

Chemistry & Nanochemistry https://sanad.iau.ir/journal/crn

فنیل گلایسین تثبیتشده بر روی UiO-66-NH2: لیگاندی ناهمگن برای اکسایش آلیلی سیکلوالفینها

سعدی صمدی*، سمیه عبدی، حمید آرویننژاد

آزمایشگاه سنتز نامتقارن، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، سنندج، کردستان، ایران

چکیده: در این پژوهش، چارچوب آلی-فلزی UiO-66-NH2 سنتز و با کلرواستیل کلرید عاملدار شد. سپس اسید آمینه فنیل گلایسین بر روی آن تثبیت و لیگاند ناهمگن UiO@PhG سنتز گردید. ساختار لیگاند ناهمگن با استفاده از روشهایی نظیر -FT RI، TGA/DTA ر XRD و SEM شناسایی شدند. ارزیابی کارایی کمپلکس مس-لیگاند به عنوان کاتالیز گری ناهمگن در واکنش اکسایش آلیلی اولفینهای حلقوی با استفاده از ترشیو-بوتیل هیدروپراکسید و پار/-نیتروبنزوئیک اسید در شرایط مختلف، استرهای آلیلی مربوطه را بدست داد. نتایج نشان دادند که در شرایط بهینه (بازروانی کلروفرم و نمک تتراکیس (استونیتریل) مس(I) هگزافلوئورو فسفات) فرآوردهها با بازده خوبی حاصل میشوند. همچنین، بررسی قابلیت بازیافت کاتالیز گر آشکار کرد که پس از سه بار استفاده، فعالیت کاتالیستی آن تغییر محسوسی نمیکند.

واژگان کلیدی: کاتالیزگر ناهمگن، اکسایش آلیلی، *ترشیو*-بوتیل هیدروپراکسید، استر آلیلی.

s.samadi@uok.ac.ir

گرههای اکسید زیرکونیوم هشتوجهی مکعبی است که با دوازده اتصال دهنده ترفتالیک اسید کئوردینه شدهاند [۶ و ۵]. بهینه نمودن OO-66 با جایگزینی اتصال دهنده /رتو-آمینو-ترفتالیک اسید -به جای ترفتالیک اسید- منجر به تولید UiO-66-NH2 میشود، که یک چارچوب نانوحفره سهبعدی ایدهآل برای تثبیت کاتالیز گر است [۸ و ۷].

اکسایش آلیلی اولفینها در مجاورت نمکهای مس، روشی مستقیم و گزینشی برای تبدیل پیوندهای H-C آلیلی غیرفعال به پیوندهای O-C است. در این واکنش، برخلاف هیدروکسیلدار شدن و اپوکسیدارشدن پیوند دوگانه دست نمیخورد[۱۸–۹]. همچنین فرآورده استر آلیلی حاصل، میتوانند به عنوان واسطههای کلیدی برای سنتز ترکیبات طبیعی و فعال زیستی مورد استفاده قرار گیرند. از مهمترین آنها میتوان به سنتز تعدیل کنندهی ضد التهابی لوکوترین _۲

۱ – مقدمه

چارچوبهای آلی-فلزی(MOFs) دستهای متنوع از مواد بلوری متخلخلاند که هم دارای خواص ترکیبات معدنی و هم دارای ویژگیهای پلیمرهای آلی هستند. تنوع ساختاری آنها که به دلیل قابلیت تغییر یونها/خوشههای فلزی و اتصال دهندههای آلی است، منجر به تشکیل ساختارهایی با مساحت سطح بالا، اندازه منافذ قابل تنظیم، و پایداری حرارتی و شیمیایی استثنایی می شود. این ویژگیها سبب شده که MOF ها به عنوان بستر کاتالیزگر از کارایی بهتری نسبت به بسترهای متداول مانند پلیمرها، سیلیکاتها و کربن ها برخوردار باشند [۴–۱].

چارچوب آلی-فلزی UiO-66، یک MOF بر پایه زیرکونیوم است که به دلیل مساحت سطح بالا و پایداری حرارتی بالا، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. استحکام ساختاری آن به دلیل

استراتژی، حدواسط با استفاده از فرآورده استرآلیلی حاصل از اکسایش سیکلوهگزن سنتز میگردد و منجر به کاهش مراحل تهیه لوکوترین _۴B از چندین مرحله به دو مرحله میشود. تهیه ترکیبهای طبیعی کریسانتمیک اسید[۲۰]، بِرِوِتُکسین[۲۱]، آمیرین[۲۲] و... نمونههایی دیگر هستند که به راحتی از مسیر اکسایش آلیلی تهیه میشوند.

با توجه به مطالب بیان شده و در راستای پژوهشهای انجام شده ما در زمینه اکسایش آلیلی[۲۵–۲۳و ۱۸–۱۲] و کاتالیزگرهای ناهمگن[۲۸–۲۶و ۶–۱۴]، به ویژه MOFها[۳۰ و ۲۹]، در این مطالعه فنیلگلایسین (۲–آمینو–۲–فنیل استیک اسید) بر روی LiO-66-NH2 عاملدار شده توسط ۲–کلرواستیل کلرید، تثبیت شد و پتانسیل کاتالیزگری کمپلکسهای مس حاصل برای اولین بار در واکنش اکسایش آلیلی پیوند H-C اولفینهای حلقوی مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاهها

دمای ذوب با استفاده از دستگاه الکتروترمال ۹۱۰۰ اندازهگیری شد. با استفاده از دستگاه Bomen FT-IR-MB-Series، طيفهای FT-IR محصولات ثبت شدند. طيفهای FT-IR در فرکانس ۴۰۰/۱۳ MHz و ^{۱۳}C-NMR در فرکانس Bruker Avance DRX-۴۰۰ با استفاده از دستگاه ۲۰۰-MHz در حلال CDCl₃ و استاندارد داخلی TMS ثبت گردیدند. الگوهای پراش اشعه ایکس(XRD) با استفاده از دستگاه STOE با تابش Cu Ka جمع آوری گردید. تجزیه و تحلیل نمودارهای آناليز وزنسنجي حرارتي-آناليز حرارتي تفاضلي (TGA-DTA) با استفاده از دستگاه STA503M، تحت اتمسفر نیتروژن با نرخ گرمایش C/min از دمای محیط تا C[°]C/min انجام شد. با دستگاه FESEM TESCAN MIRA3، تصویر میکروسکوپ الكترونى روبشى(SEM) گرفته شد. معرفها و مواد اوليه از شرکتهای آلدریچ و مرک خریداری شدند، و حلالها پیش از استفاده با یک عامل خشک کننده مناسب خشک و تقطیر شدند. پیشرفت واکنشها با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک بر روی صفحات سیلیکاژل ۶۰ Fras و لامپ فرابنفش بررسی گردید.

۲−۲ سنتز نانوذرات UiO-66-NH2 به روش هیدروترمال (آبگرمایی)

در یک بشر ۲۵۰ میلیلیتری، *ارتو*-آمینوترفتالیک اسید (۵۰/۰ میلیمول، ۲/۴۵ گرم) و ZrCl4 (۲/۳۵ میلیمول، ۵۵/۰ گرم) در ۱۲۵ میلیلیتر DMF حل گردید. به این محلول، ۱۵ میلیلیتر اسید استیک افزوده شد و به یک محفظه فولادی منتقل و در دمای C[°]۰۲ به مدت ۲۴ ساعت گرما داده شد. جامد حاصل سانتریفیوژ، با متانول (mL ۵۱× ۳) شستشو و در دمای C[°]۰۰ به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید[۲۹].

۲−۲ عاملدار کردن UiO-66-NH2 با ۲-کلرواستیل کلرید (سنتز UiO@Cl)

تحت جو نیتروژن در یک بالن ته گرد ۵۰ میلی لیتری حاوی ۲۵ میلی لیتر تولوئن خشک، UiO-66-NH2 (۵۰/۰ گرم) افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. سپس، ۲–کلرواستیل کلرید (۲ میلی مول، ۱۵/۰ میلی لیتر) و تری اتیل آمین (۲ میلی مول، ۱۸/۰ میلی لیتر) افزوده و مخلوط در دمای محیط به مدت ۱۵ ساعت همزده شد. رسوب حاصل سانتریفیوژ شد، و با تولوئن خشک (۱۰۳ × ۲) و متانول خشک (۱۰۳ × ۳) شد، و با تولوئن خشک محیط خشک گردید[۲۹].

UiO-66-NH₂ تثبیت فنیل گلایسین بر روی UiO-66-NH₂ عاملدار شده (سنتز UiO@PhG)

در یک بالن ته گرد ۵۰ میلیلیتری حاوی ۱۰ میلیلیتر تولوئن خشک، تحت جو نیتروژن، UiO@Cl (۰۵۰۰ گرم)، تری اتیل آمین (۲ میلیمول، ۲/۲۸ میلیلیتر) و فنیل گلایسین (۲ میلیمول، ۰/۳۰ گرم) افزوده گردید و مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم زده شد. رسوب حاصل سانتریفیوژگردید، و با تولوئن خشک (LomL × ۲) و متانول خشک (LomL × ۳) شستشو و در دمای محیط خشک شد[۲۹].

۲-۵- دستور کار کلی برای اکسایش آلیلی سیکلوالفینها

تحت جو نیتروژن، لیگاند ناهمگن UiO@PhG (۲۵ میلی گرم)، کلروفرم (۲ میلی لیتر)، و Cu(CH₃CN)4PF6 میلی لیتری افزوده شده و محلوط واکنش در دمای محیط به مدت ۲ ساعت همزده شد. سپس الفین حلقوی (۳ میلی مول)، *پارا*–نیتروبنزوئیک اسید (۱ میلی مول، ۲۰۱۷ گرم) و *ترشیو*–بوتیل هیدروپراکسید (۱ میلی مول، میلی مول، ۲۰۱۷ گرم) و *ترشیو*–بوتیل هیدروپراکسید (۱ میلی مول، مال میلی لیتر) اضافه شدند و مخلوط واکنش تا کامل شدن آن رفلاکس (بازروانی) گردید (پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک بررسی شد). مخلوط واکنش صاف شده و با آمونیاک (٪۱۰) سدیم هیدروژن کربنات شستشو، و با (مواری) خشک سدیم هیدروژن کربنات شستشو، و با (سرای محلول اشباع گردید. تبخیر حلال با استفاده از دستگاه روتاری، استر آلیلی مربوطه را بدست داد. استرهای آلیلی بدست آمده با استفاده از شدند[۳۲ و ۱۸–۲۲].

۳- نتایج و بحث

UiO@PhG - سنتز و شناسایی لیگاند ناهمگن

در آغاز، UiO-66-NH2 از طریق روش آب گرمایی با استفاده از /رتو-آمینوترفتالیک اسید و ZrCl4 سنتز شد. عامل دار کردن با ۲-کلرواستیل کلرید، UiO@Cl را بدست داد که در واکنش با فنیل گلایسین، لیگاند ناهمگن UiO@PhG بدست آمد(طرح ۱). لازم به ذکر است که UiO-66-NH2 و UiO@Cl در گزارش اخیر ما سنتز و بطور کامل شناسایی گردیدند[۲۹].



ساختار این لیگاند ناهمگن با استفاده از روشهای متنوعی مانند TGA/DTA ،XRD ،FT-IR و SEM بررسی و تایید گردید.

در طیف FT-IR لیگاند OPhG وجود پیامهای شاخص به وضوح تثبیت لیگاند فنیل گلایسین بر روی HO-66-NH2-00 را تایید میکنند(شکل۱). پیامهای مشاهده شده در گستره فرکانس ¹⁻ ۳۴۱۵ میک ۳۴۵۵ مربوط به ارتعاشهای کششی پیوندهای H-N آمیدی و H-OO کربوکسیل میباشند. ارتعاشهای کششی H-C در محدوده ¹⁻ ۲۹۸۰ میاشند. ارتعاشهای پیامهای نمایان شده در فرکانس ¹⁻ ۲۹۸۳ مشاهده میشوند. پیامهای نمایان شده در فرکانس ¹⁻ ۲۹۸۳ مشاهده می شوند. ارتعاشهای کششی گروههای کربونیل آمیدی و C=C آروماتیک مرتبط هستند. گروه کربوکسیلات کئوردینه شده با ⁺⁺ ۲۳ نوارهایی را در فرکانسهای حدود ¹⁻ ۲۹۸۴ و ¹⁻ ۲۹۸۳ نشان می-دهد. ارتعاشهای کششی پیوندهای N-C در ¹⁻ متا ۱۳۹۸ نشان می-می شوند. پیامهای کششی پیوندهای N-C در ¹⁻ متا ۱۳۹۸ دیده می-شوند، مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-C است. ارتعاشهای کششی پیوند O-T درفرکانسهای ¹⁻ ۲۹۶۰ و ۲۰- ۲۹۶۰ و ۲۰-



الگوی پراش پرتو ایکس در زاویه ۲۵ برای تجزیه و تحلیل فاز بلورین UiO@PhG استفاده شد. در این الگو، سه پیام متمایز در زوایای ۲/۷۰، ۸/۸۰ و ۲۶/۱۰ مشاهده می شوند که به ترتیب مربوط به صفحات بلورین (۱ ۱ ۱)، (۰ ۲ ۲) و (۰ ۶ ۶) هستند. وجود این پیامها تقریباً در همان موقعیت چارچوب آلی– وجود این پیامها تقریباً در همان موقعیت چارچوب آلی– فلزی UiO-66-NH2، تایید می کند که ساختار MOF اولیه در لیگاند ناهمگن دست نخورده باقی مانده است (شکل ۲).

شیمی و نانوشیمی



ساختار سطح و توزیع ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرارگرفت(شکل ۳). تصویر SEM نشان میدهد که ساختار لیگاند ناهمگن دارای ذرات کروی یکنواختی است که به خوبی پراکندهاند و توزیع آنها همگن است.



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لیگاند ناهمگن UiO@PhG. برای ارزیابی پایداری حرارتی، آنالیز وزنسنجی حرارتی (TGA) و آنالیز حرارتی تفاضلی(DTA) استفاده شد (شکل ۴). با توجه به نمودارهای TGA/DTA، لیگاند ناهمگن UiO@PhG تا حدود °C ۳۲۰ نسبتاً پایدار است. در دماهای بالاتر، ساختار شروع به تجزیه و فروپاشی میکند. در مرحله اول، تقریباً ٪۵ کاهش وزن در حدود C ۲۰۰۵ مشاهده میشود که احتمالاً به دلیل حذف رطوبت و حلال باقی مانده در منافذ MOF است. در مراحل دوم و سوم، C° ۸۱۸–۱۶۴ و C° ۸۸۸–۲۱۸ در مجموع حدود ٪۳۶ کاهش وزن رخ میدهد که مربوط به تجزیه شدن بخش آلی تثبت شده(فنیل گلایسین و اتصالدهنده استیل) است. مرحله نهایی، C° ۲۰۰–۴۸۸ کاهش وزن حدود ٪ ۱۲/۵ رخ میدهد که

به تجزیه و تخریب چارچوب شبکه MOF و تشکیل فرآورده نهایی ZrO₂ نسبت داده می شود. مقایسه این نمودارها با دادههای UiO@Cl در مطالعه اخیر ما [۲۹]، نشان می دهد که مقدار لیگاند فنیل گلایسین تثبیت شده روی UiO@PhG حدود ۰/۷۰ میلی مول بر گرم است.





شكل۴. نمودارهای TGA و DTA لیگاند ناهمگن UiO@PhG.

۲-۳- ارزیابی فعالیت کاتالیزگری UiO@PhG-Cu در در واکنش اکسایش آلیلی اولفینهای حلقوی

پس از سنتز لیگاند ناهمگن UiO@PhG، پتانسیل کاتالیزگری کمپلکسهای مس آن(UiO@PhG-Cu) در واکنش اکسایش آلیلی اولفینهای حلقوی مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، با

زمستان ۱٤۰۳ شماره ٤ سال سوم

توجه به تجربیات موفق پیشین گروه پژوهشی ما در زمینه اکسایش آلیلی اولفینها[۲۵-۲۳و ۱۸–۱۲]، طی یک فرآیند تک-ظرف و سه-جزئی، در دمای اتاق در حلال استونیتریل، سیکلوهگزن ۱۹ با استفاده از اکسنده *ترشیو*-بوتیل هیدروپراکسید ۲ و پ*ارا*-نیتروبنزوئیک اسید ۳، در مجاورت کاتالیزگر ناهمگن تهیه شده بصورت درجا از واکنش نمک مس تتراکیس (استونیتریل) مس(I) هگزافلوئورو فسفات (۲6-(Cu(CH3CN)) و UiO@PhG اکسید گردید. بعد از ۴۸ ساعت، واکنش متوقف و مخلوط واکنش خالصسازی گردید. استر آلیلی مربوطه با بازده

جدول ۱. بررسی اثر کاتالیزگر کاتالیزگر ناهمگن UiO@PhG -Cu در واکنش اکسایش آلیلی سیکلوهگزن ^{اف} UiO@PhG H_O^O_K Cu salt OH Solvent (2 mL) NO₂ T(C)tert-Butyl hydroperoxide (2) Allylic ester (4a) *p*-Nitrobenzoic acid (3)Cyclohexene (1a) UiO@PhG (mg) (mmol) نمک مس دما (C) حلال بازده (٪) زمان (ساعت) رديف ۴٨ ۴۵ دمای اتاق ۲۰ $Cu(CH_3CN)_4PF_6(\cdot/\cdot \Delta f)$ استونيتريل ۱ ٠ ۴٨ دماي اتاق ۲۰ $Cu(CH_3CN)_4PF_6(\cdot/\cdot \Delta f)$ ۲ استون ۳۰ ۴٨ دماي اتاق ۲۰ $Cu(CH_3CN)_4PF_6(\cdot/\cdot \Delta f)$ تتراهيدروفوران ٣ دى كلرومتان ۲۰ ۴٨ ۲۰ $Cu(CH_3CN)_4PF_6(\cdot/\cdot \Delta f)$ دمای اتاق ۴ ۴٨ ۲. ۵۲ دمای اتاق $Cu(CH_3CN)_4PF_6(\cdot/\cdot \Delta f)$ كلروفرم ۵ ۴٨ ۲۰ $Cu(CH_3CN)_4PF_6(\cdot/\cdot \Delta f)$ ۶ . دمای اتاق تولوئن ۴٨ $Cu(CH_3CN)_4PF_6(\cdot/\cdot\Delta f)$ دمای اتاق ۲۰ ٧ *n*–هگزان ۲۷ ۴۸ دماي اتاق ۲۰ $Cu(OAc)_2(\cdot/\cdot \Delta f)$ كلروفرم ٨ ۱۵ ۴٨ دماي اتاق ۲۰ $Cu(NO_3)_2(\cdot/\cdot \Delta f)$ كلروفرم ٩ ۲۰ ۴٨ دمای اتاق ۲۰ CuO (./.۵۴) كلروفرم ۱۰ ۴٨ دمای اتاق ۲۰ Cu2O (٠/٠۵۴) ۳۵ كلروفرم ۱۱ ۴. ۴٨ ۲۰ CuI (•/•۵۴) دمای اتاق ۱۲ كلروفرم ۴٨ $Cu(CH_3CN)_4PF_6(\cdot/\cdot \Delta f)$ ۳۵ دمای اتاق ۵ ۱۳ كلروفرم ۴. ۴٨ دمای اتاق ۱. $Cu(CH_3CN)_4PF_6(\cdot/\cdot \Delta F)$ ۱۴ كلروفرم 48 ۴٨ دمای اتاق ۱۵ $Cu(CH_3CN)_4PF_6(\cdot/\cdot \Delta f)$ كلروفرم ۱۵ $Cu(CH_3CN)_4PF_6(\cdot/\cdot \Delta f)$ ۶. ۴٨ دمای اتاق ۲۵ كلروفرم ۱۶ ۶. ۴٨ ۳۰ $Cu(CH_3CN)_4PF_6(\cdot/\cdot\Delta \ell)$ دمای اتاق ۱۷ كلروفرم ۴٨ دماي اتاق ۲۵ $Cu(CH_3CN)_4PF_6(\cdot/\cdot)\%)$ ۱. كلروفرم ۱۸ ٢۶ ۴٨ دمای اتاق $Cu(CH_3CN)_4PF_6$ (+/+YF) ۲۵ كلروفرم ۱٩ ۴. ۴٨ دمای اتاق ۲۵ $Cu(CH_3CN)_4PF_6$ (+/+*) كلروفرم ۲۰ ۶۵ ۴٨ دماي اتاق ۲۵ $Cu(CH_3CN)_4PF_6(\cdot/\cdot \gamma)$ ۲١ كلروفرم Y٧ ۳۵ ۵۰ ۲۵ $Cu(CH_3CN)_4PF_6(\cdot/\cdot \gamma)$ ۲۲ كلروفرم ۳۰ ٨٠ ۶. ۲۵ $Cu(CH_3CN)_4PF_6(\cdot/\cdot \gamma)$ كلروفرم ۲۳

الف) شرایط واکنش، حلال (۲ سیسی)، لیگاند UiO@PhG (میلیگرم)، نمک مس (میلیمول)، سیکلوهگزن (۳ میلیمول)، *پارا-*نیتروبنزوئیک اسید (۱ میلیمول) و ت*رشیو-*بوتیل هیدروپراکسید (۱میلیمول) در دماهای مختلف.

۲۵

 $Cu(CH_3CN)_4PF_6(\cdot/\cdot \gamma)$

كلروفرم

۲۴

۲۵٪ بدست آمد(جدول ۱، ردیف ۱).

برای بهینه سازی شرایط واکنش، تأثیر حلال های مختلف بر واکنش مورد ارزیابی قرار گرفت و گستره ای از حلال ها با قطبیت های متفاوت مورد بررسی قرار گرفتند (جدول ۱، ردیف های -7). بهترین بازده (..., 20) در حلال کلروفرم به دست آمد (جدول ۱، ردیف ۵). واکنش در حلال های تتر اهیدروفوران و دی کلرومتان با بازده بسیار کمتری نسبت به استونیتریل و کلروفرم انجام شد (جدول ۱، مقایسه ردیف های ۵ و ۱ با ۴ و ۳). واکنش در حلال-های n-هگزان، تولوئن و استون منجر به تشکیل فر آورده

74

بازرواني

٨٨

نشد(جدول ۱، ردیفهای ۷ و۶، ۲). به نظر میرسد که انجام نشدن واکنش در حلالهای بسیار ناقطبی n-هگزان و تولوئن به دلیل عدم انحلال پار/-نیتروبنزوئیک اسید ۳ است. بنابراین، ادامه فرآیند بهینهسازی در حلال کلروفرم انجام گرفت.

بهمنظور دستیابی به نمک مس با بهترین عملکرد، نقش سایر نمکهای مس همچون Cu(OAc)₂، Cu(NO₃)₂، Cu2O ،CuO و CuI مورد ارزیابی قرار گرفت(جدول ۱، ردیفهای ۱۲–۸). دادهها نشان دادند که نمک مس Cu(CH₃CN)₄PF₆ بهترین عملکرد را دارد. همچنین بطور کلی نمکهای مس (I) بازده عملکردی بهتری به نسبت نمکهای مس(II) از خود نشان دادند(جدول ۱، مقایسه ردیف-های ۱۰–۸ با ردیفهای ۱۲ و۱۱).

بررسی مقدار بهینه نسبت مس به لیگاند ناهمگن نشان داد که بازده واکنش هنگامی بیشترین است(٪۶۵) که نسبت مس به ليگاند ١:١ و مقدار آنها بهترتيب ٠/٠۶٧ ميليمول و ٢۵ ميلي-گرم باشد(جدول ۱، ردیف ۲۱). هر چه مقدار مس یا لیگاند ناهمگن کمتر از این مقادیر باشد، به همان نسبت بازده نیز کمتر است(جدول ۱، ردیفهای ۲۱–۱۳). افزایش مقدار لیگاند به

بیشتر از این حد نیز تأثیری بر بازده ندارد(جدول ۱، ردیف ۱۷). برای یافتن مناسبترین دما، واکنش در دماهای بالاتر از دمای اتاق انجام گردید(جدول ۱، ردیفهای ۲۴–۲۲). نتایج نشان دادند که رابطه مستقیمی میان افزایش دمای واکنش با بازده واکنش و ارتباط معکوسی با زمان انجام واکنش وجود دارد. به عبارت بهتر، هر چه دما بیشتر باشد، فرآورده مورد انتظار با بازده بیشتر و در مدت زمان کمتر بدست می آید. بهترین بازده (۸۸۸) در کمترین زمان(۲۴ ساعت) در شرایط بازروانی حلال کلروفرم بدست آمد(جدول ۱، رديف ۲۴).

پس از بهینه نمودن شرایط واکنش برای سیکلوهگزن، اکسایش آلیلی سایر اولفینهای حلقوی نیز در این شرایط مورد بررسی قرار گرفت(جدول۲). آزمایشها نشان دادند که در شرایط بهینه، سیکلوپنتن و سیکلواکتادیان به ترتیب با بازده متوسط و خوبی به فرآورده استر آلیلی اکسید میشوند(جدول ۲، ردیفهای ۴–۱). با این وجود، اکسایش سیکلواکتن منجر به تولید فرآورده مطلوب نشد(جدول ۲، رديف ۳).

ساختار فرآوردههای سنتز شده با روش های مختلف طیفسنجی

	جدول ۲. اکسایش آلیلی اولفینهای حلقوی در حضور کاتالیزگر ناهمگن UiO@PhG -Cu ^{انت}					
	+ H ⁰ 0 +	$O \\ OH \\ O_2N \\ O_2N \\ O_2N \\ OH \\ O$	5 mg) .067mmol) lux, 24 h			
	$\label{eq:cycloolefin} Cycloolefin({}^{1a\text{-}d}) \qquad {}^{tert\text{-}Butyl}\text{hydroperoxide}({}^2)$	<i>p</i> -Nitrobenzoic acid (3)	Allylic ester (4a-d)			
بازده (٪)	نقطه ذوب (C°) [۲۳]	فرآورده استر آلیلی	اولفين حلقوى	رديف		
۵۰	үр-үл		\bigcirc	١		
٨٨	१९-४१		\bigcirc	٢		
•	-			٣		
٨٢	ν٣-ν۵			۴		

الف) شرایط واکنش: حلال کلروفرم (۲ سیسی)، UiO@PhG (۲۵ میلیگرم)، ۷۰۶۷ Cu(CH3CN)، میلیگرم)، الفین حلقوی (۳ میلیمول)، پارا-نیتروبنزوئیک اسید (۱ میلیمول) و تر*شیو-بو*تیل هیدروپراکسید (۱میلیمول) در بازروانی کلروفرم.

مانند H-NMR و W-NMR مورد تایید قرار گرفت. برای نمونه، در طیف H-NMR استر آلیلی حاصل از اکسایش سیکلوپنتن، پروتونهای آروماتیک به صورت دو پیام دوتایی در سیکلوپنتن، پروتونهای آروماتیک به صورت دو پیام دوتایی در مشاهده میشوند. پروتونهای وینیلی و هیدروژن متصل به گروه مشاهده میشوند. پروتونهای وینیلی و هیدروژن متصل به گروه استری بصورت چندتایی در ناحیه mpm ۲/۶–۶/۲۲ ع و محدوده $\delta = \delta/۹۷–۶/۰۲$ ppm محدوده میشوند. پیامهای چندتایی در حلقه سیکلوپنتن میباشند. در طیف MR N-۳۲ این ترکیب ده پیام مشاهده میشود. پیام مربوط به کربن کربونیل استری در پیام مشاهده میشود. پیام مربوط به کربن کربونیل استری در

محدوده $\delta = 177/4 - 101/4$ محدوده محدوده $\delta = 177/4 - 101/4$ محدوده مدهاند. کربن متصل به گروه استری در $\delta = 100$ و کربنهای متیلنی آلیفاتیک در ۳۱/۳ ppm و $\delta = 79/9$ نمایان گردیدهاند.

۳-۳- مکانیسم پیشنهادی واکنش

در پایان با توجه به پژوهشهای انجام گرفته در این زمینه[۲۸ و ۱۳، ۱۳]، مکانیسمی برای واکنش اکسایش آلیلی سیکلوهگزن با اکسنده *ترشیو-بوتی*ل هیدروپراکسید ۲ و *پارا-*نیتروبنزوئیک اسید ۲ در مجاورت کاتالیزگر ناهمگن UiO@PhG-Cu پیشنهاد گردید(طرح ۲).



طرح ۲. مكانيسم پيشنهادى واكنش اكسايش آليلى سيكلوهگزن در مجاورت كاتاليز گر ناهمگن UiO@PhG-Cu.

زمستان ١٤٠٣ شماره ٤ سال سوم

در آغاز، نمک مس به لیگاند کئوردینه می شود که منجر به تشکیل کاتالیزگر ناهمگن UiO@PhG-Cu می شود. در مرحله بعد، اکسیژنهای *ترشیو*–بوتیل هیدروپراکسید به مس(I) کئوردینه شده و کمپلکس A تشکیل می شود. شکستن پیوند اكسيژن اكسيژن منجر به تشكيل گونههاى هيدروكسيل و *ترشيو*–بوتيل اكسيد كئوردينه شده به مس می-گردد(کمپلکسB). در ادامه، سیکلوهگزن از طریق پیوند دوگانه به مس کئوردینه شده و وارد چرخه کاتالیزگر شده و کمپلکس C ايجاد مى شود. با جدا شدن هيدروژن آليلى سيكلوهگزن توسط گروه هیدروکسی، مولکول آب جدا شده و از واکنش خارج می گردد(کمیلکس D). در مرحله بعد، *یارا*–نیتروبنزوئیک اسید وارد چرخه شده و رادیکال ترشیو-بوتوکسیل با گرفتن هیدروژن گروه اسیدی آن، مولکول *ترشیو*–بوتیل الکل را آزاد می-کند(کمپلکس E). در پایان، طی یک نوآرایی پریسیکلیک، گروه اکسیژن *یارا*–نیتروبنزوئیک اسید به پیوند دوگانه سيكلوهگزن حمله كرده و با جابجايي پيوند π فرآورده استر آلیلی بدست می آید، کاتالیزگر باز تولید شده و با اضافه شدن مجدد اکسنده ترشیو-بوتیل هیدروپراکسید، چرخه واکنش دوباره تکرار می شود.

۳-٤- بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزگر ناهمگن

پس از انجام موفقیت آمیز واکنش اکسایش آلیلی، قابلیت بازیافت کاتالیزگر UiO@PhG-Cu مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور، واکنش اکسایش آلیلی سیکلوهگزن در شرایط بهینه انجام شد و پس از پایان واکنش، کاتالیزگر صاف و سه بار با اتیل استات شستشو داده شد. رسوب بدست آمده در دمای ۲۰۵۰ آون خشک و سپس دوباره در شرایط بهینه مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان دادند که کارآیی کاتالیزگر ناهمگن تا سه مرحله پیاپی تغییر چندانی نمی کند (شکل ۵). در دور چهارم، بازده عملکردی کاتالیزگر بطور محسوسی کاهش یافت.

٤-نتيجەگىرى

هدف از انجام این مطالعه، ارزیابی فعالیت و کارایی لیگاند ناهمگن حاصل از تثبیت فنیل گلایسین بر روی UiO-66-NH2 و استفاده از کمپلکسهای مس آن به عنوان کاتالیز گر ناهمگن



در واکنش اکسایش آلیلی اولفینهای حلقوی با استفاده از پارا-نیتروبنزوئیک اسید و ترشیو-بوتیل هیدروپراکسید میباشد. ویژگیهای ساختاری لیگاند سنتز شده با روشهای مختلف طیفسنجی مورد مطالعه قرار گرفت. کمپلکس ناهمگن الیفسنجی مورد مطالعه قرار گرفت. کمپلکس ناهمگن آلیلی مربوطه را با بازده خوب به دست داد. همچنین، قابلیت بازیافت کاتالیزگر بر کاربرد آن در شیمی سبز و پایدار تاکید دارد. بینش بهدستآمده از این مطالعه راه را برای توسعه سایر کاتالیزگرهای مبتنی بر MOF برای سایر واکنشهای آلی هموار میکند. در حال حاضر، تمرکز آزمایشگاه ما بر افزایش بیشتر کارایی این خانواده از کاتالیزگرها است.

قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایتهای مالی معاونت پژوهشی دانشگاه کردستان صمیمانه تشکر مینمایند.

مراجع

1. L. Jiao. Y. Wang. H. L. Jiang, Q. Xu, Adv. Mater. 30, 1703663(2018).

2. A. Manjceevan, K. Velauthamurty, Advanced Functional Metal-Organic Frameworks, CRC Press2023.

3. A. Bavykina. N. Kolobov. I. S. Khan. J. A. Bau. A. Ramirez, J. Gascon, Chem. Rev. 120, 8468(2020).

17. S. Samadi. K. Jadidi. M. Samadi. A. Ashouri,B. Notash, Tetrahedron 75, 862(2019).

18. S. Samadi. K. Jadidi, B. Notash, Tetrahedron: Asymmetry 24, 269(2013).

19. R. Hayes, T. W. Wallace, Tetrahedron Lett. 31, 3355(1990).

20. J. Ficini, J. d'Angelo, Tetrahedron Lett. 17, 2441(1976).

21. E. Alvarez. M. T. Diaz. R. Perez. J. L. Ravelo.A. Regueiro. J. A. Vera. D. Zurita, J. D. Martin, J.Org. Chem. 59, 2848(1994).

22. E. Corey, J. Lee, J. Am. Chem. Soc. 115, 8873(1993).

23. S. Samadi. S. Nazari. H. Arvinnezhad. K. Jadidi, B. Notash, Tetrahedron 69, 6679(2013).

24. R. Talebpour. A. Sarvary, S. Samadi, Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran 39, 209(2020).

25. S. Samadi, M. Samadi, Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran 38, 53 (2020).

26. A. Rezaei. H. Zheng. S. Majidian. S. Samadi,A. Ramazani, ACS Appl. Mater. Interfaces 15, 54373(2023).

27. N. Tavakoli. H. Arvinnezhad. S. Majidian. M. Mahramasrar. K. Jadidi, S. Samadi, Heliyon 10, e39911(2024).

28. S. Majidian. H. I. Rashid. Y. Naghdi. M. Irani,S. Samadi, Appl. Organomet. Chem (2024) e7857.

29. K. Rasolinia. H. Arvinnezhad, S. Samadi, New J. Chem. 49, 213(2025).

30. M. Mahramasrar. S. Rezajo. S. Majidian. B. Rostami Tabesh, S. Samadi, J. Chem. Sci. 136, 25(2024).

4. A. Dhakshinamoorthy. A. M. Asiri, H. Garcia, Catal. Sci. Technol. 6, 5238(2016).

5. J. Winarta. B. Shan. S. M. Mcintyre. L. Ye. C. Wang. J. Liu, B. Mu, Cryst. Growth Des. 20, 1347(2019).

J. Y. Kim. J. Kang. S. Cha. H. Kim. D. Kim. H. Kang. I. Choi, M. Kim, Nanomaterials 14, 110(2024).

7. K. L. Timofeev. S. A. Kulinich, T. S. Kharlamova, Molecules 28, 3916(2023).

Y. Han. M. Liu. K. Li. Y. Zuo. Y. Wei. S. Xu.
 G. Zhang. C. Song. Z. Zhang, X. Guo, Cryst. Eng.
 Comm. 17, 6434(2015).

9. L. Aldea. I. Delso. M. Hager. M. Glos. J. I. García. J. A. Mayoral, O. Reiser, Tetrahedron 68, 3417(2012).

10. M. B. Andrus, J. C. Lashley, Tetrahedron 58, 845(2002).

11. M. B. Andrus, Z. Zhou, J. Am. Chem. Soc. 124, 8806(2002).

12. S. Samadi. H. Arvinnezhad. S. Mansoori, H. Parsa, Sci. Rep. 12, 15038(2022).

13. S. Samadi. H. Arvinnezhad. S. Nazari, S. Majidian, Top. Curr. Chem. 380, 20(2022).

S. Samadi. A. Ashouri. H. I. Rashid. S. Majidian, M. Mahramasrar, New J. Chem. 45, 17630(2021).

15. S. Samadi. A. Ashouri, M. Samadi, ACS Omega 5, 22367(2020).

[16] S. Samadi. K. Jadidi. B. Khanmohammadi,N. Tavakoli, J. Catal. 340, 344(2016).

31. J. H. Cavka. S. Jakobsen. U. Olsbye. N.Guillou. C. Lamberti. S. Bordiga, K. P. Lillerud,J. Am. Chem. Soc. 130, 13850(2008).

32. C. L. Luu. T. T. Van Nguyen. T. Nguyen, T.C. Hoang, Adv. Nat. Sci.: Nanosci.Nanotechnol.6, 25004(2015).

33. R. Wu. X. Qian. K. Zhou. H. Liu. B. Yadian.J. Wei. H. Zhu, Y. Huang, J. Mater. Chem. A 1, 14294(2013).

34. Y. Wang, J. Long, W. Xu, H. Luo, J. Liu, Y. Zhang, J. Li, X. Luo, J. Radioanal. Nucl. Chem. 328, 397(2021).





Phenylglycine immobilized on UiO-66-NH₂ MOF: A heterogeneous ligand for allylic oxidation of cycloolefins

Saadi Samadi*, Somayeh Abdi, Hamid Arvinnezhad

Laboratory of Asymmetric Synthesis, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

Abstract: In this study, UiO-66-NH₂ MOF was synthesized and functionalized with chloroacetyl chloride. Subsequently, phenylglycine amino acid was immobilized onto it, forming heterogeneous ligand UiO@PhG. The structure of the heterogeneous ligand was characterized using different techniques, including FT-IR, XRD, TGA/DTA and SEM. The efficiency of the copper-ligand complex as a heterogeneous catalyst was evaluated in the allylic oxidation of cycloolefins using tert-butyl hydroperoxide and p-nitrobenzoic acid under varying conditions- yielding the corresponding allylic esters. Results indicated that under optimal conditions (chloroform reflux in the presence of Cu(CH₃CN)₄PF₆), the products were obtained in good yields. Moreover, the reusability tests revealed that the catalyst retained its activity without significant loss after three successive cycles.

Keywords: Heterogeneous catalyst, Allylic oxidation, tert-butyl hydroperoxide, Allylic ester.



خواص، روشهای سنتز و مشخصه یابی نانوذرات دوفلزی

سارا سبحانی^{*۱}، حامد زارعی^۲

^۱ بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز ۷۱۷۴۵، ایران.

کروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران.

چکیده: نانوذرات دو فلزی که از دو عنصر فلزی تشکیل شدهاند، دسته جدیدی از نانومواد هستند. این مواد، خواص متفاوتی از نظر سختی، هدایت گرمایی و الکتریکی و انعطاف پذیری نسبت به مخلوط دو فلزی وهمتایان تک فلزی خالص مربوطه نشان می دهند. ویژگی های الکتریکی، فیزیکی و شیمیایی نانوذرات دو فلزی با نوع فلز بکار رفته و ماهیت آن در ارتباط است. از اینرو به آسانی می توان با بهینه سازی شرایط از قبیل تغییر نسبت فلزات، اندازه و شکل ذرات، ساختار بهینه شده ای از نانوذرات دو فلزی با ویژگی های برتر و حداکثر توان موثر تهیه کرد. در دهه های اخیر تحقیقات زیادی در همین زمینه بر روی سنتز نانوذرات دوفلزی به منظور کاربردهای خاص انجام شده است. در این مقاله به معرفی خواص، روشهای سنتز و شناسایی نانوذرات دوفلزی پرداخته می شود.

واژ گان کلیدی: نانوذرات دو فلزی، آلیاژ، سنتز، مشخصه یابی.

sarasobhani@saadi.shirazu.ac.ir

۱ – مقدمه

از عصر برنز، انسان ها به سادگی آلیاژهایی را با اختلاط یا ذوب دو یا چند فلزساخته اند. آلیاژ فلزات می تواند خواص متفاوت تری را از نظرسختی، شکل پذیری و چکش خواری نسبت به هر یک از فلزات به صورت مجزا ایجاد نماید[۱]. به عنوان مثال، آلیاژ فولاد از ترکیب کردن آهن با مس و کروم بدست می آید[۲]. در فولاد خواص مکانیکی افزایش یافته، سختی، شکل پذیری، پخش خواری و مقاومت در برابر خوردگی از خود نشان می دهد. به طور کلی، برای تهیه آلیاژ، لازم است فلزات در دمای بالا ذوب شوند. اما حتی در این شرایط دمایی هم ممکن است فلزات غیر قابل اختلاط باشند. درحالی که در سطح نانو، احتمال امتزاج پذیری فلزات غیر قابل اختلاط، افزایش می یابد. همچنین نقطه زوب آنها نیز با کاهش اندازه آن به میزان قابل توجهی کاهش

می یابد. به عنوان مثال آلیاژ مس-نیکل دارای آنتالپی تشکیل مثبت بوده و با ذوب کردن آنها تشکیل نمی شود[۳]. زمانی که اندازه ذرات همین فلزات غیرقابل اختلاط درحد نانوذره کاهش یابد، آنتالپی تشکیل منفی می شود و آلیاژ تشکیل می شود[۴]. درواقع نانوذرات دو فلزی که از دو عنصر فلزی مجزا تشکیل شدهاند، دسته جدیدی از نانومواد هستند. این مواد خواص متفاوتی نسبت به مخلوط دو فلزی وهمتایان تک فلزی خالص مربوطه نشان می دهند[۸–۵]. سنتز نانوذرات دو فلزی به دهه ۱۹۶۰ برمی گردد. در سال ۱۹۶۴، موریس و کالینز نانوذرات کلوئیدی پوسته نقره-هسته طلا(Au@Ag) را سنتز کردند و خواص نوری تجربی آنها را با نتایج محاسبه شده مقایسه کردند[۹]. بررسی خواص شگفت انگیز نانوذرات به عنوان کاتالیزگرهای دو فلزی از دهه ۱۹۶۰ شروع شد[۱۰]. خواص جالب نانوذرات دو فلزی باعث

تاریخ دریافت : ۱۴۰۴/۲/۸ تاریخ پذیرش : ۱۴۰۴/۲/۱۹

است[۱۷–۱۱]. اگرچه آنها از جنبههای مختلفی از جمله کنترل سنتز و ویژگی های ساختاری پیچیدهتر از نانوذرات تک فلزی هستند، اما از چند نظر برتر هستند. اول اینکه ادغام عناصر واسطه ارزان قیمت(مانند Fe، رودیوم، پلاتین و غیره، هزینه استفاده از نجیب مانند پالادیم، رودیوم، پلاتین و غیره، هزینه استفاده از فلزات گران قیمت را کاهش می دهد[۱۹و۸۸]. به عنوان مثال استفاده از نانوذرات آلیاژی Pt–Ni علاوه بر کاهش هزینه نسبت به نانوذرات پلاتین، خواص الکتریکی، فیزیکی و شیمیایی را فلز، نسبت دو فلز، اندازه و شکل آنها مرتبط است، به طوری که میتوان خواص نانوذرات آلیاژی را به راحتی با تغییرهر کدام از این عوامل تغییر داد. علاوه بر این، تهیه ساختار بهینه از نانوذرات دو فلزی می تواند منجر به افزایش کارامدی آنها شود.

۲-انواع نانوساختارهای دو فلزی

ویژگی و عملکرد نانوذرات دو فلزی به شدت با ساختار آنها مرتبط است. نانوساختارهای دوفلزی پیچیده هستند و با توجه به شکل ۱ به سه نوع اصلی ساختار آلیاژی ((لایه ای ^۲و تصادفی)، هسته-پوسته، و ساختار ناهمسان ⁶طبقهبندی می شوند[۲۱].

هر دو ساختار لایه ای و تصادفی ساختار آلیاژی دارای توزیع همگن از اتمهای A و B، هم در سطح و هم در داخل ذره هستند. توزیع اتم A و B در ساختار لایه ای دارای نظم بالایی است (شکل ا الف)، در حالی که نانوذره تصادفی دارای ساختاری با توزیع نامنظم از اتمهای A و B است(شکل ۱ب).

نظم اتمی در ساختار لایه ای، برای مثال Au₃Cu یک ساختار



شکل ۱. نانوساختارهای دوفلزی با آرایش اتمی متفاوت: (الف) ساختار لایه ای، (ب) تصادفی، (ج) ساختار هسته-پوسته و (د) ساختار ناهمسان.

Core-shell

زمستان ۱٤۰۳|شماره ٤ | سال سوم

شبکه ای متمایز از فلزات منفرد ایجاد می کند و به جای اختلاط تصادفی، یک ضریب استوکیومتری کاملاً تعریف شده به خود می گیرد[۲۲]. برای تشکیل ساختار آلیاژی، دو پیش ساز فلزی اغلب به طور همزمان کاهش یا تجزیه می شوند تا یک واحد از هسته کریستالی را تشکیل دهند[۲۳]. سپس هر دو اتم فلزی مربوطه در اطراف هسته رشد می کنند. در روشی دیگر ابتدا یک اتم فلزی، یک واحد از نانوبلور اولیه را تشکیل می دهد، سپس اتم دوم با جایگزینی گالوانیکی جایگزین بخشی از اتم اولیه می شود و در نهایت منجر به توزیع همگن دو اتم مجزا می شود.

همانطور که در شکل ۱ج نشان داده شده است، نانوذرات هسته-پوسته مرزی بین دو اتم فلزی، یکی به عنوان هسته و دیگر به عنوان یوسته دارند. در این نوع ساختار یک پیش ساز فلزی ابتدا کاهش می یابد و باعث تولید یک هسته داخلی می شود. سیس پیش ساز فلزی دیگر به اتم های فلزی تجزیه شده، در سطح هسته احیا می شود و در نهایت یک پوسته تشکیل می شود. به طور کلی، ساختار هسته-پوسته یک فاز اتمی را به طور همزمان نمایش می دهد. در واقع در ساختار هسته-پوسته ممکن است پوسته ساختار فاز بلوری هسته را به ارث برده باشد. به عنوان مثال فاز پایدار ترمودینامیکی Ru و Pt به ترتیب به صورت شش ضلعی hcp و fcc است[۲۵, ۲۴]. ساختار فاز بلوری Pt@Ru بصورت fcc می باشد. درواقع پوسته Ru فاز بلوری هسته را به ارث برده است و با همان لایه رشد کرده است[۲۶]. همچنین ممکن است یک پدیده معکوس در ساختار فاز هسته رخ دهد. به عبارتی ممکن است تبدیل فاز هسته به طور همزمان در طول تشکیل پوسته رخ دهد. یک مثال از تبدیل فاز هسته در نانوصفحات لوزی شکل فاز fcc ساختار Au@Pt است که از طریق رشد همزمان پلاتین بر روی ورقه های فاز ساختاری hcp از Au ایجاد شده است[۲۷]. از آنجایی که فاز hcp یک فاز پایدار ترمودینامیکی برای هسته طلا نبوده باعث شده با رشد پلاتین به عنوان پوسته در فاز fcc، هسته Au از فاز hcp به فاز fcc تبدیل گردد[۲۸].

دسته بعدی از نانوذرات هسته-پوسته، ساختارهای ناهمسان می باشد. انواع متداول ساختارهای ناهمسان شامل ساختارهای

Alloyed structure

² Intermetallic

³ Solid solution

⁵ Haterostructure

دندریتی، دیمرها، چندپایه ها، دمبل ها^۴و نانوذرات ژانوس^ه می باشد. همانطور که در شکل ۱ج نشان داده شده است، ساختارهای ناهمسان از اتم A و B یک یا چند رابط اختلاط مشترک دارند. این نانوساختارها فاز بلوری اتم A و B را به طور همزمان نمایش می دهند.

در ساختارهای ناهمسان، گونه های فلز به صورت مجزا و به طور مجموعه های جزیره ای که در یک یا چند ناحیه اتصال دارند رشد می کنند و ساختار ناهمسان تشکیل می شود[۲۹]. به عنوان مثال، با استفاده از نانو مکعب پلاتین، نانو ذرات طلا بصورت نانومیله روی پلاتین رشد کرده و نانوساختار ناهمسان ناشی از عدم تطابق شبکه بین طلا و پلاتین تشکیل می شود[۳۰].

۳- عوامل موثر بر الگوهای اختلاط نانوساختارهای دوفلزی

الگوهای اختلاط دو فلز مختلف اتم A و B به کنترل دقیق فرآیندهای هستهزایی، رشد وعوامل زیر بستگی دارد:[31, 31]

۱- انرژی پیوند: اگر انرژی پیوند B-B قوی تر از انرژی پیوند
 A-A و یا B-B باشد، احتمالاً یکی از دو مورد زیر رخ می دهد:
 ۱) اگر اتم فلزی A و B به طور همزمان کاهش یابند، تمایل به تشکیل نانوساختار آلیاژی دارند. ۲) اگر نانوذرات A ترجیحاً راحتتر احیا شوند و با یکدیگر پیوند بهتری داشته باشند موجب چسبیدن گونه اتمهای B روی یک سطح مشترک شده و با رشد لایهای، هسته-پوسته را تشکیل می دهند. در غیر این صورت، تمایل به مسته-پوسته را تشکیل یا در در نامی دارند.

۲- سطح انرژی: به طور عمومی نانوذرات تمایل دارند با سطح انرژی پایین تر تشکیل شوند[۳۳]. این عمل یا با لخته شدن انجام می شود یا توسط عوامل فعال سطحی(سورفکتنت ها) و یا عامل های ویژه پوشش دهنده که اصلاح شده باشد.

۳- شعاع اتمی: اگر شعاع اتمی A و B برابر باشد، تمایل به تشکیل ساختار آلیاژی یا تشکیل هسته-پوسته دارند. در غیر این

¹ Dambbells

۴- انتقال الکترون: انتقال الکترون بین A و B باعث تشکیل پیوند A-B می شود که بیشتر برای تشکیل نانوساختار آلیاژی موثر است.

٤-وابستگی عملکرد نانوذرات دوفلزی به ساختار

برهم کنش بین دو اتم متفاوت، الگوی تجمع و انباشتگی هر اتم، مکان های فضایی کئوردینه شونده در سطح و حتی آرایش و چیدمان نانوذرات دوفلزی به شدت تحت تاثیر نسبت اجزای عنصری و شکل فضایی آنها می باشد[۳۵]. از این رو می توان بسیاری از خواص فیزیکی و شیمیایی نانوساختارهای دو فلزی را در جهت عملکردهای مطلوب با تعیین ساختار فازی آنها بهینه کرد که در ادامه برخی از این عوامل را مورد بررسی قرار خواهیم داد.

٤-١- نسبت فلزى

خواص نانوذرات دو فلزی به شدت به نسبت و توزیع فلزها وابسته است. به عنوان مثال، فعالیتهای کاتالیزوری نانوذرات آلیاژی FexPt100-x با اندازه متوسط حدود ۲/۵ نانومتر در الکترواکسایش اسید فرمیک، بصورت زیر گزارش شده است:

 $\begin{array}{c} Fe_{42}Pt_{58}\!\!>\!\!Fe_{54}Pt_{46}\!\!\approx\!\!Fe_{58}Pt_{42}\!\!>\!\!Fe_{15}Pt_{85}\!\!>\!\!Fe_{10}Pt_{90}\!\!>\!\!Fe_{63}\\Pt_{37}\end{array}$

نانوذرات Fe₄₂Pt₅₈ بالاترین فعالیت، بهترین پایداری و قویترین تحمل را در برابر مسمومیت با CO نشان داده اند[۳۶].

در شکل ۲، در واکنش اکسایش تولوئن، ترتیب فعالیت کاتالیزوری برای نانوذرات تک فلزی طلا و پالادیم و نانوذرات آلیاژی و هسته-پوسته از این دو فلز نشان داده شده است[۳۷]. تمایل جذب مولکولهای اکسیژن بر روی سطوح نانوذرات برروی فعالیت کاتالیزوری اثرمی گذارد[۳۹, ۳۸]. به دلیل میل ترکیبی فعالیت کاتالیزوری اثرمی کنارد[۳۵, ۹۳]. به دلیل میل ترکیبی ایالاتر Pd نسبت به Au برای اکسیژن، Pd^(هسته)/Pd فعالیت کاتالیزوری بالاتری نسبت به موچنین بیشترین فعالیت کاتالیزوری

زمستان ۱٤+۳ شماره ٤ | سال سوم

Dandritic structures

Demers Matipods

⁵ Janus nanoparticles

شیمی و نانوشیمی



شکل ۲. مدل های پیشنهادی برای (الف) Pd^(پوسته)–Au^(هسته)/TiO، (ب) (پو^{سته)}–Pd^(هسته)/TiO، (ج) Au-Pd/TiO2 و (د) فعالیت کاتالیزوری برای اکسایش تولوئن با نانوذرات تک فلزی و دوفلزی.

مربوط به Pd^(پوسته)–Au^(هسته)/Mu و سپس نانوذرات آلیاژی TiO₂/Pd–Au بوده که به دلیل اثر الکترونی Au با Pd می باشد[۳۸, ۴۰].

۲-٤ اندازه نانوذرات دوفلزی

خواص نانوذرات دو فلزی، امتزاج پذیری فلزات و نوع ساختار ایجاد شده به اندازه نانوذرات بستگی دارد[۴۲, ۴۱]. هنگامی که اندازه نانوذرات کوچک باشد در واقع سطح انرژی به آنتالپی آمیختن غلبه خواهد کرد و منجر به تشکیل ساختار آلیاژی می شود[۴۳]. به عنوان مثال، دو فلزغیر قابل امتزاج طلا و پلاتین وقتی به صورت نانوذره درمی آیند ساختار آلیاژ تصادفی تشکیل می دهند[۴۴]. در یک مثال دیگر، نانوذرات COPt با اندازه ۲ تا ۳ نانومتر می توانند از ساختار آلیاژ تصادفی به ساختار لایه ای در مرافعتر می توانند از ساختار آلیاژ تصادفی به ساختار لایه ای در مرافعتر می توانند از ساختار آلیاژ تصادفی به ساختار لایه ای در مرافعتر می توانند از ساختار آلیاژ تصادفی به ساختار دایه ۲ تا ۳ نانوذرات دو فلزی به شدت بر عملکرد کاتالیزوری آنها تأثیر میگذارد. با کاهش اندازه، نسبت سطح به حجم در نانوذرات دو فلزی افزایش می یابد. نسبت بالاتر از اتمهای سطح منجر به افزایش مکانهای فعال در گوشهها و لبههای اشکال نانوذرات

دوفلزی می شود[۴۷]. در واقع مکان های فعال کئوردینه شونده غیراشباع جذب واکنشدهندهها را آسان کرده و سد انرژی را كاهش مىدهند. بنابراين فعاليت كاتاليزورى نانوذرات كوچك اغلب بسیار بیشتر از نانوذرات بزرگ است. با این حال، گاهی اوقات فعالیت کاتالیزوری به طور خطی به اندازه وابسته نیست. به عنوان مثال، Pd روی سطح هسته طلا با اندازه ۷/۱ نانومتر به صورت لايه لايه رشد داده اند و با كنترل دقيق شرايط سنتز، نانوذرات Au@Pd را با اندازه يوسته قابل تنظيم در محدوده ۴/۰ تا ۳/۲ نانومتر گزارش کرده اند. هنگامی که ضخامت پوسته يالاديم ٢/٢ نانومتر بوده، طلا و يالاديم حداكثر فعاليت کاتالیز گری را دراکسایش بنزیل الکل نشان داده اند که ناشی ازاثر هم افزایی بهینه بین طلا و پالادیم است. پوستههای نازکتر یا ضخیمتر فعالیت کمتری داشته اند[۴۸]. طول موج جذبی در نانوذرات دو فلزی با اندازههای قابل تنظیم از آن ها، تغییراتی را نشان میدهد. به عنوان مثال، با ضخیم شدن یوسته Ag روی نانومیله طلا در نانوذرات Au@Ag، جابجایی پیوسته ای به سمت طول موج آبی همراه با تغییر رنگ محلول مربوطه از قرمز به نارنجی مشاهده می شود [۴۹].

٤-۳- ساختار هندسی

ساختارهای هندسی نانوذرات دو فلزی را می توان به ساختارهای صفر بعدی (نانوکره، نانوچند وجهی، نانوقاب، محدب و مقعر)، یک بعدی (نانوسیم، نانولوله، نانومیله) و ساختارهای دو بعدی (نانوصفحه، نانوورقه، نانوروبان) طبقه بندی کرد[۵۰]. ابعاد نانوذرات دو فلزی با شکل های هندسی مختلف، آرایشهای اتمی متفاوتی در سطح نشان میدهند که باعث توزیع الکترونی متمایز می شوند. این تفاوت ها خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه ای را ایجاد می کند. بر اساس تحقیقات اخیر، تعداد مکان های فعال کئوردینه شونده در سطح نانوذرات که در یک وجه وجود دارد، کاهش می یابد زیرا پیچ خوردگی ها، گوشهها، لبهها و پلکانی ها کمتر میشود. در واقع اتم های این موقعیت ها در سطح نانوذرات مکان های بسیار فعال و پر انرژی هستند. در مواردی برای

¹ Nanopolyhedron

² Mnoframe

نانوذرات چند وجهی با وجوه شاخص [hkl] بالا را ایجاد و بهینه کرد. به عنوان مثال، نانوذرات آلیاژی ششوجهی Au-Pd با وجههای شاخص بالا با استفاده از یون ⁺²Cd طی فرایند اچینگ سنتز شده اند[۵۵]. در مثالی دیگر، نانوذرات Pd@Au شش وجهی محدب که وجه با شاخص بالا[۴۳۱] داشتند، طی فرایند سینتیک های رشد سریع بر بسترهای اصلاح شده سنتز شده اند. این نانوذرات دوفلزی عملکرد کاتالیزوری بهتری در مقایسه با نانوذرات Au-Qh سه ضلعی مقعر که وجه با شاخص[۳۱۳] داشتند و همچنین نانوذرات هشتوجهی کوتاه شده سده او با وجههای [۱۱۱] و [۱۰۰] در واکنش الکتروشیمیایی جذب نور نشان داده اند. در واقع دلیل این امر کاهش گوشهها، لبهها و پله ها در نانوذرات ششوجهی محدب با شاخص[۴۳] می باشد[۵۲].

٤-٤- ساختار فازى

نانوذرات AxBy با ساختارهای فاز مختلف به دلیل فواصل پیوندی مختلف A–A، B–B و محیطهای کئوردینه ساز مختلف ویژگیهای متفاوتی را نشان میدهند. ساختارهای مختلف فاز، سطح انرژی الکترونی فلزات و توزیع فضایی عناصر تشکیلدهنده را تعیین میکنند. به عنوان مثال، میزان فعالیت و پایداری نانوذرات FePt با ساختار fcc (شکل ۳الف) و نانوذرات پایداری نانوذرات tct (شکل ۳ب) نسبت به نانوذرات تجاری پلاتین در واکنش احیای اکسیژن (شکل ۳ج) بهتربوده است. علاوه بر این، نانوذرات دوفلزی آلیاژ لایه ای fct-FePt فعالیت بهتری نسبت به نانوذرات دوفلزی آلیاژ تعادفی fcc-FePt دارند بهتری نسبت به نانوذرات دوفلزی آلیاژ تعادفی fcc-FePt دارند که این به دلیل فاز ساختار لایه ای پایدار Fe در ۲۲ است[۵۳].

٥-كنترل سنتز نانوذرات دوفلزى

امروزه کنترل سنتز نانوساختارهای دو فلزی توجه زیادی را به



شكل ٣. (الف) fcc-FePt، (ب) fct-FePt و (ج) چگالى جريان واكنش احياى اكسيژن با كاتاليزورهاى تجارى fcc-FePt/C، و fcc-FePt/C.

خود جلب کرده است. زیرا ویژگی نانوساختارهای دو فلزی نه تنها به ماهیت عنصری مرتبط است، بلکه به شدت به روشهای سنتزی وابسته است. استفاده از روشهای مختلف برای سنتز نانوذرات دو فلزی بر توزیع عنصری، اندازه، ساختار هندسی و ساختار فازی تأثیر میگذارند و عملکرد نانوذرات دو فلزی را تعیین می کنند. در دهه اخیر، چندین راهکار برای تهیه نانوساختارهای دو فلزى از جمله مايكروويو، اولتراسونيك، سل-ژل، میکروامولسیون و رسوب گیری شیمیایی معرفی شده اند[۵, ۵۴]. روش های سنتز را می توان به سه نوع روش حالت جامد، گازی و محلول طبقه بندی کرد. روش حالت جامد به گرما و حرارت دهی طولانی مدت (کلسینه کردن) و دمای بالا نیاز دارد. روش حالت گازی نیاز به دستگاه های پیچیده ای دارد که در واقع مخلوط بخارات فلزی متراکم شده و خوشه ها یا نانوذرات دوفلزی با استفاده از بخار رسوب شیمیایی تشکیل می شوند. در روش حالت محلول که یکی از سادهترین روش ها است، دو پیشساز فلزی کاهش می یابند و آلیاژها را به طور همزمان با استفاده از تجزیه حرارتی تشکیل میدهند. در واقع روش حالت محلول برای سنتز کنترل شده نانوذرات دوفلزی یک ابزار قدرتمند به شمار می رود و برخلاف روشهای دیگری که نیازمند دمای بالا یا تجهیزات پیچیده هستند، از نظر فنی نسبتاً آسان و با هزینه کمتری انجام می شود [۵۶, ۵۵]. از دیگر مزایای این روش، امکان کنترل دقیق بر ترکیب اجزای عناصر و نوع نانوساختار دوفلزی است. فرآیند ساخت نانوذرات دوفلزی با روش حالت محلول بهطور کلی به چهار نوع تقسیم می شود:

۱- رشد پیوسته! در این روش، هر دو پیش ساز فلزی به طور همزمان در حضور یک عامل کاهنده به تدریج کاهش مییابند و نانوآلیاژ دو فلزی را تشکیل میدهند. این فرآیند معمولاً به صورت آهسته اتفاق میافتد و منجر به تشکیل نانوذرات دوفلزی دقیق با مساحت سطح یکنواخت می شود.

۲- اتصال بلوری؟ در این روش، ابتدا نانوذرات تک فلزی از هر گونه فلز تشکیل میشوند. سپس، این نانوذرات به صورت فعال با یکدیگر تعامل دارند و به طور تدریجی به یکدیگر می پیوندند تا نانوذرات دوفلزی به وجود آید.

زمستان ۱٤۰۳| شماره ٤ | سال سوم

¹ Continuous growth

² Crystallites coalescence

۳- رشد بذری! در این روش، ابتدا نانوذرات تک فلزی عنصری به عنوان هستهها (بذرها) ساخته میشوند. سپس، به این نانوذرات بذری پیش ساز فلزی دیگر اضافه میشود تا آلیاژ دوفلزی رشد کند. این روش امکان تنظیم اندازه و شکل نهایی نانوذرات دوفلزی را فراهم می کند.

۴- جایگزینی گالوانیکی؟ در این روش، یک پیشساز فلزی به طور تدریجی با پیش-ساز فلزی دیگر جایگزین می شود و آلیاژ دوفلزی به وجود می آید. این فرآیند بیشتر برای ایجاد ساختارهای پوسته-هسته نانوذرات دوفلزی مورد استفاده قرار می گیرد.

در نهایت، با کنترل دقیق عوامل سینتیکی و ترمودینامیکی در روش حالت محلول، میزان کاهش یا تجزیه ی پیش سازهای فلزی تنظیم می شود تا نانوذرات دوفلزی با اندازه و مورفولوژی یکنواخت به دست آید. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است، چندین عامل کلیدی مانند پتانسیل ویژه ی احیای پیش سازهای فلزی، سطح انرژی، مواد فعال سطحی (سورفاکتانت) یا بسترهای اصلاح شده، نوع عامل کاهنده و شرایط واکنش از جمله غلظت واکنش دهنده ها، نسبت مولی بین پیش سازها، دما، زمان، فشار و... در جهت بدست آوردن نانوذرات یکنواخت تر، باید به دقت کنترل شود. با تنظیم عوامل سنتیکی و ترمودینامیکی، سرعت کاهش و یا سرعت تجزیه شدن پیش سازهای فلزی، می توان آرایش های اتمی و الگوهای هسته زایی مناسب را بهینه کرد. در واقع کنترل بیشتر منجر به کارآمدی فرآیند مورد انتظار می شود و در نهایت نانوذرات دو فلزی به صورت مطلوب سنتز می گردند[۵۲].



شکل ۴. چهار مسیر سنتز کنترل شده با روش حالت محلول در جهت سنتز نانوساختار دو فلزی

روشهای متعددی برای تشخیص ویژگی های ساختاری (ساختار الكترونيكي، ساختار لايه هاي سطحي و دروني و غيره) و ویژگیهای بافتی (شکل هندسی، ریخت، اندازه، هندسه) تک فلز یا دوفلز مورد نیاز است. در دو فلزی به طور خاص، طیفسنجی فوتوالكترون يرتو ايكس(XPS) براي ظرفيت و انتقال الكترون فلز روى سطح مورد بررسي قرار مي گيرد. طيفسنجي جذب پرتو ایکس(XAS) برای ساختار کئوردیناسیونی در اطراف مرکز فلز به کار می رود[۵۹, ۵۸]. پراش اشعه ایکس(XRD) برای تعیین ساختار فاز بلورى و تصوير ميكروسكوپ الكترونى شامل ميكروسكوپ الكتروني عبورى(TEM) و ميكروسكوپ الكتروني روبشی(SEM) برای تعیین شکل و اندازه بلوری مورد مطالعه قرار می گیرد. همچنین طیفسنجی رامان برای تعیین نقص های سطحی (مانند جای خالی اکسیژن و غیره) نانوساختارها به کار می رود. با این حال، در میان این ابزارهای آزمایشی پیشرفته، تنها تعداد کمی می توانند اطلاعات ساختاری و یا بافتی اضافی در مورد نانوساختارهای دو فلزی، به ویژه ارتباط بین دو فلز مورد بررسی را ارائه دهند، در حالی که بقیه عموماً برای هر دو فلز مجزا مؤثر هستند. با كمك آناليز تصوير عنصرى(EDS)، می توان پراکندگی عنصری را در نیم بعدی یا دو بعدی روی نانومواد آزمایش شده به دست آورد. آنالیز بسیار مهم XAS که ساختار ویژه ریز جذب اشعه ایکس(XAFS) را بررسی می کند نیز روش بسیار حساسی است و با استفاده از آن می توان ساختار کئوردینگی با بردهای کوتاه (<۶–۸ آنگستروم)، فاصله، تعداد مکان های کئوردینه شونده، عدد کئوردینانسیونی و غیره را در اطراف هر یک از فلزات مورد مطالعه بررسی کرد[۴۳،۶۰،۶۱].

۷- نتیجه گیری

نانوذرات دو فلزی که از دو عنصر فلزی مجزا تشکیل شدهاند، دسته جدیدی از نانومواد هستند. این مواد خواص متفاوتی نسبت به مخلوط دو فلزی وهمتایان تک فلزی خالص مربوطه نشان می دهند. خواص نانوذرات دو فلزی به نوع فلز، نسبت دو فلز، اندازه و شکل آنها مرتبط است بطوریکه میتوان خواص نانوذرات آلیاژی را به راحتی با تغییرهر کدام از این عوامل تغییر داد. تهیه ساختار بهینه از نانوذرات دو فلزی میتواند منجر به افزایش کارامدی آنها

زمستان ۱٤۰۳ شماره ٤ | سال سوم

¹ Seeded-growth

² Galvanic replacement

R. D. Tilley, E. A. Baquero, B. Chaudret and L.-M. Lacroix, Chem. Mater., 37, 2762 (2025).

12. Y. Yuan, T. Mou, S. Hwang, W. N. Porter, P. Liu and J. G. Chen, J. Am. Chem. Soc. 147, 12185 (2025).

13. Y. Tang, M. Hou, Q. He and G. Luo, Nano Lett., 25, 2459 (2025).

14. Z. Jin, L. Wang, J. Guo, Z. Li, Z. Liu and Z. Wang, Energy & Fuels 39, 1262 (2025).

15. X. Li, F. Shao, Z. Xu, J. Jian, G. Gu, X. Zhong, S. Zhao and J Wang, Ind. Eng. Chem. Res. 63, 22380 (2024).

16. H. Zarei, S. Sobhani and J. M. Sansano, App. Organomet. Chem., 38, e7740 (2024).

17. A. Fornalczyk and J. Achiev. Mater. Manuf. Eng., 55, 864 (2012).

18. S. Sobhani, H. Zarei and J. M. Sansano, Sci. Rep., 11, 17025 (2021).

19. H. Zarei, S. Sobhani and J. M. Sansano, ACS omega, 8, 36801 (2023).

20. K. W. Park, J. H. Choi, B. K. Kwon, S. A. Lee, Y. E. Sung, H. Y. Ha, S. A. Hong, H. Kim and A. Wieckowski, J. Phys. Chem. B, 106, 1869 (2002).

21. X. Liu, D. Wang and Y. Li, Nano Today, 7, 448 (2012).

22. S. Zhang, X. Zhang, G. Jiang, H. Zhu, S. Guo,D. Su, G. Lu and S. Sun, J. Am. Chem. Soc., 136,7734 (2014).

23. B. Y. Xia, H. B. Wu, X. Wang and X. W. Lou, J. Am. Chem. Soc.134, 13934 (2012).

24. S. Liu, Y. Li and W. Shen, Chin. J. Catal., 36, 1409 (2015).

شود. علاوه بر این، ادغام عناصر واسطه ارزان قیمت مانند Fe، Ni، ،Co و ... با فلزات گران قیمت و نجیب مانند پالادیم، رودیوم، پلاتین و غیره، هزینه استفاده از فلزات گران قیمت را کاهش می دهد. خواص جالب نانوذرات دو فلزی زمینه تحقیقاتی رو به رشدی را برای معرفی روشهای سنتزی جدید و کارآمد و بررسی کاربردهای آنها فراهم کرده است.

مراجع

1. D. A. Scott, R. Schwab, D. A. Scott and R. Schwab, Metallography in Archaeology and Art, 69 (2019).

2. J.-Y.Kang, Y.-U. Heo, H. Kim, D.-W. Suh, D. Son, D. H. Lee and T.-H. Lee, Mater. Sci. Eng. A, 614, 36 (2014).

C. C. Nwaeju, F. O. Edoziuno, A.A. Adediran,
 E. Nnuka and O.S. Adesina, Matér. Tech. 109, 204 (2021).

4. W. Qi, Acc. Chem. Res. 49, 1587 (2016).

5. D. S. Idris and A. Roy, Cryst. 13, 637 (2023).

G. Jiang, L. Mou, Z. Wang, L. Zhang, T. Ji, L.
 Mu, J. Jiang, X. Lu and J. Zhu, ACS Catal., 14, 17055 (2024).

7. P. Bai, Y. Zhao and Y. Li ACS Catal., 14, 15935 (2024).

8. K. Matsuyama, T. Matsuoka, M. Eiro, T. Kato and T. Okuyama, ACS Omega, 9, 20437 (2024).

R. H. Morriss and L. F. Collins, J. Chem. Phys.,
 41, 3357 (1964).

10. J. H. Sinfelt, Acc. Chem. Res. 10, 15 (1977).

11. F. Quiroga-Suavita, V. Varela-Izquierdo, T. Hungria, D. Alloyeau, N. Ratel-Ramond, S. Cayez,

زمستان ۱٤+۳| شماره ٤ | سال سوم

39. X. Wang, N. Li, J. A. Webb, L. D. Pfefferle andG. L. Haller, Appl. Catal. B: Environ., 101, 21 (2010).

40. R. Camposeco, A. E. Torres and R. Zanella, Topics in Catal., 65, 798 (2022).

41. E. A. Glazkova, O. V. Bakina, M. I. Lerner andA. V. Pervikov, Recent Patents onNanotechnology, 12, 132 (2018).

42. K. Loza, M. Heggen and M. Epple, Adv. Funct. Mater., 30, 1909260 (2020).

43. S. Xiao, W. Hu, W. Luo, Y. Wu, X. Li and H. Deng, Eur. Phys. J. B, 54, 479 (2006).

44. B. N. Wanjala, J. Luo, B. Fang, D. Mott and C.-J. Zhong, J. Mater. Chem., 21, 4012 (2011).

45. Y. A. Zakharov, A. N. Popova, V. M. Pugachev, N. S. Zakharov, I. N. Tikhonova, D. M. Russakov, V. G. Dodonov, D. G. Yakubik, N. V. Ivanova and L. R. Sadykova, Metal. Mater., 16, 7312 (2023).

46. D. Kaya, I. Adanur, M. Akyol, F. Karadag and A. Ekicibil, J. Mol. Struct., 1224, 128999 (2021).

47. H. Liao, A. Fisher and Z. J. Xu, Small, 11, 3221 (2015).

48. A. M. Henning, J. Watt, P. J. Miedziak, S. Cheong, M. Santonastaso, M. Song, Y. Takeda, A. I. Kirkland, S. H. Taylor and R. D. Tilley, Angew. Chem. Int. Ed., 52, 1477 (2013).

49. C. Zhang, A. X. Yin, R. Jiang, J. Rong, L. Dong, T. Zhao, L. D. Sun, J. Wang, X. Chen and C. H. Yan, ACS Nano 7, 4561 (2013).

50. Y.-W. Zhang, Bimetallic nanostructures: shapecontrolled synthesis for catalysis, plasmonics, and sensing applications (John Wiley & Sons, 2018). 25. M. Zhao and Y. Xia, Nat. Rev. Mat., 5, 440 (2020).

26. J. Gu, Y. Guo, Y.-Y. Jiang, W. Zhu, Y.-S. Xu, Z.-Q. Zhao, J.-X. Liu, W.-X. Li, C.-H. Jin, C.-H. Yan, J. Phys. Chem. C, 119, 17697 (2015).

27. Z. Fan, Y. Zhu, X. Huang, Y. Han, Q. Wang,Q. Liu, Y. Huang, C. L. Gan and H. Zhang,Angew. Chem. 127, 5764 (2015).

28. S. Schönecker, X. Li, M. Richter, and L. Vitos, Phys. Rev. B, 97, 224305 (2018).

29. M. Zhou, C. Li and J. Fang, Chem. Rev., 121, 736 (2020).

30. S. E. Habas, H. Lee, V. Radmilovic, G. A. Somorjai and P. Yang, Nat. mater., 6, 692 (2007).

31. R. Ferrando, J. Jellinek and R. L. Johnston, Chem. Rev., 108, 845 (2008).

32. A. Christensen, P. Stoltze and J. Norskov, J. Condens. Matter Phys., 7, 1047 (1995).

33. G. A. Waychunas, Rev. in Min. and Geochem., 44, 105 (2001).

34. H.-W. Cheng, J. Luo and C.-J. Zhong, J. Mater. Chem. B, 2, 6904 (2014).

35. L. Liu and A. Corma, Chem. Rev., 123, 4855 (2023).

36. W. Chen, J. Kim, S. Sun and S. Chen, Langmuir, 23, 11303 (2007).

37. M. Hosseini, T. Barakat, R. Cousin, A. Aboukaïs, B.-L. Su, G. De Weireld and S. Siffert, Appl. Catal. B: Environ.111, 218 (2012).

38. C. T. Campbell, Acc. Chem. Res., 46, 1712 (2013).

زمستان ١٤٠٣ شماره ٤ | سال سوم

51. L. Zhang, J. Zhang, Q. Kuang, S. Xie, Z. Jiang,Z. Xie and L. Zheng, J. Am. Chem. Soc., 133,17114 (2011).

52. L. Zhang, W. Niu, W. Gao, L. Qi, J. Lai, J. Zhao and G. Xu, ACS Nano, 8, 5953 (2014).

53. J. Kim, Y. Lee and S. Sun, J. Am. Chem. Soc., 132, 4996 (2010).

54. G. Sharma, A. Kumar, S. Sharma, M. Naushad, R. P. Dwivedi, Z. A. Alothman and G. T. Mola, J. King Saud Univ. Sci., 31, 257 (2019).

55. J. I. Park, M. G. Kim, Y. Jun, J. S. Lee, W. Lee and J. Cheon, J. Am. Chem. Soc., 126, 9072 (2004).

56. D. Wang and Y. Li, Adv. Mater., 23, 1044 (2011).

57. J. Gu, Y.-W. Zhang and F. Tao, Chem. Soc. Rev., 41, 8050 (2012).

58. A. Lehr, Multi Metallic Nano Alloys: Understanding the Structure and Properties of Nano Alloys. Northern Arizona University, 2023

59. S. Shan, J. Luo, L. Yang and C.-J. Zhong, Catal. Sci. & Tech., 4, 3570 (2014).

60. C. Lyman, R. E. Lakis, H. G. Stenger Jr, B. Tøtdal and R. Prestvik, Microchim. Acta, 132, 301 (2000).

61. V. Coviello, D. Forrer and V. Amendola, ChemPhysChem, 23, e202200136 (2022).





Properties, synthesis and characterization techniques of bimetallic nanoparticles

Sara Sobhani^{1,*}, Hamed Zareie²

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Shiraz University, Shiraz 71745, Iran.

²Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Birjand, Birjand, Iran.

Abstract: Bimetallic nanoparticles, which are composed of two metallic elements, are a new class of nanomaterials. These materials exhibit different properties in terms of hardness, thermal and electrical conductivity, and flexibility compared to the corresponding pure bimetallic mixtures and monometallic alloys. The electrical, physical, and chemical properties of bimetallic nanoparticles are related to the type of metal used and its nature. Therefore, it is easy to prepare an optimized structure of bimetallic nanoparticles with superior properties and highly effective ability by optimizing conditions such as changing the ratio of metals, size, and shape of the particles. In recent decades, much research has been conducted in this field on the synthesis of bimetallic nanoparticles for specific applications. This article reviewed the properties, synthetic methods, and characterization techniques of bimetallic nanoparticles.

Keywords: Bimetallic nanoparticles, Alloy, Synthesis, Characterization.





مروری بر نانوکامپوزیتهای پلیمری با هدایت حرارتی بالا و کاربردهای آن

مجید میرزایی*، مجید رضایی آبادچی، علیمراد رشیدی

گروه پژوهشی مواد غیرفلزی، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

چکیده: در حال حاضر، انباشت و تخلیه سریع حرارت در تجهیزات الکترونیکی و بخشهای مرتبط از عوامل اصلی محدودکننده کوچکسازی و افزایش توان این تجهیزات محسوب میشود. این موضوع به طور قابل توجهی عملکرد و طول عمر دستگاههای الکترونیکی را تحت تأثیر قرار میدهد. بنابراین، بهبود هدایت حرارتی کامپوزیتهای پلیمری رسانای حرارتی(TCPCs) راه حل اصلی این مشکل است. بر خلاف تولید کامپوزیتهای پلیمری با هدایت حرارتی ذاتی، پر کردن زمینه پلیمری با مواد پرکننده دارای هدایت حرارتی میتواند به طور موثرتری هدایت حرارتی کامپوزیتهای پلیمری اثر مواد پرکننده دارای هدایت و به تشریح عواملی میپردازد که بر هدایت حرارتی کامپوزیتهای پلیمری اثرگذار هستند، از جمله نوع و ریخت شناسی پرکننده، نحوه توزیع و عاملدار کردن پرکنندهها. سپس به معرفی روشهای مختلف تهیه کامپوزیتهای پلیمری با پرکنندههای متنوع پرداخته میشود. در نهایت، کاربردهای آن شرح داده شده و چالشها و آینده TCPCs بررسی میشود.

واژگان کلیدی: نانوکامپوزیت، پلیمر، هدایت حرارتی، پرکننده.

mjmirzaei@nri.ac.ir

۱ – مقدمه

در سالهای اخیر، سرعت بالای توسعه دستگاههای میکروالکترونیکی با ادغام زیاد و توان بالا، از جمله تراشههای نیمههادی ۵۵ و مدارهای یکپارچه، باعث کاهش اندازه و افزایش توان محصولات شده است[۱]. تجهیزات الکترونیکی در هنگام کار، حرارت قابل توجهی تولید می کنند که در نقاط خاصی تجمع می یابد و مشکل گرم شدن موضعی را ایجاد می کند. به همین دلیل، چالش مدیریت سریع حرارت و دفع آن به وضوح افزایش یافته و به طور جدی بر پایداری و عمر مفید محصولات الکترونیکی اثر می گذارد؛ این موضوع همچنین به یکی از چالشهای اساسی کنونی تبدیل شده است. بررسیها نشان داده است که عملکرد محصولات الکترونیکی تا ۱۰ درصد با افزایش ۲ درجهای دما کاهش

مییابد[۲]. بنابراین، تولید مواد مدیریت حرارتی با ویژگیهای برجسته ضروری است. مواد فصل مشترک حرارتی که غالباً از کامپوزیتهای پلیمری ساخته شدهاند، فضای میان دو سطح را پر کرده و سطح تماس مؤثر را افزایش میدهند. این مواد باعث بهبود قابل توجه انتقال حرارت در فصل مشترکها میشوند، چرا که هدایت حرارتی هوا بین دو سطح بسیار پایین است. در نتیجه، این مواد نقش اساسی در دفع حرارت از دستگاههای الکترونیکی ایفا میکنند[۳].

کامپوزیتهای پلیمری به دلیل ویژگیهای برجستهای مانند وزن پایین، مقاومت در برابر خوردگی، انعطاف پذیری عالی، فرآیند پذیری ساده و هزینه مقرون به صرفه، در حوزههای مختلف کاربرد گستردهای یافتهاند[۴]. اما هدایت حرارتی ذاتی اغلب زیر لایههای پلیمری بسیار پایین است(۵۰/۳۰ K)، که این امر کاربرد

تاریخ دریافت : ۱۴۰۴/۲/۱۷ تاریخ پذیرش : ۱۴۰۴/۳/۹

وسیع أنها را محدود می کند. در سالهای اخیر، به دلیل مقاومت حرارتی بالای بینسطحی میان پرکنندهها و فصل مشترک بین پرکننده و ماتریس(زمینه) کامپوزیتهای پلیمری و توزیع ناهمگن پرکنندهها در زمینهها، پیشرفتی در هدایت حرارتی کامپوزیتهای پلیمری حاصل نشدہ است، حتی زمانی که میزان پر کنندہ بسیار بالا باشد[۵, ۶]. افزایش میزان پرکننده میتواند خواص مکانیکی کامپوزیتها را کاهش دهد و باعث میشود که پژوهشها در زمینه کامپوزیتهای حرارتی با چالشهای زیادی روبرو شود. هرچند که هدایت حرارتی کامپوزیتها به صورت نظری بهبود یافته است، اما نتایج عملی کماکان رضایتبخش نیست. روش های مختلفی برای توليد كاميوزيتهاي حرارتي وجود دارد، مانند رسوب بخار شيميايي، عمليات پلاسما، اكستروژن فاز جامد، و غيره[٧-١١]. محققان بسیاری توجه بیشتری به مطالعه کامپوزیتهای پلیمری با هدایت حرارتی مطلوب معطوف کردهاند و با استفاده از مواد و نسبتهای مختلف یا معرفی روشهای نوین، تلاش کردهاند هدایت حرارتی را افزایش دهند و مقاومت حرارتی تماس را کاهش دهند. این مقاله به بررسی سه شکل انتقال حرارت (هدایت حرارتی، تابش حرارتی و همرفت حرارتی) می پردازد و سه نظریه پذیرفته شده مکانیسمهای هدایت حرارتی را تشریح میکند. همچنین عوامل مؤثر بر هدایت حرارتی کامپوزیتها نظیر نوع پرکننده، ریخت شناسی و توزیع أن ها مورد بحث قرار می گیرد. مقاله مروری حاضر مدلهای نظری رایج هدایت حرارتی را معرفی کرده و تلاش می کند ویژگیهای هر مدل را توضیح دهد تا با استفاده از این مدلها شناخت بهتری از خواص حرارتی و فیزیکی کامپوزیتها حاصل شود. به علاوه، به بررسی کاربرد مواد فصل مشترک حرارتی(TIMs) در تجهیزات الکترونیکی پرداخته خواهد شد و نهایتاً چالشها و چشماندازهای پیش روی کامپوزیتهای پلیمری با هدایت حرارتی بالا تحلیل می شود.

۲- مکانیزمهای هدایت حرارتی

به طور کلی، انتقال حرارت به سه روش انجام می شود: هدایت، همرفت و تابش. هدایت حرارتی به انتقال انرژی در مواجهه با تفاوت دما در اجسام اشاره دارد. در همرفت حرارتی، حرارت از طریق

یک محیط مایع منتقل می شود تا تعادل دمایی برقرار شود. در تابش حرارتی، جسم با حفظ دما، انرژی را به صورت امواج الكترومغناطيسي ساطع مي كند. اين مكانيزمها در گازها، مايعات و جامدات متفاوت هستند. در جامدات، هدایت حرارتی روش اصلی انتقال حرارت است، در حالی که در مایعات و گازها، اغلب همراه با همرفت حرارتی اتفاق میافتد. همرفت حرارتی برای انتقال حرارت در مایعات و گازها منحصر به فرد است. تابش حرارتی از هدایت و همرفت متمایز است، چون نیازی به محیط برای انتقال ندارد و انرژی را به شکل تابش الکترومغناطیسی منتقل میکند[۱۲–۱۴]. طبيعت هدايت حرارتي بريايه برخورد مولكولها براي انتقال انرژي استوار است. در جامدات، اختلاف دما باعث انتقال انرژی جنبشی ذرات از نواحی گرمتر به سردتر میشود. در مواد هادی، الكترون های آزاد با حركات نامنظم خود و ارتعاشات پایین شبكهی بلوری، نقش کلیدی در هدایت حرارتی دارند. اما در عایقها، ارتعاشات شبکه اتمها و مولکولها نقش اساسی را ایفا میکند. فونون ها، که کوانتوم انرژی ارتعاشات شبکه هستند، براساس نظریه بوز-اينشتين عمل مي كنند و بدون جرم هستند[١٣].

يليمرها معمولاً فاقد الكترونهاي آزاد هستند و هدايت حرارتي آنها بیشتر به حرکت فونونها وابسته است. ویژگیهای زنجیرهای مولکولی پیچیده و جرم مولکولی بالای پلیمرها، مشکلاتی را در بلورى شدن كامل ايجاد مىكند كه اين امر باعث پراكندگى فونونها و اختلال در انتقال حرارتی می شود. بنابراین، اکثر کامپوزیتهای پلیمری دارای هدایت حرارتی پایینی هستند[۱۵, ۱۶]. در حال حاضر، دو روش اصلی برای تولید کامپوزیتهای پلیمری رسانای حرارتی(TCPCs) با کیفیت بالا شامل سنتز پلیمرهای با هدایت حرارتی ذاتی و استفاده از پلیمرهای حرارتی پر شده میباشد. پلیمرهای با هدایت حرارتی ذاتی از طریق اصلاح ساختار زنجیرههای مولکولی به دستیابی به ساختار مرتبتری هدایت میشوند که موجب افزایش هدایت حرارتی کامپوزیتها می شود. پلیمرهای حرارتی پر شده با افزودن پرکنندههای غیرالی یا فلزی با هدایت حرارتی بالا به زمینههای پلیمری تولید می شوند. این روش، برخلاف فرآیند پیچیده و هزینهبر سنتز پلیمرهای با هدایت حرارتی ذاتی، دارای بهرموری بالا، هزینه کمتر و مناسب

¹ Thermal Interface Materials

² Thermal Conductive Polymer Composites

بودن برای تولید صنعتی است و به عنوان جهت گیری اصلی در توسعه TCPCها شناخته می شود. افزودن پرکنندهها به زمینههای پلیمری بهطور مؤثری هدایت حرارتی کامپوزیتها را افزایش میدهد، اما مکانیزم هدایت بسیار پیچیدهای دارد که به نوع و ساختار پرکنندهها، توزیع و محتوای آنها، مقاومت حرارتی فصل مشترک و هدایت حرارتی ذاتی پرکنندهها وابسته است. در حال حاضر، نظریههای مختلفی برای توضیح این مکانیزم وجود دارد: نظریه مسیر حرارتی، نظریه نفوذ و نظریههای ضریب ترمو الاستیک. نظریه مسیر حرارتی معتقد است که پرکنندهها با اضافه شدن به زمینههای پلیمری شبکههایی بوجود میآورند که در آنها حرارت منتقل می شود. نظریه نفوذ بیان می کند که با مقدار کم یرکنندهها، ساختار "دریا–جزیره" شکل می گیرد و هدایت حرارتی به آرامی افزایش می یابد، اما با رسیدن به آستانه نفوذ، ساختار "دریا-دریا" تشکیل شده و هدایت حرارتی به طرز چشم گیری افزایش می یابد. نظریه ضریب ترموالاستیک به مکانیک الاستیک کلاسیک مربوط است و هدایت حرارتی را به عنوان ضریب الاستیک حرارت فونونها در نظر می گیرد که بیانگر عملکرد کلی كامپوزيتها بدون وابستگي به مسير انتقال خاصي است. بنابراين، كارايي انتقال حرارت با بهبود ضريب الاستيك حرارتي كامپوزيتها افزایش می یابد. این نظریهها پایهای برای درک و مدیریت ییشرفتهتر انتقال حرارت در کامپوزیتهای پلیمری ارائه مي دهند [١٧ – ١٩].

در نانوکامپوزیتهای پلیمری با هدایت حرارتی بالا، مکانیزمهای مختلف هدایت حرارتی(مانند هدایت از طریق زمینه پلیمری، نانوذرات پرکننده و فصل مشترک بین آنها) نهتنها به صورت مجزا عمل میکنند، بلکه بهشدت بر یکدیگر تأثیر متقابل دارند. این تأثیرات متقابل میتوانند به بهبود یا تضعیف هدایت حرارتی منجر شوند. در ادامه به مهمترین این اثرات متقابل اشاره میشود[۲۰,

اثر متقابل بین زمینه پلیمری و نانوذرات رسانا 🕨

 افزایش مسیرهای هدایت حرارتی: افزودن نانوذرات با هدایت حرارتی بالا(مانند گرافن، نانولولههای کربنی،

بورون نیترید) می تواند مسیرهای رسانای حرارتی درون زمینه ایجاد کند.

- پراکندگی فونونها: در عین حال، اگر پیوند بین زمینه و نانوذرات ضعیف باشد، پراکندگی فونونها در فصل مشترک افزایش یافته و انتقال حرارت کاهش مییابد.
 - ITR) اثر مقاومت حرارتی فصل مشترک(ITR)
- فصل های مشترک بین فاز پلیمری و نانوذرات دارای مقاومت حرارتی هستند.
- ITR زیاد منجر به گسست در مسیر هدایت حرارتی و
 کاهش کارایی نانوذرات می شود.
- در صورت اصلاح سطح نانوذرات یا ایجاد پیوندهای شیمیایی قوی تر با پلیمر، می توان ITR را کاهش داد و اثر هم افزایی مثبت داشت.
 - 🖌 اثر همترازی و آرایش نانوذرات
- همترازی نانوذرات(بهویژه در نانولولههای کربنی یا ورقهای گرافنی) میتواند هدایت حرارتی در جهت خاصی را تقویت کند.
- تشکیل شبکههای پرکولاسیون حرارتی^۳ باعث تقویت
 قابل توجه هدایت حرارتی کل نانوکامپوزیت می شود.
- انباشتگی بیشازحد نانوذرات ممکن است باعث ایجاد
 نقص ساختاری و کاهش هدایت حرارتی شود.
 - 🖌 اثر توزيع و اندازه نانوذرات
- توزیع یکنواخت نانوذرات منجر به افزایش احتمال اتصال حرارتی مؤثر بین آنها و ایجاد شبکههای رسانا میشود.
- نانوذرات بسیار کوچک میتوانند به دلیل نسبت سطح به
 حجم بالا، ITR بیشتری داشته باشند که این میتواند اثر
 مثبت حضور آنها را خنثی کند.
 - 🖌 اثر نوع زمینه پلیمری

¹ Interfacial Thermal Resistance

² Alignment and Percolation

³ Thermal percolation networks

- زمینههای پلیمری بی شکل(آمورف) معمولاً هدایت حرارتی پایینی دارند، در حالی که پلیمرهای نیمهبلورین هدایت حرارتی بیشتری نشان میدهند.
- ساختار زنجیرهای، تراکم بستهبندی و میزان بلورینگی پلیمر نیز بر تعامل با نانوذرات و انتقال حرارت مؤثرند.

۳- عوامل مؤثر بر هدایت حرارتی TCPCها

هدایت حرارتی زمینههای پلیمری به طور کلی ضعیف بوده و معمولاً بین ۰/۱ تا ۵/۱ وات بر متر کلوین است، در حالی که پرکنندههای حرارتی دارای هدایت حرارتی بسیار بالاتری میباشند. به همین دلیل، عمده هدایت حرارتی کامپوزیتهای TCPC توسط پرکنندههای حرارتی تأمین میشود. براساس نظریه مسیر حرارتی، پرکنندهها درون زمینههای پلیمری مسیرهای پیوستهای را ایجاد میکنند تا باعث افزایش هدایت حرارتی کامپوزیتها شوند. با این حال، عوامل متعددی بر هدایت حرارتی کامپوزیتها تأثیر میگذارند که از جمله میتوان به نوع پرکننده، شکل و ترکیب پرکننده، نحوه توزیع آنها در زمینه و قدرت ارتباط بین پرکنندهها و زمینه اشاره کرد.

۳-۱- نوع پرکننده

پرکنندههای حرارتی معمولاً به چهار دسته تقسیم میشوند: پرکنندههای کربنی، پرکنندههای غیرآلی، پرکنندههای فلزی و پرکنندههای ترکیبی. پرکنندههای مبتنی بر کربن شامل گرافیت، الماس، نانولولههای کربنی(CNTs)، گرافن و الیاف کربنی (CFs) هستند. پرکنندههای غیرآلی شامل نیترید بور(BN)، نانوصفحه های نیترید بور(SiN)، نیترید آلومینیوم(AlN)، نیترید میلیکون(SiN)، کاربید سیلیکون(SiC)، آلومینا (Al2O3)، نیترید مشابه میباشند. پرکنندههای فلزی شامل نقره(AS)، مس(UC) و میشوند که دارای عملکرد خاصی هستند مانند گرافن فلورینه یا نانولولههای کربنی فلورینه. پرکنندههای کربنی، فلزی و برخی غیرآلیها که قابلیت هدایت حرارتی دارند، برای تهیه کامپوزیتهایی با هدایت حرارتی بالا و عملکرد مناسب در محافظت

الکترومغناطیسی، بسیار مفیداند. این مواد در کاربردهای 'TMM قابلیت استفاده زیادی دارند. از سوی دیگر، پرکنندههای غیرآلی عایق و ترکیبی که خاصیت عایق دارند، به طور گستردهای در تولید کامپوزیتهای حرارتی عایق کاربرد دارند که در زمینه میکروالکترونیک بسیار سودمندند. جدول ۱ هدایت حرارتی معمولی پرکنندههای غیرآلی و زمینههای پلیمری را در دمای اتاق نشان میدهد.

جدول ۱. هدایت حرارتی کامپوزیتهای پلیمری و پرکنندههای معمولی در دمای
اتاق

		پرکننده			4
مرجع	λ (W/m.ºk)	رسانای	مرجع	λ (W/m.ºk)	رمينه
		حرارتی		()	پليمري
[77]	10	گرافیت	[77]	•/77	اپوكسى
					پلی دی
[7۴]	۵۳۰۰	گرافن	[۴]	•/٣٧	متيل
					سيلوكسان
					اتيلن وينيل
[22]	1	اکسید گرافن	[٢]	•/٣•	استات
					كوپليمر
[YY]	۳۵۰۰	نانولوله	[78]	٠/٢١	یلی پروپیلن
		کربنی			
[۴]	۵۵۰	فیبرهای	[۲۸]	•/٢٢	پلی متیل متا اک الا ت
		کریں۔			ا دریلات
[٣•]	۶	کربن تینرید هگ:اگه:اا	[٢٩]	٠/٢١	سينيخون
	-18	کېږي نېټېد			(יאָ
[٣٢]	7	نانوصفحه	[٣١]	٠/١٩	پلی استایرن
E we 2		ر اکسید	E u u Z		یلی اتر اتر
[74]	۳۶	ألومينيوم	[77]	۰/۲۵	کتون
[wc]	<u>ب</u> دین		[w x]		پلی وینیل
[17]	F1"•	نفره	[۳۵]	•/55	الكل
[44]	۴۳۸.		[* V]	./٢)	پلی آمید–
[, ,]	1	مس	[, ']	-7,1,1	ايميد
[4.]	٢٣۴	ألومينيوم	[٣٩]	•/٢٧	پلی ایمید
					پلى
	-	_	[41]	•/٢•	وينيليدين
			Fig. (7)	<i>(</i> , ,	فلورايد
	-	-	[77]	•/٢•	پلی امید
	-	-	[47]	•/778	پلی لا دتیک ۱
					اسيد

¹ Tunnel Magnetoresistance

۲-۲- ریخت شناسی و توزیع پرکننده

شکل پرکنندههای حرارتی تأثیر قابل ملاحظهای بر هدایت حرارتی TCPCها دارد(شکل ۱). بر اساس ابعاد، پرکنندهها به چهار نوع تقسیم می شوند: صفربعدی، یک بعدی، دوبعدی و سه بعدی. یرکنندههای صفربعدی به شکل ذرات نقطهای هستند که شامل ساختارهای کروی یا خوشهای مانند نانوصفحات نیترید بور و میکروصفحات یلی استایرن می شوند. پرکننده های یک بعدی ساختارهای نواری دارند که شامل لولهها یا میلهها از جمله CNTها، CFها و سیمهای نانو نقره می باشند. در ادامه، پرکنندههای دوبعدی ساختارهای ورقهای یا لایهای دارند که شامل BN، گرافن و SiC هستند. در نهایت، پرکنندههای سهبعدی ساختارهای شبکه سهبعدی ایجاد میکنند که می توانند مقاومت حرارتی بین زمینه-پرکننده یا پرکننده-پرکننده را کاهش دهند. به طور کل، اثر پرکنندگی پرکنندههای ورقهای از پرکنندههای کروی یا لولهای مؤثرتر است، زیرا سطح تماس ساختار ورقهای بزرگتر بوده و تشکیل شبکههای حرارتی و کاهش مقاومت حرارتی تماس آسان تر صورت می گیرد. اندازه پرکنندهها برای بهبود هدایت حرارتی بسیار مهم است. اندازه کوچکتر پرکنندهها باعث افزایش سطحهای فصل مشترک و پراکندگی بیشتر فونونها در هنگام انتقال حرارت می شود. پرکننده های بزرگ تر به آسانی شبکه های نفوذی تشکیل میدهند که موجب کاهش مقاومت حرارتی می شود. همچنین، سطوح بزرگتر پرکنندهها ممکن است گرانروی را به شدت افزایش داده و باعث مشکلات پراکندگی شوند. علاوه بر این، ظرفیت هدایت حرارتی به تشکیل شبکه حرارتی وابسته است[۴۴].

به دلیل تفاوتهای ساختاری در مواد پرکننده، بسیاری از آنها دارای ویژگیهای جهتگیری متفاوت هستند، مانند گرافن، نیترید بور، نانولولههای کربنی و الیاف کربن. هدایت حرارتی این مواد در جهتهای خاصی بیشتر و در سایر جهتها کمتر است. بنابراین، نحوه قرارگیری و جهتگیری این پرکنندهها میتواند تأثیر قابل توجهی بر هدایت حرارتی کامپوزیتهای پلیمری داشته باشد، همان طور که در شکل ۲ دیده میشود، چگونگی توزیع این پرکنندهها در زمینههای پلیمری تعیینکننده جهتگیری آنها خواهد بود. در بخش عملکردیسازی، قدرت ارتباط بین پرکنندهها



شکل ۱. شبکههای حرارتی پرکنندهها(الف) صفر بعدی، (ب) یک بعدی، (ج) دوبعدی و (د) سه بعدی[۴۵].



شکل ۲. پراکندگی (الف) صفر بعدی، (ب) یک بعدی و (ج) دو بعدی پرکنندهها در زمینهها[۴۶].

و زمینههای پلیمری یکی از جنبههای اساسی است که بر هدایت حرارتی کامپوزیتها تأثیرگذار است. چرا که هدایت ضعیف حرارتی در محیط فصل مشترک ممکن است باعث اتلاف حرارت شود و این ضعف اصلی در فرایند انتقال حرارت محسوب میشود. تحقیقات نشان دادهاند که پیوندهای بین پرکنندهها و زمینهها غالباً از طریق نیروهای وان دروالس شکل میگیرند، که معمولاً ضعیف هستند. این ضعف منجر به افزایش مقاومت حرارتی میان سطوح میشود. در مواردی که این پیوندها به صورت هیدروژنی یا کووالانسی باشند، تمایل بیشتری به ایجاد تعامل قوی تر وجود دارد. کامپوزیتها میشوند. بنابراین، با اجرای عملیات سطحی عامل دار کردن روی پرکنندهها یا زمینهها، میتوان پیوندهای قوی تری ایجاد کرد که موجب کاهش موثر مقاومت حرارتی و افزایش هدایت

به دلیل تفاوتهای موجود در ریخت شناسی پرکنندهها، بسیاری از پرکنندههای حرارتی مانند گرافن، نیترید بور، نانولولههای کربنی و الیاف کربن از آنیزوتروپی برخوردارند. هدایت حرارتی این پرکنندهها در جهتی که همتراز شدهاند، بیشتر است و در جهت دیگر کمتر

میباشد. بنابراین، تنظیم جهتگیری این پرکنندهها تأثیر زیادی بر هدایت حرارتی کامپوزیتهای پلیمری دارد.

٤- تقویت کننده های کامپوزیت پلیمری

٤-١- تقویت کنندههای کربنی

پرکنندههای مبتنی بر کربن/کامپوزیتهای پلیمری پرکنندههای کربنی به دلیل داشتن هدایت حرارتی بالا بسیار مورد توجه هستند. در حال حاضر، پرکنندهها شامل گرافیت، نانولولههای کربنی ، الیاف کربن و مشتقات مختلف گرافیت نظیر گرافن، اکسید گرافن (GO) و اکسید گرافن کاهش یافته(rGO) میباشند[۴۷].

۴-۱-۱- گرافیت و مشتقات آن

کامپوزیتهای پلیمری گرافیت به عنوان یک ساختار بلوری لایهای که از حلقههای شش ضلعی کربن تشکیل شده است، می تواند هدایت حرارتی درون صفحهای به میزان ۱۵۰۰W/m·K داشته باشد. گرافن، که از لایهبرداری گرافیت به دست می آید، دارای ویژگیهای بینظیری مانند هدایت حرارتی حدود ۵۰۰۰ W/m·K است و به عنوان یک ماده انقلابی شناخته می شود [۴۸]. اکسید گرافن دارای گروهای عاملی اکسیژنی بوده و با واکنشهای مختلف شیمیایی می تواند تقویت شود. از طریق حذف این گروهها، rGO به دست می آید. همچنین، با عامل دار کردن گرافیت یا گرافن مشتقاتی مانند گرافیت فلورینه و گرافن فلورینه تولید می شوند که هدایت الکتریکی و حرارتی بالایی همراه با ویژگیهای عایق بودن دارند. ژانگ و همکاران کامپوزیتهای تقویتشده با گرافن و نانو الماس(NDs) را با موفقیت سنتز کردهاند که پس از زینترسازی به ورقهای نانوگرافیتی تبدیل میشوند و دارای هدایت حرارتی و الكتريكي عالى هستند. گروه گو نيز با استفاده از روش الگو موفق به تهیه نانوکامپوزیتهایی شامل فوم گرافنی شدند که دارای هدایت حرارتی و الکتریکی برجستهای بودند. یکی دیگر از مطالعات نشان داده که لایهبرداری گرافیت فلورینه به دست آوردن گرافن فلورینهای منجر شده که در قالب فیلمهای کامپوزیتی با پلیوینیل الكل(PVA) تهيه شده است و از خصوصيات حرارتي و عايق الکتریکی برخوردار است. جدول ۲ نیز جزئیات هدایت حرارتی کامپوزیتهای پلیمری مبتنی بر گرافیت و مشتقات آن را ارائه

می کند. ژانگ و همکاران موفق به سنتز کامپوزیتهایی شدند که با گرافن و نانو الماس گرافیتشده تقویت شدهاند؛ در این فرآیند، نانو الماس بهعنوان پیشماده زمینه و گرافن بهعنوان تقویت کننده مورد استفاده قرار گرفت[۴۹]. پس از فرایند سینتر، نانو الماسها به نمایش داده شدهاند. کامپوزیتهای حاصل دارای هدایت حرارتی و الکتریکی بسیار خوبی بودند. گروه گو با روش الگو موفق به تهیه نانوکامپوزیتهای فوم گرافن سهبعدی/اکسید گرافن کاهشیافته /اپوکسی شدند. چارچوب گرافن سهبعدی با اکسیژن کاهشیافته به روش خشک کردن انجمادی ایجاد شد تا شبکه های جدول ۲. هدایت حرارتی گرافیت و مشتقات آن/کامپوزیتهای پلیمری.

λ ترکیب پر کننده و مقدار آن زمينه مرجع (W/m.ºk) [27] ٣/٨ ۱۰٪ وزنی گرافیت لایه لایه شده ايوكسى ۳ ٪ وزنی نقره+۱۲٪ وزنی [23] ۲/۱۲ پلی ایمید اکسیدگرافن احیا شدہ ۲۰٪ وزنی نانولوله کربنی/ سولفید [24] ۴/۶ اپوكسى موليبدن / گرافن ۴/۲۵ ٪ وزنی فلورید کربن/ اکسید [WY] ۰/۵۳ پلىآمىد–ايمىد گرافن احیا شدہ ۹٪ وزنی اکسید گرافن احیا شده/ ١/٢١ [77] اپوكسى اکسید آهن ۱۰٪ وزنی نانولوله کربنی چند [٣٩] ۱/۶ پلی ایمید جداره+ اکسید گرافن احیا شده ۴۵٪ وزنی گرافیت فلیک+۵ ٪ [۵۵] ۲/۸۶ پلى پروپيلن وزنی گرافیت کروی [78] 1./9٣ ۲۷٪ حجمی گرافن پلى پروپيلن ۳۰٪ وزنی گرافیت عاملدار 68 ۲۱/۳ پلي ونيل الكل پلی وینیلیدین ۱۰ ٪ وزنی اکسیدآهن @ گرافیت ۲/۳۰۶ [ΔΥ] دىفلورايد پلی متیل ٠/٩٢ $\left[\Delta\Lambda\right]$ ۵ ٪ حجمی نانو ذرات گرافن متاكريلات ۹ درصد وزنی کاربید [69] 1/874 اكتا دكانول سیلیسیم/گرافیت ۴۷٪ وزنی پلی لین- صفحات [80] 24/19 ايوكسى گرافیت ۳۰٪ وزنی اکسید گرافن احیا [۶۱] ۱/۰۲ ايوكسى شده- كاربيد سيليسيم ۲۰٪ وزنی اکسید منیزیم- اکسید نانو فيبرى ٧/۴۵ [87] گرافن احیا شدہ سلولز ۱ درصد وزنی اکسید گرافن/ ۲۰٪ 11/77 [88] پلی ایمید وزنى نيتريد بور

زمستان ۱٤۰۳ | شماره ٤ | سال سوم

شیمی و نانوشیمی



شکل ۳. (الف) تصویر شماتیک از فرآیند تهیه تودههای کامپوزیت گرافیتی، (ب) نفوذ حرارتی و (ج) هدایت الکتریکی نمونههای سینتر شده با محتوای مختلف گرافن(Gr)[۴۹].

<mark>هادی الکتریکی</mark> و حرارتی درون زمینههای اپوکسی شکل گیرند(شکل ۱۴لف). کامپوزیتهای با ترکیب ۲۰/۴ ٪ وزنی گرافن نانوصفحهای و ۰/۱ ٪ وزنی اکسید گرافن کاهشیافته هدایت حرارتی قابل توجه ۱/۵۶ وات بر متر کلوین و هدایت الکتریکی تا ۱۷۹/۲ زیمنس بر متر داشتند. همچنین مقدار حفاظت از تداخل الکترومغناطیسی آنها برابر با ۵۱ دسیبل در محدوده نوار ایکس است (شکل ۴ب تا ۴ه)[۵۰]. وو و همکاران با لایهبرداری از گرافیت فلورینه شده، گرافن فلورینه را تولید کردند و با فرایند فیلتراسیون تحت خلاً از پراکندگی همگن گرافن فلورینه/پلیوینیل الکل، فیلمهای کامپوزیت انعطافپذیر و مستقل را تهیه نمودند، که نتایج آن را در شکل ۵الف قابل مشاهده است. این فیلم دارای ساختار منظم و هماهنگ بود و هدایت حرارتی بسیار عالی ۶۱/۳ وات بر متر کلوین و خواص عایق الکتریکی برتر با محتوای ۹۳٪ وزنی از گرافن فلورینه داشت(شکلهای ۵ ب و ۵ ج)[۵۱]. مکانیزم هدایت حرارتی این فیلمها نیز در شکل ۵د نمایش داده شده است. همچنین جدول ۲، هدایت حرارتی گرافیت و مشتقات آن را در کامپوزیتهای يليمري نشان ميدهد.

۴–۱–۲– نانولولههای کربنی/کامپوزیتهای پلیمری

نانولولههای کربنی به عنوان نانوپرکنندههای یکبعدی با ساختار ششضلعی کامل شناخته میشوند. این نانولولهها دارای ابعاد



شکل ۴. (الف) شمایی از ساخت نانوصفحههای گرافن سهبعدی(GNPs)/ اکسید گرافن کاهشیافته(rGO)//پوکسی(EP) و نانوکامپوزیتهایGNPs/EP. (ب، ج) تأثیر محتوای GNP بر هدایت حرارتی و الکتریکی، (د) حفاظت از تداخل الکترومغناطیسی (EMI SE) نانوکامپوزیتهای PGO/EP و 3D الکترومغناطیسی از طریق نانوکامپوزیتهای GNPs/rGO/EP[۵۰].



شکل ۵. (الف) شمایی از لایهبرداری گرافیت فلورینه(F) و فرآیند تهیه فیلمهای کامپوزیت-F گرافن، (ب) هدایت حرارتی، (ج) مقاومت حجمی فیلمهای کامپوزیت Fگرافن، (د) مکانیزم هدایت حرارتی فیلمهای کامپوزیت-F گرافن[۵۱].

شعاعی در سطح نانومتر و ابعاد محوری در سطح میکرومتر هستند و به دو نوع تکجداره و چندجداره تقسیم میشوند. این نانولولهها به ترتیب دارای هدایت حرارتی ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ وات بر متر-کلوین هستند و به عنوان پرکنندههای حرارتی محبوب شناخته میشوند(شکل ۶). وانگ و همکاران، ذرات هسته-پوسته باریوم تیتانات در کنار نانولولههای کربنی چندجداره را در یک محیط واکنشی بسته تهیه کردند. سپس، با ترکیب محلولی فیلمهای انعطاف پذیر کامپوزیت با خواص عالی حرارتی و دیالکتریک تولید

زمستان ۱٤۰۳ شماره ٤ | سال سوم

شد. این فیلمها هدایت حرارتی مطلوب ۲۵/۴۳ وات بر متر-کلوین و خواص دیالکتریک برتر را به نمایش میگذارند[۶۴]. شی و همکاران با استفاده از عملیات سطحی عامل دار شدن نانوکامپوزیتهای MWCNT@BNNS/اپوکسی را ایجاد کرده، شبکهای سهبعدی جهت هدایت حرارتی شکل دادند. در این كاميوزيتها، بالاترين هدايت حرارتي به ١/٩٢ وات بر متر–كلوين می رسد و خواص دی الکتریک عالی را ارائه می دهد [۶۵] (شکل ۷). با توجه به هدایت الکتریکی عالیCNTها، کاربرد آنها در زمینه عایق محدود است. برای ترکیب هدایت الکتریکی و حرارتی، وانگ و همکاران از نانولولههای کربنی فلورینه(FCNTs) با خواص عایق به عنوان پرکنندههای حرارتی استفاده کرد و فیلمهای کامپوزیتی نانو فیبر سلولزی را از طریق فیلتراسیون تحت خلاً تهیه کردند[۶۶]. این فیلم کامپوزیتی ساختاری لایهای دارد و با هدایت حرارتی برجسته ۱۴/۱وات بر متر-کلوین و خواص عایق الکتریکی مطلوب با ۲۱٪ وزنی FCNTs ارائه شده است(شکل ۸). جدول ۳ هدایت حرارتی نانولولههای کربنی در کامپوزیتهای پلیمری را نشان میدهد.

۴–۱–۳– الیاف کربن/کامپوزیتهای پلیمری

الیاف کربن به عنوان یک نانوپر کننده یکبعدی با استحکام و مدول بالا شناخته می شود که بیش از ۹۰ درصد آن را کربن تشکیل داده است. این الیاف دارای مقاومت عالی در برابر دماهای بالا، سایش ،



شکل ۶. (الف) نمودار شماتیک تهیه نانوذرات هسته-پوسته باریوم تیتانات@نانولولههای کربنی چندجداره فوق کوتاه(BT@SSCNT)، (ب) خواص دیالکتریک و (ج) هدایت حرارتی فیلمهای کامپوزیتBT@SSCNT/PVDF].



شکل ۲. (الف) فرآیند و اصل تهیه رزین اپوکسی با هدایت حرارتی بالا، (ب) هدایت الکتریکی متناوب (AC) نانوکامپوزیتهای اپوکسی، (ج) هدایت حرارتی اپوکسی خالص و نانوکامپوزیتهای آن با پرکنندههای نانو مختلف[۶۵].

و هدایت الکتریکی و حرارتی هستند. هدف اصلی استفاده از الیاف کربن، ترکیب آن با رزینها، فلزات و سرامیکها برای تولید کامپوزیتهای پیشرفته به عنوان ماده تقویتی است. هدایت حرارتی این الیاف میتواند به ۱۰۰ وات بر متر.کلوین برسد و در تهیه کامپوزیتهای حرارتی نقش گستردهای دارد. هه و همکاران



شکل ۸ (الف) تصویر شماتیک از فرآیند تهیه فیلمهای کامپوزیت نانو فیبری سلولز/نانولولههای کربنی فلورینه(NFC/FCNT)، (ب) ریخت شناسی مقطع عرضی NFC/(35 wt.%) ۶CNT. (ج) هدایت حرارتیNFC/FCNT، (د) مقاومت الکتریکی حجمی فیلمهای کامپوزیت NFC/FCNT و NFC/CNT].

