SURMOF) ساخته‌شده با استفاده از روش‌های لایه به لایه، که در آن جهت‌گیری و ضخامت فیلم می‌تواند به خوبی کنترل شود.

۲- فیلم‌های نازکی که با روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی به‌دست می‌آیند.

۳- فیلم‌های نازک MOF که با استفاده از رسوب‌دهی بخار شیمیایی (CVD) ساخته می‌شوند.

۴- فیلم‌های نازک MOF قالب‌گیری‌شده که اساسا به‌شکل پودر با استفاده از روش حلال‌گرمایی (solvothermal) سنتز شده و درون قالب قرار می‌گیرند.

اگر چه فیلم‌های نازک MOF در اصل ویژگی‌های ذاتی و طبیعی MOFهای پودری مربوط را حفظ می‌کنند، اما احتمال این که چندرونشینی ناهمگن (multi-heteroepitaxy)، به‌ویژه در سنتز با روش لایه به لایه رخ دهد، نیز وجود دارد. این امر باعث ایجاد معماری‌های بیشتری همچون فصل مشترک‌های آلی-آلی می‌شود. بدین ترتیب، SURMOFها موجب طراحی معماری‌هایی می‌شوند که نمی‌توان با استفاده از پودرهای MOF به‌دست آورد. تلاش‌های زیادی برای انجام روش‌های سنتز جدید فیلم‌های نازک SUR-MOF انجام گرفته است که در این حالت فیلم‌های یک‌پارچه، بلوری با جهت‌گیری و کیفیت ساختاری زیاد و چگالی کم نقص‌ها به‌دست می‌آیند. در سال‌های اخیر، تعدادی از بررسی‌های مربوط به فیلم‌های نازک MOF با تمرکز بر بسیاری از جنبه‌های موجود در این زمینه به سرعت در حال توسعه هستند و در نشریات مختلف منتشر شده‌اند. اخیرا تمرکز زیادی بر شناسایی فیلم‌های نازک MOF با استفاده از XRD سینکروترون شده است [۸-۶].

این بررسی با فهرست بسترهایی آغاز می‌شود که در گذشته برای رسوب‌دهی فیلم‌های نازک MOF با موفقیت استفاده شده‌اند. در ادامه به روش‌های سنتز این فیلم‌ها پرداخته می‌شود.

روش‌های سنتز

بسترهای استفاده‌شده برای سنتز فیلم‌های نازک MOF

انتخاب بستر مناسب و اصلاحات سطحی مورد نیاز برای رسوب‌دهی فیلم‌های نازک MOF بسیار مهم است. برای سنتز این فیلم‌های نازک از بسترهای مختلف همچون بسترهای پوششی از جامدهای مسطح قلع اکسید دوپه‌شده با فلوئور (FTO)، Au، Si و ایندیم قلع اکسید (ITO)، انعطاف‌پذیر (پلاستیک)، نامسطح (ذرات پلیمری و اکسید فلزی یا اسفنج فلزی) استفاده شده است. از آنجا که اخیراً روش‌های افشانش توسعه یافته‌اند، امکان پیاده‌سازی فرایندهای پیوسته فراهم شده است. در این حالت، هیچ گونه محدودیتی در ابعاد و انواع بسترهای جامد به‌کاررفته به‌عنوان بستر رسوب‌دهی فیلم نازک MOF وجود ندارد. با این حال، در بسیاری از موارد، عملکرد بسترها به‌ویژه برای رسوب‌دهی شبه‌رونشینی فیلم‌های نازک MOF بسیار مهم است. جدول ۱ فهرستی از بسترهای جامد و مراحل رسوب‌دهی مربوط را نشان می‌دهد که به‌طور موفقیت‌آمیزی برای رسوب‌دهی فیلم‌های نازک MOF استفاده شده‌اند. روش‌های زیادی، مانند رونشینی فاز مایع (LPE)، رسوب‌دهی بخار شیمیایی (CVD)، رسوب‌دهی لایه اتمی (ALD)، رونشینی ناهمگن بستر دانه (SSH)، مجموعه پودمانی پایین به بالا (bottom-up modular assembly, BMA)، فنون پوشش‌دهی چرخشی (SCT) [۹] و ساخت الکتروشیمیایی (ECF) برای سنتز فیلم‌های نازک MOF توسعه یافته‌اند [۱۰].

تعدادی از روش‌های تولید فیلم‌های نازک MOF توسعه یافته و بسیار مهم را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد:

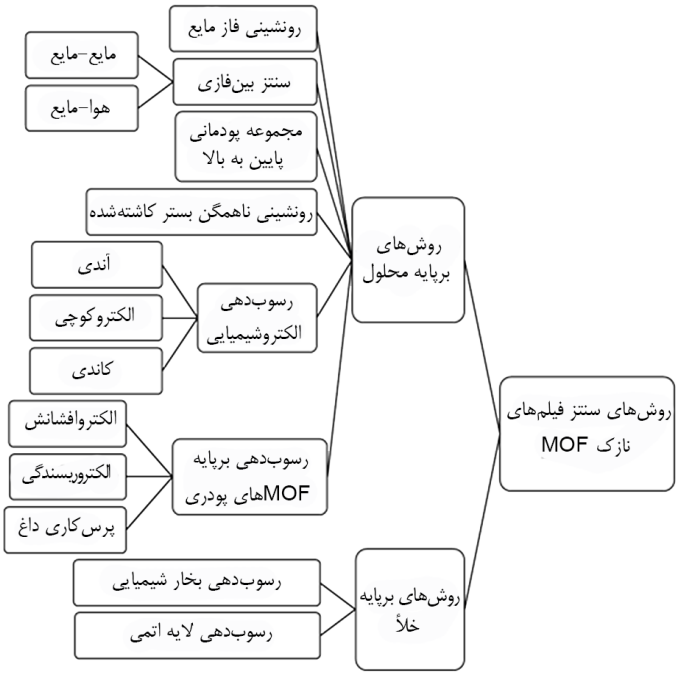
جدول ۱- انواع بسترهای استفاده‌شده برای سنتز فیلم‌های نازک MOF [۱۰].

روش سنتز	چارچوب‌های فلز-آلی	بسترهای مسطح	بسترهای نامسطح
حلال‌گرمایی محلول‌های اصلی	ZIF-8 و MOF-5	Au-SAM	-
محلول حلال‌گرمایی	HKUST-1	Au-SAM	-
سنتز ژل-لایه	HKUST-1 و $Fe\text{-}MIL\text{-}88B\text{-}NH_2$	Au-SAM	-
روش لایه‌نشانی کلوئیدی	MIL-89	Si	-
لایه‌نشانی الکتروفورز	HKUST-1، UiO-66 و NU-1000	ITO-FTO	-
محلول اصلی	HKUST-1	پلیمر	-
پوشش‌دهی غرقابی	$MIL\text{-}101(Cr)\text{-}NH_2$	آلومینا	-
رشد دانه	HKUST-1	-	فلزات متخلخل
رشد درجا	Co-H3TBTC	-	فلزات متخلخل
روش لایه به لایه	HKUST-1 و ZIF-8	-	اسفنج سیلیسیم
روش محلول	ZIF-CoZn	-	نانوسیم ZnO
رشد رونشینی فاز مایع	$Cu_2(D\text{-}cam)_2P$	-	ستون مویین
الکتروریسندگی	MOF-199	-	تار پلی‌استیرن
روش لایه به لایه	HKUST-1	-	SiO_2

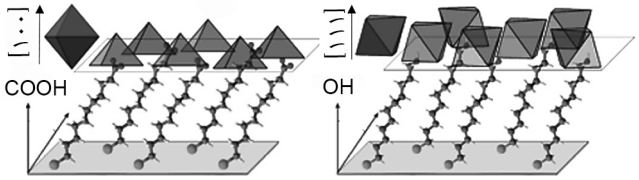
۱- روش‌های برپایه محلول، فرایندهایی که در آن‌ها فیلم‌های نازک MOF روی بستر غوطه‌ورشده در محلول تک‌جزئی یا متشکل از اجزای مختلف شامل پیش ماده‌های فلزی و لیگاندهای آلی، ساخته می‌شوند.

