

تاثیر pH بر تهیه ترکیبات نانوهیبرید آلی- معدنی از نیکل (II)، مولیبدن تری اکسید و ۴-سیانوپیریدین به روش هیدروترمال و خاصیت فوتولومینسانس آنها

رویا رنجینه خجسته^۱، صفورا قلنجی^۲

^{۱،۲} دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

نام و نشانی ایمیل نویسنده مسئول:

رویا رنجینه خجسته

چکیده

ترکیب جدید نانو کریستالی با استفاده از نیکل سولفات، مولیبدن تری اکسید و ۴-سیانوپیریدین (4-CN-py) به روش هیدروترمال سنتز شده است. ساختار، مورفولوژی و خاصیت فوتولومینسانس نانو کریستال ها بوسیله پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف فوتولومینسانس (PL) و آنالیزهای وزن سنجی گرمایی (TGA-DTA) و آنالیز عنصری (EDX) بررسی شده است. در تهیه ترکیب تاثیر عواملی همچون نوع و غلظت مواد اولیه، مقادیر pH، دما و زمان واکنش بر روی ساختار و مورفولوژی نانو کریستال ها مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می دهند که مقدار pH محلول اولیه بر سائز نانو کریستال های سنتزی تاثیر داشته و با افزایش pH مورفولوژی نانوساختارها تغییر کرده و سائز کریستال ها افزایش می یابد. نانو کریستال های حاصل نشر PL شدیدی را در دمای اتاق با پیک ماکزیممی در ۴۵۶ nm با برانگیختگی در طول موج ۳۰۰ nm نشان می دهند.

واژگان کلیدی: هیدروترمال، نانو کریستال، سیانوپیریدین، نیکل، مولیبدن.

مقدمه

بدلیل خواص و ویژگیهای منحصر بفردی که مواد نانو هیبرید آلی - معدنی در صنایع مختلف از خود نشان داده اند، 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 چشمگیری را در این مواد ایجاد میکنند [۵-۱].

مهندسی نانو کریستال های مواد هیبرید آلی - معدنی از دو جنبه مورد توجه است، یکی از نظر تفاوت در انعطاف پذیری ساختاری آنها [۶] و دیگری از نظر قابلیت کاربرد آنها بعنوان کاتالیست، ذخیره گاز، جداسازی، تبادل یون و الکترومغناطیس [۷-۱۴]. یکی از روشهایی که بطور گسترده برای سنتز این مواد بکار میرود، استفاده از روش هیدروترمال در حضور آمینهای چند عاملی آلی است. لیگندهای چند عاملی آلی نیتروژن دار مانند بی پیریدین [۱۵-۱۶] اتیلن دی آمین [۱۷-۱۸]، فنانترولین [۱۹-۲۰] و ... بصورت پل بین بلوکهای ساختمانی مولیدات آنها قرار گرفته و بعنوان عوامل جهت دهنده ساختاری برای تسهیل تشکیل شبکه های مختلف، بطور گسترده در ساختار مواد نانو هیبرید آلی - معدنی بکار میروند. این لیگاندها نه تنها بعنوان عوامل کوئوردیناسیون به فلزات واسطه بکار میروند بلکه با تشکیل برهم کنشهای بین مولکولی مانند پیوند هیدروژنی، باعث تشکیل شبکه های یک بعدی یا چند بعدی میشوند [۲۱-۲۴]. این ترکیبات معمولاً با روش هیدروترمال در حالت جامد و در دمای بالاتر از ۱۵۰ °C سنتز میشوند. مزیت روش هیدروترمال آن است که هموزن شیمیایی، خلوص مورفولوژی، شکل و فاز ترکیبها تحت شرایط معتدلی کنترل شده و در نتیجه نانو ساختارهایی با قابلیتهای مختلف مانند خواص الکتریکی بدست میآید.

مواد هیبرید آلی - معدنی تشکیل شده از مولیدین و ۴- سیانوپیریدین بیشتر از نظر نوع ساختار بلوری بررسی شده اند [۲۵]، 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 نانو کریستال های هیبرید آلی - معدنی با استفاده از نیکل سولفات، مولیدین تری اکسید و فاصله دهنده های ۴- سیانوپیریدین بکار رفته است. تاثیر عوامل موثر بر فرایند هیدروترمال و مقادیر pH بر روی مورفولوژی نانو کریستال ها و همچنین خواص لومینسانس آنها مورد بحث قرار گرفته است.

