مقاله مروری

فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی
سال هفتم، شماره ۱، شماره پیاپی ۲۵، بهار ۱۴۰۱
Vol. 7, No. 1, Issue No. 25
Spring 2022, Quarterly
صفحه ۷۴-۶۵

Iran Polymer Technology: Research and Development

چندسازه‌های پلی‌اکسومتالات/پلیمر
مروری بر روش‌های سنتز و خواص آن‌ها

مرضیه کاویان[۱]، میلاد غنی*[۱]، جهانبخش رئوف[۲]

۱ مازندران، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

۲ مازندران، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه، آزمایشگاه تحقیقاتی الکتروشیمی تجزیه‌ای

چکیده ...

در این مقاله به بررسی اجمالی روش ساخت و خواص چندسازه‌های حاوی پلی‌اکسومتالات/پلیمر پرداخته شده است. پلی‌اکسومتالات‌ها (POM)، خوشه‌های گسسته، مولکولی، حاوی اکسید فلز و دارای اندازه‌های مختلف، از یک تا چند نانومتر هستند که توپولوژی‌های مختلف و خواص شیمیایی و الکترونیکی متنوعی را نشان می‌دهند. پلی‌اکسومتالات‌ها، اسیدیته زیادی دارند. بنابراین می‌توانند کاتالیزورهای اسیدی کارآمدی برای واکنش‌های خاص مانند استری‌شدن، آب‌کافت، آلکیل‌دار کردن فریدل-کرافتس و پلیمری‌شدن بازکننده حلقه تتراهیدروفوران باشند. ادغام اجزای معدنی با ماتریس‌های پلیمری، باعث می‌شود خواص فاز معدنی با پلیمرها ترکیب شده و عملکردهای جدیدی ایجاد شود. از توده‌های ساختمانی میکرومتری معدنی، برای تقویت مقاومت مکانیکی، بهبود پایداری حرارتی و شیمیایی و بهبود عملکرد مواد پلیمری استفاده شده است. با توسعه سریع فناوری نانو از پلیمرها همچنین می‌توانند به‌عنوان بستری برای تثبیت نانوساختارها استفاده شود. در نهایت چندسازه‌های حاصل، به‌طور هم‌زمان، ویژگی‌های نانوساختارها و بسترهای پلیمری را خواهند داشت. روش‌هایی از جمله ترکیب فیزیکی، جذب الکترواستاتیکی، پیوند کووالانسی و اصلاح ابرمولکولی، روش‌های اصلی برای ترکیب پلی‌اکسومتالات در ماتریس‌های پلیمری آلی یا معدنی (به‌عنوان مثال سیلیس) هستند. چندسازه‌های پلی‌اکسومتالات/پلیمر دارای ویژگی‌های مختلف از جمله ویژگی‌های نوری، الکتریکی یا کاتالیزوری منحصربه‌فرد پلی‌اکسومتالات و قابلیت پردازش و پایداری مطلوب ماتریس‌های پلیمری هستند. چندسازه‌های پلی‌اکسومتالات/پلیمر می‌توانند در ابزار نوری، الکترونیک، زیست‌شناسی، پزشکی و کاتالیز کاربرد داشته باشند.

واژه‌های کلیدی:

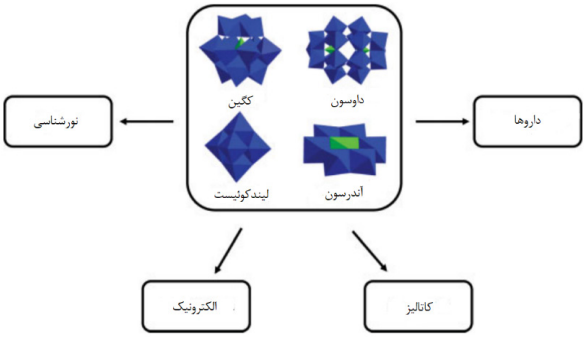
چندسازه‌ها،
مواد پلیمری میزبان،
پلی‌اکسومتالات،
اصلاح ابر مولکولی،
پلی‌اکسومتالات محصورشده در سورفکتانت

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
m.ghani@umz.ac.ir

۱ مقدمه

مواد پلیمری آلی و معدنی به‌دلیل ویژگی‌های مختلف و قابلیت اصلاح و استفاده آسان، توجه زیادی در تحقیقات بنیادی و کاربردهای عملی به خود جلب کرده‌اند. پلیمرها اغلب به‌دلیل روش تولید آسان و مقرون‌به‌صرفه، وزن کم و قابلیت شکل‌پذیری به‌عنوان مواد میزبان استفاده می‌شوند [۳-۱]. ادغام اجزای معدنی با ماتریس‌های پلیمری باعث می‌شود خواص فاز معدنی با پلیمرها ترکیب‌شده، عملکردهای جدیدی ایجاد شود. از توده‌های ساختمانی میکرومتری معدنی برای تقویت مقاومت مکانیکی، بهبود پایداری حرارتی و شیمیایی و بهبود عملکرد مواد پلیمری استفاده شده است. با این حال شفافیت نوری چندسازه‌های به‌دست آمده به‌دلیل پراکندگی نور قابل‌توجهی که توسط مواد افزودنی ایجاد می‌شود همیشه ضعیف است [۳]. با توسعه سریع فناوری نانو پلیمرها همچنین می‌توانند به‌عنوان بستری برای تثبیت نانوساختارها استفاده شوند که در نهایت چندسازه‌های حاصل، به‌طور هم‌زمان، ویژگی‌های نانوساختارها و بسترهای پلیمری را خواهند داشت [۲]. علاوه بر آن اجزای معدنی باردار باعث افزایش قدرت و بهبود عملکرد بسترهای پلیمری می‌شوند. از سوی دیگر چندسازه‌ها شکل‌پذیری و دیگر قابلیت‌های بسترهای پلیمری را حفظ می‌کنند که برای کاربردهای عملی مناسب هستند. چندسازه‌ها با چنین ویژگی‌های منحصربه‌فردی می‌توانند در زمینه‌های نوری، الکتریکی، مغناطیسی و کاتالیزوری کاربرد داشته باشند.