۲- روش‌های برپایه خلأ، فرایندهایی که در آن‌ها فیلم‌های نازک MOF، روی بستر تحت شرایط خلأ با استفاده از واکنشگرهای فاز گازی سنتز می‌شوند.

در شکل ۱ به انواع روش‌های سنتز فیلم‌های نازک MOF اشاره شده است.



شکل ۱- نمودار معرفی انواع روش‌های سنتز فیلم‌های نازک MOF.



شکل ۲- HKUST-1 رشدیافته روی بستر عامل‌دارشده با گروه‌های COOH- و OH- با جهت‌گیری‌های مختلف رشد [۱۲].

روش‌های برپایه محلول

رونشینی فاز مایع

در میان روش‌های خوب سنتز فیلم‌های نازک MOF، روش Wöll و همکاران از روش‌های به‌کاررفته برای سنتز SURMOFهاست [۱۱]. در این روش، دو مسئله کلیدی وجود دارد:

۱- عامل‌دارکردن بستر

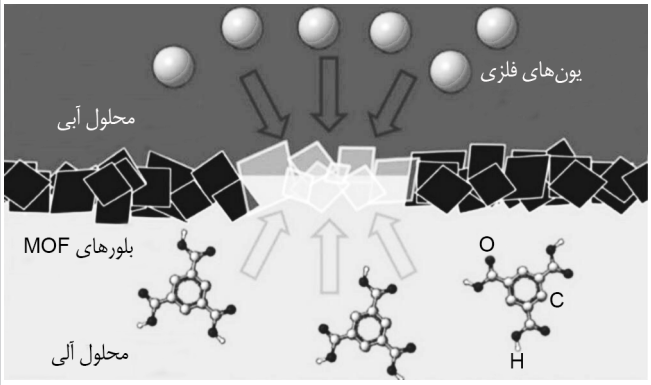
۲- فرایند لایه‌نشانی که بسترها در محلول‌هایی که حاوی واکنش‌دهنده‌های منحصربه‌فرد (به جای مخلوطی از واکنش‌دهنده‌ها) هستند، با استفاده از فرایند حلال‌گرمایی، غوطه‌ور می‌شوند.

عامل‌دارکردن بستر: یکی از آسان‌ترین راه‌های دست‌یابی به یک سطح، که به گروه عاملی ویژه‌ای محدود شده باشد، روش تک‌لایه‌های خودگردایشی (SAM) روی بستر اصلی است. در این روش، بسترها با گروه‌های عاملی ویژه‌ای همچون OH-، NH_2-، COOH- و پیریدین عامل‌دار می‌شوند. این گروه‌های عاملی می‌توانند برای متصل‌کردن و محکم‌کردن گره‌های فلزی و اتصال‌دهنده‌های آلی استفاده شوند، بنابراین از این راه هسته‌زایی برای رشد فیلم‌های نازک MOF فراهم می‌شود. جهت‌گیری رشد فیلم‌های نازک SURMOF را نیز می‌توان با استفاده از گروه‌های عاملی مختلف (شکل ۲) یا با تنظیم تراکم گروه‌های عاملی کنترل کرد [۱۲،۱۳].

سنتز بین‌سطحی

سنتز بین‌سطحی فیلم‌های نازک MOF می‌تواند هم در فصل مشترک بین دو محلول امتزاج‌ناپذیر و هم در فصل مشترک هوا-مایع از راه خودهم‌آرایی (self-coordination) یون‌های فلزی و اتصال‌دهنده‌های آلی انجام شود که به تشکیل فیلم‌های نازک MOF بدون بستر منجر می‌شود، همان‌طور که در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است:

فصل مشترک مایع-مایع: سنتز فیلم‌های نازک MOF در فصل مشترک مایع-مایع برای اولین بار توسط Ameloot و همکاران [۱۴] گزارش شد. فیلم نازک MOF در فصل مشترک دو فاز مایع امتزاج‌ناپذیر ایجاد می‌شود. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، هنگامی که دو حلال در تماس مستقیم قرار می‌گیرند،

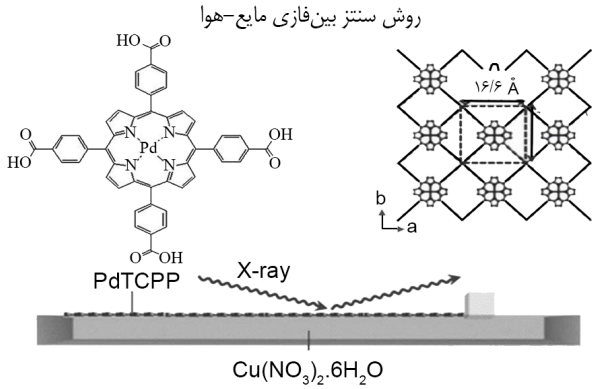


شکل ۳- تهیه فیلم نازک MOF بین‌فازی با استفاده از مخلوط دوفازی شامل محلول یون‌های فلزی و محلول لیگاندهای آلی [۱۴].

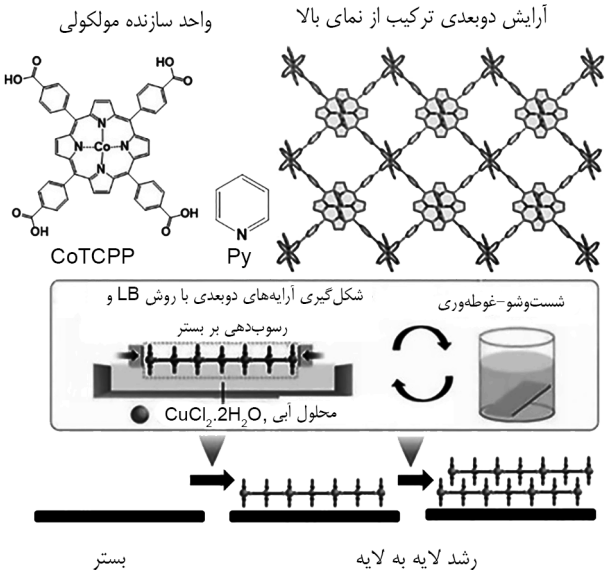
بلوری‌شدن تنها در فصل مشترک مایع-مایع اتفاق می‌افتد و به تشکیل فیلم نازک MOF به‌طور یکنواخت و بدون بستر منجر می‌شود. با استفاده از این روش سنتز نسبتا مستقیم، سرعت رشد فیلم‌های نازک MOF با سرعت نفوذ پیش‌ماده‌های آن در حلال مربوط تعیین می‌شود. نظریه سنتز در فصل مشترک مایع-مایع برای انواع مختلف ساختارهای MOF به‌کار گرفته می‌شود که از آن جمله می‌توان به $Cu_3(BTC)_2$، MOF-2، ZIF-8 و MIL-53 اشاره کرد. با توجه به شکل، تشکیل بلور عمدتا در نقص‌های باقی‌مانده در لایه اتفاق می‌افتد. هشت‌وجهی با رنگ آبی شفاف و روشن‌تر، مربوط به رخدادهای هسته‌زایی جدید ناشی از تشکیل پیوند بین یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی است [۱۴،۱۵].