جدول ۳. هدایت حرارتی کامپوزیتهای نانولوله کربنی/پلیمری

مرجع	λ(W/m.ºk)	ترکیب پر کننده و مقدار اَن	زمينه
[۶Y]	۴/۷	۲۴٪ وزنی نانولوله های کربنی چند جداره	پلی (۳– هکسیتیوفن-۲و۵ دیول)
[۶٨]	١۶/٩	۱ ٪ وزنی نانولوله کربنی	پلی آمید
[۶۹]	١/۵۵	۱۰٪ وزنی نانولوله کربنی چندجداره	پلی وینلیدین فلوراید
[۵۴]	۴/۶	۲۰٪ وزنی نانولوله کربنی/سولفید مولیبدن/گرافن	اپوكسى
[٣٩]	١/۶	۱۰٪ وزنی نانولوله کربنی چند جداره- اکسید گرافن احیا شده	پلی ایمید
[Y•]	۶۵	۴ ٪ وزنی نانولوله کربنی چند جداره	پلی وینیل فرمالدهید
[۲۱]	١٧/٩	۷۰٪ وزنی نانولوله کربنی/ پلی دوپامین	اتيل وينيل استات

کامپوزیتهای پلیدیمتیلسیلوکسان(PDMS) با الیاف کوتاه کربن را از طریق روش مونتاژ شبکه اجباری محدود فضایی تولید کردند و این کامپوزیتها با ۱۸ درصد وزنی الیاف کربن و ضخامت ۱/۰میلیمتر، هدایت حرارتی بهینه ۲/۹۵۲ وات بر مترکلوین و خواص الكتريكي برجستهاي نشان دادند (شكل ۹)[۷۲]. ژانگ و همکاران روشی را برای تبدیل شبکههای هادی "شبیه شن" به سنگ" پیشنهاد دادند تا کامپوزیتهای "شبيه SCF/PDMS/حبابهای شیشهای(GB) را با استفاده از SCFNA و افزودن حبابهای شیشهای بهدست آورند، که در شکل ۱۰الف نمایش داده شده است[۷۳]. استفاده از ذرات سخت منجر به کاهش اتلاف حرارت و عملکرد بهتر حذف حجم شد. نتایج نشان میدهد حداکثر هدایت حرارتی PDMS/SCF/GB به ۱۱/۶۹ وات بر متر کلوین میرسد که ترکیبی از ۳۰ درصد وزنی SCF و ۲ درصد وزنی GB میباشد، در حالی که از نظر مکانیکی نیز عملکرد بهتری دارد(شکل ۱۰ب و ج). اتلاف حرارت شبکههای حرارتی "شبیه سنگ (Qstone) "به مراتب کمتر از شبکههای حرارتی "شبیه شن (Qsand) "بود(شکل ۱۰د). وانگ و همکاران با استفاده از روشی ساده، کامپوزیتهای اپوکسی/CF/ Al₂O₃ را تهیه کردند؛ در این روش رزین اپوکسی به چارچوب Al₂O₃ /CF که با همزدن آماده شده بود نفوذ می کند. این چارچوب باعث کاهش مؤثر مقاومت حرارتی بین زمینهها و CF شده است(شکل ۱۱الف)[۷۴]. هدایت حرارتی اپوکسی/CF/ ۷۴ وات بر متر کلوین با ۶/۴ درصد وزنی CF وات بر متر کلوین با 4/8 درصد وزنی CF و



شکل ۹. (الف) طرح مسیر فناوری روش مونتاژ شبکه اجباری محدود فضایی (SCFNA) و ترکیب متداول. (ب) هدایت حرارتی کامپوزیتهای PDMS/الیاف کربن کوتاه(SCF) با ضخامتهای مختلف. (ج) هدایت حرارتی و (د) هدایت الكتريكي كاميوزيتهاي SCF/PDMS[٧٢].



شکل ۱۰. (الف) نمودار شماتیک روش SCFNA برای تهیه کامپوزیتهای SCF/PDMS/حبابهای شیشهای(GB). (ب) هدایت حرارتی و (ج) کشش در نقطه شکست کامپوزیتهای GB/SCF/PDMS در ضخامتهای مختلف نمونه. (د) تبدیل شبکه حرارتی از "شبیه شن" به "شبیه سنگ" [۷۳].



شکل ۱۱. (الف) شمایی از تهیه کامپوزیتهای اپوکسی/الیاف کربن(CF). (ب) هدایت حرارتی و (ج) افزایش هدایت حرارتی(TCE) اپوکسی خالص، اپوکسی/CF و کامپوزیتهای اپوکسی/CF [۷۴].

درصد وزنی Al₂O₃ میرسد(شکل ۱۱ب و ج). جدول ۴ هدایت حرارتی کامپوزیتهای الیاف کربن/پلیمری را به تصویر میکشد.

٤-۲- پرکننده های غیرآلی/کامپوزیت های پلیمری

پرکنندههای حرارتی غیرآلی معمولاً دارای هدایت حرارتی بالا و خواص عايق الكتريكي هستند و عمدتاً براي تهيه كامپوزيتهاي حرارتي عايق استفاده مي شوند. پر كننده هاي غير ألى معمولاً استفاده شده شامل Si₃N₄ ،Al₂O₃ ،SiC ،AlN ،BN و غيره هستند. هدایت حرارتی نیترید بور به مراتب بالاتر از سایر پرکنندههای غيرالي است.

زمستان ١٤٠٣ شماره ٤ | سال سوم

مرجع	λ (W/m.ºk)	ترکیب پر کننده و مقدار آن	زمينه
[٧۵]	١/٨٢	./ ۷۰ حجمی CF	اپوكسى
[٧۶]	•/٨	۳٪ وزنی ۵/CF درصد وزنی BN -GNP	اپو کسی
[٣٧]	۰/۵۳	rGO /CF '. ۴/۲۵	پلی آمید ایمید
[YY]	۲/۷۳	۲۰٪ وزنی CF	PDMS
[٧٨]	4/22	۱۲٪ حجمی ۲۰ +CF٪ حجمی	لاستيک
		Al ₂ O ₃	سیلیکونی
[۲۹]	14/2	۴۵٪ وزنی CNF و ٪۵ وزنی CNT	لاستیک ۱۰۰۰ کین
[11]	٣٠/۶٩	Cu-CFelt 3:0/8.	ايەكسى
	7/1F	۲.) ورغی an CF	ار ک
	1///1	۲. ۱۱ خجمی SD-CF	اپو دسی
[77]	٩/۶٨	۳۰/۲ ٪ وزنی CF-Mxene	اپوكسى

جدول ۴. هدایت حرارتی کامپوزیتهای الیاف کربن/پلیمری

۴–۲–۱– نیترید بور/کامپوزیتهای پلیمری

BN ترکیبی از عناصر بور و نیتروژن است که به صورت بلوری از اتمهای هر دو عنصر تشکیل شده است. این ترکیب شیمیایی شامل ۳/۶ ٪ بور و ۵۶/۴۵٪ نیتروژن میباشد و از خواص برجستهای همچون روانکاری، مقاومت در برابر سایش، هدایت حرارتی بالا و عايق الكتريكي بودن برخوردار است. آرايشهاي مختلف اتمهاي بور و نیتروژن می تواند ساختارهای متنوعی ایجاد کند. در بین اشكال مختلف BN، نوع h-BN به دليل قابليت بالاي خود در اتلاف حرارت اخیراً مورد توجه قرار گرفته است و میتواند با گرافن مقایسه شود که در تولید مواد TMM کاربرد دارد. h-BN را می توان از طریق روش های شیمیایی، حرارتی، مکانیکی و اولتراسونیک پردازش کرد تا لایههایی از h-BN را ایجاد کند و با نیروهای وان دروالس لایههای BNNS چندگانه را به هم متصل کند. هدایت حرارتی h-BN میتواند به ۴۰۰ وات بر متر کلوین برسد، در حالی که برای BNNS لایهبرداری شده این مقدار می تواند بین ۱۶۰۰ تا ۲۰۰۰ وات بر متر کلوین باشد. به دلیل این خواص برجسته، بسیاری از محققان تمرکز خود را بر تهیه کامیوزیتهایBN/پلیمری گذاشتهاند[۸۳]. چن و همکاران داربستی از جنس BN-پلی (وینیلیدین دیفلورید)(PVDF) با استفاده از روش الگوی نمکی و PVDF به عنوان چسب تهیه کردند و کامپوزیتهای اپوکسی را از طریق نفوذ تحت خلاً تولید کردند[۱۰]. نتایج نشان داد که کامپوزیتهای اپوکسی/-BN

PVDF با ۳۵ درصد وزنی BN دارای هدایت حرارتی بالای و شده و BN هستند که به دنبال مسير $1/77VW/m\cdot K$ توسط چسب PVDF به هم پیوسته است (شکل ۱۲). ما و همکاران[۸۴] کاغذهای کامپوزیتی با ساختار لایهای مشابه صدف از نانوصفحههای نیترید بور عملکردی شده با پلی دوپامین (BNNS@PDA)/الياف نانوآرمييد (ANF) را با فيلتراسيون و پرس گرم تهیه کردند. این کاغذها خواص حرارتی عالی با هدایت حرارتی درون صفحه ای ۳/۹۴ W/m·K نشان دادند و ویژگیهای مکانیکی و پایداری حرارتی برجستهای داشتند، همچون استحکام کششی ۳۶/۸ MPa و شاخص مقاومت حرارتی ۲۲۳/۱ درجه سانتی گراد(شکل ۱۳). ژائو و همکاران[۸۵] روش جدیدی برای بهبود هدایت حرارتی کامپوزیتهای اپوکسی بر اساس اثر هماهنگی میکرو-نانو ارائه دادند، که شامل تهیه BNNS و کامپوزیتھای BNNS/میکروصفحات نیترید بور (BNMSs)/اپوکسی با ایجاد شبکه حرارتی سهبعدی شد که به هدایت حرارتی ۱/۱۴۸ W/m·K و خواص عایق الکتریکی عالی دست یافتند(شکل ۱۴). هوانگ و همکاران[۸۶] کامپوزیت اپوکسی/نانوصفحههای نیترید بور(BNNS) سهبعدی با تراز شعاعی را از طریق ریختن انجمادی شعاعی تهیه کردند که هدایت حرارتی دوطرفه بالا نشان داد، با ۴/۰۲ W/m·K در جهت عمود بر صفحه و ۳/۸۷ در جهت درون صفحهای. تغییرات هدایت حرارتی این کامپوزیتها با دما نیز مشخص شده است(شکل ۱۵). جدول ۵ هدایت حرارتی کامپوزیتهای نیترید بور /پلیمری را نمایش میدهد.



شکل ۱۲. (الف) شمایی از ساخت داربست های نیترید بور (BN)-PVDF و کامپوزیتهای اپوکسی/BN-PVDF. (ب) مسیر BN ساخته شده که توسط چسب PVDF به هم متصل شده است. (ج) هدایت حرارتی کامپوزیتهای [AY]PVDF/BN

شیمی و نانوشیمی



شکل ۱۳. (الف)شمایی از فرآیند تهیه کاغذهای کامپوزیت نانوصفحه نیترید بور PDA@(BNNS)/الیاف نانوآرمیید(ANF)، (ب) عکسهای کاغذهای کامپوزیت ANF/BNNS@PDA، (ج) منحنیهای تنش-کرنش کششی کاغذهای کامپوزیت ANF/BNNS و ANF/BNNS (د) ریخت شناسی مقطع عرضی کاغذهای کامپوزیت ANF/50wt.%BNNS@PDA و ضریب هدایت حرارتی درون صفحه ای کاغذهای کامپوزیت[۸۴].



شکل ۱۴. (الف) طرح واره، (ب) هدایت حرارتی و (ج) خواص الکتریکی کامپوزیتهای میکروصفحات نیترید بور (BNMS)/نانوصفحههای نیترید بور (BNNS)/لپوکسی. (د) مسیرهای هدایت حرارتی در کامپوزیتهای BNNSs/ایوکسی، BNMSs/پوکسی و BNMSs/BNNSs/پوکسی[۴۷].



شکل ۱۵. (الف) طرح واره ای از BNNS/اپوکسی با تراز شعاعی، (ب) طرح واره هدایت حرارتی در جهتهای عمود بر صفحه و درونصفحهای، (ج) هدایت حرارتی کامپوزیتهای BNNS/اپوکسی، (د) تغییر هدایت حرارتی کامپوزیتهای BNNS /اپوکسی با دما[۸۶].

۴–۲–۲– سایر کامپوزیتهای پلیمری با پرکنندههای غیرآلی

با اینکه عملکرد سایر پرکنندههای غیرالی مانند SiC ،SiN، Al₂O₃ و Si₃N₄ و Si₃N₄ به خوبی BN نیست، آنها همچنان از جمله پرکنندههای مهم برای ساخت کامپوزیتهای حرارتی هادی و عایق محسوب می شوند. اویانگ و همکارانش[۱۰۲] از پلاسما حرارتی با فرکانس بالا برای اصلاح نانوصفحههای Al₂O₃ به عنوان پرکنندههای حرارتی استفاده کردند تا کامپوزیتهای Al₂O₃/لاستیک سیلیکونی(SR) را تولید نمایند(شکل ۱۶). این كامپوزیتها دارای هدایت حرارتی بالای ۱/۵۳ وات بر متر كلوین و مقاومت حجمی مناسبی بودند. علاوه بر این، کامپوزیتهای SR/Al₂O₃، همچنین خواص دیالکتریک مناسب، خواص مکانیکی برجسته و پایداری حرارتی مطلوبی را از خود نشان دادند. هان و همکاران[۱۰۳] نانوصفحههای کاربید سیلیکون-نیترید بور(SiC-BNNS) با ساختاری ناهمگن را به عنوان پرکنندههای حرارتی و عایق از طریق روشهای سل-ژل و رشد درجا تهیه کردند. برای آمادهسازی نانوکامپوزیتهای حرارتی -SiC BNNS/اپوکسی، از روش مخلوط کردن-ریختن بهره بردند(شکل ۱۷ الف). در شکل ۱۷ب تصاویر SEM از SiC-BNNS با نسبتهای مختلف نمایش داده شده است. به وضوح می توان دید که SiC بر روی سطح BNNSها رشد کرده است. کامپوزیتهای SiC-BNNS/اپوکسی با بار پرکننده ۲۰ درصد وزنی، هدایت حرارتی V/۸۹ W/m·K و همچنین خواص شکست و عایق

زمستان ۱٤۰۳ شماره ٤ | سال سوم

الکتریکی مطلوبی را در اشکال ۱۷ه و۱۷ز نشان دادند. وو و همکاران[۱۰۴] نوعی سرامیک آلومینای متخلخل شبکهای(RPCs) را با افزودن روی اکسید(T-ZnOw) به عنوان

جدول ۵. هدایت حرارتی کامپوزیتهای نیترید بور/پلیمری

مرجع	λ	ترکیب پر کننده و	زمينه
	(W/m.ºk)	مقدار آن	
[₩]	78/18	۲۰٪ وزنی نیترید بور	پلی آمید ۶۶ (PA66)
[٨٩]	١/۵۶	۴/۴ ٪ حجمی نانوصفحات نیترید بور	NFC
[٩٠]	۵/۵۲	۸۰% وزنی نیترید بور	پلی استایرن/پلی پروپیلن(PS/PP)
[٩١]	١/١۶	۳۵٪ وزنی نانوصفحات نیترید بور	PDMS
[88]	4/07	۱۵٪ حجمی نانوصفحات نیترید بور	EP
[97]	١/• ١	۳۰٪ وزنی نیترید بور	پلیاتر اتر کتون(PEEK)
[9٣]	۱۲۲/۵	۲۰٪ وزنی نیترید بور	ANF
[94]	۲٣/٠٣	۵۰٪ حجمی نیترید بور هگزاگونال	پلی اتیلن با وزن مولکولی فوق العادہ بالا(UMEPE)
[٩۵]	۱۳/۲	۵۰٪ وزنی نانوصفحات نیترید بور	اتیلن وینیل استات(EVA)
[٩۶]	۲/۷۷	۲۷% وزنی نیترید بور- چیتوسان	پلىاتيلن گليكول(PEG)
[41]	۱۱/۸۸	۶۰٪ وزنی نانوصفحات نیترید بور	PVDF
[٩ Y]	7./84	۴۰٪ وزنی نانوصفحات نیترید بور	NFC
[٩٨]	۱/۶۵	۱۰٪ وزنی نیترید بور	EP
[૧૧]	۵/۴	۱۰٪ وزنی نیترید بور– نقرہ– گرافن	EP
[\]	١/۵١	۲۵٪ وزنی نیترید بور هگزاگونال-نانولوله کربنی چندجداره- اکسید سیلیسیم	PVDF
[٣۵]	10/49	۷٫۹ ٪ وزنی ۲۹/۱ +ND ۲۹/۱ +ND زنی وزنی نانوصفحات نبت بد بور	PVA
[1•1]	۵/۸۶	ی بری ۲۰۰ ۴۰ ٪ وزنی APTES– نانوصفحات نیترید بور	EP
[۶۳]	11/80%	٪۱ وزنی اکسید گرافن- ٪۲۰ وزنی نیترید بور	PI

پایه به EP معرفی کردند تا کامپوزیتهایT-ZnO_w /Al₂O₃/EP پایه به الا معرفی کردند تا کامپوزیتهای با ساختار شبکهای پیوسته و متداخل ایجاد کنند(شکل ۱۸ الف).



شکل ۱۶. (الف) طرح واره فرآیند تهیه نانوصفحات Al₂O₃ با پلاسما حرارتی و (ب) کامپوزیتهای SR/Al₂O₃ (ج) هدایت حرارتی کامپوزیتهای SR/Al₂O₃ و مدلهای جریان حرارت و (د) مقاومت حجمی کامپوزیتهای SR/Al₂O₃[۱۰۲].



شکل ۱۷. (الف) طرح واره برای ساخت نانوکامپوزیتهای حرارتی رسانا-SiC BNNS, (SiC-BNNS, 2/1)-(I) SEM از SiC-BNNS, 2/1)، -SiC-BNNS, (SiC-BNNS, 1/2)-(II) (II)-(II) و(III)-(I)-(SiC-BNNS, 1/2)، (ج) مکانیزم حرارتی رسانا برای پرکنندههای SiC-BNNS با ساختار ناهمگن. (د) λ (ه) استحکام شکست و (و) مقاومت الکتریکی نانوکامپوزیتهای حرارتی رسانا(II)-SiC-BNNS/پوکسی[۱۰۳].



شکل ۱۸. (الف)طرح واره برای ساخت کامپوزیتهای EP/سرامیکهای آلومینای متخلخل شبکهای(RPCs)/T-ZnOW/(RPCs، (ب) تصاویر معمولی از سرامیکهای متخلخل شبکهای(چپ) و نمونههای پردازش شده کامپوزیتهایT-/EP/RPC مدیت حرارتی، (د) استحکام خمشی و (ه) مدول خمشی کامپوزیتهای T-ZnOW/RPCs/EP. [۱۰۴].

زمستان ۱٤۰۳ شماره ٤ | سال سوم

شکل ۱۸ب تصاویری از سرامیکهای متخلخل شبکهای(سمت چپ) و نمونههای پردازش شده(سمت راست) را نشان میدهد. این کامپوزیتها هدایت حرارتی چشمگیر ۱/۹۶۸ W/m۰K و خواص مکانیکی برجستهای داشتند(شکل ۱۸ج–ه). جدول ۶ هدایت حرارتی سایر کامپوزیتهای پلیمری با پرکنندههای غیرآلی را نشان میدهد.

نندەھاي غيرألي.	پلیمری با پر ک	كامپوزيتھاي	حرارتی سایر	جدول ۶ هدایت
-----------------	----------------	-------------	-------------	--------------

مرجع	λ(W/m.ºk)	ترکیب پر کننده و	زمىنە
C. 7*	,	مقدار أن	
[77]	1/71	%۹ وزنی Fe ₃ O ₄ /rGO	EP
[1•0]	١/٣١	۲۰٪ حجمی ZnOs/ZnOw	SR
[1•۶]	١/٧٣	%۶۰ وزنی Al ₂ O3، ۳ % وزنی MWCNTs و %۸ هزنه SiO2	EP
[\.Y]	۲/۵۸	/f-Al ₂ O ₃ حجمی f-Al ₂ O ₃	EP
[4٣]	•/٧٢	۳۸٪ وزنی Al ₂ O3+ ۲۸ وزنی AlN	پلیلاکتیک اسید(PLA)
[۱۰۸]	١/٣	/Si3N4 حجمی ۶۲٪	پلی تترافلوئورواتیلن(PTFE)
[١٠٩]	४/٣٩	۷۰٪ وزنی ND+SiC	PVDF
[87]	٧/۴۵	۲۰٪ وزنی -MgO rGO	NFC
[11•]	14/22	۳/۷۱ ٪ حجمی SiC	EP
[111]	1./78	۶/۵۲ ٪ حجمی -3D SiC	EP
[117]	٩/۴٨	۴۲/۷۶ ٪حجمی AlN	EP
[YA]	٧/٣۶	/۱۲ حجمی ۳۰٪+CFs حجمی Al ₂ O ₃	SR
[118]	٣/۶٣	۵۵% وزنی BN و ۳۰٪ وزنی Al ₂ O3	PDMS
[٨]	4/19	۸۰% وزنی AlN	PDMS
[114]	4/7.	۲۵٪ وزنی AIN	CNF

٤-٣- پرکنندههای فلزی/کامپوزیتهای پلیمری

پرکنندههای فلزی ویژگیهای برجستهای در زمینه هدایت حرارتی و الکتریکی دارند. برای نمونه، میزان هدایت حرارتی نقره، مس و آلومینیوم به ترتیب میتواند به ۴۳۰، ۳۵۰–۴۰۰ و ۲۳۴ W/m۰K برسد[۴۰]. این پرکنندهها برای تولید TCPCهایی با عملکرد قدرتمند در حفاظت از تداخل الکترومغناطیسی مناسب هستند. ژو

و همکارانش شبکه سهبعدی و متصل به هم از جنس مس برای بهبود ویژگیهای هدایت حرارتی کامپوزیتهای اپوکسی طراحی كردند. أنها از الياف كربن به عنوان ساختار سهبعدى استفاده كرده و مس را بر روی سطح این الیاف آبکاری الکتریکی کردند که شبکه مسی را ایجاد میکند و به عنوان مسیر پیوستهای برای انتقال حرارت عمل می کند(شکل ۱۹). کامپوزیتهای ساخته شده از الیاف کربن و اپوکسی با محتوای مس ۳۰ درصد وزنی، هدایت حرارتی بسیار بالای ۳۰/۶۹ W/m·K را نشان دادند که نزدیک به ۱۴۰ برابر بیشتر از اپوکسی خالص است. علاوه بر این، این کامپوزیتها خاصیت مکانیکی بینظیری دارند و هدایت الکتریکی بالا برابر با ۷/۴۹×۱۰^۴ S/cm ارائه میدهند. جی و گروهش[۱۱۵] آئروژلهای Ag/MXene را با استفاده از روش های الگوی یخ و خشک کن انجمادی تهیه کردند و فیلمهای نانوکامپوزیت Ag/MXene-اپوکسی را از طریق نفوذ تحت خلأ ساختند(شکل ۲۰). این نانوذرات Ag بر روی سطح MXene قرار گرفته و مقاومت تماس بین نانوصفحهها را کاهش میدهند و موجب ایجاد فیلمهای



شکل ۱۹. (الف) طرح واره فرآیند ساخت کامپوزیتهای Cu-الیاف کربن(CFelt)/ اپوکسی، (ب) طرح واره هدایت حرارتی در کامپوزیتهای CFelt/اپوکسی و-Cu /لپوکسی و (ج) هدایت حرارتی Cu-CFelt/ اپوکسی[۸۰].



-Ag/MXene شکل ۲۰. (الف) نمودار جریان دقیق تهیه فیلمهای نانوکامپوزیت Ag/MXene-اپوکسی، (ب) شبکههای 3D و انتقال حرارت و (ج) هدایت حرارتی فیلمهای نانوکامپوزیت Ag/MXene-اپوکسی[۱۱۵].

نانوکامپوزیت با هدایت حرارتی عالی ۲/۶۵ W/m·K با بار کم ۱۵/۱درصد حجمی شدند. چانگ و همکارانش[۴۰] روش CVD تقویتشده با پلاسما را استفاده کردند تا نانولولههای کربنی بر روی سطح فیلم گرافیتی رشد دهند، که عملکرد فصل مشترک و حرارتی کامپوزیتهای Therefull را بهبود میبخشیدند. در نتیجه، این کامپوزیتها ویژگیهای مکانیکی و مدیریت حرارتی بهتری دارند کامپوزیتها ویژگیهای مکانیکی و مدیریت حرارتی بهتری دارند ۱۰۴۲ و هدایت حرارتی درونصفحهای بالا برابر با ۲۰۳K ۱۰۴۲ و هدایت عمود بر صفحه V/m·K را نشان دادند(شکل پرکنندههای فلزی را ارائه میکند.

سرعت عملکرد کامپوزیتهای پلیمری در انتقال حرارت به ظرفیت آنها برای هدایت حرارتی (Thermal Conductivity, k) بستگی دارد[۱۲۰]. پاسخ حرارتی (Thermal Response Time) بستگی دارد[۱۲۰]. در اینجا ابتدا مفهوم سرعت انتقال حرارت در چارچوب مهندسی توضیح داده میشود، سپس روشهای مختلف افزایش هدایت حرارتی در نانوکامپوزیتهای پلیمری از نظر سرعت انتقال بررسی و مقایسه میشوند. در مهندسی انتقال حرارت، سرعت عملکرد معمولاً با دو شاخص اصلی جدول ۸ بیان میشود. همچنین عوامل مؤثر در سرعت انتقال حرارت نانوکامپوزیتهای پلیمری در جدول ۹ خلاصه شده است.



شکل ۲۱. (الف) طرح واره فرآیند ساخت بلوکهای کامپوزیت لایهای CNTs-فیلم گرافیتی(GF) /Al، (ب) هدایت حرارتیAl/GF₂Al/GF در جهتهای xy و F1].

برکنندههای فلزی	كامپوزيتھاى پليمرى با	. هدایت حرارتی	جدول ۷
-----------------	-----------------------	----------------	--------

مرجع	λ(W/m.ºk)	ترکیب پر کننده و مقدار آن	زمينه
[118]	۱۰/۴	۲۰٪ وزنی Te/MoS2/Ag	EP
[114]	٨/۴۵	۸۶-GNPs وزنی Ag-GNPs	PVA
[118]	1/•۴٩	/۲۵ وزنی BN/Cu	Polybenzoxazine
[۵٣]	7/17	/۸۵ وزنی Ag/rGO	PI
[119]	٣/٣٨	۵۰% وزنی Cu/PMMA	PMMA

مقایسه روشهای تقویت هدایت حرارتی در نانوکامپوزیتهای پلیمری از نظر سرعت انتقال در جدول ۱۰ نشان داده شده است.

٥- کاربردهای کامپوزیتهای پلیمری حرارتی هادی

٥-١- دستگاههای الکترونیکی (الکترونیک پوشیدنی)

با پیشرفت فناوری، یکپارچگی و توانایی دستگاههای الکترونیکی دائماً در حال افزایش است که این امر باعث ایجاد مشکلات جدی در تجمع حرارت میشود. کامپوزیتهای پلیمر رسانای گرما(TCPC) به دلیل کارایی بالای خود در مدیریت حرارت به مواد اصلی در دستگاهها و سیستمهای الکترونیکی مدرن تبدیل شدهاند[۱۲۱]. TCPCها خواص مطلوب هدایت حرارتی و عایق الکتریکی مواد معدنی را با مزایای سبکوزنی، فرآوری آسان و هزینه پایین پلیمرهای آلی ترکیب میکنند. این ویژگیها باعث استفاده گسترده از آنها در مواد زیرپرکننده و مواد انتقال حرارت (MITها) شده است. کامپوزیتهای رزین اپوکسی به دلیل هزینه کم و سهولت فرآوری، جایگاه ویژهای در بستهبندی الکترونیکی

جدول ۸ شاخص های سرعت عملکرد کامپوزیتهای پلیمری در انتقال حرارت[۱۲۰].

توضيح	شاخص
میزان گرمای منتقلشده در واحد زمان، مساحت و شیب	هدایت حرارتی
دمایی.	(k, W/m·K)
سرعت پاسخ سیستم به تغییر دما، وابسته به چگالی(ρ) و	ديفوزيويته
ظرفیت گرمایی ویژه(Cp). هرچه α بیشتر باشد، انتقال	حرارتی / α = k)
حرارت سریعتر است.	ρCp)

جدول ۹. عوامل مؤثر در سرعت انتقال حرارت نانوکامپوزیتهای پلیمری[۱۲۰].

تأثير	عامل
نانوذراتی مانند گرافن، CNT، یا BN هدایت بالایی	نوع نانوذرات پرکننده
دارند و سرعت انتقال را افزایش میدهند.	(فاز رسانا)
همترازی و تشکیل شبکههای پرکولاسیون باعث	ساختار و آرایش
جهش ناگهانی در k و کاهش زمان پاسخ حرارتی	نانوذرات
مىشود.	
مقاومت زیاد در فصل مشترک، انتقال حرارت را کند	مقاومت حرارتي
می کند، حتی اگر k نانوذره بالا باشد.	فصل مشترک(ITR)
توزيع يكنواخت نانوذرات باعث ايجاد مسيرهاي مؤثر و	پخش و توزيع
کاهش زمان انتشار گرما میشود.	نانوذرات

نظر سرعت انتقال[١٢٠].				
		تأثير بر		
معايب	مزايا	سرعت	توضيح	روش
		انتقال		تقويت
		حرارت		
تمایل به تجمع،	سبک،	بسيار مؤثر	دارای k	CNT
هزينه بالا	مؤثر	در افزایش	بالا	
		α در	-7	
		مسیرهای	۵۰۰۰	
		همتراز	W/m·K	
اثر ITR قابل	پخش	بالا،	k ~	ورقهاي
توجه در مرز با	خوب =	مخصوصاً	-~	گرافنی
پليمر	پاسخ سريع	در جهت	۵۰۰۰	
		صفحهای	W/m·K	
نیاز به حجم	پايدارى	خوب برای	عايق	h-BN
پركننده بالا	عالى	سیستمهای	الكتريكي،	
		حساس به	هدايت	
		جريان	بالا	
			-~~~	
			4	
			W/m·K	
کنترل تر کیب	بهينەسازى	بهبود	تر کیب	پر کنندههای
دشوار	چند ویژگی	همافزایی	ويژگىھا	ھيبريدى
		درα		مثلا CNT)
4		. 1.11	1. 1	+ BN)
جهت کیریمحور،	عملكرد	افزایش	با میدان	هم ترازی بانینیا
پیچیدکی فرایند	بالا در	مسیرهای ت	مغناطیسی	نانودرات (Alignment)
	جهت	مستقيم و	یا برشی	(Angninefit)
	خاص	افزايش		
		سرعت		

جدول ۱۰. مقایسه روشهای تقویت هدایت حرارتی در نانوکامپوزیتهای پلیمری از نظر سرعت انتقال[۱۲۰].

دارند. شیاو و همکارانش[۱۲۲] روشی ساده و دوستدار محیط زیست برای تهیه کامپوزیتهای رزین اپوکسی و نانوصفحههای BN با هدایت حرارتی بالا ارائه دادند. این ماده کامپوزیتی به دلیل ساختار متصل خود، عملکرد حرارتی بسیار خوبی را در همه جهات نشان داده و آیندهساز کاربردهای مدیریت حرارت در دستگاههای الکترونیکی است. افزون بر این، پایداری حرارتی این ماده کامپوزیتی به شدت افزایش یافته و دمای تجزیه ۲۰ درصد آن به میزان ۳/۲۲۷ درجه سانتی گراد نسبت به رزین اپوکسی خالص بالاتر است. یان و گروهش[۱۲۳] کامپوزیتهای رزین اپوکسی با هدایت حرارتی بالا را با استفاده از ۶۰ درصد وزنی 30 آA-هدایت حرارتی بالا را با استفاده از ۶۰ درصد وزنی 6 درصد وزنی درصد وزنی نانو لولههای کربنی چند دیواره و ۸ درصد وزنی

نانوذرات SiO₂ تولید کردند. از طریق پراکندگی یکنواخت و اثر ترکیب مخلوطسازی، اجزای مختلف ترکیب شده و یک شبکه حرارتی متصل ایجاد کردند که به هدایت حرارتی کارآمد دست یافت. ماده کامپوزیتی هدایت حرارتی عمود بر صفحهای برابر با یافت. ماده کامپوزیتی هدایت حرارتی عمود بر صفحهای برابر با دستگاههای الکترونیکی مناسبت دارد.

ليو و همكاران[۱۲۴] موفق به ساخت يک ماده فصل مشترک حرارتی(TIM) با قابلیت هدایت حرارتی بالا و بازیافت پذیری کامل شدند که بر پایه ویتریمر اپوکسی و نانوصفحههای BN توسعه یافته است. استفاده از پرس گرم ساده به همراه ۴۰ درصد وزنی پرکننده BN، باعث افزایش هدایت حرارتی تا ۳/۸۵ وات بر متر کلوین شد که سی برابر بیشتر از رزین اپوکسی اولیه است و به طور قابل توجهی در بهبود دفع حرارت دستگاههای الکترونیک مؤثر است. این کامیوزیت ایوکسی BN-40 wt% همچنین از دمای تخریب حرارتی آغازین بالایی معادل ۲۸۰ درجه سانتی گراد برخوردار بوده که نشانهای از پایداری حرارتی عالی آن است. یان و همکاران روش کارآمدی را برای تولید نانوصفحههای BN با نسبت ابعادی بسیار بالا ارائه کردند که بر پایه فناوری میکروسیال قرار دارد. نانوصفحهها با دستیابی به نسبت طول به عرض تقریباً ۱۵۰۰ و حداقل نقصها، توانستند فیلمهای کامپوزیت BNNS تهیه شده با PVA را با هدایت حرارتی درون صفحه ای به میزان ۶۷/۶ وات بر متر کلوین در محتوای ۸۳ درصد وزنی BNNS نشان دهند که بیانگر افزایش هدایت حرارتی حدود ۳۵۵۰۰ برابر است. این فیلم کامپوزیتی به عنوان هیت سینک برای ماژولهای LED با توان بالا استفاده شده و عملکرد فوق العاده ای در دفع حرارت نشان داده است. لی و همکاران یک ساختار نوآورانه متقاطع ارائه دادند که پلیمر الکتروکالوریک را با مسیرهای حرارتی بسیار هادی ترکیب می کند. این پیکربندی منجر به افزایش ۲۴۰ درصدی در عملکرد الکتروکالوریک و افزایش ۳۰۰ درصدی در هدایت حرارتی پلیمر شده است. با بهره گیری از این کامپوزیت الکتروکالوریک، یک دستگاه نمونهسازی مقیاسپذیر طراحی شد که به ویژه برای خنکسازی نقطه حرارتی یک تراشه 5G طراحی شده و شامل عملكر الكترومغناطيسي است[١٢٥].

به دلیل طراحیهای فشرده، دستگاههای پوشیدنی در شرایط عملیاتی با فرکانس بالا ممکن است دچار انباشت حرارتی شوند. ه ٤ | سال سوم
این دستگاهها به دلیل تماس مستقیم با پوست انسان، نباید دمایشان به طور قابل توجهی از دمای بدن انسان فراتر رود؛ از این رو باید از مواد با هدایت حرارتی بالا در بخش بندی استفاده شود تا خنکسازی و ایمنی دستگاه تضمین گردد. الکترونیکهای پوشیدنی مینیاتوری که دارای چگالی توان بالایی هستند، نیازمند مدیریت حرارتی پیشرفته، انعطافپذیری ایدهآل و نفوذپذیری عالی هستند. ایجاد تعادل میان این الزامات به دلیل تناقض طبیعی میان هدایت حرارتی و ویژگیهای انعطاف پذیری و نفوذپذیری، بسیار چالش برانگیز است. با وجود این چالش ها، استفاده از نانوکامپوزیتهای پلیمری حرارتی هادی، در بهبود ویژگیهای حرارتي دستگاههاي يوشيدني انعطافيذير پيشرفتهاي چشمگيري حاصل كرده است. این نانوكامپوزیتهای الاستومری با هدایت حرارتي بالا، علاوه بر اطمينان از دفع سريع حرارت توليد شده درون دستگاه، به سرعت به تغییرات حرارتی یاسخ داده و عملکردهای گرمایش و خنکسازی را ارائه میدهند. مواد یلی ایمید(PI) به دلیل مقاومت حرارتی و پایداری استثنایی خود برای کاربردهای صنعتی الکترونیک بسیار مناسب ارزیابی می شوند. با استفاده از روشهای پلیمریزاسیون درجا، ریسندگی مرطوب و کشش حرارتی، پژوهشی توسط فانگ و همکارانش منجر به پراکندگی یکنواخت نانوير كنندهها و ايجاد ييوند كووالانسى بين BNNS@(PDA) و زمینه PI با چینش پرکنندهها شد. این فرآیند باعث بهبود قابل توجه انتشار حرارت گردید، به گونهای که افزودن ۱۰ درصد وزنی نانوپرکننده TC به هدایت حرارتی $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ دست یافت. فیلامنت حاوی ۰/۵ درصد وزنی PDA@BNNS حداکثر استحکام کششی ۲/۹ GPa را نشان داد. پراکندگی مناسب پرکننده و تعاملات بين سطحي قوى بين PDA@BNNS و زمينه PI که توسط پیوندهای شیمیایی ایجاد شدهاند، در بهبود ویژگیهای مکانیکی و هدایت حرارتی الیاف کامپوزیتی نقش مهمی ایفا مي کنند[١٢۶].