بخش تجربی

مواد و دستگاهها

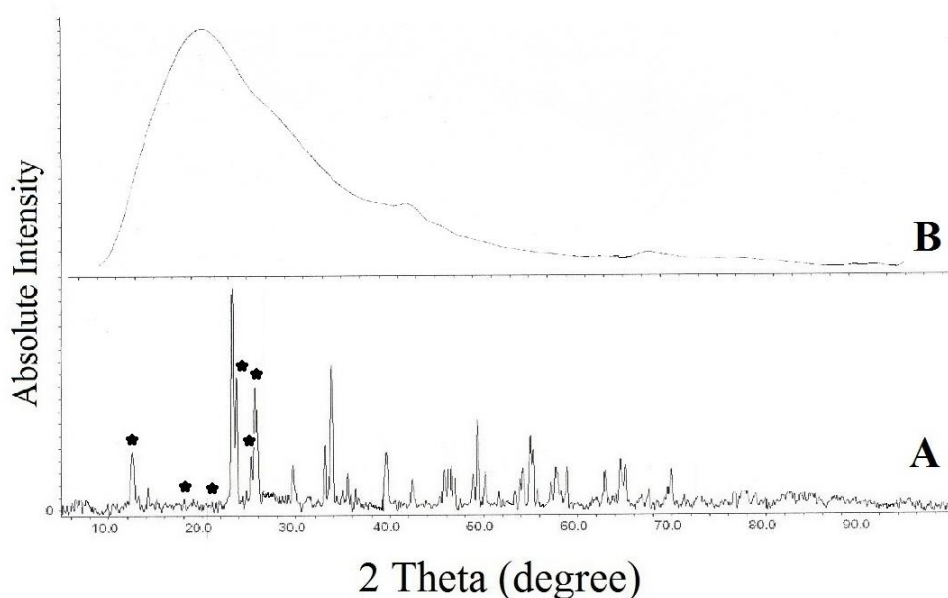
تمام مواد شیمیایی از شرکت مرک و آلد ریچ تهیه شده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته است. دستگاههای مورد استفاده در این پژوهش عبارتست از: (۱) دستگاه طیف سنجی FT-IR با مدل Perkin-Elmer 78، (۲) دستگاه پراش اشعه ایکس پودری (XRD) با مدل STOE-STADIP، (۳) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز عنصری (EDX) با مدل EM3200-KYKY، (۵) دستگاه طیف سنج فوتولومینسانس (PL) با مدل Perkin-Elmer، (۴) دستگاه آنالیز حرارتی - گرماسنجی تفاضلی - طیف سنج جرمی (TGA- DTA-MS) با مدل Bahr STA 503.

روش عمومی تهیه نانو پودرها

مخلوطی از نیکل سولفات ۶ آب (۰/۰۲۵ و ۰/۰۵۰ گرم)، مولیدین تری اکسید (۰/۰۱۴ گرم)، ۴- سیانوپیریدین (۰/۰۱۱ گرم) و آب (۱۰ گرم) با نسبت های مولی به ترتیب (۵۵۵۵:۱:۱:۲) و (۵۵۵۵:۱:۱:۲) در دمای اتاق بمدت ۳۰ دقیقه هم زده شدند. pH مخلوط بوسیله محلولهای آبی کلریدریک اسید و سود ۱ مولار دقیقاً در ۳ و ۴ و ۶ و ۸ و ۱۰ تنظیم شد. مخلوط به یک اتوکلاو استینلس استیل با لایه تفلونی (۲۵mL) منتقل شده و دما با سرعت ۵°C/۱۰min افزایش داده شد تا در دمای ۱۸۰°C ثابت گردید. پس از ۴ روز، دما با سرعت ۵°C/۱۰min کاهش داده شد تا به دمای اتاق برسد. در پایان واکنش، مقدار pH محلول تغییری نداشت. رسوب سیاه رنگ (با راندمان ۷۳/۱٪ بر اساس Ni) را صاف کرده، با آب مقطر شستشو داده شد و در دمای اتاق در دسیکاتور خشک شد. محصول دارای نقطه ذوب ۱۷۰°C و غیر قابل حل در آب و سایر حلالهای معمول می باشد.

بحث و نتیجه گیری

عوامل بسیاری بر تشکیل محصولات نانو کریستالی موثر است. این عوامل عموماً عبارتند از: نوع مواد اولیه، نسبت مولی، مقدار 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 150°C تا 200°C و زمان واکنش از ۲ تا ۶ روز بررسی شد و نهایتاً نتیجه گرفتیم که نانو کریستال های مناسب در دمای 180°C به مدت ۴ روز تشکیل میشوند. 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 بکار رفته است. شکل ۱ الگوهای پراش اشعه X پودرهای سنتزی را نشان می دهد که از سوسپانسیون مواد اولیه شامل نیکل سولفات ۶ آبه، مولیبدن تری اکسید، ۴- سیانوپیریدین و آب به روش هیدروترمال در pH ۳ و در دمای 180°C به مدت ۴ روز با نسبت های مولی مختلف Ni/Mo انجام شده است. با توجه به الگوهای پراش اشعه X مشاهده می شود که پودرهای سنتز شده از نسبت مولی Ni/Mo=0.96 (شکل B-۱) مواد اولیه کریستالهای آمورف تشکیل می دهند در حالیکه با نسبت مولی Ni/Mo=1.82 (شکل A-۱) نمونه کاملاً کریستالیزه می شود. بر این اساس میتوان نتیجه گرفت که غلظت ماده اولیه نیکل سولفات در سنتز نانوکریستالها موثر می باشد و آزمایشات بعدی در نسبت مولی Ni/Mo=1.82 جهت بررسی تاثیر pH بر تهیه نانوکریستالها انجام شده است.