فصل مشترک هوا-مایع: فصل مشترک هوا-مایع مشابه نوع مایع-مایع، روش بسیار خوبی را برای تجمع نانوورقه‌های دوبعدی MOF ارائه می‌دهد [۱۸-۱۶].

Makiura و همکاران روش شناسایی جدیدی را با عنوان سنتز فصل مشترک هوا-مایع، برای ساخت نانوورقه‌های NAFS-13



شکل ۴- نمایی از فرایند تجمع نانوورق‌های MOF (PdTCPP-Cu) در فصل مشترک هوا-مایع با ساختار بلوری (NAFS-13) [۱۷].



شکل ۵- طرحی از سنتز NAFS-1 با مجموعه پودمانی و ترکیب رشد لایه به لایه با روش LB [۸،۱۹].

گزارش کرده‌اند که به شکل بلوری و با اندازه بزرگ هستند. در این روش، همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، در قدم اول واحدهای سازنده مولکولی با انتشار یک محلول اتانولی روی زیرفاز آب، در سطح آب جهت‌گیری می‌کنند [۱۷].

در قدم دوم، گره‌های فلزی موجود در زیرفاز آب با اتصال‌دهنده‌های مولکولی هم‌آرایی می‌شوند و بدین ترتیب تشکیل MOF آغاز می‌شود. این صفحات MOF از یک شکل عمده دوبعدی تخته‌شطرنجی (checkerboard) از واحدهای PdTCPP اتصال‌یافته با خوشه چرخ پره‌دار (paddle wheel) دوهسته‌ای $Cu_2(COO)_4$ تشکیل شده‌اند. محدوده اندازه آن‌ها میکرومتر و ضخامت ورق ۳ Å است.

مجموعه پودمانی پایین به بالا

این روش برای سنتز فیلم‌های بسیار نازک MOF توسط Kitagawa و همکاران توسعه یافته است. طبق این روش، فیلم‌های نازک MOF دارای واحدهای سازنده‌ای مانند فلز، پورفیرین و یون فلزی با جهت و ضخامت کنترل‌شده هستند که با رشد لایه به لایه با استفاده از روش (Langmuir–Blodgett, LB) ساخته شده‌اند. این روش در شکل ۵ نشان داده شده است.

در این باره ۵،۱۰،۱۵،۲۰-تتراکیس (۴-کربوکسی‌فنیل)پورفیریناتو کبالت (CoTCPP) (II) و پیریدین (py) به‌عنوان واحدهای سازنده مولکولی یا اتصال‌دهنده استفاده شده‌اند. محلولی از اتصال‌دهنده CoTCPP در کلروفرم-متانول روی محلول آبی پایه‌فلزی $CuCl_2.2H_2O$ منتشر می‌شود. واکنش نمک فلزی در زیرفاز با اتصال‌دهنده‌های آلی در فصل مشترک بین دو حلال امتزاج‌ناپذیر (کلروفرم یا H_2O)، به تشکیل یک فیلم نازک دوبعدی (CoTCPP-py-Cu) منجر می‌شود. این روش مشابه سنتز بین‌فازی مایع-مایع است که پیش‌تر توضیح داده شد. در مرحله دوم، ورقه‌های دوبعدی CoTCPP-py-Cu روی یک بستر Si (100) (یا کوارتز) با استفاده از یک طرح LB منتقل شدند. چند بار تکرار این فرایند موجب شد تا نانوفیلم‌های MOF به‌طور انبوه و در تعداد زیاد ایجاد شوند. ضخامت این فیلم‌های ساخته‌شده با تعداد چرخه‌های رسوب‌دهی کنترل می‌شود. بلورینگی، جهت‌گیری گزینشی و همگنی فیلم‌های NAFS-1 سنتزشده با استفاده از پراش تابش ایکس (l=۱/۵۵۴ Å) با وجود دو هندسه پراکندگی متفاوت، شیوه‌های خارج از صفحه و حالت درون‌صفحه‌ای شناسایی می‌شود.

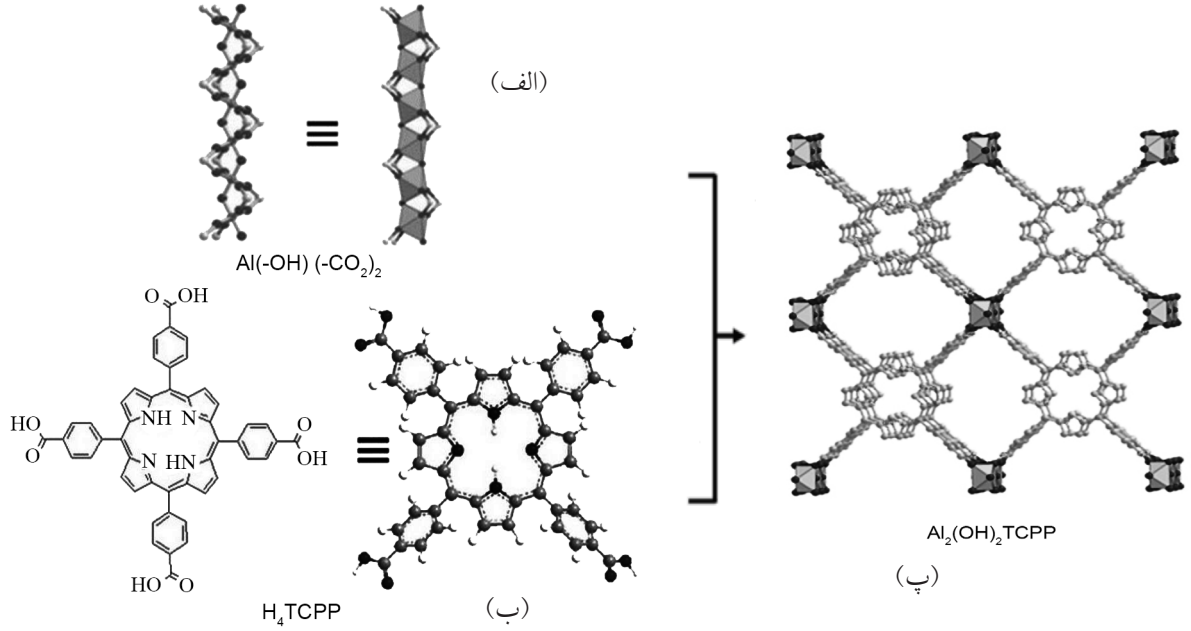
الگوهای پراش تابش ایکس حاصل، پارامترهای شبکه b=a=۱/۶۴۶۰(۳) nm و c=۰/۹۳۸۰(۳) nm را نشان می‌دهند که نمایانگر جهت‌گیری مطلوب [001] نانوورق‌های دوبعدی NAFS-1 به‌طور دقیق در فیلم است [۸،۱۹].

