

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِيْمِ

مفاهیم اولیه فناوری نانو

و کاربردهای آن در شیمی

تدوین و گردآوری: سعید ساعدی

با همکاری:
سمیرا امینی، علی انصاری
محمد امین کاتب صاب

ویراستار علمی:
فهیمه حوری آباد صبور
عضو هیات علمی دانشگاه محقق اردبیلی

سعیدی، سعید -	سال انتشار: ۱۳۶۶	سرشناسه: عنوان و نام پدیدآور
مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در شیمی / تدوین و گردآوری سعید ساعدي، با همکاری سميراء اميني، على انصاري، محمدامين کاتب صابر؛ ویراستار علمي فهيمه حوري آباد صبور.		
تهران ديدار پارسيان، ۱۳۹۸	مشخصات نشر:	مشخصات نشر:
۲۷۲ ص.	مشخصات ظاهري:	مشخصات ظاهري:
۹۷۸-۶۰۰-۵۵۹۲۶۴-۱	شابك:	شابك:
فیبا	وضعيت فهرست نویسی:	وضعيت فهرست نویسی:
ناتوشیمی	موضوع:	موضوع:
Nanochemistry	موضوع:	موضوع:
نانو تکنولوژی	موضوع:	موضوع:
Nanotechnology	موضوع:	موضوع:
نانوساختارها	موضوع:	موضوع:
Nanostructures	موضوع:	موضوع:
- اميني، سميراء -	شناسه افزوده:	شناسه افزوده:
- انصاري، علي -	شناسه افزوده:	شناسه افزوده:
- کاتب صابر، محمدامين -	شناسه افزوده:	شناسه افزوده:
- حوري آباد صبور، فهيمه - ویراستار	رد هد بندی دیوبی:	رد هد بندی دیوبی:
۸/QC1۷۶	رد هد بندی کنگره:	رد هد بندی کنگره:
۵۶۲۰	رد هد بندی دیوبی:	رد هد بندی دیوبی:
۶۰۶۵۹۳۰	شماره کتابشناسی ملی:	شماره کتابشناسی ملی:



"این کتاب توسط واحد تاییدیه آموزش
ستاند ویژه توسعه فناوری نانو
مورد تائید قرار گرفته است"

نشر دیدار پارسیان: تهران: خیابان ایرانشهر شمالی، کوچه
ایرانشهر، پلاک ۸، طبقه ۴، واحد ۱۳ - تلفن: ۸۸۳۲۱۵۹۷
تلفن مرکز پخش (۰۲۱-۲۲۸۹۶۴۱۴-۱۵) www.nanoclub.ir

(لطفا نظرات، پیشنهادات و انتقادات خود را در مورد این کتاب با ما در میان بگذارید.)

مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در شیمی

سعید ساعدي

نویسنده:

فهيمه حوري آباد صبور

ویراستار علمي:

افسانه حجتی طباطبائي

ویراستار ادبی:

عباس سندر Rossi

طراحی و صفحه آرایی:

اول / زمستان ۱۳۹۸

نوبت چاپ:

۱۰۰۰ نسخه

شمارگان:

پايدار

چاپ:

۹۷۸-۶۰۰-۵۵۹۲-۶۴-۱

شابك:

۴۸۰۰ تومان

قيمت:

حق چاپ محفوظ است.

پیشگفتار ناشر

آغاز فعالیت‌های انتشاراتی شرکت پژوهشگران نانوفناوری به عنوان اولین تشكیل غیر دولتی حوزه علوم و فناوری نانو در ایران، به سال ۱۳۸۰ باز می‌گردد. بسیاری از اولین‌های نانو در ایران، از جمله انتشار اولین کتاب فارسی با نام "نانوتکنولوژی آینه تکنولوژی آفرینش" به دست اعضای همین تیم صورت گرفته است.

در طی این سال‌ها، با معرفی و شناخته شدن هر چه بیشتر فناوری نانو در ایران، فعالیت مراکز سیاست‌گذاری، دانشگاهی، تحقیقاتی و بعدها بخش خصوصی با هم افزایی بالایی رخ داد که نهایتاً به پیشرفت مثال‌زنی کشور در حوزه فناوری نانو منجر شد.

از دغدغه‌های اصلی ناشر در طول دو دهه فعالیت، تربیت نسل پژوهشگر در ایران بوده و تضمین ادامه این راه را منوط به آموزش صحیح و گستردگی این فناوری برای نسل‌های بعدی می‌داند. رویکرد این مجموعه، همراهی با نسلی است که می‌خواهد فناوری‌های نوین را از ابتدا با استانداردهای روزآمد پژوهشی و آموزشی فراگیرد و خود را برای ورود به بازار کار، قبل از ورود به دانشگاه آماده نماید.

یکی از نقاط کمتر پرداخته شده در این حوزه در سال‌های گذشته، سرفصل‌های استاندارد و دسته‌بندی دقیق مفاهیم پایه‌ای و نظری از یک سو و مهارت‌های آزمایشگاهی و محاسباتی از سوی دیگر بوده است. در این بخش، کشور نیازمند محتواهای زنجیره‌ای استاندارد به زبان فارسی است که با بیان ساده و قابل فهم، مرجع آموزشی کاملی از پیش‌نیازهای فناوری نانو برای دانش آموزان در پایه‌های تحصیلی متفاوت باشد. با توجه به نیاز مذکور، ناشر وظیفه خود می‌داند محتواهای آموزشی دقیق و با بالاترین استاندارد آموزشی را منتشر کرده و در دسترس آینده‌سازان علم و فناوری این مرز و بوم قرار دهد.

بدیهی است هیچ کار انتشاراتی علیرغم کوشش فراوان تیم تالیف و ویراستاری، خالی از ایراد نخواهد بود. امید آنکه اطلاع‌رسانی پژوهشگران و صاحب‌نظران به ناشر در خصوص نقطه نظرات و پیشنهادهای اصلاحی، مسیر را برای بهبود محتوا و رفع نواقص احتمالی در چاپ‌های بعدی هموار نماید.

ناشر

پیشگفتار نویسنده



با معرفی علم و فناوری نانو به عنوان فناوری پیشتاز در قرن بیست و یکم و ایجاد شناخت عمیق و دقیق از ماهیت این فناوری و فرصت‌های پیش‌روی بشر با تکیه بر یافته‌های جدید در این حوزه، به تدریج محصولات متنوعی با تکیه بر این علم و فناوری وارد بازار شده است. شناخت ماهیت مواد نانوساختار، رفتار شیمیایی آنها، و در نهایت توسعه روش‌های کارآمد برای تولید مواد نانوساختار نقش بهسازی در همه‌گیر شدن چنین محصولاتی دارد. در این میان علم شیمی که به مطالعه و بررسی ترکیب، ساختار، و دگرگونی ماده می‌پردازد، نقشی حیاتی ایفا می‌کند.

با کاهش ابعاد ماده و نانومقیاس شدن آن، رفتار شیمیایی آن نیز همانند بسیاری از خواص فیزیکی دچار تغییر اساسی می‌شود. چنین تغییر رفتاری نشان دهنده اهمیت مطالعه رفتار شیمیایی ماده در مقیاس نانو است تا بتوان درک صحیحی از ماهیت آن به دست آورد. افزایش واکنش‌پذیری و کاهش پایداری شیمیایی از جمله تغییرات رفتار شیمیایی هستند که با نانومقیاس شدن ماده نمایان می‌شوند. این امر تولید و نگهداری مواد در مقیاس نانو را با دشواری‌هایی روبرو می‌کند. از این‌رو توسعه روش‌هایی برای پایدارسازی شیمیایی و نگهداری مواد نانومقیاس یکی از چالش‌های اصلی بر سر راه تولید و بهره‌برداری از آنها به‌شمار می‌رود. از طرفی بسیاری از خواص مواد نانومقیاس به اندازه و هندسه آنها وابسته است؛ از این‌رو توسعه روش‌های متنوع و کارآمد برای تولید مواد در مقیاس نانو با قابلیت کنترل دقیق اندازه و هندسه آنها یک اصل ضروری برای دست‌یابی به محصولاتی کارآمد است.

گذر از چنین چالش‌هایی که بر سر راه تولید انواع مواد نانومقیاس وجود دارند، بدون بهره‌گیری از دانش شیمی که پیش از این گسترش یافته است مقدور نیست. از این‌رو امروزه علم شیمی نقش کلیدی در ارتقای دانش ما از دنیای نانو ایفا کرده و با ارائه راه‌کارهای متنوع برای سنتز و کنترل مواد نانومقیاس مسیر را برای بهرمندی هر چه بیشتر انسان از مزایای دنیای نانو هموار می‌کند. از این‌رو آشنایی با شیمی مواد در مقیاس نانو و

روش‌های مختلف سنتز مواد نانوساختار امری ضروری است.

کتاب حاضر سعی دارد با بهره‌گیری از دانش مقدماتی شیمی و با بیانی ساده، در اولین فصل به بررسی تأثیر کاهش اندازه بر خواص شیمیایی بپردازد؛ در ادامه و با معرفی مفهوم انرژی سطحی، منشأ اصلی فعالیت شیمیایی بالا و ناپایداری ذرات نانومقیاس را بررسی می‌کند. در فصل دوم، راه کارهای اصلی موجود برای پایدارسازی نانوذرات مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه روش‌های متداول برای سنتز انواع نانومواد بر اساس دو رویکرد اصلی بالا به پایین و پایین به بالا دسته‌بندی و معرفی شده‌اند.

فصل چهارم این کتاب با عنوان مشهورترین نانوساختارها به بررسی دقیق برخی از مواد نانوساختار مشهور و پرکاربرد پرداخته و به معرفی خواص، کاربردها و روش‌های مختلف سنتز آنها را می‌پردازد. در فصل پنجم از این اثر برخی از کاربردهای مهم محصولات مبتنی بر فناوری نانو که زندگی بهتری را برای انسان به ارمغان می‌آورند، معرفی شده است. در نهایت و با توجه به اهمیت محیط زیست، راه کارهای فناوری نانو برای مقابله با مشکلات محیط زیستی بیان شده و آثار مثبت آن در فصل ششم بررسی شده است. برای مطالعه مفاهیم پایه‌ای یا کسب اطلاعات بیشتر در مورد مطالبی که در متن کتاب با علامت * مشخص شده‌اند می‌توانید به منابع ذکر شده در نمایه ارائه شده در انتهای کتاب مراجعه نمایید.

این اثر به سفارش ستاد ویژه توسعه فناوری نانو و همکاری جمعی از برگزیدگان دوره‌های المپیاد دانش‌آموزی علوم و فناوری نانو با سرپرستی اینجانب تدوین و گردآوری شده است. ذکر این نکته ضروری است که این کتاب خالی از نقص نبوده و همواره نیازمند پیشنهادهای سازنده‌ی خوانندگان محترم، اساتید و متخصصان برای ارتقای خود می‌باشد. از این‌رو گردآورندگان این اثر همواره مشتاق دریافت نظر و پیشنهادهای ارزشمند خوانندگان محترم در جهت ارتقای کیفیت کتاب در چاپ‌های آینده هستند. امیدواریم گرددآوری و تدوین این اثر، گامی کوچک در راستای ارتقای علمی مخاطبان عزیز باشد.

سعید ساعدی

۱۳.....	فصل اول: شیمی در علم نانو.....
۱۴.....	مقدمه
۱۵.....	شیمی در علم نانو
۱۶.....	پیوند ها در ابعاد نانو.....
۱۷.....	تأثیر اندازه و سطح ذرات بر خواص شیمیایی آنها
۱۸.....	انرژی سطحی.....
۲۱.....	فصل دوم: راهکارهای پایدارسازی نانوذرات.....
۲۲	مقدمه
۲۳	راهکارهای پایدارسازی نانوذرات
۲۴	پایدارسازی الکترواستاتیکی
۲۵	پایدارسازی فضایی
۲۶	پایدارسازی ترکیبی
۳۳.....	فصل سوم: روش های سنتز نانو مواد.....
۳۴.....	مقدمه
۳۵.....	رویکردهای سنتز در مقیاس نانو
۳۶.....	روش های سنتز با رویکرد بالا به پایین
۳۷.....	انواع روش های آسیابی
۳۸.....	انواع آسیاب ها
۳۹.....	نقش سرعت و زمان چرخش آسیاب
۴۰.....	ویژگی های گلوله ها
۴۱.....	انواع مواد افزودنی
۴۲.....	نوع گاز درون محفظه
۴۳.....	انفجار الکتریکی سیم
۴۴.....	ماهیت سیم
۴۵.....	محیط انفجار
۴۶.....	اختلاف پتانسیل مورد استفاده برای انفجار
۴۷.....	لیتوگرافی
۴۸.....	لیتوگرافی نوری
۴۹.....	لیتوگرافی باریکه الکترونی و لیتوگرافی باریکه متمرکز یونی
۵۰.....	لیتوگرافی مکانیکی
۵۱.....	لیتوگرافی قلم آغشته
۵۲.....	روش های سنتز با رویکرد پایین به بالا

۵۳	کاهش شیمیابی
۵۵.....	هیدروترمال
۵۷.....	افزودنی‌های آلی و قالب‌ها
۵۹.....	زیرلایه‌ها
۵۹.....	شیوه‌های حرارت دهی
۶۰	دماهی فرایند
۶۰	غلظت پیش‌ماده‌ها در محلول اولیه
۶۱.....	زمان فرایند
۶۱.....	روش هیدروترمال در یک نگاه
۶۱.....	رسوب‌دهی و هم‌رسوبی
۶۵.....	سل-ژل
۷۰	فرایندهای مبتنی بر تابش امواج فراصوت
۷۱.....	آثار تابش امواج فراصوت به محیط مایع
۷۲	کاربرد امواج فراصوت در محیط‌های مایع
۷۵.....	انواع مولدات امواج فراصوت
۷۶.....	خودآرایی
۷۸.....	انواع خودآرایی
۷۸.....	برهم‌کنش‌های مؤثر در خودآرایی
۸۱.....	مزایای خودآرایی
۸۱.....	مثال‌هایی از خودآرایی در دنیای نانو
۸۴.....	رسوب‌دهی شیمیابی بخار
۸۸.....	پیش‌ماده‌های مناسب برای رسوب‌دهی شیمیابی بخار
۸۸.....	مثال‌هایی از نانوساختارهای سنتز شده با فرایند CVD
۹۰	رسوب‌دهی فیزیکی بخار
۹۲	رسوب‌دهی فیزیکی بخار با تغییر در خلا
۹۲	کند و پاش
۹۵.....	کنترل ضخامت و کیفیت لایه
۹۶	فرایندهای مبتنی بر احتراق شعله
۹۷.....	روش سنتز شعله اروسیل
۹۸.....	تجزیه حرارتی پاشش شعله
۹۹	الکتروریسی
۱۰۳	عوامل مؤثر بر خواص نانوالیاف الکتروریسی شده
۱۰۳	متغیرهای مربوط به محلول
۱۰۵	متغیرهای مربوط به فرایند
۱۰۷	متغیرهای محیطی

۱۰۹	فصل چهارم: مشهورترین نانوساختارها
۱۱۰	مقدمه
۱۱۰	نانوساختارهای کربنی
۱۱۳	گرافن
۱۱۵	ساختار گرافن
۱۱۶	خواص گرافن
۱۱۸	انواع نانومواد گرافنی
۱۱۸	کاربردهای نانومواد گرافنی
۱۲۲	روش‌های سنتز نانومواد گرافنی
۱۲۶	نانولوله‌های کربنی
۱۲۸	بررسی ساختار انواع نانولوله‌های کربنی
۱۳۱	محاسبات ساختاری نانولوله‌های تک دیواره
۱۳۲	بررسی رابطه هندسی میان دیواره‌های نانولوله‌های چنددیواره
۱۳۳	خواص نانولوله‌های کربنی
۱۳۵	روش‌های سنتز نانولوله‌های کربنی
۱۴۰	کاربردهای نانولوله‌های کربنی
۱۴۱	فولرین‌ها
۱۴۳	خواص و کاربرد فولرین‌ها
۱۴۶	روش‌های سنتز فولرین‌ها
۱۴۸	نانوساختارهای طلا
۱۵۰	خواص نانوذرات طلا
۱۵۱	کاربردهای نانوساختارهای طلا
۱۵۲	روش‌های سنتز نانوذرات طلا
۱۵۴	نانوساختارهای نقره
۱۵۴	خواص و کاربرد نانوذرات نقره
۱۵۶	روش‌های سنتز نانوذرات نقره
۱۵۹	نانوساختارهای اکسید تیتانیوم
۱۶۰	کاربردهای اکسید تیتانیوم
۱۶۱	خاصیت فتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید
۱۶۳	روش‌های سنتز نانوذرات تیتانیوم دی اکسید
۱۶۵	نانوساختارهای اکسید آهن
۱۶۶	نانوذرات اکسید آهن
۱۶۸	روش‌های سنتز نانوذرات اکسید آهن
۱۷۰	نانوساختارهای اکسید سیلیکون

۱۷۱.....	ریزساختار اکسیدهای سیلیکون
۱۷۳	انواع نانوساختارهای اکسید سیلیکون
۱۷۳	نانوساختارهای صفر بعدی اکسید سیلیکون
۱۷۴	نانوساختارهای یک بعدی اکسید سیلیکون
۱۷۵.....	نانوساختارهای دو بعدی اکسید سیلیکون
۱۷۵.....	نانوساختارهای سه بعدی اکسید سیلیکون
۱۷۷.....	روش‌های سنتز نانوساختارهای اکسید سیلیکون
۱۷۹	نانوساختارهای اکسید روی
۱۸۰	خواص شیمیایی اکسید روی
۱۸۰	خواص فیزیکی اکسید روی
۱۸۱.....	انواع نانوساختارهای اکسید روی
۱۸۲	روش‌های سنتز نانوساختارهای اکسید روی
۱۸۴	کاربردهای اکسید روی
۱۸۷.....	فصل پنجم: فناوری نانو برای زندگی بهتر.....
۱۸۸.....	مقدمه
۱۸۸.....	نانوکاتالیست‌ها
۱۹۰.....	انواع کاتالیست‌ها
۱۹۱.....	فناوری نانو و بهبود کاتالیست‌های همگن
۱۹۲	فناوری نانو و بهبود کاتالیست‌های ناهمگن
۱۹۴	نانوحسگر
۱۹۶	نانوحسگرهای شیمیایی
۱۹۷	نانوحسگرهای مکانیکی
۱۹۸	نانوزیست‌حسگرها
۱۹۸	لایه‌های نازک
۱۹۹	کاربردهای نانوپوشش‌ها
۲۰۲	روش‌های سنتز نانوپوشش‌ها
۲۰۵.....	فناوری نانو و انرژی‌های پاک
۲۰۶	فناوری نانو و پیل‌های سوختی
۲۱۰	غشای پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتونی
۲۱۲	الکترود پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتونی
۲۱۵	فناوری نانو و باتری‌ها
۲۱۶	ساختار یک باتری لیتیم - یون
۲۱۷	نانومواد، جایگزینی برای الکترودهای متداول باتری
۲۲۰	ایمنی باتری‌های لیتیم - یون

۲۲۱	نانوالیاف.....
۲۲۱	روش‌های سنتز نانوالیاف.....
۲۲۲	کاربردهای نانوالیاف.....
۲۲۲	فیلتراسیون.....
۲۲۴	پزشکی بازساختی
۲۲۴	منسوجات
۲۲۶	پایه نانوکاتالیست
۲۲۷	کاربردهای الکتریکی و الکترونیکی
۲۲۷	فناوری نانو در بسته‌بندی مواد غذایی
۲۲۸	بسته‌بندی‌های اصلاح شده
۲۲۹	بسته‌بندی‌های فعال
۲۳۰	بسته‌بندی‌های هوشمند.....

۲۳۳	فصل ششم: فناوری نانو و محیط زیست
۲۳۴	مقدمه
۲۳۴	مزایای فناوری نانو در حوزه محیط زیست
۲۳۵	کاربردهای فناوری نانو در بهبود کیفیت زندگی و محیط زیست
۲۳۵	فناوری نانو و آلودگی‌های نفتی آب
۲۳۵	نانومواد پخش‌کننده
۲۳۶	آیروزول‌ها و حذف آلاینده‌های نفتی
۲۳۷	نانوساختار مغناطیسی متخلخل آهن کاربید
۲۳۷	نانولوله‌های کربنی
۲۳۸	فناوری نانو و تصفیه آب
۲۴۰	فرایندهای جذب سطحی
۲۴۳	فرایندهای غشایی
۲۴۶	فرایندهای کاتالیستی و فتوکاتالیستی
۲۵۱	فناوری نانو و پاکسازی خاک
۲۵۱	فناوری نانو و هوای پاک
۲۵۵	هوای آلوده در فضای آزاد
۲۵۷	هوای آلوده در فضای بسته
۲۶۰	منابع

فصل اول:

شیمی در علم نانو

❖ مقدمه

کاهش اندازه مواد جامد به نحوی که اندازه آنها در حدود چند صد نانومتر و یا کمتر باشد، موجب تغییر بسیاری از خواص تودهای آنها می‌شود. خواص شیمیایی ماده نیز از این امر مستثنی نبوده مواد جامد در مقیاس نانو رفتاری متفاوت از آن‌چه در اندازه‌های بزرگ و تودهای از آنها می‌شناسیم، نشان می‌دهند. افزایش شدید واکنش‌پذیری و ناپایداری شیمیایی از جمله تغییرات رفتاری است که مواد در مقیاس نانو از خود نشان می‌دهند. به‌نحوی که برخی از نانوذرات فلزی به محض تماس با هوا و در شرایط محیطی به شکل انفجاری با اکسیژن ترکیب می‌شوند. چنین رفتاری را به افزایش درصد اتم‌های سطحی در نانومواد و نیز انباشت مقدار زیادی انرژی در سطح آنها نسبت داده می‌شود. در این فصل دلیل تغییر رفتار مواد جامد در مقیاس نانو با بیانی ساده مورد بررسی قرار می‌گیرد.

❖ شیمی در علم نانو

در دنیای ما استفاده از مواد نانوساختار، به‌ویژه نانوذرات، پدیدههای متعددی از کاربردهای انسانی از نانوذرات فلزی در سال‌های بسیار دور وجود دارد؛ از جمله، انسان شیشه‌های رنگی و جام معرفه لیکرگوس^۱. هر چند که در این موارد، بشر هنوز اطلاع دقیقی از ماهیت و خواص نانوذرات مورد استفاده نداشته است. پیشرفتهای علمی و جهش‌های فناورانه در حوزه‌های مشخصه‌یابی مواد، از جمله روش‌های نوین میکروسکوپی در اوخر قرن بیستم، ابزارهای مفید و کارآمدی برای دانشمندان و پژوهشگران فراهم کرد تاریخ دادن پدیده‌ها در مقیاس نانو را درک کنند. آنها در نتیجهٔ این درک بهتر، توانستند از مزیت‌های موجود در مقیاس نانو بیشتر بهره‌مند شوند و آن را در زمینه‌های مختلف به کار گیرند. در واقع، پدیده‌های مشاهده شده در مقیاس نانو، مانند تغییر رنگ نانوذرات فلزی، ناشی از «آثار اندازه کوانتومی»^{۲*} و اثرات ساده فیزیکی، از جمله افزایش نسبت سطح به حجم است. از این‌رو، تعبیر ساده انگلارانه «کارکردن در کوچکترین ابعاد ممکن» تعبیر درستی برای «فناوری نانو» نیست. فناوری نانو در واقع ساخت مواد و تجهیزات در ابعاد اتمی و مولکولی، با دقت چینش اتمی با کنترل خارجی است که به تولید محصولی متفاوت با کارایی بهتر از محصولات پیشین منتهی می‌شود. کار و پژوهش در ابعاد نانو به دانشمندان این امکان را می‌دهد که از ویژگی‌های منحصر به فرد فیزیکی، شیمیایی، نوری و مکانیکی ماده، که در این مقیاس نمایان می‌شود، بهره ببرند و محصولات بسیار کارآمدی برای زندگی بهتر به شر عرضه کنند. این محصولات می‌توانند طیف وسیعی از حوزه‌های فناورانه از جمله محاسبات و پردازش، الکترونیکی، کاتالیست‌های شیمیایی، مواد پیشرفته، انرژی‌های پاک و تجدیدپذیر، داروسازی و تصویربرداری پزشکی را در بر گیرد.

فرض کنید یک ذره جامد با اندازه‌ای قابل رویت با چشم با ذره هم‌جنس خود ولی کوچکتر که با میکروسکوپ نوری متداول قابل مشاهده است، مقایسه شود؛ در این مقایسه متوجه خواهید شد که تفاوت چندانی در خواص آنها وجود ندارد اما هنگامی که این مقایسه میان یک ذره قابل رویت با چشم غیرمسلح و یا میکروسکوپ نوری با ذره‌ای در ابعاد $100\text{ nm} - 1\text{ - صورت گیرد}$ ، تفاوت بسیار در خواص و رفتار فیزیکی و شیمیایی مشاهده می‌شود که صرفاً ناشی از اندازه آنهاست. در اندازه‌های نانومتری، آثار کوانتومی نمایان می‌شود و تعیین‌کننده خواص مواد است. در این ابعاد، خواص ماده وابستگی زیادی به اندازه دارد؛ به‌نحوی که ذرات هم‌جنس با اندازه و شکل متفاوت، خواص مختلفی از خود بروز می‌دهند.

1-Lycurgus cup

2- برای مطالعه بیشتر در مورد موضوعاتی که با * مشخص شده‌اند به منابع معرفی شده در نمایه انتها کتاب مراجعه نمایید.

نانوذرات طلا مثالی آشنا در این زمینه‌اند. این ذرات دیگر رنگ طلایی ندارند و بسته به اندازه‌شان، رنگی متفاوت از خود به نمایش می‌گذارند. در کنار تغییر رنگ، این نانوذرات دمای ذوب پایین‌تری دارند. تمامی این توصیف‌ها، نشان‌دهنده بروز خواص کاملاً متفاوت نانوذرات نسبت به حالت توده‌ای^۱ است.

خواص نانوذرات در واقع حدّ واسطی است از خواص اتم‌ها یا مولکول‌های منفرد و خواص توده‌ای بسیار بزرگ از هزاران اتم یا مولکول چسبیده به‌هم؛ از این‌رو، خواص نانوذرات گذار رفتار و خواص اتم‌ها یا مولکول‌ها از حالت منفرد به حالت توده‌ای را نشان می‌دهند و آنچه از رفتار و خواص نانوذرات مشاهده می‌کنیم، بخشی از ماهیت ذاتی ماده است. تغییر خواص، نانوساختارهای مختلف با کاربردهای متنوعی به وجود می‌آورد و راهکارهای مناسبی نیز به منظور بهبود مواد و سامانه‌های رایج ارائه می‌دهد. این امر مهم‌ترین مزیت فناوری نانو بوده و نشان‌دهنده فرصت‌های بسیاری است که ظهور علم و فناوری نانو، پیش روی بشر قرار داده است.

❖ پیوندها در ابعاد نانو ❖

نانوساختارها حاصل کنار هم قرار گرفتن تعدادی اتم یا مولکول هستند. نکته مهمی که در این میان وجود دارد این است که تمامی پیوندها و برهم‌کنش‌هایی که در بحث‌های شیمی مربوط به مواد توده‌ای مهمند، در ابعاد نانو نیز اهمیت دارند. این پیوندها را می‌توان به دو گروه اصلی زیر تقسیم کرد:

پیوندهای درون مولکولی: این نوع پیوندها را می‌توان در عمل به عنوان پیوندهای شیمیابی در نظر گرفت. این پیوندها شامل فرایندهایی هستند که به تغییر شیمیابی منجر می‌شوند و در دو گروه کلی پیوندهای یونی و کووالانسی قرار می‌گیرند.

پیوندهای بین مولکولی: این پیوندها در واقع برهم‌کنش‌های ناشی از پدیده‌های فیزیکی هستند؛ از این‌رو، این برهم‌کنش‌ها موجب هیچ گونه تغییر شیمیابی و ساختاری در مجموعه مولکول‌ها یا اتم‌ها نمی‌شوند. این پیوندها شامل انواع برهم‌کنش‌های یون - یون و یون - دوقطبی، برهم‌کنش واندروالس، پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش‌های آب‌گریزی و نیروهای دافعه (مانند ممانعت‌های فضایی) هستند.^۲

پیوندهای درون مولکولی: این پیوندها معمولاً در شکل‌گیری اولیه انواع نانوساختارها معمولاً نقش دارند. اما پس از شکل‌گیری این نانوساختارها آنچه اهمیت پیدا می‌کند، نحوه برهم‌کنش آنها با محیط پیرامون و نوع نیروهای بین مولکولی است که بر خواص و رفتارشان اثرگذار است. مهم است که بدانیم این نیروهای بین مولکولی از نوع برهم‌کنش‌های ضعیف محسوب می‌شوند. با وجود این، چون نانومواد، به ویژه نانوساختارهای صفر بعدی و یک بعدی، سطح ویژه^۳ بسیار بالایی دارند، اعمال این نیروها بر سطح زیاد این ساختارها تأثیر چشمگیری بر خواص آنها می‌گذارند. در میان انواع برهم‌کنش‌های ذکر شده، پیوند هیدروژنی و نیروهای آب‌گریزی از اهمیت بالایی برخوردارند.

در برخی کاربردهای پیشرفته، ممکن است از یک درشت‌مولکول^۴ یا نانوساختار برای ابزار و دستگاه خاصی استفاده شود؛ برای به دام انداختن یک ذره یا یون در شرایط محیطی خاص (مثلاً pH) نمونه‌ای ساده از این عملکرد هاست. در چنین شرایطی که از یک نانوساختار به عنوان عملگر یا کلید مولکولی استفاده

1-Bulk

۲-هر یک این پیوندها در فصل سوم در بخش خود آرایی توضیح داده شده‌اند.

۳-منظور از سطح ویژه، سطح ماده به ازاء واحد جرم آن است و واحد آن $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ است.

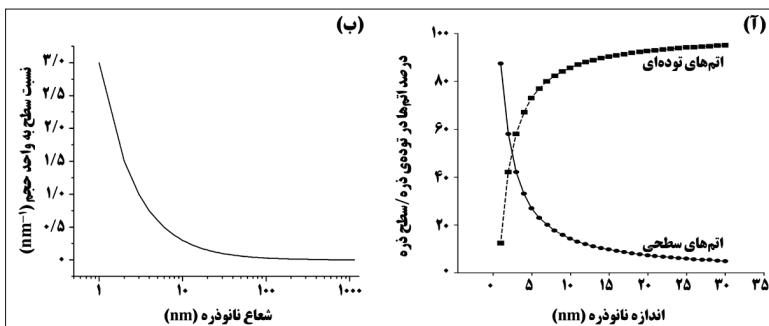
4-Macromolecule

می‌شود، انواع پیوندهای شیمیایی که نانوساختار می‌تواند با محیط پیرامون خود برقرار کند، اهمیت بسیاری پیدا می‌کنند. بسیاری از خواص نانوساختارها را می‌توان با کنترل و مهندسی اندازه، شکل و شیمی سطح آنها کنترل کرد. در این میان، به دلیل تأثیر سطح در انواع برهمکنش‌های شیمیایی، اصلاح و کنترل سطح نانوساختارها اهمیت بسیاری دارد.

❖ تأثیر اندازه و سطح ذرات بر خواص شیمیایی آنها

فارغ از اینکه در باره مواد توده‌ای صحبت می‌کنیم یا مواد نانوساختار، بسیاری از خواص فیزیکی و شیمیایی ماده را خواص سطحی آن تعیین می‌کند. سطح یک ماده وظایف مختلفی بر عهده دارد: اجازه جذب یا دفع مواد مختلف را می‌دهد، اجازه جریان یافتن مواد از سطح مشترک^۱ را می‌دهد و آغازکننده و پایان‌دهنده واکنش‌های شیمیایی است. شاخه‌ای از علم که وظیفه مطالعه پدیده‌ها در سطح مواد را بر عهده دارد، «علم سطح»^۲ نامیده می‌شود. در این میان، مفهوم «سطح مشترک» که به مرز میان سطح ماده جامد و محیط پیرامون اشاره دارد، از اهمیت زیادی برخوردار است و برهمکنش‌های سطحی میان دو ماده در سطح مشترک بین آنها رخ می‌دهد.

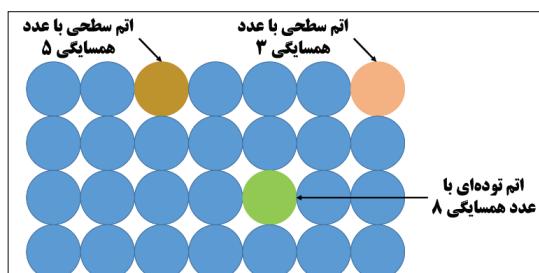
در میان پدیده‌های مختلفی که در ابعاد نانو نمایان می‌شوند و خواص مواد را تغییر می‌دهند، آنچه بیش از همه بر خواص شیمیایی ماده اثر دارد، افزایش تعداد اتم‌های سطحی و کاهش تعداد اتم‌های توده ماده است. هنگامی که یک ماده توده‌ای به تعداد زیادی نانوذره منفرد تقسیم می‌شود، به رغم اینکه حجم کلی ماده ثابت باقی می‌ماند، سطح کلی حاصل از تک‌تک ذرات ایجاد شده بهشت افزایش می‌یابد. شکل ۱ منحنی روند تغییرات درصد اتم‌های سطحی و توده‌ای و نیز نسبت سطح به واحد حجم واحد حجم نانوذرات را با تغییر اندازه آنها نشان می‌دهد.



شکل ۱- (آ) منحنی روند تغییرات درصد اتم‌های سطحی و توده‌ای با تغییر اندازه [۱] و (ب) تغییرات نسبت سطح به واحد حجم نانوذرات با کاهش شعاع نانوذره [۲]

این افزایش سطح که با افزایش جمعیت اتم‌های سطحی در مقایسه با اتم‌های توده‌ای همراه است، موجب آن می‌شود که رفتار کلی ماده بر رفتار اتم‌های سطحی منطبق گردد تا اتم‌های توده‌ای. چنین شرایطی موجب تسهیل تمامی پدیده‌های سطحی می‌شود و سرعت رخداد آنها را افزایش می‌دهد. پدیده‌های روزمره‌ای مانند سوختن راحت‌تر چوب کبریت نسبت به یک تکه چوب درشت و حل شدن راحت‌تر شکر در چای نسبت به جهه قند نمونه‌هایی ساده از تأثیر

افزایش نسبت سطح به حجم در تسهیل پدیده‌های سطحی است. نکته مهمی که در این میان وجود دارد، تفاوت میان اتم‌های سطحی و اتم‌های توده‌ای است. عدد همسایگی^{*} معیاری از مجاورت اتم‌ها با یکدیگر در ساختار یک ماده جامد است و به کمک این عدد می‌توان گفت که هر اتم با چه تعداد اتم در مجاورت خود می‌تواند پیوند برقرار کند. شکل ۲ طرحی از یک ساختار بلوری



شکل ۲- طرحی از یک ساختار بلوری دو بعدی و سه اتم با محل استقرار و عدد همسایگی متفاوت

شامل ۲ اتم سطحی و یک اتم توده‌ای مشخص شده‌اند. بر اساس این شکل، اتم مستقر در سطح صاف دارای عدد همسایگی ۵، اتم سطحی مستقر در گوشه عدد همسایگی برابر ۳ و اتم مستقر در توده دارای عدد همسایگی ۸ است.

همان‌طور که می‌دانیم اتم‌ها تمايل دارند با برقراری پیوند شیمیایی

با سایر اتم‌ها سطح انرژی خود را کاهش دهند و پایدار شوند. حال اگر سه اتم مشخص شده در شکل ۲ را با یکدیگر مقایسه کنیم، خواهیم دید که اتم‌های توده‌ای بیشترین پیوند ممکن را با اتم‌های پیرامون خود و در نتیجه بیشترین پایداری و پایین‌ترین سطح انرژی را دارند؛ در حالی که اتم‌های سطحی، بسته به محل استقرار خود، دارای پیوندهای ناقص و در نتیجه انرژی بیشتری هستند. این امر موجب ناپایداری اتم‌های سطحی و تمايل بسیار آنها برای برقراری پیوند با محیط پیرامون خود می‌شود. در ناتومودا، با کاهش ابعاد ماده و نانومقیاس شدن آن (همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است) جمعیت اتم‌های سطحی نسبت به اتم‌های توده‌ای به حد کافی افزایش می‌یابد و در نتیجه، اتم‌های سطحی در رفتار ماده تأثیرگذارتر و تعیین‌کننده می‌شوند؛ در حالی که در مواد توده‌ای، از این جمعیت می‌توان صرف‌نظر کرد.

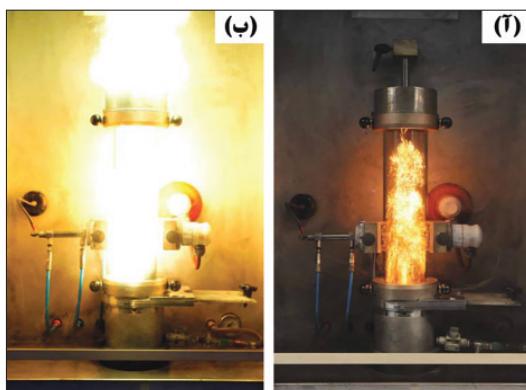
واکنش شیمیایی حاصل برهم‌کنش بین اتم‌ها یا مولکول‌هایی است که به یکدیگر دسترسی دارند. این نوع واکنش برای مواد مایع و گاز امکان‌پذیرتر است؛ زیرا اتم‌ها یا مولکول‌های آنها به راحتی با هم مخلوط می‌شوند و برخورد مؤثرتری دارند اما اگر یکی از اجزای واکنش جامد باشد، وضعیت بسیار متفاوت خواهد بود. سرعت واکنش شیمیایی و میزان پیشرفت آن ارتباط مستقیمی با سطح در دسترس از ماده جامد دارد. انفجار آنی اتفاقی پر از گاز متان (گاز شهری) و هوا در اثر جرقه‌ای کوچک و کم‌انرژی و بی‌اثر بودن شعله کبریت بر الوار چوبی قطور نشان دهنده این تفاوت است. مثال واضح‌تری در این زمینه، واکنش اکسید شدن آهن است. شما اگر میله‌ای آهنی را روی شعله قرار دهید، با گذشت زمان، در نهایت گداخته و سرخ خواهد شد؛ این درحالی است که اگر چنین کاری را با الیاف آهن (سیم ظرفشویی) انجام دهیم، می‌بینیم که بعد از اندک زمانی گداخته و سپس به سرعت اکسید می‌شوند؛ این پدیده همراه با نور و حرارت نیز هست (شکل ۳). تنها تفاوت میله آهنی و الیاف آهن در تعداد اتم‌های سطحی این دو نمونه از آهن است؛ الیاف آهن به دلیل ابعاد بسیار کوچک‌ترشان، نسبت به میله آهنی اتم‌های سطحی بسیار بیشتری دارند. به همین سبب، تعداد قابل توجهی از اتم‌های سطحی پس از گداخته شدن و کسب انرژی مورد نیاز برای اکسید شدن، اکسید می‌شوند و در اثر همین تغییر، مقداری انرژی آزاد می‌گردد. انرژی آزاد شده از اتم‌های سطحی اولیه نیز در ادامه، انرژی

فعال سازی اکسید شدن لایه‌های زیرین را که پایدار نبود، فراهم می‌سازد. این روند تا اتمام الیاف آهن و اکسید شدن کامل آنها ادامه می‌یابد. این در حالی است که در مورد میله آهنی، به رغم اکسید شدن اتم‌های سطحی، مجموع انرژی آزاد شده برای تأمین انرژی فعال سازی لایه‌های زیرین کافی نیست. این مثال بهوضوح نشان می‌دهد که افزایش سطح و اتم‌های سطحی چه تأثیری بر واکنش‌پذیری یک ماده دارد.



شکل ۳- تصویری از الیاف آهن و شعله‌ور شدن آن

در مثال افزایش واکنش‌پذیری آهن و احتراق الیاف آهنی، قطر الیاف حدود چند صد میکرومتر است و اتم‌های سطحی کمتر از ۱ درصد کل اتم‌های توده را تشکیل می‌دهد. این در حالی است که در نانومواد این عدد براحتی به بیش از ۲۰ درصد نیز می‌رسد. از آنجا که اتم‌های سطحی نسبت به اتم‌های توده‌ای انرژی بیشتر و پایداری کمتری دارند، این ناپایداری به کل نانوذره انتقال می‌یابد. از این‌رو،

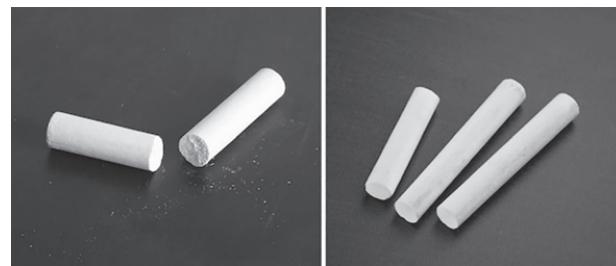


شکل ۴- تصویری از انفجار کنترل شده (آ) نانوذرات آهن و (ب) نانوذرات روی [۳]

یک بعدی از نظر شیمیابی به شدت فعال‌اند؛ بهنحوی که در بسیاری از موارد، بدون نیاز به انرژی فعال سازی و بهصورت آنی وارد واکنش می‌شوند. نانوذرات آلومینیوم (Al) مثال معروف در این زمینه است. به رغم پایداری فلز آلومینیوم در ابعاد توده‌ای، نانوذرات آلومینیوم به محض قرار گرفتن در معرض هوا، بدون نیاز به تأمین انرژی فعال سازی واکنش، با اکسیژن ترکیب و اکسید می‌شوند. این فرایند به قدری سریع رخ می‌دهد و انرژی آزاد شده از آن نیز آنقدر زیاد است که حالتی انفجاری دارد. چنین رفتاری مختص نانوذرات آلومینیوم نیست و در بسیاری از نانوذرات فلزی مشاهده شده است. شکل ۴ تصویری از انفجار کنترل شده نانوذرات آهن (Fe) و روی (Zn) را نشان می‌دهد.

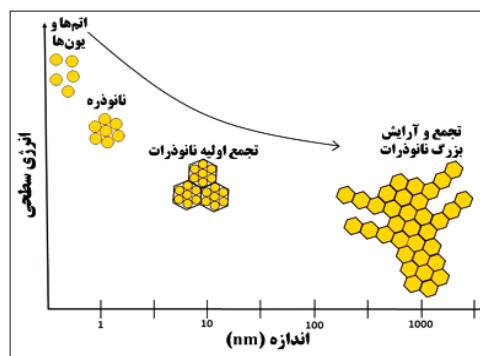
◎ انرژی سطحی

بخش اعظم انرژی که حین اکسید شدن نانوذرات (مشابه آنچه در شکل ۴ نشان داده شده است) آزاد می‌شود، همان انرژی انباسته شده در پیوندهای ناقص اتم‌های سطحی است. این انرژی را به اصطلاح انرژی سطحی^۱ می‌نامند. انرژی سطحی به صورت کار انجام شده برای ایجاد واحد سطح تعریف می‌شود. برای مثالی ساده برای ایجاد سطح جدید و صرف انرژی برای آن، می‌توان شکستن گچ تخته سیاه و دو نیم کردن آن اشاره نمود. کار انجام شده برای دونیم کردن گچ و ایجاد سطوح‌های جدید، در عمل صرف شکستن پیوندهایی شده است که میان مولکول‌های سازنده گچ بقرار بوده و آن را به‌شکل یکپارچه نگه می‌داشته‌اند. حال این مولکول‌ها با پیوندهایی ناقص و در نتیجه انرژی بیشتر روی دو سطح جدید ایجاد شده حضور دارند؛ از این‌رو، مجموع انرژی سطحی دو قطعه جدید گچ بیشتر از انرژی سطحی گچ اولیه است.



شکل ۵- دو تکه‌شدن گچ تخته سیاه و تشکیل سطوح‌های جدید

بر اساس آنچه گفته شد، نانوساختارها، به ویره نانوساختارهای صفر بعدی و یک بعدی، بدلیل سطح ویره بسیار بالای خود، مقدار قابل توجهی اتم یا مولکول سطحی با پیوند ناقص دارند؛ از این‌رو همواره با انباست مقدار زیادی انرژی سطحی روبرو هستند و از نظر شیمیایی نایاب‌دارند. این انباست انرژی موجب می‌شود که تمایل زیادی برای کاهش انرژی در این نانوساختارها وجود داشته باشد. به همین سبب در اکثر موارد، نانوذرات به محض قرار گرفتن در محیط غیر خنثی، با هر آنچه پیرامونشان باشد واکنش می‌دهند تا این طریق انرژی سطح‌شان کاهش یابد. چنین امری نگهداری نانوساختارهای صفر بعدی و یک بعدی را با مشکلات بسیاری مواجه ساخته است. شکل ۶ منحنی تغییرات انرژی سطحی با تغییر اندازه نانوذرات را نشان می‌دهد.



شکل ۶- روند تغییر انرژی سطحی با تغییر اندازه نانوذرات [۴]

به عنوان یک اصل کلی، برای شکل‌گیری پایدار یک جامد، تشکیل سطح باید از نظر انرژی مطلوبیت کمتری داشته باشد. این به آن معناست که اتم‌ها یا مولکول‌های سطح همواره بیشتر از اتم‌ها یا مولکول‌های تودهٔ ماده انرژی دارند؛ از این‌رو به شکلی طبیعی روندی طی می‌شود که حاصل آن کاهش تعداد اتم‌های سطحی و افزایش اتم‌های موجود در توده است. حال اگر در یک ماده عکس این شرایط حاکم باشد، به این معنا که انرژی اتم‌ها یا مولکول‌های موجود در سطح آن از اتم‌ها یا مولکول‌های توده آن کمتر باشد، چنین تفاوتی انرژی تبدیل شدن به یک نیروی محركه به منظور تشکیل هرچه بیشتر سطح و از بین بردن توده خواهد بود. در حالت عادی و برای مواد درشت مقیاسی که ذاتاً انرژی سطحی کمتری نسبت به توده خود دارند، تمایل به تشکیل سطح زیاد موجب ناپایداری توده می‌شود که حاصل آن تضعید ماده و از بین رفتن توده است؛ تضعید خود به خودی نفتالین مثلاً از چنین پدیده‌هایی است. در حالی که افزایش بیش از حد انرژی سطحی در مورد موادی که ذاتاً توده‌ای پایدار دارند (انرژی اتم‌ها و مولکول‌های سطحی ذاتاً بیشتر از اتم‌ها و مولکول‌های توده است) موجب پدیده‌هایی مانند تضعید نمی‌شود، عامل مؤثری برای کاهش واستگی اتم‌ها و مولکول‌ها به توده است و افزایش سطح با دریافت انرژی کمتر را امکان‌پذیر می‌سازد.

افزایش نسبت سطح به حجم در نانوذرات و در نتیجه افزایش انرژی سطحی تأثیر چشمگیری بر برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی ماده می‌گذارد. یکی از مهم‌ترین خواص فیزیکی که به دلیل کاهش اندازهٔ ماده و در نتیجه افزایش انرژی سطحی آن دچار تغییر قابل توجه می‌شود، دمای ذوب است. انرژی سطحی بالا موجب کاهش واستگی اتم‌ها یا مولکول‌ها به ماده شده و امکان کنده شدن و تحرک آنها با انرژی کمی را فراهم می‌کند. از این‌رو نانوذرات دمای ذوب کمتری در مقایسه با حالت توده‌ای خود دارند.

حال این سؤال چالش برانگیز پیش می‌آید که با توجه به این گونه رفتارهای شیمیایی و ناپایداربودن نانومواد، بهویژه نانوساختارهای صفر بعدی و یک بعدی، آیا در عمل امکان تولید و نگهداری نانوذرات وجود دارد؟ می‌دانیم که انواع نانومواد به صورت پایدار در طبیعت وجود دارند. انواع پروتئین‌ها و رشته‌های RNA و DNA نمونه‌هایی معروف از نانوساختارهای طبیعی با نسبت سطح به حجم بالا هستند که بدون هیچ یک از مشکلات بیان شده، در محیط‌های مختلف حضور دارند؛ از این‌رو، می‌توان نتیجه گرفت که راهکارهای مؤثری برای کاهش انرژی سطحی بسیار زیاد نانوساختارها و پایدارسازی آنها وجود دارد.

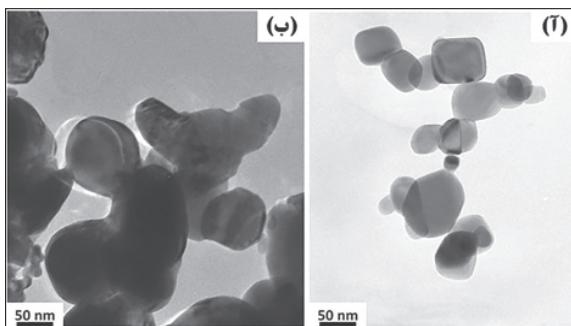
فصل دوم:

راهکارهای
پایدارسازی نانوذرات

افزایش فعالیت شیمیایی نانوذرات به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم آنها و نیز انباشت انرژی سطحی فراوان موجب ناپایداری آنها شده و در نتیجه مشکلات متعددی برای نگهداری بلند مدت آنها ایجاد می‌کند. از این‌رو یکی از ضروری‌ترین تمهیداتی که پیش از تولید نانوذرات باید اندیشید، راه‌کاری برای پایدارسازی شیمیایی آنها است. فصل جاری روش‌های اصلی پایدارسازی نانوذرات را بررسی کرده و سازکارهای دخیل در پایدارسازی در این روش‌ها را معرفی می‌کند.

راهکارهای پایدارسازی نانوذرات ◇

ساده‌ترین راهی که نانوذرات برای کاهش انرژی سطحی و در نتیجه سطح ویژه خود انتخاب می‌کنند چسبیدن به یکدیگر و تشکیل پیوند با هم است. در چنین شرایطی، انرژی سطحی توده حاصل از بهم پیوستن نانوذرات کمتر از مجموع انرژی سطحی تک تک نانوذرات است. از این‌رو، چنین توده‌های نسبت به نانوذرات منفرد پایداری بیشتری دارد. بهم پیوستن نانوذرات ممکن است با برهم‌کنش‌های ضعیف رخ دهد که منجر به تجمعی از ذرات می‌گردد؛ چنین تجمعی معمولاً با اعمال جزئی نیروهای مکانیکی (مثلًا تابش امواج فرماصوت^۱) یا تغییر شرایط محیطی و بار سطحی ذرات (مثلًا تغییر pH) رفع می‌شود. تجمع‌های این چنینی از نانوذرات را در اصطلاح کلوخه^۲ و فرایند شکل‌گیری کلوخه‌ها را کلوخه‌شدن^۳ می‌نامند. دلیل تعبیر این فرایند به کلوخه، تشابهی است که میان کلوخه و تجمع این چنینی نانوذرات وجود دارد؛ همان‌طور که کلوخه با اعمال نیروی اندک مکانیکی به ذرات خاک تشکیل دهنده شکند، کلوخه‌های نانوذرات نیز به راحتی از هم جدا می‌شوند و مجددًا نانوذرات منفرد حاصل می‌آیند. روش دیگری که نانوذرات به کمک آن انرژی سطحی خود را کاهش می‌دهند، برقراری پیوندهای پایدار میان آنهاست. چنین اتصال پایداری میان نانوذرات توده‌ای متراکم^۴ ایجاد می‌کند؛ فرایند تراکم^۵ برگشت‌ناپذیر است و جداسازی نانوذرات و بازیابی آنها در عمل امکان ندارد. شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از (آ) نانوذرات کلوخه شده روی اکسید و (ب) نانوذرات متراکم شده نقره ای^۶.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از (آ) نانوذرات کلوخه شده روی اکسید و (ب) نانوذرات متراکم شده نقره ای^۶

1-Ultrasonic irradiation

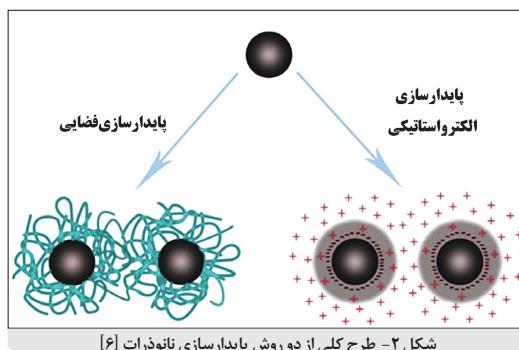
2-Agglomerate

3-Agglomeration

4-Aggregate

5-Aggregation

همان طور که در شکل ۱-آ نشان داده است، به رغم اینکه نانوذرات کلوخه شده با یکدیگر در تماس فیزیکی هستند، هیچ پیوند پایداری میان آنها وجود ندارد؛ به نحوی که نانوذرات به شکل ذرات منفرد قابل مشاهده‌اند. در حالی که در شکل ۱-ب اتصال میان نانوذرات متراکم به نحوی است که نمی‌توان آنها را به شکل ذرات مستقل و مجزا مشاهده کرد. اتصال میان این نانوذرات در عمل یک جوش خوردگی بین ذرات است و در اصطلاح به آن تفجوشی^۱ می‌گویند. تراکم و تفجوشی نانوذرات بزرگ‌ترین مشکل نگهداری و استفاده از آنهاست؛ این پدیده موجب آن می‌شود که نانوذرات، بسیاری از خواص خود را از دست بدهند و دیگر کارایی نداشته باشند.



شکل ۲- طرح کلی از دو روش پایدارسازی نانوذرات (۱-۴)

بسیاری از نانوذرات در محیط مایع سنتز^۲ می‌شوند؛ با توجه به اینکه محیط مایع عموماً با غلظت بالایی از ترکیب‌های مختلف از جمله نانوذرات سنتز شده روبه‌رو است، این ضرورت وجود دارد که تا مدت زمان کوتاهی پس از شکل‌گیری نانوذرات، نسبت به پایدارسازی آنها اقدام گردد. با توجه به انرژی سطحی زیاد نانوذرات، یکی از کارآمدترین راهکارها برای پایدارسازی نانوذرات در محیط مایع، ایجاد

شرایطی است که مانع برخورد و تماس فیزیکی آنها با یکدیگر شود. در عمل، پایداری محلول‌های حاوی نانوذرات را نحوه برهم‌کنش میان آنها در حین برخورد تعیین می‌کند. با چنین رویکردی تا کنون دو راهکار کلی برای پایدارسازی نانوذرات پیشنهاد شده است (شکل ۲). روش اول پایدارسازی الکترواستاتیکی^۳ است؛ این روش با باردار کردن سطح نانوذرات و ایجاد نیروهای دافعه الکترواستاتیکی سعی در پایدارسازی آنها دارد. روش دوم که مبتنی بر ایجاد مانع‌های سطحی برای جلوگیری از نزدیک شدن نانوذرات به یکدیگر است، پایدارسازی فضایی^۴ نام دارد.

❖ پایدارسازی الکترواستاتیکی

پایدارسازی الکترواستاتیکی یک روش سینتیکی^۵ است؛ به این معنی که پس از پایدارسازی، نانوذرات همچنان دارای انرژی سطحی بالایی هستند و تمایل به کلوخه‌ای یا متراکم شدن دارند؛ با این حال، مانع سینتیکی اجازه حرکت و رسیدن نانوذرات به یکدیگر را نمی‌دهند. در پایدارسازی الکترواستاتیکی نیروهای دافعه و جاذبه میان نانوذرات به صورت همزمان حضور دارند؛ در صورتی که نیروهای دافعه غالب باشند، نانوذرات در محیط پایدار خواهند بود. در چنین شرایطی عامل اصلی جاذبه میان نانوذرات نیروهای واندروالس هستند. حال اگر این نیروها بتوانند بر دافعه میان نانوذرات فائق آیند، حاصل

1-Sintering

2-منظور از سنتز (synthesis) روندی هدفمند است که برای دستیابی به یک محصول از موارد اولیه و تشکیل دهنده آن طی می‌شود. مانع روش‌های سنتز نانومواد به طور کامل در پخش روش‌های سنتز نانومواد بیان شده‌اند.

3-Electrostatic stabilization

4-Steric stabilization

5-Kinetic

کار به هم‌چسبیدن نانوذرات خواهد بود. بر این اساس در پایدارسازی الکترواستاتیکی، نیروی دافعه الکترواستاتیکی میان ذرات باردار با بار همنام، به نیروهای جاذب و اندرالسی غلبه می‌کند و مانع تماس فیزیکی نانوذرات می‌شود. چنین نیروهای دافعه‌ای صرفاً زمانی وجود دارند که ذرات باردار در یک حلال قطبی (مانند آب یا اتانول) و محیط الکتروولیتی^۱ برهمنش داشته باشند. پایدارسازی الکترواستاتیکی فرایندی است که به صورت طبیعی موجب پایداری درشت‌مولکول‌های زیستی، مانند پروتئین‌ها، می‌شود.

برخی از نانوذرات پس از شکل‌گیری با محیط پیرامون خود واکنش می‌دهند و موجب شکل‌گیری سطحی می‌شوند که در بردارنده گروه‌های سطحی است و این گروه‌های سطحی موجب باردارشدن سطح در محیط حلال می‌شوند. مثال این مورد، نانوذرات اکسید فلزی است که عموماً سطحی پوشیده از گروه‌های عاملی OH^- دارند. هنگامی که یک نانوذره در محیط یک حلال قطبی به‌ویژه آب قرار می‌گیرد، سطح آن عموماً با یکی از دو سازوکار زیر باردار می‌شود:

آب کافت یا یونیزه شدن گروه‌های سطحی که موجب باردار شدن سطح می‌شود؛

جذب یون‌های موجود در محلول روی سطح اولیه که فاقد بار الکتریکی است.

توجه به این نکته ضروری است که کل مجموعه مورد بررسی شامل نانوذرات، حلال و الکتروولیت از نظر الکتریکی خنثی است.

با باردار شدن نانوذرات در محیط محلول‌های الکتروولیتی، یون‌هایی با بار الکتریکی مخالف با بار سطحی نانوذره به سطح نانوذره جذب می‌شوند که به آنها لایه استرن^۲ گفته می‌شود. یون‌های لایه استرن در عمل بی‌حرکت‌اند و با توده محلول تبادلی ندارند. بالاصله پس از لایه استرن، لایه‌ای که اغلب از یون‌های ناهمنام با لایه استرن تشکیل شده است، نانوذره را احاطه می‌کند؛ با این حال، یون‌های همنام لایه استرن نیز در این لایه حضور دارند و یون‌ها در این لایه از طریق نفوذ مولکولی با توده حلال در تبادل هستند. مجموع لایه استرن و لایه دوم را در اصطلاح لایه مضاعف الکتریکی (EDL)^۳ می‌نامند (شکل ۳). همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، با دور شدن از سطح نانوذره به سمت توده محلول، اختلاف پتانسیل الکتریکی کاهش می‌یابد و در نهایت به صفر میل می‌کند. ضخامت لایه مضاعف با غلظت الکتروولیت نسبت عکس دارد و با افزایش غلظت الکتروولیت کاهش می‌یابد.

با شکل‌گیری لایه مضاعف در اطراف نانوذره باردار و دور شدن آن از سطح نانوذره، به تدریج از قدرت بار الکتریکی کاسته می‌شود تا به صفر برسد (شکل ۳). در این میان، پتانسیل الکتریکی در اطراف نانوذره و روی سطحی که سطح لغزشی^۴ نامیده می‌شود، اهمیت بسیاری برخوردار است. سطح لغزشی درون لایه مضاعف الکتریکی قرار دارد. دلیل نام‌گذاری این بخش از لایه مضاعف این است که به دلیل نیروی جاذب الکترواستاتیکی، تا این سطح هیچ حرکت توده‌ای و آزادانه سیال وجود ندارد و مولکول‌های حلال یا یون‌های الکتروولیت صرفاً از طریق لغزش و نفوذ^۵ می‌توانند جابه‌جا شوند. پتانسیل الکتریکی

۱- الکتروولیت (electrolyte) ماده‌ای حل شده در یک محلول قطبی است که پس از اتحال در محیط حلال، یون آزاد می‌کند و موجب افزایش رسانایی الکتریکی محلول نسبت به حلال خالص می‌شود.

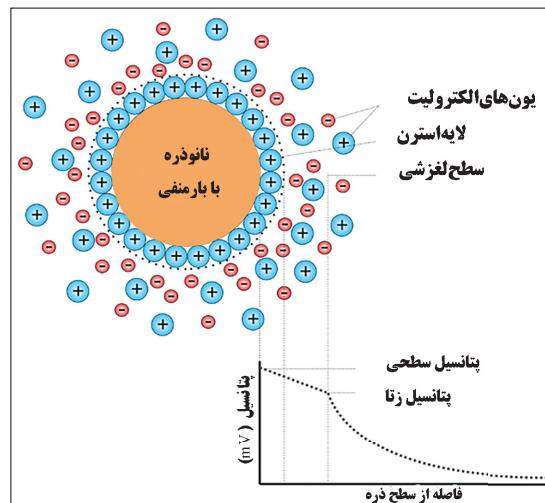
2-Stern layer

3-Electrical double layer

4-Slipping plane

5- منظور از نفوذ، فرایند عبور اتم‌ها یا مولکول‌ها از میان توده‌ای از اتم‌ها و مولکول‌های دیگر است. حسن کردن رایحه یک عطر از مسیر هوای راکد اطراف ظرف آن، نمونه‌ای از نفوذ مولکولی است.

اطراف نانوذره باردار در محل سطح لغزشی در اصطلاح پتانسیل زتا^۱ نامیده می‌شود. باید به این نکته توجه کرد که پتانسیل زتا با پتانسیل سطحی نانوذره یا پتانسیل لایه استرن برابر نیست.



شکل ۳- طرحی از نانوذره‌ای با بار الکتریکی منفی و لایه مضاعف الکتریکی اطراف آن

پتانسیل زتا در پایدارسازی نانوذرات در محیط محلول اهمیت زیادی دارد. بزرگی پتانسیل زتا برای یک ذره، نشان‌دهنده مقدار نیروی دافعه الکترواستاتیکی میان ذرات مشابه آن در محیط حلال است. برای ذراتی که اندازه آنها به حد کافی کوچک باشد (مثل نانوذرات) تا دافعه الکترواستاتیک بتواند آثار ناشی از جرم ذره را تحت تأثیر قرار دهد، پتانسیل زتا بزرگ موجب پایداری نانوذرات در محیط محلول خواهد شد. در شرایطی که پتانسیل زتا برای یک نانوذره در محیط محلول کوچک باشد، نیروهای جاذبه خواهند توانست به دافعه الکترواستاتیک غالبه کنند و موجب لخته شدن^۲ نانوذرات و در نهایت رسوب آنها گردند. بر این اساس، آنچه در عمل موجب دافعه میان ذرات باردار در محیط حلال می‌شود، پتانسیل زتا و بزرگی آن است. بزرگی این پتانسیل به نوع حلال، نوع الکتروولیت و غلظت الکتروولیت بستگی دارد. نظریه DLVO^۳ نحوه اثرگذاری دو نیروی جاذبه و اندرالسی و دافعه الکترواستاتیکی در محیط محلول را از طریق ترکیب این دو نیرو برسی می‌کند. بهطور خلاصه و بر اساس این نظریه، برهم‌کنش کلی میان دو ذره با جمع این دو عامل جاذبه و دافعه توصیف می‌شود:

$$V_t = V_a + V_r \quad (1)$$

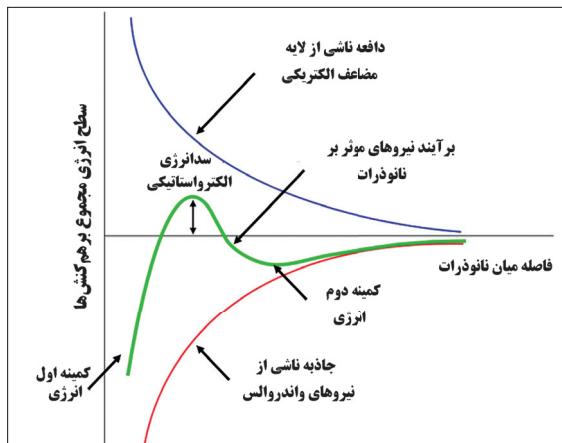
در رابطه فوق V_a و V_r به ترتیب پتانسیل ناشی از برهم‌کنش های جاذبه و اندرالسی و دافعه الکترواستاتیکی میان دو نانوذره و V_t نیروی کلی وارد شده به دو ذره است. برخلاف برهم‌کنش الکترواستاتیکی در لایه مضاعف، برهم‌کنش‌های واندرالسی اثرگذیری ناچیزی از pH محیط دارند؛ همچنین نیروهای واندرالسی در فاصله‌های بلند و کوتاه اثرگذارند؛ در حالی که دافعه الکترواستاتیک صرفاً در فاصله‌های متوسط اثرگذار است. برآیند رقابت میان نیروهای واندرالسی و کولومبی^۴ در شکل^۴ ترسیم شده است.

1-Zeta potential

2-Flocculation

3- این نظریه که چهار دانشمند به نامهای Overbeek, Verwey, Landau, Derjaguin^۵ در سال ۱۹۴۶ معرفی شد، از حرف اول نام این چهار نفر گرفته شده است، شناخته می‌شود.

4- نیروهای کولومبی همان نیروهای دافعه یا جاذبه الکترواستاتیکی هستند.



شکل ۴- طرحی از نحوه برهمکنش نیروهای دافعه و جاذبه میان نانوذرات در محیط محلول
براساس نظریه DVLO

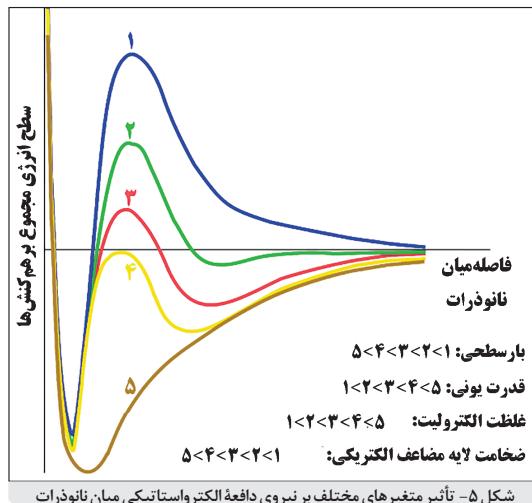
بر اساس آنچه در شکل ۴ نشان داده شده است، هنگامی که فاصله میان دو نانوذره زیاد است، نیروهای جاذبه آنها را به یکدیگر نزدیک می‌کنند تا به یک کمینه انرژی برسند. در صورتی که به سبب توازن میان نیروهای دافعه و جاذبه، عمق این کمینه که به کمینه دوم موسوم است، مقدار مناسبی باشد، نانوذرات در این فاصله در تعادل باقی می‌مانند و همواره پایدار خواهند بود. دلیل وجود این کمینه، اثرگذاری نیروهای وان دروالسی در فاصله‌های زیاد و کم است. منظور از این عبارت این است که نیروهای وان دروالسی زمانی که فاصله ذرات زیاد است و نیز هنگامی که ذرات در فاصله بسیار نزدیکی از هم قرار دارند، اثرگذار هستند. با نزدیک شدن بیشتر ذرات، نیروهای دافعه کولومبی که در فاصله‌های متوسط، اثرگذاری بیشتری دارند، با ایجاد یک سد انرژی از نزدیک شدن بیش از حد نانوذرات جلوگیری می‌کنند و ذرات را به فاصله تعادلی برمی‌گردانند. با این حال، اگر نانوذرات از این قله انرژی عبور کنند، وارد ناحیه‌ای می‌شوند که در آنجا دوباره نیروهای واندروالسی حکم فرما هستند؛ کمینه اول انرژی در این ناحیه قرار دارد و در صورتی که نانوذرات وارد این کمینه شوند، دیگر هیچ گاه امکان جداسازی مجدد آنها وجود نخواهد داشت.

نیروهای جاذبه وان دروالسی وابستگی چندانی به pH محلول و غلظت الکترولیت ندارند. در نتیجه، مقدار نیروهای جاذبه که سعی در نزدیک کردن نانوذرات به هم دارند، همواره تقریباً ثابت است؛ از این‌رو، برای پایدارسازی نانوذرات باید بزرگی نیروهای دافعه را تنظیم کرد. بزرگی نیروهای دافعه الکترواستاتیکی ارتباط مستقیمی با بار سطحی نانوذره، قدرت یونی^۱، غلظت الکترولیت و ضخامت لایه مضاعف الکتریکی دارد. شکل ۵ نحوه اثرگذاری این متغیرها بر نیروی دافعه الکترواستاتیکی میان نانوذرات را نشان می‌دهد. در حالت شماره یک به دلیل نیروی دافعه قوی ناشی از بار سطحی زیاد نانوذرات، این ذرات همواره در محیط محلول پایدار خواهند بود و همواره در دورترین فاصله ممکن از هم قرار خواهند شد و در این فاصله در تعادل خواهند بود. در حالت سوم، به رغم اینکه نانوذرات در کمینه انرژی دوم قرار دارند، به دلیل اینکه سد انرژی الکترواستاتیکی بزرگی چندانی ندارد، نانوذرات به تدریج لخته می‌شوند و رسوب می‌کنند. در حالت چهارم، محلول در شرایط بحرانی است و به رغم اینکه در کمینه انرژی دوم قرار دارد، به احتمال بسیار

۱- قدرت یونی (strength ionic) کمیتی برای اندازه‌گیری یون‌ها در یک محلول است که قدرت میدان الکتریکی درون یک محلول را نشان می‌دهد.

زیاد نانوذرات لخته می‌شوند و رسوپ می‌کنند؛ در این شرایط ایجاد تنش در محیط محلول می‌تواند عامل لخته‌شدن سریع ذرات باشد. در نهایت در حالت پنجم عمالاً هیچ نیروی دافعه مؤثری میان نانوذرات وجود ندارد و آنها بلااصله پس از شکل‌گیری رسوپ خواهند کرد.

با توجه به شکل ۵، نانوذرات با از دست دادن بار سطحی خود بلا فاصله لخته می‌شوند و رسوب می‌کنند. تغییرات بار سطحی نانوذرات را می‌توان با تنظیم pH محلول، کنترل نمود. بسته به نوع بار سطحی اولیه‌ای نانوذرات، افزایش یا کاهش pH محلول موجب افزایش یا کاهش بار سطحی می‌شود تا در نقطه‌ای موسوم به نقطه بار صفر (PZC)،^۱ بار سطحی نانوذرات به صفر می‌رسد. در چنین نقطه‌ای، نیروی دافعه بین نانوذرات از بین می‌رود و در اثر نیروهای جاذبه، آنها به سرعت لخته می‌شوند و رسوب می‌کنند. مفهوم دیگری نیز که در این راستا تعریف شده، نقطه بار برابر (IEP)^۲ است که دلالت بر شرایطی دارد که در آن pH محلول به اندازه‌ای است که نانوذرات هیچ بار خالصی نسبت به محلول نداشته باشند. مفهوم IEP هنگامی که یون‌هایی غیر از H^+ و OH^- بر سطح ذرات جذب نشده باشند، با PZC برابر است. بر این اساس، برای یک محلول حاوی نانوذرات، در صورتی که pH محلول را دور از مقدار IEP آن نگهداریم، نیروی دافعه الکترواستاتیکی تقویت می‌گردد و موجب پابداری محلول می‌شود. همچنین، می‌توان با افزودن الکتروولیت‌هایی (که یون‌هایی حاصل از آنها بر سطح نانوذرات جذب می‌شوند و ایجاد دافعه می‌کنند) به محلول حاوی نانوذرات، آنها را پابدار کرد.



شکل ۵- تأثیر متغیرهای مختلف بر نیروی دافعه الکترواستاتیکی میان نانوذرات

محدودیت‌های پایدارسازی الکترواستاتیکی: به رغم کارآمد بودن پایدارسازی الکترواستاتیکی، این روش محدودیت‌های بسیاری دارد؛ از جمله:

- ❖ یک روش پایدارسازی سینتیکی است؛
 - ❖ صرفه برای محصول های رقیق کارایی دارد؛
 - ❖ فقط در حلال های قطبی قابل اجراست؛
 - ❖ برای نانوذرات حساس به محیط الکتروولیتی کارایی ندارد؛
 - ❖ باز پیغام، و یا زیبایی نانوذرات لخته شده اغلب مقدور نیست؛

1-Point of zero charge

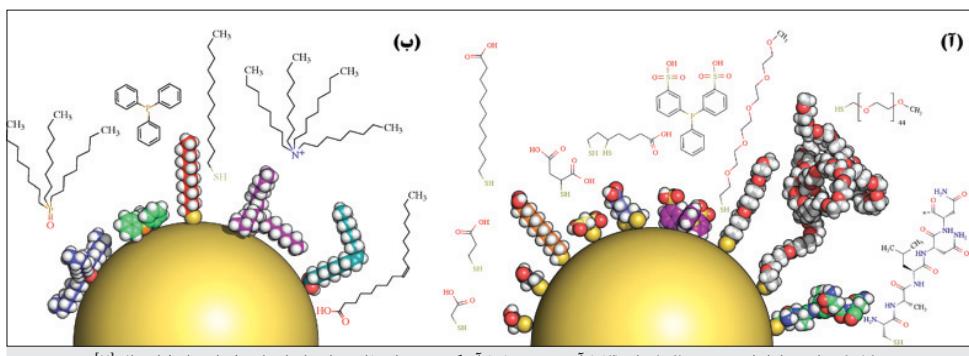
2-Isoelectric point

- ❖ برای مخلوطهای حاوی چندین نوع نانوذره معمولاً قابل استفاده نیست؛ به ویژه زمانی که CZP های بسیار متفاوتی داشته باشند؛
- ❖ نانوذرات باید همواره درون حلال نگهداری شوند.

❖ پایدارسازی فضایی ❖

یکی از محدودیت‌های مهم پایدارسازی الکترواستاتیکی این است که صرفاً در حلال‌های قطبی قابل اجراست. پایدارسازی فضایی روشی است که امکان پایدارسازی نانوذرات در انواع حلال‌های قطبی و آلی را فراهم می‌کند. در عین حال، برخلاف پایدارسازی الکترواستاتیکی که یک پایدارسازی سینتیکی است، یک پایدارسازی ترمودینامیکی محسوب می‌شود. منظور از پایدارسازی ترمودینامیکی این است که پس از پایدارسازی نانوذرات، آنچه مانع کلوخه یا متراکم شدن نانوذرات می‌شود، افزایش سطح انرژی است؛ به این معنی که پایدارسازی فضایی موجب آن می‌شود که نزدیک شدن و به هم چسبیدن نانوذرات با افزایش سطح انرژی همراه باشد که مطلوب نیست؛ از این‌رو، ساختار نانوذرات تثبیت شده در حالت منفرد و جدا از هم، از پایداری بیشتری برخوردار است. این امر متفاوت با آن چیزی است که در پایدارسازی الکترواستاتیکی وجود داشت و ذرات همواره به چسبیدن به هم و کاهش سطح انرژی خود تمایل داشتند. از این‌رو در بسیاری موارد، در صورت لخته شدن و کلوخه‌شدن نانوذرات پایدار شده با روش پایدارسازی فضایی، جداسازی مجدد آنها امکان ندارد.

این روش مبتنی بر اتصال درشت مولکول‌های بر سطح نانوذرات و ایجاد ممانعت فضایی^۱ برای نزدیک شدن آنها به یکدیگر است. با توجه به اینکه معمولاً برای پایدارسازی فضایی از انواع رشته‌های بسپار استفاده می‌شود، این پایدارسازی را پایدارسازی بسپاری^۲ نیز می‌نامند. اتصال رشته‌های بسپار و درشت مولکول به سطح نانوذره می‌تواند با جذب و پیوند شیمیایی (برگشت‌ناپذیر) و یا صرفاً با جذب فیزیکی و انواع برهم‌کنش‌های بین مولکولی (برگشت‌پذیر) صورت گیرد. این رشته‌ها در محیط محلول توسط حلal احاطه و باز و کشیده می‌شوند (شکل ۲). ممانعت فضایی حاصل از این رشته‌ها موجب آن می‌شود که ذرات از یکدیگر دور بمانند و در نتیجه پایدار شوند. رشته‌های مولکولی مورد استفاده برای پایدارسازی فضایی ممکن است طبیعی یا مصنوعی و آبدوست یا آب‌گریز باشند (شکل ۶).



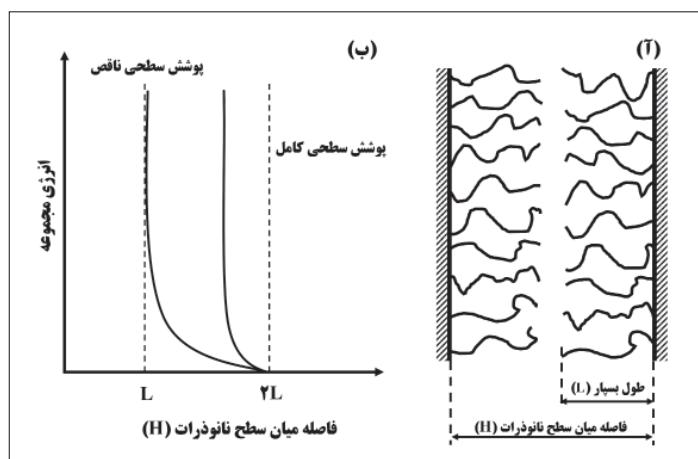
شکل ۶- طرحی از انواع درشت‌مولکول‌های (الف) آب‌دوست و (ب) آب‌گریز مورد استفاده برای پایدارسازی فضایی نانوذرات طلا [۷]

1-Steric hindrance

2-Polymeric stabilization

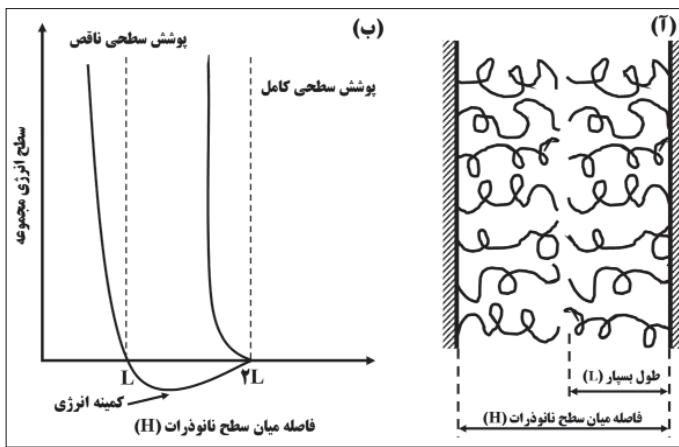
نوع درشتمولکولهای تثبیتکننده بر اساس نوع حلالی انتخاب می‌شود که مورد استفاده قرار می‌گیرد. مناسبترین زوج حلال - درشتمولکول پایدارکننده زوجی است که در آن رشته‌های درشتمولکول و حلال بیشترین برهمنش را داشته باشند و در نتیجه، به خوبی توسط مولکولهای حلال احاطه شوند. چنین شرایطی باعث ایجاد بیشترین ممانعت فضایی ممکن توسط رشته‌های درشتمولکول می‌شود. دومین مشخصه‌ای که هنگام انتخاب درشتمولکول‌های پایدارکننده باید مورد توجه قرار گیرد، برهمنش و جذب مناسب این رشته‌ها بر سطح نانوذرات و پوشش کامل سطح آنهاست. برهمنش ضعیف با سطح نانوذرات یا پوشش ناکامل سطح می‌تواند فرایند پایدارسازی را بی‌اثر کند و کلوخه یا متراکم شدن نانوذرات را در پی داشته باشد.

در صورت برهمنش مناسب حلال و رشته‌های درشتمولکول و نیز پوشش کامل سطح نانوذرات توسط عامل پایدارکننده، اگر فاصله میان نانوذرات کمتر از دو برابر طول درشتمولکول پایدارکننده گردد (فاصله $L/2$ در شکل ۷-ب)، در اثر همپوشانی فضایی این رشته‌ها انرژی این مجموعه افزایش می‌یابد و دو ذره از هم دور می‌شوند. به بیانی بسیار ساده می‌توان گفت از آنجا که حلال و رشته‌های درشتمولکول برهمنش بالایی با یکدیگر دارند و سطح رشته کاملاً توسط مولکولهای حلال پوشانده شده است، حلال پوشی کامل رشته‌ها پدیده‌ای خود به خودی و همراه با کاهش سطح انرژی و افزایش بی‌نظمی مجموعه است. در حالی که اگر فاصله دو نانوذره کمتر از $2L$ گردد، بخش زیادی از حلال میان رشته‌ها خارج می‌شوند و رشته‌ها به یکدیگر نزدیک می‌گردند. در این شرایط، حلال پوشی رشته‌ها کاهش می‌یابد و رشته‌ها مجبورند در کنار هم ساختاری منظم ایجاد کنند. کاهش حلال پوشی رشته‌ها و ایجاد ساختار منظم، با کاهش بی‌نظمی و افزایش انرژی همراه است که از نظر ترمودینامیکی مطلوب نیست و فرایندی خودبهخودی نمی‌باشد. از این‌رو مجموعه در اولین فرصت ممکن با افزایش فاصله میان دو نانوذره به بیشتر از $2L$ ، کاهش سطح انرژی و افزایش بی‌نظمی، خود را پایدار می‌کند. حال اگر درشتمولکول‌های پایدارساز سطح نانوذرات را بهطور کامل نپوشانده باشند، چنین افزایش انرژی‌ای هنگامی رخ می‌دهد که فاصله دو نانوذره برابر L باشد. شکل ۷ طرحی از نحوه پوشش کامل سطح توسط رشته‌های درشتمولکول و نیز نحوه افزایش انرژی با کاهش فاصله میان نانوذرات را نشان می‌دهد.



شکل ۷- (آ) نحوه پوشش سطح توسط رشته‌های درشتمولکول و (ب) منحنی تغییرات انرژی مجموعه با تغییرات فاصله میان سطح نانوذرات. در شرایطی که حلال و عامل پایدارساز برهمنش مناسب دارند

در صورتی که حلال و درشتمولکولهای پایدارساز برهمنش مناسب نداشته باشند، حلالپوشی رشتهها توسط مولکولهای حلال با افزایش سطح انرژی همراه خواهد بود. در نتیجه، رشتههای درشتمولکول با پیچ و تاب خوردن به خود، نسبت به حالتی که توسط مولکولهای حلال احاطه شوند انرژی کمتری خواهند داشت؛ از این رو، این رشتهها به جای اینکه به طور کامل در محیط حلال باز شوند، تا حد قابل توجهی به دور خود خواهند پیچید (شکل ۸-۱). در چنین شرایطی، اگر عامل پایدارساز سطح نانوذرات را به طور کامل بپوشاند، همچنان نانوذرات پایدار خواهند بود و با کاهش فاصله میان آنها انرژی مجموعه افزایش خواهد یافت. با وجود این، اگر پوشش سطح به طور کامل صورت نگیرد، در صورتی که نانوذرات در فاصلهای برابر با $L < H < 2L$ قرار گیرند، به دلیل برهمنش مناسب رشتهها و کاهش سطح انرژی، آنها در یک کمینه انرژی قرار خواهند گرفت (شکل ۸-۲). در چنین شرایطی، نانوذرات در فاصلهای تعادلی خواهند بود و احتمالاً لخته خواهند شد. این لخته، پایدار و دائمی نیست و با اضافه کردن حلال مناسب نانوذرات مجدداً به فاصلهای بیش از $2L$ رانده خواهند شد. این امر نشان‌دهنده اهمیت استفاده از حلال و عامل پایدارساز سازگار در این فرایند است.



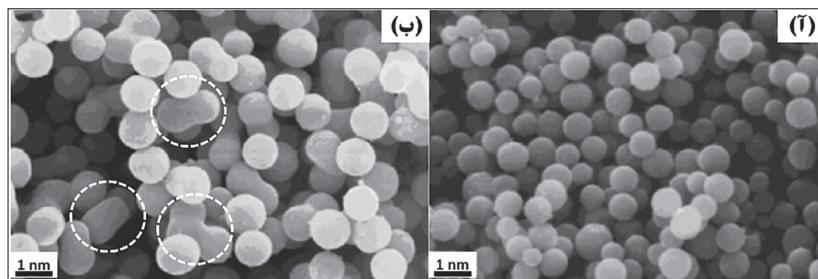
شکل ۸-۱ (آ) نحوه پوشش سطح توسط رشتههای درشتمولکول و در هم پیچیده شدن رشتهها؛ (ب) منحنی تغییرات انرژی مجموعه با تغییرات فاصله میان سطح نانوذرات، در شرایطی که حلال و عامل پایدارساز برهمنش نامناسب دارند

به طور خلاصه، مهم‌ترین مزایای پایدارسازی فضایی در مقایسه با پایدارسازی الکترواستاتیکی عبارت‌اند از:

- امکان پخش مجدد نانوذرات و بازیابی آنها به دلیل ترمودینامیکی بودن پایدارسازی؛
- امکان استفاده برای غلظت بالای نانوذرات؛
- امکان حذف حلال پس از پایدارسازی؛
- حساسیت نداشتن به الکتروولیت؛
- مناسب برای استفاده همزمان جهت پایدارسازی چندین نوع نانوذره.

در میان مزیت‌های ذکر شده برای پایدارسازی فضایی، امکان حذف حلال و نگهداری نانوذرات به صورت خشک و پخش مجدد آنها در محیط مایع مهم‌ترین مزیت این روش بهشمار می‌رود. این امر بسیاری از مشکلات پیش روی نگهداری نانوذرات را رفع می‌کند. شکل ۹ تصویری از نانوذرات کروی SiO_2 را نشان

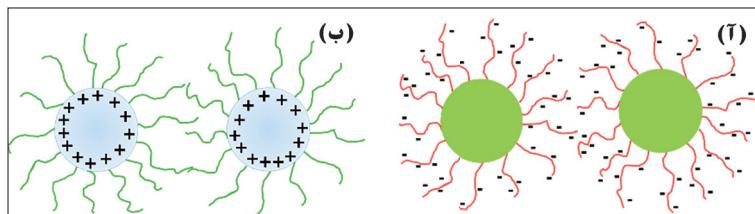
می دهد که پس از سنتز توسط هیدروکسیپروپیل سلولز (HPC)^۱ پایدار شده‌اند و با ذرات پایدار نشده مقایسه می‌شوند. در شکل ۹-ب ذرات SiO_2 پیوند خورده و تفجوشی شده که دیگر امکان بازیابی و پخش مجدد آنها وجود ندارد، به خوبی قابل مشاهده‌اند.



شکل ۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوذرات SiO_2 ؛ (آ) پایدار شده با HPC و (ب) پایدار نشده [۸]

❖ پایدارسازی ترکیبی ❖

روش‌های دیگری برای پایدارسازی نانوذرات وجود دارد که در عمل ترکیبی از دو نوع پایدارسازی الکترواستاتیکی و فضایی هستند. در این روش‌ها ممکن است درشت‌مولکول‌هایی که انتهای آنها قطبی است و یا دارای رشته‌های باردارند، بر سطح نانوذرات یا روی نانوذرات باردار درشت‌مولکول‌ها جذب شوند (که اولی پایدارسازی فضایی - الکترواستاتیکی و دومی پایدارسازی الکترواستاتیکی - فضایی نامیده می‌شود). این روش‌های پایدارسازی از دو روش اصلی پیچیده‌ترند؛ با وجود این، با رفع ایرادهای هر یک از روش‌های ذکر شده، پایدارسازی مطمئن‌تری صورت می‌پذیرد. در شکل ۱۰ طرحی از نحوه عمل این نوع پایدارسازی‌ها نشان داده شده است.



شکل ۱۰- طرحی از پایدارسازی ترکیبی؛ (آ) فضایی - الکترواستاتیکی، (ب) الکترواستاتیکی - فضایی

فصل سوم:

روش‌های سنتز نانو مواد

نویسنده همکار در این فصل:
سمیرا امینی

پس از شناخت تفاوت‌های رفتار شیمیایی نانومواد با مواد توده‌ای و نیز آشنایی با راهکارهای پایدارسازی شیمیایی نانوذرات، می‌توان روش‌های مختلف سنتز نانومواد را معرفی کرد. فصل جاری به معرفی روش‌های متداول برای سنتز انواع نانومواد بهویژه نانوذرات می‌پردازد. روش‌های معرفی شده در این بخش بر اساس رویکردهای اصلی سنتز مواد دسته بندی و با بیانی ساده بررسی شده‌اند. تأثیر متغیرهای مختلف فرایندی بر روی خواص محصولات از جمله اندازه نانوذرات در این بخش معرفی شده است.

❖ رویکردهای سنتز، مقیاس نانو ❖

در فصل‌های پیشین، خواص منحصر به فرد، چیدمان‌های خاص و شگفتی‌های نانومواد بررسی شد. تا اینجا ممکن است سؤالاتی از این قبیل به ذهنتان خطور کرده باشد: چطور می‌توان به نانومواد دست یافت؟ آیا دستیابی به نانومواد به آسانی صحبت کردن در باره آنهاست؟ چگونه اتم‌ها و مولکول‌ها با آرایش‌های خاص، کنار یکدیگر قرار می‌گیرند؟ چگونه می‌توان ذراتی در ابعاد نانومتری تولید کرد؟ و سؤال‌هایی مشابه که به چگونگی ساخت نانومواد و نانوساختارها مربوط می‌شوند. در این فصل، تلاش می‌شود که به این سؤالات پاسخ داده شود اما پیش از آن، لازم است مفهوم دقیق و از "سنتز" بیان گردد؛ به مجموعه‌ای از اقدامات هدفمند شامل طراحی واکنش‌ها، فراوری مواد اولیه، کنترل چگونگی ترکیب مواد اولیه و چگونگی فراوری محصولات واکنش، به طوری که به محصول نهایی با کیفیت، همراه با مشخصه‌های مطلوب منجر شود، سنتز می‌گویند. پس، به جای استفاده از واژه‌های «تولید»^۱ یا «ساخت»^۲ از واژه سنتز استفاده می‌کنیم؛ چون مفاهیم ساخت، تولید و سنتز متفاوت با یکدیگرند. در این فصل برخی از روش‌های متداول سنتز نانومواد بررسی خواهند شد.

خواص منحصر به فرد نانومواد، ریشه در ابعاد نانومتری و نحوه چیدمان اتم‌ها یا مولکول‌های تشکیل‌دهنده آنها دارد. از این‌رو، دستیابی به این خواص نیازمند روش‌هایی بسیار دقیق و کارآمد برای سنتز انواع نانومواد است. به بیان دقیق‌تر، در بالاترین سطح از فناوری نانو، روش‌هایی برای تولید نانومواد کارایی دارند که بتوانند اندازه و ساختار محصول نهایی را با دقت چیدمان اتمی و مولکولی کنترل کنند. بر این اساس، با توجه به کاربههاب فراوان نانومواد و نیاز صنایع به نانومواد مختلف، روش‌هایی متنوعی برای سنتز نانومواد توسعه یافته‌است. بسیاری از این روش‌ها، ارتقا‌یافته روش‌های متداول سنتز مواد معمولی هستند و برخی دیگر، روش‌های جدیدند. وجود تنوع بسیار در روش‌های سنتز نانومواد موجب شده است که دسته‌بندی‌های مختلفی برای آنها ارائه گردد. برای مثال، این دسته‌بندی‌ها ممکن است بر اساس وقوع واکنش‌های شیمیایی یا فرایندهای فیزیکی موجود در سنتز، یا وقوع فرایند سنتز در فاز گاز، مایع یا جامد باشند. با این حال، دسته‌بندی جامعی برای تمامی روش‌های سنتز وجود دارد که همه روش‌ها را در بر می‌گیرد. در این دسته‌بندی، روش‌های سنتز نانومواد بر اساس رویکردهای دارند، به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند؛ روش‌های «بالا به پایین»^۳ و روش‌های «پایین به بالا»^۴.

❖ روشن های سنتز با رویکرد بالا به پایین

فرض کنید می خواهید با شیر، شکر و دانه های کاکائو، شیر کاکائو درست کنید اما به جای دانه های کاکائو به پودر آن نیاز دارید؛ بنابراین، قبل از هرچیز لازم است این دانه ها به پودر تبدیل شوند (در واقع باید دانه ها به اندازه های بسیار کوچک تری تقسیم شوند). برای این کار می توانید با آسیابی که در آشپزخانه دارید، دانه ها را آسیاب کنید و به حالت پودر درآورید (شکل ۱). حالا می توانید تهیه شیر کاکائو تهیه کنید و از نوشیدن آن لذت ببرید.



شکل ۱- پودر کردن کاکائو، کاری مشابه روشن های سنتز با رویکرد بالا به پایین

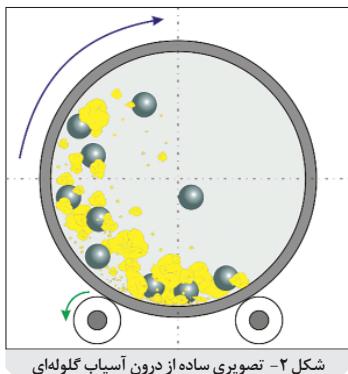
فرایند آسیاب کردن در این مثال، موجب شد از دانه های درشت و ناکارآمد کاکائو به ذرات کوچک تر برسیم، که برای هدف ما کارآمدند. مشابه این کار، در فرایندهای مختلف سنتز نانومواد به ویژه نانوذرات نیز صورت می گیرد که طی آن با روشن های مختلف، ابعاد ماده مورد نظر را کاهش می دهند تا به محصول نهایی و کارآمد برسند. به چنین رویکردی که طی آن از توده^۱ بزرگی از یک ماده به محصولی با ابعاد کوچک تر می رساند، رویکرد بالا به پایین گفته می شود. در روشن های سنتز با رویکرد بالا به پایین، از توده های با اندازه بزرگ تر از محدوده نانومتر، به ماده ای می رسیم که حداقل یکی از ابعاد آن در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است. استفاده از آسیاب های مخصوص، تابش باریکه^۲ لیزر و جریان پرتوان الکتریکی از جمله ابزارهای مورد استفاده برای خرد کردن و کوچک سازی ذرات آنند. روشن دیگری که رویکرد بالا به پایین دارد، روشن لیتوگرافی است که در عمل ساز و کار متفاوتی دارد و در بخش های بعد توضیح داده می شود.

با توجه به ماهیت رویکرد بالا به پایین، می توان نتیجه گرفت که روشن های مبتنی بر این رویکرد، ساده ترین مسیر را برای دستیابی به محصولاتی در مقیاس نانو پیشنهاد می کنند. این امر برای یک سنتز مزیت مهمی محسوب می شود. با این حال، باید به این نکته مهم توجه داشت که روشن های مبتنی بر رویکرد بالا به پایین، عمدتاً توانایی کنترل چیدمان اتمی یا مولکولی و ریز ساختارهای^۳ محصول نهایی را ندارند بلکه در اکثر مواقع، محصول نهایی آنها دارای ریز ساختاری مشابه ماده اولیه است.

1-Bulk

2-Microstructure

◎ انواع روش‌های آسیاب



از گذشته‌های دور از آسیاب کردن برای خردکردن مواد اولیه در زمینه‌های گوناگون از جمله صنایع تولید سیمان و فراوری مواد معدنی استفاده شده است اما آنچه در این بخش مورد بحث قرار می‌گیرد، استفاده از روش‌های آسیابی برای رسیدن به نانومواد است. برای این کار از آسیاب‌هایی استفاده می‌شود که در اکثر آنها مواد اولیه به همراه تعدادی لوله‌گلوله فلزی یا سرامیکی^۱، در محفظه دستگاه ریخته می‌شود و در نهایت، حرکت گلوله‌ها و ضربه آنها به مادة اولیه موجب شکل‌گیری محصول نهایی می‌شود. بنابراین، روش‌های آسیاب‌کاری رویکرد بالا به پایین دارند. در شکل ۲ تصویر ساده‌ای از داخل یک آسیاب گلوله‌ای نشان داده شده است.

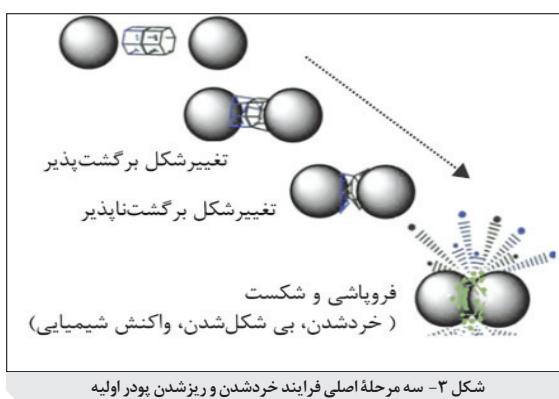
در روش‌های آسیابی، پودر اولیه در اثر حرکت مداوم گلوله‌ها، تغییر شکل می‌دهد و شکسته و خرد می‌شود. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، فرایند خرد شدن و ریز شدن را می‌توان به سه مرحله اصلی تقسیم کرد:

فسرده شدن و تغییر شکل بازگشت‌پذیر^۳ ذرات درشت در اثر فشار گلوله‌ها؛

تغییر شکل بازگشت‌ناپذیر^۴ ذرات با ادامه اثر فشار گلوله‌ها؛

فروپاشی و شکست ساختار و تولید ذرات کوچک‌تر.

در صورتی که امکان واکنش شیمیایی اجزای پودر در حال آسیاب با یکدیگر یا گاز درون آسیاب وجود داشته باشد، این واکنش در مرحله سوم رخ می‌دهد.

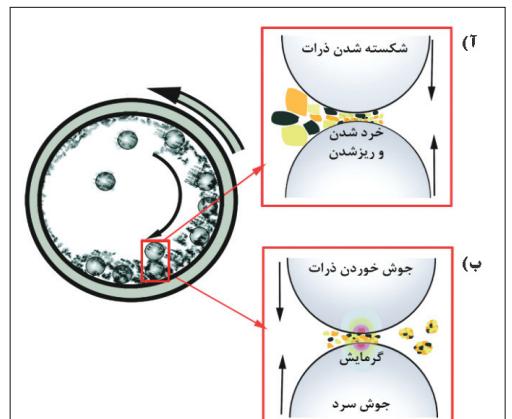


۱. در مهندسی و علم مواد، به طور کلی مواد را می‌توان به چهار دسته فلزات، سرامیک‌ها، بسپارها (پلیمرها) و کامبوزیت‌ها تقسیم کرد. وازه سرامیک از واژه یونانی کراموس (Κέραμος) به معنی سفال یا شیء پخته شده گرفته شده است. سرامیک‌ها ترکیبی از یک فلز و نافلز مانند اکسید فلزات و نیترید فلزات هستند. این دسته از مواد در ابزار آلات الکترونیکی، مغناطیسی و نوری کاربردهای متنوعی دارند. ویژگی اصلی آنها میزان بالای عایق حرارتی و الکتریکی بودن و همچینی سختی سطحی آنهاست.

2-Ball mill

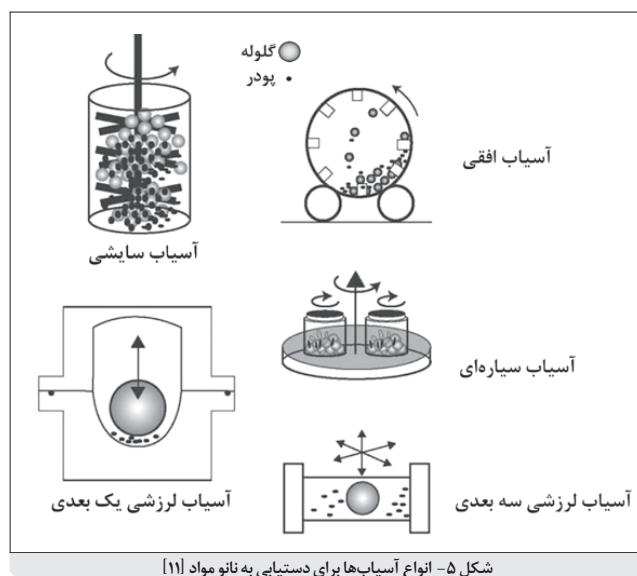
۳- تغییر شکل بازگشت‌پذیر (deformation elastic) تغییر شکلی است که در آن جسم پس از رفع نیروی عامل تغییر شکل، به شکل اولیه خود بر می‌گردد.

۴- تغییر شکل بازگشت‌ناپذیر (deformation plastic) تغییر شکلی است که در آن جسم پس از رفع نیروهای مؤثر نمی‌تواند شکل اولیه خود را بازیابی کند.



شکل ۴-(آ) شکستن و (ب) جوش خوردن ذرات در فرایند آسیاب کاری [۱۰]

جوش خوردن (شکل ۴-ب) می‌شوند؛ به این معنا که فازهای موجود به طور مداوم خرد می‌شوند، جوش می‌خورند و در یکدیگر نفوذ می‌کنند. از این شرایط می‌توان برای ساخت آلیاژهای پیشرفته و مواد مرکب نیز بهره برد.



شکل ۵- انواع آسیاب‌ها برای دستیابی به نانومواد [۱۱]

♦ انواع آسیاب‌ها

برای دستیابی به نانومواد انواع زیادی از آسیاب‌های گلوله‌ای وجود دارد؛ از جمله: آسیاب‌های سایشی^۴، افقی^۵، لرزشی^۶ یک بعدی^۷، سیارهای^۸ و لرزشی سه بعدی^۹. تفاوت این آسیاب‌ها در جهت و چگونگی حرکت و همچنین سرعت آنهاست (شکل ۵).

۱- جوش سرد (welding cold) نوعی از جوش خوردن مواد به یکدیگر، بدون حضور فاز مذاب است. جوش سرد هنگامی رخ می‌دهد که بین دو سطح هیچ گونه آلودگی و اکسیدی وجود نداشته باشد.

2-Sintering

3-Composite

4-Attrition mill

5-Horizontal mill

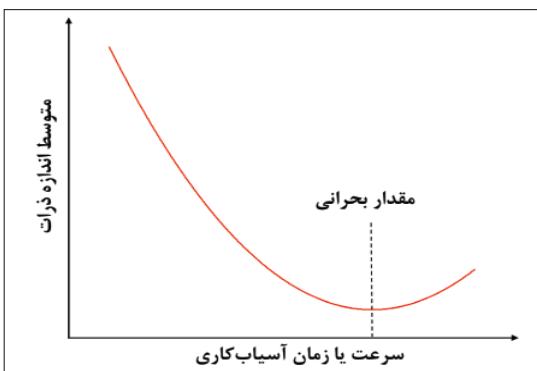
6-1Dimensional vibratory mill

7-Planetary mill

8-3Dimensional vibratory mill

♦ نقش سرعت و زمان چرخش آسیاب

سرعت آسیاب، مؤثرترین عامل در شکل و اندازه ذراتی است که از این روش حاصل می‌شوند. سرعت حرکت گلوله‌های درون آسیاب با انرژی وارد شده به ذرات در حال آسیاب شدن، ارتباط مستقیم دارد؛ به این ترتیب که با افزایش سرعت، مقدار انرژی منتقل شده به پودر نیز افزایش می‌یابد. با این حال، افزایش انرژی همواره به معنی کاهش اندازه ذرات نیست. روند تغییر اندازه ذرات با سرعت حرکت گلوله‌ها، در مدت زمان ثابتی از آسیاب کاری، ابتدا روندی نزولی دارد؛ به این ترتیب که با افزایش سرعت، اندازه ذرات کاهش می‌یابد. با این حال پس از گذر از نقطه‌ای بحرانی، افزایش سرعت آسیاب موجب افزایش اندازه ذرات خواهد شد؛ از این‌رو، منحنی اندازه ذرات یک نقطه‌کمینه دارد (شکل ۶). دلیل افزایش اندازه ذرات در سرعت‌های بیشتر از سرعت بحرانی، غالب شدن جوش خوردن ذرات بر شکسته شدن آنهاست. علاوه بر این، حرارت بسیار بالای ایجاد شده در اثر اصطکاک موجود در محیط آسیاب کاری و نیز برخورد های پر انرژی گلوله‌ها، موجب افزایش دما و در نتیجه، تفجوشی و رشد ذرات می‌شود.



شکل ۶- منحنی تغییرات متوسط اندازه ذرات به عنوان تابعی از سرعت یا زمان آسیاب کاری

البته باید توجه داشت که حداکثر سرعت قابل استفاده، از دو نظر دارای محدودیت است:

هر دستگاهی حداکثر سرعت مشخصی دارد؛ بنابراین، سرعت انتخابی برای آسیاب کردن نمی‌تواند از توان دستگاه بالاتر باشد.

پس از یک سرعت مشخص به علت غالب شدن نیروی گریز از مرکز به نیروی جاذبه زمین، گلوله‌ها به دیواره محفظه آسیاب می‌چسبند؛ در این صورت ریزش و ضربه گلوله‌ها را نخواهیم داشت و عملاً هیچ آسیابی صورت نمی‌گیرد.

تأثیر زمان آسیاب کاری بر متوسط اندازه ذرات، مشابه تأثیر سرعت است؛ بنابراین، با افزایش زمان آسیاب کاری و با فرض ثابت بودن سرعت، ابتدا اندازه ذرات کاهش می‌یابد، اما ممکن است پس از مدتی (یعنی با عبور از یک زمان بحرانی)، افزایش اندازه ذرات را داشته باشیم. دلیل این امر، افزایش حرارت تولید شده و انباسته شده درون آسیاب و در نتیجه، افزایش دمای آن است که موجب تفجوشی ذرات می‌شود.

❖ ویژگی‌های گلوله‌ها

جنس، چگالی، اندازه و جرم گلوله‌های مورد استفاده در آسیاب اهمیت دارد. معمولاً جنس گلوله‌ها و بدنه یکسان انتخاب می‌شود تا میزان سایش بین این دو حداقل باشد. گلوله‌ها عمدتاً از جنس فولاد ضدزنگ یا سرامیک ضدساختمانی‌اند. هرچه گلوله‌ها چگالی بیشتری داشته باشند، انرژی بیشتری به مواد اولیه وارد می‌شود و درنتیجه، ذرات ریزتری به دست می‌آید. قطر گلوله‌ها نیز در اندازه و شکل محصول نهایی مؤثر است. معمولاً قطر کمتر به محصول ریزتر منجر می‌شود. نسبت جرمی پودر اولیه به جرم گلوله‌ها هم دارای اهمیت است؛ این نسبت معمولاً بین $\frac{1}{5}$ تا $\frac{1}{50}$ انتخاب می‌شود.

❖ انواع مواد افزودنی

گفته شد که اصطکاک موجود بین محتویات داخل آسیاب، موجب تولید گرما و افزایش چشمگیر دما می‌شود اما مواد افزودنی می‌توانند در کاهش این اصطکاک و دما مؤثر باشند. همچنین، اشاره شد که بین ذرات، فرایندهای تفجوسی و جوش سرد صورت می‌گیرد و برای کنترل این فرایندها و جلوگیری از تجمع بیش از حد ذرات می‌توان از مواد افزودنی استفاده کرد. برای جلوگیری از کلوخهای شدن و جوش سرد نیز می‌توان موادی مانند استشاریک اسید، متانول و بنزن را به کار برد. گفتنی است که پس از آسیاب کردن، مواد افزودنی را طی فرایند دیگری همچون پخت^۱ از بین می‌برند.

❖ نوع گاز درون محفظه

با توجه به افزایش دما در فرایند آسیاب‌کاری، امکان واکنش ذرات تولید شده با گاز درون محفظه وجود دارد. این مشکل در مواردی مانند آسیاب کردن فلزات، بیشتر است. وجود مقداری جزئی اکسیژن، رطوبت و حتی نیتروژن در داخل محفظه آسیاب، می‌تواند موجب تشکیل اکسید یا نیترید فلز شود. بر این اساس، ضرورت دارد در صورتی که تشکیل این ترکیبات برای ما مطلوب نباشد، درون محفظه آسیاب خلاصه گردد یا محفظه با گازی بی‌اثر همچون آرگون (Ar) پر شود. در ضمن، لازم است از عاری بودن این گاز از رطوبت، اطمینان حاصل شده باشد.

بهطور کلی، استفاده از روش‌های آسیابی در شرایطی که صرفاً اندازه نهایی نانوذرات مدنظر باشد، مفید واقع می‌شود؛ در غیر این صورت، بهویژه در شرایطی که ساختار بلوری مشخصی مدنظر است، این روش‌ها چندان مناسب نیستند. روش‌های آسمانی کارایی خوبی برای تولید صنعتی نانوذرات دارند و افزایش مقیاس آنها به راحتی امکان‌پذیر است. مزایای اصلی روش‌های آسیابی را می‌توان در محورهای زیر خلاصه کرد:

- ❖ سادگی نسبی فرایند؛
- ❖ سادگی کنترل فرایند و خواص نانوذرات؛
- ❖ امکان تولید در مقیاس صنعتی و حجم بالایی از محصول؛
- ❖ امکان تولید نانوذرات فلزی، غیرفلزی و آلیاژهای پیشرفته.
- ❖ با این حال، این روش‌ها محدودیت‌ها و معایبی دارند که موارد زیر از مهم‌ترین آنها هستند:
 - ❖ زمان‌گیر بودن فرایند (غلب به ساعت‌ها زمان نیاز دارد)؛

- ❖ نیاز به فرایندهای دیگر به منظور زدودن افزودنی‌ها؛
- ❖ ورود ناخالصی به محصول از طریق سایش بدن و گلوله‌ها؛
- ❖ نیاز به عملیات حرارتی پس از فرایند آسیاب کردن، به منظور ایجاد نانوذرات بلورین؛
- ❖ تغییر ساختار بلوری و حتی بی‌شکل شدن ساختار محصولات به سبب حرارت بالا و سایش شدید در شرایط آسیاب‌کاری.

انفجار الکتریکی سیم



شکل ۷- تصویری از انفجار در حین نورافشانی

انفجار، آزاد شدن مقدار زیادی انرژی در کسری از ثانیه است. انرژی آزاد شده در حین انفجار معمولاً به صورت نور، امواج مکانیکی از جمله امواج صوتی قدرتمند و حرارت می‌باشد (شکل ۷). انرژی آزاد شده طی انفجار همیشه مخرب نیست و در صورت کنترل صحیح، مفید واقع می‌شود و می‌توان از آن استفاده کرد؛ برای مثال، مهندسان راهسازی یا معدن، برای برطرف کردن موائع سر راه خود به کمک انفجارهای کنترل شده، سنگ‌ها را خرد می‌کنند و موائع موجود را از بین می‌برند.

موارد استفاده از انفجار به این مثال‌ها محدود نیست؛ همان‌طور که در مثال مربوط به رامسازی گفته شد، انفجار قدرت تخریب و خرد کردن مواد را دارد. از این‌رو، می‌توان از انفجار برای رسیدن به ذرات کوچک نیز استفاده کرد؛ به این ترتیب که با متلاشی کردن ماده اولیه توسط انرژی آزاد شده از انفجار، به ذراتی کوچک‌تر دست یافته. اگر این فرایند به خوبی کنترل شود، امکان رسیدن به ذراتی با ابعاد نانومتری نیز وجود خواهد داشت. در روند دستیابی به این هدف، به دلیل وجود خطر آلوده شدن محصولات، در عمل امکان استفاده از مواد منفجره وجود ندارد. پس باید چاره‌ای اندیشید تا فقط ماده اصلی منفجر شود. این امر از طریق تزریق مقدار زیادی انرژی در کسری از ثانیه می‌تواند انجام گیرد. در مورد مواد رسانا، بهترین راه برای دستیابی به چنین هدفی، استفاده از جریان پرتوان الکتریکی برای افزایش ناگهانی دما و انفجار ماده مورد نظر است که حاصل آن ذرات بسیار کوچکی از ماده اولیه خواهد بود.

فرایندهایی که مبتنی بر تبدیل قطعه‌ای از یک فلز (معمولًاً به شکل سیم نازک) در اثر اعمال جریان پرتوان الکتریکی به ذرات بسیار کوچک است، انفجار الکتریکی سیم^۱ نام دارد. این فرایند از سال‌ها پیش در زمینه‌های مختلف به منظور دستیابی به دماهای بالا، ایجاد امواج ضربه‌ای و منبع نور برای تصویربرداری سریع کاربرد داشته است. با استفاده از این گونه فرایندهای انفجاری می‌توان به ذراتی بسیار ریز و در مقیاس نانومتر نیز دست یافت. در چنین مواردی لازم است با افزایش ناگهانی دمای فلز، آن را منفجر کرد. مقاومت الکتریکی فلزات همواره موجب اتلاف بخشی از انرژی الکتریکی عبوری از آنها می‌شود و تولید حرارت می‌کند. توان تولید شده در اثر عبور الکتریسیته از یک رشته سیم فلزی، با شدت جریان عبوری و اختلاف پتانسیل اعمالی بر دو سر سیم ارتباط مستقیم دارد (رابطه ۱).

در رابطه ۱، P توان الکتریکی برحسب وات (W)، I شدت جریان الکتریکی برحسب آمپر (A) و V اختلاف پتانسیل الکتریکی برحسب ولت (V) هستند.

اعمال جریان الکتریکی به صورت عادی به یک رشته سیم فلزی می‌تواند آن را گرم و گداخته کند. در حالت معمولی، گداخته شدن صرفاً موجب ذوب سیم می‌شود؛ در حالی که اعمال جریان شدید الکتریکی (بیش از $A^2 \text{ cm}^2$) در کسری از ثانیه (در حدود $5^{-8} - 10^{-5}$ می‌تواند موجب انتقال آنی انرژی با توانی بسیار بالا به رشته سیم شود که به ناپایداری و انفجار سیم منجر می‌گردد. در چنین شرایطی، رشته سیم به ذرات بسیار کوچک تبدیل می‌شود. مراحل مختلف در فرایند انفجار الکتریکی سیم را می‌توان به ترتیب زیر شرح داد:

گرمایش سیم در اثر عبور جریان الکتریکی شدید؛

تشکیل ستونی شبهمایع در طول سیم در اثر حرارت؛

ایجاد و گسترش ناپایداری شدید در ستون مذاب در طول سیم و گسستن آن؛

قطع جریان الکتریکی (وقفه تاریک^۱) در اثر گسستن سیم؛

ایجاد جرقه شدید و نورانی ناشی از تخلیه الکتریکی بین دو سر سیم؛

ایجاد امواج شدید صوتی در اثر تخلیه الکتریکی.

در فرایند انفجار الکتریکی سیم در اثر تخلیه آنی جریان الکتریکی بتوان به رشته‌ای باریک و نازک از سیم، در عمل این رشته سیم به صورت مستقیم و بدون گذر از فاز مایع تعیید می‌شود و اتمهای تشکیل دهنده آن یونیزه می‌گردند و یک پلاسمای نورانی را تشکیل می‌دهند. پس از این انفجار و اپاشی ساختار جامد، اتمهای تشکیل دهنده سیم به سرعت در محیط، سرد و چگالیده می‌شوند که حاصل آن شکل گیری ذراتی ریز است.

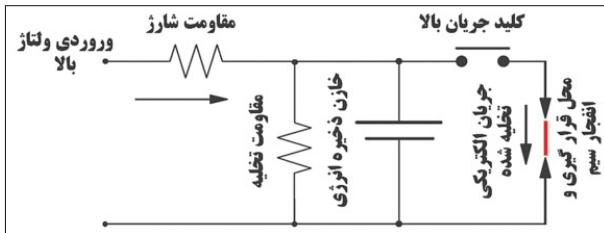
در عمل، ایجاد جریانی چنین پرانرژی با استفاده از منابع تعزیزی الکتریکی متداول امکان ندارد؛ در حالی که خازن‌ها^۲ توانایی تخلیه انرژی ذخیره شده در خود را در کسری از ثانیه دارند. خازن‌ها می‌توانند انرژی الکتریکی ذخیره شده را در بازه زمانی بسیار کوتاهی در حدود $5^{-8} - 10^{-5}$ به مدار تزریق کنند. برای مثال، خازنی را در نظر بگیرید که $F = 200 \mu\text{F}$ ظرفیت دارد و با استفاده از اختلاف پتانسیلی برابر با $V = 2000$ شارژ شده است. انرژی ذخیره شده در این خازن برابر $J = 400$ خواهد بود. حال اگر این خازن توانایی تخلیه این انرژی در $s = 10^{-4}$ را داشته باشد، توان اعمالی به مدار توسط این خازن برابر صد میلیون وات (100 MW) خواهد بود. چنین توان بالایی امکان انفجار لحظه‌ای هر نوع سیم فلزی نازکی را فراهم می‌کند.

در ساده‌ترین حالت ممکن برای تولید ذرات ریز از طریق انفجار الکتریکی سیم، نیازی به استفاده از تجهیزات پیچیده نیست. طرحی ساده از مدار الکتریکی لازم برای چنین فرایندی را در شکل ۸ مشاهده می‌کنید. طی این فرایند، میزان زیادی از انرژی الکتریکی ذخیره شده در خازن در مدت زمان کوتاهی در مدار تخلیه می‌شود و در نهایت، به انفجار قسمتی از سیم مورد نظر منجر می‌گردد. شکل ۹ نیز

1-Dark interval

2- خازن یا Capacitor یک قطعه الکترونیکی است که توانایی ذخیره کردن بار الکتریکی و انرژی الکتریکی را دارد. برای آشنایی بیشتر با خازن‌ها به بخش ۱۰-۱ کتاب فیزیک پایه یازدهم مراجعه کنید.

تصویری از یک دستگاه خودکار انفجار الکتریکی سیم را نشان می‌دهد که طراح و سازنده آن یک شرکت ایرانی است.

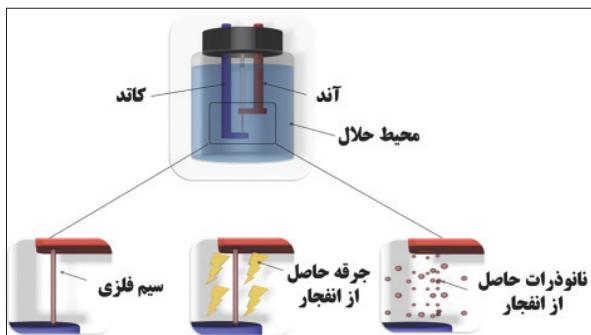


شکل ۸- طرحی ساده از مدار الکتریکی دستگاه انفجار الکتریکی سیم



شکل ۹- نمای کلی از یک دستگاه خودکار انفجار الکتریکی سیم

فرایند انفجار الکتریکی سیم همراه با تولید نور شدید، مخلوطی از بخارهای فوق داغ، قطرات در حال جوش، اتمهای یونیزه شده و یک یا چند جهه موج ضربه‌ای است که محصولات انفجار را در محیط اطراف پراکنده می‌کنند. ذرات حاصل از انفجار و متلاشی شدن سیم، متناسب با انرژی تزریق شده به سیستم، با سرعتی تا 5 km.s^{-1} به محیط اطراف پراکنده می‌شوند. این ذرات پس از پراکنده شدن در محیط به سرعت سرد می‌شوند و بر حسب شرایط موجود، از آنها ذراتی با ابعادی حدود چند صد میکرومتر تا کمتر از 100 nm شکل می‌گیرد. اندازه ذرات حاصل از فرایند انفجار الکتریکی سیم ارتباط مستقیمی با جنس سیم، قطر سیم و شرایط محیطی انفجار دارد. شکل ۱۰ تصویری از محفظه انفجار و فرایند انفجار سیم در محیط مایع را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰- تصویری از محفظه انفجار الکتریکی سیم در محیط مایع [۱۲]

با استفاده از فرایند انفجار الکتریکی سیم می‌توان انواع نانوذرات فلزی، آلیاژی و سرامیکی را تولید کرد. در صورتی که محیط انفجار بی‌اثر یا خلاً باشد، نانوذرات فلزی حاصل خواهد شد. علاوه بر این، اگر در همین شرایط سیم اولیه مورد استفاده برای انفجار آلیاژ باشد، محصولات نهایی نیز نانوذرات آلیاژی خواهد بود. در حالی که اگر محیط انفجار حاوی مواد واکنش‌پذیر با سیم باشد، در اثر انفجار سیم، نانوذرات سرامیکی حاصل خواهد شد. علاوه بر محیط انفجار که می‌توان از آن به عنوان عامل تأثیرگذار بر خواص محصول نهایی نام برد، اختلاف پتانسیل الکتریکی مورد استفاده برای انفجار، مشخصه‌های مدار الکتریکی و ماهیت سیم مورد استفاده نیز از سایر عوامل مهمی هستند که بر ویژگی‌ها و کیفیت نهایی نانوذرات تولید شده اثر می‌گذارند.

♦ ماهیت سیم

سیم فلزی در روش انفجار الکتریکی به منزله پیش‌ماده اولیه برای دستیابی به نانوذرات است. به همین دلیل، مشخصات سیم در ویژگی نانوذرات تولید شده مؤثر است. طیف وسیعی از فلزات را می‌توان به عنوان ماده اولیه در این روش استفاده کرد؛ از جمله، مس، آهن، طلا، نقره و پلاتین. البته امکان استفاده از سیم‌هایی با جنس آلیاژ فلزات نیز وجود دارد که در این صورت، آلیاژی از نانوذرات حاصل می‌شود.

در یک فلز مشخص، قطر و طول سیم به دلیل تأثیر مستقیمی که بر مقاومت الکتریکی و در نتیجه میزان حرارت تولید شده در آن دارد، از عوامل بسیار مؤثر بر ویژگی‌های نانوذرات تولیدی به شمار می‌رود. به طور کلی، هر چه قطر سیم معمولاً کمتر از 0.5 میلی‌متر انتخاب می‌شود. منظور از طول سیم نیز مقدار سیمی است که در هر نوبت توسط سیستم تغذیه دستگاه در مدار قرار می‌گیرد تا منفجر شود؛ این مقدار قابل تنظیم است و معمولاً معادل $1\text{--}2\text{ cm}$ تنتیم می‌شود. در صورتی که ابعاد سیم به درستی انتخاب نشود، در اثر انفجار، در کنار ذرات ریز تولید شده، قطعات درشتی هم از سیم جدا و وارد محصول نهایی می‌شوند و کیفیت آن را بهشت کاهش می‌دهند.

♦ محیط انفجار

مهم‌ترین مشخصه‌ای که محیط انفجار باید داشته باشد، عدم رسانایی جریان الکتریکی است؛ به این ترتیب که اگر محیط انفجار رسانا باشد، بخش قابل توجهی از جریان الکتریکی تزریق شده به سیم، از طریق الکترودهای دستگاه به محیط منتقل می‌شود و در عمل، تبدیل انرژی الکتریکی به حرارت که عامل انفجار سیم است، رخ نخواهد داد. از این‌رو هنگام انتخاب محیط انفجار، لازم است رسانا یا نارسانا بودن آن با دقت کافی بررسی شود.

محیطی که انفجار الکتریکی سیم در آن رخ می‌دهد، بسیاری از ویژگی‌های محصول نهایی را تعیین می‌کند. این محیط می‌تواند گاز یا مایع باشد. در محیط مایع، فرایند چگالش بخارهای حاصل از انفجار و تشکیل ذرات با سرعت بالایی پیش می‌رود و ذرات کوچک‌تری حاصل می‌شود. با وجود این، چون مولکول‌های مایع مورد استفاده به صورت موضعی تجزیه می‌شوند، معمولاً امکان دستیابی به نانوذرات فلزی وجود ندارد؛ در حالی که اگر در محیط انفجار از گاز بی‌اثر استفاده شود، نانوذراتی هم جنس با سیم اولیه حاصل خواهد شد. در صورت وجود محیط شیمیایی فعال، سنتز اکسیدهای، نیتریدهای،

کاربیدها و سایر ترکیبات فلزی امکان پذیر است. گازهایی همچون نیتروژن (N_2), کربن مونوکسید (CO)، کربن دی اکسید (CO_2) و آرگون (Ar) نمونه هایی از گازهای مورد استفاده در محافظه انفجار الکتریکی سیم هستند.

