



ریاست جمهوری
معاونت علمی، فناوری و اقتصاد دانش بنیان
ساز ویژه توسعه فناوری نانو و میکرو



منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو



پاییز ۱۴۰۴

باسمه تعالی

امید است مجموعه حاضر مورد توجه و بهره‌برداری دانش‌آموزان و دانش‌پژوهان حوزه فناوری نانو به ویژه دانش‌آموزان شرکت‌کننده در المپیاد علوم و فناوری نانو قرار گیرد. از صاحب‌نظران خواستاریم با اعلام نظرات و پیشنهادهای اصلاحی خود، ما را در جهت اصلاح و بهبود این مجموعه یاری فرمایند. همچنین از تمامی نویسندگان و گردآورندگان این مجموعه (به ترتیب الفبا): خانم افسر آدمیان کاشی، آقای دکتر ابوالفضل آذرنیا، آقای دکتر سعید ساعدی، خانم دکتر مرضیه شیرازی، آقای مرتضی صفاری، خانم زهرا علی‌دوست، خانم مبینا محمد علیزاده نوبر، آقای محمد فرهادپور، خانم معصومه قاسمی نژاد، آقای سید محمد امین هاشمی و آقای احمد رضا یاسمیان تقدیر و تشکر می‌نماییم.

کمیته علمی هفدهمین دوره المپیاد دانش‌آموزی علوم و فناوری نانو

پاییز ۱۴۰۴

مقدمه‌ای بر علوم و فناوری نانو

آشنایی با فناوری نانو، ابعاد نانومتری و نانوساختارها

هسته‌زایی و رشد

شبکه‌های بلوری

نقص‌ها در بلور

آشنایی با فناوری نانو، ابعاد نانومتری و نانوساختارها

۱-۱- مقدمه

مفهوم فناوری نانو اولین بار با سخنرانی آقای فاینمن^۱ در سال ۱۹۵۹ در انجمن فیزیک آمریکا آغاز شد. در زمانی که کسی اطلاعات چندانی در زمینه علوم نانو نداشت، او در یک سخنرانی در انجمن فیزیک آمریکا با عنوان «در پایین دست، فضای زیادی وجود دارد»، سوالاتی در زمینه کار با مواد و اجسام در ابعاد خیلی ریز طرح کرد که ذهن هر شنونده‌ای را به خود مشغول ساخت. او همچنین با ذکر تفاوت‌های علوم نانو و فیزیک بنیادی، پیشنهادهایی مطرح کرد که هرچند برای افراد در آن دهه تعجب برانگیز و غیرممکن تصور می‌شد، اما امروز شاهد اجرائی شدن بسیاری از این پیشنهادها هستیم و با پیشرفت روزافزون بشر در زمینه علوم مختلف و تکنولوژی و همچنین دستیابی انسان به ابعاد بسیار ریز ماده، پیش بینی می‌گردد که تمامی پیشنهادهای او روزی به حوزه‌ی واقعیت‌های علم بشر وارد شوند. فناوری نانو مطالعه پدیده‌ها و دستکاری مواد در مقیاس‌هایی در ابعاد اتمی، مولکولی و ماکرومولکولی است که منجر به تغییر شدید خواص مواد در ابعاد نانو (نسبت به مواد در ابعاد بزرگ) می‌شود. به طور کلی، فناوری نانو می‌تواند به عنوان فناوری طراحی، تولید و کاربرد نانوساختارها شناخته شود. تعریف‌های مختلف فناوری نانو این واقعیت را نشان می‌دهند که این فناوری دامنه وسیعی از حوزه‌های علمی را در بر می‌گیرد و در حقیقت یک علم بین رشته‌ای است.

¹ R. Feynman

۲-۱- ابعاد نانو

پیشوند نانو از واژه یونانی نانوس^۲ به معنای قد کوتاه^۳ استخراج شده است. نانو هم‌اکنون واژه شناخته شده برای بیشتر علوم پیشرفته و بسیاری از نانوواژه‌ها (واژه‌های مربوط به نانو) اخیراً در فرهنگ لغات وارد شده‌اند. واژه‌هایی مانند نانومتر، نانومقیاس، نانوفناوری، نانو ساختار، نانولوله، نانوسیم و نانوبات از این قبیل هستند. نانو یک پیشوند اندازه به معنی یک بیلونیوم یا 10^{-9} است. همان‌طور که می‌دانید غیر از نانو پیشوندهای بسیار دیگری هم بزرگ‌تر و هم کوچک‌تر از نانو وجود دارد که در جدول (۱) آمده است.

فناوری نانو درباره ساختارها یا موادی با اندازه بسیار کوچک در حد چند نانومتر بحث می‌کند. یک نانومتر (10^{-9} متر)، تقریباً معادل طول ده اتم هیدروژن یا پنج اتم سیلیکون ردیف شده در یک خط است. قطر تار موی سر انسان حدوداً ۶۰۰۰۰ نانومتر است (شکل ۱).

جدول (۱) برخی از پیشوندهای اندازه

پیشوند	علامت اختصاری	اندازه (متر)	پیشوند	علامت اختصاری	اندازه (متر)
گیگا	G	10^9	دسی	d	10^{-1}
مگا	M	10^6	سانتی	c	10^{-2}
کیلو	k	10^3	میلی	m	10^{-3}
هکتو	h	10^2	میکرون	μ	10^{-6}
دکا	da	10^1	نانو	n	10^{-9}
			آنگسترم	Å	10^{-10}
			پیکو	p	10^{-12}
			فمتو	f	10^{-15}

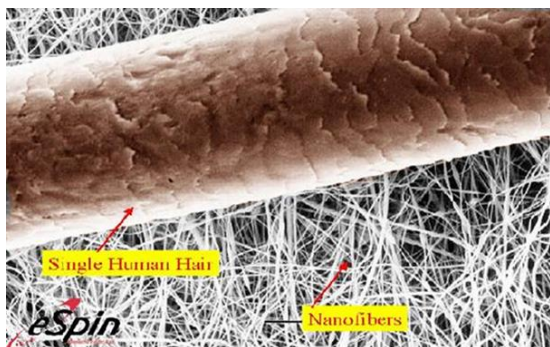
اهمیت مقیاس نانو در تغییر خواص و ویژگی‌های مواد در این ابعاد است. خواصی که مواد در ابعاد معمولی دارند و مشخصه یک ماده هستند مانند استحکام، انعطاف پذیری، رسانایی الکتریکی، خواص مغناطیسی، رنگ، واکنش پذیری و غیره، در ابعاد نانو تغییر می‌کنند و ویژگی‌های جدیدی به وجود می‌آید. در نتیجه در مقیاس نانو مواد جدیدی ظهور می‌یابند که خواص قبلی خود را نداشته و دارای خواص جدیدی هستند که باید این خواص مشخص شوند. ابعاد کوچک، اجازه کارآمدی بیشتر در یک فضای معین را می‌دهند. مواد در مقیاس میکرومتر،

² Nanos

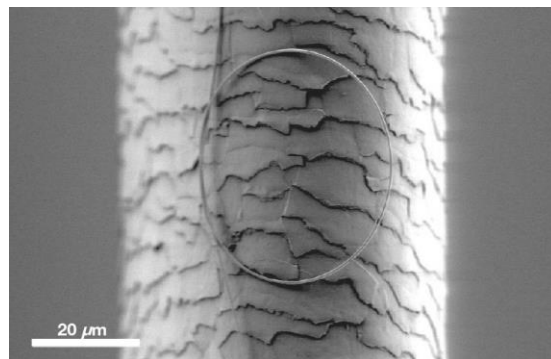
³ Dwarf

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

معمولاً خواص فیزیکی مشابه با حالت ماکروسکوپی (ابعاد معمولی که با چشم غیرمسلح قابل مشاهده هستند) را نشان می دهند اما مواد در مقیاس نانو خواص متفاوتی را در مقایسه با ابعاد ماکروسکوپی و معمولی نشان می دهند.



(ب)

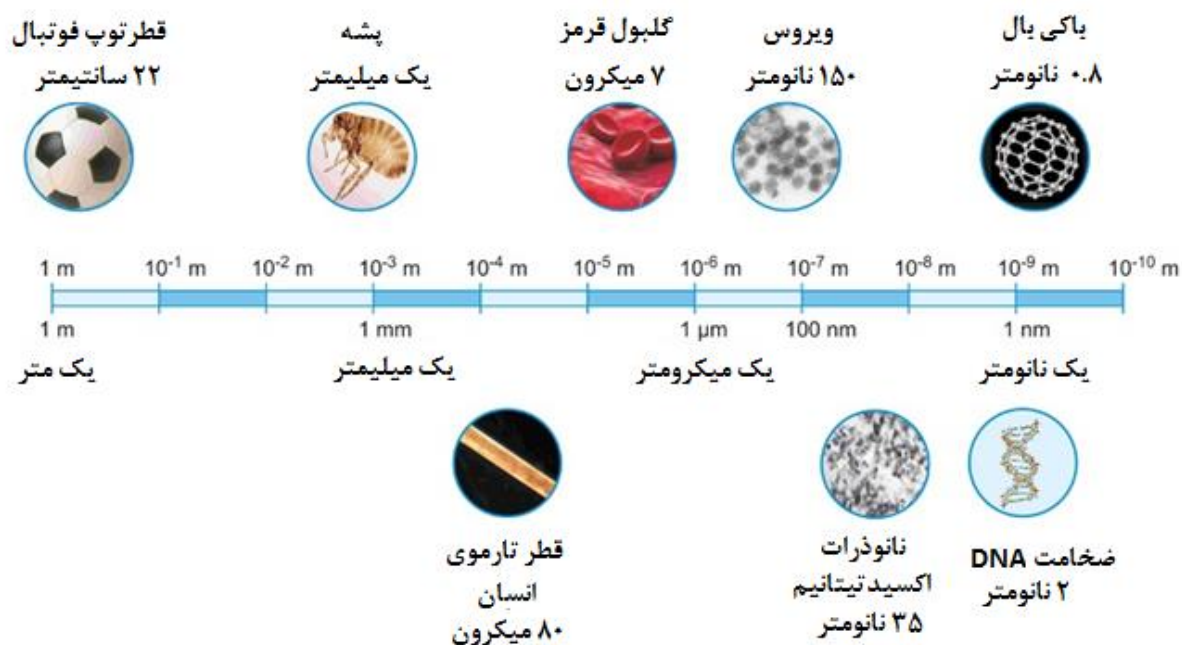


(الف)

شکل (۱) الف- تصویر SEM از تار موی انسان، ب- مقایسه اندازه یک تار موی انسان با نانوفیبرها

بسیاری از مواد موجود در طبیعت دارای ساختاری در ابعاد میکرو و نانو هستند. جهان طبیعت پر از سیستم‌هایی با ساختارهای نانومتری مانند شیر (یک کلونید نانومقیاس)، پروتئین‌ها، سلول‌ها، ویروس‌ها و غیره است که در شکل (۲) برخی از آن‌ها نشان داده شده است. بسیاری از موجودات از ساختارهایی در ابعاد نانو در داخل بدن خود استفاده می کنند. مانند مارمولک که علت چسبندگی بالای آن به سطوح مختلف، داشتن سوزن‌های نانومتری در پنجه‌هایش است. با این موارد در بخش نانودر طبیعت بیشتر آشنا خواهید شد.

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو



شکل (۲) مقایسه مواد زیستی در مقیاس نانو و میکرو

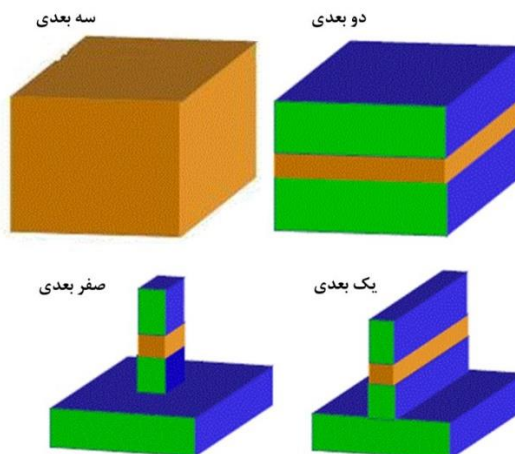
۳-۱- تقسیم‌بندی نانوساختارها بر اساس ابعاد

۳-۱-۱ به چه موادی نانوساختار می‌گویند؟

در بخش قبل با تعریف علم و فناوری نانو آشنا شدید. سوالی که ممکن است از بخش قبل به ذهنتان خطور کرده باشد این است که به چه موادی نانومواد می‌گوییم؟ همان طور که می‌دانید هر ماده‌ای از سه بعد تشکیل شده است. اگر حداقل یکی از این ابعاد در مقیاس نانو باشد (بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) به این ماده، یک ماده نانوساختار گفته می‌شود. همچنین به بعدی که در مقیاس نانو نباشد اصطلاحاً بعد آزاد گفته می‌شود، زیرا هر مقداری می‌تواند داشته باشد.

۳-۱-۲ طبقه‌بندی انواع نانوساختارها بر اساس تعداد ابعاد آزاد

نانوساختارها بر اساس تعداد ابعاد آزاد به چهار دسته، نانومواد صفر بعدی، نانومواد یک بعدی، نانومواد دوبعدی و نانومواد سه بعدی تقسیم می‌شوند. در شکل (۳)، انواع نانوساختارها (با رنگ نارنجی) نشان داده شده‌اند.



شکل (۳) انواع نانو ساختارها بر حسب تعداد ابعاد آزاد

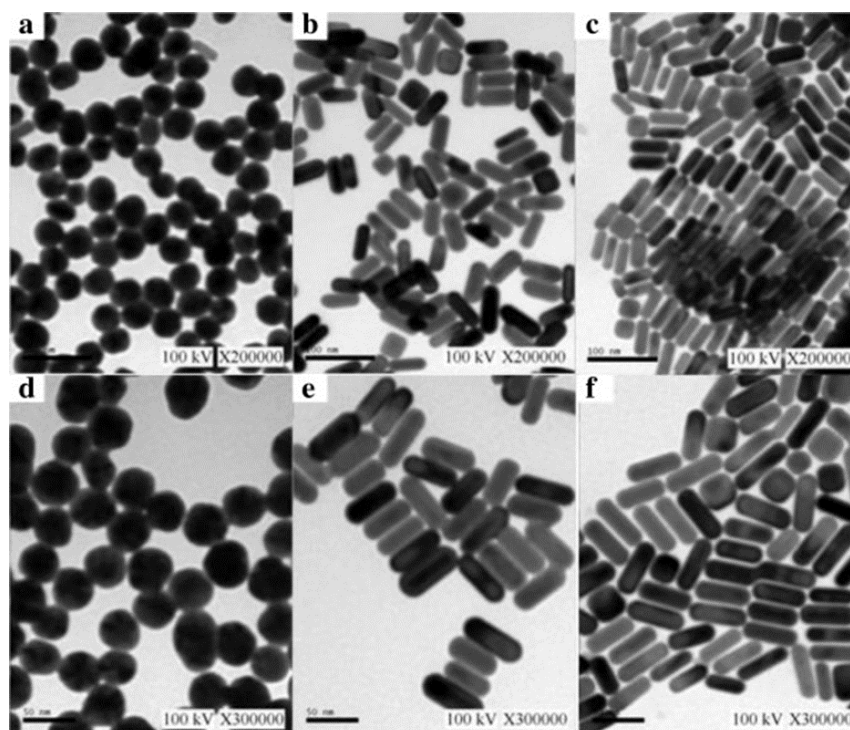
۱-۳-۲-۱ نانومواد صفر بعدی (0D):

موادی که در هر سه بعد دارای اندازه نانومتری می باشند و هیچ بعد آزادی ندارند. بر اساس برخی دسته بندی ها به این دسته از نانو ساختارها، نانوذرات نیز گفته می شود. عوامل تاثیر گذار بر خواص نانوذرات، اندازه و جنس ذرات هستند. در شکل (۴) تصاویر نانوذرات بعنوان نانو ساختارهای صفر بعدی ارائه شده است. نانوذرات می توانند بسته به کاربردشان در اشکال مختلف مانند کروی، بیضوی، مکعبی، منشوری، ستونی و... ساخته شوند. نانوذرات ممکن است از یک جزء تشکیل شده باشند یا اینکه ترکیبی از چند جزء (ماده) باشند. همچنین نانوذرات می توانند به صورت خالص و یا ترکیبی از چند ماده مختلف باشند.

نانوذرات کاربردهای مختلفی در صنایع مختلف مانند اتومبیل (ضد خش کردن بدنه، ضد بخار کردن شیشه ها، لاستیک های مقاوم و...)، پزشکی (ساخت داروهای جدید، تشخیص علایم بیماری ها و...)، تصفیه آب و فاضلاب، الکترونیک، صنایع نظامی و... دارند.

از جمله نانومواد صفر بعدی، نانوذرات فلزی هستند که با توجه به نسبت سطح به حجم بسیار بالا و خواص ذاتی که دارند از خود ویژگی های منحصر به فرد نوری، الکتریکی و مغناطیسی نشان می دهند. خواص نوری این نانوذرات، تعیین کننده رنگ نانوذرات می باشد. با استفاده از ارتباط رنگ نانوذرات فلزی و اندازه شان می توان از خواص سنسوری آنها در موارد مختلفی استفاده نمود. هم چنین از این نانوذرات فلزی مثل نانوپلاتین به عنوان یک

نانوکاتالیست بسیار قوی یاد می‌شود. هم‌چنین از دیگر کاربردهای نانوذرات فلزی می‌توان به خواص سوپرپارامغناطیس، افزودنی رنگی به شیشه، آنتی باکتریال و رسانای الکتریکی و حرارتی بسیار قوی یاد کرد.



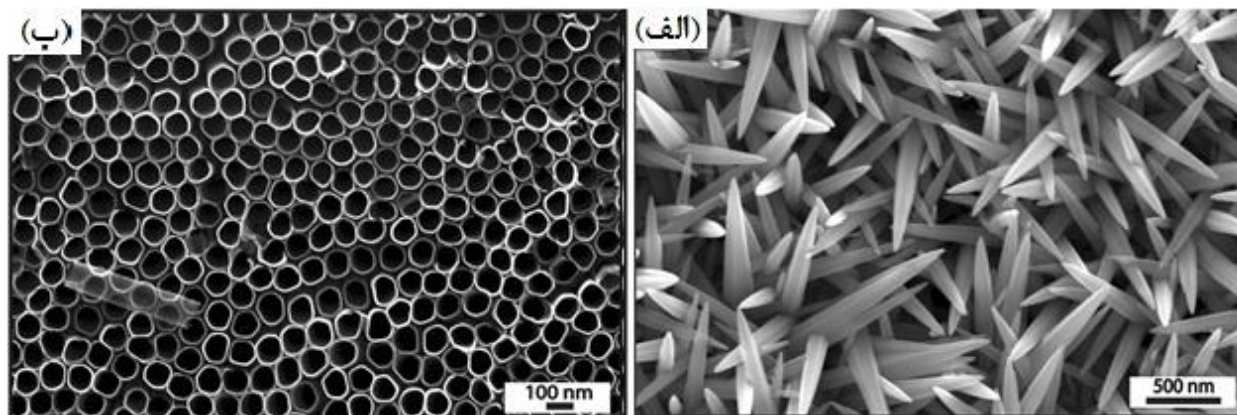
شکل (۴) تصاویر نانوذرات با شکل‌های مختلف، بعنوان نانوساختارهای صفر بعدی

۲-۳-۱-۲ نانومواد تک بعدی (1D) :

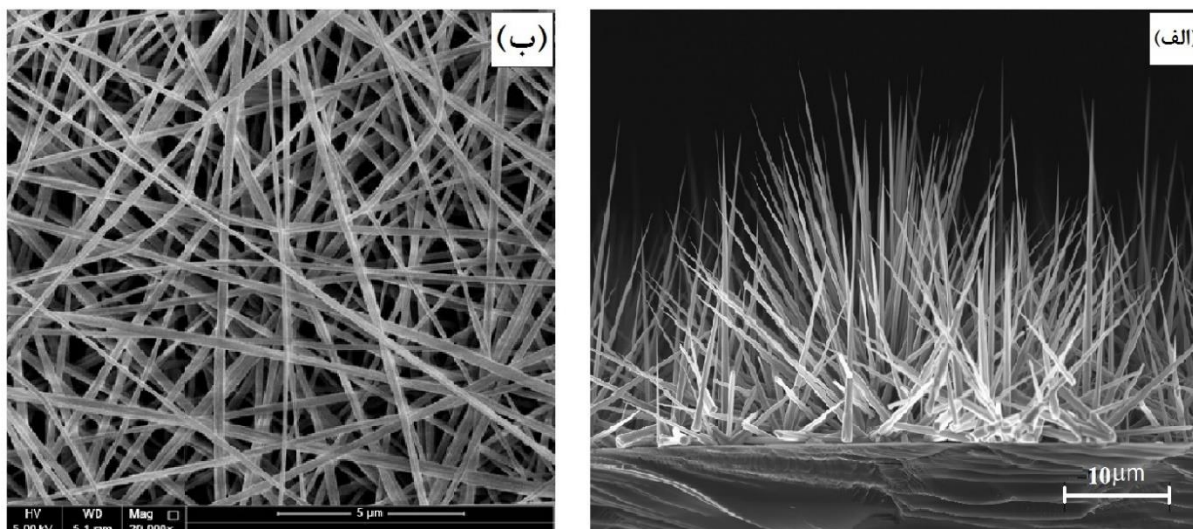
نانومواد تک بعدی دارای دو بعد در مقیاس نانو و یک بعد آزاد می‌باشند. نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها، نانولوله‌ها، نانوالیاف همگی جز مواد نانوساختار تک بعدی می‌باشند. در شکل‌های (۵) و (۶) نمونه‌هایی از نانوساختارهای تک بعدی نشان داده شده‌اند. عوامل تاثیرگذار روی خواص نانوساختارهای تک بعدی، جنس و نسبت طول به قطر (L/d) آن می‌باشند. مهم‌ترین ویژگی نانوساختارهای تک بعدی فلزی هدایت الکتریکی آنها در راستای محور سیم است. نانوسیم‌ها کاربردهای زیادی در بخش‌های مختلف مانند ساخت رایانه‌های بسیار کوچک با سرعت بسیار بالا، ساخت لیزرهای بسیار کوچک، تشخیص بیماری‌ها، حافظه‌های منطقی و ... دارند. نانوسیم‌ها نیز می‌توانند به صورت خالص و یا ترکیبی از چند نوع ماده مختلف باشند. نانوالیاف رشته‌هایی نانومتری هستند که قطرشان کمتر از یک میکرون و طولی چند میکرونی دارند. این نانومواد تک بعدی به دلیل نسبت طول به قطر بالا و سطح ویژه بسیار

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

زیاد خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه‌ای از خود بروز می‌دهند که منجر به ایجاد کاربردهای بسیار زیاد و متنوعی در صنایع مختلف می‌شود.



شکل (۵) تصاویری از نانوساختارهای یک بعدی (الف) نانولوله‌های اکسیدتیتانیم و (ب) نانومیل‌های اکسیدروی

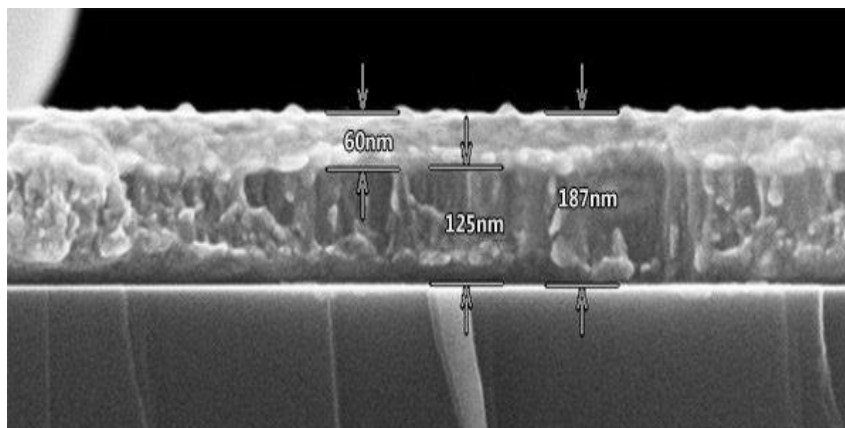


شکل (۶) تصاویری از نانوساختارهای یک بعدی (الف) نانوسیم‌های اکسیدروی و (ب) نانوالیاف PVP

۳-۲-۱ نانومواد دو بعدی (2D):

این مواد دارای دو بعد آزاد و یک بعد در مقیاس نانو می‌باشند. مواد با یک بعد در مقیاس نانو عمدتاً شامل لایه‌های نازک یا پوشش‌های سطحی می‌باشد. در شکل (۷) نمونه‌هایی از نانوساختارهای دو بعدی نشان داده شده‌اند. عوامل تاثیرگذار در خواص نانوپوشش‌ها، جنس و ضخامت آنها می‌باشد. برای مثال سلفون‌های نگه دارنده مواد غذایی یک نوع پوشش هستند. حال اگر ضخامت آنها در ابعاد نانو باشد، به آنها نانوپوشش گفته می‌شود. نانوپوشش‌ها

لایه‌هایی با ضخامت ۱ تا ۱۰۰ نانومتر هستند که به صورت پوشش روی مواد دیگر قرار می‌گیرند و باعث تغییر خواص و ویژگی‌های آنها می‌شوند. لایه‌های نازک نیز می‌توانند به صورت خالص و یا ترکیبی از چند ماده مختلف باشند.

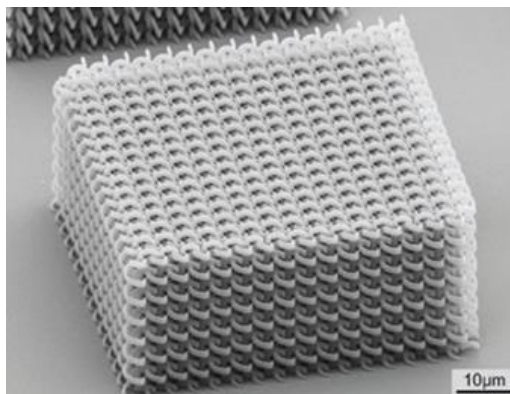


شکل (۷) نمونه‌هایی از نانو ساختارهای دو بعدی

۴-۲-۳-۱ نانو مواد سه بعدی (3D):

یعنی هر سه بعد آنها در مقیاس آزاد است. همانطور که مشاهده می‌کنید این تعریف با تعریف مواد نانو ساختار در تناقض است، زیرا هیچ یک از سه بعد آن در مقیاس نانو نیست. این دسته شامل نانو کامپوزیت‌ها (مواد مرکبی که شامل چند ماده است) و مواد حجیم نانو ساختار (یا مواد توده‌ای نانو ساختار) می‌باشد. در شکل (۸) نمونه‌هایی از نانو ساختارهای سه بعدی نشان داده شده‌اند.

مواد حجیم نانو ساختار موادی هستند که اندازه واحدهای سازنده مجزای آنها حداقل در یک بعد کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد. بعضی مواد یک سری خواص را ندارند. برای مثال پلاستیک خاصیت رسانایی الکتریکی ندارد. اما اگر ماده‌ای همانند ذرات فازی که خاصیت رسانایی دارند را به آن اضافه کنیم، ماده مخلوط تولید شده می‌تواند خاصیت رسانایی داشته باشد. به این مواد کامپوزیت یا ماده مرکب گفته می‌شود. ماده مرکب ممکن است از بیش از دو ماده تشکیل شده باشد که هر یک از مواد اضافه شده می‌تواند قابلیت تقویت یکی از خواص را داشته باشد. در صورتی که حداقل یکی از اجزای کامپوزیت نانو ساختار باشد، به آن نانو کامپوزیت می‌گوییم. به عنوان مثال می‌توان رسانایی پلیمرها را با استفاده از نانولوله‌های کربنی افزایش داد.



شکل (۸) نمونه هایی از نانو ساختارهای سه بعدی

منابع

کتاب آشنایی با علوم و فناوری نانو ۱ - فرزاد حسینی نسب، محسن افسری ولایتی، سید معصومه قاسمی نژاد لیچانی - انتشارات کوچک آموز

هسته‌زایی و رشد

چکیده

یکی از مبانی مهم در فهم و بررسی روش‌های ساخت نانومواد با رویکرد پایین به بالا، مفهوم هسته‌زایی^۴ و رشد^۵ است. هسته‌زایی و رشد به دو صورت همگن^۶ و غیرهمگن^۷ می‌توانند صورت پذیرند. در روش همگن سطح خارجی‌ای وجود ندارد ولی در روش غیرهمگن، سطوح خارجی همچون جوانه‌زها استفاده می‌شوند. هسته‌زایی و رشد به روش

⁵ Growth

⁶ Homogeneous

⁷ Heterogeneous

غیرهمگن، ساده‌تر و سریع‌تر است و عموماً از این روش برای سنتز و تولید نانومواد در بعضی از روش‌های پایین به بالا استفاده می‌شود. در این مقاله مفاهیم فوق‌اشباع، هسته‌زایی و رشد توضیح داده شده است و در ادامه هسته‌زایی و رشد همگن و غیرهمگن از دید انرژی آزاد مقایسه و بررسی شده‌اند.

کلیدواژه‌ها: فوق‌اشباع، هسته‌زایی، رشد، رشد همگن، رشد ناهمگن

۱- مقدمه

یکی از مبانی مهم در روش‌های پایین به بالا برای سنتز و تولید نانومواد، مفاهیم هسته‌زایی و رشد هستند. برای مثال در روش احیا شیمیایی (و برخی روش‌های دیگر) برای ساخت نانوذرات، سه مرحله فوق‌اشباع، هسته‌زایی و رشد اتفاق می‌افتد که کنترل آنها بر روی اندازه، شکل و توزیع اندازه نانوذرات نهایی تأثیرگذار است. در ادامه این سه مرحله بیان و بررسی شده است.

۲- فوق‌اشباع^۸

اولین مرحله فوق‌اشباع است. برای فهم ساده‌تر فوق‌اشباع، یک لیوان آب گرم را فرض کنید که می‌خواهید به آن شکر اضافه کنید. همان‌طور که می‌دانید تنها تا مقدار مشخصی شکر می‌تواند در آن لیوان حل شود و اگر مقدار شکر اضافه شده خیلی زیاد شود، شکر ته‌نشین می‌شود. در واقع در همین مرحله فوق‌اشباع رخ داده است. همچنین به خوبی می‌دانید که افزایش دمای آب باعث انحلال مقادیر بیشتری از شکر در آن می‌شود. در سنتز نانومواد نیز این موارد صادق است. با حل مقادیر معین از پیش‌ماده در حلال موردنظر می‌توان فوق‌اشباع ایجاد نمود. برای این کار می‌توان دمای حلال را افزایش داد تا مقادیر بیشتری از پیش‌ماده نیز در آن حل شود.

پس از فوق‌اشباع نوبت به هسته‌زایی می‌رسد. برای هسته‌زایی نیاز است تا محلول از حالت فوق‌اشباع خارج شود. خروج از حالت فوق‌اشباع به چند طریق می‌تواند صورت پذیرد. یکی از آنها افزایش غلظت پیش‌ماده فراتر از غلظت فوق‌اشباع و دیگری کاهش دما پس از رسیدن به فوق‌اشباع هست. چراکه حلالیت در دمای پایین‌تر کمتر است و بدین وسیله با کاهش دما محلول از حالت فوق‌اشباع خارج می‌شود. روش دیگر، انجام واکنش شیمیایی در محلول و

⁸ Supersaturation

تولید فرآورده یا فرآورده‌هایی با حل پذیری کمتر است که در نتیجه آن نیز محلول از حالت فوق اشباع خارج شده و هسته‌زایی شروع می‌شود [۱].

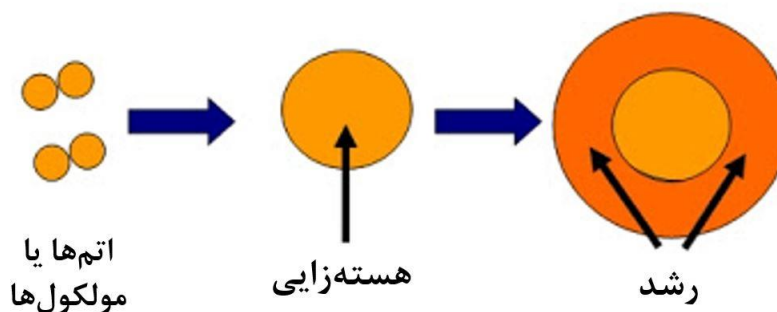
تمرین

یک مثال برای درک بهتر فوق اشباع، فرآیند ساخت نبات است. با جستجو در اینترنت در این باره مطالعه کنید.

۳- هسته‌زایی

مرحله بعد هسته‌زایی است. همان‌طور که گفتیم، پس از رسیدن به فوق اشباع، در صورت کاهش دما، افزایش غلظت یا شکل‌گیری ترکیب جدید با حل پذیری کمتر، محلول از حالت فوق اشباع خارج می‌شود و هسته‌زایی شروع می‌شود. در واقع در صورت رخ دادن هر کدام از سه حالت بالا، محلول دیگر از لحاظ ترمودینامیکی تمایلی ندارد تا پیش ماده را به صورت محلول در خود نگه دارد و تمایل دارد تا آن را به شکل جامد تبدیل کند. در اثر این تمایل، به مرور تعدادی هسته اولیه درون محلول شکل می‌گیرد. اصطلاحاً به این هسته‌های اولیه جوانه گفته می‌شود. این جوانه‌ها با توجه به شرایط محلول و اندازه‌شان، می‌توانند رشد کنند و تبدیل به نانو ذره شوند و یا مجدداً درون محلول حل گردند.

مرحله بعد از هسته‌زایی، رشد است. در این مرحله جوانه‌ها رشد کرده و تبدیل به نانو ذرات می‌شوند. این فرآیند در شکل ۱ نمایش داده شده است [۲].



شکل ۱- نمایش هسته‌زایی و رشد

۴- رشد

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

مرحله سوم پس از شکل‌گیری جوانه‌ها، رشد است. در این مرحله اگر جوانه‌های ایجاد شده پایدار بمانند، سایر اتم‌ها یا مولکول‌های موجود در محلول به جوانه‌ها ملحق می‌شوند و آنها را بزرگتر می‌کنند و نانوذرات را تشکیل می‌دهند. اگر رشد کنترل نشود و در جای مورد نظر متوقف نگردد، ممکن است نانوذره به قدری بزرگ شود که دیگر ابعاد آن بزرگتر از ابعاد نانو شود و برای مثال یک میکروذره تولید گردد. برای کنترل رشد از روش‌های پایدارسازی نانومواد استفاده می‌شود.

در ادامه به معرفی هسته‌زایی و رشد به دو صورت همگن و غیرهمگن پرداخته و مبانی آنها را بر طبق تغییرات انرژی بررسی خواهیم کرد.

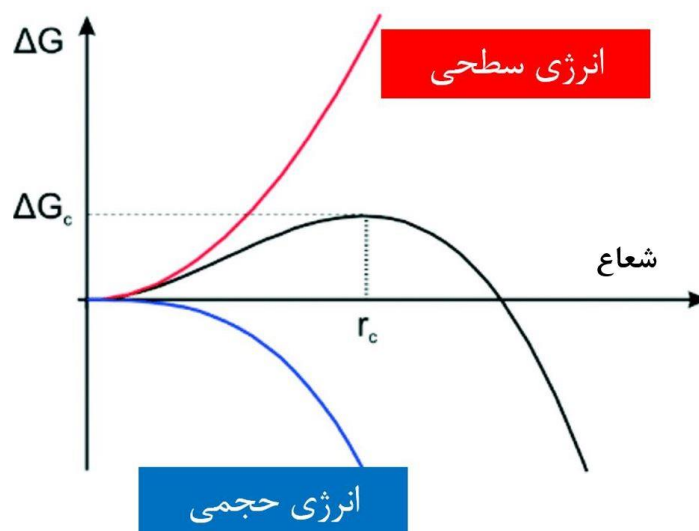
۵- هسته‌زایی و رشد همگن

منظور از هسته‌زایی و رشد همگن یا هموژن، انجام هسته‌زایی و رشد درون یک محلول بدون وجود سطح خارجی است. در صورتی که سطح خارجی درون محلول وجود داشته باشد، گفته می‌شود که هسته‌زایی و رشد غیرهمگن یا هتروژن بوده است. هسته‌زایی و رشد غیرهمگن سریع‌تر و ساده‌تر اتفاق می‌افتد. برای فهم بهتر این موضوع می‌توانید به فرآیند تولید نبات دقت کنید. تولید نبات مثال خوبی از تولید به روش غیرهمگن است. چرا که پس از ایجاد فوق اشباع، چوب نبات (یا نخ) وارد محلول می‌شود و نبات اطراف این چوب تشکیل می‌گردد. چوب نبات مصداق سطح خارجی در این فرآیند است و تشکیل نبات در صورت وجود این سطح خارجی سریع‌تر و راحت‌تر صورت می‌پذیرد (شکل ۲).



شکل ۲- تولید نبات به روش غیرهمگن

در سنتز و تولید نانومواد به روش همگن، هیچ گونه سطح خارجی در محلول وجود ندارد. در این صورت با توجه به تغییرات انرژی آزاد هسته‌زایی و رشد بررسی می‌شود. به این منظور به شکل ۳ دقت کنید.



شکل ۳- تغییرات انرژی آزاد با توجه به شعاع هسته ایجاد شده [۲]

در شکل ۳ تغییرات انرژی آزاد سطحی با رنگ قرمز، تغییرات انرژی آزاد حجمی با رنگ آبی و تغییرات انرژی آزاد کل (ناشی از برآیند انرژی سطحی و حجمی) با رنگ مشکی نمایش داده شده است. تمایل طبیعت کاهش انرژی آزاد است، در نتیجه افزایش شعاع هسته ایجاد شده در محلول از جهت انرژی سطحی غیر مطلوب و از نظر انرژی حجمی مطلوب است. منظور از غیرمطلوب بودن انرژی سطحی این است که با تشکیل هسته درون محلول، یک سطح بین محلول (مایع) و هسته (جامد) ایجاد می‌شود که سیستم به آن تمایلی ندارد و باعث افزایش انرژی آزاد آن می‌گردد. اما از طرف دیگر با افزایش شعاع هسته درون محلول، انرژی حجمی در حال کم شدن است. انرژی حجمی، انرژی آزادی است که در اثر افزایش حجم هسته کاهش می‌یابد.

در نتیجه مشاهده کردید که بزرگتر شدن هسته مورد تمایل سیستم نیست و حتی برای سیستم غیرمطلوب است. پس باید برآیند هر دو انرژی‌های سطحی و حجمی را با هم حساب نمود. اگر این کار انجام شود منحنی مشکی رنگ در شکل ۳ رسم می‌شود.

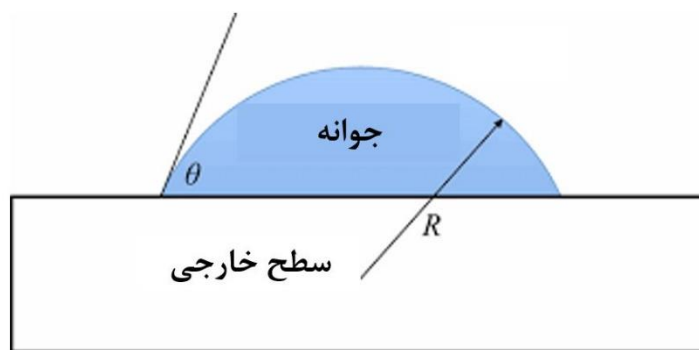
مطابق منحنی مشکی رنگ مشاهده می شود که افزایش شعاع جوانه تا یک محدوده بحرانی (به نام شعاع بحرانی که با R_c نمایش داده شده است) باعث افزایش انرژی آزاد شده و در نتیجه مورد تمایل سیستم نیست. ولی اگر شعاع جوانه بیشتر از شعاع بحرانی شود، بعد از آن بزرگتر شدن جوانه مورد تمایل سیستم است. حال بیاید تا هسته زایی و رشد را طبق منحنی مشکی رنگ یکبار دیگر بررسی کنیم. پس از فوق اشباع و هسته زایی در محلول جوانه هایی تشکیل می شود. اگر شعاع این جوانه ها کمتر از شعاع بحرانی باشد، جوانه ها مجدداً در محلول حل شده و از بین می روند. ولی اگر شعاع آن بیشتر از شعاع بحرانی باشد، رشد می کنند و در نهایت به یک نانوذره تبدیل می شوند.

حال سوال دیگر اینجاست که چه اتفاقی می افتد تا جوانه هایی با شعاع بیشتر از شعاع بحرانی ایجاد می شوند؟ این اتفاق زمانی می افتد که در اثر برخورد اتفاقی تعدادی جوانه ریز یا تعداد زیادی اتم/مولکول با هم جوانه ای با شعاع بحرانی یا بیشتر از آن ایجاد شود. و گرنه ایجاد جوانه ای با شعاع کمتر از شعاع بحرانی و رشد به مرور آن امکان پذیر نیست. برخورد اتفاقی نیز در اثر حرکت براونی ذرات و همانطور غلظت نسبتاً زیاد در محلول اتفاق می افتد. همچنین مورد دیگری که باید به آن توجه کنید تغییرات انرژی آزاد در شعاع بحرانی است. این میزان انرژی آزاد، میزان انرژی ای است که سیستم نیاز دارد تا یک جوانه بحرانی تشکیل دهد. هرچه این میزان انرژی کمتر باشد، هسته زایی و سپس رشد راحت تر و سریع تر صورت می پذیرد [۱،۲].

۶- هسته زایی و رشد غیرهمگن

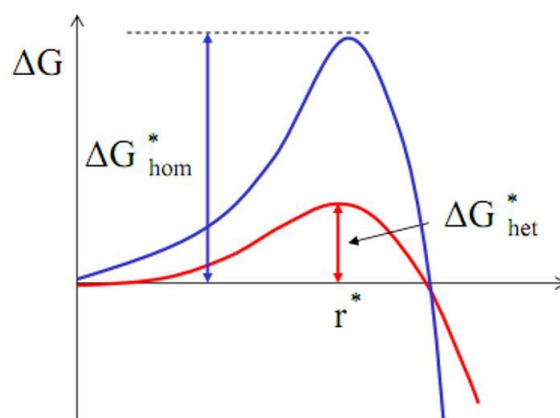
همان طور که گفته شد، در صورتی که درون محلول سطح خارجی وجود داشته باشد، هسته زایی و رشد غیرهمگن است. این سطح خارجی معمولاً یک جوانه زاست که به محلول اضافه شده است. قابل ذکر است که اکثراً نانومواد به این روش سنتز و تولید می شوند.

در شکل ۴، ایجاد یک جوانه بر روی سطح خارجی نمایش داده شده است. در شکل ۴ منظور از شعاع برای این جوانه که به شکل نیم دایره است نیز نمایش داده شده است. قابل ذکر است که در روش همگن، جوانه ایجاد شده به شکل یک کره کامل است چرا که سطح خارجی ای وجود ندارد.



شکل ۴- ایجاد جوانه بر روی سطح خارجی و شعاع آن [۲]

در شکل ۵ مقایسه‌ای بین نمودار انرژی آزاد در روش هسته‌زایی و رشد همگن (هموژن) و غیر همگن (هتروژن) نمایش داده شده است.



شکل ۵- مقایسه بین انرژی آزاد در حالت همگن (آبی رنگ) و غیر همگن (قرمز رنگ) [۱]

از شکل ۵ دو نتیجه مهم می‌توان گرفت. اولین نتیجه این است که انرژی آزاد مورد نیاز برای شکل‌گیری جوانه بحرانی در حالت غیر همگن کمتر از حالت همگن است (چرا که منحنی قرمز رنگ پایین‌تر از منحنی آبی رنگ است). در نتیجه این امر می‌توان متوجه شد که در حالت غیر همگن بسیار راحت‌تر و سریع‌تر جوانه‌ها ایجاد و رشد می‌کنند. نتیجه مهم دیگر نیز این است که شعاع بحرانی در حالت همگن و غیر همگن با هم تفاوتی نمی‌کنند و در دو حالت یکسان هستند. البته باید توجه نمود که در اینجا فرض بر این است که نوع ماده، حلال، دما و سایر شرایط محلول در دو حالت یکسان است. با توجه به شکل ۴ می‌توان متوجه شد که علی‌رغم یکسان بودن شعاع بحرانی در دو حالت

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

همگن و غیرهمگن، تعداد اتم‌های کمتری در حالت غیرهمگن نیاز است تا جوانه به شعاع بحرانی برسد. چراکه در حالت همگن برای رسیدن به شعاع بحرانی نیاز به تشکیل یک کره کامل بود، ولی در حالت غیرهمگن با تشکیل بخشی از کره نیز می‌توان به شعاع بحرانی رسید که این امر با تعداد اتم‌های کمتر نیز به وقوع می‌پیوندد. در نتیجه مشاهده نمودید که هسته‌زایی و رشد در حالت غیرهمگن ساده‌تر و سریع‌تر است [۱،۲].

تمرین

برای ایجاد نانوذراتی با اندازه یکنواخت چه کاری می‌توان انجام داد؟
پاسخ: در صورتی که شرایط به گونه‌ای کنترل شود که ابتدا مرحله هسته‌زایی انجام شود و سپس با پایان این مرحله رشد شروع شود، توزیع اندازه نانوذرات باریک می‌شود و اندازه آنها یکنواخت می‌شود. قابل ذکر است که معمولاً هسته‌زایی و رشد به صورت هم‌زمان انجام می‌شود و به همین دلیل توزیع اندازه نانوذرات نهایی می‌تواند وسیع باشد ولی با جداسازی مرحله هسته‌زایی از مرحله رشد می‌توان نانوذراتی با اندازه یکنواخت بدست آورد.

تمرین

افزایش سرعت هسته‌زایی چه تاثیری بر اندازه نانوذرات نهایی دارد؟
پاسخ: باعث ریزتر شدن نانوذرات نهایی می‌شود. افزایش سرعت هسته‌زایی به معنای ایجاد تعداد هسته‌های بیشتر در محلول است و ایجاد تعداد هسته‌های بیشتر باعث می‌شود تا رشد هر کدام از هسته‌ها محدود شود و نانوذرات نهایی کوچکتر شوند. برای درک این موضوع باید توجه کنید که میزان پیش‌ماده در محلول محدود است؛ حال اگر تعداد هسته‌ها کم باشد تمام پیش‌ماده‌ها به آن تعداد محدود هسته می‌پیوندند و باعث افزایش سایز آنها می‌شوند؛ ولی اگر

تعداد هسته‌ها زیاد باشد، پیش‌ماده‌ها بین هسته‌ها پخش می‌شوند و در نتیجه به هر کدام از هسته‌ها پیش‌ماده کمتری می‌رسد و کمتر رشد می‌کنند.

۷- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

سه مرحله مهم در ساخت نانومواد در روش‌های پایین به بالا عبارتند از فوق‌اشباع، هسته‌زایی و رشد. هسته‌زایی و رشد به دو حالت همگن و غیرهمگن می‌تواند انجام شود. در حالت غیرهمگن بر خلاف همگن، سطوح خارجی همچون جوانه‌زها در محلول حضور دارند و به همین دلیل هسته‌زایی و رشد، ساده‌تر و سریع‌تر انجام می‌شود. از لحاظ شعاع بحرانی در هر دو حالت همگن و غیرهمگن تفاوتی وجود ندارد ولی در حال غیرهمگن با استفاده از تعداد اتم‌های کمتری می‌توان به شعاع بحرانی برای رشد رسید. همچنین در حالت غیرهمگن انرژی آزاد مورد نیاز برای رسیدن به شعاع بحرانی کمتر است.

۸- مراجع

- [1]. Guozhong, Cao. *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications*. World scientific, 2004.
- [2]. Abbaschian, Reza, and Robert E. Reed-Hill. *Physical metallurgy principles*. Cengage Learning, 2008.

شبکه‌های بلوری

چکیده

برای دسته‌بندی سیستم‌های بلوری، می‌توان آن‌ها را در دوبعد و سه‌بعد تقسیم‌بندی نمود. در دوبعد چهارسیستم بلوری معرفی شده است. هم‌چنین در سه‌بعد ۱۴ شبکه بلوری براوه معرفی شده است. سلول‌های واحد این ۱۴ شبکه، در اندازه اضلاع و زاویه‌ی بین آن‌ها با یکدیگر تفاوت دارند. در این بین شبکه‌های مکعبی و همین‌طور شبکه شش‌ضلعی اهمیت ویژه‌تری دارند؛ دلیل این امر این است که تعداد بسیار زیادی از مواد بلوری با این ساختارهای بلوری در طبیعت وجود دارند. در نتیجه دانستن مشخصات این سیستم‌های بلوری اهمیت دارد. در این مقاله سیستم‌های بلوری در دوبعد و سه‌بعد، معرفی شده و مشخصه‌های مهم شبکه‌های بلوری مهم‌تر بررسی شده است.

کلیدواژه‌ها: بلورشناسی، شبکه‌های براوه، مکعبی ساده، مکعبی مرکز پر، مکعبی وجوه پر و فاکتور فشردگی

اتمی

۱- مقدمه

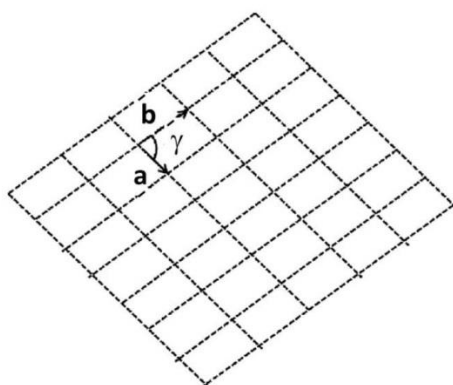
مطالعات بلورشناسی (مدل سازی های ریاضی و بررسی های آزمایشگاهی) نشان داده است که سیستم های بلوری مختلفی را در دو و سه بعد می توان تعریف و بررسی نمود. اساس این بررسی ها وجود تقارن در این ساختارها و نوع آن تقارن ها است. در این مقاله هدف بررسی این تقارن ها نیست و صرفا سعی می شود نتیجه آنها که همان سیستم های بلوری در دو و سه بعد هستند، توضیح داده شود.

۲- سیستم های بلوری

اتم ها در ساختارهای بلوری به حالت های مختلفی در کنار هم قرار می گیرند، قرار گیری اتم ها در این ساختارهای بلوری نقش مهمی در تعیین ویژگی ها و خواص مواد دارد. سیستم های بلوری را می توان به دو دسته کلی سیستم های بلوری دوبعدی و سه بعدی طبقه بندی کرد. برای شناخت بیشتر این سیستم ها، در این بخش سیستم های بلوری دوبعدی و سه بعدی که اتم ها در یک ساختار منظم می توانند در کنار یکدیگر قرار بگیرند معرفی شده و بررسی خواهد شد.

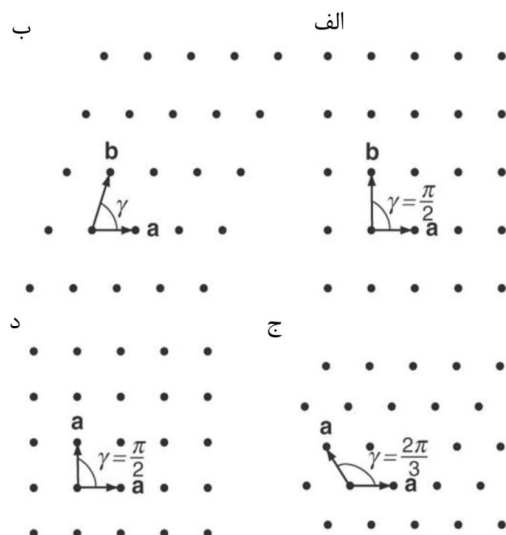
۲-۱- سیستم های بلوری در دوبعد

ساده ترین شکلی که با آن می توان یک صفحه را پر نمود متوازی الاضلاع است. برای مشخص نمودن مشخصات یک متوازی الاضلاع نیز کافی است دو بردار ضلع آن و زاویه بین آنها را تعیین نمود (شکل ۱).



شکل ۱- مشخص نمودن یک سیستم دوبعدی با دو بردار و زاویه بین آنها

این دو بردار و زاویه بین شان می توانند مقادیر مختلفی داشته باشند، حالت های مختلف این سه متغیر (دو بردار و زاویه بین آنها) به چهار سیستم دوبعدی می انجامد، که در شکل ۲ نشان داده شده است [۱]. این چهار سیستم شامل، سیستم مورب، مستطیلی، شش ضلعی و مربعی است.

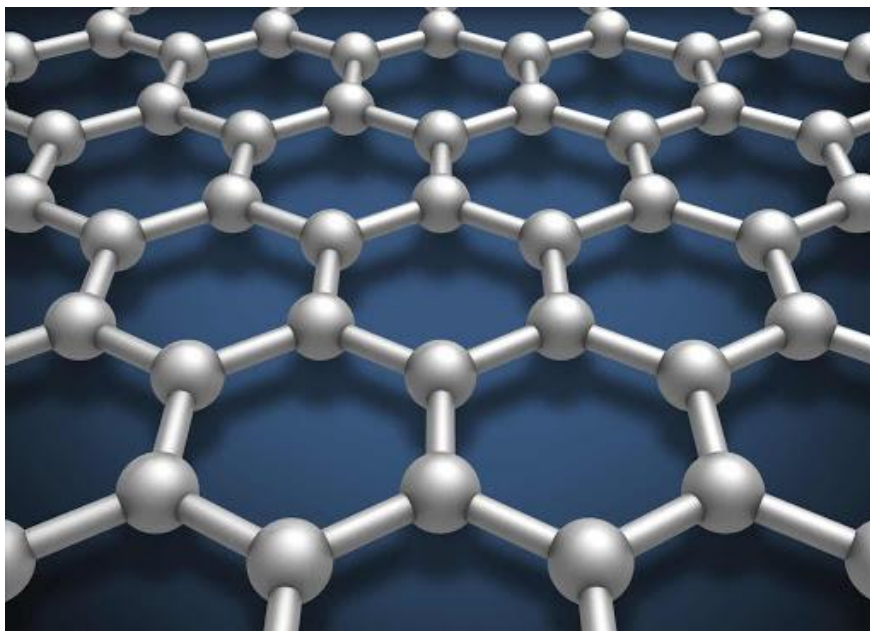


شکل ۲- چهار سیستم بلوری مختلف در دوبعد (الف) سیستم مستطیلی (ب) مورب^۹ (ج) شش ضلعی (د) مربعی [۱]

همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود، در سیستم مورب ارتباط خاصی بین اضلاع و زاویه بین آنها وجود ندارد؛ در سیستم مستطیلی زاویه بین دو بردار ۹۰ درجه است؛ در سیستم شش ضلعی دو بردار با یکدیگر برابرند و زاویه بین آنها نیز ۱۲۰ درجه است و در سیستم مربعی زاویه بین دو بردار ۹۰ درجه و اندازه دو بردار نیز با یکدیگر برابر است. همان طور که در مقاله مفاهیم اولیه بلورشناسی گفته شد، در این سیستم ها می توان یک سلول واحد با شرایط گفته شده را تعریف نمود و از آن به عنوان نماینده هر یک از این سیستم های بلوری در دوبعد نام برد و با تکرار آنها در دوبعد به این سیستم های بلوری رسید.

یکی از نانو ساختارهای معروفی که ساختار دوبعدی دارد گرافن است. گرافن ساختاری لانه زنبوری از اتم های کربن است، که فاصله بین هر دو اتم در آن حدود ۰/۱۴۲ نانومتر می باشد. در شکل ۳ ساختار دوبعدی گرافن نمایش داده شده است. همان گونه که در شکل های ۲ و ۳ مشاهده می شود، ساختار بلوری گرافن مطابق سیستم شش ضلعی می باشد. البته این توضیحات در حالت ایده آل که ناخالصی و نقصی وجود نداشته باشد صدق می کند.

⁹Oblique

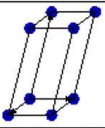
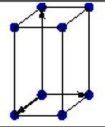
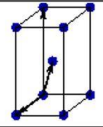
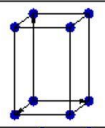
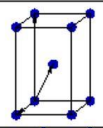
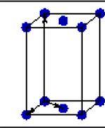
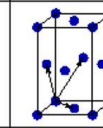
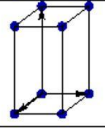
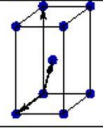
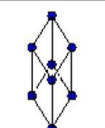
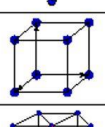
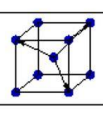
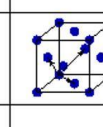
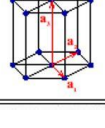


شکل ۳- ساختار دوبعدی گرافن

۲-۲- سیستم‌های بلوری در سه بعد

در شکل ۴ چهارده شبکه براوه نمایش داده شده است.

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

شبهه برآوه	پارامترها	ساده	مرکز پر	قاعده پر	وجهه پر
تری کلینیک	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
مونوکلینیک	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ $\alpha_{12} \neq 90^\circ$				
اورتورومبیک	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
چهارضلعی	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
مثلثی	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} < 120^\circ$				
مربعی	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
شش ضلعی	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = 120^\circ$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				

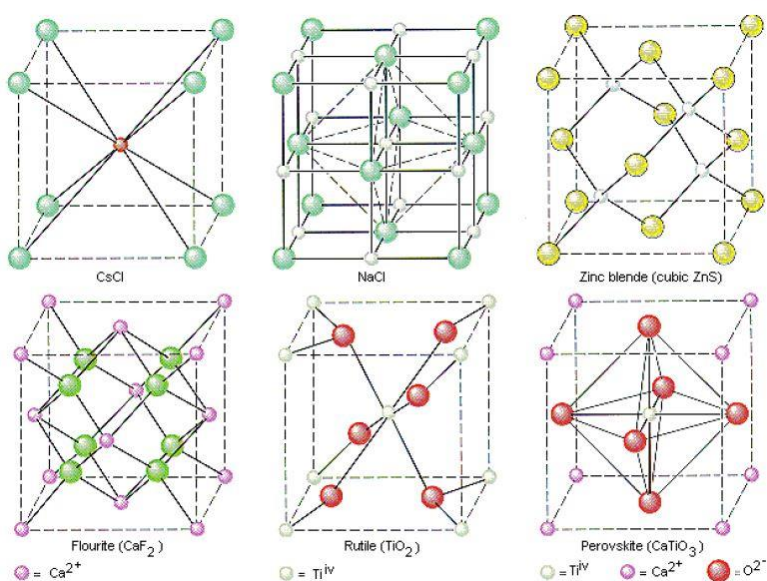
شکل ۴- چهارده شبهه برآوه [۱]. در بخش پارامترهای نمایش داده شده در شکل، پارامترهای a_1, a_2, a_3 همان a, b, c و $\alpha_{12}, \alpha_{23}, \alpha_{31}$ همان γ, β, α که در مقاله بیان شد، می باشند و صرفاً از نماد متفاوتی برای نشان دادن آن‌ها استفاده شده است.

چهارده شبهه طبق مدل سازی های ریاضی و همین طور بررسی های آزمایشگاهی مشخص شده اند و هیچ کدام از آنها با یکدیگر یکسان نیستند. همچنین ساختار دیگری نیست که شرایط لازم را دارا باشد و مشابه این ۱۴ شبهه نباشد؛ برای مثال اگر گفته شود چرا چهارضلعی قاعده پر در این لیست حضور ندارد، دلیلش این است که اگر از جهت دیگری به آن نگاه شود، چهارضلعی قاعده پر دقیقاً مشابه چهارضلعی ساده است [۲].

مطابق شکل ۴، ۱۴ شبهه برآوه از ۷ شبهه اصلی و ۷ شبهه فرعی تشکیل شده اند. ۷ شبهه اصلی شامل شبهه های مکعبی ساده، تتراهدرال (چهارضلعی)، اورتورومبیک، رمبهدرال (مثلثی)، هگزاگونال (شش ضلعی)، مونوکلینیک و تری کلینیک هستند. ۷ شبهه فرعی با توجه به مرکز پر بودن، قاعده پر بودن و یا وجهه پر بودن از ۷ شبهه اصلی تشکیل می شوند. برای مشخص نمودن هر یک این ۱۴ شبهه برآوه لازم است تا سه بردار تشکیل دهنده سلول واحد و همین طور

زوایای بین آنها (مجموعاً سه زاویه) را بیان نمود. در شکل ۴ برای هر کدام از ۷ ساختار پایه، این زوایا و بردارها بیان شده‌اند [۲].

همان‌طور که گفته شد در این ۱۴ شبکه براوه فرض بر یکسان بودن موتیف‌ها است. یعنی این شبکه‌ها صرفاً برای مواد بلوری با یک نوع اتم به کار می‌روند. برای مواد بلوری با دو یا چند نوع اتم (مثل سرامیک‌ها) شبکه‌های غیربراهه‌ای وجود دارند که از تلفیقی از چند شبکه براوه حاصل شده‌اند. برای اطلاعات بیشتر در این رابطه می‌توانید به مقاله "نانومواد سرامیکی" مراجعه کنید. در اینجا صرفاً به نمایش ساختارهای کریستالی معروف سرامیک‌ها بسنده می‌شود (شکل ۵). بسیاری از مواد سرامیکی دیگر نیز ساختار بلوری مشابه دارند و مشابه همین ساختارها نام‌گذاری می‌شود.



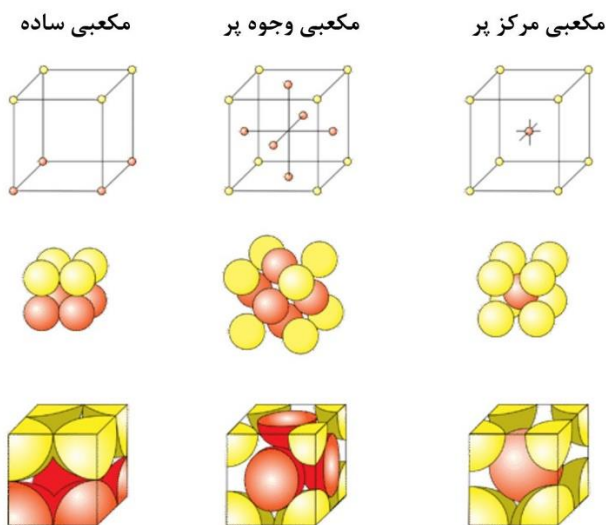
شکل ۵- ساختارهای کریستالی معروف سرامیک‌ها (شبکه‌های غیر براوه) [۳]

از بین شبکه‌های براوه نامبرده شده در بالا، شبکه‌های مکعبی و شش ضلعی اهمیت بیشتری دارند، چرا که بیشتر مواد متداول بلوری ساختار مکعبی یا شش ضلعی دارند. به همین دلیل در ادامه به بررسی بیشترین شبکه‌های می‌پردازیم.

۱-۲-۲- شبکه‌های مکعبی

همانطور که در بالا بیان شد شبکه‌های مکعبی به سه گروه مکعبی ساده $^{10}(SC)$ ، مکعبی مرکز پر $^{11}(BCC)$ و مکعبی وجوه پر $^{12}(FCC)$ تقسیم می‌شوند (بیان این شبکه‌ها با حروف اختصاری گفته شده، مرسوم است و به همین دلیل آنها را نیز به خاطر بسپارید). در شکل ۶ این سه شبکه آورده شده است.

همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، در مکعب مرکز پر یک اتم در وسط مکعب قرار گرفته است و هشت اتم هم در رئوس مکعب؛ در مکعب وجوه پر ۶ اتم در وجوه مکعب و ۸ اتم هم در رئوس مکعب قرار گرفته‌اند. به صورت مرسوم برای نمایش این شبکه‌های مکعبی ردیف اول شکل ۶ نمایش داده می‌شود، که علت آن فهم راحت‌تر و نمایش ساده‌تر آن است، ولی باید دقت نمود که در واقعیت این شبکه‌ها به شکل ردیف دوم شکل ۶ هستند. ردیف سوم شکل ۶ نیز کمک می‌کند تا تعداد اتم‌های خالص هر کدام از شبکه‌ها را محاسبه نمود، که در ادامه به آن می‌پردازیم [۳].



شکل ۶- شماتیک سه شبکه مکعبی ساده، مرکز پر و وجوه پر [۳]

¹⁰ Simple Cubic

¹¹ Body Centered Cubic

¹² Face Centered Cubic

۱-۱-۲- شبکه مکعبی ساده

برای بررسی این شبکه‌ها چندین عامل مهم است. این عوامل عبارتند از تعداد اتم‌های خالص در یک سلول واحد، جهت فشرده^{۱۳}، فاکتور فشردگی اتمی^{۱۴} (APF) و عدد همسایگی.

برای مشخص نمودن تعداد اتم‌های خالص سلول واحد یک شبکه مکعبی ساده، به ردیف سوم شکل ۵ نگاه کنید. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود سلول واحد این شبکه از هشت اتم موجود در رئوس مکعب حاصل شده است. هم‌چنین تنها یک هشتم آن اتم به صورت خالص متعلق به آن سلول واحد است (یک اتم به صورت هم‌زمان در هشت سلول واحد مکعبی وجود دارد پس یک هشتم آن متعلق به یک سلول واحد است). در نتیجه داریم:

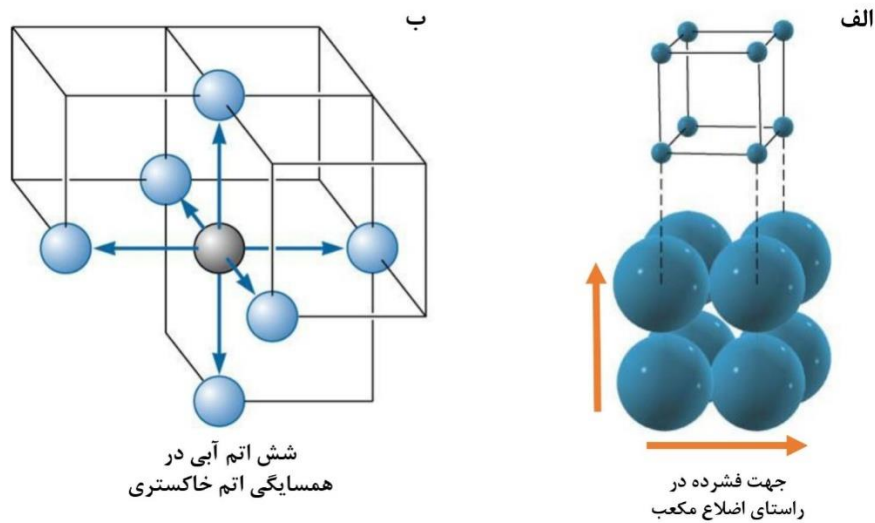
$$\left(8 \times \frac{1}{8}\right) = 1 \text{ (تعداد اتم‌های خالص در سلول واحد شبکه مکعبی ساده)}$$

پارامتر شبکه در شبکه‌های کریستالی به نزدیک‌ترین فاصله بین اتم‌ها در شبکه کریستالی گفته می‌شود. جهت فشرده در این شبکه به جهتی گفته می‌شود که اتم‌ها با یکدیگر مماس باشند. در واقع همواره مقدار پارامتر شبکه برابر فاصله بین دو اتم در جهت فشرده است. در راستای جهت فشرده هیچ فاصله‌ای بین اتم‌ها وجود ندارد. جهت فشرده در هر یک از ساختارهای مکعبی با دیگری متفاوت است و بستگی به نحوه چینش اتم‌ها در کنار یکدیگر دارد. همان‌طور که در شکل ۷-الف مشاهده می‌شود جهت فشرده در شبکه مکعبی ساده در راستای اضلاع مکعب است. مشخص نمودن جهت فشرده برای محاسباتی که در ادامه آورده شده‌اند بسیار مهم است.

عدد همسایگی نیز مطابق شکل ۷-ب به تعداد اتم‌هایی که در همسایگی هریک از اتم‌ها در شبکه باشد گفته می‌شود. تشخیص عدد همسایگی در بعضی از ساختارهای بلوری به علت پیچیدگی‌های ساختار، دشوار است. عدد همسایگی برای شبکه مکعبی ساده برابر با ۶ است (۲ اتم همسایه در هر سه راستای محور x، y و z).

¹³Packed Vector

¹⁴ Atomic Packing Factor



شکل ۷- نمایش الف) جهت فشرده و ب) عدد همسایگی در شبکه مکعبی ساده

یکی دیگر از مشخصه‌های بلور که اهمیت فراوانی دارد، فاکتور فشردگی اتمی است. فاکتور فشردگی اتمی نشان‌دهنده این است که چقدر از حجم یک سلول واحد توسط اتم‌ها اشغال شده است و هرچه بیشتر باشد نشان‌دهنده فشردگی بیشتر اتم‌ها در آن سلول واحد است. محاسبه فاکتور فشردگی در معادله ۱ آورده شده است:

$$\text{معادله ۱} \quad \text{فاکتور فشردگی اتمی} = \frac{\text{حجم تک اتم} \times \text{تعداد اتمهای خالص موجود در سلول واحد}}{\text{حجم سلول واحد}}$$

همان‌طور که گفته شد در شبکه مکعبی ساده هر سلول واحد شامل ۱ اتم است؛ هم‌چنین برای محاسبه حجم اتم‌ها،

آنها را کره فرض می‌کنیم؛ در این صورت حجم یک اتم برابر است با: $\frac{4}{3}\pi R^3$

حجم سلول واحد نیز برابر است با مکعب طول هر ضلع آن، یعنی: a^3 .

هم‌چنین با توجه به تعیین جهت فشرده دانستیم که در شبکه کریستالی مکعبی ساده پارامتر شبکه دو برابر شعاع اتم

هست: $(a=2R)$

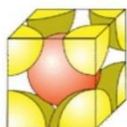
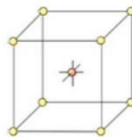
در نتیجه داریم:

$$\frac{1 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{(2R)^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{8R^3} = \frac{\pi}{6} = 0.524 = 52.4\%$$

بنابراین، فاکتور فشردگی اتمی در شبکه مکعبی ساده برابر با ۵۲٪ می باشد.

۲-۱-۲- شبکه مکعبی مرکز پر (BCC)

مکعبی مرکز پر

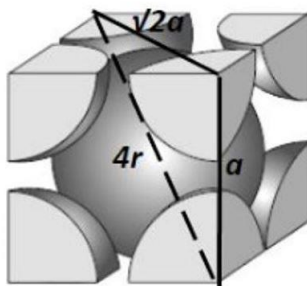


شکل ۸- تصویر طرحی از شبکه مکعبی مرکز پر

مشابه شبکه مکعبی ساده، برای شبکه مکعبی مرکز پر نیز عدد همسایگی، جهت فشرده و فاکتور فشردگی اتمی را محاسبه خواهیم کرد. مطابق ردیف سوم شکل ۸، مشاهده می شود که در سلول واحد این شبکه یک اتم به صورت کامل در وسط قرار دارد و هشت اتم نیز که هر کدام یک هشتم شان متعلق به آن سلول واحد است در آن وجود دارند، در نتیجه تعداد اتم های خالص در سلول واحد این شبکه برابر است با:

$$1 + \left(8 \times \frac{1}{8}\right) = 2$$

عدد همسایگی در این ساختار برابر است با ۸. برای درک بهتر این امر می توانید اتمی که در مرکز این ساختار قرار گرفته است را در نظر بگیرید که هشت اتم در همسایگی آن قرار گرفته اند. جهت فشرده در این شبکه عبارت است از قطر مکعب. برای فهم بهتر آن به شکل ۹ نگاه کنید.



مکعب مرکز پر

شکل ۹- نمایش جهات فشرده و رابطه بین اندازه ضلع مکعبی و شعاع اتم‌ها در شبکه مکعبی مرکز پر [۳]

مطابق شکل ۹، در شبکه مکعبی مرکز پر رابطه بین پارامتر شبکه و شعاع اتم‌ها در راستای قطر مکعب داریم:

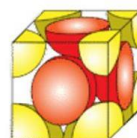
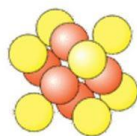
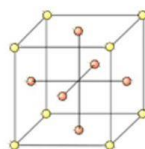
$$\sqrt{3}a = 4R \rightarrow a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

از این رو می‌توان فاکتور فشرده‌گی اتمی در این شبکه را محاسبه نمود:

$$\frac{2 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{\frac{8}{3}\pi R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{\frac{8}{3}\pi}{\frac{64}{3\sqrt{3}}} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} = 0.68 = 68\%$$

۳-۱-۲-۲- شبکه مکعبی وجوه پر (FCC)

مکعبی وجوه پر

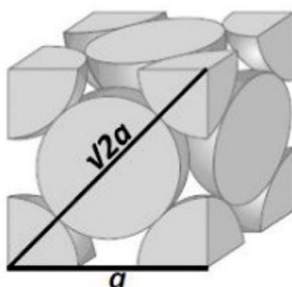


شکل ۱۰- تصویر طرحی از شبکه مکعبی وجوه پر

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

مطابق شکل ۱۰، در سلول واحد شبکه مکعبی وجوه پر، ۶ اتم در وجوه قرار دارند که نصفی از آنها به صورت خالص مربوط به سلول واحد هستند و هشت اتم که یک هشتم شان متعلق به سلول واحد است در رئوس مکعب قرار دارند، بنابراین برای محاسبه تعداد اتم خالص سلول واحد در این شبکه داریم:

$$\left(6 \times \frac{1}{2}\right) + \left(8 \times \frac{1}{8}\right) = 4$$



مکعب وجوه پر

شکل ۱۱- نمایش جهات فشرده و رابطه بین اندازه ضلع مکعبی و شعاع اتم‌ها در شبکه مکعبی وجوه پر [۳]

عدد همسایگی نیز در این ساختار برابر است با ۱۲. همچنین برای تعیین جهت فشرده باید به شکل ۱۱ توجه نمود. مطابق این شکل دیده می‌شود که قطر وجوه (برابر با اندازه ضلع ضربدر رادیکال ۲) جهت فشرده در این ساختار است؛ همچنین رابطه بین اندازه ضلع و شعاع اتم‌ها در این ساختار عبارت است از:

$$a\sqrt{2} = 4R \rightarrow a = \frac{4R}{\sqrt{2}}$$

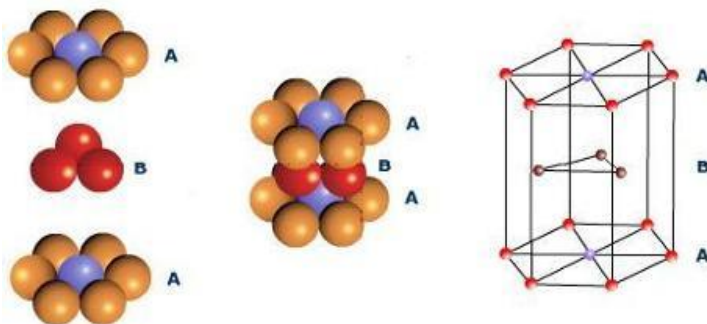
مطابق توضیحات قبلی، محاسبه فاکتور فشردگی اتمی نیز به این صورت انجام می‌شود:

$$\frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{\frac{16}{3}\pi R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{\frac{16}{3}\pi}{\frac{64}{2\sqrt{2}}} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} = 0.74 = 74\%$$

همان‌طور که در این محاسبات مشاهده شد شبکه FCC بیشترین و شبکه SC کمترین فاکتور فشردگی اتمی را در بین شبکه‌های مکعبی دارا می‌باشند.

۲-۲-۲- شبکه شش ضلعی فشرده^{۱۵} (HCP)

شبکه شش ضلعی فشرده و نحوه قرارگیری اتم‌ها در این شبکه در شکل ۷ نمایش داده شده است.



شکل ۱۲- نمایش شبکه شش ضلعی فشرده

مطابق شکل ۱۲، ۳ اتم به طور کامل درون سلول واحد وجود دارند؛ دو اتم بر روی قاعده بالا و پایین نصف‌شان

متعلق به سلول واحد است و ۱۲ اتم روی رؤس نیز یک ششم‌شان متعلق به سلول واحد است پس داریم:

$$3 + (2 \times \frac{1}{2}) + (12 \times \frac{1}{6}) = 6$$

عدد همسایگی در این شبکه نیز مشابه مکعب وجوه پر برابر با ۱۲ می‌باشد. جهت فشرده را نیز می‌توان هریک از اضلاع شش ضلعی دو قاعده در نظر گرفت (چرا که بر روی این اضلاع اتم‌ها با یکدیگر مماسند) که طبق آن هر ضلع آن برابر با دو شعاع اتمی می‌شود.

فاکتور فشردگی اتمی نیز مشابه شبکه مکعبی وجوه پر برابر با ۷۴٪ است.

قابل ذکر است که برای این شبکه سلول واحد دیگری نیز می‌توان در نظر گرفت. برای این کار سلول واحد نمایش داده شده در شکل ۱۲ را می‌توان به سه مستطیل هم اندازه و یکسان تقسیم کرد و آنها را به عنوان سلول واحد در نظر گرفت. در آن صورت تعداد اتم‌های خالص هر سلول واحد برابر ۲ می‌شود. اما فاکتور فشردگی اتمی و عدد همسایگی تغییری نمی‌کند، چرا که مرتبط با کل شبکه است و تعیین سلول‌های واحد مختلف بر روی آن تاثیری ندارد.

تمرین ۱

اگر اندازه هر ضلع شش ضلعی قاعده‌ها را a و ارتفاع سلول واحد را c بنامیم، برای محاسبه فاکتور فشردگی شبکه HCP داریم:

$$\frac{6 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{\frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 c}$$

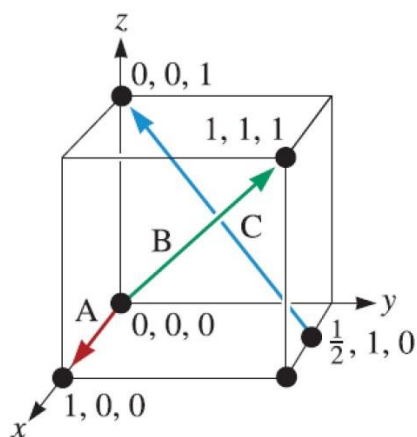
مخرج این عبارت برابر با حجم سلول واحد است. برای محاسبه آن باید ارتباطی بین ارتفاع سلول واحد و اندازه هر ضلع شش ضلعی قاعده‌ها پیدا نمود. رابطه‌ای بین آنها پیدا نموده و طبق آن فاکتور فشردگی اتمی شبکه HCP را که در بالا بیان شد را محاسبه نمایید.

۳- جهات و صفحات بلوری

اندیس‌های میلر به منظور تعریف و مشخص نمودن جهات و صفحات بلوری به کار می‌روند. در ادامه به معرفی این اندیس‌ها پرداخته می‌شود. با توجه به اهمیت بیشتر شبکه‌های بلوری مکعبی نسبت به سایر شبکه‌های براوه، در این بخش به روش تعیین جهات و صفحات بلوری در شبکه‌های مکعبی اشاره خواهد شد و در این بررسی‌ها ابتدا یک دستگاه مختصات مناسب و راست‌گرد انتخاب شده است.

۳-۱- جهات‌های میلر

برای مشخص نمودن جهات میلر کافی است تا مختصات نقطه انتهایی در شبکه را از مختصات نقطه ابتدایی در شبکه کم نمود؛ سپس در صورتی که عدد حاصل صحیح نبود آن را در کوچکترین مضرب ممکن جهت صحیح شدن تمام مولفه‌های اندیس جهات ضرب نمود. هم‌چنین در بیان اندیس‌های میلر علامت منفی گذاشته نمی‌شود و به جای آن علامت بار (خط تیره بالای عدد) گذاشته می‌شود. برای فهم بهتر این توضیحات به شکل ۱۳ توجه کنید.



شکل ۱۳- نمایش تعدادی جهت میلر در شبکه مکعبی [۲]

برای مثال در شکل ۱۳ فلش سبز رنگ جهت $[111]$ را نمایش می‌دهد چون این بردار در هر سه جهت x ، y و z یک واحد نسبت به نقطه مبدا جلو رفته است. اما فلش آبی رنگ در جهت x نیم واحد عقب رفته است، در جهت y یک واحد عقب رفته است و در جهت z یک واحد جلو رفته است. یعنی می‌توانیم بنویسیم 1 ، -1 ، $-1/5$. حال برای صحیح شدن تمام این مولفه‌ها آنها را در 5 ضرب می‌کنیم و همین‌طور به جای علامت منفی از علامت بار استفاده

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

می‌کنیم؛ در نتیجه اندیس میلر فلش آبی جهت $[1\bar{2}2]$ را نشان می‌دهد. فلش قرمز رنگ نیز جهت $[100]$ را نشان می‌دهد چرا که تنها در راستای x حرکت کرده است.

همان‌طور که در بالا دیدید جهات در درون براکت آورده می‌شوند. هم‌چنین خانواده جهات را با $\langle \rangle$ نشان می‌دهند. برای مثال در شبکه‌های مکعبی خانواده $\langle 100 \rangle$ شامل تمام جهات‌های $[100]$ $[010]$ $[001]$ $[\bar{1}00]$ $[0\bar{1}0]$ $[00\bar{1}]$ می‌باشد. دلیل بیان خانواده جهات این است که در بسیاری از موارد خواص مختلف در خانواده جهات یکسان است. هم‌چنین بر روی خانواده جهات مشخصه مهمی همچون فاکتور فشردگی خطی (طول اتم‌های موجود در آن جهت تقسیم بر طول جهت) یکسان است [۲].

تمرین ۳

حال با یادگرفتن اندیس میلر جهات بلوری، جهات فشرده در شبکه‌های SC، BCC و FCC را تعیین کنید.

۲-۳- صفحات میلر

منظور از صفحه، تمام صفحات موازی با هم در بلور هستند که با یکدیگر فواصل برابری دارند. هر دسته صفحه در یک بلور، اندیس میلر خاص خود را دارا می‌باشند. تعدادی از صفحات میلر و اندیس آنها در شکل ۱۴ آورده شده است.

هم‌چنین علامت صفحات میلر () و علامت خانواده صفحات میلر { } است.

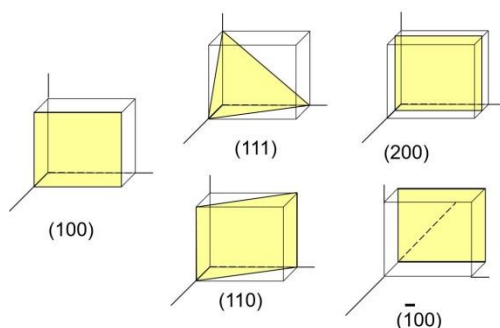
برای این منظور باید ابتدا نقاط برخورد این صفحات را با سه محور مشخص کرد، سپس آنها را معکوس نمود و با کمترین نسبت ممکن آنها را نوشت. برای مثال برای صفحه (100) این گونه اندیس میلر صفحه را مشخص می‌کنیم:

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

بردار	X	Y	Z
نقطه برخورد	1	∞	∞
معکوس	1/1	1/ ∞	1/ ∞
کمترین نسبت	1	0	0
(100) اندیس میلر			

دقت کنید که منظور از بی نهایت این است که این صفحه با محورهای Y و Z موازی است و در نتیجه آنها را در بی نهایت قطع می کند. هم چنین معکوس بی نهایت نیز برابر است با صفر. در اینجا نیز به جای منفی از علامت بار استفاده می شود. اگر مشابه جدول بالا برای صفحه (111) نقاط تقاطع با سه محور را مشخص کنیم، نقطه برخورد در هر سه محور 1 خواهد بود. معکوس 1 نیز برابر با 1 است. در نتیجه اندیس میلر این صفحه که در شکل 14 نشان داده شده است برابر با (111) است.