شکل ۱- الگوهای پراش اشعه ایکس کریستالهای محصولاتی که به روش هیدروترمال از سوسپانسیون مواد اولیه با نسبتهای مولی

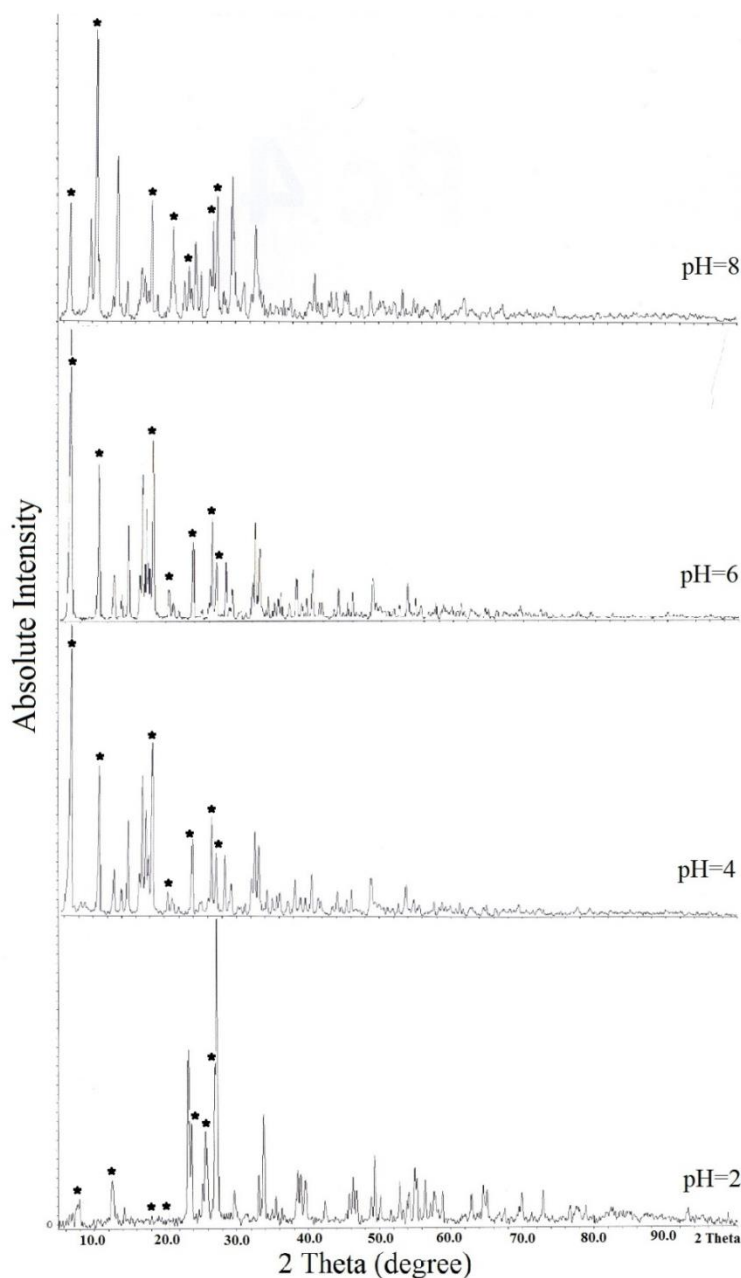
Ni/Mo=0.96 (B) و Ni/Mo=1.82 (A)

سنتز شده است.

شکل ۲ الگوهای پراش اشعه X نانوکریستال هایی که با نسبت مولی Ni/Mo=1.82 سنتز شده اند را در pH های مختلف نشان می دهد. نانوکریستالهای حاصل در pH های کمتر از ۸ از ۲ فاز تشکیل شده است. اولین فاز، فاز Nickel bis(p-cyanopyridine) [NiC₁₂H₈N₄] مربوط به JCPDS No. 00-025-1554 است و دومین فاز، فاز NiMoO₄ مربوط به JCPDS No. 00-031-0902 است (جهت تفکیک بهتر، فقط پیکهای فاز Nickel bis(p-cyanopyridine) با علامت * در شکل ۲ مشخص شده است و بقیه پیکها مربوط به فاز NiMoO₄ می باشد). فاز Nickel bis(p-cyanopyridine) در pH های ۴، ۶ و ۸ مونوکلینیک است که اولین پیک بلند آن در $2\theta \approx 6.974^{\circ}$ ، دومین پیک بلند در $2\theta \approx 18.356^{\circ}$ و سومین پیک بلند در $2\theta \approx 10.879^{\circ}$ مشاهده می شوند. در pH ۲ فاز NiMoO₄، فاز غالب است که اولین پیک بلند آن در $2\theta \approx 27.304^{\circ}$ ، دومین پیک بلند در $2\theta \approx 23.332^{\circ}$ و سومین پیک بلند در $2\theta \approx 33.762^{\circ}$ مشاهده می شوند. پیک های کوچکی که در 2θ بیشتر از ۳۰ مشاهده میشوند مربوط به پیکهای پراش فاز NiMoO₄ می باشند. اورلپ کوچکی در پیکهای این دو فاز مشاهده میشود.

با افزایش pH از ۲ به ۴ و ۶ شدت پیکهای پراش فاز Nickel bis(p-cyanopyridine) افزایش می یابد و در مقابل شدت پیکهای پراش فاز NiMoO₄ کاهش می یابد. در pH ۸ شدت پیک های فاز Nickel bis(p-cyanopyridine) مجدداً کمی کاهش یافته و نهایتاً

در pH ۱۰ محصولی آمورف حاصل می شود. نتایج پیشنهاد میکنند که شرایط pH خنثی یا قلیایی کم برای تشکیل فاز Nickel bis(p-cyanopyridine) مطلوبتر است در حالیکه فاز NiMoO_4 در شرایط اسیدی بهتر تشکیل میشود.