رونشینی ناهمگن بستر دانه (SSH)

روش SSH با روش رشد LPE فیلم‌های SURMOF متفاوت است. بدین دلیل که در روش SSH از بستر جامد به‌عنوان منبع فلز استفاده می‌شود. Yang و Yaghi ابتدا قابلیت این روش را برای نمونه نانوبلورهای نقره پوشش‌یافته با اکسید فلزی نازک نشان دادند [۲۰].

فیلم‌های نازک اکسید فلزی با استفاده از روش رسوب‌دهی لایه اتمی روی نانوبلورهای نقره قرار می‌گیرند. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده، شکل‌گیری MOF به‌سادگی با فروبردن نانوبلورهای پوشش‌یافته با اکسید در محلولی از اتصال‌دهنده‌های آلی آغاز شده است. واکنش بین واحدهای سازنده مولکولی و یون‌های فلزی موجود در بستر اکسیدی انجام شده و سپس فیلم‌های نازک MOF تشکیل شده‌اند.

برای تولید فیلم‌های نازک MOF با مساحت بیشتر، نانوبلورهای نقره برای اولین بار در قالب قطره روی بستر سیلیکونی قرار گرفتند (شکل ۷-الف). سپس، فیلم آلومینای با ضخامت کنترل‌شده با استفاده از فرایند ALD در دمای ۶۰°C لایه‌نشانی شد. با استفاده از تری‌متیل آلومینیم و آب به‌عنوان پیش‌ماده، فیلم‌های Al_2O_3 با نرخ رسوب‌دهی ۱/۰ nm در هر چرخه رسوب کردند. پس از آن در یک راکتور ریزموج، در دمای ۱۴۰°C، با غوطه‌ورکردن نانوبلورهای نقره پوشش‌یافته با آلومینا در محلولی از اتصال‌دهنده‌های برپایه



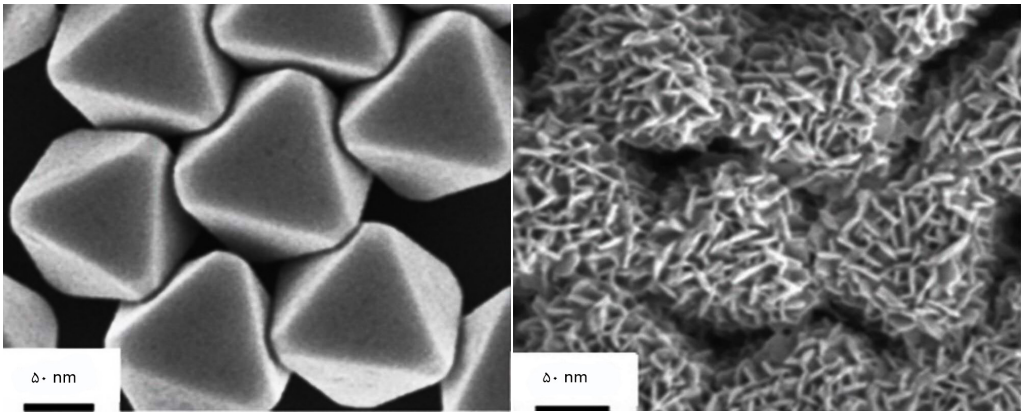
شکل ۶- ساخت چارچوب فلز-آلی $Al_2(OH)_2TCPP$ از: (الف) واحدهای میله‌ای‌شکل آلومینیم اکسید که با اتصال به (ب) واحدهای پورفیرین (H_4TCPP) به (پ) MOF سه‌بعدی تبدیل می‌شوند [۲۰].

پورفیرین، رسوب MOF مدنظر تشکیل شد. پس از گذشت ۱۰ min از زمان واکنش، شکل OH-nano-Ag MOFs مشاهده شد (شکل ۷-ب) [۲۱].

رسوب‌دهی الکتروشیمیایی

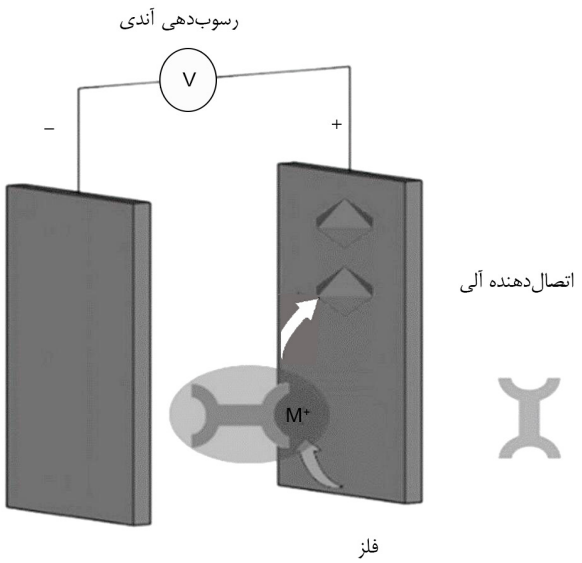
به‌طور کلی، سه نظریه متفاوت برای ساخت فیلم‌های نازک MOF از راه روش‌های الکتروشیمیایی بیان شده است:

رسوب‌دهی *آندی*: در این فرایند (شکل ۸) یک الکترود فلزی با حل‌کردن آندهای فلزی به‌صورت الکتروشیمیایی با استفاده از ولتاژ مثبت زیاد استفاده می‌شود. یون‌های فلزی تولیدشده، به‌راحتی با اتصال‌دهنده‌های آلی موجود در الکترولیت واکنش می‌دهند، فیلم‌های نازک MOF روی آند سنتز می‌شوند و رشد می‌کنند [۱۰]. به‌دلیل آسانی این روش، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی آندی MOF به‌طور گسترده برای ساخت انواع مختلف فیلم‌های نازک MOF روی بسترهای فلزی استفاده می‌شود. از جمله HKUST-1 یا $Cu_2(BTC)_3$ روی الکترودهای Cu (BTC) اختصار بنزن-۱،۳،۵-تری‌کربوکسیلیک

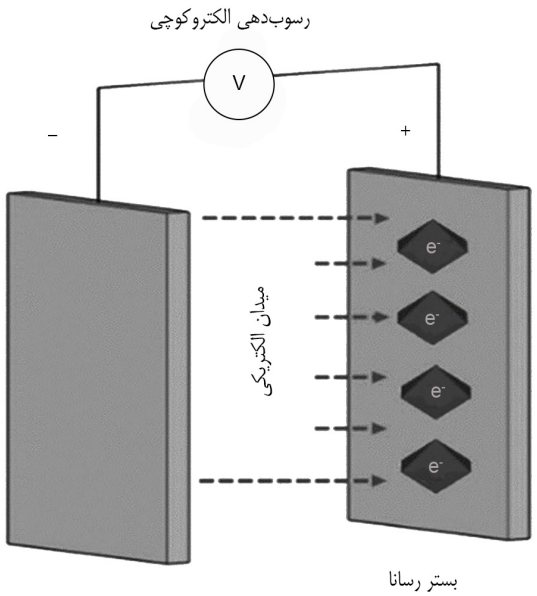


(ب) (الف)

شکل ۷- عکس‌های SEM از نانوبلورهای هشت‌وجهی نقره: (الف) قرارگرفته تحت رسوب‌دهی ALD آلومینا و (ب) نانوبلورهای نقره محصورشده با MOF (OH-nano-Ag⊂MOFs) پس از افزودن اتصال‌دهنده‌های TCPP [۲۱].