می توانید به عنوان تمرین سه صفحه دیگری که در شکل 14 نشان شده است را خودتان بیابید.



شکل 14- تعدادی از صفحات میلر شبکه مکعبی و اندیس صفحه میلر آنها [۲]

همان طور که در ابتدا گفته شد در این بررسی ها ابتدا مختصات مناسب و راست گرد انتخاب می شود. اگر صفحه مورد نظر از مبدا می گذشت کافی است تا مبدا را به یک نقطه مناسب دیگر انتقال بدهید.

۳- نتیجه گیری

سیستم‌های بلوری در سه بعد به دو دسته شبکه‌های براوه و شبکه‌های غیربراهه تقسیم می‌شوند؛ شبکه‌های براوه دارای اتم‌های یکسان و شبکه‌های غیربراهه دارای دو یا چند نوع اتم (مثل سرامیک‌ها) هستند. شبکه‌های براوه دارای ۱۴ حالت مختلف می‌باشند که از مهم‌ترین آنها می‌توان به شبکه‌های مکعبی SC، BCC و FCC و همین‌طور شبکه شش ضلعی فشرده اشاره نمود. بررسی مشخصه‌های این شبکه‌ها همچون تعداد اتم خالص سلول واحد، عدد همسایگی و فاکتور فشردگی اتمی اهمیت فراوانی دارد. با دانستن این متغیرها می‌توان بعضی از مشخصه‌های موادی که این سیستم‌های بلوری را دارا می‌باشند را مشخص نمود. اندیس‌های میلر نیز به منظور تعریف و مشخص نمودن جهات و صفحات بلوری به کار می‌روند. آنالیز پراش اشعه ایکس اطلاعات ارزشمندی از ساختار بلوری مواد بدست می‌دهد که در مقاله آنالیز پراش اشعه ایکس با این روش آشنا خواهید شد.

۴- مراجع

- [1]. Allen, Samuel M., and Edwin L. Thomas. *The structure of materials*. Vol. 44. New York: Wiley, 1999.
- [2]. Callister, William D., and David G. Rethwisch. *Materials science and engineering: an introduction*. Vol. 7. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [3]. De Graef, Marc, and Michael E. McHenry. *Structure of materials: an introduction to crystallography, diffraction and symmetry*. Cambridge University Press, 2012.

نقص ها در بلور

چکیده

ساختار یک بلور همیشه ایده آل و بی نقص نیست بلکه انواع عیوب صفر بعدی، یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی می تواند در آنها یافت شود. تقسیم بندی این عیوب بر مبنای اندازه و شکل شان است. بعضی از این عیوب مانند جای خالی به صورت ترمودینامیکی در هر صورت در بلور به وجود می آید اما از تشکیل بعضی از این عیوب مثل حفرات، ترک ها و حتی مرزهای دانه می توان به روش های گوناگون جلوگیری نمود. در این مقاله هر یک از این عیوب معرفی و توضیح داده شده است.

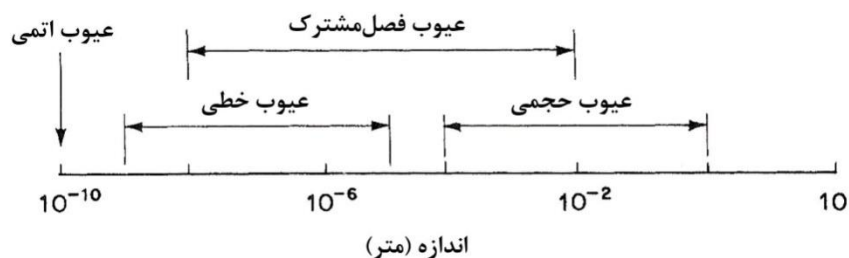
کلیدواژه ها: نقص های بلوری، جای خالی، بین نشینی، جانشینی، نابجایی، مرزدانه

۱- مقدمه

مطالبی که در مورد ساختارهای بلوری در مقالات پیشین گفته شد، با فرض کاملاً ایده آل بیان شده است و عملاً در طبیعت چنین ساختارهای ایده آلی وجود ندارد. مواد بلوری در حالت طبیعی دارای نقص های مختلف همچون نقص های نقطه ای، خطی، سطحی و حتی حجمی هستند. در ادامه این نقص ها توضیح داده خواهد شد.

۲- نقص ها در بلور

در ساختارهای بلوری همان طور که گفته شد نقص های (یا به بیان دیگری عیوب) مختلفی می توانند وجود داشته باشند. این نقص ها و بازه اندازه آنها در شکل ۱ نمایش داده شده است. در ادامه هر کدام از این نقص ها معرفی و بررسی می شوند.



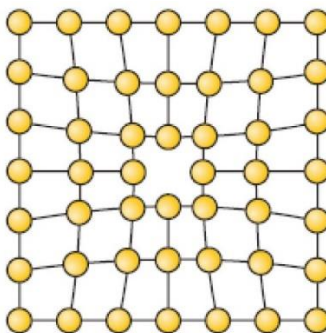
شکل ۱- عیوب مختلف در بلور و بازه اندازه‌ی آن‌ها [۱]

۲-۱- نقص‌های نقطه‌ای (صفر بعدی)

۲-۱-۱- نقص جای خالی^{۱۶}

به صورت طبیعی در تمام جامدات بلوری نقص جای خالی وجود دارد. هرچه دما افزایش یابد میزان نقص جای خالی افزایش پیدا می‌کند؛ این افزایش تا نقطه ذوب ماده ادامه می‌یابد چرا که با رسیدن به نقطه ذوب کلاً ساختار بلوری ماده از بین می‌رود [۲].

وجود جاهای خالی بسیار به پدیده نفوذ در ماده بلوری کمک می‌کند. در واقع با کمک جاهای خالی است که اتم‌ها می‌توانند در ماده بلوری از جایی به جای دیگر نفوذ کنند، این اتم‌های نفوذ کننده می‌توانند از جنس اتم‌های ساختار بلوری باشند و یا از جنس اتم‌های ساختار بلوری نباشند. نقص جای خالی در یک ساختار بلوری، در شکل ۳ نمایش داده شده است.



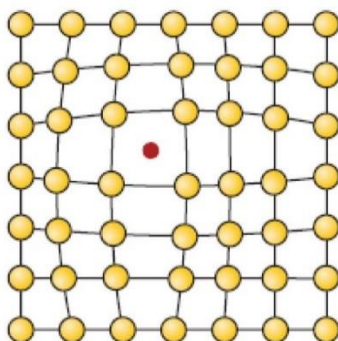
شکل ۲- نمایش جای خالی در یک ساختار بلوری [۲]

¹⁶Vacancy Defect

همان طور که مشاهده می شود ابعاد این نقص در حد اندازه یک اتم است (آنگستروم). با وجود جای خالی در ساختار بلوری، همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود، اتم های همسایه به سمت جای خالی متمایل می شوند.

۲-۱-۲- نقص بین نشین^{۱۷}

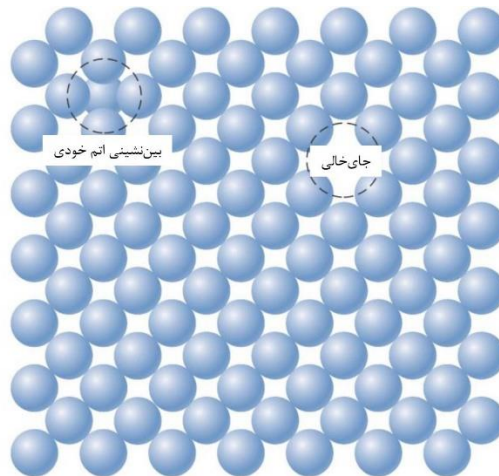
نقص بین نشین در شکل ۳ نمایش داده شده است. در این حالت اتم دیگری وارد شبکه بلوری شده است و در اثر وجود آن اعوجاجی در شبکه بلوری به وجود آمده است. با توجه به فضای خالی بسیار کم بین اتم ها، تنها اتم هایی که شعاع اتمی کوچکی دارند می توانند در شبکه کریستالی عنصر میزبان بین نشین شوند. از این رو تنها اتم های کربن، هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن و فلورین می توانند در نقش عنصر بین نشین (عنصر مهمان) باشند [۲].



شکل ۳- نمایش اتم بین نشین در یک ساختار بلوری [۲]

علاوه بر حالت فوق، بین نشینی اتم خودی نیز می تواند اتفاق بیفتد. یعنی به جای اینکه اتم دیگری وارد شبکه بلوری بشود، یکی از اتم های موجود در ساختار بلوری از جایش جدا شود و یک جای خالی ایجاد کند و به صورت اتم بین نشین به جای دیگری از شبکه بلوری برود. این حالت در شکل ۴ نمایش داده شده است.

¹⁷Interstitial Defect



شکل ۴- بین نشینی اتم خودی در شبکه بلوری و ایجاد یک جای خالی [۲]

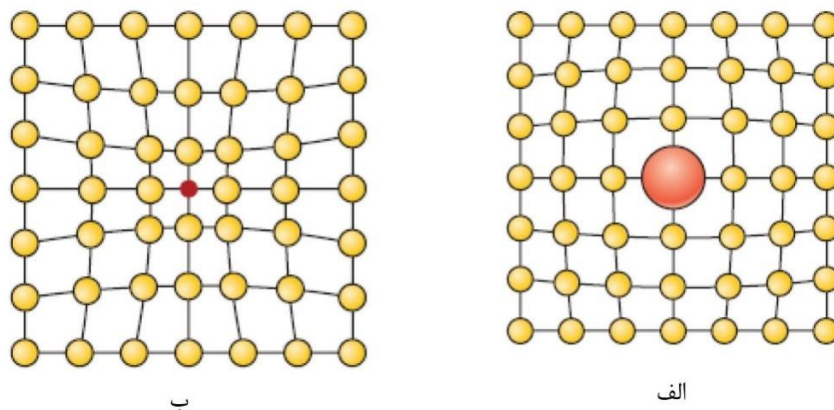
اما بین نشینی اتم خودی به ندرت در یک شبکه بلوری اتفاق می افتد؛ دلیل آن این است که کنده شدن اتم از یک مکان بلوری شبکه و حرکت تا مکان دیگری که به صورت بین نشین در آنجا قرار بگیرد و مخصوصاً ایجاد اعوجاج بزرگ در مکان بین نشینی، انرژی بسیار زیادی می خواهد. در نتیجه بین نشینی اتم خودی به ندرت و فقط در دماهای بالا و نزدیک نقطه ذوب ماده اتفاق می افتد و اگر هم این انرژی فراهم شود باعث ایجاد کرنش موضعی زیادی در نقطه ای که بین نشین شده است می شود [۲].

قابل ذکر است که وجود اتم بین نشین از هر حالتی باعث ایجاد تنش های موضعی فشاری در آن جایگاه می شود.

۳-۱-۲- نقص جانشینی^{۱۸}

مطابق شکل ۵ مشاهده می شود که در این حالت اتمی از خارج در شبکه بلوری به جای یکی از اتم های شبکه بلور جانشین می شود. برای مثال می توان به جانشینی اتم مس در شبکه بلور نیکل (با ساختار FCC) به جای یکی از اتم های نیکل اشاره کرد [۲].

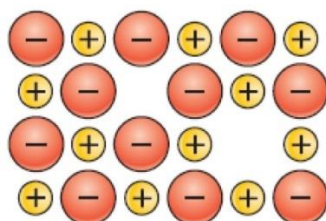
¹⁸Substitutional Defect



شکل ۵- وجود اتم جانشین شده در دو حالت الف- بزرگتر و ب- کوچکتر از اتم های شبکه بلوری میزبان [۲]
همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود اتم جانشین شده چه اندازه بزرگتر و چه اندازه کوچکتری از اتم های شبکه میزبان داشته باشند، باعث ایجاد اعوجاج در شبکه و در نتیجه تنش موضعی در مکان جانشینی می شوند. حال اگر اتم جانشین شده بزرگتر از اتم های شبکه بلور باشد باعث ایجاد تنش موضعی فشاری و اگر اندازه اتم جانشین شده کوچکتر باشد باعث ایجاد تنش موضعی کششی در آن نقطه می شود.

۴-۱-۲- نقص ها در شبکه های دارای بار الکتریکی

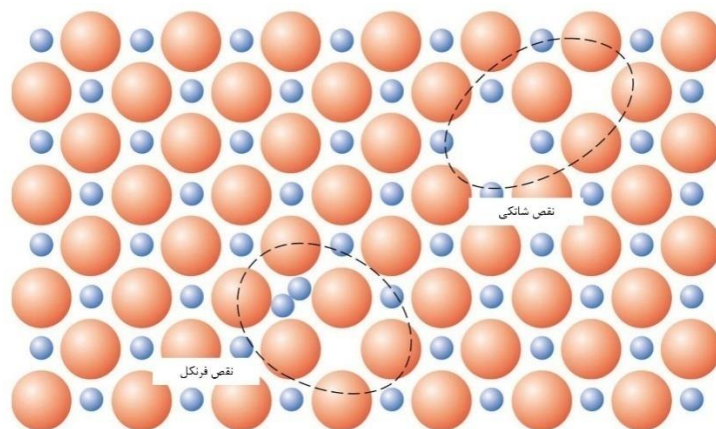
در شبکه هایی مثل نمک طعام که دارای کاتیون های سدیم و آنیون های کلر است، در صورتی که ایجاد نقص در یکی از دو جزء تعادل بار الکتریکی در شبکه بلوری بر هم می خورد و سیستم در صدد جبران آن برمی آید.
برای مثال فرض کنید در یک سیستم یونی یک جای خالی مربوط به کاتیون وجود دارد. در این حالت بار کلی منفی می شود و در نتیجه هنگامی تعادل الکتریکی برقرار می شود که یک جای خالی مربوط به آنیون نیز اطراف آن قرار بگیرد. در این حالت که یک جای خالی مربوط به آنیون و یک جای خالی مربوط به کاتیون در شبکه بلور به وجود می آید عیب شاتکی^{۱۹} گفته می شود که در شکل ۶ نمایش داده شده است [۲].



شکل ۶- نمایش عیب شاتکی

¹⁹ Schottky

در حالت دیگر مثلاً وقتی که یک جای خالی مربوط به کاتیون وجود داشته باشد، برای برقراری تعادل الکتریکی می‌تواند یک کاتیون به صورت بین نشین وارد شبکه بلوری شود تا بار الکتریکی نهایی خنثی شود. در این حالت عیب فرنکل^{۲۰} به وجود می‌آید. این عیب در شکل ۷ نمایش داده شده است. هم‌چنین در شکل ۷ این عیب و عیب شاتکی را با یکدیگر می‌توانید مقایسه کنید [۲].



شکل ۷- نمایش عیب فرنکل و عیب شاتکی به صورت هم‌زمان در یک ترکیب یونی [۲]

۲-۲- نقص‌های خطی (یک بعدی)

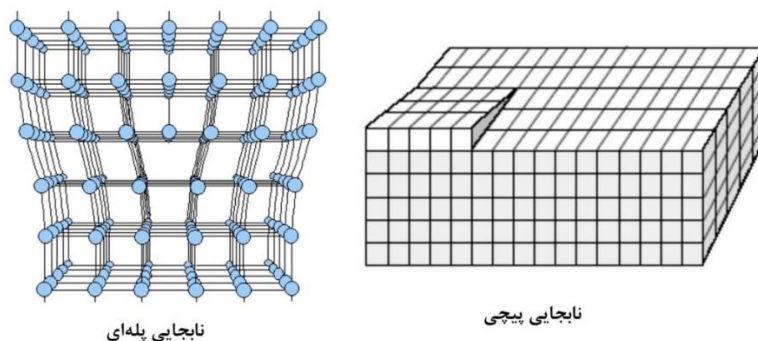
به نقص‌های خطی در شبکه بلوری، نابجایی^{۲۱} گفته می‌شود که تاثیر قابل توجهی روی خواص مواد به ویژه خواص مکانیکی آن‌ها دارد. در بسیاری از مواد به ویژه فلزات، تغییر شکل پلاستیک و نقاط تسلیم مستقیماً تحت تاثیر خواص نابجایی‌ها می‌باشد. در نتیجه آشنایی با آن‌ها و ویژگی‌های آن‌ها در خواص مکانیکی مواد اهمیت فراوانی دارد [۱]. نابجایی‌ها می‌توانند به صورت پله‌ای، پیچی و یا مخلوطی از آن دو باشد. نابجایی‌های پله‌ای^{۲۲} و پیچی^{۲۳} در شکل ۸ نمایش داده شده‌اند.

²⁰Frenkel

²¹ Dislocation

²² Edge

²³ Screw



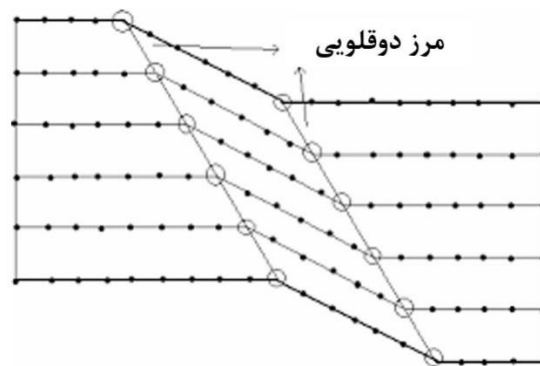
شکل ۸- نمایش نابجایی پله‌ای و پیچی

نابجایی پله‌ای در اثر وجود یک نیم صفحه اضافی در ساختار بلوری ایجاد می شود؛ نابجایی پیچی نیز در اثر وارد نمودن تنش برشی به شبکه مشابه شکل ۸ ایجاد می شود؛ در این شکل دیده می شود که سمت راست به اندازه یک فاصله اتمی نسبت به سمت چپ به پایین حرکت کرده است و یک نابجایی پیچی به وجود آورده است. نابجایی های را به دلیل اندازه بسیار کوچک آنها با میکروسکوپ های الکترونی عبوری مشاهده می کنند.

۳-۲- نقص های سطحی (دوبعدی)

با بزرگتر شدن اندازه نقص، به عیوب دو بعدی می رسیم که اندازه آنها می تواند نسبت به عیوب صفر بعدی و یک بعدی که در حد فواصل اتمی بودند بسیار بزرگتر باشد و حتی به سانتی متر برسد. از جمله عیوب دوبعدی که به صورت سطح یا فصل مشترک می توانند باشند، به سطح آزاد بلور، مرز دانه ها در بلور، مرز بین دو فاز مختلف در بلور و مرز دوقلویی^{۲۴} می توان اشاره کرد. منظور از مرز دوقلویی مرزی است که در دو طرف آن بین اتم های بلور تقارن آینه ای وجود داشته باشد. این مورد در شکل ۹ نمایش داده شده است [۳].

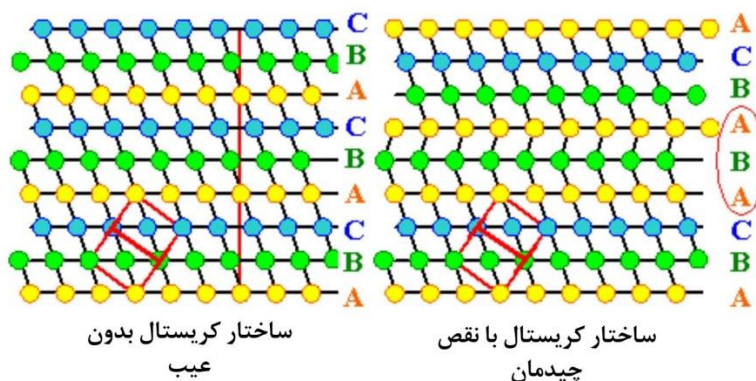
²⁴ Twin boundary



شکل ۹- نمایش مرز دوقلوایی در یک بلور و وجود تقارن آینه‌ای در دو طرف آن

مرزدانه‌ها نیز از جمله عیوبی هستند که بسیار بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی ماده تاثیر دارند. برای مثال از مرزدانه‌ها به عنوان مکان مناسب برای شروع خوردگی نام برده می‌شود. هم‌چنین در دمای اتاق وجود مرزدانه‌ها باعث افزایش استحکام ماده می‌شود، چرا که از تغییر شکل پلاستیک جلوگیری می‌کند (در اثر محدودسازی حرکت نابجایی‌ها)؛ از طرف دیگر در دمای بالا حضورشان باعث تغییر شکل پلاستیک (در اثر خزش) می‌شود. هم‌چنین به علت تغییر جهت‌گیری اتم‌ها در مرزهای دانه، تاثیر مخربی روی هدایت الکتریکی و حرارتی می‌گذارند. در ساخت مواد بلوری (به ویژه فلزات) کنترل میزان مرزدانه‌ها اهمیت فراوانی دارد. بسیاری از فرآیندها برای کنترل اندازه دانه و میزان مرزدانه انجام می‌شوند که دلیل آن نیز اهمیت مرزدانه در خواص فیزیکی و شیمیایی مواد بلوری است.

یکی دیگر از عیوب دوبعدی، نقص چیدمان^{۲۵} است که در شکل ۱۱ نمایش داده شده است.



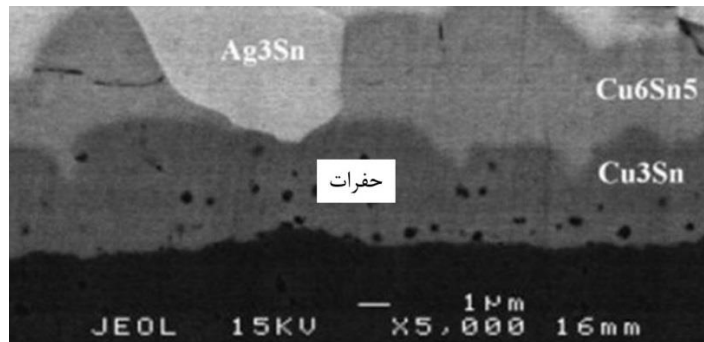
شکل ۱۰- نمایش ساختار کریستال FCC بدون عیب و ساختار FCC دارای نقص چیدمان

²⁵Stacking Fault

همان طور که در شکل ۱۰ مشاهده می شود، نقص چیدمان در اثر اضافه شدن یا کم شدن صفحات بلوری ایجاد می شود. برای مثال در شکل ۱۰ ساختار کریستالی FCC نمایش داده شده است. در ساختار کریستالی FCC توالی صفحات به صورت ABC است (در جهت صفحات (۱۱۱)). حال اگر صفحاتی در این توالی اضافه و یا کم شوند، نقص چیدمان به وجود می آید. برای مثال در شکل ۱۰ مشاهده می شود که در این توالی، یک صفحه C حذف شده است و به این واسطه نقص چیدمان به وجود آمده است.

۴-۲- نقص های حجمی (سه بعدی)

این نقص ها ابعاد بزرگی دارند و نسبت به عیوب دیگر راحت تر می توان با کنترل شرایط تولید بلور از تشکیل آنها جلوگیری نمود. از جمله این عیوب، می توان به وجود حفره یا ترک در ماده بلوری و یا ناخالصی اشاره کرد. دقت کنید که ناخالصی مذکور در اینجا ابعاد بزرگی دارند و قابل مقایسه با اتم ناخالصی ای که مثلاً می تواند بین نشین یا جانشین شود نیست، بلکه به صورت توده ای ناخالصی متشکل از تعداد بسیار زیادی اتم است [۳].



شکل ۱۱- نمایش حفرات (عیب سه بعدی) در تصویر SEM

شکل ۱۱ حفراتی را درون ساختار ماده نشان داده است. همان طور که مشاهده می کنید با توجه به مقیاس تصویر، اندازه حفرات حدوداً نیم میکرومتر است. برای مقایسه حفره با جای خالی باید گفت که اندازه جای خالی در حد و اندازه اتم هاست و نسبت به این حفراتی که نمایش داده شده است حدوداً هزار برابر کوچکتر است.

۳- جمع بندی و نتیجه گیری

در درون یک شبکه بلوری نقص های مختلفی می تواند وجود داشته باشد. این نقص ها با توجه به اندازه و هندسه شان به نقص های صفر بعدی، یک بعدی، دوبعدی و سه بعدی تقسیم می شوند. حضور هر یک از این نقص ها در بلور، تاثیر خاص خود را بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی می تواند بگذارد. از جمله عیوب صفر بعدی می توان به عیب جای خالی، بین نشینی و جانشینی اشاره نمود. عیب نابجایی پله ای و پیچی را نیز می توان به عنوان عیب یک بعدی نام برد. هم چنین از جمله عیوب دوبعدی نیز می توان به سطوح آزاد، مرز دانه ها و مرز دوقلویی اشاره نمود. عیب های سه بعدی نیز عبارتند از ناخالصی ها، حفرات و ترک ها در بلور ماده.

۴- مراجع

- [1]. Allen, Samuel M., and Edwin L. Thomas. The structure of materials. Vol. 44. New York: Wiley, 1999.
- [2]. Callister, William D., and David G. Rethwisch. Materials science and engineering: an introduction. Vol. 7. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [3]. De Graef, Marc, and Michael E. McHenry. Structure of materials: an introduction to crystallography, diffraction and symmetry. Cambridge University Press, 2012.

انواع نانومواد

نانومواد کربنی ۱: ساختارهای کربنی

نانومواد کربنی ۲: نانولوله‌های کربنی و گرافن

نانوکامپوزیت‌ها

نانوساختارهای متخلخل

نانومواد هوشمند

نانومواد کربنی ۱: ساختارهای کربنی

چکیده

کربن یکی از عناصر اساسی برای حیات روی زمین است. این عنصر در گستره وسیعی از صنایع، از صنایع دارویی تا ساخت مصنوعات کاربرد دارد. نقش کلیدی کربن در حیات زمین و جانداران، برگرفته از توانایی آن در پیوند با تقریباً تمام عناصر با تنوع نامحدود است. ساختارهای کربنی یا ترکیبات کربنی به مواد شیمیایی حاوی کربن اطلاق می‌شوند. پس از هیدروژن، ترکیبات کربنی بیش از هر عنصر شیمیایی دیگری در طبیعت وجود دارند. تعداد ترکیبات کربن آلی بسیار بیش‌تر از ترکیبات کربن معدنی است. اتم‌های کربن با پیوندهای مختلف در کنار هم قرار می‌گیرند و دگرشکل‌های^{۲۶} مختلفی مانند الماس، کربن سیاه، گرافیت، گرافن، نانولوله کربنی، الیاف کربنی، فولرین و غیره را تشکیل می‌دهند. ابعاد ساختار و نحوه قرارگیری اتم‌ها در هر یک از این دگرشکل‌ها متفاوت است. در سال‌های اخیر پژوهش‌ها در ارتباط با مواد کربنی، به‌ویژه گرافن و نانولوله‌های کربنی، به شدت افزایش یافته و از استفاده از این مواد در صنایع مختلف با اقبال گسترده‌ای مواجه شده است. در این مقاله، به طور مفصل به معرفی انواع ساختارهای کربنی مانند الماس، گرافیت، فولرین، کربن سیاه و الیاف کربنی پرداخته می‌شود و کاربردهای هر کدام از این مواد مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

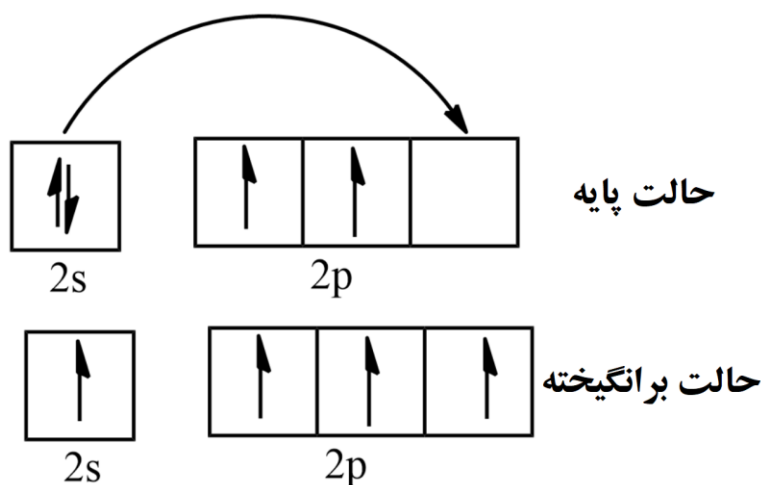
کلمات کلیدی

ساختارهای کربنی، الماس، گرافیت، فولرین، کربن سیاه و الیاف کربنی.

²⁶ Allotrope

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

عنصر کربن از عناصر نافلز جدول تناوبی با عدد اتمی ۶ و عدد جرمی ۱۲ است. از اصلی ترین کاربردهای این نافلز می توان به نقش آن به عنوان عنصر آلیاژی در تولید فولاد اشاره کرد. پیش از پرداختن به مبحث پیوندهای کربنی و مطالعه دگرشکل های آن، ابتدا لازم است ساختار الکترونی اتم کربن بررسی شود. اتم کربن دارای شش الکترون در ترازهای مختلف انرژی خود است ($1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$). در صورت برانگیخته شدن کربن، یکی از دو الکترون اوربیتال $2s$ به اوربیتال خالی ($2p_z$) وارد می شود (شکل ۱ را ببینید). در چنین شرایطی، اتم کربن چهار الکترون جفت نشده برای تشکیل پیوند خواهد داشت ($1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$). در آرایش الکترونی اتم کربن، فاصله بین ترازهای انرژی $2s$ و $2p$ بسیار کم است. این ویژگی باعث هم پوشانی انرژی اوربیتال ها شده که در اصطلاح به آن، "پیوندزنی یا هیبریداسیون"^{۲۷} گفته می شود. به بیان ساده، هیبریداسیون زمانی رخ می دهد که در یک ترکیب، اتم مرکزی بیش تر از ظرفیت اوربیتال های نیمه پر خود، پیوند ایجاد کند. برای مثال، هنگام ایجاد مولکول متان (CH_4)، اتم کربن دارای دو تک الکترون در ترازهای $2p_x$ و $2p_y$ است. بنابراین، کربن با برانگیخته شدن و انتقال یک الکترون از تراز $2s$ به $2p_z$ چهار الکترون آماده برای پیوند ایجاد می کند.



شکل ۱- نحوه آرایش الکترونی در ترازهای $2s$ و $2p$ اتم کربن.

انواع مختلفی از هیبریدها با زاویه های پیوند متفاوت وجود دارد که در ادامه به طور مختصر به آن ها اشاره شده است:

- هیبرید sp با زاویه 180° درجه، مانند C_2H_2 ؛

²⁷ Hybridation

- هیبرید sp^2 با زاویه 120° درجه، مانند C_2H_4 ؛
- هیبرید sp^3 با زاویه 109.5° درجه، مانند CH_4 .

شکل ۲ شمایی از انواع هیبریدها با زوایای پیوند مختلف را نشان می‌دهد. تشکیل هیبریدهای مختلف با زاویه‌های پیوندی متفاوت سبب شده تا کربن به شکل‌های مختلفی در طبیعت وجود داشته باشد. از آنجایی که تمام ساختارهای کربنی از یک ماده یکسان، کربن، تشکیل شده‌اند، مطالعه تفاوت میان نحوه قرارگیری اتم‌ها در این ساختارها و نیز، نوع پیوندهای ایجاد شده در آن‌ها برای درک بهتر تفاوت بین انواع ترکیبات کربنی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.



شکل ۲- شمایی از انواع هیبریدها با زوایای پیوند مختلف.

۲- پیش نیازها

پیش از پرداختن به انواع ساختارهای کربنی، ابتدا نیاز به آشنایی بیش تر با تعدادی از مفاهیم وجود دارد که در ادامه مورد بحث قرار گرفته است.

- به کوچک‌ترین واحد تکرارشونده شبکه بلوری، سلول واحد^{۲۸} گفته می‌شود.
- هدایت حرارتی پدیده‌ای است که با برهم‌کنش اتم‌ها و مولکول‌های همسایه رخ می‌دهد و طی آن، بخشی از انرژی/حرارت به همسایگان منتقل می‌شود. هدایت حرارتی مهم‌ترین سازوکار انتقال حرارت در یک جسم جامد، و بین اجسام جامد در تماس حرارتی به شمار می‌رود.

²⁸ Unit cell

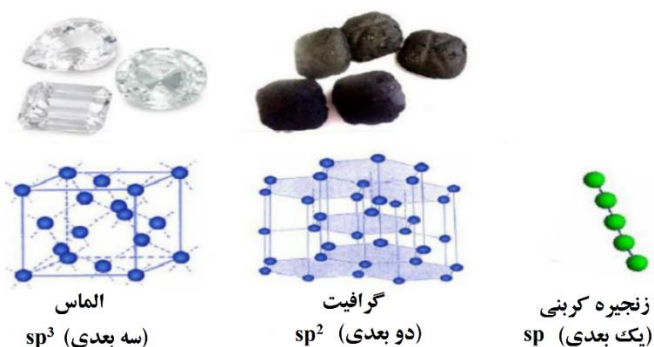
منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

- ماده کامپوزیتی از دو یا چند ماده سازنده تشکیل شده است. مواد سازنده با خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت، با یکدیگر ترکیب می‌شوند تا ماده‌ای با خواص متفاوت با خواص مواد اولیه (سازنده) بسازند. دو جز اصلی ماده کامپوزیتی، زمینه و تقویت کننده است.
- در علم بلورشناسی، مواد شبه بلوری به موادی گفته می‌شود که دارای شبکه‌ای با نظم کوتاه دامنه و یا با دامنه متوسط هستند (مشابه با فازهای بلور مایع). نظم بلند دامنه در شبکه بلوری این مواد مشاهده نمی‌شود.
- هم‌پار یا ایزومر²⁹، ترکیباتی با فرمول شیمیایی یکسان و فرمول ساختاری متفاوت هستند.
- مواد دیامغناطیس³⁰، موادی هستند که در اثر اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی، یک میدان مغناطیسی القایی در جهت مخالف در آن‌ها ایجاد می‌شود؛ بنابراین توسط میدان دفع می‌شوند. تمام موادی که اتم‌های آن‌ها حاوی الکترون‌های جفت شده هستند، خاصیت دیامغناطیس دارند.

۳- دگرشکل‌های کربن

به دلیل داشتن لایه ظرفیت با الکترون‌های جفت نشده، اتم کربن توانایی ایجاد انواع مختلفی از دگرشکل‌ها را دارد. دگرشکل‌های کربن را می‌توان از جنبه‌های مختلف دسته‌بندی کرد. یکی از این جنبه‌ها، چندبعدی بودن واحدهای ساختاری آن‌ها یا هیبریداسیون آن‌ها است.

شمایی از سلول واحد ترکیبات کربنی یک، دو و سه بعدی در شکل ۳ آورده شده است.



شکل ۳- شمایی از سلول واحد ترکیبات کربنی یک، دو و سه بعدی.

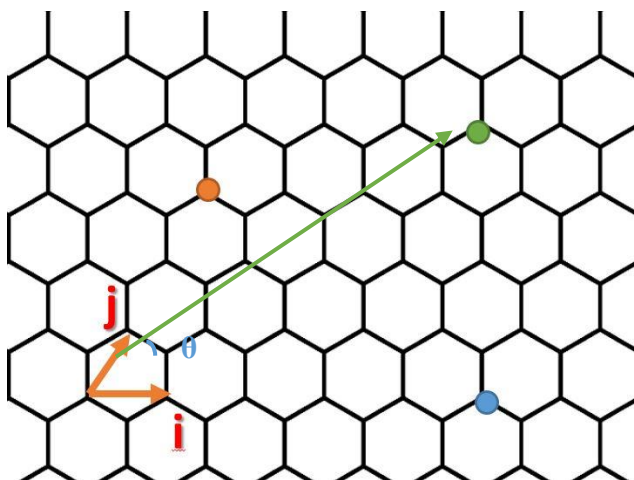
²⁹ Isomer

³⁰ Diamagnetism

زنجیره کربن دارای ساختار یک بعدی با هیبریداسیون sp است که هر اتم کربن در آن با دو پیوند کووالانسی به اتم‌های کربن موجود در اطراف متصل می‌شود. ساختارهای دو بعدی کربنی مانند گرافیت، گرافن، نانولوله کربنی و فولرین هیبریداسیون sp^2 دارند که اتم‌های کربن موجود در صفحه، با سه پیوند کووالانسی به سایر اتم‌های کربن متصل می‌شوند. ساختارهای سه بعدی کربنی مانند الماس هیبریداسیون sp^3 داشته و اتصال اتم‌های کربن با اتم‌های همسایه توسط چهار پیوند کووالانسی انجام می‌گیرد.

۳- نمایش نقاط در یک صفحه کربنی با آرایش منظم

یکی از نکات مهم در ارتباط با نانو ساختارهای کربنی، نحوه نمایش نقاط در صفحه کربنی است. این نکته در تعیین نوع و خواص نانولوله‌های کربنی بسیار حائز اهمیت است. برای آشنایی مقدماتی با نحوه تشخیص مختصات یک نقطه روی صفحه کربنی به شکل ۴ و توضیحات آن مراجعه کنید. در این شکل، یک صفحه کربنی با آرایش منظم همراه با دو اندیس برای تعریف نقاط ارائه شده است.



شکل ۴- صفحه کربنی با آرایش منظم و اندیس‌های به کار رفته برای نمایش نقاط در این صفحه.

برای تعیین مختصات مکان هر نقطه روی صفحه کربنی، ابتدا باید تشخیص داد که آن نقطه چه مقدار نسبت به مبدا حرکت کرده است. از آن جایی که هر صفحه از دو بعد تشکیل می‌شود، برای تعیین مقدار حرکت باید از بردارهای i و j استفاده کرد. برای مثال، در ادامه مختصات سه نقطه نارنجی، آبی و سبز در صفحه کربنی موجود در شکل ۴ تعیین خواهد شد.

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

- ✓ نقطه آبی، ۵ واحد در جهت i از مبدا فاصله دارد، در حالی که در جهت j هیچ حرکتی نکرده است. بنابراین، مختصات این نقطه در صفحه کربنی به صورت (۵,۰) نمایش داده می شود.
- ✓ نقطه نارنجی هیچ حرکتی در امتداد بردار i نداشته و تنها ۳ واحد در امتداد محور j از مبدا فاصله دارد، بنابراین مختصات این نقطه خواهد بود. (۰,۳)
- ✓ نقطه سبز ۳ واحد در جهت بردار i و ۴ واحد در امتداد بردار j از مبدا فاصله دارد، بنابراین، مختصات این نقطه در صفحه کربنی به صورت (۳,۴) نمایش داده می شود.
- به مولفه های i و j که برای تعیین مختصات نقاط در صفحه کربنی استفاده می شود، مولفه های کایرال گفته می شود. گاهی حروف m و n نیز برای نام گذاری این مولفه ها به کار می روند.
- برای تعیین زاویه کایرال که در شکل ۴ با "θ" نشان داده شده، کافی است تا نقطه مورد نظر را با خطی به مبدا متصل کرد. زاویه بین این خط با بردار i زاویه کایرال آن نقطه در صفحه کربنی است. کاربرد محاسبه مولفه و زاویه کایرال در مقاله "نانومواد کربنی ۲: نانولوله های کربنی و گرافن" در سایت آموزشی نانو به طور مفصل مورد مطالعه قرار گرفته است.

۴- معرفی ساختارهای کربنی

در ادامه به معرفی تعدادی از ساختار کربنی مهم پرداخته خواهد شد. شایان ذکر است که تمام موارد معرفی شده لزوماً نانو ساختار نیستند و تنها به دلیل اهمیت و کاربرد بسیار زیاد آنها در صنایع مختلف، در این مقاله مورد مطالعه قرار گرفته اند.

۱-۴- الماس

همان طور که پیش تر اشاره شد، در سلول واحد الماس اتم های کربن با چهار پیوند کووالانسی قوی به یکدیگر متصل شده اند. اتم های کربن در شبکه بلوری الماس در ساختار چهاروجهی منتظم با زوایای پیوندی ۱۰۹ درجه قرار می گیرند. سلول واحد الماس، مکعبی و مشابه با ساختار ZnS است. تفاوت اصلی سلول واحد الماس با ZnS، حضور اتم کربن در تمام نقاط سلول واحد الماس است. برای مطالعه بیش تر در مورد ساختارهای مختلف، به مقاله "انواع ساختارهای بلوری" در سایت آموزشی نانو مراجعه کنید.

الماس خواص مکانیکی منحصربه فردی دارد، به طوری که یکی از سخت ترین مواد شناخته شده در جهان به شمار می رود. این ویژگی باعث استفاده از الماس در کاربردهایی که نیاز به مقاومت سایش بالا دارد، شده است. برای مثال،

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

در برش فلزات از ابزاری که سطح آن‌ها با پوشش الماس اصلاح شده، استفاده می‌شود. از سویی، الماس یکی از محبوب‌ترین مواد در کاربردهای زینتی است. به‌طور معمول، از الماس‌های با اندازه بزرگ در کاربردهای زینتی، و از الماس‌های خردشده و ریز برای برش کاری استفاده می‌شود. علاوه بر سختی بالا، الماس از هدایت حرارتی بسیار بالایی نیز برخوردار است (۵ برابر بیش‌تر از فلز مس). شکل ۵ تصویری از یک صفحه برش که سطح آن با ذرات الماس اصلاح شده را آورده است.

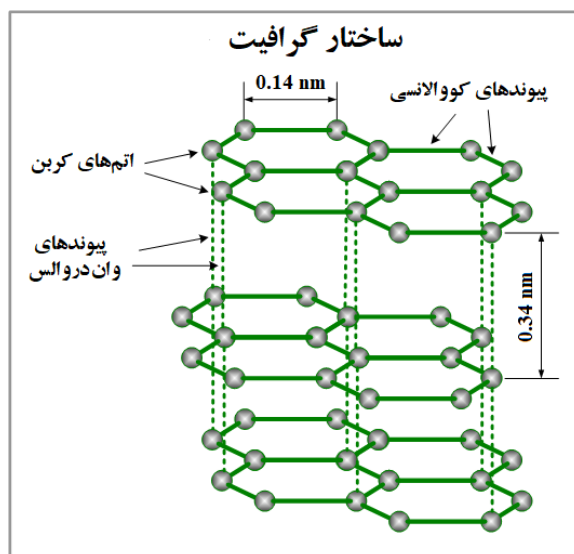


شکل ۵- تصویری از یک صفحه برش که سطح آن با ذرات الماس اصلاح شده است.

۲-۴- گرافیت

گرافیت، شکل بلوری عنصر کربن است. گرافیت ساختار لایه‌ای دارد که از حلقه‌هایی متشکل از شش اتم کربن ساخته می‌شود. این حلقه‌ها در صفحات افقی با فاصله از یک‌دیگر قرار می‌گیرند. سلول واحد گرافیت به صورت شش‌وجهی^{۳۱} است. گرافیت به‌طور طبیعی تشکیل می‌شود و پایدارترین شکل کربن در شرایط استاندارد ترمودینامیکی است. شکل ۶ شمایی از ساختار لایه‌ای گرافیت، نوع پیوندها و نحوه قرارگیری صفحات نسبت به یک‌دیگر را نشان می‌دهد.

³¹ Hexagonal



شکل ۶- شمایی از ساختار لایه‌ای گرافیت، نوع پیوندها و نحوه قرارگیری صفحات نسبت به یکدیگر.

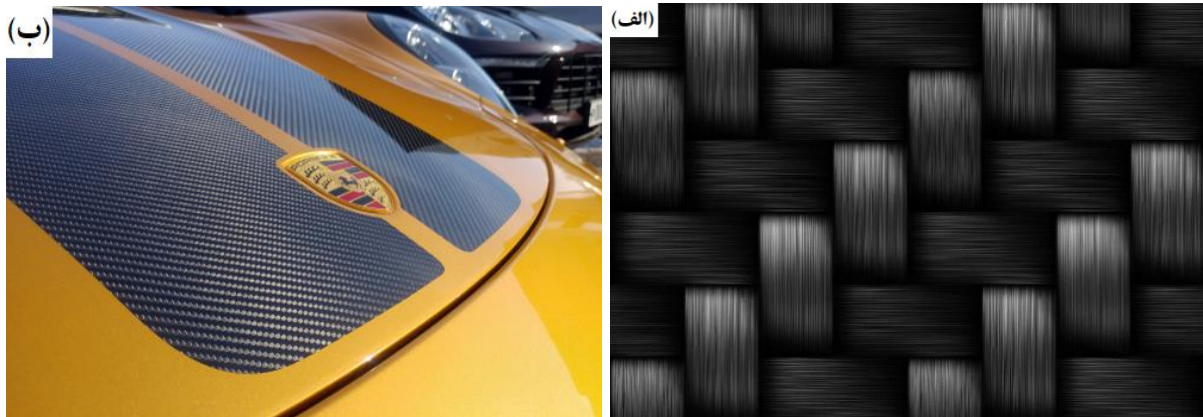
به هر تک‌لایه موجود در ساختار گرافیت، صفحه گرافنی اطلاق می‌شود. درون هر صفحه، اتم‌های کربن با پیوند کووالانسی به یکدیگر متصل می‌شوند. پیوند ضعیف وان دروالسی وظیفه اتصال هر صفحه به صفحه مجاور را برعهده دارد. از کاربردهای مهم گرافیت می‌توان به مداد، روان‌سازها، دیرگدازها و باتری اشاره کرد. برهم‌کنش‌های ضعیف خارج از صفحه (بین صفحات مجاور) امکان لغزش آسان صفحات گرافنی روی یکدیگر را فراهم می‌کند. این تک‌لایه‌ها می‌توانند پس از لغزش از ساختار گرافیت جدا شوند. لغزش صفحات، دلیل اصلی استفاده از گرافیت در نوک مداد است. با سایش نوک مداد روی ورق کاغذی، لایه‌های گرافنی یکی پس از دیگری از ساختار گرافیت جدا شده و رد مشکی روی کاغذ به جا می‌گذارند. برخلاف الماس که به دلیل پر بودن لایه ظرفیت، یک عایق الکتریکی محسوب می‌شود، گرافیت دارای الکترون آزاد در این لایه بوده و رسانایی الکتریکی بالاتری نسبت به الماس دارد.

۳-۴- الیاف کربنی^{۳۲}

الیاف کربن اولین بار توسط توماس ادیسون در دهه ۱۸۸۰ ساخته شد. تولید تجاری این الیاف به شکل امروزی، از سال ۱۹۷۰ میلادی در کشور ژاپن آغاز شده است. الیاف کربنی، الیافی با قطر حدود ۱۰-۵ میکرومتر هستند که از اتم‌های

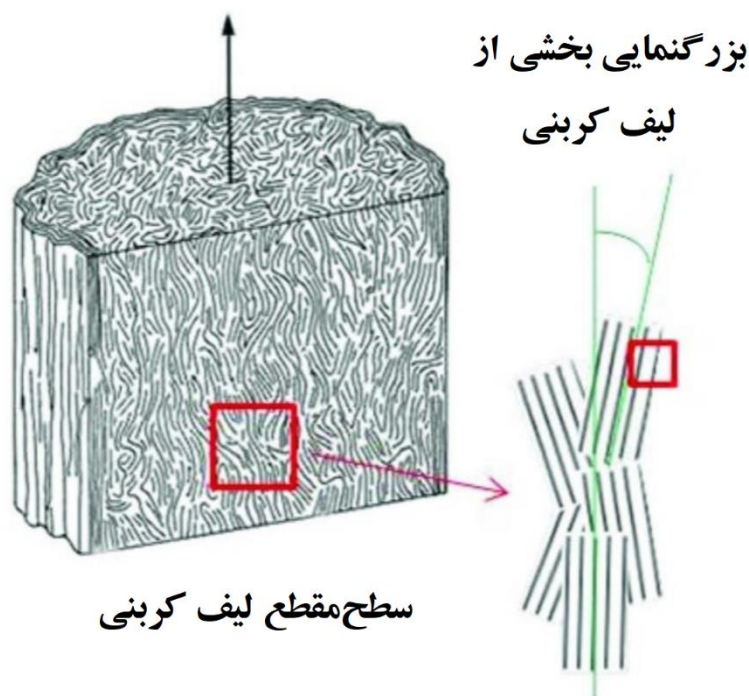
³² Carbon fibers

کربن تشکیل شده‌اند. از مزایای این الیاف می‌توان به سفتی بالا، استحکام کششی عالی، نسبت استحکام به وزن بالا و مقاومت خوردگی منحصربه‌فرد اشاره کرد. این ویژگی‌ها الیاف کربنی را به یک تقویت‌کننده ایده‌آل برای مواد کامپوزیتی تبدیل کرده‌اند. مواد کامپوزیتی تقویت‌شده با الیاف کربنی استحکام بسیار بالایی داشته و سبک هستند. از این کامپوزیت‌ها در ساخت بدنه خودرو، کشتی، موشک و لوازم ورزشی (راکت تنیس) مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای مثال، استفاده از مواد کامپوزیتی تقویت‌شده با الیاف کربنی در ساخت بدنه خودرو باعث افزایش سرعت خودرو و کاهش مصرف سوخت می‌شود. شکل ۷ تصویری از الیاف کربنی و کاربرد این الیاف در صنعت خودروسازی را نشان می‌دهد.



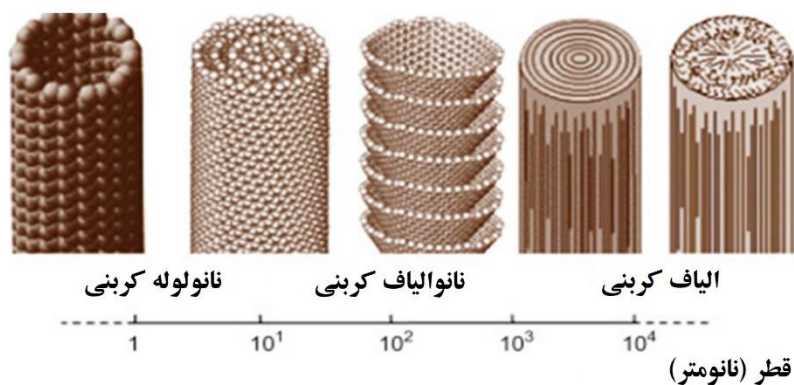
شکل ۷- تصویری از (الف) الیاف کربنی و (ب) کاربرد الیاف در صنعت خودروسازی.

یک لیف کربنی، از ساختار در هم پیچیده صفحات گرافیتی (با تعداد لایه کم) تشکیل می‌شود. شکل ۸ شمایی از سطح مقطع یک لیف کربنی را آورده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، بخش‌های کوچک که همان صفحات گرافیتی هستند، نظم کوتاه‌دامنه دارند. با این حال، پس از در هم پیچیده شدن گرافیت‌ها، هیچ‌گونه نظم دیده نمی‌شود. به بیان ساده‌تر، نظم بلنددامنه بین صفحات گرافیتی در یک لیف کربنی وجود ندارد.



شکل ۸- شمایی از سطح مقطع یک لیف کربنی.

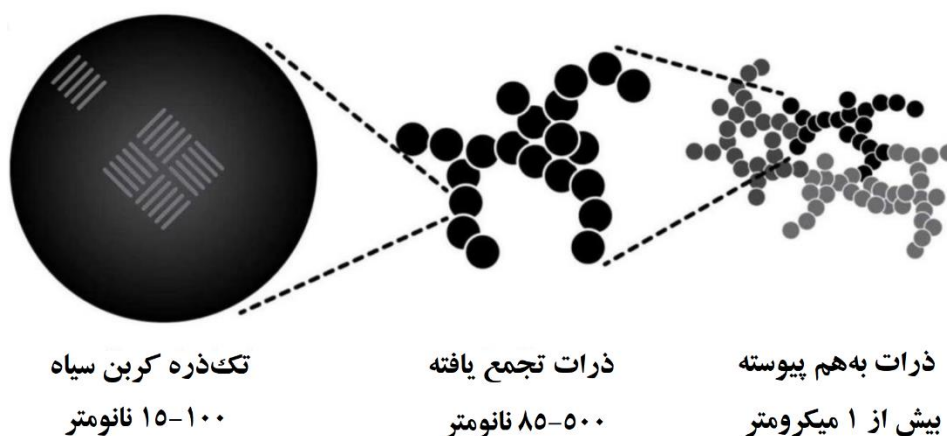
نانوالیاف کربنی، نانو ساختارهای استوانه‌ای با لایه‌های گرافن هستند که به شکل مخروط، فنجان، یا صفحات روی یک دیگر چیده شده‌اند. از نانوالیاف کربنی در دارورسانی هدفمند، ساخت داربست برای شبیه‌سازی زمینه خارج سلولی در مهندسی بافت، کاتالیزورها و الکترودها استفاده می‌شود. شکل ۹ شمایی از ساختار و ابعاد الیاف، نانوالیاف و نانولوله‌های کربنی را نشان می‌دهد.



شکل ۹- شمایی از ساختار و ابعاد الیاف، نانوالیاف و نانولوله‌های کربنی [1].

۴-۴- کربن سیاه^{۳۳}

کربن سیاه ماده‌ای است که از احتراق ناقص زغال سنگ، قطران زغال سنگ^{۳۴}، مواد گیاهی یا فرآورده‌های نفتی تولید می‌شود. کربن سیاه حاوی بیش از ۹۵٪ کربن خالص بوده و مقادیر ناچیزی از اکسیژن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد در ترکیب شیمیایی آن وجود دارد. کربن سیاه شکل شبه بلوری^{۳۵} کربن است که نسبت سطح به حجم بالایی دارد. شایان ذکر است که این نسبت برای کربن فعال^{۳۶} بیش تر از کربن سیاه است. کربن سیاه معمولاً به صورت تجمعی^{۳۷} و به هم پیوسته^{۳۸} یافت می‌شود و به ندرت به صورت یک تک ذره دیده می‌شود. شکل ۱۰ شمایی از شکل‌های مختلف کربن سیاه همراه با محدوده اندازه هر کدام را آورده است.



شکل ۱۰- شمایی از شکل‌های مختلف کربن سیاه همراه با محدوده اندازه هر کدام.

همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، کربن سیاه در حالت به هم پیوسته بزرگ‌ترین اندازه را دارد. در صورتی که از تجمع و به هم پیوستن تک ذره‌های کربن سیاه ممانعت شود، می‌توان کربن سیاه را در دسته نانوذرات طبقه‌بندی کرد. با این وجود، در عمل اجرای چنین کاری به دلیل نسبت سطح به حجم بالای کربن بسیار دشوار است.

³³ Carbon Black

³⁴ Coal tar

³⁵ Paracrystalline

³⁶ Activated carbon

³⁷ Aggregate

³⁸ Agglomerate

از کربن سیاه در کاربردهای متنوع مانند ماده پرکننده^{۳۹} برای بهبود خواص مکانیکی، ایجاد رنگ سیاه در لاستیک و پلاستیک و ایجاد رسانایی الکتریکی (تنها دسته‌ای خاص از کربن سیاه رسانایی الکتریکی دارند) استفاده می‌شود. حدود ۹۰٪ از کربن سیاه تولید شده در جهان، در صنعت لاستیک مورد استفاده قرار می‌گیرد.

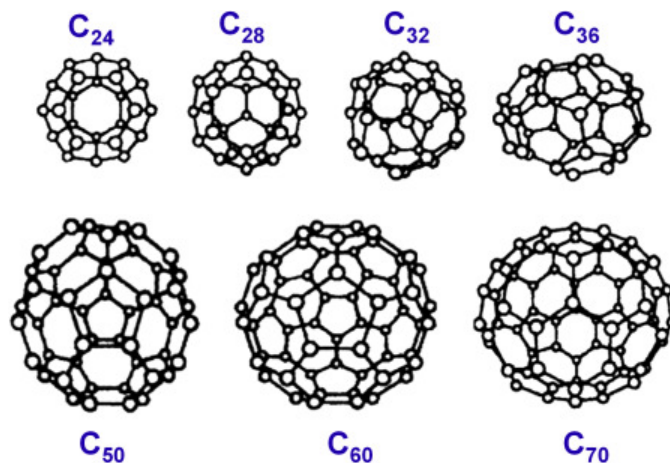
۵-۴- فولرین^{۴۰}

فولرین یکی از دگرشکل‌های کربن است که مولکول‌های آن از اتم‌های کربن تشکیل می‌شود. اتم‌های کربن موجود در ساختار فولرین با پیوندهای تکی (یگانه) و دوگانه به یک‌دیگر متصل می‌شوند تا یک شبکه بسته یا نیمه‌بسته با حلقه‌های حاوی پنج تا هفت اتم تشکیل شود. فولرین‌ها با فرمول تجربی C_n شناخته می‌شوند که در آن، n تعداد اتم‌های کربن است. فولرین‌ها جز نانوذرات هستند. مشهورترین عضو خانواده فولرین‌ها، C_{60} است که ساختار مولکولی آن شامل ۲۰ حلقه شش ضلعی و ۱۲ حلقه پنج ضلعی است. این دگرشکل کربن، شکلی مشابه با توپ فوتبال دارد و با نام باکی‌بال^{۴۱} نیز شناخته می‌شود. در شبکه بلوری فلورین، هر اتم کربن با پیوند کووالانسی به سه اتم کربن دیگر موجود در کره متصل می‌شود (هیبریداسیون sp^2). از آنجایی که شکل مولکولی فولرین به صورت کره توخالی است، می‌توان داروی مورد نظر را در قسمت توخالی آن بارگذاری کرده و از این ماده در دارورسانی هدفمند به بافت‌های آسیب‌دیده بهره برد. از سایر کاربردهای فولرین می‌توان به ذخیره‌سازی هیدروژن، حس‌گرهای زیستی و فرآیندهای کاتالیزتی اشاره کرد. شکل ۱۱ شمایی از شبکه بلوری هم‌پارهای فولرین با تعداد کربن مختلف را نشان می‌دهد.

³⁹ Filler

⁴⁰ Fullerene

⁴¹ Bucky Ball



شکل ۱۱- شمایی از شبکه بلوری هم‌پارهای فولرین با تعداد کربن مختلف [2].

اندازه فولرین‌ها در مقیاس نانومتری است. برای مثال، قطر هم‌پارهای C_{60} و C_{70} به ترتیب 0.7 و 0.8 نانومتر است. به‌طور کلی، قطر فولرین‌ها را 1 نانومتر در نظر می‌گیرند. نکته قابل توجه این‌که در تمامی هم‌پارهای فولرین‌ها تعداد حلقه‌های پنج‌ضلعی ثابت و برابر با 12 است. هر پنج‌ضلعی باعث ایجاد زاویه 60° درجه می‌شود. حضور 12 حلقه پنج‌ضلعی در فولرین‌ها عامل اصلی کره‌ای بودن ساختار آن‌ها است. با افزایش اندازه فولرین‌ها، یعنی افزایش تعداد اتم‌های کربن، تعداد شش‌ضلعی یا هفت‌ضلعی‌ها افزایش می‌یابد.

۶- نتیجه‌گیری

کربن یکی از عناصر اساسی برای حیات روی زمین است. این عنصر در گستره وسیعی از صنایع، از صنایع دارویی تا ساخت مصنوعات کاربرد دارد. اتم‌های کربن با پیوندهای مختلف در کنار هم قرار می‌گیرند و دگرشکل‌های مختلفی مانند الماس، کربن سیاه، گرافیت، گرافن، نانولوله کربنی، الیاف کربنی، فولرین و غیره را تشکیل می‌دهند. در این مقاله، به معرفی انواع ساختارهای کربنی مانند الماس، گرافیت، فولرین، کربن سیاه و الیاف کربنی و کاربرد آن‌ها پرداخته شد. گفته شد که به دلیل داشتن لایه ظرفیت با الکترون‌های جفت نشده، اتم کربن توانایی ایجاد انواع مختلفی از دگرشکل‌ها را دارد. اشاره شد که یکی از نکات مهم در ارتباط با نانوساختارهای کربنی، نحوه نمایش نقاط در صفحه کربنی است. این نکته در تعیین نوع و خواص نانولوله‌های کربنی بسیار حائز اهمیت است. گفته شد که در سلول واحد مکعبی الماس، اتم‌های کربن با چهار پیوند کووالانسی قوی به یکدیگر متصل شده‌اند. تاکید شد که سلول واحد گرافیت به صورت شش‌وجهی است. گرافیت به‌طور طبیعی تشکیل می‌شود و پایدارترین شکل کربن در

شرایط استاندارد ترمودینامیکی است. اشاره شد که برخلاف الماس که به دلیل پر بودن لایه ظرفیت، یک عایق الکتریکی محسوب می شود، گرافیت دارای الکترون آزاد در این لایه بوده و رسانایی الکتریکی بالاتری نسبت به الماس دارد. الیاف کربنی، الیافی با قطر حدود ۱۰-۵ میکرومتر هستند که از اتم های کربن تشکیل شده و مزایایی مانند سفتی بالا، استحکام کششی عالی، نسبت استحکام به وزن بالا و مقاومت شیمیایی دارند. تاکید شد در صورتی که بتوان از تجمع و به هم پیوستن تک ذره های کربن سیاه ممانعت کرد، می توان کربن سیاه را در دسته نانوذرات طبقه بندی کرد. با این وجود، در عمل اجرای چنین کاری به دلیل نسبت سطح به حجم بالای کربن بسیار دشوار است. اشاره شد که فولرین یکی از دگرشکل های کربن است که مولکول های آن از اتم های کربن تشکیل می شود. اتم های کربن موجود در ساختار فولرین با پیوندهای تکی (یگانه) و دو گانه به یک دیگر متصل می شوند. ذخیره سازی هیدروژن، حس گرهای زیستی و فرآیندهای کاتالیزتی از کاربردهای فولرین هستند.

منابع و مراجع

- [1] Restivo, João, Olívia Salomé Gonçalves Pinto Soares, and Manuel Fernando Ribeiro Pereira. "Processing methods used in the fabrication of macrostructures containing 1D carbon nanomaterials for catalysis." *Processes* 8, no. 11 (2020): 1329.
- [2] Malhotra, Bansi Dhar, and Md Azahar Ali. "Functionalized carbon nanomaterials for biosensors." *Nanomaterials for Biosensors* (2018): 75-103.
- [3] Martin Silberberg, "Principles of General Chemistry", McGraw Hill; 3rd edition (January 17, 2012).
- [4] Hirsch, Andreas. "The era of carbon allotropes." *Nature materials* 9, no. 11 (2010): 868-871.
- [5] Subrahmanyam, K. S., S. R. C. Vivekchand, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao. "A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization." *Journal of Materials Chemistry* 18, no. 13 (2008): 1517-1523.
- [6] Chung, D. D. L. "Review graphite." *Journal of materials science* 37, no. 8 (2002): 1475-1489.
- [7] Gutowski, Timothy George Peter, and Timothy George Peter Gutowski, eds. *Advanced composites manufacturing*. Vol. 1. New York: Wiley, 1997. Vol. 1. New York: Wiley, 1997.
- [8] López-de-Uralde, Juan, Iraide Ruiz, Igor Santos, Agustín Zubillaga, Pablo G. Bringas, Ana Okariz, and Teresa Guraya. "Automatic morphological categorisation of carbon black nano-aggregates." In *International Conference on Database and Expert Systems Applications*, pp. 185-193. Springer, Berlin, Heidelberg, 2010.

- [9] Geckeler, K. E., and S. Samal. "Syntheses and properties of macromolecular fullerenes, a review." *Polymer international* 48, no. 9 (1999): 743-757.
- [10] Wang, Meng-Jiao, Charles A. Gray, Steve A. Rezek, Khaled Mahmud, and Yakov Kutsovsky. "Carbon black." *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (2000).
- [11] Coro, Julieta, Margarita Suarez, Lays SR Silva, Katlin IB Eguiluz, and Giancarlo R. Salazar-Banda. "Fullerene applications in fuel cells: A review." *International Journal of Hydrogen Energy* 41, no. 40 (2016): 17944-17959.
- [12] Liu, Wu-Jun, Hong Jiang, and Han-Qing Yu. "Development of biochar-based functional materials: toward a sustainable platform carbon material." *Chemical reviews* 115, no. 22 (2015): 12251-12285.
- [13] Kundu, Aayushi, Nagaraj P. Shetti, Soumen Basu, Kunal Mondal, Ashutosh Sharma, and Tejraj M. Aminabhavi. "Versatile Carbon Nanofiber-Based Sensors." *ACS Applied Bio Materials* 5, no. 9 (2022): 4086-4102.

نانومواد کربنی ۲: نانولوله‌های کربنی و گرافن

چکیده

نانولوله‌های کربنی و گرافن مهم‌ترین و پرکاربردترین دگرشکل‌های کربن به‌شمار می‌روند. نانولوله‌های کربنی از ساختار بلوری و خواص منحصربه‌فرد مانند سطح ویژه بزرگ، ساختار توخالی، استحکام مکانیکی بالا و خواص الکتریکی عالی برخوردار هستند. این ویژگی‌ها باعث استفاده از نانولوله‌ها در کاربردهای مختلف مانند ذخیره‌سازی

انرژی، مواد نانو کامپوزیتی، و سنتز ادوات نانوالکترونیکی مانند نانوحس گرها شده است. گرافن، ورقه‌ای دوبعدی از اتم‌های کربن در یک قالب شش ضلعی یا لانه زنبوری است که هم‌چون نانولوله‌های کربنی، در کاربردهای نانوالکترونیکی و سنتز نانو کامپوزیت‌ها به شدت مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله، به طور مفصل به معرفی نانولوله‌های کربنی و گرافن پرداخته می‌شود. روش‌های سنتز و هم‌چنین، کاربردهای این دو نانوماده کربنی مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

کلمات کلیدی

نانوساختارهای کربنی، نانولوله کربنی، گرافن، اکسید گرافن، اکسید گرافن احیاشده، ادوات نانوالکترونیکی.

۱- مقدمه

نانوساختارهای کربنی مانند نانولوله‌های کربنی و گرافن به دلیل خواص شیمیایی ویژه اتم کربن، به عنوان اصلی ترین جزء سازنده آن‌ها، و نحوه آرایش اتم‌های کربن در این نانوساختارها، خواص منحصر به فردی دارند. از دیدگاه بلورشناختی، نانولوله‌های کربنی، لوله‌هایی استوانه‌ای شکل از جنس صفحات گرافن هستند. امکان کنترل و تغییر رفتار الکتریکی این نانومواد با تغییر در ساختار، قطر، و جهت گیری آن‌ها وجود دارد. اندازه، ساختار بلوری، و توپوگرافی سطح نانولوله‌ها بر خواص مکانیکی و ریزساختاری نانولوله‌ها تاثیر قابل ملاحظه‌ای دارند. اصطلاح گرافن برای اولین بار در سال ۱۹۸۶ معرفی شد. گرافن، ورقه‌ای دوبعدی از اتم‌های کربن در یک قالب شش ضلعی یا لانه زنبوری است و جدیدترین عضو خانواده مواد کربنی چند بعدی به شمار می‌رود. این صفحات با کنار هم قرار گرفتن اتم‌های کربن تشکیل می‌شوند. در یک صفحه گرافنی، هر اتم کربن با سه اتم کربن دیگر پیوند برقرار می‌کند، به طوری که تمام این پیوندها در یک صفحه قرار می‌گیرند. زاویه پیوند بین اتم‌های کربن برابر ۱۲۰ درجه است.

نانولوله‌های کربنی و گرافن با خواص مکانیکی، الکتریکی، حرارتی و نوری عالی در کاربردهای مختلف مانند نانوادوات الکترونیکی و نانو کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. تاکنون روش‌های متنوعی برای سنتز این نانومواد مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند. برای انتخاب بهترین روش سنتز، باید تمام جوانب مانند هزینه، زمان و تناسب روش سنتز با خواص نهایی مدنظر قرار گیرد.

۲- پیش نیازها

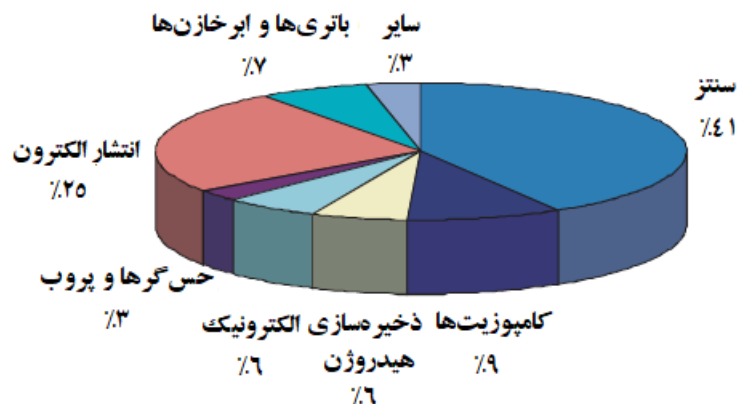
پیش از پرداختن به انواع ساختارهای کربنی، ابتدا نیاز به آشنایی بیش تر با تعدادی از مفاهیم وجود دارد که در ادامه مورد بحث قرار گرفته است.

- ماده کامپوزیتی از دو یا چند ماده سازنده تشکیل شده است. مواد سازنده با خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت، با یکدیگر ترکیب می شوند تا ماده ای با خواص متفاوت با خواص مواد اولیه (سازنده) بسازند. دو جز اصلی ماده کامپوزیتی، زمینه و تقویت کننده است.
- بسته بندی الکترونیکی، طراحی و تولید محفظه هایی برای دستگاه های الکترونیکی از ادوات نیمه رسانا کوچک تا رایانه است. بسته بندی یک سیستم الکترونیکی باید از آن سیستم در برابر آسیب های مکانیکی، تخلیه الکترواستاتیکی، انتشار نویز و غیره محافظت کند.

۳- نانولوله های کربنی

نانولوله های کربنی از صفحه های کربن به ضخامت یک اتم و به شکل استوانه توخالی تشکیل می شوند. ساختار هندسی ویژه (هیبریداسیون sp^2 اتم های کربن در ساختار این نانولوله ها) و وزن بسیار کم باعث ایجاد خواص مکانیکی منحصر به فرد در آن ها شده است. برای مطالعه بیش تر در ارتباط با هیبریداسیون به مقاله "نانومواد کربنی ۱: ساختارهای کربنی" در سایت آموزشی نانو مراجعه نمایید. در شبکه بلوری نانولوله های کربنی، اتم های کربن سه پیوند با اتم های همسایه خود تشکیل می دهند و الکترون چهارم به صورت آزاد در اطراف اتم قرار می گیرد. مدول الاستیک نانولوله های کربنی ۱ تراپاسکال (TPa) بوده و می توانند تادمای ۲۸۰۰ درجه سانتی گراد در خلا پایدار بمانند (پایداری حرارتی بسیار بالایی دارند). استحکام کششی و مدول الاستیسیته نانولوله های کربنی به ترتیب ۱۰۰ و ۷ برابر بیش تر از فولاد است. از دیدگاه وزنی، نانولوله های کربنی سبک تر از آلومینیوم هستند. هدایت حرارتی این نانومواد دو برابر الماس، و هدایت الکتریکی آن ها تا ۱۰۰۰ برابر بیش تر از مس است. این ویژگی ها باعث توجه ویژه به این نانوماده کربنی در سنتز نانوادوات الکترونیکی، باتری و نانو کامپوزیت ها شده است. نانولوله کربنی بیش تر نقش تقویت کننده یا پرکننده را در کامپوزیت های با زمینه پلیمری و فلزی ایفا می کنند. شکل ۱ درصد اسناد (patent) منتشر شده در ارتباط با نانولوله های کربنی را نشان می دهد.

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو



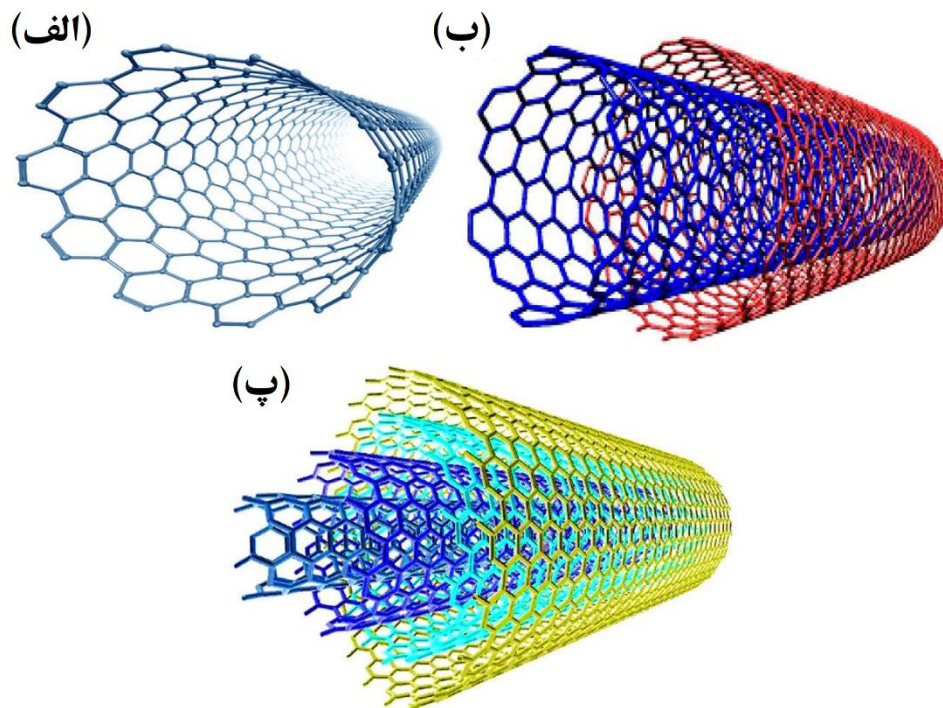
شکل ۱- درصد اسناد (patent) منتشر شده در ارتباط با نانولوله‌های کربنی [1].

بسته به تعداد دیواره‌ها، نانولوله‌های کربنی به سه دسته نانولوله‌های کربنی تک دیواره^{۴۲}، نانولوله‌های کربنی دو دیواره^{۴۳} و نانولوله‌های کربنی چند دیواره^{۴۴} طبقه‌بندی می‌شوند. نانولوله کربنی تک دیواره از یک تک‌لایه گرافنی تشکیل می‌شود که به شکل لوله درآمده و قطری در حدود ۲-۱ نانومتر دارد. نانولوله‌های کربنی تک دیواره رسانایی الکتریکی و حرارتی بسیار بالایی دارند. با این وجود، سنتز این نانولوله‌ها دشوار بوده و قیمت نهایی آن‌ها بسیار گران است. نانولوله‌های کربنی دو دیواره نانو ساختارهای هم‌محور هستند که از دو نانولوله کربنی تک‌لایه تشکیل می‌شوند. این دو نانولوله به صورت تودرتو قرار می‌گیرند. نانولوله‌های کربنی چند دیواره شامل لوله‌های گرافنی متراکم و نزدیک به هم هستند. این نانومواد دارای یک حفره با قطر (قطر خارجی) ۲-۲۵ نانومتر بوده و فاصله بین صفحات گرافنی که به صورت نانولوله درآمده‌اند، ۰/۳۴ نانومتر است. شکل ۲ شمایی از انواع مختلف نانولوله‌های کربنی را نشان می‌دهد.

⁴² Single-walled carbon nanotubes; SWCNTs

⁴³ Double-walled carbon nanotubes; DWCNTs

⁴⁴ Multi-walled carbon nanotube; MWCNTs



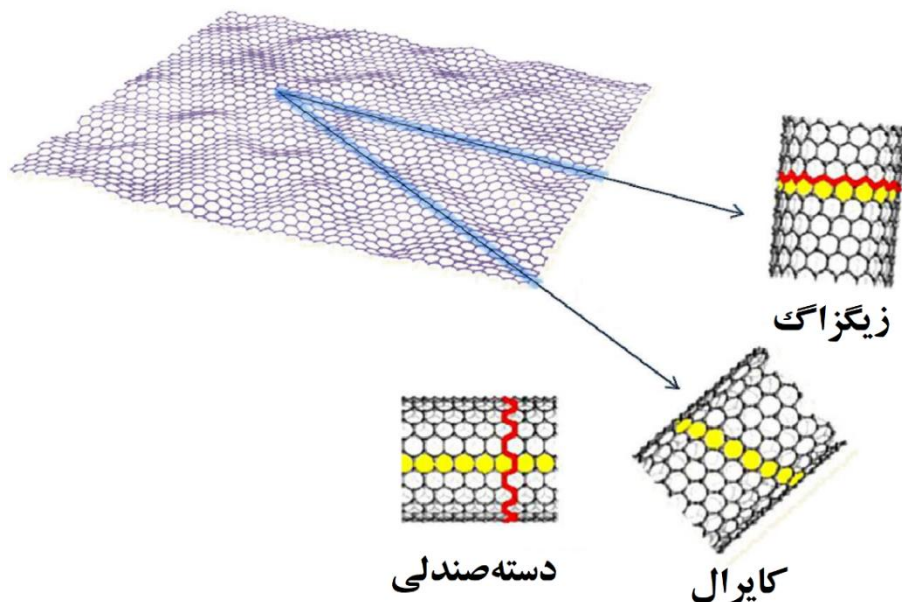
شکل ۲- شمایی از انواع مختلف نانولوله‌های کربنی برحسب تعداد دیواره‌ها: (الف) نانولوله‌های کربنی تک دیواره، (ب) نانولوله‌های کربنی دو دیواره و (پ) نانولوله‌های کربنی چنددیواره [2].

از دیدگاه مولفه و زاویه کایرال در یک صفحه گرافنی، نانولوله‌های کربنی به سه دسته زیگزاگ^{۴۵}، دسته‌صندلی^{۴۶} و کایرال^{۴۷} تقسیم‌بندی می‌شوند. شمایی از سه گروه مختلف از نانولوله‌ها برحسب مولفه و زاویه کایرال در شکل ۳ نشان داده شده است. برای مطالعه بیش‌تر در ارتباط با صفحه کربنی، مولفه و زاویه کایرال به مقاله "نانومواد کربنی ۱: ساختارهای کربنی" در سایت آموزشی نانو مراجعه نمایید.

⁴⁵ Zigzag

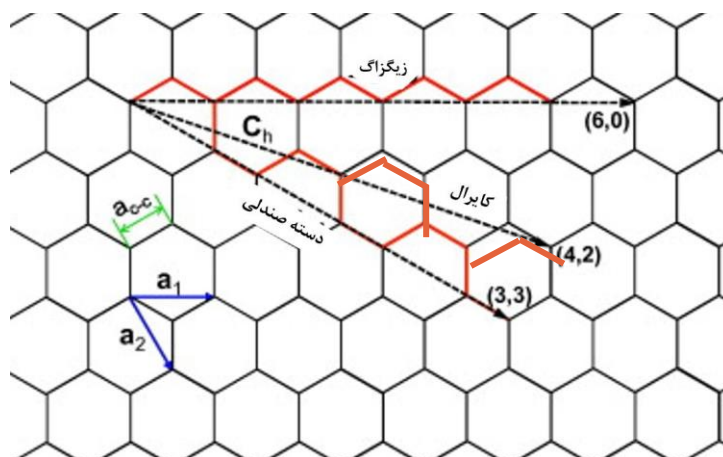
⁴⁶ Armchair

⁴⁷ Chiral



شکل ۳- شمایی از سه گروه مختلف نانولوله های کربنی برحسب مولفه و زاویه کایرال [2].

نانولوله های کربنی زیگزاگ، طرح زیگزاگی در راستای عرض نانولوله دارند. نانولوله های کربنی دسته صندلی نیز دارای طرح منظم در راستای عرض نانولوله یا به صورت مورب هستند. نانولوله هایی که هیچ کدام از نظم های گفته شده را نداشته باشند، در دسته کایرال قرار می گیرند. محاسبه مولفه و زاویه کایرال امکان تشخیص نوع نانولوله کربنی را فراهم می کند. شکل ۴ یک صفحه کربنی با سه نقطه مختلف که هریک از نقاط متناظر با یکی از انواع مختلف نانولوله های کربنی است را نشان می دهد.



شکل ۴- یک صفحه کربنی با سه نقطه مختلف که هریک از نقاط متناظر با یکی از انواع مختلف نانولوله های کربنی است.

نحوه تعیین مختصات نقطه و زاویه کایرال در مقاله "نانومواد کربنی ۱: ساختارهای کربنی" به طور کامل مورد مطالعه قرار گرفته است. در صورتی که مولفه j یا n نقطه در صفحه کربنی صفر باشد، نانولوله کربنی در دسته زیگزاگ قرار می گیرد. اگر هر دو مولفه i و j یا m و n با یک دیگر برابر باشند، نانولوله کربنی از نوع دسته صندلی است. در صورتی که هیچ کدام از دو شرط گفته شده برقرار نباشد، نانولوله کربنی از نوع کایرال است.

برای تشخیص نوع نانولوله کربنی با استفاده از زاویه کایرال، ابتدا لازم است تا زاویه کایرال محاسبه شود. اگر زاویه کایرال صفر درجه باشد، نانولوله کربنی از نوع زیگزاگ، و اگر زاویه کایرال 30° درجه باشد، نانولوله کربنی از نوع دسته صندلی است. در صورتی که زاویه بین 0° تا 30° درجه باشد ($0^\circ < \theta < 30^\circ$)، نانولوله کربنی، از نوع کایرال خواهد بود.

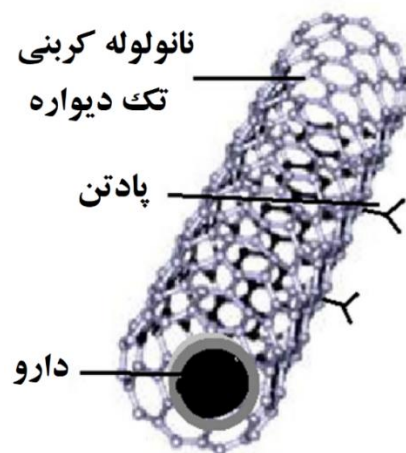
یکی دیگر از کاربردهای مهم مولفه های کایرال (i, j)، تعیین رسانایی یا نیمه رسانایی نانولوله های کربنی است. در صورتی که حاصل تفریق مولفه های کایرال، مضربی صحیح از ۳ باشد، نانولوله کربنی رسانا است. بیان ریاضی این جمله به صورت زیر است:

اگر شرط بالا صادق نباشد، نانولوله کربنی نیمه رسانا در نظر گرفته می شود. برای مثال، نانولوله کربنی با مولفه های کایرال (۶, ۶) رسانا است، چرا که حاصل تفریق مولفه های کایرال آن برابر با صفر است. هم چنین، نانولوله کربنی با مولفه های کایرال (۱۰, ۴) نیز رسانا محسوب می شود، زیرا حاصل تفریق مولفه های کایرال آن برابر است با ۶ است. در صورتی که مولفه های کایرال (۱۰, ۵) باشد، نانولوله کربنی نیمه رسانا به شمار می رود. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که نانولوله های کربنی از نوع دسته صندلی، به دلیل یکسان بودن مولفه های کایرالشان، همواره رسانا هستند. در طرف دیگر، نانولوله های کربنی زیگزاگ و کایرال می توانند رسانا یا نیمه رسانا باشند.

