بسم الله الرحمن الرحیم

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 حوری‌آباد صبور
عضو هیات علمی دانشگاه محقق اردبیلی

سرشناسه	:	ساعدی، سعید، ۱۳۶۶ -
عنوان و نام پدیدآور	:	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در شیمی/ تدوین و گردآوری سعید ساعدی، با همکاری سمیرا امینی، علی انصاری،
	:	محمدامین کاتب‌صابر ؛ ویراستار علمی فهیمه حوری‌آبادصبور.
مشخصات نشر	:	تهران دیدار پارسیان، ۱۳۹۸.
مشخصات ظاهری	:	۲۷۲ ص.
شابک	:	۹۷۸-۶۰۰-۵۵۹۲۶۴-۱
وضعیت فهرست نویسی	:	فیپا
موضوع	:	نانوشیمی
موضوع	:	Nanochemistry
موضوع	:	نانوتکنولوژی
موضوع	:	Nanotechnology
موضوع	:	نانوساختارها
موضوع	:	Nanostructures
شناسه افزوده	:	امینی، سمیرا، ۱۳۷۲-
شناسه افزوده	:	انصاری، علی، ۱۳۷۵ -
شناسه افزوده	:	کاتب صابر، محمدامین، ۱۳۷۵ -
شناسه افزوده	:	حوری‌آباد صبور، فهیمه، ۱۳۶۲-، ویراستار
رده بندی کنگره	:	۸/QC۱۷۶
رده بندی دیویی	:	۵/۶۲۰
شماره کتابشناسی ملی	:	۶۰۶۵۹۳۰

نشر دیدار پارسیان: تهران: خیابان ایرانشهر شمالی،کوچه ایرانشهر، پلاک ۸، طبقه ۴، واحد ۱۳ - تلفن: ۸۸۳۲۱۵۹۷

تلفن مرکز پخش(۱۵-۲۲۸۹۶۴۱۴ -۰۲۱)

www.nanoclub.ir

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

(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

نویسنده:	سعید ساعدی
ویراستار علمی:	فهیمه حوری‌آباد صبور
ویراستار ادبی:	افسانه حجتی طباطبایی
طراحی و صفحه آرایی:	عباس سندروسی
نوبت چاپ:	اوّل/ زمستان ۱۳۹۸
شمارگان:	۱۰۰۰ نسخه
چاپ:	پایدار
شابک:	۹۷۸-۶۰۰-۵۵۹۲-۶۴-۱
قیمت:	۴۸۰۰۰ تومان

حق چاپ محفوظ است.

پیشگفتار ناشر

آغاز فعالیت‌های انتشاراتی شرکت پژوهشگران نانوفناوری به‌عنوان اولین تشکل 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 آیینه 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 نهایتا به پیشرفت مثال‌زدنی کشور در حوزه فناوری نانو منجر شد.

از دغدغه های اصلی ناشر در طول دو دهه فعالیت، تربیت نسل پژوهشگر در ایران بوده و تضمین ادامه این راه را منوط به آموزش صحیح و گسترده 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 فرا گیرد 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 محتوای 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 بیست‌ویکم 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 به‌سزایی 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 دهندۀ اهمیت مطالعه رفتار شیمیایی ماده در مقیاس نانو است تا بتوان درک صحیحی از ماهیت آن به‌دست آورد. افزایش واکنش‌پذیری وکاهش 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 روبه‌رو 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 هندسۀ آنها وابسته است؛ از این‌رو توسعه روش‌های متنوع و کارآمد برای تولید مواد در مقیاس نانو با قابلیت کنترل دقیق اندازه و هندسۀ 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، راه‌کارهای 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، راه‌کارهای 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 گردآوری و تدوین این اثر، گامی کوچک در راستای ارتقای علمی مخاطبان عزیز باشد.

سعید ساعدی

فصل اول:شیمی در علم نانو ۱۳
مقدمه ۱۴
شیمی در علم نانو ۱۴
پیوندها در ابعاد نانو ۱۵
تأثیر اندازه و سطح ذرات بر خواص شیمیایی آنها ۱۶
انرژی سطحی ۱۹

فصل دوم: راهکارهای پایدارسازی نانوذرات ۲۱
مقدمه ۲۲
راهکارهای پایدارسازی نانوذرات ۲۲
پایدارسازی الکترواستاتیکی ۲۳
پایدارسازی فضایی ۲۸
پایدارسازی ترکیبی ۳۱

فصل سوم: روش‌های سنتز نانو مواد ۳۳
مقدمه ۳۴
رویکردهای سنتز در مقیاس نانو ۳۴
روش‌های سنتز با رویکرد بالا به پایین ۳۵
انواع روش‌های آسیابی ۳۶
انواع آسیاب‌ها ۳۷
نقش سرعت و زمان چرخش آسیاب ۳۸
ویژگی‌های گلوله‌ها ۳۹
انواع مواد افزودنی ۳۹
نوع گاز درون محفظه ۳۹
انفجار الکتریکی سیم ۴۰
ماهیت سیم ۴۳
محیط انفجار ۴۳
اختلاف پتانسیل مورد استفاده برای انفجار ۴۴
لیتوگرافی ۴۴
لیتوگرافی نوری ۴۸
لیتوگرافی باریکه الکترونی و لیتوگرافی باریکه متمرکز یونی ۵۰
لیتوگرافی مکانیکی ۵۰
لیتوگرافی قلم آغشته ۵۱
روش‌های سنتز با رویکرد پایین به بالا ۵۲

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

فصل چهارم: مشهورترین نانوساختارها ۱۰۹

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

ریزساختار اکسیدهای سیلیکون ۱۷۱
انواع نانوساختارهای اکسید سیلیکون ۱۷۳
نانوساختارهای صفر بعدی اکسید سیلیکون ۱۷۳
نانوساختارهای یک بعدی اکسید سیلیکون ۱۷۴
نانوساختارهای دو بعدی اکسید سیلیکون ۱۷۵
نانوساختارهای سه بعدی اکسید سیلیکون ۱۷۵
روش‌های سنتز نانوساختارهای اکسید سیلیکون ۱۷۷
نانوساختارهای اکسید روی ۱۷۹
خواص شیمیایی اکسید روی ۱۸۰
خواص فیزیکی اکسید روی ۱۸۰
انواع نانوساختارهای اکسید روی ۱۸۱
روش‌های سنتز نانوساختارهای اکسید روی ۱۸۲
کاربردهای اکسید روی ۱۸۴

فصل پنجم: فناوری نانو برای زندگی بهتر ۱۸۷
مقدمه ۱۸۸
نانوکاتالیست‌ها ۱۸۸
انواع کاتالیست‌ها ۱۹۰
فناوری نانو و بهبود کاتالیست‌های همگن ۱۹۱
فناوری نانو و بهبود کاتالیست‌های ناهمگن ۱۹۲
نانوحسگر ۱۹۴
نانوحسگرهای شیمیایی ۱۹۶
نانوحسگرهای مکانیکی ۱۹۷
نانوزیست‌حسگرها ۱۹۸
لایه‌های نازک ۱۹۸
کاربردهای نانوپوشش‌ها ۱۹۹
روش‌های سنتز نانوپوشش‌ها ۲۰۲
فناوری نانو و انرژی‌های پاک ۲۰۵
فناوری نانو و پیل‌های سوختی ۲۰۶
غشای پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتونی ۲۱۰
الکترود پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتونی ۲۱۲
فناوری نانو و باتری‌ها ۲۱۵
ساختار یک باتری لیتیم - یون ۲۱۶
نانومواد، جایگزینی برای الکترودهای متداول باتری ۲۱۷
ایمنی باتری‌های لیتیم - یون ۲۲۰

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

فصل ششم: فناوری نانو و محیط زیست ۲۳۳

مقدمه ۲۳۴
مزایای فناوری نانو در حوزهٔ محیط زیست ۲۳۴
کاربردهای فناوری نانو در بهبود کیفیت زندگی و محیط زیست ۲۳۵
فناوری نانو و آلودگی‌های نفتی آب ۲۳۵
نانومواد پخش‌کننده ۲۳۵
آیروژل‌ها و حذف آلاینده‌های نفتی ۲۳۶
نانوساختار مغناطیسی متخلخل آهن‌کاربید ۲۳۷
نانولوله‌های کربنی ۲۳۷
فناوری نانو و تصفیه آب ۲۳۸
فرایندهای جذب سطحی ۲۴۰
فرایندهای غشایی ۲۴۳
فرایندهای کاتالیستی و فتوکاتالیستی ۲۴۶
فناوری نانو و پاک‌سازی خاک ۲۵۱
فناوری نانو و هوای پاک ۲۵۴
هوای آلوده در فضای آزاد ۲۵۵
هوای آلوده در فضای بسته ۲۵۷
منابع ۲۶۰

فصل اول:

شیمی در علم نانو

مقدمه

کاهش اندازه مواد جامد به نحوی که اندازهٔ 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 اندزه‌های 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، پدیدهٔ تازه‌ای نیست. مثال‌های متعددی از کاربرد انواع نانوذرات فلزی در سال‌های بسیار دور وجود دارد؛ ازجمله، انواع شیشه‌های رنگی و جام معروف لیکرگوس[1]. 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 اواخر قرن بیستم، ابزارهای مفید و کارآمدی برای دانشمندان و پژوهشگران فراهم کرد تا رخ 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 اندازهٔ کوانتومی»[2]* و اثرات سادهٔ فیزیکی، از جمله افزایش نسبت سطح به حجم است. از این‌رو، تعبیر ساده انگارانهٔ «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 تولیدمحصولی 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 بشر عرضه کنند. این محصولات می‌تواند 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 ذرهٔ جامد با اندازه‌ای قابل رویت با چشم با ذرهٔ 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 ذرهٔ قابل رویت با چشم غیرمسلح و یا میکروسکوپ نوری با ذره‌ای در ابعاد 100 nm - 1 صورت گیرد، تفاوت بسیاری در خواص و رفتار فیزیکی و شیمیایی مشاهده می‌شود که صرفاً ناشی از اندازهٔ آنهاست. در اندازه‌های نانومتری، آثار کوانتومی نمایان می‌شود و تعیین‌کنندهٔ 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

۲-برای مطالعه بیشتر در مورد موضوعاتی که با * مشخص شده‌اند به منابع معرفی شده در نمایه انتهای کتاب مراجعه نمائید.

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، نشان‌دهندهٔ بروز خواص کاملاً متفاوت نانوذرات نسبت به حالت توده‌ای[1] 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 نشان دهندهٔ 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. نکتهٔ مهمی که در این میان وجود دارد این است که تمامی پیوندها و برهم‌کنش‌هایی که در بحث‌های شیمی مربوط به مواد توده‌ای مهم‌اند، 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 به‌عنوان پیوندهای شیمیایی در نظر گرفت. این پیوندها شامل فرایندهایی هستند که به تغییر شیمیایی منجر می‌شوند و در دو گروه کلی پیوندهای یونی وکووالانسی قرار می‌گیرند.

پیوندهای بین مولکولی: این پیوندها در واقع برهم‌کنش‌های ناشی از پدیده‌های فیزیکی هستند؛ از این‌رو، این برهم‌کنش‌ها موجب هیچ گونه تغییر شیمیایی و ساختاری در مجموعهٔ مولکول‌ها یا اتم‌ها نمی‌شوند. این پیوندها شامل انواع برهم‌کنش‌های یون - یون و یون - دوقطبی، برهم‌کنش واندروالس، پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش‌های آب‌گریزی و نیروی‌های دافعه (مانند ممانعت‌های فضایی) هستند.[2]

پیوندهای درون مولکولی: این پیوندها معمولاً در شکل‌گیری اولیهٔ انواع نانوساختارها معمولاً نقش دارند. اما پس از شکل‌گیری این نانوساختارها آنچه اهمیت پیدا می‌کند، نحوهٔ 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 ویژهٔ[3] بسیار بالایی دارند، اعمال این نیروها بر سطح زیاد این ساختارها تأثیر چشمگیری بر خواص آنها می‌گذارد. در میان انواع برهم‌کنش‌های ذکر شده، پیوند هیدروژنی و نیروهای آب‌گریزی از اهمیت بالایی برخوردارند.

در برخی کاربردهای پیشرفته، ممکن است از یک درشت‌مولکول[4] 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 عملکردهاست. در چنین شرایطی که از یک نانوساختار به‌عنوان عملگر یا کلید مولکولی استفاده

1-Bulk

۲-هر یک از این پیوندها در فصل سوم در بخش خودآرایی توضیح داده شده‌اند.

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

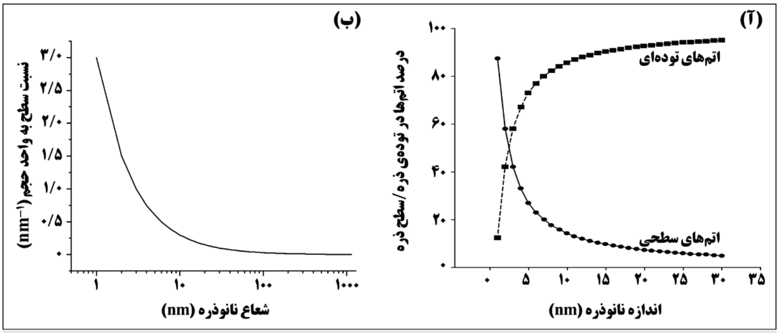
4-Macromolecule

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 بارهٔ 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: اجازهٔ جذب یا دفع مواد مختلف را می‌دهد، اجازهٔ جریان یافتن مواد از سطح مشترک[1] را می‌دهد و آغازکننده و پایان‌دهندهٔ واکنش‌های شیمیایی است. شاخه‌ای از علم که وظیفهٔ مطالعهٔ پدیده‌ها در سطح مواد را بر عهده دارد ،"علم سطح"[2] نامیده می‌شود. در این میان، مفهوم «سطح مشترک» که به مرز میان سطح مادهٔ 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 تودهٔ ماده است. هنگامی که یک مادهٔ توده‌ای به تعداد زیادی نانوذرهٔ منفرد تقسیم می‌شود، به‌رغم اینکه حجم کلی ماده ثابت باقی می‌ماند، سطح کلی حاصل از تک‌تک ذرات ایجاد شده به‌شدت افزایش می‌یابد. شکل ۱ منحنی روند تغییرات درصد اتم‌های سطحی و توده‌ای و نیز نسبت سطح به واحد حجم نانوذرات را با تغییر اندازهٔ آنها نشان می‌دهد.

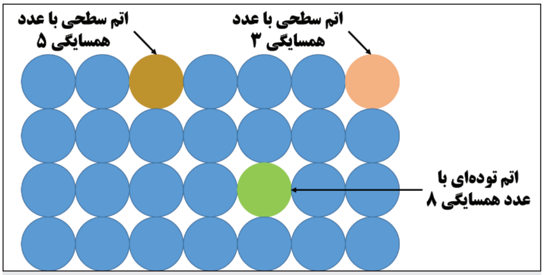


شکل ۱- (آ) منحنی روند تغییرات درصد اتم‌های سطحی و توده‌ای با تغییر اندازه[1] و (ب) تغییرات نسبت سطح به واحد حجم نانوذرات با کاهش شعاع نانوذره [2]

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 حبهٔ قند نمونه‌هایی ساده از تأثیر

1-Interface
2-Surface science

افزایش نسبت سطح به حجم در تسهیل پدیده‌های سطحی است. نکتهٔ 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 مادهٔ 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 دو بعدی را نشان می‌دهد که در آن ۳ اتم 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.



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

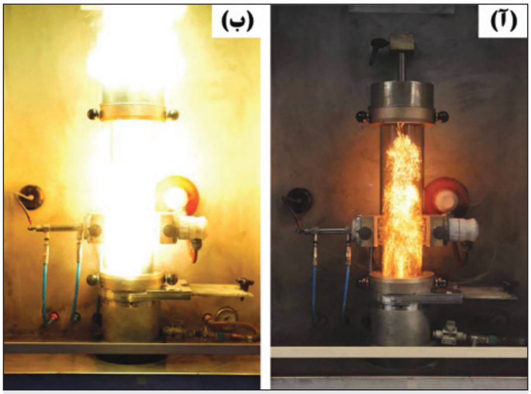
همان‌طور که می‌دانیم اتم‌ها تمایل دارند با برقراری پیوند شیمیایی با سایر اتم‌ها سطح انرژی خود را کاهش دهند و پایدار شوند. حال اگر سه اتم مشخص شده در شکل ۲ را با یکدیگر مقایسه کنیم، خواهیم دید که اتم‌های توده‌ای بیشترین پیوند ممکن را با اتم‌های پیرامون خود و در نتیجه بیشترین پایداری و پایین‌ترین سطح انرژی 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 تمایل بسیار آنها برای برقراری پیوند با محیط پیرامون خود می‌شود. در نانومواد، 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 به‌راحتی 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 مادهٔ جامد دارد. انفجار آنی اتاقی پر از گاز متان (گاز شهری) و هوا در اثر جرقه‌ای کوچک و کم‌انرژی و بی‌اثر بودن شعلهٔ کبریت بر الوار چوبی قطور نشان دهندهٔ 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 به‌سرعت اکسید می‌شوند؛ این پدیده همراه با نور و حرارت نیز هست (شکل۳). تنها تفاوت میلهٔ آهنی و الیاف آهن در تعداد اتم‌های سطحی این دو نمونه از آهن است؛ الیاف آهن به دلیل ابعاد بسیار کوچک‌ترشان، نسبت به میلهٔ 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

فعال‌سازی اکسید شدن لایه‌های زیرین را که پایدارترند، فراهم می‌سازد. این روند تا اتمام الیاف آهن و اکسید شدن کامل آنها ادامه می‌یابد. این در حالی است که در مورد میلهٔ آهنی، به‌رغم اکسیدشدن اتم‌های سطحی، مجموع انرژی آزاد شده برای تأمین انرژی فعال‌سازی 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 به‌راحتی 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، نانوذرات و سایر نانوساختارهای صفر بعدی و یک بعدی از نظر شیمیایی به شدت فعال‌اند؛ به‌نحوی که در بسیاری از موارد، بدون نیاز به انرژی فعال‌سازی و به‌صورت آنی وارد واکنش می‌شوند. نانوذرات آلومینیوم (Al) مثال معروف در این زمینه است. به‌رغم پایداری فلز آلومینیوم در ابعاد توده‌ای، نانوذرات آلومینیوم به محض قرار گرفتن در معرض هوا، بدون نیاز به تأمین انرژی فعال‌سازی 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 شدهٔ نانوذرات آهن (Fe) و روی (Zn) را نشان می‌دهد.



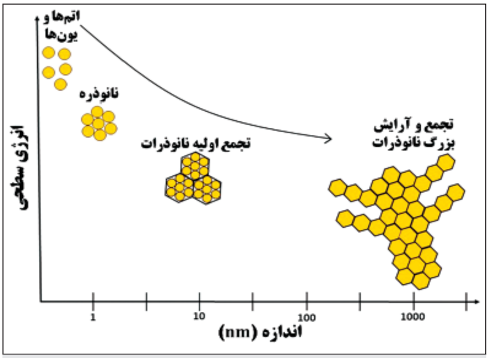
شکل ۴- تصویری از انفجار کنترل شدهٔ (آ) نانوذرات آهن و (ب) نانوذرات روی [۳]

انرژی سطحی

بخش اعظم انرژی که حین اکسید شدن نانوذرات (مشابه آنچه در شکل ۴ نشان داده شده است) آزاد می‌شود، همان انرژی انباشته شده در پیوندهای ناقص اتم‌های سطحی است. این انرژی را به اصطلاح انرژی سطحی[1] می‌نامند. انرژی سطحی به‌صورت 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 سطح‌های جدید، در عمل صرف شکستن پیوندهایی شده است که میان مولکول‌های سازندهٔ گچ برقرار 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 قطعهٔ جدید گچ بیشتر از انرژی سطحی گچ اولیه است.

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

بر اساس آنچه گفته شد، نانوساختارها، به ویژه نانوساختارهای صفربعدی و یک‌بعدی، به‌دلیل سطح ویژهٔ بسیار بالای خود، مقدار قابل توجهی اتم یا مولکول سطحی با پیوند ناقص دارند؛ از این‌رو همواره با انباشت مقدار زیادی انرژی سطحی روبه‌رو هستند و از نظر شیمیایی ناپایدارند. این انباشت 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 از این طریق انرژی سطحشان کاهش یابد. چنین امری نگهداری نانوساختارهای صفربعدی و یک بعدی را با مشکلات بسیاری مواجه ساخته است. شکل ۶ منحنی تغییرات انرژی سطحی با تغییر اندازهٔ نانوذرات را نشان می‌دهد.



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

1-Surface energy

به‌عنوان یک اصل کلی، برای شکل‌گیری پایدار یک جامد، تشکیل سطح باید از نظر انرژی مطلوبیت کمتری داشته‌باشد. 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 تودهٔ آن کمتر باشد، چنین تفاوتی انرژی تبدیل شدن به یک نیروی محرکه 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 تودهٔ خود دارند، تمایل به تشکیل سطح زیاد موجب ناپایداری توده می‌شود که حاصل آن تصعید ماده و از بین رفتن توده است؛ تصعید خودبه‌خودی نفتالین مثالی 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 تصعید نمی‌شود، عامل مؤثری برای کاهش وابستگی 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 وابستگی 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 چالش‌برانگیز پیش می‌آید که با توجه به این‌گونه رفتارهای شیمیایی و ناپایداربودن نانومواد، به‌ویژه نانوساختارهای صفربعدی و یک‌بعدی، آیا در عمل امکان تولید و نگهداری نانوذرات وجود دارد؟ می‌دانیم که انواع نانومواد به‌صورت پایدار در طبیعت وجود دارند. انواع پروتئین‌ها و رشته‌های DNA و RNA 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:

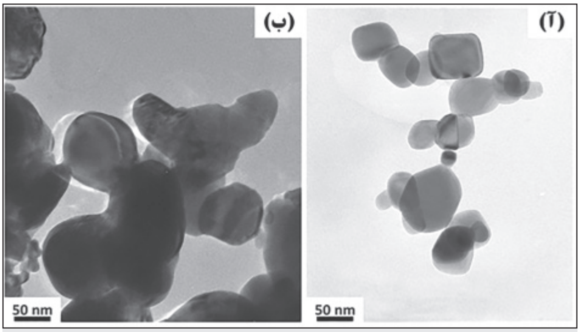
راهکارهای
پایدارسازی نانوذرات

◈ مقدمه

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

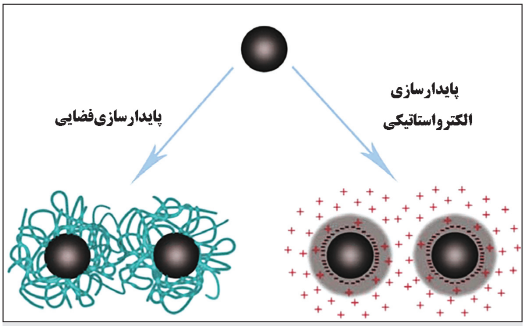
ساده‌ترین راهی که نانوذرات برای کاهش انرژی سطحی و در نتیجه سطح ویژهٔ خود انتخاب می‌کنند چسبیدن به یکدیگر و تشکیل پیوند با هم است. در چنین شرایطی، انرژی سطحی تودهٔ حاصل از به‌هم پیوستن نانوذرات کمتر از مجموع انرژی سطحی تک تک نانوذرات است. از این‌رو، چنین توده‌ای نسبت به نانوذرات منفرد پایداری بیشتری دارد. به‌هم پیوستن نانوذرات ممکن است با برهم‌کنش‌های ضعیف رخ دهد که منجر به تجمعی از ذرات می‌گردد؛ چنین تجمعی معمولاً با اعمال جزئی نیروهای مکانیکی (مثلاً تابش امواج فراصوت[۱]) یا تغییر شرایط محیطی و بار سطحی ذرات (مثلاً 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 تشکیل‌دهنده فرومی‌شکند، کلوخه‌های نانوذرات نیز به‌راحتی از هم جدا می‌شوند و مجدداً 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 نانوذرات کلوخه شده و متراکم شده را نشان می‌دهد.



شکل ۱– تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از (آ) نانوذرات کلوخه شدهٔ روی‌اکسید و (ب) نانوذرات متراکم شدهٔ نقره [۵]

1-Ultrasonic irradiation
2-Agglomerate
3-Agglomeration
4-Aggregate
5-Aggregation

همان‌طور که در شکل ۱-آ نشان داده شده است، به‌رغم اینکه نانوذرات کلوخه شده با یکدیگر در تماس فیزیکی هستند، هیچ پیوند پایداری میان آنها وجود ندارد؛ به نحوی که نانوذرات به‌شکل ذرات منفرد قابل مشاهده‌اند. در حالی‌که در شکل ۱-ب اتصال میان نانوذرات متراکم به‌نحوی است که نمی‌توان آنها را به‌شکل ذرات مستقل و مجزا مشاهده کرد. اتصال میان این نانوذرات در عمل یک جوش‌خوردگی بین ذرات است و در اصطلاح به آن تفجوشی[1] 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 [۶]

بسیاری از نانوذرات در محیط مایع سنتز[2] می‌شوند؛ با توجه به اینکه محیط مایع معمولاً 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 نحوهٔ 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[3] است؛ این روش با باردار کردن سطح نانوذرات و ایجاد نیروهای دافعهٔ 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[4] نام دارد.

◈ پایدارسازی الکترواستاتیکی

پایدارسازی الکترواستاتیکی یک روش سینتیکی[5] 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، موانع سینتیکی اجازهٔ 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 دافعهٔ میان نانوذرات فائق آیند، حاصل

1-Sintering

۲-منظور از سنتز (synthesis) روندی هدفمند است که برای دستیابی به یک محصول از موارد اولیه و تشکیل دهندهٔ آن طی می‌شود. انواع روش‌های سنتز نانومواد به طور کامل در بخش روش‌های سنتز نانومواد بیان شده‌اند.

3-Electrostatic stabilization

4-Steric stabilization

5-Kinetic

کار به‌هم‌چسبیدن نانوذرات خواهد بود. بر این اساس در پایدارسازی الکترواستاتیکی، نیروی دافعهٔ الکترواستاتیکی میان ذرات باردار با بار همنام، به نیروهای جاذبهٔ وان‌دروالسی 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 الکترولیتی[۱] برهم‌کنش 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 دربردارندهٔ گروه‌های سطحی است و این گروه‌های سطحی موجب باردارشدن سطح در محیط حلال می‌شوند. مثال این مورد، نانوذرات اکسید فلزی است که معمولاً سطحی پوشیده از گروه‌های عاملی OH^- دارند. هنگامی که یک نانوذره در محیط یک حلال قطبی به‌ویژه آب قرار می‌گیرد، سطح آن معمولاً با یکی از دو سازوکار زیر باردار می‌شود:

آب‌کافت 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 مجموعهٔ مورد بررسی شامل نانوذرات، حلال و الکترولیت از نظر الکتریکی خنثی است.

با باردار شدن نانوذرات در محیط محلول‌های الکترولیتی، یون‌هایی با بار الکتریکی مخالف با بار سطحی نانوذره به سطح نانوذره جذب می‌شوند که به آنها لایهٔ اِسترن[۲] گفته می‌شود. یون‌های لایهٔ استرن در عمل بی‌حرکت‌اند و با تودهٔ محلول تبادلی ندارند. بلافاصله پس از لایهٔ استرن، لایه‌ای که اغلب از یون‌های ناهمنام با لایهٔ استرن تشکیل شده است، نانوذره را احاطه می‌کند؛ با این حال، یون‌های همنام لایهٔ استرن نیز در این لایه حضور دارند و یون‌ها در این لایه از طریق نفوذ مولکولی با تودهٔ حلال در تبادل هستند. مجموع لایهٔ استرن و لایهٔ دوم را در اصطلاح لایهٔ مضاعف الکتریکی (EDL)[۳] می‌نامند (شکل ۳). همان‌طور که در شکل۳ نشان داده شده است، با دور شدن از سطح نانوذره به سمت تودهٔ محلول، اختلاف پتانسیل الکتریکی کاهش می‌یابد و در نهایت به صفر میل می‌کند. ضخامت لایهٔ مضاعف با غلظت الکترولیت نسبت عکس دارد و با افزایش غلظت الکترولیت کاهش می‌یابد.

با شکل‌گیری لایهٔ مضاعف در اطراف نانوذرهٔ باردار و دور شدن آن از سطح نانوذره، به‌تدریج 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 لایهٔ مضاعف الکتریکی قرار دارد. دلیل نام‌گذاری این بخش از لایهٔ مضاعف این است که به دلیل نیروی جاذبهٔ الکترواستاتیکی، تا این سطح هیچ حرکت توده‌ای و آزادانهٔ سیال وجود ندارد و مولکول‌های حلال یا یون‌های الکترولیت صرفاً از طریق لغزش و نفوذ[۵] می‌توانند جابه‌جا شوند. پتانسیل الکتریکی

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

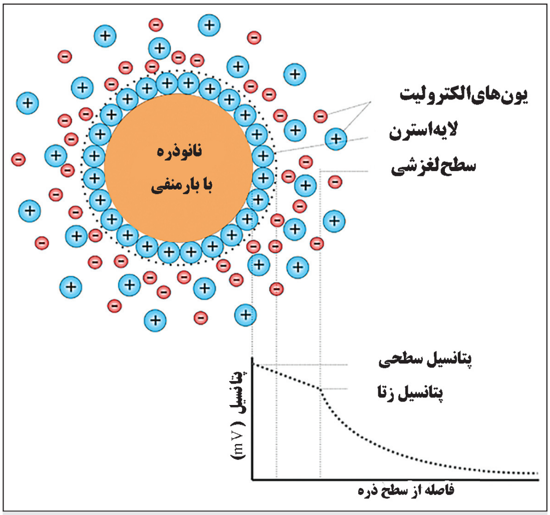
2-Stern layer

3-Electrical double layer

4-Slipping plane

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

اطراف نانوذرۀ باردار در محل سطح لغزشی در اصطلاح پتانسیل زِتا (ζ)[1] نامیده می‌شود. باید به این نکته توجه کرد که پتانسیل زتا با پتانسیل سطحی نانوذره یا پتانسیل لایۀ استرن برابر نیست.



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

پتانسیل زتا در پایدارسازی نانوذرات در محیط محلول اهمیت زیادی دارد. بزرگی پتانسیل زتا برای یک ذره، نشان‌دهندۀ مقدار نیروی دافعۀ الکترواستاتیکی میان ذرات مشابه آن در محیط حلال است. برای ذراتی که اندازۀ آنها به حد کافی کوچک باشد (مثل نانوذرات) تا دافعۀ الکترواستاتیک بتواند آثار ناشی از جرم ذره را تحت تأثیر قرار دهد، پتانسیل زتای 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 دافعۀ الکترواستاتیک غلبه کنند و موجب لخته‌شدن[2] 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 الکترولیت و غلظت الکترولیت بستگی دارد. نظریۀ DLVO[3] نحوۀ اثرگذاری دو نیروی جاذبۀ وان‌دروالسی و دافعۀ الکترواستاتیکی در محیط محلول را از طریق ترکیب این دو نیرو بررسی می‌کند. به‌طور خلاصه و بر اساس این نظریه، برهم‌کنش کلی میان دو ذره با جمع این دو عامل جاذبه و دافعه توصیف می‌شود:

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

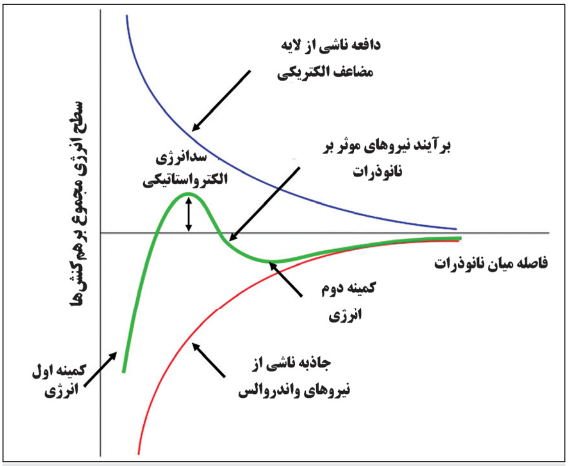
در رابطۀ فوق V_a و V_r به ترتیب پتانسیل ناشی از برهم‌کنش های جاذبۀ واندوالسی و دافعۀ الکترواستاتیکی میان دو نانوذره و V_t نیروی کلی وارد شده به دو ذره است. بر خلاف برهم‌کنش الکترواستاتیکی در لایۀ مضاعف، برهم‌کنش‌های وان‌دروالسی اثرپذیری ناچیزی از pH محیط دارند؛ همچنین نیروهای وان‌دروالسی در فاصله‌های بلند و کوتاه اثرگذارند؛ در حالی‌که دافعۀ الکترواستاتیک صرفاً در فاصله‌های متوسط اثرگذار است. برآیند رقابت میان نیروهای وان‌دروالسی و کولومبی[4] در شکل ۴ ترسیم شده است.

1-Zeta potential

2-Flocculation

۳- این نظریه که چهار دانشمند به نام‌های Derjaguin، Landau، Verwey، و Overbeek آن را توسعه داده‌اند، امروزه با عنوان DLVO ، که از حرف اول نام این چهار نفر گرفته شده است، شناخته می‌شود.

۴- نیروهای کولومبی همان نیروهای دافعه یا جاذبۀ الکترواستاتیکی هستند.



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

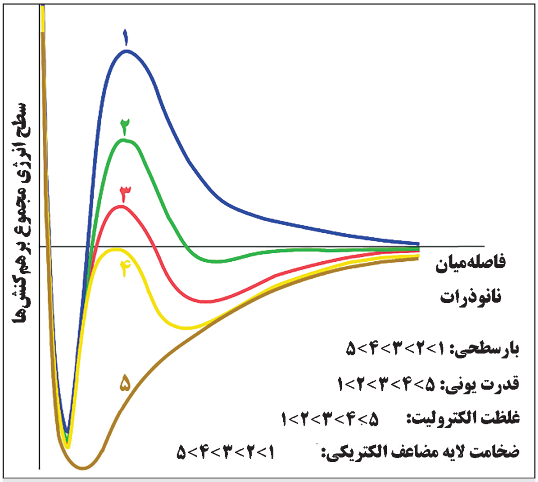
بر اساس آنچه در شکل۴ نشان داده شده است، هنگامی که فاصلۀ میان دو نانوذره زیاد است، نیروهای جاذبه آنها را به یکدیگر نزدیک می‌کنند تا به یک کمینۀ انرژی برسند. در صورتی که به سبب توازن میان نیروهای دافعه و جاذبه، عمق این کمینه که به کمینۀ دوم موسوم است، مقدار مناسبی باشد، نانوذرات در این فاصله در تعادل باقی می‌مانند و همواره پایدار خواهند بود. دلیل وجود این کمینه، اثرگذاری نیروهای وان‌درروالسی در فاصله‌های زیاد و کم است. منظور از این عبارت این است که نیروهای وان‌درروالسی زمانی که فاصلۀ ذرات زیاد است و نیز هنگامی که ذرات در فاصله بسیار نزدیکی از هم قرار دارند، اثرگذار هستند. با نزدیک شدن بیشتر ذرات، نیروهای دافعۀ 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 فاصلۀ تعادلی برمی‌گردانند. با این حال، اگر نانوذرات از این قلۀ انرژی عبور کنند، وارد ناحیه‌ای می‌شوند که در آنجا دوباره نیروهای واندروالسی حکم‌فرما هستند؛ کمینۀ اول انرژی در این ناحیه قرار دارد و در صورتی که نانوذرات وارد این کمینه شوند، دیگر هیچ‌گاه امکان جداسازی مجدد آنها وجود نخواهد داشت.

نیروهای جاذبۀ وان‌درروالسی 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 دافعۀ الکترواستاتیکی ارتباط مستقیمی با بار سطحی نانوذره، قدرت یونی[1]، غلظت الکترولیت و ضخامت لایۀ مضاعف الکتریکی دارد. شکل۵ نحوۀ اثرگذاری این متغیرها بر نیروی دافعۀ الکترواستاتیکی میان نانوذرات را نشان می‌دهد. در حالت شمارۀ یک به دلیل نیروی دافعۀ قوی ناشی از بار سطحی زیاد نانوذرات، این ذرات همواره در محیط محلول پایدار خواهند بود و همواره در دورترین فاصلۀ ممکن از هم قرار خواهند داشت. در حالت دوم، نانوذرات در اثر نیروی جاذبه تا فاصلۀ تعادلی به هم نزدیک خواهند شد و در این فاصله در تعادل خواهند بود. در حالت سوم، به‌رغم اینکه نانوذرات در کمینۀ انرژی دوم قرار دارند، به دلیل اینکه سد انرژی الکترواستاتیکی بزرگی چندانی ندارد، نانوذرات به‌تدریج لخته می‌شوند و رسوب می‌کنند. درحالت چهارم، محلول در شرایط بحرانی است و به‌رغم اینکه در کمینۀ 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 رسوب می‌کنند؛ در این شرایط ایجاد تنش در محیط محلول می‌تواند عامل لخته‌شدن سریع ذرات باشد. در نهایت در حالت پنجم عملاً هیچ نیروی دافعهٔ مؤثری میان نانوذرات وجود ندارد و آنها بلافاصله پس از شکل‌گیری رسوب خواهند کرد.

با توجه به شکل۵، نانوذرات با از دست دادن بار سطحی خود بلافاصله لخته می‌شوند و رسوب می‌کنند. تغییرات بار سطحی نانوذرات را می‌توان با تنظیم pH محلول، کنترل نمود. بسته به نوع بار سطحی اولیۀاولیۀ نانوذرات، افزایش یا کاهش pH محلول موجب افزایش یا کاهش بار سطحی می‌شود تا در نقطه‌ای موسوم به نقطۀ بار صفر (PZC)،[1] بار سطحی نانوذرات به صفر می‌رسد. در چنین نقطه‌ای، نیروی دافعۀ بین نانوذرات از بین می‌رود و در اثر نیروهای جاذبه، آنها به‌سرعت لخته می‌شوند و رسوب می‌کنند. مفهوم دیگری نیز که در این راستا تعریف شده ، نقطۀ بار برابر (IEP)[2] 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 دافعۀ الکترواستاتیکی تقویت می‌گردد و موجب پایداری محلول می‌شود. همچنین، می‌توان با افزودن الکترولیت‌هایی (که یون‌های حاصل از آنها بر سطح نانوذرات جذب می‌شوند و ایجاد دافعه می‌کنند) به محلول حاوی نانوذرات، آنها را پایدار کرد.



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

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

- یک روش پایدارسازی سینتیکی است؛
- صرفاً برای محلول‌های رقیق کارایی دارد؛
- فقط در حلال‌های قطبی قابل اجراست؛
- برای نانوذرات حساس به محیط الکترولیتی کارایی ندارد؛
- بازپخش و بازیابی نانوذرات لخته شده اغلب مقدور نیست؛

1-Point of zero charge
2-Isoelectric point

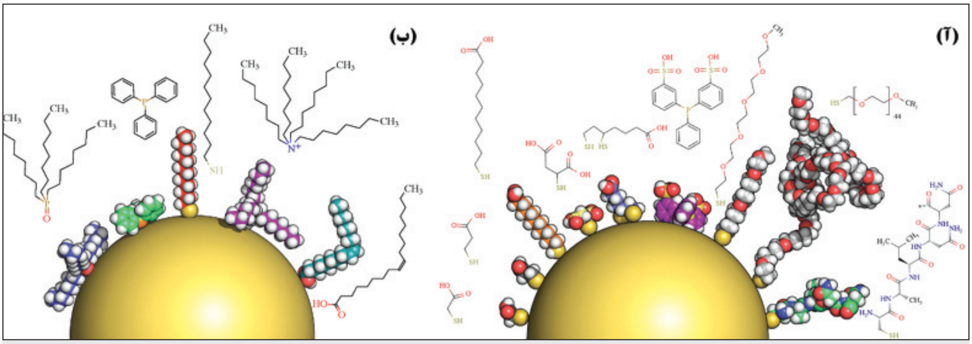
◈ برای مخلوط‌های حاوی چندین نوع نانوذره معمولاً قابل استفاده نیست؛ به‌ویژه زمانی که CZP های بسیار متفاوتی داشته باشند؛

◈ 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. درعین 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 نانوذراتِ 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 رشته‌ای بر سطح نانوذرات و ایجاد ممانعت فضایی[1] 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[2] 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 حلال احاطه و باز و کشیده می‌شوند (شکل۲). 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).

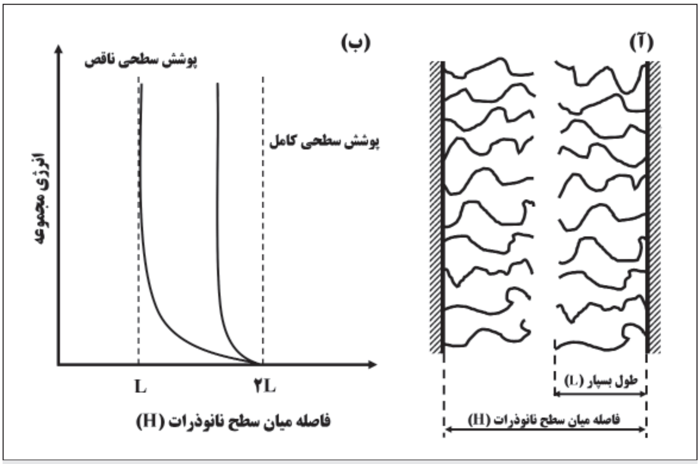


شکل ۶- طرحی از انواع درشت‌مولکول‌های (الف) آب‌دوست و (ب) آب‌گریز مورد استفاده برای پایدارسازی فضایی نانوذرات طلا [۷]

1-Steric hindrance
2-Polymeric stabilization

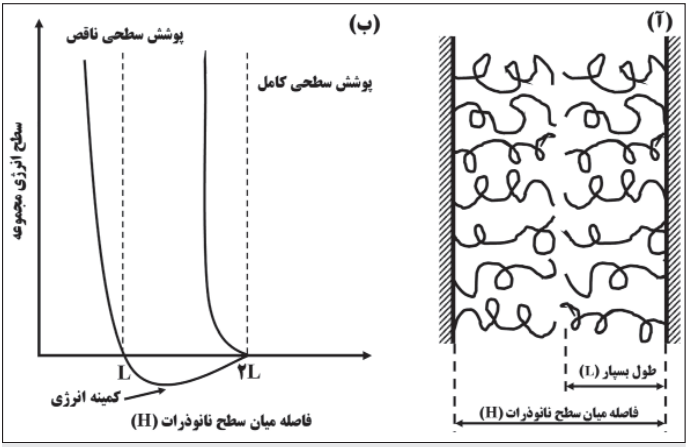
نوع درشت‌مولکول‌های تثبیت‌کننده بر اساس نوع حلالی انتخاب می‌شود که مورد استفاده قرار می‌گیرد. مناسب‌ترین زوج حلال - درشت‌مولکول پایدارکننده زوجی است که در آن رشته‌های درشت‌مولکول و حلال بیشترین برهم‌کنش را داشته‌باشند و در نتیجه، به‌خوبی توسط مولکول‌های حلال احاطه شوند. چنین شرایطی باعث ایجاد بیشترین ممانعت فضایی ممکن توسط رشته‌های درشت‌مولکول می‌شود. دومین مشخصه‌ای که هنگام انتخاب درشت‌مولکول‌های پایدارکننده باید مورد توجه قرار گیرد، برهم‌کنش و جذب مناسب این رشته‌ها بر سطح نانوذرات و پوشش کامل سطح آنهاست. برهم‌کنش 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 برهم‌کنش مناسب حلال و رشته‌های درشت‌مولکول و نیز پوشش کامل سطح نانوذرات توسط عامل پایدار کننده، اگر فاصلهٔ میان نانوذرات کمتر از دو برابر طول درشت‌مولکول پایدارکننده گردد (فاصله L۲ 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 برهم‌کنش بالایی با یکدیگر دارند و سطح رشته کاملاً توسط مولکول‌های حلال پوشانده شده است، حلال‌پوشی کامل رشته‌ها پدیده‌ای خود به خودی و همراه با کاهش سطح انرژی و افزایش بی‌نظمی مجموعه است. در حالی‌که اگر فاصلهٔ دو نانوذره کمتر از ۲L گردد، بخش زیادی از حلال میان رشته‌ها خارج می‌شوند و رشته‌ها به یکدیگر نزدیک می‌گردند. در این شرایط، حلال‌پوشی رشته‌ها کاهش می‌یابد و رشته‌ها مجبورند در کنار هم ساختاری منظم ایجاد کنند. کاهش حلال‌پوشی 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 ۲L، 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 فاصلهٔ دو نانوذره برابر L باشد. شکل۷ طرحی از نحوهٔ پوشش کامل سطح توسط رشته‌های درشت‌مولکول و نیز نحوهٔ افزایش انرژی با کاهش فاصله میان نانوذرات را نشان می‌دهد.



شکل ۷- (آ) نحوهٔ پوشش سطح توسط رشته‌های درشت مولکول و (ب) منحنی تغییرات انرژی مجموعه با تغییرات فاصله میان سطح نانوذرات، در شرایطی که حلال و عامل پایدارساز برهم‌کنش مناسب دارند

در صورتی که حلال و درشت‌مولکول‌های پایدارساز برهم‌کنش 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 به‌جای اینکه به‌طور کامل در محیط حلال باز شوند، تا حد قابل توجهی به دور خود خواهند پیچید (شکل ۸-آ). در چنین شرایطی، اگر عامل پایدارساز سطح نانوذرات را به‌طور کامل بپوشاند، همچنان نانوذرات پایدار خواهند بود و با کاهش فاصله میانآنها انرژی مجموعه افزایش خواهد یافت. با وجود این ، اگر پوشش سطح به‌طور کامل صورت نگیرد، در صورتی که نانوذرات در فاصله‌ای برابر با L<H<2L قرار گیرند، به دلیل برهم‌کنش مناسب رشته‌ها و کاهش سطح انرژی، آنها در یک کمینهٔ انرژی قرار خواهند گرفت (شکل۸-ب). 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 ۲L رانده خواهند شد. این امر نشان‌دهندهٔ اهمیت استفاده از حلال و عامل پایدارساز سازگار در این فرایند است.



شکل ۸- (آ) نحوهٔ 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 برهم‌کنش 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؛

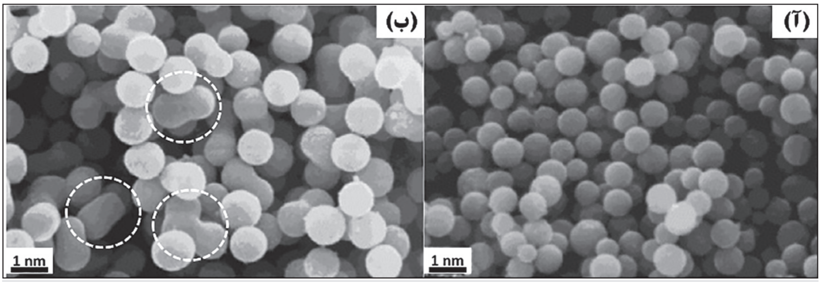
امکان حذف حلال پس از پایدارسازی؛

حساسیت نداشتن به الکترولیت؛

مناسب برای استفادهٔ هم‌زمان جهت پایدارسازی چندین نوع نانوذره.

در میان مزیت‌های ذکر شده برای پایدارسازی فضایی، امکان حذف حلال و نگهداری نانوذرات به‌صورت 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

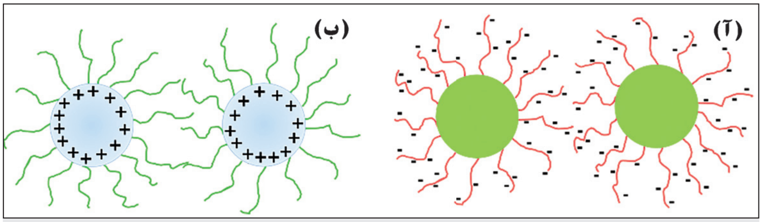
می دهد که پس از سنتز توسط هیدروکسی‌پروپیل سلولز (HPC)[1] پایدار شده‌اند و با ذرات پایدار نشده مقایسه می‌شوند. در شکل ۹-ب ذرات SiO_2 پیوند خورده و تفجوشی شده که دیگر امکان بازیابی و پخش مجدد آنها وجود ندارد، به‌خوبی قابل مشاهده‌اند.



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 نحوهٔ عمل این نوع پایدارسازی‌ها نشان داده شده است.



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

1-Hydroxypropyl cellulose

فصل سوم:

روش‌های سنتز نانو مواد

نویسنده همکار در این فصل:
سمیرا امینی

مقدمه

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 اندازهٔ نانوذرات در این بخش معرفی شده است.

رویکردهای سنتز در 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 آسانیِ صحبت کردن در بارهٔ آنهاست؟ چگونه اتم‌ها و مولکول‌ها با آرایش‌های خاص، کنار یکدیگر قرار می‌گیرند؟ چگونه می‌توان ذراتی در ابعادنانومتری 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 واژهٔ "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[1]» یا «ساخت[2]» از واژهٔ 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 نحوهٔ چیدمان اتم‌ها یا مولکول‌های تشکیل‌دهندهٔ 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 کاربدهاب فراوان نانومواد و نیاز صنایع به نانومواد مختلف، روش‌های متنوعی برای سنتز نانومواد توسعه یافته‌است. بسیاری از این روش‌ها، ارتقایافتهٔ 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 همهٔ روش‌ها را در بر می‌گیرد. در این دسته‌بندی، روش‌های سنتز نانومواد بر اساس رویکردی که دارند، به دو دستهٔ کلی تقسیم می‌شوند؛ روش‌های «بالا به پایین[3]» و روش‌های «پایین به بالا[4]».

1-Production
2-Fabrication
3-Top-Down
4-Bottom-Up

روش‌های سنتز با رویکرد بالا به پایین

فرض کنید می‌خواهید با شیر، شکر و دانه‌های کاکائو، شیرکاکائو درست کنید اما به جای دانه‌های کاکائو به پودر آن نیاز دارید؛ بنابراین، قبل از هرچیز لازم است این دانه‌ها به پودر تبدیل شوند (در واقع باید دانه‌ها به اندازه‌های بسیار کوچک‌تری تقسیم شوند). برای این کار می‌توانید با آسیابی که در آشپزخانه دارید، دانه‌ها را آسیاب کنید و به حالت پودردرآورید (شکل ۱). حالا می‌توانید تهیهٔشیرکاکائو تهیه کنید و از نوشیدن آن لذت ببرید.

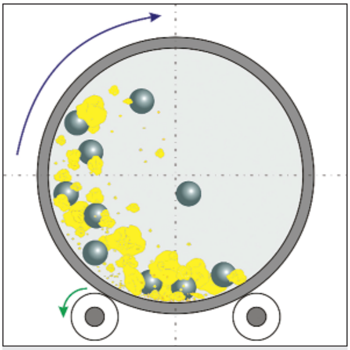
شکل ۱- پودر کردن کاکائو، کاری مشابه روش‌های سنتز با رویکرد بالا به پایین

فرایند آسیاب کردن در این مثال، موجب شد از دانه‌های درشت و ناکارآمد کاکائو به ذرات کوچک‌تر برسیم ، که برای هدف ما کارآمدند. مشابه این کار، در فرایندهای مختلف سنتز نانومواد به ویژه نانوذرات نیز صورت می‌گیرد که طی آن با روش‌های مختلف، ابعاد مادهٔ مورد نظر را کاهش می‌دهند تا به محصول نهایی و کارآمد برسند. به چنین رویکردی که طی آن از تودهٔ[1] بزرگی از یک ماده به محصولی با ابعاد کوچک‌تر می‌رسند، رویکرد بالا به پایین گفته می‌شود. در روش‌های سنتز با رویکرد بالا به پایین، از تودهای با اندازهٔ بزرگ‌تر از محدودهٔ نانومتر، به ماده‌ای می‌رسیم که حداقل یکی از ابعاد آن در محدودهٔ ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است. استفاده از آسیاب‌های مخصوص، تابش باریکهٔ لیزر و جریان پرتوان الکتریکی از جمله ابزارهای مورد استفاده برای خردکردن و کوچک‌سازی ذرات‌اند. روش دیگری که رویکرد بالا به پایین دارد، روش لیتوگرافی است که در عمل ساز وکار متفاوتی دارد و در بخش‌های بعد توضیح داده می‌شود.

با توجه به ماهیت رویکرد بالا به پایین، می‌توان نتیجه گرفت که روش‌های مبتنی بر این رویکرد، ساده‌ترین مسیر را برای دستیابی به محصولاتی در مقیاس نانو پیشنهاد می‌کنند. این امر برای یک سنتز مزیت مهمی محسوب می‌شود. با این حال، باید به این نکتهٔ مهم توجه داشت که روش‌های مبتنی بر رویکرد بالا به پایین، عمدتاً توانایی کنترل چیدمان اتمی یا مولکولی و ریزساختارهای[2] محصول نهایی را ندارند بلکه در اکثر مواقع، محصول نهایی آنها دارای ریزساختاری مشابه مادهٔ اولیه است.

1-Bulk
2-Microstructure

انواع روش‌های آسیابی



شکل ۲- تصویری ساده از درون آسیاب گلوله‌ای

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 لولهٔ‌گلولهٔ فلزی یا سرامیکی[1]، در محفظهٔ دستگاه ریخته می‌شود و در نهایت، حرکت گلوله‌ها و ضربهٔ آنها به مادهٔ اولیه موجب شکل‌گیری محصول نهایی می‌شود. بنابراین، روش‌های آسیاب‌کاری رویکرد بالا به پایین دارند. در شکل ۲ تصویر ساده‌ای از داخل یک آسیاب گلوله‌ای[2] نشان داده شده است.

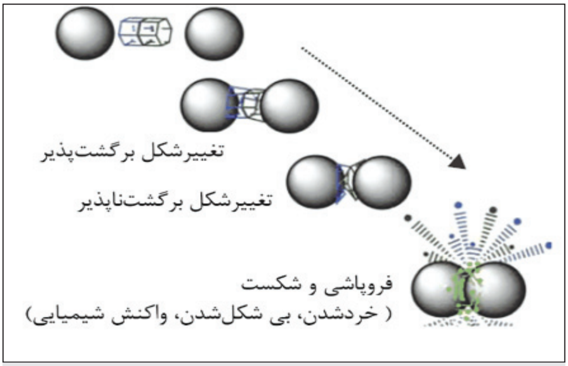
در روش‌های آسیابی، پودر اولیه در اثر حرکت مداوم گلوله‌ها، تغییر شکل می‌دهد و شکسته و خرد می‌شود. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، فرایند خرد شدن و ریز شدن را می‌توان به سه مرحلهٔ اصلی تقسیم کرد:

فشرده شدن و تغییر شکل بازگشت‌پذیر[3] ذرات درشت در اثر فشار گلوله‌ها؛

تغییر شکل بازگشت‌ناپذیر[4] ذرات با ادامهٔ 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 مرحلهٔ سوم رخ می‌دهد.



شکل ۳- سه مرحلهٔ اصلی فرایند خردشدن و ریزشدن پودر اولیه

---

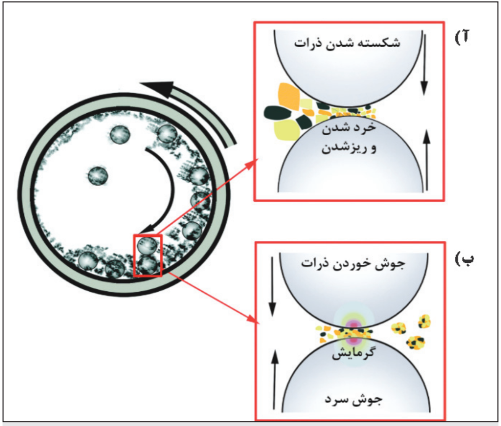
۱. در مهندسی و علم مواد، به طور کلی مواد را می‌توان به چهار دستهٔ فلزات، سرامیک‌ها، بسپارها (پلیمرها) و کامپوزیت‌ها تقسیم کرد. واژهٔ سرامیک از واژهٔ یونانی کراموس (Κεραμικός) به معنی سفال یا شیء پخته‌شده گرفته شده است. سرامیک‌ها ترکیبی از یک فلز و نافلز مانند اکسید فلزات و نیترید فلزات هستند. این دسته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

2-Ball mill

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

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

طی فرایند آسیاب‌کاری اتفاقات دیگری نیز می‌افتد؛ مثلاً به علت فشار و نیرویی که به پودر اولیه وارد می‌شود و سطوح تمیز و تازه‌ای که در اثر فروپاشی مواد اولیه ایجاد می‌گردند، ذرات توسط جوش سرد[۱] به یکدیگر می‌چسبند (شکل ۴-ب). علاوه بر این، در اثر اصطکاک و گرمایی که حاصل می‌شود، دما به میزان قابل توجهی بالا می‌رود و همین امر منجر به پدیده‌ای به نام تف‌جوشی[۲] می‌شود.

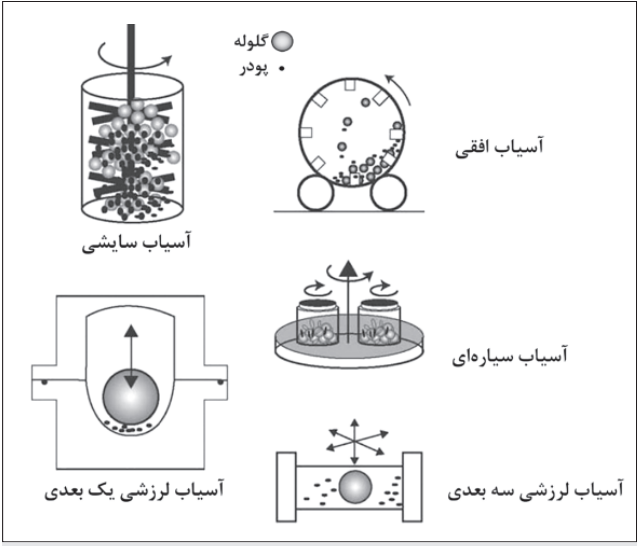


شکل ۴- (آ) شکستن و (ب) جوش خوردن ذرات در فرایند آسیاب‌کاری [۱۰]

بر این اساس، مواد درون محفظهٔ آسیاب به طور مداوم دچار شکستن، خرد شدن (شکل ۴-الف) و 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[۳] نیز بهره برد.

✦ انواع آسیاب‌ها

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



شکل ۵- انواع آسیاب‌ها برای دستیابی به نانو مواد [۱۱]

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 اندازهٔ 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 اندازهٔ ذرات نیست. روند تغییراندازهٔ ذرات با سرعت حرکت گلوله‌ها، درمدت زمان ثابتی ازآسیاب‌کاری، ابتدا روندی نزولی دارد؛ به این ترتیب که با افزایش سرعت، اندازهٔ ذرات کاهش می‌یابد. با این‌حال پس از گذر از نقطه‌ای بحرانی، افزایش سرعت آسیاب موجب افزایش اندازهٔ ذرات خواهد شد؛ از این‌رو، منحنی اندازهٔ ذرات یک نقطهٔ کمینه دارد (شکل ۶). دلیل افزایش اندازهٔ ذرات در سرعت‌های بیشتر از سرعت بحرانی، غالب شدن جوش خوردن ذرات بر شکسته شدن آنهاست. علاوه براین، حرارت بسیار بالای ایجاد شده در اثر اصطکاک موجود در محیط آسیاب‌کاری و نیز برخوردهای پر انرژی گلوله‌ها، موجب افزایش دما و در نتیجه، تفجوشی و رشد ذرات می‌شود.

شکل ۶- منحنی تغییرات متوسط اندازهٔ ذرات به‌عنوان تابعی از سرعت یا زمان آسیاب‌کاری

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 جاذبهٔ زمین، گلوله‌ها به دیوارهٔ محفظهٔ آسیاب می‌چسبند؛ در این صورت ریزش و ضربهٔ گلوله‌ها را نخواهیم داشت و عملاً هیچ آسیابی صورت نمی‌گیرد.

تأثیر زمان آسیاب‌کاری بر متوسط اندازهٔ ذرات، مشابه تأثیر سرعت است؛ بنابراین، با افزایش زمان آسیاب‌کاری و با فرض ثابت بودن سرعت، ابتدا اندازهٔ ذرات کاهش می‌یابد، اما ممکن است پس از مدتی (یعنی با عبور از یک زمان بحرانی)، افزایش اندازهٔ ذرات را داشته باشیم. دلیل این امر، افزایش حرارت تولید شده و انباشته 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 ضدسایش‌اند. 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 $\frac{۱}{۵}$ تا $\frac{۱}{۵۰}$ 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 تفجوشی 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 استئاریک اسید، متانول و بنزن را به کار برد. گفتنی است که پس از آسیاب کردن، مواد افزودنی را طی فرایند دیگری همچون پخت[1] 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 محفظهٔ 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 محفظهٔ آسیاب خلأ ایجاد گردد یا محفظه با گازی بی‌اثر همچون آرگون (Ar) پر شود. درضمن، لازم است از عاری بودن این گاز از رطوبت، اطمینان حاصل شده باشد.

به‌طور کلی، استفاده از روش‌های آسیابی در شرایطی که صرفاً اندازهٔ نهایی نانوذرات مد نظر باشد، مفید واقع می‌شود؛ در غیر این‌صورت، به‌ویژه در شرایطی که ساختار بلوری مشخصی مد نظر است، این روش‌ها چندان مناسب نیستند. روش‌های آسمانی کارایی خوبی برای تولید صنعتی نانوذرات دارند و افزایش مقیاس[2] آنها به‌راحتی 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 (اغلب به ساعت‌ها زمان نیاز دارد)؛

1-Curing
2-Scale-up

- نیاز به فرایندهای دیگر به منظور زدودن افزودنی‌ها؛
- ورود ناخالصی به محصول از طریق سایش بدنه 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 (شکل۷). 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 موانع سر راه خود به کمک انفجارهای کنترل شده، سنگ‌ها را خرد می‌کنند و موانع موجود را از بین می‌برند.

موارد استفاده از انفجار به این مثال‌ها محدود نیست؛ همان‌طور که در مثال مربوط به راه‌سازی 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 مادهٔ اولیه توسط انرژی آزاد شده از انفجار، به ذراتی کوچک‌تر دست‌یافت. اگر این فرایند به‌خوبی 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 مادهٔ 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 مادهٔ مورد نظر است که حاصل آن ذرات بسیار کوچکی از مادهٔ اولیه خواهد بود.

فرایندی که مبتنی بر تبدیل قطعه‌ای از یک فلز (معمولاً به شکل سیم نازک) در اثر اعمال جریان پرتوان الکتریکی به ذرات بسیار کوچک است، انفجار الکتریکی سیم[1] 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 این‌گونه 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 (رابطه۱).

1-Electrical explosion of wire (EEW)

$$P = I.V \qquad (1)$$

در رابطهٔ ۱، P تـوان الکتریکـی برحسـب وات (W)، I شـدت جریـان الکتریکـی برحسـب آمپـر (A) و V اختـلاف پتانسـیل الکتریکـی برحسـب ولـت (V) هسـتند.

اعمـال جریـان الکتریکـی به‌صورت عـادی بـه یـک رشـته سـیم فلـزی می‌توانـد آن را گـرم و گداختـه کنـد. در حالـت معمولـی، گداختـه شـدن صرفاً موجـب ذوب سـیم می‌شـود؛ درحالی‌کـه اعمـال جریـان شـدید الکتریکـی (بیـش از $10^{6}\ A\ cm^{-2}$) در کسـری از ثانیـه (در حـدود $10^{-5} - 10^{-8}$ s) می‌توانـد موجـب انتقـال آنـی انـرژی بـا توانـی بسـیار بـالا بـه رشـته سـیم شـود کـه بـه ناپایـداری و انفجـار سـیم منجـر می‌گـردد. در چنیـن شـرایطی، رشـته سـیم بـه ذرات بسـیار کوچـک تبدیـل می‌شـود. مراحـل مختلـف در فراینـد انفجـار الکتریکـی سـیم را می‌تـوان به‌ترتیـب زیـر شـرح 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 (وقفهٔ تاریک[1]) در اثر گسستن سیم؛

ایجاد جرقهٔ شدید و نورانی ناشی از تخلیهٔ الکتریکی بین دو سر سیم؛

ایجاد امواج شدید صوتی در اثر تخلیهٔ الکتریکی.

در فراینـد انفجـار الکتریکـی سـیم در اثـر تخلیـهٔ آنـی جریـان الکتریکـی پرتـوان بـه رشـته‌ای باریـک و نـازک از سـیم، در عمـل ایـن رشـته سـیم بـه صـورت مسـتقیم و بـدون گـذر از فـاز مایـع تصعیـد می‌شـود و اتم‌هـای تشـکیل‌دهندهٔ آن یونیـزه می‌گردنـد و یـک پلاسـمای نورانـی را تشـکیل می‌دهنـد. پـس از ایـن انفجـار و واپاشـی سـاختار جامـد، اتم‌هـای تشـکیل‌دهندهٔ سـیم بـه سـرعت در محیـط، سـرد و چگالیـده می‌شـوند کـه حاصـل آن شـکل‌گیری ذراتـی ریـز اسـت.

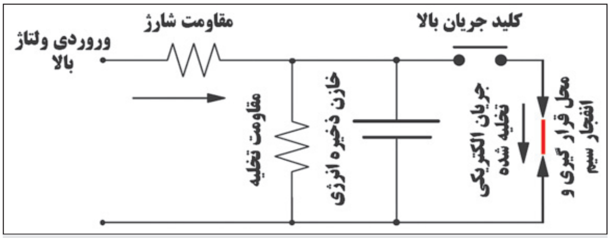
در عمـل، ایجـاد جریانـی چنیـن پرانـرژی بـا اسـتفاده از منابـع تغذیـهٔ الکتریکـی متـداول امـکان نـدارد؛ در حالی‌کـه خازن‌هـا[2] توانایـی تخلیـهٔ انـرژی ذخیـره شـده در خـود را در کسـری از ثانیـه دارنـد. خازن‌هـا می‌تواننـد انـرژی الکتریکـی ذخیـره شـده را در بـازهٔ زمانـی بسـیار کوتاهـی در حـدود $10^{-5} - 10^{-8}$ s بـه مـدار تزریـق کننـد. بـرای مثـال، خازنـی را در نظـر بگیریـد کـه ۲۰۰ µF ظرفیـت دارد و بـا اسـتفاده از اختـلاف پتانسـیلی برابـر بـا ۲۰۰۰ V شـارژ شـده اسـت. انـرژی ذخیـره شـده در ایـن خـازن برابـر ۴۰۰ J خواهـد بـود. حـال اگـر ایـن خـازن توانایـی تخلیـهٔ ایـن انـرژی در 4×10^{-6} s را داشـته باشـد، تـوان اعمالـی بـه مـدار توسـط ایـن خـازن برابـر صـد میلیـون وات (۱۰۰ MW) خواهـد بـود. چنیـن تـوان بالایـی امـکان انفجـار لحظـه‌ای هـر نـوع سـیم فلـزی نازکـی را فراهـم می‌کنـد.

در سـاده‌ترین حالـت ممکـن بـرای تولیـد ذرات ریـز از طریـق انفجـار الکتریکـی سـیم، نیـازی بـه اسـتفاده از تجهیـزات پیچیـده نیسـت. طرحـی سـاده از مـدار الکتریکـی لازم بـرای چنیـن فراینـدی را در شـکل۸ مشـاهده می‌کنیـد. طـی ایـن فراینـد، میـزان زیـادی از انـرژی الکتریکـی ذخیـره شـده در خـازن در مـدت زمـان کوتاهـی در مـدار تخلیـه می‌شـود و در نهایـت، بـه انفجـار قسـمتی از سـیم مـورد نظـر منجـر می‌گـردد. شـکل ۹ نیـز

1-Dark interval

۲- خـازن یـا Capacitor یـک قطعـهٔ الکترونیکـی اسـت کـه توانایـی ذخیـره کـردن بـار الکتریکـی و انـرژی الکتریکـی را دارد. بـرای آشـنایی بیشـتر بـا خازن‌هـا بـه بخـش ۱-۱۰ کتـاب فیزیـک پایـهٔ یازدهـم مراجعـه کنیـد.

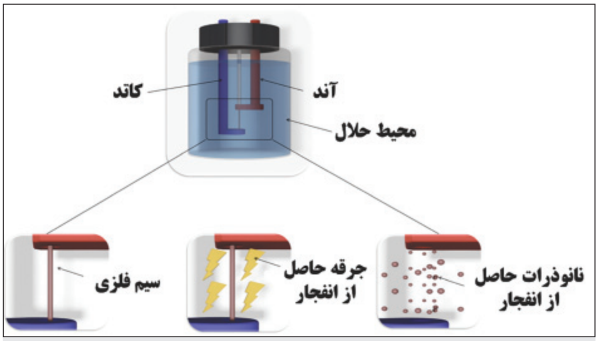
تصویری از یک دستگاه خودکار انفجار الکتریکی سیم را نشان می‌دهد که طراح و سازندهٔ آن یک شرکت ایرانی است.



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 جبهه 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 ۵ $km.s^{-1}$ به محیط اطراف پراکنده می‌شوند. این ذرات پس از پراکنده شدن در محیط به‌سرعت سرد می‌شوند و بر حسب شرایط موجود، از آنها ذراتی با ابعادی حدود چند صد میکرومتر تا کمتر از ۱۰۰ nm شکل می‌گیرد. اندازهٔ ذرات حاصل از فرایند انفجار الکتریکی سیم ارتباط مستقیمی با جنس سیم، قطر سیم و شرایط محیطی انفجار دارد. شکل ۱۰ تصویری از محفظهٔ انفجار و فرایند انفجار سیم در محیط مایع را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰- تصویری از محفظهٔ 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 خلأ باشد، نانوذرات فلزی حاصل خواهند شد. علاوه بر این، اگر در همین شرایط سیم اولیهٔ مورد استفاده برای انفجار آلیاژ باشد، محصولات نهایی نیز نانوذرات آلیاژی خواهند بود. در حالی که اگر محیط انفجار حاوی مواد واکنش‌پذیر با سیم باشد، در اثر انفجار سیم، نانوذرات سرامیکی حاصل خواهند شد. علاوه بر محیط انفجار که می‌توان از آن به‌عنوان مهم‌ترین 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 منزلهٔ پیش‌مادهٔ اولیه برای دستیابی به نانوذرات است. به همین دلیل، مشخصات سیم در ویژگی نانوذرات تولید شده مؤثر است. طیف وسیعی از فلزات را می‌توان به‌عنوان مادهٔ اولیه در این روش استفاده کرد؛ ازجمله، 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 دارند، از عوامل بسیار مؤثر بر ویژگی‌های نانوذرات تولیدی به شمار می‌روند. به‌طور کلی، هر چه قطر سیم مورد استفاده برای انفجار کمتر باشد، ذرات کوچک‌تری در اثر انفجار حاصل خواهند شد. قطر سیم معمولاً کمتر از ۰/۵ میلی‌متر انتخاب می‌شود. منظور از طول سیم نیز مقدار سیمی است که در هر نوبت توسط سیستم تغذیهٔ دستگاه در مدار قرار می‌گیرد تا منفجر شود؛ این مقدار قابل تنظیم است و معمولاً معادل cm ۲-۱ تنظیم می‌شود. در صورتی که ابعاد سیم به‌درستی 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 به‌شدت 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 به‌صورت موضعی تجزیه می‌شوند، معمولاً امکان دستیابی به نانوذرات فلزی وجود ندارد؛ در حالی‌که اگر در محیط انفجار از گاز بی‌اثر استفاده شود، نانوذراتی هم جنس با سیم اولیه حاصل خواهند شد. در صورت وجود محیط شیمیایی فعال، سنتز اکسیدها، نیتریدها،

کاربیدها و سایر ترکیبات فلزی امکان‌پذیر است. گازهایی همچون نیتروژن (N_2)، کربن‌مونوکسید (CO)، کربن‌دی‌اکسید (CO_2) و آرگون (Ar) نمونه‌هایی از گازهای مورد استفاده در محفظهٔ انفجار الکتریکی سیم هستند.

✦ اختلاف پتانسیل مورد استفاده برای انفجار

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

به طور خلاصه، انفجار الکتریکی سیم در اثر تخلیهٔ الکتریکی یک منبع با ولتاژ بالا و ایجاد چگالی بالای جریان، در طول مشخصی از یک سیم رخ می‌دهد. برخی از عوامل همچون ماهیت سیم، گاز و یا محلول موجود در محفظه و مشخصه‌های مدار الکتریکی، در کنترل ویژگی محصولات مؤثرند. فرایند انفجار الکتریکی به‌عنوان 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 هزینهٔ کم؛
- تولید نانوذرات با سرعت بالا؛
- به کار نبردن مواد شیمیایی فراوان در مرحلهٔ اصلی سنتز و در نتیجه، دوست‌دار محیط زیست بودن این روش.

با این حال، این روش نیز دارای محدودیت‌های زیر است:

- تولید نانوذرات با توزیع اندازهٔ گسترده، به علت کنترل نداشتن بر تشکیل نانوذرات هنگام انفجار سیم نسبت به سایر روش‌ها
- ممکن نبودن کنترل ساختار بلوری ذرات تولید شده؛
- امکان‌پذیر نبودن کنترل شکل نانوذرات؛
- ورود ناخالصی‌هایی از جنس کاتد انفجار به محصول نهایی.

به سبب وجود این محدودیت‌ها، نانوذرات تولید شده با استفاده از این روش درصورتی کارآمدند که مشخصه‌هایی همچون شکل و ساختار بلوری و نیز توزیع باریک اندازهٔ ذرات اهمیت چندانی نداشته باشند.

◉ لیتوگرافی

آیا تا به حال مجبور شده‌اید 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 می‌شود، سرعت بسیار کم، کیفیت نه‌چندان مطلوب و تکرارناپذیر بودن الگوهای رسم شده است. راه حلی که صنعتگران برای چنین چالشی مطرح کرده‌اند، لیتوگرافی[1] یا چاپ سنگی است. مفهوم لیتوگرافی را می‌توان با مثال‌های ساده و عینی بیان کرد: در مثالِ پاکت‌های

1-Lithography

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[1] استفاده کنید (شکل ۱۱). در گذشتهٔ 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 آغشتن 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

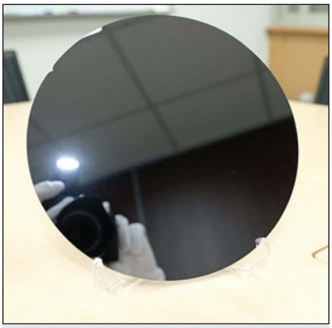
لیتوگرافی، واژه‌ای یونانی است که از دو قسمت لیتوس[2] به معنای سنگ و گرافی[3] به معنای نوشتن و حکاکی کردن تشکیل شده است؛ بنابراین، کلمهٔ لیتوگرافی به طور کلی به معنای حکاکی و نوشتن بر روی سنگ است. البته امروزه لیتوگرافی به فرایندهای متنوعی اشاره دارد که طی آنها طرح خاصی که از پیش روی یک الگو ایجاد شده 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، فرایندی 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[4] یا نقاب نوری به یک زیرلایه[5] می‌شود و در حال حاضر عموماً برای چاپ مدارهای الکترونیکی و ساخت مدارهای مجتمع (IC)[6] و ریزپردازنده‌ها، ساخت انواع ادوات الکترونیکی شامل حسگرها، آشکارسازها، ادوات الکترومکانیکی (MEMS[7] و NEMS[8]) و تراشه‌های زیستی در مقیاس میکرو و یا نانومتری کاربرد دارد. به‌طور 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 اندازهٔ[9] کمتر از ۱۰ nm را نیز فراهم کرده‌اند؛ برای مثال، از سال ۲۰۱۴ پردازنده‌های رایانه‌های شخصی دارای اجزای داخلی با حداقل

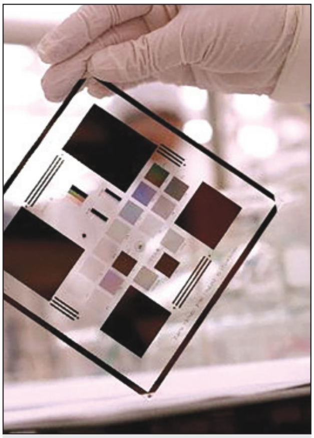
1-Stencil
2-Lithos
3-Graphia
4-Photomask
5-Substrate
6-Integrated circuit
7-Micro electromechanical systems
8-Nano electromechanical systems
9-Minimum feature size

اندازهٔ ۱۴ nm تولید شده‌اند. دستیابی به چنین دقت بالایی 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 صفحهٔ 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).

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

1-Substrate
2-Silicon wafer
3-Mask
4-Photoresist
5-Poly dimethyl siloxane (PDMS)
6 -Electron beam

باریکۀ یونی[1] دچار تغییرات شیمیایی می‌شوند.

مادۀ ظهور: زیرلایۀ پوشانده شده با مادۀ مقاوم نوری وقتی توسط ماسک در معرض تابش قرار می‌گیرد، برحسب اینکه مادۀ مقاوم از نوع مثبت است یا منفی، دچار تغییراتی می‌شود. این تغییرات در حلالیت قسمت‌های تابش دیده و تابش ندیده تأثیر می‌گذارند؛ در نتیجه با استفاده از یک مایع یا حلال خاص می‌توان یکی از این قسمت‌ها را پاک کرد. مایعی که در این مرحله از آن استفاده می‌شود، مادۀ ظهور[2] یا توسعه دهندۀ الگو نام دارد.

اِچ کننده: فرایند اِچ کردن[3] یا اسیدشویی به معنای ایجاد خوردگی[4] کنترل شده در سطح از طریق تماس سطح با اچ کننده است. اچ کردن می‌تواند به صورت‌های شیمیایی، الکتروشیمیایی، فیزیکی و یا توسط نور انجام گیرد. مادۀ اچ کننده بسته به نوع فرایند لیتوگرافی ممکن است انواع اسیدها، یون‌های واکنش‌پذیر، باریکۀ الکترونی و ... باشد. همان‌طور که در شکل۱۴ مشاهده می‌کنید، در مرحلۀ اچ کردن در فرایند لیتوگرافی بخشی از سطح که زیرمادۀ مقاوم نوری مانده است، از اچ شدن محافظت می‌شود و دست‌نخورده باقی می‌ماند اما بخش‌های بدون لایۀ مقاوم حساس به نور، در معرض محیط شیمیایی خورنده قرار می‌گیرند، خورده می‌شوند و از سطح حذف می‌گردند.

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

- پوشش زیرلایه توسط مادۀ مقاوم؛
- قرار دادن مادۀ مقاوم در معرض نور، پرتو الکترون، باریکۀ یونی و ...؛
- ظهور یا توسعۀ طرحی که تابش روی مادۀ مقاوم ایجاد کرده‌است، 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 دستۀ کلی تقسیم کرد:

- روش‌هایی که در آنها از ماسک فیزیکی استفاده می‌شود (روش‌های تکرار موازی[5])؛
- روش‌هایی که در آنها از ماسک نرم‌افزاری استفاده می‌شود (روش‌های حکاکی ردیفی[6]).

در روش‌هایی که از ماسک فیزیکی استفاده می‌شود، مادۀ مقاوم روی قطعۀ مورد نظر تحت تابش قرار می‌گیرد؛ در حالی که بسیار نزدیک به ماسک یا در تماس با آن است. از آنجا که مادۀ مقاوم، به تابش پرتو مورد استفاده در فرایند لیتوگرافی حساسیت دارد (معمولاً پرتو فرابنفش)، بسته به نوع مثبت یا منفی مادۀ مقاوم، طرح اولیه که روی ماسک قرارگرفته‌است، به روی مادۀ مقاوم منتقل می‌شود. لیتوگرافی نوری متداول‌ترین مثال از این دسته است. این دسته در مقایسه با دستۀ دوم سرعت بیشتر و دقت کمتری دارند و برای تکثیر طرح به تعداد زیاد مناسب‌اند.

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

1-Ion beam
2-Developer
3-Etching

۴- 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 یا اینکه یک روبشگر به صورت انتخابی طرح دلخواه را روی زیرلایه ایجاد می‌کند. این دسته از روش‌ها سرعت کمتر و دقت بیشتری دارند و عمدتاً از تابش باریکهٔ الکترونی یا یونی بهره می‌گیرند. دقت بسیار بالای روش‌های حکاکی ردیفی موجب شده است که معمولاً از آنها برای تولید ماسک اولیهٔ روش‌های تکرار موازی استفاده شود و در تولید محصولاتی با تعداد محدود که معمولاً هزینهٔ تولید اهمیت چندانی ندارد، کاربرد داشته باشند. این روش‌ها با نام لیتوگرافی پیمایشی[1] نیز شناخته می‌شوند. لیتوگرافی مکانیکی[2]، لیتوگرافی الکترومکانیکی، لیتوگرافی قلم آغشته[3] و لیتوگرافی نرم[4] از انواع معروف این گروه هستند.

✦ لیتوگرافی نوری

لیتوگرافی نوری[5] پرکاربردترین نوع لیتوگرافی در صنعت است؛ به طوری که می‌توان گفت تمامی محصولات الکترونیکی که به‌صورت 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:

تمیزکردن و آماده‌سازی: سطح زیرلایه (معمولاً ویفر سیلیکونی) در حین جابه‌جایی و لمس، توسط انواع ترکیبات آلی و غیرآلی آلوده می‌شود. آلاینده‌های سطح زیرلایه را می‌توان به سه گروه آلی (مانند چربی دست)، اکسیدی (لایهٔ اکسید شکل گرفته روی سطح) و یون‌های جذب شده روی سطح دسته‌بندی کرد؛ ازاین‌رو، این آلودگی‌ها طی فرایندهای چند مرحله‌ای شسته و حذف می‌شوند و زیرلایه‌ای تمیز حاصل می‌آید. پس از اتمام مراحل تمیزکردن، برای دفع رطوبت سطحی، زیرلایه حرارت داده می‌شود و آمادهٔ 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 مادهٔ مقاوم نوری: پس از لایه‌نشانی، لایه‌ای از مادهٔ مقاوم نوری به‌صورت مایع روی سطح ایجاد می‌گردد. سپس، در مرحله‌ای موسوم به «پیش‌پخت» در دمایی حدود ۹۰ - ۱۰۰ °C و به مدت حداکثر ۶۰ ثانیه حرارت داده می‌شود تا حلال مادهٔ مقاوم خشک شود.

نوردهی: پس از تثبیت مادهٔ مقاوم، نقاب روی آن قرار می‌گیرد و نوردهی آغاز می‌شود. مادهٔ 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).

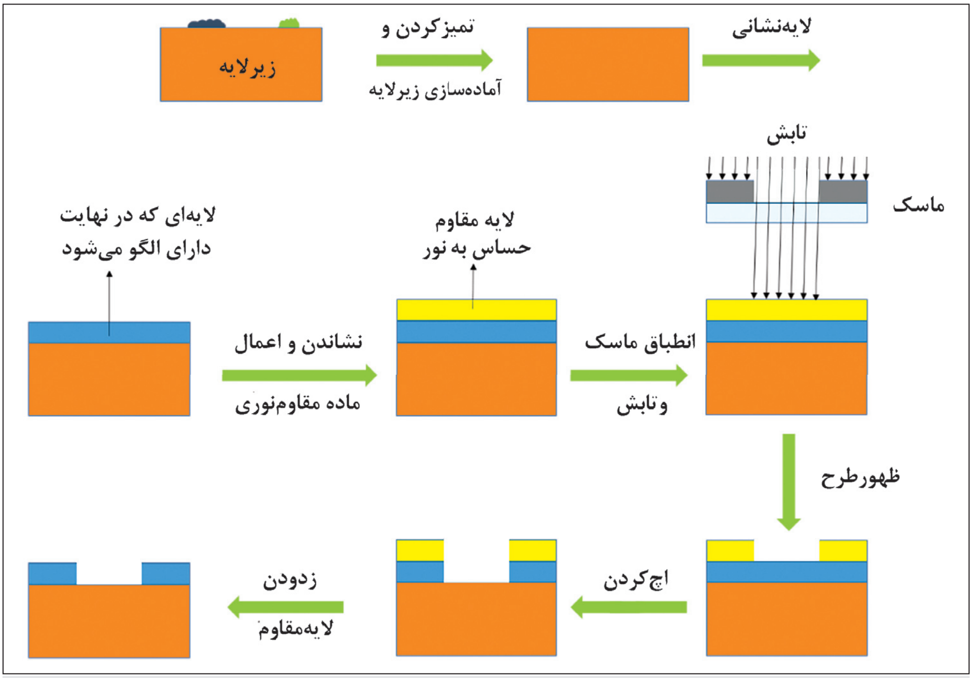
ظهور: پس از نوردهی مناسب، بخشی از مادهٔ مقاوم نوری که انحلال پذیری بالایی در مادهٔ ظهور دارد،

1-Scanning probe lithography
2-Mechanical scanning probe lithography (m-SPL)
3-Dip pen nanolithography (DPN)
4-Soft lithography
5-Photolithography

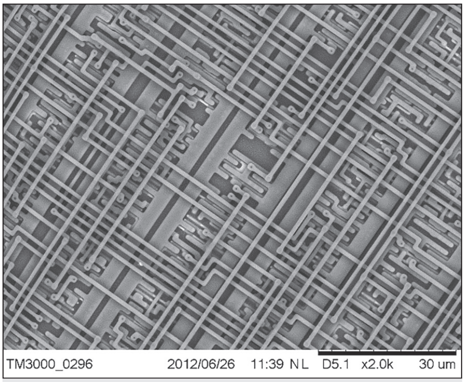
حذف می‌شود؛ بنابراین، طرحی اولیه از جنس مادهٔ مقاوم نوری که توسط تابش نور تثبیت شده است، روی سطح به وجود می‌آید.

