

سال نهم، شمارهی ۳۵ تابستان ۱۳۹۷، صفحات ۲۷–۲۱

سنتز هیدروترمال و خاصیت فوتولومینسانس ترکیب جدید نانوهیبرید آلی- معدنی بر پایه مس، مولیبدن و ٤- سیانوپیریدین

رویا رنجینه خجسته گروه شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران Email: r_ranjinehkhojasteh@iau-tnb.ac.ir

صفورا قلنجی گروه شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران Email: safooraghelenji@gmail.com

چکیدہ

تر کیب جدید نانو کریستالی با استفاده از (II) و MoO3 و MoO3 ((II)) به روش هیدروترمال سنتز شده است. ساختار، مورفولوژی و خاصیت فوتولومینسانس نانو کریستال ها بهوسیله پراش اشعه ایکس (XRD)، طیفسنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف فوتولومینسانس (LP)، آنالیزهای وزن سنجی گرمایی (TGA-DTA) و آنالیز عنصری(EDX) بررسی شده است. در تهیه تر کیب تاثیر عواملی همچون نوع و غلظت مواد اولیه، مقادیر Hq، دما و زمان واکنش بر روی ساختار و مورفولوژی نانو کریستال ها مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان میدهند که مقدار Hq محلول اولیه بر سایز نانوپودرهای سنتزی تاثیر داشته و با افزایش H مورفولوژی نانوساختارها تغییر کرده و سایز کریستال ها افزایش مییابد. تر کیب حاصل در فاز مونو کلینیک کریستالیزه شده و ساختار آن شامل گروههای فاصلهدهنده VT-P است که بهصورت پل بین واحدهای CuMoO قرار گرفته و شبکهای سه بعدی را با سایز ۳۰۰m در Hq خنثی تشکیل میدهند. نانو کریستال های حاصل نشر H شدیدی را در دمای اتاق با پیک ماکزیممی در Mn برانگیختگی در طول موج ۲۰۰۳ نشان مید.

کلیدواژە: نانوھیبرید آلی-معدنی، فوتولومینسانس، ھیدروترمال، نانوذرات.

مقدمه

به دلیل خواص و ویژگیهای منحصر بفردی که مواد نانو هیبرید آلی-معدنی در صنایع مختلف از خود نشان دادهاند، تمایل بسیار زیادی به تهیه و بررسی کاربردهای آنها وجود دارد. ویژگیهای سطحی و حجمی نانو هیبریدهای آلی-معدنی و همچنین نسبت سطح به حجم ماده در مقیاس نانومتری تغییرات چشم گیری را در این مواد ایجاد می کنند [1-4].

مهندسی نانو کریستالهای مواد هیبرید آلی–معدنی از دو جنبه مورد توجه است، یکی از نظر تفاوت در انعطاف پذیری ساختاری آنها [۵] و دیگری از نظر قابلیت کاربرد آنها به-عنوان کاتالیست، ذخیره گاز، جداسازی، تبادل یون و الكترومغناطيس [١٠–6]. يكي از روش،هايي كه بهطور گسترده برای سنتز این مواد به کار میرود، استفاده از کریستالیزاسیون هیدروترمال در حضور آمینهای چند عاملی آلی است. لیگاندهای چند عاملی آلی نیتروژن دار مانند بی پیریدین [۱۱] اتیلن دی آمین [۱۲]، فنانترولین [۱۳] و بەصورت پل بین بلوک،های ساختمانی مولیبدات، قرار گرفته و بهعنوان عوامل جهتدهنده ساختاری برای تسهیل تشکیل شبکههای مختلف، بهطور گسترده در ساختار مواد نانو هیبرید آلی–معدنی به کار میروند. این لیگاندها نه تنها بهعنوان عوامل كوئوردينانسيون به فلزات واسطه بهكار میروند بلکه با تشکیل برهم کنش های بین مولکولی مانند پیوند هیدروژنی، باعث تشکیل شبکههای یک بعدی یا چند بعدى مىشوند [18–١۴]. اين تركيبات معمولاً با روش هیدروترمال در حالت جامد و در دمای بالاتر از C°۱۵۰ سنتز می شوند. مزیت این روش آن است که هموژن شیمیایی، خلوص مورفولوژی، شکل و فاز ترکیب کریستال-ها تحت شرایط معتدلی کنترل شده و در نتیجه ساختاری نانو كريستالي با قابليت هاي مختلف مانند خواص الكتريكي به-دست میاید.

