

Preparation and evaluation of bismuth oxide nanoparticles by thermal degradation of metal organic framework

Negar Motakef Kazemi

Assistant Professor, Department of Medical Nanotechnology, Faculty of Advanced Sciences and Technology, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Abstract

Background: Metal-organic frameworks have great application potential due to high pore volume, regular pore network, high surface area, simultaneous presence of organic and inorganic groups. Nowadays preparation of metal oxide nanoparticles is developed by thermal degradation of metal-organic frameworks. The aim of this study was to prepare bismuth oxide nanoparticles by thermal degradation method to remove organic section from metal-organic framework based on bismuth metal.

Materials and methods: Bismuth oxide nanoparticles were investigated by X-ray diffraction (XRD) for determination of the crystalline structure, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) for investigation of functional groups, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for study of size and shape, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) to confirm the chemical composition, and diffuse reflection spectroscopy (DRS) to determine ultraviolet absorption and band gap energy. The antibacterial activity of these nanoparticles was evaluated against *Salmonella* as Gram-negative bacteria and *Staphylococcus aureus* as Gram-positive bacteria.

Results: Bismuth oxide nanoparticles were prepared in a spherical shape and uniformly with crystal structure by the thermal degradation method of metal-organic framework based on bismuth metal. The potential applications of these nanoparticles can expand the advancement in the field of medical science.

Conclusion: The results indicate that bismuth oxide nanoparticles have UV-blocking and antibacterial activity and can have good potential for various applications especially in medical, pharmaceutical, nutritional, and cosmetic fields.

Keywords: *Metal-organic framework, Bismuth oxide nanoparticles, Thermal degradation, Antibacterial, UV-blocking.*

Cited as: Motakef Kazemi N. Preparation and evaluation of bismuth oxide nanoparticles by thermal degradation of metal organic framework. Medical Science Journal of Islamic Azad University, Tehran Medical Branch 2021; 31(3): 259-265.

Correspondence to: *Negar Motakef Kazemi*

Tel: +98 2122006660

E-mail: motakef@iaups.ac.ir

ORCID ID: 0000-0002-2161-2941

Received: 1 Dec 2019; **Accepted:** 18 Apr 2020

تهیه و ارزیابی نانوذرات اکسید بیسموت توسط تخریب حرارتی چارچوب فلز-آلی

نگار معتکف کاظمی

استادیار، گروه نانوفناوری پزشکی، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده

سابقه و هدف: چارچوب‌های فلز-آلی به دلیل حجم حفره بالا، شبکه حفره منظم، مساحت سطح بالا، حضور همزمان گروه‌های آلی و معدنی پتانسیل کاربردی گسترده دارند. امروزه تهیه نانوذرات اکسید فلزی با روش تخریب حرارتی چارچوب‌های فلز-آلی گسترش یافته است. هدف از این تحقیق تهیه نانوذرات اکسید بیسموت با روش تخریب حرارتی برای حذف بخش آلی از چارچوب فلز-آلی بر پایه فلز بیسموت بود.

روش بررسی: نانوذرات اکسید بیسموت توسط پراش پرتو ایکس (*XRD*) برای تعیین ساختار بلوری، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (*FTIR*) برای ارزیابی گروه‌های عاملی، میکروسکوپ الکترونی روبشی (*SEM*) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (*TEM*) برای مطالعه اندازه و شکل، طیف‌سنجی توزیع انرژی پرتوی ایکس (*EDS*) برای بررسی ترکیب شیمیایی، و طیف‌سنجی بازتاب انتشاری (*DRS*) جهت تعیین جذب اشعه ماوراء بنفش و گاف انرژی بررسی شدند. فعالیت ضدباکتری این نانوذرات علیه باکتری گرم منفی سالمونلا تیفی موریوم و گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس ارزیابی شد.