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

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



شکل ۱۴– مراحل مختلف در فرایند لیتوگرافی نوری



شکل ۱۵– تصویری از اجزای درونی و مدار یک ریزپردازنده با بزرگ‌نمایی ۲۰۰۰ برابر

حاصل این چند مرحله که در بالا به‌صورت ساده بیان شد، زیرلایه‌ای است که روی آن الگویی تعریف شده با دقت بالا حک شده است. فرایند لیتوگرافی نوری امکان ایجاد طرح‌های بسیار پیچیده و چندلایه را به‌راحتی فراهم می‌کند. امروزه در صنایع الکترونیک ریزپردازنده‌ها با تکرار بیش از ۵۰ بار لیتوگرافی تولید می‌شوند. در شکل ۱۵ تصویر اجزای درونی و مدار یک ریزپردازنده را که با استفاده از لیتوگرافی نوری تولید شده است، با بزرگ‌نمایی ۲۰۰۰ 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 پردازنده‌ها، از این طریق تولید می‌گردند.

یکی از محدودیت‌های اصلی در فرایند لیتوگرافی نوری لزوم استفاده ازسطوح 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. اندازهٔ طول موج، تعیین‌کنندهٔ میزان قدرت تفکیک یک ابزار نوری است. در اینجا هم قدرت تفکیک یا حداقل اندازهٔ تصویری که می‌تواند چاپ شود، به طول موج نور تابشی بستگی دارد. طول موج نور باید متناسب با اندازهٔ طرح‌ها در نقاب باشد؛ در غیر این صورت، به علت پدیدهٔ پراش[1] یا تفرق، الگوی ایجاد شده روی قطعه دارای محوشدگی و نقص خواهد بود. بر این اساس، کیفیت الگوی حک شده روی قطعه به‌شدت 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 متمرکز یونی

برای حل محدودیت طول موج در لیتوگرافی نوری، به کارگیری باریکهٔ الکترون در لیتوگرافی باریکهٔ الکترونی[2] و یون‌ها در لیتوگرافی باریکهٔ متمرکز یونی[3] پیشنهاد شده است. باریکهٔ الکترون می‌تواند طول موجی حدود ۰/۱ آنگستروم داشته باشد؛ در حالی که نور قابل استفاده در لیتوگرافی نوری چنین طول موجی نخواهد داشت. در لیتوگرافی باریکهٔ متمرکز یونی، یون‌هایی مانند Li^{+}، He^{2+}، H^{+} و Be^{2+} 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: مقایسهٔ قدرت تفکیک در برخی از روش‌های لیتوگرافی

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

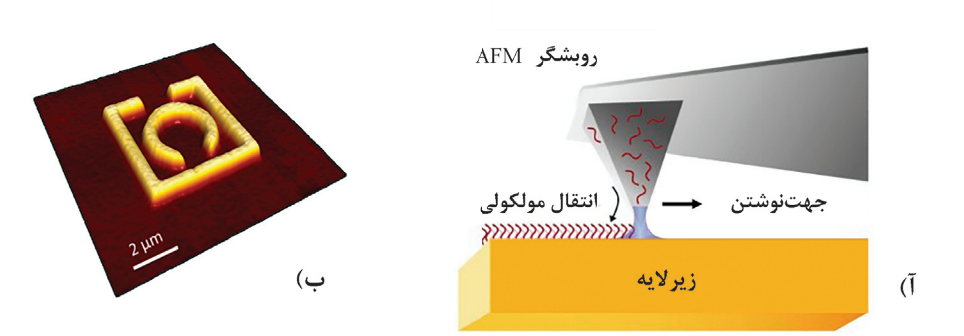
✦ لیتوگرافی مکانیکی

در روش لیتوگرافی مکانیکی، سطح مورد نظر توسط روبشگر یا پروب دستگاه، دچار تغییر شکل مکانیکی شده و خراش داده می‌شود. دستگاه‌هایی مانند میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM[4]) و میکروسکوپ تونلی روبشی (STM[5]) 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[1] نیز از روبشگر دستگاه‌هایی مانند میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و میکروسکوپ تونلی روبشی (STM) استفاده می‌شود. روبشگر در نقش قلم عمل می‌کند که جوهر آن از مواد شیمیایی است؛ در نتیجه، به کمک یک برنامهٔ 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 دهندهٔ سل-ژل و مولکول‌های زیستی به‌عنوان 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 زیرلایهٔ سیلیکونی با استفاده از لیتوگرافی قلم آغشته [۱۵]

این روش مزایای بسیاری دارد؛ از جمله قدرت تفکیک بالا، امکان به کارگیری مواد مختلف به‌عنوان جوهر، کنترل فرایند توسط برنامهٔ کامپیوتری و ایجاد الگوی دلخواه. همچنین در صورت استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نیازی به خلأ نیست؛ در نتیجه، می‌توان از مولکول‌های زیستی که در خلأ آسیب می‌بینند نیز استفاده کرد و چیپ‌های زیستی آرایه‌ای[2] 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 مد 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 دست‌کاری اشیایی مانند نانوذرات، نانولوله‌ها و نانوسیم‌ها نیز امکان‌پذیر می‌شود که به طراحی ساختارهای کارآمدتر کمک شایانی خواهد نمود.

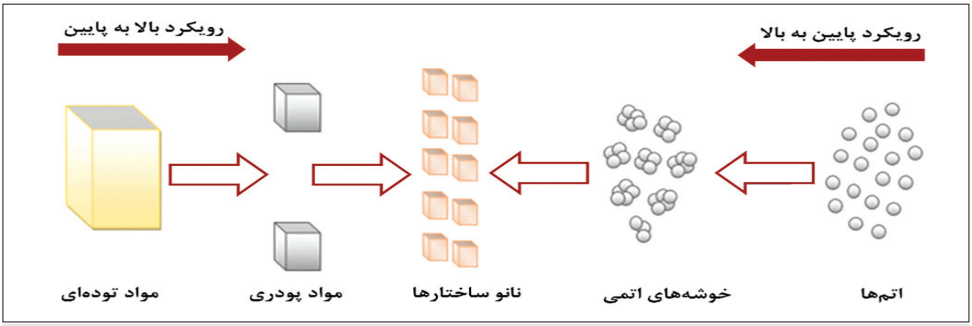
باتوجه به نیاز روزافزون بشر به کوچک‌سازی مدارهای مجتمع، چالش‌های جدیدی به منظور چاپ طرح‌های کوچک‌تر، با کیفیت بهتر، سرعت بیشتر و قیمت ارزان‌تر پیش‌روی فناوری لیتوگرافی است. راهکارهای فناورانهٔ ابزارهای مبتنی بر فناوری نانو می‌توانند در حل این چالش‌ها راه‌گشا باشند.

روش‌های سنتز با رویکرد پایین به بالا

همان‌طور که در ابتدای فصل گفته شد، رویکردهای سنتز نانوساختارها 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 ادامهٔ این فصل، روش‌های سنتز با رویکرد پایین به بالا بررسی خواهند شد.فرض کنید می‌خواهید با خاک رس، یک ظرف سفالی بسازید. برای این کار، ابتدا از خاک، گل مناسبی تهیه می‌کنید و پس از شکل دادن به گل و خشک شدن آن، ظرف را در کوره 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 اندازهٔ 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 اندازهٔ 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 نانوساختارها

برای سنتز نانوساختارها 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، الکتروریسی و ... که در بخش‌های بعد شرح داده خواهند شد.

کاهش شیمیایی

با پروتون، نوترون و الکترون به‌عنوان 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 الکترون 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*؛ به این ترتیب که اگر اتمی در یک واکنش شیمیایی الکترون از دست بدهد، اکسید می‌شود و اتمی که الکترون به‌دست می‌آورد، احیا می‌گردد و کاهش[1] می‌یابد. برای مثال، یون Ag^+ با دریافت یک الکترون به اتم Ag 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. نتیجهٔ 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[2] می‌نامند. الکترون‌های مورد نیاز برای کاهش یون‌های فلزی از واکنشگرهایی تأمین می‌شود که تمایل به دادن الکترون دارند[3]؛* 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 ($Na_3C_6H_5O_7$) 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 به‌طور گسترده برای سنتز فلزات از محلول‌های حاوی یون آنها به کار رفته‌است ؛ فرایند استخراج فلزات نمونه‌ای از این کاربردهاست. در چنین فرایندهایی، رشد ذرات اولیهٔ ایجاد شده تا زمانی که شرایط لازم فراهم باشد، ادامه خواهد داشت. با وجود این، اندازهٔ آنها به‌راحتی و با از میان برداشتن عوامل دخیل در رشد ذرات، قابل کنترل می‌شود و محصولی با توزیع اندازهٔ 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.

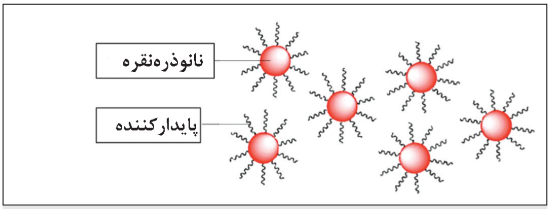
1-Reduce
2-Chemical reduction

۳- این واکنشگرها با توجه به پتانسیل کاهشی استاندارد یا سری الکتروشیمیایی‌شان 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 یون‌های آنها به‌راحتی 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:

$$4Ag^{+} + C_6H_5O_7Na_3 + 2H_2O \rightarrow 4Ag^{0} + C_6H_5O_7H_3 + 3Na^{+} + H^{+} + O_2$$

همان‌طور که گفته شد، اندازهٔ ذرات اولیهٔ 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 بلافاصله پس از شکل‌گیری، تجمع می‌کنند و کلوخه می‌شوند؛ بنابراین، لازم است با اخلال در فرایند رشد، اندازهٔ ذرات در میزان دلخواه و مناسب، کنترل شود و محصولی مطلوب به دست آید. کارآمدترین راه‌حل برای این مشکل، استفاده از موادی به‌عنوان 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 خوشه‌های جدید به سطح در حال رشد و افزایش اندازهٔ 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).

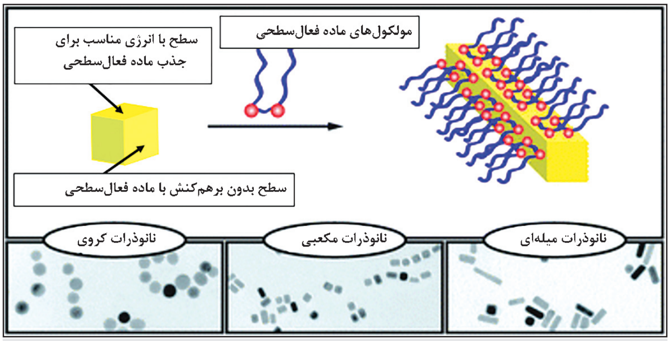


شکل ۲۰- تجمع نکردن نانوذرات به علت احاطه شدن توسط عوامل پایدارکننده [۱۹]

از انواع بسپارها[1] مانند پلی وینیل پیرولیدون[2]، پلی وینیل الکل[3] و مواد فعال سطحی[4] مانند ستیل تری متیل آمونیوم برمید[5] به‌عنوان پایدارکننده در سنتز نانوذرات فلزی به روش کاهش شیمیایی استفاده می‌شود. جالب است بدانید که کاهندهٔ 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 نحوهٔ 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 جهت‌دار نانو میله‌های طلا در اثر مسدود شدن سطح جانبی آنها توسط مولکول‌های مادۀ فعال سطحی [۲۰]

با کنترل شرایطی مانند نوع و مقدار کاهنده، دمای واکنش، نحوۀ افزودن کاهنده (که می‌تواند آهسته یا سریع باشد)، زمان واکنش و نوع و مقدار پایدارکننده می‌توان ویژگی‌های نانوذرات سنتز شده از جمله، اندازه، شکل هندسی، نسبت ابعادی[۱] و ... را به‌خوبی کنترل کرد.

همان‌طور که گفته شد، روش کاهش شیمیایی به دلیل سادگی فرایند یکی از پرطرفدارترین روش‌ها برای سنتز کنترل شدۀ نانوذرات فلزی است. موارد زیر نیز از عواملی هستند که موجب این محبوبیت شده‌اند:

- روشی کاربردی برای سنتز نانوذرات فلزی پایدار؛
- سنتز نانوذرات به صورت همگن، یک شکل و با توزیع اندازۀ باریک؛
- سمیت اندک، زیست‌تخریب‌پذیر بودن محصولات جانبی و دوست‌دار محیط زیست بودن این روش؛
- تغییرپذیری 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 اندازۀ ذرات؛
- تولید گاز هیدروژن توسط برخی از واکنش‌های کاهش و امکان ایجاد شعله.

هیدروترمال

واژۀ هیدروترمال[۲] را اولین بار یک زمین‌شناس، برای توصیف واکنش‌هایی که در اعماق زمین تحت دما و فشار بالا و در حضور آب منجر به شکل‌گیری مواد معدنی مختلف می‌شوند، 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 می‌کند که واکنش شکل‌گیری محصولات، در دمای بالا رخ می‌دهد. بر این اساس، می‌توان واژۀ " گرمابی" را به‌عنوان معادل فارسی هیدروترمال در نظر گرفت.

منظور از سنتز هیدروترمال این است که واکنشگرها در محلول آبی در دما و فشار بالا با یکدیگر واکنش می‌دهند و باعث شکل‌گیری محصول نهایی می‌شوند. واکنش دادن در محیط آبی و دمای بالا، به تنهایی دلیلی بر سنتز هیدروترمال نیست؛ آنچه واکنش در شرایط هیدروترمال را از سایر واکنش‌ها، که در دمای

۱- نسبت ابعاد (ratio aspect) به نسبت دو بعد مشخص از یک جسم گفته می‌شود. 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 انحلال‌پذیری 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[1] نامیده می‌شود. اتوکلاو محیطی بسته، با قابلیت تحمل فشار و دمای بالاست. معمولاً بدنهٔ خارجی اتوکلاو از جنس فولاد ضدزنگ و بدنهٔ داخلی آن از جنس ماده‌ای بی‌اثر همچون تفلون (PTFE)[2] است تا با واکنشگرها و محصولات فرایند واکنش ندهد و تأثیری بر روند از پیش تعیین شدهٔ واکنش نداشته باشد. در شکل ۲۲ تصویر چند نوع اتوکلاو مورد استفاده برای سنتز هیدروترمال را مشاهده می‌کنید. همچنین، شکل ۲۳ نشان دهندهٔ 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 دماسنج 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 به‌خوبی 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[1] 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 با روش هیدروترمال مقدور می‌باشد. از این روش برای تولید گسترۀ طیف وسیعی از نانومواد 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 استفاده‌کرد. در صورتی که حلالِ استفاده شده آب نباشد، به روش سنتز«سالووترمال[2]» 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 جملۀ این متغیرها می‌توان به افزودنی‌های آلی و قالب‌ها[3]، دمای واکنش، زمان واکنش، غلظت و نسبت واکنش‌دهنده‌ها، نحوۀ حرارت‌دهی، حلال واکنش، pH (یا میزان اسیدی یا بازی بودن) محلول و نحوۀ آماده‌سازی محلول اولیه اشاره کرد. در ادامه، برخی از عوامل مؤثر بر سنتز هیدروترمال توضیح داده می‌شوند.

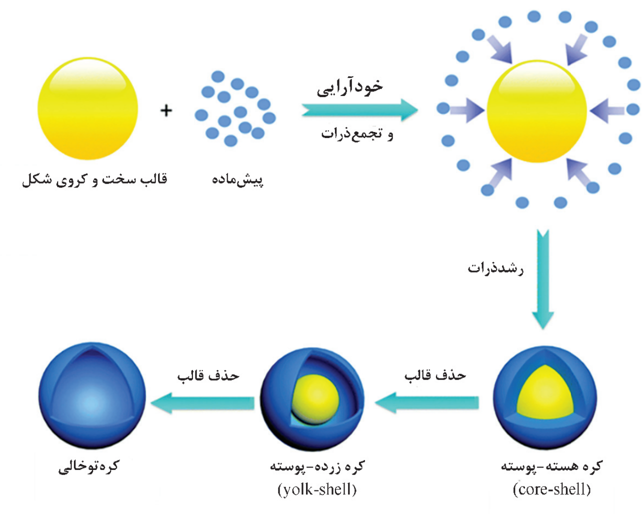
✦ افزودنی‌های آلی و قالب‌ها

در ساده‌ترین حالت سنتز هیدروترمال، صرفاً پیش‌ماده‌های مورد نیاز برای سنتز محصول مورد استفاده قرارمی‌گیرند. 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[4] که در شکل‌گیری این ساختارها دخالت دارند، در محلول اولیه حضور داشته باشند. استفاده از افزودنی‌های آلی می‌توانند به کنترل شکل ظاهری و یکنواختی توزیع اندازۀ ذرات سنتز شده کمک قابل توجهی کند. افزودنی آلی ممکن است در نقش قالب نرم[5]، عامل جذب کننده[6]، عامل کاهنده[7]، عامل خودآرایی[8] و ... باشد. افزودنی‌های آلی انواع

1-Geothermal
2-Solvothermal
3-Templates
4-Organic adetives
5-Soft template
3-Absorbing agent
7-Reducing agent
8-Assembly agent

مختلفی دارند؛ از جمله مواد فعال سطحی[1]، زیست مولکول‌ها[2]، اسیدهای آلی[3]، مایعات یونی[4] و حلال‌های الکلی[5]. این افزودنی‌ها در فرایند سنتز نقش‌های متنوعی دارند که آغاز فرایند هسته‌زایی، هدایت نحوهٔ رشد هسته‌ها و شکل نهایی ذرات محصول و کنترل توزیع اندازهٔ 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 به‌صورت 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 آن‌را پیدا می‌کند. مشابه چنین قالب‌هایی در سنتز نانوذرات با برخی روش‌های شیمیایی، مانند مایسل معکوس[6]، 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 جهت‌دهندهٔ ساختار (SDA)[7] نامیده می‌شوند. شکل ۲۴ تصویر ساده‌ای از نحوهٔ شکل‌گیری نانوذرات توخالی با کمک یک قالب را نشان می‌دهد.



شکل ۲۴- نحوهٔ شکل‌گیری یک نانوذرهٔ توخالی در اطراف یک قالب یا عامل جهت‌دهندهٔ ساختار [۲۳]

بر اساس آنچه گفته شد، قالب به طور مستقیم بر شکل و اندازهٔ ذرات تأثیر می‌گذارد. نکتهٔ مهم در مورد قالب‌ها این است که آنها نه‌تنها 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 انحلال، از درون ساختار خارج می‌شوند و ساختار نهایی دست‌نخورده باقی می‌ماند. قالب‌ها انواع گوناگونی دارند؛

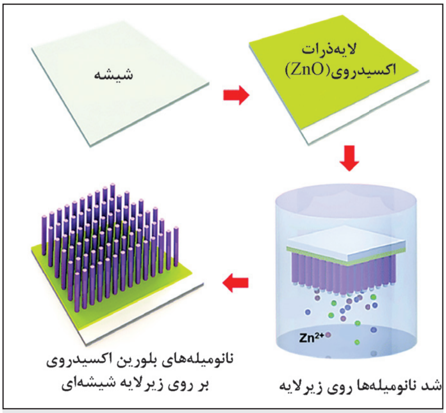
1-Surfactants
2-Biomolecules
3-Organic acids
4-Ionic liquids
5-Alcoholic solvents
6-Reverse micelle
7-Structure directing agent

برخی ازآنها از تجمع مولکول‌های پیچیدۀ آلی 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[1] تشکیل شده‌اند.

✦ زیرلایه‌ها

برای تولید آرایه‌ای از نانوذرات، از زیرلایه‌ها نیز می‌توان استفاده کرد. نانوساختارهای تولید شده با این روش، قابلیت استفاده به‌عنوان حسگر، غشا، ابزارهای الکتریکی و نوری را دارند. در این روش، کافی است زیرلایۀ مناسب درون محفظۀ 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 بی‌اثر باشد و واکنشی بین زیرلایه و واکنش‌دهنده‌ها رخ ندهد. در این صورت، ممکن است قبل از شروع فرایند هیدروترمال، مقداری از پیش‌ماده به‌عنوان جوانه و محل رشد نانوساختارها روی زیرلایه تثبیت شود.



شکل ۲۵- فرایند سنتز آرایه‌ای از نانومیله‌های بلورین اکسید روی بر روی زیرلایۀ شیشه‌ای با استفاده از روش هیدروترمال [۲۴]

شکل ۲۵ مثالی از استفادۀ 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 تثبیت می‌شوند؛ سپس این شیشۀ پوشش داده شده، به‌عنوان 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 اکسیدِ روی را رویِ شیشه فراهم می‌کند.

✦ شیوه‌های حرارت دهی

به طور معمول، برای حرارت‌دهی 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 سنتز نانوذرات با توزیع اندازۀ وسیع افزایش می‌یابد. اگر از ریزموج‌ها[2] 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 موجب افزایش سرعت تبلور و تشکیل محصولات می‌شود و زمان کلی فرایند را کاهش می‌دهد.

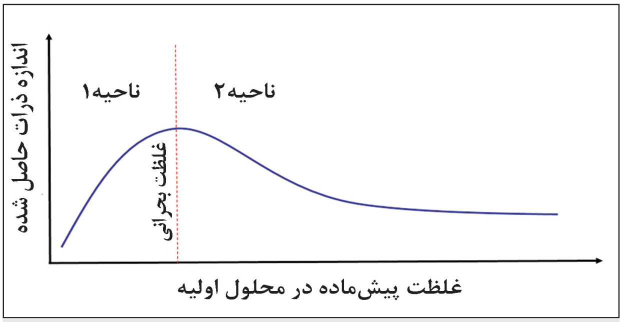
1-Spherobacterium spheres
2-Microwave

✦ دمای فرایند

مهم‌ترین عامل اثرگذار در فرایند هیدروترمال، دمای آن است؛ به این ترتیب که دمای واکنش از طریق کنترل مستقیم فشار واکنش، میزان انحلال‌پذیری واکنش‌دهنده‌ها 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 اندازهٔ ذرات و یکنواختی محصول را کنترل کرد. به‌عنوان 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 اندازهٔ ذرات، کاهش میزان بلورینگی و افزایش سطح ویژهٔ آنهاست. البته این به شرطی است که واکنش‌های اولیه گرماگیر باشند و با افزایش دما به سمت تولید محصول پیشرفت کنند. با وجود این، همواره محدودیت‌هایی برای افزایش دما در این فرایند وجود داردکه توسط پیش‌ماده‌ها و حلال 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 اولیهٔ بسیار پایین، به سبب دسترسی نداشتن به واکنشگرها، سرعت واکنش و سرعت هسته‌زایی و رشد ذرات پایین است. این امر موجب می‌شود که اندازهٔ 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، اندازهٔ ذرات هم افزایش می‌یابد (ناحیهٔ ۱ در شکل ۲۶). با وجود این، روند افزایش اندازهٔ ذرات با افزایش غلظت پیش‌ماده‌ها همواره صعودی نیست و پس از رسیدن به یک غلظت بحرانی، روندی معکوس مشاهده می‌شود (ناحیهٔ 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 اندازهٔ ذرات، بلورینگی و سطح ویژه مشاهده می‌شود.



شکل ۲۶- تأثیر غلظت پیش‌ماده بر ظاهر و اندازهٔ 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. به‌طور معمول، افزایش زمان فرایند در صورت ثابت بودن سایر متغیرها، موجب افزایش اندازهٔ ذرات، باریک‌تر شدن توزیع اندازهٔ ذرات، افزایش بلورینگی و کاهش سطح ویژهٔ محصول نهایی می‌شود.

✦ روش هیدروترمال در یک نگاه

یکی از روش های سنتز نانوذرات، روش هیدروترمال است. در این روش، سنتز نانوذرات درون محلول آبی و در دما و فشار بالا صورت می‌گیرد. به‌دلیل وجود شرایطی مانند دما و فشار بالا در سنتز هیدروترمال، محصولات تولید شده با این روش ویژگی‌های منحصربه 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 سادهٔ هندسه، بلورینگی و توزیع اندازهٔ ذرات توسط تغییر متغیرهای 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 دورریز؛
- مقاومت بالای ذرات تولید شده به دلیل شکل‌گیری آنها در دما و فشار بالا؛
- امکان تولید برخی از نانومواد متخلخل، مانند زئولیت‌ها، صرفاً توسط این روش.
- از معایب روش هیدروترمال، می‌توان به این موارد اشاره کرد:
- زمان‌بر بودن این روش در مقایسه با سایر روش‌ها[1]؛
- نیاز به اتوکلاوهای گران‌قیمت، 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 بلافاصله مادهٔ 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، به‌عنوان واکنشگر رسوب دهنده[2] عمل کرده است. این روش در اصطلاح روش رسوبی‌دهی[3] نام دارد.

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

2-Precipitator

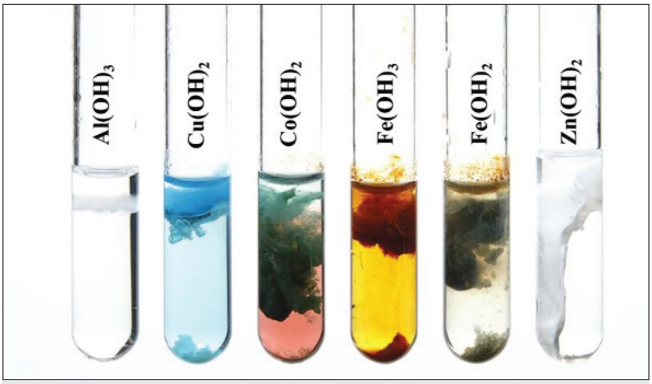
3-Precipitation

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

در روش هم‌رسوبی[1] نیز ابتدا محلول چند نمک فلزی و همچنین محلول دیگری که موجب رسوب‌دادن 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[2]، به محصول اصلی تبدیل شود.

همان‌طور که گفته شد، یکی از این محلول‌ها حاوی نمک‌های فلزی است. معمولاً نمک‌هایی همچون نیترات فلزات، سولفات فلزات و کلرید فلزات از جمله مواد اولیهٔ رایج در روش رسوب‌دهی/هم‌رسوبی هستند. از آنجا که اغلب نمک‌های فلزی در آب محلول‌اند، در اکثر موارد از آب به‌عنوان 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 (CO_3^{2-}) با یون فلزی واکنش می‌دهد و هیدروکسید یا کربنات فلزی حاصل می‌شود که اکثراً در آب کم‌محلول 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 نتیجهٔ 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 (CO_3^{2-}) نیز مانند یون هیدروکسید عمل می‌کند و اکثر یون‌های فلزی را از محلول آبی رسوب می‌دهد.



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

1-Co-precipitation
2-Calcination

نمک‌های فلزی پس از انحلال در آب، محلول اسیدی (pH کمتر از ۷) تشکیل می‌دهند؛ از طرفی، محلول‌هایی مانند محلول سدیم هیدروکسید یا محلول‌های کربناتی خاصیت قلیایی (pH بالاتر از ۷) دارند. در نتیجه، می‌توان گفت که بخش قابل توجهی از واکنش‌های رسوب‌دهی/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. معمولاً افزودن محلول رسوب‌دهنده تا رسیدن به pH = ۷ و در برخی موارد بیشتر از ۷ ادامه می‌یابد.

در فرایندهای هم رسوبی یا رسوب‌دهی 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 رسوب‌دهنده با یکدیگر واکنش می‌دهند و ماده‌ای حاصل می‌شود که در حلال اولیه، کم‌محلول یا نامحلول است. رفته‌رفته با پیشرفت واکنش، محصول بیشتری تشکیل 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 بلافاصله هسته‌های اولیه شکل می‌گیرند. معمولاً این مراحل به قدری سریع پیش می‌روند که بلافاصله پس از افزوده شدن چند قطره از محلول رسوب‌دهنده به محلول پیش‌ماده، رسوب تشکیل و مشاهده می‌شود.

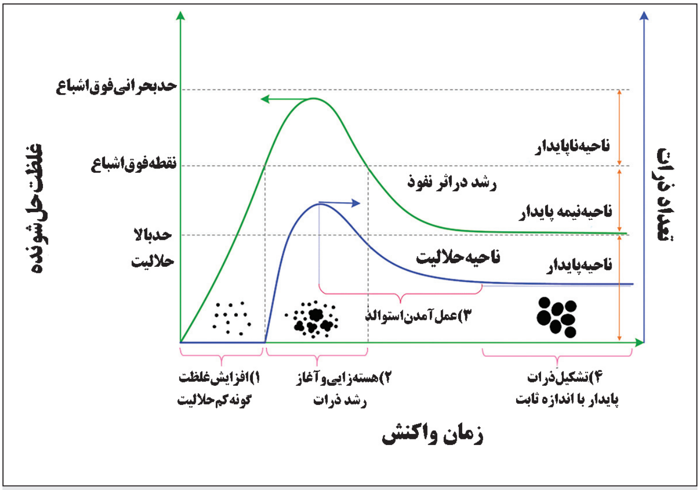
برای تشریح دقیق‌تر فرایند رشد ذرات در اثر فرایندهای رسوب‌گذاری، چهار مرحلۀ اصلی را می‌توان متصور شد (شکل ۲۹).

با توجه به شکل ۲۹، اولین مرحله بلافاصله پس از افزودن عامل رسوب‌دهنده به محلول نمک (یا نمک‌های) فلزی رخ می‌دهد. در این مرحله، ترکیبات هیدروکسید یا کربنات فلزی (محصول) که حلالیت کمی در آب دارند، تشکیل می‌شوند و غلظتشان رو به افزایش می‌گذارد (روند 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 ناحیۀ فوق اشباع می‌شود. قابل توجه اینکه بین حد بالای حلالیت و فوق اشباع هنوز هیچ هسته‌ای ایجاد نشده است. این ناحیه، ناحیۀ 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 رسوب‌گذاری، بیشتر از غلظت فوق اشباع است، ناحیۀ ناپایدار می‌نامند. نکتۀ مهم در بارۀ افزایش غلظت این است که امکان افزایش آن تا حد مشخصی وجود دارد که در اصطلاح به آن حد بحرانی فوق اشباع[۳] می‌گویند (قلۀ نمودار سبز رنگ در شکل ۲۹). با ادامۀ فرایند، تعداد هسته‌های اولیۀ 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، نکتۀ جالب توجه، نحوۀ افزایش تعداد ذرات است؛ با افزایش هرچه بیشتر غلظت تا رسیدن آن به نقطۀ 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 حداکثر مقدار خود می‌رسد (منحنی آبی رنگ در شکل ۲۹). از این نقطه به بعد، جمعیت ذرات شکل گرفته به‌تدریج کاهش می‌یابد.



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

مرحلهٔ سوم که با قسمتی از مرحلهٔ دوم هم‌پوشانی دارد، به عمل‌آوری استوالد[1] معروف است. در این مرحله ذرات بسیار کوچک که انرژی سطحی بالایی دارند، طی فرایندهایی مجدداً حل می‌شوند و به رشد و پایداری ذرات درشت‌تر کمک می‌کنند. در این مرحله، مادامی که غلظت بالاتر از نقطهٔ فوق اشباع قرار دارد، هسته‌های جدید نیز تشکیل می‌شود. در واقع، فوق اشباع بودن محلول بخشی از نیروی محرکهٔ 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 ناحیهٔ نیمه‌پایدار می‌گویند.

در مرحلهٔ آخر که بعد از عمل‌آوری 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، شست‌وشو و خشک کردن و در نهایت، تکلیس انجام شوند.

فرایند رسوب‌دهی فرایندی است که طی سالیان دراز برای سنتز انواع ذرات مختلف اکسید فلزی کاربرد داشته است. در صورت تغییر متغیرهای اساسی این فرایند، به راحتی می‌توان اندازهٔ ذرات را کنترل کرد و به نانوذراتی با توزیع اندازهٔ مناسب دست یافت. دو عامل اصلی کنترل‌کننده در روش رسوب‌دهی/هم‌رسوبی، فرایندهای هسته‌زایی و رشد هستند. با کنترل این دو عامل می‌توان نانوذرات را به صورت تک‌پخش[2] و کنترل‌شده سنتز نمود. در صورتی‌که 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 اولیهٔ 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 اندازهٔ نانوذرات وابستگی بسیار زیادی به مقدار و نوع مادهٔ پایدارکننده دارد.

در نهایت، رسوب حاصل شده را جداسازی می‌کنند و پس از شست‌وشو، 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 ـ که ماده‌ای آلی است ـ 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، نحوهٔ افزودن پیش‌ماده‌ها به یکدیگر، نوع نمک فلزی، واکنشگر رسوب‌دهنده، غلظت محلول‌ها و همچنین نوع و مقدار مادهٔ 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 کنترل‌پذیریِ به نسبت ساده؛
- بی نیاز بودن به تجهیزات و مواد اولیهٔ گران‌قیمت؛
- مناسب برای سنتز پودرهای چندکاتیونی و اکسیدهای چندفلزی پیشرفته؛
- کنترل به‌صرفه و بسیار خوب ترکیب و استوکیومتری*[۱] مواد و همچنین اندازهٔ نانوذرات در تولیدهای صنعتی.

سل-ژل

آیا تا کنون ژلهٔ خوراکی تهیه کرده‌اید؟ برای تهیهٔ ژله، تنها باید دو مرحلهٔ 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 معینی از یک فراورده، به چه مقدار از هر واکنش‌دهنده نیاز است.

شکل ۳۰- مراحل تهیهٔ ژلهٔ خوراکی

با شنیدن واژهٔ سل-ژل[1] شاید اولین چیزی که به ذهن خطور می‌کند، ژلهٔ خوراکی باشد؛ البته این تشابه اسمی چندان بی‌ربط هم نیست. آنچه هنگام تهیهٔ ژله رخ می‌دهد تقریباً مشابه اتفاقاتی است که طی فرایند سنتز به روش سل-ژل می‌افتد. برای تشریح این روش سنتز، لازم است ابتدا مفاهیم زیر معرفی شوند.

آلکوکسی: از جدا کردن H^+ از یک الکل، آلکوکسی[2] حاصل می‌شود. برای مثال، CH_3OH (متانول) یک الکل است که با جدا کردن H^+ از آن، CH_3O^- یا متوکسی به دست می‌آید. در واقع، متوکسی نوعی آلکوکسی است.

آب‌کافت: آب‌کافت[3] 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 کلوئید[4] است که ذرات جامد آن به صورت همگن در فاز مایع، توزیع شده‌اند و اندازهٔ ذرات جامد در آن کمتر از ۱۰۰ nm است. سل می‌تواند حاصل آب‌کافت آلکوکسی فلزات یا مادهٔ 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 زنجیرهٔ مولکولی و تراکم شبکهٔ تشکیل دهندهٔ آن ممکن است تا ۹۰ 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 ژله‌های خوراکی مشاهده کرده‌اید.

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 می‌پیوندند 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، مادهٔ اولیه با آب واکنش می‌دهد و آب‌کافت می‌شود. در روش سل-ژل معمولاً نمک فلزات، آلکوکسیدهای فلزی و آلکوکسی سیلان‌ها[5] به‌عنوان پیش‌ماده مصرف می‌شوند. از این مواد، دو مورد آخر رایج‌ترند؛ چون به‌راحتی با آب واکنش می‌دهند و آب‌کافت 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 مادهٔ دیگر به صورت همگن پراکنده شده و به طور کامل حل نشده است؛ کلوئیدها می‌توانند دربردارندهٔ هر سه حالت ماده باشند. در کلوئیدهای جامد در مایع، اندازهٔ ذرات جامد بین ۱۰۰۰ nm تا ۱ است.
۵- ترکیبات آلکوکسی حاوی سیلسیم (Si) را آلکوکسی سیلان می‌نامند.

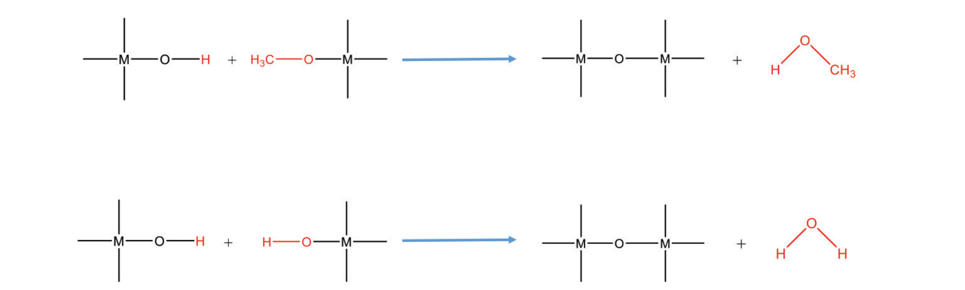
طـی آب‌کافـت ایـن مـاده، گروه‌هـای OH جایگزیـن OCH_3 در آلکوکسـی فلـزی می‌شـوند.

فراینـد آب‌کافـت ممکـن اسـت بـا حضـور کاتالیسـت یـا بـدون آن انجـام بگیـرد امـا بـرای کامل‌تـر و سـریع‌تر انجام‌شـدن ایـن مرحلـه، بهتـر اسـت از کاتالیسـت اسـتفاده شـود. بـرای مثـال، سـدیم هیدروکسـید و آمونیـاک کـه خاصیـت بـازی دارنـد و اسـتیک اسـید کـه دارای خاصیـت اسـیدی اسـت، می‌تواننـد بـه واکنـش آب‌کافـت سـرعت بخشـند.

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

۲) تبدیـل محلـول همگـن بـه سـل (تراکـم[1]): پـس از آب‌کافـت پیش‌ماده‌هـا، واحدهـای کوچـک دربردارنـدۀ اتم‌هـای فلـزی موجـود در محیـط محلـول بـه یکدیگـر ملحـق می‌شـوند و ذرات سـل را تشـکیل می‌دهنـد؛ ایـن فراینـد تراکـم نامیـده می‌شـود. در واقـع، فراینـد تراکـم هم‌زمـان بـا فراینـد آب‌کافـت رخ می‌دهـد و بـا انحـلال و آب‌کافـت پیش‌مـاده، شـرایط بـه سـمتی پیـش مـی‌رود کـه تراکـم رخ می‌دهـد و ذرات سـل تشـکیل می‌شـوند. بیـان ایـن نکتـه ضـروری اسـت کـه هـر دو فراینـد آب‌کافـت و تراکـم تحـت تأثیـر pH محیـط قـرار دارنـد؛ بـه ایـن ترتیـب کـه در pHهـای پاییـن (محیـط اسـیدی) نـرخ آب‌کافـت بیشـتر از تراکـم و در pH هـای بـالا (محیـط قلیایـی) نـرخ تراکـم بیشـتر از آب‌کافـت اسـت. ایـن امـر بـر شـکل نهایـی ژل حاصـل اثرگـذار اسـت؛ بـه ایـن ترتیـب کـه محیـط قلیایـی موجـب شـکل‌گیری ژلـی می‌شـود کـه در سـاختار آن انشـعاب‌های زیـاد وجـود دارد .محیـط اسـیدی نیـز منجـر بـه تشـکیل ژلـی بـا انشـعاب‌های کـم می‌شـود.

۳) تشــکیل ژل: پـس از آب‌کافـت و تراکـم و شـکل‌گیری سـل، ذرات سـل شـروع بـه تشـکیل پیونـد بـا یکدیگـر می‌کننـد؛ ایـن واکنش‌هـا را در اصطـلاح بسـپارش یـا ژل‌شـدن[2] می‌نامنـد. بـرای مثـال، در ادامـۀ فراینـد سل-ژل برای محصول شکل ۳۱ خواهیم داشت:



شکل ۳۲- مثالی از فرایند تشکیل ژل

همان‌طـور کـه در شـکل ۳۲ مشـاهده می‌کنیـد، مولکول‌هـای آب‌کافـت شـده در اثـر متصل‌شـدن بـه مولکـول آب‌کافـت شـدۀ دیگـر، آب تولیـد می‌کننـد و در اثـر واکنـش بـا مولکـول آب‌کافـت نشـده، الـکل تشـکیل می‌دهنـد. در اثـر تبدیـل شـدن سـل بـه ژل، یعنـی اتصـال ایـن گـروه از مولکول‌هـا بـه یکدیگـر و تشـکیل یـک شـبکۀ بـه

1-Condensation
2-Gelation

هم پیوسته که حلال را درون خود محبوس کرده است، گران‌رَوی[1] محلول به‌تدریج 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[2] می‌نامند. نقطه‌ای را که در آن شبکهٔ پیوستهٔ حاصل از واکنش‌های تراکم به‌سرعت گسترده می‌شود و مقاومت مخلوط در برابر جاری شدن به‌صورت ناگهانی افزایش می‌یابد، نقطهٔ ژله‌ای شدن[3] می‌نامند.

۴) فرایند پیرسازی: مرحله‌ای را که در آن به یک فرایند، زمان کافی برای تکمیل داده می‌شود در اصطلاح پیرسازی[4] 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 شبکهٔ 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) خشک‌کردن: آخرین مرحله از فرایند سل-ژل، مرحلهٔ خشک کردن است. ژل به‌دست آمده از مرحلهٔ پیرسازی، دارای مقدار زیادی حلال است و در اصطلاح ژل خیس[5] 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 معمولی، تبخیر فوق بحرانی[6] و تبخیر انجمادی[7]. نحوهٔ خارج کردن حلال و خشک کردن ژل، تعیین کنندهٔ خواص محصول نهایی سل-ژل است؛ بر این اساس، ژل پیرسازی شده می‌تواند به زیروژل[8] یا آیروژل[9] تبدیل شود.در صورتی‌که خروج حلال با حرارت‌دادن و تبخیر در فشار محیطی صورت گیرد، ساختار ژل در اثر نیروی مویینگی به شدت منقبض و دچار چروکیدگی و فروپاشی[10] می‌شود. در پایان خشک کردن، بخش قابل ملاحظه‌ای از فضایی که حلال اشغال کرده بود، از بین می‌رود و از این‌رو 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 درشرایط دما و فشار بالا و همچنین با استفاده از جایگزین شدن سیال دوم، ژل خشک شده وحلال محبوس در ساختار ژلاز آن خارج می‌شود. مثلاً می‌توان از کربن‌دی‌اکسید به‌عنوان 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 خشک‌کردن ژل در حالت فوق بحرانی، ژل خیس تغییر حجم چندانی نمی‌دهد و تا حد امکان، ساختار اولیهٔ 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 به‌صورت یک‌پارچه مشاهده می‌شود. این حالت در دما و فشار بالاتر از نقطهٔ بحرانی رخ می‌دهد. نقطهٔ بحرانی مواد مختلف با یکدیگر متفاوت است. در نمودار ، فاز مربوط به هر ماده در منابع گزارش شده است.

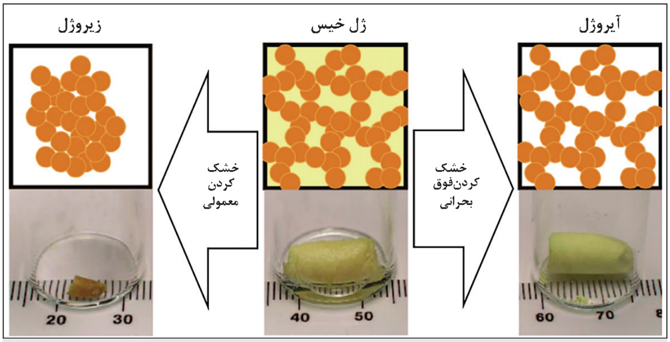
7-Freeze drying

8-Xerogel

9-Aerogel

10-Gel shrinkage

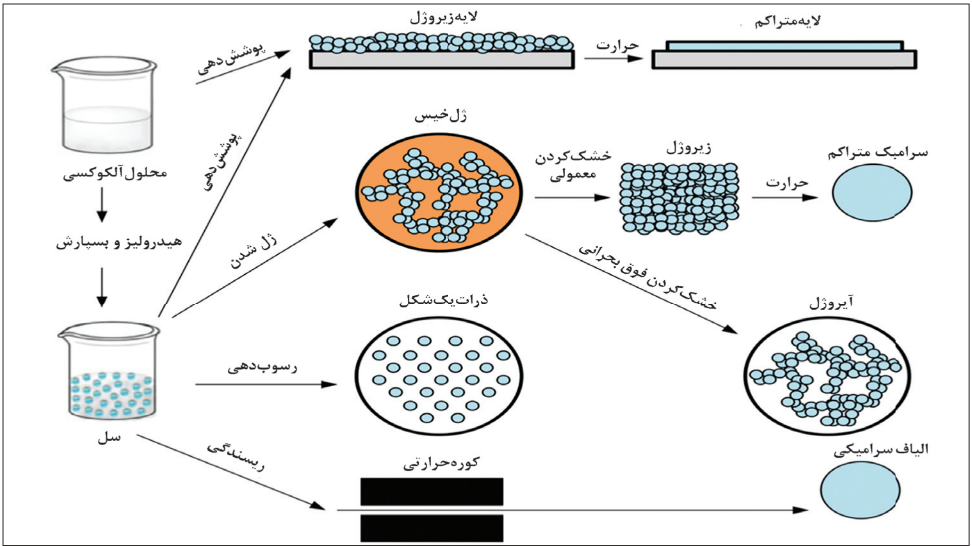
صورت، ژل حاصل تخلخل زیادی خواهد داشت و آیروژل نامیده می‌شود. در شکل ۳۳ می‌توانید تفاوت زیروژل و آیروژل را مشاهده کنید. کربن دی‌اکسید از جمله سیال‌هایی است که برای خشک کردن فوق بحرانی مورد استفاده قرار می‌گیرد. آیروژل نشان داده شده در شکل ۳۳ با استفاده از کربن دی‌اکسید فوق بحرانی خشک شده است.



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

با توجه به فرایند کلی سل-ژل، عواملی مانند نوع حلال، میزان اسیدی یا بازی‌بودن 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 گسترده‌ای از سرامیک‌ها و شیشه‌ها با شکل‌ها و خواص متنوع وجود دارد. علاوه براین، سنتز نانوساختارهای سه‌بعدی، فیلترها و نانوذرات اکسید فلزی نیز با این روش امکان‌پذیر است. همچنین، می‌توان سطحی خاص را با محلول سل پوشاند و سپس ادامهٔ فرایند سل-ژل را انجام داد تا سطح مورد نظر دارای پوشش دلخواه شود. همچنین، با استفاده از سل به‌عنوان ورودی فرایند ریسندگی، می‌توان به انواع الیاف سرامیکی دست یافت. در شکل۳۴ خلاصه‌ای از فرایند سل-ژل و محصولاتی که توسط آن قابل دستیابی 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 گرفته‌است. 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 به‌صرفه بودن از نظر مصرف انرژی؛
- خلوص زیاد و همگن‌بودن محصولات، حتی در صورت استفادهٔ 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 ویژهٔ بالا.

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

- استفاده از مواد اولیهٔ گران‌قیمت، به‌خصوص آلکوکسیدهای فلزی؛
- نیاز به دمای بسیار بالا، در برخی موارد نیاز به فرایند تکلیس در سنتز برخی زیروژل‌ها؛
- طولانی‌بودن زمان فرایند سل-ژل؛
- احتمال بالای انقباض و چروکیدگی ژل و همچنین تجمع و کلوخه‌ای‌شدن آن.

فرایندهای مبتنی بر تابش امواج فراصوت

امواج مکانیکی که انسان قادر به شنیدن آنهاست، صوت[۱] نامیده می‌شود. دو مشخصهٔ اصلی هر موجی بسامد[۲] و طول موج[۳] است؛ بسامد موج (v) برابر است با تعداد نوسانات موج در واحد زمان که با واحد هرتز (Hz) بیان می‌شود. طول موج (λ) نیز برابر با فاصلهٔ متوالی دو قلهٔ موج است و با بسامد نسبت عکس دارد. امواج صوتی بسامدی در بازهٔ 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 فروصوت[۴]: امواجی که بسامدشان کمتر از حد شنوایی انسان است (بسامد کمتر از ۲۰ Hz)

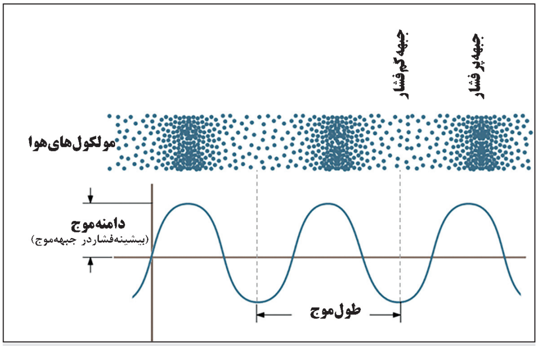
امواج صوتی[۵]: امواجی که در محدودهٔ شنوایی انسان قرار دارند (بسامد ۲۰ Hz تا ۲۰ kHz)

امواج فراصوت[۶]: امواجی که بسامد آنها بیشتر از محدودهٔ 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

می‌شـوند؛ از ایـن رو، بـه آنهـا امـواج تراکـم[1] نیـز گفتـه می‌شـود. ایـن در حالـی اسـت کـه بـه دلیـل تراکـم بسـیار زیـاد اتم‌هـا و مولکول‌هـا در مـواد جامـد، انتشـار صـوت در آنهـا عـلاوه بـر امـواج طولـی، به‌صـورت امـواج عرضـی[2] نیـز اتفـاق می‌افتـد. در شـکل ۳۵ طـرح‌واره‌ای از انتشـار امـواج صوتـی در هـوا و امـواج فشـار هـم‌ارز آن را مشـاهده می‌کنیـد.



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

✦ آثار تابش امواج فراصوت به محیط مایع

امـواج فراصـوت بـه دلیـل انـرژی زیـادی کـه دارنـد، موجـب رخدادهـای متنوعـی در محیـط مایـع می‌شـوند. بـا وجـود ایـن، به‌دلیـل اینکـه طـول آنهـا بسـیار بزرگ‌تـر از انـدازهٔ مولکول‌هاسـت، ایـن آثـار نـه حاصـل برهم‌کنـش مسـتقیم امـواج فراصـوت بـا مولکول‌هـا بلکـه ناشـی از پدیـده‌ای اسـت کـه «حباب‌زایـی صوتـی[3]» نامیـده می‌شـود. فراینـد حباب‌زایـی صوتـی را می‌تـوان در چنـد مرحلـهٔ اصلـی خلاصـه کـرد:

حباب‌زایـی: هنـگام انتشـار امـواج فراصـوت درون یـک مایـع و عبـور آن از یـک نقطـه، جبهـهٔ انبسـاطی مـوج باعـث کاهـش فشـار در آن نقطـه می‌شـود و مولکول‌هـای مایـع را از روی یکدیگـر دور می‌کنـد. چنانچـه دامنـهٔ امـواج عبـوری بـه انـدازه کافـی بـزرگ باشـد، نیم‌مـوج انبسـاطی موجـب ایجـاد حبـاب یـا در اصطـلاح یـک حفـره[4] در آن نقطـه از مایـع می‌شـود. ایـن پدیـده زمانـی اتفـاق می‌افتـد کـه فشـار در آن نقطـه در اثـر جبهـهٔ انبسـاطی مـوج بـه میزانـی کمتـر از فشـار بخـار مایـع کاهـش یابـد.

رشـد حباب‌هـا: حباب‌هـای اولیـه پـس از تشـکیل، بـا جـذب انـرژی از امـواج فراصـوت، رشـد می‌کننـد؛ رشـد حباب‌هـا به‌شـدت امـواج صوتـی[5] بسـتگی دارد. تابـش امـواج فراصـوت بـا شـدت زیـاد موجـب افزایـش سـرعت رشـد حباب‌هـا می‌شـود. به‌طـور معمـول، حباب‌هـای کوچک‌تـر سـرعت رشـد بیشـتری دارنـد. حباب‌هایـی کـه در اثـر حباب‌زایـی صوتـی شـکل گرفته‌انـد، در نهایـت بـه یـک انـدازهٔ بیشـینه می‌رسـند کـه پـس از آن قـادر بـه جـذب انـرژی از پرتوهـای فراصـوت نیسـتند و امـکان رشـد آنهـا وجـود نـدارد. ایـن انـدازهٔ بحرانـی بـه نـوع مایـع و بسـامد پرتوهـای فراصـوت بسـتگی دارد؛ بـا وجـود ایـن، انـدازهٔ ایـن حباب‌هـا معمـولاً در حـد صـد میکرومتـر اسـت.

1-Compression wave

2-Transverse wave

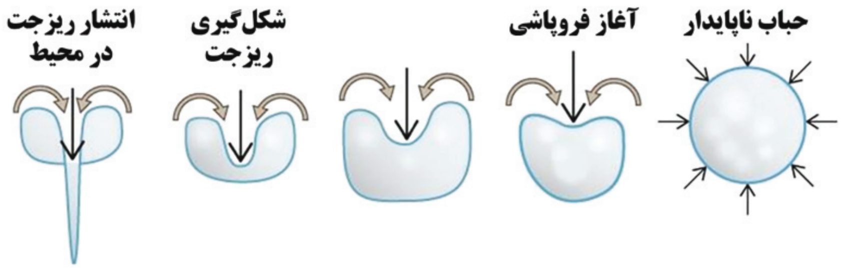
3-Acoustic cavitation

4-Cavity

۵ - 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.

فروپاشـــی حبـــاب[1]**:** هنگامـی کـه حبـاب بـه رشـد نهایـی می‌رسـد، دیگـر قـادر بـه جـذب انـرژی نخواهـد بـود. حبـاب بـدون انـرژی ورودی قـادر بـه تحمـل فشـار مایـع اطـراف نخواهـد بـود و درنتیجـهٔ ایـن فشـار، فـرو خواهـد پاشـید.

آخریــن مرحلــه از فراینــد شــکل‌گیری حبــاب تــا فروپاشــی آن، مهم‌تریــن مرحلــه در ایــن فراینــد اســت. ایــن مرحلـه رخدادهایـی را در پـی دارد کـه کاربردهـای متنوعـی بـرای امـواج فراصـوت در فراینده‌ـای سـنتز شـیمیایی ایجـاد می‌کننـد. سـاده‌ترین اثـر فروپاشـی حبابهـای حاصـل از تابـش امـواج فراصـوت، ایجـاد تلاطـم شـدید درون محیـط مایـع اسـت کـه موجـب اختـلاط شـدید می‌شـود. در واقـع، فروپاشـی حبابهـا جریانهـای بسـیار سـریعی در محــدودهٔ فروپاشــی حبــاب ایجــاد می‌کنــد کــه بــا نــام ریزجــت[2] شــناخته می‌شــوند. ریزجتهــا ممکـن اسـت به‌صـورت لحظه‌ای بـا سـرعتی حـدود $1000\ km \cdot h^{-1}$ در محیـط مایـع حرکـت کننـد. ریزجتهایـی کـه در اثـر فروپاشـی حبابهـا شـکل گرفته‌انـد، تأثیـرات بسـیار قدرتمنـد مکانیکـی دارنـد و در کنـار اختـلاط بسـیار شـدیدی کـه ایجـاد می‌کننـد، به‌راحتـی موجـب سـاییدگی سـطوح فلـزی می‌شـوند. در شـکل ۳۶ نحـوهٔ شـکل‌گیری یـک ریزجـت در اثـر فروپاشـی حبـاب در قالـب طرحـی سـاده نشـان داده شـده اسـت.



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

فروپاشـی حبـاب بـا چگالـش بخـار موجـود درون آن همـراه اسـت. در چنیـن شـرایطی، حبـاب کل انـرژی را کـه در فراینـد شـکل‌گیری و رشـد از امـواج فراصـوت جـذب کـرده اسـت، بـه صـورت آنـی آزاد می‌کنـد. ایـن فراینـد در زمانـی در حـدود چنـد میکروثانیـه رخ می‌دهـد. بـا توجـه بـه اینکـه ایـن زمـان بسـیار کوتـاه اسـت، امـکان دفـع انـرژی حرارتـی آزاد شـده وجـود نـدارد. در نتیجـه، نقـاط بسـیار داغـی بـه شـکل موضعـی در محـل فروپاشـی حبابهـا ایجـاد می‌شـوند کـه دمـای آنهـا ممکـن اسـت تـا $5000\ K$ نیـز برسـد. در حالـت کلـی، هـر دو فراینـد تشـکیل صوتـی حبـاب و فروپاشـی آن بـا سـرعت بسـیار زیـادی انجـام می‌گیرنـد و در نقطـه‌ای کـه رخ می‌دهنـد، نـرخ گرمایـش یـا سرمایشـی در حـدود $10^{10}\ K \cdot s^{-1}$ ایجـاد می‌کننـد. گفتنـی اسـت کـه شـکل‌گیری حبـاب در مراحـل اولیـه، بـا ایجـاد نقـاط سـرد همـراه اسـت کـه بـه دلیـل فراینـد تبخیـر در آن نقطـه رخ می‌دهـد.

کاربرد امواج فراصوت در محیط‌های مایع

امـواج فراصـوت بـه سـبب انـرژی زیـاد، تأثیـرات فیزیکـی و شـیمیایی مختلفـی بـر محیـط محلـول دارنـد. معمـولاً ایـن تأثیـرات فیزیکـی را بـه جریـان ریزجتهایـی نسـبت می‌دهنـد کـه در اثـر فروپاشـی حبابهـا شـکل گرفته‌انـد؛ در حالی‌کـه تأثیـرات شـیمیایی امـواج فراصـوت در محیـط مایـع، بـه ایجـاد نقـاط داغ و نقـاط سـرد نسـبت داده می‌شـود.

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 معمولاً در نانوذرات با هدف شکستن ذرات درشت حاصل از کلوخه شدن ذرات ریزتر صورت می‌گیرد. با وجود این، باید این نکته را در نظر داشته‌باشیم که تابش بیش از اندازهٔ 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 رزین‌ها، 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 استفادهٔ صرف از تابش امواج فراصوت الزاماً منجر به اختلاط مناسب نمی‌شود؛ زیرا دامنهٔ نفوذ ریزجت‌ها در محیط سیال محدود است. از این‌رو باید از تابش امواج فراصوت به‌عنوان ابزار تکمیلی و در کنار اختلاط مکانیکی استفاده شود.

سونوشیمی

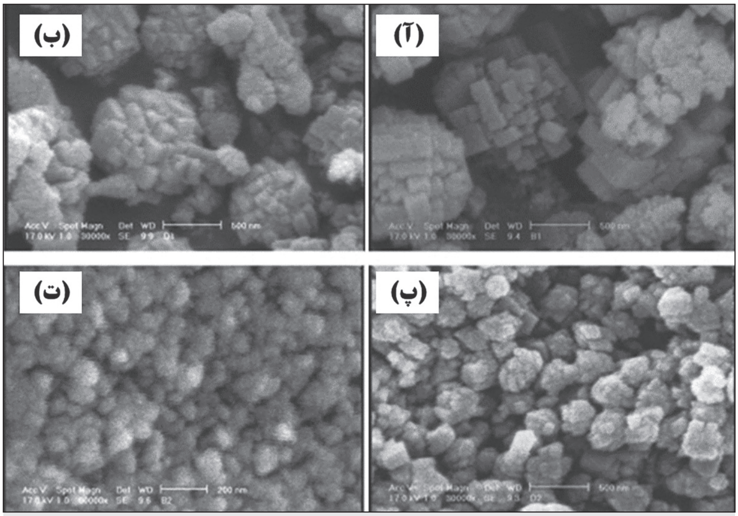
طول موج امواج فراصوت بسیار بزرگ‌تر از ابعاد اتم‌ها یا مولکول‌هاست؛ از این‌رو، این امواج به‌طور مستقیم با اتم‌ها و مولکول‌ها برهم‌کنش ندارند و در نتیجه، تأثیر شیمیایی مستقیمی بر محیط نمی‌گذارند. از طرف دیگر، به‌رغم انرژی بالای امواج فراصوت نسبت به امواج صوتی، چگالی انرژی در یک میدان فراصوت از مرتبهٔ $۱۰^{-۲}$ $eV/\mu.m^{۳}$ 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 نقطهٔ داغ، واکنش‌های شیمیایی در آن موضع از مایع با سرعت زیادی پیش می‌روند. بلافاصله 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[1] نام دارد.

نکتهٔ مهمی که باید مورد توجه قرار گیرد، این است که تابش امواج فراصوت برای پیشبرد واکنش‌های شیمیایی به تنهایی کاربرد ندارد و معمولاً از تابش امواج فراصوت به‌عنوان ابزاری برای بهبود روش‌های متداول مانند هم‌رسوبی 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 اندازهٔ متوسط نانوذرات سنتز شده با بهره‌گیری از تابش امواج فراصوت می‌شود. با وجود این، تابش بیش از حد امواج (زمان طولانی، شدت زیاد و یا هر دو) موجب از میان رفتن 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.

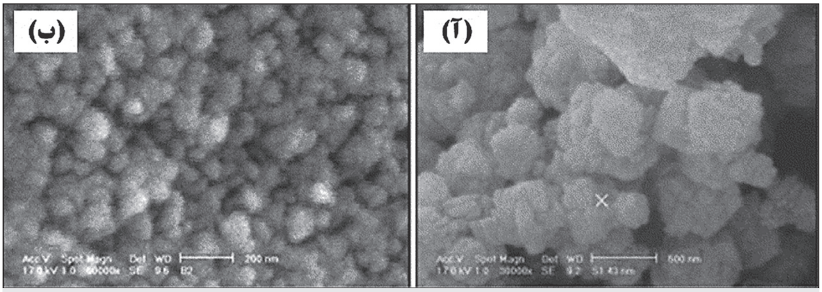
1-Sonochemistry

شکل ۳۷ نشان‌دهندهٔ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نوعی زئولیت موسوم به SAPO-34 است که با استفاده از روش هیدروترمال و تابش امواج فراصوت سنتز شده‌اند. این شکل تأثیر شدت تابش امواج فراصوت بر اندازه و ساختار بلوری ذرات را به‌خوبی نشان می‌دهد؛ به این ترتیب که افزایش شدت تابش امواج فراصوت به‌تدریج اندازهٔ ذرات را کاهش می‌دهد و نظم ساختاری ظاهری آنها را نیز از بین می‌برد. در واقع، این ذرات که در ابتدا ساختاری بلورین دارند، به‌تدریج با افزایش شدت امواج فراصوت به ۳۰۰ $W.cm^{-2}$ ظاهری کاملاً بی‌شکل پیدا می‌کنند.



شکل ۳۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از زئولیت SAPO-34 سنتز شده به روش هیدروترمال و تابش امواج فراصوت با استفاده از امواجی با شدت (الف) ۴۸ $W.cm^{-2}$، (ب) ۱۰۸ $W.cm^{-2}$، (پ) ۱۹۲ $W.cm^{-2}$، (ت) ۳۰۰ $W.cm^{-2}$ [۳۱]

در کنار شدت امواج فراصوت، 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 دهندهٔ تأثیر زمان تابش امواج فراصوت با شدت تابش ۳۰۰ $W.cm^{-2}$ بر شکل ظاهری و اندازهٔ ذرات زئولیت به SAPO-34 است.



شکل ۳۸- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از زئولیت SAPO-34 سنتز شده به روش هیدروترمال و تابش امواج فراصوت با استفاده از امواجی با شدت ۳۰۰ $W.cm^{-2}$ 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، مبدّل[1] و انتقال‌دهنده. منبع تغذیه توان مصرفی دستگاه را تأمین می‌کند و نیز تنظیمات مربوط به شدت خروجی انجام می‌دهد. مهم‌ترین فرایندی که در منبع تغذیه صورت میگیرد، تبدیل بسامد جریان ورودی (برق شهری با بسامد 50 Hz) به بسامد امواج فراصوت تولید شده توسط دستگاه است. فرکانس متداول مولدهای فراصوت در بازهٔ ۴۰ kHz - ۲۰ است.

مبدل در دستگاه مولد امواج فراصوت، مهم‌ترین قسمت است و وظیفهٔ تبدیل نوسان‌های الکتریکی ارسالی از منبع تغذیه به ارتعاشات مکانیکی را بر عهده دارد. این وظیفه را یک بلور پیزوالکتریک[2] انجام می‌دهد. مواد پیزوالکتریک موادی هستند که در اثر اعمال میدان الکتریکی به آنها دچار انقباض یا انبساط می‌شوند؛ از این‌رو، اعمال جریان متناوب الکتریکی به بلور پیزوالکتریک، پاسخ متناوب انقباض و انبساط طولی بلور را در پی خواهد داشت. این ارتعاشات مکانیکی با بسامد بالا امواج فراصوت تولید می‌کنند. امواج فراصوت تولید شده توسط بلور، از طریق محیط جامد به محیط مایع منتقل می‌شود. فرایند انتقال را قطعه‌ای فلزی انجام می‌دهد که معمولاً از جنس تیتانیوم است.

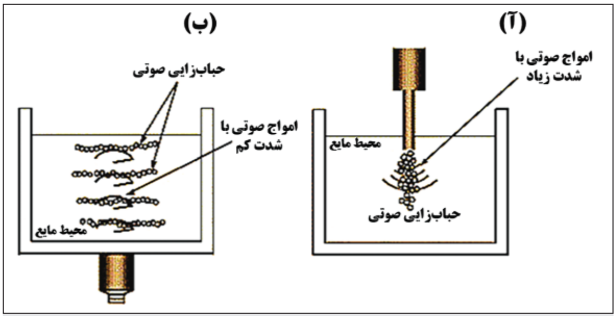
دستگاه‌های مولد امواج فراصوت به دو نوع اصلی مولدهای حمامی[3] و پروبی[4] تقسیم می‌شوند. دستگاه‌های حمامی شامل ظرفی پر از مایع‌اند (حمام) که مبدل فراصوت در جداره سیستم و در کف آن تعبیه شده است. محلولی که باید تحت تابش قرار بگیرد، در ظرفی ریخته می‌شود و تحت تابش قرار می‌گیرد. کارایی امواج فراصوت در این دستگاه‌ها به مقدار قابل توجهی به فاصلهٔ بین کف ظرف و کف حمام بستگی دارد. علاوه بر این، ماهیت مایع مورد استفاده در حمام و نیز جنس ظرفِ در بردارندهٔ محلول واکنش نیز در کیفیت انتقال نوسانات مکانیکی به محیط واکنش تأثیرگذار است. معمولاً در حمام‌های فراصوت از آب به‌عنوان محیط انتقال امواج فراصوت استفاده می‌شود. ظرف مورد استفاده برای واکنش را نیز از جنس شیشه انتخاب می‌کنند تا از اتلاف انرژی امواج فراصوت جلوگیری شود.

مشکل اصلی سیستم‌های 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 دستگاه‌ها میزان انتقال انرژی فراصوت به محیط واکنش حدود ۱۰۰۰ برابر بیشتر از دستگاه‌های حمامی است. در دستگاه‌های فراصوت پروبی، قطعهٔ تیتانیومی که وظیفهٔ انتقال نوسان‌های مکانیکی را بر عهده دارد، در محلول واکنش غوطه‌ور می‌شود و امواج فراصوت را مستقیماً به محیط واکنش تزریق می‌کند. مولدهای فراصوت حمامی به دلیل انتقال اندک انرژی فراصوت، کاربرد محدودی در فرایندهای سونوشیمیایی دارند. با وجود این، از مولدهای حمامی برای پاک‌سازی سطوح فلزی فراوان استفاده می‌شود.

بنابراین، برخلاف دستگاه‌های فراصوت حمامی که در آنها امواج صوتی ابتدا از طریق جدارهٔ حمام وارد مایع حمام می‌شوند و در ادامه از طریق دیوارهٔ ظرف حاوی محلول به محلول می‌رسند، در دستگاه‌های پروبی انرژی به‌صورت مستقیم وارد محیط واکنش می‌شود. 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 می‌کند (Transducer).

2-Piezoelectric
3-Bath sonicator
4-Probe sonicator



شکل ۳۹- طرحی ساده از ساختار دستگاه‌های فراصوت (آ) پروبی و (ب) حمامی

با وجود این، مشکل عمدهٔ مولدهای فراصوت پروبی، سایش تدریجی پروب در اثر برخورد ریزجت‌هاست که در کنار کوتاه کردن عمر مفید پروب‌ها، موجب ورود ناخالصی از جنس مادهٔ 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 را نشان می‌دهد. این تصویر به‌خوبی گویای توان مکانیکی بسیار زیاد ریزجت‌هاست.

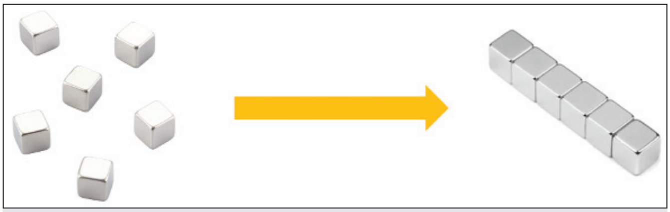
شکل ۴۰- تصویری از یک پروب سالم و دو پروب مستعمل و آسیب‌های وارد شده بر آنها در اثر برخورد ریزجت‌ها

خودآرایی

همان‌طور که از نام فرایند خودآرایی[1] 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 جعبهٔ کوچک قرار داده‌اید. اگر جعبه را کمی تکان دهید یا به آن ضربه بزنید، خواهید دید که آهن‌رباها 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.

1-Self-assembly



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

شکل ۴۲- جذب و خودآرایی تکه‌های کاغذی در اثر الکتریسیتهٔ‌ساکن

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

در دو مثال اخیر تأثیر جاذبهٔ ناشی از نیروی مغناطیسی و الکتریسیتهٔ 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 سازندهٔ[1] ساختار حاصل از خودآرایی ایجاد نشده و نظم ساختار ایجاد شده ممکن است به‌سادگی 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 اولیهٔ خود را حفظ می‌کنند. این امر تفاوت اصلی نوع برهم‌کنش‌ها 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 سازندهٔ آنها از طریق برهم‌کنش‌های برگشت‌پذیر، از یک مجموعهٔ بی‌نظم، ساختاری منظم ایجاد می‌کنند.

در روزگار ما علاقه به مطالعهٔ خودآرایی و استفاده از آن در عرصه‌های گوناگون و به دلایل مختلف روز به روز افزایش یافته‌است. این دلایل را می‌توان در موارد زیر خلاصه کرد:

- انسان همواره مجذوب 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 معدود راهکارهای عملی موجود برای ایجاد دسته‌ای از نانومواد با کارایی مشخص است؛ از این‌رو، خودآرایی بخشی مهم در نانوفناوری به حساب می‌آید.

1-Building units

✦ انواع خودآرایی

بر اساس اینکه انرژی کل مجموعهٔ 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 نظم 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 به‌خوبی 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. به‌عبارت 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 همهٔ انواع فرایندهای خودآرایی، برهم‌کنش بین واحدهای سازنده موجب خودآرایی می‌شود. این برهم‌کنش‌ها ضعیف اند 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 کووالانسی، 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* یک برهم‌کنش قوی بین مولکولی است. این برهم‌کنش در مواردی مشاهده می‌شود که ساختار مولکولی حاوی اتم هیدروژن به یک اتم مانند فلوئور، اکسیژن و یا نیتروژن متصل باشد. این برهم‌کنش بین مولکول‌ها در ترکیباتی مانندآب و الکل‌ها وجود دارد.

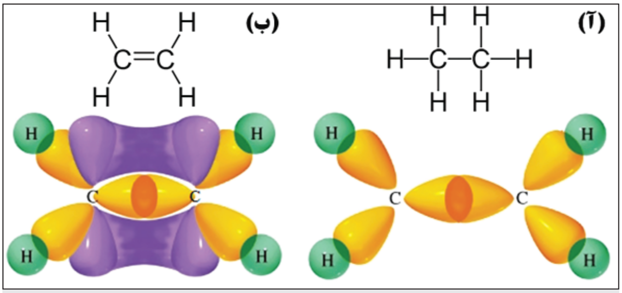
برهم‌کنش واندروالسی[۷]: در مولکول‌های بدون بار و خنثی (مانند یک مولکول غیر قطبی)، تعادل

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

بـار بـه طـور لحظـه‌ای به‌هـم می‌ریـزد و قسـمتی از مولکـول دارای مقـداری بـار جزئـی می‌شـود و بـه اصطـلاح دوقطبی‌هــای لحظــه‌ای شــکل می‌گیرنــد. برهم‌کنــش واندروالســی ممکــن اســت ناشــی از ایــن دوقطبی‌هــای لحظـه‌ای باشـد.

برهم‌کنش‌هــای آب‌گریــزی و آب‌دوســتی: می‌تـوان گفـت کـه مولکول‌هایـی بـا قطبیـت یکسـان، تمایـل بیشـتری بـه جـذب یکدیگـر دارنـد. از آنجـا کـه آب یـک مولکـول قطبـی اسـت، نه‌تنهـا تمایلـی بـه مولکول‌هـای غیـر قطبـی نـدارد بلکـه بیـن آن و مولکول‌هـای غیـر قطبـی، نیـروی دافعـهٔ آب‌گریـزی[1] وجـود دارد. به‌عکـس، بیـن آب و مولکول‌هـای قطبـی نیـروی جاذبـهٔ آب‌دوسـتی[2] وجـود دارد.

برهم‌کنــش π-π: در کتاب‌هـای شـیمی بـا انـواع پیوندهـای شـیمیایی از جملـه پیونـد کووالانسـی آشـنایی پیـدا کرده‌ایـد و می‌دانیـد کـه بـه بیـان سـاده، پیونـد کووالانسـی حاصـل اشـتراک دو الکتـرون بیـن دو اتـم اسـت. نمونـه‌ای از پیوندهـای کووالانسـی، پیونـد میـان اتم‌هـای کربـن بـا سـایر اتم‌هـا، از جملـه هیـدروژن و خـود کربـن اسـت. اتـم کربـن براسـاس تقـارن و موقعیـت فضایـی اوربیتال‌هـا توانایـی ایجـاد دو نـوع پیونـد σ (سـیگما) و پیونـد π (پـای) را دارد. پیوندهـای کووالانسـی سـاده‌ای کـه آنهـا را بـا نـام پیونـد یگانـه می‌شناسـیم، تنهـا از نـوع پیونـد سـیگما هسـتند. در شـکل ۴۳-آ یـک مولکـول اتـان را مشـاهده می‌کنیـد کـه تمامـی پیوندهـای موجـود در آن از نـوع σ هسـتند (بـه نحـوهٔ هم‌پوشـانی اوربیتال‌هـا در ایـن مولکـول دقـت کنیـد).



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

در پیوندهـای دوگانـه، دو پیونـد کووالانسـی بیـن دو اتـم شـکل می‌گیـرد کـه یکـی از نـوع سـیگما و دیگـری از نـوع پـای اسـت. نکتـهٔ مهـم در تشـکیل پیونـد دوگانـه ایـن اسـت کـه بـه دلیـل برخـی عوامـل از جملـه شـکل و موقعیـت فضایـی اوربیتال‌هـا، هـر دو پیونـد شـکل گرفتـه نمی‌تواننـد حاصـل هم‌پوشـانی سـر بـه سـر اوربیتال‌هـا (ماننـد آنچـه در پیونـد سـیگما در شـکل ۴۳-آ مشـاهده کردیـد) باشـند. بـرای مثـال، در مولکـول اتـن یـک پیونـد از نـوع σ و دیگـری از نـوع پـای π اسـت. پیونـد پـای نیـز حاصـل هم‌پوشـانی عرضـی (یـا پهلـو بـه پهلـو) در اوربیتال‌هـای بادکنکی‌شـکل کربـن اسـت. شـکل ۴۳-ب تصویـری از یـک مولکـول اِتـن اسـت کـه در سـاختار آن ۵ پیونـد σ (شـامل ۴ پیونـد میـان اتم‌هـای هیـدروژن و کربـن و یـک پیونـد میـان دو اتـم کربـن) و یـک پیونـد π (بیـن دو اتـم کربـن، ناحیـهٔ بنفـش رنـگ) وجـود دارد. در شـکل ۴۳، اوربیتال‌هـای s اتـم هیـدروژن بـه شـکل کره‌هـای سـبز، اوربیتال‌هـای p کربـن، کـه تشـکیل پیونـد σ می‌دهنـد، بـه شـکل بادکنک‌هـای نارنجـی، و اوربیتال‌هـای p کربـن، کـه تشـکیل پیونـد π می‌دهنـد، بـه شـکل بادکنک‌هـای بنفـش نشـان داده شـده‌اند. ایـن شـکل به‌خوبـی هم‌پوشـانی عرضـی اوربیتال‌هـای p در پیونـد π را نشـان می‌دهـد.

در اصطـلاح گفتـه می‌شـود کـه مولکول‌هـای دارای پیونـد π، سیسـتم π دارنـد. ایـن سیسـتم مشـابه الکتریسـیتهٔ

1-Hydrophobic force
2-Hydrophilic force

ساکن و دوقطبی‌های لحظه‌ای 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، آنیون و همچنین سایر مولکول‌های دارای سیستم π برهم‌کنش داشته باشد که به اصطلاح برهم‌کنش π-π[1] نامیده می‌شود.

نیروهای حلال‌پوشی و آب‌پوشی: حلال و حل‌شونده با یکدیگر برهم‌کنش دارند. در واقع، احاطه‌شدن حل‌شونده 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 حلال‌پوشی و آب‌پوشی[2] دارای اهمیت‌اند.

نیروهای حاصل از جاذبه/دافعهٔ الکتریکی و مغناطیسی: نیروهای جاذبه و دافعهٔ الکتریکی و مغناطیسی نیز از نیروهایی هستند که در ابعاد 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 بارهٔ آنها سخن گفته شد، به نوعی حاصل جاذبه و دافعهٔ الکتریکی در مقیاس اتمی و مولکولی هستند.

تا اینجا با برخی از برهم‌کنش‌های ضعیف اما مهم و اساسی در فرایند خودآرایی آشنا شدید. این برهم‌کنش‌ها می‌توانند بین واحدهای سازندهٔ 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 زمینه‌های نانوفناوری، نانوفناوری زیستی، نانوپزشکی 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[3] 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 نکتهٔ مهم توجه داشت که در مثالی که در شکل۴۴ آمده‌است، 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- تشابه سنتز و خودآرایی نانوذرات با تولید قطعه‌های لگو از پودر پلاستیک و ساختن یک ساختار

1-π-π interaction
2-Solvation/hydration forces
3-LEGO

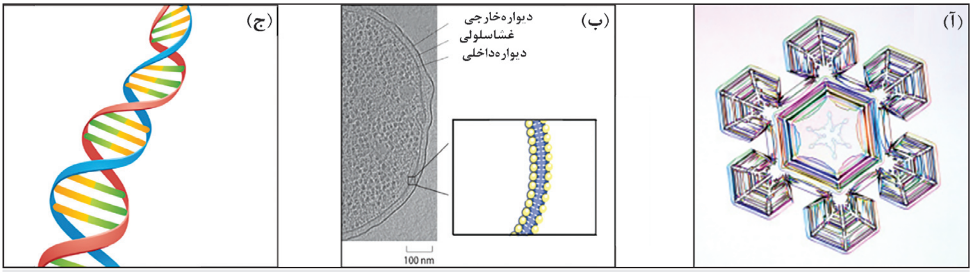
✦ مزایای خودآرایی

خودآرایی به‌عنوان روشی کارآمد برای سنتز نانومواد مطرح است. این روش مزیت‌های بسیاری داردکه اولین آنها توانایی عملی کردن دشوارترین مراحل ساخت درمقیاس 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 و موجودات 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 به‌عنوان محصول نهایی یا بخشی ازآن 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، معمولاً بدون عیوب ساختاری بوده و توانایی خودترمیمی[1] دارند.

✦ مثال‌هایی از خودآرایی در دنیای نانو

اولین، بهترین و حتی پیچیده‌ترین خودآرایی‌ها در طبیعت رخ می‌دهد؛ به بیان دیگر، همهٔ 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- آ) گرفته تا خودآرایی مربوط به شکل‌گیری سلول‌ها (شکل ۴۵-ب) و خودآرایی پروتئین ها و کروموزوم‌ها (شکل ۴۵-ج).

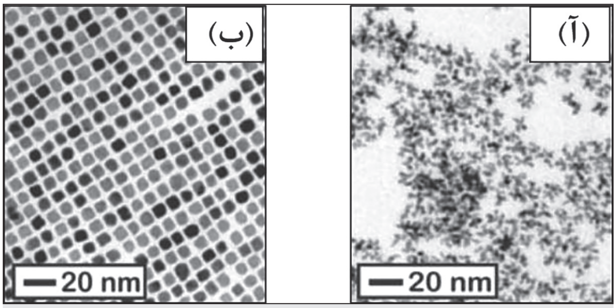


شکل ۴۵- خودآرایی در (آ) دانهٔ بلوری برف (ب) غشای سلولی و (ج) DNA

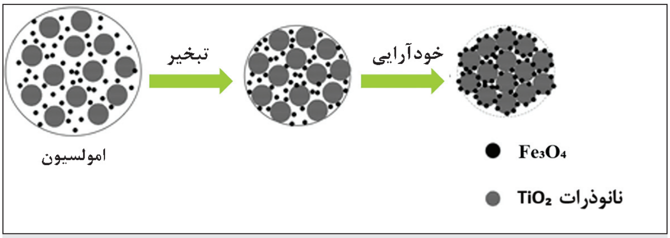
خودآرایی در آزمایشگاه و شرایط کنترل‌شده نیز امکان‌پذیر است. در شکل ۴۶ نانوبلورهای پلاتین در دوحالت نشان داده شده است. در شکل ۴۶-ب خودآرایی نانوبلورهای پلاتین را مشاهده می‌کنید و می‌بینید که نانوبلورها به طور منظم در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند؛ درحالی که در شکل ۴۶-آ، شرایط سنتز به گونه‌ای نبوده‌است که منجر به خودآرایی شود. تنها تفاوت در شرایط سنتز این دو ماده این است که برای سنتز نانوبلورهای قسمت (ب)، از مقدار خیلی کمی از مادهٔ دی‌کبالت‌اکتاکربونیل[2] استفاده شده وبرهم‌کنش‌های این ماده با نانوبلورهای پلاتین به این آرایش منظم منجر گردیده است.

1-Self-healing

2-$Co_2(CO)_8$



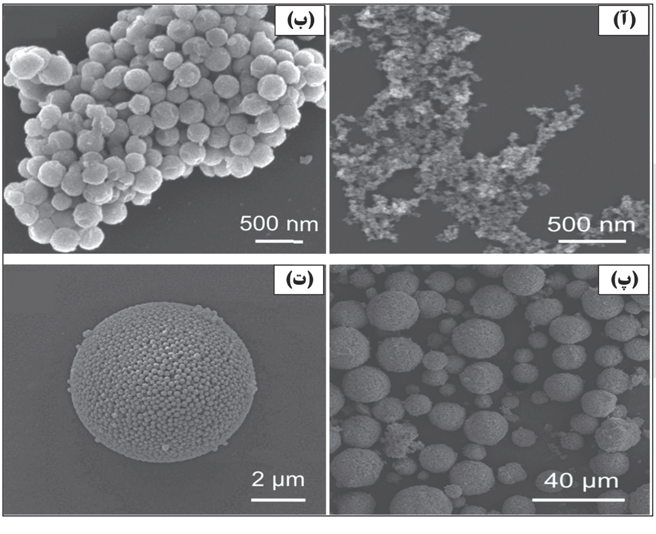
شکل ۴۶- نانوبلورهای سنتز شدهٔ پلاتین در (آ) عدم حضور و (ب) در حضور مقدار خیلی کمی از دی‌کبالت‌اکتاکربونیل [۳۳]



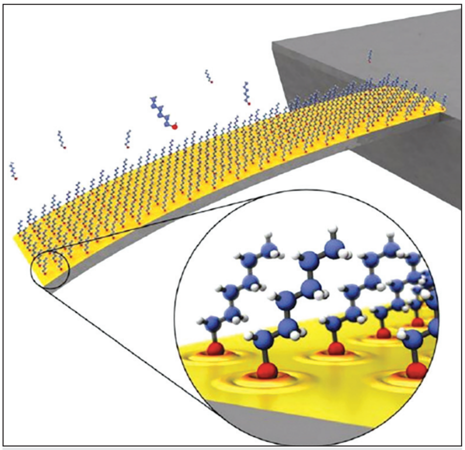
شکل ۴۷- خودآرایی القاشده از راه تبخیر حلال [۳۴]

خودآرایی می‌تواند از طریق القای شرایط محیطی نیز رخ دهد. در واقع تغییر pH، تغییر غلظت محلول، تبخیر حلال، تغییر قطبیت حلال، تغییر فشار و تغییر دما نیز می‌تواند موجب شروع و صورت‌گرفتن فرایند خودآرایی شود. در شکل ۴۷، طرحی از نحوهٔ خودآرایی نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید و آهن(III) اکسید را مشاهده می‌کنید که با تبخیر حلال و برهم‌کنش‌های میان این نانوذرات القا می‌شود.

