



مجله علمی و فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال نهم، شماره ۴
شماره پیاپی ۳۶، زمستان ۱۴۰۳، بهاء، ۴۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



فهرست مطالب:

شناسنامه:

مقالات علمی

- مروری بر کاربرد الکترولیت‌های پلیمری با ۵
مهرناز خسروی نژاد، مارال قهرمانی
- کاربرد نانوذرات ZnO تعبیه شده در هیدروژن‌های ۲۱
الهام خلج کریمی، عهدیه امجدی
- چارچوب‌های فلز-آلی در غشاهای کاتالیزگری ۳۵
زهرا ولی‌زاده، سید محمد حسینی، وحید صفری فرد
- نانوکامپوزیت‌های اپوکسی تقویت شده با نانوذرات ۵۱
محمد حسین کریمی، امید معینی جزینی، علیرضا باقری
- بررسی فیلم‌های کششی پلی‌اتیلنی؛ فرصت‌ها و ۶۵
افشین کوه‌نژاد، سپیده گماری
- مروری بر پلیمرهای اکسازایست تخریب پذیر ۷۳
مهشید معروف‌خانی

تبلیغات

..... ۷۴

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوكبی

سر دبیر:

دکتر محمدرضا مقبلی

دبیر اجرایی:

مهندس سیده‌آرزو میرقاسمی

ویراستار:

دکتر زهره دلجوی کجاباد

نشانی دفتر نشریه:

تهران، صندوق پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵

تلفن و دورنگار: ۴۴۷۸۷۰۶۰

پست الکترونیکی: irdpt.ips@gmail.com

پایگاه اینترنتی: www.irdpt.ir

چاپ و صحافی:

کانون تبلیغات معاصر

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

اعضای هیئت تحریریه

شروین احمدی

دانشیار پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
Sh.Ahmadi@ippi.ac.ir

فرامرز افشار طارمی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Afshar@aut.ac.ir

محمد حقیقت کیش

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mhkish@aut.ac.ir

اعظم رحیمی

استاد پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
A.rahimi@ippi.ac.ir

مهدی رزاقی کاشانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

فاطمه رفیع منزلت

دانشیار دانشگاه اصفهان
Frafiamanzelat@sci.ui.ac.ir

احمد رضائی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Ramazani@sharif.edu

اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Akbar.shojaei@sharif.edu

محمد حسین نوید فامیلی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Nfamili@modares.ac.ir

فرهنگ عباسی

استاد دانشگاه صنعتی سهند تبریز
F.abbasi@sut.ac.ir

مهرداد کوکبی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Mehrir@modares.ac.ir

نادره گلشن ابراهیمی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس
Ebrahimn@modares.ac.ir

فاطمه گوهر بی

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Goharpey@aut.ac.ir

محمد رضا مقبلی

استاد دانشگاه علم و صنعت
Mr_moghbali@iust.ac.ir

حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mirzadeh@aut.ac.ir

مهدی نکومنش حقیقی

استاد پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
M.Nekoomanesh@ippi.ac.ir

ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Evf@modares.ac.ir



عنوان و چکیده مقاله های این نشریه در پایگاه استنادی علوم جهان اسلام (ISC) درج می شود.

سخن نخست ...

هوش مصنوعی یا هوش طبیعی؟

امروزه بسیار در مورد فناوری‌های نوظهور نظیر هوش مصنوعی شنیده‌ایم. جهان شاهد تحولات شگرفی از ظهور انقلاب‌های صنعتی از شروع آن با ماشین بخار تا عصر حاضر که هوش مصنوعی را تجربه می‌کند، بوده است. هر یک از این انقلاب‌ها، حرکتی شتابان در مسیر توسعه زندگی بشر ایجاد کرده است و صنایع و جوامع را به طرز معناداری دگرگون نموده است. در آینده نزدیک نیز شاهد تعاملات بیشتری میان انسان و فناوری خواهیم بود. شاید کمتر کسی از ما تصور می‌کرد که هوش مصنوعی در مدت زمانی کوتاه، تمام ابعاد زندگی ما را متحول کند. کاهش خطای نیروی انسانی به واسطه خستگی و بی‌دقتی، کاهش خطرپذیری، دسترسی دائمی و بدون وقفه از جمله مزایای واضح و ستودنی هوش مصنوعی است. شاید بتوان گفت یکی از مهم‌ترین مزایای این فناوری، قدرت تصمیم‌گیری بی‌طرفانه آن تلقی شود. در حالی که ما انسان‌ها در گرو احساسات و عواطف خود هستیم و تصمیم‌گیری‌های خود را بر اساس آنها بروز می‌دهیم؛ هوش مصنوعی در حال حاضر عاری از احساسات است و این باعث می‌شود تصمیم‌گیری دقیق‌تر و عادلانه‌تری انجام دهد. هدف از این نوشتار کوتاه؛ این نیست که هوش مصنوعی را که یک عامل فناوری‌ساز ارزشمند است را بیش از آنچه شناخته شده است، مورد تمجید و تحسین قرار دهیم؛ که قطعاً کارایی آن در زندگی روزمره به حدی زیاد است که لایق تحسین و تمجید هم هست. ولی آنچه هدف نگارنده است؛ دغدغه‌ای است که به عنوان یک مدرس دانشگاهی در مورد دانشجویان شاهد بوده‌ام و از این لحاظ نگرانی‌هایی را تجربه کرده‌ام. همگی می‌دانیم که دانشجویان در محیط دانشگاه در راستای ارتقاء مهارت‌های تحصیلی تلاش می‌کنند و به تحصیل در رشته مورد نظر خود می‌پردازند. این افراد نیاز دارند در راستای بهبود سطح علمی خود، با افزایش ساعات مطالعه و کسب نتایج مطلوب تحصیلی و آینده شغلی خود، به ممارست بپردازند و با قوه فکری خود و بهره‌گیری از تفکر خلاقانه به حل مباحث علمی نایل آیند. آنچه بر نگرانی دامن می‌زند این است که دستاورد استفاده از چنین فناوری، نه فقط افکار کاربران را به درستی منعکس نمی‌کند، بلکه یاد می‌گیرد که انتظارات ما را به نحوی پیش‌بینی کند و با آنها هم‌سو نماید که به طور ظریفی پاسخ‌های خود را هم مطابق با خواسته‌های کاربران بروز دهد. ولیکن مهم‌ترین نکته این است که ابتکار حل مسئله را کاهش می‌دهد و دانشجویان را از قدرت تحلیل فکری و لذت حل مسئله با تفکر هوشمندانه‌ای که در حل مسائل باید به کار ببندند، محروم می‌کند. کسانی که لذت حل مسائل پیچیده ریاضیات را تجربه کرده‌اند؛ با صرف کمک‌گیری از هوش مصنوعی، مرز مبهمی بین تقویت ذهنی و وابستگی به هوش مصنوعی را تجربه می‌کنند. بارها شاهد بوده‌ام توانایی هوش مصنوعی برای یک سوال امتحانی که روزها طرح آن ذهن را مشغول کرده است پی ببرم چگونه دانشجویان با استفاده از همان مفاهیمی که در کلاس به سادگی مطرح شده است بتوانند به گونه‌ای خلاقانه داده‌ها را کنار هم بگذارند و با ابتکار عمل؛ از کمترین داده به بیشترین اطلاعات برای حل مسئله برسند. ولیکن شاهد آن بوده‌ام که بعضی از دانشجویان با اولین مراجعه به پایگاه‌ها و به اصطلاح سکوها‌های هوش مصنوعی پاسخ‌های حل مسئله را از او طلب می‌کنند. ضمن اینکه در خیلی از موارد شاهد خطاهای آشکار هوش مصنوعی در آن مسئله بوده‌ام؛ متوجه شده‌ام که افرادی که با کمی تفکر و استفاده از فرضیات معقول و راه حل‌های خلاقانه به حل مسئله پرداخته‌اند، موفق‌تر عمل کرده‌اند. جای خالی استفاده از تفکر خلاقانه در حل مسائل توسط نسل جوان به ویژه دانشجویان، همیشه نکته ناخوشایندی در ذهن نگارنده در خصوص هوش مصنوعی است. آموزش استفاده متوازن از هوش مصنوعی و هوش طبیعی باید در دستور کار مراکز علمی کشور قرار گیرد تا دانشجویان را به متفکرانی تبدیل کنند که خلاقانه فکر کنند، نه اینکه پاسخ‌های خود را به راحتی از چراغ جادوی هوش مصنوعی به دست آورند. قطعاً نظام‌های آموزشی باید زمینه رشد و پرورش شیوه‌های تفکر و خلاقیت را در فراگیران فراهم آورند. خلاقیت هوش مصنوعی به خلاقیت انسانی وابسته است و نمی‌تواند عملکردی مستقل داشته باشد، اما استفاده نادرست از آن ممکن است به وابستگی بیش از حد دانشجویان منجر شود. این فناوری نمی‌تواند جایگزین تفکر خلاقانه و تحلیل انسانی شود. دانشجویان باید از هوش مصنوعی به عنوان یک ابزار کمکی استفاده کنند، نه جایگزینی برای تلاش‌های خود. امروزه این نگرانی وجود دارد که آیا هوش مصنوعی برای دانشجویان سکوی پرتاب است یا عاملی که به آن وابسته شوند.

محسن محسنی

هیئت علمی دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ دانشگاه صنعتی امیرکبیر

واژه‌های کلیدی:

باتری لیتیومی،
الکترولیت‌های پلیمری،
رسانای تک‌یون،
عدد انتقال یون،
رسانایی یونی

مروری بر کاربرد الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک یون در باتری‌های لیتیومی

مهرناز خسروی نژاد، مارال قهرمانی*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه فرایندهای پلیمریزاسیون

چکیده ...

باتری‌های لیتیومی به‌عنوان یکی از پیشرفته‌ترین باتری‌های قابل شارژ امروزه در کاربردهای مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرند. الکترولیت به‌عنوان یکی از اجزای اصلی باتری لیتیومی به انواع مختلفی مانند الکترولیت مایع، جامد و الکترولیت پلیمری تقسیم می‌شود. الکترولیت‌های پلیمری در نقش یکی از اجزای اصلی این باتری‌ها، جایگزین مناسبی برای برطرف کردن مشکلات ایمنی الکترولیت‌های مایع هستند. در نتیجه، با استفاده از الکترولیت‌های پلیمری طول عمر باتری افزایش می‌یابد. اگرچه این الکترولیت‌ها دارای نقاط ضعفی مانند عدد انتقال یون لیتیوم و رسانایی یونی پائین و سازگاری ضعیف با الکترودها هستند. یکی از راهکارها به‌منظور حل چالش‌های ذکرشده، استفاده از الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون است. الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون، از ستون فقرات پلیمری با شاخه‌های جانبی حاوی گروه‌های عاملی آنیونی تشکیل شده که حرکت آزاد یون لیتیوم را تسهیل می‌کند. الکترولیت‌های رسانای تک‌یون را به انواع مختلفی مانند مواد بر پایه سولفونیل‌ایمید، کربوکسیلات، سولفونات، بور و پلی‌یورتان می‌توان تقسیم‌بندی کرد. استفاده از این الکترولیت‌ها به‌عنوان روش موثر و مطلوب برای افزایش طول عمر باتری‌ها در نظر گرفته می‌شود. با توجه به اهمیت این موضوع، در این تحقیق مروری بر الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون مورد استفاده در نسل‌های بعدی باتری‌های لیتیومی انجام خواهد شد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

maral.ghahramani@modares.ac.ir

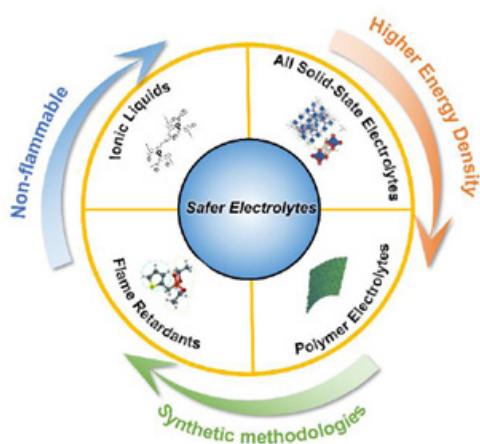
۱ مقدمه

الکترونیکی (Electronic Separator) الکترودهای مثبت و منفی عمل می‌کنند [۶]. الکترولیت‌های جامد (Solid Electrolytes) به دو دسته الکترولیت‌های سرامیکی (Ceramic Electrolytes) و پلیمری (Polymer Electrolytes) تقسیم‌بندی می‌شوند. الکترولیت‌های سرامیکی دارای مدول مکانیکی (Mechanical Moduli) بالایی هستند و می‌توانند رشد دندریت (رسوب یون لیتیوم بر سطح الکتروود به صورت زنجیره وار) را سرکوب و رسانایی یونی (Ionic Conductivities) را افزایش دهند. دندریت که موجب ایجاد اتصال کوتاه بین آند و کاتد می‌شود. علاوه بر این، بیشتر سرامیک‌ها رسانای تک‌یون (Single Ion Conductors) هستند. با این حال، ترک‌خوردگی، مقاومت‌های بین سطحی، پایداری در برابر لیتیوم و عدم پردازش‌پذیری، استفاده از الکترولیت‌های سرامیکی را محدود می‌کند. الکترولیت‌های پلیمری انعطاف‌پذیر هستند و می‌توانند تغییرات حجمی را در خود جای داده، از ترک خوردن جلوگیری کرده و پایداری بیشتری در برابر فلز لیتیوم دارند. استفاده از الکترولیت‌های مایع، هدایت یونی را بهبود می‌بخشد، اما حلال‌های آلی که در ساختار این مواد موجود است، باعث تشکیل دندریت در سطح مشترک الکترولیت و الکترودها، و در نتیجه ایجاد اتصال کوتاه و مسائل ایمنی جدی مانند نشت حلال، انفجار و اشتعال‌پذیری در باتری می‌شوند. بنابراین، یافتن الکترولیت‌های پایدارتر و ایمن‌تر برای دستیابی به عملکرد بهتر باتری‌های لیتیومی بسیار مهم است (شکل ۲).

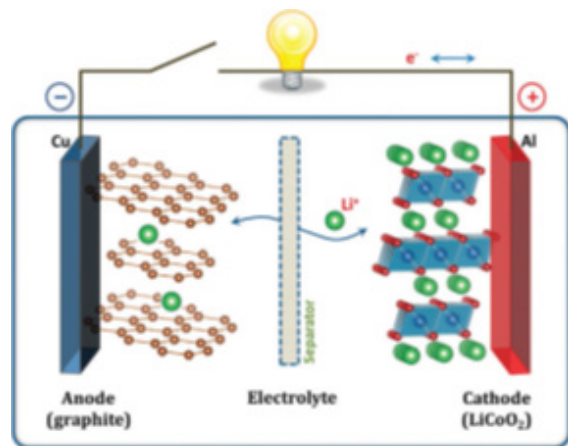
الکترولیت‌های پلیمری با برطرف کردن مشکلات ایمنی الکترولیت‌های مایع، باعث جلوگیری از آتش‌سوزی و نشت حلال می‌شوند. همچنین از تشکیل دندریت در سطح مشترک الکترولیت و الکترودها نیز جلوگیری می‌کنند، در نتیجه اتصال

امروزه پیشرفت فناوری، موجب افزایش رونق بازار ذخیره‌سازهای انرژی شده است. باتری‌های یون لیتیوم (LIBs) (Lithium-Ion Batteries) به دلیل انرژی ویژه، چگالی انرژی بالا، خواص الکتروشیمیایی خوب، ولتاژ بالا، عمر چرخه پرشدن و تخلیه طولانی (Cycle Life)، پایداری طولانی و سازگاری با محیط زیست، به طور گسترده در کاربردهایی مانند دستگاه‌های الکترونیکی قابل حمل، شبکه‌های هوشمند و وسایل نقلیه الکتریکی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱]. پیش‌بینی می‌شود که تا سال ۲۰۲۵ بازار جهانی باتری‌های قابل پرشدن به ۲۵۰ میلیارد دلار در سال برسد [۲]. باتری لیتیومی از آند (Anode) [۳] (الکتروود منفی) و کاتد (Cathode) [۴] (الکتروود مثبت) تشکیل شده است که درون الکترولیت (Electrolyte) حاوی یون‌های لیتیوم قرار می‌گیرند. در هر دو سمت الکتروود باتری لیتیومی، جمع‌کننده جریانی قرار دارد که وظیفه آن جمع‌کردن و انتقال الکترون به سمت مدار جریان است [۵]. مطابق شکل ۱ الکترودها توسط جداکننده پلیمری از یکدیگر جدا شده‌اند که این امر تسهیل‌کننده حرکت یون‌های لیتیوم بر خلاف جهت حرکت الکترون‌ها بین دو الکتروود است [۶].

الکترولیت یکی از اجزای اصلی باتری‌های لیتیومی است و ترکیب آن ارتباط نزدیکی با عملکرد الکتروشیمیایی باتری‌های ثانویه دارد [۷]. الکترولیت باتری لیتیوم یونی عمدتاً از حلال‌ها، مواد افزودنی و نمک‌های لیتیومی تشکیل شده است. الکترولیت‌ها را می‌توان به دو دسته الکترولیت‌های مایع و جامد تقسیم‌بندی کرد. الکترولیت‌های معمولی برای باتری‌های لیتیومی تجاری، مایعات یا ژلهایی هستند که هم به عنوان محل ذخیره‌سازی (Storage Reservoir) و هم به عنوان جداکننده



شکل ۲ رویکردها برای طراحی الکترولیت‌های ایمن [۸].



شکل ۱ فرایند پرشدن و تخلیه باتری لیتیومی [۶].

که در آن گرادیان غلظت $\frac{\partial c_{Li}^+}{\partial x}$ وابسته به چگالی جریان (I)، عدد انتقال یون لیتیم (t_{Li}^+)، ضریب انتشار یون لیتیم (D_{Li}^+) و F ثابت فارادی است. سپس، t_{Li}^+ با استفاده از (معادله ۲) [۱۵] محاسبه می‌شود، که در آن R_0 مقاومت اندازه‌گیری شده قبل از اعمال پتانسیل (ΔV) ، I_0 جریان اولیه اندازه‌گیری شده در ابتدای قطبش و I_{SS} و R_{SS} جریان حالت پایدار و مقاومت حالت پایدار هستند که به ترتیب پس از پلازیزه شدن اندازه‌گیری می‌شوند.

$$t_{Li}^+ = \frac{I_{SS}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{SS} R_{SS})} \quad (2)$$

این در حالی است که رسانایی یونی (Ionic Conductivity) (σ) الکترولیت‌ها با استفاده از معادله ۳ محاسبه می‌شود [۱].

$$\sigma = \frac{L}{R_b S} \quad (3)$$

در این معادله R_b مقاومت توده (Ω)، L و S به ترتیب ضخامت (cm) و مساحت (cm^2) غشاها هستند. در عمل، راهبردها برای افزایش عدد انتقال یون، اغلب منجر به رسانایی یونی کم می‌شود و بالعکس، در اصل بین این دو عامل رابطه‌ی داد و ستد (Trade-Off) برقرار است (شکل ۴) [۱۶]. عدد انتقال یون لیتیم (t_{Li}^+) نقش مهمی در پر شدن و تخلیه باتری‌های یون لیتیم ایفا می‌کند و افزایش آن می‌تواند قطبش غلظت را کاهش، واکنش‌های جانبی نامطلوب آنیون‌ها روی الکترودها را سرکوب و در نتیجه عملکرد باتری را در کاربرد عملی افزایش دهد.

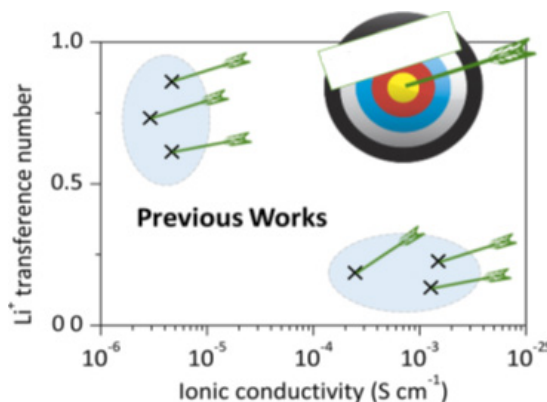
مواد الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون از ستون فقرات پلیمری تشکیل شده که دارای گروه‌های جانبی آنیونی با پیوند کووالانسی همراه با یون‌های ضدلیتیوم بدون حرکتی هستند که مسئولیت تحرک کاتیون را دارند. مقایسه‌ای بین عملکرد

کوتاه در باتری رخ نمی‌دهد [۹]. اما بر خلاف الکترولیت‌های مایع، الکترولیت‌های جامد هدایت یونی کمتری دارند. به‌منظور افزایش هدایت یون در الکترولیت‌های پلیمری، الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون، به‌عنوان راهکار و ضرورتی برای توسعه باتری‌های لیتیومی نسل بعدی معرفی می‌شوند. الکترولیت‌های پلیمری استاندارد از پلیمر پایه مانند پلی‌اتیلن اکسید (PEO) و نمک لیتیم حل‌شده در آن تشکیل شده‌اند [۱۰]. الکترولیت‌های پلیمری دارای هدایت یون و عدد انتقال لیتیم پائین هستند [۱۱]. این گروه از الکترولیت‌ها را می‌توان به چهار گروه تقسیم‌بندی کرد: (۱) الکترولیت‌های پلیمری جامد- (Solid Polymer Electrolytes) (SPEs)، (۲) الکترولیت‌های پلیمری ژل (Gel Polymer Electrolytes) (GPEs)، (۳) الکترولیت‌های نرم‌شده با استفاده از نرم‌کننده (Plasticized Polymer Electrolytes) (PPEs)، (۴) الکترولیت‌های پلیمری مرکب (Composite Polymer Electrolytes) (CPEs) [۱۲]. الکترولیت‌های جامد پلیمری تا سال ۲۰۲۹ نقش کلیدی در بازار باتری‌های جامد خواهند داشت [۱۳]. در طراحی این الکترولیت‌ها، چگالی انرژی بالا، ذخیره انرژی با عملکرد بالا همراه با طول عمر طولانی، قابلیت شارژ سریع، طیف گسترده‌ای از دمای کاری، ایمنی خوب و هزینه کم برای محدوده شرایط کاری، مورد اهمیت است (شکل ۳) [۱۴].

۲ الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون

در الکترولیت مایع حاوی دو یون (Dual-ion Liquid Electrolytes)، آنیون و کاتیون در جهت مخالف در میدان الکتریکی حرکت می‌کنند که منجر به تشکیل گرادیان غلظت در درون باتری می‌شود (معادله ۱) [۱۵].

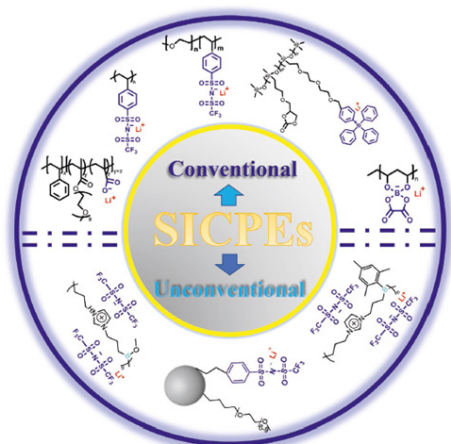
$$\frac{\partial c_{Li}^+}{\partial x} \{x = 0, t > 0\} = \frac{I(1 - t_{Li}^+)}{FD_{Li}^+} \quad (1)$$



شکل ۴ رابطه‌ی داد و ستد بین عدد انتقال لیتیم و رسانایی یونی [۱۶].



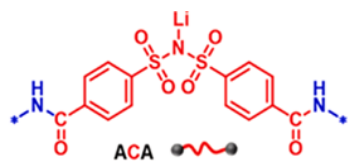
شکل ۳ تصویری از الزامات آینده باتری‌های لیتیم فلزی پیشرفته [۱۴].



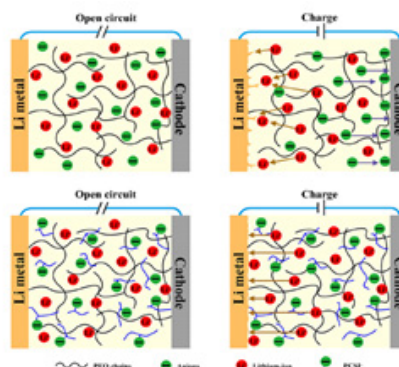
شکل ۶ ساختارهای شیمیایی الکترولیت پلیمری رسانای تک‌یون [۱۸].

ایمید اغلب رسانایی لیتیوم بالایی را به دلیل هماهنگی ضعیف بین آنیون‌های حجیم و یون‌های لیتیوم نشان می‌دهند. این الکترولیت‌ها اغلب رسانایی یونی رضایت‌بخش $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ یا عدد انتقال یون لیتیوم $0.93 <$ را نشان می‌دهند. بنابراین، برای بهبود عملکرد باتری، توسعه SPE‌های جدید که همزمان عدد انتقال لیتیوم و رسانایی یونی بالاتری ارائه می‌دهند، تلاش‌های بسیاری صورت گرفته است (شکل ۷).

در همین راستا، لوکا و همکاران [۱۶]، الکترولیت‌های پلیمری جدید با کوپلیمر شدن رادیکالی ساده یک‌مرحله‌ای لیتیوم ۱- [۳- (متاکریلویلوکسی) - پروپیل سولفونیل] - اتیلن (تری فلئورومتیل سولفونیل) ایمید (LiMTFSI) با پلی (اتیلن گلیکول) متیل اتر متاکریلات (PEGM) و پلی (اتیلن گلیکول) متیل اتر دی متاکریلات دو عاملی (PEGDM)، در حضور پروپیلن کربنات (PC) به عنوان نرم‌کننده تهیه کردند. این نوع الکترولیت‌ها به دلیل وجود PC معمولاً به عنوان الکترولیت ژل پلیمری تعریف می‌شوند. مقدار هدایت یون به دست آمده در 25°C برای الکترولیت پلیمری رسانای تک‌یون (SICPE) بیشتر از $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ بود. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که افزودن PC به طور قابل توجهی تحرک یون لیتیوم را در ماتریس پلیمری افزایش می‌دهد. بنابراین، یکی از اشکالات عمده



شکل ۷ ساختار شیمیایی الکترولیت پلیمری بیس (۴-کربونیل بنزن سولفونیل ایمید) گرفت شده با سیلوکسان رسانای تک‌یون [۱۹].



شکل ۵ نمای از سلول‌های باتری لیتیومی که با الف و ب) الکترولیت‌های پلیمری جامد رسانای دو یونی ج و د) الکترولیت‌های پلیمری جامد تک‌یون رسانا لیتیوم در الف و ج) مدار باز و ب و د) مدار بسته می‌کنند [۱۷].

سلول‌های باتری لیتیومی در حضور الکترولیت با قابلیت انتقال دو یون و تک‌یون در شکل ۵ شرح داده شده است [۱۷]. با افزایش عدد انتقال یون در باتری‌های لیتیومی، معمولاً به دلیل کاهش تحرک زنجیره پلیمر، ضریب هدایت یون آن کاهش می‌یابد. محققان به منظور بهبود عملکرد الکترولیت‌هایی با قابلیت انتقال تک‌یون و نزدیک کردن آن به محدوده ایده آل (شکل ۴)، به دنبال افزایش همزمان ضریب هدایت یون و عدد انتقال یون در الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون هستند [۱۸]. در مقایسه با آنیون‌های رایج از جمله SO_4^{2-} ، PO_4^{3-} و غیره، آنیون‌های نوع مایع یونی دارای قدرت جفت شدن و سد انرژی تفکیک کمتری با یون‌های لیتیوم هستند. علاوه بر این، برخی از رویکردهای دیگر، مانند پیوند آنیون‌های آلی بر روی اجزای معدنی برای تشکیل مواد معدنی آلی هیبریدی، استفاده از گیرنده‌های آنیون برای سرکوب تحرک آنیون‌ها از طریق فعل و انفعالات اسید و باز لوئیس، نیز گزارش شده است که به سنتز الکترولیت پلیمری رسانای تک‌یون (Single Ion Conducting Polymer Electrolytes (SICPE)) با اعداد انتقال یون لیتیوم بالا یعنی SICPE‌های غیر متعارف کمک می‌کند (شکل ۶). در همین راستا در ادامه، به بررسی انواع مختلف الکترولیت‌های رسانای تک‌یون بر پایه سولفونیل ایمید، کربوکسیلات، سولفونات، بور و پلی‌یورتان پرداخته خواهد شد.

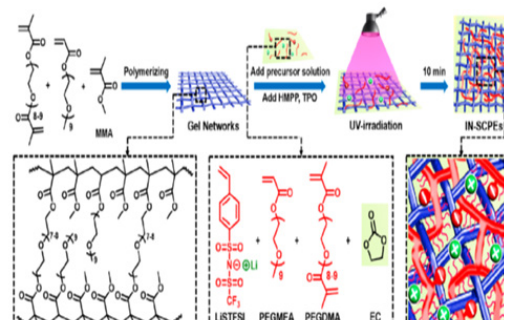
۲-۱ الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون بر پایه سولفونیل ایمید

اخیراً الکترولیت‌های پلیمری جامد رسانای تک‌یون بر پایه پلیمرهای اکریلات، بورات، سولفونات و سولفونیل-ایمید مورد بررسی قرار گرفته‌اند. الکترولیت‌های پلیمری بر پایه سولفونیل

SICPE و IN-SICPE پتانسیل واکنش اکسایش بالایی را نشان دادند و IN-SICPE از نظر الکتروشیمیایی پایدارتر از SICPE بود (۵/۳ ولت در برابر ۴/۷ ولت). در IN-SICPE، t_{Li}^+ برابر با ۰/۹۰ که بسیار بالاتر از الکترولیت‌های دویونی است (>۰/۵)، مشاهده شد. چنین مقدار t_{Li}^+ بالایی به تثبیت آنیون‌ها در ساختار متقابل IN-SICPE نسبت داده شد. گوانگمی و همکاران [۲۰] غشای الکترولیت پلیمری متقاطع از رسانای تک‌یون لیتیوم (SLIC-PEM) با هدایت یونی و انعطاف‌پذیری بالا را گزارش کردند. این SLIC-PEM متشکل از لیتیوم ۴-استایرن سولفونیل (تری فلئورومتیل سولفونیل) ایمید (PLiSTFSI)، PEGM و PEGDMA و EC با پلیمر شدن رادیکال آزاد، سنتز شد. رسانایی یونی SLIC-PEM، کاملاً با نسبت جرم LiSTFSI یا کسری از PLiSTFSI همبستگی دارد و با افزایش محتوای PLiSTFSI در 30°C به حداکثر $1/8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ در ۱۵٪ وزنی افزایش می‌یابد و سپس با افزایش بیشتر کسر PLiSTFSI کاهش می‌یابد. یعنی زمانی که محتوای PLiSTFSI کمتر از ۱۵ درصد وزنی باشد، یون‌های لیتیوم تمایل به تفکیک دارند و تفکیک به افزایش رسانایی یونی کمک می‌کند. در حالی که با محتوای PLiSTFSI بالای ۱۵٪ وزنی، تشکیل خوشه‌های یونی منجر به کاهش هدایت یونی می‌شود. علاوه بر این، حضور EC به‌عنوان نرم‌کننده برای دستیابی به هدایت یونی بالا در SLIC-PEM ضروری است. SLIC-PEM سنتز شده در غیاب EC دارای رسانایی یونی ضعیف در حدود $9/85 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ بود. یکی دیگر از ویژگی‌های حیاتی برای الکترولیت‌های به‌کاررفته در LIBها، پایداری الکتروشیمیایی است. هیچ قله جریان آندی آشکاری تا ۴/۸ V برای SLIC-PEM وجود ندارد که نشان‌دهنده پایداری الکتروشیمیایی عالی SLIC-PEM در ولتاژ بالا باشد. داندان و همکاران [۲۱] مجموعه‌ای از الکترولیت‌های پلیمری رسانای تک‌یونی بر اساس پلی‌امید، پلی (آریلین اتر) و پلی‌امید سنتز کردند که اکثر آنها محلول در آب بودند. این الکترولیت از پیوند زنجیره جانبی لیتیوم ۴-آمینو بنز سولفونیل (تری فلئوروسولفونیل) ایمید (LiATFSI) (برای بی‌حرکت کردن آنیون‌ها) به پلیمر متناوب پلی (اتیلن-مالئیک انیدرید) (PEMA) سنتز شدند. اگرچه زنجیره اصلی این پلیمر آب‌گریز بود، زنجیره‌های جانبی قطبی متراکم باعث می‌شوند که پلیمر پیوندی مستعد انحلال در آب باشد. در واقع، حلالیت پلیمر لیتیوم دار شده را می‌توان با تنظیم نسبت گروه‌های قطبی/گروه‌های غیرقطبی تنظیم کرد. سپس PSMA-g-LiATFSI پلی (استایرن-کو-مالئیک انیدرید) با پلی (وینیلیدین فلئوراید) (PVDF) مخلوط شد تا غشای الکترولیت پلیمری رسانای تک‌یونی آماده

الکترولیت‌های رسانای تک‌یونی را برطرف می‌کند. شبکه‌های پلیمری در هم تنیده Interpenetrating Polymer Networks (IPNs) به‌دلیل ساختار سه‌بعدی در هم تنیده به‌طور گسترده برای افزایش استحکام مکانیکی الکترولیت‌های پلیمری استفاده شده است. علاوه بر این، IPNها می‌توانند بلورینگی ماتریس پلیمری را با شکستن آرایش نظم‌دهنده زنجیره پلیمری کاهش داده، بنابراین هدایت یونی را در ناحیه فاز آمورف افزایش می‌دهند. با الهام از این الگو، تینایون و همکاران [۱۱]، IPN جدیدی از الکترولیت‌های پلیمری رسانای تک‌یونی Interpenetrating Networks of Single-ion Conductive Polymer Electrolytes (IN-SICPE) با رسانایی یونی و استحکام مکانیکی بالا را معرفی کردند. IN-SICPEهای سنتز شده از پلی (متیل متاکریلات-کو-پلی (اتیلن گلاکول) متیل اتر اکریلات-کو-پلی (اتیلن گلاکول) دی متاکریلات) (PMMA-PEGDMA-co-PEGMEA-co-PEGDMA) آماده شده و مبتنی بر شبکه‌های ژل و پلیمرهای متقاطع پخت‌شده با نور فرابنفش از لیتیوم ۴-استایرن سولفونیل (تری فلئورومتیل سولفونیل) ایمید (LiSTFSI)، پلی (اتیلن گلاکول) متیل اتر اکریلات (PEGDMEA) و پلی (اتیلن گلاکول) دی متاکریلات (MA LiSTFSI) در حضور اتیلن کربنات (EC) تشکیل شده بودند (شکل ۸). در IN-SICPEهای سنتز شده، بخش پلیمری شده LiSTFSI رسانایی یون لیتیوم منفرد را تضمین و بخش PEGDMA تشکیل متقاطع شبکه پلیمری متصل برای افزایش استحکام مکانیکی شرکت می‌کند. به‌عنوان نرم‌کننده مولکولی کوچک با ثابت دی‌الکتریک بالاتر، EC تفکیک Li^+ را تا حد زیادی بهبود بخشیده و به سنتز IN-SICPE با رسانایی یونی در دمای بالاتر اتاق کمک می‌کند.

پایداری الکتروشیمیایی توسط ولتامتری روبشی خطی (Linear Sweep Voltammetry) (LSV) با استفاده از باتری SS/Li آزمایش شد که در آن SS نشان‌دهنده فولاد ضدزنگ است.



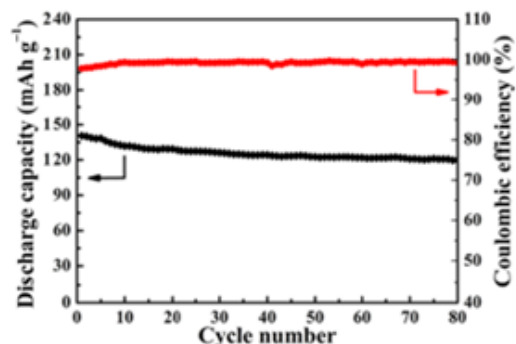
شکل ۸. نمای از سنتز IN-SICPEs [۱۱].

حسب درجه بلورینگی بالاتر تعیین می‌شود، در حالی که در دمای بالاتر از دمای ذوب، به مقدار لیتیوم قابل دسترس بستگی دارد. با این وجود، یون‌های بیش از حد لیتیوم مستعد تشکیل جفت‌های یونی هستند که برای انتقال لیتیوم از طریق حرکت قطعه‌های زنجیره‌های PEO مضر هستند. عدد انتقال لیتیوم این نمونه حدود 0.84 محاسبه شد. سلول Li/PEO-LiPCSI/LiFe-PO₄ ظرفیت تخلیه اولیه حدود 141 mAh g^{-1} (با توجه به LiFePO₄) داشت، در حالی که پس از گذشت ۸۰ چرخه، ظرفیت به حدود 1120 mAh g^{-1} رسید (شکل ۱۰).

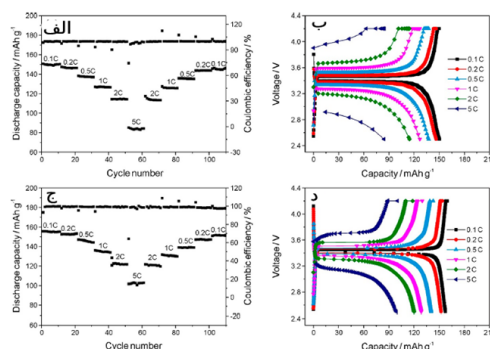
در جدول ۱ خلاصه‌ای از تحقیقاتی که در زمینه الکترولیت‌های رسانای تک‌یون بر پایه سولفونیل‌ایمید انجام شده، ارائه شده است.

۲-۲ الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون دارای گروه کربوکسیلات

پلیمرهای دارای گروه کربوکسیلات به دلیل در دسترس بودن، به‌عنوان پلیمر دارای گروه آنیون و با قابلیت انتقال تک‌یون لیتیوم در باتری لیتیومی مورد توجه قرار گرفته‌اند. در همین راستا، رولاند و همکارانش [۲۸] الکترولیت کوپلیمر جامد متشکل از کوپلیمر قطعه‌ای پلی(لیتیوم متاکریلات-کو-الیگواتیلن گلایکول متاکریلات) (P(MALi-co-OEGMA)) را سنتز کردند (شکل ۱۱ الف). رسانایی یونی پلیمر به‌دست‌آمده در دمای محیط ($10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ در 20°C) به دلیل جفت شدن یونی قوی یون لیتیوم با کربوکسیلات بسیار کم بود. در عین حال، رسانایی یونی عالی تا 0.02 mS cm^{-1} در دمای اتاق و عدد انتقال یون 0.84 را نشان داد. علاوه بر این، ساختار تک‌یون بر پایه زنجیره اصلی پلی‌آنیونی، اعداد انتقال بالا، نزدیک به واحد را فراهم کرد. الکترولیت تهیه‌شده پنجره پایداری الکتروشیمیایی گسترده تا 4.5 V را ایجاد و باعث ایجاد رابط‌های



شکل ۱۰ رفتار چرخه‌پذیری سلول Li/PEO-LiPCSI/LiFePO₄ در سرعت جریان 0.1 C [۲۷].



شکل ۹ عملکرد سرعت پذیری (الف) باتری ثانویه لیتیوم فلزی رسانای تک‌یونی (ب) باتری ثانویه لیتیوم فلزی رسانای دو یونی و منحنی‌های پرشدن/تخلیه مربوطه (ب) باتری ثانویه لیتیوم فلزی رسانای تک‌یونی (د) باتری ثانویه لیتیوم فلزی رسانای دو یونی [۲۱].

شود. عدد انتقال یون برای این الکترولیت حدود 0.93 محاسبه شد. شکل ۹ عملکرد باتری‌های ثانویه لیتیوم فلزی را در نرخ سرعت‌های مختلف به ترتیب با الکترولیت پلیمری رسانای تک‌یونی و الکترولیت رسانای دو یونی مقایسه می‌کند. ظرفیت تخلیه باتری لیتیومی رسانای تک‌یونی در (شکل ۹ الف) به ترتیب، 150 mAh g^{-1} در 0.1 C ، 137 mAh g^{-1} در 0.5 C و 1127 g در نرخ سرعت 1 C محاسبه شد. شکل ۹ بود محدوده ولتاژ باتری لیتیومی رسانای تک‌یونی و باتری لیتیومی رسانای دو یونی را به‌طور جداگانه نشان می‌دهند. واضح است که شکاف ولتاژ (افت اهمی) بین منحنی‌های پرشدن و تخلیه باتری لیتیومی رسانای تک‌یونی بزرگ‌تر از باتری لیتیومی رسانای دو یونی با همان نرخ سرعت جریان است. چگالی بار آنیونی هادی یون لیتیوم (آنیون متصل به زنجیره پلیمر)، تأثیر فوق‌العاده‌ای بر تفکیک لیتیوم می‌گذارد. هرچه چگالی بار منفی بیشتر باشد، جداسازی Li^+ از نمک لیتیوم سخت‌تر است. بنابراین برای دستیابی به درجه بالایی از تفکیک لیتیوم، کاملاً ضروری است که بارهای منفی هادی یون لیتیوم پراکنده شوند. برای مثال، گروه بیس (تری فلوروئورومتان سولفونیل)‌ایمید ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(-)\text{SO}_2\text{CF}_3$)، به لطف فلوروآلکان (Fluoroalkane) قوی الکترون‌کشنده، جابه‌جایی بار منفی بهتری را نشان می‌دهد. با توجه به این موضوع، هانگیان و همکاران [۱۷] سنتز لیتیوم پلی(سیانو) (۴-استایرن سولفونیل)‌ایمید (LiPCSI) را پیشنهاد کردند.

غشاهای خودایستا الکترولیت‌های پلیمری رسانای تک‌یون با ریخته‌گری PEO و LiPCSI با نسبت‌های مختلف EO/Li^+ ساخته شدند. برای الکترولیت پلیمری رسانای تک‌یون، رسانایی یونی در زیر دمای ذوب، عموماً با حرکت قطعه‌ای پلیمر بر

جدول ۱ خلاصه‌ای از ساختار شیمیایی و خواص رسانایی الکترولیت‌های پلیمری رسانای تک‌یون بر پایه سولفونیل‌ایمید.

مرجع	عدد انتقال یون	عدد رسانایی	ساختار شیمیایی
[۲۲]	۰/۹۳	$4/1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	پلی (بیس-۴- هیدروکسی بنزن) اتر- آلت- بیس (۴- فلورین بنزن سولفونیل) ایمید اتر لیتیوم دار شده
[۲۲]	۰/۹۰	$1/1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	پلی (بیس-۴- آمینو بنزن) اتر- آلت- بیس (۴- کربوکسیل بنزن سولفونیل) ایمید آمید لیتیوم دار شده
[۲۳]	۰/۸۶	$6/61 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$	لیتیوم ۴،۴ دی فلورو بنزن سولفونیل ایمید کوپلیمریزه شده با اتیلن گلاکول
[۲۴]	۰/۹۱	$1/35 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	پلی (۴-استایرن سولفونیل) (تری فلورو متیل (S- تری فلورو متیل سولفونیل ایمینو) سولفونیل) ایمید
[۲۵]	۰/۸۳	$2/3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$	کوپلیمر پلی (اتیلن گلاکول) متیل اتر متاکریلات- b- پلی لیتیوم ۱- [۳- (متاکریلویکسی) پروپیل سولفونیل]- ۱- (تری فلورو متیل سولفونیل) ایمید
[۲۶]	۰/۹۵	$7/8 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$	ژل پلیمر الکترولیت رسانای تک یون پلی (آریل اتر کتون)
[۲۷]	۰/۸۵	$1/3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$	کوپلیمر بلوکی پلی (استایرن تری فلورو متان سولفونیل ایمید لیتیوم) - پلی (اتیلن اکساید)

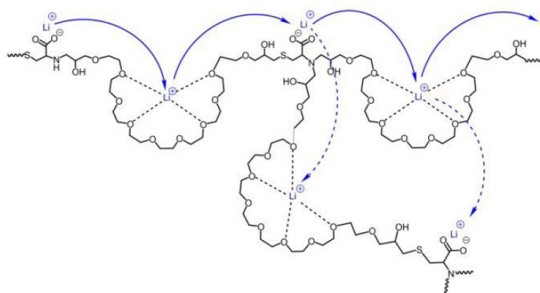
را نشان دادند.

پایدار در الکترودها شد.

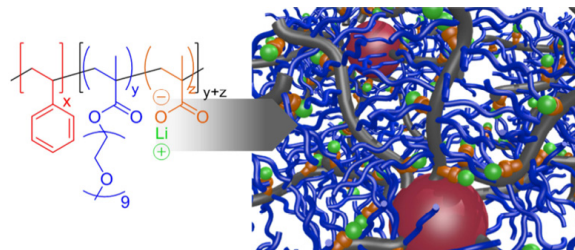
۲-۳ الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون دارای گروه سولفونات

اتصال آنیون‌های معمولی مانند SO_4^{2-} ، PO_4^{3-} و غیره به ستون فقرات پلیمری روش مرسوم برای افزایش عدد انتقال یون ترکیبات پلیمری است. در مقایسه با گروه‌های کربوکسیلات، آنیون‌های سولفونات عموماً قدرت جفت‌شدن کمتری با یون‌های لیتیوم نشان می‌دهند و بسیاری از مطالعات به توسعه الکترولیت‌های رسانای تک یون مبتنی بر سولفونات اختصاص داده شده‌اند. دو و همکارانش [۳۰] مجموعه‌ای از الکترولیت‌های رسانای تک‌یون را با ذوب الیگومرهای PEG و واکنش با نمک سدیم دی متیل ۵- سولفو ایزوفتالات سنتز کردند. نتایج نشان داد که هدایت یونی به‌طور قابل توجهی با افزایش طول

زانگ و همکاران [۲۹] نوعی الکترولیت حاوی لیتیوم کربوکسیلات و بخش‌های PEG در ساختار پرشاخه ایجاد کردند (شکل ۱۱ ب). بخش‌های بلوری PEG به میزان زیادی مانع از حمل لیتیوم می‌شوند. معرفی ساختار پرشاخه به ستون فقرات پلیمری به‌عنوان روش موثر برای مهار بلورینگی PEG ثابت شده است. ساختار سه‌بعدی پرشاخه نامنظم منجر به درهم‌تنیدگی زنجیره‌ای کم و در نتیجه تحرک زنجیره عالی، پردازش‌پذیری خوب، دمای انتقال شیشه‌ای پایین (Tg) و درجه کم یا عدم تبلور را به همراه دارد. بنابراین، پلیمرهای پرشاخه حاوی تعداد زیادی واحد اتیلن‌اکسید پیوسته، میزبان پلیمری ایده آلی برای انتقال یون لیتیوم هستند. الکترولیت‌های به دست آمده از این روش، رسانایی یونی $1/2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ در 85°C ، عدد انتقال یون ۰/۸۶ و پایداری الکتروشیمیایی تا حدود ۴/۸ V



شکل ب



شکل الف

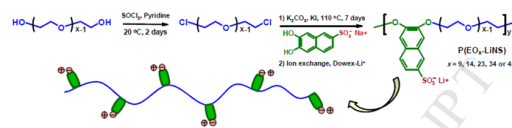
شکل ۱۱ الف) طراحی مولکولی کوپلیمر بلوک سه‌عاملی [۲۸] ب) سازوکار پرش یون در الکترولیت‌ها با قابلیت انتقال تک‌یون [۲۹].