یافته‌ها: نانوذرات بلوری اکسید بیسموت به صورت کروی شکل و یکدست توسط روش تخریب حرارتی چارچوب فلز-آلی بر پایه فلز بیسموت تهیه شد. کاربردهای بالقوه این نانوذرات می‌تواند باعث گسترش کاربردهای حوزه علوم پزشکی شود.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات اکسید بیسموت دارای سدکنندگی اشعه ماوراء بنفش و فعالیت ضدباکتری هستند و می‌توانند پتانسیل خوبی برای کاربردهای مختلف به ویژه در زمینه‌های پزشکی، دارویی، غذایی، و آرایشی و بهداشتی داشته باشند.

واژگان کلیدی: چارچوب فلز-آلی، نانوذرات اکسید بیسموت، تخریب حرارتی، ضدباکتری، سدکنندگی اشعه ماوراء بنفش.

مقدمه

نانوفناوری به دلیل پتانسیل کاربردی گسترده و مزایای بالقوه در زمینه‌های مختلف مورد توجه است. نانومواد به دلیل اندازه کوچک و نسبت بالا سطح به حجم دارای خواص منحصر به فرد هستند (۱). نانوذرات اکسید فلزی به دلیل خواص فیزیکی شیمیایی منحصر به فرد مورد توجه پژوهشگران هستند (۲). در این میان اکسید بیسموت یک

کاندید خوب اکسیدهای فلزی با کاربردهای متنوع است (۵-۳). خواص ویژه این نانوذرات می‌تواند باعث گسترش کاربرد در حوزه‌های زیستی و پزشکی شود (۸-۶). به عنوان مثال کاربرد نانوذرات اکسید بیسموت در پرتودرمانی سرطان، رادیوتراپی و تصویربرداری باعث ارتقاء سطح علوم پزشکی و کیفیت درمان شده است (۱۲-۹). اکسید بیسموت با توجه به شرایط دمایی پلی‌مورف‌های مختلف دارد (۱۳، ۱۴). نانو ساختارهای بیسموت را می‌توان با روش‌های مختلف مانند محلولی، احتراق محلول، حلال گرمایی، آب گرمایی، میکروویو، و سل-ژل، پیرولیز، و تجزیه حرارتی تهیه کرد (۲۲-۱۵). به تازگی روش تخریب حرارتی چارچوب فلز-آلی

آدرس نویسنده مسئول: تهران، گروه نانوفناوری پزشکی، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، نگار معتکف کاظمی (email: motakef@iaups.ac.ir)

ORCID ID: 0000-0002-2161-2941

تاریخ دریافت مقاله: ۹۸/۹/۱۰

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۹/۱/۳۰

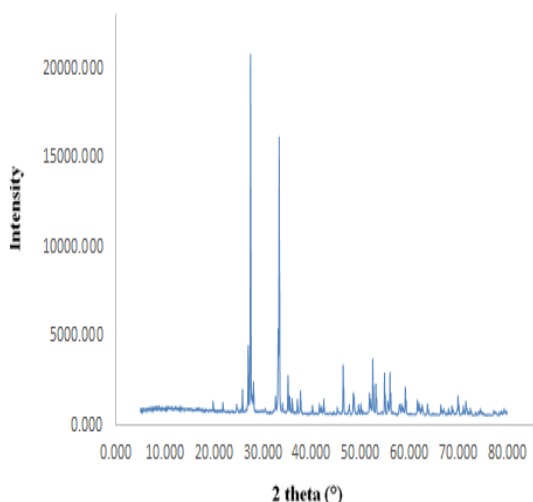
روش تهیه

چارچوب فلز-آلی بر پایه بیسموت از مخلوط کردن نمک نیترات بیسموت (۰,۱۴۵ گرم، ۰,۳ میلی مول)، در ۲,۵ میلی لیتر حلال DMF در حضور هیدروکسید سدیم (۰,۰۲۴ گرم، ۰,۶ میلی مول) و سپس افزودن لیگاند BDC (۰,۲۴۹ گرم، ۱,۵ میلی مول) در ۲,۵ میلی لیتر حلال DMF با روش حلال گرمای در دمای 100°C به مدت ۳ ساعت تهیه شد (۲۹). پودر نهایی ابتدا صاف و سپس سه بار با حلال DMF شستشو شد تا مواد اولیه بدون واکنش خارج شوند و در نهایت خشک شد. نانوذرات اکسید بیسموت توسط تخریب حرارتی چارچوب فلز-آلی در کوره با دمای 550°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت تهیه شد.

