

سنتز نانوساختار آلی - فلزی نیکل به عنوان ترکیب نوین نانوسیالی قابل استفاده در

برج خنک کننده خشک

بهروز بهنام^{۱*}، حمید رضا زارع جوان^۲، مریم پازوکی^۲

^۱دانشکده عمران و محیط زیست دانشگاه امیرکبیر، تهران، ایران

^۲دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۰۰/۱۰/۲۱

تاریخ تصحیح: ۰۰/۱۰/۱۳

تاریخ دریافت: ۰۰/۰۷/۰۵

چکیده

در این مطالعه نمونه های نوینی از نانوساختارهای آلی - فلزی نیکل به عنوان گزینه های جدید نانوسیالاتی در زمینه برج خنک کننده خشک توسط روش اولتراسونیک سنتز شدند. نمونه های سنتزی توسط آنالیز SEM، XRD، FTIR، TG-DSC، تکنیک BET و آنالیز نقشه برداری Mapping مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. براساس آنالیز SEM مورفولوژی محصولات بصورت یکنواخت پراکنده شده و توزیع اندازه ذرات در حدود ۳ میکرومتر است. نتایج الگوی XRD نشان داد که نانوسیالات توسعه یافته در این مطالعه دارای اندازه کریستال در حدود ۶۹ نانومتر بوده و میزان بلورینگی ساختار نیز در حدود ۸۵ درصد است. براساس آنالیز TG-DSC، پایداری گرمایی نانوسیال نیز در دمایی در حدود ۲۰۰ درجه سانتیگراد بوده است. از آنجایی که کاربرد نانوسیالاتی این نمونه ها در برج خنک کننده خشک مورد انتظار است لذا پایداری گرمایی و دینامیکی نمونه ها از اهمیت زیادی برخوردار است که آنالیزهای TG-DSC این خواص را مورد تایید قرار داد.

کلمات کلیدی: نانوساختار آلی-فلزی نیکل، اولتراسونیک، نانوسیال، برج خنک کننده.

۱- مقدمه

نانوساختارهای آلی-فلزی به عنوان ترکیبات نوین متخلخل دارای خصوصیات بی نظیری نسبت به مواد غیر متخلخل مشابه دارند و دارای ویژگی هایی همچون مساحت سطح ویژه بالا، نفوذپذیری در برابر سیالات و همچنین دارای حجم بالای حفره می باشند [۱]. این مواد کاربردهای متنوعی دارند و جهت کاربرد های مختلف خصوصیات متفاوتی لازم است که مواد نانو حفره با تغییر اندازه حفرات، تغییر ویژگی های سطحی، تغییر ساختار و عامل دار شدن ساختار، عملکردهای گوناگونی خواهند داشت [۲، ۳].

این ترکیبات نوین نانوساختار به روشهای مختلفی سنتز می‌شود که از آن جمله می‌توان به روش هیدروترمال، روش نفوذ، روش‌های شیمیایی و جدیداً روش اولتراسونیک اشاره کرد. برای مثال، اولین بار در سال ۱۹۹۹ تا سال ۲۰۰۲، روسی^۱ و همکاران مطالعاتی بر روی نانوساختارهای آلای-فلزی متخلخل با اتصال دهنده‌های یون‌های فلزی مانند روی، نیکل، آهن، مولیبدن و تنگستن با اسیدهای آروماتیک مطالعاتی انجام دادند. آنها جهت سنتز نمونه‌ها از روش هیدروترمال استفاده کردند و مواد اولیه به مدت ۱۴ ساعت تحت دمای ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. از جمله نواقص مطالعه آنها می‌توان به بزرگ بودن اندازه ذرات و پایین بودن مساحت سطح اشاره نمود [۴]. در مقایسه با روش‌های هیدروترمال و نفوذ، استفاده از تابش اولتراسونیک نه تنها باعث انجام واکنش‌ها با سرعت بالا گردیده بلکه مکانیسم واکنش را نیز کنترل می‌کند [۵]. از دیگر مزایای روش اولتراسونیک نسبت به سایر روش‌ها می‌توان به سازگاری بالا با محیط زیست و همچنین تنوع در انتخاب پیش ماده‌ها اشاره کرد. اگرچه تاکنون نمونه‌های زیادی از نانوساختارهای آلای-فلزی با روش اولتراسونیک سنتز شده است اما انتخاب شرایط سنتزی به گونه‌ایی که منجر به تولید محصولاتی با خواص ایده آل فیزیکی و شیمیایی گردد و کاربرد محصولات را به طور قابل ملاحظه‌ایی تحت تاثیر قرار دهد، یک چالش مهم است [۶].

اگرچه نانوساختارهای آلای-فلزی دارای کاربردهای متنوعی در زمینه مهندسی، محیط زیست و پزشکی است اما استفاده از آنها به عنوان ترکیبات نوین سیالاتی از اهمیت زیادی برخوردار است [۷]. در واقع، برای آن که یک سیال دارای ویژگی‌های مطلوب باشد باید یکسری عوامل فیزیکی و شیمیایی شامل انتخاب پذیری، مساحت سطح ویژه، طبیعت شیمیایی سطح، اندازه سیال و خواص مکانیکی مورد توجه قرار گیرد [۸]. اگرچه نانوساختارهای آلای-فلزی بسته به شرایط سنتز و روش تجربی ممکن است همه این ویژگی‌ها یا قسمتی از آن را دارا باشند. اما تلاش در جهت تهیه نانوسیال‌هایی، شامل تولید سیال‌هایی با ظرفیت بالا و با روش‌های ساده و ارزان یک چالش مهم است [۹].

یانگ و همکارانش مطالعه‌ای تجربی بر روی بهبود و افزایش میزان انتقال حرارت با استفاده از نانو سیالات در مبدل‌های حرارتی دو لوله ای انجام دادند. در آن تحقیق تجربی با هدف یافتن میزان تاثیر نانو سیال آب-اکسید آلومینیوم روی افزایش میزان انتقال حرارت داخل مبدل دو لوله ای با دمای ورودی متفاوت انجام گردید. نانو ذرات اکسید آلومینیوم با کسر حجمی ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد، در دماهای ورودی متفاوت تحت رژیم متلاطم استفاده شدند و نتایج این تحقیق نشان داد که انتقال حرارت با افزایش دما و کسر حجمی نانو ذرات، افزایش یافته و همچنین باعث افزایش عدد ناسلت به میزان ۲۴/۵ درصد در دمای ورودی ۵۰ درجه سانتیگراد نسبت به آب شد. [۱۰].