در مطالعهای دیگر، یان و همکاران بر بهبود هدایت حرارتی پلی ایمید با تمرکز بر تقویت جهت گیری زنجیرهای و تعاملات بین مولکولی کار کردند. نتایج تحقیقات آن ها نشان داد که یک نانوالیاف پلی ایمید الکتروریسی شده و فیلم آن پس از پرس گرم به ترتیب دارای هدایت حرارتی ۲۴/۰ و ۲۹/۰ وات بر متر بر کلوین در دمای محیط بودند. فرآیند الکتروریسی به بهبود جهت گیری

زنجیرهای کمک کرد، در حالی که فشار بالا و درمان حرارتی در پرس گرم، توسعه پیوندهای π – π را تسهیل کرده و به طور قابل توجهی هدایت حرارتی افزایش یافته را سبب شد. پس از ۳۰۰۰ چرخه استفاده، هیچ ترک یا لایهزدایی بین لایههای متناوب مشاهده نشد که نشان دهنده انعطاف پذیری و دوام استثنایی ماده سنتز شده است[۱۲۷]. علاوه بر این، روان و همکاران یک فیلم پلی ایمید کریستالی مایع با هدایت حرارتی بالا توسعه دادند که از طریق بهینهسازی دامنه مایع کریستالی با دمای پخت حاصل شد[۱۲۸]. هدایتهای حرارتی درون صفحهای و عمود بر صفحهای این فیلم در دمای اتاق به ترتیب ۲/۱۱ و ۰/۳۲ وات بر متر بر کلوین بود که به طور قابل توجهی بالاتر از فیلمهایی است که خارج از دامنه كريستال مايع پخته مىشوند. اين فيلم همچنين خواص مکانیکی و حرارتی عالی نشان داد که بیانگر پتانسیل آن برای استفاده در دستگاههای الکترونیکی انعطاف یذیر با دمای بالا است. ساختارها و عملکردهای خودترمیم سریع در دمای اتاق از مواد کامپوزیتی دارای چشماندازهای کاربردی وسیعی هستند؛ با این حال، چالشهای ساختاری و ترکیبات این مواد باعث پیچیدگی فرآيند خودترميم مي شود. يو و همكاران يک ماده کامپوزيتي خودترميم با هدايت حرارتي بالا توسعه دادند، كه قادر به خودترميم کامل در عرض ۱۰ دقیقه در دمای اتاق است[۱۲۹]. این ماده دارای استحکام کششی شکستگی بالا و هدایت حرارتی مناسب بود و توانست کارایی خودترمیم را به میزان قابل توجهی حفظ کند که نتيجه تعاملات فوق مولكولى بين پليمرها و گرافن بود. تحقيقات و کاربردهای حاصل از این مواد کامپوزیتی منجر به ارزش قابل توجهی در دستگاههای الکترونیکی انعطاف پذیر می شود و پتانسیل پذیرش گسترده آنها در بسیاری از کاربردهای عملی آینده وجود دارد. چه برای بستهبندیهای الکترونیکی یا دستگاههای پوشیدنی، چشماندازهای کاربردی این مواد بسیار وسیع است و انتظار می رود تأثير بسياري بر توسعه فناوري الكترونيكي داشته باشند.

٥-۲- دستگاههای ذخیرهسازی انرژی

با پیشرفت سریع خودروهای الکتریکی و انرژیهای تجدیدپذیر، تقاضا برای دستگاههای ذخیرهسازی انرژی به شدت افزایش یافته و باتریهای یونی لیتیوم و ابرخازنها به نقاط کانونی توجه تبدیل شدهاند. این دستگاههای ذخیرهسازی در طول چرخههای شارژ و

تخلیه حرارت قابل توجهی تولید می کنند و مدیریت ناکار آمد حرارت می تولید می کنند و مدیریت ناکار آمد حرارت می تود. می تواند منجر به کاهش عملکرد یا حتی خطرات ایمنی شود. TCPCها، که به خاطر هدایت حرارتی دستگاههای ذخیره سازی انرژی تبدیل شدهاند[۱۳۰].

در طول شارژ و تخلیه، اگر حرارت تولید شده توسط باتریها به طور مؤثر دفع نشود، میتواند به دماهای بیش از حدی منجر شود که به طور منفی بر عمر و عملکرد آنها تأثیر میگذارد. TCPCها به طور گستردهای در MITها و جداکنندههای باتریها استفاده میشوند و به دفع سریع حرارت کمک کرده و عملکرد باتری را در محدوده دمای ایمن حفظ میکنند. به عنوان مثال، هوانگ و همکاران یک ماده کامپوزیتی انعطاف پذیر جدید، استایرن بوتادین استایرن @ پارافین /گرافیت منبسط شده (SBS @PA/EG) توسعه دادند. در آزمایشهای کاربرد باتری، ماژولهای باتری که از این ماده استفاده میکردند، حداکثر دما را در طول تخلیه ۲۰ ۵ زیر ۲۰ ماده استفاده میکردند و اختلاف دما را در محدوده ۲۰ کنترل کردند که کارایی و عملی بودن آن را در محدوده ۲۰ کنتری باتری ثابت میکند[۱۳۱].

تیم تحقیقاتی یین با افزودن نانوصفحههای دو بعدی BN به الکترولیت مبتنی بر اکسید پلیاتیلن، یک الکترولیت با پاسخ حرارتی بهبود یافته توسعه داد(شکل ۲۲). اضافه کردن BN نه تنها پایداری حرارتی الکترولیت را بهبود بخشید، بلکه هدایت یونی و خواص مکانیکی آن را نیز ارتقا داد. این پیشرفت مسیر مهمی برای افزایش ایمنی و عملکرد باتریهای حالت جامد فراهم می کند. گو و تیم تحقیقاتیاش[۲۳۷] توانستند کامپوزیتهای ترموپلاستیک پلی یورتان(TPU) پر شده با گرافن را طی فرآیند چاپ سهبعدی توسعه دهند و به همراستایی نامتقارن گرافن دست پیدا کنند. این ساختار چاپ شده سهبعدی با همراستایی عمودی، هدایت حرارتی قابل محتوای ۴۵ درصد وزنی گرافن نشان داد. این مقدار هشت برابر وضوح از کامپوزیتهای پلیمری تقویت شده با ذرات سنتی پیشی می گیرد. افزایش چشمگیر هدایت حرارتی عمدتاً به دلیل



شکل ۲۲. طراحی منطقی الکترولیت پلیمری حالت جامد با افزودنی BN، (الف) تصویر باتریهای Li-S حالت جامد با الکترولیتهای مبتنی بر پلیمر و مقایسه شماتیکی انتقال حرارت از طریق الکترولیتها با و بدون افزودنیهای BN و (ب) طرح یک الکترولیت کامپوزیتی متشکل از ورقههای BN 2D و یک پلیمر مخلوط PEO-PVDF

جهت گیری ترجیحی گرافن و پارامترهای چاپ دقیق کنترل شده در ساختارهای چند مقیاسه متراکم بود. چنگ و همکارانش[۱۳۳] یک ساختار مدیریت حرارتی کامپوزیت سه گانه 'PCM باتری مبتنی بر گرافیت منبسط شده، پلیمر و پارافین را توسعه دادند که دارای هدایت حرارتی و الکتریکی بالاست. این ساختار با طراحی دو لایه، از حرارت ژول برای پیش گرمایش باتریها استفاده می کند و دما را به سرعت به میزان ۲۰/۵ درجه سلسیوس بر دقیقه افزایش داده و کارایی تخلیه را ۵/۵۵ درصد بهبود می بخشد.

در ابرخازنها، به دلیل چگالی توان بالا، سرعت شارژ و تخلیه سریع و عمر طولانی چرخه، TCPCها اهمیت زیادی دارند. این مواد میتوانند عملکرد الکتروشیمیایی و هدایت الکتریکی الکترودهای ابرخازنها را به صورت قابل توجهی بهبود دهند. لی و همکاران نانوکامپوزیتی پلیمری شامل نانوصفحههای BN توسعه دادهاند که در دامنه وسیع دماها و فرکانسها خواص دی الکتریک استثنایی نشان میدهد. افزودن نانوصفحههای BN منجر به افزایش قابل توجه TC ماده شده و پایداری عملیاتی در دماهای بالا را ارتقا داده است. این نانوکامپوزیت همچنین سبک بوده، قابلیت الگوگیری دقیق با فتولیتوگرافی داشته و انعطاف پذیری مکانیکی عالی دارد. است. این بر روی کوپلیمرهای لادرپان، موادی با هدایت تحقیقات چن بر روی کوپلیمرهای لادرپان، موادی با هدایت نخودآرایی منحصر به فردی را از طریق تعاملات π – π نشان داد که

¹ Phase Change Material

آرایههای منظمی تشکیل میدهد و باعث TTعمودی برابر با آرایههای منظمی تشکیل میدهد و باعث TCعمودی برابر با مؤثر حرارت را دفع کرده و ثبات چرخهای فوق العادهای را در شرایط چالش برانگیز ارائه میدهند. TCPCها با مدیریت مؤثر حرارت، کاربردهای دستگاههای ذخیرهسازی انرژی را متحول کرده و عملکرد و ایمنی دستگاه را بهبود می بخشند و نوآوری در فناوری ذخیرهسازی انرژی را تقویت میکنند. با پیشرفتهای مستمر، انتظار می رود TCPCها به توسعه بیشتر فناوریهای ذخیرهسازی انرژی

۵-۳- سیستمهای انتقال

در حوزه سیستمهای انتقال قدرت، مدیریت حرارتی مواد عایق برای بهبود عملکرد و افزایش عمر تجهیزات بسیار حائز اهمیت است. مواد عایق با هدایت حرارتی پایین معمولاً باعث تجمع حرارت در هنگام عملیات میشوند که خطر خرابی و کاهش کارایی را به همراه دارد. پیشرفتهای اخیر در زمینه کامپوزیتهای پلیمری با هدایت حرارتی بالا نشان دادهاند که این مشکلات قابل حل هستند[۱۳۶]. افزایش هدایت حرارتی عایق کابل می واند به طور مؤثر دمای داخلی کابل را کاهش داده و در نتیجه ظرفیت حمل جریان و پايداري عملياتي آن را افزايش دهد. اين بهبودها نه تنها هزينههاي نگهداری را کاهش میدهند بلکه عمر کابل را نیز افزایش میدهند. برای رفع چالشهای مواد دیالکتریک در اتصالات کابل و مسائل مربوط به مدیریت حرارتی، چی و همکارانش تحقیقاتی را انجام دادند که در آن نانوذرات نقره(Ag NPs) بر روی بور نیترید هگزاگونال رشد داده شد و سپس با پلیمر اتیلن پروپیلن دی ان (EPDM) ترکیب گردید تا یک ماده کامیوزیت ایجاد شود. نتایج آنها نشان داد که افزایش محتوای نانوذرات نقره منجر به بالا بردن هدایت الکتریکی غیرخطی و هدایت حرارتی کامپوزیت می شود. افزایش هدایت حرارتی مواد عایق اصلی میتواند دمای عملیاتی داخل ژنراتورها را کاهش داده و ظرفیت خروجی و کارایی آنها را بهبود بخشد. لین و همکارانش با استفاده از الکتروریسی هم محور و دیگر روش ها، نانو کامپوزیتی برای تغییر فاز (PCN) توسعه دادند (شکل ۲۳). این فیلم PCN، که حاوی ۳۲ درصد وزنی نانوصفحههای همراستا و متصل BN است، هدایت حرارتی استثنایی معادل ۳/۲۸ وات بر متر کلوین نشان داده است. این



شکل ۲۳. کاربرد مدیریت حرارتی فیلم PEG@TPU/BNNS-es (با محتوای ۳۳ (معرض Mt) BNNSs (با محتوای ۳۲ در معرض (سال BNNSs) و (ب) بارگذاری شده با (TEG) (الف) مکانیزم PEG@TPU/BNNS-es (پایین). (ج-ه) هوا (بالا) و (ب) بارگذاری شده با (PC) و TPU/BNNS-es (PCN) (پایین). (ج-ه) جریان خروجی، و توان خروجی PEG@TPU/BNNS در مقابل جریان خروجی، و سرد در مقابل دماهای مختلف گرمایش، (و) اختلاف دما بین طرفهای گرم و سرد در مقابل دمای گرمایش BTEG (ز) نمودار مفهومی کاربرد بالقوه BTG که با فیلم PEG@TPU/BNNS-es (1۳۷].

استراتژی موفق، PCNها را به عنوان گزینهای ایده آل برای خنکسازی دستگاههای با چگالی توان بالا معرفی میکند و یتانسیل زیادی در کاربردهای مدیریت حرارتی دارد. ترانسفورماتورها و سایر دستگاههای قدرت مانند تجهیزات سوئیچینگ با عایق جامد و راکتورهای اشباعشونده، با چالش گرمای بیش از حد مواجهاند. وی و تیمش مدلی برای خنکسازی ترموفلوئيد راكتورهاى اشباعشونده طراحي كردند تا تلفات حرارتي در سیستمهای جریان مستقیم با ولتاژ بالا کاهش یابد[۱۳۸]. مطالعات آنها نشان داد که افزایش قابلیت هدایت حرارتی لایه عایق رزین اپوکسی (از ۰/۸ به ۱/۲ وات بر متر بر کلوین) خنککنندگی را به میزان قابل توجهی بهبود میبخشد و دماهای هسته را کاهش میدهد، و بهینهسازی این ضریب هدایت حرارتی باعث افزایش کارایی در دفع حرارت می شود. به طور کلی، توسعه و استفاده از کامپوزیتهای پلیمری با هدایت حرارتی بالا منجر به پیشرفتهای مهمی در سیستمهای انتقال قدرت شده است. این مواد نه تنها چالشهای مدیریت حرارت را حل میکنند، بلکه راندمان و اعتمادپذیری دستگاههای قدرت را افزایش میدهند. با پیشرفت علم مواد، انتظار می رود این مواد نقش بیشتری در

سیستمهای قدرت آینده ایفا کنند. ذخیرهسازی حرارتی خورشیدی نقش اساسی در افزایش کارایی استفاده از انرژی خورشیدی دارد. مواد تغییر فاز(PCMs)، با توانایی جذب یا آزاد کردن حرارت زیاد هنگام تغییر فاز، برای ذخیرهسازی حرارتی خورشیدی مناسب هستند. اما هدایت حرارتی پایین این مواد چالشهایی در کاربردشان تحت تابش خورشیدی متمرکز با دمای بالا ایجاد میکند. افزودن نانوپركنندهها با هدايت حرارتي بالا بهPCM ها عملكرد حرارتي آنها را بهبود بخشیده و کارایی سیستمهای ذخیرهسازی حرارتی خورشیدی را افزایش میدهد. PCMها در جمع آوری و ذخیرهسازی انرژی خورشیدی گسترده استفاده میشوند. این مواد حرارت نهان را بدون تغییر دما ارائه کرده و ناییوستگی در تامین انرژی خورشیدی را کاهش میدهند. هرچند هدایت حرارتی پایین این مواد میتواند نقاط داغ ایجاد کند، که از هدایت یکنواخت جلوگیری کرده و منجر به کارایی کمتر تبدیل انرژی و آسیب احتمالی ساختار مواد می شود. بهبود هدایت حرارتی PCMها بسیار مهم است. محققان برای بهبود عملكرد، آزمایشهایی با افزودن نانوپركنندهها انجام دادهاند. پنگ و همکاران یک کامپوزیت آئرژل گرافن آنیزوتروپیک با ساختار بهینه شده از طریق انجماد جهتدار و پردازش در دماهای بالا توسعه دادند که به هدایت حرارتی عرضی بالا و طولی رسید و نرخ نگهداري حرارت نهان بالايي داشت.

در یک کار تحقیقاتی یک کامپوزیت جدید PCM مبتنی بر پلیاتیلن گلیکول(PEG 2000) با استفاده از فوم Ti3C2Tx@PVA توسعه داده شد. شکافتن PEG به اسکلت سهبعدی متصل به هم، از طریق روشهای نفوذ در خلاء و خشک کردن انجمادی صورت گرفت، که باعث شد TT به PEG بایشتر از PEG

2000 خالص است. این ساختار نه تنها TC را بهبود داد بلکه دارای قابلیت اطمینان حرارتی و شیمیایی عالی نیز بود. آفتاب و همکاران[۱۳۹] یک راهحل مؤثر برای ذخیرهسازی حرارتی خورشیدی ایجاد کردند که شامل قرار دادن ورقههای نانوفسفرین(PNFs) تهیه شده از بلورهای فسفر سیاه با کیفیت بالا، در یک زمینه PCM جامد-جامد مبتنی بر پلییورتان(PU) بود. این روش توزیع یکنواخت PNFها را تضمین کرده و ثبات ساختاری و عملکرد حرارتی کامپوزیت را افزایش میدهد، ارائهدهنده یک مسیر فناوری مؤثر برای ذخیرهسازی حرارتی

خورشیدی کارآمد است(شکل ۲۴). گائو و همکاران[۱۴۰] یک چارچوب حرارتی سهبعدی با ترکیب نانوالیاف آرامید(ANF) و نانوصفحات گرافن(GNP) از طریق روشهای آسیاب گلولهای ایجاد کردند تا تعاملات بینسطحی را تقویت کنند. استفاده از روش ریختن یخ یکطرفه برای تولید ساختاری متخلخل و ششضلعی با جهت گیری بالا باعث شد که ماده کامپوزیت MCA به TC برابر با ¹⁻K⁻¹ PCM دست یابد، که به طور قابل توجهی نرخ و ثبات شارژ و تخلیه حرارتی را افزایش داد. همچنین، استفاده از روم تبحش قابل توجهی از تابش خورشیدی را به عنوان حرارت از دست میدهند که موجب کاهش کارایی سلولها میشود. افزودن پرکنندههای با TC بالا و عایق الکتریکی در مواد پوششی میتواند دفع حرارت سلولهای خورشیدی را به طور مؤثری افزایش دهد.

هوانگ و همکاران[۱۴۱] از نانوصفحات گرافن به عنوان پرکننده استفاده کردند و موفق شدند یک ماده کامپوزیت پلیوینیل بوتیرال(PVB) با TC به طور قابل توجهی افزایش یافته تولید کنند. این ماده کامپوزیت PVB حاوی %wt 30 از نانوصفحات گرافن به TC برابر با ۲۰۰۰۲۰۲۰ دست یافت که ۲۰/۵۵



شکل ۲۴. پارچه ذخیرهسازی حرارت خورشیدی. (الف) شمایی از آماده سازی پارچه و تصاویر SEM مربوطه. تصویر کوچک در تصاویر SEM نشاندهنده عکسهای واقعی از پارچههای مربوطه است. (ب) ترموگرامهای DSC پارچه خام، پارچههای PCM و پارچه PCM@رزین. (ج)

ترموگرامهای TGA پارچه خام، پارچههای PCM و پارچه ۲۵۰۳ ورزین، (ب) (د) تصاویر IR پارچه خام، پارچههای PCM و پارچه PCM®رزین قبل و بعد از ۲ دقیقه تابش خورشیدی در ۸۰ mW/cm². الگوی حروف PKU در تصاویر IR پارچههای توسعهیافته پس از ۲ دقیقه تابش خورشیدی است. (ه) نمودار میلهای نشاندهنده کاهش وزن پارچه پس از شستشو[۱۳۹].

برابر بیشتر از PVB خالص است. به طور کلی، کاربردTCPC ها در بخش خورشیدی نه تنها کارایی سیستمهای ذخیرهسازی حرارتی را افزایش میدهد بلکه مدیریت حرارتی سلولهای فتوولتائیک را بهینهسازی کرده و کارایی تبدیل و عمر آنها را بهبود میبخشد. با ادامه پیشرفتهای علم مواد و نانو فناوری انتظار میرود این مواد جدید نقش بیشتری در فناوری خورشیدی ایفا کنند و به بهرهبرداری و توسعه انرژیهای تجدیدپذیر کمک کنند.

۵-۴- مدیریت حرارتی شخصی

کاربرد کامیوزیتهای ترمویلاستیک در مدیریت حرارتی شخصی روز به روز اهمیت بیشتری پیدا می کند، زیرا ادغام آنها در پارچهها و لباسها مى تواند فرآيند انتقال حرارت بين بدن انسان و محيط را کارآمدتر کند و به تنظیم دما کمک کند. این کامپوزیتها در این زمینه، توان بالقوه بالایی نشان میدهند[۱۴۲]. ساختارهای متخلخل در پارچهها و ترکیب الیاف و هوا نقش مهمی در هدایت حرارتی ایفا میکنند. در محیطهای سرد، کامپوزیتهایی با هدایت حرارتی پایین به حفظ گرما کمک می کنند و بالعکس، در محیطهای گرم، مواد با هدایت حرارتی بالا، عامل دفع حرارت و کاهش تنش حرارتی هستند. این ویژگیهای چندمنظوره، پایهگذار توسعه لباسهایی هستند که با نیازهای مختلف محیطی و فعالیتی سازگارند. سونگ و همکاران یک فیلم کامپوزیت چندلایه از جنس BN-GNP/TPU تولید کردند که از نظر ساختاری با پرکنندههای BN و GNP تقویت شده بود. این فیلم دارای هدایت حرارتی بالای ۶/۸۶ وات بر متر بر کلوین با غلظت نوزده درصد وزنی BN و GNP است که نسبت به TPU خالص تقریباً سی برابر بیشتر است. پس از ۵۰۰۰ چرخه خمشی، هدایت حرارتی آن به ۶/۲۵ وات بر متر بر کلوین باقی ماند و بعد از ۱۰ چرخه شستشو نیز در سطح ۶/۸۵ وات بر متر بر کلوین حفظ شد و نشانگر پایداری مکانیکی و آبگریزی عالی آن است که کاربردش را برای لباس های خنک کننده هوشمند بسیار مناسب می کند. هوانگ و همکاران[۱۴۳] یک روش مستقیم برای تولید پارچههای الکتروریسی مبتنی بر الاستومر TPU با ویژگیهای جانبی دوگانه ییشنهاد کردند که با استفاده از بار گذاری نانوصفحات گرافن حاصل شده است. پارچههای نهایی مدیریت حرارتی و کنترل رطوبت عالی داشتند و هدایت حرارتی آنها معادل ۰/۳۰۷ وات بر متر بر کلوین

بود، که مقاومت حرارتی کل را به ۱۰/۶۲ کلوین سانتیمتر مربع بر وات کاهش داد. آزمایشهای انجام شده در شرایط زمستانی نشان داد که سطح پارچه در تماس با پوست انسان ۲/۹ تا ۳/۱ درجه سانتی گراد گرمتر از پارچههای معمولی بود، که نشان دهنده عملکرد عالی دفع حرارت آنهاست. در نهایت، شی و همکاران[۱۴۴] یک روش ساده و مقیاس پذیر برای تولید غشاء نانوفیبر قابل تنفس با هدایت حرارتی بالا و خواص فوق آبگریز توسعه دادند که هدف آن بهبود مدیریت حرارتی پارچههای خنککننده شخصی است(شکل ۲۵). ویژگیهایی از قبیل هدایت حرارتی ۱۷/۹ وات بر متر بر کلوین درون صفحه ای، نرخ انتقال بخار آب ۱۱/۶ کیلوگرم بر متر مربع در روز و زاویه تماس آب ۱۵۳ درجه آن را برای نسل جدید پارچههای خنک کننده بسیار عملی و مؤثر میسازد. جینگ و همکاران نیز یک روش پیوند شیمیایی برای توسعه کامپوزیتهای تغییر فاز بر پایه پلیمر انعطاف پذیر پیشنهاد دادند که شامل یک شبکه سهبعدی از کوپلیمرهای اولفینی و استایرن-اتیلن-بوتیلن-استايرن در موم پارافين است[۱۴۵]. اين روش خواص مكانيكي و حرارتی مواد را بهبود بخشیده و محدودیتهای روشهای ترکیب فیزیکی سنتی را یشت سر گذاشته است.

۵-۵- هوافضا

استفاده از کامپوزیتهای تقویت شده حرارتی(TCPC) در صنعت

شکل ۲۵. (الف) تنظیم آزمایشی برای ارزیابی ذخیرهسازی/آزادسازی حرارت ماژول F-FSPCMs. (ب) دمای سطح ماژول F-FSPCMs در طول یک چرخه ذخیرهسازی/تخلیه حرارت (ضخامت ۷ میلیمتر). (ج) زمان نگهداری دما در ماژول F-FSPCMs با تأمین حرارت یکسان برای ضخامتهای ۳ میلیمتر، ۵ میلیمتر و ۷ میلیمتر. (د) چندین نوع ماژول F-FSPCMs یکپارچه و قابل حمل برای حفاظت حرارتی شخصی. (ه) تکامل دما در دستگاه عایق, ندی مبتنی بر ماژول F-FSPCMs

هوافضا نشانهای از پیشرفتهای چشمگیر فناوری است. این مواد نقش بسیار مهمی در طراحی و کارکرد فضاپیماها و هواپیماها به ویژه در مدیریت حرارت تحت شرایط دمایی بسیار متغیر دارند. مدیریت موثر حرارتی یکی از چالشهای کلیدی مهندسی است که برای حفظ عملکرد و افزایش عمر تجهیزات فضایی ضروری می باشد. در این راستا، TCPCها به دلیل وزن سبک، استحکام بالا و هدایت حرارتی پیشرفته، بیش از مواد فلزی مرسوم مورد توجه قرار گرفتهاند. این کامپوزیتها با اضافه کردن موادی چون نانولولههای کربنی، گرافن و اکسیدهای فلزی، که با فناوری نانومتری ارتقا یافتهاند، تقویت شدهاند. بن امر نه تنها به بهبود انتشار حرارت كمك ميكند، بلكه محافظت الكترومغناطيسي و مقاومت در برابر خوردگی را نیز افزایش داده و این مواد را برای کاربردهای پیچیده هوافضا بسیار مناسب ساخته است[۱۴۶]. به عنوان مثال، TCPCها به طور گسترده در ساخت بدنههای خارجی، بالها و سایر اجزای ساختاری اصلی فضاپیماها به کار میروند که باعث بهبود خواص مکانیکی کلی و کاهش وزن میشوند. در سیستمهای مدیریت حرارتی فضاپیماها، این مواد با کارایی بالا می توانند تفاوت دما را که ناشی از قرارگیری یک طرف فضاپیما در معرض نور خورشید و طرف دیگر در برابر فضای سرد است، مدیریت کنند. استفاده از TCPCمناسب تضمین می کند که دما متعادل بماند و از گرم شدن بیش از حد جلوگیری شود تا از خرابی تجهیزات الکترونیکی جلوگیری گردد. پیشرفتها در فناوریهای میکرو و نانو منجر به ایجاد سیستمهای خنک کننده میکروسیالی و ساختارهای محصورسازی نوینی شده که کارایی مدیریت حرارتی را بیشتر افزایش میدهد. مطالعات نشان دادهاند که فیلمهای کامپوزیت با درصد بالای پرکننده می توانند هدایت حرارتی بسیار خوبی داشته باشند و حفاظت عالی EMI را فراهم آورند. به عنوان نمونه، فیلمهای کامپوزیت TPU با ۳۰ درصد حجمی پرکننده به هدایت حرارتی ۱۵/۱۱ وات بر متر بر کلوین دست یافتهاند و بیش از ۲۹ دسیبل محافظت EMI ارائه دادهاند. ریو و همکاران[۱۴۷] با استفاده از الیاف کامپوزیتی پلی آمید آروماتیک و نانولولههای BN فرآیندهایی را توسعه دادهاند که ثبات حرارتی فوق العاده و حفاظت موثر حرارتی نوترونی ارائه میدهد. در آینده، با ادامه پیشرفتهای نانوفناوری و علم مواد، کاربردهای TCPCها به مراتب افزایش

خواهد یافت. این مواد نه تنها نیازهای وزنی و استحکامی فضاپیماها را برآورده میکنند بلکه توسعه سیستمهای مدیریت حرارتی را نیز تسریع میکنند. در مجموع، توسعه TCPCها نه تنها عملکرد فضاپیماها را ارتقا داده بلکه مسیر جدیدی را برای فناوری هوافضا گشوده است و ظرفیت بالای علم مواد مدرن را در شرایط خاص محیطی نشان میدهد.

طول عمر نانوکامپوزیتهای پلیمری با هدایت حرارتی بالا در کاربردهای مختلف مانند الکترونیک پوشیدنی، ذخیرهسازی انرژی، مدیریت حرارتی شخصی، انتقال حرارت، و هوافضا، تحت تأثیر عوامل مختلف محیطی، مکانیکی، حرارتی و شیمیایی قرار دارد. در ادامه به بررسی طول عمر این مواد در هر کاربرد خاص به صورت خلاصه پرداخته می شود:

- ✓ الکترونیک پوشیدنی[۱۲۱]
- شرایط کاری: دمای پایین تا متوسط، تماس مستقیم با پوست، رطوبت، تنشهای مکانیکی متناوب(خم شدن، کشش).
- چالشها: نیاز به انعطافپذیری بالا، مقاومت در برابر تعریق و شستشو.
- طول عمر معمول: ۶ ماه تا ۳ سال بسته به طراحی،
 ضخامت و کیفیت پیوند بین اجزا.
- راهکار افزایش طول عمر: استفاده از نانوکامپوزیتهای
 قابل کشش، تقویتشده با گرافن یا CNT با پوششهای
 مقاوم در برابر رطوبت.
 - 🖌 ذخیرہسازی انرژی[۱۳۰]
- شامل: باترىھا، ابرخازنھا، سيستمھاى ماژول
 خنككنندە.
- نیازمندی ها: پایداری شیمیایی بالا در محیطهای
 الکترولیتی، حفظ خواص حرارتی در دماهای بالا.
- طول عمر معمول: ۵ تا ۱۰ سال در سیستمهای بسته صنعتی.

¹ Wearable Electronics

- عامل تخریب: تجزیه پلیمری در دمای بالا، خرابی در فصل مشترک نانوذرات.
- پیشنهاد: استفاده از پلیمرهای مهندسی با نانوپر کنندههای
 پایدار مثل ALN ،BN یا گرافن اکسید کاهشیافته.
 - سیستمهای انتقال حرارت(TIMs) [۱۴۰]
- عملكرد: انتقال مؤثر حرارت بين اجزاى داغ مانند CPU
 و هيتسينك.
- چالشها: پایداری در چرخههای حرارتی متوالی، حفظ
 چسبندگی و عدم خشک شدن.
- طول عمر معمول: ٣ تا ٧ سال (بسته به نوع پلیمری، سیلیکونی یا اپوکسی).
 - استاندارد ارزیابی: ASTM D5470 (برای TIM).
- بهبود دوام: استفاده از چسبهای هیبریدی و پرکنندههایی با توزیع اندازه بهینه.

🖌 مدیریت حرارتی شخصی[۱۴۲]

- مثالها: لباسهای خنک کننده، پارچههای هوشمند.
- ویژگیها: انعطافپذیر، سبک، سازگار با بدن انسان.
 - طول عمر معمول: ۱ تا ۲ سال در استفاده عادی.
- چالشها: کاهش هدایت حرارتی با شستشو، جذب آلودگی.
- بهبود دوام: استفاده از نانوکامپوزیتهای با پوشش ضدآب
 و ضدباکتری.

🖌 هوافضا [۱۴۶]

- نیازمندی ها: پایداری در شرایط شدید حرارتی و تشعشعی،
 وزن سبک، مقاومت در برابر خوردگی.
- مثالها: عایقهای حرارتی، لایههای محافظ در سامانههای فضایی.
- طول عمر معمول: ۱۰ تا ۲۰ سال (در صورت استفاده از پلیمرهای مهندسی مانند PI ، PEEK).
- چالشها: اکسیداسیون در دمای بالا، تجزیه بر اثر UV.
 مستان ۱۶۰۳

 پیشنهاد: استفاده از نانوکامپوزیتهای با پوششهای مقاوم به UV و حرارت بالا(مثلاً نانوذرات سرامیکی).

۵-٦- ساير موارد

TCPCها در زمینههای نوظهور، به ویژه در فناوریهای حیاتی مانند مصالح ساختمانی، حمل و نقل و دستگاههای پزشکی به دلیل خواص حرارتی و مکانیکی استثنایی خود، پتانسیل کاربرد گستردهای نشان میدهند. در حوزه ساخت و ساز، TCPCها به دلیل ظهور ساختمان های سبز و هوشمند نقش محوری برعهده دارند. این مواد در تثبیت دمای داخلی و افزایش کارآیی انرژی بسیار مؤثرند. در تولید مصالح ساختمانی عایق و رسانا، TCPCها به تنظیم توزیع حرارت داخلی در سازهها کمک کرده و مصرف انرژی سیستمهای گرمایشی، تهویه و تهویه مطبوع را کاهش میدهند که به صرفهجویی انرژی و کاهش انتشار کمک میکند. در بخش حمل و نقل، TCPCها پتانسیل عظیمی از خود نشان میدهند. سیستمهای مدرن خودروسازی و ریلی برای تضمین ثبات و ایمنی به مدیریت حرارتی کارآمد نیاز دارند. بسیاری از اجزای اصلی این سیستمها از خواص حرارتی پیشرفته کامپوزیتهای TCPC بهرهمند شده و به حفظ عملکرد اجزا در دماهای بهینه کمک می کنند که ایمنی و کارآیی زیرساخت های حمل و نقل را تضمین می کند[۱۴۸]. کاربرد TCPCها در دستگاههای پزشکی نیز قابل ملاحظه است. بسیاری از دستگاههای پزشکی هنگام کار حرارت زیادی تولید می کنند که نیازمند راه حل های خنک کننده کارآمد برای اطمینان از عملکرد صحیح و ایمن دستگاهها است. TCPCها به تولید اجزای مؤثر مدیریت حرارتی مانند پدهای هادی و صفحات خنککننده کمک کرده و دمای ثابت عملیاتی برای تجهیزات یزشکی را حفظ میکنند. این امر قابلیت اطمینان و عمر دستگاهها را افزایش داده و ایمنی بیمار را تضمین میکند[۱۴۹]. با پیشرفتهای نانوفناوری و علم مواد، انتظار میرود TCPCها تأثیرات خود را در زمینههای مختلف بیشتر گسترش دهند. این مواد نهتنها نیازهای فناوری مدرن به خواص حرارتی بالا و استحکام مكانيكي را برآورده ميكنند، بلكه با طراحي هوشمند، عملكرد و اطمینان دستگاههای مختلف را نیز بهبود میبخشند.

٦- چشمانداز

با وجود پیشرفتهای قابل توجه در فناوری کامپوزیتهای پلیمری انتقال حرارتی(TCPC)، هنوز چالشهای بسیاری باقی مانده است. آینده توسعه این مواد باید بر پایه کاربردهای خاص باشد و بر چندین پیشرفت کلیدی تمرکز کند. با رشد مداوم فناوری، انتظار میرود پرکنندههای حرارتی جدید و کارآمدتر، مانند مواد دو بعدی و پرکنندههای شبکه سهبعدی مثل فسفر سیاه و MXenes، توسعه یابد. این مواد به دلیل ویژگیهای خاص هدایت حرارتی و ساختاری خود به نقاط کانونی تحقیقات تبدیل شدهاند. با توسعه روشهای پیشرفته و درمان سطحی، پیوند بهینه بین پرکنندهها و زمینه پلیمری میتواند منجر به افزایش کارایی هدایت حرارتی شود، که برای بستهبندی الکترونیکی و سامانههای ذخیرهسازی انرژی بسیار مهم است. در آینده، طراحی TCPCها احتمالاً بر بهینهسازی ساختارهای چند مقیاسی تمرکز خواهد داشت. کنترل دقیق یراکندگی، جهت گیری و ساختار شبکه پرکنندهها در مقیاس نانو تا ماکرو میتواند مسیرهای بهتری برای هدایت حرارتی ایجاد کند. بهبود هدایت حرارتی کلی نیازمند ترکیبی از روشهای فیزیکی و شیمیایی به همراه مدلسازی محاسباتی و شبیهسازیها برای طراحی بهتر مواد است. با افزایش تقاضا برای TCPCها، توسعه فرآیندهای تولید کارآمد و مقرون به صرفه ضروری است. فناورى هايى مانند چاپ سەبعدى و الكتروريسى مىتوانند كمك مهمی به تولید مؤثر این مواد کنند. علاوه بر این، بهینهسازی پارامترهای تولید و تجهیزات برای افزایش کارایی و ثبات مواد اهمیت دارد. TCPCهای آینده باید علاوه بر انتقال حرارتی عالی دارای ویژگیهایی مانند عایق الکتریکی، استحکام مکانیکی و ثبات محیطی باشند. این چند عملکردی برای صنعتهای الکترونیک و خودروسازی بسیار ضروری است. طراحی دقیق و بهینهسازی عملكردى مىتواند مواد كامپوزيتى با عملكرد بالا توليد كند كه نیازهای خاص کاربردی را برآورده کنند. بارگذاری زیاد پرکنندهها می تواند تجمع ایجاد کند و تأثیر منفی بر خواص مکانیکی و هدایت حرارتی کامپوزیتها داشته باشد. اگرچه اصلاح شبکههای هدایت حرارتی میتواند هدایت حرارتی را افزایش دهد، اما محتوای پرکننده باید بیش از ۲۰ درصد وزنی باشد تا هدایت حرارتی مطلوب را ارائه دهد. اما این مقدار بر خواص مکانیکی اثر منفی می گذارد. بنابراین دستیابی به خواص مطلوب در محتوای کم پرکننده یکی از چالشهای بزرگ است. علی رغم پیشرفتهای موجود،

مکانیزمهای حرارتی TCPCها نیازمند بررسی دقیق تر هستند. در بررسی نظری این مواد کامپوزیتی، شکلهای هدایت حرارتی ساده انگارانه هستند و تئوریهای موجود عمق کافی ندارند. تحقیقات بیشتر در زمینه مکانیزمهای حرارتی، هدایت فونونها و انتقال آنها در سطوح ضروری است. به طور کلی، تحقیقات در زمینه TCPC ها به سمت مواد کارآمدتر، هوشمندتر و سازگارتر با محیط زیست حرکت می کند. با کشف مواد جدید و استفاده از فناوریهای نوین، انتظار می ود که این مواد کاربرد گستردهتری در صنایع مانند انرژی، الکترونیک و خودرو پیدا کنند و راهحلهای مؤثری برای مشکلات مدیریت حرارتی ارائه دهند. نتیجه گیریها و چشماندازها نشان دهنده باز بودن مسیرهای تحقیقاتی جدید برای ارتقای طراحی و تولید این مواد هستند.

با توجه به وضعیت تحقیق و روند توسعهTCPCها، همچنین نیاز به انجام تحقیقات زیر احساس میشود:

 ۸. مکانیزم هدایت حرارتی TCPC ها هنوز به طور کامل درک نشده است. برای تحلیل دقیق تر دلایل تشکیل شبکه حرارتی توسط پرکنندههای حرارتی در زمینه پلیمری و افزایش هدایت حرارتی کامپوزیتها، نیاز به ایجاد مدلهای نظری دقیق تری داریم.
 ۲. تأثیر مقاومت حرارتی رابط بر هدایت حرارتی کامپوزیتها باید به طور عمیق تری مورد بررسی قرار گیرد. فرآیندهای انتقال انرژی و اتلاف انرژی در هدایت حرارتی کامپوزیتهای پلیمری نیز باید با ترکیب ریاضیات، کامپیوترها و نرمافزارهای مرتبط شبیه سازی شوند و مدل های ریاضی مربوطه ایجاد شوند.