طول قطعه PEO در بین حوزه‌های نفتالین سولفونات، بلورینگی کاهش و دمای انتقال شیشه‌ای با کاهش وزن مولکولی PEO افزایش یافت. در دمای ۸۰ و ۱۲۰ °C، رساناهای تک‌یون لیتیوم، به ترتیب به رسانایی به $1/4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ و $5/5 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ رسیدند. استفاده از کوپلیمرهای چندبلوکی با بلوک‌ها یا بخش‌های آنیونی متناوب، می‌تواند چندین ریزفاز جدا شده از هم را متصل کند و در نتیجه خواص مکانیکی بهبود یافته‌ای مانند ازدیاد طول و چقرمگی در محصول نهایی ایجاد کند. از آنجایی که آنیون سولفونات با پیوند نهایی به ساختار پلیمر تثبیت شده است، باید عدد انتقال لیتیوم آن نزدیک به واحد باشد. همان‌طور که انتظار می‌رفت، هدایت یونی تمام الکترولیت‌های پلیمری موجود با افزایش دما به دلیل افزایش تحرک، افزایش یافت. در جدول ۲ خلاصه‌ای از تحقیقاتی که در زمینه الکترولیت‌های رسانای تک‌یون بر پایه سولفونات انجام شده، ارائه شده است.

۲-۴ الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون بر پایه بور

تا به امروز، چندین ساختار شیمیایی برای تهیه الکترولیت‌های پلیمری تک‌یونی پیشنهاد و بررسی شده است. در بیشتر موارد، گروه‌های عاملی آنیونی متصل به ستون فقرات پلیمری کربوکسیلات‌ها، سولفونات‌ها، سولفونامیدها یا بورات‌های چهاروجهی هستند. بالاترین قابلیت رسانای یونی با آنیون‌هایی مانند سولفونامیدها یا بورات‌های چهاروجهی به دست می‌آیند (شکل ۱۳) [۳۷].

مانند آلومینیوم، بور دارای الکترون‌گاتیوی بسیار کمتری نسبت به گوگرد یا نیتروژن است. در نتیجه، آنیون‌های بورات تمایل بیشتری به جابه‌جایی بار دارند [۳۸]. SICPE‌های مبتنی بر بور یکی دیگر از سامانه‌های الکترولیت پلیمری هستند که به دلیل



شکل ۱۲ طراحی مولکولی و مسیر سنتز الکترولیت [۳۲].

فاصله‌دهنده‌های PEG بهبود یافته است. روندهای مشابهی با افزایش طول PEG برای یون‌های Na، Li و Cs مشاهده شد. نتایج نشان داد که انتقال یون در الکترولیت‌های رسانای تک‌یون ارتباط نزدیکی با دینامیک بخش‌های (Segmental Dynamic) زنجیره پلیمری دارد. به منظور کاهش انرژی اتصال بین آنیون لیتیوم و سولفونات، شاو و همکاران [۳۱] در مورد کوپلیمرهای سه‌بلوکی BAB بسیار رسانا با بلوک‌های A از پلی (اتیلن اکسید) یا پلی (اتیلن اکسید-کو- پروپیلن اکسید) (PEOPO) و بلوک‌های B از پلی (لیتیوم ۲،۳،۵،۶ تترا فلئورو استایرن ۴ سولفونات) (PPFSLi) گزارشی را ارائه دادند. کوپلیمرها پایداری حرارتی بالایی در اثر حضور گروه‌های الکترون‌کشنده فلئورو دارا بودند. کاهش قدرت اتصال سولفونات همچنین منجر به رسانایی خوب برای کوپلیمرهای بلوک مبتنی بر پلی‌اتر و پلی‌اتیلن اکسید شد. کوپلیمرهای بلوکی مبتنی بر پلی‌اتیلن اکسید با نسبت $[EO]:[Li] = [18]:[1]$ رسانایی در حدود $1/4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ در ۶۰ °C نشان دادند.

بعدها پاتریک و همکاران [۳۲]، همان گروه شیمیایی را روی بخش سولفونات مبتنی بر نفتالین برای الکترولیت‌های رسانای تک‌یون متصل به PEO تهیه کردند تا جداسازی میکروفازها و اتصال متقابل فیزیکی را مورد مطالعه قرار دهند (شکل ۱۲). با این حال، با برهم‌کنش قوی π - π ، ترکیب واحدهای نفتالین را افزایش و در نتیجه به‌طور قابل‌توجهی مقدار T_g پلیمرهای تهیه‌شده را افزایش داد. به دلیل افزایش هماهنگی یونی و کاهش

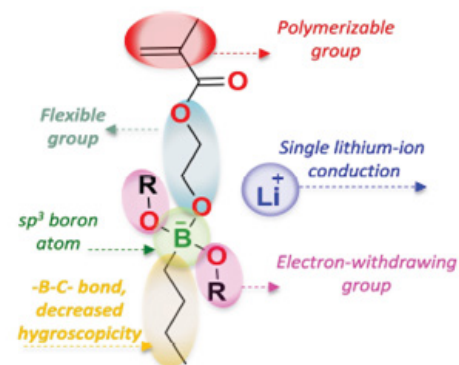
جدول ۲ خلاصه‌ای از ساختار شیمیایی و خواص رسانایی الکترولیت‌های پلیمری رسانای تک‌یون بر پایه سولفونات.

مرجع	عدد انتقال یون	عدد رسانایی	ساختار شیمیایی
[۳۳]	-	$2/3 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$	چارچوب‌های آلی-فلزی رسانای لیتیوم یونی
[۳۴]	۰/۹۳	$1/1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	الکترولیت‌های پلیمری تک‌یون قابل‌کشش بر پایه لیتیوم پلوئورونیک و ۲-اکریل آمیدو - ۲-متیل پروپان سولفونیک
[۳۵]	۰/۵۲	$2/52 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	غشای الکترولیت پلیمری رسانای تک‌یون لیتیوم مبتنی بر یک غشای نانوالیافی الکترورسی‌شده با لیتیوم سولفونته شده پلی‌اتر کتون
[۳۶]	۰/۹۳	$5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	الکترولیت پلیمری رسانای تک‌یون بر پایه کوپلیمر تصادفی پلی (وینیلیدن فلئوراید)

قطعات اتیلن اکسید، رسانایی و ثابت دی‌الکتریک بالاتری را در مقایسه با SICPE‌های سولفونات مبتنی بر PEO که قبلاً گزارش شده بود، نشان داد. با همان محتوای مولی یون‌های لیتیوم، پلیمر حاوی نمک‌های پرفلوئورو تترافنیل بورات دارای غلظت یون‌های رسانا سه‌برابر بیشتر نسبت به یون‌های غیرفلوئوردار است. در جدول ۳ خلاصه‌ای از تحقیقاتی که در زمینه الکترولیت‌های رسانای تک‌یون بر پایه بورون انجام شده، ارائه شده است.

۲-۵ الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون بر پایه پلی‌یورتان

الکترولیت‌های مبتنی بر پلی‌یورتان‌ها (PU) به دلیل انعطاف‌پذیری در طراحی ساختار، استحکام مکانیکی عالی، اصلاح آسان، پایداری حرارتی و الکتروشیمیایی بالا، مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. PU به‌طور کلی از بخش‌های نرم و سخت تشکیل شده است. بخش‌های نرم عمدتاً از پلی‌اتر، پلی‌استر و ... تشکیل شده که به نفع حرکت لیتیوم است. در حالی که قطعات سخت از دی‌ایزوسیانات‌ها، دی‌آمین‌ها تشکیل می‌شوند که استحکام مکانیکی را تضمین می‌کنند. ساختار بخش نرم و سخت منحصر به فرد، سازگاری عالی PU را با سایر ماتریس‌های پلیمری فراهم می‌کند و آن را قادر می‌سازد با اکثر ماتریس‌های پلیمری برای به‌دست‌آوردن الکترولیت‌های پلیمری ترکیب شود. علاوه بر این، پیوند هیدروژنی ایجاد شده توسط NH- در بخش‌های سخت می‌تواند برهمکنش PU با پرکننده‌های معدنی را برای تشکیل کامپوزیت‌های الکترولیت پلیمری تقویت کند، این موضوع می‌تواند رفتار انتقال یونی را بهبود بخشد و پنجره الکتروشیمیایی را گسترش دهد [۴۴]. لوکا و همکاران [۴۵]، پلی‌یورتان‌های رسانای تک‌یونی (SIPUs) مبتنی بر ایزوفورون دی‌ایزوسیانات (IPDI)، قطعه PEG و یک دی‌ال‌آنیونی عامل‌دار شده با استر (Bis-MPTFSI) با آویز گروه TFSI و یون‌های



شکل ۱۳ راهبرد طراحی برای مونومرهای لیتیوم بورات [۳۷].

کاهش برهم‌کنش یون‌های لیتیوم و پلی‌آنیون‌های بور محور، به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در سال ۲۰۱۳، فنگ و همکارانش [۳۹] سنتز و خواص الکتروشیمیایی SICPE بر پایه پلی‌وینیل الکل اگزالات بورات را مورد بررسی قرار دادند. پس از بهینه‌سازی نسبت مولی [OH]:[B] = [۰/۲]:[۱/۰۵] از طریق تنظیم نسبت مولی واکنش‌دهنده‌ها، SICPE حاصل رسانایی یونی متوسط تا $6/11 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ در دمای 25°C و پایداری الکتروشیمیایی فوق‌العاده بالا تا 7 V در مقابل Li/Li^+ نشان داد، که برای LIBها با کاتدهای ولتاژ بالا برای دستیابی به چگالی انرژی بسیار جذاب است. برای بررسی تأثیر ماهیت شیمیایی و توپولوژی پلی‌آنیون بورات بر رسانایی یون لیتیوم، کلبی و همکارانش [۳۸] سه نوع رسانای تک‌یونی مبتنی بر پلی‌سیلوکسان را با کربنات‌های حلقوی و انواع مختلف لیتیوم تترافنیل-بورات‌ها به‌عنوان زنجیر جانبی سنتز کردند. کربنات حلقوی (به جای واحدهای PEO) به دلیل ثابت دی‌الکتریک بالاتر (به‌طور معمول $60-70$ برای کربنات در مقابل کمتر از 10 برای EO در دمای اتاق) مورد استفاده قرار گرفتند. پلیمر بورات به‌دست‌آمده با

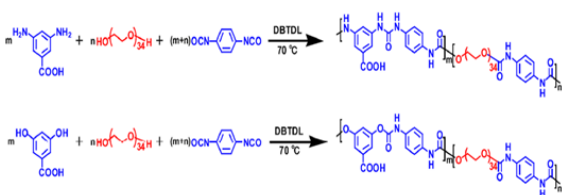
جدول ۳ خلاصه‌ای از ساختار شیمیایی و خواص رسانایی الکترولیت‌های پلیمری رسانای تک‌یون بر پایه بور.

مرجع	عدد انتقال یون	عدد رسانایی	ساختار شیمیایی
[۴۰]	۰/۸۹	$1/47 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	لیتیوم بیس (آلیل مالوناتو) بورات و پنتا اری تریتول تتراکس (۲- مرکاپتواستات)
[۴۱]	۰/۹۳	$2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	الکترولیت ژل پلیمری فلوئوردار با محوریت بور حاوی لیتیوم
[۴۲]	۰/۹۱	$4/5 \times 10^{-4} \text{ mS cm}^{-1}$	لیتیوم پلیمری تارتاریک اسید بورات و پلی (وینیلیدن فلوراید-کو-هگزافلوئورو پروپن)
[۴۳]	۰/۷۹	$2/52 \text{ mS cm}^{-1}$	الکترولیت پلیمری رسانای تک یون غیر قابل اشتعال (AEP)

ایجاد شود [۴۷]. یوکینگ و همکاران [۴۸] گروه جدیدی از SLICPEها را بر اساس PU و لیتیوم تترازولات از طریق روشی اقتصادی و ساده ایجاد کردند. نمونه‌ها با زنجیره EO طولانی‌تر، رسانایی بالاتری را به دلیل حلالیت قوی‌تر و حرکت قطعه‌ای انعطاف پذیرتر نشان می‌دهند. از طرف دیگر، بسترهای دی‌ایزوسیانات نیز تأثیر آشکاری بر رسانایی آن‌ها داشتند. الکترولیت‌های پلیمری مبتنی بر HDI، رسانایی بسیار کمتر از نمونه‌های مبتنی بر TDI و IPDI نشان داد، زیرا ماهیت نیمه‌بلوری بخش نرم برای انتقال یون نامطلوب بود. مقادیر t_{Li}^+ برای TPULi-1000، HPULi-1000 و IPULi-1000 به ترتیب ۰/۹۴، ۰/۸۳ و ۰/۸۸ محاسبه شد. نتایج نشان داد که استفاده از گسترش‌دهنده زنجیر یونی، خاصیت انتقال تک‌یون را به الکترولیت‌های پلیمری می‌بخشد. نایچی و همکاران [۴۹] الکترولیت پلیمری را به کمک PEG با وزن مولکولی‌های مختلف و با گسترش‌دهنده زنجیر نمک مونولیتیوم ۵- سولفو ایزوفتالیک اسید (5-LSIPA) واکنش دادند تا پلی‌استر پلی‌ال سولفون مبتنی بر PEG حاصل شود. الکترولیت‌های پلیمری سنتز شده به دلیل وجود گروه عاملی سولفورتری‌اکسید از قابلیت انتقال تک‌یون برخوردار بودند. رسانایی یونی الکترولیت‌های PUE برابر با $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ در 30°C گزارش شد. نایچی و همکاران [۵۰]، پلی‌یورتانی متشکل از PPDI و بسط‌دهنده‌های زنجیر ۳،۵- دی آمینوبنزوئیک اسید (DABA) و ۳،۵- دی هیدروکسی بنزوئیک اسید (DOHBA) به‌عنوان جزء سخت و PEG را به‌عنوان جزء نرم سنتز کردند (شکل ۱۴). نمونه‌هایی با محتوای نمک لیتیوم بالاتر مقادیر T_g بالاتری را در بخش نرم ($T_{g,s}$) و تفاوت کمتری را در T_g (ΔT_g) بین بخش‌های نرم و سخت) نشان دادند که نشان‌دهنده کاهش درجه جدایی فاز است.

ساختار آنیونی حجیم بنزوئیل-تری فلورومتان سولفونامید نظم حوزه سخت را مختل می‌کند، در حالی که یون‌های لیتیوم سازگاری بین بخش سخت و بخش نرم قطبی را افزایش می‌دهد. بنابراین فازهای مخلوط بیشتری در سامانه پلیمر وجود داشت. نانومجراهای تشکیل شده در حوزه‌های سخت برای انتقال یون

لیتیوم همراه ارائه کردند. SIPU طراحی شده در این تحقیق هدایت یون حدود $9/2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ نمایش داد. نایچی و همکاران [۴۶] هادی تک‌یونی پلی‌اورتان اوره (PUA) بر اساس PEO طراحی کردند و اثر دی‌ایزوسیانات‌های مختلف را بر ساختار میکروفاز، توانایی تفکیک Li^+ و رسانایی یونی بررسی کردند. به‌طور هم‌زمان، تأثیر نسبت‌های Li^+/EO و گروه‌های اورتان/ اوره بر ساختار و عملکرد هادی‌های تک‌یونی نیز مورد بررسی قرار گرفت. تمام PUAها با استفاده از لیتیوم ۲،۵- دی‌آمینو بنزن سولفونات، PEO و مقدار کمی دی‌ایزوسیانات سنتز شدند. با توجه به ساختار دی‌ایزوسیانات‌ها، یونومرها PUA-I-x و PUA-II-x کدگذاری شد. متغیر x نشان‌دهنده درصد مول لیتیوم دی‌آمینوبنزن سولفونات و ایزوسیانات تغذیه شده است. همه یونومرها به جز PUA-I-۵۰ (حاوی ۴۸/۶٪ وزنی بخش سخت) دارای دو دمای انتقال شیشه‌ای بودند که نشان‌دهنده ساختار دو فازی نمونه تهیه شده بود. پیوند هیدروژنی و نیروهای بین‌مولکولی قوی در پلی‌یورتان‌ها، عموماً به‌عنوان نیروی اولیه برای جداسازی میکروفاز در نظر گرفته می‌شوند. رفتار پیوند هیدروژنی عامل کلیدی در درک رابطه بین ریزساختار و خواص (قدرت و هدایت یونی) یونومرهای PUA است. رسانایی یونی PUA-I-30 (حاوی ۳۵/۴٪ وزنی بخش سخت) نرم‌شده همیشه بالای $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ است که می‌تواند الزامات کاربرد عملی هادی‌های یونی را برآورده کند. پتانسیل‌های اکسایش غشاهای PUA-I-30 و PUA-II-30 (حاوی ۲۷/۶٪ وزنی بخش سخت) مشابه هستند و هر دو از ۴ فراتر می‌روند، که نشان می‌دهد همه یونومرهای PUA برای مواد کاتدی سستی مانند $LiFePO_4$ مناسب هستند. انتخاب قطعه نرم یکی دیگر از عواملی است که در طراحی پلی‌یورتان باید در نظر گرفته شود، زیرا مشاهده شده است که قدرت برهمکنش بین گروه‌های موجود در ساختار پلیمر و کاتیون‌ها به‌طور مستقیم بر هدایت یونی و عدد انتقال تأثیر می‌گذارد. به‌طور معمول، وزن مولکولی کم پلیمر با قابلیت رسانای یونی برای دستیابی به رسانایی یونی بالا ترجیح داده می‌شود، زیرا این امر پویایی زنجیره را تسهیل می‌کند. بخشی از افزایش دینامیک در وزن‌های مولکولی پایین از انتهای زنجیره‌های آزادانه متحرک سرچشمه می‌گیرد. با این حال، در پلی‌یورتان‌ها، انتهای زنجیره بخش‌های نرم رسانای یونی به بخش سخت پیوند کووالانسی دارند. این امر پویایی قطعه‌ای زنجیره‌ها و در نتیجه هدایت یونی آن‌ها را محدود می‌کند. ترکیب درصد بخش نرم در ساختار پلی‌یورتان نیز بر هدایت یونی تأثیر می‌گذارد، مقدار بیشتر بخش نرم اجازه می‌دهد تا مسیرهای بیشتری برای هدایت یون در زمینه پلیمری

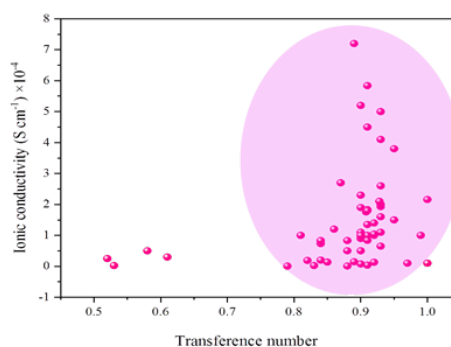


شکل ۱۴ مسیر سنتز الکترولیت پلیمری [۵۰]

انتقال یون (بیش از مقدار ۰/۸) و ضریب هدایت بالا (بیش از مقدار 10^{-4} mS/cm است) به صورت هم‌زمان است.

۵ نتیجه‌گیری

امروزه باتری‌های لیتیومی به دلیل چگالی انرژی و عمر چرخه بالا، به طور گسترده‌ای در دستگاه‌های الکترونیکی قابل حمل، وسایل نقلیه الکتریکی و سایر زمینه‌ها مورد توجه محققان قرار گرفته است. دستیابی به باتری با عملکرد مناسب، نیازمند طراحی الکترولیت‌های پلیمری است که علاوه بر مزیت‌های بشمار مانند برطرف کردن مشکلات ایمنی، انعطاف‌پذیری ذاتی، پایداری حرارتی ذاتی و استحکام مکانیکی خوب، قابلیت انتقال تک‌یون نیز داشته باشند. از میان پلیمرهای استفاده‌شده برای این کاربرد، الکترولیت‌های پلیمری دارای گروه عاملی سولفونیل ایمید، کربوکسیلات، بورات و همچنین پلی‌یورتان‌های یونی بهترین عملکرد را برای این کاربرد نشان داده‌اند. حضور گروه‌های شیمیایی یادشده در ساختار پلیمر معمولاً کاهش تحرک زنجیره و در نتیجه قابلیت هدایت یون پلیمرها را به همراه دارد. برای افزایش عملکرد باتری لیتیومی در تحقیقات آتی پیشنهاد می‌شود از الکترولیت‌های رسانای تک‌یونی استفاده شود که علاوه بر عدد انتقال یون بالا، ضریب انتقال یون بالایی را نیز نشان می‌دهند که ویژگی‌های مهمی در باتری‌ها است. این مهم با افزایش انعطاف‌پذیری زنجیره پلیمر به پلیمرهایی با دمای انتقال شیشه‌ای پائین مانند PEG امکان‌پذیر خواهد بود.



شکل ۱۵ خلاصه‌ای از مقادیر عدد انتقال یون و ضریب هدایت الکترولیت‌های پلیمری ارائه شده در مقالات مختلف.

مساعد بوده و منجر به افزایش سریع هدایت یونی می‌شوند. مقدار هدایت یونی الکترولیت پلیمری PUTA-30 (DABA/]) $[PPDI] = 3:10$) حدود $10^{-4} \times 1/1$ S cm⁻¹ در ۳۰ °C بود که نیاز کاربرد الکترولیت پلیمری رسانای تک‌یون را برآورده می‌کند. مقدار ولتاژ پایداری الکتروشیمیایی تمام نمونه‌ها از ۴/۵ V فراتر رفت، که نشان‌دهنده قابلیت استفاده از نمونه‌های PUTA در باتری‌های لیتیومی است.

در شکل ۱۵ خلاصه‌ای از مقادیر ضریب هدایت یون و عدد انتقال یون نمونه‌های پلیمری ارائه شده در مقالات بیان شده است، دستیابی به الکترولیت‌های پلیمری مطلوب برای کاربرد در باتری لیتیومی نیازمند ساخت نمونه‌هایی با میزان ضریب

مراجع

- Jamalpour S., Ghahramani M., Ghaffarian S. R., Javanbakht M., The Effect of Poly (Hydroxyl Ethyl Methacrylate) on the Performance of PVDF/P-(MMA-co-HEMA) Hybrid Gel Polymer Electrolytes for Lithium Ion Battery Application, *Polymer*, 195, 122427, 2020.
- Lingua G., Gryan P., Vlasov P. S., Verge P., Shaplov A. S., Gerbaldi C., Unique Carbonate-Based Single Ion Conducting Block Copolymers Enabling High-Voltage, All-olid-state Lithium Metal Batterie, *Macromolecules*, 54, 6911-6924, 2021.
- Lu J., Chen Z., Pan F., Cui Y., Amine K., High-Performance Anode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *Electrochemical Energy Reviews*, 1, 35-53, 2018.
- Deng D., Li-Ion Batteries: Basics, Progress, and Challenges, *Energy Science & Engineering*, 3, 385-418, 2015.
- Voelker P., Scientific T., Trace Degradation Analysis of Lithium-Ion Battery Components, *R&D Magazine*, 19, 2205315, 2014.
- Liu Y. K., Zhao C. Z., Du J., Zhang X. Q., Chen A. B., Zhang Q., Research Progresses of Liquid Electrolytes in Lithium-Ion Batteries, *Small*, 19, 2205315, 2023.
- Zhu Y. S., Wang X. J., Hou Y. Y., Gao X. W., Liu L. L., Wu Y. P., Shimizu M., A New Single-Ion Polymer Electrolyte Based on Polyvinyl Alcohol for Lithium Ion Batteries, *Electrochimica Acta*, 87, 113-118, 2013.
- Cao C., Zhong Y., Shao Z., Electrolyte Engineering for Safer Lithium-Ion Batteries, A Review, *Chinese Journal of Chemistry*, 41, 1119-1141, 2023.
- Yang Y., Li W., Zhou N., Shen J., Design and Construction of Cross-Linked PEO with the Integration of Helical Polyurethane as an Advanced All-Solid-State Polymer Electrolyte for Lithium Batteries, *Journal of Chemical Education*, 97, 3758-3765, 2020.
- Merrill L. C., Chen X. C., Zhang y., Ford H. O., Polymer-Ceramic Composite Electrolytes for Lithium Batteries: A Comparison Between the Single-Ion-Conducting Polymer Matrix and Its Counterpart, *ACS Applied Energy Materials*, 3, 8871-8881, 2020.
- Guan T., Rong Z., Cheng F., Zhang W., Chen J., UV-Cured Interpenetrating Networks of Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes for Rechargeable Lithium Metal Batteries, *ACS Applied Energy Materials*, 3, 12532-12539, 2020.
- Aziz S. B., Woo T. J., Kadir M., Ahmed H. M., A Conceptual Review on Polymer Electrolytes and Ion Transport Models, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 3, 1-17, 2018.
- <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/solid-electrolyte-market/147478/>.
- Li M., Wang C., Davey K., Li J., Li G., Zhang S., Mao J., Guo Z., Recent Progress in Electrolyte Design for Advanced Lithium Metal Batteries, *Smart Mat*, 4, 1-20, 2023.
- Krause C. H., Butzelaar A. J., Diddens D., Dong D., Théato P., Bedrov D., Hwang B. J., Winter M., Brunklaus G., Quasi-Solid Single Ion Conducting Polymer Electrolyte Membrane Containing Novel Fluorinated Poly (Arylene Ether Sulfonimide) for Lithium Metal Batteries, *Journal of Power Sources*, 484, 229267, 2021.
- Porcarelli L., Shaplov A. S., Bella F., Nair J. R., Mecereyes D., Gerbaldi C., Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes for Lithium-Metal Polymer Batteries that Operate at Ambient Temperature, *ACS Energy Letters*, 1, 678-682, 2016.
- Yuan, H., Luan J., Yang Z., Zhang J., Wu Y., Lu Z., Liu H., Single lithium-Ion Conducting Solid Polymer Electrolyte with Superior Electrochemical Stability and Interfacial Compatibility for Solid-state Lithium Metal Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7249-7256, 2020.
- Zhu J., Zhang Z., Zhao S., Westover A. S., Belharouak I., Cao P. F., Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes for Solid-State Lithium-Metal Batteries: Design, Performance, and Challenges, *Advanced Energy Materials*, 11, 2003836, 2021.
- Hu Z., Zhang Y., Fan W., Li X., Huo S., Jing X., Bao W., Zhang Y., Cheng H., Flexible, High-Temperature-Resistant, Highly Conductive, and Porous Siloxane-Based Single-Ion Conducting Electrolyte Membranes for Safe and Dendrite-Free Lithium-Metal Batteries, *Journal of Membrane Science*, 668, 121275, 2023.
- Luo G., Yuan B., Guan T., Cheng F., Zhang W., Chen J., Synthesis of Single Lithium-Ion Conducting Polymer Electrolyte Membrane for Solid-State Lithium Metal Batteries, *ACS Applied Energy Materials*, 2, 3028-3034, 2019.
- Du D., Hu X., Zeng D., Zhang Y., Sun Y., Li J., Cheng H., Water-Insoluble Side-Chain-Grafted Single Ion Conducting Polymer Electrolyte for Long-Term Stable Lithium Metal Secondary Batteries, *ACS Applied Energy Materials*, 3, 1128-1138, 2019.
- Chen Y., Ke H., Zeng D., Zhang Y., Sun Y., Cheng H., Superior Polymer Backbone with Poly (Arylene Ether) over Polyamide for Single Ion Conducting Polymer Electrolytes, *Journal of Membrane Science*, 525, 349-358, 2017.
- Chen Y., Tian Y., Li Z., Zhang N., Zeng D., Xu G., Zhang Y., Sun Y., Ke H., Cheng H., An AB Alternating Diblock Single

- Ion Conducting Polymer Electrolyte Membrane for All-Solid-State Lithium Metal Secondary Batteries, *Journal of Membrane Science*, 566, 181-189, **2018**.
24. Ma Q., Zhang H., Zhou C., Zheng L., Cheng P., Nie J., Feng W., Hu Y. S., Li H., Huang X., Chen L., Armand M., Zhou Z., Single Lithium-Ion Conducting Polymer Electrolytes Based on a Super-Delocalized Polyanion, *Angewandte Chemie International Edition*, 55, 2521-2525, **2016**.
25. Porcarelli L., Shaplov A. S., Salsamendi M., Nair J. R., Vygodskii Y. S., Mecerreyes D., Gerbaldi C., Single-Ion Block Copoly (ionic liquid)s as Electrolytes for All-Solid State Lithium Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 10350-10359, **2016**.
26. Li Z., You Y., Liang X., Wang P., Zhang Z., Du X., Liu B., Sun Z., Hu W., A Single Ion Polymer Electrolyte via Copolymerization of Lithium (4-Styrenesulfonyl)(Trifluoromethanesulfonyl) Imide and Allyl Poly (Aryl Ether Ketone) Enables Safe Lithium Ion Batteries, *Applied Surface Science*, 611, 155363, **2023**.
27. Lee J., Kim S., Kwon H., Jo S., Ryu D. Y., Choi U. H., Kim B. S., Single-Ion-Conducting Polyether Electrolytes via Orthogonal Postpolymerization Modification, *Macromolecules*, 56, 7520-7531, **2023**.
28. Rolland J., Poggi E., Vlad A., Gohy J. F., Single-Ion Diblock Copolymers for Solid-State Polymer Electrolytes, *Polymer*, 68, 344-352, **2015**.
29. Zhang M., Yu S., Mai Y., Zhang S., Zhou Y., A Single-Ion Conducting Hyperbranched Polymer as a High Performance Solid-State Electrolyte for Lithium Ion Batteries, *Chemical Communications*, 55, 6715-6718, **2019**.
30. Dou S., Zhang S., Klein R. J., Runt J., Colby R. H., Synthesis and Characterization of Poly (Ethylene Glycol)-Based Single-Ion Conductors, *Chemistry of Materials*, 18, 4288-4295, **2006**.
31. Shao Z., Jannasch P., Single Lithium-Ion Conducting Poly (Tetrafluorostyrene Sulfonate)-Polyether Block Copolymer Electrolytes, *Polymer Chemistry*, 8, 785-794, 2017.
32. Niderstedt H., Jannasch P., Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes with Alternating Ionic Mesogen-Like Moieties Interconnected by Poly (Ethylene Oxide) Segments, *Polymer*, 177, 231-240, **2019**.
33. Panda D. K., Maity K., Palukoshka A., Ibrahim F., Saha S., Li⁺ Ion-Conducting Sulfonate-Based Neutral Metal-Organic Framework, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 4619-4624, **2019**.
34. Cai Y., Wu H., Yan W., Yu Z., Ma W., Liu C., Zhang Q., Jia X., A Stretchable and Highly Conductive Sulfonic Pendant Single-Ion Polymer Electrolyte Derived from Multifunctional Tri-Block Polyether, *ACS Applied Polymer Materials*, 3, 3254-3263, **2021**.
35. He Y., Wang J., Zhang Y., Huo S., Zeng D., Lu Y., Liu Z., Wang D., Cheng H., Effectively Suppressing Lithium Dendrite Growth via an es-LiSPCE Single-Ion Conducting Nano Fiber Membrane, *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 2518-2528, **2020**.
36. Nguyen T. K. L., Lopez G., Iojoiu C., Bouchet R., Ameduri B., Novel Single-Ion Conducting Electrolytes Based on Vinylidene Fluoride Copolymer for Lithium Metal Batteries, *Journal of Power Sources*, 498, 229920, **2021**.
37. Guzmán-González G., Vauthier S., Alvarez-Tirado M., Cotte S., Castro L., Guéguen A., Casado N., Mecerreyes D., Single-Ion Lithium Conducting Polymers with High Ionic Conductivity Based on Borate Pendant Groups, *Angewandte Chemie*, 134, e202114024, **2022**.
38. Liang S., Choi U. H., Liu W., Runt J., Colby R. H., Synthesis and Lithium Ion Conduction of Polysiloxane Single-Ion Conductors Containing Novel Weak-Binding Borates, *Chemistry of Materials*, 24, 2316-2323, **2012**.
39. Lian F., Guan H. y., Wen Y., Pan X. r., Polyvinyl Formal Based Single-Ion Conductor Membranes as Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries, *Journal of Membrane Science*, 469, 67-72, **2014**.
40. Deng K., Wang S., Ren S., Han D., Xiao M., Meng Y., Network Type sp³ Boron-Based Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries, *Journal of Power Sources*, 360, 98-105, **2017**.
41. Liu K., Jiang S., Dzwiniel T. L., Kim H. K., Yu Z., Dietz Rago N. L., Kim J. J., Fister T. T., Yang J., Liu Q., Molecular Design of a Highly Stable Single-Ion Conducting Polymer Gel Electrolyte, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12, 29162-29172, **2020**.
42. Wang X., Liu Z., Kong Q., Jiang W., Yao J., Zhang C, Cui G., A Single-Ion Gel Polymer Electrolyte Based on Polymeric Lithium Tartaric Acid Borate and Its Superior Battery Performance, *Solid State Ionics*, 262, 747-753, **2014**.
43. Deng K., Guan T., Liang F., Zheng X., Zeng Q., Liu Z., Wang G., Qiu Z., Zhang Y., Xiao M., Flame-Retardant Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes Based on Anion Acceptors for High-Safety Lithium Metal Batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 9, 7692-7702, **2021**.
44. Lv Z., Tang Y., Dong S., Zhou Q., Cui G., Polyurethane-Based Polymer Electrolytes for Lithium Batteries: Advances and Perspectives, *Chemical Engineering Journal*, 430, 132659, **2022**.
45. Porcarelli L., Manojkumar K., Sardon H., Llorente O., Shaplov A. S., Vijayakrishna, K.; Gerbaldi, C.; Mecerreyes,

- D., Single Ion Conducting Polymer Electrolytes Based on Versatile Polyurethanes, *Electrochimica Acta*, 241, 526-534, **2017**.
46. Wang N., Chen X., Sun Q., Song Y., Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes Based on Random Polyurethane-Urea with Different Diisocyanate Structures for Lithium Batteries, *ACS Applied Energy Materials*, 5, 4743-4754, **2022**.
47. Andersson R., Hernández G., See J., Flaim T. D., Brandell D., Mindemark J., Designing Polyurethane Solid Polymer Electrolytes for High-Temperature Lithium Metal Batteries, *ACS Applied Energy Materials*, 5, 407-418, **2022**.
48. Fei Y., Liu S., Long Y., Lu L., He Y., Ma X., Deng Y., New Single Lithium Ion Conducting Polymer Electrolyte Derived from Delocalized Tetrazolate Bonding to Polyurethane, *Electrochimica Acta*, 299, 902-913, **2019**.
49. Wang N., Qin D., Sun Q., Chen X., Song Y., Xin T., Single-Ion Conducting Polyurethane-Ester Solid Polymer Electrolyte Membrane toward Lithium Metal Batteries, *ACS Applied Polymer Materials*, 5, 2607-2616, **2023**.
50. Wang N., Chen X., Sun Q., Song Y., Xin T., Fast Li⁺ Transport Polyurethane-Based Single-Ion Conducting Polymer Electrolyte with Sulfonamide Side Chains in the Hard Segment for Lithium Metal Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2023**.

کاربرد نانوذرات ZnO تعبیه شده در هیدروژل‌های کیتوسان برای بهبود تصفیه نورکاتالیزوری پساب

الهام خلیج کریمی، عهدیه امجدی*

مراغه، دانشگاه مراغه، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده ...

آلودگی آب ناشی از مواد شیمیایی مقاوم مانند رنگ‌ها، آنتی‌بیوتیک‌ها و آفت‌کش‌ها یکی از چالش‌های جدی زیست‌محیطی در سراسر جهان است. روش‌های تصفیه سنتی غالباً به دلیل ناکارآمدی در حذف کامل این آلاینده‌ها، با محدودیت‌های بسیاری مواجه هستند. در این میان، نورکاتالیزورها به‌عنوان یکی از راهکارهای نوآورانه و کارآمد برای تخریب آلاینده‌های آلی و مقاوم، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. از میان نورکاتالیزورها مختلف، اکسید روی (ZnO) و دی‌اکسید تیتانیوم (TiO₂) به دلیل خواص برجسته نوری، شیمیایی و کاتالیستی خود، بیشترین کاربرد را دارند. با این حال، ZnO با محدودیت‌هایی مانند بازده پایین جذب نور مرئی، بازترکیب سریع جفت الکترون-حفره و پایداری ضعیف روبه‌رو است. این پژوهش به بررسی روش‌های مختلف سنتز و آرایش ZnO پرداخته تا عملکرد نورکاتالیزگری آن بهبود یافته و حساسیت آن به نور مرئی افزایش یابد. در ادامه، استفاده از هیدروژل‌های مبتنی بر کیتوسان به‌عنوان بستری نوآورانه و زیست‌سازگار برای رفع این محدودیت‌ها پیشنهاد شده است. این هیدروژل‌ها، با ویژگی‌هایی نظیر ظرفیت بالای جذب آلاینده‌ها، زیست‌سازگاری و بهبود پایداری، تأثیر قابل توجهی بر کارایی ZnO دارند. نتایج نشان می‌دهد که ترکیب ZnO با هیدروژل‌های کیتوسان می‌تواند به کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی و تصفیه مؤثر آب منجر شود و راهکاری پایدار و عملی برای تصفیه آب صنعتی و شهری ارائه دهد.

واژه‌های کلیدی:

تصفیه کاتالیزگرهای نوری،
آلودگی‌های آب،
نانوذرات اکسید روی،
آرایش،
هیدروژل کیتوسان، بهبود
عملکرد

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

a.amjadi@maragheh.ac.ir

۱ مقدمه

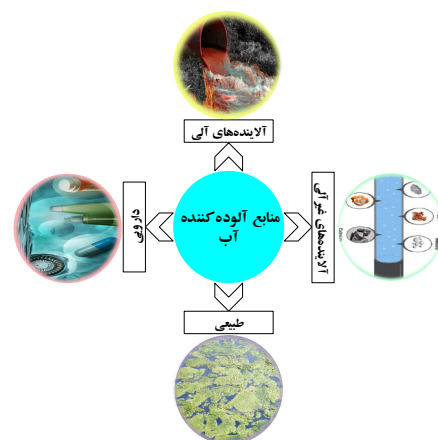
آب یکی از نیازهای اساسی برای زندگی انسان و سامانه محیطی به‌شمار می‌آید. با این حال، آلودگی آب که ناشی از منابع مختلفی مانند صنایع غذایی، نساجی، داروسازی و همچنین فعالیت‌های خانگی است (شکل ۱)، به یک مشکلی جدی تبدیل شده که به‌طور قابل توجهی بر سلامت انسان و موجودات آبی اثر می‌گذارد. آلاینده‌ها شامل فلزات سنگین، رنگ‌های آلی، یون‌های مضر و سایر ترکیبات سمی هستند [۱]. به همین دلیل، تصفیه آب در سال‌های اخیر به‌عنوان موضوعی بسیار مهم مطرح شده است. برای مقابله با این چالش زیست‌محیطی، می‌توان پساب را با استفاده از چندین روش متداول مانند رسوب‌گذاری شیمیایی، فناوری‌های الکتروشیمیایی، شناورسازی یونی، صافش غشایی، لخته‌سازی، اسمز معکوس و روش‌های میکروبیولوژیکی تصفیه کرد. با این حال، این روش‌ها دارای معایب قابل توجهی از جمله عملکرد محدود، زمان طولانی برای تصفیه، مصرف بالای انرژی، هزینه‌های بالا و کارایی جداسازی پایین هستند [۲] که ضرورت استفاده از فناوری‌های پیشرفته‌تر تصفیه آب را به وضوح نشان می‌دهد (جدول ۱). فرآیندهای اکسایش پیشرفته (Advanced Oxidation Processes) راه‌حلی ارائه می‌دهند که با تسهیل تولید رادیکال‌های بسیار واکنش‌پذیر، مانند رادیکال‌های هیدروکسیل ($\text{OH}\cdot$)، به‌طور مؤثری آلاینده‌های آلی را به ترکیبات غیرسمی تجزیه می‌کنند. AOPs، شامل روش‌هایی مانند واکنش‌های فتون و مشابه آن، فوتولیز (نورکافت) و کاتالیزگری، اوزون‌زنی و اوزون‌زنی کاتالیستی، و AOPs مبتنی بر رادیکال‌های سولفات هستند که به‌طور گسترده‌ای برای تصفیه آلاینده‌های آلی به‌کار می‌روند. در میان این روش‌های پیشرفته اکسیداسیون (AOPs) [۳] فرآیند کاتالیزگرهای نوری به‌دلیل سرعت بالای واکنش و قابلیت اکسایش قوی، و همچنین هزینه پایین نسبت به AOPهای غیرنورکافت (Non-photolytic)، توجه بیشتری را به خود جلب کرده است [۴]. با استفاده از نانوکاتالیست‌ها، آلاینده‌ها در فرآیند فوتوکاتالیز به CO_2 و H_2O_2 تبدیل می‌شوند. فناوری‌های مبتنی بر کاتالیزگرهای نوری نقش حیاتی در مواجهه با چالش‌های اصلی تغییرات اکولوژیکی، از جمله پاکسازی محیط‌زیست و تبدیل انرژی‌های تجدیدپذیر دارند. کاتالیزگرهای نوری می‌توانند در کاربردهایی مانند سنتز هیدروژن (H_2)، کاهش CO_2 ، کاهش آلودگی و تصفیه آب یا هوا مورد استفاده قرار گیرند [۵]. نورکاتالیزور با استفاده از انرژی خورشیدی می‌تواند آلاینده‌ها را از طریق فرآیند اکسایش یا کاهش تخریب کند. این فناوری به توانایی کاتالیزگرهای نوری نیمه‌هادی در تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی شیمیایی وابسته است. نور

موجب تحریک کاتالیزگرهای نوری می‌شود و جفت‌های الکترون-حفره را تشکیل می‌دهد. الکترون‌ها به نوار هدایت منتقل شده و حفره‌ها در نوار ظرفیت باقی می‌مانند. این حامل‌های بار سپس به سطح کاتالیزگرهای نوری رسیده و در واکنش‌های اکسایش-کاهش مشارکت می‌کنند. در نهایت، الکترون‌ها با کاهش پذیرنده‌های الکترون معمولی مانند O_2 و H_2O ، گونه‌های فعال اکسیژن را ایجاد می‌کنند و حفره‌ها با واکنش با گونه‌های اهداکننده، منجر به تجزیه آلاینده‌های آلی می‌شود [۶]. از طرفی یک کاتالیزگرهای نوری خوب باید دو ویژگی اساسی یعنی پاسخ عالی به نور و کارایی بالای جداسازی جفت‌های الکترون-حفره تولید شده توسط نور را برآورده کند [۷]. مجموعه‌ای گسترده از نیمه‌هادی‌ها به‌عنوان کاتالیزگرهای نوری در تصفیه آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. انواع مختلفی از ترکیبات غیرآلی، از جمله اکسیدهای فلزی مانند ZrO_2TiO_2 ، ZnO ، SnO_2 ، و کالکوژنیدهای فلزی مانند CdS ، CdSe ، CdTe ، PbS و InP برای حذف ترکیبات آلی مضر به‌کار رفته‌اند [۸]. در میان نورکاتالیزورهای رایج، TiO_2 و ZnO به‌دلیل کارایی کاتالیزگرهای نوری بالا، هزینه کم و سازگاری با محیط‌زیست به‌عنوان گزینه‌های پرکاربرد شناخته شده‌اند. این نیمه‌هادی‌ها علاوه بر خواص مطلوب خود، عیوب خاصی از جمله شکاف انرژی وسیع، نوترکیب الکترون-حفره یا نورخوردگی را نیز نشان می‌دهند [۹]. از این رو راهبردهای مختلفی برای بهبود فعالیت تجزیه کاتالیزگرهای نوری از جمله کنترل مورفولوژی، مهندسی نقص، بارگذاری کاتالیزگرها هم‌زمان، آلیس عناصر و ساخت اتصالات ناهمگن توسعه یافته‌اند [۱۰]. با وجود این‌که مطالعات اخیر نشان داده‌اند که کاتالیزگرهای نوری ناهمگن با استفاده از TiO_2 و ZnO فناوری امیدوارکننده و دوستدار محیط‌زیست برای حذف آلاینده‌های مقاوم زیستی محسوب می‌شود، اما کاتالیزورهای سنتی با چالش‌هایی مانند دشواری در بازیابی، سرعت کم فرآیند و بازده پایین مواجهند. یکی از راه‌های کارآمد برای کاهش هزینه‌های مربوط به جداسازی و بازیابی کاتالیزگرها از محلول‌های تصفیه‌شده، تثبیت آن‌ها بر روی مواد پشتیبان است. در دهه اخیر، پژوهش‌های زیادی از پلیمرها به‌عنوان مواد یا قالب‌های پشتیبان برای نگهداری نانوذرات کاتالیزوری و بهبود عملکرد آن‌ها استفاده کرده‌اند. این پلیمرها می‌توانند طبیعی یا مصنوعی باشند و شامل موادی مانند پلی(وینیل‌الکل) (PVA)، پلی‌اتیلن گلیکول (PEG)، کیتوسان، فتالوسیانین، پلی‌آکریل‌آمید (PAM)، پلی (متاکریلیک اسید)، زایلان، سلولز، لیگنین، آگارز و گلیسرول و غیره باشند [۱۱]. همچنین هیدروژل‌ها به‌عنوان مواد حامل موثر برای ایجاد

۲ منابع آلودگی آب

با گسترش صنعتی شدن و به دنبال آن برهم خوردن تعادل در فعالیت‌های طبیعی، عناصر شیمیایی مضر به خاک، آب و هوا نفوذ کرده‌اند. منابع آلودگی ممکن است شامل منابع نقطه‌ای که به مبدا مشخص و قابل شناسایی اشاره دارند و منابع غیر نقطه‌ای که به منابع پراکنده‌تری مربوط می‌شوند، باشد. بسیاری از این آلاینده‌ها در دو گروه اصلی آلاینده‌های آلی و معدنی دسته‌بندی می‌شوند [۱۵، ۱۶]. برخی از نمونه‌های رایج مواد معدنی شامل فلزات سنگین، هالیدها، اکسی‌آنیون‌ها، کاتیون‌ها و مواد رادیواکتیو هستند. به دلیل اینکه آلاینده‌های معدنی تجزیه‌ناپذیرند، ممکن است برای مدت طولانی‌تری در سامانه‌های آبی باقی بمانند و کیفیت آب را به طور قابل توجهی کاهش دهند. مصرف مداوم فلزات سنگین و سایر آلاینده‌های آنیونی مانند آرسنیک، نیترات و فلورید می‌تواند منجر به بروز بیماری‌های جدی در انسان، از جمله برخی سرطان‌ها، شود [۱۷]. نوع آلاینده‌ها عمدتاً به فعالیت‌های انسانی وابسته است. فاضلاب ناشی از کشاورزی (منابع غیر نقطه‌ای)، تأسیسات تصفیه شهری، صنایع بهداشتی و آرایشی، و صنایع دارویی (منابع نقطه‌ای) از جمله منابع اصلی ورود آلاینده‌های آلی و معدنی به سامانه‌های طبیعی به شمار می‌روند. علاوه بر این، آلودگی آب‌های زیرزمینی که در شکاف‌ها و حفره‌های خاک، ماسه و سنگ‌ها ذخیره می‌شوند، ممکن است ناشی از تماس رودخانه‌ها و سامانه‌های فاضلاب یا شسته شدن مزارع کشاورزی باشد. بسیاری از آلاینده‌های آلی خاصیت آب‌گریزی دارند و به همین دلیل در آب تجمع کرده و به بافت موجودات آبی و انسان نفوذ می‌کنند. حتی غلظت‌های پایین این آلاینده‌های سمی در آب می‌تواند مشکلات جدی سلامتی ایجاد کنند. به عنوان مثال، بسیاری از این آلاینده‌ها می‌توانند سرطان‌زا باشند یا با تداخل در عملکرد هورمون‌های طبیعی، به عنوان مختل‌کننده‌های غدد درون‌ریز عمل کنند [۱۸]. در سال‌های اخیر، توجه به "آلاینده‌های نوظهور" بیشتر از آلاینده‌های معمولی شده است. اثرات زیان‌بار این آلاینده‌های جدید بر سلامت انسان همچنان ناشناخته است و در غلظت‌های بسیار پایین در محیط، به‌ویژه در منابع آبی، یافت می‌شوند. با رشد جمعیت و جهانی‌سازی، نه تنها میزان زباله‌ها افزایش یافته، بلکه در دهه‌های اخیر، آلاینده‌های نوظهور مختلفی مانند داروها، محصولات مراقبت شخصی، آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها و ترکیبات مختل‌کننده غدد درون‌ریز تولید شده‌اند. هر روز این آلاینده‌های نوظهور به محیط‌زیست ما اضافه می‌شوند و منشأ اصلی آن‌ها، محصولات جانبی سبک زندگی مدرن ماست. به دلیل نبود تصفیه‌خانه‌های فاضلاب مناسب، مواد شیمیایی که روزانه

کاتالیزگرهای نوری با ساختار شبکه پلیمری برای بهبود توانایی کاتالیزگرهای نوری و قابلیت بازیافت کاتالیزگرهای نوری معدنی استفاده شده‌اند. هیدروژل‌های مبتنی بر پلیمرهای طبیعی به دلیل ویژگی‌هایی نظیر زیست‌تخریب‌پذیری خوب، بازده اقتصادی بالا، ظرفیت جذب قوی و قابلیت اصلاح، توجه زیادی را در حوزه تصفیه فاضلاب به خود جلب کرده‌اند. برای مثال، گزارش شده است که کاتالیزگرهای نوری ZnO/SiO₂ که توسط هیدروژل سلولز پشتیبانی می‌شوند، انتقال $h\nu + e^-$ را روی سطح ZnO افزایش می‌دهند، که می‌تواند تخریب کاتالیزگرهای نوری متبلن بلو را افزایش دهد [۱۲]. در میان نانوذرات مختلف، ZnO به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردش مانند شکاف باند مستقیم و پهن در ناحیه طیفی نزدیک به UV، توانایی بالای اکسایش، خواص کاتالیزگرهای نوری عالی و انرژی پیوندی بالای نوترکیب آزاد، به‌عنوان یکی از گزینه‌های برتر و کارآمد در مدیریت محیط‌زیست سبز مطرح شده است [۱۳]. از طرفی کیتوسان (CS) زیست‌پلیمری با خواص کاتیونی است که به دلیل ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی منحصر به فردش در کاربردهای مختلف زیست‌پزشکی و محیط‌زیست مورد استفاده قرار می‌گیرد. این پلیمر قابلیت جذب فلزات سنگین، رنگ‌ها، آفت‌کش‌ها و دیگر آلاینده‌ها را دارد و برخلاف سایر پلیمرها، کیتوسان ویژگی‌های بارزی مانند خواص ضدباکتری، ضدقارچ، تسکین‌دهنده، ضداکسایش، ضدکلسترول، تعادل‌ساز (Homeo-static)، چسبندگی مخاط و ضدویروسی را داراست. بنابراین، ترکیب نانو مواد کیتوسان و ZnO می‌تواند به بهبود خواص فیزیکی، مکانیکی، ضد میکروبی، ضد سرطانی، جذب فلزات سنگین و تخریب آلاینده‌ها کمک کند [۱۴]. در این بررسی، به ویژگی‌های منحصر به فرد ZnO و نقش آن در تخریب کاتالیزگرهای نوری آلاینده‌ها پرداخته می‌شود.