شکل ۲- الگوهای پراش اشعه X نانوکریستالهایی که با نسبت مولی $\text{Ni}/\text{Mo}=1.82$ در pH های مختلف سنتز شده اند (پیکهای فاز Nickel bis(p-cyanopyridine) با علامت * مشخص شده است).

میانگین سایز کریستالها بوسیله معادله شرر (رابطه ۱) تخمین زده می شود.

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta$$

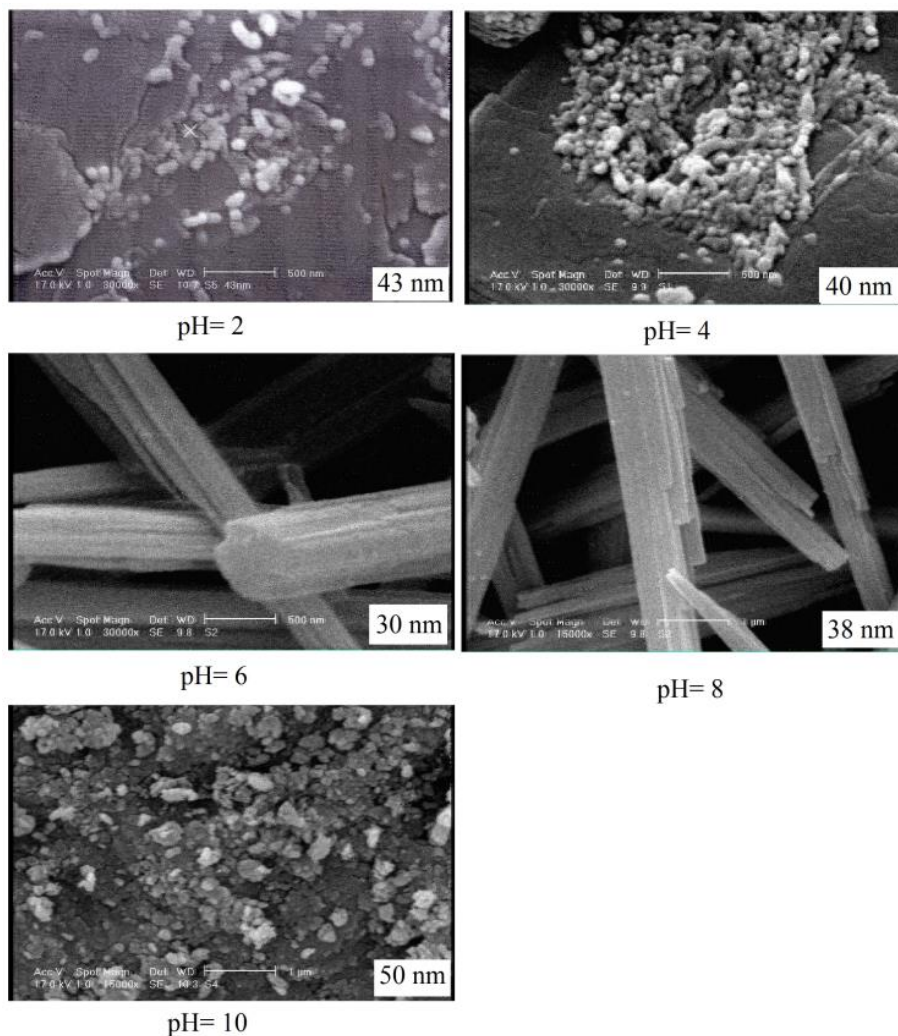
(رابطه ۱)

در این رابطه، D قطر متوسط دانه ها (بر حسب نانومتر)، λ طول موج اشعه $CuK\alpha$ برابر با $1/54060$ (بر حسب نانومتر)، β عرض پیک در نصف ارتفاع (بر حسب رادیان) و θ زاویه پراش براگ (بر حسب رادیان) است. نتایج شدیدترین ۵ پیک پراش در pH های مختلف از رابطه شرر حساب شده و در جدول ۱ درج شده است. بر اساس این رابطه میانگین سایز نانوکریستال ها در pH های مختلف در محدوده nm ۳۶-۵۵ بدست آمده است. نتایج الگوهای XRD نشان می دهند که تغییر pH تاثیر ویژه و مشخصی بر سایز کریستال ها ندارد.