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده، پلی‌اکسومتالات‌ها (POM) خوشه‌های گسسته، مولکولی، حاوی اکسید فلز و دارای اندازه‌های مختلف از یک تا چند نانومتر هستند که توپولوژی‌های مختلف و خواص شیمیایی و الکترونیکی متنوعی را نشان می‌دهند [۴و۵]. پلی‌اکسومتالات‌ها اسیدیته زیادی دارند. بنابراین می‌توانند کاتالیزورهای اسیدی کارآمدی برای واکنش‌های خاص مانند استری‌شدن، آب‌کافت، آلکیل‌دارکردن فریدل-کرافتس و پلیمری‌شدن بازکننده حلقه تتراهیدروفوران باشند. از آن‌جا که POMها در شرایط ملایم، واکنش‌های اکسایش-کاهش چندالکترونی سریع و برگشت‌پذیر را نشان می‌دهند، همچنین می‌توانند به‌عنوان کاتالیزور اکسایش الکل‌ها و سولفیدها و اپوکسیداسیون الفین‌ها مورد استفاده قرارگیرند. علاوه بر این POMها به‌دلیل واکنش‌های اکسایش-کاهش برگشت‌پذیر تحت تابش اشعه فرابنفش یا میدان‌های الکتریکی، به‌عنوان کلیدهای نوری، حافظه یا سایر دستگاه‌های الکترونیکی استفاده می‌شوند. مواضع خالی برخی از POM ها می‌توانند عناصر گذار یا عناصر خاکی کمیاب را از طریق



شکل ۱ توپولوژی‌های مختلف و کاربردهای پلی‌اکسومتالات.

فعل‌وانفعالات کئوردیناسیون در خود جای دهند که در نتیجه POMهای دارای ویژگی‌های مغناطیسی، لومینسانس یا حتی دیگر ویژگی‌های منحصربه‌فرد به وجود می‌آیند. با این حال POMها، به‌عنوان نوعی ترکیب معدنی دارای انرژی شبکه بلوری بالا و حلالیت کم در حلال‌های آلی هستند و از نظر علم مواد، غیرقابل‌اصلاح در نظر گرفته می‌شوند. کاربرد POMها به‌دلیل اصلاح ضعیف آن‌ها، به‌طور جدی محدود شده است [۶]. پلیمرها گزینه‌های مناسبی به‌عنوان بستر برای تثبیت POM و نمایش عملکرد آن‌ها هستند. چندسازه‌های حاصل که دارای ویژگی‌های منحصربه‌فرد POMها و مزایای پلیمرها هستند از طریق ترکیب صحیح POMها با ماتریس‌های پلیمری می‌توانند کاربرد وسیعی پیدا کنند.

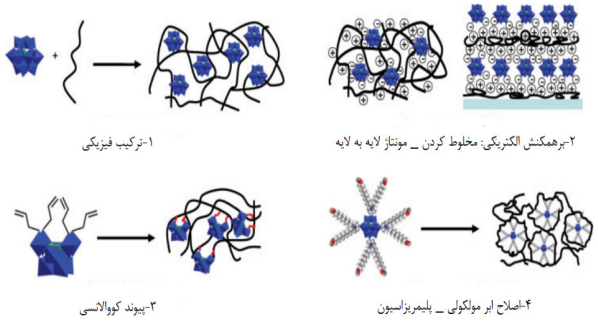
در این بررسی پیشرفت‌ها در روش‌های ساخت و ویژگی‌های چندسازه‌های پلی‌اکسومتالات/پلیمر بررسی شده است. بسترهای پلیمری که برای تثبیت POMها مورد استفاده قرار می‌گیرند، به دو نوع آلی و معدنی تقسیم می‌شوند. پلیمرهای آلی شامل پلیمرهای محلول در آب، پلیمرهای رسانا، پلیمرهای توده‌ای و پلی‌الکترولیت‌ها هستند. پلیمرهای معدنی عمدتاً مواد سیلیسی از جمله سیلیس بی‌شکل، غربال‌های مولکولی سیلیسی و غیره هستند که از پلیمری‌شدن معدنی پیش‌سازهای سل-ژل ساخته شده‌اند. POMها با استفاده از روش‌ها و برهم‌کنش‌های مختلف در ماتریس‌های پلیمری مختلف گنجانده شده‌اند و هر کدام ویژگی‌ها و مزایای خاص خود را دارند. اثرات هم‌افزایی بین POMها و ماتریس‌های پلیمری باعث می‌شود که چندسازه‌های حاصل در زمینه‌های لومینسانس، فتوکرومیک و الکتروکرومیک و همچنین زمینه‌های الکترونیکی و کاتالیز قابل استفاده باشند. ساختارهای مختلف پلی‌اکسومتالات‌ها به همراه کاربردهای گسترده آن‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است.

۲ ادغام POMها با پلیمرهای آلی

پلیمرهای آلی به‌دلیل پایداری بالا و شکل‌پذیری فوق‌العاده به‌راحتی پردازش می‌شوند، شکل می‌گیرند و به‌عنوان بستر برای تثبیت POMها مناسب هستند. برای مثال، برخی از انواع پلیمرهای شفاف، مانند پلی(متیل متاکریلات) (PMMA)، برای نمایش خواص نوری POMها و برخی از انواع پلیمرهای رسانا مانند پلی‌آنیلین برای نمایش خواص الکتریکی POMها استفاده می‌شوند. لاتکس‌ها یا کپسول‌های پلیمری که به‌تازگی در مقیاس زیرمیکرومتر یا نانومتر توسعه یافته‌اند نیز می‌توانند به‌عنوان بستری برای تثبیت POMها استفاده شوند. این مواد ممکن است در پوشش‌ها، داروها و زیست‌شناسی کاربرد داشته باشند. چندین روش معمولی برای ساخت چندسازه‌های POM/پلیمرهای آلی توسعه یافته است که در شکل ۲ خلاصه شده است. در ادامه به بررسی این روش‌ها خواهیم پرداخت.