¹ Rosi

راضی آستارایی و همکارانش به بررسی مروری اثر نانو سیالات رایج مورد استفاده جهت کاهش میزان هدر رفت آب و بهبود مشخصه های حرارتی در برج خنک کننده پرداختند. آنها نتایج تحقیقات تجربی صورت گرفته بر میزان تاثیر استفاده از نانو سیالاتی نظیر روی اکساید-آب، گرافیت نانو متخلخل آب، آلومینا آب، تیتانیوم اکساید-آب و مس اکساید-آب را با غلظت های متفاوت بر بهبود عملکرد برج های خنک کن مقایسه کردند و مشاهده نمودند که با استفاده از نانو سیالات مشخصه هایی از جمله میزان خنک کردن، مشخصه برج خنک کن، ضریب انتقال حرارت حجمی و بازده بهبود یافت و بهترین نمونه گزارش شده ایشان، استفاده از نانو سیال روی اکساید آب با غلظت های ۰/۰۲ و ۰/۰۵ درصد حجمی بود که ویژگی مشخصه حرارتی را به میزان ۲۱/۵ و ۲۲/۵ درصد در مقایسه با آب بهبود می بخشد [۱۱].

مونیشن گاپتا و همکارانش مطالعه ای با عنوان مروری بر خواص ترموفیزیکی نانو سیالات و روش های انتقال حرارت انجام دادند. آنها مهمترین نتایج مهم بهبود یافته در خواص ترموفیزیکی نانو سیالات را جمع بندی نمودند. از جمله پارامترهای مهم مورد مطالعه خواص ذرات نظیر اندازه، جنس، شکل نانو ذرات و همچنین نوع جنس سیال پایه، دما و گردابه و میزان pH در نظر گرفته شد. این تحقیق روی مزایای کاربرد نانو سیالات در کلکتورهای خورشیدی و سیستم های اتوماتیک خنک کننده مبدل های حرارتی تمرکز داشته است [۱۲].

سیستم برج خنک کننده یکی از مهمترین ملزومات فرآیند تبرید صنایع به ویژه نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاه می باشد و به لحاظ فرآیندی به عنوان مکمل سیکل های حرارتی، اهمیت بسیار دارد. برج خنک کننده خشک یکی از انواع سیستم های خنک کننده است که به کارگیری آن در صنایع مختلف باعث کاهش قابل توجه در مصرف آب می گردد. همچنین عملکرد برج بر راندمان سیستم تاثیر به سزایی دارد. لذا در صورت بهبود کارایی و مشخصه حرارتی برج علاوه بر افزایش راندمان سیستم، صرفه جویی در مصرف آب، کاهش اثرات خوردگی و همچنین کاهش آلودگی منابع آبی و هوا و به صورت غیر مستقیم کاهش مصرف سوخت و کاهش انتشار گازهای گلخانه ای و آلودگی هوا حاصل می شود [۱۳].

در این مطالعه، نانوساختار آلی-فلزی نیکل به عنوان نانو سیال نوین توسط روش اولتراسونیک سنتز شد. محصولات سنتزی توسط آنالیزهای مربوطه همچون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۱، الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)^۲، طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)^۳، آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)^۴ و آنالیز گرماسنجی افتراقی (DSC)^۵ و تکنیک جذب

¹ Scanning electron microscopy

² X-ray diffraction

³ Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy

⁴ Thermogravimetric Analysis

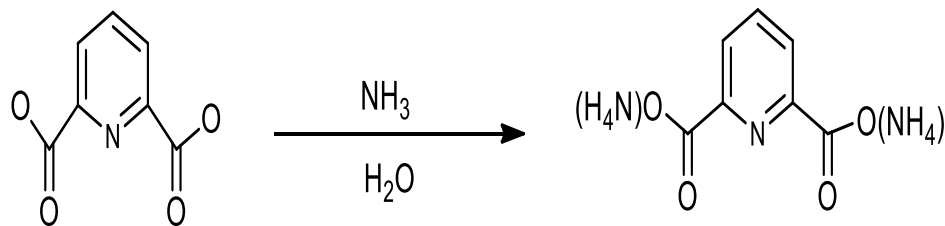
⁵ Differential Scanning Calorimetry

و واجذب نیتروژن (BET)^۱ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته و در بخش نهایی کاربرد این محصولات در برج خنک کننده خشک ۱۰ تن تبرید به عنوان نمونه بررسی قرار خواهد گرفت

۲- بخش تجربی

۲-۱- سنتز نمک ۲،۶- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید

ابتدا ۵/۹۸ میلی مول از ترکیب ۲،۶-پیریدین دی کربوکسیلیک اسید (دایپیک) را به ۱ میلی لیتر از آب دو بار تقطیر اضافه نموده، در این حالت ترکیب خمیری رنگی تشکیل گردیده است. سپس به ترکیب فوق ۲۰ میلی لیتر آمونیاک اضافه کرده، مخلوط حاصل همراه با هم زدن آهسته تحت حرارت ۴۰ درجه سانتی گراد قرار داده شده، که در این هنگام حلال آن شروع به تبخیر نموده، پس از تبخیر کامل حلال، مجدداً به ترکیب حاصل ۲ میلی لیتر آب دو بار تقطیر اضافه نموده و تحت حرارت قرار داده شده، تا آمونیاک باقیمانده از محیط خارج گردد، این کار را سه مرتبه تکرار نموده و بعد از آن ماده سفید رنگ نمک دایپیک به دست آمده است [۱۴]. واکنش مربوط به سنتز نمک دایپیک در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱- واکنش مربوط به سنتز نمک دایپیک.