یافته‌ها

پراش پرتو ایکس

ساختار بلوری نانوذرات اکسید بیسموت توسط پراش پرتو ایکس در دو تا ۱۰ تا ۸۰ بررسی شد (شکل ۱). بر اساس این نتایج پیک‌های مشخصه با الگوی استاندارد نانوذرات آلفا-اکسید بیسموت ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) با شماره (JCPD 41-1449) تطابق دارد.



شکل ۱. طیف XRD نانوذرات اکسید بیسموت

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری

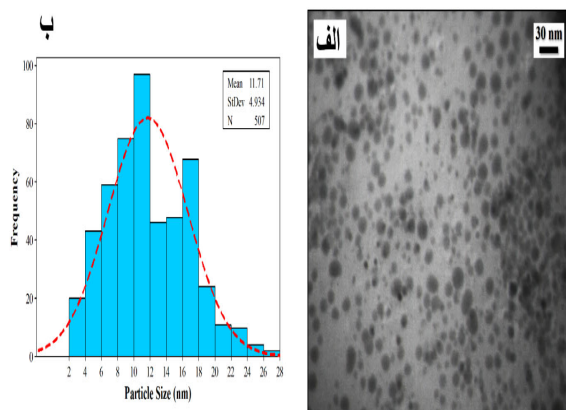
طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه محدوده طیفی در گستره طول موج $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ با استفاده از سیستم تداخل سنج و تجزیه و تحلیل نتایج جهت بررسی و شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در نانوذرات اکسید بیسموت استفاده شد (شکل ۲). پیک په‌ن در cm^{-1} ۳۴۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی گروه O-H و پیک در

به‌عنوان روشی جدید برای سنتز نانوذرات اکسید فلزی مورد توجه قرار گرفته است (۲۳، ۲۴).

چارچوب‌های فلز-آلی به‌عنوان دسته‌ای جدید از پلیمرهای کوئوردیناسیونی و ترکیب‌های بلوری معدنی-آلی متخلخل هستند (۲۵، ۲۶). این سامانه‌های نامحدود با خود تجمعی واحدهای سازنده لیگاندهای آلی و یون‌ها یا کلاسترهای فلزی تشکیل شده و به سرعت رشد می‌کنند (۲۷). پیوند بین فلز و لیگاند کووالانسی کوئوردیناسی "داتیو" است و نتیجه الکترون دهنده‌گی زوج الکترون آزاد لیگاند به عنوان باز لوئیس (دهنده جفت الکترون) به کاتیون فلزی به عنوان اسید لوئیس (گیرنده جفت الکترون) و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک بین فلز مرکزی با بار مثبت و لیگاند قطبی شده با بار منفی است. رشد پلیمر توسط برهم‌کنش‌های ضعیف غیرکووالانسی مانند هیدروژنی، واندروالسی، پای-پای ($\pi\text{-}\pi$)، فلز-فلز، آروماتیک-فلز، و آروماتیک-آروماتیک انجام می‌شود (۲۸). در این پژوهش نانوذرات اکسید بیسموت با روش تخریب حرارتی چارچوب فلز-آلی بر پایه فلز بیسموت سنتز شده و سپس با حذف لیگاندهای آلی تهیه و اثرات سد کنندگی اشعه ماوراء بنفش و ضدباکتری ارزیابی شدند.