۲–۱ ترکیب فیزیکی

ترکیب فیزیکی، روشی مناسب برای ساخت چندسازه‌های POM/پلیمر است. در این روش برخی از پلیمرهای محلول در آب مانند پلی(وینیل الکل) (PVA)، پلی‌آکریل‌آمید و پلی(وینیل پیرولیدون)، اغلب به‌عنوان بستر برای ساختن چندسازه‌های POM/پلیمر استفاده می‌شوند. از طریق مخلوط کردن POM ها با پلیمرها در آب محلولی همگن به‌دست می‌آید که می‌تواند برای تهیه فیلم‌های کامپوزیتی با غوطه‌وری ساده یا روش‌های پوشش‌دهی دورانی استفاده شود. گزارش شده است که $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$(PMoA) می‌تواند به‌طور یکنواخت در محلول آبی پلی(اتیلن گلیکول) پراکنده شود و از محلول همگن حاصل با روش غوطه‌وری در لایه‌های مختلف فیلم‌های کامپوزیتی تهیه شود. PMoA در این نوع فیلم‌ها از ویژگی‌های فوتوکرومیک [۷] و احیاکنندگی [۸] برخوردار است. اخیراً وانگ و همکاران، گزارش کرده‌اند که فیلم‌های شفاف و انعطاف‌پذیر آگارز جفت‌شده با $[Eu(SiW_{10}MoO_{39})2]^{13-}$ با استفاده از روش ترکیب فیزیکی ساخته شده‌اند [۹]. می‌توان الیاف POM/پلیمر را در مقیاس کمتر از میکرومتر یا نانومتر با استفاده از محلول همگن حاوی POM و پلیمرهای محلول در آب با استفاده از روش الکترو ریسندگی تهیه کرد. الیاف لومینسانس متشکل از PVA و Eu^{3+} دارای POM با موفقیت با استفاده از این روش تولید می‌شوند که ممکن است در دستگاه‌های نمایش نوری کاربرد داشته باشند [۱۰]. همچنین به‌دلیل اسیدیته قوی POMها، معمولاً پیوند هیدروژنی اضافی یا فعل‌وانفعالات الکترواستاتیکی بین POMها و بسترهای پلیمری وجود دارد و این برهم‌کنش‌ها نقش مهمی در تثبیت چندسازه‌ها ایجاد می‌کنند. اصلاح با سطح‌فعال‌ها روشی موثر برای بهبود خواص سطحی POMها است [۱۱]. POMها را می‌توان با سطح‌فعال‌های کاتیونی که دارای زنجیرهای آلکیل بلند هستند از طریق فعل‌وانفعالات الکترواستاتیکی جایگزین کرد. کمپلکس‌های POM محصورشده با سطح‌فعال (SEP) که دارای پوسته‌های آب‌گریز هستند می‌توانند به‌طور مساوی در حلال‌های آلی پراکنده شوند [۱۲]. کمپلکس‌های SEP را می‌توان مستقیماً در محلول کلروفرم پلی‌استایرن (PS) مخلوط کرد. روش دیگر برای ساختن چندسازه‌های POM/پلیمر، پلیمری‌شدن درجا است [۱۳]. POM می‌تواند به‌طور یکنواخت در مونومرهای قطبی پراکنده شود و پس از پلیمری‌شدن‌های درجا، چندسازه‌های POM/پلیمر تولید شوند. POMها به‌عنوان خوشه‌های معدنی، در مونومرهای غیر قطبی محلول نیستند و روش پلیمری‌شدن درجا در این موارد کاربرد ندارد. در یکی از این کاربردها پس از کپسوله کردن $[EuW_{10}O_{36}]^{9-}$ توسط N-N، دی اکتا دسیل دی‌متیل آمونیوم، SEPهای فتولومینسانس بسیار موثری تولید می‌شوند که پوسته‌های آب‌گریز با زنجیرهای آلکیل دارند. این SEPها در مونومرهای متیل‌متاکریلات محلول هستند و پس از پلیمری‌شدن رادیکالی درجا می‌توان چندسازه‌های POM/PMMA درخشان به‌دست آورد [۱۴]. ترکیب فیزیکی روش مناسبی برای ساخت چندسازه‌های POM/پلیمر است. با این حال به‌دلیل عدم تثبیت بین POMها و بسترهای پلیمری، پایداری چندسازه‌ها کم است. اغلب بین POMها و بسترهای پلیمری جداسازی فاز رخ می‌دهد که تأثیر جدی بر عملکرد دارد و کاربردهای چندسازه‌ها را محدود می‌کند.



شکل ۲ چهار روش اصلی برای ساخت چندسازه‌های POM/پلیمر (LBL، لایه‌به‌لایه).

۲–۲ فعل‌وانفعالات الکترواستاتیکی

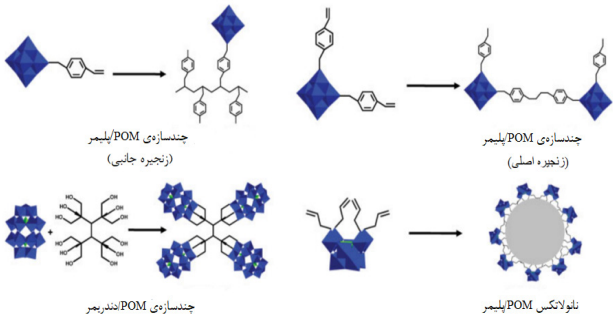
برای غلبه بر محدودیت‌های بیان‌شده و اطمینان از پایداری مواد POM/پلیمر، POMها از طریق فعل‌وانفعالات الکترواستاتیکی

به بسترهای پلیمری متصل می‌شوند. به‌عنوان مثال برخی از پلی‌الکترولیت‌های دارای بار مثبت در آب محلول هستند و می‌توانند از طریق تبادل یون با POMها کمپلکس‌های ابر مولکولی تشکیل دهند. POMها با پلی‌اتیلن‌ایمین از طریق فعل‌وانفعالات الکترواستاتیکی ترکیب می‌شوند و حوزه‌های آب‌گریز فراهم شده توسط پلی‌الکترولیت‌ها باعث افزایش سازگاری بین بستر آلی و مرکز کاتالیزوری POM می‌شوند. بنابراین فعالیت کاتالیزورها به‌طور موثر ارتقا می‌یابد. POMها را به‌عنوان نوعی خوشه آنیونی می‌توان با استفاده از فن لایه‌به‌لایه (LBL) با پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی ترکیب کرد [۱۵]. قرار گیری لایه‌به‌لایه‌ی POMها و پلی‌الکترولیت‌ها علاوه بر سطوح مسطح روی سطح قالب‌های کروی نیز تحقق یافته است. بنابراین ریزکپسول‌هایی با پوسته‌های ترکیبی حاوی POM و پلیمرها را می‌توان پس از حذف الگوها به دست آورد. انواع مختلفی از POMهایی که دارای ویژگی‌های منحصربه‌فرد هستند را می‌توان به ریزکپسول‌ها وارد کرد. ریزکپسول‌های حاصل، با خواص لومینسانس یا کاهنده می‌توانند در زمینه‌های پزشکی و زیستی کارایی داشته باشند.

۲-۳ پیوند کووالانسی

اگرچه چندسازه‌های POM/پلیمر نسبتاً پایداری از طریق فعل‌وانفعالات الکترواستاتیکی به‌دست می‌آیند، اما این روش فقط برای بسترهای پلی‌الکترولیت کاربرد دارد. این روش برای پلیمرهای بدون بار اما دارای خواص منحصربه‌فرد نوری و رسانایی کاربرد ندارد. پیوند کووالانسی روشی مهم برای ساخت چندسازه‌های POM/پلیمر است. چندسازه‌های حاصل از این روش، استحکام و پایداری نسبتاً بالایی دارند که برای کاربردهای عملی مناسب است. چندین نوع POM را می‌توان با مولکول‌های آلی به‌صورت کووالانسی اصلاح کرد و همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، مشتقات مربوط دارای گروه‌های عاملی اشباع‌نشده هستند. از آن‌جا که گروه‌های عاملی قابل تنظیم هستند، مشتقات POM را می‌توان درون بسترهای مختلف پلیمری از طریق کوپلیمری‌شدن با مونومرهای مختلف به‌صورت کووالانسی متصل کرد.