درشکل ۴۸ تصویر میکروسکوپی نانوذرات آهن (III) اکسید، ذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید و نانو ساختار خودآرایی شده را مشاهده می کنید که بر اساس فرایند نشان داده شده در شکل ۴۷ آرایش یافته‌اند. نانوذرات آهن(III) اکسید نشان داده شده در شکل ۴۸-آ با روش هم‌رسوبی و متوسط اندازهٔ ۲۸/۵ nm سنتز شده‌اند. شکل ۴۸-ب نشان دهندهٔ ذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید با اندازهٔ تقریبی ۳۷۳ nm است که به روش سل- ژل سنتز شده‌اند. همان‌طور که در شکل۴۸-پ وشکل۴۸-ت نشان داده شده است، پس از تبخیر امولسیون حاوی این نانوذرات و خودآرایی آنها، میکروکره‌هایی با اندازهٔ حدودی ۱۰/۲ µm شکل گرفته‌اند.



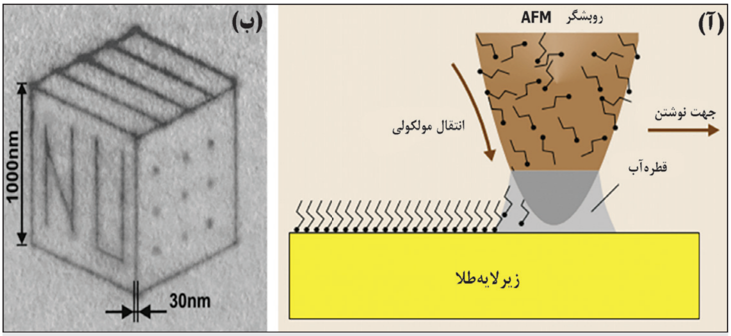
شکل ۴۸- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (آ) نانوذرات Fe_3O_4، (ب) ذرات TiO_2 و (پ و ت) نانوذرات خودآرایی شدهٔ Fe_3O_4 و TiO_2 [۳۴]



شکل ۴۹- طرحی از تک‌لایهٔ خودآرا بر سطحی پوشش داده شده با طلای نوسانگری که یک سرآن آزاد است[۳۵]

تک‌لایه‌های خودآرا (SAMs)[1] شاید از معروف‌ترین مثال‌های موجود برای نانوساختارهای حاصل از خودآرایی باشند. این لایه‌های بسیار نازک که حداکثر 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 آلیِ دارای یک سر گوگردی 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 یک‌سرآزاد نشان داده شده است. از چنین ساختاری برای کاربردهای حسگری استفاده می‌شود.

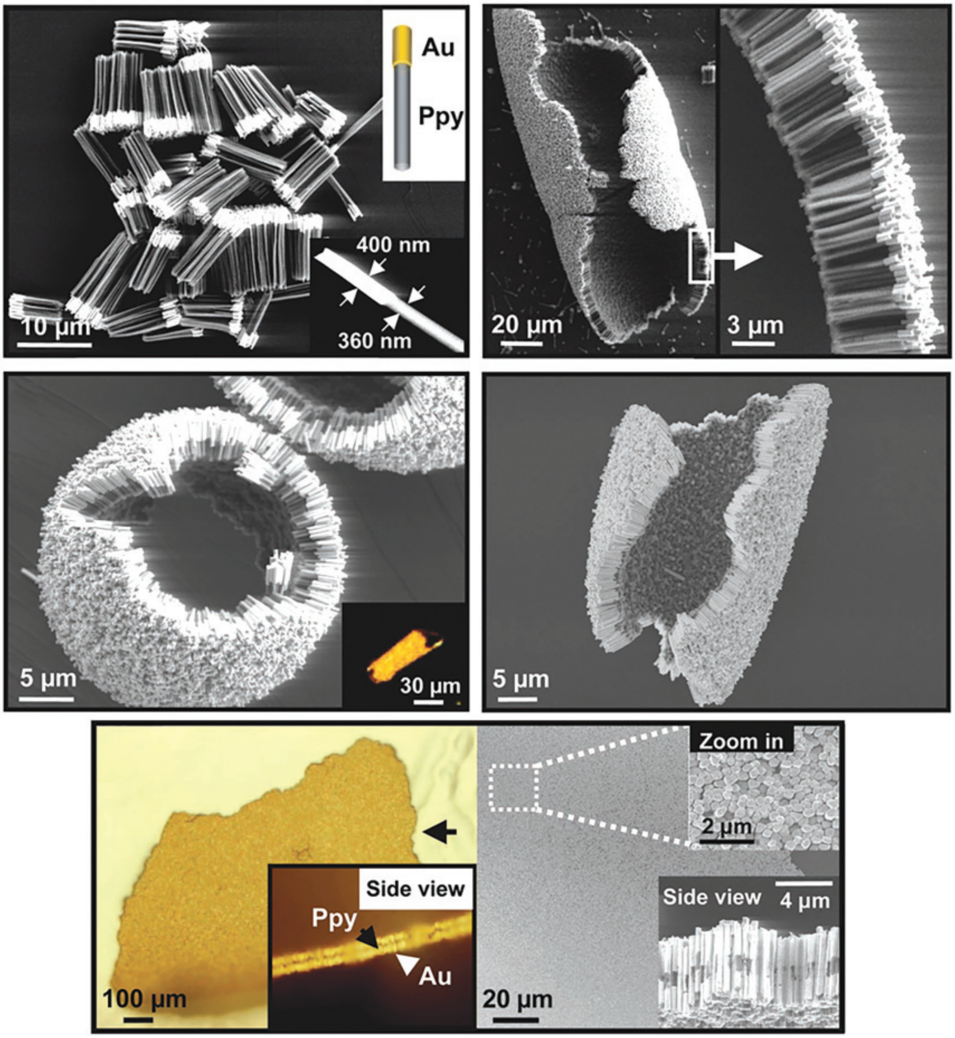
در نوعی از خودآرایی که به آن خودآرایی برنامه ریزی شده[2] یا نانولیتوگرافی قلم آغشته[3] می‌گویند، با استفاده از یک سوزن AFM آغشته به مولکول‌های عامل‌دار آلی، طرح‌های هدفمندی بر سطح زیرلایه ایجاد می‌شود. تصویری از این فرایند و الگوی ایجاد شده توسط آن را در شکل ۵۰ می‌بینید.



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

یکی از جالب‌ترین نمونه‌های خودآرایی که در سال‌های اخیر منتشر شده، خودآرایی واحدهای سازندهٔ نانوساختار دوگانه دوست متشکل از سر طلا و انتهای پلی‌پیرول (Ppy)[4] است. این واحدهای سازنده، بسته به سطح مقطع بخش بسپار، 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

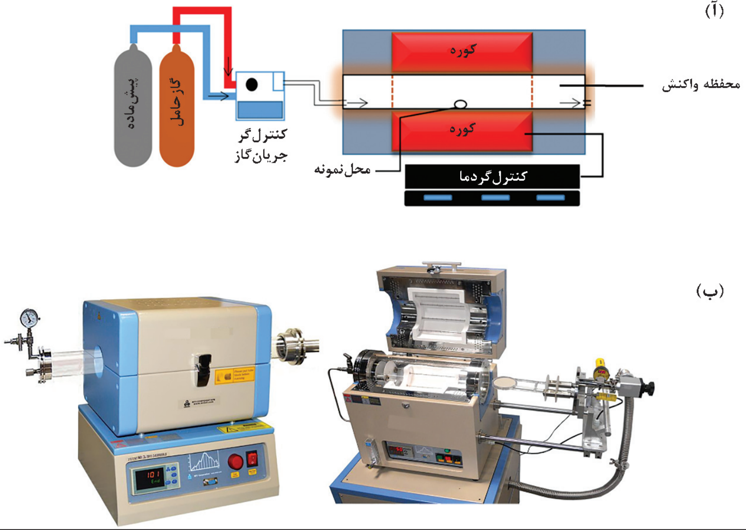
همان‌طور که از نام رسوب‌دهی شیمیایی بخار (CVD)[1] مشخص است، در این روش پیش‌ماده‌ها به صورت بخار یا گاز وارد محفظه‌ای می‌شوند و با انجام واکنشی شیمیایی، محصولی به شکل رسوب روی یک زیرلایه ایجاد می‌کنند. واژه‌های "شیمیایی" و "بخار" دلالت بر آن دارند که برای تولید محصول جامد از واکنشگرهای گازی، باید یک واکنش شیمیایی صورت بگیرد. در واقع، این روش امکان 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، تشکیل لایه‌ای از دوده روی ظروف آشپزخانه مثال خوبی است. در صورتی که اجاق گاز درست نسوزد شعلهٔ، لایه‌ای از دوده روی ظروف پخت و پز تشکیل می‌شود که نمونهٔ پدیده‌ای با ماهیت مشابه فرایند CVD است. تنها تفاوت عمدهٔ این دو پدیده این است که CVD در شرایطی کاملاً کنترل شده و در یک محفظهٔ واکنش اختصاصی صورت می‌گیرد.روش CVD در فرایندهای پوشش‌دهی، 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 پوشش‌دهی لایه‌های نازک نیمه‌رساناست. این فرایند در تولید انواع ابزارهای نیمه‌رسانا و ریزتراشه‌های الکترونیکی کاربرد دارد؛ به طوری که CVD جزئی جدایی‌ناپذیر از فرایند تولید محصولات الکترونیکی است. مهم‌ترین مزیت فرایند CVD در مقایسه با سایر روش‌های لایه‌نشانی، از جمله فرایند PVD[۱]، این است که با روش PVD می‌توان انواع بسیاری از لایه‌های نازک را لایه‌نشانی 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 لایه‌نشانی هستند.

انواع مختلف فرایندهای CVD وجود دارند که همگی در اصول کلی مشترک‌اند. تفاوت این روش‌ها در مواردی مانند فشار کاری، نوع پیش‌مادهٔ مورد استفاده و به کار بردن عوامل کمکی برای تسریع واکنش‌های شیمیایی است. از متداول‌ترین انواع این فرایند، CVD در فشار اتمسفری (APCVD)[۳]، CVD در فشار پایین (LPCVD)[۴] و CVD تسهیل شده با پلاسما (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 کورهٔ لوله‌ای شکل است که نمونهٔ آن را در شکل ۵۲ مشاهده می‌کنید. این دستگاه را می‌توان برای انواع فرایندهای APCVD و LPCVD به کار برد.

(آ)
(ب)



شکل ۵۲- (آ) طرحی ساده از یک سامانهٔ لوله‌ای CVD و اجزای داخلی آن [۴۴] و (ب) تصویری از یک کورهٔ لوله‌ای و محفظهٔ واکنش CVD

1-Physical vapor deposition

۲- مواد دیرگداز (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 کورهٔ لوله‌ای قرار گرفته است. محفظهٔ لوله‌ای شکل محل اصلی انجام گرفتن واکنش‌های شیمیایی در این فرایند است (شکل ۵۲-ب). معمولاً لایه‌ای که قرار است پوشش داده شود و همچنین محفظهٔ 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 محرکهٔ 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 تودهٔ گاز تعیین می‌کنند. این عوامل در شکل۵۳ 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 منطقهٔ واکنش توسط جریان گاز حامل؛

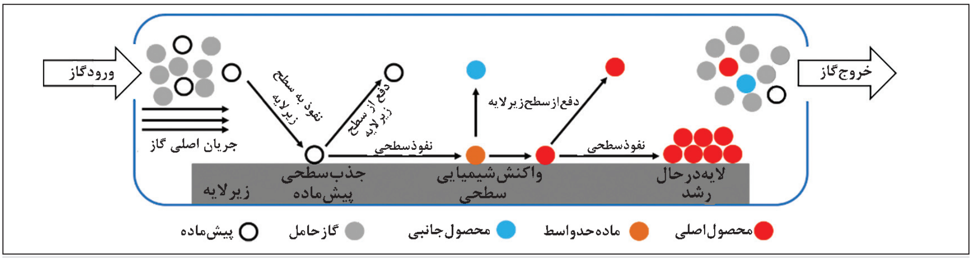
۲- انتقال پیش‌ماده‌ها به سطح زیر لایه از طریق نفوذ؛

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[1] از سطح زیرلایه؛

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



شکل ۵۳- خلاصه‌ای از پدیده‌های رخ داده در فرایند CVD

پیش‌مادهٔ گازی از طریق جریان گاز حامل وارد محفظهٔ واکنش می‌شود؛ از میان لایهٔ گازی که زیرلایه را پوشانده‌است و از طریق نفوذ[2]، 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 تودهٔ گاز برگردد. پیش‌ماده ممکن است گاز، مایع یا حتی جامد باشد. پیش‌ماده‌های مایع و جامد را از طریق تبخیر و تصعید در حضور جریان گاز حامل وارد محفظهٔ واکنش می‌نمایند. نسبت گاز حامل به پیش‌ماده‌ها مقدار قابل ملاحظه‌ای است و پیش‌ماده به‌صورت رقیق وارد محفظهٔ واکنش می‌شود. دلیل رقیق‌کردن پیش‌ماده این است که در فرایند CVD همواره سنتز 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

۲- منظور از نفوذ، فرایند عبور اتم‌ها یا مولکول‌ها از میان توده‌ای از اتم‌ها و مولکول‌های دیگر است. رسیدن رایحهٔ یک عطر از مسیر هوای راکد 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 به‌عنوان گاز حامل انتخاب کرد.

پیش‌ماده پس از جذب پایدار بر سطح زیرلایه، ممکن است از طریق نفوذ سطحی[1] 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 (به‌خصوص در مواردی که این کار به کمک پلاسما 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، لایهٔ شکل گرفته کیفیت نامناسبی خواهد داشت.

پس از واکنش شیمیایی، محصولات جانبی از سطح زیرلایه دفع می‌شوند و پس از نفوذ به سمت تودهٔ 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 داشته‌باشد، ممکن است بخشی از محصول اصلی واکنش شیمیایی نیز از سطح دفع شود و با جریان گاز حامل از محفظهٔ 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 الحاق و رشد می‌رسند. پدیدهٔ 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 مناسبِ محصولات واکنش موجب آن می‌شود که لایهٔ 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

1-Surface diffusion

جانبی و زیست‌محیطی‌شان کاسته شود؛ مثلاً در صورتی‌که گاز خورندهٔ 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[1] ورودی جریان گاز، فشار گاز درون محفظه و دمای زیرلایه تأثیر بسیار زیادی بر کیفیت و ویژگی محصول سنتز شده دارند.

✦ پیش‌ماده‌های مناسب برای رسوب‌دهی شیمیایی بخار

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

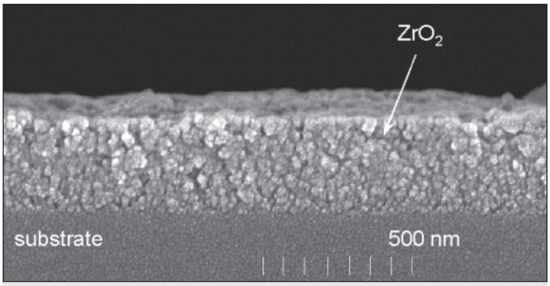
- فراریت مناسب به منظور دستیابی به نرخ‌های رشد خوب در دماهای تبخیر مناسب؛
- پایداری شیمیایی در دمای تبخیر یا تصعید؛
- اختلاف مناسب میان دمای تبخیر یا تصعید و دمای تجزیهٔ حرارتی؛
- خلوص شیمیایی زیاد؛
- تجزیهٔ تمیز بدون وجود مواد ناخالص قابل رسوب یا قابل جذب بر سطح زیرلایه؛
- واکنش سریع با سایر گازهای 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 تهیهٔ آسان با بازده زیاد و قیمت کم؛
- ایمنی زیاد.

در فرایند CVD اگر پیش‌ماده پایداری نسبی در هوا داشته باشد و هم‌چنین تمایلی 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 پیش‌مادهٔ مناسب است. با وجود این، متأسفانه اکثر پیش ماده‌های 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 توسعهٔ فرایندهای CVD و ساده‌سازی آنها به شمار می‌رود.

✦ مثال‌هایی از نانوساختارهای سنتز شده با فرایند CVD

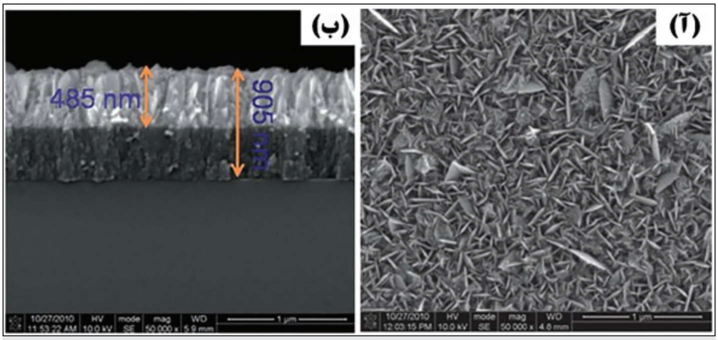
موارد متنوعی از انواع پوشش‌های نانوساختار با کاربردهای مختلف توسط روش‌های گوناگون CVD تولید شده است. در شکل ۵۴ تصویری از یک لایه نانوساختار زیرکنیوم‌اکسید (ZrO_2) روی زیرلایه‌ای از جنس Si/Si_3N_4 نشان داده شده است. دمای ذوبی زیرکونیوم‌اکسید در حدود $2715°C$ است؛ از این‌رو، ایجاد چنین لایه‌ای با روش‌های PVD در عمل امکان ندارد. زیرکونیا 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 عبوری سیال از یک سطح مقطع، در واحد زمان.

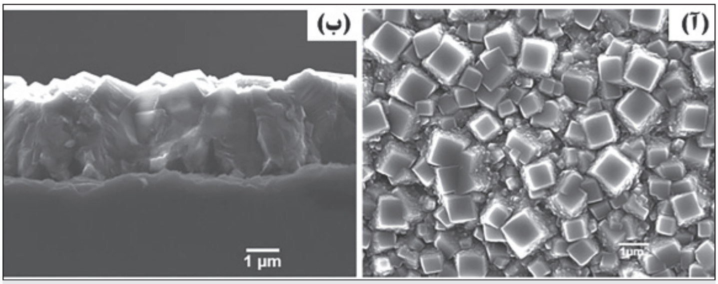


شکل ۵۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع لایهٔ نانوساختار ZrO_2 روی زیرلایه‌ای از جنس Si/Si_3N_4 که با استفاده از روش CVD سنتز شده است [۴۵]

تنگستن‌کاربید (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 ۲۷۸۰°C است. روش CVD پرکاربردترین روش برای سنتز انواع لایه‌های ضخیم و نازک تنگستن‌کاربید است. شکل ۵۵ تصویری از لایهٔ نانوساختار WC سنتز شده روی یک لایه نانوالماس بلورین (NCD)[1] را نشان می‌دهد. هر دو لایه با استفاده از روش CVD و روی یک ویفر سیلیکونی سنتز شده‌اند. در شکل ۵۶ نیز لایهٔ نانوالماس بلورین را که به روش CVD روی یک زیرلایهٔ سیلیکونی سنتز شده است، مشاهده می‌کنید.



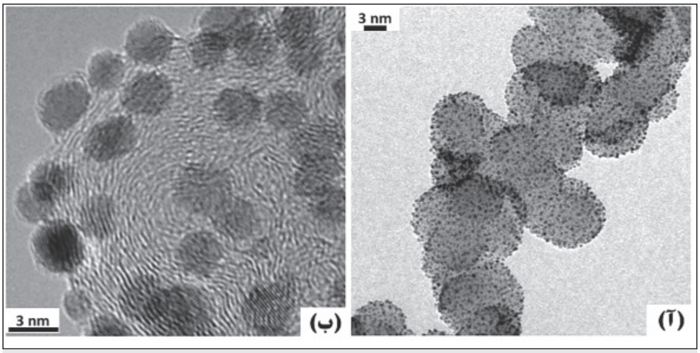
شکل ۵۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (آ) از نمای بالای لایهٔ نانوساختار WC و (ب) سطح مقطع لایهٔ نانوساختار WC (بالا) و لایهٔ الماس نانوبلورین (پایین) سنتز شده روی زیرلایهٔ سیلیکونی با استفاده از روش CVD [۴۶]



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

1-Nanocrystalline diamond

قابلیت‌هـــای روش CVD صرفـاً بـــه ســـنتز انـــواع لایه‌هـــای نـــازک و ضخیـــم و لایه‌هـــای نانوســـاختار محـــدود نمی‌شـود. بـا کنتـرل متغیرهـای فراینـدی در روش CVD و اسـتفاده از زیرلایـهٔ مناسـب، سـنتز انـواع نانـوذرات بـا کیفیتـی بسـیار بهتـر نسـبت بـه سـایر روش‌هـا امکان‌پذیـر اسـت. در شـکل ۵۷ تصویـری از نانـوذرات آلیـاژی Pt_3Co سـنتز شـده روی نانوکره‌هـای کربنـی را نشـان می‌دهـد. نانـوذرات Pt_3Co کاربردهـای متنوعـی به‌عنـوان کاتالیسـت بـه ویـژه در انـواع پیل‌هـای سـوختی دارنـد. تصویرهـای میکروسـکوپی ارائـه شـده در شـکل ۵۷ یکنواختـی زیـاد و توزیـع انـدازهٔ بسـیار باریـک نانـوذرات سـنتز شـده بـه روش CVD را نشـان می‌دهنـد.



شکل ۵۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوذرات Pt_3Co سنتز شده روی نانوکره‌های کربنی با استفاده از روش CVD [۴۸]

رسوب‌دهی فیزیکی بخار

همـهٔ شـما بـا لامپ‌هـای رشـته‌ای کـه مصـرف بـرق زیـادی هـم دارنـد آشـنا هسـتید. همان‌طـور کـه در شـکل ۵۸ مشـاهده می‌کنیـد، ایـن لامپ‌هـا شـامل حباب‌هـای شیشـه‌ای و رشـته سـیمی خـاص هسـتند و بـا عبـور جریـان الکتریسـیته، رشـته سـیم درون لامپ‌هـا از خـود نـور و مقـداری حـرارت تولیـد می‌کنـد. پـس از مدتـی از آغـاز اسـتفاده، جـدارهٔ داخلـی حبـاب شیشـه‌ای ایـن لامپ‌هـا تـا حـدی مـات یـا سـیاه‌رنگ می‌شـود (شـکل ۵۸). علـت ایـن امـر، تبخیـر مقـداری از سـیم رشـته‌ای در اثـر حـرارت و عبـور الکتریسـیته اسـت کـه در نهایـت بـه نشسـتن بخـار روی حبـاب شیشـه‌ای و سیاه‌شـدن آن منجـر می‌گـردد.

شکل ۵۸- لامپ رشته‌ای و تغییر آن با گذشت زمان

سیاه‌شـدن حبـاب شیشـه‌ای مربـوط بـه لامـپ رشـته‌ای، مشـابه فراینـد رسـوب‌دهی فیزیکـی بخـار (PVD)[۱] اسـت. در روش رسـوب‌دهی فیزیکـی بخـار، یـک پیش‌مـادهٔ مایـع یـا جامـد طـی فراینـدی تبخیـر می‌گـردد. سـپس، روی لایـه‌ای دیگـر کـه زیـر لایـه[۲] نـام دارد رسـوب‌دهی می‌شـود. گفتنـی اسـت کـه ایـن فراینـد در خـلأ یـا فشـارهای پاییـن صـورت می‌گیـرد. شـکل‌گیری بخـار بـر سـطح شیشـهٔ عینـک مثالـی ملموس‌تـر

1-Physical vapor deposition (PVD)
2-Substrate

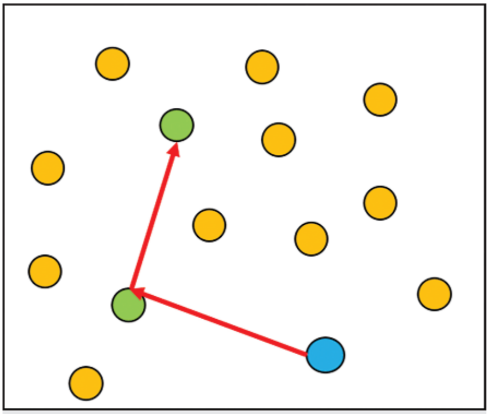
از پدیده‌های مشابه با فرایند PVD است. هنگامی که شیشهٔ عینک که دمای پایینی دارد با هوای مرطوب برخورد می‌کند، بخشی از رطوبت هوا روی سطح شیشه چگالیده می‌شود و لایهٔ نازکی از آب در آنجا ایجاد می‌کند. در این فرایند، صرفاً پدیده‌های فیزیکی دخیل‌اند و واکنش شیمیایی رخ نمی‌دهد. اگر مشابه این اتفاق برای بخار 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 شکل‌گیری لایهٔ بخار آب هستند. در روش PVD طیف وسیعی از مواد قابلیت استفاده به‌عنوان 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 زیرلایه نشانده می‌شوند. طیف وسیعی از مواد معدنی و برخی از مواد آلی در روش PVD به‌عنوان پیش‌ماده مورد استفاده قرار می‌گیرند.

میانگین طول پویش آزاد: می‌دانید که اتم‌ها و مولکول‌ها در حالت گازی حرکاتی گسترده و تصادفی دارند و به این ترتیب، با یکدیگر برخوردهایی خواهند داشت. به میانگین فاصله‌ای که یک ذره بین هر برخورد تا برخورد بعدی می‌پیماید، میانگین طول پویش آزاد[1] می‌گویند. در شکل ۵۹ پویش آزاد یک اتم در حالت گازی نشان داده شده است. در واقع، ذرهٔ آبی رنگ ابتدا به ذرهٔ سبز رنگ اولی و سپس با پیمودن فاصله‌ای به ذرهٔ سبز رنگ دومی برخورد می‌کند. فاصلهٔ طی شده بین دو ذرهٔ سبز رنگ، طول پویش آزاد است. حال اگر میانگین تعدادی از این فاصله‌ها گرفته شود، میانگین طول پویش آزاد حاصل می‌گردد.*



شکل ۵۹- طرح ساده‌ای از طول پویش آزاد

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 محفظهٔ آرگون باشد، در اثر یونیزه شدن آن الکترون و یون مثبت آرگون (+Ar) حاصل می‌گردد.

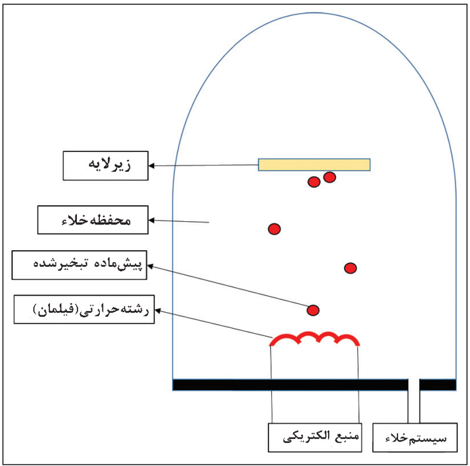
مرحلهٔ ایجاد بخار پیش‌ماده را شاید بتوان مهم‌ترین مرحلهٔ فرایند PVD دانست. با در نظر گرفتن نحوهٔ ایجاد چنین بخاری، امروزه انواع مختلفی از روش PVD توسعه داده شده است؛ از جمله تبخیر در خلأ[2]،

1-Mean free path
2-Vacuum evaporation

کند و پاش[1]، رسوب‌دهی بخار در قوس الکتریکی[2] و رسوب‌دهی به کمک بمباران یونی[3] یا الکترونی[4].
در ادامه، به دو مورد اول که رایج‌ترند، اشاره می‌شود.

✦ رسوب‌دهی فیزیکی بخار با تبخیر در خلأ

فرایند رسوب‌دهی فیزیکی بخار در خلأ با عنوان رسوب‌دهی فیزیکی بخار حرارتی[5] 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 پویشِ آزاد ذرات نسبتاً طولانی‌تر خواهد بود؛ برهمین اساس، انتظار می‌رود که ذرات فاز بخار بدون اینکه با یکدیگر برخورد مؤثری داشته باشند، روی زیرلایه رسوب کنند. چنین شرایطی با کنترل خلأ محفظه و در نتیجه کم شدن تعداد ذرات در واحد حجم و افزایش فاصلهٔ بین آنها امکان‌پذیر خواهد بود. خلأ مورد استفاده در این فرایندها معمولاً در حدود Pa 10^{-4} 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.



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

ذرات بخار پس از برخورد با سطح زیرلایه، به‌دلیل اختلاف دمای بسیار به‌سرعت 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[6] 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 محسوب می‌شود؛ زیرا تعداد متغیرهای در دسترس کم است. روش تبخیر حرارتی به‌صورت صنعتی و در مقیاس بزرگ برای پوشش‌دهی اشیای تزیینی، لایه‌های انعطاف‌پذیر و لایه‌های رسانای الکتریکی کاربرد دارد.

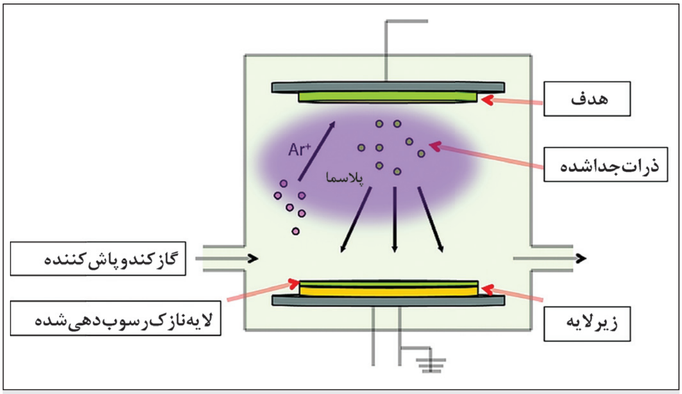
✦ کند و پاش

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 محسوب 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 عملاً ناممکن است. برای رفع این مشکل، فرایندهایی که از روش‌های دیگر برای ایجاد بخار بهره می‌گیرند، توسعه یافتند. 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 پلاسما 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 پیش‌مادهٔ مورد استفاده در این فرایند هدف[1] می‌گویند. در فرایند کند و پاش، بخار پیش‌ماده بدون ذوب‌شدن 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 نقطهٔ ذوب مواد رخ می‌دهد، در نتیجه همهٔ 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 پلاسما 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[2] 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 eV ۱۰۰۰ - ۵۰) به هدف، که به قطب منفی متصل است و نقش کاتد را دارد، برخورد می‌کنند. این مقدار از انرژی جنبشی معادل دمایی بیشتر از K ۱۰۰۰۰۰ عمل می‌کند[3] و دستیابی به آن با حرارت دادن امکان‌پذیر نیست. در نتیجهٔ چنین برخوردهایی و انتقال موضعی انرژی

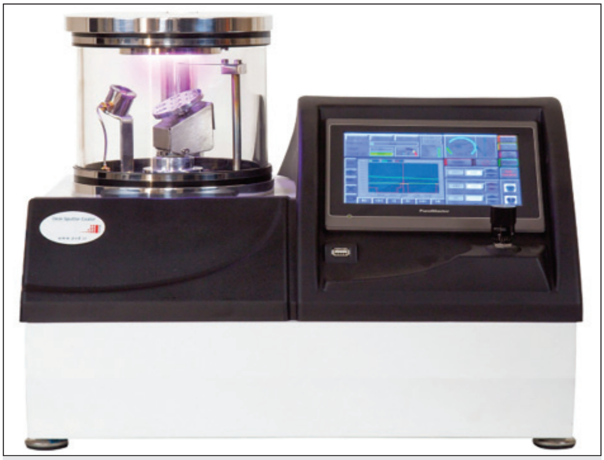
1-Target

2-Cold plasma

۳- دمای یک ذرهٔ در حال حرکت با انرژی جنبشی مشخص از طریق این رابطه قابل محاسبه است: E=۳/۲KT. در این رابطه، E برابر انرژی جنبشی ذره، T برابر دمای مطلق، و k ثابت استفان – بولتزمن (constant Boltzmann–Stefan) است که برابر با $1/380649 \times 10^{-23}\ J.K^{-1}$ می‌باشد.

به سطح هدف[1]، 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 پرتاب می‌شوند. از آنجا که زیرلایه به قطب مثبت متصل است، این اتم‌های پرتاب 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 محدودهٔ فشار ۱۰۰ Pa - 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 کندوپاش 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 کندوپاش مغناطیسی[2] نام دارد که در آن میدان مغناطیسی به موازات سطح کاتد اعمال می‌شود. در نتیجهٔ اعمال

۱- به بیان علمی‌تر، تکانهٔ (momentum) وارد شده از طرف یون‌های آرگون.

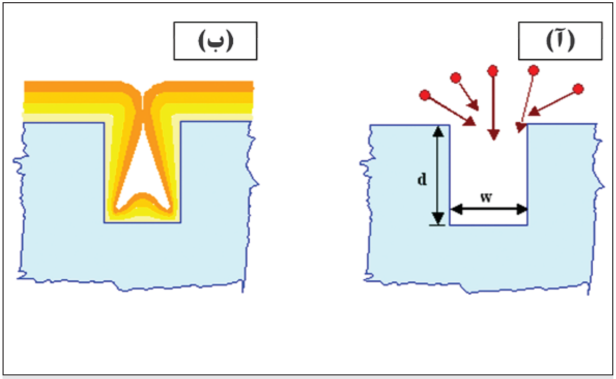
2-Magnetron

این میدان، محیطی مرکب از میدان الکتریکی و مغناطیسی در محفظهٔ 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 پلاسما 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)، پلاسما 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. گفتنی 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 لایهٔ رسوب‌داده‌شده را می‌توان با کنترل زمان فرایند کنترل کرد. همچنین، با استفاده از ریزترازوهای بلور کوارتز[1] امکان اندازه‌گیری نرخ رشد و ضخامت لایهٔ شکل‌گرفته روی زیرلایه وجود دارد. برای این کار از یک بلور کوارتز که خاصیت پیزوالکتریک[2] دارد، استفاده می‌شود. خاصیت پیزوالکتریک به بلور کوارتز اجازه می‌دهد که در اثر اعمال میدان الکتریکی متناوب، 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 نشسته‌است، تعیین کرد. با تکیه بر این قابلیت و اطلاعاتی مانند جرم و قطر اتمی یا مولکولی مادهٔ 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 لایهٔ در حال رشد و شکل‌گیری را می‌توان به‌راحتی تعیین کرد.

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



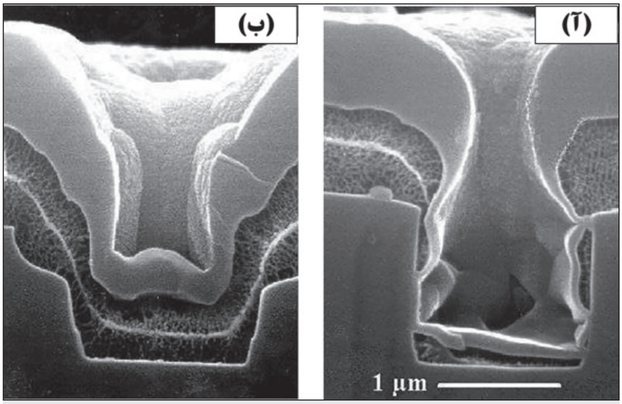
شکل ۶۳- رسوب‌دهی غیریکنواخت در روش PVD، یکی از چالش‌های پوشش‌دهی با این روش [۵۱]

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

1-Quartz microbalance

۲- موادی که خاصیت پیزوالکتریک (Piezoelectric) دارند، در اثر تغییر فشار وارد شده (یا نیروی وارد شده به واحد سطح) نوسانات الکتریکی متفاوتی خواهند داشت. از این مواد در تولید ساعت و جریان الکتریسیته از مواردی همچون ضربهٔ 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 غیریکنواخت سطوح ناهموار 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 به‌صورت 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 تجزیهٔ حرارتی پیش‌ماده درون یک شعلهٔ پایدارند، روش‌های سنتز احتراقی شعله نامیده می‌شوند. برای سنتز نانوذرات با استفاده از احتراق شعله دو نوع فرایند وجود دارد: یکی سنتز شعلهٔ اِروسُل (FAS)[۲] و دیگری، سنتز تجزیهٔ 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 شعلهٔ متان و اکسیژن استفاده می‌شود. این مخلوط گازی به‌راحتی مشتعل می‌شود، حرارت کافی برای واکنش‌های تجزیهٔ حرارتی و شکل‌گیری

1-Flame synthesis
2-Flame aerosol synthesis
3-Flame spray pyrolysis

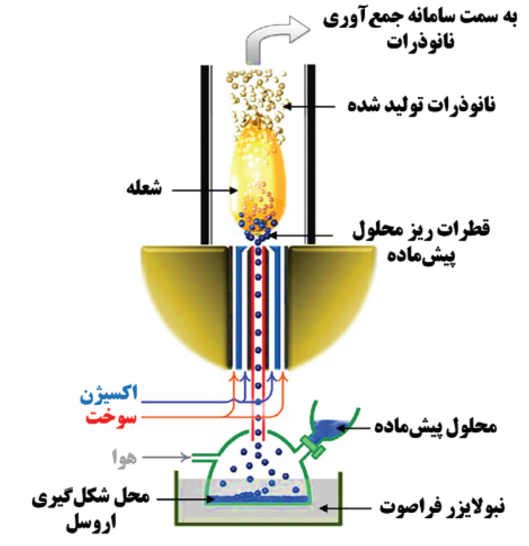
اکسیدهای فلزی را مهیا می‌کند و کمترین تأثیر را بر ترکیب شیمیایی محصولات دارد. ماهیت این روش‌های سنتزی و استفاده از شعله موجب آن می‌شود که به کنترل ترکیب شیمیایی اتمسفر سنتز نیازی نباشد.

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 واکنش، 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 محدودهٔ 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 $SiCl_4$ و $TiCl_4$ باشند، به‌دلیل گرمازا 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 سامانهٔ احتراق تزریق کنند.

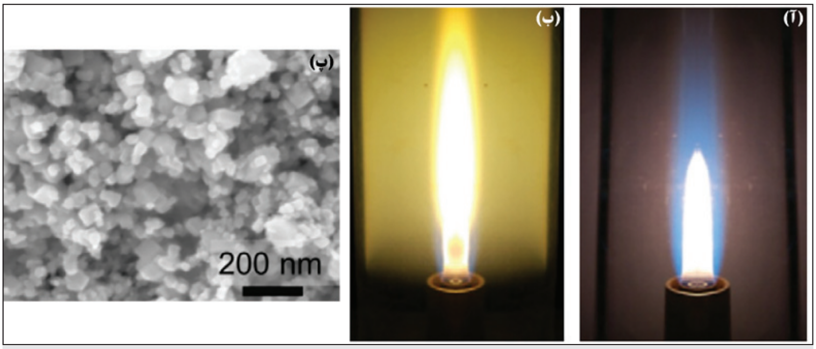
روش سنتز شعله اروسل

اروسل به قطرات بسیار کوچک مایع درون یک گاز گفته می‌شود. در فرایند سنتز شعلهٔ اروسل، اروسلی حاوی پیش‌مادهٔ مورد نظر به درون شعله تزریق می‌شود. حاصل چنین عملی، تبدیل پیش ماده به محصول نهایی در اثر واکنش‌های شیمیایی صورت گرفته درون شعله است. اروسل می‌تواند از طریق عبور جریان پرسرعت گاز از درون مایع، پاشش مایع به درون جریان گاز و یا استفاده از نبولایزر[1] فراصوت ایجاد شود. شکل ۶۵ طرحی از فرایند سنتز شعله‌ای اروسل را نشان می‌دهد که به کمک یک نبولایزر فراصوت کار می‌کند. همچنین، در شکل ۶۶ تصویری از احتراق شعلهٔ متان بدون تزریق اروسل حاوی پیش‌مادهٔ دارای فلز تنگستن (W) (شکل ۶۶-آ)، احتراق شعله پس از تزریق اروسل حاوی پیش‌مادهٔ تنگستن (شکل ۶۶-ب) و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوذرات اکسید تنگستن سنتز شده با روش احتراق شعله اروسل (شکل ۶۶-پ) را مشاهده می‌کنید.



شکل ۶۵- طرحی از فرایند سنتز شعله‌ای اروسل به کمک یک نبولایزر فراصوت [۵۴]

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



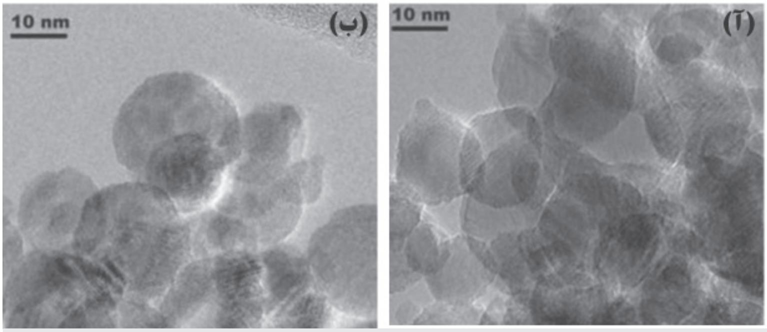
شکل ۶۶- (آ) احتراق شعلهٔ متان بدون تزریق اروسل حاوی پیش‌مادهٔ تنگستن، (ب) احتراق شعله پس از تزریق اروسل حاوی پیش‌مادهٔ تنگستن، و (پ) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوذرات اکسید تنگستن سنتز شده به روش احتراق شعلهٔ اروسل [۵۵]

امروزه مواد متنوعی با استفاده از روش احتراق شعله اروسل تولید می‌شوند؛ در این میان، تولید موادی چون کربن سیاه،[1] پودرهای اکسید سیلیکون، اکسید آلومینا، تیتانیوم دی‌اکسید و سیلیکای فومی[2] با استفاده از این روش در مقیاس صنعتی صورت می‌گیرد. با این حال، محدودیت اصلی فرایند سنتز شعلهٔ اروسل این است که تنها پیش‌ماده‌هایی با قابلیت تبدیل به اروسل 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 شعلهٔ اروسل موجب توسعهٔ روش سنتز تجزیهٔ حرارتی پاشش شعله شده است. این روش مشابه فرایند شعلهٔ اروسل است؛ با این تفاوت که برای گریز از مشکلات و محدودیت‌های مربوط به ایجاد اروسل، محلول پیش ماده‌ها مستقیماً به شعله تزریق می‌شود. چنین اقدامی مزیت‌هایی همچون بی‌نیاز بودن از فاز اروسل، کاهش پیچیدگی سامانهٔ 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 شعلهٔ اروسل مصرف سوخت بیشتری دارد. استفاده از انواع محلول‌ها به‌عنوان پیش ماده در فرایند تجزیهٔ 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 تجزیهٔ حرارتی پاشش شعله سنتز شده‌اند.

1-Carbon black
2-Fumed silica



شکل ۶۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از (آ) نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید خالص و (ب) نانوذرات ترکیبی TiO_2/Nb سنتز شده با روش تجزیهٔ حرارتی پاشش شعله [۵۶]

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 تجزیهٔ حرارتی پاشش 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 تفجوشی و حاصل شدن ذراتی در اندازهٔ 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[1].

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[2] وجود دارد که از آن جمله می‌توان روش‌های الکتروریسی[3]، جدایش فازی القا شده توسط گرما[4]، خودآرایی[5] و کشیدن[6] 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 شده‌است که نانوالیاف به‌سرعت کاربردهای صنعتی و تجاری متنوعی به‌دست آورند. در شکل ۶۸ تصویری از یک دستگاه صنعتی الکتروریسی ساخت ایران را مشاهده می‌کنید.

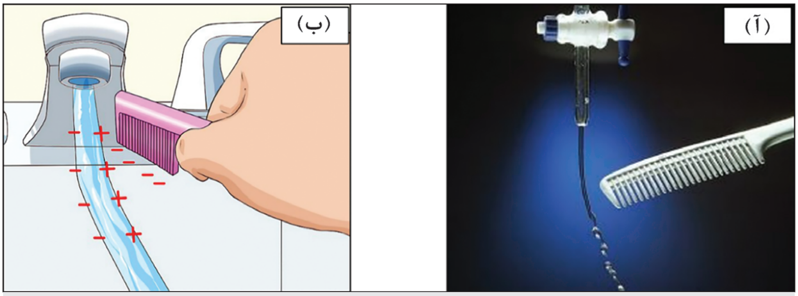
۱- پیش‌گرم کردن (preheating) در اکثر فرایندهای صنعتی به منظور کاهش اتلاف انرژی انجام می‌گیرد. در واقع، از گازهای داغ خارج شده از محل واکنش، قبل از اینکه در محیط آزاد شوند، از راه‌های مختلف می‌توان برای گرم کردن پیش‌ماده‌ها استفاده کرد. در این صورت، به انرژی کم‌تری جهت گرم کردن و افزایش دمای محل واکنش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

۲- نانوالیاف، الیافی هستند که دارای قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشند و درتقسیم 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 الکتروریسی صنعتی ساخت ایران

برای درک بهتر مفهوم الکتروریسی، ابتدا یک مثال ارائه می‌گردد. اگر موهای تمیز و خشک خود را با یک شانۀ 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 جاذبۀ ناشی از الکتریسیتۀ سطحی است (شکل ۶۹-ب). آنچه در این مثال بیان شد، اثر جاذبۀ 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 الکتروریسی موجب شکل‌گیری الیاف بسیار نازک می‌شود، نیروهای دافعۀ ناشی از الکتریسیتۀ سطحی است. مقدار نیروی دافعه یا جاذبۀ ایجاد شده میان اجسام باردار به فاصلۀ میان آنها و بزرگی بار الکتریکی بستگی دارد. این مفهوم در قالب قانون کولن بیان شده است.



شکل ۶۹- انحراف مسیر آب توسط شانۀ پلاستیکی باردار

بر اساس آنچه تا کنون گفته شد، طی فرایند الکتروریسی 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 می‌ریسد 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 یا بسپار ذوب‌شده 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 سنتز شوند که دارای ویژگی‌های نانوذرات نقره، از جمله خواص ضدمیکروبی هستند.

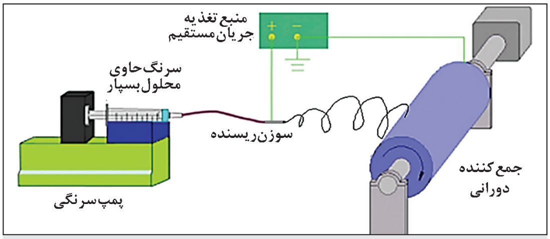
همان‌طور که در شکل ۷۰ نشان داده شده است، انواع دستگاه‌های الکتروریسی عموماً چهار بخش اصلی دارند که عبارت‌اند از:

منبع جریان مستقیم با توان ایجاد اختلاف پتانسیل زیاد؛

پمپ تزریق محلول/مذاب بسپار؛

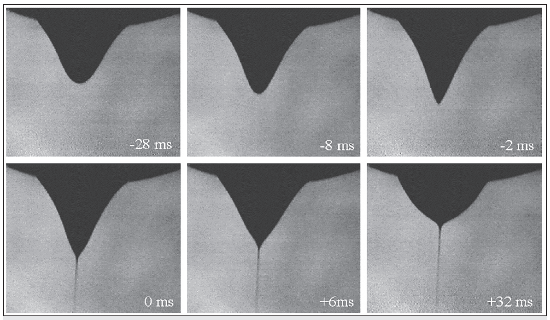
ریسنده[1]؛

صفحهٔ جمع‌کننده.



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

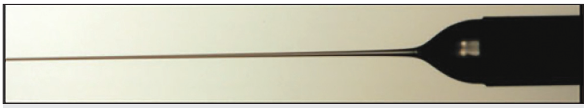
در معمول‌ترین پیکربندی دستگاه‌های الکتروریسی، محلول حاوی بسپار با استفاده از سرنگ و یک پمپ سرنگی با دقت زیادی تزریق می‌شود. در حین فرایند ریسندگی، به سوزن که نقش ریسنده را بر عهده دارد، اختلاف پتانسیل بالایی (از مرتبه چندین کیلو ولت) اعمال می‌گردد. صفحهٔ جمع کننده را نیز به زمین که پتانسیل آن صفر است، متصل می‌نمایند. این عمل موجب القا و ایجاد بارهای سطحی در محلول می‌شود و این بار القایی نیروی دافعهٔ قدرتمندی دارد. با آغاز به کار پمپ سرنگی و بیرون رانده شدن محلول بسپار، قطرهٔ کوچکی در نوک سوزن شکل می‌گیرد. به محض اعمال اختلاف پتانسیل به سوزن، این نیروهای دافعهٔ الکترواستاتیکی روی قطره اثرمی‌گذارند و موجب تغییر شکل آن می‌شوند. در شکل ۷۱ شش تصویر از آغاز لحظهٔ اعمال اختلاف پتانسیل به یک سوزن ریسنده را مشاهده می‌کنید. پس از اعمال اختلاف پتانسیل، قطرهٔ سر سوزن در اثر دافعهٔ الکترواستاتیکی به‌تدریج حالت کروی خود را از دست می‌دهد و شکل مخروطی به خود می‌گیرد (طی زمان‌های ۲ ms تا ۲۸ ms) که مخروط تیلور[2] نامیده می‌شود.



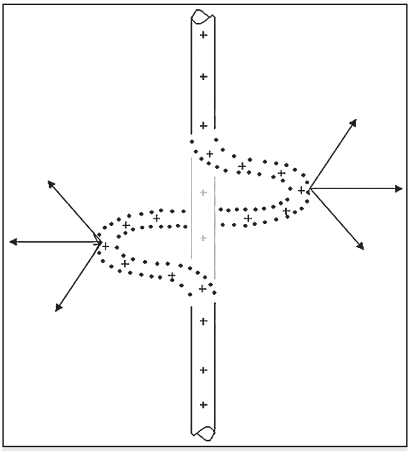
شکل ۷۱- تصویرهایی از لحظهٔ آغاز اعمال اختلاف پتانسیل به ریسنده تا تشکیل جت حاوی بسپار و پایدار شدن قطرهٔ نوک ریسنده [۵۸]؛ در این شکل، زمان‌های قبل از شکل‌گیری رشته به‌صورت منفی گزارش شده است

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 ۲ ms) . با تغییر شکل مستمر قطرهٔ اولیه به مخروط و نوک‌تیزتر شدن آن، چگالی بار سطحی در نوک مخروط افزایش شدیدی پیدا می‌کند؛ به‌نحوی که بیشترین چگالی بار سطحی و در نتیجه نیروی دافعه در آنجا وجود خواهد داشت. در نهایت نیز این نیروی دافعه بر نیروی جاذبهٔ ناشی از کشش سطحی مایع غلبه می‌کند و جریان بسیار باریک این مایع از نوک مخروط به بیرون پرتاب می‌شود (لحظهٔ صفر در شکل ۷۱). این جریان باریک که در آغاز مسیر مستقیمی را طی می‌کند، در اصطلاح جت[1] نام دارد (شکل ۷۲). پس از تشکیل جت مایع و برقراری جریان بسپار به سمت بیرون، مقدار تنش حاصل از دافعهٔ 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]

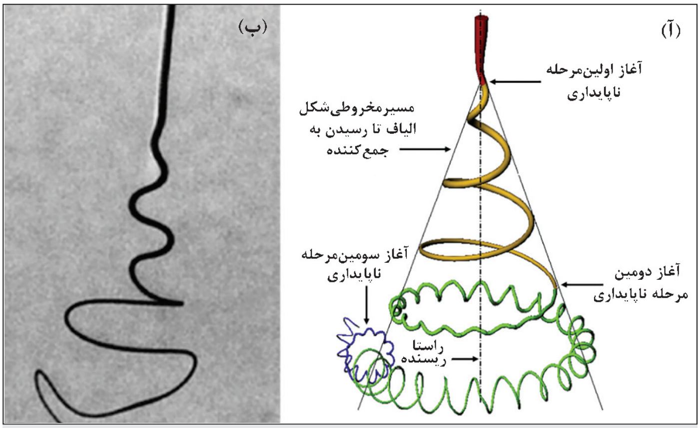
همان‌طور که در شکل ۷۲ می‌توان مشاهده کرد، ضخامت جریان جت مایع، با دور شدن از نوک ریسنده کاهش می‌یابد. گفتنی است که این جریان مایع نیز مقدار قابل توجهی بار سطحی دارد که چگالی آن با کاهش ضخامت جریان جت افزایش می‌یابد. جریان جت مایع با رسیدن به یک مقدار بحرانی، ناپایدار می‌شود. با آغاز این ناپایداری، جت مایع از مسیر مستقیم منحرف شده و شروع به پیچ و تاب خوردن می‌کند (شکل ۷۳).


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

با آغاز اولین ناپایداری و انحراف جت از مسیر مستقیم، ضخامت جریان مایع به سرعت رو به کاهش می‌گذارد و شکل‌گیری 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 جمع‌کننده، مسیری مخروطی شکل را طی کنند (شکل ۷۴). الیاف تا رسیدن به صفحهٔ 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 حلال محلول یا کاهش دمای بسپار ذوب‌شده 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.

1-Jet



شکل ۷۴- (آ) طرحی از مراحل مختلف ناپایداری جت مایع و نازک شدن رشتهٔ بسپار اولیه تا تبدیل شدن به یک نانولیف [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 دستهٔ 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 اعمال‌شده، فاصلهٔ ریسنده و جمع‌کننده و سرعت تزریق محلول/مذاب‌اند. متغیرهایی چون رطوبت، دما و فشار نیز از جملهٔ متغیرهای محیطی محسوب می‌شوند.

✦ متغیرهای مربوط به محلول

غلظت محلول یا بسپار ذوب‌شده: غلظت محلول/مذاب یکی از اثرگذارترین متغیرها در فرایند الکتروریسی محسوب می‌شود. در حالت کلی، برای غلظت چهار مقدار بحرانی می‌توان تعریف 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[1] رشد می‌کند. به این الیاف در اصطلاح الیاف دانه تسبیحی می‌گویند.

غلظت متوسط: چنین غلظتی در عمل مناسب‌ترین غلظت برای ریسندگی است که منجر به شکل‌گیری نانوالیاف یکنواخت می‌شود.

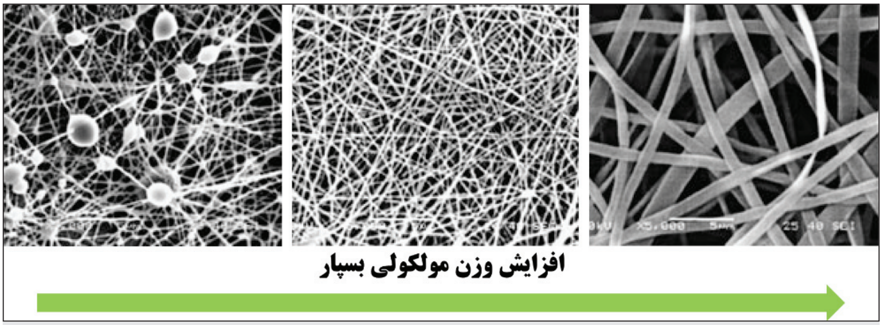
غلظت زیاد: در چنین شرایطی، دستیابی به نانوالیاف مقدور نخواهد بود و میکروالیاف یا روبان‌های مارپیچی شکل خواهند گرفت.

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

1-Bead

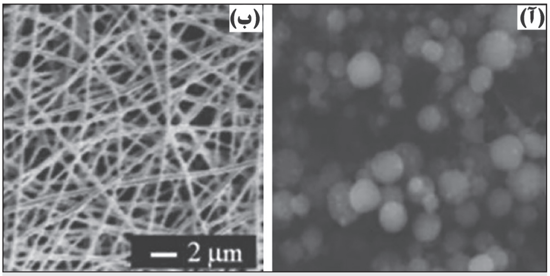
شکل ۷۵- روند تغییر شکل الیاف با افزایش غلظت محلول/مذاب بسپار [۵۹]

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 ضخامت 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 الکتروریسی مشاهده می‌شود.



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

گران‌روی محلول/مذاب بسپار: در واقع، وزن مولکولی بسپار می‌تواند تعیین‌کنندهٔ 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 مایعاتی با گران‌روی[1] زیاد است.

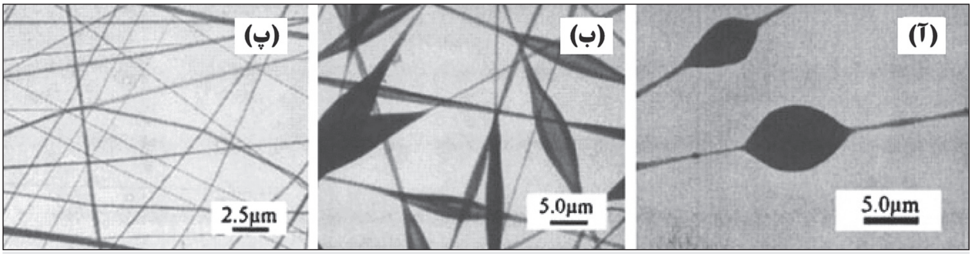


شکل ۷۷- تأثیر افزایش گران‌روی بر محصول فرایند الکتروریسی؛ در این دو تصویر، گران‌روی محلول اولیه با تغییر غلظت محلول تنظیم شده است. غلظت محلول مورد استفاده برای تصویر (آ) برابر ۱/۳ درصد وزنی و برای غلظت محلول مربوط به تصویر (ب) برابر ۱۵ درصد وزنی است [۵۹]

1-Viscosity

گران‌روی نیز از متغیرهای اثرگذار در خواص نانوالیاف تولید شده به حساب می‌آید. مشخص شده است که امکان دستیابی به نانوالیافِ با کیفیت در گران‌روی‌های بسیار کم و زیاد 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 تسبیحی، الیاف یکنواخت و با کیفیت‌تری به دست آورد.



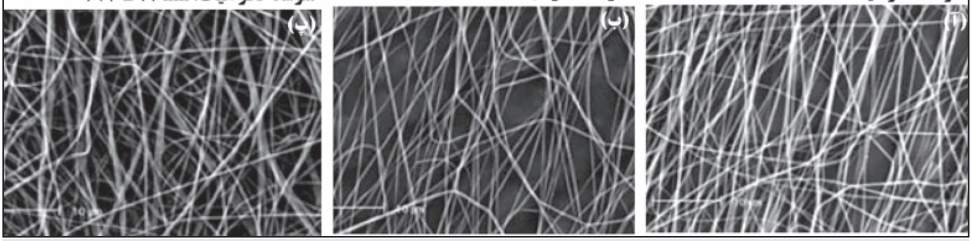
شکل ۷۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به الیافی از جنس پلی‌وینیل‌پیرولیدون که تهیه شده از محلول‌هایی با حلال (آ) دی‌متیل‌فرمامید، (ب) متیلن‌کلرید، و (پ) اتانول. در تمامی موارد، غلظت محلول برابر ۴ درصد وزنی بوده است [۵۹]

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 رشتهٔ در حال پیچ و تاب منتقل گردد؛ در نتیجه چگالی بار سطحی افزایش می‌یابد و تنش و کشش بیشتری به رشتهٔ در حال پیچ و تاب درون میدان الکتریکی وارد می‌شود. برهمین اساس، می‌توان الیافی با قطر کم و در حد چند نانومتر تولید کرد.

متغیرهای مربوط به فرایند

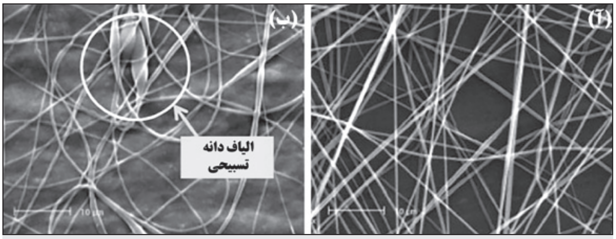
اختلاف پتانسیل: پتانسیل اعمال شده به ریسنده در فرایند الکتروریسی و در نتیجه اختلاف پتانسیل ایجاد شده بین ریسنده و جمع‌کننده را می‌توان اساسی‌ترین متغیر در فرایند الکتروریسی دانست. اختلاف پتانسیل اعمال شده باید از یک مقدار حداقل، که مقدار بحرانی است، بیشتر باشد تا مخروط تیلور و جت مایع تشکیل شوند و ریسیده 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 نتیجهٔ افزایش اختلاف پتانسیل اعمالی، نیروهای دافعهٔ ناشی از الکتریسیتهٔ سطحی افزایش می‌یابند و در نهایت، الیاف نازک‌تری تولید می‌شود. با این‌حال، در مواردی مشاهده شده است که افزایش اختلاف پتانسیل تأثیر چندانی بر قطر الیاف تولید شده ندارد. همچنین، گزارش‌هایی مبنی بر رشد نانوالیاف دانه تسبیحی 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 فاصلهٔ 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 الیافی از جنس پلی‌سولفون که از محلولی با غلظت ۲۰ ٪ وزنی و حلال دی‌متیل‌استیل آمید و استون تهیه شده است. اختلاف پتانسیل اعمالی (آ) ۱۰ kV، (ب) ۱۵ kV، و (پ) ۲۰ kV [۵۹]

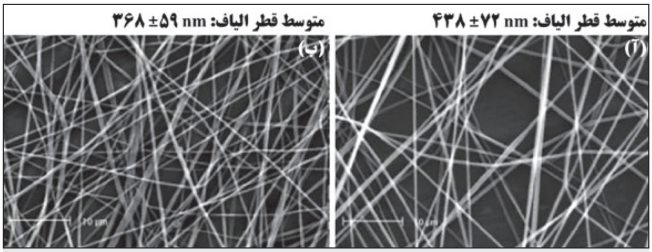
نرخ تزریق محلول/مذاب بسپار: دبی[1] خروجی محلول/مذاب بسپار از ریسنده یکی از متغیرهایی است که به راحتی تنظیم و کنترل می‌شود و تأثیر بسزایی بر قطر الیاف ریسیده شده دارد. در حالت کلی، همواره توصیه می‌کنند که از مقدار دبی کم تزریق استفاده شود؛ زیرا در چنین شرایطی محلول/مذاب بسپار فرصت کافی برای به دست آوردن بار سطحی را دارد. در نتیجه، بیشترین نیروی دافعهٔ ممکن را تجربه خواهد کرد؛ از این‌رو، نرخ پایین تزریق موجب دستیابی به نانوالیاف باریک‌تری خواهد شد. این در حالی است که افزایش دبی، علاوه بر کاهش زمان برای قطبیده شدن و تشکیل بار سطحی، زمان کمی برای تبخیر حلال یا انجماد مجدد فراهم می‌کند. بنابراین، می‌توان گفت در دبی بالا الیافی قطور و دانه تسبیحی شکل می‌گیرند (شکل ۸۰).



شکل ۸۰- تشکل الیاف دانه تسبیحی در اثر افزایش دبی تزریق محلول بسپار، مربوط به الیافی از جنس پلی‌سولفون که از محلولی با غلظت ۲۰ ٪ وزنی و حلال دی‌متیل‌استیل آمید و استون تهیه شده است. اختلاف پتانسیل اعمالی ۱۰ kV و دبی تزریق محلول برابر با (آ) $0/44\ ml.h^{-1}$ و $0/66\ ml.h^{-1}$ [۵۹]

فاصلهٔ میان ریسنده و جمع‌کننده: این فاصله نیز یکی از متغیرهای فرایند است که به راحتی تنظیم می‌شود و تأثیر چشمگیری بر خواص محصول فرایند الکتروریسی دارد. درصورتی که این فاصله کم باشد، جت مایعِ خارج شده از ریسنده فرصت کافی برای پیچ و تاب خوردن و نازک‌شدن در میدان الکتریکی را نخواهد داشت.همچنین، تبخیر حلال به میزان کافی صورت نمی‌گیرد.در نتیجه، فاصلهٔ کم میان ریسنده و جمع‌کننده موجب افزایش قطر الیاف خواهد شد. تشکیل الیاف دانه تسبیحی نیز در چنین شرایطی بسیار محتمل است. شکل ۸۱ نشان‌دهندهٔ تأثیر فاصلهٔ ریسنده و جمع‌کننده بر قطر نانوالیاف پلی‌سولفون است.

1-Deby



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. فاصلهٔ ریسنده و جمع‌کننده برابر (آ) ۱۰ cm و (ب) ۱۵ cm [۵۹]

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 بسیاری دارد، موجب شکل‌گیری الیاف نازک‌تر خواهد شد. همچنین، افزایش دمای محیط باعث آن می‌شود که حلال به‌سرعت 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 درسطح نانوالیاف شود.

فصل چهارم:

مشهورترین نانوساختارها

نویسنده همکار در این فصل:
علی انصاری

مقدمه

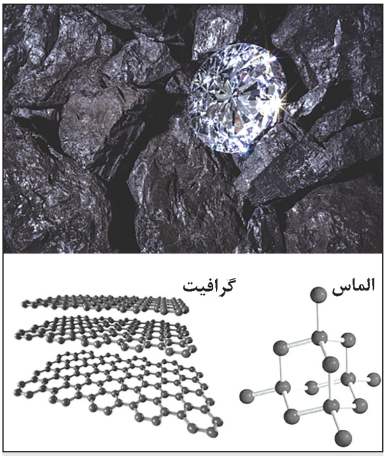
«انرژی هسته‌ای، نمک طعام، آب آشامیدنی، زبان انگلیسی و... »

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 چیست 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 نانوساختارهایی 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 نحوهٔ چیدمان اتم‌های کربن در آنها

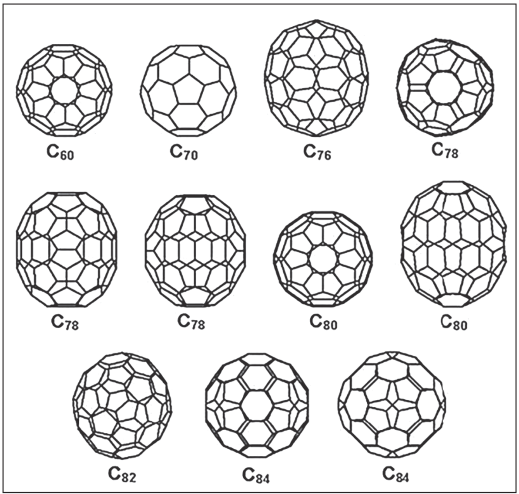
در طبیعت ماده‌هایی وجود دارند که به رغم وجود عناصر یکسان در ترکیب شیمیایی‌شان، خواص فوق‌العاده متفاوتی دارند. گرافیت و الماس را در نظر بگیرید؛ حتماً نام این دو ماده را به وفور شنیده‌اید. یکی از این دو، گران‌قیمت‌ترین جواهر شناخته می‌شود و دیگری در مغز مدادهایتان یار دبستانی شماست. در شکل ۱ تصویری از الماس و گرافیت و نحوهٔ 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 انعطاف‌ناپذیراست و رسانای حرارت یا الکتریسیته نمی‌باشد. جالب توجه اینکه به رغم تمام تفاوت‌های ظاهری و فیزیکی، عنصر سازندهٔ هر دوی آنها

۱- در سال ۱۹۶۱ اتحادیهٔ بین‌المللی شیمی محض و کاربردی (IUPAC-Chemistry Applied and Pure of Union International) ایزوتوپ کربن ۱۲ را به‌عنوان مبنای جرم اتمی انتخاب کرد.

کربـن اسـت. در هـر دوی ایـن مـوادِ بـه ظاهـر متفـاوت، اتم‌هـای کربـن بـا پیوندهـای کووالانسـی در کنـار یکدیگـر جـای گرفته‌انـد؛ بـا ایـن تفـاوت کـه در گرافیـت، اتم‌هـای کربـن از چهـار پیونـدی کـه می‌تواننـد بـا اتم‌هـای پیرامـون خـود برقـرار کننـد، سـه پیونـد بـا اتم‌هـای کربـن همسایه‌شـان بـر قـرار می‌کننـد و یـک شـبکهٔ دو بعـدی را تشـکیل می‌دهنـد. بـه ایـن نـوع پیوندهـای کربـن در اصطـلاح شـیمی هیبریداسـیون sp^2 گفتـه می‌شـود؛ در حالی‌کـه در الـماس، اتم‌هـای کربـن بـا داشـتن هیبریداسـیون sp^3، هـر چهـار پیونـد ممکـن خـود را بـا اتم‌هـای همسـایه برقـرار کرده‌انـد کـه حاصـل آن، شـبکه‌ای سـه‌بعدی از اتم‌هـای کربـن اسـت. تفـاوت چشـمگیر خـواص فیزیکـی و شـیمیایی ایـن دو مـاده کـه از اتم‌هـای کربـن تشـکیل شـده‌اند، از همیـن تفـاوت تعـداد پیوندهـا و زاویـهٔ آنهـا سرچشـمه می‌گیـرد. در سـاختارهایی کـه دارای پیوندهـای sp^2 هسـتند تمامـی اتم‌هـا در یـک صفحـه قـرار گرفته‌انـد و زاویـهٔ بیـن آنهـا برابـر ۱۲۰° اسـت کـه منجـر بـه سـاختاری لایـه‌ای می‌شـود؛ در حالـی کـه سـاختارهایی بـا هیبریداسـیون sp^3 یـک شـبکهٔ سـه بعـدی ایجـاد می‌کننـد و زاویـهٔ میـان پیوندهـا برابـر ۱۰۹/۵° اسـت. در کنـار الـماس و گرافیـت کـه دارای سـاختار منظـم و تعریـف شـده‌اند، دوده دگرشـکل[1] دیگـری از کربـن اسـت کـه اتم‌هـای آن نظـم و ترتیـب خاصـی در محـل قرارگیـری خـود ندارنـد.

فولریـن: به‌رغـم وجـود سـه دگرشـکل شـناخته شـدهٔ کربنـی کـه تفاوت‌هـای آنهـا از نحـوهٔ چیدمـان اتم‌هـای کربـن ناشـی می‌شـود، قابلیـت اتم‌هـای کربـن در برقـراری چهـار پیونـد بـا اتم‌هـای پیرامـون خـود، وجـود سـاختارهای دیگـر از کربـن را ممکـن می‌سـازد. ورود بـه دنیـای نانوکربن‌هـا در سـال ۱۹۸۵ و بـا کشـف اتفاقـی دگرشـکل جدیـدی از کربـن صـورت گرفـت. ایـن گونـهٔ جدیـد کربنـی از ۶۰ اتـم کربـن تشـکیل شـده اسـت کـه بـا پیوندهـای کووالانسـی، سـاختاری کـروی مشـابه تـوپ فوتبـال را شـکل داده‌انـد. نـام ایـن دگرشـکل کربـن، فولـرن[2]، باکی‌بـال[3] و یـا بـه طـور مختصـر C_{60} می‌باشـد کـه انـدازهٔ آن حـدود ۱ nm اسـت. ایـن دگرشـکل جدیـد کربنـی جایـزهٔ نوبـل شـیمی سـال ۱۹۹۶ را بـرای کاشـفان خـود بـه ارمغـان آورد. وجـود C_{60} را اولیـن بـار ایجـی اوسـاوا[4]، دانشـمند ژاپنـی، در سـال ۱۹۷۰ پیـش بینـی کـرد امـا از آنجـا کـه پژوهـش وی در یـک نشـریهٔ محلـی ژاپنـی منتشـر شـده بـود، ابعـاد جهانـی پیـدا نکـرد و بـه ایـن ترتیـب، اسـاوا نتوانسـت در افتخـار کشـف فولرین‌هـا نیـز شـریک شـود. بعدهـا، فولرین‌هایـی بـا تعـداد کربـن ۷۰، ۸۰ و حتـی بیشـتر مشـاهده شـدند کـه همگـی جـزء نانومـواد صفـر بعـدی هسـتند. در شـکل ۲ سـاختار برخـی از فولرین‌هـای شـناخته شـده نشـان داده شـده اسـت.

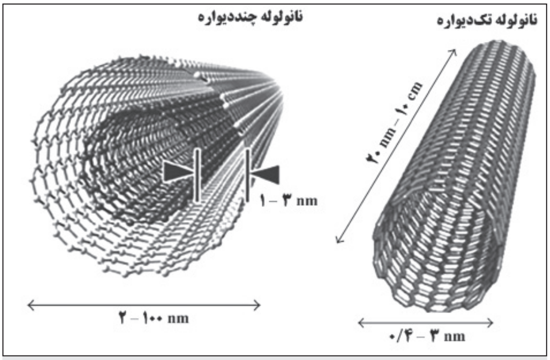


شکل ۲- تصویری از ساختار برخی از فولرین‌های شناخته شده [۶۳]

نانولولهٔ کربنـی: کشـف فولرین‌هـا پایـان ماجـرای دگرشـکل‌های متنـوع کربنـی نبـود بلکـه ایـن نانومـواد صفـر بعـدی پیش‌قـراولان گونه‌هـای مختلـف نانومـواد کربنـی بودنـد

1-Allotrope
2-Fullerene
3-Buckyball
4-Eiji Osawa

که وجود همگی آنها مدیون توانایی اتم‌های کربن برای برقراری چهار پیوند بوده‌است. 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 دهۀ ۱۹۹۰ دگرشکل جدیدی از کربن با خواص فوق العاده جالبی به نام نانولولۀ کربنی (CNT)[1]، کشف شد. این ساختار جدید کربنی، همان‌طور که از نامش مشخص است، ساختار لوله‌ای و توخالی دارد. برای تصور نحوۀ 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 نانولوله‌هاخواص بسیار جالب توجهی دارند که استحکام بالا و رسانایی الکتریکی و حرارتی از جملۀ آنهاست. این خواص بسیار عالی در قیاس با مواد توده‌ای متداول، کاربردهای فراوانی برای این نانومواد یک بعدی ایجاد کرده است.

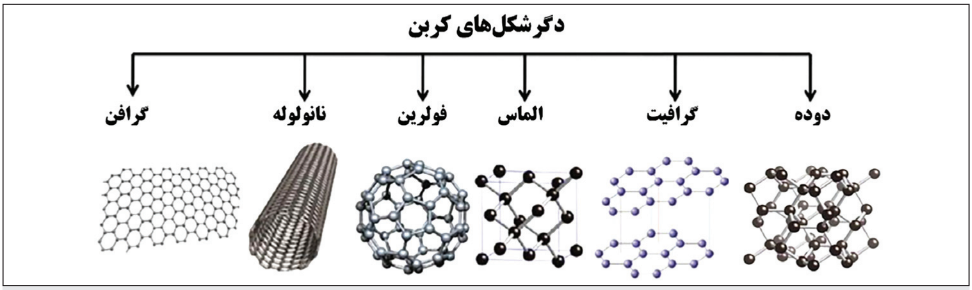


شکل ۳- تصویری از ساختار نانولوله‌های تک‌دیواره و چندیواره و برخی مشخصات ساختاری آنها [۶۴]

گرافن: اندکی پس از معرفی دومین گروه از دگرشکل‌های نانوساختار کربنی، در سال ۲۰۰۴ نانوساختار دو بعدیِ تشکیل شده از اتم‌های کربن کشف شد. این نانو مادۀ دو بعدی که گرافن[2] 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 دانسته‌اندکه 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 مادۀ 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 شکل۴ به‌صورت خلاصه نحوۀ قرارگیری و چیدمان اتم‌های کربن در انواع دگرشکل‌های کربنی را که در بارۀ آنها سخن گفتیم، مشاهده می‌کنید.

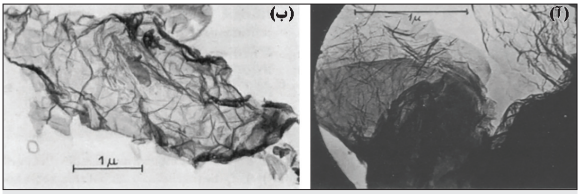
1-Carbon nanotube
2-Graphene



شکل ۴- نحوهٔ قرارگیری و چیدمان اتم‌های کربن در انواع دگرشکل‌های کربنی [۶۵]

گرافن

قابلیت اتم‌های کربن برای برقراری چهار پیوند با اتم‌های پیرامون خود، همواره احتمال وجود انواع دگرشکل‌های ناشناختهٔ کربن را مطرح کرده و موضوع پژوهش‌های بسیاری بوده است. مشاهدات صورت گرفته در اواخر قرن بیستم نیز تأییدکنندهٔ این امر بود. یکی از ساختارهای کربنی که پیش‌تر احتمال وجود آن به‌صورت نظری مطرح شده بود، لایه‌ای از اتم‌های کربن در شبکه‌ای متشکل از شش‌ضلعی‌های کربنی (ساختاری مشابه لانهٔ زنبور) بود. در واقع، انباشت منظم چنین لایه‌هایی در مقیاس بزرگ و توده‌ای منجر به شکل‌گیری گرافیت می‌شود. والاس[1] در سال ۱۹۴۷وجود تک‌لایه‌ای منظم از اتم‌های کربن را به‌صورت نظری برای تشریح خواص الکترونیکی گرافیت مطرح کرد.[2] با وجود این، نظریه‌ای موسوم به نظریهٔ مرمین - واگنر[3] چنین ساختاری را ناپایدار می‌دانست و وجود آن را به‌صورت 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 مشاهدهٔ تجربی مهم در این زمینه به ثبت رسیده‌اند؛ ورقه‌های بسیار نازک گرافیت اکسید شده را اولین بار دو دانشمند به نام‌های رویس[4] و فوخت[5] در سال ۱۹۴۸ مشاهده کردند.[6] گزارش مهم دیگر در این زمینه مربوط به یک گروه آلمانی است که در سال ۱۹۶۲ در مقاله‌ای از ورقه‌های بسیار نازک کربنی صحبت کرده بودند.[7] در شکل۵-الف اولین تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از ورقه‌های بسیار نازک کربنی را می‌بینید که توسط رویس و فوگت از لایه‌لایه کردن اکسید گرافیت به دست آمد. همچنین در شکل ۵-ب تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری که توسط بوهم[8] و همکارانش



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از ورقه‌های بسیار نازک گرافیت اکسید شده که (آ) رویس و فوگت در سال ۱۹۴۸ [۶۶] و (ب) بوهم و همکارانش در سال ۱۹۶۲ [۶۷]آنها را مشاهده کرده‌اند

1-P. R.Wallace

۲ - مقالهٔ "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

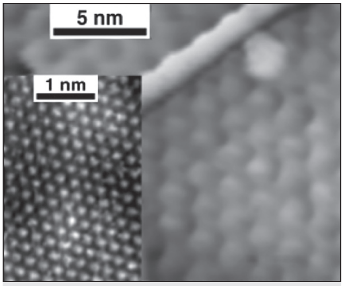
۶ - مقالهٔ "کربن به‌شدت لایه‌ای از اکسید گرافیت" با عنوان اصلی “Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxyhydroxyd” در سال ۱۹۴۸ به زبان آلمانی منتشر شده است.

۷- مقالهٔ "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 شدهٔ گرافیتی به دست آمده است را مشاهده می‌کنید.

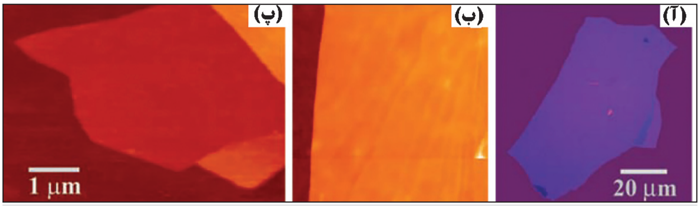
پس از مشاهدهٔ فولرین‌ها و نانولوله‌های کربنی به‌عنوان دو دگرشکل نانوساختار کربنی، توجه بسیاری به مطالعات بیشتر برای دستیابی به سایر دگرشکل‌های ممکن کربنی معطوف شد. پیشرفت‌های صورت گرفته در زمینهٔ مشخصه‌یابی مواد، به ویژه انواع روش‌های تصویربرداری در مقیاس نانو با دقت تفکیک اتمی، راه را برای دستیابی به 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 میکروسکوپ تونلی روبشی (تصویر اصلی) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (تصویر الحاقی) از تک‌لایهٔ گرافیتی رشد داده شده روی زیرلایهٔ SiC [۶۸]

با وجود این در هیچ یک از مشاهدات صورت گرفته، توجه و اشاره‌ای به اهمیت دستیابی به تک‌لایهٔ کربنی نشده بود؛ تا اینکه در سال ۲۰۰۴ و با فاصلهٔ چند ماه از معرفی تک‌لایهٔ گرافیتی رشد داده شده روی زیرلایهٔ 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 دوبعدی که امروزه گرافن نامیده می‌شود، جایزهٔ نوبل فیزیک را گرفتند. نکتهٔ جالب توجه این است که همانند اتفاقی که برای نانولوله‌های کربنی افتاده 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 کنستانتین 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 تک‌لایهٔ 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 میکروسکوپ نوری از گرافن چندلایهٔ بزرگ روی زیرلایهٔ اکسید سیلیکون، (ب) تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی در ابعاد ۲ µm × ۲ µm از لبهٔ ورقهٔ گرافنی شکل (آ)، توضیح رنگ‌ها: قهوه‌ای، سطح اکسید سیلیکون و نارنجی، لایهٔ گرافن به ضخامت ۳ nm؛ و (پ) تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از تک‌لایهٔ گرافن، توضیح رنگ‌ها: قهوه‌ای تیره، سطح اکسید سیلیکون، قرمز، تک‌لایهٔ گرافن به ضخامت ۰/۸ nm؛ دو ناحیه با رنگ‌های متمایل به نارنجی، گرافن چندلایه هستند [۶۹]

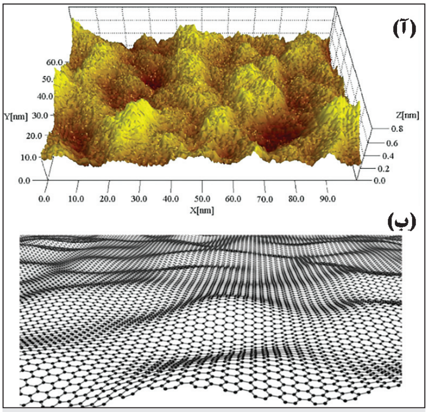
1-A. K. Geim
2-K. S. Novoselov
3-Andre Geim and Konstantin Novoselov

✦ ساختار گرافن

اگر بعضی از نظریه‌های فیزیکی و نیز برخی تلاش‌های پیش از معرفی گرافن را مورد توجه ،قرار دهیم، درمی‌یابیم که ساختار تک‌لایهٔ گرافیتی یا گرافن را نباید 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، به‌صورت پایدار مشاهده می‌شود. دو پاسخ برای این سؤال وجود دارد:

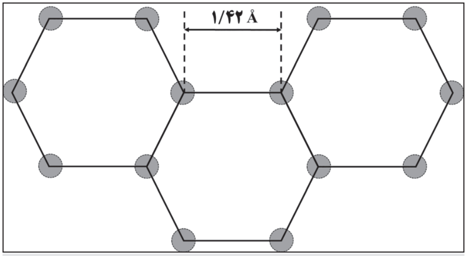
ساختارهای بلوری دو بعدی با داشتن اندازه و شرایط مشخص می‌توانند پایدار بمانند و به سایر ساختارهای سه بعدی تبدیل نشوند.

سطح گرافن کاملاً تخت نیست بلکه سطح گرافن به دلیل برهم‌کنش‌های موجود میان پیوندهای کربنی تا حدی حالت چروکیده به خود می‌گیرد که به‌صورت اختلاف سطحی در حدود ۱ nm مشاهده می‌شود (شکل ۸).



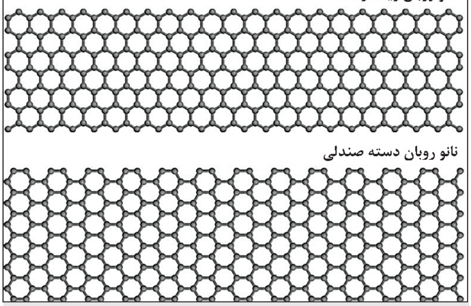
شکل۸: (آ) تصویر میکروسکوپ تونلی روبشی در ابعاد nm_2 ۶۲ × ۱۰۰ از چروکیده شدن تک‌لایهٔ گرافن بر روی زیرلایهٔ اکسید سیلیکون [۶۵]و (ب) طرحی از نحوهٔ چروکیده شدن گرافن [۷۱]

گرافن یک نانوساختار دو بعدی کربنی است و در حالت ایده‌آل ضخامتی برابر یک اتم کربن دارد اما این ضخامت به‌دلیل چروکیدگی ممکن است تا ۱ nm افزایش یابد. ساختار شبکهٔ گرافن از قرار گرفتن اتم‌های کربن در رأس شش‌ضلعی‌هایی شکل می‌گیرد که در آنها اتم‌های کربن با هیبریداسیون sp^2 با یکدیگر پیوند σ برقرار کرده‌اند. فاصلهٔ تعادلی میان اتم‌های کربن در شبکهٔ شش‌ضلعی گرافن برابر ۱/۴۲ Å است (شکل ۹). هر اتم کربن با سه پیوند σ به تشکیل این شش‌ضلعی 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^2، سه پیوند σ و یک π برقرار می‌کنند. در ساختار گرافن، پیوند چهارم که یک پیوند π است، به‌صورت عمود بر صفحهٔ 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 آزادانهٔ الکترون‌ها را در ساختار گرافن ممکن می‌سازد.



شکل ۹- شبکهٔ شش‌ضلعی گرافن

ضخامت تک‌لایه‌های گرافن ۰/۳۵ nm است و با در نظر گرفتن ساختار گرافن، آن را می‌توان پایهٔ 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 آن‌قدر قوی هستند که بتوانند در برابر نیروهای پیچشی خارجی نیز مقاومت کنند و مانع تغییر ساختار آن شوند.