۳. هدایت حرارتی کامپوزیتهای پلیمری حرارتی ذاتی نیاز به تحقیقات بیشتری دارد، به ویژه در مورد تأثیر جهتگیری زنجیرههای مولکولی بر هدایت حرارتی در این نوع کامپوزیتها.
 ۶. با توجه به نواقص موجود در روشهای تهیه TCPCها، باید روشهای نوآورانه، مؤثر و پیشرفته تری برای بهبود هدایت حرارتی کامپوزیتهای پلیمری پیشنهاد شود.

۵. TCPCهایی که در حال حاضر در آزمایشگاه تهیه می شوند، دارای هدایت حرارتی برتری هستند و حتی از مواد حرارتی تجاری نیز بهتر عمل می کنند. با این حال، با توجه به محدودیت های هزینه و فرآیند، دستیابی به تولید صنعتی دشوار است. بنابراین، باید به

تحقیقات بنیادی TCPCها در کاربردهای صنعتی توجه کنیم و ارتقاء محصولات صنعتی را ترویج دهیم.

باور بر این است که پس از غلبه بر این چالشها، TCPCها نقش غیرقابل جایگزینی در زمینههای صنعت نظامی، هوافضا، هوش مصنوعی و میکروالکترونیک ایفا خواهند کرد.

۷- نتیجه گیریها

در کامیوزیتهای پلیمری، به دست آوردن هدایت حرارتی عالی همراه با خواص جامع برتر یک چالش بزرگ است. با افزودن پرکنندههای حرارتی به زمینه پلیمری، میتوان یک مسیر حرارتی عالى ايجاد كرد و نرخ انتشار فونونها در اين مسير افزايش مى يابد. توانایی مدیریت حرارتیTCPC ها تقویت می شود تا بتوانند به طور مؤثرتری در تجهیزات الکترونیکی مورد استفاده قرار گیرند. پیشرفتهای انقلابی در نانومواد و فناوری پردازش مواد، توسعه سریع انواع جدید پرکنندههای حرارتی را ممکن ساخته و امکانات زیادی برای تهیه کامپوزیتهای پلیمری با عملکرد بالا فراهم کرده است. در این مرور، مکانیزم هدایت حرارتی کامپوزیتهای پلیمری، عوامل مؤثر بر هدایت حرارتی آنها و روشهای مختلف برای بهبود قابلیت هدایت حرارتی این کامپوزیتها بررسی شد. همچنین برخی مدل های نظری سیستم های هدایت حرارتی، روش های شبیه سازی مختلف برای تحلیل فرآیند هدایت حرارت و کاربرد TMMها معرفي شده است. بر اين اساس، نتايج اصلي زير قابل استخراج است:

۱. انتقال فونون مکانیزم اصلی هدایت حرارتی در پلیمرها است. زنجیرههای پلیمری نامنظم و تعاملات ضعیف بین مولکولی میتوانند منجر به پراکندگی شدید فونونها و مانع از انتقال آنها شوند که این امر دلیل هدایت حرارتی ضعیف پلیمرها است. پرکنندههای مبتنی بر کربن، پرکنندههای مبتنی بر گرافیت، پرکنندههای غیرآلی و فلزی و پرکنندههای ترکیبی دارای هدایت حرارتی بالایی هستند. مهمترین روش برای بهبود هدایت حرارتی کامپوزیتهای پلیمری، ساخت مسیر انتقال فونونها در زمینه پلیمری با استفاده از پرکنندههای حرارتی است.

۲. عوامل متعددی بر هدایت حرارتی کامپوزیتها تأثیر می گذارند،
 از جمله نوع پرکننده، اندازه و شکل آن، پراکندگی و توزیع پرکننده

در زمینه و محتوای پرکننده. با استفاده از روشهای فیزیکی و شیمیایی مختلف می توان شبکههای حرارتی را برای بهبود هدایت حرارتی کامپوزیتها در زمینه پلیمری ایجاد کرد.

۳. بر اساس اشکال و انواع مختلف پرکنندهها، مدلهای نظری که میتوانند با نتایج تجربی سازگار باشند، پیشنهاد شدهاند و این مدلها به تدریج در حال تکامل هستند. بر اساس این مدلها، میتوان کامپوزیتها را بهتر تحلیل و کاربردی کرد. با این حال، با افزایش روشهای تهیه TCPCها و تنوع بیشتر در انواع پرکنندهها و زیرلایهها، لازم است که در آینده مدلهای نظری جدید و مناسبتری ارائه شود. علاوه بر مدلهای نظری، ضروری است که روشهای مختلفی برای شبیهسازی هدایت حرارتی کامپوزیتها هنگام مطالعه مکانیزم هدایت حرارتی و هدایت حرارتی ایجاد شود. در این میان، مدل دینامیک مولکولی و تحلیل المان محدود ANSYS دو روش رایج هستند. نتایج شبیهسازی باید با نتایج تجربی ترکیب شوند تا هدایت حرارتی و عملکرد حرارتی کامپوزیتهای پلیمری به طور بهتری تحلیل شود.

۴. با ورود به عصر 5G و کوچک سازی، قدرت بالا و ادغام بالا در دستگاههای الکترونیکی، حرارت انباشته شده در مدار به شدت بر عملکرد و عمر آنها تأثیر میگذارد، بنابراین بسیار ضروری است که TCPCها در MITها به کار روند. MITها در CPU برخی از گوشیهای هوشمند یا کامپیوترها برای برآورده کردن نیازهای دفع حرارت دستگاههای الکترونیکی استفاده میشوند. در توسعه آینده دستگاههای الکترونیکی، تحقیق در مورد MITها کانون توجه دانشمندان خواهد بود.

منابع

1. J.S. Kang, M. Li, H. Wu, H. Nguyen, Y. Hu, Science, 361, 575-578(2018).

S. Wang, Y. Liu, Y. Guo, Y. Lu, Y. Huang, H. Xu, D. Wu, J. Sun, Mater. Today Commun., 25, 101206(2020).

3. S. Li, Q. Zheng, Y. Lv, X. Liu, X. Wang, P.Y. Huang, D.G. Cahill, B. Lv, Science, 361, 579-581(2018).

16. G.-H. Kim, D. Lee, A. Shanker, L. Shao, M.S. Kwon, D. Gidley, J. Kim, K.P. Pipe, Nat. Mater., 14, 295-300(2015).

17. J. Gu, C. Xie, H. Li, J. Dang, W. Geng, Q. Zhang, Polym. Compos., 35, 1087-1092(2014).

18. Y. Su, J.J. Li, G.J. Weng, Carbon, 137, 222-233(2018).

19. A. Oluwalowo, N. Nguyen, S. Zhang, J.G. Park,R. Liang, Carbon, 146, 224-231(2019).

20. H. Ma, B. Gao, M. Wang, Z. Yuan, J. Shen, J. Zhao, Y. Feng, J. Mater. Sci., 56, 1064-1086(2021).

21. M.G. Rasul, A. Kiziltas, B. Arfaei, R. Shahbazian-Yassar, NPJ 2D Mater Appl., 5, 56(2021).

22. Y. Liu, M. Lu, K. Wu, S. Yao, X. Du, G. Chen,Q. Zhang, L. Liang, M. Lu, Compos. Sci. Technol.,174, 1-10(2019).

23. G. Fugallo, A. Cepellotti, L. Paulatto, M. Lazzeri, N. Marzari, F. Mauri, Nano Lett., 14, 6109-6114(2014).

24. J. Li, Y. Xiong, X. Wang, S. Yan, C. Yang, W. He, J. Chen, S. Wang, X. Zhang, S. Dai, Mater. Sci. Eng. A, 626, 400-405(2015).

25. B. Shen, W. Zhai, W. Zheng, Adv. Funct. Mater., 24, 4542-4548 (2014).

26. N. Song, D. Cao, X. Luo, Q. Wang, P. Ding, L. Shi, Compos. - A: Appl. Sci., 135, 105912(2020).

27. E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai, Nano Lett., 6, 96-100(2006).

28. H. Chen, V.V. Ginzburg, J. Yang, Y. Yang, W. Liu, Y. Huang, L. Du, B. Chen, Prog. Polym. Sci., 59, 41-85(2016).

4. W. Si, J. Sun, X. He, Y. Huang, J. Zhuang, J. Zhang, V. Murugadoss, J. Fan, D. Wu, Z. Guo, J. Mater. Chem. C., 8, 3463-3475(2020).

 J. Zhuang, W. Hu, Y. Fan, J. Sun, X. He, H. Xu,
 Y. Huang, D. Wu, Microsyst. Technol., 25, 381-388(2019).

6. N. Song, D. Jiao, S. Cui, X. Hou, P. Ding, L. Shi, ACS Appl. Mater. Interfaces., 9, 2924-2932(2017).

Y. Li, X. Tian, W. Yang, Q. Li, L. Hou, Z. Zhu,
 Y. Tang, M. Wang, B. Zhang, T. Pan, Chem. Eng.
 J., 358, 718-724(2019).

8. C.-R. Yang, C.-D. Chen, C. Cheng, W.-H. Shi, P.-H. Chen, T.-P. Teng, Int. J. Therm. Sci., 155, 106431(2020).

D. Wu, J. Sun, Y. Liu, Z. Yang, H. Xu, X. Zheng,
 P. Gou, Polym. Eng. Sci., 57, 268-274(2017).

10. X. Chen, J.S.K. Lim, W. Yan, F. Guo, Y.N. Liang, H. Chen, A. Lambourne, X. Hu, ACS Appl. Mater. Interfaces., 12, 16987-16996(2020).

11. D. Zhang, H. Yang, J. Pan, B. Lewis, W. Zhou,K. Cai, A. Benatar, L.J. Lee, J.M. Castro, Compos.B: Eng., 182, 107646(2020).

12. N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzo, D. Ruch, Prog. Polym. Sci. 61, 1-28(2016).

13. Y. Guo, K. Ruan, X. Shi, X. Yang, J. Gu, Compos. Sci. Technol., 193, 108134(2020).

14. Y. Zhang, Y.-J. Heo, Y.-R. Son, I. In, K.-H. An, B.-J. Kim, S.-J. Park, Carbon, 142, 445-460(2019).

15. Y. Guo, Z. Lyu, X. Yang, Y. Lu, K. Ruan, Y. Wu, J. Kong, J. Gu, Compos. B: Eng., 164, 732-739(2019).

42. S. Yuan, J. Bai, C.K. Chua, J. Wei, K. Zhou, Compos. - A: Appl. Sci. Manuf., 90, 699-710(2016).

43. Z. Lule, J. Kim, Compos. - A: Appl. Sci. Manuf., 124, 105506(2019).

44. Y. Sohn, T. Han, J.H. Han, Carbon, 149, 152-164(2019).

45. X. Wang, C. Zhang, T. Zhang, C. Tang, Q. Chi, J. Che. Phys., 160, 15 (2024).

46. X. Wang, P. Wu, ACS Appl. Mater. Interfaces., 9 23, 19934-19944(2017).

47. A. Giri, P.E. Hopkins, Adv. Funct. Mater., 30 (2019).

48. S.M. Ha, H.L. Lee, S.-G. Lee, B.G. Kim, Y.S. Kim, J.C. Won, W.J. Choi, D.C. Lee, J. Kim, Y.T. Yoo, Compos. Sci. Technol., 88, 113-119(2013).

49. F. Zhang, K. Fan, F. Saba, J. Yu, Carbon, 169, 416-428(2020).

50. C. Liang, H. Qiu, Y. Han, H. Gu, P. Song, L. Wang, J. Kong, D. Cao, J. Gu, J. Mater. Chem. C., 7, 2725-2733(2019).

51. X. Wang, P. Wu, ACS Appl. Mater. Interfaces., 11, 21946-21954(2019).

52. Y. Zhang, J.R. Choi, S. Park, Compos. - A: Appl. Sci. Manuf., 109, 498(2018).

53. Y. Guo, X. Yang, K. Ruan, J. Kong, M. Dong, J. Zhang, J. Gu, Z. Guo, ACS Appl. Mater. Interfaces., 11, 25465-25473(2019).

54. C. Ji, C. Yan, Y. Wang, S. Xiong, F. Zhou, Y. Li, R. Sun, C.-P. Wong, Compos. B: Eng., 163. 363-370(2019).

55. H. Liu, S. Gu, H. Cao, X. Li, Y. Li, Compos. Commun., 19, 25-29(2020).

29. B. Guo, Z. Tang, L. Zhang, Prog. Polym. Sci., 61, 29-66(2016).

30. B.-H. Xie, X. Huang, G.-J. Zhang, Compos. Sci. Technol., 85, 98-103(2013).

31. B. Liu, Y. Li, T. Fei, S. Han, C. Xia, Z. Shan, J. Jiang, Chem. Eng. J., 385, 123829(2020).

32. Z. Zeng, T. Sun, J. Zhu, X. Huang, Z. Yin, G. Lu, Z. Fan, Q. Yan, H.H. Hng, H. Zhang, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 51, 9052-9056(2012).

33. X. Liu, Y. Gao, Y. Shang, X. Zhu, Z. Jiang, C. Zhou, J. Han, H. Zhang, Polymer, 203, 122763(2020).

34. Y. Ouyang, G. Hou, L. Bai, B. Li, F. Yuan, Compos. Sci. Technol., 165, 307-313(2018).

35. K. Zhao, G. Liu, W. Cao, Z. Su, J. Zhao, J. Han,B. Dai, K. Cao, J. Zhu, Polymer, 206, 122885(2020).

 C. Fu, C. Yan, L. Ren, X. Zeng, G. Du, R. Sun,
 J. Xu, C.-P. Wong, Compos. Sci. Technol., 177, 118-126(2019).

37. T. Xu, S. Zhou, S. Cui, N. Song, L. Shi, P. Ding, Compos. B: Eng., 178, 107495(2019).

38. H. Sun, N. Deng, J. Li, G. He, J. Li, J. Mater. Sci. Technol., 61, 93-99(2021).

39. Y. Guo, K. Ruan, X. Yang, T. Ma, J. Kong, N.Wu, J. Zhang, J. Gu, Z. Guo, J. Mater. Chem. C., 7, 7035-7044(2019).

40. J. Chang, Q. Zhang, Y. Lin, C. Zhou, W. Yang, L. Yan, G. Wu, ACS Appl. Mater. Interfaces., 10, 38350-38358(2018).

41. C. Teng, L. Su, J. Chen, J. Wang, Compos. - A: Appl. Sci. Manuf., 124, 105498(2019). 70. B. Anis, H. El Fllah, T. Ismail, W.M. Fathallah,A. Khalil, O. Hemeda, Y.A. Badr, J. Mater. Res.Technol., 9, 2934-2945(2020).

71. Z.-G. Wang, Y.-L. Yang, Z.-L. Zheng, R.-T. Lan, K. Dai, L. Xu, H.-D. Huang, J.-H. Tang, J.-Z. Xu, Z.-M. Li, Compos. Sci. Technol., 194, 108190(2020).

72. X. He, Y. Huang, Y. Liu, X. Zheng, S. Kormakov, J. Sun, J. Zhuang, X. Gao, D. Wu, J. Mater. Sci., 53, 14299-14310(2018).

73. H. Zhang, X. Zhang, D. Li, X. Yang, D. Wu, J. Sun, Compos. Commun., 22, 100509(2020).

74. H. Wang, L. Li, Y. Chen, M. Li, H. Fu, X. Hou,X. Wu, C.-T. Lin, N. Jiang, J. Yu, ACS Omega, 5, 1170-1177(2020).

75. Y.-H. Zhao, Y.-F. Zhang, S.-L. Bai, X.-W. Yuan, Compos. B: Eng., 94, 102-108(2016).

76. M. Owais, J. Zhao, A. Imani, G. Wang, H. Zhang, Z. Zhang, Compos. A: Appl. Sci. Manuf., 117, 11-22(2019).

77. J. Wei, M. Liao, A. Ma, Y. Chen, Z. Duan, X.Hou, M. Li, N. Jiang, J. Yu, Compos. Commun., 17.141-146(2020).

78. J. Ji, S.-W. Chiang, M. Liu, X. Liang, J. Li, L. Gan, Y. He, B. Li, F. Kang, H. Du, Thermochim. Acta., 690, 178649(2020).

79. T. Goto, T. Ito, K. Mayumi, R. Maeda, Y. Shimizu, K. Hatakeyama, K. Ito, Y. Hakuta, K. Terashima, Compos. Sci. Technol., 190, 108009(2020).

80. F. Xu, Y. Cui, D. Bao, D. Lin, S. Yuan, X. Wang,H. Wang, Y. Sun, Chem. Eng. J., 388, 124287(2020).

56. W. Chen, K. Wu, Q. Liu, M. Lu, Polymer, 186, 122075(2020).

57. C. Du, M. Cao, M. Li, H. Guo, R. Liu, B. Li, Compos. Sci. Technol., 192. 108106(2020).

58. B. Yang, Y. Pan, Y. Yu, J. Wu, R. Xia, S. Wang,Y. Wang, L. Su, J. Miao, J. Qian, Polym. Test., 89, 106575(2020).

59. S. Gong, X. Cheng, Y. Li, X. Wang, Y. Wang,H. Zhong, Powder Technol, 367, 32-39(2020).

60. C. Li, L.-Y. Tan, X.-L. Zeng, D.-L. Zhu, R. Sun, J.-B. Xu, C.-P. Wong, Compos. Sci. Technol., 188, 107970(2020).

61. J. He, H. Wang, Q. Qu, Z. Su, T. Qin, Y. Da, X. Tian, Mater. Today Commun., 25, 101584(2020).

62. M. Ma, L. Xu, L. Qiao, S. Chen, Y. Shi, H. He, X. Wang, Chem. Eng. J., 392, 123714(2020).

63. X. He, Y. Wang, Ind. Eng. Chem. Res., 59, 1925-1933(2020).

64. H.-Y. Wang, Y.-b. You, J.-W. Zha, Z.-M. Dang, Compos. Sci. Technol., 200, 108405(2020).

65. R. Wang, C. Xie, S. Luo, H. Xu, B. Gou, L. Zeng, Mater. Today Commun., 24, 100985(2020).

66. X. Wang, P. Wu, ACS Appl. Mater. Interfaces., 10, 34311-34321(2018).

67. M.K. Smith, V. Singh, K. Kalaitzidou, B.A. Cola, ACS Appl. Mater. Interfaces., 8, 14788-14794(2016).

68. S. Moradi, Y. Calventus, F. Román, J.M. Hutchinson, Polymers, 11, 1156(2019).

69. H. Guo, Q. Wang, J. Liu, C. Du, B. Li, Appl. Surf. Sci., 487, 379-388(2019).

93. G. Xiao, J. Di, H. Li, J. Wang, Compos. Sci. Technol., 189, 108021(2020).

94. A. Shi, Y. Li, W. Liu, J.Z. Xu, D. Yan, J. Lei,Z.M. Li, Compos. Sci. Technol., 184, 107858(2019).

95. Z. Wang, W. Liu, Y.-H. Liu, Y. Ren, L. Yanpu,L. Zhou, J.Z. Xu, J. Lei, Z.M. Li, Compos. B-Eng.,180, 107569 (2020).

96. X. Jia, Q. Li, C. Ao, R. Hu, T. Xia, Z. Xue, Q.Wang, X. Deng, W. Zhang, C. Lu, Compos. A:Appl. Sci. Manuf., 129, 105710 (2020).

97. Q. Li, Z. Xue, J. Zhao, C. Ao, X. Jia, T. Xia, Q. Wang, X. Deng, W. Zhang, C. Lu, Chem. Eng. J., 383, 123101 (2020).

98. Y.J. Hwang, J.M. Kim, L.S. Kim, J.Y. Jang, M. Kim, S. Jeong, J.Y. Cho, G.-R. Yi, Y.S. Choi, G. Lee, Compos. Sci. Technol., 200, 108456 (2020).

99. M.W. Akhtar, J.S. Kim, M.A. Memon, M.M. Baloch, Compos. Sci. Technol., 195, 108183(2020).

100. B. Hu, H. Guo, Q. Wang, W. Zhang, S. Song,X. Li, Y. Li, B. Li, Compos. A: Appl. Sci. Manuf.,137, 106038 (2020).

101. Z. Liu, J. Li, X. Liu, ACS Appl. Mater. Interfaces, 12, 6503-6515(2020).

102. Y. Ouyang, X. Li, F. Ding, L. Bai, F. Yuan, Compos. Sci. Technol., 190, 108019(2020).

103. Y. Han, X. Shi, X. Yang, Y. Guo, J. Zhang,J. Kong, J. Gu, Compos. Sci. Technol., 187,107944(2020).

104. B. Wu, R. Chen, R. Fu, S. Agathopoulos, X.Su, H. Liu, Compos. A: Appl. Sci. Manuf., 137, 105993(2020).

81. J. Ma, T. Shang, L. Ren, Y. Yao, T. Zhang, J.Xie, B. Zhang, X. Zeng, R. Sun, J.-B. Xu, Chem.Eng. J., 380, 122550(2020).

82. L. Guo, Z. Zhang, M. Li, R. Kang, Y. Chen, G. Song, S.-T. Han, C.-T. Lin, N. Jiang, J. Yu, Compos. Commun., 19, 134-141(2020).

83. C. Yu, Q. Zhang, J. Zhang, R. Geng, W. Tian, X.Fan, Y. Yao, ACS Appl. Nano Mater., 1, 4875-4883(2018).

84. T. Ma, Y. Zhao, K. Ruan, X. Liu, J. Zhang, Y. Guo, X. Yang, J. Kong, J. Gu, ACS Appl. Mater. Interfaces, 12, 1677(2019).

85. L. Zhao, L. Yan, C. Wei, Q. Li, X. Huang, Z. Wang, M. Fu, J. Ren, J. Phys. Chem. C, 124, 12723-12733(2020).

86. T. Huang, Y. Li, M. Chen, L. Wu, Compos. Sci. Technol., 198, 108322(2020).

87. X. Chen, J.S.K. Lim, W. Yan, F. Guo, Y.N. Liang, H. Chen, A. Lambourne, X. Hu, ACS Appl. Mater. Interfaces, 12, 16987(2020).

88. J. You, H.-H. Choi, Y.M. Lee, J. Cho, M. Park, S.-S. Lee, J.H. Park, Compos. B: Eng., 164, 710 (2019).

89. X. Wang, P. Wu, ACS Appl. Mater. Interfaces, 11, 28943(2019).

90. B. Liu, Y. Li, T. Fei, H. Shuai, C. Xia, Z. Shan, J. Jiang, Chem. Eng. J., 385, 123829 (2020).

91. M. Li, M. Wang, X. Hou, Z. Zhan, H. Wang, H. Fu, C.T. Lin, L. Fu, N. Jiang, J. Yu, Compos. B-Eng., 184, 107746(2020).

92. L. Xin, Y. Gao, Y. Shang, X. Zhu, Z. Jiang, Z. Chenyi, H. Jinxuan, H. Zhang, Polymer, 203, 122763 (2020).

117. T. Ha, D.-G. Kim, J.-W. Ka, Y.S. Kim, W.-G. Koh, H.S. Lim, Y. Yoo, Compos. A: Appl. Sci. Manuf., 138, 106045 (2020).

118. Y. Wang, W. Wu, D. Drummer, C. Liu, W. Shen, F. Tomiak, K. Schneider, X. Liu, Q. Chen, Mater. Des., 191, 108698 (2020).

119. M.C. Vu, Q.-V. Bach, D.D. Nguyen, T.S. Tran, M. Goodarzi, Compos. B: Eng., 175, 107105 (2019).

120. X. Xu, J. Zhou, J. Chen, Adv. Funct. Mater.,30, 1904704 (2020).

121. Y. Wen, C. Chen, Y. Ye, Z. Xue, H. Liu, X. Zhou, Y. Zhang, D. Li, X. Xie, Y.-W. Mai, Adv. Mater., 34 (2022).

122. C. Xiao, Y. Tang, L. Chen, X. Zhang, K. Zheng, X. Tian, Compos. A: Appl. Sci. Manuf., 121, 330(2019).

123. R. Yan, F.-j. Su, L. Zhang, C. Li, Compos.A: Appl. Sci. Manuf., 220, 67(2019).

124. J. Liu, H. Feng, J. Dai, K. Yang, G. Chen, S. Wang, D. Jin, X. Liu, Chem. Eng. J., 469, 143963 (2023).

125. M.-D. Li, X.-Q. Shen, X. Chen, J.-M. Gan,F. Wang, J. Li, X.-L. Wang, Q. Shen, Nat. Commun., 13 (2022).

126. Q. Ma, X. Wang, Y. Chen, L. Chen, L. Zhang, X. Zhao, N. Bing, W. Yu, H. Xie, ACS Appl. Nano Mater., 6, 14733 (2023).

127. H.-B. Chen, Y. Ding, G. Zhu, Y. Liu, Q. Fang, X. Bai, Y. Zhao, X. Li, X. Huang, T. Zhang, B. Li, B. Sun, npj Flex. Electron., 7, 1-9(2023).

128. K. Ruan, Y. Guo, J. Gu, Macromolecules, 54, 4934-4944(2021).

105. C. Li, B. Liu, Z. Gao, H. Wang, M. Liu, S. Wang, C. Xiong, J. Appl. Polymer Sci., 135, 46454(2018).

106. R. Yan, F. Su, L. Zhang, C. Li, Compos. A: Appl. Sci. Manuf., 125, 105496(2019).

107. C. Xiao, L. Chen, Y. Tang, X. Zhang, K. Zheng, X. Tian, Compos. A: Appl. Sci. Manuf., 124, 105511 (2019).

108. Y. Yuan, Z. Li, L. Cao, B. Tang, S. Zhang, Ceram. Int., 45, 16569-16576(2019).

109. C. Guan, Y. Qin, L. Li, M. Wang, C.-T. Lin,X. He, K. Nishimura, J. Yu, J. Yi, N. Jiang, Compos.B: Eng., 198, 108167(2020).

110. M.C. Vu, W.-K. Choi, S.G. Lee, P.J. Park,D.H. Kim, M.A. Islam, S.-R. Kim, ACS Appl.Mater. Interfaces, 12, 23388-23398 (2020).

111. M.C. Vu, N.A.T. Thieu, W.K. Choi, M.A.Islam, S.-R. Kim, Compos. A: Appl. Sci. Manuf., 138, 106028 (2020).

112. Z. Wei, W. Xie, B. Ge, Z. Zhang, W. Yang,H. Xia, B. Wang, H. Jin, N. Gao, Z. Shi, Compos.Sci. Technol., 199, 108304(2020).

113. M. Liu, S.-W. Chiang, X. Chu, J. Li, L. Gan,Y. He, B. Li, F. Kang, H. Du, Ceram. Int., 46, 20810-20818(2020).

114. K. Zhang, P. Tao, Y. Zhang, X. Liao, S. Nie, Carbohydr. Polym., 213, 228-235(2019).

115. C. Ji, Y. Wang, Z. Ye, L. Tan, D. Mao, W. Zhao, X. Zeng, C. Yan, R. Sun, D.J. Kang, ACS Appl. Mater. Interfaces, 12, 24298-24307(2020).

116. C. Yan, T. Yu, C. Ji, D.J. Kang, N. Wang, R.Sun, C.P. Wong, Adv. Electron. Mater., 5, 1800548(2019).

زمستان ۱٤۰۳|شماره ٤ | سال سوم

140. J. Gao, G. Han, J. Song, C. He, J. Hu, W.H.Wang, Y. Feng, C. Liu, Mater. Today Phys., 27, 100811 (2022).

141. X. Huang, Y. Lin, G. Fang, Sol. Energy, 161, 187-193(2018).

142. X. Zhang, X. Chao, L. Lou, J. Fan, Q. Chen,B. Li, L. Ye, D. Shou, Compos. Commun., 100595(2020).

143. X. Huang, Z. Li, Y. Li, X. Wu, C. Liu, H. Xie, W. Yu, ACS Appl. Nano Mater., 7, 8229(2024).

144. X. Yu, Y. Li, X. Wang, Y. Si, J. Yu, B. Ding, ACS Appl. Mater. Interfaces, 12, 32078 (2020).

145. Y. Jing, Z. Zhao, X. Cao, Q. Sun, Y. Yuan,T. Li, Nat. Commun., 14, 8060 (2023).

146. Y.-G. Lv, Y.-G. Lv, Y. Wang, T. Meng, Q. Wang, W.-X. Chu, Energy Storage and Saving, 3, 153(2024).

147. K.H. Ryu, M. Kang, J. Kim, N.-H. You, S.G. Jang, K.U. Jeong, S. Ahn, D.Y. Kim, Adv. Fiber Mater., 6, 1509(2024).

148. A. Verma, Appl. Sci. Eng. Progress, 15, 5727(2022).

149. C. Zhang, Y. Li, W. Kang, X. Liu, Q. Wang, Sus. Mat, 1, 127 - 147 (2021).

129. H. Yu, C. Chen, J. Sun, H. Zhang, Y. Feng,M. Qin, W. Feng, Nanomicro Lett., 14 (2022).

130. A.U. Application, H. Agobi, T.O. Louis, P.M. Magu, J. Dass, Chem. Rev., 1, 19(2019).

131. Q. Huang, X. Li, G. Zhang, J. Deng, C. Wang, Appl. Therm. Eng., 183, 116151 (2021).

132. H. Guo, H. Zhao, H. Niu, Y. Ren, H. Fang,X. Fang, R. Lv, M. Maqbool, S. Bai, ACS Nano, 15, 6917 (2021).

133. G. Cheng, Z. Wang, X. Wang, Y. He, Appl. Energy, 322, 119509 (2022).

134. X. Yin, L. Wang, Y. Kim, N. Ding, J. Kong,D. Safanama, Y. Zheng, J. Xu, D.V.M. Repaka, K.Hippalgaonkar, S.W. Lee, S. Adams, G.W. Zheng,Adv. Sci., 7 (2020).

135. J. Chen, Y. Zhou, X. Huang, C. Yu, D. Han, A. Wang, Y. Zhu, K. Shi, Q. Kang, P. Li, P. Jiang, X.H. Qian, H. Bao, S. Li, G. Wu, X. Zhu, Q. Wang, Nature, 615, 62-66(2023).

136. F.S. Hwang, T. Confrey, C. Reidy, D. Picovici, D. Callaghan, D. Culliton, C. Nolan, Renew. Sustain. Energy Rev., 225, 120248 (2024).

137. Y. Lin, Q. Kang, Y. Liu, Y. Zhu, P. Jiang, Y.-W. Mai, X. Huang, Nano-Micro Lett., 15 (2023).

138. P. Li, X. Huang, Thermally conductive polymer composites for high voltage insulation, 22nd International Symposium on High Voltage Engineering (ISH 2021), 2021 (2021) 30-37.

139. W. Aftab, M.S. Khurram, J. Shi, H. Tabassum, Z. Liang, A. Usman, W. Guo, X. Huang, W. Wu, R. Yao, Q. Yan, R. Zou, Energy Storage Mater., 32, 199-207(2020).



Review of polymer nanocomposites with high thermal conductivity and their applications

Majid Mirzaee*, Majid Rezaei Abadchi, Alimorad Rashidi

Non-Metallic Materials Research Group, Niroo Research Institute, P. O. Box: 14665517, Tehran, Iran

Abstract: The rapid accumulation and dissipation of heat in electronic equipment and related sectors are among the main limiting factors for miniaturization and power enhancement of these devices. This significantly affects the performance and lifespan of electronic devices. Therefore, improving the thermal conductivity of polymer composites (TCPCs) is the primary solution to this problem. Unlike producing polymer composites with inherent thermal conductivity, filling the polymer matrix with thermally conductive fillers can more effectively enhance the thermal conductivity of the composites. This article begins by reviewing the mechanism of thermal conductivity and describes the factors that influence the thermal conductivity of polymer composites, including the type and morphology of the filler, the distribution method, and the functionalization of the fillers. Finally, the applications are described, and the challenges and future of TCPCs are reviewed.

Keywords: Nanocomposite, Polymer, Thermal Conductivity, Filler.





نانو زیست حسگر جدید بر پایه نانوکامپوزیت نیکل(II) اکسید/گرافن اکسید/پورپالد جهت اندازه گیری غیر آنزیمی گلوکز

مجتبي قرباني'، على اكبر طرلاني*'، سعيد تقوايي گنجعلي*'، مرسده ملك زاده '

ا دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

^۲ پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

چکیده: دیابت یکی از علل اصلی مرگ و میر و ناتوانی در جهان است. اندازه گیری غیر آنزیمی گلوکز در کنترل دیابت تاثیر بسزایی دارد. تشخیص و مدیریت دیابت نیاز به کنترل دقیق سطح گلوکز خون دارد. در یک رویکرد جدید، نانوساختار نیکل(II) اکسید به روش هیدورترمال(آب گرمایی) با کمک اسید آمینه دو عاملی لیزین و افزودنی اوره سنتز شد. سپس نانوساختار نیکل(II) اکسید بر روی گرافن اکسید عامل دار شده با پورپالد بارگذاری شد. مشخصه یابی نانوکامپوزیت فوق توسط طیف زیر قرمز تبدیل فوریه، طیفسنجی فوتوالکترون پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. به منظور ساخت یک نانو زیست حسگر جدید برای تشخیص گلوکز بدون نیاز به گلوکز اکسیداز، نانوساختار تهیه شده بر روی الکترود کربن شیشهای قرار داده شد. حساسیت نانو زیست حسگر طراحی شده برای اندازه گیری گلوکز MM

واژگان كليدى: ولتامترى چرخە اى، آب گرمايى، نانوساختار.

Tarlani@ccerci.ac.ir, Taghvaei@hotmail.com

۱ – مقدمه

دیابت یک مشکل بهداشت عمومی در سراسر جهان است و یکی از علل اصلی مرگ و میر و ناتوانی در جهان است. تشخیص و مدیریت دیابت نیاز به نظارت دقیق بر سطح گلوکز خون دارد[۲،۱]. از زمانی که برای اولین بار در سال ۱۹۶۲ حسگرهای گلوکز توسعه یافتند[۳]، رویکردهای مختلفی در عملکرد آنها مورد بررسی قرار گرفتند. به طور کلی حسگرهای گلوکز به دلیل گزینش پذیری و حساسیت بالا بر پایه گلوکز اکسیداز ساخته شده اند. با این حال، اشکالات اجتنابناپذیری مانند ناپایداریهای شیمیایی و حرارتی ناشی از ماهیت ذاتی آنزیمها و همچنین

روش های ساخت پرزحمت ممکن است کاربردهای تجزیه ای آنها را محدود کند[۴]. تلاش های زیادی برای تعیین مستقیم گلوکز با حسگرهای غیر آنزیمی انجام شده است تا از معایب حسگرهای آنزیمی جلوگیری شود. ساخت و ذخیرهسازی حسگرهای غیرآنزیمی ساده است زیرا هیچ اتصال/تخریب آنزیمی در آنها وجود ندارد و حسگرها ممکن است تحمل بهتری نسبت به دما، pH و حضور مواد شیمیایی سمی داشته باشند[۵]. الکترودهای آلیاژی آنها به عنوان حسگرهای غیر آنزیمی گلوکز متمرکز شدهاند[۶]. از آنجایی که استفاده از این فلزات بسیار پرهزینه است، تحقیقات قابل توجهی بر روی استفاده از مواد

اکسید فلزی مقرون به صرفه تر مانند نیکل اکسید، مس اکسید و کبالت اکسید متمرکز شده است[۱۱–۷]. به دلیل مساحت سطح بالا، زیست سازگاری خوب، هزینه نسبتا کم و فعالیت کاتالیزگری بالا، NiO و CuO مى توانند عوامل اصلاح كننده ايده آل براى اندازه گیری غیر آنزیمی گلوکز باشند. به تازگی، گرافن و مواد مشتق از آن برای طراحی حسگرهایی الکتروشیمیایی با عملکرد بالاتر استفاده شده اند[١٣–١١]. توسعه نانو زیست حسگرها برای اندازه گیری گلوکز با استفاده از نانو کامپوزیت های جدید نیکل اکسید و گرافن اکسید نتایج امیدوارکننده ای را نشان داده است[١٧-١٢]. اين نانوكاميوزيت ها حساسيت عالى، حد تشخيص کم، محدوده خطی گسترده و گزینش پذیری خوبی برای تشخيص گلوكز از خود نشان داده اند[۱۸]. به عنوان مثال، نانوهيبريد NiO-Co₃O₄/rGO پاسخی خطی از ^۴ ۲۰۰× ۱/۲۳ تا ۱۰ میلیمولار با حد تشخیص ۰/۱۳ میکرومولار نشان داده است. به طور مشابه، نانوذرات آلیاژ دو فلزی Ni-Cu که بر روی گرافن اکسید کاهش یافته قرار گرفته است، محدوده خطی گستردهای از ۰/۰۱ میکرومولار تا ۳۰ میکرومولار با حد تشخیص ۰/۰۰۵ میکرومولار نشان داده است. این پیشرفت ها در نانو زیست حسگرها پتانسیل قابل توجهی برای تعیین دقیق و کارآمد گلوکز دارند. این تحقیق شامل سنتز سولووترمال نانوساختار مس(II) اکسید با استفاده از افزودنیهای جدید است. این نانوساختار پس از این برای شناسایی مولکول زیستی گلوکز با استفاده از روش غير أنزيمي استفاده مي شود. در اين تحقيق از يک الکترود کربن شیشهای(GCE) مقرون به صرفه و ساده استفاده می شود که با استفاده از گرافن اکسید پیوند شده با پوریالد تقویت شده است. شکل ۱ ساختارهای شیمیایی گرافن اکسید(الف)، پورپالد(ب) و کامپوزیت گرافن اکسید/پورپالد(ج) را نشان میدهد. همچنین در این شکل راهکار مورد استفاده برای سنتز نیکل اکسید آورده شده است(۱ د).

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه ها

پودر گرافیت با قطر کمتر از ۲۰ میکرومتر از شرکت شیمی پژوهش آسیا تهیه شد. نیکل(II) نیترات هگزا هیدرات، لیزین،



شکل ۱. ساختارهای شیمیایی (الف) گرافن اکسید، (ب) پورپالد و (ج) کامپوزیت گرافن اکسید/پورپالد و (د) راهکار سنتز نانوساختار نیکل(II) اکسید به روش هیدروترمال با کمک اسید آمینه دو عاملی لیزین و افزودنی اوره.