جدول ۱- قطر متوسط شدیدترین ۵ پیک پراش نانوکریستال های تهیه شده در pH های مختلف

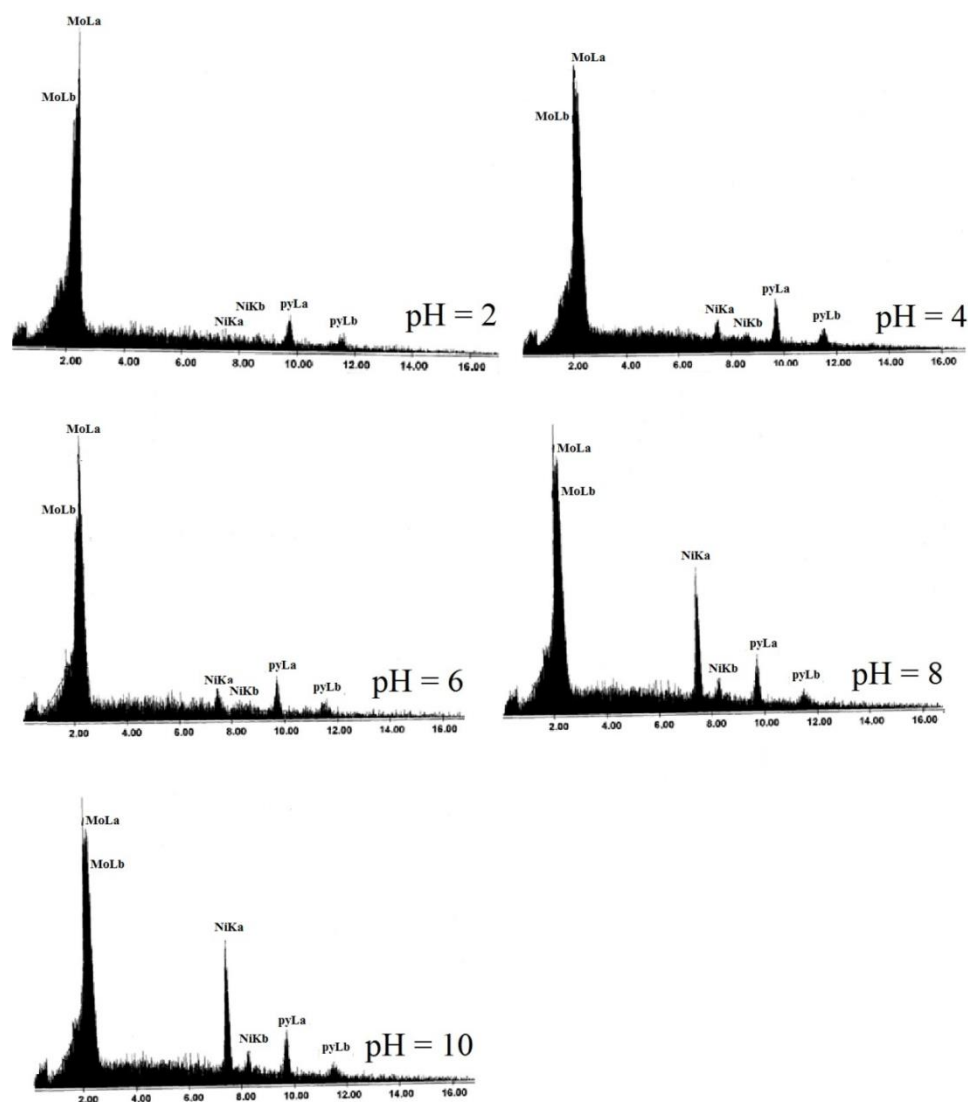
شماره پیک	$D_{(pH=2)}$ (nm)	$D_{(pH=4)}$ (nm)	$D_{(pH=6)}$ (nm)	$D_{(pH=8)}$ (nm)
۱	۴۶/۱۶	۴۹/۰۰	۵۳/۹۲	۴۹/۱۲
۲	۴۵/۸۰	۴۱/۹۳	۴۵/۴۳	۴۱/۶۸
۳	۵۵/۳۵	۴۱/۵۸	۴۵/۰۶	۴۲/۸۰
۴	۵۳/۷۰	۵۰/۲۵	۴۹/۴۵	۵۵/۴۱
۵	۳۶/۶۶	۳۸/۷۸	۴۱/۸۷	۴۵/۴۳

شکل ۳ میکروگرافهای SEM کریستال هایی را نشان میدهد که با نسبت مولی $Ni/Mo=1.82$ در pH های مختلف تهیه شده است. نتایج نشان میدهند که مورفولوژی کریستال ها در pH های مختلف تغییر میکند. مورفولوژی نانو کریستال ها در pH های ۲ و ۴ و ۱۰ بصورت کروی (spherical) با سایز nm ۴۰-۵۰ و در pH ۶ و ۸ بصورت لوله ای (wire) با سایز nm ۳۰-۳۸ است، بنابراین کوچکترین سایز کریستالها در pH ۶ (۳۰ nm) مشاهده می شود.



شکل ۳- میکروگرافهای SEM کریستال هایی که با نسبت مولی $Ni/Mo=1.82$ در pH های مختلف تهیه شده است.

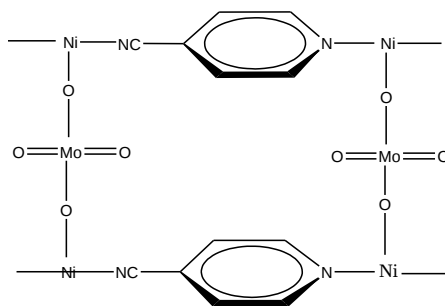
شکل ۴ طیف های آنالیز عنصری EDX محصولات در pH های ۱۰-۲ را نشان می دهد و حضور عناصر Ni, Mo و گروه آلی -CN-py را در هر دو فاز تأیید میکند.



شکل ۴- طیف های آنالیز عنصری EDX محصولات در pH های ۲ تا ۱۰

در جدول ۲ درصد ها و نسبت های وزنی حاصل از آنالیز عنصری EDX نانوکریستال های حاصل از pH های ۲-۱۰ درج شده است. نتایج حاصل از جدول نشان می دهند که با افزایش مقدار pH بوضوح نسبت درصد های وزنی Ni/Mo افزایش می یابد. نسبت Ni به Mo در pH های ۴ و ۶ به ترتیب تقریباً ۱ به ۴ و ۱ به ۳/۵ بدست آمده است، بنابراین میتوان نتیجه گرفت که نانوکریستال های تهیه شده در pH ۶ بهینه بوده و با ساختار ارائه شده در شکل ۵ مطابقت دارد.