۱ آلاینده‌های مختلف موجود در پساب.

جدول ۱ روش‌های مختلف تصفیه و همچنین مزایا و معایب آن‌ها [۵].

روش‌های فیزیکی	مزایا	معایب
ته‌نشینی	۱- عدم نیاز به انرژی	۱- فرآیند انتخابی است.
	۲- سطح بالای تکرارپذیری	۲- دقیق نیست.
گاززدایی	استفاده از مواد شیمیایی در مرحله بعدی فرایند را کاهش می‌دهد.	ظرفیت حذف آلاینده‌ها محدود است.
صافش	در برخی شرایط، استفاده از اتوکلاو امکان‌پذیر است.	۱- فرایندی زمان‌بر است.
		۲- ممکن است صافی‌ها مسدود شوند.
روش‌های شیمیایی	مزایا	معایب
جذب	۱- هزینه پایین عملیات	۱- جاذب دارای انتخاب‌پذیری پایین است.
	۲- غیرسمی	۲- مشکلات مربوط به دفع وجود دارد.
	۳- طراحی ساده	
تبادل یونی	۱- دستیابی به سختی صفر مقدور است.	۱- در اکثر پساب‌ها، نیاز به پیش‌تصفیه وجود دارد.
	۲- فرایند جداسازی با سرعت انجام می‌شود.	۲- رقابت یونی در جایگاه دوم قرار دارد.
	۳- به فضای کمی نیاز دارد.	۳- وجود آلودگی در ماتریس.
ته‌نشینی شیمیایی	۱- کنترل فرایند آسان است.	۱- تولید لجن به میزان زیاد.
	۲- عملیات با هزینه کم انجام می‌شود.	۲- مشکلات مرتبط با دفع لجن.
	۳- در طیف وسیعی از دماها قابل استفاده است.	
	۴- قابلیت تنظیم pH وجود دارد.	
روش‌های زیستی	مزایا	معایب
پاک‌سازی زیستی	۱- یک اتفاق طبیعی	۱- زمان خود را بگذارید
	۲- تصفیه در محل	۲- خروج فلزات سنگین مجاز نیست
	۳- فرایندی مقرون به صرفه است.	۳- محل پاک‌سازی زیستی باید دارای خاک با نفوذپذیری بالا باشد
تصفیه هوازی	۱- سادگی فعالیت	۱- هزینه بالا
	۲- کاهش تولید بو	۲- مسائل مربوط به نگهداری
	۳- کاهش پاتوژن‌ها و لیپیدها در بدن	
	۴- تنوع بیشتری از انواع میکروارگانیسم‌ها می‌تواند استفاده شود.	
تصفیه بی‌هوازی	۱- تولید انرژی تجدیدپذیر	۱- سرمایه‌گذاری پرهزینه
	۲- آلودگی‌های کمتری در محیط زیست وجود دارد	۲- بوی ناخوشایند
مزایا و معایب فرایندهای اکسایش پیشرفته (AOPs)		
AOP	مزایا	معایب
مبتنی بر فنتون	۱- استفاده از یون‌های آهن و UV/ولتاژ	۱- واکنش با سرعت کندی انجام می‌شود.
	۲- چندمنظوره بودن یون‌های آهن در واکنش با آلاینده‌ها.	۲- محصولات جانبی لجن حاوی فلز است.
	۳- عملکرد بالا در شرایط pH اسیدی	۳- هزینه تهیه معرف فنتون
		۴- تشکیل کلرات در محلول قلیایی

۱- سرعت بالای واکنش	۱- ایجاد ترکیبات ژنتیک-سمی (Genotoxic)	مبتنی بر ازن
۲- محصولات جانبی با ثبات تر	۲- حلالیت کم در آب / معایب در واکنش های آبی	
۳- کارآمد در مرحله پیش تصفیه برای تصفیه آب	۳- خود تجزیه پذیر	
۱- تولید بیشتر $\cdot\text{OH}$	۱- تنوع پارامترها	تجزیه فراصوتی (Sonolysis)
۲- کمبود مواد شیمیایی	۲- محصولات جانبی غیرقابل کنترل	
	۳- هدف گذاری برای پساب با غلظت پایین	
۱- پایدار، هزینه کم، غیرسمی	۱- انتخاب نادرست کاتالیزور	نورکاتالیزور
۲- مؤثر به دلیل سطح کاتالیزور در تجزیه آلاینده های آب	۲- طول موج های تابش نیاز به هزینه های عملیاتی بالا دارند	
۳- دوست دار محیط زیست / بار آلاینده کم محصولات جانبی		

استفاده می کنیم، در فاضلاب باقی می ماند [۱۹].

۳ کاتالیزگر نوری

کاتالیزگر نوری در سال ۱۹۷۲ توسط فوجیشیما و هوندا (Fujiwara and Honda) در تحقیقات خود در مورد الکترولیز نوری آب در الکتروکاتالیز نیمی هادی معرفی شد و نتایج آن در نشریه Nature منتشر شد [۲۰]. تحت تأثیر اشعه فرابنفش (UV) یا نور مرئی، از کاتالیزور برای تسریع واکنش های شیمیایی در نورکاتالیزور استفاده می شود. واژه های "فوتو" و "کاتالیز" از زبان یونانی باستان سرچشمه گرفته اند. "فوتو" به معنای نور است و در فوتوکاتالیز به این معناست که نرخ واکنش با استفاده از ماده خارجی به نام کاتالیزگر که در فرایند مصرف نمی شود، افزایش می یابد. کاتالیزگر با کاهش انرژی فعال سازی لازم برای واکنش شیمیایی، سرعت آن را افزایش می دهد. به طور خلاصه، کاتالیزگرهای نوری روشی است که با به کارگیری نور و کاتالیزگرها واکنش شیمیایی را تسریع می کند [۲۱]. بسته به این که کاتالیزگرها در فازهای جداگانه از واکنش دهنده ها باشد یا در همان فاز، کاتالیزگرهای نوری به دو دسته ناهمگن و همگن تقسیم می شود. کاتالیزگرهای نوری ناهمگن، به خصوص کالکوزنیدهای فلزات واسطه، بسیار رایج هستند و ویژگی های خاصی دارند. کاتالیزگرهای نوری ناهمگن نمونه ای از فرایند اکسایش پیشرفته (AOP) است که در سال های اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته و برای حذف مواد شیمیایی دارویی از آب به کار می رود. متداول ترین کاتالیزگرهای نوری ناهمگن شامل اکسیدها و نیمه هادی های فلزات واسطه هستند. از میان آنها، TiO_2 به دلیل فعالیت نورکاتالیزوری بالا، پایداری فیزیکی و شیمیایی عالی، هزینه کم، و غیرسمی بودن برای انسان و محیط زیست بیشترین تحقیق را به خود اختصاص داده است. سایر کاتالیزگرهای نوری ناهمگن مانند اکسید روی (ZnO) که

فعالیت کاتالیزگرهای نوری بالایی دارد و نیتريد کربن گرافیتی ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) که به خاطر شکاف انرژی مناسب برای واکنش های نور مرئی به طور فزاینده ای استفاده می شود نیز رایج هستند. کاتالیزگرهای نوری همگن ممکن است به مراحل پیچیده تری برای جداسازی کاتالیزگر نیاز داشته باشد، اما فعالیت کاتالیزگرهای نوری بسیار بالایی ارائه می دهد. کاتالیزگرهای نوری همگن مانند ترکیبات هماهنگ کننده، رنگ ها و رنگدانه های طبیعی به عنوان عوامل رایج در فرایندهای کاتالیزگر شناخته شده اند [۲۲، ۲۳].

سازوکار خاص کاتالیزگرهای نوری شامل چهار مرحله اصلی است: تحریک نور، مهاجرت حامل، جداسازی حامل و واکنش اکسایش-کاهش (شکل ۲). وقتی انرژی نور تابشی بیشتر از شکاف انرژی نورکاتالیزور باشد، الکترون ها (e^-) از نوار ظرفیت (VB) به نوار هدایت (CB) تحریک می شوند و در نتیجه حفره های برابر (h^+) در نوار ظرفیت باقی می ماند. به این ترتیب، جفت های الکترون-حفره (e^-h^+) تولید می شوند. سپس، این جفت ها که قابلیت های قوی اکسایش و کاهش دارند، تحت تأثیر میدان الکتریکی داخلی یا اثر انتشار به سطح نورکاتالیزور مهاجرت می کنند و در واکنش های اکسایش و کاهش با مواد جذب شده شرکت می کنند. برخی از این جفت های الکترون-حفره (e^-h^+) که به وسیله نور تولید شده اند، ممکن است درون یا بر روی سطح کاتالیزگرهای نوری ترکیب مجدد شوند و انرژی جذب شده را به صورت گرما یا نور آزاد کنند [۱۰].

۴ TiO_2 به عنوان کاتالیزگر نوری

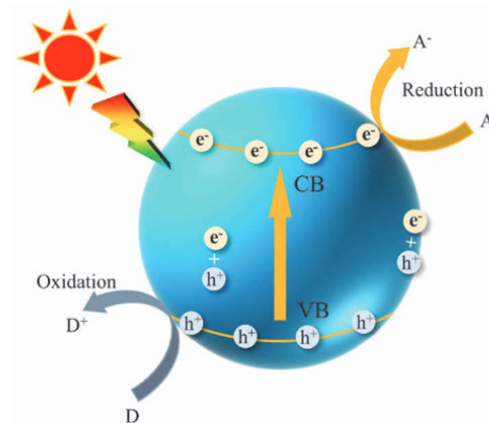
TiO_2 به عنوان ماده نیمه هادی ایده آل برای کنترل آلودگی محیط زیست به دلیل پایداری شیمیایی خوب، غیرسمی بودن و سازگاری با محیط زیست شناخته می شود. این ماده دارای قابلیت کاربردی بالایی در زمینه های محیط زیست و انرژی

بایداری بالا، تحرک بالای الکترون، انتقال بالای نور مرئی و لومینسانس قوی در دمای اتاق شناسایی شده‌اند. علاوه بر این، ZnO به خاطر طبیعت دوستدار محیط زیست و سازگاری با موجودات زنده شناخته می‌شود، که آن را به انتخابی ایده‌آل برای بسیاری از کاربردهای روزمره تبدیل می‌کند و هیچ خطر بهداشتی یا زیست‌محیطی ایجاد نمی‌کند [۲۶]. ZnO در مقایسه با TiO₂ عملکرد کاتالیزگر نوری بهتری در تجزیه آلاینده‌های آلی دارد. این امر به دلیل تحرک بالاتر الکترون‌ها در ZnO (بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ سانتی‌متر مربع بر ولت ثانیه) نسبت به TiO₂ (بین ۰/۱ تا ۴/۰ سانتی‌متر مربع بر ولت ثانیه) است که باعث تسریع انتقال الکترون و افزایش کارایی کوانتومی می‌شود. همچنین، نوار ظرفیت پایین‌تر ZnO در مقایسه با TiO₂ منجر به پتانسیل اکسایشی بالاتر برای رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود که به تجزیه مؤثرتر آلاینده‌ها کمک می‌کند [۲۷]. علاوه بر این، گزارش شده است که ZnO دارای خواص ضد میکروبی در برابر باکتری‌های مختلفی مانند *E. coli* و *S. aureus* است [۲۸].

سازوکار تخریب نوری با استفاده از ZnO شامل مراحل زیر است: ابتدا، آلاینده‌ها از محیط مایع بر روی سطح ZnO جذب می‌شوند. در مرحله بعد، واکنش‌های کاتالیزگر نوری از طریق اکسایش و کاهش هم‌زمان انجام می‌گیرند و سپس آلاینده‌ها از سطح جدا می‌شوند. در نهایت، آلاینده‌ها از ناحیه مرزی حذف می‌شوند. این واکنش‌ها زمانی آغاز می‌شوند که ZnO با فوتون‌هایی با انرژی بیشتر یا برابر با شکاف انرژی‌اش (مانند نور UV یا مرئی در محدوده ۳۶۰ تا ۶۰۰ نانومتر) تابش می‌شود، که این انرژی نوری باعث برانگیخته شدن الکترون‌ها از نوار ظرفیت تشکیل جفت‌های الکترون-حفره می‌شود. این فرایند به

تشکیل جفت‌های الکترون-حفره می‌انجامد [۲۶]. با این حال چالش‌های کلیدی که باید برای بهبود کارایی تخریب نورکاتالیزوری ZnO رفع شوند، شامل کنترل واکنش‌های کاهش-اکسایش سطحی، تأخیر در ترکیب مجدد جفت‌های الکترون-حفره، و تنظیم شکاف انرژی است. اصلاح ZnO از طریق آلیاژ با فلزات گرانبها و غیر فلزات اهمیت روزافزونی در کاتالیزگرهای نوری ناهمگن مبتنی بر این نیمه‌هادی پیدا کرده است. در این راستا، یون‌های مختلف فلزی و غیرفلزی از جمله نقره (Ag)، کادمیوم (Cd)، آهن (Fe)، منگنز (Mn)، کبالت (Co)، نیتروژن (N)، منیزیم (Mg)، و مس (Cu) برای کاهش ترکیب مجدد جفت‌های الکترون-حفره و کاهش انرژی شکاف انرژی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۹].

پلیمرهای رسانا که از دسته پلیمرهای مزدوج هستند و به دلیل خواص نوری، الکترونیکی و نوری-الکترونیکی (Photoelectric)



شکل ۲ سازوکار نورکاتالیزور [۱۰].

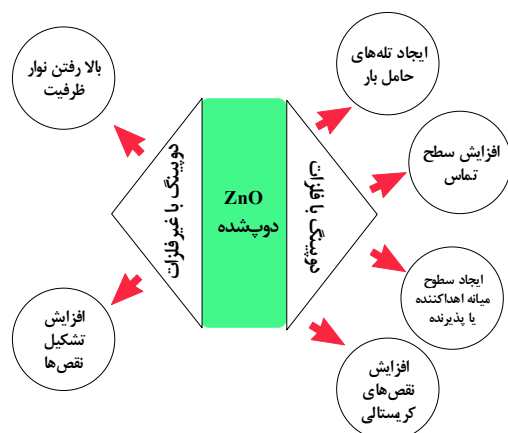
است. در سال ۱۹۷۲، فوجیشیما و هوندا گزارش دادند که TiO₂ می‌تواند مولکول‌های آب را تحت نور فرابنفش به هیدروژن و اکسیژن تجزیه کند، که این موضوع توجه زیادی را به TiO₂ به‌عنوان ماده کاتالیزگر نوری جلب کرد. TiO₂ به‌طور گسترده‌ای در تجزیه کاتالیزگر نوری هیدروژن در محصولات آبی، تجزیه آلاینده‌ها، کاهش CO₂ و دیگر کاربردها استفاده شده و دستاوردهای تحقیقاتی متعددی در این زمینه به‌دست آمده است [۲۴]. TiO₂ دارای ویژگی‌هایی چون فعالیت بالا، هزینه پایین، پایداری خوب، توانایی اکسایش قوی، هزینه تولید کم و غیرسمی بودن است. و به دلیل فعالیت آب‌کافت عالی خود تحت نور فرابنفش، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. همچنین، کاربرد وسیعی در نورکافت هیدروژن آبی و تجزیه آلاینده‌ها دارد. TiO₂ به‌عنوان کاتالیزگر نوری ایده‌آل شناخته می‌شود، اما انرژی نوار ذاتی بالای آن، ۳/۲ الکترون‌ولت برای فاز آناتاز و ۳/۰ الکترون‌ولت برای فاز روتیل و عرض باند ممنوعه وسیع آن، باعث می‌شود که تنها بتوان از آن در محدوده نور فرابنفش استفاده کرد. این محدودیت‌ها استفاده صنعتی از آن را دشوار می‌کند. به همین دلیل، در سال‌های اخیر، مواد نیمه‌رسانای کاتالیزگر نوری غیرمبتنی بر تیتانیوم زیادی توسعه یافته‌اند [۲۵].

۵ ZnO به‌عنوان کاتالیزگر نوری

ZnO اکسید فلزی نیمه‌رسانایی است که به دلیل شکاف انرژی وسیع آن (۳/۳۷ الکترون‌ولت) در معرض نور قرار می‌گیرد و امکان تشکیل جفت‌های الکترون-حفره را فراهم می‌کند، به‌طور گسترده‌ای برای کاربردهای نورکاتالیزوری مورد بررسی قرار گرفته است. بسیاری از خواص امیدوارکننده ZnO شامل

نور مرئی گسترش دهد. آرایش فلزی می‌تواند باعث ایجاد نقص‌های بلوری بیشتر در ZnO شده و احتمال نوترکیبی الکترون-حفره را کاهش دهد. از طرف دیگر، آرایش غیرفلزی می‌تواند با ایجاد فضای خالی اکسیژنی در شبکه ZnO، موجب انبساط شبکه و کاهش شکاف انرژی شود که در نهایت به بهبود جذب نور مرئی می‌انجامد. علاوه بر این، بارگذاری فلزات نجیب، استفاده از نانومواد کربنی و ایجاد اتصالات ناهمگون با جفت کردن ZnO با نیمه‌رسانای دیگر از جمله روش‌های مؤثر برای افزایش فعالیت کاتالیزگر نوری هستند [۳۳]. هدف از آرایش ZnO کاهش فاصله باند آن است تا بتواند نور مرئی که ۴۰ تا ۴۵ درصد از نور خورشید را شامل می‌شود، جذب کند. نانوذرات اکسیدروی که با غیرفلزات آلاینده شده‌اند، به دلیل فعالیت نورکاتالیزوری بالاتر و نرخ نوترکیبی پایین‌تر تحت تابش نور خورشید، به عنوان مواد بسیار مناسبی ظاهر شده‌اند. با افزودن اجزای اضافی مانند S، F، N، می‌توان شکاف باند در ZnO را به حداقل رساند [۳۴].

فعالیت کاتالیزگر نوری نانوذرات دوپ شده ZnO به عوامل متعددی مانند خلوص فازی، مساحت سطح، اندازه بلور، نوع مواد آلیاژ و روش تولید بستگی دارد. فلزاتی مانند آلومینیوم، کلسیم، نقره، منگنز، منیزیم، استرانسیم، آهن، و تاندیم، و سریم به عنوان آلاینده‌ها برای افزایش فعالیت نورکاتالیزوری ZnO به کار می‌روند. از میان نانوذرات ZnO آلاینده با کلسیم، بالاترین کارایی تخریب با نرخ ۸۹٪ مشاهده شده است. همچنین، یون‌های Mg^{2+} که شعاع یونی نزدیک به Zn^{2+} دارند، به عنوان آلاینده‌های غیرسمی و مقرون‌به‌صرفه برای بهبود فعالیت کاتالیزگر نوری نانوذرات ZnO شناخته شده‌اند [۳۵].



شکل ۳ خواص عمومی مواد ناخالص برای افزایش کاتالیزوری نوری در نور مرئی ZnO [۳۴]

منحصربه‌فرد خود، کاربرد وسیعی در زمینه نورالکترونیک، زیست‌پزشکی، دستگاه‌های نورولتائی (Photovoltaic) و غیره دارند، به‌طور گسترده به‌عنوان حساس‌کننده نور برای افزایش خواص کاتالیزگر نوری نیمه‌هادی استفاده می‌شود. پلی‌آیلین به دلیل خواص برجسته و کاربردهای متعددش، به‌طور گسترده ای برای تنظیم خواص الکتریکی، نوری و نورکاتالیزوری کامپوزیت‌ها با ZnO استفاده می‌شود [۳۰].

۵-۱ طبقه‌بندی ZnO

اکسید روی به‌صورت پودر سفید نامحلول در آب شناخته می‌شود. اگرچه روی به‌طور طبیعی به شکل ماده معدنی وجود دارد، بیشتر اکسیدهای روی به‌صورت شیمیایی و تحت شرایط مختلف تولید می‌شوند. در آزمایشگاه، نانوذرات اکسید روی می‌توانند در سه شکل مختلف ورتزیت شش‌وجهی، سولفید روی مکعبی و سنگ نمک مکعبی وجود داشته باشند. سولفید روی مکعبی تنها زمانی پایدار می‌شود که روی بسترهای مکعبی رشد کند، و ساختار سنگ نمک را می‌توان در فشارهای نسبتاً بالا، مانند ۱۰ گیگاپاسکال، به‌دست آورد. ساختار ورتزیت به دلیل پایداری در شرایط محیطی، شایع‌ترین فاز در مطالعات نورکاتالیزوری است؛ در این ساختار، هر اتم روی به‌صورت چهار وجهی با چهار اتم اکسیژن هماهنگ می‌شود [۳۱].

نانوساختارهای ZnO در واکنش‌های کاتالیزگر نوری نقشی حیاتی دارند، زیرا ویژگی‌های ساختاری آن‌ها کاربرد این نانو ساختارها را در حوزه‌های مختلف تحت‌تأثیر قرار می‌دهد. انتخاب نانو ساختار مناسب از ZnO می‌تواند بهبود قابل توجهی در کارایی فرآیند ایجاد کرده و بازیابی کاتالیزگر نوری را در مرحله پس‌پردازش تسهیل کند. این نانو ساختارها در چهار دسته اصلی صفربعدی، یک‌بعدی، دوبعدی و سه‌بعدی طبقه‌بندی می‌شوند. به‌طور خاص، این دسته‌ها می‌توانند به شکل‌هایی چون آرایه‌های نقطه کوانتومی، آرایه‌های کشیده، آرایه‌های صفحه‌ای و ساختارهای منظم طراحی شوند. نانو ساختارهای یک‌بعدی شامل نانومیله‌ها، نانوالیاف، نانوسیم‌ها، نانولوله‌ها و نانوسوزن‌ها هستند. نانو ساختارهای دوبعدی و سه‌بعدی ZnO به ترتیب شامل نانورق‌ها و نانوجل‌ها هستند [۳۲].

۵-۲ آرایش ZnO

برای بهبود کارایی جذب نور مرئی در نورکاتالیزورهای مبتنی بر ZnO از اصلاحات متنوعی استفاده می‌شود. یکی از این روش‌ها، افزودن یون‌های فلزی یا غیرفلزی به ساختار ZnO است که می‌تواند محدوده جذب کاتالیزگر نوری را به سمت

۵-۳ روش‌های سنتز ZnO

نانوساختارهای ZnO به دلیل ابعاد نانومقیاس، اثرات سطحی و پدیده‌های کوانتومی دارای خواص منحصر به فردی هستند که آن‌ها را از سایر نمونه‌ها متمایز می‌کند. در مقیاس نانو، این مواد عملکرد بهتری ارائه می‌دهند، به‌ویژه در کاربردهای کاتالیزگر نوری، به دلیل مساحت سطح بالا و مواضع فعال متعدد که منجر به افزایش نرخ تجزیه می‌شود. مجموعه‌ای متنوع از نانوساختارهای ZnO با استفاده از روش‌های مختلفی شامل فرایندهای محلولی، روش‌های آب‌گرمایی و حلال-گرمایی (Solvothermal)، فرایندهای سل-ژل، رسوب‌گذاری، امولسیون‌ها و میکروامولسیون‌ها، روش‌های انتقال بخار، فرایندهای تبخیر حرارتی، رسوب‌گذاری بخار شیمیایی و فیزیکی، روش‌های الکتروشیمیایی و همچنین رویکردهای سنتزی سبز و دوستدار محیط‌زیست تولید شده است [۲۷]. از آنجایی که روش‌های مرسوم فیزیکی و شیمیایی به دلیل استفاده از مواد سمی اثرات منفی زیست‌محیطی دارند نیاز به روش‌های سازگار با محیط‌زیست وجود دارد. روش‌های سازگار با محیط‌زیست با استفاده از منابع طبیعی مانند عصاره‌های گیاهی، ریزاندام‌واره‌ها و جلبک‌ها معرفی شده‌اند. تولید سبز نانوذرات ZnO فرایندی پایدار، مقرون به صرفه و زیست‌سازگار است. نورشیمیایی (Photochemical) موجود در عصاره‌های گیاهی، با کمک فرایندهای اکسایش و کاهش، نقش کلیدی در بهبود بلورینگی و پایداری نانوذرات ایفا می‌کند [۳۶]. در این میان کیتوسان به‌عنوان ماده‌ای امیدوارکننده در سنتز نانوذرات فلزی و اکسیدهای فلزی، به‌خصوص نانوذرات ZnO، شناخته می‌شود. گروه‌های آمینه موجود در کیتوسان می‌توانند بهبود قابل توجهی در توانایی نانوذرات فلزی برای حذف انواع مختلف آلاینده‌ها، از جمله فلزات سنگین، آفت‌کش‌های مضر و رنگ‌ها، ایجاد کنند [۳۷].

۵-۴ هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی: راهکاری برای بهبود عملکرد نورکاتالیزوری ZnO در تصفیه پساب

نانوذرات در تصفیه فاضلاب نقش کلیدی دارند، اما جداسازی مایع-جامد آن‌ها هزینه‌بر است. ترکیب نانوذرات با بسترهای پلیمری، به‌ویژه هیدروژل‌های پلیمری، به‌عنوان راه‌حلی برای این مشکل مطرح شده است. هیدروژل‌ها با ساختار سه‌بعدی و آب‌دوست می‌توانند نانوذرات را پشتیبانی و از آب جدا کنند. به دلیل نسبت ابعاد بالا و سطح گسترده، هیدروژل نانوکامپوزیت‌ها بازده تخریب بهتری نسبت به هیدروژل معمولی دارند. انتخاب پلیمر مناسب برای جذب و کاتالیزگر نوری بسیار مهم است و

هیدروژل‌های مبتنی بر پلی‌ساکارید به‌طور مؤثری آلاینده‌های آلی آب را جذب و تخریب می‌کنند [۳۸]. کیتوسان پلیمری زیست‌تجزیه‌پذیر و زیست‌سازگار است که از استیل‌زدایی کیتین موجود در پوسته‌های سخت پوستان به دست می‌آید و دومین پلی‌ساکارید فراوان در طبیعت محسوب می‌شود. ساختار شیمیایی زنجیره‌ای کیتوسان آن را به لیگاند طبیعی مناسبی برای تثبیت انواع نانومواد تبدیل می‌کند، به دلیل وجود گروه‌های عاملی مانند آمینو (NH_2) و هیدروکسیل (OH) که به‌عنوان نقاط فعال برای کلاته کردن با انواع فلزات عمل می‌کنند. کامپوزیت‌های کاتالیزگر نوری مبتنی بر کیتوسان مانند TiO_2/CS ، CdS/CS ، CS/CS ، بتونیت/کیتوسان@اکسیدکبالت، ZnO/CS و $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{CS}$ برای حذف کاتالیزگر نوری آلاینده‌های آلی تهیه شده‌اند [۳۹].

نورخوردگی اکسید روی پدیده‌های مضر است که در طول فرایندهای نورکاتالیزوری طولانی‌مدت در محلول‌های آبی رخ می‌دهد و به‌طور قابل توجهی مانع از کاربرد گسترده آن می‌شود. در تهیه کامپوزیت‌های هیدروژل، ترکیب کیتوسان با نورکاتالیزور به بهبود بازده انتقال جرم در واکنش‌های نورکاتالیزوری و افزایش غلظت آلاینده‌ها در سطح نورکاتالیزور کمک می‌کند. با پراکنده شدن ذرات ZnO در داخل هیدروژل، تماس مستقیم بین ZnO و آب مسدود می‌شود؛ این امر به کاهش انحلال یون‌های Zn^{2+} و کاهش اثر نورخوردگی بر فعالیت کاتالیزوری منجر می‌شود [۴۰].

تقی‌زاده و همکاران در مطالعه‌ای به بررسی کارایی سامانه نانوکامپوزیتی $\text{AgCl}/\text{ZnO}/\text{CS}$ پرداخته‌اند که در قالب دانه‌های هیدروژل طراحی شده و تحت تابش نور مرئی به‌عنوان نورکاتالیزور عمل می‌کند. این سامانه برای تجزیه متیلن بلو (MB) و همچنین باکتری‌های گرم منفی و مثبت مانند اش‌ریشیا کلی (*E. coli*) و استافیلوکوکوس اورئوس (*S. aureus*) مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از تحقیقات نشان داد که این دانه‌های هیدروژلی در حذف رنگ‌دانه‌ها و ضدعفونی بسیار مؤثر هستند و توان بالایی در تجزیه و از بین بردن MB و باکتری‌ها دارند [۴۱].

۶ کاربردها

۶-۱ رنگ‌ها و تخریب نورکاتالیزوری

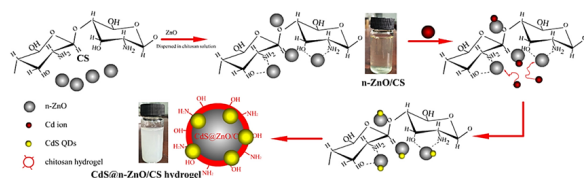
رنگ‌ها به‌عنوان ریزآلاینده‌ها شناخته می‌شوند و در محیط‌های آبی حتی در غلظت‌های بسیار پایین، مانند ۱ میلی‌گرم در لیتر، قابل مشاهده هستند. این رنگ‌ها در صنایع مختلفی از جمله نساجی، کاغذ، چاپ و چرم‌سازی کاربرد دارند. رنگ‌های مورد

بررسی کاتالیزگرهای نوری ناهمگن مانند ZnO، TiO₂، Cds و WO₃ برای تجزیه رنگ هستند [۴۴].

توسعه نورکاتالیزورهای مؤثر که بتوانند از تابش نور خورشید بهره‌برداری کنند و به‌طور مؤثری در واکنشگاه‌ها ادغام شوند، چالش‌های بزرگی را در زمینه فناوری کاتالیزگر نوری ایجاد می‌کند. به‌عنوان راه‌حل بالقوه، نانوکامپوزیت‌های اکسید گرافن (GO) مبتنی بر اکسید روی (ZnO) می‌توانند به همراه اجزای مختلف از جمله مواد مبتنی بر ZnO و GO برای رفع معایب کاتالیزگرهای نوری ZnO مورد استفاده قرار گیرند. شواهد فزاینده‌ای نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت‌های ZnO مبتنی بر GO می‌توانند جذب نور، جداسازی بار، انتقال بار و اکسایش نوری رنگ‌ها را بهبود بخشند. با این حال، همچنان نیاز به توسعه کاتالیزگرهای نوری نانوکامپوزیت ZnO مبتنی بر GO با هزینه کم، کارایی بالا و پایداری نوری کافی وجود دارد، به‌ویژه آن‌هایی که قابلیت ادغام در واکنشگاه‌ها کاتالیزگری نوری را دارند [۴۵].

در سازوکار کاتالیزگر نوری تجزیه رنگ‌دانه‌ها با استفاده از ZnO، مولکول‌های رنگدانه، آب و اکسیژن برای جذب بر روی سطح نانوذرات ZnO رقابت می‌کنند. هنگام تابش UV-Vis بر روی کاتالیزور، الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار هدایت منتقل شده و منجر به تشکیل جفت‌های الکترون-حفره می‌شود. حفره‌ها می‌توانند مولکول‌های آب را به رادیکال‌های فعال اکسید یا مستقیماً رنگدانه‌ها را اکسید کنند. هم‌زمان، الکترون‌های CB می‌توانند توسط مولکول‌های اکسیژن جذب شده در سطح جمع‌آوری شوند. علاوه بر این، تابش نور مرئی می‌تواند مولکول‌های رنگدانه را تحریک کرده و الکترون‌ها را به نوار هدایت پرتاب کند. در نهایت، مولکول‌های رنگدانه به‌طور کامل تجزیه می‌شوند [۴۶].

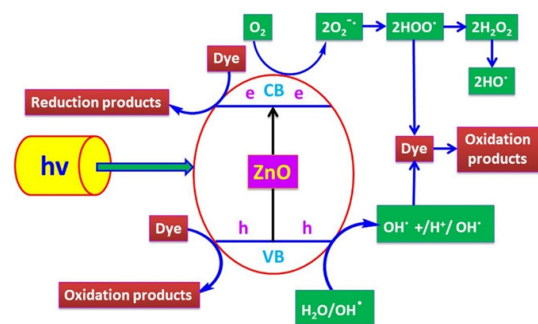
در مطالعه‌ای که توسط دودو آرین (D. Dodoo-Arhin) و همکاران انجام شد، نانوذرات اکسید روی با استفاده از روش سل-ژل سنتز شدند. این نانوذرات دارای مورفولوژی میله‌ای لیفی بودند که سطح بیشتر و نقاط واکنشی بیشتری را برای عملکرد کاتالیزگری فراهم می‌کند. این نانومواد ZnO به‌عنوان



شکل ۵ طرح‌واره فرایند ساخت هیدروژل CdS@n-ZnO/CS [۳۹].

استفاده در صنعت نساجی می‌تواند به آلودگی زیستگاه‌های آبی منجر شوند و برای موجودات آبی که ممکن است وارد زنجیره غذایی شوند، سمیت بالقوه‌ای ایجاد کنند. تحقیقات نشان می‌دهد که برای تولید حدود ۸۰۰۰ کیلوگرم پارچه، صنعت نساجی به‌طور روزانه حدود ۱/۶ میلیون لیتر آب مصرف می‌کند [۴۲]. به‌طور کلی، کشورها مقرراتی برای محدود کردن استفاده از رنگ‌ها وضع می‌کنند، اما معمولاً محدودیت‌های خاصی برای هر رنگ تعریف نمی‌شود و گاهی تنها اندازه‌گیری رنگ، بدون تعیین محدودیت‌هایی برای آب‌های رنگی، الزامی است. رنگ‌ها حتی در غلظت‌های پایین نیز می‌توانند تأثیرات منفی بر محیط زیست داشته باشند. همچنین، ترکیبات سمی دیگری در فاضلاب‌های رنگی وجود دارند که مشکلات زیست‌محیطی را تشدید می‌کنند. به‌علاوه، تخلیه رنگ‌ها به آب‌های سطحی می‌تواند منجر به کاهش عبور نور خورشید، افزایش نیاز به اکسیژن شیمیایی زیستی و شیمیایی، جلوگیری از فتوسنتز و مهار رشد گیاهان شود. رنگ‌های سنتزی معمولاً مقاوم، انباشت‌پذیر، سمی، جهش‌زا و سرطان‌زا هستند [۴۳].

روش‌های فیزیکی و زیستی معمول برای حذف رنگ‌ها به‌ویژه رنگ‌های واکنش‌پذیر، به‌نهایی کافی نیستند. این رنگ‌ها دارای چندین گروه عملکردی هستند که پیوندهای محکمی با بستر ایجاد می‌کنند و مانع از تخریب آن‌ها می‌شوند. به همین دلیل، از فرایند اکسایش پیشرفته برای حذف رنگ‌های محلول که با روش‌های سنتی قابل حذف نیستند، استفاده می‌شود. در این فرایند، کاتالیزگر نوری به‌عنوان روشی امیدوارکننده برای حذف آلاینده‌های آلی از طریق اکسایش شناخته می‌شود. در کاتالیزگر نوری، از منبع نور و کاتالیزگرها برای تسریع در روند تخریب آلاینده‌های آلی استفاده می‌شود. بر اساس داده‌های موجود، نورکاتالیز قادر است ۷۰ تا ۸۰ درصد از رنگدانه‌ها را از پساب‌های صنعتی حذف کند. تعدادی از محققان در حال



شکل ۴ سازوکار نورکاتالیزوری تخریب رنگ بر روی سطح نورکاتالیزور ZnO [۴۶].

کاربردهای گسترده‌ای در پزشکی انسانی و دامپزشکی دارند و مصرف سالانه آن‌ها در اروپا حدود ۱۰ هزار تن برآورد شده است. گسترش فراگیر داروها در منابع آبی به وضوح ناکارآمدی روش‌های متداول تصفیه آب را نشان می‌دهد و لزوم توسعه فناوری‌های نوین به منظور بهبود فرایند حذف این ترکیبات را برجسته می‌سازد [۴۹، ۵۰]. با توجه به اهمیت حفاظت از محیط‌زیست، توسعه فناوری‌های سبز و مقرون به صرفه مانند کاتالیزگرهای نوری نیمه‌رسانا که از انرژی خورشیدی برای تجزیه آلاینده‌های آلی استفاده می‌کنند، ضروری است. ZnO به‌عنوان کاتالیزگر نوری، به‌ویژه در تخریب داروها، از جمله آنتی‌بیوتیک‌ها و مسکن‌ها، مورد توجه قرار گرفته است. کارایی تخریب با استفاده از اصلاحاتی مانند آلایش فلزی، تشکیل ناهم‌ساختار (Heterostructure) و ترکیب با چارچوب‌های فلز-آلی به‌طور قابل توجهی افزایش یافته و قابلیت عملکرد مؤثر ZnO تحت تابش نور خورشید را بهبود می‌بخشد. سرعت تخریب آنتی‌بیوتیک‌ها و مسکن‌ها تحت تأثیر عوامل مختلفی از جمله منبع نور، دما، pH و زمان قرار دارد. به‌ویژه، مطالعات نشان داده‌اند که کاتالیزگرهای نوری ZnO در تخریب موفق آنتی‌بیوتیک‌ها و مسکن‌هایی همچون آموکسی‌سیلین، سیپروفلوکساسین، دیکلوفناک، اوفلوکساسین، استامینوفن، پاراستامول و ایبوپروفن مؤثر هستند [۲۷]. هیدروژل کامپوزیتی مبتنی بر کیتوسان به‌دلیل داشتن گروه‌های عملکردی غنی و ساختار منفذی متراکم، برای غنی‌سازی آنتی‌بیوتیک و انجام تخریب نورکاتالیزوری مؤثر است. در پژوهشی، جیایینگ چن (Jiaying Chen) و همکارانش از کاتالیزگرهای نوری ZnO-Ti₃C₂TX استفاده کردند که در شبکه‌های هیدروژل کیتوسان/پلی‌اکریلیک اسید بارگذاری شده بودند تا نورفلوکساسین را تخریب کنند. نتایج نشان داد که ثابت سرعت تخریب نورفلوکساسین ۰/۱۲ دقیقه و بازده تخریب آن پس از ۲۴۰ دقیقه به ۹۰ درصد می‌رسد. علاوه بر این، این هیدروژل کامپوزیت نورکاتالیزوری پس از ۶ چرخه همچنان ۸۵ درصد بازده تخریب را حفظ می‌کند [۱۲].

۶-۳ تخریب آفت‌کش‌ها

آفت‌کش‌ها به‌عنوان یکی از خطرناک‌ترین آلاینده‌های آلی محسوب می‌شوند و تهدیدی جدی برای انسان و محیط‌زیست به‌شمار می‌روند. تجمع و پایداری زیستی این مواد باعث شده است که آلودگی ناشی از آفت‌کش‌ها به یکی از دغدغه‌های اصلی محیط‌زیست تبدیل شود. روش‌های مرسوم حذف آفت‌کش‌ها شامل جداسازی غشایی، جذب سطحی و تجزیه زیستی است، اما همچنان حضور قابل توجهی از این مواد در جو

کاتالیزگر نوری برای تجزیه رنگ رودامین B با بار کاتالیزگری بهینه ۰/۲ گرم استفاده شدند و کارایی ۹۵/۴۱٪ را در مدت ۱۶۰ دقیقه نشان دادند. به‌همین دلیل، روش سل-ژل به‌عنوان روشی مناسب برای دستیابی به فعالیت کاتالیزگر نوری بالای نانو ساختارهای ZnO برای حذف آلاینده‌های آلی مختلف از پساب تلقی می‌شود [۴۷].

هنگ لی (Heng Li) و همکارانش عملکرد تجزیه نوری الیاف کیتوسان-روی اکسید را در مقابل سه رنگ آلی مختلف (متیلن بلو، متیل اورنژ، و رودامین B) تحت نورهای متفاوت بررسی کردند. الیاف هیدروژل کیتوسان-روی با بارگذاری‌های مختلف Zn از طریق مخلوط کردن محلول‌های کیتوسان و استات روی و استفاده از دستگاه تزریق دو سرنگی تولید شدند. این الیاف سپس در محلول‌های گلو تار آلدئید و هیدروکسید سدیم غوطه‌ور شده و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. نتایج نشان داد که الیاف CS/ZnO/GA در حذف رنگ‌های آلی تحت تابش UV مؤثر هستند و می‌توانند حداقل ۶ بار متوالی بازیابی و استفاده مجدد شوند. برخلاف دیگر نانوکامپوزیت‌های گزارش شده، این الیاف جذب بیشتری از رنگ متیلن آبی به نسبت نارنجی متیل نشان دادند [۴۸].

در پژوهش دیگری، هیدروژل نانو اکسید روی/کیتوسان حساس شده با کادمیوم سولفید (CdS@n-ZnO/CS) تهیه و فعالیت نورکاتالیزوری این نانو مواد با تجزیه نوری رنگ قرمز کنگو (CR) تحت تابش نور خورشید ارزیابی شد. نتایج نشان داد که این نانو مواد قادرند ۹۵٪ از CR را در تنها ۱ دقیقه برای محلول ۱۰۰ mg L⁻¹ و ۵/۰ mg L⁻¹ و ۹۴/۳۴٪ را در ۳۰ دقیقه برای محلول ۱۰۰ mg L⁻¹ حذف کنند. عملکرد بالای این هیدروژل به‌دلیل جذب هم‌افزای رنگ توسط کیتوسان و خاصیت کاتالیزگر نوری ZnO و CdS ناشی می‌شود. همچنین، آزمایش‌های به دام انداختن رادیکال نشان داد که رادیکال‌های h⁺ و O₂⁻ نقش اصلی را در فرایند رنگ‌زدایی ایفا می‌کنند. این نتایج کارایی بالای هیدروژل را برای حذف رنگ در نور خورشید نشان داده و کاربرد آن در تصفیه عملی فاضلاب را امکان‌پذیر می‌سازد [۳۹].

۶-۲ آنتی‌بیوتیک‌ها و تخریب کاتالیزگر نوری

آلاینده‌های نوظهور به دسته‌ای از ترکیبات اطلاق می‌شود که در حال حاضر تحت پوشش مقررات موجود برای کنترل کیفیت آب قرار ندارند، اما تهدیدی جدی برای سامانه‌های طبیعی و سلامت انسان‌ها محسوب می‌شوند. وجود داروها، حتی در غلظت‌های کم، خطرات بالقوه‌ای برای سلامت انسان، حیوانات و به‌ویژه گونه‌های آبی به همراه دارد. به‌عنوان مثال آنتی‌بیوتیک‌ها

کاتالیزگرنوری اکسید روی (ZnO) به دلیل خواصی همچون هزینه پایین تر نسبت به دی اکسید تیتانیوم (TiO_2)، توانایی تخریب طیف گسترده‌ای از آلاینده‌ها و فعالیت ضد میکروبی، به عنوان گزینه‌ای امیدوارکننده برای تصفیه آب معرفی شدند. با این حال، محدودیت‌هایی مانند شکاف باند وسیع ZnO، کاربرد گسترده آن را محدود کرده است. آلاینده‌ها با عناصر مناسب و اصلاح ساختار این ماده می‌تواند این محدودیت را رفع کند و موجب بهبود عملکرد کاتالیزگرنوری و جذب نور مرئی شود. برای کاهش اثرات زیست‌محیطی و افزایش پایداری تولید ZnO، روش‌های سبز سنتز که از منابع طبیعی و فرایندهای زیست‌سازگار بهره می‌برند، پیشنهاد شده‌اند. این روش‌ها نه تنها خواص عملکردی ZnO را بهبود می‌بخشند، بلکه نقش مهمی در کاهش آسیب‌های زیست‌محیطی دارند. کاربرد ZnO در تخریب آلاینده‌های مقاوم مانند رنگ‌ها، آنتی‌بیوتیک‌ها و آفت‌کش‌ها، قابلیت بالای این ماده در سامانه‌های تصفیه آب را نشان می‌دهد. با وجود مزایای ZnO، اندازه کوچک نانوذرات چالش‌هایی نظیر دشواری در جداسازی، بازیابی و خطرات بالقوه زیست‌محیطی و انسانی را به همراه دارد. تثبیت ZnO بر روی بسترهای پلیمری زیستی مانند کیتوسان، به عنوان راهکاری مؤثر برای رفع این مشکلات مطرح شده است. نانوکامپوزیت‌های CS/ZnO به دلیل ویژگی‌های مشترک ZnO و کیتوسان، از جمله فعالیت نورکاتالیزوری بالا، سازگاری زیستی و قابلیت جلوگیری از تجمع نانوذرات، به عنوان جاذب کارآمد برای تصفیه آب توسعه یافته‌اند. این رویکرد نه تنها به بازیابی آسان مواد کاتالیزگری کمک می‌کند، بلکه در بسیاری از موارد، عملکرد کاتالیزگرنوری را بهبود می‌بخشد. در مجموع، پیشنهاد می‌شود تحقیقات آینده بر توسعه روش‌های آلاینده‌ها، بهینه‌سازی سنتز سبز و ارزیابی عملکرد این نانوکامپوزیت‌ها در محیط‌های واقعی متمرکز شود. چنین پژوهش‌هایی می‌تواند گامی مهم در ارائه فناوری‌های نوین و پایدار برای تصفیه مؤثر آب باشد.