اوره، پتاسیم هیدروکسید و اتانول از شرکت شیمیایی مرک خریداری و پورپالد (۴–آمینو–۳–هیدرازینو–۵–مرکاپتو–۱،۲،۴– تریازول) از سیگما آلدریچ خریداری شد.

طیفهای FT-IR گرافن اکسید و کامپوزیت آن با استفاده از طیفسنج مادون قرمز تبدیل فوریه، 55 Spectrum (PERKIN-ELMER) به دست آمد. طیفها در محدوده عدد موجی ¹-۴۰۰۰ cm⁻¹ با وضوح ¹⁻۴ به دست آمدند.

حالتهای شیمیایی گرافن اکسید اصلاحشده با استفاده از طیفسنجی فوتوالکترون اشعه ایکس(XPS) با استفاده از یک منبع اشعه ایکس آند AL تجزیه و تحلیل شدند. اندازه گیریها در فشار خلاء ^{۱۰-} ۱۰ میلیبار با استفاده از طیفسنج BesTec انجام شد. پیکهای حاصل در طیفهای XPS با استفاده از یک تابع شد. پیکهای حاصل در طیفهای SER با استفاده از یک تابع گوسین تجزیه و تحلیل شدند. ریختشناسی نمونهها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) ساخت شرکت SERON میکروسکوپ الکترونی روبشی(ALS2100) ساخت شرکت Jech نالیز الکتروشیمیایی با استفاده از یک آنالیز الکتروشیمیایی با استفاده از یک شد.

۲-۲- سنتز گرافن اکسید

ابتدا یک ظرف شیشه ای در یک حمام سرد قرار می گیرد. در مرحله اول این مرحله آزمایشی، حفظ دمای زیر ۱۰ درجه سانتیگراد با قرار دادن دماسنج در حمام بسیار مهم است. ۴۶ میلی لیتر اسید سولفوریک با غلظت ۹۸ درصد به همراه ۲ گرم گرافیت خالص به ظرف اضافه شد. سپس محتویات ظرف به مدت ۱۵ دقیقه همزده شد. در حالی که محلول فوق به مدت ۱/۵ ساعت به شدت همزده می شد، مقدار ۶ گرم پودر پتاسیم پرمنگنات به آرامی به مخلوط اضافه شد. پس از اتمام مرحله اختلاط، هم زدن به مدت نیم ساعت اضافی ادامه یافت. سپس دمای حمام به ۳۵ درجه سانتیگراد افزایش یافت. پس از رسیدن به دمای پایدار، فرآیند اختلاط برای یک ساعت دیگر ادامه یافت. برای رقیقسازی، ۴۰۰ میلیلیتر آب مقطر به ظرف اضافه شده و سپس مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه بهطور مداوم همزده شد. حفظ دمای حمام زیر ۴۰ درجه سانتیگراد در این نقطه بسیار مهم است. پس از افزودن آب مقطر به مخلوط، ۲۰ میلی لیتر هیدروژن پراکسید با غلظت ۳۰ درصد به آرامی به ظرف اضافه شد. عملیات اختلاط به مدت نیم ساعت ادامه یافت. در طول این مرحله خاص، محلول یک انتقال کوتاه را تجربه می کند که منجر به تغییر رنگ به زرد روشن می شود. پس از آن، مخلوط تحت یک روش شستشو شامل محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار و سپس شستشوی بيشتر با آب مقطر قرار گرفت. هدف از اين فرآيند حذف يونها و افزایش مقدار pH بود[۲۰, ۱۹].

۲–۳– سنتز گرافن اکسید عامل دار شده با پورپالد(PUR-g-GO)

افزودن ۱۰۰ میلی گرم گرافن اکسید به ۲۰۰ میلی لیتر آب بدون یون در یک بالن ۵۰۰ میلی لیتری ته گرد منجر به پراکندگی یکنواخت شد. سپس محلولی حاوی ۲۰۰ میلی گرم پورپالد و ۲۰۰ میلی گرم پتاسیم هیدروکسید اضافه شده و مخلوط به مدت ۱ ساعت در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. پس از آن، مخلوط به یک حمام روغن منتقل شده و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت با همزدن مداوم تا زمانی که یک محلول سیاه همگن به دست آمد، در معرض رفلاکس قرار گرفت. محلول با استفاده از نانوصافی صاف شده، سپس با محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار و آب مقطر شستشو داده شد. رسوب جمع

آوری شده با احتیاط در یک بشر ریخته شده و سپس در یک خشک کن مجهز به دریچه خلاء در دمای محیط ثابت قرار داده شد[۲۰, ۲۰].

۲-٤- سنتز نیکل اکسید

در ابتدا ۱/۰۲ گرم اوره و ۰/۲۹ گرم لیزین به بشر اضافه شد. سپس محلول ۴۰ میلی لیتری متشکل از مقادیر مساوی آب و اتانول به بشر اضافه شد و به خوبی هم زده شد. مقدار ۱/۸۶ گرم نیکل(II) نیترات به بشر دیگری اضافه شده و سیس ۴۰ میلی لیتر محلول متشکل از مقادیر مساوی آب و اتانول اضافه و همزده شد. محتویات دو بشر در یک بشر ۲۰۰ میلی لیتری ترکیب شده و با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۱۵ دقیقه همزده شد. محلول به دست آمده با استفاده از اتوکلاو تفلونی به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد تحت یک فرآیند حرارت دهی قرار گرفت. سپس، محصول به دست آمده خنک و pH آن در عدد ۹ تنظیم شد. سوسپانسیون سپس صاف شده و در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد در آون خشک شد. برای دستیابی به اندازه ذرات ثابت، رسوب در هاون پودر شده و فرآیند کلسینه کردن در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد با سرعت گرمایش ۵ درجه سانتیگراد در دقیقه به مدت ۳ ساعت در داخل کوره انجام شد. ابعاد نانو نيكل اكسيد با استفاده از ميكروسكوپ الكتروني روبشي(SEM) و ميكروسكوپ الكترونى عبورى(TEM) تشخيص داده مى شود. این فنها بهطور گسترده برای بررسی مورفولوژی و اندازه نانوذرات استفاده مي شوند [۲۴].

۲-۵- بارگذاری نیکل(II) اکسید بر روی PUR-g-GO

در ابتدا، نیکل اکسید در ۱۰ میلی لیتر دی اتیلن گلیکول حل شد. پس از آن، گرافن اکسید عامل دار اضافه شد و به دنبال آن ۱۰ میلی لیتر آب بدون یون اضافه شد. نمونه به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرارگرفت. پس از آن، مخلوط با استفاده از یک همزن مغناطیسی با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۰ ساعت همزده شد. این فرآیند در داخل یک ظرف شیشه ای انجام شده که با روکش فویل آلومینیومی بسته شده بود. پس از آن، مخلوط تحت سانتریفیوژ قرار گرفته و سپس جدا شد. قبل از خشک شدن در آون با دمای

۵۰ درجه سانتی گراد، چندین بار شستشو با آب و اتانول انجام شد.

۲-۲- أماده سازي الكترود

مقدار ۵ میلی گرم از مخلوط خشک شده در مرحله قبل در ۵ میلی لیتر دی متیل فرمامید با استفاده از حمام فراصوت به مدت ۲ ساعت همگن شده و پس از آن، به مدت ۲۴ ساعت همزده شد. سپس مقدار ۳ میکرولیتر از آن بر روی الکترود کربن شیشه ای قرار داده شده و سپس در کوره خشک شد. به دنبال آن، الکترود حاوی پودر خشک شده برای تعیین کمی محلول های آماده شده با غلظتهای مختلف با استفاده از دستگاه الکتروآنالایزر استفاده شد[۳۳, ۲۲]. برای اطمینان از بارگذاری نیکل اکسید بر روی گرافن اکسید عاملدار شده، روشهای سختلفی مانند طیفسنجی پرتو ایکس(XRD)، میکروسکوپ پوشش مواد استفاده میشوند. این روشها میتوانند اطلاعات پوشش مواد استفاده میشوند. این روشها میتوانند اطلاعات به گرافن اکسید عاملدار شده ارائه دهند که این روش مطابق با مطالعات پیشین گزارششده میباشد [۲۴،۲۵].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی نانوکامپوزیت

شکل ۲ الف، طیف زیر قرمز تبدیل فوریه ترکیب گرافن اکسید را نشان میدهد. یک نوار جذبی که در عدد موج ⁽⁻۳۳۹ ۳۳۹۶ مشاهده می شود، به ارتعاش کششی پیوندهای H-O موجود در کربوکسیلیک اسید و گروههای هیدروکسیل گرافن اکسید نسبت داده میشود. نوار ارتعاشی که در عدد موج ⁽⁻۳۳ ۲۹۲۲ مشاهده می شود ، به کشش پیوندهای H-C نسبت داده شود، در حالی که حالت ارتعاشی در ⁽⁻۳۳ ۱۷۲۴ مربوط به کشش پیوندهای O=C می موجود در ۱۰۴۹ و ⁽⁻۳۲ ۸۵۱ نشان دهنده کشش O-C مربوط به گروههای اپوکسی است. طیف زیر قرمز تبدیل فوریه گرافن اکسید عامل دار شده نیز در شکل ۲ ب نشان دادهشده است. به دنبال عامل دار شدن با مولکول های زیستی

آمینه، قدرت حالت کشش C=O کاهش می یابد. وجود نوارهای کششی OH و NH در محدوده طیفی'-۳۴۱۵ cm شواهدی برای تولید نانوکامپوزیتها بین گرافن اکسید و مولکولهای زیستی آمینه فراهم میکند[۲۶]. طیف FTIR مربوط به ترکیب PUR-g-GO وجود پیوند C-N را در عدد موجی برابر با ۱۳۳۶cm⁻¹ نشان داد[۲۷]. شکل ۳، طیف XPS مربوط به گرافن اکسید و گرافن اکسید عامل دار شده با پورپالد را نشان می دهد. دو نوار متمرکز در ۲۸۶/۸ و ۵۳۳/۹ eV به ترتیب به Cls و Ols برای گرافن اکسید اختصاص داده شدهاند، که نوار O1s شدیدتر از نوار C1s است. نوار C1s از ینج جزء تشکیل شده است، C=C در C-C ،۲۸۴/۳۰ eV در C-O ،۲۸۵/۶ eV در C-O ۲۸۶/۷ eV در O=C-O ،۲۸۷/۵ eV در ۲۸۹/۰۳ eV]. علاوه بر این، نوار Ols در حدود eV در گرافن اکسید دیده می شود، که نشان دهنده حضور اکسیژن در گروههای عاملی کربونیل(C=O) و اتر(C-O-C) است. حضور N1s در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۷ در نتیجه عاملدار کردن گرافن اکسید با مولکول های حاوی نیتروژن پیشینی می شود. محدوده انرژی ویژه N1s به محیط شیمیایی اتمهای نیتروژن بستگی دارد.



4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 طول موج (cm⁻¹)







شیمی و نانوشیمی



بر اساس بررسی طیف گرافن اکسید (شکل ۴)، می توان مشاهده کرد که دو نوار متمایز در ۲۸۴ و $V9 \ 871/75$ وجود دارد که به ترتیب به سطوح انرژی C18 و C18 نسبت داده می شوند. نوار C13 تفکیک شد و منجر به ایجاد چهار طیف مجزا با محوریت مقادیر انرژی C10/76، V10/76 و $V9 \ 740/76$ شد. این منحنیها به ترتیب به پیکربندیهای پیوند شیمیایی C-C، این منحنیها به در تنب به پیکربندیهای پیوند شیمیایی C-C، شد که منجر به دو منحنی مجزا با محوریت مقادیر C10 نیز تفکیک شد که منجر به دو منحنی مجزا با محوریت مقادیر C10/176 و $C=0 \ 9 \ 0-C=0$ نسبت داده شدهاند. نوار C10 نیز تفکیک محافی منجر به دو منحنی مجزا با محوریت مقادیر C10/176 و

بر اساس بررسی طیف PUR-g-GO (شکل ۵)، می توان مشاهده کرد که چهار نوار مجزا وجود دارد، که سطوح انرژی مربوطه آنها در ۲۹۹/۴۲، ۲۸۴، ۲۹۹/۴۲ و ۵۳۱/۵۶ eV متمرکز شده است. این نوارها به ترتیب به اوربیتالهای N1s ،C1s ،S2p و O1s نسبت داده شدهاند. نوار C1s تفکیک شدکه منجر به کشف چهار منحنی مختلف با موقعیتهای مرکزی در ۲۸۳/۹۲، ۲۸۶/۰۷، ۲۸۷/۰۹ و ۲۸۹/۲۳ eV شد. منحنیهای مشاهده شده به ترتیب به پیوندهای شیمیایی C=O ،C-N ،C-C و O-C=O نسبت داده شدند[۳۰,۳۱]. نوار O1s به دو منحنی مجزا، با مراکز نوار واقع در ۵۳۰/۹۲ و ۵۳۲/۵۱ تفکیک شد. این نوارها به ترتیب به گونههای شیمیایی O-C=O و C-OH نسبت داده شدند. نوار N1s تفکیک شد و منجر به دو منحنی مجزا با محوریت ۳۹۸/۹۹ و ۴۰۱/۵۰ eV شد. این منحنیها به ترتیب به گونههای شيميايي NH [۳۲]، NH₂، =N-، C-N، وNH [۳۳] فسبت داده شدند. همچنین نوار S2p به دو منحنی مجزا تفکیک شد که مراکز آن در ۱۶۷/۲۹ و ۱۶۹/۷۱ قرار داشتند. این منحنیها به ترتیب به حالتهای S2p3/2 و S2p1/2 نسبت داده شدند[۳۴]. عاملدار شدن موثر گرافن اکسید توسط PUR ممکن است از وجود نوار S2p استنباط شود.

شکل های ۶ الف، ب و ج به ترتیب تصاویر SEM از نیکل(II) اکسید خالص، PUR-g-GO و نیکل(II) اکسید بارگذاری شده بر روی PUR-g-GO را نشان می دهند که در آن نانوذرات NiO به وضوح قابل مشاهده هستند. به دلیل ماهیت موجدار نانوصفحه به وضوح قابل مثاهده هستند. به طور همگن روی سطح نانو صفحه PUR-g-GO توزیع شدهاند.







شکل ع تصویر EEM از (الف) نیکل(II) اکسید خالص، (ب) PUR-g-GO، (ج) شکل ع تیکل(II) اکسید بارگذاری شده بر روی PUR-g-GO.

۲-۳- مطالعات الکتروشیمیایی در تعیین گلوکز

شکل ۷ الف ولتامتری چرخهای الکترود طراحی شده NiO/PUR-g-GO/GCE در غلظت های مختلف گلوکز را نشان می دهد. در این شکل، یک پنجره پتانسیل از ۱– تا ۱ + ولت با سرعت اسکن ۱/۰ میلی ولت بر ثانیه استفاده شده است. همانطور که مشاهده می شود، افزایش جریان با افزایش غلظت گلوکز مشاهده می شود. پیک اصلی اکسایش گلوکز در حدود ۸۵/۰+ ولت در برابر الکترود Ag/AgCl مشاهده می شود که نشاندهنده واکنش اکسایش الکتروشیمیایی گلوکز روی سطح الکترود اصلاحشده می باشد. حساسیت در غلظت ۱۰ میلی مولار گلوکز ملاح شده می باشد. حساسیت در غلظت ۱۰ میلی مولار گلوکز MA/cm² mM در شکل ۷ ب نشان



شکل ۲. (الف) ولتاموگرام چرخه ای الکترود NiO/PUR-g-GO/GCE در حضور غلظت های ۱ تا ۱۰ میلی مولار گلوکز در PBS، (ب) منحنی کالیبراسیون حسگر زیستی (ج) بررسی اثر مزاحمت آسکوربیک اسید، دوپامین و فروکتوز ۴/۴ میلی مولار در حضور ۴ میلی مولار گلوکز در PBS.

داده شده است. حد تشخیص حسگرزیستی ۱/۷۳ میلی مولار بود. به منظور بررسی تکرارپذیری حسگر زیستی، از الکترود طراحی شده NiO/PUR-g-GO/GCE سه بار به طور متوالی برای اندازه گیری غلظت ۱۰ میلی مولار گلوکز استفاده شد. RSD اندازه گیری شده ۲/۳۹ بدست آمد. علاوه بر این، پاسخ الکتروشیمیایی ۲/۴ میلی مولار دوپامین، اسکوربیک اسید و فروکتوز به عنوان مداخله گر بر پاسخ حسگر طراحی شده در غلظت ۴ میلی مولار گلوکز در RBS، مورد مطالعه قرار گرفت(شکل ۷ ج). نتایج نشان داد که هیچ کدام از مزاحم ها پاسخ قابل توجهی در حضور ۴ میلی مولار گلوکز نشان نمی دهند.

در جدول ۱ خلاصه ای از عملکرد الکترودهای حاوی نیکل اکسید که تاکنون برای اندازه گیری گلوکز مورد استفاده قرار گرفته است، آورده شده است.

جدول ۱. مقایسه نانو زیست حسگرهای مختلف برای تشخیص گلوکز

مراجع	حد تشخيص	حساسيت	الكترود
	(mM)	$(\mu A \ mM^{-1})$	
		cm^{-2})	
کار حاضر	١/٧٣	٧/١	NiO/PUR-g-GO/GCE
[٣۵]	•/٣٢	١٣٢٣	NiO HPA/GCE
[78]	۲۵/۳۵	57/24	NiO/GCE
[٣٢]	٠/٢	FFN/Y	Pt/NiO/ERGO/GCE
[٣٨]	١/٢	۱۰۵۲/۸	Hedgehog-like NiO
[٣٩]	•/٣١٣	۱۸۰/۸	Pt-NiO nanofiber/GCE
[٤.]	١/٣٧	۱٩/٣	Ag/NiO nanofibers
[41]	•/٧٢	۱۲۰	NiO-Ag nanofiber/GCE
[47]	۴۷	٣۴٣	NiO hollow nanospheres
[47]	۰/۳۵	T17/Y1	NiO-CdO nanofiber/GCE
[44]	۰/۵	۱۷۱/٨	Cu/NiO nanocomposites

٤- نتيجه گيري

در این مطالعه، نانوساختار بلوری نیکل(II) اکسید با روش هیدروترمال و با استفاده از نیکل(II) نیترات، اسید آمینه لیزین و

زمستان ۱٤٠٣ شماره ٤ | سال سوم

7. L. Wang, Y. Zheng, X. Lu, Z. Li, L. Sun, Y. Song. Sens. Actuators B Chem. 195, 1–7 (2014).

8. H. Yu, X. Jian, J. Jin, X.-C. Zheng, R.-T. Liu, G.-C. Qi. Microchim. Acta 182, 157–165 (2015).

9. X. Zhu, Q. Jiao, C. Zhang, X. Zuo, X. Xiao, Y. Liang, et al. Microchim. Acta 180, 477–483 (2013).

10. H. Chen, C.L. Li, N. Li, K.X. Xiang, Z.L. Hu. Micro Nano Lett. 8, 544–548 (2013).

11. A. Ambrosi, C.K. Chua, A. Bonanni, M. Pumera. Chem. Rev. 114, 7150–7188 (2014).

12. F. Yavari, N. Koratkar. J. Phys. Chem. Lett. 3, 1746–1753 (2012).

13. Z. Hu, Y. Chen, H. Chen. Micro Nano Lett. 6, 709–712 (2011).

14. S.-C. Hung, C.-C. Chen, Y.-C. Lin, C.-W. Lin. ECS Trans. 111, 55 (2023).

15. A. Mustafa, I.A. Alsafari, H. Somaily, S. Yousaf, M.I. Din, J. Rahman, et al. Phys. B Condens. Matter 648, 414404 (2023).

16. H. Yang, Y. Hu, X. Yin, J. Huang, C. Qiao, Z.Hu, et al. Analyst 148, 153–162 (2023).

17. R. Akter, P. Saha, S.S. Shah, M.N. Shaikh, M.A. Aziz, A.S. Ahammad. Chem. Asian J. 17, e202200897 (2022).

18. X. Xu, R. Tan, X. Lv, C. Geng, Y. Li, B. Cui, et al. Anal. Methods 13, 5628–5637 (2021).

19. W.S. Hummers Jr, R.E. Offeman. J. Am. Chem. Soc. 80, 1339 (1958).

20. M. Ghorbani, A. Tarlani, S. Taghvaei-Ganjali,M. Malekzade. Chem. Select 9, e202304045 (2024).

اوره سنتز شد. این نانوساختار بر روی بستر پورپالد-گرافن اکسید عاملدار شده (PUR-g-GO) بارگذاری شد تا حسگر زیستی ماملدار شده (NiO/PUR-g-GO/GCE ساخته شود. حسگر طراحی شده در محدوده خطی ۱ تا ۱۰ میلیمولار عملکرد پایداری از خود نشان داد. نتایج اندازهگیری نشان داد که این حسگر دارای حساسیت بالا و حد تشخیص مطلوبی برای گلوکز است. علاوه بر این، بررسی تأثیر مزاحمت هایی نظیر دوپامین، اسید اسکوربیک و فروکتوز (با غلظت ۲/۴ میلیمولار) نشان داد که این ترکیبات ساختار منحصربهفرد نانوکامپوزیت و افزایش گزینش پذیری آن است. این نتایج نشان میدهد که حسگر توسعهیافته پتانسیل بالایی برای کاربردهای عملی در پایش سطح گلوکز دارد.

سپاسگزاری و قدردانی

از حمایت و همکاری دانشگاه آزاد اسلامی (واحد تهران شمال) و پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران (CCERCI) کمال تشکر و قدردانی را داریم. نویسندگان از کمک های دکتر فرنوش فریدبد از دانشگاه تهران در آزمایشهای حسگر تشکر می کنند.

مراجع

1. W. Siangproh, W. Dungchai, P. Rattanarat, O. Chailapakul. Anal. Chim. Acta 690, 10–25 (2011).

2. M.M. Rahman, A. Ahammad, J.-H. Jin, S.J. Ahn, J.-J. Lee. Sensors 10, 4855–4886 (2010).

3. L.C. Clark, C. Lyons. Ann. N. Y. Acad. Sci. 102, 29–45 (1962).

4. J.R. Siqueira Jr, L. Caseli, F.N. Crespilho, V. Zucolotto, O.N. Oliveira Jr. Biosens. Bioelectron. 25, 1254–1263 (2010).

5. S. Park, H. Boo, T.D. Chung. Anal. Chim. Acta 556, 46–57 (2006).

6. J. Tang, D. Tang. Microchim. Acta 182, 2077–2089 (2015).

34. J. Zhou, S. Chen, L. Zhang, Y. Feng, H. Zhai.J. Electroanal. Chem. 612(2), 257–268 (2008).

35. G. He, L. Tian, Y. Cai, et al. Nanoscale Res. Lett. 13, 3 (2018).

36. L. Wang, X.P. Lu, C.J. Wen, Y.Z. Xie, L.F. Miao, S.H. Chen, et al. J. Mater. Chem. A 3, 608–616 (2015).

37. M. Li, X.J. Bo, Z.C. Mu, Y.F. Zhang, L.P.Guo. Sens. Actuators B Chem. 192, 261–268 (2014).

38. R.A. Soomro, Z.H. Ibupoto, Sirajuddin, M. Willander. Sens. Actuators B 209, 966–974 (2015).

39. Y. Ding, Y.X. Liu, L.C. Zhang, Y. Wang, M. Bellagamba, J. Parisi, C.M. Li, Y. Lei. Electrochim. Acta 58, 209–214 (2011).

40. Y. Ding, Y. Wang, L.A. Su, H. Zhang, Y. Lei. J. Mater. Chem. 20, 9918–9926 (2010).

41. Y.A.K. Reddy, B. Ajitha, P.S. Reddy, M.S.P. Reddy, J.H. Lee. Electron. Mater. Lett. 5, 907–913 (2014).

42. C.C. Li, Y.L. Liu, L.M. Li, Z.F. Du, S.J. Xu,M. Zhang, et al. Talanta 77, 455–459 (2008).

43. Y. Ding, Y. Wang, L.C. Zhang, H. Zhang, Y. Lei. J. Mater. Chem. 22, 980–986 (2012).

44. X.J. Zhang, A.X. Gu, G.F. Wang, Y. Huang, H.Q. Ji, B. Fang. Analyst 136, 5175–5180 (2011).

21. J. Yang, C. Liu, L. Gao, J. Wang, Y. Xu, R. He. RSC Adv. 5, 101049–101054 (2015).

22. A. Tarlani, M. Fallah, B. Lotfi, A. Khazraei, S. Golsanamlou, J. Muzart, et al. Biosens.Bioelectron. 67, 601–607 (2015).

23. A. Khazraei, A. Tarlani, M. Eslami-Moghadam, J. Muzart. Talanta 221, 121560 (2021).

24. M. Li, X. Bo, Z. Mu, Y. Zhang, L. Guo. Sens. Actuators B Chem. 192, 261–268 (2014).

25. L. Wang, X. Lu, C. Wen, Y. Xie, L. Miao, S. Chen, H. Li, P. Li, Y. Song. J. Mater. Chem. A 3, 608–616 (2015).

26. C. Guati, L. Gomez-Coma, M. Fallanza, I. Ortiz. Phys. Sci. Rev. (2025).

27. G. Surekha, K.V. Krishnaiah, N. Ravi, R.P. Suvarna. J. Phys. Conf. Ser. (2020).

28. S. Sheshmani, M.A. Fashapoyeh. Acta Chim. Slov. 60(4) (2013).

29. K. Muthoosamy, R.G. Bai, I.B. Abubakar, S.M. Sudheer, H.N. Lim, H.-S. Loh, et al. Int. J. Nanomed. (2015) 1505–1519.

30. D. Briggs. Pract. Surf. Anal. 1, 151–152 (1990).

31. M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini, M. Traisnel, C. Jama, H. Vezin, et al. Electrochim. Acta 55(5), 1670–1681 (2010).

32. O. Olivares-Xometl, N. Likhanova, M. Domínguez-Aguilar, J. Hallen, L. Zamudio, E. Arce. Appl. Surf. Sci. 252(6), 2139–2152 (2006).

33. F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengembre, M. Lagrenée. Appl. Surf. Sci. 161(1-2), 194–202 (2000).

زمستان ۱٤۰۳|شماره ٤ | سال سوم



A novel nanobiosensor based on nickel(II) oxide/graphene oxide/purpald nanocomposite for non-enzymatic glucose determination

Mojtaba Ghorbani¹, AliAkbar Tarlani^{*2}, Saeed Taghvaei Ganjali^{*1}, Mersedeh Malekzadeh¹

¹ Department of Chemistry, Chemistry & Chemical Engineering Research Center of Iran (CCERCI), Tehran, Iran.

² Department of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Postal Code: 1913674711, Tehran, Iran.

Abstract: Diabetes is one of the leading causes of death and disability in the world. Non-enzymatic glucose measurement has a significant impact on diabetes control. Diagnosis and management of diabetes requires accurate control of blood glucose levels. In a new approach, nickel(II) oxide nanostructures were synthesized by solvothermal method with the help of bifunctional amino acid lysine and urea additive. Then, nickel(II) oxide nanostructures were loaded on graphene oxide functionalized with Purpald. The above nanocomposite was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscopy. In order to construct a new nanobiosensor for glucose detection without the need for glucose oxidase, the prepared nanostructure was placed on a glassy carbon electrode. The sensitivity of the designed nanobiosensor for glucose determination was $1.7 \ \mu A/cm^2 \ mM$ at a concentration of 10 mM. Meanwhile, the fabricated glucose sensor showed no interference with dopamine, fructose, and ascorbic acid.

Keywords: Cyclic voltammetry, Hydrothermal, Nanostructure.



ISSN:3060-7442

بررسی واکنش جفت شدن کربن –کربن به روش نگیشی توسط پلی وینیل پیرولیدون حامل نانو پودر کلرید روی و مطالعه سینتیک آن

سید علی حسینی شهرسب، ستاره شیخ*، نورالدین گودرزیان

گروه شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران.

چکیده: ایجاد پیوندهای جدید کربن-کربن، پتانسیل بزرگی در سنتزهای آلی به خصوص در زمینه سنتز مواد دارویی دارند. در این راستا، کاتالیزگرهای ناهمگن از پرکاربرد ترین ابزارها برای انجام واکنش های جفت شدن متقاطع در شرایط ملایم و با بازده بالا می باشند. در این تحقیق برای اولین بار از نانوپودر کلرید روی تثبیت شده روی پلی وینیل پیرولیدون به عنوان کاتالیزگر استفاده شده است. برای اطمینان از عملکرد نانو پودر کلرید روی به عنوان کاتالیزگر واکنش های جفت شدن متقاطع در شرایط ملایم و با بازده بالا می باشند. در این تحقیق برای اولین بار از نانوپودر کلرید روی تثبیت شده روی پلی وینیل پیرولیدون به عنوان کاتالیزگر استفاده شده است. برای اطمینان از عملکرد نانو پودر کلرید روی به عنوان کاتالیزگر می توان از برای اطمینان از عملکرد نانو پودر کلرید روی به عنوان کاتالیزگر واکنش جفت شدن متقاطع نگیشی جهت جفت نمودن کربن-کربن، انجام شد. نتایج نشان داد که بازده محصول رضایت بخش است. برای استفاده از این واکنشگر پلیمری به عنوان کاتالیزگر می توان از حلال های گوناگون استفاده نمود. همچنین جداسازی پلیمری به عنوان کاتالیزگر می توان از در این تحقیق همچنین بررسی های سین برای واکنش وقق انجام گرفت که نتایج نشان داد که بازده محصول رضایت بخش است. برای استفاده از این واکنشگر پلیمری به عنوان کاتالیزگر می توان از دلال های گوناگون استفاده نمود. همچنین جداسازی پلیمر از محیط آسان می باشد و در نهایت می توان این کاتالیزگر را بازیابی نمود. در این تحقیق همچنین بررسی های سینتیکی بر روی واکنش فوق انجام گرفت که نتایج نشان داد که واکنش از درجه واکنش ۳ تبعیت می کند.

واژگان كليدى: كاتاليز گر ناهمگن، جفت شدن متقاطع، درجه واكنش.

setsheikh1@gmail.com

عاملی را می توان به راحتی روی آنها قرار داد $[--\Lambda]$. مشابه سایر واکنشها $[-\Lambda]$ ، واکنش ها با روش نگیشی نیز کاربردهای قابل توجه و گسترده ای دارند $[-\Lambda]$. پلی وینیل پیرولیدون عامل دار شده با نانو روی به عنوان یک واکنشگر جفت کننده پلیمری کاربرد فراوانی دارد. این واکنشگر پلیمری با استفاده از واکنش تبادلی بین کمپلکس پلی وینیل پیرولیدون با کلرید روی و سپس پیوند کئوردینانسی یون روی با نیتروژن تهیه می شود. در کار حاضر، از این کاتالیزگر پلیمری در واکنش جفت شدن کربن–کربن استفاده شده است. محصول بدست آمده از این واکنش، ایزوله بوده و توسط یک فیلتراسیون ساده از مخلوط واکنش جدا می شود و روند پیشرفت واکنش را می توان با استفاده از GC (کروماتوگرافی گازی)، TLC (کروماتوگرافی لایه

۱ – مقدمه

واکنش های جفت شدن متقاطع ^۱به عنوان یک ابزار کاربردی در سنتز مواد آلی، مورد توجه محققان دانشگاه و صنعت قرار گرفته است. از دسته واکنش های جفت شدن متقاطع می توان واکنش های جفت شدن نگیشی^۲ و سوزوکی^۳ را نام برد که روش هایی مناسب برای سنتز مواد می باشند. با این روش ها محصولات مختلفی تهیه می شوند که در شیمی آلی، صنعتی و دارویی ضروری و پرکاربرد هستند[۷–۱]. از طرف دیگر، ترکیبات آلی روی به طور گسترده در واکنش های جفت شدن متقاطع نگیشی استفاده می شود. زیرا به راحتی در دسترس هستند و گروه های

تاریخ دریافت : ۱۴۰۳/۸/۸ تاریخ پذیرش : ۱۴۰۳/۱۰/۲۱

¹ Cross-coupling

² Negishi

³ Suzuki

نازک) و طیف سنجی UV(طیف سنجی ماورای بنفش) دنبال کرد.

۲- مواد و روش

۲-۱- مواد و دستگاه ها

نانو پودر کلرید روی، پلی وینیل پیرولیدون، برمو بنزن، اسیدها، حلال های مورد استفاده و سایر ترکیباتی که به عنوان مواد اولیه این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته اند، از شرکت مرک و آی ان TLC Silica gel این تحقیق روند دنبال کردن واکنش توسط TLC Silica gel روی پلی گرام سیلیکاژل UV-Vis (مرئی-واکنش توسط GOF254 و یا با استفاده از دستگاه طیف سنج VV-Vis (مرئی-ماورای بنفش) انجام شد. همچنین برای بررسی سینتیک واکنش جفت شدن کربن – کربن از دستگاه طیف سنج Camspec واکنش کلوخه شدن یا توده شدن از دستگاه طیف سنج CD-2800 با قدرت کلوخه شدن یا توده شدن از دستگاه سانوکاتالیز گر برای جلوگیری از کلوخه شدن یا توده شدن از دستگاه سانوکاتالیز گر برای مواد با قدرت کلوخه شدن یا توده شدن از دستگاه با استفاده از امواج فراصوت نظری لازم برای جدا کردن ذرات از هم را فراهم می آورد. تنظیمات به گونه ای انجام شد که دستگاه هر ۳ دقیقه یک بار به طور خودکار خاموش شود.

همچنین از دستگاه های دیگری مانندFT-IR مدل FT-IR مدل parkin برای Elmer RXI و NMR ¹H مدل Bruker برای نمونه های جامد مشخصه یابی استفاده شد. برای آماده سازی نمونه های جامد ¹H NMR از قرص KBr استفاده شد. برای تهیه طیف FT-IR تمامی نمونه ها در کلروفرم دوتره شده حل شده و سپس از آنها طیف گرفته شد.

۲-۲- روش تهیه کاتالیزگر

جهت تهیه کاتالیزگر پلیمری پلی وینیل پیرولیدون شبکهای عاملدار شده با نانو پودر کلرید روی، ابتدا بالن حاوی ۳/۰۷ گرم نانو پودر کلرید روی(NZnCl₂) حل شده در ۱۰۰ میلی لیتر اتانول و ۵۰ میلی لیتر متانول را روی همزن مغناطیسی قرار داده و سپس هم زمان با به هم خوردن محلول، مقدار ۵ گرم پلی وینیل پیرولیدون شبکه ای(PVP) در ۱۰ میلی لیتر متانول کم

كم به بالن اضافه شد. با گذشت هر ۲۰ دقیقه، مخلوط حاصل درون دستگاه سونیکاتور برای جلوگیری از کلوخه ای شدن نانو ذرات روی، سونیکیت گردید و بعد از قرار دادن سوسپانسیون به مدت ۳۰ دقیقه، این مخلوط رفلاکس شد. در پایان رسوب بدست آمده صاف شده و چندین بار با متانول شسته و خشک شد. نسبت واحد های پلی وینیل پیرولیدون به یون فلزی روی با استفاده از روش جذب اتمی اندازه گیری گردید که نشان داد نسبت ۱:۱ است. جهت تعيين نسبت اجزا در [PVP)2-NZnCl2] از روش جذب اتمی استفاده شد. برای این کار مقدار ۰/۰۱ گرم نانو پودر کلرید روی در بالن ۵۰ میلی لیتری با آب مقطر به حجم رسید و سپس در شش بالن ۵۰ میلی لیتری محلول استاندارد حاوی غلظت های از ۰/۰۱، ۱، ۱/۲۵، ۱/۵ ۱/۷۵ و ppm تهیه گردیدند. سوسپانسیونی از ۰/۰۵ گرم از کاتالیزگر پلیمری [(PVP)2-NZnCl2] در تیزاب (نسبت ۱به ۳ اسید کلرید به اسید نیتریک) حل کرده و به مدت ۱ ساعت با همزن مغناطیسی هم زده و بعد از فیلتر کردن مخلوط حاصل مایع زیر صافی در بالن حجمی به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد و با دستگاه جذب اتمی بررسی ها انجام گردید.

۲-۳- مراحل انجام أزمایش

جفت شدن آریل هالیدها با واکنشگر آریل هالید روی با استفاده از کاتالیزگر پلی وینیل پیرولیدون حامل نانو پودر کلرید روی به روش حرارت دادن انجام شد. پیشرفت واکنش به وسیله UV و TLC رهگیری شد. سپس محصول واکنش جداسازی و توسط طیف سنجی FT-IR و HNMR شناسایی شد.

جهت پیدا کردن حلال مناسب به این صورت عمل شد که مقدار ۲۰/۳ گرم از کاتالیزگر پلیمری [PVP)2-NZnCl2]] را با ۲۰ میلی لیتر از حلال های ذکر شده (هر حلال در یک واکنش جداگانه) مخلوط کرده و با افزودن ۲۰/۱۵ گرم برموبنزن و گذشت زمان های مختلف، پیشرفت واکنش توسط TLC در مخزن حاوی n-هگزان و اتیل استات با نسبت های ۱:۹ و دستگاه اسپکتروفتومتری UV/VIS رهگیری شد.

جهت بررسی سرعت واکنش جفت شدن کربن – کربن نسبت به مقادیر مختلف کاتالیزگر پلیمری حامل نانو پودر کلرید روی، از

مقادیر ۲۰۱۵، ۰/۱۰، ۰/۲۰ و ۶/۴ گرم کاتالیز گر برای واکنش استفاده شد. جهت این کار بعد از انتخاب THF به عنوان حلال مناسب، برای مشخص نمودن تاثیر مقادیر کاتالیز گر بر روی سرعت واکنش در زمان معین آزمایش ها انجام شد تا شرایط بهینه واکنش مشخص گردد. بعد از انجام مراحل فوق مشخص گردید که برای واکنش شرایط بهینه می بایست نسبت مقدار ماده اولیه و کاتالیز گر ۱۰۱ در نظر گرفته شود و دمای مناسب واکنش، شرایط بازروانی میباشد. نمونه برداری از زمان شروع واکنش آغاز و با استفاده از DLT و دستگاه اسپکتروفتومتری، روند پیشرفت واکنش در زمان های متفاوت دنبال شد.