۲-۲- سنتز نانوساختار آلی- فلزی نیکل

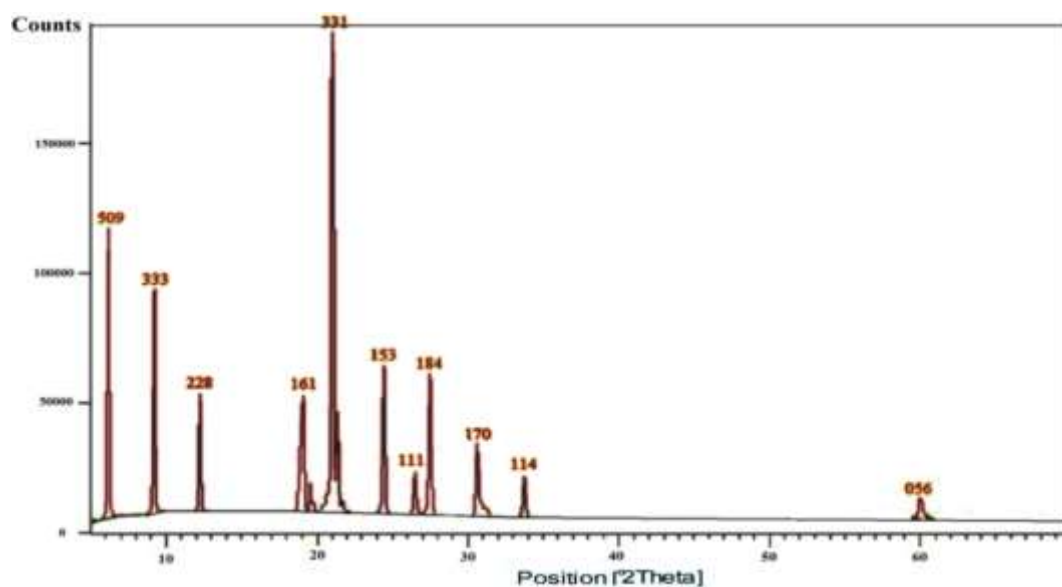
در روش سنتز نانوساختار آلی- فلزی نیکل توسط سونو شیمی، ابتدا ۵/۶۲ میلی مول از نیکل نیترات شش آبه را در ۱۱۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر در یک بالن حل کرده سپس در یک بالن دیگر، ۱/۸۲ میلی مول از نمک دایپیک را در ۳۵ میلی لیتر از آب دو بار تقطیر حل شده است. در مرحله‌ی بعد بالن محتوی نمک دایپیک را به بالن حاوی نیکل نیترات اضافه نموده و پس از مدت زمان ۱۰ دقیقه، ۱/۱۲ میلی مول از سورفکتانت سدیم دو دسیل سولفات به بالن حاوی دو ترکیب فوق اضافه شده است. آزمایش فوق به مدت چهار ساعت تحت اتمسفر آرگن و همزن مغناطیسی قرار داده شده و دمای واکنش نیز ۷۰ درجه‌ی سانتی گراد تنظیم شده است. در مرحله‌ی پایانی نیز محلول به مدت ۳۰ دقیقه تحت تابش امواج فراصوت با توان ۱۰۰ وات، دمای محفظه‌ی امواج فراصوت ۴۵ درجه سانتی گراد و فرکانس ۲۱ کیلو هرتز قرار گرفته است، محلول نهایی را نیز صاف کرده و پس از مدت ۳ روز، کریستال‌های سبز رنگ مربوط به چارچوب آلی- فلزی نیکل تشکیل شده است [۱۴].

^۱ Brunauer-Emmett-Teller

۳- نتایج و بحث

۳-۱- الگوی پراش اشعه ایکس

الگوی پراش ترکیب نانوساختار آلای- فلزی نیکل توسط روش سونوشیمی در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوی پیک‌های مشاهده شده با شماره کارت JCPDS: 00-045-1691 به خوبی با دیگر مراجع مطابقت داشته که این موضوع دلیلی بر سنتز درست ساختار با میزان بلورینگی بالا بوده است [۱۴، ۱۵]. طبق اطلاعات به دست آمده از نرم افزار xpert، نانو ساختار آلای- فلزی نیکل در فاز $C_{10}H_2ON_4NiO_4H_2O$ و در شبکه FCC متبلور گردیده است. بر اساس رابطه دبای شرر و با توجه به اینکه نمونه استفاده شده (مس) $\lambda = 0.154nm$ و مقادیر $k=0.9$ و $B=0.1$ بوده است، در نتیجه اندازه کریستال‌ها ۶۹ نانومتر به دست آمده است. البته میزان تیز بودن پیک‌ها تایید کننده میزان بزرگی اندازه کریستال‌ها بوده است. خواص کریستالوگرافی نانوساختارهای آلای-فلزی نیکل سنتز شده با روش سونوشیمی در جدول ۱ گزارش شده است. براساس نتایج بدست آمده، اندازه کریستال‌ها نسبت به نمونه قبلی که توسط سایر محققان سنتز شده کوچکتر بوده است [۱۶]. همچنین، میزان بلورینگی ساختار ۸۵ درصد بوده بنابراین ترکیب سنتز شده تا حدودی نسبت به مطالعات قبلی کریستالی تر شده است [۱۵، ۱۷].



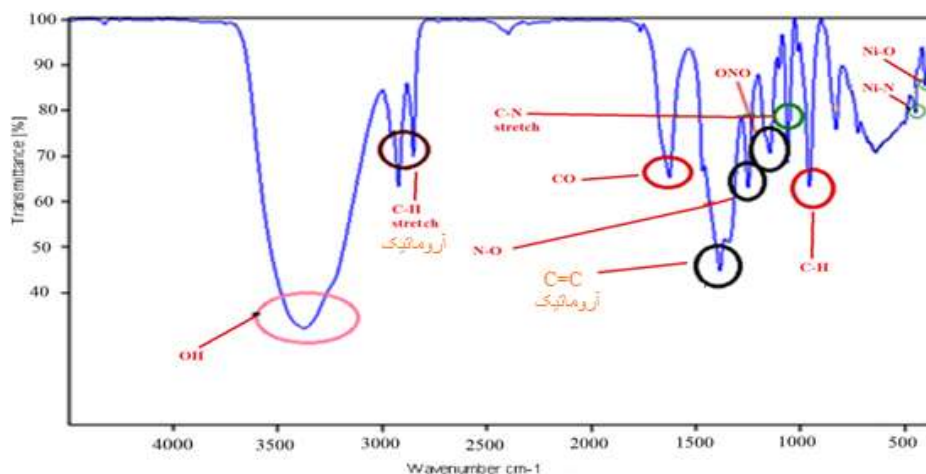
شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ی نانوسیال آلای- فلزی نیکل

جدول ۱. خواص کریستالوگرافی چارچوب‌های آلی- فلزی نیکل به عنوان ترکیبات نانوسیالاتی نوین

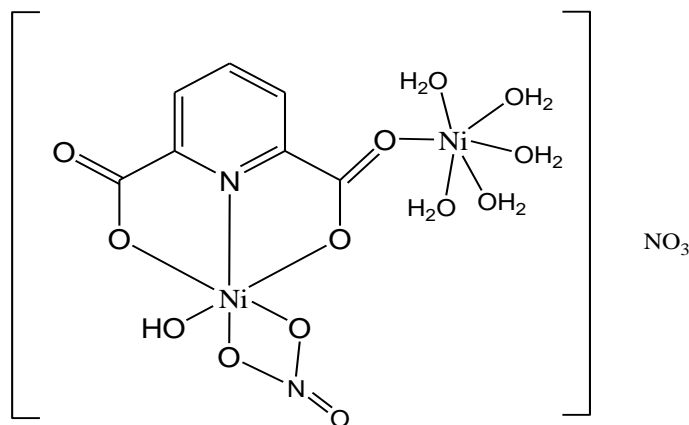
$C_{21}H_{11}NO_{12}Ni$	فرمول شیمیایی
Cubic	سیستم کریستالی
Pm-3n	گروه نقطه ایی
۲۲۳	شماره گروه نقطه ایی
۶/۷۸۰۰	پارامتر شبکه (Å) a
۶/۷۸۰۰	پارامتر شبکه (Å) b
۶/۷۸۰۰	پارامتر شبکه (Å) c
۹۰/۰۰۰۰	زاویه شبکه (°) Alpha
۹۰/۰۰۰۰	زاویه شبکه (°) Beta
۹۰/۰۰۰۰	زاویه شبکه (°) Gamma
۸	Z
۱/۶۳	RIR
۲۹۳	دما (K)
۱/۵۴۱۷۸	طول موج (Å)