شکل ۸- سنتز الکتروشیمیایی فیلم‌های نازک MOF با روش رسوب‌دهی آندی [۱۰].



شکل ۹- سنتز الکتروشیمیایی فیلم‌های نازک MOF با روش رسوب‌دهی الکتروکوچی [۱۰].

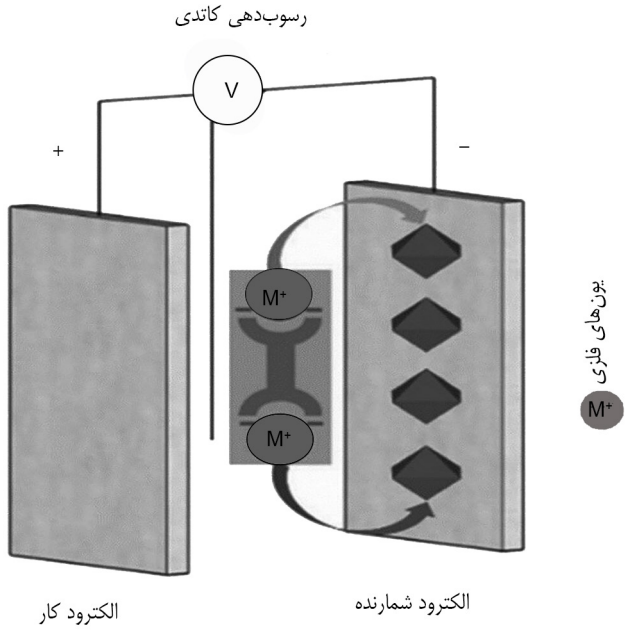
اسید)، $Zn_3(BTC)$ روی صفحه‌های Zn، MIL-100 (Fe) روی آند Fe و روی(۱،۳،۵-تریس[۴-(کربوکسی‌فنیل)-اکسامتیل]-۲،۴،۶-تری‌متیل‌بنزن) یا Zn(TPTC) روی صفحه‌های Zn [۲۲].

در بعضی موارد، بسترهای غیرفلزی به‌منظور تامین منبع فلزی، با فیلم فلزی پوشش داده می‌شوند، مانند $Cu_2(BTC)_3$ رشدیافته روی شیشه پوشش‌یافته با مس. همه فلزات برای رسوب‌دهی آندی مناسب نیستند. گاهی وجود فرایندهای مربوط به خوردگی، مانع از رشد لایه‌های MOF همگن می‌شوند. افزون بر رشد فیلم‌های نازک MOF همگن روی آندهای فلزی، پوشش MOF ناهمگن نیز روی لایه‌های اکسیدی دوپه‌شده با یون‌های فلزی، رشد می‌کنند.

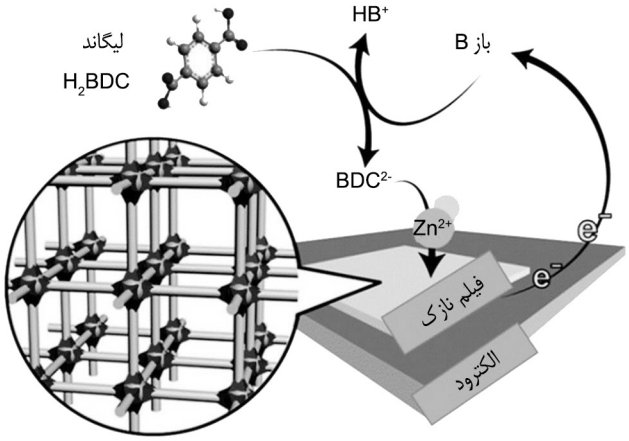
رسوب‌دهی *الکتروکوچی (electrophoretic)*: در این فرایند نشان‌داده‌شده در شکل ۹، دو الکترود رسانا در محلول حاوی پیش‌ماده‌های MOF با سطح باردارشده، غوطه‌ور می‌شوند. هنگامی که ولتاژ بین دو الکترود اعمال می‌شود، میدان الکتریکی ایجاد می‌شود. این میدان ذرات MOF را به سوی الکترود باردارشده در جهت مخالف هدایت می‌کند. بدین ترتیب، این هدایت به تشکیل فیلم‌های نازک MOF منجر می‌شود [۱۰،۲۳].

رسوب‌دهی *کاتدی*: Dincă و همکاران این روش ساخت فیلم‌های نازک MOF را توسعه داده‌اند. در این فرایند، (شکل ۱۰)، الکترودهای بی‌اثر مانند الکترود کار (WE) و الکترود کمکی (CE) به‌عنوان جداکننده‌های بی‌اثر شیمیایی استفاده می‌شوند [۲۴].

این الکترودها تنها به‌عنوان منبع الکترون، بدون مشارکت در واکنش‌های تشکیل MOF فعالیت دارند. گام اصلی در رسوب‌دهی کاتدی، به‌دست‌آوردن یک منطقه قلیایی در نزدیکی کاتد است که در آن لیگاندهای آلی اعمال و پروتون‌زدایی (deprotonate) می‌شوند و پروتون خود را از دست می‌دهند. این عمل را می‌توان



شکل ۱۰- سنتز الکتروشیمیایی فیلم‌های نازک MOF با روش رسوب‌دهی کاتدی [۱۰].



شکل ۱۱- ساختار MOF-5 سنتزشده با روش رسوب‌دهی کاتدی [۲۴].

با کاهش اُکسوآنیون‌ها (NO_3^-) و تشکیل هیدروکسید یا اجسام داربستی (شکل ۱۱) به‌دست آورد. لیگاندهای آلی پروتون‌زدایی‌شده با پیش‌ماده‌های فلزی در محلول واکنش می‌دهند و بلورینگی ذرات MOF در سطح کاتد به تشکیل فیلم‌های نازک MOF ($Zn_4O(BDC)_3$ و MOF-5) منجر می‌شود [۲۴].