ماتا و همکاران، واکنش ایمیدی‌شدن موفق بین اکسیژن پایانی $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ لیندکوئیست و $Ph_3P{=}NC_6H_4CH{=}CH_2$ را گزارش کرده‌اند [۱۶]. پیوند دوگانه اشباع‌نشده موجود در کمپلکس استایریل‌ایمیدوهگزامولیبدات، باعث می‌شود تا مشتق POM به‌عنوان زنجیره در کامپوزیت PS از طریق کوپلیمری‌شدن معمولی ناشی از رادیکال‌های آزاد قرار گیرد. در این روش



شکل ۳ چهار روش اصلی معمولی برای ساخت چندسازه‌های POM/پلیمر با پیوندهای کووالانسی.

پایداری چندسازه‌ها به‌دلیل برقراری پیوند کووالانسی بهبود می‌یابد. علاوه بر این، به‌دلیل انتقال بار از طریق پیوند بین POMها و زنجیره‌های پلیمری مزدوج می‌توان با تنظیم ترکیبات شیمیایی زنجیره‌های جانبی متصل به POM، فتولومینسانس پلیمر را تنظیم کرد. چندسازه‌های POM/پلیمر رفتار فتوولتائیک عالی از خود نشان می‌دهند که باعث می‌شود این فیلم‌ها قابلیت استفاده در الکترونیک مولکولی و فوتونیک را داشته باشند. POMها را می‌توان از طریق پیوند کووالانسی نیز وارد نانوذرات پلیمری کرد. مایر و همکاران، مرکاپتوسیلوکسان‌ها را بر روی سطح یکنواخت $[P_2W_{17}O_6]^{10-}$ نوع داوسون، پیوند زده‌اند و مشتقات POMهایی را به‌دست آورده‌اند، که دارای گروه‌های تیول به‌عنوان زنجیره جانبی هستند [۱۷]. اگرچه ساخت چندسازه‌های POM/پلیمر از طریق پیوند کووالانسی موفقیت‌آمیز بوده است، اما این روش دارای محدودیت‌های ذاتی است. مشتقات POM دارای قابلیت پلیمری‌شدن که در این روش استفاده شده‌اند، همه از اصلاح POMها نشئت گرفته‌اند. اما POMهایی که می‌توانند بیشتر اصلاح شوند (معمولاً هگزامولیبدات‌ها)، تنها بخش کوچکی از خانواده POM ها هستند. این روش برای اکثر POMهای متداول، به‌ویژه برای آن‌هایی که خواص منحصربه‌فرد دارند اما اصلاح نشده‌اند قابل استفاده نیست. بنابراین روش کلی برای ساخت چندسازه‌های معمولی مبتنی بر POM هنوز مورد نیاز است.

۲-۴ اصلاحات ابر مولکولی و پلیمری‌شدن درجا

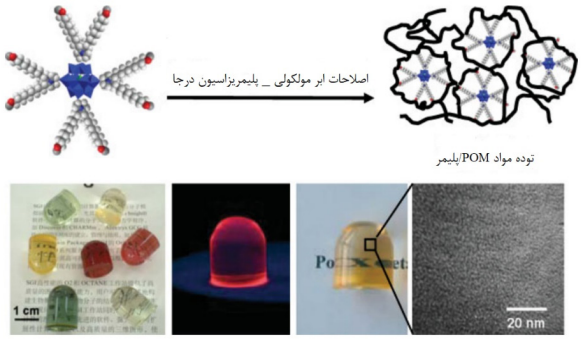
برای دستیابی به چندسازه‌های پایدار حاوی POMهای متداول، روش ساختی عمومی توسعه یافته است که در آن اصلاحات ابر مولکولی با کوپلیمری‌شدن درجا ترکیب می‌شود. از طریق محصور کردن POM با سطح‌فعال‌های کاتیونی که گروه‌های غیر

اشباع دارند، می‌توان SEPهایی که دارای قابلیت پلیمری‌شدن هستند را به‌راحتی به دست آورد. این SEPها در مونومرهای آب‌گریز محلول هستند. شیوه تهیه به این صورت است که ابتدا، کوپلیمری‌شدن درجا صورت گرفته، سپس، خوشه‌های SEP به‌صورت کووالانسی به ماتریس پلیمری متصل می‌شوند. به‌عنوان مثال، همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، چندسازه‌ی POM ($[EuW10O_{36}]^{9-}$)/PMMA با شفافیت و درخشندگی بالا، با استفاده از این روش می‌توانند با موفقیت ساخته شوند [۱۴]. توزیع یکنواخت SEP در ماتریس‌های پلیمری و پیوندهای کووالانسی قوی، موجب می‌شود چندسازه‌ی حاصل شفافیت و پایداری نسبتاً بالایی را به مدت حداقل سه سال از خود نشان دهد. خواص فوتوفیزیکی POM در چندسازه نیز به‌طور کامل مورد بررسی قرار گرفته است و می‌توان نتیجه گرفت که POMها بازده کوانتومی نسبتاً بالایی را در ماتریس PMMA نشان می‌دهند که مشابه بازده در حالت جامد اولیه خود است. POMهای معدنی باعث پردازش عالی ماتریس PMMA نمی‌شوند. دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) در چندسازه‌های POM/PMMA شبیه به PMMA خالص است؛ حتی زمانی که محتوای SEPها به ۱۰ درصد وزنی برسد. این امر باعث می‌شود چندسازه‌ها به آسانی ماشین‌کاری شده، برای نیازهای مختلف شکل بگیرند. SEPهای دارای قابلیت پلیمری‌شدن بر اساس فعل‌وانفعالات الکترواستاتیکی ساخته می‌شوند. بنابراین می‌توان با استفاده از این مسیر POMهایی با عملکردهای مختلف را درون ماتریس‌های پلیمری قرار داد. SEPهای دارای قابلیت پلیمری‌شدن با رنگ‌های متنوع، به‌عنوان رنگدانه، برای ساختن چندسازه‌های POM/پلیمر پایدار، شفاف و رنگی با موفقیت استفاده می‌شوند (شکل ۴). این مواد ممکن است کاربردهای بالقوه‌ای در دستگاه‌های نوری و در محیط‌های مختلف داشته باشند [۱۸].

رنگدانه‌های دارای قابلیت پلیمری‌شدن در اندازه نانومتری مبتنی بر SEPها، مزایایی را در مقایسه با رنگدانه‌های سنتی ارائه می‌دهند. آن‌ها به «هیبرید مولکولی» واقعی با پیوند کووالانسی قوی دست می‌یابند که به‌طور موثر از جداسازی فازی که در چندسازه‌های آلی/معدنی معمول اتفاق می‌افتد جلوگیری می‌کند. به‌دلیل اندازه نانومتری SEPها، پراکندگی نوری ایجاد نمی‌شود و چندسازه‌ها در ناحیه مرئی کاملاً شفاف هستند.