♦ اختلاف پتانسیل مورد استفاده برای انفجار

ظرفیت خازن و اختلاف پتانسیل اعمالی، دو عامل اصلی در تعیین مقدار انرژی ذخیره شده در خازن و در نتیجه انرژی تزریق شده برای انفجار هستند. ظرفیت خازن عموماً در اختیار کاربر نیست ولی اختلاف پتانسیل که از آن برای شارژ خازن استفاده می شود، قابل تنظیم است؛ از این رو، با افزایش اختلاف پتانسیل مورد استفاده برای ذخیره بار و انرژی الکتریکی در خازن، می توان انرژی و شدت انفجار را افزایش داد و ذرات کوچکتری تولید کرد.

به طور خلاصه، انفجار الکتریکی سیم در اثر تخلیه الکتریکی یک منبع با ولتاژ بالا و ایجاد چگالی بالای جریان، در طول مشخصی از یک سیم رخ می دهد. برخی از عوامل همچون ماهیت سیم، گاز و یا محلول موجود در محافظه و مشخصه های مدار الکتریکی، در کنترل ویژگی محصولات مؤثرند. فرایند انفجار الکتریکی به عنوان یک فرایند سریع با قابلیت تولید نانوذرات در مقیاس صنعتی مزایای قابل توجهی دارد؛ از جمله:

- ❖ تولید حجم زیادی از نانوذرات فلزی و اکسید فلزی با هزینه کم؛
- ❖ تولید نانوذرات با سرعت بالا؛
- ❖ به کار نبردن مواد شیمیایی فراوان در مرحله اصلی سنتز و در نتیجه، دوستدار محیط زیست بودن این روش.

با این حال، این روش نیز دارای محدودیت های زیر است:

- ❖ تولید نانوذرات با توزیع اندازه گسترده، به علت کنترل نداشتن بر تشکیل نانوذرات هنگام انفجار سیم نسبت به سایر روش ها
- ❖ ممکن نبودن کنترل ساختار بلوری ذرات تولید شده؛
- ❖ امکان پذیر نبودن کنترل شکل نانوذرات؛
- ❖ ورود ناخالصی هایی از جنس کاتد انفجار به محصول نهایی.

به سبب وجود این محدودیت ها، نانوذرات تولید شده با استفاده از این روش در صورتی کارآمدند که مشخصه هایی همچون شکل و ساختار بلوری و نیز توزیع باریک اندازه ذرات اهمیت چندانی نداشته باشند.

◎ لیتوگرافی

آیا تابه حال مجبور شده اید یک شکل را بدون استفاده از ابزارهای پیشرفته به تعداد بسیار زیاد تکثیر کنید؟ برای مثال، تصویر گلی را روی تعداد زیادی پاکت هدیه بکشید؟ مشکلی که در نبود ابزار مناسب این کار بیشتر نمایان می شود، سرعت بسیار کم، کیفیت نه چندان مطلوب و تکرارناپذیر بودن الگوهای رسم شده است. راه حلی که صنعتگران برای چنین چالشی مطرح کرده اند، لیتوگرافی^۱ یا چاپ سنگی است. مفهوم لیتوگرافی را می توان با مثال های ساده و عینی بیان کرد: در مثال پاکت های

هدیه، ساده‌ترین و بهترین راه برای تصویر کردن گل روی پاکت‌ها، استفاده از مُهری به شکل گل است. اگر می‌خواهید شکل یک گل را روی تعدادی ظرف شله زرد ایجاد کنید، مناسب‌ترین راه این است که از شابلون^۱ استفاده کنید (شکل ۱۱). در گذشته نه‌چندان دور نیز که فناوری‌های چاپ پیشرفت کنونی را نداشتند، کتاب‌ها با چاپ سنگی تکثیر می‌شدند؛ به این ترتیب که ابتدا عبارات و تصاویر به طرز ماهرانه‌ای، آینه‌وار روی یک سنگ حکاکی می‌شدند. سپس با آگشتن سنگ به جوهر، متن مورد نظر را چاپ و تکثیر می‌کردند. چنین فرایندهایی که در آنها طرح و الگوی از پیش ترسیم شده روی سطحی صاف منتقل می‌شود، لیتوگرافی می‌گویند.



شکل ۱۱- انتقال طرح گل روی شله زرد و کاغذ

لیتوگرافی، واژه‌ای یونانی است که از دو قسمت لیتووس^۲ به معنای سنگ و گرافی^۳ به معنای نوشتن و حکاکی کردن تشکیل شده است؛ بنابراین، کلمه لیتوگرافی به طور کلی به معنای حکاکی و نوشتن بر روی سنگ است. البته امروزه لیتوگرافی به فرایندهای متنوعی اشاره دارد که طی آنها طرح خاصی که از پیش روی یک الگو ایجاد شده است، به سطحی دیگر منتقل و چاپ می‌شود. لیتوگرافی در حوزه‌های مختلفی از جمله صنعت چاپ و تولید ادوات الکترونیکی کاربرد اساسی دارد.

لیتوگرافی در کاربردهای فناورانه، فرایندهای کاربردی است که قابلیت تولید طرح‌ها و ساختارهای پیچیده روی یک بستر را دارد. با وجود این، روش لیتوگرافی همچنان دارای عملکردی مشابه چاپ سنگی سنتی است. این فرایند شامل انتقال تصویر یا طرح از یک ماسک^۴ یا نقاب نوری به یک زیرلایه^۵ می‌شود و در حال حاضر عموماً برای چاپ مدارهای الکترونیکی و ساخت مدارهای مجتمع (IC)^۶ و ریزپردازنده‌ها، ساخت انواع ادوات الکترونیکی شامل حسگرهای آشکارسازها، ادوات الکتروموکانیکی (MEMS)^۷ و NEMS^۸ و تراشه‌های زیستی در مقیاس میکرو و یا نانومتری کاربرد دارد. به طور کلی، می‌توان گفت تولید تمامی محصولات الکترونیکی فعلی و بسیاری از تجهیزات و ادواتی که با تکیه بر کوچک‌سازی تولید شده‌اند، بدون فرایندهای لیتوگرافی غیرممکن است.

فرایندهای امروزی لیتوگرافی، امکان دستیابی به حداقل اندازه^۹ کمتر از ۱۰ nm را نیز فراهم کرده‌اند؛ برای مثال، از سال ۲۰۱۴ پردازنده‌های رایانه‌های شخصی دارای اجزای داخلی با حداقل

1-Stencil

2-Lithos

3-Graphia

4-Photomask

5-Substrate

6-Integrated circuit

7-Micro electromechanical systems

8-Nano electromechanical systems

9-Minimum feature size

اندازه ۱۴ nm تولید شده‌اند. دستیابی به چنین دقیق با استفاده از ابزارها و مراحل متنوع و پیچیده‌ای مقدور شده است. برای معرفی فرایند لیتوگرافی به شکل ساده، برخی از مهم‌ترین اجزا و مراحل این فرایند در ادامه به تفکیک بیان می‌شود.



شکل ۱۲- تصویری از سطح صیقلی ویفر سیلیکونی

زیرلایه: به سطحی صاف و صیقلی که طرح‌ها و اجزای مختلف با استفاده از فرایند لیتوگرافی روی آن ایجاد می‌شوند، زیرلایه^۱ می‌گویند. زیرلایه‌ها از مواد مختلفی تشکیل می‌شوند اما مهم‌ترین زیرلایه‌ای که در صنایع الکترونیک و تولید ادوات نیمه‌رسانا مورد استفاده قرار می‌گیرد، از جنس سیلیکون تک بلور است. سطح زیرلایه‌ها با استفاده از فرایندهای بسیار پیشرفته‌ای صیقل داده می‌شود تا زبری آنها به حداقل مقدار ممکن برسد. در شکل ۱۲ تصویری از یک ویفر سیلیکونی^۲ نشان داده شده است.



شکل ۱۳- تصویری از یک نقاب نوری

ماسک: ماسک^۳ یا نقاب نوری معمولاً صفحه‌ای است از جنس کوارتز شفاف که نور مرئی و فرابنفش را به طور کامل از خود عبور می‌دهد. با توجه به اینکه فلز کروم توانایی زیادی در جذب نور مرئی و فرابنفش از خود نشان می‌دهد، با استفاده از آن می‌توان روی صفحه کوارتزی طرح‌های دلخواه و مورد نظر را ترسیم نمود. از نقاب نوری برای ایجاد سایه‌ای از طرح مورد نظر روی زیرلایه استفاده می‌شود؛ از این‌رو، عملکرد آن مشابه شابلون است (شکل ۱۳).

ماده مقاوم نوری: ماده مقاوم نوری^۴ ماده‌ای است حساس به تابش نور (مانند پلی دی متیل سیلوکسان^۵). این ماده بلافاصله پس آنکه در معرض تابش نور (معمولانور فرابنفش) قرار می‌گیرد، دستخوش تغییر شیمیایی می‌شود که می‌تواند به تشکیل پیوند میان مولکول‌ها یا شکستن پیوندهای ماده مقاوم منجر گردد. اگر تغییر شیمیایی شامل تشکیل پیوند میان مولکول‌های ماده مقاوم نوری و شکل‌گیری درشت‌مولکول‌های مقاوم در برابر حاللهای خاص باشد، ماده مقاوم نوع را به اصلاح نمی‌منفی می‌نامند. در این حالت پس از شستشو توسط حلال، قسمت‌های تابش‌دیده باقی می‌مانند و قسمت‌های تابش‌نديده پاک می‌شوند اما اگر مولکول‌های ماده مقاوم نوری در اثر تابش نور به مولکول‌های کوچک‌تری شکسته شوند و انحلال‌پذیری آنها در حلال خاص افزایش یابد، ماده مقاوم را نوع مثبت می‌نامند. نوع دیگری از مواد مقاوم نیز وجود دارند که در اثر تابش باریکه الکترونی^۶ یا

1-Substrate

2-Silicon wafer

3-Mask

4-Photoresist

5-Poly dimethyl siloxane (PDMS)

6 -Electron beam

باریکهٔ یونی^۱ دچار تغییرات شیمیایی می‌شوند.

مادة ظهور: زیرلایهٔ پوشانده شده با ماده مقاوم نوری وقتی توسط ماسک در معرض تابش قرار می‌گیرد، بر حسب اینکه ماده مقاوم از نوع مثبت است یا منفی، دچار تغییراتی می‌شود. این تغییرات در حالیت قسمت‌های تابش دیده و تابش ندیده تأثیر می‌گذارند؛ در نتیجه با استفاده از یک مایع یا حلal خاص می‌توان یکی از این قسمت‌ها را پاک کرد. مایعی که در این مرحله از آن استفاده می‌شود، مادة ظهور^۲ یا توسعه دهنده الگو نام دارد.

اج کننده: فرایند اج کردن^۳ یا اسیدشوبی به معنای ایجاد خوردگی^۴ کنترل شده در سطح از طریق تماس سطح با اج کننده است. اج کردن می‌تواند به صورت‌های شیمیایی، الکتروشیمیایی، فیزیکی و یا توسط نور انجام گیرد. مادة اج کننده بسته به نوع فرایند لیتوگرافی ممکن است انواع اسیدها، یون‌های واکنش‌پذیر، باریکهٔ الکترونی و ... باشد. همان‌طور که در شکل ۱۴ مشاهده می‌کنید، در مرحلهٔ اج کردن در فرایند لیتوگرافی بخشی از سطح که زیرماده مقاوم نوری مانده است، از اج شدن محافظت می‌شود و دست‌خورده باقی می‌ماند اما بخش‌های بدون لایهٔ مقاوم حساس به نور، در معرض محیط شیمیایی خورنده قرار می‌گیرند، خوردگی می‌شوند و از سطح حذف می‌گردند.

با استفاده از موارد ذکر شده، از طریق لیتوگرافی طرح‌های مختلفی را می‌توان ایجاد کرد. لیتوگرافی‌های رایج عمدهاً شامل سه مرحلهٔ زیر می‌شوند:

❖ پوشش زیرلایه توسط ماده مقاوم؛

❖ قرار دادن ماده مقاوم در معرض نور، پرتو الکترون، باریکهٔ یونی و ...؛

❖ ظهور یا توسعهٔ طرحی که تابش روی ماده مقاوم ایجاد کرده است، بر روی زیرلایه.

روش‌های لیتوگرافی از جنبه‌های مختلفی همچون نوع تابش استفاده شده، روش انتقال تصویر و نوع ماسک دسته‌بندی می‌شوند اما آنها را می‌توان به دو دستهٔ کلی تقسیم کرد:

❖ روش‌هایی که در آنها از ماسک فیزیکی استفاده می‌شود (روش‌های تکرار موازی^۵)؛

❖ روش‌هایی که در آنها از ماسک نرم‌افزاری استفاده می‌شود (روش‌های حکاکی ردیفی^۶).

در روش‌هایی که از ماسک فیزیکی استفاده می‌شود، ماده مقاوم روی قطعهٔ مورد نظر تحت تابش قرار می‌گیرد؛ در حالی که بسیار نزدیک به ماسک یا در تماس با آن است. از آنجا که ماده مقاوم، به تابش پرتو مورد استفاده در فرایند لیتوگرافی حساسیت دارد (عموماً پرتو فرابنفش)، بسته به نوع مثبت یا منفی ماده مقاوم، طرح اولیه که روی ماسک قرار گرفته است، به روی ماده مقاوم منتقل می‌شود. لیتوگرافی نوری متبادل ترین مثال از این دسته است. این دسته در مقایسه با دستهٔ دوم سرعت بیشتر و دقیق‌تر دارد و برای تکثیر طرح به تعداد زیاد مناسب‌اند.

در روش‌هایی که از ماسک نرم‌افزاری استفاده می‌شود، در واقع، ماسک فیزیکی وجود ندارد و باریکهٔ مورد نظر به صورت متواالی و نقطه به نقطه توسط رایانه به شکل کنترل شده‌ای به سطح ماده مورد

1-Ion beam

2-Developer

3-Etching

4- خوردگی (corrosion) به معنای فرسوده شدن و از بین رفتن ماده در اثر واکنش شیمیایی است.

5-Parallel Replication

6-Serial Writing

نظر تابانده می‌شود با اینکه یک روشنگر به صورت انتخابی طرح دلخواه را روی زیرلایه ایجاد می‌کند. این دسته از روش‌ها سرعت کمتر و دقیق بیشتری دارند و عمدها از تابش باریکه الکترونی یا یونی بهره می‌گیرند. دقیق بسیار بالای روش‌های حکاکی ردیفی موجب شده است که معمولاً آنها برای تولید ماسک اولیه روش‌های تکرار موزای استفاده شود و در تولید محصولاتی با تعداد محدود که معمولاً هزینه تولید اهمیت چندانی ندارد، کاربرد داشته باشند. این روش‌ها با نام لیتوگرافی پیمایشی^۱ نیز شناخته می‌شوند. لیتوگرافی مکانیکی^۲، لیتوگرافی الکترومکانیکی، لیتوگرافی قلم آغشته^۳ و لیتوگرافی نرم^۴ از انواع معروف این گروه هستند.

♦ لیتوگرافی نوری

لیتوگرافی نوری^۵ پرکاربردترین نوع لیتوگرافی در صنعت است؛ به طوری که می‌توان گفت تمامی محصولات الکترونیکی که به صورت تجاری در حال تولیدند، با استفاده از این نوع لیتوگرافی تولید می‌شوند. همان‌طور که در شکل ۱۴ به صورت خلاصه نشان داده شده، فرایند لیتوگرافی نوری در حالت کلی شامل مراحل زیر است:

تمیز کردن و آماده سازی: سطح زیرلایه (معمولًاً ویفر سیلیکونی) در حین جابه‌جایی و لمس، توسط انواع ترکیبات آلی و غیرآلی آلوده می‌شود. آلینده‌های سطح زیرلایه را می‌توان به سه گروه آلی (مانند چربی دست)، اکسیدی (لایه اکسید شکل گرفته روی سطح) و یون‌های جذب شده روی سطح دسته‌بندی کرد؛ از این‌رو، این آلودگی‌ها طی فرایندهای چند مرحله‌ای شسته و حذف می‌شوند و زیرلایه‌ای تمیز حاصل می‌آید. پس از اتمام مراحل تمیز کردن، برای دفع رطوبت سطحی، زیرلایه حرارت داده می‌شود و آماده مراحل بعدی می‌گردد.

لایه‌نشانی: از ماده‌ای که قرار است طرحی از آن به وجود آید، لایه‌ای با ضخامت مشخص روی زیرلایه رشد داده می‌شود. این لایه را با روش‌هایی از جمله رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار (CVD) و رسوب‌دهی فیزیکی فاز بخار (PVD) روی سطح رشد می‌دهند.

اعمال ماده مقاوم نوری: پس از لایه‌نشانی، لایه‌ای از ماده مقاوم نوری به صورت مایع روی سطح ایجاد می‌گردد. سپس، در مرحله‌ای موسوم به «پیش‌پخت» در دمایی حدود ۹۰ - ۱۰۰ °C و به مدت حداقل ۶۰ ثانیه حرارت داده می‌شود تا حل ماده مقاوم خشک شود.

نوردهی: پس از تثبیت ماده مقاوم، نقاب روی آن قرار می‌گیرد و نوردهی آغاز می‌شود. ماده مقاوم در معرض نوری که از بخش‌های شفاف نقاب نوری گذر کرده است، قرار می‌گیرد و دستخوش واکنش‌های شیمیایی می‌شود. نقاب می‌تواند به صورت تماسی و مستقیم روی قطعه قرار داده شود؛ یعنی الگوی روی ماسک و الگوی حاصل شده هم اندازه باشند. البته این امکان هم وجود دارد که با استفاده از ابزارهای نوری، مانند عدسی‌ها که بین نقاب و نمونه قرار می‌گیرند، الگویی که روی قطعه ایجاد شده است، کوچک‌تر از الگوی روی ماسک باشد (۵ تا ۱۰ برابر کوچک‌تر).

ظهور: پس از نوردهی مناسب، بخشی از ماده مقاوم نوری که انحلال پذیری بالایی در ماده ظهرور دارد،

1-Scanning probe lithography

2-Mechanical scanning probe lithography (m-SPL)

3-Dip pen nanolithography (DPN)

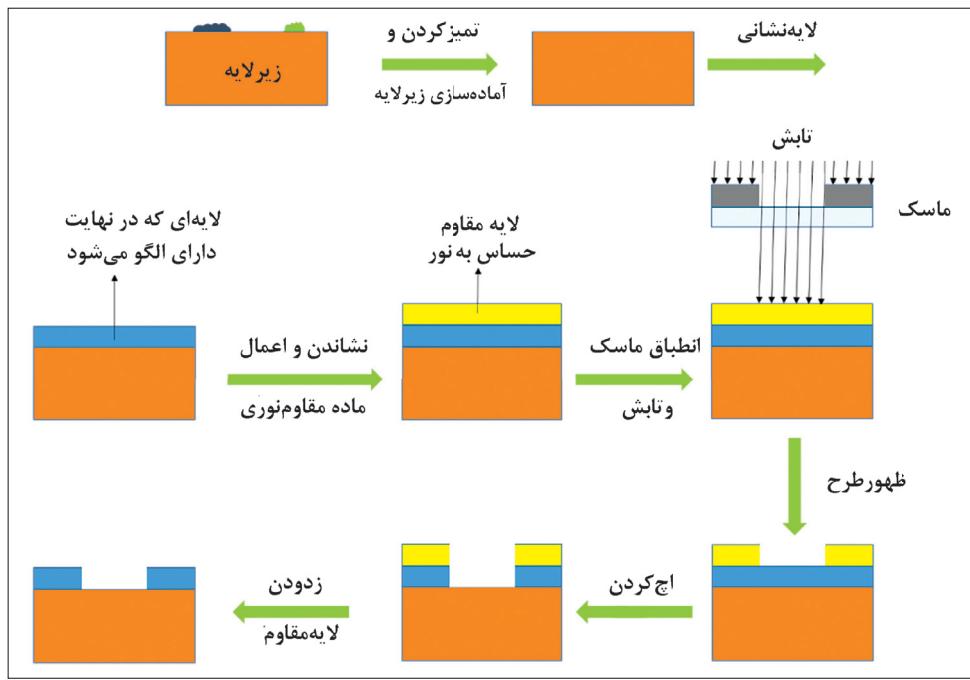
4-Soft lithography

5-Photolithography

حذف می‌شود؛ بنابراین، طرحی اولیه از جنس ماده مقاوم نوری که توسط تابش نور ثبیت شده است، روی سطح به وجود می‌آید.

اج کردن: در مرحلهٔ نهایی، بخش‌هایی از سطح که ماده مقاوم نوری از آنها محافظت نمی‌کند، اج می‌شوند و حذف می‌گردند. حاصل این مرحله، طرحی است که عیناً مشابه الگوی اصلی موجود در نقاب است. اج کردن می‌تواند با استفاده از محلول‌های خورنده (اج تر) و یا با استفاده از یون‌های گازی واکنشی (اج خشک) صورت گیرد.

حذف ماده مقاوم نوری: در آخرین مرحله، ماده مقاوم نوری توسط حلال اختصاصی از سطح زدوده می‌شود و سطحی تمیز و دارای ساختار لیتوگرافی شده حاصل می‌گردد.



شکل ۱۵- تصویری از اجزای درونی و مدار یک ریزپردازنده با بزرگنمایی ۲۰۰۰ پار

حاصل این چند مرحله که در بالا به صورت ساده
بیان شد، زیرلايهای است که روی آن الگویی تعریف
شده با دقت بالا حک شده است. فرایند لیتوگرافی
نوری امکان ایجاد طرحهای بسیار پیچیده و
چندلایه را به راحتی فراهم می‌کند. امروزه در صنایع
الکترونیک ریزپردازندۀ با تکرار بیش از ۵۰ بار
لیتوگرافی تولید می‌شوند. در شکل ۱۵ تصویر اجزای
درونی و مدار یک ریزپردازندۀ را که با استفاده از
لیتوگرافی نوری تولید شده است، با بزرگنمایی
برابر مشاهده می‌کنید.

مهمترین مزیت لیتوگرافی نوری این است که طرح‌های بسیار کوچک را با دقت، سرعت و تکرارپذیری

بسیار زیادی روی زیرلایه ایجاد می‌کند. از نظر اقتصادی نیز این فرایند بسیار کارآمد و مقرون به صرفه است. این ویژگی‌ها فرایند لیتوگرافی نوری را به بهترین گزینه برای فرایندهای تولید انبوه تبدیل کرده است. این امر موجب افزایش کیفیت و کاهش قیمت تجهیزات الکترونیکی می‌شود. بر همین اساس، مهم‌ترین اجزای تجهیزات الکترونیکی، یعنی ریز پردازنهای، از این طریق تولید می‌گردند.

یکی از محدودیت‌های اصلی در فرایند لیتوگرافی نوری لزوم استفاده از سطوح کاملاً مسطح و نبود امکان دستیابی به کیفیت مناسب بر روی سطوح منحنی است. همچنین، این فرایند نیازمند محیطی بسیار تمیز از نظر وجود ذرات گرد و غبار و قطرات مایع می‌باشد. دیگر محدودیت لیتوگرافی نوری، طول موج مورد استفاده برای انتقال الگوست. اندازه طول موج، تعیین‌کننده میزان قدرت تفکیک یک ابزار نوری است. در اینجا هم قدرت تفکیک یا حداقل اندازه طرح‌ها در نقاب باشد؛ در غیر این صورت، به تابشی بستگی دارد. طول موج نور باید مناسب با اندازه طرح‌ها در نقاب باشد؛ در این صورت، به علت پدیده پراش^۱ یا تفرق، الگوی ایجاد شده روی قطعه دارای محوش‌گی و نقص خواهد بود. بر این اساس، کیفیت الگوی حک شده روی قطعه به شدت به طول موج نور استفاده شده بستگی دارد. به همین دلیل، صنعتگران ترجیح می‌دهند که از طول موج‌های کوتاه استفاده کنند.

♦ لیتوگرافی باریکه الکترونی و لیتوگرافی باریکه متتمرکز یونی

برای حل محدودیت طول موج در لیتوگرافی نوری، به کارگیری باریکه الکترون در لیتوگرافی باریکه الکترونی^۲ و یون‌ها در لیتوگرافی متتمرکز یونی^۳ پیشنهاد شده است. باریکه الکترون می‌تواند طول موجی حدود ۰/۱ آنگستروم داشته باشد؛ در حالی که نور قابل استفاده در لیتوگرافی نوری چنین طول موجی خواهد داشت. در لیتوگرافی باریکه متتمرکز یونی، یون‌هایی مانند^۴ Li⁺, He²⁺, H⁺ و Be²⁺ به کار گرفته می‌شوند. هر دو روش لیتوگرافی ذکر شده در این قسمت، در مقایسه با لیتوگرافی نوری قدرت تفکیک بیشتری دارند که یک مزیت به حساب می‌آید اما سرعتشان از لیتوگرافی نوری بسیار کمتر است. در جدول ۱ قدرت تفکیک برخی از روش‌های لیتوگرافی با یکدیگر مقایسه شده است.

جدول ۱: مقایسه قدرت تفکیک در برخی از روش‌های لیتوگرافی

نوع لیتوگرافی	نوری	باریکه الکترونی (حکاکی ردیفی)	باریکه الکترونی (تکرار موازی)	باریکه متتمرکز یونی
قدرت تفکیک (nm)	۱۰۰	۲۰	۵۰	۳۰

♦ لیتوگرافی مکانیکی

در روش لیتوگرافی مکانیکی، سطح مورد نظر توسط روبشگر یا پروف دستگاه، چهار تغییر شکل مکانیکی شده و خراش داده می‌شود. دستگاه‌هایی مانند میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)^۵ و میکروسکوپ تونلی روبشی (STM)^۶ علاوه بر مشخصه‌یابی نانوذرات، در لیتوگرافی مکانیکی نیز کاربرد دارند.

1-Diffraction

2-Electron Beam Lithography

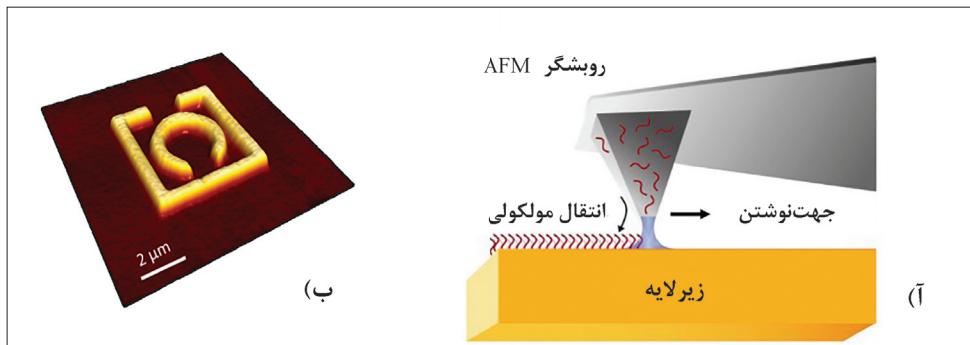
3-Focused Ion Beam Lithography

4-Atomic Force Microscopy

5-Scanning Tunneling Microscopy

♦ لیتوگرافی قلم آغشته

در لیتوگرافی قلم آغشته^۱ نیز از روش‌گر دستگاه‌های مانند میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و میکروسکوپ تونلی روشی (STM) استفاده می‌شود. روش‌گر در نقش قلم عمل می‌کند که جوهر آن از مواد شیمیایی است؛ در نتیجه، به کمک یک برنامه رایانه‌ای به شکلی کنترل شده روی سطح الگو نگاری می‌شود. شکل ۱۶ تصویری از فرایند لیتوگرافی قلم آغشته را نشان می‌دهد. تاکنون از انواع مختلفی از مواد مانند بسپارها، پروتئین‌ها، مولکول‌های کوچک، نانوذرات، مواد معدنی، مواد فعال سطحی، مواد تشکیل دهنده سل‌ژل و مولکول‌های زیستی به عنوان جوهر استفاده شده است. در صورت استفاده از AFM در لیتوگرافی قلم آغشته، می‌توان انواع زیرلایه‌های رسانا، نیمه رسانا و نارسانا را به کاربرد.



شکل ۱۶- (آ) فرایند لیتوگرافی قلم آغشته [۱۴] و (ب) تصویری از طرح ایجاد شده از جنس طلا روی زیرلایه سیلیکونی با استفاده از لیتوگرافی قلم آغشته [۱۵]

این روش مزایای بسیاری دارد؛ از جمله قدرت تفکیک بالا، امکان به کارگیری مواد مختلف به عنوان جوهر، کنترل فرایند توسط برنامه کامپیوترا و ایجاد الگوی دلخواه. همچنین در صورت استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نیازی به خلا نیست؛ در نتیجه، می‌توان از مولکول‌های زیستی که در خلا آسیب می‌بینند نیز استفاده کرد و چیپ‌های زیستی آرایه‌ای^۲ طراحی نمود.

به طور کلی، لیتوگرافی از رویکردهای بالا به پایین در دستیابی به نانوساختارهاست. برخی از روش‌های لیتوگرافی، همچون لیتوگرافی نوری، عملکردی مشابه چاپ دارند. برخی دیگر، از جمله لیتوگرافی مکانیکی و لیتوگرافی قلم آغشته، نیز مانند نوشتن با دست هستند.

همان‌طور که گفته شد، روش‌های مختلف لیتوگرافی، قدرت تفکیک و سرعت متفاوتی دارند. انتخاب روش مناسب لیتوگرافی، متناسب با نیاز صورت می‌گیرد. در صورتی که هدف، کپی‌برداری از یک طرح با تعداد بالا باشد روش‌های تابشی همچون لیتوگرافی نوری مناسب‌اند اما اگر تولید یک طرح جدید یا نقاب مورد نیاز در لیتوگرافی‌های دیگر مدد نظر باشد، روش‌های لیتوگرافی پیمایشی مناسب‌ترند.

همان‌طور که گفته شد، لیتوگرافی مهم‌ترین روش برای ساخت مدارهای مجتمع الکترونیکی محسوب می‌شود. هر چه صنعتگران در طراحی الگوهای کوچک‌تر روی این مدارها تواناتر شوند، تعداد این واحدهای پردازش بیشتر می‌شود و در نتیجه، حجم ذخیره و پردازش داده‌ها به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. بنابراین، تمایل به کوچک‌سازی مدارهای الکترونیکی همواره وجود دارد. نانولیتوگرافی این توانایی را دارد که طرح مورد نظر را در مقیاس کوچک‌تر روی زیرلایه ایجاد کند. این توانایی در زمینه‌های مختلفی از جمله میکروالکترونیک، نانوالکترونیک، سیستم‌های نانو مکانیکی، زیست‌فناوری و پزشکی دارای اهمیت

1-Dip pen nanolithography

2-Biochip array

است. با استفاده از نانولیتوگرافی، تجمع و دست کاری اشیایی مانند نانوذرات، نانولله‌ها و نانوسیم‌ها نیز امکان‌پذیر می‌شود که به طراحی ساختارهای کارآمدتر کمک شایانی خواهد نمود.

باتوجه به نیاز روزافزون بشر به کوچکسازی مدارهای مجتمع، چالش‌های جدیدی به منظور چاپ طرح‌های کوچکتر، با کیفیت بهتر، سرعت بیشتر و قیمت ارزان‌تر پیش‌روی فناوری لیتوگرافی است. راهکارهای فناورانه ابزارهای مبتنی بر فناوری نانو می‌توانند در حل این چالش‌ها راه‌گشا باشند.

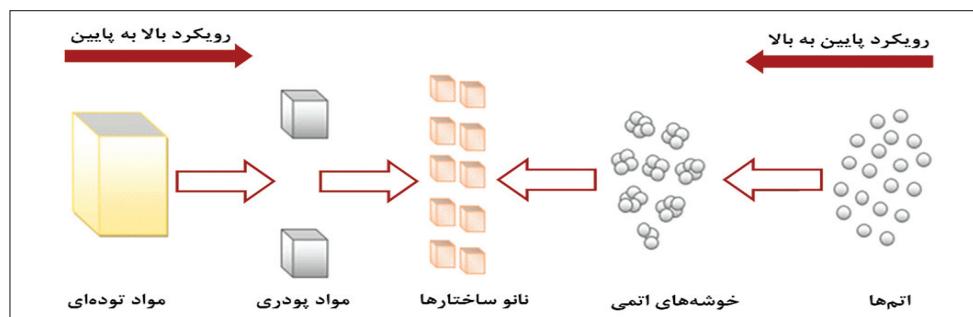
❖ روشهای سنتز با رویکرد پایین به بالا

همان‌طور که در ابتدای فصل گفته شد، رویکردهای سنتز نانو ساختارها به دو دستهٔ بالا به پایین و پایین به بالا تقسیم‌بندی می‌شوند. آنچه از ابتدای فصل تاکنون توضیح داده شد، در بارهٔ روش‌های سنتز با رویکرد بالا به پایین بود اما در ادامه این فصل، روش‌های سنتز را رویکرد پایین به بالا بررسی خواهند شد. فرض کنید می‌خواهید با خاک رس، یک ظرف سفالی سازید. برای این کار، ابتدا از خاک، گل مناسبی تهیه می‌کنید و پس از شکل دادن به گل و خشک شدن آن، ظرف را در کورهٔ می‌گذارید تا با حرارت دیدن پخته شود و استحکام لازم را پیدا کند. شما طی این فرایند، از ذرات ریز خاک رس، به ظرفی یکپارچه با اندازه‌ای بزرگ‌تر از ذرات خاک اولیه دست یافته‌اید. در واقع، در این فرایند از رویکرد پایین به بالا برای ساخت ظرف سفالی استفاده کرده‌اید (شکل ۱۷).



شکل ۱۷- سفالگری، استفاده از رویکرد پایین به بالا برای دستیابی به محصول نهایی

در روش‌های سنتز با رویکرد پایین به بالا، با استفاده از کنار هم قرار گرفتن اتم‌ها و مولکول‌های اولیه، نانوموادی شکل می‌گیرند که اندازه‌ای بزرگ‌تر از مواد اولیه دارند. با توجه به اندازه اتم‌ها و مولکول‌ها که در حدود چند دهم آنگستروم تا چند آنگستروم هستند، طبیعی است که در رویکرد پایین به بالا می‌توانیم به ذراتی با اندازه بزرگ‌تر و دارای ابعاد نانومتری برسیم. شکل ۱۸ تفاوت رویکرد بالا به پایین و رویکرد پایین به بالا را نشان می‌دهد.



شکل ۱۸- دو رویکرد اصلی سنتز نانو ساختارها

برای سنتز نانو ساختارها با رویکرد پایین به بالا روش‌های مختلفی وجود دارد؛ روش‌هایی شامل کاهش یا احیای شیمیایی، هیدروترمال، همرسوبی، سل - ژل، خودآرایی، رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار، رسوب‌دهی فیزیکی فاز بخار، کندوپاش، الکترورسی و ... که در بخش‌های بعد شرح داده خواهند شد.

کاهش شیمیایی

با پروتون، نوترون و الکترون به عنوان اجزای یک اتم آشنایی دارید. می‌دانید که در حالت عادی تعداد الکترون‌ها و پروتون‌ها در یک اتم برابر است. این تعادل به هر نحوی به هم بخورد، به اتم حاصل، یون گفته می‌شود. همان‌طور که می‌دانید، تفاوت یک فلز و یون همان فلز، تنها در تعداد الکtron آنهاست؛ مثلاً فلز نقره (Ag^+) یک الکترون بیشتر از یون یک بار مثبت نقره (Ag^-) دارد. در همین راستا، مفهوم اکسایش و کاهش بر اساس تبادل الکترون‌ها بین اتم‌های مختلف تعریف می‌شود^۱؛ به این ترتیب که اگر اتمی در یک واکنش شیمیایی الکترون از دست بدهد، اکسید می‌شود و اتمی که الکترون به دست می‌آورد، احیا می‌گردد و کاهش^۲ می‌یابد. برای مثال، یون Ag^+ با دریافت یک الکترون به اتم کاهیده می‌شود (شکل ۱۹).



شکل ۱۹ - کاهش یون نقره

حال اگر در محلولی که حاوی مقدار قابل توجهی یون‌های Ag^+ است الکترون‌های مورد نیاز برای کاهش یون‌های نقره فراهم شوند، محلول مملو از تک اتم‌های نقره می‌گردد که فوق اشباع بسیار زیادی ایجاد می‌کنند. نتیجه این امر، پیوستن اتم‌های منفرد به یکدیگر و در نتیجه هسته‌زایی و رشد ذرات کوچک نقره از این محلول است. این فرایند را که طی آن ذراتی از محیط محلول در اثر کاهش (احیای) یون‌های فلزی شکل می‌گیرند، کاهش شیمیایی^۳ می‌نامند. الکترون‌های مورد نیاز برای کاهش یون‌های فلزی از واکنشگرهایی تأمین می‌شود که تمایل به دادن الکترون دارند^۴؛ این مواد در اصطلاح به مواد کاهنده یا احیاگر موسوم‌اند. مواد کاهنده‌ای همچون الکل‌ها، گلوکز (که نوعی الکل هم محسوب می‌شود)، سدیم بور هیدرید (NaBH_4) و تری سدیم سیترات ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) توانایی دادن الکترون به برخی از یون‌های فلزی را دارند و به طور گسترده در انواع فرایندهای شیمیایی برای کاهش یون‌های فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

روش احیای شیمیایی از دیرباز به طور گسترده برای سنتز فلزات از محلول‌های حاوی یون آنها به کار رفته است؛ فرایند استخراج فلزات نمونه‌ای از این کاربردهاست. در چنین فرایندهایی، رشد ذرات اولیه ایجاد شده تا زمانی که که شرایط لازم فراهم باشد، ادامه خواهد داشت. با وجود این، اندازه آنها به راحتی و با از میان برداشتن عوامل دخیل در رشد ذرات، قابل کنترل می‌شود و محصولی با توزیع اندازه دلخواه به دست می‌آید. این امر موجب شده است تا روش کاهش شیمیایی یکی از مؤثرترین و پرکاربردترین روش‌ها برای سنتز نانوذرات فلزی شناخته شود.

1-Reduce

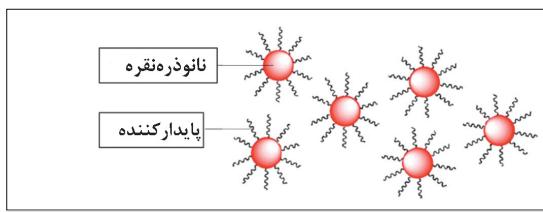
2-Chemical reduction

۳- این واکنشگرهای با توجه به پتانسیل کاهشی استاندارد یا سری الکتروشیمیایی شان انتخاب می‌شوند.

به طور کلی، روش کاهش شیمیایی شامل حل کردن نمک فلزی مربوطه در حلال مناسب و سپس افزودن کاهنده است. این روش یکی از ساده‌ترین راه‌های سنتز نانوذرات فلزی محسوب می‌شود. فلزاتی با این روش قابل سنتز هستند که بون‌های آنها به راحتی کاهش می‌یابند. تاکنون نانوذرات فلزاتی مانند نقره، طلا و مس از این طریق سنتز شده‌اند. گفتنی است که رایج‌ترین روش برای سنتز نانوذرات نقره کاهش شیمیایی است. واکنش زیر مثالی از سنتز نانوذرات نقره با استفاده از تری سدیم سیترات است:



همان‌طور که گفته شد، اندازه ذرات اولیه شکل گرفته در فرایند کاهش شیمیایی، تا زمانی که شرایط رشد برایشان فراهم باشد، افزایش خواهد یافت. مشکل اساسی این روش این است که نانوذرات بلاfacse پس از شکل‌گیری، تجمع می‌کنند و کلوخه می‌شوند؛ بنابراین، لازم است با اخلال در فرایند رشد، اندازه ذرات در میزان دلخواه و مناسب، کنترل شود و محصولی مطلوب به دست آید. کارآمدترین راه حل برای این مشکل، استفاده از موادی به عنوان پایدارکننده است. این مواد قابلیت اتصال به سطح ذرات در حال رشد و مسدود کردن رشد آنها را دارند؛ به این ترتیب، امکان پیوستن اتم‌ها و خوش‌های جدید به سطح در حال رشد و افزایش اندازه ذرات از بین می‌رود. بر این اساس، نانوذرات توسط پایدارکننده احاطه می‌شوند و در نتیجه، قادر به تجمع نخواهند بود و کلوخه‌ای نخواهند شد (شکل ۲۰).



شکل ۲۰- تجمع نکردن نانوذرات به علت احاطه شدن توسط عوامل پایدارکننده [۱۹]

از انواع بسپارها^۱ مانند پلی وینیل پیرولیدون^۲، پلی وینیل الکل^۳ و مواد سطحی^۴ مانند ستیل تری متیل آمونیوم برمید^۵ به عنوان پایدارکننده در سنتز نانوذرات فلزی به روش کاهش شیمیایی استفاده می‌شود. جالب است بدانید که کاهنده تری سدیم سیترات که در همین بخش به آن اشاره شد، می‌تواند هم در نقش کاهنده و هم در نقش پایدارکننده عمل کند.

یکی از موارد جالب در مورد نحوه برهم‌کنش سطوح در حال رشد و مواد پایدارکننده این است که در برخی موارد، این مواد به صورت انتخابی به بعضی از سطوح در حال رشد متصل می‌شوند و با مسدود کردن آنها، امکان رشد در برخی جهات بلوری را از بین می‌برند. حاصل چنین اتصال انتخابی، رشد جهت‌دار نانوذرات است. رشد نانومیله‌های طلا مثالی از این نوع رشد جهت‌دار می‌باشد (شکل ۲۱).

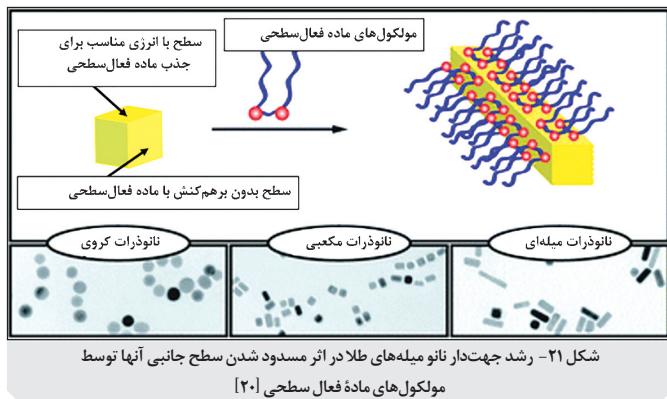
1-Polymers

2-Polyvinylpyrrolidone (PVP)

3-Polyvinyl alcohol (PVA)

4-Surfactant

5-Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)



شکل ۲۱- رشد جهت دار نانو میله های طلا در اثر مسدود شدن سطح جانبی آنها توسط مولکول های ماده فعال سطحی [۲۰]

با کنترل شرایطی مانند نوع و مقدار کاہنده، دمای واکنش، نحوه افزودن کاہنده (که می تواند آهسته یا سریع باشد)، زمان واکنش و نوع و مقدار پایدار کننده می توان ویژگی های نانوذرات سنتز شده از جمله، اندازه، شکل هندسی، نسبت ابعادی^۱ و ... را به خوبی کنترل کرد.

همان طور که گفته شد، روش کاهش شیمیایی به دلیل سادگی فرایند یکی از پرطرفدارترین روش ها برای سنتز کنترل شده نانوذرات فلزی است. موارد زیر نیز از عواملی هستند که موجب این محبوبیت شده اند:

- ❖ روشی کاربردی برای سنتز نانوذرات فلزی پایدار؛
- ❖ سنتز نانوذرات به صورت همگن، یک شکل و با توزیع اندازه باریک؛
- ❖ سمیت اندک، زیست تخریب پذیر بودن محصولات جانبی و دوست دار محیط زیست بودن این روش؛
- ❖ تغییر پذیری و قابل کنترل بودن شرایط واکنش.
- ❖ روش کاهش شیمیایی در عین حال معایبی دارد؛ از جمله:
- ❖ قابلیت سنتز تنها تعداد محدودی از نانوذرات فلزی توسط این روش؛
- ❖ مشکل بودن کنترل دقیق اندازه ذرات؛
- ❖ تولید گاز هیدروژن توسط برخی از واکنش های کاهش و امکان ایجاد شعله.

● هیدروترمال

واژه هیدروترمال^۲ را اولین بار یک زمین شناس، برای توصیف واکنش هایی که در اعمق زمین تحت دما و فشار بالا و در حضور آب منجر به شکل گیری مواد معدنی مختلف می شوند، مطرح کرد. این واژه از دو بخش "هیدرو" و "ترمال" تشکیل شده است. بخش اول، به حلال واکنش، یعنی آب، اشاره دارد و بخش دوم بیان می کند که واکنش شکل گیری محصولات، در دمای بالا رخ می دهد. بر این اساس، می توان واژه "گرمابی" را به عنوان معادل فارسی هیدروترمال در نظر گرفت.

منظور از سنتز هیدروترمال این است که واکنشگرهای در محلول آبی در دما و فشار بالا با یکدیگر واکنش می دهند و باعث شکل گیری محصول نهایی می شوند. واکنش دادن در محیط آبی و دمای بالا، به تنها یی دلیلی بر سنتز هیدروترمال نیست؛ آنچه واکنش در شرایط هیدروترمال را از سایر واکنش ها، که در دمای

۱- نسبت ابعاد (ratio aspect) به نسبت دو بعد مشخص از یک جسم گفته می شود. برای مثال، نسبت ابعاد یک نانومیله برابر با نسبت طول به قطر آن است.

2-Hydrothermal

بالا و در محیط آبی رخ می‌دهند، متمایز می‌سازد، فشار بالای حاکم بر سیستم است؛ به این ترتیب که با انجام شدن واکنش در یک محیط بسته و با افزایش تدریجی دما، فشار محفظه افزایش می‌یابد. در واقع، تبخیر جزئی حلال در دمای بالا و محیط بسته، فشار وارد بر سطح محلول را افزایش می‌دهد. افزایش دما و فشار موجب افزایش نسبی انحلال پذیری واکنش‌دهنده‌ها و محصولات واکنش در آب می‌شود و در نتیجه، فرایند تبلور تسهیل می‌گردد. از این‌رو، محصولی که با فرایند هیدروترمال سنتز شده باشد، نسبت به محصول مشابه حاصل از سایر روش‌های سنتز، اغلب بلورینگی و خلوص بهتری دارد. فرایندهای هیدروترمال در فشار و دمای بالا رخ می‌دهند؛ از این‌رو، برای انجام گرفتن چنین واکنش‌هایی در محیط آزمایشگاهی، به محفظه‌ای خاص با قابلیت مقاومت در برابر فشار و دمای بالا نیاز است که اتوکلاو^۱ نامیده می‌شود. اتوکلاو محیطی بسته، با قابلیت تحمل فشار و دمای بالاست. عموماً بدنه خارجی اتوکلاو از جنس فولاد ضدزنگ و بدنه داخلی آن از جنس ماده‌ای بی‌اثر همچون تفلون (PTFE)^۲ است تا با واکنش‌گرها و محصولات فرایند واکنش ندهد و تأثیری بر روند از پیش تعیین شده واکنش نداشته باشد. در شکل ۲۲ تصویر چند نوع اتوکلاو مورد استفاده برای سنتز هیدروترمال را مشاهده می‌کنید. همچنین، شکل ۲۳ نشان دهنده یک اتوکلاو صنعتی است که برای تولید حجم زیادی از محصولات در مقیاس صنعتی کاربرد دارد.



شکل ۲۲- ظروف داخلی و خارجی اتوکلاوهای آزمایشگاهی و نمونه‌ای از اتوکلاو دارای
دماسنچ و فشار سنج



شکل ۲۳- نمونه‌ای از اتوکلاو صنعتی

به طور کلی، در روش هیدروترمال پس از آماده‌سازی محلول حاوی واکنش‌گرها و انتقال آن به درون اتوکلاو، دمای محفظه تا میزان لازم برای تشکیل ترکیبات مورد نظر افزایش می‌یابد. همان‌طور که پیش از این گفته شد، اتوکلاو به خوبی بسته شده است و محیط واکنش هیچ‌گونه ارتباطی با فضای بیرون ندارد؛ در نتیجه، با افزایش دما فشار درون محفظه نیز افزایش می‌یابد. (شبیه دیگ زودپز؛ با این تفاوت که اتوکلاو هیچ راه درزی به بیرون ندارد و هیچ بخاری از آن خارج

1-Autoclave

2-Polytetrafluoroethylene

نمی‌شود). این افزایش فشار و دما می‌تواند سرعت واکنش را افزایش دهد و با افزایش نسبی حلالیت واکنش‌دهنده‌ها و همچنین بهبود فرایندهای هسته‌زایی و رشد ذرات، منجر به تولید محصولات با کیفیت شود.

همان‌طور که پیش از این گفته شد، در فرایندهای هیدروترمال سعی بر این است که فرایندهای زمین‌گرمایی^۱ موجود در اعماق زمین شبیه‌سازی شوند؛ فرایندهایی که به تشکیل انواع مواد معدنی بلورین منجر می‌گردند. از این‌رو، بهترین مثال‌ها از شکل‌گیری مواد در شرایط هیدروترمال، در طبیعت یافت می‌شوند. بسیاری از مواد معدنی بلورین و طبیعی، همچون کوارتز و زئولیتها، در چنین شرایطی شکل‌گرفته‌اند. خوب است بدانید که امروزه سنتز برخی از مواد معدنی از جمله زئولیتها در محیط آزمایشگاهی صرفاً^۲ با روش هیدروترمال مقدور می‌باشد. از این روش برای تولید گستره طیف وسیعی از نانوماد و نانوساختارها نیز استفاده می‌شود.

بر اساس آنچه بیان شد، حلال اصلی مورد استفاده در فرایند هیدروترمال، آب است؛ به این معنا که ابتدا واکنش‌دهنده‌ها در آب حل می‌شوند و سپس در اتوکلاو، تحت شرایط دلخواه واکنش می‌دهند. با این حال، می‌توان از حلال‌های دیگری نیز در فرایند هیدروترمال استفاده کرد. در صورتی که حلال استفاده شده آب نباشد، به روش سنتز «سالووترمال»^۳ یا حلال‌گرمایی گفته می‌شود. از حلال‌های متداول مورد استفاده در فرایندهای سالووترمال می‌توان به انواع الکل‌ها، از جمله اتانول، اشاره کرد.

عوامل و متغیرهای بسیاری بر ویژگی‌های ماده‌ای که به روش هیدروترمال سنتز شده است، اثرگذارند. از جمله این متغیرها می‌توان به افزودنی‌های آلی و قالب‌ها^۴، دمای واکنش، زمان واکنش، غلظت و نسبت واکنش‌دهنده‌ها، نحوه حرارت‌دهی، حلال واکنش، pH (یا میزان اسیدی یا بازی بودن) محلول و نحوه آماده‌سازی محلول اولیه اشاره کرد. در ادامه، برخی از عوامل مؤثر بر سنتز هیدروترمال توضیح داده می‌شوند.

♦ افزودنی‌های آلی و قالب‌ها

در ساده‌ترین حالت سنتز هیدروترمال، صرفاً^۵ پیش‌ماده‌های مورد نیاز برای سنتز محصول مورد استفاده قرار می‌گیرند. در صورتی که سنتز ساختارهای پیچیده و متخلخل، مانند زئولیتها یا نانوذرات با شکل‌های هندسی خاص مد نظر باشد، لازم است علاوه بر پیش‌ماده‌های مورد نیاز برای محصول نهایی، افزودنی‌های دیگری چون افزودنی‌های آلی^۶ که در شکل‌گیری این ساختارها دخالت دارند، در محلول اولیه حضور داشته باشند. استفاده از افزودنی‌های آلی می‌تواند به کنترل شکل ظاهری و یکنواختی توزیع اندازه ذرات سنتز شده کمک قابل توجهی کند. افزودنی‌های آلی ممکن است در نقش قالب نرم^۷، عامل جذب کننده^۸، عامل کاهنده^۹، عامل خودآرایی^{۱۰} و ... باشد. افزودنی‌های آلی انواع

1-Geothermal

2-Solvothermal

3-Templates

4-Organic adetives

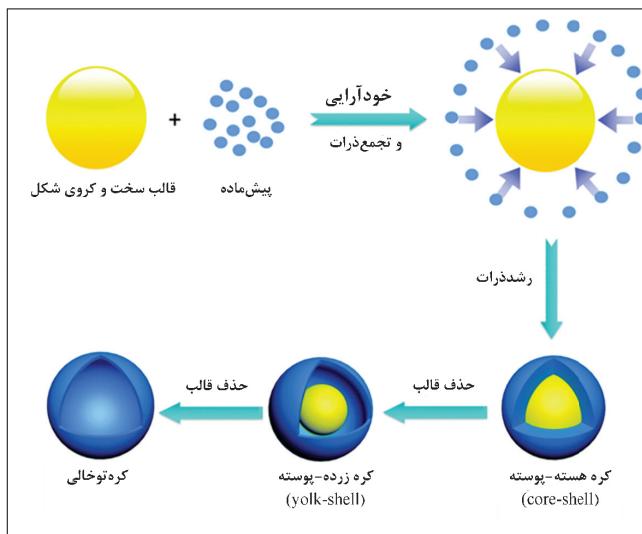
5-Soft template

6-Absorbing agent

7-Reducing agent

8-Assembly agent

مختلفی دارند؛ از جمله مواد فعال سطحی^۱، زیست مولکول‌ها^۲، اسیدهای آلی^۳، مایعات یونی^۴ و حلال‌های الکلی^۵. این افzودنی‌ها در فرایند سنتز نقش‌های متنوعی دارند که آغاز فرایند هسته‌زایی، هدایت نحوه رشد هسته‌ها و شکل نهایی ذرات محصول و کنترل توزیع اندازه ذرات از مهم‌ترین آنهاست. در فرایندهای هیدروترمال، منظور از قالب همان‌طور که از نام آن برمی‌آید، عاملی است که به صورت کاملاً انتخابی، شکل مشخصی را برای محصول نهایی ایجاد می‌کند. با این وجود آنچه از قالب به صورت متداول در ذهن داریم، با قالب‌های مورد استفاده در فرایندهای هیدروترمال تفاوت دارد. قالب‌های متداولی که می‌شناسیم، ساختاری صلب ایجاد می‌کنند که محصول نهایی درون آن قرار می‌گیرد و شکل آن را پیدا می‌کند. مشابه چنین قالب‌هایی در سنتز نانوذرات با برخی روش‌های شیمیایی، مانند مایسل معکوس^۶، مورد استفاده قرار می‌گیرند. قالب‌های مورد استفاده در سنتز هیدروترمال معمولاً حالتی معکوس دارند؛ به این ترتیب که قالب در وسط قرار داده می‌شود و ساختار مورد نظر در اطراف آن شکل می‌گیرد. چنین قالب‌هایی عامل جهت‌دهنده ساختار (SDA)^۷ نامیده می‌شوند. شکل ۲۴ تصویر ساده‌ای از نحوه شکل‌گیری نانوذرات توخالی با کمک یک قالب را نشان می‌دهد.



شکل ۲۴- نحوه شکل‌گیری یک نانوذرة توخالی در اطراف یک قالب یا عامل جهت‌دهنده ساختار [۲۳]

بر اساس آنچه گفته شد، قالب به طور مستقیم بر شکل و اندازه ذرات تأثیر می‌گذارد. نکته مهم در مورد قالب‌ها این است که آنها نه تنها مزاحمتی در روند واکنش ایجاد نمی‌کنند بلکه معمولاً با تسهیل فرایند هسته‌زایی و تبلور در اطراف خود، از طریق برهم‌کنش‌های اتمی و مولکولی، فرایند رشد را تسهیل می‌کنند. همچنین، پس از واکنش به راحتی و با استفاده از فرایندهایی مانند حرارت‌دهی یا اتحال، از درون ساختار خارج می‌شوند و ساختار نهایی دست‌نخورده باقی می‌ماند. قالب‌ها انواع گوناگونی دارند؛

1-Surfactants

2-Biomolecules

3-Organic acids

4-Ionic liquids

5-Alcoholic solvents

6-Reverse micelle

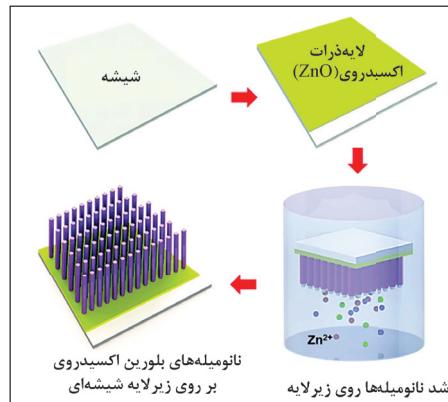
7-Structure directing agent

زیرلایه‌ها

برخی از آنها از تجمع مولکول‌های پیچیده‌آلی مانند ترکیبات فعال سطحی شکل می‌گیرند و برخی نیز از ساختارهای مستحکمی مانند انواع نانوساختارهای کربنی، نظیر کره‌های کربنی، نانولوله‌های کربنی و کره‌های باکتری‌های کروی^۱ تشکیل شده‌اند.

برای تولید آرایه‌ای از نانوذرات، از زیرلایه‌ها نیز می‌توان استفاده کرد. نانوساختارهای تولید شده با این روش، قابلیت استفاده به عنوان حسگر، غشا، ابزارهای الکترونیکی و نوری را دارند. در این روش، کافی است زیرلایه مناسب درون محفظه واکنش قرار داده شود.

زیرلایه‌ها انواع مختلفی دارند. زیرلایه ممکن است یکی از واکنش‌دهنده‌ها باشد؛ یعنی طی واکنش شیمیایی با سایر واکنش‌دهنده‌ها واکنش دهد و مصرف شود یا اینکه می‌اثر باشد و واکنشی بین زیرلایه و واکنش‌دهنده‌ها رخ ندهد. در این صورت، ممکن است قبل از شروع فرایند هیدروترمال، مقداری از پیش‌ماده به عنوان جوانه و محل رشد نانوساختارها روی زیرلایه ثبیت شود.



شکل ۲۵- فرایند سنتر آرایه‌ای از نانومیله‌های بلورین اکسید روی بر روی زیرلایه شیشه‌ای روش هیدروترمال [۲۴]

شکل ۲۵ مثالی از استفاده کاربرد زیرلایه به منظور رشد جهت‌دار بلورهای اکسید روی (ZnO) را نشان می‌دهد. در این مثال، ابتدا نانوذرات اکسید روی بر سطح تمیز یک قطعه شیشه ثبیت می‌شوند؛ سپس این شیشه پوشش داده شده، به عنوان زیرلایه، درون محلول داخل اتوکلاو که حاوی یون‌های روی (Zn⁺) و سایر واکنش‌دهنده‌های مورد نیاز است، قرار می‌گیرد. طی فرایند رشد و تبلور هیدروترمال، نانوذرات اکسید روی در نقش هسته‌های اولیه ظاهر می‌شوند و فرایند رشد را تسهیل می‌کنند. همچنین شرایط محلول پیش‌ماده‌ها (در اینجا pH بالا) موجب رشد جهت‌دار بلورهای اکسید روی می‌شود. این شرایط، امکان تولید آرایه‌ای از نانومیله‌های بلورین اکسید روی را روی شیشه فراهم می‌کند.

شیوه‌های حرارت دهنده

به طور معمول، برای حرارت دهنده در روش هیدروترمال از آون یا کوره استفاده می‌شود. در این حالت توزیع حرارت ممکن است در تمامی نقاط اتوکلاو یکنواخت نباشد. در نتیجه، نانوذراتی با اندازه‌های یکسان تولید نمی‌شوند و احتمال سنتر نانوذرات با توزیع اندازه وسیع افزایش می‌یابد. اگر از ریزموج‌ها^۲ یا میدان مغناطیسی متغیر برای گرمایش استفاده شود، توزیع دما یکنواخت‌تر خواهد بود و به دنبال آن نانوذرات یکنواخت‌تری نیز حاصل می‌شود. این امر همچنین موج افزایش سرعت تبلور و تشکیل محصولات می‌شود و زمان کلی فرایند را کاهش می‌دهد.

1-Sphaerotilus sphaerotilis

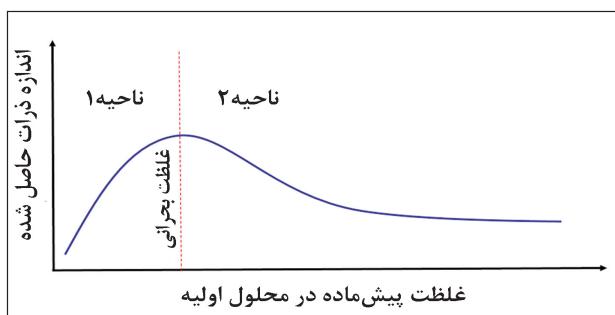
2-Microwave

♦ دمای فرایند

مهم ترین عامل اثرگذار در فرایند هیدروترمال، دمای آن است؛ به این ترتیب که دمای واکنش از طریق کنترل مستقیم فشار واکنش، میزان انحلال پذیری واکنش دهنده‌ها و محصولات، سرعت انجام پذیرفتن واکنش‌های شیمیایی و سرعت هسته‌زایی و رشد، تعیین کننده‌ترین نقش را در کیفیت و مشخصه‌های محصول نهایی دارد. از این‌رو، با تنظیم دقیق دما می‌توان مواردی مانند میزان بلورینگی، توزیع اندازه ذرات و یکنواختی محصول را کنترل کرد. به عنوان یک روند کلی، می‌توان گفت که در صورت ثابت بودن سایر متغیرهای فرایند (مانند غلظت پیش‌ماده‌ها و زمان واکنش)، افزایش دمای واکنش موجب افزایش سرعت هسته‌زایی و رشد می‌شود که حاصل آن کاهش اندازه ذرات، کاهش میزان بلورینگی و افزایش سطح ویژه آنهاست. البته این به شرطی است که واکنش‌های اولیه گرم‌آگیر باشند و با افزایش دما به سمت تولید محصول پیشرفت کنند. با وجود این، همواره محدودیت‌هایی برای افزایش دما در این فرایند وجود دارد که توسط پیش‌ماده‌ها و حال مورد استفاده و افزودنی‌های آلی بر فرایند اعمال می‌شود.

♦ غلظت پیش‌ماده‌ها در محلول اولیه

غلظت پیش‌ماده‌ها همانند دمای واکنش، تأثیر بسیار مهمی بر کیفیت نهایی محصول دارد. همچنین، با کنترل سرعت واکنش و سرعت هسته‌زایی و رشد ذرات، تأثیر قابل توجهی بر ویژگی‌های نانوذرات، از جمله اندازه و میزان بلورینگی آنها، می‌گذارد؛ به این ترتیب که در غلظت‌های اولیه بسیار پایین، به سبب دسترسی نداشتن به واکنشگرهای سرعت واکنش و سرعت هسته‌زایی و رشد ذرات پایین است. این امر موجب می‌شود که اندازه ذرات نهایی، نسبت به محصولات محلول غلیظ، کوچک‌تر باشد. در چنین شرایطی و در صورت ثابت بودن سایر متغیرها، با افزایش غلظت پیش‌ماده‌ها به دلیل فراهم شدن شرایط مساعدتر برای رشد، اندازه ذرات هم افزایش می‌یابد (ناحیه ۱ در شکل ۲۶). با وجود این، روند افزایش اندازه ذرات با افزایش غلظت پیش‌ماده‌ها همواره صعودی نیست و پس از رسیدن به یک غلظت بحرانی، روندی معکوس مشاهده می‌شود (ناحیه ۲ در شکل ۲۶). در چنین شرایطی، با افزایش غلظت، سرعت واکنش و سرعت هسته‌زایی و رشد به شدت افزایش می‌یابد و روندی مشابه تأثیر دما بر مشخصه‌هایی مانند توزیع اندازه ذرات، بلورینگی و سطح ویژه مشاهده می‌شود.



شکل ۲۶- تأثیر غلظت پیش‌ماده بر ظاهر و اندازه ذرات

♦ زمان فرایند

زمان فرایند هیدروترمال نیز از عوامل مؤثر بر اندازه، سطح ویژه و میزان بلورینگی محصولات فرایند است. با این حال، با توجه به اینکه تأثیری بر سرعت واکنش و سرعت هسته‌زایی و رشد ندارد، در قیاس با دمای فرایند و غلظت پیش‌ماده‌ها دارای اهمیت کمتری است. به طور معمول، افزایش زمان فرایند در صورت ثابت بودن سایر متغیرها، موجب افزایش اندازه ذرات، باریک‌تر شدن توزیع اندازه ذرات، افزایش بلورینگی و کاهش سطح ویژه محصول نهایی می‌شود.

♦ روش هیدروترمال در یک نگاه

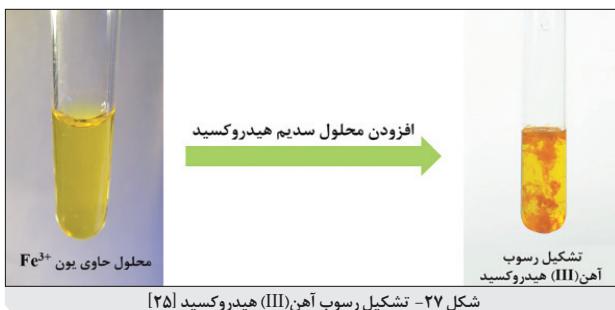
یکی از روش‌های سنتز نانوذرات، روش هیدروترمال است. در این روش، سنتز نانوذرات درون محلول آبی و در دما و فشار بالا صورت می‌گیرد. بدلیل وجود شرایطی مانند دما و فشار بالا در سنتز هیدروترمال، محصولات تولید شده با این روش ویژگی‌های منحصر به فردی دارند. در ادامه، به برخی از ویژگی‌های این روش اشاره می‌شود:

- ❖ بلورینگی بهتر و یکنواختی بیشتر نانوذرات تولید شده با این روش نسبت به سایر روش‌ها؛
- ❖ امکان سنتز نانوذرات تک‌بلور با استفاده از این روش؛
- ❖ امکان کنترل ساده‌هندسه، بلورینگی و توزیع اندازه ذرات توسط تغییرهای مؤثر بر فرایند هیدروترمال؛ مانند دمای واکنش، زمان واکنش، و غلظت محلول اولیه؛
- ❖ دوستدار محیط زیست بودن از طریق کاهش قابل توجه مواد آلاینده و پسماندهای دوربریز؛
- ❖ مقاومت بالای ذرات تولید شده به دلیل شکل گیری آنها در دما و فشار بالا؛
- ❖ امکان تولید برخی از نانوماد متخالخل، مانند زئولیت‌ها، صرفاً توسط این روش.
- ❖ از معایب روش هیدروترمال، می‌توان به این موارد اشاره کرد:
 - ❖ زمان بر بودن این روش در مقایسه با سایر روش‌ها^۱؛
 - ❖ نیاز به اتوکلاوهای گران قیمت، بهخصوص در موارد صنعتی؛
 - ❖ قابل مشاهده نبودن پیدایش و رشد بلورهای درون اتوکلاو در طول فرایند هیدروترمال.

◎ رسوب‌دهی و هم‌رسوبی

در اغلب واکنش‌های شیمیایی، با مخلوط کردن دو محلول حاوی واکنش‌دهنده‌ها و رخ دادن واکنش شیمیایی بلاعده ماده جامدی رسوب می‌کند. برای مثال، با افزودن محلول سدیم هیدروکسید (NaOH) به محلول آهن (III) کلرید، رسوب آهن (III) هیدروکسید حاصل می‌شود (شکل ۲۷). در واقع، یون آهن (III) توسط یون هیدروکسید، رسوب داده شده است. در اینجا محلول سدیم هیدروکسید، به عنوان واکنشگر رسوب دهنده^۲ عمل کرده است. این روش در اصطلاح روش رسوبی‌دهی^۳ نام دارد.

۱- این محدودیت با استفاده از تابیش امواج ریزموج تا حدی قابل جبران است.

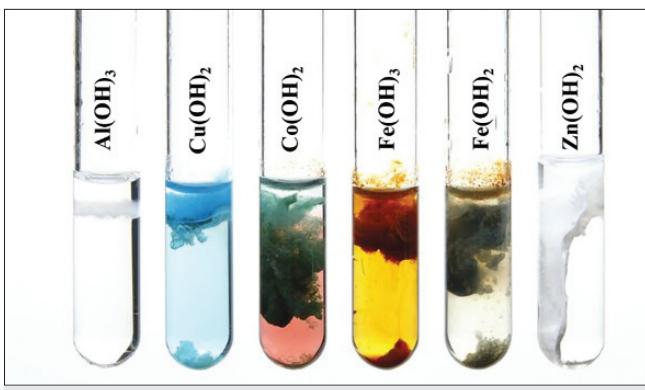


شکل -۲۷- تشکیل رسوب آهن(III) هیدروکسید [۲۵]

در روش همرسوبی^۱ نیز ابتدا محلول چند نمک فلزی و همچنین محلول دیگری که موجب رسوب دادن یون‌های فلزی می‌شود (محلول رسوب‌دهنده)، تهیه می‌گردد. با افزودن این دو محلول به یکدیگر، رسوبی تشکیل می‌شود که محصول مورد نظر است. این محصول می‌تواند پس از انجام گرفتن فرایند‌هایی از جمله خشک کردن و تکلیس^۲، به محصول اصلی تبدیل شود.

همان‌طور که گفته شد، یکی از این محلول‌ها حاوی نمک‌های فلزی است. معمولاً نمک‌هایی همچون نیترات‌فلزات، سولفات‌فلزات و کلرید‌فلزات از جمله مواد اولیه رایج در روش رسوب‌دهی/همرسوبی هستند. از آنجا که اغلب نمک‌های فلزی در آب محلول‌اند، در اکثر موارد از آب به عنوان حلال و محیط واکنش همرسوبی استفاده می‌شود.

محلول دیگر نیز حاوی واکنشگر رسوب‌دهنده است. محلول آبی سدیم هیدروکسید و یا سدیم کربنات را می‌توان در این راستا مورد استفاده قرار داد. یون هیدروکسید (OH⁻) یا کربنات (CO₃²⁻) با یون فلزی واکنش می‌دهد و هیدروکسید یا کربنات فلزی حاصل می‌شود که اکثراً در آب محلول و یا نامحلول هستند؛ در نتیجه، ترکیبات حاصل شده از این واکنش به شکل جامد رسوب می‌کنند. توجه به این نکته ضروری است که برای تشکیل رسوب از ترکیب‌های شیمیایی مختلفی می‌توان بهره گرفت. شکل ۲۸ بیانگر نتیجه افزودن سدیم هیدروکسید (NaOH) به محلول حاوی یون‌های فلزی است. همان‌طور که مشاهده می‌کنید، با افزودن یون هیدروکسید به محلول حاوی یون‌های فلزی، رسوب هیدروکسید آن فلز تشکیل شده است. یون کربنات (CO₃²⁻) نیز مانند یون هیدروکسید عمل می‌کند و اکثر یون‌های فلزی را از محلول آبی رسوب می‌دهد.



شکل -۲۸- نتیجه افزودن یون هیدروکسید به محلول حاوی یون‌های فلزی و تشکیل رسوب هیدروکسید آن فلز

نمکهای فلزی پس از اتحال در آب، محلول اسیدی pH کمتر از ۷ تشكیل می‌دهند؛ از طرفی، محلول‌هایی مانند محلول سدیم هیدروکسید یا محلول‌های کربناتی خاصیت قلایی (pH بالاتر از ۷) دارند. در نتیجه، می‌توان گفت که بخش قابل توجهی از واکنش‌های رسبوده‌ی هم‌رسوبی به نوعی واکنش‌های اسید و باز هستند؛ از این‌رو، به طور معمول هنگام سنتز نانوذرات با این روش‌ها، pH محلول یکی از مؤلفه‌های اساسی فرایند است. عموماً افزودن محلول رسبوده‌نده تا رسیدن به $pH = 7$ و در برخی موارد بیشتر از ۷ ادامه می‌یابد.

در فرایندهای هم‌رسوبی یا رسبوده‌ی ساده، با مخلوط شدن محلول‌های اولیه و انجام گرفتن یک واکنش شیمیایی، کاتیون‌های فلزی حاصل از نمک فلزی و آنیون‌های هیدروکسید یا کربنات حاصل از رسبوده‌نده با یکدیگر واکنش می‌دهند و ماده‌ای حاصل می‌شود که در حلال اولیه، کم محلول یا نامحلول است. رفتار فتله با پیشرفت واکنش، محصول بیشتری تشكیل می‌شود و محلول اشباع می‌گردد تا اینکه به فوق اشباع برسد. سپس، به طور ناگهانی فرایند هسته‌زایی و رشد صورت می‌گیرد. در اکثر مواقع، حلالیت محصول هم‌رسوبی کم است؛ بنابراین، محلول به سرعت به فوق اشباع می‌رسد و بلاfacله هسته‌های اولیه شکل می‌گیرند. عموماً این مراحل به قدری سریع پیش می‌روند که بلاfacله پس از افزوده شدن چند قطره از محلول رسبوده‌نده به محلول پیش‌ماده، رسبود تشكیل و مشاهده می‌شود.

برای تشریح دقیق‌تر فرایند رشد ذرات در اثر فرایندهای رسبودگذاری، چهار مرحله اصلی را می‌توان متصور شد (شکل ۲۹).

با توجه به شکل ۲۹، اولین مرحله بلاfacله پس از افزودن عامل رسبوده‌نده به محلول نمک (یا نمک‌های) فلزی رخ می‌دهد. در این مرحله، ترکیبات هیدروکسید یا کربنات فلزی (محصول) که حلالیت کمی در آب دارند، تشكیل می‌شوند و غلظتشان رو به افزایش می‌گذارد (رونده تغییرات منحنی سبز رنگ را در این مرحله مشاهده می‌کنید). همان‌طور که نمودار آبی رنگ نشان می‌دهد، در این مرحله هیچ ذره یا هسته‌ای شکل نمی‌گیرد. با تولید بیشتر محصول، محلول اشباع می‌شود و به حد بالای حلالیت^۱ می‌رسد تا اینکه در اثر پیشرفت واکنش و تولید بیشتر موادی با حلالیت کم، غلظت محصول وارد ناحیه فوق اشباع می‌شود. قابل توجه اینکه بین حد بالای حلالیت و فوق اشباع هنوز هیچ هسته‌ای ایجاد نشده است. این ناحیه، ناحیه پایداری نام دارد.

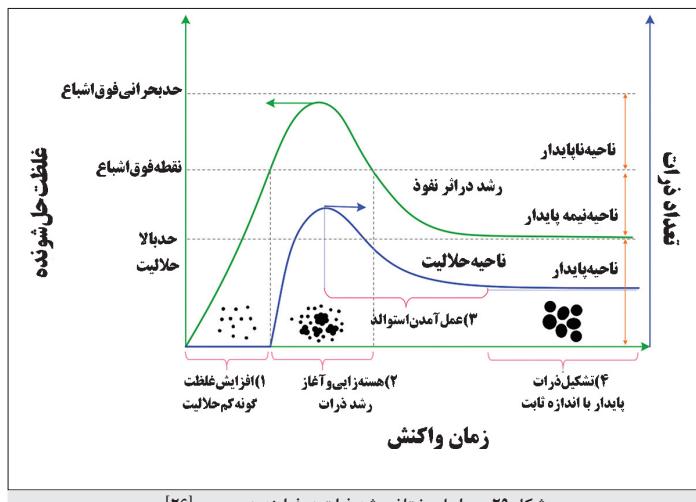
در دومین مرحله، زمانی که غلظت به مقدار فوق اشباع خود می‌رسد، امکان هسته‌زایی^۲ فراهم می‌شود. در ادامه نیز هم‌زمان با هسته‌زایی، رشد ذرات صورت می‌گیرد. ناحیه‌ای را که در آن غلظت محصول فرایند رسبودگذاری، بیشتر از غلظت فوق اشباع است، ناحیه ناپایدار می‌نامند. نکته مهم در باره افزایش غلظت این است که امکان افزایش آن تا حد مشخصی وجود دارد که در اصطلاح به آن حد بحرانی فوق اشباع^۳ می‌گویند (قله نمودار سبز رنگ در شکل ۲۹). با ادامه فرایند، تعداد هسته‌های اولیه پایدار شده افزایش می‌یابد و آنها به رشد خود نیز ادامه می‌دهند. همچنین، با اتمام واکنش شیمیایی به دلیل مصرف واکنشگرها، غلظت محصول محلول در حلال روند کاهشی به خود می‌گیرد. در این میان، نکته جالب توجه، نحوه افزایش تعداد ذرات است؛ با افزایش هرچه بیشتر غلظت تا رسیدن آن به نقطه حد

1-Critical solubility level

2-Nucleation

3-Critical limiting supersaturation

بحرانی فوق اشباع، سرعت تولید ذرات بسیار بالا می‌رود و در این نقطه به حداقل مقدار خود می‌رسد (منحنی آبی رنگ در شکل ۲۹). از این نقطه به بعد، جمعیت ذرات شکل گرفته به تدریج کاهش می‌یابد.



شکل -۲۹- مراحل مختلف رشد ذرات در فرایند همروسوی [۲۶]

مرحله سوم که با قسمتی از مرحله دوم هم پوشانی دارد، به عمل آوری استوالد^۱ معروف است. در این مرحله ذرات بسیار کوچک که انرژی سطحی بالای دارند، طی فرایندهایی مجدداً حل می‌شوند و به رشد و پایداری ذرات درشتتر کمک می‌کنند. در این مرحله، مدامی که غلظت بالاتر از نقطه فوق اشباع قرار دارد، هسته‌های جدید نیز تشکیل می‌شود. در واقع، فوق اشباع بودن محلول بخشی از نیروی محکمه رشد ذرات را در این مرحله تأمین می‌کند. با این حال، پس از کاهش غلظت به کمتر از غلظت فوق اشباع، رشد ذرات در اثر فرایندهای نفوذ صورت می‌گیرد. به دلیل اینکه این مرحله شامل غلظت‌هایی در طیف فوق اشباع تا حد حلالیت است و طی آن برخی از ذرات رشد می‌کنند و برخی محو می‌شوند، به آن ناحیه نیمه‌پایدار می‌گویند.

در مرحله آخر که بعد از عمل آوری استوالد قرار دارد، ذراتی پایدار شکل‌می‌گیرند که اندازه‌شان تقریباً نزدیک به هم است. در این مرحله، گذر زمان تأثیر چندانی بر ذرات ندارد؛ از این‌رو پس از این مرحله، فرایند رسوب‌دهی به اتمام می‌رسد و برای دستیابی به محصول نهایی لازم است فرایندهای تکمیلی مانند جداسازی ذرات از محیط مایع، شستشو و خشک کردن و در نهایت، تکلیس انجام شوند. فرایند رسوب‌دهی فرایندهای است که طی سالیان دراز برای سنتز انسواع ذرات مختلف اکسید فلزی کاربرد داشته است. در صورت تغییر متغیرهای اساسی این فرایند، به راحتی می‌توان اندازه ذرات را کنترل کرد و به نانوذراتی با توزیع اندازه مناسب دست یافت. دو عامل اصلی کنترل کننده در روش رسوب‌دهی^۲ هم‌رسوی، فرایندهای هسته‌زایی و رشد هستند. با کنترل این دو عامل می‌توان نانوذرات را به صورت تک‌پخش و کنترل شده سنتز نمود. در صورتی که سرعت فرایند هسته‌زایی خیلی زیاد و سرعت فرایند رشد کم باشد، موادی در مقیاس نانو حاصل خواهد شد.

براساس آنچه تا کنون گفته شد، هسته‌های اولیه شکل گرفته تمایل بسیار زیادی به تجمع دارند و

1-Ostwald ripening

2- Monodisperse

در ابتدا با کنار یکدیگر قرار گرفتن، نانوذرات را تشکیل می‌دهند. این تجمع ادامه پیدا می‌کند و ذرات با گذشت زمان بزرگ و بزرگتر می‌شوند تا اینکه ذرات میکرومتری حاصل می‌شوند. به همین سبب، استفاده از مواد پایدارکننده که مانع رشد و تجمع بیش از حد ذرات می‌شود، بسیار ضروری است. مواد پایدارکننده‌ای همچون مواد فعال سطحی و برخی از بسپارها به این منظور کاربرد دارند. گفتنی است که شکل ظاهری و اندازه نانوذرات وابستگی بسیار زیادی به مقدار و نوع ماده پایدارکننده دارد.

در نهایت، رسوب حاصل شده را جداسازی می‌کنند و پس از شستشو، زمان داده می‌شود تا خشک شوند. همچنین، از آنجا که محصول روش رسوبدهی/همرسوبی به طور معمول هیدروکسید و یا کربنات فلزات است، برای دستیابی به نانوذرات اکسید فلزی و سرامیکها باید رسوب حاصل را تکلیس کرد. در این مرحله، پایدارکننده - که ماده‌ای آلی است - و همچنین سایر عوامل تجزیه می‌شوند و به صورت محصولات گازی شکل در محیط آزاد می‌گردند. اگر این فرایند در جو معمولی و در حضور اکسیژن رخ دهد، هیدروکسیدها و کربنات‌های فلزات به فرم اکسید فلزی خود تبدیل می‌شوند.

با تغییر عواملی همچون دمای واکنش، زمان واکنش، pH یا میزان اسیدی بودن محیط واکنش، نحوه افزودن پیش‌ماده‌ها به یکدیگر، نوع نمک فلزی، واکنشگر رسوبدهنده، غلظت محلول‌ها و همچنین نوع و مقدار ماده پایدارکننده می‌توان نانوذرات را به روش رسوبدهی/همرسوبی در شکل‌ها و اندازه‌های متنوع و دلخواه سنتز کرد.

در فرایند همرسوبی که از محلول چند نمک فلزی به طور همزمان استفاده می‌شود، محصولات چند فلزی سنتز می‌شوند. در این صورت، هیدروکسید، کربنات و اکسیدهای چند فلزی قابل دستیابی هستند. این روش برای سنتز کاتالیست‌ها بسیار مفید و کاربردی است و امروزه بسیاری از کاتالیست‌های صنعتی با این روش تولید می‌شوند؛ زیرا بیشتر کاتالیست‌هایی که کارایی بالا دارند، به صورت چندفلزی و مرکب‌اند.

روش همرسوبی برای سنتز بسیاری از نانوذرات معدنی (غیر آلی)، اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدهای فلزی و پودرهای سرامیکی به کار گرفته می‌شود. این روش مزایای بسیاری دارد که در ادامه به برخی از آنها اشاره می‌شود:

- ❖ روشی با کارایی بالا به همراه کنترل‌پذیری به نسبت ساده؛
- ❖ بی نیاز بودن به تجهیزات و مواد اولیه گران قیمت؛
- ❖ مناسب برای سنتز پودرهای چندکاتیونی و اکسیدهای چندفلزی پیشرفت‌هه؛
- ❖ کنترل به صرفه و بسیار خوب ترکیب و استوکیومتری^۱ مواد و همچنین اندازه نانوذرات در تولیدهای صنعتی.

● سل-تل

آیا تا کنون ژله خوارکی تهیه کرده‌اید؟ برای تهیه ژله، تنها باید دو مرحله ساده را پیش ببرید؛ ابتدا پودر ژله را در مقدار مشخصی از آب جوش و آب سرد حل کنید. سپس محلول حاصل را در یخچال قرار دهید و منتظر بمانید. حاصل این انتظار شیرین، ژله است (شکل ۳۰).

۱- استوکیومتری (Stoichiometry) دانشی است که در آزمایشگاه و صنعت به شیمی‌دانها و مهندسان کمک می‌کند تا بدانند برای تولید مقدار معین از یک فراورده، به چه مقدار از هر واکنش‌دهنده نیاز است.



شکل ۳۰- مراحل تهیه ژله خوراکی

با شنیدن واژه سل-ژل^۱ شاید اولین چیزی که به ذهن خطور می‌کند، ژله خوراکی باشد؛ البته این تشابه اسمی چندان بی‌ربط هم نیست. آنچه هنگام تهیه ژله رخ می‌دهد تقریباً مشابه اتفاقاتی است که طی فرایند سنتز به روش سل-ژل می‌افتد. برای تشریح این روش سنتز، لازم است ابتدا مقایه‌یم زیر معرفی شوند.

آلکوکسی: از جدا کردن H^+ از یک الکل، آلکوکسی^۲ حاصل می‌شود. برای مثال، CH_3OH (متانول) یک الکل است که با جدا کردن H^+ از آن، CH_3O^- یا متوكسی به دست می‌آید. در واقع، متوكسی نوعی آلکوکسی است.

آب کافت: آب کافت^۳ واکنش شیمیایی آب با سایر مواد است؛ به طوری که طی این فرایند، آب منجر به شکستن مولکول‌های ماده به اجزای کوچک‌تر می‌شود.

سل: سل نوعی کلوفید^۴ است که ذرات جامد آن به صورت همگن در فاز مایع، توزیع شده‌اند و اندازه ذرات جامد در آن کمتر از 100 nm است. سل می‌تواند حاصل آب کافت آلکوکسی فلزات یا ماده اولیه باشد.

ژل: ساختار پیوسته‌ای است حاصل از اتصال مولکول‌های هم نوع، که تشکیل شبکه‌ای پیوسته داده و مقدار قابل توجهی مایع درون آن حبس شده است. یک ژل بسته به نوع زنجیره مولکولی و تراکم شبکه تشکیل دهنده آن ممکن است تا 90 درصد از مایع تشکیل شده باشد. وجود چنین حجم زیادی از مایع در ساختار ژل موجب آن می‌شود که ژل حالتی بین مایع و جامد داشته باشد. چنین رفتاری را به دفعات در مورد ژلهای خوراکی مشاهده کرداید.

در بیانی بسیار ساده، فرایند سل-ژل شامل انتقال از حالت مایع (سل) به حالت ژل است. در این روش، ذرات سل طی فرایندی کنترل شده، به واسطهٔ زنجیرهای از مولکول‌ها به یکدیگر می‌پیونددند و حلال موجود را درون شبکهٔ خود به دام می‌اندازند که حاصل این فرایند، تشکیل ژل است. فرایند سل-ژل مراحل مختلفی دارد که در ادامه توضیح داده می‌شوند.

۱) حل کردن پیش‌ماده‌ها در حلال مناسب و تشکیل محلول همگن: طی این مرحله، ماده اولیه با آب واکنش می‌دهد و آب کافت می‌شود. در روش سل-ژل عموماً نمک فلزات، آلکوکسیدهای فلزی و آلکوکسی سیلان‌ها^۵ به عنوان پیش‌ماده مصرف می‌شوند. از این مواد، دو مورد آخر رایج‌ترند؛ چون به راحتی با آب واکنش می‌دهند و آب کافت می‌شوند. همان‌طور که در شکل ۳۱ نشان داده شده است،

1-Sol-gel

2-Alkoxy

3-Hydrolysis

۴- کلوئید (colloid) نوعی مخلوط شیمیایی است که ذرات یک ماده در ماده دیگر به صورت همگن پراکنده شده و به طور کامل حل نشده است؛ کلوئیدها می‌توانند در بردارنده هر سه حالت ماده باشند. در کلوئیدهای جامد در مایع، اندازه ذرات جامد بین $1\text{ تا }100\text{ nm}$ است.

۵- ترکیبات آلکوکسی حاوی سیلانس (Si) را آلکوکسی سیلان نامند.

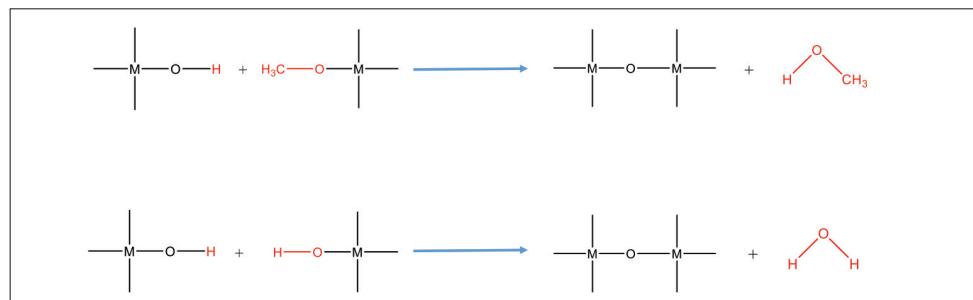
طی آب کافت این ماده، گروههای OH جایگزین OCH_3 در آلکوکسی فلزی می‌شوند. فرایند آب کافت ممکن است با حضور کاتالیست یا بدون آن انجام بگیرد اما برای کامل‌تر و سریع‌تر انجام‌شدن این مرحله، بهتر است از کاتالیست استفاده شود. برای مثال، سدیم هیدروکسید و آمونیاک که خاصیت بازی دارند و استیک اسید که دارای خاصیت اسیدی است، می‌توانند به واکنش آب کافت سرعت بخشنند.



شکل ۳۱- مثالی از فرایند آب کافت پیش‌ماده و تشکیل سل (M اتم فلزی است)

۲) تبدیل محلول همگن به سل (تراکم): پس از آب کافت پیش‌ماده‌ها، واحدهای کوچک در بردارنده اتم‌های فلزی موجود در محیط محلول به یکدیگر ملحق می‌شوند و ذرات سل را تشکیل می‌دهند؛ این فرایند تراکم نامیده می‌شود. در واقع، فرایند تراکم هم‌زمان با فرایند آب کافت رخ می‌دهد و با اتحاد و آب کافت پیش‌ماده، شرایط به سمتی پیش می‌رود که تراکم رخ می‌دهد و ذرات سل تشکیل می‌شوند. بیان این نکته ضروری است که هر دو فرایند آب کافت و تراکم تحت تأثیر pH محیط قرار دارند؛ به این ترتیب که در pHهای پایین (محیط اسیدی) نرخ آب کافت بیشتر از تراکم و در pHهای بالا (محیط قلیایی) نرخ تراکم بیشتر از آب کافت است. این امر بر شکل نهایی ژل حاصل اثرگذار است؛ به این ترتیب که محیط قلیایی موجب شکل‌گیری ژل می‌شود که در ساختار آن انشعاب‌های زیاد وجود دارد. محیط اسیدی نیز منجر به تشکیل ژلی با انشعاب‌های کم می‌شود.

۳) تشکیل ژل: پس از آب کافت و تراکم و شکل‌گیری سل، ذرات سل شروع به تشکیل پیوند با یکدیگر می‌کنند؛ این واکنش‌ها را در اصطلاح بسپارش با ژل‌شدن^۲ می‌نامند. برای مثال، در ادامه فرایند سل-ژل برای محصول شکل ۳۱ خواهیم داشت:



شکل ۳۲- مثالی از فرایند تشکیل ژل

همان‌طور که در شکل ۳۲ مشاهده می‌کنید، مولکول‌های آب کافت شده در اثر متصل شدن به مولکول آب کافت شده دیگر، آب تولید می‌کنند و در اثر واکنش با مولکول آب کافت نشده، الکل تشکیل می‌دهند. در اثر تبدیل شدن سل به ژل، یعنی اتصال این گروه از مولکول‌ها به یکدیگر و تشکیل یک شبکه به

هم پیوسته که حلال را درون خود محبوس کرده است، گران‌روی^۱ محلول به تدریج افزایش می‌یابد. این فرایند ادامه پیدا می‌کند و محصولی به دست می‌آید که در برابر جاری شدن مقاومت می‌کند و در عین حال انعطاف‌پذیر است؛ این محصول انعطاف‌پذیر شبه مایع را ژل و این فرایند را ژله‌ای شدن^۲ می‌نامند. نقطه‌ای را که در آن شبکه پیوسته حاصل از واکنش‌های تراکم به سرعت گسترش می‌شود و مقاومت مخلوط در برابر جاری شدن به صورت ناگهانی افزایش می‌یابد، نقطه ژله‌ای شدن^۳ می‌نامند.

۴) فرایند پیرسازی: مرحله‌ای را که در آن به یک فرایند، زمان کافی برای تکمیل داده می‌شود در اصطلاح پیرسازی^۴ می‌نامند. پیرسازی یکی از مراحل مهم فرایند سل-ژل است. در این مرحله به واکنش‌های تراکم، که به تشکیل ژل منتهی می‌شوند، فرصت می‌دهند تا شبکه ژل به طور کامل گسترش یابد و ساختار نهایی آن شکل گیرد. افزایش زمان پیرسازی موجب آن می‌شود که ژل ساختار مستحکم‌تری داشته باشد.

۵) خشک کردن: آخرین مرحله از فرایند سل-ژل، مرحله خشک کردن است. ژل به دست آمده از مرحله پیرسازی، دارای مقدار زیادی حلال است و در اصطلاح ژل خیس^۵ نام دارد. برای رسیدن به محصول نهایی و نانوساختارهای مورد نظر، حلال محبوس در ژل خیس باید به صورت کنترل شده از ساختار آن خارج شود. برحسب کاربردی که برای محصول در نظر گرفته شده است، روش‌های مختلفی برای خروج حلال وجود دارد؛ از جمله تبخیر فوق بحرانی^۶ و تبخیر انجامدادی^۷. نحوه خارج کردن حلال و خشک کردن ژل، تعیین کننده خواص محصول نهایی سل-ژل است؛ براین اساس، ژل پیرسازی شده می‌تواند به زیروژل^۸ یا آیروژل^۹ تبدیل شود. در صورتی که خروج حلال با حرارت دادن و تبخیر در فشار محیطی صورت گیرد، ساختار ژل در اثر نیروی مویینگی به شدت منقبض و دچار چروکیدگی و فروپاشی^{۱۰} می‌شود. در پایان خشک کردن، بخش قابل ملاحظه‌ای از فضایی که حلال اشغال کرده بود، از بین می‌رود و از این رو محصول خشک کردن ژل به روش معمولی، نسبت به ژل خیس، حجم و تخلخل بسیار کمتری پیدا می‌کند؛ این محصول در اصطلاح زیروژل نامیده می‌شود.

خشک کردن فوق بحرانی که به استخراج حلال نیز معروف است، به شرایطی اطلاق می‌شود که در آن ژل تحت فشار و دمای بالا خشک می‌شود. در این روش در شرایط دما و فشار بالا و همچنین با استفاده از جایگزین شدن سیال دوم، ژل خشک شده و حلال محبوس در ساختار ژل آن خارج می‌شود. مثلاً می‌توان از کربن‌دی‌اکسید به عنوان سیال دوم استفاده کرد تا حلال اولیه از ساختار ژل خارج شود. فشار سیال فوق بحرانی معمولاً می‌تواند با نیروی مویینگی که موجب فروپاشی خلل و فرج ژل می‌شود، برابری کند و مانع انقباض شدید ساختار ژل شود. در نتیجه، با خشک کردن ژل در حالت فوق بحرانی، ژل خیس تغییر حجم چندانی نمی‌دهد و تا حد امکان، ساختار اولیه خود را حفظ می‌کند. در این

۱- به مقاومت یک مایع در برابر جاری شدن، گران‌روی (viscosity) می‌گویند.

2-Gelation

3-Gelation point

4-Aging

5-Wet gel

۶- در حالت فوق بحرانی (supper critical)، مرز بین فاز گاز و مایع قابل تشخیص نیست و کل سیال به صورت یکپارچه مشاهده می‌شود. این حالت در دما و فشار بالاتر از نقطه بحرانی رخ می‌دهد. نقطه بحرانی مواد مختلف با یکدیگر متفاوت است. در نسودار، فاز مربوط به هر ماده در منابع گزارش شده است.

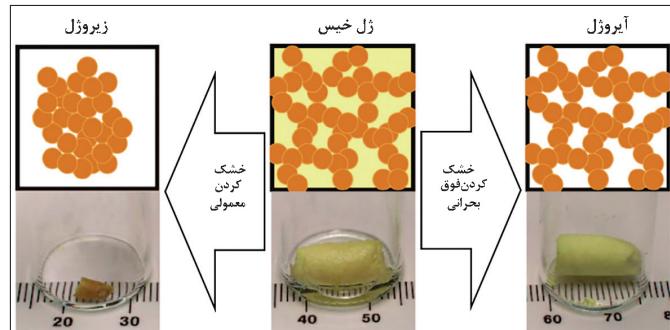
7-Freeze drying

8-Xerogel

9-Aerogel

10-Gel shrinkage

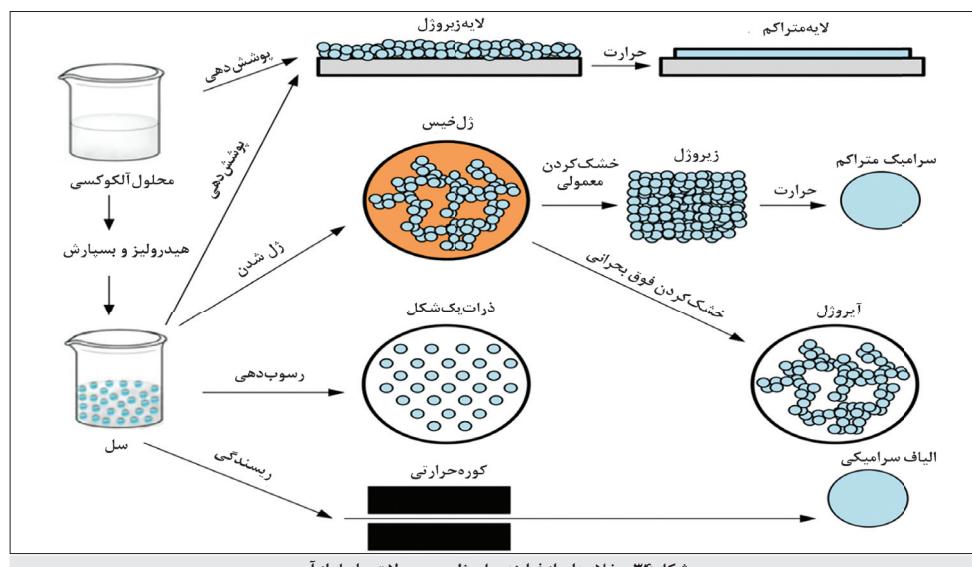
صورت، ژل حاصل تخلخل زیادی خواهد داشت و آیروژل نامیده می‌شود. در شکل ۳۳ می‌توانید تفاوت زیروژل و آیروژل را مشاهده کنید. کربن دی‌اکسید از جمله سیال‌هایی است که برای خشک کردن فوق بحرانی مورد استفاده قرار می‌گیرد. آیروژل نشان داده شده در شکل ۳۳ با استفاده از کربن دی‌اکسید فوق بحرانی خشک شده است.



شکل ۳۳- تأثیر نحوه خشک کردن حلال بر محصول نهایی فرایند سل-ژل [۲۹]

با توجه به فرایند کلی سل-ژل، عواملی مانند نوع حلال، میزان اسیدی یا بازی-بودن محیط، دما، زمان و... می‌توانند بر ویژگی‌های محصول تأثیرگذار باشند؛ بنابراین با تغییر این عوامل، ژل‌های مختلف با خواص و میزان تخلخل متفاوت می‌توان تهیه کرد.

با استفاده از روش سل-ژل امکان تولید انواع گسترهای از سرامیک‌ها و شیشه‌ها با شکل‌ها و خواص متنوع وجود دارد. علاوه بر این، سنت نانوساختارهای سه‌بعدی، فیلترها و نانوذرات اکسید فلزی نیز با این روش امکان‌پذیر است. همچنین، می‌توان سطحی خاص را با محلول سل پوشاند و سپس ادامه فرایند سل-ژل را انجام داد تا سطح موردنظر دارای پوشش دلخواه شود. همچنین، با استفاده از سل به عنوان ورودی فرایند ریسنندگی، می‌توان به انواع الیاف سرامیکی دست یافت. در شکل ۳۴ خلاصه‌ای از فرایند سل-ژل و محصلاتی، که توسط آن قابل دسترسیابی است، نشان داده شده است.



شکل ۳۴- خلاصه‌ای از فرایند سل-ژل و محصولات حاصل از آن

فرایند سل-ژل مزایای زیادی دارد و به همین سبب مورد توجه بسیاری از محققان و صنعتگران قرار گرفته است. برخی از این مزایا عبارت‌اند از:

- ❖ آسان بودن فرایند و بی نیاز بودن از تجهیزات گران‌قیمت؛ (البته جز در مواردی که به خشک‌کردن فوق بحرانی نیاز است).
- ❖ دمای پایین سنتز و به صرفه بودن از نظر مصرف انرژی؛
- ❖ خلوص زیاد و همگن بودن محصولات، حتی در صورت استفاده هم‌زمان از چند پیش‌ماده؛
- ❖ تولید انواع محصولات به شکل‌های مختلف پودر، پوشش، غشا، الیاف و ...؛
- ❖ تولید مواد پودری با سطح ویژه بالا؛
- ❖ امکان تولید طیف وسیعی از سرامیک‌ها و پوشش‌های سرامیکی؛
- ❖ تولید کاتالیست‌هایی با بازده و کارایی بیشتر، به سبب ایجاد تخلخل زیاد و سطح ویژه بالا.

با این وجود، روش سل-ژل معمایی هم دارد. در ادامه، به چند مورد از کاستی‌های این روش اشاره می‌شود.

- ❖ استفاده از مواد اولیه گران‌قیمت، به خصوص آلکوکسیدهای فلزی؛
- ❖ نیاز به دمای بسیار بالا، در برخی موارد نیاز به فرایند تکلیس در سنتز برخی زیروژل‌ها؛
- ❖ طولانی بودن زمان فرایند سل-ژل؛
- ❖ احتمال بالای انقباض و چروکیدگی ژل و همچنین تجمع و کلوخه‌ای شدن آن.

● فرایندهای مبتنی بر تابش امواج فرماصوت

امواج مکانیکی که انسان قادر به شنیدن آن‌هاست، صوت^۱ نامیده می‌شود. دو مشخصه اصلی هر موجی بسامد^۲ و طول موج^۳ است؛ بسامد موج^(۷) برابر است با تعداد نوسانات موج در واحد زمان که با واحد هرتز (Hz) بیان می‌شود. طول موج^(۸) نیز برابر با فاصله متواالی دو نقطه موج است و با بسامد نسبت عکس دارد. امواج صوتی بسامدی در بازه ۲۰ Hz تا ۲۰ kHz دارند. با توجه به این تعریف، امواجی مکانیکی‌ای را که ماهیت آنها مشابه امواج صوتی است، می‌توان به سه دسته تقسیم کرد:

امواج فرماصوت^۴ : امواجی که بسامدشان کمتر از حد شنوایی انسان است (بسامد کمتر از ۲۰ Hz).

امواج صوتی^۵ : امواجی که در محدوده شنوایی انسان قرار دارند (بسامد ۲۰ Hz تا ۲۰ kHz).

امواج فرماصوت^۶ : امواجی که بسامد آنها بیشتر از محدوده شنوایی انسان است (بسامد بیشتر از ۲۰ kHz).

صوت در گازها و مایعات به صورت موج‌های طولی^۷ منتشر می‌شود. این نوع انتشار، در مسیر خود جبهه‌های کم‌فشار (انبساطی) و پرفشار (انقباضی) ایجاد می‌کند که با تناوب مشخصی در محیط منتشر

1-Sound

2-Frequency

3-Wave length

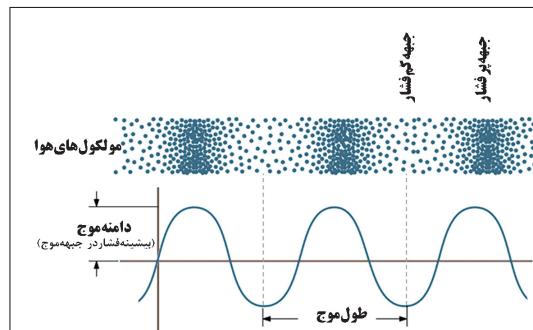
4-Infrasound wave

5-Sonic waves

6-Ultrasound wave

7-Longitudinal wave

می‌شوند؛ از این‌رو، به آنها امواج تراکم^۱ نیز گفته می‌شود. این در حالی است که به دلیل تراکم بسیار زیاد اتم‌ها و مولکول‌ها در مواد جامد، انتشار صوت در آنها علاوه بر امواج طولی، به صورت امواج عرضی^۲ نیز اتفاق می‌افتد. در شکل ۳۵ طرح‌واره‌ای از انتشار امواج صوتی در هوا و امواج فشار هم‌ارز آن را مشاهده می‌کنید.



شکل ۳۵- طرح‌واره‌ای از انتشار امواج صوتی در یک سیال و امواج فشار هم‌ارز آن

♦ آثار تابش امواج فراصوت به محیط مایع

امواج فراصوت به دلیل انرژی زیادی که دارند، موجب رخدادهای متنوعی در محیط مایع می‌شوند. با وجود این، به دلیل اینکه طول آنها بسیار بزرگ‌تر از اندازه مولکول‌هاست، این آثار نه حاصل برهم‌کنش مستقیم امواج فراصوت با مولکول‌ها بلکه ناشی از پدیده‌های است که «حباب‌زایی صوتی»^۳ نامیده می‌شود. فرایند حباب‌زایی صوتی را می‌توان در چند مرحله اصلی خلاصه کرد:

حباب‌زایی: هنگام انتشار امواج فراصوت درون یک مایع و عبور آن از یک نقطه، جبهه انبساطی موج باعث کاهش فشار در آن نقطه می‌شود و مولکول‌های مایع را از روی یکدیگر دور می‌کند. چنانچه دامنه امواج عبوری به اندازه کافی بزرگ باشد، نیم‌موج انبساطی موجب ایجاد حباب یا در اصطلاح یک حفره^۴ در آن نقطه از مایع می‌شود. این پدیده زمانی اتفاق می‌افتد که فشار در آن نقطه در اثر جبهه انبساطی موج به میزانی کمتر از فشار بخار مایع کاهش یابد.

رشد حباب‌ها: حباب‌های اولیه پس از تشکیل، با جذب انرژی از امواج فراصوت، رشد می‌کنند؛ رشد حباب‌ها به شدت امواج صوتی^۵ بستگی دارد. تابش امواج فراصوت با شدت زیاد موجب افزایش سرعت رشد حباب‌ها می‌شود. به طور معمول، حباب‌های کوچک‌تر سرعت رشد بیشتری دارند. حباب‌هایی که در اثر حباب‌زایی صوتی شکل گرفته‌اند، در نهایت به یک اندازه بیشینه می‌رسند که پس از آن قادر به جذب انرژی از پرتوهای فراصوت نیستند و امکان رشد آنها وجود ندارد. این اندازه بحرانی به نوع مایع و بسامد پرتوهای فراصوت بستگی دارد؛ با وجود این، اندازه این حباب‌ها عموماً در حد صد میکرومتر است.

1-Compression wave

2-Transverse wave

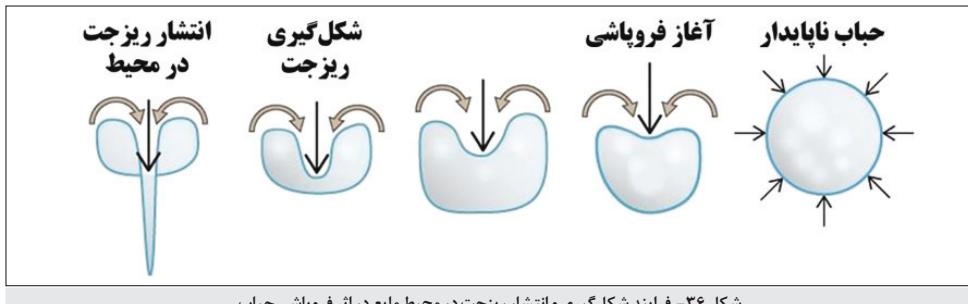
3-Acoustic cavitation

4-Cavity

5- شدت امواج صوتی، میزان انرژی موج صوتی بر واحد سطح عمود بر مسیر انتشار است. در سیستم SI واحد شدت موج برابر با w/m^2 است.

فروپاشی حباب: هنگامی که حباب به رشد نهایی می‌رسد، دیگر قادر به جذب انرژی نخواهد بود. حباب بدون انرژی ورودی قادر به تحمل فشار مایع اطراف نخواهد بود و درنتیجه این فشار، فرو خواهد پاشید.

آخرین مرحله از فرایند شکل‌گیری حباب تا فروپاشی آن، مهم‌ترین مرحله در این فرایند است. این مرحله رخدادهایی را در پی دارد که کاربردهای متنوعی برای امواج فراصوت در فرایندهای سنتز شیمیایی ایجاد می‌کنند. ساده‌ترین اثر فروپاشی حباب‌های حاصل از تابش امواج فراصوت، ایجاد تلاطم شدید درون محیط مایع است که موجب اختلاط شدید می‌شود. در واقع، فروپاشی حباب‌ها جریان‌های بسیار سریعی در محدوده فروپاشی حباب ایجاد می‌کند که با نام ریزجت^۱ شناخته می‌شوند. ریزجتها ممکن است به صورت لحظه‌ای با سرعتی حدود $1000 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ در محیط مایع حرکت کنند. ریزجتها که در اثر فروپاشی حباب‌ها شکل گرفته‌اند، تأثیرات بسیار قدرتمند مکانیکی دارند و در کنار اختلاط بسیار شدیدی که ایجاد می‌کنند، به راحتی موجب ساییدگی سطوح فلزی می‌شوند. در شکل ۳۶ نحوه شکل‌گیری یک ریزجت در اثر فروپاشی حباب در قالب طرحی ساده نشان داده شده است.



شکل ۳۶- فرایند شکل‌گیری و انتشار ریزجت در محیط مایع در اثر فروپاشی حباب

فروپاشی حباب با چگالش بخار موجود درون آن همراه است. در چنین شرایطی، حباب کل انرژی را که در فرایند شکل‌گیری و رشد از امواج فراصوت جذب کرده است، به صورت آنی آزاد می‌کند. این فرایند در زمانی در حدود چند میکروثانیه رخ می‌دهد. با توجه به اینکه این زمان بسیار کوتاه است، امکان دفع انرژی حرارتی آزاد شده وجود ندارد. درنتیجه، نقاط بسیار داغی به شکل موضعی در محل فروپاشی حباب‌ها ایجاد می‌شوند که دمای آنها ممکن است تا 5000 K نیز برسد. در حالت کلی، هر دو فرایند تشکیل صوتی حباب و فروپاشی آن با سرعت بسیار زیادی انجام می‌گیرند و در نقطه‌ای که رخ می‌دهند، نرخ گرمایش یا سرمایشی در حدود $10^{10} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ایجاد می‌کنند. گفتنی است که شکل‌گیری حباب در مراحل اولیه، با ایجاد نقاط سرد همراه است که به دلیل فرایند تبخیر در آن نقطه رخ می‌دهد.

♦ کاربرد امواج فراصوت در محیط‌های مایع

امواج فراصوت به سبب انرژی زیاد، تأثیرات فیزیکی و شیمیایی مختلفی بر محیط محلول دارند. عموماً این تأثیرات فیزیکی را به جریان ریزجتها می‌نسبت می‌دهند که در اثر فروپاشی حباب‌ها شکل گرفته‌اند؛ در حالی که تأثیرات شیمیایی امواج فراصوت در محیط مایع، به ایجاد نقاط داغ و نقاط سرد نسبت داده می‌شود.

1-Collapse of cavities

2-Micro-jet

همگن‌سازی و اختلاط

ریزجت‌های تشکیل شده در اثر تابش امواج فراصوت در یک محیط سیال آشفتگی زیادی ایجاد می‌کنند و موجب اختلاط سیال می‌شوند. این ریزجت‌ها در محدوده‌ای در حدود چند صد میکرومتر برد دارند و می‌توانند اختلاطی در مقیاس میکرومتر ایجاد کنند. چنین اختلاطی در عمل و با استفاده از فرایندهای متداول، مانند همزن‌های مغناطیسی، میسر نیست؛ از این‌رو، استفاده از تابش امواج فراصوت برای اختلاط و یکنواخت‌سازی انواع محلول‌ها امری متداول است. همگن‌سازی به کمک امواج فراصوت فرایندی مکانیکی برای توزیع یکنواخت ذرات است و عموماً در نانوذرات با هدف شکستن ذرات درشت حاصل از کلوخه شدن ذرات ریزتر صورت می‌گیرد. با وجود این، باید این نکته را در نظر داشته باشیم که تابش بیش از اندازه امواج فراصوت ممکن است به آسیب دیدگی و تغییر شکل هندسی یا ساختار بلوری نانوذرات منجر گردد. در کنار این موضوع، از قابلیت همگن‌سازی امواج فراصوت می‌توان برای همگن‌سازی و اختلاط ترکیب‌های مختلفی مانند رزبن‌ها، رنگ‌ها، پوشش‌ها، مواد روانساز و امولسیون‌های غذایی در محیط‌های مایع بهره برد. با وجود این، نکته‌ای که باید مورد توجه قرار گیرد این است که استفاده صرف از تابش امواج فراصوت الزاماً منجر به اختلاط مناسب نمی‌شود؛ زیرا دامنه نفوذ ریزجت‌ها در محیط سیال محدود است. از این‌رو باید از تابش امواج فراصوت به عنوان ابزار تکمیلی و در کنار اختلاط مکانیکی استفاده شود.

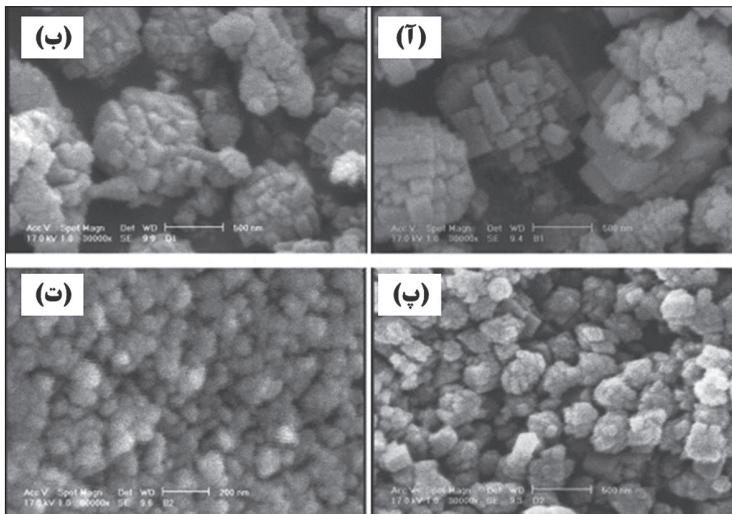
سونوشیمی

طول موج امواج فراصوت بسیار بزرگ‌تر از ابعاد اتم‌ها یا مولکول‌های اتمی است؛ از این‌رو، این امواج به طور مستقیم با اتم‌ها و مولکول‌ها برهم‌کش ندارند و در نتیجه، تأثیر شیمیایی مستقیمی بر محیط نمی‌گذارند. از طرف دیگر، به رغم انرژی بالای امواج فراصوت نسبت به امواج صوتی، چگالی انرژی در یک میدان فراصوت از مرتبه $10^{-3} \text{ eV}/\mu\text{m}^3$ است که هیچ برهم‌کنش مستقیمی بین امواج فراصوت و محیط ایجاد نمی‌کند. با وجود این، آثار گرمایی ناشی از فرایند حباب‌زایی صوتی و فروپاشی حباب‌ها اثر قابل توجهی بر آغاز و پایان واکنش‌های شیمیایی در محیط مایع دارد؛ به این ترتیب که با فروپاشی یک حباب و ایجاد یک نقطه داغ، واکنش‌های شیمیایی در آن موضع از مایع با سرعت زیادی پیش می‌روند. بلاfacله و با تشکیل حبابی جدید در آن محل، که به دلیل نرخ سرمایش بالا ایجاد می‌شود، واکنش شیمیایی متوقف می‌گردد. استفاده از امواج فراصوتی برای پیشبرد واکنش‌های شیمیایی، در اصطلاح سونوشیمی^۱ نام دارد.

نکته مهمی که باید مورد توجه قرار گیرد، این است که تابش امواج فراصوت برای پیشبرد واکنش‌های شیمیایی به تنها یکی کاربرد ندارد و عموماً از تابش امواج فراصوت به عنوان ابزاری برای بهبود روش‌های متداول مانند همروسوی و هیدروترمال استفاده می‌شود.

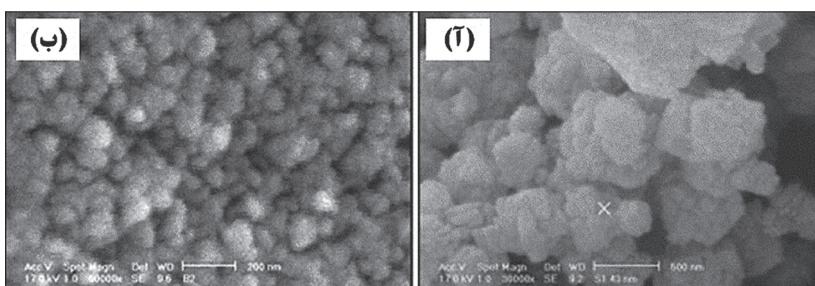
به طور کلی، مشاهده شده است که تابش امواج فراصوت در آغاز ساختار بلوری را بهبود می‌دهد و بر یکنواختی توزیع ذرات سنتز شده می‌افزاید. همچنین، موجب افزایش نرخ هسته‌زایی می‌شود و در نتیجه، رقابت برای رشد را تشدید می‌کند. این امر موجب کاهش اندازه متوسط نانوذرات سنتز شده با بهره‌گیری از تابش امواج فراصوت می‌شود. با وجود این، تابش بیش از حد امواج (زمان طولانی، شدت زیاد یا هر دو) موجب از میان رفتتن ساختار بلوری محصولات و سنتز نانوذرات بی‌شکل می‌گردد؛ از این‌رو، لازم است از مدت زمان تابش و شدت این امواج به شکل بهینه استفاده شود.

شکل ۳۷ نشان دهنده تصویر میکروسکوب الکترونی روشنی نوعی زئولیت موسوم به SAPO-34 است که با استفاده از روش هیدروترمال و تابش امواج فرا صوت سنتز شده‌اند. این شکل تأثیر شدت تابش امواج فرا صوت بر اندازه و ساختار بلوری ذرات را به خوبی نشان می‌دهد؛ به این ترتیب که افزایش شدت تابش امواج فرا صوت به تدریج اندازه ذرات را کاهش می‌دهد و نظم ساختاری ظاهری آنها را نیز از بین می‌برد. در واقع، این ذرات که در ابتدا ساختاری بلورین دارند، به تدریج با افزایش شدت امواج فرا صوت به 300 W.cm^{-2} ظاهری کاملاً بی‌شکل پیدا می‌کنند.



شکل ۳۷- تصویر میکروسکوب الکترونی روشنی تهیه شده از زئولیت SAPO-34 سنتز شده به روش هیدروترمال و تابش امواج فرا صوت با استفاده از امواجی با شدت (الف) 10 W.cm^{-2} ، (ب) 40 W.cm^{-2} ، (ب) 100 W.cm^{-2} ، (ت) 300 W.cm^{-2}

در کنار شدت امواج فرا صوت، زمان تابش امواج نیز تأثیری مستقیم بر ساختار نهایی محصولات سنتزی دارد. در حالت کلی، افزایش زمان تابش دارای تأثیری مشابه افزایش شدت امواج تابشی است؛ از این‌رو، افزایش زمان تابش امواج موجب کاهش اندازه و نیز افزایش بی‌نظمی ساختاری در محصولات نهایی می‌شود. شکل ۳۸ نشان دهنده تأثیر زمان تابش امواج فرا صوت با شدت تابش 300 W.cm^{-2} بر شکل ظاهری و اندازه ذرات زئولیت به SAPO-34 است.



شکل ۳۸- تصویر میکروسکوب الکترونی روشنی تهیه شده از زئولیت SAPO-34 سنتز شده به روش هیدروترمال و تابش امواج فرا صوت با استفاده از امواجی با شدت 300 W.cm^{-2} و زمان تابش (الف) ۵ دقیقه و (ب) ۱۵ دقیقه [۳۱]

♦ انواع مولدهای امواج فراصوت

یک دستگاه مولد امواج فراصوت شامل ۳ جزء اصلی است: منبع تغذیه، مبدل^۱ و انتقال دهنده. منبع تغذیه توان مصرفی دستگاه را تأمین می کند و نیز تنظیمات مربوط به شدت خروجی انجام می دهد. مهم ترین فرایندی که در منبع تغذیه صورت می گیرد، تبدیل بسامد جریان ورودی (برق شهری با بسامد Hz ۵۰) به بسامد امواج فراصوت تولید شده توسط دستگاه است. فرکانس متداول مولدهای فراصوت در باره ۴۰ - ۲۰ kHz است.

مبدل در دستگاه مولد امواج فراصوت، مهم ترین قسمت است و وظیفه تبدیل نوسان های الکتریکی ارسالی از منبع تغذیه به ارتعاشات مکانیکی را بر عهده دارد. این وظیفه را یک بلور پیزوالکتریک^۲ انجام می دهد. مواد پیزوالکتریک موادی هستند که در اثر اعمال میدان الکتریکی به آنها دچار انقباض یا انبساط می شوند؛ از این رو، اعمال جریان متنابوب الکتریکی به بلور پیزوالکتریک، پاسخ متنابوب انقباض و انبساط طولی بلور را در پی خواهد داشت. این ارتعاشات مکانیکی با بسامد بالا امواج فراصوت تولید می کنند. امواج فراصوت تولید شده توسط بلور، از طریق محیط جامد به محیط مایع منتقل می شود. فرایند انتقال را قطعه ای فلزی انجام می دهد که معمولاً از جنس تیتانیوم است.

دستگاه های مولد امواج فراصوت به دو نوع اصلی مولدهای حمامی و پروبی^۳ تقسیم می شوند. دستگاه های حمامی شامل ظرفی پر از مایع اند (حمام) که مبدل فراصوت در جداره سیستم و در کف آن تعییه شده است. محلولی که باید تحت تابش قرار بگیرد، در ظرفی ریخته می شود و تحت تابش قرار می گیرد. کارایی امواج فراصوت در این دستگاه ها به مقدار قابل توجهی به فاصله بین کف ظرف و کف حمام بستگی دارد. علاوه بر این، ماهیت مایع مورد استفاده در حمام و نیز جنس ظرف در برداشته محلول واکنش نیز در کیفیت انتقال نوسانات مکانیکی به محیط واکنش تأثیرگذار است. معمولاً در حمام های فراصوت از آب به عنوان محیط انتقال امواج فراصوت استفاده می شود. ظرف مورد استفاده برای واکنش را نیز از جنس شیشه انتخاب می کنند تا از اتلاف انرژی امواج فراصوت جلوگیری شود.

مشکل اصلی سیستم های فراصوت حمامی، پایین بودن توان خروجی و همچنین ناتوانی در کنترل انرژی ورودی به محیط واکنش شیمیایی است. این مشکل در مولدهای پروبی رفع شده است؛ در این دستگاه ها میزان انتقال انرژی فراصوت به محیط واکنش حدود ۱۰۰۰ برابر بیشتر از دستگاه های حمامی است. در دستگاه های فراصوت پروبی، قطعه تیتانیومی که وظیفه انتقال نوسان های مکانیکی را بر عهده دارد، در محلول واکنش غوطه ور می شود و امواج فراصوت را مستقیماً به محیط واکنش تزریق می کند. مولدهای فراصوت حمامی به دلیل انتقال اندک انرژی فراصوت، کاربرد محدودی در فرایندهای سونو شیمیایی دارند. با وجود این، از مولدهای حمامی برای پاک سازی سطوح فلزی فراوان استفاده می شود.

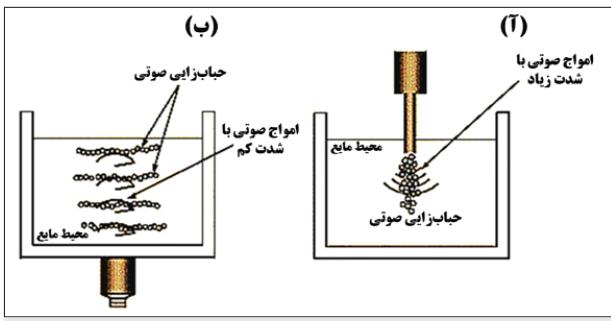
بنابراین، برخلاف دستگاه های فراصوت حمامی که در آنها امواج صوتی ابتدا از طریق جداره حمام وارد مایع حمام می شوند و در ادامه از طریق دیواره ظرف حاوی محلول به محلول می رسانند، در دستگاه های پروبی انرژی به صورت مستقیم وارد محیط واکنش می شود. در شکل ۳۹ ساختار مولد فراصوت حمامی و پروبی با استفاده از طرحی ساده، نشان داده شده است.

۱- دستگاهی که انرژی الکتریکی را به امواج صوتی تبدیل می کند (Transducer).