رسوب‌دهی پودر برپایه MOF

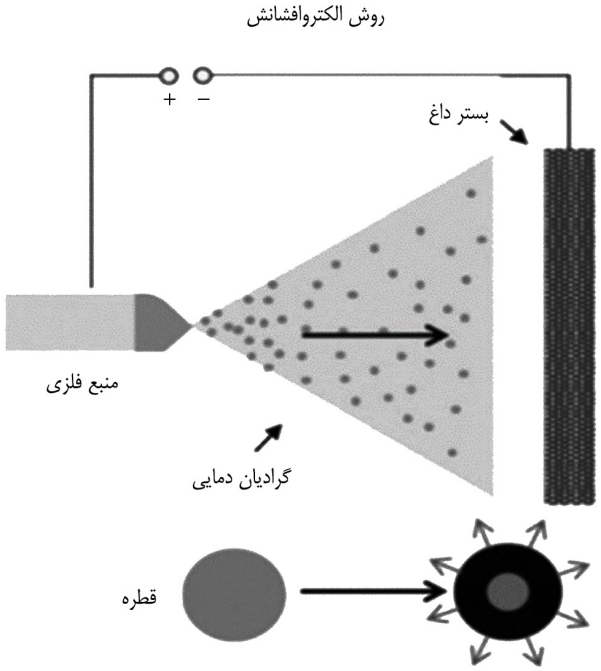
چند روش برای تولید فیلم‌های نازک MOF از پودرهای برپایه MOF وجود دارد که بر مبنای روش‌های سنتز حلال‌گرمایی استاندارد هستند. روش‌های زیر به‌طور موفقیت‌آمیز در پژوهش‌های پیشین به‌کار رفته‌اند:

۱- رسوب‌دهی مستقیم MOFهای پودری سنتزشده روی بستر با استفاده از روش‌هایی مانند قطره‌ریزی (drop-casting) یا پوشش‌دهی چرخشی با به‌کارگیری تعلیقی از ذرات MOF،

۲- پوشش‌دهی تعلیقی از ذرات MOF دارای پیوند پلیمری اضافی برای به‌دست‌آوردن غشاهای ماتریس مخلوط بر پایه MOF،

۳- رسوب‌دهی درجا، بدین ترتیب که فیلم‌های نازک MOF پودری درون محلول‌های دارای واکنش‌دهنده طی فرایند سنتز حلال‌گرمایی روی بسترهای غوطه‌ورشده در محلول، لایه‌نشانی می‌شوند [۲۵].

رسوب‌دهی الکتروافشانش: رسوب‌دهی مستقیم MOFهای پودری سنتزشده روی بسترهای جامد را می‌توان با استفاده از روش الکتروافشانش انجام داد که در شکل ۱۲ نشان داده شده است. در این فرایند، بستر آلفاآلومینا پیش از رسوب‌دهی تا دمای ۱۶۰°C گرمادهی می‌شود. ولتاژ به مویینه حاوی محلول‌های پیش‌ماده (ZIF-7)، اعمال شد. محلول پیش‌ماده روی بستر داغ افشانده

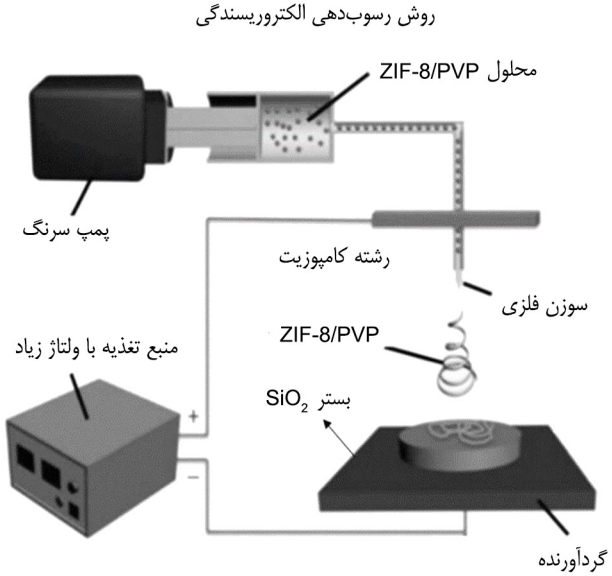


شکل ۱۲- نمایی از روش رسوب‌دهی الکتروافشانش برای سنتز غشای ZIF-7 روی آلومینای داغ (۶۰°C) [۲۶].

می‌شود. تبخیر سریع حلال‌ها به تشکیل فیلم‌های نازک ZIF-7 منجر می‌شود [۱۸،۲۶].

رسوب‌دهی الکتروریسی: Qiu و همکاران از روش رسوب‌دهی الکتروریسی برای به‌دست آوردن غشای ماتریس-مخلوط برپایه MOF استفاده کرده‌اند که در شکل ۱۳ نشان داده شده است. با مخلوط‌کردن تعلیقی از بلورهای دانه‌مانند روی(۲-متیل-ایمیدازولات) یا ZIF-8 با پلی‌وینیل پیرولیدن، محلول مدنظر تهیه می‌شود. این روش برای تهیه محلول‌های یکنواخت، با گرانروی متوسط و مناسب استفاده می‌شود. سپس با اعمال ولتاژ ۱۲ kV در فاصله ۱۵ cm، این تعلیق در سرنگ بارگذاری می‌شود تا پوشش الیافی آمیخته PVP/ZIF-8 را شکل دهد. سپس، پوشش الیافی حاصل به‌عنوان لایه دانه‌مانند برای سنتز غشاهای ZIF-8 باکیفیت استفاده شد [۲۷].

پرس‌کاری داغ: اخیرا، Wang و همکاران نظریه حلال و پیوند آزاد را برای تولید پوشش‌های پایدار MOF با استفاده از روش منحصر به فرد پرس‌کاری داغ گزارش دادند. این روش شامل پیش‌ماده‌های MOF تحت فشار و داغ و یون‌های فلزی یا اتصال‌دهنده‌های آلی روی بسترهاست که می‌توانند به‌سرعت با گروه‌های عاملی سطح یا مکان‌های فلزی تشکیل‌دهنده لایه اول، واکنش دهند. سپس، پوشش MOF تحت دما و فشار اعمال‌شده، رشد می‌کند. این



شکل ۱۳- نمایی از فرایند رسوب‌دهی الکتروریسندگی ZIF-8 روی یک ویفر میکروحفره SiO_2 [۲۷].

فرایند، پودر MOF را به پوشش بسیار پایداری تبدیل می‌کند. این روش به‌طور موفقیت‌آمیز در بسترهای مختلف مانند پوشش کربنی، فیلم آلومینیم اکسید آندی (AAO)، اسفنج نیکل، فویل مس، پارچه و الیاف شیشه استفاده می‌شود [۲۸].

تولید فیلم‌های نازک MOF برپایه خلأ

بیشتر روش‌های گزارش‌شده برای رسوب‌دهی فیلم‌های نازک MOF، مربوط به انجام واکنش شیمیایی در حلال‌های آلی است. با این حال، استفاده از فیلم‌های نازک MOF برپایه محلول، به‌علت آلودگی‌های موجود در محلول‌های سنتزی آن‌ها، برای بسیاری از فرایندهای تولید میکروالکترونیک به‌دلیل حساسیت زیاد، پیشنهاد نمی‌شود. در این زمینه، روش‌های رسوب‌دهی فیلم نازک برپایه خلأ مزایای زیادی دارند. در ادامه دو روش سنتز فیلم‌های نازک MOF برپایه خلأ، یعنی رسوب‌دهی‌های شیمیایی بخار و لایه اتمی شرح داده می‌شود.