برای بررسی سرعت واکنش جفت شدن کربن – کربن نسبت به دمای متغیر به این شکل عمل شد که در حضور ۰/۳ گرم کاتالیزگر پلیمری حامل نانو پودر کلرید روی، مقدار نیم میلی مول از برمو بنزن را به ۲۰ میلی لیتر از حلال THF اضافه کرده و بعد از گذشت ۳۰–۶۰ ثانیه به یکباره نیم میلی مول دیگر برمو بنزن موجود در بالن سه دهانه را به مخلوط فوق اضافه کرده و نمونه برداری در دماهای معین از زمان صفر آغاز شد. در هر آزمایش دما متغیر می باشد ولی نسبت های مقادیر مواد واکنش دهنده و کاتالیزگرها در هر آزمایش، ثابت و ۱:۱ است. در نهایت، با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری تبدیل بنزن برمید به بی فنیل محاسبه گردید[۲۳–۲۲].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تحلیل ساختاری

بکارگیری پلیمرهای دارای گروه نیتروژن مانند پلی وینیل پیرولیدون باعث تشکیل ترکیبات کئوردینه پایداری با تعداد زیادی از یون های فلزی می شود. در این تحقیق به منظور بهبود خواص کاتالیزگری، نانو ذرات روی بر روی بستر پلی وینیل پیرولیدون قرار داده شد. شکل های ۱ و ۲ به ترتیب مربوط به عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی پلی وینیل پیرولیدون، قبل و بعد از قرار گرفتن نانو پودر کلرید روی روی آن است. همانطور که در شکل های ۱ و ۲ قابل مشاهده است، توزیع و تفکیک مناسبی از نانو ذره در بستر پلیمر انجام شده است. تشکیل نانوکاتالیزگر فوق احتمالا به دلیل برهم کنش خوب بین نیتروژن



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی پلی وینیل پیرولیدون قبل از قرار گرفتن نانو پودر کلرید روی.



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی پلی وینیل پیرولیدون بعد از قرار گرفتن نانو پودر کلرید روی.

های پلیمر و نانو پودر کلرید روی است. در شکل ۲ نانو پودر کلرید روی با اندازه های کمتر از ۱۰۰ نانومتر دیده می شود. از پلی وینیل پیرولیدون حامل نانو پودر کلریدروی به عنوان کاتالیزگر ناهمگن که از مفید ترین و پر کاربردترین روش ها برای دست یافتن به واکنش های جفت شدن متقاطع در شرایط ملایم و با بازده بالا می باشد، استفاده گردید(شکل ۳). به منظور شناسایی کمپلکس از کاتالیزگر پلیمری [PVP]-NZnCl2]



<mark>شکل ۳.</mark> طرح واره ای از واکنش جفت شدن کربن–کربن به روش نگیشی توسط پلی وینیل پیرولیدون حامل نانو پودر کلرید روی

شیمی و نانوشیمی

طیف FT-IR گرفته شد(شکل ۴). نوار جذبی پهن در محدوده ¹⁻ ۳۱۰۰ ۳۵۰۰ – ۳۵۰۰ مربوط به ارتعاش کششی N-H می باشد که نشان دهنده آمید نوع دوم است. همچنین نوار جذبی در ناحیه ¹⁻ ۲۹۰۰ – ۲۹۰۰ مربوط به ارتعاش کششی C-H آلیفاتیک می باشد. نوار جذبی قوی در ناحیه ¹⁻ ۲۶۰۰ متعلق به ارتعاش کششی C=O آلیفاتیک می باشد. همچنین، نوار جذبی قوی در ناحیه ¹⁻ ۲۳۷۰ – ۱۳۶۰ مربوط به ارتعاش خمشی C-H آلیفاتیک می باشد. نوار جذبی در ناحیه ¹⁻ ۲۰۰۰ ستان متعلق به ارتعاش کششی C-N آلیفاتیک است.



شكل ۴. طيف FT-IR حاصل از كاتاليزگر پليمرى [PVP)2-NZnCl2]

با استفاده از روش جذب اتمی، میزان ماده موثر Zn در یک گرم کاتالیزگر پلیمری بدست آمد و مشخص شد که در ۰/۰۵ گرم کاتالیزگر پلیمری ۰/۱۶ میلی مول روی وجود دارد. با این حساب می توان نتیجه گرفت که در یک گرم کاتالیزگر پلیمری ۳/۲۸ میلی مول فلز روی موجود است.

نتایج شناسایی طیف FT-IR و H NMR ترکیب سنتز شده بی فنیل توسط نانو کاتالیزگر در شکل های ۵ و ۶ نمایش داده شده است. همان گونه که مشخص است، در مجموع هیدروژن هایی با نسبت ۲:۴:۴ در ناحیه بین ۷/۲ تا ۷/۸ دیده می شوند که بیانگر هیدروژنهای آروماتیک ترکیب بیفنیل است. همچنین مشاهده می گردد که پیک های مربوط به طیف FT-IR حاصل از ترکیب بی فنیل در طیف حاصل از فنیل برمید قابل ملاحظه است.

از طرفی انتخاب صحیح حلال می تواند تاثیر قابل مشاهده ای در پایدار نمودن گونه های واکنش دهنده و حالت گذار واکنش و در نهایت سبب دستیابی به بالاترین بازده محصولات واکنش داشته باشد.



بنابراین اثر تغییر حلال بر فرایند جفت شدن کربن – کربن توسط نانو کاتالیزگر با تکرار آزمایش ها برای حلال های متفاوت که در آنها نسبت مولی کاتالیزگر به سوبسترا ۱:۱ و واکنش ها در شرایط بازروانی انجام شد، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول ۱ ارائه شده اند و طبق نتایج بدست آمده، استفاده از حلال های غیرقطبی مانند تولوئن دارای کمترین میزان بازدهی و استفاده از حلال های قطبی غیرهیدروژن دوست(آپروتیک)، مانند

ازی حلال	بهينه س	.۱	ندوا
----------	---------	----	------

درصد بازده محصول	زمان(دقيقه)	حلال	رديف
)	۱۰۰	تترا هيدرو فوران	١
٩٠	١٠٠	اتانول	٢
٨٠	١٠٠	كلروفرم	٣
۴۰	١٠٠	سيکلو هگزان	۴
۲.	١٠٠	تولوئن	۵

تتراهیدروفوران، بیشترین بازده را داشته است.بازیابی مجدد واکنشگر پلیمری یا به عبارتی استفاده مجدد از کاتالیزگر بعد از انجام واکنش جفت شدن نقش مهمی در انتخاب آن به عنوان یک کاتالیزگر کاربردی دارد. برای بررسی بازیابی کاتالیزگر، پس از انجام واکنش، کاتالیزگر را به راحتی از مخلوط واکنش جدا کرده و سپس پلیمر اصلی PVP را بدست آورده و با اضافه کردن نانو پودر کلرید روی، کاتالیزگر پلیمری دوباره بازیابی شد. این روند در طی چند مرتبه صورت گرفت. نتایج حاصل در جدول ۲ گزارش شده است. همانگونه که مشخص است پس از سه مرتبه بازیابی هنوز درصد محصول از مقدار قابل قبول ۹۰ درصد برخوردار است.

جدول ۲. نتایج بازیابی واکنشگر پلیمری[PVP)2-NZnCl2]]

درصد بازده محصول	زمان(دقيقه)	كاتاليزگر	رديف
1)	كاتاليزگر اوليه	١
٩٨	١	یک مرتبه بازیابی	٢
۹۵	١	دو مرتبه بازیابی	٣
٩٠	۱۰۰	سه مرتبه بازیابی	۴

۲-۳- نتایج بررسی سینتیک واکنش

سینتیک عامل زمان را در واکنشهای شیمیایی مطرح نموده و سرعت را بررسی می نماید. مرتبه واکنش نشان می دهد چطور سرعت تحت تاثیر غلظت قرار می گیرد. بر این مبنا روش های مختلفی برای تعیین مرتبه واکنش های شیمیایی پیشنهاد شده است [۲۶–۲۴]. در این کار، هنگام انجام آزمایش برای بررسی سینتیک هر ۱۰ دقیقه یک بار نمونه برداری انجام شد و با استفاده از دستگاه طیف سنج UV/VIS ابتدا طول موج نمونه مورد نظر را با دستگاه بدست آورده و سپس طول موج را در جذب را صفر کرده جذب کلیه محلول ها خوانده شد. با توجه به عانون بیر– لامبرت، غلظت نمونه های مورد نظر برای تبدیل بنزن برمید به بی فنیل در هر ۱۰ دقیقه از منحنی استاندارد فنیل برمید به بی فنیل در زمانهای پیشرفت واکنش و در فنیل برمید به بی فنیل در زمانهای پیشرفت واکنش و در

غلظتهای اولیه متفاوت بدست آمدند. از این داده ها جهت محاسبه سرعت های آغازین واکنش و درجه واکنش نسبت به فنیل برمید و همچنین کاتالیزگر استفاده گردید. نتایج حاصل در جدول های شماره ۳ و ۴ و ۵ آورده شده اند.

طبق زمانبندی مشخص، در دمای ۶۶ درجه سانتی گراد نمونه برداری انجام شد. سپس در مرحله بعد با استفاده از درصدهای تبدیل، غلظت های باقیمانده فنیل برمید در زمانهای نمونه برداری محاسبه شدند. سپس با استفاده از این نتایج در هر مورد منحنی غلظت برحسب زمان رسم گردید. مشخص است که شیب نمودار غلظت بر حسب زمان، سرعت می باشد. با توجه به رابطه

توجه به غلظتهای اغازین	جدول ۳. سرعتهای واکنش با	
------------------------	--------------------------	--

	نسبت مولی فنیل برمید به کاتالین ک	مقدار سرعت(mol/I Min)
RATE 1	•••ير در ۱ به ۱	۱×۱۰ ^{-۶}
RATE 2	۱ به ۱	۲×۱۰ ^{-۶}
RATE 3	۲ به ۱	٣ × ۱ • -۶
RATE 4	۴ به ۱	۶×۱۰ ^{-۶}

(α) جدول ۴. درجه واکنش نسبت به فنیل برمید

RATE2 RATE5	[С] _а [С] _в	α
$\frac{\text{RATE2}}{\text{RATE1}} = 2$	٢	١
$\frac{\text{RATE4}}{\text{RATE2}} = 3$	۴	•/٨
$\frac{RATE4}{RATE1} = 6$	٨	٠/٩
$\frac{\text{RATE3}}{\text{RATE4}} = 0.5$	•/۵	١

(β)	كاتاليزگر	نسبت به	واكنش	۵. درجه	جدول
-----	-----------	---------	-------	---------	------

RATEa RATEb	[C] _a [C] _b	β
$\frac{RATE1}{RATE2} = 0.3$	٠/۵	١/٢
$\frac{\text{RATE1}}{\text{RATE3}} = 0.06$	٠/٢۵	٢
$\frac{RATE1}{RATE4} = 0.05$	•/١٣	١/٧
$\frac{\text{RATE2}}{\text{RATE3}} = 0.2$	٠/۵	۲/۳

 $\frac{\mathbf{RATEa}}{\mathbf{RATEb}} = \frac{\mathbf{[C]}_{a}}{\mathbf{RATEb}} \quad ao reli vi lor relation of the second se$

روند فوق را می توان جهت محاسبه درجه واکنش نسبت به کاتالیزگر نیز به کار برد. بدین منظور، غلظت فنیل برمید ثابت نگه داشته می شود و همانند مورد فوق الذکر با چهار غلظت اولیه متفاوت از کاتالیزگر آزمایش ها انجام شدند. سپس در طول زمان نمونه برداری ها انجام شدند. در نهایت با استفاده از دستگاه طیف سنجی UV/Vis درصد تبدیل و غلظت فنیل برمید باقیمانده در طول پیشرفت واکنش محاسبه شد. نتیجه گیری کلی این است که درجه واکنش نسبت به کاتالیزگر (β)، دو می باشد(جدول ۵).

درجه کلی یک واکنش، مجموع درجه های واکنش مربوط به هرکدام از واکنشگرها می باشد و همانطور که از نتایج فوق مشخص است، درجه واکنش نسبت به فنیل برمید یک و درجه واکنش نسبت به کاتالیزگر دو هستند. بنابراین درجه کلی این واکنش، سه می باشد.

٤- نتيجه گيري

در این تحقیق نانوکاتالیز گر ناهمگن پلی وینیل پیرولیدون حامل نانو پودر کلرید روی ساخته شد. از این کاتالیز گر در تشکیل پیوند های کربن – کربن استفاده شد که بر این اساس با استفاده از این نانو کاتالیز گر دو مول از ماده بنزن برمید با هم جفت شده و بی فنیل تولید می گردد. برای شناسایی محصول بدست آمده از دستگاه FT-IR و HNMR¹ بهره گرفته شد. کاتالیز گر فوق دارای توزیع اندازه ذرات مناسبی است که این امر باعث بهبود خواص و عملکرد نانو کاتالیز گر می شود. برای اطمینان از حضور روی در کاتالیز گر پلیمری از روش های جذب اتمی و تیتراسیون یدومتری استفاده شد و در ادامه بهینه سازی حلال و بازیابی یدومتری استفاده شد و در ادامه بهینه سازی حلال و بازیابی در بین برمید به بی فنیل صورت گرفت و از منظر سینتیکی، درجه کل این واکنش سه بدست آمد. نانوکاتالیز گر مورد استفاده در این تحقیق به دلیل مزیت هایی چون مقرون به صرفه بودن

کاتالیزگر، قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزگر، بازدهی بالا و زمان کوتاه انجام واکنش ها، دارای کارایی بسیار خوبی بوده و می تواند ایده ای مناسب جهت بهبود روش های سنتزی باشد.

مراجع

1. P. Guo, H. Jin, J. Han, L. Xu, P. Li, M. Zhan, Org Lett. 25, 1268 (2023).

2. Y. Zhou, C. Liu, L. Wang, L. Han, S. Hou, Q. Bian, J. Zhong, Synlett. *30*, 860 (2019).

3. S. Tabassum, A.F Zahoor, S. Ahmad, R. Noreen, S.G. Khan, H. Ahmad, Mol. Divers. 26, 647 (2022).

4. E. J. Tollefson, L. E. Hanna, E. R. Jarvo, Acc. Chem. Res. 48, 2344 (2015).

5. N. Goudarzian, M. Gholinejad, P.Ghahramani, J. Chem. Sci. 123, 485 (2011).

6. J. H. Kim, J. W. Kim, M. Shokouhimehr, Y. S. Lee, J. Org. Chem. 70, 6714 (2005).

7. A. K. King, A. Brar, M. Findlater Catal. Sci. Technol. 13, 301 (2023).

8. Q. Cao, J. L. Howard, E. Wheatley, D. L. Browne, Angew. Chem. 130, 11509 (2018).

9. N. Hadei, E.A.B. Kantchev, C.J. O'Brien, M.G. Organ, J. Org. Chem. 70, 8503 (2005).

10. A. J. Ross, H. L. Lang, R. F. Jackson, J. Org. Chem. 75, 245 (2010).

11. K. Babar, A.F. Zahoor, S. Ahmad, R. Akhtar, Mol. Divers. 25, 2487 (2021).

12. R. Akhtar, A.F. Zahoor Synth. Commun. 50, 3337(2020).

26. J. Ancheyta, Chemical reaction kinetics: concepts, methods and case studies. 1st edn. (John Wiley & Sons, New Jersey, 2017).

13. E. Negishi, A. de Meijere, Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, (Wiley, New York, 2002).

14. N. Miyaura, Cross- Coupling Reactions, (Springer, Berlin, 2000).

15. R. Akhtar, A.F. Zahoor, B. Parveen, M. Suleman, Synth. Commun. 49,167 (2019).

16. M. Beller, C. Bolm, Transition Metals for Organic Synthesis, Building Block and Fine Chemicals, 2nd edn. (Wiley-VCH, Weinheim, 2004).

17. N. Goudarzian, P. Ghahramani, S. Hossini, Polym. Int. 39, 61 (1996).

18. C. E. Tucker, J.G. de Vries, Top. Catal. 19, 111 (2002).

19. S. Kumar, J. Jyoti, D. Gupta, G. Singh , A. Kumar, SynOpen. 7, 580 (2023).

20. T.C. Malig, A. Kumar, K. L. Kurita Org. Process Res. Dev. 26, 1514 (2022).

21. C. Dorval, O. Stetsiuk, S. Gaillard, E. Dubois,C. Gosmini, G. Danoun, Org. Lett. 24, 2778 (2022).

22. NIST Chemistry Webbook, SRD 69, https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C108861& Mask=400#UV-Vis-Spec.

23. NIST Chemistry Webbook, SRD 69, https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C92524&M ask=400#UV-Vis-Spec.

24. J. E. House, Principles of Chemical Kinetics, 2nd edn. (Elsevier Inc. San Diego, 2007).

25. K. A. Connors, Chemical kinetics: the study of reaction rates in solution (Wiley-VCH, New York,1990).

زمستان ۱٤۰۳|شماره ٤ | سال سوم





Investigation of carbon-carbon coupling reaction by Negishi method using polyvinyl pyrrolidone supported zinc chloride nanopowder and its kinetics study

Seyed Ali Hosseini Shahrasb, Setareh Sheikh*, Nooredin Goudarzian

Department of Chemistry, Islamic Azad University, Shiraz Branch, Shiraz, Iran.

Abstract: The creation of new carbon-carbon bonds has great potential in organic syntheses, especially in the field of pharmaceutical synthesis. In this regard, heterogeneous catalysts are the most widely used tools for performing cross-coupling reactions under mild conditions and with high efficiency. In this study, zinc chloride nanopowder stabilized by polyvinyl pyrrolidone have been used as catalysts for the first time. The C-C coupling reaction was studied in Negishi cross-coupling reaction to find out the performance of the proposed catalyst. The results showed that the product yield is satisfactory. Various solvents can be used to use this polymer reagent as a catalyst. Also, the polymer is easy to separate and ultimately can be recovered. In this research, kinetic studies were also conducted on the above reaction, which showed that the reaction follows the third order reaction.

Keywords: Heterogeneous catalyst, Cross-coupling, Degree of reaction.





ISSN:3060-7442

Chemistry & Nanochemistry https://sanad.iau.ir/journal/crn

تهیه و بررسی خواص ساختاری نانو کامپوزیت مغناطیسی اکسید مس

مهناز مهدوی شهری*، فرانک فکری لاری

گروه شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران.

چکیده: در میان نانوبلورهای موجود، ساخت نانوذرات مغناطیسی به علت امکان کاربرد در زمینه های علمی مهم مانند الکترونیک، ساخت رنگدانه ها، نانوداروها، کاتالیزگرها و حافظه های مغناطیسی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در این تحقیق نانوذرات مغناطیسی اکسید مس CuO @Fe₃O4 به صورت نانوکامپوزیت حاوی دو نوع اکسید فلزی سنتز شدند. ساختار، شکل هندسی و خاصیت مغناطیسی نانو ذرات تهیه شده با استفاده از روش هایی از قبیل طیف نج فروسرخ تبدیل فوریه(FT-IR)، پراش پرتوی ایکس(XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) و مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی(VSM) بررسی گردید. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ها ساختار بلوری نانوذرات مغناطیسی مس را تأیید کرد. طیف TF-IR تشکیل پیوندهای O-Fe و CuO را در ایکس نمونه ها ساختار بلوری نانوذرات مغناطیسی مس را تأیید کرد. طیف TT-IR تشکیل پیوندهای O-Fe را در ایکس زمونه ها ساختار بلوری نانوذرات مغناطیسی مس را تأیید کرد. طیف TT-IR تشکیل پیوندهای O-Fe و CuO را در ایکس زمونه ها ساختار بلوری نانوذرات مغناطیسی مس را تأیید کرد. طیف TT-IR تشکیل پیوندهای O-Fe و CuO را در نانوکامپوزیت مورد تایید قرار داد. عکس های SEM میانگین اندازه نانوذرات را حدود ۵۰ نانومتر نشان داد که با اندازه بدست آمده از CuO و رابطه شرر توافق دارد. همچنین نتایج VSM خاصیت پارامغناطیسی نانوذرات را نشان می دهد.

واژگان كليدى: مشخصه يابى، نانوذرات، Fe₃O₄@CuO.

Mahnaz.chem@gmail.com

دسته از نانومواد به دلیل جداسازی راحت از محیط واکنش، توجه ویژه ای را به خود جلب نموده اند. نانوذرات مغناطیسی با ترکیب شیمیایی عمومی MFe₃O4 خواص ویژه ای را از خود نشان داده است که متفاوت با نمونه های توده می باشد[۱]. امروزه نانوذرات مغناطیسی مس به دلیل پایداری شیمیایی و تطبیق پذیری زیستی در پزشکی و علوم گوناگون شده اند. از جمله کاربردهای بسیار متنوع این نانوذرات، می توان به استفاده از آن ها به عنوان حامل های دارو به منظور انتقال کنترل شده عوامل درمانی به موضع بیمار در پزشکی[۲]، به عنوان جاذب فلزات سنگین، مواد سمی و آلوده کننده ی محیط زیست در فرایند جداسازی و تصفیه پساب کننده ی محیط زیست در فرایند جداسازی و تصفیه پساب حرارتی بالا و فعالیت کاتالیزوری موثر، به عنوان کاتالیزور در

۱ – مقدمه

با پیشرفت نانوفناوری و توانایی این فناوری در ابداع ابزار و سیستم های نوین، محققان دریافته اند که خواص فیزیکی و شیمیایی مواد در حالت توده ای متفاوت از خصوصیات آن ها در مقیاس کوچک است. بر اساس مطالعات انجام شده، نانوفناوری به سرعت در کاربردهای صنعتی، کاتالیزگرها، جداسازی، سنتز، لومینسانس و سنجش درحال پیشرفت است. علت این امر ویژگی های فیزیکی-شیمیایی خاص نانوذرات مانند مساحت سطح بالاتر است. درمیان نانوساختارهای مختلف، نانوذرات مغناطیسی با خواص فوق پارامغناطیس، نسبت سطح به حجم بالا، ارزان قیمت بودن و سازگاری با محیط زیست رایج ترین و پرکاربردترین آنها هستند. این

تاریخ دریافت : ۱۴۰۳/۹/۱۹ تاریخ پذیرش : ۱۴۰۳/۱۲/۸

تجزیه گازهای آلاینده[۵]، در احیای گاز هیدروژن[۶] و به عنوان اجزای حسگر در تشخیص گازهای مختلف به کار می رود[۲و۸]. همچنین از اکسید مس(CuO) به دلیل غیر سمی و ارزان بودن و همچنین انرژی شکاف باند باریک در فوتوکاتالیست ها استفاده میشود[۹]. سنتز CuO به طور کلی با روش های مختلفی مانند روش هیدروترمال، میکروامولسیون و رشد فاز بخار جامد انجام می شود. یکی ازبزرگترین مشکلات این روش این است که بازیابی نانوذرات از محیط محلول بسیار دشوار است و باعث افزایش تلفات انرژی مانند استفاده از سانتریفیوژ می شود[۱۰]. همچنین، عدم بازیابی کل مقدار نانوذرات در این روش باعث از بین رفتن ماده فعال و در نتیجه کاهش بازدهی سنتز می شود.

در سالهای اخیر، اکسید آهن(Fe₃O₄) توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است، زیرا به دلیل خواص نوری، الکتریکی، مکانیکی و مغناطیسی برتر میتوان آن را در بسیاری از حوزه های مختلف استفاده کرد. نانو ذرات مغناطیسی Fe₃O4 یک ماده بسیار مهم است زیرا با استفاده از این ترکیب جداسازی کامیوزیت ها از محیط محلول فراهم می شود[۱۲و۱۱]. برای سنتز نانوکامپوزیت های حاوی اکسید آهن معمولا از روش هم رسوبي استفاده مي شود. مشكل روش هم رسوبی این است که اندازه بلور و شکل هندسی ماده تهیه شده با این روش را معمولا باید با استفاده از عوامل پوشاننده کنترل کرد. همچنین، شستشوی مداوم، خشک کردن و کلسینه کردن برای رسیدن به فاز خالص از معایب عمده روش هم رسوبی به شمار می رود. ترکیب دو اکسید فلزی M_1O و M_2O می تواند یک اختلاط مکانیکی ساده شامل نیروهای ضعیف واندروالس یا یک ماده شیمیایی دارای پیوندهای شیمیایی از نوع M₁-O-M₂ باشد. خواص فیزیکی-شیمیایی ترکیب دوم کاملاً با ترکیب ساده اکسیدهای منفرد (در مخلوط مکانیکی) متفاوت خواهد بود. درجه پراکندگی اکسیدها در مخلوط حاصل به نوع روش تهیه و شرایط محیط بستگی دارد. برخی دیگر از روشهای متداول برای تهیه اكسيدهاى مخلوط شامل روش سل-ژل، احتراق فاز متراكم و روش احتراق محلول به كمك مايكروويو مي باشد[١٣].

در این تحقیق نانوکامپوزیت مغناطیسی متشکل از دو نوع اکسید فلزی سنتز شده و مشخصه یابی آن با استفاده از روش های دستگاهی SEM ،XRD ،FT-IR و VSM مورد بررسی قرار می گیرد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه ها

نیترات مس ۳ آبه، کلرید مس و سدیم هیدروکسید جهت سنتز نانوذرات اکسید مس از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. فریک کلرید هگزا هیدرات، فروس کلرید تترا هیدرات و آمونیاک جهت سنتز نانو ذرات مغناطیسی نیز از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. Perkin نانوذرات به روش طیف سنجی FT-IR با دستگاه Perkin ساختار نانوذرات به روش طیف سنجی Elmer Spectrometer Spectrum RX1 ساختار نانوذرات به وسیله دستگاه Philips PW-180 مورد بررسی قرار گرفت. جهت تعیین اندازه و ساختار نانوذرات سنتز شده از KYKY-EM3200 Digital ساخت کشور چین استفاده میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Scanning Electron Microscope شد.

۲-۲- سنتز نانوذرات اکسید مس

نانو اکسید مس به روش رسوبی با استفاده از نیترات مس(Cu(NO₃)₂.3H₂O) تهیه گردید. ابتدا پیش ماده در ۱۰۰ میلی لیتر آب بدون یون برای غلظت ۰/۱ مولار حل شد. سپس تحت هم زدن محلول ۰/۱ مولار NaOH به آرامی اضافه گردید تا pH به ۱۴ رسید. رسوبات سیاه به دست آمده با آب بدون یون و اتانول چندین بار شسته شد تا pH به ۷ رسید. سپس رسوبات شسته شده در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شدند.

Fe3O4@CuO - تهيه نانوكامپوزيت مغناطيسي

۱۵۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر شده را درون یک بالن دو دهانه ریخته و از یک دهانه گاز نیتروژن به درون آب موجود در بالن هدایت شد. این عمل به منظور حذف اکسیژن آب به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. سپس۵/۴ گرم از نمک FeCl_{3.6}H₂O (معادل ۲

مول) و ۱/۹۸ گرم از نمک FeCl₂.4H₂O (معادل ۱ مول) به آب درون بالن در حال همزدن و تحت حضور گاز نیتروژن اضافه شد. دما در این مرحله بر روی °C ۴۰ قرار داده شد. در این مرحله، رنگ محلول نارنجی شفاف می شود. پس از انحلال کامل، محلول به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار گرفته تا تمامی ذرات موجود در محلول به صورت یکنواخت در محیط واکنش پخش شوند. این کار از افزایش سایز نانوذرات و ایجاد حالت کلوخه ای جلوگیری می کند. سپس ml آمونیاک با کمک سرنگ به صورت قطره قطره به محلول نمکهای آهن در حضور گاز نیتروژن افزوده شد. با اضافه کردن آمونیاک، بلافاصله رنگ محلول از نارنجی شفاف به رنگ سیاه درآمد که نشان دهندهی تشکیل نانوذرات اکسید آهن است. پس از گذشت ۳۰ دقيقه، نانوذرات اكسيد مس به أن اضافه شد. رنگ محلول از سیاه به رنگ قهوه ای تغییر می کند. واکنش فوق به مدت ۴۰ دقیقه با کمک همزن مغناطیسی با دور ۱۰۰۰ rpm هم زده شد. با گذشت زمان فوق، به منظور جداسازی نانوذرات سنتز شده، از یک آهن ربا استفاده شد و در نهایت رسوب حاصل خشک گردید(شکل۱).



شكل. . نمونه نانوكامپوزيت سنتز شده Fe₃O₄@CuO.

۳- نتایج و بحث

۲-۳- مشخصه یابی نانو ذرات CuO

تعیین نوارهای گروه های عاملی موجود در نانوذرات اکسید مس توسط طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز FT-IR در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ انجام شد.

پس از تشکیل نانوذرات اکسید مس CuO، یک جـذب در ناحیـه m cru و m cru مشاهده می گردد که نشان دهنده تشکیل پیوند بـین Cu - 0 در ترکیب می باشد(شکل ۲الف)[۱۴].

الگوهای XRD پودرهای CuO آماده شده به روش فوق در شکل ۲ب مشهود است. تمام پیک های پراش با ساختار کروی CuO به خوبی نشان داده می شوند. مقادیر زوایای OE در حدود نواحی ۳۰/۰۵۰، ۳۶/۹۰، ۳۹/۴۰، ۴۲/۴۰، ۶۱/۴۰ و ۷۳/۳۰ به تشکیل نانوذرات CuO مربوط می شود[۱۵].

با توجه به نتایج SEM که در شکل ۲ج آورده شده است، می توان مشاهده کرد که میانگین اندازه نانوذرات تشکیل شده ۳۵ نانومتر و شکل ذرات کروی و همگن می باشد[۱۶].



Fe3O4@CuO بررسی ساختار نانوکامپوزیت Fe3O4@CuO

شكل ٢ . (الف) طيف FT-IR، (ب) الكوى XRD و (ج) تصوير SEM تهيه شده از نانوذرات CuO.
شکل ۳ نتایج حاصل از FT-IR مربوط به نانوکامپوزیت را نشان می دهد. نوارهایی که در ناحیه $^{-1}$ M۵۷ cm و $^{-1}$ ۵۷۷ دیده می شود، به ترتیب مربوط به نوارجذبی O-D وO-Fe می باشند. وجود جذب در ناحیه حدود $^{-1}$ ۳۴۲۲ cm نیز مربوط به وجود پیوندهای کششی O–H است که نشان از رطوبت محیط می باشد[۱۷].



برای اطمینان از تشکیل نانو ذرات مغناطیسی سنتز شده، آنالیز پراش اشعه ایکس انجام گرفت. نتایج حاصل از XRD در شکل ۴ دیده می شود. با توجه به پیک های استاندارد بدست آمده و مقایسه آن ها با استاندارد های موجود برای آنالیز پراش X متعلق به Fe₃O4@CuO است که میانگین اندازه ذرات توسط رابطه دبای شرر در پهنای نصف ماکزیمم (β) طبق معادله ۱ محاسبه شده است.

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos\theta} \tag{1}$$

که در آن D معرف اندازه میانگین بلورها در جهت تابش عمود بر تابش X، X ثابت شکل، λ طول موج اشعه X تابیده شده و پهنای پیک در نصف ارتفاع شدت ماکزیمم است. که با محاسبات انجام شده اندازه نانو ذرات به طور میانگین ۵۲ نانومتر به دست آمد.

مقایسه الگوی پراش به دست آمده برای نانوذرات مغناطیسی حاکی از آن است که فاز نمونه بلوری بوده و ساختار مکعبی مراکز وجوه پراسپینل دارد. مقادیر زوایای 20 در حدود نواحی °۳۲/۲ ۵۵/۵٬ °۴۳/۹٬ ۵۰/۲۵٬ °۵۴/۲۵٬ °۶۳/۱۹ به نانوذرات Fe₃O4@CuO مربوط می شود؛ که دلالت بر تغییر فاز بدون



شكل ۴. الگوى پراش اشعه ايكس نانوكامپوزيت Fe3O4@CuO.

اصلاح سطح نانوذرات Fe₃O₄ می کند[۱۸]. با استفاده از SEM، اندازه و شکل هندسی نانوذرات Fe₃O₄@CuO بررسی شد که نتایج آن در شکل ۵ قابل مشاهده است. اندازه ی نانو ذرات Fe₃O₄@CuO سنتز شده متناسب با روش های مختلف ساخت از جمله روش های رسوب گذاری شیمیایی فاز بخار (CVD)، سل-ژل، روش هیدروترمال، میکرو امولسیون و رسوب دهی شیمیایی متفاوت می باشد و تاکنون گزارشات بسیاری در این زمینه اراده گردیده است[۱۹]. نتایج نشان می دهد بسیاری از ذرات، دارای شکل کروی و کاملاً همگن می باشند. همچنین، میانگین اندازه نانوذرات حدود ۵۰ نانومتر می باشد که نشان می دهد همخوانی خوبی بین نتایج SEM و CRD وجود دارد.



شكل ۵. تصوير SEM نانوكامپوزيت Fe₃O₄@CuO.

علاوه بر این، خواص مغناطیسی نانوذرات Fe₃O₄@CuO نیز توسط مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی(VSM) در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت(شکل ۶). این حلقه پسماند در میدان مغناطیسی اعمال شده در ۲۹۸K با استفاده از یک مغناطیس سنج SQUID به دست امده است. همانگونه که مشخص است یک رفتار سوپرپارامغناطیس با مغناطیس اشباع ۱/۵۰ emu/g مشاهده 3. L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M.P. Morales, P. Herrasti, Electrochimica Acta 53, 3436-3441(2008).

4. S. Qadri, A. Ganoe, Y. Haik, J. Hazard. Materials 169, 318-23 (2009).

5. T. Liu, L. Wang, P. Yang, B. Hu, Mater. Let. 62, 4056-4058 (2008).

6. K. Faungnawakij, N. Shimoda, T. Fukunaga, R. Kikuchi, K. Eguchi, App. Cat. Environmental 92, 341-350 (2009).

7. Z. Sun, L. Liu, D. Jia, W. Pan, Sensors and Actuators B1 25, 144-148 (2007).

8. S. Tao, F. Gao, X. Liu, Mater. Sci. Eng. B 77, 172-176 (2000).

9. D. Shi, A. Dunn, D. Mast, Nanoscale 7, 8209-8232 (2015).

10. L. Liang, Q. Zhu, T. Wang, F. Wang, J. Ma, L. Jing, J. Sun, Microporous Mesoporous Mater. 197, 221–228 (2014).

11. M. Mahdavi Shahri, S. Azizi, J. Nanostructure, 7, 205-215 (2017).

12. S. Tajik, et al., RSC Adv. 10, 15171–15178 (2020).

13. H. Verma, R. Dwivedi, R. Prasad, K. S. Bartwal, J. Nanoparticles, 737831 (2013).

14. A. Ghorbani-Choghamarani, M. Hajjami, M. Norouzi, Z. Safari, Nanoscale 2, 2015.

15. H. Khanehzaei, M. B Ahmad, K. Shameli, Z. Ajdari, Int. J. Electrochem. Sci. 9, 8189 – 8198 (2014).

16. H. Kiziltaş, D. Tekin, Brilliant Engineering 4, 26-29 (2020).

شد. بنابراین در کاربردهای متفاوت این نانوذرات مغناطیسی می توانند متمرکز شوند و با استفاده از یک اهن ربا جداسازی و مورد استفاده مجدد قرار گیرد.



شكل ۶. نمودار VSM نانوكامپوزيت Fe₃O₄@CuO.

٤- نتيجه گيري

نانوکامپوزیت مغناطیسی CuO Fe₃O₄ که حاوی دو نوع اکسید فلزی است، تهیه شد. شناسایی ذرات و کامپوزیت های سنتز شده با استفاده از روش های XRD، SEM ، SEM و VSN انجام شد. تصاویر SEM به طور واضح نشان داد که نانوکامپوزیت شد. تصاویر MSC به طور واضح نشان داد که نانوکامپوزیت مغناطیسی در روش فوق با اندازه میانگین ذرات ۵۰ نانومتر تشکیل شدند. نتایج تجزیه و تحلیل VSM نشان داد که نانوذرات Fe₃O4@CuO نشان داد که نانوذرات Fe₃O4@CuO دارای خواص پارامغناطیس هستند که جداسازی ساده آن با استفاده از یک آهنربای خارج از مخلوط شیمیایی و شکل هندسی کاربردهای گسترده ای در زمینه های شیمیایی و شکل هندسی کاربردهای گسترده ای در زمینه های مختلف علمی و فناوری از جمله پزشکی، کاتالیزور، ضبط کننده های مغناطیسی، ذخیره سازی اطلاعات در حافظه های مغناطیس و تصفیه پسابهای صنعتی را داشته و از نظر اقتصادی بسیار مقرون به صرفه است.

مراجع

1. H. Yang. J. Yan, Z. Lu X. Cheng, Y. Tang, J. Alloys Compd. 476, 715-719 (2009).

2. X. Wei. R.C. Viadero Jr, Colloids and SurfacesA: Physicochem, Eng. Aspects 294, 280-286 (2007).

17. N. Kazemi, M. Mahdavi Shahri, J. Inorg. Organometal. Polym. Mater. 27, 1264–1273(2017).

18. S. Shojaee, M. Mahdavi Shahri, Appl Organometal Chem. 8,138-143, (2016).

19. Z. Dastjerdi, A.M. Aarabi, M. Shafiee, M. Afarani, E. Ghasemi, J. Color Sci. Techno. 11, 287-295 (2018).



Preparation and investigation of structural properties of copper oxide magnetic nanocomposite

Mahnaz Mahdavi Shahri* Faranak Fekri Lari

Department of Chemistry, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran.

Abstract: Among the crystalline nano materials, synthesis of magnetic nanoparticles has been explored extensively for numerous applications, such as electronics, pigments, nanomedicines, catalysts and magnetic memories. In this study, magnetic copper oxide Fe₃O₄@CuO nanoparticles were synthesized in the form of nanocomposite containing two types of metal oxides. The structural, morphological and magnetic properties of the nanocrystals were characterized by powder X-ray diffraction, Fourier transformed infrared(FT-IR) spectroscopy, scanning electron microscopy(SEM) and vibrating sample magnetometer(VSM). The X-ray diffraction pattern of the samples confirmed the crystal structure of the magnetic copper nanoparticles. The FT-IR spectra of the samples confirmed the vibration of Cu–O and Fe–O bonds in the nanocomposite. SEM images showed the average size of the nanoparticles to be about 50 nm, which is in agreement with the size obtained from XRD and Scherrer's relation. VSM results also indicate the paramagnetic property of the nanoparticles.

Keywords: Characterization, Nanoparticles, Fe₃O₄@CuO.