مواد هیبرید آلی-معدنی بیشتر از نظر نوع ساختار بلوری بررسی شدهاند، اما تهیه نانوذرات آنها گزارش نشده است

بنابراین ما علاقمند شدیم تا این نانوذرات را تهیه کرده و ساختار و خواص آنها را مورد بررسی قرار دهیم. در این مقاله، روش هیدروترمال برای سنتز پودرهای نانو ساختاری مس ((I)) و مولیبدن ((Mo(VI)) بهوسیله فاصله دهنده-های ۴- سیانوپیریدین (Ho-CN-py) به کار رفته است. تاثیر عوامل موثر بر فرآیند هیدروترمال و مقادیر pH بر روی مورفولوژی نانو کریستالها و همچنین خاصیت لومینسانس آن مورد بحث قرار گرفته است.

مواد و روشها - مواد و دستگاهها

تمام مواد شیمیایی از شرکت مرک و آلدریچ تهیه شده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته است. دستگاه-های مورد استفاده در این پژوهش عبار تست از: ۱) دستگاه طیف سنجی FT-IR با مدل FT-Elmer 78 ۲) دستگاه STOE- با مدل (XRD) با مدل -STOE STOE پراش اشعه ایکس پودری (XRD) با مدل -STOE STADIP (SEM3، ۳) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز عنصری (EDX) با مدل STAJOO-KYKY) و Nerkin- دستگاه طیف سنج فوتولومینسانس (PL) با مدل –Perkin-BAHR با مدل TGA- DTA-MS) با مدل STA 503

– روش عمومي تهيه نانو كريستالها

مخلوطی از مس سولفات ۵ آبه، مولیبدن تری اکسید، ۴-سیانوپیریدین و آب با نسبتهای مولی به ترتیب (۵۵۵۵:۱:۱:۱) و (۵۵۵۵:۱:۱:۱) در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه همزده شدند. pH مخلوط به وسیله محلولهای آبی کلریدریک اسید و سود ۱ مولار دقیقا در ۲ و ۶ و ۶ و ۸ و ۱۰ تنظیم شد. مخلوط به یک اتو کلاو استینلس استیل با لایه تنظیم شد. محلوط به یک اتو کلاو استینلس استیل با لایه انوایش داده شد تا در دمای ۲۰۸ ثابت گردید. پس از افزایش داده شد تا در دمای ۲۰۰، ۵ کاهش داده شد تا به دمای اتاق برسد. در پایان و اکنش، مقدار HP محلول تغییری نداشت. رسوب سیاه رنگ (با راندمان ۲۰/۲ ٪

اساس Cu) را صاف کرده، با آب مقطر شستشو داده شد و در دمای اتاق در دسیکاتور خشک شد. محصول دارای نقطه ذوب C°۱۶۰۰ و غیر قابل حل در آب و سایر حلالهای معمول می باشد.

بحث و يافتهها

– تحليل الگوي پراش اشعه X

عوامل بسیاری بر تشکیل محصولات نانو کریستالی موثر است. این عوامل عموماً عبارتند از: نوع مواد اولیه، نسبت مولی، مقادیر PH، زمان واکنش و دما در طی پروسه سنتز هیدروترمال. با تغییر این عوامل واکنشهای بسیاری در شرایط مختلف انجام شده است. دما در محدوده C°۰۵۰-مرایط مختلف انجام شده است. دما در محدوده C°۰۵۰-مرفتیم که نانو کریستالهای مناسب در دمای C°۰۸ به مدت ۴ روز تشکیل می شوند. با تغییر ماده اولیه از مولیبدن تری اکسید به آمونیم هپتا مولیبدات هیچ محصول نانو کریستالی تشکیل نشد.

XRD برای بررسی تغییرات ساختار فازی نانوپودرهای حاصل به کار رفته است. شکل ۱ الگوهای پراش اشعه X پودرهای سنتزی را نشان میدهد که از سوسپانسیون مواد اولیه شامل مس سولفات ۵ آبه، مولیبدن تری اکسید، ۴-سیانوپیریدین و آب به روش هیدروترمال در PH ۵ و در دمای ۲۰۰۸ به مدت ۴ روز با نسبتهای مولی مختلف Cu/Mo انجام شده است. با توجه به الگوهای پراش اشعه X مشاهده میشود که پودرهای سنتز شده از نسبت مولی ۱هاهده میشود که پودرهای سنتز شده از نسبت مولی دارس/Mo انجام کاملا کریستالیزه (شکل A-۱) میشود. این مسئله نشان-دهنده آن است که نانو کریستالهای سنتزی با مقدار اضافی از MoO3 هسته زایی بهتری را ایجاد میکنند.