2-Piezoelectric

3-Bath sonicator

4-Probe sonicator



شکل ۳۹- طرحی ساده از ساختار دستگاه‌های فراصوت (ا) پروفی و (ب) گمامی

با وجود این، مشکل عدمه مولدهای فراصوت پروفی، سایش تدریجی پروب در اثر برخورد ریزجت‌هاست که در کنار کوتاه کردن عمر مفید پروب‌ها، موجب ورود ناخالصی از جنس ماده سازنده پروب (تیتانیوم) به محیط واکنش می‌شود. شکل ۴۰ تصویری از یک پروب سالم و دو پروب مستعمل و آسیب‌های وارد شده بر آنها در اثر برخورد ریزجت‌ها است. این تصویر به خوبی گویای توان مکانیکی بسیار زیاد ریزجت‌هاست.



شکل ۴۰- تصویری از یک پروب سالم و دو پروب مستعمل و آسیب‌های وارد شده بر آنها در اثر برخورد ریزجت‌ها

◎ خودآرایی

همان‌طور که از نام فرایند خودآرایی^۱ پیداست، این فرایند پدیدهای خود به خودی است که بدون دخالت هرگونه عامل خارجی، منجر به شکل‌گیری ساختارهایی پیچیده از واحدهای اولیه می‌شود. خودآرایی پدیدهای بنیادی است که شکل‌گیری یک ساختار منظم را امکان‌پذیر می‌سازد. این ساختار می‌تواند از ابعاد مولکولی تا کهکشانی را شامل شود. طی فرایند خودآرایی، ترکیبات مختلفی خود را سازماندهی می‌کنند و با الگوی خاصی در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. توسط این فرایند می‌توان به ساختارهایی با آرایش و چیدمانی منظم رسید. شاید این امر که اجزایی به صورت خود به خودی آرایش و نظمی خاص پیدا کنند، به نظرتان غیرواقعی یا خیالی باشد اما خواهید دید که چنین چیزی واقعاً ممکن است. ابتدا با چند مثال از خودآرایی اجسام بزرگ آغاز می‌کنیم. سپس، با معرفی مفاهیم مورد نیاز برای درک خودآرایی در دنیای اتم‌ها، مولکول‌ها و ... به خودآرایی در دنیای نانو می‌پردازیم. تصور کنید تعدادی آهن‌ربا را به صورت جداگانه در یک جعبه کوچک قرار داده‌اید. اگر جعبه را کمی تکان دهید یا به آن ضربه بزنید، خواهید دید که آهن‌رباهای جذب یکدیگر می‌شوند و به عبارتی، بدون اینکه تک‌تک آنها را جابه‌جا کنید، خودشان توسط نیروی مغناطیسی، در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. همین نکته در شکل ۴۱ به تصویر کشیده است.



شکل ۴۱- کنار هم قرار گرفتن تعدادی آهنربا به طور خود به خودی



شکل ۴۲- جذب و خودآرایی تکههای کاغذی در اثر الکتریسیته‌ساکن

مثالی دیگر، جذب شدن تکههای کاغذ به یک شانه پلاستیکی باردار و خودآرایی آنهاست (شکل ۴۲). در صورتی که یک شانه پلاستیکی باردار به کاغذهای خرد شده و کوچک نزدیک شود، تحت تأثیر الکتریسیته ساکن، تکههای کاغذ به دنبال یکدیگر جذب شانه خواهد شد؛ تا جایی که نیروی جاذبه زمین بتواند به این نیروی جاذبه که در اثر الکتریسیته ساکن ایجاد شده است، غلبه کند.

در دو مثال اخیر تأثیر جاذبه ناشی از نیروی مغناطیسی و الکتریسیته ساکن را در خودآرایی یا خودتجمعی اجسام مشاهده کردید. به همین ترتیب، با کنترل نیروهایی از این قبیل می‌توان به اجسام و ذرات کوچک‌تر نیز نظم و آرایش خاصی داد. آنچه در این دو مثال باید مورد توجه قرار گیرد، این است که هیچ پیوند دائمی و پایداری میان واحدهای سازنده^۱ ساختار حاصل از خودآرایی ایجاد نشده و نظم ساختار ایجاد شده ممکن است به سادگی از بین برود. این ویژگی یکی از مشخصه‌های مهم خودآرایی است. در خودآرایی، هیچ پیوندی به طور دائمی و همیشگی میان واحدهای سازنده ایجاد نمی‌گردد؛ در نتیجه، واحدهای سازنده همواره ماهیت اولیه خود را حفظ می‌کنند. این امر تفاوت اصلی نوع برهمنکش‌ها میان اجزای سازنده در خودآرایی و مواردی مانند بسپارش است. در فرایندهایی همچون بسپارش، پیوند تشکیل شده بین اجزا دائمی و قوی است.

البته باید به این نکته توجه کرد که امروزه عبارت خودآرایی برای توصیف فرایندهای مختلف و متنوعی به کار می‌رود. در متن حاضر، خودآرایی به فرایندهایی اشاره دارد که واحدهای سازنده آنها از طریق برهمنکش‌های برگشت‌پذیر، از یک مجموعه بی‌نظم، ساختاری منظم ایجاد می‌کنند. در روزگار ما علاقه به مطالعه خودآرایی و استفاده از آن در عرصه‌های گوناگون و به دلایل مختلف روز به روز افزایش یافته است. این دلایل را می‌توان در موارد زیر خلاصه کرد:

- ❖ انسان همواره مجدوب ایجاد نظم از بی‌نظمی بوده است؛
- ❖ سلول‌های زنده حاصل خودآرایی مولکول‌های زیستی هستند؛ از این‌رو، درک صحیح حیات نیازمند درک خودآرایی است.
- ❖ خودآرایی یکی از محدود راهکارهای عملی موجود برای ایجاد دسته‌ای از نانومواد با کارایی مشخص است؛ از این‌رو، خودآرایی بخشی مهم در نانوفناوری به حساب می‌آید.

♦ انواع خودآرایی

بر اساس اینکه انرژی کل مجموعه خودآرا پس از فرایند خودآرایی به چه صورت خواهد بود، دو نوع خودآرایی خواهیم داشت:

نوع اول موسوم به خودآرایی پایا^۱ است. در این نوع خودآرایی، ساختار حاصل در تعادل قرار می‌گیرد و با محیط پیرامون خود تبادل انرژی نمی‌کند. تشکیل ساختار حاصل از خودآرایی نیز ممکن است نیازمند انرژی اولیه باشد؛ با این حال، پس از اینکه میان واحدهای تشکیل دهنده نظام ساختاری ایجاد شد، این حالت منظم همواره حفظ می‌شود و هیچ نوع تغییر خودبهخودی در این ساختار به وجود نمی‌آید. مثال تکه‌های آهن‌ربا، که پیش‌تر بیان شد، نمونه‌ای از این نوع خودآرایی است. خودآرایی پایا به خوبی مطالعه شده و از نظر مهندسی نیز توسعه یافته است.

نوع دوم خودآرایی، خودآرایی پویا^۲ نام دارد. در این حالت، برهم‌کنش‌های منتهی به خودآرایی هنگامی رخ می‌دهند که مجموعه در حال تبادل یا دفع انرژی باشد. به عبارت بهتر، چنین مجموعه‌هایی هیچ‌گاه در حالت تعادل قرار نمی‌گیرند و ثابت و بدون تغییر نیستند. پدیده‌های موجود در ساختارهای زیستی مثال‌هایی از خودآرایی پویا هستند.* این نوع خودآرایی به دلیل پیچیدگی‌های ذاتی، کمتر مورد مطالعه و شناسایی قرار گرفته است. با این حال، همچنان جذاب‌ترین نوع خودآرایی است؛ زیرا توانایی همانندسازی، تحرک و زندگی را دارد.

♦ برهم‌کنش‌های مؤثر در خودآرایی

به طور کلی، در همه انواع فرایندهای خودآرایی، برهم‌کنش بین واحدهای سازنده موجب خودآرایی می‌شود. این برهم‌کنش‌ها ضعیف‌اند اما به دلیل تعداد زیادشان بر نیروها و سایر عوامل محیطی غلبه می‌کنند. در خودآرایی، برگشت‌پذیر بودن و انعطاف‌پذیری جایگاه و موقعیت قرارگیری واحدهای سازنده اهمیت دارد؛ تا اگر واحدی در موقعیت نامناسب قرار گرفت، بتواند جایگاه خود را تغییر دهد و در جهت مناسب جای‌گیری کند. این امر موجب می‌شود که در خودآرایی، انواع برهم‌کنش‌های ضعیف وجود داشته باشد، نه برهم‌کنش‌های قوی. در واقع، برهم‌کنش‌های قوی مانند پیوندهای کوالاسی، یونی و کوئوردیناسیونی^۳ به این دلیل که فرایند خودآرایی را برگشت‌ناپذیر می‌کنند، در نظر گرفته نمی‌شوند. به طور کلی، برهم‌کنش‌های ضعیف شامل انواع نیروهای بین مولکولی^۴ و نیروهای کلوئیدی^۵ است. در ادامه، برخی از این برهم‌کنش‌های ضعیف معرفی خواهند شد.

پیوند هیدروژنی^۶ : پیوند هیدروژنی^۶ یک برهم‌کنش قوی بین مولکولی است. این برهم‌کنش در مواردی مشاهده می‌شود که ساختار مولکولی حاوی اتم هیدروژن به یک اتم مانند فلور، اکسیژن و یا نیتروژن متصل باشد. این برهم‌کنش بین مولکول‌ها در ترکیباتی مانند آب و الکل‌ها وجود دارد.

برهم‌کنش واندروالسی^۷ : در مولکول‌های بدون بار و خنثی (مانند یک مولکول غیر قطبی)، تعادل

1-Static self-assembly

2-Dynamic self-assembly

3-Coordination bond

4-Intermolecular force

5-Colloidal force

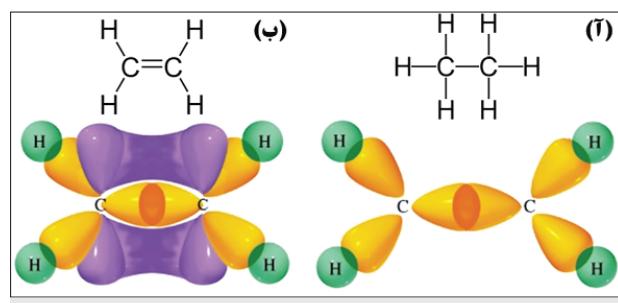
6- Hydrogen bond

7-Van der Waals interaction

بار به طور لحظه‌ای بهم می‌ریزد و قسمتی از مولکول دارای مقداری بار جزئی می‌شود و به اصطلاح دوقطبی‌های لحظه‌ای شکل می‌گیرند. برهم‌کنش واندروالسی ممکن است ناشی از این دوقطبی‌های لحظه‌ای باشد.

برهم‌کنش‌های آب‌گریزی و آب‌دوستی: می‌توان گفت که مولکول‌هایی با قطبیت یکسان، تمایل بیشتری به جذب یکدیگر دارند. از آنجا که آب یک مولکول قطبی است، نه تنها تمایلی به مولکول‌های غیر قطبی ندارد بلکه بین آن و مولکول‌های غیر قطبی، نیروی دافعه آب‌گریزی^۱ وجود دارد. به عکس، بین آب و مولکول‌های قطبی نیروی جاذبه آب‌دوستی^۲ وجود دارد.

برهم‌کنش π -پ: در کتاب‌های شیمی با انواع پیوندهای شیمیایی از جمله پیوند کووالانسی آشنایی پیدا کرده‌اید و می‌دانید که به بیان ساده، پیوند کووالانسی حاصل اشتراک دو الکترون بین دو اتم است. نمونه‌ای از پیوندهای کووالانسی، پیوند میان اتم‌های کربن با سایر اتم‌ها، از جمله هیدروژن و خود کربن است. اتم کربن براساس تقارن و موقعیت فضایی اوربیتال‌ها توانایی ایجاد دو نوع پیوند σ (سیگما) و پیوند π (پای) را دارد. پیوندهای کووالانسی ساده‌ای که آنها را با نام پیوند یگانه می‌شناسیم، تنها از نوع پیوند سیگما هستند. در شکل ۴۳ آیک مولکول اتان را مشاهده می‌کنید که تمامی پیوندهای موجود در آن از نوع σ هستند (به نحوه همپوشانی اوربیتال‌ها در این مولکول دقت کنید).



شکل ۴۳- تصویری از پیوندهای σ و π در دو مولکول (آ) اتان و (ب) ایتن [۳۲]

در پیوندهای دوگانه، دو پیوند کووالانسی بین دو اتم شکل می‌گیرد که یکی از نوع سیگما و دیگری از نوع پای است. نکته مهم در تشکیل پیوند دوگانه این است که به دلیل برخی عوامل از جمله شکل و موقعیت فضایی اوربیتال‌ها، هر دو پیوند شکل گرفته نمی‌توانند حاصل همپوشانی سر به سر اوربیتال‌ها (مانند آنچه در پیوند سیگما در شکل ۴۳ آ مشاهده کردید) باشند. برای مثال، در مولکول اتان یک پیوند از نوع σ و دیگری از نوع پای π است. پیوند پای نیز حاصل همپوشانی عرضی (یا پهلو به پهلو) در اوربیتال‌های بادکنکی شکل کربن است. شکل ۴۳-ب تصویری از یک مولکول ایتن است که در ساختار آن ۵ پیوند σ شامل ۴ پیوند میان اتم‌های هیدروژن و کربن و یک پیوند میان دو اتم کربن و یک پیوند π (بین دو اتم کربن، ناحیه بنفس رنگ) وجود دارد. در شکل ۴۳، اوربیتال‌های σ اتم هیدروژن به شکل کره‌های سبز، اوربیتال‌های p کربن، که تشکیل پیوند π می‌دهند، به شکل بادکنک‌های نارنجی، و اوربیتال‌های p کربن، که تشکیل پیوند π می‌دهند، به شکل بادکنک‌های بنفس نشان داده شده‌اند. این شکل به خوبی همپوشانی عرضی اوربیتال‌های p در پیوند π را نشان می‌دهد.

در اصطلاح گفته می‌شود که مولکول‌های دارای پیوند π سیستم مشابه الکتریسیته

1-Hydrophobic force

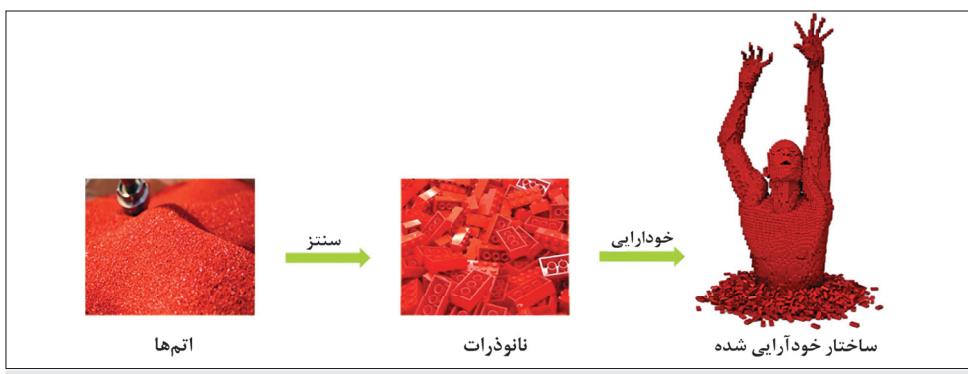
2-Hydrophilic force

ساکن و دوقطبی‌های عمل می‌کند؛ به این ترتیب که با القا و توزیع لحظه‌ای نامتقارن بار الکتریکی در مولکول موجب قطبی‌تر شدن آن می‌شود. علاوه بر این، مولکول دارای سیستم π می‌تواند با فلز، آنسیون و همچنین سایر مولکول‌های دارای سیستم π برهم‌کنش داشته باشد که به اصطلاح برهم‌کنش $\pi-\pi$ نامیده می‌شود.

نیروهای حلال پوشی و آب پوشی: حلال و حل شونده با یکدیگر برهم‌کنش دارند. در واقع، احاطه‌شدن حل شونده توسط حلال و برهم‌کنش بین حلال و حل شونده است که به انحلال یک ماده منجر می‌شود. هنگامی که برهم‌کنش حلال و حل شونده کافی نیست، انحلال نیز صورت نمی‌گیرد. براین اساس، نیروهای حلال پوشی و آب پوشی^۳ دارای اهمیت‌اند.

نیروهای حاصل از جاذبه/دافعه الکتریکی و مغناطیسی: نیروهای جاذبه و دافعه الکتریکی و مغناطیسی نیز از نیروهایی هستند که در اعاد مختلف اثرگذارند و می‌توانند منجر به برهم‌کنش و آرایش خود به خودی واحدهای کوچک تأثیرپذیر از خود شوند. البته باید توجه داشت که بخش قابل توجهی از نیروهایی که در این بخش در باره آنها سخن گفته شد، به نوعی حاصل جاذبه و دافعه الکتریکی در مقیاس اتمی و مولکولی هستند.

تا اینجا با برخی از برهم‌کنش‌های ضعیف اما مهم و اساسی در فرایند خودآرایی آشنا شدیم. این برهم‌کنش‌ها می‌توانند بین واحدهای سازنده متنوعی از جمله اتم‌ها، مولکول‌ها، بسپارها، کلوئیدها، مولکول‌های زیستی، نانوساختارها و نقاط کوانتومی وجود داشته باشند. آرایه‌های منظم نانوساختارها و نقاط کوانتومی دارای خواص منحصر به فرد نوری، مغناطیسی و الکتریکی‌اند؛ به همین سبب خودآرایی در زینه‌های نانوفناوری، نانوفناوری زیستی، نانوپردازی و علوم کامپیوتر نیز کاربردهای جالب توجهی دارد. برای درک بهتر مفهوم خودآرایی، شکل ۴۴ را مشاهده کنید؛ در این شکل می‌بینید که سنتز نانوذرات و فرایند خودآرایی آنها مشابه تولید قطعه‌های لگو^۳ از مواد اولیه و در نهایت، ساخت یک ساختار با استفاده از قطعات لگو است. در ادامه نیز برخی از مثال‌های خودآرایی شرح داده خواهند شد. البته باید به این نکته مهم توجه داشت که در مثالی که در شکل ۴۴ آمده است، قطعات لگو توسط نیروهای خارجی در کنار هم قرار می‌گیرند؛ در حالی که در خودآرایی، برهم‌کنش‌های میان واحدهای سازنده موجب آرایش آنها در کنار یکدیگر و شکل‌گیری ساختار نهایی می‌شود.



شکل ۴۴ - مشابه سنتز و خودآرایی نانوذرات با تولید قطعه‌های لگو از پودر پلاستیک و ساختن یک ساختار

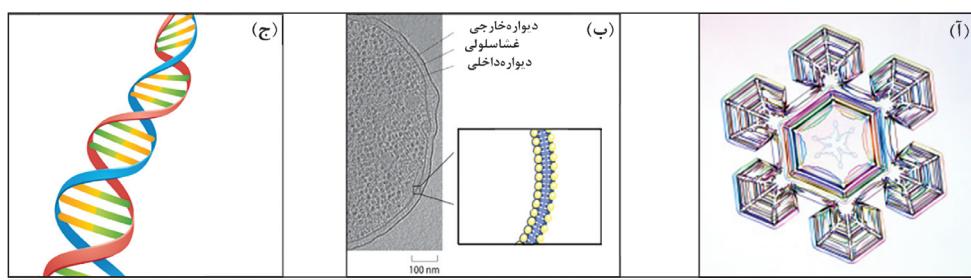
♦ مزایای خودآرایی

خودآرایی به عنوان روشی کارآمد برای سنتز نانومواد مطرح است. این روش مزیت‌های بسیاری دارد که اولین آنها توانایی عملی کردن دشوارترین مراحل ساخت در مقیاس نانوست؛ از جمله مواردی که شامل اعمال تغییرات ساختاری در مقیاس اتمی و مولکولی است. فرایندهای خودآرایی همچنین می‌توانند از مثال‌های بی‌شماری که در طبیعت وجودات زنده وجود دارد، بهره بگیرند و محصولات مورد نیاز را ایجاد کنند. این ویژگی خودآرایی این امکان را فراهم می‌آورد تا بتوان ساختارهای زیستی را بطور مستقیم بازآفرینی کرده و به عنوان محصول نهایی یا بخشی از آن عرضه نمود.

دقت بسیار زیاد و نیز بهره‌وری بالای انرژی دو مزیت اصلی دیگر فرایندهای خودآرایی برای سنتز نانومواد مختلف است. به همین جهت، ساختارهایی که در فرایند خودآرایی شکل گرفته‌اند، عموماً بدون عیوب ساختاری بوده و توانایی خودترمیمی^۱ دارند.

♦ مثال‌هایی از خودآرایی در دنیای نانو

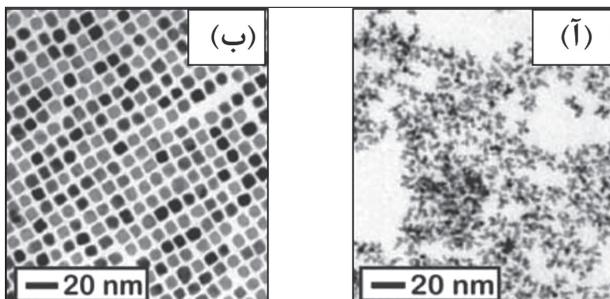
اولین، بهترین و حتی پیچیده‌ترین خودآرایی‌ها در طبیعت رخ می‌دهد؛ به بیان دیگر، همه پدیده‌های طبیعی که مشاهده می‌کنیم، از جمله موجودات زنده، محصول انواع فرایندهای خودآرایی هستند که در جهت حداقل کردن نیروها بین اجزای سازنده و پایداری بیشتر شکل گرفته‌اند. از خودآرایی دانه‌های بلوری برف (شکل ۴۵-۴۵ آ) گرفته تا خودآرایی مربوط به شکل‌گیری سلول‌ها (شکل ۴۵-ب) و خودآرایی پروتئین‌ها و کروموزوم‌ها (شکل ۴۵-ج).



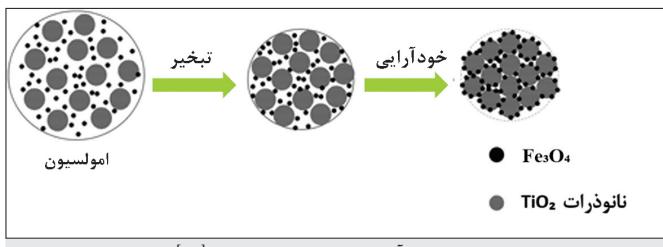
خودآرایی در آزمایشگاه و شرایط کنترل شده نیز امکان‌پذیر است. در شکل ۴۶ نانوبولورهای پلاتین در دو حالت نشان داده شده است. در شکل ۴۶ ب خودآرایی نانوبولورهای پلاتین را مشاهده می‌کنید و می‌بینید که نانوبولورها به طور منظم در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند؛ در حالی که در شکل ۴۶ آ، شرایط سنتز به گونه‌ای نبوده است که منجر به خودآرایی شود. تنها تفاوت در شرایط سنتز این دو ماده این است که برای سنتز نانوبولورهای قسمت (ب)، از مقدار خیلی کمی از ماده $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ^۲ استفاده شده و برهم‌کنش‌های این ماده با نانوبولورهای پلاتین به این آرایش منظم منجر گردیده است.

1-Self-healing

2- $\text{Co}_2(\text{CO})_8$



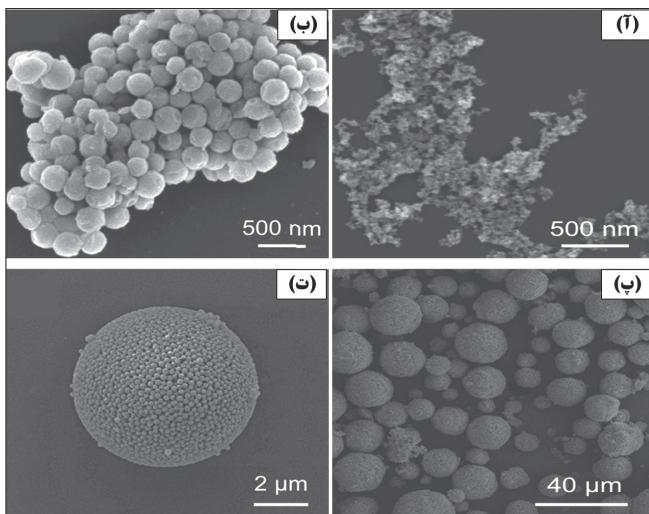
شکل ۴۶- نانوبولرهای سنتز شده پالاتین در (آ) عدم حضور و (ب) در حضور مقدار خیلی کمی از دی‌کی‌التاکتاکربونیل [۲۳]



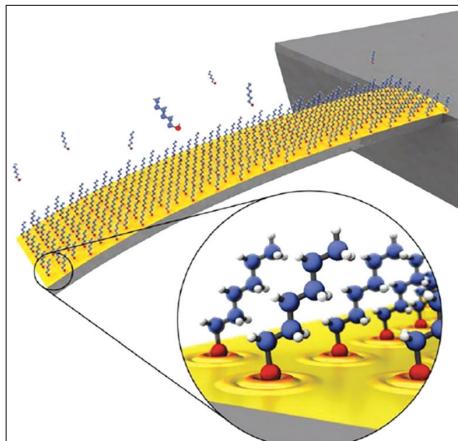
شکل ۴۷- خودآرایی القاشده از راه تبخیر حلal [۲۴]

خودآرایی می‌تواند از طریق القای شرایط محیطی نیز رخدهد. در واقع تغییر pH ، تغییر غلظت محلول، تبخیر حلal، تغییر قطبیت حلal، تغییر فشار و تغییر دما نیز می‌تواند موجب شروع و صورت‌گرفتن

فرایند خودآرایی شود. در شکل ۴۷، طرحی از نحوه خودآرایی نانوزرات تیتانیوم‌دی‌اکسید و آهن(III) اکسید را مشاهده می‌کنید که با تبخیر حلal و برهمنکش‌های میان این نانوزرات القا می‌شود. در شکل ۴۸ تصویر میکروسکوپی نانوزرات آهن(III) اکسید، ذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید و نانو‌ساختار خودآرایی شده را مشاهده می‌کنید که بر اساس فرایند نشان داده شده در شکل ۴۷ آرایش یافته‌اند. نانوزرات آهن(III) اکسید نشان داده شده در شکل ۴۸-آ با روش هم‌رسوبی و متوسط اندازه $28/5 \text{ nm}$ سنتز شده‌اند. شکل ۴۸-ب نشان دهنده ذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید با اندازه تقریبی 373 nm است که به روش سل-ژل سنتز شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۴۸-پ و شکل ۴۸-ت نشان داده شده است، پس از تبخیر امولسیون حاوی این نانوزرات و خودآرایی آنها، میکروکرهایی با اندازه حدودی $10/2 \mu\text{m}$ شکل گرفته‌اند.



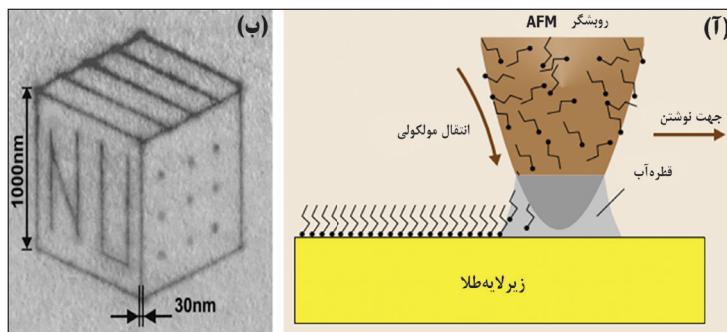
شکل ۴۸- تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی (آ) نانوزرات Fe_3O_4 (ب) ذرات TiO_2 (پ) و (ت) نانوزرات خودآرایی شده Fe_3O_4 و TiO_2 [۲۴]



شکل ۴۹- طرحی از تکلایه خودآرای بسطحی پوشش داده شده با طلاز نوسانگری که یک سران آزاد است [۲۵]

یک سرآزاد نشان داده شده است، از چنین ساختاری برای کاربردهای حسگری استفاده می‌شود.

تکلایه‌های خودآرای (SAMs)^۱ شاید از معروف‌ترین مثال‌های موجود برای نانوساختارهای حاصل از خودآرایی باشند. این لایه‌های بسیار نازک که حداقل ضخامتی برابر با طول یک مولکول آلی دارند، حاصل خودآرایی مولکول‌های آلی هستند که یک سرشان با زیرلایه برهم‌کنش به نسبت قوی دارد. خودآرایی مولکول‌های آلی دارای یک سرگردی روی سطح طلا، مثالی شناخته شده در این زمینه است. چنین لایه‌هایی کاربردهای مختلفی دارند؛ از جمله دراصلاح سطح، محافظت از خوردگی، نانوحسگرها و زیست‌سازگاری سطح. در شکل ۴۹ این گونه خودآرایی روی یک نوسانگر با استفاده از گروه فرایند و الگوی ایجاد شده توسط آن را در شکل ۵۰ می‌بینید.



شکل ۵۰- (آ) طرحی از سوزن AFM آغشته به مولکول‌های آلی دارای گوگردی [۳۶] و (ب) تصویری از طرح ایجاد شده روی زیرلایه طلاز مولکول‌های اکتادکان‌تیول [۳۷]

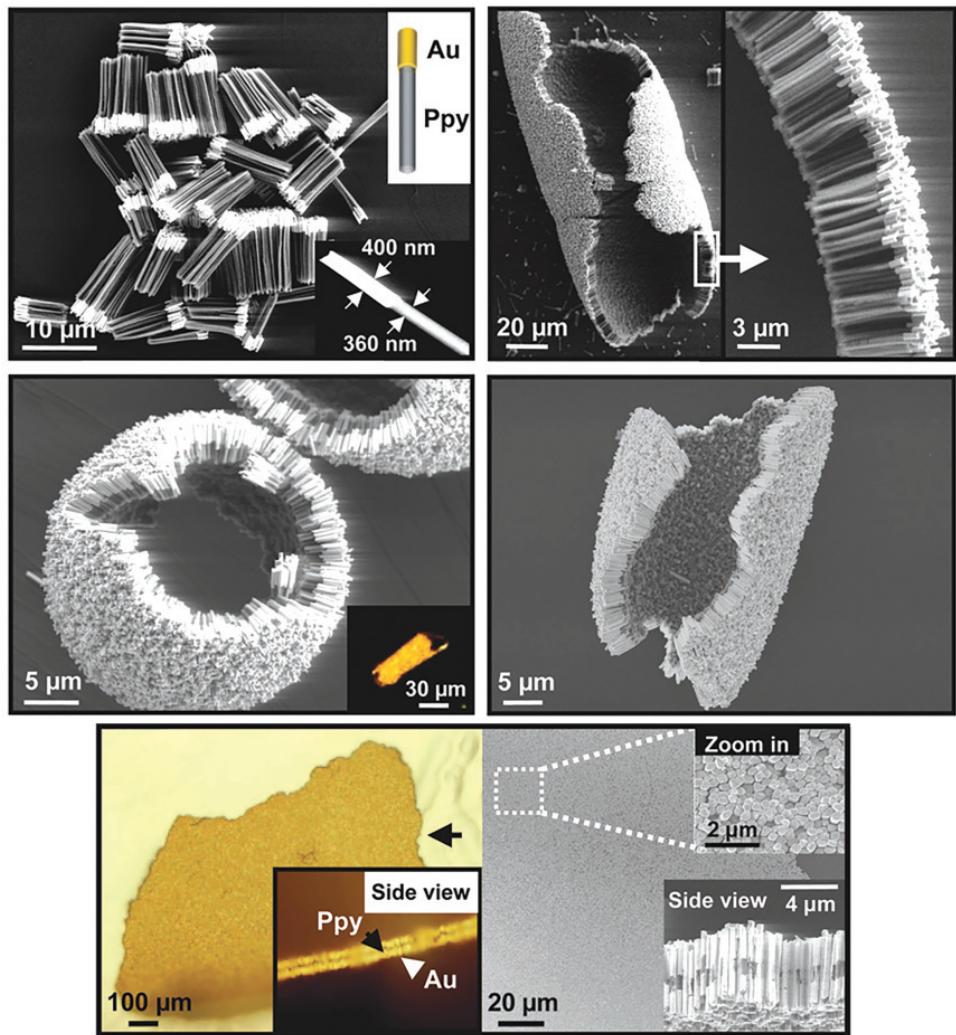
یکی از جالب‌ترین نمونه‌های خودآرایی که در سال‌های اخیر منتشر شده، خودآرایی واحدهای سازنده نانوساختار دوگانه دوست مشکل از سر طلا و انتهای پلی‌پیرول (Ppy)^۴ است. این واحدهای سازنده، بسته به سطح مقطع بخش بسیار، می‌توانند به شکل ساختارهایی مانند کره، استوانه و صفحه خودآرایی کنند. در شکل ۵۱ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی از حالت‌های مختلف خودآرایی این واحدهای سازنده نشان داده شده است. چنین ساختارهایی می‌توانند کاربردهای متنوعی داشته باشند؛ از جمله دارورسانی.

1-Self-assembled monolayers (SAMs)

2-Programmed assembly

3-Dip-pen nanolithography

4-Polypyrrole



شکل ۵۱- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی از حالت‌های مختلف خودآرایی واحدهای طلا - پلی‌پیرول [۳۸]

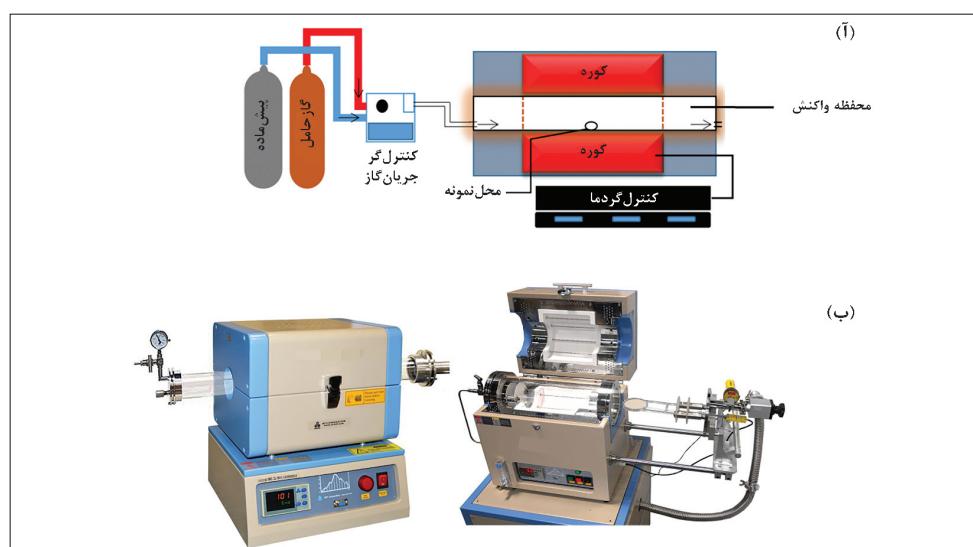
رسوب‌دهی شیمیایی بخار

همان‌طور که از نام رسوب‌دهی شیمیایی بخار (CVD)^۱ مشخص است، در این روش پیش‌ماده‌ها به صورت بخار یا گاز وارد محفظه‌ای می‌شوند و با انجام واکنشی شیمیایی، محصولی به شکل رسوب روی یک زیرلایه ایجاد می‌کنند. واژه‌های "شیمیایی" و "بخار" دلالت بر آن دارند که برای تولید محصول جامد از واکنشگرهای گازی، باید یک واکنش شیمیایی صورت بگیرد. در واقع، این روش اسکان سنتز و فراوری نانوساختارها را در محیطی عاری از حلال‌های آبی و آلی فراهم می‌سازد. رسوب‌دهی شیمیایی بخار، یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین روش‌های تولید لایه‌های نازک و نانوپوشش‌هاست. با وجود این، روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار و سایر فرایندهای مشابه این روش، به منظور سنتز انواع نانوذرات نیز به کار گرفته می‌شوند.

1-Chemical vapor deposition

در صورتی که بخواهیم فرایند CVD را به رخدادهای روزانه مشابه کنیم، تشكیل لایه‌ای از دوده روی ظروف آشپزخانه مثال خوبی است. در صورتی که اجاق گاز درست نسوزد شعله، لایه‌ای از دوده روی ظروف پخت و پز تشكیل می‌شود که نمونه‌پدیدهای با ماهیت مشابه فرایند CVD است. تنها تفاوت عمده این دو پدیده این است که CVD در شرایطی کاملاً کنترل شده و در یک محفظه و اکنش اختصاصی صورت می‌گیرد. روش CVD در فرایندهای پوشش دهی، تولید پوشش‌های نیمه‌هادی، نانوپودرهای اکسیدی، نیتریدی یا کاربیدی فلزات، تولید ذرات الماس مصنوعی و همچنین، تولید و سنتز نانولوله‌های کربنی به طور گسترده کاربرد دارد. مهم‌ترین و فناورانه‌ترین کاربرد امروزی CVD، در فرایند پوشش دهی لایه‌های نازک نیمه‌رساناست. این فرایند در تولید انواع ابزارهای نیمه‌رسانا و ریزتراسه‌های الکترونیکی کاربرد دارد؛ به طوری که CVD جزوی ناپذیر از فرایند تولید محصولات الکترونیکی است. مهم‌ترین مزیت فرایند CVD در مقایسه با سایر روش‌های لایه‌شانی، از جمله فرایند^۱ PVD، این است که با روش PVD می‌توان انواع بسیاری از لایه‌های نازک را لایه‌شانی کرد؛ مخصوصاً موادی با دمای ذوب بالا (از جمله مواد دیرگداز^۲) که با این روش به راحتی و در دمایی به مراتب پایین‌تر از دمای ذوبشان قابل لایه‌شانی هستند.

انواع مختلف فرایندهای CVD وجود دارند که همگی در اصول کلی مشترک‌اند. تفاوت این روش‌ها در مواردی مانند فشار کاری، نوع پیش‌ماده مورد استفاده و به کار بردن عوامل کمکی برای تسريع واکنش‌های شیمیایی است. از متداول‌ترین انواع این فرایند، CVD در فشار اتمسفری (APCVD)،^۳ در فشار پایین (LPCVD)^۴ و CVD تسهیل شده با پلاسمما (PECVD)^۵ هستند. از این رو، دستگاه‌های گوناگونی برای اجرای فرایند CVD وجود دارد؛ با این حال، پرکاربردترین نوع سامانه‌های مورد استفاده برای سنتز به روش CVD یک کوره لوله‌ای شکل است که نمونه آن را در شکل ۵۲ مشاهده می‌کنید. این دستگاه را می‌توان برای انواع فرایندهای APCVD و LPCVD به کار برد.



شکل ۵۲- (آ) طرحی ساده از یک سامانه لوله‌ای CVD و اجزای داخلی آن [۴۴] و (ب) تصویری از یک کوره لوله‌ای و محفظه و اکنش CVD

1-Physical vapor deposition

۲- مواد دیرگذار (mineral refractory) به موادی گفته می‌شود که دمای ذوب آنها بیشتر از ۱۵۰۰°C باشد.

3-Atmospheric pressure CVD

4-Low-pressure CVD

5-Plasma-enhanced CVD

همان‌طور که ملاحظه می‌کنید، این دستگاه از محفظه‌ای لوله‌ای شکل تشکیل شده که درون کوره‌ای موسوم به کوره لوله‌ای قرار گرفته است. محفظه لوله‌ای شکل محل اصلی انجام گرفتن واکنش‌های شیمیایی در این فرایند است (شکل ۵۲-ب). عموماً لایه‌ای که قرار است پوشش داده شود و همچنین محفظه واکنش در طول فرایند CVD داغ نگه داشته می‌شوند. البته در برخی از موارد فقط زیر لایه را داغ می‌کنند. در اطراف محفظه نیز مواد عایق به منظور جلوگیری از اتلاف انرژی قرار داده شده‌اند. نیروی حرکت لایه‌نشانی در روش CVD کاهش سطح انرژی محصولات واکنش‌های شیمیایی رخ داده نسبت به پیش‌ماده‌های فرایند است. با این حال، در این فرایند سرعت رشد لایه را عواملی مانند سرعت نفوذ واکنش‌گرها به سطح زیرلایه، سرعت واکنش شیمیایی روی سطح و سرعت نفوذ محصولات جانبی واکنش به سمت توده گاز تعیین می‌کنند. این عوامل در شکل ۵۳ به صورت مراحل شش‌گانه و به طور مختصر و ساده نشان داده شده‌اند. در حالت کلی، این مراحل را می‌توان به ترتیب زیر بیان کرد:

۱- انتقال پیش‌ماده‌ها به سمت منطقه واکنش توسط جریان گاز حامل؛

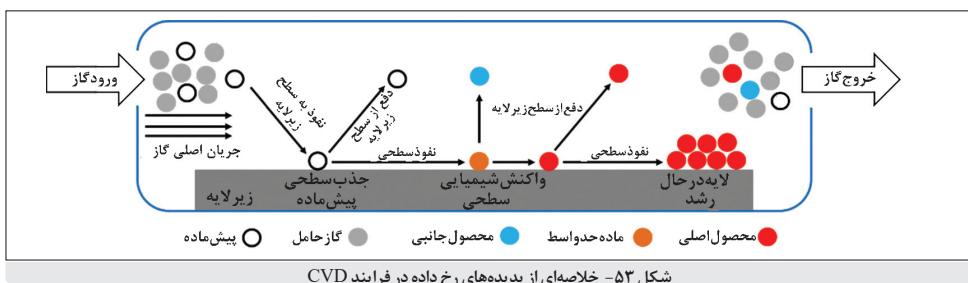
۲- انتقال پیش‌ماده‌ها به سطح زیر لایه از طریق نفوذ؛

۳- جذب سطحی پیش‌ماده و نفوذ سطحی آن روی زیر لایه؛

۴- واکنش‌های غیر همگن بر سطح زیرلایه و شکل‌گیری محصولات واکنش؛

۵- دفع محصولات جانبی فرار^۱ از سطح زیرلایه؛

۶- انتقال محصولات فرعی به بیرون از منطقه واکنشی توسط گاز حامل.



شکل ۵۲- خلاصه‌ای از پدیده‌های رخ داده در فرایند CVD

پیش‌ماده گازی از طریق جریان گاز حامل وارد محفظه واکنش می‌شود؛ از میان لایه گازی که زیرلایه را پوشانده است و از طریق نفوذ^۲، به سطح زیرلایه می‌رسد و روی آن جذب می‌شود. در این مرحله، ممکن است بخشی از پیش‌ماده به دلیل جذب نامناسب، از سطح دفع شود و به توده گاز برگردد. پیش‌ماده ممکن است گاز، مایع یا حتی جامد باشد. پیش‌ماده‌های مایع و جامد را از طریق تبخیر و تتعیید در حضور جریان گاز حامل وارد محفظه واکنش می‌نمایند. نسبت گاز حامل به پیش‌ماده‌ها مقدار قابل ملاحظه‌ای است و پیش‌ماده به صورت رقیق وارد محفظه واکنش می‌شود. دلیل رقیق کردن پیش‌ماده این است که در فرایند CVD همواره سنتر یک محصول بلورین و یا پوششی یکنواخت مدنظر است؛ در صورت غلظت زیاد پیش‌ماده در جریان گاز ورودی، فرایند در مسیری پیش خواهد رفت که موجب

1-Volatile

2- منظور از نفوذ، فرایند عبور اتم‌ها یا مولکول‌ها از میان توده‌ای از اتم‌ها و مولکول‌های دیگر است. رسیدن رایحه یک عطر از مسیر هوا را کد اطراف ظرف آن نمونه‌ای از نفوذ مولکولی است.

تشکیل ناگهانی مقدار زیادی محصول روی زیرلایه و یا حتی در فاز گاز می‌شود. این پدیده از شکل‌گیری پوششی یکنواخت یا محصول بلورین و با کیفیت جلوگیری می‌کند. بنابراین، با رقیق کردن پیش‌ماده توسط گاز حامل می‌توان کیفیت محصول نهایی را افزایش داد. گاز حامل با توجه به شرایط واکنش و نوع محصول مورد نظر انتخاب می‌شود. گازهایی همچون هلیم، آرگون و نیتروژن را می‌توان به عنوان گاز حامل انتخاب کرد.

پیش‌ماده پس از جذب پایدار بر سطح زیرلایه، ممکن است از طریق نفوذ سطحی^۱ جابه‌جا شود تا به مکانی مناسب برای انجام واکنش شیمیایی روی سطح زیرلایه برسد. چنین نفوذی نیازمند انرژی فعال‌سازی است که از طریق حرارت دادن به زیرلایه تأمین می‌شود. در شرایط ایده‌آل برای فرایند CVD واکنش‌های شیمیایی باید روی سطح زیرلایه صورت گیرند. با این حال، در مواردی نیز واکنش‌های اولیه‌ای که به تشکیل ترکیب‌های حدواسط منجر می‌گردند، قبل از تماس با سطح زیرلایه شروع می‌شوند. پس از جذب حدواسط‌ها روی سطح زیرلایه نیز واکنش شیمیایی کامل می‌شود (به خصوص در مواردی که این کار به کمک پلاسمای انجام می‌گیرد). توجه به این نکته ضروری است که همواره شرایط را باید به گونه‌ای کنترل نمود تا از انجام گرفتن کامل واکنش‌های شیمیایی در فاز گاز جلوگیری شود؛ در غیر این صورت، لایه شکل گرفته کیفیت نامناسبی خواهد داشت.

پس از واکنش شیمیایی، محصولات جانبی از سطح زیرلایه دفع می‌شوند و پس از نفوذ به سمت توده اصلی جریان گاز، توسط گاز حامل به بیرون از محفظه منتقل می‌گردند. این امر یکی از مهم‌ترین مزیت‌های فرایندهای CVD است. در بسیاری از روش‌های شیمیایی، به ویژه روش‌های فاز مایع، معمولاً محصولات جانبی واکنش بر سطح زیرلایه باقی می‌مانند و موجب آلودگی محصول نهایی می‌شوند. این در حالی است که محصول فرایند CVD عاری از چنین ناخالصی‌ها و آلودگی‌هایی خواهد بود. در برخی شرایط، از جمله در مواردی که یکی از محصولات جانبی خورنده باشد (مانند HCl) و یا زیرلایه دمای بسیار زیادی داشته باشد، ممکن است بخشی از محصول اصلی واکنش شیمیایی نیز از سطح دفع شود و با جریان گاز حامل از محفظه واکنش خارج گردد. این پدیدهای بسیار نامطلوب است و با روش‌های مختلف سعی می‌شود از به هدر رفتن محصول اصلی جلوگیری به عمل آید.

در نهایت، اتم‌ها یا مولکول‌های محصول اصلی واکنش شیمیایی بر سطح زیرلایه از طریق نفوذ سطحی جابه‌جا می‌شوند و به مکانی مناسب برای الحق و رشد می‌رسند. پدیده نفوذ سطحی نیازمند تحرک سطحی گونه‌هاست، که انرژی مورد نیاز آن می‌تواند از طریق حرارت دادن به زیرلایه تأمین شود. در واقع دمای مناسب زیرلایه، علاوه بر تأمین انرژی فعال‌سازی واکنش‌های شیمیایی سطحی، انرژی کافی برای تحرک و نفوذ سطحی مواد حدواسط و محصولات واکنش را نیز فراهم می‌سازد. تحرک و نفوذ سطحی مناسب محصولات واکنش موجب آن می‌شود که لایه نهایی، بلورینگی و یکنواختی مناسبی داشته باشد. با این حال در دمای بیش از حد زیاد، ممکن است دفع پیش‌ماده‌ها و حتی محصول نهایی از سطح زیرلایه رخ دهد.

در نهایت، گاز حامل هنگام خروج از محفظه حاوی پیش‌ماده‌هایی که واکنش نداده‌اند و همچنین مقداری از محصولات فرعی و محصول اصلی (در صورت دفع از سطح) خواهد بود که آنها را با خود به بیرون از محفظه حمل می‌کند. باید توجه داشت که چه گازهایی از محفظه خارج می‌شوند؛ در صورتی که گازهای سمی و خطرناک وجود داشته باشند، می‌توان آنها را به گونه‌ای جدا کرد که از خطرات

جانبی و زیست‌محیطی شان کاسته شود؛ مثلاً در صورتی که گاز خورنده HCl در خروجی موجود باشد، آن را از طریق ورود گاز به محلول سدیم هیدروکسید (NaOH)، خنثی می‌کنند.

با توجه به ساز و کار کلی حاکم بر فرایندهای CVD، متغیرهای مختلفی همچون غلظت پیش‌ماده، دبی^۱ ورودی جریان گاز، فشار گاز درون محفظه و دمای زیرلایه تأثیر بسیار زیادی بر کیفیت و ویژگی محصول سنتز شده دارد.

♦ پیش‌ماده‌های مناسب برای رسوب‌دهی شیمیایی بخار

در فرایندهای CVD آنچه اهمیت بسیار دارد، انتخاب پیش ماده مناسب است. موارد زیر از جمله خصوصیات مورد نیاز یک پیش ماده برای استفاده در فرایندهای CVD هستند:

- ❖ فراریت مناسب به منظور دستیابی به نرخ‌های رشد خوب در دماهای تبخیر مناسب؛
- ❖ پایداری شیمیایی در دمای تبخیر یا تصفید؛
- ❖ اختلاف مناسب میان دمای تبخیر یا تصفید و دمای تجزیه حرارتی؛
- ❖ خلوص شیمیایی زیاد؛
- ❖ تجزیه تمیز بدون وجود مواد ناخالص قابل رسوب یا قابل جذب بر سطح زیرلایه؛
- ❖ واکنش سریع با سایر گازهای واکنشگر، بدون تولید محصولات سمی؛
- ❖ سازگاری مناسب با سایر واکنشگرها فرایند رشد مواد پیچیده؛
- ❖ ماندگاری و پایداری دراز مدت تحت شرایط نگهداری مانند تأثیرناپذیری از هوا و رطوبت؛
- ❖ تولید و تهیه آسان با بازده زیاد و قیمت کم؛
- ❖ ایمنی زیاد.

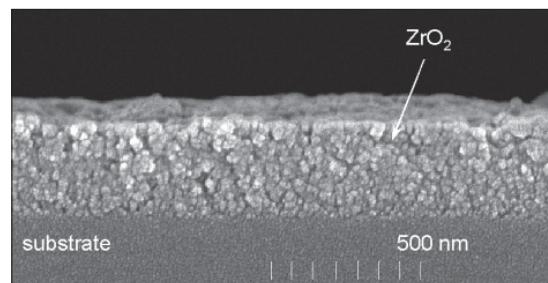
در فرایند CVD اگر پیش‌ماده پایداری نسبی در هوا داشته باشد و همچنین تمايلی به انجام واکنش با آب نداشته باشد، مزیت بزرگی برای آن به حساب می‌آید. این امر موجب می‌شود تا کار با پیش‌ماده راحت‌تر باشد و ایمنی بالایی فراهم آید. پس از این دو مؤلفه، عدم سمیت و تولید محصولات غیرسمی از سایر مزیت‌های مهم برای یک پیش‌ماده مناسب است. با وجود این، متأسفانه اکثر پیش‌ماده‌های مورد استفاده در فرایندهای CVD مشکلاتی مانند واکنش‌پذیری زیاد با هوا و رطوبت، اشتعال‌پذیری، سمی‌بودن و گران‌قیمت بودن دارند. این امر مشکل بزرگی در برابر توسعه فرایندهای CVD و ساده‌سازی آنها به شمار می‌رود.

♦ مثال‌هایی از نانوساختارهای سنتز شده با فرایند CVD

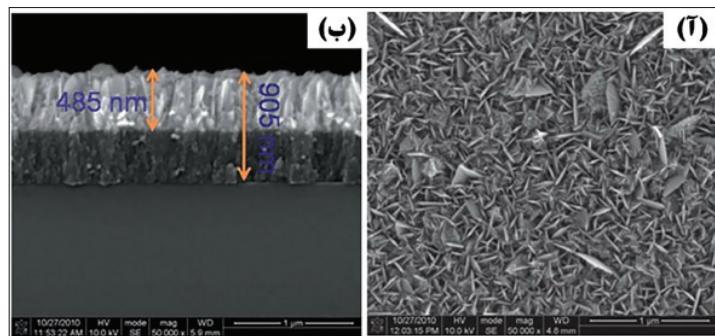
موارد متنوعی از انواع پوشش‌های نانوساختار با کاربردهای مختلف توسط روش‌های گوناگون CVD تولید شده است. در شکل ۵۴ تصویری از یک لایه نانوساختار زیرکنیوم‌اکسید (ZrO_2) روی زیرلایه‌ای از جنس Si/Si_3N_4 نشان داده شده است. دمای ذوبی زیرکنیوم‌اکسید در حدود $2715^\circ C$ است؛ از این‌رو، ایجاد چنین لایه‌ای با روش‌های PVD در عمل امکان ندارد. زیرکنیما مقاومت بسیار زیادی در برابر خوردگی شیمیایی و سایش مکانیکی دارد و از استحکام بالایی برخوردار است. این امر موجب شده است که در مواردی، از جمله ساخت اقلام مورد استفاده در دندان‌پزشکی، غشای پیلهای سوختی، حسگر اکسیژن و شیرهای دقیق کاربرد داشته باشد.

۱- مقدار حجم عموری سیال از یک سطح مقطع، در واحد زمان.

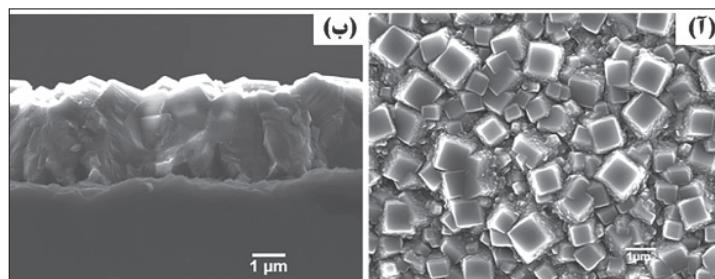
تنگستن کاربید (WC) یکی دیگر از مواد سرامیکی است که در کنار دیرگدازی به دلیل سختی بسیار بالا، مقاومت زیاد در برابر سایش و خوردگی و ضریب اصطکاک پایین، کاربردهای صنعتی فراوانی دارد. دمای ذوبی این ماده برابر با 2780°C است. روش CVD پرکاربردترین روش برای سنتز انواع لایه‌های ضخیم و نازک تنگستن کاربید است. شکل ۵۵ تصویری از لایه نانوساختار WC سنتز شده روی یک لایه نانوماس بلورین (NCD)^۱ را نشان می‌دهد. هر دو لایه با استفاده از روش CVD و روی یک ویفر سیلیکونی سنتز شده‌اند. در شکل ۵۶ نیز لایه نانوماس بلورین را که به روش CVD روی یک زیرلایه سیلیکونی سنتز شده است، مشاهده می‌کنید.



شکل ۵۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع لایه نانوساختار ZrO_2 روی زیرلایه‌ای از جنس $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$ که با استفاده از روش CVD سنتز شده است [۴۵]

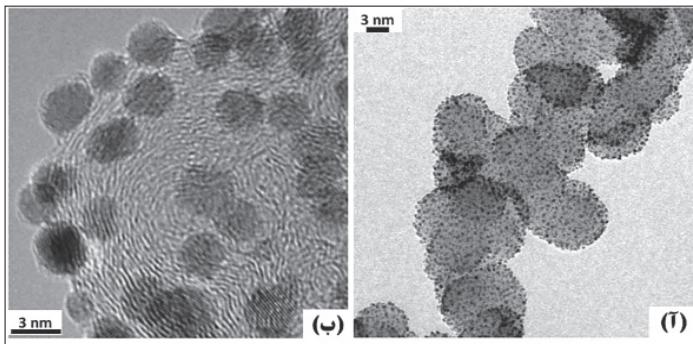


شکل ۵۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (آ) از نمای بالای لایه نانوساختار WC و (ب) سطح مقطع لایه نانوساختار WC (بالا) و لایه الماس نانوبلورین (پایین) سنتز شده روی زیرلایه سیلیکونی با استفاده از روش CVD [۴۶]



شکل ۵۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (آ) از نمای بالای لایه نانوماس بلورین و (ب) سطح مقطع لایه نانوماس بلورین سنتز شده بر روی زیرلایه سیلیکونی با استفاده از روش CVD [۴۷]

قابلیت‌های روش CVD صرفاً^۱ به سنتز انواع لایه‌های نازک و ضخیم و لایه‌های نانوساختار محدود نمی‌شود. با کنترل متغیرهای فرایندی در روش CVD و استفاده از زیرلایه مناسب، سنتز انواع نانوذرات با کیفیتی بسیار بهتر نسبت به سایر روش‌ها امکان‌پذیر است. در شکل ۵۷ تصویری از نانوذرات آلیاژی Pt₃Co سنتز شده روی نانوکره‌های کربنی را نشان می‌دهد. نانوذرات Pt₃Co کاربردهای متنوعی به عنوان کاتالیست به ویژه در انواع پل‌های سوختی دارند. تصویرهای میکروسکوپی ارائه شده در شکل ۵۷ یکنواختی زیاد و توزیع اندازه بسیار باریک نانوذرات سنتز شده به روش CVD را نشان می‌دهند.



شکل ۵۷- تصویر میکروسکوب الکترونی عبوری از نانوذرات Pt₃Co سنتز شده روی نانوکره‌های کربنی با استفاده از روش CVD [۴۸]

◎ رسوب‌دهی فیزیکی بخار

همه شما با لامپ‌های رشته‌ای که مصرف برق زیادی هم دارند آشنا هستید. همان‌طور که در شکل ۵۸ مشاهده می‌کنید، این لامپ‌ها شامل حباب‌های شیشه‌ای و رشته سیمی خاص هستند و با عبور جریان الکتریسیته، رشته سیم درون لامپ‌ها از خود نور و مقداری حرارت تولید می‌کند. پس از مدتی از آغاز استفاده، جداره داخلی حباب شیشه‌ای این لامپ‌ها تا حدی مات یا سیاه‌رنگ می‌شود (شکل ۵۸). علت این امر، تبخیر مقداری از سیم رشته‌ای در اثر حرارت و عبور الکتریسیته است که در نهایت به نشستن بخار روی حباب شیشه‌ای و سیاهشدن آن منجر می‌گردد.



شکل ۵۸- لامپ رشته‌ای و تغییر آن با گذشت زمان

سیاهشدن حباب شیشه‌ای مربوط به لامپ رشته‌ای، مشابه فرایند رسوب‌دهی فیزیکی بخار (PVDF)^۱ است. در روش رسوب‌دهی فیزیکی بخار، یک پیش‌ماده مایع یا جامد طی فرایندی تبخیر می‌گردد. سپس، روی لایه‌ای دیگر که زیر لایه^۲ نام دارد رسوب‌دهی می‌شود. گفتنی است که این فرایند در خلاً یا فشارهای پایین صورت می‌گیرد. شکل گیری بخار بر سطح شیشه عینک مثالی ملموس‌تر

1-Physical vapor deposition (PVD)

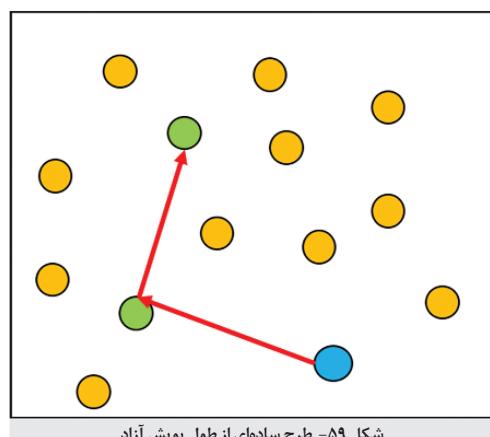
2-Substrate

از پدیده‌های مشابه با فرایند PVD است. هنگامی که شیشه‌عینک که دمای پایینی دارد با هوای مرطوب برخورد می‌کند، بخشی از رطوبت هوا روی سطح شیشه چگالیده می‌شود و لایه نازکی از آب در آنجا ایجاد می‌کند. در این فرایند، صرفاً پدیده‌های فیزیکی دخیل‌اند و واکنش شیمیایی رخ نمی‌دهد. اگر مشابه این اتفاق برای بخار مواد جامد، از جمله فلزات، بیفتد، به این فرایند در اصطلاح تخصصی PVD می‌گویند.

روش PVD عموماً برای نشاندن لایه‌های نازک به کار گرفته می‌شود. ضخامت این لایه‌ها ممکن است بین چند آنگستروم تا چند ده میکرومتر باشد که طی لایه‌نشانی قابل کنترل است. قبل از توضیح دقیق‌تر روش PVD و انواع آن، تعدادی از مفاهیم پیش‌نیاز شرح داده می‌شوند.

زیرلایه: لایه یا جسمی که پوشش‌دهی روی آن صورت می‌گیرد، زیرلایه نام دارد. برای مثال شیشه‌های عینک، زیرلایه‌ای برای شکل گیری لایه بخار آب هستند. در روش PVD طیف وسیعی از مواد قابلیت استفاده به عنوان زیرلایه را دارند. در واقع، اجسام گوناگونی از جنس فلز، شیشه و حتی پلاستیک به این روش پوشش‌دهی می‌شوند.

پیش‌ماده: ماده‌ای است که قرار است تبخیر شود تا با استفاده از آن لایه‌ای روی زیرلایه ایجاد گردد. در روش PVD، اتم‌ها یا مولکول‌های پیش‌ماده پس از تبخیر و هدایت به زیرلایه، عموماً بدون تغییر شیمیایی روی نشانده می‌شوند. طیف وسیعی از مواد معدنی و برخی از مواد آلی در روش PVD به عنوان پیش‌ماده مورد استفاده قرار می‌گیرند.



شکل ۵۹- طرح ساده‌ای از طول پویش آزاد

میانگین طول پویش آزاد: می‌دانید که اتم‌ها و مولکول‌های در حالت گازی حرکاتی گسترده و تصادفی دارند و به این ترتیب، با یکدیگر برخورد هایی خواهند داشت. به میانگین فاصله‌ای که یک ذره بین هر برخورد تا برخورد بعدی می‌پیماید، میانگین طول پویش آزاد^۱ می‌گویند. در شکل ۵۹ پویش آزاد یک اتم در حالت گازی نشان داده شده است. در واقع، ذره آبی رنگ ابتدا به ذره سبز رنگ اولی و سپس با پیمودن فاصله‌ای به ذره سبز رنگ دومی برخورد می‌کند. فاصله طی شده بین دو ذره سبز رنگ، طول پویش آزاد است. حال اگر

میانگین تعدادی از این فاصله‌ها گرفته شود، میانگین طول پویش آزاد حاصل می‌گردد.*

پلاسما: پلاسما* ترکیبی از الکترون، یون‌های مثبت و منفی و اتم‌های گازی خنثی است و می‌تواند در اثر عبور جریان الکتریکی و یونیزه‌شدن گاز درون محفظه ایجاد شود. برای مثال، اگر گاز درون محفظه آرگون باشد، در اثر یونیزه شدن آن الکtron و یون مثبت آرگون (Ar^+) حاصل می‌گردد.

مرحله ایجاد بخار پیش‌ماده را شاید بتوان مهم‌ترین مرحله فرایند PVD دانست. با در نظر گرفتن نحوه ایجاد چنین بخاری، امروزه انواع مختلفی از روش PVD توسعه داده شده است؛ از جمله تبخیر در خلاء،

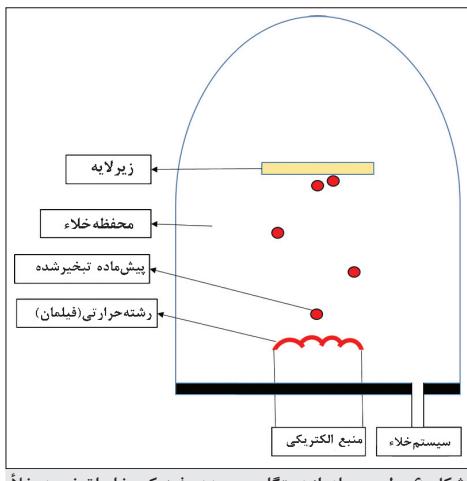
1-Mean free path

2-Vacuum evaporation

کند و پاش^۱، رسوب‌دهی بخار در قوس الکتریکی^۲ و رسوب‌دهی به کمک بمباران یونی^۳ یا الکترونی^۴. در ادامه، به دو مورد اول که رایج‌ترند، اشاره می‌شود.

رسوب‌دهی فیزیکی بخار با تبخیر در خلا

فرایند رسوب‌دهی فیزیکی بخار در خلأ بآ عنوان رسوب‌دهی فیزیکی بخار حرارتی^۵ نیز شناخته می‌شود و به اختصار، تبخیر حرارتی نام دارد. در این فرایند، پیش‌ماده از طریق حرارت‌دهی مستقیم در خلأ و دمای بسیار زیاد تبخیر می‌شود. بهدلیل وجود خلأ بالا، طول پویش آزاد ذرات نسبتاً طولانی‌تر خواهد بود؛ برهمین اساس، انتظار می‌رود که ذرات فاز بخار بدون اینکه با یکدیگر برخورد مؤثری داشته باشند،



شکل ۶۰- طرحی ساده از دستگاه رسوب‌دهی فیزیکی بخار با تبخیر در خلا

روی زیرلایه رسوب کنند. چنین شرایطی با کنترل خلأ محفظه و در نتیجه کم شدن تعداد ذرات در واحد حجم و افزایش فاصله بین آنها امکان‌پذیر خواهد بود. خلأ مورد استفاده در این فرایندها معقولاً در حدود 10^{-4} Pa است. در چنین شرایطی، میانگین طول پویش آزاد ذرات بخار ممکن است حدود ۵۰ m باشد. در شکل ۶۰ طرح بسیار ساده‌ای از دستگاه PVD حرارتی نشان داده شده است.

ذرات بخار پس از برخورد با سطح زیرلایه، بهدلیل اختلاف دمای بسیار به سرعت چگالیده می‌شوند. چنین شرایطی می‌تواند منجر به شکل‌گیری لایه‌ای غیریکنواخت و بی‌کیفیت گردد؛ از این رو،

برای دستیابی به پوشش بهتر و یکنواخت‌تر، زیر لایه را تا دمایی خاص که به ذرات رسوب کرده انرژی لازم برای نفوذ سطحی^۶ را بدهد، گرم می‌کنند. این امر موجب آن می‌شود که ذرات رسوب کرده با وجود امکان تحرک بر سطح زیرلایه، در موقعیتی مناسب قرار گیرند و لایه‌ای یکنواخت و با کیفیت ایجاد کنند. این فرایند ساده‌ترین و شاید ارزان‌ترین نوع PVD است. در این روش، تنها با تغییر میزان خلأ و دما می‌توان ویژگی پوشش ایجاد شده را کنترل کرد، که البته خود نوعی محدودیت نیز محاسب می‌شود؛ زیرا تعداد متغیرهای در دسترس کم است. روش تبخیر حرارتی به صورت صنعتی و در مقیاس بزرگ برای پوشش‌دهی اشیای تزیینی، لایه‌ای انعطاف‌پذیر و لایه‌های رسانای الکتریکی کاربرد دارد.

کند و پاش

همان‌طور که در مورد روش تبخیر حرارتی نیز گفته شد، این روش نیازمند دما و خلأ بسیار بالا برای تبخیر مواد اولیه است. همین امر محدودیت بسیار بزرگی برای این روش محاسب می‌شود؛ زیرا بسیاری از موادی که به ایجاد لایه‌ای نازک از آنها نیازمندیم، دمای تبخیر بسیار بالایی دارند. بنابراین، با استفاده

1-Sputter deposition or sputtering

2-Arc vapor deposition

3-Ion beam assisted deposition

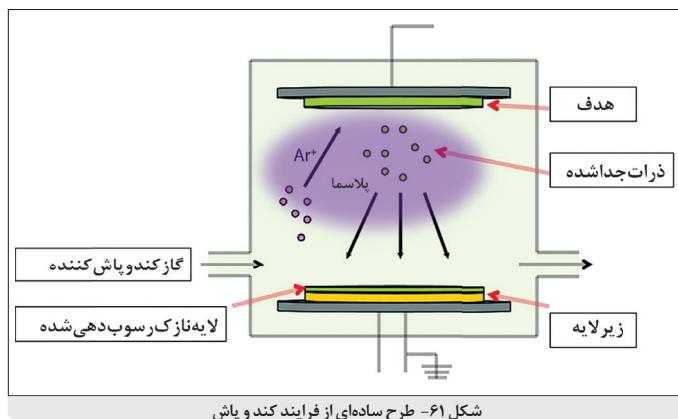
4-Electron beam assisted deposition

5-Thermal PVD

6-Surface diffusion

از تبخیر حرارتی دستیابی به بخار آنها عمل^۱ ناممکن است. برای رفع این مشکل، فرایندهایی که از روش‌های دیگر برای ایجاد بخار بهره می‌گیرند، توسعه یافته‌اند. یکی از این فرایندها، که کاربرد بسیار وسیعی نیز دارد، کند و پاش است. این روش مبتنی بر بمباران سطح پیش‌ماده توسط ذرات پرانرژی است که می‌توانند ذرات و اتم‌ها را از سطح آن جدا و وارد فاز بخار کنند. برای تصور بهتر، فرض کنید یک دیوار سنگی با یک مسلسل به رگبار گلوله بسته شود. این دیوار هر قدر هم که محکم باشد، با برخورد هر گلوله ذرات کوچکی از آن جدا خواهد شد.

در روش کند و پاش، ذرات پرانرژی و باردار پلاسمما به سمت پیش‌ماده شتاب داده می‌شوند تا پس از برخورد، اتم‌ها یا ذرات بسیار کوچکی از آن جدا گردند (شکل ۶۱). در این فرایند، پیش‌ماده تحت بارش ذرات پرانرژی قرار می‌گیرد و در اصطلاح توسط آنها بمباران می‌شود از این رو، به پیش‌ماده مورد استفاده در این فرایند هدف^۱ می‌گویند. در فرایند کند و پاش، بخار پیش‌ماده بدون ذوب شدن ایجاد می‌شود؛ بنابراین، کند و پاش برای مواردی که هدف نوعی آلیاژ یا ماده‌ای مخلوط است، روش مناسبی است. چون کند و پاش بدون توجه به فشار بخار و نقطه ذوب مواد رخ می‌دهد، در نتیجه همه اجزای آن به صورت یکنواخت از سطح جدا می‌گردند و روی زیرلایه نشانده می‌شوند.



شکل ۶۱- طرح ساده‌ای از فرایند کند و پاش

در فرایند کند و پاش برای ایجاد پلاسمما از یک میدان الکتریکی با اختلاف پتانسیل بسیار زیاد (در حدود چند صد کیلوولت) استفاده می‌شود. این میدان الکتریکی که میان هدف و زیر لایه برقرار است، موجب یونیزه شدن گاز موجود در محفظه می‌شود و پلاسمای سرد^۲ ایجاد می‌کند. از آنجا که پلاسمای تشکیل شده یون‌های مستقل از هم هستند، این ذرات بر اساس نوع بار الکتریکی خود، در راستای میدان الکتریکی موجود شتاب می‌گیرند و به سمت دو قطب مثبت و منفی میدان پیش می‌روند (ذرات با بار منفی به سمت قطب مثبت و ذرات با بار مثبت به سمت قطب منفی). در این میان، اتم‌هایی که با از دست دادن یک یا چند الکترون تبدیل به یون مثبت شده‌اند، به دلیل وزنی که دارند، با انرژی جنبشی بسیار زیادی (در حدود 57 eV - 1000 eV) به هدف، که به قطب منفی متصل است و نقش کاتد را دارد، برخورد می‌کنند. این مقدار از انرژی جنبشی معادل دمایی بیشتر از 100000 K عمل می‌کند^۳ و دستیابی به آن با حرارت دادن امکان‌پذیر نیست. در نتیجه چنین برخورددهایی و انتقال موضعی انرژی

1-Target

2-Cold plasma

3- دمای یک ذره در حال حرکت با انرژی جنبشی مشخص از طریق این رابطه قابل محاسبه است: $E = \frac{3}{2}kT$. در این رابطه، E برای انرژی جنبشی ذره، T برابر دمای مطلق، و k ثابت استفان-بولتزمن (constant Boltzmann-Stefan) است که برابر با $1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ می‌باشد.

به سطح هدف^۱، اتم‌ها یا مولکول‌های آن از سطح جدا می‌شوند. این اتم‌های جدا شده از سطح هدف بار منفی دارند و یکدیگر را دفع می‌کنند؛ برهمین اساس نیز به بیرون از سطح هدف پرتاپ می‌شوند. از آنجا که زیرلایه به قطب مثبت متصل است، این اتم‌های پرتاپ شده که بار منفی هم دارند، به سمت زیرلایه حرکت می‌کنند و شتاب می‌گیرند و در نهایت با رسوب روی زیرلایه، لایه‌ای نازک را شکل می‌دهند.

یکی از مهم‌ترین مزیت‌های فرایند کند و پاش عملکرد آن در دمای کم است که با استفاده از پلاسمای سرد شکل‌گرفته در میدان الکتریکی امکان‌پذیر شده است. از دیگر مزیت‌های این فرایند نسبت به روش تبخیر حرارتی، انجام شدن آن در فشارهای بیشتر از فشار مورد استفاده در تبخیر حرارتی است. این امر بهدلیل ضرورت استفاده از گاز کند و پاش کننده است. فرایند کند و پاش معمولاً در محدوده فشار ۱۰۰ - ۱ صورت می‌گیرد. عملکرد در فشار بالاتر و دمای کمتر نسبت به فرایند تبخیر حرارتی موجب شده است که طراحی و ساخت محفظه‌ای که کند و پاش در آن صورت می‌گیرد، ساده‌تر و کم هزینه‌تر باشد. در شکل ۶۲ تصویری از یک دستگاه لایه‌نشانی را که یک شرکت ایرانی با استفاده از روش کند و پاش ساخته‌است، مشاهده می‌کنید.



شکل ۶۲- یک نمونه دستگاه کند و پاش ساخت ایران

در این روش، مناسب و کارآمد بودن برخورد اتم‌های یونیزه شده با سطح هدف به منظور ایجاد بخار سردی از پیش‌ماده اهمیت دارد. در این میان، آنچه از اهمیت زیادی برخوردار است، واکنش ندادن یون‌های پلاسما با سطح هدف می‌باشد. بنابراین، در فرایند کندوباش از گازهای بی‌اثر استفاده می‌شود. گاز آرگون بهدلیل قیمت کم و نیز جرم اتمی نسبتاً زیاد، توانایی ایجاد برخوردهای مناسب و کارآمد را دارد. برهمین اساس نیز اغلب از این گاز در فرایندهای کند و پاش استفاده می‌کنند.

آنچه که در کنار جرم اتمی گاز استفاده شده در کارایی برخوردها مؤثر است، تراکم پلاسما در اطراف هدف می‌باشد. این پدیده موجب افزایش تعداد برخوردهای مؤثر به سطح هدف می‌شود. برای ایجاد این نوع برخوردها، یک میدان مغناطیسی متمرکز در اطراف هدف ایجاد می‌کنند. چنین فرایندی کندوباش مغناطیسی^۲ نام دارد که در آن میدان مغناطیسی به موازات سطح کاتد اعمال می‌شود. در نتیجه اعمال

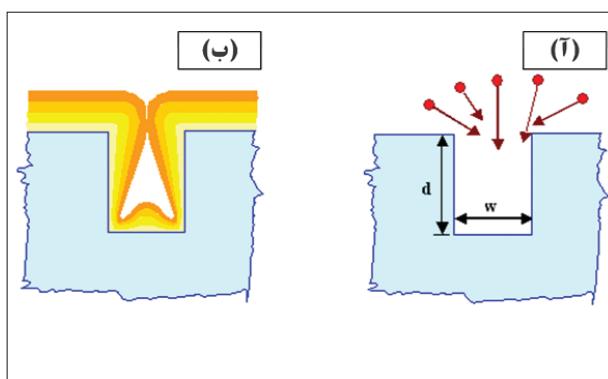
۱- به بیان علمی‌تر، تکانه (momentum) وارد شده از طرف یون‌های آرگون
۲-Magnetron

این میدان، محیطی مرکب از میدان الکتریکی و مغناطیسی در محفظه کند و پاش به وجود می‌آید. این میدان مرکب بیشترین تأثیر را بر الکترون‌ها می‌گذارد که وزن بسیار کمی دارند. تأثیر آن نیز به گونه‌ای است که به حرکت مارپیچی الکترون‌ها منجر می‌شود. الکترون به دنبال طی کردن مسیر مارپیچی به جای مسیر مستقیم، انرژی بیشتری به دست می‌آورد. علاوه بر این، حرکت مارپیچی الکترون‌ها در محیط پلاسمای منجر به طی شدن مسافت بیشتر و در نتیجه، یونیزه شدن اتم‌های بیشتر می‌شود. پس به طور کلی با ایجاد یک میدان مرکب در اطراف هدف (کاتد)، پلاسمای را در نزدیکی هدف متمرکز می‌کنند. این میدان مرکب یک دام الکترونی در اطراف هدف ایجاد می‌کند که حاصل آن افزایش آهنگ برخورد بین الکترون‌ها و مولکول‌های گاز کندوپاش کننده است. گفتی است که این میدان مرکب تأثیر بسیار کمتری بر اتم‌های یونیزه شده دارد که سنگین هستند. بر این اساس، چنین شرایطی موجب آن می‌شود که لایه‌نشانی در فشارهای پایین‌تر انجام گیرد و آهنگ کند و پاش افزایش یابد.

♦ کنترل ضخامت و کیفیت لایه

طی فرایندهای PVD ضخامت لایه رسبوداده شده را می‌توان با کنترل زمان فرایند کنترل کرد. همچنین، با استفاده از ریزترازوهای بلور کوارتز^۱ امکان اندازه‌گیری نرخ رشد و ضخامت لایه شکل‌گرفته روی زیرلایه وجود دارد. برای این کار از یک بلور کوارتز که خاصیت پیزاولکتریک^۲ دارد، استفاده می‌شود. خاصیت پیزاولکتریک به بلور کوارتز اجازه می‌دهد که در اثر اعمال میدان الکتریکی متنابض، شروع به نوسان کند. این نوسانات قابل اندازه‌گیری،تابع جرمی است که روی بلور می‌نشیند؛ از این‌رو، با اندازه‌گیری تغییرات نوسان بلور کوارتز می‌توان جرمی را که روی بلور نشسته است، تعیین کرد. با تکیه بر این قابلیت و اطلاعاتی مانند جرم و قطر اتمی یا مولکولی ماده لایه‌نشانی شده ضخامت لایه و جرم نشسته روی بلور کوارتز، به راحتی به دست می‌آید. در واقع، با قرارگرفتن بلور کوارتز در موازات سطح زیرلایه، ضخامت لایه در حال رشد و شکل‌گیری را می‌توان به راحتی تعیین کرد.

کیفیت لایه تشکیل شده یکی از مهم‌ترین نکاتی است که در فرایندهای لایه‌نشانی باید مورد توجه باشد. در مواردی که سطوح‌های غیرهموار و دارای فرورفتگی به عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار می‌گیرند، مشکل پوشش‌دهی غیریکنواخت نمایان می‌شود (شکل ۶۳). چنین مشکلاتی عموماً در پوشش‌دهی به روش‌های PVD قابل مشاهده‌اند.



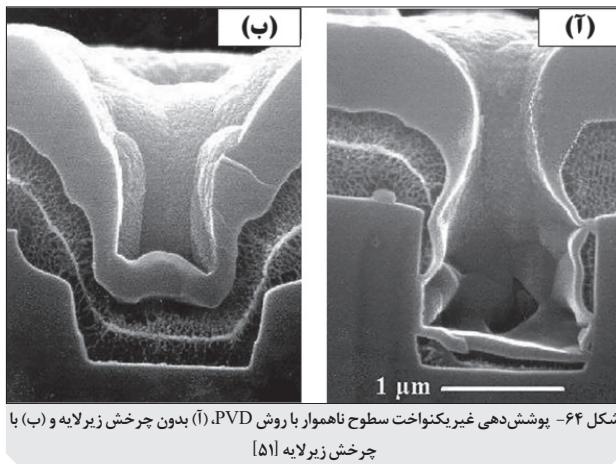
شکل ۶۳- رسوب‌دهی غیریکنواخت در روش PVD. یکی از چالش‌های پوشش‌دهی با این روش [۱۵]

به طور معمول، اگر نسبت که در شکل ۶۳- نشان داده شده تقریباً کمتر از یک باشد، این مشکل بیشتر خودنمایی می‌کند و موجب شکل‌گیری لایه‌ای مشابه آنچه در شکل ۶۳- ب نشان داده شده است، می‌شود.

1-Quartz microbalance

۲- موادی که خاصیت پیزاولکتریک (Piezoelectric) دارند، در اثر تغییر فشار وارد شده (یا نیروی وارد به واحد سطح) نوسانات الکتریکی متفاوتی خواهند داشت. از این مواد در تولید ساعت و جریان الکتریسیته از مواردی همچون ضربه وارد شده به کف کفش می‌توان استفاده کرد.

برای جلوگیری از این پدیده و فراهم آوردن پوشش یکنواخت‌تر، می‌توان محل زیرلایه را طوری طراحی کرد که در حال چرخش باشد، هدف بزرگ‌تری را انتخاب نمود یا اینکه زیرلایه را کمی گرم کرد (البته باید توجه داشت که در اثر گرم کردن، زیرلایه و پوشش در یکدیگر حل نشوند و آلیاژی شکل نگیرد). در شکل ۶۴، تأثیر چرخش و عدم چرخش زیرلایه به خوبی نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌کنید، در شکل ۶۴ ب که چرخش زیرلایه وجود داشته، پوشش یکنواخت‌تری حاصل شده است.



شکل ۶۴- پوشش‌دهی غیریکنواحت سطوح نامهوار با روش PVD، (آ) بدون چرخش زیرلایه و (ب) با چرخش زیرلایه [۵۱]

◎ فرایندهای مبتنی بر احتراق شعله

بسیاری از روش‌های معمول که در مقیاس آزمایشگاهی از آنها برای سنتز نانوذرات استفاده می‌شود، مشکلاتی دارند، از جمله تولید محصول در مقیاس کم یا به صورت ناپیوسته، تکرارپذیری کم، متغیرهای متعدد و دشواری کنترل اکثر آنها. این محدودیتها در نهایت به دشوار شدن تجاری‌سازی فرایندها و تولید انبوه نانوذرات توسط این روش‌ها منجر می‌شوند. با وجود این، گروه متفاوتی از روش‌های سنتز نانوذرات به دلیل پیوسته بودن فرایند، به راحتی امکان تجاری‌سازی و تولید انبوه نانوذرات را فراهم می‌سازند. یکی از این روش‌ها، سنتز احتراقی شعله^۱ است. به طور کلی، روش‌هایی که مبتنی بر تجزیه حرارتی پیش‌ماده درون یک شعله پایدارند، روش‌های سنتز احتراقی شعله نامیده می‌شوند. برای سنتز نانوذرات با استفاده از احتراق شعله دو نوع فرایند وجود دارد: یکی سنتز شعله اروسل (FAS)^۲ و دیگری، سنتز تجزیه حرارتی پاشش شعله‌ای (FSP)^۳.

سهولت تجاری‌سازی روش‌های سنتز احتراقی شعله و برطرف کردن مشکلاتی را که بر سر راه تولید انبوه نانوذرات وجود دارد، می‌توان مزیت مهم این روش‌ها دانست. تولید پیوسته با شرایط کاملاً پایدار و در نتیجه دستیابی به محصول یکنواخت نیز از دیگر مزایای این فرایندهاست. با وجود این، تک مرحله‌ای بودن روش‌های سنتز احتراقی شعله مهم‌ترین مزیت آنها نسبت به سایر فرایندهای سنتز است. برای سنتز انواع نانوذرات از طریق فرایندهای احتراق شعله، معمولاً از شعله متان و اکسیژن استفاده می‌شود. این مخلوط گازی به راحتی مشتعل می‌شود، حرارت کافی برای واکنش‌های تجزیه حرارتی و شکل‌گیری

1-Flame synthesis

2-Flame aerosol synthesis

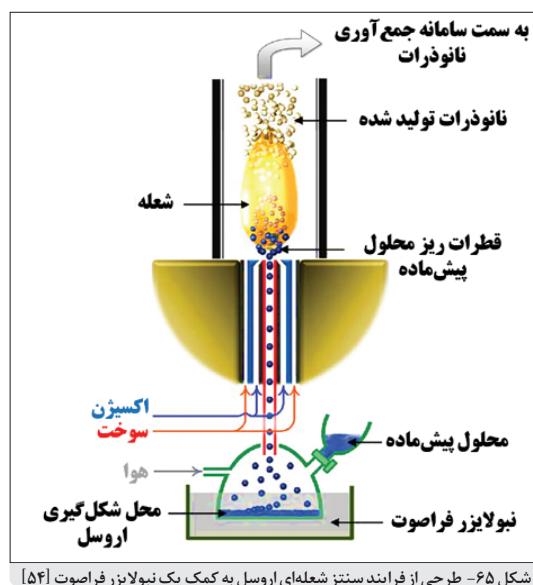
3-Flame spray pyrolysis

اکسیدهای فلزی را مهیا می‌کند و کمترین تأثیر را بر ترکیب شیمیایی محصولات دارد. ماهیت این روش‌های سنتزی و استفاده از شعله موجب آن می‌شود که به کنترل ترکیب شیمیایی اتمسفر سنتز نیازی نباشد.

روش‌های سنتز احتراق شعله توانایی چشمگیری در سنتز انواع اکسیدهای فلزی دارند. به عبارتی، می‌توان اکسید تمامی فلزات موجود در جدول تناوبی عناصر را با این روش سنتز کرد. امکان سنتز اکسیدهای چندفلزی نیز مزیت دیگر این روش‌هاست که موجب می‌شود بسیار مورد توجه صنایع و صنعتگران قرار گیرند. در روش‌های احتراق شعله، فرایند شکل‌گیری و پایداری نانوذرات به سبب دمای زیاد شعله و سرعت بسیار زیاد و اکنش، در کسری از ثانیه رخ می‌دهد. با توجه به اینکه اکثر روش‌های سنتز نانوذرات به مراحل چندگانه و زمان زیادی نیازمندند، چنین سرعت بالایی از مزیت‌های اصلی این روش‌ها به شمار می‌رود. نانوذرات تولیدی در سنتزهای احتراقی شعله، بسته به نوع فرایند و شرایط واکنش می‌توانند ابعادی از چند نانومتر تا محدوده میکرومتر را داشته باشند.

مقدار سوخت مصرف شده و دمای شعله از متغیرهای مهم فرایند هستند. در صورتی که پیش‌ماده‌های مورد استفاده ترکیب‌های کلرداری مانند SiCl_4 باشند، به دلیل گرمایابی بودن واکنش تجزیه و اکسایش چنین ترکیب‌هایی، مقدار کمتری سوخت در مقایسه با سایر پیش‌ماده‌ها مورد نیاز است. در چنین شرایطی، ممکن است سوخت را فقط در آغاز فرایند و معمولاً به منظور فعال‌سازی و آغاز واکنش‌ها به سامانه احتراق تزریق کنند.

روش سنتز شعله اروسیل

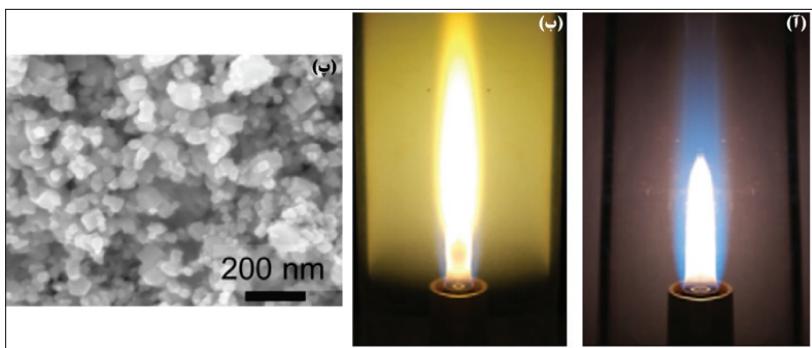


شکل ۶۵- طرحی از فرایند سنتز شعله‌ای اروسیل به کمک یک نبوالایزر فرآصوت [۱۵۴]

اوروسیل حاوی پیش‌ماده دارای فلز تنگستن (W) (شکل ۶۶-آ)، احتراق شعله پس از تزریق اروسیل حاوی پیش‌ماده تنگستن (شکل ۶۶-ب) و تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی از نانوذرات اکسید تنگستن سنتز شده با روش احتراق شعله اروسیل (شکل ۶۶-پ) را مشاهده می‌کنید.

اوروسیل به قطرات بسیار کوچک مایع درون یک گاز گفته می‌شود. در فرایند سنتز شعله اروسیل، اروسیلی حاوی پیش‌ماده مورد نظر به درون شعله تزریق می‌شود. حاصل چنین عملی، تبدیل پیش‌ماده به محصول نهایی در اثر واکنش‌های شیمیایی صورت گرفته درون شعله است. اروسیل می‌تواند از طریق عبور جریان پرسرعت گاز از درون مایع، پاشش مایع به درون جریان گاز و یا استفاده از نبوالایزر^۱ فرآصوت ایجاد شود. شکل ۶۵ طرحی از فرایند سنتز شعله‌ای اروسیل را نشان می‌دهد که به کمک یک نبوالایزر فرآصوت کار می‌کند. همچنین، در شکل ۶۶ تصویری از احتراق شعله متابن بدون تزریق اروسیل حاوی پیش‌ماده دارای فلز تنگستن (W) (شکل ۶۶-آ)، احتراق شعله پس از تزریق اروسیل حاوی پیش‌ماده تنگستن (شکل ۶۶-ب) و تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی از نانوذرات اکسید تنگستن سنتز شده با روش احتراق شعله اروسیل (شکل ۶۶-پ) را مشاهده می‌کنید.

۱- نبوالایزر (nebulizer) در اصطلاح به وسیله‌ای گفته می‌شود که قطرات بسیار ریز مایع را درون جریان گاز تولید می‌کند.

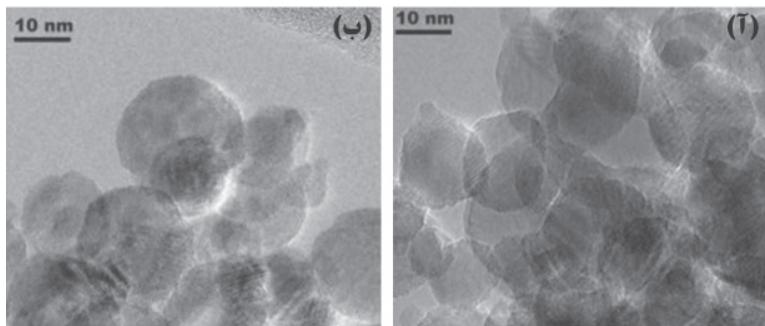


شکل ۶۶- (آ) احتراق شعله متنان بدون تزریق اروسیل حاوی پیش‌ماده تنگستن، (ب) احتراق شعله پس از تزریق اروسیل حاوی پیش‌ماده تنگستن، و (پ) تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از نانوذرات اکسید تنگستن سنتز شده به روش احتراق شعله اروسیل [۱۵۵]

امروزه مواد متنوعی با استفاده از روش احتراق شعله اروسیل تولید می‌شوند؛ در این میان، تولید موادی چون کربن سیاه^۱، پودرهای اکسید سیلیکون، اکسید آلومینا، تیتانیوم دی‌اکسید و سیلیکای فومی^۲ با استفاده از این روش در مقیاس صنعتی صورت می‌گیرد. با این حال، محدودیت اصلی فرایند سنتز شعله اروسیل این است که تنها پیش‌ماده‌هایی با قابلیت تبدیل به اروسیل را می‌توان به کار برد. به دلیل این محدودیت، پیش‌ماده‌ها و ترکیبات تولید شده با این روش گستردگی و تنوع چندانی ندارند.

♦ تجزیه حرارتی پاشش شعله

مشکلات و پیچیدگی‌های موجود در فرایند شعله اروسیل موجب توسعه روش سنتز تجزیه حرارتی پاشش شعله شده است. این روش مشابه فرایند شعله اروسیل است؛ با این تفاوت که برای گریز از مشکلات و محدودیت‌های مربوط به ایجاد اروسیل، محلول پیش‌ماده‌ها مستقیماً به شعله تزریق می‌شود. چنین اقدامی مزیت‌هایی همچون بینیاز بودن از فاز اروسیل، کاهش پیچیدگی سامانه سنتز و رفع محدودیت در تنوع پیش‌ماده‌ها دارد. با این حال، از آنجا که محلول مستقیماً به درون شعله تزریق می‌شود، برای انجام گرفتن واکنش بار حرارتی بیشتری مورد نیاز است؛ برهمین اساس، این روش در مقایسه با سنتز شعله اروسیل مصرف سوخت بیشتری دارد. استفاده از انواع محلول‌ها به عنوان پیش‌ماده در فرایند تجزیه حرارتی پاشش شعله امکان‌پذیر است و به همین سبب، می‌توان با استفاده از محلول‌های پیچیده و دارای اجزای متفاوت، به محصولات ترکیبی منحصر به فردی دست یافت. شکل ۶۷ تصویری از نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید خالص و نانوذرات ترکیبی TiO_2/Nb را نشان می‌دهد که با روش تجزیه حرارتی پاشش شعله سنتز شده‌اند.



شکل ۶۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از (آ) نانوذرات تیناتیوم دی اکسید خالص و (ب) نانوذرات ترکیبی TiO_2/Nb سنتز شده با روش تجزیه حرارتی پاشن شعله [۶۵]

با توجه به اینکه شعله محل اصلی انجام گرفتن واکنش است و محلول پیش‌ماده‌ها مستقیماً به آن تزریق می‌شود، دمای شعله عاملی بسیار مهم و تأثیرگذار بر خواص محصولات فرایند تجزیه حرارتی پاشن شعله محسوب می‌گردد. دمای کم شعله مانع پیشرفت کامل واکنش‌ها و در نتیجه سنتز نشدن محصول مورد نظر می‌شود. از طرفی، با افزایش بیش از حد دمای شعله، میزان تلاطم و برخوردهای ذرات درون آن نیز افزایش می‌یابد؛ این امر موجب افزایش تفجoshi و حاصل شدن ذراتی در اندازه بزرگ‌تر می‌شود. از این‌رو، به منظور دستیابی به محصول با کیفیت، پیشبرد فرایند سنتز در دمای بهینه اهمیت زیادی دارد. با تنظیم مقدار سوخت، اکسیژن و نیز نسبت هوا به سوخت می‌توان دمای شعله را کنترل کرد. همچنین، برای اقتصادی کردن فرایند و کاهش اتلاف انرژی و سوخت می‌توان دمای محلول پیش‌ماده‌ها را قبل از تزریق به محل واکنش، توسط گازهای داغ خارج شده از شعله پیش‌گرم کرد.^۱ همان‌طور که در این بخش گفته شد، روش‌های سنتزی احتراق شعله قابلیت مطلوبی برای تولید نانوذرات به طور صنعتی دارند و با این روش‌ها می‌توان به طیف وسیعی از اکسیدهای فلزی دست‌یافت.

الکتروریسی

روش‌های متعددی برای سنتز نانوالیاف^۲ وجود دارد که از آن جمله می‌توان روش‌های الکتروریسی، جدایش فازی القا شده توسط گرما^۳، خودآرایی^۴ و کشیدن^۵ را نام برد. در میان این روش‌ها، الکتروریسی به دلیل مزایایی همچون سادگی، تکرارپذیری، قابلیت کنترل شرایط و امکان تولید در مقیاس صنعتی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. قابلیت صنعتی شدن فرایند الکتروریسی موجب آن شده است که نانوالیاف به سرعت کاربردهای صنعتی و تجاری متنوعی به دست آورند. در شکل ۶۸ تصویری از یک دستگاه صنعتی الکتروریسی ساخت ایران را مشاهده می‌کنید.

۱- پیش‌گرم کردن (preheating) در اکثر فرایندهای صنعتی به منظور کاهش اتلاف انرژی انجام می‌گیرد. در واقع، از گازهای داغ خارج شده از محل واکنش، قبل از اینکه در محیط آزاد شوند، از راههای مختلف می‌توان برای گرم کردن پیش‌ماده‌ها استفاده کرد. در این صورت، به انرژی کمتری جهت گرم کردن و افزایش دمای محل واکنش نیاز است.

۲- نانوالیاف، الیافی هستند که دارای قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشند و در تقسیم بندی نانوساختارها براساس ابعاد، جزو نانوساختارهای یک بعدی محسوب می‌شوند.

3-Electrospinning

4-Thermal-induced phase separation

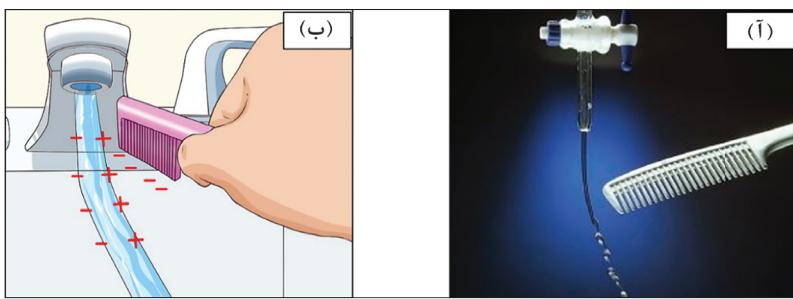
5-Self assembly

6-Drawing



شکل ۶۸- تصویری از یک دستگاه الکترورسی صنعتی ساخت ایران

برای درک بهتر مفهوم الکترورسی، ابتدا یک مثال ارائه می‌گردد. اگر موهای تمیز و خشک خود را با یک شانه پلاستیکی شانه کنید، خواهید دید که موهای شما و شانه دارای بار الکتریکی سطحی می‌شوند. حال اگر این شانه را مشابه شکل ۶۹-آ به باریکه‌ای از جریان آب نزدیک کنید، جریان آب از مسیر خود منحرف می‌گردد. علت این انحراف، نیروی جاذبه ناشی از الکتریسیتۀ سطحی است (شکل ۶۹-ب). آنچه در این مثال بیان شد، اثر جاذبه یک جسم دارای بار الکتریکی روی ماده‌ای بدون بار الکتریکی خالص است. همان‌طور که می‌دانید، نیروی جاذبه میان اجسام دارای بار الکتریکی ناهمنام نیز وجود دارد؛ در حالی‌که اجسام دارای بار همنام یکدیگر را دفع می‌کنند. آنچه طی فرایند الکترورسی موجب شکل‌گیری الیاف بسیار نازک می‌شود، نیروهای دافعۀ ناشی از الکتریسیتۀ سطحی است. مقدار نیروی دافعه یا جاذبه ایجاد شده میان اجسام باردار به فاصله میان آنها و بزرگی بار الکتریکی بستگی دارد. این مفهوم در قالب قانون کولن بیان شده است.



شکل ۶۹- انحراف مسیر آب توسط شانه پلاستیکی باردار

بر اساس آنچه تا کنون گفته شد، طی فرایند الکترورسی در محلول اولیه الکتریسیتۀ سطحی ایجاد می‌شود. به علت همنام بودن بار الکتریکی تشکیل شده، میان ذرات نیروی دافعۀ الکتریکی وجود دارد. نانوالیاف را همین نیروی دافعۀ بسیار قدرتمندی می‌رسد که توسط الکتریسیتۀ سطحی موجود در محلول اولیه ایجاد شده است. الکتریسیتۀ سطحی را منبعی با توانایی اعمال اختلاف پتانسیل زیاد (در حدود چند هزار ولت) شکل می‌دهد. محلول مورد استفاده در این روش می‌تواند حاوی بسپار حل شده یا معلق در حلال و با بسپار ذوب شده باشد. همچنین، امکان افزودن نانوذرات به محلول حاوی بسپار نیز وجود دارد. برای مثال، می‌توان نانوذرات نقره را به محلول حاوی بسپار افزود تا نانوالیافی سنتر شوند که دارای ویژگی‌های نانوذرات نقره، از جمله خواص ضدمیکروبی هستند.

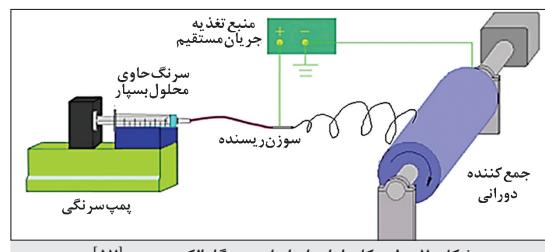
همان طور که در شکل ۷۰ نشان داده شده است، انواع دستگاه‌های الکتروریسی عموماً چهار بخش اصلی دارند که عبارت‌اند از:

منبع جریان مستقیم با توان ایجاد اختلاف پتانسیل زیاد؛

پمپ تزریق محلول/مذاب بسپار؛

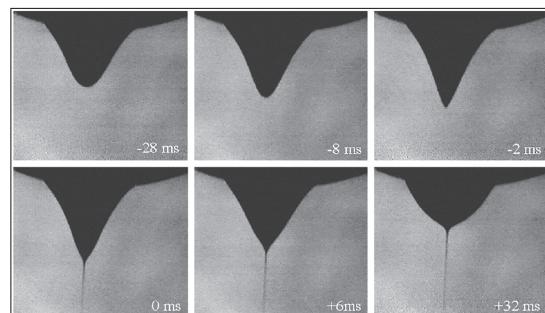
^۱ ریسنده؛

صفحهٔ جمع کننده.



شکل ۷۰- طرح کلی از اجزای اصلی دستگاه الکتروریسی [۵۷]

در معمول ترین پیکربندی دستگاه‌های الکتروریسی، محلول حاوی بسپار با استفاده از سرنگ و یک پمپ سرنگی با دقت زیادی تزریق می‌شود. در حین فرایند ریسنده، به سوزن که نقش ریسنده را بر عهده دارد، اختلاف پتانسیل بالایی (از مرتبه چندین کیلو ولت) اعمال می‌گردد. صفحهٔ جمع کننده رانیز به زمین که پتانسیل آن صفر است، متصل می‌نمایند. این عمل موجب القا و ایجاد بارهای سطحی در محلول می‌شود و این بار القایی نیروی دافعه قدرتمندی دارد. با آغاز به کار پمپ سرنگی و بیرون رانده شدن محلول بسپار، قطره کوچکی در نوک سوزن شکل می‌گیرد. به محض اعمال اختلاف پتانسیل به سوزن، این نیروهای دافعه الکترواستاتیکی روی قطره اثرمی‌گذارند و موجب تغییر شکل آن می‌شوند. در شکل ۷۱ شش تصویر از آغاز لحظه اعمال اختلاف پتانسیل به یک سوزن ریسنده را مشاهده می‌کنید. پس از اعمال اختلاف پتانسیل، قطره سر سوزن در اثر دافعه الکترواستاتیکی به تدریج حالت کروی خود را از دست می‌دهد و شکل مخروطی به خود می‌گیرد (طی زمان‌های ۲ ms تا ۲۸ ms) که مخروط تیلور^۲ نامیده می‌شود.



شکل ۷۱- تصویرهایی از لحظه آغاز اعمال اختلاف پتانسیل به ریسنده تا تشکیل جت

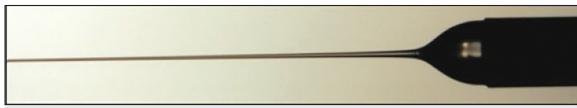
حاوی بسپار و پایدار شدن قطره نوک ریسنده $\pm 5\%$ در این شکل، زمان‌های قبل از

شکل گیری رشتہ به صورت منفی گزارش شده است

1-Spinneret

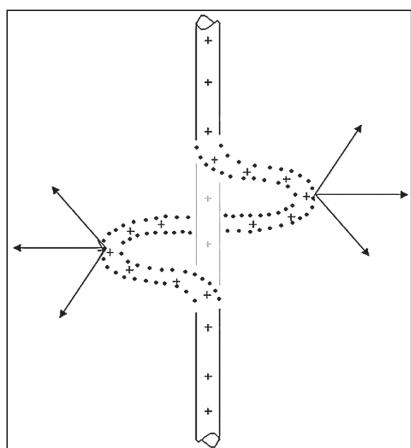
2-Taylor cone

با گذشت زمان و استمرار نیروی دافعه در اثر بار الکترواستاتیکی اعمال شده، نوک مخروط شکل گرفته به تیزترین حالت خود می‌رسد (تصویر مربوط به شکل ۷۱ ms^۲). با تغییر شکل مستمر قطره اولیه به مخروط و نوک تیزتر شدن آن، چگالی بار سطحی در نوک مخروط افزایش شدیدی پیدا می‌کند؛ به نحوی که بیشترین چگالی بار سطحی و در نتیجه نیروی دافعه در آنجا وجود خواهد داشت. در نهایت نیز این نیروی دافعه بر نیروی جاذبه ناشی از کشش سطحی مایع غلبه می‌کند و جریان باریک این مایع از نوک مخروط به بیرون پرتاپ می‌شود (لحظه صفر در شکل ۷۱). این جریان باریک که در آغاز مسیر مستقیم را طی می‌کند، در اصطلاح جت^۱ نام دارد (شکل ۷۲). پس از تشکیل جت مایع و برقراری جریان بسپار به سمت بیرون، مقدار تنش حاصل از دافعه الکترواستاتیکی روی قطره کاهش می‌یابد و قطره از حالت مخروطی به کروی تغییر شکل می‌دهد.



شکل ۷۲- تصویری از مسیر مستقیم طی شده توسط جریان جت مایع [۵۹]

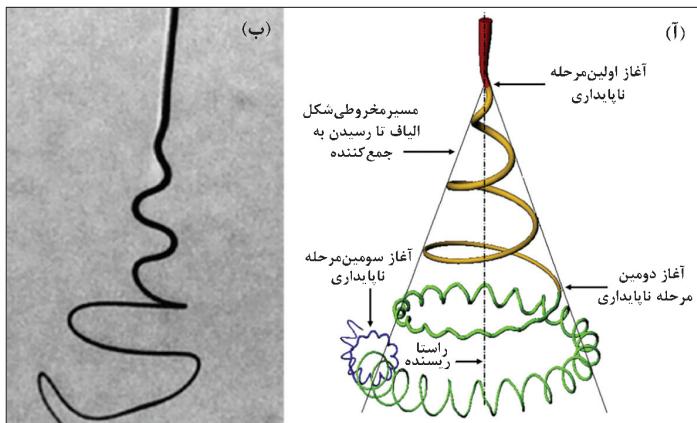
همان‌طور که در شکل ۷۲ می‌توان مشاهده کرد، ضخامت جریان جت مایع، با دور شدن از نوک ریسنده کاهش می‌یابد. گفتنی است که این جریان مایع نیز مقدار قابل توجهی بار سطحی دارد که چگالی آن با کاهش ضخامت جریان جت افزایش می‌یابد. جریان جت مایع با رسیدن به یک مقدار بحرانی،



شکل ۷۳- طرحی از آغاز ناپایداری جت مایع و انحراف آن از مسیر مستقیم در اثر نیروی دافعه الکترواستاتیکی [۵۸]

با آغاز اولین ناپایداری و انحراف جت از مسیر مستقیم، ضخامت جریان مایع به سرعت رو به کاهش می‌گذارد و شکل گیری رشته‌ای نازک‌تر آغاز می‌شود. اجسام دارای بار الکتریکی هنگامی که در یک میدان الکتریکی قرار می‌گیرند، در راستای میدان شروع به حرکت می‌کنند که این حرکت همراه با دوران است. رشته‌های حاصل از جت مایع نیز از مسیر مستقیم منحرف می‌شوند، پیچ و تاب می‌خورند و به صورت دورانی حرکت می‌کنند؛ این امر موجب آن می‌شود که نانوالیاف در حرکت از ریسنده تا جمع کننده، مسیری مخروطی شکل را طی کنند

(شکل ۷۴). الیاف تا رسیدن به صفحه جمع کننده دچار چندین مرحله ناپایداری می‌شوند و در نتیجه، ضخامت آنها بهشدت کاهش پیدا می‌کند. در نهایت نیز با رسیدن به جمع کننده، بار الکتریکی خود را از دست می‌دهند. تمامی این فرایندها همزمان با تبخیر حلal محلول یا کاهش دمای بسپار ذوب شده است که در نهایت منجر به تغییر تدریجی فاز مایع به جامد می‌شود. با کنترل عوامل و متغیرهای مختلف دخیل در فرایند می‌توان به الیافی با ضخامت چندین میکرومتر تا چندین نانومتر دست یافت. قطر نازک‌ترین نانوالیافی که تا کنون با این روش تولید شده‌اند، حدوداً ۱/۷۵ nm - ۱/۵ است.



شکل ۷۴- (آ) طرحی از مراحل مختلف نایابداری جت مایع و نازک شدن رشته بسپار اولیه تا تبدیل شدن به یک نانویلیف (۵۸) و (ب) تصویر واقعی از مسیر مستقیم و مخروطی نانوالیاف در حین الکتروریسی (۵۹)

♦ عوامل مؤثر بر خواص نانوالیاف الکتروریسی شده

عوامل بسیاری بر خواص نانوالیاف تولید شده توسط فرایند الکتروریسی تأثیرگذارند. این عوامل به سه دسته کلی شامل متغیرهای مربوط به محلول، متغیرهای مربوط به فرایند و متغیرهای محیطی تقسیم می‌شوند. از متغیرهای مربوط به محلول می‌توان غلظت، گرانروی، رسانایی الکتریکی، وزن مولکولی و کشش سطحی را نام برد. متغیرهای مربوط به فرایند شامل اختلاف پتانسیل اعمال شده، فاصله ریسنده و جمع کننده و سرعت تزریق محلول/مذاب‌اند. متغیرهایی چون رطوبت، دما و فشار نیز از جمله متغیرهای محیطی محسوب می‌شوند.

♦ متغیرهای مربوط به محلول

غلظت محلول یا بسپار ذوب شده: غلظت محلول/مذاب یکی از اثرگذارترین متغیرها در فرایند الکتروریسی محسوب می‌شود. در حالت کلی، برای غلظت چهار مقدار بحرانی می‌توان تعريف کرد:
غلظت بسیار کم: در این حالت، در عمل هیچ رشته یا لیفی تشکیل نمی‌شود و ذرات میکرومتری یا نانومتری از بسپار شکل می‌گیرند. در چنین شرایطی می‌توان گفت که به جای الکتروریسی، پاشش الکترواستاتیکی رخ می‌دهد.

غلظت کم: در این حالت، روی الیاف شکل گرفته دانه‌هایی^۱ رشد می‌کند. به این الیاف در اصطلاح الیاف دانه تسبیحی می‌گویند.

غلظت متوسط: چنین غلظتی در عمل مناسب‌ترین غلظت برای ریسنده‌گی است که منجر به شکل گیری نانوالیاف یکنواخت می‌شود.

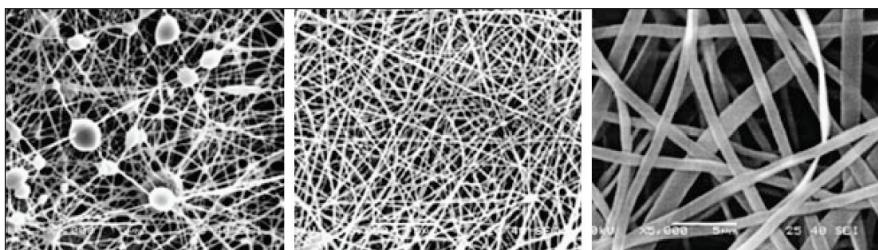
غلظت زیاد: در چنین شرایطی، دستیابی به نانوالیاف محدود نخواهد بود و میکروالیاف یا روبان‌های مارپیچی شکل خواهند گرفت.

شکل ۷۵ روند تغییر شکل الیاف با افزایش غلظت محلول/مذاب بسپار را در چهار حالت بیان شده نشان می‌دهد.

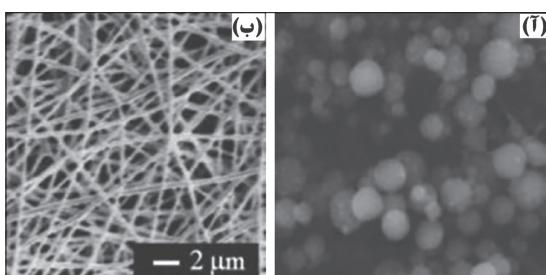


شکل ۷۵- روند تغییر شکل الیاف با افزایش غلظت محلول/مذاب بسپار [۵۹]

وزن مولکولی بسپار: وزن مولکولی بسپار یکی از عوامل بسیار تأثیرگذار بر خواص نانوالیاف تولید شده است. در حالت کلی، در شرایطی که غلظت محلول/مذاب بسپار ثابت باشد، با افزایش وزن مولکولی اثری مشابه افزایش غلظت مشاهده می‌گردد. در وزن مولکولی بسیار کم، نانوالیاف دانه تسبیحی شکل خواهند گرفت؛ در حالی که با افزایش وزن مولکولی به مقدار متوسط آن، نانوالیاف با کیفیت و یکنواختی حاصل خواهند شد. در نهایت با افزایش وزن مولکولی به مقادیر زیاد، روبان‌هایی با خامت میکرومتری حاصل می‌شوند. گفتنی است که در وزن‌های مولکولی بسیار زیاد، حتی در غلظت‌های پایین، میکروروبان‌ها شکل می‌گیرند. در شکل ۷۶ اثر افزایش وزن مولکولی بسپار بر الیاف حاصل از فرایند الکترووریسی مشاهده می‌شود.



شکل ۷۶- روند تغییر شکل الیاف با افزایش وزن مولکولی بسپار [۵۹]

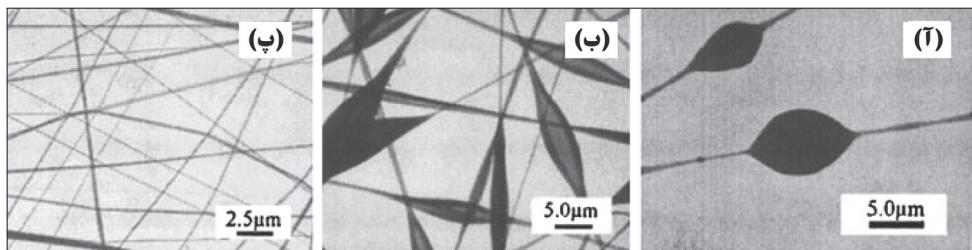


شکل ۷۷- تأثیر افزایش گران روی بسپار بر محصول فرایند الکترووریسی؛ در این دو تصویر، گران روی محلول اولیه با تغییر غلظت محلول تنظیم شده است. غلظت محلول مورد استفاده برای تصویر (آ) برابر $1/3$ درصد وزنی و برای غلظت محلول مربوط به تصویر (ب) برابر ۱۵ درصد وزنی است [۵۹].

گران روی محلول/مذاب بسپار: در واقع، وزن مولکولی بسپار می‌تواند تعیین کننده میزان برهمکنش مولکول‌های آن باشد. با افزایش وزن مولکولی، برهمکنش‌های جاذبه‌ای به خصوص از نوع واندروالسی افزایش می‌یابند. همچنین، با افزایش طول مولکول بسپار، رشته‌های آن به یکدیگر گیر می‌کنند و در برابر جاری شدن مقاومت نشان می‌دهند. چنین مشخصه‌هایی مربوط به میاعاتی با گران روی^۱ زیاد است.

گران‌روی نیز از متغیرهای اثرگذار در خواص نانوالیاف تولید شده به حساب می‌آید. مشخص شده است که امکان دستیابی به نانوالیاف با کیفیت در گران‌روی‌های بسیار کم وجود ندارد. با این حال در حالت کلی، گران‌روی یک محلول بسپاری با تنظیم غلظت و گران‌روی یک بسپار مذاب با تنظیم دمای آن، قابل کنترل است. شکل ۷۷ تأثیر افزایش گران‌روی به کمک تنظیم غلظت را روی محصول فرایند الکتروریسی نشان می‌دهد.

کشش سطحی محلول بسپار: کشش سطحی که تابعی از نوع حلال مورد استفاده است، متغیری بسیار مهم در فرایند الکتروریسی محسوب می‌شود. برای مثال، استفاده از حلال‌های مختلف برای یک نوع بسپار منجر به برهمکنش‌ها و کشش سطحی متفاوتی خواهد شد. شکل ۷۸ اثر تغییر کشش سطحی توسط تغییر نوع حلال، بر الیاف حاصل از الکتروریسی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، در حالتی که غلظت ثابت باشد، با کاهش کشش سطحی مایع می‌توان به جای الیاف دانه تسیبیحی، الیاف یکنواخت و با کیفیت‌تری به دست آورد.



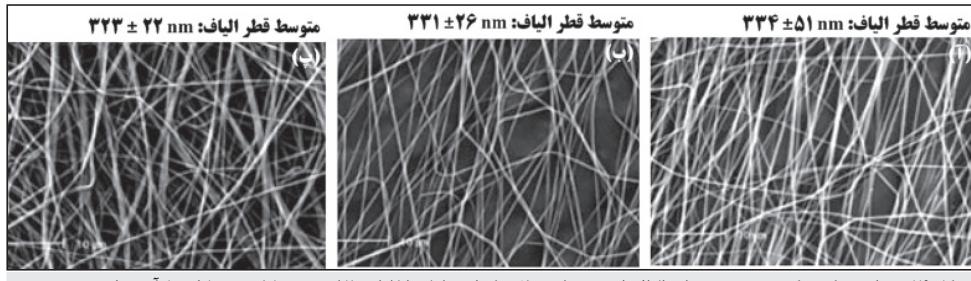
شکل ۷۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عمیق مربوط به الیاف از جنس پلی‌وینیل پیرولیدون که تهیه شده از محلول‌های با حلal (آ) دی‌متیل‌فرمamید، (ب) متیلن‌کلرید، و (ب) اتانول. در تمامی موارد، غلظت محلول برابر ۴ درصد وزنی بوده است [۵۹]

رسانایی محلول بسپار: رسانایی الکتریکی محلول بسپار موجب آن می‌شود که پس از جدا شدن جریان مایع از ریسنده، که به منبع تغذیه نیز متصل است، بار الکتریکی بیشتری به رشتہ در حال پیچ و تاب منتقل گردد؛ در نتیجه چگالی بار سطحی افزایش می‌یابد و تنش و کشش بیشتری به رشتہ در حال پیچ و تاب درون میدان الکتریکی وارد می‌شود. برهمنین اساس، می‌توان الیافی با قطر کم و در حد چند نانومتر تولید کرد.

♦ متغیرهای مربوط به فرایند

اختلاف پتانسیل: پتانسیل اعمال شده به ریسنده در فرایند الکتروریسی و در نتیجه اختلاف پتانسیل ایجاد شده بین ریسنده و جمع‌کننده را می‌توان اساسی‌ترین متغیر در فرایند الکتروریسی دانست. اختلاف پتانسیل اعمال شده باید از یک مقدار حداقل، که مقدار بحرانی است، بیشتر باشد تا مخروط تیلور و جت مایع تشکیل شوند و ریسیده شدن انجام گیرد. تأثیر اختلاف پتانسیل بر ضخامت نانوالیاف الکتروریسی شده بحث برانگیز است. در حالت کلی، این باور وجود دارد که با افزایش اختلاف پتانسیل میان ریسنده و جمع‌کننده، قطر نانوالیاف تولید شده کاهش می‌یابد؛ به این صورت که در نتیجه افزایش اختلاف پتانسیل اعمالی، نیروهای دافعه ناشی از الکتریسیته سطحی افزایش می‌یابند و در نهایت، الیاف نازک‌تری تولید می‌شود. با این حال، در مواردی مشاهده شده است که افزایش اختلاف پتانسیل تأثیر چندانی بر قطر الیاف تولید شده ندارد. همچنین، گزارش‌هایی مبنی بر رشد نانوالیاف دانه تسیبیحی در اثر افزایش اختلاف پتانسیل وجود دارد. این موارد را می‌توان این گونه توجیه کرد که تأثیر

اختلاف پتانسیل بر خواص نانوالیاف تولید شده، با توجه به غلظت محلول بسپار و فاصله میان ریسنده و جمع کننده تعیین می‌شود. در شکل ۷۹ تغییر قطر متوسط نانوالیاف پلی‌سولفون در اثر تغییر اختلاف پتانسیل نشان داده شده است.



شکل ۷۹- تصاویر میکروسکوپ روبشی مربوط به الیاف از جنس پلی‌سولفون که از محلول با غلظت ۲۰٪ وزنی و حلال دی‌متیل‌استیل آمید و استون تهیه شده است. اختلاف پتانسیل اعمالی (a) ۱۰ kV، (b) ۱۵ kV، (c) ۲۰ kV [۵۹].

نرخ تزریق محلول/مذاب بسپار: دبی^۱ خروجی محلول/مذاب بسپار از ریسنده یکی از متغیرهایی است که به راحتی تنظیم و کنترل می‌شود و تأثیر بسزایی بر قطر الیاف ریسیده شده دارد. در حالت کلی، همواره توصیه می‌کند که از مقدار دبی کم تزریق استفاده شود؛ زیرا در چنین شرایطی محلول/مذاب بسپار فرصت کافی برای به



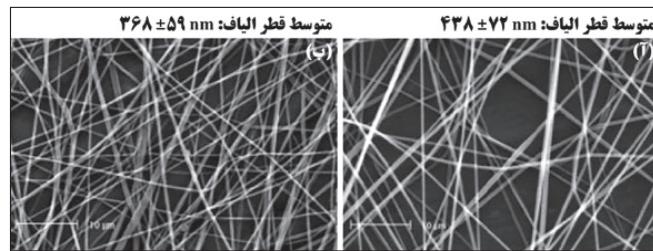
شکل ۸۰- نشکل الیاف دانه تسیبی در اثر افزایش دبی تزریق محلول بسپار، مربوط به الیاف از جنس پلی‌سولفون که از محلول با غلظت ۲۰٪ وزنی و حلال دی‌متیل‌استیل آمید و استون تهیه شده است. اختلاف پتانسیل اعمالی ۱۰ kV و دبی تزریق محلول برابر با (a) ۴۴ ml.h^{-۱} و (b) ۶۶ ml.h^{-۱} [۵۹].

کمی برای تبخیر حلال یا انجماد مجدد فراهم می‌کند. بنابراین، می‌توان گفت در دبی بالا الیافی قطور و دانه تسیبی شکل می‌گیرند (شکل ۸۰).

فاصله میان ریسنده و جمع کننده: این فاصله نیز یکی از متغیرهای فرایند است که به راحتی تنظیم می‌شود و تأثیر چشمگیری بر خواص محصول فرایند الکترورسی دارد. درصورتی که این فاصله کم باشد، جت مایع خارج شده از ریسنده فرست کافی برای پیچ و تاب خوردن و نازک شدن در میدان الکتریکی را نخواهد داشت. همچنین، تبخیر حلال به میزان کافی صورت نمی‌گیرد. در نتیجه، فاصله کم میان ریسنده و جمع کننده موجب افزایش قطر الیاف خواهد شد. تشکیل الیاف دانه تسیبی نیز در چنین شرایطی بسیار محتمل است. شکل ۸۱ نشان دهنده تأثیر فاصله ریسنده و جمع کننده بر قطر نانوالیاف پلی‌سولفون است.

♦ متغیرهای محیطی

دو متغیر دما و رطوبت از مهم‌ترین عوامل محیطی هستند که خواص الیاف الکتروریسی شده را تحت تأثیر قرار می‌دهند. افزایش دما به دلیل تأثیری که در کاهش گرانروی محلول بسپاری دارد، موجب شکل‌گیری الیاف نازک‌تر خواهد شد. همچنین، افزایش دمای محیط باعث آن می‌شود که حلال به سرعت تبخیر شود و الیاف نازک‌تری شکل گیرند. اما رطوبت زیاد با کند کردن روند تبخیر حلال، منجر به تولید الیاف قطورتری می‌شود. همچنین، از آنجا که تغییرات رطوبت محیط در طول فرایند الکتروریسی در روند تبخیر حلال نوسان ایجاد می‌کند، می‌تواند موجب شکل‌گیری حفره‌هایی در سطح نانوالیاف شود.