۳ ادغام POMها در پلیمرهای معدنی

سرامیک‌ها و شیشه‌های سیلیس معدنی، شفافیت بالا و ساختارهای متخلخل دارند که برای نمایش خواص لومینسانس



شکل۴ روش‌های جدید ترکیبی از اصلاحات ابر مولکولی و پلیمری‌شدن درجا برای ساخت توده مواد POM/پلیمر آلی [۱۴و۱۸].

و کاتالیزوری POMها مطلوب بوده، به‌عنوان ماتریس برای مواد مبتنی بر POM گزینه‌های مناسبی هستند. روش ملایم و مناسب برای سنتز چنین موادی، پلیمری‌شدن به روش سل–ژل با استفاده از تترا‌آلکیل ارتوسیلیکات (عمدتاً تترااتیل‌ارتوسیلیکات، TEOS) است. از طریق ترکیب مناسب POMها در ماتریس‌های سیلیسی چندسازه‌هایی حاصل می‌شود که دارای ویژگی‌های منحصربه‌فرد POMها و قابلیت پردازش مواد سل–ژل هستند و می‌توانند کاربردهای گسترده‌ای در ابزار نوری، برقی و کاتالیز داشته باشند.

۳–۱ ترکیب فیزیکی

POMها را می‌توان مستقیماً از طریق روش اشباع‌سازی با رطوبت به ماتریس‌های سیلیس متخلخل وارد کرد [۱۹]. در روش معمولی، POMها به تعلیقی (Suspension) سیلیس متخلخل اضافه می‌شوند. مخلوط‌ها در دمای نسبتاً بالا برای مدت معینی هم زده می‌شوند و سپس حلال‌ها تبخیر می‌شوند. POMها از نظر فیزیکی درون منافذ ماتریس سیلیس جذب می‌شوند و چندسازه‌های POM/سیلیس به‌دست می‌آیند. فعالیت کاتالیزوری اکسیدکنندگی عالی POMها در چندسازه‌ها که در اکسایش الکل‌ها [۲۰] و آلدهیدها [۲۱] و آلکن‌ها [۲۲] به خوبی عمل می‌کنند، حفظ می‌شود. در روشی دیگر، POMها از نظر فیزیکی با پیش‌سازهای سل–ژل مانند TEOS ترکیب می‌شوند، و پس از پلیمری‌شدن سل–ژل، POMها در چندسازه‌های به‌دست آمده قرار داده می‌شوند [۲۳]. حلالیت POMهای متداول معمولاً در الکل‌ها که به‌عنوان حلال فرایند سل–ژل استفاده می‌شوند، بسیار کم است. گرین و همکاران، برای غلبه بر این نقص، از اسیدهای آمینه برای اصلاح $[EuW_{10}O_{36}]^{9-}$ استفاده کردند. مشاهده شد که کمپلکس به‌دست آمده به‌خوبی در الکل حل می‌شود [۲۴]. به نظر می‌رسد که کمپلکس‌های POM به‌دلیل

عدم تثبیت، مقداری در کره‌های سیلیسی تجمع می‌یابند. ترکیب POM/سیلیس می‌تواند کاربردهای بالقوه‌ای در برچسب‌گذاری زیست‌شناسی و انتشار کنترل‌شده دارو داشته باشد.

۳-۲ فعل‌وانفعالات الکترواستاتیکی

چندسازه‌های POM/سیلیس از طریق برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی با استفاده از آمینوآلکیل سیلوکسان‌ها نیز می‌توانند ساخته شوند. به‌عنوان مثال از طریق اصلاح با آمینوپروپیل‌سیلوکسان‌ها (APS)، ماتریس‌های سیلیس حاوی گروه‌های آمین و آمونیوم به‌دست می‌آیند. سپس POMها توسط این گروه‌ها از طریق فعل‌وانفعالات الکترواستاتیکی، جذب و ثابت می‌شوند. از آن‌جا که فرایند ساخت بر اساس فعل‌وانفعالات الکترواستاتیکی انجام می‌شود در اکثر POMهای متداول قابل استفاده است و چندسازه‌های دارای ویژگی‌های الکتروشیمیایی [۲۵]، فتولومینسانس [۲۶] و کاتالیزوری [۲۷] خاص می‌توانند با استفاده از این روش به راحتی ساخته شوند. این روش، همچنین برای ساخت نانوذرات هیبریدی POM/سیلیس کاربرد دارد. فعل‌وانفعالات الکترواستاتیکی بین گروه‌های آمینی و POMها در شرایط عادی پایدار است و نانوذرات POM/سیلیس فعالیت کاتالیزوری نسبتاً بالایی در اکسایش هیدروکربن‌ها به الکل‌ها یا کتون‌های مربوط نشان می‌دهند.

۳-۳ پیوند کووالانسی

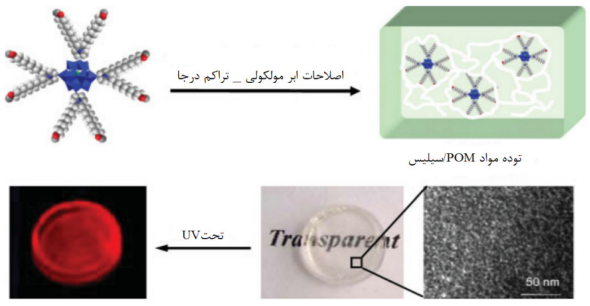
مشتقات POM در سامانه‌های پلیمری آلی از طریق پیوند کووالانسی به ماتریس‌های سیلیسی وارد شده‌اند [۲۸]. برخی از انواع POMها یا مولیبدات‌ها موجب می‌شوند تا سیلوکسان‌های آلی با اتم‌های اکسیژن سطح پیوند کووالانسی برقرار کنند. مشتقات POM که حاوی گروه‌های سیلوکسان هستند را می‌توان از طریق چگالش با پیش‌سازه‌های سل-ژل، به‌صورت متقابل روی ماتریس سیلیس متصل کرد.

روش پیوند کووالانسی به‌دلیل پایداری بالایی که چندسازه‌های ساخته‌شده با این روش نشان داده‌اند، برتری دارد. نشان داده شده است که شستشو با حلال، تنها مقدار کمی از POMها را در شرایط سخت از چندسازه‌ها جدا می‌کند. بنابراین پایداری قابل‌توجهی برای مواد ایجاد می‌شود. با این حال این روش ایرادی اساسی دارد. مقادیر و انواع POMهایی که می‌توان آن‌ها را اصلاح کرد و در ماتریس‌های سیلیسی قرار داد، بسیار محدود است. این روش برای اکثر POMهای رایج با خواص منحصربه‌فرد اما بدون محل واکنش خالی معتبر نیست.