شکل۲ الگوهای پراش اشعه X نانو کریستال هایی که با نسبت مولی Cu/Mo=۲ سنتز شدهاند را در p های مختلف نشان میدهد. نانو کریستال های حاصل در Phهای کمتر از ۸ از ۲ فاز تشكيل شده است. اولين فاز، فاز اصلى -copper bis(p JCPDS No. 00-024-1914 مربوط به cyanopyridine) است و دومین فاز، فاز کوچک تر CuMoO₄ مربوط به JCPDS No. 00-028-1469 است. در شکل ۲ پیکھای فاز اصلی با علامت * و پیکهای مربوط به فاز CuMoO4 با علامت ¹ مشخص شده است. فاز اصلی در pH های ۴، ۶ و ۸ مونوکلینیک است که اولین پیک بلند آن در 20≈16.251 دومين پيک بلند در 24.299≈20 و سومين ییک بلند در 27.250≈20 مشاهده می شوند. در ۲ pH فاز کوچکتر، فاز غالب است که اولین پیک بلند آن در 20≈13.782 و سومين پيک بلند در 33.103≈20 و سومين پیک بلند در 48.818≈20 مشاهده میشوند. پیکهای کوچکی که در 20 بیشتر از ۵۰ مشاهده میشوند مربوط به پیکهای پراش فاز کوچک تر است و اورلپ در پیک-های این دو فاز دیده می شود.



شکل ۲: الگوهای پراش اشعه X نانو کریستالهایی که با نسبت مولی Cu/Mo=۲ در pH های مختلف سنتز شدهاند (پیکهای فازهای اصلی و فرعی به ترتیب با علامت * و ↑ مشخص شده است)

با افزایش Hp از ۲ به ۴ و ۶ شدت پیکهای پراش اصلی افزایش مییابد و در مقابل شدت پیکهای پراش فاز کوچکتر بسیار کاهش مییابند. در Ap ۸ شدت پیکهای فاز اصلی مجددا کمی کاهش یافته و نهایتا در PH ۱۰ پهن شدگی پیکها دلالت بر آمورف شدن پودرها دارد. نتایج پیشنهاد میکنند که شرایط PH خنثی یا قلیایی کم برای تشکیل فاز اصلی مطلوبتر است در حالیکه فاز کوچکتر در شرایط اسیدی بهتر تشکیل میشود. میانگین سایز کریستالها به وسیله معادله شرر (رابطه ۱)

میاندین سایز کریستالها بهوسیله معادله شرر (رابطه ۱) تخمین زده می شود.

$$0.9 \lambda / \beta \cos \theta = D \tag{1}$$

در این رابطه، D قطر متوسط دانهها (بر حسب نانومتر)، λ طول موج اشعه مورد استفاده (بر حسب نانومتر)، β عرض پیک در نصف ارتفاع (بر حسب رادیان) و θ زاویه پراش براگ (بر حسب رادیان) است. نتایج بلندترین ۵ پیک پراش در pH های مختلف از رابطه شرر حساب شده و در جدول

۱ ارائه شده است. بر اساس این رابطه میانگین سایز
۲۳–۵۲ nm محتلف در محدوده pH های مختلف در محدوده pH بهدست آمده است. نتایج XRD نشان میدهند که تغییر pH تاثیر ویژه و مشخصی بر سایز کریستالها ندارد.

جدول ۱ – قطر متوسط بلندترین ۵ پیک پراش نانو کریستالهای تهیه شده در pH های مختلف

D _(pH=8) (nm)	D(pH=6) (nm)	D _(pH=4) (nm)	D _(pH=2) (nm)	شماره پيک
43/99	49/19	46/11	41/90	١
36/78	41/14	۳٧/٩٣	۴۰/۸۹	۲
۳۸/۲۸	۴۰ /۷۷	36/17	57/13	٣
۵۰/۴۹	47/94	40/00	49/07	۴
41/4.	36/11	34/99	۳۳/۹۶	۵

– تحليل مورفولوژي

شکل ۳ میکرو گرافهای SEM کریستالهایی را نشان می-دهد که با نسبت مولی ۲=Cu/Mo در Hqهای مختلف انجام شده است. نتایج نشان میدهند که نانو کریستالها در تمامی Hqهای ۲-۱۰ میتوانند تشکیل شوند اما مورفولوژی کریستالها در Hqهای مختلف تغییر می کند.