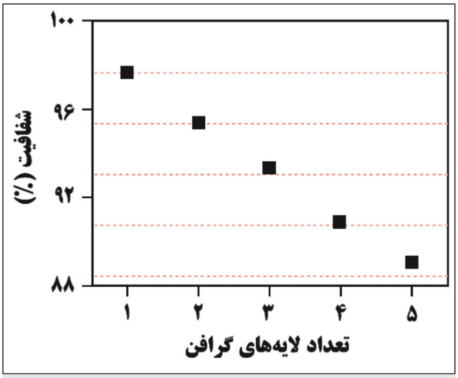


شکل۱۰- نانوروبان‌های گرافنی زیگزاگ و دسته‌صندلی

در کنار ساختار دو بعدی و گستردهٔ گرافن، ساختارهای محدود شده‌ای از گرافن نیز وجود دارد که در اصطلاح به آنها نانوروبان‌های گرافنی[1] گفته می‌شود. طول این نانوروبان‌ها زیاد و عرضشان محدود به چند نانومتر است. مشابه آنچه در بارهٔ نانولوله‌های کربنی گفته شد، جهت برش صفحهٔ 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 روبان تعیین کنندهٔ خواص الکترونیکی است (شکل ۱۰). بر این اساس، نانوروبان گرافنی زیگزاگ رفتاری مشابه یک فلز دارد؛ در حالی‌که نانوروبان‌های دسته‌صندلی می‌توانند هر دو رفتار الکترونیکی فلزی یا نیمه‌رسانایی را از خود نشان دهند.

✦ خواص گرافن

ازگرافن به دلیل خواص مهم بسیاری که دارد، می‌توان به‌عنوان 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] $0/767\ mg.m^{-2}$ 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.



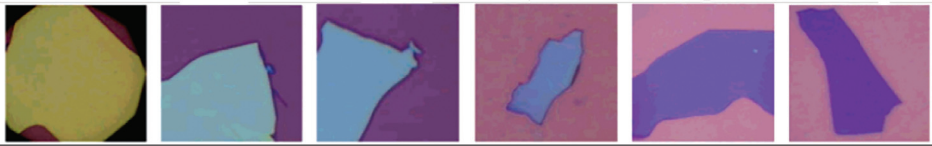
شکل ۱۱- شفافیت گرافن برای تابعی از تعدادلایه‌های گرافن [۷۲]

گرافن به دلیل ضخامت خیلی کمی که دارد، بسیار شفاف است؛ به طوری که شفافیت یک تک‌لایهٔ گرافن ۹۷/۷ درصد است. همان‌طور که در شکل ۱۱ نشان داده شده تفاوت شفافیت میان یک زیرلایهٔ شفاف و تک‌لایه‌های گرافن و به همین ترتیب تفاوت شفافیت میان گرافن تک‌لایه و دولایه ۲/۳ درصد است. بر این اساس، با توجه به روند تقریباً خطی کاهش شفافیت گرافن با افزایش تعداد لایه‌های آن، می‌توان از شفافیت گرافن به‌عنوان شاخصی برای سنجش تعداد لایه‌های آن بهره گرفت.

دیگر خاصیت نوری گرافن، نحوهٔ 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 به‌راحتی و با تغییر تعداد لایه‌ها به خواص نوری دلخواهی از این نانوماده دست یافت.

1-Graphene nanoribbon

۲- منظور از چگالی صفحه‌ای چگالی به ازای واحد سطح است.



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

تحرک الکترونی[1] بسیار بالا، دیگر خاصیت جالب توجه گرافن است؛ گرافن با رسانش الکتریکی $S.m^{-1}$ ۱۰^۶ و مقاومت صفحه‌ای ۳۱ $\Omega.sq^{-1}$ بهترین مادهٔ رسانا در دمای اتاق است. چنین رسانایی الکتریکی زیادی از تحرک بالای الکترون‌ها در ساختار گرافن نشئت می‌گیرد مقدار گزارش شده برای تحرک الکترونی گرافن تک‌لایه برابر $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ ۱۰^۵ × ۲ است. پیش‌تر گفته شد که اتم‌های کربن در ساختار گرافن هیبریداسیون sp^2 دارند که با سه پیوند σ، ساختار شش‌ضلعی صفحه‌ای ایجاد می‌کنند و یک پیوند π را نیزکه عمود بر سطح است، تشکیل می‌دهند. در این شرایط، الکترون‌های به اشتراک گذاشته شده در پیوند π به‌طور کامل آزادند و همین امر موجب رسانایی الکتریکی بسیار زیاد گرافن می‌شود. درکنار این موضوع، گرافن یک شبه‌فلز است که نوارهای ظرفیت و رسانش آن هم‌پوشانی جزئی دارند؛ به‌عبارت دیگر، بزرگی شکاف انرژی[2] میان این دو نوار برابر صفر است؛* از این‌رو، الکترون‌های مستقر در بالای نوار ظرفیت می‌توانند بدون تحریک حرارتی به پایین نوار رسانش جریان پیدا کنند. این 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 امکان رسانش الکتریسیته را فراهم کنند.

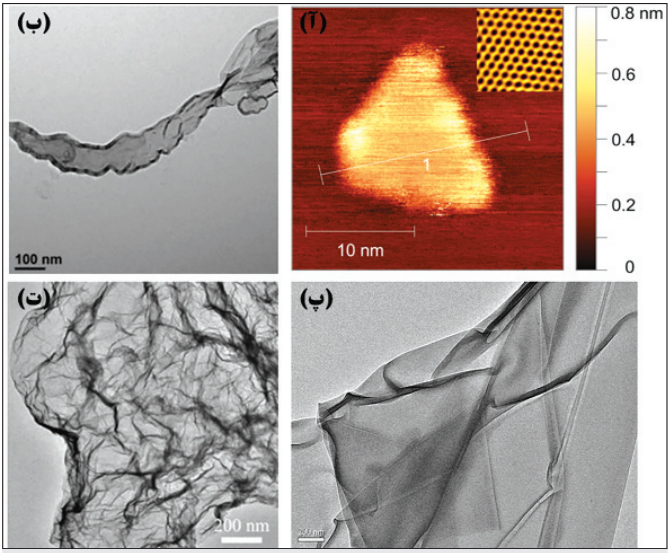
در کنار رسانش الکتریکی بالا، گرافن دارای رسانش حرارتی بسیار بالایی است؛ رسانش حرارتی گرافن در دمای اتاق برابر $W.m^{-1}.K^{-1}$ ۱۰^۳ × ۵ است که تقریباً ۱۰ برابر رسانش حرارتی مس است ($W.m^{-1}.K^{-1}$ ۴۰۱). چنین رسانش حرارتی بالایی از تحرک بالای الکترون‌های این مادهٔ نانوساختار ناشی می‌شود.

گرافن خواص مکانیکی بسیار مناسبی دارد؛ به طوری که به‌عنوان سفت‌ترین و سخت‌ترین مادهٔ بلورین میان انواع مواد شناخته شده است. استحکام کششی و مدول الاستیک گرافن به‌ترتیب ۱۲۵ GPa و ۱/۱ TPa است؛ در حالی که حد استحکام آن به ۴۲ $N.m^{-1}$ محدود می‌شود. اگر گرافن را با یک ورقهٔ فولادی با ضخامت برابر مقایسه کنیم، متوجه می‌شویم که استحکام آن تقریباً ۱۰۰ 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 صفحهٔ گرافن این امکان را فراهم می‌کند که انواع مولکول‌ها و گروه‌های عاملی را به‌راحتی روی سطح گرافن با پیوند کووالانسی بنشانیم و خواص آن‌را به‌دلخواه تغییر دهیم. با وجود این، پیوندهای قوی σ که ساختار اصلی گرافن را شکل داده‌اند، از تغییر ساختار گرافن در اثر پیوند مولکول‌ها یا گروه‌های عاملی جلوگیری می‌کنند. سطح ویژهٔ گرافن تا $m^2.g^{-1}$ ۲۶۳۰ می‌رسد؛ چنین سطح ویژهٔ 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 یاد می‌شود. با وجود این، گرافن واقعی همان چیزی است که تا اینجا در بارهٔ آن صحبت کرده‌ایم: ساختاری متشکل از اتم‌های کربن در یک شبکهٔ شش‌ضلعی گسترده با ضخامت یک اتم کربن. چنین نانوساختار دو بعدی و گسترده‌ای معمولاً به‌صورت یک لایهٔ تثبیت شده روی زیرلایه وجود دارد؛ با این حال، جدا کردن آن از زیرلایهٔ اولیه و انتقال آن به سایر سطوح نیز امکان‌پذیر است.با این اوصاف، انواع نانومواد شامل پودرهای گرافن اکسید (GO)[1]، گرافن اکسید انبساط حرارتی (TEGO)[2]، گرافن اکسید احیا شده (RGO)[3]، نانوصفحه‌های گرافن، نانوروبان‌های گرافن و نقاط کوانتومی گرافن (GQD)[4] 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 روبشی از نقطهٔ کوانتومی گرافن [۷۴]، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری 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 ارث 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

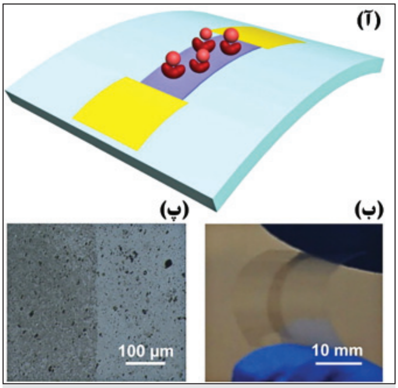
از گرافن به‌عنوان نانوماده‌ای نام برده می‌شود که موجب انقلابی در فناوری‌های مختلف شده است. این نانومادهٔ دو بعدی کاربردهای بسیار متنوعی داردکه هر روز به آنها افزوده می‌شود و نانومواد گرافنی

1-Graphene oxide
2-Thermally expanded GO
3-Reduced GO
4-Graphene quantum dot

به‌جای مواد متداول در کاربردهای فناورانه به کار گرفته می‌شوند.

در حال حاضر کاربردهای متنوع 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 تازهٔ گرافن یا نانومواد گرافنی در بخش‌های مختلف صنعت و فناوری معرفی می‌شود. در ادامه، چند مورد از کاربردهای گرافن از میان کاربردهای فراوان این نانومادهٔ انقلابی را بیان می کنیم.

نانوحسگر: یکی از زمینه‌هایی که استفاده از گرافن در آن نتایج نویدبخشی داشته، ساخت انواع نانوحسگرها[1] ست. یک نانوحسگر ایده‌آل باید بتواند در زمانی بسیار کوتاه، رخدادهای محیط پیرامون 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 برهم‌کنش داشته‌باشد و تحت تأثیر تغییرات محیط تغییر کند. این امر در کنار رسانایی الکتریکی گرافن و ارتباط مستقیم این رسانایی با پیوندهای شیمیایی اتم‌های سازندهٔ 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 لایهٔ گرافنی ساخته شده است.

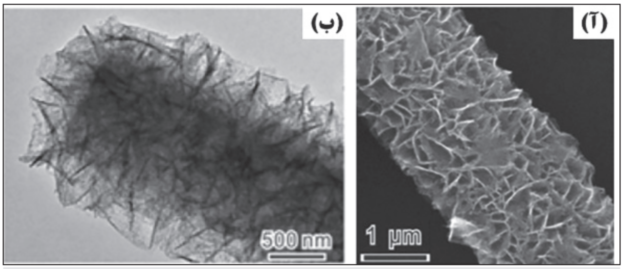


شکل ۱۴- (آ) طرح، (ب) تصویر عادی و (پ) تصویر میکروسکوپ نوری از نانوحسگر ساخته شده با استفاده از گرافن [۷۸]

باتری‌های کارآمد: به سبب خواص منحصربه فرد گرافن مانند رسانایی الکتریکی عالی، سطح ویژهٔ بالا و قابلیت پخش در محیط‌های الکترولیتی، که از نانومواد گرافنی برای بهبود کارایی باتری‌های متداول استفاده می‌شود. سطح ویژهٔ بالا در کنار پایداری شیمیایی ساختار انواع نانومواد گرافنی، از دیگر خواص بسیار 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 چرخهٔ 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 هزینهٔ 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 متخلخل پوشانده شده با نانوصفحه‌های گرافن برای باتری‌های لیتیم - گوگردی را مشاهده می‌کنید.

۱- نانوحسگرها در بخش نانوحسگر معرفی شده‌اند.

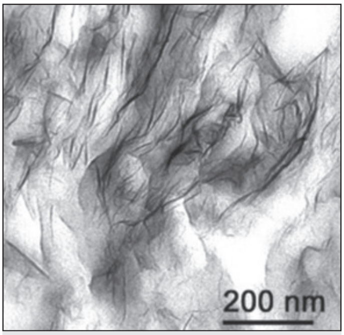


شکل ۱۵- (آ) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از الکترود متخلخل پوشانده شده با نانوصفحه‌های گرافن برای استفاده در باتری‌های لیتیم - گوگردی [۷۹]

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 آیندهٔ صفحه‌های نمایش، به‌ویژه صفحه‌های نمایش گسیل الکترون[1] و صفحه‌های نمایش انعطاف‌پذیر می‌کند. شکل ۱۶ تصویری از اولین صفحهٔ نمایش انعطاف‌پذیر را نشان می‌دهد‌که با استفاده از گرافن ساخته شده است.

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

مواد نانوترکیب: از گرافن برای ساخت انواع مواد ترکیبی 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 ترکیب می‌کنند و مواد نانوترکیبی با خواص بهبود یافته به وجود می‌آورند. مواد نانوترکیبی که در ساختارشان از نانومواد گرافنی استفاده می‌شود، آینده‌ای روشن برای کاربرد گسترده در زمینه‌های مختلف پیش روی خود دارند. در شکل ۱۷ یک نانوترکیب گرافن اکسید انبساط حرارتی در زمینهٔ پلی‌یوراتان نشان داده شده است.



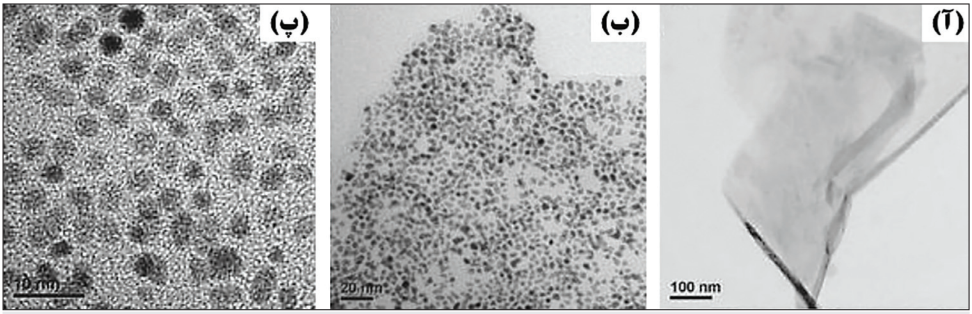
شکل ۱۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوترکیب گرافن اکسید انبساط حرارتی در زمینهٔ پلی‌یوراتان [۸۰]

پایهٔ کاتالیست: یکی از کاربردهای مهم نانومواد گرافنی، که می‌تواند صنایع شیمیایی را به شدت تحت تأثیر قرار دهد، استفاده از این نانومواد به‌عنوان پایهٔ کاتالیست است.[2] برای یک پایهٔ کاتالیست مناسب، چند ویژگی ضروری است: سطح ویژهٔ بالا، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، عدم تأثیر منفی بر

1-Electron emission displays

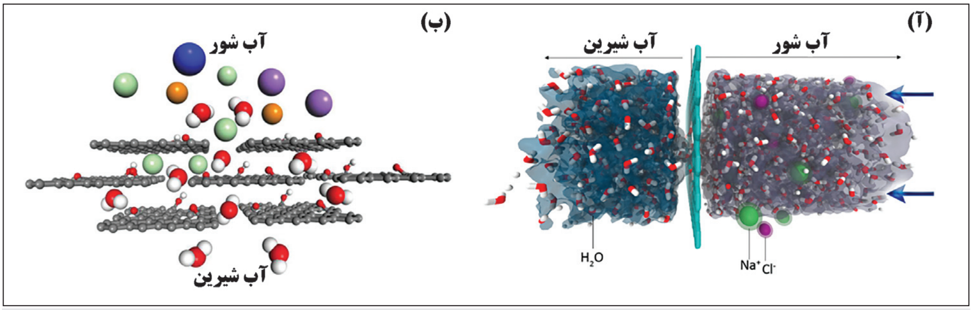
۲- مفهوم کاتالیست و پایهٔ کاتالیست در بخش نانوکاتالیست‌ها توضیح داده شده است.

روند واکنش کاتالیستی و برهم‌کنش مناسب با ذرات کاتالیست. نانومواد گرافنی تمامی این مشخصه‌ها را دارند و به‌عنوان پایه‌ای نویدبخش برای انواع کاتالیست‌ها قابل استفاده‌اند. نانومواد گرافنی از پایه‌های کاتالیستی متداول بسیار ارزان‌ترند و استفاده از آنها موجب کاهش هزینهٔ انواع کاتالیست‌ها می‌شود. همچنین، از آنجا که این مواد را با سوزاندن در دمای بالا به‌راحتی می‌توان حذف کرد، امکان بازیابی فلزات گران‌بهایی مانند پلاتین و پالادیم که به‌عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند، وجود دارد. رسانایی حرارتی گرافن موجب آن می‌شود که بستر واکنش، دمای یکنواختی داشته باشد. این امر از واکنش‌های ناخواسته که ممکن است به‌دلیل دمای متفاوت رخ دهند، جلوگیری می‌کند؛ در حالی که پایه‌های کاتالیستی متداول معمولاً هدایت حرارتی پایینی دارند و موجب می‌شوند تا بستر واکنشی دمای غیریکنواخت داشته باشد. در شکل ۱۷ یک ورقهٔ گرافن را مشاهده می‌کنید که نانوذرات کاتالیستی پلاتین روی آن تثبیت شده‌اند.



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

تصفیهٔ 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، توسعهٔ روش‌های جدید برای تصفیهٔ آب و بازگرداندن آب آلوده به چرخهٔ 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 ماده‌ای ایده‌آل برای ساخت انواع غشاها و نانوفیلترهای تصفیهٔ آب تبدیل کرده است. درشکل ۱۹ نحوهٔ عملکرد دو نوع غشای گرافنی شیرین‌سازی آب نشان داده شده است.

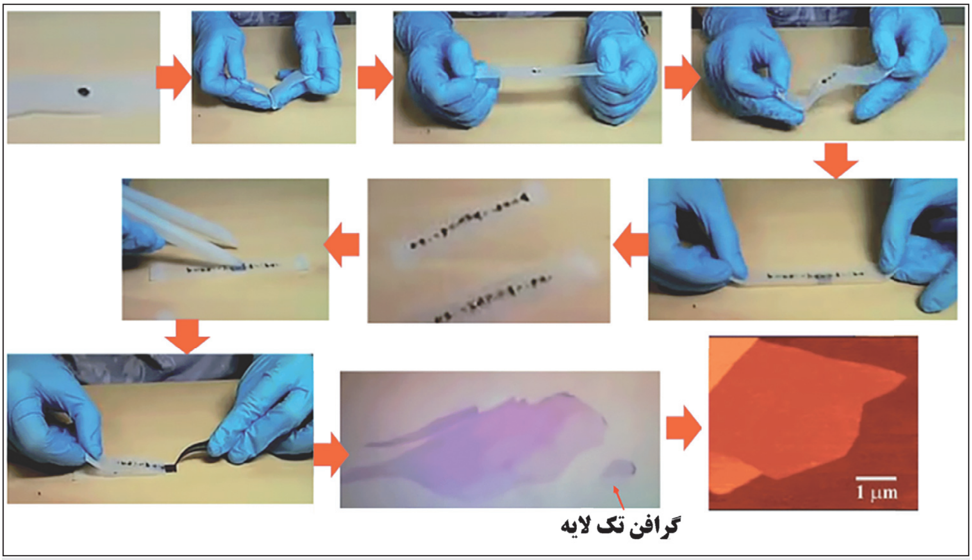


شکل ۱۹- طرحی از غشای گرافنی برای شیرین سازی آب با استفاده از (آ) نانوحفره‌های نانومتری [۸۱] و (ب) ساختار لایه‌ای از نانوصفحه‌های اکسید گرافن [۸۲]

✦ روش‌های سنتز نانومواد گرافنی

بـرای سـنتز نانومـواد گرافنـی کـه شـامل انـواع تک‌لایه‌هـای گرافنـی بـا ابعـاد مختلـف و سـایر مـواد گرافنـی اسـت، سـه روش کلـی وجـود دارد: لایه‌لایـه کـردن مکانیکـی[1] گرافیـت، لایه‌لایـه کـردن شـیمیایی[2] گرافیـت و رسـوب بخـار شـیمیایی (CVD). هـر یـک از ایـن روش‌هـا مزیـت خـاص خـود را دارد و بـرای دسـتیابی بـه نـوع خاصـی از گرافـن یـا نانومـواد گرافنـی بـه کارمـی رود.

لایه‌لایـه کـردن مکانیکـی گرافیـت: اولیـن نمونـه از تک‌لایـهٔ گرافـن کـه بـا نگاهـی متفـاوت بـه خـواص گرافـن تهیـه شـده وبـه شـناخت امـروزی مـا از گرافـن منجـر گردیـده اسـت، بـه روش لایه‌لایـه کـردن مکانیکـی گرافیـت خالـص بـا سـاختار منظـم (HOPG)[3] بـا اسـتفاده از نـوار چسـب تولیـد شـد. در ایـن روش ابتـکاری و خلاقانـه، کـه امـروزه بـا عنـوان «تکنیـک نـوار چسـب»[4] شـناخته می‌شـود، پـس از تمیـز کـردن سـطح گرافـن از طریـق چنـد بـار لایـه بـرداری بـا نـوار چسـب، لایـه‌ای از سـطح تمیـز گرافیـت توسـط نـوار چسـب جـدا می‌شـود. سـپس، بـا نـوار چسـب از ایـن لایـه به‌دفعـات لایه‌بـرداری می‌شـود؛ ایـن فراینـد تـا رسـیدن بـه ضخامـت و تعـداد لایه‌هـای گرافـن دلخـواه ادامـه می‌یابـد. در شـکل ۲۰ ایـن فراینـد نشـان داده شـده اسـت.

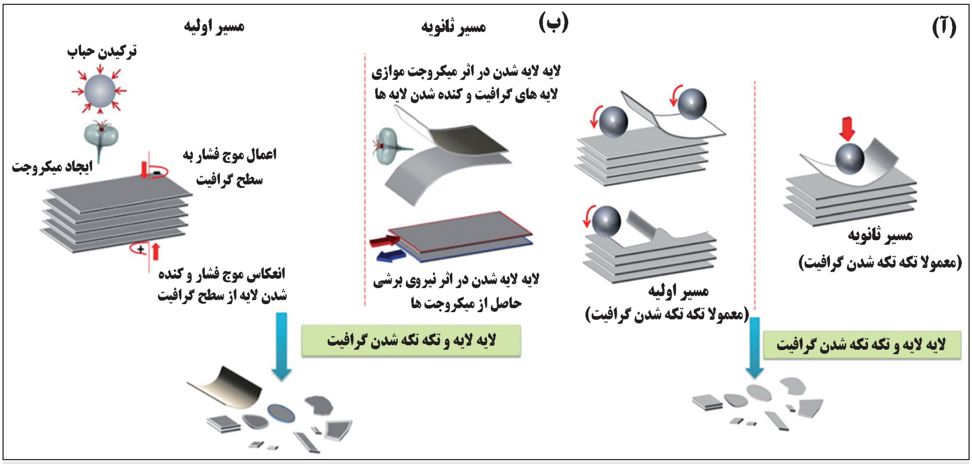


شکل ۲۰- مراحل تهیهٔ گرافن تک‌لایه با استفاده از فرایند لایه‌لایه کردن مکانیکی با استفاده از نوار چسب [۸۳]

روش لایه‌لایـه کـردن مکانیکـی بـا اسـتفاده از نـوار چسـب شـاید در نـگاه اول بسـیار سـاده به‌نظـر برسـد امـا کاری بسـیار ظریـف و زمان‌بـر و نیازمنـد صبـر و حوصلـهٔ بسـیار اسـت. ایـن روش بسـیار کم‌هزینـه اسـت و بـه حداقـل امکانـات بـرای دسـتیابی بـه تک‌لایه‌هـای گرافـن نیـاز دارد. بـا وجـود ایـن، نبـود کنتـرل بـر ابعـاد ورقه‌هـای گرافـن و نیـز نامعلـوم بـودن تعـداد مراحـل تـا دسـتیابی بـه محصـول مـورد نظـر، از محدودیت‌هـای جـدی ایـن روش بـه شـمار می‌آیـد؛ از ایـن‌رو، امـروزه از روش لایه‌لایـه کـردن مکانیکـی بـا اسـتفاده از نـوار چسـب فقـط در مـوارد محـدودی اسـتفاده می‌شـود.

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 جملهٔ این روش‌ها هستند. در شکل ۲۱ پدیده‌هایی که حین لایه‌لایه کردن گرافیت با استفاده از این دو روش رخ می‌دهند، نشان داده شده است. استفاده از آسیاب برای دستیابی به گرافن همراه با تولید حجم قابل توجهی از تکه‌های ریز گرافیتی است که به‌دلیل برخورد گلوله‌ها در راستای عمود بر لایه‌های گرافیت ایجاد می‌شود؛ در حالی که در صورت حرکت گلوله‌ها در راستای موازی این لایه‌ها، گرافیت به‌تدریج لایه‌لایه شده و تبدیل به گرافن می‌شود. در صورت تابش امواج فراصوت در محیط مایع و ترکیدن حباب‌های ناشی از این امواج، جریان‌های میکروجت به وجود می‌آیند؛ در نتیجه، ورقه‌های گرافیت از هم جدا می‌شوند و گرافن حاصل می‌آید.

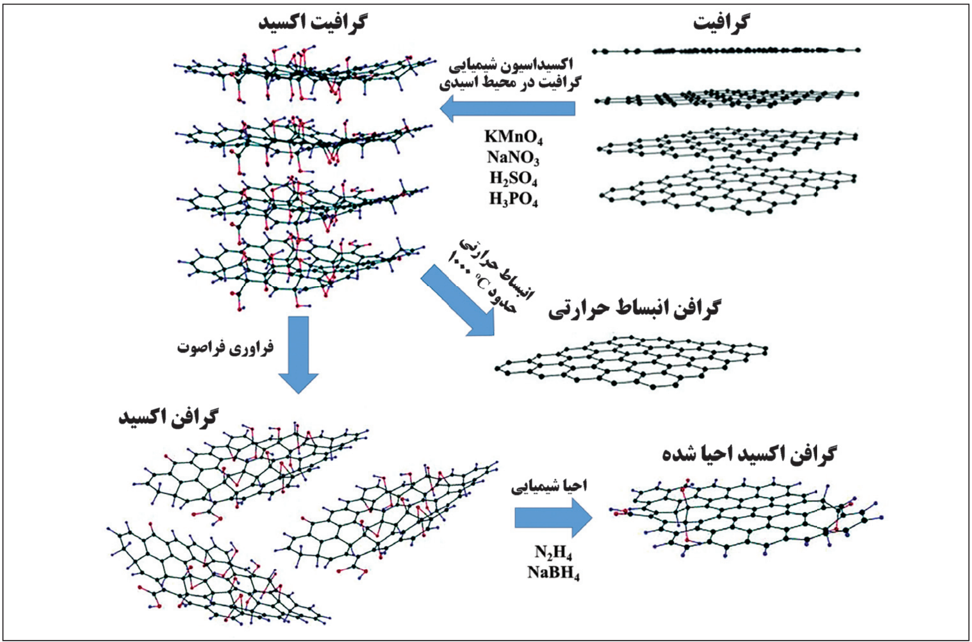


شکل ۲۱- تصویری از مراحل تهیهٔ گرافن تک‌لایه در فرایند لایه‌لایه کردن مکانیکی با استفاده از (آ) گلوله‌های پر انرژی آسیاب و (ب) امواج پرانرژی فراصوت در محیط مایع [۸۳]

لایه‌لایه کردن شیمیایی گرافیت: لایه‌لایه کردن شیمیایی گرافیت مرسوم‌ترین روشی است که برای سنتزطیف 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 نانومادهٔ 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 هومرز[۱] و همکارانش در سال ۱۹۵۸ آن را معرفی کردند و امروزه به روش هومرز معروف است. در این روش، پودر گرافیت در محلولی اسیدی و در حضور مواد اکسندهٔ قوی، اکسید می‌شود. محلول معمول برای اکسید کردن پودر گرافیت در روش هومرز مخلوطی از پتاسیم پرمنگنات ($KMnO_4$)[۲] و سدیم نیترات ($NaNO_3$)[۳] در سولفوریک اسید غلیظ (H_2SO_4) است. این روش هومرز دو مشکل اساسی برای سنتز گرافیت اکسید داشته‌است: تولید گازهای سمی، مانند NO_2 و N_2O_4 در حین فرایند و تخریب نسبی ساختار شش‌ضلعی لایه‌های گرافیت. در سال ۲۰۱۰ روش جدیدی موسوم به «روش هومرز اصلاح شده»

1-W. S. Hummers
2-Potassium permanganate
3-Sodium nitrate

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



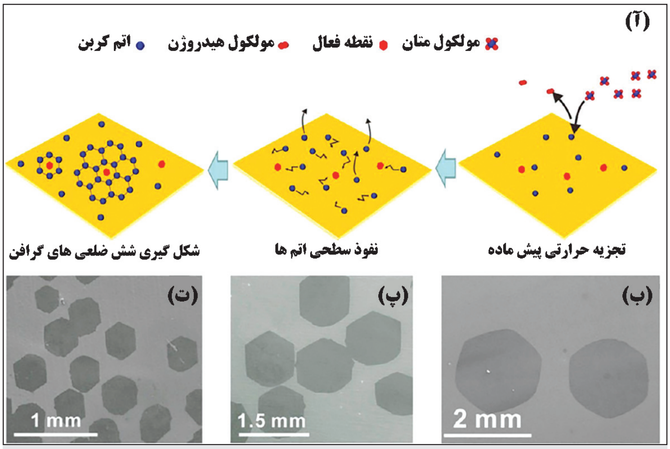
شکل ۲۲- طرح کلی از فرایند لایه‌لایه کردن شیمیایی گرافیت و سنتز گرافن انبساط حرارتی، گرافن اکسید، و گرافن اکسید احیا شده

که پس از اتمام فرایند اکسید کردن گرافیت و جداسازی گرافیت اکسید نشده محلولی قهوه‌ای رنگ حاصل می‌شود که به دلیل وجود انواع گروه‌های عاملی آب‌دوست بر سطح گرافیت اکسید (مانند هیدروکسیل- OH، کربوکسیل -COOH، و اپوکسی-C=O-) پایدار است و ته‌نشین نمی‌شود. با استفاده از محلول گرافیت اکسید می‌توان به انواع نانومواد گرافنی دست یافت. گروه‌های عاملی ایجاد شده روی لایه‌های گرافیت باعث افزایش فاصله میان تک‌لایه‌های گرافنی تشکیل دهندهٔ گرافیت می‌شوند که این امر جداسازی و لایه‌لایه کردن این ساختار را راحت‌تر می‌کند.معمولاً 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 ۳۰۰ °C به‌تدریج آغاز می‌شود و سرعت آن با افزایش دما افزایش می‌یابد. با توجه به این امر، یکی از نانومواد گرافنی که از گرافیت اکسید به‌دست 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، به‌صورت ناگهانی تا حدود ۱۰۰۰ °C افزایش می‌دهند. دراثر 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 دهندهٔ گرافیت می‌شود؛ از این‌رو، این لایه‌ها را با اعمال نیروهای مکانیکی به‌راحتی 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 کاهندهٔ 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.

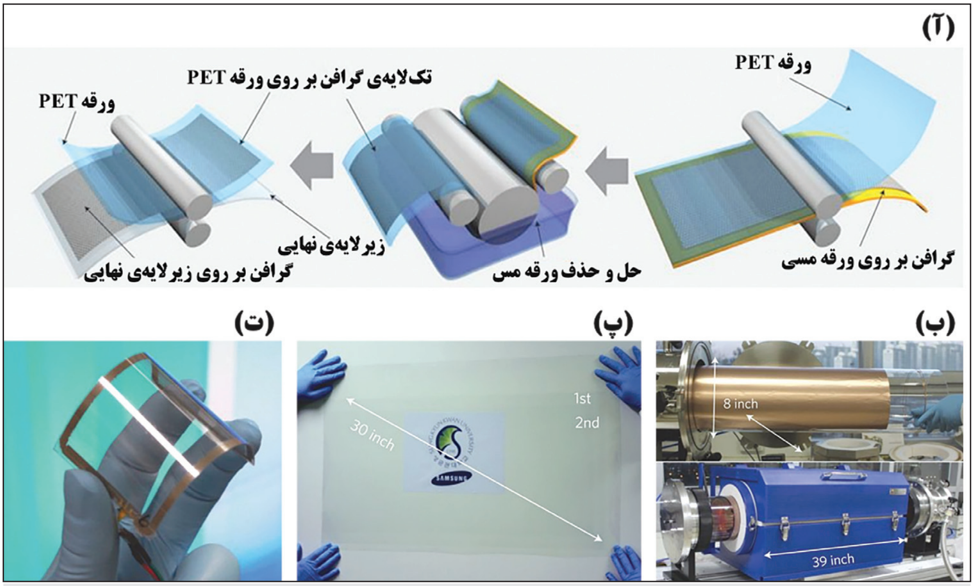
رسوب بخار شیمیایی: فرایند رسوب بخار شیمیایی برای سنتز گرافن بر خلاف دو روش لایه‌لایه کردن فیزیکی و شیمیایی گرافیت، که رویکردی بالا به پایین دارند، با رویکرد پایین به بالا سعی در سنتز تک‌لایه‌های گرافن دارد. در این روش، از یک گاز هیدروکربنی (معمولاً متان) به‌عنوان پیش‌مادهٔ کربن استفاده می‌شود. فرایند سنتز گرافن با روش CVD شامل دو مرحله است: تجزیهٔ 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 تجزیهٔ حرارتی پیش‌مادهٔ هیدروکربنی نیازمند دمای بالا و وجود کاتالیست است. با این‌حال، 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. مرحلهٔ اول فرایند که شامل تجزیهٔ حرارتی پیش‌ماده و حل شدن اتم‌های کربن در زیرلایهٔ مس است، معمولاً در دمای حدود ۱۰۵۰ - ۹۵۰ °C صورت می‌گیرد. پس از این مرحله، مرحلهٔ دوم که رشد تک‌لایهٔ گرافنی است، با کاهش دما و در نقاط خاصی از سطح، که به آن نقطهٔ فعال می‌گویند، با نفوذ اتم‌های کربن آغاز می‌شود. در شکل ۲۳ سازوکار کلی فرایند شکل‌گیری تک‌لایهٔ گرافن روی زیرلایهٔ 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 چندلایهٔ گرافنی به جای گرافن تک‌لایه شکل بگیرند.



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

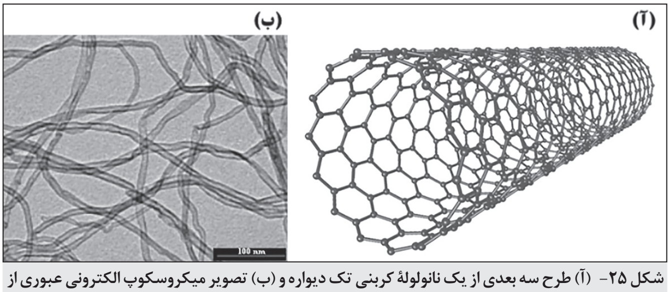
فنـاوری سـنتز تک‌لایه‌هـای گرافـن بـا روش CVD به‌خوبـی توسـعه یافتـه و تجـاری شـده اسـت؛ بـه طـوری کـه بـا اسـتفاده از آن، تک‌لایـهٔ گرافـن بـا ابعـاد $۸۵ \times ۷۵ \ cm^2$ در آزمایشـگاه نمایشـگر شـرکت سامسـونگ تولیـد شـده اسـت. در شـکل ۲۴ تصویـری از فراینـد سـه مرحلـه‌ای انتقـال گرافـن تک‌لایـه از ورقـهٔ مسـی بـه روی زیرلایـهٔ نهایـی مشـاهده می‌کنیـد. در ایـن فراینـد، از ورقـهٔ پلی‌اتیلـن ترفتـالات (PET)[1] بـرای انتقـال گرافـن از ورقـهٔ مـس بـه زیرلایـهٔ نهایـی اسـتفاده شـده اسـت.



شکل ۲۴- (آ) مراحل سه‌گانهٔ انتقال گرافن از سطح زیرلایهٔ مسی به زیرلایهٔ نهایی، (ب) تصویری از ابعاد ورقهٔ مسی مورد استفاده برای رشد دادن گرافن و کورهٔ مورد استفاده و (پ) گرافن انتقال داده شده روی ورقهٔ PET و صفحهٔ لمسی ساخته شده با استفاده از گرافن برای الکترود شفاف [۸۵]

نانولوله‌های کربنی

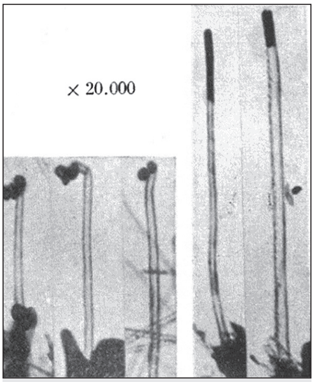
نانولوله‌هـا یکـی از انـواع نانومـواد یک‌بعـدی بـا سـاختار توخالـی هسـتند کـه قطرشـان در بـازهٔ ۰/۴ تـا ۴۰ نانومتـر اسـت و نسـبت طـول بـه قطـر آنهـا می‌توانـد تـا چندیـن میلیـون برسـد. بـرای مثـال، گزارش‌هـای مبنـی بـر سـنتز نانولوله‌هـای کربنـی بـا طـول بیـش از ۱۰ cm نیـز وجـود دارد. بـا ایـن تعریـف، نانولوله‌هـای کربنـی کـه یکـی از مهم‌تریـن دگرشـکل‌های نانوسـاختار کربنـی هسـتند، بـه شـکل اسـتوانه‌ای توخالـی و کشـیده‌اند (شـکل ۲۵).



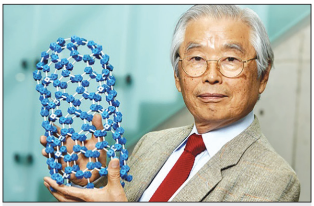
شکل ۲۵- (آ) طرح سه بعدی از یک نانولولهٔ کربنی تک دیواره و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانولوله‌های کربنی چند دیواره [۸۸]

1-Polyethylene terephthalate

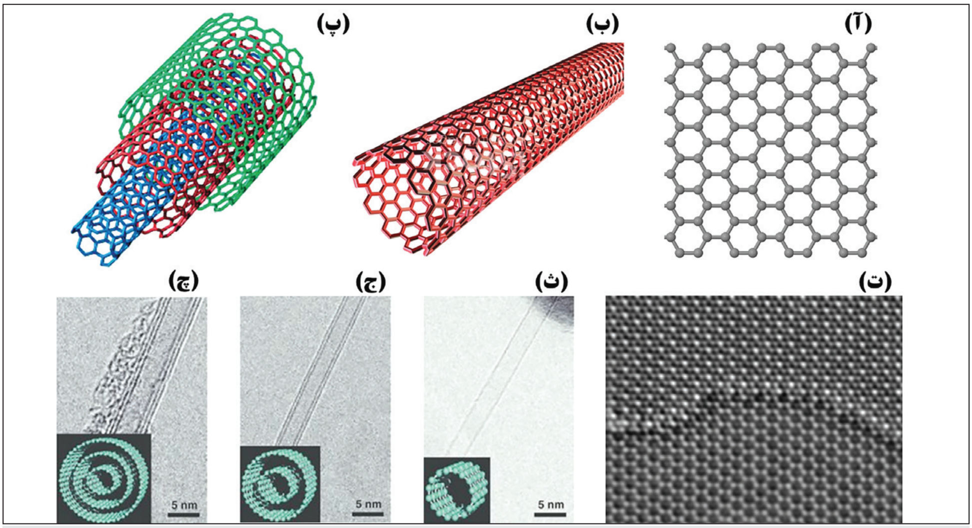
نانولوله‌های کربنی را اولین بار در سال ۱۹۵۲ دو دانشمند روس به نام‌های رادوشکویچ[1] و لوکیانوویچ[2] مشاهده شدکردند؛ با وجود این، به دلیل نبود امکان اطلاع رسانی در سطح جهانی، این یافته چندان مورد توجه قرار نگرفت.[3] شکل ۲۶ نشان دهندهٔ اولین تصویر ثبت شده از نانولوله‌های کربنی است. نانولوله‌های کربنی را سامیو ایجیما[4] (شکل ۲۷) در سال ۱۹۹۱ میلادی معرفی کرد. ایجیما که در آن هنگام در شرکت NEC[5] ژاپن در بارهٔ فولرین‌ها تحقیق می‌کرد، به‌طور اتفاقی در تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، ساختارهایی استوانه‌ای از کربن را مشاهده کرد. او ابتدا گمان کرد که این ساختارها فولرین‌هایی کشیده شده هستند اما با بررسی خواص آنها و مشخص‌شدن تفاوت بارزشان با فولرین‌ها دریافت که مادهٔ جدیدی را مشاهده کرده است.نانولوله‌ها از نظر تعداد لایه‌های تشکیل دهندهٔ دیواره‌شان به طور کلی به دو دسته تقسیم می‌شوند: تک‌دیواره و چندیدیواره. نانولوله‌های تک‌دیواره (شکل ۲۸-ب) را می‌توان همچون ورقه‌ای لوله شده از یک صفحهٔ متشکل از شبکه‌های شش‌ضلعی از اتم‌های کربن (مشابه ساختار لانهٔ زنبور (شکل ۲۸-آ) تصور کرد. امروزه چنین ساختاری گرافن نامیده می‌شود. نانولوله‌های چنددیواره (شکل ۲۸-پ) نیز از درون هم قرار گرفتن چند نانولولهٔ تک‌دیوارهٔ هم‌مرکز به‌وجود می‌آیند.



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



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

1-L. V. Radushkevich

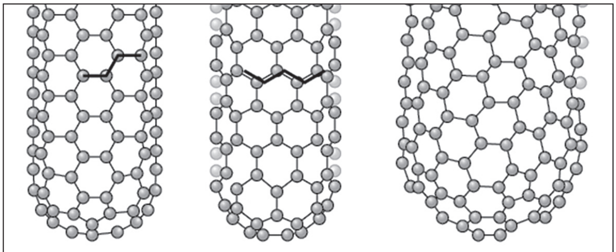
2-V. M. Lukyanovich

۳- مقالهٔ «در مورد ساختار کربن شکل گرفته از تخریب حرارتی کربن منوکسید بر روی زیرلایهٔ آهن» که با عنوان اصلی «O strukture ugleroda, obrazujucegosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte” به زبان روسی منتشر شده است.

4-Sumio Ijima

5-Nippon Electric Company

نانولوله‌های کربنی از نظر شکل ظاهری، انواع مختلفی دارند. آنها می‌توانند مانند شکل ۲۸-ب، دارای انتهای باز یا مانند آنچه در شکل ۲۹ نشان داده شده است، دارای انتهای بسته باشند. این‌گونه تفاوت‌های ظاهری به تفاوت‌های چشمگیری در خواص نانولوله‌ها منجر می‌شود. اگر فرض کنیم که یک نانولولهٔ کربنیِ تک‌دیواره حاصلِ پیچش و لوله‌ای شدن یک صفحهٔ متشکل از اتم‌های کربن یا همان گرافن (شکل ۲۸- آ) است، زاویه‌ای که این صفحه پیچیده شده و قطر نانولولهٔ حاصل، از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر ظاهر نهایی و خواص فیزیکی نانولوله به حساب می‌آید. این تأثیر به حدی است که دانشمندان نانولوله‌های کربنی تک دیواره را بر اساس شکل لبهٔ آنها که نشان‌دهندهٔ نحوهٔ پیچ‌خوردن صفحهٔ گرافن است، به سه دستهٔ کلی تقسیم کرده‌اند: زیگزاگ[1]، دسته صندلی[2] و نامتقارن[3] (شکل ۲۹).



شکل ۲۹- انواع نانولوله‌های کربنی از نظر نوع زاویهٔ پیچش

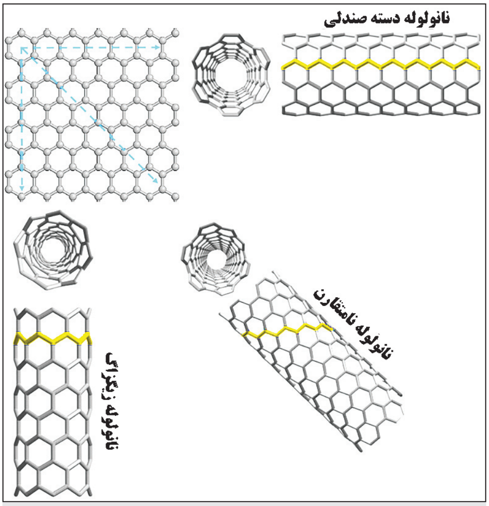
✦ بررسی ساختار انواع نانولوله‌های کربنی

همان‌طور که گفته شد، زاویهٔ پیچش صفحهٔ کربنی تعیین کنندهٔ نوع نانولولهٔ کربنی تک‌دیواره‌ای است که شکل می‌گیرد. شکل ظاهری این نانولوله‌ها 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 نانولوله نشان داده شده است. یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای تعیین نوع نانولوله تک‌دیواره، بررسی ساختار آنها بر اساس دستگاه مختصاتی است که در صفحهٔ فرضی با ساختار لانه‌زنبوری، که نانولوله از پیچش آن شکل گرفته است، تعریف می‌شود. برای اینکه درک بهتری از مفهوم زاویهٔ پیچش و تقارن نانولوله‌ها داشته‌باشید، مسیر پیچش پیوندهای کربن در سه نوع نانولولهٔ نشان داده شده در شکل ۳۰ با رنگ‌های متفاوت نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل قابل مشاهده است، در دو نوعِ دسته صندلی و زیگزاگ نوعی تقارن ساختاری وجود دارد (در امتداد پیوندهای مشخص شده)؛ در حالی که در نانولوله‌های نامتقارن چنین محور تقارنی قابل تعریف نیست. به بیان ساده‌تر، تصویر آینه‌ای نانولوله‌های دسته صندلی و زیگزاگ بر هم منطبق می‌شود؛ در حالی که چنین امکانی برای نانولوله‌های نامتقارن وجود ندارد.

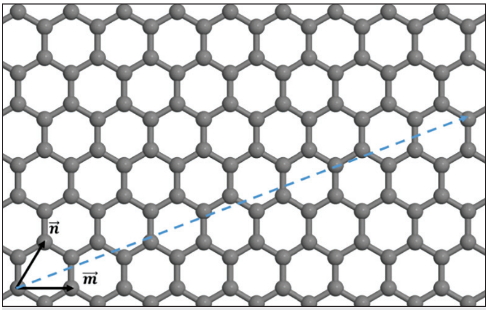
بررسی دقیق ساختار نانولوله‌های کربنی که بتواند خواص آنها را به‌طور دقیق پیش‌بینی کند، نیازمند محاسبات پیچیده‌ای است. با وجود روش ساده شده‌ای که از این محاسبات حاصل آمده است، امکان بررسی ساختار نانولوله‌ها را فراهم می‌کند. این محاسبات بر مبنای روابط هندسی و برخی مشخصه‌های ظاهری بنا شده است که در نهایت به تقریب به نسبت دقیقی از خواص الکترونیکی نانولوله‌های 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 لانه‌زنبوری کنار هم قرار گرفته‌اند (شکل۲۸-آ)، تعریف شده است. چنین صفحه‌ای متشکل از واحدهای شش‌ضلعی است. بردارهای و که با یکدیگر زاویهٔ ۶۰ درجه می‌سازند (شکل ۳۱)، بردارهای یکهٔ تعریف شده در این دستگاه مختصات هستند. در محاسبات هندسی نانولوله‌های کربنی، نکتهٔ ضروری برای جلوگیری از بروز اشتباه، توجه به راستای صحیح دستگاه مختصات است.



شکل ۳۰- انواع نانولوله‌های کربنی بر حسب نحوهٔ پیچیده شدن صفحهٔ کربنی



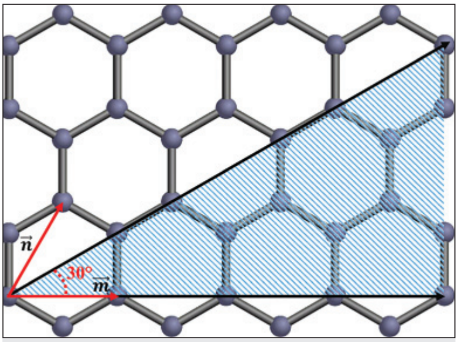
شکل ۳۱- صفحهٔ مختصات لانه‌زنبوری متشکل از اتم‌های کربن و بردار یکهٔ مربوط به آن

با در نظر گرفتن دو نقطه در این صفحه می‌توان یک بردار بین آن دو رسم کرد. با پیچش صفحهٔ کربنی، به طوری که در پایان این دو نقطه بر هم منطبق گردند، یک نانولولهٔ کربنی شکل خواهد گرفت. چنین برداری که نشان‌دهنده نحوهٔ پیچش صفحهٔ کربنی است، بردار کایرال[1] (بردار رسم شده با خط‌چین در شکل ۳۱) نام دارد و به زاویهٔ آن با محور افقی (راستای بردار یکهٔ m)، زاویهٔ کایرال[2] گفته می‌شود. برای استفاده از چنین مختصاتی در محاسبات نانولوله‌های کربنی شرط $0 \leq n \leq m$ را در نظر می‌گیریم که باعث می‌شود بردارهای کایرال انتخاب‌شده با مختصات (n ,m)، همواره در نیمهٔ پایینی صفحهٔ مختصات

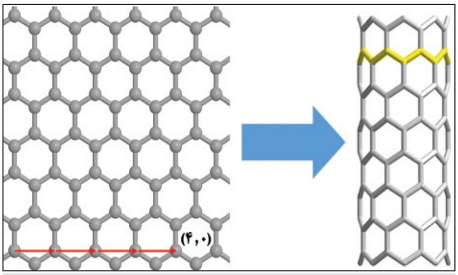
1-Chiral vector
2-Chiral angle

قرار داشته باشند و بردارهای تکراری نیمهٔ بالایی حذف شوند. بنابراین، بردار کایرال هر نوع نانولولهٔ تک‌جداره‌ای قطعاً در قسمت هاشورخورده در شکل ۳۲ قرار خواهد گرفت و زاویهٔ کایرال آن نیز همواره کمتر از ۳۰° خواهد بود.

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

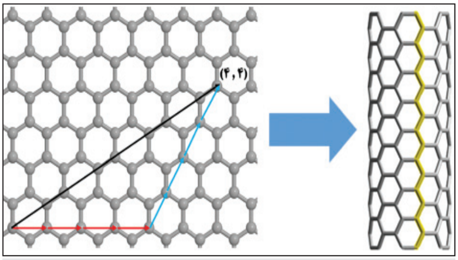


شکل ۳۲- نمایش محل وقوع بردار کایرال به دلیل شرط $m \geq n$



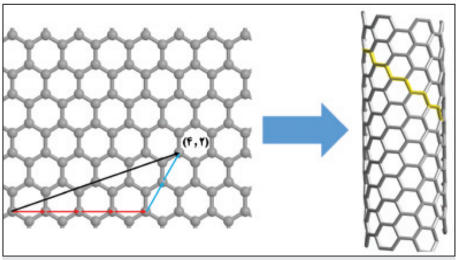
شکل ۳۳- پیچش صفحهٔ کربنی در راستای بردار یکه $\vec{m}$ و ایجاد نانولولهٔ زیگزاگ

نانولولهٔ زیگزاگ: در صورتی که مؤلفهٔ n بردار کایرال برابر صفر باشد، نانولولهٔ زیگزاگ شکل می‌گیرد. در این صورت، زاویهٔ کایرال برابر صفر درجه و بردار کایرال به شکل کلی (m, ۰) خواهد بود (شکل ۳۳).



شکل ۳۴- پیچش صفحهٔ کربنی در راستای (m ,m) و ایجاد نانولولهٔ دسته صندلی

نانولولهٔ دسته صندلی: در صورتی که دو مؤلفهٔ بردار کایرال با یکدیگر برابر باشند (n = m)، نانولولهٔ دسته صندلی شکل می‌گیرد. در این صورت، زاویهٔ کایرال برای نانولوله‌های دسته صندلی برابر ۳۰ درجه خواهد بود (شکل ۳۴).



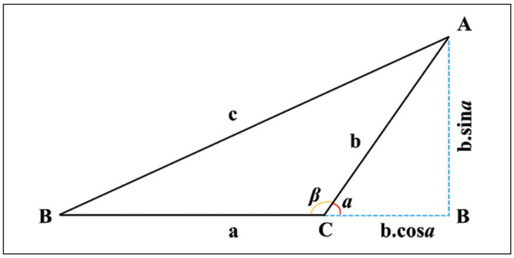
شکل ۳۵- پیچش صفحهٔ کربنی در راستای (n ,m) وایجاد نانولوله‌های نامتقارن

نانولولهٔ نامتقارن: در سومین حالت که دو مؤلفهٔ بردار کایرال با یکدیگر برابر نیستند $(n \neq m)$، نانولوله‌های نامتقارن شکل می‌گیرند. زاویهٔ کایرال برای نانولوله‌های نامتقارن بین ۰ تا ۳۰ درجه خواهد بود (شکل ۳۵).

✦ محاسبات ساختاری نانولوله‌های تک دیواره

بر اساس تعریف بردار کایرال و نحوهٔ شکل‌گیری نانولوله کربنی تک‌جداره، می‌دانیم که طول بردار کایرال برابر محیط نانولوله است؛ از این‌رو، محاسبهٔ 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 به‌صورت 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.

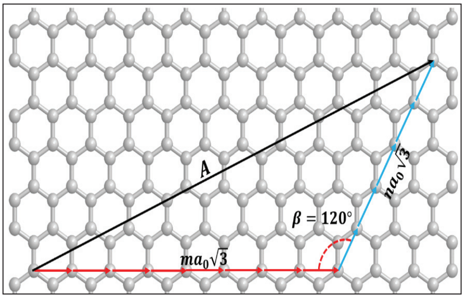
بر اساس آنچه در شکل ۳۴ و شکل ۳۵ می‌توان مشاهده کرد، بردار کایرال و بردارهای یکهٔ تشکیل دهندهٔ آن، یک مثلث تشکیل می‌دهند. با استفاده از روابط هندسی ،با داشتن طول دو ضلع و زاویهٔ بین آنها در یک مثلث (شکل ۳۶)، طول ضلع سوم را می‌توان محاسبه کرد.



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

$$c^2 = a^2 + b^2 - 2.a.b.\cos\beta \qquad (۱)$$

با فرض چنین مثلثی برای بردار کایرال یک نانولوله و بردارهای یکهٔ سازندهٔ آن (شکل ۳۷)، اندازهٔ زاویهٔ β برای جای‌گذاری در رابطه ۳ برابر°۱۲۰ می‌باشد (زاویهٔ بین دو بردار یکه برابر °۶۰ است؛ لذا زاویهٔ مکمل آن°۱۲۰ خواهد بود). از این‌رو، برای محاسبهٔ طول بردار کایرال نیاز داریم فقط طول دو ضلع دیگر را داشته باشیم. طول این دو ضلع برابر مضرب صحیحی از طول بردار یکهٔ دستگاه مختصات مورد استفاده خواهد بود. طول بردارهای یکه را به‌راحتی می‌توان با استفاده از قانون فیثاغورس و با فرض وجود شش ضلعی‌های منتظم در صفحهٔ کربنی سازندهٔ نانولوله‌ها به دست آورد. از این‌رو، با فرض a_0 به‌عنوان طول پیوند تعادلی اتم‌های کربن (a_0 برابر Å ۱/۴۲ 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 دهندهٔبردار کایرال

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

$$A^2 = (m.a_0\sqrt{3})^2 + (n.a_0\sqrt{3})^2 - 2 \times (m.a_0\sqrt{3})(n.a_0\sqrt{3}).\cos(120°) \quad (۲)$$

با جای‌گذاری مقادیر معلوم و ساده‌کردن رابطه۲ ، طول بردار کایرال یا همان محیط نانولولهٔکربنی که مؤلفه‌های بردار کایرال آن برابر (n ,m) ند، به شکل زیر قابل محاسبه است:

$$A^2 = 3 \times a_0^2.(m^2 + m.n + n^2) \rightarrow A = a_0.\sqrt{3}.\sqrt{m^2 + m.n + n^2} \quad (۳)$$

با داشتن طول بردار کایرال و با در نظر گرفتن ارتباط میان محیط یک دایره و قطر آن (با فرض سطح مقطع دایره‌ای برای نانولوله)، قطر نانولولهٔکربنی که مؤلفه‌های بردار کایرال آن برابر (n ,m) هستند، از رابطهٔ زیر محاسبه می‌شود:

$$d = \frac{\sqrt{3}a_0}{\pi}\sqrt{m^2 + m.n + n^2} = 0.783\sqrt{m^2 + m.n + n^2}\ \text{Å} \quad (۴)$$

با ساده‌کردن رابطهٔ ۴ برای نانولولهٔ زیگزاگ (n=0) و جای‌گذاری مقدار عددی a_0، قطر نانولوله‌های زیگزاگ را با استفاده از رابطهٔ زیر می‌توان محاسبه کرد:

$$d_z = \frac{\sqrt{3}ma_0}{\pi} = 0.783m\ \text{Å} \quad (۵)$$

همچنین، با جای‌گذاری n=m و جای‌گذاری مقدار عددی a_0 می‌توان رابطهٔ ۴ را برای نانولوله‌های دسته صندلی به این شکل خلاصه کرد:

$$d_a = \frac{3ma_0}{\pi} = 1.356m\ \text{Å} \quad (۶)$$

بررسی رابطهٔ هندسی میان دیواره‌های نانولوله‌های چنددیواره

همان‌طور که اشاره شد، نانولوله‌های کربنی چنددیواره در واقع چند نانولولهٔ تک‌دیواره هستند که درون یکدیگر قرار گرفته‌اند. فاصلهٔ بین این نانولوله‌ها برابر اختلاف شعاع آنهاست. با این‌حال، مشاهدات تجربی و شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای حکایت از آن دارند که فاصلهٔ بین دو دیوارهٔ نانولوله مقداری بین ۳/۳۵۴ تا ۳/۶۰ آنگستروم است. همچنین، براساس آنچه در بخش پیشین گفته شد، رابطه‌ای برای محاسبهٔ شعاع نانولوله‌ها بر حسب مؤلفه‌های بردار کایرال آنها در اختیار داریم. بنابراین، می‌توانیم با به‌دست آوردن اختلاف شعاع دو نانولوله بر حسب مؤلفه‌های کایرال و قرار دادن این مقدار بین دو عدد ۳/۳۵۴ و ۳/۶۰، مشخص کنیم که رابطهٔ بین مؤلفه‌های کایرال دو نانولولهٔ درون یکدیگر چگونه است.

برای نمونه در ادامه، ارتباط هندسی و در نتیجه ارتباط میان مؤلفه‌های بردار کایرال دو نانولولهٔ دسته صندلی داخل هم بررسی می‌شود. برای شعاع نانولولهٔ دسته صندلی داریم:

$$r_a = \frac{3ma_0}{2\pi} = 0.678m \quad (۷)$$

با فرض m۱ و m۲ به‌عنوان مؤلفه‌های بردار کایرال نانولوله‌ها، اختلاف شعاع دو نانولوله برابر است با:

$$\Delta r_a = 0.678m_2 - 0.678m_1 = 0.678\Delta m \qquad (۸)$$

با توجه به این فرض که اختلاف شعاع دو نانولوله باید مقداری بین ۳/۳۵۴ تا ۳/۶۰ باشد؛ خواهیم داشت:

$$3.354 \leq 0.678\Delta m \leq 3.60 \quad \rightarrow \quad 4.94 \leq \Delta m \leq 5.31 \qquad (۹)$$

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 نانولولهٔ 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 نانولولهٔ زیگزاگ داخل نیز چنین شرایطی را ترسیم می‌کند؛ به این ترتیب که اختلاف مؤلفه‌های m بردار کایرال هر دو نانولولهٔ تک‌دیواره زیگزاگ که درون یک نانولولهٔ‌چنددیوارهٔ 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 دهندهٔ نانولوله‌های چنددیواره‌اند، قواعد کاملاً مشخصی برقرار است. به بیان دیگر، امکان قرارگیری هر دو نوع نانولولهٔ تک‌دیواره با بردار و زاویهٔ کایرال تصادفی درون هم و تشکیل یک نانولولهٔ چنددیواره وجود ندارد. مشابه آنچه برای دو نانولولهٔ دسته صندلی و دو نانولولهٔ زیگزاگ آورده شد، محاسبات مربوط به نانولوله‌های کربنی نا متقارن نیز امکان‌پذیر است.

✦ خواص نانولوله‌های کربنی

خواص مکانیکی: یکی از مهم‌ترین خواص نانولوله‌های کربنی که موجب کاربردفراوان آنها در صنایع مختلف شده، خواص مکانیکی عالی این نانولوله هاست. نانولوله‌های کربنی به دلیل وجود پیوندهایی با هیبریداسیون sp^2 میان اتم‌های کربن، مستحکم‌ترین مادهٔ شناخته‌شده از نظر استحکام کششی محسوب می‌شوند. برای مثال، در سال ۲۰۰۰ استحکام کششی یک نانولولهٔ کربنی چنددیواره ۶۳ GPa اندازه‌گیری 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 نانولولهٔ چنددیواره سطح مقطعی برابر $1\ mm^2$ داشته باشد، می‌تواند وزنی حدود ۶/۵ kg را تحمل کند. نانولوله‌های کربنی علاوه بر استحکام بالا، چگالی پایینی دارند و بسیار سبک‌اند. به‌همین ترتیب، نانولوله‌های کربنی از استحکام ویژهٔ[1] بالایی برخوردارند؛ به‌طوری‌که نانولوله‌های کربنی چنددیواره تا به امروز، بالاترین استحکام ویژه را در میان مواد مختلف

۱- نسبت استحکام به چگالی

داشته‌اند. به این ترتیب که نانولوله‌های کربنی استحکام ویژه‌ای در حدود $48000\ kN.m.kg^{-1}$ دارند؛ این در حالی است که استحکام ویژهٔ 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 از این‌رو 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 sp^2 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 sp^2 آنچه موجب خواص جالب الکترونیکی نانولوله‌های کربنی می‌شود، ساختار یک‌بعدی و توخالی آنهاست. این ساختار موجب می‌شود الکترون‌ها در راستای محور لوله بدون هیچ مزاحمتی بتوانند جریان یابند؛ چنین حرکتی در اصطلاح ترابرد بالستیک الکترون[1] نامیده می‌شود. این در حالی است که ساختار یک‌بعدی نانولوله‌ها، جریان الکترون‌ها در راستایی غیر از راستای محور اصلی را محدود می‌کنند و در نتیجه، رسانایی صرفاً در جهت محور نانولوله‌ها مقدور است.

وجود الکترون‌های آزاد در ساختار نانولوله‌های کربنی موجب آن می‌شود که نانولوله‌های کربنی دارای شکاف انرژی از صفر تا ۲ eV باشند. نانولوله‌های تک‌دیوارهٔ دسته صندلی رسانای الکتریسیته و نانولوله‌های تک‌دیواره زیگزاگ نیمه‌رسانا هستند. برای قضاوت در بارهٔ رسانایی الکتریکی نانولوله‌های نامتقارن لازم است از اطلاعات مربوط به بردار کایرال کمک بگیریم. این مؤلفه‌ها حاوی اطلاعات مهمی در بارهٔ رفتار الکترونیکی نانولوله‌های نامتقارن هستند؛ به‌عنوان یک معیار کلی، نانولوله‌هایی که اختلاف مولفهٔ m و n آنها مضرب صحیحی از ۳ باشد و n مخالف صفر باشد، خواص نیمه‌رسانایی 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 رسانا و دو سوم آنها نیمه‌رسانا هستند.

ازدیدگاه نظری، رسانایی نانولوله‌های کربنی رسانا هزار برابر بهتر از فلز مس است؛ هر چند این رسانایی با به وجود آمدن عیب‌های ساختاری یا جذب شدن مواد مختلف به دیوارهٔ بیرونی نانولوله‌ها کاهش پیدا می‌کند. عیب‌های 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 نانولوله می‌شود. نکتهٔ جالب توجه در بارهٔ نانولوله‌های کربنی چندیواره این است که معمولاً یکی از نانولوله‌های تک‌دیواره تشکیل دهندهٔ آن رساناست و موجب رسانایی در کل مجموعه می‌شود؛ از این‌رو، همهٔ نانولوله‌های کربنی چنددیواره در عمل رسانای 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

1-Ballistic electronic conduction or transport

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 $۳۵۰۰\ W.m^{-1}.K^{-1}$ است؛ در حالی که فلز مس که یک رسانای حرارتی بسیار خوب شناخته می‌شود، ضریب هدایت حرارتی $۳۸۵\ W.m^{-1}.K^{-1}$ دارد. خوب است بدانید که ضریب هدایت حرارتی عرضی یک نانولولهٔ تک‌دیواره $۱/۵۲\ W.m^{-1}.K^{-1}$ است که تقریباً با ضریب هدایت حرارتی خاک برابری می‌کند.

با این حال، همانند آنچه که در رسانش الکتریکی رخ می‌دهد، وجود عیوب ساختاری موجب کاهش هدایت حرارتی نانولوله‌های کربنی می‌شود. چنین عیب‌هایی 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 برابر 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 نباشید. با وجود این، نانولوله‌های کربنی خاصیت جذب نور و نورتابی[1] خوبی از خود نشان می‌دهند. ساختار یک‌بعدی در کنار قطر کم نانولوله‌ها، امکان انباشت الکترون‌ها با چگالی بسیار زیاد در نوک نانولوله‌ها را در صورت اعمال جریان الکتریکی به آنها فراهم می‌کند. انباشت الکترونی در نوک نانولوله‌ها گسیل نوری توسط آنها را امکان‌پذیر می‌سازد. بر اساس چنین خواصی، دیودهای گسیل نور (LED)[2] و آشکارسازهای نوری برپایهٔ نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره ساخته شده‌اند. مهم‌ترین مشخصهٔ 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

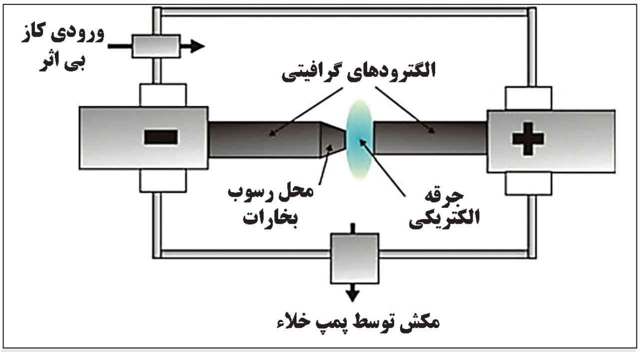
روش‌های معمول سنتز نانولوله‌های کربنی مبتنی بر اصول مشترک‌اند و صرفاً در نحوهٔ فراهم کردن شرایط مورد نیاز برای شکل‌گیری نانولوله‌های کربنی تفاوت دارند. فرایند کلی شکل‌گیری نانولوله‌های کربنی که درمیان همهٔ روش‌های متداول سنتز مشترک است، مبتنی بر حل شدن و اشباع اتم‌های کربن در یک فلز در دمای بالا و در نهایت، رسوب نانولوله‌های کربنی از محلول فلز - کربن است که به صورت نانولولهٔ کربنی 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 متداول برای سنتز نانولوله‌های کربنی بررسی می‌شود.

تخلیهٔ قوس الکتریکی[3]: نانولوله‌های کربنی اولین بار به کمک این روش تولید شدند. در این روش، از گرافیت به‌عنوان منبع کربن برای سنتز استفاده می‌شود؛ همچنین، فلزات واسطه‌ای مانند نیکل، آهن و کبالت نیز به‌عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند. معمولاً مخلوطی از پودر گرافیت و ذرات ریز کاتالیست مخلوط می‌شوند و به شکل الکترودهای فشرده‌ای در می‌آیند. در روش تخلیهٔ قوس الکتریکی دمای بالای مورد نیاز برای انحلال کربن در فلز، از طریق جرقه‌های پرانرژی الکتریکی در اثر تخلیه

1-Photoluminescence
2-Light-emitting diodes
3-Arc Discharge

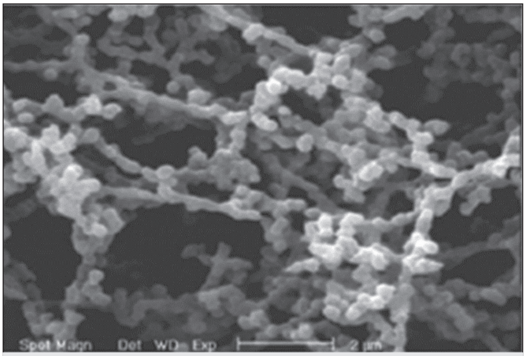
الکتریکی بین الکترودها فراهم می‌شود؛ در این روش، ممکن است دما تا ۳۰۰۰ °C افزایش یابد.

این فرایند در خلأ نسبی (فشار مطلق در حدود ۳۰۰ 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 به‌سرعت تبخیر می‌شوند. در این میان، گاز بی‌اثر دو نقش اساسی ایفا می‌کند: ۱- پایدارسازی جرقهٔ الکتریکی و ۲- حمل بخارهای ایجاد شده بر اثرجرقه‌ها. 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 نانولولهٔ کربنی منجر می‌گردد.



شکل ۳۸- طرح‌واره‌ای از دستگاه تخلیهٔ قوس الکتریکی برای سنتز نانولوله‌های کربنی [۹۲]

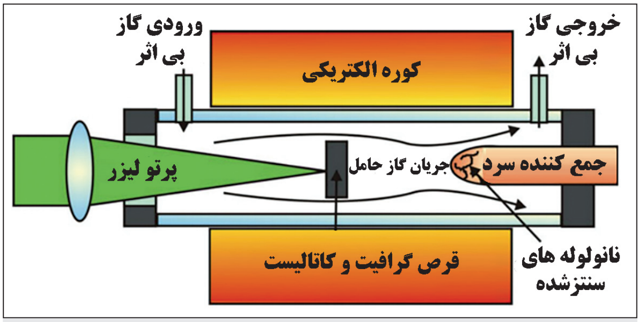
شکل ۳۸ طرح ساده از دستگاهی را نشان می‌دهد که این فرایند در آن صورت می‌گیرد. با استفاده از این روش می‌توان هم نانولولهٔ تک‌دیواره و هم نانولولهٔ چنددیواره تولید کرد. بازده این روش بالغ بر ۳۰ درصد است و به‌علت دمای بالای فرایند، نانولولهٔ تولیدشده نواقص ساختاری کمی دارد. مقدار نسبتاً کم محصول تولیدی را می‌توان مهم‌ترین ایراد این روش دانست. در کنار این موضوع، نانولوله‌های تولید شده به این روش، آلودگی زیادی دارند؛ از جمله دوده و ذرات کاتالیست، که نیاز به فرایندهای خالص‌سازی را ایجاب 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 نانولوله‌های کربنی سنتز شده به روش تخلیهٔ قوس الکتریکی پیش از خالص سازی [۹۳]

کند و سوز لیزری: کند و سوز لیزری[1] یکی دیگر از روش‌های مرسوم و فراگیرتولید نانولوله‌های کربنی است. این روش تشابه بسیاری به روش تخلیهٔ قوس الکتریکی دارد. شاید تفاوت عمدهٔ این دو روش در فرایند دستیابی به دمای مورد نیاز شکل‌گیری نانولوله‌های کربنی باشد. در این روش، برای تبخیر مخلوط گرافیت و کاتالیست از پرتو تقویت شدهٔ لیزر استفاده می‌شود که معمولاً به شکل یک قرص فشرده

1-Laser Ablation

است. قرص مورد استفاده اغلب شامل ۵ درصد اتمی نیکل و کبالت به‌عنوان کاتالیست است. این فرایند درون کوره‌ای لوله‌ای‌شکل و معمولاً در دمای حدود ۱۲۰۰ °C انجام می‌شود (شکل ۴۰).



شکل ۴۰- طرح‌وارهٔ دستگاه کند و سوز لیزری برای سنتز نانولوله‌های کربنی [۹۲]

بازده روش کند و سوز لیزری برای سنتز نانولوله‌های کربنی در حدود ۷۰ درصد است و با استفاده از آن می‌توان نانولوله‌های تک‌دیواره تولید کرد. بازدهی زیاد و کار در دمای به‌نسبت کم از مهم‌ترین مزیت‌های این روش به شمار می‌روند. با وجود این، روش یاد شده از سایر روش‌های مرسوم برای سنتز نانولوله‌های کربنی گران‌تر است.

رسوب بخار شیمیایی: روش رسوب بخار شیمیایی [1] یکی از کارآمدترین روش‌هایی است که امروزه برای سنتز نانولوله‌های کربنی به کار می‌رود. دراین روش، برخلاف دو روش پیشین، از گازهای حاوی کربن مانند متان به‌عنوان منبع کربن استفاده می‌شود؛ از این رو، در مقایسه با روش‌هایی که از گرافیت به‌عنوان منبع کربن استفاده می‌کنند، دمای کاری نسبتاً کمی دارد. سنتز نانولوله‌های کربنی با استفاده از این روش در دمایی در بازهٔ ۱۰۰۰ - ۶۰۰ °C صورت می‌گیرد. این روش نیز برای تسهیل فرایند شکل‌گیری نانولوله‌های کربنی نیازمند استفاده از کاتالیست است. مزایایی همچون هزینهٔ 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 گستردهٔ روش CVD شده است.

معمولاً کاتالیست مورد استفاده برای سنتز نانولوله‌های کربنی با استفاده از روش رسوب بخار شیمیایی، به‌صورت لایه‌ای نازک یا آرایه‌ای از نانوذرات روی یک زیرلایه نشانده می‌شود. با اعمال شرایط مناسب فرایند، از جمله خلأ نسبی مورد نیاز، دبی مناسب گازها و دمای مورد نیاز برای رشد نانولوله‌ها، فرایند رشد قابل اجراست. با توجه به اینکه در این روش به محرک‌های 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 نانولوله‌های کربنی است (شکل ۴۱).

شکل ۴۱- طرح‌وارهٔ دستگاه رسوب بخار شیمیایی [۹۲]

1-Chemical Vapor Deposition (CVD)

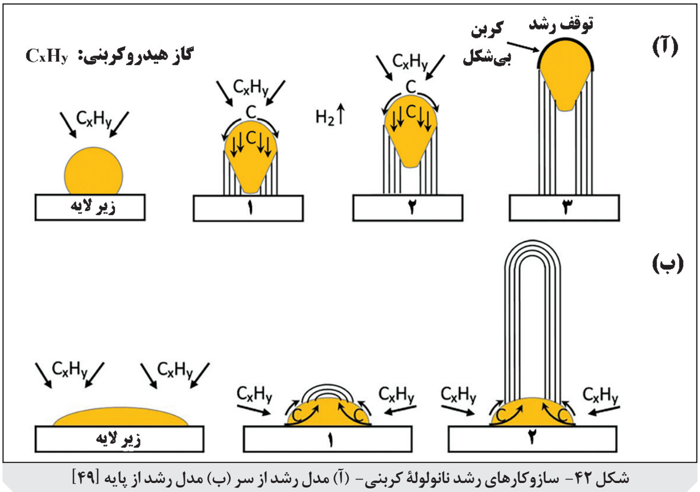
برای توصیف چگونگی رشد نانولوله‌های کربنی با فرایند CVD سازوکارهای مختلفی پیشنهاد شده که مقبول‌ترین آنها به شرح زیر است:

گاز هیدروکربنی واردشده به محفظه با جذب سطحی روی کاتالیست فرایند، که تا دمای مناسبی برای آغاز واکنش‌های تجزیهٔ ساختاری گاز هیدورکربنی 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 به‌تدریج در کاتالیست فلزی حل می‌شود. این انحلال، مادامی که محلول فلز - کربن به اشباع برسد، ادامه خواهد داشت پس از گذر از حد حلالیت، فرایند رشد نانولوله‌ها آغاز می‌شود؛ به این ترتیب که با ادامهٔ فرایند تجزیهٔ پیش‌مادهٔ هیدروکربنی و تأمین کربن مازاد، اتم‌های کربن اضافی از محلول خارج می‌شوند و به صورت نانولوله متبلور می‌گردند.

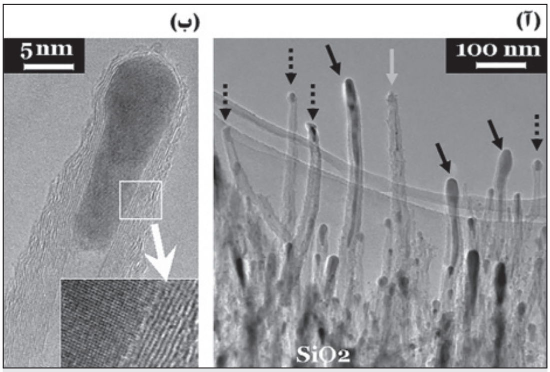
بر اساس دمای زیرلایه و نیز نحوهٔ برهم‌کنش ذرات کاتالیست و زیرلایه، دو شیوهٔ کلی برای متبلور شدن نانولوله وجود دارد (شکل ۴۲). در شرایطی که مثلاً دمای زیرلایه زیاد یا برهم‌کنش فلز با زیرلایه ضعیف باشد، چسبندگی مناسبی میان ذره و زیرلایه وجود نخواهد داشت و فرایند رشدی موسوم به رشد از سر[۱] رخ خواهد داد (شکل ۴۲-آ).

در این حالت رشد که معمولاً در دمای زیاد زیرلایه صورت می‌گیرد، اتم‌های کربن حاصل از تجزیهٔ کاتالیستی گاز هیدروکربن به دلیل انحلال‌پذیری کربن در بخش‌های داغ‌تر کاتالیست (نزدیک به زیرلایه)، به سمت پایین نفوذ می‌کنند و فلز را به سمت بالا هدایت می‌نمایند (مرحلهٔ ۱ از شکل ۴۲-الف). مادامی که تجزیهٔ هیدروکربن و انتشار کربن به سمت پایین وجود دارد، نانولوله نیز به رشد خود ادامه می‌دهد (مرحلهٔ ۲ از شکل ۴۲-آ). فرایند تجزیهٔ 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 به‌طور کامل پوشانده می‌شود و دیگر امکان تجزیهٔ گاز و تأمین کربن مورد نیاز برای رشد نانولوله وجود نخواهد داشت (مرحلهٔ۳ از شکل ۴۲-آ). درشکل ۴۳ نانولوله‌های چنددیواره‌ای را که رشد از سر داشته‌اند، مشاهده می‌کنید.



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

1-Tip-growth model



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

حالت دوم رشد نانولوله‌های کربنی موسوم به رشد از پایه[1] است (شکل ۴۲-ب). این حالت رشد معمولاً در شرایطی رخ می‌دهد که کاتالیست و زیرلایه با یکدیگر برهم‌کنش 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 انحلال‌پذیری بیشتر در ناحیه‌ای که بیشتر با گاز داغ در تماس است، در بالای کاتالیست تغلیط شده و از آنجا رسوب می‌کنند. در این شرایط و به دلیل چسبندگی مناسب زیرلایه و کاتالیست، نانولولهٔ درحال رشد نمی‌تواند کاتالیست را به سمت بالا هدایت کند. بنابراین نانولوله از سر کاتالیست رشد می‌کند.

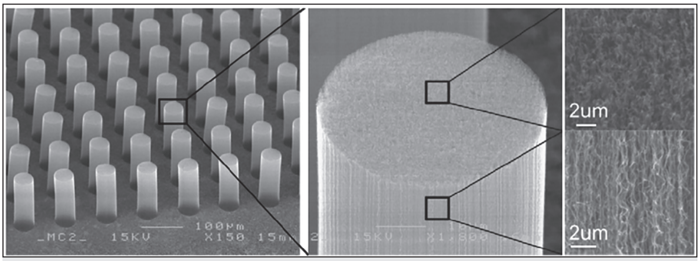
از آنجا که کاتالیست محل رشد نانولوله‌هاست، با استفاده از ذرات کاتالیست در اندازه‌های مشخص، می‌توان قطر نانولوله و تعداد جداره‌های آن را کنترل کرد. مشاهده شده است که در صورتی‌که اندازهٔ کاتالیست در حد چند نانومتر باشد، نانولولهٔ تکدیواره حاصل می‌شود و اگر اندازهٔ کاتالیست در حد چند ده نانومتر باشد، نانولولهٔ چنددیواره سنتز می‌گردد.

ویژگی نانولوله‌های سنتزشده به نوع مادهٔ اولیه نیز بستگی دارد. رایج‌ترین گازهای اولیه برای سنتز نانولوله‌های کربنی عبارت‌اند از متان، اتیلن، استیلن، کربن مونوکسید، بنزن و زایلن. هیدروکربن‌های خطی مانند متان، اتیلن و استیلن در اثر تجزیهٔ گرمایی، کربن یا زنجیرهٔ خطی دوتایی و یا سه‌تایی کربن ایجاد می‌کنند. در نتیجه، نانولوله‌های خطی سنتز می‌شوند؛ درحالی‌که از هیدروکربن‌های حلقوی نانولوله‌هایی با شکل خمیده سنتز می‌شوند که امکان منشعب‌شدن نیز دارند. دیگر عامل مؤثر در مشخصات نانولوله‌های سنتز شده، دمای فرایند یا دمای تجزیهٔ هیدروکربن است. در اکثر موارد، هیدروکربن‌هایی که در دمای بالا (۹۰۰-۱۲۰۰ $^\circ$C) تجزیه می‌شوند، نانولوله‌های تکدیواره را شکل می‌دهند اما هیدروکربن‌هایی که در دمای پایین‌تر (۴۰۰-۹۰۰ $^\circ$C) تجزیه می‌شوند، اغلب نانولوله‌های چنددیواره ایجاد می‌کنند.

استفاده از کاتالیست‌هایی از قبیل آهن (Fe)، نیکل (Ni) و کبالت (Co) برای سنتز نانولوله‌های کربنی در روش CVD بسیار رایج است؛ زیرا کربن در این فلزات حلالیت و سرعت نفوذ بسیار خوبی دارد. همچنین، فلزات ذکر شده دارای نقطهٔ 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 نانولوله‌ها به روش CVD فراهم می‌سازند.

1-Bottomn growth

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.



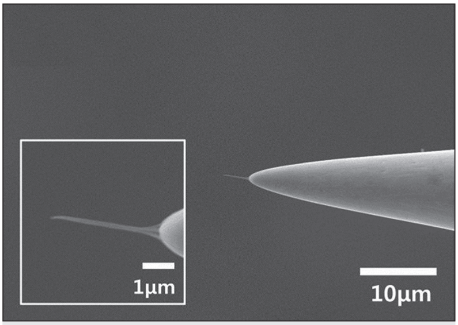
شکل ۴۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از آرایه‌ای از نانولوله‌های کربنی [۹۵]

کاربردهای نانولوله‌های کربنی

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

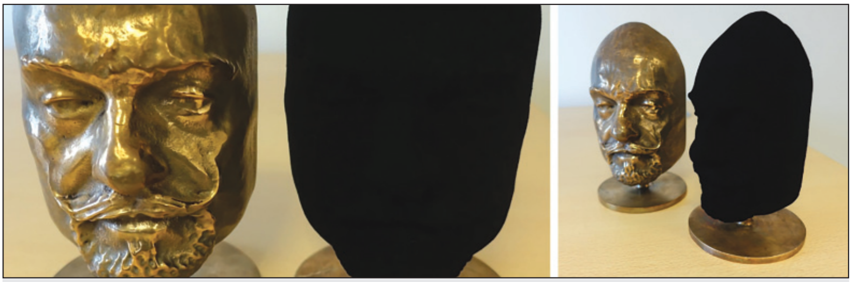
یکی از متداول‌ترین کاربردهای صنعتی و تجاری نانولوله‌های کربنی، که مرهون خواص مکانیکی عالی آنهاست، استفاده از نانولوله‌ها در ساخت انواع مواد مرکب است. در حال حاضر، ازنانولوله‌های کربنی در مواد مرکب عمدتاً برای افزایش استحکام و کاهش وزن استفاده می‌شود. این مواد مرکب در صنایع مختلف مانند صنعت تولید تجهیزات ورزشی، صنایع قایق‌سازی، ساخت توربین‌های بادی و تقویت و سبک‌سازی بدنهٔ هواپیما کاربرد جدی دارند. همچنین، مطالعات بسیاری در زمینهٔ ساخت مواد مرکب پایهٔ بسپار 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 بتن است. چنین بتنی در قیاس با بتن‌های معمولی استحکام چند هزار برابری از خود نشان می‌دهد.