رسوب‌دهی شیمیایی بخار: این نوع رسوب‌دهی فیلم‌ها و پوشش‌ها، شامل جذب و انجام واکنش شیمیایی گازها با سطح بستر است. با این روش می‌توان پوشش‌های محکم با ابعاد کنترل‌شده، مثلا روی سطوح داخلی یا انحنادار مانند داخل لوله‌ها تولید کرد. Stassin و همکاران با استفاده از این روش، فیلم‌های نازک Cu-MOF با ضخامت کنترل‌شده را، سنتز کردند. MOFهای مدنظر برپایه فلز مس بوده و از اتصال‌دهنده‌هایی مانند ۴،۱-بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید و ترانس ۴،۱-سیکلوهگزان دی‌کربوکسیلیک اسید ساخته شده‌اند. روش CVD استفاده‌شده در این کار، شامل دو مرحله است. ابتدا، رسوب‌دهی فلز یا اکسید فلز (Cu و CuO) به‌عنوان منبع فلزی و سپس یک مرحله واکنش جامد-بخار بین این پیش‌ماده و اتصال‌دهنده‌های آلی در فاز گازی است که در نهایت فیلم نازک چارچوب‌های مدنظر سنتز می‌شود [۲۹].

رسوب‌دهی لایه اتمی (ALD): این روش نیز نوعی رسوب‌دهی شیمیایی فیلم نازک در فاز گازی است، اما برخلاف CVD، طی آن از واکنش‌های سطحی خودمحدودکن (self-limiting) استفاده می‌شود که ضخامت فیلم را بهتر کنترل می‌کنند. این روش به‌طور مداوم بر واکنش‌های خوداشباعی گاز روی سطح، تکیه دارد. پس از اشباع سطح با پیش‌ماده فرار، محفظه راکتور برای جلوگیری از واکنش میان پیش‌ماده‌های مختلف، با گاز بی‌اثر پاک‌سازی و تصفیه می‌شود. پس از آن، سطح با پیش‌ماده متفاوت دیگری اشباع می‌شود. فرایند تولید فیلم‌های نازک MOF با روش ALD در شکل ۱۴ نشان داده شده است. این فرایند شامل دو مرحله پیوسته است:

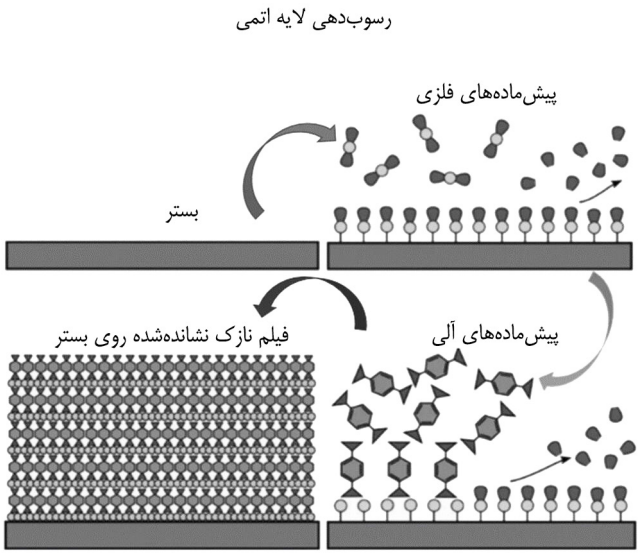
۱- رسوب یک تک‌لایه از پیش‌ماده‌های فلزی فرار روی بستر و

۲- رسوب لایه دوم اتصال‌دهنده‌های آلی فرار.

تکرار مراحل ۱ و ۲ موجب می‌شود تا فیلم‌های نازک با ضخامت مدنظر رشد کنند [۳۰].

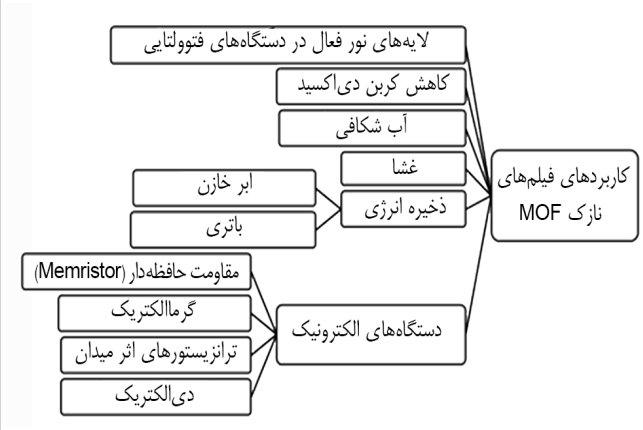
کاربرد فیلم‌های نازک MOF

در سال‌های اخیر نشان داده شده است که این جامدهای بلوری



شکل ۱۴- نمایی از فرایند ALD برای ساخت فیلم‌های نازک MOF [۳۰].

به‌دلیل وجود ساختار متخلخل و مساحت سطح زیاد در زمینه‌های مختلف کاربرد دارند. برای مثال، فیلم‌های نازک MOF می‌توانند به‌عنوان لایه‌های نورفعال برای تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی الکتریکی در دستگاه‌های فوتوولتایی استفاده شوند. همچنین، می‌توانند با فعالیت‌های الکتروکاتالیزی و نورکاتالیزی باعث کاهش کربن دی‌اکسید موجود در جو شوند. فیلم‌های نازک MOF، به‌دلیل داشتن ساختار متخلخل، رسانندگی الکتریکی زیادی داشته و قابلیت به‌کارگیری در دستگاه‌های الکترونیکی را نیز دارند. در شکل ۱۵ به تعدادی از کاربردهای فیلم‌های نازک MOF اشاره شده است.



شکل ۱۵- کاربردهای مختلف فیلم‌های نازک MOF.

نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه طراحی و سنتز فیلم‌های نازک چارچوب‌های فلز-آلی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. فیلم‌های نازک MOF با استفاده از روش‌های متنوعی در محلول و در خلأ سنتز می‌شوند. سنتز کنترل‌شده فیلم‌های نازک یک مرحله اساسی در آماده‌سازی آن‌ها برای کاربردهای مختلف به‌شمار می‌رود. هر کدام از این روش‌ها باعث ایجاد خواص متفاوتی در ماده می‌شوند. بنابراین، با درنظرگرفتن خواص و کاربردهای مورد انتظار، روش مناسب برای سنتز فیلم نازک انتخاب می‌شود. از لایه‌های نازک می‌توان در زمینه‌های اپتیک، شیمی، مکانیک، مغناطیس و الکتریسیته استفاده کرد. این فیلم‌های نازک می‌توانند به‌عنوان لایه نورفعال در سلول‌های خورشیدی برای تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی الکتریکی، به‌شکل غشا برای جداسازی گازهای مختلف موجود در جو، به‌عنوان رسانا در دستگاه‌های الکترونیک و همچنین با ذخیره انرژی در باتری‌ها و خازن‌ها به‌کار روند.

برای تجزیه و شناسایی فیلم‌های نازک از روش‌های برپایه الکترون مانند روش طیف‌سنجی نورالکترونی تابش ایکس (XPS)، طیف‌سنجی الکترون اوژه (AES) و طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه (SIMS) استفاده می‌شود. اگرچه این فیلم‌های نازک MOF، عملکرد جذاب و فوق‌العاده‌ای از خود نشان می‌دهند، اما هنوز راه درازی تا صنعتی و تجاری‌شدن در پیش دارند.