مورفولوژی نانو کریستالها در pHهای ۲ و۶ و ۱۰ بهصورت کروی (spherical) با سایز ۵۰ nm و در pH ۴ با سایز ۳۰ nm و در PH ۸ بهصورت صفحهای (plate) با سایز ۳۵ nm ۲۵ است، بنابراین طبق SEM کوچک ترین سایز کریستالها در ۴pH (۳۰ nm) مشاهده می شود.



شکل ۳: میکرو گرافهای SEM کریستالهایی که با نسبت مولی Cu/Mo=۲ در pH های مختلف تهیه شده است.

در شکل ۴ طیفهای آنالیز عنصری EDX محصولات در pHهای ۱۰–۲ ارائه شده و حضور عناصر Cu و Mo و گروه آلی CN-py را در هر دو فاز تائید می کند.



شکل ۴: طیفهای آنالیز عنصری EDX محصولات در pHهای ۲ تا ۱۰.

در جدول ۲ درصدها و نسبتهای وزنی حاصل از آنالیز عنصری EDX نانوپودرهای حاصل از PHهای ۲-۱۰ ارائه شده است. نتایج حاصل از جدول نشان میدهد که با افزایش مقدار PH بهوضوح نسبت درصدهای وزنی Cu/Mo افزایش مییابد. نسبت Cu به ON در PHهای ۴ و ۶ به ترتیب تقریبا ۱ به ۴ و ۱ به ۳ بهدست آمده است.

جدول ۲- درصدها و نسبتهای وزنی حاصل از آنالیز عنصری EDX نانو یودرهای تهیه شده در HH های ۲ تا ۱۰

1.	•	٨	٦	٤	۲	pН
۵/٩	17	14/11	\V/VV	18/10	۲۸/۶۶	Mo (Wt %)
۴ V/	٩٩	۱۸/۳۳	۵/۵۱	٣/٣۵	۱/۴۰	Cu (Wt %)
۴۶ /	٠٩	99 / \.	٧٦/٧١	٨٠/۵٠	99/9F	4-CN-py (Wt %)
٨/١	١	١/٢٣	۰/۳۱	•/٢١	•/•۴٩	Cu/Mo
۱/•	۴	• / YV	•/•V	•/•۴	• / • ۲	Cu/4- CN-py

– تحلیل وزن سنجی گرمایی

می TGA و TGA نانو کریستال تهیه شده در pH= را نشان می دهد. نمودار TGA محصول حاصل با سرعت گرمادهی ^۲ min^o ۵ در TGA محصول حاصل با سرعت گرمادهی ^۲ min^o ۵ در اتمسفر هوا شامل سه مرحله کاهش وزنی است. اولین کاهش وزنی ۲۰۴۳ (۲۰ مربوط به ترک مولکولهای آب شبکه است که با پیک گرماگیر $^{\circ}$ ۲۰/۲۳ رک مولکولهای آب شبکه است که با پیک گرماگیر $^{\circ}$ ۲۰/۳۲ رک مولکولهای آب شبکه است که با پیک گرماگیر $^{\circ}$ ۲۰/۳۲ رک مولکول موابقت دارد. دومین کاهش وزنی ۳۱/۲۳ را می در محدوده دمایی $^{\circ}$ ۲۰۹–۲۰ مربوط به ترک مولکول های آب کوئوردینه شده است است که با پیک گرمازای در محدوده دمایی $^{\circ}$ ۲۰۹–۲۰۹ همراه با دکامپوز مازی ۲۳/۲۲ را موردی ۲۳/۲۲ گرمازای $^{\circ}$ ۲۲/۴۲ مراد مایی $^{\circ}$ ۲۰۳۵–۲۰۹ همراه با دکامپوز شدن لیگند را ۲۰۰۵ در محدوده دمایی $^{\circ}$ ۲۰۳۵–۲۰۹ همراه با دکامپوز شدن لیگند ورا ۲۰۰۵ مرازای می گردد. سومین کاه مراه با دکامپوز گرمازای $^{\circ}$ ۲۰/۱۰ ۲۰ مرازای می گردد.