مواد و روشها

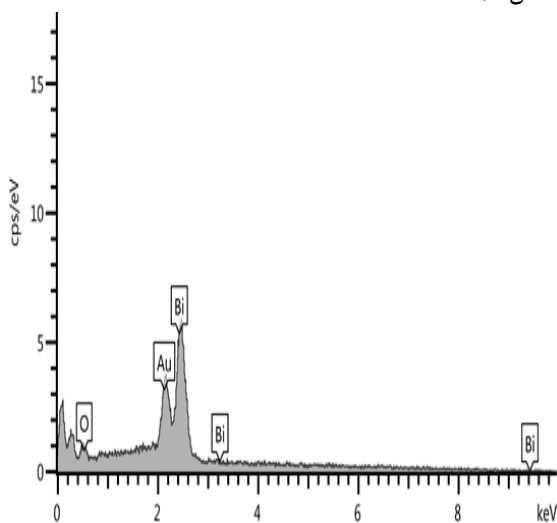
نیترات بیسموت ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, Merck) و لیگاند بنزن ۱ و ۴ دی کربوکسیلیک اسید (BDC, Merck) برای تأمین مرکزهای فلزی و پل‌های اتصال دهنده چارچوب فلز-آلی بر پایه بیسموت به ترتیب و حلال دی متیل فرمامید (DMF, Merck) استفاده شد. ساختار بلوری توسط پراش پرتو ایکس با دستگاه مدل فیلیپس-فرانسه با لامپ مس بررسی شد. طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه پرکین‌المر-آمریکا توسط قرص KBr در دمای اتاق جهت بررسی گروه‌های عاملی استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل فیلیپس XL300 - هلند و میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل Zeiss-EM10C-100 KV - آلمان برای بررسی شکل و اندازه استفاده شد. تجزیه و تحلیل اجزای نمونه توسط طیف‌سنجی توزیع انرژی پرتوی ایکس مدل TE-MIRA3 - SCAN ارزیابی شد. طیف‌سنجی بازتاب انتشاری برای بررسی جذب اشعه ماوراء بنفش و تعیین گاف انرژی استفاده شد (UV2550, Shimadzu). فعالیت ضدباکتری با روش انتشار دیسک با ارائه قطر هاله عدم رشد علیه باکتری گرم منفی *سالمونلا تیفی* موریموم ATCC 9270 و گرم مثبت *استافیلوکوکوس اورئوس* ATCC 6538 مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۴. الف) TEM نانوذرات اکسید بیسموت با اسکل ۳۰ nm (ب) هیستوگرام توزیع اندازه ذرات

طیف‌سنجی توزیع انرژی پرتوی ایکس

آنالیز طیف‌سنجی توزیع انرژی پرتوی ایکس برای بررسی ترکیب شیمیایی و خلوص نمونه با تاباندن شعاع الکترون به سطح نمونه و تهییج عنصرهای موجود در سطح نمونه صورت می‌گیرد. هر عنصر اشعه ایکس خفیفی با انرژی خاصی که مشخصه آن عنصر است از خود متصاعد می‌کند. نتایج آنالیز EDS پیک‌های عنصر بیسموت در انرژی حدود ۲،۴ و ۳،۲، ۸،۱۰ (keV) و اکسیژن را نشان می‌دهد (شکل ۵).

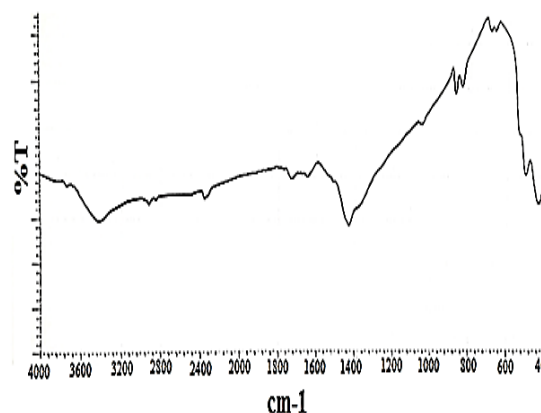


شکل ۵. طیف EDS نانوذرات اکسید بیسموت

طیف‌سنجی بازتاب انتشاری

طیف جذب DRS نانوذرات اکسید بیسموت در محدوده ۲۰۰-۴۰۰ نانومتر جهت تعیین خواص محافظتی این نانوذرات در برابر اشعه ماوراء بنفش بررسی و خواص