۲-۳- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه

شکل ۳ طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه نانوساختار آلی- فلزی نیکل را نشان داده است، بر اساس این الگو وجود پیک- های تیز در محدوده 1500cm^{-1} می‌تواند به ارتعاشات پیوند $C=C$ حلقه آروماتیک در محدوده 3100cm^{-1} حضور حلقه آروماتیک را تایید کرده است. وجود حلقه آروماتیک بیانگر این مطلب بوده که لیگاند آلی استفاده شده در ساختار نهایی سیال باقی مانده و تخریب نشده است. حضور پیک در محدوده 160cm^{-1} احتمالاً ارتعاشات $C=O$ را نشان داده و همچنین وجود پیک پهن در محدوده 3400cm^{-1} مربوط به ارتعاشات ناشی از مولکول آب بوده است. از طرفی وجود پیک با شدت متوسط در محدوده 560cm^{-1} (گستره Far IR) نتیجه ارتعاشات پیوند Ni-O بوده، حضور این پیک تاییدی بر تشکیل چارچوب آلی- فلزی نیکل بوده است. بر اساس اطلاعات بدست آمده از طیف FT-IR، ساختار پیشنهادی چارچوب آلی- فلزی نیکل در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۳. طیف FT-IR مربوط به نمونه Ni-MOF.

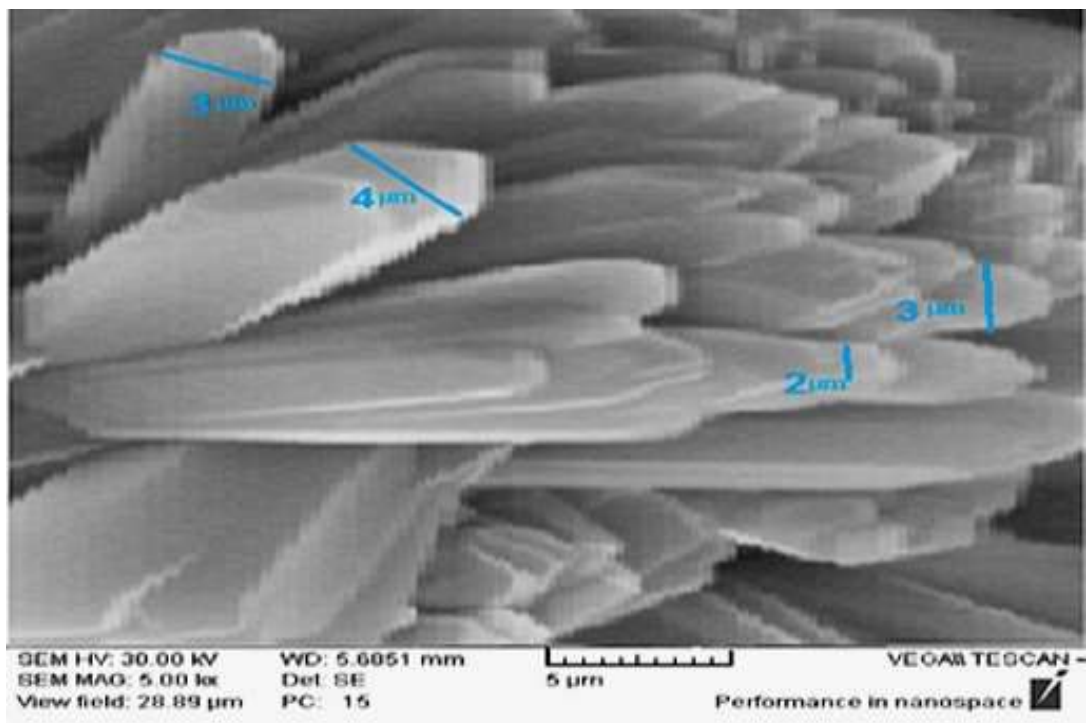


شکل ۴. ساختار پیشنهادی نمونه Ni-MOF.

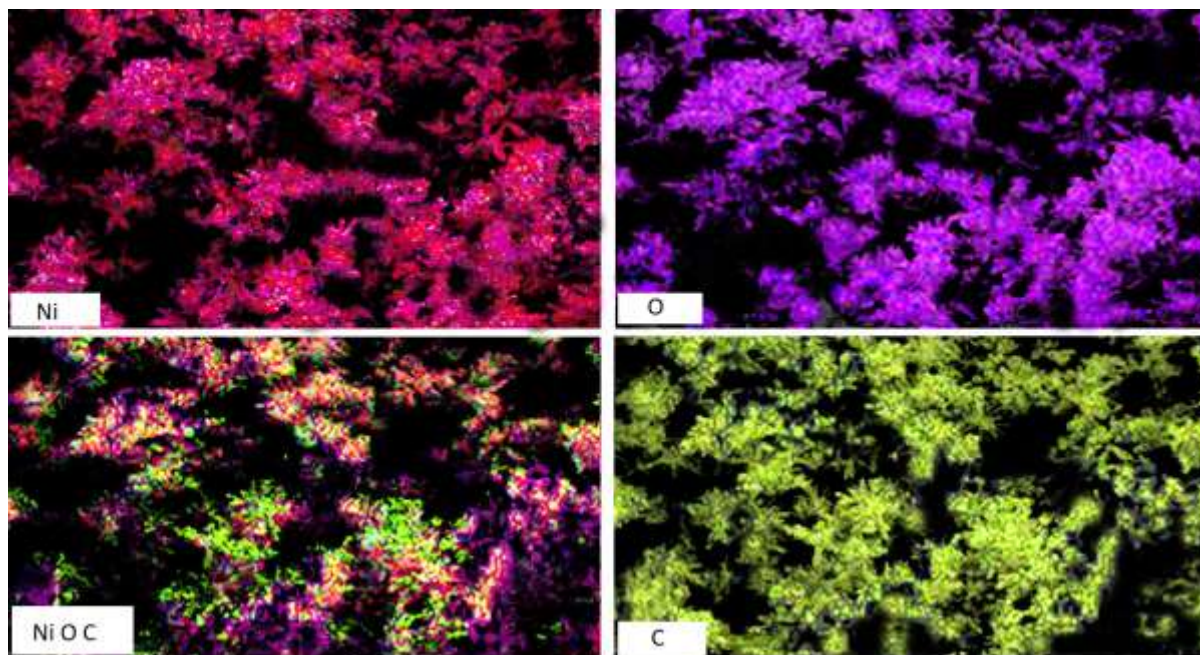
۳-۳- مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات

تصویر SEM نمونه نانوساختار آلی- فلزی نیکل سنتز شده در شکل ۵ نشان داده شده است. بر اساس این تصویر چارچوب- های آلی- فلزی نیکل دارای شکل منشوری با اندازه ذرات حدود ۳ میکرومتر بوده اند. میزان یکنواختی ساختار نسبت به نمونه قبلی سنتز شده توسط سایر محققان بهبود یافته است [۱۷]. همچنین تصویر فوق میزان بلورینگی بالای نمونه را نشان داده که تاییدی بر الگوی پراش اشعه‌ی ایکس شبکه‌ی آلی- فلزی نیکل بوده است. به منظور اطمینان از حضور کیفی عناصر سازنده در ساختار نانوساختار آلی- فلزی نیکل از آنالیز نقشه برداری Mapping استفاده شده است. همان طور که در شکل ۶ مشخص است پراکندگی عناصر سازنده بصورت همگن و در سراسر ترکیب پخش شده است. همچنین از آنجایی که کمپلکس آلی- فلزی سنتز شده متشکل از کربن، اکسیژن و نیکل است بنابراین این آنالیز حضور این عناصر را در ساختار نهایی تایید می کند که این موضوع شواهد محکمی مبنی بر حضور این عناصر در ساختار نهایی ترکیب می باشد. البته پراکندگی نیتروژن

به صورت شماتیک در آنالیز عنصری Mapping نشان داده نشده که این موضوع ناشی از عدم آشکار سازی دستگاه در تشخیص این عنصر است.



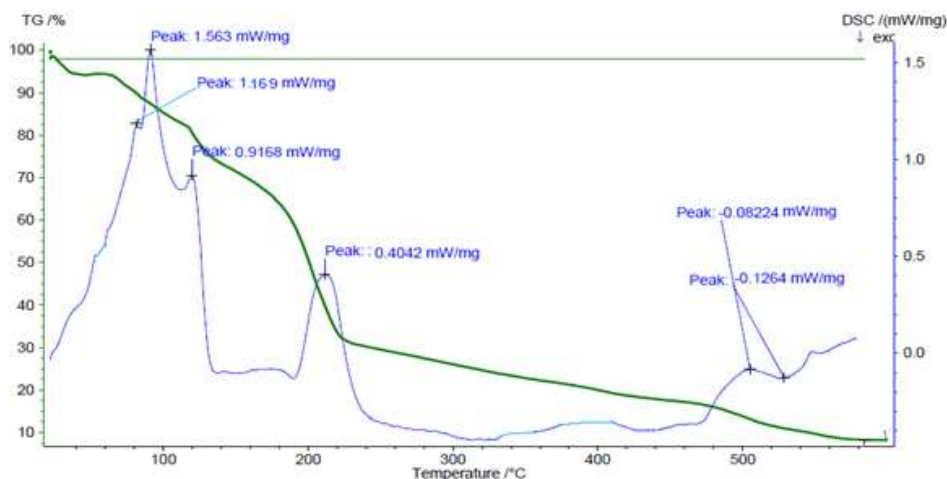
شکل ۵. تصویر SEM نمونه ی Ni-MOF.



شکل ۶ آنالیز عنصری EDS به منظور تایید حضور عناصر سازنده در ساختار نهایی.

۳-۴- آنالیز حرارتی

آنالیز وزن سنجی حرارتی نمونه‌ی نانوساختار آلئ- فلزی نیکل در شکل ۷ نشان داده شده است. بر اساس اطلاعات فوق رفتار گرمایی نمونه در پنج مرحله صورت گرفته است، مرحله‌ی اول مربوط به تبخیر مولکول آب سطحی بوده (تغییرات جرم حدود % ۵/۶۱-)، در مرحله‌ی دوم مولکول آب به دام افتاده در فضای شبکه‌ی جامد تبخیر گردیده (تغییرات جرم % ۱۱/۱۳-)، مرحله‌ی سوم مربوط به از بین رفتن مولکول سورفکتانت سدیم دوسیل سولفات بوده (تغییرات جرم % ۱۴/۴۳-)، اما در مرحله‌ی چهارم ساختار شروع به تجزیه کرده و حجم قابل ملاحظه‌ای از نمونه (تغییرات جرم % ۳۹/۹۸-) از بین رفته است. در نهایت و در مرحله‌ی پایانی قسمت بیشتر ساختار تخریب گردیده است (تغییرات جرم % ۱۹/۸۷-)، پایداری حرارتی نانوساختار آلئ- فلزی نیکل در دمای حدود ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد بوده و در این محدوده‌ی دمایی نمونه‌ی خالص چارچوب آلئ- فلزی نیکل به دست آمده است. همچنین تصویر ۶ آنالیز گرماسنجی افتراقی نمونه را نشان داده که تاییدی بر روش وزن سنجی حرارتی نیز بوده است، اولین پیک در محدوده‌ی دمایی ۹۰ تا ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مربوط به تبخیر آب سطحی بوده، پیک دوم در دمای حدود ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مربوط به تبخیر آب به دام افتاده در فضای شبکه جامد بوده است و قسمت اعظم ترکیب نیز در دمای ۲۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تخریب گردیده است. وجود پیک‌های تیز نشان دهنده‌ی این مطلب بوده که جهت تبخیر شدن ماده‌ی مورد نظر به انرژی فراوانی نیاز هست. به‌طور کلی نانوساختار آلئ- فلزی نیکل همانند دیگر MOFها به دلیل وجود گروه‌های آلئ (لیگاند آلئ) در ساختار اصلی، دارای پایداری حرارتی بالایی نبوده است.

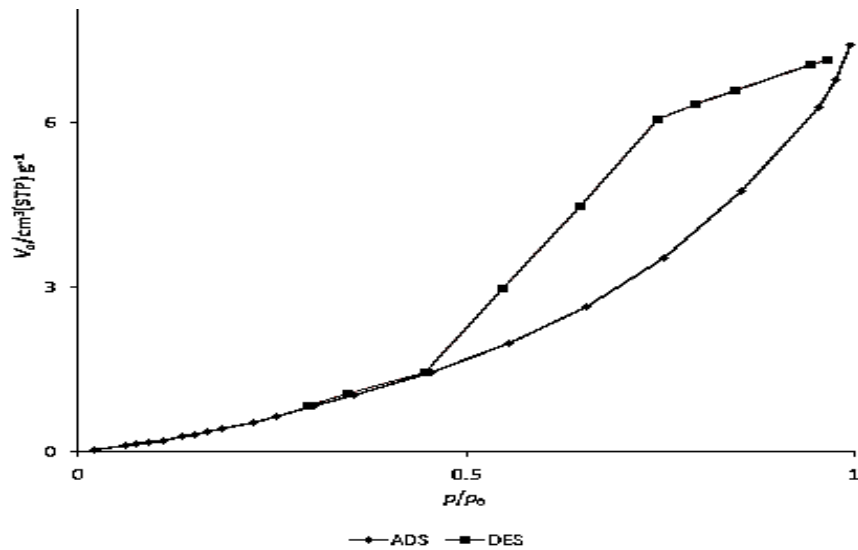


شکل ۷ آنالیز وزن سنجی حرارتی و گرماسنجی افتراقی نمونه‌ی Ni-MOF

۳-۵- تکنیک جذب/ واجذب نیتروژن

تکنیک جذب/ واجذب نانوساختارهای آلئ- فلزی که با روش سونوشیمی سنتز شده است در شکل ۸ نشان داده است. براساس ایزوترم‌های کلی جذب و واجذب، نانوساختار آلئ- فلزی نیکل دارای رفتاری مشابه با نوع دوم از سری ایزوترم-ها است که توزیع میکرو متخلخل بودن حفرات با میانگین قطر حفره ۱/۴ نانومتر در ساختار نهایی تایید می‌گردد [۱۴]. همچنین براساس نتایج حاصل از تکنیک BET، نمونه

دارای مساحت سطح در حدود $743 \text{ m}^2/\text{g}$ می باشد. بنظر می رسد این میزان مساحت سطح شرایط لازم را جهت کاربردهای سیالاتی نانوساختار آلی- فلزی نیکل فراهم می سازد.