جدول ۲- درصدها و نسبت های وزنی حاصل از آنالیز عنصری EDX محصولات در pH های ۲ تا ۱۰					
pH	۲	۴	۶	۸	۱۰
Mo (Wt %)	۲۶/۸۶	۱۵/۶۱	۱۶/۹۸	۱۵/۰۲	۶/۰۳
Ni (Wt %)	۱/۳۷	۴/۰۱	۴/۹۵	۱۷/۹۹	۵۰/۰۱
4-CN-py (Wt %)	۷۰/۱۴	۸۱/۰۵	۷۷/۷۷	۶۷/۰۸	۴۵/۸۹
Ni/Mo	۰/۰۵	۰/۲۶	۰/۲۹	۱/۲۰	۸/۲۹
Ni/4-CN-py	۰/۰۲	۰/۰۵	۰/۰۶	۰/۲۷	۱/۰۹

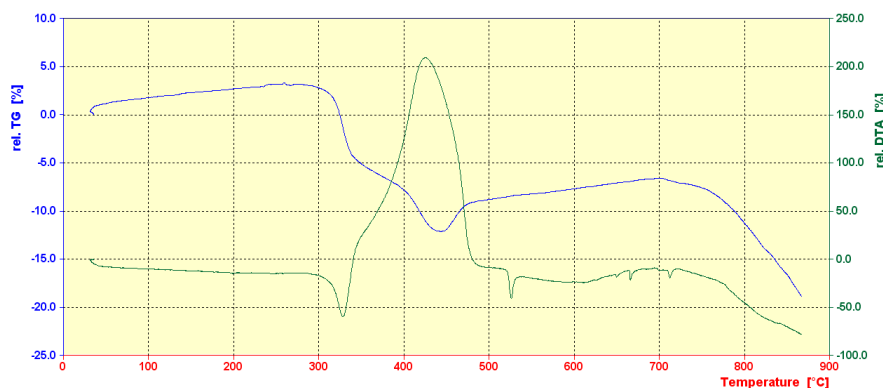


شکل ۵: ساختار پیشنهادی نانو کریستال تهیه شده در pH ۶

طیف IR ترکیبات حاصل از pH های ۲-۱۰ (جدول ۳) نوارهای مربوط به ارتعاشات کششی آب را در محدوده $3393-3741 \text{ cm}^{-1}$ ، C-N در محدوده $1238-1288 \text{ cm}^{-1}$ و C=C حلقه 4-CN-py را در محدوده $1508-1516 \text{ cm}^{-1}$ نشان می دهند. نوارهای ارتعاشات کششی Ni-N در محدوده $517-587 \text{ cm}^{-1}$ و Ni-O در محدوده $426-492 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده میشوند. ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه MoO_2 در حدود 800 و 950 cm^{-1} شناسایی شدند. طیف های IR نانوکریستالهای تهیه شده در pH ۴ و ۶ دارای نوارهای تقریباً یکسانی می باشند که نشان دهنده ساختار یکسان آنها در این دو pH است.

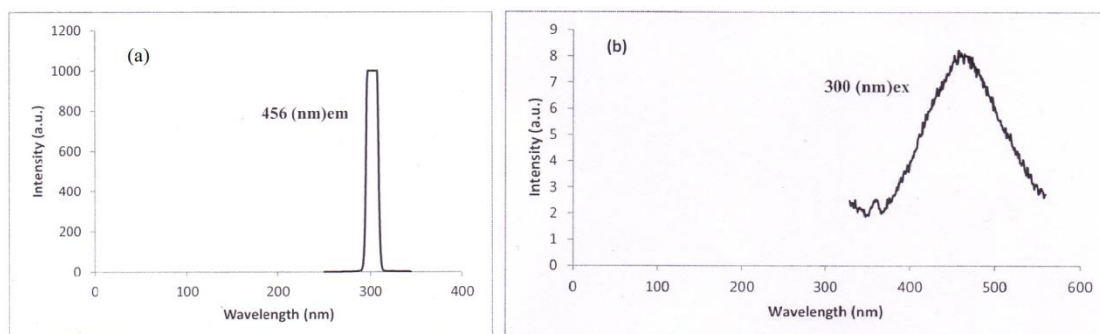
جدول ۳- نتایج حاصل از طیف IR نمونه های سنتز شده در pH های اندازه گیری شده					
گروههای عاملی	pH = ۲	pH = ۴	pH = ۶	pH = ۸	pH = ۱۰
$V_{(C=C)}$	۱۵۰۸/۸۹	۱۵۰۹/۸۵	۱۵۰۹/۸۸	۱۵۱۶/۲۲	۱۵۰۸/۷۷
$V_{(C-N)}$	۱۲۸۸/۰۳	۱۲۵۳/۰۸	۱۲۸۸/۰۹	۱۲۳۸/۹۹	۱۲۶۸/۷۷
$V_{(OH)}$	۳۷۴۱/۳۲	۳۴۲۰/۴۳	۳۴۲۵/۹۳	۳۳۹۳/۸۷	۳۶۳۵/۵۶
	۸۱۶/۰۸	۸۶۷/۴۳	۸۶۶/۳۷	۸۸۴/۱۲	۸۶۶/۱۱
$V_{(MoO_2)}$	و	و	و	و	و
	۹۶۱/۴۶	۹۲۰/۸۳	۹۲۰/۳۴	۹۶۶/۷۱	۹۳۲/۰۸
$V_{(Ni-O)}$	۴۸۴/۴۴	۴۹۲/۲۲	۴۹۱/۰۱	۴۸۸/۷۷	۴۲۶/۰۱
$V_{(Ni-N)}$	۵۸۷/۰۴	۵۶۲/۴۶	۵۶۱/۳۳	۵۸۴/۳۲	۵۱۷/۰۱