مشاهده می‌شود. در دهه‌های اخیر، استفاده از کاتالیزگرهای نوری برای تخریب آفت‌کش‌ها در آب بسیار مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است [۵۱].

برای آلاینده‌های ناشی از کشاورزی، ZnO به عنوان ماده مؤثر در سموم و علف‌کش‌های سنتزی کشاورزی شناخته می‌شود و می‌تواند آفت‌کش ایمیداکلوپرید را تحت شرایط بهینه تا ۸۸ درصد تجزیه کند. طبق مطالعات کارایی تجزیه تحت تأثیر پارامترهایی مانند pH، دوز کاتالیزگر، غلظت اولیه آفت‌کش و نوع آفت‌کش است. به علاوه خواص سطحی ZnO، مانند نقص‌های سطحی و خلأهای اکسیژن، بر قابلیت کاتالیزگرنوری آن تأثیر می‌گذارند. افزودن اکسیدکننده‌ها، به ویژه پراکسید، می‌تواند نرخ تجزیه آفت‌کش‌ها را به محصول نهایی ایمن تسهیل کند. در مقایسه با دیگر نیمه‌هادی‌ها، ZnO به عنوان مؤثرترین کاتالیزور در تجزیه آلاینده‌های کشاورزی پیشنهاد شده است و حتی نسبت به TiO_2 عملکرد بهتری دارد [۵۲].

در مطالعه‌ای، از فرایند رسوب برای سنتز نانوذرات اکسید روی پوشش داده شده با کیتوسان استفاده شد. آزمایش‌ها در دو نوع خاک مختلف انجام شد و اثر کاتالیزگری بر تخریب بقایای آفت‌کش‌ها (تیفلوزامید و دیفنوکونازول) تحت دو شرایط (با و بدون افزودن کاتالیزور) مورد ارزیابی قرار گرفت. مطالعات کاتالیزگری نوری تحت تابش نور خورشید نشان داد که بهترین با نورکافت نشان داد که فرایند کاتالیزگری نوری با استفاده از نانوذرات روی-کیتوسان در خاک به مراتب سریع‌تر است. این یافته‌ها کاربرد بالقوه نانوذرات روی-کیتوسان را در پاک‌سازی خاک‌های آلوده به آفت‌کش‌ها تأیید می‌کنند [۵۳].

۷ نتیجه‌گیری

آلودگی آب به عنوان یکی از چالش‌های جدی زیست‌محیطی، نیازمند رویکردهایی است که هم مؤثر باشند و هم پایداری و سازگاری با محیط‌زیست را تضمین کنند. در این مطالعه،

مراجع

- Vo, T.S., K.M. Lwin, and K. Kim, Recent Developments of Nano-Enhanced Composite Membranes Designed for Water/Wastewater Purification—A Review. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 7, 127, **2024**.
- Abd El-Ghany, N.A., Et Al., Recent Advances in Various Starch Formulation for Wastewater Purification via Adsorption Technique: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, 31, 2792-2825, **2023**.
- Zhang, J., Et Al., Photocatalysis Coupling with Membrane Technology for Sustainable and Continuous Purification of Wastewater. *Separation and Purification Technology*, 329: 125225, **2024**.
- Liu, H., C. Wang, and G. Wang, Photocatalytic Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Recent Advances and Perspective. *Chemistry—an Asian Journal*, **2020**. 15(20): P. 3239-3253.
- Al-Nuaim, M.A., A.A. Alwasiti, and Z.Y. Shnain, the Photocatalytic Process in the Treatment of Polluted Water. *Chemical Papers*, . 77, 677-701, **2023**.
- Long, Z., Et Al., Historical Development and Prospects of Photocatalysts for Pollutant Removal in Water. *Journal of Hazardous Materials*, 395, 122599, **2020**.
- Lv, S.-W., Et Al., Developing Fine-Tuned Metal–Organic Frameworks for Photocatalytic Treatment of Wastewater: A Review. *Chemical Engineering Journal*, 4, 33, 133605, **2022**.
- Dostanić, J., Et Al., Recent Advances in the Strategies for Developing and Modifying Photocatalytic Materials for Wastewater Treatment. *Processes*, 12, 1914, **2024**.
- Hakki, H.K. and M. Sillanpää, Comprehensive Analysis of Photocatalytic and Photoreactor Challenges in Photocatalytic Wastewater Treatment: A Case Study with ZnO Photocatalyst. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 181, 108592, **2024**.
- Zheng, Z., Et Al., Recent Advances of Photocatalytic Coupling Technologies for Wastewater Treatment. *Chinese Journal of Catalysis*, 54, 88-136, **2023**.
- Jiang, R., Et Al., Sustainable Chitosan-Based Materials as Heterogeneous Catalyst for Application in Wastewater Treatment and Water Purification: an Up-To-Date Review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 273, 133043, **2024**.
- Chen, J., Et Al., ZnO-Ti₃C₂TX Composites Supported on Polyacrylic Acid/Chitosan Hydrogels as High-Efficiency and Recyclable Photocatalysts for Norfloxacin Degradation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 258, 128912, **2024**.
- Lee, K.M., Et Al., Recent Developments of Zinc Oxide Based Photocatalyst in Water Treatment Technology: A Review. *Water Research*, 88, 428-448, **2016**.
- Sathiyaseelan, A., Et Al., Research Progress on Chitosan-Zinc Oxide Nanocomposites Fabrication, Characterization, Biomedical and Environmental Applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 496, 215398, **2023**.
- Borah, P., M. Kumar, and P. Devi, Types of Inorganic Pollutants: Metals/Metalloids, Acids, and Organic Forms, in *Inorganic Pollutants in Water*. , Elsevier. Chapter 2, Us, 17-31, **2020**.
- Beniah Obinna, I. and E. Christian Eber, A Review: Water Pollution by Heavy Metal and Organic Pollutants: Brief Review of Sources, Effects and Progress on Remediation with Aquatic Plants. *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*, 2, P. 5-38, **2019**.
- Srivastav, A.L. and M. Ranjan, Inorganic Water Pollutants, in *Inorganic Pollutants in Water*. Elsevier, Chapter 1, 1-15, **2020**.
- Isaeva, V.I., Et Al., Modern Carbon–Based Materials for Adsorptive Removal of Organic and Inorganic Pollutants from Water and Wastewater. *Molecules*, 26, 6628, **2021**.
- Ahamad, A., Et Al., Types of Water Pollutants: Conventional And Emerging. *Sensors In Water Pollutants Monitoring: Role of Material*, 21-41, **2020**.
- Sinar Mashuri, S.I., Et Al., Photocatalysis for Organic Wastewater Treatment: from the Basis to Current Challenges for Society. *Catalysts*, 10, 1260, **2020**.
- Kumari, H., Et Al., A Review on Photocatalysis Used for Wastewater Treatment: Dye Degradation. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234, 349, **2023**.
- Mohamadpour, F. and A.M. Amani, Photocatalytic Systems: Reactions, Mechanism, and Applications. *RSC Advances*, 14, 20609-20645, **2024**.
- Gowland, D.C., N. Robertson, and E. Chatzisyneon, Photocatalytic Oxidation of Natural Organic Matter in Water. *Water*, 13, 288, **2021**.
- Cui, Y., Et Al., Research Progress in Semiconductor Materials with Application in the Photocatalytic Reduction of CO₂. *Catalysts*, 12, 372, **2022**.
- Sun, N., Et Al., Strategies for Enhancing the Photocatalytic Activity of Semiconductors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 58, 1249-1265, **2024**.
- Bhappkar, A.R. and S. Bhame, A Review on ZnO and Its Modifications for Photocatalytic Degradation of Prominent Textile Effluents: Synthesis, Mechanisms, and Future Directions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12, 112553, **2024**.
- Abou Zeid, S. and Y. Leprince-Wang, Advancements in

- Zno-Based Photocatalysts for Water Treatment: A Comprehensive Review. *Crystals*, 14, 611, **2024**.
28. Mahlaule-Glory, L.M. and N.C. Hintsho-Mbita, Green Derived Zinc Oxide (Zno) for the Degradation of Dyes from Waste Water and Their Antimicrobial Activity: A Review. *Catalysts*, 12, 833, **2022**.
29. Nagaraju, P., Et Al., Preparation of Modified Zno Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Chlorobenzene. *Applied Water Science*, 10, 1-15, **2020**.
30. Jadoun, S., Et Al., Conducting Polymers/Zinc Oxide-Based Photocatalysts for Environmental Remediation: A Review. *Environmental Chemistry Letters*, . 20, 2063-2083, **2022**.
31. Shaba, E.Y., Et Al., A Critical Review of Synthesis Parameters Affecting the Properties of Zinc Oxide Nanoparticle and Its Application in Wastewater Treatment. *Applied Water Science*, 11, 48, **2021**.
32. Ong, C.B., L.Y. Ng, and A.W. Mohammad, A Review of Zno Nanoparticles as Solar Photocatalysts: Synthesis, Mechanisms and Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 536-551, **2018**.
33. Qi, K. and J. Yu, Modification of Zno-Based Photocatalysts for Enhanced Photocatalytic Activity, in Interface Science and Technology. *Elsevier*; 31, 265-284, **2020**.
34. Aftab, S., Et Al., Highly Efficient Visible Light Active Doped Zno Photocatalysts for the Treatment of Wastewater Contaminated with Dyes and Pathogens of Emerging Concern. *Nanomaterials*, 12, 486, **2022**.
35. Baibara, O., Et Al., A Review of the Some Aspects for the Development of Zno Based Photocatalysts for A Variety of Applications. *Physics and Chemistry of Solid State*, 22, 585-594, **2021**.
36. Hussain, R.T., M.S. Hossain, and J.H. Shariffuddin, Green Synthesis and Photocatalytic Insights: A Review of Zinc Oxide Nanoparticles in Wastewater Treatment. *Materials Today Sustainability*, 26, 100764, **2024**.
37. Aouadi, A., Et Al., Introducing the Antibacterial and Photocatalytic Degradation Potentials of Biosynthesized Chitosan, Chitosan-Zno, and Chitosan-Zno/PVP Nanoparticles. *Scientific Reports*, 14, 14753, **2024**.
38. Sethi, S. and S. Thakur, Synthesis and Characterization of Nanocomposite Chitosan-Gelatin Hydrogel Loaded with Zno and Its Application in Photocatalytic Dye Degradation. *Materials Today: Proceedings*, 78, 815-824, **2023**.
39. Jiang, R., Et Al., Colloidal Cds Sensitized Nano-Zno/Chitosan Hydrogel with Fast and Efficient Photocatalytic Removal of Congo Red Under Solar Light Irradiation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 174, 52-60 **2021**.
40. Zhang, L., Et Al., 3D Chitosan/GO/Zno Hydrogel with Enhanced Photocorrosion-Resistance and Adsorption for Efficient Removal of Typical Water-Soluble Pollutants. *Catalysis Communications*, 176, 106627, **2023**.
41. Taghizadeh, M.T., Et Al., Zno, Agcl and Agcl/Zno Nanocomposites Incorporated Chitosan in the form of Hydrogel Beads for Photocatalytic Degradation of MB, E. Coli and S. Aureus. *International Journal of Biological Macromolecules*, 147, 1018-1028., **2020**
42. Sharma, J., S. Sharma, and V. Soni, Classification and Impact of Synthetic Textile Dyes on Aquatic Flora: A Review. *Regional Studies in Marine Science*, 45, 101802, **2021**.
43. Ardila-Leal, L.D., Et Al., A Brief History of Colour, the Environmental Impact of Synthetic Dyes and Removal by Using Laccases. *Molecules*, 26, 3813, **2021**.
44. Khan, S., Et Al., Photocatalytic Dye Degradation from Textile Wastewater: A Review. *ACS Omega*, **2024**.
45. Yaqoob, A.A., Et Al., Advances and Challenges in Developing Efficient Graphene Oxide-Based Zno Photocatalysts for Dye Photo-Oxidation. *Nanomaterials*, . 10, 932, **2020**.
46. Waghchaure, R.H., V.A. Adole, and B.S. Jagdale, Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, Rhodamine B, Methyl Orange and Eriochrome Black T Dyes by Modified Zno Nanocatalysts: A Concise Review. *Inorganic Chemistry Communications*, 143, 109764, **2022**.
47. Doodoo-Arhin, D., Et Al., Photocatalytic Degradation of Rhodamine Dyes Using Zinc Oxide Nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 38, 809-815, **2021**.
48. Li, H., Et Al., Facile Production of Three-Dimensional Chitosan Fiber Embedded with Zinc Oxide as Recoverable Photocatalyst for Organic Dye Degradation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 181, 150-159, **2021**.
49. Liakos, E.V., Et Al., Chitosan Adsorbent Derivatives for Pharmaceuticals Removal from Effluents: A Review. *Macromol*, 1 , 130-154, **2021**.
50. Gkika, D.A., Et Al., Modified Chitosan Adsorbents in Pharmaceutical Simulated Wastewaters: A Review of the Last Updates. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 5, 100313, **2023**.
51. Khan, S.H. and B. Pathak, Zinc Oxide Based Photocatalytic Degradation of Persistent Pesticides: A Comprehensive Review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 13, 100290, **2020**.
52. Mutalib, A.A. and N. Jaafar, Zno Photocatalysts Applications in Abating the Organic Pollutant Contamination: A Mini Review. *Total Environment Research Themes*, 3, 100013, **2022**.
53. Daqa, W.M., Et Al., Potential Applications of Chitosan-Coated Zinc Oxide Nanoparticles for Degrading Pesticide Residues in Environmental Soils. *Crystals*, 13, 391, **2023**.

چارچوب‌های فلز-آلی در غشاهای کاتالیزگری نوری و چالش‌های آن برای تصفیه آب تحت نور مرئی

زهرا ولی‌زاده، سید محمد حسینی، وحید صفری فرد*
تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی

چکیده ...

چارچوب‌های فلز-آلی (Metal Organic Framework) به‌عنوان موادی با ساختارهای شبکه‌ای متخلخل و خواص شیمیایی قابل تنظیم، امکانات گسترده‌ای را برای فرایندهای تصفیه آب فراهم می‌آورند. این مواد به‌ویژه تحت تابش نور مرئی، به‌دلیل توانایی‌های منحصربه‌فردشان در جذب و تبدیل نور به انرژی شیمیایی، می‌توانند به‌طور مؤثری در حذف آلاینده‌ها و تصفیه آب مورد استفاده قرار گیرند. با این حال، مشکل اصلی MOFها در شکل پودر آن‌ها نهفته است که کاربرد عملی آن‌ها را محدود می‌کند. به‌ویژه، فرایندهای جداسازی و بازیابی این مواد پودری دشوار و زمان‌بر است. برای رفع این محدودیت‌ها، روش تثبیت MOFها بر روی بسترهای پلیمری به‌عنوان راهکاری نوآورانه مطرح شده است. این تثبیت به MOFها امکان می‌دهد تا در قالب غشاهای کاتالیزگر نوری استفاده شوند. غشاهای کاتالیزگر نوری حاوی MOF می‌توانند به‌طور مؤثری در فرایند تصفیه آب به‌کار گرفته شوند. این غشاها از طریق فرایندهای کاتالیزگری نوری تحت تابش نور مرئی، توانایی تخریب آلاینده‌های آلی و حذف یون‌های فلزی را دارند. این ویژگی‌ها به‌ویژه در تصفیه آب‌های آلوده به مواد شیمیایی و فلزات سنگین، اهمیت فراوانی دارند. این مطالعه به‌طور جامع به بررسی عملکرد غشاهای کاتالیزگر نوری حاوی MOF در زمینه‌های مختلف تصفیه آب پرداخته است. تحلیل‌های انجام‌شده شامل بررسی تأثیرات مختلف بر روی تخریب آلاینده‌های آلی و حذف یون‌های فلزی با استفاده از این غشاها است. به‌ویژه، این تحقیق بر بهینه‌سازی استفاده از انرژی خورشید و افزایش پایداری طولانی‌مدت این غشاها در فرایندهای جداسازی تمرکز دارد.

واژه‌های کلیدی:

کاتالیزگر نوری،
چارچوب‌های فلز-آلی،
فیلم کامپوزیتی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
vsafarifard@iust.ac.ir

۱ مقدمه

در عصر حاضر، با توجه به بحران آب و گسترش خشکسالی، اهمیت دسترسی به آب پاکیزه بیش از پیش نمایان شده است. از سوی دیگر، کمبود منابع انرژی و افزایش هزینه‌های مرتبط با آن، چالش‌های جدی را در زمینه روش‌های متداول تصفیه آب ایجاد کرده است. در این راستا، بهره‌گیری از انرژی خورشیدی و تبدیل آن به انرژی شیمیایی، به عنوان راهکاری نوآورانه و پایدار برای تصفیه آب مطرح شده است [۱].

طی دهه‌های اخیر، رشد جمعیت و توسعه صنایع گوناگون منجر به افزایش چشمگیر آلاینده‌های آلی و معدنی شده است. این آلاینده‌ها به‌طور مستقیم منابع آبی همچون رودخانه‌ها و دریاها را تحت تأثیر قرار می‌دهند [۲]. برای مقابله با این چالش، روش‌های متعددی از جمله تبادل یونی، رسوب‌دهی، کاهش شیمیایی و الکترولیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این حال، نیاز به راهکارهای کارآمدتر و سازگار با محیط زیست همچنان احساس می‌شود.

در میان روش‌های ذکر شده، کاتالیزگرهای نوری به دلیل هزینه کم و بازده بالا به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند. این نوع کاتالیزگرها قادرند انرژی خورشید را به انرژی شیمیایی تبدیل کنند و از این رو الهام گرفته از فرایند فتوسنتز طبیعی در گیاهان و ارگانسیم‌های خاص هستند. به دنبال این ایده، انواع مختلفی از واکنش‌های کاتالیزگری نوری، از جمله واکنش‌های تکامل هیدروژن و اکسیژن، کاهش CO_2 و تخریب آلاینده‌ها، به عنوان راه‌حل‌های مؤثری برای بحران انرژی و تصفیه آب مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

در حال حاضر، نیمه‌هادی‌های معدنی مختلفی از جمله اکسیدها، سولفیدها، نیتريد‌ها و مواد ناهمگون به عنوان کاتالیزگر نوری مطالعه شده‌اند. با این حال، این کاتالیزگرها با مشکلاتی از جمله بازده پایین، شکاف نوار وسیع و طول عمر کوتاه جفت الکترون-حفره مواجهند که استفاده عملی از آن‌ها را به شدت محدود می‌کند. در نتیجه، تحقیقات به سمت نیمه‌هادی‌های آلی مانند نیتريد کربن گرافیتی، چارچوب‌های فلز-آلی و چارچوب‌های کووالانسی آلی معطوف شده است و توجه زیادی به این مواد جدید معطوف شده است. در میان گزینه‌های مختلف، چارچوب‌های فلز-آلی (MOFها) به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان به عنوان کاتالیزگر نوری امیدوارکننده‌ای شناخته می‌شوند. MOFها نوعی پلیمرهای کئوردیناسیونی هستند که از اتصال مراکز فلزی با استفاده از اتصال‌دهنده‌های آلی ساخته می‌شوند. این مواد به دلیل داشتن ویژگی‌هایی نظیر حفرات بزرگ و قابل تنظیم، سطح ویژه بالا و تنوع ساختاری

زیاد، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. MOFها قادرند نور را به خوبی جذب کنند و الکترون‌های نوار ظرفیت را برانگیخته کرده و به نوار هدایت منتقل کنند. این برانگیختگی منجر به تشکیل جفت الکترون-حفره و در نتیجه، انجام واکنش‌های کاتالیزگری نوری می‌شود.

با این حال، اکثر MOFها به صورت پودر موجودند که استفاده از آن‌ها در مقیاس‌های بزرگ را با مشکلاتی مواجه می‌سازد. بازیافت این ذرات پودری به دشواری صورت می‌گیرد و می‌تواند به هدررفت کاتالیزگر نوری و اتلاف انرژی منجر شود. به همین دلیل، تثبیت ذرات MOF روی بسترهای پشتیبان می‌تواند از هزینه‌های جداسازی و بازیافت جلوگیری کند. برای این منظور، بسترهای مختلفی از جمله بسترهای فلزی، سرامیکی و پلیمری وجود دارد. بسترهای فلزی و سرامیکی به دلیل هزینه بالا، کاربرد عملی محدودی دارند. در عوض، بسترهای پلیمری به دلیل ویژگی‌هایی چون پایداری شیمیایی و حرارتی و هزینه مناسب، به‌طور گسترده در مقیاس‌های آزمایشگاهی و صنعتی استفاده می‌شوند. بنابراین، با تثبیت کاتالیزگرهای نوری بر روی بسترهای پلیمری می‌توان از هدررفت کاتالیزگر در طول فرایند تصفیه آب و هزینه‌های ناشی از آن جلوگیری کرد. توسعه غشاهای پلیمری حاوی MOF به یکی از موضوعات جذاب تحقیقاتی در زمینه تصفیه آب تبدیل شده است که از طریق تخریب آلاینده‌های آلی و حذف یون‌های فلزی با استفاده از کاتالیزگری نوری به تحقق اهداف خود می‌پردازد.

۲ کاتالیزگری نوری

کاتالیزگری نوری فناوری‌ای است که انرژی نور طبیعی را به انرژی شیمیایی تبدیل می‌کند [۳]. این فرایند به‌ویژه برای اصلاح محیطی بسیار مؤثر و پایدار است و می‌تواند در تخریب مواد مختلفی از جمله رنگ‌ها، آنتی‌بیوتیک‌ها، فلزات سنگین و باکتری‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

فرایند کاتالیزگری نوری به‌طور کلی در زیر تابش نور به شرح زیر است:

۱. برانگیختگی: هنگامی که نور با انرژی برابر یا بیشتر از شکاف نواری (E_g) به کاتالیزگر نوری تابیده می‌شود، الکترون‌های موجود در نوار ظرفیت (V_B) برانگیخته شده و به نوار رسانش (C_B) منتقل می‌شوند. در این فرایند، حفره‌های مثبت (h^+) در نوار ظرفیت باقی می‌مانند.

۲. جداسازی و مهاجرت: حامل‌های بار تولیدشده تحت تابش نور از یکدیگر جدا شده و به سطح نیمه‌هادی مهاجرت می‌کنند. این فرایند منجر به واکنش‌های ردوکس و تولید رادیکال‌های مختلف

پتانسیل نوار رسانش باید منفی‌تر از پتانسیل مورد نیاز برای واکنش‌های کاهش و پتانسیل نوار ظرفیت باید مثبت‌تر از پتانسیل مورد نیاز برای واکنش‌های اکسایش باشد. این ویژگی‌ها نشان‌دهنده نیروهای محرکه قوی برای واکنش‌های ردوکس است. به این ترتیب، رابطه‌ای بین ظرفیت جذب نور که توسط شکاف نوار تعیین می‌شود و توانایی واکنش ردوکس که توسط سطوح نوار مشخص می‌شود، وجود دارد. بهینه‌سازی دقیق این ویژگی‌ها برای دستیابی به فعالیت و کارایی مناسب کاتالیزگری ضروری است. همچنین، کاتالیزگر نوری ایده‌آل باید دارای مکان‌های فعال زیادی باشد که به‌طور مؤثر در دسترس واکنش‌دهنده‌ها قرار گیرد.

۲-۳ سینتیک واکنش و انتقال جرم

سینتیک واکنش در مکان‌های فعال یکی از عوامل کلیدی تعیین‌کننده فعالیت کاتالیزگری نوری است. ویژگی‌های الکترونیکی مکان‌های فعال باید به‌طور دقیق طراحی و تنظیم شود تا سد انرژی کاهش یابد و فرایند فعال‌سازی شیمیایی گونه‌های جذب شده تسهیل شود. از سوی دیگر، انتقال جرم در سطح فعال نیز تأثیر قابل‌توجهی بر عملکرد کاتالیزگری نوری دارد. افزایش سطح ویژه کاتالیزگرهای نوری منجر به فراهم‌آوری مسیرهای بیشتری برای انتقال جرم، افزایش دسترسی به مکان‌های فعال و تسریع سینتیک واکنش می‌شود. برای این منظور، راهبردهای مختلفی مانند ایجاد منافذ سلسله‌مراتبی یا سطوح زبر و ناهموار در کاتالیزگرها توسعه یافته است. این ویژگی‌ها می‌توانند به انتشار بهتر واکنش‌دهنده‌ها و محصولات، افزایش دسترسی به مکان‌های فعال و بهبود جذب نور کمک کنند [۵،۶].

۲-۴ جداسازی و انتقال بار

فرایند کاتالیزگری نوری ایده‌آل باید شامل انتقال و هدایت الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده به مکان‌های فعال مربوط باشد، به‌جای تولید انرژی حرارتی از طریق بازترکیبی. بازترکیبی بار معمولاً در فاز توده یا روی سطح کاتالیزگر اتفاق می‌افتد و می‌تواند مانع مهاجرت بار شود. سینتیک سریع بازترکیبی جفت الکترون-حفره به یکی از مهم‌ترین محدودیت‌های بازده کلی کاتالیزگری نوری تبدیل شده است. برای مقابله با این مشکل، راهبردهایی مانند گنجاندن تله‌های الکترونی، به دام انداختن حامل‌ها و ایجاد پیوندهای ناهمگون برای افزایش عمر طولانی‌تر حامل‌ها و تسهیل واکنش‌های کاتالیزگری نوری ارائه شده است. همچنین، در طراحی کاتالیزگرهای نوری باید تعادلی بین شکاف

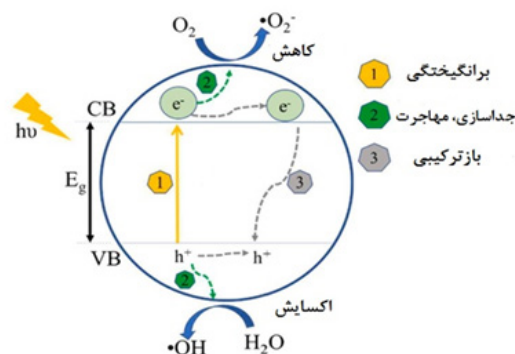
مانند سوپراکسید، هیدروکسیل و حفره‌های مثبت (h^+) می‌شود. ۳. بازترکیبی: حامل‌های بار تولیدشده، چه در توده و چه روی سطح کاتالیزگر، دوباره با یکدیگر ترکیب شده و انرژی آزاد می‌کنند. این مراحل به‌طور کلی (شکل ۱) را در فرایند کاتالیزگری نوری نمایش می‌دهند.

۲-۱ منابع نور و جذب آن

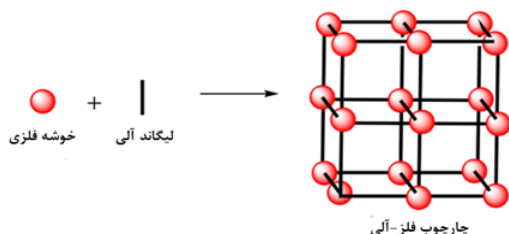
نیروی محرکه در واکنش‌های کاتالیزگری نوری نور است، بنابراین توانایی جذب نور از الزامات اصلی کاتالیزگر نوری است. طیف نور خورشید شامل حدود ۵۰٪ نور مرئی، ۴۵٪ نور مادون قرمز و تنها ۵٪ نور فرابنفش است. با وجود انرژی بالاتر پرتوهای فرابنفش، سهم آن‌ها در طیف نور خورشید بسیار کمتر از نور مرئی و مادون قرمز است. به همین دلیل، نیمه‌هادی‌های فعال در محدوده طول موج بیش از ۴۰۰ نانومتر (محدوده مرئی) توسعه یافته‌اند. با تنظیم شکاف نوار نیمه‌هادی‌ها، می‌توان ظرفیت جذب نور را به‌طور منطقی تنظیم کرد تا با کاربردهای مختلف سازگار شود. برای افزایش بازده کوانتومی و جذب طیف کامل نور خورشید، تلاش‌های زیادی بر روی بهبود دامنه جذب نور متمرکز شده است.

۲-۲ ساختار نواری و فعالیت کاتالیزگری

پیش‌نیاز مهم دیگر برای تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی شیمیایی، داشتن ساختار نواری مناسب در کاتالیزگرهای نوری است. از نظر ترمودینامیکی، پتانسیل‌های واکنش‌های کاهش و اکسایش که به‌ترتیب توسط الکترون‌ها و حفره‌های تولیدشده توسط نور هدایت می‌شوند، باید به‌طور مناسب بین پتانسیل‌های نوار ظرفیت و نوار رسانش کاتالیزگر نوری قرار گیرند [۴].



شکل ۱. فرایند کاتالیزگری نوری معمول V_B : نوار ظرفیت؛ C_B : نوار هدایت؛ h_ν : تابش نور؛ E_g : شکاف نوار.



شکل ۲ ساختار MOF.

ویژگی‌ها شامل قابلیت تنظیم منافذ برای فعالیت‌های کاتالیزگری گزینشی، ابعاد حفرات مناسب برای انتقال سریع واکنش‌دهنده‌ها و محصولات و کارایی بالا در جذب نور هستند. این ویژگی‌ها MOFها را به کاتالیزگرهای نوری ایده‌آل تبدیل کرده است.

مزایای MOFها در مقایسه با سایر کاتالیزگرهای نوری شامل موارد زیر است:

۱. ترکیب لیگاندهای آلی و خوشه‌های فلزی می‌تواند پایداری ساختاری MOFها را افزایش دهد.
 ۲. قابلیت تنظیم اجزای MOFها می‌تواند بهبود جداسازی و سرعت انتقال بار را فراهم کند.
 ۳. تخلخل بالای MOFها مکان‌های فعال زیادی را برای واکنش فراهم می‌کند.
 ۴. نقص‌های قابل تنظیم در ساختار MOFها می‌تواند به افزایش مکان‌های فعال و جلوگیری از بازترکیبی الکترون-حفره کمک کند.
 ۵. تصویرسازی توپولوژی مرتب‌شده دوربرد امکان طراحی ساختارهای بهینه برای مطالعات نظری و کوتاه کردن فاصله انتقال بار را فراهم می‌آورد.
- به‌منظور بهره‌برداری از این مزایا، محققان به دنبال سنتز MOFها با روش‌های مختلفی از جمله روش‌های حلال گرمایی، هیدروترمال، سونوشیمی، میکروویو و حمام روغن هستند.

۳ بسترهای مختلف برای تثبیت MOFها

MOFها معمولاً به‌صورت پودری، شکننده و نامحلول هستند که فرایندپذیری و ساخت دستگاه را محدود می‌کند [۷]. همچنین، به‌دلیل ماهیت پیوند کئوردیناسیونی، MOFها ممکن است تحت فشار و حرارت دچار فروپاشی یا انتقال فاز شوند [۸]. این مشکلات می‌تواند منجر به هدر رفت کاتالیزگر نوری، بازیابی دشوار و تولید آلاینده‌های ثانویه در فرایند تصفیه آب شود [۷]. برای مقابله با این چالش‌ها، تثبیت MOFها بر روی بسترهای مختلف می‌تواند مفید باشد. استفاده از بستر می‌تواند مشکلاتی مانند تغییر فاز، تولید در مقیاس بالا، استفاده آسان و صرفه‌جویی

نوار و بازترکیبی الکترون-حفره برقرار شود.

۲-۵ پایداری کاتالیزگر

یکی دیگر از نکات مهم در کاتالیزگری نوری، پایداری کاتالیزگر است. کاتالیزگرهای نوری باید به‌طور مؤثر در برابر خوردگی و تخریب تحت نور و شرایط مختلف واکنشی مقاوم باشند تا برای استفاده عملی طولانی مدت مناسب باشند. بنابراین، طراحی دقیق کاتالیزگرهای نوری برای مقابله با چالش‌های مختلف مانند بهبود جذب نور، تنظیم ساختار نواری و ایجاد مکان‌های فعال کارآمد بسیار حائز اهمیت است.

۲-۶ انواع کاتالیزگرهای نوری

در دهه‌های اخیر، نیمه‌رساناهای مختلف به‌عنوان کاتالیزگرهای نوری برای واکنش‌های متنوع مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نیمه‌هادی‌های غیرآلی، از جمله اکسیدهای فلزی، سولفیدهای فلزی و مواد ناهمگون، به‌طور گسترده‌ای توسعه یافته‌اند. با این حال، کاربردهای عملی این مواد با محدودیت‌هایی مواجه است، زیرا توانایی جذب نور مرئی آن‌ها محدود است که منجر به بازده کوانتومی پایین می‌شود. در سال‌های اخیر، نیمه‌هادی‌های جدیدی مانند $g-C_3N_4$ و MOFها توجه زیادی را در زمینه کاتالیزگری نوری به خود جلب کرده‌اند. $g-C_3N_4$ به‌عنوان نیمه‌هادی پلیمری، ویژگی‌های خوبی از جمله پایداری و ساختار نواری مناسب دارد، اما محدودیت‌هایی در تنوع ساختاری آن وجود دارد که عملکردش را محدود می‌کند. در مقابل، MOFها با ساختارهای انعطاف‌پذیر و قابل تنظیم، فرصت‌های بیشتری برای بهبود عملکرد کاتالیزگری فراهم می‌آورند.

۲-۷ چارچوب‌های فلز-آلی (MOF)

چارچوب‌های فلز-آلی شامل خوشه‌های فلزی و لیگاندهای آلی هستند که از طریق پیوندهای کئوردیناسیونی به یک دیگر متصل شده‌اند (شکل ۲). اخیراً، MOFها با توجه به ویژگی‌هایی مانند ساختار متنوع، اندازه منافذ قابل تنظیم، تخلخل بالا، مساحت سطح زیاد، چگالی کم، پایداری حرارتی نسبتاً بالا، بازیافت‌پذیری و همچنین امکان تهیه کامپوزیت‌های متنوع به‌عنوان کاتالیزگر نوری مناسب برای فرایند تصفیه آب مورد استقبال قرار گرفته است.

۲-۸ ویژگی‌های MOF به‌عنوان کاتالیزگر نوری

MOFها به‌دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان، به‌ویژه در زمینه کاتالیزگری نوری، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این

با مخلوط کردن Mil-53 (Fe) و محلول پیش‌ساز PAN غشای کامپوزیتی را سنتز کردند. (شکل ۳ ب). در ابتدا، ۰/۳ گرم پودر MOF سنتز شده و ۰/۵ گرم PAN به‌طور کامل در ۵ میلی‌لیتر DMF پراکنده شد و محلول چسبناک قرمز مایل به قهوه‌ای تشکیل شد. سپس محلول با استفاده از سرنگ ۰/۷ میلی‌متری همراه با اختلاف ولتاژ تزریق شد [۱۳].

اخیراً، آل حسن و همکاران از تثبیت نانو پرکننده بر روی غشای PSF غشای کامپوزیتی به نام PMOF/PSF سنتز کردند. ابتدا، با کپسوله کردن پلی‌اکسومتالات‌ها در ZIF-67, PMOF سنتز شد. سپس ۰/۱۸ گرم PMOF در ۴/۸۲ گرم کلروفرم پراکنده شد تا محلول یکنواخت PMOF حاصل شود. سرانجام با استفاده از قیف، محلول PMOF با محلول PSF/کلروفرم ترکیب و با تبخیر آهسته حلال غشای PMOF/PSF سنتز شد [۱۴]. سایر غشاهای کاتالیزگری نوری حاوی MOF، مانند MOF/PSF، ZIF-۱۵، Zn-MOF، 67/PAN [۱۶] و NMOM [۱۷] از همین طریق سنتز شدند. علاوه بر این، مطالعات اخیر نشان می‌دهد که با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی می‌توان توزیع و حرکت ذرات MOF را در بستر پلیمری تنظیم کرد [۱۸]. به‌عنوان مثال، لیو و همکاران، ذرات Ni/Uio-66 را با استفاده از میدان مغناطیسی در بستر PES تثبیت کردند (شکل ۳ پ). در این مطالعه، نیکل مغناطیسی با استفاده از کاهش درجا بر روی Uio-66 سنتز شد. پس از آن ذرات Ni/Uio-66 به‌طور کامل در محلول ریخته‌گری PES پراکنده و محلول ریخته‌گری روی صفحه شیشه‌ای پوشانده شد. سپس آهن‌زبا به‌صورت عمودی به فاصله ۱ سانتی‌متر بالای صفحه شیشه‌ای قرار گرفت و با استفاده از نیروهای مغناطیسی نانوذرات Ni/Uio-66 را به سمت لایه

در انرژي را حل کند [۹، ۱۰].

بسترهای مورد استفاده شامل مواد سرامیکی، فلزی و پلیمری هستند. بسترهای سرامیکی و فلزی با وجود پایداری شیمیایی و استحکام مکانیکی خوب، به‌دلیل قیمت بالا و روش‌های سنتز پیچیده محدودیت‌هایی دارند [۱۱]. از سوی دیگر، بسترهای پلیمری ارزان‌تر، به‌راحتی قابل ساخت و اصلاح هستند و خواص شیمیایی و مکانیکی مناسبی دارند.

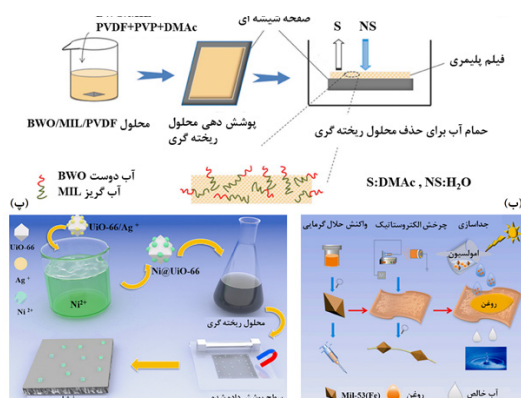
در حال حاضر، تقریباً تمام بسترهای صنعتی از مواد معدنی و پلیمرهای آلی ساخته می‌شوند که به‌دلیل مزایای قابل توجهی که دارند، بر سایر بسترهای موجود برتری دارند. علاوه بر این، روش‌های مختلفی مانند مخلوط کردن، رشد درجا، پیوند سطحی و صافی خلأ برای سنتز کامپوزیت‌های MOF/پلیمر توسعه یافته است.

۴ روش‌های سنتز بسترهای پلیمری حاوی MOF

روش‌های متفاوتی برای سنتز کامپوزیت MOF/پلیمر وجود دارد که می‌توان به روش‌های مخلوط کردن، پیوند سطحی و صافی خلأ اشاره کرد. در ادامه به بررسی هر یک از این روش‌ها پرداخته خواهد شد.

۴-۱- مخلوط کردن

مخلوط کردن متداول‌ترین روش برای توسعه بسترهای کاتالیزگری حاوی MOF است. این فرایند شامل سه مرحله اولیه است: (۱) مخلوط کردن MOFها و پلیمر در یک حلال، (۲) پوشش مخلوط بر روی بستر با استفاده از پوشش‌دهی چرخشی، پوشش غوطه‌وری، یا روش ریخته‌گری فیلم بر روی صفحه (۳) حذف حلال ریخته‌گری. مخلوط کردن روشی ساده است که به‌راحتی مقیاس‌پذیر است و همچنین با قرارگیری MOFها در بستر پلیمری، پایداری آن‌ها افزایش می‌یابد. به‌عنوان مثال، غشای کامپوزیتی Bi₂WO₆/MOF/PVDF توسط هیو و همکاران گزارش شد. در این مطالعه، مقدار معینی از Bi₂WO₆/MIL-53 (Al) در حلال دی‌متیل‌استامید به مدت ۳۰ دقیقه تحت فراصوت قرار گرفت. سپس پودرهای PVP و PVDF در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد به همان حلال اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد تا محلول ریخته‌گری حاصل شود. سپس محلول ریخته‌گری به‌طور یکنواخت روی صفحه شیشه‌ای پخش شد و به‌منظور انجماد کامل محلول ریخته‌گری به سرعت در حمام آب مقطر قرار گرفت. غشای کامپوزیتی Bi₂WO₆/MOF/PVDF به مدت یک شب در آب مقطر باقی ماند تا حلال باقی‌مانده در منافذ حذف شود [۱۲] (شکل ۳ آ). همچنین، شیانگ و همکاران



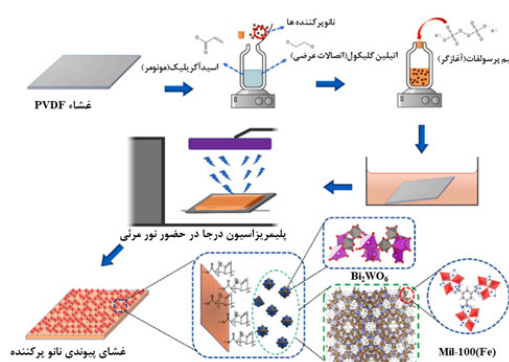
شکل ۳. (آ) طرح‌واره فرایند سنتز غشای BWO/MIL/PVDF. (ب) طرح‌واره تثبیت MIL-53(Fe) در بستر PAN. (پ) طرح‌واره فرایند سنتز غشای Ni/Uio-66/PES.

MOF سوار شده روی غشا نه تنها آب دوستی و عملکرد ضد رسوب غشا را بهبود بخشید، بلکه تعداد زیادی مکان بارگیری پلیمری را نیز فراهم کرد. لایه یاف کربنی از طریق پلیمری شدن رادیکال انتقال اتمی با استفاده از ۱-آلیل-۳-وینیل ایمیدازولیوم کلرید به عنوان مونومر و ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات به عنوان عامل اتصال عرضی، سنتز شد. فعالیت کاتالیزگری نوری UiO-66-NH₂ باعث شد که غشای کامپوزیت توانایی تولید مجدد نور و همچنین جداسازی گزینش پذیر داشته باشد.

کریشنان و همکاران نانوذرات BWO/MIL-100(Fe) را با استفاده از پلیمری شدن درجا روی بستر PVDF درج کردند. (شکل ۵) این غشای کامپوزیتی برای تجزیه پرمیکرب در حضور نور استفاده شد. ابتدا نانوپرکننده BWO/MIL-100(Fe) با روش حلال گرمایی سنتز شد. سپس غشای PVDF خالص به مدت ۳۰ دقیقه در یک محلول پیوندی حاوی مونومرها (اسیداکریلیک)، آغازگر (پتاسیم پرسولفات) و اتصالات عرضی (اتیلن گلیکول) غوطه ور شدند. پس از آن، غشا به مدت ۴۵ دقیقه در معرض نور مرئی قرار گرفت تا پیوند بین نانوپرکننده و غشا تقویت شود و به دنبال آن پلیمری شدن درجا تحت دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت انجام شد [۲۱]. برخلاف روش رشد درجا، روش پیوند سطحی امکان اصلاح مستقیم MOFها را بر روی سطح غشا فراهم می کند. با این حال، به دلیل محدودیت مکان های پیوند روی غشا، اصلاحات برای افزایش تعامل بین بستر و MOFها ضروری است. با این وجود، یافتن راه هایی برای افزایش تعامل بین غشا و MOF بدون به خطر انداختن عملکرد جداسازی غشا یا یکنواختی MOF چالشی کلیدی است.

۳-۴ صافی خلأ

صافی خلأ رایج ترین روش برای کامپوزیت MOFها با سایر

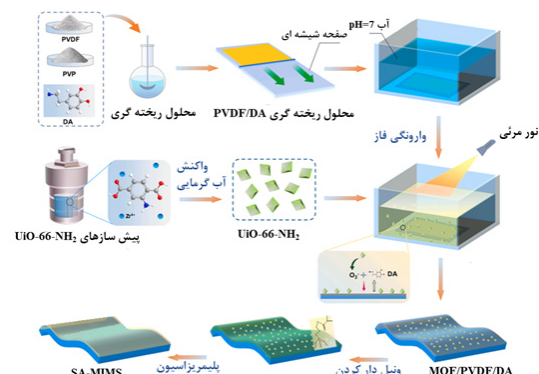


شکل ۵. طرحواره سنتز غشای MIL-100(Fe)/PVDF/BWO.

بالایی غشا هدایت شد [۱۹]. مخلوط کردن روشی کارآمد و قابل پردازش است که می تواند پایداری و همچنین جداسازی MOFها را در کاتالیزگری نوری افزایش دهد. اگرچه غشای کامپوزیتی نفوذپذیری و گزینش پذیری بهتری نسبت به غشای پلیمری خالص دارد، اما اساساً غشای پلیمری اصلاح شده با MOF، خاصیت کاتالیزگری نوری کمتری را نشان می دهد. در ضمن، نوع پلیمر و MOF تأثیر بسزایی در ساخت غشاهای کاتالیزگری نوری با کارایی بالا دارد. در این راستا، تجمع و پراکندگی یکنواخت MOFها در بستر آلی باید به طور کامل در نظر گرفته شود. برای دستیابی به پراکندگی یکنواخت MOFها در بستر پلیمری، می توان از روش های مختلفی مانند اصلاح سطح، هم زدن مکانیکی و فراصوت استفاده کرد.

۲-۴ پیوند سطحی

همچنین MOF از طریق پیوند شیمیایی می تواند به غشای نگه دارنده متصل شود. گروه های عاملی موجود در سطح غشا، از جمله آمین و کربوکسیلیک اسید، در تشکیل پیوندهای شیمیایی بین MOF و غشا بسیار مهم هستند. علاوه بر این، گروه های عاملی موجود در سطح غشا به عنوان مکان های فعال عمل می کند و در نتیجه فرایند پیوند MOF را افزایش می دهد. برای مثال، زینگ و همکاران با استفاده از بارگذاری در حضور نور مرئی، غشای مولکولی MOFها خودگردایش را سنتز کردند. (شکل ۴). در ابتدا، غشا با ترکیب دوپامین هیدروکلرید و PVDF از روش وارونگی فاز سنتز شد. نانوبلورهای UiO-66-NH₂ که در حمام انعقادی پراکنده شده اند، با قرارگیری تحت نور مرئی گونه های اکسیژن فعال (ROS) را ایجاد می کنند. ROS ایجاد شده پلیمری شدن DA را روی سطح غشای آغاز می کند که منجر به بارگذاری UiO66-NH₂ بر روی غشا می شود [۲۰].



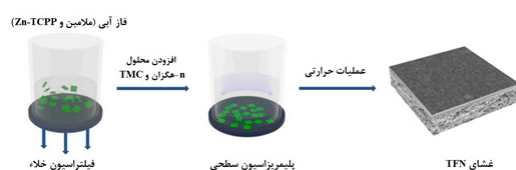
شکل ۴. فرایند سنتز غشاهای خودگردایش SA-MIMS.

مثال، ژائو و همکاران با استفاده از Zr-MOF دوبعدی و سه‌بعدی، غشای TFN با توانایی خودتمیزشوندگی سنتز کردند. در این مطالعه، سطح غشای آب‌کافت‌شده HPAN با استفاده از محلول حاوی MOF به‌طور یکنواخت با استفاده از صافی خلأ اصلاح شد. سپس محلول تری‌متیل‌کلرید و هگزان روی غشا در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد ریخته شد. پس از آن، محلول TMC اضافی حذف و غشا با هگزان تمیز شد. در نهایت، غشای TFN با خاصیت خودتمیزشوندگی کاتالیزگرنوری، شار و حذف رنگ بالا به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شد [۲۴]. به‌طور مشابه، خو و همکاران غشای کاتالیزگرنوری Zn-TCPP را از طریق پلیمری‌شدن سطحی در غشاهای ملامین/TMC سنتز کردند (شکل ۷). ابتدا محلول Zn-TCPP و ملامین بر روی سطح غشا با استفاده از صافی خلأ اصلاح شد. پس از آن، محلول هگزان و TMC به آرامی به سطح غشا اضافه شد تا پلیمری‌شدن سطحی آغاز شود. غشای TFN به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفت تا لایه پلی‌آمید ایجاد شود. قرارگیری غشای Zn-TCPP نه تنها نفوذ آب را دو برابر می‌کند، بلکه عملکرد خودتمیزشوندگی کاتالیزگری نوری را برای حذف رنگ ممکن می‌سازد [۲۵].