شکل ۸۱- تأثیر فاصله میان نوک سوزن ریسنده با صفحه جمع‌کننده مربوط به الیافی از جنس پلی‌سولفون که از محلولی با غلظت ۲۰ درصد وزنی و حلال دی‌متیل‌استیل‌آمید و استون و اختلاف پتانسیل اعمالی ۱۰ kV تهیه شده است. فاصله ریسنده و جمع‌کننده برابر (آ ۱۰ cm و ب) [۵۹] ۱۵ cm

فصل چهارم:

مشهور ترین نانوساختارها

نویسنده همکار در این فصل:
علی انصاری

مقدمه ◇

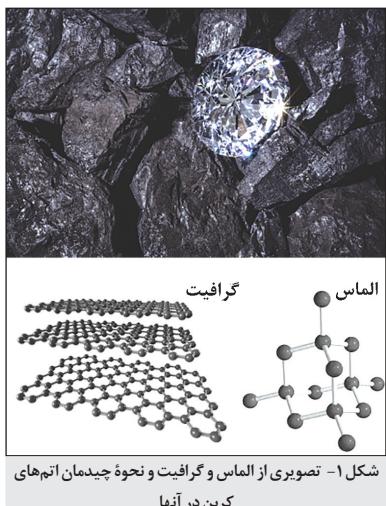
«نرژی هسته‌ای، نمک طعام، آب آشامیدنی، زبان انگلیسی و...»

در نگاه اول، شاید نتوانید میان واژه‌های بالا ارتباط برقرار کنید. با این وجود، عمیق‌تر که بنگریم، هر کدام از واژه‌های بالا در دسته‌بندی مخصوص خود، «مشهورترین‌ها» محسوب می‌شوند. همه‌ی ما روزانه یا واژه‌های بالا را می‌شنویم، و یا به هر نحوی با آن‌ها سر و کار داریم.

اما دلیل چنین شهرتی چیسن و چرا آن‌ها نسبت به سایر موارد شناخته شده‌تر هستند؟ دقیق‌تر که بیاندیشیم عامل اصلی، نیاز ما به آن‌ها است که موجب این شهرت شده است. به عنوان مثال، زبان انگلیسی، زبانی است که بسیاری از ارتباط‌های بین المللی با آن صورت می‌گیرد، بسیاری از منابع علمی به این زبان تألیف شده و فناوری‌های بسیاری با این زبان عرضه شده است. از این‌رو بدون آشنایی با این زبان، انجام و فهم بسیاری از کارها اعم از استفاده از رایانه‌ها، کار کردن با برخی از لوازم خانگی و مواردی مشابه، دشوار و در بعضی موارد ناممکن می‌شود. یا روزانه بدون آشامیدن آب، خستگی و عطش زیادی را احساس می‌کنیم و بدون آب زندگیمان ناممکن می‌گردد. در این فصل، با نانوساختارهای آشنا می‌شویم که به دلیل کاربرد گسترده در صنایع مختلف، خواص منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی و...، تبدیل به مشهورترین نانوساختارها شده‌اند.

◇ نانوساختارهای کربنی

حتماً در دوران تحصیل خود با جدول تناوبی و انواع عناصر شیمیایی مختلف آشنا شده‌اید و خوانده‌اید که کربن، عنصر کلیدی در شیمی آلی (شیمی موجودات زنده) و مبنای تعیین جرم اتمی است.^۱ می‌دانید که اتم کربن توانایی برقراری چهار پیوند کووالانسی با اتم‌های دیگر را دارد. این قابلیت زیاد برقراری پیوند، به گونه‌های شیمیایی مختلفی که از کربن ساخته شده‌اند، تنوع بسیاری می‌دهد.



شکل ۱- تصویری از الماس و گرافیت و نحوه چیدمان اتم‌های کربن در آنها

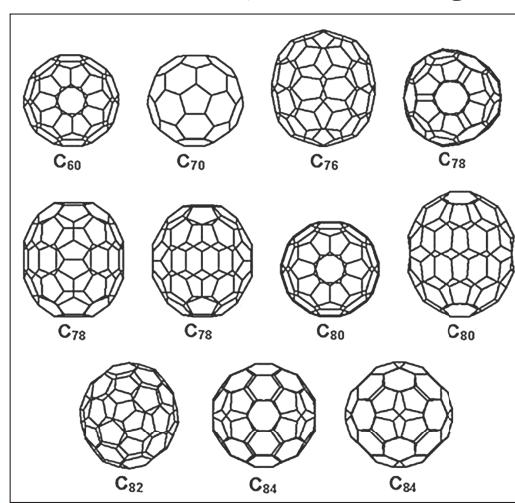
در طبیعت ماده‌هایی وجود دارند که به رغم وجود عناصر یکسان در ترکیب شیمیایی‌شان، خواص فوق العاده متفاوتی دارند. گرافیت و الماس را در نظر بگیرید؛ حتماً نام این دو ماده را به وفور شنیده‌اید. یکی از این دو، گران‌قیمت‌ترین جواهر شناخته می‌شود و دیگری در مغز مدادهایتان یار دبستانی شماست. در شکل ۱ تصویری از الماس و گرافیت و نحوه قرارگیری اتم‌های کربن در ساختار آنها را می‌بینید.

گرافیت سیاه‌رنگ، به شدت نرم، انعطاف‌پذیر و رسانای الکتریسیته و حرارت است؛ حال آنکه الماس، کاملاً شفاف، مستحکم و انعطاف‌ناپذیر است و رسانای حرارت یا الکتریسیته نمی‌باشد. جالب توجه اینکه به رغم تمام تفاوت‌های ظاهری و فیزیکی، عنصر سازنده هر دوی آنها

۱- در سال ۱۹۶۱ اتحادیه بین‌المللی شیمی محفض و کاربردی (IUPAC-Chemistry Applied and Pure of Union International) ایزوتوپ کربن ۱۲ به عنوان مبنای جرم اتمی انتخاب کرد.

کربن است. در هر دوی این مواد به ظاهر متفاوت، اتم‌های کربن با پیوندهای کووالانسی در کنار یکدیگر جای گرفته‌اند؛ با این تفاوت که در گرافیت، اتم‌های کربن از چهار پیوندی که می‌توانند با اتم‌های پیرامون خود برقرار کنند، سه پیوند با اتم‌های کربن همسایه‌شان برقرار می‌کنند و یک شبکهٔ دو بعدی را تشکیل می‌دهند. به این نوع پیوندهای کربن در اصطلاح شیمی هیبریداسیون sp^2 ² گفته می‌شود؛ در حالی که در الماس، اتم‌های کربن با داشتن هیبریداسیون sp^3 هر چهار پیوند ممکن خود را با اتم‌های همسایه برقرار کرده‌اند که حاصل آن، شبکه‌ای سه‌بعدی از اتم‌های کربن است. تفاوت چشمگیر خواص فیزیکی و شیمیایی این دو ماده که از اتم‌های کربن تشکیل شده‌اند، از همین تفاوت تعداد پیوندها و زاویه آنها سرچشمه می‌گیرد. در ساختارهایی که دارای پیوندهای sp^2 هستند تمامی اتم‌ها در یک صفحهٔ قرار گرفته‌اند و زاویه بین آنها برابر 120° است که منجر به ساختاری لایه‌ای می‌شود؛ در حالی که ساختارهایی با هیبریداسیون sp^3 یک شبکه سه‌بعدی ایجاد می‌کنند و زاویه میان پیوندها برابر 109.5° است. در کنار الماس و گرافیت که دارای ساختار منظم و تعریف شده‌اند، دوده دگرشکل¹ دیگری از کربن است که اتم‌های آن نظم و ترتیب خاصی در محل قرارگیری خود ندارند.

فولرین: به رغم وجود سه دگرشکل شناخته شده کربنی که تفاوت‌های آنها از نحوهٔ چیدمان اتم‌های کربن ناشی می‌شود، قابلیت اتم‌های کربن در برقراری چهار پیوند با اتم‌های پیرامون خود، وجود ساختارهای دیگر از کربن را ممکن می‌سازد. ورود به دنیای نانوکربن‌ها در سال ۱۹۸۵ و با کشف اتفاقی دگرشکل جدیدی از کربن صورت گرفت. این گونهٔ جدید کربنی از ۶۰ اتم کربن تشکیل شده است که با پیوندهای کووالانسی، ساختاری کروی مشابه توپ فوتبال را سکل داده‌اند. نام این دگرشکل کربن، فولرن²، باکی بال³ و یا به طور مختصر C_{60} می‌باشد که اندازه آن حدود ۱ nm است. این دگرشکل جدید کربنی جایزهٔ نوبل شیمی سال ۱۹۹۶ را برای کاشفان خود به ارمغان آورد. وجود C_{60} را اولین بار ایجی اوساوا⁴، دانشمند ژاپنی در سال ۱۹۷۰ پیش بینی کرد اما از آنجا که پژوهش وی در یک نشریه محلی ژاپنی منتشر شده بود، ابعاد جهانی پیدا نکرد و به این ترتیب، اساوا نتوانست در افتخار کشف فولرین‌ها نیز شریک شود. بعدها، فولرین‌هایی با تعداد کربن ۸۰، ۷۰ و حتی بیشتر مشاهده شدند که همگی جزء نانومواد صفر بعدی هستند. در شکل ۲ ساختار برخی از فولرین‌های شناخته شده نشان داده شده است.



شکل ۲- تصویری از ساختار برخی از فولرین‌های شناخته شده [۶۳]

نانولله کربنی: کشف فولرین‌ها پایان ماجرای دگرشکل‌های متنوع کربنی نبود بلکه این نانومواد صفر بعدی پیش‌قراولان گونه‌های مختلف نانومواد کربنی بودند

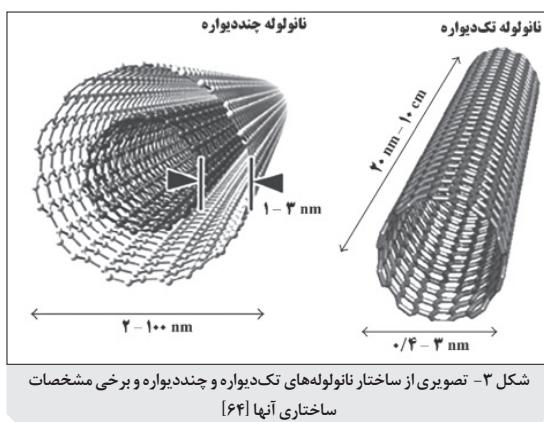
1-Allotrope

2-Fullerene

3-Buckyball

4-Eiji Osawa

که وجود همگی آنها ممکن است توانایی اتمهای کربن برای برقراری چهار پیوند بوده است. با پیشرفت‌های صورت گرفته در عرصه‌های مختلف علم و فناوری، به ویژه قابلیت تصویربرداری در مقیاس نانومتر، ساختارهای جالب و منحصر به‌فرد کربنی جدیدی کشف شد. پس از کشف و معرفی فولرین‌ها، در اوایل دهه ۱۹۹۰ دگرشکل جدیدی از کربن با خواص فوق العاده جالبی به نام نانولوله کربنی (CNT)^۱، کشف شد. این ساختار جدید کربنی، همان‌طور که از نامش مشخص است، ساختار لوله‌ای و توخالی دارد. برای تصور نحوه شکل‌گیری یک نانولوله کربنی ساده،

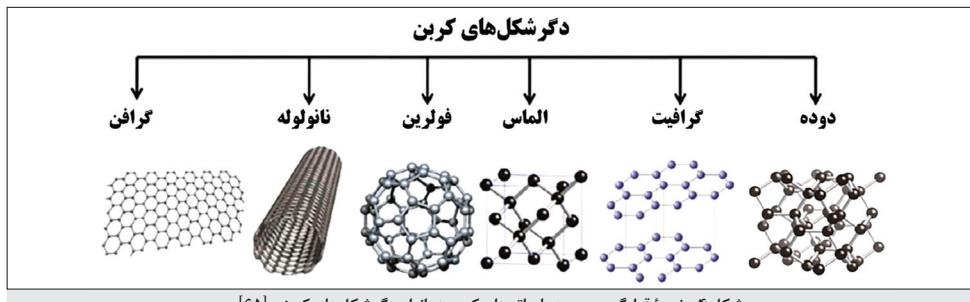


اتمهای کربن را در ساختاری صفحه‌ای، مشابه آنچه در گرافیت وجود دارد، تصور کنید که به هم پیچیده است و لوله‌ای توخالی را شکل داده است (شکل ۳). باید توجه داشت که در عمل، نانولوله‌های کربنی از طریق لوله‌کردن لایه‌ای از اتمهای کربن شکل نمی‌گیرند و فرایندهای ویژه‌ای برای تولید آنها وجود دارد. این نانولوله‌های خواص بسیار جالب توجهی دارند که استحکام بالا و رسانایی الکتریکی و حرارتی از جمله آنهاست. این

خواص بسیار عالی در قیاس با مواد متداول، کاربردهای فراوانی برای این نانوماد یک بعدی ایجاد کرده است.

گرافن: اندکی پس از معرفی دومین گروه از دگرشکل‌های نانوساختار کربنی، در سال ۲۰۰۴ دو بعدی تشکیل شده از اتمهای کربن کشف شد. این نانوماده دو بعدی که گرافن^۲ نامیده می‌شود، همچون پیشینیان خود خواص خارق‌العاده‌ای دارد. شما پیش از این و به صورت غیر مستقیم با گرافن آشنا شدید (شکل ۱، تک‌لایه‌های کربنی در ساختار گرافیت). گرافن لایه‌ای است متشکل از اتمهای کربن، که ضخامت آن برابر قطر یک اتم کربن است. پیش از کشف این ساختار، وجود آن به صورت نظری مورد بحث قرار گرفته بود ولی دستیابی به آن در عمل مورد تردید بود. بر این اساس، گرافن را می‌توان گرافیتی با ضخامت یک اتم کربن در نظر گرفت به همین سبب، آن را نازک‌ترین ماده‌ای دانسته‌اند که بشر تا کنون به آن دست پیدا کرده است، نام‌گذاری کرد. همچنین، مستحکم‌ترین ماده‌ای است که تا به حال شناخته شده است. در کنار خواص مکانیکی جالب، گرافن بهترین ماده رسانایی است که تاکنون مشاهده شده است. خواص عالی گرافن، محققان را به این باور رسانده است که با استفاده از آن می‌توان جهان فناوری و صنعت را متحول کرد.

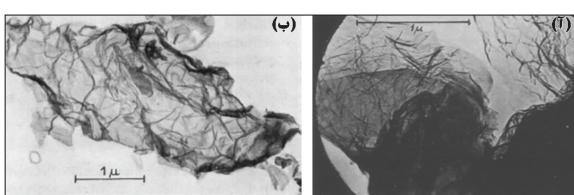
در شکل ۴ به صورت خلاصه نحوه قرارگیری و چیدمان اتمهای کربن در انواع دگرشکل‌های کربنی را که در باره آنها سخن گفته‌یم، مشاهده می‌کنید.



شکل ۴- نحوه قرارگیری و جیدمان اتم‌های کربن در انواع دگرشكلي‌های کربنی [۱۵]

◎ گرافن

قابلیت اتم‌های کربن برای برقراری چهار پیوند با اتم‌های پیرامون خود، همواره احتمال وجود انواع دگرشكلي‌های ناشناخته کربن را مطرح کرده و موضوع پژوهش‌های بسیاری بوده است. مشاهدات صورت گرفته در اوخر قرن بیستم نیز تأیید‌کننده این امر بود. یکی از ساختارهای کربنی که پیش‌تر احتمال وجود آن به صورت نظری مطرح شده بود، لایه‌ای از اتم‌های کربن در شبکه‌ای متصل از شش ضلعی‌های کربنی (ساختاری مشابه لانه زنبور) بود. در واقع، ابانت منظم چنین لایه‌هایی در مقیاس بزرگ و تعدادی منجر به شکل‌گیری گرافیت می‌شود. والاس^۱ در سال ۱۹۴۷ وجود تک‌لایه‌ای منظم از اتم‌های کربن را به صورت نظری برای تشریح خواص الکترونیکی گرافیت مطرح کرد.^۲ با وجود آین، نظریه‌ای موسوم به نظریه مرمن - واگنر^۳ چنین ساختاری را ناپایدار می‌دانست و وجود آن را به صورت مستقل نفی می‌کرد. چنین نگرشی موجب آن شد که یافته‌ها و مشاهدات آزمایشگاهی بسیار مهم که دلالت بر وجود چنین ساختاری می‌کردند، نادیده گرفته شوند. دو مشاهده تجربی مهم در این زمینه به ثبت رسیده‌اند؛ ورقه‌های بسیار نازک گرافیت اکسید شده را اولین بار در سال ۱۹۴۸^۴ رویس و فوخت^۵ در سال ۱۹۶۲^۶ آنها را مشاهده کردند.^۷ گزارش مهم دیگر



شکل ۵- تصویر میکروسکوب الکترونی عبوری از ورقه‌های بسیار نازک گرافیت اکسید شده که (آ) رویس و فوخت در سال ۱۹۴۸ [۶] و (ب) بوهم و همکارش در سال ۱۹۶۲ [۷] آنها را مشاهده کردند.

در این زمینه مربوط به یک گروه آلمانی است که در سال ۱۹۶۲ در مقاله‌ای از ورقه‌های بسیار نازک کربنی صحبت کرده بودند.^۷ در شکل ۵-الف اولین تصویر میکروسکوب الکترونی عبوری از ورقه‌های بسیار نازک کربنی را می‌بینید که توسط رویس و فوخت از لایه‌لایه کردن اکسید گرافیت به دست آمد. همچنین در شکل ۵-ب تصویر میکروسکوب الکترونی عبوری که توسط بوهم^۸ و همکارانش

1-P. R. Wallace

۲- مقاله "نظریه نواری گرافیت" با عنوان اصلی "The Band Theory of Graphite" در سال ۱۹۴۷ چاپ شده است.

3-Mermin-Wagner theorem

4-G.Ruess

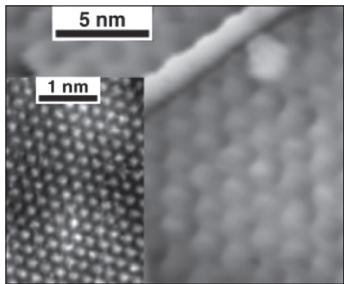
5-F.Vogt

۶- مقاله "کربن بهشت لایه‌ای از اکسید گرافیت" با عنوان اصلی "Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxyhydroxyd" در سال ۱۹۴۸ به زبان آلمانی منتشر شده است.

۷- مقاله "جذب رفتار جذبی ورقه‌های بسیار نازک کربنی" با عنوان اصلی "Folien-Kohlenstoff dünner sehr Adsorptionsverhalten Das" در سال ۱۹۶۲ به زبان آلمانی منتشر شده است.

8-H. P. Boehm

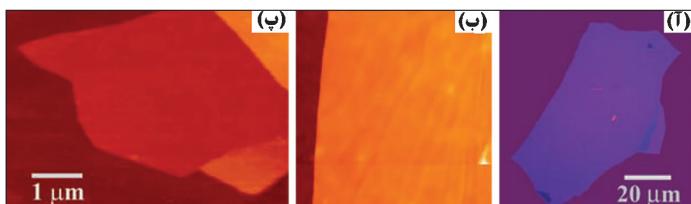
از طریق کاهش ورقه‌های اکسید شده گرافیتی به دست آمده است را مشاهده می‌کنید. پس از مشاهده فولرین‌ها و نانولله‌های کربنی به عنوان دو دگرشکل نانوساختار کربنی، توجه بسیاری به مطالعات بیشتر برای دستیابی به سایر دگرشکل‌های ممکن کربنی معطوف شد. پیشرفت‌های صورت گرفته در زمینه مشخصه‌یابی مواد، به ویژه انواع روش‌های تصویربرداری در مقیاس نانو با دقت تفکیک اتمی، راه را برای دستیابی به دگرشکل دیگری از کربن هموارتر می‌کرد. در این سال‌ها تلاش‌های بسیاری برای ایجاد لایه‌های نازکی از جنس گرافیت با ضخامت یک یا چند اتم کربن صورت گرفت که با دستاوردهای قابل توجهی در جهت دستیابی به تکلایه‌های گرافیتی همراه بود. برای مثال، یک گروه آمریکایی در سال ۲۰۰۴ موفق به رشد دادن تکلایه‌ای گرافیتی روی یک بلور سیلیکون کاربید (SiC) شد (شکل ۶).



شکل ۶- تصویر میکروسکوب تونلی روبشی (تصویر اصلی) و میکروسکوب الکترونی عموری (تصویر الحقی) از تکلایه گرافیتی رشد داده شده روی زیرلایه SiC [۶۸]

با وجود این در هیچ یک از مشاهدات صورت گرفته، توجه و اشاره‌ای به اهمیت دستیابی به تکلایه کربنی نشده بود؛ تا اینکه در سال ۲۰۰۴ و با فاصله چند ماه از معرفی تکلایه گرافیتی رشد داده شده روی زیرلایه SiC گایم^۱ و نووسلوف^۲ تکلایه‌ای از اتم‌های کربن با خواص جدید را معرفی کردند. این دو در سال ۲۰۱۰ به خاطر کشف این نانوساختار دو بعدی که امروزه گرافن نامیده می‌شود، جایزه نوبل فیزیک را گرفتند. نکته جالب توجه این است که همانند اتفاقی که برای نانولله‌های کربنی اتفاچه بود، کارهای دو گروهی هم که در سال‌های ۱۹۴۸ و ۱۹۶۲ ساختارهای لایه‌ای حاصل از گرافیت را مشاهده کرده بودند، تا سال ۲۰۰۹ دور از دسترس پژوهشگران مانده بود؛ با وجود این، امروزه بوهم و همکارانش برای اولین کسانی به حساب می‌آیند که گرافن را مشاهده کرده‌اند.

آندره گایم و کنستانتن نووسلوف^۳ به کمک یک روش مکانیکی ساده و در عین حال بسیار ظریف، موفق شدند با استفاده از چسب نواری و یک قطعه گرافیت با خلوص بالا، به یک تکلایه گرافیتی یا گرافن برسند. در شکل ۷ گرافنی را که گایم و نووسلوف با لایه‌لایه کردن گرافیت به دست آورده‌اند، نشان داده شده است.



شکل ۷: (آ) تصویر میکروسکوب نوری از گرافن چندلایه بزرگ روی زیرلایه اکسید سیلیکون، (ب) تصویر میکروسکوب نیروی اتمی در ابعاد $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ از لبه ورقه گرافنی شکل (آ)، توضیح رنگ‌ها: قهوه‌ای، سطح اکسید سیلیکون و نارنجی، لایه گرافن به ضخامت ۳ nm؛ و (ب) تصویر میکروسکوب نیروی اتمی از تکلایه گرافن. توضیح رنگ‌ها: قهوه‌ای تیره، سطح اکسید سیلیکون، قرمز، تکلایه گرافن به ضخامت ۸ nm؛ دو تابعه با رنگ‌های متمایل به نارنجی، گرافن چندلایه هستند [۶۹]

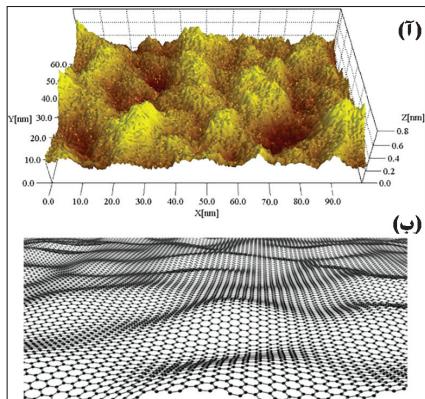
1-A. K. Geim

2-K. S. Novoselov

3-Andre Geim and Konstantin Novoselov

♦ ساختار گرافن

اگر بعضی از نظریه‌های فیزیکی و نیز برخی تلاش‌های پیش از معرفی گرافن را مورد توجه قرار دهیم، در می‌یابیم که ساختار تکلایه گرافیتی یا گرافن را باید با سایر نانوساختارهای کربنی پایدار مقایسه کرد. پس این سؤال مطرح می‌شود که چرا گرافن به جای اینکه به سایر ساختارهای دارای انحنای کربنی تبدیل شود، به صورت پایدار مشاهده می‌شود. دو پاسخ برای این سؤال وجود دارد: ساختارهای بلوری دو بعدی با داشتن اندازه و شرایط مشخص می‌توانند پایدار بمانند و به سایر ساختارهای سه بعدی تبدیل نشوند.

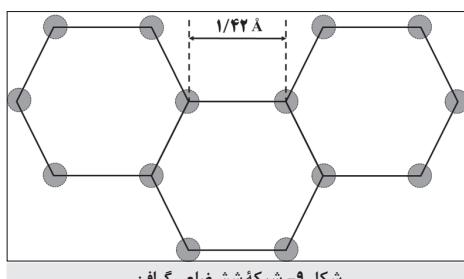


شکل ۸: (a) تصویر میکروسکوب تونلی روبشی در ابعاد $2 \times 62 \text{ nm}^2$ از چروکیده شدن تکلایه گرافن بر روی زیرلایه اکسید سیلیکون [۱۰] و (b) طرحی از نحوه چروکیده شدن گرافن [۷۱]

سطح گرافن کاملاً تخت نیست بلکه سطح گرافن به دلیل برهم‌کنش‌های موجود میان پیوندهای کربنی تا حدی حالت چروکیده به خود می‌گیرد که به صورت اختلاف سطحی در حدود 1 nm مشاهده می‌شود (شکل ۸).

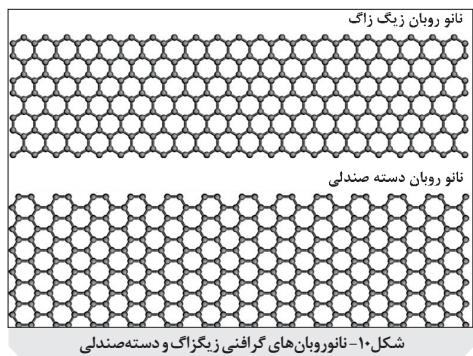
گرافن یک نانوساختار دو بعدی کربنی است و در حالت ایده‌آل ضخامتی برابر یک اتم کربن دارد اما این ضخامت به دلیل چروکیدگی ممکن است تا 1 nm افزایش یابد. ساختار شبکه گرافن از قرار گرفتن اتم‌های کربن در رأس شش ضلعی‌هایی شکل می‌گیرد که در آنها اتم‌های کربن با هیبریداسیون sp^2 با یکدیگر پیوند σ برقرار کرده‌اند. فاصله تعادلی میان اتم‌های کربن در شبکه

شش ضلعی گرافن برابر $1/42 \text{ \AA}$ است (شکل ۹). هر اتم کربن با سه پیوند σ به تشکیل این شش ضلعی که ساختار بسیار مستحکمی هم دارد، کمک می‌کند. با وجود این، اتم‌های کربن قابلیت برقراری چهار پیوند را دارند و در صورت داشتن هیبریداسیون sp^3 سه پیوند σ و یک π برقرار می‌کنند. در ساختار گرافن، پیوند چهارم که یک پیوند π است، به صورت عمود بر صفحه گرافی شکل می‌گیرد. پیوندهای π عامل بسیاری از خواص الکترونیکی گرافن از جمله رسانایی الکتریکی آن هستند. نوار انرژی نیمه‌پری که از پیوندهای π حاصل می‌شود، حرکت آزادانه الکترون‌ها را در ساختار گرافن ممکن می‌سازد.



شکل ۹: شبکه شش ضلعی گرافن

ضخامت تکلایه‌های گرافن 0.35 nm است و با در نظر گرفتن ساختار گرافن، آن را می‌توان پایه اصلی یا سلول واحد انواع ساختارهای کربنی مانند نانولوله‌های کربنی، فولرین‌ها، گرافیت و نیز بسیاری از مولکول‌های آروماتیک در نظر گرفت. ساختار گرافن بسیار پایدار است و پیوندهای میان اتم‌های کربنی آن قدر قوی هستند که بتوانند در برابر نیروهای پیچشی خارجی نیز مقاومت کنند و مانع تغییر ساختار آن شوند.



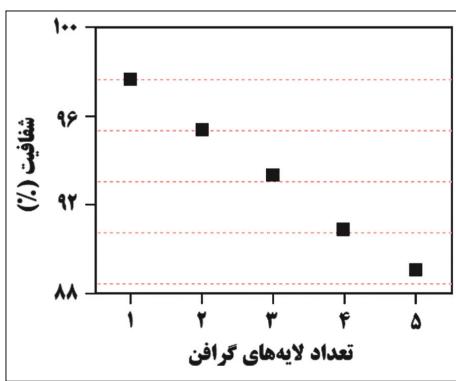
شکل ۱۰- نانوروبان های گرافنی زیگزاگ و دسته صندلی

در کنار ساختار دو بعدی و گستردۀ گرافن، ساختارهای محدود شده‌ای از گرافن نیز وجود دارد که در اصطلاح به آنها نانوروبان‌های گرافنی^۱ گفته می‌شود. طول این نانوروبان‌ها زیاد و عرضشان محدود به چند نانومتر است. مشابه آنچه در باره نانولوله‌های کربنی گفته شد، جهت برش صفحه گرافنی بر خواص نانوروبان‌های گرافنی تأثیرگذار است. بر این اساس، دو نوع نانوروبان گرافنی زیگزاگ و دسته‌صندلی وجود دارد که در آنها نوع

لبه در راستای طول رویان تعیین کننده خواص الکترونیکی است (شکل ۱۰). بر این اساس، نانوروبان گرافنی زیگزاگ رفتاری مشابه یک فلز دارد؛ در حالی که نانوروبان‌های دسته‌صندلی می‌توانند هر دو رفتار الکترونیکی فلزی یا نیمه‌رسانایی را از خود نشان دهند.

خواص گرافن

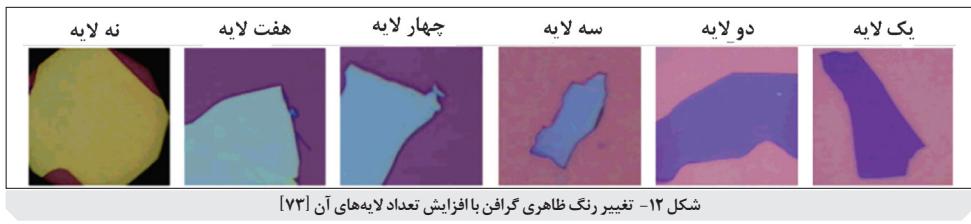
از گرافن به دلیل خواص مهم بسیاری که دارد، می‌توان به عنوان یک نانوساختار ویژه نام برد. این خواص شامل شفافیت نوری، رسانش الکتریکی، استحکام مکانیکی و رسانش حرارتی می‌شود. گرافن ماده‌ای بسیار سبک با چگالی صفحه‌ای 2.767 mg.m^{-2} است؛ چنین چگالی صفحه‌ای پایینی که از ضخامت کم گرافن ناشی می‌شود صرفاً برابر یک اتم کربن است و به همین سبب، این نانوماده، فوق نازک و بسیار سبک می‌باشد.



شکل ۱۱- شفافیت گرافن برای تابعی از تعداد لایه‌های گرافن [۷۲]

گرافن به دلیل ضخامت خیلی کمی که دارد، بسیار شفاف است؛ به طوری که شفافیت یک تکلایه ۹۷/۷ درصد است. همان‌طور که در شکل ۱۱ نشان داده شده تفاوت شفافیت میان یک زیرلایه شفاف و تکلایه‌های گرافن و به همین ترتیب تفاوت شفافیت میان گرافن تکلایه و دولایه $2/3$ درصد است. بر این اساس، با توجه به روند تقریباً خطی کاهش شفافیت گرافن با افزایش تعداد لایه‌های آن، می‌توان از شفافیت گرافن به عنوان شاخصی برای سنجش تعداد لایه‌های آن بهره گرفت.

دیگر خاصیت نوری گرافن، نحوه شکست نور و تداخل پرتوهای نور به هنگام عبور از میان لایه‌های گرافن است. این امر موجب آن می‌شود که با افزوده شدن هر لایه به گرافن، رنگ تغییر یابد (شکل ۱۲). این امر در کنار شفافیت گرافن موجب می‌شود که بتوان به راحتی و با تغییر تعداد لایه‌ها به خواص نوری دلخواهی از این نانوماده دست یافت.



شکل ۱۲- تغییر رنگ ظاهری گرافن با افزایش تعداد لایه‌های آن [۷۳]

تحرك الکترونی^۱ بسیار بالا، دیگر خاصیت جالب توجه گرافن است؛ گرافن با رسانش الکتریکی $10^{-1} \Omega \cdot \text{sq}$ ^{-۱} و مقاومت صفحه‌ای 31 S.m^{-1} بهترین ماده رسانا در دمای اتاق است. چنین رسانایی الکتریکی زیادی از تحرك بالای الکترون‌ها در ساختار گرافن نشست می‌گیرد مقدار گزارش شده برای تحرك الکترونی گرافن تک لایه برابر $2 \times 10^5 \text{ cm.s}^{-1}$ است. پیش‌تر گفته شد که اتمهای کربن در ساختار گرافن هیبریداسیون sp^2 دارند که با سه پیوند σ ، ساختار شش ضلعی صفحه‌ای ایجاد می‌کنند و یک پیوند π را نیز که عمود بر سطح است، تشکیل می‌دهند. در این شرایط، الکترون‌های به اشتراک گذاشته شده در پیوند π به طور کامل آزادند و همین امر موجب رسانایی الکتریکی بسیار زیاد گرافن می‌شود. در کنار این موضوع، گرافن یک شبکه‌فلز است که نوارهای ظرفیت و رسانش آن هم پوشانی جزئی دارند؛ به عبارت دیگر، بزرگی شکاف انرژی^۲ میان این دو نوار برابر صفر است؛^{*} از این‌رو، الکترون‌های مستقر در بالای نوار ظرفیت می‌توانند بدون تحريك حرارتی به پایین نوار رسانش جريان پیدا کنند. اين امر موجب آن می‌شود که در دماهای بسیار پایین (حتی صفر مطلق) همواره تعدادی الکترون در نوار رسانش و تعدادی حفره^{*} در نوار ظرفیت گرافن وجود داشته باشند و امكان رسانش الکتریسيته را فراهم کنند.

در کنار رسانش الکتریکی بالا، گرافن دارای رسانش حرارتی بسیار بالایی است؛ رسانش حرارتی گرافن در دمای اتاق برابر 10^{-1} W.m^{-1} ^{-۳} است که تقریباً 10×5 برابر رسانش حرارتی مس است (10^{-1} W.m^{-1}). چنین رسانش حرارتی بالایی از تحرك بالای الکترون‌های این ماده نانو ساختار ناشی می‌شود.

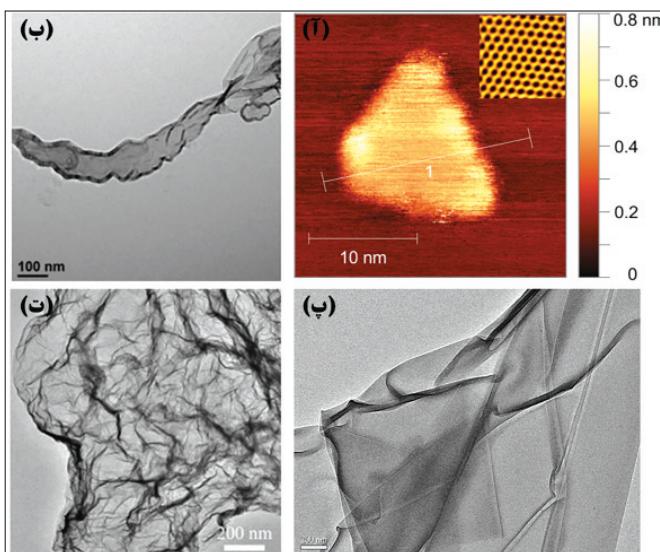
گرافن خواص مکانیکی بسیار مناسبی دارد؛ به طوری که به عنوان سفت‌ترین و سخت‌ترین ماده بلورین میان انواع مواد شناخته شده است. استحکام کششی و مدول الاستیک گرافن به ترتیب 125 GPa و $1/1 \text{ TPa}$ است؛ در حالی که حد استحکام آن به 42 N.m^{-1} محدود می‌شود. اگر گرافن را با یک ورقه فولادی با ضخامت برابر مقایسه کنیم، متوجه می‌شویم که استحکام آن تقریباً 100×100 برابر استحکام فولاد است. در کنار خواص نوری، الکترونیکی، حرارتی و مکانیکی گرافن، خواص شیمیایی آن نیز اهمیت بسیاری دارد. وجود پیوندهای π عمود بر صفحه گرافن این امکان را فراهم می‌کند که انواع مولکول‌ها و گروه‌های عاملی را به راحتی روی سطح گرافن با پیوند کووالانسی بنشانیم و خواص آن را به دلخواه تغییر دهیم. با وجود این، پیوندهای قوی^۵ که ساختار اصلی گرافن را شکل داده‌اند، از تغییر ساختار گرافن در اثر پیوند مولکول‌ها یا گروه‌های عاملی جلوگیری می‌کنند. سطح ویژه گرافن تا $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-2}$ می‌رسد؛ چنین سطح ویژه بالایی موجب آن می‌شود که بتوان انواع گروه‌های عاملی و مولکول‌ها را با چگالی سطحی زیاد روی گرافن نشاند.

1-Electron mobility

2-Band gap

♦ انواع نانومواد گرافنی

امروزه از مواد مختلف کربنی که ساختار لایه‌ای دارند، با عنوان گرافن باد می‌شود. با وجود این، گرافن واقعی همان چیزی است که تا اینجا در باره آن صحبت کرده‌ایم: ساختاری متتشکل از اتم‌های کربن در یک شبکهٔ شش‌ضلعی گستره‌ده با ضخامت یک اتم کربن. چنین نانوساختار دو بعدی و گستره‌ای معمولاً به صورت یک لایهٔ ثبیت شده روی زیرلایه وجود دارد؛ با این حال، جدا کردن آن از زیرلایه اولیه و انتقال آن به سایر سطوح نیز ممکن‌پذیر است. با این اوصاف، انواع نانومواد شامل پودرهای گرافن اکسید (GO)^۱، گرافن اکسید انبساط حرارتی (TEGO)^۲، گرافن اکسید احیا شده (RGO)^۳، نانوصفحه‌های گرافن، نانوروبان‌های گرافن و نقاط کوانتومی گرافن (GQD)^۴ در دستهٔ نانومواد گرافنی قرار می‌گیرند. این نانومواد ساختار لایه‌ای دارند. با وجود این، بسیاری از آنها از چندین لایه تشکیل شده‌اند. شکل ۱۳ تصویری از چند نمونه از این نانومواد گرافنی را نشان می‌دهد.



شکل ۱۳- تصویر میکروسکوپ تونلی روبیشی از نقطه کوانتومی گرافن [۷۴]، تصویر میکروسکوپ الکترونی عموری از (ب) نانوروبان گرافنی [۷۵]، (پ) لایه‌های گرافن اکسید [۷۶] و (ت) گرافن اکسید احیا شده [۷۷]

امروزه نانومواد گرافنی در زمینه‌های مختلفی از فناوری و علم کاربردهای فراوانی دارند؛ به طوری که می‌توان گفت کاربردهای آنها از خود گرافن وسیع‌تر است. چنین کاربردهایی نه تنها به دلیل خواصی است که این نانومواد از گرافن به ارت برده‌اند بلکه از مشخصه‌هایی ناشی می‌شود که آنها به دلیل ابعاد، تعداد لایه‌ها و ترکیب شیمیایی سطحی متفاوت و اصلاح شده در مقایسه با گرافن دارند.

♦ کاربردهای نانومواد گرافنی

از گرافن به عنوان نانومادهای نام برده می‌شود که موجب انقلابی در فناوری‌های مختلف شده است. این نانوماده دو بعدی کاربردهای بسیار متنوعی دارد که هر روز به آنها افزوده می‌شود و نانومواد گرافنی

1-Graphene oxide

2-Thermally expanded GO

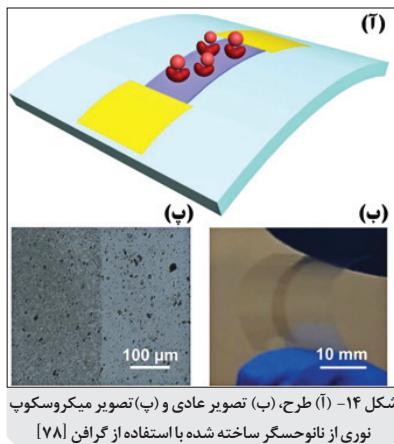
3-Reduced GO

4-Graphene quantum dot

به جای مواد متداول در کاربردهای فناورانه به کار گرفته می‌شوند.

در حال حاضر کاربردهای متتنوع گرافن را می‌توان در حوزه‌های مختلف فناوری به شش بخش اصلی تقسیم کرد: صنایع الکترونیک، نانوحسگرها، نور و اپتیک، پزشکی و داروسازی، محیط زیست و انرژی. با وجود این، همه روزه کاربردهای تازه گرافن یا نانومواد گرافنی در بخش‌های مختلف صنعت و فناوری معرفی می‌شود. در ادامه، چند مورد از کاربردهای گرافن از میان کاربردهای فراوان این نانوماده انقلابی را بیان می‌کنیم.

نانوحسگر: یکی از زمینه‌هایی که استفاده از گرافن در آن نتایج نویدبخشی داشته، ساخت انواع نانوحسگرها^۱ است. یک نانوحسگر ایده‌آل باید بتواند در زمانی بسیار کوتاه، رخدادهای محیط پیرامون



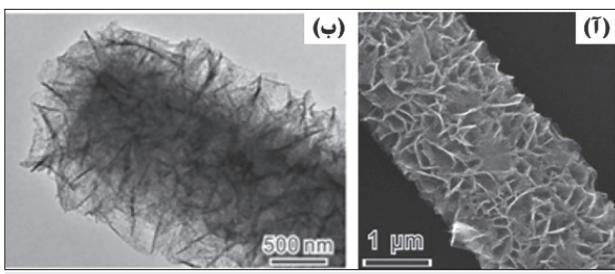
شکل ۱۴-۱- (آ) طرح، (ب) تصویر عادی و (ج) تصویر میکروسکوپ نوری از نانوحسگر ساخته شده با استفاده از گرافن [۷۸]

خود در مقیاس مولکولی را آشکار کند. به دلیل ساختار دو بعدی گرافن و جایگیری منظم اتم‌ها در آن، در عمل تک‌تک اتم‌های موجود در گرافن در معرض محیط پیرامون قرار دارند. چنین ساختاری این امکان را فراهم می‌آورد که هر اتمی بتواند با محیط اطراف خود برهمنکش داشته باشد و تحت تأثیر تغییرات محیط تغییر کند. این امر در کنار رسانایی الکتریکی گرافن و ارتباط مستقیم این رسانایی با پیوندهای شیمیایی اتم‌های سازنده گرافن، این امکان را فراهم می‌کند که هر تغییر جزئی در وضعیت این اتم‌ها آشکار شود. در شکل ۱۴ نانوحسگری را می‌بینید که با استفاده از یک لایه گرافنی ساخته شده است.

باتری‌های کارآمد: به سبب خواص منحصر به فرد گرافن مانند رسانایی الکتریکی عالی، سطح ویژه بالا و قابلیت پختن در محیط‌های الکترولیتی، که از نانومواد گرافنی برای بهبود کارایی باتری‌های متداول استفاده می‌شود. سطح ویژه بالا در کنار پایداری شیمیایی ساختار انواع نانومواد گرافنی، از دیگر خواص سیار کارآمد این نانومواد دو بعدی است که آنها را به یکی از بهترین مواد نوین برای ساخت انواع باتری‌ها تبدیل می‌کند. استفاده از نانومواد گرافنی در ساخت انواع باتری‌ها مزیت‌های بسیاری دارد.

کاربرد گرافن در الکترودهای باتری علاوه بر افزایش کارایی و چگالی انرژی ذخیره شده در باتری‌ها، موجب بهبود چرخه پر و خالی شدن باتری‌های قابل شارژ می‌شود. همچنین، گرافن از جنس کربن است و در قیاس با بسیاری از موادی که معمولاً در ساخت باتری از آنها استفاده می‌شود، ماده‌ای ارزان قیمت به حساب می‌آید؛ از این رو، استفاده از گرافن موجب کاهش هزینه تولید باتری‌های نوین می‌شود. از طرفی، گرافن ماده‌ای غیرسمی است و جایگزینی آن با مواد متداول موجب کاهش آلودگی محیط زیست و رفع بسیاری از مشکلات ناشی از دورریز باتری‌ها می‌شود. در شکل ۱۵ تصویر الکترود مخلخل پوشانده شده با نانوصفحه‌های گرافن برای باتری‌های لیتیم - گوگردی را مشاهده می‌کنید.

۱- نانوحسگرها در بخش نانوحسگر معرفی شده‌اند.



شکل ۱۵- (آ) تصویر میکروسکوب الکترونی رویشی و (ب) تصویر میکروسکوب الکترونی عبوری از الکترود مخلخل پوشانده شده با نانوصفحه‌های گرافن برای استفاده در باتری‌های لیتیم-گوگردی [۷۹]

انواع صفحه‌های نمایش و لمسی: ترکیب دو خاصیت رسانایی الکتریکی عالی و شفافیت بالا، گرافن را به ماده‌ای تبدیل می‌کند که می‌تواند جایگزین بسیاری از مواد متداول مورد استفاده برای ساخت انواع صفحه‌های نمایش و صفحه‌های لمسی شود. انعطاف‌پذیری گرافن مشکلاتی مانند شکنندگی این

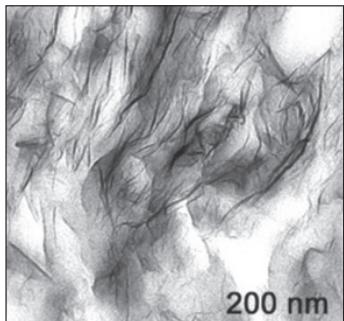
صفحه‌ها را نیز از بین می‌برد. خواص منحصر به فرد الکترونیکی، نوری، مکانیکی و شیمیایی گرافن آن را تبدیل به بهترین گزینه برای الکترودهای شفاف نسل آینده صفحه‌های نمایش، بهویژه صفحه‌های نمایش گسیل الکترون^۱ و صفحه‌های نمایش انعطاف‌پذیر می‌کند. شکل ۱۶ تصویری از اولین صفحه نمایش انعطاف‌پذیر ساخته شده با استفاده از گرافن در مرکز گرافن کمپریج



شکل ۱۶- تصویری از اولین صفحه نمایش انعطاف‌پذیر ساخته شده با استفاده از گرافن در مرکز گرافن کمپریج

نشان می‌دهد که با استفاده از گرافن ساخته شده است.

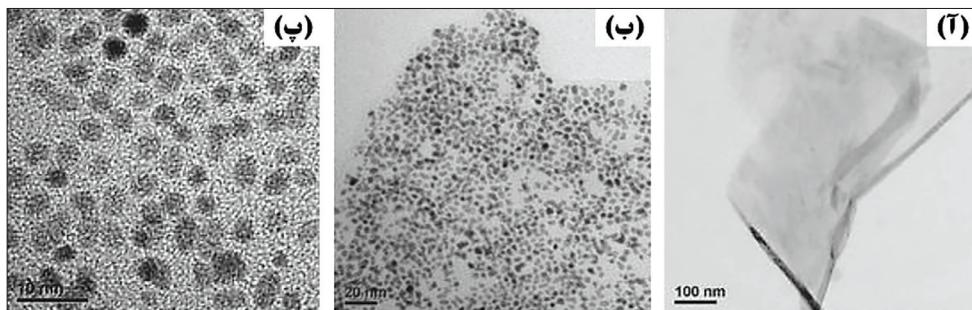
مواد نانوتراکیب: از گرافن برای ساخت انواع مواد تراکیبی که در آنها داشتن استحکام زیاد و وزن کم ضرورت دارد، استفاده می‌شود. مواد مرکب مورد استفاده در صنایع هوا و فضا مثالی از این مورد است. به سبب خواص مکانیکی عالی گرافن، این نانوماده را با بسیاری از مواد موجود تراکیب می‌کنند و مواد نانوتراکیبی با خواص بہبود یافته به وجود می‌آورند. مواد نانوتراکیبی که در ساختارشان از نانومواد گرافنی استفاده می‌شود، آینده‌ای روشن برای کاربرد گسترده در زمینه‌های مختلف پیش روی خود دارند. در شکل ۱۷ یک نانوتراکیب گرافن اکسید انساط حرارتی در زمینه پلی‌یوراتان نشان داده شده است.



شکل ۱۷- تصویر میکروسکوب الکترونی عبوری از نانوتراکیب گرافن اکسید انساط حرارتی در زمینه پلی‌یوراتان [۸۰]

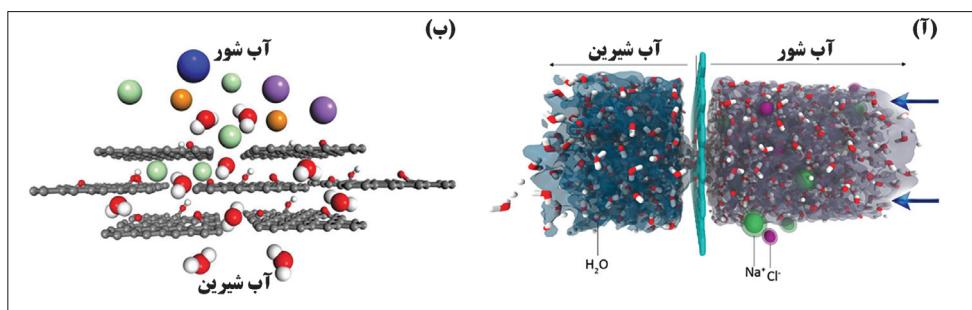
پایه کاتالیست: یکی از کاربردهای مهم نانومواد گرافنی، که می‌تواند صنایع شیمیایی را به شدت تحت تأثیر قرار دهد، استفاده از این نانومواد به عنوان پایه کاتالیست است.^۲ برای یک پایه کاتالیست مناسب، چند ویژگی ضروری است: سطح ویژه بالا، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، عدم تأثیر منفی بر

رونده واکنش کاتالیستی و برهم‌کنش مناسب با ذرات کاتالیست. نانومواد گرافنی تمامی این مشخصه‌ها را دارند و به عنوان پایه‌ای نویدبخش برای انواع کاتالیست‌ها قابل استفاده‌اند. نانومواد گرافنی از پایه‌های کاتالیستی متداول بسیار ارزان‌ترند و استفاده از آنها موجب کاهش هزینه انواع کاتالیست‌ها می‌شود. همچنین، از آنجا که این مواد را با سوزاندن در دمای بالا به راحتی می‌توان حذف کرد، امکان بازیابی فلزات گران‌بهایی مانند پلاتین و پالادیم که به عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند، وجود دارد. رسانایی حرارتی گرافن موجب آن می‌شود که بستر واکنش، دمای یکنواختی داشته باشد. این امر از واکنش‌های کاتالیستی متداول معمولاً هدایت حرارتی پایینی دارند و موجب می‌شوند تا بستر واکنشی دمای غیریکنواخت داشته باشد. در شکل ۱۷ یک ورقه گرافن را مشاهده می‌کنید که نانوذرات کاتالیستی پلاتین روی آن تثبیت شده‌اند.



شکل ۱۸- تصویر میکروسکوپ الکترونی عموری از (آ) صفحه گرافن و (ب و ب) نانوکاتالیست پلاتین روی گرافن در بزرگنمایی‌های مختلف [۷۱]

تصفیه شیرین‌سازی آب: یکی از مشکلات مهمی که امنیت جوامع بشری را تهدید می‌کند، مشکل تأمین آب شرب است. در میان انواع راهکارهای پیشنهاد شده برای رفع مشکل آب مانند اصلاح الگوی مصرف، توسعه روش‌های جدید برای تصفیه آب و بازگرداندن آب آلوده به چرخه مصرف و نیز شیرین‌سازی آب یکی از راهکارهایی است که می‌تواند بخش بزرگی از مشکلات پیش روی جوامع بشری برای تأمین آب شرب، آب صنعتی و آب کشاورزی را برطرف کند. دارا بودن ساختار لایه‌ای و امکان ایجاد حفره‌های نانومتری، گرافن را به ماده‌آل برای ساخت انواع غشاها و نانوفیلترهای تصفیه آب تبدیل کرده است. در شکل ۱۹ نحوه عملکرد دو نوع غشای گرافنی شیرین‌سازی آب نشان داده شده است.

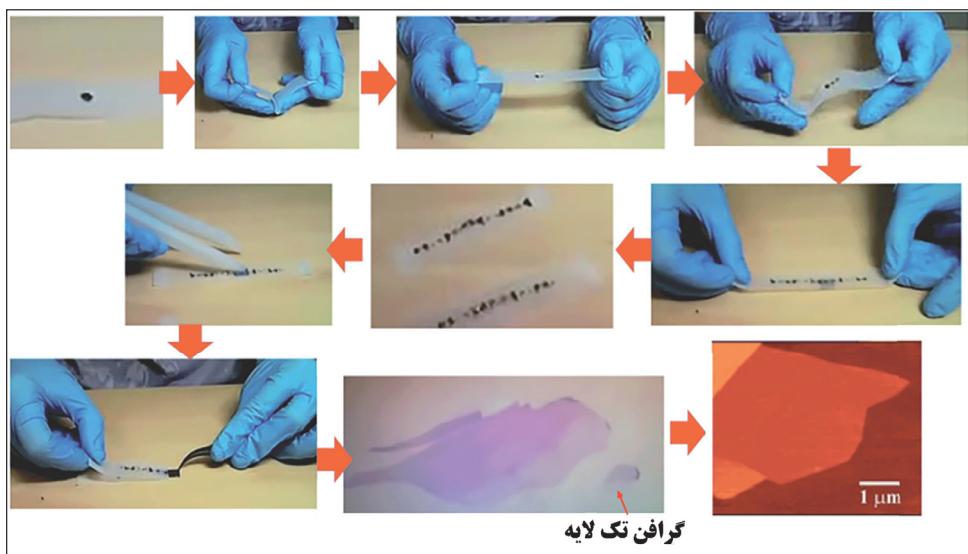


شکل ۱۹- طرحی از غشای گرافنی برای شیرین‌سازی آب با استفاده از (آ) نانوحفره‌های نانومتری [۸۱] و (ب) ساختار لایه‌ای از نانوصفحه‌های اکسید گرافن [۸۲]

♦ روش‌های سنتز نانومواد گرافنی

برای سنتز نانومواد گرافنی که شامل انواع تک‌لایه‌های گرافنی با ابعاد مختلف و سایر مواد گرافنی است، سه روش کلی وجود دارد: لایه‌لایه کردن مکانیکی^۱ گرافیت، لایه‌لایه کردن شیمیایی^۲ گرافیت و رسوب بخار شیمیایی (CVD). هر یک از این روش‌ها مزیت خاص خود را دارد و برای دستیابی به نوع خاصی از گرافن یا نانومواد گرافنی به کارمی رود.

لایه‌لایه کردن مکانیکی گرافیت: اولین نمونه از تک‌لایه گرافن که با نگاهی متفاوت به خواص گرافن تهیه شده و به شناخت امروزی ما از گرافن منجر گردیده است، به روش لایه‌لایه کردن مکانیکی گرافیت خالص با ساختار منظم (HOPG) ^۳ با استفاده از نوار چسب تولید شد. در این روش ابتکاری و خلاقانه، که امروزه با عنوان «تکنیک نوار چسب»^۴ شناخته می‌شود، پس از تمیز کردن سطح گرافن از طریق چند بار لایه برداری با نوار چسب، لایه‌ای از سطح تمیز گرافیت توسط نوار چسب جدا می‌شود. سپس، با نوار چسب از این لایه به دفعات لایه برداری می‌شود؛ این فرایند تا رسیدن به ضخامت و تعداد لایه‌های گرافن دلخواه ادامه می‌یابد. در شکل ۲۰ این فرایند نشان داده شده است.



شکل ۲۰- مراحل تهیه گرافن تک‌لایه با استفاده از فرایند لایه‌لایه کردن مکانیکی با استفاده از نوار چسب [۸۳]

روش لایه‌لایه کردن مکانیکی با استفاده از نوار چسب شاید در نگاه اول بسیار ساده به نظر برسد اما کاری بسیار ظریف و زمان‌بر و نیازمند صبر و حوصله بسیار است. این روش بسیار کم‌هزینه است و به حداقل امکانات برای دستیابی به تک‌لایه‌های گرافن نیاز دارد. با وجود این، نبود کنترل بر ابعاد ورقه‌های گرافن و نیز نامعلوم بودن تعداد مراحل تا دستیابی به محصول مورد نظر، از محدودیت‌های جدی این روش به شمار می‌آید؛ از این‌رو، امروزه از روش لایه‌لایه کردن مکانیکی با استفاده از نوار چسب فقط در موارد محدودی استفاده می‌شود.

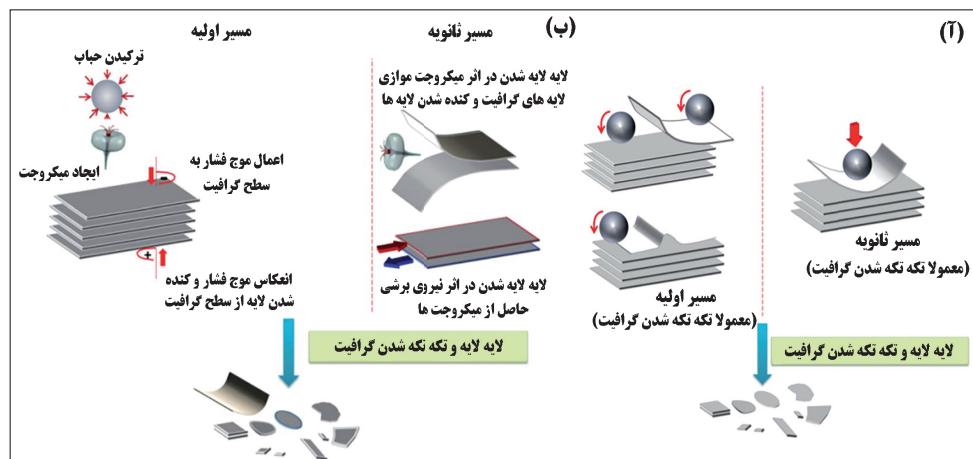
1-Mechanical exfoliation

2-Chemical exfoliation

3-Highly oriented pyrolytic graphite

4-Scotch tape technique

روش‌های لایه‌لایه کردن مکانیکی گرافن به استفاده از نوار چسب محدود نیست. امروزه هر روشی که در آن گرافیت با تکیه بر نیروها یا عوامل مکانیکی جداسازی و لایه‌لایه شود، در گروه روش‌های مکانیکی سنتز گرافن قرار می‌گیرد. استفاده از امواج پر انرژی فراصوت در محیط مایع و نیز گلوله‌های پر انرژی آسیاب از جمله این روش‌ها هستند. در شکل ۲۱ پدیده‌هایی که حین لایه‌لایه کردن گرافیت با استفاده از این دو روش رخ‌می‌دهند، نشان داده شده است. استفاده از آسیاب برای دستیابی به گرافن همراه با تولید حجم قابل توجهی از تکه‌های ریز گرافیتی است که به دلیل برخورد گلوله‌ها در راستای عمود بر لایه‌های گرافیت ایجاد می‌شود؛ در حالی که در صورت حرکت گلوله‌ها در راستای موازی این لایه‌ها، گرافیت به ترتیج لایه‌لایه شده و تبدیل به گرافن می‌شود. در صورت تابش امواج فراصوت در محیط مایع و ترکیدن حباب‌های ناشی از این امواج، جریان‌های میکروجوت به وجود می‌آیند؛ در نتیجه، ورقه‌های گرافیت از هم جدا می‌شوند و گرافن حاصل می‌آید.



شکل ۲۱- تصویری از مراحل تهیه گرافن تک‌لایه در فرایند لایه‌لایه کردن مکانیکی با استفاده از (آ) گلوله‌های پر انرژی آسیاب و (ب) امواج پرانرژی فراصوت در محیط مایع [۸۲]

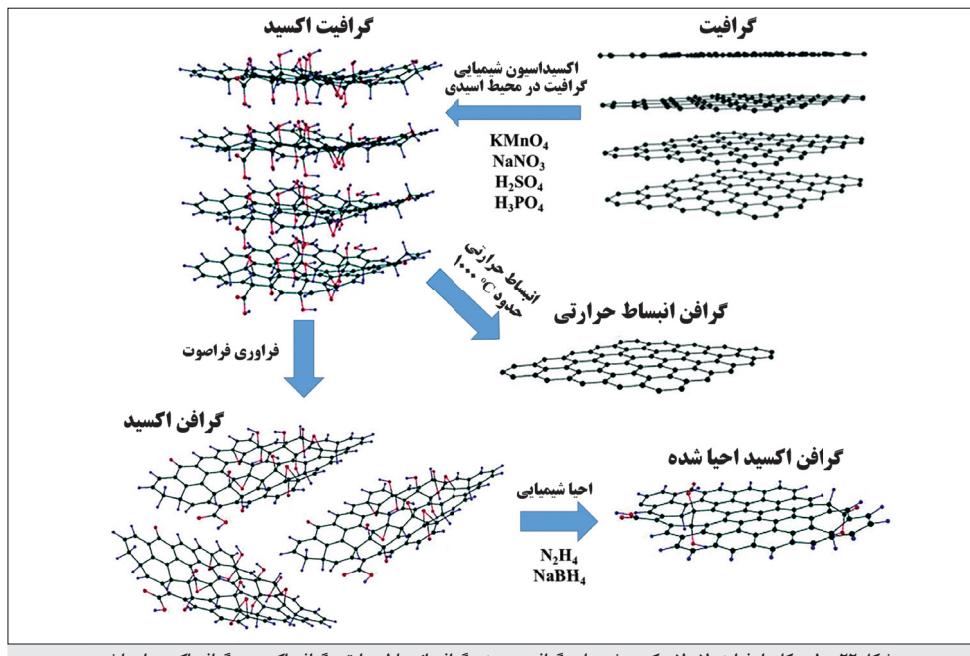
لایه‌لایه کردن شیمیایی گرافیت: لایه‌لایه کردن شیمیایی گرافیت مرسوم‌ترین روشی است که برای سنتز طیف وسیعی از نانومواد گرافنی مانند گرافن اکسید، گرافن احیای حرارتی و گرافن اکسید احیا شده کاربرد دارد. فرایند کلی این روش که به سنتز این سه نانوماده گرافنی منجر می‌شود، به صورت خلاصه در شکل ۲۲ نشان داده شده است. اولین گام در این فرایند، اکسیداسیون گرافیت و تبدیل آن به گرافیت اکسید است. روشی که از آن برای اکسید کردن گرافیت استفاده می‌شود، روشی قدیمی است که هومرزا^۱ و همکارانش در سال ۱۹۵۸ آن را معرفی کردند و امروزه به روش هومرزا معروف است. در این روش، پودر گرافیت در محلولی اسیدی و در حضور مواد اکسنده قوی، اکسید می‌شود. محلول معمول برای اکسید کردن پودر گرافیت در روش هومرزا مخلوطی از پتاسیم پرمگنات (KMnO₄)^۲ و سدیم نیترات (NaNO₃)^۳ در سولفوریک اسید غلیظ (H₂SO₄) است. این روش هومرزا دو مشکل اساسی برای سنتز گرافیت اکسید داشته‌است: تولید گازهای سمی، مانند NO₂ و N₂O₄ در حین فرایند و تخریب نسبی ساختار شش‌ضلعی لایه‌های گرافیت. در سال ۲۰۱۰ روش جدیدی موسوم به «وش هومرزا اصلاح شده»

1-W. S. Hummers

2-Potassium permanganate

3-Sodium nitrate

ارائه شد که در آن صرفاً از $KMnO_4$ به عنوان عامل اکسیدنده در مخلوطی از سولفوریک اسید و فسفریک اسید (H_3PO_4) استفاده می‌شود. روش جدید نه تنها هیچ گونه گاز سمی تولید نمی‌کند و آسیب بسیار کمتری به ساختار لایه‌های گرافیت می‌زند بلکه در اکسید کردن گرافیت نیز بازدهی بیشتری دارد.



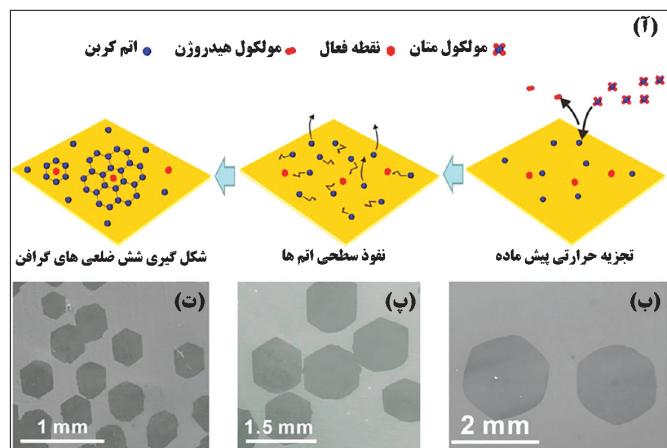
شکل ۲۲- طرح کلی از فرایند لایه‌لایه کردن شیمیایی گرافیت و سنتز گرافن انبساط حرارتی، گرافن اکسید، و گرافن اکسید احیا شده

که پس از اتمام فرایند اکسید کردن گرافیت و جداسازی گرافیت اکسید اکسیدن شده محلولی قهقهه‌ای رنگ حاصل می‌شود که به دلیل وجود انواع گروه‌های عاملی آبدوست بر سطح گرافیت اکسید (مانند هیدروکسیل-OH، کربوکسیل-COOH، و اپوسکی-C=O) پایدار است و تهنشین نمی‌شود. با استفاده از محلول گرافیت اکسید می‌توان به انواع نانوماد گرافنی دست یافت. گروه‌های عاملی ایجاد شده روی لایه‌های گرافیت باعث افزایش فاصله میان تک لایه‌های گرافنی تشکیل دهنده گرافیت می‌شوند که این امر جداسازی و لایه‌لایه کردن این ساختار را راحت‌تر می‌کند. عموماً اتصال انواع گروه‌های عاملی روی لایه‌های گرافیت از طریق پیوند π صورت می‌گیرد؛ از این‌رو، جدا کردن این گروه‌های عاملی بدون تخریب ساختار اصلی لایه‌های گرافیتی امکان‌پذیر است. یکی از ساده‌ترین روش‌ها برای دفع این گروه‌های عاملی حرارت دادن است. دفع این گروه‌ها از سطح با افزایش دما به بالاتر از $300^\circ C$ به تدریج آغاز می‌شود و سرعت آن با افزایش دما افزایش می‌یابد. با توجه به این امر، یکی از نانوماد گرافنی که از گرافیت اکسید به دست می‌آید، گرافن انبساط حرارتی است. برای سنتز گرافن انبساط حرارتی، محلول گرافیت اکسید را خشک و پودر حاصل را فشرده می‌کنند. در ادامه، دمای این گرافیت اکسید جامد را در اتمسفر کنترل شده (نیتروژن یا آرگون) و به دور از اکسیژن، به صورت ناگهانی تا حدود $1000^\circ C$ افزایش می‌دهند. در اثر چنین افزایش دمایی گروه‌های عاملی که در میان لایه‌های گرافیت اکسید قرار دارند، به سرعت دفع شوند. این فرایند با تولید حجم زیادی گاز در میان این لایه‌ها همراه است که موجب انبساط و از هم جدا شدن لایه‌های گرافیت می‌شود؛ از این‌رو، به این محصول گرافن انبساط حرارتی می‌گویند.

اکسید کردن ذرات گرافیت با استفاده از روش هومرز یا هومرز اصلاح شده موجب افزایش فاصله میان تکلایه‌های گرافنی تشکیل دهنده گرافیت می‌شود؛ از این‌رو، این لایه‌ها را با اعمال نیروهای مکانیکی به راحتی می‌توان از هم جدا کرد. به این منظور، محلول گرافیت اکسید را برای مدت قابل توجهی در معرض تابش امواج پرانرژی فراصوت قرار می‌دهند؛ این امواج بر اساس سازوکاری که در شکل ۲۱-ب نشان داده شده است، موجب لایه‌لایه شدن گرافیت اکسید می‌شوند. محلول حاصل از لایه‌لایه کردن گرافیت اکسید را گرافن اکسید می‌نامند. در ادامه، می‌توان گرافن اکسید حاصل را با استفاده از مواد شیمیایی کاهنده قوی مانند هیدرازین (N_2H_4) و سدیم بوروهیدرید ($NaBH_4$) احیا کرد و با از میان بردن گروه‌های عاملی که بر سطح آن قرار دارند، به گرافن اکسید احیا شده دست یافت.

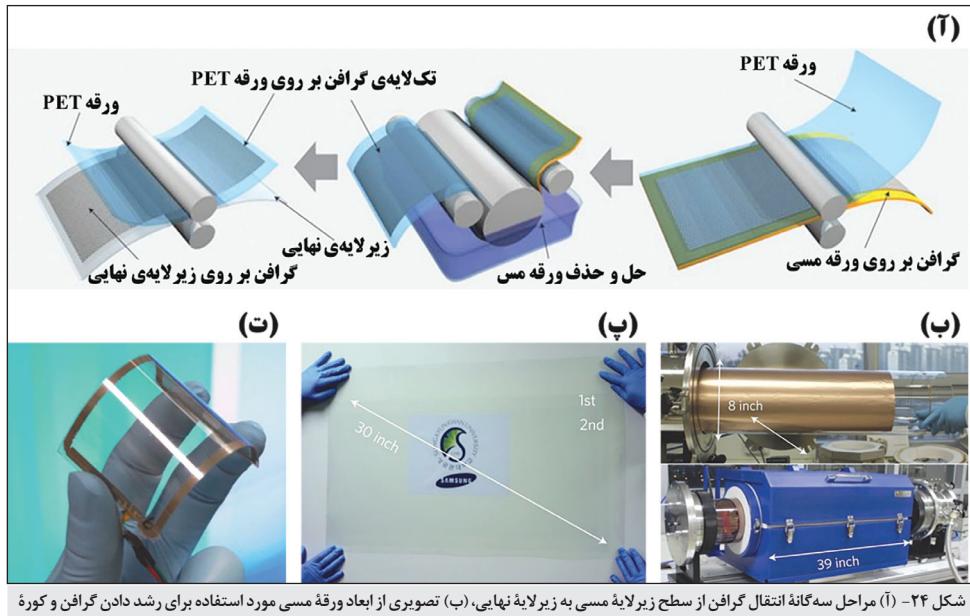
رسوب بخار شیمیایی: فرایند رسوب بخار شیمیایی برای سنتز گرافن برخلاف دو روش لایه‌لایه کردن فیزیکی و شیمیایی گرافیت، که رویکردی بالا به پایین دارد، با رویکرد پایین به بالا سعی در سنتز تکلایه‌های گرافن دارد. در این روش، از یک گاز هیدروکربنی (معمولًاً متان) به عنوان پیش‌ماده کربن استفاده می‌شود. فرایند سنتز گرافن با روش CVD شامل دو مرحله است: تجزیه حرارتی پیش‌ماده و بازترکیب اتم‌های کربن برای ایجاد ساختار شش‌ضلعی گرافن.

از آنجا که انواع پیوندهای میان اتم‌های کربن و اتم کربن با هیدروژن، بسیار قوی هستند، شکستن آنها و تجزیه حرارتی پیش‌ماده هیدروکربنی نیازمند دمای بالا وجود کاتالیست است. با این حال، امروزه از زیرلایه‌ای از جنس مس برای سنتز گرافن با روش CVD استفاده می‌شود و چون فلز مس خود خاصیت کاتالیستی برای شکستن پیوندهای ذکر شده دارد، به کاتالیست دیگری نیاز نیست. مرحله اول فرایند که شامل تجزیه حرارتی پیش‌ماده و حل شدن اتم‌های کربن در زیرلایه مس است، معمولًاً در دمای حدود $950^{\circ}C$ صورت می‌گیرد. پس از این مرحله، مرحله دوم که رشد تکلایه گرافنی است، با کاهش دما و در نقاط خاصی از سطح، که به آن نقطه فعال می‌گویند، با نفوذ اتم‌های کربن آغاز می‌شود. در شکل ۲۳ سازوکار کلی فرایند شکل‌گیری تکلایه گرافن روی زیرلایه مس و نمونه‌هایی از گرافن رشد داده شده را می‌بینید. متغیرهای فرایند از جمله دما، زمان، فشار و غلظت پیش‌ماده تأثیر مستقیم بر محصول نهایی دارد؛ به گونه‌ای که اگر به طور صحیح کنترل نشوند، ممکن است ساختارهای چندلایه گرافنی به جای گرافن تکلایه شکل بگیرند.



شکل ۲۳- (آ) ساز و کار کلی شکل‌گیری تکلایه گرافنی با فرایند CVD و (ب-ت) تصویر میکروسکوپ نوری از تکلایه‌های گرافنی رشد کرده بر روی سطح زیرلایه مسی [۸۴]

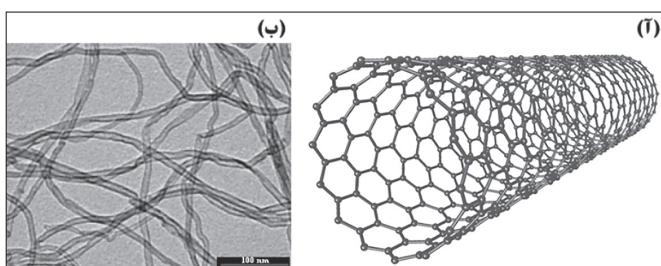
فناوری سنتر تکلایه‌های گرافن با روش CVD به خوبی توسعه یافته و تجاری شده است؛ به طوری که با استفاده از آن، تکلایه گرافن با ابعاد $75 \times 85 \text{ cm}^2$ در آزمایشگاه نمایشگر شرکت سامسونگ تولید شده است. در شکل ۲۴ تصویری از فرایند سه مرحله‌ای انتقال گرافن تکلایه از ورقه مسی به روی زیرلایه نهایی مشاهده می‌کنید. در این فرایند، از ورقه پلی‌اتیلن ترفتالات (PET)^۱ برای انتقال گرافن از ورقه مس به زیرلایه نهایی استفاده شده است.



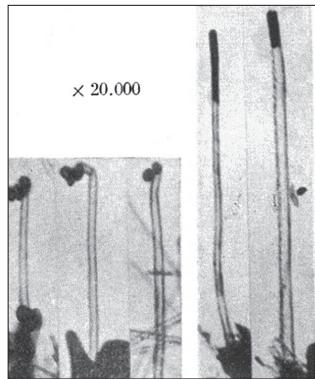
شکل ۲۴ - (آ) مراحل سه‌گانه انتقال گرافن از سطح زیرلایه مسی به زیرلایه نهایی، (ب) تصویری از ابعاد ورقه مسی مورد استفاده برای رشد دادن گرافن و کوفه مورد استفاده و (پ) گرافن انتقال داده روی ورقه PET و صفحه لمسی ساخته شده با استفاده از گرافن برای الکتروند شفاف [۸۵]

◎ نانولوله‌های کربنی

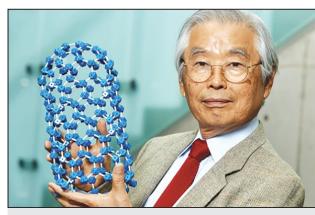
نانولوله‌ها یکی از انواع نانومواد یکبعدی با ساختار توخالی هستند که قطرشان در بازه $0.4\text{--}40$ نانومتر است و نسبت طول به قطر آنها می‌تواند تا چندین میلیون برسد. برای مثال، گزارش‌های مبنی بر سنتر نانولوله‌های کربنی با طول بیش از 10 cm نیز وجود دارد. با این تعریف، نانولوله‌های کربنی که یکی از مهم‌ترین دگرشکل‌های نانوساختار کربنی هستند، به شکل استوانه‌ای توخالی و کشیده‌اند (شکل ۲۵).



شکل ۲۵ - (آ) طرح سه بعدی از یک نانولوله کربنی تک دیواره و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانولوله‌های کربنی چند دیواره [۸۸]

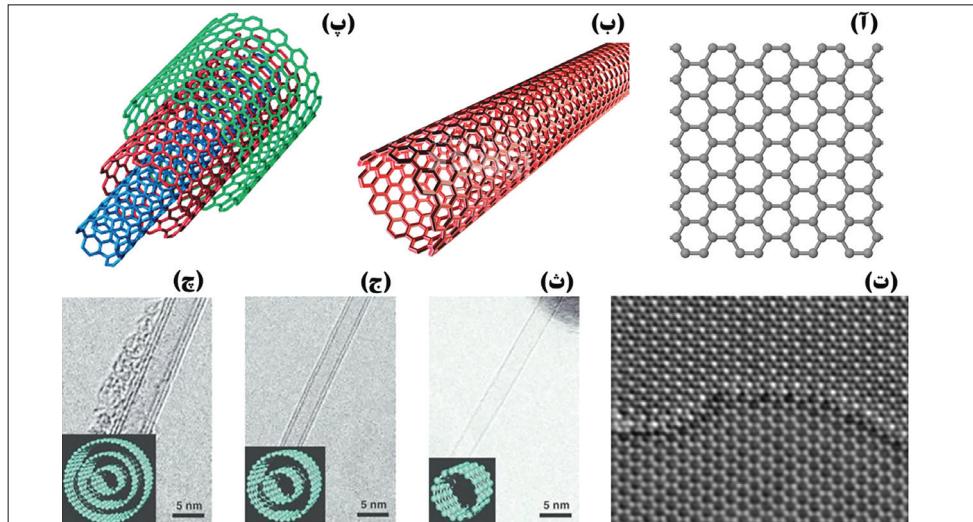


شکل ۲۶- اولین تصویرهای ثبت شده از نانولوله‌های کربنی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری در سال ۱۹۵۲ [۸۹]



شکل ۲۷- سامیو ایجیما، معرف نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی را اولین بار در سال ۱۹۵۲ دو دانشمند روس به نام‌های رادوشکویچ^۱ و لوکیانوویچ^۲ مشاهده شدند؛ با وجود این، به دلیل نبود امکان اطلاع رسانی در سطح جهانی، این یافته چندان مورد توجه قرار نگرفت. شکل ۲۶ نشان دهنده اولین تصویر ثبت شده از نانولوله‌های کربنی است. نانولوله‌های کربنی را سامیو ایجیما^۴ (شکل ۲۷) در سال ۱۹۹۱ میلادی معرفی کرد. ایجیما که در آن هنگام در شرکت NEC^۵ ژاپن در باره فولرین‌ها تحقیق می‌کرد، بهطور اتفاقی در تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، ساختارهای استوانه‌ای از کربن را مشاهده کرد. او ابتدا گمان کرد که این ساختارها فولرین‌هایی کشیده شده هستند اما با بررسی خواص آنها و مشخص شدن تفاوت بارزشان با فولرین‌ها دریافت که ماده جدیدی را مشاهده کرده است. نانولوله‌ها از نظر تعداد لایه‌های تشکیل دهنده دیواره‌شان به طور کلی به دو دسته تقسیم می‌شوند: تک‌دیواره و چند‌دیواره. نانولوله‌های تک‌دیواره (شکل ۲۸-ب) را می‌توان همچون ورقه‌ای لوله شده از یک صفحه متسلسل از شبکه‌های شش‌ضلعی از اتم‌های کربن (مشابه ساختار لانه زنبور (شکل ۲۸-آ) تصور کرد. امروزه چنین ساختاری گرافن نامیده می‌شود. نانولوله‌های چند‌دیواره (شکل ۲۸-پ) نیز از درون هم گرftن چند نانولوله تک‌دیواره هم مرکز به وجود می‌آیند.



شکل ۲۸- طرح‌واره‌ای از (آ) گرافن، (ب) نانولوله تک‌دیواره و (ب) نانولوله کربنی چند‌دیواره و تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از (ت) گرافن [۸۵]، نانولوله‌های کربنی (ث) تک‌دیواره، (ج) دودیواره و (ج) سه‌دیواره [۹۱]

1-L. V. Radushkevich

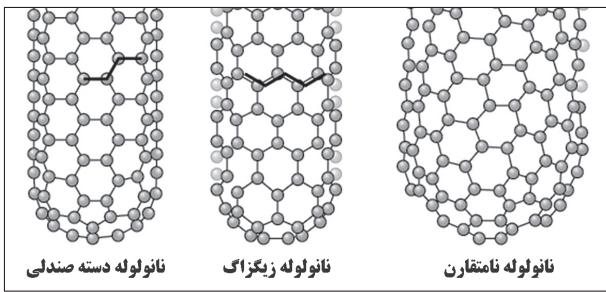
2-V. M. Lukyanovich

۳- مقاله «در مورد ساختار کربن شکل گرفته از تخریب حرارتی کربن منوکسید بر روی زیرلایه آهن» که با عنوان اصلی «O strukture ugleroda, obrazujucegosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontaktke»

4-Sumio Iijima

5-Nippon Electric Company

نانولوکساترا کربنی از نظر شکل ظاهری، انواع مختلفی دارند. آنها می‌توانند شکل ۲۸-ب، دارای انتهای باز یا مانند آنچه در شکل ۲۹ نشان داده شده است، دارای انتهای بسته باشند. این گونه تفاوت‌های ظاهری به تفاوت‌های چشمگیری در خواص نانولوکساترا منجر می‌شود. اگر فرض کنیم که یک نانولوکس کربنی تکدیواره حاصل پیچش و لوله‌ای شدن یک صفحهٔ متسلسل از اتم‌های کربن یا همان گرافن (شکل ۲۸-آ) است، زاویه‌ای که این صفحهٔ پیچیده شده و قطر نانولوکس حاصل، از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر ظاهر نهایی و خواص فیزیکی نانولوکس به حساب می‌آید. این تأثیر به حدی است که دانشمندان نانولوکساترا کربنی تک دیواره را بر اساس شکل لبه آنها که نشان‌دهندهٔ نحوهٔ پیچ‌خوردن صفحهٔ گرافن است، به سه دستهٔ کلی تقسیم کرده‌اند: زیگزاگ^۱، دستهٔ صندلی و نامتقارن^۲ (شکل ۲۹).



شکل ۲۹- انواع نانولوکساترا کربنی از نظر نوع زاویهٔ پیچش

♦ بررسی ساختار انواع نانولوکساترا کربنی

همان‌طور که گفته شد، زاویهٔ پیچش صفحهٔ کربنی تعیین کنندهٔ نوع نانولوکس کربنی تکدیواره‌ای است که شکل می‌گیرد. شکل ظاهری این نانولوکساترا و جهت‌گیری پیوندهای اتم‌های کربن با تغییر این زاویه، تغییر می‌کند. در شکل ۳۰ سه حالت ممکن برای پیچش این صفحه در جهت‌های مختلف و شکل‌گیری سه نوع نانولوکس نشان داده شده است. یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای تعیین نوع نانولوکس تکدیواره، بررسی ساختار آنها بر اساس دستگاه مختصاتی است که در صفحهٔ فرضی با ساختار لانه‌زنیبوری، که نانولوکس از پیچش آن شکل گرفته است، تعریف می‌شود. برای اینکه در ک بهتری از مفهوم زاویهٔ پیچش و تقارن نانولوکساترا داشته باشید، مسیر پیچش پیوندهای کربن در سه نوع نانولوکس نشان داده شده در شکل ۳۰ با رنگ‌های متفاوت نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل قابل مشاهده است، در دو نوع دستهٔ صندلی و زیگزاگ نوعی تقارن ساختاری وجود دارد (در امتداد پیوندهای مشخص شده؛ در حالی که در نانولوکساترا نامتقارن چنین محور تقارنی قابل تعریف نیست. به بیان ساده‌تر، تصویر آینه‌ای نانولوکساترا دستهٔ صندلی و زیگزاگ بر هم منطبق می‌شود؛ در حالی که چنین امکانی برای نانولوکساترا نامتقارن وجود ندارد).

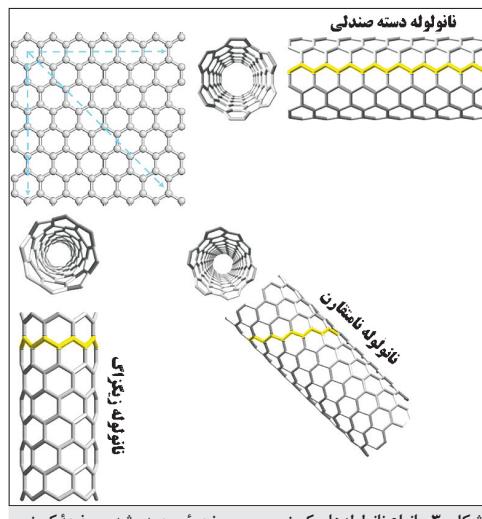
بررسی دقیق ساختار نانولوکساترا کربنی که بتواند خواص آنها را به طور دقیق پیش‌بینی کند، نیازمند محاسبات پیچیده‌ای است. با وجود روش ساده‌ای که از این محاسبات حاصل آمده است، امکان بررسی ساختار نانولوکساترا را فراهم می‌کند. این محاسبات بر مبنای روابط هندسی و برخی مشخصه‌های ظاهری بنا شده است که در نهایت به تقریب به نسبت دقیقی از خواص الکترونیکی نانولوکساترا کربنی

1-Zigzag

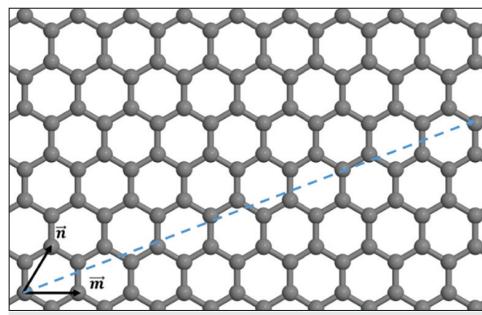
2-Armchair

3-Chiral

منجر می‌شود. برای بررسی هندسی نانولوله‌های کربنی، دستگاه مختصاتی مبتنی بر صفحه‌ای متشکل از اتمهای کربنی که با ساختار لانه‌زنیبوری کار هم قرار گرفته‌اند (شکل ۲۸-آ)، تعریف شده است. چنین صفحه‌ای متشکل از واحدهای شش‌ضلعی است. بردارهای و که با یکدیگر زاویه 60° درجه می‌سازند (شکل ۳۱)، بردارهای یکه تعریف شده در این دستگاه مختصات هستند. در محاسبات هندسی نانولوله‌های کربنی، نکته ضروری برای جلوگیری از بروز اشتیاه، توجه به راستای صحیح دستگاه مختصات است.



شکل ۳۰- انواع نانولوله‌های کربنی بر حسب نحوه پیچیده شدن صفحه کربنی

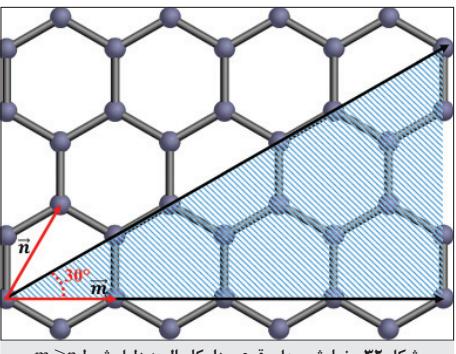


شکل ۳۱- صفحه مختصات لانه‌زنیبوری متشکل از اتمهای کربن و بردار یکه مربوط به آن

با در نظر گرفتن دو نقطه در این صفحه می‌توان یک بردار بین آن دو رسم کرد. با پیچش صفحه کربنی، به طوری که در پایان این دو نقطه بر هم منطبق گردد، یک نانولوله کربنی شکل خواهد گرفت. چنین برداری که نشان‌دهنده نحوه پیچش صفحه کربنی است، بردار کایرال^۱ (بردار رسم شده با خط‌چین در شکل ۳۱) نام دارد و به زاویه آن با محور افقی (راستای بردار یکه m)، زاویه کایرال^۲ گفته می‌شود. برای استفاده از چنین مختصاتی در محاسبات نانولوله‌های کربنی شرط $m \geq n \geq 0$ را در نظر می‌گیریم که باعث می‌شود بردارهای کایرال انتخاب شده با مختصات (m, n) ، همواره در نیمه پایینی صفحه مختصات

1-Chiral vector

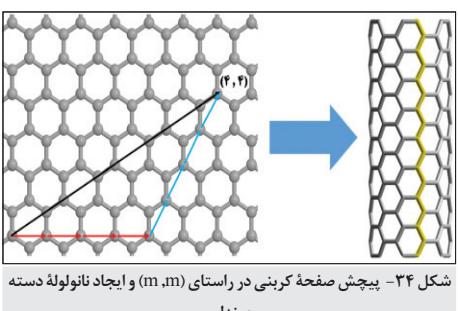
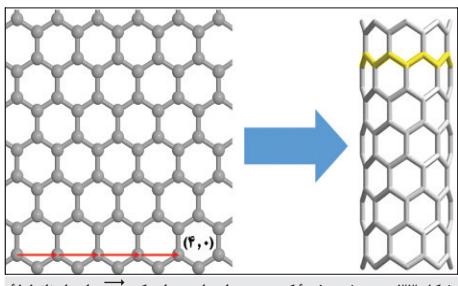
2-Chiral angle



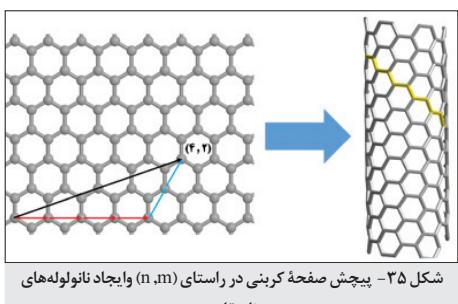
قرار داشته باشند و بردارهای تکراری نیمه بالایی حذف شوند. بنابراین، بردار کایرال هر نوع نانولوله تکجدارهای قطعاً در قسمت هاشورخورده در شکل ۳۲ قرار خواهد گرفت و زاویه کایرال آن نیز همواره کمتر از 30° خواهد بود.

با توجه به پیشفرضهای مطرح شده، مختصات هر یک از سه نوع نانولوله کربنی تک جداره به صورت زیر در این دستگاه مختصات کربنی قابل تعریف است:

نانولوله زیگزاگ: در صورتی که مؤلفه n بردار کایرال برابر صفر باشد، نانولوله زیگزاگ شکل می‌گیرد. در این صورت، زاویه کایرال برابر صفر درجه و بردار کایرال به شکل کلی $(m, 0)$ خواهد بود (شکل ۳۳).



نانولوله دسته صندلی: در صورتی که دو مؤلفه بردار کایرال با یکدیگر برابر باشند ($n = m$)، نانولوله دسته صندلی شکل می‌گیرد. در این صورت، زاویه کایرال برای نانولوله‌های دسته صندلی برابر 30° درجه خواهد بود (شکل ۳۴).

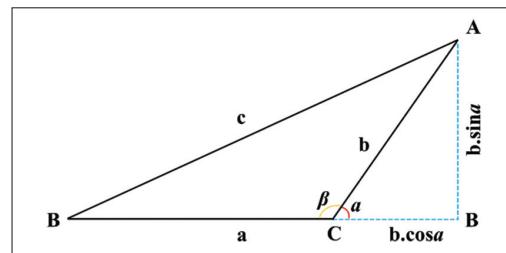


نانولوله نامتقاران: در سومین حالت که دو مؤلفه بردار کایرال با یکدیگر برابر نیستند ($n \neq m$)، نانولوله‌های نامتقاران شکل می‌گیرند. زاویه کایرال برای نانولوله‌های نامتقاران بین 0 تا 30° درجه خواهد بود (شکل ۳۵).

♦ محاسبات ساختاری نانولوله‌های تک دیواره

بر اساس تعریف بردار کایرال و نحوه شکل‌گیری نانولوله کربنی تک‌جداره می‌دانیم که طول بردار کایرال برابر محیط نانولوله است؛ از این‌رو، محاسبه طول بردار کایرال، ما را به کمیت‌های مهمی، از جمله قطر نانولوله، خواهد رساند. مهم‌ترین مزیت استفاده از دستگاه مختصات تعریف شده برای نانولوله‌های کربنی برقراری ارتباط محاسباتی ساده میان قطر نانولوله، که به صورت تجربی قابل اندازه‌گیری است، و مشخصه‌هایی مانند مؤلفه‌های بردار کایرال است که در نهایت به اطلاعات ارزشمندی در مورد خواص الکترونیکی آنها منتهی می‌شود. محاسبات مربوط به ارتباط میان مؤلفه‌های بردار کایرال و طول آن، با تکیه بر روابط هندسی ساده انجام می‌گیرد.

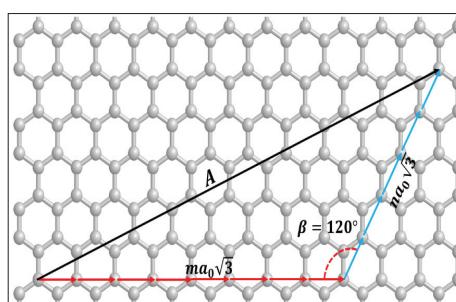
بر اساس آنچه در شکل ۳۴ و شکل ۳۵ می‌توان مشاهده کرد، بردار کایرال و بردارهای یکه تشکیل دهنده آن، یک مثلث تشکیل می‌دهند. با استفاده از روابط هندسی، با داشتن طول دو ضلع و زاویه بین آنها در یک مثلث (شکل ۳۶)، طول ضلع سوم را می‌توان محاسبه کرد.



شکل ۳۶- ارتباط هندسی میان ضلع‌های یک مثلث و زاویه مشترک دو ضلع معکوس

$$c^2 = a^2 + b^2 - 2.a.b.\cos\beta \quad (1)$$

با فرض چنین مشابه برای بردار کایرال یک نانولوله و بردارهای یکه سازنده آن (شکل ۳۷)، اندازه زاویه β برای جای‌گذاری در رابطه ۳ برابر 120° می‌باشد (زاویه بین دو بردار یکه بردار 60° است؛ لذا زاویه مکمل آن 120° خواهد بود). از این‌رو، برای محاسبه طول بردار کایرال نیاز داریم فقط طول دو ضلع دیگر را داشته باشیم. طول این دو ضلع برابر مضرب صحیحی از طول بردار یکه دستگاه مختصات مورد استفاده خواهد بود. طول بردارهای یکه را به راحتی می‌توان با استفاده از قانون فیثاغورس و با فرض وجود شش ضلعی‌های منتظم در صفحه کربنی سازنده نانولوله‌ها به دست آورد. از این‌رو، با فرض a_0 به عنوان طول پیوند تعادلی اتم‌های کربن (a_0 برابر $1/42 \text{ \AA}$ است)، طول بردارهای یکه $\sqrt{3} a_0$ و بنابراین، طول دو ضلع a و b نیز به ترتیب $ma_0\sqrt{3}$ و $na_0\sqrt{3}$ خواهد بود.



شکل ۳۷- طول بردارهای تشکیل دهنده بردار کایرال

با جایگذاری مقادیر مشخص شده برای طول دو ضلع و زاویه بین آنها در رابطه ۱ خواهیم داشت:

$$A^2 = (m \cdot a_0 \sqrt{3})^2 + (n \cdot a_0 \sqrt{3})^2 - 2 \times (m \cdot a_0 \sqrt{3})(n \cdot a_0 \sqrt{3}) \cdot \cos(120^\circ) \quad (2)$$

با جایگذاری مقادیر معلوم و ساده کردن رابطه ۲، طول بردار کایرال یا همان محیط نanolوله کربنی که مؤلفه های بردار کایرال آن برابر m, n ند، به شکل زیر قابل محاسبه است:

$$A^2 = 3 \times a_0^2 \cdot (m^2 + m \cdot n + n^2) \rightarrow A = a_0 \cdot \sqrt{3} \cdot \sqrt{m^2 + m \cdot n + n^2} \quad (3)$$

با داشتن طول بردار کایرال و با در نظر گرفتن ارتباط میان محیط یک دایره و قطر آن (با فرض سطح مقطع دایره ای برای nanololle)، قطر nanololle کربنی که مؤلفه های بردار کایرال آن برابر m, n هستند، از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$d = \frac{\sqrt{3}a_0}{\pi} \sqrt{m^2 + m \cdot n + n^2} = 0.783 \sqrt{m^2 + m \cdot n + n^2} \text{ Å} \quad (4)$$

با ساده کردن رابطه ۴ برای nanololle زیگزاگ ($n=0$) و جایگذاری مقدار عددی a_0 ، قطر nanololle های زیگزاگ را با استفاده از رابطه زیر می توان محاسبه کرد:

$$d_z = \frac{\sqrt{3}ma_0}{\pi} = 0.783m \text{ Å} \quad (5)$$

همچنین، با جایگذاری $n=m$ و جایگذاری مقدار عددی a_0 می توان رابطه ۴ را برای nanololle های دسته صندلی به این شکل خلاصه کرد:

$$d_a = \frac{3ma_0}{\pi} = 1.356m \text{ Å} \quad (6)$$

بررسی رابطه هندسی میان دیواره های nanololle های چند دیواره

همان طور که اشاره شد، nanololle های کربنی چند دیواره تک دیواره هستند که درون یکدیگر قرار گرفته اند. فاصله بین این nanololle ها برابر اختلاف شعاع آنهاست. با این حال، مشاهدات تجربی و شبیه سازی های رایانه ای حکایت از آن دارند که فاصله بین دو دیواره nanololle مقداری بین $\frac{2}{3}\pi$ تا $\frac{3}{2}\pi$ آنگستروم است. همچنین، براساس آنچه در بخش پیشین گفته شد، رابطه ای برای محاسبه شعاع nanololle ها بر حسب مؤلفه های بردار کایرال آنها در اختیار داریم. بنابراین، می توانیم با به دست آوردن اختلاف شعاع دو nanololle بر حسب مؤلفه های کایرال و قرار دادن این مقدار بین دو عدد $\frac{2}{3}\pi$ و $\frac{3}{2}\pi$ مشخص کنیم که رابطه بین مؤلفه های کایرال دو nanololle درون یکدیگر چگونه است.

برای نمونه در ادامه، ارتباط هندسی و در نتیجه ارتباط میان مؤلفه های بردار کایرال دو nanololle دسته صندلی داخل هم بررسی می شود. برای شعاع nanololle دسته صندلی داریم:

$$r_a = \frac{3ma_0}{2\pi} = 0.678m \quad (7)$$

با فرض m_1 و m_2 به عنوان مؤلفه های بردار کایرال nanololle ها، اختلاف شعاع دو nanololle برابر است با:

$$\Delta r_a = 0.678m_2 - 0.678m_1 = 0.678\Delta m \quad (8)$$

با توجه به این فرض که اختلاف شعاع دو نانولوله باید مقداری بین $\frac{3}{354}$ تا $\frac{3}{60}$ باشد؛ خواهیم داشت:

$$3.354 \leq 0.678\Delta m \leq 3.60 \rightarrow 4.94 \leq \Delta m \leq 5.31 \quad (9)$$

از آنجا که اختلاف عدد بردار کایرال باید مقداری صحیح باشد، در نتیجه، Δm_a برابر ۵ خواهد بود. این بدان معناست که برای یک نانولوله کربنی چنددیواره‌ای که از درون هم قرار گرفتن چندین نانولوله دسته صندلی شکل گرفته است، اختلاف مؤلفه‌های بردار کایرال نانولوله‌های مجاور همواره ۵ خواهد بود. محاسبات مشابه برای دو نانولوله زیگزاگ داخل نیز چنین شرایطی را ترسیم می‌کند؛ به این ترتیب که اختلاف مؤلفه‌های m بردار کایرال هر دو نانولوله تکدیواره زیگزاگ که درون یک نانولوله چنددیواره مجاور هم هستند، ۹ خواهد بود. این محاسبات بهصورت خلاصه به شرح زیرند:

$$r_z = \frac{\sqrt{3}ma_0}{2\pi} = 0.391m$$

$$\Rightarrow \Delta r_z = 0.391m_2 - 0.391m_1 = 0.391\Delta m$$

$$3.354 \leq 0.391\Delta m \leq 3.60$$

$$8.57 \leq \Delta m \leq 9.21$$

$$\Delta m_z = 9$$

مهم‌ترین نتیجه‌ای که از محاسبات بالا به دست می‌آید این است که میان ساختار نانولوله‌های تکدیواره، که تشکیل دهنده نانولوله‌های چنددیواره‌اند، قواعد کاملاً مشخصی برقرار است. به بیان دیگر، امکان قرارگیری هر دو نوع نانولوله تکدیواره با بردار و زاویه کایرال تصادفی درون هم و تشکیل یک نانولوله چنددیواره وجود ندارد. مشابه آنچه برای دو نانولوله دسته صندلی و دو نانولوله زیگزاگ آورده شد، محاسبات مربوط به نانولوله‌های کربنی نا مقابله نیز امکان‌پذیر است.

خواص نانولوله‌های کربنی

خواص مکانیکی: یکی از مهم‌ترین خواص نانولوله‌های کربنی که موجب کاربرد فراوان آنها در صنایع مختلف شده، خواص مکانیکی عالی این نانولوله هاست. نانولوله‌های کربنی به دلیل وجود پیوندهایی با هیبریداسیون² sp میان اتم‌های کربن، مستحکم‌ترین ماده شناخته شده از نظر استحکام کششی محسوب می‌شوند. برای مثال، در سال ۲۰۰۰ استحکام کششی یک نانولوله کربنی چنددیواره GPa ۶۳ اندازه گیری شد. همچنین، در سال ۲۰۰۸ مشخص شد که نانولوله‌های تکدیواره، استحکام کششی در حدود GPa ۱۰۰ دارند. این رقم به این معنی است که اگر نانولوله چنددیواره سطح مقطعی برابر 1 mm^2 داشته باشد، می‌تواند وزنی حدود $6/5\text{ kg}$ را تحمل کند. نانولوله‌های کربنی علاوه بر استحکام بالا، چگالی پایینی دارند و بسیار سبک‌اند. بهمین ترتیب، نانولوله‌های کربنی از استحکام ویژه¹ بالایی برخوردارند؛ بهطوری‌که نانولوله‌های کربنی چنددیواره تا به امروز، بالاترین استحکام ویژه را در میان مواد مختلف

۱- نسبت استحکام به جگالی

داشته‌اند. به این ترتیب که نانولوله‌های کربنی استحکام ویژه‌ای در حدود $48000 \text{ kN.m.kg}^{-1}$ دارند؛ این در حالی است که استحکام ویژه فولاد کربنی در حدود 154 kN.m.kg^{-1} است. این به معنای آن است که استحکام کششی نانولوله‌های کربنی بیش از ۳۰۰ بار از فولاد بیشتر است.

خواص الکترونیکی: کربن عنصری چهار ظرفیتی است و این را قابلیت به اشتراک گذاشتن چهار الکترون را دارد. با وجود این، در لایه‌های کربنی که نانولوله‌های کربنی از پیچش آنها ایجاد می‌شوند، هر کربن با سه اتم کربن دیگر پیوند برقرار می‌کند. این امر موجب می‌شود که در چنین ساختاری به ازای هر اتم کربن، یک الکترون آزاد وجود داشته باشد که می‌تواند در اثر اعمال میدان الکتریکی جریان یابد؛ از این‌رو، به سبب پیوندهای sp² که موجب خواص مکانیکی عالی نانولوله‌های کربنی می‌شوند، این گروه از نانوساختارهای کربنی در کنار خواص مکانیکی جالب خود، خواص الکتریکی منحصر به فردی نیز دارند. در کنار پیوندهای sp² آنچه موجب خواص جالب الکترونیکی نانولوله‌های کربنی می‌شود، ساختار یک بعدی و توالی آنهاست. این ساختار موجب می‌شود الکترون‌ها در راستای محور لوله بدون هیچ مزاحمتی بتوانند جریان یابند؛ چنین حرکتی در اصطلاح ترابرد بالستیک الکترون^۱ نامیده می‌شود. این در حالی است که ساختار یک بعدی نانولوله‌ها، جریان الکترون‌ها در راستای غیر از راستای محور اصلی را محدود می‌کنند و در نتیجه، رسانایی صرفاً در جهت محور نانولوله‌ها محدود است.

وجود الکترون‌های آزاد در ساختار نانولوله‌های کربنی موجب آن می‌شود که نانولوله‌های کربنی دارای شکاف انرژی از صفر تا ۲۵۷ باشند. نانولوله‌های تک‌دیواره دسته صندلی رسانایی الکتریسیته و نانولوله‌های تک‌دیواره زیگزاگ نیمه‌رسانا هستند. برای قضاوت در باره رسانایی الکتریکی نانولوله‌های نامتقارن لازم است از اطلاعات مربوط به بردار کایرال کمک بگیریم. این مؤلفه‌ها حاوی اطلاعات مهمی در باره رفتار الکترونیکی نانولوله‌های نامتقارن هستند؛ به عنوان یک معیار کلی، نانولوله‌هایی که اختلاف مولفه m و n آنها مضرب صحیحی از ۳ باشند و n مخالف صفر باشد، خواص نیمه‌رساناوی با شکاف انرژی بسیار کوچک از خود نشان می‌دهند. سایر نانولوله‌ها نیز نیمه‌رسانا هستند ولی شکاف انرژی بزرگ‌تری دارند. بر این اساس، در حدود یک‌سوم انواع نانولوله‌های کربنی رسانایی و دو سوم آنها نیمه‌رسانا هستند.

از دیدگاه نظری، رسانایی نانولوله‌های کربنی رسانا هزار برابر بهتر از فلز مس است؛ هر چند این رسانایی با به وجود آمدن عیوب‌های ساختاری یا جذب شدن مواد مختلف به دیواره بیرونی نانولوله‌ها کاهش پیدا می‌کند. عیوب‌های ساختاری معمولاً در نانولوله‌های تک‌دیواره موجب انحراف الکترون از مسیر اصلی می‌شود و در اصطلاح، طول پویش آزاد الکترون‌ها را کاهش می‌دهد. چنین پدیدهای موجب اختلال در ترابرد بالستیک الکترون‌ها و کاهش رسانایی نانولوله‌می‌شود. نکته جالب توجه در باره نانولوله‌های کربنی چنددیواره این است که معمولاً یکی از نانولوله‌های تک‌دیواره تشکیل دهنده آن رسانایی موجب رسانایی در کل مجموعه می‌شود؛ از این‌رو، همه نانولوله‌های کربنی چنددیواره در عمل رسانایی الکتریسیته هستند.

خواص حرارتی: بر اساس نظریه‌های فیزیک حالت جامد، الکترون‌های ماده مهم‌ترین نقش را در رسانش حرارت مواد جامد بازی می‌کنند. در مواد جامد ارتعاشات اتم‌های تشکیل‌دهنده نیز در رسانش حرارتی سهیم‌اند اما این تأثیر بسیار ناچیز است. به همین دلیل است که موادی که رسانای الکتریسیته‌اند، رسانش حرارتی خوبی نیز دارند، و بر عکس، بر این اساس، نانولوله‌های کربنی رساناهای حرارتی بسیار خوبی نیز به شمار می‌روند. ساختار یک بعدی نانولوله‌ها موجب ترابرد بالستیک

الکترون‌ها در راستای محور نانولوله می‌شود و جریان الکترون‌ها را در راستای عرضی محدود می‌کند. به سبب همین ویژگی، نانولوله‌های کربنی در راستای محور اصلی رسانش حرارتی بسیار خوبی دارند و در راستای عرضی عایق خوبی به شمار می‌روند. اندازه‌گیری‌ها نشان می‌دهد که ضریب هدایت حرارتی نانولوله‌های تکدیواره در دمای محیط^۱ $W.m^{-1}.K^{-1}$ ۳۵۰۰ است؛ در حالی که فلز مس که یک رسانای حرارتی بسیار خوب شناخته می‌شود، ضریب هدایت حرارتی^۱ $W.m^{-1}.K^{-1}$ ۳۸۵ دارد. خوب است بدانید که ضریب هدایت حرارتی عرضی یک نانولوله تکدیواره^۱ $W.m^{-1}.K^{-1}$ ۱/۵۲ است که تقریباً با ضریب هدایت حرارتی خاک برای می‌کند.

با این حال، همانند آنچه که در رسانش الکتریکی رخ می‌دهد، وجود عیوب ساختاری موجب کاهش هدایت حرارتی نانولوله‌های کربنی می‌شود. چنین عیوب‌هایی امکان ارتعاش اتم‌های شبکه را افزایش می‌دهند و موجب انحراف الکترون‌ها از مسیر محوری خود می‌شوند؛ از این‌رو، طول پویش آزاد حامل‌های انرژی گرمایی (الکترون‌ها) کاهش می‌یابد و در عمل، آنها با مقاومت در برای رسانش روبه‌رو می‌شوند.

خواص نوری: نانولوله‌های کربنی در نگاه اول کاملاً تیره و سیاه رنگ به نظر می‌رسند؛ از این‌رو، شاید خاصیت نوری چندانی برای آنها متصور نباشد. با وجود این، نانولوله‌های کربنی خاصیت جذب نور و نورتابی^۱ خوبی از خود نشان می‌دهند. ساختار یکبعدی در کنار قطر کم نانولوله‌ها، امکان اباحت الکترون‌ها با چگالی بسیار زیاد در نوک نانولوله‌ها را در صورت اعمال جریان الکتریکی به آنها فراهم می‌کند. اباحت الکترونی در نوک نانولوله‌ها گسیل نوری توسط آنها را امکان‌پذیر می‌سازد. بر اساس چنین خواصی، دیودهای گسیل نور (LED)^۲ و آشکارسازهای نوری بربایه نانولوله‌های کربنی تکدیواره ساخته شده‌اند. مهم‌ترین مشخصه این ادوات نوری که با استفاده از نانولوله‌های کربنی ساخته شده‌اند، قابلیت انتخاب طول موج نور گسیل شده یا آشکار شده توسط نانولوله‌هاست.

♦ روش‌های سنتز نانولوله‌های کربنی

روش‌های معمول سنتز نانولوله‌های کربنی مبتنی بر اصول مشترک‌اند و صرفاً در نحوه فراهم کردن شرایط مورد نیاز برای شکل‌گیری نانولوله‌های کربنی تفاوت دارند. فرایند کلی شکل‌گیری نانولوله‌های کربنی که در میان همه روش‌های متدالو سنتر مشترک است، مبتنی بر حل شدن و اشباع اتم‌های کربن در یک فلز در دمای بالا و در نهایت، رسوب نانولوله‌های کربنی از محلول فلز - کربن است که به صورت نانولوله‌کربنی بر سطح فلز رشد می‌کند؛ این فلز نقش کاتالیست را در رشد نانولوله‌ها بازی می‌کند و ثابت شده است که در نبود کاتالیست، رشد نانولوله‌ها بسیار ناچیز است. دمای زیاد مورد نیاز برای عملی شدن این فرایند موجب آن می‌شود که حداقل بخشی از مراحل سنتز در فاز گاز صورت گیرد. در ادامه، سه روش متدالو برای سنتز نانولوله‌های کربنی بررسی می‌شود.

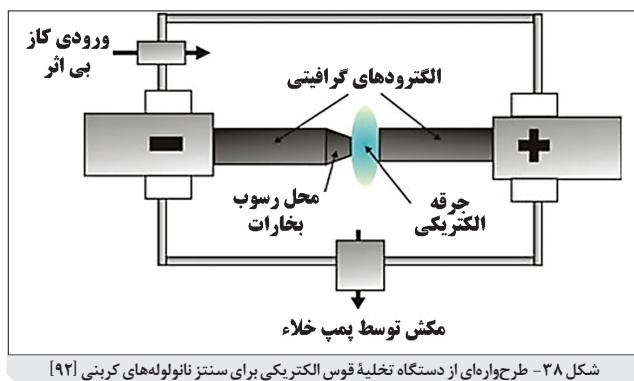
تخليه قوس الکتریکی^۳ : نانولوله‌های کربنی اولین بار به کمک این روش تولید شدند. در این روش، از گرافیت به عنوان منبع کربن برای سنتز استفاده می‌شود؛ همچنین، فلزات واسطه‌ای مانند نیکل، آهن و کبالت نیز به عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند. عموماً مخلوطی از پودر گرافیت و ذرات ریز کاتالیست مخلوط می‌شوند و به شکل الکترودهای فشرده‌ای در می‌آیند. در روش تخليه قوس الکتریکی دمای بالای مورد نیاز برای انحلال کربن در فلز، از طریق جرقه‌های پرانرژی الکتریکی در اثر تخليه

1-Photoluminescence

2-Light-emitting diodes

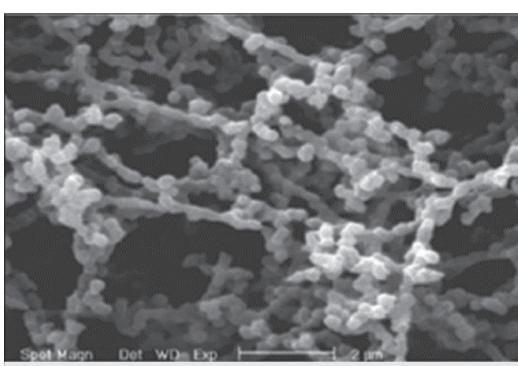
3-Arc Discharge

الکتریکی بین الکترودها فراهم می‌شود؛ در این روش، ممکن است دما تا 3000°C افزایش یابد. این فرایند در خلأ نسبی (فشار مطلق در حدود 300 mmHg) انجام می‌شود؛ برای جلوگیری از هرگونه واکنش احتمالی کربن، مانند اکسید شدن، جریانی از یک گاز بی‌اثر مانند آرگون از محفظهٔ فرایند عبور می‌کند. با اعمال اختلاف پتانسیل زیاد به دو الکترود و ایجاد جرقه‌های پر انرژی، گرافیت و ذرات کاتالیست به سرعت تبخیر می‌شوند. در این میان، گاز بی‌اثر دو نقش اساسی ایفا می‌کند: ۱- پایدارسازی جرقهٔ الکتریکی و ۲- حمل بخارهای ایجاد شده بر اثر جرقه‌ها. با دور شدن بخارها از محل جرقه‌زنی، دما به سرعت کاهش می‌یابد و بخشی از کربن درون ذرات کاتالیست حل می‌شود و پس از اشباع، به رشد نانوللهٔ کربنی منجر می‌گردد.



شکل ۳۸- طرح‌واره‌ای از دستگاه تخلیه قوس الکتریکی برای سنتز نانولله‌های کربنی [۹۲]

ساختری کمی دارد. مقدار نسبتاً کم محصول تولیدی را می‌توان مهمترین ایراد این روش دانست. در کنار این موضوع، نانولله‌های تولید شده به این روش، آلودگی زیادی دارند؛ از جمله دوده و ذرات کاتالیست، که نیاز به فرایندهای خالص‌سازی را ایجاد می‌کند (شکل ۳۹). مشکلات و خطرات استفاده از ولتاژ بالا، مصرف انرژی زیاد و هزینهٔ زیاد تجهیزات از سایر معایب این روش به شمار می‌رود.

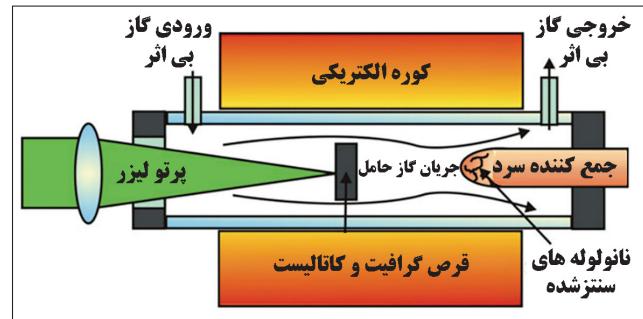


شکل ۳۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانولله‌های کربنی سنتز شده به روش تخلیه قوس الکتریکی بیش از خالص سازی [۹۲]

کند و سوز لیزری: کند و سوز لیزری^۱ یکی دیگر از روش‌های مرسم و فرآگیر تولید نانولله‌های کربنی است. این روش تشابه بسیاری به روش تخلیه قوس الکتریکی دارد. شاید تفاوت عمدهٔ این دو روش در فرایند دستیابی به دمای مورد نیاز شکل‌گیری نانولله‌های کربنی باشد. در این روش، برای تبخیر مخلوط گرافیت و کاتالیست از پرتو تقویت شده لیزر استفاده می‌شود که معمولاً به شکل یک قرص فشرده

۱-Laser Ablation

است. قرص مورد استفاده اغلب شامل ۵ درصد اتمی نیکل و کبالت به عنوان کاتالیست است. این فرایند درون کوره‌ای لوله‌ای شکل و معمولاً در دمای حدود 1200°C انجام می‌شود (شکل ۴۰).



شکل ۴۰- طرح واره دستگاه کند و سوز لیزری برای سنتز نanolوله‌های کربنی [۹۲]

با زده روش کند و سوز لیزری برای سنتز نanolوله‌های کربنی در حدود 70°C درصد است و با استفاده از آن می‌توان نanolوله‌های تک‌دیواره تولید کرد. با زده‌ی زیاد و کار در دمای بدنسبت کم از مهم‌ترین مزیت‌های این روش به شمار می‌روند. با وجود این، روش یاد شده از سایر روش‌های مرسوم برای سنتز نanolوله‌های کربنی گران‌تر است.

رسوب بخار شیمیایی: روش رسوب بخار شیمیایی^۱ یکی از کارآمدترین روش‌هایی است که امروزه برای سنتز نanolوله‌های کربنی به کار می‌رود. در این روش، برخلاف دو روش پیشین، از گازهای حاوی کربن مانند متان به عنوان منبع کربن استفاده می‌شود؛ از این رو، در مقایسه با روش‌هایی که از گرافیت به عنوان منبع کربن استفاده می‌کنند، دمای کاری نسبتاً کمی دارد. سنتز نanolوله‌های کربنی با استفاده از این روش در دمایی در بازه $1000^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$ صورت می‌گیرد. این روش نیز برای تسهیل فرایند شکل‌گیری نanolوله‌های کربنی نیازمند استفاده از کاتالیست است. مزایایی همچون هزینه کم و به صرفه بودن تجهیزات مورد نیاز، بازده زیاد محصول، سنتز در دمای کمتر، سنتز در فشار معمولی محیط و سادگی تولید در مقیاس بالا (صنعتی) موجب اهمیت و کاربرد گسترده روش CVD شده است.

معمولًا کاتالیست مورد استفاده برای سنتز نanolوله‌های کربنی با استفاده از روش رسوب بخار شیمیایی، به صورت لایه‌ای نازک یا آرایه‌ای از نانوذرات روی یک زیرلایه نشانده می‌شود. با اعمال شرایط مناسب فرایند، از جمله خلاً نسبی مورد نیاز، دبی مناسب گازها و دمای مورد نیاز برای رشد نanolوله‌ها، فرایند رشد قابل اجراست. با توجه به اینکه در این روش به محركهای ثانویه مانند پرتو لیزر یا قوس الکتریکی نیازی نیست، دستگاهی که فرایند در آن انجام می‌شود، از موارد پیشین نسبتاً ساده‌تر است. در حال حاضر، رسوب بخار شیمیایی رایج‌ترین روش تولید نanolوله‌های کربنی است (شکل ۴۱).



شکل ۴۱- طرح واره دستگاه رسوب بخار شیمیایی [۹۲]

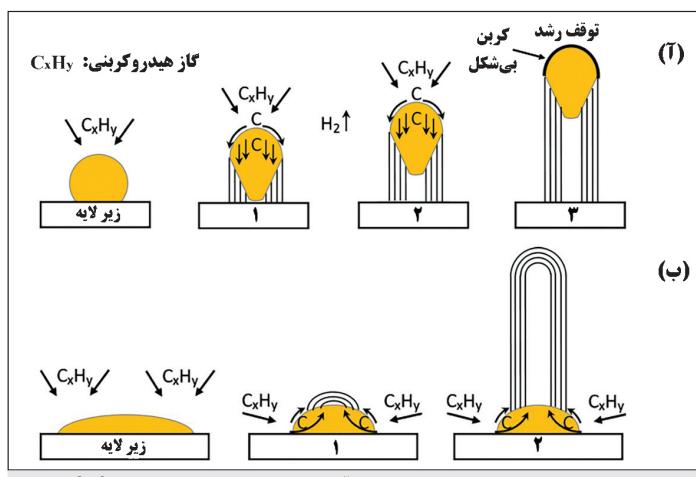
برای توصیف چگونگی رشد نانولوله‌های کربنی با فرایند CVD سازوکارهای مختلفی پیشنهاد شده که مقبول‌ترین آنها به شرح زیر است:

گاز هیدروکربنی وارد شده به محفظه با جذب سطحی روی کاتالیست فرایند، که تا دمای مناسبی برای آغاز واکنش‌های تجزیه ساختاری گاز هیدروکربنی حرارت داده شده است، تجزیه می‌شود و کربن و گاز هیدروژن حاصل می‌کند.

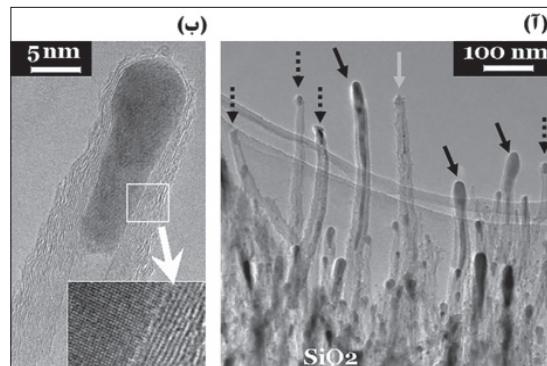
گاز هیدروژن آزاد می‌شود و از محفظه بیرون می‌رود اما کربن باقی‌مانده بر سطح کاتالیست به تدریج در کاتالیست فلزی حل می‌شود. این انحلال، مدامی که محلول فلز - کربن به اشباع برسد، ادامه خواهد داشت پس از گذر از حد حلایت، فرایند رشد نانولوله‌ها آغاز می‌شود؛ به این ترتیب که با ادامه فرایند تجزیه پیش‌ماده هیدروکربنی و تأمین کربن مازاد، اتمهای کربن اضافی از محلول خارج می‌شوند و به صورت نانولوله متبلور می‌گردند.

بر اساس دمای زیرلایه و نیز نحوه برهم‌کنش ذرات کاتالیست و زیرلایه، دو شیوه کلی برای متبلور شدن نانولوله وجود دارد (شکل ۴۲). در شرایطی که مثلاً دمای زیرلایه زیاد یا برهم‌کنش فلز با زیرلایه ضعیف باشد، چسبندگی مناسبی میان ذره و زیرلایه وجود نخواهد داشت و فرایند رشدی موسوم به رشد از سر رخ خواهد داد (شکل ۴۲-آ).

در این حالت رشد که معمولاً در دمای زیاد زیرلایه صورت می‌گیرد، اتمهای کربن حاصل از تجزیه کاتالیستی گاز هیدروکربن به دلیل انحلال پذیری کربن در بخش‌های داغ‌تر کاتالیست (نزدیک به زیرلایه)، به سمت پایین نفوذ می‌کنند و فلز را به سمت بالا هدایت می‌نمایند (مرحله ۱ از شکل ۴۲-الف). مدامی که تجزیه هیدروکربن و انتشار کربن به سمت پایین وجود دارد، نانولوله نیز به رشد خود ادامه می‌دهد (مرحله ۲ از شکل ۴۲-آ). فرایند تجزیه کاتالیستی گاز هیدروکربن با تشکیل مقداری کربن بی‌شکل نیز همراه است؛ بر اثر این فرایند، که در اصطلاح به آن کُک‌زایی می‌گویند، در نهایت سطح کاتالیست به طور کامل پوشانده می‌شود و دیگر امکان تجزیه گاز و تأمین کربن مورد نیاز برای رشد نانولوله وجود نخواهد داشت (مرحله ۳ از شکل ۴۲-آ). در شکل ۴۳ نانولوله‌های چنددیواره‌ای را که رشد از سر داشته‌اند، مشاهده می‌کنید.