شکل ۸. ایزوترم جذب/ واجذب نیتروژن مربوط به نانوساختارهای آلی- فلزی نیکل سنتز شده با روش سونوشیمی

۵-۳- مقایسه خواص نانوسیال سنتز شده در این مطالعه نسبت به سایر نانوسیالها

چارچوب آلی- فلزی سنتز شده در این مطالعه دارای خواص فیزیکی و شیمیایی ایده آلی می باشد که می تواند به عنوان نانوسیال جدید مورد استفاده قرار گیرد. علت این تفاوت ها را به ماهیت ترکیبات استفاده شده که چارچوب های آلی- فلزی هستند می توان نسبت داد. چارچوبهای آلی-فلزی دارای ساختارهای پایدار با مساحت سطح ویژه زیاد و همچنین پایداری گرمایی بالا می باشند. علاوه براین، تخلخل پذیری نانوساختارهای آلی- فلزی نیکل سنتز شده در این مطالعه (میانگین اندازه حفره $1/4$ نانومتر) باعث می شود سطح بیشتری از ماده در دسترس قرار گیرد و لذا پتانسیل کاربردی نمونهها بیشتر شود. یکی دیگر از تفاوت های نمونه نانوسیالاتی مورد استفاده در این مطالعه نسبت به مطالعات پیشین، روش سنتز محصولات می باشد. در این مطالعه از روش مقرون به صرفه، سازگار با محیط زیست و قابل کنترل اولتراسونیک استفاده شده است که نه تنها باعث می شود نمونه ها در مدت زمان کمتری تولید شوند بلکه بر روی خواص محصولات نهایی نیز تاثیر فراوانی می گذارد. خلاصه ایی از تفاوت های نانوسیال مورد استفاده در این مطالعه نسبت به نمونه های قبلی در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲. تفاوت نانو ساختارهای آلی- فلزی نیکل (نانوسیال نوین) سنتز شده در این مطالعه نسبت به نمونه‌های قبلی

مرجع	خواص فیزیک و شیمیایی نانو سیال	ویژگی روش سنتز	روش سنتز	نوع نانو سیال
مطالعه حاضر	۱- مساحت سطح بالا ۲- پایداری گرمایی ایده آل ۳- پایداری شیمیایی زیاد ۴- مورفولوژی یکنواخت نمونه‌ها	۱- روش موثر ۲- سنتز سریع و قابل کنترل ۳- فرآیند سازگار با محیط زیست	تابش امواج اولتراسونیک	نانوساختار آلی- فلزی نیکل
[۱۸]	عدم کنترل اندازه ذره	۱- زمان بر بودن فرآیند سنتز ۲- هسته زایی ساختارها تحت شرایط خاص و کنترل شده	سنتز با انرژی زیاد (هیدروترمال)	نانوساختار آلی- فلزی نیکل (Ni ₃ C18H ₃₀ O ₂₄)
[۱۹]	۱- پایداری گرمایی پایین نمونه‌ها (در حدود ۲۸۰ درجه سانتی گراد)	۱- سنتز محصولات در مدت زمان طولانی	تابش امواج اولتراسونیک	نانوساختارهای آلی- فلزی نیکل
[۲۰]	مساحت سطح پایین نانو ساختار	۱- تولید محصولات با میزان ناخالصی زیاد ۲- استفاده از حلال‌های سمی ۳- تولید فرآیند در چند مرحله	روش سل-ژل	نانوساختارهای مغناطیسی نیکل
[۲۱]	۱- عدم یکنواختی در توزیع اندازه ذرات	۱- قابل کنترل نبودن فرآیند سنتز ۲- بازده پایین محصول تولیدی	تابش امواج اولتراسونیک	نانوساختار آلومینیوم اکسید

جدول ۳. خواص سطحی چارچوب آلی- فلزی سنتز شده به عنوان ترکیبات نانو سیالاتی

ρ (Kg/m ³)	Cp (J/Kg-K)	سطح ویژه (m ² /g)	غلظت (Wt)
۸۲۹	۸۱۳	۷۷۴	۰/۰۳

۳-۶. مقایسه اثر جنس نانو سیال بر دمای خروجی مبدل برج خنک کننده

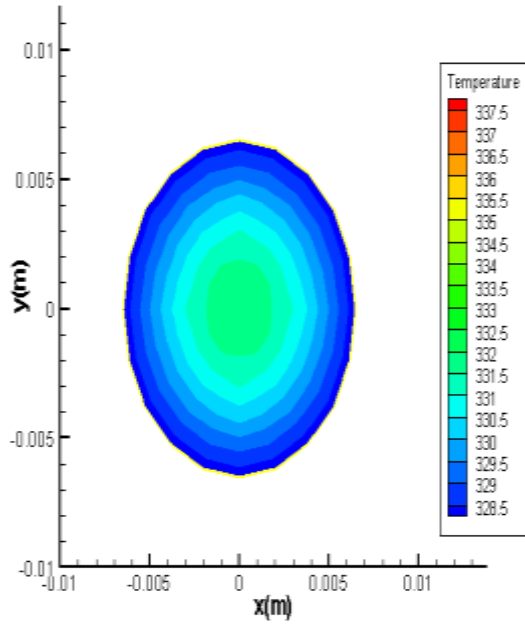
با استفاده از خواص ویژه نانو ساختار آلی- فلزی نیکل و مقایسه تفاوت مقادیر دمای خروجی مبدل به عنوان مهمترین مشخصه حرارتی موثر در بازده برج خنک کننده، جهت نانو سیالات اکسید مس- آب، اکسید آلومینیوم- آب، اکسید تیتانیوم- آب و نهایتاً نانو سیال آلی- فلزی نیکل با سیال پایه آب، پرداخته شد. جهت انجام مطالعه ابتدا هندسه مسئله با استفاده از نرم افزار Gambit2.4.6 ترسیم و مش مناسب تولید و شرایط مرزی به صورت صحیح تعریف گردید و سپس با استفاده از نرم افزار Fluent6.3.26 مسئله حل و تجزیه و تحلیل گردید و نهایتاً منحنی‌ها و کانتورهای دما، با استفاده از نسخه نرم افزار Tecplot10 ترسیم و مقایسه گردید. لازم به ذکر است جهت کلیه نانو سیالات مذکور، کسر حجمی ۲ درصد، دمای سیال ورودی ۳۳۸ درجه کلوین، سرعت سیال ورودی ۰/۰۵ متر بر ثانیه و شار سرمایشی ثابت هوا ۵۰۰ وات بر متر مربع فرض گردید.