خواص نانولوله‌های کربنی موجب شده است که زمینه‌های فراوانی برای استفاده از آنها در فناوری‌های پیشرفته به وجود آید. در این کاربردها هزینهٔ فرایند اولویت ندارد و کیفیت و کارایی از اهمیت بسیاری برخوردار است. ساخت سوزن‌های میکروسکوپ نیروی اتمی مثالی از این کاربردهاست (شکل ۴۵). اخیراً با استفاده از رشد تک‌جهت نانولوله‌های کربنی، ماده‌ای به نام «وانتابلک[1]» تولید شده که تیره‌ترین مادهٔ حال حاضر جهان است و تا ۹۹/۹۵ درصد نور مرئی را جذب می‌کند (شکل ۴۶). چنین محصول تیره‌ای در ساخت انواع دوربین عکاسی و تلسکوپ کاربردهای زیادی خواهد داشت.



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

1-Vantablack



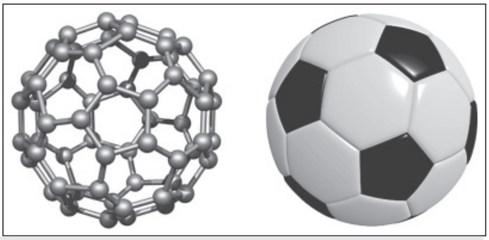
شکل ۴۶- تصویری از یک مجسمهٔ پوشش داده شده با وانتابلک [۹۷]

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 باکمینستر فولر[۱]، معمار طراح گنبدهای ژئودزیک[۲] (گنبدی ساخته شده از اجزای هندسی چندضلعی)، فولرین باکمینستر 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 زوج‌هایی از اتم‌های کربن، که همواره بیش از ۲۰ عددند، تشکیل شده‌اند، حتماً ۱۲ پنج ضلعی دارند و تعداد شش ضلعی‌های آنها از رابطهٔ زیر پیروی می‌کند:

$$N_h = \frac{n_c}{2} - 10 \qquad (۱۰)$$

در رابطهٔ 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.



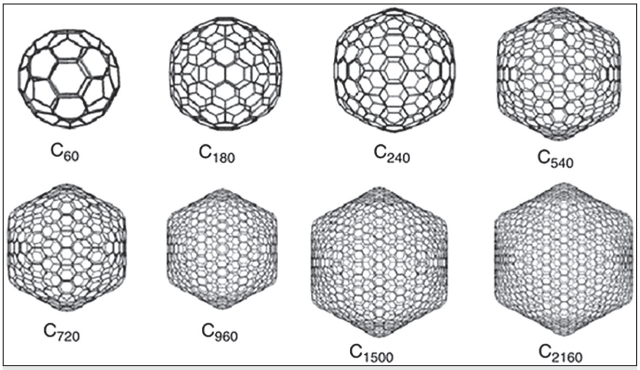
شکل ۴۷- مقایسهٔ توپ فوتبال و باکی بال

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 تعریف شده‌ای شش ضلعی‌اند؛ در حالی که فولرین‌های غیر کلاسیک از این موارد پیروی نمی‌کنند.

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

1-Richard Buckminster Fuller
2-Geodesic dome

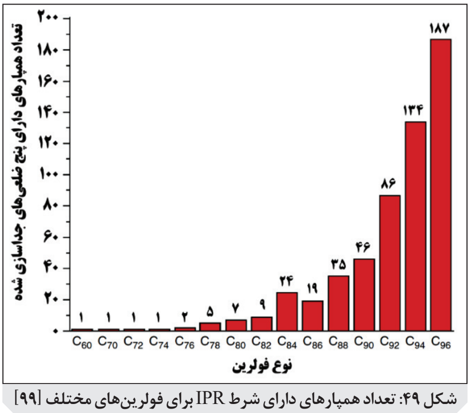
و حتـی C_{2160} اشـاره کـرد کـه در اصطـلاح آنهـا را فولرین‌هـای غول‌پیکـر می‌نامنـد (شـکل ۴۸). بـرای نشـان دادن انـواع فولرین‌هـا از نمـاد C_n اسـتفاده می‌شـود کـه در آن n نشـان دهنـدۀ تعـداد اتم‌هـای کربـن موجـود در سـاختار اسـت.



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

اتم‌هـای کربـن قابلیـت برقـراری پیوندهـای مختلـف تـا ۴ پیونـد را دارنـد و همیـن موجـب آن می‌شـود کـه شـکل‌گیری انـواع سـاختارهای حاصـل از برقـراری پیوندهـای چندگانـه میـان اتم‌هـای کربـن امکان‌پذیـر باشـد. ایـن امـر وجـود همپارهـای[۱] فراوانـی از فولرین‌هـا را از نظـر هندسـی ممکـن می‌سـازد. بـرای مثـال، محاسـبات ریاضـی نشـان می‌دهنـد کـه بـا اسـتفاده از انـواع چندضلعی‌هـا می‌تـوان بـا ۱۸۱۲ حالـت مختلـف سـاختار بسـته‌ای از ۶۰ اتـم کربـن را ایجـاد کـرد؛ بـا ایـن حـال، در میـان تمامـی ایـن حالت‌هـا سـاختاری کـه صرفاً از پنـج و شـش ضلعی‌هـا تشـکیل شـده باشـد و در آن همـۀ شـش‌ضلعی‌ها پنج‌ضلعی‌هـا را احاطـه کرده‌باشـند، پایدارنـد، و چنیـن سـاختاری را بـا نـام C_{60} می‌شناسـیم. احاطـه شـدن پنـج ضلعی‌هـا توسـط شـش‌ضلعی‌ها را کـه موجـب پایـداری سـاختاری و شـیمیایی فولوریـن می‌شـود، قانـون پنج‌ضلعـی جداسـازی شـده (IPR)[۲] می‌نامنـد. دومیـن فولرینـی کـه از ایـن قانـون تبعیـت می‌کنـد، C_{70} اسـت؛ محاسـبات نشـان داده اسـت کـه بـا تعـداد ۷۰ اتـم کربـن می‌تـوان ۸۱۴۹ همپـار C_{70} ایجـاد کـرد. بـا وجـود ایـن، صرفـاً یـک فولریـن پایـدار بـا ۷۰ اتـم کربـن وجـود دارد.

سـاختار هندسـی فولرین‌هایـی بـا تعـداد کربـن کمتـر از ۶۰ نمی‌تواننـد قانـون IPR را بـرآورده کننـد؛ از ایـن‌رو، چنیـن فولرین‌هایـی ناپایدارنـد. بـا بزرگ‌تـر شـدن فولریـن، بـرآورده کـردن شـرط IPR بـرای تعـداد بیشـتری از همپارهـا امکان‌پذیـر می‌شـود. بـا ایـن حـال، فولرین‌هـای بزرگ‌تـر (از جملـه فولرین‌هـای غول‌پیکـر) و کوچک‌تـر به‌دلیـل وجـود پیوندهـای ناپایـدار میـان اتم‌هـای کربنـی ناشـی از طـول و زاویـۀ پیونـد غیـر تعادلـی، ناپایدارنـد. ایـن امـر موجـب آن شـده اسـت کـه سـنتز



شکل ۴۹: تعداد همپارهای دارای شرط IPR برای فولرین‌های مختلف [۹۹]

1-Isomer
2-Isolated pentagon rule

و مطالعـهٔ عملـی فولرین‌هـای بزرگ‌تـر از C_{84} مقـدور نباشـد؛ زیـرا جداسـازی و بـه دسـت آوردن مقادیـر کافـی از ایـن فولرین‌هـا بـا خلـوص مناسـب بـا دشـواری‌های بسـیاری همـراه اسـت. از این‌رو، دو فولریـن C_{60} و C_{70} بـه دلیـل پایـداری شـیمیایی و سـاختاری زیـادی کـه دارنـد، بیشـتر از سـایر فولرین‌هـا مـورد مطالعـه و بررسـی قـرار گرفته‌انـد. در شـکل ۴۹ تعـداد همپارهایـی کـه شـرط IPR را بـرآورده می‌کننـد، بـرای فولرین‌هـای مختلـف نشـان داده شـده اسـت.

✦ خواص و کاربرد فولرین‌ها

قطـر C_{60} به‌عنـوان شناخته‌شـده‌ترین و پایدارتریـن عضـو خانـوادهٔ فولرین‌هـا، حـدود ۷ Å اسـت؛ بـه همیـن دلیـل، C_{60} را نانومـاده‌ای صفربعـدی می‌داننـد و از آن به‌عنـوان درشـت‌ترین ذره‌ای کـه دوگانگـی مـوج - ذره[1] * در آن برقـرار اسـت، نـام می‌برنـد. سـاختار کـروی C_{60} در کنـار پیوندهـای کووالانسـی کربـن - کربـن موجـب ایجـاد خـواص منحصـر بـه فـردی در فولریـن شـده اسـت.

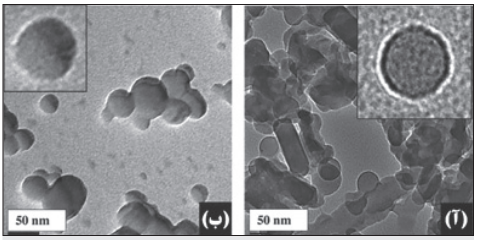
خـــواص شـــیمیایی: خـواص و ویژگی‌هـای فولرین‌هـا از پیوندهـای کووالانسـی بیـن اتم‌هـای کربـن تشـکیل‌دهندهٔ آنهـا ناشـی می‌شـود. در یـک سـاختار صفحـه‌ای (ماننـد صفحه‌هـای گرافیـت)، پیوندهـای کووالانسـی کربـن هیبریداسـیون sp^2 دارنـد؛ ایـن در حالـی اسـت کـه سـاختار منحنـی فولریـن موجـب خمیدگـی پیوندهـا و انحـراف آنهـا از حالـت صفحـه‌ای می‌شـود کـه در اصطـلاح، «هرمـی[2] شـدن اتم‌هـای کربـن» نـام دارد. در نتیجـه، هیبریداسـیون اتم‌هـا از sp^2 بـه $sp^{2.27}$ تغییـر می‌کنـد. ایـن امـر واکنش‌پذیـری اتم‌هـای کربـن و در نتیجـه فولرین‌هـا را نسـبت بـه سـاختارهای صفحـه‌ای کربـن افزایـش می‌دهد.

مولکـول C_{60} به‌صـورت برگشـت‌پذیر توانایـی کاهـش تعـداد الکترون‌هـا تـا شـش الکتـرون را دارد. همچنیـن، تمایلـی بـه برقـراری پیونـد شـیمیایی از محـل حلقه‌هـای پنج‌ضلعـی خـود نـدارد. ایـن امـر موجـب پایـداری شـیمیایی بـالای C_{60} می‌شـود؛ بـه طـوری کـه حتـی بـا واکنـش شـیمیایی و اتصـال برخـی اتم‌هـا یـا رادیکال‌هـا بـه سـطح آن، همچنـان شـکل کـروی خـود را حفـظ می‌کنـد. از طرفـی، وجـود اتم‌هـای کربـن بـا پیوندهـای غیراشـباع در سـاختار فولریـن ایـن امـکان را فراهـم مـی‌آورد کـه بتـوان بـا برقـراری پیونـد شـیمیایی، انـواع اتم‌هـا، رادیکال‌هـا و یـا مولکول‌هـا را بـه سـطح آنهـا متصـل کـرد. از ایـن طریـق می‌تـوان خـواص مهمـی ماننـد حلالیـت فولرین‌هـا در محیط‌هـای آبـی و آلـی را کنتـرل کـرد.

فولرین‌هـا بـا انـواع حلال‌هـا برهم‌کنـش منحصـر به‌فـردی دارنـد؛ بـه ایـن ترتیـب کـه سـاختار مولکولـی آنهـا سـخت اسـت و بـه همیـن سـبب، بـر اثـر برهم‌کنـش بـا حـلال دچـار هیـچ تغییـری نمی‌شـوند. بنـا بـر ایـن، انحـلال پذیـری فولرین‌هـا در انـواع حلال‌هـا بـا هیـچ یـک از نظریه‌هـای موجـود قابـل پیش‌بینـی نیسـت. فولرین‌هـا ذاتـاً به‌دلیـل سـاختار حلقـوی اتم‌هـای کربـن، آب‌گریزنـد؛ بـا وجـود ایـن، حلالیـت چنـدان مناسـبی در برخـی حلال‌هـای آلـی نیـز ندارنـد. از ایـن‌رو، پخـش فولرین‌هـا درون ایـن حلال‌هـا بـا تجمعـی از آنهـا همـراه خواهـد بـود. بـا ایـن حـال، برهم‌کنـش میـان سـاختار حلقـوی تشـکیل دهنـدهٔ فولرین‌هـا و حلال‌هـای آروماتیـک ماننـد تولوئـن، موجـب افزایـش حلالیـت فولریـن در چنیـن حلال‌هایـی می‌شـود. در شـکل ۵۰ فولرین‌هـای C_{60} را می‌بینیـد کـه بـا دو روش اختـلاط مکانیکـی و اختـلاط فراصوتـی در محیـط حـلال تتراهیدروفـوران پخـش شـده‌اند.

1-Wave-particle duallity

2-Pyramidalized



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

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

فولرین‌ها به‌دلیل آب‌گریزی، درمحیط آبی کلوخه‌هایی ایجاد کرده و نمی‌توانند کلوئیدی پایدار تشکیل دهند. اصلاح سطح فولرین‌ها با انواع گروه‌های عاملی، امکان تهیهٔ 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 حلال ماده‌ای قهوه‌ای رنگی به‌جا می‌گذارند.

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

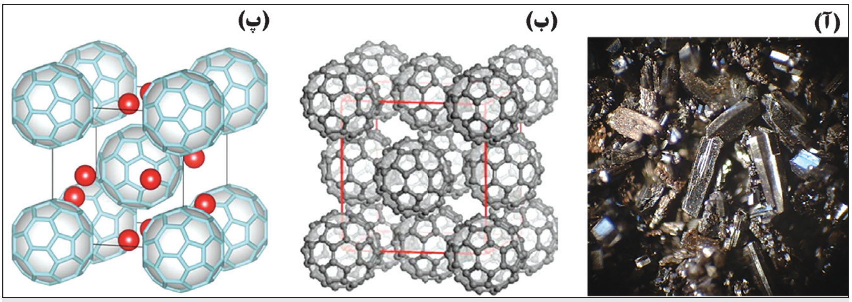
خواص فیزیکی: پیوندهای میان اتم‌های کربن پایدار و مستحکم‌اند و موجب پایداری ساختاری فولرین‌ها در فشار و دمای بالا می‌شوند. به همین سبب، C_{60} به ماده‌ای تبدیل شده است که می‌تواند مقاومت بسیار زیادی در برابر نیروهای فشاری از خود نشان دهد. محاسبات نشان داده است که C_{60} می‌تواند در برابر اعمال فشاری در حدود ۳۰۰۰ اتمسفر مقاومت کند و پس از برطرف شدن نیرو، به شکل اولیهٔ خود برگردد. چنین مقاومت مکانیکی زیادی در کنار نوع پیوندهای کووالانسی، از ساختار متقارن C_{60} نیز ناشی می‌شود؛ C_{60} درمیان 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، ضریب کشسانی حجمی[۱] ۶۶۸ GPa دارد. این ویژگی باعث می‌شود که فولرین از فولاد و الماس که به ترتیب دارای ضریب کشسانی حجمی ۱۶۰ GPa و ۴۴۲ GPa هستند، سخت‌تر باشد.

فولرین‌ها جذب نوری بسیار قوی در محدودهٔ فرابنفش از خودنشان می‌دهند که از ساختارهای حلقوی تشکیل دهندهٔ آنها ناشی می‌شود. فولرین C_{70} نسبت به C_{60} جذب بیشتری در ناحیهٔ 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 حالی‌که 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 انباشته می‌شوند و شبکهٔ بلوری FCC را تشکیل می‌دهند. ثابت شبکهٔ چنین ساختاری برابر ۱۴/۲ Å است (شکل ۵۲). در صورتی که

1-Bulk modulus

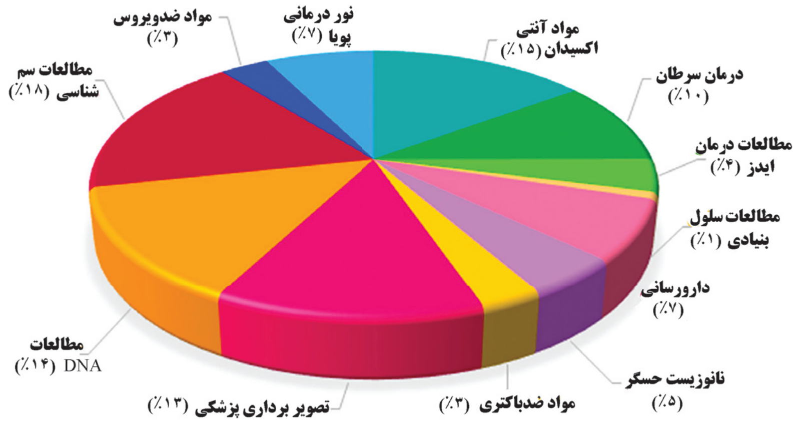
این ساختار بلور فولرینی با اتم‌های فلزات قلیایی مانند پتاسیم، سزیم و روبیدیم آلایش[1] شود، ترکیب حاصل در دمای در حدود ۳۳ K از خود خاصیت ابررسانایی نشان می‌دهد.



شکل ۵۲- تصویری از (آ) فولرین متبلور شده با ساختار بلوری FCC، (ب) نحوهٔ تبلور فولرین‌های C_{60} در حالت جامد [۱۰۲] و (پ) مثالی از جای‌گیری اتم‌های فلزات قلیایی در ساختار فولرین بلوری [۱۰۳]

کاربردها: این نانومادهٔ صفربعدی 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، دارورسانی هدفمند، جلوگیری از رشد باکتری، تولید روان‌کننده‌های جامد و استفاده به‌عنوان افزودنی در روان‌سازهای مایع مانند روغن موتور.

در کنار کاربردهای فناورانهٔ 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 آنزیمی، کاربردهای ضد ویروسی، برش دادن و شکستن رشته‌های DNA، و نورپویادرمانی[2] سرطان. شکل ۵۳ نشان دهندهٔ کاربردهای متنوع زیستی و پزشکی فولرین است.



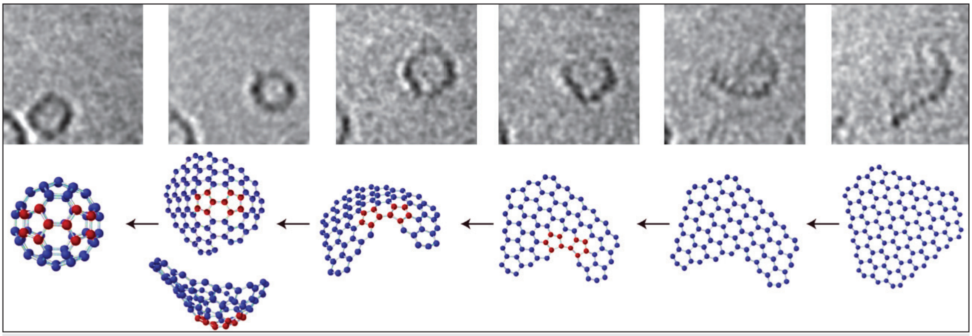
شکل ۵۳- کاربردهای مختلف زیستی و پزشکی فولرین‌ها [۱۰۴]

همچنین، این دگرشکل نسبت به نور حساس است و با تغییر طول موج نور، خواص الکتریکی متفاوتی از خود نشان می‌دهد. خواص الکتریکی جالب توجه فولرین‌ها منجر به کاربرد این نانوماده در پیل‌های سوختی، سلول‌های خورشیدی، آشکارسازهای نوری اشعه ایکس و... 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 بستهٔ 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. درشکل ۵۴ فرایند تبدیل یک قطعهٔ کوچک از تک‌لایهٔ گرافنی به فولرین نشان داده شده است.



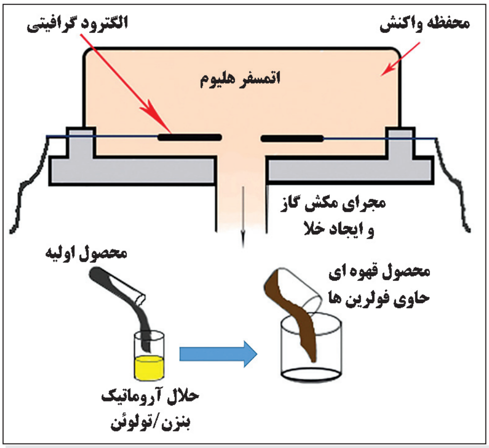
شکل ۵۴- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری از تبدیل یک قطعهٔ کوچک گرافن به یک فولرین C_{60} و شبیه‌سازی رایانه‌ای فرایند [۱۰۵]

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[1] 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 اولیهٔ کربن، که معمولاً گرافیت است، به‌صورت آنی تبخیر و سپس چگالیده شود. متداول‌ترین روش برای سنتز انواع فولرین‌ها، به ویژه C_{60}، تخلیهٔ 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 ۴۲۰۰ °C بالا می‌رود و به تولید حجم زیادی دوده (کربن بی‌شکل)، که حاوی فولرین‌هاست، منجر می‌شود. این فرایند در شرایط خلأ نسبی و در جریانی از هلیم در محدودهٔ فشار mmHg ۲۰۰ - ۱۰۰ صورت می‌گیرد. شکل ۵۵ طرحی از دستگاهی را نشان می‌دهد که از آن برای سنتز فولرین‌ها با روش تخلیهٔ قوس الکتریکی[2] استفاده می‌شود. این روش، به روش هافمن - کراتشمر[3] معروف است. علاوه بر جرقه‌های پرتوان الکتریکی می‌توان از روش‌های متعدد دیگری برای تبخیر پیش‌مادهٔ کربنی استفاده کرد که در میان آنها تابش پرتوهای پرتوان لیزر کارایی مناسبی دارد.

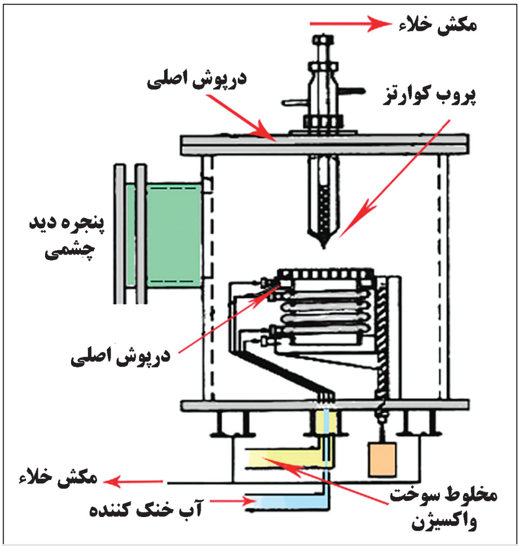
1-Benzene
2-Arc discharge
3-Huffman–Kratschmer

محصول اولیه شامل دودهٔ حاوی فولرین است که پس از جمع‌آوری آن، لازم است چندین مرحله برای جداسازی و خالص‌سازی فولرین صورت گیرد. این مراحل شامل حل کردن محصول اولیه در حلال‌های آروماتیکی مانند تولوئن یا بنزن و حرارت دادن است. مشکل اصلی فرایندهای خالص‌سازی این است که فولرین‌ها در انواع حلال‌ها حلالیت کمی دارند و از این‌رو، حجم زیادی از حلال مصرف می‌شود. در این مرحله، بسیاری از فولرین‌های ناپایدار از بین می‌روند.



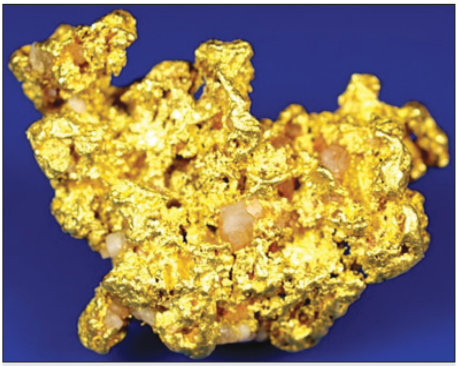
شکل ۵۵- طرحی از دستگاه سنتز فولرین‌ها با روش تخلیهٔ قوس الکتریکی [۱۰۴]

روش احتراق: فرایند احتراق ناقص هیدروکربن‌های حلقوی، مانند بنزن، یکی دیگر از روش‌های کارآمدی است که برای سنتز فولرین‌ها در حجم زیاد مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرایند احتراق در مشعل‌های مخصوصی صورت می‌گیرد که احتراق ناقص و تولید دوده را امکان‌پذیر می‌سازند و در فشار پایین کار می‌کنند. در این فرایند، متغیرهایی مانند فشار، نسبت سوخت به اکسیژن، زمان ماندن واکنشگرها در محفظه و سرعت جریان گازی، مقدار و نوع فولرین تولید شده را تحت تأثیر قرار می‌دهند. در این میان، فشار فرایند تعیین کننده‌ترین متغیر فرایند محسوب می‌شود. شکل‌گیری فولرین‌ها معمولاً در فشار پایین و در دمایی در حدود ۱۵۰۰ °C صورت می‌گیرد. برای بهبود بازده فرایند احتراق اقداماتی صورت گرفته است که تابش پرتو لیزر به شعله و تجزیهٔ حرارتی پیش‌مادهٔ هیدروکربنی از جملهٔ آنهاست. در نهایت، محصول فرایند مخلوطی از دوده و فولرین‌هاست که به فراوری و خالص‌سازی نیاز دارد. در شکل ۵۶ تصویری از سامانهٔ مورد استفاده برای سنتز فولرین‌ها با استفاده از فرایند احتراق را مشاهده می‌کنید.



شکل ۵۶- طرحی از سامانهٔ سنتز فولرین‌ها با روش احتراق ناقص هیدروکرن‌ها [۱۰۴]

◈ نانوساختارهای طلا


شکل ۵۷- تصویری از یک تکه طلای 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. طلای طبیعی معمولاً به طور خالص و به‌صورت 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.

طلای خالص فلزی براق، دارای رنگ زرد مایل به قرمز، چگال، نرم و چکش‌خوار است. از نظر شیمیایی، طلا جزء فلزات واسطه است؛ با این حال، به دلیل واکنش‌پذیری بسیار کم در حالت توده‌ای، آن را به‌عنوان 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 اسیدها، امکانی برای خالص سازی آن فراهم می‌کند. اکثر فلزاتی که به‌صورت ناخالصی همراه طلا هستند، در نیتریک اسید حل می‌شوند؛ از این‌رو، با استفاده از این اسید، به‌راحتی می‌توان ناخالصی طلا را حذف کرد و به طلای خالص دست‌یافت. طلا همچنین در محلول‌های قلیایی حاوی سیانید[۲] حل می‌شود. از این ویژگی برای استخراج، خالص‌سازی و تولید صنعتی طلا استفاده می‌کنند.

خواص شیمیایی و فیزیکی طلا از جمله پایداری شیمیایی بالا، مقاومت در برابر خوردگی، چکش‌خواری و هدایت بالای حرارتی و الکتریکی در کنار ظاهر زیبا و کمیابی موجب شده است که همواره از آن به‌عنوان فلزی گران‌بها یاد شود و نمادی از ثروت و سرمایه باشد. شاید هرگاه کلمهٔ طلا را می‌شنوید، اولین چیزی که به ذهنتان می‌رسد جواهرات باشد؛ با وجود این، خوب است بدانید که استفادهٔ علمی و فناورانه از این ماده ارزشمند، ارزش افزودهٔ 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 مصرف 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 همهٔ گوشی‌های تلفن همراه یا رایانه‌ها و هر وسیلهٔ‌الکترونیکی دیگری که تصور کنید، مقداری طلا به‌کار 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 به‌عنوان اتصال‌دهندهٔ اجزای داخلی تراشه‌ها و مدارهای مجتمع استفاده شود. درنتیجه، صنعت بازیافت طلا از ضایعات و زباله‌های الکترونیکی، صنعتی طلاساز و سودآور است (شکل ۵۸).

1-Aqua regia

۲- به ترکیب‌های شیمیایی حاوی گروه N≡C سیانید (cyanide) گفته می‌شود.

شکل ۵۸- ضایعات الکترونیکی و طلای بازیافت شده از آنها

از طـلا بـه سـبب خـواص فیزیکـی و شـیمیایی آن همـواره در مطالعـات مهـم علمـی اسـتفاده می‌شـود. اگـر آزمایـش معـروف ارنسـت رادرفـورد را کـه بـه پیشـنهاد مـدل اتمـی رادرفـورد[1] منجـر شـد به‌خاطـر بیاوریـد، می‌بینیـد کـه فلـز طـلا نقشـی مرکـزی در ایـن آزمایـش داشـته اسـت. خـواص ویـژهٔ طـلا موجـب شـد کـه بتـوان چنـان ورقـهٔ نازکـی از آن را بـه صـورت پایـدار به‌دسـت آورد و مطالعـه کـرد. چنیـن اسـتفاده‌هایی از ایـن فلـز در مطالعـات علمـی بسـیار اسـت. بـه همیـن دلیـل اسـت کـه نانـوذرات طـلا یکـی از مشـهورترین نانوسـاختارهایی اسـت کـه بارهـا نـام آن را شـنیده‌اید و دیده‌ایـد کـه در بسـیاری از مثال‌هـای مربـوط بـه تغییـرات خـواص در مقیـاس نانـو، از نانوسـاختارهای طـلا نـام بـرده می‌شـود. شـاید دلیـل ایـن امـر آن باشـد کـه امـکان سـنتز، پایدارسـازی و مطالعـهٔ انـواع نانوسـاختارهای طـلا به‌راحتـی وجـود دارد.

شکل ۵۹- جام لیکرگوس؛ تصویر سمت راست حالتی را نشان می دهد که نور از داخل به جام تابیده و تصویر سمت چپ نشان دهندهٔ حالتی است که نور از خارج به آن تابیده‌شده است [۱۰۸]

شـواهد موجـود حکایـت از آن دارد کـه انسـان از سـال‌های دور و بـدون اطـلاع از ماهیـت نانـوذرات طـلا، بـا ایـن ذرات آشـنا بـوده و از تغییـر رنـگ آنهـا بـرای سـاخت شیشـه‌های رنگـی بهـره می‌گرفتـه اسـت. نمونـه‌ای از آشـنایی انسـان بـا نانـوذرات فلـزی طـلا و نقـره در جامـی بـه نـام جـام لیکرگـوس مشـاهده شـده اسـت. در قـرن چهـارم میـلادی در روم باسـتان، جامـی سـاخته شـد کـه بـا تابانـدن نـور از داخـل آن بـه رنـگ قرمـز مایـل بـه صورتـی، و بـا تابانـدن نـور از خـارج بـه آن بـه رنـگ سـبز مایـل بـه زرد درمی‌آمـد (شـکل ۵۹). ایـن جـام در حـال حاضـر در مـوزهٔ بریتانیـا نگهـداری می‌شود.

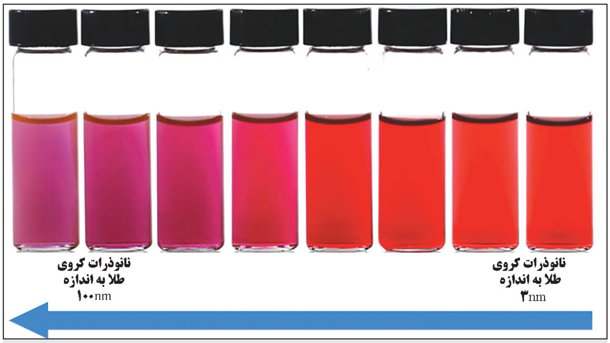
مطالعـهٔ ایـن جـام و ریزسـاختار مـواد اسـتفاده شـده در ترکیـب آن نشـان می‌دهـد کـه دلیـل ایـن تغییـر رنـگ، وجـود نانـوذرات طـلا و نقـره در شیشـه‌ای اسـت کـه جـام از آن سـاخته شـده اسـت. ایـن نانـوذرات در ابعـاد حـدود ۷۰ nm بوده‌انـد کـه ۳۰ درصـد آنهـا را نانـوذرات طـلا و ۷۰ درصـد را نانـوذرات نقـره تشـکیل داده‌انـد. در واقـع علـت تغییـر رنـگ جـام، رفتـار نـوری متفـاوت نانـوذرات موجـود در سـاختار آن اسـت.* ایـن ویژگـی نانـوذرات موجـب تغییـر رنـگ محیـط شـفاف و بی‌رنگـی می‌شـود کـه آنهـا در آن پخـش شـده‌اند؛ از ایـن‌رو، جـام لیکرگـوس بسـته بـه جهـت نـوری کـه بـه آن می‌تابـد، بـه رنگ‌هـای متفاوتـی مشـاهده می‌شـود.

در میـان انـواع نانوسـاختارهای طـلا، نانـوذرات، نانومیلـه، نانولولـه و نانوسـیم طـلا شناخته‌شـده‌ترند هسـتند و نانـوذرات طـلا بیشـتر مـورد توجـه و تحقیـق قـرار گرفته‌انـد.

1-Rutherford model

خواص نانوذرات طلا

همهٔ ما طلای خالص را به‌شکل 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 مد نظر 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 متفاوتی از خود نشان می‌دهند. این رنگ‌ها در نتیجهٔ برهم‌کنش الکترون‌های نوار هدایت فلز با میدان‌های الکتریکی نور تشکیل می‌شوند . به این پدیده در اصطلاح، تشدید پلاسمون‌های سطحی موضعی[1] 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 متفاوتی دارند. درنتیجه، رنگ‌های متفاوتی از نانوذرات با ابعاد و اشکال مختلف را مشاهده می‌کنیم. این ویژگی نه‌تنها در مورد نانوساختارهای طلا بلکه در مورد نانوساختارهای سایر عناصر نیز صادق است. در شکل ۶۰ تغییر رنگ نانوذرات کروی طلا را با افزایش اندازهٔ 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

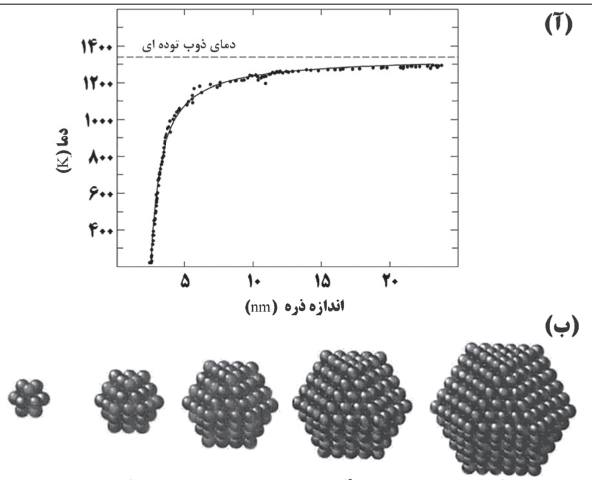
اشاره شد که طلا فلزی نجیب است؛ بدین معنا که در برابر اکسیداسیون و واکنش‌های شیمیایی از خود مقاومت نشان می‌دهد اما این موضوع در مورد نانوذرات آن صادق نیست. نانوذرات طلا در دماهای پایین (دمای اتاق) فعالیت کاتالیستی شگفت‌آوری از خود نشان می‌دهند و به گزینهٔ مناسبی برای استفاده به‌عنوان کاتالیست در برخی 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 الکتریکی‌اش افزایش یابد.

نقطهٔ ذوب طلای خالص، ۱۰۶۴ C° (۱۳۳۷ K) است. همان‌طور که پیش‌تر گفته شده است، با تغییر ابعاد نانوذرات، نقطهٔ ذوب آنها نیز دستخوش تغییر می‌شود؛ به طوری که با کاهش ابعاد نانوذرات، نقطهٔ ذوب نیز کاهش می‌یابد. برای مثال، نانوذرات ۳۰ nm طلا نسبت به حالت توده‌ای آن نقطهٔ ذوب بسیار پایین‌تری از دارند و به همین ترتیب، نقطهٔ ذوب نانوذرات ۳ nm طلا در مقایسه با نانوذرات ۳۰ nm

1-localized surface plasmon resonances

بهشدت 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).



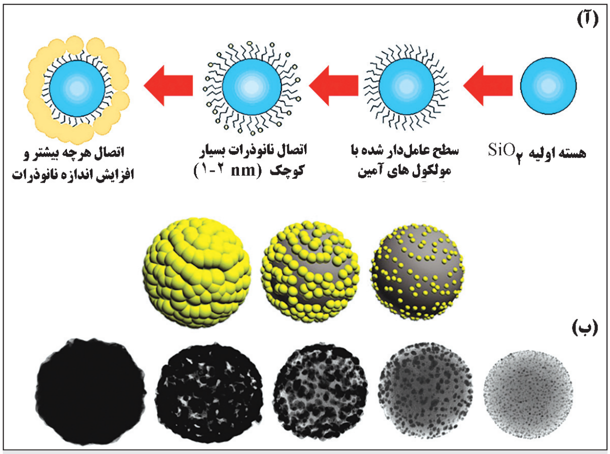
تعداد لایه‌های اتمی	۱	۲	۳	۴	۵
تعداد اتم‌های ذره	۱۳	۵۵	۱۴۷	۳۰۵	۵۶۱
درصد اتم‌های سطح (٪)	۹۲	۷۶	۶۳	۵۲	۴۵

شکل ۶۱- (آ) تغییر دمای ذوب نانوذرات طلا برای تابعی از اندازهٔ ذرات [۱۰۹] و (ب) ارتباط میان اندازهٔ ذرات و درصد اتم‌های سطحی آنها [۱]

کاربردهای نانوساختارهای طلا

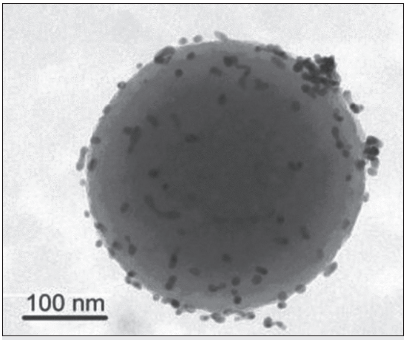
نانوذرات طلا به دلیل خواص جالب توجهی که دارند، در زمینه‌های مختلفی فراوان ورد مطالعه و استفاده قرار گرفته‌اند. یکی از این زمینه‌هافرایندهای دارورسانی و تشخیص و تصویربرداری پزشکی است. برای مثال، تولید نانوساختارهایی به نام نانوپوستهٔ طلا[1] و استفاده از آنها در درمان سرطان حاکی از این حقیقت است. این ذرات متشکل از هستهٔ سیلیکایی 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، محدودهٔ فروسرخ محدوده‌ای از نور است که اثر گرمایی دارد؛ به این معنی که بعد از برخورد با جسم، سبب گرم‌شدن آن می‌شود. حالا نانوپوسته‌هایی را در نظر بگیرید که محدودهٔ خاصی از فروسرخ را جذب می‌کنند. با اتصال نانوکپسول‌هایی از جنس بسپار حساس به گرما به این نانوپوسته‌ها، می‌توان با اعمال گرما موجب تغییر شکل این نانوکپسول‌ها شد. با تغییر شکل نانوکپسول‌ها، مواد داخل آنها رها 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. به‌علاوه، نانوطلا خاصیت ضد باکتری بالایی علیه عفونت‌های انسانی برخوردار است که این موضوع اهمیت و کاربرد آن را در حوزهٔ پزشکی دوچندان می‌کند.

1-Gold nanoshell



شکل ۶۲- (آ) مراحل سنتز نانوپوستهٔ طلا روی نانوذرات SiO_2 [۱۱۰] و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوذرات پوشش داده شده با طلا در مراحل مختلف [۱۱۱]

استفاده از نانوذرات طلا به‌عنوان 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 آ هیدروژنی مصرف شود. این فرایند موجب می‌شود تا فرایندی کارآمد و ارزان قیمت برای خالص‌سازی هیدروژن برای مصرف پیل سوختی ارائه گردد. در شکل ۶۳ تصویری از کاتالیست نانوذرات طلا را روی یک ذرهٔ کروی هسته - پوسته از جنس $TiO_2@SiO_2$ مشاهده می کنید.



شکل ۶۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از کاتالیست نانوذرات طلا روی یک ذرهٔ کروی هسته - پوسته از جنس $TiO_2@SiO_2$ [۱۱۲]

چند مورد از کاربردهای متداول دیگر از نانوساختارهای طلا به شرح زیرند:

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

روش‌های سنتز نانوذرات طلا

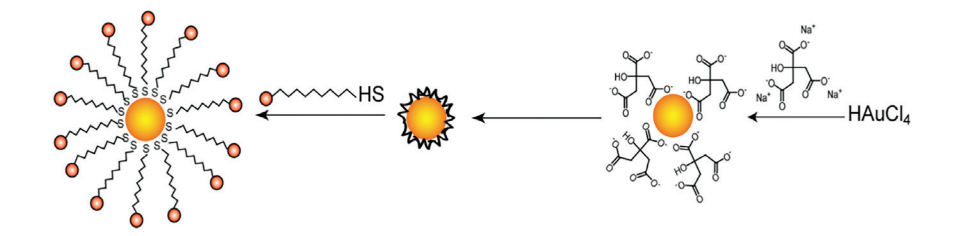
پایداری شیمیایی بسیار زیاد طلا موجب آن می‌شود که پیش‌ماده‌های فراوانی از طلا برای استفاده در سنتز شیمیایی وجود نداشته باشد. سه ترکیب کلرو اوریک اسید[۲] ($HAuCl_4{\cdot}nH_2O$)، نیترات طلا[۳] ($AuH(NO_3)_4.xH_2O$) و استات طلا[۴] ($Au(O_2CCH_3)_3$) از معروف‌ترین پیش‌ماده‌هایی هستند که برای سنتز انواع نانوذرات 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 بخش نانوکاتالیست‌ها در فصل پنجم آمده است.

2-Chloroauric acid
3-Gold(III) nitrate
4-Gold(III) acetate

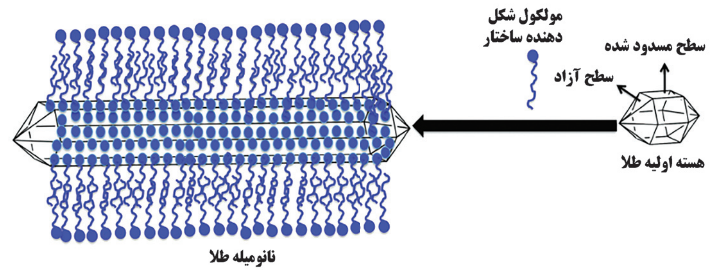
به‌راحتی کاهش می‌یابند و به طلای عنصری تبدیل می‌شوند؛ از این‌رو، برای تولید طلا به کاهنده‌های بسیار قوی نیازی نیست. از انواع کاهنده‌های ملایم، مانند سیتریک اسید($C_6H_8O_7$) یا آسکوربیک اسید ($C_6H_8O_6$) تا کاهنده‌های قوی مانند سدیم بوروهیدرید ($NaBH_4$)، برای سنتز نانوذرات در محیط‌های محلول استفاده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

به دلیل برهم‌کنش بالای طلا و گوگرد، از انواع مولکول‌های آلی ، که سر آنها حاوی اتم‌های گوگرد است، برای تثبیت 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 تثبیت آنها با استفاده از مولکول‌های آلی نشان داده شده است.

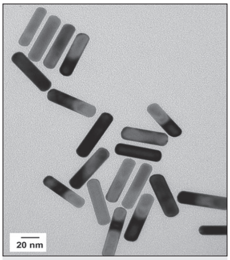


شکل ۶۴- طرحی از فرایند سنتز نانوذرات طلا به کمک تری‌سدیم سیترات و تثبیت آنها با استفاده از مولکول‌های آلی دارای سر گوگردی [۱۱۳]

استفاده از برخی مولکول‌های آلی که به‌صورت 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 رابه شکل‌های مختلف یا در ابعاد گوناگون سنتز کرد. سنتز انواع نانومیله‌های طلا با استفاده از این روش صورت می‌گیرد. انواع ترکیب‌های فعال سطحی که قابلیت اتصال انتخابی به سطح‌های در حال رشد هسته‌های اولیه را دارند، موجب رشد جهت‌دار نانومیله‌های طلا می‌شوند. مولکول سِتریمونیوم بروميد [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 نحوهٔ رشد جهت‌دار نانومیله‌های طلا در اثر مسدود شدن بخشی از سطح هستهٔ اولیهٔ 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 ۶۵- طرحی از نحوهٔ مسدود شدن بخشی از سطح هستهٔ اولیهٔ طلا و رشد نانومیله‌های طلا [۱۱۴]



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

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 کلمهٔ 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 اندوختهٔ مالی نیز به شمار می‌آمد و حتی به‌صورت سکه در سیستم مالی بسیاری از کشورها مورد استفاده قرار می‌گرفت. نقره تا امروز همچنان ارزش سرمایه‌ای خود را حفظ کرده‌است و به‌عنوان 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 دهندهٔ اهمیت زیاد این فلز گران‌بهاست.

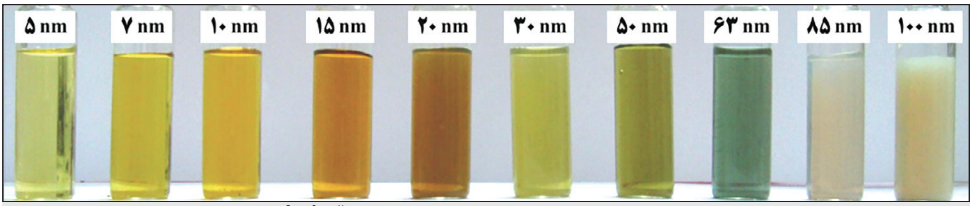
اما چه ویژگی‌هایی موجب شده است که این فلز چنین کاربردهای متنوعی داشته باشد؟ نقره فلزی چکش‌خوار و انعطاف‌پذیر است؛ با این حال آنچه این فلز را از سایر فلزات متمایز می‌کند، رسانایی الکتریکی و حرارتی فوق‌العادهٔ آن است. فلز نقره از همهٔ فلزاتِ شناخته شده رسانایی حرارتی و الکتریکی بیشتری دارد و نیز دارای بیشترین قابلیت جلاپذیری و براق بودن است. در کنار این موارد، پایداری زیاد شیمیایی ژ و مقاومت بالا در برابر ترکیب شدن با عوامل محیطی و خوردگی، نقره را به فلزی مقاوم تبدیل کرده است. این امر موجب وسعت دامنهٔ کاربرد نقره می‌شود.

یکی از مشخصه‌های جالب توجه نقره، خاصیت ضدباکتری آن است. .بر اساس اسناد 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. بدن ما هم روزانه ۲۰ تا ۳۰۰ میلی گرم نقره از مواد خوراکی جذب می‌کند. عملکرد همین میزان نقرهٔ 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 مشخصهٔ مهم تغییر رنگ نانوذرات نقره با تغییر اندازه و نیز تغییر شکل آنهاست (شکل ۶۷). نانوذرات نقره همانند نانوذرات طلا به دلیل تشدید 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[1] نانوذرات تغییر می‌کند. شاید جام لیکرگوس که در ادامه در بخش نانوساختارهای طلا به‌طور کامل معرفی خواهد شد، اولین مواجههٔ بشر با نانوذرات نقره و استفاده از خاصیت رنگ متفاوت آنها باشد. در کنار تغییر رنگ نانوذرات نقره و وابستگی رنگ آنها به اندازه‌شان، نقطهٔ ذوب این نانوذرات نیز مانند همهٔ نانوذرات فلزی با کاهش اندازه کاهش می‌یابد.

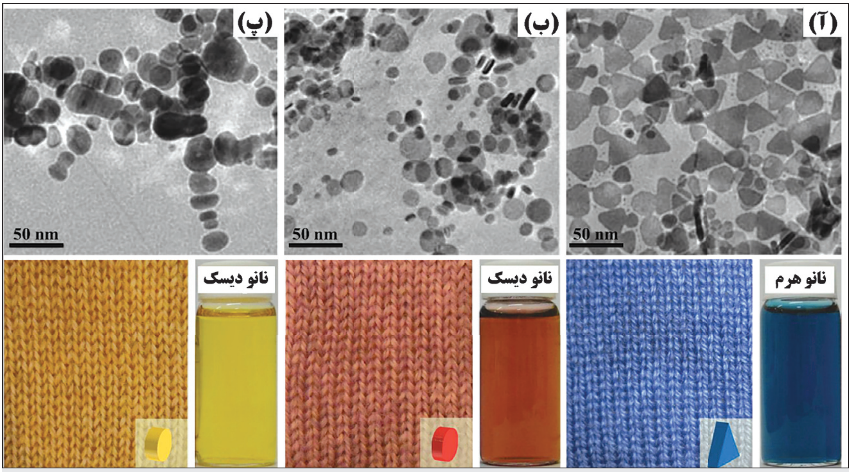
۱- نسبت ابعادی (ration aspect) که در برخی موارد نسبت منظر نیز نامیده می‌شود، نسبت طول به قطر است که کشیدگی جسم را نشان می‌دهد.



شکل ۶۷- تغییر رنگ نانوذرات کروی نقره با تغییر اندازهٔ آنها [۱۱۶]

فعالیت شیمیایی بالا یکی دیگر از مشخصه‌های نانوذرات نقره است که از کاهش ابعاد آنها ناشی می‌شود. با وجود این، خاصیت ضدباکتری فوق‌العادهٔ این نانوذرات را می‌توان اشناخته شده‌ترین ویژگی آنها دانست. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، فلز نقره ذاتاً خاصیت ضدباکتری دارد؛ با این‌حال، کاهش اندازه و افزایش چشمگیر سطح ویژهٔ 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 نانوذرهٔ 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.



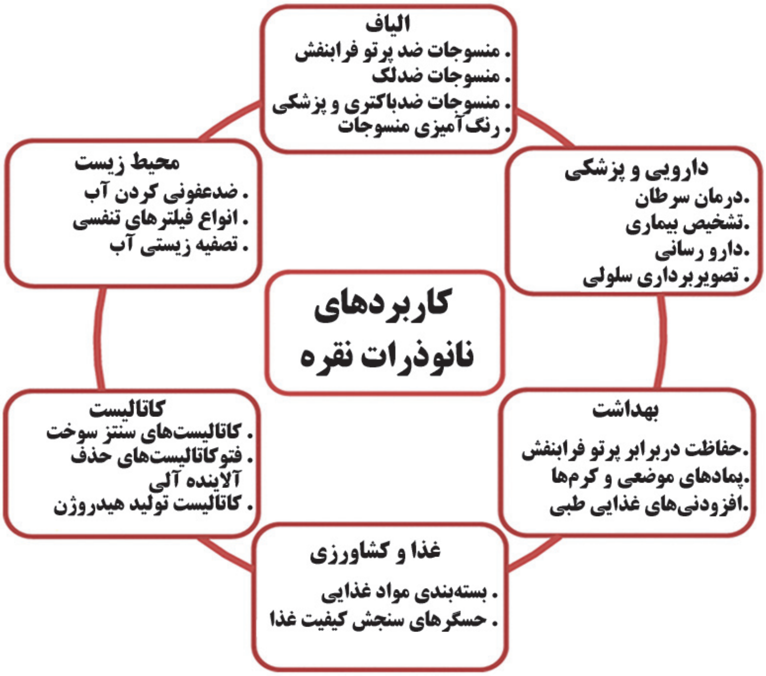
شکل ۶۸- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، رنگ محلول، و رنگ الیاف رنگ‌آمیزی شده با انواع نانوذرات نقره (الف) نانوذرات هرمی شکل، (ب) نانوذرات دیسک شکل با ارتفاع کم، و (پ) نانوذرات دیسک شکل با ارتفاع زیاد [۱۱۷]

همان‌طور که پیش از این گفته شد، در میان انواع کاربردهای موجود و پیش بینی 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 ضدویروسی نیز دارند؛ به طوری که طبق

گزارش‌ها، تأثیر ضدویروسی آنها بر ویروس ایدز نوع اول چندین برابر بیشتر از طلا بوده‌است 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 درمان‌ناپذیر داشته باشد.

نقره از دیرباز در صنایع شیمیایی کاربردهای گسترده‌ای به ویژه به‌عنوان کاتالیست داشته است. امروزه استفاده از نانوذرات نقره به‌عنوان کاتالیست به‌دلیل سطح ویژه و فعالیت شیمیایی بالا جذابیت بسیاری دارد؛ به‌ویژه اینکه استفاده از نانوذرات نقره موجب کاهش مصرف این فلز گران‌بها در کنار افزایش کارایی کاتالیست می‌شود. نانوذرات نقره به‌عنوان کاتالیست در فرایندهای اکسیداسیون ترکیب‌های آلایندهٔ آلی کاربرد دارند. همچنین، به‌عنوان 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 نانوحسگر نیز استفاده می‌شود. نمونه‌هایی از این کاربردها را در شکل ۶۹ مشاهده می‌کنید.

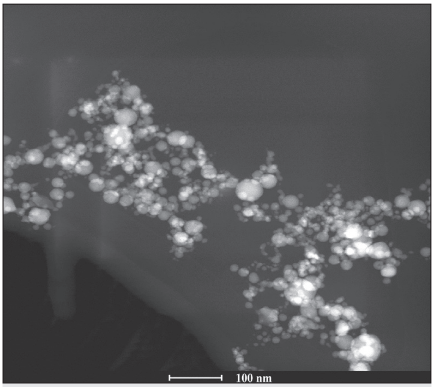


شکل ۶۹- کاربرهای نانوذرات نقره در حوزه‌های مختلف [۱۱۸]

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 به‌بالا تقسیم

کرد. هرکدام از این روش‌ها، مزایا و معایب خود را دارند. از زاویه‌ای دیگر، روش‌های سنتز نانوذرات نقره را می‌توان به سه گروه کلی فیزیکی، شیمیایی و زیستی تقسیم کرد.

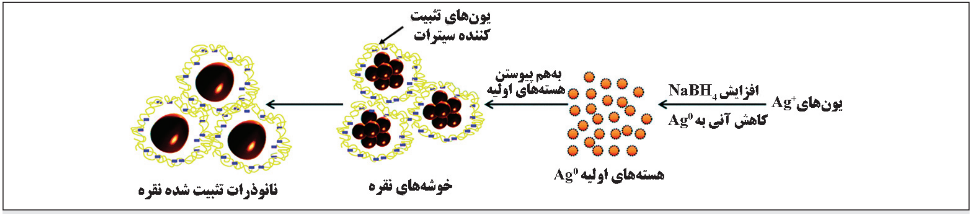


شکل ۷۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری زمینه تاریک از نانوذرات نقرهٔ سنتز شده با روش کند و سوز لیزری [۱۱۹]

روش‌های فیزیکی: روش‌های فیزیکی سنتز نانوذرات شامل فرایندهایی است که بدون واکنش شیمیایی و صرفاً بر اثر برخی پدیده‌های فیزیکی نانوذرات صورت می‌گیرند. اکثر روش‌های فیزیکی را می‌توان در مجموعهٔ روش‌های بالا به پایین دسته‌بندی کرد. روش‌هایی مانند کند و سوز لیزری و انفجار الکتریکی سیم از جمله روش‌های فیزیکی هستند که برای سنتز نانوذرات نقره از یک قطعهٔ توده‌ای نقره مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نبود واکنش‌دهنده‌های مختلف در محیط حلال، که موجب آلودگی محصول و ورود ناخالصی به آن می‌شود، دستیابی به خلوص بالا و نیز تک مرحله‌ای بودن فرایند سنتز، از مزایای این روش‌هاست. با این حال، کنترل نداشتن بر ریزساختار و توزیع اندازهٔ نانوذرات از ایرادهای چنین روش‌هایی است. شکل ۷۰ تصویری از نانوذرات نقرهٔ سنتز شده به‌روش کند و سوز لیزری است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌کنید، ذرات اندازهٔ متنوعی دارند که برای بسیاری از کاربردها چندان مطلوب نیست.

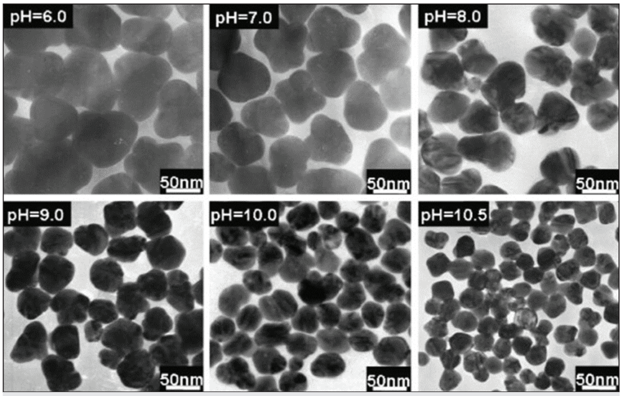
کاهش شیمیایی: امروزه نانوذرات نقره در شکل‌های مختلف برای کاربردهای گوناگون سنتز می‌شوند. در میان روش‌های مورد استفاده، انواع روش‌های شیمیایی پرکاربردترین و کارآمدترین روش‌ها برای سنتز این نانوذرات با توزیع اندازهٔ باریک، شکل و ریزساختار کنترل شده هستند. تمامی این روش‌های شیمیایی که جزء روش‌های شیمی تَر محسوب می‌شوند، یک وجه اشتراک دارند: کاهش شیمیایی یون‌های نقره. در روش‌های مبتنی بر کاهش شیمیایی، یک پیش‌ماده حاوی یون‌های نقره (مانند انواع نمک‌های حاوی نقره از جمله نقره نیترات ($AgNO_3$)، نقره استات ($AgC_2H_3O_2$)، نقره کلرید ($AgCl$) و نقره سولفات (Ag_2SO_4)) در محیط محلول توسط یک عامل کاهندهٔ قوی مانند سدیم بورهیدرید ($NaBH_4$) یا کاهنده‌های ملایم مانند آسکوربیک اسید ($C_6H_8O_6$) کاهیده می‌شود و نانوذرات نقره حاصل می‌آید.

بلافاصله پس از افزودن کاهنده به محلول حاوی یون‌های نقره، این یون‌ها کاهش می‌یابند و اتم‌های Ag^0 به‌سرعت به‌هم می‌پیوندند و خوشه‌های اتمی را تشکیل می‌دهند. در ادامه با پیوستن خوشه‌ها به‌هم، ذرات شکل می‌گیرند (شکل ۷۱). در این مرحله از رشد ذرات نیاز است تا روند به‌هم پیوستن خوشه‌ها و سرعت رشد ذرات کنترل گردد تا ذرات با اندازه‌های دلخواه حاصل شود. معمولاً از ترکیب‌های فعال سطحی یا یون‌هایی مانند سیترات ($C_6H_5O_7^{3-}$) که به سطح خوشه‌های اتمی می‌چسبند و از رشد بیش از حد آنها جلوگیری می‌کنند، برای کنترل اندازهٔ ذرات استفاده می‌شود.



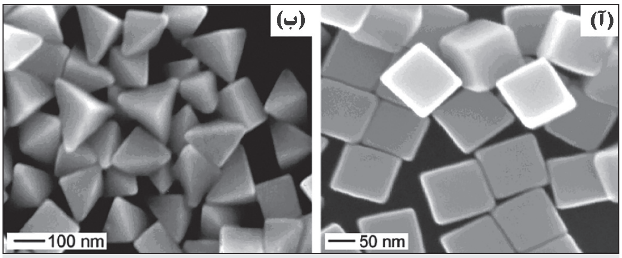
شکل ۷۱ - فرایند شکل‌گیری و تثبیت نانوذرات نقره در اثر کاهش یون‌های نقره [۱۱۶]

علاوه بر تثبیت کننده‌های رشد، عوامل بسیار دیگری مانند دمای واکنش، غلظت واکنش‌دهنده‌ها و زمان واکنش نیز بر اندازهٔ ذرات و شکل آنها تأثیر می‌گذارند. 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.



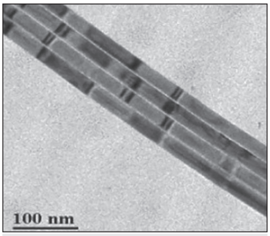
شکل ۷۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوذرات نقرهٔ سنتز شده در شرایط pH متفاوت [۱۲۰]

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 میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوذرات نقره (آ) مکعبی و (ب) هرمی [۱۲۱]

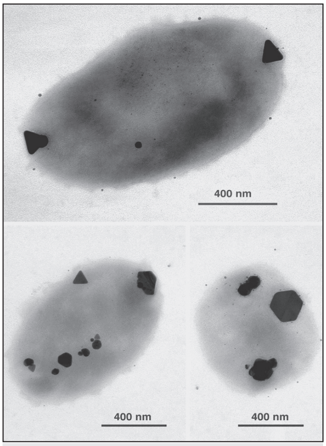
سنتز هیدروترمال: یکی دیگر از روش‌های سنتز نانوذرات نقره روش هیدروترمال است. این روش دستیابی به ذراتی با خلوص بسیار بالا و ساختار بلوری را ممکن می‌سازد. از مهم‌ترین مزیت‌های این روش، دستیابی به توزیع اندازهٔ باریک و ذرات تک‌بلور و نیز کاهش مقدار مواد آلاینده و پسماند حاصل از سنتز است. با وجود این، روش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



شکل ۷۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوسیم‌های نقره با استفاده از روش هیدروترمال [۱۲۲]

تصویری از نانوسیم‌های نقره را که با استفاده از سنتز هیدروترمال و از طریق کاهش نقره نیترات در محیط آبی دمای $120\ ^{\circ}C$ سنتز شده‌اند، مشاهده می‌کنید.

روش‌های سنتز زیستی: به گروهی از روش‌های شیمیایی 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 شیمیایی عادی برقرار است. یکی دیگر از روش‌های سنتز زیستی، استفاده از موجودات زنده‌ای 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 به‌تدریج 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 باکتری و زمان آغاز به فعالیت باکتری‌ها می‌توان اندازهٔ ذرات شکل گرفته درون بدن باکتری‌ها را کنترل کرد و نانوذرات دلخواه را به‌دست آورد. در شکل ۷۵ تصویری از باکتری‌های سودوموناس استاتزری آگ[1] ۲۵۹ و نانوذرات نقرهٔ انباشت شده درون آنها نشان داده شده است.



شکل ۷۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری باکتری‌های سودوموناس استاتزری آگ۲۵۹ و نانوذرات نقرهٔ انباشت شده درون آنها [۱۲۳]

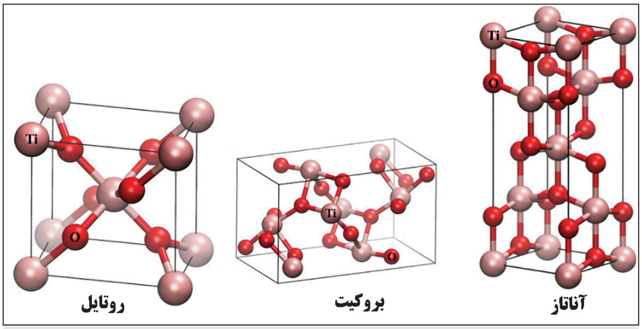
نکتهٔ مهمی که در مورد روش‌های سنتز سبز باید مدّ نظر قرارگیرد، این است که این روش‌ها الزاماً دوستدار محیط زیست یا کم هزینه نیستند؛ زیرا خالص‌سازی انواع مولکول‌های زیستی که برای سنتز زیستی به کار می‌روند، یا جداسازی نانوذرات تولید شده توسط انواع باکتری‌ها یا قارچ هزینه‌بر است و می‌تواند با مصرف مواد شیمیایی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

◇ نانوساختارهای اکسید تیتانیوم

تیتانیوم (Ti) نهمین عنصر فراوان در پوستهٔ زمین است. اکسید این فلز (TiO_2)، که به تیتانیا[2] معروف است، مادهٔ جامد غیرآلی و سفیدرنگی است که در برابر حرارت پایدار (دمای ذوب حدود $1854\ ^{\circ}C$)، غیرقابل اشتعال، انحلال‌ناپذیر در آب و حلال‌های آلی، بی‌خطر و زیست‌سازگار است. تیتانیوم دی‌اکسید در شرایط عادی با سه ساختار آناتاز[3]، روتایل[4] و بروکیت[5] 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 تیاتینوم نیمه‌رسانا هستند و به‌ترتیب دارای شکاف انرژی به بزرگی ۳/۲ eV، ۳/۰۲ eV و ۲/۹۶ 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 دی‌اکسید در دمای بیشتر از

1-Pseudomonas stutzeri AG259
2-Titania
3-Anatase
4-Rutile
5-Brookite

۸۰۰ °C است؛ در حالی که در محدودهٔ دمایی ۸۰۰°C - ۶۵۰ مخلوطی از دو فاز روتایل و آناتاز وجود دارد و در دمای ۶۵۰ °C - ۴۵۰ فاز آناتاز پایدار است؛ از این رو، با حرارت دادن یک نمونهٔ اولیهٔ 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 به‌تدریج ساختار روتایل نمایان خواهد شد. در نهایت، با رسیدن به دمای ۸۰۰°C کل ساختار روتایل خواهد بود.



شکل ۷۶- نمایی از ساختمان بلوری سه ساختار متداول تیتانیوم دی‌اکسید [۱۲۵]

کاربردهای اکسید تیتانیوم

تیتانیوم دی‌اکسید به‌دلیل 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 تصفیهٔ آب و رنگ‌های خوراکی مورد استفاده بوده‌است. از دیگر کاربردهای تیتانیا می‌توان به استفاده در ساخت انواع شیشه‌های مورد استفاده در ساخت عدسی‌ها به‌دلیل ضریب شکست بالا (۲/۷۶ – ۲/۵۲)، استفاده به‌عنوان پرکننده[۱] در صنایع لاستیک‌سازی، تولید کاغذ، سرامیک و مواد آرایشی و دارویی، استفاده به‌عنوان پوشش روی سطوح مصنوعات فلزی، به‌خصوص بدنهٔ فضاپیماها به‌دلیل استحکام و مقاومت به خوردگی بالا، استفاده به‌عنوان روکش الکترودهای جوشکاری و دی‌الکتریک در خازن‌ها به‌جهت داشتن ثابت دی‌الکتریک بالا (۱۷۳ - ۸۶) و ... اشاره کرد. گسترهٔ وسیع کاربردهای تیتانیا نشان‌دهندهٔ اهمیت بسیار زیاد این ماده است.

تیتانیا به دلیل خواص نوری بی‌نظیرشبه یکی از مهم‌ترین رنگ‌دانه‌های صنعتی تبدیل شده است؛ به‌طوری که در بسیاری از مواردی که نیازمند رنگ سفید با شفافیت و روشنایی خاص است از این ماده استفاده می‌شود تا جلای مواد سفیدرنگ افزایش یابد. گفتنی است که برای پراکنده‌سازی نور، اندازهٔ ذرات باید حدوداً نصف طول موجی باشد که به آنها برخورد می‌کند؛ مثلاً، برای پراکنده‌سازی نور مرئی، اندازهٔ ذرات باید حدود ۳۵۰ nm - ۲۰۰ باشد. همچنین، رنگ سفید تیتانیا منجر به انعکاس نور و حرارت و در نتیجه صرفه‌جویی در انرژی گرمایی می‌شود. به‌همین دلیل، در پوشش ساختمان‌ها و رنگ‌های ساختمانی از این ماده استفاده می‌کنند.

۱- پرکننده یا filler مواد نسبتاً خنثای معدنی یا آلی هستند که معمولاً برای افزایش حجم مواد مرکب بسیار 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 فرابنفش نزدیک[1] (۳/۱۰ – ۴/۱۳ eV) را که توسط لایهٔ اوزون جذب نمی‌شوند و به سطح زمین می‌رسند، جذب کند. این ویژگی موجب شده‌است که از تیتانیوم دی‌اکسید در بسیاری ازمواردی استفاده شود که به جذب یا حذف پرتو فرابنفش نیاز است.. در این زمینه یکی از کاربردهای متداول، استفاده از تیتانیا برای ساخت لایهٔ جاذب فرابنفش در عینک‌های آفتابی و شیشه‌های ساختمان‌هاست.

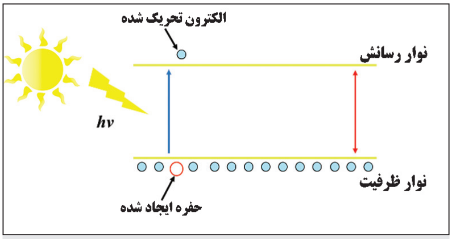
خواص نیمه‌رسانایی تیتانیا با تغییر محیط پیرامون آن دستخوش تغییر می‌شود. یکی از بارزترین نمونه‌های چنین تغییری افزایش و کاهش هدایت الکتریکی TiO_2 با تغییر مقدار اکسیژن در محیط اطراف تیتانیااست؛ به این ترتیب که با کاهش فشار جزئی اکسیژن، هدایت الکتریکی TiO_2 افزایش می‌یابد، و بر عکس. برای مثال، به ازای کاهش فشار اکسیژن از ۱ به ۰/۱ 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 اندازهٔ ذرات، نسبت سطح به حجم و سطح ویژه و شکل هندسی ذراتخواصی تعیین‌کننده‌اند که با کاهش اندازهٔ 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 اندازهٔ 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[2] 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 خودتمیزشونده، ساخت سطوح ضدباکتری، تصفیهٔ میکروبی و شیمیایی هوا و تصفیهٔ میکروبی و شیمیایی آب صورت گرفته است.

فرایند فتوکاتالیستی در اثر جذب انرژی یک فوتون و برانگیخته شدن اتم‌ها صورت می‌گیرد. با 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 به‌جا می‌گذارند (شکل ۷۷).* از این الکترون و حفرهٔ ایجاد شده استفاده‌های متنوعی می‌توان کرد. می‌دانیم که واکنش‌های شیمیایی حاصل تبادل الکترون میان



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

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 به‌کارمی‌روند.

حالت برانگیخته حالتی ناپایدار است و مادهٔ برانگیخته شده تمایل بسیار زیادی به دفع انرژی و بازگشت به حالت پایه دارد. بر این اساس، در بسیاری از مواد نیمه‌رسانا الکترونِ برانگیخته شده که به نوار رسانش انتقال یافته است، به سرعت و با گسیل انرژی به نوار ظرفیت برمی‌گردد و با حفرهٔ 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 - حفرهٔ 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.

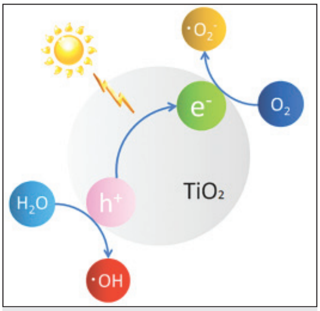
الکترون (e^-) و حفرهٔ (h^+) ایجاد شده در اثر برانگیزش نوری[1] می‌توانند به‌ترتیب موجب واکنش کاهش و اکسایش شوند:

$$A + e^- \rightarrow A^- \quad (11)$$

$$A + h^+ \rightarrow A^+ \quad (12)$$

در رابطه‌های ۱۱و ۱۲منظور 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 - حفرهٔ 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•) 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 ضدعفونی کردن محیط کمک کنند. این امر موجب آن شده است که از تیتانیوم دی‌اکسید به‌عنوان یک فتوکاتالیست نویدبخش برای حذف انواع آلودگی‌ها در آب و هوا استفاده شود.



شکل ۷۸- تولید آنیون سوپر اکسید و رادیکال هیدروکسی توسط زوج الکترون – حفرهٔ تولید شده در تیتانیوم دی‌اکسید برانگیخته

نکتهٔ حائز اهمیت در مورد استفاده از تیتانیوم دی‌اکسید به‌عنوان فتوکاتالیست این است که با وجود اینکه ساختار روتایل دارای شکاف انرژی در نزدیکی محدودهٔ نور مرئی است (۳/۰۲ eV) 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

1-photoexcitation

بازترکیب الکترون - حفره است و می‌تواند با رساندن این زوج به گونه‌های جذب شده روی سطح، موجب واکنش‌های فتوکاتالیستی شود. با این‌حال، شکاف انرژی ساختار آناتاز ۳/۲ eV است و در محدودهٔ فرابنفش قرار دارد؛ از این‌رو، تیتانیوم دی‌اکسید معمولی صرفاً در صورت تابش نور فرابنفش از خود، فعالیت فتوکاتالیستی نشان می‌دهد. این امر که فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیای خالص را در اثر تابش نور مرئی بسیار محدود می‌کند، سد بزرگی در مسیر توسعهٔ 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 زمینهٔ اصلاح ساختار تیتانیا با هدف کاهش شکاف انرژی و فعال کردن آن در محدودهٔ نور مرئی حاصل آمده است. آلایش 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 به‌مقدار مناسبی کاهش می‌دهند تا در محدودهٔ نور مرئی نیز فعال گردد.

از دیگر اقدامات صورت گرفته برای بهبود کارایی فتوکاتالیستی تیتانیا، سنتز انواع نانوترکیب‌های 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 مرئی، افزایش الکترون - حفرهٔ تولید شده و کاهش نرخ بازترکیب آنها می‌شود.

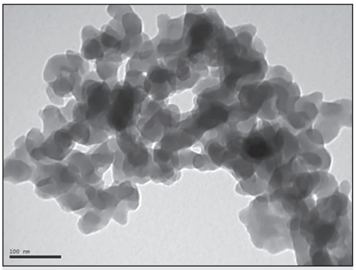
یکی دیگر از عوامل ساختاری تأثیرگذار در خواص فتوکاتالیستی تیتانیا، اندازهٔ این ذرات است؛ به این ترتیب که کاهش اندازهٔ ذره موجب بهبود فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیا از چند طریق می‌شود. از جمله، با کاهش اندازهٔ ذره، نفوذ زوج الکترون - حفره به سطح تسهیل می‌شود و احتمال تماس و واکنش با گونه‌های شیمیایی جذب شده روی سطح افزایش می‌یابد. از طرفی، با کاهش اندازه در مقیاس نانو، ترازهای انرژی به دلیل تغییر اندازه دستخوش تغییر شده و در نتیجه گسسته می‌شوند. این امر موجب آن می‌شود که با کاهش اندازه، ترازهای جدیدی برای ایجاد زوج الکترون - حفره به وجود آیند. البته گفتنی است که این کاهش اندازه مادامی بر فعالیت فتوکاتالیستی تأثیر مثبت دارد که موجب ایجاد ترازهای جدید با شکاف انرژی در محدودهٔ نور مرئی شود؛ از این‌رو، کاهش بیش از حد اندازهٔ 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 برجسته 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 گسترهٔ وسیعی از ویژگی‌ها و در نتیجه کاربردها منتهی می‌شوند. در ادامه، چهار روش متداول برای تولید این ماده را به‌اختصار معرفی می‌کنیم.

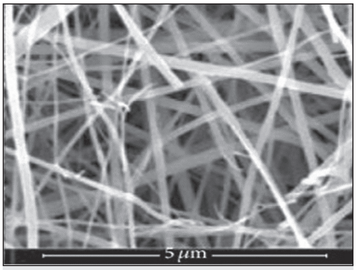
سل-ژل: روش سنتز سل-ژل که به طور کلی شامل واکنش‌های آب‌کافت و تراکم پیش‌مادهٔ آلکوکسیدی است، روشی مطمئن برای سنتز اکسیدهای فلزی با اندازه‌های بسیار کوچک به حساب می‌آید. این روش یکی از پرکاربردترین روش‌ها برای سنتز نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید است که توانایی تولید نانوذرات تیتانیا با توزیع اندازهٔ یکنواخت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

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 اندازهٔ ذرات و هندسهٔ آنها از مزایای اصلی این روش به‌شمار می‌رود. در شکل ۷۹ تصویری از نانوذرات تیتانیا را می‌بینید که با این روش سنتز شده است.



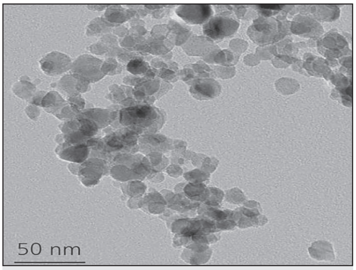
شکل ۷۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات TiO_2 سنتز شده به روش سل-ژل [۱۲۶]

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 نانولولهٔ تیتانیا و نیز انواع شکل‌های هندسی نانوذرات است. این روش در قیاس با فرایند سل - ژل هزینهٔ کمتری دارد. در شکل ۸۰ نانوسیم‌های تیتانیا سنتز شده با روش هیدروترمال نشان داده شده است.



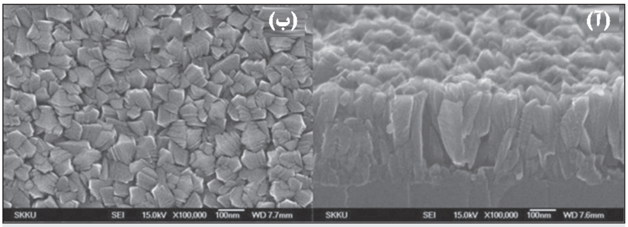
شکل ۸۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوسیم‌های TiO_2 سنتزشده به روش هیدروترمال [۱۲۷]

تجزیهٔ حرارتی پاشش شعله: این روش مبتنی بر پاشش محلول پیش‌مادهٔ فلزی به درون شعله است. از تجزیهٔ 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 هندسهٔ ذرات از ایرادهای اصلی این روش به شمار می‌رود. توزیع اندازهٔ 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.



شکل ۸۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات TiO_2 سنتزشده به روش تجزیهٔ حرارتی پاشش شعله [۱۲۸]

رسوب بخار شیمیایی: با استفاده از روش رسوب بخار شیمیایی امکان سنتز انواع نانوساختارهای تیتانیا از جمله نانوذرات، لایه‌های نازک، لایه‌های ضخیم نانودانه‌بندی و آرایه‌ای از نانوساختارهای یک‌بعدی و صفربعدی 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 هزینهٔ بالای فرایند سنتز از معایب این روش به شمار می‌رود. شکل ۸۲ یک لایهٔ ضخیم نانوساختار را که با استفاده از روش رسوب بخار شیمیایی روی یک شیشه سنتز شده است، نشان می‌دهد.



شکل ۸۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایهٔ ضخیم نانوساختار TiO_2 سنتز شده به روش رسوب بخار شیمیایی؛ (آ) سطح مقطع لایه رشد داده شده و (ب) سطح لایهٔ 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 کرهٔ زمین است. آهن، فلزی چکش‌خوار 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 کرهٔ 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 ۸۳- تصویری از ذرات هماتیت

رایج‌ترین ساختار اکسید آهن در طبیعت هماتیت[۱] نام دارد که همان فاز آلفای آهن(III) اکسید (α-Fe_2O_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 ($Fe^{II}Fe^{III}{}_2O_4$).

شکل ۸۴- ذرات مگنتیت جمع آوری شده از شن‌های ساحلی

شاید پیش از این از روی کنجکاوی و تفریح با استفاده از آهن‌ربا ذرات ریز و سیاه رنگ موجود در ماسه را جدا کرده باشید. 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

1-Hematite
2-Magnetite

دارد، فاز گامای آهن(III) اکسید یا مگهمیت[1] (γ-Fe_2O_3) است. مگهمیت و هماتیت فرمول شیمیایی یکسان اما ساختار و چیدمان متفاوتی دارند. مگهمیت 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 داشته‌باشند. 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 مگهمیت به طور ذاتی خاصیت مغناطیسی دارند و فری‌مغناطیس[2] محسوب می‌شوند اما نحوهٔ چیدمان اتم‌های آهن و شیوهٔ جهت‌گیری دوقطبی‌های مغناطیسی در هماتیت به گونه‌ای است که خاصیت آنتی‌فرومغناطیس[3] دارد.

شکل ۸۵- تصویری از آهن‌ربای طبیعی که تکه‌های کوچک آهن را جذب می‌کند

به‌نظر می‌رسد که اولین خاطرهٔ بشر از پدیدهٔ مغناطیسی را قطعه سنگ‌های حاوی مگنتیت یا همان آهن‌رباهای طبیعی[4] رقم زده‌اند (شکل ۸۵). وجود خواص مغناطیسی در اکسیدهای آهن، به‌ویژه مگنتیت و مگهمیت، کاربردهای متنوعی 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 اشاره شد، مگنتیت حاوی آهن(III) و آهن(II) است. جزء آهن(II) موجود در آن با گذشت زمان اکسید می‌شود و به آهن(III) تبدیل می‌گردد. بنابراین، مگنتیت به مگهمیت تبدیل می‌شود که در نتیجهٔ آن، کیفیت نوارهای مغناطیسی ساخته شده با مگنتیت در طول زمان کاهش می یابد و این نوارها در نهایت خراب می‌شوند. در حدود سال ۱۹۴۶ پژوهشگران به نسل جدیدی از نوارهای مغناطیسی دست یافتند که از مگهمیت ساخته شده بودند. مگهمیت خواص مغناطیسی خود را تا دمای بالاتر از ۶۵۰ °C حفظ می‌کند و دچار تغییر شیمیایی نمی‌شود؛ از این‌رو، گزینهٔ مناسبی برای بسیاری از کاربردهای مغناطیسی است.

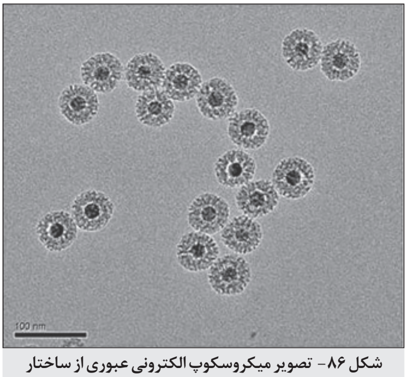
نانوذرات اکسید آهن

سه نوع اکسید آهن معرفی شده (هماتیت، مگنتیت و مگهمیت) علاوه بر فراوانی، مهم‌ترین اکسیدهای آهن از نظر کاربردهای فناورانه نیز به‌شمار می‌روند. در این میان، خواص مغناطیسی منحصر به‌فرد مگنتیت و مگهمیت از جمله خاصیت ابرپارامغناطیسی، وادارندگی مغناطیسی[5] بالا و پذیرفتاری مغناطیسی[6] بالا منجر به

1-Maghemite
2-Ferrimagnetic
3-Antiferromagnetic
4-Lodestone
5-Magnetic coercivity
6-Magnetic susceptibility

توجه و علاقهٔ پژوهشگران حوزه‌های مختلف به این دو گونه اکسید آهن شده است. با ظهور فناوری نانو و امکان سنتز هدفمند نانوذرات مغناطیسی تک‌حوزه و ابرپارامغناطیس با خواص کنترل شده، سنتز نانوذرات این مواد گسترش بسیاری یافت. از مهم‌ترین کاربردهای انواع نانوذرات مغناطیسی می‌توان به ذخیره‌سازی داده‌ها، کاربرد در زیست‌حسگرها، کاربردهای دارویی و دارورسانی،* بهبود روش‌های تصویر برداری و ساخت جوهرهای مغناطیسی برای چاپگرهای جتی[1] اشاره کرد. در تمامی این کاربردها به ذرات مغناطیسی با ویژگی‌هایی از قبیل اندازهٔ کوچک‌تر از ۱۰۰ nm، توزیع اندازهٔ باریک و قابلیت مغناطش[2] بالا نیاز است. مواد مغناطیسی بر پایهٔ آهن یا اکسید آهن به دلیل قیمت مناسب، روش‌های متنوع و مناسب سنتز و آلوده نکردن[3] محیط زیست به پرکاربردترین نانوذرات در فرایندهای مختلف تبدیل شده‌اند. با این حال، از آنجا که نانوذرات اکسید آهن زیست‌سازگار نیستند، برای کاربردهای زیستی درون بدن به پوشش‌های زیست‌سازگار نیاز دارند.

اندازه و هندسهٔ نانوذرات اکسید آهن خواص مغناطیسی آنها را به‌شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد برای مثال، نانوذرات مگنتیت در اندازهٔ کمتر از ۶ nm و نانوذرات مگهمیت در اندازهٔ کمتر از ۱۰ nm به نانوذرات ابرپارامغناطیس تبدیل می‌شوند. این امر نشان می‌دهد که کنترل دقیق شرایط سنتز، اندازه و توزیع اندازهٔ نانوذرات مغناطیسی بسیار حائز اهمیت‌اند. در کنار اندازه و هندسهٔ نانوذرات اکسید آهن، خواص سطحی آنها نیز تأثیر زیادی بر خواص مغناطیسی‌شان دارد. برای مثال، به دنبال افزایش سطح نانوذرات مغناطیسی، مغناطش خالص آنها از طریق افزایش دما، با سرعت بیشتری نسبت به ذرات توده‌ای کاهش می‌یابد. همچنین، اصلاح خواص شیمیایی سطح نانوذرات مغناطیسی نیز تأثیرات متنوعی بر خواص آنها می‌گذارد. پس باتوجه به مطالب گفته شده، خواص نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به اندازه، هندسه، سطح و خواص شیمیایی سطح وابسته است و با انتخاب روش‌های مناسب برای سنتز، می‌توان به خواص دلخواه و مورد نظر رسید.نسبت سطح به حجم نانوذرات اکسید آهن بسیار بالاست و سطح آنها از نظر شیمیایی خنثی نیست؛ به طوری که می‌توانند کاربردهای کاتالیستی داشته باشند. سطح ویژه و انرژی سطحی بالای این نانوذرات منجر به کلوخه‌ای شدن آنها در حالت عادی می‌شود. این میزان از فعالیت شیمیایی منجر می‌گردد تا کنترل اندازه، شکل و پایدارسازی نانوذرات اکسید آهن مهم‌ترین چالش پیش روی سنتز این نانوذرات باشد. فعالیت شیمیایی این نانوذرات، به ویژه نانوذرات مگنتیت، موجب اکسایش سریع آنها می‌شود که در نتیجهٔ آن بخشی از خواص مغناطیسی خود را ازدست می‌دهند. استفاده از پوشش‌های سطحی به‌عنوان روشی کارآمد برای محافظت و پایدارسازی نانوذرات اکسیدآهن مطرح است. به همین منظور، می‌توان نانوذرات اکسید آهن را با لایه‌ای از سیلیکا به صورت ساختار هسته - پوسته[4] پوشش داد و از آن محافظت کرد (شکل ۸۶).