شکل ۴۲ - سازوکارهای رشد نانولوله کربنی - (آ) مدل رشد از سر (ب) مدل رشد از پایه [۴۹]



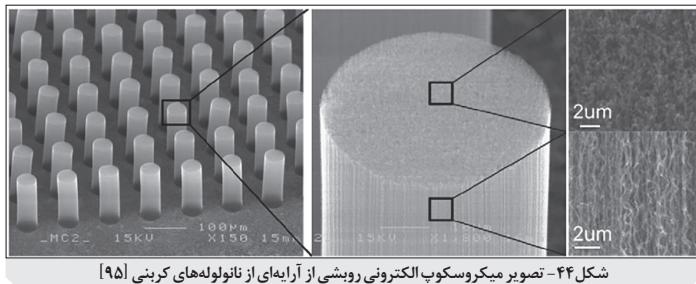
شکل ۴۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانولله‌های کربنی چنددیواره رشد کرده با سازوکار رشد از سر [۹۴]

حالت دوم رشد نانولله‌های کربنی موسوم به رشد از پایه^۱ است (شکل ۴۲-ب). این حالت رشد معمولاً در شرایطی رخ می‌دهد که کاتالیست و زیرلایه با یکدیگر برهمنکش به نسبت قوی و خوبی داشته و دمای جریان گاز ورودی بیشتر از دمای زیرلایه باشد؛ در چنین شرایطی اتم‌های کربن حل شده به دلیل انحلال پذیری بیشتر در ناحیه‌ای که بیشتر با گاز داغ در تماس است، در بالای کاتالیست تقلیط شده و از آنجا رسوب می‌کنند. در این شرایط و به دلیل چسبندگی مناسب زیرلایه و کاتالیست، نانولله در حال رشد نمی‌تواند کاتالیست را به سمت بالا هدایت کند. بنابراین نانولله از سر کاتالیست رشد می‌کند. از آنجا که کاتالیست محل رشد نانولله‌هاست، با استفاده از ذرات کاتالیست در اندازه‌های مشخص، می‌توان قطر نانولله و تعداد جداره‌های آن را کنترل کرد. مشاهده شده است که در صورتی که اندازه کاتالیست در حد چند نانومتر باشد، نانولله تک‌دیواره حاصل می‌شود و اگر اندازه کاتالیست در حد چند ده نانومتر باشد، نانولله چند‌دیواره سنتز می‌گردد.

ویژگی نانولله‌های سنتز شده به نوع ماده اولیه نیز بستگی دارد. رایج‌ترین گازهای اولیه برای سنتز نانولله‌های کربنی عباراتند از متان، اتیلن، استیلن، کربن مونوکسید، بنزن و زایلن. هیدروکربن‌های خطی مانند متان، اتیلن و استیلن در اثر تجزیه گرمایی، کربن یا زنجیره خطی دوتایی و یا سه‌تایی کربن ایجاد می‌کنند. در نتیجه، نانولله‌های خطی سنتز می‌شوند؛ در حالی که از هیدروکربن‌های حلقی نانولله‌هایی با شکل خمیده سنتز می‌شوند که امکان منشعب شدن نیز دارند. دیگر عامل مؤثر در مشخصات نانولله‌های سنتز شده، دمای فرایند یا دمای تجزیه هیدروکربن است. در اکثر موارد، هیدروکربن‌هایی که در دمای بالا (۱۲۰۰-۹۰۰ °C) تجزیه می‌شوند، نانولله‌های تک‌دیواره را شکل می‌دهند اما هیدروکربن‌هایی که در دمای پایین‌تر (۹۰۰-۴۰۰ °C) تجزیه می‌شوند، اغلب نانولله‌های چند‌دیواره ایجاد می‌کنند.

استفاده از کاتالیست‌هایی از قبیل آهن (Fe)، نیکل (Ni) و کبالت (Co) برای سنتز نانولله‌های کربنی در روش CVD بسیار رایج است؛ زیرا کربن در این فلزات حلایت و سرعت نفوذ بسیار خوبی دارد. همچنین، فلزات ذکر شده دارای نقطه ذوب بالایی هستند و تعداد خیلی کمی از اتم‌های آنها به حالت گاز در می‌آیند. بر این اساس، کاتالیست‌های ذکر شده طیف دمایی وسیعی را برای سنتز نانولله‌ها به روش CVD فراهم می‌سازند.

فرایند CVD امکان سنتز نانولوله‌های کربنی با کیفیت مناسب و حداقل آلودگی را فراهم می‌کند. سنتز آرایه‌ای از نانولوله‌ها را می‌توان مهمترین مزیت این روش در نظر گرفت. در شکل ۴۴ تصویری از آرایه‌ای از نانولوله‌های کربنی را مشاهده می‌کنید که به روش CVD سنتز شده‌اند.

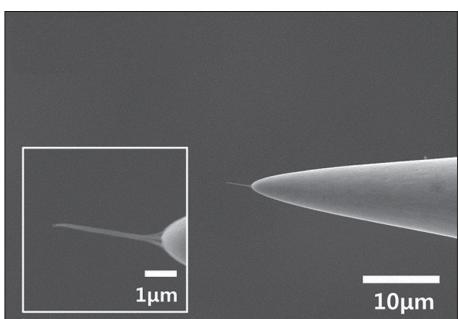


شکل ۴۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روشنی از آرایه‌ای از نانولوله‌های کربنی [۹۵]

♦ کاربردهای نانولوله‌های کربنی

خواص مختلف و منحصر به‌فرد نانولوله‌های کربنی، کاربردهای بسیار متنوعی را برای آنها فراهم آورده است که بسیاری اجرایی شده‌اند.

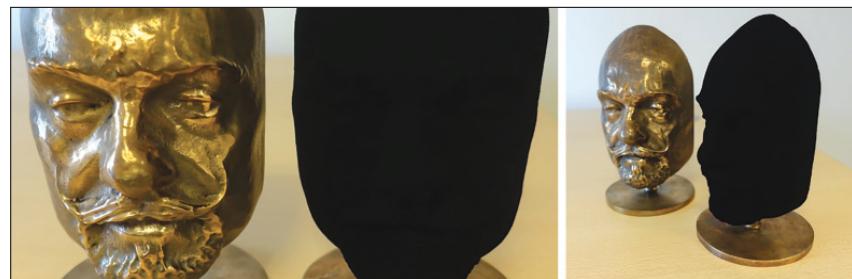
یکی از متداول‌ترین کاربردهای صنعتی و تجاری نانولوله‌های کربنی، که مرهون خواص مکانیکی عالی آنهاست، استفاده از نانولوله‌ها در ساخت انواع مواد مرکب است. در حال حاضر، از نانولوله‌های کربنی در مواد مرکب عمده‌ای افزایش استحکام و کاهش وزن استفاده می‌شود. این مواد مرکب در صنایع مختلف مانند صنعت تولید تجهیزات ورزشی، صنایع قایق‌سازی، ساخت توربین‌های بادی و تقویت و سبک‌سازی بدنه هواپیما کاربرد جدی دارند. همچنین، مطالعات بسیاری در زمینه ساخت مواد مرکب پایه بسیار با خاصیت رسانایی حرارتی و الکتریکی با استفاده از نانولوله‌های کربنی، صورت گرفته است. یکی دیگر از کاربردهای جالب توجه نانولوله‌ها، که از خواص مکانیکی آنها ناشی می‌شود، استفاده از نانولوله‌های کربنی برای تقویت بتون است. چنین بتنی در قیاس با بتون‌های معمولی استحکام چند هزار برابری از خود نشان می‌دهد.



شکل ۴۵- تصویری از یک سوزن میکروسکوپ نیروی اتمی که از نانولوله کربنی استفاده می‌کند [۹۶]

درصد نور مرئی را جذب می‌کند (شکل ۴۶). چنین

محصول تیرهای در ساخت انواع دوربین عکاسی و تلسکوپ کاربردهای زیادی خواهد داشت.



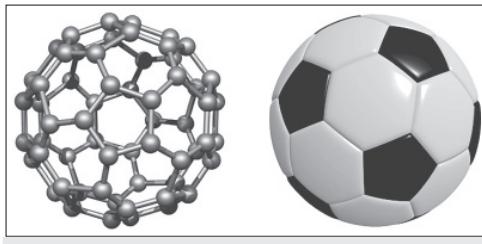
شکل ۴۶- تصویری از یک مجسمه پوشش داده شده با واتابلک [۹۷]

فولرین‌ها

فولرین‌ها اولین نانوساختارهای کربنی هستند که در سال ۱۹۸۵ به طور اتفاقی مشاهده شدند. این نانوساختارهای صفر بعدی به‌شکل کره و یا بیضی توخالی هستند. اولین نمونه از این دگر‌شکل کربن به افتخار ریچارد باکمنستر فولر¹، معمار طراح گنبدهای ژئودزیک² (گنبدی ساخته شده از اجزای هندسی چندضلعی)، فولرین باکمنستر نامیده شد. امروزه نیز به دلیل شباهت ساختاری C_{60} به توپ فوتبال، آن را باکی‌بال نیز نامیده‌اند. تعداد ۶۰ اتم کربن با ایجاد ۱۲ پنج ضلعی و ۲۰ شش ضلعی، یک باکی‌بال را تشکیل می‌دهند (شکل ۴۷). تعداد پنج و شش ضلعی‌ها در C_{60} و توپ فوتبال برابر است و چیدمان یکسانی هم دارند. امروزه انواع متنوعی از فولرین‌ها شناخته شده اند که در شکل ۴۸ ساختار برخی از آنها را می‌بینید. روابط هندسی نشان داده است که تمامی فولرین‌ها از زوچهایی از اتم‌های کربن، که همواره بیش از ۲۰ عددند، تشکیل شده‌اند، حتماً ۱۲ پنج ضلعی دارند و تعداد شش ضلعی‌های آنها از رابطه زیر پیروی می‌کند:

$$(10) \quad N_h = \frac{n_c}{2} - 10$$

در رابطه فوق N_h برابر تعداد شش ضلعی‌ها و n_c برابر تعداد اتم‌های کربن موجود در یک فولرین است. بر این اساس، فولرین C_{70} دارای ۲۵ شش ضلعی است و شکل ظاهری بیضوی دارد.



شکل ۴۷- مقایسه توپ فوتبال و باکی‌بال

با وجود این، گونه‌ای دیگر از فولرین‌ها نیز مشاهده شده‌اند که در ساختار خود هفت یا هشت‌ضلعی‌های کربنی دارند و می‌توانند تعداد بیشتری پنج ضلعی داشته باشند. بر این اساس، فولرین‌ها به دو گروه کلاسیک و غیرکلاسیک دسته‌بندی می‌شوند. فولرین‌های کلاسیک دارای

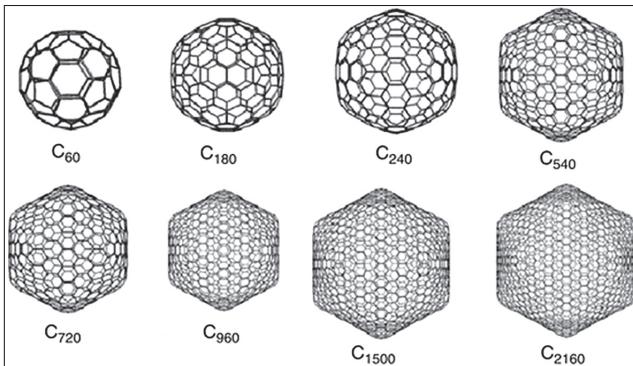
ساختاری تعریف شده متشکل از ۱۲ پنج ضلعی و تعداد تعريف شده‌ای شش ضلعی‌اند؛ در حالی که فولرین‌های غیر کلاسیک از این موارد پیروی نمی‌کنند.

با فاصله کمی از کشف C_{60} و افزایش پژوهش‌ها در باره این نانوساختار و روش‌های سنتر آن، نانوساختارهای دیگری از کربن به شکل کروی یا بیضوی بسته مشاهده شدند. امروزه این گروه از نانوساختارهای توخالی و بسته کربنی به خانواده فولرین موسوم‌اند. در این خانواده نسبتاً بزرگ، کوچک‌ترین عضو ۲۸ اتم کربن (C_{28}) دارد. همچنین، از بزرگ‌ترین اعضاء می‌توان به C_{720} , C_{960} , C_{1500}

1-Richard Buckminster Fuller

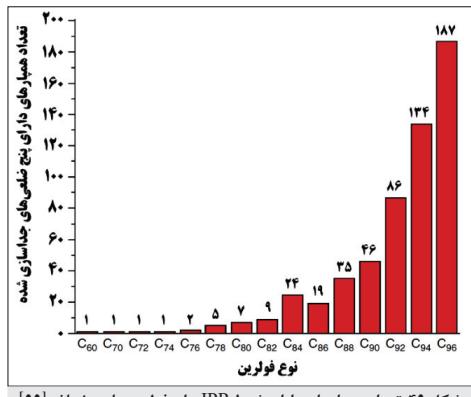
2-Geodesic dome

و حتی C_{2160} اشاره کرد که در اصطلاح آنها را فولرین‌های غولپیکر می‌نامند (شکل ۴۸). برای نشان دادن انواع فولرین‌ها از نماد C_n استفاده می‌شود که در آن n نشان دهنده تعداد اتم‌های کربن موجود در ساختار است.



شکل ۴۸- برشی از فولرین‌های بزرگ و غولپیکر در کتاب [۹۹] C_{60}

اتمهای کربن قابلیت برقراری پیوندهای مختلف تا ۴ پیوند را دارند و همین موجب آن می‌شود که شکل‌گیری انواع ساختارهای حاصل از برقراری پیوندهای چندگانه میان اتم‌های کربن امکان‌پذیر باشد. این امر وجود همپارهای^۱ فراوانی از فولرین‌ها را از نظر هندسی ممکن می‌سازد. برای مثال، محاسبات ریاضی نشان می‌دهند که با استفاده از انواع چندضلعی‌ها می‌توان با ۱۸۱۲ حالت مختلف ساختار بسته‌ای از ۶۰ اتم کربن را ایجاد کرد؛ با این حال، در میان تمامی این حالت‌ها ساختاری که صرفاً از پنج و شش ضلعی‌ها تشکیل شده باشد و در آن همهٔ شش ضلعی‌ها پنج ضلعی‌ها توسط شش ضلعی‌ها پایدارند، و چنین ساختاری را با نام C_{60} می‌شناسیم. احاطه شدن پنج ضلعی‌ها توسط شش ضلعی‌ها را که موجب پایداری ساختاری و شیمیایی فولرین می‌شود، قانون پنج ضلعی جداسازی شده (IPR)^۲ می‌نامند. دومین فولرینی که از این قانون تعیین می‌کند، C_{70} است؛ محاسبات نشان داده است که با تعداد ۷۰ اتم کربن می‌توان ۸۱۴۹ همپار C_{70} ایجاد کرد. با وجود این، صرفاً یک فولرین پایدار با ۷۰ اتم کربن وجود دارد.



ساختار هندسی فولرین‌هایی با تعداد کربن کمتر از ۶۰ نمی‌تواند قانون IPR را برآورده کند؛ از این‌رو، چنین فولرین‌هایی ناپایدارند. با بزرگ‌تر شدن فولرین، برآورده کردن شرط IPR برای تعداد بیشتری از همپارها امکان‌پذیر می‌شود. با این حال، فولرین‌های بزرگ‌تر (از جمله فولرین‌های غولپیکر) و کوچک‌تر به‌دلیل وجود پیوندهای ناپایدار میان اتم‌های کربنی ناشی از طول و زاویهٔ پیوند غیر تعادلی، ناپایدارند. این امر موجب آن شده است که سنتز

1-Isomer

2-Isolated pentagon rule

❖ خواص و کاربرد فولرین‌ها

قطر C_{60} به عنوان شناخته‌شده‌ترین و پایدارترین عضو خانواده فولرین‌ها، حدود $\text{\AA} 7$ است؛ به همین دلیل، C_{60} را نانوماده‌ای صفر بعدی می‌دانند و از آن به عنوان درشت‌ترین ذره‌ای که دوگانگی موج - ذره¹ در آن برقرار است، نام می‌برند. ساختار کروی C_{60} در کنار پیوندهای کوالانسی کربن - کربن موجب ایجاد خواص منحصر به فردی در فولرین شده است.

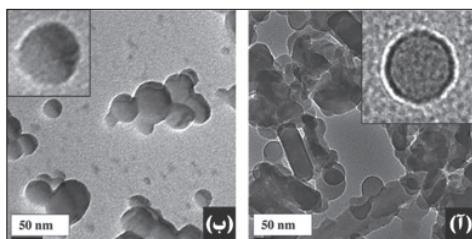
خواص شیمیابی: خواص و ویژگی‌های فولرین‌ها از پیوندهای کوالانسی بین اتم‌های کربن تشکیل دهنده آنها ناشی می‌شود. در یک ساختار صفحه‌ای (مانند صفحه‌های گرافیت)، پیوندهای کوالانسی کربن هیبریداسیون² دارند؛ این در حالی است که ساختار منحنی فولرین موجب خمیدگی پیوندها و انحراف آنها از حالت صفحه‌ای می‌شود که در اصطلاح، «هرمی² شدن اتم‌های کربن» نام دارد. در نتیجه، هیبریداسیون اتم‌ها از^{2.27} sp به sp تغییر می‌کند. این امر واکنش‌پذیری اتم‌های کربن و در نتیجه فولرین‌ها را نسبت به ساختارهای صفحه‌ای کربن افزایش می‌دهد.

مولکول C_{60} به صورت برگشت‌پذیر توانایی کاهش تعداد الکترون‌ها تا شش الکترون را دارد. همچنین، تمایلی به برقراری پیوند شیمیابی از محل حلقه‌های پنج‌ضلعی خود ندارد. این امر موجب پایداری شیمیابی بالای C_{60} می‌شود؛ به طوری که حتی با واکنش شیمیابی و اتصال برخی اتم‌ها یا رادیکال‌ها به سطح آن، همچنان شکل کروی خود را حفظ می‌کند. از طرفی، وجود اتم‌های کربن با پیوندهای غیراشباع در ساختار فولرین این امکان را فراهم می‌آورد که بتوان با برقراری پیوند شیمیابی، انواع اتم‌ها، رادیکال‌ها و یا مولکول‌ها را به سطح آنها متصل کرده. از این طریق می‌توان خواص مهمی مانند حلالیت فولرین‌ها در محیط‌های آبی و آلی را کنترل کرده.

فولرین‌ها با انواع حلال‌ها برهم‌کنش منحصر به فردی دارند؛ به این ترتیب که ساختار مولکولی آنها سخت است و به همین سبب، بر اثر برهم‌کنش با حلال دچار هیچ تغییری نمی‌شوند. بنا بر این، انحلال پذیری فولرین‌ها در انواع حلال‌ها با هیچ یک از نظریه‌های موجود قابل پیش‌بینی نیست. فولرین‌ها ذاتاً به دلیل ساختار حلقوی اتم‌های کربن، آب‌گریزند؛ با وجود این، حلالیت چندان مناسبی در برخی حلال‌های آلی نیز ندارند. از این‌رو، پخش فولرین‌ها درون این حلال‌ها با تجمعی از آنها همراه خواهد بود. با این حال، برهم‌کنش میان ساختار حلقوی تشکیل دهنده فولرین‌ها و حلال‌های آروماتیک مانند تولوئن، موجب افزایش حللالیت فولرین در چنین حلال‌هایی می‌شود. در شکل ۵۰ فولرین‌های C_{60} را می‌بینید که با دو روش اختلاط مکانیکی و اختلاط فرماحتوتی در محیط حلال تراهیدروفوران پخش شده‌اند.

1-Wave-particle duality

2-Pyramidalized



شکل ۵۰- تصویر میکروسکوب الکترونی عبوری از C_{60} پخش شده در تتراهیدروفوران با (آ) اختلاط مکانیکی و (ب) اختلاط فرماحتوی [۱۰۰].



شکل ۵۱- تصویری از محلول‌های دوفولرین و C_{60} [۱۰۱] C_{70}

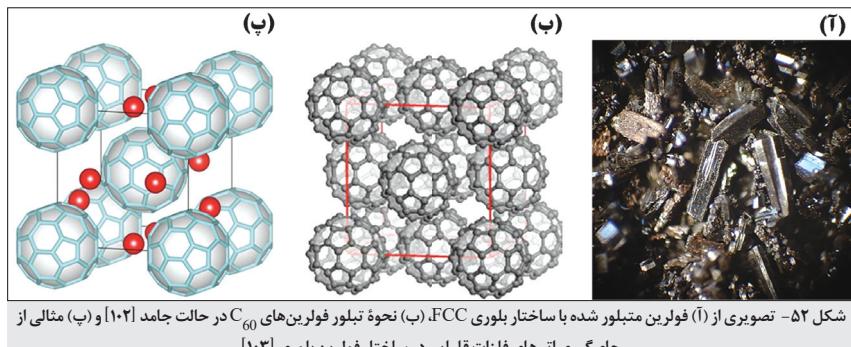
فولرین‌ها به دلیل آب‌گریزی، در محیط آبی کلوخه‌هایی ایجاد کرده و نمی‌توانند کلوئیدی پایدار تشکیل دهند. اصلاح سطح فولرین‌ها با انواع گروه‌های عاملی، اسکان تهیه محلولی پایدار در محیط آبی را فراهم می‌کند. برای عامل‌دار و آب‌دوست کردن سطح فولرین‌ها روش‌های متنوعی وجود دارد؛ یکی از آنها افزودن گروه‌های هیدروکسیل (OH) به سطح C_{60} است. در صورت اصلاح مناسب سطح، ساختار C_{60} که سطحی با آب‌دوستی بالا دارد، در محیط آبی توسط ۲۴ مولکول آب احاطه می‌شود و محلولی پایدار ایجاد می‌کند. محلول‌های حاوی C_{60} که به رنگ بنفشاند، با خشک شدن حلal ماده‌ای قهوه‌ای رنگی به جا می‌گذارند.

همچنین، فولرین‌های C_{70} در فاز محلول بسته به غلظتی که دارند، به رنگ نارنجی یا قرمز مشاهده می‌شوند (شکل ۵۱).

خواص فیزیکی: پیوندهای میان اتم‌های کربن پایدار و مستحکم‌اند و موجب پایداری ساختاری فولرین‌ها در فشار و دمای بالا می‌شوند. به همین سبب، C_{60} به ماده‌ای تبدیل شده است که می‌تواند مقاومت بسیار زیادی در برابر نیروهای فشاری از خود نشان دهد. محاسبات نشان داده است که C_{60} می‌تواند در برابر اعمال فشاری در حدود ۳۰۰۰ اتمسفر مقاومت کند و پس از برطرف شدن نیرو، به شکل اولیه خود برگردد. چنین مقاومت مکانیکی زیادی در کنار نوع پیوندهای کووالانسی، از ساختار متقارن C_{60} نیز ناشی می‌شود؛ در میان مولکول‌هایی با این تعداد اتم بیشترین محورهای تقارن را دارد. محاسبات نشان داده است که C_{60} هنگامی که تحت فشار قرار دارد و تا حدود ۷۵ درصد حجم خود فشرده شده است، ضربی کشسانی حجمی^۱ ۶۶۸ GPa دارد. این ویژگی باعث می‌شود که فولرین از فولاد و الماس که به ترتیب دارای ضربی کشسانی حجمی ۱۶۰ GPa و ۴۴۲ GPa هستند، سخت‌تر باشد. فولرین‌ها جذب نوری بسیار قوی در محدوده فرابنفش از خودنشان می‌دهند که از ساختارهای حلقوی تشکیل دهنده آنها ناشی می‌شود. فولرین C_{70} نسبت به C_{60} جذب بیشتری در ناحیه مرئی دارد. طیف جذبی C_{60} در حدود ۴۳۰ nm دارای یک کمینه است که موجب می‌شود محلول‌های رقیق آن به رنگ بنفش درآیند؛ در حالی که جذب نور C_{70} در طول موج ۶۵۰ nm تقریباً برابر صفر است و به محلول‌های رقیق C_{70} رنگ قرمز یا نارنجی می‌دهد.

فولرین‌های C_{60} در محیط غیر حلال و حالت جامد به صورت منظم روی هم انباسته می‌شوند و شبکه بلوری FCC را تشکیل می‌دهند. ثابت شبکه چنین ساختاری برابر $14/2 \text{ \AA}$ است (شکل ۵۲). در صورتی که

این ساختار بلور فولرینی با اتم‌های فلزات قلیایی مانند پتاسیم، سزیم و روبيديم آلايش^۱ شود، ترکيب حاصل در دمای در حدود K ۳۳ از خود خاصيت ابررسانايي نشان مي‌دهد.



کاربردها: این نانوماده صفر بعدی در صنایع مختلف کاربرد و اهمیت دارد. برخی از متداول‌ترین کاربردهای فولرین عبارت‌اند از: ساخت نانوحسگر، مواد آنتی‌اکسیدان، ساخت سلول‌های خورشیدی، ذخیره‌سازی هیدروژن، ساخت انواع مواد نانوترکیب، داروسانی هدفمند، جلوگیری از رشد باکتری، تولید روان‌کننده‌های جامد و استفاده به عنوان افزودنی در روان‌سازهای مایع مانند روغن موتور.

در کنار کاربردهای فناورانه C_{60} ، این نانوماده به دلیل خواص مهمی که دارد، کاربردهای زیستی متنوعی پیدا کرده است. این کاربردها را می‌توان در این موارد خلاصه کرد: مهار آنتی‌بیوکتیکی، کاربردهای ضد ویروسی، برش دادن و شکستن رشته‌های DNA، و نوروبیادرمانی^۲ سرطان. شکل ۵-۳ نشان دهنده کاربردهای متنوع زیستی و پزشکی فولرین است.



شکل ۵-۳- کاربردهای مختلف زیستی و پزشکی فولرین‌ها [۱۰۴]

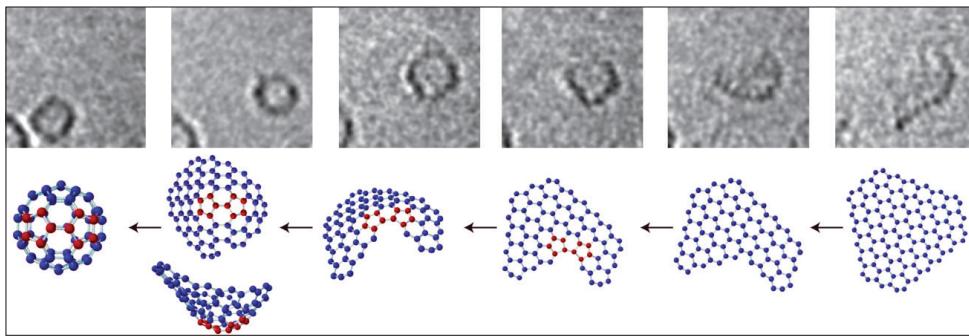
همچنین، این دگر‌شکل نسبت به نور حساس است و با تغيير طول موج نور، خواص الکتروني متفاوتی از خود نشان مي‌دهد. خواص الکترونيکی جالب توجه فولرین‌ها منجر به کاربرد اين نانوماده در پيل‌های سوختنی، سلول‌های خورشیدی، آشکارسازهای نوری اشعه ايکس ... شده است.

1-doping

2-Photodynamic therapy

♦ روش‌های سنتز فولرین‌ها

فولرین‌ها از کنار هم قرار گرفتن حلقه‌های کربنی شکل می‌گیرند. گفته شده است که تکلایه‌های گرافیت می‌توانند به انواع ساختارهای بسته کربنی تبدیل شوند. چنین تبدیل‌هایی در شرایط آزمایشگاهی نیز مشاهده شده است. با وجود این، به دلیل سرعت کم فرایند شکل‌گیری فولرین و نیز حجم ناچیز محصول تولیدی، استفاده از روش‌های کارآمد با تولید بیشتر فولرین‌ها ترجیح داده می‌شود. در شکل ۵۴ فرایند تبدیل یک قطعه کوچک از تکلایه گرافن به یک فولرین نشان داده شده است.



شکل ۵۴- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری از تبدیل یک قطعه کوچک گرافن به یک فولرین C_{60} و شبیه‌سازی رایانه‌ای فرایند ۱۰۵

اولین بار فولرین از طریق تبخیر گرافیت با استفاده از پرتوهای پرتوان لیزر در جریانی از گاز هلیم مشاهده شده است. در حال حاضر، از دو روش اصلی برای سنتز فولرین‌ها استفاده می‌شود: تبخیر کربن، و احتراق ناقص بنزن^۱ توسط اکسیژن.

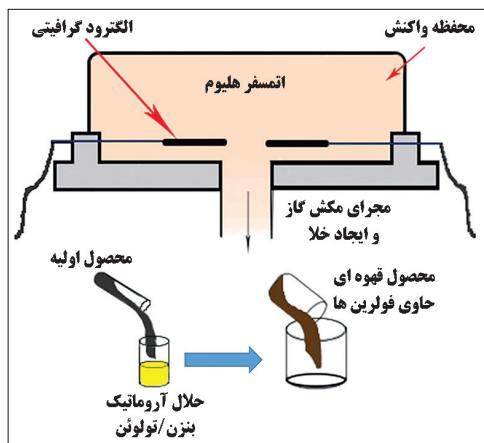
تبخیر کربن: از آنجا که شرط شکل‌گیری فولرین‌ها وجود اتم‌های کربن در فاز گازی است، در روش‌های تبخیر کربن شرایطی فراهم می‌شود تا منبع اولیه کربن، که عموماً گرافیت است، به صورت آنی تبخیر و سپس چگالیده شود. متدائل‌ترین روش برای سنتز انواع فولرین‌ها، به ویژه C_{60} ، تخلیه الکتریکی پرانرژی میان دو الکترود گرافیتی است. سنتز فولرین‌ها در حجم زیاد برای اولین بار به این روش صورت گرفت. در این فرایند، دما تا $4200^{\circ}C$ بالا^۲ رود و به تولید حجم زیادی دوده (کربن بی‌شکل)، که حاوی فولرین‌هاست، منجر می‌شود. این فرایند در شرایط خلاً نسبی و در جریانی از هلیم در محدوده فشار $200 - 100 \text{ mmHg}$ صورت می‌گیرد. شکل ۵۵ طرحی از دستگاهی را نشان می‌دهد که از آن برای سنتز فولرین‌ها با روش تخلیه قوس الکتریکی^۳ استفاده می‌شود. این روش، به روش هافمن - کراتشمر معروف است. علاوه بر جرقه‌های پرتوان الکتریکی می‌توان از روش‌های متعدد دیگری برای تبخیر پیش‌ماده کربنی استفاده کرد که در میان آنها تابش پرتوهای پرتوان لیزر کارایی مناسبی دارد.

1-Benzene

2-Arc discharge

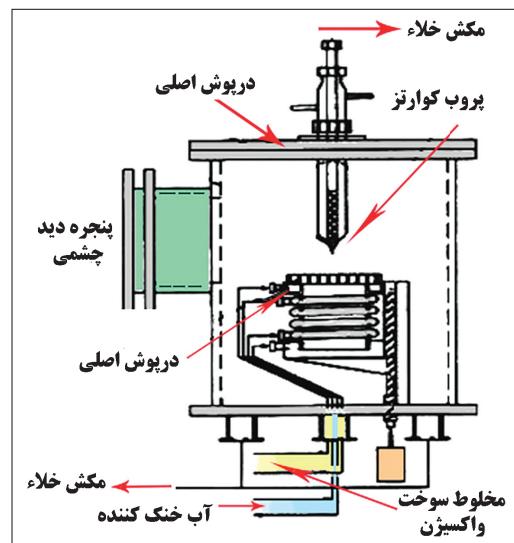
3-Huffman-Kratschmer

محصول اولیه شامل دوده حاوی فولرین است که پس از جمع آوری آن، لازم است چندین مرحله برای جداسازی و خالص سازی فولرین صورت گیرد. این مراحل شامل حل کردن محصول اولیه در حلال های آروماتیکی مانند تولئون یا بنزن و حرارت دادن است. مشکل اصلی فرایندهای خالص سازی این است که فولرین ها در انواع حلال ها حلایت کمی دارند و این رو، حجم زیادی از حلال مصرف می شود. در این مرحله، بسیاری از فولرین های ناپایدار از بین می روند.



شکل ۵۵- طرحی از دستگاه سنتز فولرین ها با روش تخلیه قوس الکتریکی [۱۰۴]

روش احتراق: فرایند احتراق ناقص هیدروکربن های حلقوی، مانند بنزن، یکی دیگر از روش های کارآمدی است که برای سنتز فولرین ها در حجم زیاد مورد استفاده قرار می گیرد. فرایند احتراق در مشعل های مخصوصی صورت می گیرد که احتراق ناقص و تولید دوده را امکان پذیر می سازند و در فشار پایین کار می کنند. در این فرایند، متغیرهایی مانند فشار، نسبت سوخت به اکسیژن، زمان ماندن واکنش گرها در محفظه و سرعت جریان گازی، مقدار و نوع فولرین تولید شده را تحت تأثیر قرار می دهند. در این میان، فشار فرایند تعیین کننده ترین متغیر فرایند محسوب می شود. شکل گیری فولرین ها معمولاً در فشار پایین و در دمایی در حدود 1500°C صورت می گیرد. برای بهبود بازده فرایند احتراق اقداماتی صورت گرفته است که تابش پرتو لیزر به شعله و تجزیه حرارتی پیش ماده هیدروکربنی از جمله آنهاست. در نهایت، محصول فرایند مخلوطی از دوده و فولرین هاست که به فراوری و خالص سازی نیاز دارد. در شکل ۵۶ تصویری از سامانه مورد استفاده برای سنتز فولرین ها با استفاده از فرایند احتراق را مشاهده می کنید.



شکل ۵۶- طرحی از سامانه سنتز فولرین ها با روش احتراق ناقص هیدروکربن ها [۱۰۴]

❖ نانوساختارهای طلا



شکل ۵۷- تصویری از یک تکه طلا طبیعی

طلا که عنصری با عدد اتمی ۷۹ است، یکی از سنگین‌ترین عنصرهایی است که به صورت طبیعی روی زمین یافت می‌شود. طلا را با نماد Au که از نام لاتین آن، aurum، گرفته شده است، می‌شناسیم. طلا طبیعی ععمولاً به طور خالص و به صورت تکه‌های درشت (شکل ۵۷) یا ذرات کوچک در میان انواع سنگ‌ها، رگه‌ها و رسوبات آبرفتی یافت می‌شود. همچنین، آن را به صورت محلول جامد با فلزاتی مانند نقره، مس و پالادیم نیز می‌توان یافت.

طلا خالص فلزی براق، دارای رنگ زرد مایل به قرمز، چگال، نرم و چکش خوار است. از نظر شیمیایی، طلا جزء فلزات واسطه است؛ با این حال، به دلیل واکنش‌پذیری بسیار کم در حالت توده‌ای، آن را به عنوان یک فلز نجیب می‌شناسیم. طلا در برابر بسیاری از اسیدهای متداول مقاوم است و صرفاً در مخلوطی از نیتریک اسید و هیدروکلریک اسید، که در اصطلاح به آن تیزاب^۱ می‌گویند، حل می‌شود. مقاومت زیاد طلا در برابر اسیدهای، امکانی برای خالص سازی آن فراهم می‌کند. اکثر فلزاتی که به صورت ناخالصی همراه طلا هستند، در نیتریک اسید حل می‌شوند؛ از این‌رو، با استفاده از این اسید، به راحتی می‌توان ناخالصی طلا را حذف کرد و به طلا خالص دست‌یافت. طلا همچنین در محلول‌های قلیایی حاوی سیانید^۲ حل می‌شود. از این ویژگی برای استخراج، خالص سازی و تولید صنعتی طلا استفاده می‌کنند.

خواص شیمیایی و فیزیکی طلا از جمله پایداری شیمیایی بالا، مقاومت در برابر خوردگی، چکش خواری و هدایت بالای حرارتی و الکتریکی در کنار ظاهر زیبا و کمیابی موجب شده است که همراه از آن به عنوان فلزی گران‌بها یاد شود و نمادی از ثروت و سرمایه باشد. شاید هرگاه کلمه طلا را می‌شنوید، او لین چیزی که به ذهنتان می‌رسد جواهرات باشد؛ با وجود این، خوب است بدانید که استفاده علمی و فناورانه از این ماده ارزشمند، ارزش افزوده بسیار بیشتری از مصرف آن در صنعت جواهرسازی دارد. امروزه در حدود ۵۰ درصد از طلاهای تازه تولید شده صرف مصارف جواهرسازی می‌شود، ۴۰ درصد به صرف بازار سرمایه می‌رسد و ۱۰ درصد از آن نیز برای کاربردهای صنعتی و علمی مصرف می‌گردد. امروزه از طلا در ساخت انواع ادوات و تجهیزات الکترونیکی استفاده می‌شود؛ به طوری که در همه گوشی‌های تلفن همراه یا رایانه‌ها و هر وسیله‌الکترونیکی دیگری که تصور کنید، مقداری طلا به کار رفته است. پایداری شیمیایی بسیار زیاد در کنار رسانایی الکتریکی خوب و امکان ساخت سیم‌های بسیار نازک طلا به دلیل خواص مکانیکی مناسب آن، موجب شده است که از این فلز به عنوان اتصال‌دهنده اجزای داخلی تراشه‌ها و مدارهای مجتمع استفاده شود. درنتیجه، صنعت بازیافت طلا از ضایعات و زباله‌های الکترونیکی، صنعتی طلاساز و سودآور است (شکل ۵۸).



شکل - ۵۸- صیارات الکترونیکی و طلا بازیافت شده از آنها

از طلا به سبب خواص فیزیکی و شیمیایی آن همواره در مطالعات مهم علمی استفاده می‌شود. اگر آزمایش معروف ارنست رادرفورد را که به پیشنهاد مدل اتمی رادرفورد^۱ منجر شد به خاطر بیاورید، می‌بینید که فلز طلا نقشی مرکزی در این آزمایش داشته است. خواص ویژه طلا موجب شد که بتوان چنان ورقه نازکی از آن را به صورت پایدار بدست آورد و مطالعه کرد. چنین استفاده‌هایی از

این فلز در مطالعات علمی بسیار است. به همین دلیل است که نانوذرات طلا یکی از مشهورترین نانوساختارهایی است که بارها نام آن را شنیده‌اید و دیده‌اید که در بسیاری از مثال‌های مربوط به تغییرات خواص در مقیاس نانو، از نانوساختارهای طلا نام برده می‌شود. شاید دلیل این امر آن باشد که امکان سنتر، پایدارسازی و مطالعه انواع نانوساختارهای طلا به راحتی وجود دارد.

شواهد موجود حکایت از آن دارد که انسان از سال‌های دور و بدون اطلاع از ماهیت نانوذرات طلا، با این ذرات آشنا بوده و از تغییر رنگ آنها برای ساخت شیشه‌های رنگی بهره می‌گرفته است. نمونه‌ای از آشناهی انسان با نانوذرات فلزی طلا و نقره در جامی به نام جام لیکرگوس مشاهده شده است. در قرن چهارم میلادی در روم باستان، جامی ساخته شد که با تاباندن نور از داخل آن به رنگ قرمز مایل به صورتی، و با تاباندن نور از خارج به آن به رنگ سبز مایل به زرد درمی‌آمد (شکل ۵۹). این جام در حال حاضر در موزه بریتانیا نگهداری می‌شود.



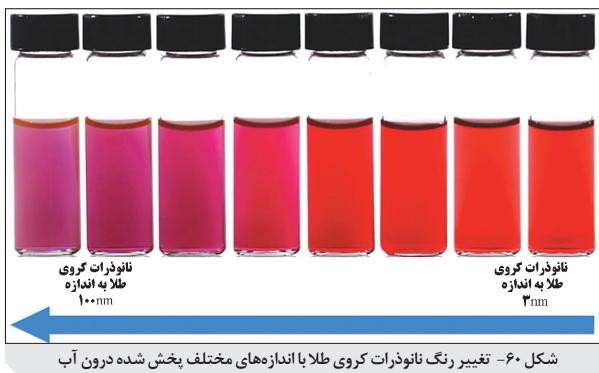
شکل - ۵۹- جام لیکرگوس؛ تصویر سمت راست حالتی را نشان می‌دهد که نور از داخل به جام تاییده و تصویر سمت چپ نشان دهنده حالتی است که نور از خارج به آن تاییده شده است [۱۰۸]

مطالعه این جام و ریزساختار مواد استفاده شده در ترکیب آن نشان می‌دهد که دلیل این تغییر رنگ، وجود نانوذرات طلا و نقره در شیشه‌ای است که جام از آن ساخته شده است. این نانوذرات در ابعاد حدود 70 nm بوده‌اند که 30° درصد آنها را نانوذرات طلا و 70° درصد را نانوذرات نقره تشکیل داده‌اند. در واقع علت تغییر رنگ جام، رفتار نوری متفاوت نانوذرات موجود در ساختار آن است.* این ویژگی نانوذرات موجب تغییر رنگ محیط شفاف و بی‌رنگی می‌شود که آنها در آن پخش شده‌اند؛ از این‌رو، جام لیکرگوس بسته به جهت نوری که به آن می‌تابد، به رنگ‌های متفاوتی مشاهده می‌شود.

در میان انواع نانوساختارهای طلا، نانوذرات، نانولله و نانوسیم طلا شناخته شده‌ترند هستند و نانوذرات طلا بیشتر مورد توجه و تحقیق قرار گرفته‌اند.

◎ خواص نانوذرات طلا

همه ما طلای خالص را به شکل فلزی و با رنگ خاص طلایی می‌شناسیم؛ چه وقتی که در مورد یک شمش یک کیلویی طلا صحبت به میان می‌آید و چه زمانی که سیمی بسیار باریک در قطعه‌ای الکترونیکی مدنظر است، اما به محض اینکه به دنیای نانو قدم می‌گذاریم، داستان رنگ ذرات تغییرات اساسی می‌کند؛ نانوذرات طلا دیگر به رنگ زرد مشاهده نمی‌شوند و با تغییر ابعاد این نانوذرات و حتی تغییر شکلشان، رنگ‌های مختلفی از خود نشان می‌دهند. این رنگ‌ها در نتیجه برهم‌کنش الکترون‌های نوار هدایت فلز با میدان‌های الکتریکی نور تشکیل می‌شوند. به این پدیده در اصطلاح، تشدید پلاسمون‌های سطحی موضعی^۱ می‌گویند.* این برهم‌کنش با تغییر اندازه و شکل نانوذرات دستخوش تغییر می‌شود؛ برای مثال، نانوذرات کروی طلا در مقایسه با نانوذرات هرمی‌شکل هماندازه، یا نانوذرات کروی در مقایسه با نانوذرات کروی غیرهماندازه رنگ‌های مختلفی دارند. درنتیجه، رنگ‌های مختلفی از نانوذرات با ابعاد و اشکال مختلف را مشاهده می‌کنیم. این ویژگی نه تنها در مورد نانوساختارهای طلا بلکه در مورد نانوساختارهای سایر عناصر نیز صادق است. در شکل ۶۰ تغییر رنگ نانوذرات کروی طلا را با افزایش اندازه آنها از ۳ تا ۱۰۰ نانومتر (از چپ به راست) مشاهده می‌کنید.



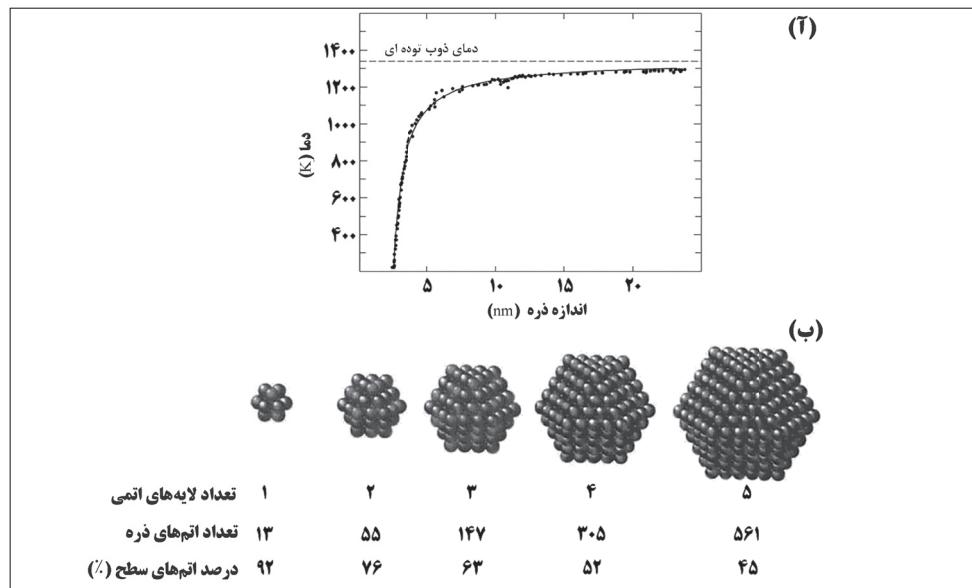
شکل ۶۰- تغییر رنگ نانوذرات کروی طلا با اندازه‌های مختلف پخش شده درون آب

اشارة شد که طلا فلزی نجیب است؛ بدین معنا که در برابر اکسیداسیون و واکنش‌های شیمیایی از خود مقاومت نشان می‌دهد اما این موضوع در مورد نانوذرات آن صادق نیست. نانوذرات طلا در دماهای پایین (دماهای اتاق) فعالیت کاتالیستی شگفت‌آوری از خود نشان می‌دهند و به گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان کاتالیست در برخی واکنش‌های شیمیایی تبدیل می‌شوند.

از نظر رسانایی الکتریکی، طلا کیفیت خوبی دارد و از هدایت الکتریکی بالایی برخوردار است. اما این پدیده نیز در مقیاس نانو تغییر می‌کند. طلایی که می‌توانست جزء اولین انتخاب‌ها برای کاربردهای الکترونیکی باشد، در مقیاس نانو، بسته به اندازه و شکل نانوذرات، ممکن است خواص نیمه‌هادی پیدا کند یا مقاومت الکتریکی اش افزایش یابد.

نقطه ذوب طلای خالص، 1064°C (۱۳۳۷ K) است. همان‌طور که پیش‌تر گفته شده است، با تغییر ابعاد نانوذرات، نقطه ذوب آنها نیز دستخوش تغییر می‌شود؛ به طوری که با کاهش ابعاد نانوذرات، نقطه ذوب نیز کاهش می‌یابد. برای مثال، نانوذرات 30 nm طلا نسبت به حالت توده‌ای آن نقطه ذوب بسیار پایین‌تری از دارند و به همین ترتیب، نقطه ذوب نانوذرات 3 nm طلا در مقایسه با نانوذرات 30 nm

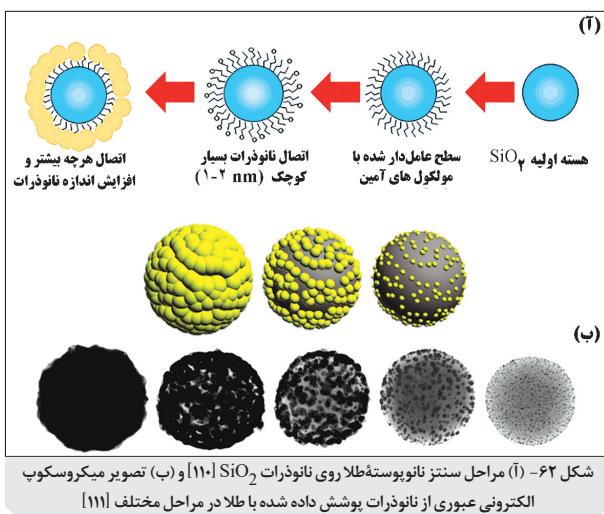
بهشت افت می‌کند. علت این پدیده، همان افزایش نسبت اتم‌های سطحی به اتم‌های داخلی ذره می‌باشد. اتم‌های سطحی عدد همسایگی کمتری دارند؛ این موضوع باعث می‌شود که اتم‌ها چسبندگی کمتری به هم داشته باشند و راحت‌تر از حالت جامد به حالت مایع تغییر فاز دهند (شکل ۶۱).



شکل ۶۱- (آ) تغییر دمای ذوب نانوذرات طلا برای تابعی از اندازه ذرات $[10^{49}]$ و (ب) ارتباط میان اندازه ذرات و درصد اتم‌های سطحی آنها [۱]

کاربردهای نانوساختارهای طلا

نانوذرات طلا به دلیل خواص جالب توجهی که دارند، در زمینه‌های مختلفی فراوان ورد مطالعه و استفاده قرار گرفته‌اند. یکی از این زمینه‌های فرایندهای داروسانی و تشخیص و تصویربرداری پزشکی است. برای مثال، تولید نانوساختارهایی به نام نانوپوسته طلا^۱ و استفاده از آنها در درمان سرطان حاکی از این حقیقت است. این ذرات متشکل از هسته سیلیکائی و پوسته‌ای از جنس طلا هستند (شکل ۶۲). نانوپوسته‌ها به گونه‌ای طراحی می‌شوند که می‌توانند طول موج خاصی از نور را جذب کنند. همان‌طور که می‌دانید، محدوده فروسرخ محدوده‌ای از نور است که اثر گرمایی دارد؛ به این معنی که بعد از برخورد با جسم، سبب گرم شدن آن می‌شود. حالا نانوپوسته‌هایی را در نظر بگیرید که محدوده خاصی از فروسرخ را جذب می‌کنند. با اتصال نانوکپسول‌هایی از جنس بسیار حساس به گرما به این نانوپوسته‌ها، می‌توان با اعمال گرمایی موجب تغییر شکل این نانوکپسول‌ها شد. با تغییر شکل نانوکپسول‌ها، مواد داخل آنها را می‌شوند. حال اگر مواد داخل کپسول، داروهای شیمیایی مخصوص سلول‌های سرطانی باشد، با ورود این نانوپوسته‌های آغشته به نانوکپسول‌های حامل دارو به بدن، می‌توان اقدام به درمان سرطان کرد.* اگر این نانوپوسته‌ها به آنتی بادی‌های مخصوص سلول‌های سرطانی آغشته شوند، رهاسازی دارو فقط در مناطقی رخ می‌دهد که سلول سرطانی موجود باشد. به همین ترتیب می‌توان با استفاده از نانوپوسته‌ها با روکش طلا، به درمان هدفمند سرطان پرداخت؛ به طوری که حداقل آسیب به بافت‌های سالم بدن بیمار برسد. به علاوه، نانوطلای خاصیت ضد باکتری بالایی علیه عفونت‌های انسانی برخوردار است که این موضوع اهمیت و کاربرد آن را در حوزه پزشکی دوچندان می‌کند.

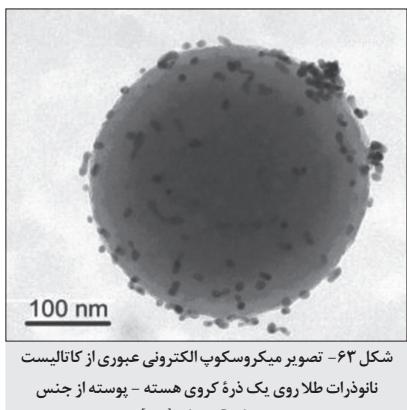


شکل ۶۲- (آ) مراحل سنتز نانوپوسته طلاروی نانوذرات $\text{SiO}_2\text{-}\text{TiO}_2$ و (ب) تصویر میکروسکوب الکترونی عبوری از نانوذرات پوشش داده شده با طلا در مراحل مختلف [۱۱۱]

استفاده از نانوذرات طلا به عنوان کاتالیست^۱ فرایند خالص‌سازی هیدروژن برای مصرف پیل سوختی یکی دیگر از کاربردهای مهمی است که در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. این نانوذرات می‌توانند کربن منوکسید موجود در هیدروژن را به کربن دی‌اکسید تبدیل کنند؛ بدون آهیدروژنی مصرف شود. این فرایند موجب می‌شود تا فرایندی کارآمد و ارزان قیمت برای خالص‌سازی هیدروژن برای مصرف پیل سوختی راهه گردد. در شکل ۶۳ تصویری از کاتالیست نانوذرات طلا را روی یک ذره کروی هسته - پوسته از جنس $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ مشاهده می‌کنید.

چند مورد از کاربردهای متداول دیگر از نانو ساختارهای طلا به شرح زیرند:

- ❖ کاربرد در ادوات الکترونیکی، نوری و زیستی؛
- ❖ دکوراسیون و پوشش دهنده؛
- ❖ تولید الکترود با حساسیت و قابلیت زیاد بر مبنای خودآرایی نانوذرات طلا یا لایه‌نشانی آنها به کمک نیروهای الکترواستاتیکی و الکتروشیمیایی.



شکل ۶۳- تصویر میکروسکوب الکترونی عبوری از کاتالیست نانوذرات طلاروی یک ذره کروی هسته - پوسته از جنس $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ [۱۱۲]

● روش‌های سنتز نانوذرات طلا

پایداری شیمیایی بسیار زیاد طلا موجب آن می‌شود که پیش‌ماده‌های فراوانی از طلا برای استفاده در سنتز شیمیایی وجود نداشته باشد. سه ترکیب کلرو اوریک اسید^۲ ($\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)، نیترات طلا^۳ ($\text{AuH}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) و استات طلا^۴ ($\text{Au}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$) از معروف‌ترین پیش‌ماده‌هایی هستند که برای سنتز انواع نانوذرات طلا مورد استفاده قرار می‌گیرند. کاهش شیمیایی در محیط‌های آبی یا آلی متداول‌ترین روش سنتز نانوذرات طلا در شکل‌های مختلف است. یون‌های موجود در این دو ترکیب شیمیایی

۱- مفهوم کاتالیست در پخش نانو کاتالیست‌ها در فصل پنجم آمده است.

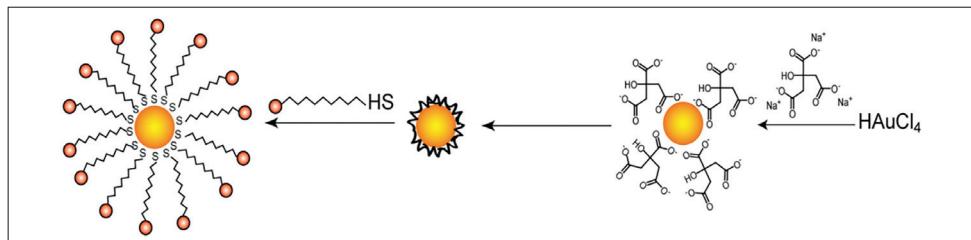
2-Chloroauric acid

3-Gold(III) nitrate

4-Gold(III) acetate

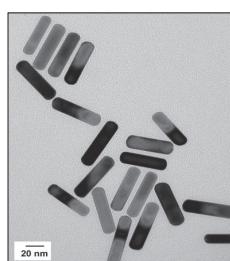
به راحتی کاهش می‌یابند و به طلای عنصری تبدیل می‌شوند؛ از این‌رو، برای تولید طلا به کاهنده‌های بسیار قوی نیازی نیست. از انواع کاهنده‌های ملایم، مانند سیتریک اسید($C_6H_8O_7$) یا آسکوربیک اسید($C_6H_8O_6$) تا کاهنده‌های قوی مانند سدیم بوروهیدرید($NaBH_4$)، برای سنتز نانوذرات در محیط‌های محلول استفاده شده است.

به دلیل برهم‌کنش بالای طلا و گوگرد، از انواع مولکول‌های آلی، که سر آنها حاوی اتم‌های گوگرد است، برای ثبیت نانوذرات طلا در حین فرایند رشد استفاده می‌شود. این مولکول‌ها با اتصال به سطح نانوذرات طلا و ایجاد ممانعت فضایی، مانع رشد بیش از حد نانوذرات می‌شوند و آنها را پایدار می‌کنند. در شکل ۶۴ طرحی از فرایند سنتز نانوذرات طلا به کمک تری‌سدیم سیترات^۱ ($Na_3C_6H_5O_7$) و ثبیت آنها با استفاده از مولکول‌های آلی نشان داده شده است.

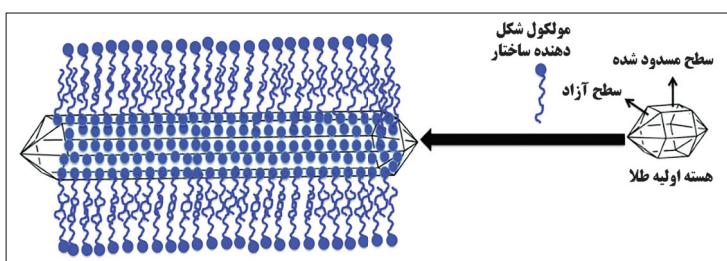


شکل ۶۴- طرحی از فرایند سنتز نانوذرات طلا به کمک تری‌سدیم سیترات و ثبیت آنها با استفاده از مولکول‌های آلی دارای سر گوگردی [۱۱۳]

استفاده از برخی مولکول‌های آلی که به صورت انتخابی به سطوح در حال رشد نانوذرات طلا می‌چسبند و مانع رشد در جهت‌های خاص می‌شوند، این امکان را فراهم می‌آورد که بتوان این نانوذرات را به شکل‌های مختلف یا در اندازه‌گوناگون سنتز کرد. سنتز انواع نانومیله‌های طلا با استفاده از این روش صورت می‌گیرد. انواع ترکیب‌های فعال سطحی که قابلیت اتصال انتخابی به سطوح‌های در حال رشد هسته‌های اولیه را دارند، موجب رشد جهت‌دار نانومیله‌های طلا می‌شوند. مولکول ستریمونیوم برومید^۲ ($C_{19}H_{42}BrN$) یکی از پرکاربردترین ترکیب‌های فعال سطحی است که برای سنتز میله‌های طلا مورد استفاده قرار می‌گیرد. در شکل ۶۵ طرحی ساده از نحوه رشد جهت‌دار نانومیله‌های طلا در اثر مسدود شدن بخشی از سطح هسته اولیه طلا را مشاهده می‌کنید. شکل ۶۶ نیز تصویری از نانومیله‌های طلا را نشان می‌دهد که سنتز آنها با استفاده از چنین فرایندی صورت گرفته است.



شکل ۶۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانومیله‌های طلا [۱۱۵]



شکل ۶۵- طرحی از نحوه مسدود شدن بخشی از سطح هسته اولیه طلا و رشد نانومیله‌های طلا [۱۱۴]

1-Trisodium citrate

2-Cetrimonium bromide-CTAB

❖ نانوساختارهای نقره

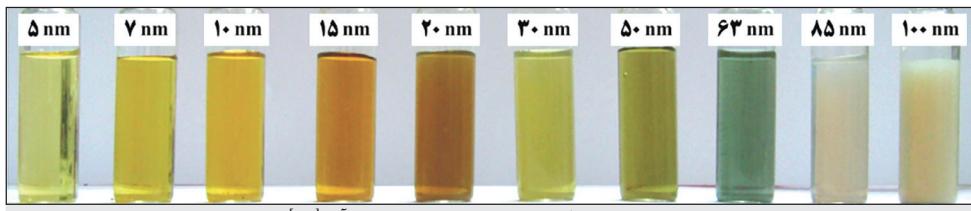
اولین آشنایی بشر با فلز گران‌بهایی به نام نقره به هزاران سال پیشبر می‌گردد. فلز نقره با علامت شیمیایی Ag نشان داده می‌شود. این نشان از کلمه لاتین Argentum گرفته شده که به معنای سفید، درخشان یا براق است. از نقره از گذشته‌های دور برای ساخت انواع ظروف و وسایل خانه و همین‌طور وسایل تزئینی استفاده می‌شد. از همان زمان، این فلز ارزشمند سرمایه و اندوخته مالی نیز به شمار می‌آمد و حتی به صورت سکه در سیستم مالی بسیاری از کشورها مورد استفاده قرار می‌گرفت. نقره تا امروز همچنان ارزش سرمایه‌ای خود را حفظ کرده است و به عنوان پسانداز سرمایه‌ای کاربرد دارد. علاوه بر آنچه گفته شد، فلز نقره در صنایع مختلف نیز کاربردهای فراوانی پیدا کرد. امروزه از این فلز و مشتقات آن در زمینه‌های متنوع، از پزشکی و صنایع الکترونیک تا صنایع شیمیایی، کاتالیست و انواع لحیم‌ها و جوش‌های نقره، استفاده می‌شود. این موارد نشان دهنده اهمیت زیاد این فلز گران‌بهاست. اما چه ویژگی‌هایی موجب شده است که این فلز چنین کاربردهای متنوعی داشته باشد؟ نقره فلزی چکش خوار و انعطاف‌پذیر است؛ با این حال آنچه این فلز را از سایر فلزات متمایز می‌کند، رسانایی الکتریکی و حرارتی فوق العاده آن است. فلز نقره از همه فلزات شناخته شده رسانایی حرارتی و الکتریکی بیشتری دارد و نیز دارای بیشترین قابلیت جلاپذیری و براق بودن است. در کنار این موارد، پایداری زیاد شیمیایی ژو و مقاومت بالا در برابر ترکیب شدن با عوامل محیطی و خودگی، نقره را به فلزی مقاوم تبدیل کرده است. این امر موجب وسعت دامنه کاربرد نقره می‌شود.

یکی از مشخصه‌های جالب توجه نقره، خاصیت ضدباکتری آن است. بر اساس استناد تاریخی، نقره را می‌توان اولین ماده‌ای دانست که انسان با خاصیت ضدباکتری آن آشنا شده است. اولین بهره‌گیری انسان از این خاصیت نقره از زمانی آغاز شد که بشر دریافت که مواد غذایی در ظروف نقره فاسد نمی‌شوند. امروزه نیز از خاصیت ضدمیکروبی نقره در زمینه‌هایی چون پزشکی و دندانپزشکی استفاده می‌شود. بدین ما هم روزانه ۲۰ تا ۳۰۰ میلی گرم نقره از مواد خوراکی جذب می‌کند. عملکرد همین میزان نقره دریافتی در بدن، چندین برابر از ضدمیکروب‌ها و ضدباکتری‌های شیمیایی بهتر است.

◎ خواص و کاربرد نانوذرات نقره

همانند تمامی مواردی که پیش از این بررسی شده است، کاهش ابعاد نانوذرات نقره نیز موجب تغییر خواص این عنصر می‌شود. در این میان، اولین مشخصه مهم تغییر رنگ نانوذرات نقره با تغییر اندازه و نیز تغییر شکل آنهاست (شکل ۶۷). نانوذرات نقره همانند نانوذرات طلا به دلیل تشدييد پلاسمون‌های سطحی موضعی تغییر رنگ می‌دهند. با وجود این، قابلیت ایجاد طیف بسیار وسیعی از رنگ‌ها را دارند که با تغییر اندازه، شکل هندسی و نسبت ابعادی^۱ نانوذرات تغییر می‌کند. شاید جام لیکرگوس که در ادامه در بخش نانوساختارهای طلا به طور کامل معرفی خواهد شد، اولین مواجهه بشر با نانوذرات نقره و استفاده از خاصیت رنگ متفاوت آنها باشد. در کنار تغییر رنگ نانوذرات نقره و ابستگی رنگ آنها به اندازه‌شان، نقطه ذوب این نانوذرات نیز مانند همه نانوذرات فلزی با کاهش اندازه کاهش می‌یابد.

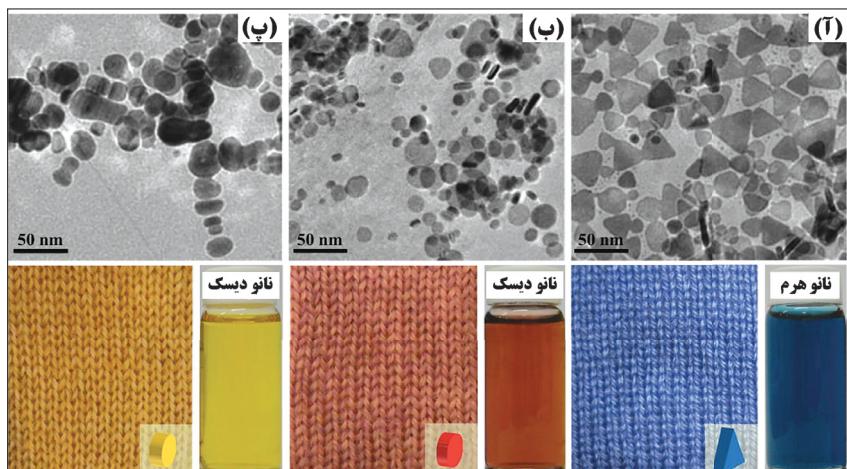
۱- نسبت ابعادی (ratio aspect) که در برخی موارد نسبت منظر نیز نامیده می‌شود، نسبت طول به قطر است که کشیدگی جسم را نشان می‌دهد.



شکل ۶۷- تغییر رنگ نانوذرات کروی نقره با تغییر اندازه آنها [۱۶]

فعالیت شیمیایی بالا یکی دیگر از مشخصه‌های نانوذرات نقره است که از کاهش ابعاد آنها ناشی می‌شود. با وجود این، خاصیت ضدباکتری فوق العاده این نانوذرات را می‌توان اشناخته شده‌ترین ویژگی آنها دانست. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، فلز نقره ذاتاً خاصیت ضدباکتری دارد؛ با این حال، کاهش اندازه و افزایش چشمگیر سطح ویژه نانوذرات نقره موجب بیشترین برهم‌کنش شیمیایی ممکن میان نقره و محیط پیرامون می‌شود. حاصل چنین برهم‌کنش شدت یافته‌ای افزایش چندین برابری خاصیت ضدباکتری در نانوذرات نقره است.*

خواص جدید و عالی نانوذرات نقره موجب پیدایش کاربردهای متنوعی برای آنها شده است. امروزه این نانوذرات در عرصه‌های مختلف فناوری همچون بهداشت و پزشکی، نساجی، کشاورزی، بسته‌بندی، کاتالیست و صنایع شیمیایی کاربرد دارند. یکی از کاربردهای جالب توجه نانوذرات نقره، در رنگ‌آمیزی الیاف و منسوجات مختلف است. در شکل ۶۸ تصویری از سه نوع نانوذرة نقره نشان داده شده است که به دلیل هندسه و نسبت منظر متفاوت، رنگ‌های متفاوتی دارند و برای رنگ‌آمیزی الیاف پشمی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. چنین کاربردی در کنار ایجاد رنگ‌های خاص و چشم‌نواز، می‌تواند با انتقال خاصیت ضدباکتری به منسوجات نیز همراه باشد.



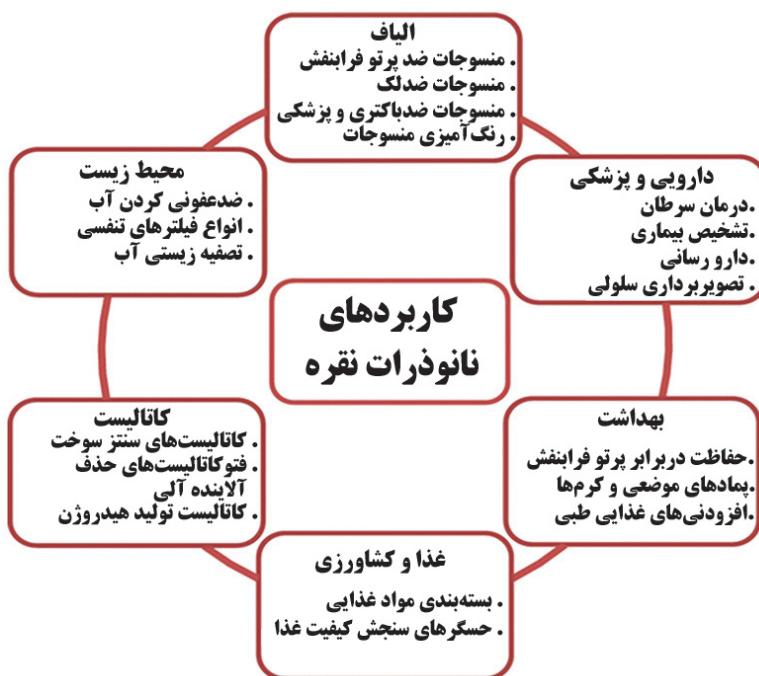
شکل ۶۸- تصویر میکروسکوب الکترونی عبوری، رنگ محلول، و رنگ الیاف رنگ آمیزی شده با انواع نانوذرات نقره (الف) نانوذرات هرمی شکل، (ب) نانوذرات دیسک شکل با ارتقای گم، (پ) نانوذرات دیسک شکل با ارتقای زیاد [۱۶۷]

همان‌طور که پیش از این گفته شد، در میان انواع کاربردهای موجود و پیش‌بینی شده برای انواع نانوذرات نقره، کاربردهای ضدباکتری این نانوذرات بیشتر شناخته شده است. به همین سبب، امروزه از نانوذرات نقره در انواع تجهیزات پزشکی نوین برای ایجاد سطحی عاری از باکتری و میکروب استفاده می‌کنند. مطالعات نشان می‌دهند که این نانوذرات خاصیت ضدبیروسی نیز دارند؛ به طوری که طبق

گزارش‌ها، تأثیر ضدوبروسی آنها بر ویروس ایدز نوع اول چندین برابر بیشتر از طلا بوده است و باعث از بین رفتن آن شده‌اند. در گزارش‌های دیگر، اثر نانوذرات نقره بر سایر ویروس‌ها مانند هپاتیت B بررسی شده است. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که نانونقره با کنترل سرعت رشد عوامل بیماری‌زا می‌تواند نقش بسزایی در توفیق پزشکی نوین و درمان بیماری‌های سخت و درمان ناپذیر داشته باشد.

نقره از دیرباز در صنایع شیمیایی کاربردهای گسترهای به عنوان کاتالیست داشته است. امروزه استفاده از نانوذرات نقره به عنوان کاتالیست به دلیل سطح ویژه و فعالیت شیمیایی بالا جذابیت بسیاری دارد؛ بهویژه اینکه استفاده از نانوذرات نقره موجب کاهش مصرف این فلز گران‌بهای در کنار افزایش کارایی کاتالیست می‌شود. نانوذرات نقره به عنوان کاتالیست در فرایندهای اکسیداسیون ترکیب‌های آلی کاربرد دارند. همچنین، به عنوان بهبود دهنده به انواع فتوکاتالیست‌ها افزوده می‌شوند و کارایی آنها را افزایش می‌دهند.

البته همان‌طور که گفته شد، کاربردهای نانوساختارهای نقره شامل موارد متنوعی است. از این نانوساختارها در ادوات نوری و الکترونیکی، بسته‌بندی مواد غذایی، ساخت جوهرهای رسانا و ساخت ناوح‌سگر نیز استفاده می‌شود. نمونه‌هایی از این کاربردها را در شکل ۶۹ مشاهده می‌کنید.

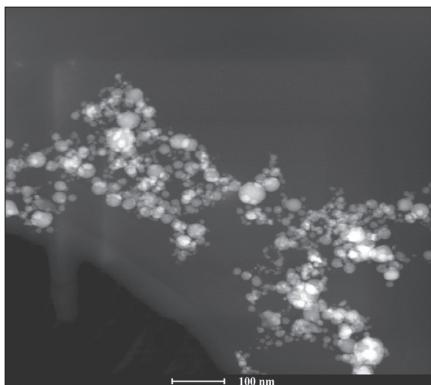


شکل ۶۹- کاربرهای نانوذرات نقره در حوزه‌های مختلف [۱۱۸]

روش‌های سنتز نانوذرات نقره

در سال‌های اخیر روش‌های متنوعی برای سنتز انواع نانوذرات فلزی ارائه شده است که برای سنتز نانوذرات نقره نیز کاربرد دارند. این روش‌ها را می‌توان در دو گروه بالا به پایین و پایین به بالا تقسیم

کرد. هر کدام از این روش‌ها، مزايا و معایب خود را دارند. از زاویه‌ای دیگر، روش‌های سنتز نانوذرات نقره را می‌توان به سه گروه کلی فیزیکی، شیمیابی و زیستی تقسیم کرد.

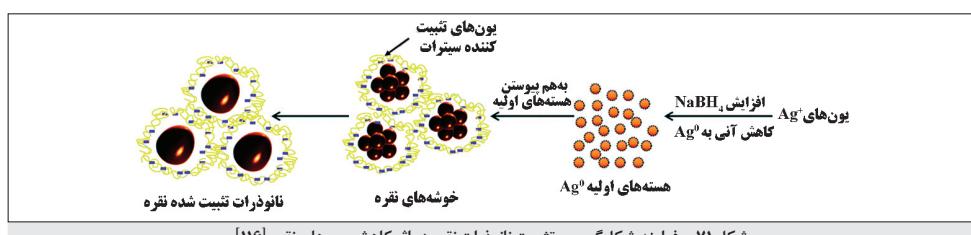


شکل ۷۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری زمینه تاریکاً از نانوذرات نقره سنتز شده با روش کند و سوز لیزری [۱۱۹]

روش‌های فیزیکی: روش‌های فیزیکی سنتز نانوذرات شامل فرایندهایی است که بدون واکنش شیمیابی و صرفاً بر اثر برخی پدیده‌های فیزیکی نانوذرات صورت می‌گیرند. اکثر روش‌های فیزیکی را می‌توان در مجموعه روش‌های بالا به پایین دسته‌بندی کرد. روش‌هایی مانند کند و سوز لیزری و افجعه الکتریکی سیم از جمله روش‌های فیزیکی هستند که برای سنتز نانوذرات نقره از یک قطعه توهدی نقره مورد استفاده قرار گرفته‌اند. بیود واکنش دهنده‌های مختلف در محیط حلال، که موجب آلدگی محصول و ورود ناخالصی به آن می‌شود، دستیابی به خلوص بالا و نیز تک مرحله‌ای بودن فرایند سنتز، از مزاياي اين روش‌هاست. با

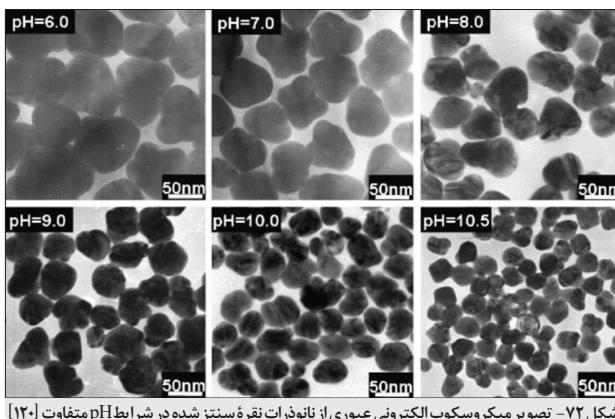
این حال، کنترل نداشتن بر ریزاساختار و توزیع اندازه نانوذرات از ابتداء چنین روش‌هایی است. شکل ۷۰ تصویری از نانوذرات نقره سنتز شده به روش کند و سوز لیزری است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌کنید، ذرات اندازه متنوعی دارند که برای بسیاری از کاربردها چندان مطلوب نیست.

کاهش شیمیابی: امروزه نانوذرات نقره در شکل‌های مختلف برای کاربردهای گوناگون سنتز می‌شوند. در میان روش‌های مورد استفاده، انواع روش‌های شیمیابی پرکاربردترین و کارآمدترین روش‌ها برای سنتز این نانوذرات با توزیع اندازه باریک، شکل و ریزاساختار کنترل شده هستند. تمامی این روش‌های شیمیابی که جزء روش‌های شیمی تر محسوب می‌شوند، یک وجه اشتراک دارند: کاهش شیمیابی یون‌های نقره. در روش‌های مبتنی بر کاهش شیمیابی، یک پیش‌ماده حاوی یون‌های نقره (مانند انواع نمک‌های حاوی نقره از جمله نقره نیترات (AgNO_3)، نقره اسٹات ($\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)، نقره کلرید (AgCl) و نقره سولفات (Ag_2SO_4) در محیط محلول توسط یک عامل کاهنده قوی مانند سدیم بورهیدرید (NaBH_4) یا کاهنده‌های ملایم مانند آسکوربیک اسید ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) کاهیده می‌شود و نانوذرات نقره حاصل می‌آید. بلافضله پس از افزودن کاهنده به محلول حاوی یون‌های نقره، این یون‌ها کاهش می‌یابند و اتم‌های Ag^+ به سرعت به هم می‌پیوندند و خوش‌های اتمی را تشکیل می‌دهند. در ادامه با پیوستن خوش‌ها به هم، ذرات شکل می‌گیرند (شکل ۷۱). در این مرحله از رشد ذرات نیاز است تا روند به هم پیوستن خوش‌ها و سرعت رشد ذرات کنترل گردد تا ذرات با اندازه‌های دلخواه حاصل شود. عموماً از ترکیب‌های فعال سطحی یا یون‌هایی مانند سیترات ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$) که به سطح خوش‌های اتمی می‌چسبند و از رشد بیش از حد آنها جلوگیری می‌کنند، برای کنترل اندازه ذرات استفاده می‌شود.



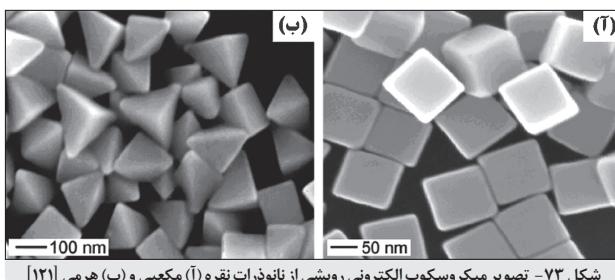
شکل ۷۱- فرایند شکل‌گیری و تثبیت نانوذرات نقره در اثر کاهش یون‌های نقره [۱۶]

علاوه بر ثبیت کننده‌های رشد، عوامل بسیار دیگری مانند دمای واکنش، غلظت واکنش‌دهنده‌ها و زمان واکنش نیز بر اندازه ذرات و شکل آنها تأثیر می‌گذارد. در شکل ۷۲ تصویری از نانوذراتی را می‌بینید که از کاهش نقره نیترات با استفاده از آسکوربیک اسید حاصل شده‌اند. از سدیم سیترات برای کنترل سرعت رشد ذرات استفاده شده است. استفاده از مقدار متفاوت عامل کاهنده که به pH های متفاوتی منجر می‌شود، باعث سنتز ذرات با اندازه‌های متفاوت شده است. در ادامه، برای نگهداری طولانی مدت ذرات باید از روش‌های پایدارسازی ، مانند پایدارسازی الکترواستاتیک یا پایدارسازی فضایی استفاده شود.

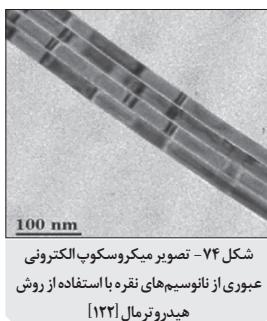


شکل ۷۲- تصویر میکروسکوب الکترونی عبوری از نانوذرات نقره سنتز شده در شرایط pH متفاوت [۱۲۰]

استفاده از برخی یون‌های خاص در حین فرایند سنتز می‌تواند به شکل‌های خاصی از نانوذرات نقره منجر شود. در شکل ۷۳ تصویری از سه نوع نانوذرات مختلف از نقره را می‌بینید که در محیط محلول اتیلن گلیکول و با استفاده از نقره نیترات سنتز شده‌اند . در این سنتز از یون‌هایی مانند Cl^- , Br^- و Fe^{3+} برای رشد نانوذرات نقره با شکل خاص استفاده شده است.



شکل ۷۳- تصویر میکروسکوب الکترونی رویشی از نانوذرات نقره (آ) مکعبی و (ب) هرمی [۱۲۱]

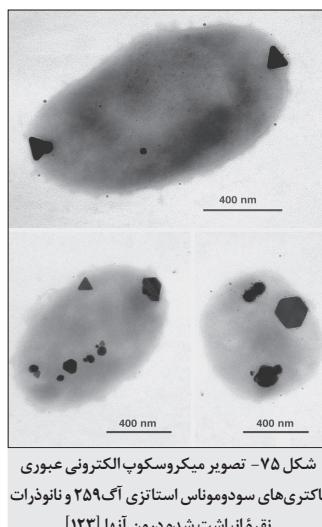


شکل ۷۴- تصویر میکروسکوب الکترونی عبوری از نانوسمیمهای نقره با استفاده از روش هیدروترمال [۱۲۲]

سنتز هیدروترمال: یکی دیگر از روش‌های سنتز نانوذرات نقره روش هیدروترمال است. این روش دستیابی به ذراتی با خلوص بسیار بالا و ساختار بلوری را ممکن می‌سازد. از مهم‌ترین مزیت‌های این روش، دستیابی به توزیع اندازه باریک و ذرات تک بلور و نیز کاهش مقدار مواد آلاینده و پسماند حاصل از سنتز است. با وجود این، روش هیدروترمال تشابه بسیاری با روش کاهش شیمیایی دارد و تنها تفاوت آن با روش یاد شده، انجام گرفتن فرایند در محفظه بسته و تحت فشار و دمای بالاست. چنین فرایندهای سنتز نانوساختارهای خاصی از نقره را امکان‌پذیر می‌سازد که با روش کاهش شیمیایی در شرایط عادی محدود نیست. در شکل ۷۴

تصویری از نانوسیم‌های نقره را که با استفاده از سنتز هیدروترمال و از طریق کاهش نقره نیترات در محیط آبی دمای 120°C سنتز شده‌اند، مشاهده می‌کنید.

روش‌های سنتز زیستی: به گروهی از روش‌های شیمیابی در محیط‌های آبی که در آنها برای کاهش یون‌های نقره و پایدارسازی ذرات در حال رشد از انواع مولکول‌های زیستی استفاده می‌شود، در اصطلاح روش‌های زیستی می‌گویند. با وجود این، اصول حاکم در این روش‌ها مشابه همان چیزی است که در سنتز شیمیابی عادی برقرار است. یکی از روش‌های سنتز زیستی، استفاده از موجودات زندگی مانند باکتری‌ها و قارچ‌های تک سلولی برای تولید نانوذرات نقره است. در این روش‌ها، موجود زنده طی سوخت و سازی که انجام می‌دهد، یون‌های نقره را به نقرهٔ فلزی تبدیل و ذخیره می‌کند. اتم‌های نقره به تدریج در کنار هم انباشت و به ذرات نقره تبدیل می‌شوند؛ این انباشت ممکن است درون سلول یا بیرون از آن صورت گیرد. با کنترل محیط کشت



شکل ۷۵- تصویر میکروسکوب الکترونی عبوری باکتری‌های سودوموناس استاتزی آگ ۲۵۹ و نانوذرات نقره انباشت شده درون آنها [۱۲۳]

باکتری و زمان آغاز به فعالیت باکتری‌ها می‌توان اندازهٔ ذرات شکل گرفته درون بدن باکتری‌ها را کنترل کرد و نانوذرات دلخواه را به دست آورد. در شکل ۷۵ تصویری از باکتری‌های سودوموناس استاتزی آگ ۱۲۵^۹ و نانوذرات نقره انباشت شده درون آنها نشان داده شده است.

نکته مهمی که در مورد روش‌های سنتز سبز باید مد نظر قرار گیرد، این است که این روش‌ها الزاماً دوستدار محیط زیست یا کم هزینه نیستند؛ زیرا خالص‌سازی انواع مولکول‌های زیستی که برای سنتز زیستی به کار می‌روند، یا جداسازی نانوذرات تولید شده توسط انواع باکتری‌ها یا قارچ هزینه‌بر است و می‌تواند با مصرف مواد شیمیابی مختلفی همراه باشد که خود برای محیط زیست مضرنند. از این رو، در بسیاری از موارد استفاده از مواد شیمیابی، سنتزی که خلوص زیاد و قیمت قابل قبولی دارد، مقرن به صرفه‌تر خواهد بود.

❖ نانوساختارهای اکسید تیتانیوم

تیتانیوم (Ti) نهمین عنصر فراوان در پوستهٔ پوستهٔ زمین است. اکسید این فلز (TiO_2)، که به تیتانیا^۱ معروف است، ماده جامد غیرآلی و سفیدرنگی است که در برابر حرارت پایدار (دمای ذوب حدود 1854°C)، غیرقابل اشتعال، انحلال ناپذیر در آب و حلایه‌ای آلی، بی‌خطر و زیست‌سازگار است. تیتانیوم دی اکسید در شرایط عادی با سه ساختار آناتاز، روتایل و بروکیت^۲ متبلور می‌شود. ساختار بلوری آناتاز و روتایل، مکعبی و ساختار بروکیت، اورتورمبیک است. شکل ۷۶ سلول واحد این سه ساختار بلوری را نشان می‌دهد. هر سه اکسید تیتانیوم نیمه‌رسانا هستند و به ترتیب دارای شکاف انرژی به بزرگی $3/2\text{ eV}$ ، $3/2\text{ eV}$ و $2/96\text{ eV}$ برای آناتاز، روتایل و بروکیت هستند؛ این امر موجب می‌شود که تیتانیا اهمیت بسیار زیادی در انواع کاربردهای فناورانه پیدا کند. از میان این سه ساختار، آناتاز و روتایل از خود خاصیت فتوکاتالیستی نشان می‌دهند. ساختار روتایل پایدارترین فاز تیتانیوم دی اکسید در دمای بیشتر از

1-Pseudomonas stutzeri AG259

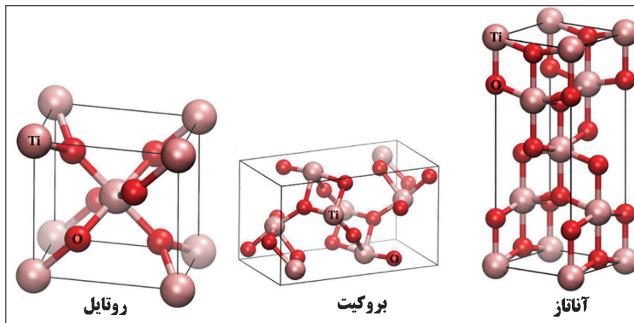
2-Titania

3-Anatase

4-Rutile

5-Brookite

۸۰۰ °C است؛ در حالی که در محدوده دمایی ۸۰۰ - ۶۵۰ °C مخلوطی از دو فاز روتایل و آناتاز وجود دارد و در دمای ۶۵۰ - ۴۵۰ °C فاز آناتاز پایدار است؛ از این رو، با حرارت دادن یک نمونه اولیه تیتانیوم دی‌اکسید که ساختار بلوری آن به خوبی شکل نگرفته است، در آغاز و در حدود دمای ۴۵۰ °C ساختار غالب، آناتاز خواهد بود و با افزایش دما به تدریج ساختار روتایل نمایان خواهد شد. در نهایت، با رسیدن به دمای ۸۰۰ °C کل ساختار روتایل خواهد بود.



شکل ۲۶- نمایی از ساختمان بلوری سه ساختار متداول تیتانیوم دی‌اکسید [۱۲۵]

کاربردهای اکسید تیتانیوم

تیتانیوم دی‌اکسید به دلیل خواص جالبی که دارد، در زمینه‌های مختلف کاربردهای فراوانی پیدا کرده است. به طوری که در ساخت بسیاری از موادی که در زندگی ما اهمیت دارند، از تیتانیا استفاده شده است. برای مثال، تیتانیا یکی از مهمترین رنگدانه‌های صنعتی است؛ به طوری که امروزه اکثر سطوح سفیدرنگ حاوی TiO_2 می‌باشند. این ماده از دیرباز در بسیاری از محصولات صنعتی، از جمله رنگ‌ها، پوشش‌ها، چسب‌ها، کاغذ و مقوا، پلاستیک و لاستیک، جوهرهای چاپ، منسوجات، کاتالیست‌ها، سرامیک‌ها، عوامل تصفیه آب و رنگ‌های خوارکی مورد استفاده بوده است. از دیگر کاربردهای تیتانیا می‌توان به استفاده در ساخت انواع شیشه‌های مورد استفاده در ساخت عدسی‌ها به دلیل ضریب شکست بالا (۰/۷۶ - ۰/۵۲)، استفاده به عنوان پرکننده در صنایع لاستیک‌سازی، تولید کاغذ، سرامیک و مواد آرایشی و دارویی، استفاده به عنوان پوشش روی سطوح صنوعات فلزی، بهخصوص بدنه فضایی‌ها به دلیل استحکام و مقاومت به خوردگی بالا، استفاده به عنوان روكش الکترودهای جوشکاری و دی‌الکتریک در خازن‌ها به جهت داشتن ثابت دی‌الکتریک بالا (۱۷۳ - ۸۶) و ... اشاره کرد. گستره وسیع کاربردهای تیتانیا نشان‌دهنده اهمیت بسیار زیاد این ماده است.

تیتانیا به دلیل خواص نوری بی‌نظیرش به یکی از مهمترین رنگدانه‌های صنعتی تبدیل شده است؛ به طوری که در بسیاری از موادی که نیازمند رنگ سفید با شفافیت و روشناهی خاص است از این ماده استفاده می‌شود تا جایی مواد سفیدرنگ افزایش یابد. گفتنی است که برای پراکنده‌سازی نور، اندازه ذرات باید حدوداً نصف طول موجی باشد که به آنها برخورد می‌کند؛ مثلاً، برای پراکنده‌سازی نور مرئی، اندازه ذرات باید حدود 350 nm - 200 باشد. همچنین، رنگ سفید تیتانیا منجر به انعکاس نور و حرارت و در نتیجه صرفه‌جویی در انرژی گرمایی می‌شود. به همین دلیل، در پوشش ساختمان‌ها و رنگ‌های ساختمانی از این ماده استفاده می‌کنند.

۱- پرکننده یا *filler* مواد نسبتاً خشنای معدنی با آلی هستند که معمولاً برای افزایش حجم مواد مرکب بسپار کاربرد دارند و تأثیر چندانی بر خواص ماده نمی‌گذارند.

بزرگی شکاف انرژی دو ساختار نیمه‌رسانای تیتانیا، آناتاز و روتایل به قدری است که می‌تواند پرتوهای فرابینفش نزدیک^۱ ($4/13\text{ eV}$ - $3/10$) را که توسط لایه اوزون جذب نمی‌شوند و به سطح زمین می‌رسند، جذب کند. این ویژگی موجب شده است که از تیتانیوم دی‌اکسید در بسیاری از مواردی استفاده شود که به جذب یا حذف پرتو فرابینفش نیاز است. در این زمینه یکی از کاربردهای متداول، استفاده از تیتانیا برای ساخت لایه جاذب فرابینفش در عینک‌های آفتابی و شیشه‌های ساختمندانه است.

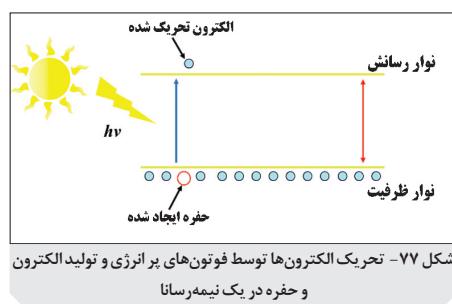
خواص نیمه‌رسانای تیتانیا با تغییر محیط پیرامون آن دستخوش تغییر می‌شود. یکی از بارزترین نمونه‌های چنین تغییری افزایش و کاهش هدایت الکتریکی TiO_2 با تغییر مقدار اکسیژن در محیط اطراف تیتانیاست؛ به این ترتیب که با کاهش فشار جزئی اکسیژن، هدایت الکتریکی TiO_2 افزایش می‌یابد، و بر عکس، برای مثال، به ازای کاهش فشار اکسیژن از $1/10$ اتمسفر، هدایت الکتریکی تیتانیا تا ۱۰ برابر افزایش می‌یابد. چنین رفتاری تیتانیوم دی‌اکسید را به ماده‌ای مناسب برای ساخت انواع حسگرهای اکسیژن تبدیل کرده است.

امروزه با تولید تجاری نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، کاربردهای این ماده گسترش بیشتری یافته و کارایی محصولات تولید شده با آن بهبود چشمگیری پیدا کرده است. در بسیاری از کاربردهای اشاره شده برای تیتانیا، خواصی مانند اندازه ذرات، نسبت سطح به حجم و سطح ویژه و شکل هندسی ذرات خواصی تعیین‌کننده‌اند که با کاهش اندازه ذرات بهبود می‌یابند؛ از این‌رو، استفاده از نانوذرات تیتانیا موجب بهبود کارایی این محصولات می‌شود و کیفیت آنها را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد. امکان اصلاح خواص نانوذرات تیتانیا از فرصت‌هایی است که فناوری نانو پیش روی محصولات مبتنی بر تیتانیوم دی‌اکسید گذاشته است.

● خاصیت فتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید

با کاهش اندازه ذرات تیتانیوم دی‌اکسید و نانومقیاس شدن آنها، امکان اصلاح بسیاری از خواص نانوذرات تیتانیا فراهم می‌شود. مهم‌ترین خاصیت نانوذرات تیتانیا که در ابعاد نانو بسیار مورد توجه قرار گرفته، خاصیت فتوکاتالیستی آنهاست. فتوکاتالیستها^۲ موادی هستند که در صورت تابش نور به آنها فعالیت کاتالیستی از خود نشان می‌دهند. امروزه اقدامات فراوانی برای استفاده از خاصیت فتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیا در زمینه‌های مختلف از جمله ساخت انواع سطوح خودتیزشونده، ساخت سطوح ضدباکتری، تصفیه میکروبی و شیمیایی هوا و تصفیه میکروبی و شیمیایی آب صورت گرفته است.

فرایند فتوکاتالیستی در اثر جذب انرژی یک فوتون و برانگیخته شدن اتم‌ها صورت می‌گیرد. با



شکل ۷۷- تحریک الکترون‌ها توسط فوتون‌های بر انرژی و تولید الکترون و حفره در یک نیمه‌رسانا

تابش فوتون‌هایی با انرژی بیش از بزرگی شکاف انرژی (E_g) نیمه‌رسانا، الکترون‌های نوار ظرفیت برانگیخته و به نوار رسانش منتقل می‌شوند و در نوار رسانش حفره‌هایی با بار مثبت به جا می‌گذارند (شکل ۷۷). از این الکترون و حفره ایجاد شده استفاده‌های متنوعی می‌توان کرد. می‌دانیم که واکنش‌های شیمیایی حاصل تبادل الکترون میان

1-Near ultraviolet (NUV)

2-Photocatalysts

گونه‌های مختلف درگیر واکنش هستند. بر این اساس هر اقدامی که بتواند تبادل این الکترون‌ها را آسان سازد، می‌تواند واکنش شیمیایی را تسهیل کند. در فرایندهای فتوکاتالیستی این الکترون‌ها و حفره‌های ایجاد شده در اثر برانگیزش نوری، برای تسهیل واکنش شیمیایی به کار می‌روند.

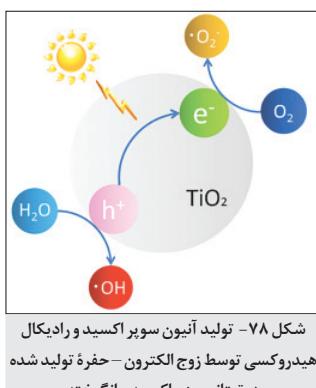
حالت برانگیخته حالتی ناپایدار است و ماده برانگیخته شده تمایل بسیار زیادی به دفع انرژی و بازگشت به حالت پایه دارد. بر این اساس، در بسیاری از مواد نیمه‌رسانا الکترون برانگیخته شده که به نوار رسانش انتقال یافته است، به سرعت و با گسل انرژی به نوار ظرفیت برمی‌گردد و با حفره موجود در این نوار بازترکیب می‌شود. در بسیاری از مواد نیمه‌رسانا، فرایند بازترکیب شدن با سرعت بسیار زیادی رخ می‌دهد؛ به نحوی که امکان بهره‌گیری از زوج الکترون - حفره ایجاد شده برای فرایندهایی که نسبتاً کندتر رخ می‌دهند، از جمله واکنش شیمیایی، وجود ندارد. مهم‌ترین مزیت تیتانیوم دی‌اکسید به سایر مواد نیمه‌رسانا شاید این باشد که سرعت بازترکیب زوج‌های الکترون - حفره در این ترکیب شیمیایی آن قدر کم است که نمی‌توان از آنها برای پیشبرد واکنش شیمیایی استفاده کرد.

الکترون (e^-) و حفره (h^+) ایجاد شده در اثر برانگیزش نوری^۱ می‌توانند به ترتیب موجب واکنش کاهش و اکسایش شوند:



در رابطه‌های ۱۱ و ۱۲ منظور از A ماده‌ای است که روی سطح فتوکاتالیست جذب می‌شود و با الکترون یا حفره واکنش می‌دهد.

در واکنش‌های فتوکاتالیستی، با جذب فوتون‌های پرانرژی، زوج‌های الکترون - حفره تولید شده در سطح با گونه‌های شیمیایی جذب شده روی سطح برهم‌کنش دارند و آنها را کاهش می‌دهند یا اکسید می‌کنند. مهم‌ترین مثال از این واکنش‌ها تبدیل مولکول‌های آب جذب شده بر سطح تیتانیا به رادیکال‌های فعال هیدروکسی (OH^\bullet) و تبدیل مولکول‌های اکسیژن جذب شده روی سطح به آنیون‌های سوپراکسید



(O_2^-) است (شکل ۷۸). این گونه‌های بسیار فعال شیمیایی توانایی بسیار زیادی در اکسید کردن یا کاهیدن انواع مواد شیمیایی دارند. آنها با حمله به انواع ترکیبات آلی موجود در محیط، این ترکیبات را به ترکیب‌های بی‌ضرری برای محیط زیست مانند کربن دی‌اکسید و آب تبدیل می‌کنند. از این‌رو، از این گونه‌ها برای از بین بردن انواع آلاینده‌های آلی موجود در آب یا هوا می‌توان بهره گرفت. همچنین، این گونه‌ها می‌توانند موجب مرگ انواع باکتری‌ها شوند و به ضدغوفونی کردن محیط کمک کنند. این امر موجب آن شده است که از تیتانیوم دی‌اکسید به عنوان یک فتوکاتالیست نویدبخش برای حذف انواع آلودگی‌ها در آب و هوا استفاده شود.

نکته حائز اهمیت در مورد استفاده از تیتانیوم دی‌اکسید به عنوان فتوکاتالیست این است که با وجود اینکه ساختار روتایل دارای شکاف انرژی در نزدیکی محدوده نور مرئی است (۳۰۲-۴۵۷ nm) و انتظار می‌رود فعالیت فتوکاتالیستی زیادی داشته باشد، به دلیل سرعت زیاد بازترکیب الکترون - حفره در این ساختار، فعالیت فتوکاتالیستی قابل توجهی ندارد. این در حالی است که ساختار آناتاز دارای سرعت مناسب

بازترکیب الکترون - حفره است و می‌تواند با رساندن این زوج به گونه‌های جذب شده روی سطح، موجب واکنش‌های فتوکاتالیستی شود. با این حال، شکاف انرژی ساختار آناتاز ۳/۲ eV است و در محدوده فرابینفش قرار دارد؛ از این‌رو، تیتانیوم دی‌اکسید معمولی صرفاً در صورت تابش نور فرابینفش از خود، فعالیت فتوکاتالیستی نشان می‌دهد. این امر که فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیای خالص را در اثر تابش نور مسئی بسیار محدود می‌کند، سد بزرگی در مسیر توسعه محصولات مبتنی بر خاصیت فتوکاتالیستی تیتانیا به شمار می‌رود.

با پیشرفت‌های صورت گرفته در فناوری نانو و امکان دستکاری ساختار و خواص مواد با این فناوری، امروزه دستاوردهای قابل توجهی در زمینه اصلاح ساختار تیتانیا با هدف کاهش شکاف انرژی و فعال کردن آن در محدوده نور مسئی حاصل آمده است. الایش ساختار تیتانیا با برخی اتم‌ها از جمله ید، نقره و منگنز از اقدامات بسیار مؤثر برای رسیدن به این هدف بوده است. این اتم‌ها با ایجاد ترازهای جدید بین نوار رسانش و ظرفیت، شکاف انرژی تیتانیا را به مقدار مناسبی کاهش می‌دهند تا در محدوده نور مسئی نیز فعال گردد.

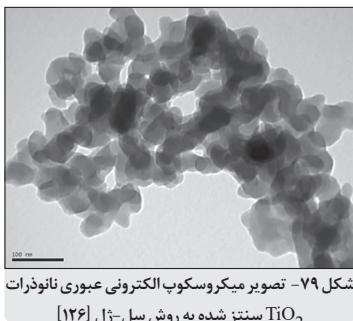
از دیگر اقدامات صورت گرفته برای بهبود کارایی فتوکاتالیستی تیتانیا، سنتز انواع نانوتکیب‌های تیتانیا با سایر نانوساختارها از جمله نانولوله‌های کربنی، گرافن، انواع نانوذرات فلزی، نانوذرات نیمه‌رسانا با شکاف انرژی کوچک‌تر و برخی ترکیب‌های آلی است که موجب بهبود جذب نور مسئی، افزایش الکترون - حفره تولید شده و کاهش نرخ بازترکیب آنها می‌شود.

یکی دیگر از عوامل ساختاری تأثیرگذار در خواص فتوکاتالیستی تیتانیا، اندازه این ذرات است؛ به این ترتیب که کاهش اندازه ذره موجب بهبود فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیا از چند طریق می‌شود. از جمله، با کاهش اندازه ذره، نفوذ زوج الکترون - حفره به سطح تسهیل می‌شود و احتمال تماس و واکنش با گونه‌های شیمیایی جذب شده روی سطح افزایش می‌یابد. از طرفی، با کاهش اندازه در مقیاس نانو، ترازهای انرژی به دلیل تغییر اندازه دستخوش تغییر شده و در نتیجه گستره می‌شوند. این امر موجب آن می‌شود که با کاهش اندازه، ترازهای جدیدی برای ایجاد زوج الکترون - حفره به وجود آیند. البته گفتی است که این کاهش اندازه مدامی بر فعالیت فتوکاتالیستی تأثیر مثبت دارد که موجب ایجاد ترازهای جدید با شکاف انرژی در محدوده نور مسئی شود؛ از این‌رو، کاهش بیش از حد اندازه ذرات اثر عکس خواهد داشت.

◎ روش‌های سنتز نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید

کاربردهای متنوع تیتانیوم دی‌اکسید ضرورت استفاده از روش‌های مختلف جهت دستیابی به ساختارهای مناسب برای این کاربردها را بر جسته می‌کند. تاکنون روش‌های متعددی برای سنتز نانوذرات TiO_2 مورد استفاده قرار گرفته است که هر یک مزایا و معایب خود را دارند و به محصولاتی با گستره وسیعی از ویژگی‌ها و در نتیجه کاربردها منتهی می‌شوند. در ادامه، چهار روش متداوی برای تولید این ماده را به اختصار معرفی می‌کنیم.

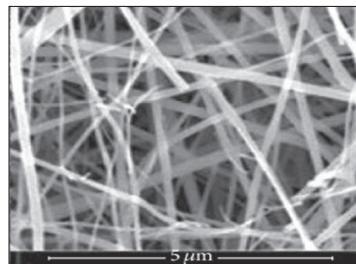
سل-ژل: روش سنتز سل-ژل که به طور کلی شامل واکنش‌های آب کافت و تراکم پیش‌ماده آلکوکسیدی است، روشی مطمئن برای سنتز اکسیدهای فلزی با اندازه‌های بسیار کوچک به حساب می‌آید. این روش یکی از پرکاربردترین روش‌ها برای سنتز نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید است که توانایی تولید نانوذرات تیتانیا با توزیع اندازه یکنواخت و باریک را دارد. در روش سل-ژل از مطالعات آزمایشگاهی به طور وسیعی



شکل ۷۹- تصویر میکروسکوب الکترونی عبوری نانوذرات TiO_2 سنتز شده به روش سل-ژل [۱۲۶]

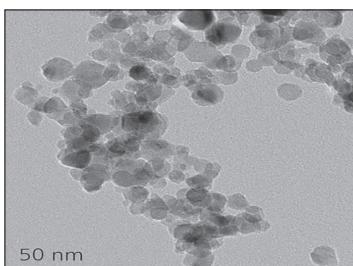
استفاده شده است؛ با این حال، این روش به دلیل استفاده از پیش‌ماده‌های گران‌قیمت قابلیت چندانی برای تولید نانوذرات در مقیاس انبوه را ندارد. سنتز نانوذرات بی‌شکل از نظر ساختار بلوری، که به فراوری حرارتی برای تبلور نیاز دارند، نیز یکی دیگر از ایرادهای این روش است. با این حال، خلوص زیاد محصولات، کنترل بالای ترکیب شیمیایی و راحتی افزودن مواد آلاینده، کنترل مناسب بر توزیع اندازه ذرات و هندسه آنها از مزایای اصلی این روش به شمار می‌رود. در شکل ۷۹ تصویری روش سنتز نانوذرات تیتانیا را می‌بینید که با این روش سنتز شده است.

هیدروترمال: روشی است که برای تولید نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید با بلورینگی زیاد و ترکیب شیمیایی کنترل شده در دمای پایین کاربرد دارد. نانوذرات تولید شده با این روش، اندازه و توزیع یکنواختی دارند و در صورت کنترل مناسب شرایط سنتز می‌توانند تک بلور باشند. از مهم‌ترین مزایای این روش، امکان سنتز ساختارهای هندسی متنوعی مانند نانومیله، نانوسیم و نانولوله تیتانیا و نیز انواع شکل‌های هندسی نانوذرات است. این روش در قیاس با فرایند سل-ژل هزینه‌کمتری دارد. در شکل ۸۰ نانوسیمهای تیتانیا سنتز شده به روش هیدروترمال نشان داده شده است.



شکل ۸۰- تصویر میکروسکوب الکترونی روشنی
نانوسیمهای TiO_2 سنتز شده به روش هیدروترمال [۱۲۷]

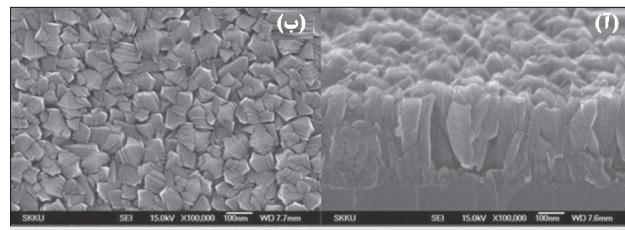
تجزیه حرارتی پاشش شعله: این روش مبتنی بر پاشش محلول پیش‌ماده فلزی به درون شعله



شکل ۸۱- تصویر میکروسکوب الکترونی عبوری
نانوذرات TiO_2 سنتز شده به روش تجزیه حرارتی پاشش
شعله [۱۲۸]

است. از تجزیه حرارتی پاشش شعله امروزه برای تولید نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید در مقیاس صنعتی استفاده می‌شود. فرایند تولید پیوسته، تولید در حجم انبوه، و تکرارپذیری خواص محصول از ویژگی‌های بارز این روش‌اند؛ با این حال، کنترل نامناسب هندسه ذرات از ایرادهای اصلی این روش به شمار می‌رود. توزیع اندازه ذرات حاصل از این روش شاید در قیاس با روش‌های سل-ژل و هیدروترمال چندان مناسب نباشد، ولی با توجه به صنعتی بودن فرایند تولید کاملاً قابل قبول است. در شکل ۸۱ نانوذرات تیتانیا تولید شده با این روش را مشاهده می‌کنید.

رسوب بخار شیمیایی: با استفاده از روش رسوب بخار شیمیایی امکان سنتز انواع نانوساختارهای تیتانیا از جمله نانوذرات، لایه‌های نازک، لایه‌های ضخیم نانواده‌بندی و آرایه‌ای از نانوساختارهای یک‌بعدی و صفر-بعدی وجود دارد. این روش برای سنتز نانوذرات بسیار ریز با خلوص بالا و خواص عالی، مناسب است. همچنین، در مقایسه با دیگر روش‌ها، ظرفیت لازم برای صنعتی‌شدن را دارد. با این حال، استفاده از پیش‌ماده‌های گران‌قیمت و سمی و هزینه بالای فرایند سنتز از معایب این روش به شمار می‌رود. شکل ۸۲ یک لایه ضخیم نانوساختار را که با استفاده از روش رسوب بخار شیمیایی روی یک شیشه سنتز شده است، نشان می‌دهد.



شکل -۸۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روشنی از لایه ضخیم نانوساختار TiO_2 سنتز شده به روش رسوب بخار شیمیایی؛ (آ) سطح مقطع لایه رشد داده شده و (ب) سطح لایه رشد داده شده [۱۲۹]

❖ نانوساختارهای اکسید آهن

فلز آهن، با نماد شیمیایی Fe ، بیست و ششمین عنصر جدول تناوبی و چهارمین عنصر متداول در پوستهٔ پوستهٔ کره زمین است. آهن، فلزی چکش خوار است و به سبب خواص مکانیکی قابل توجه و قیمت مناسبی که دارد، یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین فلزات در زندگی بشر محسوب می‌شود. انواع مختلف آلیاژهای آهن در زندگی روزمرهٔ ما نقش دارند. در صورتی که آهن از کره زمین حذف شود نه خانه‌ای برای زیستن، نه خودرویی برای حمل و نقل و نه ماشین‌آلاتی برای تولید محصولات خواهیم داشت. آهن به شکل‌های مختلفی در طبیعت موجود است که یکی از آنها اکسید است. فلز آهن با قرار گرفتن در معرض اکسیژن و رطوبت اکسید می‌شود یا به اصطلاح، زنگ می‌زند. این عنصر به‌طور معمول دارای دو حالت اکسایش دو و سه ظرفیتی است؛ از این‌رو، اکسید آهن چندین ترکیب شیمیایی و ساختار بلوری مختلف دارد.



شکل -۸۲- تصویری از ذرات هماتیت

raig ترین ساختار اکسید آهن در طبیعت هماتیت^۱ نام دارد که همان فاز آلفای آهن (Fe_2O_3) اکسید $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ است. هماتیت قدیمی‌ترین گونهٔ شناخته شده از اکسید آهن به‌شمار می‌رود و ذرات ریز آن به رنگ سرخ خونی دیده می‌شوند (شکل ۸۳). این نوع اکسید آهن به‌شدت در شرایط محیطی پایدار می‌باشد و معمولاً آخرین محصول در واکنش‌های اکسیژن و آهن است.

نوع دیگری از اکسید آهن مگنتیت^۲ نام دارد. مگنتیت با فرمول شیمیایی Fe_3O_4 ، ترکیبی از آهن (II) و آهن (III) است $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4)$.

شاید پیش از این از روی کنجکاوی و تفریج با استفاده از آهن ربا ذرات ریز و سیاه رنگ موجود در ماسه را جدا کرده باشد. در این صورت، در واقع مشغول بازی با ذرات مگنتیت بوده‌اید (شکل ۸۴). مگنتیت در میان انواع اکسیدهای فلزات واسطه دارای بیشترین قدرت مغناطیسی است.

گونهٔ دیگری از اکسید آهن که به طور ذاتی خواص مغناطیسی



شکل -۸۴- ذرات مگنتیت جمع آوری شده از شن‌های ساحلی

دارد، فاز گامای آهن(III) اکسید یا مگھمیت^۱ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) است. مگھمیت و هماتیت فرمول شیمیایی یکسان اما ساختار و چیدمان متفاوتی دارند. مگھمیت در اثر اکسید شدن آهن(II) موجود در مگنتیت شکل می‌گیرد و به رنگ قرمز مایل به قهوه‌ای است. سه نوع اکسیدی که تا کنون معرفی شده‌اند، فراوان‌ترین گونه‌های اکسید آهن در طبیعت هستند.

یک اتم آهن به دلیل داشتن چهار الکترون جفت نشده در تراز ۳d به طور ذاتی دارای خاصیت مغناطیسی است.* یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} نیز به ترتیب چهار و پنج الکترون جفت نشده در تراز ۳d دارند. برهمین اساس، این یون‌ها نیز می‌توانند خاصیت مغناطیسی داشته باشند. همان‌طور که گفته شد، اکسیدهای آهن بسته به ساختار بلوری خود، خواص مغناطیسی متفاوتی خواهند داشت. در میان انواع اکسیدهای آهن دو گونهٔ مگنتیت و مگھمیت به طور ذاتی خاصیت مغناطیسی دارند و فری‌مغناطیس^۲ محسوب می‌شوند اما نحوه چیدمان اتم‌های آهن و شیوهٔ جهت‌گیری دوقطبی‌های مغناطیسی در هماتیت به گونه‌ای است که خاصیت آنتی‌فرومغناطیس^۳ دارد.



شکل ۸۵- تصویری از آهن‌ربای طبیعی که تکه‌های کوچک آهن را جذب می‌کند

به‌نظر می‌رسد که اولین خاطرهٔ بشر از پدیدهٔ مغناطیسی را قطعهٔ سنگ‌های حاوی مگنتیت یا همان آهن‌رباهای طبیعی^۴ رقم زده‌اند (شکل ۸۵). وجود خواص مغناطیسی در اکسیدهای آهن، به‌ویژه مگنتیت و مگھمیت، کاربردهای متعددی برای آنها ایجاد کرد. در دوران باستان، عمل جهت‌یابی را از طریق آویزان کردن تکه‌های مگنتیت طبیعی و همراستا شدن آن با میدان مغناطیسی زمین، انجام می‌دادند. اولین کاربرد فناورانهٔ اکسیدهای آهن، استفاده از پودر مگنتیت در حدود سال ۱۹۳۰، به منظور ذخیره‌سازی اطلاعات در نوارهای مغناطیسی بود که در ذخیره‌سازی داده‌ها انقلابی ایجاد کرد. همان‌طور که پیش‌تر

اشارة شد، مگنتیت حاوی آهن(III) و آهن(II) موجود در آن با گذشت زمان اکسید می‌شود و به آهن(III) تبدیل می‌گردد. بنابراین، مگنتیت به مگھمیت تبدیل می‌شود که در نتیجهٔ آن، کیفیت نوارهای مغناطیسی ساخته شده با مگنتیت در طول زمان کاهش می‌یابد و این نوارها در نهایت خراب می‌شوند. در حدود سال ۱۹۴۶ پژوهشگران به نسل جدیدی از نوارهای مغناطیسی دست یافتند که از مگھمیت ساخته شده بودند. مگھمیت خواص مغناطیسی خود را تا دمای بالاتر از 650°C حفظ می‌کند و دچار تغییر شیمیایی نمی‌شود؛ از این‌رو، گزینهٔ مناسبی برای بسیاری از کاربردهای مغناطیسی است.

◎ نانوذرات اکسید آهن

سه نوع اکسید آهن معرفی شده (هماتیت، مگنتیت و مگھمیت) علاوه بر فراوانی، مهم‌ترین اکسیدهای آهن از نظر کاربردهای فناورانه نیز به‌شمار می‌روند. در این میان، خواص مغناطیسی منحصر به‌فرد مگنتیت و مگھمیت از جمله خاصیت ابرپارامغناطیسی، وارداندگی مغناطیسی^۵ بالا و پذیرفتاری مغناطیسی^۶ بالا منجر به

1-Maghemit

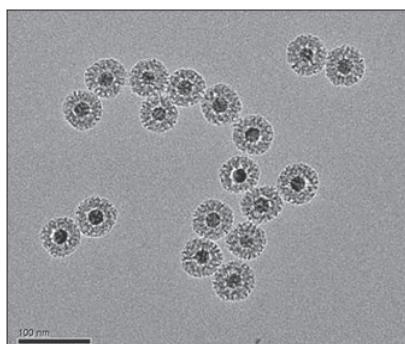
2-Ferrimagnetic

3-Antiferromagnetic

4-Lodestone

5-Magnetic coercivity

6-Magnetic susceptibility



شکل ۸۶- تصویر میکروسکوب الکترونی عبوری از ساختار هسته - پوسته $\text{SiO}_2 @ \text{Fe}_3\text{O}_4$ با اندازه متوسط 53 nm و اندازه متوسط هسته 15 nm [۱۳۰].

میزان از فعالیت شیمیایی منجر می‌گردد تا کنترل اندازه، شکل و پایدارسازی نانو ذرات اکسید آهن مهم ترین چالش پیش روی سنتز این نانو ذرات باشد. فعالیت شیمیایی این نانو ذرات، به ویژه نانو ذرات مگنتیت، موجب اکسایش سریع آنها می‌شود که در نتیجه آن بخشی از خواص مغناطیسی خود را از دست می‌خورد. استفاده از پوشش‌های سطحی به عنوان روشی کارآمد برای محافظت و پایدارسازی نانو ذرات اکسید آهن مطرح است. به همین منظور، می‌توان نانو ذرات اکسید آهن را با لایه‌ای از سیلیکا به صورت ساختار هسته - پوسته^۴ پوشش داد و از آن محافظت کرد (شکل ۸۶).

۱- چاپگر جتی (jet printer) نوعی چاپگر برای چاپ نوشته‌ها روی اجسامی از قبیل کاغذ و پلاستیک است و در آن چوهر از روزنه‌ای بسیار کوچک بیرون می‌پاشد. جریان سیالی که با سرعت بسیار زیاد از این روزنه خارج می‌شود، جت نام دارد.

2-Magnetization

۳- ترکیبات برپایه نیکل و کیالت الائندگی زیست محیطی دارند و موجب مسمومیت موجودات زنده می‌شوند.

4-Core-Shell

روش‌های سنتز نانوذرات اکسید آهن

اندازه، توزیع اندازه، شکل و هندسهٔ ذرات مهم‌ترین مشخصه‌هایی هستند که بر خواص مغناطیسی نانوذرات اکسید آهن تأثیرمی‌گذارند. گفته شد که کنترل این مشخصه‌ها مهم‌ترین چالش پیش روی سنتز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن است. بنابراین، به منظور یافتن فرایندهای سنتزی مناسب، از روش‌های متنوعی برای دستیابی به نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن استفاده می‌شود. این روش‌ها در واقع همان روش‌های متداولی هستند که برای سنتز انواع نانوذرات اکسیدفلزی کاربرد دارند. همچنین، با توجه به مشخصه‌های مورد نیاز برای نانوذرات اکسید آهن، متغیرهای فرایند سنتز آنها نیز تنظیم می‌شود. تا کنون روش‌های متنوعی در هر سه فاز گاز، مایع و جامد برای سنتز نانوذرات اکسید آهن مورد استفاده قرار گرفته که روش‌های فاز مایع به دلیل سادگی، کم هزینه بودن، تکرارپذیری، و کنترل مناسب خواص محصول همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به هم‌رسوبی، سل - ژل، هیدرورتمال، واکنش‌های سونوشیمیایی، تجزیه حرارتی، و میکرومولیسون اشاره کرد. در ادامه، برخی از روش‌های متداول سنتز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به طور مختصر معرفی می‌شوند.

هم‌رسوبی: این روش متداول‌ترین روش برای سنتز انواع نانوذرات اکسید آهن و احتمالاً ساده‌ترین و کارآمدترین راه برای سنتز نانوذرات اکسید آهن است. هر دو نوع اکسید آهن را که دارای خواص مغناطیسی هستند (مگنتیت و مگھمیت)، با این روش می‌توان سنتز کرد. در روش هم‌رسوبی، محلول حاوی یون‌های آهن (II) و آهن (III) به عنوان پیش‌ماده آهن با هم مخلوط می‌گردند و با استفاده از محلول‌های قلایی (معمولاً $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ و NaOH) در دمای محیط یا دمای بالاتر رسوبدهی می‌شوند. شکل و اندازه نانوذرات اکسید آهن را با استفاده از متغیرهایی مانند نوع نمک آهن مورد استفاده (مانند کلرید، سولفات، نیترات، و ...)، نسبت یون‌های آهن (II) و آهن (III)، دمای واکنش، pH واکنش، قدرت یونی محلول^۱، سرعت همزدن محیط رسوبدهی، و دمای واکنش کنترل کرد. واکنش ۱۵ نشان دهنده واکنش شیمیایی هم‌رسوبی یون‌های آهن (II) و آهن (III) با استفاده از یون هیدروکسید و تشکیل ذرات مگنتیت است:



نانوذرات Fe_3O_4 در صورتی شکل می‌گیرند که به نسبت یک به دو از یون‌های آهن (II) و آهن (III) استفاده شود و pH محیط رسوبدهی در بازه ۸ - ۱۴ تنظیم گردد. گفتنی است که مگنتیت از نظر شیمیایی پایداری کافی ندارد در صورتی که محیط واکنش دارای عوامل اکسید کننده از جمله اکسیژن، و یا عوامل اسیدی مانند یون هیدرونیوم باشد، به مگھمیت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) تبدیل خواهد شد:

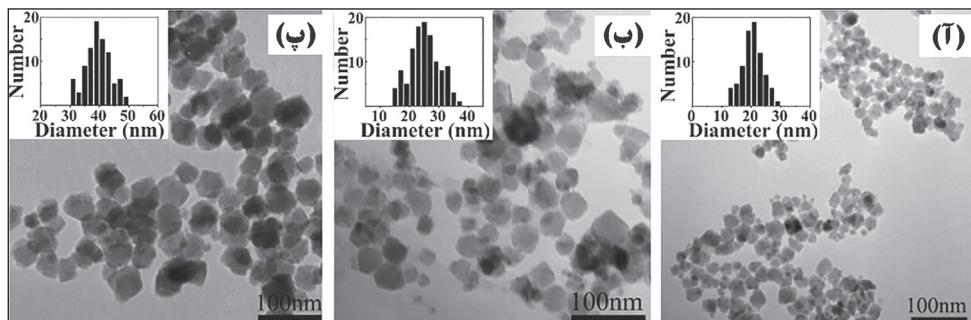


از این‌رو، در شرایطی که هدف سنتز نانوذرات مگنتیت است، از اتمسفر کنترل شده و خنثی برای سنتز استفاده می‌شود تا از اکسید شدن مگنتیت و تولید مگھمیت جلوگیری به عمل آید.

یکی از مشکلات اصلی فرایند هم‌رسوبی، تولید ذراتی با توزیع اندازه وسیع است. توزیع اندازه وسیع

۱- این خاصیت را یون‌های موجود در محلول تعیین می‌کنند.

موجب آن می‌شود که نانوذرات حاصل دارای دمای انسداد (TB)^{*} باشند و در نتیجه، برای بسیاری از کاربردها مناسب نباشند؛ بنابراین، استفاده از روش‌های تکمیلی برای پایدار سازی و کنترل اندازه ذرات الزامی است. مواد فعال سطحی متعدد همچون پلی‌وینیل‌الکل (PVA)، یون‌های سیترات، تری‌اتانول‌آمین (TEA)^۲ و دکستران^۳ ($\text{H}_x\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{OH}$) تأثیر بسیار خوبی در ثبیت و پایدارسازی نانوذرات اکسید آهن دارند. این مواد می‌توانند در حین فرایند همروسوی، به محیط واکنش افزوده شوند یا در پایان واکنش، برای پوشش دادن نانوذرات مورد استفاده قرار گیرند. در شکل ۸۷ تصویر نانوذرات مگنتیت سنتز شده به روش همروسوی را که با استفاده از سدیم‌سیترات پایدار شده‌اند، مشاهده می‌کنید.



شکل ۸۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و منحنی توزیع اندازه نانوذرات Fe_3O_4 سنتز شده به روش همروسوی با اندازه‌های مختلف (۱)، (۲) و (۳) و پایدار شده توسط سدیم‌سیترات [۱۳۱]

از دیگر معایب روش همروسوی این است که برای دستیابی به توزیع باریک اندازه ذرات باید pH محیط همروسوی در مقادیر بالا تنظیم شود. در این روش، در انتها حجم زیادی از یک پسماند مایع قلیایی به جا می‌ماند که خود مشکلات زیست محیطی به دنبال دارد.

هیدروترمال: روش هیدروترمال یکی از متداول‌ترین روش‌های سنتز نانوذرات بلورین غیرآلی، به ویژه اکسیدهای فلزی است. این روش از فشار و دمای بالا برای آغاز و تسهیل تبلور بهره می‌گیرد. کار در چنین شرایطی مزایایی دارد؛ از جمله افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی، تسهیل در کنترل شکل و هندسه محصولات و تبلور بالای ذرات سنتز شده. این مزایا موجب شده است که نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن با شکل‌های متنوعی مانند نانوکره، نانوصفه، نانومیله، و نانومکعب به این روش قابل سنتز باشند. دستیابی به ساختارهای کنترل شده و توزیع باریک اندازه ذرات، در عین ساده بودن فرایند، مزیت دیگری از روش هیدروترمال در سنتز این نانوذرات است.