فرایند صافی خلأ رویکردی ساده و راحت برای تهیه غشاهای کاتالیزگری نوری حاوی MOF ارائه می‌کند. همچنین، قرارگیری MOF را بر روی غشا تنظیم می‌کند. با این حال، استفاده از نانوصفحات MOF دوبعدی، برای افزایش تعامل بین واحدهای ساختاری درون غشا، توصیه می‌شود. نکته مهم این است که سنتز غشا از طریق صافی خلأ چسبندگی ناکافی به بستر را نشان می‌دهد که منجر به جدا شدن پوشش خواهد شد. در نتیجه، پایداری این غشا با چالش مواجه خواهد شد و کاربرد گسترده آن در مقیاس بزرگ محدود می‌شود.

۵ کاربرد کامپوزیت MOF/پلیمر به‌عنوان کاتالیزگر نوری

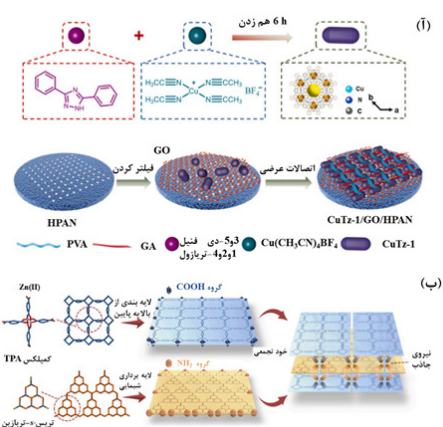
بسترهای پلیمری به‌دلیل انعطاف‌پذیری و پلاستیسیته بالا، به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان زیرلایه در کاتالیزگرهای نوری مورد استفاده قرار می‌گیرند. این بسترها به‌ویژه هنگامی که با MOF ترکیب



شکل ۷. طرح‌واره سنتز غشای نانوکامپوزیت ملامین/TMC/Zn-TCPP.

مواد غشایی است. در این روش محلولی از MOFها و سایر مواد با استفاده از نیروی خلأ از طریق غشای متخلخل هدایت شده که منجر به رسوب MOFها بر روی سطح غشا می‌شود. به‌عنوان مثال، ژو و همکاران غشای CuTz-1/GO را با روش صافی (شکل ۶) سنتز کردند. در این کار، تعلیقی یکنواخت از گرافن‌اکسید، MOF تریازولات-مس، PVA و مخلوط اتانول و آب تشکیل شد. بارگذاری CuTz-1 و GO بر روی PAN آب‌کافت‌شده از طریق صافی خلأ انجام شد. پس از آن، سطح غشا با محلول گلو تارآلدئید برای اتصال متقابل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. در نهایت، غشای کامپوزیت CuTz-1/GO/HPAN سنتز شد [۲۲]. همچنین وانگ و همکاران غشای کاتالیزگری نوری دوبعدی MOF-2/g-C₃N₄ را به کمک صافی خلأ (شکل ۶ ب) سنتز کردند. در این کار، ابتدا نانورقه‌های MOF-2 و g-C₃N₄، به‌طور یکنواخت در ایزوپروپانول پراکنده و سپس بر روی غشای نایلونی با خلأ صاف شدند. غشاهای آماده‌شده در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد خشک شد. نانوصفحات بسیار نازک MOF-2 و g-C₃N₄ در غشای MOF-2/g-C₃N₄ به‌طور منظم روی هم چیده شدند و ناو مجاری بین‌لایه‌ای را ایجاد کردند [۲۳].

همچنین با استفاده از صافی خلأ می‌توان غشای میانی لایه نازک نانوکامپوزیت حاوی MOF را سنتز کرد. پلیمری‌شدن سطحی روشی رایج برای سنتز غشاهای پیشرفته TFN است. با توجه به ویژگی MOFها از جمله، اندازه ذرات در مقیاس نانو، اندازه منافذ یکنواخت و ساختار شبکه متخلخل به‌طور گسترده در TFN استفاده می‌شوند. علاوه بر این، استفاده از MOFها در لایه میانی، نفوذپذیری آب و گزینش‌پذیری را افزایش می‌دهد. برای



شکل ۶. (آ) طرح‌واره فرایند سنتز غشای CuTz-1/GO/HPAN. (ب) طرح‌واره سنتز غشای دوبعدی MOF-2/g-C₃N₄.

که این امر به تخریب کامل مولکول‌های آلاینده آلی کمک می‌کند. همچنین، بسترهای اصلاح‌شده در فرایندهای کاتالیزگری نوری پایداری شیمیایی خوبی از خود نشان می‌دهند. انعکاس مکرر نور در منافذ داخل فیلم، جذب نور در غشا را افزایش می‌دهد [۳۱]. این مزایا باعث برتری فیلم‌های کامپوزیتی MOF/ پلیمر در فرایندهای کاتالیزگری نوری می‌شود و پایداری و استفاده آسان از این فیلم‌ها امکان کاربردهای عملی در تصفیه آب را فراهم می‌آورد [۳۲].

رنگ‌های آلی به دلیل سمی و سرطان‌زا بودن، آلاینده‌های رایجی هستند و به‌طور معمول به‌عنوان آلاینده‌های مدل در تحقیقات کاتالیزگری نوری مورد استفاده قرار می‌گیرند. تخریب رنگ‌های آلی با استفاده از غشای کاتالیزگر نوری حاوی MOF معمولاً از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند [۱۲]. عواملی مانند غلظت اولیه رنگ و pH به‌طور قابل‌توجهی بر سرعت تخریب تأثیر می‌گذارند.

به‌عنوان مثال، با افزایش غلظت اولیه رودامین B، نرخ تخریب توسط غشای کامپوزیت Bi₂WO₆/MOF/PVDF از ۹۵/۳ درصد به ۶۵/۷ درصد کاهش می‌یابد که این کاهش به کاهش مکان‌های فعال کاتالیزگر نسبت داده می‌شود. همچنین، افزایش غلظت رودامین B موجب افزایش انعکاس و پراکندگی نور می‌شود که جذب نور توسط کاتالیزگر نوری را کاهش می‌دهد و در نتیجه بازده تخریب رودامین B کاهش می‌یابد. pH اولیه نیز نقش مهمی در تعیین بار سطحی کاتالیزگر و ویژگی‌های مولکول‌های رنگ در محیط آبی دارد که بر تجزیه نوری رودامین B تأثیر می‌گذارد [۳۳]. سرعت تخریب رودامین B در pH برابر با ۵/۰۳ به حداکثر می‌رسد. دافعه الکترواستاتیکی با افزایش pH از ۵/۰۳ به ۹ افزایش می‌یابد، که موجب بهبود تخریب رودامین B می‌شود [۳۴]. در عوض، زمانی که pH اولیه محلول به ۳ کاهش یابد، سطح کاتالیزور بار مثبت می‌شود و دافعه الکترواستاتیکی بین کاتالیزور و گونه‌های کاتیونی رنگ افزایش می‌یابد که باعث کاهش نرخ تخریب RhB می‌شود. بنابراین، pH اسیدی منجر به

شوند، عملکرد دوگانه‌ای از خود نشان می‌دهند: هم به‌عنوان بستر پشتیبانی و هم به‌عنوان کاتالیزگر نوری فعال در فرایندهای تصفیه آب.

استفاده از کامپوزیت‌های MOF/پلیمر در تصفیه آب به‌طور چشم‌گیری مؤثر است، زیرا این ترکیب به‌طور هم‌زمان می‌تواند وظیفه جداسازی و تخریب آلودگی‌ها را بر عهده گیرد. (جدول ۱) مثال‌های مختلفی از تصفیه آب با استفاده از بسترهای کاتالیزگری نوری حاوی MOF را نمایش می‌دهد.

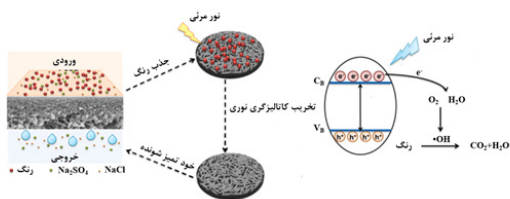
این کامپوزیت‌ها با بهره‌گیری از ویژگی‌های منحصر به فرد MOF و مزایای بسترهای پلیمری، بهینه‌سازی عملکرد کاتالیزگری نوری را امکان‌پذیر می‌سازند و به‌ویژه در کاربردهای عملی مانند تصفیه آب، به‌طور گسترده‌ای استفاده می‌شوند.

۵-۱- تخریب آلاینده‌های آلی

آلاینده‌های آلی در آب به دسته‌های مختلفی تقسیم می‌شوند و حذف آن‌ها به دلیل پیچیدگی‌های ساختاری و شیمیایی، چالشی عمده در تصفیه آب محسوب می‌شود. به‌طور کلی، هدف اصلی در تصفیه آب حذف مؤثر این آلاینده‌ها است. کامپوزیت‌های MOF/پلیمر به‌عنوان راه‌حلی نوآورانه برای دفع و تخریب هم‌زمان آلاینده‌های آلی مطرح شده‌اند [۲۹]. در این کامپوزیت‌ها، بسترهای کاتالیزگر نوری حاوی MOF تحت نور مرئی، گونه‌های رادیکالی فعال مانند $\cdot\text{O}^{-2}$ و $\cdot\text{OH}$ را تولید می‌کنند که به تخریب آلاینده‌های آلی کمک می‌کنند [۳۰].

با استفاده از رویکردهای مختلف، از جمله کنترل ریخت‌شناسی، عامل‌سازی لیگاند، آلیش یون‌های فلزی، اصلاح MNP، ساختارهای ناهمسان و تنظیم نقص‌ها، می‌توان جداسازی الکترون-حفره را بهبود و در نتیجه کارایی کاتالیزگری نوری را افزایش داد. به‌عنوان مثال، در غشای پلی‌امید/Zn-TCPP [۲۵]، هنگامی که انرژی نور ورودی به اندازه کافی بالا باشد، الکترون‌ها از نوار ظرفیت (V_B) به نوار رسانش (C_B) برانگیخته می‌شوند. الکترون‌های برانگیخته در C_B با H_2O و O_2 اطراف واکنش داده، رادیکال‌های $\cdot\text{OH}$ تولید می‌کنند. این رادیکال‌ها قادرند رنگ‌های آلی را به مولکول‌های بی‌ضرر مانند H_2O و CO_2 اکسید کنند و رسوبات رنگ را از بین ببرند (شکل ۸).

پلیمرها نیز در حذف آلاینده‌های آلی نقش کلیدی دارند. اندازه منافذ و اثرات الکترواستاتیکی دو سازوکار اصلی در جداسازی هستند. آلاینده‌هایی که اندازه آن‌ها بزرگ‌تر از منافذ بستر پلیمری است یا دارای دافعه الکترواستاتیکی نسبت به سطح هستند، بیشتر در غشا رسوب می‌کنند [۲۲]. علاوه بر این، فرایند عبور از غشا زمان تماس بین آلاینده و سطح بستر را افزایش می‌دهد



شکل ۸. فرایند صافی و تخریب نوری با استفاده از غشای PA/Zn-TCPP

جدول ۱ سنتز و عملکرد تصفیه آب با استفاده از غشای کاتالیزگری نوری حاوی MOF.

منبع	حداکثر نرخ بازیابی شار	درصد تخریب کاتالیزگری نوری آلاینده	تخریب کاتالیزگری نوری آلاینده	درصد جداسازی آلاینده	جداسازی آلاینده	روش آماده سازی	بستر پلیمری	MOF	غشا
[۲۶]	.n.a	۱۰۰ درصد	متیلن بلو	۹۹ درصد	روغن	رشد درجا	CCF	MIL-100 (Fe)	Ag/AgCl/ MIL-100(Fe)/ CCF
[۲۷]	.n.a	۲۹/۶ درصد	متیل اورانج	.n.a	.n.a	رشد درجا	PAA- PVA	UiO-66	PAA-PVA/ PW12/UiO- 66
[۱۶]	.n.a	.n.a	متیل گرین	.n.a	.n.a	مخلوط کردن و الکترورسی	PAN	ZIF-67	ZIF-67/PAN
[۲۸]	.n.a	.n.a	رودامین B	.n.a	.n.a	رشد درجا	PVA/ PAA/SiO ₂	NH ₂ -MIL-125	غشای فیبری NH ₂ -MIL-125
[۲۵]	۹۹ درصد	.n.a	قرمز ۲۳	۹۵ درصد	متیلن بلو و قرمز کنگو	صافی خلأ	PS	Zn-TCPP	Melamine/ TMC
[۱۵]	۹۷ درصد	۱۸ درصد	رودامین B	۹۶ درصد	رودامین B	مخلوط کردن	PSF	NH ₂ -MIL- 101 (Fe)	MOF/PSF
[۲۰]	.n.a	.n.a	CF	۲۰/۶۰ درصد	BSA	پیوند سطحی	PVDF	UiO-66-NH ₂	SA-MIMs

تحت تابش نور مرئی شدند، که ۱/۶ تا ۲/۷ برابر بیشتر از کامپوزیت CFs/MoS₂ بود. این نتایج اثر هم‌افزایی دو جز پلیمری و کاتالیزگر نوری را نشان می‌دهد (شکل ۹ آ) [۳۰]. علاوه بر این، تخریب آلاینده از ۸۸/۴ درصد پس از چهار چرخه تابش نور مرئی به ۷۶/۹ درصد کاهش یافت که قابلیت استفاده مجدد CFs/MoS₂/UiO-66-NH₂ را تأیید می‌کند. ژانگ و همکاران با استفاده از CFs/TiO₂/MIL-101 (Fe) موفق به تخریب ۸۷/۴ درصد β-استرادیول و ۹۴/۲ درصد هیدروکلرید در ۶۰ دقیقه تابش نور مرئی شدند که ۶/۱ تا ۱۳ برابر بیشتر از CFs/TiO₂ به تنهایی بود [۳۵]. همان‌طور که در (شکل ۹ ب) نشان داده شده است، کامپوزیت CFs/TiO₂/MIL-101 (Fe) توانایی کاتالیزگری نوری خود را حتی پس از ۱۰ چرخه بدون تغییر قابل توجهی در ریخت‌شناسی حفظ می‌کند. علاوه بر این، فناوری پیزو کاتالیزگری نوری به‌طور گسترده برای بهبود عملکرد کاتالیزگری نوری استفاده می‌شود.

مواد پیزوالکتریک می‌توانند میدان‌های الکتریکی داخلی تولید کنند که به بهبود جداسازی الکترون-حفره و افزایش کارایی

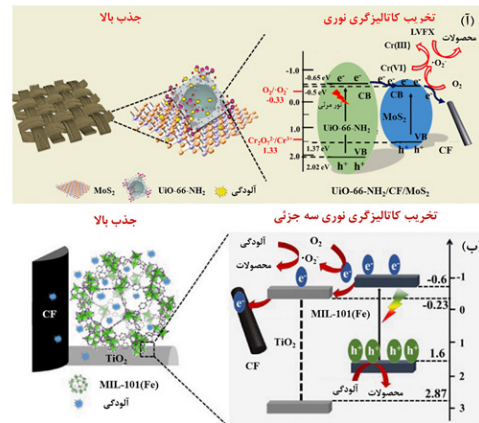
کاهش فعالیت کاتالیزگری نوری می‌شود. آلاینده‌های نوظهور، مانند داروها و محصولات مراقبت از بدن، به یک گروه نگران‌کننده از آلاینده‌ها تبدیل شده‌اند و حذف این آلاینده‌های آلی از آب، چالشی مهم برای تصفیه آب است. فناوری‌های مختلف، از جمله جذب سطحی، کاتالیزگری نوری و فرایندهای اکسایش پیشرفته، قابلیت بالایی برای حذف این آلاینده‌ها از آب دارند. استفاده از غشاهای کاتالیزگر نوری حاوی MOF در تصفیه این آلاینده‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است. به‌عنوان مثال، کریشنان و همکاران با استفاده از غشای BWO/MIL-100(Fe) موفق به تخریب ۸۱ درصد پرمیکرب در pH برابر با ۵ شدند [۲۱].

همچنین، چن و همکاران توانستند ۷۰ درصد فنل را با افزودن H₂O₂ توسط کاتالیزگر نوری Pt/UiO-66-NH₂ تخریب کنند. کارایی غشای کاتالیزگر نوری Pt/UiO-66-NH₂ در طول بازیافت حفظ شد که نشان‌دهنده قابلیت استفاده مجدد و پایداری آن است. کائو و همکاران با استفاده از CFs/MoS₂/UiO-66-NH₂ موفق به تخریب ۸۸/۴ درصد لووفلوکسازین

(TiO₂-S) بود. خواص فیزیکی، شیمیایی و ساختاری این کاتالیزگر نوری با استفاده از آزمون‌های مختلف بررسی شد. در این مطالعه، غشای کامپوزیتی TiO₂/PVDF با روش جداسازی فاز سنتز شد. فعالیت کاتالیزگری نوری غشای سنتز شده با استفاده از دو رنگ قرمز کنگو و زرد ۱۴۵ ارزیابی شد. فعالیت غشای کاتالیزگری نوری در مقایسه با حالت پودری به‌طور اندکی کاهش یافت، اما تثبیت کاتالیزگر نوری در غشای پلیمری می‌تواند کارایی و پایداری آن را افزایش دهد و همچنین از هدر رفتن کاتالیزگر نوری و مصرف انرژی برای بازیابی آن جلوگیری کند. فعالیت کاتالیزگری نوری TiO₂-S/PVDF از سایر غشاها بیشتر بود و برای رنگ قرمز کنگو و زرد ۱۴۵ به ترتیب ۸۴ درصد و ۱۰۰ درصد تعیین شد. همچنین، غشای سنتز شده دارای خواص نظیر پایداری حرارتی و قابلیت استفاده مجدد بود [۳۷].

لیهوا و همکاران نانوالیاف‌های TiO₂/PVDF الکترورسی شده را برای حذف رودامین B تحت نور مرئی سنتز کردند. رنگ حلال رودامین B تحت نور مرئی به تدریج از قرمز به نارنجی، سپس به زرد روشن و در نهایت به بی‌رنگ تغییر کرد که نشان‌دهنده تخریب کامل رودامین B است. نانوالیاف PVDF/TiO₂ با غلظت ۲۰ درصد TiO₂ بالاترین میزان تخریب را در مقایسه با سایر نانوالیاف‌های PVDF/TiO₂ و نانوذرات خالص TiO₂ نشان دادند. همچنین، سازوکار تخریب رودامین B با استفاده از نانوالیاف PVDF/TiO₂ تحت نور مرئی در شکل ۴ نمایش داده شده است. رودامین B تحت نور مرئی برانگیخته شده و الکترون‌های برانگیخته شده از پایین‌ترین اوربیتال مولکولی پرنشده به C_B TiO₂ منتقل می‌شوند. الکترون-حفره‌های موجود در C_B و V_B، گونه‌های رادیکالی •OH و •O₂ را ایجاد می‌کنند که به‌عنوان اکسیدکننده‌های بسیار قوی برای تخریب رودامین B عمل می‌کنند (شکل ۱۰). علاوه بر این، جذب نور مرئی و ایجاد الکترون-حفره از عوامل مهم در تعیین خواص کاتالیزگری نوری PVDF/TiO₂ هستند [۳۸].

همان‌طور که ذکر شد، PVDF به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان ماده‌ای پیزوالکتریک و انعطاف‌پذیر استفاده می‌شود، اما به‌دلیل خاصیت آب‌گریزی، بستر مناسبی برای رشد نیمه‌هادی‌های معدنی به‌نظر نمی‌رسد. با این حال، تعداد زیادی اتم فلئوئور با الکترونگاتیوی بالا در سطح فیلم PVDF وجود دارد. اتم‌های فلئوئور به‌عنوان یون‌های فلزی، ترکیب مناسبی برای رشد نیمه‌هادی‌های معدنی بر روی سطح PVDF فراهم می‌آورند که به این اثر، اثر کئوردیناسیونی گفته می‌شود. به‌دلیل سازگاری بالای عناصر قلع با محیط زیست و پاسخ نور مرئی برجسته آن‌ها، Sn₃O₄ به‌عنوان کاتالیزگر نوری برای تخریب آلاینده‌های آلی مورد استفاده قرار



شکل ۹. (آ) عملکرد CFs/MoS₂/UiO-66-NH₂ و (ب) CFs/(Fe) TiO₂/MIL-101 در تخریب آلاینده‌ها تحت تابش نور مرئی.

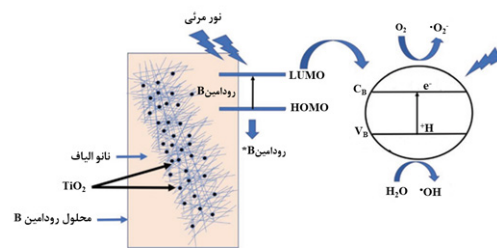
کاتالیزگری نوری کمک می‌کند. ویو و همکاران، فیلم انعطاف‌پذیر پیزوکاتالیزگر نوری جدید سنتز کردند که قادر به افزایش فعالیت کاتالیزگری نوری تحت تأثیر انرژی جریان آب است. در این مطالعه، پیزوکاتالیزگر نوری ZnO با PVDF به‌عنوان بستر کاتالیزگری نوری با خاصیت پیزوالکتریک کمتر، ترکیب شد. پودرهای ZnO با نسبت‌های مختلف صفحه قطبی به‌طور جداگانه تهیه و به فیلم‌ها افزوده شدند. فیلم کامپوزیتی ZnO-3/PVDF قابلیت بالایی برای تخریب رودامین B در محیط آبی نشان داد [۳۶].

علاوه بر این، فرایند تخریب آلاینده‌ها در غشاهای کاتالیزگر نوری مشابه سایر فنون اکسایش، به‌شدت تحت تأثیر اجزای آلی و معدنی موجود در آب قرار دارد. این مواد می‌توانند به‌عنوان جذب‌کننده‌های رقابتی و مهارکننده‌های رادیکال‌های آزاد عمل کنند، که ممکن است تأثیر منفی بر فرایند تخریب کاتالیزگری نوری داشته باشد. به‌عنوان مثال، در تجزیه نوری ایبوپروفن توسط TiO₂، وجود هیومیک اسید منجر به کاهش بازدهی شد. همچنین، رقابت برای مکان‌های جذب بین مواد آلی طبیعی و آلاینده‌ها بر عملکرد جداسازی غشا تأثیر می‌گذارد. برخی یون‌های معدنی نیز ممکن است مانع تخریب مؤثر آلاینده‌های آلی شوند. بنابراین، ترکیب پیچیده آب طبیعی می‌تواند به‌عنوان بازدارنده تخریب عمل کند و نیاز به تحقیقات بیشتری برای حذف نوری آلاینده‌های آلی در شرایط آب طبیعی وجود دارد. در مطالعه‌ای دیگر، دی‌اکسیدتیتانیوم با استفاده از دو روش مختلف سنتز شد. روش اول شامل احتراق محلول با استفاده از سوخت‌های آلی مختلف بود، در حالی‌که روش دوم شامل هیدروترمال اصلاح‌شده با استفاده از نشاسته پلی‌ساکارید

داروها از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به‌عنوان مثال، غشای کاتالیزگری نوری MIL-53(Fe)/PVDF با تثبیت در بستر پلیمری PVDF برای حذف تتراسایکلین از محیط آبی سنتز شد. افزودن MIL-53(Fe) منجر به افزایش گرانروی محلول ریخته‌گری شد و غشای P10M5 بالاترین میزان تخریب کاتالیزگری نوری تتراسایکلین را نشان داد. برای درک کامل فرایند تخریب تتراسایکلین توسط MIL-53(Fe)، گونه‌های رادیکالی $\cdot\text{O}_2^-$ ، h^+ و $\cdot\text{OH}$ با استفاده از به‌دام‌اندازنده‌های سدیم‌آزید، پتاسیم‌پدید و اتانول شناسایی شدند. افزودن NaN_3 هیچ تأثیری بر سرعت تخریب نداشت، در حالی که بازده تخریب با افزودن KI یا EtOH کاهش یافت. بنابراین، h^+ و $\cdot\text{OH}$ به‌عنوان گونه‌های اصلی تخریب تتراسایکلین در نظر گرفته می‌شوند. پس از تابش نور فرابنفش، الکترون‌ها از نوار ظرفیت MIL-53(Fe)، به نوار هدایت (CB) برانگیخته شده و حفرات در نوار ظرفیت (V_B) باقی می‌مانند. h^+ و $\cdot\text{OH}$ در اثر واکنش حفره‌ها با آب ایجاد می‌شوند، که $\cdot\text{OH}$ یک گونه بسیار اکسیدکننده است و قادر به اکسید و تجزیه تتراسایکلین است. در همین حال، الکترون‌ها با O_2 واکنش داده و $\cdot\text{O}_2^-$ تولید می‌کنند. O_2 نیز در تخریب تتراسایکلین مؤثر است. تثبیت MIL-53(Fe) در بستر PVDF باعث بهبود ریخت‌شناسی غشا شده و جداسازی و تخریب تتراسایکلین را افزایش می‌دهد. MIL-53(Fe) از تشکیل ماکروحفره‌ها در امتداد غشا جلوگیری کرده و مقاومت انتقال جرم در غشا را افزایش می‌دهد. همچنین، MIL-53(Fe) به غشا خاصیت کاتالیزگری نوری می‌بخشد. نتایج این بخش به‌طور خلاصه در (شکل ۱۱) نشان داده شده است [۱۱].

۵-۲ حذف یون‌های فلزی

فلزات سنگین یکی از عوامل اصلی آلودگی آب هستند که فرایندهای تصفیه آب را با چالش‌های جدی مواجه می‌کنند. تجمع یون‌های فلزی سنگین و سمیت بالای آن‌ها، تهدیدی جدی برای سلامت انسان و محیط زیست محسوب می‌شود. در پساب‌های صنعتی، فلزات سنگین معمولاً با آلاینده‌های آلی هم‌زیستی دارند که حذف آن‌ها را دشوار می‌سازد. حذف فلزات سنگین با استفاده از غشاهای کاتالیزگر نوری حاوی MOF عمدتاً به فرایند جذب وابسته است. یون‌های فلزی به‌صورت هیدروکسید فلزی رسوب می‌کنند و این فرایند خطرات بهداشتی و زیست‌محیطی مرتبط با آلودگی فلزات سنگین را کاهش می‌دهد [۴۳]. همچنین، کروم(VI) به‌دلیل سمیت بالا، مقاومت در برابر تخریب و تجمع زیستی، خطری محیطی به‌شمار می‌آید و غشاهای کاتالیزگر نوری حاوی MOF توانایی امیدوارکننده‌ای

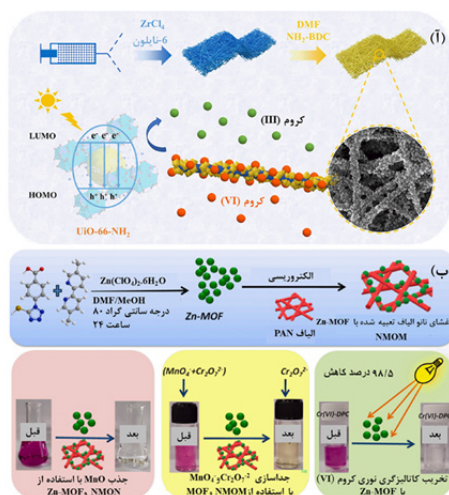


شکل ۱۰. سازوکار تخریب نوری رودامین B توسط نانوالیاف PVDF/TiO₂ [۳۹].

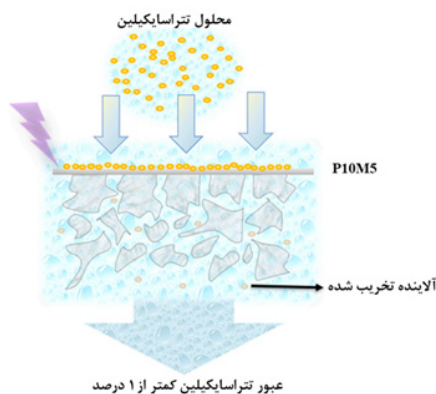
گرفت [۴۰، ۴۱]. در این مطالعه، هان و همکاران، لایه‌ای از نانوساختارهای Sn₃O₄ را روی فیلم PVDF قرار دادند. طیف‌سنجی XPS و طیف‌سنجی رامان وجود پیوندهای کئوردیناسیونی بین یون‌های فلئوئور و یون‌های فلزی را تأیید کردند که می‌تواند به توضیح رشد نانوساختارهای معدنی بر روی سطح PVDF کمک کند. همچنین، میدان الکتریکی داخلی که بر اساس میدان فروالکتریک PVDF به‌وجود می‌آید، به افزایش خاصیت کاتالیزگری نوری کمک می‌کند. نوسانات ناشی از آب جاری می‌تواند به‌طور قابل‌توجهی خواص کاتالیزگری نوری را تقویت کند. این مطالعه رویکردی برای سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی بر روی سطح پلیمری آب‌گریز PVDF ارائه می‌دهد و این ماده توسعه‌یافته می‌تواند کاربردهای زیادی در تجزیه نوری آلاینده‌های آلی در فاضلاب داشته باشد. Sn₃O₄ تحت تابش فرابنفش جفت الکترون-حفره ایجاد می‌کند. حفرات به سمت منفی میدان الکتریکی جذب و الکترون‌ها در جهت مخالف دفع می‌شوند. جفت الکترون-حفره برای شرکت در واکنش‌های ردوکس به سطح Sn₃O₄ مهاجرت می‌کند و حرکت تصادفی جفت الکترون-حفره منجر به بازترکیب می‌شود که باید مهار شود. فعالیت کاتالیزگری نوری با استفاده از میدان الکتریکی داخلی افزایش می‌یابد. از آنجایی که PVDF ماده‌ای پیزوالکتریک است، با اعمال نیروی خارجی، شدت پتانسیل میدان الکتریکی PVDF تغییر کرده، منجر به تغییر شکل PVDF می‌شود. هنگامی که نیروی بیرونی برداشته می‌شود، میدان الکتریکی داخلی PVDF می‌تواند جداسازی الکترون-حفره را بهبود بخشد و نیروی بیرونی موجب تغییر شدت میدان الکتریکی داخلی و حفظ فیلم در چرخه تغییر شکل می‌شود. بنابراین، میدان الکتریکی داخلی Sn₃O₄/PVDF می‌تواند بازترکیبی الکترون-حفره را کاهش داده، باعث افزایش تخریب آلاینده‌ها شود [۴۲]. علاوه بر این غشاهای کامپوزیتی به‌طور مؤثری برای حذف

انتخابی برای تسهیل کاهش کاتالیزگری نوری کروم (VI) سنتز شد (شکل ۱۲ آ). غشای کاتالیزگر نوری حاصل به دلیل برهم کنش های قوی الکترواستاتیک، جذب قابل توجهی را نشان داده و کاهش کروم (VI) به کروم (III) را تسهیل می کند. ظرفیت کاهش کاتالیزگری نوری کروم (VI) توسط غشای لیاف نایلون-6-NH₂-UiO-66 تقریباً دو برابر ظرفیت کاهش کروم (VI) توسط پودر خالص UiO-66-NH₂ بود [۴۵]. همچنین، کیور و همکاران، غشای اصلاح شده Zn-MOF تزئین شده با مرکاپتو را سنتز کردند. این غشای کاتالیزگر نوری قادر به جذب انتخابی سایر آنیون های سمی مانند MnO₄⁻ بود که امکان حذف انتخابی MnO₄⁻ از مخلوط MnO₄⁻ و Cr₂O₇⁻² با استفاده از Zn-MOF و NMOM خالص را فراهم کرد. کاتالیزگر موجب کاهش کاتالیزگری نوری Cr₂O₇⁻² به کروم (III) با بازده بالا شد (شکل ۱۲ ب). این یافته ها نشان دهنده توانایی بالای بستری های پلیمری حاوی MOF برای حذف فلزات سنگین از منابع آب هستند [۴۶].

سها و همکاران با استفاده از الکتروروسی، کامپوزیت g-C₃N₄/PVDF را سنتز کردند. این کامپوزیت انعطاف پذیر، خاصیت خودتمیزشوندگی در محیط آبی را دارد و قادر است علاوه بر دو رنگ متیلن بلو و رودامین B، کروم (VI) را تحت نور مرئی کاهش دهد. اگرچه سرعت کاهش کروم (VI) در حضور کمی فرمیک اسید به طور قابل توجهی افزایش یافت. علاوه بر



شکل ۱۲. آ) طرحواره کاهش کاتالیزگری نوری کروم (VI) توسط غشای لیاف نایلون-6-NH₂-UiO-66. ب) تصویری از تصفیه اکسو آنیون ها توسط Zn-MOF/NMOM.



شکل ۱۱. طرحواره حذف ترانسایکلین با استفاده از MIL-53(Fe)/PVDF.

برای کاهش کروم (VI) از خود نشان داده اند. برای مثال، دیو و همکاران در سال ۲۰۱۹ غشاهای حاوی UiO-66-NH₂ (Zr/Hf) را سنتز کردند. این غشا قابلیت قابل توجهی در کاهش کروم (VI) تحت تابش نور مرئی از خود نشان داد. پتانسیل نوار مسطح غشاهای UiO-66-NH₂ (Zr) و UiO-66-NH₂ (Hf) به ترتیب -۰/۸۳ و -۰/۹۲ ولت است که این مقادیر منفی تر از محدوده پتانسیل کروم (VI)/کروم (III) هستند. بنابراین، انتقال الکترون های برانگیخته شده روی غشای (Zr) UiO-66-NH₂ برای کاهش کروم (VI) به کروم (III) از نظر ترمودینامیکی پایدار است. علاوه بر این، غشا UiO-66-NH₂ (Zr) دارای پایداری شیمیایی در محیط آبی است و قادر به کاهش بیش از ۹۰ درصد کروم (VI) پس از ۲۰ چرخه است [۴۴].

در مطالعه ای دیگر، ژانگ و همکاران تأثیر pH اولیه و منابع مختلف آب را بر کاهش کروم (VI) با استفاده از CF/ (Ti) MoS₂/NH₂-MIL-125 بررسی کردند. با افزایش pH، سرعت کاهش کروم (VI) از ۱۰۰ درصد به ۵۰/۳ درصد کاهش یافت که به دلیل تغییر شکل های مختلف یون های کروم (VI) در pH های مختلف است. کروم (VI) در محیط اسیدی به شکل Cr₂O₇⁻² و در محیط بازی به شکل CrO₄⁻² وجود دارد و Cr₂O₇⁻² نسبت به CrO₄⁻² بیشتر مستعد کاهش است. در شرایط قلیایی، Cr(OH)₃ تشکیل می شود که سطح کاتالیزگر را می پوشاند و منجر به کاهش بازدهی می شود. استفاده از آب یون زدوده به عنوان منبع آب، سرعت حذف کروم (VI) را در مقایسه با آب دریاچه و آب لوله کشی افزایش داد که ناشی از وجود یون های معدنی در آب لوله کشی و مواد آلی در آب دریاچه است [۱۹]. همچنین غشای لیفی نایلون-6-NH₂-UiO-66 با قابلیت جذب

است. محاسبات نظری، مانند محاسبات نظری تابع چگالی (DFT)، می‌توانند نقش کلیدی در طراحی و بهینه‌سازی غشاهای کامپوزیتی داشته باشند. این محاسبات می‌توانند به بررسی پایداری چسبندگی کاتالیزگر نوری بر روی بستر و انرژی اتصال بین آن‌ها کمک کنند و در نتیجه حجم کار تجربی و هزینه‌های توسعه این غشاها را کاهش دهند. هوش مصنوعی نیز می‌تواند در بهینه‌سازی ساختار MOF و عملکرد آن به عنوان غشای کاتالیزگر نوری نقشی مهم ایفا کند. استفاده از هوش مصنوعی می‌تواند به توسعه غشاهای کارآمد و پایدار کمک کند. علاوه بر این، ترکیب غشاهای کاتالیزگر نوری حاوی MOF با سایر فرایندهای اکسایش می‌تواند اثر هم‌افزایی داشته باشد و با تولید رادیکال‌های آزاد بیشتر، تخریب آلاینده‌های آلی مختلف را بهبود بخشد.

با این حال، غشاهای کاتالیزگر نوری حاوی MOF با چالش‌هایی مانند رسوب ناشی از یون‌های معدنی و مواد آلی طبیعی، تغییرات دما و pH مواجه هستند که می‌تواند عملکرد آن‌ها را تحت تأثیر قرار دهد. بنابراین، مطالعه عوامل مؤثر بر خواص کاتالیزگری نوری این غشاها ضروری است. همچنین، با توجه به ویژگی‌های پیزوالکتریک برخی از پلیمرهای آلی، بررسی پایداری بسترهای پلیمری در برابر امواج فراصوت می‌تواند به بهبود عملکرد آن‌ها کمک کند.

این، کامپوزیت g-C₃N₄/PVDF پس از ۵ چرخه استفاده در تخریب کاتالیزگری نوری، پایدار باقی ماند [۴۷].

۶ نتیجه‌گیری و چشم انداز

غشاهای کاتالیزگر نوری حاوی مواد متخلخل سازماندهی شده (MOF) قابلیت امیدوارکننده‌ای در تصفیه آب دارند. این پژوهش به بررسی روش‌های آماده‌سازی این غشاها و عملکرد آن‌ها در تخریب آلاینده‌های آلی و حذف فلزات سنگین پرداخته است. با این حال، استفاده عملی از غشاهای کاتالیزگر نوری در دنیای واقعی با محدودیت‌هایی روبه‌رو است. بنابراین، برای کاربرد صنعتی این غشاها نیاز به بررسی‌های بیشتر و مطالعات تکمیلی است. تأثیر عوامل مختلف مانند واحدهای ساختاری، توزیع اندازه ذرات، آب‌دوستی و خواص الکتریکی MOF بر عملکرد غشاهای کاتالیزگر نوری باید به‌دقت ارزیابی شود. ترکیب MOF با مواد دیگر، مانند COF، g-C₃N₄ و مکسن‌ها که دارای سطح ویژه بالا، ساختار قابل تنظیم و توانایی کاتالیزگری بالا هستند، می‌تواند فرصت‌های جدیدی برای بهبود و توسعه این غشاها ارائه دهد.

سنتز غشاهای کاتالیزگر نوری حاوی MOF در مقیاس بالا نیز به‌خودی‌خود چالش‌برانگیز است. بنابراین، توسعه روش‌های جدید برای افزایش پایداری کاتالیزگری نوری MOF ضروری

مراجع

- Arbeloa, I. L., and K. Rohatgi-Mukherjee. Solvent Effect on Photophysics of the Molecular Forms of Rhodamine B. Solvation Models and Spectroscopic Parameters, *Chemical Physics Letters*, 128, 474-479, **1986**.
- Cao, W., Y. Zhang, Z. Shi, T. Liu, X. Song, L. Zhang, P. K. Wong, and Z. Chen. "Boosting the Adsorption and Photocatalytic Activity of Carbon Fiber/MoS₂-Based Weavable Photocatalyst by Decorating UiO-66-NH₂ Nanoparticles." *Chemical Engineering Journal*, 417, 128112, **2021**.
- Chen, G., S. Ji, Y. Sang, S. Chang, Y. Wang, P. Hao, J. Claverie, H. Liu, and G. Yu. Synthesis of Scaly Sn₃O₄/TiO₂ Nanobelt Heterostructures for Enhanced UV-Visible Light Photocatalytic Activity. *Nanoscale*, 7, 3117-3125, **2015**.
- Chen, S. S., C. Hu, C.-H. Liu, Y.-H. Chen, T. Ahamad, S. M. Alshehri, P.-H. Huang, and K. C.-W. Wu. De Novo Synthesis of Platinum-Nanoparticle-Encapsulated UiO-66-NH₂ for Photocatalytic Thin Film Fabrication with Enhanced Performance of Phenol Degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 397, 122431, **2020**.
- Dhivya, E., D. Magadevan, Y. Palguna, T. Mishra, and N. Aman. Synthesis of Titanium Based Hetero MOF Photocatalyst for Reduction of Cr(VI) From Wastewater. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103240, **2019**.
- Du, X.-D., X.-H. Yi, P. Wang, W. Zheng, J. Deng, And C.-C. Wang. Robust Photocatalytic Reduction of Cr(VI) on UiO-66-NH₂ (Zr/Hf) Metal-Organic Framework Membrane Under Sunlight Irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 356, 393-399, **2019**.
- Elimelech, M., and W. A. Phillip. the Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment. *Science*, 333(6043), 712-717, **2011**.
- Erusappan, E., S. Thiripuranthagan, R. Radhakrishnan, M. Durai, S. Kumaravel, T. Vembuli, and N. J. Kaleekkal. Fabrication of Mesoporous TiO₂/PVDF Photocatalytic Membranes for Efficient Photocatalytic Degradation of Synthetic Dyes, *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105776, **2021**.
- Giannakoudakis, D. A., A. Qayyum, D. Łomot, M. O. Besenhard, D. Lisovytskiy, T. J. Bandosz, and J. C. Colmenares. Boosting the Photoactivity of Grafted Titania: Ultrasound-Driven Synthesis of a Multi-Phase Heterogeneous Nano-Architected Photocatalyst, *Advanced Functional Materials*, 31, 2007115, **2021**.
- Han, S., D. Chen, J. Wang, Z. Liu, F. Liu, Y. Chen, Y. Ji, J. Pang, H. Liu, and J. Wang. Assembling Sn₃O₄ Nanostructures on a Hydrophobic PVDF Film Through Metal-F Coordination To Construct a Piezotronic Effect-Enhanced Sn₃O₄/PVDF Hybrid Photocatalyst. *Nano Energy*, 72, 104688, **2020**.
- Hassan, S. U., S. Shafique, B. A. Palvasha, M. H. Saeed, S. A. R. Naqvi, S. Nadeem, S. Irfan, T. Akhter, A. L. Khan, and M. S. Nazir. Photocatalytic Degradation of Industrial Dye Using Hybrid Filler Impregnated Poly-Sulfone Membrane and Optimizing the Catalytic Performance Using Box-Behnken Design. *Chemosphere*, 313, 137418, **2023**.
- Hu, L., Y. Zhang, W. Lu, Y. Lu, and H. Hu. Easily Recyclable Photocatalyst Bi₂WO₆/MOF/PVDF Composite Film for Efficient Degradation of Aqueous Refractory Organic Pollutants Under Visible-Light Irradiation. *Journal of Materials Science*, 54, 6238-6257, **2019**.
- Huang, J., D. Huang, F. Zeng, L. Ma, and Z. Wang. Photocatalytic MOF Fibrous Membranes for Cyclic Adsorption and Degradation of Dyes. *Journal of Materials Science*, 56, 3127-3139, **2021**.
- Issarapanacheewin, S., K. Wetchakun, S. Phanichphant, W. Kangwansupamonkon, and N. Wetchakun. Photodegradation of Organic Dyes By CeO₂/Bi₂WO₆ Nanocomposite and Its Physicochemical Properties Investigation, *Ceramics International*, 42, 16007-16016, **2016**.
- Ji, W., X. Wang, T. Ding, S. Chakir, Y. Xu, X. Huang, and H. Wang. Electrospinning Preparation Of Nylon-6@UiO-66-NH₂ Fiber Membrane for Selective Adsorption Enhanced Photocatalysis Reduction of Cr(VI) In Water, *Chemical Engineering Journal*, 451, 138973, **2023**.
- Jin, L., J. Ye, Y. Wang, X. Qian, and M. Dong. Electrospinning Synthesis of ZIF-67/PAN Fibrous Membrane With High-Capacity Adsorption for Malachite Green, *Fibers And Polymers*, 20, 2070-2077, **2019**.
- Kaur, H., S. S. Chandel, A. Karmakar, S. Sinha-Ray, V. Krishnan, and R. R. Koner. Mercapto-Decorated Zn-Based Metal-Organic Framework Embedded Nanofibrous Membrane for Oxo-Anions Treatment in Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal*, 443, 136212, **2022**.
- Kong, N., C. Chen, Q. Zeng, B. Li, L. Shen, and H. Lin. Enriching Fe₃O₄@MoS₂ Composites in Surface Layer to Fabricate Polyethersulfone (PES) Composite Membrane: The Improved Performance and Mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 302, 122178, **2022**.