میزان دمای خروجی مبدل جهت نانو سیالات اکسید مس، اکسید آلومینیم، اکسید تیتانیم و همچنین نانو سیال آلی- فلزی نیکل با استفاده از نرم افزار فلوئنت به شرح جدول ۴ محاسبه و همچنین کانتور دمای خروجی مبدل در شکل ۹، گزارش گردیده است. که ملاحظه شد ، مطابق انتظار به دلیل اینکه نانوساختار آلی- فلزی نیکل دارای ساختاری پایدار با سطح ویژه زیاد بوده (میزان سطح ویژه برای نانوساختار آلی- فلزی نیکل در حدود $774 \text{ m}^2/\text{g}$ است در حالی که این میزان برای نانوسیال اکسید مس در حدود $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ، برای نمونه اکسید آلومینیم تقریباً $170 \text{ m}^2/\text{g}$ و برای نمونه اکسید تیتانیم در حدود $80 \text{ m}^2/\text{g}$ گزارش شده است). علاوه براین، تخلخل پذیری بالای نانوساختار آلی- فلزی نیکل (میانگین قطر حفره $1/4$ نانومتر) در مقایسه با اکسید مس (قطر حفره در حدود 1 نانومتر)، اکسید آلومینیم (غیرمتخلخل) و اکسید تیتانیم (قطر حفره گزارش نشده است) باعث می شود سطح بیشتری از نانو سیال آلی- فلزی نیکل در دسترس قرار گیرد بنابراین خواص حرارتی آن نسبت به سایر نانو سیالات فوق بهینه شد. در نتیجه دمای خروجی مبدل کاهش یافت.

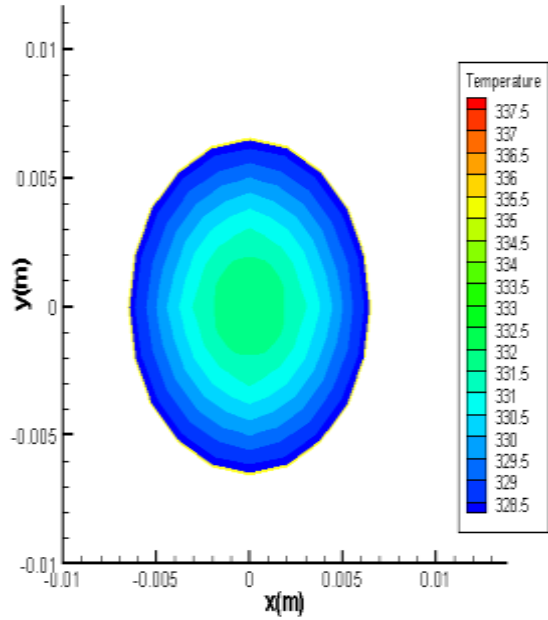
جدول ۴. میزان دمای خروجی مبدل ناشی از تغییر جنس نانوسیال

نوع سیال مبدل	دمای خروجی مبدل (درجه کلون)
اکسید آلو مینیم- آب	۳۳۰
اکسید مس- آب	۳۳۰
اکسید تیتانیم- آب	۳۳۰
نانو سیال آلی فلزی نیکل- آب	۳۲۸