واکنش‌های شیمیایی رخ داده در فرایند هیدروترمال تا حد زیادی مشابه واکنش‌های فرایند همروسوی هستند؛ با این تفاوت که در فشار و دمای بالا صورت می‌گیرند. در فرایند هیدروترمال سه متغیر زمان واکنش، دمای واکنش و غلظت پیش‌ماده‌ها اهمیت زیادی دارند و تعیین کننده مشخصه‌های نهایی محصولات‌اند. این سه متغیر به راحتی قابل تنظیم‌اند که حاصل آن سادگی کنترل خواص محصولات نهایی است. در شکل ۸۸ تصویری از نانومیله‌های تک‌بلور مگنتیت را که به روش هیدروترمال سنتز شده‌اند، مشاهده می‌کنید.

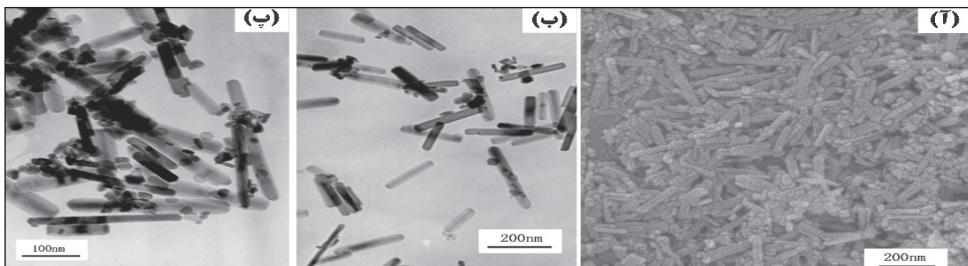
سل - ژل: این روش فرایندی مناسب برای سنتز نانوذرات اکسید فلزی است که قابلیت‌های زیادی در

1-Blocking temperature

2-Triethanolamine

3-Dextran

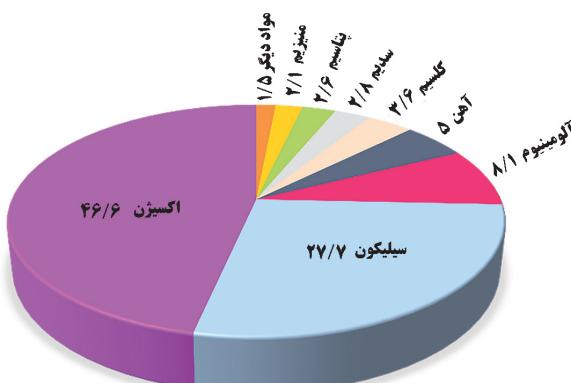
کنترل ترکیب شیمیایی و اندازه نانوذرات سنتزی دارد. با این حال، با پیچیدگی‌هایی در فرایند سنتز روبه‌رو سمت؛ از جمله واکنش‌های هیدولیز، چگالش و خشک کردن ژل. علاوه بر این، هزینه بالای پیش‌ماده‌های مورد استفاده نیز از دیگر معایب این روش است که به استفاده محدود از آن در سنتز نانوذرات اکسید آهن منجر می‌گردد. در شکل ۸۹ تصویر نانوذرات هماتیت سنتز شده به روش سل-ژل را می‌بینید. نانوذرات هماتیت به عنوان رنگدانه کاربرد دارند.



شکل ۸۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات Fe_2O_3 -0.5-سل-ژل با استفاده از (آ) اسید سیتریک، (ب) اسید تارتاریک و (پ) سوکسینیک اسید به عنوان عامل تشکیل ژل [۱۲۳]

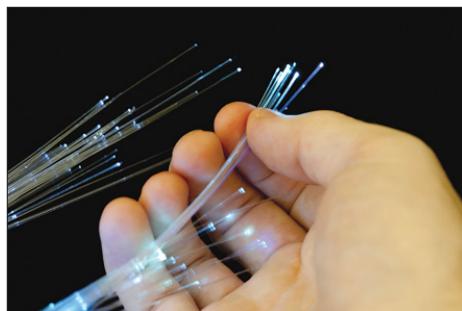
❖ نانوساختارهای اکسید سیلیکون

بعد از اکسیژن، سیلیکون فراوان‌ترین عنصر موجود در پوسته زمین است. سیلیکون عنصری نیمه‌رسانا با شکاف انرژی 11.2 eV است که در صنعت الکترونیک به طور وسیع کاربرد دارد. اکسیژن و سیلیکون در مجموع بیش از 70 درصد عناصر موجود در پوسته زمین را تشکیل می‌دهند (شکل ۹۰). بخش عمده این مقدار، از ترکیبات اکسیژن‌دار سیلیکون تشکیل شده است که به طور کلی به آنها سیلیکات^۱ می‌گویند. سیلیکا^۲، سیلیس یا همان سیلیکون دی‌اکسید نمونه‌ای از این ترکیبات است. سیلیکات‌ها کانی‌های غالب در پوسته زمین و پایه مواد اولیه مصرفی در ساخت بسیاری از محصولات سرامیکی هستند. دقیقاً به همین علت است که در علم سرامیک، مواد طبیعی (معدنی) را به دو دسته شامل گروه با بنیان سیلیکاتی و گروه بدون بنیان سیلیکاتی تقسیم می‌کنند.



شکل ۹۰- درصد فراوانی عناصر در پوسته جامد زمین

انواع ترکیب‌های حاوی سیلیکون کاربردهای فراوانی در انواع محصولات مورد استفاده در زندگی روزمره دارند. انواع شیشه‌ها، از آنچه در ساختمان استفاده می‌شود تا شیشه‌های عینک، از اکسید سیلیکون تشکیل شده‌اند. پایه اصلی مدارهای مجتمع تمامی ادوات الکترونیک، ویفرهای تک‌بلور سیلیکونی است. تارهای نوری هم که امکان انتقال حجم زیادی از داده‌ها را فراهم می‌کنند، از نوعی سیلیکای بسیار خالص و با کیفیت ساخته شده‌اند (شکل ۹۱). اکسید سیلیکون تشکیل‌دهنده بخش اصلی انواع ظروف آشپزخانه است و ظرف‌های چینی مورد استفاده مانیز در اصل حاصل ترکیب اکسیدی سیلیکون و آلومینیوم و اکسیژن هستند. انواع ترکیب‌های اکسیدی سیلیکون در بخش‌های مختلفی از صنعت نیز کاربردهای جایی دارند؛ مانند: انواع عایق‌های حرارتی دما بالا، انواع جاذب‌های رطوبت و جاذب‌های صنعتی و پایه کاتالیست. امروزه با تکیه



شکل ۹۱- تصویر دسته‌ای از تارهای نوری

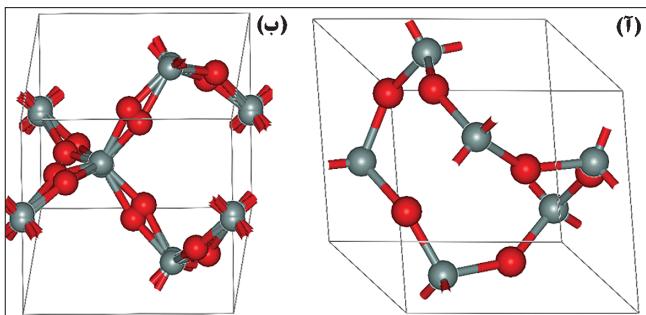
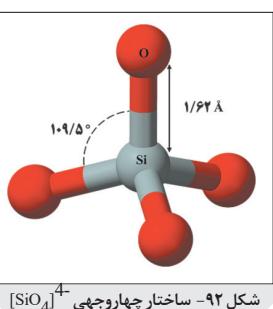
بر دستاوردهای فناوری نانو، امکان سنتز انواع نانوساختارهای مبتنی بر عنصر سیلیکون فراهم آمده و کاربردهای بسیار متنوعی برای آنها ایجاد شده است که اهمیت این عنصر و ترکیب‌های حاصل از آن را پررنگ‌تر از گذشته می‌کند. کاربردهای متنوع انواع اکسیدهای سیلیکون نشان دهنده اهمیت بسیار زیاد این گروه از مواد معدنی است. امروزه با بهره‌گیری از فناوری نانو امکان دستیابی به خواص و کاربردهای جدید اکسیدهای سیلیکون فراهم شده است؛ به طوری که نانوساختارهای اکسید سیلیکون یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین نانوساختارها لقب گرفته‌اند.

◎ ریزساختار اکسیدهای سیلیکون

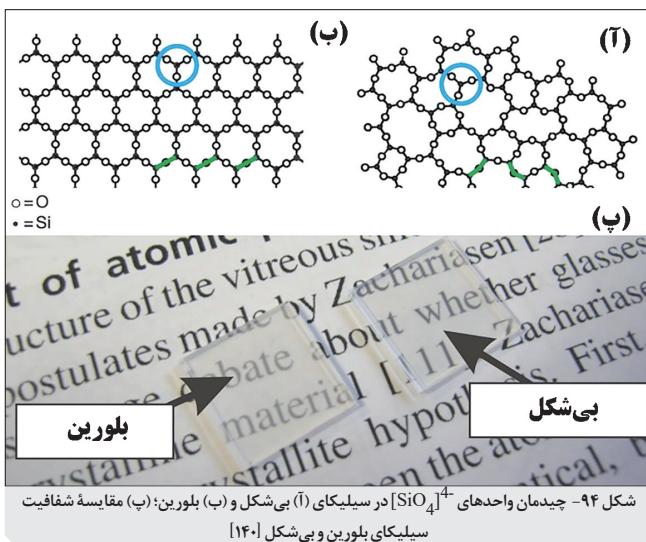
سیلیکون عنصری چهار ظرفی است و می‌تواند با اتم‌های پیرامون خود چهار پیوند برقرار کند. پیوند بین اکسیژن و سیلیکون پیوندی قوی با خواصی بین پیوند یونی و کووالانسی است که موجب می‌شود نقطه ذوب سیلیکا بالا باشد (در حدود 1710°C). به رغم پیچیدگی ساختاری سیلیکا، ساختار بلوری آن فشرده‌گی چندانی ندارد؛ از این‌رو اکسیدهای سیلیکون، فارغ از اینکه ساختار بلوری داشته یا نداشته باشند، معمولاً چگالی کمی دارند. برای مثال، چگالی کوارتز در دمای اتاق 265 g cm^{-3} است.

به سبب توانایی هر اتم سیلیکون برای برقرار کردن چهار پیوند، امکان تشکیل انواع اکسیدهای سیلیکون از واحدهای سازنده اولیه چهاروجهی $\text{[SiO}_4]^4-$ وجود دارد (شکل ۹۱). در این ساختار، اتم‌های سیلیکون با هیبریداسیون sp^3 با اتم‌های اکسیژن پیوند برقرار می‌کنند؛ از کناره‌م قرار گرفتن این واحدهای سازنده انواع ساختارهای سیلیکاتی شکل می‌گیرد. جالب‌ترین نکته در مورد اکسید سیلیکون این است که این ترکیب با ساختارهای بسیار متنوعی متبلور می‌شود؛ به طوری که هیچ ماده شناخته شده دیگری وجود ندارد که این تعداد ساختار بلوری متفاوت داشته باشد. تا کنون ۱۴ حالت متفاوت تبلور برای SiO_2 مشاهده شده است. این امر موجب به وجود آمدن مواد معدنی متنوع با ساختار بلوری، خواص شیمیایی و فیزیکی گوناگونی می‌شود که صرفاً از تکرار چهاروجهی‌های $\text{[SiO}_4]^4-$ با الگویی خاص شکل گرفته‌اند.

در ساختارهای بلوری سیلیکایی، چهاروجهی‌های $[SiO_4]^{4-}$ به طور منظم در کنار هم قرار می‌گیرند و بسته به ساختار تبلور، ساختارهای متنوعی ایجاد می‌کنند. در میان انواع ساختارهای بلوری SiO_2 ، کوارتز بیشتر از سایرین شناخته شده است؛ با وجود این، کوارتز نیز دارای دو فاز تبلور α و β است (شکل ۹۳). از انواع کوارتز در ابزارهای نوری و الکترونیکی، جواهرسازی و ... استفاده می‌شود.



فراوان‌ترین نوع سیلیکا که مورد استفاده انسان قرار می‌گیرد، سیلیکای بی‌شکل یا بدون ساختار بلوری است که شیشه‌های ساختمانی و سیاری از ظرف‌های خانگی از آن ساخته شده‌اند. در حالت بلوری، زاویه پیوند Si-O-Si در محدوده ۱۶۰°-۱۲۵° متغیر است؛ در حالی که در سیلیکای بی‌شکل این عدد به ۱۸۰°-۱۲۰° می‌رسد. امکان تغییر زیاد زاویه پیوند موجب آن می‌شود که واحدهای $[SiO_4]^{4-}$ آزادی بیشتری در جای‌گزینی داشته باشند، که حاصل آن بی‌نظمی ساختاری است. وجود نظم ساختاری موجب می‌شود که سیلیکای بلوری تا حدی از عبور نور جلوگیری کند و کدر باشد؛ در حالی که سیلیکای بی‌شکل سیار شفاف است (شکل ۹۴).



● انواع نانوساختارهای اکسید سیلیکون

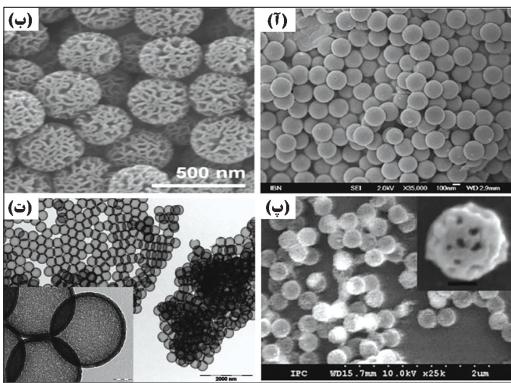
به سبب ویژگی منحصر به فرد واحدهای $[SiO_4]^{4-}$ برای تشکیل چیدمان و ساختارهای بلوری و بی‌شکل مختلف که به ایجاد اشکال مختلفی از ترکیب‌های سیلیکایی در حالت توده‌ای منجر شده است، در ابعاد نانو نیز با ساختارهای متنوعی از اکسید سیلیکون روبه‌رو می‌شویم. بر این اساس، اکسید سیلیکون اولین ترکیب شیمیایی است که نانوساختارهای آن در هر چهار حالت صفر بعدی، یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی سنتز شده و مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از آنجا که سیلیکا در دماهای بالا متبلور می‌شود (معمولًاً بالاتر از $1200^{\circ}C$)، برای جلوگیری از کاهش سطح ویژه، ذوب و تفجوشی، فرایند سنتز این نانوساختارها در دماهای بسیار پایین‌تری صورت می‌گیرد. فرایند تکلیس یا عملیات حرارتی آنها نیز در دماهای به نسبت پایین‌تر انجام می‌شود؛ از این‌رو، بسیاری از نانوساختارهای سیلیکایی ساختار بلوری ندارند.

♦ نانوساختارهای صفر بعدی اکسید سیلیکون

انواع نانوساختارهای صفر بعدی اکسید سیلیکون اهمیت بسیاری دارند. نانوذرات متخلخل و نانوکره‌ها یا نانوکپسول‌های سیلیکایی از موارد پر کاربرد در زمینه‌های مختلف‌اند. قابلیت کنترل مناسب شکل و هندسه، تخلخل و اندازه حفره‌ها و ذرات موجب شده است که نانوساختارهای صفر بعدی متنوعی برای کاربردهای مختلف قابل سنتز باشند. خواصی مانند سطح ویژه زیاد، امکان عامل‌دار کردن سطح و اتصال انواع مولکول‌های آلی با پیوند کووالانسیکووالانسی به سطح آنها و ظرفیت بالای جذب سطحی (فیزیکی و شیمیایی) موجب شده است که انواع نانوساختارهای صفر بعدی سیلیکایی کاربردهای متنوعی مانند حامل دارو، پایه کاتالیست، نانوجاذب، قالب سنتز سایر نانومواد، انواع پوشش‌ها، انواع حسگر و ساخت سلول‌های خورشیدی داشته باشند.

نانوذرات سیلیکا ساختار بلوری ندارند و سطح آنها پوشیده از گروههای عاملی هیدروکسیل است. با وجود این، امکان افزودن انواع گروههای عاملی روی سطح آنها به راحتی وجود دارد. به همین سبب، از این نانوذرات می‌توان در فرایندهای مختلفی استفاده کرد. مهم‌ترین فرآوری و اصلاح سطحی که روی نانوذرات و نانوکره‌های سیلیکایی صورت می‌گیرد، زیستسازگار کردن آنهاست. زیستسازگاری بالا، سمیت کم، پایداری حرارتی زیاد و روش سنتز آسان کاربردهای بسیاری در فرایندهای دارورسانی، تصویر برداری پزشکی و درمان‌های نوین برای انواع نانوذرات سیلیکا ایجاد کرده‌است. از آنجا که اصلاح سطح و اتصال مواد زیستسازگار یا دارویی بر سطح سیلیکا معمولاً از طریق پیوند کووالانسی صورت می‌گیرد، نانодاروهای مبتنی بر نانوساختارهای سیلیکایی پایداری بالایی در شرایط مختلف دارند. در شکل ۹۵ تصویر چند نمونه از نانوساختارهای صفر بعدی سیلیکا را می‌بینید.

نانوذرات سیلیکا کاربردهای دیگری نیز دارند؛ مانند: تقویت‌کننده لاستیک ماشین، نانوجاذب به عنوان حذف‌کننده آلاینده‌های هوا و آب، نانوحامل در صنعت غذا و کشاورزی، جداسازی و جذب پروتئین‌ها، شناسایی و خالص سازی نوکلئیک اسید، و پارچه‌های ضدقارچ.

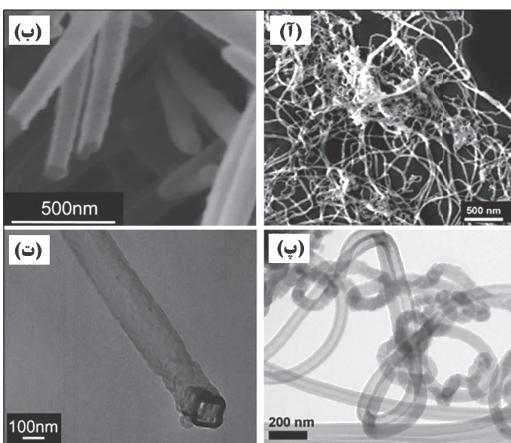


شکل ۹۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوساختارهای صفر بعدی سیلیکا- (آ) نانوذرات [۱۴۱]، (ب) نانوذرات متخلخل، (پ) نانوذرات متخلخل توخالی و (ت) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوکرهای سیلیکا [۱۴۲]

♦ نانوساختارهای یک بعدی اکسید سیلیکون

نانوساختارهای یک بعدی سیلیکا به دلیل ویژگی هایی که دارند، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. مهم‌ترین این ویژگی‌ها امکان کنترل شکل، اندازه و هندسه ساختار است. در کنار این موارد، راحتی عامل دار کردن سطح آنها و کنترل خواص آب‌دوستی و آب‌گریزی مهم‌ترین مزیت انواع نانوساختارهای سیلیکا بر سایر نانوساختارهای مشابه است که امکان استفاده از این نانوساختارها را در زمینه‌های مختلف فراهم می‌کند. خواص نوری، مکانیکی و الکترونیکی نانوساختارهای یک بعدی سیلیکا، در بخش‌های مختلف برای آنها کاربردهای متنوعی ایجاد کرده است.

انواع نانولوله‌ها و نانوالیاف سیلیکایی به روش‌های مختلف تولید می‌شوند و در زمینه‌های گوناگونی به کار می‌روند؛ از جمله ساخت انواع نانوحسکرها، سلول‌های خورشیدی، انواع سامانه‌های جداسازی، سامانه‌های دارورسانی، انواع ادوات الکترونیکی و نوری و پایه‌های کاتالیستی. امکان سنتز ساده این نانوساختارها در حجم زیاد از مزیت‌های اصلی آنهاست که موجب گسترش سریع کاربردشان شده است. در شکل ۹۶ تصویری از انواع نانولوله‌های سیلیکایی نشان داده شده است.

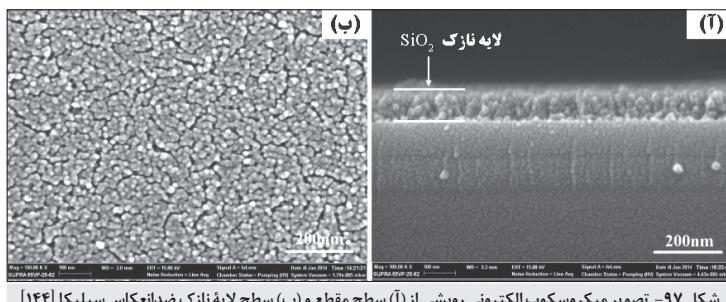


شکل ۹۶- (آ و ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانولوله‌های سیلیکا و (پ و ت) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مناظر [۱۴۳]

♦ نانو ساختارهای دو بعدی اکسید سیلیکون

پس از نانو ساختارهای صفر بعدی سیلیکا، مانند نانو ذرات، نانو ساختارهای دو بعدی اکسید سیلیکا بیشترین کاربردهای فناورانه را دارند. از انواع لایه‌های نازک سیلیکا در ساخت مدارهای مجتمع و ادوات الکترونیکی و نیمه‌رسان، انواع سلول‌های خورشیدی، لایه‌های نوری و ضد انعکاس و سطوح‌های خودتمیز شونده استفاده می‌شود. امروزه در کار لایه‌های نازک، نانو پوشش‌های متخلخل سیلیکا نیز که بر انواع زیر لایه‌ها قابل اعمال هستند، اهمیت زیادی پیدا کرده‌اند. پوشش‌های خودتمیز شونده و دافع آب که بر انواع الیاف و منسوجات و پوشش‌های زیست‌سازگار روی انواع ادوات نصب شده درون بدن اعمال می‌شوند، نمونه‌هایی از کاربردهای مهم پوشش‌های نانو ساختار سیلیکا هستند.

وجود گروه‌های عاملی بر سطح سیلیکا این امکان را فراهم می‌کند که ایجاد پوششی با خواص سطحی یا شیمیایی دلخواه ممکن شود. این ویژگی موجب می‌شود که با اتصال انواع مولکول‌های آلی روی لایه‌های نازک یا پوشش‌های متخلخل سیلیکا، سطوحی با عملکرد های ویژه بدست آید. چنین ساختارهایی به ویژه در ساخت سلول‌های خورشیدی کاربرد دارند. لایه‌های نازک خود تمیز شونده و ضد انعکاس نیز کاربردهای فراوانی در بهبود کارایی سلول‌های خورشیدی دارند. در شکل ۹۷ تصویری از یک لایه نازک ضد انعکاس SiO_2 را می‌بینید که از آن برای افزایش کارایی و جذب نور سلول خورشیدی استفاده شده است.



♦ نانو ساختارهای سه بعدی اکسید سیلیکون

یکی از مشهورترین نانو ساختارهای سه بعدی که کاربردهای فراوانی برای آبرشمرده‌اند، از اکسید سیلیکون تشکیل شده است. این نانو ساختار سه بعدی، آیروژل یا هوازیل سیلیکایی است؛ یک ماده نانو ساختار سه بعدی که دارای تخلخل نانومتری در حدود ۵ - ۵ nm است. آیروژل سیلیکایی بدون ساختار بلوری و شفاف است و چگالی و رسانش حرارتی بسیار کمی دارد.

ساختار متخلخل آیروژل موجب شکل‌گیری یک شبکه سه بعدی به هم پیوسته درون آن می‌شود. به سبب وجود این شبکه سه بعدی از حفره‌ها، بیش از ۹۹ درصد حجم آیروژل را هوا تشکیل می‌دهد. این حجم از فضای اشغال شده توسط هوا، آیروژل را به سبکترین ماده جامد تبدیل کرده است؛ به طوری که برخی آن را هوای منجمد نامیده‌اند. به دلیل وجود هوای زیاد درون حفره‌های آیروژل این ماده عایق حرارتی و صوتی بسیار خوبی است؛ به طوری که ممکن است رسانش حرارتی آیروژل آن از رسانش حرارتی گازی که درون حفره‌هاییش وجود دارد نیز کمتر باشد. همچنین، این شبکه سه بعدی جامد موجب آیروژل استحکام فشاری بسیار زیاد آیروژل شده است.

سطح آیروژل‌های سیلیکایی در حالت عادی پوشیده از گروه‌های هیدروکسیل است؛ از این‌رو، گفته می‌شود که آیروژل سیلیکایی به شدت آب‌دوست است بنابراین، تمایل زیادی به جذب رطوبت درون حفره‌های خود دارد. تمایل زیاد آیروژل‌ها به جذب رطوبت محیط موجب می‌شود که آنها در صورت ماندن طولانی مدت در محیط‌های مرطوب، چهار فروپاشی ساختاری شوند. با وجود این، امکان عامل دار کردن سطح و آب‌گیریز کردن آیروژل وجود دارد که موجب افزایش ماندگاری آیروژل‌های سیلیکایی در شرایط عادی می‌شود.

به دلیل ساختار بسیار مخلخل آیروژل‌ها و حفره‌های نانومتری آنها بخشی از نور مرئی که طول موج‌های کوتاهی دارد، درون ساختار آیروژل پراکنده می‌شود و به آیروژل سیلیکایی رنگ آبی ملایمی می‌بخشد. بیان این نکته ضروری است که سنتز آیروژل‌های سیلیکایی با چنین ساختار شفافی بسیار هزینه‌براست و در مواردی که شفافیت چندان اهمیتی ندارد، از آیروژل‌های کدر با هزینه‌ تولید کم استفاده می‌شود. در شکل ۹۸ تصویر یک آیروژل شفاف سیلیکایی و ریزساختار آن نشان داده شده است.



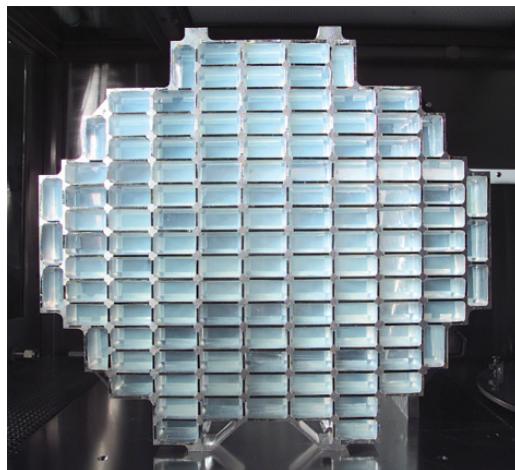
شکل ۹۸- (آ) تصویری از یک قطعه آیروژل سیلیکایی شفاف و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی از ریزساختار آیروژل سیلیکایی



شکل ۹۹- تصویر یک آیروژل سیلیکایی مات و عملکرد آن
بعنوان عایق حرارتی

آیروژل‌ها کاربردهای متنوعی دارند و این تنوع کاربرد ناشی از خواص منحصر به‌فرد این نانوساختارهای سه بعدی مخلخل است. وزن بسیار کم در کنار تخلخل زیاد و هدایت حرارتی بسیار کم آیروژل‌ها، آنها را به بهترین عایق‌های حرارتی و صوتی فعلی تبدیل کرده است. عموماً از آیروژل‌های مات در انواع عایق‌های صنعتی و ساختمانی استفاده می‌شود (شکل ۹۹)؛ هر چند گونه‌ی شفاف آیروژل نیز در برخی موارد خاص مانند پرکردن شبشهای دوجداره و ایجاد دیوارهای شفاف کاربرد دارد.

از آیروژل‌ها در صنایع شیمیایی به عنوان نانوجاذب و پایه کاتالیست استفاده می‌شود. آیروژل زیست‌سازگاری آیروژل‌ها استفاده از آنها را در فرایندهای زیستی و پزشکی مختلف امکان‌پذیر می‌کند. از این نانوساختارهای مخلخل به عنوان حامل دارو و فیلتر نیز استفاده می‌شود. یکی از جالب‌ترین موارد استفاده آیروژل سیلیکایی، در جمع‌آوری غبار ستاره‌ای و کهکشانی است. به دلیل ساختار مخلخل و وزن بسیار کم آیروژل‌های سیلیکایی، ذرات و غبارهای ستاره‌ای درون آنها به دام می‌افتدند و به این ترتیب، می‌توان آنها را برای آزمایش به زمین منتقل کرد (شکل ۱۰۰).



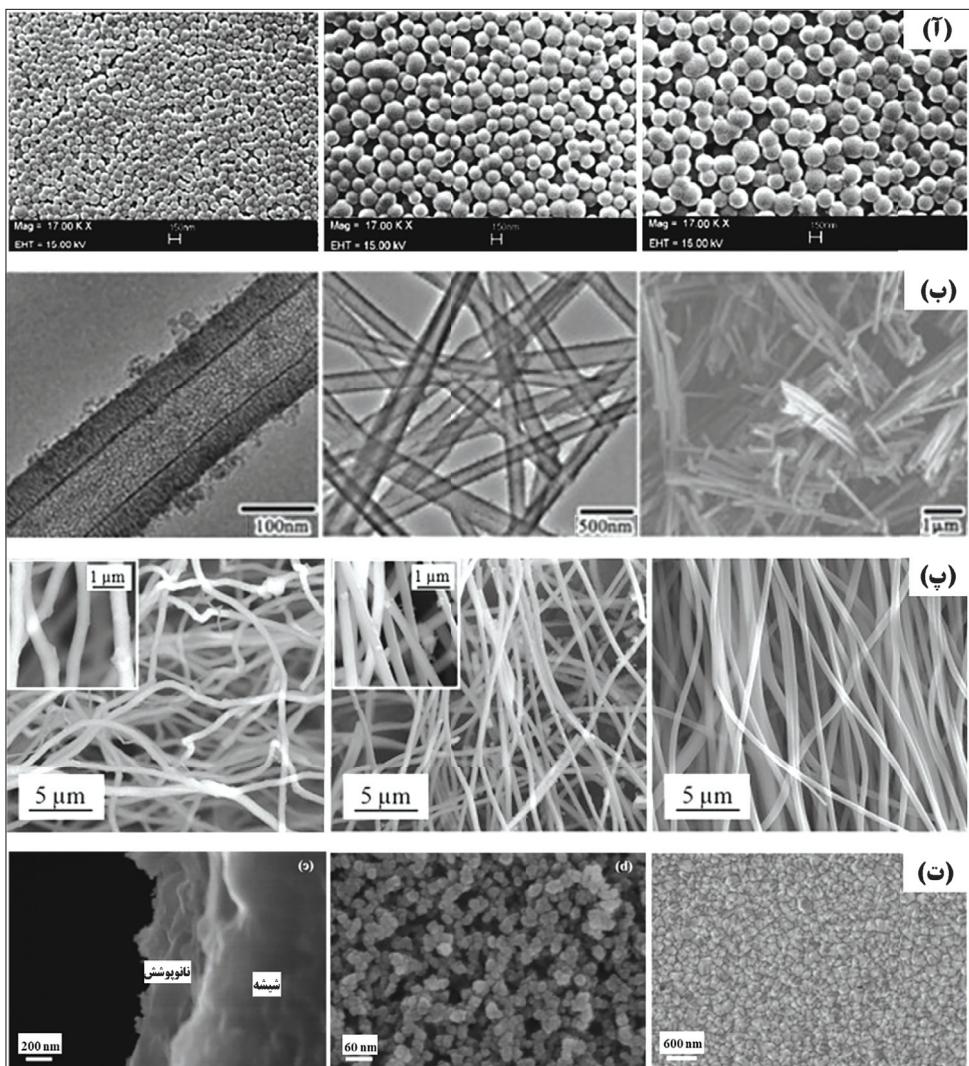
شکل ۱۰۰- تصویری از جمع‌کننده غبار ستاره‌ای استفاده شده
توسط ناسا [۱۴۵]

روش‌های سنتز نانوساختارهای اکسید سیلیکون

انواع نانوساختارهای سیلیکا، بسته به مشخصه‌هایی که مدنظر است، با روش‌های مختلفی در فازهای جامد، مایع و گاز سنتز می‌شوند. تنوع این روش‌ها ناشی از تنوع نانوساختارهایی است که می‌توان از SiO_2 تولید کرد. معمول‌ترین روش‌های سنتز نانوساختارهای سیلیکا، روش‌های فاز مایع هستند که اساس و مبانی فرایندی مشترکی دارند. با این حال با در نظر گرفتن ساختار نهایی محصول، تغییرات جزئی در آنها ایجاد شده است.

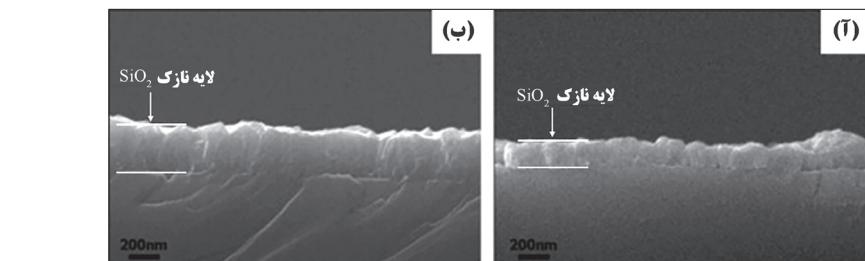
سل-ژل: روش سنتز سل-ژل متداول‌ترین روش برای سنتز انواع نانوساختارهای سیلیکایی است. در فرایندهای سل - ژل از یک الکتوکسی سیلیکون نظیر ترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) به عنوان پیش‌ماده استفاده می‌شود و در حضور حللهای قطبی مانند الکل و آب و به کمک کاتالیست، واکنش‌های آب‌کافت و تراکم صورت می‌پذیرد و ژل حاوی نانوذرات سیلیکا شکل می‌گیرد. در ادامه نیز بسته به نحوه فراوری و خشک کردن ژل، انواع نانوساختارهای سیلیکایی از جمله نانوذرات سیلیکا، نانوکره‌های سیلیکا و آیروژل به دست می‌آید.

شاید مهم‌ترین مزیت روش سل - ژل این باشد که توانایی سنتز انواع نانوساختارهای سیلیکایی از هر چهار دسته‌ای نانوساختارها را دارد. روش سل - ژل کارآمدترین روش برای سنتز نانوذرات یکنواخت سیلیکا با توزیع اندازه باریک است (شکل ۱۰۱-آ). علاوه بر این، پس از تهیه سل اولیه و پیش از تشکیل ژل، می‌توان با افزودن قالب مناسب به محلول، ساختارهای مختلفی مانند نانوکره یا نانولوله (شکل ۱۰۱-ب) را ایجاد کرد یا با الکترورسی ژل تهیه شده، نانوالیاف سیلیکایی را به دست آورد (شکل ۱۰۱-پ). با استفاده از سل تهیه شده و بهره‌گیری از فرایندهایی مانند پوشش دهی دورانی یا غوطه‌وری نیز می‌توان انواع پوشش‌های نانوساختار سیلیکا را بر سطوح مختلف ایجاد کرد (شکل ۱۰۱-ت).

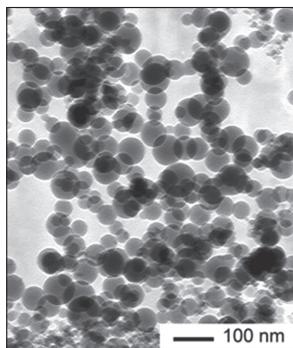


شکل ۱۰-۱- (آ) تصویر میکروسکوب الکترونی رویشی و عبوری از نانوذرات سیلیکا سنتز شده با روش سل - ژل [۱۴۶]، (ب) نانولوله های سیلیکای سنتز شده با استفاده از ترکیب های فعال سطحی به عنوان قالب در فرایند سل - ژل [۱۴۶]، (پ) نانو الیاف سیلیکای حاصل از الکترونیسی ژل سیلیکا [۱۴۷]، و (ت) پوشش سدانگاس و دافع آب سیلیکایی ایجاد شده روی شیشه با استفاده از فرایند غوطه وری در سل سیلیکا [۱۴۸]

رسوب بخار شیمیایی: فرایند رسوب بخار شیمیایی (CVD) یکی از پر کاربردترین روش ها برای سنتز انواع لایه های نازک سیلیکایی و نانوساختارهای یک بعدی سیلیکا، مانند نانولوله های سیلیکا، است. در چنین فرایندی از گازهایی مانند سیلان (SiH_4)^۱ یا سیلیکون تراکلرید (SiCl_4) استفاده می شود. تفاوت لایه های نازک ایجاد شده در فرایند CVD با لایه هایی مانند غوطه وری و پوشش دهی دورانی این است که معمولاً لایه حاصل از CVD ساختار چگال و غیر متخخل دارد (شکل ۱۰-۲). از لایه نشانی سیلیکا با فرایند CVD اغلب برای ساخت انواع ادوات الکترونیکی و سلول های خورشیدی استفاده می شود.



شکل ۱۰۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از لایه نازک سیلیکا سنتز شده با روش CVD با دو ضخامت مختلف [۱۴۹]



شکل ۱۰۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی
عبوری از نانوذرات کروی سیلیکا سنتز شده با
روش تجزیه حرارتی شعله [۱۵۰]

روش تجزیه حرارتی شعله: وجود انواع پیش‌ماده‌های حاوی سیلیکون که یا گازی (مانند سیلان و سیلیکون تراکلرید) و یا در فاز مایع هستند و امکان ایجاد اثروسل یا تریق مستقیم آنها به شعله وجود دارد (مانند تترا اتیل ارتوسیلیکات)، این امکان را فراهم می‌آورد که نانوذرات سیلیکا با روش‌های تجزیه حرارتی شعله نیز سنتز شوند. سیلیکای فومی که یک محصول تجاری از نانوذرات غیر متخلخل سیلیکا با اندازه ذرات $50 - 500 \text{ nm}^2$ و سطح ویره 600 m.g^{-1} است، با این روش و احتراق گاز سیلیکون تراکلرید در هوا یا اکسیژن تولید می‌شود. با استفاده از این روش، می‌توان نانوذرات خالص یا ترکیبی سیلیکا در مقیاس صنعتی تولید کرد. در شکل ۱۰۳ تصویری از نانوذرات کروی سیلیکا تولید شده به روش تجزیه حرارتی شعله را مشاهده می‌کنید.

❖ نانوساختارهای اکسید روی

اکسید روی (ZnO)، ماده‌ای ویژه با خواص فیزیکی و شیمیایی خاص مانند پایداری شیمیایی بالا، طیف گسترده جذب امواج الکترومغناطیسی، شفافیت زیاد، پایداری زیاد در برابر نور^۱ و نورتابی^۲ قوی در دمای اتاق است. این ماده در علم مواد، در دسته مواد نیمه‌رسانا با گاف انرژی به نسبت بزرگ ($3/37 \text{ eV}$) طبقه‌بندی می‌شود. از دیگر خواص اکسید روی می‌توان به خاصیت پیزو و پیرو الکتریکی^۳، سمیت زیستی کم و زیست‌سازگاری اشاره کرد. طیف گسترده خواص اکسید روی، این ماده را به ماده‌ای ویژه با کاربردهای گسترده تبدیل کرده است.

اکسید روی را با استفاده از انواع روش‌ها از فاز گاز، مایع و جامد می‌توان سنتز کرد حاصل سنتز این ماده به روش‌های مختلف، شکل‌های هندسی بسیار متنوع با خواص منحصر به فرد است. به گونه‌ای که می‌توان گفت اکسید روی، متنوع‌ترین خانواده از انواع ساختارها را دارد و همین امر، در کاربردهای مختلف به آن جذابیت ویژه‌ای بخشیده است؛ از جمله در فناوری‌های مختلف نوری، الکترونیک و حسگر تا کاتالیست، سرامیک، شیشه، لاستیک، آرایشی - بهداشتی و کاربردهای پزشکی.

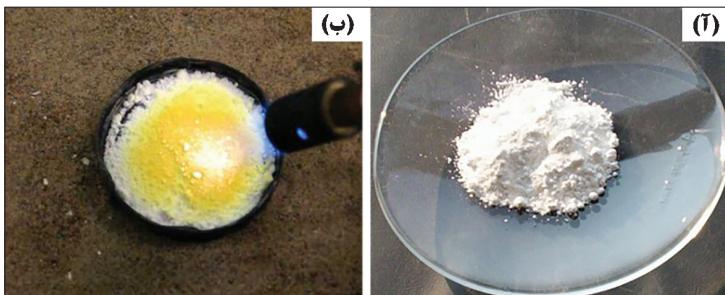
1-High photostability

2-Luminescence

3-Piezo and pyroelectric

◎ خواص شیمیایی اکسید روی

اکسید روی خالص به رنگ سفید است (شکل ۱۰۴-آ) و در طبیعت اغلب با ناخالصی‌هایی مانند منگنز، به رنگ زرد تا قرمز دیده می‌شود. اکسید روی بلورین، خاصیت ترمومکرومیک دارد؛ به‌گونه‌ای که با گرم کردن از سفید به زرد تغییر رنگ می‌دهد و با سرد کردن، دوباره به رنگ سفید برمی‌گردد (شکل ۱۰۴-ب).



شکل ۱۰۴- (آ) رنگ سفید اکسید روی خالص و (ب) خاصیت ترمومکرومیک اکسید روی با تغییر رنگ از سفید به زرد هنگام قرار گرفتن در معرض شعله

اکسید روی یک اکسید آمفوتراست و در آب تقریباً نا محلول است؛ در حالی که در بسیاری از اسیدها و بازها انحلال پذیر است. این ماده در دمای نسبتاً بالای 1975°C به بخار روی و اکسیژن تبخیر می‌شود و بنابراین، در برابر گرما پایداری زیادی دارد.

◎ خواص فیزیکی اکسید روی

اکسید روی از نظر ساختار بلوری دارای دو ساختار معروف ورتزیت^۱ (شکل ۱۰۵-آ) و روی بلند^۲ (شکل ۱۰۵-ب) است. ساختار ورتزیت در محیط پایدارتر است و رایج‌ترین ساختار اکسید روی می‌باشد. آئیون‌های اکسید در ساختار ورتزیت به شکل شش‌ضلعی فشرده^۳ و در ساختار روی بلند به شکل مکعبی با وجوده پر آرایش یافته‌اند. کاتیون‌ها در آرایش چهاروجهی نسبت به مراکز آئیونی قرار می‌گیرند. عدد همسایگی در هردو ساختار^۴ است. ویژگی این دو ساختار، نداشتن تقارن آینه‌ای است و همین ویژگی ساختاری، باعث شکل گرفتن خواص پیزوالکتریکی در هر دو ساختار و خواص پیزوالکتریکی در ساختار ورتزیت می‌شود. همچنین، این ساختارها سطوح قطبی^۵ دارند. این امر موجب تفاوت انرژی سطحی صفحات بلوری مختلف و درنتیجه، رشد جهت یافته نانوساختارها طی فرایند رشد می‌شود.

اکسید روی دارای سختی $4/5$ در مقیاس سختی موس^۶، ظرفیت گرمایی زیاد، انبساط گرمایی کم و دمای ذوب بالاست که برای استفاده در سرامیک، مناسب است.

همان‌طور که گفته شد، اکسید روی یک نیمه‌رسانای ذاتی نوع n با گاف انرژی بزرگ

1-Wurtzite

2-Zincblende

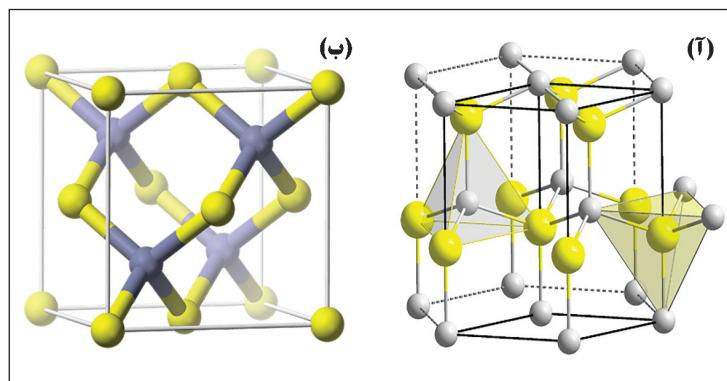
3-Hexagonal close packed (hcp)

4-Face centered cubic (fcc)

5-Polar surfaces

6-Mohs scale

(۳/۳۷ eV) است که قابلیت آلایش با عنصرهای دیگر و تغییر گاف انرژی را نیز دارد. این ویژگی‌ها امکان استفاده از آن در فناوری‌هایی مانند ساخت نانوحسگرها و فتوکاتالیست را به خوبی فراهم می‌کند.



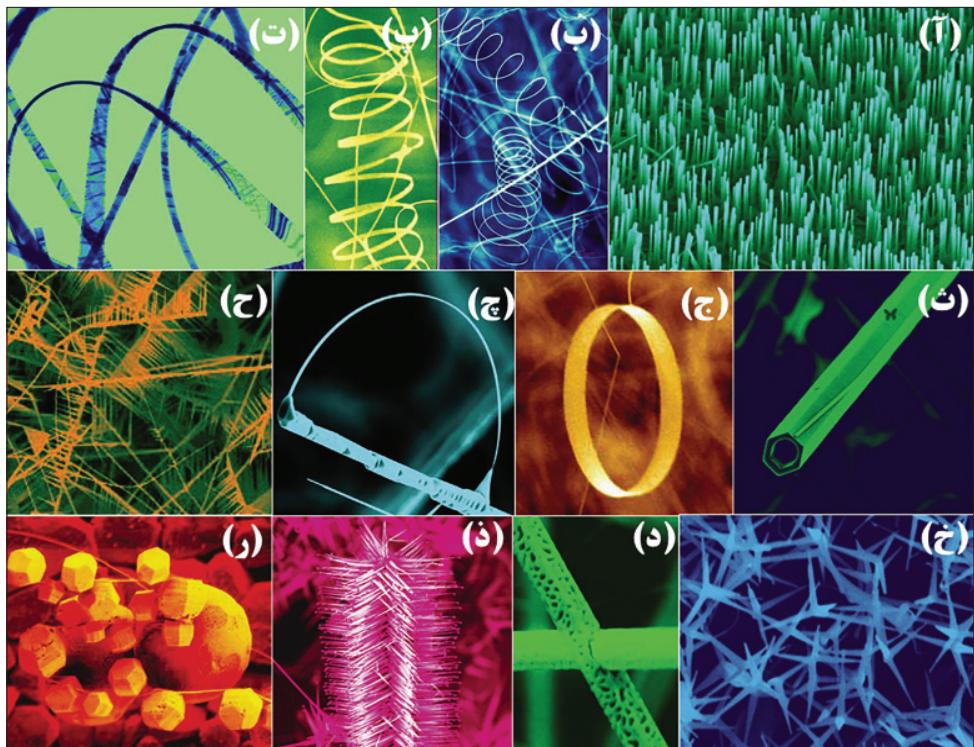
شکل ۱۰-۵ - ساختارهای بلوری اکسید روی. (آ) ورتزیت، (ب) رویبلند

◎ انواع نانوساختارهای اکسید روی

همان‌طور که گفته شد، خواص ویژه اکسید روی که قابلیت کاربرد فناورانه آن را به طور گسترده فراهم می‌کرد، توجه دانشمندان را برای توسعه روش‌های سنتز و مورفولوژی‌های مختلف و جدیدتر آن به خود جلب کرد. در این میان، با گسترش فناوری نانو و مشاهده بهبود خواص و ظهور خواص جدید اکسید روی در مقیاس نانو، سنتز و مطالعه نانوساختارهای مختلف این ماده در پژوهش‌های گسترده مورد بررسی قرار گرفت.

تلاش محققان منجر به سنتز و شناسایی انواع مختلف نانوساختارهای صفربعدی، یکبعدی، دو بعدی و سه بعدی اکسید روی شده است. نانوساختارهای یکبعدی از جمله نانومیله، نانوسیم، نانولوله، نانوسوزن^۱، نانوکربن‌بند^۲، نانوحلقه^۳، نانونوار^۴، نانومارپیچ^۵، نانوشانه^۶ و نانوکمان^۷ منوع‌ترین نانوساختارهای اکسیدروی هستند. اکسید روی همچنین به شکل نانوساختارهای صفربعدی از جمله نقاط کوانتمی و نانوذرات، دو بعدی از جمله لایه‌های نازک و صفحات نانومتری و نانوساختارهای سه بعدی از جمله نانوگل^۸، نانوقاصدک^۹ و نانوبرفريزه^{۱۰} سنتز شده است. همه این نانوساختارها با تغییر روش یا تغییر عوامل مؤثر در یک روش سنتز به دست آمده‌اند (شکل ۱۰-۶).

-
- 1-Nanoneedle
 - 2-Nanobelt
 - 3-Nanoring
 - 4-Nanoribbon
 - 5-Nanohelix
 - 6-Nanocomb
 - 7-Nanobow
 - 8-Nanoflower
 - 9-Nanodandelion
 - 10-Nanosnowflake



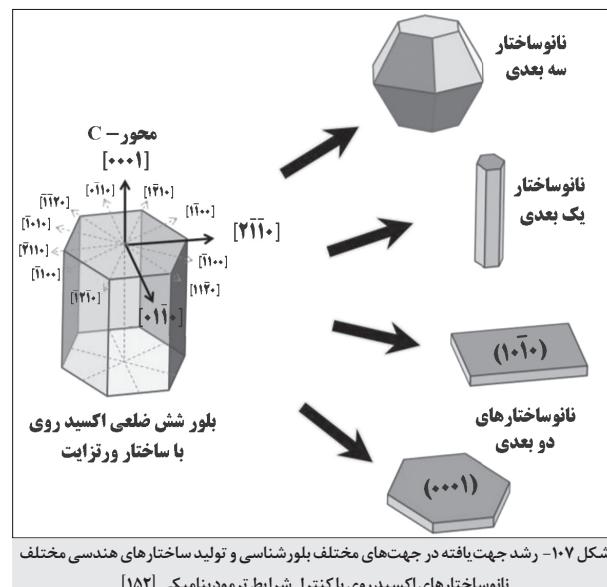
شکل ۱۰.۶- تصاویر رنگ‌آمیزی شده میکروسکوپ الکترونی روشنی از انواع نانوساختارهای اکسید روی، (آ) نانومیله، (ب) و (ب') نانوفنر، (ت) نانوکمرنند، (ث) نانولوله، (ج) ناولحلقه، (چ) نانوکمان، (ح) نانوشانه، (خ) نانوسوزن، (د) نانومیله متخلخل، (ذ) نانوگل و (ر) نانودره [۱۵۱]

◎ روش‌های سنتز نانوساختارهای اکسید روی

روش‌های مختلف سنتز نانوساختارهای اکسید روی شامل انواع روش‌های متداول سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی می‌شود که روش‌های ارزان قیمت با امکان صنعتی شدن تا روش‌های گران قیمت و صرفاً آزمایشگاهی را دربرمی‌گیرد. در تعیین خصوصیات محصول نهایی، مشابه همه فرایندهای سنتزی، عوامل مختلفی مانند نوع روش سنتز، پیش‌ماده (نوع، مقدار و غلظت پیش‌ماده)، شرایط محیط واکنش (دما، فشار، رطوبت، pH و...)، زمان فرایند، کاتالیست مورد استفاده و اصلاح فیزیکی و شیمیایی پس از سنتز تعیین کننده‌اند. بنابراین، با بررسی دقیق این عوامل می‌توانیم مورفولوژی، ساختار بلوری و الکترونی و درنتیجه خواص نهایی محصول نهایی را کنترل کنیم تا در کاربردهای مدنظر، بهره‌وری بیشتری داشته باشیم.

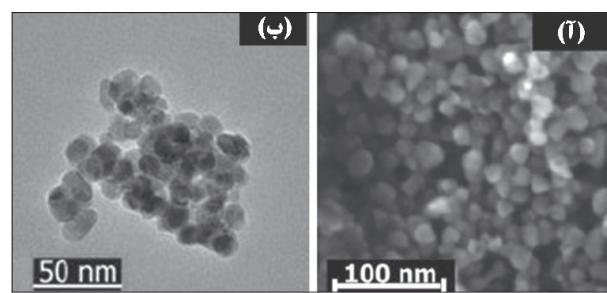
تاکنون از انواع روش‌های سنتز در فاز گاز، مایع و جامد شامل رسوب بخار فیزیکی و شیمیایی، سولوترمال، هیدروترمال، ریزموچ^۱، سل-ژل، احیای شیمیایی، هم‌رسوبی، میکروامولسیون، مکانوشیمی، سونوشیمی و ... برای سنتز ساختارهای مختلف اکسید روی استفاده شده است. مناسب‌ترین روش در هر موقعیت بر اساس محصول مورد انتظار، امکانات موجود، هزینه و مقیاس تولید انتخاب می‌شود. برای مثال، روش مکانوشیمی که مبتنی بر واکنش شیمیایی حین آسیاب مکانیکی است، روشی ارزان و ساده با قابلیت تولید در مقیاس صنعتی است.

گفتنی است که هریک از هندسه‌های مورد انتظار از نانوساختارهای اکسید روی با استفاده از برخی از این روش‌ها قابلیت سنتز با بازدهی بیشتر را دارند. اصول سنتز هندسه‌های مختلف این نانومواد، براساس جهت رشد غالب در ساختار بلوری ماده درحال رشد است؛ به این صورت که با کنترل شرایط ترمودینامیکی محیط واکنش، فرایند رشد اغلب در جهت صفحات کریستالی با انرژی سطحی بیشتر انجام می‌گیرد و این رشد غیرهمجهت^۱ موجب تولید مورفولوژی‌های متفاوت از نانوساختارهای اکسید روی می‌شود (شکل ۱۰۷).



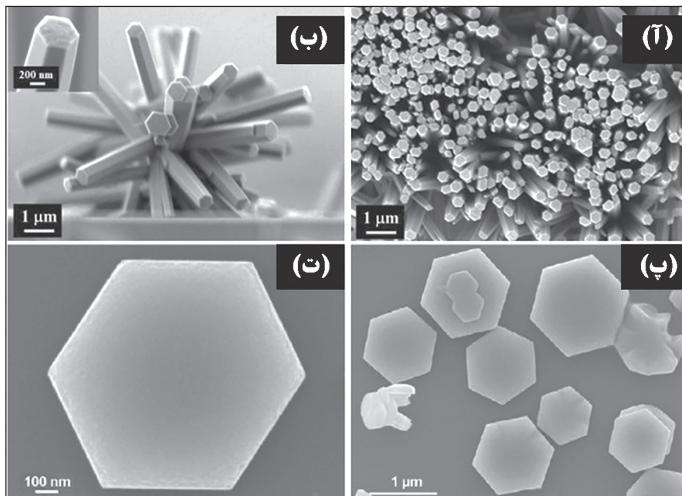
شکل ۱۰۷- رشد جهت‌یافته در جهت‌های مختلف بلورشناصی و تولید ساختارهای هندسی مختلف نانوساختارهای اکسید روی با کنترل شرایط ترمودینامیکی [۱۵۲]

رسوب‌دهی: یکی از کارآمدترین روش‌هایی است که برای تولید نانوذرات اکسید روی جهت مصارف پژوهشی و صنعتی مورداستفاده قرار می‌گیرد. تولید انواع کاتالیست‌های صنعتی، که از نانوذرات اکسید روی تشکیل شده‌اند، به روش رسوب‌دهی صورت گرفته است. در شکل ۱۰۸ نانوذرات اکسید روی حاصل از رسوب روی استات با سدیم‌هیدروکسید را مشاهده می‌کنید.



شکل ۱۰۸- (آ) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبیشی و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوذرات اکسید روی سنتز شده با روش رسوب‌دهی [۱۵۳]

هیدروترمال: این روش یکی از کارآمدترین روش‌ها برای سنتز نانوذرات اکسید روی با ساختار کنترل شده است؛ بهویژه هنگامی که سنتز نانوذرات بلورین و یا تکبلور مدنظر باشد. با کنترل ترکیب شیمیایی محیط تبلور و انتخاب پیش‌مادة مناسب و استفاده از روش هیدروترمال می‌توان انواع نانوذرات با شکل و هندسه کنترل شده را به دست آورد. تصویری از نانومیله‌ها و نانودیسک‌های اکسید روی سنتز شده با تبلور هیدروترمال با استفاده از روئینیترات و روئیاستات در شکل ۱۰۹ نشان داده شده است.



شکل ۱۰.۹: (آ و ب) تصویر میکروسکوب الکترونی رویشی از (آ و ب) نانومیله‌های اکسید روی [۱۵۴] و (پ و ت) نانودیسک‌های اکسید روی سنتز شده با روش هیدروترمال [۱۵۵]

◎ کاربردهای اکسید روی

با توجه به خواص ویژه فیزیکی و شیمیایی اکسید روی، می‌توان کاربردهای گسترده‌ای برای آن متصور شد. این کاربردها در طول زمان تغییرات زیادی کرده‌اند. یکی از مهم‌ترین کاربردهای نانوذرات اکسید روی در صنایع شیمیایی استفاده در کاتالیست ترکیبی ZnO-Cu است که کاتالیست تجاري فرایند تولید متانول می‌باشد. از اکسید روی در گذشته بیشتر به عنوان ماده نورسان^۱ در فتوکپی و رنگدانه سفید در رنگ‌ها استفاده می‌شده است؛ در حالی که امروزه بیشترین کاربرد آن در صنعت لاستیک و سرامیک است. از طرفی، با پیشرفت فناوری‌های نوین و بهویژه سنتز و شناسایی انواع نانو ساختارهای اکسید روی، از آن در ساخت انواع دیود، ترانزیستورهای اثر میدانی^۲، نانوحسگرهای سلول‌های خورشیدی، حافظه‌های نانومتری، نانوکاتالیست‌ها، پزشکی، آرایشی - بهداشتی، نساجی و ... استفاده می‌شود. به طور کلی، آنچه در شناسایی کاربردهای جدید مواد اهمیت دارد، شناسایی دقیق خواص ماده و به کارگیری آن در محل مورد نیاز است. در مورد اکسید روی نیز همه کاربردهای مطرح شده با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی آن، که پیش‌تر توضیح داده شده‌اند، قابل توجیه است.

جدول ۱ نشان دهنده خلاصه‌ای از کاربردهای مهم اکسید روی در صنایع مختلف است.

جدول ۲: دسته‌بندی کلی کاربردهای اکسید روی در صنایع مختلف

صنعت هدف	نوع کاربرد
لاستیک‌سازی	پرکننده، تقویت‌کننده، فعال کننده سایر مواد
سرامیک	افزایش ظرفیت حرارتی، افزایش رسانایی حرارتی، افزایش مقاومت گرمایی، کاهش انبساط گرمایی، بهبود رنگ سفید سرامیک
پزشکی، داروسازی، آرایشی - بهداشتی	ترمیم زخم، کرم ضدآفاتاب، شامپوی ضدشوره، ضد آکنه، مواد آرایشی، مواد پرکننده در دندان‌پزشکی، ماده ضد میکروب و ضد التهاب لثه در خمیر دندان
نساجی	الیاف ضدمیکروب، لباس‌های مقاوم به پرتو فرابنفش و ضد الکتریسیته ساکن
الکترونیک	ساخت ترانزیستور اثر میدانی، سلول خورشیدی، حسگر، لیزر فرابنفش، باتری
کاتالیست	انواع کاتالیست‌های صنعتی از جمله کاتالیست فرایند تولید متانول

فصل پنجم:

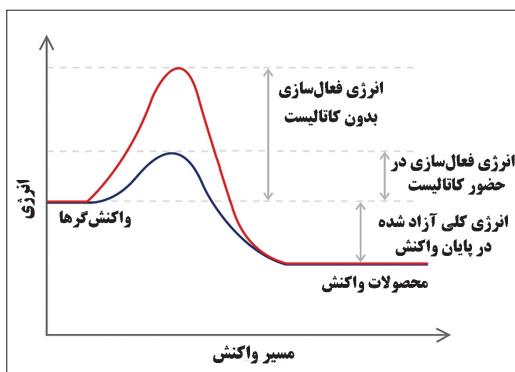
فناوری نانو برای زندگی بهتر

نویسنده‌گان همکار در این فصل:
علی انصاری
سمیرا امینی

ممکن شدن دست کاری و ساخت مواد در مقیاس نانو موجب پیدایش محصولات متنوع جدیدی در عرصه های مختلف فناوری شده است. این محصولات با بهره گیری از خواص پدیدار شده در مقیاس نانو، کارایی بهتری داشته و موجب بهبود کیفیت زندگی انسان می شوند. از این رو این امروزه با محصولات جدیدی روبرو هستیم که با بهره گیری از دستاوردهای علمی و فناورانه در حوزه نانو زندگی بهتری را برای انسان فراهم می کنند. فصل جاری برخی از حوزه های فناورانه که بهره گیری از دستاوردهای علم و فناوری نانو موجب پیشرفت های چشم گیری در آنها شده است را معرفی می گردد.

نانوکاتالیست ها

ساده ترین تعریفی که برای کاتالیست^۱ یا کاتالیزگر^۲ ارائه شده، به این شرح است: ماده ای که انجام گرفتن یک واکنش شیمیایی را تسهیل می کند؛ بدون آنکه خودش در پایان واکنش دستخوش تغییر گردد. به بیان دیگر، کاتالیست ها دسته ای از مواد هستند که بدون آنکه در واکنش مصرف شوند، بر سرعت واکنش شیمیایی اثر می گذارند و با کاهش انرژی فعال سازی، انجام گرفتن واکنش را در مسیر دلخواه راحت تر می کنند. حیات موجودات زنده ارتباطی ناگسستنی با کاتالیست ها دارد؛ به این ترتیب که تمامی واکنش های زیستی صورت گرفته در بدن موجودات زنده با استفاده از کاتالیست های زیستی^۳، که آنها با نام آنزیم^۴ می شناسیم، صورت می گیرد. حال اگر اجزای اصلی یک کاتالیست یا بخش های دیل در فرایند شیمیایی در اندازه های تعريف شده برای فناوری نانو قرار داشته باشند، این کاتالیست را می توان نانوکاتالیست خطاب کرد. همان طور که می دانید، حداقل انرژی مورد نیاز برای آغاز یک واکنش شیمیایی را انرژی فعال سازی^۵ آن واکنش می نامند. انرژی فعال سازی یک واکنش شیمیایی با مسیر واکنش ارتباط مستقیم دارد و الزاماً برای هر واکنش مقداری مشخص نیست. آنچه کاتالیست در یک واکنش شیمیایی انجام می دهد، ایجاد مسیری جدید و کم انرژی برای انجام گرفتن آن واکنش است (شکل ۱). به بیان ساده، کار کاتالیست مشابه کاری است که تونل برای یک جاده کوهستانی می کند. در برخی واکنش های شیمیایی، انرژی فعال سازی به قدری زیاد است که در عمل، انجام گرفتن آنها بدون کاتالیست محدود نمی باشد (شکل ۲).



شکل ۱- تغییرات انرژی فعال سازی و تسهیل واکنش شیمیایی توسط کاتالیست

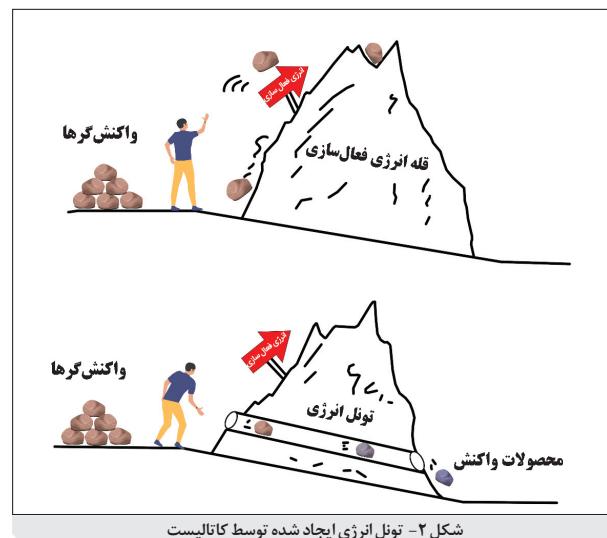
1-Catalyst

2-Catalyzer

3-Bio-catalyst

4-Enzyme

5-Activation energy



شکل ۲- تونل انرژی ایجاد شده توسط کاتالیست

کاتالیست‌ها در صنعت و زندگی روزمره مانند نقش مهمی ایفا می‌کنند. نقش آنها در صنایع شیمیایی به حدی است که می‌توان گفت دستیابی به بسیاری از محصولات این صنایع بدون وجود کاتالیست‌ها ناممکن است. حضور کاتالیست‌ها در صنعت موجب کاهش هزینه تولید، افزایش کیفیت محصولات، کاهش آلاینده‌های صنایع و امکان پذیر بودن تولید بسیاری از مواد مفید برای زندگی بشر می‌شود. همچنین، کاتالیست‌ها در زمینه‌هایی چون تصفیه آب، تولید پلی‌های سوختی و کاهش آلودگی هوا کاربرد اساسی دارند.

برای مثال، یکی از مؤثرترین کاتالیست‌هایی که با کیفیت زندگی شهری انسان نیز ارتباط تنگاتنگی دارد، کاتالیست مبدل سه مسیری^۱ است. این کاتالیست در اگزوز خودرو نصب می‌شود و سه دسته مهم از آلاینده‌های تولید شده در اثر احتراق سوخت درون موتور را به ترکیبات غیرسمی و کم‌ضرر برای انسان و محیط زیست تبدیل می‌کند. آلاینده‌ها شامل کربن منوکسید، هیدروکربن‌های نسوخته و اکسیدهای نیتروزن هستند که مشکلات عدیدهای مانند مهدود، باران اسیدی، آلودگی منابع آب و بیماری‌های تنفسی ایجاد می‌کنند. برای ساخت کاتالیست مورد استفاده در مبدل کاتالیستی خودرو از عناصری مانند پلاتین (Pt)، پالادیوم (Pd)، رو دیم (Rh)، آهن (Fe)، سریم (Ce)، منگنز (Mn)، نیکل (Ni) و مس (Cu) استفاده می‌شود که هر کدام در تسريع و ممکن سازی فرایندهای حذف آلاینده‌ها نقش خاصی دارند. این کاتالیست‌ها می‌توانند کربن منوکسید و هیدروکربن‌های نسوخته را به گاز بی‌خطر کربن دی‌اکسید و آب و همچنین اکسیدهای نیتروزن (NO_x) را به گاز نیتروزن و اکسیژن تبدیل کنند. سه دسته واکنش شیمیایی که مبدل‌های کاتالیستی با تسهیل آنها به بهبود کیفیت هوا کمک می‌کنند، به شرح زیرند:



این واکنش‌ها به ترتیب عبارت‌اند از:

اکسیداسیون منوکسید کربن به کربن دی‌اکسید (واکنش ۱)؛

◎ انواع کاتالیست‌ها

کاتالیست‌ها را می‌توان به گروه‌های مختلفی دسته‌بندی کرد. مهم‌ترین دسته‌بندی موجود بر اساس فازی است که کاتالیست و واکنشگرها در آن حضور دارند؛ از این رو، کاتالیست‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند: کاتالیست‌های همگن^۱ و ناهمگن^۲. به کاتالیست‌هایی که با واکنش‌دهنده‌ها هم‌فاز باشند، همگن و به کاتالیست‌هایی که با واکنش‌دهنده‌ها هم‌فاز نباشند، ناهمگن گفته می‌شود. شرط اصلی انجام شدن هر واکنش شیمیایی، تماس مستقیم واکنش‌دهنده‌ها با یکدیگر است. به این ترتیب، اجزای واکنش باید بتوانند آزادانه به سمت یکدیگر حرکت کنند، با هم ترکیب شوند و در نهایت، پیش از شکل‌گیری محصول واکنش از هم دور شوند. این امر موجب آن می‌شود که همواره در واکنش‌های شیمیایی بخش قابل توجهی از واکنش‌دهنده‌ها در فاز سیال (газ یا مایع) باشند. وقتی واکنش‌دهنده‌ها هم فاز باشند، به دلیل انتقال راحت‌تر آنها به سمت یکدیگر، سرعت واکنش افزایش می‌یابد. این امر موجب می‌شود تا واکنش‌های شیمیایی که با کاتالیست‌های همگن کاتالیز می‌شوند، راحت‌تر قابل انجام باشند. با وجود این، هم‌فاز بودن کاتالیست و واکنش‌دهنده‌ها مشکلاتی مانند



شکل ۳- طرحی از عملکرد مبدل‌های کاتالیستی مورد استفاده در اگزوز خودروها

1-Homogenous

2-Heterogeneous

◇ کاهش اکسیدهای نیتروژن به اکسیژن و نیتروژن (واکنش ۲)

◇ اکسیداسیون هیدروکربن‌های نسوخته و تبدیل آنها به کربن دی‌اکسید و آب (واکنش ۳).

در این مثال بسیار حیاتی برای بهبود کیفیت هوا، به ویژه هوای شهری، معمولاً واکنش‌های منتهی به حذف آلاینده‌ها در دمایی بیش از 700°C صورت می‌گیرند؛ این در حالی است که تشکیل اکسیدهای نیتروژن نیز در این دماها اتفاق می‌افتد. با وجود این، انجام شدن این واکنش‌ها در حضور کاتالیست‌های سه مسیری در دمای 200°C تا 300°C و با انرژی فعال‌سازی حدود یک‌سوم انرژی فعال‌سازی در شرایط بدون حضور کاتالیست، امکان‌پذیر است. چنین شرایط دمایی توسط مخلوط گازی که از موتور خارج می‌شود، فاهم می‌آید؛ بنابراین، برای تأمین شرایط واکنش‌های سه‌گانه حذف آلاینده‌ها به مصرف انرژی هم نیازی نیست (شکل ۳).

جداسازی آنها پس از اتمام واکنش را پیش می‌آورد. واکنش‌های کاتالیستی همگن معمولاً در فاز مایع صورت می‌گیرند. آنزیم‌ها یکی از مشهورترین و مهم‌ترین مثال‌ها برای کاتالیست‌های همگن می‌باشند. حالت دوم واکنش‌های کاتالیستی، حالتی است که واکنش‌دهنده‌ها و محصولات در یک فاز حضور نداشته باشند. در چنین شرایطی، معمولاً کاتالیست در فاز جامد و واکنش‌دهنده‌ها در فاز مایع یا گاز حضور دارند. واکنش‌های کاتالیستی ناهمگن معمول‌ترین نوع واکنش‌های کاتالیستی در صنعت، بهویژه صنعت نفت و گاز هستند. حضور واکنش‌دهنده‌ها و محصولات در فازی غیر از فاز کاتالیست، جداسازی و بازیابی کاتالیست را، که معمولاً گران قیمت نیز هست، بسیار آسان می‌کند. مثال بررسی شده در مورد مبدل کاتالیستی خودروها نمونه‌ای از فرایندهای کاتالیستی ناهمگن است که در آن، واکنش‌دهنده‌ها و محصولات در فاز گاز و کاتالیست در فاز جامد قرار دارد.

خصوصیات یک کاتالیست مناسب عبارتند از: فعالیت شیمیایی زیاد در جهت تولید محصولات مطلوب، بازده زیاد، مقاومت و پایداری کاری زیاد در شرایط واکنش، قابلیت جداسازی آسان از محیط واکنش و قابلیت استفاده مجدد به دفعات. دست یافتن به چنین خصوصیاتی از دیرباز یکی از چالش‌های مهم در فناوری تولید کاتالیست‌ها بوده و زمینه را برای پژوهش‌های متعدد فراهم آورده است. با کنترل دقیق ساختار و چیدمان اجزای سازنده کاتالیست‌ها، دستیابی به این ویژگی‌ها مقدور خواهد بود. از آنجا که واکنش‌های شیمیایی در مقیاس اتم و مولکول رخ می‌دهند، کنترل و مهندسی ساختار کاتالیست‌ها در این ابعاد می‌تواند به بهبود عملکرد آنها کمک شایانی کند. از این رو، گفته می‌شود که ورود فناوری نانو به این عرصه، تأثیر بسزایی در بهبود کارایی و عملکرد کاتالیست‌ها داشته است.

● فناوری نانو و بهبود کاتالیست‌های همگن

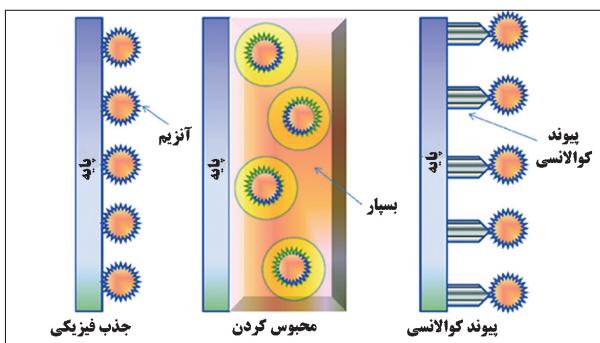
همان‌طور که گفته شد، مهم‌ترین مشکل کاتالیست‌های همگن، جداسازی آنها از محیط واکنش و جلوگیری از اتلافشان است. این مشکل موجب از دست رفتن آنزیم (که معمولاً قیمت بسیار بالایی هم دارد) و نیزآسودگی محصول نهایی می‌شود که تأثیر سوئی بر کیفیت آن دارد. آنزیم‌ها به عنوان مشهورترین کاتالیست همگن، به رغم ویژگی‌های مناسبی که دارند، به دلیل پایداری عملیاتی کم و موانعی که بر سر راه جداسازی و بازیابی آنها از محیط واکنش وجود دارد، در قیاس با کارایی‌هایشان، کاربرد چندانی در صنعت نداشته‌اند. راهکاری که برای رفع این مشکل مطرح شده، ثبیت آنزیم‌ها بر سطح حامل‌هاست. منظور از آنزیم ثبیت شده¹ آنزیمی است که در ناحیه‌ای تعريف شده محبوس گردیده یا قرار گرفته است تا ضمن حفظ خواص کاتالیستی اش، امکان استفاده مکرر و پیوسته از آن فراهم شود. ثبیت آنزیم در کنار تسهیل جداسازی آن از محصول نهایی و بهبود کیفیت محصول، قیمت تمام شده فرایندهای صنعتی مبنی بر آنزیم‌ها و محصولات نهایی را به طورچشمگیری کاهش می‌دهد. اندازه آنزیم‌ها حدود ۵ - ۵۰ nm است؛ از این‌رو، کار با آنها و فرایندهای ثبیتشان در حیطه فناوری نانو قرار می‌گیرد. فرایند ثبیت به دلیل حساسیت ذاتی آنزیم‌ها با پیچیدگی‌های بسیاری همراه است که ظرفات کار را دوچندان می‌کند. ثبیت آنزیم‌ها باید طوری صورت گیرد که فعالیت کاتالیستی آنها کاهش چندانی نداشته باشد و ماهیتشان نیز بدون تغییر باقی بماند. بستری که آنزیم روی آن ثبیت می‌شود، پایه² نام دارد. انتخاب پایه مناسب، اولین اقدام در مسیر ثبیت آنزیم‌هاست و حساسیت زیادی

1-Immobilized enzymes

2-Support

دارد، چون به طور مستقیم بر کارآمدی فرایند تأثیر می‌گذارد. ویژگی‌های اصلی یک پایه مناسب عبارتند از: آب‌گریزی، بی‌اثر بودن نسبت به آنزیم، زیستسازگاری، مقاومت در برابر عوامل میکروبی، و در دسترس بودن با قیمت پایین. در کنار این موارد، مشخصاتی مانند تمایل زیاد به جذب آنزیم، دارا بودن گروه‌های واکنشی سطحی برای برقراری پیوند با آنزیم، خواص مکانیکی مناسب مانند استحکام و پایداری و غیرسمی بودن نیز از ویژگی‌های اصلی هستند که یک پایه مناسب برای تشییت آنزیم‌ها باید داشته باشد. پایه‌ها می‌توانند به دو گروه آلی و معدنی تقسیم شوند. از مهم‌ترین پایه‌هایی که برای تشییت آنزیم‌ها مورد استفاده قرار گرفته است، می‌توان به نشاسته، کلائز، رزین‌های تبادل یونی، ذرات سیلیکا، اکسید آلومنیوم و اکسید تیتانیوم اشاره کرد.

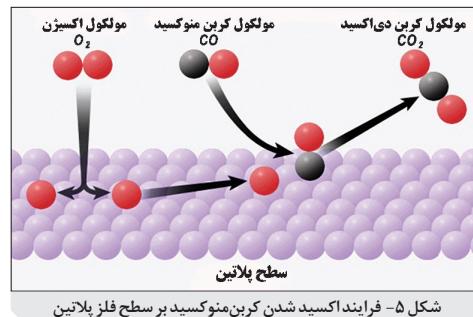
پس از انتخاب پایه مناسب، نحوه تشییت اهمیت می‌باید که حساس‌ترین بخش فرایند تشییت آنزیم است. نحوه تشییت آنزیم، تعیین کننده ویژگی‌ها و فعالیت محصول نهایی خواهد بود. فرایندهای تشییت آنزیم در حالت کلی به سه دسته جذب فیزیکی، محبوس کردن و پیوند کوالانسی تقسیم می‌شوند (شکل ۴). هر یک از این روش‌ها محدودیت و مزیت‌های خود را دارند و بسته به نوع آنزیم، نوع پایه و فرایندی که قرار است در آن از زیست‌کاتالیست نهایی استفاده شود، انتخاب می‌گردد.



شکل ۴- انواع حالت‌های تشییت آنزیم روی پایه [۱۵۶]

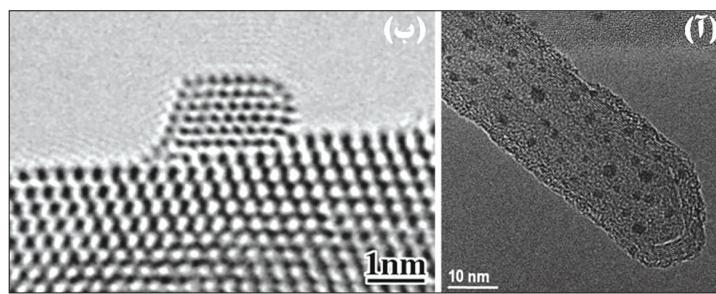
◎ فناوری نانو و بهبود کاتالیست‌های ناهمگن

تأثیرات بهبوددهنده فناوری نانو بر کاتالیست‌های ناهمگن را می‌توان از چند جنبه مهم بررسی کرد. اولین این تأثیرات، کاهش ابعاد ذرات کاتالیست و افزایش سطح ویژه آن است. از آنجا که در کاتالیست‌های ناهمگن واکنش‌دهنده‌ها و کاتالیست در یک فاز نیستند، لازم است اتم‌ها و مولکول‌های واکنش‌دهنده‌ها به سمت سطح کاتالیست حرکت کنند و با بخش‌هایی از آن، که از نظر شیمیایی فعال‌اند، تماس برقرار سازند (جذب) تا واکنش شیمیایی انجام شود. در نهایت، محصولات واکنش نیز باید از سطح کاتالیست جدا شوند (واجذب) و از آن دور گردند تا جا برای واکنش‌دهنده‌های جدید باز شود. در شکل ۵ فرایند کلی جذب واکنش‌دهنده‌ها و واجذب محصولات از سطح فلز پلاتین را، که حين اکسید شدن کربن منوکسید رخ می‌دهد، مشاهده می‌کنید.



فرایندهای کاتالیستی ناهمنگی فرایندهای سطحی هستند؛ بنا بر این، افزایش سطح دردسترس واکنش‌دهنده‌ها یکی از ضروری‌ترین عوامل برای بهبود سرعت ظاهری چنین واکنش‌هایی است. با توجه به آنچه تاکنون در باره افزایش نسبت اتم‌های سطحی به نسبت کل اتم‌ها در ابعاد نانو گفته شده است، می‌توان نتیجه گرفت که با کاهش ابعاد مواد کاتالیستی، سطح ویرثه آنها افزایش می‌یابد و در نتیجه، عملکرد کاتالیستی بهتری از خود نشان می‌دهند. البته باید به این نکته توجه داشت که کاهش اندازه ذرات کاتالیست همواره با بهبود عملکرد کاتالیستی همراه نیست. در برخی از واکنش‌ها، کاهش اندازه کاتالیست تا مقدار مشخصی (در حدود 5 nm - 2 nm) باعث بهبود عملکرد کاتالیستی می‌شود و بیش از آن، به افت عملکرد منجر می‌گردد.

در صنعت از ترکیبات متنوعی به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود. در این میان، فلزات گران‌بهایی مانند پلاتین، پالادیم، طلا، نقره، رونیوم، روتنیوم، ایریدیوم و نیکل از مهم‌ترین کاتالیست‌های صنعتی به شمار می‌روند. به دلیل قیمت بسیار زیاد این فلزات، استفاده از آنها در حجم بالا در عمل توجیه پذیر نیست. با وجود این، در صورتی که این فلزات را به ذرات بسیار کوچک چند نانومتری تقسیم کنیم، با ایجاد سطح بسیار زیاد، امکان بهره بردن از مقدار نانوذرات منفرد در یک فرایند کاتالیستی وجود ندارد (همانند با وجود این، از آنجا که امکان استفاده از نانوذرات منفرد در یک فرایند کاتالیستی وجود ندارد). پایه‌های آنچه برای آنژیمهای بیان شد، چنین نانوذراتی را نیز روی پایه‌های خاصی ثبت می‌کنند. پایه‌های متنوعی از جمله اکسید انسواع فلزات مانند آلومینیوم، سیلیکون، سریم، روی، تیتانیوم، منگنر و ...، و نیز مواد کربنی و انواع زئولیت‌ها به عنوان پایه کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند. در شکل ۶ نانوذرات طلا را که روی پایه نانولوله کربنی و سریم اکسید ثبت شده‌اند، می‌بینید. تذکر این نکته بسیار ضروری است که در اصطلاح، مجموعه فلز فعال و پایه را نیز کاتالیست می‌نامند.



پایه‌های مورد استفاده برای کاتالیست‌های ناهمگن با پایه‌های استفاده شده برای کاتالیست‌های همگن تفاوتی اساسی دارند؛ به این ترتیب که پایه کاتالیست‌های ناهمگن نسبت به فرایند بی‌اثر نبوده و در واکنش‌های رخ داده، دخالت مستقیم دارد؛ از این‌رو، استفاده از پایه‌های نانوساختار نیز ممکن است در افزایش کارایی کاتالیست نهایی تأثیر بسزایی داشته باشد. سطح ویژه بسیار زیاد، یک نقطه قوت اساسی پایه‌های کاتالیستی است که با کاهش اندازه ذرات پایه به راحتی می‌توان آن را تأمین کرد. ایجاد ساختار نانوتخلخل نیز به این امر کمک شایانی می‌کند. در کنار افزایش سطح، برخی پدیده‌ها که در ابعاد نانو و به دلیل تغییر خواص مواد نمایان می‌شوند، مانند تغییر ساختار الکترونیکی، نیز خواص کاتالیست نهایی (مجموع فلز فعال و پایه) را بهبود می‌دهند.

❖ نانوحسگر

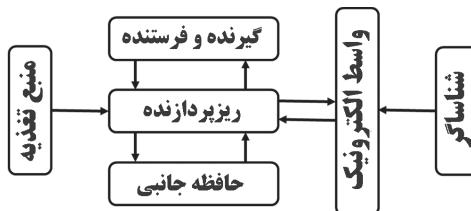
امروزه حسگرها^۱ از اجزای کاربردی و جدایی‌ناپذیر زندگی روزمره ما محسوب می‌شوند؛ آنها در خیلی چیزها، از ماشین لباس‌شویی گرفته تا درهای خودکار ورود و خروج مراکز خرید، وجود دارند. شکل ۷ نمونه‌هایی از کاربرد روزمره حسگر را نشان می‌دهد. در ساخت و طراحی هر کدام از این تجهیزات، از حسگرها استفاده شده است. تیرهای چراغ برق در نظر بگیرید که به هنگام تاریک شدن هوا روشن می‌شوند یا سامانه هشدار اطفای حریق ساختمان‌ها را، که با ایجاد اندکی دود در محیط فعال می‌شوند و آتش را خاموش می‌کنند. در تمامی این تجهیزات، سامانه به ازای شناسایی عاملی خاص، داده‌های مربوطه را پردازش می‌کند و در نهایت، با تبدیل و ترجمه این داده‌ها، عامل مورد نظر را اندازه می‌گیرد و یا نسبت به تغییرات آن واکنش نشان می‌دهد.



شکل ۷- نمونه‌هایی از کاربردهای روزمره حسگرها؛ دستگاه هشدار حریق و حسگر دود (بالا) و حسگر نوری و در خودکار (پایین)

با این مقدمه، حسگر را می‌توان دستگاهی تعریف کرد که تغییر یک متغیر و یا یک رخداد در محیط پیرامون خود را با استفاده از ساز و کارهای مشخصی آشکارمی‌کند و مقادیر اندازه‌گیری شده را به صورت پیام‌هایی قابل ترجمه به سایر اجزای سامانه می‌فرستد. پیام ارسالی توسط سایر اجزا ترجمه می‌شود و در نهایت، به یک خروجی قابل عرضه تبدیل می‌گردد. این خروجی می‌تواند اعداد و ارقامی قابل استفاده (مانند دما) و یا دستوری قابل اجرا (مانند دستور باز شدن در) باشد.

حسگرها اجزای مختلفی دارند اما مهمترین بخش آنها قسمتی است که وظیفه اندرکنش با محیط پیرامون و آشکارسازی متغیر هدف، آنالیت^۱، را به عهده دارد. به جزئی از حسگر که امکان آشکارسازی و سنجش آنالیت را فراهم می‌کند، شناساگر می‌گوییم. شناساگر اندرکنش مشخصی با آنالیت دارد و حضور آن را به صورت پیام‌هایی قابل درک برای سایر اجزای حسگر ارسال می‌کند. این پیام‌ها ممکن است اشکال مختلفی داشته باشند؛ با این حال، بهترین نوع پیام ارسالی، پیام الکترونیکی است که امکان سنجش کمی متغیر هدف را نیز فراهم می‌کند. پیام ارسالی ارتباطی کمی با مقدار تغییرات متغیر هدف دارد. در حسگرهای امروزی پیام ارسالی از شناساگر توسط ریزپردازنده حسگر ترجمه می‌شود. در نهایت، پردازنه با می‌گردد و به شکلی قابل پردازش تعریف شده‌ای که در خود ذخیره دارد، مقدار آنالیت سنجش شده را محاسبه استفاده از داده‌های از پیش تعریف شده‌ای که در خود ذخیره دارد، مقدار آنالیت سنجش شده را محاسبه و به بخش گیرنده و فرستنده ارسال می‌کند. این داده‌ها در واقع تعریف کننده ارتباط میان مقدار آنالیت اندازه‌گیری شده و پیام الکترونیکی دریافتی هستند. گیرنده و فرستنده وظیفه تبادل داده و ارتباط سامانه حسگر با سایر سامانه‌های مرتبط را بر عهده دارد. این بخش می‌تواند شامل صفحه نمایش، کابل‌های ارتباطی و ورودی دستور باشد. در شکل ۸ طرحی از اجزای اصلی یک حسگر و نحوه تبادل و ارتباط آنها را می‌بینید.

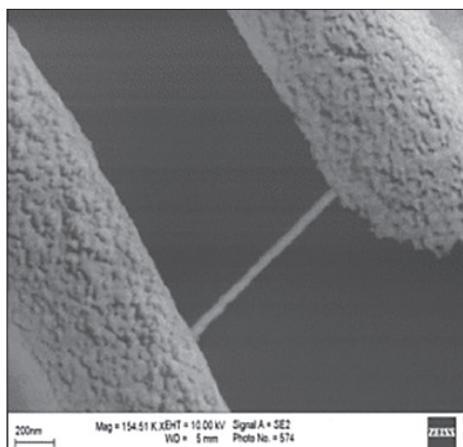


شکل ۸- طرحی از اجزای اصلی یک حسگر و نحوه تبادل و ارتباط آنها

نحوه اندرکنش آنالیت و شناساگر انواع مختلفی دارد و تعیین کننده ماهیت و نوع حسگر است. انواع اندرکنش‌های شیمیایی، الکترونیکی و مکانیکی موجب آشکارسازی متغیرها و سنجش تغییرات آنها می‌شوند. در کنار این موضوع، ابعاد کاری و ماهیت اجزای شناساگر، کیفیت و حساسیت آشکارسازی یک حسگر را تعیین می‌کنند. در حسگرهای معمولی، بخش شناساگر با استفاده از روش‌های متداول ساخت و در مقیاس میکرومتری ساخته می‌شود. در صورتی که اجزای اصلی که نقش آشکارسازی و سنجش در بخش شناساگر را بر عهده دارند به صورت هدفمند در ابعاد نانو ساخته شده باشند، حسگر حاصل یک نانوحسگر^۲ خواهد بود. کاهش ابعاد در این بخش، که مرحله‌ای کلیدی در طراحی حسگر است، موجب آن می‌شود که حساسیت به شدت بالا رود و آستانه آشکارسازی به مقدار چشمگیری بهبود یابد؛ به طوری که یک نانوحسگر توانایی آشکارسازی و سنجش پدیده‌ها و مواد شیمیایی با مقادیر سیار اندک را دارد. توانایی آشکارسازی موجود در مقادیر سیار اندک آنالیت موجب می‌شود که نانوحسگرها نسبت به حسگرهای معمولی کارایی بیشتری داشته باشند. در شکل ۹ یک نانوسیم سیلیکونی به قطر ۴۰ nm را می‌بینید که از آن به عنوان جزء شناساگر یک نانوحسگر استفاده شده است.

1-Analyte

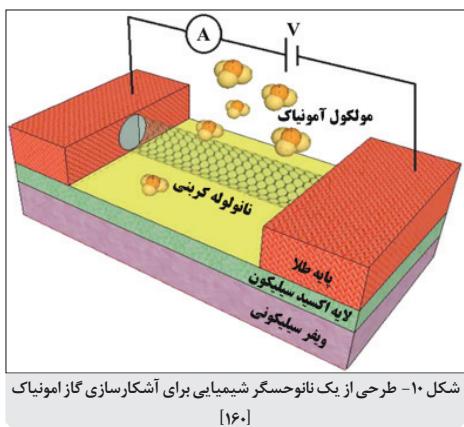
2-Nanosensor



شکل ۹- تصویری از یک نانوسیم سیلیکونی استفاده شده به عنوان جزء شناساگر نانوحسگر [۱۵۹]

همان طور که پیشتر گفته شد، مناسب‌ترین نوع پاسخ شناساگر به آنالیت، پاسخ الکتریکی است. در نانوحسگرها دریافت پاسخ به صورت پیام الکتریکی اهمیت زیادی دارد؛ زیرا تقویت و آشکارسازی چنین پیام‌هایی ساده‌تر از سایر حالت‌های است. با وجود این، در برخی از انواع نانوحسگرها از پیام‌هایی که به صورت تغییر رنگ مخابره می‌شوند نیز برای آشکارسازی استفاده می‌کنند. نانوحسگرها را بر اساس نوع اندرکنشی که با آنالیت دارند، می‌توان به گروه‌های اصلی نانوحسگرهای شیمیایی، مکانیکی، زیستی، نوری، مغناطیسی تقسیم کرد. در ادامه، به معرفی و بررسی آنها می‌پردازیم.

◎ نانوحسگرهای شیمیایی



شکل ۱۰- طرحی از یک نانوحسگر شیمیایی برای آشکارسازی گاز آمونیاک [۱۶۰]

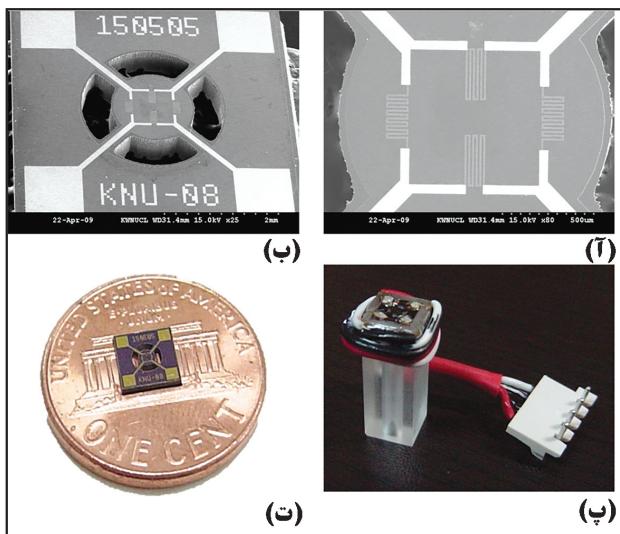
در نانوحسگرهای شیمیایی، همان‌طور که از نامشان پیداست، اندرکنش‌های شیمیایی آنالیت با شناساگر عامل آشکارسازی و سنجش آنالیت است. واکنش‌ها و اندرکنش‌های شیمیایی همواره با تبادل الکترون از این‌رو، می‌توانند جریان کوچک الکتریکی ایجاد کنند و یا خواص الکتریکی گونه‌ها را تغییر دهند. هر دو حالت قابل آشکارسازی‌ایست و از آنها به منظور سنجش آنالیت استفاده می‌شود. این اندرکنش‌ها عموماً از طریق واکنش‌های اکسایش و کاهش و تشکیل پیوند رخ می‌دهند. برای مثال، حسگرهای تولید شده بر پایه نانولوله‌های کربنی بدین صورت عمل می‌کنند.

در شکل ۱۰ طرحی از یک نانوحسگر شیمیایی را می‌بینید که آشکارسازی گاز آمونیاک را نشان می‌دهد. در این نانوحسگر از نانولوله کربنی به عنوان شناساگر استفاده می‌شود. مولکول‌های آمونیاک (NH_3) که مولکول‌های اهدا کننده الکترون‌اند، پس از جذب بر سطح نانولوله کربنی با دادن الکترون به آن موجب

افزایش رسانایی الکتریکی نانولوله می‌شوند. این امر افزایش جریان الکتریکی عبوری از مدار را در پی دارد که به راحتی قابل سنجش و آشکارسازی است. با توجه به ابعاد بسیار کوچک نانولوله‌های کربنی، که قابل مقایسه با ابعاد مولکول‌های آمونیاک است، تغییرات ذکر شده با جذب اولین مولکول بر سطح نانولوله به اندازه کافی بزرگ خواهد بود که بتوان آن را آشکار کرد. این امر موجب حساسیت بسیار بالای چنین نانو حسگرهای می‌شود؛ به طوری که توان آشکارسازی اولین مولکول‌های منتشر شده در محیط را دارند؛ در حالی که اگر ابعاد شناساگر بسیار بزرگ‌تر از ابعاد مولکول‌ها بود، مانند آنچه در حسگرهای معمولی و مبتنی بر میکروناوری وجود دارد، آشکارسازی در غلظت‌های بسیار پایین در عمل امکان‌پذیر نبود. چنین ویژگی ای موجب می‌شود که آستانه حساسیت نانوحسگرها حدود ۱۰۰۰ بار بهتر از حسگرهای معمولی باشد.

◎ نانوحسگرهای مکانیکی

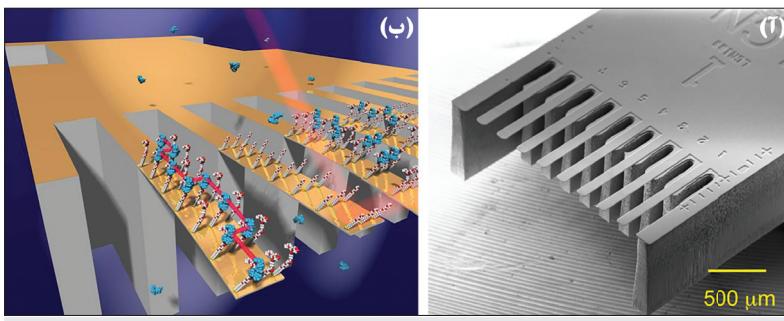
نانوحسگرهای مکانیکی همان‌طور که از نامشان پیداست، با محیط پیرامون خود اندرکنش‌های مکانیکی و آنالیست دارند. با این حال، بخش شناساگر حسگرها در نهایت با تولید یک پیام الکتریکی به آشکارسازی و سنجش کمک می‌کند. شناساگر حسگرهای مکانیکی معمولاً از موادی موسوم به مواد پیزو^۱ ساخته می‌شود. کلمه پیزو به معنای فشار، نشان‌دهنده رفتار خاص ماده در برابر فشار است. مواد پیزو در برابر نیرو یا فشار اعمال شده، پاسخی الکتریکی می‌دهند. بر این اساس، دو نوع ماده پیزو وجود دارد: ماده پیزورزیست^۲ و ماده پیزاکتریک^۳. پاسخ پیزورزیست‌ها به محرک مکانیکی به صورت تغییر مقاومت الکتریکی است؛ در حالی که پیزاکتریک‌ها در اثر اعمال نیروی مکانیکی، جریان لحظه‌ای الکتریکی ایجاد می‌کنند. پیزاکتریک‌ها همچنین می‌توانند در اثر اعمال میدان الکتریکی، تغییر شکل جزئی دهند. حسگرهای متنوعی بر مبنای خواص مواد پیزورزیست و پیزاکتریک توسعه داده شده‌اند. شکل ۱۱ تصویر یک حسگر غیرتاماسی را نشان می‌دهد که در آن برای اندازه‌گیری و سنجش فشار داخل چشم از مواد پیزورزیست استفاده شده است.



شکل -۱۱

حسگر غیرتاماسی برای اندازه گیری فشار داخل چشم؛ (آ) تصویر میکروسکوپ الکترونی روی بخش پیزورزیست که وظیفه سنجش فشار را بر عهده دارد، (ب) تصویر میکروسکوپی کلی حسگر، (ب) تصویر حسگر نصب شده روی پایه نگهدارنده، و (ت) مقایسه ابعاد حسگر با یک سکه [۱۶۱]

دسته‌ای از نانوحسگرهای مکانیکی که امروزه توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده‌اند، به صورت هم‌زمان از اندرکنش‌های شیمیایی و نیز خواص پیزوالکتریک استفاده می‌کنند. بخش اصلی این حسگرهای تیرک‌های یکسر آزادی^۱ است که از پیزوالکتریک ساخته شده‌اند. سطح این تیرک‌ها با مواد خاصی پوشش داده می‌شود که نسبت به گونه‌شیمیایی خاصی حساس‌اند و به صورت انتخابی با آن واکنش می‌دهند. این تیرک‌های پیزوالکتریکی با اعمال جریان الکتریکی متابوب شروع به نوسان می‌کنند. دامنه و بسامد این نوسان با جرم روی تیرک ارتباط مستقیمی دارد. حال اگر گونه‌شیمیایی خاصی که ماده حساس به آن روی تیرک‌ها وجود دارد در محیط حضور داشته باشد، روی تیرک جذب می‌شود و جرم بار روی آن را تغییر می‌دهد؛ از این‌رو در نتیجه جذب این مواد، دامنه یا بسامد نوسان تیرک چهار تغییر می‌شود. این تغییر نوسان بهراحتی و از راه‌های مختلفی از جمله بازتاب باریکه لیزر قابل آشکارسازی است. در شکل ۱۲ نمونه این گونه‌حسگرهای مکانیکی را مشاهده می‌کنید. این ساختار از حسگرهای امروزه در زمینه‌های متعددی از جمله آشکارسازی مولکول‌های زیستی کاربرد دارند.



شکل ۱۲- (آ) تصویر میکروسکوپ الکترونی از آرایه تیرک‌های پیزوالکتریک و (ب) طرحی از عملکرد حسگر [۱۶۲]

◎ نانوزیست‌حسگرهای

اگر شناساگر یک حسگر یا بخشی از آن از مولکول‌ها و ساختارهای زیستی تشکیل شده باشد یا فرایند آشکارسازی و سنجش مبتنی بر یک فرایند زیستی باشد، حسگر حاصل را در اصطلاح زیست‌حسگر^۲ می‌نامند. حال اگر شناساگر این حسگر از اجزای مهندسی شده در ابعاد نانو تشکیل شده باشد، حسگر حاصل نانوزیست‌حسگر^۳* خواهد بود. نانوزیست‌حسگرهای نیز ساختاری مشابه آنچه توضیح داده شد دارند و تنها تفاوت آنها با حسگرهای معرفی شده، سازوکار زیستی دخیل در فرایند آشکارسازی است.

❖ گیههای نازک

لایه‌های نازک^۴، همان‌طور که از نامشان پیداست، به موادی می‌گویند که به صورت پوششی نازک روی سطحی نشانده شود. به سطح زیرین لایه‌های نازک زیرلایه^۵ گفته می‌شود. لایه‌های نازک با هدف اصلاح خواص سطح زیرلایه، مانند خواص الکترونیکی، فیزیکی و مکانیکی، بر زیرلایه اعمال می‌شوند و با بهبود خواص

1-Cantilever

2-Biosensor

3-Nanobiosensor

4-Thin film

5-Substrate

سطحی، طیفی از کاربردهای مختلف جدید را برای زیرلایه ایجاد می‌کنند. لایه‌های نازک زیرمجموعه گروه پوشش‌های سطح هستند. در حالت کلی، پوشش‌ها یا لایه‌ها را می‌توان به سه گروه کلی تقسیم کرد:

لایه‌ای ضخیم: ضخامت $20\text{ }\mu\text{m}$ - 500 nm ؛

لایه‌ای نازک: ضخامت $5\text{ - }500\text{ nm}$ ؛

لایه‌ای بسیار نازک: ضخامت کمتر از 5 nm .

انواع مختلف پوشش‌ها، از جمله لایه‌های ضخیم، سال‌هاست که در زمینه‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند. انواع پوشش‌های فلزی دارای جلا و براق که برای زیبایی بصری روی انواع سطوح فلزی قرار می‌گیرند، نمونه‌هایی از این پوشش‌ها هستند. پوشش طلایی‌رنگ کروم (Cr) روی دستگیره‌ها نیز نمونه‌ای از چنین پوشش‌هایی است. با این حال، امروزه با توجه به دستاوردهای فناوری نانو، انواع لایه‌های نازک و بسیار نازک و نیز لایه‌های ضخیم نانوساختار (دارای اجزای نانومقیاس) از اهمیت زیادی برخوردارند. امروزه انواع لایه‌های نانوساختار با خواص الکترونیکی، نوری، مغناطیسی و ... جدیدی که به سطح زیرلایه می‌بخشنند، کاربردهای فناورانه متنوعی پیدا کرده‌اند. در این میان، لایه‌های نازک یا بسیار نازک که با ظرافت بسیار و مصرف حداقل مواد اولیه، خواص مورد نیاز سطح را تأمین می‌کنند، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. قابلیت‌های فناورانه موجود در سنتز انواع لایه‌های نازک به روش‌های متنوع و کنترل آسان ضخامت و ترکیب شیمیایی آنها موجب کاربرد گسترده این فناوری‌ها در صنایع الکترونیک و تولید ادوات نیمه‌رسانا شده است؛ به طوری که امروزه تمامی محصولات الکترونیک با تکیه بر فناوری‌های لایه‌های نازک تولید می‌شوند. در میان انواع پوشش‌ها، به لایه‌ایی که ضخامتشان کمتر از 100 nm است، در اصطلاح نانوپوشش می‌گویند. نانوپوشش‌ها، نانوساختارهایی دو بعدی هستند که به دلیل ضخامت کمی که دارند، با چشم دیده نمی‌شوند. با وجود این، آثار نوری حاصل از آنها روی سطح، مانند تغییر رنگ، قبل رویت است. سه عامل ضخامت لایه، جنس لایه و جنس زیرلایه تعیین‌کننده خواص نانوپوشش‌هاست؛ بنابراین، با تغییر این سه عامل می‌توان خواص مختلف و کاربردهای متفاوت و گسترهای از نانوپوشش‌ها به دست آورد.

◎ کاربردهای نانوپوشش‌ها



شکل ۱۳- اثر بهبود دهنده لایه ضدبازتابیش بر کیفیت دید در عینک طبی

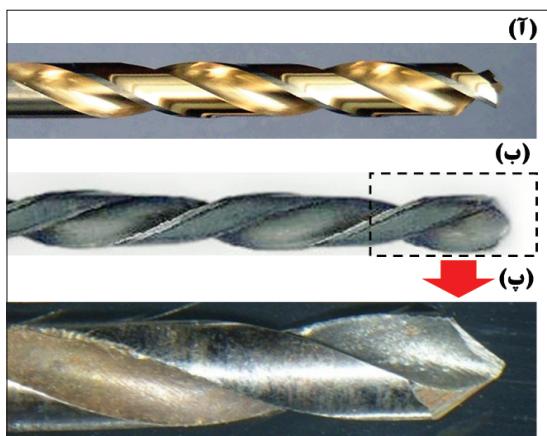
کاربردهای نوری: یکی از جالب‌ترین خواص لایه‌های نازک، خواص نوری آنهاست که برای این لایه‌ها کاربردهای متنوعی ایجاد کرده است؛ از جمله در ساخت آینه‌های جزئی، فیلترهای نوری، لایه‌های ضدانعکاس. برای مثال، در از لایه‌های نازک در ساختار درونی سلول‌های خورشیدی استفاده شده است. به علاوه، این لایه‌ها به عنوان نانوپوشش‌های ضدانعکاس و خودتمیزشونده لایه‌نشانی می‌شوند تا بازده سلول خورشیدی افزایش یابد. در کنار کاربردهای لایه‌های نازک در فناوری‌های پیشرفته، این لایه‌ها در زندگی روزمره مانیز کاربردهای بسیاری دارند؛ از جمله در ساخت شیشه‌های ضدتابیش فرایندهای یا شیشه‌های ضدانعکاس. شکل ۱۳ تصویری از آثار مثبت لایه‌های نازک ضدبازتابیش یا ضد انعکاس در ساخت شیشه‌های جدید عینک را نشان می‌دهد که در عین سادگی، بسیار مفید و کارآمدند.



شکل ۱۴- یک صفحه نمایش انعطاف‌پذیر بسیار نازک که با فناوری لایه‌های نازک ساخته شده است [۱۶۳]

کاربردهای الکترونیکی: در سال‌های اخیر، نانوپوشش‌ها به دلیل پیشرفت‌های فراوان در روش‌های ساخت، کاربردهای فراوانی در صنایع الکترونیک پیدا کرده‌اند. به طوری که می‌توان گفت مهم‌ترین مرحله ساخت در تمامی محصولات الکترونیکی که امروزه در اختیار داریم، از جمله گوشی‌های تلفن همراه و رایانه‌های شخصی قابل حمل، فرایندهای لایه‌نشانی و ایجاد لایه‌های نازک است. فرایندهای

لایه‌نشانی که حاصل آنها انواع لایه‌های نازک و بسیار نازک است، در ساخت انواع اتصالات الکتریکی، مقاومت‌ها، خازن‌ها، مدارهای مجتمع و حافظه‌های جانبی مغناطیسی کاربرد اساسی دارند. بر این اساس، می‌توان گفت امروزه لایه‌های بسیار نازک در خط مقدم پیشرفت صنایع الکترونیک قرار دارند. در شکل ۱۴ یک صفحه نمایش انعطاف‌پذیر بسیار نازک را می‌بینید که با استفاده از فناوری لایه‌های نازک ساخته شده است.



شکل ۱۵- (آ) مته پوشش داده شده با پوشش تیتانیوم نیترید، (ب) مته مستعمل فاقد پوشش، و (ب) تصویر بزرگ‌نمایی شده از سر مته مستعمل

کاربردهای مکانیکی: از لایه‌های نازک می‌توان به صورت لایه‌ایی برای کاهش اصطکاک، پوشش‌های ضد سایش و پوشش‌های ضد خوردگی استفاده کرد. نانوپوشش‌های کاربیدی (ترکیب شیمیایی با کربن مانند تنگستن کاربید WC) و نیتریدی (ترکیب شیمیایی با نیتروژن مانند تیتانیوم نیترید - TiN) بسیار سخت هستند و طول عمر وسایلی را که در معرض سایش و خوردگی قرار دارند، افزایش می‌دهند. امروزه یکی از کاربردهای متداول پوشش‌های خودگیر در ابزارهای تراش است که باعث افزایش عمر مفید و کاهش هزینه تولید آنها می‌شود. در شکل ۱۵ تصویر یک مته پوشش داده با تیتانیوم نیترید (TiNi) و مته‌ای عادی و فاقد پوشش ضد سایش را مشاهده می‌کنید.

کاربردهای پژوهشی و زیستی: یکی از مشکلات همیشگی ادوات مصنوعی که درون بدن انسان قرار می‌گیرند (مانند دندان مصنوعی) نوع برهم‌کنش دستگاه ایمنی بدن با آنهاست. در صورتی که دستگاه ایمنی بدن این تجهیزات خارجی را به عنوان عامل بیگانه تشخیص دهد و نسبت به آن حالت دفاعی بگیرد، عمل پیوند ناموفق خواهد بود و اندام مصنوعی باید از بدن خارج شود. کارآمدترین راهکار برای پیشگیری از چنین مشکلی، ایجاد پوششی بر سطح اندام مصنوعی است که از تشخیص آن به عنوان

عامل بیگانه جلوگیری کند. چنین پوششی که در اصطلاح به آن پوشش زیستسازگار^۱ می‌گویند، از جنس ترکیب‌های طبیعی موجود در بدن انسان است که موجب استثمار عضو مصنوعی از دید دستگاه ایمنی بدن می‌شود. امروزه سطح تمامی ادوات و اندام‌های مصنوعی که به طور موقت یا دائم درون بدن انسان نصب می‌شوند، دارای پوشش زیستسازگار است.

در کنار زیستسازگاری، خاصیت ضدباکتری^۲ که با استفاده از پوشش‌های نانوساختار در سطح انواع تجهیزات پزشکی و بیمارستانی به وجود می‌آید، به رفع مشکلات عفونی ناشی از رشد انواع میکروبها و قارچ‌ها روی سطوح مختلف کمک شایانی کرده است. این نوع پوشش‌ها در کنار افزایش ایمنی و سلامت زیستی، موجب صرفه‌جویی بسیاری در هزینه‌های مربوط به ضدعفونی کردن تجهیزات پزشکی می‌شوند.

پوشش‌های آب‌دوسست و آب‌گریز: تغییر و اصلاح خواص فیزیکی و شیمیایی سطوح مختلف مهم‌ترین کاربرد انواع پوشش‌ها از جمله نانوپوشش‌هاست. نوع برهم‌کنش فیزیکی سطح با انواع مولکول‌ها در جذب یا دفع آنها روی سطح اثرگذار است و موجب تغییر ترشوندگی سطح در تماس با آنها می‌شود. نحوه برهم‌کنش با مولکول‌های آب و مولکول‌های آلی یا روغنی نمونه‌ای مهم از خواص سطحی است که در عمل، با کنترل این خواص می‌توان به سطوح خودتیزشونده نیز دست پیدا کرد.

به بیان دیگر، استفاده از نانوپوشش‌ها امکان تغییر خاصیت آب‌دوسستی یا آب‌گریزی سطح را فراهم می‌آورد و با ایجاد سطح‌های ابرآب‌گریز^۳ یا دافع آب^۴ دستیابی به سطح‌های خود تمیزشونده ممکن می‌شود. در این زمینه الگوهای متنوعی در طبیعت وجود دارد (از جمله سطح گیاهان و به ویژه ساختار سطح برگ‌های نیلوفر دریایی)* که می‌توان بر اساس آنها انواع سطوح مهندسی شده را تولید کرد. شکل ۱۶ تصویری از یک سلول خورشیدی را نشان می‌دهد که بخشی از آن پوشش ندارد و بخش دیگر با لایه‌ای بسیار نازک و شفاف پوشش داده شده و خاصیت ابرآب‌گریزی پیدا کرده است. این لایه با تمیز نگه داشتن سطح سلول خورشیدی موجب بهبود عملکرد آن در دراز مدت می‌شود.



شکل ۱۶- تصویری از یک سلول خورشیدی که بخشی از سطح آن با استفاده از لایه‌ای بسیار نازک ابرآب‌گریز شده است

1-Biocompatible

2-Superhydrophobic

3-Water repellent

روش‌های سنتز نانوپوشش‌ها

به طور کلی، برای تولید لایه‌های نازک و نانوپوشش‌ها از دو روش شیمیایی و فیزیکی استفاده می‌شود. البته از زاویه دیگری نیز می‌توان به فرایندهای پوشش‌دهی نگاه کرد: فرایندهای پوشش‌دهی در فاز بخار و پوشش‌دهی در فاز مایع. از روش‌های فیزیکی می‌توان به رسوب‌دهی بخار فیزیکی (PVD) و کندوپاش، که هر دو در فاز بخار انجام می‌شوند و فرایند پوشش‌دهی دورانی و غوطه‌وری^۱، که در فاز مایع صورت می‌گیرند، اشاره کرد. از روش‌های شیمیایی نیز می‌توان رسوب‌دهی بخار شیمیایی (CVD) که در فاز بخار، و فرایند انباست کتروشیمیایی^۲ را که در فاز مایع صورت می‌گیرد، نام برد.

رسوب‌دهی بخار فیزیکی: به طور خلاصه، رسوب‌دهی بخار فیزیکی به هر فراینده اشاره دارد که طی آن با سازوکارهای فیزیکی، بخار ماده‌ای را که قصد داریم آن را لایه‌نشانی کنیم ایجاد شده و پس از حمل به سطح زیرلایه، روی آن چگالیده شده و پوششی از ماده مورد نظر روی سطح زیرلایه تشکیل می‌شود. در یک قیاس کاملاً نزدیک، شکل گرفتن لایه‌ای از بخار بر سطح شیشه‌های سرد عینک نشان دهنده اتفاقی است که در فرایند رسوب بخار فیزیکی می‌افتد. حال اگر با استفاده از ابزار مخصوص، لایه‌ای با ضخامت بسیار کم از یک بخار فیزیکی را روی سطحی ثبیت کنیم، از فرایند رسوب‌دهی بخار فیزیکی استفاده کرده‌ایم.

امروزه از روش‌های متنوعی که اصول اولیه یکسانی دارند و در عمل زیرمجموعه روش رسوب‌دهی بخار فیزیکی هستند، برای ایجاد لایه‌های نازک از جنس‌های متفاوت استفاده می‌شود. تفاوت عمده این روش‌ها با هم در نحوه ایجاد بخار است. با وجود این، تمامی این روش‌ها در استفاده از خلاً زیاد و اجتناب از وقوع هر نوع واکنش شیمیایی در حین فرایند لایه‌نشانی، مشترک‌اند.

رسوب‌دهی بخار شیمیایی: رسوب‌دهی بخار شیمیایی مشابه فرایند رسوب‌دهی بخار فیزیکی است؛ با این تفاوت که در آن یک واکنش شیمیایی که معمولاً روی سطح و یا در نزدیکی آن رخ می‌دهد، موجب تشکیل لایه می‌شود؛ در حالی که در فرایند رسوب‌دهی بخار فیزیکی صرفاً سرد شدن و چگالش بخار، که یک پدیده فیزیکی است، لایه را به وجود می‌آورد. مثال ساده و عینی مشابه این فرایند در زندگی روزمره، تشکیل لایه نازک دوده بر سطح زیرین ظروف پخت و پز است.

در فرایند رسوب بخار شیمیایی، جریانی از مخلوط گازی پیش‌ماده‌ها و یک گاز بی‌اثر، که بخش اعظم جریان گازی را تشکیل می‌دهد، پس از ورود به محفظه واکنش و رسیدن به دمای مناسب، بر سطح زیرلایه واکنش می‌دهند و در همانجا پوششی کنترل شده ایجاد می‌کنند. مشخصه‌هایی مانند ضخامت، ریزساختار، و بلورینگی را می‌توان با کنترل متغیرهای مختلف فرایند، مانند دمای واکنش، دبی گازهای ورودی، زمان واکنش و ترکیب شیمیایی گازهای ورودی، تنظیم کرد.

غوطه‌وری^۳: شاید هنگام خوردن یک بستنی با روکش شکلاتی یا میوه‌ای این سؤال برایتان پیش آمده باشد که چنین روکش یکنواختی چگونه روی بستنی ایجاد می‌شود. شاید برخی از شما پاسخ این سؤال را بدانید؛ بستنی‌های آماده را در ظرفی پر از شکلات مایع فرو می‌برند و به آرامی بیرون

1-Dip coating

2-Electrochemical deposition

3-Immersion or dip coating

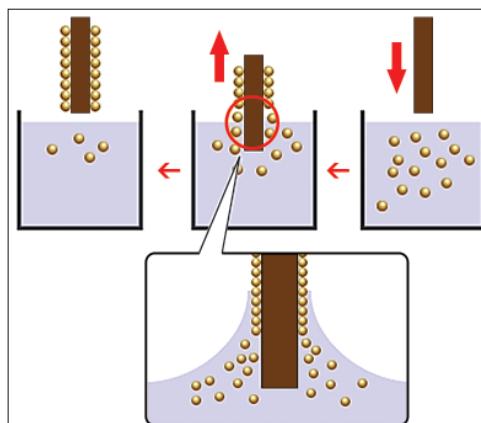
می‌آورند؛ در نتیجه، لایه‌ای از شکلات سطح بستی را می‌پوشاند. ضخامت و کیفیت این لایه با سرعت بیرون آوردن بستنی و نیز غلظت شکلات مایع ارتباط مستقیم دارد. حال فرض کنید خواص شکلات مایع به نحوی باشد که با کنترل مناسب سرعت بیرون آوردن بستنی‌ها، لایه‌ای بسیار نازک و با ضخامت کمتر از 100 nm روی آن شکل بگیرد. چنین فرایندی را در اصطلاح غوطه‌وری می‌نامند.



شکل ۱۷- فرایند پوشش دهنده شیشه‌های عینک توسط فرایند غوطه‌وری [۱۶۴]

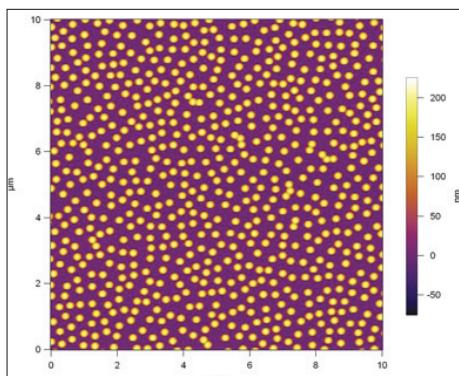
این روش هم‌اکنون به عنوان یکی از مهم‌ترین روش‌های صنعتی برای ایجاد انواع پوشش‌ها در ضخامت‌های متنوع کاربرد دارد؛ برای مثال، پوشش ضد تابش فرابنفش یا ضدانعکاس روی شیشه‌انواع عینک‌ها عموماً طی چنین فرایندی ایجاد می‌شود (شکل ۱۷). همان‌طور که توضیح داده شد، سادگی این فرایند مهم‌ترین دلیل فرآگیر شدن آن است. در شکل ۱۸ طرحی ساده از نحوه تشکیل یک پوشش با استفاده از روش غوطه‌وری نشان داده شده است. زیرلایه‌ای که سطح آن را به خوبی تمیز کرده‌اند، ابتدا به درون محلول حاوی ماده پوششی فرو می‌برد. سپس، به آرامی و با سرعت مشخص آن را بیرون می‌کشند. در نتیجه، لایه‌ای نازک بر سطح زیرلایه شکل می‌گیرد.

از نحوه تشفیل یک پوشش با استفاده از روش غوطه‌وری نشان داده شده است. زیرلایه‌ای که سطح آن را به خوبی تمیز کرده‌اند، ابتدا به درون محلول حاوی ماده پوششی فرو می‌برد. سپس، به آرامی و با سرعت مشخص آن را بیرون می‌کشند. در نتیجه، لایه‌ای نازک بر سطح زیرلایه شکل می‌گیرد.



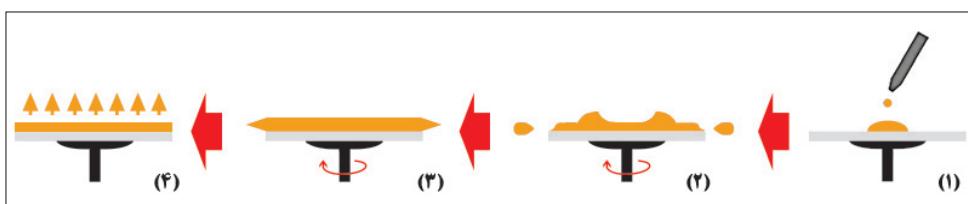
شکل ۱۸- طرحی ساده از پوشش دهنده سطح حاصل فرایند غوطه‌وری

با استفاده از این روش و در صورت کنترل دقیق متغیرهایی چون دما، فشار، غلظت محلول و سرعت حرکت زیرلایه درون محلول می‌توان به لایه‌هایی نازک با ضخامت کنترل شده دست یافت. با این روش و با انتخاب پیش‌ماده مناسب، لایه‌هایی با ضخامت مولکولی روی سطح ایجاد می‌شود. البته باید به این نکته توجه کرد که شرایط و روند خشک کردن لایه شکل گرفته روی زیرلایه، پس از خارج کردن آن، تأثیر زیادی بر کیفیت لایه نازک نهایی دارد و باید کنترل دقیقی روی آن اعمال شود. در برخی موارد، تشکیل لایه نهایی نیازمند حرارت‌دهی در دمای بالاست که شرایط انجام گرفتن این فرایند نیز در کیفیت لایه ایجاد شده تأثیر چشمگیری دارد. در شکل ۱۹ پوشش دهنده نانوذرات پلی‌استایرن با استفاده از روش غوطه‌وری روی لایه سیلیکونی نشان داده شده است.



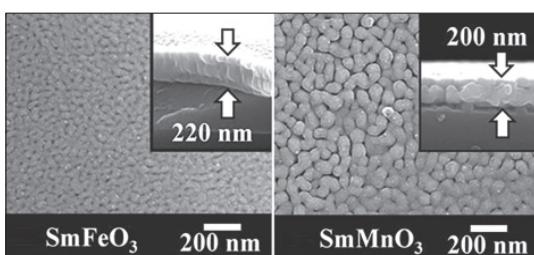
شکل ۱۹- تصویر میکروسکوب نیروی اتمی از نانوذرات پلی استایرن پوشش داده شده روی سیلیکون با روش غوطه‌وری [۱۶]

پوشش‌دهی دورانی: پوشش‌دهی دورانی روشی فیزیکی برای ایجاد لایه‌ای نازک با ضخامت کنترل شده روی زیرلایه است، این روش مبتنی بر پخش یکنواخت سیال روی سطح زیرلایه در اثر شتاب چرخشی است. این روش بیشتر برای ایجاد پوشش‌هایی از جنس بسپار یا سرامیک روی انسواع زیرلایه‌ها کاربرد دارد. فرایند پوشش‌دهی دورانی یکی از مهم‌ترین مراحل تولید ادوات الکترونیکی و سلول‌های خورشیدی است. در این روش، ابتدا در حالی که زیرلایه ثابت است، چند قطره از محلول لایه روی آن ریخته می‌شود (مرحله ۱ از شکل ۲۰). سپس با افزایش سرعت و به دلیل نیروی گریز از مرکز، لایه روی سطح پخش می‌شود (مرحله ۲ از شکل ۲۰)، افزایش سرعت تا رسیدن به سرعتی ثابت و دلخواه ادامه می‌یابد.



شکل ۲۰- مراحل مختلف فرایند پوشش‌دهی دورانی

در مرحله سرعت ثابت، لایه ایجاد شده شکل و ضخامت نهایی خود را به دست می‌آورد (مرحله ۳ از شکل ۲۰). در پایان کار، وقتی مدت زمان دوران زیرلایه کافی باشد، لایه یکنواختی از مایع، سطح زیرلایه را تر می‌کند. در نهایت پوشش ایجاد شده، بر اثر تبخیر نازک‌تر و تا حدودی تثبیت می‌شود (مرحله ۴ از شکل ۲۰). معمولاً مرحله‌ای موسوم به پخت در دمایی بالاتر از دمای محیط، بسته به نوع محلول مورد استفاده و جنس لایه نهایی، برای تکمیل فرایند پوشش دهی لازم است.



شکل ۲۱- تصویر میکروسکوب الکترونی رویشی از ساختار سطحی و سطح مقطع پوشش‌های نانوساختار SmFeO_3 و SmMnO_3 [۱۶]

شکل ۲۱ تصویری از پوشش‌های نانوساختار SmFeO_3 و SmMnO_3 را که با استفاده از پوشش‌دهی دورانی روی زیرلایه‌ای از جنس اکسید آلومینیوم ایجاد شده‌اند، نشان می‌دهد. این نانوپوشش‌ها به عنوان حسگر گاز کاربرد دارند.