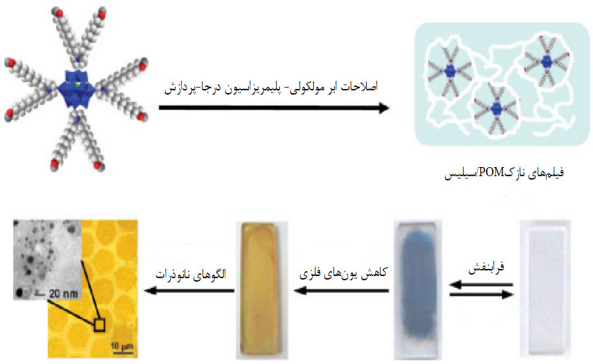
۳-۴ اصلاحات ابر مولکولی و تراکم درجا

برای ساخت چندسازه‌های بدون شکل POM/سیلیس با عملکردهای مختلف، رویکردی جدید با ادغام اصلاحات ابرمولکولی در POMها و تراکم درجای سل-ژل ایجاد شده است. پس از محصور کردن POM دارای Eu^{3+} ($[EuW_{10}O_{36}]^{9-}$) با دی (۱۱- هیدروکسی آندسیل) دی‌متیل‌آمونیوم برماید، SEP درخشانی با گروه‌های هیدروکسیل به‌دست می‌آید. این SEP ها در سامانه حلال که مخلوطی از اتانول و آب یون‌زدوده است محلول هستند. پس از تراکم درجای سل-ژل با TEOS اولیه، SEPها به‌صورت کووالانسی در ماتریس سیلیس قرار می‌گیرند. این چندسازه‌های POM/سیلیس بسیار شفاف و درخشان را می‌توان همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است به آسانی تهیه کرد [۲۹]. SEPها در ماتریس سیلیس حتی زمانی که مقدار وزن به ۵۰٪ برسد، تقریباً یکپارچه هستند. فتولومینسانس قوی Eu^{3+} موجود در POMها در چندسازه‌ها به‌خوبی حفظ می‌شود، همچنین توسط زنجیره‌های آب‌گریز آلکیل سطح‌فعال‌هایی که اطراف POMها وجود دارند نیز از خوردگی اسید یا باز محافظت می‌شوند. خواص فتوفیزیکی چندسازه‌ها به‌طور منظم با محتوای SEPها تغییر می‌کند و بازده کوانتومی چندسازه‌ها بیشتر از ۵۲٪ است که همان مقدار بازده کوانتومی برای POMهای خالص است.

از آن‌جا که روش ساخت بیان‌شده برای تهیه POMهای رایج و سطح‌فعال‌های کاتیونی است، به‌راحتی می‌توان عملکرد چندسازه‌های POM/سیلیس را تغییر داد. $[EuP_5W_{30}O_{110}]^{12-}$، با خاصیت فتوکرومیک و کاهندگی قوی به فیلم نازک سیلیکاژل شفاف حاوی سطح‌فعال‌های آمونیوم که اتم‌های هیدروژن فعال را به‌عنوان پل حمل می‌کنند وارد شده است (شکل۶) [۳۰]. سطح‌فعال‌ها می‌توانند یک پروتون در اختیار POMها



شکل ۵ روش‌های جدیدی که اصلاحات ابر مولکولی و تراکم درجا را برای ساخت توده‌ی مواد POM/سیلیس ترکیب می‌کند [۲۹].



شکل ۶ روش‌های جدید ساخت فیلم‌های POM/سیلیس [۳۰].

قرار دهند که موجب می‌شود انتقال بین حالت اولیه و کاهش یافته‌ی POMها، برگشت‌پذیر باشد. این موضوع، منجر به ایجاد فیلم هیبریدی پایدار POM/سیلیس با خواص فوتوکرومیک برگشت‌پذیر می‌شود. POMهای کاهش‌یافته می‌توانند یون‌های فلزی را درجا به نانوذرات کاهش دهند. فرآیند کاهش، قابل کنترل است و اندازه و محل نانوذرات فلزی را می‌توان تا حدی تنظیم کرد. فیلم‌های هیبریدی حاوی POM و نانوذرات فلزی می‌توانند به‌عنوان پوشش‌های ضدباکتریایی یا کاتالیزورهای چندمنظوره کاربرد داشته باشند.

محیط‌های نانوآب‌گریز طراحی‌شده پیرامون POMها برای بهبود سازگاری بین POMها و مولکول‌های آلی کوچک مهم هستند. در حضور مولکول‌های آلی کوچک عملکرد کاتالیزوری POMها بسیار افزایش می‌یابد. مشخص شده است که چندسازه‌های POM/سیلیسی که با استفاده از این روش به‌دست آمده‌اند در کاتالیز واکنش‌های اکسایش سولفید در حلال‌های قطبی به خوبی عمل می‌کنند. علت، هم‌افزایی ابر مولکولی در طول واکنش است. از یک‌سو، سولفیدهای بستر، دارای قطبیت ضعیفی هستند و وقتی در حلال قطبی (به‌عنوان مثال استونیتریل) حل می‌شوند، به‌دلیل برهم‌کنش‌های آب‌گریز، تمایل به جذب در محیط‌های نانو آب‌گریز زنجیره‌های آلکیل سطح‌فعال در کنار POMها دارند. از سوی دیگر، محصولات اکسایش سولفون با قطبیت بسیار بالاتری نسبت به سولفیدها به‌راحتی از مناطق آب‌گریز مواد هیبریدی آزاد شده، به سمت توده حلال حرکت می‌کنند. به نظر می‌رسد که چندسازه‌ها، در سامانه زیستی نقش آنزیم را دارند که فعالیت کاتالیزور را به حداکثر می‌رساند. علاوه بر این می‌توان SEPها را با استفاده از همان روش در نواحی زیرمیکرومتر یا نانومتر سیلیکا ترکیب کرد. این مواد می‌توانند به‌عنوان عوامل برچسب زنی زیستی یا نانوراکتورها مورد استفاده قرار گیرند. ترکیبی از اصلاحات ابر مولکولی و تراکم درجا، روشی راحت و کلی برای ساخت چندسازه‌های POM/سیلیس با عملکردهای مختلف از طریق تنظیم و ادغام ویژگی‌های منحصربه‌فرد POMها و سورفکتانت‌ها فراهم می‌کند.

۴ جدیدترین پیشرفت‌های صورت‌گرفته در زمینه ساخت چندسازه پلی‌اکسومتالات/پلیمر

گوریپارتی و همکاران، چندسازه‌های مبتنی بر POM با درصد وزنی‌های مختلفی از نانولوله‌های کربنی (CNTs) سیلان‌دار شده و پلی‌تترافلوئورواتیلن (PTFE) را با هدف بهبود کارایی پلیمر ساخته‌شده توسعه دادند. در میان چندسازه‌های با درصد وزنی متفاوت از نانولوله‌های کربنی سیلان‌دارشده، چندسازه دارای ۱ درصد وزنی از نانولوله‌های کربنی، حداکثر بهبود استحکام و مقاومت در برابر سایش را در مقایسه با POM تنها نشان داد [۳].