۳-۱- کاربرد نانولوله های کربنی

ویژگی های منحصر به فرد نانولوله های کربنی باعث استفاده از این نانومواد در گستره وسیعی از کاربردها شده است که در ادامه به تعدادی از آنها اشاره می شود:

- ✓ **حمل و نقل؛** بدنه و اجزای سیستم سوخت‌رسانی و موتور (موتورهای احتراق داخلی) خودرو، هواپیما و قایق. دلیل استفاده از نانولوله‌های کربنی در سیستم سوخت‌رسانی و موتور، به ترتیب افزایش کارایی سوخت‌رسانی و خاصیت روان‌کاری نانولوله‌های کربنی است.
 - ✓ **الکترونیک؛** بسته‌بندی الکترونیکی⁴⁸، محافظت از تداخل‌های الکترومغناطیسی، سنتز ترانزیستورها، دیودهای p-n و افزایش سرعت عملکرد قطعات الکترونیکی مانند واحد پردازش مرکزی (CPU) در رایانه و حس‌گرها.
 - ✓ **انرژی؛** ساخت باتری‌های لیتیومی و پیل‌های سوختی با علم به این‌که نانولوله‌های کربنی به دلیل داشتن الکترون چهارم غیرپیوندی، قابلیت ذخیره هیدروژن را دارند.
 - ✓ **درمان؛** کمک به درمان آسیب‌دیدگی مغز، دارورسانی به سلول‌های آسیب دیده، از بین بردن تومورهای سرطانی، ژن درمانی.
 - ✓ **کاربردهای صنعتی؛** نفت و گاز (به عنوان نانو حس‌گر برای گازهای خروجی آلوده حاوی ترکیبات گوگرد)، قطعات لاستیکی، پوشش‌های محافظ، رنگ‌های رسانا، وسایل ورزشی و تجهیزات حرارتی.
- شکل ۵ شمایی از بارگذاری دارو درون حفره نانولوله کربنی تک دیواره برای کاربردهای دارورسانی هدفمند را نشان می‌دهد.



شکل ۵- شمایی از بارگذاری دارو درون حفره نانولوله کربنی تک دیواره برای کاربردهای دارورسانی هدفمند [3].

۲-۳- روش های سنتز نانولوله های کربنی

تاکنون روش های مختلفی برای سنتز نانولوله های کربنی پیشنهاد شده است که از مهم ترین آنها می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- کندوپاش لیزری^{۴۹}
- تجزیه کاتالیزوری هیدروکربن ها^{۵۰}
- تخلیه قوس الکتریکی^{۵۱}
- رسوب دهی شیمیایی از فاز بخار^{۵۲}

در روش کندوپاش لیزری، یک هدف گرافیتی با استفاده از انرژی لیزر پالسی در محفظه ای با دمای بالا و تحت دمش گاز خنثی مانند آرگون یا هلیوم تبخیر می شود. در روش تجزیه کاتالیزوری هیدروکربن ها برای سنتز نانولوله های کربنی، هیدروکربنی مانند استیلن (C_2H_2) با کاتالیزور پالادیوم/آلومینا در دمای پایین تجزیه می شود. نقش کاتالیزور پالادیومی در این فرآیند، کاتالیست فعال استیلن و ایجاد مکان های جوانه زنی برای رشد نانولوله های کربنی است. روش تخلیه قوس الکتریکی، روشی برای سنتز نانولوله های کربنی است که در آن یک ولتاژ قوس جریان مستقیم به دو الکترود گرافیتی که در محیط یک گاز خنثی مانند هلیوم قرار دارند، اعمال می شود. بهترین و مرسوم ترین روش برای سنتز نانولوله های کربنی، روش رسوب دهی شیمیایی از فاز بخار است. اساس این روش مبتنی بر تجزیه یک گاز هیدروکربنی در محدوده دمایی ۵۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتی گراد است. پیش ماده (هیدروکربن) در اثر دمای بالای محفظه، به کربن و هیدروژن تجزیه شده و ماده اولیه برای رشد نانولوله ها را فراهم می کند. اتم های کربن تولید شده روی یک زیرلایه با کاتالیزورهایی از جنس آهن، نیکل، کبالت و غیره که در دمای پایین تری قرار دارند، متراکم می شوند. برای انتقال اتم های کربن به سمت زیرلایه حاوی کاتالیزور، از گازهای حامل مانند هیدروژن، نیتروژن و استیلن استفاده می شود. از عوامل موثر بر خلوص، کیفیت و بازده این روش در سنتز نانولوله های کربنی می توان به نوع

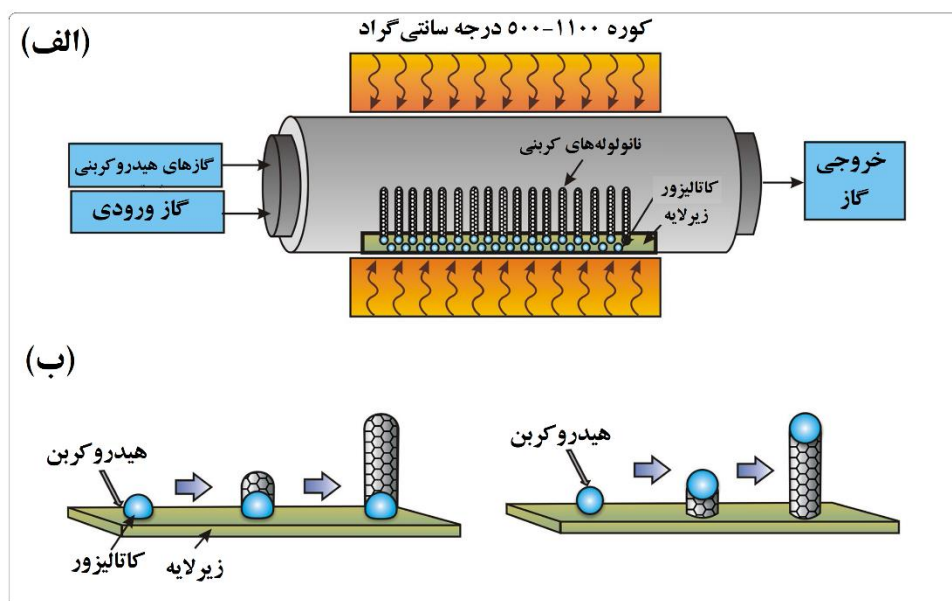
⁴⁹ Laser ablation

⁵⁰ Catalytic decomposition of hydrocarbon

⁵¹ Electrical arc discharge

⁵² Chemical vapor deposition; CVD

و ترکیب گاز هیدروکربنی و دمای محفظه اشاره کرد. شکل ۶ شمایی از فرآیند رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار برای سنتز نانولوله‌های کربنی و مکانیزم‌های رشد نانولوله‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۶- (الف) شمایی از فرآیند رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار برای سنتز نانولوله‌های کربنی و (ب) مکانیزم‌های رشد نانولوله‌ها [4].

استفاده از سایر روش‌های اشاره شده برای سنتز نانولوله‌های کربنی مانند روش تخلیه قوس الکتریکی باعث سنتز سایر دگرشکل‌های کربن مانند فولرین و گرافن همراه با نانولوله‌های کربنی می‌شود. بنابراین، خلوص نانولوله‌های کربنی سنتز شده با این روش‌ها پایین خواهد بود. چالش مهم دیگری که پیش روی سنتز موفقیت‌آمیز نانولوله‌های کربنی وجود دارد، یک‌دست نبودن ساختار نانولوله‌های کربنی سنتز شده است. به عبارت دیگر، نانولوله‌های کربنی سنتز شده دارای مجموعه‌ای از انواع ساختارهای زیگزاگ، دسته‌صندلی و کایرال هستند که این موضوع سبب می‌شود تا بخشی از نانولوله‌رسانا، و بخشی دیگر نیمه‌رسانا باشد. برای غلبه بر این چالش، انواع ساختارهای نانولوله‌های کربنی سنتز شده را با استفاده از روش‌هایی مانند الکتروفورز با جریان متناوب 53 ، اکسیداسیون ناشی از جریان الکتریکی و روش‌های شیمیایی جداسازی می‌کنند. انجام این فرآیندها باعث افزایش زمان و هزینه نهایی تولید می‌شود. شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نانولوله‌های کربنی سنتز شده با روش رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار را

⁵³ Alternating Current Electrophoretic

نشان می دهد. همان طور که در شکل دیده می شود، نانولوله های کربنی سنتز شده به صورت در هم پیچیده و گره خورده هستند.

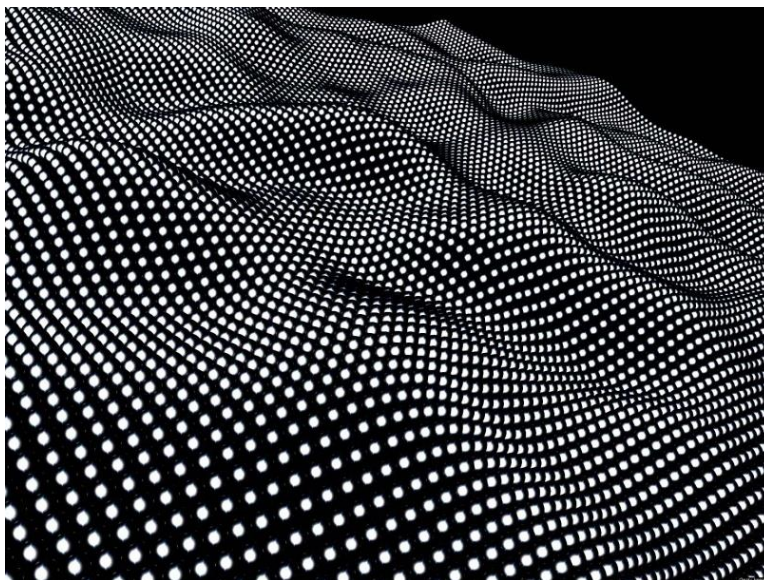


شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نانولوله های کربنی سنتز شده با روش رسوب دهی شیمیایی از فاز بخار [5].

۴- گرافن

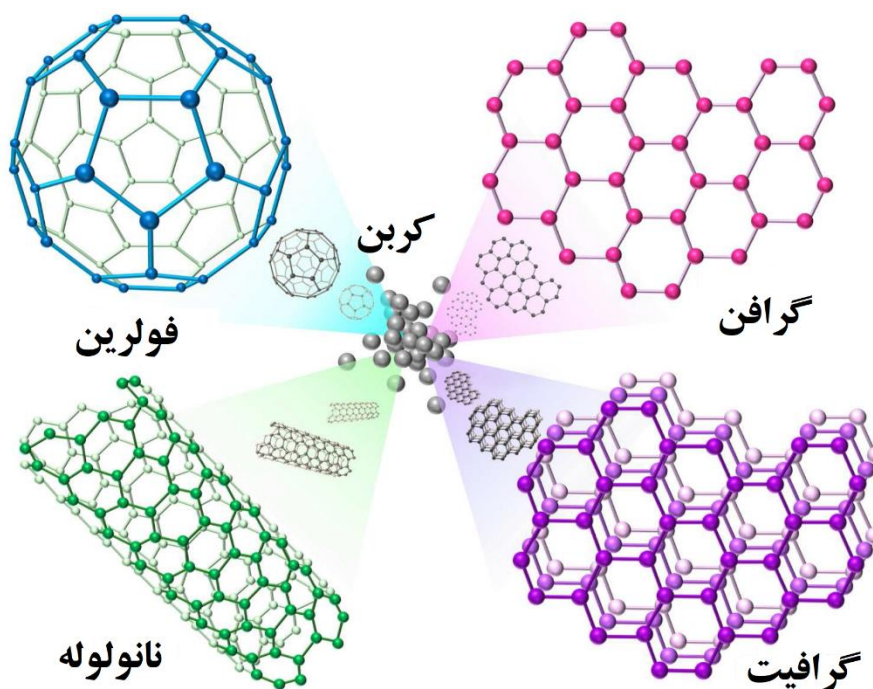
اصطلاح گرافن (graphene) برای اولین بار در سال ۱۹۸۶ معرفی شد. این واژه ترکیبی از کلمه «graphite» و پسوند «en» است. «en» به هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای اشاره دارد. گرافن جدیدترین عضو خانواده مواد کربنی چند بعدی به شمار می رود. گرافن، ورقه ای دوبعدی از اتم های کربن در یک قالب شش ضلعی یا لانه زنبوری است که در آن، اتم های کربن با هیبرید sp^2 به هم متصل شده اند. این صفحات با کنار هم قرار گرفتن اتم های کربن تشکیل می شوند. در یک صفحه گرافنی، هر اتم کربن با سه اتم کربن دیگر پیوند ایجاد می کند. تمامی این پیوندها در یک صفحه قرار داشته و زاویه پیوند بین آنها 120° درجه است. طول پیوندهای کربن-کربن در گرافن حدود 0.142 نانومتر است.

دلیل کشف و معرفی دیر هنگام گرافن، ناپایداری یک صفحه صاف و مسطح کربنی از دیدگاه انرژی است. پژوهش های نظری و شبیه سازی بود. با ادامه تحقیقات در این زمینه، مشخص شد که در سطح گرافن اعوجاج های فراوانی در اثر نوسانات دمایی وجود دارد. وجود این اعوجاج ها راه حلی برای غلبه بر چالش ناپایداری صفحه گرافن (بر اساس نتایج شبیه سازی) بود. شکل ۸ شمایی از وجود اعوجاج در یک صفحه گرافنی را نشان می دهد.



شکل ۸- شمایی از وجود اعوجاج در یک صفحه گرافنی.

گرافن تک لایه، پیش ماده اصلی انواع دگرشکل های کربنی است. با روی هم قرار گرفتن صفحات گرافنی، گرافیت، با لوله ای شدن آن حول یک محور، نانولوله کربنی، و با پیچیده شدن آن به صورت کره، فلورین تشکیل می شود. شمایی از شکل های هندسی انواع دگرشکل های کربنی در شکل ۹ آورده شده است.



شکل ۹- شمایی از شکل های هندسی انواع دگرشکل های کربنی [6].

مشابه با نانولوله های کربنی، گرافن نیز دارای خواص مکانیکی عالی و رسانایی الکتریکی و حرارتی مطلوب است. خواص مکانیکی گرافن تک لایه از جمله مدول الاستیک و استحکام شکست، با شبیه سازی های عددی و دینامیک مولکولی مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج تحقیقات نشان داده اند که مدول یانگ یک گرافن بدون عیب، یک تراپاسکال و استحکام شکست آن ۱۳۰ گیگاپاسکال است. اتم کربن دارای ۶ الکترون است که دو الکترون در لایه داخلی و بقیه در لایه خارجی حضور دارند. چهار الکترون لایه خارجی می توانند در تشکیل پیوندهای شیمیایی مشارکت کنند. اما در گرافن، هر اتم کربن به دلیل هیبریداسیون sp^2 قادر است تا با سه اتم دیگر پیوند برقرار کند. این موضوع باعث می شود که یک الکترون به طور آزاد باقی بماند. تحرک الکترونی گرافن حتی در دمای اتاق هم بسیار بالا است، به طوری که می توان تحرک الکترونی در گرافن را مستقل از دما در نظر گرفت.

تک لایه یا دولایه های گرافنی، شفافیت بسیار بالایی در محدوده ای وسیعی از طیف ها (از فرابنفش تا فروسرخ) دارند. این ویژگی باعث استفاده از آن ها در سنتز الکترودهای شفاف سلول های خورشیدی شده است. تک لایه گرافنی تنها ۲/۳ درصد از نور سفید را جذب کرده و بقیه آن را از خود عبور می دهد.

گرافن متشکل از ۳ تا ۱۰ لایه را «گرافن کم لایه^{۵۴}»، و نانوساختارهای گرافنی که بین ۱۰ تا ۳۰ لایه دارند، «گرافن چند لایه^{۵۵}» یا «نانوبلورهای نازک گرافیتی» می نامند. بنابراین، نانوساختارهای گرافنی لزوماً تک لایه نیستند و امکان سنتز گرافن با قرارگیری تعداد محدودی از تک صفحه های گرافنی روی هم وجود دارد. کاربرد گرافن ها بستگی قابل ملاحظه ای به تعداد صفحات آن ها دارد. برای مثال، در کاربردهایی که مبتنی بر خواص الکتریکی و حرارتی گرافن هستند، باید از گرافن های تک لایه یا با تعداد لایه های بسیار محدود استفاده کرد.

۱-۳- روش های مشخصه یابی خواص گرافن

ابزارهای مختلفی برای مشخصه یابی خواص گرافن سنتز شده وجود دارد. هر کدام از این ابزارها برای مشخصه یابی ویژگی خاصی به کار می روند که ادامه به آن اشاره شده است:

- خواص مورفولوژیکی، اندازه و تعداد لایه ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری، میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا، میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ نیروی اتمی؛

⁵⁴ Few-layer graphene

⁵⁵ Multilayer graphene

- شیمی سطح و گروه‌های عاملی سطح با استفاده از طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه و طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس؛
- ساختار فازی با استفاده از پراش اشعه ایکس.

۳-۲- کاربردهای گرافن

ویژگی‌های منحصر به فرد گرافن منجر به استفاده از آن در کاربردهای مختلف مانند سنتز کامپوزیت‌ها (به عنوان تقویت کننده) و کاربردهای الکترونیکی مانند ترانزیستورها، الکترودهای شفاف سلول‌های خورشیدی و ابرخازن‌ها شده است. در سنتز کامپوزیت‌ها با زمینه پلیمری، افزودن گرافن به عنوان تقویت کننده باعث بهبود چشم گیر رسانایی الکتریکی و حرارتی کامپوزیت می شود.

۳-۳- روش‌های تولید و ساخت گرافن

سنتز گرافن، اولین بار در سال ۲۰۰۴ میلادی با روش لایه برداری مکانیکی^{۵۶} که در آن، چسب روی گرافیت با نظم بلوری بالا قرار گرفته و سپس کنده می شد، انجام پذیرفت. در این روش، ابتدا تعدادی لایه گرافن از سطح گرافیت کنده شده و به چسب می چسبند (شکل ۱۰ را ببینید). برای دستیابی به گرافنی با تعداد لایه‌های کم، چسب دیگری روی چسب قبلی چسبانده می شود. با کندن چسب جدید از چسب قبلی، تعداد لایه کمتری از گرافن روی چسب جدید قرار می گیرد. با تکرار این مراحل، تعداد لایه‌های گرافن کاهش می یابد.



شکل ۱۰- روش لایه برداری مکانیکی برای سنتز گرافن از گرافیت با نظم بلوری بالا.

⁵⁶ Mechanical exfoliation

تاکنون روش های فیزیکی و شیمیایی مختلفی برای سنتز انواع مختلف گرافن تک لایه و چند لایه توسعه یافته است که از مهم ترین آنها می توان به موارد زیر اشاره کرد:

✓ روش های پایین به بالا:

- رسوب دهی شیمیایی فاز بخار
- رشد هم بافته^{۵۷}
- گرما کافت^{۵۸}
- روش هامرز^{۵۹}

✓ روش های بالا به پایین:

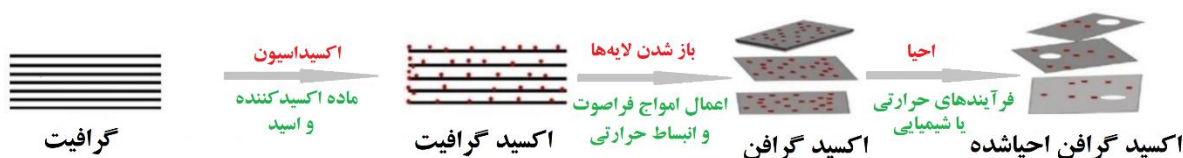
- میکروسکوپ نیروی اتمی
- لایه برداری مکانیکی
- احیا یا کاهش
- سنتز شیمیایی

دو روش اصلی برای سنتز گرافن، روش رسوب دهی شیمیایی از فاز بخار و هامرز است. اساس روش رسوب دهی شیمیایی از فاز بخار برای سنتز گرافن مشابه با سنتز نانولوله های کربنی است، با این تفاوت که از مس به عنوان کاتالیزور در سنتز گرافن استفاده می شود. اساس واکنش شیمیایی در روش هامرز برای سنتز گرافن، مبتنی بر اکسیداسیون گرافیت است که طی آن، مولکول های اکسیژن به ساختار گرافن کربن خالص وارد می شوند. این واکنش بین گرافن و اسید سولفوریک غلیظ رخ می دهد و پتاسیم پرمنگنات و سدیم نیترات نقش کاتالیزور را ایفا می کنند. روش هامرز در مقایسه با روش رسوب دهی شیمیایی از فاز بخار بسیار ارزان تر بوده و قابلیت تولید انبوه دارد. عیب اصلی این روش، وجود نقایص بیش تر روی گرافن سنتز شده است که باعث کاهش رسانایی الکتریکی آن می شود. برای غلبه بر این چالش، از روش هامرز اصلاح شده استفاده می شود. شکل ۱۱ شمایی از مراحل روش هامرز اصلاح شده برای سنتز اکسید گرافن و اکسید گرافن احیا شده را نشان می دهد.

⁵⁷ Epitaxial growth

⁵⁸ Pyrolysis

⁵⁹ Hummers' method



شکل ۱۱- شمایی از مراحل روش هامرز اصلاح شده برای سنتز اکسید گرافن و اکسید گرافن سنتز شده.

همانطور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، ابتدا گرافیت با اسید و ماده اکسید کننده واکنش می‌دهد تا گروه‌های اسیدی بین لایه‌های گرافیت ایجاد شده و فاصله بین این لایه‌ها افزایش یابد. سپس، با اعمال امواج فراصوت یا انبساط حرارتی، نیرویی به لایه‌ها وارد می‌شود که در نهایت، این نیرو لایه‌ها را از یک‌دیگر جدا می‌کند. عامل اصلی جدایش لایه‌ها (صفحات) گرافیت از هم، افزایش فاصله بین لایه‌ها در اثر نفوذ گروه‌های اکسیدی بین آن‌ها است. هم‌چنین، گروه‌های اسیدی حین خروج از ماده در اثر انبساط حرارتی، نیرویی به صفحات مجاور وارد کرده و به فاصله گرفتن این صفحات از هم کمک می‌کنند. ماده حاصل پس از باز شدن صفحات گرافیت، اکسید گرافن⁶⁰ است. ساختار بلوری اکسید گرافن دارای هیبریداسیون sp^3 است، چراکه علاوه بر سه پیوند کووالانسی بین اتم‌های کربن موجود در صفحه، یک پیوند کووالانسی در خارج از صفحه با گروه‌های اکسیدی ایجاد می‌کند. بنابراین، اکسید گرافن به دلیل نداشتن الکترون آزاد، رسانایی الکتریکی ندارد. از سویی، وجود گروه‌های اکسیدی روی سطح این ماده باعث قطبی بودن آن می‌شود. از فرآیندهای حرارتی و شیمیایی برای احیا اکسید گرافن استفاده می‌شود. در اثر عملیات احیا، بخش قابل توجهی از گروه‌های اکسیدی موجود روی سطح اکسید گرافن حذف شده و هیبریداسیون sp^2 ایجاد می‌شود. ماده به دست آمده پس از احیا اکسید گرافن، اکسید گرافن احیاشده⁶¹ نام دارد. اکسید گرافن احیاشده رسانای الکتریسته است. البته، حذف بخش قابل توجهی از گروه‌های اکسیدی از سطح باعث کاهش قطبیت محصول نهایی شده و اکسید گرافن احیاشده یک ماده غیرقطبی محسوب می‌شود. شایان ذکر است که اکسید گرافن احیاشده نسبت به اکسید گرافن سنتز شده با روش رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار نقایص بلوری بیش‌تری دارد.

⁶⁰ Graphene Oxide; GO

⁶¹ Reduced Graphene Oxide; RGO

۴- نتیجه گیری

نانولوله‌های کربنی و گرافن مهم‌ترین و پرکاربردترین دگرشکل‌های کربن به‌شمار می‌روند. از دیدگاه بلورشناختی، نانولوله‌های کربنی، لوله‌هایی استوانه‌ای شکل از جنس صفحات گرافن هستند. گرافن، ورقه‌ای دوبعدی از اتم‌های کربن در یک قالب شش ضلعی یا لانه زنبوری است و جدیدترین عضو خانواده مواد کربنی چند بعدی به‌شمار می‌رود. در این مقاله، به معرفی نانولوله‌های کربنی و گرافن پرداخته شد. روش‌های سنتز و کاربردهای این نانو ساختارهای کربنی مورد مطالعه بحث و بررسی قرار گرفت. گفته شد که در شبکه بلوری نانولوله‌های کربنی، اتم‌های کربن سه پیوند با اتم‌های همسایه خود تشکیل می‌دهند و الکترون چهارم به‌صورت آزاد در اطراف اتم قرار می‌گیرد. اشاره شد که بسته به تعداد دیواره‌ها، نانولوله‌های کربنی به سه دسته نانولوله‌های کربنی تک دیواره، نانولوله‌های کربنی دو دیواره و نانولوله‌های کربنی چند دیواره طبقه‌بندی می‌شوند. تاکید شد که محاسبه مولفه و زاویه کایرال امکان تشخیص نوع نانولوله کربنی را فراهم می‌کند. کندوپاش لیزری، تجزیه کاتالیزوری هیدروکربن‌ها، تخلیه قوس الکتریکی و رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار، از روش‌های متداول سنتز نانولوله‌های کربنی هستند. اشاره شد که گرافن، ورقه‌ای دوبعدی از اتم‌های کربن در یک قالب شش ضلعی یا لانه زنبوری است که در آن، اتم‌های کربن با هیبرید sp^2 به هم متصل شده‌اند. این صفحات با کنار هم قرار گرفتن اتم‌های کربن تشکیل می‌شوند. گفته شد که نانو ساختارهای گرافنی لزوماً تک لایه نیستند و امکان سنتز گرافن با قرارگیری تعداد محدودی از تک صفحه‌های گرافنی روی هم وجود دارد. کاربرد گرافن‌ها بستگی قابل ملاحظه‌ای به تعداد صفحات آن‌ها دارد. تاکید شد که ویژگی‌های منحصربه‌فرد گرافن منجر به استفاده از آن در کاربردهای مختلف مانند سنتز کامپوزیت‌ها (به‌عنوان تقویت کننده)، و کاربردهای الکترونیکی مانند ترانزیستورها، الکترودهای شفاف سلول‌های خورشیدی و ابرخازن‌ها شده است. دو روش اصلی برای سنتز گرافن، روش رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار و هامرز است. اشاره شد که روش هامرز در مقایسه با روش رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار بسیار ارزان‌تر بوده و قابلیت تولید انبوه دارد. عیب اصلی این روش، وجود نقایص بیش‌تر روی گرافن سنتز شده است که باعث کاهش رسانایی الکتریکی آن می‌شود.

منابع و مراجع

- [1] Baughman, Ray H., Anvar A. Zakhidov, and Walt A. De Heer. "Carbon nanotubes--the route toward applications." *science* 297, no. 5582 (2002): 787-792.
- [2] Rafique, Irum, Ayesha Kausar, Zanib Anwar, and Bakhtiar Muhammad. "Exploration of epoxy resins, hardening systems, and epoxy/carbon nanotube composite designed for high performance materials: A review." *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 55, no. 3 (2016): 312-333.
- [3] Sharon, Madhuri, and Chetna Sharon. "Nanotechnology Enters the Renal Cancer Drug Delivery Arena: A Review." *Novel Approaches in Drug Designing & Development* 4, no. 2 (2018): 20-32.
- [4] Zaytseva, Olga, and Günter Neumann. "Carbon nanomaterials: production, impact on plant development, agricultural and environmental applications." *Chemical and Biological Technologies in Agriculture* 3, no. 1 (2016): 1-26.
- [5] Moniruzzaman, Mohammad, and Karen I. Winey. "Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes." *Macromolecules* 39, no. 16 (2006): 5194-5205.
- [6] Cheng, Liang-Chien, Xiumei Jiang, Jing Wang, Chunying Chen, and Ru-Shi Liu. "Nano-bio effects: interaction of nanomaterials with cells." *Nanoscale* 5, no. 9 (2013): 3547-3569.
- [7] Han, Ju-Tack, Ja-Hee Woo, Hae-Sic Kim, and Jong-Gi Jee. "Synthesis of Carbon Nanotubes from Catalytic Decomposition of C_2H_2 through Pd/Al₂O₃ Catalysts." *Bulletin of the Korean Chemical Society* 24, no. 12 (2003): 1771-1774.
- [8] Thostenson, Erik T., Zhifeng Ren, and Tsu-Wei Chou. "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review." *Composites science and technology* 61, no. 13 (2001): 1899-1912.
- [9] Iijima, Sumio. "Helical microtubules of graphitic carbon." *nature* 354, no. 6348 (1991): 56-58.
- [10] Ajayan, P. M., O. Stephan, C. Colliex, and D. Trauth. "Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin—nanotube composite." *science* 265, no. 5176 (1994): 1212-1214.
- [11] McEuen, Paul L., Marc Bockrath, David H. Cobden, Young-Gui Yoon, and Steven G. Louie. "Disorder, pseudospins, and backscattering in carbon nanotubes." *Physical Review Letters* 83, no. 24 (1999): 5098.
- [12] Allen, Matthew J., Vincent C. Tung, and Richard B. Kaner. "Honeycomb carbon: a review of graphene." *Chemical reviews* 110, no. 1 (2010): 132-145.
- [13] Choi, Wonbong, Indranil Lahiri, Raghunandan Seelaboyina, and Yong Soo Kang. "Synthesis of graphene and its applications: a review." *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 35, no. 1 (2010): 52-71.

[14] Luong, Duy X., Ksenia V. Bets, Wala Ali Algozeeb, Michael G. Stanford, Carter Kittrell, Weiyin Chen, Rodrigo V. Salvatierra et al. "Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis." *Nature* 577, no. 7792 (2020): 647-651.

[15] Zhang, Y. I., Luyao Zhang, and Chongwu Zhou. "Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications." *Accounts of chemical research* 46, no. 10 (2013): 2329-2339.

نانو کامپوزیت ها

چکیده

تمام مزایای مذکور (در مقاله قبل) برای نانو کامپوزیت ها و کاربردهای جذاب آنها با فرض ایده آل بودن شرایط است. اما شرایط در اکثر موارد ایده آل نیست و باید با راهکارهایی شرایط را بهبود بخشید. از مهم ترین مواردی که در نانو کامپوزیت سازی باید به آن اشاره کرد می توان به توزیع و پخش یکنواخت تقویت کننده نانویی در زمینه، سازگاری و عدم رخداد واکنش ناخواسته بین آنها اشاره کرد. برای ساخت نانو کامپوزیت ها روش های مختلفی وجود دارد که با توجه به نوع فاز زمینه متفاوت هستند. اگر فاز زمینه پلیمری باشد، روش های عمده عبارتند از روش حلالی، اختلاط مذاب و پلیمریزاسیون درجا و اگر زمینه فلزی باشد، دو روش عمده عبارتند از هم زدن مذاب و نفوذ مذاب. در این مقاله در مورد روش های ساخت نانو کامپوزیت ها، خواص مهم در آنها و کاربردهای آنها بحث شده است.

کلیدواژه ها: توزیع و پخش یکنواخت، سازگاری، روش های ساخت نانو کامپوزیت، کاربردهای نانو کامپوزیت ها

۱- مقدمه

در نانو کامپوزیت سازی باید به موارد مختلفی توجه شود. از جمله این موارد شرایطی است که در آن نانو کامپوزیت تولید می شود. باید شرایط به گونه ای فراهم شود که در طی آن نانومواد مورد استفاده به عنوان سازگار کننده بتوانند خاصیت تقویت کنندگی خودشان را به بهترین شکل ممکن نشان دهند. شرایط مورد نیاز تحت عنوان موارد مهم در نانو کامپوزیت سازی در ادامه آورده شده است. همچنین روش های مختلف ساخت نانو کامپوزیت ها با توجه به نوع زمینه آنها توضیح داده شده است و در انتها نیز برخی از کاربردهای مهم نانو کامپوزیت ها توضیح و یا ذکر شده اند.

۲- موارد مهم در ساخت نانو کامپوزیت

تمام موارد مذکور در بالا از مزیت‌های ساخت نانو کامپوزیت و بهبودهایی که در هر یک از زمینه‌ها ایجاد می‌شود، تنها در صورتی است که به معنای واقعی یک نانو کامپوزیت تولید بشود. که این کار بسیار دشواری است و در اکثر مواقع این اتفاق نمی‌افتد!

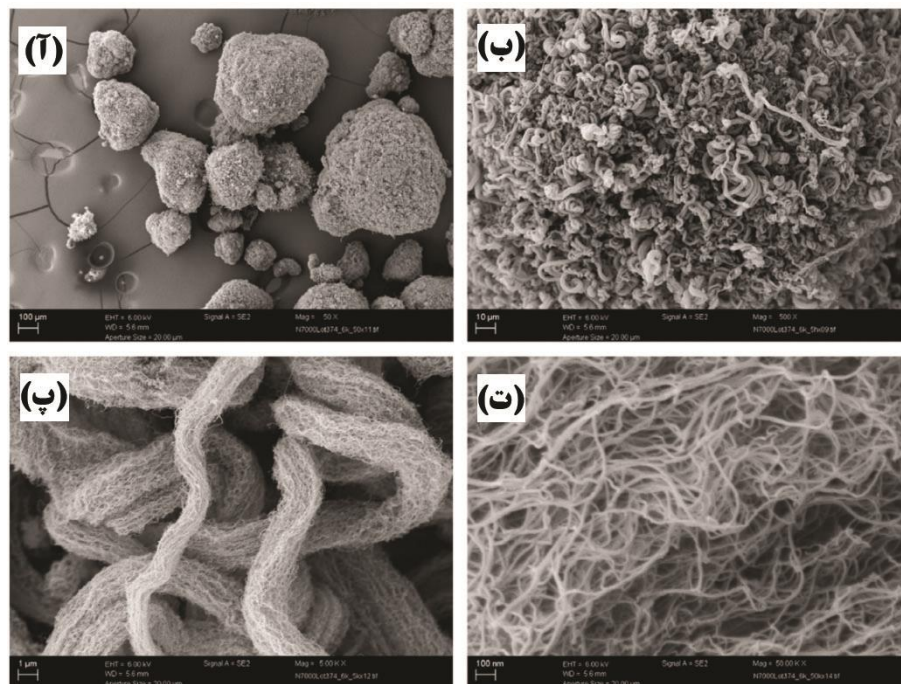
سه نکته بسیار مهم در نانو کامپوزیت سازی مطرح است که در ادامه توضیح داده شده است.

۲-۱- توزیع^{۶۲} و پخش^{۶۳} یکنواخت تقویت کننده نانویی در زمینه

مهم‌ترین عامل در نانو کامپوزیت سازی توزیع و پخش یکنواخت تقویت کننده نانویی در زمینه است. این کار بسیار دشوار است. معمولاً نانومواد تمایل دارند به شکل یک کلوخه به یکدیگر بچسبند چرا که انرژی سطحی آنها بسیار بالاست. در صورتیکه نتوان کلوخه‌های نانومواد را از یکدیگر باز نمود و در ادامه نیز آنها را به صورتی که یکنواخت پخش شده باشند باقی نگه داشت، در واقع نانو کامپوزیتی ساخته نشده است بلکه صرفاً کلوخه‌ای از نانومواد به هم چسبیده در یک زمینه اضافه شده است. در این حالت هیچ یک از بهبودهایی که در بخش قبل گفت حاصل نمی‌شود. برای پخش یکنواخت پرکننده دو کار باید انجام داد. ابتدا باید نانومواد که به شکل کلوخه‌ای وجود دارند را به طریقی از یکدیگر باز نمود. به این کلوخه‌ها، کلوخه اولیه گفته می‌شود. برای مثال در شکل ۱ کلوخه‌های اولیه نانولوله کربنی دیده می‌شود [۱].

⁶²Distribution

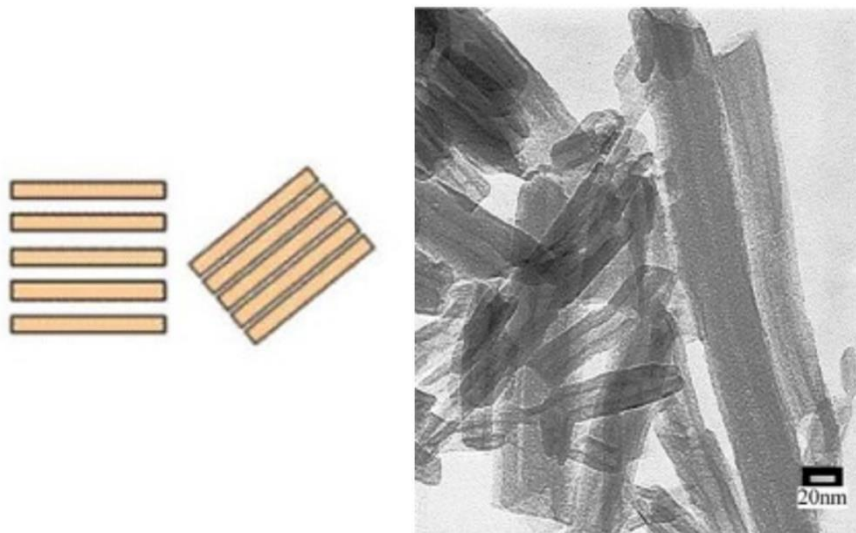
⁶³ Dispersion



شکل ۱: تصویر SEM از کلوخه‌های نانولوله کربنی در بزرگنمایی‌های مختلف (به ترتیب از (آ) به (ت) بزرگنمایی بیشتر می‌شود [۲]

مطابق شکل ۱ مشاهده می‌شود که نانولوله‌های کربنی به شدت در یکدیگر پیچیده‌اند و یک ساختار طناب‌مانند را ایجاد کرده‌اند و خود این ساختارهای طناب‌مانند نیز در یکدیگر فرو رفته‌اند و یک ذره کلوخه بزرگ را ساخته‌اند. اولین مرحله در نانو کامپوزیت سازی باز کردن این کلوخه‌ها و سپس باز کردن این طناب‌ها برای رسیدن به نانولوله-های کربنی جدا از یکدیگر در زمینه است. این فرو رفتن نانو ساختارهای کربنی در گرافن نیز به چشم می‌خورد که در آنجا نیز صفحات گرافنی به شدت در هم فرو می‌روند و یک کلوخه بزرگ را ایجاد می‌کنند [۲].

همچنین در شکل ۲ شکل شماتیک و تصویر SEM از نانو صفحات رسی آورده شده است. در نانو صفحات رسی نیز نیاز است تا برای رسیدن به یک نانو کامپوزیت، فاصله صفحات از هم به مقدار کافی افزایش یابد یا ترجیحاً صفحات از هم باز بشوند. در اینجا نیز در صورتی که نتوان فاصله بین صفحات را به مقدار کافی افزایش داد عملاً نانو کامپوزیتی ساخته نمی‌شود.

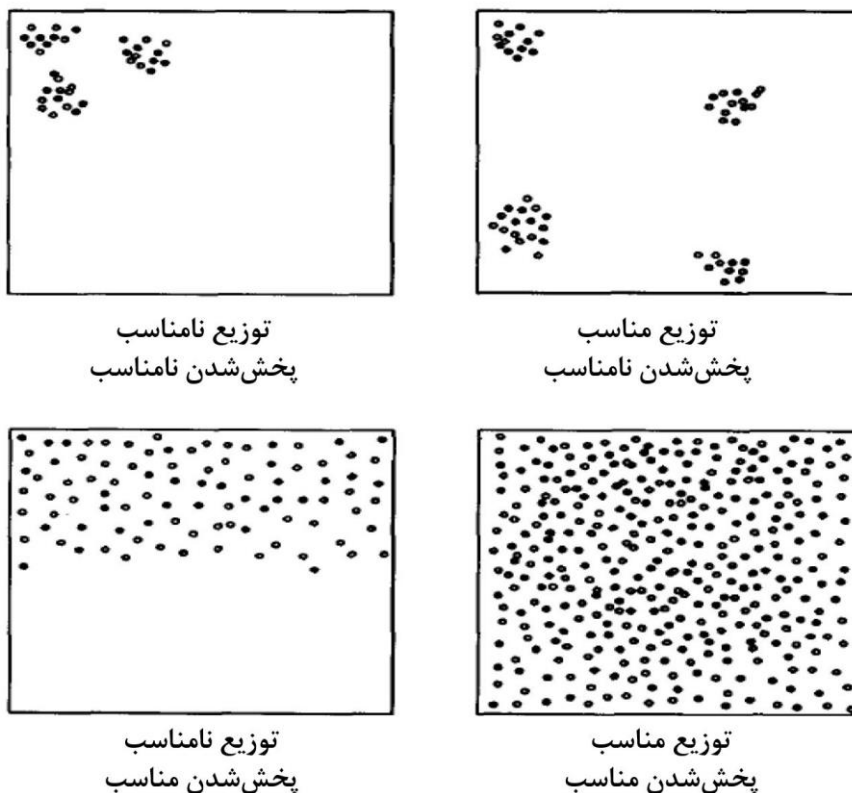


شکل ۲: تصویر SEM و شماتیکی از نانوصفحات رسی [۱]

و اما مرحله دوم بعد از باز کردن کلوخه‌های اولیه نانوساختارهای کربنی، پراکنده باقی نگه داشتن آنهاست. در بسیاری از موارد در ابتدا کلوخه‌های اولیه نانوساختارها از یکدیگر باز می‌شود ولی به مرور دوباره نانوساختارها به یکدیگر می‌پیوندند و مجدداً کلوخه‌ای می‌شوند. برای اینکار نیاز است تا به صورت ترمودینامیکی سازگاری بین نانوساختار و زمینه وجود داشته باشد که موضوع بحث بعدی (بخش ۲-۲) است.

۱-۱-۲- منظور از توزیع و پخش چیست؟

همانطور که گفته شد در نانو کامپوزیت سازی هم نیاز به توزیع یکنواخت و هم پخش یکنواخت است. ولی تفاوت توزیع و پخش در چیست؟ این تفاوت در شکل ۵ نمایش داده شده است. مطابق شکل مشاهده می‌شود در صورتیکه اجزا تقویت کننده در اکثر قسمت‌های زمینه قرار گیرند، گفته می‌شود توزیع (Distribution) مناسب است، خواه اجزا تقویت شونده به صورت نانوساختارهای جدا از هم باشند و خواه به صورت کلوخه باشند. اما معنی پخش شدن (Dispersion) جدا شدن نانوساختارهای کربنی از هم و تبدیل کلوخه آنها به نانوساختارهای منفرد است، خواه در تمام زمینه توزیع شود و خواه نشود. مطابق شکل ۳ مشاهده می‌شود که حالت ایده آل این است که هم نانوساختارها خوب توزیع شوند و هم خوب پخش شوند. در این حالت بهترین نتیجه حاصل می‌شود.



شکل ۳: نمایش مفهوم توزیع و پخش جزء تقویت کننده درون فاز زمینه

۲-۲- سازگاری بین نانومواد و زمینه

موضوع مهم بعدی در نانو کامپوزیت سازی لزوم سازگاری بین زمینه و نانومواد مورد استفاده است. همانطور که گفته شد نیاز است تا با وجود سازگاری بین نانومواد مورد استفاده و زمینه، از لحاظ ترمودینامیکی نانومواد به صورت یکنواخت پخش شده باقی بمانند و مجدداً کلوخه‌ای نشوند. برای این امر شیمی سطح نانومواد و همینطور جنس و ساختار زمینه اهمیت دارد. برای سازگاری نیاز است تا نانوماده و زمینه هر دو از لحاظ شیمیایی با هم سازگار باشند یعنی هر دو قطبی یا هر دو ناقطبی باشند. برای مثال، نانولوله کربنی و گرافن که بسیار در نانو کامپوزیت سازی استفاده می شوند به صورت خالص غیر قطبی هستند. در صورتیکه زمینه هم غیر قطبی باشد (برای مثال پلی اتیلن باشد)، از لحاظ سازگاری برای یکدیگر مطلوب هستند. ولی اگر برای مثال زمینه پلی آمید بود که یک پلیمر قطبی است، نیاز است تا بر روی نانولوله کربنی یا گرافن اصلاح سطحی انجام بگیرد تا آنها نیز قطبی شوند. برای اینکار می توان بر روی نانولوله کربنی به روش های مختلفی مثل اصلاح با اسید یا پلاسما، گروه های عاملی همچون کربوکسیل یا

هیدروکسیل قرار داد. در این حالت نانولوله کربنی یا گرافن اصلاح شده با گروه‌های عاملی با زمینه قطبی سازگار می‌شود. همچنین به منظور سازگار کنندگی می‌توان از عوامل پخش نیز استفاده کرد. عوامل پخش می‌توانند سورفکتانت یا کویلرهای با یک سمت آبدوست و یک سمت آبگریز باشند که از یک طرف به جزء قطبی و از سمت دیگر به جزء غیرقطبی متصل شوند و باعث سازگاری آنها شوند [۱].

۳-۲- عدم رخ دادن واکنش ناخواسته بین نانومواد و زمینه

مورد بعدی که در نتیجه نهایی نانو کامپوزیت سازی موثر است، احتمال رخ دادن واکنش ناخواسته بین نانوماده تقویت‌کننده و زمینه است. این اتفاق مخصوصاً در زمینه‌های فلزی مرسوم است. دلیل آن نیز این است که در ساخت نانو کامپوزیت‌های زمینه فلزی نیاز به دما و فشار بالایی است چراکه دمای ذوب فلزات بالاست. در این دما و فشار بالا احتمال واکنش شیمیایی بین فلز و نانو ساختار زیاد است و این واکنش ممکن است بسیار غیرمطلوب باشد. برای مثال فرض کنید از نانولوله‌های کربنی تک دیواره در زمینه آلومینیومی استفاده شده است. در صورت رخ دادن واکنش بین نانولوله کربنی تک دیواره و آلومینیوم در دما و فشار بالا مشابه واکنش زیر داریم:



مشابه این واکنش ساختار نانولوله کربنی تخریب می‌شود و به جای آن کاربید آلومینیوم ایجاد می‌شود. به علت اینکه نانولوله کربنی تک دیواره بوده است، عملاً در اثر انجام واکنش نانولوله کربنی تقریباً از بین می‌رود. اما اگر نانولوله کربنی چند دیواره بود صرفاً دیواره‌های انتهایی از بین می‌رفتند و دیواره‌های داخلی باقی می‌ماندند. اما در این حالت نیز (نانولوله کربنی چند دیواره) در اثر ایجاد کاربید آلومینیوم، تغییر شکل و ضربه پذیری نانو کامپوزیت حاصله به شدت کاهش می‌یابد که کاربردهای آن را محدود می‌کند.

تنها مزیت رخ دادن این واکنش ناخواسته، ایجاد فصل مشترکی از کاربید آلومینیوم بین آلومینیوم و نانو ساختار کربنی است که باعث ایجاد سازگاری بین آنها و افزایش استحکام تسلیم و کششی می‌شود. اما کاهش قابلیت تغییر شکل پلاستیک در این حالت به قدری قابل توجه است که به ندرت رخ دادن این واکنش مورد نظر است. در مطالب بالا از نانو ساختارهای کربنی به ویژه نانولوله کربنی صحبت شد ولی این حالت برای سایر نانو ساختارها نیز ممکن است رخ دهد.

همچنین عامل مهم دیگری که ممکن است به تخریب ساختار نانوماده مورد استفاده بیانجامد، شرایط فرآیندی شدید در حین نانو کامپوزیت سازی است. این حالت مخصوصاً برای نانو ساختارهایی با اشکال ویژه مثل نانولوله یا نانو صفحات تاثیر گذار است. برای مثال در صورتیکه در حین ساختن نانو کامپوزیت تنش های برشی بالایی به نانولوله های کربنی یا گرافن وارد شود باعث تخریب ساختار آنها و قطعه قطعه شدن آنها می شود. در این صورت نسبت منظر^{۶۴} (نسبت بزرگترین بعد به کوچکترین بعد) در آنها به مقدار قابل توجهی کاهش می یابد. در اثر کاهش نسبت منظر در این نانو ساختارها بهبود خواصی همچون رسانایی حرارتی، رسانایی الکتریکی و بهبود خواص مکانیکی به شدت کاهش پیدا می کند. در نتیجه نیاز است تا در حین ساخت نانو کامپوزیت ها به کنترل شرایط ساخت و عدم وارد شدن آسیب به نانو ساختارها نیز توجه شود [۱].

۳- روش های ساخت نانو کامپوزیت

روش های ساخت نانو کامپوزیت ها با توجه به زمینه مشخص می شود. در زمینه پلیمری سه روش ساخت عمده وجود دارد که عبارتند از روش حلالی، روش پلیمریزاسیون درجا و روش اختلاط مذاب. در روش حلالی، نانوماده و پلیمر در یک حلال مناسب حل می شوند و سپس با یکدیگر مخلوط می شوند، در ادامه با تبخیر حلال نانو کامپوزیت زمینه پلیمری حاصل می شود. از مزایای این روش، راحتی پراکندگی نانومواد در زمینه پلیمری به علت وجود حلال است ولی روشی آزمایشگاهی است. در این روش انتخاب حلال با توجه به نوع پلیمر و نانوماده تقویت کننده مشخص می شود.

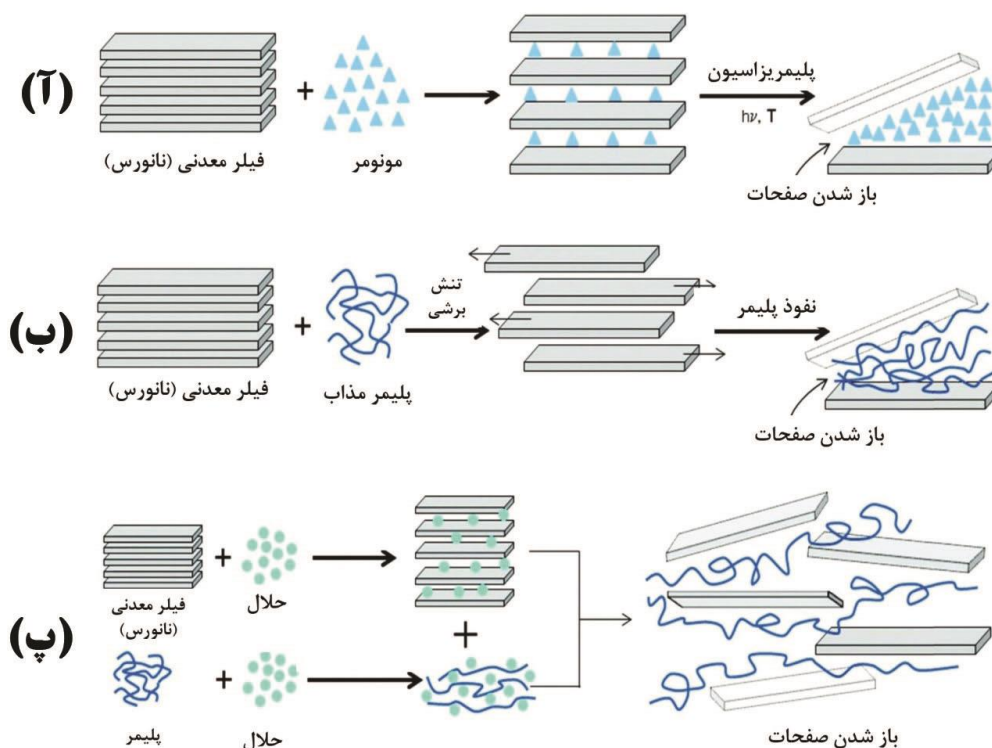
در روش پلیمریزاسیون درجا، نانوماده و مونومر با یکدیگر مخلوط می شوند و در ادامه با افزودن فعال کننده و اعمال دمای مناسب، مونومر تبدیل به پلیمر می شود و نانومواد نیز درون آن پخش می شوند. این روش نیز روشی صنعتی محسوب نمی شود و بیشتر برای پلیمرهایی مناسب است که در حلال مناسبی حل نمی شوند یا پایداری حرارتی خوبی ندارند.

روش آخر روش اختلاط مذاب است که روشی کاملاً صنعتی با قابلیت تولید انبوه است. در این روش ساده و سریع، پلیمر گرمانرم و نانوماده تقویت کننده به درون اکسترودر ریخته می شود و با اعمال دما و تنش برشی، پلیمر ذوب شده و نانوماده در آن پخش می شود [۳].

⁶⁴Aspect Ratio

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

در شکل ۴ به صورت شماتیک روش های تولید نانو کامپوزیت زمینه پلیمری با تقویت کننده نانوصفحات رسی نمایش داده شده است.

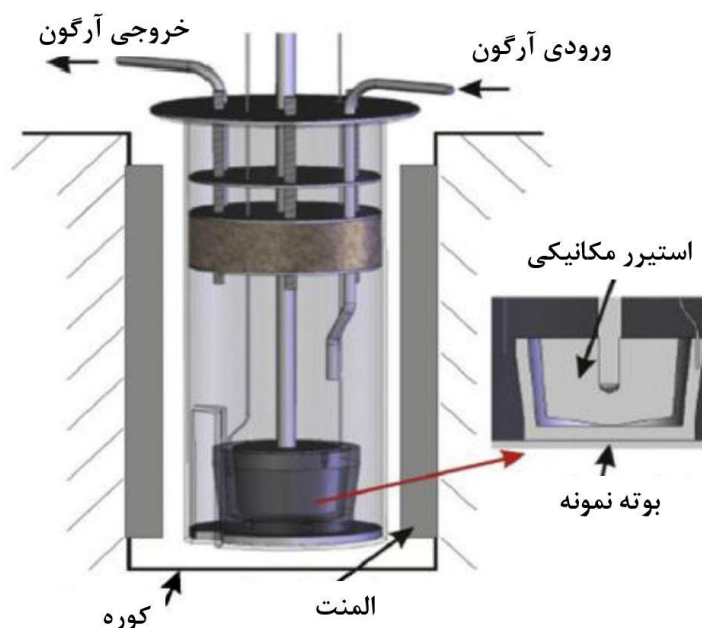


شکل ۴: تصویر شماتیک از روش های ساخت نانو کامپوزیت زمینه پلیمری و نانوصفحات رسی (آ) روش پلیمریزاسیون درجا، (ب) روش اختلاط مذاب، (پ) روش حلالی [۳]

مطابق شکل ۴ مشاهده می شود که در هر کدام از این روش ها از راهکاری برای باز کردن صفحات رسی از هم استفاده می شود که به ترتیب عبارتند از نفوذ مونومر بین صفحات رسی و افزایش فاصله آنها در اثر پلیمریزه شدن، تنش برشی به صفحات رسی توسط اکسترودر و افزایش فاصله بین صفحات در اثر نفوذ حلال حاوی پلیمری بین صفحات نانورس. برای ساخت نانو کامپوزیت های زمینه فلزی نیز روش های مختلفی وجود دارد. از جمله این روش ها می توان به هم زدن مذاب اشاره کرد. در این روش که در شکل ۵ نمایش داده شده است، در حالی که فلز به صورت مذاب در آمده است، نانوماده به محفظه اضافه می شود و در اثر همزنی که در محفظه قرار دارد، پخش شدن نانوماده درون فاز مذاب فلزی اتفاق می افتد. همچنین همزن با ایجاد تنش برشی باعث باز شدن کلوخه های اولیه نانومواد اضافه شده می شود. در این

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

روش برای هم خوردن بهتر مذاب از گاز خنثی آرگون نیز استفاده می شود که به درون محفظه دمیده می شود. منتها در این روش به علت احتمال وجود اختلاف چگالی بین نانوماده و مذاب فلزی، معمولاً نانوماده اکثراً یا روی مذاب قرار می گیرد و یا در انتهای محفظه قرار می گیرد و پخش یکنواختی حاصل نمی شود. اما این روش یک روش ساده و سریع است که برای کاربردهای صنعتی معقول به نظر می رسد [۴].



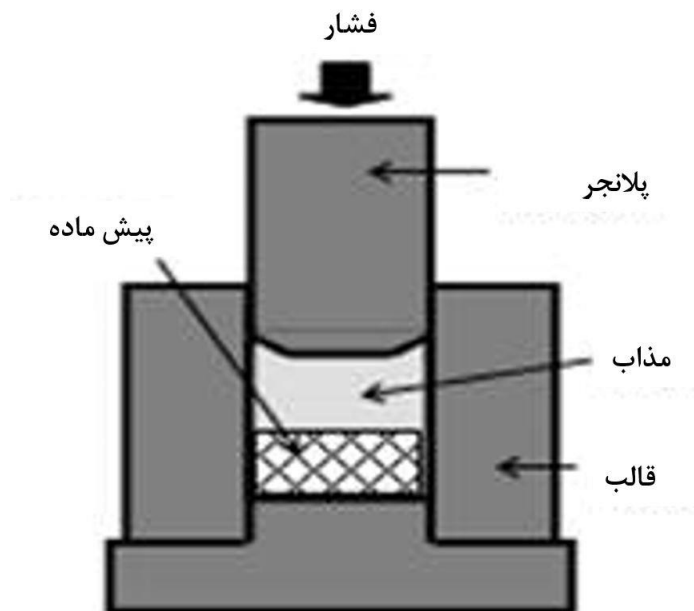
شکل ۵: تولید نانو کامپوزیت زمینه فلزی به روش هم زدن مذاب

روش مرسوم دیگر، روش نفوذ مذاب است. در این روش نانوماده به صورت یک ساختار از پیش شکل گرفته^{۶۵} که متخلخل است در می آید. برای تولید این ساختار از پیش شکل گرفته می توان از اضافه کردن یک چسب آلی به نانو ساختارهای کربنی و سپس سینتر یا پرس آنها استفاده کرد. در ادامه این ساختار از پیش شکل گرفته درون یک محفظه قرار می گیرد و مذاب فلزی بر روی آن ریخته می شود. در ادامه به روش های مختلف بر روی مذاب فلز فشار وارد می شود تا مذاب به خوبی به تمام ساختار از پیش شکل گرفته نفوذ کند و یک قطعه یکنواخت ساخته بشود. در

⁶⁵Preform

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

این حالت چون از قبل ساختار از پیش شکل گرفته کاملاً پخش شده و یکنواخت بوده است و مذاب صرفاً به درون آن نفوذ کرده است (در اثر نفوذ مذاب چسب تبخیر می‌شود) یک ساختار با پخش یکنواخت حاصل می‌شود که برای کاربردهای ویژه نانو کامپوزیت‌های زمینه فلزی مناسب است. در شکل ۶ این فرآیند نمایش داده شده است [۴-۵].



شکل ۶: نمایش فرآیند نفوذ مذاب برای ساخت نانو کامپوزیت‌های زمینه فلزی

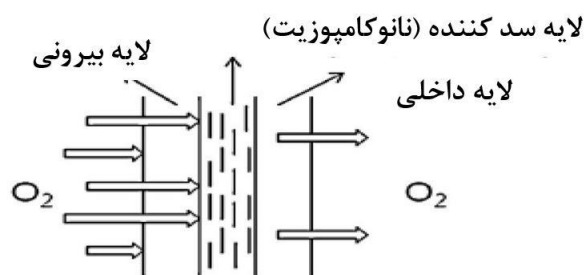
همچنین روش‌های دیگری نیز به منظور ساخت نانو کامپوزیت‌های زمینه فلزی وجود دارند که در مقایسه با دو روش مذکور محبوبیت کمتری دارند. از جمله این روش‌ها می‌توان به رسوب به وسیله لیزر، پرینتر سه بعدی، هم زدن مذاب با کمک التراسونیک، اسپری پلاسما، اسپری حرارتی سرعت بالا، اسپری سرد و متالورژی پودر (مثل سینتر به وسیله جرقه پلاسمایی) اشاره کرد [۴-۵].

۴- کاربردهای نانو کامپوزیت‌ها

همانطور که گفته شد به دلیل مزایای فراوان نانو کامپوزیت‌سازی، این حوزه بسیار مورد توجه صنعت قرار گرفته است. در ادامه به بعضی از کاربردهای نانو کامپوزیت‌ها اشاره می‌شود.

۴-۱- بسته‌بندی هوشمند مواد غذایی

با استفاده از نانو ساختارهایی همچون نانوصفحات رسی در زمینه پلیمری بسته‌بندی مواد غذایی، می‌توان مدت ماندگاری ماده غذایی مورد نظر را به میزان قابل توجهی افزایش داد. در واقع نانوصفحات رسی با خاصیت سد کنندگی خودشان، مانع از ورود مقادیر بالای اکسیژن به داخل بسته‌بندی مواد غذایی و به تعویق انداختن فساد آن می‌شوند. در شکل ۷ نمونه‌ای از این عملکرد نشان داده شده است. در این شکل مشاهده می‌شود که نانوصفحات رسی درون لایه میانی بسته‌بندی قرار گرفته‌اند تا با مواد غذایی و محیط در تماس مستقیم نباشند [۶].



شکل ۷: استفاده از نانوصفحات رسی به عنوان مانعی در برابر ورود اکسیژن به داخل بسته‌بندی مواد غذایی

۴-۲- تولید قطعات زمینه پلیمری با رسانایی الکتریکی یا حرارتی بالا

پلیمرها به خاطر وزن سبک و شکل پذیری مطلوبی که دارند گزینه جذابی برای جایگزینی فلزات در بعضی از کاربردها هستند. برای مثال در صورتیکه از پلیمرها در تانکرهای نگهداری سوخت استفاده شود، تولید تانکرها بسیار ساده‌تر و انتقال آنها نیز راحت‌تر می‌شود، ولی نیاز است تا تانکرهای سوخت مقداری رسانای الکتریسته باشند تا بار سطحی بر روی آنها تجمع نکند (تخلیه بار سطحی ممکن است باعث انفجار شود). اکثر پلیمرهای مرسوم عایق الکتریکی هستند و پلیمرهای رسانا نیز بسیار گراند. در نتیجه یک راه حل ساخت نانو کامپوزیت‌های رسانای الکتریکی زمینه پلیمری با نانو ساختارهایی همچون نانولوله‌های کربنی یا گرافن است. از کاربردهای دیگر این نانو کامپوزیت‌ها می‌توان به هولدرهای لامپ‌های LED اشاره کرد که باید رسانای حرارت باشند تا نیمه‌هادی داخل آن آسیب نبیند. یا لزوم رسانایی الکتریکی در قطعات پلیمری که به روش الکترواستاتیکی رنگ زده می‌شوند (مثل درب باک خودروها) [۷].

۳-۴- استفاده از قطعات زمینه فلزی در صنعت هوافضا و خودروسازی

همانطور که اشاره شد در صنعت هوافضا و خودروسازی نیاز به کاهش وزن برای افزایش سرعت و کاهش مصرف سوخت است. یکی از موثرترین این راهکارها جایگزینی قطعات فلزی سنگین تری مثل فولادها با فلزات سبک‌تری همچون آلومینیوم است. منتها آلومینیوم خواص مکانیکی لازم را ندارد و نیاز به مستحکم سازی دارد. با استفاده از نانو ساختارهای مختلفی همچون کاربرد سیلیسیوم یا نانولوله کربنی می‌توان استحکام مکانیکی آلومینیوم را بهبود بخشید تا در این کاربردها بتوان از آن استفاده نمود [۴].

۴-۴- تولید قطعات زمینه سرامیکی با قابلیت تغییر شکل پلاستیک بالا

با استفاده از نانو ساختارهایی همچون سیلیکات در زمینه سرامیکی می‌توان چقرمگی یا تافنس آنرا بهبود بخشید تا تغییر شکل پلاستیک کافی در آنها رخ دهد. در این صورت می‌توان قطعات زمینه سرامیکی را شکل دهی کرد. یکی از مفیدترین مثال‌های این کار تولید چاقوهای سرامیکی است که به خاطر امکان تغییر شکل پلاستیک قابلیت ماشین کاری را پیدا کرده‌اند. همچنین با اینکار می‌توان اشکال پیچیده‌ای در اثر ماشین کاری نانو کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی برای کاربردهایی همچون آستر کوره‌ها یا موتور خودروها تولید نمود [۸].

۵-۴- سایر کاربردها

به علت کاربردهای بسیار زیاد نانو کامپوزیت‌ها به ذکر نام برخی دیگر از کاربردها اکتفا می‌شود. از سایر کاربردها می‌توان به افزایش مقاومت سایشی و استحکام لاستیک‌های خودرو، نانو کامپوزیت‌های زمینه پلیمری کندسوز، نانو کامپوزیت‌های زمینه پلیمری مقاوم به تابش نور خورشید، لوله‌های بی‌صدای آب، لوله‌هایی با خاصیت آنتی باکتریالی، سپر و داشبورد با ضربه پذیری بسیار بالا و نانو کامپوزیت‌های زمینه پلیمری خود ترمیم شونده اشاره کرد.

۵- جمع بندی و نتیجه گیری

مطابق توضیحات مشاهده شد که برای ساخت نانو کامپوزیت‌ها باید حتماً به مواردی همچون توزیع و پخش یکنواخت نانوماده تقویت کننده، سازگاری بین نانوماده و زمینه و همچنین کنترل برای عدم واکنش ناخواسته بین نانوماده و زمینه توجه نمود. همچنین روش‌های مختلف ساخت نانو کامپوزیت‌ها بیان شد. با توجه به مقیاس کار (صنعتی یا

آزمایشگاهی)، کیفیت موردانتظار و هزینه مورد نظر می توان از بین روش های مختلف ساخت نانو کامپوزیت ها یکی از آنها را انتخاب نمود. همچنین کاربردهای مهم نانو کامپوزیت ها در صنعت توضیح یا ذکر شد.

مراجع

- [1]. Ajayan, Pulickel M., Linda S. Schadler, and Paul V. Braun. Nanocomposite science and technology. John Wiley & Sons, 2006.
- [2]. Villmow, T., Kretschmar, B., & Pötschke, P. (2010). Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites. *Composites Science and Technology*, 70(14), 2045-2055.
- [3]. M Shojaei, A., Nourbakhsh, P., & Faghihi, M. (2014). An investigation on the structural characteristics and reinforcement of melt processed polyamide 66/multiwalled carbon nanotube composites. *Polymers for Advanced Technologies*, 25(4), 406-417.
- [4]. Casati, Riccardo, and Maurizio Vedani. "Metal matrix composites reinforced by nanoparticles—a review." *Metals* 4.1 (2014): 65-83.
- [5]. Astrom, B. Tomas. Manufacturing of polymer composites. Routledge, 2018.
- [6]. Arora, Amit, and Graciela Wild Padua. "Nanocomposites in food packaging." *Journal of Food science* 75.1 (2010): R43-R49.
- [7]. Chen, J., Du, X. C., Zhang, W. B., Yang, J. H., Zhang, N., Huang, T., & Wang, Y. (2013). Synergistic effect of carbon nanotubes and carbon black on electrical conductivity of PA6/ABS blend. *Composites science and technology*, 81, 1-8.
- [8]. Zgalat-Lozynskyy, O., et al. "Superplastic deformation of Si₃N₄ based nanocomposites reinforced by nanowhiskers." *Materials Science and Engineering: A* 606 (2014): 144-149.

نانو ساختارهای متخلخل

چکیده

نانوذرات متخلخل با توجه به اندازه تخلخل های خود به سه دسته میکرو، مزو و ماکرو متخلخل ها تقسیم بندی می شوند. که هر کدام برای کاربردی قابل استفاده است. متخلخل ها با انواع جنس ها و ساختارها دسته بندی هایی از قبیل نفوذپذیر و نفوذ ناپذیر، متخلخل های پلیمری، کربنی و معدنی، متخلخل های منظم و آمورف، و... را دارا می باشند که در این مطلب به توضیح هر کدام از این موارد با ارائه جزئیات می پردازیم. نحوه تخلخل سنجی و محاسبه میزان تخلخل ها، شکل و اندازه آن ها نیز برای کاربرد این نانو متخلخل ها دارای اهمیت فراوان است که تعیین می نماید در کدام دسته از کاربردهای مرسوم (مانند حوزه های فیلتراسیون، آب و پساب، حسگرها، دارورسانی، کاتالیست ها و...) می تواند کارایی داشته باشد.

کلید واژه ها: نانو متخلخل، BET، porometry، حفره های نانومتری، زئولیت، کربن فعال، آبروژل، دندریمر

۱- مقدمه

مواد نانومتخلخل به موادی گفته می شود که دارای تخلخل های نانومقیاس می باشند که عموماً در مواد سه بعدی (3D) دسته بندی می شوند. این مواد با سطح ویژه بسیار بالا، نفوذپذیری متفاوت، گزینش پذیری و سطوح تخلخل های خود باعث ایجاد خواص متفاوت و گسترده ای می شوند. که در صنایعی مانند تولید نانو کاتالیست ها، حسگرها، نانوپوشش با ویژگی های منحصر به فرد، عایق ها و... دارای کاربرد می باشند. تنوع بسیار بالای مواد نانومتخلخل در گروه های مواد متخلخل با اندازه های تخلخل متفاوت و انواع تخلخل ها و نفوذ ناپذیر یا نفوذپذیر دسته بندی می شوند. از اصلی ترین مواد نانومتخلخل که در حال حاضر کاربردهای گسترده ای نیز دارا می باشند، می توان به زئولیت ها⁶⁶، هیدروژل ها یا آبروژل ها، متخلخل های کربنی و سیلیکایی اشاره نمود. در این مقاله انواع نانو متخلخل ها، روش های تخلخل سنجی، کاربردها و روش های تهیه این مواد مورد بررسی قرار می گیرند.

۲- نانو ساختارهای متخلخل

۲-۱ درباره تخلخل ها

⁶⁶zeolites

در مرحله اول با بررسی معنی تخلخل در تعریف مواد متخلخل و نانومتخلخل ها آغاز می کنیم. مواد متخلخل دارای فضاهایی می باشند که از ماده زمینه ای تشکیل نشده و به صورت جاهای خالی از ماده زمینه اصلی در آن وجود دارند. این فضاهای خالی بسته به جنس و حالت ماده زمینه، ارتباط این حفرات و مواد پرکننده آن ها، می توانند رفتارهای متفاوتی از خود داشته باشند، این حفرات به صورت عمومی تخلخل نامیده می شوند.

تخلخل های نام برده شده در ساختارهای متخلخل می توانند با پرکننده های متفاوتی پر شده، حالات مختلفی از مواد متخلخل را ایجاد نمایند، این امر در کنار در نظرگیری جنس ماده زمینه بسیار حائز اهمیت می شود. برای مثال موادی وجود دارند که تخلخل های آن ها با فاز مایع پر شده و دارای ماده زمینه ای با انعطاف پذیری و تخلخل های شبکه ای باز که می توانند با یکدیگر تبادل مواد داشته باشند هستند. این مواد متخلخل اصطلاحاً دارای تخلخل های نفوذپذیر می باشند، در صورتی که فاز مایع آب باشد و ماده زمینه ای ماده جاذب آب ژلاتینی و یا ایجاد کننده ساختار ژلی باشد، ماده به دست آمده هیدروژل شناخته می شود (نکته مهم این است که هیدروژل انواع مختلفی دارد که مورد معمول تر به عنوان مثال مطرح شده و در ادامه بیشتر به معرفی این مواد می پردازیم). مثال دیگری که برای این قسمت می توان مطرح نمود با نامی مشابه مربوط به آبروژل ها می باشند. آبروژل ها دارای فاز زمینه ای با الاستیسیته پایین و نرمی کم می باشند و عموماً ساختاری پلیمری هستند که آب خود را از دست داده اند و به شکل یک ماده ترد و شکننده در آمده اند، به علاوه حفرات آنها نیز پر شده از هوا می باشند و به صورت کلی دارای نفوذپذیری نمی باشند. [۱]

سطح موثر مواد متخلخل با توجه به گسترش سطح ذره ای، به فضای درون ذره ای، یا درون ساختاری به غایت بیشتر از ساختارهای غیرمتخلخل در نظر گرفته می شود. این افزایش سطح باعث قرارگیری حجم بیشتری از مواد تشکیل دهنده ساختار در مجاورت محیط بیرون می باشند که این ارتباط به منزله ای افزایش سطح با احتساب حجم ثابت می باشند. با توجه به فرمول سطح ویژه می توان گفت که این فاکتور برای متخلخل ها افزایش پیدا می کند و به واسطه این افزایش انرژی سطحی آن ها نیز به میزانی بیشتر در نظر گرفته می شود. پایداری سازی این مواد و سطح این مواد می تواند به واسطه المان ها و گروه های سطحی هر کدام از این انواع متخلخل ها باشد که در محل عملکرد متخلخل ها کارایی فراوان دارند. برای مثال عوامل حساس به گروه های فنولی در متخلخل های زیستی می توانند با تجزیه این ساختارها عملکرد داشته و به صورت یک عامل تخریب کننده شناسایی شوند. [۲ و ۱]

مباحث بالا در وصف اهمیت تخلخل ها و مطرح کردن مفهوم کلی مطرح شد که در ادامه به توضیحات تکمیلی تر می پردازیم.

۲-۲ محاسبه میزان تخلخل

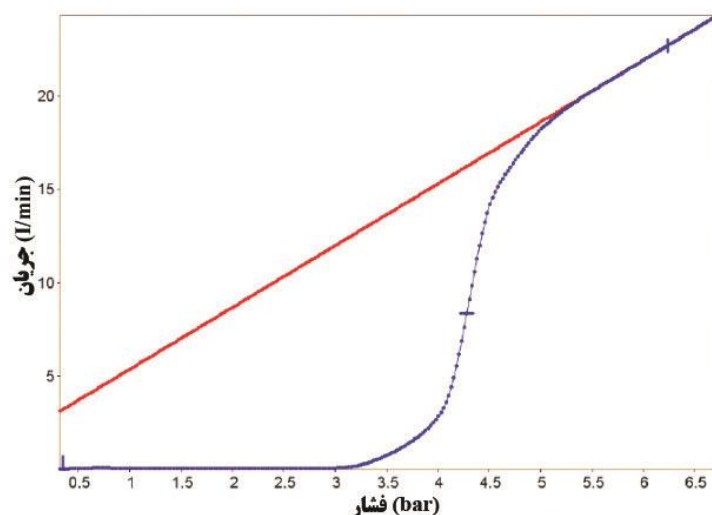
برای محاسبه میزان تخلخل موجود در مواد متخلخل شاخص‌های بسیار زیادی موجود می‌باشند که از پر اهمیت‌ترین این شاخص‌ها می‌توان به شاخص‌های سنجش نفوذپذیری، جذب تخلخل‌ها و درصد حجمی تخلخل‌ها بر کل ماده موجود، اشاره کرد.

در صورتی که ماده متخلخل دارای تخلخل‌های نفوذپذیر (با کانال‌های پیوسته بین حفرات و خلل و فرج باشند)، به راحتی با فرمولاسیون‌های متفاوتی مانند نسبت فضای خالی به حجم کل و یا نسبت فضای خالی به جرم وجود دارد. در صورت شناسایی شده بودن ساختار ماده و فاز آن می‌توان حتی از نسبت جرم به حجم نیز تحلیلی از تخلخل ایجاد شده در ساختار جامد به دست آورد. هر سه مورد مطرح شده با منطق سنجش حجم تخلخل به حجم ماده مورد بررسی مطرح شده‌اند. محاسبه میزان درصد تخلخل نیز از فرمول زیر انجام می‌پذیرد:

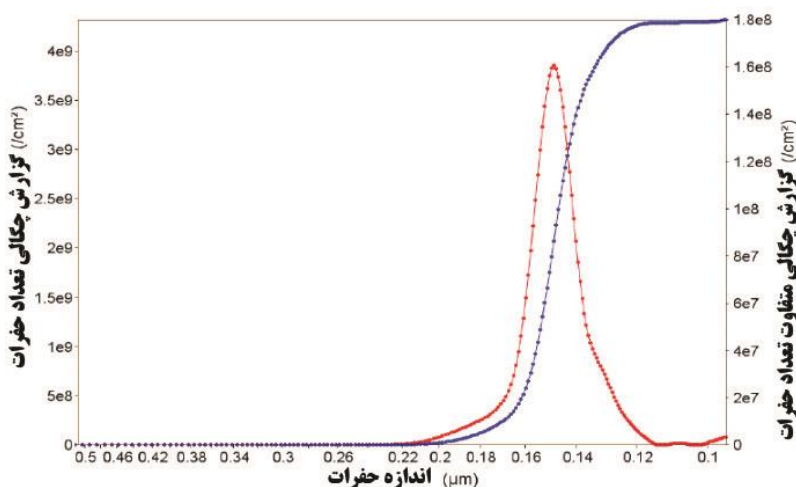
$$\text{درصد تخلخل} = \frac{\text{حفرات حجم}}{\text{حجم کلی}} \times 100$$

روش اصلی سنجش تخلخل‌ها با استفاده از روش BET می‌باشد که در این روش تخلخل سنجی نسبت جذب سطحی ماده متخلخل به حجم ماده مورد بررسی قرار می‌گیرد که جزئیات در بخش مشخصه‌یابی تشریح گردیده است. روش سوم محاسبه میزان تخلخل‌ها محاسبه بر اساس اختلاف تخلخل سنجی ترو خشک می‌باشد. در این روش سنجش حجم متخلخل موجود با توجه به قدرت جذب دو فاز مایع و جامد مورد بررسی قرار می‌گیرد که به شرح زیر است: در ابتدا نمونه متخلخل با محیط آبی به صورت کامل خیس و اشباع می‌گردد که در حقیقت باعث می‌شود حفرات و منافذ با آب پوشش‌دهی شوند. این پوشش‌دهی حفرات به واسطه تر کردن ساختار متخلخل در شرایط تنش سطحی پایین و فشار گاز خارجی پایین ایجاد می‌شود. در مرحله بعد فرایند با افزایش تدریجی فشار گاز خارجی سعی در جداسازی و خروج مایع پوشاننده سطوح داخلی باعث شناسایی رابطه فشار ایجاد شده و حجم مایع خارج شده تا میزان خشک‌شدگی متخلخل پیش می‌رود. تناسب و مقایسه میزان عبوردهی گاز در حالت خشک و در حالت مرطوب تا خشک‌شدگی به تحلیل رابطه با کشش سطحی و فعالیت سطحی و میزان سطح داخلی متخلخل منجر شده و میزان

تخلخل سنجی انجام می شود که به صورت عرفی به آن porometry می گویند. نتیجه انجام این تست به صورت نمودارهای ۱ و ۲ قابل نمایش است و با فرمول ۱ منجر به محاسبه میانگین شعاع حفرات متخلخل انجام می شود. [۴]



شکل ۱: نمودار جریان فاز گاز بر حسب فشار در تخلخل سنجی تر و خشک [۴]



شکل ۲: نمودار الگو اندازه حفرات بر حسب تعداد در واحد سانتی متر مربع در آزمون تخلخل سنجی تر و خشک [۴]

$$P_L - P_G = \frac{4\sigma \cos \theta}{D_p} \quad (1)$$

در نمودارها و فرمول بالا می توان تاثیر فشار وارده بر هر کدام از نمونه های اندازه گیری حفرات و اهنگ عبور گاز در فشار وارده بر آنها را مشاهده نمود. هر چه میزان اندازه حفرات بزرگ تر باشد نمونه ی تر زودتر و در فشار

پایین تری با نمونه خشک هماهنگ شده و به میزان عبور آن دست پیدا می کند. نمودار آبی که مربوط به اندازه گیری تر می باشد به وضوح می تواند داده های غیرواقعی تر و متکی به سیر را در اختیار قرار دهد که مطابقت آن با نمودار قرمز (مربوط به نمونه خشک) یکی از معیارهای محاسبه در این آزمون می باشد.

در فرمول مطرح شده می توان با جایگذاری هر کدام از فاکتورهای مورد استفاده در دستگاه انجام دهنده آزمون و نتیجه گیری به اندازه میانگین شعاع حفرات دست یافت. در فرمول بالا P در معنای فشار وارده (مایع L و گاز G)، σ در معنای ضریب کشش سطحی مایع، θ بیانگر زاویه تماس مایع به کار رفته می باشند (که برای مثال جیوه با اکثر سطوح زاویه ای برابر با ۱۳۵ تا ۱۴۳ درجه می سازد) و D نیز بیانگر قطر تخلخل می باشد که با محاسبه نصف قطر شعاع آن نیز به دست می آید. فرمول ۱ را می توان به صورت زیر نیز باز نویسی نمود که در آن P همان به معنای فشار هیدرو استاتیکی است.

$$r = \frac{2\gamma \cos \theta}{P} \quad (2)$$

فشار هیدرو استاتیک: فشار هیدرواستاتیکی به صورت عمومی به فشار وارده از طرف یک مایع به سطح جامد گفته می شود که به صورت ایستا و بدون اعمال نیروی خارجی و وابسته به خواص مایع یا حجم مایع مورد استفاده (مثلا اثر وزن آن) ایجاد می گردد. در فرمول ۱ این فشار با توجه به مدل استفاده در تست با کسر فشار گاز از فشار مایع محاسبه می شود در صورتی که در فرمول دو به صورت خالص مطرح گردیده است.

۲-۳ انواع متخلخل ها و دسته بندی آنها

۲-۳-۱- دسته بندی بر اساس تعریف نفوذ پذیری

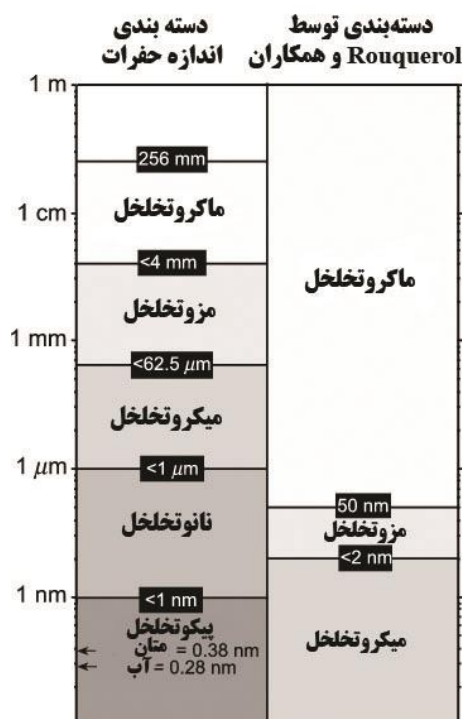
مواد نانومتخلخل با کاربردهای متفاوت دارای ساختارهای درونی مربوط به حفرات و تخلخل های خود هستند که با ارتباط حفرات به یکدیگر دسته بندی می شود. در این دسته بندی مواد نانو متخلخل به دو دسته نفوذ پذیر و نفوذ ناپذیر، دسته بندی می شوند. که به صورت عمومی نانو متخلخل هایی که دارای حفرات مرتبط و شبکه ای از حفرات هستند با توان عبوردهی و نفوذ پذیری به عنوان نفوذ پذیر و عکس این موارد به عنوان نفوذ ناپذیر شناخته می شوند. از مثال های

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

آن‌ها می‌توان به نانوفیلترها اشاره نمود که از نانو مواد متخلخل شناخته می‌شوند و در مقابل آبروژل‌ها که دارای ساختار نفوذ ناپذیر هستند.