❖ فناوری نانو و انرژی‌های پاک

تأمین انرژی همواره یکی از بزرگ‌ترین دغدغه‌های بشر بوده است؛ به طوری که می‌توان گفت نزاع بر سر تأمین انرژی عامل بسیاری از بحران‌های ایجاد شده توسط انسان است. با ابداع روش‌هایی متنوع برای بهره‌مندی از انرژی نهفته در سوخت‌های فسیلی، انقلاب بزرگی در تاریخ بشر رخ داد. اختراع ماشین بخار که با انرژی نهان در زغال‌سنگ چرخ کارخانه‌ها، قطارها و کشتی‌های قرن هجده را به حرکت در آورد، گام اول بشر در استفاده انبوه از انرژی فسیلی بود. در ادامه و در قرن نوزدهم استخراج میزان زیادی نفت خام، توسعه روش‌های کارآمد برای پالایش آن و دستیابی به انواع سوخت‌های مایع مانند نفت، بنزین و گازوئیل هم‌زمان با اختراع انواع موتورهای درون‌سوز، باعث استفاده روزافزون بشر از انواع سوخت‌های فسیلی شد. آغاز قرن بیستم خاطره انواع خودروها، قطارها، کشتی‌ها و هواپیماهایی را که هر روز سریع‌تر از گذشته به حرکت در می‌آمدند و بارهای سنگین‌تری حمل می‌کردند، نیروگاه‌هایی که بیشتر از گذشته برق تولید می‌کردند و کارخانه‌هایی که چرخشان با سرعت بیشتری می‌چرخید، در ذهن زمین ثبت کرده است. چنین رونقی مدیون انرژی بود که از ساکنان سال‌های دور زمین و در دل سوخت‌های فسیلی برای بشر به ارث مانده بود، اما چیزی که انسان سرخوش از این منابع سرشار انرژی به آن نمی‌اندیشید، حجم بسیار زیاد آلاینده‌هایی بود که در اثر احتراق این سوخت‌ها وارد جو زمین می‌شد. این مشکل در آغاز با بارش باران‌های اسیدی خودنمایی کرد. باران اسیدی که در اثر ورود حجم زیادی از اکسیدهای گوگرد (SO_x)، اکسیدهای نیتروژن (NO_x) و کربن دی‌اکسید (CO_2) به جو و ترکیب آنها با آب باران حاصل می‌شود، نه تنها ساختمان‌ها و بناها را تخریب و چهره شهرها را رشت می‌کند، به محیط زیست نیز آسیبهای جدی وارد می‌آورد و رشد گیاهان را با مشکل روبه‌رو می‌سازد. چنین بارانی حتی چرم و پارچه لباس‌ها را تخریب می‌کند و عمر مفید آنها را کاهش می‌دهد.

امروزه با کتر شدن مصرف زغال‌سنگ و بهمود فناوری‌های پالایش نفت، که منجر به کاهش چشمگیر گوگرد موجود در سوخت‌های مایع شده، شدت باران‌های اسیدی تا حد زیادی کاهش یافته است. با وجود این، مشکل بزرگی که همچنان پا بر جاست، وجود سایر آلاینده‌های ناشی از سوخت‌های فسیلی است که مشکلات بسیاری برای سلامت انسان ایجاد می‌کنند.^۱ افزایش بیش از حد آلاینده‌های ناشی از سوخت‌های فسیلی سلامت انسان را بهشت تهدید می‌کند و سالانه موجب تعداد مرگ‌ومیر زیادی می‌شود. مشکلات ناشی از آلدگی هوا بیشتر در فصل‌های سرد سال نمایان می‌شود و با پدیده وارونگی هوا همراه است که تهدیدی جدی برای سلامت ساکنان شهرهای بزرگ به شمار می‌رود و همه ساله به تلفات انسانی قابل توجهی منجر می‌شود.

آلودگی هوا، حجم زیاد کربن دی‌اکسید منتشر شده، افزایش بیش از حد دمای زمین و تغییرات اقلیمی ناشی از آن، علاوه بر سلامت انسان، حیات انواع گونه‌های ساکن زمین را نیز تهدید می‌کند. حکومت‌ها و سازمان‌های محیط زیستی برای کاهش آثار مخرب آلاینده‌های حاصل از سوخت‌های فسیلی تاکنون قوانین بازدارنده و محدود‌کننده بسیاری را وضع کرده‌اند. با وجود این، چنین اقدام‌هایی تأثیر ناچیزی بر کاهش آثار مخرب ناشی از این آلاینده‌ها داشته است. این امر انسان را با این واقعیت تلخ روبه‌رو می‌کند که سوخت‌های فسیلی که روزگاری نه چندان دور عامل اصلی توسعه و پیشرفت انسان بودند، امروز به بزرگ‌ترین تهدید برای سلامت کره زمین تبدیل شده‌اند.

۱- در باره تأثیر آلاینده‌های هوا بر سلامت انسان و نیز راهکارهای حذف آنها در بخش فناوری نانو و محیط‌زیست بیشتر صحبت شده است.

چنین واقعیتی حذف سوختهای فسیلی از چرخه مصرف و یافتن جایگزینی پاک و دوستدار محیط زیست برای آنها را به عنوان تنها راه حل مؤثر در دراز مدت مطرح کرده است. از این رو، بسیاری از کشورهای توسعه‌یافته برنامه‌های میان‌مدت و بلندمدتی را برای جایگزینی سوختهای فسیلی با انرژی‌های پاک و تجدیدپذیر تهیه کرده‌اند و در حال اجرای آنها هستند. در میان انواع جایگزین‌های انرژی، انرژی الکتریکی به‌دلیل انواع راهکارهای دوستدار محیط زیست که برای تولید آن وجود دارد، نویدبخش‌ترین جایگزین سوختهای فسیلی محسوب می‌شود. جایگزینی انرژی الکتریکی با سوختهای فسیلی هم‌اکنون آغاز شده است و انواع قطارها و خودروهای الکتریکی امروزه در مقیاس وسیع مورد بهره‌برداری قرار گرفته‌اند. در همین راستا مطالعات بسیاری برای طراحی و ساخت هوایپماهای الکتریکی در حال اجراست و گام‌های بسیار مهمی نیز در این زمینه برداشته شده است. شرکت‌های بزرگ خودروساز نیز اعلام کردند که در بازه زمانی مشخص، تولید خودروهای درون‌سوز را متوقف و خودروهای الکتریکی را روانه بازار خواهند کرد. تغییر الگوی مصرف انرژی از سوختهای فسیلی به انرژی الکتریکی با دو چالش بزرگ روبرو است: تولید انرژی الکتریکی بدون تولید انواع آلاینده و ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی به مقدار کافی برای مواردی مانند خودرو و هوایپمای برقی. در صورتی که راه حل مناسب و عملی برای این دو مشکل وجود نداشته باشد، امکان استفاده از انرژی الکتریکی به جای سوختهای فسیلی در عمل وجود نخواهد داشت. فناوری نانو با ارائه راه حل‌های کارآمد و امیدوارکننده برای هر دو مشکل، آینده‌ای نویدبخش را برای استفاده از انرژی الکتریکی و نجات کره زمین و ساکنان آن از عواقب استفاده از سوختهای فسیلی ترسیم می‌کند.

یکی از راه حل‌های تولید انرژی پاک استفاده از نور خورشید است. انواع سلول‌های خورشیدی با تبدیل مستقیم انرژی خورشیدی به الکتریسیته، نقش بسزایی در تولید انرژی پاک دارند. با افزایش کارایی سلول‌های خورشیدی* که با استفاده از فناوری نانو تولید می‌شوند، مصرف انرژی الکتریکی تولید شده با استفاده از سلول‌های خورشیدی مقرن به صرفه است؛ به طوری که امروزه شاهد افزایش چشمگیر نیروگاه‌های خورشیدی هستیم. راه حل دیگری که فناوری نانو برای تولید انرژی الکتریکی بدون ایجاد گازهای گلخانه‌ای (که عامل اصلی گرمایش زمین هستند) ارائه می‌دهد، کمک به بهبود عملکرد پیلهای سوتختی^۱ است. امکان ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی در حجم زیاد، شرط ضروری دیگر برای کاربرد فرآیند انرژی الکتریکی به جای سوختهای فسیلی است. فناوری نانو با کمک به بهبود کارایی، طول عمر و ظرفیت ذخیره‌سازی انواع باتری‌های قابل شارژ، این مشکل را نیز رفع کرده و مسیر را برای بهره‌مندی انسان از انرژی پاک الکتریکی هموار نموده است.

◎ فناوری نانو و پیلهای سوتختی

پیلهای سوتختی یا سلول سوتختی مانند همه باتری‌های معمولی، یک پیلهای شیمیایی یا سلول الکتروشیمیایی^۲ است که انرژی شیمیایی نهفته در ترکیب‌های شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. تفاوت پیلهای شیمیایی منداول با پیلهای سوتختی در نوع واکنش شیمیایی است که در آنها رخ می‌دهد. در پیلهای الکتروشیمیایی ساده، یک فلز (مانند روی) در محیطی الکتروولیتی به تدریج خورده می‌شود و

1-Fuel cell

2-Electrochemical cell

جريان الكترونیکی ایجاد می کند؛ در حالی که واکنش شیمیایی که درون پیلهای سوختی منجر به تولید جریان الكترونیکی می شود، واکنش اکسید شدن یک سوخت واقعی (مانند هیدروژن یا متانول) با اکسیژن است.

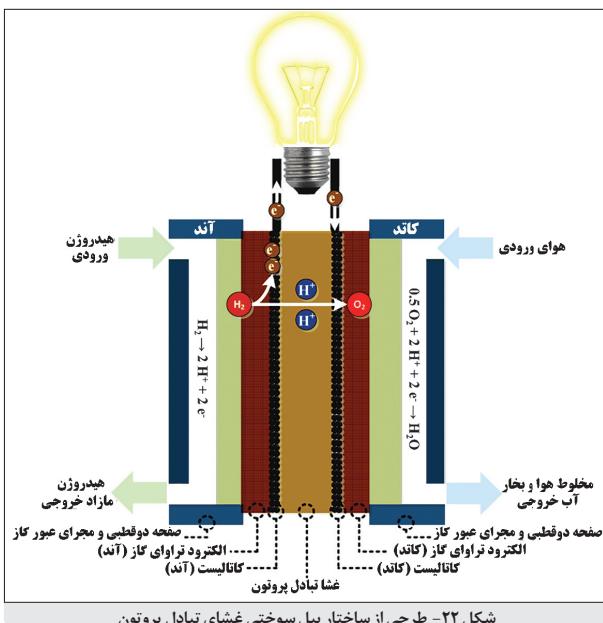
می دانیم که هر واکنش شیمیایی با تبادل الكترون میان گونه های شیمیایی شرکت کننده در واکنش همراه است که طی آن و در صورت خودبه خودی بودن واکنش، آزاد شدن انرژی شیمیایی را در پی خواهد داشت. در انواع سلول های الكتروشیمیایی با ایجاد مسیری جدید برای حرکت الكترون ها، شرایطی به وجود می آید که الكترون ها به طور مستقیم میان گونه های شرکت کننده در واکنش تبادل نشوند. این امر موجب می شود که بخش قابل توجهی از انرژی که در یک واکنش شیمیایی می تواند آزاد شود، به صورت انرژی الكترونیکی و از طریق جریان ایجاد شده در این مسیر آزاد گردد.

در واکنش های احتراق انواع سوخت های هیدروکربنی، انرژی شیمیایی به صورت نور و حرارت طی یک واکنش سریع آزاد می شود. حال اگر بتوانیم یک واکنش احتراق را کنترل و از انتقال مستقیم الكترون ها میان سوخت و اکسیژن هوا جلوگیری کنیم، می توانیم مانع آزاد شدن انرژی شیمیایی به صورت نور و حرارت شویم و آن را به طور مستقیم به انرژی الكترونیکی تبدیل کنیم. پیلهای سوختی وسیله ای است که چنین امکانی را فراهم می آورد. انواع مختلفی از پیلهای سوختی وجود دارد که در آنها سوخت های هیدروکربنی به صورت کنترل شده و بدون ایجاد نور و حرارت شدید، با اکسیژن ترکیب می شوند و انرژی خود را به صورت انرژی الكترونیکی تحويل می دهند. پیلهای سوختی مولدهای انرژی کارآمد، بی صدا و سازگار با محیط زیست هستند. امروزه این پیلهای را بر اساس نوع الكتروولیت مورد استفاده در آنها دسته بندی می کنند. در میان انواع پیلهای سوختی^۱، پیلهای سوختی غشای تبادل پروتونی^۲ (PEMFC) به دلیل مزیتهایی مانند قابلیت استفاده در وسایل نقلیه و ساخت منابع تولید انرژی مستقر و قابل حمل، از اهمیت زیاد بی خوارزند در عین حال، ساده ترین سازوکار تولید انرژی را در میان انواع پیلهای سوختی دارند. از این رو، معمول ترین پیلهای سوختی مورد استفاده هستندو احتمال تجاری شدن آنها از سایر انواع پیلهای سوختی بیشتر است. وزن کم، تولید جریان الكترونیکی با شدت زیاد و نداشتن مواد شیمیایی خورنده از دیگر مزایای پیلهای سوختی غشای تبادل پروتونی است.

یک پیلهای سوختی PEM از هیدروژن به عنوان سوخت استفاده می کند و خروجی آن نیز صرفاً بخار آب است؛ از این رو، در فرایند تولید انرژی هیچ آلاینده ای را وارد محیط زیست نمی کند. شکل ۲۲ طرحی کلی از این نوع پیلهای سوختی و فرایند تولید انرژی درون آنها را نشان می دهد. در پیلهای سوختی PEM، کاتالیست آند هر مولکول هیدروژن را پس از ورود به مجرای گاز، به دو یون هیدروژن یا پروتون و دو الكترون می شکند (اکسایش هیدروژن). پروتون ها از طریق غشای خاصی که صرفاً اجازه تبادل پروتون را می دهد، به کاتد نفوذ می کنند؛ در حالی که الكترون هایی که با خود انرژی الكتروشیمیایی حمل می کنند، توسط آند به مدار خارجی پیلهای سوختی می شوند و پس از تحويل انرژی الكترونیکی، به کاتد می رسند. در کاتد، اتم های اکسیژن که از طریق فعل و انفعالی خاص بر سطح کاتالیست کاتد حاصل شده اند، با این الكترون ها و پروتون های عبوری از غشای تبادل پروتون ترکیب (کاهش اکسیژن) و به آب تبدیل می شوند. مرحله شکل گیری آب همراه با آزاد شدن مقداری انرژی شیمیایی است که به صورت حرارت آزاد می شود.

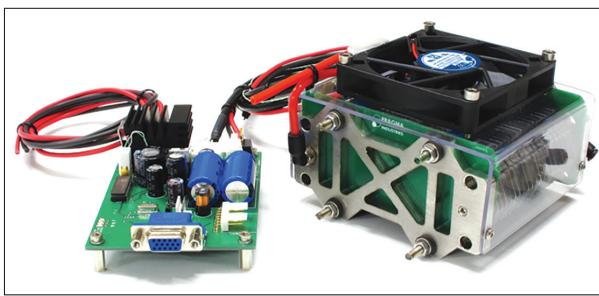
۱- امروزه پنج نوع پیلهای سوختی وجود دارد اما در این متن به دلیل گستردگی موضوع، در باره سایر انواع پیلهای سوختی سخن گفته نشده است.

2-Proton exchange membrane fuel cell



شکل ۲۲- طرحی از ساختار پیل سوختی غشای تبادل پروتون

آنچه در شکل ۲۲ نشان داده شده، طرحی از یک سلول سوختی است. چنین سلولی در شرایط واقعی، می‌تواند نیروی محرکه الکتریکی با اختلاف پتانسیل در حدود $17 - 20\text{ mV}$ تولید کند. با کنار هم قرار دادن تعداد کافی از این سلول‌ها، می‌توان به اختلاف پتانسیل دلخواه دست یافت. در شکل ۲۳ تصویر یک پیل سوختی PEM تجاری را مشاهده می‌کنید که با هیدروژن و هوا کار می‌کند و قابلیت ایجاد اختلاف پتانسیلی در محدوده $11/2 - 2/7\text{ V}$ و شدت جریانی برابر $25/4\text{ A}$ را دارد. اختلاف پتانسیل تولید شده توسط سخت افزار الکترونیکی این پیل قابل کنترل است.

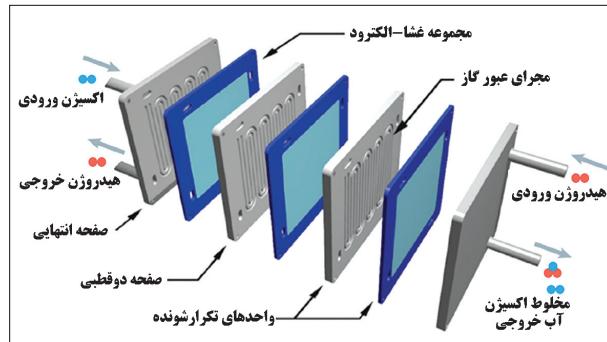


شکل ۲۳- تصویری از یک پیل سوختی غشای تبادل پروتون و اجزای جانی آن

شکل ۲۴ طرحی از نحوه قرارگیری چند واحد سلول سوختی و تشکیل یک پیل سوختی را نشان می‌دهد. در پیل‌های سوختی الکترود آند، غشای تبادل پروتون و الکترود کاتد به صورت یکپارچه در کنار هم قرار می‌گیرند و در اصطلاح مجموعه غشا - الکترود (MEA)^۱ نامیده می‌شوند. مجموعه غشا - الکترود و صفحه‌ای موسوم به صفحه دوقطبی^۲، واحدهای تکارشونده‌ای هستند که با تکرار آنها اختلاف پتانسیل نهایی پیل سوختی افزایش می‌یابد. دلیل اینکه این صفحه را دوقطبی نام‌گذاری کرده‌اند، این است که در یک سمت آن قطب مثبت و در سمت دیگر قطب منفی سلول سوختی قرار دارد.

1-Membrane electrode assembly

2-Bipolar plate



شکل ۲۴- طرحی از نحوه قرارگیری چند واحد سلول سوختی و تشکیل یک پیل سوختی [۱۶۷]

پیلهای سوختی برخلاف موتورهای درون‌سورز، که قوانین ترمودینامیکی ماشین‌های گرمایی بازده آنها را محدود کرده است، محدودیتی ندارند و دارای بازده انرژی بالایی هستند. همچنین، از آنجا که هیچ احتراقی درون آنها رخ نمی‌دهد و انرژی شیمیایی حاصل از اکسید شدن هیدروژن به صورت انرژی الکتریکی منتقل می‌شود، دمای کار پیلهای سوختی PEM در حدود ${}^{\circ}\text{C}$ ۱۰۰ - ۸۰ است. پیلهای سوختی هیچ قطعهٔ مکانیکی متحرکی ندارند و در نتیجه، ساختارشان ساده است. امروزه پیلهای سوختی به عنوان مولد انرژی با کارایی زیاد، بی‌صدا و سازگار با محیط زیست مطرح‌اند. مزایایی که برای این مولدات انرژی پاک می‌توان برشمرد، به شرح زیر است:

در پایان واکنش، آب تنها محصول خروجی از فرایند است؛

❖ مصرف سوخت در آن اقتصادی است؛

❖ تبدیل انرژی در پیل سوختی آرام و بی‌صدا صورت می‌گیرد؛

❖ عملکرد پیل سوختی با گذشت زمان افت نمی‌کند.

بر اساس شکل ۲۲، پیل سوختی سه بخش اصلی شامل کاتالیست، الکترود و غشا دارد که عملکرد مناسب هر یک به صورت همزمان منجر به کارایی پیل سوختی می‌شود و در صورت وجود ایراد عملکردی در هر یک از این اجزاء، پیل سوختی عملکرد مناسبی نخواهد داشت. ساخت هر یک از این بخش‌ها برای دستیابی به کیفیت و کارایی مناسب با چالش‌های بسیاری روبروست که مهم‌ترین آنها توسعهٔ پیلهای سوختی با قیمتی مناسب و قابل عرضه به صورت فرآگیر است. امروزه فناوری نانو می‌کوشد با ارائهٔ راهکارهایی مشکلات مربوط به بخش‌های مختلف پیلهای سوختی PEM را رفع کند؛ از جمله، با افزایش سطح ویژه و سطح منظر اجزای داخلی، چگالی انرژی تولیدی توسط پیلهای سوختیو طول عمر آنها را افزایش داده است. ساده‌تر شدن فرایندهای کوچکسازی پیلهای سوختی یکی دیگر از دستاوردهای مهم فناوری نانو در پیشرفت فناوری پیلهای سوختی است. چنین مشخصه‌هایی برای توسعهٔ پیلهای سوختی پرتوان جهت مصارفی مانند وسایل نقلیه و نیز مولدات انرژی غیرمستقر بسیار مهم است. استفاده از انواع مواد نانوساختار در بخش‌های مهم پیلهای سوختی موجب افزایش کارایی این پیلهای شده و مشکلات پیشین را تا حد بسیار زیادی رفع کرده است.

♦ غشای پیل‌های سوختی تبادل پروتونی

برای عملکرد صحیح یک پیل سوختی PEM، غشای پیل باید به صورت انتخابی، یون‌های هیدروژن یا همان پروتون‌ها را از خود عبور دهد و مانع عبور الکترون‌ها شود. علاوه بر الکترون‌ها، غشا باید از عبور گازهای دخیل در واکنش که شامل هیدروژن واکسیژن می‌شود، جلوگیری کند. در نهایت و به عنوان آخرین مشخصه مهم غشای پیل‌های سوختی PEM، غشا باید از پایداری شیمیایی بالایی برخوردار باشد و در برابر شرایط بهشت اکسیده در آند و شرایط کاهنده در کاتد، خواص خود را از دست ندهد.

اولین نسل از پیل‌های سوختی که به پیل‌های سوختی قلیایی (AFC)^۱ موسوماند، از یک الکتروولیت آبی از پتاسیم هیدروکسید (KOH) استفاده می‌کردند. به کار گرفتن چنین الکتروولیتی موجب خوردگی تدریجی الکترودها و کاهش عمر مفید پیل می‌شود؛ همچنین، دمای کاری سلول را افزایش و کارایی آن را کاهش می‌دهد. اکسیژن و هیدروژن مصرفی این نسل از پیل‌های سوختی به صورت حباب‌های گازی درون محیط مایع پخش می‌شوند و واکنش می‌دهند، که باعث مشکلاتی مانند تماس مستقیم هیدروژن و اکسیژن می‌شود. این مشکلات موجب آن شدند که استفاده از یک غشای جامد به جای الکتروولیت مایع ترجیح داده شود؛ از این‌رو، در سال‌های بعد پیل‌های سوختی نوینی با استفاده از غشای جامدی که فقط برای هیدروژن تراوا بود، ساخته شدند. این نسل از پیل‌های سوختی امروزه با نام پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتون شناخته می‌شوند.

غشاهای جامد مورد استفاده در پیل‌های سوختی ترکیب‌های بسپار یونی^۲ هستند. آنها از ساختارهای تکرارشونده‌ای که از نظر الکتریکی خنثی هستند و اجزای یونی (حداکثر ۱۵٪)، که با پیوندهای کووالانسی به استخوان‌بندی اصلی ساختار متصل شده‌اند، تشکیل می‌شوند. چنین ساختاری به بسپارهای یونی امکان می‌دهد که نسبت به یون‌های مختلف تراوا باشند. در سال ۱۹۷۰ نوعی بسپار یونی با نام تجاری نفیون^۳ معرفی شد که به صورت انتخابی نسبت به یون‌های هیدروژن تراوا بود. نفیون که بهدلیل وجود آب در ساختار خود، تراوایی پروتون بالایی داشت، امروزه به عنوان غشای استاندارد برای پیل‌های سوختی PEM انتخاب شده است. غشاهای جامد مورد استفاده در پیل‌های سوختی PEM سه وظیفه مهم بر عهده دارند: تبادل پروتون، جداسازی گازهای واکنش‌دهنده، و عایق کردن فضای میان آند و کاتد برای ممانعت از انتقال الکترون‌ها. نفیون بهدلیل داشتن یون‌های SO₄²⁻ در ساختار خود، عبور پروتون‌ها را ممکن می‌سازد و الکترون‌ها را پس می‌زند. همچنین، ساختار جامد آن از عبور اکسیژن نیز جلوگیری می‌کند. نفیون هر سه وظیفه تعیین شده برای یک غشای تبادل پروتون را به خوبی انجام می‌دهد. با وجود این، به دلیل وجود برخی ضعف‌ها در نفیون، لازم است خواص آن برای استفاده طولانی مدت در یک پیل سوختی بهبود یابد.

تراوایی نفیون نسبت به پروتون ارتباط مستقیمی با مقدار آب موجود در ساختار آن دارد؛ از این‌رو، تنظیم مقدار رطوبت موجود در ساختار غشای پیل‌های سوختی مسئله‌ای بسیار مهم و اثرگذار در عملکرد آن است. تبخیر رطوبت غشا در اثر واکنش گرامازایی، که درون پیل سوختی رخ می‌دهد، باید به نحوی مدیریت شود که با مقدار آب تولید شده درون پیل برابر باشد تا رطوبت موجود در غشا کاهش نیابد. تبخیر سریع آب موجب خشک شدن غشا و کاهش تراوایی آن نسبت به پروتون می‌شود. از طرفی، غشا

1-Alkaline fuel cell

2-Ionomer

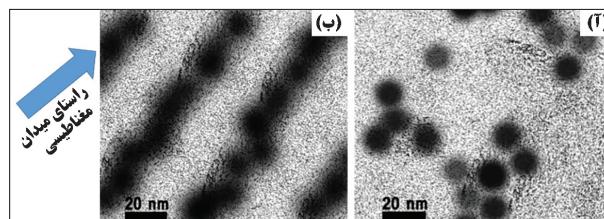
3-Nafion®

پس از خشک شدن، ترک برمی دارد؛ این امر عبور گازهای واکنش به سمت دیگر را ممکن می سازد که واکنش مستقیم هیدروژن و اکسیژن، را در پی دارد؛ واکنشی که به پیل آسیب جدی می زند. مشکل تبخیر زیاد معمولاً با افزایش دمای کاری پیل به بالاتر از 100°C شدیدتر می شود. در صورتی که سرعت تبخیر کم باشد، رطوبت بیش از حد موجب ترشدن غشا می شود، از رسیدن واکنشگرهای به الکترودها جلوگیری می کند و عملکرد پیل را متوقف می سازد.

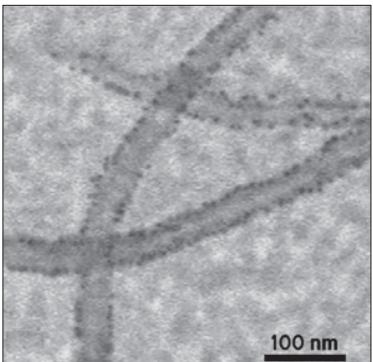
مشکلات این چنینی غشای پیلهای سوختی PEM نشان دهنده اهمیت بسیار زیاد این غشاهای در توسعه و تجاری شدن پیلهای سوختی به شکل فراگیر است. فناوری نانو با تکیه بر خواص انواع مواد نانوساختار، از جمله نانومواد کربنی و نانوذرات اکسید فلزی، سعی در بهبود خواص غشای جامد پیلهای سوختی PEM داشته و کوشیده است تراوایی هیدروژن نفیون را از مقدار رطوبت مستقل کند و مقاومت ساختاری آن را افزایش دهد. افزودن مواد نانوساختار به نفیون و تولید مواد نانوترکیب بر پایه نفیون راهکاری بسیار مناسب برای رفع این مشکلات است.

انواع مواد نانوترکیب بر پایه نفیون علاوه بر بهبود کارایی غشای PEM، مشکلات ناشی از کاهش رطوبت در دمای کاری بالا، یا افزایش مقدار رطوبت در غشا را برطرف می کنند. نانوذرات سیلیکون دی اکسید (SiO_2)، تیتانیوم دی اکسید (TiO_2)، زیرکونیوم دی اکسید (ZrO_2) و تنگستن تری اکسید (WO_3) از جمله نانوذرات اکسید فلزی هستند که از آنها به عنوان غشای پیل سوختی برای بهبود خواص نفیون استفاده شده است. چنین نانوذراتی موجب افزایش تراوایی پروتون غشا می شوند و در نتیجه، شدت جریان تولیدی پیل سوختی را در مقایسه با استفاده از نفیون خالص به عنوان غشا افزایش می دهد. افزودن نانوذرات، علاوه بر افزایش تراوایی غشا، موجب افزایش مقاومت غشا در برابر تغییرات رطوبت و نیز بهبود خواص مکانیکی غشا می شود.

نمونه جالب توجهی از بهبود خواص غشای PEM پیلهای سوختی، استفاده از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن درون پوستهای از کیتوسان^۱ است که با اعمال میدان مغناطیسی خارجی در راستای میدان و درون زمینه نفیون آرایش یافته اند. غشای نانوترکیب حاصل، خواص بسیار مناسبی از خود نشان می دهد. برهم کنش میان زمینه نفیون و کیتوسان از نفوذ اکسیژن جلوگیری می کند و مانع تبخیر رطوبت غشا در دمای بالا می شود؛ از این رو، تراوایی پروتون این غشای نانوترکیب باستگی بسیار کمی به رطوبت دارد. این در حالی است که آرایش تصادفی نانوذرات هسته - پوسته خواص را به طور قابل توجهی بهبود نمی دهد. در شکل ۲۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی از نحوه آرایش این نانوذرات هسته - پوسته را درون زمینه نفیون در دو حالت سنتز غشای نانوترکیب در حضور و غیاب میدان مغناطیسی مشاهده می کنید. گفتنی است که بهبود خواص ذکر شده در این مورد ناشی از برهم کنش پوسته کیتوسان و نفیون و نیز آرایش این نانوذرات است و نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن صرفاً برای آرایش این ذرات در راستای میدان مغناطیسی به کار رفته اند.



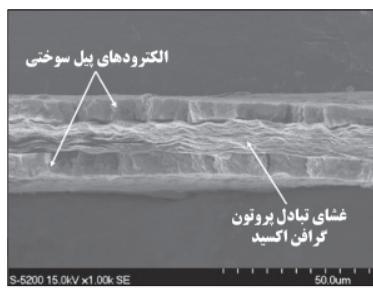
شکل ۲۵ - تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از سطح مقطع غشای نانوترکیب نفیون - نانوذرات هسته - پوسته در شرایط سنتز (الف) بدون میدان مغناطیسی و (ب) با اعمال میدان مغناطیسی [۱۶۸]



شکل ۲۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از سطح مقطع غشاء نانوترکیب نفیون - نانولله کربنی چنددبواره [۱۶۹]

انواع نانوساختارهای کربنی، از جمله نانولوله‌های کربنی، گرافن و گرافن اکسید و فولرین‌ها که سطح آنها با گروه‌های سولفاته SO_3^{2-} و فسفاته (PO_4^{2-}) عامل دار شده است نیز به عنوان تقویت‌کننده در ساخت غشای جامد نانوترکیب پیل‌های سوختی PEM مورد استفاده قرار گرفته است. شکل ۲۶ تصویری از سطح مقطع یک غشای نانوترکیب نفیون - نانولله کربنی چنددبواره را به عنوان نمونه‌ای از کاربرد نانومواد کربنی برای بهبود خواص غشاهای PEM نشان می‌دهد. چنین غشای نانوترکیب بهبودیافتگاهی موجب افزایش کارایی پیل سوختی PEM در دمای زیاد و رطوبت کم غشا می‌شود.

اقدام دیگری که در کنار افزودن انواع نانوذرات و نانومواد کربنی به نفیون با هدف بهبود عملکرد غشاهای تبادل پروتون در پیل‌های سوختی صورت گرفته، استفاده از نانوساختارها برای ساخت غشاهای جدید تبادل پروتون است. در میان انواع نانوساختارها، نانوساختارهای گرافنی بهویژه گرافن اکسید از خواص سیار مناسبی برای ساخت غشاهای تبادل پروتون جدید برخوردارند. یون‌های هیدروژن به راحتی می‌توانند از میان حلقه‌های شش‌ضلعی کربنی در ساختار گرافن عبور کنند؛ در حالی که سایر اجزای واکنش این امکان را ندارند. در شکل ۲۷ تصویری میکروسکوپی از یک غشای تبادل پروتونی ساخته شده از لایه‌های گرافن اکسید به همراه دو الکترود آند و کاتد پیل سوختی نشان داده شده است.



شکل ۲۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از سطح مقطع مجموعه غشا-الکترود که از لایه‌های گرافن اکسید برای غشای تبادل پروتون بهره می‌برد [۱۷۰]

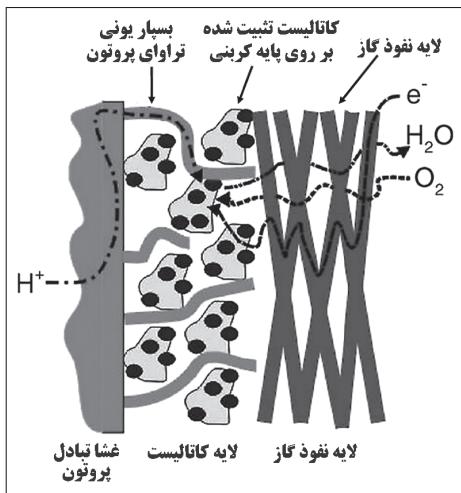
♦ الکترود پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتونی

الکترودها از مهمترین اجزای پیل سوختی به شمار می‌روند. مجموعه الکترود - غشا قلب تپنده یک پیل سوختی است و تمامی فرایندهای اکسایش، کاهش و تولید انرژی الکتریکی در آنجا رخ می‌دهد؛ از این‌رو، بهبود کارایی الکترودهای پیل سوختی هم‌زمان با دستیابی به غشایی کارآمد، توسعه پیل‌های سوختی ارزان قیمت با طول عمر زیاد را در پی خواهد داشت. طراحی و ساخت الکترودهای کارآمد یکی دیگر از کمک‌هایی است که فناوری نانو به پیل‌های سوختی کرده است.

پیل‌های سوختی دو الکترود آند (محل دریافت الکترون‌ها از هیدروژن و تولید پروتون) و کاتد (محل تولید آب) دارند. با توجه به دمای کاری پایین پیل‌های سوختی (0°C - 80°C)، امکان انجام گرفتن هر دوی این واکنش‌ها بدون استفاده از کاتالیست مناسب وجود ندارد؛ از این‌رو، کاتالیست جزئی ضروری برای الکترودهای پیل سوختی است. رسانایی الکتریکی بالا یکی از شرایط ضروری الکترود پیل سوختی برای ایجاد واکنش‌های پیل سوختی است. رسانایی بالای شیمیایی در شرایط بسیار اکسنده آند و کاهنده کاتد به شمار می‌رود. در کنار رسانایی، پایداری بالای شیمیایی در این شرایط ضروری است. برای آغاز واکنش‌های اکسایش/کاهش لازم است گازهای هیدروژن و اکسیژن به ترتیب به کاتالیست آند و کاتد پیل برستند و پس از واکنش، محصول واکنش (آب) سطح کاتالیست را ترک کند؛ از این‌رو، الکترودهای پیل سوختی

باید ساختاری متخخل داشته باشند تا گازهای مصرفی بتوانند آزادانه جریان یابند.

ویژگی‌های گفته شده برای الکترود پیل‌های سوختی صرفاً با استفاده از یک ماده مشخص قابل دسترسی نیست و باید از مواد مرکب برای ساخت الکترودها استفاده شود. معمولاً الکترود پیل‌های سوختی را از ترکیبی از مواد کربنی (برای پایه کاتالیست پیل سوختی) و بسپار یونی (نفیون، به عنوان اتصال دهنده ذرات کربنی) می‌سازند. بسپار یونی علاوه بر اتصال ذرات کربن، وظیفه انتقال یون‌های ایجاد شده توسط کاتالیست (H^+) را بر عهده دارد. همچنین، مقداری تفلون به ساختار الکترود اضافه می‌شود تا هم به یک پارچه بودن آن کمک کند و هم سطح آن را آب‌گردان نماید. این امر منع جذب آب تولید شده به الکترود می‌شود و مشکلات ناشی از خیس شدن آن را نیز کاهش می‌دهد. شکل ۲۸ طرحی ساده از اجزای الکترود پیل سوختی و فرایند رخ داده در کاتد را نشان می‌دهد.



شکل ۲۸- طرحی ساده از اجزای الکترود پیل سوختی و فرایند رخ داده

در کاتد پیل سوختی [۱۷]

کاتالیست پیل سوختی مهم‌ترین جزء الکترود آن است. معمول‌ترین کاتالیست مورد استفاده در انواع پیل‌های سوختی، کاتالیست پلاتین است. ویژگی خاص پلاتین برای کاتالیستی که همزمان می‌تواند واکنش‌های اکسایش هیدروژن و کاهش اکسیژن را تسهیل کند، موجب تبدیل آن به متداول‌ترین کاتالیست مصرفی در پیل‌های سوختی می‌شود. با وجود این، استفاده از پلاتین مشکلاتی دارد که فناوری نانو راهکارهای مناسبی برای رفع آنها پیشنهاد می‌کند.

اولین مشکل استفاده از پلاتین، قیمت بالای آن است. از طرفی، استفاده از نانوذرات پلاتین باعث ایجاد سطح ویژه بسیار بالا و در نتیجه افزایش فعالیت کاتالیستی پلاتین می‌شود. این امر مقدار پلاتین مصرفی را به میزان قابل توجهی کاهش و چگالی جریان تولیدی افزایش می‌دهد. در کنار کاتالیست مورد استفاده، پایه کاتالیست نیز از اهمیت بسیاری برخوردار است و بر عملکرد پیل سوختی تأثیر مستقیم دارد. پایه کاتالیست باید دارای سطح ویژه بالایی باشد. همچنین برهم‌کنش خوبی با ذرات کاتالیست داشته باشد و آنها را به طور کامل روی خود پایدار و ثابت کند. به این ترتیب، از جایه‌جاشدن ذرات و رشد آنها گلوگیری می‌شود. علاوه بر این، اگر پایه کاتالیست تأثیر مثبت بر واکنش ندارد، نیاز است تا هیچ گونه تأثیر منفی نیز بر واکنش کاتالیستی نداشته باشد. در نهایت، پایه باید پایداری شیمیایی

و فیزیکی بالایی در شرایط واکنش داشته باشد و نیز رسانای خوب الکتریسیته و حرارت باشد. انواع نانوساختارهای کربنی، از جمله نانولوله‌های کربنی، پایه‌های ایده‌آلی برای کاتالیست‌های پیل سوختی بهشمار می‌روند. نانولوله‌های کربنی سطح ویره بالایی دارند و امکان تثبیت انواع نانوذرات را بر سطح خود به خوبی فراهم می‌کنند. از نظر شیمیایی و مکانیکی نیز پایداری ساختاری شان بسیار عالی است. همچنین، این نانوساختارها رساناهای بسیار خوب الکتریکی و حرارتی هستند که هم انتقال الکترون‌ها را آسان می‌سازند و هم از تجمع حرارت در الکترودها جلوگیری می‌کنند و دمای یکنواختی در مجموعه الکترود - غشا به وجود می‌آورند. شکل ۲۹ تصویری از نانولوله‌های کربنی چنددیواره را نشان می‌دهد که نانوذرات پلاتین روی آنها تثبیت شده است و به عنوان کاتالیست پیل سوختی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. استفاده از گرافن به عنوان پایه کاتالیست در پیل‌های سوختی نیز آثار بہبود دهنده بسیاری داشته و عملکرد آن از سایر نانوساختارهای کربن بهتر است. این آثار مثبت ناشی از خواص بهتر گرافن نسبت به سایر نانوساختارهای کربنی است.



شکل ۲۹ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوذرات پلاتین (نقطه‌های روشن) روی نانولوله‌های کربنی چنددیواره استفاده شده به عنوان کاتالیست پیل سوختی [۱۷۲]

در کنار مشکل قیمت بالای پلاتین که با استفاده از نانوذرات پلاتین تا حد زیادی قابل حل است، مشکل دیگر وجود دارد که به حساسیت بالای کاتالیست پلاتین به وجود ناخالصی در هیدروژن مصرفی پیل سوختی مربوط می‌شود. هیدروژنی که از منابع هیدروکربنی تولید می‌شود، پس از طی مراحل مختلف خالص‌سازی، عموماً مقدار بسیار کمی کربن منوکسید (CO) دارد که با پیوندی قوی بر سطح پلاتین جذب می‌شود و کاتالیست پیل سوختی را غیرفعال می‌کند. چنین پدیده‌ای در اصطلاح مسمومیت^۱ کاتالیست نامیده می‌شود. در حالت عادی، حد مسمومیت تعیین شده برای نانوذرات پلاتین برای استفاده به عنوان پیل سوختی برابر ۱۰ ppm تعیین شده است و وجود مقدار بیشتر کربن منوکسید موجب از کار افتادن پیل سوختی می‌شود. یکی از اقدامات مهم برای رفع این مشکل، افزودن فلزات واسطه مانند نیکل، کбалت، مس و قلع به پلاتین و سنتز نانوذرات آلیاژی است. این امر علاوه بر کاهش مقدار پلاتین مصرفی و هزینه الکترودهای پیل سوختی، مقاومت کاتالیست را در برابر ناخالصی احتمالی موجود در هیدروژن مصرفی، بهویژه کربن منوکسید، افزایش می‌دهد. همچنین، موجب افزایش فعالیت کاتالیست پیل سوختی می‌شود. در این میان، نکته مهم این است که بین دو واکنش اکسایش هیدروژن و کاهش اکسایژن، واکنش اکسایش هیدروژن و شکستن آن به دو پروتون و دو الکtron به سادگی

انجام می‌شود؛ در حالی که واکنش شکستن اکسیژن به دو اتم اکسیژن و واکنش کاهش با دشواری بیشتری همراه است و به کاتالیست بهتری نیاز دارد. این امر موجب اتلاف قابل توجه انرژی در کاتد پیل سوختی می‌شود. در این واکنش نانوذرات آلیاژی پلاتین در مقایسه با نانوذرات پلاتین خالص عملکرد بهتری داشته‌اند. از این رو، استفاده از نانوذرات آلیاژی در هر دو الکترود پیل سوختی موجب افزایش کارایی پیل سوختی و کاهش هزینه تولید آن می‌شود.

● فناوری نانو و باتری‌ها

در کنار تولید انرژی الکتریکی، امکان ذخیره‌سازی این انرژی در فرآگیر کردن استفاده از آن به جای صورت‌های مختلف انرژی اهمیت زیادی دارد. امروزه انواع باتری‌ها وظیفه ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی را بر عهده گرفته و امکان استفاده از انواع تجهیزات الکترونیکی قابل حمل مانند رایانه‌های قابل حمل و تلفن‌های همراه را فراهم کرده‌اند.

امروزه باتری‌ها در کنار مصارف شخصی، در زمینه‌های بسیار متنوعی مانند تولید خودروها و هواپیماهای برقی و انواع ربات‌های متحرک نیز کاربرد دارند و روز به روز به تعداد مواردی که نیازمند باتری‌های مناسب برای ذخیره انرژی الکتریکی است، افزوده می‌شود. باتری‌ها انرژی را که به صورت شیمیایی در خود ذخیره کرده‌اند، به صورت انرژی الکتریکی عرضه می‌کنند. به همین سبب، در زمینه‌های مختلفی مانند حمل و نقل، تجهیزات الکترونیکی قابل حمل، تجهیزات پزشکی و بیمارستانی و سامانه‌های ذخیره‌سازی انرژی، به ویژه ذخیره‌سازی انرژی‌های تجدیدپذیر، اهمیت زیادی دارند.

باتری‌های معمولی، که با نام سلول‌های اولیه¹ نیز شناخته می‌شوند، یکبار مصرفاند و مشکلات زیست محیطی بسیاری ایجاد می‌کنند؛ به طوری که دور ریز آنها انواع آلاینده‌ها مانند ترکیب‌های شیمیایی مضر و فلزات سنگین را وارد محیط زیست می‌کند. این امر موجب طراحی و عرضه انواع باتری‌های قابل شارژ یا سلول‌های ثانویه² و به بازار شد. این باتری‌ها قابلیت چندین بار شارژ و استفاده مجدد را دارند که موجب صرفه‌جویی بسیار در هزینه و کاهش چشمگیر آلودگی محیط زیست در اثر دور ریز باتری‌های استفاده شده می‌شود. امروزه باتری‌های قابل شارژ در ابعاد مختلف تولید می‌شوند و مورد استفاده قرار می‌گیرند.

در ساخت این باتری‌ها از مواد مختلفی استفاده می‌شود و بر این اساس، انواع باتری‌های سرب - اسید (قدیمی) ترین نوع باتری قابل شارژ و مورد استفاده برای تأمین برق خودروهای معمولی)، نیکل - کادمیم (NiCd)، لیتیوم - یون (Li-ion)، و لیتیم - بسپار یونی (Li-ion polymer) تولید شده‌اند. در این میان، باتری‌های قابل شارژ لیتیمی مهم‌ترین و پرکاربردترین باتری‌های قابل شارژ مورد استفاده در انواع کاربردها هستند. دلیل اصلی فرآگیر بودن کاربرد این باتری‌ها، توانایی بالای ذخیره‌سازی توان و انرژی الکتریکی و نیز طول عمر زیاد این باتری‌هاست. فناوری ساخت و تولید باتری‌ها پیشرفتهای زیادی داشته است. موج جدید نوآوری‌ها در این بخش از فناوری بر دستاوردهای فناوری نانو تکیه دارد.

1-Primary cell

2-Secondary cell

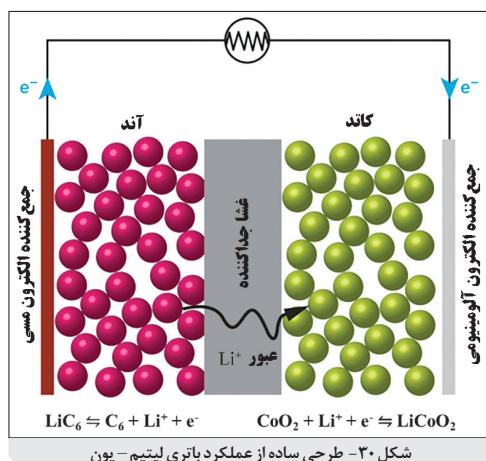
♦ ساختار یک باتری لیتیم - یون

تمامی باتری‌های الکتروشیمیایی ساختاری مشابه دارند آنها از دو بخش نیم‌سلول تشکیل می‌شوند که در یکی واکنش اکسایش و در دیگری واکنش کاهش رخ می‌دهد. این دو نیم‌سلول از دو مسیر الکتریکی و الکتروولیتی با هم در تماس‌اند. الکتروودی که کاتیون‌ها به سمت آن حرکت می‌کنند کاتد، و الکتروودی که آنیون‌ها به سمت آن حرکت می‌کنند، آند نامیده می‌شود. دو الکتروود کاتد و آند که توانایی دادوستد الکترون و یون لیتیم را دارند، واکنشگرهای الکتروشیمیایی یک باتری لیتیمی هستند. الکترودها با هم تماس فیزیکی ندارند و از طریق یک الکتروولیت که امکان تبادل یون‌های لیتیم میان این دو الکتروود را فراهم می‌کند، به هم متصل‌اند. جریان الکترون‌ها نیز در حین آزاد کردن انرژی یا شارژ مجدد باتری از طریق مدار خارجی صورت می‌گیرد. آند یک باتری لیتیم معمولاً از جنس گرافیت است و کاتد نیز از موادی ساخته می‌شود که قابلیت انجام دادن واکنش برگشت‌پذیر با لیتیم را دارند (مانند اکسید کبالت - لیتیم).

در حین آزاد شدن انرژی توسط باتری، یون‌های مثبت لیتیم (Li^+) و الکترون در آند تولید می‌شوند. یون‌ها از مسیر الکتروولیت و غشای جدا کننده نیم‌سلول‌ها به سمت کاتد حرکت می‌کنند (واکنش اکسایش). الکترون‌ها نیز انرژی الکتریکی را از مدار بیرونی تحویل می‌دهند و به کاتد می‌رسند. یون‌های لیتیم با کاتد واکنش می‌دهند و یک ترکیب لیتیمی (LiCoO_2) حاصل می‌شود (واکنش کاهش). فرایند ذخیره‌سازی انرژی درون یک باتری به طور معکوس و با اعمال انرژی الکتریکی انجام می‌شود. واکنش الکتروشیمیایی کلی رخ داده درون یک باتری لیتیم - یون از مجموع دو واکنش‌های رخ داده در آند و کاتد باتری را حاصل می‌گردد. واکنش‌های شماره ۴ و ۵ به ترتیب نیم واکنش‌های رخ داده در آند و کاتد باتری را نشان می‌دهند و واکنش شماره ۶ نشان دهنده واکنش کلی رخ داده درون یک باتری لیتیمی است. در شکل ۳۰ نیز طرحی ساده از نحوه تولید انرژی الکتریکی در یک باتری لیتیم - یون را مشاهده می‌کنید.



در رابطه‌های بالا از C_6 برای نشان دادن گرافیت استفاده شده است.



باتری‌های قابل شارژ لیتیمی با مشکلات متنوعی روبرو هستند؛ اولین مشکل، باتری‌های لیتیم - یون ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی است.

حجم انرژی ذخیره شده در یک باتری، با مقدار واکنشگرهای شیمیایی درون باتری ارتباط مستقیمی دارد. از طرفی، زمان مورد نیاز برای شارژ باتری برابر زمانی است که یون‌های لیتیم مجدداً کاهش یافته در محل آند ذخیره می‌شوند.

برای جلوگیری از طولانی شدن زمان مورد نیاز برای ذخیره مجدد انرژی، لازم است یون‌های داخل الکتروولیت با سرعت زیادی درون الکتروولیت جابه‌جا شوند و جذب آند و کاتد گردند. با هدف افزایش سرعت جابه‌جایی یون‌ها میان آند و کاتد باتری‌ها، مواد فعال به صورت لایه‌ای نازک روی الکترودها نشانده می‌شوند. این امر به رغم اینکه زمان مورد نیاز برای ذخیره مجدد انرژی را کاهش می‌دهد، موجب کاهش ظرفیت ذخیره انرژی باتری می‌شود. در صورت نیاز به ذخیره انرژی بیشتر در یک باتری، ضخامت لایه فعال را افزایش می‌دهند که خود، افزایش مقدار یون‌های لیتیم ذخیره شده را در پی دارد. با این حال، موجب افزایش زمان ذخیره‌سازی مجدد انرژی می‌شود.

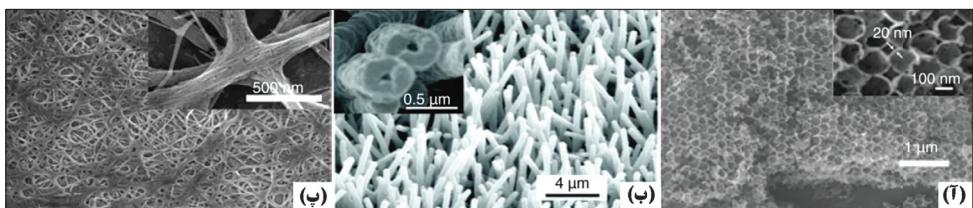
مشکل دیگر باتری‌های لیتیم - یون توان خروجی آنهاست. منظور از توان خروجی، مقدار انرژی الکتریکی است که باتری در واحد زمان می‌تواند تحویل مدار مصرف دهد. توان خروجی باتری با سرعت آزاد شدن و حرکت یون‌های لیتیم ارتباط مستقیمی دارد. در صورت نیاز به باتری‌هایی با ظرفیت و توان زیاد، مجدداً مشکل زمان ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی مطرح می‌شود.

مشکل سوم باتری‌های لیتیم - یون طول عمر آنهاست. طی فرایندهای تخلیه و ذخیره انرژی لازم است یون‌های لیتیم به دفعات به حفره‌های گرافیت وارد و از آنها خارج شوند. این فرایند موجب انقباض و انبساط ساختار گرافیت در چرخه مصرف و ذخیره‌سازی انرژی می‌شود که ترک خوردن گرافیت و شکستن آن به ذرات کوچک‌تر را در پی دارد. این امر عمر مفید و نیز ظرفیت ذخیره انرژی باتری را به تدریج کاهش می‌دهد.

♦ ناومواد، جایگزینی برای الکترودهای متداول باتری

امروزه انواع نانومواد ترکیبی و نانوبولوین به عنوان گرینه‌های بسیار مناسب برای استفاده در الکترودهای باتری‌های لیتیم - یون مطرح شده‌اند که بسیاری از این‌ها دارای ترکیب غیر کربنی هستند.

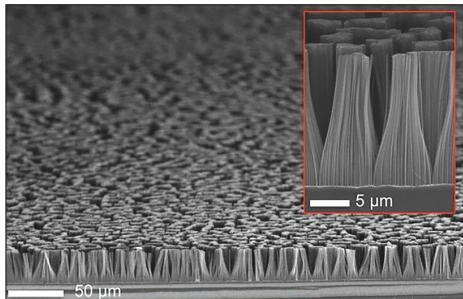
حفره‌هایی یکنواخت با اندازه نانومتری که اندازه و خواص شیمیایی‌شان را به راحتی قابل کنترل است، می‌توانند به راحتی پذیرای این یون‌ها باشند؛ بدون اینکه در طول فرایند تخلیه و ذخیره یون‌های لیتیم آسیبی به ساختار آنها وارد شود. سطح ویژه زیاد در کنار ساختار مخلخل انواع الکترودهای نانوساختار موجب افزایش ظرفیت پذیرش یون‌های لیتیم و انرژی ذخیره شده در باتری می‌شود. از طرفی، جابه‌جایی سریع یون‌ها در این نانوساختارها توان خروجی باتری افزایش را افزایش و زمان ذخیره مجدد باتری را کاهش می‌دهد. در نهایت، ساختار پایدار این مواد نانوساختار باعث افزایش طول عمر باتری به میزان قابل توجهی می‌شود. در شکل ۳۱ برخی از انواع نانوساختارهای سه‌بعدی را که از آنها به عنوان آند در باتری‌های لیتیم - یون استفاده شده است، می‌بینید.



شکل ۳۱- تصویر میکروسکوب الکترونی رویشی از (آ) ساختار سه بعدی نانوتخلخل از جنس زرماییوم [۱۷۲]، (ب) نانوسیم‌های درشت خفره Co_3O_4 [۱۷۲] و شیکه‌ای از نانوالیاف TiO_2 [۱۷۴] که از آنها به عنوان الکترود باتری‌های لیتیم - یون استفاده شده است.

امروزه انواع نانومواد کربنی، سیلیکونی، آلیاژ‌های فلزی، اکسید فلزی و فسفید فلزی به عنوان الکترود مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این امر استفاده از طیف وسیعی از انواع نانومواد را در ساخت باتری‌های لیتیوم - یون امکان‌پذیر کرده است. بسیاری از این مواد در ابعاد توده‌ای عملکرد قابل توجهی به عنوان الکترود باتری نداشته‌اند. سیلیکون یکی از این مواد است.

عنصر سیلیکون از دیدگاه نظری نسبت به گرافیت ماده مناسب‌تری برای ساخت آند باتری‌های لیتیم - یون محسوب می‌شود. با وجود این، تلاش‌های صورت گرفته برای استفاده از عنصر سیلیکون در ابعاد توده‌ای (ایلهای ضخیم یا ذرات) به عنوان آند نتایج مناسبی نداشته است؛ در واقع، چنین الکترود‌هایی طول عمر باتری را کاهش داده و باعث افت سریع ظرفیت آن شده‌اند. این امر از آنجا ناشی می‌شود که حجم آندهای سیلیکونی طی چرخه تخلیه و ذخیره در حدود ۴۰۰ درصد تغییر می‌کند. چنین تغییر حجمی به دلیل تورم و انبساط شدید آند در حین ذخیره انرژی و انقباض آن در حین تخلیه باتری رخ می‌دهد. این پدیده که از ورود و خروج یون‌های لیتیوم به ساختار الکترود سیلیکونی ناشی می‌گیرد، موجب خرد شدن سریع الکترود می‌شود؛ در حالی که نانوساختارهای سیلیکون به عنوان آند باتری‌های لیتیم - یون عملکردی کاملاً متفاوت نشان می‌دهند.

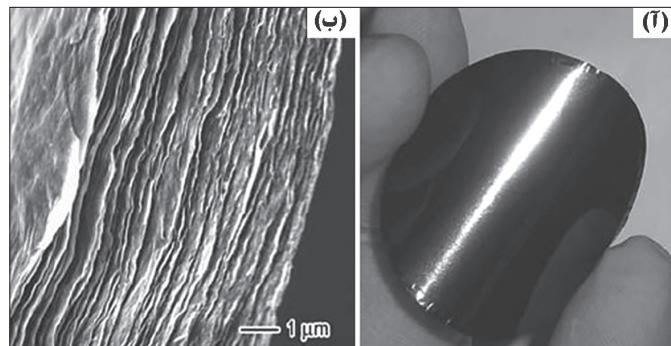


شکل ۳۲: تصویر میکروسکوب الکترونی رویشی از آرایه‌ای از نانوسیم‌های سیلیکونی استفاده شده به عنوان آند باتری لیتیم - یون [۱۷۵]

حدود ۱۰ برابر باتری‌های لیتیم - یون متداول و

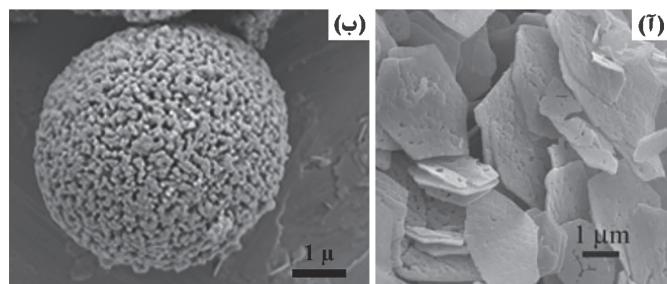
توان تخلیه‌ای برابر ۷۵ درصد مقدار نظری پیش‌بینی شده برای سیلیکون را دارند. شکل ۳۲ تصویری از آرایه‌ای از نانوسیم‌های سیلیکونی را نشان می‌دهد که از آنها به عنوان آند باتری لیتیم - یون استفاده شده است.

با وجود معرفی انواع نانومواد غیر کربنی که به عنوان آند باتری‌های لیتیم - یون قابل استفاده‌اند، نانومواد کربنی همچنان جایگاه ویژه‌ای دارند. رسانایی الکتریکی و حرارتی بسیار بالا، پایداری شیمیایی و فیزیکی مناسب، سطح ویژه زیاد و امکان ساخت ساختارهای متخلخل از آنها مشخصه‌هایی است که این نانومواد را به گزینه‌های مناسبی برای ساخت آند باتری‌های لیتیم - یون تبدیل مکرده است. امروزه از نانولوله‌های کربنی، نانوالیاف کربنی و گرافن در ساخت آند این باتری‌ها استفاده زیادی می‌شود. شکل ۳۳ تصویری از یک نمونه الکترود گرافنی را نشان می‌دهد.



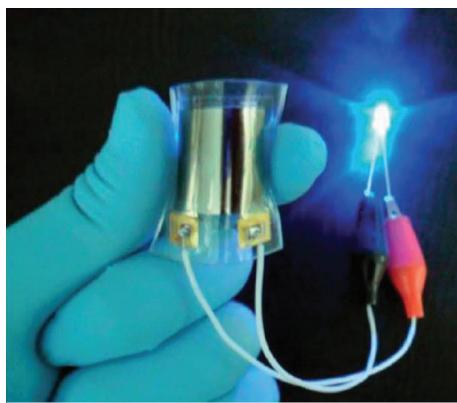
شکل ۳۳- تصویر (آ) معمولی و (ب) میکروسکوب الکترونی روشنی از لایه‌های گرافن استفاده شده به عنوان آند باتری لیتیم- یون [۱۷۶]

استفاده از انواع مواد نانوساختار در ساخت کاتد باتری‌های لیتیم- یون نیز کارایی این باتری‌ها را به طور چشمگیری بهبود بخشیده است. کاتد در حین تخلیه انرژی از باتری باید پذیرای یون‌های لیتیم باشد و هنگام ذخیره‌سازی انرژی نیز باید بتواند آنها را به صورت بازگشت‌پذیر آزاد کند. بهبود ظرفیت ذخیره انرژی باتری نیازمند بهبود و ارتقای خواص کاتد، هم‌مان با آند است. انواع نانوساختارهای اکسید فلزی به عنوان کاتد باتری‌های لیتیم- یون مورد استفاده قرار گرفته و بهبود کارایی آن را در پی داشته‌اند. در شکل ۳۴ دو نوع نانوساختار را که از آنها به عنوان کاتد باتری‌های لیتیم- یون استفاده شده است، می‌بینید.



شکل ۳۴- تصویر میکروسکوب الکترونی روشنی از (آ) نانوصفحه‌های LiCoO_2 [۱۷۷] و (ب) نانوکره‌های $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ که از آنها به عنوان کاتد باتری لیتیم- یون استفاده شده است

یکی از دستاوردهای فناوری نانو در ساخت باتری، باتری‌هایی جدید موسوم به باتری کاغذی^۱ است. این باتری‌ها ضمن انعطاف‌پذیری بسیار و دارا بودن ظرفیت بالای ذخیره انرژی، آنقدر نازک‌اند که مانند کاغذ قابلیت لوله‌شدن یا تا خوردن دارند؛ بدون اینکه آسیب ببینند یا کارایی خود را از دست بدهند. برای دستیابی به این نوع باتری، الکترودهای ترکیبی از نانومواد رسانا و مواد انعطاف‌پذیر ساخته می‌شوند. اولین نمونه از این باتری‌ها حاصل ترکیب نانولوله‌های کربنی و سلولز بود. امروزه انواع مختلفی از باتری‌های انعطاف‌پذیر با استفاده از انواع مواد نانوساختار ساخته شده و در حال توسعه است. در شکل ۳۵ یک باتری لیتیم- یون انعطاف‌پذیر نشان داده شده است.

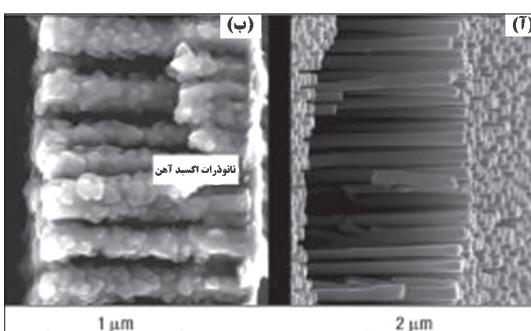


شکل ۳۵- تصویری از یک باتری لیتیم - یون انعطاف‌پذیر [۱۷۹]

♦ ایمنی باتری‌های لیتیم - یون

باتری‌های لیتیم - یون که امروزه تولید می‌شوند، محدودیت دمای کار دارند؛ به این ترتیب که امکان شارژ مجدد آنها در دمای کمتر از 0°C (صفرا) و بیشتر از 50°C وجود ندارد. این باتری‌ها با افزایش دما به بیش از 130°C نیز غیرایمن می‌شوند. در این دما، گرافیت مورد استفاده در ساخت آنده باتری با الکتروولیت باتری واکنش می‌دهد و باتری آتشش می‌گیرد. آتش گرفتن باتری لیتیم - یون ممکن است دلیلی غیر از افزایش دمای باتری نیز داشته باشد. عمول ترین دلیل برای آتش گرفتن باتری وجود ناخالصی در مواد مورد استفاده برای ساخت باتری است. همچنین، در ساخت این باتری‌ها معمولاً از مواد سمی استفاده می‌شود که آنها را به محصولاتی زیان‌آور برای محیط زیست تبدیل می‌کند.

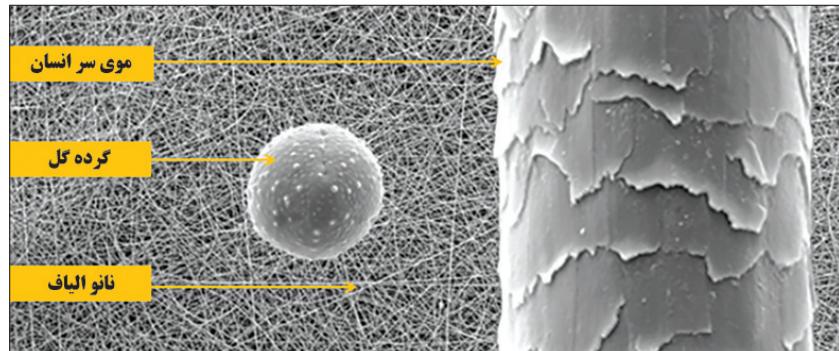
راهکار فناوری نانو برای افزایش ایمنی باتری‌های لیتیم - یون، استفاده از نانومواد غیرکربنی (که نسبت به الکتروولیت باتری بی‌اثر و واکنش‌ناپذیرند) به جای گرافیت است. نانو ذرات سیلیکونی نمونه‌ای از این مواد جایگزین هستند. استفاده از نانومواد به جای مواد فعال مضار برای محیط زیست از دیگر کمکهای فناوری نانو به ساخت باتری‌های دوستدار محیط زیست است. نانو ذرات مغنتیت (Fe_3O_4) نمونه‌ای از نانوموادند که به عنوان ماده فعال در ساخت باتری لیتیم - یون مورد استفاده قرار گرفته‌اند. شکل ۳۶ تصویری از نانومیله‌های جمع‌کننده جریان از جنس مس^۱ از جنس مس را نشان می‌دهد که روی آنها با نانو ذرات مغنتیت پوشش داده شده است.



شکل ۳۶- تصویر میکروسکوب الکترونی رویشی از نانومیله‌های جمع‌کننده جریان از جنس مس (۳) قبل (۴) بعد از پوشش دادن نانو ذرات مغنتیت [۱۸۰]

❖ نانوالياف

^۱ نانوالياف را نانوساختارهای یک بعدی انعطافپذیر با نسبت ابعاد ^۳ بزرگتر از ۱۰۰۰ و قطر مقطع کوچکتر از ۱۰۰ nm تعریف می‌کنند (شکل ۳۷). ابعاد نانومتری این نانوالياف موجب پدیدار شدن خواص ویژه‌ای نسبت به الیاف بزرگ مقیاس می‌شود.



شکل ۳۷- نانوالياف و مقایسه ابعاد آنها با موی سر انسان و گردش گل با استفاده از تصویر میکروسکوپ الکترونی روشنی

نانوالياف دارای نسبت سطح به حجم و همچنین سطح ویژه بسیار بالاتری از الیاف معمولی هستند و در عین حال، انعطاف‌پذیری و استحکام کششی زیادی دارند. این ویژگی نانوالياف باعث ظرفیت قابل توجه آنها در برهم‌کنش سطحی با سایر مولکول‌ها می‌شود. برای مثال، در کاربردهای زیستی، نانوالياف با چسبندگی سطحی بالا به سلول‌ها و مواد شیمیابی مؤثر در رشد بافت به افزایش کارایی محصول کمک می‌کنند.

از نظر خواص الکتریکی، قطر بسیار کم نانوالياف موجب افزایش هدایت الکتریکی و پاسخگویی سریع‌تر به محرك‌های الکتریکی می‌شود. این ویژگی در کاربردهایی مانند نانوحسگرها نقش مؤثری دارد. هریک از ویژگی‌های مطرح شده در مورد نانوالياف تحت تأثیرروش سنتز آن است و از طرفی بر کاربردهای مختلف آن تأثیر می‌گذارد. در ادامه، به روش‌های سنتز به طور اجمالی معرفی می‌گردد و کاربردهای نانوالياف توضیح داده می‌شود.

◎ روش‌های سنتز نانوالياف

روش‌های سنتز نانوالياف شامل چند دستهٔ کلی است که هریک از آنها نیز تکنیک‌های متنوعی دارد. معروف‌ترین و پرکاربردترین این روش‌ها الکتروریسی است. در این روش، با ایجاد کشش در محلول بسپار درون میدان الکتریکی با اختلاف پتانسیل بالا، نانوالياف سنتز می‌شوند و روی یک جمع‌کننده قرار می‌گیرند. سایر روش‌ها ریسندگی گریز از مرکز^۳، کشش، تولید از قالب، خودآرایی، ریسندگی سریع^۴، روش بین سطحی^۵ و ... هستند که مهم‌ترین آنها در بخش الکتروریسی توضیح داده شده است.

1-Nanofiber

۲- نسبت ابعاد (ratio aspect) نانوالياف برابر نسبت طول به قطر آنهاست.

3-Force spinning

4-Flash Spinning

5-Interfacial

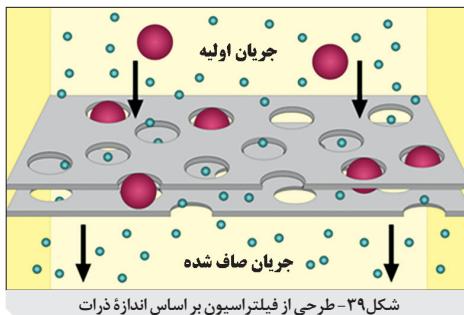
◎ کاربردهای نانوالیاف

نانوالیاف به دلیل خواص ویژه خود، از جمله سطح ویژه زیاد، انعطاف‌پذیری و استحکام کششی بالا، هدایت الکتریکی زیاد و پاسخگویی سریع به محرک‌های الکتریکی، خواص فیلتری و نفوذ‌پذیری زیاد، وزن پایه سبک و امکان ایجاد لایه‌های نازک، کاربردهای بسیار متنوعی پیدا کرده‌اند. حوزه‌های مختلف کاربرد نانوالیاف در شکل ۳۸ به طور خلاصه نشان داده شده است.



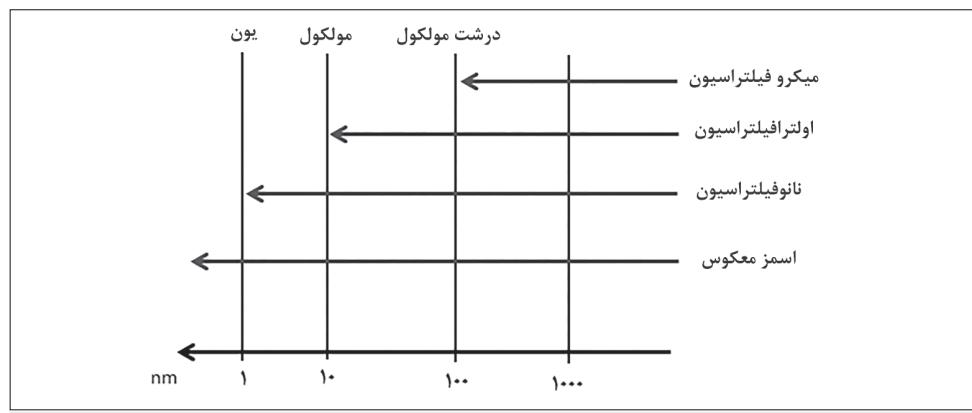
❖ فیلتراسیون

فرایند فیلتراسیون به معنای جداکردن ذرات از یک محیط سیال است و با هدف جداسازی و خالص سازی یکی از فازها یا هر دوی آنها صورت می‌گیرد. به عامل جداکننده این دو فاز، فیلتر^۱ گفته می‌شود و مایع یا گازی که از فیلتر عبور می‌کند، فیلترشده^۲ نام دارد. این جداسازی می‌تواند براساس اندازه ذرات، بار الکتریکی ذرات، واکنش‌های شیمیایی و ... صورت گیرد. برای مثال، جداسازی براساس اندازه ذرات به این صورت است که ذراتی که از ابعاد منفذ فیلتر بزرگ‌ترند، توانایی عبور از آن را ندارند؛ در نتیجه، پشت این منفذ به دام می‌افتدند و ذرات کوچک‌تر از آنها عبور می‌کنند (شکل ۳۹). در جداسازی بر اساس بار الکتریکی نیز از صفحاتی با بار الکتریکی مشخص مثبت یا منفی استفاده می‌شود که ذرات با بار غیرهمنام را به خود جذب می‌کنند و اجرازه عبور به آنها نمی‌دهند؛ در حالی که ذرات با بار همنام از آن عبور می‌کنند و از سایر ذرات جدا می‌شوند. برای مثال، جداسازی آلاینده‌ها از آب و هوا می‌تواند بر اساس اندازه یا بار الکتریکی و یا هر دوی این روش‌ها به طور همزمان صورت گیرد. در بدن انسان، فیلتراسیون خون در کلیه بر اساس اندازه و بار الکتریکی انجام می‌پذیرد.



شکل ۳۹- طرحی از فیلتراسیون بر اساس اندازه ذرات

فیلتراسیون بر مبنای اندازه ذرات به چهار نوع تقسیم می‌شود: میکروفیلتراسیون^۱، اولترافیلتراسیون^۲، نانوفیلتراسیون^۳ و اسمز معکوس^۴. میکروفیلتراسیون فرایندی است که طی آن، ذرات بزرگتر از ۱۰۰ nm (مانند باکتری‌ها و انگل‌ها) امکان عبور از فیلتر را ندارند و جداسازی می‌شوند. این آستانه اندازه در جداسازی ذرات در اولترافیلتراسیون برابر ۱۰ nm (برای مثال، جداسازی ذرات کلئیدی و ویروس‌ها)، و در نانوفیلتراسیون برابر ۱ nm (برای مثال، جداسازی مولکول‌های آلی و معدنی و یون‌های چندظرفیتی) است. در اسمز معکوس، ذرات کوچکتر از ۱ nm (برای مثال، جداسازی یون‌های تکظرفیتی) نیز امکان جداسازی دارند (شکل ۴۰).



شکل ۴۰- انواع فیلتراسیون بر اساس اندازه ذرات

در میان این روش‌های فیلتراسیون، الیاف اغلب در ساخت فیلترهای مبتنی بر اندازه ذرات به کار می‌روند. بازده فیلتراسیون در این روش‌ها ارتباط زیادی با ظرافت الیاف دارد؛ بنابراین، یکی از روش‌های افزایش بازده فیلتر، استفاده از نانوالیاف در ساختار آن است. نانوالیاف به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و چسبندگی سطحی بسیار زیاد، قادرند ذرات بسیار ریز را نیز طی فرایند نانوفیلتراسیون جداسازی کنند. برای مثال، از نانوالیاف در ماسک‌های تنفسی جهت حذف آلاینده‌های هوا استفاده شده است. اگرچه فرایند این جداسازی بر اساس اندازه ذرات است، می‌توان با ایجاد بار الکتریکی در سطح نانوالیاف، روش جداسازی مبتنی بر بار الکتریکی را نیز به آن اضافه کرد تا بازده فیلتراسیون افزایش یابد.

1-Microfiltration

2-Ultrafiltration

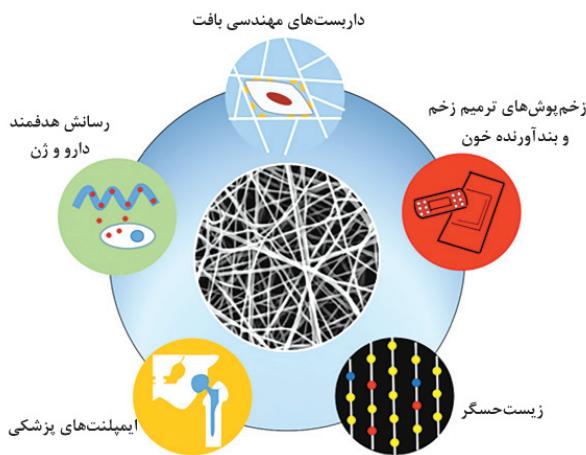
3-Nanofiltration

4-Reverse Osmosis (RO)

از جمله کاربردهای دیگر نانوالیاف در فیلترهای خودرو، فیلترهای بسیار دقیق مورد استفاده در داروسازی و فیلترهای آب است. نمونه‌های تجاری ماسکهای تنفسی و فیلترهای خودرو که در کشورمان، ایران، نیز به صورت تجاری تولید می‌شوند، مواردی از این کاربردها هستند.

♦ پژوهشی بازساختی

نانوالیاف در حوزه درمان بیماری‌ها و پژوهشی بازساختی^۱ کاربردهای گسترده‌ای یافته‌اند. برای مثال، تاکنون در تولید زخمپوش‌های ترمیم زخم و یا بندآورنده خون‌ریزی، داربست‌های کشت سلول در مهندسی بافت به منظور ساخت بافت‌های مصنوعی قلب، عروق، پوست، استخوان و... و همچنین رسانش هدفمند دارو و زن، کاربردهای بالینی و آزمایشگاهی داشته‌اند (شکل ۴۱)؛ این نکته ضروری است که هنگام استفاده از مواد شیمیایی در ارتباط مستقیم یا غیرمستقیم با بدن انسان، باید مطمئن شویم که این مواد برای بدن سمی نیستند و به‌اصطلاح، موادی زیست‌سازگارند. نانوالیاف نیز طبق همین قاعده به دلیل زیست‌سازگاری، امکان کاربرد گسترده در حوزه پژوهشی را پیدا کرده‌اند.



شکل ۴۱- کاربردهای نانوالیاف در حوزه‌های مختلف پژوهشی [۱۸۱]

♦ منسوجات

نانوالیاف کاربردهای گسترده‌ای در منسوجات مختلف دارند. موارد زیر برخی از کاربردهای امروزی نانوالیاف در تولید انواع منسوجات را شامل می‌شود.

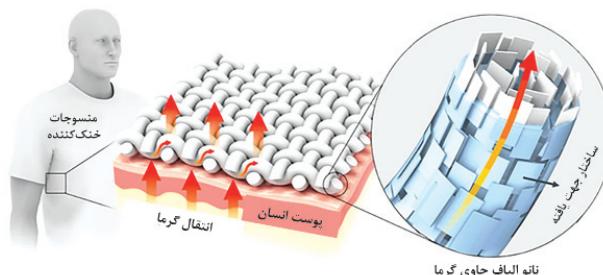
- ۱- تولید منسوجات آب‌گریز و به طور کلی منسوجات مقاوم در برابر نفوذ مایعات برای استفاده در لباس و کفش، از جمله لباس‌ها و کفش‌های ورزشی و همچنین انواع بارانی
- ۲- تولید منسوجات مقاوم در برابر گرما، برای مثال جهت استفاده در لباس آتش‌نشان‌ها
- ۳- تولید منسوجات مقاوم در برابر نفوذ مواد شیمیایی و زیستی که بیشتر کاربردهای نظامی دارد و در لباس سربازان مورد استفاده است. برخی از این منسوجات نیز در برابر پرتوهای مختلف از جمله پرتو ایکس و فرابنفش مقاوم‌اند. در کاربردهای نظامی، نانوالیاف به‌دلیل جرم کم به چاکری بیشتر سربازان نیز

- کمک می‌کنند. در شکل ۴۲ پارچه‌های فراوری شده برای لباس‌های نظامی را می‌بینید که به سبب قابلیت جذب نکردن انواع مایعات، مانع افزایش وزن لباس در شرایط رزم می‌شوند.
- ۴- تولید منسوجات ضد میکروب برای تهیه لباس‌های مقاوم در برابر رشد میکروب‌ها، به ویژه در کاربردهای بیمارستانی



شکل ۴۲- تصویری از نحوه نفوذ مایعات در پارچه فراوری شده (راست) و پارچه عمومی پوشак نظامی (چپ) [۱۸۲]

- ۵- تولید منسوجات انتقال دهنده گرما، برای مثال در لباس‌های خنک‌کننده بدن (شکل ۴۳):



شکل ۴۳- منسوجات خنک کننده و ساختار چهت یافته آنها [۱۸۳]

- ۶- تولید منسوجات نسل جدید که برای هدایت الکتریکی دستگاه‌های الکترونیکی‌ای که به آنها متصل‌اند، مسیرهای ویژه‌ای دارند. این هدایت الکتریکی می‌تواند با تعیین مسیرهایی از نانوالیاف هادی درون منسوجات صورت گیرد.

- ۷- تولید منسوجات حساس به عوامل محیطی خاص؛ برای مثال، در تولید پوشک بچه با استفاده از نانوالیاف، با قراردادن شناساگرها رنگی حساس به برخی از مواد مضر شیمیایی و یا قرار دادن آنتی‌بادی برخی آلاینده‌های زیستی در سطح نانوالیاف، این امکان وجود دارد که به سرعت و بر اساس تغییر رنگ این شناساگرها، چنین مواد مضری به سادگی شناسایی شوند.

- ۸- تولید منسوجات مورد استفاده در زخم‌پوش‌ها که علاوه بر خواص زیستی مانند ترمیم زخم و یا بندآوردن خون باید نفوذ‌پذیری خوبی داشته باشند تا جریان هوای مورد نیاز برای ترمیم مناسب زخم و جلوگیری از رشد باکتری‌های بی‌هوایی در آن فراهم شود.

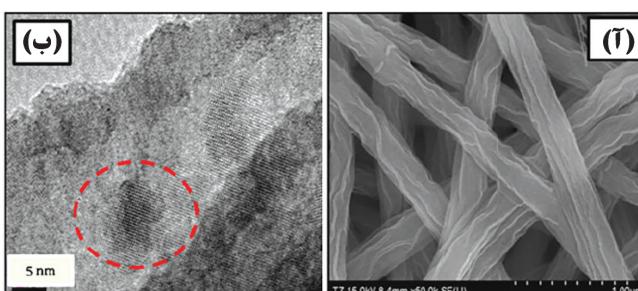
- انواعی از کاربردهای فناوری نانو در زمینه منسوجات که بیشتر با استفاده از نانوالیاف صورت گرفته‌اند، در شکل ۴۴ نشان داده شده است.



شکل ۴۴- برخی از کاربردهای فناوری نانو در منسوجات [۱۸۴]

♦ پایه نانوکاتالیست

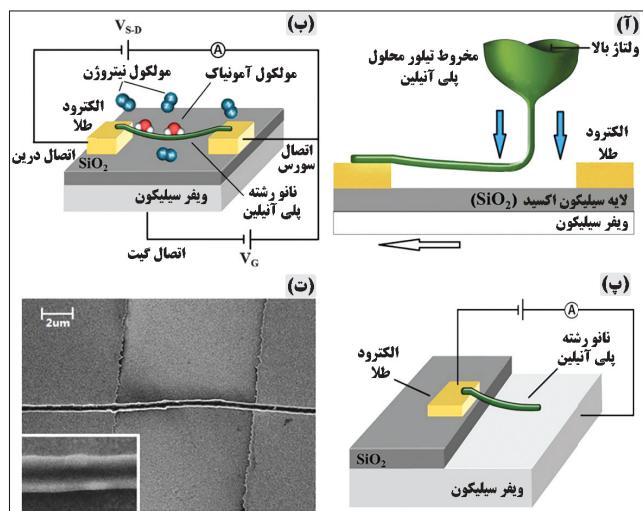
یکی از کاربردهای نویدبخش نانوالیاف، استفاده از آنها در ساخت نانوکاتالیست‌های است. از نانوالیاف می‌توان به عنوان پایه کاتالیست‌های ناهمگن استفاده کرد. این نانوساختارهای یک‌بعدی با داشتن سطح ویره زیاد، بستر مناسبی برای ثبیت نانوذرات کاتالیستی فراهم می‌کنند. همچنین، وجود فضای خالی قابل توجه میان رشته‌های نانوالیاف، امکان نفوذ راحت واکنش‌دهنده‌ها به سطح کاتالیست و محصولات واکنش از سطح کاتالیست را فراهم می‌آورد. در شکل ۴۵ تصویر نانوذرات اکسید روی (ZnO) را بر سطح نانوالیاف تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) مشاهده می‌کنید.



شکل ۴۵- نانوالیاف تیتانیوم دی‌اکسید و نانوذرات اکسید روی ثبیت شده روی آنها- (آ) میکروسکوپ الکترونی روبشی و (ب) میکروسکوپ الکترونی عبوری [۱۸۵]

♦ کاربردهای الکتریکی و الکترونیکی

همان‌طور که گفته شد، با کاهش قطر مقطع نانوالیاف، هدایت الکتریکی آنها افزایش می‌یابد. نانوالیاف همچنین به دلیل سطح ویره زیاد، نسبت به محرک‌های الکتریکی و سوری حساسیت زیادی دارد؛ بنابراین، می‌توان از آنها در کاربردهای الکتریکی و سوری استفاده کرد. برای مثال، از نانوالیاف هادی در ساخت نانوحسگرها، سلول‌های خورشیدی، قطعات LCD^۱، قطعات میکرو و نانوالکترونیک، محافظهای میدان الکترومغناطیسی و... استفاده شده است. در حال حاضر، استفاده از انواع نانوالیاف در ساخت نانوحسگرها، به ویژه حسگرهای گازی، بسیار گسترش یافته است. در شکل ۴۶ تصویر یک نانوحسگر گازی را می‌بینید که برای آشکارسازی گاز آمونیاک از نانولیف پلی‌آنیلین و اندرکنش آن با گاز آمونیاک استفاده می‌کند.



شکل ۴۶- تصویری از نانوحسگر گازی برای آشکارسازی گاز آمونیاک با استفاده از نانولیف پلی‌آنیلین؛ (آ) الکترورسی میدان نزدیک، (ب) ساختار کلی نانوحسگر با ساختار تراز بستوری، (ب) طرح نانوحسگر با ساختار معمولی، و (ت) تصویر میکروسکوب الکترونی رویشی از نانورشته پلی‌آنیلین [۱۸۶].

❖ فناوری نانو در بسته‌بندی مواد غذایی

همان‌طور که می‌دانید، مواد غذایی و خوارک‌ها یکی از مهم‌ترین نیازمندی‌های بشر برای ادامه زندگی است. برای مواد غذایی از مرحله تولید تا مصرف امکان خرابی، آلودگی و فساد وجود دارد. این خرابی‌ها به صورت فیزیکی، شیمیایی و یا زیستی هستند. عواملی همچون سور، اکسیژن، رطوبت (گرفتن یا از دست دادن رطوبت) و حضور عوامل میکروبی می‌توانند منجر به مسمومیت غذایی انسان شوند و سلامت او را به خطر اندازند. بر این اساس، بسته‌بندی مواد غذایی دارای اهمیت بسیاری است. یک بسته‌بندی خوب سد مناسبی بین ماده غذایی و محیط خارج از آن است و مقاومت فیزیکی و شیمیایی قابل قبولی در برابر شرایط محیطی دارد. ورود اکسیژن به بسته‌بندی موجب رشد میکروب‌ها می‌شود و به دنبال آن سموم و مواد شیمیایی مضر تولید می‌گردد. بسته‌بندی‌های پلاستیکی معمولی انعطاف‌پذیری خوبی دارند ولی تا حدودی نسبت به اکسیژن و سایر گازها تراوا هستند؛ این امر می‌تواند به از دست رفتن رطوبت مواد غذایی منجر شود. پوشش‌های فلزی و شیشه‌ای نسبت به گازها کاملاً غیر تراوا هستند اما انعطاف‌پذیری لازم را ندارند و هزینه تولیدشان زیاد است.

با توجه به نوع ماده غذایی، نوع و ویژگی‌های مواد مورد استفاده در بسته‌بندی آن متفاوت خواهد بود. نانومواد خواص و کاربردهای زیادی دارند و از آنها در بسته‌بندی مواد غذایی به طور روزافزون استفاده می‌شود. پیش بینی شده است که در آینده نزدیک، پیش از ۲۵درصد بسته‌بندی‌های مواد غذایی از فناوری نانو بهره می‌گیرند.

انواع مختلفی از نانومواد قابلیت استفاده در بسته‌بندی‌های مواد غذایی را دارند؛ مانند نانوذرات نقره، نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید، نانوذرات تیتانیوم‌نیترید، نانوذرات روی اکسید و نانورس‌ها. بسته‌بندی‌هایی که در آنها ردپایی از فناوری نانو وجود دارد، به سه دسته‌کلی تقسیم می‌شوند:

- ❖ بسته‌بندی اصلاح شده^۱ (یا بهبود یافته)؛
- ❖ بسته‌بندی فعال^۲؛
- ❖ بسته‌بندی هوشمند^۳.

● بسته‌بندی‌های اصلاح شده

اکثر بسته‌بندی‌های متدالو، موادی موسوم به پلاستیک‌ها هستند که در عمل از رشته‌های درهم‌تنیده بسپار تشکیل شده‌اند. بسته‌بندی‌های متدالو همواره مشکلاتی دارند؛ از جمله استحکام مکانیکی کم و تراوایی زیاد گازها و رطوبت، که از کارایی مناسب یک بسته‌بندی غذایی می‌کاهند. برای بهبود خواص این بسته‌بندی‌ها می‌توان از نانوذرات استفاده کرد و بسته‌بندی‌های ترکیبی نانوذره - بسپار را تولید نمود. با مخلوط کردن نانوذرات و رشته‌های بسپار، نانوماده ترکیبی حاصل می‌شود که خواصی چون مقاومت از عبور گازها و رطوبت، کاهش یا افزایش هدایت حرارتی، مقاومت در برابر شعله و احتراق و همچنین افزایش استحکام بسته دارد. برای مثال، با افزودن نانوذرات یا نانوبولورهای سیلیکون دی‌اکسید (SiO₂) خواصی مانند مقاومت حرارتی، استحکام و پایداری ابعادی مواد بسپاری بهبود می‌یابند.

همچنین، مخلوط کردن یا افزودن نانوذرات رس موجب کاهش تراوایی گازها و رطوبت می‌شود؛ در نتیجه، از تبادل گازها با محیط جلوگیری به عمل می‌آید و امکان تنفس ماده غذایی درون بسته‌بندی از بین می‌رود. چنین اقدامی موجب افزایش طول عمر مواد غذایی حساس به اکسیژن هوا می‌شود. با مخلوط کردن رشته‌های بسپار و نانوذرات، یک نانوماده ترکیبی یا نانوترکیب^۴ حاصل می‌گردد. نانوترکیب به دست آمده، نسبت به بسپار خالص تراوایی کمتری دارد؛ زیرا نانوذرات از عبور گازها جلوگیری می‌کنند. برای درک بهتر اینکه چگونه حضور نانوذرات، منجر به کاهش نفوذ گازها از لایه بسته‌بندی می‌شود، شکل ۴۷ را مشاهده کنید. در شکل ۴۷-الف بسپار معمولی و مسیر مولکول‌های گاز هنگام عبور از آن، نشان داده شده است. در شکل ۴۷-ب نانوذرات به صورت کلخه شده در بسپار پراکنده شده‌اند. در این حالت، مولکول‌های نفوذ کننده گاز باید نسبت به حالت شکل ۴۷-الف مسیر طولانی‌تری را پیمایند؛ با این حال، به دلیل پراکندگی نامناسب نانوذرات، بهبود مقاومت در برابر نفوذ مولکول‌های گاز چندان مشهود نیست، اما آنچه در شکل ۴۷-ج مشاهده می‌کنید، ایده‌آل ترین حالت پخش و توزیع نانوذرات میان رشته‌های بسپار است. در این حالت، نفوذ و گذر مولکول‌های گاز، صرفاً از مسیرهای طولانی میسر است. گفتنی است که در چنین شرایطی، با فرض بهینه بودن مقدار نانوذرات مصرف شده برای

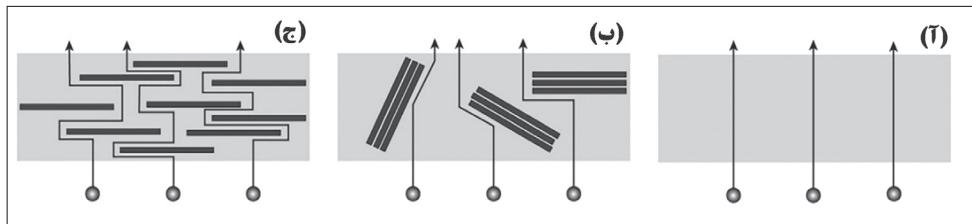
1-Improved packaging

2-Active packaging

3-Intelligent/smart packaging

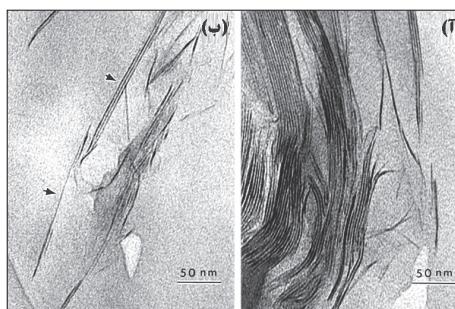
4-Nanocomposite

تولید نانوترکیب، کمترین تراوایی را نسبت به انواع مولکول‌های گازی خواهیم داشت. استفاده از چنین نانوترکیب‌هایی در بسته‌بندی مواد غذایی ماندگاری مواد غذایی حساس به تنفس را به مقدار چشمگیری افزایش می‌دهد.



شکل ۴۷- مسیر عبور مولکول‌های گاز از (آ) بسپار خالص، (ب) نانوترکیب با پخش نامناسب تقویت کننده و (پ) نانوترکیب با پخش بهینه تقویت کننده [۱۸۷]

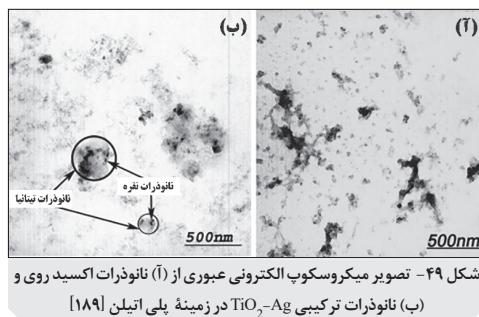
نکته‌ای که در این میان اهمیت زیادی دارد، تأثیر شکل و هندسه نانوذرات مورد استفاده بر کاهش تراوایی گازها از میان نانوترکیب بسپار-نانوذره است. نشان داده شده است که نانوذرات کروی تأثیر بسیار کمی بر تراوایی مولکول‌های گازی از درون نانوترکیب‌های بسپار دارند؛ در حالی که استفاده از نانوذرات صفحه‌ای شکل، تراوایی را به مقدار چشمگیری کاهش می‌دهد. میزان بهبود این ممانعت به عواملی همچون ضریب منظر (نسبت طول به ضخامت) نانوذرات، میزان پخش نانوذرات در زمینه بسپار، نفوذ رشته‌های بسپار در میان نانوذرات، و جهت‌گیری فضایی نانوذرات بستگی دارد. شکل ۴۸ تصویری از دو حالت پخش مناسب و نامناسب سیلیکای لایه‌ای در زمینه بسپار پلی‌استایرن را نشان می‌دهد.



شکل ۴۸- تصویر میکروسکوب الکترونی عبوری از نانولایه‌های سیلیکا با پخش و توزیع (آ) نامناسب و (ب) مناسب در زمینه پلی‌استایرن [۱۸۸]

● بسته‌بندی‌های فعال

در این نوع بسته‌بندی، نانوذرات به عنوان واکنشگر فعال حضور دارند تا از مواد غذایی بهتر محافظت شود. در اثر این محافظت، بسته‌بندی قادر است خواص ضد میکروبی و ضد تابش فرابینفیش داشته باشد و حتی اکسیژن را به دام اندازد. نانوذراتی مانند اکسید مس، نقره، تیتانیوم دی‌اکسید، منیزیم اکسید و نانو لوله‌های کربنی می‌توانند به عنوان عوامل ضد میکروبی عمل کنند که در این بین، استفاده از نانوذرات نقره رایج‌تر است. دلیل این امر، سمی بودن نانوذرات نقره برای طیف وسیعی از میکروب‌ها و همچنین پایداری دمایی این نانوذرات می‌باشد. استفاده از نانوذرات ترکیبی فلز-اکسید فلز راهکار مناسبی برای بهره گیری همزمان از مزیت‌های دو نوع نانوذره است. در شکل ۴۹-الف تصویری از نانوذرات ضد باکتری اکسید روی و در شکل ۴۹-ب تصویری از نانوذرات ترکیبی نقره-تیتانیا را که در زمینه‌ای از پلی‌اتیلن پخش شده‌اند، می‌بینید. استفاده از نانوترکیب حاصل از این نانوذرات موجب افزایش ماندگاری و تازه ماندن آب میوه شده است.



شکل ۴۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از (آ) نانوذرات اکسید روی و (ب) نانوذرات ترکیبی TiO_2 -Ag در زمینه پلی اتیلن [۱۸۹]

همان‌طور که گفته شد، نانوذراتی همچون نانوذرات بر پایه تیتانیوم دی‌اکسید نیز خاصیت ضد میکروبی دارند اما در صورت اصلاح نشدن ساختارشان، برای انجام دادن این فعالیت به نور (به خصوص نور UV) نیازمندند. از آنجا که تابش نور، بهویژه نور فرابنفش خود می‌تواند موجب فساد مواد غذایی شود، استفاده از نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید با هدف بهره بردن از خواص ضدبacterی آنها با محدودیت‌هایی دارد. با این حال، توانایی جذب نور فرابنفش و نور مرئی (در صورت اصلاح ساختار)، نانوذرات نیمه‌رسانای تیتانیا را به گزینه مناسبی برای محافظت از مواد غذایی حساس به تابش نور تبدیل می‌کند.

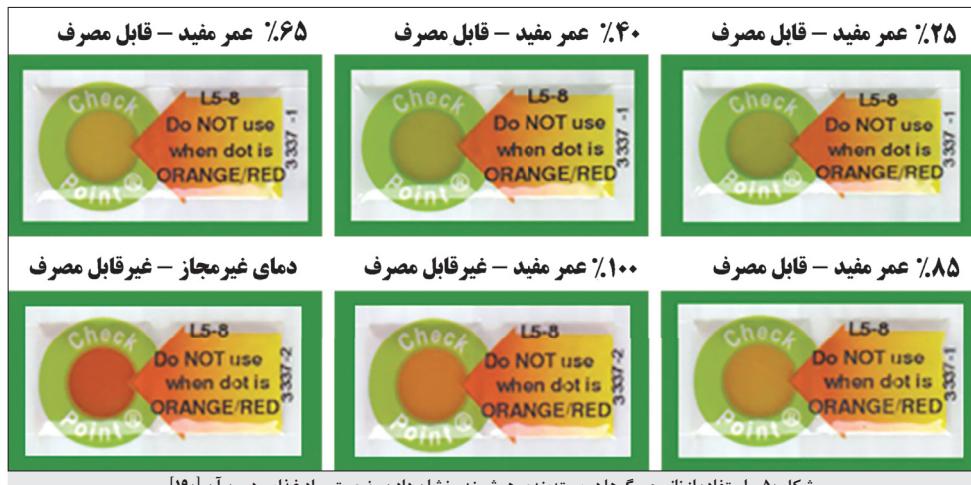
اکسیژن ممکن است به دو صورت مستقیم و غیر مستقیم مواد غذایی را خراب کند. مواردی همچون قهوه‌ای شدن میوه‌جات و بو گرفتن روغن‌های گیاهی به علت واکنش مستقیم اکسیژن با مواد غذایی است. حضور این گاز می‌تواند منجر به رشد میکروب‌های هوایی شود که در این حالت، اکسیژن به طور غیر مستقیم موجب خرابی مواد غذایی شده است. استفاده از نانوذرات اکسید فلزی که توانایی جذب اکسیژن را دارند (مانند تیتانیوم دی‌اکسید)، می‌تواند مانع رسیدن اکسیژن به مواد غذایی و در نتیجه کاهش افت کیفی یا فساد آنها شود.

● بسته‌بندی‌های هوشمند

در این نوع از بسته‌بندی‌ها، مانند بسته‌بندی‌های فعال، نانوذرات در نقش مواد واکنش‌پذیر حضور دارند تا وضعیت محتویات بسته را نشان دهند. در واقع، ساز و کار واکنش این نانوذرات به طوری طراحی می‌شود که قابلیت تشخیص تغییرات زیست‌شیمیایی و میکروبی درون بسته را داشته باشد. این تغییرات به گونه‌ای است که مصرف کننده به راحتی از آنها مطلع می‌گردد. رشد عوامل میکروبی یا خرابی و فساد مواد غذایی با تولید گاز یا مواد شیمیایی همراه است که در سیاری از موارد، سمی هستند و برای سلامت انسان مضرنند. بسته‌بندی‌های هوشمند می‌توانند این مواد را تشخیص دهند و از طریقی مانند تغییر رنگ، مصرف کننده را از وجود آنها آگاه سازند.

در واقع، روی بسته‌بندی‌های هوشمند نانوحسگری تعییه می‌شود که توانایی تشخیص نشانه‌های فساد ماده غذایی یا عوامل فاسد کننده، مانند اکسیژن درون بسته‌بندی را دارد. پیشرفت‌های صورت گرفته در این زمینه منجر به توسعه نسلی از حسگرهای غذایی شده است که به برچسب‌های نشانگر زمان - دما (TTIs)^۱ موسوم‌اند. این حسگرهای برای تشخیص کوچکی از بسته‌بندی را تشکیل می‌دهند و می‌توانند سلامت محتوای بسته و قابل مصرف بودن آن را مشخص کنند. توسعه این فناوری موجب آن می‌شود که مواد غذایی به درج تاریخ مصرف روی بسته نیازی نداشته باشند. با توجه به اینکه تاریخ انقضا و فساد

مواد غذایی با شرایط نگهداری آنها ارتباط مستقیم دارد، این تاریخ را به طور دقیق نمی‌توان تعیین کرد؛ به این معنا که تاریخ انقضای درج شده روی بسته مواد غذایی، تقریبی است. در واقع، این امکان وجود دارد که شرایط نگهداری ماده غذایی طوری باشد که قبل از تاریخ مقرر فاسد شده باشد یا تا مدت قابل توجهی پس از تاریخ درج شده هنوز قابل مصرف باشد؛ از این رو، وجود این نشانگها به سلامت تعذیه و همچنین جلوگیری از دوربیزی مورد مواد غذایی کمک شایانی می‌کند. چنین بسته‌بندی‌ها یا نشانگهایی امروزه تجاری شده‌اند و برای مواد غذایی حساس مورد استفاده قرار می‌گیرند. شکل ۵۰ تصویری از عملکرد یک نمونه تجاری نشانگ‌های زمان - دما برای غذاهای دریایی را نشان می‌دهد.



نشانگ زمان در شکل ۵۰ با گذشت زمان، کم کم به نارنجی تغییر رنگ می‌دهد. همچنین، در صورتی که ماده غذایی در دمایی بیش از دماهی مجاز تعیین شده برای محتوای بسته نگهداری شود، به قرمز تغییر رنگ می‌دهد. چنین نشانگ‌های هوشمندی به مصرف کننده اطمینان می‌دهند که همواره محصولی تازه و سالم را به مصرف می‌رسانند.

فصل ششم:

فناوری نانو و محیط زیست

نویسنده همکار در این فصل:
محمدامین کاتب صابر

اغلب از فناوری نانو به عنوان فناوری کلیدی قرن بیست و یکم یاد می‌شود و از این رو سطح انتظارات جامعه برای رویارویی با محصولات خلاقانه و بازارهای نوآرane مبتنی بر این فناوری به شدت بالاست. پیش‌بینی می‌شود محصولات نوین با عملکردهای جدید یا بهبود یافته در حوزه‌ی پژوهشی منجر به بهبود کیفیت زندگی در آینده شوند. مهم‌تر آن که چنین دست‌آوردهایی امید بسیاری برای بهبود مشکلات مربوط به حوزه‌ی محیط‌زیست نیز ایجاد کرده است. انتظار می‌رود که فرآیندها، محصولات و کاربردهای حاصل از فناوری نانو از طریق صرفه‌جویی در مصرف مواد خام، انرژی و آب و هم‌چنین کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و آلاینده‌های مختلف، سهم بهسزایی در حفاظت از محیط‌زیست داشته باشند. در این فصل به بررسی برخی از راه‌کارهایی که فناوری نانو برای رفع مشکلات محیط‌زیست ارائه می‌کند پرداخته شده است.

مزایای فناوری نانو در حوزه محیط‌زیست

بالا رفتن قیمت مواد خام و انرژی در کنار افزایش دانش محیط‌زیستی مصرف‌کنندگان، موجب ورود انبوهی از محصولات به بازار شده است که بر حفاظت از محیط‌زیست تأکید دارند. نانومواد خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه‌ای دارند که باعث جذبیت آنها به عنوان محصولات دوستدار محیط‌زیست^۱ می‌شود. افزایش طول عمر محصولات تولید شده با فناوری نانو در مقابل تنش‌های مکانیکی یا تغییرات آب‌وهایی، کمک به افزایش طول عمر مفید دستگاه‌ها، تولید پوشش‌های خود تمیز شونده برای کاهش هزینه‌های نظافت، و عایق‌های نوین به منظور افزایش بازده انرژی و همچنین افزودن نانوذرات به مواد برای کاهش وزن و صرفه‌جویی در انرژی حین حمل و نقل از مثال‌های مهم در این زمینه‌اند.



به رغم اینکه در بسیاری از محصولات تجاری شده فناوری نانو، حفاظت از محیط‌زیست به عنوان هدف اصلی تولید در نظر گرفته نشده است، تولید کنندگان اغلب به طور غیرمستقیم، محصولات خود را فعالانه در این حوزه معرفی می‌کنند. برای مثال، تولید کنندگان سطوح خود تمیزشونده ادعا می‌کنند که محصولات آنها با کاهش هزینه نظافت، منجر به صرفه‌جویی در مصرف آب، انرژی و مواد شوینده شیمیایی می‌شود. تعیین تأثیر واقعی یک محصول بر محیط‌زیست، چه مثبت و چه منفی، نیازمند تعیین دقیق چرخه عمر محصول^۲ از ماده خام تا دور ریختن^۳ در انتهای چرخه است. شکل ۱ مراحل این چرخه را نشان می‌دهد.

1-Environmental-friendly

2-Product life cycle

3-Disposal

◇ کاربردهای فناوری نانو در بهبود کیفیت زندگی و محیط زیست

◎ فناوری نانو و آلدگاهای نفتی آب

نشست مواد نفتی در دریاها به دلیل حوادث مختلف به عنوان یکی از بزرگترین تهدیدهای صنایع نفت و گاز مطرح است. برای مثال، نشت نفت در خلیج مکزیک در سال ۲۰۱۰ بیکمی از زیان‌بارترین وقایع محیط زیستی در تاریخ جهان محسوب می‌شود که بار دیگر تأثیرات مخرب این گونه وقایع را به کشورهای سراسر جهان یادآور شد. این نشتی‌های نفتی، حاصل مشکلاتی هستند که در ساختار طبیعی مخازن حین بارگیری یا آزادسازی نفت در هنگام حمل و نقل و بارگذاری ایجاد می‌شوند. چنین وقایعی زندگی گونه‌های دریایی، پرندگان و انسان‌ها را به میزان قابل توجهی تحت تأثیر قرار می‌دهند. از طرف دیگر، خسارت‌های اقتصادی چنین وقایعی برای شرکت‌های نفتی و کشورها بسیار قابل توجه است. برای رفع چنین مشکلاتی چندین راه حل پیشنهاد شده است؛ از جمله:

❖ استفاده از میکروارگانیسم‌ها برای هضم نفت؛

❖ به کار بردن روش‌های مکانیکی نظری استفاده از اسکیم^۱؛

❖ استفاده از جاذب‌ها،

❖ استفاده از شوینده‌های شیمیایی.

در حال حاضر، روش‌های مرسوم برای حذف آلدگاهای نفتی وسیع به اندازه کافی کارآمد نیستند. این در حالی است که کاربرد فناوری نانو برای حذف آلدگاهای نفتی حتی در مراحل ابتدایی خود نیز برای حل چالش‌های این حوزه نویدبخش بوده و طی چند سال اخیر، در جوامع علمی تمایل زیادی به یافتن راه حل حذف آلدگاهای نفتی به کمک فناوری نانو ایجاد شده است. با توجه به اهمیت زیاد مشکلات ناشی از آلدگاهای نفتی در آب، این بحث به صورت مستقل از مباحث مربوط به تصفیه آب مطرح می‌گردد. در ادامه، چند نمونه از مواد نانوساختاری که برای این هدف توسعه یافته‌اند، به‌طور خلاصه معرفی می‌شوند.

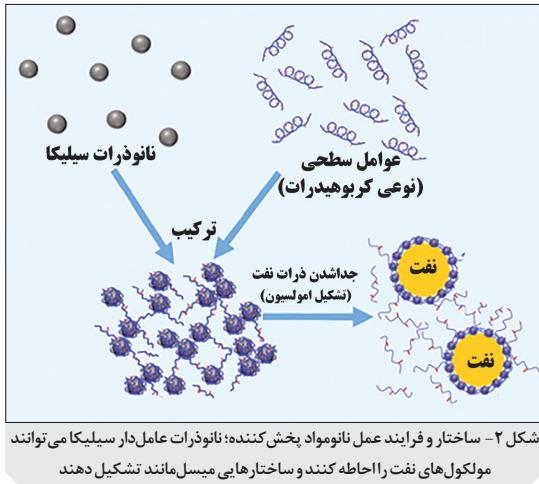
♦ نانومواد پخش‌کننده

یکی از فناوری‌های مورد استفاده در جداسازی آب و نفت، استفاده از شوینده‌های شیمیایی حاوی مواد فعال سطحی^۲ است. مواد فعال سطحی در فضای بینابینی آب/روغن قرار می‌گیرند و با پوشش مولکول‌های روغن یک واحد را تشکیل می‌دهند که تنها بخش قطبی آن در معرض آب قرار دارد و از این طریق، کشش سطحی آب را کاهش می‌دهند.

مواد فعال سطحی می‌توانند با تشکیل ساختارهای میسل معکوس، لکه‌های نفتی بزرگ را تجزیه کنند و هر یک را به صورت مجموعه‌ای از قطرات کوچک درآورند. این موضوع باعث تشکیل سوسپانسیونی از قطرات نفت در آب می‌شود و آن را به منبعی مناسب برای تغذیه باکتری‌های نفت‌خوار طبیعی تبدیل می‌کند. این فرایند به تخریب‌زیستی نفت کمک می‌کند و در نهایت باعث از بین رفتان لکه نفتی می‌شود. فرایند فوق، در حال حاضر به کمک مواد فعال سطحی مرسوم، نظیر پلی اتیلن گلیکول (PEG)،

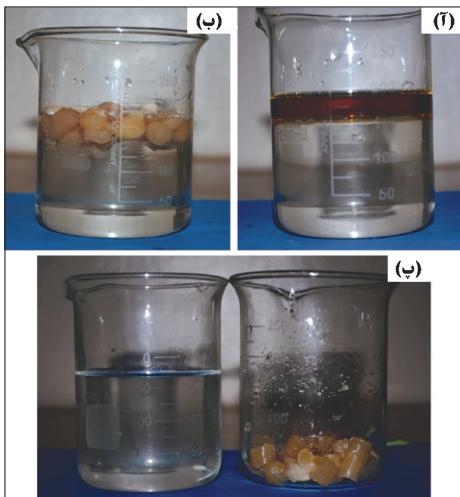
۱- دستگاهی برای جداسازی نفت و آباست و از نوعی نوار روغن دوست برای جداسازی این دو استفاده می‌کند (روش مکانیکی).

انجام می‌گیرد. با این حال، نتایج پژوهش‌ها حاکی از این است که نانومواد پخش‌کننده^۱ می‌توانند این فرایند را با سرعت و کارایی بیشتری انجام دهند و باعث کاهش هزینهٔ نهایی شوند. نانوذرات عامل‌دار شده سیلیکا و نقاط کربنی^۲ دو نمونهٔ پرکاربرد در این زمینه محسوب می‌شوند. در شکل ۲، ساختار نانوذرات عامل‌دار شده سیلیکا و فرایند عمل آنها را مشاهده می‌کنید.



شکل ۲- ساختار و فرایند عمل نانومواد پخش‌کننده: نانوذرات عامل‌دار سیلیکا می‌توانند مولکول‌های نفت را احاطه کنند و ساختارهایی می‌سازند تشكیل دهنده

♦ آیروژل‌ها و حذف آلاینده‌های نفتی

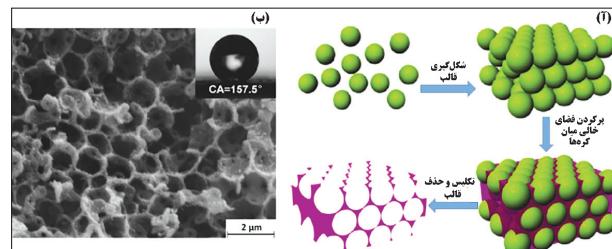


شکل ۳- (آ) مخلوط روغن موtor و آب نمک، (ب) تکه‌های آیروژل اصلاح سطح شده شناور در آب نمک، که روغن موتور موجود در مخلوط اولیه را به طور کامل جذب کرده است، و (ب) آب نمک جدا شده و تکه‌های آیروژل حاوی روغن موتور [۱۹۱]

ساختار مخلخل آیروژل موجب آن می‌شود که این ماده نانومخلخل کاربردهای بالقوهٔ سیاری در فرایندهای فراوری آب داشته باشد. سطح آیروژل‌های معمولی SiO_2 تشکیل شده‌اند، پوشیده از گروه‌های OH است که موجب آبدوستی آنها می‌شود. با وجود این، امروزه آیروژل‌های اصلاح شده‌ای که سطح آنها پوشیده از گروه‌های روغن دوست ($\text{CF}_3(\text{CH}_2)$) است نیز سنتز شده‌اند؛ این گروه‌های روغن دوست موجب می‌شوند که آیروژل‌ها تمایل بسیار زیادی به جذب انواع ترکیبات آلی و نفتی و به دام انداختن آنها در حفره‌های خود داشته باشند. مطالعهٔ عملکرد این آیروژل‌های اصلاح سطحی شده در مخلوطی از آب نمک و روغن موتور (شبیه‌سازی شرایط نشت مواد نفتی در دریا) نشان داده است که این دسته از آیروژل‌ها می‌توانند لکه‌های نفتی را به خوبی جذب کنند؛ به طوری که مقدار نفت جذب شده چندین برابر وزن خود آیروژل آنهاست. شکل ۳ نشان دهنده عملکرد این آیروژل‌های اصلاح شده در حذف لکه‌های نفتی از آب است.

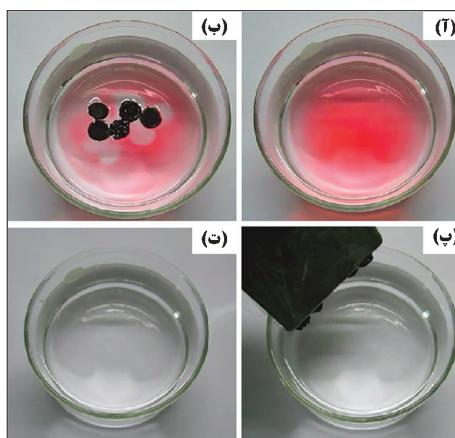
♦ نانوساختار مغناطیسی متخلخل آهن کاربید

اخيراً يك نانوساختار متخلخل از جنس آهن کاربید (Fe_3C) با استفاده از میکروکره‌های پلی استایرن به عنوان قالب سنتز شده است (شکل ۴). این نانوساختار متخلخل که خاصیت مغناطیسی دارد، سطحی ابرآب‌گریز و ابروغن‌دوست است. این امر موجب می‌شود که نانوساختار مورد بحث به جاذب بسیار مناسبی برای انواع ترکیبات نفتی تبدیل گردد.



شکل ۴- (آ) فرایند سنتز آهن کاربید متخلخل و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی، نمونه‌ای از این نانوساختار متخلخل مغناطیسی؛ تصویر الماق نشان دهنده زاوية تماس قطره آب با سطح این نمونه است [۱۹۲]

شکل ۵ عملکرد این نانوساختار مغناطیسی را در حذف روغن روان‌ساز که به صورت لکه‌ای نفتی روی آب پخش شده است، نشان می‌دهد. خاصیت مغناطیسی آهن کاربید موجب می‌شود که جمع‌آوری آن پس از حذف آلینده نفتی به راحتی صورت گیرد. این ویژگی مزیتی مهم برای کاربرد میدانی این نانوماده به شمار می‌رود.

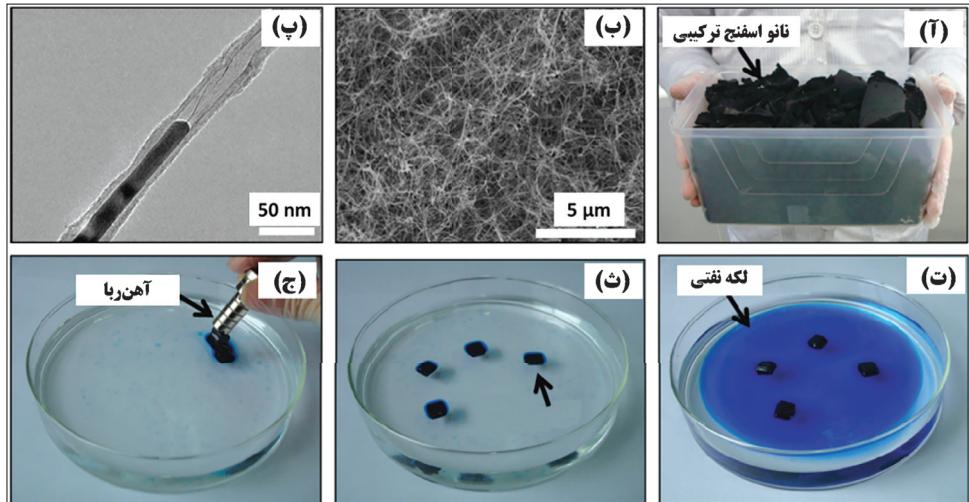


شکل ۵- (آ) نفتی اولیه و (ب) آهن کاربید نانوساختار افزوده شده به لکه نفتی، (ب) جمع‌آوری آهن کاربید نانوساختار توسط آهن‌ربا، و (ت) آب شفاف و عاری از لکه نفتی [۱۹۲]

♦ نانولله‌های کربنی

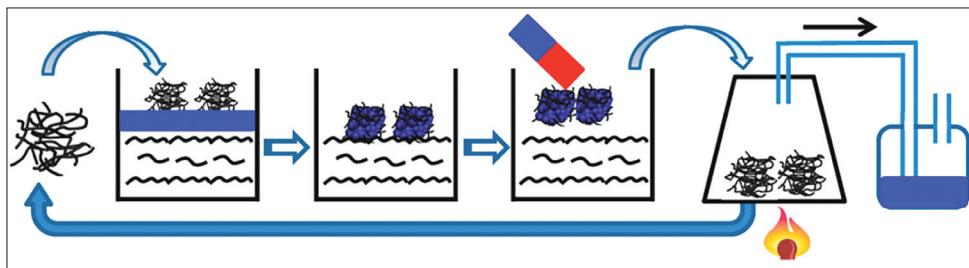
اخيراً نانوساختاری ترکیبی حاصل از نانولله‌های کربنی و نانوذرات ابریارمغناطیسی اکسید آهن ساخته شده است که ساختاری اسفنجی دارد. نانولله‌های کربنی درصورتی که تغییری در سطح آنها ایجاد نشود، ذاتاً آب‌گریزو ابروغن‌دوست‌اند. این خاصیت، آنها را به جاذب‌هایی ایده‌آل برای انواع ترکیبات آلی و نفتی

تبدیل می‌کند. در کنار این امر، ترکیب آنها با نانوذرات مغناطیسی، جمع‌آوری شان را تسهیل می‌کند. نانوسفنجی که اخیراً با ترکیب نانولوله‌های کربنی و نانوذرات ابرپارامغناطیس اکسید آهن ساخته شده، کارایی بسیار مناسبی در جذب لکه‌های نفتی از خود نشان داده است؛ به طوری که توانایی جذب ۵۶ گرم روغن به ازای هر گرم جاذب را دارد. در شکل ۶ این نانوسفنج ترکیبی و عملکرد آن برای حذف لکه‌های نفتی از سطح آب را می‌بینید.



شکل ۶- (آ) نمای کلی (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی، (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (در این تصویر نانوسیم اکسید آهن درون نانولوله قابل مشاهده است). (ت) آغاز جذب لکه نفتی توسط نانوسفنج، (ث) جذب کامل لکه نفتی توسط نانوسفنج و (ج) جمع آوری نانوسفنج توسط آهن ربا [۱۹۳]

این نانوسفنج از نظر مکانیکی ساختار پایداری دارد و می‌توان روغن جذب شده را با فشردن آن بازیابی کرد. با این حال، حرارت دادن آن روشی کارآمدتر برای بازیابی روغن جذب شده است. این نانوساختار توانایی جذب انواع ترکیبات نفتی را حتی پس از ۱۰۰۰ بار استفاده مجدد حفظ می‌کند که نشان دهنده کارایی بسیار بالای آن است. شکل ۷ فرایند کلی استفاده از نانوسفنج و بازیابی روغن جذب شده توسط آن را نشان می‌دهد.



شکل ۷- فرایند کلی استفاده از نانوسفنج و بازیابی روغن جذب شده توسط آن [۱۹۳]

◎ فناوری نانو و تعقیه آب

مشکل کمبود آب در حال حاضر یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های پیش روی جوامع بشری است. این مسئله به‌ویژه در کشور ما به دلیل طبیعت خشک و کویری، مدیریت ناصحیح منابع آب، عدم جایابی نادرست صنایع پرمنصرف، برداشت‌های بیش از حد و غیر مجاز از منابع زیرزمینی، کشاورزی سنتی با روش‌های

ناکارآمد آبیاری و سیاری موارد دیگر منجر به بحران جدی آب شده است. این مشکلات روزافزون موجب شده است که بازنگری در الگوی مصرف منابع آب و نیز به کارگیری روش‌های نوین برای تصفیه و بازیابی آب استفاده شده، بهویژه آب مصرفی در صنایع، برای راهکارهایی امیدبخش مدنظر قرار گیرند. این در حالی است که راه حل‌های متداول و سنتی تأمین آب با در نظر گرفتن شرایط بحرانی کنونی، بازده و کارایی لازم را ندارند و عموماً با هدررفت زیان بار آب همراهند. افزایش کارایی و بهره‌وری فرایندهای تصفیه آب یکی از دستاوردهای فناوری نانو در این حوزه به شمار می‌رود. تاکنون پژوهش‌های متنوعی در زمینه‌های مختلف تصفیه و فراوری آب برای تأمین آب شرب و نیز کاهش آلاینده‌های آب برای وارد کردن مجدد آن به چرخه مصرف و یا رهاسازی بی‌زیان آن به محیط‌زیست با تکیه بر انواع نانومواد صورت گرفته است. بر این اساس، سه گروه اصلی از انواع نانومواد مهندسی شده برای فرایندهای تصفیه آب توسعه یافته‌اند:

نانومواد کربنی: این گروه شامل انواع نانوساختارهای کربنی از جمله فولرن‌ها، نانولوله‌های کربنی، گرافن، و کربن فعال می‌شود که در فرایندهای متنوعی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

نانوساختارهای فلزی و اکسید فلزی: انواع نانوذرات فلزی و اکسید فلزی به دلیل خواص جالب توجه خود از قبیل خواص کاتالیستی، فتوکاتالیستی، ضدبacterی و جذب سطحی بالا در انواع فرایندهای تصفیه و فراوری آب مورد استفاده قرار می‌گیرند. نانوساختارهای متخلخل نیز در کنار نانوذرات نقش مهمی در این زمینه ایفا می‌کنند.

نانومواد ترکیبی با هسته مغناطیسی: امکان بازیابی و استفاده مجدد از مواد مختلفی را که در فرایند تصفیه و فراوری آب یا فاضلاب مورد استفاده قرار می‌گیرند، می‌توان مهمنترین ویژگی این گونه مواد دانست. این ویژگی موجب می‌شود که هزینه‌های فرایند، به مقدار چشمگیری کاهش یابد و با تولید ضایعات، فرایند به یک فرایند دوستدار محیط‌زیست تبدیل شود. بهره‌گیری از انواع نانوذرات مغناطیسی به صورت مواد ترکیبی موجب می‌شود که ترکیبات مورد استفاده در فرایندهای فراوری و تصفیه در انتهای ب ERA جمع‌آوری شوند و پس از بازیابی، دوباره به کار گرفته شوند. انواع نانوساختارهای هسته - پوسته که از هسته‌های ابرپارامغناطیس بهره می‌گیرند، چنین امکانی را به راحتی فراهم کرده‌اند.