شکل ۸۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از ساختار هسته - پوسته Fe_3O_4 @ SiO_2 با اندازهٔ متوسط ۵۳ nm و اندازهٔ متوسط هسته ۱۵ nm [۱۳۰]

۱- چاپگر جتی (jet printer) نوعی چاپگر برای چاپ نوشته‌ها روی اجسامی از قبیل کاغذ و پلاستیک است و در آن جوهر 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 برپایهٔ نیکل و کبالت آلایندگی 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 به‌دلیل سادگی، کم هزینه بودن، تکرارپذیری، و کنترل مناسب خواص محصول همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است. از جملهٔ این روش‌ها می‌توان به هم‌رسوبی، سل - ژل، هیدروترمال، واکنش‌های سونوشیمیایی، تجزیهٔ حرارتی، و میکروامولیسیون 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 مگهمیت)، با این روش می‌توان سنتز کرد. در روش هم‌رسوبی، محلول حاوی یون‌های آهن (II) و آهن (III) به‌عنوان پیش‌مادهٔ آهن با هم مخلوط می‌گردند و با استفاده از محلول‌های قلیایی (معمولاً NaOH و $NH_3.H_2O$) در دمای محیط یا دمای بالاتر رسوب‌دهی می‌شوند. شکل و اندازهٔ 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[1] ، سرعت هم‌زدن محیط رسوب‌دهی، و دمای واکنش کنترل کرد. واکنش ۱۵ نشان دهندهٔ واکنش شیمیایی هم‌رسوبی یون‌های آهن (II) و آهن (III) با استفاده از یون هیدروکسید و تشکیل ذرات مگنتیت است:

$$Fe^{2+} + 2Fe^{3+}\ 8OH^{-} \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O \qquad (۱۳)$$

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 بازهٔ ۱۴ - ۸ تنظیم گردد. گفتنی است که مگنتیت از نظر شیمیایی پایداری کافی ندارد و در صورتی که محیط واکنش دارای عوامل اکسید کننده از جمله اکسیژن، و یا عوامل اسیدی مانند یون هیدرونیوم باشد، به مگهمیت (γ-Fe_2O_3) تبدیل خواهد شد:

$$Fe_3O_4 + 2H^+ \rightarrow \gamma\text{-}Fe_2O_3 + Fe^{2+} + H_2O \qquad (۱۴)$$

$$Fe_3O_4 + 0.25O_2 + 4.5H_2O \rightarrow 3Fe(OH)_3 \qquad (۱۵)$$

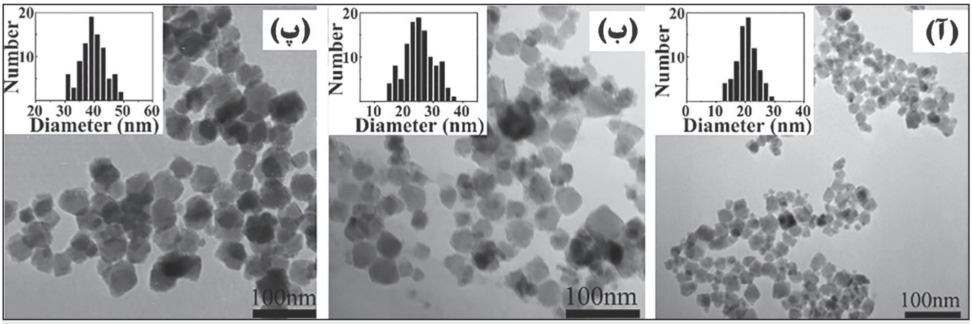
$$2Fe(OH)_3 \rightarrow \gamma\text{-}Fe_2O_3 + 3H_2O \qquad (۱۶)$$

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 مگهمیت جلوگیری به عمل آید.

یکی از مشکلات اصلی فرایند هم‌رسوبی، تولید ذراتی با توزیع اندازهٔ وسیع است. توزیع اندازهٔ وسیع

۱- این خاصیت را یون‌های موجود در محلول تعیین می‌کنند.

موجب آن می‌شود که نانوذرات حاصل دارای دمای انسداد (TB)[1]* باشند و در نتیجه، برای بسیاری از کاربردها مناسب نباشند؛ بنابراین، استفاده از روش‌های تکمیلی برای پایدار سازی و کنترل اندازهٔ ذرات الزامی است. مواد فعال سطحی متنوعی همچون پلی‌وینیل‌الکل (PVA)، یون‌های سیترات، تری‌اتانول‌آمین (TEA)[2] و دکستران[3] $(H(C_6H_{10}O_5)_xOH)$ تأثیر بسیار خوبی در تثبیت و پایدارسازی نانوذرات اکسید آهن دارند. این مواد می‌توانند در حین فرایند هم‌رسوبی، به محیط واکنش افزوده شوند یا در پایان واکنش، برای پوشش دادن نانوذرات مورد استفاده قرار گیرند. در شکل ۸۷ تصویرنانوذرات مگنتیت سنتز شده به روش هم‌رسوبی را که با استفاده از سدیم‌سیترات پایدار شده‌اند، مشاهده می‌کنید.



شکل ۸۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و منحنی توزیع اندازهٔ نانوذرات Fe_3O_4 سنتز شده به روش هم‌رسوبی با اندازه‌های مختلف ۲۰ nm (آ)، ۲۵ nm (ب)، و ۴۰ nm (پ) و پایدار شده توسط سدیم‌سیترات [۱۳۱]

از دیگر معایب روش هم‌رسوبی این است که برای دستیابی به توزیع باریک اندازهٔ ذرات باید pH محیط هم‌رسوبی 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.

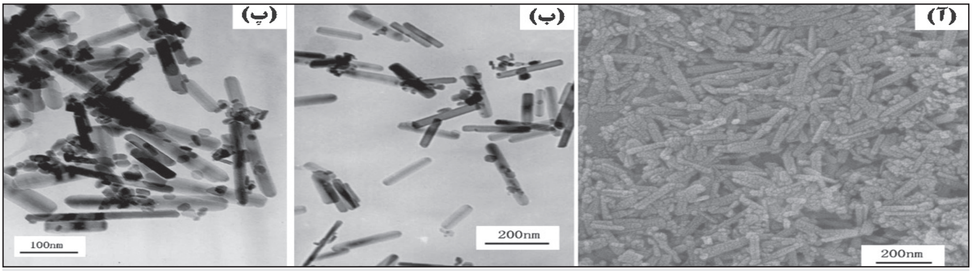
هیدروترمال: روش هیدروترمال یکی از متداول‌ترین روش‌های سنتز نانوذرات بلورین غیرآلی، به ویژه اکسیدهای فلزی است. این روش از فشار و دمای بالا برای آغاز و تسهیل تبلور بهره می‌گیرد. کار در چنین شرایطی مزایایی دارد؛ از جمله افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی، تسهیل در کنترل شکل و هندسهٔ محصولات و تبلور بالای ذرات سنتز شده. این مزایا موجب شده است که نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن با شکل‌های متنوعی مانند نانوکره، نانوصفحه، نانومیله، و نانومکعب به این روش قابل سنتز باشند. دستیابی به ساختارهای کنترل شده و توزیع باریک اندازهٔ 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 هم‌رسوبی 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 تعیین‌کنندهٔ مشخصه‌های نهایی محصولات‌اند. این سه متغیر به‌راحتی 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

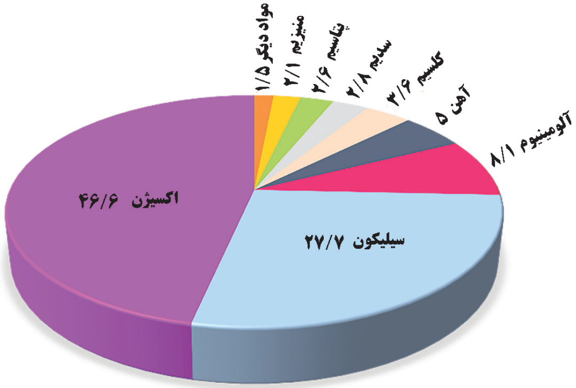
کنترل ترکیب شیمیایی و اندازهٔ نانوذرات سنتزی دارد. با این حال، با پیچیدگی‌هایی در فرایند سنتز روبه‌رو ست؛ از جمله واکنش‌های هیدولیز، چگالش و خشک کردن ژل. علاوه بر این، هزینهٔ بالای پیش‌ماده‌های مورد استفاده نیز از دیگر معایب این روش است که به استفادهٔ محدود از آن در سنتز نانوذرات اکسید آهن منجر می‌گردد. در شکل ۸۹ تصویرنانوذرات هماتیت سنتز شده به روش سل - ژل را می‌بینید. نانوذرات هماتیت به‌عنوان رنگ‌دانه کاربرد دارند.



شکل ۸۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ سنتز شده به روش سل - ژل و با استفاده از (آ) اسید سیتریک، (ب) اسید تارتاریک و (پ) سوکسینیک اسید به‌عنوان عامل تشکیل ژل [۱۳۳]

◈ نانوساختارهای اکسید سیلیکون

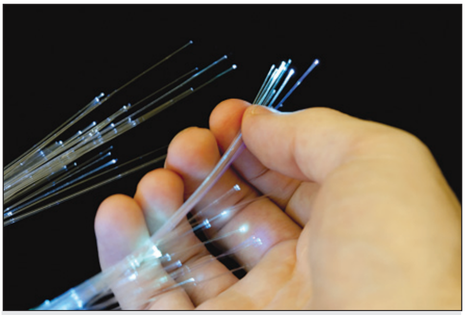
بعد از اکسیژن، سیلیکون فراوان‌ترین عنصر موجود در پوستهٔ‌پوستهٔ زمین است. سیلیکون عنصری نیمه‌رسانا با شکاف انرژی ۱/۱۲ eV است که در صنعت الکترونیک به طور وسیع کاربرد دارد. اکسیژن و سیلیکون در مجموع بیش از ۷۰ درصد عناصر موجود در پوستهٔ زمین را تشکیل می‌دهند (شکل ۹۰). بخش عمدهٔ این مقدار، از ترکیبات اکسیژن‌دار سیلیکون تشکیل شده است که به طورکلی به آنها سیلیکات[۱] می‌گویند. سیلیکا[۲]، سیلیس یا همان سیلیکون دی‌اکسید نمونه‌ای از این ترکیبات است. سیلیکات‌ها کانی‌های غالب در پوستهٔ‌زمین و پایهٔ مواد اولیهٔ 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 پوستهٔ جامد زمین

1-Silicate
2-Silica

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. پایهٔ 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 تشکیل‌دهندهٔ بخش اصلی انواع ظروف آشپزخانه است و ظرف‌های چینی مورد استفادهٔ ما نیز در اصل حاصل ترکیب اکسیدی سیلیکون و آلومینیوم و اکسیژن هستند. انواع ترکیب‌های اکسیدی سیلیکون در بخش‌های مختلفی از صنعت نیز کاربردهای حیاتی دارند؛ مانند: انواع عایق‌های حرارتی دما بالا، انواع جاذب‌های رطوبت و جاذب‌های صنعتی و پایهٔ کاتالیست. امروزه با تکیه 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 آن‌را پررنگ‌تر از گذشته می‌کند.کاربردهای متنوع انواع اکسیدهای سیلیکون نشان دهندهٔ 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.


شکل۹۱- تصویر دسته‌ای از تارهای نوری

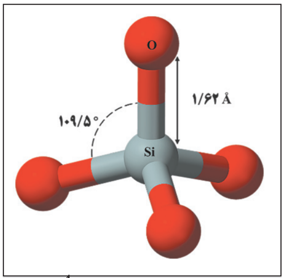
ریزساختار اکسیدهای سیلیکون

سیلیکون عنصری چهار ظرفیتی 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 نقطهٔ ذوب سیلیکا بالا باشد (در حدود ۱۷۱۰°C). به‌رغم پیچیدگی ساختاری سیلیکا، ساختار بلوری آن فشردگی چندانی ندارد؛ از این‌رو اکسیدهای سیلیکون، فارغ از اینکه ساختار بلوری داشته یا نداشته‌باشند، معمولاً چگالی کمی دارند. برای مثال، چگالی کوارتز در دمای اتاق ۲/۶۵ $g.cm^{-3}$ است.

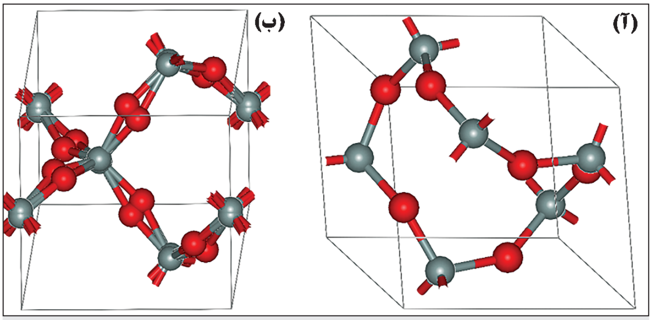
به سبب توانایی هر اتم سیلیکون برای برقرار کردن چهار پیوند، امکان تشکیل انواع اکسیدهای سیلیکون از واحدهای سازندهٔ اولیهٔ چهاروجهی[1] $[SiO_4]^{4-}$ وجود دارد (شکل ۹۱). در این ساختار، اتم‌های سیلیکون با هیبریداسیون sp^3 با اتم‌های اکسیژن پیوند برقرار می‌کنند؛ از کنارهم قرار گرفتن این واحدهای سازنده انواع 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 مادهٔ شناخته شدهٔ 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 $[SiO_4]^{4-}$ با الگویی خاص شکل گرفته‌اند.

1-Tetrahedral

در ساختارهای بلوری سیلیکایی، چهاروجهی‌های $[SiO_4]^{4-}$ به‌طور 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.

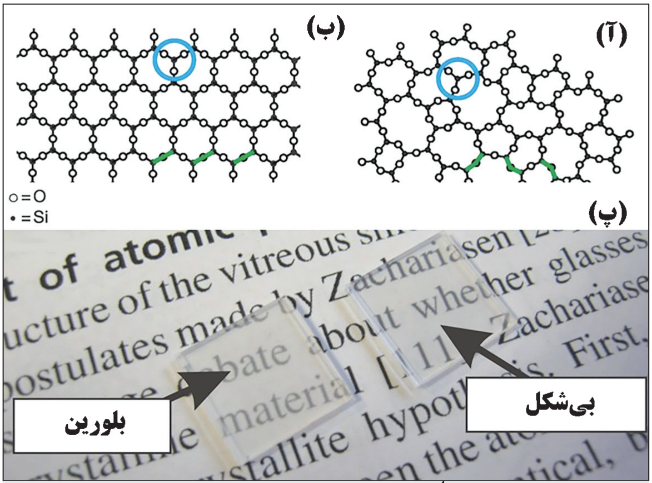


شکل ۹۲- ساختار چهاروجهی $[SiO_4]^{4-}$



شکل ۹۳- ساختار بلوری کوارتز (آ) α و (ب) β [۱۳۹]

فراوان‌ترین نوع سیلیکا که مورد استفادهٔ انسان قرار می‌گیرد، سیلیکای بی‌شکل یا بدون ساختار بلوری است که شیشه‌های ساختمانی و بسیاری از ظرف‌های خانگی از آن ساخته شده‌اند. در حالت بلوری، زاویهٔ پیوند Si-O-Si در محدودهٔ °۱۶۰-۱۲۵ متغیر است؛ در حالی‌که در سیلیکای بی‌شکل این عدد به °۱۸۰-۱۲۰ می‌رسد. امکان تغییر زیاد زاویهٔ 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 بسیار شفاف است (شکل ۹۴).



شکل ۹۴- چیدمان واحدهای $[SiO_4]^{4-}$ در سیلیکای (آ) بی‌شکل و (ب) بلورین؛ (پ) مقایسهٔ شفافیت سیلیکای بلورین و بی‌شکل [۱۴۰]

انواع نانوساختارهای اکسید سیلیکون

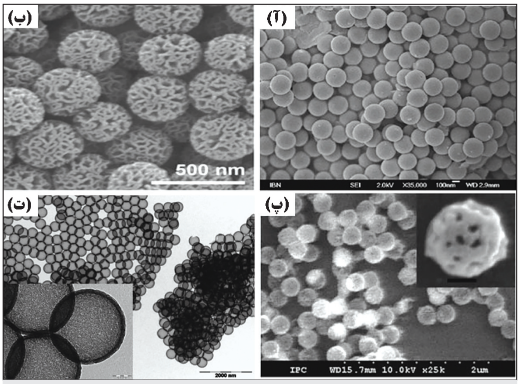
به سبب ویژگی منحصر به فرد واحدهای $[SiO_4]^{4-}$ برای تشکیل چیدمان و ساختارهای بلوری و بی‌شکل مختلف که به ایجاد اشکال مختلفی از ترکیب‌های سیلیکایی در حالت توده‌ای منجر شده است، در ابعاد نانو نیز با ساختارهای متنوعی از اکسید سیلیکون روبه‌رو می‌شویم. بر این اساس، اکسید سیلیکون اولین ترکیب شیمیایی است که 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 (معمولاً بالاتر از ۱۲۰۰°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 اندازهٔ حفره‌ها و ذرات موجب شده است که نانوساختارهای صفر بعدی متنوعی برای کاربردهای مختلف قابل سنتز باشند. خواصی مانند سطح ویژهٔ زیاد، امکان عامل‌دار کردن سطح و اتصال انواع مولکول‌های آلی با پیوند کووالانسیکووالانسی به سطح آنها و ظرفیت بالای جذب سطحی (فیزیکی وشیمیایی) موجب شده است که انواع نانوساختارهای صفر بعدی سیلیکایی کاربردهای متنوعی مانند حامل دارو، پایهٔ 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 به‌راحتی 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، نانوداروهای 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: تقویت‌کنندهٔ لاستیک ماشین، نانوجاذب به‌عنوان حذف‌کنندهٔ آلاینده‌های هوا و آب، نانوحامل در صنعت غذا و کشاورزی، جداسازی و جذب پروتئین‌ها، شناسایی و خالص سازی نوکلئیک اسید، و پارچه‌های ضدقارچ.

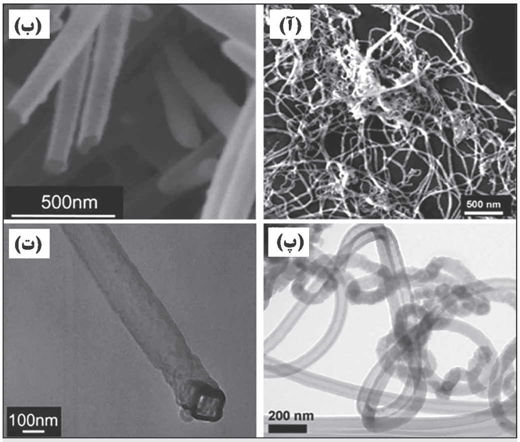


شکل ۹۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوساختارهای صفر بعدی سیلیکا- (آ) نانوذرات [۱۴۱]، (ب) نانوذرات متخلخل، (پ) نانوذرات متخلخل توخالی و (ت) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوکره‌های سیلیکا [۱۴۲]

نانوساختارهای یک بعدی اکسید سیلیکون

نانوساختارهای یک بعدی سیلیکا به دلیل ویژگی‌هایی که دارند، توجه بسیاری را به‌خود جلب کرده‌اند. مهم‌ترین این ویژگی‌ها امکان کنترل شکل، اندازه و هندسهٔ ساختار است. در کنار این موارد، راحتی عامل‌دار 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 نانوحسگرها، سلول‌های خورشیدی، انواع سامانه‌های جداسازی، سامانه‌های دارورسانی، انواع ادوات الکترونیکی و نوری و پایه‌های کاتالیستی. امکان سنتز سادهٔ 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.

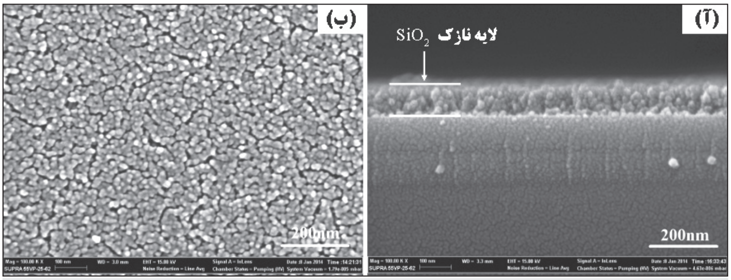


شکل ۹۶- (آ و ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانولوله‌های سیلیکا و (پ و ت) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری متناظر [۱۴۳]

✦ نانوساختارهای دو بعدی اکسید سیلیکون

پس از نانوساختارهای صفر بعدی سیلیکا، مانند نانوذرات، نانوساختارهای دو بعدی سیلیکا بیشترین کاربردهای فناورانه را دارند. از انواع لایه‌های نازک سیلیکا در ساخت مدارهای مجتمع و ادوات الکترونیکی و نیمه‌رسانا، انواع سلول‌های خورشیدی، لایه‌های نوری و ضد انعکاس و سطح‌های خودتمیز شونده استفاده می‌شود. امروزه در کنار لایه‌های نازک، نانوپوشش‌های متخلخل سیلیکا نیز که بر انواع زیرلایه‌ها قابل اعمال هستند، اهمیت زیادی پیدا کرده اند. پوشش‌های خودتمیز شونده و دافع آب که بر انواع الیاف و منسوجات و پوشش‌های زیست‌سازگار روی انواع ادوات نصب شده درون بدن اعمال می‌شوند، نمونه هایی از کاربردهای مهم پوشش‌های نانوساختار 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 عملکردهای ویژه به‌دست آید. چنین ساختارهایی به‌ویژه 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 لایهٔ نازک ضدانعکاس SiO_2 را می‌بینید که از آن برای افزایش کارایی و جذب نور سلول خورشیدی استفاده شده است.



شکل ۹۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (آ) سطح مقطع و (ب) سطح لایهٔ نازک ضدانعکاس سیلیکا [۱۴۴]

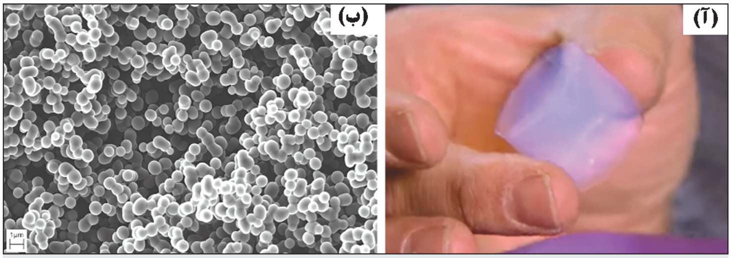
✦ نانوساختارهای سه بعدی اکسید سیلیکون

یکی از مشهورترین نانوساختارهای سه بعدی که کاربردهای فراوانی برای آنبرشمرده‌اند، از اکسید سیلیکون تشکیل شده است. این نانوساختار سه بعدی، آیروژل یا هواژل سیلیکایی است؛ یک مادهٔ نانوساختار سه بعدی که دارای تخلخل نانومتری در حدود ۵ nm - ۲ است. آیروژل سیلیکایی بدون ساختار بلوری و شفاف است و چگالی و رسانش حرارتی بسیار کمی دارد.

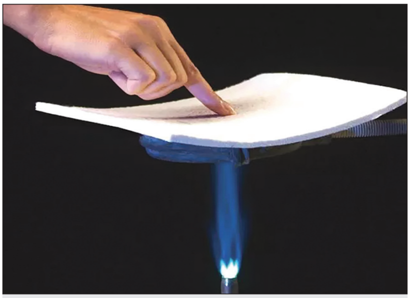
ساختار متخلخل آیروژل موجب شکل‌گیری یک شبکهٔ سه بعدی به هم پیوسته درون آن می‌شود. به سبب وجود این شبکهٔ سه بعدی از حفره‌ها، بیش از ۹۹ درصد حجم آیروژل را هوا تشکیل می‌دهد. این حجم از فضای اشغال شده توسط هوا، آیروژل را به سبک‌ترین مادهٔ جامد تبدیل کرده‌است؛ به طوری که برخی آن‌را هوای منجمد نامیده‌اند. به 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 حفره‌هایش وجود دارد نیز کمتر باشد. همچنین، این شبکهٔ 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 به‌شدت 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، دچار فروپاشی ساختاری شوند. با وجود این، امکان عامل‌دار کردن سطح و آب‌گریز کردن آیروژل وجود دارد که موجب افزایش ماندگاری آیروژل‌های سیلیکایی در شرایط عادی می‌شود.

به دلیل ساختار بسیار متخلخل 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 هزینهٔ تولید کم استفاده می‌شود. در شکل ۹۸ تصویر یک آیروژل شفاف سیلیکایی و ریزساختار آن نشان داده شده‌است.



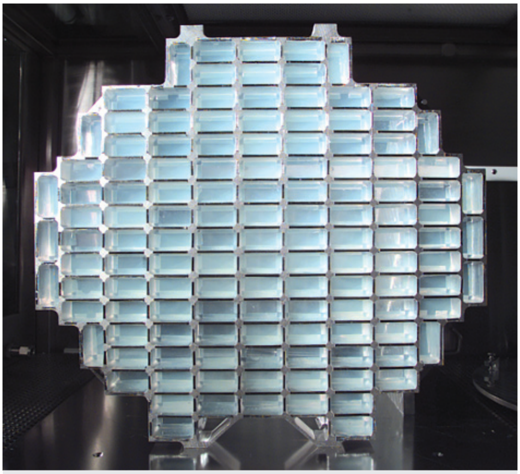
شکل ۹۸- (آ) تصویری از یک قطعه آیروژل سیلیکایی شفاف و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی از ریزساختار آیروژل سیلیکایی



شکل ۹۹- تصویر یک آیروژل سیلیکایی مات و عملکرد آن به‌عنوان عایق حرارتی

آیروژل‌ها کاربردهای متنوعی دارند و این تنوع کاربرد ناشی از خواص منحصر به‌فرد این نانوساختارهای سه بعدی متخلخل 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. معمولاً از آیروژل‌های مات در انواع عایق‌های صنعتی و ساختمانی استفاده می‌شود (شکل ۹۹)؛ هر چند گونهٔ شفاف آیروژل نیز در برخی موارد خاص مانند پرکردن شیشه‌های دوجداره و ایجاد دیوارهای شفاف کاربرد دارد.

از آیروژل‌ها در صنایع شیمیایی به‌عنوان نانوجاذب و پایهٔ کاتالیست استفاده می‌شود. آیروژل زیست‌سازگاری آیروژل‌ها استفاده از آنها را در فرایندهای زیستی و پزشکی مختلف امکان‌پذیر می‌کند. از این نانوساختارهای متخلخل به‌عنوان حامل دارو و فیلتر نیز استفاده می‌شود. یکی از جالب‌ترین موارد استفادهٔ آیروژل سیلیکایی، در جمع‌آوری غبار ستاره‌ای و کهکشانی است. به دلیل ساختار متخلخل و وزن بسیار کم آیروژل‌های سیلیکایی، ذرات و غبارهای ستاره‌ای درون آنها به دام می‌افتند و به این ترتیب، می‌توان آنها را برای آزمایش به زمین منتقل کرد (شکل ۱۰۰).



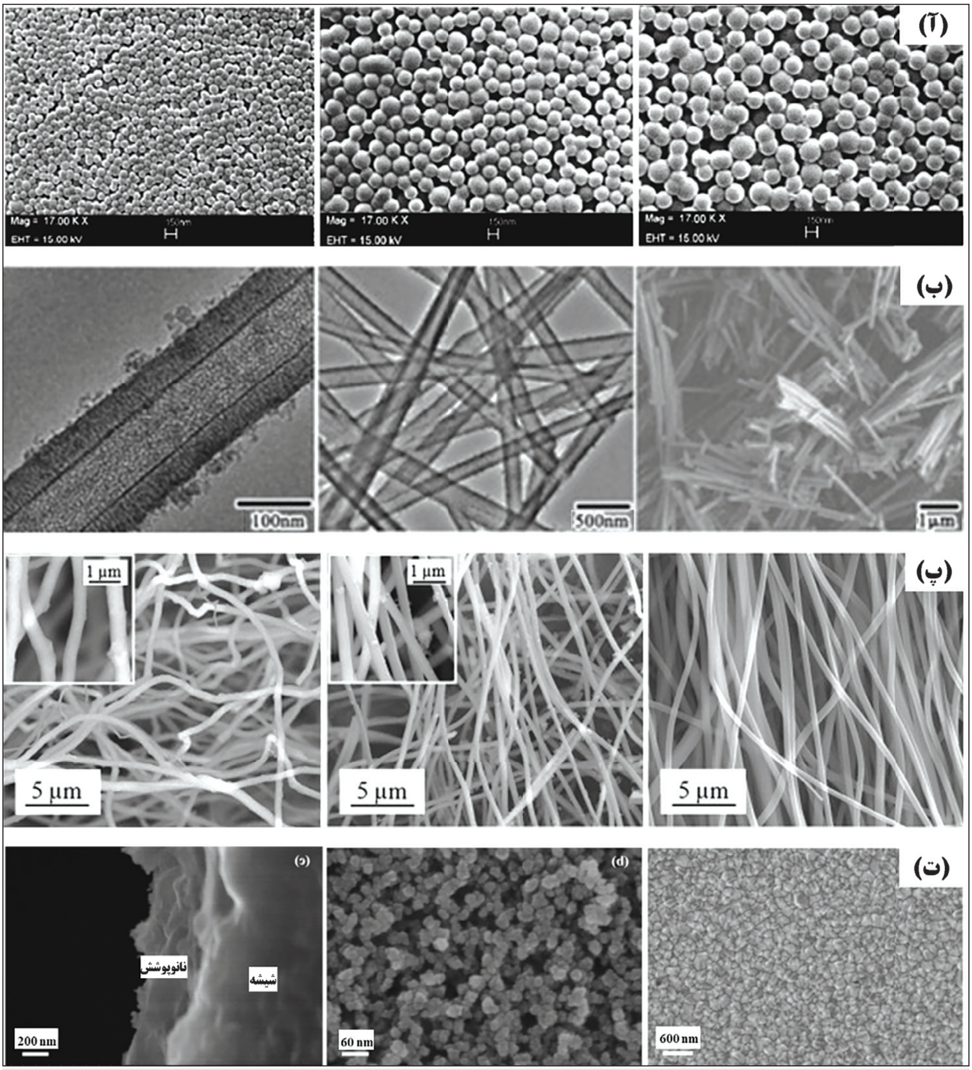
شکل ۱۰۰- تصویری از جمع‌کنندهٔ غبار ستاره‌ای استفاده شده توسط ناسا [۱۴۵]

روش‌های سنتز نانوساختارهای اکسید سیلیکون

انواع نانوساختارهای سیلیکا، بسته به مشخصه‌هایی که مد نظر 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 الکوکسی سیلیکون نظیر تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) به‌عنوان پیش‌ماده استفاده می‌شود و در حضور حلال‌های 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 نحوهٔ فراوری و خشک‌کردن ژل، انواع نانوساختارهای سیلیکایی از جمله نانوذرات سیلیکا، نانوکره‌های سیلیکا و آیروژل به دست می‌آید.

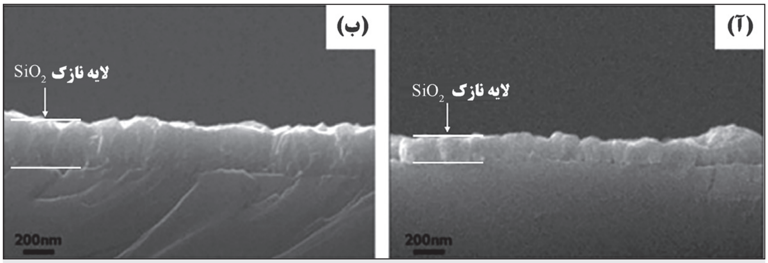
شاید مهم‌ترین مزیت روش سل - ژل این باشد که توانایی سنتز انواع نانوساختارهای سیلیکایی از هر چهار دستهٔ اصلی نانوساختارها را دارد. روش سل - ژل کارآمدترین روش برای سنتز نانوذرات یکنواخت سیلیکا با توزیع اندازهٔ باریک است (شکل ۱۰۱-آ). علاوه بر این، پس از تهیهٔ سل اولیه و پیش از تشکیل ژل، می‌توان با افزودن قالب مناسب به محلول، ساختارهای مختلفی مانند نانوکره یا نانولوله (شکل ۱۰۱-ب) را ایجاد کرد یا با الکتروریسی ژل تهیه شده، نانوالیاف سیلیکایی را به‌دست آورد (شکل ۱۰۱-پ). با استفاده از سل تهیه شده و بهره‌گیری از فرایندهایی مانند پوشش‌دهی دورانی یا غوطه‌وری نیز می‌توان انواع پوشش‌های نانوساختار سیلیکا را بر سطوح مختلف ایجاد کرد (شکل ۱۰۱-ت).



شکل ۱۰۱- (آ) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری از نانوذرات سیلیکا سنتز شده با روش سل - ژل [۱۴۶]، (ب) نانولوله‌های سیلیکای سنتز شده با استفاده از ترکیب‌های فعال سطحی به‌عنوان قالب در فرایند سل - ژل [۱۴۶]، (پ) نانوالیاف سیلیکای حاصل از الکتروریسی ژل سیلیکا [۱۴۷]، و (ت) پوشش ضدانعکاس و دافع آب سیلیکایی ایجاد شده روی شیشه با استفاده از فرایند غوطه‌وری در سل سیلیکا [۱۴۸]

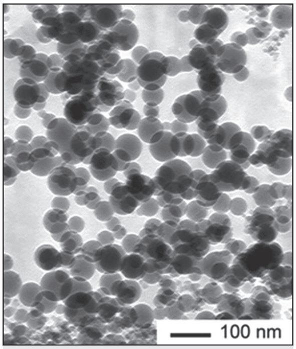
رسوب بخار شیمیایی: فرایند رسوب بخار شیمیایی (CVD) یکی از پرکاربردترین روش‌ها برای سنتز انواع لایه‌های نازک سیلیکایی و نانوساختارهای یک بعدی سیلیکا، مانند نانولوله‌های سیلیکا، است. در چنین فرایندی از گازهایی مانند سیلان (SiH_4)[1] یا سیلیکون تتراکلرید ($SiCl_4$) استفاده می‌شود. تفاوت لایه‌های نازک ایجاد شده در فرایند CVD با لایه‌های حاصل از روش‌هایی مانند غوطه‌وری و پوشش‌دهی دورانی این است که معمولاً لایۀ حاصل از CVD ساختار چگال و غیرمتخلخل دارد (شکل ۱۰۲). از لایه‌نشانی سیلیکا با فرایند CVD اغلب برای ساخت انواع ادوات الکترونیکی و سلول‌های خورشیدی استفاده می‌شود.

1-Silane



شکل ۱۰۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایهٔ نازک سیلیکا سنتز شده با روش CVD با دو ضخامت مختلف [۱۴۹]

روش تجزیهٔ حرارتی شعله: وجود انواع پیش‌ماده‌های حاوی سیلیکون که یا گازی (مانند سیلان و سیلیکون تتراکلرید) و یا در فاز مایع هستند و امکان ایجاد ائروسل یا تزریق مستقیم آنها به شعله وجود دارد (مانند تترا اتیل ارتوسیلیکات)، این امکان را فراهم می‌آورد که نانوذرات سیلیکا با روش‌های تجزیهٔ حرارتی شعله نیز سنتز شوند. سیلیکای فومی که یک محصول تجاری از نانوذرات غیر متخلخل سیلیکا با اندازهٔ ذرات ۵۰ - ۵ nm و سطح ویژهٔ تا $600\ m^2.g^{-1}$ است، با این روش و احتراق گاز سیلیکون تتراکلرید در هوا یا اکسیژن تولید می‌شود. با استفاده از این روش، می‌توان نانوذرات خالص یا ترکیبی سیلیکا در مقیاس صنعتی تولیدکرد. در شکل ۱۰۳ تصویری از نانوذرات کروی سیلیکا تولید شده به روش تجزیهٔ حرارتی شعله را مشاهده می‌کنید.



شکل ۱۰۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوذرات کروی سیلیکا سنتز شده با روش تجزیهٔ حرارتی شعله [۱۵۰]

نانوساختارهای اکسید روی

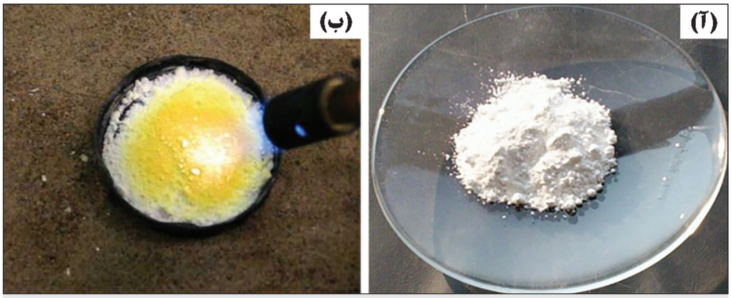
اکسید روی (ZnO)، ماده‌ای ویژه با خواص فیزیکی و شیمیایی خاص مانند پایداری شیمیایی بالا، طیف گستردهٔ جذب امواج الکترومغناطیسی، شفافیت زیاد، پایداری زیاد در برابر نور[1] و نورتابی[2] قوی در دمای اتاق است. این ماده در علم مواد، در دستهٔ مواد نیمه‌رسانا با گاف انرژی به نسبت بزرگ (۳/۳۷ eV) طبقه‌بندی می‌شود. از دیگر خواص اکسید روی می‌توان به خاصیت پیزو و پیرو الکتریکی[3]، سمیت زیستی کم و زیست‌سازگاری اشاره کرد. طیف گستردهٔ 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 منحصربه فرد است. به‌گونه‌ای 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 رویِ خالص به رنگ سفید است (شکل ۱۰۴-آ) و در طبیعت اغلب در ترکیب با ناخالصی‌هایی مانند منگنز، به رنگ زرد تا قرمز دیده می‌شود. اکسید روی بلورین، خاصیت ترموکرومیک دارد؛ به‌گونه‌ای که با گرم‌کردن 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 ترموکرومیک اکسید روی با تغییر رنگ از سفید به زرد هنگام قرار گرفتن در معرض شعله

اکسید روی یک اکسید آمفوتراست و در آب تقریباً نامحلول است؛ درحالی‌که در بسیاری از اسیدها و بازها انحلال‌پذیر است. این ماده در دمای نسبتاً بالای $1975\ ^{\circ}C$ به بخار روی و اکسیژن تبخیر می‌شود و بنابراین، در برابر گرما پایداری زیادی دارد.

خواص فیزیکی اکسید روی

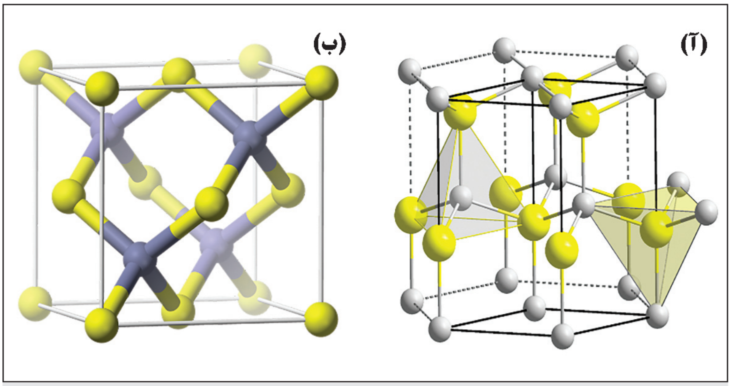
اکسید روی از نظر ساختار بلوری دارای دو ساختار معروف ورتزیت[۱] (شکل ۱۰۵-آ) و رویِ‌بلند[۲] (شکل ۱۰۵-ب) است. ساختار ورتزیت در محیط پایدارتر است و رایج‌ترین ساختار اکسید روی می‌باشد. آنیون‌های اکسید در ساختار ورتزیت به شکل شش‌ضلعی فشرده[۳] و در ساختار روی‌بلند به شکل مکعبی با وجوه پر[۴] آرایش یافته‌اند. کاتیون‌ها در آرایش چهاروجهی نسبت به مراکز آنیونی 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 پیروالکتریکی در ساختار ورتزیت می‌شود. همچنین، این ساختارها سطوح قطبی[۵] دارند. این امر موجب تفاوت انرژی سطحی صفحات بلوری مختلف و درنتیجه، رشد جهت‌یافتهٔ نانوساختارها طی فرایند رشد می‌شود.

اکسید روی دارای سختی ۴/۵ 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 به‌خوبی فراهم می‌کند.



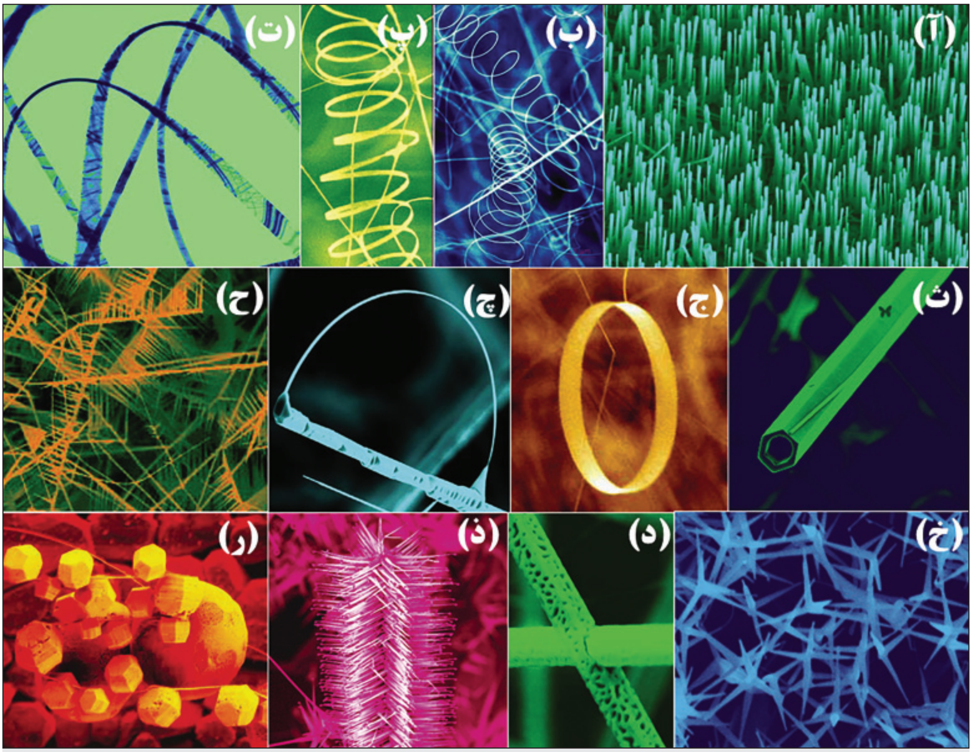
شکل ۵-۱۰- ساختارهای بلوری اکسید روی. (آ) ورتزیت، (ب) روی‌بلند

انواع نانوساختارهای اکسید روی

همان‌طور که گفته شد، خواص ویژهٔ اکسید روی که قابلیت کاربرد فناورانهٔ آن را به طور گسترده فراهم می‌کرد، توجه دانشمندان را برای توسعهٔ روش‌های سنتز و مورفولوژی‌های مختلف و جدیدتر آن به خود جلب کرد. در این میان، با گسترش فناوری نانو و مشاهدهٔ بهبود خواص و ظهور خواص جدید اکسید روی در مقیاس نانو، سنتز و مطالعهٔ نانوساختارهای مختلف این ماده در پژوهش‌های گسترده مورد بررسی قرار گرفت.

تلاش محققان منجر به سنتز و شناسایی انواع مختلف نانوساختارهای صفربعدی، یک‌بعدی، دوبعدی و سه‌بعدی اکسید روی شده است. نانوساختارهای یک‌بعدی از جمله نانومیله، نانوسیم، نانولوله، نانوسوزن[1]، نانوکمربند[2]، نانوحلقه[3]، نانونوار[4]، نانومارپیچ[5]، نانوشانه[6] و نانوکمان[7] متنوع‌ترین نانوساختارهای اکسیدروی هستند. اکسید روی همچنین به شکل نانوساختارهای صفربعدی از جمله نقاط کوانتومی و نانوذرات، دوبعدی از جمله لایه‌های نازک و صفحات نانومتری و نانوساختارهای سه‌بعدی از جمله نانوگُل[8]، نانوقاصدک[9] و نانوبرف‌ریزه[10] سنتز شده است. همهٔ این نانوساختارها با تغییر روش یا تغییر عوامل مؤثر در یک روش سنتز به دست آمده‌اند (شکل ۱۰۶).

1-Nanoneedle
2-Nanobelt
3-Nanoring
4-Nanoribbon
5-Nanohelix
6-Nanocomb
7-Nanobow
8-Nanoflower
9-Nanodandelion
10-Nanosnowflake



شکل ۱۰۶- تصاویر رنگ‌آمیزی شدهٔ میکروسکوپ الکترونی روبشی از انواع نانوساختارهای اکسید روی. (آ) نانومیله، (ب) و (پ) نانوفنر ، (ت) نانوکمربند، (ث) نانولوله، (ج) نانوحلقه، (چ) نانوکمان، (ح) نانوشانه، (خ) نانوسوزن، (د) نانومیله متخلخل، (ذ) نانوگل و (ر) نانوذره [۱۵۱]

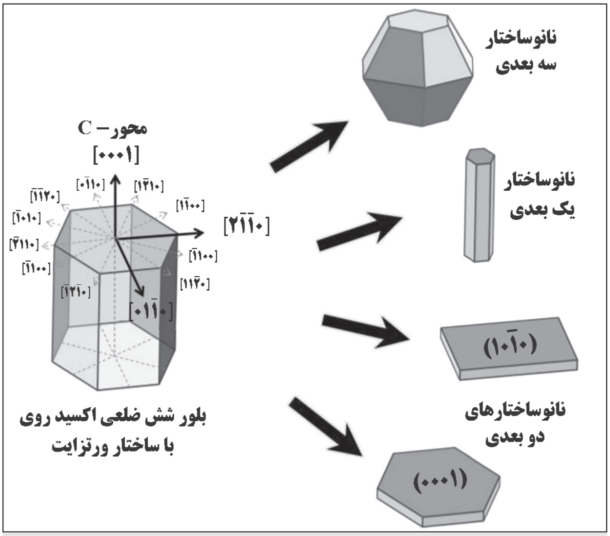
روش‌های سنتز نانوساختارهای اکسید روی

روش‌های مختلف سنتز نانوساختارهای اکسید روی شامل انواع روش‌های متداول سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی می‌شود که روش‌های ارزان‌قیمت با امکان صنعتی‌شدن تا روش‌های گران‌قیمت و صرفاً آزمایشگاهی را دربرمی‌گیرد. در تعیین خصوصیات محصول نهایی، مشابه همهٔ 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 تعیین‌کننده‌اند. 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، ریزموج[1]، 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.

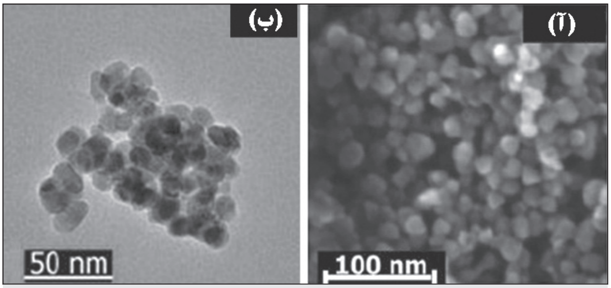
1-Microwave

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 مادهٔ 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[1] موجب تولید مورفولوژی‌های متفاوت از نانوساختارهای اکسیدروی می‌شود (شکل ۱۰۷).



شکل ۱۰۷- رشد جهت‌یافته در جهت‌های مختلف بلورشناسی و تولید ساختارهای هندسی مختلف نانوساختارهای اکسید روی با کنترل شرایط ترمودینامیکی [۱۵۲]

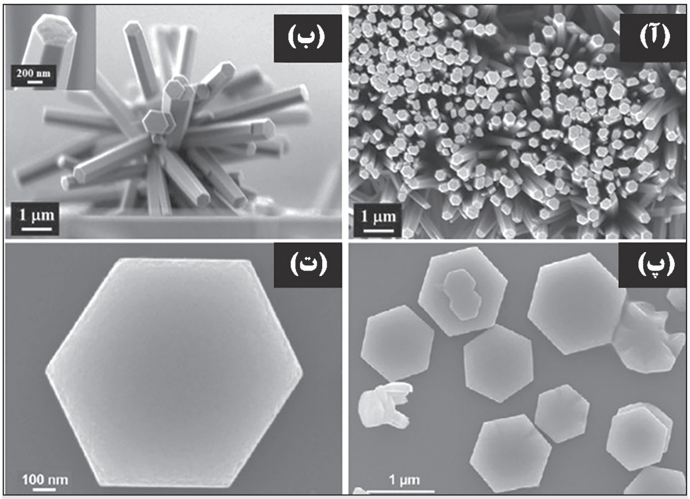
رسوب‌دهی: یکی از کارآمدترین روش‌هایی است که برای تولید نانوذرات اکسید روی جهت مصارف پژوهشی و صنعتی مورداستفاده قرار می‌گیرد. تولید انواع کاتالیست‌های صنعتی، که از نانوذرات اکسیدروی تشکیل شده‌اند، به روش رسوب‌دهی صورت گرفته است. در شکل ۱۰۸ نانوذرات اکسید روی حاصل از رسوب روی‌استات با سدیم‌هیدروکسید را مشاهده می‌کنید.



شکل ۱۰۸- (آ) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوذرات اکسید روی سنتز شده با روش رسوب‌دهی [۱۵۳]

1-Anisotropic growth

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 مد نظر باشد. با کنترل ترکیب شیمیایی محیط تبلور و انتخاب پیش‌مادهٔ مناسب و استفاده از روش هیدروترمال می‌توان انواع نانوذرات با شکل و هندسهٔ کنترل‌شده را به دست آورد. تصویری از نانومیله‌ها و نانودیسک‌های اکسید روی سنتز شده با تبلور هیدروترمال با استفاده از روی‌نیترات و روی‌استات در شکل ۱۰۹ نشان داده شده است.



شکل۱۰۹: ((آ و ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی 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 ویژهٔ 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 تجاری فرایند تولید متانول می‌باشد. از اکسید روی در گذشته بیشتر به‌عنوان مادهٔ نوررسان[۱] در فتوکپی و رنگدانهٔ سفید در رنگ‌ها استفاده می‌شده است؛ درحالی‌که امروزه بیشترین کاربرد آن در صنعت لاستیک و سرامیک است. از طرفی، با پیشرفت فناوری‌های نوین و به‌ویژه سنتز و شناسایی انواع نانوساختارهای اکسید روی، از آن در ساخت انواع دیود، ترانزیستورهای اثر میدانی[۲]، نانوحسگرها، 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 به‌کارگیری آن در محل مورد نیاز است. در مورد اکسید روی نیزهمهٔ کاربردهای مطرح شده با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی آن ،که پیش‌تر توضیح داده شده‌اند، قابل توجیه است.

جدول ۱ نشان دهندهٔ خلاصه‌ای از کاربردهای مهم اکسید روی در صنایع مختلف است.

1-Photoconductive
2-Field effect transistors

جدول ۲: دسته‌بندی کلی کاربردهای اکسید روی در صنایع مختلف

صنعت هدف	نوع کاربرد
لاستیک‌سازی	پرکننده، تقویت‌کننده، فعال‌کنندهٔ 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 ضدآفتاب، شامپوی ضدشوره، ضد آکنه، مواد آرایشی، مواد پرکننده در دندان‌پزشکی، مادهٔ ضد میکروب و ضد التهاب لثه در خمیردندان
نساجی	الیاف ضدمیکروب، لباس‌های مقاوم به پرتو فرابنفش و ضد الکتریسیتهٔ 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

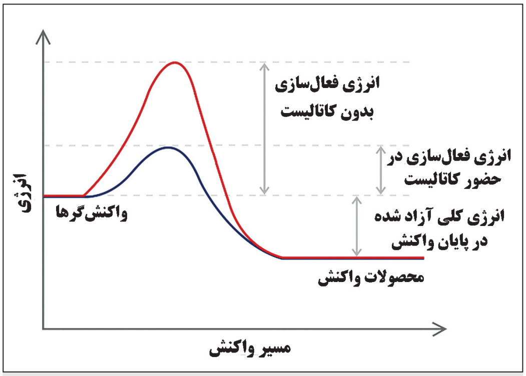
نویسندگان همکار در این فصل:
علی انصاری
سمیرا امینی

مقدمه

ممکـن شـدن دسـت‌کاری و سـاخت مـواد در مقیـاس نانـو موجـب پیدایـش محصـولات متنـوع جدیـدی در عرصه‌هـای مختلـف فنـاوری شـده اسـت. ایـن محصـولات بـا بهره‌گیـری از خـواص پدیـدار شـده در مقیـاس نانـو، کارایـی بهتـری داشـته و موجـب بهبـود کیفیـت زندگـی انسـان می‌شـوند. از ایـن‌رو ایـن امـروزه بـا محصـولات جدیـدی روبـه‌رو هسـتیم کـه بـا بهره‌گیـری از دسـتاوردهای علمـی و فناورانـه در حـوزۀ نانـو زندگـی بهتـری را بـرای انسـان فراهـم می‌کننـد. فصـل جـاری برخـی از حوزه‌هـای فناورانـه کـه بهره‌گیـری از دسـتاوردهای علـم و فنـاوری نانـو موجـب پیشـرفت‌های چشـم‌گیری در آنهـا شـده اسـت را معرفـی می‌گردنـد.

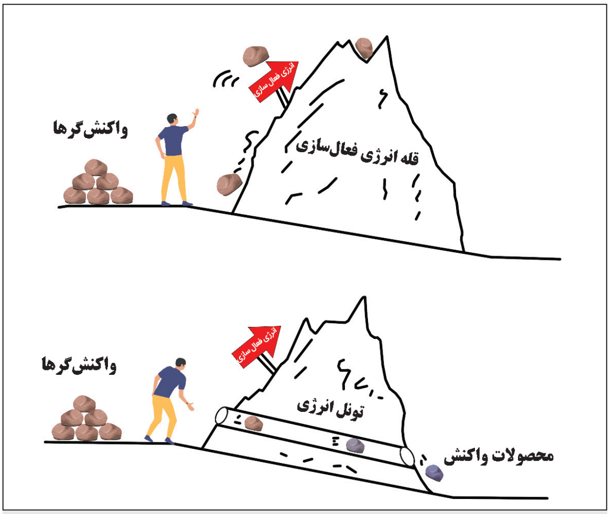
نانوکاتالیست‌ها

ساده‌ترین تعریفـی کـه بـرای کاتالیسـت[1] یـا کاتالیزگـر[2] ارائـه شـده ،بـه ایـن شـرح اسـت: مـاده‌ای کـه انجـام گرفتـن یـک واکنـش شـیمیایی را تسـهیل می‌کنـد؛ بـدون آنکـه خـودش در پایـان واکنـش دسـتخوش تغییـر گـردد. بـه بیـان دیگـر، کاتالیسـت‌ها دسـته‌ای از مـواد هسـتند کـه بـدون آنکـه در واکنـش مصـرف شـوند، بـر سـرعت واکنـش شـیمیایی اثـر مـی گذارنـد و بـا کاهـش انـرژی فعال‌سـازی، انجـام گرفتـن واکنـش را در مسـیر دلخـواه راحت‌تـر می‌کننـد. حیـات موجـودات زنـده ارتباطـی ناگسسـتنی بـا کاتالیسـت‌ها دارد؛ بـه ایـن ترتیـب کـه تمامـی واکنش‌هـای زیسـتی صـورت گرفتـه در بـدن موجـودات زنـده بـا اسـتفاده از کاتالیسـت‌های زیسـتی[3]، کـه آنهـا را بـا نـام آنزیـم[4] می‌شناسـیم، صـورت می‌گیـرد. حـال اگـر اجـزای اصلـی یـک کاتالیسـت یـا بخش‌هـای دیـل در فراینـد شـیمیایی در اندازه‌هـای تعریـف شـده بـرای فنـاوری نانـو قـرار داشـته باشـند، ایـن کاتالیسـت را می‌تـوان نانوکاتالیسـت خطـاب کـرد. همان‌طـور کـه می‌دانیـد، حداقـل انـرژی مـورد نیـاز بـرای آغـاز یـک واکنـش شـیمیایی را انـرژی فعال‌سـازی[5] آن واکنـش می‌نامنـد. انـرژی فعال‌سـازی یـک واکنـش شـیمیایی بـا مسـیر واکنـش ارتبـاط مسـتقیم دارد و الزامـاً بـرای هـر واکنـش مقداری مشـخص نیسـت.آنچه کاتالیسـت در یـک واکنش شـیمیایی انجـام می‌دهـد، ایجـاد مسـیری جدیـد و کم‌انـرژی بـرای انجـام گرفتـن آن واکنـش اسـت (شـکل ۱). بـه بیـان سـاده، کار کاتالیسـت مشـابه کاری اسـت کـه تونـل بـرای یـک جادۀ کوهسـتانی می‌کنـد. در برخـی واکنش‌هـای شـیمیایی، انـرژی فعال‌سـازی بـه قـدری زیـاد اسـت کـه در عمـل، انجـام گرفتـن آنهـا بـدون کاتالیسـت مقـدور نمی‌باشـد (شـکل ۲).



شکل ۱- تغییرات انرژی فعال‌سازی 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 روزمرهٔ ما 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 هزینهٔ تولید، افزایش کیفیت محصولات، کاهش آلاینده‌های صنایع و امکان‌پذیر بودن تولید بسیاری از مواد مفید برای زندگی بشر می‌شود. همچنین، کاتالیست‌ها در زمینه‌هایی چون تصفیهٔ آب، تولید پیل‌های 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[1] است. این کاتالیست در اگزوز خودرو نصب می‌شود و سه دستهٔ 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 نیتروژن 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)، پالادیم (Pd)، رودیم (Rh)، آهن (Fe)، سریم (Ce)، منگنز (Mn)، نیکل (Ni) و مس (Cu) استفاده می‌شود که هر کدام در تسریع و ممکن‌سازی فرایندهای حذف آلاینده‌ها نقش خاصی دارند. این کاتالیست‌ها می‌توانند کربن مونوکسید و هیدروکربن‌های نسوخته را به گاز بی‌خطر کربن دی‌اکسید و آب و همچنین اکسیدهای نیتروژن (NO_x) را به گاز نیتروژن و اکسیژن تبدیل کنند. سه دسته واکنش شیمیایی که مبدل‌های کاتالیستی با تسهیل آنها به بهبود کیفیت هوا کمک می‌کنند، به شرح زیرند:

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 \quad (1)$$

$$2NO_x \rightarrow xO_2 + 2N_2 \quad (2)$$

$$C_xH_{2x} + [(3x+1)/2]\, O_2 \rightarrow xCO_2 + (x+1)\, H_2O \quad (3)$$

این واکنش‌ها به ترتیب عبارت‌اند از:

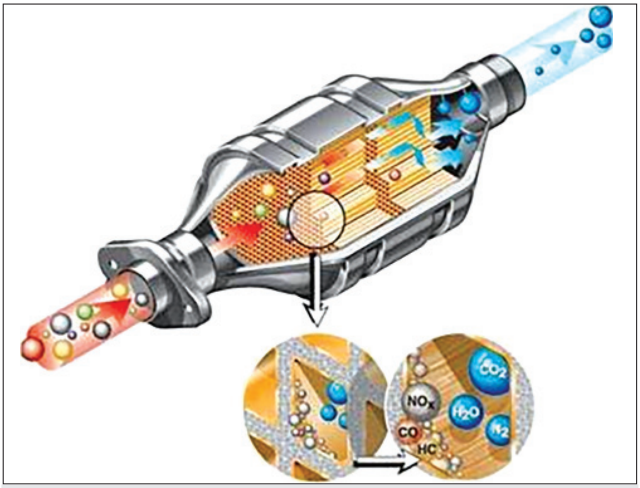
اکسیداسیون مونوکسیدکربن به کربن دی‌اکسید (واکنش ۱)؛

1-Three way catalytic converter

◈ 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 ۷۰۰°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 ۲۰۰°C تا ۳۰۰°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).



شکل ۳- طرحی از عملکرد مبدل‌های کاتالیستی مورد استفاده در اگزوز خودروها

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[1] و ناهمگن[2]. 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 (گاز 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

1-Homogenous
2-Heterogeneous

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 گران‌قیمت 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 عبارت‌اند 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 استفادهٔ مجدد به دفعات. دست یافتن به چنین خصوصیاتی از دیرباز یکی از چالش‌های مهم در فناوری تولید کاتالیست‌ها بوده و زمینه را برای پژوهش‌های متنوع فراهم آورده است. با کنترل دقیق ساختار و چیدمان اجزای سازندهٔ کاتالیست‌ها، دستیابی به این ویژگی ها مقدور خواهد بود. از آنجا که واکنش‌های شیمیایی در مقیاس اتم‌و 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

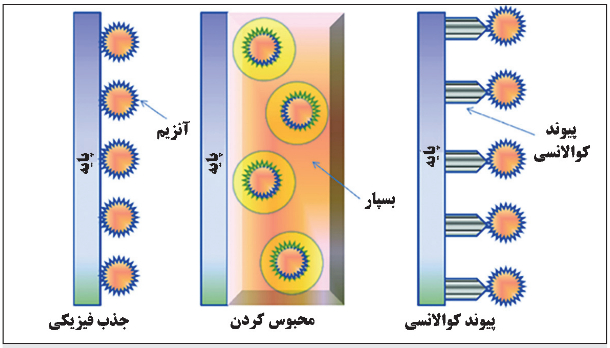
همان‌طور که گفته شد، مهم‌ترین مشکل کاتالیست‌های همگن، جداسازی آنها از محیط واکنش و جلوگیری از اتلافشان است. این مشکل موجب از دست رفتن آنزیم (که معمولاً قیمت بسیار بالایی هم دارد) و نیزآلودگی محصول نهایی می‌شود که تأثیر سوئی بر کیفیت آن دارد. آنزیم‌ها به‌عنوان مشهورترین کاتالیست همگن، به‌رغم ویژگی‌های 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، تثبیت آنزیم‌ها بر سطح حامل‌هاست. منظور از آنزیم تثبیت شده[1] آنزیمی است که در ناحیه‌ای تعریف شده محبوس گردیده یا قرار گرفته است تا ضمن حفظ خواص کاتالیستی‌اش ، امکان استفادهٔ مکرر و پیوسته از آن فراهم شود. تثبیت آنزیم در کنار تسهیل جداسازی آن از محصول نهایی و بهبود کیفیت محصول، قیمت تمام شدهٔ فرایندهای صنعتی مبتنی بر آنزیم‌ها و محصولات نهایی را به طورچشمگیری کاهش می‌دهد.

اندازهٔ آنزیم‌ها حدود nm ۵۰ – ۵ است؛ از این‌رو، کار با آنها و فرایندهای تثبیتشان در حیطهٔ فناوری نانو قرار می‌گیرد. فرایند تثبیت به دلیل حساسیت ذاتی آنزیم‌ها با پیچیدگی‌های بسیاری همراه است که ظرافت کار را دوچندان می‌کند. تثبیت آنزیم‌ها باید طوری صورت گیرد که فعالیت کاتالیستی آنها کاهش چندانی نداشته‌باشد و ماهیتشان نیز بدون تغییر باقی بماند. بستری که آنزیم روی آن تثبیت می‌شود، پایه[2] نام دارد. انتخاب پایهٔ مناسب، اولین اقدام در مسیر تثبیت آنزیم‌هاست و حساسیت زیادی

1-Immobilized enzymes
2-Support

دارد؛ چون به طور مستقیم بر کارآمدی فرایند تأثیر می‌گذارد. ویژگی‌های اصلی یک پایهٔ مناسب عبارت‌اند 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 پایهٔ مناسب برای تثبیت آنزیم‌ها باید داشته باشد. پایه‌ها می‌توانند به دو گروه آلی و معدنی تقسیم شوند. از مهم‌ترین پایه‌هایی که برای تثبیت آنزیم‌ها مورد استفاده قرار گرفته است، می‌توان به نشاسته، کلاژن، رزین‌های تبادل یونی، ذرات سیلیکا، اکسید آلومینیوم و اکسید تیتانیوم اشاره کرد.

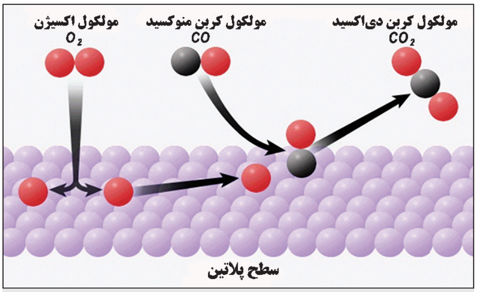
پس از انتخاب پایهٔ مناسب، نحوهٔ تثبیت اهمیت می‌یابد که حساس‌ترین بخش فرایند تثبیت آنزیم است. نحوهٔ تثبیت آنزیم، تعیین‌کنندهٔ ویژگی‌ها و فعالیت محصول نهایی خواهد بود. فرایندهای تثبیت آنزیم در حالت کلی به سه دستهٔ جذب فیزیکی، محبوس کردن و پیوند کووالانسی تقسیم می‌شوند (شکل ۴). هر یک از این روش‌ها محدودیت 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 می‌گردند.



شکل ۴- انواع حالت‌های تثبیت آنزیم روی پایه [۱۵۶]

فناوری نانو و بهبود کاتالیست‌های ناهمگن

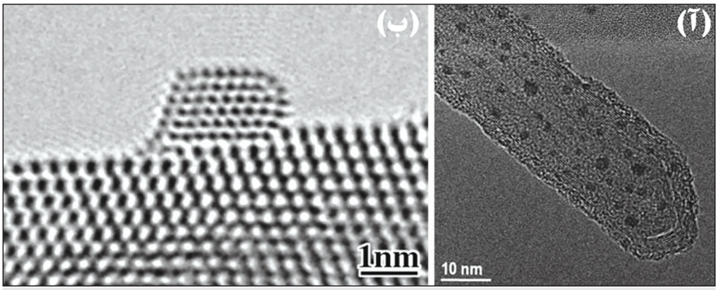
تأثیرات بهبوددهندهٔ فناوری نانو بر کاتالیست‌های ناهمگن را می‌توان از چند جنبهٔ مهم بررسی کرد. اولین این تأثیرات، کاهش ابعاد ذرات کاتالیست و افزایش سطح ویژهٔ آن است. از آنجا که در کاتالیست‌های ناهمگن واکنش‌دهنده‌ها و کاتالیست در یک فاز نیستند، لازم است اتم‌ها و مولکول‌های واکنش‌دهنده‌ها به سمت سطح کاتالیست 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 حین اکسید شدن کربن‌منوکسید رخ می‌دهد، مشاهده می‌کنید.



شکل ۵- فرایند اکسید شدن کربن‌منوکسید بر سطح فلز پلاتین

فرایندهـای کاتالیسـتی ناهمگـن همگـی فرایندهـای سـطحی هسـتند؛ بنـا بـر ایـن، افزایـش سـطح دردسـترس واکنش‌دهنده‌هـا یکـی از ضروری‌تریـن عوامـل بـرای بهبـود سـرعت ظاهـری چنیـن واکنش‌هایـی اسـت. بـا توجـه بـه آنچـه تاکنـون در بـارۀ افزایـش نسـبت اتم‌هـای سـطحی بـه نسـبت کل اتم‌هـا در ابعـاد نانـو گفتـه شـده اسـت، می‌تـوان نتیجـه گرفـت کـه بـا کاهـش ابعـاد مـواد کاتالیسـتی، سـطح ویـژۀ آنهـا افزایـش می‌یابـد و در نتیجـه، عملکـرد کاتالیسـتی بهتـری از خـود نشـان می‌دهنـد. البتـه بایـد بـه ایـن نکتـه توجـه داشـت کـه کاهـش انـدازۀ ذرات کاتالیسـت همـواره بـا بهبـود عملکـرد کاتالیسـتی همـراه نیسـت. در برخـی از واکنش‌هـا، کاهـش انـدازۀ کاتالیسـت تـا مقـدار مشـخصی (در حـدود ۵ nm – ۲) باعـث بهبـود عملکـرد کاتالیسـتی می‌شـود و بیـش از آن، بـه افـت عملکـرد منجـر می‌گـردد.

در صنعـت از ترکیبـات متنوعـی به‌عنـوان کاتالیسـت اسـتفاده می‌شـود. در ایـن میـان، فلـزات گران‌بهایـی ماننـد پلاتیـن، پالادیـم، طـلا، نقـره، رونیـوم، روتنیـوم، ایریدیـوم و نیـکل از مهم‌تریـن کاتالیسـت‌های صنعتـی بـه شـمار می‌رونـد. بـه دلیـل قیمـت بسـیار زیـاد ایـن فلـزات، اسـتفاده از آنهـا در حجـم بـالا در عمـل توجیـه پذیـر نیسـت. بـا وجـود ایـن، در صورتـی کـه ایـن فلـزات را بـه ذرات بسـیار کوچـک چنـد نانومتـری تقسـیم کنیـم، بـا ایجـاد سـطح بسـیار زیـاد، امـکان بهـره بـردن از مقـدار بسـیار کمـی از آنهـا بـرای یـک فراینـد کاتالیسـتی وجـود دارد. بـا وجـود ایـن، از آنجـا کـه امـکان اسـتفاده از نانـوذرات منفـرد در یـک فراینـد کاتالیسـتی وجـود نـدارد (هماننـد آنچـه بـرای آنزیم‌هـا بیـان شـد)، چنیـن نانوذراتـی را نیـز روی پایه‌هـای خاصـی تثبیـت می‌کننـد. پایه‌هـای متنوعـی از جملـه اکسـید انـواع فلـزات ماننـد آلومینیـوم، سـیلیکون، سـریم، روی، تیتانیـوم، منگنـز و ...، و نیـز مـواد کربنـی و انـواع زئولیت‌هـا به‌عنـوان پایـۀ کاتالیسـت مـورد اسـتفاده قـرار می‌گیرنـد. در شـکل ۶ نانـوذرات طـلا را کـه روی پایـۀ نانولولـۀ کربنـی و سریم‌اکسـید تثبیـت شـده‌اند، می‌بینیـد. تذکـر ایـن نکتـه بسـیار ضـروری اسـت کـه در اصطـلاح، مجموعـۀ فلـز فعـال و پایـه را نیـز کاتالیسـت می‌نامنـد.



شکل ۶- میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوذرات طلا تثبیت شده روی (آ) نانولولۀ کربنی چندجداره [۱۵۷] و (ب) سریم‌اکسید [۱۵۸]

پایه‌های مورد استفاده برای کاتالیست‌های ناهمگن با پایه‌های استفاده شده برای کاتالیست‌های همگن تفاوتی اساسی دارند؛ به این ترتیب که پایهٔ 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 ویژهٔ بسیار زیاد، یک نقطهٔ قوت اساسی پایه‌های کاتالیستی است که با کاهش اندازهٔ ذرات پایه به‌راحتی می‌توان آن را تأمین کرد. ایجاد ساختار نانومتخلخل 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

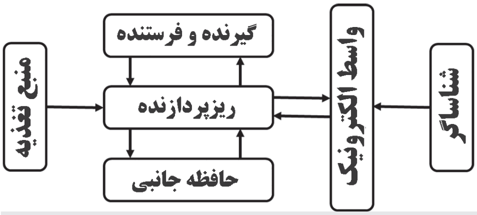
امروزه حسگرها[1] از اجزای کاربردی و جدایی‌ناپذیر زندگی روزمرهٔ ما محسوب می‌شوند؛ آنها در خیلی چیزها، از ماشین لباس‌شویی گرفته تا درهای خودکار ورود و خروج مراکز خرید، وجود دارند. شکل ۷ نمونه‌هایی از کاربرد روزمرهٔ حسگر را نشان می‌دهد. در ساخت و طراحی هر کدام از این تجهیزات، از حسگرها استفاده شده است. تیرهای چراغ برق در نظر بگیرید که به هنگام تاریک شدن هوا روشن می‌شوندیا سامانهٔ 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 ترجمهٔ این داده‌ها، عامل مورد نظر را اندازه می‌گیرد و یا نسبت به تغییرات آن واکنش نشان می‌دهد.

شکل ۷- نمونه‌هایی از کاربردهای روزمرهٔ 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 به‌صورت 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.

1-Sensor

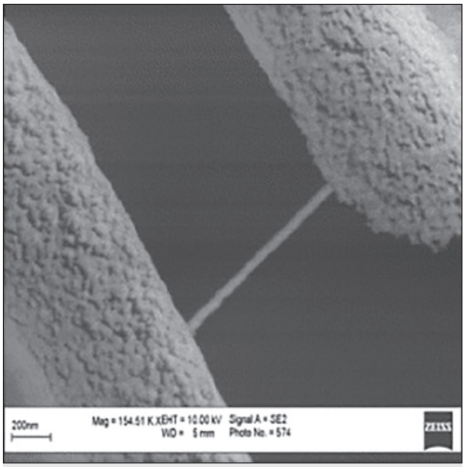
حسگرها اجزای مختلفی دارند اما مهم‌ترین بخش آنها قسمتی است که وظیفهٔ اندرکنش با محیط پیرامون و آشکارسازی متغیر هدف، آنالیت[1]، را به عهده دارد. به جزئی از حسگر که امکان آشکارسازی و سنجش آنالیت را فراهم می‌کند، شناساگر می‌گوییم. شناساگر اندرکنش مشخصی با آنالیت دارد و حضور آن را به‌صورت پیام‌هایی قابل درک برای سایر اجزای حسگر ارسال می‌کند. این پیام‌ها ممکن است اشکال مختلفی داشته باشند؛ با این‌حال، بهترین نوع پیام ارسالی، پیام الکتریکی است که امکان سنجش کمّی متغیر هدف را نیز فراهم می‌کند. پیام ارسالی ارتباطی کمّی با مقدار تغییرات متغیر هدف دارد. در حسگرهای امروزی پیام ارسالی از شناساگر توسط بخش واسط، که قطعه‌ای الکترونیکی است، تقویت می‌گردد و به شکلی قابل پردازش توسط ریزپردازندهٔ حسگر ترجمه می‌شود. در نهایت، پردازنده با استفاده از داده‌های از پیش تعریف‌شده‌ای که در خود ذخیره دارد، مقدار آنالیت سنجش شده را محاسبه و به بخش گیرنده و فرستنده ارسال می‌کند. این داده‌ها در واقع تعریف کنندهٔ ارتباط میان مقدار آنالیت اندازه‌گیری شده و پیام الکتریکی دریافتی هستند. گیرنده و فرستنده وظیفه تبادلِ داده و ارتباط سامانهٔ 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 نحوهٔ تبادل و ارتباط آنها را می‌بینید.



شکل ۸- طرحی از اجزای اصلی یک حسگر و نحوهٔ تبادل و ارتباط آنها

نحوهٔ اندرکنش آنالیت و شناساگر انواع مختلفی دارد و تعیین کنندهٔ ماهیت و نوع حسگر است. انواع اندرکنش‌های شیمیایی، الکتریکی، الکترواستاتیکی 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. درصورتی که اجزای اصلی که نقش آشکارسازی و سنجش در بخش شناساگر را بر عهده دارند به‌صورت هدفمند در ابعاد نانو ساخته شده باشند، حسگر حاصل یک نانوحسگر[2] خواهد بود. کاهش ابعاد در این بخش،که مرحله‌ای کلیدی در طراحی حسگر است، موجب آن می‌شود که حساسیت به شدت بالا رود و آستانهٔ آشکارسازی به مقدار چشمگیری بهبود یابد؛ به طوری که یک نانوحسگر توانایی آشکارسازی و سنجش پدیده‌ها و مواد شیمیایی با مقادیر بسیار اندک را دارد. توانایی آشکارسازی موجود در مقادیر بسیار 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 به‌عنوان جزء شناساگر یک نانوحسگر استفاده شده است.

1-Analyte
2-Nanosensor

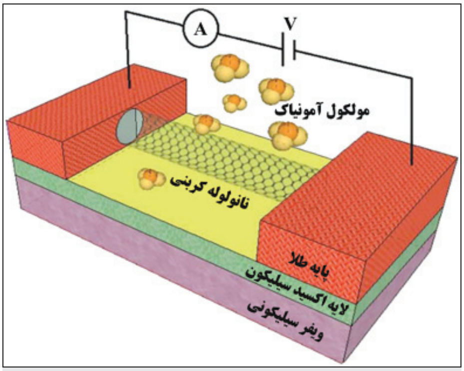


شکل ۹- تصویری از یک نانوسیم سیلیکونی استفاده شده به‌عنوان جزء شناساگر نانوحسگر [۱۵۹]

همان‌طور 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 حالت‌هاست. با وجود این، در برخی از انواع نانوحسگرها از پیام‌هایی که به‌صورت 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

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 بین گونه‌های شیمیایی حاضر در واکنش همراه‌اند؛ از این‌رو، می‌توانند جریان کوچک الکتریکی ایجاد کنند و یا خواص الکتریکی گونه‌ها را تغییر دهند. هر دو حالت قابل آشکارسازیاست و از آنها به منظور سنجش آنالیت استفاده می‌شود. این اندرکنش‌ها معمولاً از طریق واکنش‌های اکسایش و کاهش و تشکیل پیوند رخ می‌دهند. برای مثال، حسگرهای تولید شده بر پایهٔ نانولوله‌های کربنی بدین صورت عمل می‌کنند.



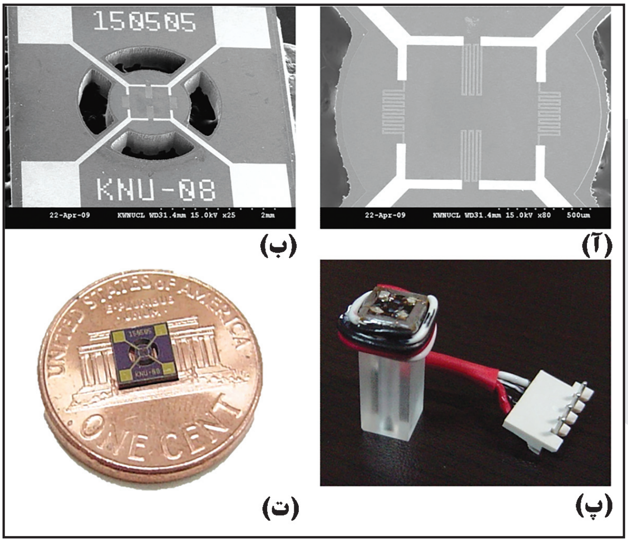
شکل ۱۰- طرحی از یک نانوحسگر شیمیایی برای آشکارسازی گاز امونیاک [۱۶۰]

در شکل ۱۰ طرحی از یک نانوحسگر شیمیایی را می‌بینید که آشکارسازی گاز آمونیاک را نشان می‌دهد. در این نانوحسگر از نانولولهٔ کربنی به‌عنوان شناساگر استفاده می‌شود. مولکول‌های آمونیاک (NH_3) که مولکول‌های اهدا کنندهٔ الکترون‌اند، پس از جذب بر سطح نانولولهٔ 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 به‌راحتی 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 حسگرهایی می‌شود؛ به طوری که توان آشکارسازی اولین مولکول‌های منتشر شده در محیط را دارند؛ در حالی‌که اگر ابعاد شناساگر بسیار بزرگ‌تر از ابعاد مولکول‌ها بود، مانند آنچه در حسگرهای معمولی و مبتنی بر میکروفناوری وجود دارد، آشکارسازی در غلظت‌های بسیار پایین در عمل امکان‌پذیر نبود. چنین ویژگی ای موجب می‌شود که آستانهٔ حساسیت نانوحسگرها حدود ۱۰۰۰ بار بهتر از حسگرهای معمولی باشد.

نانوحسگرهای مکانیکی

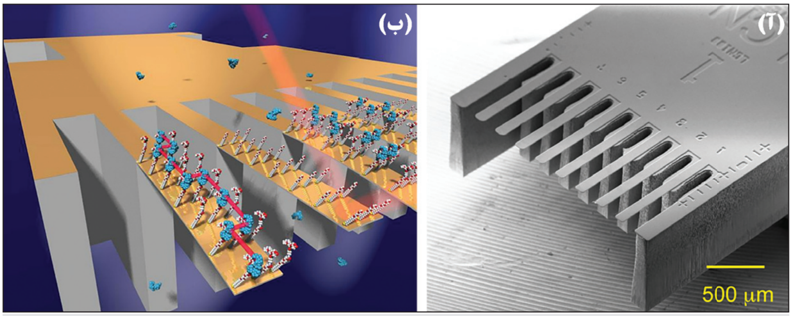
نانوحسگرهای مکانیکی همان‌طور که از نامشان پیداست، با محیط پیرامون خود اندرکنش‌های مکانیکی و آنالیت دارند. با این حال، بخش شناساگر حسگرها در نهایت با تولید یک پیام الکتریکی به آشکارسازی و سنجش کمک می‌کند. شناساگر حسگرهای مکانیکی معمولاً از موادی موسوم به مواد پیزو[1] ساخته می‌شود . کلمهٔ پیزو به معنای فشار، نشان‌دهندهٔ رفتار خاص ماده در برابر فشار است. مواد پیزو در برابر نیرو یا فشار اعمال شده، پاسخی الکتریکی می‌دهند. بر این اساس، دو نوع مادهٔ پیزو وجود دارد:مادهٔ پیزورزیست[2] و مادهٔ پیزوالکتریک[3]. پاسخ پیزورزیست‌ها به محرک مکانیکی به‌صورت تغییر مقاومت الکتریکی است؛ درحالی که پیزوالکتریک‌ها در اثر اعمال نیروی مکانیکی، جریان لحظه‌ای الکتریکی ایجاد می‌کنند. پیزوالکتریک‌ها همچنین می‌توانند در اثر اعمال میدان الکتریکی، تغییر شکل جزئی دهند. حسگرهای متنوعی بر مبنای خواص مواد پیزورزیست و پیزوالکتریک توسعه داده شده‌اند. شکل ۱۱ تصویر یک حسگر غیرتماسی را نشان می‌دهد که در آن برای اندازه‌گیری و سنجش فشار داخل چشم از مواد پیزورزیست استفاده شده است.



شکل ۱۱- حسگر غیرتماسی برای اندازه گیری فشار داخل چشم؛ (آ) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بخش پیزورزیست که وظیفهٔ سنجش فشار را بر عهده دارد، (ب) تصویر میکروسکوپی کلی حسگر، (پ) تصویر حسگر نصب شده روی پایهٔ نگه‌دارنده، و (ت) مقایسهٔ ابعاد حسگر با یک سکه [۱۶۱]

1-Piezo
2-Piezoresist
3-Piezoelectric

دسته‌ای از نانوحسگرهای مکانیکی که امروزه توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده‌اند، به‌صورت همزمان از اندرکنش‌های شیمیایی و نیز خواص پیزوالکتریک استفاده می‌کنند. بخش اصلی این حسگرها تیرک‌های یکسر آزادی[1] است که از پیزوالکتریک ساخته شده‌اند. سطح این تیرک‌ها با مواد خاصی پوشش داده می‌شود که نسبت به گونهٔ شیمیایی خاصی حساس‌اند و به صورت انتخابی با آن واکنش می‌دهند. این تیرک‌های پیزوالکتریکی با اعمال جریان الکتریکی متناوب شروع به نوسان می‌کنند. دامنه و بسامد این نوسان با جرم روی تیرک ارتباط مستقیمی دارد. حال اگر گونهٔ شیمیایی خاصی که مادهٔ 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 نتیجهٔ جذب این مواد، دامنه یا بسامد نوسان تیرک دچار تغییر می‌شود. این تغییر نوسان به‌راحتی و از راه‌های مختلفی ازجمله بازتاب باریکهٔ لیزر قابل آشکارسازی است. در شکل ۱۲ نمونهٔ این‌گونه‌حسگرهای مکانیکی را مشاهده می‌کنید. این ساختار از حسگرها امروزه در زمینه‌های متنوعی از جمله آشکارسازی مولکول‌های زیستی کاربرد دارند.



شکل ۱۲-(آ) تصویر میکروسکوپ الکترونی از آرایهٔ تیرک‌های پیزوالکتریک و (ب) طرحی از عملکرد حسگر [۱۶۲]

نانوزیست‌حسگرها

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[2] می‌نامند. حال اگر شناساگر این حسگر از اجزای مهندسی شده در ابعاد نانو تشکیل شده باشد، حسگرِ حاصل نانوزیست‌حسگر[3]* خواهد بود. نانوزیست‌حسگرها نیز ساختاری مشابه آنچه توضیح داده شد دارند و تنها تفاوت آنها با حسگرهای معرفی شده، سازوکار زیستی دخیل در فرایند آشکارسازی است.