شکل ۵: آنالیز وزن سنجی گرمایی (TGA-DTA) نانو کریستال تهیه شده در ۴=pH

- تحلیل طیفهای مادون قرمز طیف IR ترکیبات حاصل از Hqهای ۱۰-۲ نوارهای مربوط به ارتعاشات کششی آب را در محدوده '-۳۳۰۰-۳۷۰۰ C-N در محدوده '-۳۲۸۸ cm و C=C حلقه -۹۵۰ yq را در محدوده '-۱۵۱۶ د ۱۵۰۸-۱۵۹۶ و 9۳۶-۶۹۶ و ارتعاشات کششی N-N در محدوده '-۵۱۵ مشاهده میشوند. ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه 2MoO در حدود '-۸۰۰ cm

جدول۳- نتایج حاصل از طیف IR نمونههای سنتز شده در pH های اندازه گیری شده

انداره خيري سده								
pН =1 •	pH =٨	р Н =٦	pH =٤	pH =۲	^ت روههای عاملی			
1017	1010	1019	1017	1019	V(C=C)			
1777	1740	1797	1799	1790	V _(C-N)			
36.1	****	٣۴٣٣	4441	4001	V (OH)			
۸۷۸ و	۸۷۱ و	۵۵۹ و	۸۶۰ و	۸۲۸ و	v			
947	96.	٩٢٩	٩٣٢	۹۵۸	(MoO2)			
579	۵۷۶	۵۵۵	009	۵۹۸	V _(Cu-O)			
۶۸۹	9V4	549	941	۶۷۳	V _(Cu-N)			

- تحلیل فو تولومینسانس طیف نشری و جذبی نانو کریستالهای تهیه شده در PH ۶ در حالت جامد و در دمای اتاق در شکل ۶ نشان داده شده است. نانو کریستالهای حاصل فو تولومینسانس شدیدی را با ماکزیمم نشری طولموج ۴۴۸ nm بر اساس برانگیختگی در طول موج ۳۸ ۲۷۰ نشان میدهد که این نوار می تواند به نشر انتقال بار LMCT نسبت داده شود و نتیجه می گیریم که این ترکیب جزو مواد فو تولومینسانس می باشد.



شکل ۴: طیف جذبی (a) و نشری (b) نانو کریستال تهیه شده در ۴ pH

نتيجه گيري

ترکیب هیبرید آلی-معدنی جدید بر اساس (II) و MoO₃ و Cu(II) تحت شرایط هیدروترمال سنتز شده است. این ترکیب نشان میدهد که میتوان گروه معدنی MoO₄ را به طور کوالانسی به کمپلکسهای فلزات واسطه-ای مانند Cu-CN-py متصل نمود و ساختارهای چند بعدی جالبی را به دست آورد. در طی فرآیند سنتز مشاهده شد که نسبتهای مولی Cu/Mo، مقادیر Hq، دما و زمان واکنش به طور موثری بر روی مورفولوژی و نانوساختار کریستالهای نهایی تاثیر می گذارند. بر اساس الگوهای XRD نانو پودرهای حاصل فازهای مختلفی نشان میدهند که در Hp [10] Li, S., Han, C.-H., Mai, L.-Q., Han, J.-H., Xu, X., Zhu, Y.-Q., 2011, Rational synthesis of coaxial MoO₃/PTh nanowires with improved electrochemical cyclability, International Journal of Electrochemical Science, 6, 4504-4511.

[11] Wang, H., Xie, J., Yan, K., Duan, M., 2011, Growth mechanism of different morphologies of ZnO crystals prepared by hydrothermal method, Journal of Materials Science & Technology, 27, 153-158.

[12] Han, G. H., Lin, B. Z., Li, Z., Sun, D. Y., Liu, P. D., 2005, Hydrothermal synthesis and characterization of a new hybrid organic–inorganic compound $[Cd(en)_3]MoO_4$, Journal of Molecular Structure, 741, 31-35.

[13] Wu, L., Ma, H., Han, Z., Li, C., 2009, Synthesis, structure and property of a new inorganic–organic hybrid compound $[Cu(phen)_2][Cu(phen)H_2O]_2[Mo_5P_2O_{23}].3.5H_2O$, Solid State Sciences, 11, 43-48.