۲-۳-۲ دسته‌بندی بر اساس اندازه تخلخل‌ها

نانومتخلخل‌ها بسته به اندازه‌های متفاوت حفره‌های خود به سه دسته مواد میکرومتخلخل^{۶۷}، مزومتخلخل^{۶۸} و ماکرومتخلخل^{۶۹} تقسیم می‌شوند. دو روش برای نام‌گذاری نتایج اندازه‌گیری اندازه حفرات مطرح شده است که یکی نام‌گذاری کلی و دیگری روش دانشمندی به نام Rouquerol و همکارانش می‌باشد که تفاوت این دو روش در شکل زیر مطرح شده است.



شکل ۳: دسته‌بندی اندازه حفرات بر اساس اندازه و سایز آنها [۱]

بر اساس روش دسته‌بندی Rouquerol و همکارانش، ساختارهای نانومتخلخلی که اندازه حفرات آن‌ها کمتر از ۲ نانومتر شناخته می‌شوند. به میکرومتخلخل‌های نانویی منصوب می‌شوند، موادی که دارای حفرات ۲ تا ۵۰ نانومتری

⁶⁷microporous

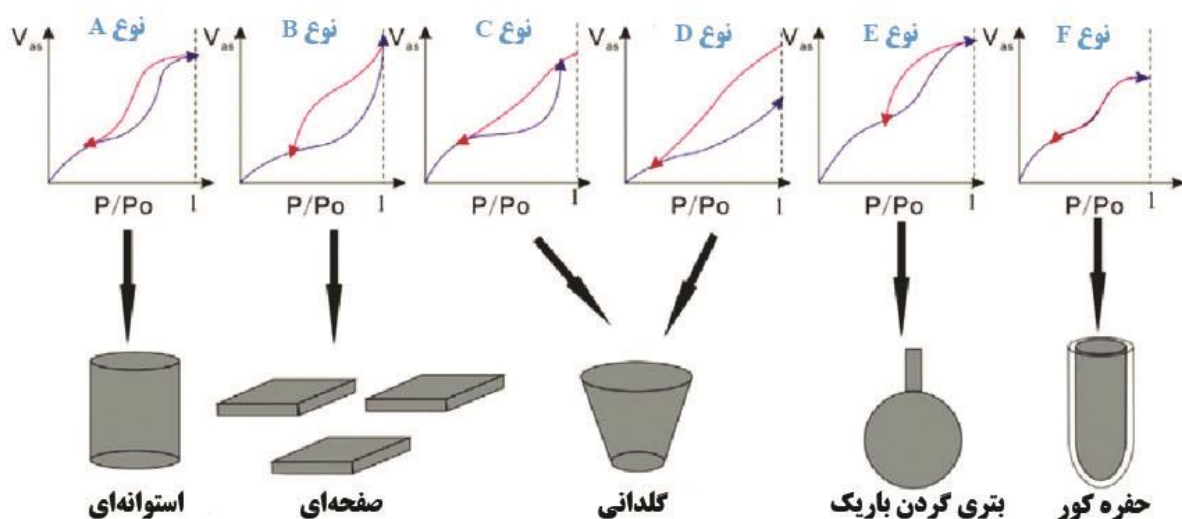
⁶⁸mesoporous

⁶⁹macroporous

می‌باشند به عنوان مزو متخلخل‌ها شناسایی شده و حفرات ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر و یا در مواردی بیشتر از ۱۰۰ نانومتر به ماکرو متخلخل‌های نانویی منصوب می‌شوند. [۲]

۲-۳-۳ دسته‌بندی بر اساس انواع حفره‌ها (شکل)

حفرات به کار رفته در یک ساختار متخلخل می‌تواند اشکال متفاوت داشته باشد که هر کدام از این اشکال خواص و ویژگی‌های منحصر به فردی را ایجاد می‌نمایند که انواع مختلفی را از این اشکال در شکل ۳ می‌توان مشاهده نمود:

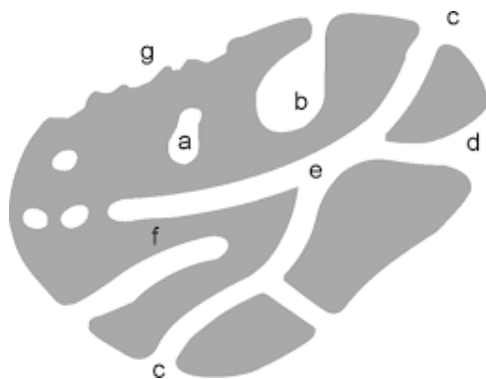


شکل ۴: اشکال حفرات موجود در نانومتخلخل‌ها [۵]

بسته به دهانه ارتباطی، سطح ایجاد شده در اثر ایجاد حفرات و تخلخل‌ها و نسبت سطح ایجاد شده به حجم مورد اشغال توسط حفره این ساختارها خواص و ویژگی‌های متفاوتی ایجاد می‌نمایند که در نمودار حجم تخلیه‌ای آن‌ها بر اساس میزان فشار نسبی وارده از گاز خارجی قابل مشاهده است.

نوع دیگر دسته‌بندی بسته به میزان محدودشدگی تخلخل‌ها بستگی دارد که در شکل زیر نیز قابل مشاهده است. در این شکل دسته‌بندی می‌تواند به موارد مختلفی مانند راه به در (b)، کور (f)، بسته (a)، متصل به هم یا شبکه (e)، سطحی (c, d, g) و... تقسیم‌بندی شود. البته که این تقسیم‌بندی‌ها غیررسمی‌تر از تقسیم‌بندی‌های دیگر در نظر گرفته شده و برای توصیف شرایط ماده، در کنار شکل^{۷۰} حفرات با معنی‌تری می‌شود.

⁷⁰shape



شکل ۵- انواع محدودشدگی حفرات متخلخلها [۵]

۲-۳-۴ دسته‌بندی بر اساس ابعاد ساختار و ابعاد حفرات

به صورت عمده نانومتخلخل‌ها به صورت مواد سه بعدی شناسایی می‌شوند. (که هر سه بعد خارج از ابعاد نانو است) و این مواد 3D دارای تخلخل‌های نانومتری می‌باشند. ساختار کلی مواد به جز در مواردی که از نانوذرات و نانو ساختارهای متخلخل به عنوان پوشش‌های لایه نازک استفاده می‌شود دارای ساختار سه بعدی می‌باشند (مسئله‌ی مطرح شده استثناء در نظر گرفته می‌شود).

و اما در خصوص حفرات نیز می‌توان دسته‌بندی ابعادی را مطرح نمود که برای مثال عموماً حفرات یک بعدی دارای ساختارهای سیلندری^{۷۱} و یا حفره کور^{۷۲} می‌باشند ولی با ارتفاع هندسی یا همان طول بسیار زیاد. در صورتی که هر دو المان اندازه حفرات و ابعاد آن و خود ماده و ساختار کلی هر دو، دارای سه بعد خارج از ابعاد نانو باشند، عموماً ماده و ساختار متخلخل به جای یک ماده نانو متخلخل به عنوان یک متخلخل میکرومتری شناخته می‌شود.

۲-۳-۵ دسته‌بندی بر اساس انواع جنس‌ها

در دسته‌بندی جنس مواد تشکیل دهنده متخلخل‌ها دو دسته اصلی متخلخل‌های آلی و معدنی وجود دارند که در هر دو دسته این مواد تخلخل‌ها و عوامل سطحی آن‌ها دارای اهمیت می‌باشند. متخلخل‌های آلی خود دارای دو دسته کربنی و پلیمری می‌باشند که از مثال‌های آن‌ها می‌توان به کربن فعال برای متخلخل آلی کربنی و دندریمرها برای

⁷¹cylindrical

⁷²blind hole

ساختارهای متخلخل آلی پلیمری مطرح نمود. توضیحات تکمیلی مربوط به هر کدام از متخلخل‌ها در ادامه و در بخش کاربرد هر کدام مطرح می‌گردد.[۳]

۲-۳-۶ دسته‌بندی بر اساس انواع نظم‌های درونی

نظم درونی ساختارها را در دو حوزه نظم بلندبرد و کوتاه‌برد مورد بررسی قرار می‌دهیم: در مورد نظم بلند بردی که ساختارهای متخلخل می‌توانند داشته باشند دو دسته از مواد متخلخل نانویی را داریم که به صورت عمده مواد دارای نظم یا منظم⁷³ و مواد بی نظم یا آمورف می‌باشند. در بررسی نظم کوتاه برد بایستی اشاره کرد که ساختارهای دارای نظم بلند برد، نظم کوتاه برد را نیز شامل شده‌اند ولی نظم کوتاه برد در ساختارهای آمورف در ساختار اول می‌تواند به صورت حوزه‌ای موجود بوده و حوزه‌های منظم را ساخته باشد.

۳-جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

ساختارهای نانومتخلخل با توجه به ساختار منحصر به فرد خود و همسویی منطق استفاده از آنها با استفاده از میکرومتخلخل‌ها، با استفاده از فناوری نانو و اضافه نمودن سطح ویژه به میزان بسیار زیاد می‌توانند تشدیدگر خواص موجود از قبل برای کاربردهای حوزه‌های مذکور باشند و همچنین باعث ایجاد خواص جدیدی در ساختارهای موجود باشند که بهبود خواص آنها را به همراه داشته است. عملکرد بسیاری از نانومتخلخل‌ها با استفاده از تمایز خواص شیمیایی، زیستی و یا فیزیکی می‌باشند که تنوع بسیار زیاد آنها را معرفی می‌کند.

مراجع

- ۱- "Nano/micro Pore Size and Pore Size Distribution Measurement", Exponential Business and Technologies Company Bridge You and Nano, ebatco
- ۲- Gor, Gennady Y., Patrick Huber, and Noam Bernstein. "Adsorption-induced deformation of nanoporous materials—A review." Applied Physics Reviews 4, no. 1 (2017): 011303.
- ۳- Rouquerol j., Llewellyn P., Rouquerol F., "Is the bet equation applicable to microporous adsorbents?", Studies in Surface Science and Catalysis, (2007), Elsevier, 160, pp. 49–56
- ۴- MajidNaderi, "Chapter Fourteen - Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET)", Progress in Filtration and Separation, 2015, Pages 585-608

⁷³ ordinary

۵- Shu JianChenWenGuiLi, "Pore shape analysis using centrifuge driven metal intrusion: Indication on porosimetry equations, hydration and packing", Construction and Building Materials, Volume 154, 15 November 2017, Pages 95-104

۶- میثم هادیان پزوه، امیر لندرانى اصفهانى، امیر آذر نیا، مواد نانو متخلخل ۱، منابع دومین مرحله مسابقه ملی نانو، سایت سیستم جامع آموزش فناوری نانو، شماره ۸۴۲

نانومواد هوشمند

چکیده

استفاده از فناوری نانو در مواد هوشمند باعث بهبود قابل توجه برخی از خواص و همینطور ایجاد ویژگی های جدید شده است. نانومواد به وفور در مواد هوشمندی همچون مواد کرومیک (فتوکرومیک، الکتروکرومیک و ...)، پیزوالکتریک، ترموالکتریک، مواد نورتاب، فلزات حافظه دار، فتولتائیک و ... به کار می روند. در این مقاله ضمن معرفی مواد هوشمند، به دسته بندی آنها پرداخته شده است و هریک از مواد هوشمند توضیح داده شده اند. همچنین برخی از نانوموادى که در هریک از نانومواد هوشمند به کار می روند نیز توضیح داده شده است.

کلیدواژه ها: نانومواد هوشمند، مواد کرومیک، فتولتائیک، ترموالکتریک، پیزوالکتریک

۱- مقدمه

مواد هوشمند موادی هستند که می توانند در اثر تغییر شرایط محیطی، تغییر شرایط را حس و پردازش کنند و نسبت به آن واکنش نشان دهند. به علت این خاصیت، از این مواد در کاربردهای گوناگونی استفاده می شود؛ از جمله آنها می توان به مواد کرومیک (فتوکرومیک، الکتروکرومیک و ...)، پیزوالکتریک، ترموالکتریک، فتولتائیک، فلزات حافظه دار و نورتاب اشاره نمود. البته دایره این مواد بسیار وسیع تر است و شامل موارد دیگری همچون سطوح خود تمیز شونده یا مواد تغییر فاز دهنده هم می شود. استفاده از نانومواد در مواد هوشمند باعث بهبود قابل توجه برخی از

ویژگی‌های آنها و همین‌طور ایجاد ویژگی‌های جدید در آنها شده است. دسته‌بندی مواد هوشمند طبق مولفه‌های مختلفی می‌تواند باشد؛ در ادامه یکی از دسته‌بندی‌های مرسوم بیان شده است [۱].

۲- انواع مواد هوشمند و معرفی

عموما مواد هوشمند را به دو دسته تقسیم‌بندی می‌کنند. دسته اول، موادی هستند که در اثر تغییر شرایط محیطی تغییر خاصیت از خود نشان می‌دهند. این تغییر خاصیت می‌تواند الکتریکی، نوری، مکانیکی، گرمایی، شیمیایی و مغناطیسی باشد. از جمله این مواد می‌توان به مواد کرومیک اشاره کرد که در اثر موارد مختلفی همچون گرما، نور، الکتریسیته و ... تغییر رنگ می‌دهند [۱].

دسته دوم موادی هستند که انرژی را از نوعی به نوع دیگر تبدیل می‌کنند. برای مثال می‌توانند انرژی گرمایی را به انرژی الکتریکی تبدیل کنند (مواد ترموالکتریک). در ادامه توضیحات بیشتری راجع به هر کدام از این مواد آورده شده است.

۲-۱- مواد کرومیک

همان‌طور که گفته شد این دسته از مواد جزو دسته اول مواد هوشمند محسوب می‌شوند. با توجه به اینکه تغییر رنگ در اثر چه عاملی باشد به انواع مختلفی همچون فوتوکرومیک (در اثر تغییر نور)، الکتروکرومیک (در اثر تغییر جریان الکتریکی)، ترموکرومیک (در اثر تغییر دما)، کموکرومیک (در اثر تغییر شرایط شیمیایی) و مکانوکرومیک (در اثر تغییر شکل مکانیکی) تقسیم می‌شوند.

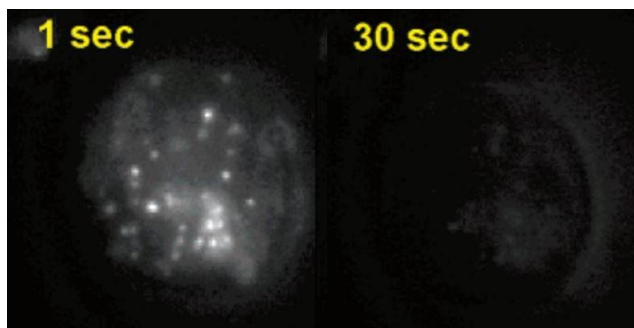
۲-۱-۱- فتوکرومیک

این مواد در اثر تابش نور (که معمولا نور ماوراء بنفش است)، ساختار شیمیایی‌شان تغییر می‌کند و به ساختاری با جذب بیشتر تبدیل می‌شوند. در نتیجه این امر تیره‌تر دیده می‌شوند. نکته مهم در آنها این است که در صورتی که به آنها نور تابیده نشود، مجددا می‌توانند به حالت اول بازگردند و دوباره بی‌رنگ دیده شوند. همچنین این تغییر ساختار نباید به آهستگی انجام شود. یکی از کاربردهای رایج این مواد که احتمالا آن را مشاهده کردید، در عینک‌های

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

فتوکرومیک است که در اثر تابش نور خورشید رنگشان تیره می شود. همچنین از آنها در پنجره های هوشمند برخی ساختمان ها استفاده می شود [۱].

از جمله نانومواد فتوکرومیک می توان به نانوبلورهای دی آریل اتن^{۷۴} اشاره نمود.

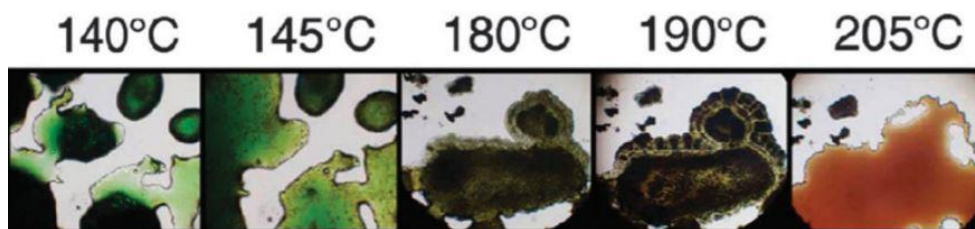


شکل ۱- نمایش خاصیت فتوکرومیک؛ تغییر رنگ پس از ۱ ثانیه و بازگشت به حالت اول پس از ۳۰ ثانیه [۲]

۲-۱-۲- ترموکرومیک

این مواد در اثر جذب گرما تغییر ساختار شیمیایی یا تغییر فاز می دهند و رنگ دیگری از خود نمایش می دهند. از جمله کاربردهای آنها می توان به ماگ های حرارتی اشاره کرد که در اثر تغییر دما از خود طرح های متفاوتی نشان می دهند. همچنین از آنها می توان در دماسنج های نواری استفاده نمود و برای مثال طبق آن دمای بدن افراد را مشاهده نمود. همچنین در موارد دیگری مثل صندلی های گرمایی یا سایر کاربردهایی که بیشتر جنبه سرگرمی دارند می توانند استفاده شوند. در این موارد نیز بازگشت پذیر بودن این خاصیت و عملکرد سریع آن اهمیت فراوان دارد [۳].

برای مثال می توان به نانوذرات نقره با پوشش دودسیل تیول یا شبکه نانوذرات ایمیدازولیومی^{۷۵} کلرید مس اشاره نمود (شکل ۲).



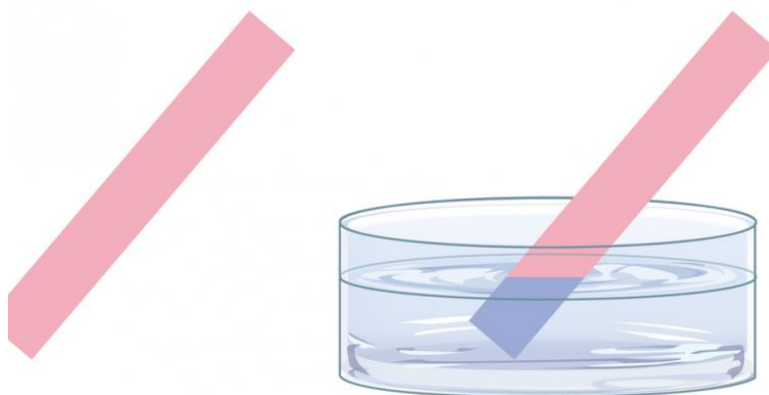
⁷⁴Diarylethene

⁷⁵Imidazolium

شکل ۲- خاصیت ترموکرومیک شبکه نانوذرات ایمیدازولیومی کلرید مس [۴]

۳-۱-۲- کموکرومیک

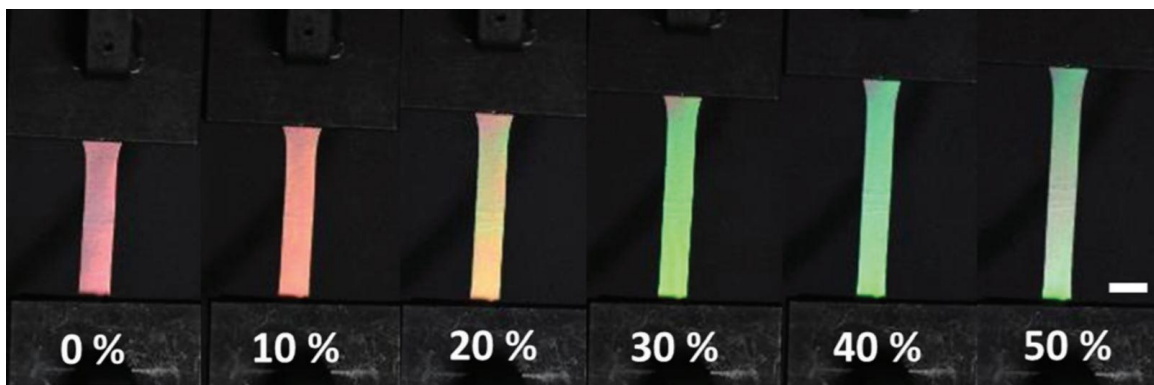
در این مواد در اثر واکنش شیمیایی ساختارهایی با رنگ‌های متفاوت می‌تواند ایجاد شود. از جمله آنها می‌توان به کاغذ تورنسل اشاره نمود که با توجه به اسیدی یا بازی بودن محیط از خود رنگ‌های متفاوتی را نشان می‌دهد (شکل ۳).



شکل ۳- خاصیت ترموکرومیک کاغذ تورنسل

۴-۱-۲- مکانوکرومیک

در این مواد در اثر فشار یا تغییر شکل مکانیکی، خصوصیات بازتابی یا جذبی تغییر می‌کند و ماده از خود رنگ‌های متفاوتی را نشان می‌دهد. از جمله آن می‌توان به موادی اشاره نمود که در اثر فشار یا کشش، متن پنهانی که بر روی آن نوشته شده بود را نشان می‌دهد. در شکل ۴ این خاصیت نمایش داده شده است. همان طور که مشاهده می‌کنید، با افزایش کرنش اعمالی از ۰٪ تا ۵۰٪ تغییر رنگ صورت پذیرفته است.



شکل ۴- خاصیت مکانوکرومیک؛ تغییر رنگ در اثر وارد شدن کرنش های ۰ الی ۵۰ درصد به ماده [۵]

۵-۱-۲- الکتروکرومیک

در این مواد در اثر تغییر جریان الکتریکی، خصوصیات جذب و بازتاب ماده تغییر می کند و در اثر آن ماده می تواند به صورت بازگشت پذیر شفاف و یا تیره شود. یکی از کاربردهای مهم این مواد در پنجره های الکتروکرومیک است. در این پنجره ها می توان با تغییر ولتاژ، میزان تیره بودن پنجره و در اثر آن میزان عبور نور از خارج به داخل محیط را تنظیم نمود. برای مثال می توان به نانوذرات اکسید قلع ایندیوم و ۱، ۱- دی دودسیل - ۴-۴- بای پیریدینیوم دی برمید^{۷۶} اشاره نمود [۶].

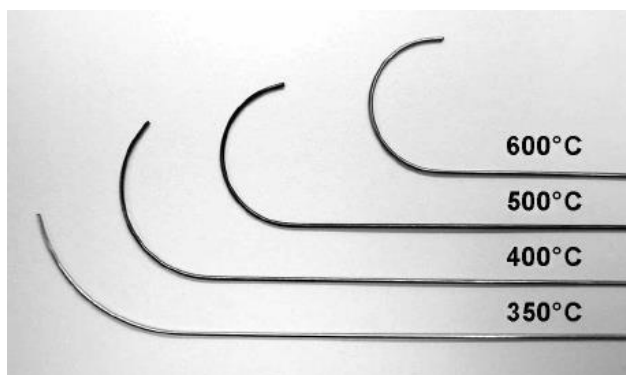
۲-۲- مواد حافظه دار

این مواد نیز جزو مواد هوشمند دسته اول محسوب می شوند. این مواد می توانند شکل اولیه خود را به خاطر بسپارند و در صورت تغییر آن، در شرایط خاصی به حالت اول خود برگردند. یکی از معروف ترین دسته آنها سیم های حافظه دار (مثل نایتینول که از نیکل و تیتانیوم ساخته شده است) هستند. این سیم ها را می توان به شکل دلخواه در آورد و سپس با گرم کردن آنها تا یک دمای مشخص، مجدداً آنها را به شکل اولیه خود بازگرداند (شکل ۵). مثال دیگر مربوط به سیم های ماهیچه ای است که در اثر عبور جریان الکتریکی می توانند تغییر طول بدهند و به اندازه قبلی خود برگردند.

⁷⁶1,1'-didodecyl-4,4'-bipyridinium dibromide

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

این سیم‌های حافظه‌دار کاربردهای مختلفی در سنسورها (حرکت و دما)، دستگاه‌های بالابر، اسباب‌بازی‌ها، کوپلینگ‌ها، موتورهای حرارتی و ایمپلنت‌ها و وسایل پزشکی (مثل استنت‌ها، کاترها، سیم‌های اتصال دندان و سوزن‌ها) به دلیل زیست‌سازگاری مناسب آنها با بدن انسان دارند [۱].



شکل ۵- سیم‌های فلزی حافظه‌دار؛ تغییر شکل در اثر افزایش دما و برگشت به شکل اولیه

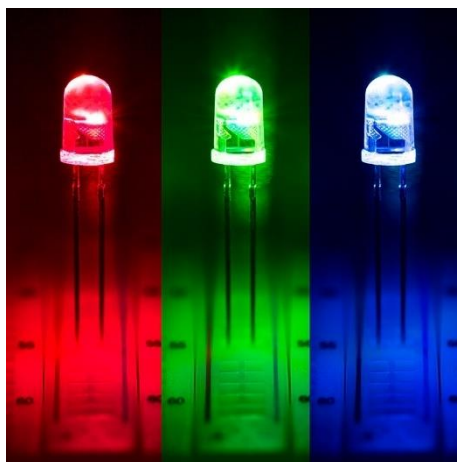
۳-۲- مواد نورتاب (فتولومینسانس)^{۷۷}

این مواد جزو نوع دوم مواد هوشمند محسوب می‌شوند. این مواد در اثر دریافت انرژی از خود نور ساطع می‌کنند. منبع انرژی آنها می‌تواند موارد مختلفی همچون واکنش شیمیایی، الکتریسیته یا اصطکاک باشد. در این مواد، در اثر دریافت انرژی، اتم‌ها تحریک می‌شوند و به حالت برانگیخته قرار می‌گیرند. با بازگشت اتم‌ها به حالت اولیه‌شان نور ساطع می‌شود. از جمله آنها می‌توان به کرم شب‌تاب (شکل ۶) اشاره نمود که در اثر واکنش شیمیایی از خود نور ساطع می‌کند. یا می‌توان به دیودهای نشرکننده نور (شکل ۷) اشاره نمود که در اثر انرژی الکتریسیته از خود نور ساطع می‌کند [۷].



⁷⁷Photoluminescence

شکل ۶- نورتابی کرم شب تاب در اثر فعل و انفعالات شیمیایی



شکل ۷- خاصیت نورتابی در دیوهای منتشر کننده نور

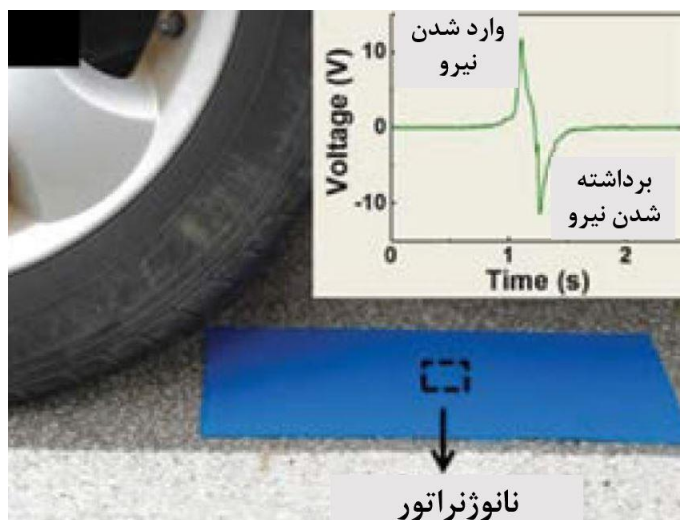
۴-۲- مواد پیزوالکتریک^{۷۸}

این مواد نیز از نوع دوم مواد هوشمند محسوب می شوند. مواد پیزوالکتریک، حرکت مکانیکی را به انرژی الکتریکی تبدیل می کنند یا بالعکس. نانوسیم های روی (Zn) از معروف ترین نانومواد پیزوالکتریک است که به عنوان یک نانوزنراتور استفاده می شود. برای مثال با استفاده از این نانوسیم ها می توان انرژی الکتریکی مورد نیاز برای حرکت یک نانوبزار در بدن انسان را تامین کرد. منبع ایجاد حرکت مکانیکی می تواند ضربان قلب، حرکت خون یا تنفس فرد باشد. همچنین از مواد پیزوالکتریک می توان در دست اندازها یا موارد این چنین استفاده نمود تا از حرکت مکانیکی ایجاد شده الکتریسیته تولید نمود (شکل ۸). کاربرد معروف دیگر مواد پیزوالکتریک در میکروسکوپ های تونلی روبشی (STM) است (به مقاله مربوطه مراجعه کنید). علاوه بر کاربردهای مذکور، پیزوالکتریک ها در مواردی همچون بلندگوها، چاقوهای جراحی، سنسورها (فشار، صوت، ضخامت و غیره) و فن دک ها نیز کاربرد دارند. علاوه بر نانوسیم های اکسید روی، ساختارهای دیگری همچون تیتانات زیرکونات سرب (PZT^{79})، سولفید کادمیم، نیتريد گالیوم، پلی وینیلیدن فلورید ($PVDF^{80}$)، کوآرتز و غیره نیز از خود خاصیت پیزوالکتریکی نشان می دهند [۸].

⁷⁸ Piezoelectric

⁷⁹ Lead zirconatetitanate

⁸⁰ Polyvinylidene fluoride



شکل ۸- استفاده از نانوسیم های اکسید روی به عنوان نانوژنراتور برای تولید الکتریسیته از حرکت خودروها بر روی صفحه نانوژنراتور

[۸]

۵-۲- مواد فتوولتائیک^{۸۱}

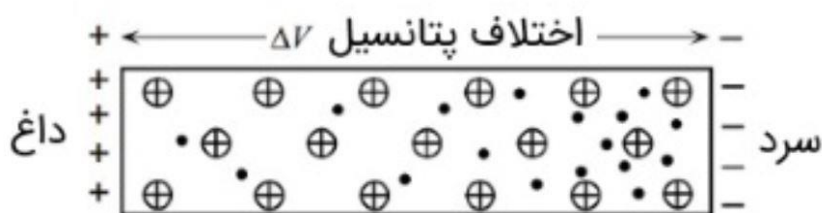
مواد فتوولتائیک، در اثر تابش نور جریان الکتریکی تولید می کنند. از این مواد در سلول های خورشیدی فتوولتائیکی استفاده می شود (شکل ۹). از جمله این مواد می توان به نانومواد اکسیدی نیمه رسانا همچون دی اکسید تیتانیوم اشاره نمود. برای آشنایی بیشتر با این مواد به مقاله سلول های خورشیدی فتوولتائیک مراجعه کنید.



⁸¹Photovoltaic

۶-۲- مواد ترموالکتریک^{۸۲}

در این مواد در اثر تغییرات دمایی، انرژی الکتریکی تولید می‌شود یا بالعکس. در مقیاس اتمی، وجود اختلاف دما در ماده باعث می‌شود که حامل‌های بار از قسمت گرم‌تر ماده به قسمت سردتر آن حرکت کنند. از این پدیده می‌توان جهت تولید الکتریسیته استفاده نمود. همچنین این پدیده در کاربردهای دیگری همچون اندازه‌گیری دما یا خنک‌کننده‌ها نیز به کار می‌آید.



شکل ۱۰- حرکت الکترون‌ها در اثر اختلاف دما از قیمت داغ به قسمت سرد و ایجاد اختلاف پتانسیل الکتریکی

همان‌طور که در شکل ۱۰ نمایش داده شده است، در اثر اختلاف دما، الکترون‌ها از سمت داغ‌تر به سمت سردتر می‌روند. در نتیجه این امر، تمرکز بار منفی در قسمت راست بیشتر می‌شود و عملاً سمت راست به صورت خالص منفی و سمت چپ به صورت مثبت دیده می‌شود. در نتیجه این امر یک اختلاف پتانسیل الکتریکی ایجاد می‌شود که به معنای امکان تولید انرژی الکتریکی است.

در مواد ترموالکتریک هم می‌توان از مواد فلزی استفاده نمود و هم از مواد نیمه‌هادی. در یک ماده ترموالکتریک خوب، هدایت الکتریکی باید بالا باشد تا الکتریسیته تولیدی به خوبی جمع‌آوری شود. از طرف دیگر رسانایی حرارتی باید پایین باشد تا از اتلاف انرژی حرارتی جلوگیری شود. به همین دلیل تحقیقات فراوانی در زمینه استفاده از نانوذرات نیمه‌هادی در حال انجام است (چرا که فلزات در این زمینه محدودیت دارند). قابل ذکر است که در حال حاضر بازده مواد ترموالکتریک پایین است و توجه اقتصادی ندارند. از جمله نانومواد مورد استفاده در این حوزه می‌توان به ترکیب نانولوله کربنی و پلی‌آنیلین اشاره نمود [۹].

⁸² Thermoelectric

۷-۲- مواد تغییر فاز دهنده

مواد تغییر فاز دهنده (PCM^{83}) می‌توانند برای ذخیره انرژی مورد استفاده قرار گیرند. به این صورت که گرما را به صورت ذاتی در خود ذخیره کنند و در شرایط مورد نظر آن را آزاد کنند. همین توضیحات به صورت عکس برای سرما نیز صدق می‌کند. از این مواد به عنوان تنظیم کننده دما نیز به وفور استفاده می‌شود. این مواد می‌توانند در اثر بلوری شدن، حالت خود را بین مایع و جامد تغییر دهند و میزان مشخصی از گرما را در خود ذخیره یا آزاد کنند. برای مثال می‌توان به امولسیون نانوذرات آلومینا در پارافین برای این کاربرد اشاره نمود [۱۰].

۳- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

استفاده از نانومواد باعث ایجاد بهبودهای قابل توجه و ایجاد خواص جدیدی در مواد هوشمند شده است، برای مثال می‌توان به نانومواد نیمه‌رسانا در ترموالکترونیک‌ها اشاره نمود که به صورت قابل توجهی بازده را افزایش داده‌اند. در سایر کاربردهایی همچون مواد کرومیک، نورتاب، ترموالکترونیک، فتوولتائیک، پیزوالکترونیک و سیم‌های حافظه دار نیز نانومواد توجه فراوانی را معطوف خود کرده‌اند. طبق یکی از دسته‌بندی‌های معمول، این مواد به دودسته تقسیم می‌شوند. دسته اول اختصاص به موادی دارد که در اثر تغییر شرایط محیطی یک یا چند ویژگی‌شان تغییر می‌کند. دسته دوم مربوط به موادی می‌شود که انرژی را از نوعی به نوع دیگر تبدیل می‌کنند. قابل ذکر است که دایره مواد هوشمند وسیع‌تر از این دسته‌بندی‌هاست و در اینجا به برخی از کاربردهای مهم‌تر و معمول‌تر آنها اشاره شد.

مراجع

- [1] Gandhi, Mukesh V., and B. D. Thompson. *Smart materials and structures*. Springer Science & Business Media, 1992.
- [2] Zhu, Ming-Qiang, et al. "Spiropyran-based photochromic polymer nanoparticles with optically switchable luminescence." *Journal of the American Chemical Society* 128.13 (2006): 4303-4309.
- [3] Carotenuto, Gianfranco, and Francesca Nicolais. "Reversible thermochromic nanocomposites based on thiolate-capped silver nanoparticles embedded in amorphous polystyrene." *Materials* 2.3 (2009): 1323-1340.
- [4] Kronstein, Martin, et al. "Irreversible thermochromism in copper chloride Imidazolium Nanoparticle Networks." *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.30 (2013): 12717-12723.

⁸³Phase change materials

- [5] Wu, Pan, et al. "Mechanochromic and thermochromic shape memory photonic crystal films based on core/shell nanoparticles for smart monitoring." *Nanoscale* 11.42 (2019): 20015-20023.
- [6] Nakajima, Ryota, et al. "Electrochromic properties of ITO nanoparticles/viologen composite film electrodes." *RSC advances* 2.10 (2012): 4377-4381.
- [7] Wang, Shaopeng, Sarah Westcott, and Wei Chen. "Nanoparticle luminescence thermometry." *The Journal of Physical Chemistry B* 106.43 (2002): 11203-11209.
- [8] Wang, Sihong, Long Lin, and Zhong Lin Wang. "Nanoscale triboelectric-effect-enabled energy conversion for sustainably powering portable electronics." *Nano letters* 12.12 (2012): 6339-6346.
- [9] Liu, Weishu, et al. "Recent advances in thermoelectric nanocomposites." *Nano Energy* 1.1 (2012): 42-56.
- [10] Ho, ChingJenq, and J. Y. Gao. "Preparation and thermophysical properties of nanoparticle-in-paraffin emulsion as phase change material." *International Communications in Heat and Mass Transfer* 36.5 (2009): 467-470.

خواص نانومواد

خواص حرارتی

خواص مکانیکی

تأثیر اندازه و شکل ذرات بر دمای نقطه ذوب مواد (خواص فیزیکی) در مقیاس نانو

خواص حرارتی نانومواد

چکیده

نتایج تحقیقات پژوهشگران نشان می‌دهد که با تبدیل ماده بالک به نانو، خواص فیزیکی نانومواد دستخوش تغییرات فراوانی می‌شود. یکی از خواص فیزیکی مهم مواد، خواص حرارتی است. در مطالعه خواص حرارتی به بررسی مواردی همچون رسانایی حرارتی، ضریب انبساط حرارتی، گرمای ویژه ماده، نقطه ذوب و مواردی از این دست پرداخته می‌شود. مشاهده شده است که با تبدیل حالت بالک به نانو در بعضی از مواد، خواص حرارتی آنها تغییر قابل توجهی می‌کند. دلایل این امر می‌تواند مواردی همچون افزایش سهم اتم‌های سطحی، کاهش ثابت شبکه، افزایش نقوص و جاهای خالی، افزایش ارتعاشات و ناپایداری حرارتی باشند. در این مقاله به بررسی مفاهیم هرکدام از این خواص حرارتی پرداخته شده و تغییرات این خواص با تبدیل مواد از حالت بالک به نانو بیان شده است.

کلیدواژه‌ها: ضریب انبساط حرارتی، ظرفیت گرمایی ویژه، ناقل‌های حرارت، ناپایداری حرارتی و نقطه ذوب

۱- مقدمه

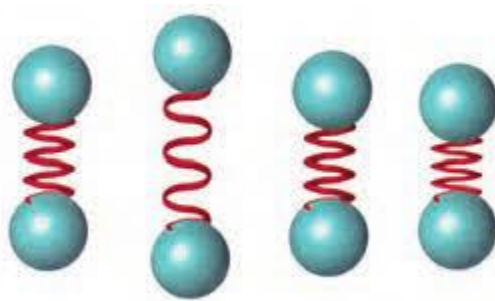
یکی از خواص فیزیکی مهم در مواد که مورد بررسی قرار می‌گیرد خواص حرارتی آنهاست. در مطالعه خواص حرارتی به بررسی مواردی همچون رسانایی حرارتی، ضریب انبساط حرارتی، گرمای ویژه ماده، نقطه ذوب و مواردی از این دست می‌پردازند. همانند بسیاری از ویژگی‌های دیگر، نانومواد خواص ویژه حرارتی از خود نشان می‌دهند که عوامل مختلفی در آن دخیل هستند. در این مقاله ضمن بیان مختصر بعضی از این خواص به بررسی خواص حرارتی ویژه نانومواد پرداخته می‌شود.

۲- علت اختلاف خواص حرارتی در مواد مختلف

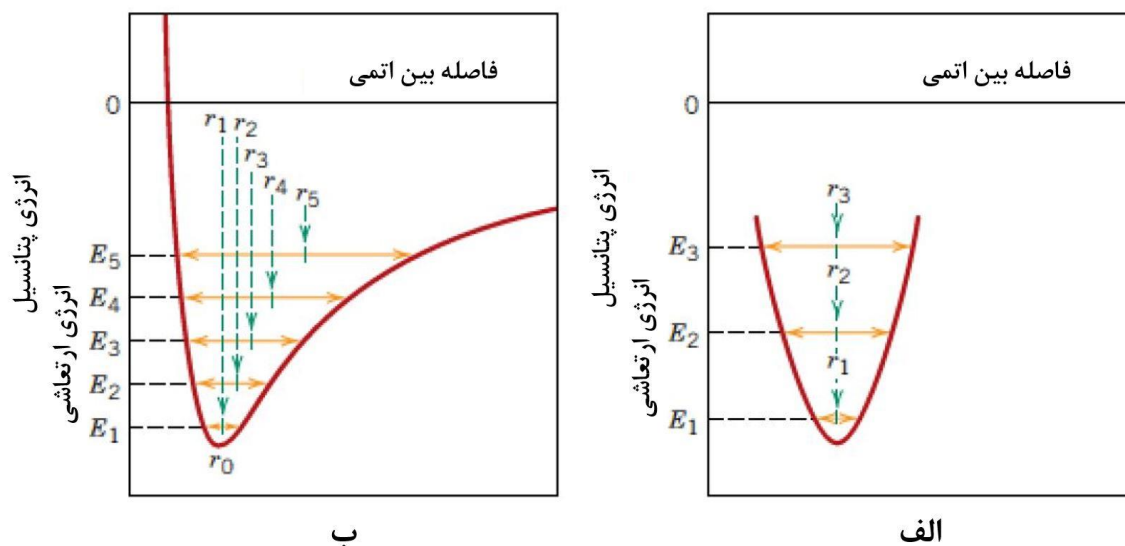
همان‌طور که می‌دانید خواص حرارتی فلزات، پلیمرها، سرامیک‌ها و کامپوزیت‌ها تفاوت‌های فراوانی با یکدیگر دارند. اما علت این اختلاف‌ها را در چه عواملی باید جستجو نمود؟ عوامل بسیار زیادی روی خواص حرارتی مواد تاثیر دارند که از مهم‌ترین آنها می‌توان به ساختار اتمی، ساختار الکترونی و پیوندهای شیمیایی اشاره کرد. علت اصلی تفاوت در خواص حرارتی مواد مختلف، تفاوت در این موارد است. با ورود هر یک از این دسته مواد به دنیای نانو خواص حرارتی آنها دستخوش تغییرات فراوانی می‌شود. قابل ذکر است که بررسی این تغییرات به دلیل فراوانی عوامل تاثیرگذار و پیچیدگی آنها، کار دشواری است. از جمله مواردی که در نانومواد نسبت به مواد بالک تغییر قابل توجهی می‌یابند و روی خواص حرارتی تاثیر فراوان دارند، می‌توان به نقش عیوب و جاهای خالی اشاره نمود که به خوبی بررسی نشده‌اند. در ادامه هر کدام از خواص حرارتی به صورت جزئی‌تری بررسی می‌شود [۱،۲].

۳- انبساط حرارتی در نانومواد

مواد بالک یا حجیم در حالت کلی در اثر اعمال حرارت به دو دلیل دچار انبساط می‌شوند: ارتعاش حرارتی و افزایش غلظت تخلخل‌ها. اتم‌ها در کنار هم همواره در حال ارتعاش هستند، میزان این ارتعاش به ساختار و انرژی آنها وابسته است، در اثر ارتعاش اتم‌ها، در لحظاتی پیوندها جمع‌تر می‌شود و اتم‌ها به هم نزدیک‌تر می‌شوند و در لحظات دیگری نیز اتم‌ها از هم دورتر می‌شوند. برای درک این مورد می‌توانید فرض کنید که بین دو اتم یک فنر قرار دارد و اتم‌ها مداوم در حال باز و بسته شدن هستند (شکل ۱).



شکل ۱- نمایش تغییر فواصل بین اتمی با فرض کردن وجود فنر بین دو اتم (جمع شدن و باز شدن مکرر فنر)



شکل ۲- نمودار انرژی پتانسیل (محور عمودی) بر حسب فاصله بین اتمی (محور افقی) در انرژی‌های ارتعاشی مختلف ماده (در اثر افزایش دما). الف) برای ماده‌ای با چاه پتانسیل متقارن و ب) برای ماده‌ای با چاه پتانسیل نامتقارن [۱]

در اثر افزایش دما، انرژی ارتعاشی اتم‌ها بیشتر می‌شود و این ارتعاش با قدرت بیشتری انجام می‌شود. در شکل ۲ تغییرات فاصله بین اتمی در اثر افزایش انرژی ارتعاشی نمایش داده شده است. مطابق شکل ۱ مشاهده می‌کنید که با افزایش انرژی ارتعاشی هم جمع شدن اتم‌ها بیشتر می‌شود و هم باز شدن آنها. اما همه مواد در این مورد واکنش یکسانی ندارند.

در شکل ۲- الف دسته‌ای از مواد نمایش داده شده‌اند که اصطلاحاً گفته می‌شود چاه پتانسیل متقارنی دارند. در این دسته از مواد، میزان فشرده و باز شدن اتم‌ها در اثر افزایش انرژی ارتعاشی (در اثر افزایش دما) به یک میزان است. در نتیجه فاصله تعادلی بین اتمی تغییری نمی‌کند و افزایش دما منجر به تغییر فاصله بین اتمی نمی‌شود. در این دسته از مواد انبساط حرارتی دیده نمی‌شود. مواد نادری هستند که این ویژگی را داشته باشند و اکثر مواد دارای چاه پتانسیل نامتقارن هستند. یکی از کاربردهای این دسته از مواد، استفاده از آنها در تلسکوپ‌های فضایی است.

در شکل ۲- ب چاه پتانسیل نامتقارن نمایش داده شده است. اکثر مواد این رفتار را از خود نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در این مواد در اثر افزایش انرژی ارتعاشی، میزان افزایش فاصله بین اتمی در اثر باز شدن پیوندها

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

بیشتر از کاهش فاصله بین اتمی در اثر جمع شدن پیوندهاست. در نتیجه، به صورت متوسط دیده می شود که افزایش دما باعث افزایش فاصله متوسط بین اتمی می شود. این افزایش فاصله بین اتمی در اثر افزایش دما نیز به معنای انبساط حرارتی است.

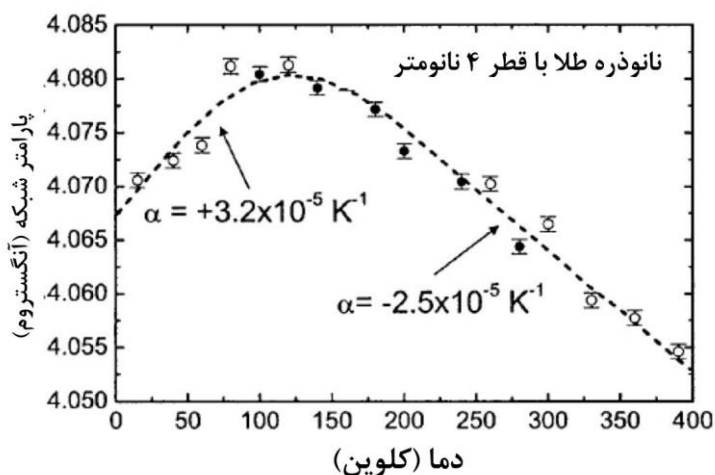
انبساط حرارتی طولی مطابق رابطه ۱ بدست می آید:

$$\Delta L = L_0 \alpha \Delta T \quad \text{رابطه ۱}$$

در رابطه ۱، L_0 طول اولیه، α ضریب انبساط طولی، ΔL تغییرات طولی و ΔT تغییرات دما است. هم چنین β نیز ضریب انبساط حجمی است و مقدار آن تقریباً سه برابر ضریب انبساط طولی می باشد.

اما در نانومواد ضریب انبساط حرارتی تفاوت هایی را نسبت به حالت بالک از خود نشان می دهد. این مورد می تواند به دلایل مختلفی از جمله تغییرات ارتعاشات حرارتی در حالت نانو، کاهش ثابت شبکه در نانومواد، افزایش نقص ها و جاهای خالی در نانومواد و افزایش نسبت درصد اتم های سطحی باشد [۱].

برای مثال در شکل ۳ تغییرات پارامتر شبکه و همین طور ضریب انبساط حرارتی با تغییر دما نمایش داده شده است.



شکل ۳- تغییرات پارامتر شبکه و ضریب انبساط حرارتی با تغییرات دما در نانوذره طلا [۳]

همان طور که در شکل ۳ نمایش داده شده است، در دماهای بسیار کم (حدود کمتر از ۱۲۵ درجه کلوین) رفتار نانوذره تقریباً مشابه بالک است و ضریب انبساط حرارتی مثبت است. اما در دماهای بالاتر از آن ضریب انبساط حرارتی منفی است. علت فیزیکی دقیق این امر به صورت قطعی مشخص نیست و برخی بر این باور هستند که این امر به دلیل تاثیر پتانسیل الکترون های لایه والانس روی تغییرات ثابت شبکه است.

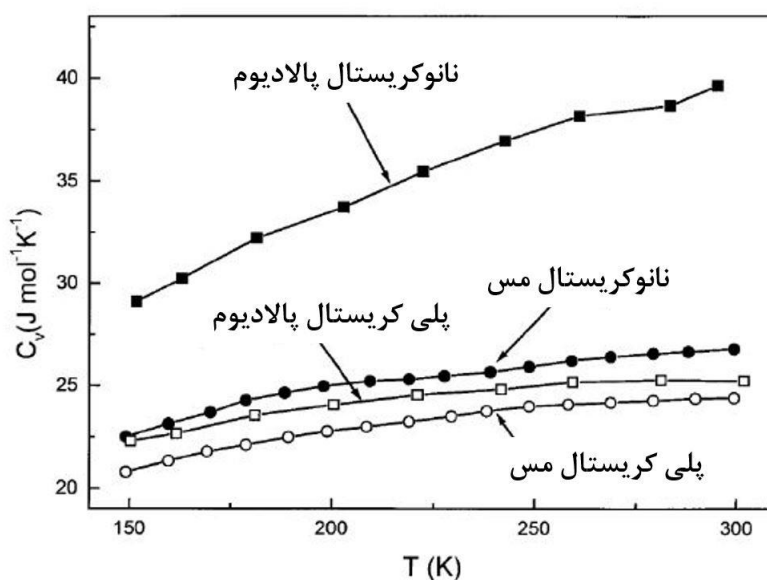
کاهش ضریب انبساط حرارتی در نانومواد در مواردی باعث بهبود عملکرد ماده می شوند. به عنوان مثال می توان به کاربرد مواد سرامیکی نانو ساختار به عنوان یک سپر حرارتی اشاره نمود که ضریب انبساط حرارتی کمتری نسبت به ماده بالک خود دارد.

هم چنین قابل ذکر است که در این مورد نتایج مختلفی در پژوهش های گوناگون بیان شده است که بعضا با یکدیگر متناقض هستند. دلیل این امر پیچیدگی و گستردگی عوامل دخیل در خواص حرارتی مواد است [۳].

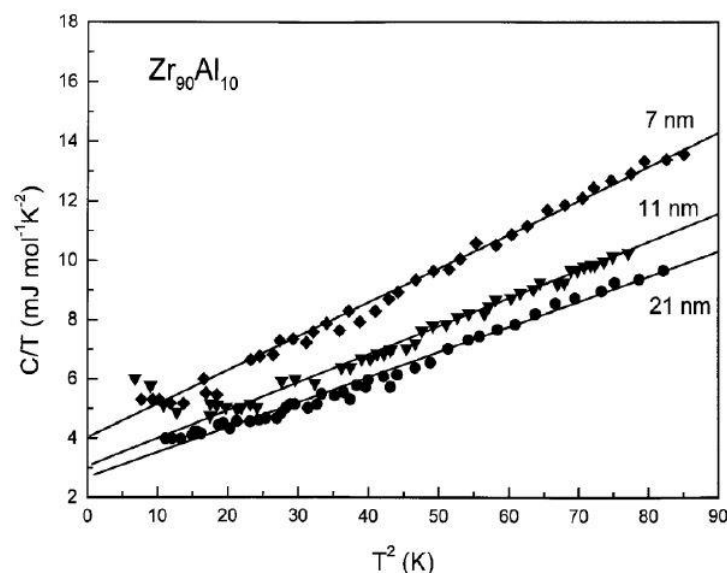
۴- ظرفیت حرارتی نانومواد

ظرفیت حرارتی یا گنجایش حرارتی (با نماد C) یک جسم عبارت است از مقدار انرژی گرمایی لازم برای افزایش دمای آن جسم به اندازه یک درجه سانتی گراد. ظرفیت حرارتی ویژه نیز به ظرفیت حرارتی به واحد جرم (که معمولا یک گرم در نظر گرفته می شود) است. ظرفیت گرمایی در حجم ثابت با C_V و ظرفیت گرمایی در فشار ثابت با C_P نمایش داده می شود.

در شکل ۴ و ۵ و جدول ۱ تاثیر تبدیل ماده بالک به نانو بر روی ظرفیت گرمایی نمایش داده شده است.



شکل ۴- تاثیر دما بر روی ظرفیت حرارتی در نانوکریستال ها و پلی کریستال ها (بالک) در پالادیوم و مس [۴]



شکل ۵- تاثیر دما بر روی ظرفیت حرارتی در نانوذرات سرامیکی با اندازه‌های مختلف [۴]

جدول ۱- تاثیر تبدیل بالک به نانو بر روی ظرفیت حرارتی مواد مختلف [۴]

ماده	C_p (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)		درصد افزایش ظرفیت حرارتی	اندازه نانوکریستالیت (نانومتر)
	پلی کریستال	نانو کریستال		
Pd	۲۵	۳۷	۴۸	۶
Cu	۲۴	۲۶	۸/۳	۸
Ru	۲۳	۲۸	۲۲	۱۵
Ni ₈₀ P ₂₀	۲۳/۲	۲۳/۴	۰/۹	۶
Se	۲۴/۱	۲۴/۵	۱/۷	۱۰
Diamond	۷/۱	۸/۲	۱۵	۲۰

مطابق شکل ۴ و جدول ۱ مشاهده می‌شود که ظرفیت حرارتی در نانو مواد نسبت به حالت بالک آنها بیشتر است. هم چنین مشاهده می‌شود که افزایش ظرفیت حرارتی در اثر تبدیل بالک به نانو، برای مواد مختلف متفاوت است و در بعضی مواد قابل توجه و برای برخی مواد دیگر ناچیز است [۲،۴].

مطابق شکل ۵ نیز مشاهده می‌شود که برای $Zr_{90}Al_{10}$ هرچه اندازه نانوذره کوچکتر باشد ظرفیت حرارتی آن بیشتر می‌شود. هم چنین افزایش ظرفیت حرارتی در اثر افزایش دما در این ماده در نانوذراتی با اندازه کوچکتر چشم گیرتر

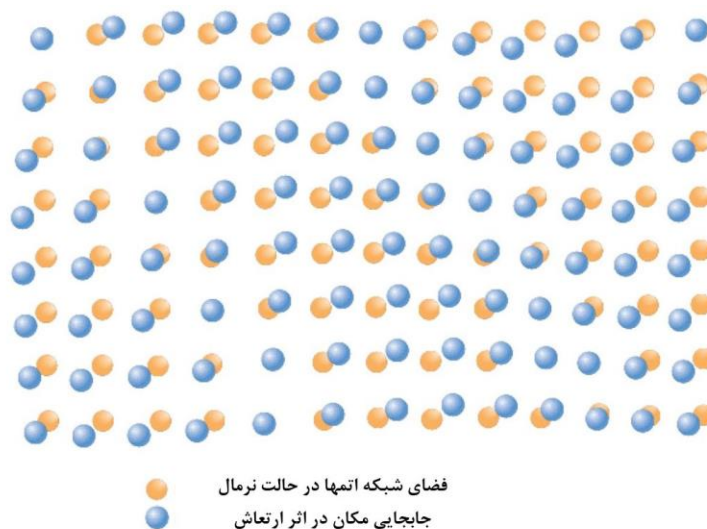
است. قابل ذکر است که باتوجه به عوامل دخیل فراوان و پیچیده، همان‌طور که قبلاً اشاره شد، دلیل واضح و مشخصی برای این تغییرات بیان نشده است.

۵- رسانایی حرارتی

رسانایی حرارتی یکی دیگر از ویژگی‌های فیزیکی با اهمیت است. ناقل‌های حرارتی وظیفه انتقال حرارت در مواد مختلف را بر عهده دارند. ناقل‌های حرارتی باتوجه به نوع ماده می‌توانند یکی یا چندتا از موارد زیر باشند [۱]:

- الکترون‌ها: ناقل اصلی حرارت در فلزات و هادی‌های الکترونی، الکترون‌ها می‌باشند.
- فونون‌ها: ناقل اصلی حرارت در سرامیک‌ها و پلیمرها می‌باشند. قابل ذکر است که منظور از فونون نوسانات الاستیکی شبکه اتمی می‌باشد. این مورد در شکل ۶ نمایش داده شده است.
- فوتون‌ها: هم در فلزات و هم در سرامیک‌ها در دماهای بالا ناقل حرارت می‌باشند. این نوع انتقال حرارت به وسیله تشعشع از ماده‌ای که در اثر حرارت سرخ شده است اتفاق می‌افتد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود با توجه به جنس ماده ناقل‌های حرارت اصلی می‌تواند متفاوت باشد. برای مثال در فلزات، هم الکترون‌ها و هم فونون‌ها ناقل حرارت هستند ولی سهم الکترون‌ها بسیار چشم‌گیرتر می‌باشد. عوامل مختلفی بر روی رسانایی حرارتی نقش دارند که از جمله مهم‌ترین آنها می‌توان به ظرفیت حرارتی ماده، نوع ناقل حرارتی، سرعت ناقل حرارتی و طول پویس آزاد میانگین ناقل‌های حرارتی اشاره کرد.



شکل ۶- شماتیک انتقال نوسانات اتمی در ماده در اثر ارتعاش اتمی ناشی از اعمال حرارت [۱]

در بعضی از نانومواد خاص شاهد رسانایی حرارتی بسیار بالایی هستیم. از جمله این نانومواد می توان به گرافن اشاره نمود. اصطلاحاً برای گرافن گفته می شود که در آن انتقال بالستیک ناقل های حرارتی رخ می دهد. منظور از انتقال بالستیک ناقل های حرارتی این است که ناقل های حرارتی بدون مانعی می توانند در طول گرافن حرکت کنند و طول پویش آزاد میانگین این ناقل های حرارتی بزرگتر یا مساوی اندازه صفحه گرافن است. منظور از طول پویش آزاد میانگین، میانگین فاصله هایی است که ناقل حرارتی بین دو مانع در گرافن طی نموده اند بدون اینکه به مانعی برخورد کنند.

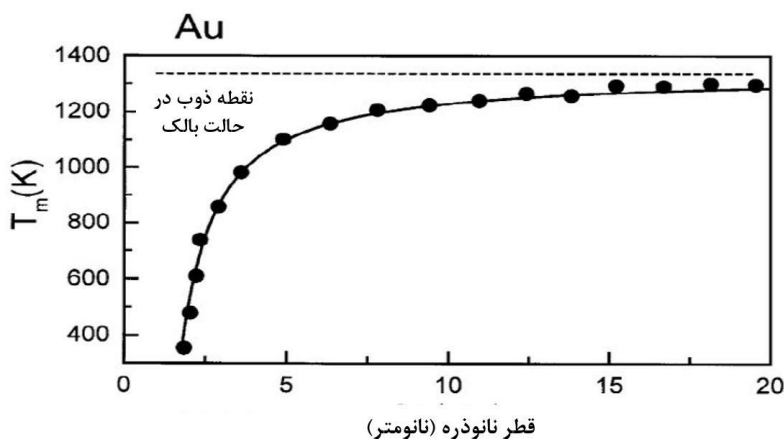
قابل ذکر است که به صورت کلی در تمام نانومواد شاهد افزایش رسانایی حرارتی نسبت به حالت بالک نیستیم و نمی توان یک نتیجه کلی از این جهت گرفت؛ ولی در موارد متعددی افزایش رسانایی حرارتی در اثر تبدیل ماده بالک به نانو گزارش شده است.

۱-۵- نانوسیالات

با استفاده از نانوذرات در سیالات متداول منتقل کننده گرما، می توان نانوسیالاتی با هدایت حرارتی بیشتر ساخت. هم چنین علاوه بر رسانایی حرارتی بالاتر، مزایای دیگری همچون پایداری بیشتر و عدم ته نشینی، کاهش خوردگی و مشکل افت فشار نیز بهبود می یابد. در نتیجه یکی از نتایج رسانایی حرارتی بالاتر بعضی از نانومواد نسبت به حالت بالک خودشان، ساخت نانوسیالات با ویژگی های بهبود یافته نسبت به سیالات مرسوم است. افزایش انتقال حرارت در نانوسیالات در اثر چسبیدن نانوذرات به یکدیگر و ایجاد مسیرهایی جهت انتقال حرارت صورت می گیرد، چراکه نانومواد مورد استفاده رسانایی حرارتی بالاتری را نسبت به سیال مورد استفاده دارند. البته در این حالت صرفاً باید یک مسیر رسانا در سیال ایجاد شود و چسبیدن نانوذرات به یکدیگر باعث کلوخه ای شدن آنها نشود. هم چنین علاوه بر مورد قبل، در اثر حرکت براونی نانوذرات داخل سیال و افزایش اختلاط، انتقال حرارت بهبود می یابد [۵]. کاربرد نانوسیالات صرفاً در انتقال حرارت نیست و در موارد مهم دیگری همچون پزشکی نیز کاربرد دارند ولی عمده توجه به آنها در جهت ساخت نانوسیالاتی با انتقال حرارتی بالا است. قابل ذکر است که همان طور که گفته شد، استفاده از نانومواد در این سیالات صرفاً به دلیل بهبود رسانایی حرارتی نیست و مزایای مذکور دیگر (به خصوص پایداری بالاتر) نیز اهمیت فراوانی دارند.

۶- نقطه ذوب نانومواد

در مواد بالک نقطه ذوب دمایی است که در حین گرمایش ماده، چیدمان ساختاری در ماده به هم می‌ریزد و نظم بلندبرد به نظم کوتاه‌برد تبدیل می‌شود و ماده جامد تبدیل به مذاب/مایع می‌شود. هم‌چنین باید دقت نمود که ذوب از سطح ماده شروع می‌شود و به تدریج به داخل ذره سرایت می‌کند. در نانومواد به علت بالا بودن نسبت سطح به حجم، درصد زیادی از اتم‌ها در سطح قرار دارند. هم‌چنین این اتم‌های سطحی دارای سطح انرژی بالاتری هستند؛ بنابراین آزادی ارتعاش بالاتری نسبت به اتم‌های داخل حجم دارند و دامنه نوسان آنها بیشتر از اتم‌های حجم است. این عامل باعث می‌شود که نانومواد با دریافت مقدار انرژی حرارتی کمتری بتوانند دامنه نوسان خود را به قدر کافی افزایش دهند و ذوب/مایع شوند. در نتیجه این امر مشاهده شده است که نقطه ذوب در نانومواد نسبت به ماده بالک کاهش پیدا می‌کند و این کاهش حجم در اندازه‌های بسیار ریز (حدود زیر ۱۰ نانومتر) چشم‌گیر است؛ دلیل این امر افزایش قابل توجه نسبت سطح به حجم در این ابعاد است. در شکل ۷ کاهش نقطه ذوب برای نانوذره طلا نمایش داده شده است [۲,۶].



شکل ۷- تاثیر کاهش اندازه نانوذره بر کاهش نقطه ذوب برای نانوذرات طلا، نقطه ذوب در حالت بالک با خط چین نمایش داده شده است؛ به اندازه‌ها دقت کنید [۶]

۷- ناپایداری حرارتی

مواد با قرارگیری در یک محیط، در اثر گرمای آن محیط می‌توانند انرژی دریافت کنند. مقدار این انرژی برابر با $k_B T$ است که در آن پارامتر اول ثابت بولتزمن با مقدار $1.38 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$ است و پارامتر دوم نیز دما (به کلوین) است. اگر

دما خیلی بالا نباشد، این میزان انرژی که در اثر دمای محیط به اجسام بالک منتقل می‌شوند ناچیز است. اما برای نانومواد به دلیل حجم بسیار کوچک آنها این انرژی قابل توجه می‌شود. برای مثال، اگر این انرژی را به انرژی پتانسیل ناشی از افزایش ارتفاع نانوذره تبدیل کنیم، نانوذره می‌تواند تا اندازه‌هایی در اندازه متر بالا رود. به دلیل قابل توجه بودن انرژی حرارتی محیط برای نانوذرات، همواره یک ناپایداری حرارتی در آنها وجود دارد و باعث می‌شود که نانوذرات همواره در حال حرکت باشند و یکجا ساکن نباشند [۶].

تمرین

مطابق توضیحات بالا، انرژی حرارتی اتاقی با دمای ۲۷ درجه سانتی‌گراد، نانوذره‌ای با قطر ۱ نانومتر را تا حدودا چه ارتفاعی می‌تواند بالا ببرد؟ در این محاسبات از مقاومت هوا صرف نظر کنید.

$$\text{چگالی نانوذره: } \frac{5}{6} \frac{gr}{cm^3}$$

ثابت بولتزمن نیز در بالا داده شده است.

۸- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

بررسی تغییرات خواص حرارتی در اثر تبدیل ماده بالک به نانو امر دشواری است. دلیل آن وجود متغیرهای فراوان و پیچیده است. از جمله موارد مهمی که باعث تغییرات خواص حرارتی در حالت نانو می‌شود می‌توان به افزایش قابل توجه سهم اتم‌های سطحی، کاهش ثابت شبکه، وجود نقص‌ها و جاهای خالی بیشتر و افزایش ارتعاشات و ناپایداری حرارتی اشاره نمود.

به منظور بررسی خواص حرارتی مواردی همچون ضریب انبساط حرارتی، ظرفیت گرمایی، ناقل‌های حرارت، رسانایی حرارتی، نقطه ذوب و ناپایداری حرارتی باید بررسی شود. در این بررسی‌ها ابتدا باید مفاهیم بنیادی آنها در حالت بالک بررسی شود و سپس تغییرات این مفاهیم با تبدیل ماده بالک به نانو مورد بررسی قرار گیرد.

مراجع

- [1]. Callister, William D., and David G. Rethwisch. *Materials science and engineering: an introduction*. Vol. 7. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [2]. دکتر رضا نعمتی، علم و مهندسی سرامیک‌ها، انتشارات دانشگاه صنعتی شریف، سال ۱۳۹۴.
- [3]. Li, W-H., et al. "Thermal contraction of Au nanoparticles." *Physical review letters* 89.13 (2002): 135504.
- [4]. Rupp, J., and R. Birringer. "Enhanced specific-heat-capacity (c_p) measurements (150–300 K) of nanometer-sized crystalline materials." *Physical Review B* 36.15 (1987): 7888.
- [5]. Suresh, S., et al. "Synthesis of Al_2O_3 –Cu/water hybrid nanofluids using two step method and its thermo physical properties." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 388.1-3 (2011): 41-48.
- [6]. Vollath, Dieter, and WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. "An introduction to synthesis, properties and application." *and Management* 7.6 (2008): 865-870.

خواص مکانیکی نانومواد

چکیده

تنش و کرنش مفاهیم اولیه در بررسی خواص مکانیکی مواد هستند. نیروی وارد بر سطح مقطع ماده تنش نامیده می شود و تغییرات طول یک ماده نسبت به طول اولیه ماده کرنش نامیده می شود. برای بیشتر مواد در تنش های پایین یک رابطه خطی بین تنش و کرنش وجود دارد که به قانون هوک مشهور است. در این ناحیه تغییرات تنش نسبت به کرنش خطی بوده و در اصطلاح نمونه در ناحیه الاستیک قرار دارد. با افزایش نیرو در یک نیروی مشخص تغییرات تنش به کرنش از حالت خطی خارج شده و نمونه وارد ناحیه پلاستیک می شود. در ناحیه پلاستیک تغییر شکل ایجاد شده در نمونه دائمی و غیرقابل برگشت است. تنشی که در آن نمونه از ناحیه الاستیک وارد ناحیه پلاستیک می شود با نام تنش تسلیم شناخته می شود. در مواد نانو ساختار که اندازه دانه های آنها در ابعاد نانومتری قرار دارد، مقادیر تنش تسلیم و استحکام افزایش قابل توجهی نشان می دهد.

کلمات کلیدی: تنش، کرنش، تنش تسلیم، استحکام کششی، قانون هوک، ناحیه الاستیک، ناحیه پلاستیک،

نانوساختارها

۱- مقدمه

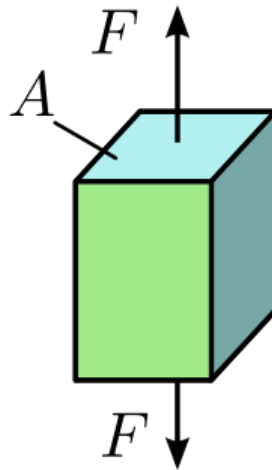
تولید فلزات و آلیاژهایی با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر باعث دستیابی به موادی با استحکام بسیار بالا شده است. در واقع کوچک کردن دانه ها در مواد، ابزار قدرتمندی است تا ساختارهایی با خواص مکانیکی عالی تولید گردد. برای درک بهتر خواص مکانیکی نانومواد ابتدا لازم است با برخی مفاهیم و تعریف های اولیه رفتار مکانیکی مواد همچون تنش، کرنش و تعاریف نشان دهنده خواص مکانیکی مواد همچون استحکام آشنا شوید. لذا ابتدا در این بخش با مفاهیم اولیه و مورد نیاز برای مطالعه خواص مکانیکی نانومواد آشنا شده و سپس در بخش آینده خواص مکانیکی مواد نانوساختار را بررسی می کنیم.

۲- تنش

نیروی وارد بر واحد سطح "تنش" نامیده می شود. به بیان دیگر، تنش عبارت است از نسبت برآیند نیروهای وارد بر سطحی از یک جسم به مساحت آن سطح. فرمول تنش برای یک سطح (رابطه ۱) به صورت زیر است:

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad \text{رابطه ۱}$$

که در رابطه فوق σ (خوانده می شود: زیگما) تنش، P نیروی وارد شونده بر سطح و A مساحت مقطع تحت تنش است (شکل ۱).



شکل ۱: تنش حاصل از اعمال نیرو بر سطح

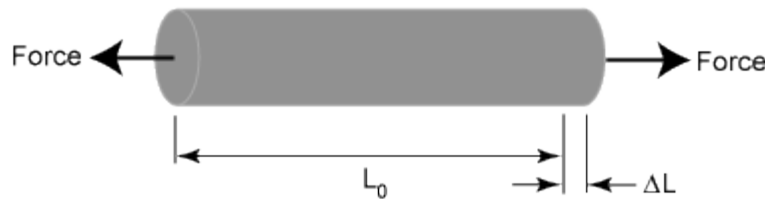
هر چه سطح اعمال نیرو در یک جسم بیشتر باشد، تنش کمتری به آن وارد می شود، چرا که نیروی اعمال شده در این سطح بزرگ توزیع می شود. تنش را عموماً با یکی از واحدهای N/cm^2 ، N/mm^2 یا kg/cm^2 نشان می دهند.

۳- کرنش

هنگامی که یک جسم تحت تنش قرار می گیرد، تغییر شکلی در راستای نیروی وارد شده در آن به وجود می آید. نسبت تغییر شکل جسم نسبت به طول اولیه جسم را کرنش می گویند. به بیان دیگر، کرنش عبارت است از نسبت تغییر طول ناشی از تنش به طول اولیه پیش از اعمال تنش. معادله کرنش (رابطه ۲) به صورت زیر است:

$$\epsilon = \Delta L / L \quad \Delta l = L' - L \quad \text{رابطه ۲}$$

در رابطه فوق ϵ (خوانده می شود: اپسیلون) کرنش، L طول اولیه جسم، L' طول جسم پس از اعمال تنش و ΔL تغییر طول ناشی از تنش در جسم است (شکل ۲) در واقع، کرنش درصد تغییر طول ماده به ازای تنش وارد شده است و ارتباطی مستقیم با طول نهایی جسم ندارد. کرنش، عکس العمل مواد به تنش اعمال شده است. هر چه این کرنش کوچکتر باشد، آن ماده سختی بیشتری دارد و انعطاف پذیری کمتری از خود نشان می دهد. از آنجا که کرنش حاصل تقسیم دو عدد با واحد طول بر یکدیگر است، در عمل کرنش بدون واحد محسوب می شود.

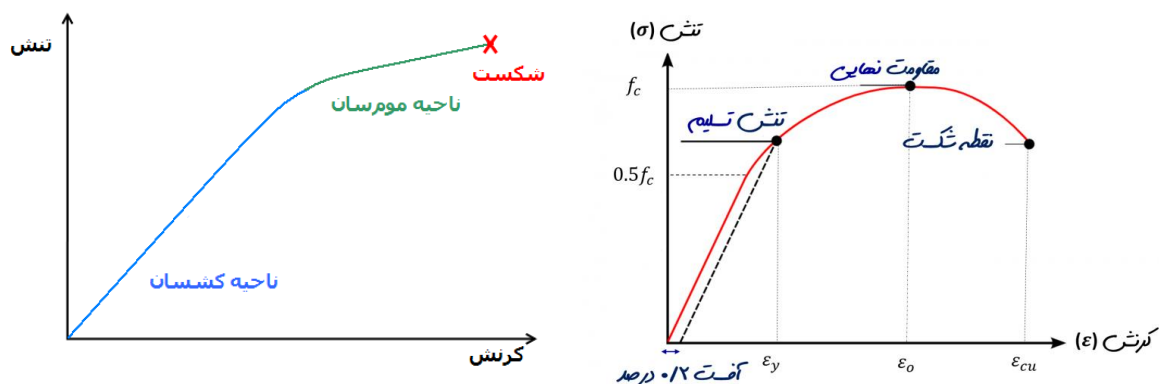


شکل ۲: کرنش جسم حاصل از تنش اعمال شده

۴- قانون هوک

مقادیر تنش و کرنش وارد شده بر یک جسم همیشه رابطه ای مستقیم با یکدیگر دارند، یعنی به ازای افزایش تنش میزان کرنش نیز افزایش می یابد.

تنش و کرنش برای هر نوع از مصالح، نموداری دوبعدی به وجود می آورند که به آن، «نمودار تنش کرنش» می گویند و تغییرات کرنش به ازای تغییرات تنش روی آن نمایش داده می شود (شکل ۳). در نمودار تنش-کرنش، همیشه تنش بر محور عمودی و کرنش روی محور افقی نمایش داده می شود. این نمودار ممکن است نموداری خطی، نموداری منحنی، یا ترکیبی از خط و منحنی باشد که به نوع جسم بستگی دارد.



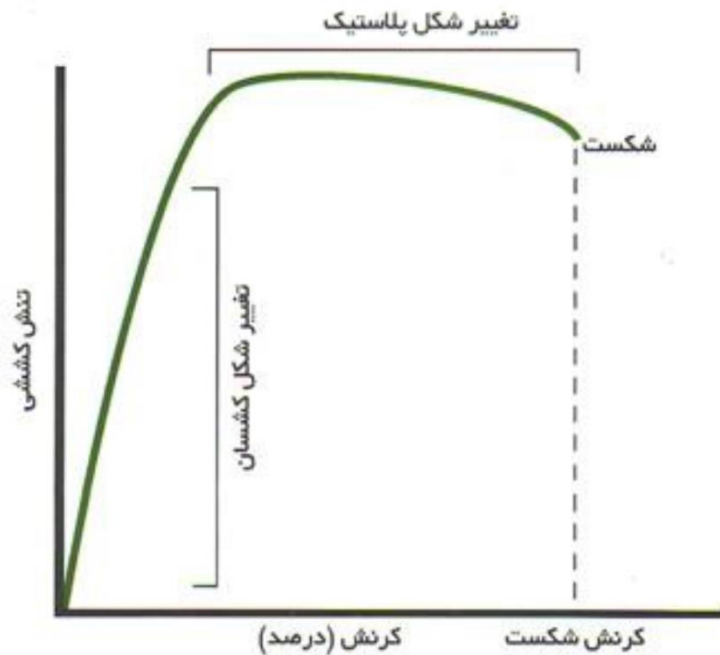
شکل ۳: نمودار تنش- کرنش مواد. رابطه مستقیم تنش و کرنش در ناحیه خطی نشان داده شده است.

در نمودار تنش- کرنش، غالباً بخش اول منحنی ترسیم شده، نموداری خطی است. یعنی در این بخش نوع تغییرات کرنش به ازای تغییر تنش به صورت خطی عمل می کند. تغییر شکل در این ناحیه به صورت ارتجاعی (یا الاستیک یا کشسان) و برگشت پذیر است. این بدان معنا است که اگر نیرو به مقدار محدود به یک جامد وارد شود، آن جامد بعد از بار برداری، ابعاد اولیه خود را باز می یابد. حد نیرویی که در بیش از آن ماده رفتار کشسان ندارد، حد کشسان نامیده می شود. ضریب زاویه این ناحیه خطی برابر تانژانت زاویه ایجاد شده «مدول یانگ» یا «ضریب ارتجاعی یا الاستیک» نمودار تنش- کرنش بین نمودار خطی و محور افقی است. واحد پارامتر E یا ضریب ارتجاعی با واحد تنش، یعنی N/cm^2 ، N/mm^2 یا kg/cm^2 یکی است.

اگر با استفاده از ضریب ارتجاعی، معادله ناحیه خطی نمودار تنش- کرنش نوشته شود، ملاحظه می شود که ضریب ارتجاعی با تنش رابطه مستقیم و با کرنش رابطه معکوس دارد. نسبت تنش به کرنش برابر با ضریب ارتجاعی است که به آن «قانون هوک» می گویند و به صورت زیر (رابطه ۳) نمایش داده می شود:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad \text{رابطه ۳}$$

مقدار تغییر شکل ارتجاعی فلزات بسیار کم است و برای اندازه گیری آن باید از دستگاه های بسیار دقیقی استفاده کرد. در صورتی که نیروی وارد به جسم از حد کشسان تجاوز کند تغییر شکل به وجود آمده در جسم، بر اثر بار برداری از بین نمی رود. ایجاد تغییر شکل دائم در یک ماده را تغییر شکل پلاستیک یا مومسان می گویند. برای بدست آوردن خواص مکانیکی مواد آنها را تحت نیروهای کششی یا فشاری قرار می دهند و نمودار تنش- کرنش آن را بدست می آورند. در شکل ۴ نمودار مرسوم تنش- کرنش بدست آمده از آزمون کشش تا شکست جسم را نشان داده است.



شکل ۴: نمودار تنش-کرنش بدست آمده از آزمون کشش یک نمونه

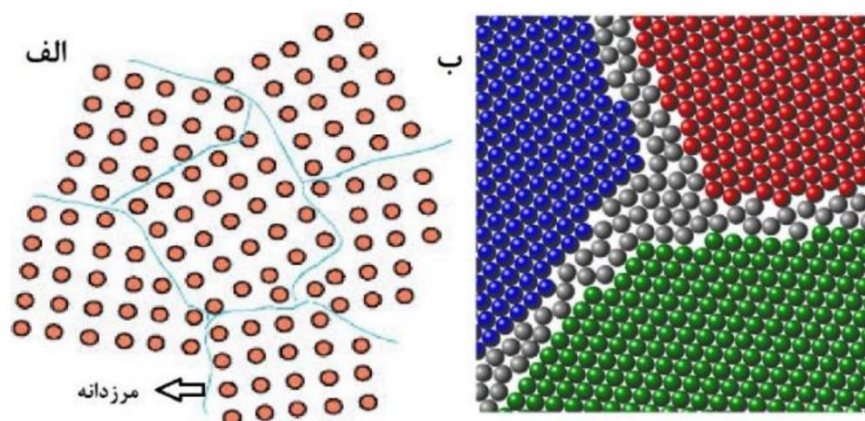
- خواص مکانیکی مهمی که جهت مطالعه خواص نانو ساختارها باید با آنها آشنا شوید به صورت زیر هستند:
- ۱- حد تناسب: نقطه‌ای است که در آن منحنی تنش-کرنش از حالت خطی خارج می‌شود. این مقدار بسیار نزدیک به حد کشسان یا تنش تسلیم است ولی چون بدست آوردن حد کشسان بسیار دشوار است، عموماً حد تناسب را محاسبه می‌کنند.
 - ۲- مدول یانگ یا کشسانی: نسبت تنش به کرنش یک ماده را با ضریب مدول یانگ مشخص می‌کنند.
 - ۳- استحکام تسلیم: تنش است که مقدار تغییر شکل دائم در آن بسیار کم و برابر با کرنشی به مقدار 0.002 است.
 - ۴- استحکام کششی: بیان گردید که اگر تنش بیشتر از حد کشسان شود، تغییر شکل مومسان پدید می‌آید. با ازدیاد تغییر شکل مومسان، استحکام جسم (عموماً فلزات) افزایش می‌یابد، به حدی که نیروی لازم برای ادامه تغییر شکل مرتباً زیاد می‌شود. در یک لحظه میزان بار به میزان حداکثر می‌رسد. حداکثر باری که هر فلز می‌تواند در برابر آن پایداری کند، تقسیم بر سطح مقطع اولیه جسم، استحکام کششی نام دارد.

۵- تنش شکست: در فلزات شکل پذیر اگر مقدار بار از نیروی حداکثر تجاوز کند، قطر نمونه به سرعت کم می شود و در نتیجه نیروی وارد شده برای ادامه تغییر شکل به سرعت افت می کند و این به شکست نمونه منجر می شود.

۶- درصد ازدیاد طول و کاهش سطح مقطع نهایی: اشاره به این نکته ضروری است که استحکام کششی و استحکام تسلیم، معرف استحکام ماده و درصد ازدیاد طول و کاهش سطح مقطع معرف شکل پذیری یا داکتیلیته مواد هستند.

۵- مواد توده ای نانو ساختار و خواص مکانیکی آن ها

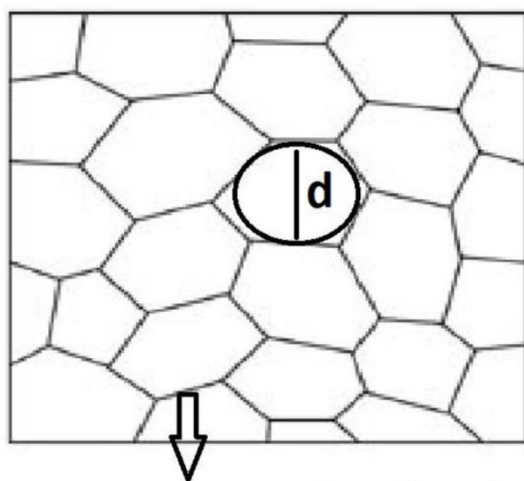
با آشنایی کلی نسبت به اینکه چه چیزی خواص مواد را مشخص می کند و مفاهیم ریزساختار، دانه و نقص های بلوری به ادامه مطالب می پردازیم. در شکل ۵-الف ریزساختار ماده ای (برای سادگی دوبعدی در نظر گرفته شده است) را متشکل از ۶ دانه مشاهده می کنید، که هر کدام از دانه ها نظم مخصوص به خود را دارد. جهت گیری و نظم اتم ها با عبور از یک دانه به دانه دیگر ناگهان تغییر می کند. در میان نواحی جدا کننده دانه ها (محل تلاقی دانه ها) نیز تعداد بسیار کمی اتم وجود دارد که نظم مشخصی نداشته و متعلق به هیچ کدام از دانه های همسایه نیستند (شکل ۵-ب) به این ناحیه آشفته در شبکه بلوری و با عرض تنها چند قطر اتمی، مرزدانه می گویند. مرزدانه ها که جزء نقص های بلوری تلقی می شوند، به طور قابل توجهی ویژگی های مکانیکی مواد بلوری و به خصوص مواد نانوبلوری را تحت تاثیر قرار می دهند.