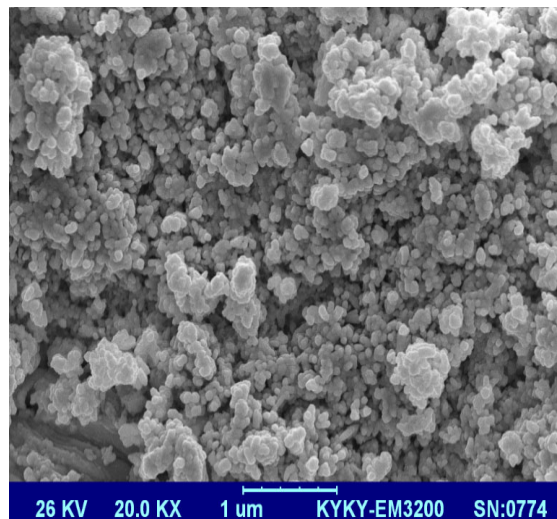
طول موج 1400 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات C-O حلال است. پیک در محدوده طول موج $505-435 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند Bi-O است.



شکل ۶. طیف FTIR نانوذرات اکسید بیسموت

میکروسکوپ الکترونی روبشی

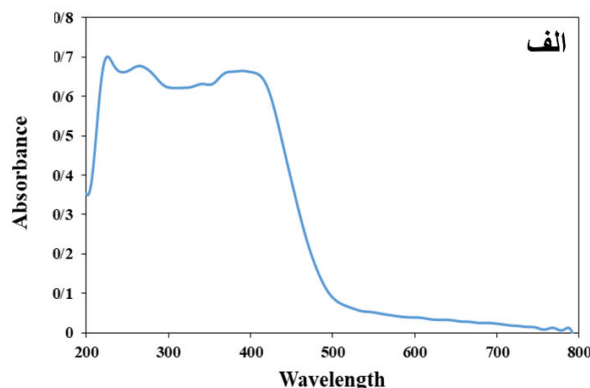
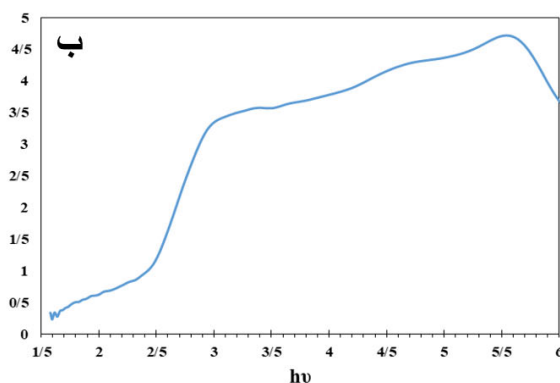
میکروسکوپ الکترونی روبشی برای بررسی شکل و اندازه نانوذرات استفاده شد (شکل ۳). نانوذرات اکسید بیسموت نهایی به صورت کروی شکل و یکدست با اندازه میانگین قطر ۴۰ nm هستند.



شکل ۳. تصویر SEM نانوذرات اکسید بیسموت

میکروسکوپ الکترونی عبوری

در پژوهش حاضر شکل و اندازه نانوذرات اکسید بیسموت توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری نیز بررسی شد (شکل ۴). اندازه ذرات میانگین ۱۱/۷ nm است. بر اساس این نتایج توزیع اندازه باریک نانوذرات کروی شکل اکسید بیسموت نهایی مشاهده شد.



شکل ۶. الف) طیف DRS، ب) تابع Kubelka-Munk بر حسب $h\nu$ برای نانوذرات اکسید بیسموت