19. Krishnan, S. G., B. Sasikumar, G. Arthanareeswaran, Z. László, E. N. Santos, G. Veréb, and S. Kertész. Surface-Initiated Polymerization of PVDF Membrane Using Amine and Bismuth Tungstate (BWO) Modified MIL-100(Fe) Nanofillers for Pesticide Photodegradation. *Chemosphere*, 304, 135286, **2022**.
20. Kumar, V., V. Singh, K.-H. Kim, E. E. Kwon, and S. A. Younis. Metal-Organic Frameworks for Photocatalytic Detoxification of Chromium and Uranium in Water. *Coordination Chemistry Reviews*, 447, 214148, **2021**.
21. Li, N., M. Shi, G. Sun, M. Wu, Q. Li, W. Shen, and J. Ma. Z-Scheme $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ Heterojunction for Highly Efficient Piezo-Photo Synergetic Performance, *Inorganic Chemistry*, 62, 37199449, **2023**.
22. Li, S., C. Wang, M. Cai, F. Yang, Y. Liu, J. Chen, P. Zhang, X. Li, and X. Chen. Facile Fabrication of TaON/Bi₂MoO₆ Core-Shell S-Scheme Heterojunction Nanofibers for Boosting Visible-Light Catalytic Levofloxacin Degradation and Cr(VI) Reduction. *Chemical Engineering Journal*, 428, 131158, **2022**.
23. Li, T., Z. Zhang, L. Liu, M. Gao, and Z. Han. A Stable Metal-Organic Framework Nanofibrous Membrane as Photocatalyst for Simultaneous Removal of Methyl Orange and formaldehyde from Aqueous Solution. *Colloids and Surfaces a: Physicochemical and Engineering Aspects*, 617, 126359, **2021**.
24. Liu, J., L. Shen, H. Lin, Z. Huang, H. Hong, and C. Chen. Preparation of Ni@UiO-66 Incorporated Polyethersulfone (PES) Membrane by Magnetic Field Assisted Strategy to Improve Permeability and Photocatalytic Self-Cleaning Ability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 618, 483-495, **2022**.
25. Long, Z., Q. Li, T. Wei, G. Zhang, and Z. Ren. Historical Development and Prospects of Photocatalysts for Pollutant Removal In Water. *Journal of Hazardous Materials*, 395, 122599, **2020**.
26. Lou, L., J. Wang, Y. J. Lee, And S. S. Ramkumar. Visible Light Photocatalytic Functional TiO₂/PVDF Nanofibers for Dye Pollutant Degradation. *Particle & Particle Systems Characterization*, 36, 1900091, **2019**.
27. Lu, W., C. Duan, C. Liu, Y. Zhang, X. Meng, L. Dai, W. Wang, H. Yu, and Y. Ni. A Self-Cleaning and Photocatalytic Cellulose-Fiber-Supported 'Ag@AgCl@MOF-Cloth' Membrane for Complex Wastewater Remediation. *Carbohydrate Polymers*, 247, 116691, **2020**.
28. Lu, W., C. Duan, Y. Zhang, K. Gao, L. Dai, M. Shen, W. Wang, J. Wang, And Y. Ni. Cellulose-Based Electrospun Nanofiber Membrane With Core-Sheath Structure and Robust Photocatalytic Activity for Simultaneous and Efficient Oil Emulsions Separation, Dye Degradation and Cr(VI) Reduction. *Carbohydrate Polymers*, 258, 117676, **2021**.
29. Mozia, S. Photocatalytic Membrane Reactors (PMRs) in Water and Wastewater Treatment. A Review. *Separation and Purification Technology*, 73, 71-91, **2010**.
30. Pendergast, M. M., and E. M. Hoek. A Review of Water Treatment Membrane Nanotechnologies. *Energy & Environmental Science*, 4, 1946-1971, **2011**.
31. Saha, D., T. J. Hoinkis, and S. E. Van Bramer. Electrospun, Flexible and Reusable Nanofiber Mat of Graphitic Carbon Nitride: Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 575, 433-442, **2020**.
32. Shi, Y., J. Huang, G. Zeng, W. Cheng, and J. Hu. Photocatalytic Membrane in Water Purification: Is it Stepping Closer to Be Driven By Visible Light?, *Journal of Membrane Science*, 584, 364-392, **2019**.
33. Tripathy, S. P., S. Subudhi, S. Das, M. K. Ghosh, M. Das, R. Acharya, R. Acharya, and K. Parida. Hydrolytically Stable Citrate Capped Fe₃O₄@UiO-66-NH₂ MOF: a Hetero-Structure Composite with Enhanced Activity Towards Cr(VI) Adsorption and Photocatalytic H₂ Evolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 606, 353-366, **2022**.
34. Vinothkumar, K., M. S. Jyothi, C. Lavanya, M. Sakar, S. Valiyaveetil, and R. G. Balakrishna. Strongly Co-Ordinated MOF-PSF Matrix for Selective Adsorption, Separation and Photodegradation of Dyes. *Chemical Engineering Journal*, 428, 132561, **2022**.
35. Wang, Z., M. He, H. Jiang, H. He, J. Qi, and J. Ma. Photocatalytic MOF Membranes With Two-Dimensional Heterostructure for the Enhanced Removal of Agricultural Pollutants in Water. *Chemical Engineering Journal*, 435, 133870, **2022**.
36. Wu, C.-J., I. V. Maggay, C.-H. Chiang, W. Chen, Y. Chang, C. Hu, and A. Venault. Removal of Tetracycline by a Photocatalytic Membrane Reactor With MIL-53(Fe)/PVDF Mixed-Matrix Membrane. *Chemical Engineering Journal*, 451, 138990, **2023**.
37. Wu, W., X. Yin, B. Dai, J. Kou, Y. Ni, and C. Lu. Water Flow Driven Piezo-Photocatalytic Flexible Films: Bi-Piezoelectric Integration of ZnO Nanorods and PVDF. *Applied Surface Science*, 517, 146119, **2020**.
38. Xia, Y., and J. J. C. Yu. Reaction: Rational Design of Highly Active Photocatalysts for CO₂ Conversion. *Chem*, 6, 1039-1040, **2020**.
39. Xing, W., Y. Yan, C. Wang, J. Gao, C. Yu, Y. Yan, C. Li, Z. Ma, and Y. Wu. MOFs Self-Assembled Molecularly Im-

- printed Membranes with Photoinduced Regeneration Ability for Long-Lasting Selective Separation. *Chemical Engineering Journal*, 437, 135128, **2022**.
40. Xu, M., X. Feng, X. Han, J. Zhu, J. Wang, B. Van Der Bruggen, and Y. Zhang. MOF Laminates Functionalized Polyamide Self-Cleaning Membrane for Advanced Loose Nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, 275, 119150, **2021**.
41. Yang, S., V. V. Karve, A. Justin, I. Kochetygov, J. Espin, M. Asgari, O. Trukhina, D. T. Sun, L. Peng, and W. L. Queen. Enhancing MOF Performance Through the Introduction of Polymer Guests. *Coordination Chemistry Reviews*, 427, 213525, **2021**.
42. Yu, F., L. Cen, C. Lei, F. Zhu, L. Zhou, H. Zhu, and B. Yu. Fabrication of Recyclable UiO-66-NH₂/PVDF Hybrid Fibrous Membrane For Cr(VI) Removal in Wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 123, 104-115, **2023**.
43. Yu, X., Z. Zhao, D. Sun, N. Ren, J. Yu, R. Yang, and H. Liu. Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Sn₃O₄ Nanosheet/rGO Planar Heterostructure for Efficient Photocatalytic Hydrogen Generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 227, 470-476, **2018**.
44. Yuan, N., T. L. Church, E. G. Brandt, N. Hedin, X. Zou, and D. Bernin. Insights into Functionalization of Metal-Organic Frameworks Using in Situ NMR Spectroscopy. *Scientific Reports*, 8, 17530, **2018**.
45. Zhang, Y., M. Xiong, A. Sun, Z. Shi, B. Zhu, D. K. Macharia, F. Li, Z. Chen, J. Liu, and L. Zhang. MIL-101(Fe) Nanodot-Induced Improvement of Adsorption and Photocatalytic Activity of Carbon Fiber/TiO₂-Based Weavable Photocatalyst for Removing Pharmaceutical Pollutants. *Journal of Cleaner Production*, 290, 125782, **2021**.
46. Zhao, P., J. Wang, X. Han, J. Liu, Y. Zhang, and B. Van Der Bruggen. Zr-Porphyrin Metal-Organic Framework-Based Photocatalytic Self-Cleaning Membranes for Efficient Dye Removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60, 1850-1858, **2021**.
47. Zhou, S., X. Feng, J. Zhu, Q. Song, G. Yang, Y. Zhang, and B. Van Der Bruggen. Self-Cleaning Loose Nanofiltration Membranes Enabled by Photocatalytic Cu-Triazolate MOFs for Dye/Salt Separation. *Journal of Membrane Science*, 623, 119058, **2021**.

نانوکامپوزیت‌های اپوکسی تقویت‌شده با نانوذرات چارچوب‌های آلی فلزی: مطالعه و بررسی ریخت‌شناسی، خواص مکانیکی و تخریب گرمایی

محمد حسین کرمی*، امید معینی جزینی*، علیرضا باقری
دانشگاه اصفهان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده ...

رزین اپوکسی به‌عنوان یکی از پلیمرهای گرماسخت، در صنایع مختلفی از جمله خودروسازی، الکترونیک و ساختمان کاربردهای گسترده‌ای دارد. ساختار شبکه‌ای قوی این رزین، آن را شکننده می‌سازد و به همین دلیل، پژوهشگران به دنبال افزایش چقرمگی آن با استفاده از نانوذرات پلیمری هستند. اپوکسی‌ها و چارچوب‌های آلی فلزی (Metal Organic Frameworks) به دلیل خواص چسبندگی بالا و مقاومت شیمیایی، در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. چارچوب‌های آلی فلزی، ترکیباتی متشکل از یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی هستند که به دلیل ساختار متخلخل و سطح بالای خود، در زمینه‌های مهندسی کاربرد دارند. این مطالعه نشان می‌دهد که استفاده از چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی، تأثیرات مثبتی بر روی ریخت‌شناسی و پراکنش نانوذرات دارد. حضور گروه‌های آمینی و متاکریلات به بهبود سازگاری و کاهش عیوب سطحی کمک می‌کند. همچنین، افزودن نانوپرکننده‌های اکسیدگرافن و ملامین به بهبود پراکنش نانوذرات کمک کرده است. نتایج این پژوهش بر اهمیت بهینه‌سازی خواص سطحی و انتخاب مناسب پرکننده‌ها تأکید دارد و می‌تواند مبنایی برای تحقیقات آینده در این زمینه باشد. در این پژوهش به بررسی اثر چارچوب‌های آلی فلزی و چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده بر ریخت‌شناسی، خواص مکانیکی، پایداری گرمایی و تخریب گرمایی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی پرداخته می‌شود. همچنین در این پژوهش به بررسی مطالعات و پیشرفت‌های اخیر در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی و نتایج مهم در کاربردهای آن پرداخته است.

واژه‌های کلیدی:

رزین اپوکسی،
چارچوب‌های آلی فلزی،
ریخت‌شناسی،
خواص مکانیکی،
تخریب گرمایی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

o.moini@eng.ui.ac.ir, karami.polymerpostdoc@gmail.com

۱ مقدمه

رزین اپوکسی یکی از مهم‌ترین پلیمرهای گرماسخت است که به‌عنوان پوشش، چسب و ماده زمینه‌ای برای کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. این رزین در صنایع مختلفی کاربردهای گسترده‌ای دارد. ساختار شبکه‌ای قوی رزین اپوکسی باعث می‌شود که این ماده شکننده باشد. به همین دلیل، افزایش چقرمگی این رزین‌ها با استفاده از نانوذرات پلیمری یکی از موضوعات مورد توجه پژوهشگران است [۲]. اپوکسی‌ها و چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs) از جمله مواد پیشرفته‌ای هستند که در زمینه‌های مختلف علمی و صنعتی کاربرد دارند. اپوکسی‌ها به‌عنوان رزین‌های گرماسخت، به دلیل خواص چسبندگی بالا، مقاومت شیمیایی و پایداری حرارتی، در صنایع مختلف از جمله ساخت وساز و الکترونیک مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳]. چارچوب‌های آلی فلزی، ترکیباتی متشکل از یون‌های فلزی و لیگاند‌های آلی هستند که به دلیل ساختار متخلخل و سطح بالای خود، در زمینه‌های جذب گاز، کاتالیز و ذخیره‌سازی انرژی کاربرد دارند [۴]. خواص مکانیکی این مواد به ترکیب و ساختار آن‌ها بستگی دارد. اپوکسی‌ها معمولاً دارای استحکام کششی و فشاری بالایی هستند، چارچوب‌های آلی فلزی به دلیل ساختار متخلخل خود، ممکن است استحکام کمتری داشته باشند اما قابلیت جذب بالایی دارند [۵]. از نظر ریخت‌شناسی، اپوکسی‌ها معمولاً دارای ساختار یکنواخت و همگن هستند، در حالی که چارچوب‌های آلی فلزی دارای ساختارهای بلوری و متخلخل هستند که می‌توانند به‌طور قابل توجهی بر خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها تأثیر بگذارند [۶]. خواص گرمایی اپوکسی‌ها معمولاً شامل دمای انتقال شیشه‌ای بالا و پایداری حرارتی خوب است، در حالی که چارچوب‌های آلی فلزی ممکن است در دماهای بالا دچار تجزیه شوند، اما برخی از آن‌ها می‌توانند در دماهای بالا نیز پایدار بمانند. به‌طور کلی، هر دو نوع ماده دارای ویژگی‌های منحصر به فردی هستند که آن‌ها را برای کاربردهای خاص مناسب می‌سازد [۷].

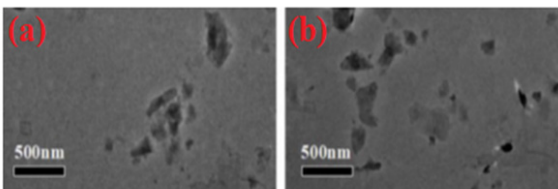
در این پژوهش به اثر چارچوب‌های آلی فلزی بر ریخت‌شناسی، خواص مکانیکی و پایداری گرمایی و تخریب گرمایی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی پرداخته می‌شود. همچنین در این پژوهش به بررسی مطالعات و پیشرفت‌های اخیر در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی و نتایج مهم در کاربردهای آن پرداخته است.

۲ ریخت‌شناسی

در پژوهشی، اثر چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده با قلع بر

کامپوزیت اپوکسی و پلی‌آکریلونیتریل بررسی شد (شکل ۱). نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی دارای نقاط فرورفته و برجستگی بر روی سطوح هستند که به دلیل تجمع ذرات چارچوب‌های آلی فلزی است. زمانی که از پلی‌آکریلونیتریل استفاده شد، پراکنش بهبود یافت و سازگاری بین اجزا و برهم‌کنش ماتریس و ذرات کامپوزیت افزایش یافت [۸]. ریخت‌شناسی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده با گروه آمینی و متاکریلات بررسی شد. نتایج نشان داد که سطح نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی حاوی گروه آمینی ماهیت آب‌گریز کمتری نسبت به دیگر نانوکامپوزیت‌ها دارد. همچنین برهم‌کنش بین اپوکسی و چارچوب آلی فلزی دارای گروه آمینی از نوع پیوند شیمیایی است [۹]. همچنین برهم‌کنش بین اپوکسی و چارچوب آلی فلزی دارای گروه متاکریلات از نوع واندروالسی و هیدروژنی است. بنابراین حضور گروه متاکریلات در نانوکامپوزیت اپوکسی می‌تواند در مقایسه با گروه آمینی، پراکنش بهتری ایجاد کند [۱۰]. پژوهشگران نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات چارچوب آلی فلزی اصلاح‌شده با گروه آمینی و نووالاک را بررسی کردند (شکل ۲). نتایج نشان داد که ذرات چارچوب آلی فلزی در ماتریس اپوکسی پراکنده می‌شوند و ساختار شبه‌کروی دارند و این ذرات تمایل به تجمع دارند (خوشه‌ای شدن) تا ذرات بزرگ‌تری را تشکیل دهند [۱۱]. مقایسه نانوکامپوزیت اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نووالاک نشان داد که توزیع ذرات در هر دو نوع نانوکامپوزیت، مناسب است. همچنین گروه آمینی منجر به کاهش مساحت سطح ویژه چارچوب‌های آلی فلزی شده است و پهنای حفره‌ها را در ساختار خود کاهش داده است [۱۲].

در پژوهشی دیگر، ریخت‌شناسی رزین اپوکسی، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی اصلاح‌شده با گروه آمینی و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده با گروه فسفر و نیتروژن بررسی شد (شکل ۲). نتایج



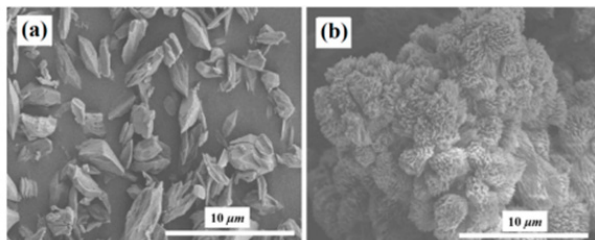
شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی (a). نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده با قلع (b). نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده با قلع و پلی‌آکریلونیتریل [۸].

حضور چارچوب آلی فلزی و نانوکامپوزیت اپوکسی در حضور چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با ملامین بررسی شد (شکل ۳). هر دو نانوذرات (اصلاح شده و اصلاح نشده) منجر به پراکنش نانوذرات در ماتریس اپوکسی شده اند. همچنین حضور ملامین در نانوکامپوزیت اپوکسی، پراکنش بهتری در مقایسه با نمونه دیگر دارد ولی تمایل به کلوخه ای شدن دارد. همچنین تفاوت دو نوع نانوذرات در شکل زیر مشخص است (شکل ۳) [۱۸]. همان طور که مشخص است حضور ملامین در چارچوب های آلی فلزی در مقایسه با چارچوب آلی فلزی اصلاح نشده، زبری سطح بیشتری دارد. همچنین مساحت سطح ویژه و اندازه ذرات برای نانوذرات اصلاح شده به ترتیب افزایش و کاهش می یابد؛ زیرا با استفاده از امواج فراصوت اندازه ذرات کاهش می یابد و همچنین از کلوخه ای شدن ذرات جلوگیری می شود. همچنین حضور ملامین پیوند شده به چارچوب آلی فلزی منجر به کاهش چسبندگی ذرات به یکدیگر می شود [۱۹].

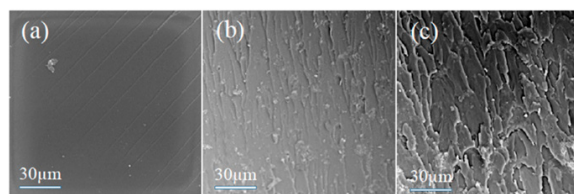
۳. خواص مکانیکی

خواص مکانیکی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی الیاف بازالت، چارچوب های آلی فلزی و واکس پارافین بررسی شد. نتایج آزمون سختی نشان داد مقدار سختی اپوکسی خالص ۶۴/۵ است و پس از افزودن الیاف بازالت افزایش می یابد. الیاف بازالت اثر سخت کنندگی بر اپوکسی دارد. پس از افزودن پارافین، مقدار سختی کاهش می یابد، زیرا پارافین اثر روان کنندگی دارد. همچنین استحکام کششی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی (شکل ۴) بررسی شد [۲۰].

استحکام کششی رزین اپوکسی خالص ۳۲/۷۶ مگاپاسکال است و علاوه بر آن حضور الیاف بازالت، منجر به افزایش استحکام کششی به مقدار ۳۹/۵۶ درصد می شود. بهبود استحکام کششی در مدول کششی نیز منعکس شده است که از ۲/۰۲۳ به ۲/۹۹ گیگا پاسکال افزایش می یابد. پس از حضور ذرات آلی فلزی بر روی سطح الیاف بازالت، استحکام کششی و مدول



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی (a). چارچوب آلی فلزی اصلاح شده (b). چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با ملامین [۱۸].



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی (a). رزین اپوکسی (b).

نشان داد نانوذرات در ماتریس اپوکسی پراکنش خوبی دارند [۱۳]. نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی گروه های فسفر و نیتروژن سازگاری بهتری با دیگر نمونه ها دارد که به دلیل حضور گروه های متیل ایمیدازول است که منجر به بهبود فرایند پخت می شود و در نتیجه سازگاری نانوذرات با رزین اپوکسی بهبود می یابد [۱۴].

نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با گروه آمینی (c). نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با گروه فسفر و نیتروژن [۱۳]. پژوهشگران ریخت شناسی نانوکامپوزیت های اپوکسی حاوی چارچوب های آلی فلزی و اکسیدگرافن را بررسی کردند. نتایج نشان داد که رزین اپوکسی خالص دارای سطوح شکست قابل توجه و عیوب زیادی است که به دلیل مجاری نامنظم ایجاد شده در فرایند پخت و تبخیر حلال است. این عیوب می توانند توسط محیط های خورنده مورد استفاده قرار گیرند و عمر مفید پوشش را کاهش دهند [۱۳]. با افزودن نانوپرکننده های اکسیدگرافن، نانوکامپوزیت اپوکسی به طور قابل توجهی دارای ریخت شناسی صاف تر و متراکم تر می شود. همچنین نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب های آلی فلزی و اکسیدگرافن بدون عیوب سطوح شکستگی و با ویژگی های مکانیکی بهبود یافته، نشان دهنده قابلیت بالای این ترکیب در تحقیقات آینده است [۱۴].

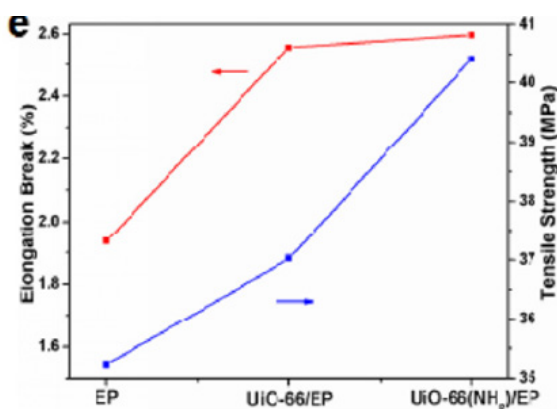
ریخت شناسی رزین اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی و اکسیدگرافن بررسی شد. نتایج نشان می دهد برخی ناهمواری های مشاهده شده در سطح مقطع به فرایند برش مربوط می شود. علاوه بر این، کلوخه ای شدن در ماتریس پوشش مشاهده می شود که ممکن است به دلیل تجمع نانوذرات باشد. همچنین نتایج نشان می دهد که عناصر اصلی نانوذرات مانند C، N، O، S و Ni به طور یکنواخت در ماتریس پوشش پراکنده شده اند. علاوه بر این، پراکنندگی نانوصفحات اکسیدگرافن در رزین اپوکسی با اصلاح چارچوب های آلی فلزی اصلاح شده با نیکل بهبود می یابد [۱۷]. در پژوهشی دیگر، ریخت شناسی نانوکامپوزیت اپوکسی در

می‌شوند [۲۴]. همچنین، وجود گروه‌های آمین در ذرات ZIF-8 می‌تواند نسبت‌های استوکیومتری رزین و سخت‌کننده را تغییر دهد، به طوری که ممکن است به‌عنوان سخت‌کننده برای رزین اپوکسی عمل کند و چگالی شبکه‌ای شدن را افزایش دهند، در حالی که مولکول‌های اضافی سخت‌کننده می‌توانند به‌عنوان نرم‌کننده عمل کنند که استحکام ترکیب را افزایش می‌دهد [۲۵]. علاوه بر این، ساختار ZIF-8 به‌عنوان ماده سفت می‌تواند در نقش نقطه ثابت فیزیکی برای پیش‌پلیمرهای رزین اپوکسی عمل کند که تعاملات اپوکسی و پرکننده‌ها را افزایش می‌دهد. به‌طور خلاصه، حضور ذرات در نانوکامپوزیت رزین اپوکسی تأثیرات پیچیده‌ای بر چگالی پیوندهای شبکه‌ای شدن و استحکام نانوکامپوزیت دارد. مقادیر پایین استحکام رزین اپوکسی به دلیل شکنندگی آن است، نتایج نشان می‌دهد که نسبت استحکام کششی به مدول ذخیره‌سازی و نسبت کشش به نیروی چسبندگی در نانوکامپوزیت به ترتیب ۳۷/۶ درصد و ۳۰/۲۱ درصد، در مقایسه با نمونه اپوکسی یافته است [۲۶].

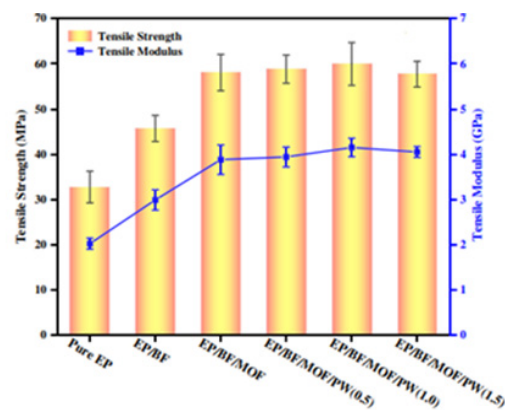
خواص مکانیکی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده با گروه آمین بررسی شد. استحکام کششی و تغییر شکل در نقطه شکست نمونه رزین اپوکسی خالص، نانوکامپوزیت اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح‌شده بررسی شد (شکل ۵). نتایج نشان داد که، مقدار استحکام کششی و تغییر شکل در نقطه شکست برای نانوکامپوزیت‌های اپوکسی به ترتیب برابر با ۴۰/۴ مگا پاسکال و ۲/۶۰ درصد است. این مقدار نشان‌دهنده افزایش خواص مکانیکی نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح‌شده در مقایسه با نمونه رزین اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح‌نشده است. خواص سختی نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح‌شده بررسی شد. نتایج نشان داد که در مقایسه با دیگر نمونه‌ها افزایش داشته است. بنابراین

نانوکامپوزیت به ترتیب ۵۸/۰۶ مگاپاسکال و ۳/۸۸ گیگاپاسکال است [۲۱]. حضور نانوذرات چارچوب آلی فلزی منجر به بهبود خواص مکانیکی شده است. پس از افزودن واکس پارافین، خواص کششی کامپوزیت‌های اپوکسی ابتدا افزایش یافت و سپس اندکی کاهش یافت. این به این دلیل است که الیاف بازالت حاوی پارافین سازگاری خوبی با اپوکسی دارد که می‌تواند به‌طور موثر جداسازی فاز بین الیاف و رزین را کاهش دهد؛ به طوری که تنش را می‌تواند به‌طور موثر به الیاف بازالت منتقل کند، در نتیجه می‌تواند خواص کششی کامپوزیت اپوکسی را بهبود بخشد [۲۲].

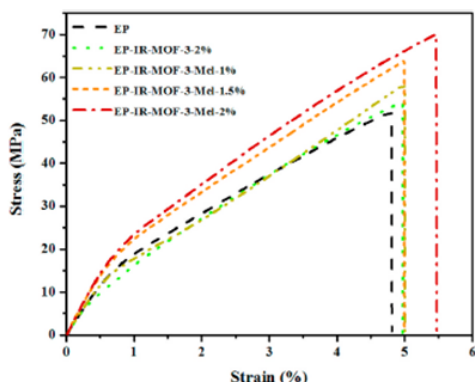
خواص مکانیکی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات مولیبدن دی‌سولفید و چارچوب‌های آلی فلزی بررسی شد. حضور ZIF-8 در رزین اپوکسی موجب افزایش استحکام آن شده است که این امر ممکن است به دلیل وجود پیوندهای هیدروژنی و کووالانسی بین زنجیره‌های پلیمری و ZIF-8 باشد. گنجاندن ذرات مونوسدیم گلوآمات در چارچوب‌های آلی فلزی، در پوشش اپوکسی بر چگالی پیوندهای متقاطع تأثیر می‌گذارد [۲۳]. به‌طور طبیعی، رزین اپوکسی تعداد زیادی پیوند متقاطع با مولکول‌های سخت‌کننده تشکیل می‌دهد و یک ترکیب شکننده و با پیوندهای متقاطع بالا ایجاد می‌کند، اما وجود نانوپرکننده‌ها می‌تواند با ایجاد فاصله بین مولکول‌های اپوکسی و سخت‌کننده‌ها، چگالی پیوند متقاطع را کاهش دهد. تشکیل تجمعات پرکننده به دلیل پراکندگی نامناسب می‌تواند نقاط تنش در نانوکامپوزیت ایجاد کند که منجر به کاهش چگالی پیوند متقاطع می‌شود. از سوی دیگر، اضافه کردن نانوصفحات به رزین اپوکسی می‌تواند تنش داخلی در حین سخت‌شدن را کاهش دهد، بنابراین پیوندهای شبکه‌ای شدن راحت‌تر تشکیل



شکل ۵. نمودار استحکام کششی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی [۲۷].



شکل ۴. نمودار استحکام کششی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی الیاف بازالت، چارچوب‌های آلی فلزی و واکس پارافین [۲۰].



شکل ۶: نمودار تنش - کرنش رزین اپوکسی، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی اصلاح‌شده با ملامین [۲۹].

نشان داد مرحله اول تخریب گرمایی در زیر دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، مقداری اندک است که به دلیل تبخیر آب جذب‌شده حلال و موادی که در واکنش شرکت نکرده‌اند، است. کاهش وزن آلی بین دمای ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد که به دلیل تخریب زنجیره‌های اپوکسی است. حضور چارچوب‌های آلی فلزی نمی‌تواند اثر چشمگیری بر تخریب رزین اپوکسی داشته باشد. به هر حال برای نمونه ۵ درصد وزنی، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، دمای ۵ درصد کاهش وزن را بهبود می‌بخشد. در جدول ۱، مقدار ذغال باقی‌مانده نمونه اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد نمونه ۳ درصد وزنی، بیشترین مقدار ذغال باقی‌مانده را دارد. همچنین با توجه به مقادیر ذغال باقی‌مانده برای داشتن برهم‌کنش شیمیایی مناسب، مقادیر زیر ۱ درصد وزنی پیشنهاد می‌شود [۳۰].

در پژوهشی دیگر، پایداری گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی و اکسیدگرافن بررسی شد. نتایج نشان داد فرایند تخریب گرمایی تک‌مرحله‌ای است و حضور

جدول ۱. ذغال باقی‌مانده و دمای قله‌ای شدن رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی

نام نمونه	T_p (°C)	ذغال باقی‌مانده (%)
اپوکسی	۳۳۸	۷/۷۰
۱ درصد نانوکامپوزیت	۳۳۸	۸/۳۰
۳ درصد نانوکامپوزیت	۳۲۸	۱۰/۱۰
۵ درصد نانوکامپوزیت	۳۳۸	۷/۲۰

برهم‌کنش بین سطحی قوی بین رزین اپوکسی و نانوذرات اصلاح‌شده منجر به بهبود خواص مکانیکی شده است [۲۷]. خواص مکانیکی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده با سریم ایمیدازول و الیاف کربن بررسی شد. نتایج نشان داد ارزیابی خواص مکانیکی مواد کامپوزیت مختلف نشان‌دهنده تأثیر نوع پرکننده‌ها و تعاملات سطحی بر عملکرد آن‌ها است. اپوکسی خالص از توازن مناسب بین سختی و داشتن فصل مشترک با استحکام برخوردار بود، در حالی که کامپوزیت‌های الیاف کربن و اپوکسی مدول کششی بهبودیافته‌ای را نشان دادند اما سختی کمتری داشتند که به انتقال ناکارآمد بار و افزایش شکنندگی در مرز الیاف و رزین نسبت داده می‌شود. برعکس، معرفی ایمیدازول اصلاح‌شده با سریم (Ce-MI) به ماتریس اپوکسی به‌طور قابل توجهی سختی را بدون از دست دادن متناسب در استحکام کششی بهبود بخشید که نشان‌دهنده موفقیت در کاهش شکنندگی است. کامپوزیت نوآورانه ساخته‌شده بالاترین خواص کششی و ظرفیت کرنش را در میان مواد آزمایش‌شده به نمایش گذاشت که به‌خاطر تشکیل شبکه‌ی پیوندی انعطاف‌پذیر بود که به‌طور مؤثری تمرکز تنش را کاهش می‌دهد. این مطالعه اهمیت بهینه‌سازی خواص سطحی و استفاده از پرکننده‌های مناسب را برای دستیابی به توازن هماهنگ بین استحکام و سختی در مواد کامپوزیت تأکید می‌کند و راه را برای کاربردهای مهندسی پیشرفته هموار می‌سازد [۲۸].

خواص مکانیکی رزین اپوکسی، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی اصلاح‌شده با ملامین بررسی شد (شکل ۶). نتایج استحکام کششی نشان داد که رزین اپوکسی خالص دارای استحکام کششی ۵۱ مگاپاسکال است. افزودن چارچوب‌های آلی فلزی به رزین‌های اپوکسی باعث افزایش ناچیز در استحکام کششی به‌دلیل تجمع نانوذرات می‌شود. با افزایش حضور ملامین، استحکام کششی کامپوزیت‌های اپوکسی به‌تدریج افزایش می‌یابد. نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده با ۲ درصد ملامین، بالاترین مقاومت کششی را تا ۷۰ مگاپاسکال نشان می‌دهد. این استحکام کششی بهبودیافته قابل توجه به‌دلیل برهم‌کنش ذرات با ماتریس اپوکسی به‌دلیل ساختار هیبریدی آلی - معدنی چارچوب‌های آلی فلزی و همچنین سطح ویژه فوق‌العاده بالای آن است [۲۹].

۴. پایداری گرمایی و تخریب گرمایی

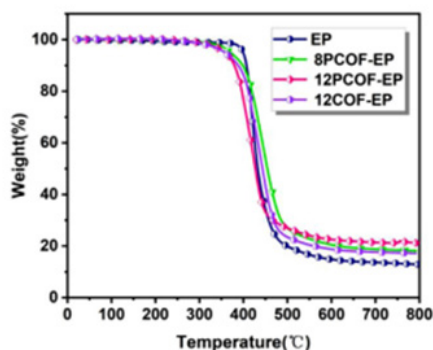
پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی ۰/۳، ۰/۱ و ۰/۵ درصد وزنی چارچوب‌های آلی فلزی بررسی شد. نتایج

اپوکسی خالص و مقدار محاسبه شده بود. ثابت شد که گروه فسفات نقش مهمی در اسیدی شدن و آبزدایی ایفا کرده و تشکیل هسته‌های آروماتیک پایدار شبکه‌ای شده را با ماتریس اپوکسی ایجاد می‌کند [۳۴].

پایداری گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی حاوی ذرات زیرکونیوم اصلاح شده (UIO-66) با گروه آمینی و گروه متاکریلات بررسی شد. نتایج نشان داد به‌طور کلی با افزودن ذرات در مقیاس نانو، تخریب گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی کاهش می‌یابد و پایداری گرمایی افزایش می‌یابد. پایداری گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی متاکریلات پایداری گرمایی بهتری در مقایسه با دیگر نمونه‌ها دارد [۳۵].

پایداری گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی اکسیدگرافن کاهش یافته و هیدروکسیدهای دولایه‌ای (LDH)، به‌دست آمده از چارچوب‌های آلی فلزی (ZIF-67)، بررسی شد. نتایج نشان داد دمای ۵ درصد کاهش وزن برای تمام نمونه‌ها در مقایسه با رزین اپوکسی خالص افزایش داشته است. همچنین تخریب گرمایی به‌صورت تک‌مرحله‌ای است. حضور اکسیدگرافن کاهش یافته با توجه به ساختار پریپیچ‌وخمی که دارد مانع عبور گرما و مواد فرار می‌شود و در نتیجه تخریب گرمایی نمونه‌ها در مقایسه با رزین اپوکسی کاهش می‌یابد. همان‌طور که از داده‌های جدول ۲، مشخص است بیشترین ذغال باقی‌مانده برای نمونه رزین اپوکسی حاوی هیدروکسیدهای دولایه‌ای و اکسیدگرافن کاهش یافته است. بنابراین نمونه می‌تواند در برابر تخریب گرمایی رزین اپوکسی به‌عنوان تأخیرانداز شعله عمل کند [۳۶].

آزمون تخریب گرمایی رزین اپوکسی خالص در محیط نیتروژن بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که این فرایند از نوع سازوکار



شکل ۷. نمودار درصد کاهش وزن اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی [۳۴].

نانو اکسیدگرافن، پایداری گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی را بهبود بخشیده است. لایه‌های نانو اکسیدگرافن می‌تواند به‌عنوان مانع عمل کند و با جلوگیری از نفوذ اکسیژن و گرما به پلیمرها، تشکیل ذغال باقی‌مانده را در فاز متراکم تقویت می‌کند [۳۱]. نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی (UIO-66) اصلاح شده با گروه آمینی و گلیسیدیل متاآکریلات سنتز شد. رفتار پایدار گرمایی در حضور مواد اصلاح شده افزایش می‌یابد ولی زمانی که چارچوب آلی فلزی حاوی زیرکونیوم باشد، پایداری گرمایی کاهش می‌یابد که به دلیل استفاده همزمان ذرات آلی و معدنی در کنار هم است [۳۲].

در پژوهشی دیگر نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی نانوذرات چارچوب آلی فلزی (MIL-101) و نانوذرات چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با گروه نیتروژن سنتز شد. نتایج آزمون تخریب گرمایی نشان داد سامانه حاوی نانوذرات چارچوب آلی فلزی اصلاح شده نشان‌دهنده پایداری حرارتی کمتری بود که با افزایش ۱۱ درجه سانتی‌گراد در دمای T_5 مشخص می‌شود. با این حال، در مراحل میانی تخریب، این سامانه پایداری حرارتی بالاتری را از نظر مقادیر T_p و T_{10} نشان داد. به نظر می‌رسد که آزادسازی الیگومرها ناشی از تخریب ماتریس اپوکسی به‌واسطه‌ی تعامل قوی بین نانوذرات چارچوب آلی فلزی اصلاح شده و اپوکسی است. بنابراین، تعامل ضعیف بین نانوذرات و اپوکسی در سامانه حاوی چارچوب‌های آلی فلزی، دلیل پایداری حرارتی پایین‌تر نانوکامپوزیت‌های مربوطه و همچنین اپوکسی خالص بود. از سوی دیگر در سامانه‌های حاوی ۵/۵ درصد وزنی نانوذرات چارچوب آلی فلزی و نانوذرات چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با گروه نیتروژن، احتمال پراکنش ناهمگون نانوذرات در رزین اپوکسی منجر به محدودیت در تخریب گرمایی می‌شود [۳۳].

پایداری حرارتی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با اسیدفسفریک بررسی شد. نتایج نشان داد تخریب اپوکسی خالص عمدتاً در دمای بین ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ داد (شکل ۷). روند تخریب گرمایی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی مشابه اپوکسی بود. دمای اولیه‌ی تخریب (T_1 یا T_5 ٪) نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در مقاسه با رزین اپوکسی خالص پایین‌تر بود، اما دمای حداکثر تخریب بالاتر از رزین اپوکسی بود. علاوه بر این، مقدار باقی‌مانده‌ی کربنی با افزایش مقدار افزودنی چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با اسیدفسفریک افزایش یافت. زمانی که ۱۲ درصد وزنی چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با اسیدفسفریک اضافه شد، باقی‌مانده‌ی کربنی به ۲۱/۳ درصد رسید که بسیار بالاتر از

جدول ۲. ذغال باقی مانده رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی

نام نمونه	دمای ۵ درصد کاهش (°C)	درصد ذغال باقی مانده در دمای ۷۰۰ (°C)
رزین اپوکسی	۳۷۳	۱۴/۳
رزین اپوکسی - اکسیدگرافن کاهش یافته	۳۷۹	۱۶/۱
رزین اپوکسی - هیدروکسیدهای دولایه‌ای	۳۷۴	۱۸/۳
رزین اپوکسی - هیدروکسیدهای دولایه‌ای - اکسیدگرافن کاهش یافته	۳۷۸	۱۹/۷

تک مرحله‌ای است و دمای ۵ درصد کاهش وزن ۳۵۴ درجه سانتی‌گراد و دمای بیشینه تخریب گرمایی ۳۸۹ درجه سانتی‌گراد است. افزودن نانوذرات چارچوب آلای فلزی و نیکل فیلوسیلیکا به میزان ۱ درصد وزنی باعث افزایش دمای ۵ درصد کاهش وزن رزین اپوکسی، به مقدار ۳۵۷ درجه سانتی‌گراد و دمای بیشینه تخریب گرمایی به مقدار ۳۸۴ درجه سانتی‌گراد می‌شود. این تغییرات منجر به افزایش محتوای ذغال باقی مانده از مقدار ۱۱/۳ درصد در رزین اپوکسی خالص می‌شود. این نتایج نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات چارچوب آلای فلزی و نیکل فیلوسیلیکا به ماتریس رزین منجر به کاهش تخریب گرمایی رزین اپوکسی خالص می‌شود. همچنین نتایج ذغال باقی مانده نشان می‌دهد نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلای فلزی در مقایسه با نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب فلزی اصلاح شده ذغال باقی مانده بیشتری دارد [۳۷].

تخریب گرمایی رزین اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلای فلزی اصلاح شده با گروه هیدروکسیل بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که تخریب نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با رزین اپوکسی با تأخیر انجام می‌شود. دمای تخریب نانوکامپوزیت‌ها از ۳۷۱/۱ درجه سانتی‌گراد به ۳۸۳/۶ درجه سانتی‌گراد با افزایش محتوای نانوپرکننده UIO-66-OH افزایش یافته است. همچنین نانوکامپوزیت UIO-66-OH / EP روند تخریب گرمایی دو مرحله‌ای را نشان می‌دهد که ناشی از تخریب

نانوپرکننده، آب و حلال در نانوپرکننده است. وزن باقی مانده نانوکامپوزیت‌ها با افزایش محتوای UIO-66-OH افزایش می‌یابد که این امر به دلیل کربن‌سازی در دماهای بالا است [۳۸]. پس از تابش اشعه گاما، دمای تخریب حرارتی به درجات مختلف کاهش می‌یابد که این امر به دلیل شکستن زنجیره‌های مولکولی رزین اپوکسی بیشتر از زنجیره‌ها تحت تابش گاما با دوز بالا است. همچنین دمای تخریب حرارتی رزین اپوکسی خالص از ۳۷۱/۱ درجه سانتی‌گراد به ۳۶۸/۴ درجه سانتی‌گراد کاهش یافته است. دمای تخریب حرارتی نانوکامپوزیت‌ها پس از تابش هنوز بالاتر از رزین اپوکسی خالص است و میزان کاهش آن کمتر از رزین اپوکسی است. این به دلیل پاکسازی رادیکال‌های آزاد توسط نانوذرات UIO-66-OH است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که معرفی نانوپرکننده‌ها پایداری حرارتی رزین‌های اپوکسی را قبل و بعد از تابش بهبود می‌بخشد [۳۹].

تخریب گرمایی رزین اپوکسی، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلای فلزی اصلاح شده با گروه آمینی و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلای فلزی اصلاح شده با گروه فسفر و نیتروژن بررسی شد (جدول ۳). نتایج نشان داد دمای ۵ درصد کاهش وزن نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در مقایسه با رزین اپوکسی خالص کاهش می‌یابد. همچنین این نوع رفتار کاهشی برای نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در بیشینه دمای تخریب گرمایی اتفاق می‌افتد. ذغال باقی مانده نمونه‌های رزین اپوکسی،

جدول ۳. ذغال باقی مانده و دمای قله‌ای شدن رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی

نمونه	دمای ۵ درصد کاهش وزن	بیشینه دمای تخریب	درصد ذغال باقی مانده
رزین اپوکسی	۳۶۳/۲	۳۷۷/۸	۱۱/۲
نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح شده	۳۵۱/۶	۳۷۱/۵	۱۳/۲
نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح شده دارای گروه‌های فسفر و نیتروژن	۳۴۰/۲	۳۵۴	۱۹/۷

نشان داد نمونه بدون حضور زیرکونیوم دی‌اکسید در مقایسه با دیگر نمونه‌ها ذغال باقی‌مانده بیشتری دارد و در نتیجه اثر چارچوب‌های آلی فلزی در مقایسه با زیرکونیوم دی‌اکسید در رفتار فرایند تخریب گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی اثر بهتری دارد. همچنین حضور زیرکونیوم دی‌اکسید باعث افزایش تخریب گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی است [۲۸].

تخریب گرمایی رزین اپوکسی، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی اصلاح‌شده با ملامین در محیط اکسیژن بررسی شد. نتایج نشان داد سازوکار تخریب گرمایی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی دو مرحله‌ای است. مرحله اول تخریب گرمایی در محدوده 350°C تا 450°C است و همچنین مرحله دوم تخریب گرمایی در محدوده 500°C تا 650°C است. حضور چارچوب‌های آلی فلزی به‌تنهایی نمی‌تواند باعث افزایش ذغال باقی‌مانده نانوکامپوزیت اپوکسی در مقایسه با رزین اپوکسی خالص شود. زمانی که ملامین در حضور چارچوب‌های آلی فلزی با ملامین اصلاح می‌شود، ذغال باقی‌مانده نانوکامپوزیت اصلاح‌شده بهبود و افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه پایداری گرمایی زیاد می‌شود [۲۹].

۵. پیشرفت‌های اخیر نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده

رزین اپوکسی به‌عنوان ماده چندمنظوره در زمینه‌های مختلفی مانند پوشش‌ها و چسب‌ها استفاده می‌شود و بهینه‌سازی خواص ضدآتش و مکانیکی آن از جمله اهداف تحقیقاتی مهم در این حوزه است. پژوهشگران با ترکیب فیلوسیلیکات نیکل (مشتقات چارچوب‌های آلی فلزی) در ماتریس اپوکسی، موفق به دستیابی به بهبود شاخص اکسیژن محدود از $23/5$ به $28/8$ درصد شدند. همچنین این ترکیب باعث افزایش استحکام کششی و کاهش نرخ سایش رزین اپوکسی شده و به‌طور کلی خواص عملکردی آن را بهبود بخشیده است [۳۱].

پژوهشگران نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی کبالت و نانوذرات مولیبدن دی‌سولفید را به‌منظور افزایش خواص مکانیکی سنتز کردند. نتایج نشان داد افزایش قابل توجهی در استحکام کششی به مقدار $50/87$ مگاپاسکال و استحکام کشش در نقطه شکست به مقدار $10/84$ درصد را نشان می‌دهد. همچنین این نانوکامپوزیت به‌عنوان ماده ضدآتش مؤثر خواص مناسبی را دارد [۳۲].

هیپوفسفیت آلومینیوم به‌عنوان ماده ضدآتش برای مدت طولانی مورد استفاده قرار گرفته است. مطالعات قبلی در مورد

نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح‌شده و نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح‌شده با گروه‌های فسفر و نیتروژن به‌ترتیب برابر با $11/2$ و $13/2$ و $19/7$ است. بنابراین حضور گروه‌های نیتروژن و فسفر باعث افزایش بیشتر ذغال باقی‌مانده شده که منجر به افزایش پایداری گرمایی این نمونه در مقایسه با دیگر نمونه‌ها می‌شود [۴۰].

آزمون تخریب گرمایی رزین اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی اصلاح‌شده با کبالت و پلی‌الیگومر سیلوکسان بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد ترکیب Co-MOF@POSS از لحاظ پایداری حرارتی عملکرد بهتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. آزمون حرارتی (TGA) نشان داد Co-MOF@POSS در دماهای بالاتر با داشتن بیشترین ذغال باقی‌مانده به مقدار $55/8$ درصد در دمای 900°C قادر به حفظ ساختار خود و کاهش تخریب گرمایی است. در مقایسه با سایر نمونه‌ها، کاهش دما در دمای 5 درصد کاهش وزن، برای ترکیبات حاوی کبالت (Co) نشان‌دهنده تأثیر مثبت آن بر تخریب گرمایی زودرس است، در حالی که افزودن سیلوکسان به نظر می‌رسد که حرکات زنجیره‌های پلیمری را محدود کرده و به افزایش دمای 5 درصد کاهش وزن کمک می‌کند [۲۵]. به‌علاوه، ترکیب Co-MOF@POSS با کم‌ترین نرخ تخریب حرارتی، نشان‌دهنده تأثیر کاتالیزوری مطلوب و ایجاد لایه ذغالی است که به‌طور مؤثری از تبادل حرارت و اکسیژن با محیط خارجی جلوگیری می‌کند. این نتایج به وضوح نشان می‌دهد که Co-MOF@POSS می‌تواند به‌عنوان گزینه مناسب برای کاربردهای حرارتی در مواد کامپوزیتی مورد استفاده قرار گیرد [۲۶].

تخریب گرمایی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی اصلاح‌شده با اکسیدگرافن و تأخیرانداز شعله اینتومیسنت (Intumescent)، بررسی شد. نتایج نشان داد حضور هم‌زمان چارچوب‌های آلی فلزی و تأخیرانداز شعله در رزین اپوکسی منجر به بهبود پایداری گرمایی شده است و ذغال باقی‌مانده در مقایسه با نمونه رزین اپوکسی خالص و رزین اپوکسی حاوی تأخیرانداز شعله افزایش پیدا کرده است. همچنین با حضور نانوذرات چارچوب‌های آلی فلزی در ماتریس اپوکسی، بیشینه دمای تخریب گرمایی در مقایسه با نمونه رزین اپوکسی خالص و رزین اپوکسی حاوی تأخیرانداز شعله کاهش پیدا کرد [۲۷].

ذغال باقی‌مانده رزین اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی و زیرکونیوم دی‌اکسید بررسی شد. نتایج

را افزایش می‌دهد [۳۳].

نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی و پلی‌فسفاژن به‌منظور افزایش خواص ضدشعله سنتز شد. بر اساس تحلیل فرایند گرماکافت Zn-MOF و مطالعه بر روی باقی‌مانده‌های کربنی، مشخص شده است که لیگاندهای آلی حاوی حلقه فسفاژن در Zn-MOF در فاز متراکم به‌طور حرارتی تجزیه می‌شوند و مواد حاوی اسیدفسفریک و پیروفسفات را تشکیل می‌دهند که به همراه ZnO تولید شده می‌توانند به‌طور مؤثری کربن‌سازی ماتریس اپوکسی را افزایش دهند. در عین حال، لیگاندهای آلی در فرایند گرماکافت مقدار زیادی گازهای غیرقابل احتراق مانند NH_3 و CO_2 تولید می‌کنند که می‌توانند به رقیق کردن لایه کربنی کمک کنند و به‌طور مؤثری غلظت سوخت قابل احتراق و O_2 در فاز گازی را رقیق کنند. بنابراین کامپوزیت اپوکسی ساخته‌شده دارای اثرات عالی در زمینه خواص ضدشعله است [۳۵].

نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی و هیدروکسی آپاتیت سنتز شد. کاربرد این نانوکامپوزیت به‌عنوان پرکننده هوشمند ضدخوردگی است که در آن از بنزوتریازول و نیترات روی استفاده شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد بهترین عملکرد ضدخوردگی را دارد و همچنین دارای ویژگی‌های خودترمیمی قابل توجهی است و کاهش چسبندگی آن کمتر از سایر پوشش‌ها بوده و به ۲۱/۲۱ درصد رسید [۳۶].