شکل ۵-الف) مرزدانه ها به عنوان نواحی نامنظم جدا کننده دانه ها در یک ماده چند دانه ای نشان داده شده است. ب) چینش

نامنظم و بدون نظم

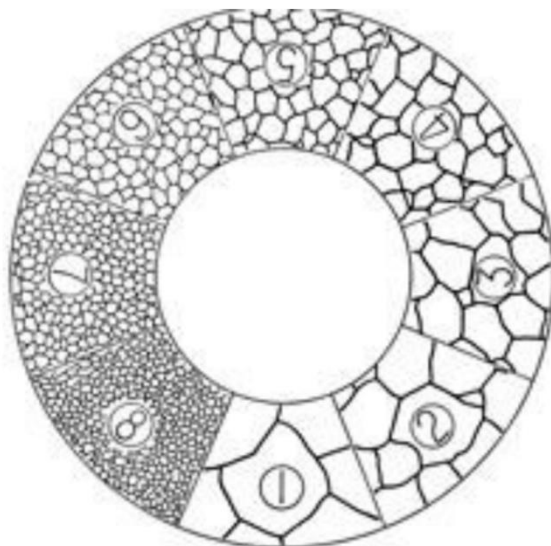
اتم‌های ناحیه مرزدانه در میان سه دانه نشان داده شده است. اما به چه موادی مواد نانوبلوری یا نانوکریستال می‌گوییم؟ ماده‌ای توده‌ای و چندبلوری (ماده‌ای که تک بلوری یا تک دانه‌ای نیست) را همانند شکل ۶ در نظر بگیرید. هر کدام از چندوجهی‌ها در حقیقت نمایانگر یک دانه هستند (اتم‌های داخل دانه‌ها نشان داده نشده‌اند) و خطوطی که در شکل مشاهده می‌کنید همان مرزدانه‌ها می‌باشند. اگر هر کدام از دانه‌ها (یا بلورک‌ها) را به صورت تقریبی دایره‌ای شکل در نظر بگیریم، آنگاه می‌توانیم اندازه حدودی هر دانه را به صورت قطر آن دایره در نظر بگیریم. هر کدام از دانه‌ها اندازه‌ی متفاوتی دارد. با این حال می‌توانیم میانگین اندازه آن‌ها را بدست آورده و به عنوان اندازه دانه ماده در نظر بگیریم.



اندازه دانه $d =$ مرزدانه

شکل ۶ تصویر یک ماده چندبلوری. تمامی خطوط داخل مربع نشان دهنده مرزدانه‌ها است. هم‌چنین اندازه تقریبی یک دانه که برابر قطر دایره فرضی در داخل دانه است، نشان داده شده است.

فرض کنید از طریق روش‌های فیزیکی، ماده فوق را تحت نیروهایی قرار دهیم که منجر به خرد شدن دانه‌ها و تبدیل هر کدام از آنها به چند دانه گردد. در این حالت تعداد دانه‌ها نسبت به حالت اول بیشتر می‌شود. هم‌چنین اندازه میانگین دانه‌ها نیز کاهش می‌یابد. اگر این فرآیند را آنقدر ادامه دهیم (همانند شکل ۷، به عنوان مثال ۸ مرتبه) تا تعداد دانه‌ها بسیار زیاد و میانگین اندازه دانه‌ها به ابعاد نانومتری برسد، ماده حاصله را یک ماده نانوبلوری یا نانوکریستال می‌نامیم. به این مواد هم‌چنین مواد توده‌ای نانو ساختار (مواد بالک نانو ساختار) و یا نانومواد سه بعدی نیز می‌گویند. در بخش معرفی انواع نانومواد براساس تعداد ابعاد آزاد به صورت مختصر به این دسته از نانو ساختارها اشاره شده است.



شکل ۷: هشت مرحله خرد کردن دانه‌ها بر اثر وارد کردن نیروهای مکانیکی بر جسم. تعداد دانه‌ها و اندازه آنها با پیشرفت فرآیند به ترتیب افزایش و کاهش یافته است.

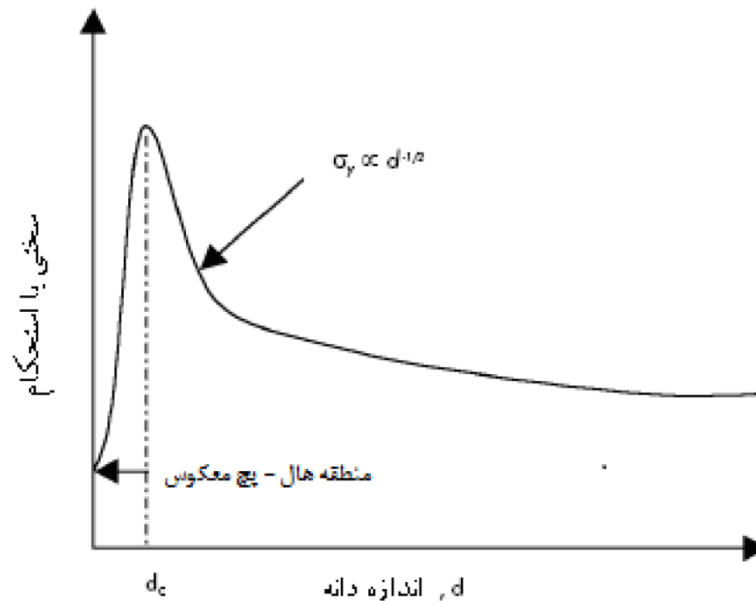
یکبار دیگر شکل ۷ را مشاهده کنید. با کوچک شدن دانه‌ها، میزان مرزدانه‌ها (طول کلی آنها) چه تغییری کرده است؟ همان گونه که مطمئناً به درستی بیان کرده‌اید، میزان مرزدانه‌ها به طرز محسوسی افزایش یافته است. همان‌طور که بیان شد، مرزدانه‌ها به طور قابل توجهی ویژگی‌های مکانیکی مواد نانوبلوری را تحت تاثیر قرار می‌دهند. این ویژگی‌ها از مواد با دانه‌های معمولی و با ترکیب شیمیایی یکسان، متفاوت هستند. اگرچه تمامی شکل‌های نشان داده شده به منظور سادگی در درک آنها به صورت دوبعدی هستند ولی در اجسام حقیقی و سه‌بعدی نیز تغییر میزان مرزدانه‌ها با کاهش اندازه دانه به همین منوال است. اثر مرزدانه‌ها در مواد نانوبلوری بیشتر خودنمایی می‌کند، زیرا درصد بالایی از اتم‌ها در مواد نانو کریستالی در مرزدانه‌ها قرار گرفته‌اند. عموماً مواد نانوبلوری دارای سختی قابل توجه، استحکام بالا و مقاومت بالا در برابر سایش هستند که این ویژگی‌ها برای کاربردهای گوناگون، مفید است. جدای از خواص مکانیکی، افزایش مرزدانه‌ها در مواد نانوبلوری منجر به تغییر برخی دیگر از خواص نانومواد همچون خواص مغناطیسی و مقاومت در برابر خوردگی نیز می‌گردد. در بسیاری از موارد، سختی بسیار بالا، استحکام بالا و ویژگی مقاومت به سایش مواد نانوبلوری به مرزدانه‌ها وابسته است. چگونگی تغییر شکل مواد و فلزات خارج از مبحث ما است، با این حال به صورت مختصر اثر مرزدانه‌ها را اینگونه می‌توان بیان کرد که مرزدانه‌ها سدهای محکمی در برابر لغزش و حرکت برخی از نقص‌های بلوری (ناجایی‌ها) بوده که تغییر شکل و شکست مواد عموماً ناشی از حرکت آنها است.

رابطه کلی بین تنش تسلیم (که معیاری برای سنجش استحکام مواد است) و اندازه دانه توسط دانشمندانی به نام هالوپچ توسعه یافت که به رابطه هال-پچ مشهور است:

$$\sigma_0 = \sigma_i + KD^{-\frac{1}{2}} \quad \text{رابطه ۴}$$

در این رابطه σ_0 تنش تسلیم و σ_i تنش اصطکاکی است که معرف مقاومت کلی شبکه بلوری در برابر حرکت نقص های بلوری و مسئول تغییر شکل مواد، K ثابت بوده و D نشان دهنده اندازه دانه است. این رابطه به روشنی نشان می دهد که با کاهش اندازه دانه، استحکام و تنش تسلیم مواد افزایش می یابد. به عنوان مثال، محققان استحکام تسلیم پالادیوم را در اندازه های ۵۰ میکرومتر و ۱۴ نانومتر مقایسه کرده اند. استحکام تسلیم نانوبلور ۱۴ نانومتری ۲۵۹ گیگاپاسکال بوده که بسیار بیشتر از استحکام تسلیم ۵۲ مگاپاسکالی پالادیوم با اندازه دانه ۵۰ میکرومتر بوده است. البته ذکر این نکته حائز اهمیت است که عموماً با افزایش استحکام مواد، قابلیت شکل پذیری و نرمی مواد کاهش می یابد.

به جای تنش تسلیم می توان سختی (مقاومت در برابر یک فرو رونده یا خراشنده) و مقاومت به سایش مواد را نیز در نظر گرفت. بنابراین همانند استحکام، سختی و مقاومت به سایش مواد نیز با کاهش اندازه دانه افزایش می یابد. البته افزایش استحکام با کاهش اندازه دانه تا یک اندازه بحرانی (تقریباً در حدود ۱۰ نانومتر) ادامه پیدا می کند و پس از آن با کاهش اندازه دانه، استحکام یا سختی ماده کاهش پیدا می کند. دلیل این امر تغییر شیوه ها یا مکانیزم های تغییر شکل مواد است (شرح مکانیزم های تغییر شکل خارج از حیطه دانش مورد نیاز آموزش است). در شکل ۸ نمودار تغییرات استحکام و یا سختی مواد با تغییر اندازه دانه نشان داده شده است.



شکل ۸: نمودار تغییرات استحکام و یا سختی مواد با تغییر اندازه دانه. به صورت کلی با کاهش اندازه دانه و بر اساس رابطه هال-پیچ، استحکام و سختی مواد با کاهش اندازه دانه افزایش می‌یابد. ولی هنگامی که اندازه دانه از حدی بحرانی (d_c) کمتر گردید، استحکام و یا سختی به صورت ناگهانی کاهش می‌یابد. به این ناحیه منطقه هال-پیچ معکوس نیز می‌گویند.

در بررسی خواص مکانیکی مواد نانو ساختار مشکلات زیادی از جمله عدم امکان تهیه نمونه مطلوب وجود تخلخل و میکرو ترک، تنش‌های داخلی شدید، وجود ناخالصی‌ها و گازهای حبس شده و نیز عدم امکان ارزیابی برخی کمیت‌ها، نظیر اندازه گیری کرنش به دلیل کوچک بودن نمونه‌ها وجود دارد. وجود چنین مشکلاتی باعث شده تا داده‌های آزمایشگاهی مربوط به خواص مکانیکی برای این گروه از مواد محدود باشد.

۶- نانو ساختارهای با خواص مکانیکی فوق‌العاده ذاتی

برخی از نانو ساختارها خواص مکانیکی ذاتی فوق‌العاده‌ای به دلیل نوع ویژگی ساختارشان دارند. بهترین مثال در این خصوص، نانولوله‌های کربنی است. این ساختار که از لوله شدن تک لایه‌های گرافیتی (گرافن) ایجاد شده است، خواص منحصر به فردی از جمله استحکام بالا و انعطاف پذیری مناسب دارد (عموماً با افزایش استحکام پذیری یک ماده، انعطاف پذیری آن کاهش می‌یابد). استحکام نانولوله‌ها می‌تواند تا ۱۰۰ برابر بیشتر از فولاد باشد. نکته جالب توجه آن است که این ساختار می‌تواند تا ۶ برابر سبکتر از فولاد باشد.

موادی که خواص مکانیکی مناسبی ندارند (همچون اکثر پلیمرها) را می‌توان از طریق کامپوزیت سازی با نانو ساختارها تقویت کرد. این نانو ساختارها می‌توانند انواع نانوذرات همچون نانولوله‌های کربنی باشند. پرکردن

پلیمرها با نانوذرات، نانومیلها یا نانولوله‌ها باعث بهبود چشم‌گیر خواص مکانیکی آنها می‌شود. نانومواد خواص مکانیکی جالب توجه دیگری نیز دارند. از جمله آنها می‌توان به رفتار ابرپلاستیسیته ویژه‌ی نانومواد اشاره کرد. هم‌چنین این مواد دارای خواص خزش و خستگی (انواع دیگری از خواص مکانیکی مواد) متفاوتی از مواد درشت معمول هستند.

۷- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

با کاهش اندازه دانه در نانو ساختارها، تعداد دانه‌ها و مساحت مرزدانه‌ها افزایش می‌یابد. یکی از عوامل اصلی در تغییر شکل مواد حرکت نابجایی‌ها می‌باشد. از آنجایی که مرزدانه‌ها همانند سد محکمی در برابر حرکت نابجایی‌ها عمل می‌کنند بنابراین می‌توانند سبب افزایش استحکام ماده شوند. در نانو ساختارها مساحت بالای مرزدانه سبب بهبود خواص مکانیکی ماده می‌شود.

مراجع

مجموعه مقالات سایت باشگاه نانو

تأثیر اندازه و شکل ذرات بر دمای نقطه ذوب مواد (خواص فیزیکی) در مقیاس نانو

چکیده

مطالعات و بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که اندازه ذره بر روی خواص مختلف ماده از قبیل خواص فیزیکی، مکانیکی، شیمیایی، مغناطیسی و ... مانند انرژی پیوند بین اتم‌ها، واکنش پذیری شیمیایی، انحلال پذیری، نقطه ذوب، استحکام ماده، مغناطش اشباع، میدان وادارندگی و بعضی کمیت‌های دیگر اثرگذار می‌باشند که این تغییرات عمدتاً به افزایش مساحت سطح و نیز ملاحظات کوانتومی در انتقال از دنیای حجیم و پیوسته به دنیای نانو مرتبط می‌شود و همین تغییرات به دلیل کاربردهای فراوان‌شان در صنعت و پزشکی و ... توجهات ویژه‌ای را در پژوهش‌ها به خود اختصاص داده است که یکی از پارامترهای جالب توجه در این زمینه دمای نقطه ذوب نانو ذرات است.

کلیدواژه‌ها: نقطه ذوب، اندازه ذرات، شکل ذرات، انرژی همدوسی

۱- مقدمه

بنا به تعریف عمومی، نانوذرات به ذراتی اطلاق می‌شود که از لحاظ اندازه بین یک نانومتر تا ۱۰۰ نانومتر و یا از لحاظ تعداد اتم‌ها بین ۱۰ تا ۱۰^۶ اتم باشند. وقتی ابعاد یک ماده توده یا حجیم شروع به کوچک شدن می‌کند در ابتدا تغییر خاصی در خواص آن به چشم نمی‌خورد. اگر این روند همچنان ادامه یابد و مدام ابعاد کوچک و کوچک‌تر شود در مقیاس میکرومتر تغییرات نسبی در برخی خواص ماده مشاهده می‌شود که باز در صورت کوچک‌تر کردن ابعاد و رسیدن به مقیاس نانو این تغییرات بسیار شگفت‌انگیز شده و ویژگی‌های به دست آمده بسیار منحصر به فرد هستند.

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

بنابراین مواد در گذار از مقیاس بالک (توده یا حجیم) به مقیاس نانو در خواص مختلف خود از قبیل خواص فیزیکی، مکانیکی، شیمیایی، مغناطیسی و ... دستخوش تغییراتی می شوند که این تغییر در بعضی از حوزه ها مانند حوزه مغناطیسی، عمده و پیچیده تر می باشد.

یکی از پارامترهایی که در حوزه خواص حرارتی جالب توجه بوده و در اثر کوچک شدن ابعاد در مقیاس نانو دچار تغییر می شوند نقطه ذوب ماده می باشد. به طور کلی از دلایل مهم در تغییر خواص از مقیاس حجیم (Bulk) به مقیاس نانو می تواند به دو مورد مهم اشاره کرد:

۱. اثرات سطحی: افزایش نسبت سطح به حجم و در نتیجه افزایش تعداد اتم های سطح به اتم های حجم ماده.

۲. اثرات کوانتومی: تبدیل نوارهای انرژی به ترازهای انرژی و تغییر اندازه گاف انرژی [۱].

از آنجا که در بحث مورد نظر در ارتباط با تغییرات در دمای نقطه ذوب مورد اول ذکر شده یعنی اثرات سطحی نقش بسیار مهمی را دارا می باشد، برای بررسی کمی این اثر، مثال میزان افزایش سطح به حجم یک ذره مکعبی 8cm^3 ای در تبدیل به تعدادی نانو ذره مکعبی به ضلع 10nm را مورد بررسی قرار می دهیم.

$$V = 8\text{ cm}^3 \rightarrow a = 2\text{ cm}$$

$$V = \sum V' \rightarrow 8 \times 10^{21} \text{ nm}^3 = N \times 10^3 = \text{nm}^3 \rightarrow N = 8 \times 10^{18}$$

یعنی تعداد ذرات مکعبی ساخته شده 8×10^{18} تا می باشد.

$$\Rightarrow S = 6 \times (2 \times 10^7)^2 = 24 \times 10^{14} \text{ nm}^2$$
 سطح جانبی مکعب اولیه

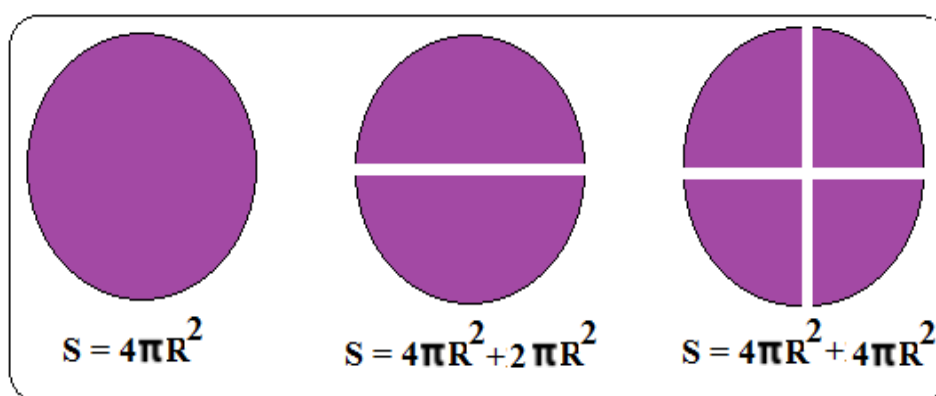
و مجموع سطوح جانبی مکعب های ثانویه برابر است با:

$$\sum S' = 8 \times 10^{18} \times [6(10 \times 10)] \text{ nm}^2 = 48 \times 10^{20} \text{ nm}^2$$

$$\frac{\frac{\sum S'}{\sum V'}}{\frac{S}{V}} = \frac{\sum S'}{S} = \frac{48 \times 10^{20}}{24 \times 10^{14}} = 2 \times 10^6$$

بنابراین با تبدیل صورت گرفته، نتیجه دو میلیون برابر می شود.

هم چنین میزان افزایش نسبت سطح به حجم بر اثر تقسیم یک ذره به صورت نمادین نیز در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل (۱): تصویری نمادین از افزایش نسبت سطح به حجم در تقسیم یک ذره.

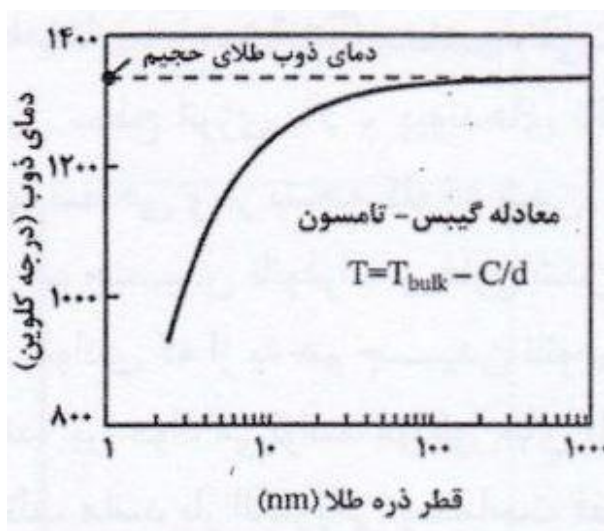
۲- نقطه ذوب

همان طور که در مقدمه بحث اشاره شد هر چه اندازه نانو ذرات کاهش یابد نسبت سطح موثر به حجم ذرات افزایش می یابد. بنابراین در دنیای ماکرو مقیاس، مواد با توجه به خواص شان دسته بندی شده و سپس متناسب با این خواص برای استفاده های مختلف انتخاب می شوند. به عنوان مثال، طلا در مقیاس حجیم واکنش پذیری یاپینی داشته و اکسید نمی شود، مس برای انتقال برق مناسب بوده و یا شیشه شفاف است و نور را از خود عبور می دهد. اما در مقیاس نانو دیگر نمی توان بدون در نظر گرفتن اندازه ذرات یک ماده آن ها را از روی خواص شان شناسایی کرد.

به عنوان مثال، اگر شمش های بزرگ طلا را به قسمت های چند میلی متری تقسیم کنیم نقطه ذوب شان تغییر نمی کند و همچنان به رنگ زرد دیده می شود. اما نقطه ذوب ذرات ۵۰ نانومتری طلا با نقطه ذوب ذرات ۱۰ نانومتری طلا متفاوت

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

بوده و نیز دارای رنگ‌های متفاوت می‌باشند. در نتیجه در مورد وابسته بودن خواص ماده به اندازه ذرات آن می‌توان به طلا اشاره کرد که طلا در مقیاس حجیم دارای نقطه ذوب بالا و واکنش پذیری پایین بوده اما نانو ذرات طلا دارای نقطه ذوب پایین و واکنش پذیری بالا می‌باشند [۲]. شکل (۲) روند کاهش نقطه ذوب ذرات طلا را برحسب کاهش اندازه ذرات ماده نشان می‌دهد.



شکل (۲): وابستگی دمای نقطه ذوب طلا به اندازه ذره.

مشاهده می‌شود که نرخ کاهش نقطه ذوب در اندازه ذرات خیلی کوچک بسیار شدید است. برای این که بتوانیم در مورد نقطه ذوب یک جسم جامد صحبت کنیم، بهتر است تعریف یکسان و مرجعی برای نقطه ذوب ساده داشته باشیم. بدین منظور شرط یا معیار ذوب شدن ماده را تعریف می‌کنیم.

معیار لیندمان: بر اساس معیاری که لیندمان در سال ۱۹۱۰ ارائه داد، هنگامی که میانگین دامنه نوسان‌های اتمی ماده به ضریب مشخصی از مقدار ثابت شبکه برسد، این ارتعاشات دیگر نمی‌توانند بدون آسیب رساندن و تخریب شبکه افزایش یابند. بنابراین با افزایش میانگین دامنه ارتعاشات به مقادیر بیشتر، ماده از حالت بلوری خارج شده و ذوب می‌شود. بنابراین به لحاظ مفهومی کاهش در دمای نقطه ذوب ناشی از افزایش تعداد اتم‌های سطحی است که با سه دیدگاه زیر قابل توجیه است:

۱. اتم‌های سطحی نسبت به اتم‌های مشابه در حجم ماده پیوندهای کمتری تشکیل می‌دهند زیرا اتم‌های درون حجم نسبت به اتم‌های سطحی تعداد بیشتری اتم در همسایگی با خود دارند، در نتیجه برای اتم‌های سطحی غلبه بر این پیوندها و گسستن آن‌ها به انرژی کمتری نیاز دارد و این خود باعث تسهیل در فرآیند ذوب می‌شود.
۲. تمام اتم‌های موجود در ماده در هر دمای مقدار مشخصی از انرژی کل را به دلیل نوسان‌های موجود به خود اختصاص می‌دهند. میزان دامنه این نوسان در تمام اتم‌های ماده یکسان نیست، بلکه اتم‌های سطحی به دلیل آزادی فضایی بیشتری که در اختیار دارند دامنه نوسان بیشتری دارند، بنابراین با کوچک شدن ابعاد ماده تا حدی که نسبت تعداد اتم‌های سطح به تعداد اتم‌های حجم به مقدار چشمگیری برسد، میانگین دامنه نوسان‌های اتمی افزایش قابل ملاحظه‌ای خواهد یافت و شرط معیارلیندمان زودتر و یعنی در دمای پایین‌تر برآورده خواهد شد.
۳. از نگاهی دیگر، می‌توان گفت که با آمدن از حجم به طرف سطح، معمولاً فاصله شبکه‌ای کمتر شده و این نیز دلیلی بر تامین شدن معیار لیندمان در دماهای پایین‌تر است. از مزایای فنی نهفته در دمای ذوب پایین ذرات کوچک می‌توان به دو مورد زیر اشاره کرد :

۱. قابلیت روان شدن و تبدیل به حالت فیلم در دماهای نسبتاً پایین
 ۲. امکان لحیم کاری در دماهای نسبتاً پایین با استفاده از نانو ذرات
- در بررسی تاثیر اندازه و نیز شکل ذرات در دمای نقطه ذوب تئوری واحدی وجود نداشته و صرفاً مدل‌های متفاوتی در این زمینه وجود دارد که دو مدل از آن‌ها را در ادامه مورد بحث و بررسی قرار می‌دهیم.

الف) مدل ذوب همگن (Hemogenous Melting Model)

در این مدل فرض می‌شود که یک اتم جامد با حالت مایع‌اش در حالت تعادل است و در یک دمای خاص اتم جامد به مایع تبدیل می‌شود. یعنی در یک دما همه اتم‌ها ذوب می‌شوند و به همین دلیل مدل همگن نامیده می‌شود.

در این مدل:

$$\frac{T_{mn}}{T_{mb}} = 1 - \frac{4}{\rho_s H_b d} [\gamma_{SV} - \gamma_{LV} \left(\frac{\rho_s}{\rho_L}\right)^{\frac{2}{3}}] \quad (1)$$

در معادله فوق:

T_{mn} ، دمای ذوب نانو ذرات

T_{mb} ، دمای ذوب ماده در حالت حجیم

d ، قطر ذره

H_b ، گرمای نهان ذوب ماده حجیم

ρ_s ، چگالی فاز جامد

ρ_L ، چگالی فاز مایع

γ_{SV} ، انرژی فصل مشترک جامد- بخار (Solid- Vapor- Interface Energy)

γ_{LV} ، انرژی فصل مشترک مایع- بخار (Liquid Vapor Interface Energy) است.

در معادله (۱) مشاهده می شود که $T_{mn} < T_{mb}$ و :

(۱) هر چه $d \downarrow$ ، تفاوت T_{mn} و T_{mb} بیشتری می شود یعنی نرخ کاهش نقطه ذوب در اندازه خیلی کوچک شدیدتر است.

(۲) اگر $d \uparrow$ در این صورت $T_{mn} = T_{mb}$ می شود که این مورد نیز قابل انتظار است.

(۳) به دلیل وجود γ_{SV} و γ_{LV} که به سطح مشترک بستگی دارند و با نانو شدن ذرات این سطح افزایش می یابد T_{mn} کاهش می یابد.

(۴) اگر:

$$T_{mn} = T_{mb} \Leftrightarrow \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \left(\frac{\rho_s}{\rho_L}\right)^{\frac{2}{3}} = 0 \rightarrow \frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}} = \frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}} = \left(\frac{\rho_s}{\rho_L}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (2)$$

به این نکته باید توجه نمود که، فصل مشترک‌ها، مکان‌های بسیار مهمی در علم متالورژی هستند. اتم‌هایی که در فصل مشترک یا نزدیک فصل مشترک قرار دارند نسبت به اتم‌های عمق انرژی بالاتری دارند و منشا انرژی سطح آزاد این است که اتم‌های سطح، نزدیک‌ترین همسایه‌های خود را از دست داده‌اند.

ب) مدل مبتنی بر انرژی همدوسی (مدل وابسته به اندازه و شکل ذرات):

مدل‌هایی که سعی در توضیح بستگی دمای ذوب به اندازه ذرات داشته‌اند (مانند مدل الف) یک مشخصه عمومی آن‌ها در نظر گرفتن نانوذرات به شکل کروی ایده آل است. از آنجا که افت دمای ذوب در نتیجه بزرگ‌تر شدن نسبت سطح به حجم است و افزایش سطح نانوذرات در شکل‌های مختلف نیز با یکدیگر متفاوت است، بنابراین بررسی دقیق‌تر مستلزم در نظر گرفتن شکل ذرات نیز می‌باشد. برای بررسی این مدل ابتدا انرژی همدوسی را تعریف می‌کنیم:

انرژی همدوسی (Cohesive or Binding Energy):

انرژی همدوسی یا انرژی چسبندگی یک ماده (مایع یا گاز)، مقدار انرژی است که به ساختار ماده داده می‌شود تا به اتم‌های تشکیل‌دهنده آن تفکیک شود [۳ و ۴]. در واقع انرژی همدوسی، انرژی لازم برای شکستن تمام پیوندهای ایجاد شده با هر یک از اجزا است. جهت شروع بررسی مدل فوق برای لحاظ کردن فاکتور شکل (α) از رابطه زیر استفاده می‌شود [۵]:

$$\alpha = \frac{S'}{S} \quad (\alpha \text{ بودن بعد است})$$

در رابطه فوق:

$$S = 4\pi R^2 \quad \text{مساحت سطح نانوذرات کروی:}$$

مساحت سطح نانو ذرات با هر شکلی که حجم آن با حجم نانو ذره کروی یکسان است: S'

$$S' = \alpha \times 4\pi R^2$$

اگر اتم‌های نانوذرات، کروی ایده آل در نظر گرفته شوند، توزیع سطح هراتم πr^2 خواهد بود (r ، شعاع اتمی است).

$$N = \frac{\propto 4\pi R^2}{\pi r^2} \rightarrow N = 4 \propto \frac{R^2}{r^2}$$

$$n = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{\frac{4}{3}\pi r^3} \rightarrow n = \frac{R^3}{r^3}$$

$$n - N = \frac{R^3}{r^3} - 4 \propto \frac{R^2}{r^2}$$

پیوندهای هر اتم مجموع برهمکنش های بین آن اتم و دیگر اتم هاست که معمولاً برهمکنش با نزدیک ترین اتم ها در نظر گرفته می شود. اگر تعداد پیوند هر اتم داخلی با اتم های اطرافش را β در نظر بگیریم با توجه به اینکه فاصله بین اتم های سطحی و نزدیک ترین اتم های داخلی بزرگ تر از فاصله بین اتم های داخلی است بنابراین کمتر از نصف حجم هر اتم سطحی در شبکه حضور دارد که این بدین معناست که بیشتر از نصف پیوندهای اتم های سطحی آویزان هستند (dangling bond). بنابراین می توان به تقریب تعداد پیوندهای یک اتم سطحی را $\frac{1}{4}\beta$ در نظر گرفت.

با توجه به این که انرژی همدوسی، مجموع انرژی پیوندی تمام اتم هاست:

هر پیوند به دو
اتم تعلق دارد

$$E = 1/2 \left[\frac{1}{4}\beta \times 4 \propto \frac{R^2}{r^2} + \beta \left(\frac{R^3}{r^3} - 4 \propto \frac{R^2}{r^2} \right) \right] E_{bond}$$

تعداد
پیوندهای
هر اتم سطحی

تعداد اتم های داخلی

انرژی پیوند
(هر مولکول)

(۳)

با کمی محاسبه می توان نشان داد:

$$E = \frac{1}{2} \beta E_{bond} n \left(1 - 3 \propto \frac{r}{R} \right) \Rightarrow E = \frac{1}{2} n \beta E_{bond} \left(1 - \frac{6\propto r}{D} \right)$$

$$D \gg 6 \propto r \rightarrow E_0 = \frac{1}{2} n \beta E_{bond} \rightarrow E = E_0 \left(1 - \frac{6\propto r}{D} \right) \quad (۴)$$

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

در معادله (۴) فاکتور شکل (α) و نیز فاکتور اندازه ذره (D) آمده است. انرژی همدوسی و دمای ذوب پارامترهایی هستند که می توانند قدرت پیوند را توصیف کنند. با ترکیب رابطه تجربی دمای ذوب و انرژی همدوسی می توان نوشت.

$$T_{mb} = \frac{0.032}{k_B} E_0 \rightarrow T_{mn} = \frac{0.032}{k_B} E \rightarrow T_{mn} = \frac{0.032}{k_B} E_0 \left(1 - \frac{6 \alpha r}{D}\right)$$

$$\Rightarrow T_{mn} = T_{mb} \left(1 - 6 \alpha \frac{r}{D}\right) \quad (5)$$

در معادله (۵):

T_{mn} ، دمای ذوب وابسته به اندازه و شکل ذره

T_{mb} ، دمای ذوب حجیم

r ، شعاع اتم

D ، قطره ذره

α ، فاکتور شکل ذره است.

معادله (۵) یک معادله کلی برای وابستگی اندازه و شکل در دمای ذوب کریستال است. بنابراین با معادله فوق می توان در مورد تغییرات دمای نقطه ذوب با فاکتور شکل در یک اندازه معین و بالعکس بحث نمود. هم چنین از معادله فوق نتیجه می شود که در عناصر با ساختار کریستالی یکسان، با افزایش شعاع اتمی (r)، وابستگی نقطه ذوب به اندازه ذرات شدیدتر می شود. مقادیر محاسبه شده فاکتور شکل برای چند ذره با شکل های مختلف به صورت زیر است:

Spherical $\rightarrow \alpha=1$

Regulartetrahedral $\rightarrow \alpha=1.49$

Regular hexa hedral $\rightarrow \alpha=1.24$

Regualar octahedral $\rightarrow \alpha=1.18$

در مقایسه معادله‌های به دست آمده از مدل‌هایی مورد بحث می‌توان گفت که در تمام مدل‌ها معادله کلی زیر برقرار است که معادله گیبس-تامسون نامیده می‌شود.

$$T = T_{bulk} - \frac{c}{d}(\epsilon)$$

در معادله فوق:

T، دمای ذوب وابسته به اندازه و شکل ذرات

T_{bulk} ، دمای ذوب در حالت حجیم

d، قطر ذره

C تابع تعدادی پارامتر ساختاری است.

۳) جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

به طور کلی می‌توان گفت با کوچک تر شدن ابعاد ماده و رسیدن به محدوده نانو، تغییراتی در خواص وابسته به جسم از جمله در کمیت ماکروسکوپی دمای نقطه ذوب ایجاد می‌شود. در بررسی چگونگی تغییر دمای نقطه ذوب با تغییر در اندازه و شکل ذره، مدل‌های متفاوتی ارائه شده‌اند که همگی این مدل‌ها نهایتاً به معادله گیبس-تامسون منجر می‌شوند. این معادله کاهش نقطه ذوب بر اثر کاهش اندازه ذره را نشان می‌دهد که همین تغییر در نقطه ذوب منشا بسیاری از کاربردها در زمینه‌های مختلف می‌باشد. در عمل دسترسی به نانوذرات با اندازه‌ها و شکل‌های متفاوت توسط مهندسی سنتز آن‌ها با روش‌ها، پیش‌ماده‌های مختلف و شرایط مختلف سنتز (از لحاظ دما و زمان واکنش و ...) صورت می‌پذیرد.

مراجع

[1] <http://edu.nano.ir>

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

[۲] دنیای نانو، شماره هجدهم، سال ششم، (۱۳۸۹)، ص ۱۸-۱۳. داوری، دکتر کا نجاتی،

[3] Ashcroft N, Mermin N. Solid State Physics (Saunders College, Philadelphia)1976.

[4] C. KITTEL, "Solid State Physics," 5th ed. (John Wiley & Sons, New York, 1976).

[5] Qi W, Wang M. Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles. Materials chemistry and physics. 2004;88(2-3):280-4.

تولید و سنتز نانومواد

احیا شیمیایی: روشی کنترل پذیر برای سنتز نانوذرات

اصول و مبانی سنتز نانوذرات با روش ترسیب شیمیایی (۱)

اصول و مبانی سنتز نانوذرات با روش ترسیب شیمیایی (۲)

تهیه نانومواد با روش سل-ژل

سنتز نانومواد با روش هیدروترمال

آسیاب مکانیکی

احیای شیمیایی: روشی کنترل پذیر برای سنتز نانوذرات

چکیده

احیای شیمیایی یکی از روش های پایین به بالا برای سنتز نانوذرات فلزی مانند طلا، نقره، پلاتین و پالادیم است. این روش امکان سنتز نانوذرات فلزی با توزیع اندازه باریک، و مورفولوژی دلخواه را فراهم می کند. سه جزء اصلی در این روش وجود دارد: پیش ماده فلزی، عامل احیا کننده و عامل پایدار کننده؛ که با توجه به کاربرد مورد نظر و نوع حلال می توان نوع این اجزا را انتخاب کرد. از مهم ترین عواملی که بر روی خواص نانوذرات سنتز شده با روش احیای شیمیایی تاثیر دارند می توان به دما و زمان فرآیند، نوع و غلظت پیش ماده فلزی، قدرت کاهندگی عامل احیا کننده و نوع پلیمر پایدار کننده اشاره کرد. در این مقاله، به طور اجمالی به مفهوم اکسایش و کاهش پرداخته شده و مبانی فرآیند احیا شیمیایی معرفی می شود. سپس اجزای اصلی روش و تاثیر پارامترهای مختلف بر ویژگی های نانوذرات سنتز شده با روش احیای شیمیایی به طور مفصل مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

کلمات کلیدی

احیای شیمیایی، اکسایش، کاهش، سنتز پایین به بالا، نانوذرات فلزی.

۱ - مقدمه

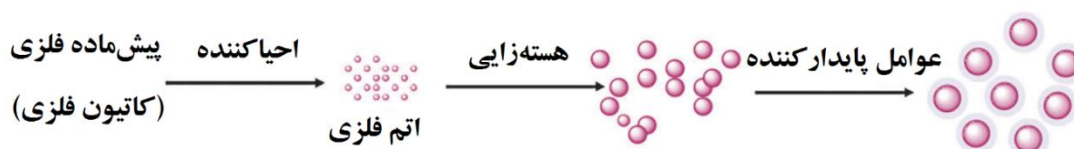
روش سنتز پایین به بالا یکی از رویکردهای مهم برای تولید نانومواد است که در آن، اجزای سازنده ماده مورد نظر (اتم ها و ملکول ها) در کنار یکدیگر قرار گرفته و منجر به تولید نانوماده می شوند. در این روش، با کنترل آرایش و چیدمان اتم ها و مولکول ها می توان به محصول مورد نظر دست پیدا کرد. روش های سل ژل، رسوب دهی شیمیایی از فاز بخار و احیای شیمیایی متداول ترین روش های سنتز پایین به بالا نانومواد به شمار می روند. احیای شیمیایی یکی از روش های پایین به بالا برای سنتز نانوذرات فلزی مانند طلا است. سه جزء اصلی در این روش عبارت است از پیش ماده فلزی، عامل احیا کننده و عامل پایدار کننده. تغییر در هریک از این اجزا و کنترل شرایط سنتز، امکان تغییر در توزیع اندازه و مورفولوژی نانوذرات فلزی را فراهم می کند. در این مقاله، مبانی روش احیای شیمیایی و نقش هریک از اجزا به زبان ساده مورد بحث و بررسی قرار خواهد گرفت.

۲ - مفهوم اکسایش و کاهش

- پیش از پرداختن به مبانی و اصول روش احیای شیمیایی، نیاز به آشنایی ابتدایی با مفاهیم اکسایش و کاهش (احیا) وجود دارد. طبق تعریف، واکنش‌های اکسایش-کاهش به دسته‌ای از واکنش‌های شیمیایی گفته می‌شوند که در آنها عدد اکسایش اتم مورد بررسی تغییر می‌کند. به زبان ساده‌تر، اکسایش به از دست دادن الکترون، و کاهش به گرفتن الکترون گفته می‌شود. طی واکنش اکسایش، اتم یا یون، الکترون از دست داده و به ترتیب، تبدیل به کاتیون یا کاتیون با بار مثبت‌تر می‌شود. از سوی دیگر، طی واکنش کاهش، اتم یا یون، با دریافت الکترون به ترتیب، به آنیون یا اتم تبدیل می‌شود. بنابراین، اتم با از دست دادن الکترون اکسید، و کاتیون با گرفتن الکترون احیا می‌شود.

۳- روش احیای شیمیایی

پس از آشنایی با مفاهیم اکسایش-کاهش، در این بخش به بیان مبانی روش احیای شیمیایی پرداخته می‌شود. همان‌طور که از اسم روش پیداست، در این روش، با واکنش گرفتن الکترون (احیا) سروکار خواهیم داشت. در روش احیای شیمیایی، ابتدا یک پیش‌ماده فلزی در یک حلال مناسب حل می‌شود. در اثر حل شدن پیش‌ماده فلزی، کاتیون‌های فلزی در محیط حلال پخش می‌شوند. سپس یک عامل کاهنده (احیاکننده) به حلال اضافه می‌شود تا با فراهم کردن الکترون باعث احیای کاتیون‌های فلزی شود. دلیل افزودن عامل احیاکننده برای تبدیل کاتیون‌ها به اتم، ضرورت حضور اتم‌های فلزی برای سنتز نانوذرات است؛ چراکه امکان اتصال کاتیون‌های فلزی به یکدیگر در اثر وجود دافعه الکترواستاتیکی وجود ندارد. برای سنتز نانوذرات، ابتدا اتم‌های حاصل از احیای کاتیون‌ها به یکدیگر چسبیده و باعث تشکیل هسته می‌شوند. در ادامه هسته‌ها رشد کرده و نانوذرات را تشکیل می‌دهند. در صورتی که از رشد بیش از حد هسته‌ها جلوگیری نشود، نانوذرات به ابعادی بیش از صد نانومتر رسیده و طبق تعریف نانوذرات، دیگر نانوذره محسوب نمی‌شوند. برای ممانعت از رشد بیش از حد نانوذرات در حال رشد، از عوامل پایدارکننده استفاده می‌شود. عوامل پایدارکننده معمولاً از جنس پلیمر هستند و با قرارگیری در اطراف نانوذرات، از رشد آنها جلوگیری می‌کنند. شمایی از مراحل روش احیای شیمیایی در شکل ۱ ارائه شده است.



منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

شکل ۱- شمایی از مراحل روش احیا شیمیایی

در ادامه به تشریح اجزای اصلی روش احیای شیمیایی شامل پیش ماده فلزی، عامل احیا کننده و عامل پایدار کننده پرداخته می شود.

۴-۱- پیش ماده فلزی

پیش ماده های فلزی مورد استفاده در روش احیای شیمیایی می توانند آندهای فلزی یا نمک های فلزی باشند. در صورتی که از آند فلزی برای تامین کاتیون های فلزی استفاده شود، باید با اعمال پتانسیل الکتریکی به آند، کاتیون ها را از سطح آن آزاد کرد. استفاده از این دسته از پیش ماده ها چندان مرسوم نیست. در بیشتر موارد، برای تامین کاتیون های فلزی، نمک های فلزی در یک حلال مناسب حل می شوند. آب، حلال متداول در این فرآیند است. به عنوان مثال، با انحلال نترات نقره (که یک نمک مناسب برای تامین کاتیون های نقره است) در آب، می توان پیش ماده ای مناسب برای سنتز نانوذرات نقره به دست آورد. جدول ۱ فهرستی از پیش ماده های فلزی متداول مورد استفاده در روش احیای شیمیایی ارائه می دهد.

جدول ۱- پیش ماده های فلزی متداول مورد استفاده در روش احیای شیمیایی

نام پیش ماده	فرمول شیمیایی
آند فلزی (کبالت، نیکل، پالادیم)	Pd, Ni, Co
کلرید پالادیم	PdCl_2
هیدروژن هگزا کلرو پلاتین	H_2PtCl_6
پتاسیم هگزا کلرو پلاتین	K_2PtCl_6
نترات نقره	AgNO_3
تترا اکسی کلرات نقره	AgClO_4
کلرو آریک اسید	HAuCl_4
رودیوم کلرید	RhCl_3

۴-۲- عامل احیا کننده (کاهنده)

از عوامل احیا کننده مختلفی برای احیای کاتیون های فلزی موجود در محیط مایع استفاده می شود. قدرت احیا کنندگی هر کدام از این عوامل متفاوت است. ویژگی های مختلف نانوذرات مانند اندازه، شکل، توزیع اندازه ذره ای و هزینه

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

نهایی تولید، تاثیر چشمگیری در انتخاب عامل احیا کننده دارند. جدول ۲ تعدادی از عوامل احیا کننده متداول مورد استفاده در روش احیای شیمیایی را فهرست کرده است.

جدول ۲- تعدادی از عوامل احیا کننده متداول مورد استفاده در روش احیای شیمیایی

فرمول شیمیایی ماده	نام ماده
H_2	هیدروژن
$Na_3C_5H_5O_7$	سدیم سترات
$NH_4OH + HCl$	آمونیم هیدروکسید + هیدروکلرید اسد
$C_6H_8O_7$	سیتریک اسید
CO	مونوکسید کربن
P	فسفر
CH_3OH	متانول
H_2O_2	آب اکسیژنه
Na_2CO_3	سدیم کربنات
$NaOH$	سدیم هیدروکسید
$HCHO$	فرمالدهید
$NaBH_4$	سدیم تتراهایدروبورات
NH_4^-	یون آمونیوم

برخی از این عوامل احیا کننده مانند سدیم تتراهایدروبورات قدرت احیا کنندگی بالایی دارند و به سرعت می توانند الکترون های لازم برای احیای کاتیون فلزی را فراهم کنند. از طرف دیگر، بعضی از این ترکیبات مانند عوامل احیا کننده گیاهی قدرت کمی داشته و به زمان طولانی تری برای تامین الکترون های مورد نیاز احتیاج دارند. بهره گیری از گیاه *Rumex hymenosepalus* به عنوان عامل احیا کننده در سنتز نانوذرات نقره یکی از مثال های استفاده از گیاهان در سنتز نانوذرات با استفاده از روش احیای شیمیایی است. شایان ذکر است که عوامل احیا کننده گیاهی آسیبی به محیط زیست وارد نمی کنند و قیمت مناسبی دارند. به همین دلیل، در سال های اخیر، پژوهش های گسترده ای در ارتباط با استفاده از عوامل احیا کننده گیاهی در سنتز نانوذرات فلزی انجام گرفته است.

۴-۳- عامل پایدار کننده

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

برای پایدارسازی نانوذرات فلزی، جلوگیری از رشد بیش از حد آنها و ممانعت از کلوخه‌ای شدن نانوذرات، از عوامل پایدارکننده که معمولاً ترکیبات پلیمری هستند، استفاده می‌شود. از آنجایی که حلال‌های مورد استفاده در این روش، معمولاً حلال‌های قطبی مانند آب هستند، بهتر است از پلیمرهای قطبی به عنوان عامل پایدارکننده استفاده شود تا این پلیمرها بتوانند در حلال قطبی حل شده و اطراف نانوذرات را احاطه کنند. در مجموع، انتخاب نوع پلیمر بستگی به قطبیت حلال و کاربرد مورد نظر دارد. جدول ۳ برخی از عوامل پایدارکننده متداول در روش احیای شیمیایی را فهرست کرده است.

جدول ۳- برخی از عوامل پایدارکننده متداول در روش احیای شیمیایی

نام ماده	واژه معادل انگلیسی
پلی‌وینیل‌پیرولیدون	Poly (vinylpyrrolidone)
پلی‌وینیل‌الکل	Polyvinyl alcohol
پلی‌اتیلن‌آمین	Polyethyleneimine
سدیم پلی‌فسفات	Sodium polyphosphate
سدیم پلی‌اکریلات	Sodium polyacrylate
تتراآلکیل‌آمونیم هالوژنید	Tetraalkylammonium halogenides

۵- مثال‌های موردی از سنتز نانوذرات با روش احیای شیمیایی

۵-۱- نانوذرات نقره

روش احیای شیمیایی، روشی پرکاربرد در سنتز نانوذرات نقره است. برای سنتز نانوذرات نقره با این روش ابتدا یک محلول با مولاریته مشخص از پیش ماده حاوی نقره (مانند نیترات نقره) در آب دی‌یونیزه تهیه می‌شود. سپس محلول دیگری با مولاریته مشخص از عامل احیاکننده (مانند سدیم تتراهیدروبورات) در آب دی‌یونیزه آماده می‌شود. در ادامه، محلول حاوی احیاکننده به محلول اولیه حاوی کاتیون‌های نقره اضافه شده و باعث آغاز فرآیند هسته‌زایی و رشد می‌شود. پس از اختلاط محلول‌ها، عامل پایدارکننده مناسب مانند پلی‌وینیل‌الکل به محلول نهایی افزوده می‌شود تا رشد نانوذرات فلزی را کنترل کرده و از کلوخه‌ای شدن آنها جلوگیری به عمل آورد. واکنش احیای یون‌های نقره به اتم نقره می‌تواند در محدوده وسیعی از دماها از ۴- تا ۹۰+ درجه سانتی‌گراد انجام شود. انتخاب دمای مناسب برای

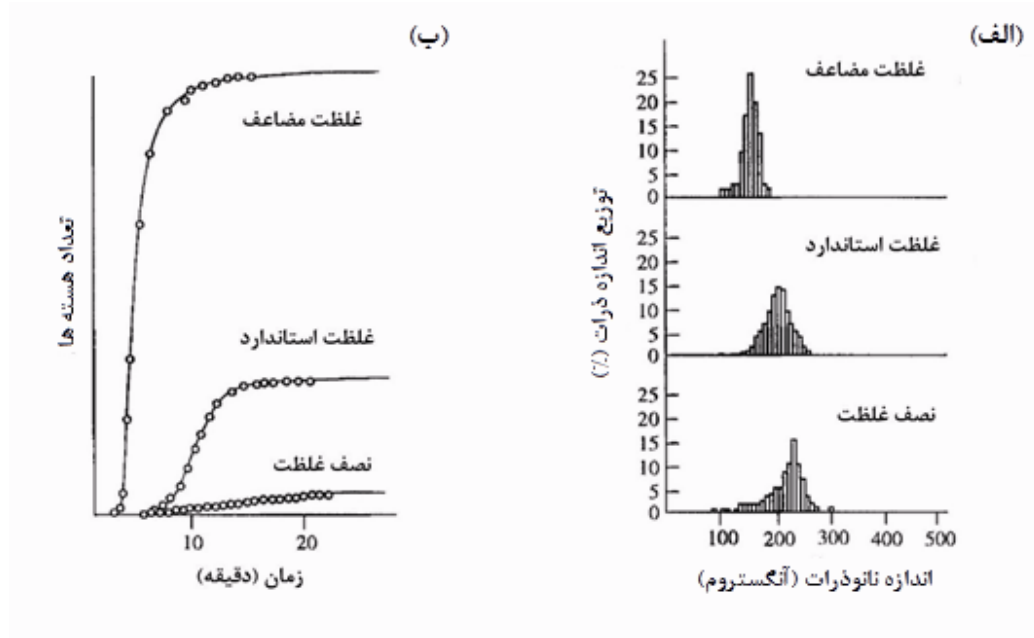
واکنش، بستگی به شرایط آزمایش مانند قدرت عامل احیاکننده به کار رفته دارد. در صورتی که واکنش در دماهای بالا انجام شود، احیای کاتیون فلزی به فلز و فرآیندهای هسته‌زایی و رشد سریع تر رخ می‌دهد. در چنین شرایطی، اگر از عامل احیاکننده قوی نیز استفاده شود، کنترل روی ویژگی‌های نهایی نانوذره کاهش می‌یابد. پارامترهای مختلفی روی اندازه و شکل نانوذرات فلزی سنتز شده با روش احیای شیمیایی نقش دارند. از جمله این پارامترها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۵-۱-۱ - نوع (قدرت) عامل احیاکننده

هرچه غلظت عامل احیاکننده یا قدرت احیاکنندگی عامل مورد استفاده بیشتر باشد، تعداد اتم‌های خنثی موجود افزایش یافته و نرخ هسته‌زایی بیشتر خواهد بود. نرخ هسته‌زایی بالا منجر به رشد محدود هسته‌ها (با توجه به حضور مقادیر زیاد هسته‌ها) شده و اندازه نانوذرات کوچکتر خواهد شد. بنابراین یک راهکار موثر برای کاهش اندازه نانوذرات فلزی سنتز شده با روش احیای شیمیایی، افزایش غلظت عامل احیاکننده یا استفاده از عواملی با قدرت احیاکنندگی بالا است.

۵-۱-۲ - غلظت پیش‌ماده فلزی

شکل ۲ تاثیر غلظت پیش‌ماده فلزی بر تعداد هسته‌های ایجاد شده در زمان‌های مختلف و توزیع اندازه نانوذرات فلزی سنتز شده با روش احیای شیمیایی را نشان می‌دهد. با نگاهی اجمالی به نمودارها می‌توان دریافت که افزایش غلظت پیش‌ماده فلزی باعث افزایش هسته‌زایی در زمان‌های کوتاه‌تر شده و اندازه نانوذرات حاصل، ریزتر می‌شود.



شکل ۲- تاثیر غلظت پیش ماده فلزی بر (الف) تعداد هسته‌های ایجاد شده در زمان‌های مختلف و (ب) توزیع اندازه نانوذرات فلزی سنتز شده با روش احیای شیمیایی

نتیجه دیگری که می‌توان از این نمودار گرفت، باریک‌تر شدن توزیع اندازه نانوذرات سنتز شده با افزایش غلظت پیش ماده فلزی است. منظور از باریک‌تر شدن توزیع اندازه ذرات این است که اندازه بخش اعظمی از نانوذرات سنتز شده در محدوده‌ای کوچک قرار دارد و به بیان ساده‌تر، نانوذرات سنتز شده اختلاف اندازه چندانی با یکدیگر ندارند. همان‌طور در شکل ۲-ب نشان داده شده است، با کاهش غلظت پیش ماده فلزی، توزیع اندازه نانوذرات پهن‌تر شده و نانوذرات سنتز شده در محدوده اندازه ۳۰۰-۸۰ نانومتری قرار می‌گیرند.

۳-۱-۵ - سرعت اضافه کردن عامل احیاکننده

اگر عامل احیاکننده به‌طور ناگهانی به پیش ماده فلزی موجود در محیط آبی اضافه شود، طی مدت زمان کوتاهی، تعداد زیادی از کاتیون‌های فلزی احیا می‌شوند. افزایش تعداد اتم‌های فلزی باعث افزایش نرخ هسته‌زایی می‌شود. همان‌طور در بخش‌های قبلی اشاره شد، نرخ هسته‌زایی بالا منجر به رشد محدود نانوذرات شده و در نتیجه، اندازه نانوذرات سنتز شده کاهش می‌یابد. همچنین افزودن ناگهانی عامل احیاکننده باعث تشکیل نانوذراتی با اشکال غیریکنواخت می‌شود، چرا که تعداد زیادی از اتم‌های فلزی احیا شده از کاتیون‌ها به‌طور ناگهانی ایجاد شده و هسته‌ها

زمان کافی برای یافتن مکان‌های مناسب برای رشد یکنواخت را نخواهند داشت. شایان توجه است که سرعت اضافه کردن عامل احیاکننده تنها یکی از پارامترهای تاثیرگذار بر خواص نانوذرات سنتز شده بوده و تغییرات اندازه و شکل نانوذرات را نمی‌توان تنها به سرعت اضافه کردن عامل احیاکننده نسبت داد.

۵-۱-۴ - تعداد مراحل احیا

احیای کاتیون فلزی به اتم فلزی ممکن است در یک یا چند مرحله رخ دهد. برای مثال، پیش‌ماده فلزی ابتدا با ماده معینی واکنش دهد و یک ترکیب دیگر مانند هیدروکسید فلز ایجاد کند. سپس هیدروکسید فلز با یک عامل کاهنده دیگر مانند هیدروژن واکنش داده و به اتم فلز احیا شود. به‌طور کلی، تعداد مراحل احیا بر اندازه و شکل نانوذرات سنتز شده تاثیرگذار است.

از سایر عوامل موثر بر خواص نانوذرات سنتز شده با روش احیای شیمیایی می‌توان به وجود ناخالصی‌ها مانند کلر، نوع عامل پایدارکننده و دمای واکنش اشاره کرد.

۶- کاربرد روش احیای شیمیایی در سنتز انواع نانوذرات

همانطور که قبل تر اشاره شد، از روش احیای شیمیایی برای سنتز نانوذرات فلزی استفاده می‌شود. باید این نکته را در نظر داشت که با افزودن برخی ذرات تقویت‌کننده مانند ذرات سرامیکی، امکان سنتز نانوذرات کامپوزیتی نیز با این روش وجود دارد. از آنجایی که مبانی روش در سنتز نانوذرات فلزی و کامپوزیتی تفاوتی ندارد، از توضیح سنتز نانوذرات کامپوزیتی در این مقاله صرف‌نظر می‌شود. در این بخش به‌طور مختصر به انواع نانوذرات سنتز شده با این روش و کاربرد آنها اشاره می‌شود.

- سنتز نانوذرات نقره برای کاربردهای زیست‌پزشکی به دلیل خواص آنتی‌باکتریال نقره؛
- سنتز نانوذرات مس برای کاربردهای زیست‌پزشکی به دلیل خواص ضدقارچی مس؛
- سنتز نانوذرات کامپوزیتی نقره/اکسید زیرکونیوم برای کاربردهای کاتالیستی؛
- سنتز نانوذرات آلیاژی آهن-پلاتین برای کاربردهای کاتالیستی.

۷- جمع بندی

احیای شیمیایی یکی از روش های پایین به بالا برای سنتز نانوذرات فلزی و گاه آلیاژی و کامپوزیتی است. این روش امکان سنتز نانوذرات فلزی با توزیع اندازه باریک، مورفولوژی و شکل دلخواه را فراهم می کند. اجزای اصلی این روش عبارتند از پیش ماده فلزی، عامل احیا کننده و عامل پایدار کننده. این روش مبتنی بر واکنش گرفتن الکترون (احیا) است. در روش احیای شیمیایی، ابتدا یک پیش ماده فلزی در یک حلال مناسب حل می شود. در اثر حل شدن پیش ماده فلزی، کاتیون های فلزی در محیط حلال پخش می شوند. سپس یک عامل کاهنده (احیا کننده) به حلال اضافه می شود تا با فراهم کردن الکترون باعث احیای کاتیون های فلزی شود. اشاره شد که برای ممانعت از رشد بیش از حد نانوذرات در حال رشد، از عوامل پایدار کننده استفاده می شود. تاثیر عوامل مختلف مانند قدرت عامل احیا کننده، غلظت پیش ماده فلزی و غیره بر خواص نانوذرات سنتز شده مورد بحث و بررسی قرار گرفت و به برخی کاربردهای نانوذرات حاصل از این روش پرداخته شد.

منابع و مراجع

- [1] Arvizo, Rochelle R., Sanjib Bhattacharyya, Rachel A. Kudgus, Karuna Giri, Resham Bhattacharya, and Priyabrata Mukherjee. "Intrinsic therapeutic applications of noble metal nanoparticles: past, present and future." *Chemical Society Reviews* 41, no. 7 (2012): 2943-2970.
- [2] Chou, Kan-Sen, and Chiang-Yuh Ren. "Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method." *Materials chemistry and physics* 64, no. 3 (2000): 241-246.
- [3] Chua, Chun Kiang, and Martin Pumera. "Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint." *Chemical Society Reviews* 43, no. 1 (2014): 291-312.
- [4] Liao, Yu, Rui Zhang, and Jun Qian. "Printed electronics based on inorganic conductive nanomaterials and their applications in intelligent food packaging." *RSC advances* 9, no. 50 (2019): 29154-29172.
- [5] Shameli, Kamyar, Mansor Bin Ahmad, Wan Zin Wan Yunus, Nor Azowa Ibrahim, and Majid Darroudi. "Synthesis and characterization of silver/talc nanocomposites using the wet chemical reduction method." *International journal of nanomedicine* 5 (2010): 743.
- [6] Guex, Leonard Gaston, B. Sacchi, Kevin F. Peuvot, Richard L. Andersson, Amir Masoud Pourrahimi, Valter Ström, S. Farris, and Richard T. Olsson. "Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry." *Nanoscale* 9, no. 27 (2017): 9562-9571.
- [7] Villaverde-Cantizano, Gonzalo, Marco Laurenti, Jorge Rubio-Retama, and Rafael Contreras-Cáceres. "Reducing Agents in Colloidal Nanoparticle Synthesis—an Introduction." (2021): 1-27.

- [8] Viet, Pham Van, Hai Thi Nguyen, Thi Minh Cao, and Le Van Hieu. "Fusarium antifungal activities of copper nanoparticles synthesized by a chemical reduction method." *Journal of Nanomaterials* 2016 (2016).
- [9] De Souza, Carla Daruich, Beatriz Ribeiro Nogueira, and Maria Elisa CM Rostelato. "Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction." *Journal of Alloys and Compounds* 798 (2019): 714-740.
- [10] Khan, Ayesha, Audil Rashid, Rafia Younas, and Ren Chong. "A chemical reduction approach to the synthesis of copper nanoparticles." *International Nano Letters* 6, no. 1 (2016): 21-26.
- [11] Rodríguez-León, Ericka, Ramón Iñiguez-Palomares, Rosa Elena Navarro, Ronaldo Herrera-Urbina, Judith Tánori, Claudia Iñiguez-Palomares, and Amir Maldonado. "Synthesis of silver nanoparticles using reducing agents obtained from natural sources (*Rumex hymenosepalus* extracts)." *Nanoscale research letters* 8, no. 1 (2013): 1-9.
- [12] Haneda, Masaaki, and Atsuya Towata. "Catalytic performance of supported Ag nano-particles prepared by liquid phase chemical reduction for soot oxidation." *Catalysis today* 242 (2015): 351-356.
- [13] Elkins, Kevin E., Tejaswi S. Vedantam, J. P. Liu, Hao Zeng, Shouheng Sun, Y. Ding, and Z. L. Wang. "Ultrafine FePt nanoparticles prepared by the chemical reduction method." *Nano letters* 3, no. 12 (2003): 1647-1649.
- [14] Song, Ki Chang, Sung Min Lee, Tae Sun Park, and Bum Suk Lee. "Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method." *Korean Journal of Chemical Engineering* 26, no. 1 (2009): 153-155.
- [15] Dang, Thi My Dung, Thi Tuyet Thu Le, Eric Fribourg-Blanc, and Mau Chien Dang. "Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method." *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 2, no. 1 (2011): 015009.
- [16] Gulati, Shivani, M. Sachdeva, and K. K. Bhasin. "Capping agents in nanoparticle synthesis: Surfactant and solvent system." In *AIP Conference Proceedings*, vol. 1953, no. 1, p. 030214. AIP Publishing LLC, 2018.

اصول و مبانی سنتز نانوذرات با روش ترسیب شیمیایی (۱)

چکیده

ترسیب شیمیایی فرآیندی است که در آن محلول (حاوی پیش ماده) تبدیل به جامد می شود. برای این منظور، ماده محلول را به حالت نامحلول درآورده یا آن را به صورت محلول فوق اشباع درمی آورند. مواد واکنش دهنده در واکنش های رسوبی، معمولاً ترکیبات یونی قابل انحلال در آب هستند. هنگامی که این ترکیبات در آب حل شوند، از یک دیگر جدا شده و باعث تشکیل آنیون ها و کاتیون ها می شوند. ترسیب زمانی رخ می دهد که کاتیونی از یک ترکیب، تشکیل ترکیبی نامحلول با آنیونی از یک ترکیب دیگر بدهد. سنتز نانوذرات اکسید فلزی، ترکیبات نیمه رسانای فلزی، حذف فلزات سنگین و آنیون ها از فاضلاب، کم کردن سختی آب و بازیابی فلزات از جمله کاربردهای این روش به شمار می روند. در این مقاله به معرفی روش ترسیب شیمیایی پرداخته خواهد شد و مکانیزم های اصلی ترسیب نانوذرات مانند واکنش های رسوبی (جانشینی)، اکسایش-کاهش، گرماکافت، آب کافت، بسپارش و تراکم به طور مفصل مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

کلمات کلیدی

نانوذرات، ترسیب شیمیایی، اکسایش-کاهش، آب کافت، گرماکافت، تراکم.

۱- مقدمه

بسته به کاربرد مورد نظر، اندازه نانوذرات سنتز شده می تواند بسیار نزدیک به هم باشد، یا با یک دیگر تفاوت زیادی داشته باشد. در بیش تر موارد، سنتز نانوذراتی که اندازه آن ها بسیار نزدیک به هم باشد و تغییرات اندازه در آن ها کم تر از ۵ درصد باشد، بسیار مهم است. دلیل چنین اهمیتی، یکنواختی خواص تک تک نانوذرات با اندازه بسیار نزدیک به هم است. بنابراین، توسعه روش های مقیاس بالای سنتز نانوذرات با اندازه تقریباً یکسان، که در اصلاح به آن "نانوذرات تک پخش"⁸⁴ نیز گفته می شود، از اهمیت ویژه ای برخوردار است. پر کردن قالب در صنایع متالورژی پودر، مثالی برای استفاده از نانوذرات با توزیع اندازه وسیع است. در چنین کاربردی ذرات ریزتر فضاهای خالی بین ذرات درشت را پر کرده و باعث افزایش چگالی ماده می شوند.

⁸⁴ Monodisperse

روش های شیمیایی مختلفی مانند ترسیب شیمیایی، سل ژل، سنتز از میکروامولسیون ها، سولو ترمال/هیدرو ترمال⁸⁵ برای سنتز نانوذرات مورد استفاده قرار می گیرند. به روش های شیمیایی، روش های سنتز تر یا مرطوب⁸⁶ و یا سنتز از فاز محلول⁸⁷ نیز اطلاق می شود. روش های شیمیایی زیرمجموعه ای از روش های پایین به بالای سنتز نانوذرات محسوب می شوند و توانایی کنترل چینش و آرایش اتم ها را دارند. مزیت اصلی روش های شیمیایی، توانایی آنها در تولید گستره وسیعی از مواد (فلزی، سرامیکی و کامپوزیتی) و همگنی ذرات سنتز شده است. از لحاظ هزینه های تولید، روش های شیمیایی مقرون به صرفه هستند.

ترسیب شیمیایی⁸⁸ فرآیندی است که در آن محلول (حاوی پیش ماده) تبدیل به جامد می شود. برای این منظور، ماده محلول را به حالت نامحلول درآورده یا آن را به صورت محلول فوق اشباع درمی آورند. مواد واکنش دهنده در واکنش های رسوبی، معمولاً ترکیبات یونی قابل انحلال در آب هستند. هنگامی که این ترکیبات در آب حل شوند، از یک دیگر جدا شده و باعث تشکیل آنیون ها و کاتیون ها می شوند. ترسیب زمانی رخ می دهد که کاتیونی از یک ترکیب، تشکیل ترکیبی نامحلول با آنیونی از یک ترکیب دیگر بدهد. علاوه بر سنتز نانوذرات اکسید فلزی و بسیاری از ترکیبات نیمه رسانای فلزی، روش ترسیب شیمیایی کاربردهای دیگری مانند حذف فلزات سنگین و آنیون ها از فاضلاب، کم کردن سختی آب و بازیابی فلزات دارد.

۲- پیش نیازها

پیش از پرداختن به مبانی روش ترسیب شیمیایی و مکانیزم های حاکم بر آن، ابتدا نیاز به آشنایی بیش تر با تعدادی از مفاهیم وجود دارد که در ادامه مورد بحث قرار گرفته است.

- کامپوزیت یا ماده مرکب، یک جامد غیریکنواخت است که از دو یا چند ماده مختلف تشکیل می شود؛ به طوری که هر یک از اجزا، خواص خود را حفظ کرده و فصل مشترک بین اجزا کاملاً قابل تشخیص است. چنین ماده ای دارای خواصی است که هر یک از اجزای تشکیل دهنده آن به تنهایی آن خواص را ندارند.
- طبق تعریف، سرامیک به "ماده غیرفلزی معدنی"⁸⁹ گفته می شود. اکسیدها، نیتrideها و کاربیدهای فلزی از دسته سرامیک ها به شمار می روند.

⁸⁵ Solvothermal/hydrothermal

⁸⁶ Wet synthesis methods

⁸⁷ Solution phase synthesis

⁸⁸ Chemical precipitation

⁸⁹ A ceramic is an inorganic non-metallic solid.

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

- محلول فوق اشباع به محلولی گفته می شود که مقدار حل شونده بیش از انحلال پذیری حلال، به حلال اضافه شود. در چنین شرایطی ماده حل شونده ته نشین می شود.
- جامد آمورف، جامدی است که در آن اجزای تشکیل دهنده برخلاف مواد بلورین (کریستالی) نظم بلند دامنه نداشته و فقط نظم کوتاه دامنه دارند.
- میکروسکوپ الکترونی روبشی یک ابزار قدرتمند برای تصویربرداری از سطح و آنالیز ترکیب شیمیایی آن است. برخلاف میکروسکوپ نوری که از نور برای تصویرسازی بهره می برد، میکروسکوپ الکترونی روبشی از الکترون های پرشتاب متمرکز شده روی سطح نمونه برای تصویرسازی استفاده می کند.
- مواد کم محلول به موادی گفته می شود که انحلال پذیری آن ها در محدوده ۱-۰/۰۱ گرم در ۱۰۰ گرم آب است.
- در نظریه اسید-باز، اسید لوویس^{۹۰} به مولکولی که بتواند جفت الکترون غیریوندی را از مولکول دیگری دریافت کند، گفته می شود.
- ویسکوزیته یا گران روی، به مقاومت سیال (مایع یا گاز) در برابر تنش وارد شده گفته می شود. هرچه ویسکوزیته یک سیال کم تر باشد، تنش کم تری برای تغییر شکل آن لازم است. به عنوان مثال، ویسکوزیته آب کم تر از عسل است.
- دوپ کردن به وارد کردن ذرات ناخالصی به یک ماده گفته می شود که با هدف دستیابی به خاصیتی مشخص در آن ماده (که خود ماده آن را ندارد) انجام می گیرد.

۳- روش ترسیب شیمیایی

روش ترسیب شیمیایی یکی از مهم ترین و پرکاربردترین روش های شیمیایی سنتز نانوذرات به شمار می رود. همان طور که پیش تر نیز اشاره شد، اساس این روش مبتنی بر تبدیل یک محلول به محلول فوق اشباع، یا نامحلول است. فرآیند ترسیب شیمیایی شامل دو مرحله هسته زایی و رشد است. سنتز نانوذرات با اندازه، توزیع اندازه و خواص مورد نظر مستلزم کنترل دقیق روی هر دو مرحله هسته زایی و رشد است. بیش تر نانوذراتی که با روش ترسیب شیمیایی سنتز می شوند، به خصوص آن هایی که سنتز آن ها در دماهای پایین صورت می گیرد، حالت آمورف (بی شکل) دارند. برای دستیابی به ماده بلورین با ساختار بلوری مطلوب، باید عملیات حرارتی روی نانوذرات سنتز

⁹⁰ Lewis acid

شده انجام گیرد. البته باید توجه داشت که اجرای عملیات حرارتی می تواند باعث کلوخه‌ای شدن و کاهش کیفیت نانوذرات سنتز شده گردد. بنابراین، سنتز نانوذرات تک‌سایز با فرآیند احیا شیمیایی امری بسیار دشوار است. به‌عنوان مثال، برای سنتز نانوذرات سرامیکی با فرآیند احیا شیمیایی، یک محلول حاوی عامل ته‌نشین‌ساز^{۹۱} مانند هیدروکسید، آمونیوم‌اسید کربنات یا اگزالیک‌اسید به محلولی دیگر که حاوی کاتیون ماده مورد نظر است، افزوده می‌شود. روش ترسیب شیمیایی شامل ترسیب مستقیم^{۹۲}، هم‌رسوبی^{۹۳} و ترسیب همگن^{۹۴} است. در فرآیند ترسیب مستقیم تنها یک نوع کاتیون در محلول حضور دارد. برای مثال، برای سنتز نانوذرات ایتریا (Y_2O_3) با روش ترسیب شیمیایی مستقیم، محلول حاوی ته‌نشین‌ساز آمونیوم هیدروژن کربنات به محلول نیترات ایتریوم افزوده می‌شود. در روش هم‌رسوبی، چندین کاتیون مختلف در محلول حضور دارند. برای مثال، نانوذرات ایتریوم-آلومینیوم-گارنت^{۹۵} با اندازه متوسط ۶۰ نانومتر به روش هم‌رسوبی سنتز می‌شوند. برای سنتز این نانوذرات ترکیبی از محلول‌های $Y(NO_3)_3$ و $NH_4Al(SO_4)_2$ به‌عنوان محلول حاوی کاتیون‌ها، با محلول آمونیوم هیدروکسید NH_4HCO_3 که نقش ته‌نشین‌ساز را دارد مخلوط می‌شوند. در فرآیند ترسیب شیمیایی همگن معمولاً از اوره به‌عنوان ته‌نشین‌ساز استفاده می‌شود. در مقایسه با ترسیب شیمیایی مستقیم و هم‌رسوبی، جوانه‌زنی و رشد در این فرآیند بسیار همگن است. برای مثال، نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید با محدوده اندازه ۴۰-۱۵ نانومتر و بلورینگی مناسب را می‌توان با روش ترسیب شیمیایی همگن در دماهای نسبتاً پایین (۸۳-۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) سنتز کرد. در این روش، آمونیوم فلورو تیتانات نقش منبع تامین تیتانیوم، و اوره نقش ته‌نشین‌ساز را ایفا می‌کند. شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از مورفولوژی نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید سنتز شده با روش ترسیب شیمیایی همگن در دماهای ۸۰ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد.

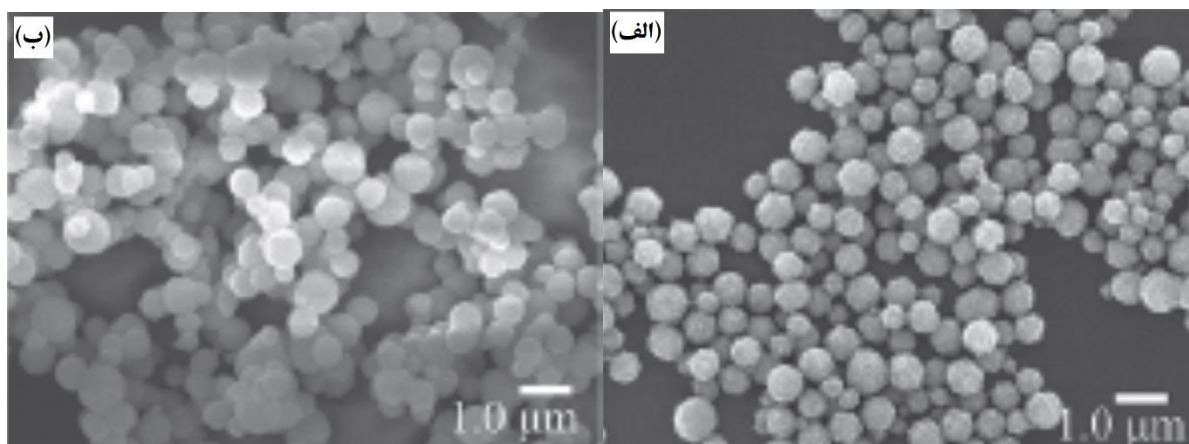
⁹¹ Precipitating agent

⁹² Direct precipitation

⁹³ Co-precipitation

⁹⁴ Homogenous precipitation

⁹⁵ Yttrium aluminum garnet (YAG)



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از مورفولوژی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید سنتز شده با روش ترسیب شیمیایی همگن در دماهای (الف) ۸۰ و (ب) ۱۰۰ درجه سانتی گراد [1].

۴- واکنش‌های شیمیایی در سنتزهای نانو

واکنش‌های شیمیایی، اساس روش‌های شیمیایی تر برای سنتز نانوذرات هستند. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، بسیاری از این واکنش‌ها در نهایت باعث ترسیب ذرات جامد از فاز محلول می‌شوند. این واکنش‌های شیمیایی شامل واکنش‌های رسوبی^{۹۶}، اکسایش-کاهش^{۹۷} و فرآیندهایی مانند آب‌کافت^{۹۸}، گرماکافت^{۹۹}، بسپارش^{۱۰۰} و تراکم^{۱۰۱} هستند. در ادامه به معرفی این واکنش‌ها و فرآیندها پرداخته می‌شود.

۴-۱- واکنش‌های رسوبی

هنگامی که غلظت یا مقدار ماده حل‌شونده بیش‌تر از حد حلالیت حلال باشد، ماده حل‌شونده شروع به رسوب کردن می‌کند. یکی از راه‌کارها برای سنتز نانوذرات با ترسیب شیمیایی، فوق‌اشباع کردن محلول است. به‌طور معمول، واکنش‌های جانشینی متقابل توانایی تولید جامد یونی کم‌محلول را دارند که این جامد یونی کم‌محلول می‌تواند باعث ایجاد محصول رسوبی شود. به این واکنش، واکنش جانشینی دوگانه نیز گفته می‌شود. شمایی از واکنش جانشینی دوگانه و مثالی از یک واکنش جانشینی دوگانه بین نیترات نقره و کلرید سدیم در زیر آورده شده است.

^{۹۶} Precipitation

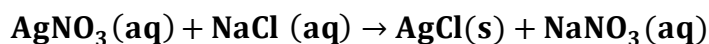
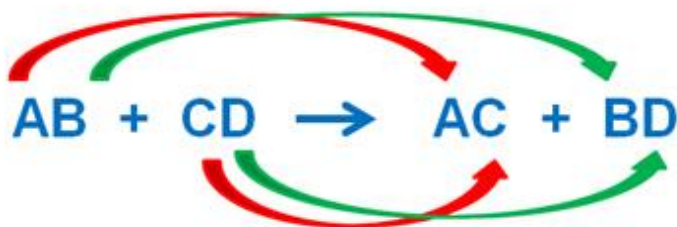
^{۹۷} Redox

^{۹۸} Hydrolysis

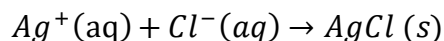
^{۹۹} Thermolysis

^{۱۰۰} Polymerization

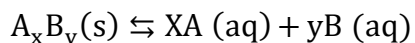
^{۱۰۱} Condensation



پیش از پرداختن به واکنش باید یادآوری کرد که در یک واکنش شیمیایی، حرف (s) بیانگر جامد بودن ماده و حروف (aq) نشانگر محلول بودن ماده است. واکنش بین نیترات نقره و کلرید سدیم که به صورت محلول در واکنش شرکت دارند، منجر به تولید کلرید نقره جامد می شود. کلرید نقره کم محلول است و به محض تولید در محلول، رسوب می کند. دیگر محصول این واکنش، سدیم نیترات محلول در آب است که این ترکیب به صورت یون های مجزای Na^+ و NO_3^- حضور دارد. در واقع می توان چنین اظهار داشت که این یون ها تنها نقش ناظر¹⁰² را ایفا کرده و در واکنش شرکت نمی کنند. با حذف یون های ناظر می توان واکنش کلی را به صورت زیر نوشت:



یون های نقره و کلر، برخلاف یون های سدیم و نیترات، تنها در غلظت های بسیار پایین می توانند در کنار یک دیگر در محلول آبی حضور داشته باشند. واکنش بالای یون ها به سرعت منجر به تشکیل رسوب می گردد. از سویی دیگر، با بررسی این واکنش در جهت عکس می توان گفت که رسوب کلرید نقره تقریباً در آب نامحلول است (انحلال پذیری بسیار کمی دارد) و مقدار بسیار کمی از یون های نقره و کلر در اثر انحلال آن در محیط آبی آزاد می شوند. یک واکنش جانشینی ترسیمی ساده با در نظر گرفتن ضرایب استوکیومتری به صورت زیر بیان می شود:



رابطه تعادل ترمودینامیکی بین واکنش دهنده ها و محصول در واکنش بالا بر حسب غلظت (به جای فعالیت) را می توان با حاصل ضرب حلالیت بیان کرد:

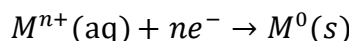
$$K_{\text{sp}} = [\text{A}]^x[\text{B}]^y$$

¹⁰² Spectator ion

عبارات درون براکت‌ها نشان‌دهنده غلظت گونه‌های A و B هستند. K_{sp} ثابت حاصل ضرب انحلال‌پذیری ماده است. مقدار K_{sp} برای برخی ترکیبات مانند هیدروکسیدها، کربنات‌ها، اگزالات‌ها¹⁰³ و کلکوژناید‌ها¹⁰⁴ در حلال آبی کوچک است. در نتیجه انحلال‌پذیری این ترکیبات کم بوده و قابلیت ترسیب در محلول‌های آبی را دارند.

۴-۲- واکنش‌های اکسایش-کاهش

علاوه بر واکنش‌های جانشینی دو گانه که باعث تشکیل ترکیبات کم‌محلول می‌شوند، واکنش‌های دیگری مانند واکنش‌های اکسایش-کاهش نیز می‌توانند ترکیبات کم‌محلول ایجاد کنند. واکنش‌های اکسایش-کاهش به دسته‌ای از واکنش‌های شیمیایی گفته می‌شود که در آن‌ها عدد اکسایش اتم مورد بررسی تغییر کند. به زبان ساده، اکسایش به از دست دادن الکترون، و کاهش (احیا) به گرفتن الکترون گفته می‌شود. برای نامحلول کردن یون فلزی در محیط آبی، به طور معمول از واکنش کاهش استفاده می‌شود. نیم‌واکنش احیای فلز در زیر آورده شده است:



در واکنش بالا، M نشان‌دهنده فلز است. اکسیداسیون یک عامل کاهنده (احیاکننده) باعث آزاد شدن الکترون می‌شود. در معادله بالا نیز الکترون (ne^{-}) از اکسیداسیون یک ماده که در این جا ذکر نشده، ایجاد شده است. در واقع، در هر فرآیند اکسایش-کاهش، دو ترکیب شیمیایی در کنار یک‌دیگر اکسید و احیا می‌شوند. به بیان ساده، اکسایش و کاهش به تنهایی انجام‌پذیر نیستند. ماده‌ای که اکسید می‌شود، الکترون آزاد می‌کند. این ماده عامل کاهنده است. در طرف دیگر، ماده‌ای که احیا می‌شود، عامل اکسنده است. در واکنش بالا، یون فلزی (M^{n+}) با گرفتن الکترون به فلز M احیا می‌شود. بنابراین، یون فلزی در این واکنش عامل اکسنده است. پتانسیل استاندارد الکترودی¹⁰⁵ (E^0) هر ماده تعیین می‌کند که در یک واکنش شیمیایی اکسایش-کاهش، کدام ماده دهنده الکترون، و کدام یک گیرنده الکترون است. این کمیت در واقع شاخصی برای مقایسه تمایل یک ترکیب شیمیایی برای گرفتن یا دادن الکترون است.