[14] Niu, J. Y., Guo, D. J., Wang, J. P., Zhao, J. W., 2004, 1D Polyoxometalate-based composite compounds derived from the Wells–Dawson subunit: synthesis and crystal structure, Crystal Growth & Design, 4, 241-247.

[15] Feng, S., Pan, D., Wang, Z., 2011, Facile synthesis of cubic fluorite nano-Ce_{1-x}Zr_xO₂ via hydrothermal crystallization method, Advanced Powder Technology, 22, 678-681.

[16] Nezamzadeh-Ejhieh, A., Salimi, Z., 2010, Heterogeneous photodegradation catalysis of o-phenylenediamine using CuO/X zeolite, Applied Catalysis A: General, 390, 110-118.

۴، ۶ و ۸ در فاز غالب مونو کلینیک کریستالیزه می شوند اما در PH ۲ و ۱۰ چنین فازی مشاهده نمی شود. بر اساس SEM سایز ذرات با افزایش PH و ثابت نگاه داشتن سایر پارامترها افزایش می یابد و ذراتی با سایز کوچک تر از ۵۰nm تشکیل می دهند. با توجه به نتایج حاصل می توان نتیجه گیری کرد که تشکیل نانو کریستالها در محیط اسیدی و PH ۴ بهینه می باشد.

طیف فوتولومینسانس، ویژگیهای نوری نانو کریستالهای سنتزی را تائید میکند که به تفاوت انرژی بین نوارهای ظرفیت و هدایت وابسته است. PL در دمای اتاق نشری در طول موج ۴۴۸ nm را حاصل از برانگیختگی در طول موج ۲۷۰ nm

قرارگیری گروههای CN-py به صورت پل بین گونههای معدنی، باعث افزایش سختی ساختار و در نتیجه مشاهده نشر فلوئورسان میشود. بهنظر میرسد کریستالیزاسیون نانو پودرهای حاصل در pH خنثی و یا اسیدی کم تحت پروسه هسته زایی تصادفی کنترل میشوند.

منابع

[1] Spodine, E., Valencia-Galvez, P., Fuentealba, P., Manzur, J., Ruiz, D., Venegas-Yazigi, D., 2011, Magnetic behavior of MnPS3 phases intercalated by [Zn 2L] 2, Journal of Solid State Chemistry, 184, 1129-1134.

[2] Hassan, M. F., Guo, Z. P., Chen, Z., Liu, H. K., 2010, Carbon-coated MoO₃ nanobelts as anode materials for lithiumion batteries, Journal of Power Sources, 195, 2372-2376.

[3] Ma, H-Y., Wu, L-Z., Pang, H-J., Meng, X., Peng, J., 2010, Hydrothermal synthesis of two Anderson POM-supported transition metal organic–inorganic compounds, Journal of Molecular Structure, 967, 15-19.

[4] Yan, M., Shen, Y., Zhao, L., Li, Z., 2011, Synthesis and photochromic properties of EDTA-induced MOO_3 powder, Materials Research Bulletin, 46, 1648-1653.

[5] Dai, J., Zhang, C., Shi, L., Song, W., Wu, P., Huang, X., 2012, Low-temperature synthesis of ZnNb₂O₆ powders via hydrothermal method, Ceramics International, 38, 1211-1214.

[6] Chang, J. S., Hwang, J. S., Jhung, S. H., Park, S. E., Ferey, G., Cheetham, A. K., 2004, Nanoporous metal-containing nickel phosphates: a class of shape-selective catalyst, Angewandte Chemie International Edition. 43, 2819-2822.

[7] Perles, J., Iglesias, M., Martin-Luengo, M. A., Monge, M. A., Ruiz- Valero, C., Snejko, N., 2005, Metal–Organic Scandium Framework: Useful Material for Hydrogen Storage and Catalysis, Chemistry of Materials, 17, 5837-5842.

[8] Liu, J., Ye, J., Liu, P., Chen, L., Zhang, M., 2011, Synthesis of monodisperse samarium-doped ceria nanocrystals via a microemulsion-mediated hydrothermal method with secondary light irradiation treatment, Materials Letters, 65, 143-145.

[9] Xing, G., Xu, Y., Zhao, C., Wang, Y., Liu, T., Wu, G., 2011, Photoluminescence properties of CdMoO₄ disk and hollow microsphere-like crystals synthesized by hydrothermal conventional method, Powder Technology, 213, 109-115.

۲۷