لایه‌های نازک

لایه‌های نازک[4]، همان‌طور که از نامشان پیداست، به موادی می‌گویند که به‌صورت پوششی نازک روی سطحی نشانده شود. به سطح زیرین لایه‌های نازک زیرلایه[5] 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 زیرمجموعهٔ گروه پوشش‌های سطح هستند. در حالت کلی، پوشش‌ها یا لایه‌ها را می‌توان به سه گروه کلی تقسیم کرد:

لایه‌های ضخیم[1]: ضخامت ۵۰۰nm - ۲۰ µm؛

لایه‌های نازک: ضخامت ۵۰۰nm-۵؛

لایه‌های بسیار نازک: ضخامت کمتر از ۵ 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 این‌حال، 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 می‌بخشند، کاربردهای فناورانهٔ 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 فناورانهٔ موجود در سنتز انواع لایه‌های نازک به روش‌های متنوع و کنترل آسان ضخامت و ترکیب شیمیایی آنها موجب کاربرد گستردهٔ 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 لایه‌هایی که ضخامتشان کمتر از ۱۰۰nm 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، قابل رویت است. سه عامل ضخامت لایه، جنس لایه و جنس زیرلایه تعیین‌کنندهٔ خواص نانوپوشش‌هاست؛ بنابراین، با تغییر این سه عامل می‌توان خواص مختلف و کاربردهای متفاوت و گسترده‌ای از نانوپوشش‌ها به دست آورد.

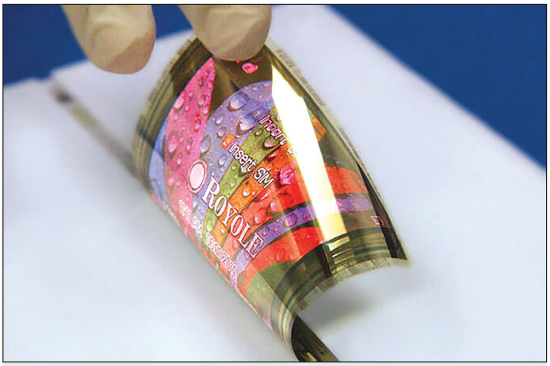
کاربردهای نانوپوشش‌ها

شکل ۱۳- اثر بهبود دهندهٔ لایهٔ ضدبازتابش بر کیفیت دید در عینک طبی

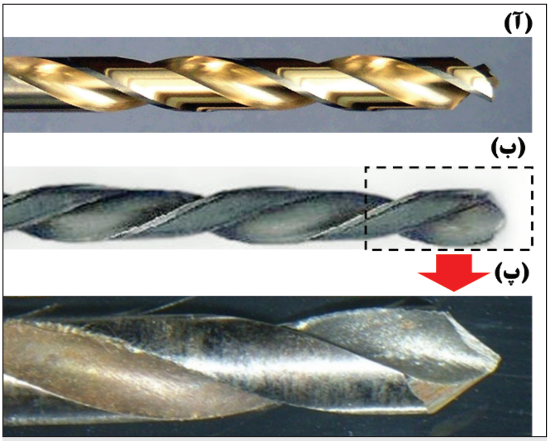
کاربردهای نوری: یکی از جالب‌ترین خواص لایه‌های نازک، خواص نوری آنهاست که برای این لایه‌ها کاربردهای متنوعی ایجاد کرده است؛ از جمله در ساخت آینه‌های جزئی، فیلترهای نوری، لایه‌های ضدانعکاس. برای مثال، در از لایه‌های نازک در ساختار درونی سلول‌های خورشیدی استفاده شده‌است. به علاوه، این لایه‌ها به‌عنوان نانوپوشش‌های ضدانعکاس و خودتمیزشونده لایه‌نشانی می‌شوند تا بازده سلول خورشیدی افزایش یابد. در کنار کاربردهای لایه‌های نازک در فناوری‌های پیشرفته، این لایه‌ها در زندگی روزمرهٔ ما نیز کاربردهای بسیاری دارند؛ از جمله در ساخت شیشه‌های ضدتابش فرابنفش یا شیشه‌های ضدانعکاس. شکل ۱۳ تصویری از آثار مثبت لایه‌های نازک ضدبازتابش یا ضد انعکاس در ساخت شیشه‌های جدید عینک را نشان می‌دهد که در عین سادگی، بسیار مفید و کارآمدند.

1-Tick film

کاربردهای الکترونیکی: در سال‌های اخیر، نانوپوشش‌ها به دلیل پیشرفت‌های فراوان در روش‌های ساخت، کاربردهای فراوانی درصنایع الکترونیک پیدا کرده‌اند. به طوری که می‌توان گفت مهم‌ترین مرحلهٔ 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 ۱۴- یک صفحه نمایش انعطاف‌پذیر بسیار نازک که با فناوری لایه‌های نازک ساخته شده است[۱۶۳]

کاربردهای مکانیکی: از لایه‌های نازک می‌توان به‌صورت لایه‌هایی 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 ضدسایش در ابزارهای تراش است که باعث افزایش عمر مفید و کاهش هزینهٔ تولید آنها می‌شود. در شکل ۱۵ تصویر یک متهٔ پوشش داده شده با تیتانیوم نیترید (TiNi) و مته‌ای عادی و فاقد پوشش ضد سایش را مشاهده می‌کنید.



شکل ۱۵- (آ) متهٔ پوشش داده شده با پوشش تیتانیوم نیترید، (ب) متهٔ مستعمل فاقد پوشش، و (پ) تصویر بزرگ‌نمایی شده از سر متهٔ مستعمل

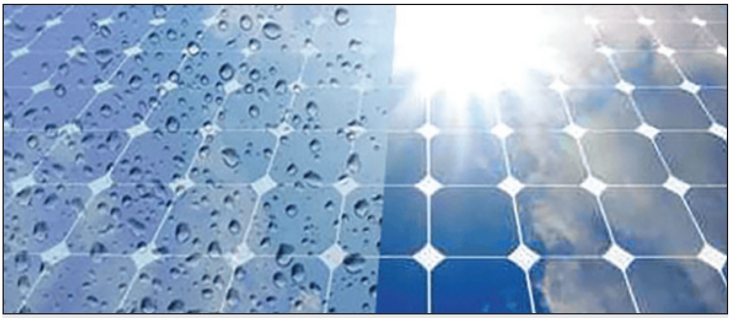
کاربردهای پزشکی و زیستی: یکی از مشکلات همیشگی ادوات مصنوعی که درون بدن انسان قرار می‌گیرند (مانند دندان مصنوعی) نوع برهم‌کنش دستگاه ایمنی بدن با آنهاست. در صورتی که دستگاه ایمنی بدن این تجهیزات خارجی را به‌عنوان عامل بیگانه تشخیص دهد و نسبت به آن حالت دفاعی بگیرد، عمل پیوند ناموفق خواهد بود و اندام مصنوعی باید از بدن خارج شود. کارآمدترین راهکار برای پیشگیری از چنین مشکلی، ایجاد پوششی بر سطح اندام مصنوعی است که از تشخیص آن به‌عنوان

عامل بیگانه جلوگیری کند. چنین پوششی که در اصطلاح به آن پوشش زیست‌سازگار[1] می‌گویند، از جنس ترکیب‌های طبیعی موجود در بدن انسان است که موجب استتار عضو مصنوعی از دید دستگاه ایمنی بدن می‌شود. امروزه سطح تمامی ادوات و اندام‌های مصنوعی که به‌طور موقت یا دائم درون بدن انسان نصب می‌شوند، دارای پوشش زیست‌سازگار است.

در کنار زیست‌سازگاری، خاصیت ضدباکتری* که با استفاده از پوشش‌های نانوساختار درسطح 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 آب‌دوست 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 تَرشوندگی سطح در تماس با آنها می‌شود. نحوهٔ 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 خودتمیزشونده نیز دست پیدا کرد.

به بیان دیگر، استفاده از نانوپوشش‌ها ا امکان تغییر خاصیت آب‌دوستی یا آب‌گریزی سطح را فراهم می‌آورد و با ایجاد سطح‌های ابرآب‌گریز[2] یا دافع آب[3] 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

به‌طور کلی، برای تولید لایه‌های نازک و نانوپوشش‌ها از دو روش شیمیایی و فیزیکی استفاده می‌شود. البته از زاویهٔ 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[1]، که در فاز مایع صورت می‌گیرند، اشاره کرد. از روش‌های شیمیایی نیز می‌توان رسوب‌دهی بخار شیمیایی (CVD) که در فاز بخار، و فرایند انباشت الکتروشیمیایی[2] را که در فاز مایع صورت می‌گیرد، نام برد.

رسوب‌دهی بخار فیزیکی: به‌طور خلاصه، رسوب‌دهی بخار فیزیکی به هر فرایندی اشاره دارد که طی آن با سازوکارهای فیزیکی، بخارماده‌ای را که قصد داریم آن‌را 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 دهندهٔ 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 تثبیت کنیم، ازفرایند رسوب‌دهی بخار فیزیکی استفاده کرده‌ایم.

امروزه از روش‌های متنوعی که اصول اولیهٔ یکسانی دارند و در عمل زیرمجموعهٔ روش رسوب‌دهی بخار فیزیکی هستند، برای ایجاد لایه‌های نازک از جنس‌های متفاوت استفاده می‌شود. تفاوت عمدهٔ این روش‌ها با هم در نحوهٔ ایجاد بخار است. با وجود این، تمامی این روش‌ها در استفاده از خلأ 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 پدیدهٔ فیزیکی است، لایه را به وجود می‌آورد. مثال ساده و عینی مشابه این فرایند در زندگی روزمره ، تشکیل لایهٔ 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 محفظهٔ واکنش و رسیدن به دمای مناسب، بر سطح زیرلایه واکنش می‌دهند و در همان جا 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[3]: 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

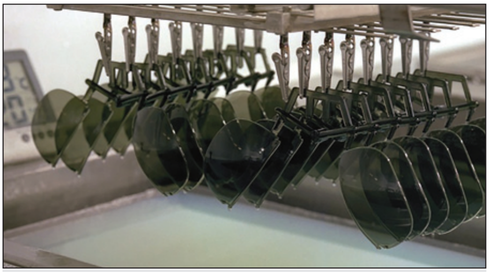
1-Dip coating

2-Electrochemical deposition

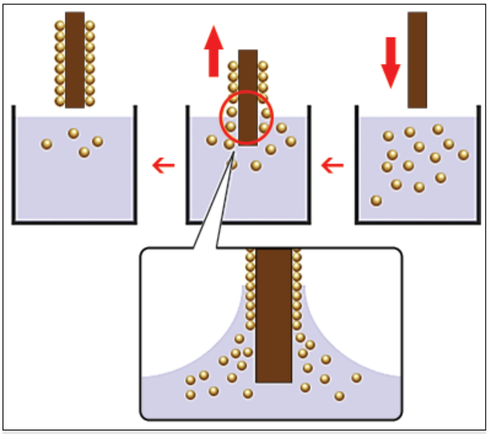
3-Immersion or dip coating

می‌آورند؛ در نتیجه، لایه‌ای از شکلات سطح بستنی 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 ۱۰۰ nm روی آن شکل بگیرد. چنین فرایندی را در اصطلاح غوطه‌وری می‌نامند.

این روش هم‌اکنون به‌عنوان یکی از مهم‌ترین روش‌های صنعتی برای ایجاد انواع پوشش‌ها در ضخامت‌های متنوع کاربرد دارد؛ برای مثال، پوشش ضد تابش فرابنفش یا ضدانعکاس روی شیشهٔ انواع عینک‌ها معمولاً طی چنین فرایندی ایجاد می‌شود (شکل ۱۷). همان‌طور که توضیح داده شد، سادگی این فرایند مهم‌ترین دلیل فراگیر شدن آن است. در شکل ۱۸ طرحی ساده از نحوهٔ تشکیل یک پوشش با استفاده از روش غوطه‌وری نشان داده شده است. زیرلایه‌ای که سطح آن را به‌خوبی تمیز کرده‌اند، ابتدا به درون محلولی حاوی مادهٔ پوششی فرو می‌برد. سپس، به آرامی و با سرعت مشخص آن را بیرون می‌کشند. در نتیجه، لایه‌ای نازک بر سطح زیرلایه شکل می‌گیرد.

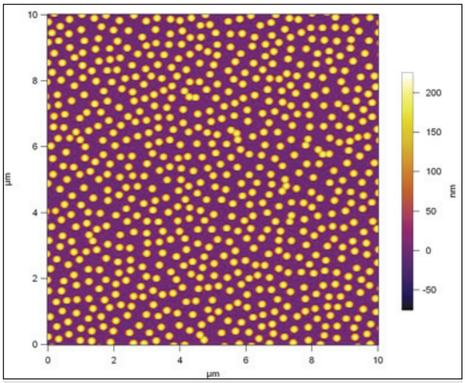


شکل ۱۷– فرایند پوشش دهی شیشه‌های عینک توسط فرایند غوطه‌وری [۱۶۴]



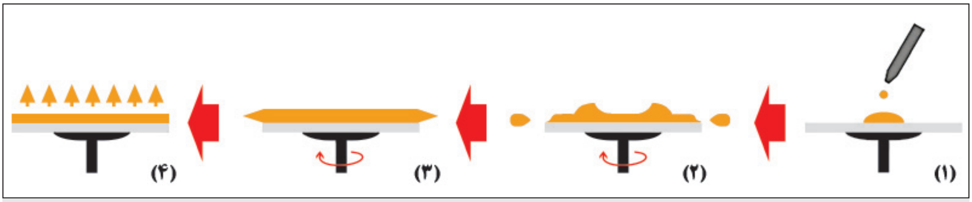
شکل ۱۸– طرحی ساده از پوشش دهی سطح حاصل فرایند غوطه‌وری

با استفاده از این روش و درصورت 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 پیش‌مادهٔ مناسب، لایه‌هایی با ضخامت مولکولی روی سطح ایجاد می‌شود. البته باید به این نکته توجه کرد که شرایط و روند خشک کردن لایهٔ شکل گرفته روی زیرلایه، پس از خارج کردن آن، تأثیر زیادی بر کیفیت لایهٔ نازک نهایی دارد و باید کنترل دقیقی روی آن اعمال شود. در برخی موارد، تشکیل لایهٔ نهایی نیازمند حرارت‌دهی در دمای بالاست که شرایط انجام گرفتن این فرایند نیز در کیفیت لایهٔ ایجاد شده تأثیر چشمگیری دارد. در شکل ۱۹ پوشش‌دهی نانوذرات پلی‌استایرن با استفاده از روش غوطه‌وری روی لایهٔ سیلیکونی نشان داده شده است.



شکل ۱۹- تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از نانوذرات پلی‌استایرن پوشش داده شده روی سیلیکون با روش غوطه‌وری [۱۶۵]

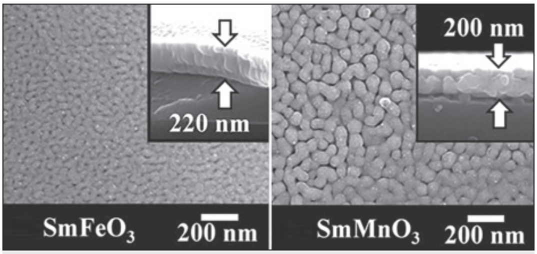
پوشش‌دهی دورانی: پوشش‌دهی دورانی روشی فیزیکی برای ایجاد لایه‌ای نازک با ضخامت کنترل شده روی زیرلایه است، این روش مبتنی بر پخش یکنواخت سیال روی سطح زیرلایه در اثر شتاب چرخشی است. این روش بیشتر برای ایجاد پوشش‌هایی از جنس بسپار یا سرامیک روی انواع زیرلایه‌ها کاربرد دارد. فرایند پوشش‌دهی دورانی یکی از مهم‌ترین 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 (مرحلهٔ ۱ از شکل ۲۰). سپس با افزایش سرعت و به دلیل نیروی گریز از مرکز، لایه روی سطح پخش می‌شود (مرحلهٔ ۲ از شکل ۲۰). افزایش سرعت تا رسیدن به سرعتی ثابت و دلخواه ادامه می‌یابد.



شکل ۲۰- مراحل مختلف فرایند پوشش‌دهی دورانی

در مرحلهٔ سرعت ثابت، لایهٔ ایجاد شده شکل و ضخامت نهایی خود را به‌دست می‌آورد (مرحلهٔ ۳ از شکل ۲۰). در پایان کار، وقتی مدت زمان دوران زیرلایه کافی باشد، لایهٔ یکنواختی از مایع، سطح زیرلایه را تر می‌کند. در نهایت پوشش ایجاد شده، بر اثر تبخیر نازک‌تر و تا حدودی تثبیت می‌شود (مرحلهٔ ۴ از شکل ۲۰). معمولاً مرحله‌ای موسوم به پخت در دمایی بالاتر از دمای محیط، بسته به نوع محلول مورد استفاده و جنس لایهٔ نهایی، برای تکمیل فرایند پوشش دهی لازم است.

شکل ۲۱ تصویری از پوشش‌های نانوساختار $SmMnO_3$ و $SmFeO_3$ را که با استفاده از پوشش‌دهی دورانی روی زیرلایه‌ای از جنس اکسید آلومینیوم ایجاد شده‌اند، نشان می‌دهد. این نانوپوشش‌ها به‌عنوان حسگر گاز کاربرد دارند.



شکل ۲۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ساختار سطحی و سطح مقطع پوشش‌های نانوساختار $SmMnO_3$ و $SmFeO_3$ [۱۶۶]

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 استفادهٔ انبوه از انرژی فسیلی بود. در ادامه و در قرن نوزدهم استخراج میزان زیادی نفت خام ، توسعهٔ روش‌های کارآمد برای پالایش آن و دستیابی به انواع سوخت‌های مایع مانند نفت، بنزین و گازوئیل همزمان با اختراع انواع موتورهای درون‌سوز، باعث استفادهٔ روزافزون بشر از انواع سوخت‌های فسیلی شد.

آغاز قرن بیستم خاطرهٔ 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، نه‌تنها ساختمان‌ها و بناها را تخریب و چهرهٔ شهرها را زشت می‌کند ، به محیط زیست نیز آسیب‌های جدی وارد می‌آورد و رشد گیاهان را با مشکل روبه‌رو می‌سازد.چنین بارانی حتی چرم و پارچهٔ لباس‌ها را تخریب می‌کند و عمر مفید آنها را کاهش می‌دهد.

امروزه با کمتر شدن مصرف زغال‌سنگ و بهبود 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 پابرجاست، وجود سایر آلاینده‌های ناشی از سوخت‌های فسیلی است که مشکلات بسیاری برای سلامت انسان ایجاد می‌کنند.[1] افزایش بیش از حد آلاینده‌های ناشی از سوخت‌های فسیلی سلامت انسان را به‌شدت تهدید می‌کند و سالانه موجب تعداد مرگ‌ومیر زیادی می‌شود. مشکلات ناشی از آلودگی هوا بیشتر در فصل‌های سرد سال نمایان می‌شود و با پدیدهٔ وارونگی هوا همراه است که تهدیدی جدی برای سلامت ساکنان شهرهای بزرگ به شمار می‌رودو 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 محدودکنندهٔ 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 نه‌چندان دور عامل اصلی توسعه و پیشرفت انسان بودند، امروز به بزرگ‌ترین تهدید برای سلامت کرهٔ زمین تبدیل شده‌اند.

۱- در بارهٔ 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 چرخهٔ مصرف و یافتن جایگزینی پاک و دوستدار محیط زیست برای آنها را به‌عنوان تنها راه‌حل 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 هواپیماهای الکتریکی در حال اجراست و گام‌های بسیار مهمی نیز در این زمینه برداشته شده است. شرکت‌های بزرگ خودروساز نیز اعلام کرده‌اند که در بازهٔ زمانی مشخص، تولید خودروهای درون‌سوز را متوقف و خودروهای الکتریکی را روانهٔ بازار خواهند کرد.

تغییر الگوی مصرف انرژی از سوخت‌های فسیلی به انرژی الکتریکی با دو چالش بزرگ روبه‌رو است: تولید انرژی الکتریکی بدون تولید انواع آلاینده و ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی به مقدار کافی برای مواردی مانند خودرو و هواپیمای برقی. در صورتی که راه‌حل 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 ارائهٔ راه‌حل‌های کارآمد و امیدوارکننده برای هر دو مشکل، آینده‌ای نویدبخش را برای استفاده از انرژی الکتریکی و نجات کرهٔ زمین و ساکنان آن از عواقب استفاده از سوخت‌های فسیلی ترسیم می‌کند.

یکی از راه‌حل‌های 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 مقرون به‌صرفه است؛ به طوری که امروزه شاهد افزایش چشمگیر نیروگاه‌های خورشیدی هستیم. راه‌حل 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 سوختی[1] است. امکان ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی در حجم زیاد، شرط ضروری دیگر برای کاربرد فراگیر 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 سوختی

پیل سوختی یا سلول سوختی مانند همهٔ باتری‌های معمولی، یک پیل شیمیایی یا سلول الکتروشیمیایی[2] است که انرژی شیمیایی نهفته در ترکیب‌های شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. تفاوت پیل‌های شیمیایی متداول با پیل سوختی در نوع واکنش شیمیایی است که در آنها رخ می‌دهد. در پیل‌های الکتروشیمیایی ساده، یک فلز (مانند روی) در محیطی الکترولیتی به‌تدریج خورده می‌شود و

1-Fuel cell
2-Electrochemical cell

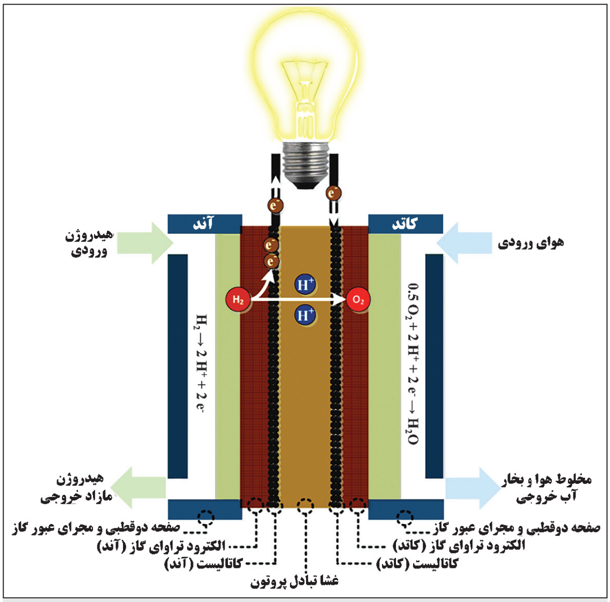
جریان الکتریکی ایجاد می‌کند؛ در حالی‌که واکنش شیمیایی که درون پیل‌های سوختی منجر به تولید جریان الکتریکی می‌شود، واکنش اکسید شدن یک سوخت واقعی (مانند هیدروژن یا متانول) با اکسیژن است.

می‌دانیم که هر واکنش شیمیایی با تبادل الکترون میان گونه‌های شیمیایی شرکت کننده در واکنش همراه است که طی آن و در صورت خودبه‌خودی بودن واکنش، آزاد شدن انرژی شیمیایی را در پی خواهد داشت. در انواع سلول‌های الکتروشیمیایی با ایجاد مسیری جدید برای حرکت الکترون‌ها، شرایطی به وجود می‌آید که الکترون‌ها به طور مستقیم میان گونه‌های شرکت کننده در واکنش تبادل نشوند. این امر موجب می‌شود که بخش قابل توجهی از انرژی که در یک واکنش شیمیایی می‌تواند آزاد شود، به‌صورت انرژی الکتریکی و از طریق جریان ایجاد شده در این مسیر آزاد گردد.

در واکنش‌های احتراق انواع سوخت‌های هیدروکربنی، انرژی شیمیایی به‌صورت نور و حرارت طی یک واکنش سریع آزاد می‌شود. حال اگر بتوانیم یک واکنش احتراق را کنترل و از انتقال مستقیم الکترون‌ها میان سوخت و اکسیژن هوا جلوگیری کنیم، می‌توانیم مانع آزاد شدن انرژی شیمیایی به صورت نور و حرارت شویم و آن را به‌طور مستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل کنیم. پیل سوختی وسیله‌ای است که چنین امکانی را فراهم می‌آورد. انواع مختلفی از پیل‌های سوختی وجود دارد که در آنها سوخت‌های هیدروکربنی به‌صورت کنترل شده و بدون ایجاد نور و حرارت شدید، با اکسیژن ترکیب می‌شوند و انرژی خود را به‌صورت انرژی الکتریکی تحویل می‌دهند. پیل‌های سوختی مولدهای انرژی کارآمد، بی‌صدا و سازگار با محیط زیست هستند. امروزه این پیل‌ها را بر اساس نوع الکترولیت مورد استفاده در آنها دسته‌بندی می‌کنند. در میان انواع پیل‌های سوختی[1]، پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتونی (PEMFC)[2] به‌دلیل مزیت‌هایی مانند قابلیت استفاده در وسایل نقلیه و ساخت منابع تولید انرژی مستقر و قابل حمل، از اهمیت زیادی‌برخوردارند در عین حال، ساده‌ترین سازوکار تولید انرژی را در میان انواع پیل‌های سوختی دارند. از این‌رو، معمول‌ترین پیل سوختیِ مورد استفاده هستندو احتمال تجاری شدن آنها از سایر انواع پیل‌های سوختی بیشتر است. وزن کم، تولید جریان الکتریکی با شدت زیاد و نداشتن مواد شیمیایی خورنده از دیگر مزایای پیل سوختی غشای تبادل پروتونی است.

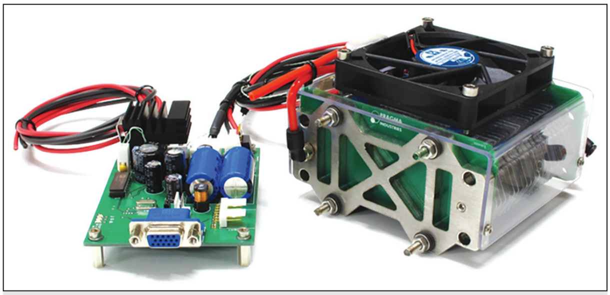
یک پیل سوختی PEM از هیدروژن به‌عنوان سوخت استفاده می‌کند و خروجی آن نیز صرفاً بخار آب است؛ از این رو، در فرایند تولید انرژی هیچ آلاینده‌ای را وارد محیط زیست نمی‌کند. شکل ۲۲ طرحی کلی از این نوع پیل‌های سوختی و فرایند تولید انرژی درون آنها را نشان می‌دهد. در پیل‌های سوختی PEM، کاتالیست آند هر مولکول هیدروژن را پس از ورود به مجرای گاز، به دو یون هیدروژن یا پروتون و دو الکترون می‌شکند (اکسایش هیدروژن). پروتون‌ها از طریق غشای خاصی که صرفاً اجازهٔ تبادل پروتون را می‌دهد، به کاتد نفوذ می‌کنند؛ در حالی که الکترون‌هایی که با خود انرژی الکتروشیمیایی حمل می‌کنند، توسط آند به مدار خارجی پیل هدایت می‌شوند و پس از تحویل انرژی الکتریکی، به کاتد می‌رسند. در کاتد، اتم‌های اکسیژن که از طریق فعل و انفعالی خاص بر سطح کاتالیست کاتد حاصل شده‌اند، با این الکترون‌ها و پروتون‌های عبوری از غشای تبادل پروتون ترکیب (کاهش اکسیژن) و به آب تبدیل می‌شوند. مرحلهٔ شکل‌گیری آب همراه با آزاد شدن مقداری انرژی شیمیایی است که به‌صورت حرارت آزاد می‌شود.

۱- امروزه پنج نوع پیل سوختی وجود دارد اما در این متن به دلیل گستردگی موضوع، در بارهٔ 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 محرکهٔ الکتریکی با اختلاف پتانسیل در حدود V ۱ - ۰/۵ 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 محدودهٔ V ۱۱/۲ - ۷/۲ و شدت جریانی برابر A ۴/۲۵ را دارد. اختلاف پتانسیل تولید شده توسط سخت افزار الکترونیکی این پیل قابل کنترل است.

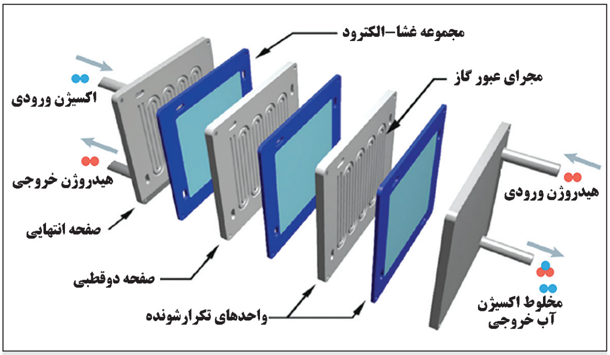


شکل ۲۳- تصویری از یک پیل سوختی غشای تبادل پروتون و اجزای جانبی آن

شکل ۲۴ طرحی از نحوهٔ قرارگیری چند واحد سلول سوختی و تشکیل یک پیل سوختی را نشان می‌دهد. در پیل‌های سوختی الکترود آند، غشای تبادل پروتون و الکترود کاتد به‌صورت یکپارچه در کنار هم قرار می‌گیرند و در اصطلاح مجموعهٔ غشا - الکترود (MEA)[1] نامیده می‌شوند. مجموعهٔ غشا - الکترود و صفحه‌ای موسوم به صفحهٔ دوقطبی[2]، واحدهای تکرارشونده‌ای 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 دیگرش قطب منفی سلول سوختی قرار دارد.

1-Membrane electrode assembly

2-Bipolar plate



شکل ۲۴- طرحی از نحوهٔ قرارگیری چند واحد سلول سوختی و تشکیل یک پیل سوختی [۱۶۷]

پیل‌های سوختی بر خلاف موتورهای درون‌سوز، 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 ℃ ۱۰۰ - ۸۰ است. پیل‌های سوختی هیچ قطعهٔ مکانیکی متحرکی ندارند و در نتیجه، ساختارشان ساده است. امروزه پیل‌های سوختی به‌عنوان مولد انرژی با کارایی زیاد، بی‌صدا و سازگار با محیط زیست مطرح‌اند. مزایایی که برای این مولدهای 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 به‌صورت همزمان منجر به کارایی پیل سوختی می‌شود و در صورت وجود ایراد عملکردی در هر یک از این اجزا، پیل سوختی عملکرد مناسبی نخواهد داشت. ساخت هر یک از این بخش‌ها برای دستیابی به کیفیت و کارایی مناسب با چالش‌های بسیاری روبه‌روست که مهم‌ترین آنها توسعهٔ پیل‌های سوختی با قیمتی مناسب و قابل عرضه به صورت فراگیر 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 مولدهای انرژی غیرمستقر بسیار مهم است. استفاده از انواع مواد نانوساختار در بخش‌های مهم پیل‌های سوختی موجب افزایش کارایی این پیل‌ها شده و مشکلات پیشین را تا حد بسیار زیادی رفع کرده است.

✦ غشای پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتونی

برای عملکرد صحیح یک پیل سوختی PEM، غشای پیل باید به‌صورت 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 به‌عنوان آخرین مشخصهٔ مهم غشای پیل‌های سوختی PEM، غشا باید از پایداری شیمیایی بالایی برخوردار باشد و در برابر شرایط به‌شدت اکسنده در آند و شرایط کاهنده در کاتد، خواص خود را از دست ندهد.

اولین نسل از پیل‌های سوختی که به پیل‌های سوختی قلیایی (AFC)[1] موسوم‌اند، از یک الکترولیت آبی از پتاسیم هیدروکسید (KOH) استفاده می‌کردند. به کار گرفتن چنین الکترولیتی 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 به‌صورت 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 به‌جای الکترولیت 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[2] 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[3] معرفی شد که به‌صورت انتخابی نسبت به یون‌های هیدروژن تراوا بود. نفیون که به‌دلیل وجود آب در ساختار خود، تراوایی پروتون بالایی داشت، امروزه به‌عنوان غشای استاندارد برای پیل‌های سوختی PEM انتخاب شده است. غشاهای جامد مورد استفاده در پیل‌های سوختی PEM سه وظیفهٔ 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 SO^{3-} در ساختار خود، عبور پروتون‌ها را ممکن می‌سازدو الکترون‌ها را پس می‌زند.همچنین، ساختار جامد آن از عبور اکسیژن نیز جلوگیری می‌کند. نفیون هر سه وظیفهٔ تعیین شده برای یک غشای تبادل پروتون را به‌خوبی انجام می‌دهد. با وجود این، به دلیل وجود برخی ضعف‌ها در نفیون، لازم است خواص آن برای استفادهٔ طولانی مدت در یک پیل سوختی بهبود یابد.

تراوایی نفیون نسبت به پروتون ارتباط مستقیمی با مقدار آب موجود در ساختار آن دارد؛ از این رو، تنظیم مقدار رطوبت موجود در ساختار غشای پیل‌های سوختی مسئله‌ای بسیار مهم و اثرگذار در عملکرد آن است. تبخیر رطوبت غشا در اثر واکنش گرمازایی ،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

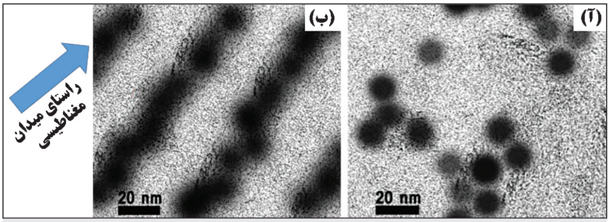
1-Alkaline fuel cell
2-Ionomer
3-Nafion®

پس از خشک شدن، ترک برمی‌دارد؛ این امر عبور گازهای واکنش به سمت دیگر را ممکن می‌سازد 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 ۱۰۰°C شدیدتر می‌شود. در صورتی که سرعت تبخیر کم باشد، رطوبت بیش از حد موجب تر شدن غشا می‌شود، از رسیدن واکنشگرها به الکترودها جلوگیری می‌کند و عملکرد پیل را متوقف می‌سازد.

مشکلات این چنینی غشای پیل‌های سوختی PEM نشان‌دهندهٔ اهمیت بسیار زیاد این غشاها در توسعه و تجاری شدن پیل‌های سوختی به‌شکل 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 پایهٔ نفیون راهکاری بسیار مناسب برای رفع این مشکلات است.

انواع مواد نانوترکیب بر پایهٔ نفیون علاوه بر بهبود کارایی غشای PEM، مشکلات ناشی از کاهش رطوبت در دمای کاری بالا، یا افزایش مقدار رطوبت در غشا را برطرف می‌کنند. نانوذرات سیلیکون دی‌اکسید (SiO_2)، تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2)، زیرکونیوم دی‌اکسید (ZrO_2) و تنگستن تری‌اکسید (WO_3) از جمله نانوذرات اکسید فلزی هستند که از آنها به‌عنوان غشای پیل سوختی برای بهبود خواص نفیون استفاده شده است. چنین نانوذراتی موجب افزایش تراوایی پروتون غشا می‌شوند و در نتیجه، شدت جریان تولیدی پیل سوختی را در مقایسه با استفاده از نفیون خالص به‌عنوان غشا افزایش می‌دهند. افزودن نانوذرات، علاوه بر افزایش تراوایی غشا، موجب افزایش مقاومت غشا در برابر تغییرات رطوبت و نیز بهبود خواص مکانیکی غشا می‌شود.

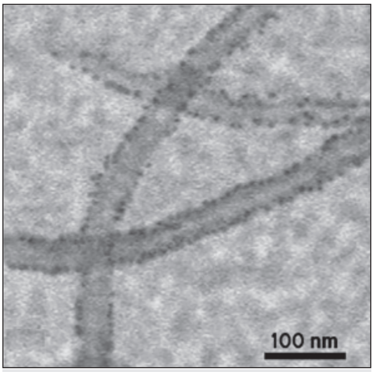
نمونهٔ جالب توجهی از بهبود خواص غشای PEM پیل‌های سوختی، استفاده از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن درون پوسته‌ای از کیتوسان[1] است که با اعمال میدان مغناطیسی خارجی در راستای میدان و درون زمینهٔ نفیون آرایش یافته‌اند. غشای نانوترکیب حاصل، خواص بسیار مناسبی از خود نشان می‌دهد. برهم‌کنش میان زمینهٔ نفیون و کیتوسان از نفوذ اکسیژن جلوگیری می‌کند و مانع تبخیر رطوبت غشا در دمای بالا می‌شود؛ از این رو، تراوایی پروتون این غشای نانوترکیب وابستگی بسیار کمی به رطوبت دارد. این درحالی است که آرایش تصادفی نانوذرات هسته - پوسته خواص را به طور قابل توجهی بهبود نمی‌دهد. در شکل ۲۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی از نحوهٔ آرایش این نانوذرات هسته - پوسته را درون زمینهٔ نفیون در دو حالت سنتز غشای نانوترکیب در حضور و غیاب میدان مغناطیسی مشاهده می‌کنید. گفتنی است که بهبود خواص ذکر شده در این مورد ناشی از برهم‌کنش پوستهٔ کیتوسان و نفیون و نیز آرایش این نانوذرات است و نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن صرفاً برای آرایش این ذرات در راستای میدان مغناطیسی به‌کار رفته‌اند.



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]

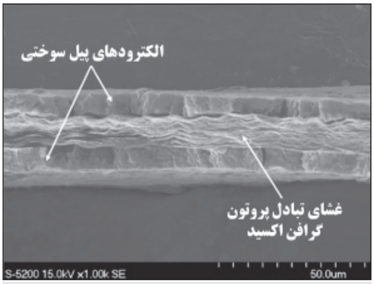
1-Chitosan

انواع نانوساختارهای کربنی، از جمله نانولوله‌های کربنی، گرافن و گرافن اکسید و فولرین‌ها که سطح آنها با گروه‌های سولفاته (SO_3^-) و فسفاته (PO_3^{2-}) عامل‌دار شده است نیز به‌عنوان تقویت‌کننده در ساخت غشای جامد نانوترکیب پیل‌های سوختی PEM مورد استفاده قرار گرفته اند. شکل ۲۶ تصویری از سطح مقطع یک غشای نانوترکیب نفیون - نانولوله کربنی چنددیواره را به‌عنوان نمونه‌ای از کاربرد نانومواد کربنی برای بهبود خواص غشاهای PEM نشان می‌دهد. چنین غشای نانوترکیب بهبودیافته‌ای موجب افزایش کارایی پیل سوختی PEM در دمای زیاد و رطوبت کم غشا می‌شود.



شکل ۲۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از سطح مقطع غشای نانوترکیب نفیون - نانولولهٔ کربنی چنددیواره [۱۶۹]

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 بسیار مناسبی برای ساخت غشاهای تبادل پروتون جدید برخوردارند. یون‌های هیدروژن به‌راحتی 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 روبشی از سطح مقطع مجموعهٔ غشا - الکترود که از لایه‌های گرافن اکسید برای غشای تبادل پروتون بهره می‌برد [۱۷۰]

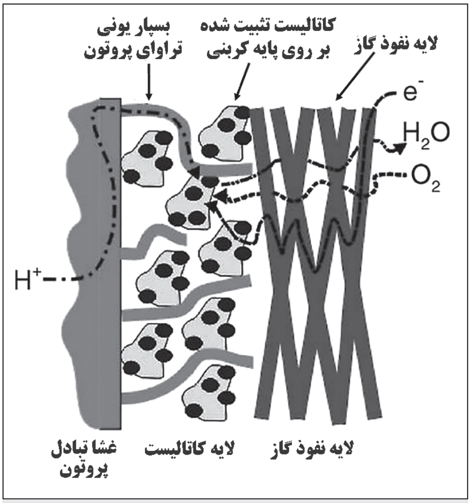
الکترود پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتونی

الکترودها از مهم‌ترین اجزای پیل سوختی به شمار می‌روند. مجموعهٔ الکترود - غشا قلب تپندهٔ یک پیل سوختی است و تمامی فرایندهای اکسایش، کاهش و تولید انرژی الکتریکی در آنجا رخ می‌دهد؛ از این رو، بهبود کارایی الکترودهای پیل سوختی هم‌زمان با دستیابی به غشایی کارآمد، توسعهٔ 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 (۱۰۰°C -۸۰)، امکان انجام گرفتن هر دوی این واکنش‌ها بدون استفاده از کاتالیست مناسب وجود ندارد؛ از این رو، کاتالیست جزئی ضروری برای الکترودهای پیل سوختی است. رسانایی الکتریکی بالا یکی از شرایط ضروری الکترود پیل سوختی به شمار می‌رود. در کنار رسانایی، پایداری بالای شیمیایی در شرایط بسیار اکسندهٔ آند و کاهندهٔ کاتد مشخصهٔ دیگری است که یک الکترود مناسب برای پیل سوختی باید داشته باشد. برای آغاز واکنش‌های اکسایش/کاهش لازم است گازهای هیدروژن و اکسیژن به ترتیب به کاتالیست آند و کاتد پیل برسند و پس از واکنش، محصول واکنش (آب) سطح کاتالیست را ترک کند؛ از این رو، الکترودهای پیل سوختی

باید ساختاری متخلخل داشته باشند تا گازهای مصرفی بتوانند آزادانه جریان یابند.

ویژگی‌های گفته شده برای الکترود پیل‌های سوختی صرفاً با استفاده از یک مادهٔ 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 پایهٔ کاتالیست پیل سوختی) و بسپار یونی (نفیون، به‌عنوان اتصال دهندهٔ ذرات کربنی) می‌سازند. بسپار یونی علاوه بر اتصال ذرات کربن، وظیفهٔ انتقال یون‌های ایجاد شده توسط کاتالیست (H^+) را بر عهده دارد. همچنین، مقداری تفلون به ساختار الکترود اضافه می‌شود تا هم به یک‌پارچه بودن آن کمک کند و هم سطح آن را آب‌گریز نماید. این امر مانع 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.

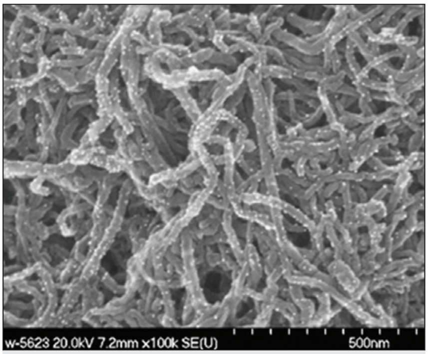


شکل ۲۸- طرحی ساده شده از اجزای الکترود پیل سوختی و فرایند رخ داده در کاتد پیل سوختی [۱۷۱]

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 ویژهٔ 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، پایهٔ کاتالیست نیز از اهمیت بسیاری برخوردار است و بر عملکرد پیل سوختی تأثیر مستقیم دارد. پایهٔ کاتالیست باید دارای سطح ویژهٔ بالایی باشد. همچنین برهم‌کنش خوبی با ذرات کاتالیست داشته باشد و آنها را به‌طور کامل روی خود پایدار و تثبیت کند. به این ترتیب، از جابه‌جا شدن ذرات و رشد آنها جلوگیری می‌شود. علاوه بر این، اگر پایهٔ 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 ویژهٔ بالایی دارند و امکان تثبیت انواع نانوذرات را بر سطح خود به‌خوبی فراهم می‌کنند. از نظر شیمیایی و مکانیکی نیز پایداری ساختاری‌شان 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 مجموعهٔ الکترود - غشا به‌وجود می‌آورند. شکل ۲۹ تصویری از نانولوله‌های کربنی چنددیواره را نشان می‌دهد که نانوذرات پلاتین روی آنها تثبیت شده است و به‌عنوان کاتالیست پیل سوختی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. استفاده از گرافن به‌عنوان پایهٔ کاتالیست در پیل‌های سوختی نیز آثار بهبوددهندهٔ 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 چنددیوارهٔ استفاده شده به‌عنوان کاتالیست پیل سوختی [۱۷۲]

در کنار مشکل قیمت بالای پلاتین که با استفاده از نانوذرات پلاتین تا حد زیادی قابل حل است، مشکل دیگری 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، معمولاً 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 به‌عنوان 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، کبالت، مس و قلع به پلاتین و سنتز نانوذرات آلیاژی است. این امر علاوه بر کاهش مقدار پلاتین مصرفی و هزینهٔ 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، نکتهٔ مهم این است که بین دو واکنش اکسایش هیدروژن و کاهش اکسیژن، واکنش اکسایش هیدروژن و شکستن آن به دو پروتون و دو الکترون به‌سادگی

1-Poisoning

انجام می‌شود؛ در حالی‌که 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 هزینهٔ تولید آن می‌شود.

فناوری نانو و باتری‌ها

در کنار تولید انرژی الکتریکی، امکان ذخیره‌سازی این انرژی در فراگیر کردن استفاده از آن به جای صورت‌های مختلف انرژی اهمیت زیادی دارد. امروزه انواع باتری‌ها وظیفهٔ 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 ذخیرهٔ انرژی الکتریکی است، افزوده می‌شود. باتری‌ها انرژی را که به‌صورت شیمیایی در خود ذخیره کرده‌اند، به‌صورت انرژی الکتریکی عرضه می‌کنند. به همین سبب، در زمینه‌های مختلفی مانند حمل‌ونقل، 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 اولیه[1] نیز شناخته می‌شوند، یک‌بار مصرف‌اند و مشکلات زیست‌محیطی بسیاری ایجاد می‌کنند؛ به طوری که دورریز آنها انواع آلاینده‌ها مانند ترکیب‌های شیمیایی مضر و فلزات سنگین را وارد محیط زیست می‌کند. این امر موجب طراحی و عرضهٔ انواع باتری‌های قابل شارژ یا سلول‌های ثانویه[2] و به بازار شد. این باتری‌ها قابلیت چندین بار شارژ و استفادهٔ مجدد را دارند که موجب صرفه‌جویی بسیار در هزینه و کاهش چشمگیر آلودگی محیط زیست در اثر دورریز 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 (قدیمی‌ترین 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 شارژلیتیمی مهم‌ترین و پرکاربردترین باتری‌های قابل شارژ مورد استفاده در انواع کاربردها هستند.دلیل اصلی فراگیربودن کاربرد این باتری‌ها، توانایی بالای ذخیره‌سازی توان و انرژی الکتریکی و نیز طول عمر زیاد این باتری‌ها ست. 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 دارندآنها 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 الکترولیتی با هم در تماس‌اند. الکترودی که کاتیون‌ها به سمت آن حرکت می‌کنند کاتد، و الکترودی که آنیون‌ها به سمت آن حرکت میکنند، آند نامیده می‌شود. دو الکترود 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 الکترولیت که امکان تبادل یون‌های لیتیم میان این دو الکترود 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).

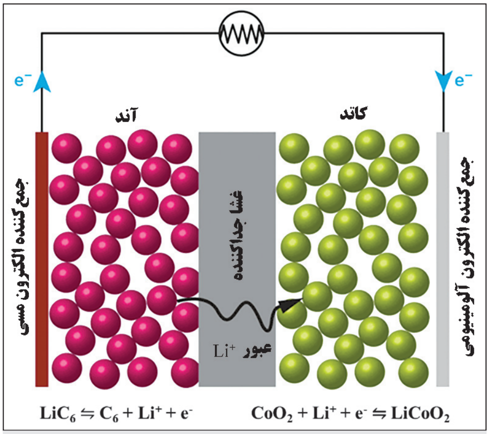
در حین آزاد شدن انرژی توسط باتری، یون‌های مثبت لیتیم (Li^+) و الکترون در آند تولید می‌شوند. یون‌ها از مسیر الکترولیت و غشای جدا کنندهٔ نیم‌سلول‌ها به سمت کاتد حرکت می‌کنند (واکنش اکسایش). الکترون‌ها نیز انرژی الکتریکی را از مدار بیرونی تحویل می‌دهند و به کاتد می‌رسند. یون‌های لیتیم با کاتد واکنش می‌دهند 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 واکنش رخ داده درون دو نیم‌سلول حاصل می‌گردد. واکنش‌های شمارهٔ ۴ و ۵ به ترتیب نیم واکنش‌های رخ داده در آند و کاتد باتری را نشان می‌دهند و واکنش شمارهٔ ۶ نشان‌دهندهٔ واکنش کلی رخ داده درون یک باتری لیتیمی است. در شکل ۳۰ نیز طرحی ساده از نحوهٔ تولید انرژی الکتریکی در یک باتری لیتیم - یون را مشاهده می‌کنید.

$$LiC_6 \leftrightharpoons C_6 + Li^+ + e^- \quad (۴)$$

$$CoO_2 + Li^+ + e^- \leftrightharpoons LiCoO_2 \quad (۵)$$

$$LiC_6 + CoO_2 \leftrightharpoons C_6 + LiCoO_2 \quad (۶)$$

در رابطه‌های بالا از C_6 برای نشان دادن گرافیت استفاده شده است.



شکل ۳۰- طرحی ساده از عملکرد باتری لیتیم – یون

باتری‌های قابل شارژ لیتیمی با مشکلات متنوعی روبه‌رو 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 ذخیرهٔ مجدد انرژی، لازم است یون‌های داخل الکترولیت با سرعت زیادی درون الکترولیت جابه‌جا شوند و جذب آند و کاتد گردند. با هدف افزایش سرعت جابه‌جایی یون‌ها میان آند و کاتد باتری‌ها، مواد فعال به‌صورت لایه‌ای نازک روی الکترودها نشانده می‌شوند. این امر به‌رغم اینکه زمان مورد نیاز برای ذخیرهٔ مجدد انرژی را کاهش می‌دهد، موجب کاهش ظرفیت ذخیرهٔ انرژی باتری می‌شود. در صورت نیاز به ذخیرهٔ انرژی بیشتر در یک باتری، ضخامت لایهٔ 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.

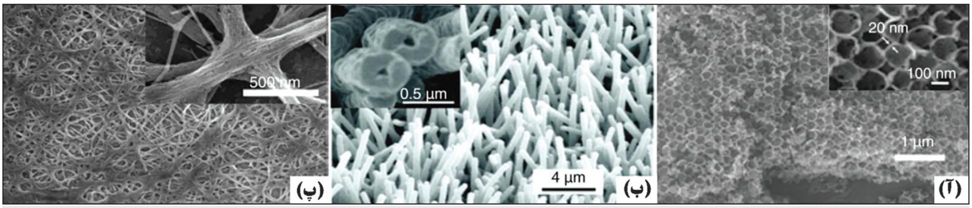
مشکل دیگر باتری‌های لیتیم - یون توان خروجی آنهاست. منظور از توان خروجی، مقدار انرژی الکتریکی است که باتری در واحد زمان می‌تواند تحویل مدار مصرف دهد. توان خروجی باتری با سرعت آزاد شدن و حرکت یون‌های لیتیم ارتباط مستقیمی دارد. در صورت نیاز به باتری‌هایی با ظرفیت و توان زیاد، مجدداً مشکل زمان ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی مطرح می‌شود.

مشکل سوم باتری‌های لیتیم - یون طول عمر آنهاست. طی فرایندهای تخلیه و ذخیرهٔ 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 چرخهٔ 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 ذخیرهٔ انرژی باتری را به‌تدریج کاهش می‌دهد.

✦ نانومواد، جایگزینی برای الکترودهای متداول باتری

امروزه انواع نانومواد ترکیبی و نانوبلورین به‌عنوان گزینه‌های بسیار مناسب برای استفاده در الکترودهای باتری‌های لیتیم - یون مطرح شده‌اند که بسیاری از این‌آنها دارای ترکیب غیر کربنی هستند.

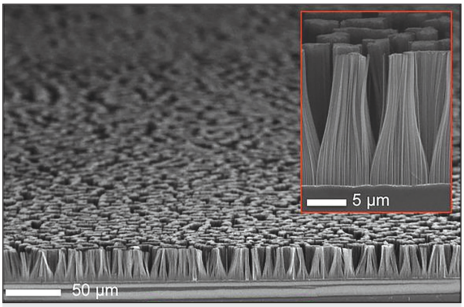
حفره‌هایی یکنواخت با اندازهٔ نانومتری که اندازه و خواص شیمیایی‌شان را به‌راحتی قابل کنترل است، می‌توانند به‌راحتی پذیرای این یون‌ها باشند؛ بدون اینکه در طول فرایند تخلیه و ذخیرهٔ یون‌های لیتیم آسیبی به ساختار آنها وارد شود. سطح ویژهٔ زیاد در کنار ساختار متخلخل انواع الکترودهای نانوساختار موجب افزایش 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 ذخیرهٔ 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 به‌عنوان آند در باتری‌های لیتیم - یون استفاده شده است، می‌بینید.



شکل ۳۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (آ) ساختار سه‌بعدی نانومتخلخل از جنس ژرمانیوم [۱۷۳]، (ب) نانوسیم‌های درشت حفرهٔ Co_3O_4 [۱۷۳]، و شبکه‌ای از نانو الیاف TiO_2 [۱۷۴] که از آنها به‌عنوان الکترود باتری‌های لیتیم - یون استفاده شده است

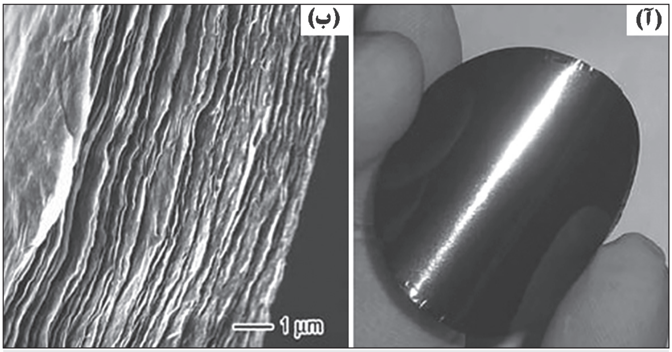
امروزه انواع نانومواد کربنی، سیلیکونی، آلیاژهای فلزی، اکسید فلزی و فسفید فلزی به‌عنوان الکترود مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این امر استفاده از طیف وسیعی از انواع نانومواد را در ساخت باتری‌های لیتیوم - یون امکان‌پذیر کرده است. بسیاری از این مواد در ابعاد توده‌ای عملکرد قابل توجهی به‌عنوان الکترود باتری نداشته‌اند. سیلیکون یکی از این مواد است.

عنصر سیلیکون از دیدگاه نظری نسبت به گرافیت مادهٔ مناسب‌تری برای ساخت آند باتری‌های لیتیم - یون محسوب می‌شود. با وجود این، تلاش‌های صورت گرفته برای استفاده از عنصر سیلیکون در ابعاد توده‌ای (لایه‌های ضخیم یا ذرات)به‌عنوان 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 چرخهٔ تخلیه و ذخیره در حدود ۴۰۰ درصد تغییر می‌کند. چنین تغییر حجمی به دلیل تورم و انبساط شدید آند در حین ذخیرهٔ انرژی و انقباض آن در حین تخلیهٔ باتری رخ می‌دهد. این پدیده که از ورود و خروج یون‌های لیتیوم به ساختار الکترود سیلیکونی نشئت می‌گیرد، موجب خرد شدن سریع الکترود می‌شود؛ در حالی که نانوساختارهای سیلیکون به‌عنوان آند باتری‌های لیتیم - یون عملکردی کاملاً متفاوت نشان می‌دهند. برای مثال، نانوسیم‌های سیلیکون این قابلیت را دارند که به ظرفیت نظری سیلیکون برای پذیرش یون‌های لیتیم برسند. باتری‌هایی که از نانوسیم‌های سیلیکونی به‌عنوان آند استفاده می‌کنند، ظرفیتی حدود ۱۰ برابر باتری‌های لیتیم - یون متداول و توان تخلیه‌ای برابر ۷۵درصد مقدار نظری پیش‌بینی شده برای سیلیکون را دارند. شکل ۳۲ تصویری از آرایه‌ای از نانوسیم‌های سیلیکونی را نشان می‌دهد که از آنها به‌عنوان آند باتری لیتیم - یون استفاده شده است.



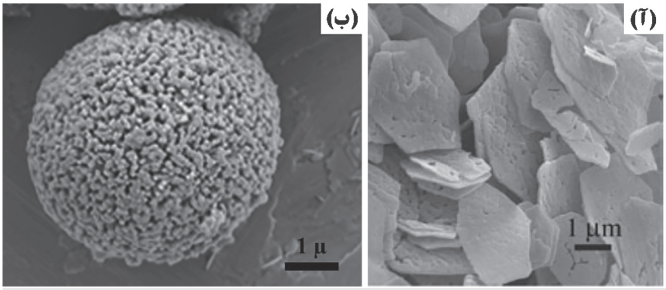
شکل۳۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از آرایه‌ای از نانوسیم‌های سیلیکونی استفاده شده به‌عنوان آند باتری لیتیم – یون [۱۷۵]

با وجود معرفی انواع نانومواد غیر کربنی که به‌عنوان آند باتری‌های لیتیم - یون قابل استفاده‌اند، نانومواد کربنی همچنان جایگاه ویژه‌ای دارند. رسانایی الکتریکی و حرارتی بسیار بالا، پایداری شیمیایی و فیزیکی مناسب، سطح ویژهٔ 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 استفادهٔ زیادی می‌شود. شکل ۳۳ تصویری از یک نمونهٔ الکترود گرافنی را نشان می‌دهد.



شکل ۳۳- تصویر (آ) معمولی و (ب) میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه‌های گرافن استفاده شده به‌عنوان آند باتری لیتیم – یون [۱۷۶]

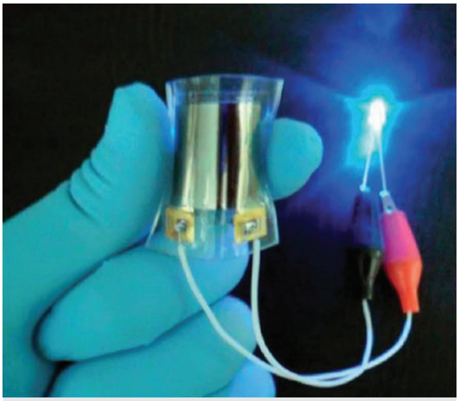
استـفاده از انـواع مـواد نانوسـاختار در سـاخت کاتـد باتری‌هـای لیتیـم - یـون نیـز کارایـی ایـن باتری‌هـا را بـه طـور چشـمگیری بهبـود بخشـیده اسـت. کاتـد در حیـن تخلیـۀ انـرژی از باتـری بایـد پذیـرای یون‌هـای لیتیـم باشـد و هنـگام ذخیره‌سـازی انـرژی نیـز بایـد بتوانـد آنهـا را به‌صـورت بازگشـت‌پذیر آزاد کنـد. بهبـود ظرفیـت ذخیـرۀ انـرژی باتـری نیازمنـد بهبـود و ارتقـای خـواص کاتـد، همزمـان بـا آنـد اسـت. انـواع نانوسـاختارهای اکسـید فلـزی به‌عنـوان کاتـد باتری‌هـای لیتیـم - یـون مـورد اسـتفاده قـرار گرفتـه و بهبـود کارایـی آن‌را در پـی داشـته‌اند. در شـکل ۳۴ دو نـوع نانوسـاختار را کـه از آنهـا به‌عنـوان کاتـد باتری‌هـای لیتیـم - یـون اسـتفاده شـده اسـت، می‌بینیـد.



شکل ۳۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (آ) نانوصفحه‌های $LiCoO_2$ [۱۷۷] و (ب) نانوکره‌های $Li1.2Mn0.6Ni0.1Co0.1O_2$ [۱۷۸] که از آنها به‌عنوان کاتد باتری لیتیم - یون استفاده شده است

یکـی از دسـتاوردهای فنـاوری نانـو در سـاخت باتـری ، باتری‌هایـی جدیـد موسـوم بـه باتـری کاغـذی[۱] اسـت. ایـن باتری‌هـا ضمـن انعطاف‌پذیـری بسـیار و دارا بـودن ظرفیـت بـالای ذخیـرۀ انـرژی، آن‌قـدر نازک‌انـد کـه ماننـد کاغـذ قابلیـت لوله‌شـدن یـا تـا خـوردن دارنـد؛ بـدون اینکـه آسـیب ببیننـد یـا کارایـی خـود را از دسـت بدهنـد.. بـرای دسـتیابی بـه ایـن نـوع باتـری، الکترودهـای ترکیبـی از نانومـواد رسـانا و مـواد انعطاف‌پذیـر سـاخته می‌شـوند. اولیـن نمونـه از ایـن باتری‌هـا حاصـل ترکیـب نانولوله‌هـای کربنـی و سـلولز بـود. امـروزه انـواع مختلفـی از باتری‌هـای انعطاف‌پذیـر بـا اسـتفاده از انـواع مـواد نانوسـاختار سـاخته شـده و در حـال توسـعه اسـت.در شـکل ۳۵ یـک باتـری لیتیـم - یـون انعطاف‌پذیـر نشـان داده شـده اسـت.

1- Paper battery

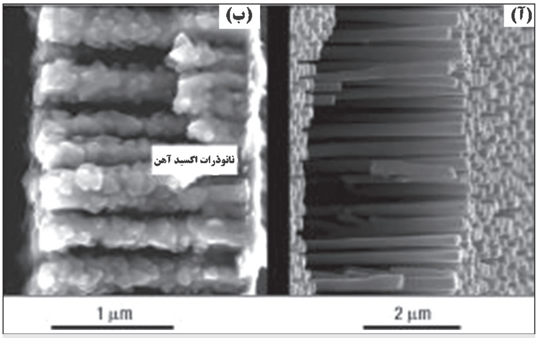


شکل ۳۵- تصویری از یک باتری لیتیم - یون انعطاف‌پذیر [۱۷۹]

✦ 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°C۰ (صفر) و بیشتر از ۵۰°C وجود ندارد. این باتری‌ها با افزایش دما به بیش از ۱۳۰°C نیز غیرایمن می‌شوند. در این دما، گرافیت مورد استفاده در ساخت آند باتری با الکترولیت باتری واکنش می دهد و باتری آتش می‌گیرد. آتش گرفتن باتری لیتیم - یون ممکن است دلیلی غیر از افزایش دمای باتری نیز داشته باشد. معمول‌ترین 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 می‌کنند.

راهکار فناوری نانو برای افزایش ایمنی باتری‌های لیتیم - یون، استفاده از نانومواد غیرکربنی (که نسبت به الکترولیت باتری بی‌اثر و واکنش‌ناپذیرند) به جای گرافیت است. نانوسیم‌ها یا نانوذرات سیلیکونی نمونه‌ای از این مواد جایگزین هستند. استفاده از نانومواد به جای مواد فعال مضر برای محیط زیست از دیگر کمک‌های فناوری نانو به ساخت باتری‌های دوستدار محیط زیست است. نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) نمونه‌ای از نانوموادند که به‌عنوان مادهٔ فعال در ساخت باتری لیتیم - یون مورد استفاده قرار گرفته‌اند. شکل ۳۶ تصویری از نانومیله‌های جمع‌کنندهٔ جریان[۱] از جنس مس را نشان می‌دهد که روی آنها با نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده است.

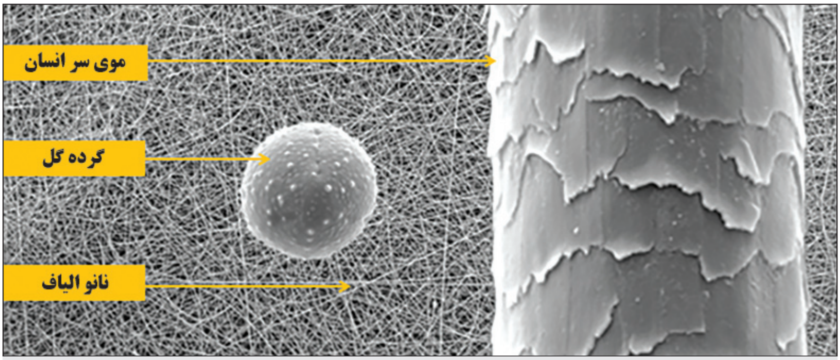


شکل ۳۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانومیله‌های جمع‌کنندهٔ جریان از جنس مس (آ) قبل و (ب) بعد از پوشش دادن نانوذرات مگنتیت [۱۸۰]

1-Current collector

نانوالیاف

نانوالیاف[1] را نانوساختارهای یک‌بعدی انعطاف‌پذیر با نسبت ابعاد[2] بزرگ‌تر از ۱۰۰۰ و قطر مقطع کوچک‌تر از ۱۰۰ nm تعریف می‌کنند (شکل ۳۷). ابعاد نانومتری این نانوالیاف موجب پدیدار شدن خواص ویژه‌ای نسبت به الیاف بزرگ‌مقیاس می‌شود.



شکل ۳۷- نانوالیاف و مقایسهٔ ابعاد آنها با موی سر انسان و گردهٔ گل با استفاده از تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

نانوالیاف دارای نسبت سطح به حجم و همچنین سطح ویژهٔ بسیار بالاتری از الیاف معمولی هستند و درعین‌حال، انعطاف‌پذیری و استحکام کششی زیادی دارند. این ویژگی نانوالیاف باعث ظرفیت قابل توجه آنها در برهم‌کنش سطحی با سایر مولکول‌ها می‌شود. برای مثال، در کاربردهای زیستی، نانوالیاف با چسبندگی سطحی بالا به سلول‌ها و مواد شیمیایی مؤثر در رشد بافت به افزایش کارایی محصول کمک می‌کنند.

از نظر خواص الکتریکی، قطر بسیار کم نانوالیاف موجب افزایش هدایت الکتریکی و پاسخگویی سریع‌تر به محرک‌های الکتریکی می‌شود. این ویژگی در کاربردهایی مانند نانوحسگرها نقش مؤثری دارد.

هریک از ویژگی‌های مطرح‌شده در مورد نانوالیاف 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 نانوالیاف توضیح داده می‌شود.

روش‌های سنتز نانوالیاف

روش‌های سنتز نانوالیاف 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، نانوالیاف سنتز می‌شوند و روی یک جمع‌کننده قرار می‌گیرند. سایر روش‌ها ریسندگی گریز از مرکز[3]، کشش، تولید از قالب، خودآرایی، ریسندگی سریع[4]، روش بین سطحی[5] و ... هستند که مهم‌ترین آنها در بخش الکتروریسی توضیح داده شده است.

1-Nanofiber

۲ - نسبت ابعاد (ratio aspect) نانوالیاف برابر نسبت طول به قطر آنهاست.

3-Force spinning

4-Flash Spinning

5-Interfacial

کاربردهای نانوالیاف

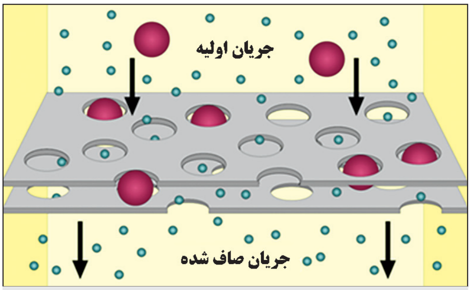
نانوالیاف به‌دلیل خواص ویژۀ خود، از جمله سطح ویژۀ زیاد، انعطاف‌پذیری و استحکام کششی بالا، هدایت الکتریکی زیاد و پاسخگویی سریع به محرک‌های الکتریکی، خواص فیلتری و نفوذپذیری زیاد، وزن پایۀ سبک و امکان ایجاد لایه‌های نازک، کاربردهای بسیار متنوعی پیدا کرده‌اند. حوزه‌های مختلف کاربرد نانوالیاف در شکل ۳۸ به‌طور خلاصه نشان داده شده است.

شکل ۳۸- کاربردهای نانوالیاف در صنایع مختلف

فیلتراسیون

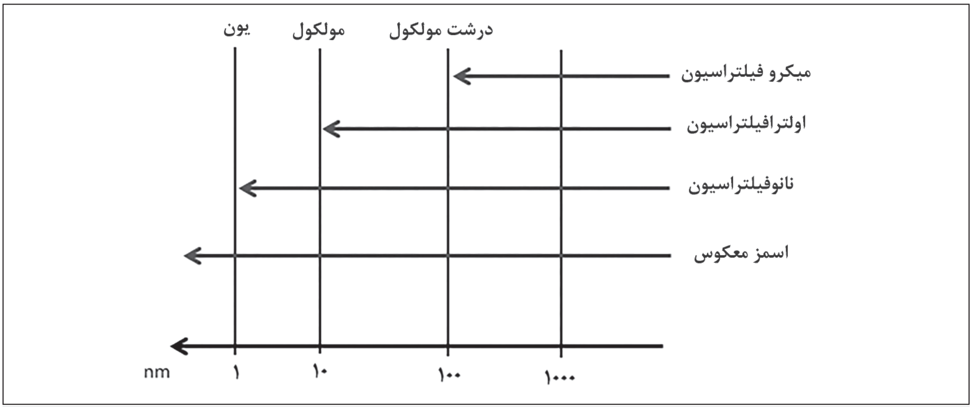
فرایند فیلتراسیون به معنای جداکردن ذرات از یک محیط سیال است و با هدف جداسازی و خالص سازی یکی از فازها یا هر دوی آنها صورت می‌گیرد. به عامل جداکنندۀ این دو فاز، فیلتر[1] گفته می‌شود و مایع یا گازی که از فیلتر عبور می‌کند، فیلترشده[2] نام دارد. این جداسازی می‌تواند براساس اندازۀ ذرات، بارالکتریکی ذرات، واکنش‌های شیمیایی و ... صورت گیرد. برای مثال، جداسازی براساس اندازۀ ذرات به این صورت است که ذراتی که از ابعاد منافذ فیلتر بزرگ‌ترند، توانایی عبور از آن را ندارند؛ در نتیجه، پشت این منافذ به دام می‌افتند 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 اجازۀ عبور به آنها نمی‌دهند؛ در حالی‌که 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.

1-Filter
2-Filtrate



شکل۳۹- طرحی از فیلتراسیون بر اساس اندازۀ ذرات

فیلتراسیون بر مبنای اندازۀ 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 آستانۀ اندازه در جداسازی ذرات در اولترافیلتراسیون برابر ۱۰ nm (برای مثال، جداسازی ذرات کلوئیدی 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 براساس اندازۀ ذرات

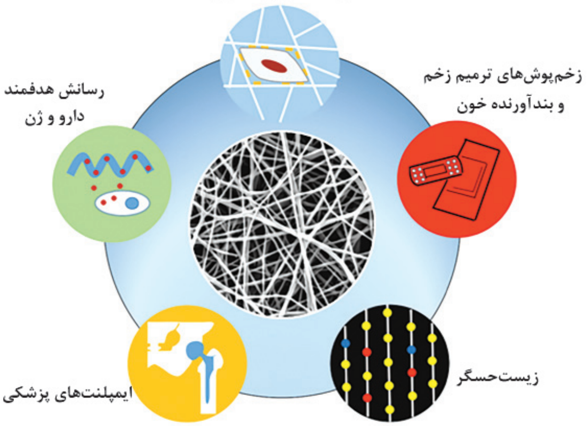
در میان این روش‌های فیلتراسیون، الیاف اغلب در ساخت فیلترهای مبتنی بر اندازۀ ذرات به کار می‌روند. بازده فیلتراسیون در این روش‌ها ارتباط زیادی با ظرافت الیاف دارد؛ بنابراین، یکی از روش‌های افزایش بازده فیلتر، استفاده از نانوالیاف در ساختار آن است. نانوالیاف به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و چسبندگی سطحی بسیار 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 اندازۀ 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 به‌صورت تجاری تولید می‌شوند، مواردی از این کاربردها هستند.

✦ پزشکی بازساختی

نانوالیاف در حوزهٔ درمان بیماری‌ها و پزشکی بازساختی[1] کاربردهای گسترده‌ای یافته‌اند. برای مثال، تاکنون در تولید زخم‌پوش‌های ترمیم زخم و یا بندآورندهٔ خون‌ریزی، داربست‌های کشت سلول[2] در مهندسی بافت به منظور ساخت بافت‌های مصنوعی قلب، عروق، پوست، استخوان و... و همچنین رسانش هدفمند دارو و ژن، کاربردهای بالینی و آزمایشگاهی داشته‌اند (شکل ۴۱بیان 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 حوزهٔ پزشکی را پیدا کرده‌اند.



شکل ۴۱- کاربردهای نانوالیاف در حوزه‌های مختلف پزشکی [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 چابکی بیشتر سربازان نیز

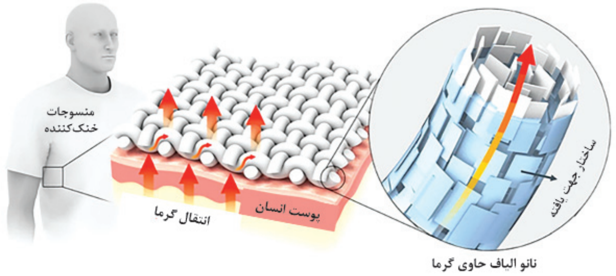
1-Regenerative medicine
2-Cell culture scaffolds

کمک می‌کنند. در شکل ۴۲ پارچه‌های فراوری‌شده 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 تهیهٔ لباس‌های مقاوم در برابر رشد میکروب‌ها، به ویژه در کاربردهای بیمارستانی

شکل ۴۲- تصویری از نحوهٔ نفوذ مایعات در پارچهٔ فراوری شده (راست) و پارچهٔ معمولی پوشاک نظامی (چپ) [۱۸۲]

۵- تولید منسوجات انتقال‌دهندهٔ گرما، برای مثال در لباس‌های خنک‌کنندهٔ بدن (شکل ۴۳)؛



شکل ۴۳- منسوجات خنک‌کننده و ساختار جهت‌یافتهٔ 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 تعبیهٔ 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 شناساگرهای رنگی حساس به برخی از مواد مضر شیمیایی و یا قرار دادن آنتی‌بادی برخی آلاینده‌های زیستی در سطح نانوالیاف، این امکان وجود دارد که به‌سرعت و بر اساس تغییر رنگ این شناساگرها، چنین مواد مضری به سادگی شناسایی شوند.

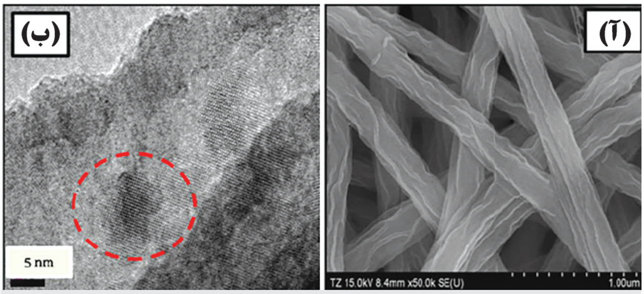
۸- تولید منسوجات مورد استفاده در زخم‌پوش‌ها که علاوه بر خواص زیستی مانند ترمیم زخم و یا بندآوردن خون باید نفوذپذیری خوبی داشته باشند تا جریان هوای مورد نیاز برای ترمیم مناسب زخم و جلوگیری از رشد باکتری‌های بی‌هوازی درآن فراهم شود.

انواعی از کاربردهای فناوری نانو در زمینهٔ 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]

✦ پایۀ نانوکاتالیست

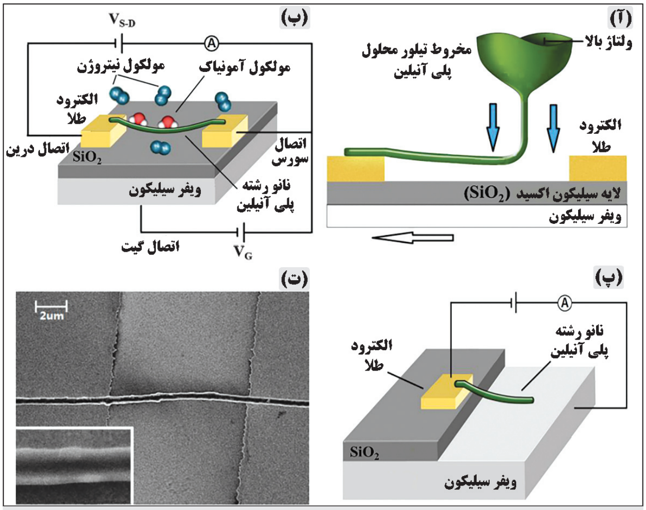
یکی از کاربردهای نویدبخش نانوالیاف، استفاده از آنها در ساخت نانوکاتالیست‌هاست. از نانوالیاف می‌توان به‌عنوان پایۀ کاتالیست‌های ناهمگن استفاده کرد. این نانوساختارهای یک‌بعدی با داشتن سطح ویژۀ زیاد، بستر مناسبی برای تثبیت نانوذرات کاتالیستی فراهم می‌کنند. همچنین، وجود فضای خالی قابل توجه میان رشته‌های نانوالیاف، امکان نفوذ راحت واکنش‌دهنده‌ها به سطح کاتالیست و محصولات واکنش از سطح کاتالیست را فراهم می‌آورد. در شکل ۴۵ تصویرنانوذرات اکسید روی (ZnO) را بر سطح نانوالیاف تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) مشاهده می‌کنید.



شکل ۴۵- نانوالیاف تیتانیوم دی‌اکسید و نانوذرات اکسید روی تثبیت‌شده روی آنها- (آ) میکروسکوپ الکترونی روبشی و (ب) میکروسکوپ الکترونی عبوری [۱۸۵]

✦ کاربردهای الکتریکی و الکترونیکی

همان‌طور که گفته‌شد، با کاهش قطر مقطع نانوالیاف، هدایت الکتریکی آنها افزایش می‌یابد. نانوالیاف همچنین به دلیل سطح ویژۀ زیاد، نسبت به محرک‌های الکتریکی و نوری حساسیت زیادی دارند؛ بنابراین، می‌توان از آنها در کاربردهای الکتریکی و نوری استفاده کرد. برای مثال، از نانوالیاف هادی در ساخت نانوحسگرها، سلول‌های خورشیدی، قطعات LCD[1]، 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 پلی آنیلین؛ (آ) الکتروریسی میدان نزدیک، (ب) ساختار کلی نانوحسگر با ساختار ترانزیستوری، (پ) طرح نانوحسگر با ساختار معمولی، و (ت) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانورشتۀ پلی آنیلین [۱۸۶]

◈ فناوری نانو در بسته‌بندی مواد غذایی

همان‌طور که می‌دانید، مواد غذایی و خوراکی‌ها یکی از مهم‌ترین نیازمندی‌های بشر برای ادامۀ زندگی است. برای موادغذایی از مرحلۀ تولید تا مصرف امکان خرابی، آلودگی و فساد وجود دارد. این خرابی‌ها به صورت فیزیکی، شیمیایی و یا زیستی هستند. عواملی همچون نور، 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، بسته بندی مواد غذایی دارای اهمیت بسیاری است. یک بسته بندی خوب سد مناسبی بین مادۀ 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 می‌گردند. 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 هزینۀ تولیدشان زیاد است.

1-Liquid-Crystal Display (LCD)

با توجه به نوع مادهٔ 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 آیندهٔ نزدیک، بیش 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 دستهٔ‌کلی تقسیم می‌شوند:

- بسته‌بندی اصلاح شده[1] (یا بهبود یافته)؛
- بسته‌بندی فعال[2]؛
- بسته‌بندی هوشمند[3].

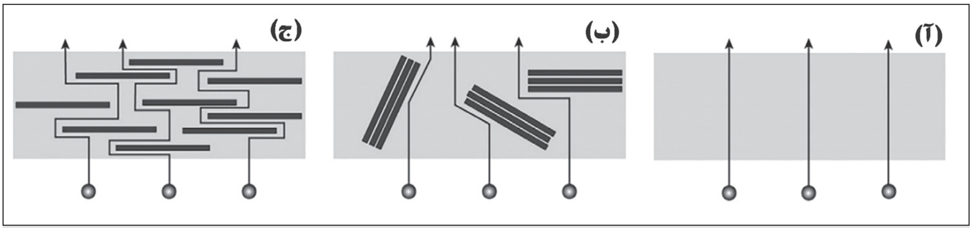
بسته‌بندی‌های اصلاح شده

اکثر بسته‌بندی‌های متداول، موادی موسوم به پلاستیک‌ها هستند که در عمل از رشته‌های درهم‌تنیدهٔ بسپار تشکیل شده‌اند. بسته‌بندی‌های متداول همواره مشکلاتی دارند؛ ازجمله 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، نانومادهٔ ترکیبی حاصل می‌شود که خواصی چون ممانعت 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 نانوبلورهای سیلیکون دی‌اکسید (SiO_2) 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 مادهٔ 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 نانومادهٔ ترکیبی یا نانوترکیب[4] 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 لایهٔ 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 کلوخه شده در بسپار پراکنده شده‌اند. در این حالت، مولکول‌های نفوذ کنندهٔ گاز باید نسبت به حالت شکل ۴۷–الف مسیر طولانی‌تری را بپیمایند؛ 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، ایده‌آل‌ترین 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

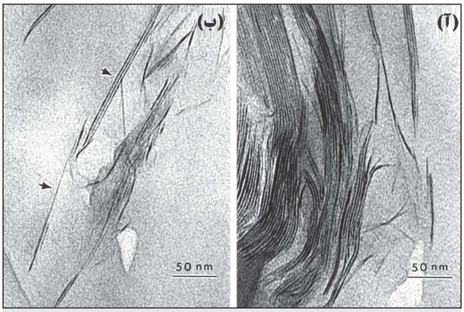
1-Improved packaging
2-Active packaging
3-Intelligent/smart packaging
4-Nanocomposite

تولیـد نانوترکیـب، کمتریـن تراوایـی را نسـبت بـه انـواع مولکول‌هـای گازی خواهیـم داشـت. اسـتفاده از چنیـن نانوترکیب‌هایـی در بسـته‌بندی مـواد غذایـی مانـدگاری مـواد غذایـی حسـاس بـه تنفـس را بـه مقـدار چشـمگیری افزایـش می‌دهـد.



شکل ۴۷- مسیر عبور مولکول‌های گاز از (آ) بسپار خالص، (ب) نانوترکیب با پخش نامناسب تقویت کننده و (پ) نانوترکیب با پخش بهینهٔ تقویت کننده [۱۸۷]

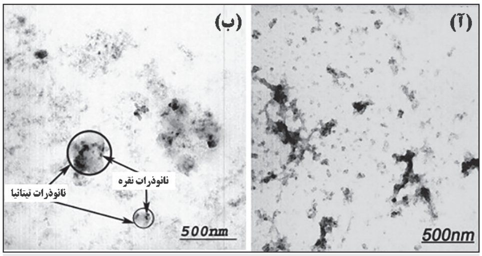
نکتـه‌ای کـه در ایـن میـان اهمیـت زیـادی دارد ، تأثیـر شـکل و هندسـهٔ نانـوذرات مـورد اسـتفاده بـر کاهـش تراوایـی گازهـا از میـان نانوترکیـب بسـپار-نانوذره اسـت. نشـان داده شـده اسـت کـه نانـوذرات کـروی تأثیـر بسـیار کمـی بـر تراوایـی مولکول‌هـای گازی از درون نانوترکیب‌هـای بسـپار دارنـد؛ در حالی‌کـه اسـتفاده از نانـوذرات صفحـه‌ای شـکل، تراوایـی را بـه مقـدار چشـمگیری کاهـش می‌دهـد. میـزان بهبـود ایـن ممانعـت بـه عواملـی همچـون ضریـب منظـر (نسـبت طـول بـه ضخامـت) نانـوذرات، میـزان پخـش نانـوذرات در زمینـهٔ بسـپار، نفـوذ رشـته‌های بسـپار در میـان نانـوذرات، و جهت‌گیـری فضایـی نانـوذرات بسـتگی دارد. شـکل ۴۸ تصویـری از دو حالـت پخـش مناسـب و نامناسـب سـیلیکای لایـه‌ای در زمینـهٔ بسـپار پلی‌اسـتایرن را نشـان می‌دهـد.



شکل ۴۸- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانولایه‌های سیلیکا با پخش و توزیع (آ) نامناسب و (ب) مناسب در زمینهٔ پلی‌استایرن [۱۸۸]

بسته‌بندی‌های فعال

در ایـن نـوع بسـته‌بندی، نانـوذرات به‌عنـوان واکنشـگر فعـال حضـور دارنـد تـا از مـواد غذایـی بهتـر محافظـت شـود. در اثـر ایـن محافظـت، بسـته بنـدی قـادر اسـت خـواص ضـد میکروبـی و ضـد تابـش فرابنفـش داشـته باشـد و حتـی اکسـیژن را بـه دام اندازد.نانوذراتـی ماننـد اکسـید مـس، نقـره، تیتانیـوم دی‌اکسـید، منیزیـم اکسـید و نانـو لوله‌هـای کربنـی می‌تواننـد به‌عنـوان عوامـل ضـد میکروبـی عمـل کننـد کـه در ایـن بیـن، اسـتفاده از نانـوذرات نقـره رایج‌تـر اسـت. دلیـل ایـن امـر، سـمی بـودن نانـوذرات نقـره بـرای طیـف وسـیعی از میکروب‌هـا و همچنیـن پایـداری دمایـی ایـن نانـوذرات می‌باشـد. اسـتفاده از نانـوذرات ترکیبـی فلز-اکسـید فلـز راهـکار مناسـبی بـرای بهـره گیـری همزمـان از مزیت‌هـای دو نـوع نانـوذره اسـت. در شـکل ۴۹-الـف تصویـری از نانـوذرات ضدباکتـری اکسـید روی و در شـکل ۴۹-ب تصویـری از نانـوذرات ترکیبـی نقـره - تیتانیـا را کـه در زمینـه‌ای از پلی‌اتیلـن پخـش شـده‌اند، می‌بینیـد. اسـتفاده از نانوترکیـب حاصـل از ایـن نانـوذرات موجـب افزایـش مانـدگاری و تـازه مانـدن آب میـوه شـده اسـت.