۴-۳- فرآیند آب‌کافت

در فرآیند آب‌کافت، با افزودن یک مولکول آب به ساختار مولکول شیمیایی، شکست در پیوند خاصی از مولکول اولیه اتفاق می‌افتد. به بیان ساده‌تر، آب‌کافت به واکنش جدا شدن پیوندهای شیمیایی با اضافه کردن آب گفته

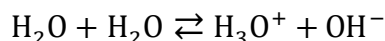
¹⁰³ Oxalates

¹⁰⁴ Chalcogenides

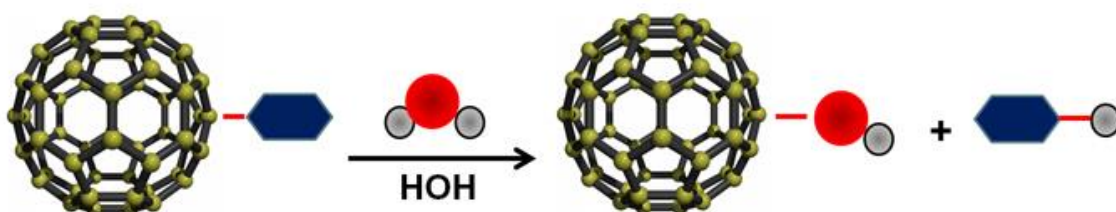
¹⁰⁵ Standard electrode potential

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

می‌شود. در بسیاری موارد مولکول آب نیز همراه با مولکول اولیه شکسته و هر جزء آن به بخشی از مولکول اولیه متصل می‌شود. طی فرآیند آب کافت و با افزوده شدن یک مولکول آب به آب موجود، این مولکول به یون‌های هیدروکسید (OH^-) و هیدرونیوم (H_3O^+) تجزیه می‌شود. معمولاً در محصولات این واکنش، به جای یون هیدرونیوم، یون هیدروژن نیز نوشته می‌شود. واکنش آب کافت مولکول آب به صورت زیر است:

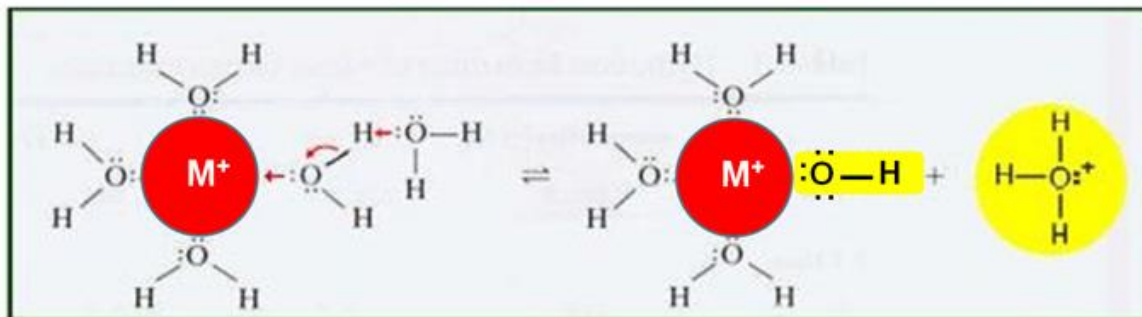


یون‌های حاصل از آب کافت مولکول آب ممکن است در واکنش‌های دیگری نیز حضور یابند. شکل ۲ شمایی از آب کافت مولکول فولرن (C_{60}) را نشان می‌دهد.



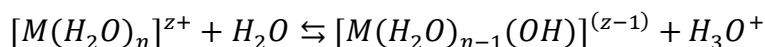
شکل ۲- شمایی از آب کافت مولکول فولرن (C_{60}).

از فرآیند آب کافت در سنتز نانوذرات با روش سنتز سل-ژل نیز استفاده می‌شود. هم‌چنین، فرآیند آب کافت می‌تواند باعث تجزیه کاتیون‌های فلزی شود. شمایی از فرآیند آب کافت کاتیون‌های فلزی در شکل ۳ نشان داده شده است. یون فلزی در محلول آبی رفتاری مشابه با رفتار اسید لوئیس دارد. بار مثبت روی یون فلزی، الکترون را از پیوند O-H می‌گیرد. این موضوع باعث افزایش قطبیت پیوند شده و شکستن آن را آسان‌تر می‌کند. هنگامی که پیوند O-H بشکند، یون هیدرونیوم آزاد شده و باعث اسیدی شدن محلول می‌شود.



شکل ۳- شمایی از فرآیند آب کافت کاتیون‌های فلزی.

واکنش آب کافت یون فلزی (M) آب پوشیده¹⁰⁶ به صورت زیر است:

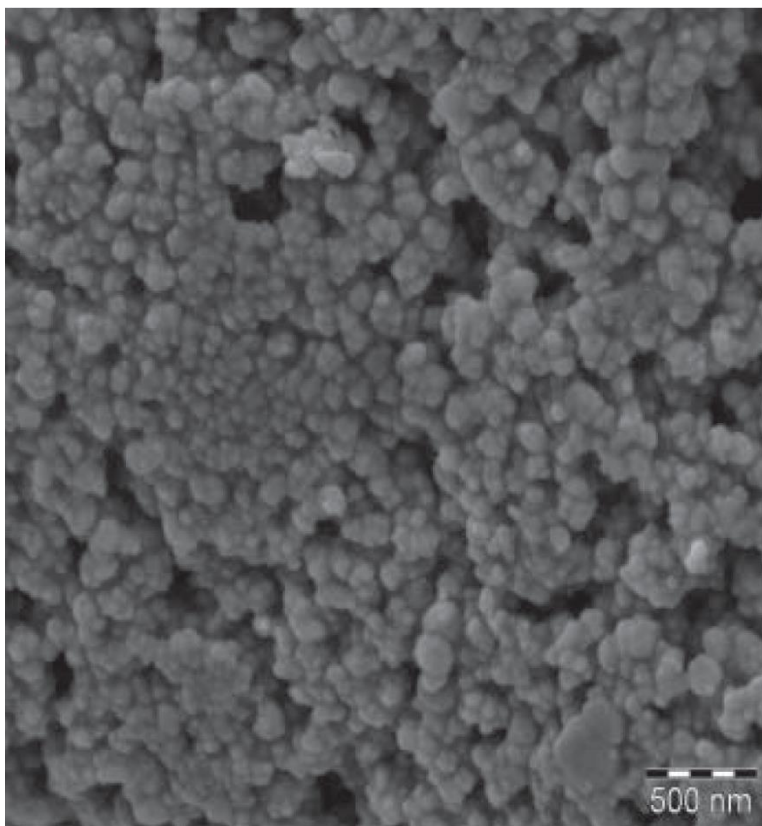


برای سنتز نانوذرات، یون فلزی بسته به pH محیط، معمولاً به هیدروکسید فلز تبدیل می‌گردد. در بسیاری از موارد، هیدروکسید فلزی پیش‌ماده‌ای مناسب برای سنتز اکسیدهای فلزی است. تبدیل هیدروکسید به اکسید فلزی معمولاً با فرآیندهای تخریب حرارتی صورت می‌گیرد. البته آب کافت به‌طور مستقیم توانایی سنتز نانوذرات اکسید فلزی از هیدروکسید آن‌ها را دارد. برای مثال، تبدیل مستقیم تیتانیوم کلرید ($TiCl_3$) به اکسید تیتانیوم (TiO_2) بر اثر آب کافت در حضور NH_4OH رخ می‌دهد.

۴-۴- فرآیند گرماکافت

واکنش گرماکافت یا تخریب حرارتی، به تخریب شیمیایی و برگشت‌ناپذیر یک ماده در دماهای بالا گفته می‌شود. به بیان ساده‌تر، گرماکافت نوعی تجزیه شیمیایی است که در اثر گرما ایجاد می‌شود. زمانی این فرآیند به‌عنوان روشی برای سنتز نانوذرات مورد استفاده قرار می‌گیرد که محصول باقی‌مانده فرآیند، یک رسوب جامد باشد. فرآیند تخریب حرارتی کمپلکس‌های فلز-آلی کربونیل فلزات مثالی از کاربرد این فرآیند در سنتز نانوذرات است. شکل ۴ تصویر SEM از نانوذرات سولفید روی (ZnS) سنتز شده با گرماکافت پیش‌ماده Zinc (II) bis (N,N- diallyl dithiocarbamate) در هگزا دیسیل آمین را نشان می‌دهد.

¹⁰⁶ Hydrated



شکل ۴- تصویر SEM از نانوذرات سولفید روی (ZnS) سنتز شده با گرماکافت پیش ماده Zinc (II) bis (N,N- diallyl dithiocarbamate) در هگزا دیسیل آمین [2].

۴-۵- فرآیند بسپارش

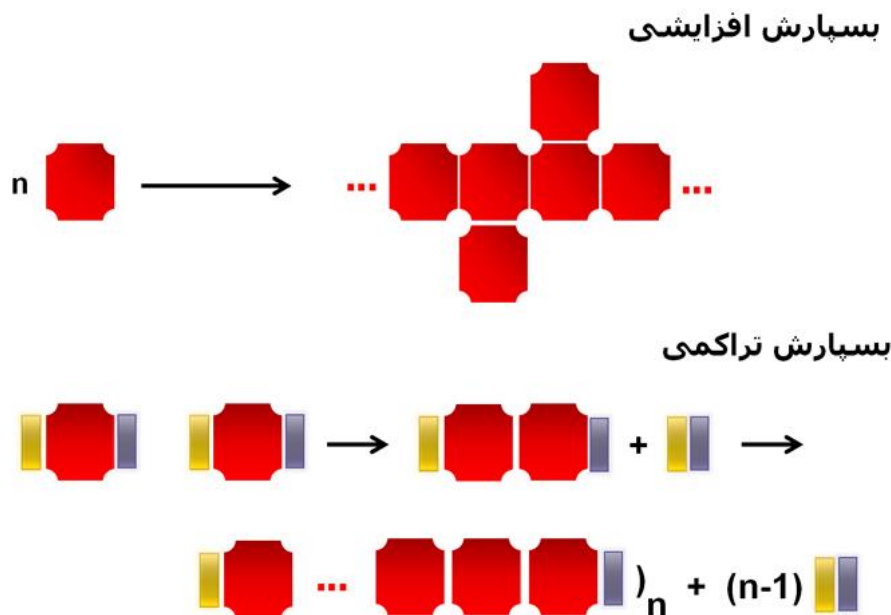
در فرآیند بسپارش (پلیمریزاسیون)، مولکول‌های اولیه با پیوندهای شیمیایی به یکدیگر متصل شده و یک درشت‌مولکول را ایجاد می‌کنند. به مولکول‌های اولیه تک‌پار^{۱۰۷} و به مولکول نهایی بسپار^{۱۰۸} گفته می‌شود. فرآیندهای بسپارش به دو دسته افزایشی^{۱۰۹} یا تراکمی^{۱۱۰} تقسیم‌بندی می‌شوند. در فرآیند بسپارش افزایشی، مولکول‌های اولیه به سادگی در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. در بسپارش تراکمی، اتصال تک‌پارها با از دست دادن مولکول‌هایی مانند آب، الکل و غیره همراه است. شکل ۵ شمایی از انواع فرآیندهای بسپارش را نشان می‌دهد.

¹⁰⁷ Monomer

¹⁰⁸ Polymer

¹⁰⁹ Addition polymerization

¹¹⁰ Condensation polymerization



شکل ۵- شمایی از انواع فرآیندهای بسیارشی.

نانوذرات پلیمری سنتز شده با این روش کاربردهای گوناگونی داشته و در سال‌های اخیر در زیست‌پزشکی با استقبال فراوانی مواجه شده‌اند. دلیل چنین استقبالی، عدم سمیت این مواد در بدن و نقش موثر آن‌ها در فرآیندهای دارورسانی¹¹¹ است.

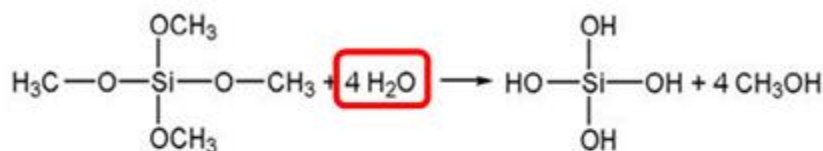
۴-۶- فرآیند تراکم

در فرآیند تراکم، اتصال مولکول‌های تک‌پار به یک‌دیگر علاوه بر تشکیل بسیار، باعث ایجاد محصول جانبی نیز می‌شود. اگر مولکول آزاد شده (محصول جانبی) آب باشد، این فرآیند عکس واکنش آب‌کافت خواهد بود. اشاره شد که در فرآیند آب‌کافت، بر اثر جذب آب پیوند شیمیایی در مولکول شکسته می‌شود. در سوی دیگر، در فرآیند تراکم تشکیل پیوند باعث آزاد شدن مولکول آب می‌شود. این فرآیند اصلی‌ترین مرحله در فرآیند سل-ژل است. معمولاً این مرحله هم‌زمان یا پس از فرآیند آب‌کافت رخ داده و منجر به تشکیل ساختارهای درشت‌مولکول به‌عنوان محصول می‌شود. در نتیجه این فرآیند، گران‌روی محلول اولیه (سل) به تدریج افزایش یافته و سل تبدیل به جامد می‌شود. فرآیند تراکم گروه‌های سیلانول (Si-OH) و تشکیل SiO_2 یک مثال متداول از سنتز نانوذرات اکسید

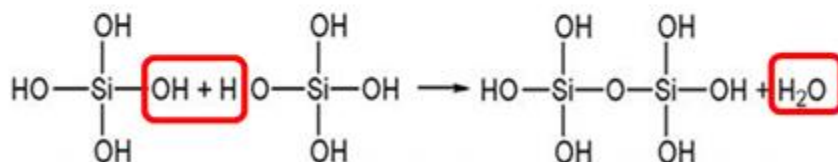
¹¹¹ Drug delivery

فلزی با این فرآیند است. شایان توجه است که گروه‌های سیلانول، خود حاصل آب کافت گروه‌های آلکوکسید (Si-OR) هستند. شکل ۶ شمایی از واکنش‌های آب کافت و تراکم را نشان می‌دهد.

واکنش
آب کافت



واکنش
تراکم



شکل ۶- شمایی از واکنش‌های آب کافت و تراکم برای سنتز نانوذرات.

۵- مثال‌هایی از نانوذرات سنتز شده با این روش

روش ترسیب شیمیایی بیش‌تر برای سنتز نانوذرات سرامیکی و سرامیکی دوپ شده با فلزات به کار می‌رود. برخی از نانوذرات سنتز شده با این روش و کاربردهای آن‌ها در ادامه آورده شده است.

- نانوذرات اکسید کادمیم (CdO) و اکسید کادمیم دوپ شده با نقره برای کاربردهای مختلف مانند سلول‌های خورشیدی، حس‌گرهای گاز، شیشه‌های کم‌گسیل^{۱۱۲} و زیست‌پزشکی.
- نانوذرات سولفید روی (ZnS) برای ادوات اپتیکی و اپتوالکترونیکی، حس‌گرها، لیزر، فوتوکاتالیزورها و نمایش‌گرها.
- نانوذرات سولفید کادمیم (CdS) برای کاربردهای اپتوالکترونیکی، فوتوکاتالیزورها، مبدل‌های انرژی خورشیدی، آشکارسازهای اشعه ایکس.
- نانولوله‌های کربنی برای سلول‌های خورشیدی، زیست‌پزشکی، حس‌گرهای پروب روبشی، نانوالکترونیک.
- نانوذرات مگنتیت (Fe₃O₄) برای کاربردهای زیست‌پزشکی و پزشکی.
- نانوذرات اکسید روی (ZnO) و اکسید روی دوپ شده با سریوم (Ce) برای کاربردهای فوتوکاتالیستی.
- نانوذرات مگهمایت (Fe₂O₃) برای کاربردهای کاتالیستی، پزشکی، حذف عناصر سنگین، ذخیره‌سازی اطلاعات، حس‌گرهای گازی، ضبط صوت و ویدئو.

¹¹² Low emissive windows

۶- نتیجه گیری

ترسیب شیمیایی فرآیندی است که در آن محلول (حاوی پیش ماده) تبدیل به جامد می شود. برای این منظور، ماده محلول را به حالت نامحلول درآورده یا آن را به صورت محلول فوق اشباع درمی آورند. مواد واکنش دهنده در واکنش های رسوبی، معمولاً ترکیبات یونی قابل انحلال در آب هستند. در این مقاله به بررسی اصول و مبانی روش ترسیب شیمیایی پرداخته شد. گفته شد که فرآیند ترسیب شیمیایی شامل دو مرحله هسته زایی و رشد است. سنتز نانوذرات با اندازه، توزیع اندازه و خواص مورد نظر مستلزم کنترل دقیق روی هر دو مرحله هسته زایی و رشد است. اشاره شد که روش ترسیب شیمیایی شامل ترسیب مستقیم، هم رسوبی و ترسیب همگن است. تاکید شد که واکنش های شیمیایی، اساس روش های شیمیایی تر برای سنتز نانوذرات هستند. بسیاری از این واکنش ها در نهایت باعث ترسیب ذرات جامد از فاز محلول می شوند. این واکنش های شیمیایی شامل واکنش های رسوبی، اکسایش- کاهش و فرآیندهایی مانند آب کافت، گرما کافت، بسپارش و تراکم هستند. مبانی این واکنش ها و فرآیندها به طور مفصل مورد بحث و بررسی قرار گرفت. در انتها، به معرفی برخی از نانوذرات سنتز شده با روش ترسیب شیمیایی و کاربردهای آن ها پرداخته شد.

منابع و مراجع

- [1] Guo, J-K., J. Li, and H-M. Kou. "Advanced ceramic materials." In *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, pp. 463-492. Elsevier, 2017.
- [2] Hrubaru, Madalina, Damian C. Onwudiwe, and Eric Hosten. "Synthesis and properties of ZnS nanoparticles by solvothermal and pyrolysis routes using the Zn dithiocarbamate complex as novel single source precursor." *Journal of Sulfur Chemistry* 37, no. 1 (2016): 37-47.
- [3] Gatabi, Maliheh Pashai, Hossain Milani Moghaddam, and Mohsen Ghorbani. "Point of zero charge of maghemite decorated multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method." *Journal of Molecular Liquids* 216 (2016): 117-125.
- [4] Sivakumar, S., A. Venkatesan, P. Soundhirarajan, and Chandra Prasad Khatiwada. "Synthesis, characterizations and anti-bacterial activities of pure and Ag doped CdO nanoparticles by chemical precipitation method." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 136 (2015): 1751-1759.
- [5] Singh, Vineet, and Pratima Chauhan. "Structural and optical characterization of CdS nanoparticles prepared by chemical precipitation method." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70, no. 7 (2009): 1074-1079.
- [6] Suresh, R., V. Ponnuswamy, and R. Mariappan. "Effect of annealing temperature on the microstructural, optical and electrical properties of CeO₂ nanoparticles by chemical precipitation method." *Applied Surface Science* 273 (2013): 457-464.

- [7] Lang, Jihui, Jiaying Wang, Qi Zhang, Xiuyan Li, Qiang Han, Maobin Wei, Yingrui Sui, Dandan Wang, and Jinghai Yang. "Chemical precipitation synthesis and significant enhancement in photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanoparticles." *Ceramics International* 42, no. 12 (2016): 14175-14181.
- [8] Petcharoen, K., and A. J. M. S. Sirivat. "Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method." *Materials Science and Engineering: B* 177, no. 5 (2012): 421-427.
- [9] Nazari, Mousa, Nahid Ghasemi, Heydar Maddah, and Mohammad Mousavi Motlagh. "Synthesis and characterization of maghemite nanopowders by chemical precipitation method." *Journal of Nanostructure in Chemistry* 4, no. 2 (2014): 99.
- [10] Khoshhesab, Zahra Monsef, Mohammad Sarfaraz, and Mohsen Asadi Asadabad. "Preparation of ZnO nanostructures by chemical precipitation method." *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* 41, no. 7 (2011): 814-819.
- [11] Sirirak, Reungruthai, Pakvipar Chaopanich, Anurak Prasatkhetraragarn, Chatkaew Chailuecha, Surasak Kuimalee, and Arrak Klinbumrung. "Doping effect of Zn on structural and optical properties of CuO nanostructures prepared by wet chemical precipitation process." *Radiation Physics and Chemistry* 190 (2022): 109788.
- [12] Ghiyasiyan-Arani, Maryam, Maryam Masjedi-Arani, Davood Ghanbari, Samira Bagheri, and Masoud Salavati-Niasari. "Novel chemical synthesis and characterization of copper pyrovanadate nanoparticles and its influence on the flame retardancy of polymeric nanocomposites." *Scientific reports* 6, no. 1 (2016): 1-9.

اصول و مبانی سنتز نانوذرات با روش ترسیب شیمیایی (۲)

چکیده

ترسیب شیمیایی فرآیندی است که در آن، محلول (حاوی پیش ماده) تبدیل به جامد می شود. برای این منظور، ماده محلول را به حالت نامحلول در آورده یا آن را به صورت محلول فوق اشباع درمی آورند. مواد واکنش دهنده در واکنش های رسوبی، معمولاً ترکیبات یونی قابل انحلال در آب هستند. سنتز نانوذرات با فرآیند ترسیب شیمیایی طی دو مرحله هسته زایی و رشد انجام می گیرد. سنتز نانوذرات با اندازه، توزیع اندازه و خواص مورد نظر مستلزم کنترل دقیق روی هر دو مرحله هسته زایی و رشد است. در این مقاله به معرفی و بررسی مکانیزم های هسته زایی و رشد در

فرآیند ترسیب شیمیایی پرداخته خواهد شد و راه کارهای عملی برای کنترل اندازه نانوذرات سنتز شده با این روش شامل کنترل متغیرهای مرتبط با فرآیند سنتز، پایدارسازی سطح نانوذرات و پسا عملیات حرارتی مورد مطالعه قرار خواهند کرد.

کلمات کلیدی

سنتز، ترسیب شیمیایی، هسته‌زایی، رشد، اندازه و توزیع اندازه.

۱- مقدمه

اندازه نانوذرات سنتز شده با فرآیندها و روش‌های مختلف بسیار متفاوت بوده و بسته به نوع فرآیند، پارامترهای فرآیند و اجرا یا عدم اجرای پسا عملیات‌های حرارتی می‌توانند از چندین آنگستروم تا چند صد نانومتر تغییر یابند. رسوبات کلوییدی توده‌های جامدی هستند که در سوسپانسیون‌های کلوییدی تشکیل می‌شوند. سوسپانسیون کلوییدی شامل ذراتی با قطر ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است که این ذرات قابل تشخیص با چشم نیستند. به دلیل حرکت براونی، نانوذرات موجود در سوسپانسیون کلوییدی ته‌نشین نشده و می‌توانند تا مدت بسیار زیادی پایدار باقی بمانند. در طرف مقابل، رسوب‌های درشت به سرعت و به طور خودبه‌خودی ترسیب می‌یابند. برخلاف نانوذرات موجود در سوسپانسیون‌های کلوییدی، رسوب‌های درشت‌تر را می‌توان به راحتی با فرآیندهایی مانند فیلتراسیون، سانتریفیوژ کردن^{۱۱۳} و سرریز کردن^{۱۱۴} از محلول جدا کرد. فرآیند سنتز نانوذرات با ترسیب شیمیایی مکانیزم پیچیده‌ای دارد که هنوز هم در بسیاری موارد ناشناخته مانده است. این مقاله به صورت مفصل و با بیانی ساده سعی در تشریح مکانیزم‌های حاکم بر فرآیند ترسیب شیمیایی دارد. انتخاب و کنترل صحیح متغیرهای واکنش می‌تواند پژوهش‌گر را در دستیابی به نانوذراتی با ترکیب شیمیایی، شکل، اندازه و توزیع اندازه مورد نظر یاری کند.

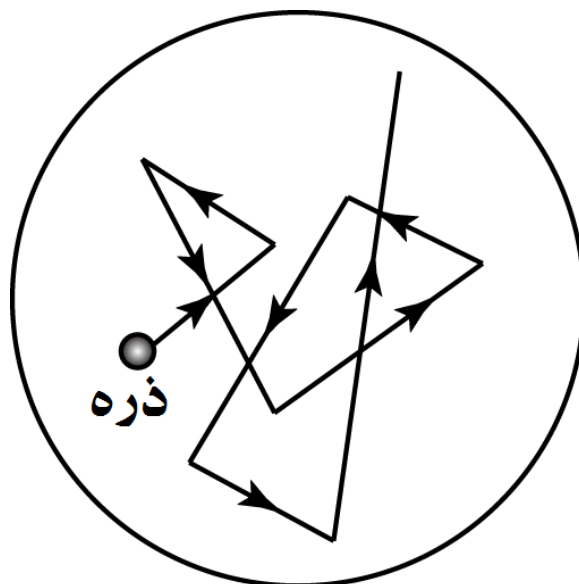
۲- پیش‌نیازها

پیش از پرداختن به مبانی روش ترسیب شیمیایی و مکانیزم‌های حاکم بر آن، ابتدا نیاز به آشنایی بیش‌تر با تعدادی از مفاهیم وجود دارد که در ادامه مورد بحث قرار گرفته است.

- حرکت براونی نوعی از حرکت تصادفی ذرات غوطه‌ور در سیال (مایع یا گاز) است که در اثر برخورد این ذرات با اتم‌ها یا مولکول‌های سیال پدید می‌آید. شکل ۱ شمایی از حرکت براونی یک ذره در یک سیال را نشان می‌دهد.

¹¹³ Centrifugation

¹¹⁴ Decantation



شکل ۱- شمایی از حرکت براونی یک ذره در یک سیال.

- محلول فوق اشباع^{۱۱۵} به محلولی گفته می شود که مقدار حل شونده بیش از انحلال پذیری حلال، به حلال اضافه شود. در چنین شرایطی ماده حل شونده ته نشین می شود.
- مواد کم محلول به موادی گفته می شود که انحلال پذیری آن ها در محدوده ۱-۰/۰۱ گرم در ۱۰۰ گرم آب است.
- بلور یا کریستال به مجموعه ای از اتم ها، مولکول ها یا یون ها گفته می شود که در الگوی منظم تکرار می شوند.
- میکروسکوپ الکترونی عبوری نوعی میکروسکوپ الکترونی است که در آن الکترون های تولید شده با سرعت بالا به نمونه برخورد کرده و از آن عبور می کنند. اندرکنش الکترون ها با نمونه، حین عبور از نمونه باعث ایجاد تصویر با بزرگ نمایی تا یک میلیون برابر و ارایه اطلاعاتی در ارتباط با ساختار، جهات کریستالی و عناصر موجود در نمونه می شود.
- جامد آمورف، جامدی است که در آن اجزای تشکیل دهنده برخلاف مواد بلورین (کریستالی) نظم بلند دامنه نداشته و فقط نظم کوتاه دامنه دارند.
- تکلیس فرآیندی است که در آن با حرارت دادن به ماده، ماده تجزیه شده یا رطوبت موجود در آن حذف می شود.

۳- مکانیزم فرآیندهای ترسیبی

¹¹⁵ Supersaturation

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، مکانیزم پیچیده ترسیب شیمیایی از محلول هنوز به‌طور کامل شناخته نشده است. با این وجود، ترسیب شیمیایی به‌عنوان رویکردی پایین به بالا در سنتز نانوذرات شامل دو مرحله اصلی هسته‌زایی¹¹⁶ و رشد¹¹⁷ است.

۳-۱- هسته‌زایی

هسته‌زایی یا جوانه‌زنی به تشکیل هسته بلوری جدید در محلول فوق‌اشباع شده گفته می‌شود. هسته‌ها اولین ذرات از فاز مشخصی از ماده هستند که طی یک فرآیند (در این جا فرآیندهای سنتز) ایجاد می‌شوند. در هسته‌زایی، تعداد بسیار کمی از یون‌ها، اتم‌ها یا مولکول‌ها جمع شده و هسته اولیه را تشکیل می‌دهند. فرآیند هسته‌زایی می‌تواند هم از محیط گازی و هم از محیط محلول (مذاب) صورت بگیرد. فرآیند هسته‌زایی به دو دسته کلی هسته‌زایی همگن و هسته‌زایی ناهمگن تقسیم‌بندی می‌شود. در هسته‌زایی همگن¹¹⁸، هسته‌ها برای تشکیل نیاز به جایگاه یا مکان خاصی نداشته و تعداد زیادی از هسته‌های اولیه به‌طور هم‌زمان بر اثر تغییرات فیزیکی شدید مانند تغییرات دمایی، به‌صورت توده‌ای ایجاد می‌شوند. در شرایطی که هسته‌ها روی مکان‌های خاصی از سطوح موجود در محیط واکنش ایجاد شوند، هسته‌زایی ناهمگن¹¹⁹ رخ می‌دهد. سطوح ظرف، ذره غبار یا ناخالصی و غیره از جمله مکان‌هایی هستند که احتمال هسته‌زایی ناهمگن روی آن‌ها وجود دارد. به بیان ساده‌تر، جوانه‌زنی ناهمگن تحت تاثیر عوامل خارجی به‌وقوع می‌پیوندد. هسته‌زایی ناهمگن فرآیند محتمل‌تری است، چرا که به انرژی پایین‌تری در مقایسه با هسته‌زایی همگن نیاز دارد.

برای آشنایی بهتر با فرآیندهای هسته‌زایی، به مثالی که در ادامه آورده شده توجه فرمایید. هسته‌زایی فاز جامد از فاز مایع در فرآیند انجماد یک مذاب می‌تواند به‌صورت همگن یا ناهمگن انجام گیرد. برای هسته‌زایی همگن، باید دمای مذاب تا حدی کاهش یابد که هسته‌ها از اتصال اتم‌های کم‌تحرک به یک‌دیگر ایجاد شوند. در چنین شرایطی، خود مذاب اتم‌های لازم برای تشکیل هسته‌ها را فراهم می‌کند. در طرف مقابل، در هسته‌زایی ناهمگن هسته‌های فاز جامد روی دیواره‌های ظرف و ناخالصی‌های موجود ایجاد می‌شوند.

معمولاً ترسیب از محلول تحت شرایط فوق‌اشباع انجام می‌گیرد؛ به این صورت که ابتدا فاز مایع بر اثر پیشرفت واکنش خاصی از محصول که انحلال کمی در آن محیط دارد، اشباع می‌شود. سپس، محصول ایجاد شده از فاز محلول به‌طور مستقیم تبدیل به فاز جامد شده و رسوب می‌کند. بنابراین، می‌توان چنین برداشت کرد که تبدیل محلول به محلول فوق‌اشباع اولین مرحله در آغاز فرآیند هسته‌زایی است. هرچه میزان فوق‌اشباعیت محلول بیش‌تر شود، ترسیب ذرات

¹¹⁶ Nucleation

¹¹⁷ Growth

¹¹⁸ Homogeneous nucleation

¹¹⁹ Heterogeneous nucleation

موجود در آن سریع تر انجام می گیرد. مفهوم فوق اشباع نسبی¹²⁰ برای تشریح سرعت ترسیب از فاز محلول به کار می رود که در زیر ارائه شده است:

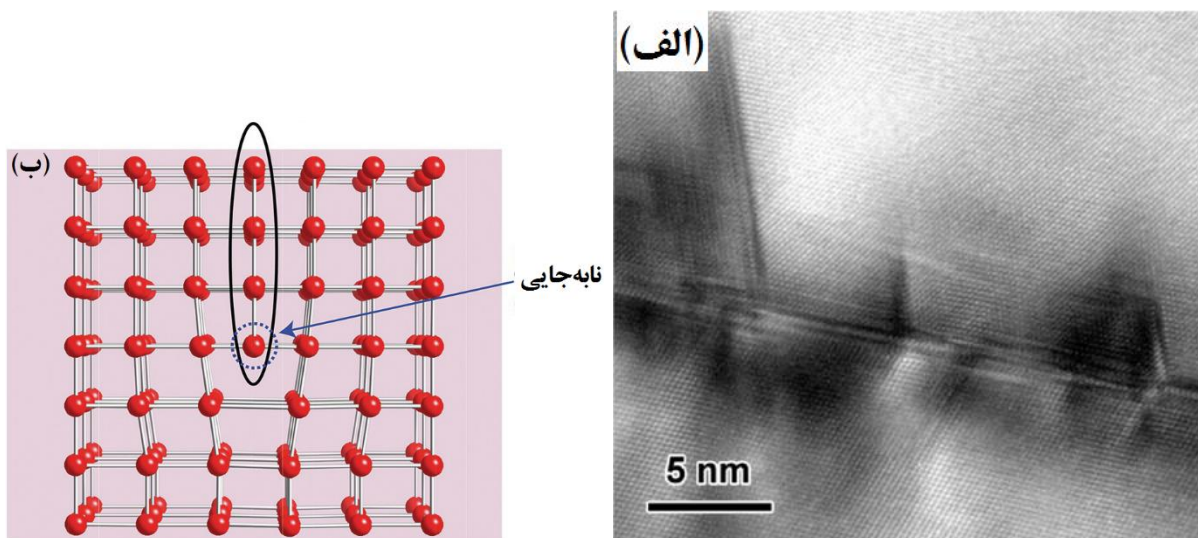
فوق اشباع نسبی رابطه معکوسی با اندازه ذرات سنتز شده دارد. زمانی که فوق اشباع نسبی بزرگ باشد، رسوب کلوییدی، و هنگامی که فوق اشباع نسبی کوچک باشد رسوب بلوری (درشت) حاصل می شود. در ارتباط با تاثیر فوق اشباع نسبی بر سرعت هسته زایی می توان چنین گفت که با تغییر فوق اشباع نسبی، سرعت هسته زایی به طور نمایی (تضاعدی) تغییر می کند.

۳-۲- رشد

فرآیند رشد، فرآیند پیچیده تری نسبت به هسته زایی است. فرآیند رشد با اضافه شدن واحدهای ساختاری بلور به یک دیگر و قرارگیری آنها در جایگاه مناسب با جهت گیری ترجیحی اتفاق می افتد. به بیان دیگر، رشد هسته ها با افزوده شدن یک اتم، مولکول یا یون از محیط به هسته رخ می دهد. از آنجایی که معمولاً رشد بلور به سرعت رخ می دهد، اتم های افزوده شده نمی توانند مکان های مناسبی روی هسته برای نشستن پیدا کنند و جهت گیری آنها به صورت مطلوبی صورت نمی گیرد. در چنین شرایطی، نقص هایی مانند نقص نابه جایی¹²¹ در بلور ایجاد می شود. شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و شماتیکی از نقص نابه جایی را نشان می دهد.

¹²⁰ Relative supersaturation

¹²¹ Dislocation defect



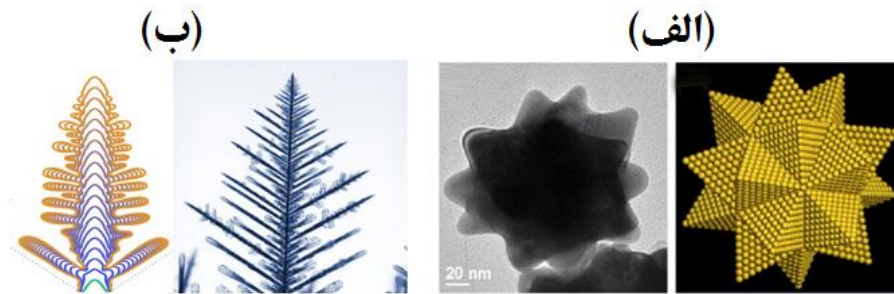
شکل ۲- (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و (ب) شمایی از نقص نابه جایی [1].

باید توجه داشت که رشد یک بلور از رشد قطرات مایع متفاوت است؛ چرا که در رشد بلور باید مولکول‌ها یا یون‌ها در موقعیت صحیح قرار گیرند. بسته به شرایط، رشد هسته‌ها می‌تواند در یک جهت یا جهات مختلف صورت گیرد. اگر رشد تنها در یک جهت بلور انجام گیرد، خواص بلور حاصل در جهات مختلف منحصر به فرد خواهد بود. مکانیزم‌های مختلفی مانند انتقال جرم یا نفوذ در رشد هسته‌ها دخالت دارند. برای آشنایی بیش‌تر، مثالی از مکانیزم نفوذ در ادامه آورده شده است.

بر اساس یکی از قوانین ارایه شده برای تشریح مکانیزم نفوذ در جامدات که با نام قانون فیک (قانون اول فیک) شناخته می‌شود، جهت حرکت مولکول‌ها یا یون‌ها از یک ناحیه با غلظت زیاد به سمت ناحیه‌ای با غلظت کم‌تر است تا تعادل بین غلظت‌ها در دو ناحیه ایجاد شود.

در بیش‌تر موارد، نفوذ کنترل‌کننده نرخ رشد است. در چنین شرایطی، لبه‌های بلور بیش‌تر از وجوه آن در حالت فوق‌اشباع قرار می‌گیرند. این موضوع باعث هسته‌زایی بیش‌تر در لبه‌های بلور نسبت به سایر نواحی آن شده و مانع از ایجاد ساختار چندوجهی¹²² منظم می‌گردد. با پیشرفت این نوع از هسته‌زایی و رشد، امکان تشکیل بلورهای شاخه‌ای (دندریتی) نیز وجود دارد. شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی و شماتیک بلورهای چندوجهی و شاخه‌ای را نشان می‌دهد.

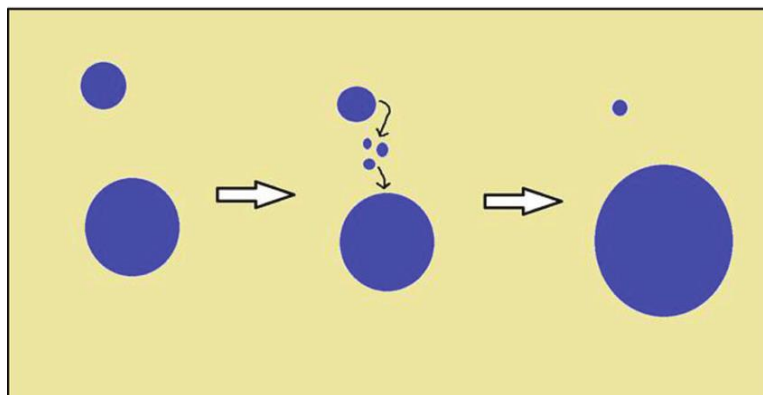
¹²² Polyhedral



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی و شماتیک بلورهای (الف) چندوجهی و (ب) شاخه‌ای.

۳-۳- آمادگی (گسترش) استوالد^{۱۲۳}

کنترل کامل بر مراحل هسته‌زایی و رشد نمی‌تواند تضمینی بر کنترل دقیق اندازه بلورها باشد، چرا که اندازه بلورها می‌تواند با سازوکارهای مختلفی تغییر کند. هنگامی که محلول کلوییدی مدت زمانی به حال خود رها شود (تحت شرایط کنترل شده)، به تدریج ذرات کوچک‌تر موجود در محلول حذف شده و ذرات بزرگ‌تر رشد می‌کنند. آمادگی استوالد به رشد ذرات درشت‌تر به بهای مصرف ذرات کوچک‌تر گفته می‌شود. اساس فرآیند هضم رسوب^{۱۲۴} نیز فرآیند آمادگی استوالد است. بنابراین، در مواردی که هدف، سنتز بلورهای درشت است می‌توان محلول‌های کلوییدی را به مدت چند ساعت تحت حرارت‌دهی به حال خود رها کرد. شمایی از مراحل آمادگی استوالد را در شکل ۴ مشاهده می‌کنید.



شکل ۴- شمایی از مراحل آمادگی استوالد که در آن ذرات ریز مصرف می‌شوند تا ذرات درشت، درشت‌تر شوند.

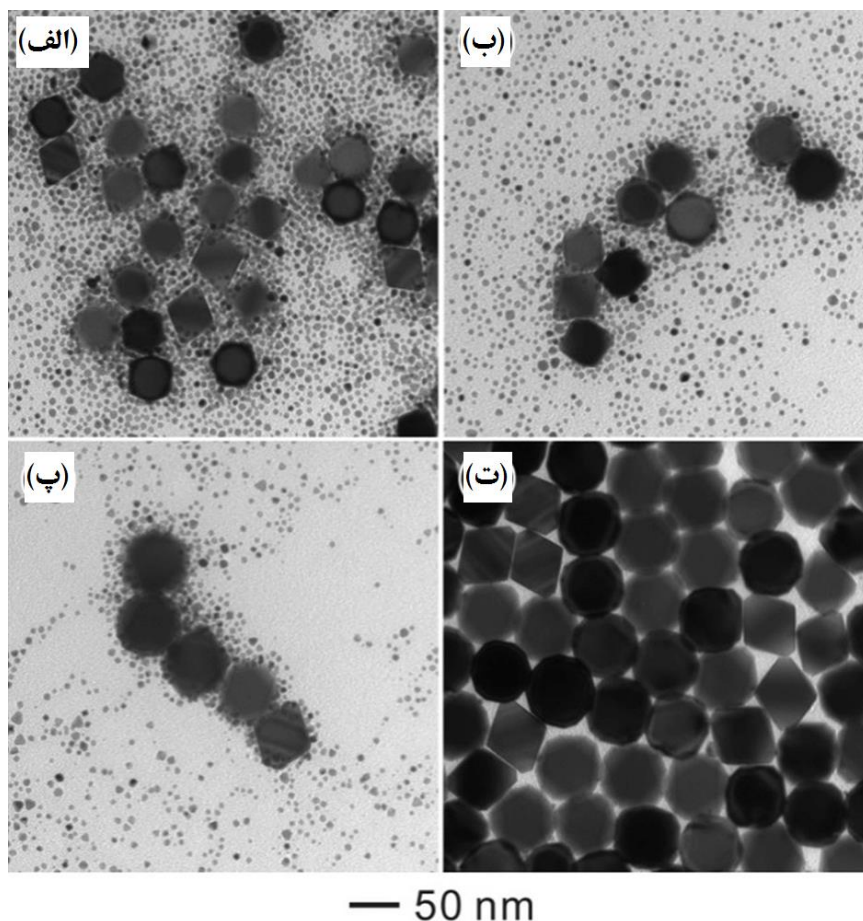
آمادگی استوالد مبتنی بر تمایل ذاتی ذرات محلول به تشکیل ساختار پایدار از لحاظ ترمودینامیکی است. می‌توان چنین گفت که دلیل وقوع آمادگی استوالد ناپایداری انرژی مولکول‌های موجود روی سطح ذرات نسبت به مولکول‌های موجود درون ذرات است. به بیان ساده‌تر، مولکول‌های موجود در سطح از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدارتر از مولکول‌های موجود درون ذرات هستند. بنابراین، مولکول‌های ناپایدار موجود در سطح به تدریج وارد محلول شده

¹²³ Ostwald ripening

¹²⁴ Digestion

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

و اندازه ذره رفته رفته کوچک تر می شود. از طرفی، تعداد مولکول های آزاد در محلول افزایش می یابد. هنگامی که محلول به حالت فوق اشباع از مولکول های آزاد در آمد، این مولکول ها روی ذرات بزرگ تر می نشینند. در نتیجه، اندازه ذرات کوچک تر رفته رفته کوچک تر شده و اندازه ذرات درشت تر رفته رفته افزایش می یابد. این پدیده نه تنها باعث انحراف در اندازه نانوذرات نسبت به اندازه مورد نظر می شود، بلکه می تواند توزیع اندازه ذرات را تغییر دهد. در صورتی که محلول زمان زیادی به حال خود رها شود، حتی دو گستره مجزا از ذرات با اندازه ریز و درشت فراهم می آید. شکل ۵ تصاویر TEM از وقوع پدیده آمادگی استوالد در نانوذرات پالادیوم محلول در فرمالدهید در زمان های مختلف را نشان می دهد.



۴- کنترل عملی اندازه ذرات

۴-۱- کنترل متغیرهای سنتز

به طور تقریبی، تمام ذرات حین فرآیند هسته‌زایی به وجود می‌آیند. شایان ذکر است که اندازه ذرات در این مرحله بسیار کوچک است. از سویی دیگر، اصلی‌ترین مرحله در کنترل اندازه ذرات، مرحله رشد است. اشاره شد که پدیده‌هایی مانند کلوخه‌ای شدن و آمادگی استوالد که در حین مرحله رشد رخ می‌دهند می‌توانند تاثیر شدیدی روی اندازه و توزیع اندازه ذرات سنتز شده داشته باشند. از آنجایی که فرآیندهای پیچیده هسته‌زایی، رشد و کلوخه‌ای شدن تقریباً به طور هم‌زمان (با فاصله بسیار کم) رخ می‌دهند، سنتز ذرات با توزیع اندازه بسیار باریک (تک‌پخش) بسیار چالش برانگیز بوده و مستلزم کنترل دقیق روی تک‌تک این مراحل است.

یکی از راه کارها برای کنترل اندازه ذرات سنتز شده، اتمام فرآیند هسته‌زایی پیش از آغاز فرآیند رشد است. در این حالت می‌توان امیدوار بود که ذراتی با اندازه یکسان سنتز شوند. در صورتی که این فرآیندها بایک دیگر تداخل داشته باشند، توزیع اندازه ذرات پهن خواهد بود. برای مثال، یک روش برای اتمام سریع و کامل مرحله هسته‌زایی، اعمال شرایطی است که منجر به فوق اشباعیت بالا شده و هسته‌زایی در زمان کمی به اتمام برسد. در ادامه، شرایط باید به نحوی کنترل شود که هسته‌زایی تا حد زیادی رخ ندهد و در عین حال، مرحله رشد مرحله غالب باشد. در چنین شرایطی، هسته‌های ایجاد شده در مرحله اولیه می‌توانند به طور همگن رشد کرده و در نتیجه، ذراتی با اندازه‌های تقریباً یکسان سنتز می‌شوند.

در واکنش‌های رسوبی، فوق اشباعی نقش اصلی را در آغاز و پیشرفت فرآیندهای هسته‌زایی و رشد و نیز، اندازه نانو ذرات سنتز شده ایفا می‌کند. در سنتز نانو ذرات، ایجاد ذرات بسیار ریز نانو کلوئیدی از واکنش رسوبی مطلوب است. به طور کلی، هر عاملی که میزان فوق اشباعی در محلول را افزایش دهد باعث کاهش اندازه ذرات سنتز شده می‌شود. دلیل چنین کاهش در اندازه را می‌توان به افزایش هسته‌زایی نسبت داد. از عواملی که بر اندازه نانو ذرات سنتز شده تاثیر قابل توجهی دارند می‌توان به حلالیت رسوب،^{۱۲۵} دما، غلظت واکنش گرها، شدت هم‌زدن محلول (اختلاط پیش ماده) و نیز حضور عوامل کمپلکس ساز^{۱۲۶} و پایدارکننده^{۱۲۷} اشاره کرد.

اگر ماده‌ای نامحلول در آب باشد، فوق اشباعیت آن نیز بالا خواهد بود. در مقابل، برای سنتز ذرات با استفاده از ترکیباتی که انحلال پذیری نسبی در آب دارند، باید کنترل ویژه روی شرایط وجود داشته باشد تا ذرات با اندازه مطلوب سنتز شوند. برای مثال، کنترل pH و دمای محلول می‌تواند حلالیت ماده حل شونده در محلول را تغییر دهد؛ بنابراین می‌توان با تغییر این پارامترها به شرایط دلخواه دست یافت. به عبارت ساده‌تر، برای دستیابی به ذرات ریزتر

¹²⁵ Precipitate solubility

¹²⁶ Complexing agents

¹²⁷ Stabilizers

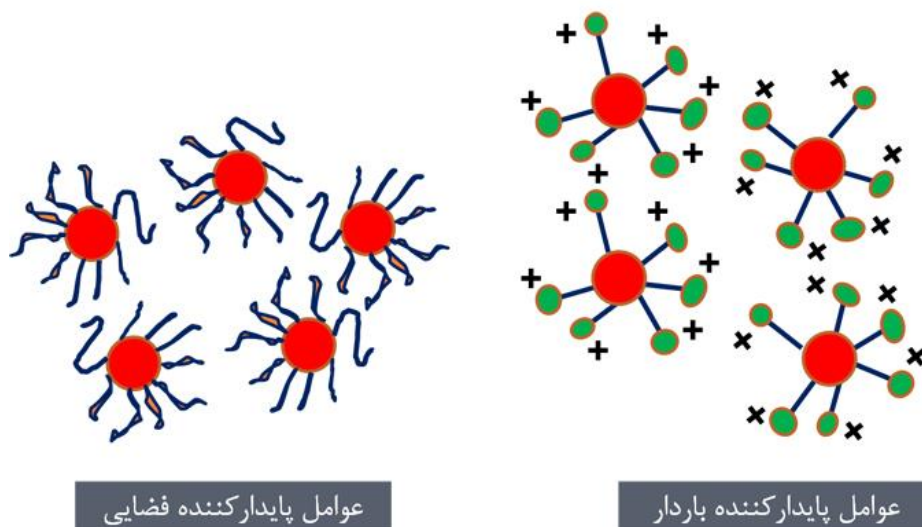
که با افزایش میزان فوق‌اشباعی حاصل می‌شوند، می‌توان دما و pH را به نحوی تغییر داد که حلالیت ماده حل‌شونده به کم‌ترین مقدار خود برسد. ممکن است در ابتدا چنین به نظر برسد که همواره کاهش دما منجر به کاهش حلالیت ماده حل‌شونده می‌شود. با این وجود، گاهی با افزایش دما می‌توان تشکیل رسوب را تسریع کرده و با افزایش میزان فوق‌اشباعی، ذراتی ریزتر سنتز کرد. به‌طور کلی، سرعت هسته‌زایی به‌طور شدیدی وابسته به فوق‌اشباع است؛ در حالی که فرآیند رشد ارتباط تنگاتنگی با فوق‌اشباع ندارد.

۴-۲- پایداری سازی سطح نانوذرات

نانوذرات به دلیل داشتن انرژی سطحی بسیار بالا، تمایل زیادی برای اتصال به هم و تشکیل کلوخه(ها) دارند. از سویی، در سنتز نانوذرات نیاز به محلول‌های کلوییدی پایدار وجود دارد. به‌طور کلی، دو رویکرد برای پایداری سازی سطح نانوذرات و پیشگیری از کلوخه‌ای شدن آن‌ها ارایه شده است.

- رویکرد اول، ایجاد دافعه بین نانوذرات با افزودن برخی ترکیبات به محلول است. بر اساس این راه کار، ذرات با بار سطحی هم‌نام در محلول نمی‌توانند به یک‌دیگر نزدیک شوند و کلوخه‌ای شدن اتفاق نمی‌افتد. در این راه کار، ترکیبات شیمیایی مانند سورفکتانت‌ها، پلیمرها یا برخی ترکیبات آلی دیگر به محلول (محیط سنتز نانوذرات) افزوده می‌شوند. به این ترکیبات، عوامل پوشاننده^{۱۲۸} نیز گفته می‌شود.
- رویکرد دوم، ایجاد دافعه الکترواستاتیک (واندروالس) میان نانوذرات است. دافعه الکترواستاتیک بر اثر جذب شیمیایی یون‌هایی مانند هیدروکسید (OH^-)، هیدروژن (H^+) یا دیگر عوامل باردار روی سطح نانوذرات رخ می‌دهد. در چنین شرایطی، بار الکتریکی سطح نانوذرات هم‌نام بوده و آن‌ها یک‌دیگر را دفع می‌کنند. معمولاً جذب یون‌های هیدروکسید یا هیدروژن روی سطح نانوذرات، در pHهای بسیار بالا یا بسیار پایین در محلول‌های آبی اتفاق می‌افتد. شمایی از رویکردهای ارایه شده برای پایداری سازی سطح نانوذرات و پیشگیری از کلوخه‌ای شدن آن‌ها در شکل ۶ آورده شده است.

¹²⁸ Capping agents

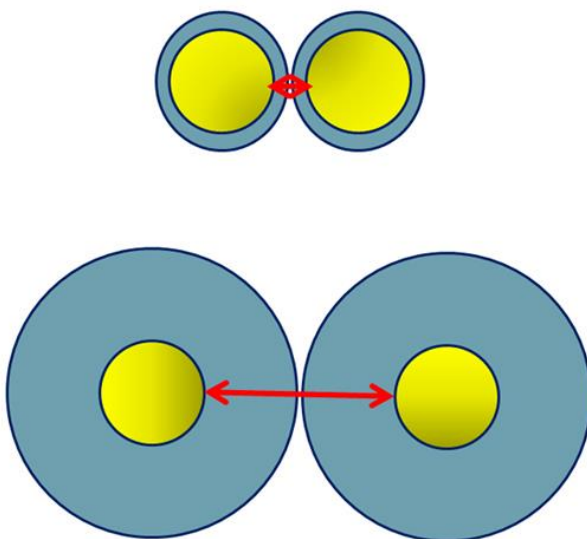


شکل ۶- شمایی از رویکردهای ارایه شده برای پایدارسازی سطح نانوذرات و پیشگیری از کلوخه‌ای شدن آن‌ها.

هر ذره‌ای که داخل یک محیط مایع غوطه‌ور شود، یون‌ها دور آن قرار می‌گیرند. بنابراین، می‌توان چنین گفت که حتی در شرایطی که عامل پایدارکننده‌ای هم به محلول اضافه نشود، لایه‌ای از یون‌ها اطراف ذرات کلوئیدی را احاطه می‌کنند. از آنجایی که این لایه از دو بخش لایه یون‌های اولیه¹²⁹ و لایه یون‌های متقابل¹³⁰ تشکیل شده‌است، لایه دوگانه نامیده می‌شود. لایه یون‌های اولیه و لایه یون‌های متقابل دارای بار الکتریکی ناهمنام هستند. بنابراین، بار الکتریکی لایه دوگانه در مجموع خنثی است. لایه دوگانه به دلیل دافعه الکترواستاتیکی، از نزدیک شدن ذرات به یک‌دیگر جلوگیری کرده و از کلوخه‌ای شدن ذرات ممانعت می‌کند. در نتیجه، می‌توان گفت که ضخیم شدن این لایه نقشی مهم در ممانعت از اتصال نانوذرات به یک‌دیگر و کلوخه‌ای شدن آن‌ها ایفا می‌کند. بالعکس، با کاهش ضخامت لایه دوگانه، احتمال کلوخه‌ای شدن افزایش می‌یابد. شکل ۷ شمایی از تاثیر ضخامت لایه دوگانه بر فاصله بین ذرات و اتصال آن‌ها را نشان می‌دهد.

¹²⁹ Primary layer

¹³⁰ Counter ion layer



شکل ۷- شمایی از تاثیر ضخامت لایه دوگانه بر فاصله بین ذرات و اتصال آن‌ها.

ضخامت لایه دوگانه ارتباط معکوسی با با قدرت یونی محلول دارد. قدرت یونی کمیتی است که به مقدار یون‌های آزاد در محلول بستگی دارد. در یک محلول با قدرت یونی بالا، غلظت یون‌های آزاد زیاد است و این موضوع باعث می‌شود تا لایه دوگانه فشرده‌تر شده و ضخامت کم‌تری داشته باشد. در طرف مقابل، در محلول‌های با قدرت یونی پایین، لایه دوگانه چگالی کم‌تری داشته و ضخیم‌تر می‌شود. بنابراین، برای سنتز نانوذرات ریزتر (مقدار کلوخه‌های کم‌تر) باید از محلول‌های با قدرت یونی کم‌تر استفاده کرد.

ضخامت لایه دوگانه را می‌توان با تغییر مقدار pH محلول کنترل کرد. لایه دوگانه ضخیم در pHهای خنثی به دست می‌آید. در چنین شرایطی، یون‌های هیدروکسیل و هیدروژن کم‌تری در محلول حضور داشته و در نتیجه، قدرت یونی محلول کم است.

نسبت پیش‌ماده‌ها در محلول نیز بر قدرت یونی و متعاقباً، ضخامت لایه دوگانه تاثیر دارد. در صورتی که پیش‌ماده‌ها با نسبت مطلوب با یک‌دیگر اختلاط یابند، یون‌های واکنش‌گر اضافی در محلول وجود نداشته و قدرت یونی آن کم خواهد بود.

۴-۳- فرآیندهای حرارتی ثانویه

بسیاری از ذراتی که با روش ترسیب شیمیایی، به‌ویژه در دماهای پایین سنتز می‌شوند، آمورف هستند. برای سنتز نانوذراتی با ساختار بلوری، اجرای پسا عملیات حرارتی مانند تکلیس یا بازپخت ضروری است. هم‌چنین، برای سنتز

ساختارهای اکسیدی معمولاً رسوب به دست آمده، در مراحل اولیه تحت تخریب حرارتی قرار می گیرد. اجرای فرآیندهای حرارتی باعث کلوخه‌ای شدن ذرات و کاهش کنترل بر اندازه ذرات سنتز شده می شوند. استفاده از سایر روش های سنتز نانوذرات مانند هیدروترمال¹³¹ و سولوترمال¹³² که نیازی به این پسا عملیات ندارند، می تواند گزینه‌ای مناسب برای کنترل اندازه نانوذرات باشد.

نتیجه گیری

ترسیب شیمیایی فرآیندی است که در آن، محلول (حاوی پیش ماده) تبدیل به جامد می شود. برای این منظور، ماده محلول را به حالت نامحلول در آورده یا آن را به صورت محلول فوق اشباع در می آورند. مواد واکنش دهنده در واکنش - های رسوبی، معمولاً ترکیبات یونی قابل انحلال در آب هستند. مکانیزم پیچیده ترسیب شیمیایی از محلول هنوز به طور کامل شناخته نشده است. با این وجود، ترسیب شیمیایی به عنوان رویکردی پایین به بالا در سنتز نانوذرات شامل دو مرحله اصلی هسته زایی و رشد است. هسته زایی یا جوانه زنی به تشکیل هسته بلوری جدید در محلول فوق اشباع شده گفته می شود. فرآیند هسته زایی به دو دسته کلی هسته زایی همگن و هسته زایی ناهمگن تقسیم بندی می شود. فرآیند رشد، فرآیند پیچیده تری نسبت به هسته زایی است. فرآیند رشد با اضافه شدن واحدهای ساختاری بلور به یک دیگر و قرار گیری آن ها در جایگاه مناسب با جهت گیری ترجیحی اتفاق می افتد. گفته شد که کنترل کامل بر مراحل هسته زایی و رشد نمی تواند تضمینی بر کنترل دقیق اندازه بلورها باشد، چرا که اندازه بلورها می تواند با سازوکارهای مختلفی تغییر کند. راه کارهای عملی برای کنترل اندازه نانوذرات سنتز شده با این روش شامل کنترل متغیرهای مرتبط با فرآیند سنتز، پایدار سازی سطح نانوذرات و پسا عملیات حرارتی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

منابع و مراجع

- [1] Lu, Qihong, Zesheng You, Xiaoxu Huang, Niels Hansen, and Lei Lu. "Dependence of dislocation structure on orientation and slip systems in highly oriented nanotwinned Cu." *Acta Materialia* 127 (2017): 85-97.
- [2] Zhang, Zhaorui, Zhenni Wang, Shengnan He, Chaoqi Wang, Mingshang Jin, and Yadong Yin. "Redox reaction induced Ostwald ripening for size-and shape-focusing of palladium nanocrystals." *Chemical science* 6, no. 9 (2015): 5197-5203.
- [3] Cushing, Brian L., Vladimir L. Kolesnichenko, and Charles J. O'connor. "Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles." *Chemical reviews* 104, no. 9 (2004): 3893-3946.

¹³¹ Hydrothermal

¹³² Solvothermal

- [4] Skoog, Douglas A., Donald M. West, F. James Holler, and Stanley R. Crouch. *Fundamentals of analytical chemistry*. Cengage learning, 2013.
- [5] van Westen, Thijs, and Robert D. Groot. "Effect of temperature cycling on ostwald ripening." *Crystal growth & design* 18, no. 9 (2018): 4952-4962.
- [6] Khoshhesab, Zahra Monsef, Mohammad Sarfaraz, and Mohsen Asadi Asadabad. "Preparation of ZnO nanostructures by chemical precipitation method." *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* 41, no. 7 (2011): 814-819.
- [7] Sirirak, Reungruthai, Pakvipar Chaopanich, Anurak Prasatkhetraragarn, Chatkaew Chailuecha, Surasak Kuimalee, and Arrak Klinbumrung. "Doping effect of Zn on structural and optical properties of CuO nanostructures prepared by wet chemical precipitation process." *Radiation Physics and Chemistry* 190 (2022): 109788.
- [8] Ghiyasiyan-Arani, Maryam, Maryam Masjedi-Arani, Davood Ghanbari, Samira Bagheri, and Masoud Salavati-Niasari. "Novel chemical synthesis and characterization of copper pyrovanadate nanoparticles and its influence on the flame retardancy of polymeric nanocomposites." *Scientific reports* 6, no. 1 (2016): 1-9.
- [9] Singh, Vineet, and Pratima Chauhan. "Structural and optical characterization of CdS nanoparticles prepared by chemical precipitation method." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70, no. 7 (2009): 1074-1079.
- [10] Lester, Ed, Peter Dunne, Yipei Chen, and Ammar Al-Atta. "The engineering of continuous hydrothermal/solvothermal synthesis of nanomaterials." *Supercritical and Other High-pressure Solvent Systems* (2018): 416-448.
- [11] Binazadeh, Mojtaba, Mingxiang Xu, Ashkan Zolfaghari, and Hassan Dehghanpour. "Effect of electrostatic interactions on water uptake of gas shales: the interplay of solution ionic strength and electrostatic double layer." *Energy & Fuels* 30, no. 2 (2016): 992-1001.

تهیه نانومواد با روش سل - ژل

چکیده

فرآیند سل - ژل یک روش پایین به بالا برای تولید نانوذرات است. در این فرآیند در ابتدا مواد اولیه در داخل یک محلول حل شده و در مرحله بعدی محلول تبدیل به ژل خیس می شود. مرحله بعدی فرآیند سل - ژل خشک کردن ژل خیس می باشد. در صورتی که فرآیند خشک کردن ژل خیس در داخل اتوکلاو انجام شود یک ساختار متخلخل با دانسیته بسیار پایین به نام آئروژل تشکیل می شود. در حالی که اگر خشک کردن از طریق فرآیندهای معمول انجام شود، محصول نهایی نانوذرات خواهد بود.

کلمات کلیدی: سنتز نانومواد، سل - ژل، پارامترهای موثر بر فرآیند سل - ژل، آئروژل

۱- مقدمه

روش سل - ژل یکی از روش های ساده و ارزانی است که با استفاده از آن می توان نانوذرات مختلف را سنتز نمود. این روش با ساخت یک سل همگن از پیش ماده ها شروع می شود و سپس با تحریک شیمیایی سل به ژل تبدیل می شود. بعد از آن با یکی از روش های معمول، حلال را از ساختار ژل بیرون کشیده و آن را خشک می کنند. بسته به نوع روش خشک کردن، محصول به دست آمده مورفولوژی و خواص متفاوتی خواهد داشت. محصولات بدست آمده کاربردهای متنوعی در پوشش دهی سطوح، عایق کاری ساختمان، ابزارهای اپتیکی و ... دارد. در این بخش روش سل - ژل و عوامل موثر در آن معرفی خواهند شد.

۲- فرآیند سل - ژل

فرآیند سل - ژل یک روش سنتز پایین به بالا است. در این فرآیند، محصول حاصل از تعدادی واکنش های شیمیایی برگشت ناپذیر است. در حقیقت این واکنش ها باعث تبدیل مولکول های محلول همگن اولیه به عنوان سل، به یک

مولکول نامحدود، سنگین و سه بعدی پلیمری به عنوان ژل می شوند. بطور نمونه می توان واکنش هیدرولیزی که در پی آن واکنش تراکم رخ می دهد و محصول نهایی بدست می آید را به صورت زیر خلاصه کرد (شکل ۱).



شکل ۱- نمای کلی مراحل مختلف واکنش سل-ژل

۳- مراحل فرآیند سل-ژل

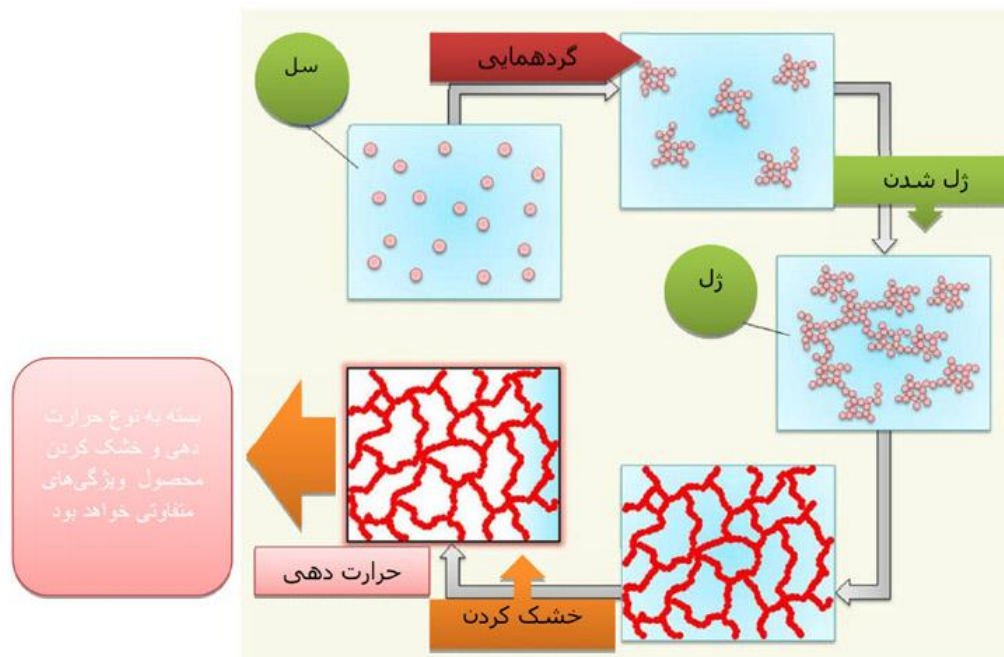
برای تولید محصول به روش سل-ژل لازم است ابتدا مقدمات و شرایط لازم برای واکنش ها را فراهم نمود. مراحل روش سل ژل به طور شماتیک در شکل (۲) نمایش داده شده است. این مراحل به ترتیب عبارتند از:

۱- تهیه محلول همگن

۲- تشکیل سل

۳- تشکیل ژل

۴- خشک کردن



شکل ۲- نمای کلی از تمامی مراحل سل-ژل

۳-۱- تهیه محلول همگن

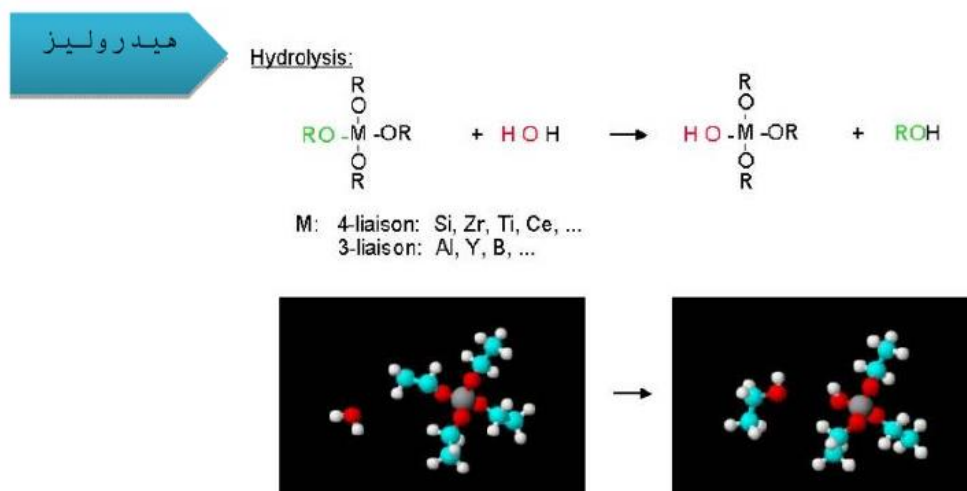
لازم است تا در ابتدا یک محلول همگن شامل حلال و پیش ماده‌هایی که قرار است در طول فرآیند، محصول نهایی را شکل دهند آماده گردد. برای این کار ابتدا حلال (آب، الکل، حلال‌های آلی یا نسبتی از آنها) و پیش ماده 133 را در یک ظرف حل می‌کنیم تا محلول همگن حاصل شود. گاهی لازم است تا از ترکیب دو حلال با نسبت‌های معین استفاده شود تا پیش ماده‌ها به طور کامل در آن حل شود و محلول همگن حاصل شود. به عنوان مثال برخی از پیش ماده‌های آلی فلزی را ابتدا باید در یک حلال آلی قابل حل در آب حل کرد و سپس محلول حاصل را در آب حل نمود. اما در مواردی که پیش ماده مورد نظر نمک فلزی باشد به طور مستقیم در آب قابل حل بوده و نیازی به حلال آلی وجود ندارد.

پیش ماده‌های آلی کوکسیدی بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند اما می‌توان به طریق دیگری غیر از مسیر آلی کوکسیدی نیز روش سل - ژل را پیش برد که به آن مسیر کلئیدی گفته می‌شود.

۳-۲- تشکیل سل

پس از ساخت یک محلول همگن باید آن را به سل تبدیل کرد، واکنش هیدرولیز^{۱۳۴} پایه این مرحله است. اصولاً کلمه هیدرولیز از ترکیب دو کلمه هیدرو و لیز تشکیل شده و مفهوم آن تجزیه بوسیله آب است. در شیمی گاهی آب می تواند مولکولی را شکسته و به مولکول های ساده تری تبدیل کند. به طور خلاصه به دسته ای از واکنش ها که در آن آب مولکولی را شکسته (بر اثر یک واکنش شیمیایی) و به مولکول های ساده تر تبدیل می کند اصطلاحاً هیدرولیز می گوئیم.

واکنش هیدرولیز چندان پیچیده نیست. برای آغاز این فرآیند کمی آب به محیط واکنش افزوده می شود (این در حالتی است که محلول همگن در حاللی فاقد آب تهیه شده باشد). حضور آب باعث خواهد شد تا واکنش هیدرولیز بر روی پیش ماده صورت گیرد و به نوعی آن را فعال کرده تا ذرات اکسید فلزی گرد هم آمده و تشکیل ذرات ریز و جامدی بدهند که در حلال پراکنده هستند. به چنین ترکیبی سل (به عنوان یک محصول میانی فرآیند) اطلاق می شود. در شکل (۳) نمای کلی از واکنش هیدرولیز نمایش داده شده است.



شکل ۳- نمای کلی از واکنش هیدرولیز

سل از کلمه انگلیسی Solution به معنای محلول گرفته شده و لذا محلولی است کلوئیدی از واکنش دهنده های مختلف، (مثل پیش ماده ها، حلال، کاتالیزورهای اسیدی یا بازی و سایر افزودنی های مورد نیاز) که قرار است در ادامه واکنش طی مراحل هیدرولیز و تراکم به ژل تبدیل شود. البته لازم است که به این نکته اشاره گردد که سل ها کمی با

¹³⁴ Hydrolysis

محلول‌های حقیقی متفاوت هستند. در محللول حقیقی جسم حل شونده به صورت اتم، مولکول و یا یون در حلال به طور یکنواخت پراکنده شده و اندازه ذرات از ۱ nm تجاوز نمی‌کند. اما اگر اندازه ذرات بزرگتر از ۱۰۰ nm باشد، به تدریج ته‌نشین می‌شوند (مخلوط سوسپانسیونی). اگر اندازه ذرات بین ۱ تا حدود ۱۰۰ متغیر باشد، معمولاً به صورت پراکنده در همه جای مخلوط باقی می‌ماند که به این گونه مخلوط‌ها کلویید می‌گویند. سل‌ها شامل ذرات بسیار ریز (کمتر از ۱۰۰ nm) پراکنده شده در فاز حلال هستند و در واقع یک محللول یا به اصطلاح درست‌تر مخلوط کلوییدی را تشکیل می‌دهد. پس با توجه به همه توضیحات بالا می‌توان سل را اینگونه تعریف کرد که: "سل عبارتست از مخلوط جامد پراکنده شده در مایع که به علت کوچکی ذرات جامد قادر است برای مدت بسیار طولانی (ماه‌ها) پایدار بماند و ته‌نشین نشود".

مهمترین نکته‌ای که راجع به یک سل خوب و قابل قبول باید گفت این است که سل حاصل باید به گونه‌ای تهیه شود تا بتواند برای ماه‌ها پایدار باشد و رسوب نکند. به عبارت دیگر باید اندازه ذرات آنقدر کوچک باشد که حرکات براونی ذرات بر نیروی جاذبه زمین غلبه کرده و ذرات ته‌نشین نشوند و برای مدت طولانی همگن باقی بمانند. اگر سل حاصل دارای چنین ویژگی باشد می‌توان امیدوار بود تا محصولی همگن، خالص و با بازده بالا تولید شود.

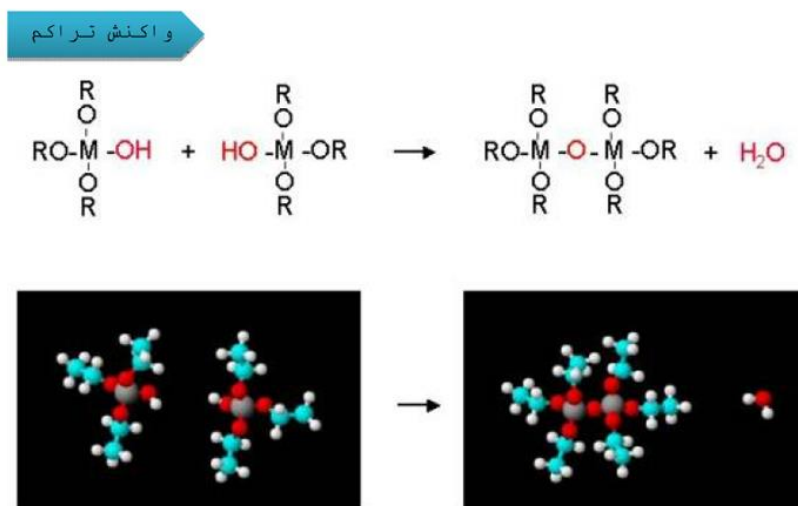
۳-۳- تشکیل ژل

برای این کار کافی است، محللول ساخته شده را به نوعی تحریک کرده، تا ذرات ریز پراکنده شده (که هر کدام شامل چند تا چند ده واحد مولکولی یا اتمی از آگار گره‌های مربوطه هستند) شروع به نوعی گردهمایی کنند. با ایجاد برهمکنش‌های (فیزیکی و شیمیایی) میان ذرات معلق پراکنده شده در محللول سل، آن‌ها به صورت واحدهایی متشکل از چند ده هزار مولکول کنار هم جمع شده و تشکیل یک مولکول سه بعدی بی‌نهایت بزرگ می‌دهند که نوعاً تمام حجم ظرف واکنش را به خود اختصاص می‌دهد.

این مولکول غول‌پیکر که دارای خلل و فرج بسیار فراوانی است تمام حلال را در درون خود به دام می‌اندازد، و ژل خیس^{۱۳۵} نام دارد. برای تولید ژل خیس نیاز به تحریک محللول سل داریم تا به ژل برسیم. این تحریک می‌تواند با استفاده از معرف مناسب (آب خالص یا آب به همراه HCl, NaOH) انجام شود. در واقع در مرحله تبدیل سل به ژل

¹³⁵ Wet Gel

که توسط واکنش‌هایی موسوم به تراکم¹³⁶ کنترل می‌شوند، یک واکنش بسپارش معدنی¹³⁷ به شمار می‌رود که محصول نهایی آن شبکه اکسیدی حاوی خوشه‌های اکسید فلزی M-O-M است. در شکل (۴) نمای کلی از واکنش تراکم نمایش داده شده است.



شکل ۴- تصویر مدل سه بعدی مربوط به واکنش تراکم

واکنش تراکم دقیقاً عکس واکنش هیدرولیز است. در هیدرولیز مولکولی درشت با مصرف آب به اجزاء ساده‌تر تبدیل می‌شود، اما در تراکم دو مولکول ساده به هم می‌پیوندند و تشکیل یک مولکول پیچیده‌تر را می‌دهند. در حاشیه این ترکیب شدن یک مولکول کوچک مثل آب آزاد می‌شود. یک واکنش تراکمی وقتی انجام می‌شود که دو هیدروکسید (یا یک هیدروکسید + یک آلکوکسید) فلزی (M-OR+HO-M) با هم ترکیب می‌شوند تا یک اکسید فلزی (M-O-M) ایجاد کنند. ژل در نهایت به عنوان محلول ساخته می‌شود. در مرحله بعد باید به روشی حلال را از آن جدا کنیم تا فرآیند تکمیل شود. ژل‌ها انواع مختلفی دارند، که هر کدام خصوصیات و کاربردهای مخصوص به خود را دارند. بسته به نوع حلال مورد استفاده یا نوع روش خشک کردن، اسامی، ویژگی‌ها و کاربردهای آنها متفاوت خواهد بود.

با مخلوط کردن نمک‌های اولیه متفاوت می‌توان سامانه‌های دوتایی یا سه تایی تولید نمود. هر کدام از نمک‌های اولیه دارای سرعت واکنش مربوط به خودش است که این سرعت واکنش، بستگی به شرایطی چون pH، غلظت، حلال و

¹³⁶ Condensation

¹³⁷ Inorganic Polymerization

دما دارد. ژل پلیمری ایجاد شده به صورت یک اسکلت سه بعدی شکل می گیرد که این امر باعث بهم پیوستن حفرات شده و پس از خشک شدن با جمع شدن و انقباض، ایجاد یک جامد صلب محکم می کنند. می توان گفت که مواد نهایی و محصولات را می توان به صورتی طراحی کرد، که باعث بوجود آمدن تخلخل های نانو شود که در نتیجه آن، سطح ویژه بسیار بالاتری بدست خواهد آمد.

۳-۴- خشک کردن

از ویژگی ژل ها این است که می توانند شکل ظرفی که در آن تولید شده اند را به خود بگیرند. بسته به استحکام ساختار ژل، می توان یک تکه مستقل با حفره های بزرگ به دست آورد. از آنجا که در این وضعیت حلال یکی از اجزاء داخلی ژل محسوب می شود (شبکه را پابرجا نگه می دارد). حفظ ثبات ساختار حفره ها با برداشتن حلال بسیار دشوار است. معمولاً باید اجازه داد ساختار ژل قبل از خشک کردن، رسیده شود (کمی بماند) تا پیوندهای بین ذرات استوارتر گردد. این مرحله بین چند ساعت تا چند روز طول می کشد. به این فرآیند در اصطلاح پیرسازی^{۱۳۸} گفته می شود. طی فرآیند پیرسازی، ژل به تغییرات خود ادامه می دهد تا پیوندهای جدید شکل گرفته و استحکام اسکلت ژل بیش از پیش گردد.



شکل ۵- مراحل مختلف سل ژل و جایگاه فرآیند Aging در آن

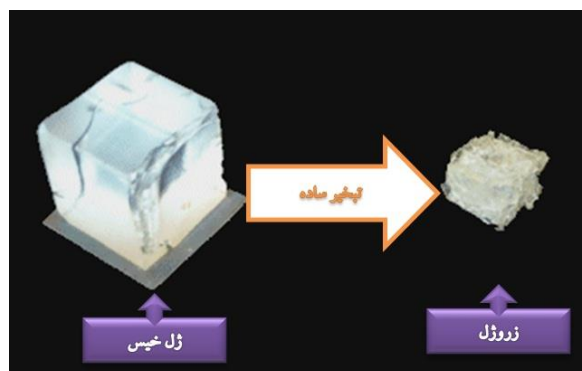
در شکل (۵) جایگاه مرحله پیرسازی در فرایند سل ژل نشان داده شده است. بعد از فرآیند پیرسازی و تهیه ژل، از راه های مختلف فاز مایع (حلال) را جدا می کنند. این مرحله جدا کردن حلال یا خشک کردن به دو روش کلی انجام می شود:

۱- ماده را در محیط قرار دهیم تا خود به خود خشک شود. در این حالت، ماده حاصله زیروژل^{۱۳۹} نام می گیرد و حفره های کمتری دارد و متراکم است. زیروژل به ژلی گفته می شود که تمام مایع داخل حفرات ژل خارج شده است،

¹³⁸ Aging

¹³⁹ Xerogel

به گونه‌ای که ساختار کمی متراکم‌تر و فشرده‌تر شده است و چروکیدگی نسبت به وضعیت ژل خیس در آن کاملاً مشهود است (شکل ۶ را ببینید).



شکل ۶- خشک کردن به وسیله تبخیر ساده و تولید زروژل [۵]

۲- راه دیگر روش فوق بحرانی است که در آن تغییرات شبکه جامد به حداقل می‌رسد. ماده حاصل دارای شبکه متخلخل و پوکی است که آئروژل^{۱۴۰} نامیده می‌شود. آئروژل (ژل هوادار) نیز نوعی ژل خشک است. لذا حلال از داخل ژل خارج شده است. در این جا خروج حلال به گونه‌ای بوده که هیچ فشردگی^{۱۴۱} یا تغییری در ساختار ژل ایجاد نشده است. این نوع ژل عموماً به این صورت تهیه می‌شود که ژل را تا دمای بحرانی حلال حرارت می‌دهند. بنابراین هیچ تعادلی بین مایع و بخار وجود ندارد و ژل با سطح ویژه بالا، با حفظ ساختار، در مقایسه با حالت ژل خیس بدست می‌آید. بر خلاف زروژل، در آئروژل تمامی خلل و فرج و ساختار حفظ شده و متراکم نمی‌شود.

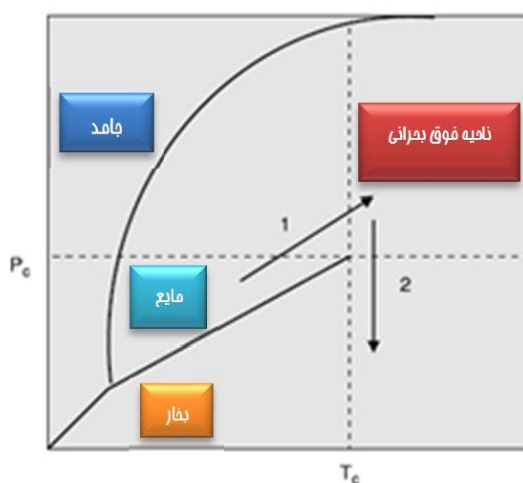
خشک کردن با یک فرآیند ساده تبخیر و یا با حذف حلال در خلاء امکان‌پذیر است. در اثر نیروهای موینگی که از برهمکنش بین حلال و دیواره‌های ساختمان ماده در اثر تبخیر حلال ایجاد می‌شود، انتظار این است که میزان تخلخل کاهش یابد. اگر چنین باشد، بعد از خشک شدن ژل، این تغییر قابل بازگشت نیست. یک راه مقابله با این مشکل حذف سطح تماسی بین فاز گاز و مایع در سامانه است. این موضوع می‌تواند با برداشتن حلال‌ها در زمانی که در حالت فوق بحرانی شان هستند، حاصل شود. نقطه فوق بحرانی در نمودار فازی جایی است که گاز و مایع به صورت فازهای جدا از هم وجود ندارند. (شکل ۷ را ببینید).