کاغذ یکی از مهم‌ترین محصولاتی است که تا به حال در تاریخ بشر اختراع و باعث ارتقای ارتباطات روزانه و ذخیره‌سازی اطلاعات شده است. کاغذ قابل بازنویسی (RP) که می‌تواند به‌طور مکرر مورد استفاده قرار گیرد، برای حفظ محیط‌زیست و کاهش هزینه چاپ مفید است. لی و همکاران، روشی آسان برای آماده‌سازی چندسازه‌های پلی‌وینیل‌پیرولیدون/هگزاتنگستیک اسید (PVP/HTA) و ساخت کاغذهای قابل بازنویسی (RP) مبتنی بر چندسازه را شرح داده‌اند که بر روی آن تصاویر با وضوح بالا می‌توانند چاپ شوند و چندین بار مورد استفاده قرار گیرند. از مزایای کاغذ قابل بازنویسی می‌توان به ساخت آسان، سادگی، کم‌هزینه بودن و دوست‌دار محیط‌زیست بودن اشاره کرد. چندسازه‌های POM/پلیمر می‌توانند برای ساخت کاغذ قابل بازنویسی ایده‌آل باشند. تهیه کاغذ قابل بازنویسی مبتنی بر POM/پلیمر را می‌توان به سایر خوشه‌های POM و پلیمرهای با عملکردهای مختلف گسترش داد [۱۷]. آرون و همکاران، سنتز نانو چندسازه‌ی CS-EuSi-POM را گزارش کردند که در آن، ابتدا یوروپیوم جایگزین‌شده POM $K_4H[Eu(\alpha\text{-}Si\text{-}W_{11}O_{39})\text{-}(H_2O)_2].17H_2O$ (Eu-Si-POM) سنتز شد. سپس Eu-Si-POM بیشتر از طریق فن ژل‌سازی یونی توسط پلیمر زیست‌سازگار مانند کیتوزان (CS)، محصور شد [۲۷]. چای و همکاران از برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین POM آنیونی و زنجیره‌های پلیمری کاتیونی نانوذراتی را سنتز کردند. نانوچندسازه‌های حاصل، ایده جدیدی برای طراحی پلیمرهای عامل‌دار با خواص نوری و الکتریکی جدید بهبودیافته را ارائه می‌دهند. این ذرات چندمقیاسی هستند و می‌توانند برای دارو رسانی استفاده شوند [۲۹]. چندسازه‌های آلی–معدنی، دارای عملکردهای چندگانه با خواص قابل توجه هستند. ترکیب این اجزا، اختلاطی فیزیکی نیست، بلکه ترکیبی

از هر دو قسمت است که منجر به تشکیل ماده جدید با خواص جدید می‌شود. این مواد ممکن است کاربرد قابل‌توجهی در فناوری زیست‌پزشکی به‌ویژه در فرایند دارورسانی پیدا کنند. چندسازه‌های مبتنی بر پلیمر (Polymer Hybrids)، از ترکیب سیلیس، چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs)، پلی‌اکسومتالات‌ها و غیره به‌دست می‌آیند و به روش‌های مختلفی قابل سنتز هستند [۱۹].

یین و همکاران، مجموعه‌ای از غشاهای کم‌سولفونه پلی(آریل‌اترکتون‌سولفون) (SPAEKS) ترکیب‌شده توسط $[(Bi_6O_5(OH)_3]_2(NO_3)_{10}6H_2O$ $(H_6Bi_{12}O_{16})$ را با موفقیت ساخته‌اند. نتایج به‌دست‌آمده ثابت کرد که پلی‌اکسومتالات‌ها می‌توانند تا حدودی جایگزین گروه‌های سولفونات در SPAEKS شوند و نقایص سولفوناسیون بالا را برطرف کنند و سهم قابل‌توجهی در کاربرد عملی داشته باشند [۳۰].

۵ نتیجه‌گیری و آینده‌نگری

گزیده‌ای از نتایج تحقیقات اخیر در زمینه تهیه و خواص چندسازه‌های POM/پلیمر شرح داده شده، مورد بحث قرار گرفت. توسعه روش‌های جدید برای ساخت چندسازه‌های POM/پلیمر مورد توجه قرار گرفته است. بارگذاری POMها در ماتریس‌های پلیمری مناسب، مشکل پردازش ضعیف POMها را برطرف می‌کند. چندسازه‌های حاصل به‌طور هم‌زمان عملکردهای منحصربه‌فرد POMها و قابلیت پردازش آسان ماتریس‌های پلیمری را دارند. این مواد می‌توانند کاربردهای بالقوه‌ای در ابزارنوری، الکترونیک، زیست‌شناسی و کاتالیز پیدا کنند. روش‌های سنتی مبتنی بر ترکیب فیزیکی، فعل‌وانفعالات الکترواستاتیکی و پیوند کووالانسی مزایای خاص خود را در دستیابی به چندسازه‌های POM/پلیمر دارند. با این حال، پایداری مواد حاصل و عمومی بودن روش هنوز نیاز به بهبود دارد. از طرف دیگر، روش ترکیب اصلاحات ابرمولکولی و پلیمری‌شدن‌های درجا طبق روشی عمومی باعث ایجاد چندسازه‌های POM/پلیمر پایدار با عملکردهای مختلف می‌شود. هدف نهایی این زمینه، دستیابی به پایداری بالا، استحکام و عملکردهای یکپارچه چندسازه‌های POM/پلیمر است که می‌تواند در کاربردهای عملی واقعی مانند کاتالیزورهای صنعتی، نمایشگرها و دستگاه‌های حافظه استفاده شود.