خلوص بالا نانوذرات اکسید بیسموت توسط طیف‌سنجی توزیع انرژی پرتوی ایکس مشخص شد و محدوده انرژی عنصر بیسموت و اکسیژن در این نانوذرات با گزارش قبلی مطابقت دارد (۳۱). مقدار گاف انرژی نانوذرات اکسید بیسموت با روش طیف‌سنجی بازتاب انتشاری بررسی شد و نتایج با گزارش قبلی مطابقت دارد (۳۲). بر اساس نتایج DRS این نانوذرات می‌توانند پتانسیل کاربردی گسترده برای پوشش‌های محافظتی در برابر اشعه ماوراء بنفش در حوزه‌های مختلف از جمله پزشکی، دارویی، غذایی، و آرایشی و بهداشتی داشته باشند. بر اساس نتایج فعالیت ضدباکتری بیشتر نانوذرات اکسید بیسموت بر باکتری گرم منفی نسبت به باکتری گرم مثبت مشاهده شد. زیرا این نانوذرات تماس مستقیم با دیواره سلولی دارند و با تخریب غشای سلول باکتری با بار منفی و انتشار یون‌های ضد میکروبی Bi^{3+} با بار مثبت می‌تواند عاملی موثر بر باکتری گرم منفی *سالمونلا* تیفی موریوم نسبت به باکتری گرم مثبت *استافیلوکوکوس اورئوس* باشد و به عنوان نامزد مناسبی برای کنترل یکی از شایع‌ترین مسمومیت‌های غذایی استفاده شوند. ضخامت دیواره سلولی کمتر و لایه پپتیدوگلیکان نازک باکتری گرم منفی عامل موثر دیگر بر اندازه بیشتر قطر هاله عدم رشد باکتری گرم منفی نسبت به باکتری گرم مثبت است. نتایج فعالیت ضدباکتری در راستای گزارش قبلی است (۳۳) و نشان می‌دهد که این نانوذرات می‌توانند به عنوان یک عامل ضدباکتری مناسب در برابر پاتوژن‌های بالینی استفاده شوند.

در تحقیق حاضر نانوذرات اکسید بیسموت با روش تخریب حرارتی چارچوب فلز-آلی بر پایه فلز بیسموت تهیه شدند. بر اساس نتایج SEM و TEM نانوذرات اکسید بیسموت کروی شکل با توزیع اندازه باریک به دست آمد. طیف XRD خلوص

سدکنندگی اشعه ماوراء بنفش مشاهده شد (شکل ۶ الف). نوار ممنوعه یا گاف انرژی نانوذرات اکسید بیسموت توسط نتایج DRS از تابع Kubelka-Munk بر حسب $h\nu$ اندازه‌گیری شد (شکل ۶ ب). اختلاف انرژی (بر حسب واحد الکترون ولت) بین بالاترین نوار ظرفیت و پایین‌ترین نوار رسانایی را گاف انرژی گویند که با برون‌یابی ناحیه‌ای از نمودار با تغییرات صعودی و شبه خطی و قطع آن با محور افقی می‌توان به دست آورد. بر اساس نتایج مقدار گاف انرژی نانوذرات اکسید بیسموت برابر $2/3$ الکترون ولت است.

فعالیت ضدباکتری

فعالیت ضدباکتری نانوذرات اکسید بیسموت علیه باکتری گرم منفی *سالمونلا* تیفی موریوم و گرم مثبت *استافیلوکوکوس اورئوس* با روش انتشار دیسک و غلظت ثابت نانوذره (۰,۰۱ گرم بر میلی لیتر) بررسی شد. بر اساس نتایج قطر هاله عدم رشد به ترتیب ۱۰ و ۱ میلی‌متر برای باکتری گرم منفی و مثبت اندازه‌گیری شد.

بحث

نتایج پراش پرتو ایکس ساختار بلوری نانوذرات اکسید بیسموت را تایید کرد و ساختار بلوری با خلوص بالا با الگوی استاندارد با شماره (JCPD 41-1449) مطابقت دارد (۳۰). نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه تطابق گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در نانوذرات اکسید بیسموت به صورت کیفی نسبت به گزارش قبلی تایید کرد (۳۱). نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری در راستای هم هستند و نانوذرات اکسید بیسموت کروی شکل با توزیع اندازه باریک و یکدست با اندازه ذرات میانگین ۱۱,۷ nm مشاهده شد.

اورئوس چشم انداز آینده برای گسترش تحقیقات نانوذرات اکسید بیسموت در صنایع مختلف مانند پزشکی، دارویی، غذایی، و آرایشی و بهداشتی را بیش از گذشته نشان می‌دهد.