¹⁴⁰ Aerogel

¹⁴¹ Contraction

بنابراین، حلال بدون نیاز به تغییر فاز حذف می شود. یعنی، نیازی نیست حلال از فاز مایع به گاز تبدیل شده و سپس خارج شود. در این وضعیت حلال در فاز فوق بحرانی است (یعنی جایی که نه مایع است و نه گاز!) در شکل ۷ پیکان‌ها و اعداد مسیرهای ممکن را برای رسیدن به این نقطه را نشان می دهد. ابتدا، در یک محفظه کاملاً بسته دما تا بالای نقطه بحرانی (T_c) افزایش می یابد، که فشار را از فشار بحرانی بالاتر می برد (کمی بالاتر از P_c)، و در نتیجه حالت فوق بحرانی حاصل می شود.

در نمودار فازی فشار-دما، P_c و T_c به ترتیب به فشار و دمای بحرانی اشاره دارند. پیکان های ۱ و ۲ مسیر خشک کردن فوق بحرانی را نشان می دهند. در ابتدا، مایع با افزایش دما به سیال فوق بحرانی تبدیل می شود. فشار هم همزمان افزایش می یابد. در ادامه، با ثابت نگه داشتن دما، فشار پایین آورده می شود. بنابراین سیال فوق بحرانی به فاز گازی تبدیل می شود و از محیط خارج می گردد.



شکل ۷- نمودار فازی فشار- دما برای رسیدن به شرایط بحرانی

در ادامه در عین حال که دما بالاتر از دمای بحرانی است، فشار کم می شود و به این ترتیب سیال فوق بحرانی مستقیماً به فاز بخار می رود و از داخل اتاقک آزاد می شود. چون فشار لازم برای این کار برای حلال‌های معمولی بالاتر از ۶ مگاپاسکال است، به یک اتوکلاو¹⁴² نیاز است. در حالی که الکل به دماهای بالایی برای رسیدن به حالت بحرانی نیاز دارد، (اتانول حدود 234°C) CO_2 در دمایی حدود دمای اتاق (حدود 31°C) بحرانی می شود.

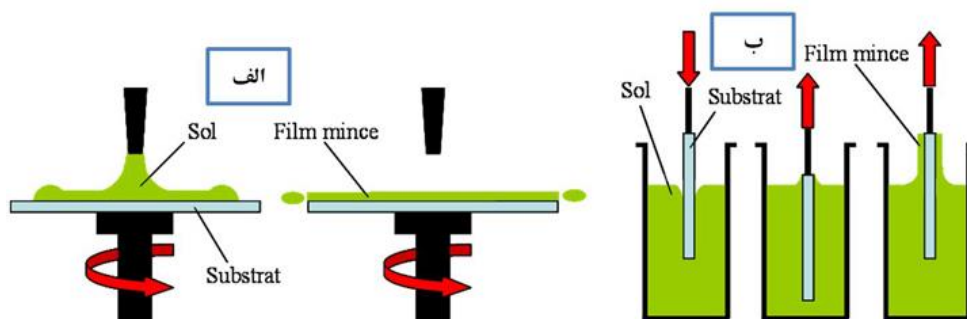
۴- ویژگی های محصولات روش سل - ژل

¹⁴² Autoclave

دلایل اصلی استفاده از فرآیند سل-ژل، تولید محصولی با خلوص بالا، توزیع اندازه ذرات باریک و دست یافتن به نانو ساختاری یکنواخت در دمای پایین است. اغلب روش سل-ژل جهت سنتز نانو اکسیدهای فلزی مورد استفاده قرار می گیرد.

فرآیند سل-ژل شامل تغییر حالت سل به ژل با استفاده از تکنیک‌های مختلف و متفاوت است که در اکثر آن‌ها از خشک نمودن آهسته و ملایم برای حذف حلال استفاده می شود. باید توجه داشت که به دلیل وجود پدیده انقباض در هنگام خشک شدن ژل، باید در طول فرآیند خشک کردن، نکات لازم برای جلوگیری از به وجود آمدن ترک را رعایت نمود. ژل تولید شده قابلیت قالب‌ریزی^{۱۴۳} دارد و با استفاده از آن می توان قطعات قالب‌گیری شده را ساخته و با خشک کردن آن‌ها به یک قطعه یکپارچه دست یافت. قطعات که به این ترتیب بدست می آیند می توانند به عنوان صافی یا غشا مورد استفاده قرار گیرند.

همان‌طور که در شکل (۸) نشان داده شده است، می توان با انجام فرآیندهای پوشش دهی چرخشی^{۱۴۴} و یا غوطه‌وری فیلم‌های نازکی به ضخامت ۵۰-۵۰۰ nm را بر روی یک زیرلایه تولید نمود. این فیلم‌های نازک تولید شده کاربردهای وسیعی از لحاظ الکترونیکی، کاربردهای سایشی یا شیمیایی دارند و علاوه بر این بر روی خواص اپتیکی نیز می تواند تأثیرگذار باشند.



شکل ۸- نمای کلی روش پوشش دهی (الف) چرخشی (ب) غوطه‌وری

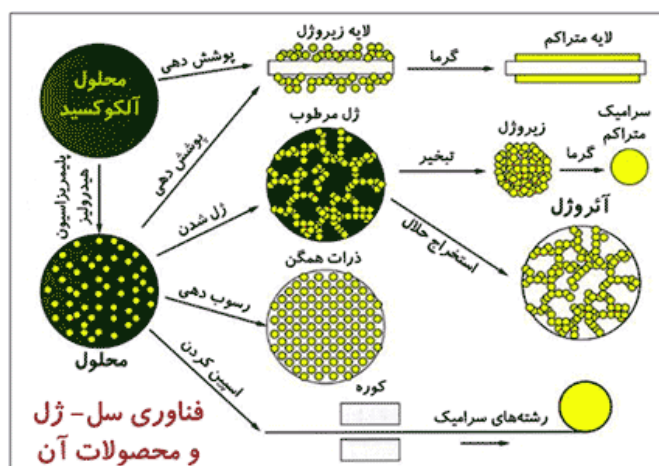
تخلخل‌های پیوسته در مقیاس نانو می توانند به عنوان محلی جهت پرشدن مواد ثانویه باشند. این عمل با استفاده از روش‌هایی نظیر تصفیه در فاز مذاب و یا واکنش‌های شیمیایی صورت می گیرد. این گونه مواد را در دسته

^{۱۴۳} Casting

^{۱۴۴} Spin Coating

نانوکامپوزیت‌ها طبقه‌بندی می‌کنند. یکی از استفاده‌های مفید از این مواد متخلخل این است که این خلل و فرج را با انواع کاتالیست‌های صنعتی پر می‌کنند و بدلیل سطح فعال بسیار بالای این مواد متخلخل، بهره‌وری کاتالیستی بسیار افزایش یافته و موجب کاهش قیمت تمام شده محصول تولیدی می‌گردد.

برای ایجاد قطعات نسبتاً متراکم باید از عملیات حرارتی^{۱۴۵} استفاده نمود. سطح ویژه زیاد، باعث افزایش سرعت فشرده شدن ساختار (تراکم) می‌شود، ولی باید توجه داشت که افزایش دما جهت انجام فرآیند سیتترینگ در عین حال مشکل رشد دانه‌ها را نیز به همراه خواهد داشت. در شکل (۹) بطور خلاصه انواع فرآیندهای قابل انجام در سل-ژل و محصولات حاصل از هر فرآیند نمایش داده شده است.



شکل ۹- انواع فرآیندهای قابل انجام در سل-ژل و محصولات حاصل از هر فرآیند

۵- نتیجه‌گیری

سل-ژل یکی از مهمترین روش‌ها برای تهیه نانوذرات اکسید فلزی است. در این مقاله به بررسی مراحل مختلف فرآیند سل-ژل در سنتز نانوذرات پرداختیم. این مراحل شامل تهیه سل مناسب از مواد اولیه، تبدیل سل به ژل، پیرسازی، خشک کردن معمولی و خشک کردن در اتوکلاو و در نهایت کلسیناسیون می‌شد. نانوذرات بدست آمده از فرآیند سل-ژل دارای خلوص بالا و توزیع اندازه باریکی از نظر اندازه ذرات هستند. سل-ژل روش یکی از روش‌های مهم برای تولید مواد نانومتخلخل نظیر آئروژل است.

۶- مرجع

<http://edu.nano.ir/>

¹⁴⁵ Sintering

سنتز نانومواد با روش هیدروترمال

چکیده

روش هیدروترمال یکی از روش‌های متداول در تولید نانومواد است و در دسته روش‌های سنتز پایین به بالای نانو ساختارها قرار می‌گیرد. سنتز نانومواد با روش هیدروترمال در گستره وسیعی از دماهای مختلف، از دمای اتاق تا دماهای بالا انجام می‌گیرد. در این روش، ابتدا مواد اولیه در داخل یک محلول آبی یا آلی حل شده و سپس وارد دستگاه اتوکلاو می‌شوند. وظیفه دستگاه اتوکلاو، افزایش دما و فشار به مقدار مورد نظر است تا محلول وارد ناحیه بحرانی شده و مواد اولیه موجود در آن، با یکدیگر واکنش دهند. سپس با ایجاد شرایط فوق اشباع، رسوباتی در محلول به وجود می‌آیند و نانوذرات از این رسوبات سنتز می‌شود. در این مقاله، به طور اجمالی به معرفی فرآیند هیدروترمال پرداخته می‌شود و اصول و مبانی روش مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. مکانیزم سنتز نانوذرات با روش هیدروترمال، انواع روش‌های هیدروترمال و نیز روش‌های حرارت‌دهی در این روش به طور مفصل مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

کلمات کلیدی

سنتز، نانوذرات، هیدروترمال، سنتز پایین به بالا، اتوکلاو.

۱- مقدمه

روش هیدروترمال یکی از فرآیندهای متداول در تولید نانومواد است که روش اجرای ساده‌ای داشته و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است. روش هیدروترمال یکی از روش‌های سنتز پایین به بالای نانو ساختارها است که امکان سنتز نانوذرات مختلف در محدوده دمایی گوناگون را فراهم می‌سازد. یکی از مزایای اصلی این روش، قابلیت سنتز نانومواد است که در دماهای بالا پایدار نیستند. همچنین نانومواد را که دارای فشار بخار بالایی هستند می‌توان با روش هیدروترمال با بازده بالا سنتز کرد. این روش امکان کنترل ترکیب شیمیایی ماده سنتز شده را فراهم می‌کند. داشتن چنین مزایایی باعث شده تا روش هیدروترمال به طور گسترده در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گیرد.

طبق تعریف، عبارت هیدروترمال معمولاً به واکنش ناهمگنی گفته می‌شود که در حضور حلال آبی تحت فشار و دمای بالا انجام می‌گیرد تا موادی را که در شرایط معمولی تقریباً نامحلول هستند را حل کرده و باعث تبلور مجدد آنها شود. به بیان ساده‌تر، تحت شرایط هیدروترمال، دو واکنش‌دهنده که انحلال آنها در یکدیگر دشوار است، با حضور حلال‌ها و کانی‌سازها^{۱۴۶} تشکیل محلول می‌دهند. شکل ۱ تصویری از دستگاه هیدروترمال مورد استفاده برای سنتز نانومواد را نشان می‌دهد. محفظه این دستگاه معمولاً از جنس فولاد زنگ‌نزن است.



شکل ۱- تصویری از دستگاه هیدروترمال مورد استفاده برای سنتز نانومواد

۲- مبانی روش هیدروترمال

از میان روش‌های پیشرفته سنتز نانوذرات، روش هیدروترمال بسیار مورد توجه قرار گرفته است. واژه هیدروترمال دارای منشا زمین‌شناسی است. این واژه برای اولین بار توسط یک زمین‌شناس انگلیسی برای توصیف عملکرد و نقش آب تحت دما و فشار بالا، در ایجاد تغییرات در پوسته زمین که باعث ایجاد صخره‌ها و کانی‌های گوناگون می‌شود، استفاده شد. فرآیند هیدروترمال، منشا ایجاد بزرگترین تک‌بلورهای موجود در طبیعت و مقادیر زیادی از تک‌بلورهای مصنوعی سنتز شده در آزمایشگاه است.

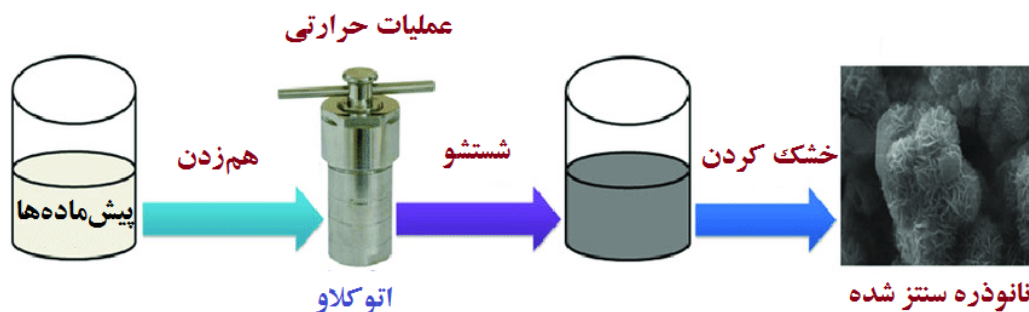
در ابتدای معرفی فرآیند هیدروترمال، این روش به واکنش‌های شیمیایی (همگن یا ناهمگن) در حضور حلال در دما و فشار بالا اطلاق می‌شد. پس از گذشت مدتی، در اواخر قرن بیستم، با افزایش اطلاعات در ارتباط با ترمودینامیک این فرآیند، دما و فشار فرآیند به شدت کاهش یافته و روش به سمت شیمی سبز سوق داده شد. امروزه روش هیدروترمال حدود 6 درصد از سنتز نانومواد پیشرفته را به خود اختصاص داده است. این روش امکان سنتز گستره وسیعی از اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدها، سیلیکات‌ها، کربنات‌ها، فسفات‌ها، سولفیدها و نیتrideها با اشکال مختلف

¹⁴⁶ Mineralizer

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

مانند نانولوله، نانوسیم، نانومیل و غیره را فراهم می کند. همچنین شایان ذکر است که روش هیدروترمال تنها محدود به سنتز و رشد مواد پیشرفته نبوده و می تواند در گستره وسیعی از کاربردهای میان رشته ای مانند تصفیه پسماندها بکار رود.

روش هیدروترمال یک واکنش شیمیایی در محیط آبی موجود در محفظه و تحت فشار آب بندی شده است. در حقیقت، این واکنش نوعی واکنش در دما و فشار بالا محسوب می شود. این روش شامل فناوری هایی برای تبلور مواد در محفظه آب بندی شده در دمای بالا (۲۵۰-۱۳۰ درجه سانتی گراد) در فشار بخار بالا (۴-۰/۳ مگاپاسکال) است. شکل ۲ شمایی از فرآیند هیدروترمال برای سنتز نانوساختارهای سولفید مولیبدن (MoS_2) را نشان می دهد. نانوساختارهای سولفید مولیبدن سنتز شده با این روش برای کاربردهای فوتوکاتالیستی در تولید انرژی مورد استفاده قرار می گیرند.



شکل ۲- شمایی از فرآیند هیدروترمال برای سنتز نانوساختارهای سولفید مولیبدن (MoS_2)

۳- مکانیزم سنتز نانوذرات با روش هیدروترمال

مکانیزم اصلی در فرآیند هیدروترمال، جوانه زنی و رشد کریستال ها در اثر واکنش های شیمیایی و تغییرات مقدار انحلال مواد در یک محلول آبی تحت فشار و دمای مطلوب است. در ابتدای معرفی و توسعه این فرآیند، معمولاً از دماها و فشارهای بالا استفاده می شد، اما امروزه با شناخت حلال های مناسب برای هر واکنش و با بهره گیری از روش های نوین انرژی دهی به سیستم مانند استفاده از ماکروویو و یا میدان های مغناطیسی، امکان اجرای این روش در دما و فشارهای پایین تر نیز فراهم شده است.

به طور کلی، در این روش ابتدا واکنش دهنده ها (پیش ماده ها) در حلال مناسب حل می شوند. برای انحلال بیشتر پیش ماده ها در حلال یا توزیع یکنواخت تر آنها در محلول می توان از امواج فراصوت استفاده کرد. سپس محلول مورد نظر وارد اتوکلاو شده و اتوکلاو آب بندی می شود. در مرحله بعد، دمای اتوکلاو تا مقدار مورد نظر افزایش می یابد. در اثر این حرارت دهی، فشار درون اتوکلاو بالا رفته و شرایط مناسب برای واکنش پیش ماده ها فراهم می شود. پس

از گذشت زمان کافی برای انجام واکنش یا واکنش‌های شیمیایی درون اتوکلاو، حرارت‌دهی متوقف شده و محصولات از اتوکلاو خارج می‌شوند. در بسیاری از موارد، توقف واکنش با کوئنج اتوکلاو انجام می‌شود. در صورت نیاز می‌توان محصولات حاصل از فرآیند هیدروترمال را با حرارت‌دهی خشک کرد. سپس محتویات اتوکلاو با استون یا آب به دفعات مختلف شسته می‌شود تا ناخالصی‌های احتمالی از سیستم حذف شوند. پس از شستشو و قبل از کلسیناسیون، مخلوط پودری به دست آمده در دماهای پایین (۶۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد) خشک می‌شود. شکل ۳ تصویری از یک اتوکلاو را نشان می‌دهد.

اغلب از نمک‌های فلزی مانند آلکوکسیدهای فلزی به عنوان پیش ماده برای سنتز نانوذرات اکسید فلزی استفاده می‌شود. در این حالت، دو واکنش متوالی زیر در طول فرایند کلسیناسیون اتفاق می‌افتد:

طبق این دو واکنش، ابتدا الکوکسید فلزی هیدرولیز^{۱۴۷} می‌شود و رسوب هیدروکسید فلزی را به جای می‌گذارد. در مرحله دوم، رسوب ایجاد شده در اثر فرآیند دهیدراسیون^{۱۴۸}، تبدیل به اکسید فلزی می‌شود.



شکل ۳- تصویری از یک اتوکلاو بکار رفته در فرآیند هیدروترمال

۴- انواع روش‌های هیدروترمال

شرایط محیطی و نوع واکنش‌ها در فرآیند هیدروترمال، بر روند پیشرفت واکنش و محصولات آن تاثیر می‌گذارند. برای کنترل اندازه و مورفولوژی محصولات فرآیند هیدروترمال، از مواد مختلفی به عنوان افزودنی، قالب و یا زیرلایه استفاده می‌شود. بسته به نوع مواد به کار رفته و شرایط مختلف سیستم و محیط، فرآیند هیدروترمال به چند دسته کلی

¹⁴⁷ Hydrolysis

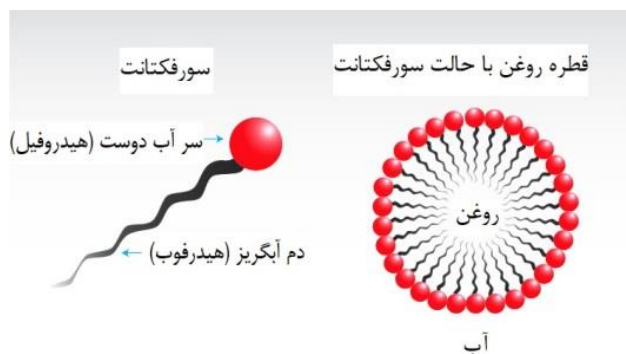
¹⁴⁸ Dehydration

تقسیم می‌شود. در ادامه به بررسی تاثیر ترکیب شیمیایی مواد مورد استفاده و فرآیندهای حرارت‌دهی مختلف بر خواص نانومواد سنتز شده با روش هیدروترمال پرداخته خواهد شد. عملیات حرارتی تکلیس یکی از فرآیندهای متداول برای بهبود خواص، یا دستیابی به خاصیتی مشخص در نانومواد حاصل از فرآیند هیدروترمال است. برای مثال، یکی از کاربردهای تکلیس در سنتز نانومواد با روش هیدروترمال، بلوری کردن نانوذرات سنتز شده است. البته باید توجه داشت که شرایط فرآیند تکلیس از لحاظ دمایی و زمانی باید بهینه باشد. در صورتی که زمان تکلیس بیش از حد طولانی باشد، نانوذرات پس از بلوری شدن به یک‌دیگر چسبیده و کلوخه‌ای می‌شوند. بنابراین شرایط فرآیند تکلیس برای دستیابی به اندازه مورد نظر ذرات باید به دقت کنترل شود. از سایر پارامترهای موثر بر خواص نهایی نانوذرات حاصل از روش هیدروترمال می‌توان به شرایط محفظه واکنش، غلظت پیش‌ماده‌ها، pH، زمان، فشار، افزودنی‌های آلی و نوع قالب اشاره کرد.

۴-۱ روش‌های مبتنی بر استفاده از افزودنی‌های آلی

برای کنترل مورفولوژی نانوذرات و روند پیشرفت واکنش در فرآیند هیدروترمال می‌توان از افزودنی‌های آلی استفاده کرد. بسته به ماهیت شیمیایی افزودنی‌ها و محلول، این افزودنی‌ها می‌توانند نقش احیاکننده، جاذب و غیره را در واکنش شیمیایی بین واکنش‌دهنده‌ها ایفا کنند. سورفکتانت‌ها، زیست‌مولکول‌ها، مایعات یونی، اسیدهای آلی و حلال‌های آلی از جمله افزودنی‌های آلی پرکاربرد در فرآیند هیدروترمال به‌شمار می‌روند. سورفکتانت‌ها ترکیبات آلی هستند که یک سر آبدوست و یک سر آبگریز دارند. هنگامی که سورفکتانت وارد محلول می‌شود، دو سر آن در محلول جهت‌گیری‌های مختلف می‌کنند؛ به‌طوری که سر آبدوست سورفکتانت به سمت محلول (آب)، و سر آبگریز آن به سمت واکنش‌دهنده‌ها جهت‌گیری کرده و بدین ترتیب، تجمع‌اتی از واکنش‌دهنده‌ها درون محلول ایجاد می‌شود که در اصطلاح به آنها مایسل^{۱۴۹} گفته می‌شود. شکل مایسل‌ها بستگی شدیدی به غلظت سورفکتانت داشته و می‌تواند کروی، استوانه‌ای و غیره باشند. شکل ۴ شمایی از جهت‌گیری سورفکتانت در محلول را نشان می‌دهد.

¹⁴⁹ Micelle



شکل ۴- شمایی از جهت گیری سورفکتانت در محلول

۴-۲- روش‌های مبتنی بر استفاده از قالب

در برخی از موارد، برای سنتز نانوذرات با روش هیدروترمال ذراتی به سیستم اضافه می‌شوند تا نقش قالب را برای کنترل دقیق ابعاد و شکل نانوذرات سنتز شده ایفا کنند. به طور نظری نشان داده شده است که امکان سنتز نانوذرات با اندازه و شکل مطلوب با استفاده از قالب‌ها وجود دارد. با این وجود، در عمل استفاده از قالب‌ها با چالش‌های جدی مواجه است. نوع قالب باید به گونه‌ای انتخاب شود که علاوه بر فراهم کردن بستر مناسب برای سنتز و شکل‌گیری نانوذرات، با مواد واکنش‌دهنده سازگاری داشته و در عین حال، پس از اتمام واکنش به سادگی قابل جداسازی از نانوذرات سنتز شده باشد. بسته به نحوه جدا کردن قالب از نانوماده سنتز شده، و شیوه استفاده از قالب در واکنش، روش‌های هیدروترمال مبتنی بر استفاده از قالب به چهار دسته زیر تقسیم‌بندی می‌شوند:

- **افزودن و حذف قالب**^{۱۵۰}؛ در این روش، قالب در آغاز واکنش مانند واکنش‌دهنده‌ها وارد محفظه شده و پس از اتمام فرآیند هیدروترمال، با عملیات حرارتی تکلیس و یا با محلول‌سازی از فرآورده‌ها جدا می‌شود.
- **افزودن و خود حذف شدن قالب**^{۱۵۱}؛ در این روش، قالب پیش از آغاز واکنش وارد محفظه می‌شود و حین فرآیند هیدروترمال با واکنش‌دهنده‌ها واکنش داده و پس از تولید فرآورده، از بین می‌رود.
- **خود افزودن و حذف قالب**^{۱۵۲}؛ در این روش، قالب حین فرآیند هیدروترمال تولید شده و پس از اتمام فرآیند با عملیات حرارتی تکلیس از فرآورده جدا می‌شود.
- **خود افزودن و خود حذف شدن قالب**^{۱۵۳}؛ در این روش قالب در حین فرآیند تولید شده و پس از واکنش با سایر واکنش‌دهنده‌ها از بین می‌رود.

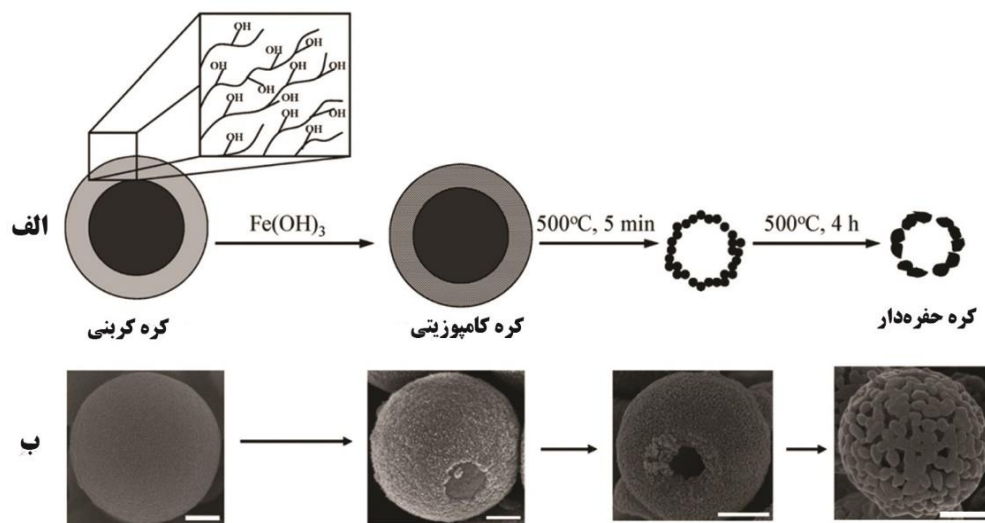
¹⁵⁰ Add & remove template

¹⁵¹ Add & self-removed template

¹⁵² Self-added & remove template

¹⁵³ Self-added & self-removed template

برای مثال، از کره‌های کربنی به عنوان قالب برای سنتز نانوقفس‌های اکسید آهن استفاده می‌شود (شکل ۵ را ببینید). در چنین شرایطی، ابتدا کره‌های کربنی به محلول واکنش هیدروترمال افزوده می‌شوند و سپس گروه‌های عاملی موجود روی سطح کره‌های کربنی باعث جذب و شکل‌گیری اکسید آهن روی سطح می‌شوند. پس از پایان واکنش، با اجرای عملیات حرارتی تکلیس، کره‌های کربنی از درون نانوقفس‌های اکسید آهن خارج می‌شوند.



شکل ۵- (الف) شمایی از سنتز نانوقفس‌های اکسید آهن و (ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از محصول در هر مرحله

۴-۳- روش‌های مبتنی بر استفاده از زیرلایه

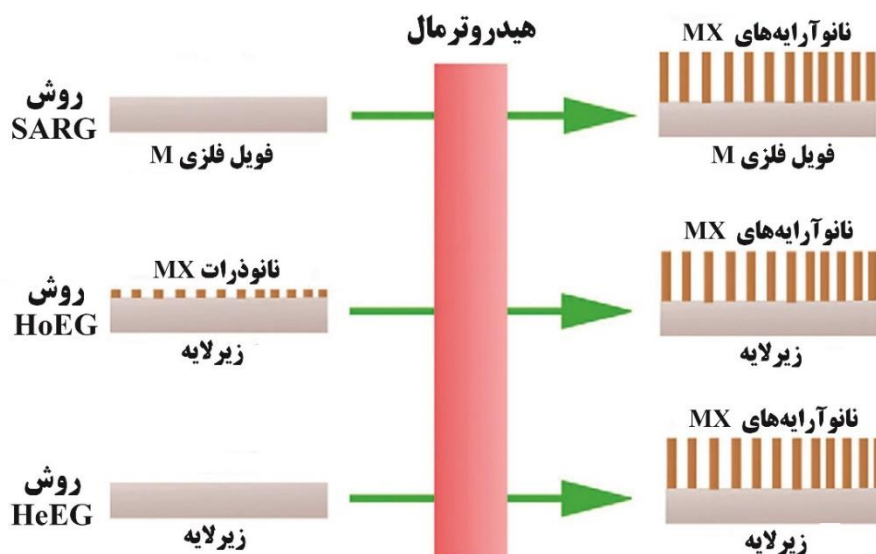
روش هیدروترمال مبتنی بر استفاده از زیرلایه، جایگزین مقرون‌به‌صرفه‌ای برای روش‌های لایه‌نشانی فیزیکی و شیمیایی از فاز بخار به شمار می‌رود. شرط اولیه و اصلی برای سنتز آرایه‌های نانو ساختار با این روش، انتخاب زیرلایه مناسب و قرار دادن آن درون محفظه واکنش است. نقش زیرلایه در این فرآیند بستگی به نوع آن داشته و می‌تواند یکی از سه مورد زیر باشد:

- **زیرلایه به عنوان بستر رشد**¹⁵⁴؛ برای این منظور از زیرلایه فویل فلزی استفاده می‌شود. در چنین شرایطی، زیرلایه علاوه بر ایفای نقش بستر برای رشد آرایه‌های نانو ساختار، می‌تواند به عنوان واکنش دهنده نیز عمل کند.
- **رشد هم‌بافته همگن**¹⁵⁵؛ در این روش، واکنش شیمیایی بین زیرلایه و پیش‌ماده‌ها صورت نمی‌گیرد. ابتدا ذراتی از پیش‌ماده روی زیرلایه پاشیده می‌شوند که این ذرات به عنوان جوانه (هسته) برای رشد نانو ساختار مورد نظر عمل می‌کنند و آرایه‌های نانو ساختار بر روی این جوانه‌ها شکل می‌گیرند.

¹⁵⁴ Substrate as reactant growth; SARG

¹⁵⁵ Homo-epitaxy growth; HoEG

- **رشد هم‌بافته ناهمگن**¹⁵⁶؛ مبانی این روش مانند رشد هم‌بافته همگن است، با این تفاوت که آرایه‌های نانو ساختار به‌طور مستقیم روی زیرلایه می‌نشینند و در این نوع رشد از جوانه استفاده نمی‌شود. شمایی از انواع روش‌های هیدروترمال مبتنی بر استفاده از زیرلایه را در شکل ۶ مشاهده می‌کنید.



شکل ۶- شمایی از انواع روش‌های هیدروترمال مبتنی بر استفاده از زیرلایه

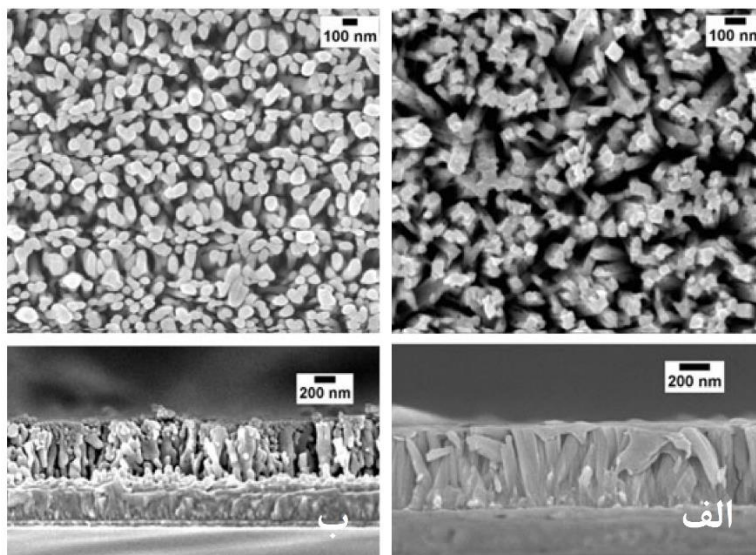
به عنوان یک مثال عملی، می‌توان به سنتز نانوآرایه‌های یک بعدی هماتیت بر روی زیرلایه شیشه‌ای FTO به منظور ساخت فوتوالکترودها برای اکسیداسیون خورشیدی آب^{۱۵۷} اشاره کرد. در این روش، شیشه FTO به روش پلاسما پاکسازی می‌شود^{۱۵۸} و سپس در داخل محلولی حاوی پیش ماده آهن و عامل ایجاد بافت بلوری^{۱۵۹} (مانند اوره) قرار می‌گیرد و در شرایط هیدروترمال نگه داشته می‌شود. در گام اول واکنش‌ها، نانومیله‌های FeOOH روی زیرلایه FTO در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد شکل می‌گیرد اما با کلسیناسیون در دمای ۵۵۰-۷۰۰ درجه سانتی گراد، ساختار آمورف به کریستالی تبدیل می‌شود.

¹⁵⁶ Hetero-epitaxy growth; HEEG

¹⁵⁷ Solar water oxidation

¹⁵⁸ Plasma cleaning

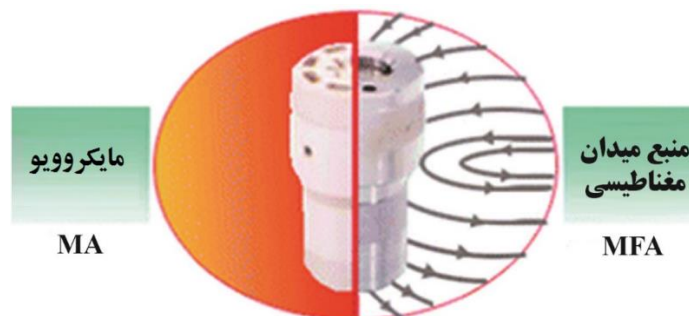
¹⁵⁹ Crystalline texture



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح خارجی و سطح مقطع نانوسیم‌های آمورف FeOOH قبل از تکلیس (الف) و نانوسیم‌های FeOOH بلوری بعد از فرآیند تکلیس (ب)

۵- روش‌های حرارت‌دهی در روش هیدروترمال

روش حرارت‌دهی به سیستم، یکی از پارامترهای مهم در فرآیند هیدروترمال است که بر نرخ واکنش و خواص نهایی محصول سنتز شده تاثیر به‌سزایی دارد. در سال‌های ابتدایی توسعه روش هیدروترمال، معمولاً از کوره برای حرارت‌دهی به سیستم استفاده می‌شد. استفاده از کوره و انتقال حرارت رسانشی باعث ایجاد شیب دمایی زیاد در قسمت‌های مختلف محفظه واکنش، شرایط واکنش غیریکنواخت و در نتیجه، سنتز نانوذرات با اندازه‌های مختلف (محدوده اندازه پهن) می‌شود. از این‌رو، امروزه از روش‌های دیگری برای حرارت‌دهی یکنواخت استفاده می‌شود. از جمله این روش‌ها می‌توان به حرارت‌دهی با مایکروویو و حرارت‌دهی با میدان مغناطیسی اشاره کرد. شکل ۷ شمایی از نحوه حرارت‌دهی با مایکروویو و میدان مغناطیسی را نشان می‌دهد.



شکل ۷- شمایی از نحوه حرارت‌دهی با مایکروویو و میدان مغناطیسی

۶- جمع بندی

روش هیدروترمال یکی از روش های متداول در تولید نانومواد است و در دسته روش های سنتز پایین به بالای نانو ساختارها قرار می گیرد. در این مقاله، به معرفی فرآیند هیدروترمال پرداخته شد و اصول و مبانی روش مورد بحث و بررسی قرار گرفت. مکانیزم سنتز نانوذرات با روش هیدروترمال، انواع روش های هیدروترمال، و روش های حرارت دهی در این روش به طور مفصل مورد مطالعه قرار گرفت. گفته شد که روش هیدروترمال امکان سنتز گستره وسیعی از اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدها، سیلیکات ها، کربنات ها، فسفات ها، سولفیدها و نیتريد ها با اشکال مختلف مانند نانولوله، نانوسیم، نانومیل و غیره را فراهم می کند. مکانیزم اصلی در فرآیند هیدروترمال، جوانه زنی و رشد کریستال ها در اثر واکنش های شیمیایی و تغییرات مقدار انحلال مواد در یک محلول آبی تحت فشار و دمای مطلوب است. اشاره شد که در این روش ابتدا واکنش دهنده ها (پیش ماده ها) در حلال مناسب حل می شوند. سپس محلول مورد نظر وارد اتوکلاو شده و اتوکلاو آب بندی می شود. در مرحله بعد، دمای اتوکلاو تا مقدار مورد نظر افزایش می یابد. در اثر این حرارت دهی، فشار درون اتوکلاو بالا رفته و شرایط مناسب برای واکنش پیش ماده ها فراهم می شود. پس از گذشت زمان کافی برای انجام واکنش یا واکنش های شیمیایی درون اتوکلاو، حرارت دهی متوقف شده و محصولات از اتوکلاو خارج می شوند. تاکید شد که شرایط محیطی و نوع واکنش ها در فرآیند هیدروترمال، بر روند پیشرفت واکنش و محصولات آن تاثیر می گذارند. برای کنترل اندازه و مورفولوژی محصولات فرآیند هیدروترمال، از مواد مختلفی به عنوان افزودنی، قالب و یا زیرلایه استفاده می شود. اشاره شد که روش حرارت دهی به سیستم، یکی از پارامترهای مهم در فرآیند هیدروترمال است. برخلاف سال های ابتدایی معرفی فرآیند هیدروترمال که از کوره برای گرمایش محفظه واکنش استفاده می شد، امروزه روش های حرارت دهی با میکروویو و حرارت دهی با میدان مغناطیسی برای گرمایش یکنواخت محفظه به کار می روند.

منابع و مراجع

- [1] Nadeem Riaz, Khalid, Nadeem Yousaf, Muhammad Bilal Tahir, Zainab Israr, and Tahir Iqbal. "Facile hydrothermal synthesis of 3D flower-like La-MoS₂ nanostructure for photocatalytic hydrogen energy production." *International Journal of Energy Research* 43, no. 1 (2019): 491-499.
- [2] He, Xiaodie, Haitao Li, Yang Liu, Hui Huang, Zhenhui Kang, and Shuit-Tong Lee. "Water soluble carbon nanoparticles: hydrothermal synthesis and excellent photoluminescence properties." *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 87, no. 2 (2011): 326-332.
- [3] Rajamathi, Michael, and Ram Seshadri. "Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal/solvothermal reactions." *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6, no. 4 (2002): 337-345.
- [4] Gan, Yong X., Ahalapitiya H. Jayatissa, Zhen Yu, Xi Chen, and Mingheng Li. "Hydrothermal synthesis of nanomaterials." *Journal of Nanomaterials* 2020 (2020).

- [5] Darr, Jawwad A., Jingyi Zhang, Neel M. Makwana, and Xiaole Weng. "Continuous hydrothermal synthesis of inorganic nanoparticles: applications and future directions." *Chemical reviews* 117, no. 17 (2017): 11125-11238.
- [6] Byrappa, Kullaiah, and Masahiro Yoshimura. *Handbook of hydrothermal technology*. William Andrew, 2012.
- [7] Hayashi, Hiromichi, and Yukiya Hakuta. "Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water." *Materials* 3, no. 7 (2010): 3794-3817.
- [8] Daou, T. J., G. Pourroy, S. Bégin-Colin, Jean-Marc Greneche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legaré, P. Bernhardt, C. Leuvrey, and G. Rogez. "Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles." *Chemistry of Materials* 18, no. 18 (2006): 4399-4404.
- [9] Takami, Seiichi, Teruyuki Sato, Tahereh Mousavand, Satoshi Ohara, Mitsuo Umetsu, and Tadafumi Adschiri. "Hydrothermal synthesis of surface-modified iron oxide nanoparticles." *Materials Letters* 61, no. 26 (2007): 4769-4772.
- [10] Chiu, Hui-Chi, and Chen-Sheng Yeh. "Hydrothermal synthesis of SnO₂ nanoparticles and their gas-sensing of alcohol." *The Journal of Physical Chemistry C* 111, no. 20 (2007): 7256-7259.
- [11] Yang, Qunbao, Yongxiang Li, Qingrui Yin, Peiling Wang, and Yi-Bing Cheng. "Bi₄Ti₃O₁₂ nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis." *Journal of the European Ceramic Society* 23, no. 1 (2003): 161-166.
- [12] Haw, Choon Yian, Faizal Mohamed, C. H. Chia, S. Radiman, S. Zakaria, N. M. Huang, and H. N. Lim. "Hydrothermal synthesis of magnetite nanoparticles as MRI contrast agents." *Ceramics International* 36, no. 4 (2010): 1417-1422.
- [13] Thakur, Atul, Preeti Thakur, and SM Paul Khurana. *Synthesis and Applications of Nanoparticles*. Springer Nature, 2022.
- [14] Tyagi, A. K., and Raghumani S. Ningthoujam, eds. *Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials: Volume-I: Techniques and Fundamentals*. Springer Nature, 2021.
- [15] Balakumar, Subramanian, Valérie Keller, and M. V. Shankar, eds. *Nanostructured materials for environmental applications*. Springer International Publishing, 2021.
- [16] Teisala, Hannu, and Hans-Jürgen Butt. "Hierarchical structures for superhydrophobic and superoleophobic surfaces." *Langmuir* 35, no. 33 (2018): 10689-10703.
- [17] Ortiz-Mendez, Ubaldo. "Microwaves: microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanoparticles." In *CRC Concise Encyclopedia of Nanotechnology*, pp. 588-599. CRC Press, 2016.

آسیاب مکانیکی

چکیده

آسیاب کردن از سال‌ها پیش در زمینه‌های گوناگون از جمله صنایع تولید سیمان و فراوری مواد معدنی، به منظور خرد کردن مواد اولیه استفاده شده است. اما آنچه در این بخش بحث می‌شود، استفاده از روش‌های آسیابی جهت رسیدن به نانومواد است. در روش‌های سنتز با رویکرد بالا به پایین، از ماده‌ی توده‌ای با اندازه‌ی بزرگ‌تر از محدوده‌ی نانومتر، به ماده‌ای می‌رسیم که حداقل یکی از ابعاد آن، در محدوده‌ی ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است. استفاده از آسیاب‌های مخصوص، تابش باریکه‌ی لیزر و جریان پر توان الکتریکی از جمله ابزارهای استفاده شده برای خرد کردن و کوچک‌سازی ذرات هستند. روش دیگری که رویکرد بالا به پایین دارد، روش لیتوگرافی است؛ که مکانیسم عمل متفاوتی دارد.

۱- مقدمه

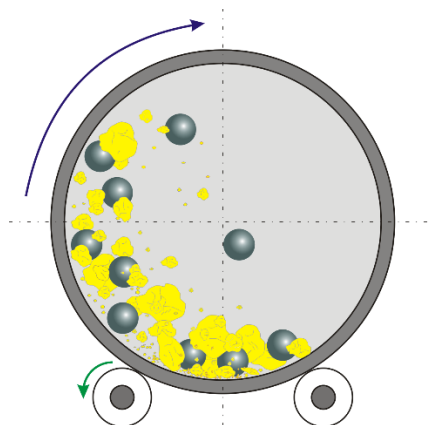
در فرایندهای مختلف سنتز نانومواد می‌توان با روش‌های مختلف، ابعاد ماده‌ی مورد نظر را کاهش داد تا به محصول نهایی و کارآمد برسند. به چنین رویکردی که با استفاده از توده‌ی ^{۱۶۰} بزرگی از یک ماده، به محصولی با ابعاد کوچک‌تر می‌رسند، رویکرد **بالا به پایین** گفته می‌شود. در روش‌های سنتز با رویکرد بالا به پایین، از ماده‌ی توده‌ای با اندازه‌ی بزرگ‌تر از محدوده‌ی نانومتر، به ماده‌ای می‌رسیم که حداقل یکی از ابعاد آن، در محدوده‌ی ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است. استفاده از آسیاب‌های مخصوص، تابش باریکه‌ی لیزر و جریان پر توان الکتریکی از جمله ابزارهای استفاده شده برای خرد کردن و کوچک‌سازی ذرات هستند. روش دیگری که رویکرد بالا به پایین دارد، روش لیتوگرافی است؛ که مکانیسم عمل متفاوتی دارد و در بخش‌های آتی 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 محصولات در مقیاس نانو پیشنهاد می‌کند. این امر مزیت مهمی برای یک سنتز محسوب می‌شود. با این حال باید به این نکته‌ی مهم توجه داشت که روش‌هایی که مبتنی بر رویکرد بالا به پایین هستند عمدتاً توان

کنترل چیدمان اتمی یا مولکولی و ریزساختارهای محصول نهایی را ندارند؛ بلکه در اکثر مواقع، محصول نهایی دارای ریزساختاری مشابه ماده‌ی اولیه است.

۲- انواع روش‌های آسیابی

آسیاب کردن از سال‌ها پیش در زمینه‌های گوناگون از جمله صنایع تولید سیمان و فراوری مواد معدنی، به منظور خرد کردن مواد اولیه استفاده شده است. اما آنچه در این بخش بحث می‌شود، استفاده از روش‌های آسیابی جهت رسیدن به نانو مواد است. یکی از روش‌های دستیابی به نانوذرات، آسیاب کردن مواد اولیه است. آسیاب‌هایی که برای این کار استفاده می‌شوند، انواع مختلفی دارند، که در اکثر آن‌ها، مواد اولیه به همراه تعدادی گلوله‌ی فلزی یا سرامیکی^{۱۶۱}، در محفظه‌ی دستگاه ریخته شده و در نهایت، حرکت و ضربه‌ی گلوله‌ها به ماده‌ی اولیه، موجب می‌شود تا محصول نهایی شکل گیرد. بنابراین، روش‌های آسیاب کاری رویکرد بالا به پایین دارند. شکل ۱ تصویر ساده‌ای از داخل یک آسیاب گلوله‌ای را نشان می‌دهد.



شکل ۱- تصویر ساده‌ای از درون آسیاب گلوله‌ای

در روش‌های آسیابی، پودر اولیه، در اثر حرکت مداوم گلوله‌ها، دچار تغییر شکل، شکستگی و خرد شدن می‌شود. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است؛ چگونگی رخ دادن فرایند خرد شدن و ریز شدن را می‌توان به سه مرحله‌ی اصلی تقسیم کرد:

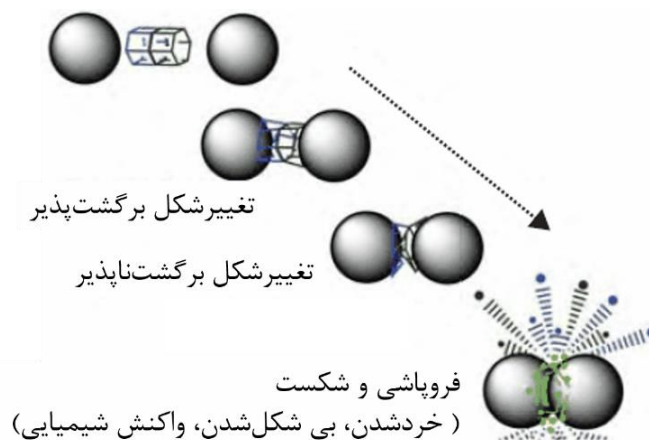
^{۱۶۱} در مهندسی و علم مواد، به طور کلی می‌توان مواد را به چهار دسته‌ی فلزات، سرامیک‌ها، بسپارها (پلیمرها) و کامپوزیت‌ها تقسیم کرد. واژه‌ی سرامیک از واژه‌ی یونانی کراموس (Κεραμικός) به معنی سفال یا شیء پخته شده گرفته شده است. سرامیک‌ها ترکیبی از یک فلز و نافلز مانند اکسید فلزات و نیتريد فلزات هستند. این دسته از مواد کاربردهای متنوعی در ابزار آلات الکتریکی، مغناطیسی و نوری دارند. ویژگی اصلی آنها میزان بالای عایق حرارتی و الکتریکی بودن و همچنین سختی سطحی آنها است.

❖ فشرده شدن و تغییر شکل بازگشت پذیر^{۱۶۲} ذرات درشت در اثر فشار گلوله‌ها

❖ تغییر شکل بازگشت ناپذیر^{۱۶۳} ذرات با ادامه‌ی اثر فشار گلوله‌ها

❖ فروپاشی و شکست ساختار و تولید ذرات کوچک‌تر

لازم به ذکر است، در صورتی که امکان انجام واکنش شیمیایی اجزای پودری در حال آسیاب با یک‌دیگر یا گاز درون آسیاب وجود داشته باشد، این واکنش در مرحله‌ی سوم رخ می‌دهد.



شکل ۲- سه مرحله‌ی اصلی برای فرایند خرد شدن و ریز شدن پودر اولیه.

اتفاقات دیگری نیز طی فرایند آسیاب کاری رخ می‌دهند. مثلاً به علت فشار و نیرویی که به پودر اولیه وارد می‌شود و سطوح تمیز و تازه‌ای که در اثر فروپاشی مواد اولیه ایجاد شده است؛ ذرات توسط جوش سرد^{۱۶۴} به یک‌دیگر می‌چسبند (شکل ۳-ب). علاوه بر این، در اثر اصطکاک و گرمایی که حاصل می‌شود؛ دما به میزان قابل توجهی بالا رفته و منجر به پدیده‌ای به نام تف جوشی^{۱۶۵} می‌شود.

بر این اساس مواد درون محفظه‌ی آسیاب، به طور مداوم دچار شکستن، خرد شدن (شکل ۳-الف) و جوش خوردن (شکل ۳-ب) می‌شوند. به این معنا که فازهای موجود به طور مداوم خرد می‌شوند، جوش می‌خورند و در یک‌دیگر نفوذ می‌کنند. از این شرایط می‌توان در جهت ساخت آلیاژهای پیشرفته و مواد مرکب^{۱۶۶} نیز بهره برد.

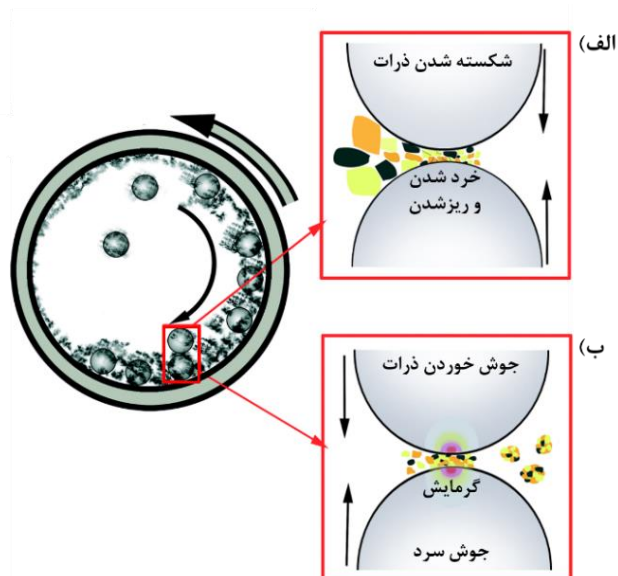
^{۱۶۲} تغییر شکل بازگشت پذیر (elastic deformation) تغییر شکلی است که جسم پس از رفع نیروی عامل تغییر شکل به شکل اولیه‌ی خود بر می‌گردد.

(تغییر شکلی است که جسم پس از رفع نیروهای مؤثر نمی‌تواند شکل اولیه‌ی خود را plastic deformation تغییر شکل بازگشت‌ناپذیر^{۱۶۳} بازیابی کند.

(نوعی از جوش خوردن مواد به یک‌دیگر، بدون حضور فاز مذاب است. جوش سرد هنگامی رخ می‌دهد که بین cold welding جوش سرد^{۱۶۴} دو سطح، هیچ گونه آلودگی و اکسیدی وجود نداشته باشد.

^{۱۶۵} Sintering

^{۱۶۶} Composite



شکل ۳- شکستن و جوش خوردن ذرات در فرایند آسیاب کاری. (DOI: 10.1039/C5CE00173K)

۳- انواع آسیاب‌ها

انواع زیادی از آسیاب‌های گلوله‌ای به منظور دستیابی به نانومواد، موجود هستند؛ که شامل آسیاب سایشی^{۱۶۷}، آسیاب افقی^{۱۶۸}، آسیاب لرزشی یک بعدی^{۱۶۹}، آسیاب سیاره‌ای^{۱۷۰} و آسیاب لرزشی سه بعدی^{۱۷۱} می‌شوند. تفاوت این آسیاب‌ها در جهت چگونگی حرکت و سرعت آن‌ها است (شکل ۴).

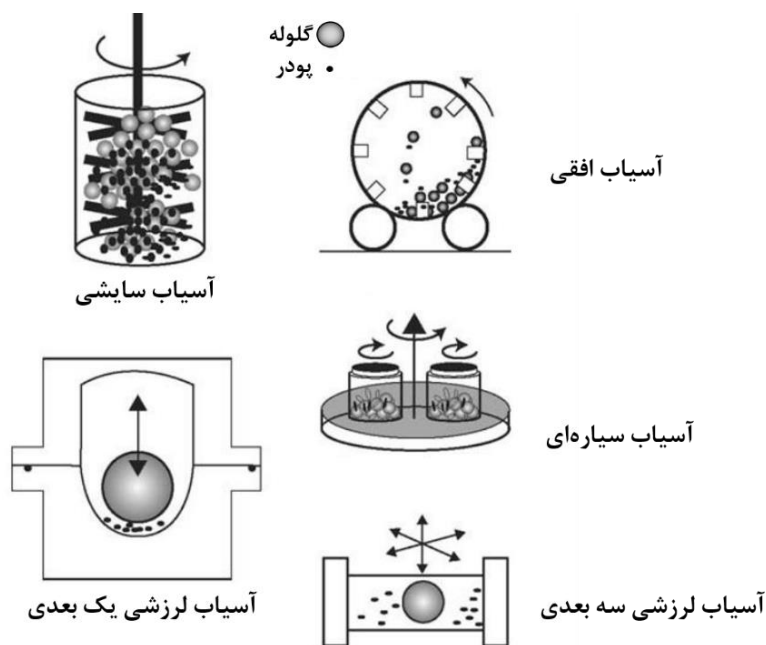
¹⁶⁷ Attrition mill

¹⁶⁸ Horizontal mill

¹⁶⁹ 1- Dimensional vibratory mill

¹⁷⁰ Planetary mill

¹⁷¹ 3Dimensional vibratory mill



شکل ۴- انواع آسیاب‌ها برای دستیابی به نانو مواد

۱-۳- نقش سرعت و زمان چرخش آسیاب

می‌توان گفت سرعت، مؤثرترین عامل در شکل و اندازه‌ی ذرات حاصل شده توسط این روش است. سرعت حرکت گلوله‌های درون آسیاب ارتباط مستقیمی با انرژی وارد شده به ذرات در حال آسیاب 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 اندازه‌ی ذرات نیست. روند تغییرات اندازه‌ی ذرات با سرعت حرکت گلوله‌ها، در مدت زمان ثابتی از آسیاب کاری، ابتدا یک روند نزولی دارد؛ به این ترتیب که با افزایش سرعت، اندازه‌ی ذرات کاهش می‌یابد. با این حال پس از گذر از نقطه‌ای بحرانی، افزایش سرعت آسیاب موجب افزایش اندازه‌ی ذرات خواهد شد. از این رو منحنی اندازه‌ی ذرات دارای یک نقطه‌ی کمینه خواهد بود (شکل ۵). دلیل افزایش اندازه‌ی ذرات در سرعت‌های بیش‌تر از سرعت بحرانی، غالب شدن جوش خوردن ذرات بر شکسته شدن آن‌هاست. علاوه بر این حرارت بسیار بالای ایجاد شده در اصطکاک موجود در محیط آسیاب کاری و نیز برخوردهای پرانرژی گلوله‌ها، موجب افزایش دما و در نتیجه تف جوشی و رشد ذرات می‌شود.



شکل ۵- منحنی تغییرات متوسط اندازه‌ی ذرات به عنوان تابعی از سرعت یا زمان آسیاب کاری.

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

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

❖ پس از یک سرعت مشخصی به علت غالب شدن نیروی گریز از مرکز به نیروی جاذبه‌ی زمین، گلوله‌ها به دیواره‌ی محفظه‌ی آسیاب می‌چسبند؛ در این صورت ریزش و ضربه‌ی گلوله‌ها را نخواهیم داشت و عملاً هیچ آسیابی صورت نمی‌گیرد.

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

۴- ویژگی‌های گلوله‌ها

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

$\frac{1}{5}$ تا $\frac{1}{50}$ انتخاب می‌شود.

۵- انواع مواد افزودنی

گفته شد که اصطکاک موجود بین محتویات داخل آسیاب، موجب تولید گرما و افزایش چشم گیر دما می شود. مواد افزودنی می توانند در کاهش اصطکاک و کاهش دما نقش داشته باشند. هم چنین اشاره شد که بین ذرات فرایندهای تف جوشی و جوش سرد صورت می گیرند؛ به منظور کنترل این فرایندها و جلوگیری از تجمع بیش از حد ذرات می توان از مواد افزودنی استفاده کرد. برای جلوگیری از کلوخه ای شدن و جوش سرد، موادی مانند استئاریک اسید، متانول و بنزن قابل کاربرد هستند. لازم به ذکر است که پس از عمل آسیاب، مواد افزودنی را طی فرایند دیگری همچون پخت از بین می برند.

۶- نوع گاز درون محفظه

با توجه به افزایش دما در فرایند آسیاب کاری، امکان واکنش ذرات تولید شده با گاز درون محفظه وجود دارد. این مشکل در مواردی مانند آسیاب کردن فلزات، بیش تر وجود دارد. حضور مقدار جزئی از اکسیژن، رطوبت و حتی نیتروژن در داخل محفظه آسیاب، می تواند موجب تشکیل اکسید یا نیتريد فلز شود. بر این اساس ضرورت دارد در صورت وجود چنین حساسیت هایی، درون محفظه آسیاب، خلاء شده و یا با گاز بی اثر همچون آرگون (Ar) پر شود. درضمن نیاز است نسبت به عاری از رطوبت بودن این گاز اطمینان حاصل شده باشد.

روش های آسیابی در شرایطی که صرفاً اندازه ی نهایی ذرات مد نظر باشد، مفید واقع می شوند. این روش ها کارایی خوبی برای تولید صنعتی نانوذرات دارند. مزایای اصلی روش های آسیابی را می توان در موارد زیر خلاصه نمود:

- سادگی فرایند
 - سادگی کنترل فرایند و خواص نانوذرات
 - امکان تولید در مقیاس صنعتی و حجم بالایی از محصول
 - امکان تولید نانوذرات فلزی و غیر فلزی و آلیاژهای پیشرفته
- با این حال این روش ها دارای محدودیت ها و معایبی هستند که موارد زیر از برجسته ترین آن ها هستند:
- زمان گیر بودن فرایند (در اکثر مواقع به ساعت ها زمان نیاز است)
 - نیاز به فرایندهای دیگر به منظور زدودن افزودنی ها
 - ورود ناخالصی به محصول از طریق سایش بدنه و گلوله ها
 - نیاز به عملیات حرارتی پس از فرایند آسیاب کردن، به منظور ایجاد نانوذرات بلورین

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

منابع:

کتاب مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در شیمی به تدوین دکتر سعید ساعدی

روش های مشخصه یابی نانومواد

آشنایی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

اصول و اجزا در پراش اشعه X (XRD)

تحلیل و کاربرد الگوهای پراش XRD

روش های اندازه گیری میزان تخلخل و سطوح موثر (BET)

دستگاه طیف سنج نور مرئی-فرابنفش، ابزاری جهت اندازه گیری خواص نوری نانومواد

آشنایی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

چکیده

در روش های میکروسکوپی برای مشاهده ریزساختار نانومواد، سه موضوع کلی وجود دارد که باید بررسی شود. یکی منبع و روش تولید الکترون است؛ تولید الکترون از تفنگ الکترونی توسط روش های گرمایونی و نشر میدانی قابل انجام است که هر کدام کیفیت و ویژگی های خاصی را دارا می باشند. مورد بعدی انحراف باریکه الکترونی تولید شده توسط عدسی های الکترومغناطیسی است. با استفاده از میدان مغناطیسی می توان باریکه الکترونی را متمرکز و منحرف نمود تا به مکان مورد نظر بر روی نمونه تابیده شود. مورد سوم نحوه برهمکنش باریکه الکترونی با نمونه است. در این مقاله روش های تولید الکترون، متمرکزسازی و انحراف الکترون های تولید شده و در نهایت برهمکنش الکترون با نمونه توضیح داده شده است.

کلمات کلیدی: میکروسکوپ الکترونی روبشی، تفنگ الکترونی، عدسی های الکترومغناطیس، حجم برهمکنش الکترون

۱- مقدمه

امروزه روش های مختلفی جهت شناسایی و آنالیز مواد وجود دارد که یکی از معروف ترین آنها، روش های میکروسکوپی می باشد. در این روش ها می توان تصاویر بزرگنمایی شده از نمونه به دست آورد. میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM که از گروه میکروسکوپ های الکترونی است، از معروف ترین روش های میکروسکوپی به شمار می رود که علاوه بر تهیه تصاویر بزرگنمایی شده، در صورتی که به تجهیزات اضافی مجهز شود می تواند برای آنالیز شیمیایی و دیگر بررسی ها نیز به کار گرفته شود.

میکروسکوپ الکترونی روبشی که به اختصار به آن SEM^{۱۷۲} می گویند، یکی از انواع بسیار معروف میکروسکوپ های الکترونی است که امروزه کاربردهای بسیاری در فناوری نانو پیدا کرده است. نخستین تلاش ها در

¹⁷²Scanning Elecron Microscope

زمینه توسعه میکروسکوپ‌های روبشی به سال ۱۹۳۵ باز می‌گردد، که ماکس نول^{۱۷۳} در آلمان پژوهش‌هایی در زمینه پدیده‌های الکترونیک نوری انجام داد و تصویری را از فولاد سیلیسیمی به دست آورد. توسعه بیشتر SEM توسط پروفیسور چارلز اُتلی^{۱۷۴} و همکارش گری استوارت^{۱۷۵} در دانشگاه کمبریج بریتانیا انجام شد و در سال ۱۹۶۵ برای اولین بار میکروسکوپ الکترونی SEM به صورت تجاری روانه بازار شد.

۲- اجزاء و عملکرد میکروسکوپ الکترونی روبشی

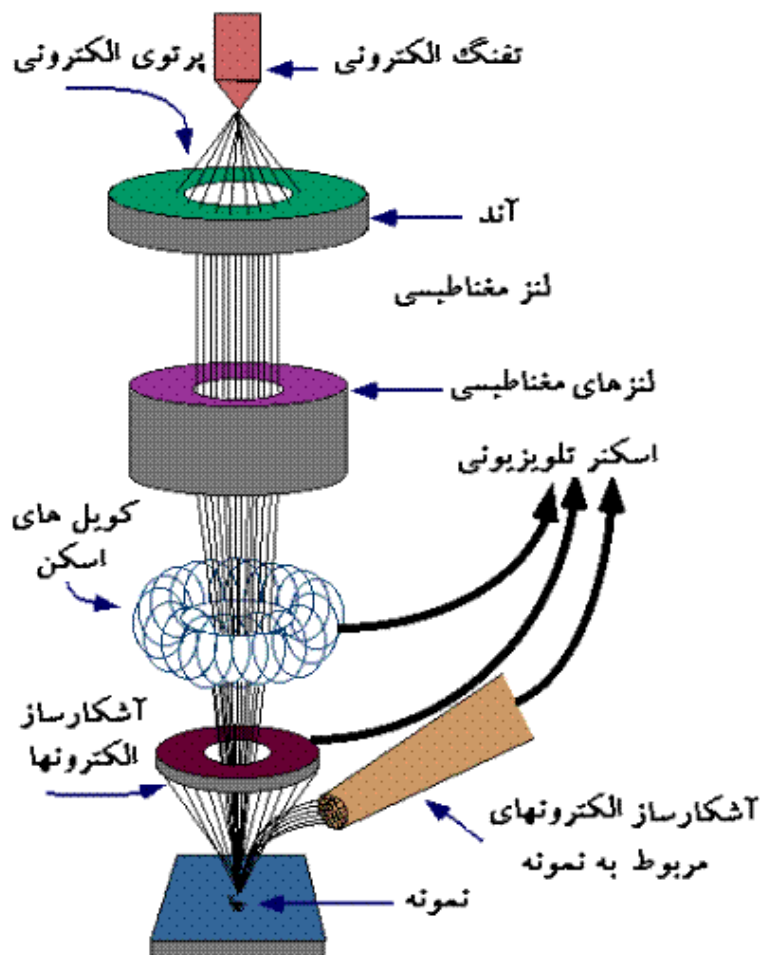
برای کار با میکروسکوپ الکترونی به محیط خلأ نیاز است. به همین دلیل پس از قرار دادن نمونه در محفظه، اتمسفر داخل ستون میکروسکوپ به کمک پمپ‌های موجود به خلأ مناسب می‌رسد. وقتی که خلأ مورد نیاز حاصل شد، پرتو الکترونی تولید و توسط لنزهای الکترومغناطیسی باریک و روی نمونه متمرکز می‌شود. در حقیقت پرتوی الکترونی بر روی نمونه روبش می‌شود تا از نقاط مختلف آن اطلاعات به دست آید. در نتیجه برخورد پرتوی الکترونی با نمونه، سیگنال‌های مناسب تولید می‌شوند که توسط آشکارسازها دریافت و در نهایت به تصویر یا دیگر اطلاعات موردنظر تبدیل می‌شوند.

میکروسکوپ SEM دارای شش جزء اصلی است که عبارتند از: تفنگ الکترونی، لنزهای الکترومغناطیسی، سیستم روبش، آشکارسازها، سیستم نمایش تصویر و سیستم خلأ. شکل ۱۱ اجزای یک SEM را نشان می‌دهد.

¹⁷³Max Knoll

¹⁷⁴Charles Oatley

¹⁷⁵Gary Stewart



شکل ۱- طرح کلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM

۳- تولید پرتو الکترونی

در بعضی از روش های میکروسکوپی مشاهده نانومواد همچون SEM یا TEM نیاز به تولید الکترون توسط تفنگ الکترونی^{۱۷۶} است. همان طور که گفته شد در این روش ها از الکترون به منظور مشاهده و بررسی نانومواد استفاده می شود. پس اولین کار در این دستگاه ها، تولید الکترون مناسب است. بدین منظور دو روش اصلی وجود دارد.

¹⁷⁶ Electron gun

۳-۱- تفنگ انتشار حرارتی یا گرمایونی^{۱۷۷}

در این تفنگ الکترونی، از یک سیم (تنگستن یا هگزابورید لانتانیم LaB_6) جریان الکتریکی عبور می‌کند؛ در اثر عبور جریان الکتریکی و وجود مقاومت الکتریکی در سیم، سیم گرم می‌شود. با گرم شدن سیم به مقدار کافی و تامین تابع کار^{۱۷۸} لازم جهت خروج الکترون، الکترون از سیم خارج می‌شود و توسط اختلاف پتانسیل اعمالی بین سیم (به عنوان کاتد) و آند مثبت شتاب می‌گیرد و به سمت نمونه حرکت می‌کند.

دو مشخصه مهم برای سیم‌های فلزی عبارتند از نقطه ذوب و تابع کار. نقطه ذوب بالا از این جهت مهم است که گرم شدن سیم باعث تغییر در سیم و ذوب شدن آن نشود و در دمای موردنظر به همان صورت جامد باقی بماند. تابع کار نیز نباید زیاد باشد؛ چراکه در این صورت نیاز به دمای بسیار بالا است که می‌تواند علاوه بر افزایش هزینه‌ها باعث تخریب ساختار سیم شود.

تابع کار فلز

حداقل انرژی مورد نیاز برای خروج یک الکترون از سطح فلز تابع کار نام دارد. در توضیحات مذکور، این انرژی از طریق اعمال حرارت یا اعمال اختلاف پتانسیل الکتریکی می‌تواند تامین شود.

۳-۲- تفنگ انتشار میدانی (FEG)^{۱۷۹}

در این تفنگ الکترونی، سطح یک فلز (معمولاً تنگستن تک بلور) که نوک آن تا ۱۰۰ نانومتر تیز شده است، تحت یک اختلاف پتانسیل بسیار بالا قرار می‌گیرد. این اختلاف پتانسیل تابع کار فلز را تامین می‌کند و الکترون‌ها سطح فلز را ترک می‌کنند. در این تفنگ نیز، فلز به عنوان کاتد بار منفی دارد و آند بار مثبت دارد تا الکترون را به سمت موردنظر بکشانند. در این روش نوک فلز بسیار تیز است.

مطابق شکل ۲، مشاهده می‌کنید که الکترون پس از خروج از نوک فلز، توسط آند استخراج کننده به مسیر مورد نظر کشیده می‌شود. اختلاف پتانسیل بین نوک فلز (کاتد) و آند استخراج کننده خیلی زیاد نیست و هدف صرفاً

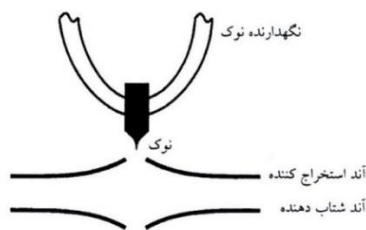
¹⁷⁷ Thermionic

¹⁷⁸ Work function

¹⁷⁹ Field emission gun

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

هدایت الکترون به مسیر مورد نظر است. ولی بعد از آند استخراج کننده، آند شتاب دهنده وجود دارد که اختلاف پتانسیل بسیار بیشتری ایجاد می کند تا الکترون را با شتاب به سمت نمونه بفرستند.



شکل ۲- خروج الکترون از نوک فلز و هدایت آن به وسیله آند استخراج کننده و شتابدار نمودن آن به وسیله آند شتاب دهنده

خود تفنگ انتشار میدانی در دو حالت می تواند کار کند. در یک حالت که به آن حالت سرد گفته می شود، به نمونه گرمایی داده نمی شود و صرفاً الکترون در اثر اختلاف پتانسیل ایجاد می شود. اما در حالت دیگر که حالت گرم (یا حالت شاتکی) نامیده می شود، گرما نیز به کمک اختلاف پتانسیل می آید تا الکترون از سطح فلز خارج شود؛ البته گرمای داده شده در این حالت کمتر از روش گرمایونی است.

از جمله موارد مهمی که در بین تفنگ های الکترونی مختلف مقایسه می شود می توان به دمای کاری، دانسیته جریان ایجاد، گستره انرژی الکترون های تولیدی، خلاء مورد نیاز و طول عمر آنها اشاره نمود. این موارد در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- مقایسه مشخصه های مهم انواع تفنگ های الکترونی

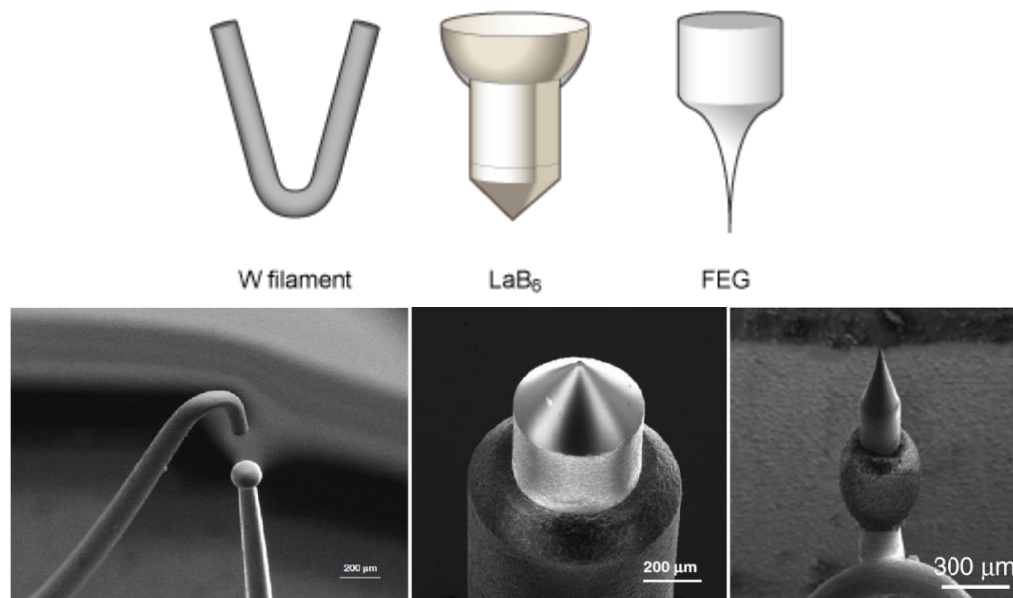
مشخصه	واحد	تفنگ گرمایونی	تفنگ گرمایونی	تفنگ انتشار میدانی	تفنگ انتشار میدانی
		نوع فلز: تنگستن	LaB ₆ نوع فلز:	تنگستن	تنگستن
تابع کار فلز	الکترون ولت	۴/۵	۲/۴	۴/۵	۳
دمای کاری	کلوین	۲۷۰۰	۱۷۰۰	۳۰۰	۱۷۰۰
دانسیته جریان	آمپر بر متر مربع	۵	۱۰ ^۲	۱۰ ^۶	۱۰ ^۵
گستره انرژی الکترون	الکترون ولت	۳	۱/۵	۰/۳	۰/۷
خلاء مورد نیاز	پاسکال	۱۰ ^{-۲}	۱۰ ^{-۴}	۱۰ ^{-۹}	۱۰ ^{-۶}

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

مشخصه	واحد	تفنگ گرمایونی	تفنگ گرمایونی	تفنگ انتشار میدانی	تفنگ انتشار میدانی
طول عمر	ساعت	۱۰۰	۱۰۰۰	بیشتر از ۵۰۰۰	بیشتر از ۵۰۰۰

همان طور که در جدول ۱ مشاهده می کنید، تفنگ های الکترونی مختلف با هم تفاوت های گسترده ای دارند. انتخاب این که از کدام تفنگ الکترونی در میکروسکوپ استفاده شود به کیفیت موردانتظار، قیمت موردنظر و شرایط کاری میکروسکوپ برمی گردد. برای مثال تفنگ های انتشار میدانی قیمت بالاتری دارند ولی کیفیت تصویر نهایی آنها نیز بهتر است. برای مثال می بینید که دانسیته جریان تفنگ های انتشار میدانی بسیار بیشتر از تفنگ های گرمایونی است و در نتیجه در یک زمان یکسان تعداد الکترون های بیشتری تولید می کنند. هم چنین گستره انرژی الکترون آنها نیز باریک تر است پس می توانند الکترون های تقریباً هم انرژی تولید کنند. این مورد در کیفیت تصویر نهایی تاثیر زیادی دارد. اما همان طور که مشاهده می کنید تفنگ های انتشار میدانی نیاز به خلاء های بالا دارند و در نتیجه از این جهت تجهیزات خلاء قوی تر و گران قیمت تری نیاز دارند.

در بین تفنگ های گرمایونی نیز با توجه به اینکه از چه فلزی استفاده شود، شرایط متفاوتی مورد نیاز است و کیفیت متمایزی نیز به وجود می آید. در شکل ۳ تصویر هر کدام از این تفنگ های الکترونی آورده شده است.



شکل ۳- تصویر فیلامان های تجاری رایج. ملاحظه می شود که فیلامان تنگستنی سنجاق سری به علت گرم شدن بیش از حد ذوب شده است که محل ذوب شدگی و قطره ی ذوب و منجمد شده قابل مشاهده هستند.

۴- لنزهای الکترومغناطیسی^{۱۸۰}

جزء دوم SEM لنزهای الکترومغناطیسی است، لنزهای الکترومغناطیسی جهت باریک کردن و متمرکز کردن پرتو الکترونی به کار می‌روند. لنزهایی که در SEM استفاده می‌شوند بر دو نوع متمرکزکننده و نهایی می‌باشند که هر یک با هدف خاصی در دستگاه تعبیه می‌شوند.

لنزهای مغناطیسی تحت خلأ کار می‌کنند. در این لنزها، بر خلاف لنزهای شیشه‌ای، پرتوی ورودی تحت اثر هیچ محیط مادی قرار نمی‌گیرد و کلیه تغییراتی که در آن ایجاد می‌شود ناشی از میدان‌های الکترومغناطیسی ایجاد شده توسط سیم پیچ‌هاست. تغییر جهت و تمرکز الکترون‌ها در میکروسکوپ‌های الکترونی تنها توسط میدان‌های الکترومغناطیسی سیم پیچ‌ها انجام می‌گیرد و اطلاق نام لنز به آنها تنها برای درک بهتر مطلب بوده و هیچ مشابهتی بین لنزهای صلب شیشه‌ای با مشخصات ثابت و سیم پیچ‌ها با مشخصات کاملاً قابل کنترل وجود ندارد. الکترون‌ها از فضای تعبیه شده بین سیم پیچ‌ها عبور می‌کنند. با اعمال جریان الکتریکی به سیم پیچ‌ها، یک میدان مغناطیسی به سمت مرکز ستون الکترونی دستگاه SEM وارد می‌شود. میدان مغناطیسی سبب کاهش قطر پرتو الکترونی جهت دستیابی به بزرگنمایی و حد تفکیک مورد نظر می‌شود. این موارد در شکل ۴ به صورت شماتیک نمایش داده شده است. هم چنین تصویر واقعی از یک عدسی الکترومغناطیسی نیز آورده شده است. قطر پرتو الکترونی از مقدار اولیه‌ی ۱۰۰-۲۵ میکرون (در تفنگ الکترونی) به قطر بسیار کم ۵۰ آنگستروم تا ۱ میکرومتر (بر حسب نیاز) کاهش پیدا کند. قدرت عدسی‌های الکترومغناطیسی را می‌توان با تغییر میزان جریان الکتریکی عبوری از آنها تنظیم کرد. شدت جریان الکتریکی کم، سبب کاهش قدرت عدسی و افزایش فاصله کانونی آنها شده و اثر کمتری بر روی کاهش قطر باریکه الکترونی دارد. تصویری که از چنین باریکه‌ای بدست می‌آید دارای نوفه کمی بوده و صاف به نظر می‌رسد اما توان تفکیک و بزرگنمایی آن پایین است. با افزایش جریان الکتریکی عبوری از سیم پیچ، قطر باریکه الکترونی کاهش یافته و قدرت تفکیک و بزرگنمایی افزایش می‌یابد. علاوه بر سیم پیچ‌های مغناطیسی در ستون نوری، پیچ‌های الکتریکی به نام آستیگماتور در انتهای ستون نوری قرار گرفته است. وظیفه آستیگماتور تنظیم شکل نهایی باریکه الکترونی به شکل یک دایره بر روی نمونه است. در صورتی که باریکه الکترونی در امتداد یک محور کانونی دایره‌ای شکل و در امتداد عمود بر محور کانونی اولیه کشیده باشد تصویر نهایی مبهم خواهد بود که این پدیده را آستیگماتیسم می‌نامند. دستگاه آستیگماتور با ایجاد میدان مغناطیسی در اطراف باریکه الکترونی، باریکه

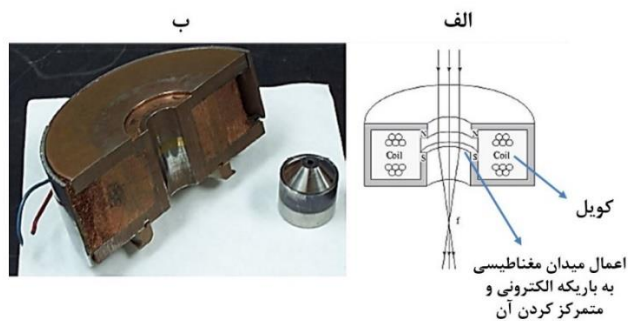
¹⁸⁰ Electron deflection

نهایی را کاملاً به شکل دایره‌ای شکل بر روی نمونه اعمال می‌کند. معمولاً دو نوع لنز در ستون وجود دارد که هر یک خود می‌تواند شامل مجموعه‌ای از لنزها باشد. این لنزها عبارتند از:

– لنزهای متمرکز کننده

– لنز نهایی

جزء بعدی SEM سیستم روبشگر است. پس از اینکه یک پرتوی موازی با قطر مناسب تولید شد، نوبت به مرحله‌ی روبش می‌رسد. عملی که در این مرحله صورت می‌گیرد، زاویه گرفتن یا همان کج کردن پرتوی ساطع شده از لنزها است تا بدین ترتیب امکان انجام فرآیند روبش سطح فراهم گردد. این روبش به صورت نقطه به نقطه انجام می‌شود تا یک خط روبش شکل گیرد و این فرایند خط به خط ادامه پیدا می‌کند. علاوه بر امکان کج کردن پرتو در دو جهت، یک سیستم روبش باید از قابلیت‌های کنترلی مناسبی برخوردار باشد تا امکان پردازش نتایج حاصل از روبش پرتو امکان‌پذیر باشد. پردازش موفق نتایج روبش الکترونی، تنها در سایه نظم در روبش امکان‌پذیر است که خود نتیجه‌ی کنترل مناسب سیستم روبش بر زوایای کج شدن پرتو می‌باشد. به منظور کج کردن پرتوی الکترونی از دو سیم پیچ روبشی^{۱۸۱} استفاده می‌شود که هر دو با اعمال میدان‌های مغناطیسی عمود بر محور اپتیکی، پرتوی الکترونی را به سمت مناسب کج می‌کنند. اولین سیم پیچ، زاویه‌ی مناسب با محور اپتیکی را ایجاد می‌کند و دومی آن را به سمت محور اپتیکی برمی‌گرداند. این عمل به نحوی انجام می‌شود که پرتو بتواند از روزنه‌ی ورودی لنز نهایی وارد منطقه‌ی داخلی لنز نهایی شود (سیستم پیمایشگر قبل از لنز نهایی قرار دارد). در این منطقه، قطر پرتو به طور مؤثر کاهش یافته و با ادامه دادن به مسیر خود، از محور اپتیکی زاویه می‌گیرد.