در پژوهشی دیگر، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی گرافن کربن نیتريد و چارچوب آلی فلزی اصلاح‌شده با گروه آمینی بررسی شد. نتایج نشان داد پوشش ساخته‌شده به‌طور قابل توجهی مقاومت در برابر آب، زاویه تماس با آب، استحکام کششی و خواص ترمومکانیکی پوشش‌های اپوکسی را پس از قرارگیری در معرض تابش UV بهبود بخشید و افزایش قابل توجهی در عملکرد را نشان داد. خواص ضدخوردگی پوشش ساخته‌شده تحت تابش UV دست‌نخورده باقی ماند و عمر مفید پوشش هوشمند را افزایش داد [۳۷].

طراحی بین‌سطحی کامپوزیت‌های الیاف کربن و اپوکسی انجام شد. این روش به‌عنوان روش پذیرفته‌شده برای دستیابی به کامپوزیت‌های با عملکرد بالا شناخته شده است، اما بهبود در چسبندگی بین‌سطحی معمولاً با کاهش هم‌زمان در سختی همراه است که این موضوع به مانعی برای بهبود عملکرد کامپوزیت ساخته‌شده تبدیل شده است. در این تحقیق، نانوذرات چارچوب آلی فلزی اصلاح‌شده به‌عنوان راهکار برای بهبود سطح الیاف کربن از طریق روش رشد در محل پیشنهاد شده است [۳۸]. این نانوذرات می‌توانند به‌طور قابل توجهی گروه‌های فعال، زبری

هیپوفسفیت آلومینیوم، عمدتاً بر روی پوشش‌دهی، اصلاح و سامانه‌های پیچیده متمرکز بوده‌اند. پژوهشگران به آزمایشی برای تهیه نانوهیبریدها با هیپوفسفیت آلومینیوم و چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs) پرداختند. متأسفانه، هیپوفسفیت آلومینیوم و چارچوب‌های آلی فلزی نمی‌توانند به‌طور مستقیم هیبرید تشکیل دهند. بنابراین کربوکسی متیل سلولز، به‌عنوان لایه دو عملکردی (بافر و پشتیبان) معرفی می‌شود. کربوکسی متیل سلولز از تبدیل کامل ZIF-67 حک شده با اسیدفسفریک به هیدرات فسفات کبالت آمورف (ACP) جلوگیری می‌کند. به‌دلیل وجود عناصر متعدد ضدآتش و نانساختار منحصربه‌فرد، این مشتق MOF به رزین اپوکسی خاصیت ضدآتش عالی می‌بخشد. با افزودن ۲ درصد وزنی، نرخ حداکثر آزادسازی حرارت (pHRR) و کل آزادسازی حرارت (THR) در نانوکامپوزیت اپوکسی سنتز شده به ترتیب ۴۷/۸ و ۲۱ درصد کاهش می‌یابد [۳۳].

به‌منظور بهبود پیوند بین الیاف بازالت و ماتریس اپوکسی، چارچوب‌های آلی فلزی مبتنی بر نیکل (Ni-MOF) با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شدند. نتایج نشان داد پس از اصلاح چارچوب‌های آلی فلزی، استحکام برشی بین رزین اپوکسی و الیاف بازالت به میزان ۱۵/۱۹ افزایش یافته است. همچنین سطح الیاف بازالت از خاصیت آب‌دوستی به آب‌گریزی تغییر کرد که سازگاری بین رزین اپوکسی و الیاف بازالت را به‌طور قابل توجهی بهبود بخشید. در مقایسه با رزین اپوکسی خالص، کامپوزیت‌ها به ترتیب ۳۷/۵۵ و ۲۰۳/۳۹ درصد در استحکام کششی و مدول کششی بهبود یافتند. همچنین، ضریب اصطکاک و نرخ سایش خاص کامپوزیت به ترتیب ۵۸/۸۲ درصد و ۵۶/۵۵۰ درصد کاهش یافت [۳۴].

در پژوهشی دیگر، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی و اکسیدگرافن با استفاده از پلیمری شدن درجا سنتز کردند. نتایج نشان داد نانوکامپوزیت ساخته‌شده به‌دلیل اثر هم‌افزایی دو ماده، پایداری حرارتی بهتری را نشان دادند. همچنین مدول ذخیره نانوکامپوزیت اپوکسی در مقایسه با رزین اپوکسی خالص افزایش یافت [۳۲-۳۰].

پژوهشگران نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی (کبالت - روی) و آمونیوم پلی‌فسفات سنتز کردند. نتایج نشان داد این نانوکامپوزیت خواص ضد شعله بهتری را در مقایسه با رزین اپوکسی خالص دارد. همچنین پایداری گرمایی و ذغال باقی‌مانده در مقایسه با رزین اپوکسی خالص افزایش داشته است. این پژوهش نشان می‌دهد حضور این مواد در کنار هم نه تنها افزایش خواص ضدشعله داشته، بلکه پایداری گرمایی

جدول ۴. پیشرفت‌های اخیر در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی

مراجعه	نتایج مهم	سال	نمونه
[۴۰]	بهبود خواص مکانیکی و خواص ضدآتش، افزایش استحکام کششی	۲۰۲۵	اپوکسی-چارچوب‌های آلی فلزی
[۱۰]	بهبود خواص مکانیکی و خواص ضدآتش	۲۰۲۵	اپوکسی- چارچوب آلی فلزی-نانوذرات مولیبدن دی‌سولفید
[۱۱]	بهبود خواص ضدشعله	۲۰۲۴	اپوکسی- هیپو فسفیت آلومینیوم-چارچوب آلی فلزی- کربوکسی متیل سلولز
[۲۰]	افزایش خواص مکانیکی	۲۰۲۴	اپوکسی- الیاف بازالت-چارچوب آلی فلزی
[۸]	افزایش خواص مکانیکی و حرارتی	۲۰۲۴	اپوکسی- گرافن اکساید-چارچوب آلی فلزی
[۷]	بهبود خواص مکانیکی و خواص ضدشعله	۲۰۲۴	اپوکسی- الیاف کربن-چارچوب آلی فلزی
[۶]	بهبود خواص ضدشعله	۲۰۲۴	اپوکسی- چارچوب آلی فلزی-پلی فسفاژن
[۵]	پوشش ضدخوردگی	۲۰۲۴	اپوکسی- چارچوب آلی فلزی- هیدروکسی آپاتیت
[۴]	پوشش ضدخوردگی	۲۰۲۴	اپوکسی - نانو صفحات گرافیت کربن نیتريد-چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با گروه آمینی
[۳]	پوشش ضدخوردگی	۲۰۲۳	اپوکسی- چارچوب آلی فلزی- بورون نیتريد
[۲]	پوشش ضدخوردگی	۲۰۲۳	اپوکسی- چارچوب آلی فلزی-میکا
[۹]	افزایش سختی	۲۰۲۳	اپوکسی- الیاف کربن-چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با گروه آمینی
[۱۷]	تأخیرانداز شعله	۲۰۲۴	اپوکسی - گرافن اکسید- چارچوب آلی فلزی
[۱۲]	تأخیرانداز شعله	۲۰۲۳	اپوکسی- چارچوب آلی فلزی
[۱۵]	تأخیرانداز شعله	۲۰۲۱	اپوکسی- چارچوب آلی فلزی-گرافیت کربن نیتريد
[۴۱]	خواص ضدخوردگی مناسب	۲۰۱۹	اپوکسی- چارچوب آلی فلزی-تترا اتیل اورتو سیلیکا
[۲]	تأخیرانداز شعله	۲۰۲۳	اپوکسی- مکسین-چارچوب آلی فلزی

چارچوب آلی فلزی در مقایسه با نانوکامپوزیت حاوی مکسین کمتر است. این تغییرات دمایی به دلیل اثر فعالیت کاتالیزوری و پایداری گرمایی نانوچارچوب‌های آلی فلزی در مقایسه با گروه مکسین است [۴۱-۴۰]. در جدول ۴، پیشرفت‌های اخیر و نتایج مهم از کاربردهای آن‌ها جمع‌آوری شده است.

۶. نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان می‌دهد استفاده از چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده با قلع و دیگر گروه‌های شیمیایی در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی و پلی‌آکریلونیتریل، تأثیرات مثبتی بر روی ریخت‌شناسی و پراکنش نانوذرات دارد. حضور گروه‌های

سطح و قابلیت تر شدن سطح الیاف را افزایش دهند. همچنین، ساختار متخلخل نانوذرات به اپوکسی اجازه می‌دهد تا از آن عبور کند و با تشکیل ساختار شبکه‌ای متقاطع، ماتریس را تقویت کند. این تحقیق رویکردی ساده و مؤثر برای طراحی بین‌سطحی ارائه می‌دهد که می‌تواند ایده‌های جدیدی برای حل تضاد بین تقویت و سختی ارائه دهد و پایه‌ای عملی برای تهیه کامپوزیت‌های با عملکرد بالا فراهم کند [۳۹].

پژوهشگران نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی مکسین و چارچوب آلی فلزی سنتز کردند. نتایج نشان داد حضور نانوذرات باعث افزایش ذغال باقی‌مانده در مقایسه با رزین اپوکسی خالص می‌شود. همچنین بیشینه دمای تخریب نانوکامپوزیت حاوی

استفاده قرار گیرند. این نتایج می‌تواند مبنایی برای تحقیقات بیشتر در زمینه بهینه‌سازی نانوکامپوزیت‌ها و بررسی تأثیرات مختلف اصلاحات شیمیایی بر ویژگی‌های آن‌ها باشد. در نهایت، این مطالعه بر اهمیت بهینه‌سازی خواص سطحی و انتخاب مناسب پرکننده‌ها برای دستیابی به تعادل مطلوب بین استحکام و سختی در مواد کامپوزیت تأکید می‌کند و می‌تواند راهگشای کاربردهای مهندسی پیشرفته باشد. نتایج بررسی پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی نشان می‌دهد افزودن این مواد می‌تواند تأثیرات متفاوتی بر روی خواص حرارتی و تخریب گرمایی رزین اپوکسی داشته باشد. به‌طور کلی، حضور چارچوب‌های آلی فلزی در نانوکامپوزیت‌ها به بهبود پایداری حرارتی و افزایش مقدار ذغال باقی‌مانده کمک می‌کند.

آمینی و متاکریلات در این نانوکامپوزیت‌ها به بهبود سازگاری و برهم‌کنش بین اجزا کمک کرده و منجر به کاهش عیوب سطحی و بهبود ویژگی‌های مکانیکی می‌شود. همچنین، افزودن نانوپرکننده‌های اکسیدگرافن و ملامین به نانوکامپوزیت‌ها، به‌طور قابل توجهی به بهبود پراکنش و کاهش کلوخه‌ای شدن نانوذرات کمک کرده است. این نتایج نشان‌دهنده قابلیت بالای این ترکیبات در کاربردهای صنعتی و تحقیقاتی آینده است. در نهایت، این پژوهش بر اهمیت بهینه‌سازی خواص سطحی و انتخاب مناسب پرکننده‌ها برای دستیابی به تعادل مطلوب بین استحکام و سختی در مواد کامپوزیت تأکید می‌کند. نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی، با بهبود پایداری حرارتی و خواص مکانیکی، می‌توانند به‌عنوان گزینه‌های مناسبی برای کاربردهای حرارتی و خواص ضدشعله در صنایع مختلف مورد

مراجع

- Nie, S., Zhao, Z., Zhai, W., Yang, J., Zhang, H., Zhao, D., and Wang, J., Interfacial Property Optimization Through the Co-Deployment of MOF-Derived Nickel Phyllosilicate and DOPO: Effective Reinforcement and Flame Retardancy of Epoxy Resin, *Compos. Part B: Eng.*, 289, 111947, **2025**.
- Yu, S., Cheng, C., Li, K., Wang, J., Wang, Z., Zhou, H., Wang, W., Zhang, Y., and Quan, Y., Fire-Safe Epoxy Composite Realized by MXenes Based Nanostructure with Vertically Arrayed MOFs Derived From Interfacial Assembly Strategy, *Chem. Eng. J.*, 465, 143039, **2023**.
- Zhao, M., Sun, Z., Guo, J., Qu, Q., Jiang, T., Wang, G., and Wang, J., Strengthening and Toughening Epoxy Composites by Constructing MOF/CF Multi-Scale Reinforcement, *Coatings*, 13, 170, **2023**.
- Li, X., Liu, H., Meng, S., Wang, F., Mei, T., Cai, X., and Ran, Y., Smart Epoxy Coating: g-C3N4 Nanosheets Loaded MOFs for Enhanced Anti-Corrosion and UV Resistance, *Chem. Eng. J.*, 488, 150731, **2024**.
- Solaimany, F., Mardani, S., Haddadi, S. A., Mekonnen, T. H., and Ramezanzadeh, B., ZIF8/Hydroxyapatite Sheets: A Sustainable Triple-Ligand MOF-Based Nanocarrier for Enhancing the Self-Healing Capabilities of the Epoxy Composite, *J. Mater. Res. Technol.*, 33, 5587-5606, **2024**.
- Zhang, G., Dong, Y., Yao, M., Cui, Y., Meng, W., Wang, S., Qu, H., and Xu, J., Preparation of a MOF Flame Retardant Containing Phosphazene Ring and Its Effect on the Flame Retardant of Epoxy Resin, *Reactive Funct. Polym.*, 191, 105670, **2023**.
- Lin, J., Wang, K., Li, J., et al., Growing Metal–Organic Framework Nanoparticles on Short Carbon Fibers to Improve Flame Retardancy, Smoke Suppression and Mechanical Properties of the Flame Retardant Epoxy Composites, *J. Mater. Sci.*, 56, 19899–19914, **2021**.
- Zhang, J., Li, Z., Qi, X., Zhang, W., and Wang, D.-Y., Size Tailored Bimetallic Metal-Organic Framework (MOF) on Graphene Oxide with Sandwich-Like Structure as Functional Nano-Hybrids for Improving Fire safety of Epoxy, *Compos. Part B: Eng.*, 188, 107881, **2020**.
- Latif, Z., Ali, M., Lee, E.-J., Zubair, Z., Lee, K.H. Thermal and Mechanical Properties of Nano-Carbon-Reinforced Polymeric Nanocomposites: A Review, *J. Compos. Sci.*, 7, 441, **2023**.
- Yu, X., Sun, P., Jia, P., Wang, W., Dai, K., Wang, B., and Song, L., Unlocking Epoxy Thermal Management Capability Via Hierarchical Ce-MOF@MoS₂ Hybrid Constructed by In-Situ Growth Method, *J. Colloid Interface Sci.*, 678(C), 959-967, **2025**.
- Li, Q., Song, X., Pan, Y., Sun, J., Bifulco, A., and Yang, R., Dual Function of Carboxymethyl Cellulose Scaffold: A One-Stone-Two-Birds Strategy to Prepare Double-Layer Hollow ZIF-67 Derivatives for Flame Retardant Epoxy Composites, *J. Colloid Interface Sci.*, 674, 445-458, **2024**.
- Mohammadkhah, S., Ramezanzadeh, M., Eivaz Mohammadloo, H., Ramezanzadeh, B., and Ghamsarizade, R., Construction of a Nano-Micro Nacre-Inspired 2D-MoS₂-MOF-Glutamate Carrier Toward Designing a High-Performance Smart Epoxy Composite, *J. Ind. Eng. Chem.*, 121, 358-377, **2023**.
- Leng, Y., Sun, Y., Sun, P., Xu, M., Zhang, H., Li, X., and Li, B., Construction of Self-Lapping Three-Dimensional Thermal Conduction Network in Epoxy Resin Thermosets by Incorporating “Dendritic” Zinc Oxide Derived From Metal-Organic Framework, *Surfaces Interfaces*, 46, 103988, **2024**.
- Mirkhani Deligani, A., Moini Jazani, O., Molla-Abbasi, P., Moghadam, M., and Asghari, S., Assessment of the Thermal Properties and Operation Temperature for Metal–Organic Frameworks and Amine-Functionalized Metal–Organic Frameworks/Epoxy/Novolac Composites: A Comparative Study, *Thermal Sci. Eng. Progress*, 55, 102905, **2024**.
- Liu, B., Xiong, L., and Fan, X., Anti-Corrosion Design of Layered zirconium-Based Metal–Organic Frameworks (Zr-MOF) Enhanced Epoxy Nanocomposite Coatings, *Appl. Surf. Sci.*, 677, 161051, **2024**.
- Nie, S., Liu, Y., Ye, L., Zhao, Z., Yang, K., Yang, J., and Wang, J., MOF-Derived Strategy for In-Situ Assembly of Nickel Phyllosilicate Nanoflowers: Enhancing Smoke Suppression, Flame Retardancy and Mechanical Properties of Epoxy Resins, *Appl. Surf. Sci.*, 682, 161641, **2025**.
- Zhang, J., Li, Z., Qi, X., Zhang, W., Wang, D., Size Tailored Bimetallic Metal-Organic Framework (MOF) on Graphene Oxide With Sandwich-Like Structure as Functional Nano-Hybrids for Improving Fire Safety of Epoxy, *Compos. B Eng.*, 188, 107881, **2020**.
- Chen, C., Wang, B., Xiao, G., Cao, M., Zhong, F., Yang, Z., Zhou, J., Wang, M., Zou, R., Tri-Source Integrated Adenosine Triphosphate Loaded BN in Synergy With Cu-MOF to Improve the Fire Safety of Epoxy Resin, *Constr. Build. Mater.*, 394, 132258, **2023**.
- Karami, M.H., Moeini Jazni, O. Investigating the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Nanocomposites Containing Mxene Nanoparticles, *Iran Polymer Technology, Re-*

- search and Development*, 3, 9, 2025.
20. Yin, Z., Wang, B., Tang, Q., Lu, J., Liao, C., Jia, P., Cheng, L., Song, L., Inspired By Placoid Scale to Fabricate MXene Derivative Biomimetic Structure on the Improvement of Interfacial Compatibility, Mechanical Property, and Fire Safety of Epoxy Nanocomposites, *Chem. Eng. J.*, 431, 133489, 2022.
21. Liu, N., Wang, H., Xu, B., Qu, L., Fang, D., Cross-Linkable Phosphorus/Nitrogen-Containing Aromatic Ethylenediamine Endowing Epoxy Resin with Excellent Flame Retardancy and Mechanical Properties, *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, 162, 107145, 2022.
22. Li, J., Cao, Q., Zhao, Y., Gu, C., Liu, B., Fan, Q., Zhang, C., Huang, Y., Jiang, S., Jian, X., Weng, Z., Bio-Based Flame Retardant for Manufacturing Fire Safety, Strong Yet Tough Versatile Epoxy Resin, *Compos. Part B-Eng.*, 276, 111362, 2024.
23. Zhang, A., Zhang, J., Liu, L., Dai, J., Lu, X., Huo, S., Hong, M., Liu, X., Lynch, M., Zeng, X., Burey, P., Song, P., Engineering Phosphorus-Containing Lignin for Epoxy Biocomposites With Enhanced Thermal Stability, Fire Retardancy and Mechanical Properties, *J. Mater. Sci. Technol.*, 167, 82–93, 2023.
24. Zhou, H., Zhou, Y., Cao, Y., Wang, Z., Wang, J., Zhang, Y., Pan, W., Hollow LDH Cage Covering with Ultra-Thin MXenes Veil: Integrated Micro-Nano Structure Upon Heat Release Suppression and Toxic Effluents Elimination for Polymer, *Chem. Eng. J.*, 461, 142035, 2023.
25. Chen, Q., Liu, L., Zhang, A., Wang, W., Wang, Z., Zhang, J., Feng, J., Huo, S., Zeng, X., A Phenylphosphinate@Graphene Oxide Nanohybrid Enabled Flame-Retardant, Mechanically Reinforced, and Thermally Conductive Epoxy Nanocomposites, *Chem. Eng. J.*, 454, 140424, 2023.
26. Alowasheer, A., Torad, N.L., Asahi, T., Alshehri, S.M., Ahamad, T., Bando, Y., Eguchi, M., Ysmauchi, Y., Terasawa, Y., Han, S.M., Synthesis of Millimeter-Scale ZIF-8 Single Crystals and Their Reversible Crystal Structure Changes, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 25, 2292485, 2024.
27. Jo, Y., Jo, Y.K., Lee, J., Jang, H.W., Hwang, I., Yoo, D.J., MOF-Based Chemiresistive Gas Sensors: Toward New Functionalities, *Adv. Mater.*, 34, 2206842, 2022.
28. Peng, X., Chen, L., Li, Y., Ordered Macroporous MOF-Based Materials for Catalysis, *Mol. Catal.*, 529, 112568, 2022.
29. Jia, T., Gu, Y., Li, F., Progress and Potential of Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Gas Storage and Separation: A Review, *J. Environ. Chem. Eng.*, 10, 108300, 2022.
30. Chu, H., Sun, D., Cui, P., Highly Water-Stable Zn₅ Cluster-Based Metal-Organic Framework for Efficient Gas Storage and Organic Dye Adsorption, *Inorg. Chem.*, 61, 19642–19648, 2022.
31. Ali, A., Muslim, M., Neogi, I., Afzal, M., Alarifi, A., Ahmad, M., Construction of a 3D Metal-Organic Framework and its Composite for Water Remediation Via Selective Adsorption and Photocatalytic Degradation of Hazardous Dye, *ACS Omega*, 7, 24438–24451, 2022.
32. Jrad, A., Damacet, P., Yaghi, Z., Ahmad, M., Hmadeh, M., Zr-Based Metal-Organic Framework Nanocrystals for Water Remediation, *ACS Appl. Nano Mater.*, 5, 10795–10808, 2022.
33. Zorainy, M.Y., Sheashea, M., Kaliaguine, S., Gobara, M., Boffito, D.C., Facile Solvothermal Synthesis of a MIL-47 (V) Metal-Organic Framework for a High-Performance Epoxy/MOF Coating with Improved Anticorrosion Properties, *RSC Adv.*, 12, 9008–9022, 2022.
34. Liang, C., He, J., Zhang, Y., Zhang, W., Liu, C., Ma, X., Liu, Y., Gu, J., MOF-Derived CoNi@C-Silver Nanowires/Cellulose Nanofiber Composite Papers with Excellent Thermal Management Capability for Outstanding Electromagnetic Interference Shielding, *Compos. Sci. Technol.*, 224, 109445, 2022.
35. Hou, Y., Hu, W., Gui, Z., Hu, Y., A Novel Co (II)-Based Metal-Organic Framework with Phosphorus-Containing Structure: Build for Enhancing Fire Safety of Epoxy, *Compos. Sci. Technol.*, 152, 231–242, 2017.
36. Su, X., Zhong, Z., Yan, X., et al. Facile Synthesis of Metallosalphen-Based 2D Conductive Metal-Organic Frameworks for NO₂ Sensing: Metal Coordination Induced Planarization, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 62, e202302645, 2023.
37. Shan, Z.Q., Jia, X.H., Lin, Z., et al. In-situ Growth Strategy of ZIF-8 Nanocrystals on Carbon Fibers Achieved High-Efficient Interface Enhancement, *Surf. Interfaces*, 33, 102230, 2022. doi:10.1016/j.surfin.2022.102230
38. Kizil, A., Dincer, U., Yilmaz, S., Gul, O., Karsli, N.G., Yilmaz, T. Investigation of the Effect of Zeolite, Bentonite, and Basalt Fiber as Natural Reinforcing Materials on the Material Properties of PPS and CF-Reinforced PPS, *Polym. Eng. Sci.*, 63, 1314–1322, 2023.
39. Yang, X.-M., Qiu, S., Yusuf, A., Sun, J., Zhai, Z., Zhao, J., Yin, G.-Z. Recent Advances in Flame Retardant and Mechanical Properties of Polylactic Acid: A review, *Int. J. Biol. Macromol.*, 243, 125050, 2023.
40. Hu, G., Zhang, X., Bu, M., Lei, C. Toughening and Strengthening Epoxy resins with a New Bi-DOPO Biphenyl Reactive Flame Retardant, *Eur. Polym. J.*, 178, 111488, 2022.
41. Seidi, F., Jouyandeh, M., Taghizadeh, M., Taghizadeh, A., Vahabi, H., Habibzadeh, S., Formela, K., Saeb, M.R. Metal-Organic Framework (MOF)/Epoxy Coatings: A Review, *Materials*, 13, 2881, 2020.

واژه‌های کلیدی:

پلی اتیلن،
پلی اتیلن سبک خطی،
نوع فیلمی،
فیلم کششی،
بازار

فیلم‌های کششی پلی اتیلنی؛ فرصت‌ها و چالش‌های بازار

افشین کوه نژاد*، سپیده گماری
عسلویه، شرکت پتروشیمی جم

چکیده ...

فیلم پلی اتیلن یکی از پرتقاضاترین محصولات پلیمری در دنیا است. بر اساس آمارها، بیش از نیمی از تولیدات پلی اتیلن در دنیا به نوع فیلمی اختصاص دارد. فیلم‌های پلی اتیلن در صنایع مختلفی از قبیل صنعت بسته‌بندی، کشاورزی، ساختمان و غیره کاربرد دارد و همین امر اهمیت تحقیق و توسعه در زمینه طراحی و تولید انواع فیلم پلی اتیلن، همگام با فناوری‌های روز دنیا را دوچندان می‌کند. امروزه انواع مختلفی از فیلم‌های بسته‌بندی مورد استفاده قرار می‌گیرند که هر کدام در بخش‌های مختلف صنعت کارایی ویژه‌ای دارند. یکی از انواع معروف بسته‌بندی که به دلیل شفافیت و کشسانی بالا کاربرد زیادی در صنایع دارد، فیلم کششی است. پلی اتیلن سبک خطی یکی از دسته محصولات پلیمری است که در تولید فیلم‌های کششی مورد استفاده قرار می‌گیرد. فیلم‌های کششی پلی اتیلنی عمدتاً در دو حوزه حمل و نقل و بسته‌بندی کاربرد دارند. گسترش سریع بخش تجارت الکترونیک، افزایش جمعیت جهانی و تغییر ذائقه مصرف‌کنندگان از دلایل مهم رشد تولید این محصول در دنیا است. تحقیقات میدانی در بازار داخلی نیز نشان می‌دهد، تولیدکنندگان باوجود استفاده از انواع فیلم موجود در بازار با چالش‌هایی در تولید این محصول مواجه هستند. در این مقاله علاوه بر تحلیل بازار جهانی و داخلی این محصول، فرصت‌ها و چالش‌های موجود در بازار فیلم‌های کششی پلی اتیلنی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

A_koohnezhad@jpcomplex.com

۱ مقدمه

امروزه پلاستیک‌ها به دلیل خواص فیزیکی مکانیکی مناسب، وزن کم، قیمت پایین و کاربردهای بسیار متنوع و گسترده در صنایع مختلف توانسته‌اند جایگزین مناسبی برای برخی از مواد غیرپلیمری سنتی مانند آلومینیوم، فولاد، چوب، شیشه و غیره شوند. با وجود افزایش فشار از سوی سازمان‌های وابسته به محیط زیست در مورد کاهش مصرف مواد پلاستیکی، همچنان مصرف این مواد به خصوص پلی اتیلن‌ها به دلیل مزیت قیمتی در رقابت با سایر مواد غیرپلیمری و همچنین افزایش کارایی و کارکرد مناسب رو به رشد است.

یکی از مهم‌ترین اعضای خانواده گرمانرم‌ها پلی اتیلن‌ها هستند که بسته به نوع کاربرد می‌توانند در انواع متفاوتی طبقه‌بندی شوند. به عنوان مثال، پلی اتیلن‌ها می‌توانند در تولید محصولاتی مانند فیلم‌های بسته‌بندی، لوازم خانگی و آشپزخانه، درپوش بطری‌ها، بشکه‌های آب، لوله و اتصالات و غیره به کار روند [۱].

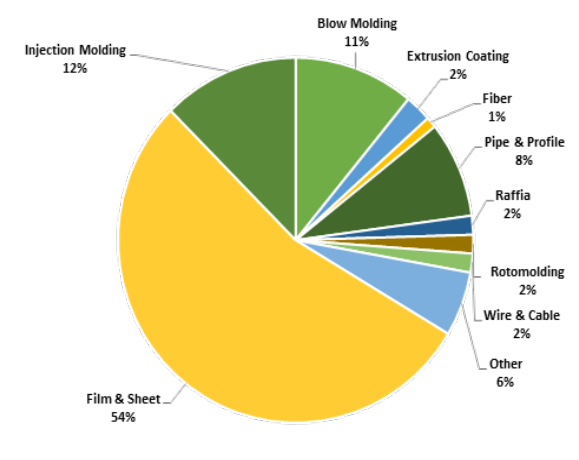
انواع محصولات پلی اتیلن در حال حاضر بیش از یک سوم تقاضای مواد پلیمری را در دنیا به خود اختصاص داده و پیش‌بینی می‌شود در سال ۲۰۳۰ میزان تقاضای این ماده به بیش از ۵۰ درصد مقدار کنونی افزایش پیدا کند. بر اساس آمارها نرخ رشد متوسط سالیانه (AAGR) تقاضای این ماده در دنیا بین سال‌های ۲۰۲۲-۲۰۳۲ حدود ۳/۰۴ درصد تخمین زده می‌شود و بر همین اساس پیش‌بینی می‌شود در سال ۲۰۳۲ میزان تقاضای پلی اتیلن بر اساس این میزان نرخ رشد به بیش از ۱۵۷ میلیون تن برسد [۴].

یکی از پرکاربردترین محصولات در صنعت پلاستیک، فیلم پلی اتیلن است که با وجود ویژگی‌های منحصر به فرد و همچنین افزودنی‌های مختلفی مانند ضد پرتو فرابنفش، ضد مه و غیره در کنار قیمت پایین، به یکی از محصولات مقرون به صرفه تبدیل شده است. این ماده به دلیل خواص مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی بسیار خوبی که دارد به عنوان یکی از پرکاربردترین مواد در صنایع تولید فیلم مورد استفاده قرار می‌گیرد. این فیلم‌ها به دلیل خواص ضد آب، براقیت و شفافیت بالایی که دارند، در بسته‌بندی مواد غذایی، مواد شوینده، پوشاک و صنایع الکترونیکی و دارویی کاربرد دارند [۲]. بیش از نیمی از تقاضای جهانی پلی اتیلن‌ها به نوع فیلمی اختصاص دارد و بر این اساس در سال ۲۰۲۲ میزان تقاضای جهانی این محصول حدود ۶۳ میلیون تن بوده است. در دوره ده ساله و بین سال‌های ۲۰۲۲-۲۰۳۲ نرخ رشد متوسط سالیانه نوع فیلمی ۳/۷٪ پیش‌بینی می‌شود که با وجود این میزان رشد در سال ۲۰۲۸ حدود ۸۵ میلیون تن تقاضا برای انواع فیلم وجود داشته باشد [۴].

فیلم‌های پلی اتیلنی معمولاً با نقش پوششی با نگهداری از محصولات در برابر عوامل خارجی از بسیاری از خسارات جلوگیری می‌کنند این ویژگی‌ها با به همراه داشتن گستره وسیعی از مزایا، انتخابی به صرفه برای نگهداری و حمل محصولات تولیدی هستند که برخی از مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: انعطاف پذیری بالا، شفافیت و رنگ پذیری، نرم و شکل پذیر، مقاوم در برابر عوامل خارجی، چاپ پذیری، دوخت پذیری، قابل تولید در عرض و ضخامت متنوع، امکان تولید در رنگ‌های گوناگون، قابلیت ترکیب با افزودنی‌ها، ممانعت از نفوذ رطوبت، غبار و غیره. تمامی این ویژگی‌ها در کنار خواص جدیدی که در ترکیب با افزودنی‌ها ایجاد می‌شود، مزایای زیادی همچون مقاومت ساختاری و عدم پارگی، شکل‌گیری راحت، محافظت از محصول در برابر تغییرات آب و هوایی و غیره را به دنبال دارد که با قیمت پایین این محصول، نگهداری از کالای تولیدی با صرفه اقتصادی بیشتری همراه است و به همین منظور با بسته‌بندی کالاهای تولیدی، به حفظ سلامت محصول به هنگام حمل و نقل کمک می‌کنند [۲].

۲ فیلم‌های کششی پلی اتیلنی

پلی اتیلن سبک خطی بعد از پلی اتیلن سنگین یکی از پرمصرفترین محصولات پلی اتیلنی در دنیا هستند. بر اساس آمارهای موجود پلی اتیلن سبک خطی در سال ۲۰۲۲ حدود ۱۳ درصد از تقاضای جهانی پلیمرها را به خود اختصاص داده و عمده مصرف این ماده در تولید فیلم است. فیلم‌های پلی اتیلن سبک خطی حدود ۳۲ میلیون تن از ۴۰ میلیون تن تقاضای جهانی انواع پلی اتیلن سبک خطی را به خود اختصاص داده‌اند. این میزان تقاضا، حدود ۸۰ درصد از کل تقاضای پلی اتیلن سبک خطی و ۲۷



شکل ۱ تقاضای جهانی انواع پلی اتیلن [۴].

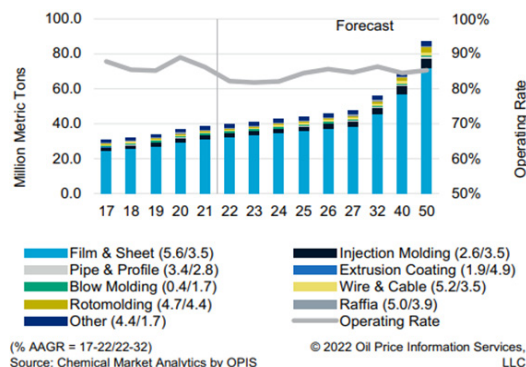
صاحبان مشاغل شود [۳].

وجود ترکیبات ضدالکتریسیته ساکن و محافظت‌کننده در برابر پرتو فرابنفش در فیلم‌های کششی، نشان‌دهنده موضوع مهمی است که الزامات و چالش‌های خاص صنعت، به‌ویژه در بخش‌هایی که با قطعات الکترونیکی حساس، محصولات حساس به پرتو فرابنفش و سایر موارد ظریف سروکار دارند را مورد توجه قرار می‌دهد. در صنایع الکترونیک، ساخت نیمه‌هادی‌ها و مخابرات، الکتریسیته ساکن خطری جدی برای قطعات و دستگاه‌های الکترونیکی حساس به همراه دارد. تخلیه الکترواستاتیک (ESD) می‌تواند منجر به آسیب دائمی یا نقص در عملکرد این قطعات شود. فیلم‌های کششی ضدالکتریسیته ساکن با افزودنی‌هایی طراحی شده‌اند که به دفع بارهای ساکن کمک می‌کنند و به‌طور موثر از تجمع و تخلیه انرژی الکترواستاتیک جلوگیری می‌کنند. تولیدکنندگان و توزیع‌کنندگان با استفاده از فیلم‌های کششی ضد الکتریسیته ساکن، می‌توانند محصولات حساس خود را از آسیب‌های ناشی از ESD در طول بسته‌بندی، حمل‌ونقل و ذخیره‌سازی محافظت کنند.

محصولاتی که در برابر پرتو فرابنفش آسیب‌پذیر هستند، مانند مواد شیمیایی حساس، داروها و ... برای حفظ کیفیت، قدرت و کارایی خود به محافظت کافی در برابر قرار گرفتن در معرض پرتو فرابنفش نیاز دارند. فیلم‌های کششی مقاوم در برابر UV باعث جذب این پرتوها شده و به‌طور موثر از محصولات بسته‌بندی‌شده در برابر پرتو مضر فرابنفش محافظت می‌کنند. کسب‌وکارها با استفاده از فیلم‌های محافظ در برابر UV می‌توانند عمر مفید محصولات حساس به پرتو فرابنفش را افزایش دهند و اطمینان حاصل کنند که آنها در طول عمر مورد نظر خود قابل دوام و موثر هستند [۶].

تقاضاهای فزاینده‌ای برای بسته‌بندی‌های شفاف در سراسر دنیا وجود دارد که در درجه اول مربوط به مواد غذایی و نوشیدنی است که این امر به دلیل تمایل مصرف‌کننده به بسته‌بندی‌های جذاب با محتوای قابل مشاهده است. بسته‌بندی شفاف یکی از عوامل کلیدی برای تعیین کیفیت محصول محسوب می‌شود و می‌تواند به‌طور مستقیم بر فرایند تصمیم‌گیری خریدار تأثیر بگذارد. این روند به‌ویژه برای صنعت کالاهای مصرفی بسیار مهم بوده، زیرا بر تمایز محصولات آنها توسط تولیدکنندگان تمرکز دارد. در صنایع بسته‌بندی، فیلم‌های کششی می‌توانند در تهیه بسته‌بندی با سطوح صاف که شفاف‌تر و براق‌تر از سایر فیلم‌ها هستند، عملکرد به‌مراتب بهتری داشته باشند. این محصولات نه تنها ظاهری جذاب برای کاربران ایجاد کرده، بلکه در هزینه‌های دیگری مانند چاپ، برچسب‌زدن و تزئین پوشش

World: LLDPE Demand



شکل ۲ تقاضای جهانی انواع پلی‌اتیلن سبک خطی و پیش‌بینی آن تا سال ۲۰۵۰ [۴].

درصد از کل تقاضای جهانی پلی‌اتیلن است [۴]. فیلم‌های پلی‌اتیلن سبک خطی به دلیل داشتن خواص منحصربه‌فرد از قبیل مقاومت و خواص کشسانی مناسب برای تولید محصولاتی از قبیل فیلم‌های فشرده و کششی کاربرد دارد. فیلم‌های کششی پلی‌اتیلنی، فیلم‌های طراحی شده با کیفیت‌های برجسته‌ای مانند کشش و انعطاف‌پذیری هستند که به‌طور گسترده در کاربردهای مختلف به کار می‌روند. این فیلم‌ها به دلیل مقاوم بودن در برابر رطوبت و هوا معمولاً برای بسته‌بندی جعبه‌ای بارها استفاده می‌شوند. تثبیت بارها در جعبه‌ی بسته‌بندی عاملی حیاتی است که باعث به‌کارگیری فیلم‌های کششی در صنایع مختلف، به‌ویژه در حمل‌ونقل و انبارداری می‌شود. توانایی تثبیت و محافظت ایمن از کالاهای جعبه‌شده در طول حمل‌ونقل و ذخیره‌سازی، برای مشاغلی که هدف آنها حفظ کیفیت محصول، کاهش هزینه‌های عملیاتی و اطمینان از رضایت مشتری است، از اهمیت بالایی برخوردار است. این روند منجر به توسعه فیلم‌های کششی با ویژگی‌های حفظ بار و تثبیت آن شده و مزایای قابل توجهی را هم برای تولیدکنندگان و هم برای مصرف‌کنندگان ارائه می‌کند. فیلم‌های کششی سنتی ممکن است همیشه قابلیت حفظ بار کافی را نداشته باشند که منجر به جابه‌جایی بار، ناپایداری و آسیب احتمالی به کالاها در حین حمل و نقل می‌شود؛ به همین دلیل فیلم‌های کششی تقویت‌شده با فرمول‌های پیشرفته طراحی شده‌اند که خاصیت ارتجاعی و چسبندگی عالی را ارائه می‌دهند. فیلم‌ها کاملاً با خطوط جعبه و محصولات بسته‌بندی شده مطابقت دارند و به‌طور مؤثر بار را بی‌حرکت می‌کنند و از جابه‌جایی یا واژگونی آن جلوگیری می‌کنند؛ چرا که بیش‌تاتی بار می‌تواند منجر به آسیب یا از بین رفتن محصول شده و این امر می‌تواند منجر به تولید هزینه برای

می‌رسد این میزان حدوداً معادل ۵-۳ میلیون تن محصول برابر با ۲/۵-۴ درصد از کل تقاضای جهانی پلی اتیلن باشد [۳]. انتظار می‌رود بازار فیلم‌های کششی به دلیل افزایش فعالیت‌های تحقیق و توسعه که منجر به تولید محصولات جدید و مطلوب‌تر از محصولات قدیمی می‌شود، با سرعت ثابتی رشد کند. مواردی از قبیل هزینه کمتر، بهره‌وری در مصرف انرژی، کاربرپسند بودن و برتری نسبت به محصولات فیلم فشرده نیز باعث رونق بازار این دسته از محصولات شده است. همچنین انتظار می‌رود عواملی مانند افزایش تقاضا از سوی صنایع عمده و خرده‌فروشی و همچنین نیاز روزافزون بازار به بسته‌بندی محصولات و ایمنی کالا در حین توزیع و انبارداری به‌عنوان دیگر محرک‌های اصلی رشد در بازار فیلم‌های کششی عمل کنند. در کنار عوامل ذکرشده، تقاضای بالا در صنعت الکترونیک و صنایع وابسته نیز یکی دیگر از موارد رشد در این بازار است. از لحاظ جغرافیایی، آمریکای شمالی به دلیل افزایش استفاده از فیلم‌های کششی در صنایع منطقه، بر بازار فیلم‌های کششی تسلط داشته است. در نقطه مقابل نیز منطقه آسیا-اقیانوسیه در سال‌های اخیر شاهد توسعه اقتصادی قابل‌توجهی بوده که این امر باعث افزایش تولید صنعتی و توسعه تجارت شده است که یکی از دلایل آن سهم بزرگ هند و چین در بازار فیلم‌های کششی در نتیجه افزایش جمعیت و رشد سریع شهرنشینی است. این اقتصادهای پررونق از عوامل پیشرفت در بخش تجارت الکترونیک نیز هستند [۳].

۴ تولید فیلم کششی پلی اتیلن در ایران

در حال حاضر تولیدکنندگان داخلی کشور عمدتاً از LL-209 یا LL-22B02 به صورت ترکیب با سایر مواد از قبیل چسب، کمک‌فرایند و غیره در تولید فیلم کششی استفاده می‌کنند و همین موضوع نیز مشکلاتی را هم در تهیه مواد اولیه و هم در

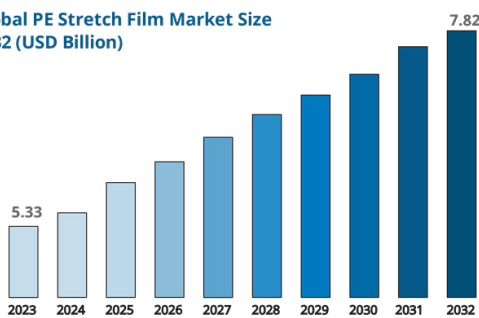
بسته‌بندی نیز صرفه‌جویی می‌کنند. امروزه مصرف‌کنندگان عمدتاً تصمیمات خرید خود را در محل می‌گیرند و این موضوع باعث می‌شود که شکل، ظاهر بسته‌بندی و همچنین شفافیت ارائه‌شده توسط فیلم‌های کششی، در جلب نظر مشتریان موثر باشد [۶].

۳ تحلیل بازار فیلم‌های کششی پلی اتیلن

عمده بازار فیلم‌های کششی پلی اتیلن از لحاظ کاربری به دو حوزه حمل‌ونقل و بسته‌بندی اختصاص دارد. همانگونه که در نمودار مشاهده می‌شود بیش از ۷۵ درصد از تقاضای جهانی فیلم‌های کششی پلی اتیلن به این دو دسته اختصاص دارد. گسترش سریع بخش تجارت الکترونیک عامل محرک مهمی برای بازار فیلم‌های کششی پلی اتیلن بوده است. به دلیل تمایل بالایی مصرف‌کنندگان به خرید برخط و تحویل آنها در درب خانه، تقاضا برای بسته‌بندی با فیلم‌های کششی پلی اتیلن افزایش یافته است. شرکت‌های فعال در این حوزه با به‌کارگیری این نوع بسته‌بندی تلاش می‌کنند محصولات در شرایط خوبی به دست مشتریان برسد و باعث رونق و رشد این بازار شوند. از سوی دیگر افزایش جمعیت جهانی و تغییر ذائقه مصرف‌کنندگان منجر به افزایش تقاضا برای محصولات غذایی و نوشیدنی شده است. همانگونه که اشاره شد فیلم کششی پلی اتیلن محصولی حیاتی در بسته‌بندی و محافظت از طیف وسیعی از مواد غذایی و نوشیدنی‌ها، از جمله محصولات تازه، غذاهای فرآوری‌شده و نوشیدنی‌ها است؛ بنابراین همانطور که صنعت غذا برای پاسخگویی به تقاضای روبه‌رشد گسترش می‌یابد، نیاز به راه‌حل‌های بسته‌بندی قابل‌اعتماد و بادوام، مانند فیلم کششی پلی اتیلن، همچنان در حال رشد بوده و تقاضا و چشم‌انداز بازار را در این حوزه افزایش می‌دهد.

ارزش بازار فیلم‌های کششی پلی اتیلن در سال ۲۰۲۳ به ۵/۳۳ میلیارد دلار رسیده است و انتظار می‌رود در دوره پیش‌بینی ده‌ساله و با نرخ رشد مرکب سالانه برابر با ۴/۳۳٪ تا سال ۲۰۳۲ ارزش این بازار به ۷/۸۲ میلیارد دلار برسد. بر این اساس به نظر

Global PE Stretch Film Market Size 2032 (USD Billion)



شکل ۴ نمودار تقاضای جهانی فیلم‌های کششی در دنیا و پیش‌بینی ده‌ساله

تقاضا [۳]

Global PE Stretch Film Market Share By Application



شکل ۳ بازار جهانی انواع فیلم کششی پلی اتیلن از لحاظ کاربرد [۳].

با توجه به آمار بورس کالای ایران در سال ۱۴۰۲، انواعی که عمدتاً در تولید فیلم کشتی مورد استفاده قرار می‌گیرند، در بازار داخلی از اقبال مناسبی برخوردار بوده‌اند. بر این اساس به ازاء هر تن عرضه نوع LL22B02 حدود ۱/۵ تن تقاضا وجود داشته و ۸۹ درصد از محصول عرضه‌شده مورد معامله قرار گرفته است. محصول LL18B04 با وجود عرضه بسیار کم با استقبال بسیار خوبی روبرو شده و با تقاضای ۲/۷ تن به ازای هر تن عرضه و حجم معامله ۱۰۰ درصدی روبرو بوده است. نوع LL22B03 نیز حجم معامله ۸۵ درصدی را در مقابل ۱/۸ تن تقاضا را به ازای هر تن عرضه تجربه کرده است [۹]. در مصاحبه انجام‌شده با بیست شرکت داخلی تولیدکننده فیلم کشتی پلی اتیلنی، انواع فیلم با MFI بالاتر از ۳ و کمتر از ۵ را مطلوب می‌دانستند.