نانوذرات اکسید بیسموت بلوری و طیف EDS حضور عنصرهای بیسموت و اکسیژن را تایید کرد. مشاهده فعالیت سد کنندگی اشعه ماوراء بنفش و ضدباکتری علیه باکتری گرم منفی *سالمونلا تیفی* موربوم و گرم مثبت *استافیلوکوکوس*

REFERENCES

1. Tabrez S, Musarrat J, Al-khedhairi AA. Colloids and surfaces B: biointerfaces countering drug resistance, infectious diseases, and sepsis using metal and metal oxides nanoparticles: current status. *Colloids Surf B* 2016; 146:70–83.
2. Falcato P, Ricco R, Yazdi A, Imaz I, Furukawa S, Maspoehb D, et al. Application of metal and metal oxide nanoparticles@MOFs. *Coord Chem Rev*. 2016; 307:237–254.
3. Raza W, Haque MM, Muneer M, Harada T, Matsumura M. Synthesis, characterization and photocatalytic performance of visible light induced bismuth oxide nanoparticle. *J Alloys Compd* 2015; 648:641-650.
4. Gong Y, Ji W, Zhang L, Xie B, Wang H. Performance of (La,Sr)MnO₃ cathode based solid oxide fuel cells: effect of bismuth oxide sintering aid in silver paste cathode current collector. *J Power Sources* 2011; 196:928-934.
5. Gou X, Li R, Wang G, Chen Z, and Wexler D. Room-temperature solution synthesis of Bi₂O₃ nanowires for gas sensing application. *Nanotechnology* 2009; 20:495-501.
6. Oviedo MJ, Contreras OE, Rosenstein Y, Vazquez-Duhalt R, Macedo ZS, Carbajal-Arizaga GG, et al. New bismuth germanate oxide nanoparticle material for biolabel applications in medicine. *J Nanomater* 2016; 2016:1-10.
7. Abudayyak M, Oztas E, Arici M, and Ozhan G. Investigation of the toxicity of bismuth oxide nanoparticles in various cell lines. *Chemosphere* 2017; 169:117-123.
8. Jassim AMN, Farhan SA, Salman JAS, Khalaf KJ, Al Marjani MF, Mohammed MT. Study the antibacterial effect of bismuth oxide and tellurium nanoparticles. *Int J Chem Biol Sci* 2015; 1:81-84.
9. Stewart C, Konstantinov K, McKinnon S, Guatelli S, Lerch M, Rosenfeld A, et al. First proof of bismuth oxide nanoparticles as efficient radiosensitisers on highly radioresistant cancer cells. *Physica Medica* 2016; 32: 1444-1452.
10. Du F, Lou J, Jiang R, Fang Z, Zhao X, Niu Y, et al. Hyaluronic acid-functionalized bismuth oxide nanoparticles for computed tomography imaging-guided radiotherapy of tumor. *Int J Nanomedicine* 2017; 12: 5973–5992.
11. Wei B, Zhang X, Zhang C, Jiang Y, Fu YY, Yu C, et al. Facile synthesis of uniform-sized bismuth nanoparticles for CT visualization of gastrointestinal tract in vivo. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016; 8: 12720-12726.
12. Torrisi L, Silipigni L, Restuccia N, Cuzzocrea S, Cutroneo M, Barreca F, Fazio B, Di Marco G, and Guglielmino S. Laser-generated bismuth nanoparticles for applications in imaging and radiotherapy. *J Phys Chem Solids* 2018; 119:62-70.
13. Mehring M. From molecules to bismuth oxide-based materials: Potential homo- and heterometallic precursors and model compounds. *Coord Chem Rev* 2007; 251:974-1006.
14. Perez-Mezcua D, Sirera R, Jimenez R, Bretos I, De Dobbelaere C, Hardy A, Baelc MKV, and Lourdes Calzada M. A UV-absorber bismuth(III)-Nmethyl-diethanolamine complex as a lowtemperature precursor for bismuth-based oxide thin films. *J Mater Chem C* 2014; 2:8750–8760.
15. Xia F, Xu X, Li X, Zhang L, Zhang L, Qiu H, et al. Preparation of bismuth nanoparticles in aqueous solution and its catalytic performance for the reduction of 4-Nitrophenol. *Ind Eng Chem Res* 2014;53:10576–10582.
16. La J, Huang Y, Luo G, Lai J, Liu C, and Chu G. Synthesis of bismuth oxide nanoparticles by solution combustion method. *Particul Sci Technol* 2012; 31:287-290.
17. Wu J, Qin F, Lu Z, Yang HJ, Chen R. Solvothermal synthesis of uniform bismuth nanospheres using poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a reducing agent. *Nanoscale Res Lett* 2011; 6:66-74.
18. Zulkifli ZA, Razak KA, Rahman WNA, Abidin SZ. Synthesis and characterisation of bismuth oxide nanoparticles using hydrothermal method: the effect of reactant concentrations and application in radiotherapy. *J Phys Conf Ser* 2018; 1082:012103.
19. Anandan S, and Wu JJ. Microwave Assisted Rapid Synthesis of Bi₂O₃ Short Nanorods. *Mater Lett* 2009; 63:2387-2389.
20. Mallahi M, Shokuhfar A, Vaezi MR, Esmaeilrad A, and Mazinani V. Synthesis and characterization of bismuth oxide nanoparticles via sol-gel method. *AJER* 2014; 3:162-165.