شکل ۶ آنالیز وزن سنجی حرارتی TGA و DTA نانوکریستال تهیه شده در pH ۶ را نشان میدهد. نمودار TGA محصول حاصل با سرعت گرمادهی $5^\circ \text{C} / \text{min}$ در اتمسفر هوا شامل دو مرحله کاهش وزنی است. اولین کاهش وزنی ۱۹/۷۶٪ در محدوده دمایی $328-304^\circ \text{C}$ مربوط به ترک مولکولهای آب کوئوردینه شده است که با پیک گرماگیر $328/86^\circ \text{C}$ DTA مطابقت دارد. دومین کاهش وزنی ۴۲/۳۷٪ در محدوده دمایی $344-467^\circ \text{C}$ همراه با دکامپوز شدن لیگند 4-CN-py و ساختار کمپلکس است که با پیک گرمای $425/31^\circ \text{C}$ DTA تائید میگردد.



شکل ۶- آنالیز وزن سنجی گرمایی (TGA-DTA) نانوکریستال تهیه شده در pH ۶

طیف نشری و جذبی نانو کریستال های تهیه شده در pH ۶ در حالت جامد و در دمای اتاق در شکل ۷ نشان داده شده است. نانو کریستالهای حاصل فوتولومینسانس شدیدی را با ماکزیمم نشری در طول موج ۴۵۶ nm بر اساس برانگیختگی در طول موج ۳۰۰ nm نشان میدهد که این نوار میتواند به نشر انتقال بار LMCT نسبت داده شود و نتیجه میگیریم که این ترکیب جزو مواد فوتولومینسانس می باشد.



شکل ۷- طیف جذبی (a) و نشری (b) نانو کریستال تهیه شده در pH ۶

نتیجه گیری

ترکیب نانوهیبرید آلی-معدنی جدید با استفاده از نیکل سولفات، مولیبدن تری اکسید و فاصله دهنده های ۴- سیانوپیریدین تحت شرایط هیدروترمال سنتز شده است. این ترکیب نشان میدهد که میتوان گروه معدنی MoO_4 را بطور کوالانسی به کمپلکس های فلزات واسطه ای مانند Ni-CN-py متصل نمود. در طی فرایند سنتز مشاهده شد که نسبت های مولی Ni/Mo، مقادیر pH، دما و زمان واکنش بطور موثری بر روی مورفولوژی و نانوساختار کریستال های نهایی تاثیر می گذارند. بر اساس الگوهای XRD نانو پودرهای حاصل فازهای مختلفی نشان می دهند که در pH ۴، ۶ و ۸ در فاز Nickel bis(p-cyanopyridine) مونوکلینیک کریستالیزه می شوند اما در pH ۲ و ۱۰ چنین فازی مشاهده نمی شود. سایز ذرات با افزایش pH و ثابت نگاه داشتن سایر پارامترها افزایش می یابد و ذراتی با سایز بزرگتر از ۳۰ nm تشکیل می دهند. نتایج نشان می دهند کریستالیزاسیون نانو پودرهای حاصل در pH خنثی و یا قلیایی کم انجام میشوند. طیف فوتولومینسانس، ویژگیهای نوری نانوکریستال های سنتزی را تأیید می کند که به تفاوت انرژی بین نوارهای ظرفیت و هدایت وابسته است. PL در دمای اتاق نشری در طول موج ۴۵۶ nm را حاصل از برانگیختگی در طول موج ۳۰۰ nm نشان می دهد. قرارگیری گروههای 4-CN-py بصورت پل بین گونه های معدنی، باعث افزایش سختی ساختار و در نتیجه مشاهده نشر فلئورسان می شود.