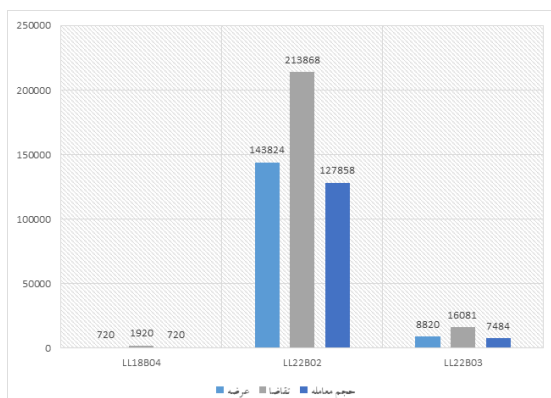
۵ نتیجه‌گیری

نوع فیلمی پلی اتیلن یکی از پرکاربردترین انواع پلیمری در دنیا است. بر اساس آمارها بیش از نیمی از تولیدات پلی اتیلن در دنیا به نوع فیلمی اختصاص دارد. فیلم‌های پلی اتیلن در صنایع مختلفی از قبیل صنعت بسته‌بندی، کشاورزی، ساختمان و غیره کاربرد داشته و همین امر اهمیت تحقیق و توسعه در زمینه طراحی و تولید این محصولات را همگام با فناوری‌های روز دنیا دوچندان می‌کند. پلی اتیلن سبک خطی با کاربری تولید فیلم‌های کشتی نسبت به سایر محصولات این دسته از مواد، دارای قیمت بالاتر و ارزش افزوده بیشتری هستند، بالاخص زمانی که این محصولات با کومونومر ۱-هگزن تولید شده باشند، خواص بالاتر و قیمت رقابتی بیشتری دارند. افزایش تقاضای روزافزون در صنایع بسته‌بندی یکی از محرک‌های اصلی تولید انواع فیلم کشتی است. این امر به سبب افزایش رشد جمعیت در کشورهای

تولید فیلم برای آنها به همراه دارد. مجتمع‌های پتروشیمی جم، شازند، امیرکبیر، مهاباد، لرستان و تبریز از جمله تولیدکنندگان پلی اتیلن سبک خطی هستند که قابلیت تولید انواع محصولات این دسته را با ظرفیت‌های بالا دارند. بیش از ۴۰ شرکت تولیدکننده فیلم کشتی (پلی اتیلنی و غیره) در صنایع پایین‌دستی کشور وجود دارد که با توجه به روند روبه‌رشد بازار این محصول، این آمار در حال افزایش است. با توجه به اینکه میزان تقاضای این محصول در کشور به حجم سفارش مشتریان آن بستگی دارد، آمار دقیقی از تولید این محصول توسط صنایع پایین‌دستی داخلی وجود نداشته اما تحقیقات میدانی نشان می‌دهد حجم تقاضا در شرکت‌های تولیدی مختلف بین ۵۰۰ تا ۸۰۰۰ تن در سال متغیر بوده و بر این اساس می‌توان تقاضای سالیانه بازار داخلی این محصول را بیش از ۱۰۰ هزار تن برآورد کرد. با توجه به رشد صنعت تولید فیلم کشتی در داخل کشور، تقاضای روزافزون بسته‌بندی، افزایش صادرات و غیره، تولید و عرضه نوع تخصصی در این حوزه ضروری به نظر می‌رسد.

با وجود مشکلات موجود در صنایع تولید فیلم کشتی در داخل کشور از لحاظ وضعیت مواد اولیه، به نظر می‌رسد طراحی و توسعه نوع تخصصی برای تولید فیلم‌های کشتی توسط مجتمع‌های پتروشیمی، در صورتی می‌تواند برای مشتریان جذابیت داشته باشد که هم از نظر کیفیت و هم از نظر قیمت قابل رقابت با شرایط فعلی تولیدکنندگان باشد. از آنجا که قیمت مواد اولیه همواره یکی از دغدغه‌های تولیدکنندگان و صنایع پایین‌دستی در کشور است؛ قطعاً این عامل در طراحی و توسعه محصول جدید بسیار حائز اهمیت خواهد بود. تحقیقات میدانی از شرکت‌های تولیدکننده فیلم کشتی داخلی نشان می‌دهد که شرکت‌های تولیدکننده فیلم کشتی تمایلی به خرید نوعی با قیمت بالاتر از انواع فعلی موجود در بازار (با وجود مشکلات عدیده در تولید با این نوع‌ها) ندارند.

هرچند مشکلات تأمین کاتالیزور برای تولید این نوع‌ها به دلیل وجود تحریم‌ها و مشکلات فرایندی ناشی از به‌کارگیری کاتالیزورهای جایگزین، افزایش هزینه‌های تولید و همچنین کاهش ظرفیت تولید نسبت به محصولات رایج تولیدشده و غیره باعث عدم ترغیب مجتمع‌های پتروشیمی به تولید این‌گونه محصولات می‌شود؛ بنابراین درک واقع‌بینانه از وضعیت‌های موجود میان تولیدکنندگان بالادستی (مجتمع‌های پتروشیمی) و صنایع پایین‌دست و تعامل و هم‌فکری برای حل مشکلات موجود در مسیر طراحی و توسعه محصول جدید، همراه با رفع موانع می‌تواند در عرضه محصولی مطابق با انتظار مشتریان داخلی بسیار تأثیرگذار باشد.



شکل ۵ نمودار عرضه، تقاضا و حجم معامله انواع داخلی مورد استفاده در تولید فیلم کشتی [۹]

کاتالیزورهای مورد نیاز برای تولید این محصول در مجتمع‌های پتروشیمی، ریسک تولید محصول نوآورانه به واسطه عواملی مانند افزایش هزینه‌های تولید، کاهش ظرفیت واحد تولیدی و بروز مشکلات فرایندی در زمان تولید می‌تواند در مسیر طراحی و توسعه محصول جدید تأثیرگذار باشد. با این وجود به نظر می‌رسد طراحی و توسعه انواع تخصصی برای تولید فیلم‌های کششی در صورتی می‌تواند برای مشتریان جذابیت داشته باشد که هم از نظر کیفیت و هم از نظر قیمت قابل رقابت با شرایط فعلی تولیدکنندگان باشد.

قدردانی

این مقاله از یکی از پروژه‌های امکان‌سنجی بازار و فنی در واحد تحقیق و توسعه پتروشیمی جم استخراج شده است. نویسندگان برخود لازم می‌دانند مراتب تشکر صمیمانه خود را از آقایان دکتر راشدی، دکتر حسینی، دکتر طیبی، مهندس سپاهی و مهندس حمیدی آرانی از مدیران و همکاران محترم در شرکت پتروشیمی جم که در اجرای این پروژه نهایت همکاری را مبذول داشتند، به عمل آورند.

در حال توسعه، شهرنشینی و تغییر سبک زندگی مردم به ویژه در مناطق شرق آسیا، شبه‌قاره هند، آفریقا و ... نمود بیشتری داشته و انتظار می‌رود شاهد رشد تقاضا در این مناطق در سال‌های آینده باشیم [۶].

در این پژوهش بر اساس گزارش‌های منتشرشده مرتبط با بازار محصول و همچنین انجام تحقیقات میدانی از مشتریان، با حضور در کارگاه‌ها، مصاحبه، بازدید از نمایشگاه‌ها و غیره با بررسی مواردی از قبیل: موارد مصرف و کاربردهای محصول شامل تحلیل بازار صنایع بسته‌بندی به عنوان بازارهای مصرف، پیش‌بینی وضعیت بازار در آینده، تحلیل ارزش محصول پلی‌اتیلن سبک خطی فیلم کششی از نگاه مصرف‌کننده و در مقایسه با انواع جایگزین، تحلیل رقابتی با شناخت رقبا با در نظر گرفتن تولیدکنندگان داخلی و منطقه‌ای، شناسایی ریسک‌ها و موانع ورود محصول به بازار و ... این نتیجه حاصل می‌شود که با وجود نیاز شدید بازار داخلی به تأمین نوع فیلم کششی و همچنین وجود ظرفیت‌های بالای تولید این نوع محصولات در مجتمع‌های پتروشیمی کشور، تاکنون اقدامی در این راستا صورت نگرفته است. عواملی از قبیل وجود مشکلات در تأمین

مراجع

1. Naoum K., Schadegg J., <https://www.xometry.com/resources/materials/polyethylene>, September **2024**.
2. Brady, A.L. and Marsh, K.S., eds. Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, USA, 749., 754.
3. Business Research Insight, <https://www.businessresearchinsights.com/market-reports/pe-stretch-film-market-110063> , 28 October **2024**.
4. Wei A., Morales Jr., Nah JP., Mitra K., Vafiadis N., Sheth U., 2023 World Analysis – Polyethylene, Chemical Market Analytics, by OPIS, A Dow Jones Company, December **2022**, Edition: **2023**.
5. Nexant, Market Analytics: Polyolefins–2019, by Nexant Inc., June **2019**.
6. Future Market Insights, <https://www.futuremarketinsights.com/reports/stretch-films-market>, October **2024**.
7. Zion Market Research, <https://www.zionmarketresearch.com/report/stretch-and-shrink-films-market>, November **2023**.
8. The Islamic Republic of Iran Customs Administration (IRICA), https://irica.ir/web_directory/73896-services.html, April **2024**.
9. Iran Mercantile Exchange, <https://www.ime.co.ir/offer-stat.html>, March **2024**.

مروری بر پلیمرهای اکسازيست تخریب پذیر: راهکار و چالش‌ها

مهشید معروف‌خانی

قزوین، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، گروه مهندسی شیمی، مواد و پلیمر.

چکیده ...

افزایش تولید و مصرف پلاستیک‌ها، به‌ویژه پلی‌الفین‌هایی مانند پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن، به دلیل خواصی همچون پایداری شیمیایی بالا، استحکام مناسب و قیمت مقرون‌به‌صرفه، به مشکلات زیست‌محیطی منجر شده است. پلی‌الفین‌ها به دلیل ساختار غیرقطبی و جرم مولکولی بالا، به‌سختی در طبیعت تجزیه می‌شوند و ممکن است صدها سال باقی بمانند. توسعه روش‌هایی برای بهبود تجزیه‌پذیری این مواد ضروری است. راهکارهای مختلفی از جمله آمیزه‌سازی با پلیمرهای طبیعی، افزودن ترکیبات اکسازيست تخریب‌پذیر، اکسایرها و اعمال فرایندهای فیزیکی مانند امواج فرابنفش، برای افزایش زیست‌تخریب‌پذیری پلیمرها پیشنهاد شده‌اند. افزودنی‌های اکسازيست تخریب‌پذیر با تسریع اکسایش و تغییر ساختار مولکولی، پلیمرها را به ترکیبات ساده‌تر و قابل جذب در طبیعت تبدیل می‌کنند. این افزودنی‌ها شامل ترکیبات آلی-فلزی مانند آهن و منگنز و ترکیبات بدون فلز نظیر پراکسیدها هستند. همچنین، استفاده از پلیمرهای طبیعی مانند نشاسته به‌عنوان یکی از پلی‌ساکاریدهای پرکاربرد در آمیزه‌سازی با پلی‌الفین‌ها رایج است. در ایران، به دلیل دسترسی آسان و هزینه‌های پایین، استفاده از پلیمرهای طبیعی و افزودنی‌های اکسازيست تخریب‌پذیر رواج یافته است. با این حال، چالش‌هایی مانند عدم تجزیه زیستی کامل و مشکلات بازیافت این مواد مطرح است. این مقاله به بررسی راهکارهای صنعتی برای زیست‌تخریب‌پذیری پلیمرها، مرور تحقیقات انجام‌شده و استانداردها، و تحلیل چالش‌های موجود در این زمینه می‌پردازد.

واژه‌های کلیدی:

پلی‌الفین،
اکسازيست تخریب‌پذیر،
اکسایش

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

maroufkhani@bzte.ac.ir

۱ مقدمه

پلیمرهای سنتزی و طبیعی با طیف گسترده‌ای از خواص، نقش حیاتی در زندگی بشر و رشد اقتصادی جوامع ایفا می‌کنند. گروه بزرگی از پلیمرهای با منشأ نفتی طی سال‌ها به دلیل ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی مطلوب، استحکام مکانیکی بالا و صرفه اقتصادی گسترده به کار رفته‌اند. با این حال، استفاده از این پلیمرها به دلیل تجزیه‌ناپذیری، مخاطرات زیست‌محیطی، نگرانی از اتمام منابع نفتی و تهدیدات بالقوه برای سلامت انسان‌ها با محدودیت‌هایی مواجه شده است. به همین دلیل، توجه پژوهشگران و صنعتگران به سمت تولید و استفاده از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر معطوف شده است.

پلیمرهای مصنوعی امروزه در طیف وسیعی از کاربردها مانند بسته‌بندی، کشاورزی، مواد غذایی، محصولات مصرفی، تجهیزات پزشکی، مصالح ساختمانی، صنایع مختلف و هوافضا استفاده می‌شوند. با این حال، مقاومت این پلیمرها در برابر تخریب شیمیایی، فیزیکی و زیستی به‌خصوص در زمینه‌هایی مانند جراحی، داروسازی و کشاورزی، نگرانی‌های زیست‌محیطی را تشدید کرده است. نیاز به مواد پلیمری با قابلیت زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری به‌عنوان جایگزینی برای پلیمرهای موجود آشکار است.

طبق آمار، در سال ۲۰۲۲ تولید جهانی پلاستیک‌ها ۴۰۰ میلیون تن بوده است و پیش‌بینی می‌شود این رقم تا سال ۲۰۵۰ به ۱۰۰۰ میلیون تن افزایش یابد [۱]. مشکلات زیست‌محیطی جدی نظیر افزایش روزافزون زباله‌های پلاستیکی و تهدیدات گرمایش جهانی ناشی از دی‌اکسیدکربن آزادشده طی سوزاندن این زباله‌ها، بر ضرورت تغییر رویکردها به سمت مواد پایدارتر تأکید دارند. به‌ویژه پلیمرهایی مانند پلی‌اتیلن که در بسته‌بندی و کشاورزی کاربرد زیادی دارند، به دلیل تجزیه‌ناپذیری طولانی مدت به یکی از معضلات اصلی زیست‌محیطی تبدیل شده‌اند. اکثر پلاستیک‌های موجود در بازار از فرآورده‌های نفتی و زغال سنگ تولید شده و تخریب و تبدیل آن‌ها به عناصر اولیه، صدها سال طول می‌کشد. دلیل این امر، طویل بودن زنجیره‌های مولکولی پلیمرها، ماهیت غیرقطبی و پیوند قوی اشتراکی بین مونومرها بوده که سرعت تخریب غیرزنده (Abiotic Degradation) پلیمرها را به‌طور محسوسی کاهش می‌دهد [۲]. در تخریب غیرزنده عوامل محیطی مانند رطوبت، تنش‌های مکانیکی، نور خورشید و اکسیژن نقش پررنگی دارند که به دلیل ماهیت آب‌گریز بودن زنجیره‌های پلیمری، اکسیژن و رطوبت نمی‌توانند زنجیر طویل پلیمر را تحت تأثیر قرار دهند و به زنجیره‌هایی با طول کمتر تبدیل کنند. همین امر سبب می‌شود که ریزسازواره‌ها (Microor-

ganism) امکان حمله به پلیمرها به دلیل وزن مولکولی بالای زنجیر نداشته باشند و پلیمرها مدت زیادی دست‌نخورده در طبیعت باقی می‌مانند [۳]. در چند دهه اخیر تلاش‌های زیادی برای تسریع تخریب پلیمرها پیشنهاد شده است که از این میان استفاده از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و اکسازیسیت تخریب‌پذیر توجه بیشتری را به خود جلب کرده است.

پلیمرها به‌طور کلی در کاربری‌های مختلف تحت انواع فرایندهای تخریبی قرار می‌گیرند که این فرایندها بسته به نوع عامل تخریبی و شرایط محیطی متفاوت هستند. تخریب گرمایی یکی از رایج‌ترین انواع تخریب است که در دماهای بالا هنگام فراوری یا استفاده از پلیمرها رخ می‌دهد. این نوع تخریب ممکن است به همراه اکسایش (تخریب حرارتی-اکسایشی) (Thermo-oxidation Degradation)) یا بدون دخالت اکسیژن (تخریب حرارتی) اتفاق بیفتد. در صورتی که پلیمر تحت نیروی مکانیکی قرار گیرد، تخریب مکانیکی رخ می‌دهد که می‌تواند شامل شکست فیزیکی و همچنین شکست زنجیره‌ای مولکول پلیمر باشد. تخریب مافوق صوتی (Ultrasonic Degradation) نیز زمانی رخ می‌دهد که پلیمر تحت تأثیر امواج صوتی با بسامدهای خاص قرار گیرد. این امواج باعث ارتعاش زنجیره‌های پلیمری و در نهایت پاره شدن آن‌ها می‌شوند. علاوه بر این، پلیمرهایی که دارای گروه‌های فعال حساس به آب هستند، مانند پلیمرهایی که رطوبت زیادی جذب می‌کنند، در معرض تخریب آبی (Hydrolytic Degradation) قرار می‌گیرند. این نوع تخریب به‌ویژه در پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر مشهود است. تخریب شیمیایی به دلیل واکنش پلیمر با مواد شیمیایی خورنده یا گازهایی مانند اکسیژن و اوزون اتفاق می‌افتد. در این تخریب زنجیره‌های پلیمری شکسته می‌شوند و ساختار مولکولی پلیمر تغییر می‌کند. تخریب زیستی تنها در پلیمرهایی با گروه‌های فعال خاصی که توسط موجودات میکروسکوپی مورد حمله قرار می‌گیرند، اتفاق می‌افتد. در نهایت، تخریب تشعشعی (Radiation Degradation) به دلیل جذب اشعه توسط پلیمر یا ناخالصی‌های موجود در آن رخ می‌دهد. در این فرایند، تشعشعات پرنانرژی یا نور خورشید می‌توانند زنجیره‌های پلیمری را مستقیماً پاره کنند و موجب کاهش خواص پلیمر شوند.

تخریب پلیمرها منجر به تغییرات فیزیکی و شیمیایی قابل توجهی در خواص آن‌ها می‌شود. از تغییرات فیزیکی می‌توان به کاهش وزن مولکولی، افت خواص مکانیکی (مانند کاهش مقاومت کششی و ضربه‌ای)، کاهش ازدیاد طول در نقطه پارگی، کاهش شفافیت، ایجاد ساییدگی در سطح و ظهور ترک‌های ریز در توده پلیمر اشاره کرد. تغییرات شیمیایی به‌دنبال تخریب پلیمر نیز

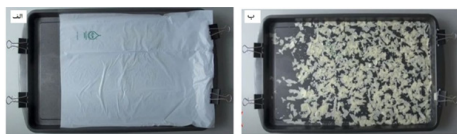
نشان می‌دهد:

مرحله اول، تخریب غیرزنده که در آن اکسایش زنجیره‌های پلیمری رخ داده و منجر به شکستن زنجیره و تشکیل محصولات با وزن مولکولی پایین می‌شود. مرحله دوم تخریب زیستی (Bi-otic Degradation) که در آن ریزسازواره‌ها محصولات اکسایشی مرحله قبل را مصرف می‌کنند و آن‌ها را به CO_2 ، آب و زیست‌توده تبدیل می‌کنند. شکل ۱ الف کیسه پلاستیکی اکسو تخریب‌پذیر در زمان صفر (حالت اولیه)، شکل ۱ ب همان کیسه پلاستیکی را پس از گذشت ۲۴ ماه نشان می‌دهد که نشانه‌های تخریب قابل مشاهده است. شکل ۱ ج مطالعه‌ای بر روی کیسه یک‌بارمصرف تجاری پشت‌ورو (Revert) که این تغییرات را در شرایط واقعی محیطی نشان می‌دهد [۶].

بر اساس استاندارد ملی ایران شماره ۲۳۴۰۳، فرایند ارزیابی زیست‌تخریب‌پذیری پلاستیک‌ها شامل سه مرحله متوالی است که هرکدام شرایط خاص و آزمون‌های مشخصی دارند [۷].

در مرحله اول که به تخریب غیرزنده معروف است، پلاستیک‌ها در شرایط کنترل‌شده‌ای تحت آزمایش‌های حرارتی و نوری قرار می‌گیرند. این مرحله به منظور بررسی مقاومت پلاستیک‌ها در برابر عوامل فیزیکی انجام می‌شود. نمونه‌ها در این آزمون در دمای بین ۷۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته و برای مدت ۲۰۰ تا ۵۰۰ ساعت در معرض تابش نور فرابنفش (UV) قرار می‌گیرند. این مرحله با اندازه‌گیری کاهش وزن مولکولی و تغییرات در مقاومت کششی، نتایج تخریب غیرزنده را ارزیابی می‌کند.

مرحله دوم شامل آزمون تخریب زیستی در محیط‌های طبیعی شبیه‌سازی شده مانند خاک، کمپوست یا دفن زباله است. هدف این مرحله، سنجش قابلیت تجزیه پلاستیک در شرایط نزدیک به واقعیت است. در این آزمون، پلاستیک‌ها در دمای ۲۵ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد و برای مدت ۹۰ تا ۱۸۰ روز در محیط نگهداری می‌شوند. شاخص اصلی ارزیابی در این مرحله، میزان



شکل ۱ الف) کیسه پلاستیکی اکسو تخریب‌پذیر در زمان صفر (حالت

اولیه)، ب) کیسه پلاستیکی اکسو تخریب‌پذیر پس از ۲۴ ماه، ج) مطالعه‌ای روی کیسه یک‌بارمصرف پشت‌ورو [۶].

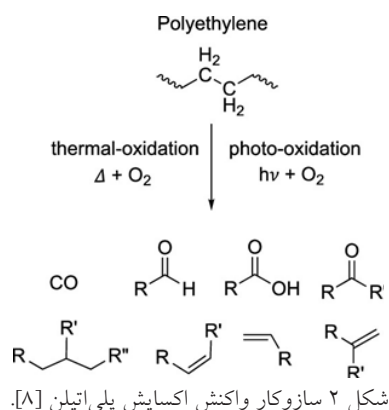
شامل تغییر در ساختار شیمیایی پلیمر است که در نتیجه آن گروه‌های فعال نظیر هیدروکسیل، کربونیل و هیدروپراکسید تولید می‌شوند. این گروه‌ها می‌توانند سبب کاهش خواص الکتریکی و تغییرات در رفتار شیمیایی پلیمر شوند. سازوکار تخریب زنجیره پلیمری معمولاً به دلیل شکست پیوندهای شیمیایی یا شکست‌های رادیکالی آغاز می‌شود. این فرایندهای تخریبی می‌توانند به کاهش وزن مولکولی و تغییر در خواص فیزیکی و شیمیایی پلیمرها منجر شوند. عوامل مختلفی همچون تابش UV، حرارت بالا و مواد شیمیایی خورنده می‌توانند این نوع تخریب را تسریع کنند [۴].

استفاده از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر به عنوان جایگزین، در سال‌های اخیر توجه بسیاری را جلب کرده است. با این حال، پلیمرهای تخریب‌پذیر موجود تا همین اواخر دارای نقاط ضعفی مانند استحکام پایین، پایداری ابعادی کمتر، هزینه‌های بالا و دشواری در فرایندپذیری بودند. در نتیجه، تلاش‌های زیادی برای رفع این مشکلات از طریق افزودن ویژگی‌های زیست‌تخریب‌پذیری به پلیمرهای نفتی با انجام اصلاحات ساختاری صورت گرفته است.

۲ پلیمرهای اکسازست تخریب‌پذیر

اصطلاح اکسازست تخریب‌پذیر برای توصیف فرایند دومرحله‌ای تجزیه پلی‌اولفین استفاده می‌شود که با استفاده از اکسایش مواد را برای تجزیه باکتری‌ها و قارچ‌ها در دسترس قرار می‌دهد. مرحله اول شامل واکنش اکسیژن هوا با پلیمر است و زنجیره کربنی پلیمر اکسید می‌شود و در نتیجه قطعات مولکولی کوچکتری تشکیل می‌شود. پلاستیک‌های اکسازست تخریب‌پذیر متشکل از پلیمرهایی مانند پلی‌اتیلن یا پلی‌پروپیلن حاوی کاتالیزور تجزیه کننده هستند. مرحله اول تجزیه اکسو فرایندی غیر زنده است و ادغام اکسیژن در زنجیره کربنی منجر به تشکیل گروه‌های عاملی مانند اسیدهای کربوکسیلیک یا هیدروکربوکسیلیک، استرها و همچنین آلدهیدها و الکل‌ها می‌شود. پلیمرهای هیدروکربنی رفتار خود را از آب‌گریز به آب دوست تغییر می‌دهند و در نتیجه به پلیمرهای جداساز شده اجازه می‌دهند آب را جذب کنند. مرحله دوم، تجزیه زیستی (Biological) محصولات اکسایش توسط ریزسازواره‌ها (باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها) است که بخش‌های زنجیره کربنی اکسید شده را برای تشکیل دی‌اکسیدکربن، آب و زیست‌توده مصرف می‌کنند [۵].

در شکل ۱، تصویری از سازوکار تخریب اکسوزست تخریب‌پذیری نمایش داده شده است. این نمودار دو مرحله اصلی این فرایند را



واکنش‌های رادیکال محدود می‌کند. این واکنش‌ها با فرایندهای شکست پیوند آغاز می‌شوند که توسط انرژی ورودی به شکل گرما، اشعه فرابنفش، تنش مکانیکی یا ترکیبی از این‌ها تسریع می‌شود. از آنجایی که حساسیت پیوندهای اشباع به شکست به انرژی پیوند وابسته است، واکنش‌های اولیه شکست پیوند تا حد زیادی به نقص‌های ساختاری، مانند نقاط انشعاب و پیوندهای دوگانه محدود می‌شود. پیوندهای کربن-هیدروژن سوم که با گروه‌های متیلن در امتداد زنجیره‌های پلی‌پروپیلن متناوب می‌شوند، آشکارا آسیب‌پذیر هستند. پس از شکستن پیوند اولیه، مجموعه‌ای از واکنش‌های رادیکال آزاد ممکن است منجر به تخریب کامل مولکول‌ها شود [۹]. تخریب غیرزنده کنترل‌کننده تخریب زنجیر پلیمری است و این مرحله سرعت سینتیکی بسیار کمی دارد.

در ادامه افزودنی‌های مورد استفاده برای سرعت بخشیدن به اکسایار (Pro-oxidant) معرفی می‌شوند، این افزودنی‌ها به دو دسته بر پایه فلزات واسطه و ترکیبات غیرفلز واسطه تقسیم‌بندی می‌شود.

۴ ترکیبات فلزات واسطه

یون‌های فلزات واسطه شایع‌ترین افزودنی‌های اکسیدکننده

تولید دی‌اکسید کربن (CO_2) است که میزان تجزیه زیستی پلاستیک را نشان می‌دهد.

مرحله سوم به ارزیابی سمیت زیستی (Ecotoxicity Assess-ment) مربوط می‌شود. در این مرحله بررسی می‌شود که آیا محصولات تجزیه‌شده تأثیرات منفی بر موجودات زنده دارند یا خیر. نمونه‌های تجزیه‌شده در محیط کشت‌های استاندارد قرار می‌گیرند و تأثیر آن‌ها بر جوانه‌زنی بذرها و رشد گیاهان سنجیده می‌شود. این مرحله معمولاً بین ۳۰ تا ۶۰ روز به طول می‌انجامد و تضمین می‌کند که محصولات نهایی تجزیه برای محیط زیست خطری ندارند. جدول ۱ به بررسی شرایط هر مرحله می‌پردازد. این فرایند سه مرحله‌ای به منظور ارزیابی جامع زیست‌تخریب‌پذیری پلاستیک‌ها و اطمینان از عدم ایجاد آسیب زیست‌محیطی توسط این مواد طراحی شده است.

۳ افزودنی‌های مورد استفاده در افزایش سرعت اکسایش

افزودنی‌هایی که باعث واکنش اکسایش می‌شود تا زمانی که ضداکسنده (Antioxidant) وجود دارند، باعث اکسایش یا تخریب نمی‌شود. بنابراین، ماندگاری و عمر استفاده از پلاستیک‌ها برای مدتی حفظ می‌شود که مقدار ضداکسنده موجود در فرمول‌بندی کنترل شود. هنگامی که تثبیت‌کننده‌ها تخلیه می‌شوند، تجزیه‌کننده تجزیه اکسایشی پلیمر را کاتالیز می‌کند و با سرعت تخریب مربوط به غلظت ماده تجزیه‌کننده با کنترل غلظت این افزودنی، عملاً «طول عمر» پلاستیک کنترل می‌شود [۸]. سازوکار اکسایش غیرزنده زنجیر پلی اتیلن در شکل ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پلی اتیلن در حضور گرما یا نور می‌تواند به ترکیباتی تبدیل شود که شامل گروه کربونیل است و در نهایت حضور اکسیژن در زنجیر مولکولی، فرایند تخریب را تسهیل می‌کند.

در این مرحله، ساختار شیمیایی پلی‌اولفین‌ها مهم‌ترین عاملی است که می‌تواند بر فرایندهای تخریب اکسایشی تأثیر بگذارد. در مورد پلی اتیلن پیوندهای غیرقطبی کربن-کربن و کربن-هیدروژن به طور قابل توجهی فرایندهای تخریب را توسط

جدول ۱ شرایط تخریب زیستی در استاندارد ۲۳۴۰۳

معیارها	مدت زمان	شرایط دمایی	نوع آزمون	مرحله
کاهش وزن مولکولی، تغییر در مقاومت مکانیکی	۲۰۰-۵۰۰ ساعت	۷۰ °C - ۱۰۰ °C	حرارتی و نوری	تخریب غیرزنده
تولید CO_2 به عنوان شاخص تجزیه	۹۰-۱۸۰ روز	۲۵-۳۰ °C	در خاک/کمپوست/دفن زباله	تخریب زیستی
تأثیر بر رشد گیاهان و جوانه‌زنی بذرها	۳۰-۶۰ روز	شرایط محیطی استاندارد	تأثیرات بر موجودات زنده	ارزیابی سمیت زیستی

تغییرات شیمیایی می‌شوند، زیرا حاوی ناخالصی‌ها یا افزودنی‌هایی هستند که دارای گروه‌های کروموفوریک (Chro-mophoric) هستند که می‌توانند نور یا فوتون انرژی داده شده را جذب کنند. طیف نور خورشید که به سطح زمین نفوذ می‌کند از ۲۹۰ تا ۳۰۰ نانومتر با نور پرتو فرابنفش در محدوده ۲۹۵-۳۸۰ نانومتر متغیر است. در حالی که ترکیبات اشباع دارای پیوندهایی مانند کربن-کربن، کربن-هیدروژن، اکسیژن-هیدروژن نور را در طول موج‌های زیر ۲۰۰ نانومتر جذب می‌کنند، هر دو گروه کربونیل و پیوندهای دوگانه مزدوج حداکثر جذب بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر دارند [۱۷]. از ترکیباتی که به واکنش اکسایش کمک می‌کنند و از جنس فلزات واسطه نیستند کولپلیمرهای کتون، الکل‌ها یا استرهای غیراشباع، گروه‌های ۱،۲-اکسو هیدروکسی، بنزوفنون‌ها و پراکسیدها می‌توان اشاره کرد.

همچنین می‌توان از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و همچنین پلیمرهای با پایه طبیعی برای افزایش سرعت تخریب پلیمرهای پایه نفتی استفاده کرد. پلی‌هیدروکسی‌بوتیرات به دلیل زیست‌تخریب‌پذیری جایگزین مناسبی برای پلیمرهایی است که زیست‌تخریب‌پذیری کمی دارند؛ اما گران و شکننده بودن این پلیمر کاربردهای آن را محدود می‌کند به‌عنوان مثال در پژوهشی، فلاویو و همکارانش با استفاده از پلی‌پروپیلن در کنار پلی‌هیدروکسی بوتیرات و دی‌اکسیدتیتانیم به‌عنوان عامل تجزیه‌کننده از طریق ارزیابی اثرات این نانوذرات تحت پرتو فرابنفش بر ساختار و خواص مواد را بررسی کردند. نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم تا ۵ درصد وزنی توانستند مانند عوامل تقویت‌کننده معمولی برای ترکیب پلی‌پروپیلن/پلی‌هیدروکسی بوتیرات عمل کنند و همچنین سرعت تخریب پلی‌پروپیلن را افزایش دادند [۱۳].

شرکت‌های مختلفی افزودنی‌های کمک فرایند اکسایش را تولید کرده‌اند که در کاربردهای صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. جدول ۳، فهرستی از تولیدکنندگان صنعتی این افزودنی‌ها و میزان مورد نیاز برای دستیابی به خواص زیست‌تخریب‌پذیری را نشان می‌دهد.

۶ چالش‌های پلیمرهای اکسازیسیت تخریب‌پذیر

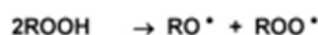
در سال ۲۰۲۱، اتحادیه اروپا ممنوعیتی را برای استفاده از پلاستیک‌های اکسازیسیت تخریب‌پذیر اعمال کرد. این تصمیم به دلیل نگرانی‌های مربوط به تأثیرات زیست‌محیطی این پلاستیک‌ها و ناکارآمدی آن‌ها در تجزیه کامل و بی‌خطر در محیط طبیعی اتخاذ شد. از دلایل این ممنوعیت می‌توان به موارد زیر اشاره کرد.

هستند که در حال حاضر مورد استفاده قرار می‌گیرند. جذابیت این افزودنی‌ها در توانایی آن‌ها در کاتالیز کردن تجزیه هیدروپراکسیدها به رادیکال‌های آزاد است. متداول ترین فلزات واسطه شامل آهن، کبالت و منگنز هستند. آهن در تسریع تجزیه نوری بسیار موثر است در حالی که منگنز و کبالت به تخریب حرارتی حساس هستند. یون‌های فلزی به‌طور کلی در سطوح کمی به شکل کمپلکس آلی وارد می‌شوند که شامل مواد افزودنی مانند استیل استون‌های منگنز، کبالت، کروم، وانادیم، آلکیل استواستات‌ها و آلکیل بنزوئیل استات‌های مس، آهن، نیکل و روی است. نمونه‌های ترجیحی مواد تخریب‌کننده نیز شامل استئارات منگنز، اولئات منگنز، استات منگنز، استات کبالت، استئارات کبالت، اولئات مس و استات آهن است. بسیاری از عوامل کمپلکس‌کننده آلی را می‌توان برای اتصال یون فلز استفاده کرد، مشروط بر اینکه این کمپلکس توسط اشعه فرابنفش تجزیه شود. همچنین لیگاند‌های گوگرد بر نیتروژن، اکسیژن یا فسفر ترجیح داده می‌شوند [۹]. به‌طور مثال، دی‌بوتیل تیوکاربامات (Dibutylidithiocarbamate) نمونه‌ای از آنیون کمپلکس حاوی گوگرد است. سازوکار اکسایش زنجیر پلیمری با استفاده از فلزات واسطه در شکل ۳ آورده شده است.

افزودنی‌های پلیمری اکسیدفلز مانند دی‌اکسیدتیتانیم و اکسیدروی به‌عنوان جاذب‌های پرتو فرابنفش شناخته می‌شوند و همچنین اغلب برای ایجاد رنگ سفید اضافه می‌شوند. پایداری نور اکسیدهای فلزی بسیار به عملیات سطحی، اندازه ذرات و شکل بلوری بستگی دارد. سرعت تخریب نوری را می‌توان با استفاده از ذرات پوشش داده شده دی‌اکسیدتیتانیم یا دی‌اکسیدتیتانیم آلاییده‌شده با یون‌های کروم یا منگنز افزایش داد. برخی تحقیقات محققان در حوزه استفاده از ترکیبات فلزات واسطه و نتایجی که کسب کرده‌اند به‌طور خلاصه در جدول ۲ آورده شده است.

۵ ترکیبات بدون فلزات واسطه

بیشتر پلی‌اولفین‌های تجاری تحت نور پرتو فرابنفش دچار



شکل ۳. سازوکار اکسایش پلیمر با استفاده از فلزات واسطه. در این واکنش‌ها M نماد فلز واسطه است [۱۰].

جدول ۲ تحقیقات انجام شده در حوزه افزودنی‌های زیست‌تخریب‌پذیر پلیمرها می‌شود [۱۳].

نویسنده	سال	افزودنی مورد استفاده	نتیجه‌گیری اصلی مقاله	مرجع
AMMALA	۲۰۱۱	نمک‌های فلزات واسطه و سامانه‌های بدون فلزات واسطه	پلاستیک‌های اکسازیسیت تخریب‌پذیر در نتیجه اکسایش در هوا، در ساختار شیمیایی تغییراتی ایجاد می‌کنند و در نتیجه باعث تجزیه مولکول‌ها به قطعات کوچکی می‌شوند سپس تخریب زیستی شکل می‌گیرد.	[۱۰]
RIZZARELLI	۲۰۲۱	(TDPA): استئارات‌های فلزی (Fe, Ce, Co) و اسیدسیتریک	پلاستیک‌های اکسازیسیت تخریب‌پذیر تحت تخریب نوری، نرخ تخریب بالاتری دارند، اما به تخریب کامل زیستی در خاک نمی‌رسند و می‌توانند منجر به تولید مقادیر بیشتری از میکروپلاستیک‌ها و بقایای مقاوم شوند.	[۱۱]
CONTAT-RO-DRIGO	۲۰۱۳	ترکیبی از کربوکسیلات فلز واسطه و اسید آلفاتیک پلی (هیدروکسیل-کربوکسیل) به‌عنوان سامانه تجزیه‌کننده	افزودن عوامل اکسیدکننده، تخریب کل نمونه‌های پلی‌پروپیلن را ارتقا می‌دهد و تخریب زنده و غیرزنده تسریع شده می‌شود.	[۱۲]
FONSECA	۲۰۱۸	پلی‌هیدروکسی بوتیرات و دی‌اکسیدتیتانیوم	نتایج DSC و TGA نشان می‌دهد که ماتریس پلیمری با افزایش محتوای نانوذرات به‌طور موثری تخریب می‌شود	[۱۳]
ALDAS	۲۰۱۸	(d2w): استئارات و تثبیت‌کننده‌های فلزی (معمولاً منگنز)	تمام نتایج آزمایش نشان داد که استفاده از مواد تخریب‌پذیر باعث کاهش قابل توجهی در خواص ماتریس پلیمر و افزایش زیست‌تخریب‌پذیری می‌شود.	[۱۴]
OJEDA	۲۰۰۹	(d2w): استئارات و تثبیت‌کننده‌های فلزی (معمولاً منگنز)	پلی‌اتیلن‌های حاوی مواد پرواکسیدانت با قرار گرفتن در معرض محیط تخریب می‌شوند و اکسیژن در زنجیره به شکل گروه‌های کربوکسیلیک گنجانده می‌شود.	[۱۵]
PA-DERMSHOKE	۲۰۲۲	۲۰ درصد مستریج P-Life شرکت ژاپنی	افزودنی‌ها سرعت تخریب اکسایشی ناشی از UV را افزایش داده و تخریب بیشتر در نواحی سطحی و آمورف رخ داده است.	[۱۶]

این قابلیت را ندارند و صرفاً به قطعات کوچک‌تر تقسیم می‌شوند، بدون آنکه از محیط زیست حذف شوند. گمراه‌کننده بودن برای مصرف‌کنندگان: این پلاستیک‌ها به دلیل نام‌گذاری و برجسب‌های زیست‌تخریب‌پذیر، مصرف‌کنندگان را به اشتباه می‌اندازند و این تصور را ایجاد می‌کنند که این محصولات بی‌خطر و به سرعت تجزیه‌پذیر هستند. در حالی که تجزیه آن‌ها در شرایط واقعی محیط زیست به زمان زیادی نیاز دارد و ممکن است هرگز به‌طور کامل تجزیه نشوند.

• اثرات منفی بر بازیافت: حضور پلاستیک‌های اکسازیسیت تخریب‌پذیر در جریان‌های بازیافت سنتی می‌تواند کیفیت مواد بازیافتی را کاهش دهد و فرایند بازیافت را مختل

• تشکیل میکروپلاستیک‌ها: پلاستیک‌های اکسازیسیت تخریب‌پذیر با افزودنی‌هایی که موجب اکسایش زنجیره‌های پلیمری می‌شوند، طراحی شده‌اند تا با قرار گرفتن در معرض نور و حرارت تجزیه شوند. با این حال، این تجزیه معمولاً به قطعات کوچک‌تر یا میکروپلاستیک‌ها منجر می‌شود، که به‌طور کامل در محیط‌زیست تجزیه نمی‌شوند و می‌توانند اثرات مخرب و طولانی‌مدتی بر زیست‌سامانه‌های آبی و خاکی بگذارند.

• عدم تجزیه‌پذیری زیستی کامل: برخلاف پلیمرهای کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر که توسط ریزسازواره‌ها تجزیه شده و به محصولات نهایی بی‌ضرری مانند آب و دی‌اکسیدکربن تبدیل می‌شوند، پلاستیک‌های اکسازیسیت تخریب‌پذیر در بیشتر موارد

جدول ۳ شرکت‌های تولیدکننده افزودنی‌های زیست‌تخریب‌پذیر و کاربرد آن‌ها.

نام تجاری	ترکیبات فعال	شرایط تخریب	درصد وزنی	پلیمر پایه
TDPA	استئارات‌های فلزی مانند Fe, Ce و CO و اسیدسیتریک	بدون پرتو فرابنفش	۲-۳	پلی پروپیلن، پلی اتیلن، پلی استایرن
Reverte	بازدارنده نوری، تجزیه‌کننده یون فلزی و محرک‌های تجزیه زیستی (سلولز میکروبیوز)	بدون پرتو فرابنفش	۱-۵	پلی پروپیلن، پلی اتیلن، پلی استایرن، پلی اتیلن ترفتالات، آکریلونیتریل بوتادین استایرن
d2W	استئارات و تثبیت‌کننده‌های فلزی (معمولاً منگنز)	در پرتو فرابنفش	۱-۳	پلی پروپیلن، پلی اتیلن
Addiflex	کربوکسیلات فلزی مانند آهن، منگنز، مس و نیکل، نشاسته و $CaCO_3$	بدون اشعه ماوراء بنفش	۱۰-۲۰	پلی پروپیلن، پلی اتیلن، پلی استایرن
Renatura	استئارات آهن و تثبیت‌کننده‌های فلزی معمولاً منگنز	در معرض اشعه ماوراء بنفش	۲	پلی اتیلن، پلی پروپیلن

مبتنی بر فلزات واسطه و ترکیبات غیرفلزی. همچنین، پلیمرهای طبیعی و نانومواد مانند نانورس و نانوذرات تیتان در تسریع واکنش اکسایش نقش دارند. فلزات واسطه، با مشارکت در واکنش‌های اکسایشی، کاربرد گسترده‌ای در پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر یافته‌اند. تحقیقات نشان داده‌اند که افزودنی‌های اکسازیسیت تخریب‌پذیر حتی با مقادیر کم می‌توانند موجب تخریب پلیمرها شوند. با این حال، از سال ۲۰۲۱، نگرانی‌های زیادی پیرامون استفاده از پلیمرهای اکسازیسیت تخریب‌پذیر در اروپا مطرح شده و این مواد در این منطقه ممنوع شده‌اند. دلیل اصلی این نگرانی‌ها عدم اطمینان کافی از کارایی و اثرات زیست‌محیطی بلندمدت این پلیمرها است، چرا که برای ارزیابی کامل آن‌ها نیاز به مطالعه طولانی‌مدت بسته‌بندی‌های حاوی این مواد در شرایط طبیعی وجود دارد. علاوه بر این، نگرانی‌هایی نیز در خصوص تولید و باقی‌ماندن میکروپلاستیک‌ها و اثرات احتمالی آن‌ها بر محیط زیست وجود دارد. بنابراین، انجام تحقیقات بیشتر در این زمینه ضروری به نظر می‌رسد تا بتوان چالش‌های پیش روی پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر را شناسایی و راهکارهای مناسبی برای رفع آن‌ها ارائه کرد.

کند، زیرا این پلاستیک‌ها در ترکیب با دیگر پلاستیک‌ها در حین بازیافت به‌طور مناسبی عمل نمی‌کنند.

بر اساس این نگرانی‌ها، اتحادیه اروپا تصمیم گرفت تا استفاده از پلاستیک‌های اکسازیسیت تخریب‌پذیر را در راستای کاهش آلودگی پلاستیکی و حفاظت از محیط‌زیست محدود کند. این ممنوعیت بخشی از راهبرد کلی اتحادیه اروپا برای مقابله با پلاستیک‌های یک‌بار مصرف و آلودگی پلاستیکی در محیط زیست است.

این ممنوعیت بر تولیدکنندگان و توزیع‌کنندگان این پلاستیک‌ها تأثیر گذاشت و موجب شد که صنعت بسته‌بندی و تولید به سمت توسعه پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و پایدارتر حرکت کند که بتوانند به‌طور کامل در شرایط محیط زیستی تجزیه شوند و کمترین اثرات مخرب را داشته باشند.

نتیجه‌گیری

با توجه به افزایش توجهات به پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه انجام شده است. برای تسریع فرایند تخریب این پلیمرها، از عواملی استفاده می‌شود که موجب اکسایش زنجیره‌های پلیمری می‌شوند. افزودنی‌هایی که به این منظور به کار می‌روند شامل دو دسته عمده هستند: ترکیبات

مراجع

1. Statista, <https://www.statista.com/> (accessed January 2025).
2. Çokkuvvetli, A. T., & Deniz, S., Antibacterial Thermoplastic starch/sepiolite Bio-nanocomposite Films: Effects of Plasticizer Type and Starch Source, *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 87560879241310194, **2025**.
3. Rojas-Trejo, M. F., Valadez-Gonzalez, A., Veleza, L., Benavides, R., Rodriguez-Hernandez, M. T., & Moreno-Chulim, M. V., Impact of Combined Thermo-and Photo-Oxidation on the Physicochemical Properties of Oxo-Biodegradable Low-Density Polyethylene Films, *Polymers*, 17, 193, **2025**.
4. Pielichowski, K., Njuguna, J., & Majka, T. M., Thermal Degradation of Polymeric Materials, *Elsevier*, 1-8, Us, **2023**.
5. Yousef, N. S., Mechanical Degradation of Polyethylene Plastic Film by Oxo-Degradable Additives, *Chem Engineering*, 7, 17, **2023**.
6. Abdelmoez, W., Dahab, I., Ragab, E. M., Abdelsalam, O. A., & Mustafa, A., Bio-and Oxo-degradable Plastics: Insights on Facts and Challenges, *Polymers for Advanced Technologies*, 32, 1981-1996, **2021**.
7. Iranian National Standard Organization, <https://www.inso.gov.ir/> (accessed January 2025).
8. Mamin, E. A., Pantyukhov, P. V., & Olkhov, A. A., Oxo-Additives for Polyolefin Degradation: Kinetics and Mechanism, *Macromol*, 3, 477-506, **2023**.
9. Quecholac-Piña, X., Hernández-Berriel, M. del C., Mañón-Salas, M. del C., Espinosa-Valdemar, R.M., Vázquez-Morillas, A., Degradation of Plastics Under Anaerobic Conditions: A Short Review, *Polymers (Basel)*, 12, 109, **2020**.
10. Ammala, A., Bateman, S., Dean, K., Petinakis, E., Sangwan, P., Wong, S., Yuan, Q., Yu, L., Patrick, C., Leong, K.H., An Overview of Degradable and Biodegradable Polyolefins, *Prog. Polym. Sci*, 36, 1015–1049, **2011**.
11. Rizzarelli, P., Rapisarda, M., Ascione, L., Degli Innocenti, F., & La Mantia, F. P., Influence of Photo-oxidation on the Performance and Soil Degradation of Oxo-and Biodegradable Polymer-based Items for Agricultural Applications, *Polymer Degradation and Stability*, 188, 109578, **2021**.
12. Contat-Rodrigo, L., Thermal Characterization of the Oxo-degradation of Polypropylene Containing a Pro-oxidant/Pro-degradant Additive, *Polym. Degrad. Stab*, 98, 2117–2124, **2013**.
13. Fonseca, F.M.C., Patricio, P.S.O., Souza, S.D., Orfice, R.L., Prodegradant Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles on Polypropylene–polyhydroxybutyrate Blends, *J. Appl. Polym. Sci*, 135, 46636, **2018**.
14. Aldas, M., Paladines, A., Valle, V., Pazmiño, M., Quiroz, F., Effect of the Prodegradant-additive Plastics Incorporated on the Polyethylene Recycling, *Int. J. Polym. Sci*, 2018, 1–10, **2018**.
15. Ojeda, T.F.M., Dalmolin, E., Forte, M.M.C., Jacques, R.J.S., Bento, F.M., Camargo, F.A.O., Abiotic and Biotic Degradation of Oxo-biodegradable Polyethylenes, *Polym. Degrad. Stab*, 94, 965–970, **2009**.
16. Brandão, J. A. O., Martin, P. T., dal Pont Morisso, F., Francisquetti, E. L., & Santana, R. M. C., Characterization of the Abiotic Degradation of oxo-biodegradable Polypropylene Obtained from Transition Metal-free Pro-oxidant, *Polymer Degradation and Stability*, 223, 110741, **2024**.
17. Wang, Z., He, H., Zhai, Y., Xu, Z., Chen, Y., & Liu, X., Photoaging Processes and Mechanisms of Polyolefin MicroPlastics, *Separation and Purification Technology* 353, 128314, **2025**.