21. Mädler L, Pratsinis SE. Bismuth oxide nanoparticles by flame spray pyrolysis. *J Am Ceram Soc* 2004; 85:1713–1718.
22. Schulz S, Heimann S, Wölper C, Assenmacher W. Synthesis of bismuth pseudocubes by thermal decomposition of Bi_2Et_4 . *Chem Mater* 2012; 24:2032–2039.
23. Hajiashrafi S, Motakef-Kazemi N. Preparation and evaluation of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of MOF-5. *Heliyon* 2019; 5: e02152.
24. Motakaf Kazemi N. Preparation and evaluation of zinc oxide nanoparticles by thermal degradation method of metal-organic framework $[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})]_n$. *Nanomaterials* 2019; 37:25-32. [In Persian]
25. Mehmandoust MR, Motakef-Kazemi N, Ashouri F. Nitrate Adsorption from Aqueous Solution by Metal–Organic Framework MOF-5. *Iran J Sci Technol A* 2019; 43:443–449.
26. Motakef-Kazemi N, Shojaosadati SA, Morsali A. Evaluation of the effect of nanoporous nanorods $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ dimension on ibuprofen loading and release. *J Iran Chem Soc* 2016; 13:1205-1212.
27. Motakef-Kazemi N, Shojaosadati SA, and Morsali A. In situ synthesis of a drug-loaded MOF at room temperature. *Micropor Mesopor Mat* 2014; 186:73-79.
28. Janiak, C. A critical account on π – π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. *J Chem Soc Dalton Trans* 2000; 21:3885-3896.
29. Thirumurugan A, Cheetham AK. Anionic metal–organic frameworks of bismuth benzenedicarboxylates :synthesis, structure and ligand-sensitized photoluminescence. *Eur J Inorg Chem* 2010; 24:3823–3828.
30. Gotić M, Popović S, and Musić S. Influence of synthesis procedure on the morphology of bismuth oxide particles. *Mater Lett* 2007; 61:709–714.
31. Sood S, Umar A, Mehta SK, and Kansal SK. α - Bi_2O_3 nanorods: An efficient sunlight active photocatalyst for degradation of Rhodamine B and 2,4,6-trichlorophenol. *Ceram Int* 2015; 41:3355-3364.
32. Leontiea L, Caraman M, Alexe M, and Harnagea C. Structural and optical characteristics of bismuth oxidethin films. *Surf Sci* 2002; 507–510:480–485.
33. Motakef-Kazemi N, Yaqoubi M. Green Synthesis and Characterization of Bismuth Oxide Nanoparticle Using Mentha Pulegium Extract. *Iran J Pharm Res* 2020;19:70-79.