منابع و مراجع

- [1] Samiey, B., Cheng, C-H., Wu, J. (2014). "Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review." *Materials*. 7, 2, 673-726.
- [2] Yaghi, O. M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., Kim, J. (2003). "Reticular synthesis and the design of new materials." *Nature*, 423, 705-714.
- [3] Sanchez, C., Julia'n, B., Belleville, P., Popall, M. (2005). "Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites." *J. Mater. Chem.*, 15, 3559-3592.
- [4] Wang, Y., Yu, J. H., Du, Y., Shi, Z., Zou, Y. C., Xu, R. R. (2002). "Hydrothermal synthesis and characterization of a new inorganic-organic hybrid layered zinc phosphate-phosphite ($(C_6H_{15}N_2)_2Zn_4(PO_4)_2(HPO_3)_2$)." *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 21, 4060-4063.
- [5] Lin, Z. E., Yao, Y. W., Zhang, J., Yang, G. Y. (2002). "Synthesis and structure of a novel open-framework zincophosphate with intersecting three-dimensional helical channels." *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 24, 4527-4528.
- [6] Khlobystov, A. N., Blake, A. J., Champness, N. R., Lemenovskii, D. A., Majouga, A. G., Zyk, N. V., Schroder, M. (2001). "Supramolecular design of one-dimensional coordination polymers based on silver(I) complexes of aromatic nitrogen-donor ligands." *Coordination Chemistry Reviews*, 222, 1, 155-192.
- [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." *Chem. Mater.*, 17, 23, 5837-5842.
- [8] 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." *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 21, 2819-2822.
- [9] Kuznicki, S.M., Bell, V.A., Nair, S., Hillhouse, H.W., Jacubinas, R.M., Braunbarth, C.M., Toby, B.H., Tsapatsis, M. (2001). "A titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecules." *Nature (London)*, 412, 6848, 720-724.
- [10] Clearfield, A. (2000). "Inorganic Ion Exchangers, Past, Present, and Future." *Solvent. Extr. Ion Exc.*, 18, 4, 655-678.
- [11] Coronado, E., Galan-Mascaros, J. R., Gimenez-Saiz, C., Gomez-Garcia, C. J., Martinez-Ferrero, E., Almeida, M., Lopes, E. B., Capelli, S. C., Llusar, R. M. (2004). "New conducting radical salts based upon Keggin-type polyoxometalates and perylene." *J. Mater. Chem.*, 14, 12, 1867-1872.
- [12] Coronado, E., Gimenez-Saiz, C., Gomez-Garcia, C. J., Capelli, S. C. (2004). "Metallic Conductivity Down to 2 K in a Polyoxometalate-Containing Radical Salt of BEDO-TTF." *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 23, 3022-3025.
- [13] Shi, Z., Peng, J., Gomez-Garcia, C. J., Benmansour, S., Gu, X. (2006). "Influence of metal ions on the structures of Keggin polyoxometalate-based solids: Hydrothermal syntheses, crystal structures and magnetic properties." *J. Solid State Chem.*, 179, 1, 253-265.
- [14] Clemente-Juan, J. M., Coronado, E. (1999). "Magnetic clusters from polyoxometalate complexes." *Coordination Chemistry Reviews*, 193-195, 361-394.

- [15] Zhong Lu, C., Wu, C-De, Zhuang, H. H., Huang, J. S. (2002). "Three Polymeric Frameworks Constructed from Discrete Molybdenum Oxide Anions and 4,4'-bpy-Bridged Linear Polymeric Copper Cations." *Chem. Mater.*, 14, 6, 2649–2655.
- [16] Shi, Z., Feng, S. H., Gao, S., Zhang, L. R., Yang, G. Y., Hua, J. (2000). "Inorganic–Organic Hybrid Materials Constructed from $[(VO_2)(HPO_4)]_\infty$ Helical Chains and $[M(4,4'-bpy)_2]^{2+}$ (M=Co, Ni) Fragments." *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 13, 2325–2327.
- [17] 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 $[Cd(en)_3]MoO_4$." *J. Mol. Struct.*, 741, 1–3, 31–35.
- [18] Duan, L-M., Xu, J-Q., Xie, F-T., Cui, X-B., Ding, H., Song, J-F. (2005). "Synthesis and characterization of a new compound based on mixed Mo/V polyoxometalates connected and modified by $[Ni(en)_2]^{+2}$ groups." *Mendeleev Commun.*, 15, 2, 79–80.
- [19] 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 Sci.*, 11, 1, 43–48.
- [20] 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." *J. Mol. Struct.*, 967, 1–3, 15–19.
- [21] 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 of $[\{Ce(DMF)_4(H_2O)_3\} \{Ce(DMF)_4(H_2O)_4\} (P_2W_{18}O_{62})] \cdot H_2O$ and $[\{La(DMF)_6(H_2O)\} \{La(DMF)_{4.5}(H_2O)_{2.5}\} (P_2W_{18}O_{62})]$." *Cryst. Growth Des.*, 4, 2, 241–247.
- [22] Dolbecq, A., Mialane, P., Lisnard, L., Marrot, J., Secheresse, F. (2003). "Hybrid Organic–Inorganic 1D and 2D Frameworks with ϵ -Keggin Polyoxomolybdates as Building Blocks." *Chem. Eur. J.*, 9, 12, 2914–2920.
- [23] Burkholder, E., Zubieta, J. (2004). "A two-dimensional bimetallic oxide constructed from ζ -octamolybdate clusters and Ag (I)-tpyprz cationic polymer components (tpyprz = tetra-2-pyridylpyrazine)." *Solid State Sci.*, 6, 12, 1421–1428.
- [24] Bu, W-M., Ye, L., Yang, G-Y., Gao, J-S., Fan, Y-G., Shao, M-C., Xu, J-Q. (2001). "One- and two-dimensional framework materials constructed from the mixed Mo/V tetra-capped Keggin structure clusters and $M(en)_2$ (M=Ni, Cu) complexes groups." *Inorg. Chem. Commun.*, 4, 1, 1–4.
- [25] Hagrman, D., Hagrman, P., Zubieta, J. (2000). "Polyoxomolybdate clusters and copper–organonitrogen complexes as building blocks for the construction of composite solids." *Inorg. Chim. Acta*, 300–302, 212–224.