مراجع

1. Paul D.R., & Robeson L.M., Polymer Nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, 49, 3187-3204, **2008**.
2. Yang L., Lei J., Fan J. M., Yuan R. M., Zheng M. S., Chen J.J., & Dong Q. F., The Intrinsic Charge Carrier Behaviors and Applications of Polyoxometalate Clusters Based Materials, *Advanced Materials*, 33, 2005019, **2021**.
3. Goriparthi, B.K., Naga Eswar Naveen P., & Ravi Sankar H., Performance Evaluation of Composite Gears Composed of POM, CNTs, and PTFE, *Polymer Composites*, 42, 1123-1134, **2021**.
4. Pope M.T., & Müller A, Introduction to Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-assembly to Applications, in Polyoxometalate Chemistry from Topology via Self-Assembly to Applications, Springer, Dordrecht, **2001**.
5. Kumari R., Narvi S.S., & Dutta P.K., Design of Polymer Based Inorganic-organic Hybrid Materials for Drug Delivery Application, *Journal of the Indian Chemical Society*, 97(12 A), 2609-2622, **2020**.
6. Yang L., Lei J., Fan J.M., Yuan R.M., Zheng M.S., Chen J.J., & Dong Q.F, The Intrinsic Charge Carrier Behaviors and Applications of Polyoxometalate Clusters Based Materials, *Advanced Materials*, 33, 2005019, **2021**.
7. Chen J., Ai L.M., Feng W., Liu Y., & Cai W.M, Preparation and Photochromism of Nanocomposite Thin Film Based on Polyoxometalate and Polyethyleneglycol, *Materials Letters*, 61, 5247-5249, **2007**.
8. Shanmugam S., Viswanathan B., & Varadarajan T.K, Photochemically Reduced Polyoxometalate Assisted Generation of Silver and Gold Nanoparticles in Composite Films: A Single Step Route, *Nanoscale Research Letters*, 2, 175-183, **2007**.
9. Wang Z., Ma Y., Zhang R., Peng A., Liao Q., Cao Z., & Yao J, Reversible Luminescent Switching in a $[Eu(SiW_{10}MoO_{39})_2]^{13-}$ Agarose Composite Film by Photosensitive Intramolecular Energy Transfer, *Advanced Materials*, 21, 1737-1741, **2009**.
10. Yin R., Guan X.H., Gong J., & Qu L.Y, Evaluation of Swelling Capacity of Poly (Vinyl Alcohol) Fibrous Mats Dealt with Polyoxometalate Containing Vanadium, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 1677-1682, **2007**.
11. Jing B., Xu D., Wang X., & Zhu Y., Multiresponsive, Critical Gel Behaviors of Polyzwitterion–polyoxometalate Coacervate Complexes, *Macromolecules*, 51, 9405-9411, **2018**.
12. Li H., Sun H., Qi W., Xu M., & Wu L., Onionlike Hybrid Assemblies Based on Surfactant-encapsulated Polyoxometalates, *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 1300-1303, **2007**.
13. Lan Y., Wang E., Song Y., Song Y., Kang Z., Xu L., & Li Z., An Effective Layer-by-layer Adsorption and Polymerization Method to the Fabrication of Polyoxometalate-polypyrrole Nanoparticle Ultrathin Films, *Polymer*, 47, 1480-1485, **2006**.
14. Li H., Qi W., Li W., Sun H., Bu W.E.I.F.E.N.G., & Wu L. I.X.I.N., A highly Transparent and Luminescent Hybrid Based on the Copolymerization of Surfactant-encapsulated Polyoxometalate and Methyl Methacrylate, *Advanced Materials*, 17, 2688-2692, **2005**.
15. Wang B., Vyas R. N., & Shaik S., Preparation Parameter Development for Layer-by-layer Assembly of Keggin-type Polyoxometalates, *Langmuir*, 23, 11120-11126, **2007**.
16. Moore A.R., Kwen H., Beatty A.M., & Maatta E.A, Organoimido-polyoxometalates as Polymer, *Chemical Communications*, 1793-1794, **2000**.
17. Li D., Wei J., Dong S., Li H., Xia Y., Jiao X., & Chen D., Novel PVP/HTA Hybrids for Multifunctional Rewritable Paper, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, 1701-1706, **2018**.
18. Li H., Qi W., Sun H., Li P., Yang Y., & Wu L, A Novel Polymerizable Pigment Based on Surfactant-encapsulated Polyoxometalates and Their Application in Polymer Coloration, *Dyes and Pigments*, 79, 105-110, **2008**.
19. Kumari R., Narvi S.S., & Dutta P.K. Design of Polymer Based Inorganic-organic Hybrid Materials for Drug Delivery Application, *Journal of the Indian Chemical Society*, 97(12 A), 2609-2622, **2020**.
20. Maldotti A., Molinari A., Varani G., Lenarda M., Storaro L., Bigi F., & Sartori G, Immobilization of $(n\text{-}Bu_4N)_4W_{10}O_{32}$ on Mesoporous MCM-41 and Amorphous Silicas for Photocatalytic Oxidation of Cycloalkanes with Molecular Oxygen, *Journal of Catalysis*, 209, 210-216, **2002**.
21. Yang L., Lei J., Fan J.M., Yuan R.M., Zheng M.S., Chen J.J., & Dong Q.F., The Intrinsic Charge Carrier Behaviors and Applications of Polyoxometalate Clusters Based Materials, *Advanced Materials*, 33, 2005019, **2021**.
22. Yan J., Zheng X., Yao J., Xu P., Miao Z., Li J., & Yan Y., Metallopolymers from Organically Modified Polyoxometalates (MOMPs): A Review, *Journal of Organometallic Chemistry*, 884, 1-16, **2019**.
23. Xu B., Xu L., Gao G., Li Z., Liu Y., Guo W., & Jia L, Polyoxometalate-based Gasochromic Silica, *New Journal of*

Chemistry, 32, 1008-1013, **2008**.

24. Green M., Harries J., Wakefield G., & Taylor R, The Synthesis of Silica Nanospheres Doped with Polyoxometalates, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 12812-12813, **2005**.

25. Hamidi H., Shams E., Yadollahi B., & Esfahani F. K, Fabrication of Bulk-modified Carbon Paste Electrode Containing α-$PW_{12}O_40_3$−polyanion Supported on Modified Silica Gel: Preparation, Electrochemistry and Electrocatalysis, *Talanta*, 74, 909-914, **2008**.

26. Zhang X., Zhang C., Guo H., Huang W., Polenova T., Francesconi L.C., & Akins D.L, Optical Spectra of A Novel Polyoxometalate Occluded Within Modified MCM-41, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 19156-19160, **2005**.

27. Arun S., Bhartiya P., Naz A., Rai S., Narvi S.S., & Dutta P. K., Fabrication and Characterization of Polyoxometalate Based Nano-hybrids: Evaluation of Their Role in Biological Activity, *Journal of Polymer Materials*, 35, **2018**.

28. Zhang R., & Yang C,A novel Polyoxometalate-functionalized Mesoporous Hybrid Silica: Synthesis and Characterization, *Journal of Materials Chemistry*, 18, 2691-2703, **2008**.

29. Chai S., Cao X., Xu F., Zhai L., Qian H.J., Chen Q., & Li H. Multiscale Self-assembly of Mobile-ligand Molecular Nanoparticles for Hierarchical Nanocomposites, *ACS Nano*, 13, 7135-7145, **2019**.

30. Yin Y.Z., Zhang Z.G., He W.W., Xu J.M., Jiang F.Y., Han X., & Ma S. Precise Modification of Poly (Aryl Ether Ketone sulfone) Proton Exchange Membranes with Positively Charged Bismuth Oxide Clusters for High Proton Conduction Performance, *Sustainable Materials*, **2022**.