شکل ۴۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از (آ) نانوذرات اکسید روی و (ب) نانوذرات ترکیبی TiO_2-Ag در زمینهٔ پلی اتیلن [۱۸۹]

همان‌طور که گفته شد، نانوذراتی همچون نانوذرات بر پایهٔ تیتانیوم دی‌اکسید نیز خاصیت ضد میکروبی دارند اما در صورت اصلاح نشدن ساختارشان، برای انجام دادن این فعالیت به نور (به‌خصوص 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 ضدباکتری آنها با محدودیت‌هایی دارد. با این حال، توانایی جذب نور فرابنفش و نور مرئی (در صورت اصلاح ساختار)، نانوذرات نیمه‌رسانای تیتانیا را به گزینهٔ 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 هوازی 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.

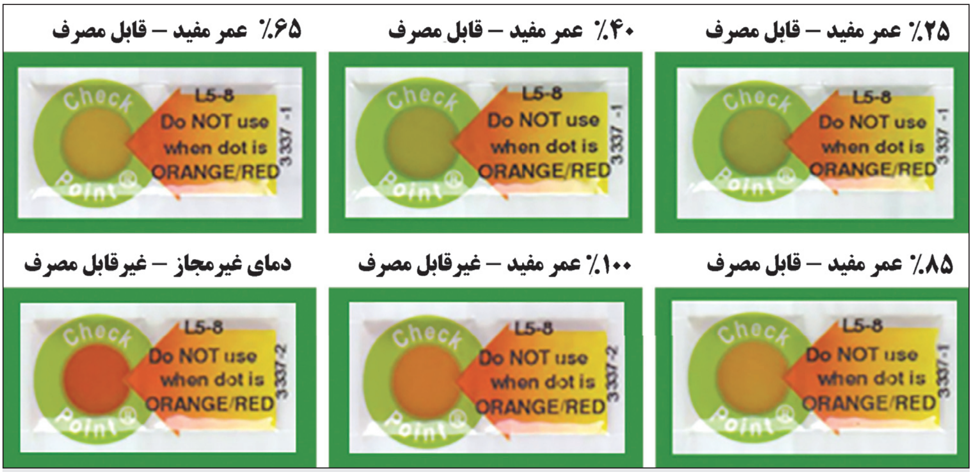
بسته‌بندی‌های هوشمند

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 باشند. 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 بسیاری از موارد، سمی هستند و برای سلامت انسان مضرند. بسته‌بندی‌های هوشمند می‌توانند این مواد را تشخیص دهند و از طریقی مانند تغییر رنگ، مصرف‌کننده را از وجود آنها آگاه سازند.

در واقع، روی بسته‌بندی‌های هوشمند نانوحسگری تعبیه می‌شود که توانایی تشخیص نشانه‌های فساد مادهٔ غذایی یا عوامل فاسد کننده، مانند اکسیژن درون بسته‌بندی را دارد. پیشرفت‌های صورت گرفته در این زمینه منجر به توسعهٔ نسلی از حسگرهای غذایی شده است که به برچسب‌های نشانگر زمان - دما (TTIs)[1] موسوم‌اند. این حسگرها به‌راحتی قسمت کوچکی از بسته‌بندی را تشکیل می‌دهند و می‌توانند سلامت محتوای بسته و قابل مصرف بودن آن را مشخص کنند. توسعهٔ این فناوری موجب آن می‌شود که مواد غذایی به درج تاریخ مصرف روی بسته نیازی نداشته باشند. باتوجه به اینکه تاریخ انقضا و فساد

1-Time temperature indicators

مـواد غذایـی بـا شـرایط نگهـداری آنهـا ارتبـاط مسـتقیم دارد، ایـن تاریـخ را بـه طـور دقیـق نمی‌تـوان تعییـن کـرد؛ بـه ایـن معنـا کـه تاریـخ انقضـای درج شـده روی بسـتهٔ مـواد غذایـی، تقریبـی اسـت. در واقـع، ایـن امـکان وجـود دارد کـه شـرایط نگهـداری مـادهٔ غذایـی طـوری باشـد کـه قبـل از تاریـخ مقـرر فاسـد شـده باشـد یـا تـا مـدت قابـل توجهـی پـس از تاریـخ درج شـده هنـوز قابـل مصـرف باشـد؛ از ایـن رو، وجـود ایـن نشـانگرها بـه سـلامت تغذیـه و همچنیـن جلوگیـری از دورریـز بی‌مـورد مـواد غذایـی کمـک شـایانی می‌کنـد. چنیـن بسـته‌بندی‌ها یـا نشـانگرهایی امـروزه تجـاری شـده‌اند و بـرای مـواد غذایـی حسـاس مـورد اسـتفاده قـرار می‌گیرنـد. شـکل ۵۰ تصویـری از عملکـرد یـک نمونـهٔ تجـاری نشـانگرهای زمـان - دمـا بـرای غذاهـای دریایـی را نشـان می‌دهـد.



شکل ۵۰- استفاده از نانو حسگرها در بسته‌بندی هوشمند و نشان دادن وضعیت مواد غذایی درون آن [۱۹۰]

نشـانگر زمـان در شـکل ۵۰ بـا گذشـت زمـان، کـم کـم بـه نارنجـی تغییـر رنـگ می‌دهـد. همچنیـن، در صورتـی کـه مـادهٔ غذایـی در دمایـی بیـش از دمـای مجـازِ تعییـن شـده بـرای محتـوای بسـته نگهـداری شـود، بـه قرمـز تغییـر رنـگ می‌دهـد. چنیـن نشـانگرهای هوشـمندی بـه مصـرف کننـده اطمینـان می‌دهنـد کـه همـواره محصولـی تـازه و سـالم را بـه مصـرف می‌رسـاند.

فصل ششم:

فناوری نانو و محیط زیست

نویسنده همکار در این فصل:
محمدامین کاتب صابر

مقدمه

اغلب از فناوری نانو به عنوان فناوری کلیدی قرن بیست‌ویکم یاد می‌شود و از این رو سطح انتظارات جامعه برای رویارویی با محصولات خلاقانه و بازارهای نوآورانه مبتنی بر این فناوری به شدت بالاست. پیش‌بینی می‌شود محصولات نوین با عملکردهای جدید یا بهبود یافته در حوزه‌ی پزشکی منجر به بهبود کیفیت زندگی در آینده شوند. مهم‌تر آن‌که 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 محیط زیست ارائه می‌کند پرداخته شده است.

مزایای فناوری نانو در حوزه محیط زیست

بالا رفتن قیمت مواد خام و انرژی در کنار افزایش دانش محیط زیستی 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 جذابیت آنها به‌عنوان محصولات دوستدار محیط‌زیست[1] می‌شود. افزایش طول عمر محصولات تولید شده با فناوری نانو در مقابل تنش‌های مکانیکی یا تغییرات آب‌وهوایی، 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 حمل‌ونقل از مثال‌های مهم در این زمینه‌اند.

شکل ۱- مراحل چرخهٔ عمر محصول

به‌رغم اینکه در بسیاری از محصولات تجاری‌شدهٔ فناوری نانو، حفاظت از محیط‌زیست به‌عنوان هدف اصلی تولید در نظر گرفته نشده است، تولیدکنندگان اغلب به طور غیرمستقیم، محصولات خود را فعالانه در این حوزه معرفی می‌کنند. برای مثال، تولیدکنندگان سطوح خود تمیزشونده ادعا می‌کنند که محصولات آنها با کاهش هزینهٔ نظافت، منجر به صرفه‌جویی در مصرف آب، انرژی و مواد شویندهٔ شیمیایی می‌شود. تعیین تأثیر واقعی یک محصول بر محیط‌زیست، چه مثبت و چه منفی، نیازمند تعیین دقیق چرخهٔ عمر محصول[2] از مادهٔ خام تا دور ریختن[3] 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 آلودگی‌های نفتی آب

نشت مواد نفتی در دریاها به دلیل حوادث مختلف به‌عنوان یکی از بزرگ‌ترین تهدیدهای صنایع نفت و گاز مطرح است. برای مثال، نشت نفت در خلیج مکزیک در سال ۲۰۱۰ یکی 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 حمل‌ونقل 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 راه‌حل پیشنهاد شده است؛ از جمله:

- استفاده از میکروارگانیسم‌ها برای هضم نفت؛
- به کار بردن روش‌های مکانیکی نظیراستفاده از اسکیمر[1]؛
- استفاده از جاذب‌ها،
- استفاده از شوینده‌های شیمیایی.

در حال حاضر، روش‌های مرسوم برای حذف آلودگی‌های نفتی وسیع به اندازهٔ کافی کارآمد نیستند. این درحالی است که کاربرد فناوری نانو برای حذف آلودگی‌های 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 آلودگی‌های نفتی به کمک فناوری نانو ایجاد شده است. با توجه به اهمیت زیاد مشکلات ناشی از آلودگی‌های نفتی در آب، این بحث به صورت مستقل از مباحث مربوط به تصفیهٔ آب مطرح می‌گردد. در ادامه، چند نمونه از مواد نانوساختاری که برای این هدف توسعه یافته‌اند، به‌طور خلاصه معرفی می‌شوند.

✦ نانومواد پخش‌کننده

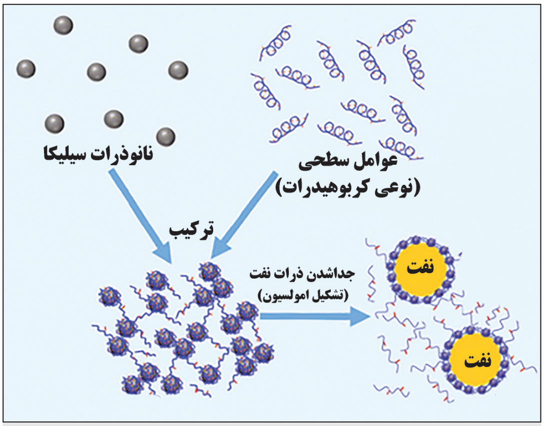
یکی از فناوری‌های مورد استفاده در جداسازی آب و نفت، استفاده از شوینده‌های شیمیایی حاوی مواد فعال سطحی[2] است. مواد فعال سطحی در فضای بینابینی آب/روغن قرار می‌گیرند و با پوشش مولکول‌های روغن یک واحد را تشکیل می‌دهند که تنها بخش قطبی آن در معرض آب قرار دارد و از این طریق، کشش سطحی آب را کاهش می‌دهند.

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 تغذیهٔ باکتری‌های نفت‌خوار طبیعی تبدیل می‌کند. این فرایند به تخریب‌زیستی نفت کمک می‌کند و در نهایت باعث از بین رفتن لکهٔ نفتی می‌شود. فرایند فوق، درحال حاضر به کمک مواد فعال‌سطحی مرسوم، نظیر پلی اتیلن گلیکول (PEG)،

۱- دستگاهی برای جداسازی نفت و آباست و از نوعی نوار روغن‌دوست برای جداسازی این دو استفاده می‌کند (روش مکانیکی).

2-Surfactant

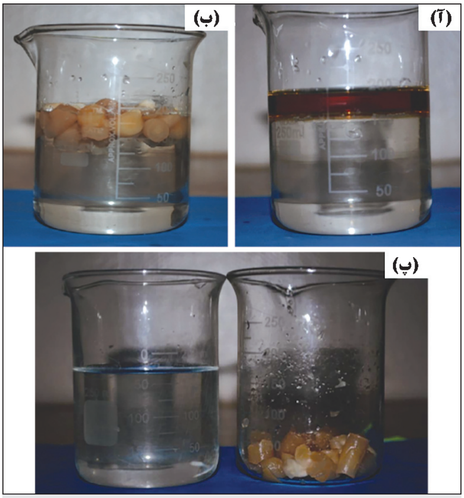
انجام می‌گیرد. با این حال، نتایج پژوهش‌ها حاکی از این است که نانومواد پخش‌کننده[1] می‌توانند این فرایند را با سرعت و کارایی بیشتری انجام دهند و باعث کاهش هزینهٔ نهایی شوند. نانوذرات عامل‌دارشدهٔ سیلیکا و نقاط کربنی[2] دو نمونهٔ پرکاربرد در این زمینه محسوب می‌شوند. در شکل ۲، ساختار نانوذرات عامل‌دارشدهٔ سیلیکا و فرایند عمل آنها ا را مشاهده می‌کنید.



شکل ۲- ساختار و فرایند عمل نانومواد پخش‌کننده؛ نانوذرات عامل‌دار سیلیکا می‌توانند مولکول‌های نفت را احاطه کنند و ساختارهایی میسل‌مانند تشکیل دهند

✦ آیروژل‌ها و حذف آلاینده‌های نفتی

ساختار متخلخل آیروژل موجب آن می‌شود که این مادهٔ نانومتخلخل کاربردهای بالقوهٔ بسیاری در فرایندهای فراوری آب داشته باشد. سطح آیروژل‌های معمولی که از 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 روغن‌دوست $CF_3(CH_2)$ است نیز سنتز شده‌اند؛ این گروه‌های روغن‌دوست 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 به‌خوبی جذب کنند؛ به طوری که مقدار نفت جذب شده چندین برابر وزن خود آیروژل آنهاست. شکل ۳ نشان دهندهٔ عملکرد این آیروژل‌های اصلاح شده در حذف لکه‌های نفتی از آب است.

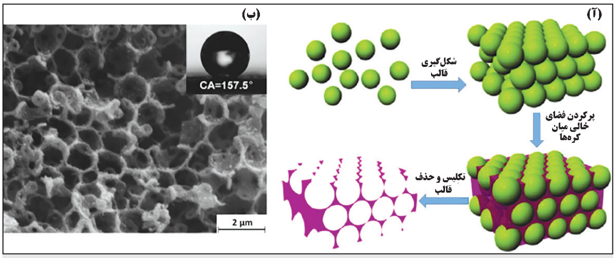


شکل ۳- (آ) مخلوط روغن موتور و آب نمک، (ب) تکه‌های آیروژل اصلاح سطح شدهٔ شناور در آب نمک، که روغن موتور موجود در مخلوط اولیه را به‌طور کامل جذب کرده است، و (پ) آب نمک جدا شده و تکه‌های آیروژل حاوی روغن موتور [۱۹۱]

1-Nano dispersant
2-Carbon dot

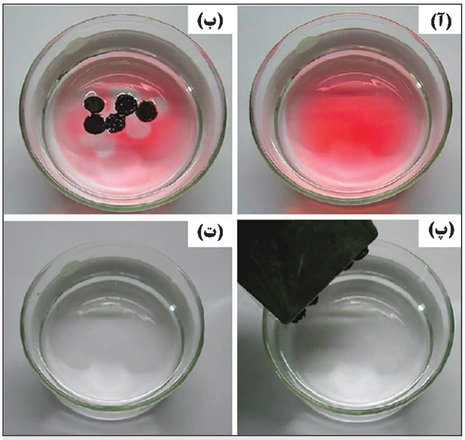
✦ نانوساختار مغناطیسی متخلخل آهن‌کاربید

اخیراً یک نانوساختار متخلخل از جنس آهن‌کاربید (Fe_3C) با استفاده از میکروکره‌های پلی‌استایرن به‌عنوان قالب سنتز شده است (شکل ۴). این نانوساختار متخلخل که خاصیت مغناطیسی دارد، سطحی ابرآب‌گریز و ابرروغن‌دوست است. این امر موجب می‌شود که نانوساختار مورد بحث به جاذب بسیار مناسبی برای انواع ترکیبات نفتی تبدیل گردد.



شکل ۴- (آ) فرایند سنتز آهن‌کاربید متخلخل و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، نمونه‌ای از این نانوساختار متخلخل مغناطیسی؛ تصویر الصاقی نشان دهندهٔ زاویهٔ تماس قطرهٔ آب با سطح این نمونه است [۱۹۲]

شکل ۵ عملکرد این نانوساختار مغناطیسی را در حذف روغن روان‌ساز که به‌صورت لکه‌ای نفتی روی آب پخش شده است، نشان می‌دهد. خاصیت مغناطیسی آهن‌کاربید موجب می‌شود که جمع‌آوری آن پس از حذف آلایندهٔ نفتی به راحتی صورت گیرد. این ویژگی مزیتی مهم برای کاربرد میدانی این نانوماده به‌شمار می‌رود.

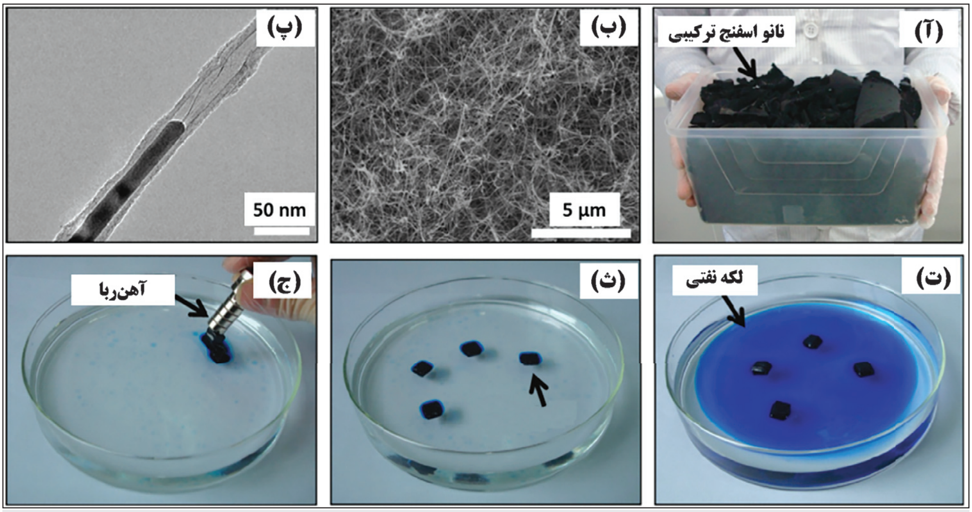


شکل ۵- (آ) لکهٔ نفتی اولیه و (ب) آهن‌کاربید نانوساختار افزوده شده به لکهٔ نفتی، (پ) جمع‌آوری آهن‌کاربید نانوساختار توسط آهن‌ربا، و (ت) آب شفاف و عاری از لکهٔ نفتی [۱۹۲]

✦ نانولوله‌های کربنی

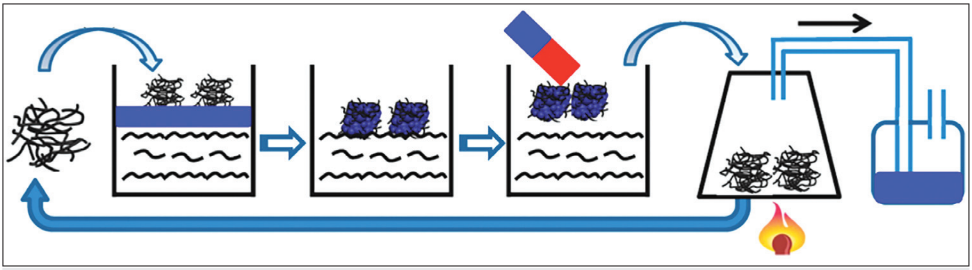
اخیراً نانوساختاری ترکیبی حاصل از نانولوله‌های کربنی و نانوذرات ابرپارامغناطیس اکسید آهن ساخته شده است که ساختاری اسفنجی دارد. نانولوله‌های کربنی درصورتی که تغییری در سطح آنها ایجاد نشود، ذاتاً آب‌گریزو ابرروغن‌دوست‌اند. این خاصیت، آنها را به جاذب‌هایی ایده‌آل برای انواع ترکیبات آلی و نفتی

تبدیل می‌کند. در کنار این امر، ترکیب آنها با نانوذرات مغناطیسی، جمع‌آوری‌شان را تسهیل می‌کند. نانواسفنجی 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 نانواسفنج ترکیبی و عملکرد آن برای حذف لکه‌های نفتی از سطح آب را می‌بینید.



شکل ۶- (آ) نمای کلی (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، (پ) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (در این تصویر نانوسیم اکسید آهن درون نانولوله قابل مشاهده است.)، (ت) آغاز جذب لکه نفتی توسط نانو اسفنج، (ث) جذب کامل لکه نفتی توسط نانواسفنج و (ج) جمع‌آوری نانواسفنج توسط آهن‌ربا [۱۹۳]

این نانواسفنج 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 روغنِ جذب شده است. این نانوساختار توانایی جذب انواع ترکیبات نفتی را حتی پس از ۱۰۰۰ بار استفادۀ مجدد حفظ می‌کند که نشان دهنده کارایی بسیار بالای آن است. شکل ۷ فرایند کلی استفاده و بازیابی نانواسفنج و روغن جذب شده توسط آن را نشان می‌دهد.



شکل ۷- فرایند کلی استفاده از نانواسفنج و بازیابی روغن جذب شده توسط آن [۱۹۳]

فناوری نانو و تصفیه 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 پرمصرف، برداشت‌های بیش از حد و غیر مجاز از منابع زیرزمینی، کشاورزی سنتی با روش‌های

ناکارآمد آبیاری و بسیاری موارد دیگر منجر به بحران جدی آب شده است. این مشکلات روزافزون موجب شده است که بازنگری در الگوی مصرف منابع آب و نیز به‌کارگیری روش‌های نوین برای تصفیه و بازیابی آب استفاده شده، به‌ویژه آب مصرفی در صنایع، برای راهکارهایی امیدبخش مد نظر 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 معمولاً با هدررفت زیان‌بار آب همراه‌اند. افزایش کارایی و بهره‌وری فرایندهای تصفیهٔ 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 چرخهٔ 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 تصفیهٔ 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، ضدباکتری 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 هستهٔ مغناطیسی: امکان بازیابی و استفادهٔ مجدد از مواد مختلفی را که در فرایند تصفیه و فراروی آب یا فاضلاب مورد استفاده قرار می‌گیرند، می‌توان مهم‌ترین ویژگی این گونه مواد دانست. این ویژگی موجب می‌شود که هزینه‌های فرایند، به مقدار چشمگیری کاهش یابد و با کاهش تولید ضایعات، فرایند به یک فرایند دوستدار محیط زیست تبدیل شود. بهره‌گیری از انواع نانوذرات مغناطیسی به‌صورت مواد ترکیبی موجب می‌شود که ترکیبات مورد استفاده در فرایندهای فراوری و تصفیه در انتها به‌راحتی جمع‌آوری شوند و پس از بازیابی، دوباره به کار گرفته شوند. انواع نانوساختارهای هسته - پوسته که از هسته‌های ابرپارامغناطیس بهره می‌گیرند، چنین امکانی را به‌راحتی فراهم کرده‌اند.

نانوساختارهای فلزی و اکسید فلزی: انواع نانوذرات فلزی و اکسید فلزی به دلیل خواصی از قبیل خواص کاتالیستی، فتوکاتالیستی، ضدباکتری 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 بسپار: برهم‌کنش مناسب مواد بسپار با انواع آلاینده‌ها، راحتی عامل‌دار کردن سطح آنها، امکان ریسندگی این مواد به شکل نانوالیاف و ساخت انواع مواد ترکیبی بر پایهٔ بسپارها این گروه را به گزینه‌ای بسیار مناسب برای انجام وظیفه به‌عنوان انواع فیلتر یا جاذب در فرایندهای تصفیهٔ آب تبدیل کرده است. امروزه انواع نانوساختارهای بسپار و مواد نانوترکیب برپایهٔ بسپار کاربردهای متنوعی در حوزهٔ تصفیه و خالص سازی آب دارند.

این چهار گروه از نانومواد در فرایندهای متنوعی برای تصفیه، حذف آلاینده‌ها و فراوری آب، چه برای تهیهٔ آب شرب و چه فراوری انواع پساب‌ها و فاضلاب‌های صنعتی/خانگی، مورد استفاده قرار گرفته‌اند و به کار گیری 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

فرایند جذب سطحی[1] یکی از کارآمدترین روش‌های حذف انواع آلاینده‌ها از آب است. این فرایند را می‌توان در گروه فرایندهای جداسازی دسته بندی کرد. فرایند جذب سطحی به‌طور خلاصه فرایندی است که در آن جزئی از یک محلول با برهم‌کنش فیزیکی یا شیمیایی به سطح یک مادهٔ جامد (جاذب) جذب و در نتیجه از محیط محلول خارج می‌شود. در فرایندهایی که نوع جذب فیزیکی است، میان جاذب و جذب شونده (در این مبحث آلایندهٔ موجود در آب) برهم‌کنش‌های ضعیفی از قبیل برهم‌کنش وان‌دروالسی وجود دارد؛ در نتیجه، دفع و بازگشت جذب شونده به محلول همواره امکان‌پذیر است. این امر ممکن است به‌عنوان یک مزیت (به‌دلیل راحتی بازیابی و استفادهٔ 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 استفادهٔ مجدد جاذب با دشواری همراه خواهد بود.

مهم‌ترین مشخصه‌ای که همواره برای یک جاذب مناسب ذکر می‌شود، سطح ویژهٔ بالاست. چنین مشخصه‌ای در انواع نانوجاذب‌ها به خوبی تأمین می‌شود. در کنار سطح ویژهٔ 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 معمولاً برای حذف دو گروه اصلی از آلاینده‌ها در آب مورد استفاده قرار می‌گیرند:

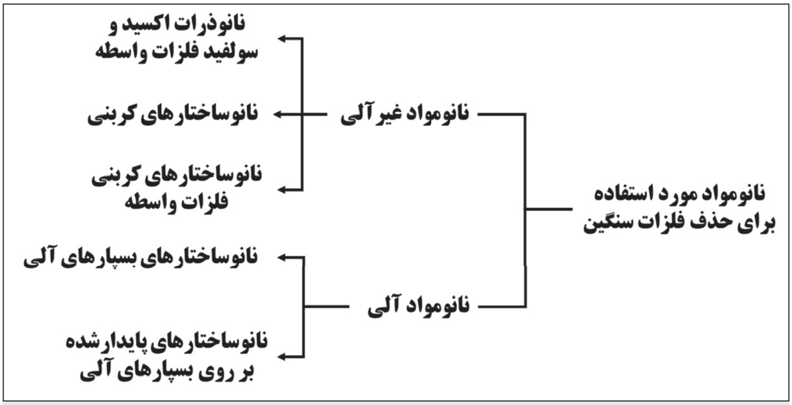
- آلاینده‌های آلی و نفتی؛
- فلزات سنگین.

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 به‌شدت تهدید می‌کند، انواع فلزات سنگین است. این فلزات که با جریان فاضلاب‌های صنعتی وارد محیط زیست می‌شوند، می‌توانند در بدن موجودات زنده انباشت و وارد چرخهٔ غذایی انسان شوند. فلزات سنگین در اصطلاح به فلزاتی گفته می‌شود که عدد اتمی بیشتر از ۲۰ دارند. این فلزات معمولاً به‌صورت کاتیون‌های فلزی مانند Pb^{2+}، Hg^{2+}، Co^{2+}، Cu^{2+}، Ni^{2+}، Zn^{2+}، Ag^{2+} و انواع کاتیون‌های

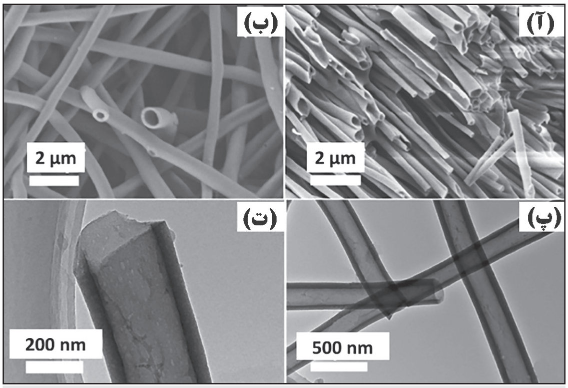
1-Adsorption

Cr(VI) و As(V) در پساب‌های صنعتی یافت می‌شوند. فلز آرسنیک به صورت آنیون‌هایی 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 مطالعهٔ حذف فلزات سنگین از آب استفاده می‌شود.



شکل ۸- دسته‌بندی نانوساختارهایی که از آنها برای مطالعهٔ حذف فلزات سنگین از آب استفاده می‌شود [۱۹۴]

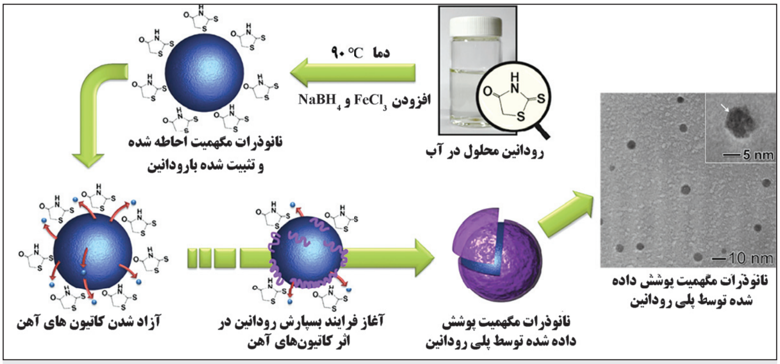
از انواع نانوذرات اکسیدهای فلزات واسطه از جمله انواع اکسیدهای آهن از جمله مگنتیت، مگهمیت، و هماتیت؛ نانوذرات آلومینیوم هیدروکسید (بوهمیت– γ-AlOOH)، نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید و نانوذرات سیلیکا به‌عنوان جاذب برای حذف فلزات سنگین استفاده شده‌است. در بسیاری از موارد، از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به‌عنوان هسته در ساختار هسته - پوسته استفاده شده‌است 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، نانولوله‌های سیلیکا هستند که با استفاده از الکتروریسی تترااتیل اورتوسیلیکات (پیش‌ماده سیلیکا) و پلی‌وینیل‌پیرولیدون (ترکیب شکل دهندهٔ ساختار لوله‌ای) سنتز شده‌اند. این نانولوله‌ها که سطح آنها با استفاده از سیم-دی‌فنیل‌کربازید ($C_{13}H_{14}N_4O$)[1] اصلاح شده است، عملکرد بسیار مناسبی در جذب و حذف فلزات سنگین، از جمله سرب، کادمیم و کبالت، داشته‌اند. در شکل ۹ تصویری میکروسکوپی از این نانولوله‌ها را می‌بینید.



شکل ۹- (آ و ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و (پ و ت) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانولوله‌های سیلیکا استفاده شده برای جذب فلزات سنگین از آب [۱۹۵]

1-sym-Diphenylcarbazide

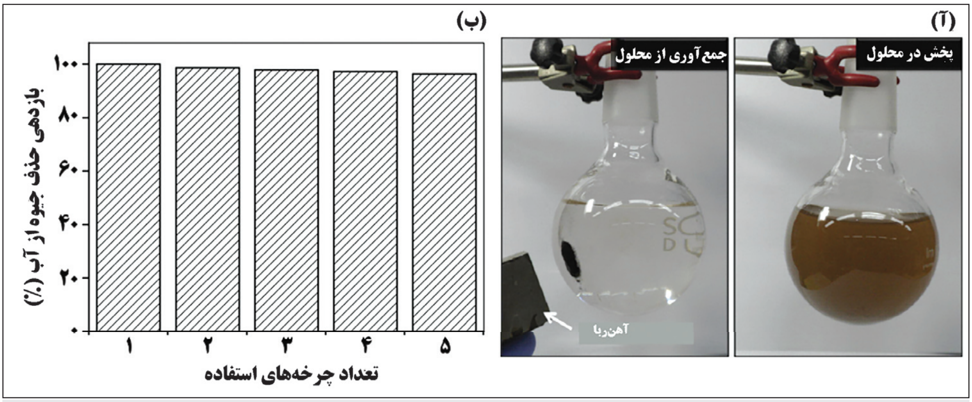
ساختار هسته ـپوستهٔ نانوذرات مگهمیت (γ-Fe_2O_3) درون لایه‌ای از پلی‌رودانین نمونه‌ای از استفاده از مواد آلی برای جذب فلزات سنگین است. این ساختار آلی - غیرآلی در جذب و حذف انواع فلزات سنگین از آب عملکرد مناسبی داشته است. شکل ۱۰ مراحل سنتز این نانوساختار هسته - پوسته را نشان می‌دهد.



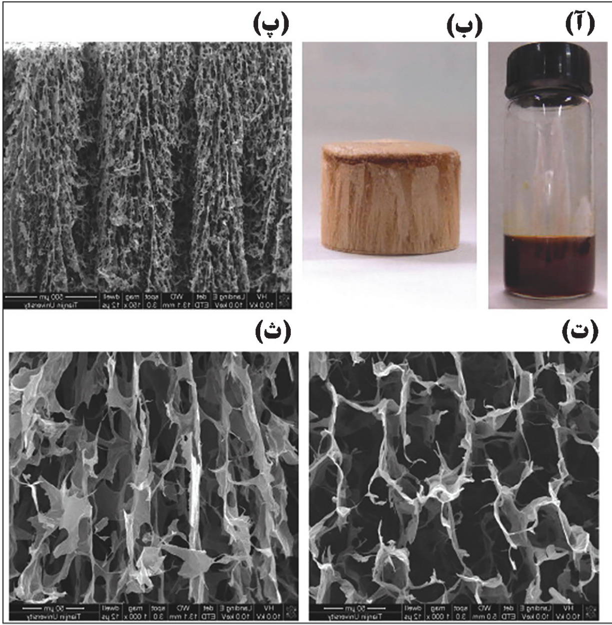
شکل ۱۰- فرایند سنتز نانوذرات γ-Fe_2O_3 پوشش داده شده توسط پلی‌رودانین [۱۹۶]

شکل ۱۱ نحوهٔ استفاده از نانوساختار γ-Fe_2O_3@PR برای حذف فلزات سنگین و عملکرد آنها برای جذب کاتیون‌های نقره از آب برای پنج بار استفادهٔ 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 توده‌ای بسیاری از مشکلات مربوط به جمع‌آوری و بازیابی گرافن از محیط‌های محلول را رفع می‌کنند. شکل ۱۲ تصویری از یک آیروژل گرافن‌اکسید را که برای حذف فلزات سنگین از آب طراحی و سنتز شده است، نشان می‌دهد. سطح گرافن‌اکسید پوشیده از انواع گروه‌های عاملی است که موجب آب‌دوستی آن می‌شود. به همین سبب، این نانوساختار برهم‌کنش بسیار مناسبی با محلول‌های آبی دارد و به‌راحتی 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 گرافن‌اکسید، (ب) تصویر تودهٔ آیروژل گرافن‌اکسید، (پ - ث) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگ‌نمایی‌های مختلف [۱۹۷]

✦ فرایندهای غشایی

فرایندهای غشایی یکی از روشهای اصلی جداسازی، به‌عنوان سنگ‌بنای فناوری‌های پیشرفتهٔ تصفیه و نمک‌زدایی[1] آب شناخته می‌شوند. انواع مختلف نانومواد مانند زئولیت‌ها، آیروژل‌ها، انواع نانوساختارهای کربنی از جمله نانولوله‌های کربنی و گرافن، و درخت‌سان‌ها به توسعهٔ فرایندهای غشایی مقرون‌به صرفه و پربازده کمک شایانی کرده‌اند.

در میان انواع غشاهای مورد استفاده برای تصفیهٔ آب، دو نوع اصلی مبتنی بر فناوری نانو وجود دارد:

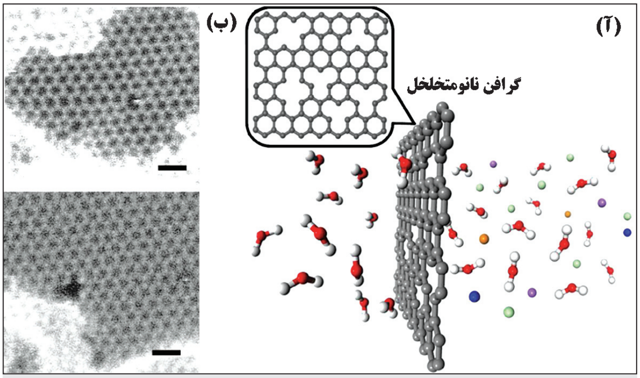
فیلترهای نانوساختار که به نحوی متشکل از آرایه‌هایی از نانوحفره‌ها[2] هستند؛

غشاهای نانوواکنشگر[3] که در ساخت آنها از نانوذرات عامل‌دارشده استفاده می‌شود.

فیلترهای نانوساختار معمولی به دلیل داشتن منافذی در مقیاس نانو، به مولکول‌های آب اجازهٔ عبور می‌دهند و مانع عبور باکتری‌ها (مقیاس میکرومتر) و سایر آلودگی‌های بزرگ‌تر می‌شوند. با این حال، یون‌های موجود در آب به علت اندازهٔ کوچک می‌توانند از این منافذ عبور کنند؛ از این رو، 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 اندازهٔ 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 زیرنانومتر روی تک لایهٔ گرافن، این نانوساختار کربنی را به غشایی مناسب برای نمک‌زدایی آب تبدیل می‌کند. شکل ۱۳ تصویری از تک‌لایهٔ

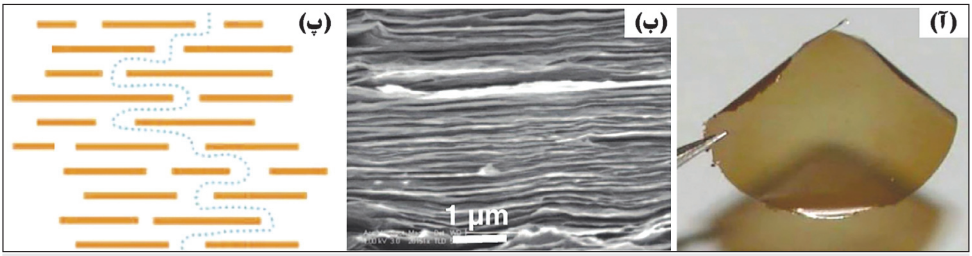
1-Desalination
2-Nano capillary arrays
3-Nanoreactive membrane

گرافن دارای حفره‌های زیرنانومتری را در نمک‌زدایی آب نشان می‌دهد. چنین غشاهای نانوساختاری توانایی یکپارچه‌سازی فرایند نمک‌زدایی و حذف سایر آلاینده‌های آب را دارند و آینده‌ای امیدبخش 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 لایۀ مضاعف الکتریکی در اطراف آنها، نسبت به مولکول‌های آب اندازۀ بزرگ‌تری دارند؛ از این‌رو، با ایجاد حفره‌های مهندسی شده در اندازۀ مناسب به‌راحتی می‌توان امکان تراوش 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 تک‌لایۀ گرافن [۸۲] و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوحفره‌های ایجاد شده با قطر ۰/۵ nm [۱۹۸]

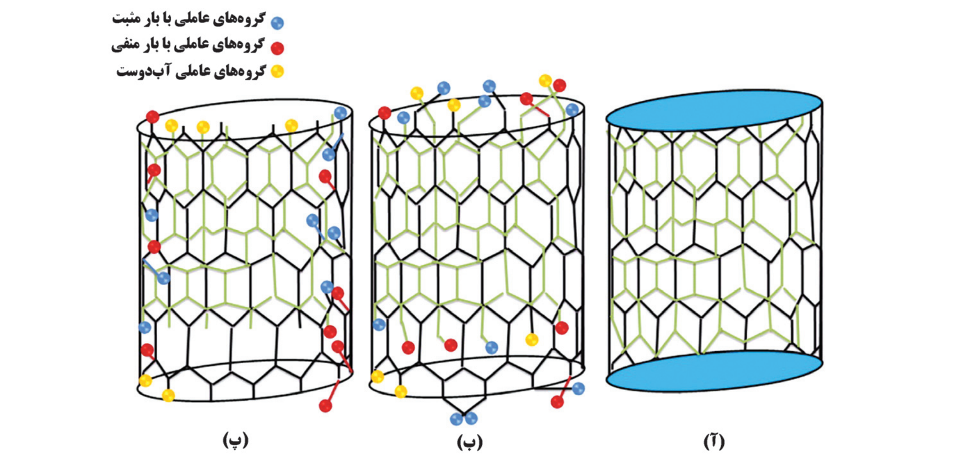
غشاهای متنوعی برای تصفیه و نمک‌زدایی آب با تکیه بر خواص بسیار عالی گرافن توسعه یافته است. یکی دیگر از مثال‌های جالب‌توجه، استفاده از غشای نانوساختار گرافن متشکل از تعداد زیادی تک‌لایۀ گرافن‌اکسید است که بر به صورت کنترل شده روی هم انباشت شده‌اند. فاصلۀ میان این لایه‌ها در چنین ساختاری حدود ۰/۶۵ nm - ۰/۳۴ است که امکان عبور انتخابی مولکول‌های آب را فراهم می‌آورد. سطح گرافن‌اکسید 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 غشای نانوساختار لایه‌ای گرافن‌اکسید، (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از لایه‌های گرافن‌اکسید، و (پ) طرحی از مسیر عبور آب از میان لایه‌های گرافن اکسید [۱۹۹]

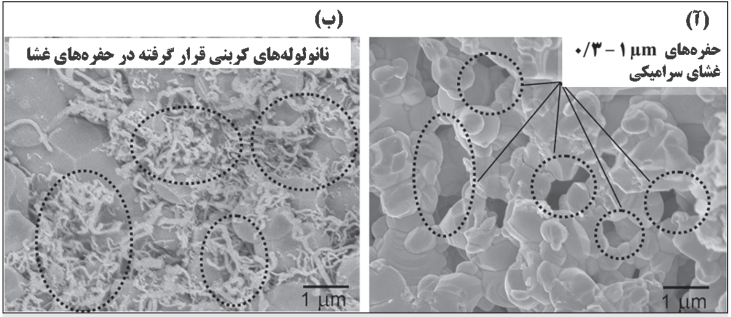
استفاده از نانوساختارهای کربنی، به ویژه نانولوله‌ها، برای فرایندهای تصفیه‌و یا نمک‌زدایی آب با مشکل آب‌گریزی سطح این نانوساختارها روبه‌روست. این امر موجب می‌شود که تراوایی آب در انواع

غشاهای ساخته شده با چنین نانوساختارهایی کم باشد. با وجود این، امکان عامل‌دار کردن سطح این نانوساختارهای کربنی، مانند آنچه در مورد گرافن بیان شد، موجب افزایش تراوایی و انتخابگری غشا برای مولکول‌های آب و افزایش نرخ پس‌زدن یون‌های محلول در آب می‌شود. شکل ۱۵ طرحی از حالت‌های مختلف عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی برای سنتز غشاهای نمک‌زدایی را نشان می‌دهد.



شکل ۱۵- (آ) نانولولهٔ کربنی بدون عامل، عامل‌دار کردن نانو در محل(ب) دهانهٔ نانولوله و (پ) دیوارهٔ درونی نانولوله [۲۰۰]

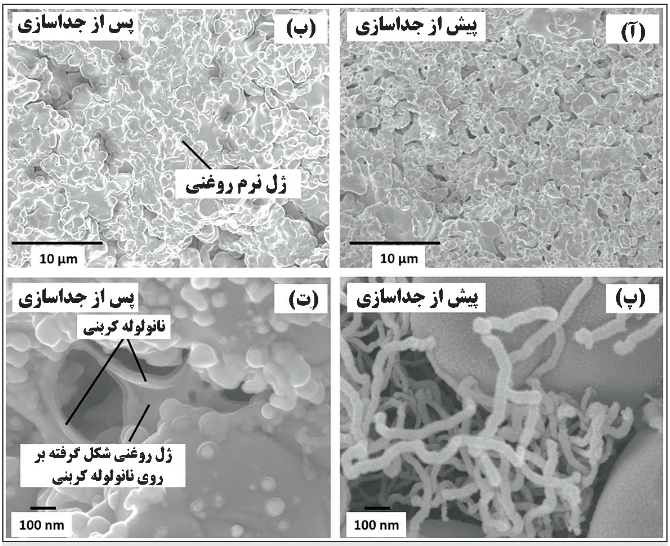
یکی از آلاینده‌های بسیار مهم در آب، قطره‌های کوچک انواع ترکیب‌های آلی مانند انواع روغن‌هاست که توسط مولکول‌های ترکیب‌های فعال سطحی و به‌صورت مایسل در آب معلق‌اند. قطرات چربی معلق در آب در اثر شست و شوی انواع چربی‌ها توسط شوینده‌ها نمونه‌ای از چنین آلودگی‌هایی است. اخیراً غشایی ترکیبی از نانولوله‌های کربنی و غشای متخلخل زیرکونیا ساخته شده است که با تکیه بر خاصیت چربی‌دوستی سطح نانولوله‌های کربنی، این قطره‌های کوچک روغنی را از آب جدا می‌کند. در این غشای ترکیبی، نانولوله‌های کربنی درون حفره‌های غشا جا داده شده‌اند. شکل ۱۶ تصویر میکروسکوپی این غشا را نشان می‌دهد.



شکل ۱۶- (آ) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع غشای زیرکونیا و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانولوله‌های کربنی قرار گرفته در حفره‌های غشای زیرکونیا [۲۰۱]

برهم‌کنش‌های چربی‌دوست میان قطره‌های روغنی موجود در آب و سطح آب‌گریز نانولوله‌های کربنی موجب می‌شوند که قطره‌های چربی و مولکول‌های ترکیب فعال سطحی به صورت چندلایه روی نانولوله‌های کربنی جذب شوند و به صورت ساختاری ژله‌ای از آب جدا گردند. این ساختار ژله‌ای 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 پ) پیش از جداسازی و (ب و ت) پس از جداسازی [۲۰۱]

✦ فرایندهای کاتالیستی و فتوکاتالیستی

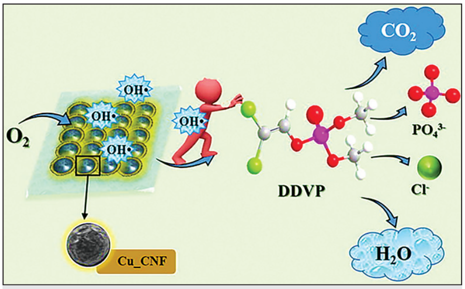
فرایندهای جداسازی مورد استفاده در فراوری و تصفیهٔ آب که شامل جذب سطحی و فیلتراسیون می‌شود، بر جداسازی آلاینده‌ها از جریان آب تکیه دارد. با وجود این، در بسیاری از موارد آلاینده‌هایی در آب وجود دارند که می‌توان آنها را با استفاده از واکنش‌های شیمیایی به مواد بی‌خطر و بی‌ضرر برای محیط زیست و موجودات زنده 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 ویژهٔ بالا، فعالیت شیمیایی بهبود یافته و ساختار الکترونیکی 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 ضدعفونی کردن یا حذف آلاینده‌های موجود در آب استفاده می‌کنند. بر این اساس، فرایندهای کاتالیستی مورد استفاده برای فراوری آب را می‌توان به دو دستهٔ 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

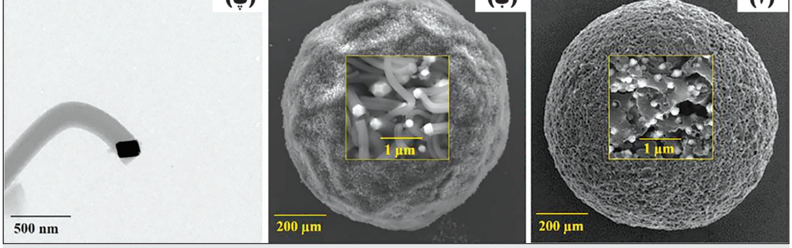
رنگ‌دانه‌ها، از پساب‌های صنعتی کاربردهای فراوانی دارند.

نکتهٔ 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 به‌خوبی به سطح کاتالیست یا فتوکاتالیست جذب شوند و برهم‌کنش مناسب با سطح داشته باشند. در کاتالیست‌های متداول، که معمولاً از اکسیدهای فلزی و نانوذرات فلزی تشکیل شده‌اند، سطح آب‌دوست و برهم‌کنش ضعیف با انواع ترکیب‌های آلی، عاملی بازدارنده برای کارایی بالای کاتالیست محسوب می‌شود. با پیشرفت‌هایی که در زمینِ طراحی و توسعهٔ انواع کاتالیست‌ها صورت گرفته و مدیون گسترش فناوری نانو و معرفی انواع نانوساختارهای جدید و روش‌های سنتزی نوین است، امکان اصلاح سطح این کاتالیست‌ها و آب‌گریز و چربی‌دوست 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– طرحی از فرایند تجزیهٔ کاتالیستی آلایندهٔ DDVP به آب، کربن‌دی‌اکسید، یون کلرید و یون فسفات [۲۰۲]

یکی از راهکارهای بهبود کارایی نانوکاتالیست‌ها برای تجزیهٔ 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 مطالعه‌ای، از نانوذرات مس در یک نانوکاتالیست ترکیبی برای حذف آلاینده‌ای موسوم به دی‌کلرو وینیل دی‌متیل فسفات (DDVP)[1] استفاده شده است. از این ترکیب شیمیایی به‌عنوان آفت‌کش و برای از بین 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 بستری از کربن فعال رشد داده شده‌اند) تجزیه و به آب، کربن دی‌اکسید، و یون‌های کلرید (Cl^-) و فسفات (PO_4^{3-}) تبدیل می‌شود که برای محیط زیست بی خطرند (شکل ۱۸). شکل ۱۹ تصویری از این نانوکاتالیست را نشان می‌دهد.



شکل ۱۹– تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (آ) نانوذرات اکسید مس بر کرهٔ کربن فعال، (ب) نانوالیاف کربن رشد داده شده روی سطح کربن فعال و (پ) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری ازنانوذرهٔ اکسید مس در انتهای نانولیف کربنی [۲۰۲]

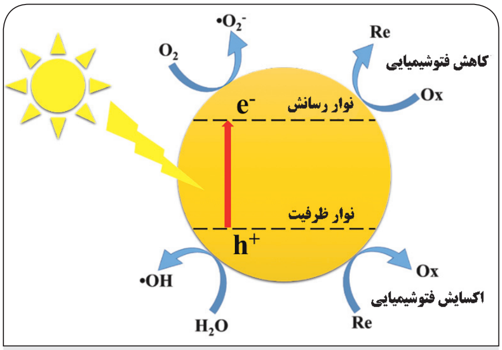
1- .2,2-dichlorovinyl dimethyl phosphate ($C_4H_7Cl_2O_4P$)

مثال‌های فراوانی در بارۀ استفاده از نانوذرات جهت حذف انواع آلاینده‌های آلی به ترکیب‌های بی‌ضرر برای محیط زیست، وجود دارد. از نانوذراتی مانند نقره، روتنیوم، پلاتین، پالادیم، و کبالت برای چنین فرایندهای استفاده شده است. در کنار این کاتالیست‌ها، انواع فتوکاتالیست‌ها از جملـه نیمه‌رساناهایی مانند تیتانیوم دی‌اکسید و روی‌اکسید نیز برای تجزیۀ 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 برانگیزندو 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 مادۀ 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 مادۀ نیمه‌رسانا برخی مشخصه‌های سطحی مانند برهم‌کنش 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 گونه‌های جذب شده بر روی سطح شوند. مهم‌ترین واکنش‌های فتوکاتالیستی که در محیط آبی رخ می‌دهد، شکل‌گیری گونه‌های واکنشگر اکسیژن (ROS)[1] در اثر واکنش‌های فتوشیمیایی است.

این واکنش‌ها منجر به شکل‌گیری گونه‌های فعالی مانند آنیون سوپراکسید ($•O_2^-$)، رادیکال هیدروکسیل ($•OH$) و هیدروژن پراکسید (H_2O_2) می‌شود (واکنش‌های ۱ تا ۵). این گونه‌ها به شدت فعال‌اند و توانایی تخریب و تجزیۀ انواع گونه‌های آلی و زیستی را دارند؛ ازاین رو، آلاینده‌های موجود در آب طی 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]

$$e^- + O_2 \rightarrow •O_2^- \quad (۱)$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow •OH + H^+ \quad (۲)$$

$$2e + O_2 + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (۳)$$

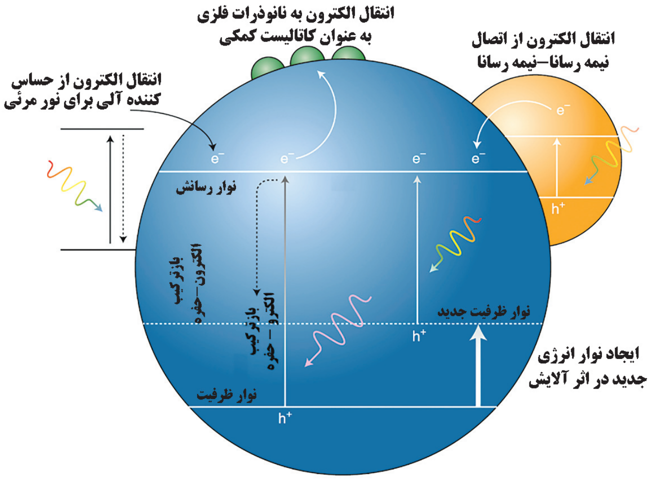
$$H_2O_2 + light \rightarrow •OH + •OH \quad (۴)$$

$$H_2O_2 + •O_2^- \rightarrow •OH + OH^- + O_2 \quad (۵)$$

1-Reactive Oxygen Species

فتوکاتالیست‌های متداولی مانند تیتانیوم دی‌اکسید و روی اکسید شکاف انرژی بیش از ۳ eV دارند که در ناحیهٔ نور فرابنفش واقع است. از آنجا که نور فرابنفش کمتر از ۱ درصد نوری است که به سطح زمین می‌رسد، شکاف انرژی در محدودهٔ نور فرابنفش مانع بزرگی برای استفاده از این فتوکاتالیست‌ها در شرایط محیطی است. امروزه با استفاده از روش‌های متنوع سنتز 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 ناحیهٔ مرئی جابه‌جا می‌شود. چنین کاری از طریق آلایش[1] ساختار با سایر عناصر برای ایجاد نوار جدید میان نوار رسانش و ظرفیت و نیز سنتز 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[2] و نانوساختارهای کربنی است. این‌گونه 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 خلاصه‌ای از انواع اصلاح‌های ساختاری را می‌بینید که روی فتوکاتالیست‌های نانوساختار ترکیبی صورت می‌گیرد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌کنید، برآیند این‌گونه 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.



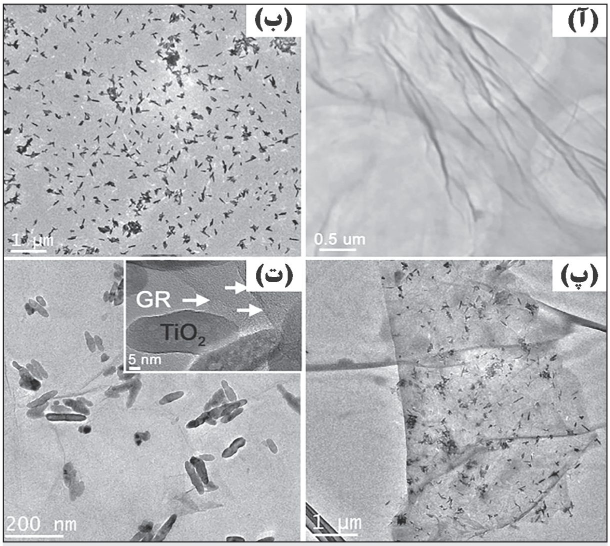
شکل ۲۱- انواع اصلاح ساختار صورت گرفته برای بهبود کارایی فتوکاتالیست‌های نانوساختار [۲۰۴]

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 فنول[2] مورد استفاده قرار گرفته است. ذرات تیتانیای مورد استفاده در این فتوکاتالیست به شکل نانومیله‌اند و روی یک لایهٔ گرافن آلایش 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 دهندهٔ گرافن، افزایش برهم‌کنش و جذب سطحی ترکیب‌های آلی بر سطح فتوکاتالیست ترکیبی نانوساختار است.



شکل ۲۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی (آ) لایهٔ گرافن، (ب) نانومیله‌های تیتانیا، و (پ و ت) فتوکاتالیست ترکیبی تیتانیا- گرافن [۲۰۵]

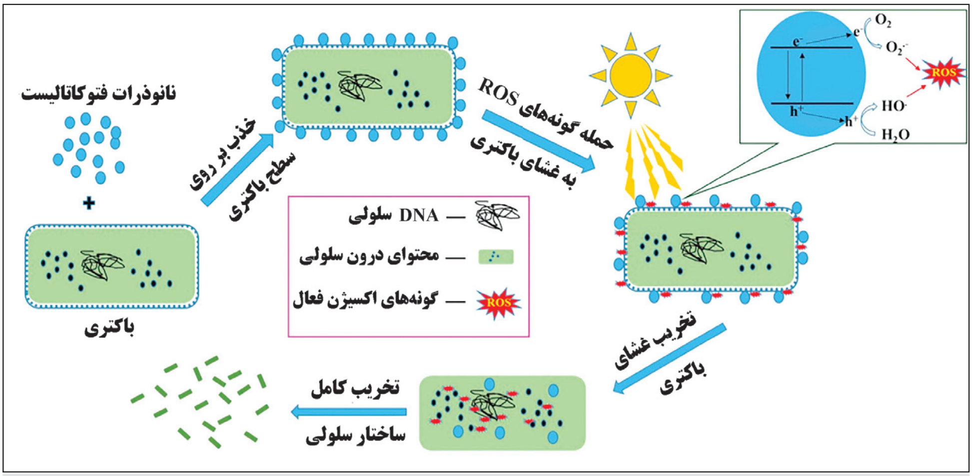
حذف آلاینده‌های زیستی آب: در کنار آلاینده‌های شیمیایی که وارد آب می‌شوند و محیط زیست و سلامت موجودات زنده را تهدید می‌کنند، انتقال بیماری‌های عفونی از طریق آب، تهدید رو به رشد دیگری است که جامعهٔ جهانی، به‌ویژه کشورهای درحال توسعه، را تحت تأثیر قرار می‌دهد. هیچ کشوری از این تهدید مصون نیست و آمارهای گزارش شده از کشورهای توسعه یافته، نشان‌دهندهٔ چندین مورد از شیوع بیماری ناشی از آلودگی‌های زیستی آب در دههٔ 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 به‌طور 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 استخرهای عمومی، مورد استفاده قرار گرفته است از مشکلی انکارناپذیر حکایت دارد. فناوری نانو قادر است انواع جدیدی از زیست‌کُش‌های[1] 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 نمونهٔ پرکاربرد در این حوزه‌اند. 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 غشای سلولی حمله می‌کنند و با تخریب آن، موجب مرگ سلول می‌شوند. این گونه‌های فعال همچنین با عبور از غشای 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 به‌موقع از بین نروند، وارد جریان آب‌های زیرزمینی یا سطحی‌شوند و یا جذب گیاهان می‌گردند و در نهایت ممکن است به زنجیرهٔ 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 زمرهٔ معمول‌ترین آلوده‌کننده‌های خاک قرار داده است. فلزات سنگین محصول جانبی بسیاری از فرایندهای صنعتی هستند و به‌طور طبیعی در دستهٔ مواد تجزیه‌پذیر

1-Biocide

قرار نمی‌گیرند؛ از این رو، به‌عنوان چالشی بزرگ در حوزهٔ خاک مطرح اند. 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[1]، ۲- پاک‌سازی دور از محل[2]. 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 انجام دادن فرایندهای پاک‌سازی در محلی به غیر از مکان آلوده‌شده است. با توجه به اینکه معمولاً آلودگی خاک در مقیاس‌های بسیار بزرگ اتفاق می‌افتد، پاک‌سازی دور از محل، مقرون‌به‌صرفه 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[3] 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 بی خطر 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 انرژی به دست آید.بنابر آنچه گفته شد، موجودات زندهٔ خاک (گیاهان، باکتری‌ها) تمایل چندانی به جذب و تثبیت فلزات سنگین ندارند (جز جیوه و سِلنیوم)؛ 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[4] آلاینده می‌شود و به این ترتیب، طی فرایند طبیعی تثبیت، مواد آلوده‌کننده نیز از خاک جدا می‌گردند؛ این فرایند استخراج نباتی[5] 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 زنجیرهٔ 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 برهم‌کنشی 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[6] نام دارد، از ورود احتمالی آلاینده‌ها به زنجیرهٔ غذایی جلوگیری می‌کند. با وجود این، با انباشت ترکیب‌هایی در خاک روبه‌روست که ممکن است در دراز مدت تجزیه شوند و مجدداً آلاینده‌ها را در خاک رها کنند.

1-On-site treatment
2-Off-site treatment
3-Fixation
4-Bioavailability
5-Phytoextraction
6-Phytostabilization

یکـی از چالش‌هـای پیـش‌روی پاک‌سـازی در محـل از طریـق افـزودن انـواع عامل‌هـای تثبیـت کننـده، سـرعت کـم واکنش‌هـای شـیمیایی در فـاز جامـد (محیـط خـاک را می‌تـوان فـاز جامـد فـرض کـرد) و در نتیجـه، تمایـل انـدک ایـن عامل‌هـای تثبیـت بـرای اتصـال بـه فلـزات سـنگین اسـت. از آنجـا کـه فعالیـت شـیمیایی فلـزات سـنگین در خـاک توسـط فرایندهـا و واکنش‌هایـی شـامل جـذب و واجـذب روی سـایر اجـزای موجـود در خـاک کنتـرل می‌شـود، مـواد تثبیـت کننـدۀ متنوعـی بـرای دسـت‌کاری زیسـتی فلـزات سـنگین (کاهـش یـا افزایـش) بررسـی شـده‌اند. فرایندهـای مختلفـی کـه در ایـن راسـتا مـد نظـر بوده‌انـد، عبارت‌انـد از: جـذب سـطحی روی ترکیب‌هـای معدنـی، واکنـش بـا ترکیب‌هـای آلـی و تشـکیل سـاختار پایـدار بـا آنهـا وتبـادل یونـی. در سـال‌های اخیـر، نانـوذرات توجـه بسـیاری را در حـوزۀ پایدارسـازی و تثبیـت فلـزات سـنگی در خـاک بـه خـود جلـب کرده‌انـد. پژوهشـگران بـه منظـور افزایـش بازدهـی، عامل‌هـای تثبیـت نانومقیاسـی را تولیـد کرده‌انـد کهبـه کمـک سـطح ویـژۀ خـود، تمایـل زیـادی بـه اتصـال بـه فلـزات سـنگین نشـان می‌دهنـد.

نانوذراتـی کـه بـرای پایدارسـازی یـا تثبیـت فلـزات سـنگین بـه خـاک افـزوده می‌شـوند، بایـد دو ویژگـی مهـم داشـته باشـند: ۱- امـکان رسـانش آنهـا بـه ناحیـۀ آلـوده وجـود داشـته باشـد؛ ۲- پـس از رسـانش در شـرایط محیطـی پایـدار باشـند و خـواص خـود را از دسـت ندهنـد. فعالیـت سـطحی بسـیار بـالای نانـوذرات و تمایـل آنهـا بـه کلوخـه شـدن و تراکـم اسـتفاده از نانـوذرات بـرای ایـن هـدف را بـا دشـواری‌هایی روبـه‌رو کرده‌اسـت. بـا ایـن حـال، پایدارسـازی نانـوذرات بـه روش پایدارسـازی فضایـی و بـا اسـتفاده از انـواع بسـپارها ایـن مشـکلات را مرتفـع می‌کنـد.

نانـوذرات مغناطیسـی پایـدار شـده بـا نشاسـته و کربوکسـی‌متیل سـلولز (CMC)[۱] نمونـه‌ای از نانـوذرات اسـتفاده شـده بـرای پایدارسـازی فلـزات سـنگین و کاهـش فراهمـی زیسـتی آرسـنات (AsO_4^{3-}) در خـاک هسـتند. افـزودن ایـن نانـوذرات بـه خـاک آلـوده بـه آرسـنیک نشـان داد کـه آنهـا موجـب کاهـش چشـمگیر آرسـنات قابـل شسـت‌وشـو توسـط آب[۲] می‌شـوند. همچنیـن، سـمی بـودن خـاک را نیـز بـه میـزان قابـل ملاحظـه‌ای کاهـش می‌دهنـد. مهم‌تریـن مزیـت نانـوذرات مغناطیسـی ایـن اسـت کـه پـس از اسـتفاده از آنهـا امـکان جمـع‌آوری نانـوذرات از محیـط وجـود دارد و از انباشـت آلاینـدۀ غیـر فعـال در خـاک جلوگیـری می‌شـود.

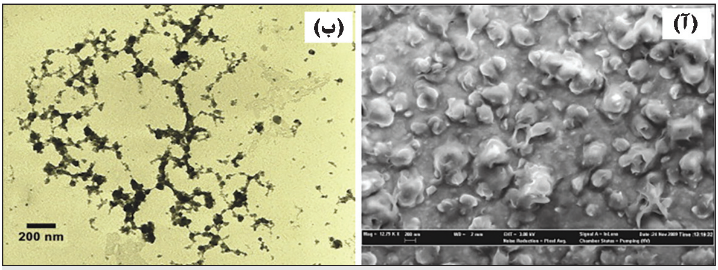
از ترکیب‌هـای فسـفات (PO_4^{3-}) می‌تـوان به‌عنـوان عوامـل تثبیـت کننـدۀ مؤثـر بـرای پایدارسـازی و خـارج کـردن انـواع فلـزات سـنگین زنجیـرۀ زیسـتی اسـتفاده کـرد. ترکیب‌هـای حـاوی فسـفات بـه شـکل متـداول در دو صـورت مایـع (اسـید فسـفریک) و جامـد (سـنگ طبیعـی فسـفات، ترکیب‌هـای سـنتزی، و پـودر اسـتخوان ماهـی) بـرای حـذف فلـزات سـنگین، از جملـه سـرب، از خـاک مـورد اسـتفاده قـرار گرفته‌انـد. بـا ایـن حـال، اسـتفاده از نانـوذرات حـاوی فسـفات موجـب افزایـش کارایـی تثبیـت و حـذف فلـزات سـنگین از خـاک می‌شـود. اخیـراً نانـوذرات کلروآپاتیـت ($Ca_5(PO_4)_3Cl$)[۳] کـه توسـط CMC پایـدار شـده‌اند، در تثبیـت سـرب موجـود در خـاک عملکـرد بسـیار مناسـبی داشـته‌اند. ایـن نانـوذرات، ترکیـب سرب‌فسـفات پایـداری موسـوم بـه پیرومورفیـت ($Pb_5(PO_4)_3Cl$)[۴] بـا سـرب موجـود در خـاک تشـکیل می‌دهنـد و از ورود آن بـه چرخـۀ زیسـتی جلوگیـری می‌کننـد. در شـکل ۲۴ ایـن نانـوذرات را مشـاهده می‌کنیـد.

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) میکروسکوپ الکترونی روبشی و (ب) میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوذرات $Ca_5(PO_4)_3Cl$ تثبیت شده با استفاده از CMC [۲۰۷]

طی فرایند پاک‌سازی در محل، نانوعامل‌های تثبیت کننده به خاک افزوده می‌شوند و فلزات سنگین را تثبیت می‌کنند. بنابراین، در صورتی که بخواهیم بازده کار را افزایش دهیم، باید نانوعامل‌های 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 محدودۀ خاصی از غلظت، خود می‌تواند سمی‌شود و به‌عنوان آلایندۀ 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، تثبیت 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 جست‌وجوی عواملی هستند که علاوه بر کمک به افزایش تثبیت فلزات سنگین، غلظت سمی بیشتری نیز داشته باشند؛ از این رو، این حوزه کماکان جذاب و قابل‌مطالعه است.

فناوری نانو و هوای پاک

آلودگی هوا 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 تعریف کرد؛ ترکیب‌های وارد شده به جوّ 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 بیابان‌ها، 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 به‌شمار می‌رود. بر اساس داده‌های منتشر شده در سایت سازمان بهداشت جهانی[1]، تا سال ۲۰۱۶ قرار گرفتن در معرض هوای آلوده عامل بیش از ۷ میلیون فوتی بوده است. در این میان، آلودگی هوای محیطی[2] 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)[3]، ۲۵درصد بیماری‌های قلبی و ۲۴درصد سکته‌های مغزی باشد که موجب از دست رفتن جان انسان‌ها می‌شود.

مشابه آنچه پیش‌تر در بارۀ حذف آلاینده‌های آب گفته شد، فناوری نانو می‌تواند با سه راهکارِ 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 هوای فضای آزاد[1] و آلودگی هوای فضای بسته[2].

✦ هوای آلوده در فضای آزاد

آلودگی‌های هوا در فضای آزاد مهم‌ترین چالش زیست محیطی پیش‌روی کرهٔ 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. پدیدهٔ گرمایش زمین نتیجهٔ مستقیم ورود گروه بزرگی از آلاینده‌های ناشی از فعالیت‌های انسانی به جوّ زمین است، که آنها را با نام گازهای گلخانه‌ای می‌شناسیم. این پدیده امروزه به بزرگ‌ترین تهدید برای کرهٔ 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 کرهٔ زمین دارد و با حجم بسیار بیشتر‌نسبت به سایر گازهای گلخانه‌ای توسط انسان تولید می‌شود (۷۵ درصد کل گازهای گلخانه‌ای حاصل از فعالیت‌های انسانی).

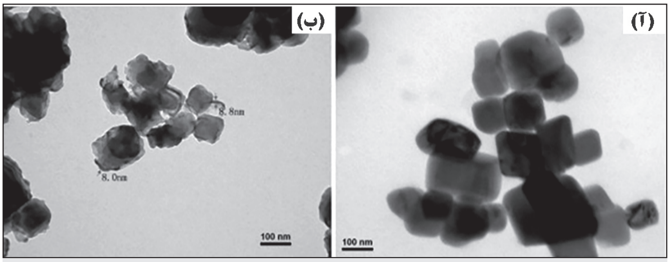
فناوری نانو به خودی خود توانسته است با ارائهٔ راهکارهایی برای کاهش مصرف انرژی و سوخت‌های فسیلی، افزایش بازدهی انرژی، تولید محصولات کارآمدتر و بادوام‌تر و نیز معرفی منابع جدید انرژی به‌عنوان جایگزین سوخت‌های فسیلی، گام‌های بزرگی در راه کاهش انتشار کربن دی‌اکسید بردارد. با این حال، به دلیل اینکه اجرایی 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 ارائهٔ برخی از این‌گونه راه‌حل‌ها توانسته است منشأ برخی پیشرفت‌ها در زمینهٔ 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 دستیابی 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 مقرون به‌صرفه بودن است. این مزیت‌ها از سطح ویژهٔ بسیار بالا در این نانوجاذب‌ها، فعالیت و ظرفیت جذب بالا و امکان بازیابی و استفادهٔ مجدد از نانوجاذب‌ها ناشی می‌شوند.

نانوجاذب‌های مبتنی بر کلسیم در جذب کربن دی‌اکسید در شرایط دمای بالای دودکش‌ها عملکرد خوبی داشته‌اند. با این حال، کلوخه شدن و تراکم نانوذرات در چنین دمای بالایی موجب کاهش شدید سطح ویژه و ظرفیت جذب این نانوجاذب‌ها می‌شود و امکان استفادهٔ مجدد از آنها را از بین می‌برد. اخیراً نانوذرات کلسیم‌کربنات ($CaCO_3$) که لایهٔ نازکی از تیتانیوم دی‌اکسید آنها را پوشش داده

1-Outdoor air pollution
2-Indoor air pollution

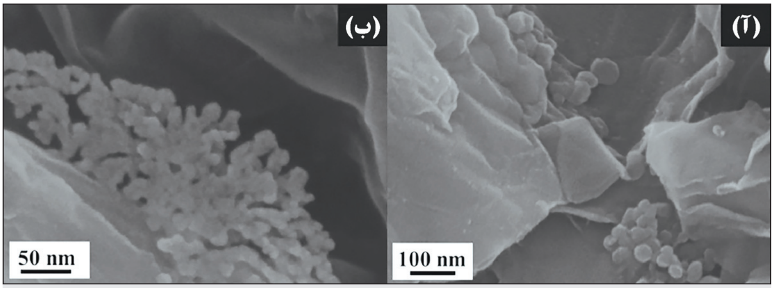
است و برای شرایط دما بالا پایدار شده‌اند ، عملکرد مناسبی در فرایند جذب کربن دی‌اکسید از خود نشان داده‌اند. در شکل ۲۵ تصویری از نانوذرات CaO_3 بدون پوشش و با پوشش TiO_2 را مشاهده می‌کنید. نانوذرات پوشش داده شده پس از استفاده دارای اندازه کوچکی بوده و همواره سطح ویژهٔ آنها سه برابر (قبل و بعد از استفاده) نانوذرات بدون پوشش بوده‌است. این امر موجب افزایش کارایی آنی نانوذرات در فرایند جذب سطحی کربن دی‌اکسید می‌شود.



شکل۲۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از (الف) نانوذرات $CaCO_3$ بدون پوشش و (ب) نانوذرات $CaCO_3$ پوشش داده شده با لایه‌ای TiO_2 [۲۰۸]

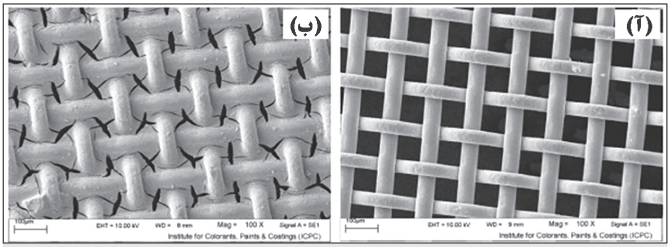
انواع نانوجاذب‌ها مانند نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید، نانولوله‌های کربنی و نانوذرات فلزات قلیایی (مانند لیتیم، سدیم، پتاسیم و ...) نیز در جذب دمای بالای کربن دی‌اکسید عملکرد مناسبی داشته‌اند. پس از جذب و حذف کربن دی‌اکسید از جریان خروجی دودکش‌ها، با بازیابی جاذب حجم زیادی از کربن دی‌اکسید آزاد می‌شود. 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 متانول است. متانول سومین مادهٔ شیمیایی پرکاربرد در جهان با مصرف سالانهٔ بیش از ۸۰ میلیون تن است. منابع فسیلی مهم‌ترین منبع کنونی تولید صنعتی متانول هستند و در نهایت، به انتشار کربن دی‌اکسید در جو زمین منجر می‌شوند. استفاده از کربن دی‌اکسید جمع‌آوری شده از جریان‌های آلایندهٔ هوا به جای منابع فسیلی می‌تواند گام بسیار بزرگی در کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای باشد.

نانوکاتالیست‌های متنوعی برای تبدیل کاتالیستی کربن دی‌اکسید به متانول مورد مطالعه قرار گرفته‌اندکه در میان آنها نانوکاتالیست‌های ترکیبی مس-روی‌اکسید فعالیت بسیار مناسبی برای این فرایند از خود نشان داده اند. با این حال، اصلاحات ساختاری و استفاده از سایرنانوساختارها 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 شده اند، نشان می‌دهد.



شکل ۲۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوکاتالیست ترکیبی CuZnO/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 استفادهٔ 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 نسوخته (UHCs)[۱]، ترکیب‌های اکسید گوگرد (SOx)، اکسیدهای نیتروژن و کربن منوکسید از جمله آلاینده‌هایی هستند که کیفت هوای شهری را به‌شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد و سالانه جمعیت زیادی را درگیر انواع بیماری‌ها می‌کنند. یکی از مؤثرترین راه‌های کاهش این آلاینده‌ها، استفاده از مبدل‌های 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 سرطان‌زایی 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 سریم‌اکسید، 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 به‌طور 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

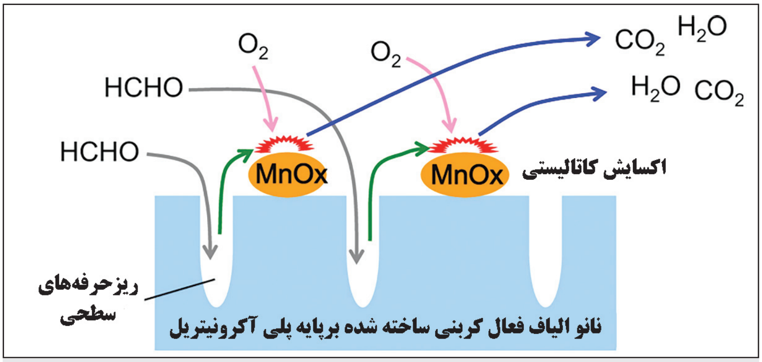
1-Unburned Hydrocarbons
2-Volatile organic compounds
3-Atopic hypersensitivity

از جمله سرطان ریه تشخیص داده شده‌اند. آنها در مواد مختلفی مانند انواع حلال‌ها (ازجمله حلال لاک آرایشی)، رنگ‌روغن، و چسب‌وجود دارند و به سبب اینکه به‌شدت فرّارند، به‌سرعت وارد هوای محیط می‌شوند. معمول‌ترین 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، تجزیهٔ فتوکاتالیستی و جذب روی انواع جاذب‌های متخلخل. با وجود این، فرایند حذف فرمالدهید با چالش‌های بسیاری روبه‌روست. برای مثال، فتوکاتالیست‌های معمولی کارایی چندانی برای حذف آن ندارند؛ به این دلیل که این مواد نیمه‌رسانا برای فعال شدن نیازمند تابش نور فرابنفش‌اند که خود برای موجودات زنده زیان‌آور است. همچنین، در صورت انجام نشدن واکنش‌های تجزیه به‌صورت کامل، ممکن است برخی ترکیب‌های فعال و رادیکال‌های هیدروکربنی که احتمال سرطان‌را بودن آنها وجود دارد، آزاد شوند و این خود ا برای سلامت افراد خطرهایی ایجاد می‌کند.

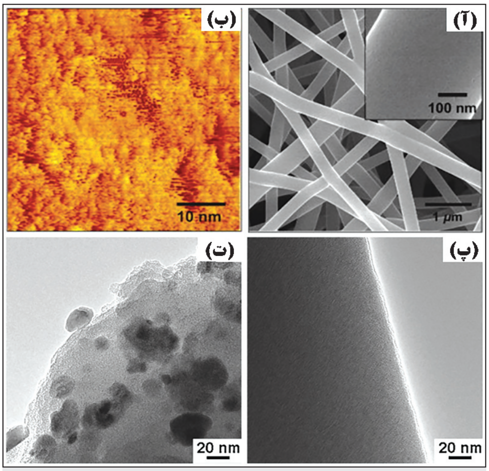
بر این اساس، ترجیح داده می‌شود که ترکیب‌های آلایندهٔ درون فضای بسته با فرایندهایی که احتمال آزاد شدن هرگونه ترکیب جدید و ناشناخته را به حداقل می‌رساند، تجزیه شوند. یکی از کارآمدترین راهکارها برای حذف آلاینده‌های هوا در فضای بسته، استفاده از انواع نانوجاذب‌ها و نانوفیلترهاست. نانوالیاف کربن فعال حاصل از الکتروریسی پلی‌آکرونیتریل (PAN)[1] که سطح فعال شده دارند، نمونه‌هایی از فیلترهای نانوساختارهستند که فرمالدهید را به‌خوبی بر سطح خود جذب و هوا را تصفیه می‌کنند. با این‌حال، وجود رطوبت در هوا عمر مفید این نانوفیلترها را به میزان چشمگیری کاهش می‌دهد.

این مشکل با استفاده از نانوکاتالیست ساخته شده از نانوالیاف 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؛ مرحلهٔ اول جذب قوی مولکول‌های فرمالدهید بر سطح و حفره‌های نانوالیاف کربن فعال، و مرحلهٔ دوم، تخریب اکسایشی توسط نانوذرات MnO_x که به تابش نور فرابنفش نیز نیازی ندارند. شکل ۲۸ ساز وکار تخریب دو مرحله‌ای فرمالدهید توسط این نانوکاتالیست را نشان می‌دهد. شکل ۲۹ نیز نشان دهندهٔ ریزساختار این نانوکاتالیست است.



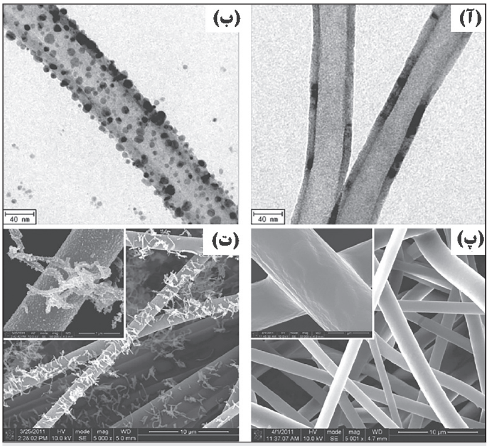
شکل ۲۸- ساز و کار تخریب دو مرحله‌ای فرمالدهید روی نانوکاتالیست ترکیبی MnO_x-PAN-CNF [۲۱۱]

1-Polyacrylonitrile



شکل ۲۹- (آ) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوالیاف کربن فعال، (ب) تصویر میکروسکوپ تونلی روبشی از ریز حفره‌های سطح نانوالیاف کربن فعال [۲۱۲]، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از (پ) نانولیف کربن فعال و (ت) نانوذرات MnO_x [۲۱۱]

نوع دیگری از آلاینده‌های هوا در فضای بسته، ائروسل‌های حاوی گونه‌های مختلف میکروبی هستند که می‌توانند توسط جریان هوا به‌سرعت منتشر شوند و انواع بیماری‌ها را منتقل کنند. انتقال انواع سرماخوردگی و آنفلوآنزا نمونه‌ای شناخته شده از این نوع آلودگی هوا ست. راه‌حلی که فناوری نانو برای از بین بردن این نوع آلاینده‌های 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 استفادهٔ همزمان از خواص ضد باکتری نانوذرات نقره و نانولوله‌های کربنی آلاینده‌های زیستی را از بین می‌برد و هوای محیط را ضدعفونی می‌کند.



شکل ۳۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از (الف) نانولوله‌های کربنی (ب) نانوذرات نقره نشانده شده روی نانولولهٔ کربنی، و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (پ) نانوالیاف پلی‌یوراتان و (ت) نانوفیلتر ترکیبی نانوذرات نقره - نانولولهٔ کربنی روی نانوالیاف پلی‌یوراتان [۲۱۳]

منابع

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 Caër, Mechanical Milling, in Nanomaterials and Nanochemistry, C. Bréchignac, 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 Decmber 2018]; Available from: https://brilliant.org/wiki/sigma-and-pi-bonds/.

33. Izquierdo, M.V., Synthesis of Nanoparticles andNanostructured 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-Shojai, 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. Biotechnology 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 polypropylene 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 Tc 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. Chuvilin, 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 Bioprocessing, 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 TiO_2 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 TiO_2 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 Fe_3O_4 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 Fe_3O_4 nanorods. Journal of Crystal Growth, 2005. 276(3): p. 571-576.

133. Fouda, M.F.R., et al., Characterization and evaluation of nano-sized a-Fe_2O_3 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. 2013 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 SiO_2 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-architectured 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 nanofiberous 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. Kongkachuichay, 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.

نمایه:

بـرای مطالعـه مفاهیـم پایـه‌ای یـا کسـب اطلاعـات بیشـتر در مـورد مطالبـی کـه در متـن کتـاب بـا علامـت * مشـخص شـده‌اند می‌توانیـد بـه منابـع زیـر مراجعـه نماییـد.

عنوان	ارجاع به کتاب	پایه	فصل	بخش
الکترون- حفره	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در فیزیک	–	دوم	مواد نیمه‌رسانا
آثار اندازهٔ 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 سامانه های 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
پلاسما	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
ساختار 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 نانوذرات نقره	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در علوم زیستی	–	هفتم	نانومواد ضدباکتری
ساختار نواری مواد نیمه‌رسانا	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در فیزیک	–	دوم	ساختارالکترونیکی مواد مواد نیمه رسانا

مواد مغناطیسی	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در فیزیک	-	دوم	تغییر خواص مغناطیسی نانوذرات
نانوذرات مغناطیسی	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در فیزیک	-	دوم	تغییر خواص مغناطیسی نانوذرات
کاربردهای زیستی نانوذرات مغناطیسی	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در علوم زیستی	-	دوم	روش‌های تصویربرداری پزشکی
			سوم	انواع نانوحامل‌ها در دارورسانی هدفمند
			چهارم	کاربردهای فناوری نانو در تشخیص سرطان
			چهارم	کاربردهای فناوری نانو در درمان سرطان
			پنجم	کاربردهای فناوری نانو در دارورسانی به دستگاه عصبی مرکزی
			ششم	کاربردهای فناوری نانو در مهندسی سلول‌های بنیادی
دمای انسداد	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در فیزیک	-	دوم	تغییر خواص مغناطیسی نانوذرات
نانوزیست حسگر	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در علوم زیستی	-	دوم	نانو زیست حسگر، تعریف و عملکرد
ساختار سطح برگ‌های نیلوفر دریایی	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در علوم زیستی	-	نهم	نانوساختارهای طبیعی موجود در گیاهان
خواص ضدباکتری مواد نانوساختار	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در علوم زیستی	-	هفتم	نانومواد ضدباکتری
سلول خورشیدی	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در فیزیک	-	سوم	انرژی خورشیدی
قوانین ترمودینامیکی ماشین‌های گرمایی	شیمی دبیرستان (رشته ریاضی و فیزیک)	دهم	پنجم	-
پزشکی بازساختی	مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در علوم زیستی	-	ششم	فناوری نانو و پزشکی بازساختی