نانوساختارهای فلزی و اکسید فلزی: انواع نانوذرات فلزی و اکسید فلزی به دلیل خواصی از قبیل خواص کاتالیستی، فتوکاتالیستی، ضدبacterی و جذب سطحی بالا، در انواع فرایندهای تصفیه و فراوری آب مورد استفاده قرار می‌گیرند. نانوساختارهای متخلخل نیز در کنار نانوذرات نقش مؤثری در این زمینه ایفا می‌کنند.

نانومواد بسیار: برهم‌کنش مناسب مواد بسیار با انواع آلاینده‌ها، راحتی عامل‌دار کردن سطح آنها، امکان رسندگی این مواد به شکل نانوالیاف و ساخت انواع مواد ترکیبی بر پایه بسیارها این گروه را به گزینه‌ای بسیار مناسب برای انجام وظیفه به عنوان انواع فیلتر یا جاذب در فرایندهای تصفیه آب تبدیل کرده است. امروزه انواع نانوساختارهای بسیار و مواد نانوتراکیب بروایه بسیار کاربردهای متنوعی در حوزه تصفیه و خالص سازی آب دارند.

این چهار گروه از نانومواد در فرایندهای متنوعی برای تصفیه، حذف آلاینده‌ها و فراوری آب، چه برای تهیئة آب شرب و چه فراوری انواع پساب‌ها و فاضلاب‌های صنعتی/اخانگی، مورد استفاده قرار گرفته‌اند و به کارگیری آنها نتایج بسیار امیدوار کننده‌ای داشته است. این فرایندها را می‌توان به سه گروه اصلی

زیر تقسیم کرد:

- ❖ فرایندهای جذب سطحی؛
- ❖ فرایندهای فیلتراسیون؛
- ❖ فرایندهای کاتالیستی و فتوکاتالیستی.

❖ فرایندهای جذب سطحی

فرایندهای جذب سطحی^۱ یکی از کارآمدترین روش‌های حذف انواع آلاینده‌ها از آب است. این فرایند را می‌توان در گروه فرایندهای جداسازی دسته بندی کرد. فرایند جذب سطحی به طور خلاصه فرایندهای است که در آن جزئی از یک محلول با برهم‌کنش فیزیکی یا شیمیایی به سطح یک ماده جامد (جادب) جذب و در نتیجه از محیط محلول خارج می‌شود. در فرایندهایی که نوع جذب فیزیکی است، میان جاذب و جذب شونده (در این مبحث آلاینده موجود در آب) برهم‌کنش‌های ضعیفی از قبیل برهم‌کنش وان دروالسی وجود دارد؛ در نتیجه، دفع و بازگشت جذب شونده به محلول همواره امکان‌پذیر است. این امر ممکن است به عنوان یک مزیت (به دلیل راحتی بازیابی و استفاده مجدد جاذب) یا ایراد (نبود جذب قوی و بازگشت آلاینده به آب) مطرح گردد. در فرایندهایی که جذب شیمیایی وجود دارد، میان جذب شونده و جاذب پیوند قوی شیمیایی برقرار می‌شود. چنین پیوندی احتمال دفع جذب شونده و بازگشت آن به آب را کاهش می‌دهد. با وجود این، بازیابی و استفاده مجدد جاذب با دشواری همراه خواهد بود.

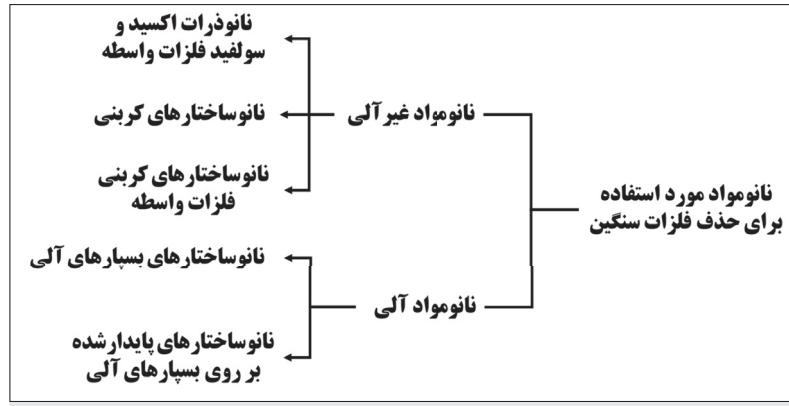
مهم‌ترین مشخصه‌ای که همواره برای یک جاذب مناسب ذکر می‌شود، سطح ویرهٔ بالاست. چنین مشخصه‌ای در انواع نانوجاذب‌ها به خوبی تأمین می‌شود. در کنار سطح ویرهٔ بالا، فعالیت بالای سطحی و ظرفیت جذب بالا و نیز وجود گروه‌های سطحی خاص برای جذب بهبود یافتهٔ آلاینده‌ها از مشخصه‌های مهم نانوجاذب‌ها برای عملکرد مناسب محسوب می‌شوند. نانوجاذب‌ها عموماً برای حذف دو گروه اصلی از آلاینده‌ها در آب مورد استفاده قرار می‌گیرند:

- ❖ آلاینده‌های آلی و نفتی؛
- ❖ فلزات سنگین.

آلاینده‌های آلی گروه وسیعی از آلاینده‌ها شامل نفت خام و انواع برش‌های نفتی، انواع روغن‌های صنعتی مانند روان‌سازها و روغن‌های هیدرولیک، حلال‌های صنعتی، رنگدانه‌های آلی و ... هستند. آب‌گریزی و چربی‌دوستی سطح جاذب شرط اصلی برای برهم‌کنش مناسب آن با انواع مولکول‌های آلی، از جمله روغن‌ها و ترکیب‌های نفتی است. انواع نانوساختارهای کربنی به دلیل ساختار خود، خواص بسیار مناسبی برای جذب آلاینده‌های آلی از آب دارند. مواردی از این گروه از نانوجاذب‌ها در بخش حذف آلودگی‌های نفتی معرفی شد.

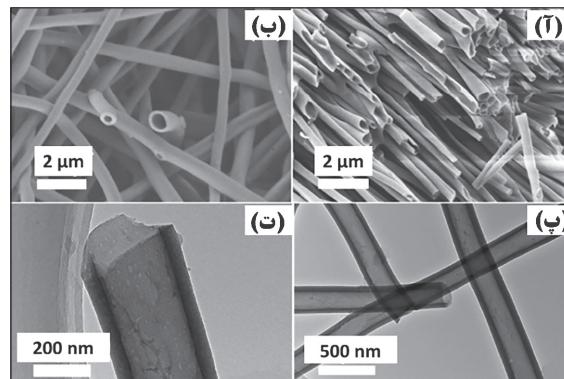
یکی از مهم‌ترین و خطرناک‌ترین آلاینده‌های موجود در پساب‌های صنعتی که سلامت موجودات زنده و انسان را به شدت تهدید می‌کند، انواع فلزات سنگین است. این فلزات که با جریان فاضلاب‌های صنعتی وارد محیط زیست می‌شوند، می‌توانند در بدن موجودات زنده انبیاشت و وارد چرخهٔ غذایی انسان شوند. فلزات سنگین در اصطلاح به فلزاتی گفته می‌شود که عدد اتمی بیشتر از ۲۰ دارند. این فلزات عموماً به صورت کاتیون‌های فلزی مانند Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} و انواع کاتیون‌های

As(V) و Cr(VI) در پساب‌های صنعتی یافت می‌شوند. فلز آرسنیک به صورت آبیون‌هایی مانند AsO_4^{3-} و AsO_3^{3-} نیز یافت می‌شود. زیان‌های بسیار فلزات سنگین برای محیط زیست و سلامت موجودات زنده و بهویژه انسان، موجب شده است که در سال‌های اخیر نانوساختارهای متنوعی برای حذف این آلاینده‌ها از جریان آب توسعه یابند. در شکل ۸ دسته‌بندی کلی انواع نانوساختارهایی را می‌بینید که از آنها برای مطالعه حذف فلزات سنگین از آب استفاده می‌شود.



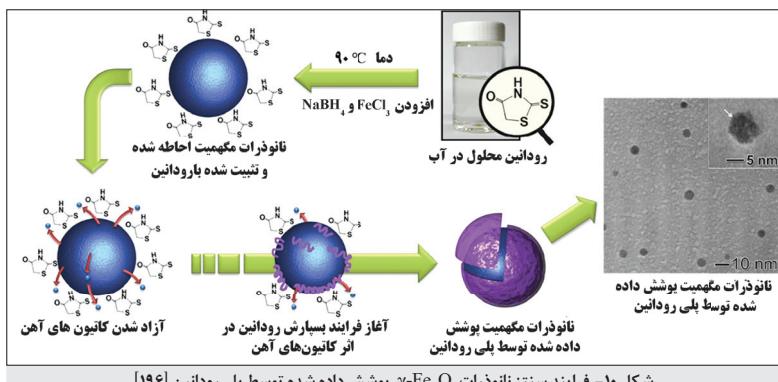
شکل ۸- دسته‌بندی نانوساختارهایی که از آنها برای مطالعه حذف فلزات سنگین از آب استفاده می‌شود [۱۹۴]

از انواع نانوزرات اکسیدهای فلزات واسطه از جمله انواع اکسیدهای آهن از جمله مگنتیت، مگھمیت، هماتیت؛ نانوزرات آلومنیوم هیدروکسید (بوهمیت- γ -AlOOH)، نانوزرات تیتانیوم دی‌اکسید و نانوزرات سیلیکا به عنوان جاذب برای حذف فلزات سنگین استفاده شده است. در بسیاری از موارد، از نانوزرات مغناطیسی اکسید آهن به عنوان هسته در ساختار هسته-پوشته استفاده شده است که جداسازی ذرات جاذب را پس از اتمام فرایند جذب ممکن می‌سازد. یکی از نمونه‌های جالب توجه نانوساختارهای استفاده شده برای جذب فلزات سنگین از آب، نانوللهای سیلیکا هستند که با استفاده از الکتروریسی ترااتیل اورتوسیلیکات (پیش‌ماده سیلیکا) و پلی‌وینیل‌پیرولیدون (ترکیب شکل دهنده ساختار لوله‌ای) سنتز شده‌اند. این نانوللهای سطح آنها با استفاده از سیم-دی‌فیل کربازید ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$)^۱ اصلاح شده است، عملکرد بسیار مناسبی در جذب و حذف فلزات سنگین، از جمله سرب، کadmیم و کبالت، داشته‌اند. در شکل ۹ تصویری میکروسکوپی از این نانوللهای سطحی می‌بینید.



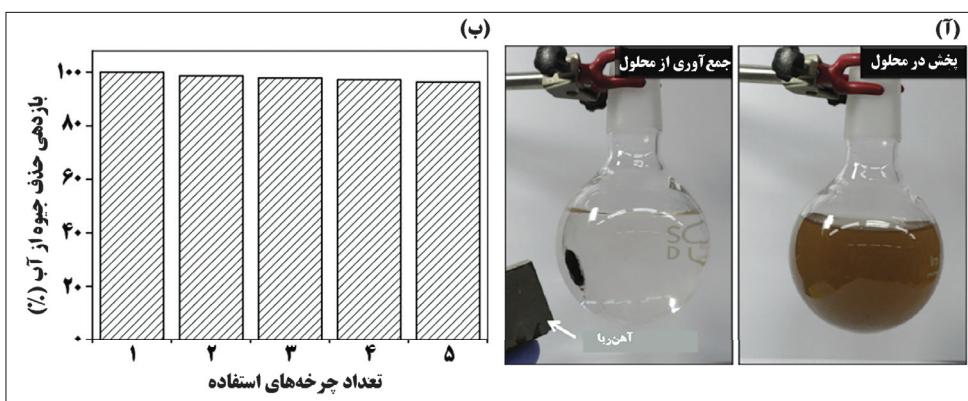
شکل ۹- (آ و ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روشنی و (ب و ت) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوللهای سیلیکا استفاده شده برای جذب فلزات سنگین از آب [۱۹۵]

ساختار هسته سپوسته نانوذرات مگهیت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) درون لایه‌ای از پلی‌رودانین نمونه‌ای از استفاده از مواد آلی برای جذب فلزات سنگین است. این ساختار آلی - غیرآلی در جذب و حذف انواع فلزات سنگین از آب عملکرد مناسبی داشته است. شکل ۱۰ مراحل سنتز این نانوساختار هسته - پوسته را نشان می‌دهد.

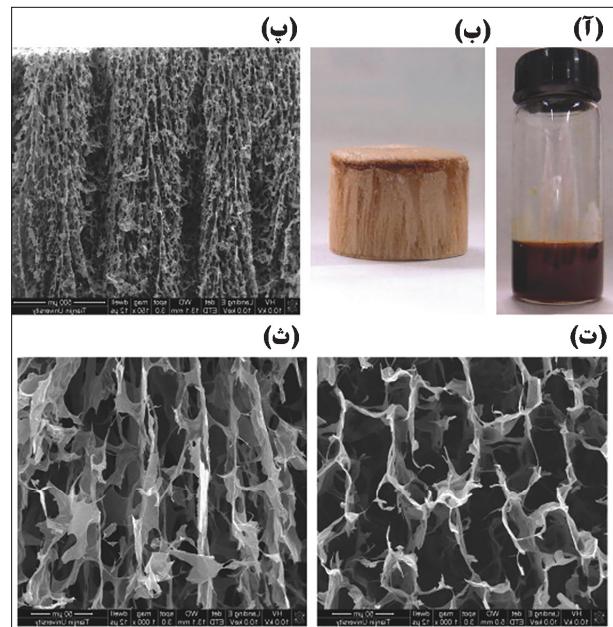


شکل ۱۱ نحوه استفاده از نانوساختار $\text{PR}@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ برای حذف فلزات سنگین و عملکرد آنها برای جذب کاتیون‌های نقره از آب برای پنج بار استفاده پی در پی را نشان می‌دهد.

در کنار انواع مختلف جاذبهای استفاده شده، جاذبهای کربنی همواره اهمیت‌زیادی داشته‌اند. در میان انواع نانوساختارهای کربنی گرافن به دلیل خواص خاص و جالبی که دارد، از جذابیت زیادی برای استفاده در فرایندهای مختلف برخوردار است. اخیراً آیروژل‌های گرافنی سنتز شده‌اند که هم‌زمان با داشتن مزایای گرافن، با وجود ساختار تووده‌ای بسیاری از مشکلات مربوط به جمع‌آوری و بازیابی گرافن از محیط‌های محلول را رفع می‌کنند. شکل ۱۲ تصویری از یک آیروژل گرافن اکسید را که برای حذف فلزات سنگین از آب طراحی و سنتز شده است، نشان می‌دهد. سطح گرافن اکسید پوشیده از انواع گروه‌های عاملی است که موجب آب‌دوستی آن می‌شود. به همین سبب، این نانوساختار برهمنکش بسیار مناسبی با محلول‌های آبی دارد و به راحتی می‌تواند یون‌های فلزی موجود در آب را جذب کند.



شکل ۱۱- (آ) جذب فلزات سنگین از آب و جمع آوری جاذب و (ب) منحنی عملکرد جاذب برای جذب کاتیون‌های جیوه برای پنج بار استفاده [۱۹۶]



شکل ۱۲- (آ) محلول گرافن اکسید، (ب) تصویر توده آبروزل گرافن اکسید، (پ-ث) تصویر میکروسکوب الکترونی رویشی با بزرگنمایی‌های مختلف [۱۹۷]

❖ فرایندهای غشایی

فرایندهای غشایی یکی از روش‌های اصلی جداسازی، به عنوان سنگبنای فناوری‌های پیشرفته تصفیه و نمکزدایی^۱ آب شناخته می‌شوند. انواع مختلف نانومواد مانند زئولیت‌ها، آیروژل‌ها، انواع نانوساختارهای کربنی از جمله نانولوله‌های کربنی و گرافن، و درختسان‌ها به توسعه فرایندهای غشایی مقرن به صرفه و پر بازده کمک شایانی کردند.

در میان انواع غشاهای مورد استفاده برای تصفیه آب، دو نوع اصلی مبتنی بر فناوری نانو وجود دارد:

فیلترهای نانوساختار که به نحوی مشکل از آرایه‌هایی از نانوحفره‌ها^۲ هستند؛

غشاهای نانواکنشگر^۳ که در ساخت آنها از نانوذرات عامل دارشده استفاده می‌شود.

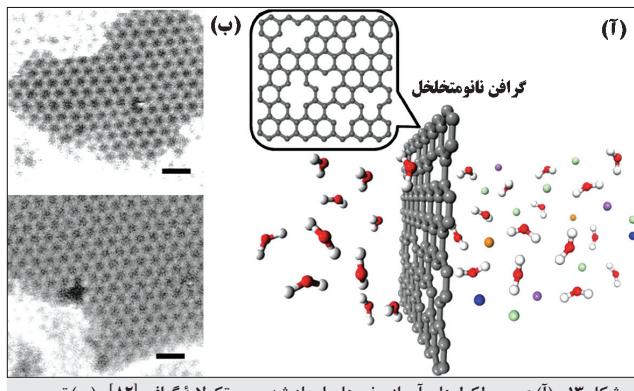
فیلترهای نانوساختار معمولی به دلیل داشتن منافذی در مقیاس نانو، به مولکول‌های آب اجازه عبور می‌دهند و مانع عبور باکتری‌ها (مقیاس میکرومتر) و سایر آلودگی‌های بزرگ‌تر می‌شوند. با این حال، یون‌های موجود در آب به علت اندازه کوچک می‌توانند از این منافذ عبور کنند؛ از این‌رو، آب خروجی از فیلترهای نانوساختار معمولی مستقیماً قابل شرب نیست و باید تحت فرایندهای دیگری برای حذف نمک‌ها قرار گیرد. با وجود این، مطالعات اخیر نشان داده است که کاهش اندازه حفره‌های موجود در غشا می‌تواند مانع عبور یون‌های نمک محلول در آب شود و شیرین‌سازی و نمکزدایی آب را ممکن سازد. در مطالعه‌ای نشان داده شده است که ایجاد حفره‌های زیرنانونومتر روى تک لایه گرافن، این نانوساختار کربنی را به غشایی مناسب برای نمکزدایی آب تبدیل می‌کند. شکل ۱۳ تصویری از تک لایه

1-Desalination

2-Nano capillary arrays

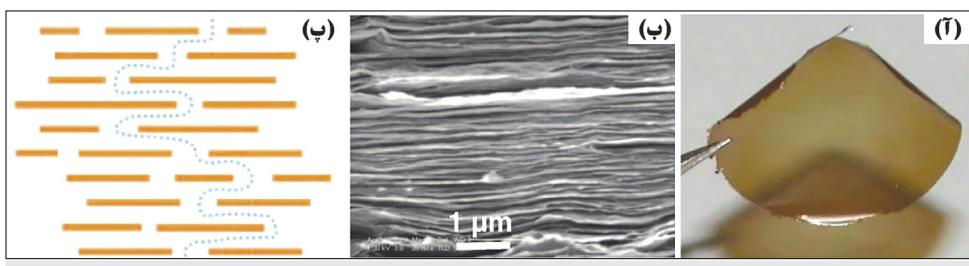
3-Nanoreactive membrane

گرافن دارای حفره‌های زیرناموتسری را در نمکزدایی آب نشان می‌دهد. چنین غشاهاي نانوساختاري توانايي يكپارچه‌سازی فرایند نمکزدایی و حذف سایر آلاینده‌های آب را دارند و آيندهای اميدبخش برای تأمین آب شرب ترسیم می‌کنند. نکته‌ای که باید مورد توجه قرار گیرد این است که یون‌های مختلف از جمله یون‌های کلر و سدیم، در محیط آبی به دلیل برخی پدیده‌ها از جمله حلال پوشی و تشکیل لایه مضاعف الکتریکی در اطراف آنها، نسبت به مولکول‌های آب اندازه بزرگ‌تری دارند؛ از این‌رو، با ایجاد حفره‌های مهندسی شده در اندازه مناسب به راحتی می‌توان امکان تراویش مولکول‌های آب را از چنین حفره‌هایی بدون عبور یون‌های حل شده در آن فراهم کرد.



شکل ۱۳- (آ) عبور مولکول‌های آب از حفره‌های ایجاد شده روی تک‌لایه گرافن [۸۲] و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از ناخوحفه‌های ایجاد شده با قطر 0.5 nm [۱۹۸]

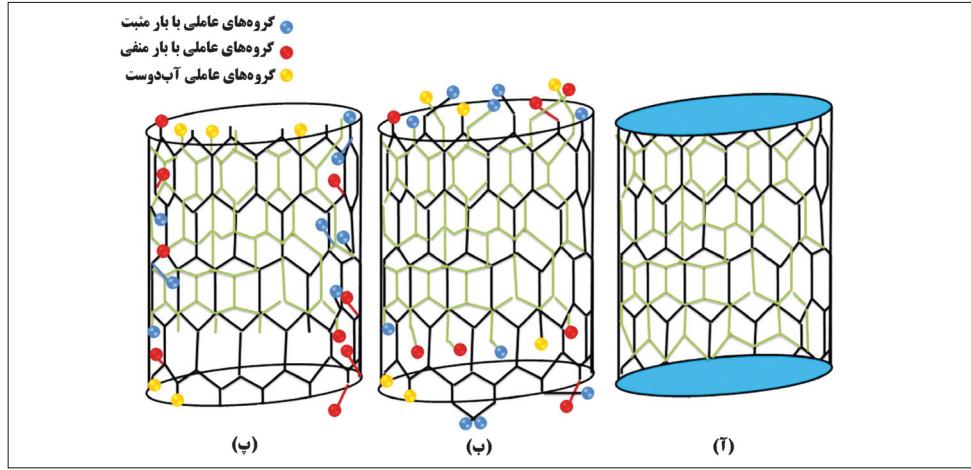
غشاهاي متنوعی برای تصفیه و نمکزدایی آب با تکیه بر خواص بسیار عالی گرافن توسعه یافته است. یکی دیگر از مثال‌های جالب‌توجه، استفاده از غشاي نانوساختار گرافن متشكل از تعداد زیادی تک‌لایه گرافن اکسید است که بر به صورت کنترل شده روی هم ابافت شده‌اند. فاصله میان این لایه‌ها در چنین ساختاری حدود $0.65 \text{ nm} - 0.74 \text{ nm}$ است که امکان عبور انتخابی مولکول‌های آب را فراهم می‌آورد. سطح گرافن اکسید پوشیده از انواع گروه‌های عاملی است که آن را آب‌دوست می‌کنند. این امر باعث آسان‌تر شدن عبور آب از میان این لایه‌ها می‌شود. چنین نانوفیلترهایی هم‌زمان چندین خاصیت مهم برای نمکزدایی آب را دارند؛ از جمله آب‌دوستی زیاد، استحکام فیزیکی بالا و انعطاف‌پذیری مناسب. در شکل ۱۴ تصویری از این نوع نانوفیلتر نشان داده شده است.



شکل ۱۴- (آ) تصویری از غشاي نانوساختار لایه‌ای گرافن اکسید، (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از لایه‌های گرافن اکسید، و (پ) طرحی از مسیر عبور آب از میان لایه‌های گرافن اکسید [۱۹۹]

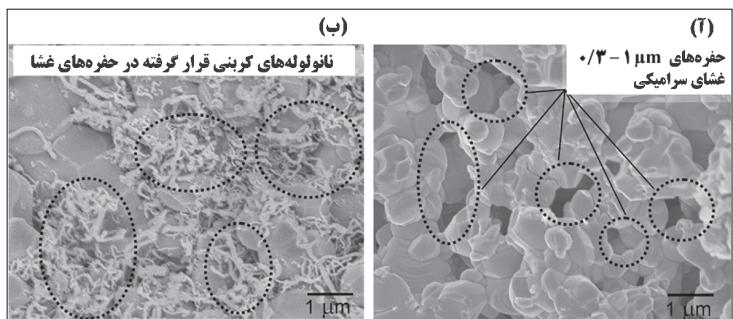
استفاده از نانوساختارهای کربنی، به ویژه نانولوله‌ها، برای فرایندهای تصفیه و یا نمکزدایی آب با مشکل آب‌گریزی سطح این نانوساختارها روبروست. این امر موجب می‌شود که تراویسی آب در انواع

غشاهای ساخته شده با چنین نانوساختارهایی کم باشد. با وجود این، امکان عامل دار کردن سطح این نانوساختارهای کربنی، مانند آنچه در مورد گرافن بیان شد، موجب افزایش تراوایی و انتخابگری غشا برای مولکولهای آب و افزایش نرخ پس زدن یون های محلول در آب می شود. شکل ۱۵ طرحی از حالت های مختلف عامل دار کردن نانولوله های کربنی برای سنتز غشاها نمکزدایی را نشان می دهد.



شکل ۱۵ - (آ) نانولوله کربنی بدون عامل، عامل دار کردن نانو در محل (ب) دهانه نانولوله و (ب) دیواره درونی نانولوله [۲۰۰]

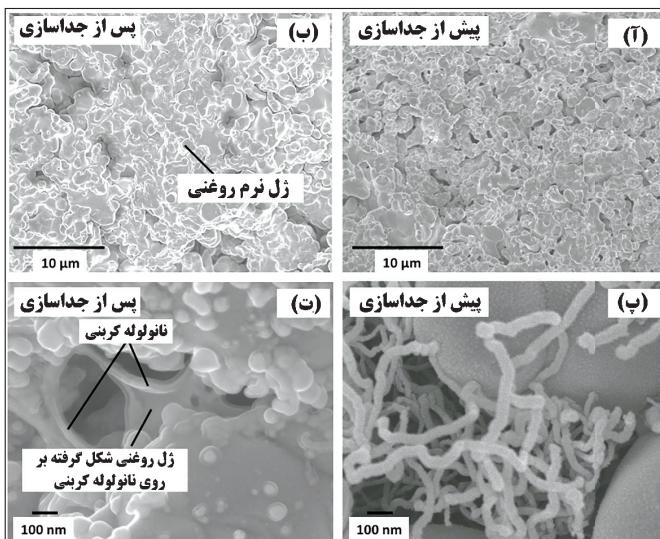
یکی از آلاینده های بسیار مهم در آب، قطره های کوچک انواع ترکیب های آلی مانند انسواع روغن هاست که توسط مولکول های ترکیب های فعال سطحی و به صورت مایسل در آب معلق اند. قطرات چربی معلق در آب در اثر شست و شوی انواع چربی ها توسط شوینده ها نمونه های از چنین آبودگی هایی است. اخیراً غشاپی ترکیبی از نانولوله های کربنی و غشاپی متخلخل زیرکونیا ساخته شده است که با تکیه بر خاصیت چربی دوستی سطح نانولوله های کربنی، این قطره های کوچک روغنی را از آب جدا می کند. در این غشاپی ترکیبی، نانولوله های کربنی درون حفره های غشا جا داده شده اند. شکل ۱۶ تصویر میکروسکوپی این غشا را نشان می دهد.



شکل ۱۶ - (آ) تصویر میکروسکوب الکترونی روبشی از سطح مقطع غشاپی زیرکونیا و (ب) تصویر میکروسکوب الکترونی روبشی از نانولوله های کربنی قرار گرفته در حفره های غشاپی زیرکونیا [۲۰۱]

برهم کش های چربی دوست میان قطره های روغنی موجود در آب و سطح آب گریز نانولوله های کربنی موجب می شوند که قطره های چربی و مولکول های ترکیب فعال سطحی به صورت چند لایه روی نانولوله های کربنی جذب شوند و به صورت ساختاری ژله ای از آب جدا گردند. این ساختار ژله ای روی

نانولوله‌های کربنی و درون حفره‌های غشای ترکیبی شکل می‌گیرند. در شکل ۱۷ تصویر میکروسکوپی از غشا را پیش و پس از جداسازی مشاهده می‌کنید.



شکل ۱۷ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (آ و ب) پیش از جداسازی و (ب و ت) پس از جداسازی [۲۰۱]

❖ فرایندهای کاتالیستی و فتوکاتالیستی

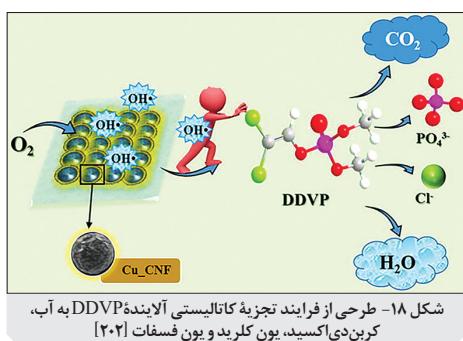
فرایندهای جداسازی مورد استفاده در فراوری و تصفیه آب که شامل جذب سطحی و فیلتراسیون می‌شود، بر جداسازی آلاینده‌ها از جریان آب تکیه دارد. با وجود این، در بسیاری از موارد آلاینده‌هایی در آب وجود دارند که می‌توان آنها را با استفاده از واکنش‌های شیمیایی به مواد بی‌خطر و بی‌ضرر برای محیط زیست و موجودات زنده تبدیل کرد. چنین راهکاری که با استفاده از کاتالیست‌ها یا فتوکاتالیست‌ها صورت می‌گیرد، پیچیدگی فرایندهای جداسازی را ندارد و با انباشت مواد آلاینده روبه‌رو نیست. استفاده از کاتالیست‌ها و فتوکاتالیست‌های نانوساختار در چنین فرایندهایی نتایج امیدوارکننده‌ای داشته است. سطح ویژه بالا، فعالیت شیمیایی بهبود یافته و ساختار کترونیکی اصلاح شده از جمله ویژگی‌هایی است که موجب عملکرد مناسب کاتالیست‌ها و فتوکاتالیست‌های نانوساختار در این فرایندها می‌شود. از انواع کاتالیست‌های فلزی و فلزات واسطه در فرایندهای مختلف کاتالیستی برای ضدغونی کردن یا حذف آلاینده‌های موجود در آب استفاده می‌کنند. بر این اساس، فرایندهای کاتالیستی مورد استفاده برای فراوری آب را می‌توان به دو دسته کلی تقسیم کرد:

- ❖ فرایندهای حذف آلاینده‌های شیمیایی آب؛
- ❖ فرایندهای حذف آلاینده‌های زیستی آب.

حذف آلاینده‌های شیمیایی آب: حذف آلاینده‌های شیمیایی از آب توسط فرایندهای کاتالیستی و فتوکاتالیستی با این هدف صورت می‌گیرد که آلاینده طی یک واکنش شیمیایی به ترکیب‌هایی بی‌ضرر برای محیط زیست و موجودات زنده تبدیل شود. در میان انواع آلاینده‌های آب، چنین راهکاری معمولاً مناسب انواع آلاینده‌های آلی است که در نهایت و طی واکنش‌هایی، به کمک کاتالیست به کربن‌دی‌اکسید و آب تبدیل می‌شود. چنین فرایندهایی در حذف آلاینده‌های آلی، مانند انواع حلال‌ها و

رنگدانه‌ها، از پساب‌های صنعتی کاربردهای فراوانی دارند.

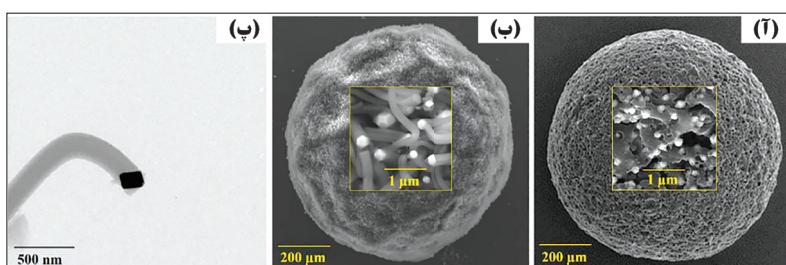
نکته مهمی که در فرایندهای کاتالیستی حذف آلاینده‌ها باید مد نظر قرار گیرد، این است که تبدیل و تجزیه کاتالیستی یا فتوکاتالیستی این ترکیب‌ها هنگامی صورت خواهد گرفت که این آلاینده‌ها به خوبی به سطح کاتالیست یا فتوکاتالیست جذب شوند و برهم‌کنش مناسب با سطح داشته باشند. در کاتالیست‌های متدائل، که معمولاً از اکسیدهای فلزی و نانوذرات فلزی تشکیل شده‌اند، سطح آب‌دوسیت و برهم‌کنش ضعیف با انواع ترکیب‌های آلی، عاملی بازدارنده برای کارایی بالای کاتالیست محسوب می‌شود. با پیشرفت‌هایی که در زمین طراحی و توسعه انواع کاتالیست‌ها صورت گرفته و مدیون گسترش فناوری نانو و معرفی انواع نانوساختارهای جدید و روش‌های سنتز نوین است، امکان اصلاح سطح این کاتالیست‌ها و آب‌گریز و چربی‌دوسیت کردن سطح آنها برای برهم‌کنش بهتر با مولکول‌های آلی فراهم شده است. این امر موجب افزایش چشمگیر کارایی نانوکاتالیست‌ها در حذف کاتالیستی و فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی از آب شده است.



شکل ۱۸- طرحي از فرایند تجزييه کاتالیستي آلاینده DDVP به آب کربندي اکسید، یون كلريدي و یون فسفات [۲۰۲]

یکی از راهکارهای بهبود کارایی نانوکاتالیست‌ها برای تجزیه کاتالیستی آلاینده‌های آلی، سنتز نانوکاتالیست‌های ترکیبی با استفاده از انواع نانوساختارهای کربنی از جمله گرافن، نانولوله‌های کربنی، و نانوالیاف کربنی و نیز انواع بسپارها و نانوساختارهای حاصل از آنهاست که موجب افزایش جذب سطحی مولکول‌های آلی و افزایش برهم‌کنش این مولکول‌ها با سطح کاتالیست می‌شود. اخیراً در مطالعه‌های از نانوذرات مس در یک نانوکاتالیست ترکیبی برای حذف آلاینده‌های موسوم به دی‌کلورو وینيل دی‌متیل فسفات (DDVP)^۱ استفاده شده است.

از این ترکیب شیمیایی به عنوان آفتکش و برای از بردن انواع حشرات در مزارع استفاده می‌کنند و بخش قابل توجهی از آن از راههای مختلف وارد جریان آب و فاضلاب می‌شود. ترکیب DDVP یکی از مواد بسیار مضر برای محیط زیست شناخته شده است. این ترکیب توسط نانوذرات اکسید مس (که در نوک نانوالیاف کربنی طی فرایند CVD بر سطحی از کربن فعال رشد داده شده‌اند) تجزیه و به آب، کربن دی‌اکسید، و یون‌های کلرید (Cl⁻) و فسفات (PO₄³⁻) تبدیل می‌شود که برای محیط زیست بی خطرند (شکل ۱۹). شکل ۱۹ تصویری از این نانوکاتالیست را نشان می‌دهد.



شکل ۱۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی روشنی از (آ) نانوذرات اکسید مس بر کره کربن رشد داده شده روی سطح کربن فعال و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوذرة اکسید مس در انتهای نانولیف کربنی [۲۰۲]

۱- 2,2-dichlorovinyl dimethyl phosphate (C₄H₇Cl₂O₄P)

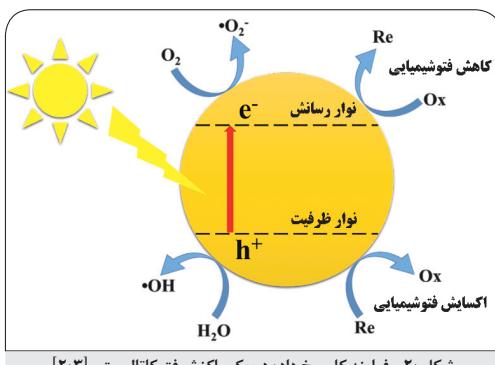
مثال‌های فراوانی در باره استفاده از نانوذرات جهت حذف انواع آلاینده‌های آلی به ترکیب‌های بی‌ضرر برای محیط زیست، وجود دارد. از نانوذراتی مانند نقره، روتینیوم، پلاتین، پالادیم، و کبالت برای چینین فراپینده‌های استفاده شده است. در کنار این کاتالیست‌ها، انواع فتوکاتالیست‌ها از جمله نیمه‌رساناهایی مانند تیتانیوم دی‌اکسید و روی‌اکسید نیز برای تجزیه فتوکاتالیستی انواع آلاینده‌های آلی مورد استفاده قرار گرفته است. فتوکاتالیست‌ها انرژی مورد نیاز برای فعال‌سازی و آغاز واکنش شیمیایی را از پرتوهای نور فرابنفش یا مرئی تأمین می‌کنند؛ از این رو، آغاز و انجام واکنش‌های حذف آلاینده‌های آلی توسط فتوکاتالیست‌ها نیازمند تابش پرتوهای نور با انرژی و شدت مناسب است.

فعالیت شیمیایی یک فتوکاتالیست با انرژی نوری که به آن تابانده می‌شود ارتباط مستقیم دارد. فوتون‌هایی که انرژی کافی داشته باشند، می‌توانند الکترون‌های نوار ظرفیت را برانگیزند و به نوار رسانش بفرستند؛ از این‌رو، صرفاً فوتون‌هایی این توانایی را خواهند داشت که انرژی آنها بزرگ‌تر از شکاف انرژی فتوکاتالیست باشد. الکترون‌های نوار ظرفیت یک ماده نیمه‌رسانا با جذب انرژی تابشی برانگیخته و به نوار رسانش منتقل می‌شوند. این فرایند به تولید یک زوج الکترون - حفره منجر می‌شود. در صورتی که ماده نیمه‌رسانا برخی مشخصه‌های سطحی مانند پره کنش و جذب شیمیایی مناسب با گونه‌های شیمیایی محیط و نیز قابلیت‌های ساختاری مانند نرخ پایین بازترکیب الکترون - حفره و قابلیت انتقال این زوج به سطح برای آغاز واکنش را داشته باشد، این نیمه‌رسانا خاصیت فتوکاتالیستی از خود نشان خواهد داد.

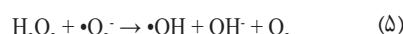
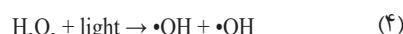
زوج الکترون - حفره در صورتی که عمر کافی داشته باشند و بتوانند به سطح نیمه‌رسانا برسند، می‌توانند آغازگر واکنش‌های اکسایش و کاهش گونه‌هایی جذب شده بر روی سطح شوند. مهم‌ترین واکنش‌های فتوکاتالیستی که در محیط آبری رخ می‌دهد، شکل‌گیری گونه‌های واکنشگر اکسیژن (ROS)^۱ در اثر واکنش‌های فتوشیمیایی است.

این واکنش‌ها منجر به شکل‌گیری گونه‌های فعالی مانند آئیون سوپراکسید ($\bullet\text{O}_2^-$)، رادیکال هیدروکسیل ($\bullet\text{OH}$) و هیدروژن پراکسید (H_2O_2) می‌شود (واکنش‌های ۱ تا ۵). این گونه‌ها به شدت فعال‌اند و توانایی تخریب و تجزیه انواع گونه‌های آلی و زیستی را دارند؛ از این‌رو، آلاینده‌هایی که از این واکنش با این گونه‌ها تخریب و به ترکیبات بی‌ضرری مانند آب و کربن دی‌اکسید تجزیه می‌شوند.

شکل ۲۰ طرحی کلی از فرایندهای رخ داده در یک واکنش فتوکاتالیستی را نشان می‌دهد.

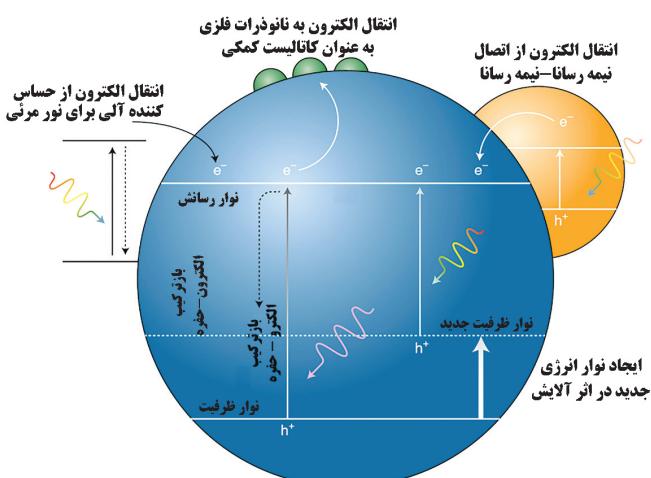


شکل ۲۰- فرایند کلی رخ داده در یک واکنش فتوکاتالیستی [۲۰۳]



فتوکاتالیست‌های متداولی مانند تیتانیوم دی‌اکسید و روی اکسید شکاف انرژی بیش از 3 eV دارند که در ناحیه نور فرابنفش واقع است. از آنجا که نور فرابنفش کمتر از ۱ درصد نوری است که به سطح زمین می‌رسد، شکاف انرژی در محدوده نور فرابنفش مانع بزرگی برای استفاده از این فتوکاتالیست‌ها در شرایط محیطی است. امروزه با استفاده از روش‌های متنوع سنتر و اطلاعاتی که از تغییر ساختار الکترونیکی مواد در مقیاس نانو وجود دارد، ساختار الکترونیکی و در نتیجه شکاف انرژی این مواد نیمه‌رسانا اصلاح می‌گردد و به ناحیه مرئی جابه‌جا می‌شود. چنین کاری از طریق آلایش^۱ ساختار با سایر عناصر برای ایجاد نوار جدید میان نوار رسانش و ظرفیت و نیز سنتر ذرات نانومقیاس برای بهره‌گیری از پدیده‌های ابعاد کوانتومی جهت دست‌کاری ساختار الکترونیکی صورت می‌گیرد. با چنین اقداماتی، شکاف انرژی این مواد نیمه‌رسانا کاهش می‌یابد و در نتیجه، امکان بهره بردن از آنها بدون نیاز به نور فرابنفش برای از بین بردن آلاینده‌های آلی موجود در آب فراهم می‌شود.

در کنار آلایش، یکی دیگر از اقدامات صورت گرفته برای افزایش کارایی فتوکاتالیست‌ها، ایجاد ساختارهای ترکیبی با سایر مواد نیمه‌رسانا، نانوذرات فلزی، حساس کننده‌های آلی^۲ و نانوساختارهای کربنی است. این گونه اصلاح‌های سطحی و ساختاری موجب افزایش طول عمر زوج الکترون - حفره، کاهش شکاف انرژی، و افزایش جذب نور خورشید می‌شود و در نهایت، کارایی فتوکاتالیستی را به طور چشمگیری افزایش می‌دهد. در شکل ۲۱ ۲۱ خلاصه‌ای از انواع اصلاح‌های ساختاری را می‌بینید که روی فتوکاتالیست‌های نانوساختار ترکیبی صورت می‌گیرد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌کنید، برآیند این گونه اصلاح‌های ساختاری موجب افزایش الکترون‌ها در نوار ظرفیت می‌شود که در تولید یون‌های سوپراکسید که نقش اساسی در تخریب آلاینده‌ها، اصلاح ساختاری عملکرد و کارایی فتوکاتالیست را افزایش می‌دهد.



شکل ۲۱- انواع اصلاح ساختار صورت گرفته برای بهبود کارایی فتوکاتالیست‌های نانوساختار [۲۰۴]

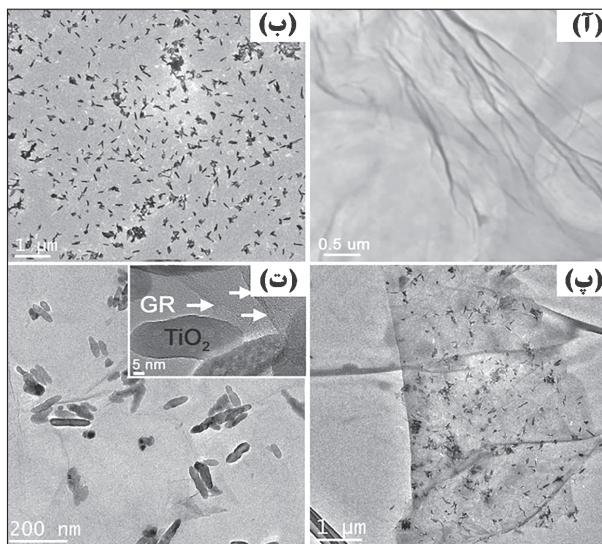
در کنار اصلاح ساختار الکترونیکی که مهم‌ترین اقدام برای افزایش کارایی فتوکاتالیستی محسوب می‌شود، افزایش سطح ویژه نیز اهمیت زیادی دارد. با نانومقیاس شدن ذرات فتوکاتالیست این افزایش به حد چشمگیری می‌رسد. افزایش سطح ویژه امکان رسیدن زوج الکترون - حفره را به سطح به مقدار زیادی

1-Doping

2-Organic sensitizer

افزایش می‌دهد و موجب افزایش کارایی فتوکاتالیست می‌شود. دیگر خاصیت سطحی که با استفاده از روش‌های مختلف اصلاح می‌شود و کارایی فتوکاتالیست‌های نانوساختار را افزایش می‌دهد، افزایش چربی‌دوستی سطح و در نتیجه، بهبود جذب ترکیب‌های آلی بر سطح فتوکاتالیست است.

نانوساختار ترکیبی تیتانیا - گرافن نمونه‌ای از فتوکاتالیست‌های ترکیبی است که برای حذف آلاینده‌های آلی از جمله متیلن آبی (MB)¹ و فنول² مورد استفاده قرار گرفته است. ذرات تیتانیایی مورد استفاده در این فتوکاتالیست به شکل نانومیله‌اند و روی یک لایه گرافن ایش شده با بور (B) نشانده شده‌اند (شکل ۲۲). وجود لایه‌های رسانای گرافن در چنین ساختاری این امکان را فراهم می‌آورد که الکترون‌های برانگیخته از نوار رسانش تیتانیا به گرافن منتقل شوند و طول عمر زوج الکترون - حفره به طور چشمگیری افزایش یابد. همچنین، خواص نوری گرافن موجب افزایش جذب نور خورشید می‌شود. آخرین اثر بهبود دهنده گرافن، افزایش برهمکنش و جذب سطحی ترکیب‌های آلی بر سطح فتوکاتالیست ترکیبی نانوساختار است.



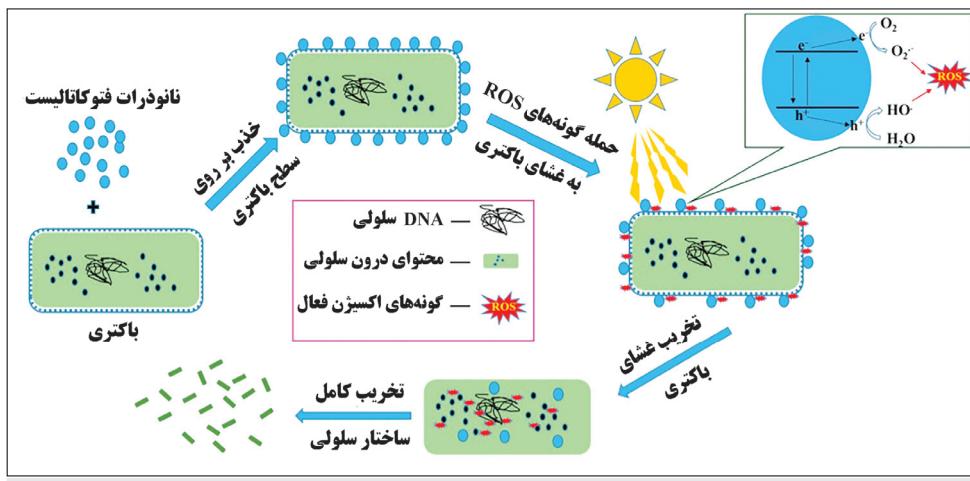
شکل ۲۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی (آ) لایه گرافن، (ب) نانومیله‌های تیتانیا، و (پ و ت) فتوکاتالیست ترکیبی تیتانیا- گرافن [۲۰۵]

حذف آلاینده‌های زیستی آب: در کنار آلاینده‌های شیمیایی که وارد آب می‌شوند و محیط زیست و سلامت موجودات زنده را تهدید می‌کنند، انتقال بیماری‌های عفونی از طریق آب، تهدید رو به رشد دیگری است که جامعهٔ جهانی، بهویژه کشورهای در حال توسعه، را تحت تأثیر قرار می‌دهد. هیچ کشوری از این تهدید مصنون نیست و آمارهای گزارش شده از کشورهای توسعه یافته، نشان‌دهنده چندین مورد از شیوع بیماری ناشی از آلودگی‌های زیستی آب در دهه گذشته است. تخمین زده می‌شود که سالانه ۱۰ تا ۲۰ میلیون نفر بر اثر بیماری‌های منتقل‌شونده از طریق آب، جان خود را از دست می‌دهند. متداول‌ترین راهکار برای از بین بردن آلودگی‌های زیستی آب، استفاده از کلر است. مشکل اساسی این روش هنگامی پدیدار می‌شود که به طور ناخواسته غلظتی بیش از حد مجاز استفاده شود. گزارش‌های

1-Methylene blue
2-Phenol

مکرر از مسمومیت حاصل از کلری که برای ضدعفونی کردن آب، بهویژه در استخراهای عمومی، مورد استفاده قرار گرفته است از مشکلی انکارنپذیر حکایت دارد. فناوری نانو قادر است انواع جدیدی از زیست‌کش‌های^۱ عاری از کلر را تولید کند و از این طریق، مشکلات زیستمحیطی ایجاد شده توسط کلر را به حداقل برساند.

خواص منحصر به‌فرد نانوذرات فلزی و اکسید فلزی راهکارهای امیدبخشی برای حل معضل آلاینده‌های زیستی آب ارائه می‌کند. نانوذرات کاتالیستی نقره و فتوکاتالیستی تیتانیوم دی‌اکسید دو نمونه پرکاربرد در این حوزه‌ند. این نانوذرات با سازوکارهای خاص خود آلاینده‌های زیستی را از بین می‌برند و آب را ضد عفونی می‌کنند. شکل ۲۳ فرایند فتوکاتالیستی کلی گندزدایی به کمک نانوذرات ضد باکتری دی‌اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد. گونه‌های اکسیژن فعال تولید شده در اثر واکنش‌های فتوشیمیایی بر سطح نانوذرات فتوکاتالیست به غشاء سلولی حمله می‌کند و با تخریب آن، موجب مرگ سلول می‌شوند. این گونه‌های فعال همچنین با عبور از غشاء سلولی اندام‌های درون سلولی و نیز DNA باکتری‌ها را تخریب می‌کنند.



شکل ۲۳- ساز و کار گندزدایی زیستی توسط نانوذرات فتوکاتالیستی [۲۰۶]

● فناوری نانو و پاکسازی خاک

آلودگی خاک به معنای حضور مواد و ترکیبات سمی در محیط طبیعی خاک است. این آلودگی را می‌توان به دو گروه اصلی تقسیم کرد: ۱- موادی که به صورت ذاتی سمی هستند و ۲- موادی که در غلظت کم برای رشد گیاهان ضرورت دارند اما با افزایش غلظت، مسموم کننده می‌شوند. مشکل اصلی آلودگی‌های خاک این است که اگر آلاینده‌ها به موقع از بین نرونده، وارد جریان آب‌های زیرزمینی یا سطحیمی‌شوند و یا جذب گیاهان می‌گردند و در نهایت ممکن است به زنجیره غذایی انسان راه پیدا کنند.

فلزات سنگین به طور طبیعی در مقادیر بسیار کم در خاک حضور دارند و برای ارگانیسم‌های موجود در آن مشکلی ایجاد نمی‌کنند اما فعالیت‌های صنعتی کنونی نظیر استخراج از معادن، باعث افزایش غلظت فلزات سنگین در خاک شده و آنها را در زمرة معمول ترین آلوده‌کننده‌های خاک قرار داده است. فلزات سنگین محصول جانبی بسیاری از فرایندهای صنعتی هستند و به‌طور طبیعی در دسته مواد تجزیه‌پذیر

قرار نمی‌گیرند؛ از این رو، به عنوان چالشی بزرگ در حوزه خاک مطرح است. چرا که پس از ورود به خاک در آن باقی می‌مانند.

در مواجهه با این نوع آلودگی‌ها، دو راهکار وجود دارد: ۱- پاکسازی در محل^۱، ۲- پاکسازی دور از محل^۲. پاکسازی در محل به این معناست که در محل‌های آلوده موادی به خاک می‌افزایند که باعث پاکسازی آن می‌شود. پاکسازی دور از محل نیز به معنای برداشت خاک و انجماد دادن فرایندهای پاکسازی در محلی به غیر از مکان آلوده شده است. با توجه به اینکه معمولاً آلودگی خاک در مقیاس‌های بسیار بزرگ اتفاق می‌افتد، پاکسازی دور از محل، مقرن به صرفه نیست و در صنعت اغلب از گزینهٔ پاکسازی در محل استفاده می‌شود.

در فرایندهای پاکسازی در محل دو روش وجود دارد. روش اول مبتنی بر فرایندی به نام تثبیت^۳ است که به طور طبیعی در موجودات زنده انجام می‌شود. تثبیت به فرایندی گفته می‌شود که طی آن یک مادهٔ غیرآلی (گاهی مضر)، به ماده‌ای آلی و بی‌ضرر تبدیل می‌شود. در روش پاکسازی در محل، شرایطی ایجاد می‌شود که خود موجود زنده مادهٔ آلوده‌کننده را به ماده‌ای آلی و بی‌خطر برای محیط زیست تبدیل کند. البته باید توجه داشت که تثبیت مواد برای ارگانیسم‌ها هزینه‌بردار است و به همین دلیل، ترجیح آنها بر تثبیت موادی است که بیشترین سود را به همراه دارند. برای مثال، برخی باکتری‌ها به طور طبیعی نیتروژن غیرآلی (مولکول‌های N_2) را به نیتروژن آلی (نیترات) تثبیت می‌کنند تا بعداً از آن انتزاعی به دست آید. بنابر آنچه گفته شد، موجودات زنده خاک (گیاهان، باکتری‌ها) تمايل چندانی به جذب و تثبیت فلزات سنگین ندارند (جز جیوه و سلنیوم)، زیرا این تثبیت در ادامه برایشان نفعی نخواهد داشت. راهکار پیشنهادی برای رفع این مشکل روش اول یعنی پاکسازی در محل است و آن، ترکیب مواد آلوده‌کننده با موادی است که به طور طبیعی در ارگانیسم‌ها تثبیت می‌شوند. این امر موجب افزایش فراهمی زیستی^۴ آلاینده می‌شود و به این ترتیب، طی فرایند طبیعی تثبیت، مواد آلوده‌کننده نیز از خاک جدا می‌گردند؛ این فرایند استخراج نباتی^۵ نام دارد. برای مثال، در صورتی که بتوانیم فسفات (یکی از موادی که به طور طبیعی در گیاهان و باکتری‌ها تثبیت می‌شود) را با فلزات سنگین ترکیب کنیم، گیاهان این فلزات را نیز به همراه فسفات تثبیت می‌کنند و از چرخه خارج می‌سازند. در این رویکرد، به موادی نظیر فسفات «عامل تثبیت» می‌گویند. ایراد این روش این است که چنین اقدامی می‌تواند موجب ورود آلاینده‌ها به زنجیره غذایی انسان شود.

در روش دوم بر عکس روش اول، با افزودن ترکیب‌هایی که با فلزات سنگین واکنش می‌دهند، آنها را درون ساختارهایی پایدار تثبیت می‌کنند که دیگر برهم کنشی با خاک نداشته باشند و در عمل آلاینده نیز نباشند. از طرفی، امکان جذب آنها نیز توسط موجودات زنده و گیاهان وجود نداشته باشد. این فرایند که پایدارسازی نباتی^۶ نام دارد، از ورود احتمالی آلاینده‌ها به زنجیره غذایی جلوگیری می‌کند. با وجود این، با انباست ترکیب‌هایی در خاک روبه‌روست که ممکن است در دراز مدت تجزیه شوند و مجددآلاینده‌ها را در خاک رها کنند.

1-On-site treatment

2-Off-site treatment

3-Fixation

4-Bioavailability

5-Phytoextraction

6-Phytostabilization

یکی از چالش‌های پیش‌روی پاکسازی در محل از طریق افزودن انواع عامل‌های تثبیت کننده، سرعت کم واکنش‌های شیمیایی در فاز جامد (محیط خاک را می‌توان فاز جامد فرض کرد) و در نتیجه، تمایل اندک این عامل‌های تثبیت برای اتصال به فلزات سنگین است. از آنجا که فعالیت شیمیایی فلزات سنگین در خاک توسط فرایندها و واکنش‌هایی شامل جذب و واجذب روی سایر اجزای موجود در خاک کنترل می‌شود، مواد تثبیت کننده متنوعی برای دست کاری زستی فلزات سنگین (کاهش یا افزایش) بررسی شده‌اند. فرایندهای مختلفی که در این راستا مد نظر بوده‌اند، عبارت‌اند از: جذب سطحی روی ترکیب‌های معدنی، واکنش با ترکیب‌های آلی و تشکیل ساختار پایدار با آنها و تبادل یونی. در سال‌های اخیر، نانوذرات توجه بسیاری را در حوزه پایدارسازی و تثبیت فلزات سنگی در خاک به خود جلب کرده‌اند. پژوهشگران به منظور افزایش بازدهی، عامل‌های تثبیت نانومقیاسی را تولید کرده‌اند که به کمک سطح ویژه خود، تمایل زیادی به اتصال به فلزات سنگین نشان می‌دهند.

نانوذراتی که برای پایدارسازی یا تثبیت فلزات سنگین به خاک افزوده می‌شوند، باید دو ویژگی مهم داشته باشند: ۱- امکان رسانش آنها به ناحیه آلوده وجود داشته باشد؛ ۲- پس از رسانش در شرایط محیطی پایدار باشند و خواص خود را از دست ندهند. فعالیت سطحی بسیار بالای نانوذرات و تمایل آنها به کلخه شدن و تراکم استفاده از نانوذرات برای این هدف را با دشواری‌هایی روبرو کرده‌است. با این حال، پایدارسازی نانوذرات به روش پایدارسازی فضایی و با استفاده از انواع بسپارها این مشکلات را مرتفع می‌کند.

نانوذرات مغناطیسی پایدار شده با نشاسته و کربوکسی‌متیل سلولز (CMC)^۱ نمونه‌ای از نانوذرات استفاده شده برای پایدارسازی فلزات سنگین و کاهش فراهمی زیستی آرسنات (AsO_4^{3-}) در خاک هستند. افزودن این نانوذرات به خاک آلوده به آرسنیک نشان داد که آنها موجب کاهش چشمگیر آرسنات قابل شستشو توسط آب^۲ می‌شوند. همچنین، سمی بودن خاک را نیز به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهند. مهم‌ترین مزیت نانوذرات مغناطیسی این است که پس از استفاده از آنها امکان جمع‌آوری نانوذرات از محیط وجود دارد و از انباشت آلاینده غیر فعال در خاک جلوگیری می‌شود.

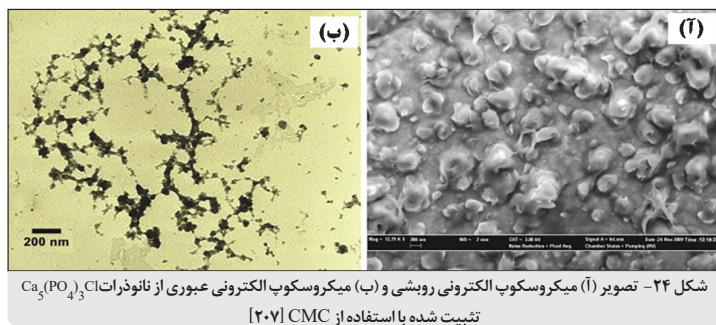
از ترکیب‌های فسفات (PO_4^{3-}) می‌توان به عنوان عوامل تثبیت کننده مؤثر برای پایدارسازی و خارج کردن انواع فلزات سنگین زنجیره زیستی استفاده کرد. ترکیب‌های حاوی فسفات به شکل متداول در دو صورت مایع (اسید فسفریک) و جامد (سنگ طبیعی فسفات، ترکیب‌های سنتری، و پودر استخوان ماهی) برای حذف فلزات سنگین، از جمله سرب، از خاک مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با این حال، استفاده از نانوذرات حاوی فسفات موجب افزایش کارایی تثبیت و حذف فلزات سنگین از خاک می‌شود. اخیراً نانوذرات کلروآپاتیت ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$)^۳ که توسط CMC پایدار شده‌اند، در تثبیت سرب موجود در خاک عملکرد بسیار مناسبی داشته‌اند. این نانوذرات، ترکیب سرب فسفات پایداری موسوم به پیرومورفیت ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$)^۴ با سرب موجود در خاک تشکیل می‌دهند و از ورود آن به چرخه زیستی جلوگیری می‌کنند. در شکل ۲۴ این نانوذرات را مشاهده می‌کنید.

1-Carboxymethyl cellulose

۲- مقدار آلاینده‌ای است که به تدریج در جریان آب حل و وارد آبهای جاری یا زیرزمینی می‌شود.

3-Chlorapatite

4-Pyromorphite



شکل ۲۴- تصویر (آ) میکروسکوب الکترونی رویشی و (ب) میکروسکوب الکترونی عبوری از نانوذرات $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ثبیت شده با استفاده از [۲۰۷] CMC

طی فرایند پاکسازی در محل، نانواعمل‌های ثبیت کننده به خاک افزوده می‌شوند و فلزات سنگین را ثبیت می‌کنند. بنابراین، در صورتی که بخواهیم بازده کار را افزایش دهیم، باید نانواعمل‌های بیشتری به خاک اضافه کنیم. این موضوع در نگاه اول بدیهی به نظر می‌رسد اما باید توجه داشت که هر ماده‌ای در صورت تجاوز از محدوده خاصی از غلظت، خود می‌تواند سمی‌شود و به عنوان آلاینده خاک مطرح گردد. برای مثال، در صورتی که به خاک بیش از حد فسفات اضافه کنیم، رشد گیاهان با مشکل جدی رو به رو می‌شود؛ از این‌رو، در صورت غلظت بسیار زیاد آلاینده در خاک، ثبیت و پاکسازی در کوتاه مدت و با استفاده از روش‌های در محل مقدور نخواهد بود.

این موضوع یکی از مهم‌ترین چالش‌های پیش‌روی پاکسازی در محل است و دانشمندان در جستجوی عواملی هستند که علاوه بر کمک به افزایش ثبیت فلزات سنگین، غلظت سمی بیشتری نیز داشته باشند؛ از این‌رو، این حوزه کماکان جذاب و قابل‌مطالعه است.

◎ فناوری نانو و هوای پاک

آلودگی هوای یکی از بزرگ‌ترین مشکلات جهانی به شمار می‌رود. این پدیده را می‌توان تغییر ترکیب شیمیایی طبیعی هوا بر اثر ورود انواع ترکیب‌های شیمیایی، فیزیکی و زیستی به جو زمین تعريف کرد؛ ترکیب‌های وارد شده به جو زمین از فعالیت‌های انسانی، زیستی، و زمینی سرچشمه می‌گیرند. انواع گازهای سمی خارج شده از دودکش کارخانه‌ها، ذرات غبار و ریزگرد ناشی از تندبادها در بیان‌ها، و میکروب‌های بیماری‌زا، مانند ویروس آنفلوآنزا، نمونه‌هایی از آلاینده‌های شیمیایی، فیزیکی و زیستی هوا هستند. کیفیت پایین هوا ضررهای زیادی برای سلامت انسان دارد و عامل بسیاری از بیماری‌ها به شمار می‌رود. بر اساس داده‌های منتشر شده در سایت سازمان بهداشت جهانی^۱، تا سال ۲۰۱۶ قرار گرفتن در معرض هوای آلوده عامل بیش از ۷ میلیون فوتی بوده است. در این میان، آلودگی هوای محیطی^۲ با ۴/۲ میلیون نفر فوتی در حدود ۷/۶ درصد از مرگ و میرهای ثبت شده در سال ۲۰۱۶ را به خود اختصاص داده است. تخمین زده می‌شود که آلودگی هوا مسئول حدود ۲۹ درصد سرطان‌های ریه، ۴۳ درصد ناشی بیماری مزمن انسداد ریوی (COPD)^۳، ۲۵ درصد بیماری‌های قلبی و ۲۴ درصد سکته‌های مغزی باشد که موجب از دست رفتن جان انسان‌ها می‌شود.

مشابه آنچه پیش‌تر در باره حذف آلاینده‌های آب گفته شد، فناوری نانو می‌تواند با سه راهکار جذب

1-World Health Organization (WHO): <https://www.who.int/>

2-Ambient air pollution

3-Chronic obstructive pulmonary disease

سطحی، فیلتراسیون و فرایندهای کاتالیستی/فتوکاتالیستی نقش چشمگیری در حذف آلاینده‌های موجود در هوا داشته باشد. تدبیرهای اتخاذ شده برای حذف آلاینده‌های هوا به حجم هوایی بستگی دارند که نیازمند پاکسازی است. بر این اساس، آلودگی‌های هوا ا به دو گروه اصلی تقسیم می‌شود: آلودگی هوا فضای آزاد^۱ و آلودگی هوا فضای بسته^۲.

♦ هوای آلوده در فضای آزاد

آلودگی‌های هوا در فضای آزاد مهم‌ترین چالش زیست محیطی پیش‌روی کره زمین و انسان است. این آلاینده‌ها از منابع عظیمی خارج و در مقیاس بسیار بزرگی پراکنده می‌شوند. آنها می‌توانند از طریق عواملی مانند آتش‌فشان‌ها (مانند غبار و خاکستر آتش‌فشانی)، طوفان‌ها (مانند ریزگردها)، و یا فعالیت‌های انسانی وارد جو زمین شوند و سلامت موجودات زنده را به خطر بیندازند. پدیده گرمایش زمین نتیجه مستقیم ورود گروه بزرگی از آلاینده‌های ناشی از فعالیت‌های انسانی به جو زمین است، که آنها را با نام گازهای گلخانه‌ای می‌شناسیم. این پدیده امروزه به بزرگ‌ترین تهدید برای کره زمین تبدیل شده است. گازهای گلخانه‌ای از کربن دی‌اکسید، متان، اکسیدهای نیتروژن، و گازهای فلوردار تشکیل می‌شوند. در این میان، کربن دی‌اکسید بیشترین سهم را در افزایش دمای کره زمین دارد و با حجم بسیار بیشترین‌سنت به سایر گازهای گلخانه‌ای توسط انسان تولید می‌شود (۷۵ درصد کل گازهای گلخانه‌ای حاصل از فعالیت‌های انسانی).

فناوری نانو به خودی خود توانسته است با ارائه راهکارهایی برای کاهش مصرف انرژی و سوخت‌های فسیلی، افزایش بازدهی انرژی، تولید محصولات کارآمدتر و بادوام‌تر و نیز معرفی منابع جدید انرژی به عنوان جایگزین سوخت‌های فسیلی، گام‌های بزرگی در راه کاهش انتشار کربن دی‌اکسید بردارد. با این حال، به دلیل اینکه اجرایی شدن این راهکارها در مقیاسی جهانی به زمانی طولانی نیاز دارد، لازم است راهکارهایی برای حل مشکل انتشار گازهای گلخانه‌ای در کوتاه مدت ارائه گردد. فناوری نانو با ارائه برخی از این گونه راه حل‌ها توانسته است منشأ برخی پیشرفت‌ها در زمینه کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و کاهش آلودگی هوا شود.

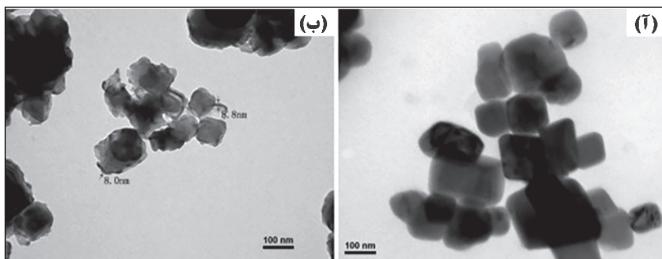
یکی از راهکارهای پیشنهاد شده برای کاهش مقدار کربن دی‌اکسید ورودی به جو زمین، جداسازی آن از جریان‌های حاوی کربن دی‌اکسید، مانند جریان گاز خروجی از دودکش نیروگاه‌های حرارتی، است. برای دستیاری به چنین هدفی می‌توان از فرایندهای فیلتراسیون و یا جذب در مایعات یا بر روی سطح جاذب‌های جامد بهره گرفت. گزارش‌ها نشان داده که مزایای جذب کربن دی‌اکسید روی انواع جاذب‌های نانوساختار، کارایی بالا و مقرن به صرفه بودن است. این مزیت‌ها از سطح ویژه بسیار بالا در این نانوجاذب‌ها، فعالیت و ظرفیت جذب بالا و امکان بازیابی و استفاده مجدد از نانوجاذب‌ها ناشی می‌شوند.

نانوجاذب‌های مبتئی بر کلسیم در جذب کربن دی‌اکسید در شرایط دمای بالای دودکش‌ها عملکرد خوبی داشته‌اند. با این حال، کلخه شدن و تراکم نانوذرات در چنین دمای بالایی موجب کاهش شدید سطح ویژه و ظرفیت جذب این نانوجاذب‌ها می‌شود و امکان استفاده مجدد از آنها را زیین می‌برد. اخیراً نانوذرات کلسیم کربنات (CaCO_3) که لایه نازکی از تیتانیوم دی‌اکسید آنها را پوشش داده

1-Outdoor air pollution

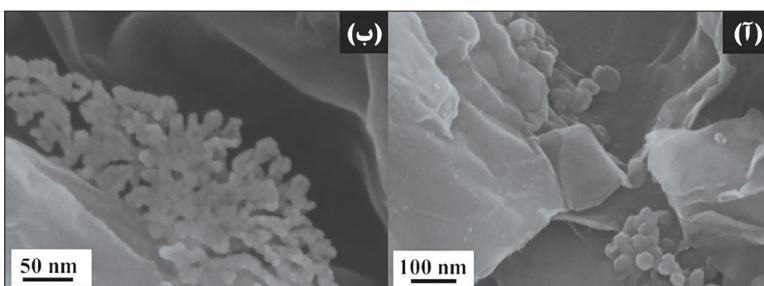
2-Indoor air pollution

است و برای شرایط دما بالا پایدار شده‌اند، عملکرد مناسبی در فرایند جذب کربن دی‌اکسید از خود نشان داده‌اند. در شکل ۲۵ تصویری از نانوذرات CaO_3 بدون پوشش و با پوشش TiO_2 را مشاهده می‌کنید. نانوذرات پوشش داده شده پس از استفاده دارای اندازه کوچکی بوده و همواره سطح ویره آنها سه برابر (قبل و بعد از استفاده) نانوذرات بدون پوشش بوده‌است. این امر موجب افزایش کارایی آنی نانوذرات در فرایند جذب سطحی کربن دی‌اکسید می‌شود.



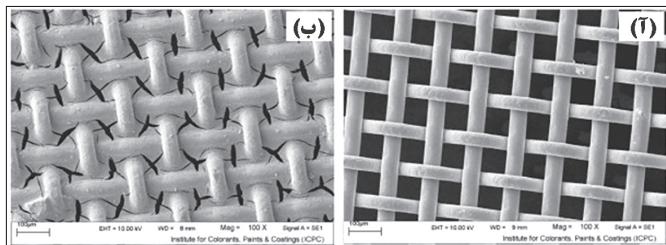
شکل ۲۵: تصویر میکروسکوب الکترونی عموری از (الف) نانوذرات CaCO_3 بدون پوشش و (ب) نانوذرات $\text{[208]} \text{ TiO}_2$ پوشش داده با لایه‌ای CaCO_3

انواع نانوجاذب‌ها مانند نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید، نانولوله‌های کربنی و نانوذرات فلزات قلایی (مانند لیتیم، سدیم، پتاسیم و ...) نیز در جذب دمای بالای کربن دی‌اکسید عملکرد مناسبی داشته‌اند. پس از جذب و حذف کربن دی‌اکسید از جریان خروجی دودکش‌ها، با بازیابی جاذب حجم زیادی از کربن دی‌اکسید آزاد می‌شود. راهکاری که فناوری نانو برای این حجم از کربن دی‌اکسید پیشنهاد می‌کند، تبدیل کاتالیستی آن به ترکیب‌های شیمیایی است که برای کربن دی‌اکسید به دام افتاده، ارزش افزوده ایجاد می‌کند. امیدبخش‌ترین فرایندی که امروز مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته، تبدیل کاتالیستی کربن دی‌اکسید به مтанول است. مтанول سومین ماده شیمیایی پرکاربرد در جهان با مصرف سالانه بیش از ۸۰ میلیون تن است. منابع فسیلی مهم‌ترین منبع کتونی تولید صنعتی مтанول هستند و در نهایت، به انتشار کربن دی‌اکسید در جو زمین منجر می‌شوند. استفاده از کربن دی‌اکسید جمع‌آوری شده از جریان‌های آلیندۀ هوا به جای منابع فسیلی می‌تواند گام بسیار بزرگی در کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای باشد. نانوکاتالیست‌های متنوعی برای تبدیل کاتالیستی کربن دی‌اکسید به مтанول مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که در میان آنها نانوکاتالیست‌های ترکیبی مس-روی‌اکسید فعالیت بسیار مناسبی برای این فرایند از خود نشان داده‌اند. با این حال، اصلاحات ساختاری و استفاده از سایر نانوساختارها برای ایجاد ساختار ترکیبی موجب بهبود کاتالیست در این فرایند می‌شود. شکل ۲۶ تصویری از نانوذرات ZnO-Cu را روی لایه‌های گرافن‌اکسید احیا شده‌ای که با نیتروژن آلایش شده‌اند، نشان می‌دهد.



شکل ۲۶: تصویر میکروسکوب الکترونی رویشی از نانوکاتالیست ترکیبی Cu/ZnO/N-rGO با بزرگنمایی‌های مختلف [۲۰۹]

از دیگر گازهای گلخانه‌ای، ترکیب‌های مختلف نیتروژن اکسید (NO_x) هستند که علاوه بر نقشی که در گرمایش زمین دارند، مسموم کننده و برای موجودات زنده خطرآفرین‌اند. حذف این ترکیب‌های سمی و آلاینده از جریان گازها به کمک انواع نانوکاتالیست‌ها، از دیگر مثال‌های کاهش آلودگی هوای فضای آزاد است. انواع نانوساختارهای تیتانیوم دی‌اکسید به این منظور مورد استفاده قرار گرفته‌اند. یکی از مواردی که با هدف استفاده صنعتی توسعه یافته است، توری‌های فولادی هستند که با لایه‌ای از تیتانیوم دی‌اکسید پوشش داده شده‌اند (شکل ۲۷). این لایه از خود خاصیت فتوکاتالیستی بروز می‌دهد و جریان گازی حاوی ترکیب‌های نیتروژن اکسید را تصفیه می‌کند.



شکل ۲۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از توری فولادی (الف) پیش از پوشش‌دهی و (ب) پس از پوشش‌دهی نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید [۲۱۰]

در کنار گازهای گلخانه‌ای، آلاینده‌های دیگری نیز وجود دارند که در عمل، نقشی در گرمایش زمین ندارند ولی به دلیل سمی بودن خطرهای بسیاری را متوجه سلامت انسان و سایر موجودات زنده می‌کنند. آلاینده‌های حاصل از خودروهای درون‌سوز، از جمله هیدروکربن‌های نساخته (UHCs)^۱، ترکیب‌های اکسید گوگرد (SO_x)، اکسیدهای نیتروژن و کربن منوکسید از جمله آلاینده‌هایی هستند که کیفیت هوای شهری را بهشت تثت تأثیر قرار می‌دهد و سالانه جمعیت زیادی را درگیر انواع بیماری‌ها می‌کنند. یکی از مؤثرترین راههای کاهش این آلاینده‌ها، استفاده از مدل‌های کاتالیستی است که این ترکیبات را پیش از خروج از اگزوز خودروها به ترکیب‌های بی‌خطر تبدیل می‌کنند. در کنار این آلاینده‌ها، گروه دیگری از آلاینده‌ها، که به ترکیب‌های آلی فرار (VOCs)^۲ موسوم‌اند، نیز در دودکش بسیار از کارخانه‌های تولید انواع ترکیب‌های آلی مانند صنایع رنگ، صنایع چسب، صنایع نساجی، و پالایشگاهها و پتروشیمی‌ها وجود دارد. این ترکیب‌ها نیز بسیار سمی هستند و سرطان‌زاوی آنها اثبات شده است. برای حذف این آلاینده‌ها از نانوکاتالیست‌های متنوعی استفاده می‌شود که در آنها از نانوذرات فلزی، مانند پلاتین و پالادیم، روی پایه‌های نانوساختار انواع اکسیدهای فلزی مانند سریم اکسید، تیتانیوم دی‌اکسید، آلومینیوم اکسید قرار داده شده‌اند.

هوای آلوده در فضای بسته

در سال‌های اخیر توجه بسیاری معطوف هوای آلوده در فضاهای بسته شده است؛ زیرا به طور مستقیم بر سلامت انسان اثر می‌گذارد. این باور وجود دارد که در میان آلاینده‌های فضای بسته، ترکیب‌های فرار آلی دلیل افزایش ابتلای کودکان به آسم و حساسیت‌های آتوپیک^۳ هستند. همچنین، این ترکیب‌ها عواملی مؤثر در بروز بسیاری از سردردها، حالت تهوع، انواع التهاب‌ها از جمله التهاب گلو و نیز سرطان‌ها

1-Unburned Hydrocarbons

2-Volatile organic compounds

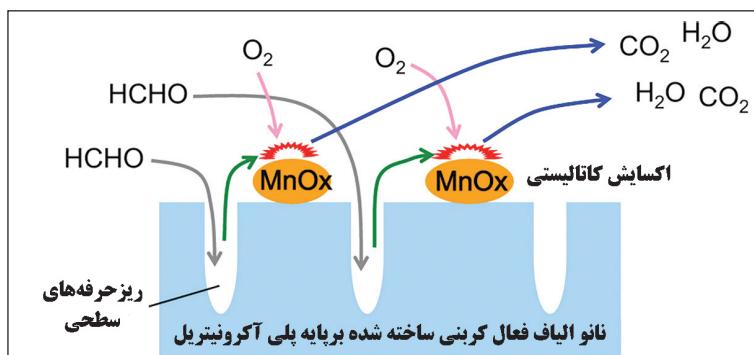
3-Atopic hypersensitivity

از جمله سرطان ریه تشخیص داده شده‌اند. آنها در مواد مختلفی مانند انواع حلال‌ها (از جمله حلال لاک آرایشی)، رنگروغن، و چسب وجود دارند و به سبب اینکه بهشدت فرارند، به سرعت وارد هوای محیط می‌شوند. معمول ترین VOC که اغلب در فضای بسته مشاهده می‌شوند فرمالدهید (HCHO) است که در ساخت انواع چسب‌های چوب، فوم‌های عایق‌ساز، و برخی رزین‌ها کاربرد دارد.

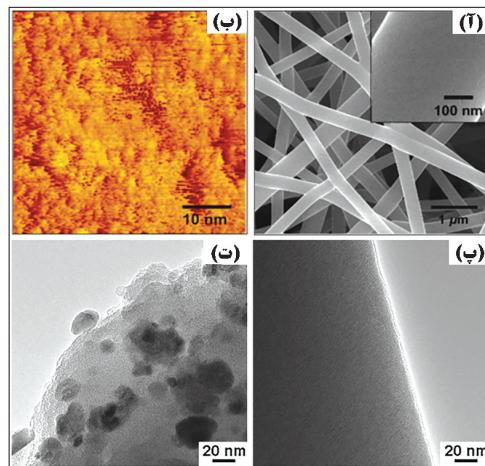
برای حذف فرمالدهید از جریان هوا در فضای بسته روش‌های متنوعی وجود دارد، از جمله، تجزیه فتوکاتالیستی و جذب روی انواع جاذب‌های متخلخل. با وجود این، فرایند حذف فرمالدهید با چالش‌های بسیاری روبروست. برای مثال، فتوکاتالیست‌های معمولی کارایی چندانی برای حذف آن ندارند؛ به این دلیل که این مواد نیمه‌رسانای فعال شدن نیازمند تابش نور فرابنفش‌اند که خود برای موجودات زنده زیان‌آور است. همچنین، در صورت انجام نشدن واکنش‌های تجزیه به صورت کامل، ممکن است برخی ترکیب‌های فعال و رادیکال‌های هیدروکربنی که احتمال سرطان را بودن آنها وجود دارد، آزاد شوند و این خود برای سلامت افراد خطرهایی ایجاد می‌کند.

بر این اساس، ترجیح داده می‌شود که ترکیب‌های آلاینده درون فضای بسته با فرایندهایی که احتمال آزاد شدن هرگونه ترکیب جدید و ناشناخته را به حداقل می‌رسانند، تجزیه شوند. یکی از کارآمدترین راهکارها برای حذف آلاینده‌های هوا در فضای بسته، استفاده از انواع نانوجاذب‌ها و نانوفیلترهای نانوایاف کربن فعال حاصل از الکتروریسی پلی‌آکرونیتریل (PAN)^۱ که سطح فعال شده دارند، نمونه‌هایی از فیلترهای نانوساختارهای استند که فرمالدهید را به خوبی بر سطح خود جذب و هوا را تصفیه می‌کنند. با این حال، وجود رطوبت در هوا عمر مفید این نانوفیلترها را به میزان چشمگیری کاهش می‌دهد.

این مشکل با استفاده از نانوکاتالیست ساخته شده از نانوایاف ترکیبی رفع می‌شود. استفاده از نانوذرات اکسید منگنز (MnO_x) برای سنتز نانوکاتالیست ترکیبی MnO_x -PAN-CNF موجب افزایش بازده حذف فرمالدهید در جریان هوای مرطوب و خشک می‌شود. این نانوکاتالیست طی دو مرحله فرمالدهید را از هوا پاک می‌کند؛ مرحله اول جذب قوی مولکول‌های فرمالدهید بر سطح و حفره‌های نانوایاف کربن فعال، و مرحله دوم، تخریب اکسایشی توسط نانوذرات MnO_x که به تابش نور فرابنفش نیز نیازی ندارند. شکل ۲۸ ساز و کار تخریب دو مرحله‌ای فرمالدهید توسط این نانوکاتالیست را نشان می‌دهد. شکل ۲۹ نیز نشان دهنده ریزساختار این نانوکاتالیست است.

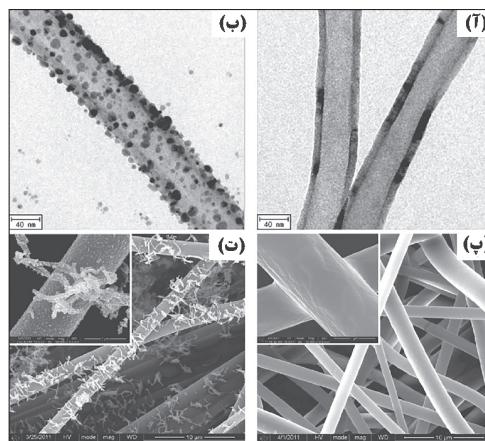


شکل ۲۸- ساز و کار تخریب دو مرحله‌ای فرمالدهید روی نانوکاتالیست ترکیبی MnO_x -PAN-CNF [۲۱]



شکل ۲۹- (آ) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانولایاف کربن فعال، (ب) تصویر میکروسکوپ تونلی روبشی از ریز حفرهای سطح نانولایاف کربن فعال [۲۱۲]، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از (ب) نانولایاف کربن فعال و (د) نانوذرات MnO_x [۲۱۱]

نوع دیگری از آلینده‌های هوا در فضای بسته، اثرسللهای گونه‌های مختلف میکروبی هستند که می‌توانند توسط جریان هوا به سرعت منتشر شوند و انواع بیماری‌ها را منتقل کنند. انتقال انواع سرماخوردگی و آنفلوآنزا نمونه‌ای شناخته شده از این نوع آلودگی هواست. راه حلی که فناوری نانو برای از بین بردن این نوع آلینده‌های زیستی در جریان هوای فضاهای بسته پیشنهاد می‌کند، بر اساس استفاده از انواع نانوذرات و نانوساختارهای ضدباکتری مانند نانوذرات نقره، اکسید مس، و تیتانیوم دی‌اکسید است. در میان انواع نانوذرات ضدباکتری، نانوذرات نقره از سایرین خوش‌نام‌ترند. با این حال، استفاده از نانوفیلترهای زیستی ترکیبی که از مزایای انواع نانوساختارها بهره می‌برد، نتایج بسیار خوبی در این زمینه داشته است. در شکل ۳۰ تصویری از نانوفیلتر ترکیبی را می‌بینید که با استفاده همزمان از خواص ضد باکتری نانوذرات نقره و نانولوله‌های کربنی آلینده‌های زیستی را از بین می‌برد و هوا محیط را ضدغونی می‌کند.



شکل ۳۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از (الف) نانولوله‌های کربنی (ب) نانوذرات نقره شناخته شده روی نانولوله کربنی، و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (ب) نانولایاف پلی‌بوراتان و (ت) نانوفیلتر ترکیبی نانوذرات نقره - نانولوله کربنی روی نانولایاف پلی‌بوراتان [۲۱۳]

1. Klabunde, K. and R. Richards, Nanoscale Materials in Chemistry, 2nd Edition. 2009, Hoboken, N.J: Wiley.
2. Lau, K.Y. and M.A.M. Piah, Polymer Nanocomposites in High Voltage Electrical Insulation Perspective: A Review. *Malaysian Polymer Journal*, 2011. 6(1): p. 11.
3. P. Holbrow, M.W., E. Sanderson, D. Bennett, W. Rattigan, and D.G. R. Bettis. Fire and explosion properties of nanopowders. 2010 December 2018]; Available from: <http://www.hse.gov.uk/research/rrhtm/rr782.htm>.
4. Saunders, J. and M. Burke, Formation and Aggregation of Gold (Electrum) Nanoparticles in Epithermal Ores. *Minerals*, 2017. 7(9): p. 163.
5. Yang, Z., et al., A review of nanoparticle functionality and toxicity on the central nervous system. *Journal of the Royal Society Interface*, 2010. 7(SUPPL. 4): p. S411-S422.
6. Mohamed, R.T., H.A. Dalaver, and C. Sahraoui, Effect of Ionic Liquid (emim BF 4) on the Dispersion of Gold Nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*, 2016. 758(1): p. 012020.
7. Sperling, R.A. and W.J. Parak, Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2010. 368(1915): p. 1333-1383.
8. Park, H.K., D.K. Kim, and C.H. Kim, Effect of Solvent on Titania Particle Formation and Morphology in Thermal Hydrolysis of TiCl4. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997. 80(3): p. 743-749.
9. Trefalt, G. and M. Borkovec. Overview of DLVO theory. 2018 December 2018]; Available from: <http://www.colloid.ch/index.php?name=dlvo>.
10. Merupo, V.-I., et al., Structural and optical characterization of ball-milled copper-doped bismuth vanadium oxide (BiVO4). *CrystEngComm*, 2015. 17(17): p. 3366-3375.
11. Gaffet, E. and G. Le Caer, Mechanical Milling, in *Nanomaterials and Nanochemistry*, C. Bréchinac, P. Houdy, and M. Lahmani, Editors. 2007, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 455-471.
12. Wan-Ho, C., et al., Electrical wire explosion process of copper/silver hybrid nano-particle ink and its sintering via flash white light to achieve high electrical conductivity. *Nanotechnology*, 2016. 27(20): p. 205704.
13. Biyik, S. and M. Aydin, The effect of milling speed on particle size and morphology of Cu25W composite powder. *Acta Physica Polonica A*, 2015. 127(4): p. 1255-1260.
14. Maedler, C., et al., Nanostructure formation driven by local protonation of polymer thin films. *SPIE Europe Microtechnologies for the New Millennium*. Vol. 7364. 2009: SPIE.
15. Dip-pen nanolithography. December 2018]; Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Dip-pen_nanolithography.
16. Maedler, C., et al. Nanostructure formation driven by local protonation of polymer thin films. in *SPIE Europe Microtechnologies for the New Millennium*. 2009. SPIE.
17. Mitin, V.V., V.A. Kochelap, and M.A. Stroscio, *Introduction to nanoelectronics : science, nanotechnology, engineering, and applications*. 2008, Cambridge: Cambridge University Press.
18. Tharmavaram, M., D. Rawtani, and G. Pandey, Fabrication routes for one-dimensional nanostructures via block copolymers. *Nano Convergence*, 2017. 4(1): p. 12.
19. Yuan, S., et al., pH-induced aggregation growth of large Au nanoparticles from zwitterionic ligand-modified small Au nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016. 506: p. 6-12.

20. Jain, T., et al., Anisotropic growth of gold nanoparticles using cationic gemini surfactants: effects of structure variations in head and tail groups. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014. 2(6): p. 994-1003.
21. Youngil, L., et al., Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for applications of inkjet-printed electronics. *Nanotechnology*, 2008. 19(41): p. 415604.
22. Pillai, Z.S. and P.V. Kamat, What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method? *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004. 108(3): p. 945-951.
23. Boyjoo, Y., et al., Synthesis and applications of porous non-silica metal oxide submicrospheres. *Chemical Society Reviews*, 2016. 45(21): p. 6013-6047.
24. Lee, H.J., et al., Spontaneously polarized lithium-doped zinc oxide nanowires as photoanodes for electrical water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016. 4(9): p. 3223-3227.
25. Carnicom, C.E. Morgellons. 2011 [cited December 2018; Available from: https://www.bibliotecapleyades.net/ciencia/ciencia_morgellons23.htm].
26. Wu, Z., S. Yang, and W. Wu, Shape control of inorganic nanoparticles from solution. *Nanoscale*, 2016. 8(3): p. 1237-1259.
27. Jong, K.P., *Synthesis of solid catalysts*. 2009, Weinheim: Wiley-VCH.
28. Coprecipitation, in *Synthesis of Solid Catalysts*.
29. Arachchige, I.U. and S.L. Brock, Sol-Gel Methods for the Assembly of Metal Chalcogenide Quantum Dots. *Accounts of Chemical Research*, 2007. 40(9): p. 801-809.
30. Parale, V.G., K.-Y. Lee, and H.-H. Park, Flexible and Transparent Silica Aerogels: An Overview. *J. Korean Ceram. Soc*, 2017. 54(3): p. 184-199.
31. Askari, S. and R. Halladj, Effects of ultrasound-related variables on sonochemically synthesized SAPO-34 nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013. 201: p. 85-92.
32. Jordan Calmes, C.W., Satyabrata Dash, Rohit Ner, July Thomas, Aditya Virani. Sigma and Pi Bonds [December 2018]; Available from: <https://brilliant.org/wiki/sigma-and-pi-bonds/>.
33. Izquierdo, M.V., *Synthesis of Nanoparticles and Nanostructured Materials by Self-Assembly*, in Departament de Química, Facultat de Ciències. 2012, Universitat Autònoma de Barcelona: Bellaterra.
34. Chen, J.E., et al., Synthesis of magnetic mesoporous titania colloidal crystals through evaporation induced self-assembly in emulsion as effective and recyclable photocatalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015. 17(41): p. 27653-27657.
35. Michel, G., et al., Cantilever-based sensing: the origin of surface stress and optimization strategies. *Nanotechnology*, 2010. 21(7): p. 075501.
36. Lee, Y.S., *Self-assembly and nanotechnology systems : design, characterization, and applications*. 2012, Hoboken, N.J: Wiley.
37. Mirkin, C.A., Programming the Assembly of Two- and Three-Dimensional Architectures with DNA and Nanoscale Inorganic Building Blocks. *Inorganic Chemistry*, 2000. 39(11): p. 2258-2272.
38. Park, S., et al., Self-Assembly of Mesoscopic Metal-Polymer Amphiphiles. *Science*, 2004. 303(5656): p. 348-351.
39. Whitesides, G.M. and B. Grzybowski, Self-Assembly at All Scales. *Science*, 2002. 295(5564): p. 2418-2421.
40. Pelesko, J.A., *Self assembly : the science of things that put themselves together*. 2007, Boca Raton: Taylor & Francis.
41. Celestin, M., et al., A review of self-assembled monolayers as potential terahertz frequency tunnel diodes. *Nano Research*, 2014. 7(5): p. 589-625.

42. Grzelczak, M., et al., Directed Self-Assembly of Nanoparticles. *ACS Nano*, 2010. 4(7): p. 3591-3605.
43. Jiyun, C.H., Guided molecular self-assembly: a review of recent efforts. *Smart Materials and Structures*, 2003. 12(2): p. 264.
44. Vahedein, Y.S. and M.G. Schrlau, Numerical investigation of thermofluid flow in a chemical vapor deposition furnace utilized to manufacture template-synthesized carbon nanotubes. *Journal of Heat Transfer*, 2016. 138(10).
45. Park, S., et al., Low-Temperature Thin-Film Deposition and Crystallization. *Science*, 2002. 297(5578): p. 65-65.
46. Mohapatra, D.R., et al., A novel structure of tungsten carbide nanowalls grown on nanocrystalline diamond film. *CrystEngComm*, 2012. 14(6): p. 2222-2228.
47. Ali, M. and M. Ürgen, Growth of in situ multilayer diamond films by varying substrate-filament distance in hot-filament chemical vapor deposition. *Journal of Materials Research*, 2012. 27(24): p. 3123-3129.
48. Choi, D.S., et al., Low-Temperature Chemical Vapor Deposition Synthesis of Pt-Co Alloyed Nanoparticles with Enhanced Oxygen Reduction Reaction Catalysis. *Advanced Materials*, 2016. 28(33): p. 7115-7122.
49. Kumar, M. and Y. Ando, Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and mass production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010. 10(6): p. 3739-3758.
50. Yan, Y., et al., Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications. *Chemical Society Reviews*, 2015. 44(10): p. 3295-3346.
51. Föll, H. Physical Processes for Layer Deposition. December 2018]; Available from: https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/elmat_en/index.html.
52. Mattox, D.M., Chapter 1 - Introduction, in *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing* (Second Edition), D.M. Mattox, Editor. 2010, William Andrew Publishing: Boston. p. 1-24.
53. Mattox, D.M., Physical vapor deposition (PVD) processes. *Metal Finishing*, 2002. 100: p. 394-408.
54. Sadat-Shojaei, M., et al., Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia*, 2013. 9(8): p. 7591-7621.
55. Wang, S., Z. Lan, and Y. Huang, Flame aerosol synthesis of tungsten trioxide powder: Particle morphology control and photodegradation activity under visible light irradiation. *Powder Technology*, 2016. 294: p. 259-265.
56. Phanichphant, S., et al., Flame-Made Nb-Doped TiO₂ Ethanol and Acetone Sensors. *Sensors*, 2011. 11(1): p. 472.
57. Hao, Y., et al., Enhanced power output of an electrospun PVDF/MWCNTs-based nanogenerator by tuning its conductivity. *Nanotechnology*, 2013. 24(40): p. 405401.
58. Reneker, D.H. and A.L. Yarin, Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, 2008. 49(10): p. 2387-2425.
59. Wang, Z.L., One-Dimensional nanostructures: Electrospinning Technique and Unique Nanofibers. 2013, Berlin New York:: Springer.
60. Bhardwaj, N. and S.C. Kundu, Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Bio-technology Advances*, 2010. 28(3): p. 325-347.
61. Rogina, A., Electrospinning process: Versatile preparation method for biodegradable and natural polymers and biocomposite systems applied in tissue engineering and drug delivery. *Applied Surface Science*, 2014. 296: p. 221-230.



62. Chronakis, I.S., Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process—A review. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005. 167(2): p. 283-293.
63. Shanbogh, P.P. and N.G. Sundaram, Fullerenes revisited. *Resonance*, 2015. 20(2): p. 123-135.
64. Rastogi, V., et al., Carbon Nanotubes: An Emerging Drug Carrier for Targeting Cancer Cells. *Journal of Drug Delivery*, 2014. 2014: p. 23.
65. Tiwari, S.K., et al., Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2016. 41(4): p. 257-317.
66. Ruess, G. and F. Vogt, Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxyhydroxyd. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 1948. 78(3): p. 222-242.
67. Boehm, H.P., et al., Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1962. 316(3-4): p. 119-127.
68. Berger, C., et al., Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004. 108(52): p. 19912-19916.
69. Novoselov, K.S., et al., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 2004. 306(5696): p. 666-669.
70. Stolyarova, E., et al., High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2007. 104(22): p. 9209-9212.
71. Julkapli, N.M. and S. Bagheri, Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. 40(2): p. 948-979.
72. Zhen, Z. and H. Zhu, 1 - Structure and Properties of Graphene, in *Graphene*, H. Zhu, et al., Editors. 2018, Academic Press. p. 1-12.
73. Ni, Z.H., et al., Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy. *Nano Letters*, 2007. 7(9): p. 2758-2763.
74. Hagymási, I., et al., Interaction effects in a chaotic graphene quantum billiard. *Physical Review B*, 2017. 95(7): p. 075123.
75. Khare, R., et al., Graphene nanoribbons as prospective field emitter. *Applied Physics Letters*, 2015. 106(2): p. 023111.
76. Song, M., L. Yu, and Y. Wu, Simple synthesis and enhanced performance of graphene oxide-gold composites. *Journal of Nanomaterials*, 2012. 2012.
77. Liu, Y., et al., Synthesis and photoluminescence of F and N co-doped reduced graphene oxide. *Carbon*, 2013. 61: p. 436-440.
78. Labroo, P. and Y. Cui, Flexible graphene bio-nanosensor for lactate. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013. 41: p. 852-856.
79. Zheng, Z., et al., High Sulfur Loading in Hierarchical Porous Carbon Rods Constructed by Vertically Oriented Porous Graphene-Like Nanosheets for Li-S Batteries. *Advanced Functional Materials*, 2016. 26(48): p. 8952-8959.
80. Potts, J.R., et al., Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, 2011. 52(1): p. 5-25.
81. Cohen-Tanugi, D. and J.C. Grossman, Water Desalination across Nanoporous Graphene. *Nano Letters*, 2012. 12(7): p. 3602-3608.
82. Teow, Y.H. and A.W. Mohammad, New generation nanomaterials for water desalination: A review. *Desalination*, 2019. 451: p. 2-17.
83. Yi, M. and Z. Shen, A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene.

Journal of Materials Chemistry A, 2015. 3(22): p. 11700-11715.

84. Yan, Z., et al., Toward the Synthesis of Wafer-Scale Single-Crystal Graphene on Copper Foils. *ACS Nano*, 2012. 6(10): p. 9110-9117.
85. Bae, S., et al., Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 2010. 5: p. 574.
86. Geim, A.K., Graphene prehistory. *Physica Scripta*, 2012. 2012(T146): p. 014003.
87. Bai, H., C. Li, and G. Shi, Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene. *Advanced Materials*, 2011. 23(9): p. 1089-1115.
88. Dike, A.S., F. Mindivan, and H. Mindivan, Mechanical and tribological performances of poly-propylene composites containing multi-walled carbon nanotubes. *International Journal of Surface Science and Engineering*, 2014. 8(4): p. 292-301.
89. Monthioux, M. and V.L. Kuznetsov, Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, 2006. 44(9): p. 1621-1623.
90. Urban, K.W., The challenges of graphene. *Nature Materials*, 2011. 10: p. 165.
91. Singh, S. and H.S. Nalwa, Nanotechnology and health safety - Toxicity and risk assessments of nanostructured materials on human health. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2007. 7(9): p. 3048-3070.
92. Gorkina, A.L., Transparent and conductive hybrid graphene/carbon nanotube films. 2015, Skolkovo Institute of Science and Technology: Moscow
93. Jahanshahi, M., J. Raoof, and R. Jabari Seresht, Voltage effects on the production of nanocarbons by a unique arc-discharge set-up in solution. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2009. 4(4): p. 331-339.
94. Gohier, A., et al., Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size. *Carbon*, 2008. 46(10): p. 1331-1338.
95. Soldano, C., S. Talapatra, and S. Kar, Carbon Nanotubes and Graphene Nanoribbons: Potentials for Nanoscale Electrical Interconnects. *Electronics*, 2013. 2(3): p. 280.
96. An, T., et al., Fabrication of functional micro- and nanoneedle electrodes using a carbon nanotube template and electrodeposition. *Nanoscale Research Letters*, 2011. 6(1): p. 306.
97. Surrey NanoSystems. [cited December 2018; Available from: <https://www.surreynanosystems.com/>.
98. Wang, X., et al., Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates. *Nano Letters*, 2009. 9(9): p. 3137-3141.
99. Dinadayalane, T.C. and J. Leszczynski, Fundamental Structural, Electronic, and Chemical Properties of Carbon Nanostructures: Graphene, Fullerenes, Carbon Nanotubes, and Their Derivatives, in *Handbook of Computational Chemistry*, J. Leszczynski, Editor. 2016, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 1-84.
100. Astefanei, A., O. Núñez, and M.T. Galceran, Characterisation and determination of fullerenes: A critical review. *Analytica Chimica Acta*, 2015. 882: p. 1-21.
101. Diaz de Zerio Mendaza, A., et al., Neat C60:C70 buckminsterfullerene mixtures enhance polymer solar cell performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. 2(35): p. 14354-14359.
102. Rols, S., et al., Unravelling low lying phonons and vibrations of carbon nanostructures: The contribution of inelastic and quasi-elastic neutron scattering. *The European Physical Journal Special Topics*, 2012. 213(1): p. 77-102.
103. Takabayashi, Y. and K. Prassides, Unconventional high T_c superconductivity in fullerides. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2016. 374(2076): p. 20150320.

104. Goodarzi, S., et al., Fullerene: biomedical engineers get to revisit an old friend. *Materials Today*, 2017. 20(8): p. 460-480.
105. Chuvalin, A., et al., Direct transformation of graphene to fullerene. *Nature Chemistry*, 2010. 2: p. 450.
106. Castro, E., et al., Fullerenes in biology and medicine. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017. 5(32): p. 6523-6535.
107. Jensen, A.W., S.R. Wilson, and D.I. Schuster, Biological applications of fullerenes. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 1996. 4(6): p. 767-779.
108. Kaushik. Lycurgus Cup: A Piece of Ancient Roman Nanotechnology. December 2018]; Available from: <https://www.amusingplanet.com/2016/12/lycurgus-cup-piece-of-ancient-roman.html>.
109. Gusev, A.I. and A.A. Rempel, *Nanocrystalline Materials*. 2003, Cambridge, UNITED KINGDOM: Cambridge International Science Publishing.
110. Halas, N.J., The Optical Properties of Nanoshells. *Optics & Photonics News*, 2002: p. 5.
111. Loo, C., et al., Nanoshell-Enabled Photonics-Based Imaging and Therapy of Cancer. *Technology in Cancer Research & Treatment*, 2004. 3(1): p. 33-40.
112. Zhang, Y., et al., Synthesis and characterization of a novel Au nanocatalyst with increased thermal stability. *Dalton Transactions*, 2014. 43(3): p. 1360-1367.
113. Yeh, Y.-C., B. Creran, and V.M. Rotello, Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology. *Nanoscale*, 2012. 4(6): p. 1871-1880.
114. Murphy, C.J., et al., Gold nanorod crystal growth: From seed-mediated synthesis to nanoscale sculpting. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2011. 16(2): p. 128-134.
115. von Maltzahn, G., et al., Computationally Guided Photothermal Tumor Therapy Using Long-Circulating Gold Nanorod Antennas. *Cancer Research*, 2009. 69(9): p. 3892-3900.
116. Agnihotri, S., S. Mukherji, and S. Mukherji, Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. *RSC Advances*, 2014. 4(8): p. 3974-3983.
117. Shamim Al Azad, M.N.M., Hridam Deb, Md Abdul Mueeid Alam, K.M. Faridul Hasan, Xiaolin Shen, Localized Surface Plasmon Resonance Property of Ag-Nanoparticles and Prospects as Imminent Multi-Functional Colorant. *American Journal of Nanoscience and Nanotechnology Research*, 2017. 5(1).
118. Keat, C.L., et al., Biosynthesis of nanoparticles and silver nanoparticles. *Bioresources and Bio-processing*, 2015. 2(1): p. 47.
119. Valverde-Alva, M.A., et al., Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in ethanol: A pulsed photoacoustic study. *Applied Surface Science*, 2015. 355: p. 341-349.
120. Qin, Y., et al., Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic acid reduction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010. 372(1): p. 172-176.
121. Wiley, B.J., et al., Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures through Shape-Controlled Synthesis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006. 110(32): p. 15666-15675.
122. Yu, D. and V.W.-W. Yam, Hydrothermal-Induced Assembly of Colloidal Silver Spheres into Various Nanoparticles on the Basis of HTAB-Modified Silver Mirror Reaction. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005. 109(12): p. 5497-5503.
123. Klaus, T., et al., Silver-based crystalline nanoparticles, microbially fabricated. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1999. 96(24): p. 13611-13614.
124. Dong, X.-Y., et al., Nanosilver as a new generation of silver catalysts in organic transformations for efficient synthesis of fine chemicals. *Catalysis Science & Technology*, 2015. 5(5): p. 2554-2574.

125. Jonas, M., et al., A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012. 24(42): p. 424206.
126. El-Rady, A.A.A., et al., Characterization and Photocatalytic Efficiency of Palladium Doped-TiO₂; Nanoparticles. *Advances in Nanoparticles*, 2013. Vol.02No.04: p. 6.
127. Feng, T., et al., One-dimensional nanostructured TiO₂ for photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater. *International Journal of Photoenergy*, 2014. 2014.
128. Paulauskas, I.E., et al., Photocatalytic activity of doped and undoped titanium dioxide nanoparticles synthesised by flame spray pyrolysis. *Platinum Metals Review*, 2013. 57(1): p. 32-43.
129. Nam, S.-H., S.-J. Cho, and J.-H. Boo, Growth behavior of titanium dioxide thin films at different precursor temperatures. *Nanoscale Research Letters*, 2012. 7(1): p. 89.
130. Kim, J., et al., Multifunctional Uniform Nanoparticles Composed of a Magnetite Nanocrystal Core and a Mesoporous Silica Shell for Magnetic Resonance and Fluorescence Imaging and for Drug Delivery. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008. 47(44): p. 8438-8441.
131. Hui, C., et al., Large-Scale Fe₃O₄ Nanoparticles Soluble in Water Synthesized by a Facile Method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008. 112(30): p. 11336-11339.
132. Wan, J., et al., A soft-template-assisted hydrothermal approach to single-crystal Fe₃O₄ nanorods. *Journal of Crystal Growth*, 2005. 276(3): p. 571-576.
133. Fouda, M.F.R., et al., Characterization and evaluation of nano-sized α-Fe₂O₃ pigments synthesized using three different carboxylic acid. *Advanced Materials Letters*, 2013. 4(5): p. 347-353.
134. Teja, A.S. and P.-Y. Koh, Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2009. 55(1): p. 22-45.
135. Laurent, S., et al., Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chemical Reviews*, 2008. 108(6): p. 2064-2110.
136. Wu, W., Q. He, and C. Jiang, Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. *Nanoscale Research Letters*, 2008. 3(11): p. 397.
137. Sun, S.-N., et al., Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface coating techniques for biomedical applications. *Chinese Physics B*, 2014. 23(3): p. 037503.
138. Fu, C. and N.M. Ravindra, Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and applications. *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials*, 2012. 1(4): p. 229-244.
139. Quartz. December 2018]; Available from: <https://en.wikipedia.org/wiki/Quartz>.
140. Heyde, M., S. Shaikhutdinov, and H.-J. Freund. From thin silicate films to the atomic structure of glass. December 2018]; Available from: https://www.mpg.de/7715260/fhi_jb_2013.
141. Ciprian, I., P.P. Daniel, and S. Subramanian Tamil, Frequency dependence on the accuracy of electrical impedance spectroscopy measurements in microfluidic devices. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2010. 20(2): p. 022001.
142. Du, X. and J. He, Spherical silica micro/nanomaterials with hierarchical structures: Synthesis and applications. *Nanoscale*, 2011. 3(10): p. 3984-4002.
143. Yang, X., et al., Templated-assisted one-dimensional silica nanotubes: synthesis and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. 21(17): p. 6122-6135.
144. Wang, N., et al., Combined SiO₂ antireflective coatings with MOCVD-ZnO:B to improve light absorption in thin-film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014. 130: p. 420-425.
145. Tsou, P., et al., Wild 2 and interstellar sample collection and Earth return. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2003. 108(E10).

146. Singh, L.P., et al., Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014. 214: p. 17-37.
147. Wen, S., et al., Hierarchical electrospun SiO₂ nanofibers containing SiO₂ nanoparticles with controllable surface-roughness and/or porosity. *Materials Letters*, 2010. 64(13): p. 1517-1520.
148. Dou, W., et al., An efficient way to prepare hydrophobic antireflective SiO₂ film by sol-gel method. *Materials Letters*, 2016. 167: p. 69-72.
149. Kim, J.H., et al., Thickness controlled and smooth polycrystalline CVD diamond film deposition on SiO₂ with electrostatic self assembly seeding process. *Diamond and Related Materials*, 2009. 18(10): p. 1218-1222.
150. Jang, H.D., et al., Synthesis of SiO₂ nanoparticles from sprayed droplets of tetraethylorthosilicate by the flame spray pyrolysis. *Current Applied Physics*, 2006. 6: p. e110-e113.
151. Wang, Z.L., Nanostructures of zinc oxide. *Materials Today*, 2004. 7(6): p. 26-33.
152. Leonardi, S., Two-Dimensional Zinc Oxide Nanostructures for Gas Sensor Applications. *Chemosensors*, 2017. 5(2): p. 17.
153. Yıldırım, Ö.A. and C. Durucan, Effect of precipitation temperature and organic additives on size and morphology of ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Research*, 2012. 27(11): p. 1452-1461.
154. Saidin, N.U., T.F. Choo, and K.Y. Kok, Hydrothermal growth of ZnO: a substrate-dependent study on nanostructures formation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018. 298(1): p. 012016.
155. Wang, M., et al., Solvent-controlled crystallization of zinc oxide nano(micro)disks. *Journal of Crystal Growth*, 2008. 310(6): p. 1213-1219.
156. Mohamad, N.R., et al., An overview of technologies for immobilization of enzymes and surface analysis techniques for immobilized enzymes. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 2015. 29(2): p. 205-220.
157. Kharisov, B.I., et al., Decoration of Carbon Nanotubes With Metal Nanoparticles: Recent Trends. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2016. 46(1): p. 55-76.
158. Akita, T., et al., Sequential HAADF-STEM observation of structural changes in Au nanoparticles supported on CeO₂. *Journal of Materials Science*, 2011. 46(12): p. 4384-4391.
159. Van Binh, P., et al., Detection of DNA of genetically modified maize by a silicon nanowire field-effect transistor. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2011. 2(2): p. 025010.
160. Akbari, E., et al., Analytical modeling and simulation of I-V characteristics in carbon nanotube based gas sensors using ANN and SVR methods. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2014. 137: p. 173-180.
161. Kyoung Hwan, K., K. Byeong Hee, and S. Young Ho, A noncontact intraocular pressure measurement device using a micro reflected air pressure sensor for the prediagnosis of glaucoma. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2012. 22(3): p. 035022.
162. How Much Alcohol Is Really In My Beer? [cited December 2018; Available from: <https://www.london-nano.com/research/how-much-alcohol-really-my-beer>.
163. Royole. December 2018]; Available from: www.royole.com.
164. Dip-Applied Coating. December 2018]; Available from: www.nacl.com/industrial-optical/dip-applied-coating.
165. Yenice, Z., M. Karg, and R. von Klitzing, Ordering of polystyrene nanoparticles on substrates pre-coated with different polyelectrolyte architectures. *International Journal of Molecular Sciences*, 2013. 14(6): p. 12893-12913.

166. Tasaki, T., S. Takase, and Y. Shimizu, Fabrication of Sm-Based Perovskite-Type Oxide Thin-Films and Gas Sensing Properties to Acetylene. *Journal of Sensor Technology*, 2012. Vol.02No.02: p. 7.
167. Marra, V. Fuel Cells Poised to Replace India's Diesel Generators. December 2018]; Available from: <https://spectrum.ieee.org/computing/software/fuel-cells-poised-to-replace-indias-diesel-generators>.
168. Hasani-Sadrabadi, M.M., et al., Magnetically Aligned Nanodomains: Application in High-Performance Ion Conductive Membranes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014. 6(10): p. 7099-7107.
169. Hasani-Sadrabadi, M.M., et al., Superacid-doped polybenzimidazole-decorated carbon nanotubes: a novel high-performance proton exchange nanocomposite membrane. *Nanoscale*, 2013. 5(23): p. 11710-11717.
170. Bayer, T., et al., Spray-painted graphene oxide membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 2017. 541: p. 347-357.
171. Litster, S. and G. McLean, PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 2004. 130(1): p. 61-76.
172. Yaldagard, M., M. Jahanshahi, and N. Seghatoleslami, Carbonaceous Nanostructured Support Materials for Low Temperature Fuel Cell Electrocatalysts;^aA Review. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2013. Vol.03No.04: p. 33.
173. Park, M.-H., et al., Flexible Dimensional Control of High-Capacity Li-Ion-Battery Anodes: From 0D Hollow to 3D Porous Germanium Nanoparticle Assemblies. *Advanced Materials*, 2010. 22(3): p. 415-418.
174. Lee, S., et al., 3D Cross-Linked Nanoweb Architecture of Binder-Free TiO₂ Electrodes for Lithium Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013. 5(22): p. 11525-11529.
175. Vlad, A., et al., Roll up nanowire battery from silicon chips. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012. 109(38): p. 15168-15173.
176. Wallace, G.G., et al., Nanostructured carbon electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. 20(18): p. 3553-3562.
177. Xiao, X., et al., LiCoO₂ nanoplates with exposed (001) planes and high rate capability for lithium-ion batteries. *Nano Research*, 2012. 5(6): p. 395-401.
178. Remith, P. and N. Kalaiselvi, Li1.2Mn0.6Ni0.1Co0.1O₂ microspheres constructed by hierarchically arranged nanoparticles as lithium battery cathode with enhanced electrochemical performance. *Nanoscale*, 2014. 6(24): p. 14724-14732.
179. Hu, Y. and X. Sun, Flexible rechargeable lithium ion batteries: advances and challenges in materials and process technologies. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. 2(28): p. 10712-10738.
180. Taberna, P.L., et al., High rate capabilities Fe₃O₄-based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications. *Nature Materials*, 2006. 5: p. 567.
181. Lin, W. and X. Jingwei, Smart Electrospun Nanofibers for Controlled Drug Release: Recent Advances and New Perspectives. *Current Pharmaceutical Design*, 2015. 21(15): p. 1944-1959.
182. Truong, Q.T. and N. Pomerantz, 17 - Military applications: Development of superomniphobic coatings, textiles and surfaces, in *Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing*, J. Williams, Editor. 2018, Woodhead Publishing. p. 473-531.
183. Gao, T., et al., Three-Dimensional Printed Thermal Regulation Textiles. *ACS Nano*, 2017. 11(11): p. 11513-11520.
184. Mondal, K., Recent Advances in Soft E-Textiles. *Inventions*, 2018. 3(2): p. 23.
185. Amna, T., et al., Antibacterial activity and interaction mechanism of electrospun zinc-doped tita-

- nia nanofibers. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012. 93(2): p. 743-751.
186. Chen, D., S. Lei, and Y. Chen, A Single Polyaniline Nanofiber Field Effect Transistor and Its Gas Sensing Mechanisms. *Sensors*, 2011. 11(7): p. 6509.
187. Rossi, M., et al., Chapter Five - Nanotechnology for Food Packaging and Food Quality Assessment, in *Advances in Food and Nutrition Research*, F. Toldrá, Editor. 2017, Academic Press. p. 149-204.
188. Morgan, A.B. and J.W. Gilman, Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. 87(8): p. 1329-1338.
189. Emamifar, A., et al., Evaluation of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on shelf life of fresh orange juice. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2010. 11(4): p. 742-748.
190. Time-Temperature Indicator (TTI) Label. December 2018]; Available from: <http://vitsab.com/en/tti-label/>.
191. Kharisov, B.I., H.V.R. Dias, and O.V. Kharissova, Nanotechnology-based remediation of petroleum impurities from water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2014. 122: p. 705-718.
192. Chu, Y. and Q. Pan, Three-Dimensionally Macroporous Fe/C Nanocomposites As Highly Selective Oil-Absorption Materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012. 4(5): p. 2420-2425.
193. Gui, X., et al., Magnetic and Highly Recyclable Macroporous Carbon Nanotubes for Spilled Oil Sorption and Separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013. 5(12): p. 5845-5850.
194. Lu, F. and D. Astruc, Nanomaterials for removal of toxic elements from water. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018. 356: p. 147-164.
195. Wang, P., et al., Structure regulation of silica nanotubes and their adsorption behaviors for heavy metal ions: pH effect, kinetics, isotherms and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 2015. 286: p. 533-544.
196. Song, J., H. Kong, and J. Jang, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by polyrhodanine-encapsulated magnetic nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011. 359(2): p. 505-511.
197. Mi, X., et al., Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for Cu²⁺ ions. *Carbon*, 2012. 50(13): p. 4856-4864.
198. O'Hern, S.C., et al., Selective Ionic Transport through Tunable Subnanometer Pores in Single-Layer Graphene Membranes. *Nano Letters*, 2014. 14(3): p. 1234-1241.
199. Nair, R.R., et al., Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes. *Science*, 2012. 335(6067): p. 442-444.
200. Das, R., et al., Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination. *Desalination*, 2014. 336: p. 97-109.
201. Chen, X., et al., Operating conditions and feed composition on filtering emulsified oil using ceramic-hybrid membrane. *Ceramics International*, 2016. 42(15): p. 17101-17109.
202. Kumar, A. and N. Verma, Wet air oxidation of aqueous dichlorvos pesticide over catalytic copper-carbon nanofibrous beads. *Chemical Engineering Journal*, 2018. 351: p. 428-440.
203. Jia, H., et al., Generation of Reactive Oxygen Species, Electrons/Holes, and Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by Photoexcited CdS and Ag₂S Micro-Nano Structures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014. 118(37): p. 21447-21456.
204. Hodges, B.C., E.L. Cates, and J.-H. Kim, Challenges and prospects of advanced oxidation water treatment processes using catalytic nanomaterials. *Nature Nanotechnology*, 2018. 13(8): p. 642-650.
205. Xing, M., X. Li, and J. Zhang, Synergistic effect on the visible light activity of Ti³⁺ doped TiO₂ nanorods/boron doped graphene composite. *Scientific Reports*, 2014. 4: p. 5493.

206. Laxma Reddy, P.V., et al., TiO₂-based photocatalytic disinfection of microbes in aqueous media: A review. *Environmental Research*, 2017. 154: p. 296-303.
207. Liu, R. and D. Zhao, Synthesis and characterization of a new class of stabilized apatite nanoparticles and applying the particles to in situ Pb immobilization in a fire-range soil. *Chemosphere*, 2013. 91(5): p. 594-601.
208. Wang, Y., Y. Zhu, and S. Wu, A new nano CaO-based CO₂ adsorbent prepared using an adsorption phase technique. *Chemical Engineering Journal*, 2013. 218: p. 39-45.
209. Deerattrakul, V., W. Limphirat, and P. Kongkachuchay, Influence of reduction time of catalyst on methanol synthesis via CO₂ hydrogenation using Cu-Zn/N-rGO investigated by in situ XANES. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017. 80: p. 495-502.
210. Merajin, M.T., et al., Photocatalytic conversion of greenhouse gases (CO₂ and CH₄) to high value products using TiO₂ nanoparticles supported on stainless steel webnet. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013. 44(2): p. 239-246.
211. Miyawaki, J., et al., Development of carbon-supported hybrid catalyst for clean removal of formaldehyde indoors. *Catalysis Today*, 2012. 185(1): p. 278-283.
212. Lee, K.J., et al., Activated carbon nanofiber produced from electrospun polyacrylonitrile nanofiber as a highly efficient formaldehyde adsorbent. *Carbon*, 2010. 48(15): p. 4248-4255.
213. Jung, J.H., et al., Preparation of Airborne Ag/CNT Hybrid Nanoparticles Using an Aerosol Process and Their Application to Antimicrobial Air Filtration. *Langmuir*, 2011. 27(16): p. 10256-10264.

* برای مطالعه مفاهیم پایه‌ای یا کسب اطلاعات بیشتر در مورد مطالبی که در متن کتاب با علامت مشخص شده‌اند می‌توانید به منابع زیر مراجعه نمایید.

عنوان	ارجاع به کتاب	پایه	فصل	بخش
الکترون- حفره	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در فیزیک	-	دوم	مواد نیمه‌رسانا
آثار اندازه کوانتومی	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در فیزیک	-	دوم	فیزیک حاکم بر مقیاس نانو
عدد همسایگی	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در فیزیک	-	اول	مواد بلورین و مواد بی‌شکل
اکسایش و کاهش	شیمی دبیرستان	دوازدهم	دوم	-
پتانسیل کاهشی استاندارد	شیمی دبیرستان	دوازدهم	دوم	-
استوکیومتری	شیمی دبیرستان	دهم	دوم	-
خودآرایی در سیستم‌های زیستی	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در علوم زیستی	-	اول	خودآرایی در سامانه‌های زیستی
پیوند هیدروژنی	شیمی دبیرستان	دهم	سوم	-
میانگین طول پویش آزاد	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در فیزیک	-	اول	تقسیم بندی مواد از نظر حالت
پلاسمای	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در فیزیک	-	اول	تقسیم بندی مواد از نظر حالت
نوارهای ظرفیت و رسانش	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در فیزیک	-	دوم	ساختار الکترونیکی مواد
ساختر نواری مواد	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در فیزیک	-	دوم	ساختار الکترونیکی مواد
دوگانگی موجی - ذره‌ای	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در فیزیک	-	دوم	فیزیک حاکم بر مقیاس نانو
تغییر رنگ نانوذرات فلزی	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در فیزیک	-	دوم	تغییر رنگ نانوذرات
پلاسمون‌های سطحی موضعی	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در فیزیک	-	دوم	پلاسمون سطحی موضعی
دارورسانی هدفمند	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در علوم زیستی	-	سوم	دارورسانی هدفمند
سازوکار عملکرد ضدباتری	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در علوم زیستی	-	هفتم	نانومواد ضدباتری
ساختار نواری مواد نیمه‌رسانا	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در فیزیک	-	دوم	ساختار الکترونیکی مواد نیمه‌رسانا

تغییر خواص مغناطیسی نانوذرات	دوم	-	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در فیزیک	مواد مغناطیسی
تغییر خواص مغناطیسی نانوذرات	دوم	-	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در فیزیک	نانوذرات مغناطیسی
روش‌های تصویربرداری پزشکی	دوم	-		
انواع نانوحامل‌ها در دارورسانی هدفمند	سوم	-		
کاربردهای فناوری نانو در تشخیص سرطان	چهارم	-		
کاربردهای فناوری نانو در درمان سرطان	چهارم	-	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در علوم زیستی	کاربردهای زیستی نانوذرات مغناطیسی
کاربردهای فناوری نانو در دارورسانی به دستگاه عصبي مرکزي	پنجم	-		
کاربردهای فناوری نانو در مهندسي سلول‌های بنیادي	ششم	-		
تغییر خواص مغناطیسی نانوذرات	دوم	-	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در فیزیک	دمای انسداد
نانو زیست حسگر، تعریف و عملکرد	دوم	-	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در علوم زیستی	نانوزیست حسگر
نانوساختارهای طبیعی موجود در گیاهان	نهم	-	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در علوم زیستی	ساختار سطح برگ‌های نیلوفر دریابی
نانوماد ضدباکتری	هفتم	-	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در علوم زیستی	خواص ضدباکتری مواد نانوساختار
انرژی خورشیدی	سوم	-	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در فیزیک	سلول خورشیدی
-	پنجم	دهم	شیمی دیبرستان (رشته ریاضی و فیزیک)	قوانین ترمودینامیکی ماشین‌های گرمایی
فناوری نانو و پزشکی بازساختی	ششم	-	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در علوم زیستی	پزشکی بازساختی