قدردانی

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

مراجع

1. Yaghi O.M., Reticular Chemistry-Construction, Properties and Precision Reactions of Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 15507–15509, 2016.
2. Kitagawa S., Kitaura R., and Noro S., Functional Porous Coordination Polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334–2375, 2004.
3. Wilmer C.E., Leaf M., Lee C.Y., Farha O.K., Hauser B.G., Hupp J.T., and Snurr R.Q., Large-Scale Screening of Hypothetical Metal-organic Frameworks, *Nature Chem.*, **4**, 83–89, 2012.
4. Moghadam P.Z., Li A., Wiggin S.B., Tao A., Maloney A.G.P., Wood P.A., Ward S.C., and Jimenez F.D., Development of a Cambridge Structural Database Subset: A Collection of Metal–organic Frameworks for Past, Present, and Future, *Chem. Mater.*, **29**, 2678–2625, 2017.
5. Wilmer C.E. and Snurr R.Q., Large-Scale Generation and Screening of Hypothetical Metal–organic Frameworks for Applications in Gas Storage and Separations, Prediction and Calculation of Crystal Structures, *Top. Curr. Chem.*, **345**, 257–289, 2014.
6. Falcaro P., Ricco R., Doherty C.M., Liang K., Hill A.J., and Styles M.J., MOF Positioning Technology and Device

Fabrication, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5513–5560, 2014.

7. Stavila V., Talin A.A., and Allendorf M.D., MOF-based Electronic and Optoelectronic Devices, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5994–6010, 2014.
8. Otsubo K. and Kitagawa H., Metal–Organic Framework Thin Films with Well-Controlled Growth Directions Confirmed by X-ray Study, *APL Mater.*, **2**, 124105, 2014. doi: 10.1063/1.4899295
9. Chernikova V., Shekhah O., and Eddaoudi M., Advanced Fabrication Method for the Preparation of MOF Thin Films, Liquid-Phase Epitaxy Approach Meets Spin Coating Method, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **8**, 20459–20464, 2016.
10. Liu J. and Wöll C., Surface-Supported Metal-Organic FrameworkThinFilms: FabricationMethods, Application, and Challenges, *Chem.Soc. Rev.*, **46**, 5730-5770, 2017.
11. Shekhah O., Wang H., Kowarik S., Schreiber F., Paulus M., Tolan M., et al., Step-by-Step Route for the Synthesis of Metal-organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15118–15119, 2007.
12. Biemmi E., Scherb C., and Bein T., Oriented Growth of the Metal-Organic Framework $Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3 \cdot xH_2O$ Tunable with Functionalized Self-Assembled Monolayers, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8054–8055, 2007.
13. Liu J.X., Shekhah O., Stammer X., Arslan H.K., Liu B., Schupbach B., et al., Deposition of Metal–Organic Frameworks by Liquid-Phase Epitaxy, The Influence of Substrate Functional Group Density on Film Orientation, *Materials*, **5**, 1581–1592, 2012.
14. Ameloot R., Vermoortele F., Vanhove W., Roeffaers M.B.J., Sels B.F., and De Vos D.E., Interfacial Synthesis of Hollow Metal–Organic Framework Capsules Demonstrating Selective Permeability, *Nat. Chem.*, **3**, 382–387, 2011.
15. Brown A.J., Brunelli N.A., Eum K., Rashidi F., Johnson J.R., Koros W.J., et al., Interfacial Microfluidic Processing of Metal–Organic Framework Hollow Fiber Membranes, *Science*, **345**, 72–75, 2014.
16. Lu H.Y. and Zhu S.P., Interfacial Synthesis of Free Standing Metal–Organic Framework Membranes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 1294–1300, 2013.
17. Makiura R. and Konovalov O., Interfacial Growth of Large Area Single-Layer Metal–Organic Framework Nanosheets, *Sci. Rep.*, **3**, 2506–2514, 2013.
18. Li W., Metal–Organic Framework Membranes: Production, Modification and Applications, *Prog. Mater. Sci.,* **100**, 21–63, 2019.
19. Makiura R., Motoyama S., Umemura Y., Yamanaka H., Sakata O., and Kitagawa H., Surface Nano-architecture of a Metal–Organic Framework, *Nat. Mater.*, **9**, 565–571, 2010.
20. Zhao Y.B., Kornienko N., Liu Z., Zhu C.H., Asahina S., Kuo T.R., et al., Mesoscopic Constructs of Ordered and Oriented Metal–Organic Frameworks on Plasmonic Silver Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 2199–2202, 2015
21. Reboul J., Furukawa S., Horike N., Tsotsalas M., Hirai K., Uehara H., et al., Mesoscopic Architectures of Porous Coordination Polymers Fabricated by Pseudomorphic Replication, *Nat. Mater.*, **11**, 717–723, 2012.
22. Li W.J., Liu J., Sun Z.H., Liu T.F., Lu J., Gao S.Y., et al., Integration of Metal–Organic Frameworks into an Electrochemical Dielectric Thin Film for Electronic Applications, *Nat. Commun.*, **7**, 11830–11838, 2016.
23. He G., Dakhchoune M., Zhao J., Huang S., and Agrawal K.V., Electrophoretic Nuclei Assembly for Crystallization of High-Performance Membranes on Unmodified Supports, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1707427, 2018. doi: 10.1002/adfm.201707427
24. Li M.Y. and Dincă M., Selective Formation of Biphasic Thin Films of Metal–Organic Frameworks by Potential-Controlled Cathodic Electrodeposition, *Chem. Sci.*, **5**, 107–111, 2014.
25. Kung C.W., Mondloch J.E., Wang T.C., Bury W., Hoffeditz W., Klahr B.M., et al., Metal–Organic Framework Thin Films as Platforms for Atomic Layer Deposition of Cobalt Ions to Enable Electrocatalytic Water Oxidation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 28223–28230, 2015.
26. Melgar V.M.A., Kwon H.T., and Kim J., Direct Spraying Approach for Synthesis of ZIF-7 Membranes by Electrospray Deposition, *J. Membr. Sci.*, **459**, 190–196, 2014.
27. Fan L.L., Xue M., Kang Z.X., Li H., and Qiu S.L., Electrospinning Technology Applied in Zeolitic Imidazolate Framework Membrane Synthesis, *J. Mater. Chem.*, **22**, 25272–25276, 2012.
28. Chen Y.F., Li S.Q., Pei X.K., Zhou J.W., Feng X., Zhang S.H., et al., A Solvent-Free Hot-Pressing Method for Preparing Metal-Organic Framework Coatings, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **55**, 3419– 3423, 2016.

29. Stassin T., Rodríguez-Hermida S., Schrode B., John Cruz A., Carraro F., Kravchenko D., et al., Vapour-phase Deposition of Oriented Copper Dicarboxylate Metal-Organic Framework Thin Films, *Chem. Commun*., **55**, 10056–10059, 2019.

30. George S.M., Atomic Layer Deposition: An Overview, *Chem. Rev*., **110**, 111–131, 2010.