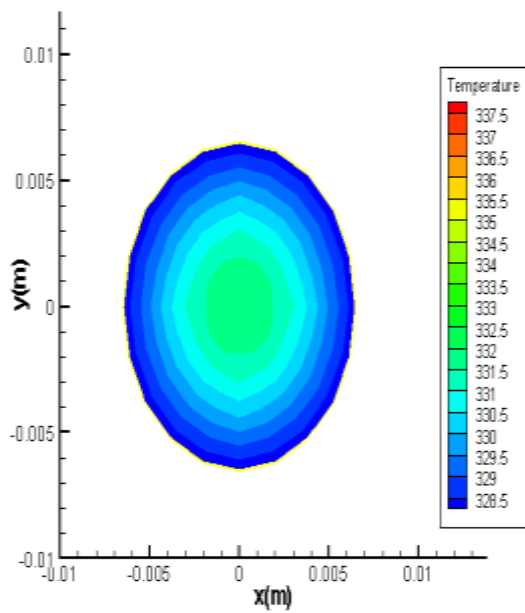
اکسید آلو مینیم - آب



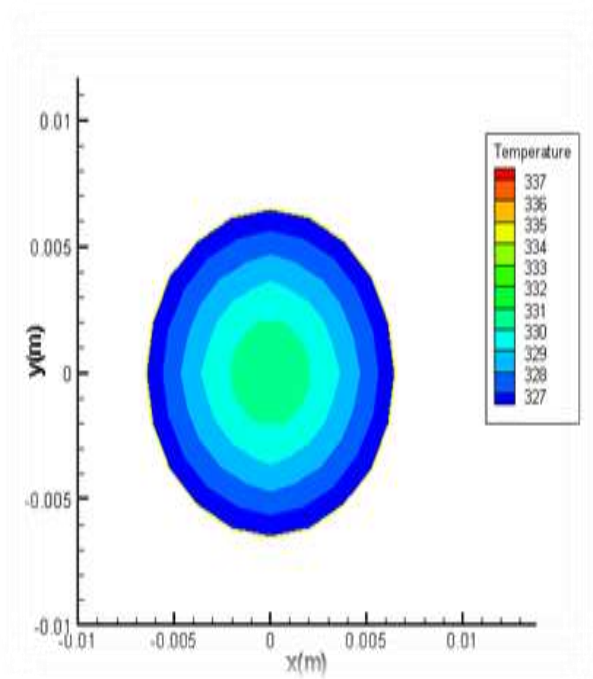
اکسید مس - آب



اکسید تیتانیوم - آب



نانو سیال آلی فلزی نیکل - آب



شکل ۹. کانتور دمای خروجی مبدل ناشی از تغییر جنس نانوسیال

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه نانوساختار آلی- فلزی نیکل با استفاده از روش موثر، سریع و کاربردی اولتراسونیک سنتز شد. نمونه سنتزی توسط آنالیزهای مربوطه از جمله تصویر SEM، طیفسنجی FTIR، XRD، آنالیز نقشه برداری Mapping، تکنیک جذب و واجذب نیتروژن و آنالیز TG-DSC مورد شناسایی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که نمونه دارای مورفولوژی یکنواخت و پایداری گرمایی مطلوب است. همچنین طیفسنجی FTIR، تشکیل این نانوساختار را تایید نمود. خواص ایده آل توسعه یافته در این مطالعه همچون پایداری گرمایی بالا (حدود ۲۰۰ درجه سانتیگراد)، مساحت سطح ویژه ایده آل (حدود $774 \text{ m}^2/\text{g}$)، خواص سطحی مطلوب شامل تخلخل پذیری بالای نانوساختار آلی- فلزی نیکل (میانگین قطر حفره $1/4$ نانومتر) باعث تمایز این نانوسیال نسبت به سایر نانوسیالات گردیده است. با توجه به نتایج حاصل از کاربرد این نمونه در مبدل لوله‌ای یک برج خنک کننده خشک، مطابق انتظار به دلیل این که چارچوب آلی- فلزی نیکل، دارای ساختاری پایدار با سطح ویژه زیاد و همچنین پایداری گرمایی بالا می باشد و علاوه براین، تخلخل پذیری این ترکیبات باعث می شود سطح بیشتری از ماده در دسترس قرار گیرد بنابراین خواص حرارتی آن نسبت به سایر نانو سیالات فوق بهینه شد. در نتیجه دمای خروجی مبدل کاهش یافت به میزان دو درجه کلوین در شرایط مشابه، کاهش یافت و به نظر می رسد این نمونه‌ها بتوانند به عنوان گزینه جدید در سایر کاربردهای نانوسیالی مورد مطالعه قرار گیرند.

۵- مراجع

- [1] M.H. Yap, K.L. Fow, G.Z. Chen, Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures, *Green Energy & Environment*, **2** (2017) 218-245.
- [2] A. Saad, S. Biswas, E. Gkaniatsou, C. Sicard, E. Dumas, N. Menguy, N. Steunou, Metal–Organic Framework Based 1D Nanostructures and Their Superstructures: Synthesis, Microstructure, and Properties, *Chemistry of Materials*, **33** (2021) 5825-5849.
- [3] A. Rashti, X. Lu, A. Dobson, E. Hassani, F. Feyzbar-Khalkhali-Nejad, K. He, T.-S. Oh, Tuning MOF-Derived $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ Nanostructures for High-Performance Energy Storage, *ACS Applied Energy Materials*, **4** (2021) 1537-1547.
- [4] N.L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Advances in the chemistry of metal-organic frameworks, *CrystEngComm*, **4** (2002) 401-404.
- [5] O. Azizabadi, F. Akbarzadeh, S. Danshina, N.P.S. Chauhan, G. Sargazi, An efficient ultrasonic assisted reverse micelle synthesis route for $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Cu-MOF/core-shell}$ nanostructures and its antibacterial activities, *Journal of Solid State Chemistry*, **294** (2021) 121897.
- [6] L. Jiang, Y. Dong, Y. Yuan, X. Zhou, Y. Liu, X. Meng, Recent advances of metal–organic frameworks in corrosion protection: From synthesis to applications, *Chemical Engineering Journal*, **430** (2022) 132823.

- [7] A.A. Mukundan, T. Ménard, J.C.B. de Motta, A. Berlemont, A hybrid moment of fluid–level set framework for simulating primary atomization, *Journal of Computational Physics*, (2021) 110864.
- [8] X. Zheng, H. Sato, K. Takahashi, S.-i. Noro, T. Nakamura, A Synchronous Change in Fluid Space and Encapsulated Anions in a Crystalline Polymethylene Unit Containing Metal–Organic Framework, *Crystal Growth & Design*, **20** (2020) 3596-3600.
- [9] K. Matsuyama, Supercritical fluid processing for metal–organic frameworks, porous coordination polymers, and covalent organic frameworks, *The Journal of Supercritical Fluids*, **134** (2018) 197-203.
- [10] T. Yang, C. Wang, Q. Sun, R. Wennersten, Study on the application of latent heat cold storage in a refrigerated warehouse, *Energy Procedia*, **142** (2017) 3546-3552.
- [11] F. Razi Astaraei, S.A. Mousavi, A review of the effect of nanofluids to reduce water loss and improve thermal properties in cooling towers, *Iranian journal of Ecohydrology*, **5** (2018) 1007-1015.
- [12] M. Gupta, V. Singh, R. Kumar, Z. Said, A review on thermophysical properties of nanofluids and heat transfer applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **74** (2017) 638-670.
- [13] C. Shen, C. Cirone, A.M. Jacobi, X. Wang, Fouling of enhanced tubes for condensers used in cooling tower systems: a literature review, *Applied Thermal Engineering*, **79** (2015) 74-87.
- [14] G. Sargazi, D. Afzali, N. Daldosso, H. Kazemian, N. Chauhan, Z. Sadeghian, T. Tajerian, A. Ghafarinazari, M. Mozafari, A systematic study on the use of ultrasound energy for the synthesis of nickel–metal organic framework compounds, *Ultrasonics sonochemistry*, **27** (2015) 395-402.
- [15] M. Zeraati, V. Alizadeh, P. Kazemzadeh, M. Safinejad, H. Kazemian, G. Sargazi, A new nickel metal organic framework (Ni-MOF) porous nanostructure as a potential novel electrochemical sensor for detecting glucose, *Journal of Porous Materials*, (2021) 1-11.
- [16] S. Gao, Y. Sui, F. Wei, J. Qi, Q. Meng, Y. He, Facile synthesis of cuboid Ni-MOF for high-performance supercapacitors, *Journal of materials science*, **53** (2018) 6807.
- [17] Z. Ma, Q. Zhang, S. Panda, W. Zhu, F. Sun, D. Khan, J. Dong, W. Ding, J. Zou, In situ catalyzed and nanoconfined magnesium hydride nanocrystals in a Ni-MOF scaffold for hydrogen storage, *Sustainable Energy & Fuels*, **4** (2020) 4694.
- [18] O. Yaghi, H. Li, T. Groy, Construction of porous solids from hydrogen-bonded metal complexes of 1, 3, 5-benzenetricarboxylic acid, *Journal of the American Chemical Society*, **118** (1996) 9096.
- [19] F. Israr, D. Chun, Y. Kim, D.K. Kim, High yield synthesis of Ni-BTC metal–organic framework with ultrasonic irradiation: role of polar aprotic DMF solvent, *Ultrasonics sonochemistry*, **31** (2016) 93.
- [20] N.P. Devi, M. Maisnam, Characterizations of Sol-Gel Synthesized and High Energy Ball Milled Spinel Nanoferrites: MFe_2O_4 ($M = Li, Ni, Zn, Mn$) for Nanofluid Preparations, *Integrated Ferroelectrics*, **204** (2020) 133.

[21] G. Shen, L. Ma, S. Zhang, S. Zhang, L. An, Effect of ultrasonic waves on heat transfer in Al₂O₃ nanofluid under natural convection and pool boiling, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **138** (2019) 516.