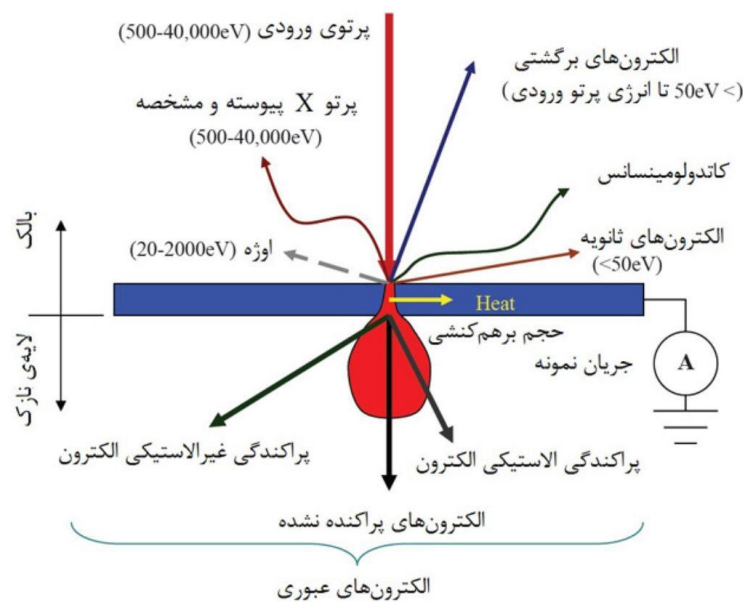


شکل ۴- الف) تصویر نحوه عملکرد عدسی الکترومغناطیسی و ب) تصویر واقعی یک عدسی الکترومغناطیسی

¹⁸¹scan coil

۵- برهمکنش الکترون با نمونه

یکی دیگر از موارد با اهمیت در روش های میکروسکوپی، نحوه برهمکنش الکترون و نمونه است. با دانستن نحوه این برهمکنش و انواع پرتوها یا الکترون های تولیدی می توان مبنای تشکیل تصویر در میکروسکوپ های SEM و TEM در حالت های کاری مختلف را فهمید. هم چنین برخی از پرتوها یا الکترون های تولیدی در این برهمکنش در سایر روش های غیرمیکروسکوپی مشخصه یابی نانومواد کاربرد دارند. در شکل ۵، نحوه برهمکنش الکترون و نمونه نمایش داده شده است.



شکل ۵- برهمکنش الکترون و نمونه

مطابق شکل ۵ مشاهده می کنید که در برخورد پرتو الکترونی به نمونه به صورت کلی دو اتفاق مختلف می تواند رخ دهد. یکی عبور الکترون از نمونه است که برای لایه های نازک اتفاق می افتد. دیگری هم برهمکنش الکترون با نمونه و برگشت الکترون یا پرتو دیگر از نمونه است که برای مواد بالک اتفاق می افتد.

اگر نمونه بالک (حجیم) باشد، الکترون ها نمی توانند از آن عبور کنند. در این حالت چندین اتفاق متفاوت می تواند روی دهد. یکی این است که الکترون شلیک شده از تفنگ الکترونی با هسته اتم های نمونه برهمکنش کند و مجدداً برگردد. به این الکترون ها الکترون های برگشتی (¹⁸²BSE گفته می شود که همان الکترون های تابیده شده از تفنگ

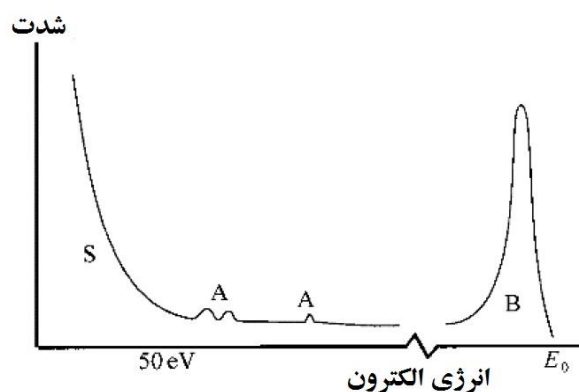
¹⁸²Back-scattered electrons

الکترونی هستند. از این الکترون‌ها در میکروسکوپ SEM در حالت مود برگشتی استفاده می‌شود. بیشتر الکترون‌های بازگشتی حداقل ۵۰ درصد انرژی الکترون‌های ورودی را دارند (شکل ۶). به علت انرژی بالای الکترون‌های برگشتی این الکترون‌ها می‌توانند از عمق ماده خارج شوند. جالب است که تغییر زاویه در پراکندگی الاستیکی پرتوی الکترونی در برخورد با هسته اتم‌های سنگین، بیشتر از اتم‌های سبک است. با توجه به تغییر زاویه کمتر پرتوی الکترونی در پراکندگی الاستیکی از هسته با عدد اتمی کمتر، احتمال (یا فراوانی) خروج الکترون‌های بازگشتی از مواد دارای عدد اتمی کمتر (اتم‌های با هسته سبک‌تر) کمتر خواهد بود. به بیان دیگر، در اتم‌های با عدد اتمی کمتر، قبل از اینکه پرتوی الکترونی با زوایای بیشتر از ۹۰ درجه پراکنده شود و فرصت بازگشت بیابد، به اعماق ماده نفوذ نموده و بخش عمده‌ای از آن جذب می‌شود. اما در اتم‌های با عدد اتمی بیشتر، امکان تغییر زاویه بیش از ۹۰ درجه بیشتر است. در این شرایط، مقدار الکترون‌های بازگشتی بسیار بیشتر از زمانی است که پرتوی الکترونی با یک هسته سبک، به صورت الاستیک برخورد می‌کند. بنابراین مقدار الکترون‌های بازگشتی خارج شده از یک ماده به شدت متأثر از عدد اتمی ماده‌ای است که پرتوی الکترونی به آن وارد شده است. به بیان دقیق‌تر، در تصویر الکترون‌های برگشتی، فازهای حاوی عناصر سنگین، روشن‌تر و فازهای سبک‌تر تیره‌تر دیده می‌شوند (شکل ۷). شکل ۵ نمونه‌ای از تصویر BSE از سطح مقطع یک ذره را نشان می‌دهد.

اگر پرتو الکترونی تابیده شده با نمونه برهمکنش کند می‌تواند باعث افزایش انرژی برخی از الکترون‌های نمونه شود. در این صورت الکترون‌های لایه خارجی اتم‌های نمونه می‌توانند برانگیخته شده و از سطح ماده خارج شوند. به این الکترون‌ها که متعلق به نمونه است، الکترون‌های ثانویه گفته می‌شود. از این الکترون‌ها در میکروسکوپ SEM استفاده می‌شود تا تصویر سطح نمونه مشاهده شود. انرژی الکترون‌های ثانویه معمولاً حدود ۵۰ الکترون‌ولت است. با این حال ۹۰ درصد این الکترون‌ها انرژی کمتر از ۱۵ الکترون‌ولت دارند (شکل ۶). اگر عمق ایجاد الکترون‌های ثانویه کمتر از ۱۰ نانومتر از سطح نمونه باشد، با توجه به اینکه انرژی سطحی جامدات حدود ۲ تا ۶ الکترون‌ولت است، عملاً خروج آنها به عنوان پرتو الکترون‌های ثانویه (SE)^{۱۸۳} از سطح امکان پذیر خواهد بود. اما اگر الکترون‌های ثانویه در عمقی بیش از ۱۰ نانومتر از سطح ماده ایجاد شده باشند، با توجه به برخوردهای بی‌نهایتی که ممکن است در راه رسیدن به سطح، با الکترون‌ها و هسته‌های اتم‌ها داشته باشند، شانس بسیار ناچیزی برای خروج از سطح خواهند داشت. کنتراست موجود در تصاویر حاصل از الکترون‌های ثانویه ناشی از اختلاف در انرژی، تعداد و مسیر آنها می‌باشد.

¹⁸³Secondary Electrons

هم چنین حالت دیگر، برهمکنش الکترون تفنگ الکترونی با الکترون های نمونه و برانگیخته کردن الکترون های اتم های نمونه است. در چنین شرایطی در اثر انتقال انرژی پرتو الکترونی به الکترون های نمونه، الکترون مدار داخلی از نمونه خارج شده و ماده برانگیخته می شود. ماده به منظور دستیابی به پایداری اولیه یک الکترون از مدارهای بالاتر جایگزین جای خالی الکترون در مدار پایین تر می کند. با توجه به این که مدارهای بالاتر دارای انرژی بالاتری هستند، اختلاف انرژی بین دو مدار سبب خروج پرتوی X با طول موج مشخص و متناسب با اختلاف انرژی دو مدار اتمی می شود. پرتو X خروجی را پرتو مشخصه X می نامند که انرژی آن برای هر عنصر مقدار منحصر به فردی است. با اندازه گیری انرژی پرتو X مشخصه می توان به ترکیب شیمیایی نمونه پی برد. در میکروسکوپ های الکترونی روبشی از طیف سنج تفکیک انرژی (EDS)¹⁸⁴ به منظور اندازه گیری انرژی طیف های مشخصه خارج شده از نمونه و شناسایی عناصر تشکیل دهنده نمونه استفاده می کنند. جهت آشنایی بیشتر با طیف سنج های تفکیک انرژی به مقاله طیف سنجی فلوروسانس پرتو X (XRF)¹⁸⁵ مراجعه کنید. مورد دیگر، الکترون های اوژه هستند. از این الکترون ها برای آنالیز سطح در روش طیف سنجی الکترون اوژه (AES)¹⁸⁶ استفاده می شود. از این روش نیز برای تعیین عناصر موجود در سطح نمونه استفاده می شود. الکترون های اوژه که از سطح نمونه خارج می شوند، الکترون های مشخصه ماده هستند. یعنی با بررسی انرژی آنها می توان نوع عنصرهای موجود در سطح نمونه را مشخص نمود. با توجه به هدف مقاله که بررسی روش های میکروسکوپی است، راجع به روش AES توضیح بیشتری داده نمی شود. برای مطالعه بیشتر می توانید به مقاله مربوط به این روش مراجعه نمایید.

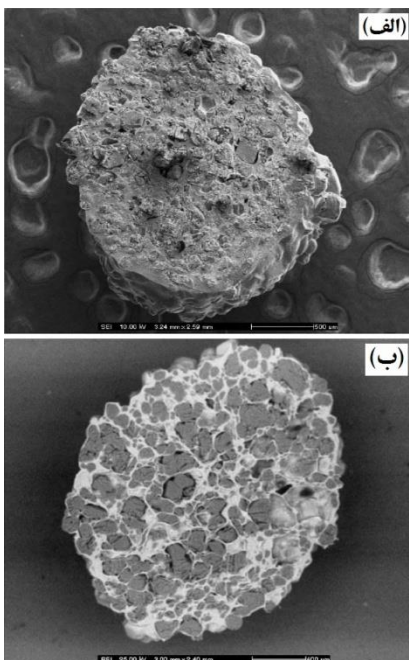


شکل ۶- طیف الکترونی که نشان دهنده فراوانی نسبی الکترون های ثانویه (S)، اوژه (A) و برگشتی (B) بر حسب انرژی الکترون است. توجه شود که مقیاس انرژی، پیوسته نیست؛ E_0 به طور نمونه بسیار بیشتر از ۵۰ الکترون ولت

¹⁸⁴ Energy dispersive X-ray spectroscopy

¹⁸⁵ X-ray fluorescence

¹⁸⁶ Auger electron spectroscopy



شکل ۷- تصویر الف-SE و ب-BSE از سطح مقطع یک ذره. SE برای تصویربردای در حالت توپوگرافی و مورفولوژی و BSE برای کنتراست توزیع فازی مناسب است

۵-۱- حجم اندرکنش^{۱۸۷}

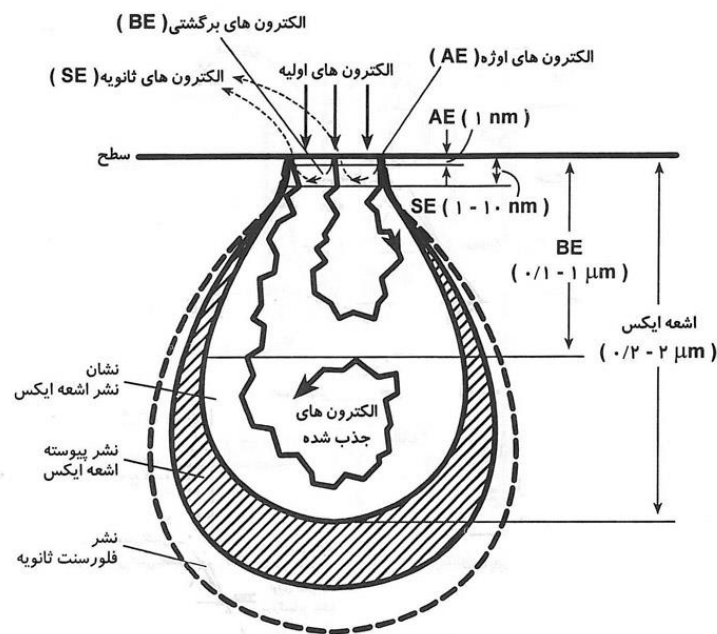
با توجه به مکانیزم‌های پراکندگی، می‌توان انتظار داشت که خروج پرتوی الکترون‌های ثانویه از عمق ۱۰ نانومتری و پرتو الکترون‌های برگشتی از عمق ۲ میکرومتری اتفاق بیفتد. البته این اعداد بسته به شرایط پرتوی الکترونی ورودی و ماده متغیر است. به سادگی می‌توان تصور کرد که پرتوی الکترونی ورودی، به سطح ماده برخورد می‌کند و عمقی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بیان سطح و عمق در جمله قبل به وضوح حاکی از وجود یک حجم اندرکنشی است.

شناخت حجم اندرکنشی کار پیچیده‌ای است که علت این پیچیدگی، تنوع و کثرت برخوردهایی است که ممکن است به وقوع بپیوندد. بهترین راه بررسی این حجم، استفاده از اصول ریاضی و آمار است. بر اساس محاسباتی که محققین انجام داده‌اند، مشخص شده است که حجم اندرکنشی به صورت گلابی شکل است که در منطقه ورود

¹⁸⁷interaction volume

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

پرتو به داخل ماده قابل تصور می‌باشد. این حجم در شکل ۸ به صورت شماتیکی نشان داده شده است. خاطر نشان می‌شود که عمق و گستردگی برهمکنش به شرایط پرتوی الکترونی و ماده بستگی دارد.



شکل ۸- عمق نفوذ پدیده‌های مختلف ناشی از برهمکنش پرتوی الکترونی و نمونه

۶- آماده‌سازی نمونه‌های SEM

۶-۱- تمیز کردن نمونه

هرگونه آلودگی و ماده اضافی موجود روی نمونه بر تشکیل تصویر مناسب تأثیر می‌گذارد. این لایه‌ها و ذرات مزاحم، علائم ناخواسته تولید نموده و نتایج را تغییر می‌دهند. برای تمیز کردن نمونه از حلال‌های آلی چون استون، اتانول و متانول یا مخلوطی از آنها استفاده می‌شود.

۶-۲- ثابت کردن نمونه

برخی از نمونه‌ها به صورت پودری یا به صورت ترد (مانند دوده) هستند. اگر این نمونه‌ها در هنگام کار با SEM در محل نمونه گیر محکم نشوند، صدمات جدی به دستگاه و سیستم خلأ وارد می‌آورند. نمونه‌گیری از نمونه‌های پودری باید با دقت زیادی انجام شود. نمونه‌سازی با پودر معمولاً با استفاده از چسب‌های دوطرفه انجام می‌گیرد. این چسب‌ها از یک طرف به سطح نمونه گیر واسطه و از یک طرف با پودر تماس داده می‌شوند. برای پراکنده‌سازی

خوب پودرها می توان از روش آلتراسونیک استفاده نمود. نمونه ها در هنگام کار با میکروسکوپ باید کاملاً ثابت باشند که برای این منظور نمونه گیرهایی اختصاص داده شده است. اگر نتوان نمونه را در نمونه گیر جای داد، از انواع چسب های هادی مقاوم در برابر خلأ استفاده می شود.

۶-۳- برقراری اتصال الکتریکی

به دو علت نمونه یا حداقل سطح نمونه باید رسانای الکتریسیته باشد: (۱) عملیات روبش الکترونی انجام گیرد و امکان حرکت الکترون های پرتوی الکترونی روی سطح فراهم شود و (۲) پرتوهای الکترونی بازگشتی از نمونه در یک ناحیه تجمع نکنند. بدین ترتیب، باید سطح نمونه های SEM با نمونه گیر، پایه و ... یک مدار الکتریکی تشکیل دهند. پس اولاً سطح نمونه ها باید رسانا باشد و دوماً اتصال الکتریکی آن با نمونه گیر برقرار باشد. اگر رسانایی سطح نمونه به طور کامل برقرار نشود، الکترون ها تجمع نموده و این باعث شکسته شدن پرتو الکترونی و تغییر مسیر الکترون ها می شود. پیامد نامطلوب این پدیده، سفید شدن قسمت هایی از تصویر است که در این صورت امکان تشخیص جزئیات تصویر در منطقه ی سفید شده وجود نخواهد داشت. این پدیده شارژ سطحی الکترون^{۱۸۸} نام دارد.

برای رسانا کردن سطح نمونه های نارسانا معمولاً از بخار فلزاتی چون طلا، نقره، پالادیم، پلاتین و یا پوشش های کربنی استفاده می شود که به روش رسوب فیزیکی بخار^{۱۸۹} یا کندوپاش^{۱۹۰} بر سطح اعمال می شود. نمونه این دستگاه در شکل ۹-الف مشاهده می شود. ضخامت پوشش ایجاد شده بسیار کم است و تأثیری بر موفولوژی سطحی نمونه ندارد. حداقل ضخامت پوشش به ناهمواری سطح بستگی داشته و از ۵ آنگستروم برای سطوح میکروسکوپی تا ۱۰۰ آنگستروم برای سطوح صاف و ۱۰۰۰ آنگستروم برای سطوح زبر و خشن متغیر است. شکل ۹-ب یک عنکبوت را نشان می دهد که با طلا پوشش داده شده تا برای بررسی با SEM آماده شود.

¹⁸⁸Electron Surface Charging

¹⁸⁹Physical Vapor Deposition

¹⁹⁰Sputtering



ب



الف

شکل ۹- الف - شمایی از دستگاه کندوپاش جهت پوشش دهی نمونه SEM (ب) عنکبوت پوشش داده شده با طلا جهت بررسی با SEM

۷- سیستم خلاء

در میکروسکوپ‌هایی که ابعاد جانمونه‌ای بزرگ است از یک پمپ خلاء چرخشی^{۱۹۱} و پمپ توربو^{۱۹۲} به منظور ایجاد خلاء مناسب استفاده می‌شود. برای میکروسکوپ‌هایی که توان تفکیک بالایی دارند از پمپ‌های خلاء توربو به دلیل لرزشی که در ستون میکروسکوپ ایجاد می‌کنند نمی‌توان استفاده کرد. لذا در این میکروسکوپ‌ها پمپ‌های خلاء نفوذی^{۱۹۳} جایگزین پمپ‌های توربو می‌شوند. در SEM‌هایی که از تفنگ‌های LaB₆ و FEG بهره می‌برند، پمپ‌های خلاء دیگری نظیر پمپ‌های یونی، ستون و تفنگ الکترونی را بصورت مجزا خلاء می‌کنند.

۸- آشکارسازها

در میکروسکوپ الکترونی روبشی برای آشکارسازی الکترون‌های ثانویه از آشکارسازهای E-T^{۱۹۴} استفاده می‌شود. البته این آشکارساز برای الکترون‌های برگشتی نیز قابل بکارگیری است. جهت آشکارسازی الکترون‌های برگشتی از آشکارسازهای متنوعی نظیر آشکارسازهای تهیجی، مسطح کانالی و آشکارسازهای حالت جامد دیودی

^{۱۹۱}Rotary Vacuum Pump

^{۱۹۲}Turbomolecular Vacuum Pump

^{۱۹۳}Diffiusion Vacuum Pump

^{۱۹۴}Everhart-Thomley

می توان استفاده کرد. به دلیل پیچیدگی مطالب مربوط به آشکارسازها از ادامه بحث در مورد مکانیزم عملکرد آنها خودداری می شود.

۹- جمع بندی و نتیجه گیری

میکروسکوپ SEM ابزار مفیدی برای تشکیل تصاویر سه بعدی و با بزرگنمایی بالا از سطح نمونه می باشد. در این میکروسکوپ ها از برهمکنش الکترون های تولید شده به وسیله تفنگ الکترونی با سطح نمونه برای تشکیل تصویر استفاده می شود. وظیفه تفنگ الکترونی تولید جریان الکترونی پایدار برای برهمکنش با سطح نمونه است. تفنگ های الکترونی به دو دسته گرمایونی و متأثر از میدان دسته بندی می شوند. در نوع اول با افزایش دمای تفنگ الکترونی، الکترون ها از نوک فیلامان تنگستنی یا هگزا بوراید لانتانیم خارج می شوند و در دومی با اعمال ولتاژ به یک قطعه تنگستنی که نوک آن تا ۱۰۰ نانومتر تیز شده است و با استفاده از پدیده تونل زنی، جریان الکترونی تشکیل می شود. سپس الکترون ها از میان سیم پیچ های مغناطیسی عبور می کنند. با تغییر جریان الکتریکی عبوری از سیم پیچ های مغناطیسی، میدان مغناطیسی اعمالی به الکترون های عبوری تغییر کرده و قطر باریکه الکترونی کاهش یافته و جهت حرکت آنها عوض شده و نقاط مورد نظر از سطح نمونه روبش می شود. الکترون ها با سطح نمونه همراه با برهمکنش پرتو الکترونی و الکترون ها و اتم های نمونه است. دو دسته از الکترون هایی که در تهیه تصاویر در میکروسکوپ SEM نقش دارند، الکترون های برگشتی و الکترون های ثانویه هستند. الکترون های برگشتی، الکترون های پرتو الکترونی برخورد کرده به ماده هستند که در اثر برخورد به هسته اتم های ماده از سطح نمونه خارج می شوند و دارای انرژی بالایی بوده و می توانند از عمق نمونه خارج شوند. هم چنین در صورتی که پرتو الکترونی در اثر برخورد با الکترون های نمونه، سبب خروج الکترون های اتم های نمونه شود، الکترون خروجی را الکترون ثانویه می نامند. الکترون های ثانویه اطلاعات خوبی در مورد پستی و بلندی های نمونه ارائه می دهند. در نهایت با انتقال الکترون های برگشتی و ثانویه به آشکارساز، از این الکترون ها جهت تشکیل تصویر استفاده می شود.

منابع

- [1]. Kaufmann, Elton N. "Characterization of Materials, 2 Volume Set." *Characterization of Materials, 2 Volume Set*, by Elton N. Kaufmann (Editor), pp. 1392. ISBN 0-471-26882-8. Wiley-VCH, January 2003. (2003): 1392.
- [2]. Goldstein, Joseph I., et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.
- [3] http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope
- [۴] م. کرباسی، "میکروسکوپ الکترونی روبشی و کاربردهای آن در علوم مختلف و فناوری نانو"، چاپ اول، اصفهان: جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، (۱۳۸۸)
- [۵] ی. خرازی و ا. ش. غفور، "ابزار شناسایی ساختار مواد"، چاپ اول، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۸۰)
- ¹¹[6] Sriamornsak, P., Thirawong, N., "Use of back-scattered electron imaging as a tool for examining matrix structure of calcium pectinate", *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 267, pp. 151–156, (2003).
- ¹[7] Goldstein, J. I., Newbury, D., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J. R., "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", 3rd Edition. New York: Kluwer Academic/Plenum, (2003).

اصول و اجزا در پراش اشعه ایکس (XRD)

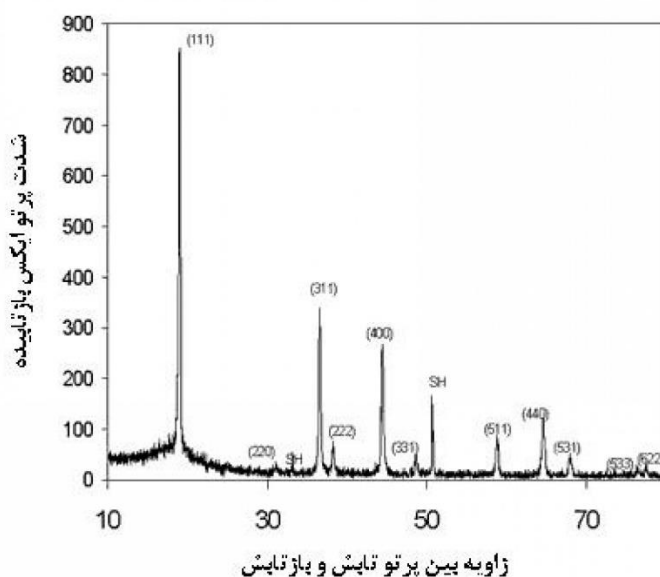
چکیده

XRD یا همان پراش اشعه ایکس (X-Ray Diffraction) تکنیکی قدیمی و پرکاربرد در بررسی خصوصیات کریستال‌ها است. در این روش از پراش اشعه ایکس توسط نمونه، جهت بررسی ویژگی‌های نمونه استفاده می‌شود. XRD برای تعیین عموم کمیات ساختار کریستالی از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز کریستال‌ها، تعیین اندازه کریستال‌ها، جهت‌گیری تک کریستال، استرس، تنش، عیوب شبکه و غیره، قابل استفاده است. در این مقاله ابتدا با اساس کار XRD و سپس با اجزای XRD آشنا خواهیم شد.

کلمات کلیدی: پراش اشعه ایکس، قانون براگ، فاصله صفحات

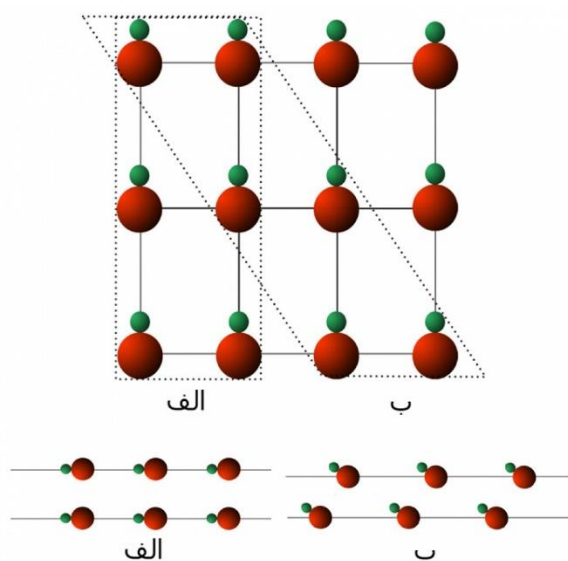
۱- مقدمه

در پراش اشعه ایکس توسط کریستال، مشاهده می‌شود که شدت اشعه ایکس بازتابیده از کریستال، که در هر اتم به صورت الاستیک پراکنده شده‌اند (بدون تغییر طول موج)، در زوایای خاصی ماکسیمم خواهد بود و در بقیه زوایا، شدت اشعه پراشیده شده مقدار قابل ملاحظه‌ای ندارد. منظور از پراش، همین رفتار اشعه ایکس است.



شکل ۱- نمونه اطلاعات ثبت شده از پراش یک نمونه در روش پودری

شکل ۱ نمودار شدت اشعه ایکس بازتابیده از یک نمونه را به صورت تابعی از زاویه نشان می دهد. توضیح این امر مربوط به خاصیت موجی اشعه ایکس و آرایش تناوبی کریستال است. در شکل دیده می شود که برای یک نمونه کریستالی، قله های متعددی در زوایای متفاوت و با شدت های متفاوت وجود دارد. هر کدام از این قله ها مربوط به صفحه ای خاص از نمونه است. همان طور که در ادامه توضیح داده خواهد شد، زاویه هر قله وابسته به فاصله بین صفحات و شدت قله مربوط به آرایش اتم ها در صفحات است. شکل دوبعدی زیر تفاوت دو صفحه خاص از یک کریستال را در فاصله بین صفحه ای و آرایش اتم ها در هر صفحه نشان می دهد. دو صفحه الف و ب از نمونه بریده شده و به صورت افقی نمایش داده شده اند.



شکل ۲- فاصله صفحه ای متفاوت و آرایش مختلف اتم ها در دو صفحه از یک کریستال

۱-۱- برهم کنش اشعه ایکس و اتم ها

برخورد اشعه ایکس به یک اتم یا مولکول، باعث تحریک و نوسان الکترون های اتم یا مولکول می شود. همان طور که می دانیم ذرات باردار شتاب دار، از خود موج الکترومغناطیسی ساطع می کنند. بنابراین، این نوسان ها خود باعث تابش امواج جدیدی خواهند شد. اگر فرکانس نور بازتابیده با فرکانس نور ابتدایی یکی باشد، این پدیده را پراکندگی ریلی (Rayleigh scattering) می نامند.

از دیدگاه کوانتومی، امواج الکترومغناطیسی از فوتون تشکیل شده اند. انرژی فوتون مرتبط با موج الکترومغناطیسی طبق رابطه زیر به فرکانس وابسته است.

$$E=h*\nu \quad (۱)$$

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

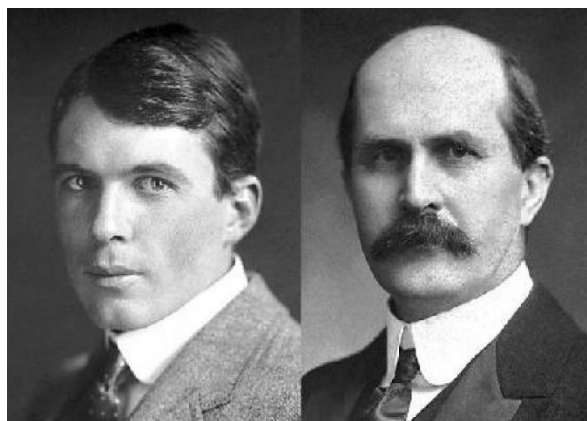
در این رابطه فرکانس موج و ثابت پلانک مؤثرند. با توجه به این که فرکانس نور در پراکندگی ریلی تغییر نمی کند، طبق رابطه ۱ انرژی تک فوتون ها نیز تغییر نمی کند. اساس کار XRD، پراکندگی ریلی از صفحات کریستال است. علاوه بر پراکندگی ریلی، اتم ها تابش فلورسانس نیز دارند. در تابش فلورسانس، اتم فوتون را جذب می کند و فوتونی با فرکانس پایین تر (طول موج بلندتر) ساطع می کند. گرچه در پراش اشعه ایکس تابش فلورسانس نیز وجود دارد و حاوی اطلاعاتی از نمونه است، اما توسط فیلترهای اپتیکی حذف می شود؛ در واقع تابش فلورسانس اساس تکنیک XRF است.

۲- اصول XRD

اطلاعات به دست آمده از پراش یک کریستال شامل زاویه قله ماکسیمم، شدت نسبی ماکسیمم‌ها و همچنین پهنای هر قله است. این اطلاعات اساس XRD را تشکیل می‌دهند و با استفاده از همین اطلاعات، کاربردهای زیادی برای XRD وجود دارد. در ادامه این اطلاعات را بررسی می‌کنیم.

۲-۱- قانون براگ

پراش اشعه ایکس، نخستین بار توسط ویلیام هنری براگ و پسرش ویلیام لورنس براگ جهت بررسی خواص ساختاری کریستال‌ها مورد استفاده قرار گرفت که جایزه نوبل فیزیک در سال ۱۹۱۵ را برای آن‌ها به همراه داشت.

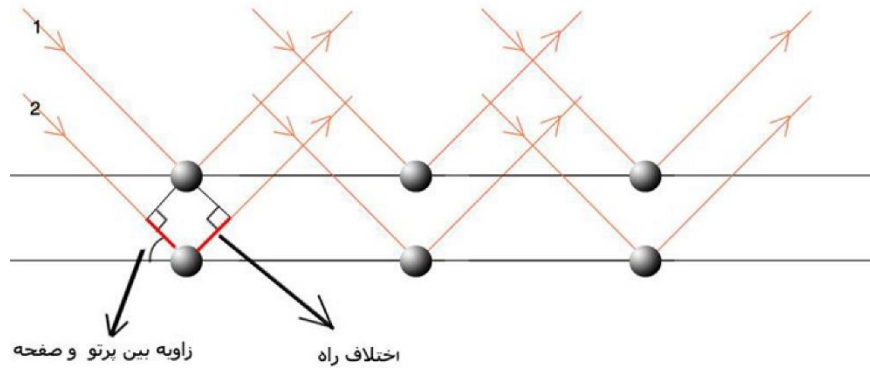


شکل ۳- ویلیام هنری براگ (راست) و لورنس هنری براگ (چپ)

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، اشعه ایکس به صفحات کریستال برخورد کرده و بازتاب می‌شود. اشعه ۱ که از سطح بالایی و اشعه ۲ که از سطح زیرین منعکس می‌شوند، اختلاف راهی دارند که این اختلاف راه به زاویه تابش و فاصله دو صفحه وابسته است و از فرمول زیر تعیین می‌شود:

$$\Delta x = 2d \sin(\theta) \quad (۲)$$

Δx اختلاف راه، d فاصله دو صفحه و θ زاویه بین اشعه و صفحه است.



شکل ۴- پراش اشعه ایکس توسط آرایه منظمی از اتم‌ها. قسمت قرمز رنگ اختلاف راه دو اشعه است.

این امر منجر به اختلاف فاز بین دو اشعه می‌شود که از فرمول زیر تعیین می‌شود:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta x \quad (3)$$

$\Delta\Phi$ اختلاف فاز، λ طول موج اشعه و Δx اختلاف راه دو اشعه است.

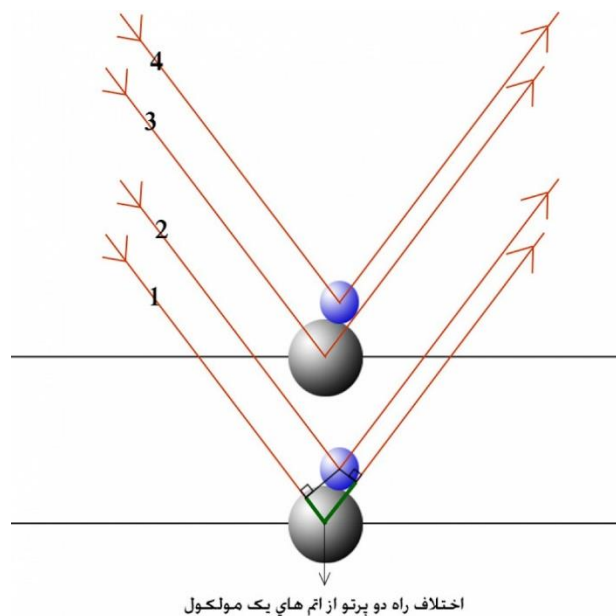
حال در صورتی که این اختلاف فاز مضرب صحیحی از $\pi 2$ باشد، دو اشعه به صورت سازنده با هم جمع می‌شوند. در واقع هر وسیله اپتیکی، اشعه‌های ۱ و ۲ را با وجود فاصله بینشان، به صورت مجموع یا به بیان بهتر میانگینی از آن‌ها دریافت می‌کند. این جمع شدن هم فاز دقیقاً مربوط به شدت ماکسیمم اشعه ایکس بازتابیده در شکل ۱ است. این الگوی برهم‌نهی در تمام طول دو صفحه تکرار می‌شود. همچنین این الگو بین صفحات پایین‌تر هم تکرار می‌شود. این شرط را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad n \text{ عدد صحیح} \quad (4)$$

رابطه ۴ قانون براگ است که علت ماکسیمم‌های شکل ۱ را توضیح می‌دهد. برای هر کریستال می‌توان صفحات متعددی در نظر گرفت. این صفحات در فاصله بین صفحه‌ای با هم متفاوت هستند. شرایط براگ برای هر صفحه در زاویه خاصی اتفاق می‌افتد (با فرض ثابت بودن طول موج اشعه ایکس). در شکل ۱ هر ماکسیمم مربوط به یک صفحه است. در کریستالوگرافی صفحات را با اندیس‌های میلر (Miller indices) مشخص می‌کنند. در شکل ۱ اندیس‌های میلر هر ماکسیمم در بالای آن نوشته شده است.

۲-۲- تفاوت شدت ماکسیمم‌ها

همان‌طور که قبلاً گفته شد، صفحات نه تنها در زاویه براگ (فاصله صفحه‌ای) بلکه در شدت نسبی اشعه بازتابیده نیز با هم متفاوت هستند. شدت اشعه پراشیده وابسته به جنس، تعداد و نحوه توزیع اتم‌ها در صفحات نمونه است. برای روشن شدن نحوه تأثیر آرایش اتم‌ها در شدت اشعه بازتابیده به شکل زیر توجه کنید.



شکل ۵- تأثیر آرایش اتم‌ها در شدت اشعه بازتابیده. قسمت سبز رنگ اختلاف راه دو اشعه ۱ و ۲ است.

فرض کنید در شکل ۵، اشعه‌های ۱ و ۳ همچنین ۲ و ۴ نسبت به هم، در شرایط براگ صدق می‌کنند. اختلاف راه برای آن‌ها مضرب صحیحی از طول موج است و آن‌ها به‌طور سازنده با هم جمع می‌شوند. شرایط برای اشعه‌های ۱ و ۲ همچنین ۳ و ۴ این‌طور نیست. اشعه‌های ۱ و ۲ همچنین ۳ و ۴ دارای اختلاف راه (قسمت سبز رنگ در شکل ۵) هستند که الزاماً مضرب صحیحی از طول موج نیست و این جفت اشعه‌ها در حالت کلی به‌طور سازنده با هم جمع نمی‌شوند. این امر باعث کاهش شدت اشعه بازتابیده می‌شود. با توجه به تفاوت آرایش اتم‌ها در صفحه‌ها، این تأثیر در هر صفحه متفاوت بوده و باعث تفاوت در شدت ماکسیمم صفحه‌ها نسبت به هم می‌شود. از زاویه براگ و شدت نسبی ماکسیمم‌ها، اطلاعات ساختاری زیادی استخراج می‌شود.

۲-۳- پهنای قله‌ها

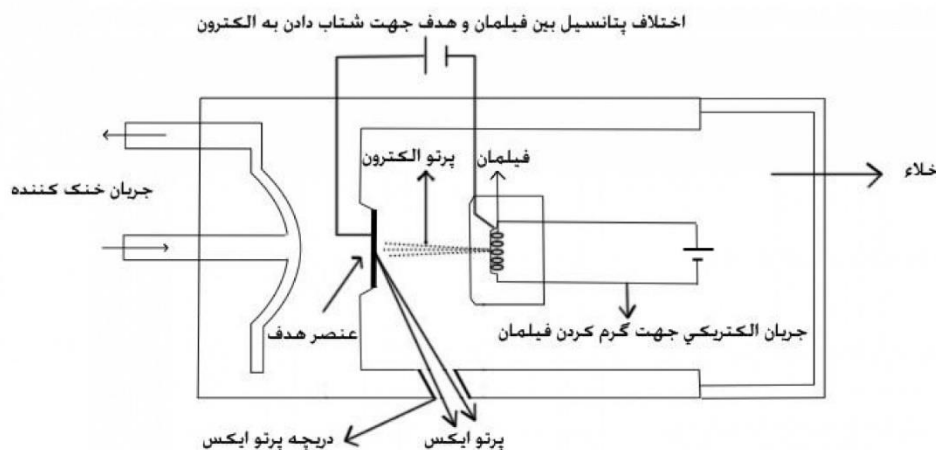
پهنای هر قله نیز حاوی اطلاعاتی از نمونه است. موارد زیادی در پهن شدگی قله‌ها تأثیر دارد. می‌توان به مواردی مانند تأثیر تجهیزات آزمایشگاهی، میکرو کرنش‌ها، اندازه حوزه‌های کریستالی، اثرات گرمایی و ناهمگنی محلول جامد اشاره کرد. جهت اطلاعات بیشتر پیرامون نحوه تأثیرگذاری و کاربرد این موارد به مقاله پراش اشعه ایکس، تکنیک‌ها و کاربردها مراجعه کنید.

۳- قسمت‌های دستگاه

پیکربندی و اجزا XRD متنوع است و بسته به کاربرد تفاوت می‌کند. در حالت کلی اجزا یک دستگاه XRD شامل منبع اشعه ایکس، نمونه، آشکارساز و اپتیک اشعه ایکس (فیلترهای اشعه ایکس) است.

۳-۱- منبع اشعه ایکس

در XRD معمولاً به یک منبع اشعه ایکس تک‌فام نیاز است که در شیوه‌های متداول از لوله اشعه ایکس (x-ray tube) استفاده می‌شود. در شکل زیر لوله اشعه ایکس نشان داده شده است.

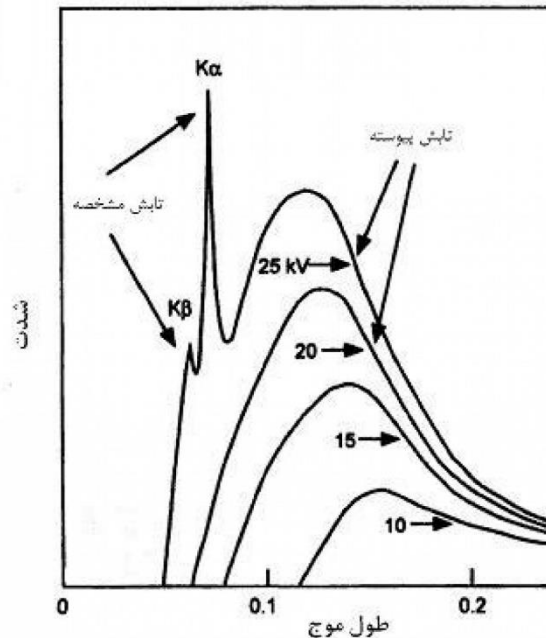


شکل ۶- لوله اشعه ایکس

اشعه ایکس با برخورد الکترون‌های پرانرژی که در یک پتانسیل الکتریکی شتاب گرفته‌اند، با هدفی معین تولید می‌شود. در عمل در صورتی که هدفی خاص، به وسیله الکترون‌های پرانرژی بمباران شود، هدف از خود یک طیف مشخص از امواج الکترومغناطیسی، همانند تصویر زیر، گسیل می‌دهد. این طیف دو قسمت اساسی دارد؛ منحنی هموار

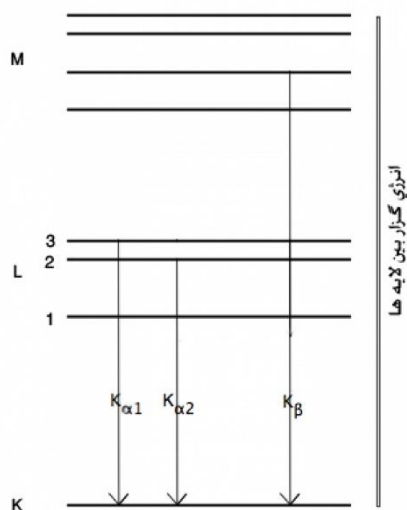
منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

و قله‌ها. در بمباران به وسیله اشعه الکترونی کم‌انرژی این طیف پیوسته و هموار است، همانند سه نمودار زیر که به ترتیب از پایین به بالا معرف بمباران با اشعه‌های الکترونی با انرژی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ کیلوالکترون‌ولت هستند.



شکل ۷- نمودار شدت تابش هدف بمباران شده توسط اشعه الکترونی بر حسب طول موج

هنگامی که انرژی اشعه الکترونی افزایش می‌یابد، قله‌هایی در نمودار به وجود می‌آید. همانند بالاترین نمودار در شکل ۷ که بمباران توسط اشعه الکترونی با انرژی ۲۵ کیلوالکترون‌ولت است. این قله‌ها برای هر عنصر در طول موج معینی اتفاق می‌افتد و مشخصه عنصر هدف است. این قله‌ها در اثر گذار الکترون بین لایه‌های داخلی اتم اتفاق می‌افتد. برای این گذار در ابتدا لازم است یک جای خالی در لایه داخلی ایجاد شود که این امر به وسیله برخورد الکترون‌های شتاب گرفته در میدان الکتریکی با اتم هدف صورت می‌گیرد. این جای خالی می‌تواند توسط گذار الکترون لایه‌های بالاتر که انرژی بیشتری دارند به این لایه خالی پر شود.



شکل ۸- ترازهای انرژی اتمی و گذارهای مرتبط

در شکل ۸ سه تابش به لایه K که خالی است، نشان داده شده است (حرف K بیانگر تابش به لایه K است). تابش های K_{α} بر اثر گذار الکترون لایه L به K و تابش K_{β} بر اثر گذار الکترون لایه M به K است. تابش K_{α} خود از دو طول موج بسیار نزدیک (تفاوت در حدود چند ده هزارم آنگستروم) تشکیل شده که نتیجه گذار از زیرلایه های، لایه L به K است. در XRD از تابش K_{α} که میانگینی از $K_{\alpha 1}$ و $K_{\alpha 2}$ است، استفاده می شود. برای دست یافتن به طیف تک فام (تک فرکانس) تابش K_{β} حاصل از هدف، به وسیله فیلترهای مخصوص از طیف حذف می شود. در جدول زیر طول موج های تابش اشعه ایکس و ولتاژ مورد نیاز عناصر مختلف آورده شده است.

جدول ۱- مشخصه اشعه ایکس

عنصر	ولتاژ مورد نیاز (کیلو ولت)	طول موج (آنگستروم)			
		$k_{\alpha 1}$	$k_{\alpha 2}$	k_{β}	k_{γ}
آهن	25-30	1.93597	1.93991	1.75653	1.93728
مس	40-25	1.54051	1.54433	1.39217	1.54178
کروم	25	2.28962	2.29351	2.08480	2.29092
مولیبدنوم	50-55	0.70926	0.713543	0.632253	0.71069

از آن جایی که طول موج K_{α} برای هدف‌های مختلف تفاوت دارد، ولتاژ مورد نیاز باید به گونه‌ای انتخاب شود که اشعه الکترونی انرژی لازم جهت ایجاد تابش K_{α} در عنصر هدف را داشته باشد. باید به این نکته توجه کرد که در این روش حدوداً ۱٪ از انرژی اشعه الکترونی به تابش اشعه ایکس تبدیل می‌شود و بقیه انرژی باعث گرم شدن عنصر هدف می‌شود. از این رو عنصر هدف باید پیوسته خنک شود. در تکنیک پراش اشعه ایکس با قدرت تفکیک بالا (HRXRD) تابش $K_{\alpha 2}$ نیز از $K_{\alpha 1}$ حذف می‌شود. این امر موجب بالا رفتن رزولوشن می‌شود. تکنیک HRXRD برای بررسی لایه‌های نازک با رشد همبافت (Epitaxial Growth) کاربرد فراوان دارد.

روش دیگر برای تولید اشعه ایکس استفاده از تابش سینکروترون (synchrotron) است. سینکروترون یک شتاب‌دهنده ذرات است که ذرات را به سرعت بسیار بالا (نزدیک به سرعت نور) می‌رساند. سینکروترون از طریق آهنرباهای خود، ذرات باردار را در مسیر دایره‌ای قرار داده و به وسیله میدان الکتریکی در این مسیر بسته، به آن‌ها شتاب می‌دهد. همان‌طور که می‌دانیم ذرات باردار شتابدار از خود موج الکترومغناطیسی ساطع می‌کنند؛ پدیده تابش سینکروترون به علت شتاب دار بودن حرکت ذرات باردار در سینکروترون اتفاق می‌افتد. با استفاده از منبع اشعه ایکس سینکروترون می‌توان به اشعه ایکس با شدتی به مراتب بالاتر از شیوه لوله اشعه ایکس دست یافت. علاوه بر این در تابش سینکروترون امکان تنظیم طول موج نور به راحتی وجود دارد.

۳-۲- نمونه

در XRD نمونه می‌تواند به صورت لایه یا ورقه نازک یا پودر نمونه باشد. به طور کلی XRD نیاز به آماده‌سازی سخت و پیچیده‌ای ندارد. معمولاً در آزمایش XRD از پودر نمونه استفاده می‌شود. نمونه پودری، شامل صفحات نمونه است که به صورت تصادفی در نمونه وجود دارند؛ این امر باعث افزایش سرعت بررسی نمونه می‌شود. ذرات این پودر باید کوچک‌تر از ۵۰ میکرومتر باشند. نمونه‌ای با ذرات کوچک‌تر منجر به پهن‌شدگی قله‌ها در نمودار پراش می‌شود؛ این مسئله خود منشأ تکنیک‌هایی در XRD است. در نمونه‌ای با ذرات بزرگ‌تر ما شاهد برجسته‌تر شدن جهتی خاص از صفحات هستیم که این امر نیز منشأ تکنیک‌هایی در XRD است. باید توجه کرد که برجسته شدن جهتی خاص در نمونه باعث افزایش شدت اشعه پراشیده نسبت به حالت کاملاً تصادفی، برای برخی از صفحات می‌شود.

۳-۳- اپتیک

منظور از اپتیک در XRD استفاده از ادوات اپتیکی، جهت کنترل و بهبود اشعه ایکس است. بخشی از این ادوات بین منبع اشعه ایکس و نمونه قرار می‌گیرند که هدف آن‌ها، حذف فرکانس‌های نامطلوب از تابش اشعه ایکس جهت

تشکیل اشعه تک فام (تک فرکانس)، همسو کردن اشعه و کنترل واگرایی اشعه است. قسمت دوم ادواتی است که بین نمونه و آشکارساز قرار می گیرند. هدف عمده این ادوات حذف تابش های زمینه در اشعه ایکس پراشیده است. در روش های جدید از کریستال گرافیت استفاده می شود. این کریستال، بین نمونه و آشکارساز قرار می گیرد که هم فرکانس های ناخواسته در تابش منبع و هم تابش های زمینه حاصل از پراش از کریستال را حذف می کند. از آنجایی که این کریستال جایگزین ادوات اپتیکی بین منبع اشعه و نمونه و همچنین بین نمونه و آشکارساز است، استفاده از آن باعث کاهش هزینه ها می شود.

۳-۴- آشکارساز

آشکارساز تأثیر بسیاری در کیفیت اطلاعات ثبت شده دارد. متداول ترین آشکارساز، آشکارساز تناسبی (proportional detector) است. در این نوع آشکارساز اشعه ایکس وارد محفظه ای شیشه ای شده و اتم های گاز موجود در آن را یونیزه می کند. الکترون های حاصل از یونیزه شدن اتم ها به وسیله اشعه درون محفظه، به سمت رسانای متصل به اختلاف پتانسیل حرکت می کنند و جریانی را در آن ایجاد می کنند. شدت این جریان نشان دهنده شدت اشعه ایکس است.

همچنین در XRD از آشکارساز (CCD = charge-coupled device) استفاده می شود که بازده بالاتری دارد ولی به علت قیمت بالاتر آن نسبت به آشکارساز تناسبی، کمتر مورد استفاده قرار می گیرد.

۴- مزایا و معایب XRD

XRD تکنیکی کم هزینه و پر کاربرد است؛ علت این امر اصول فیزیکی ساده این شیوه است. اطلاعات به دست آمده از پراش اشعه ایکس که شامل زاویه ماکسیمم شدت اشعه پراشیده شده، شدت اشعه پراشیده شده در هر زاویه و پهنای هر ماکسیمم است، وابسته به طیف وسیعی از خصوصیات و کمیات کریستال ها است. این امر کاربرد فراوان XRD را به همراه دارد. از جمله محاسن XRD عدم نیاز به خلأ است که باعث کاهش هزینه ساخت می شود و آن را در مکانی برتر نسبت به تکنیک های الکترونی قرار می دهد. همچنین XRD تکنیکی غیر تماسی و غیر مخرب است و نیاز به آماده سازی سخت و مشکل ندارد.

از معایب XRD می توان به رزلوشن و تفکیک پایین و شدت کم اشعه پراشیده شده نسبت به پراش الکترونی نام برد. شدت اشعه الکترونی پراشیده شده در حدود 10^8 بار بزرگ تر از اشعه XRD است. نتیجه این امر نیاز به استفاده از نمونه بزرگ تر و در نتیجه تعیین اطلاعات به صورت میانگین در XRD است.

شدت اشعه پراشیده شده در XRD وابسته به عدد اتمی است. برای عناصر سبک تر این شدت کمتر بوده و کار را برای XRD مشکل می کند. به عنوان مثال، هنگامی که نمونه از یک اتم سنگین در کنار اتمی سبک تشکیل شده

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

باشد، XRD به خوبی توان تفکیک این دو را ندارد. تکنیک پراش نوترونی راه جایگزینی برای این مشکل است. اگرچه XRD برای عناصر سنگین تر کارایی بهتری دارد اما برای ترکیبات مواد از هر عنصری قابل استفاده است.

منابع

سایت آموزش فناوری نانو

تحلیل و کاربرد الگوهای پراش اشعه ایکس

چکیده

پراش اشعه ایکس یک روش بسیار موثر و غیرمخرب برای مشخصه یابی مواد بلوری است. این روش اطلاعاتی را در مورد ساختار، فاز، جهت گیری بلوری (بافت) و سایر مولفه های ساختاری مانند اندازه دانه، اندازه بلورک، بلورینگی، کرنش و عیوب بلوری ارائه می دهد. به طور کلی، الگوی پراش اشعه ایکس همانند اثر انگشت انسان، یک مشخصه از آرایش متناوب اتمی در ماده خاص است. در این مقاله، پراش اشعه ایکس به طور اجمالی معرفی می شود و سپس به طور مفصل به تحلیل الگوهای پراش اشعه ایکس مواد تک بلوری و چندبلوری، و اطلاعاتی که می توان از هر الگو به دست آورد، پرداخته می شود.

کلمات کلیدی: الگوی پراش اشعه ایکس، اندازه دانه، اندازه ذره، مدل ویلیامسون - هال

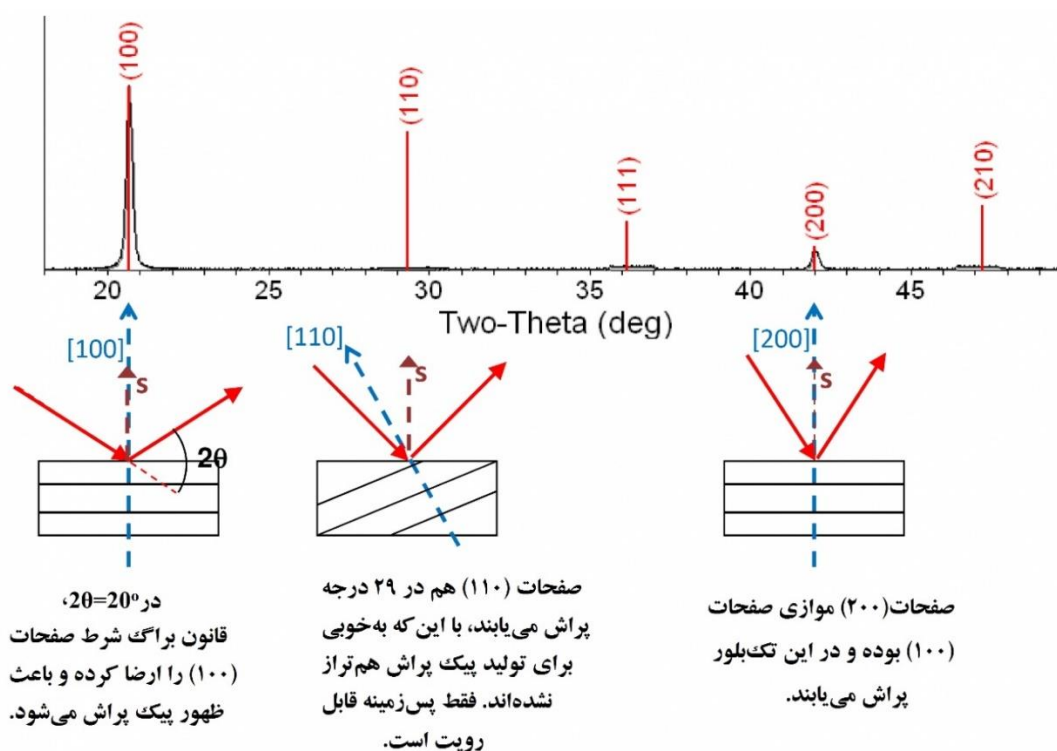
۱-مقدمه

اغلب روش های نوین مشخصه یابی که در علوم مرتبط با شیمی و فیزیک استفاده می شوند، اطلاعات اندکی در ارتباط با حضور و اتصال گروه های شیمیایی مشخص، و همچنین جنبه های ویژه خواص فیزیکی و شیمیایی یک ماده دارند. در مقابل، بلورشناسی تنها روشی است که می تواند اطلاعاتی کامل و دقیق در ارتباط با مکان تقریبی اتم ها و حرکات آن ها در حالت جامد ارائه دهد. به دلیل وابستگی خواص فیزیکی و شیمیایی یک ماده به ساختار آن، به دست آوردن اطلاعاتی درباره این خواص بسیار ضروری است. بنابراین، بلورشناسی به عنوان یکی از باارزش ترین روش های مشخصه یابی در علوم نوین به شمار می رود. روش پراش اشعه ایکس یکی از روش های پرکاربرد و مرسوم در حوزه بلورشناسی است. این روش برای اولین بار در سال ۱۹۱۲ میلادی توسط فن لاوه [۱] مورد استفاده قرار گرفت. وی با انجام بررسی های متعدد به این نتیجه رسید که می توان با مطالعه رفتار پراش به ساختار بلوری یک ماده پی برد. مقاله حاضر تنها به بحث و بررسی جامع در ارتباط با تحلیل الگوهای پراش اشعه ایکس و تبیین این موضوع که چه اطلاعاتی را می توان از الگوهای پراش اشعه ایکس به دست آورد، می پردازد.

۲- انواع اطلاعات حاصل از الگوهای XRD

۲-۱- تک بلورها

تولید تک بلورها تنها به مقیاس تحقیقاتی محدود نیست، بلکه استفاده از آن‌ها در بسیاری از تجهیزات الکتریکی و مغناطیسی به طور روزافزون گسترش می‌یابد. بخش اعظمی از یافته‌های بشر در ارتباط با مواد چندبلوری، با مطالعه روی تک بلورها به دست آمده است، چرا که چنین مطالعاتی اجازه اندازه‌گیری خواص هر جز سازنده یک ماده مرکب را می‌دهد. تک بلورها ناهمسان گرد هستند، بنابراین باید توجه داشت که مطالعه خواص و رفتار آن‌ها نیازمند داشتن اطلاعات کافی در مورد جهت تک بلور تحت بررسی است. یک نمونه تک بلوری در پراش سنج براگ تنها می‌تواند یک خانواده از پیک‌ها را در الگوی پراش ایجاد کند. شکل ۱ شمایی از تاثیر نحوه قرارگیری بلورها در برابر باریکه فرودی روی پیک‌های ظاهر شده در الگوی پراش ایکس تک بلور را نشان می‌دهد.



شکل ۱- شمایی از تاثیر نحوه قرارگیری بلورها در برابر باریکه فرودی روی پیک‌های ظاهر شده در الگوی پراش ایکس تک‌بلور.

۱-۱-۲- جهت گیری تک بلورها

سه روش اصلی برای تعیین جهت تک بلورها وجود دارد: (۱) پس بازتاب لاوه ((back-reflection Laue، 2)) لاوه عبوری (transmission Laue) و (۳) پراش سنج (diffractometer). به دلیل این که تحلیل این روش ها با استفاده از الگوهای پراش اشعه ایکس انجام نمی گیرد، در این متن به تشریح آن ها پرداخته نمی شود. برای مطالعه بیش تر در مورد تعیین جهت گیری تک بلورها می توانید به کتاب مبانی پراش اشعه ایکس کالیتی (بخش منابع و مراجع) مراجعه فرمایید.

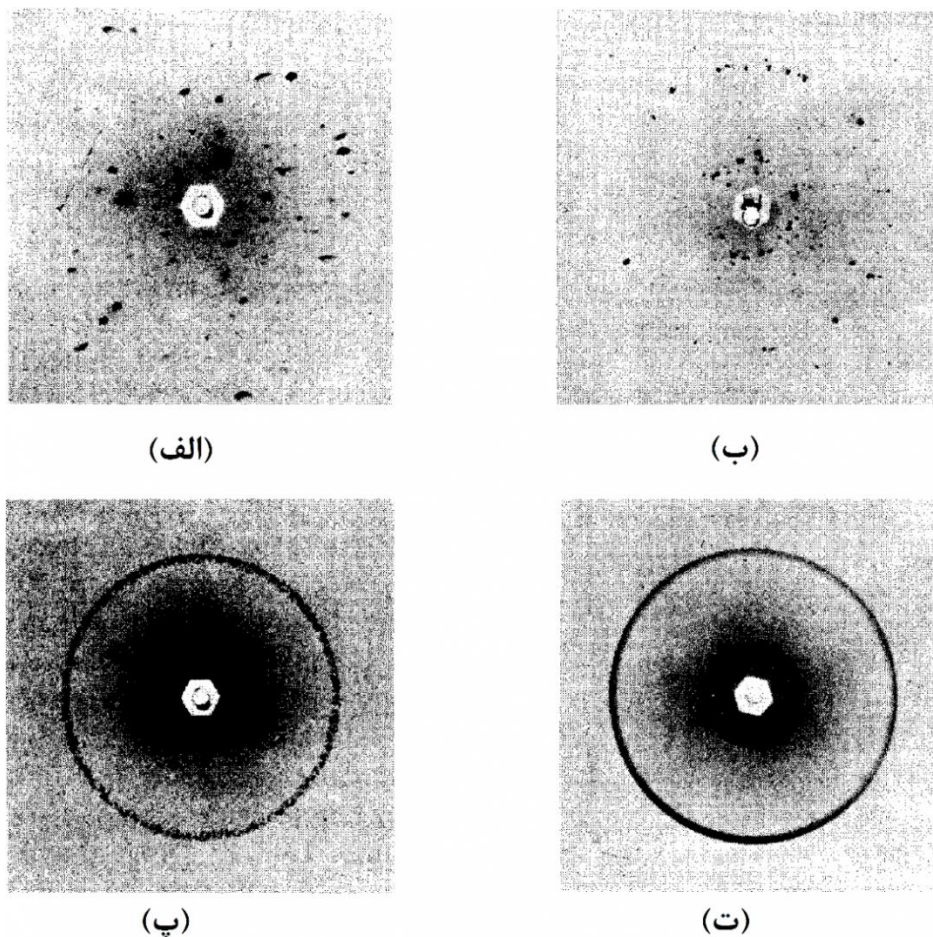
۲-۲- مواد چندبلوری

در بخش قبلی به بررسی جهت گیری تک بلورها پرداخته شد. فلزات و آلیاژهای تولید شده در شرایط عادی به صورت چندبلوری بوده و از تعداد بسیار زیادی از بلورهای با ابعاد میکروسکوپی تشکیل می شوند. در ادامه به مطالعه انواع اطلاعاتی که از الگوهای پراش اشعه ایکس مواد چندبلوری به دست می آید پرداخته خواهد شد.

۱-۲-۲- اندازه دانه

اندازه دانه های موجود در یک فلز یا آلیاژ چندبلوری تاثیر چشمگیری بر خواص آن دارند. به طور خاص، با کاهش اندازه دانه، استحکام و سختی افزایش پیدا می کند. وابستگی خواص ماده به اندازه دانه باعث شده تا اندازه گیری اندازه دانه به عنوان یک عامل مهم در بسیاری از فرآیندهای شکل دهی فلزات شناخته شود. دقیق ترین روش برای محاسبه اندازه دانه در محدوده ۱۰۰-۱۰ میکرومتر، استفاده از بررسی های میکروسکوپیکی است که در آن با استفاده از تعداد دانه ها در واحد سطح یک مقطع پولیش شده می توان اندازه دانه را محاسبه کرد.

اگرچه پراش اشعه ایکس توانایی کم تری نسبت به بررسی های میکروسکوپیکی در تعیین دقیق اندازه دانه دارد، اما یک عکس پراش می تواند حاوی اطلاعات کمی درباره اندازه دانه و هم چنین، کیفیت کریستالی و جهت گیری آن باشد. برای این کار، یک عکس سوراخ (pinhole photograph) پس بازتاب یا عبوری حاصل از تشعشع فیلتر شده بهترین گزینه است. اگر از روش پس بازتاب استفاده شود، باید سطح نمونه اچ شود تا هرگونه لایه سطحی موجود از بین رود. شکل ۲ تغییرات پدید آمده در عکس های سوراخ با کاهش تدریجی اندازه دانه را نشان می دهد.



شکل ۲- الگوهای سوراخ پس بازتاب نمونه های آلومینیومی تبلور مجدد یافته؛ اندازه دانه به ترتیب از (الف) تا (ت) کاهش می یابد.

مهم ترین عامل که باعث ایجاد تغییر در این عکس ها می شود، تعداد دانه هایی است که در پراش شرکت داشته اند. هنگامی که اندازه دانه بسیار بزرگ باشد (شکل ۲-الف)، تنها تعداد محدودی از بلورها پراش یافته و عکس شامل مجموعه ای از الگوهای لاوه تداخل یافته از هر بلور خواهد بود. با کاهش نسبی اندازه دانه، تعداد نقاط لاوه افزایش یافته و آن هایی هم که روی حلقه های دبی (Debye Ring) قرار می گیرند شدیدتر از بقیه دیده می شوند؛ زیرا آن ها با مشخصه قوی تری از باریکه فرودی شکل گرفته اند. بنابراین، حلقه های دبی در شکل ۲-ب ظاهر می شوند. با کاهش بیش تر اندازه دانه، نقاط لاوه با زمینه اصلی ادغام شده و تنها حلقه های دبی قابل رویت خواهند بود (شکل ۲-پ). از آن جایی که تعداد بلورهای موجود در حجم پراش یافته نمونه برای بازتاب تمام قسمت های حلقه کافی نیست، این حلقه ها به صورت نقطه نقطه دیده می شوند. همان طور که در قسمت (ت) شکل ۲ قابل مشاهده است، کاهش مجدد اندازه دانه باعث ایجاد حلقه های دبی صاف و پیوسته می شود. تاکنون روش های مختلفی برای تخمین اندازه دانه،

صرفاً با استفاده از عوامل هندسی پیشنهاد داده شده است. با این وجود، بهترین راه برای تخمین اندازه دانه با پراش، تولید نمونه‌هایی با عدد اندازه دانه مشخص طبق استاندارد ASTM است. سپس با استفاده از آن‌ها می‌توان مجموعه‌ای از عکس (مانند عکس‌های موجود در شکل ۲) تهیه کرد. عدد اندازه دانه یک نمونه نامشخص از همان ماده که تحت شرایط یکسان با نمونه‌های استاندارد تولید شده را می‌توان با تطبیق الگوی پراش آن با عکس‌های استاندارد به دست آورد.

اگر اندازه دانه به مقداری در حدود ۱۰-۱ میکرومتر برسد، حلقه دبابی مشخصه نقطه نقطه خود را از دست داده و به صورت پیوسته درمی‌آید. با کاهش بیش‌تر اندازه دانه تا ۱/۰ میکرومتر (۱۰۰۰ آنگستروم)، تغییری در الگوی پراش ایجاد نمی‌شود. در حدود ۱/۰ میکرومتر اولین نشانه‌های پهن شدن خط، به دلیل اندازه کوچک بلور قابل ظاهر خواهد شد. به همین دلیل است که پراش اشعه ایکس در محدوده ۱-۱/۰ میکرومتر به شدت به تغییرات اندازه دانه حساس است. البته، در روش‌هایی که از میکروباریکه استفاده می‌شود، خطوط اشعه ایکس حتی تا اندازه دانه‌های کوچک (۱/۰ میکرومتر) به صورت نقطه نقطه باقی می‌مانند. این شرایط امکان مشاهده و شمارش نقاط حاصل از دانه‌های منحصربه‌فرد را فراهم می‌کند.

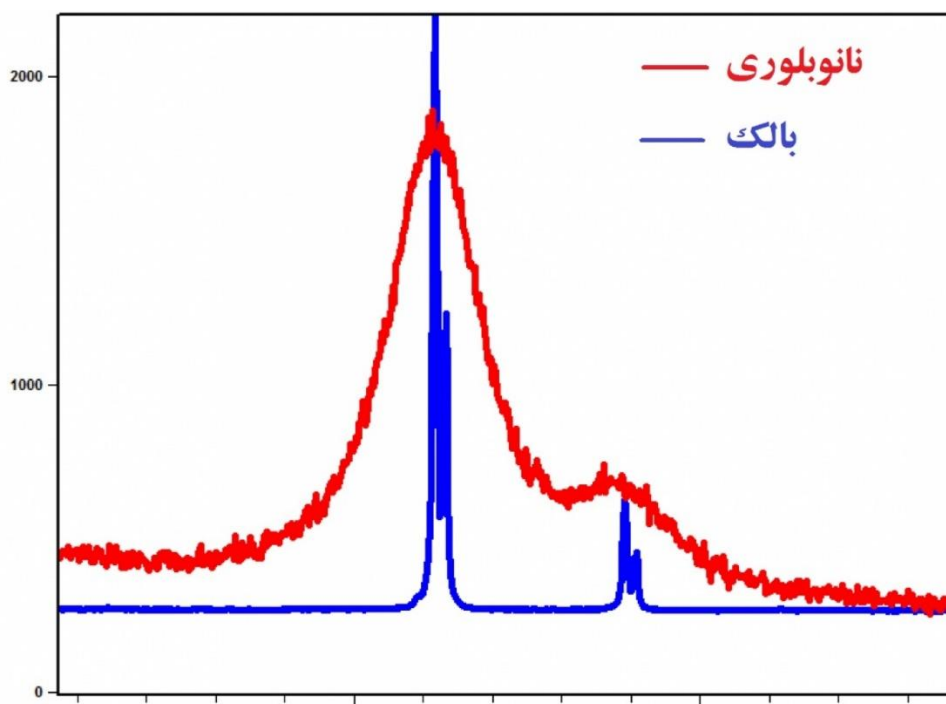
۲-۲-۲- اندازه ذره (بلورک) و میکروکرنش

اگر اندازه بلورهای منفرد کم‌تر از ۱/۰ میکرومتر باشد، معمولاً از عبارت اندازه ذره استفاده می‌شود. همان‌طور که اشاره شد، بلورهای موجود در این محدوده از اندازه باعث پهن شدن حلقه‌های دبابی، می‌شوند. مقدار این پهن‌شدگی را می‌توان با استفاده از واکنش (۱) محاسبه کرد:

$$D = \frac{0.9\lambda}{t \cos \theta}$$

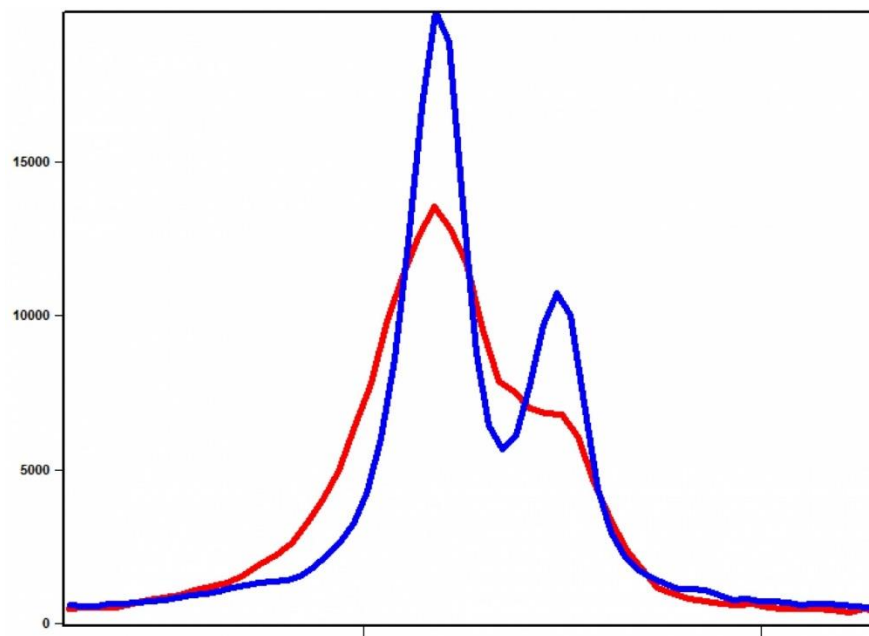
واکنش ۱

در این واکنش، D پهن‌شدگی خط پراش در نصف شدت بیشینه آن، t قطر ذره بلوری و طول موج است. پهنای تمامی خطوط پراش، در صورتی که اندازه بلور از ۱۰۰۰ آنگستروم بیش‌تر باشد، قابل اندازه‌گیری است. به واکنش ۱، رابطه شرر هم گفته می‌شود. به طور کلی، طبق این رابطه، پهن شدن خط (پیک) پراش به معنای کاهش اندازه ذرات یا بلورک‌ها است. شکل ۳ الگوهای پراش اشعه ایکس اکسید سریم در دو حالت بالک و نانوبلور را نشان می‌دهد. به وضوح دیده می‌شود که با کاهش اندازه ذرات، خط (پیک) پهن‌تر می‌شود.



شکل ۳- الگوهای پراش اشعه ایکس اکسید سریم در دو حالت بالک و نانوبلور.

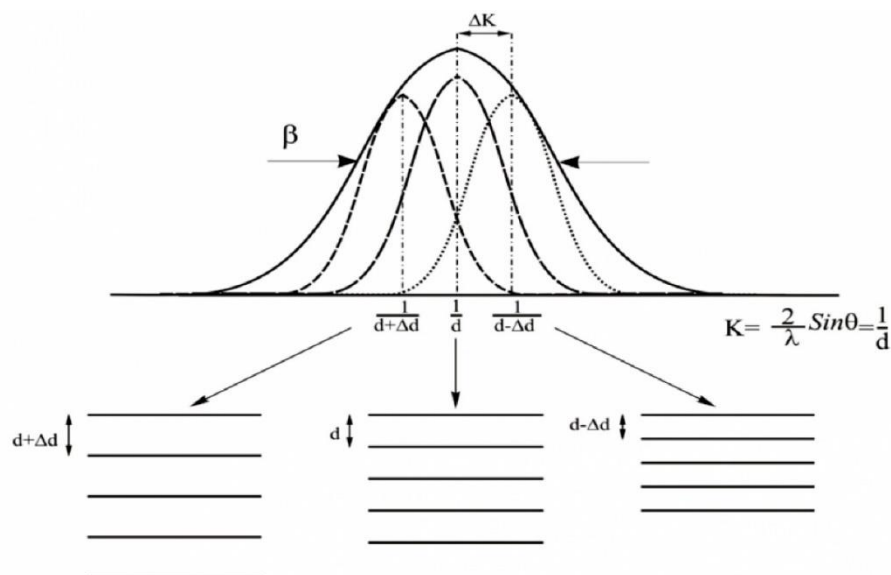
علاوه بر رابطه شرر، از رابطه ویلیامسون-هال هم برای محاسبه اندازه ذرات (بلورک‌ها) استفاده می‌شود. قبل از پرداختن به رابطه ویلیامسون-هال باید به این موضوع اشاره شود که پهن شدن پیک صرفاً نشانه‌ای برای کاهش اندازه ذرات نیست، بلکه عوامل دیگری هم روی پهنای پیک تاثیر می‌گذارند. افزایش خطاهای چیده شدن، میکرو کرنش، ایجاد ترکیب ناهمگن در محلول جامد با آلیاژ و وجود سایر عیوب در ساختار بلوری باعث پهن تر شدن پیک می‌شوند. همچنین، باید مدنظر داشت که استفاده از دستگاه‌های پراش اشعه ایکس مختلف هم می‌تواند منجر به تغییراتی در پهنای پیک شود. شکل ۴ الگوهای پراش اشعه ایکس یک ماده یکسان که توسط دو دستگاه مختلف مشخصه‌یابی شده است را نشان می‌دهد.



شکل ۴- الگوهای پراش اشعه ایکس یک ماده یکسان که توسط دو دستگاه مختلف مشخصه‌یابی شده است.

اصلی‌ترین مزیت روش ویلیامسون-هال نسبت به روش شرر این است که علاوه بر تاثیر اندازه ذرات، اثر کرنش شبکه را هم در محاسبات برای اندازه‌گیری اندازه ذرات وارد کرده است. براساس تئوری ویلیامسون-هال عرض پیک در نصف شدت بیشینه تابعی از اندازه ذرات و کرنش‌های شبکه‌ای است.

در این رابطه، β_D و β_S به ترتیب نشان دهنده پهن شدن پیک بر اثر اندازه ذرات و کرنش‌های شبکه‌ای هستند. طبق رابطه استوکس، سهم اندازه ذرات در پهن شدن پیک، متناظر با عکس اندازه ذرات بوده و کرنش‌های شبکه‌ای با تغییر فاصله بین صفحات بلوری (d) روی پهن شدن پیک اثر می‌گذارند. برای درک نحوه تاثیرگذاری کرنش شبکه‌ای (β_D) روی پهن شدن پیک به شکل ۵ توجه شود.



شکل ۵- مدل ویلیامسون-هال برای تشریح نقش کرنش‌های شبکه‌ای روی پهن شدن پیک.

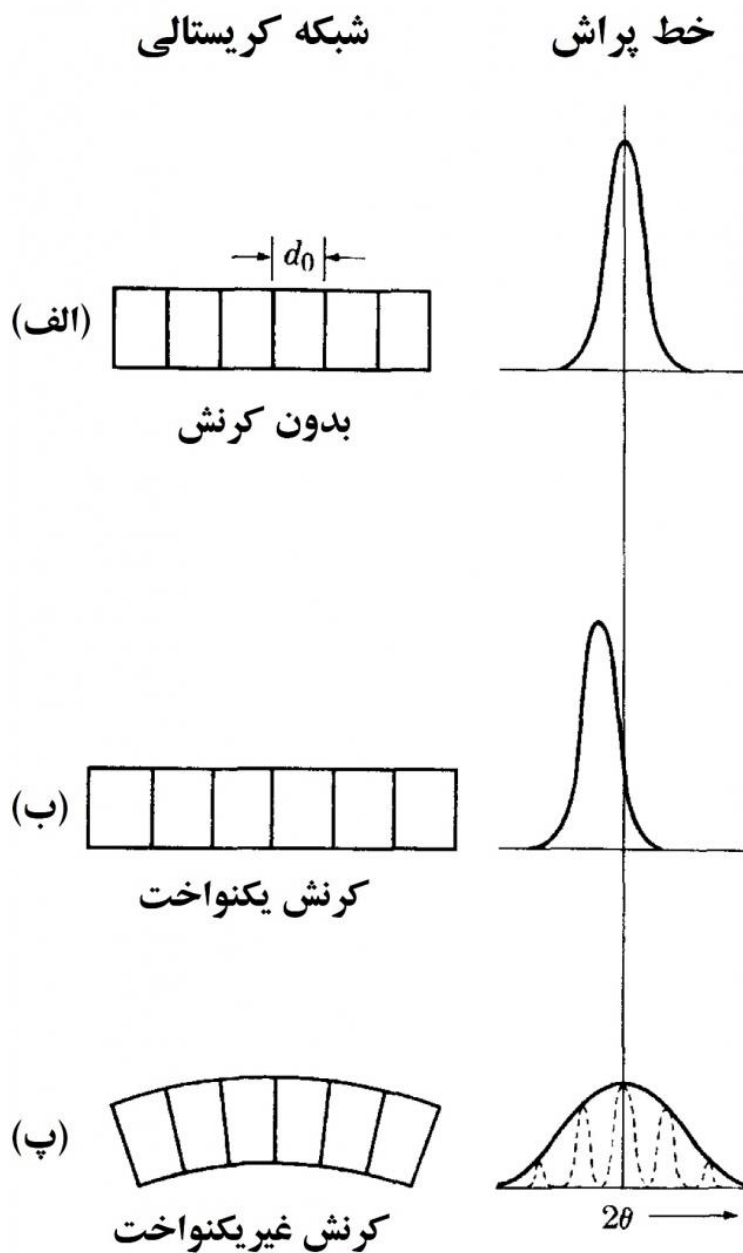
با در نظر گرفتن این مدل، می‌توان کرنش شبکه‌ای (β_D) را به صورت زیر محاسبه کرد:

$$\beta_D = 2 \times |\Delta K| = \frac{1}{d - \Delta d} - \frac{1}{d + \Delta d} = \frac{2\Delta d}{d^2 - \Delta d^2} \approx \frac{2\Delta d}{d^2} = \frac{2\Delta d}{d^2} \times \frac{1}{d} = 2\varepsilon K$$

در این رابطه، ε نشان‌گر کرنش‌های شبکه‌ای است. بنابراین، رابطه‌نهایی ویلیامسون-هال به صورت زیر خواهد بود:

$$\beta = \beta_S + \beta_D = \frac{1}{D} + 2\varepsilon K$$

دلیل اصلی پهن شدن پیک در اثر میکروکرنش، تغییرات کوچک در پارامترهای شبکه ناشی از وجود عیوب، ناخالصی‌ها و تغییرات در ساختار کریستالی است. الگوهای پراش اشعه ایکس محلول‌های جامد معمولاً پهن‌شدگی ناشی از میکروکرنش را نشان می‌دهند. البته، محاسبه مقدار دقیق پهن‌شدگی ناشی از میکروکرنش کاری دشوار است. تاثیر کرنش‌های یکنواخت و غیریکنواخت روی جهت بازتاب اشعه ایکس در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶- تاثیر کرنش شبکه روی موقعیت و پهنای خط پراش.

بخشی از یک دانه کرنش نیافته و مجموعه‌ای از صفحات متقاطع بازتاب که همگی در فاصله تعادلی (d)، حضور دارند در سمت چپ قسمت (الف) شکل ۶ نشان داده شده است. خط پراش این صفحات در سمت راست قسمت (الف) شکل ۶ پدید می‌آید. اگر کرنش کششی یکنواختی در راستای زاویه‌های قائم به صفحات بازتاب اعمال شود، فاصله آن‌ها بیش‌تر از (d)، شده و خط پراش متناظر با آن‌ها به زوایای کوچک‌تر انتقال می‌یابد (قسمت (ب) شکل

۶). اگر دانه خم شده و کرنش به صورت غیریکنواخت باشد، یعنی کرنش در قسمت‌های بالایی به صورت کششی (بزرگ‌تر از d) و در بخش‌های پایینی به صورت فشاری (کوچک‌تر و مساوی d) باشد، خط پراش به صورت آنچه که در قسمت (پ) نشان داده شده خواهد بود. رابطه بین پهن‌شدگی خط پراش و کرنش غیریکنواخت را می‌توان با انتگرال‌گیری از قانون براگ به دست آورد:

$$b = \Delta 2\theta = -2 \frac{\Delta d}{d} \tan \theta$$

در این واکنش، b پهن‌شدگی اضافی، بیش‌تر از پهنای خط حاصل از اندازه‌گیری دستگاه، به دلیل وجود کسری از تغییرات در فاصله صفحه‌ای (d) است. این رابطه امکان محاسبه تغییرات در کرنش (d) را با استفاده از پهن‌شدگی فراهم می‌کند. مقدار (d) محاسبه شده شامل کرنش‌های کششی و فشاری بوده و با فرض این که مقدار این کرنش‌ها برابر باشد، باید عدد حاصل به دو تقسیم شود تا کرنش کششی بیشینه یا کرنش فشاری بیشینه به دست آید. سپس می‌توان با ضرب کرنش محاسبه شده در مدول الاستیک ماده مورد بررسی، تنش بیشینه را هم به دست آورد. یک روش دیگر مبتنی بر پراش اشعه ایکس برای محاسبه اندازه ذرات کوچک، روش پراکندگی با زاویه کوچک (small angle scattering) است. این روش، حالتی از پراکندگی نفوذی بسیار نزدیک به باریکه عبوری منحرف نشده است، یعنی در زوایایی که θ از صفرالی ۲ یا ۳ درجه باشد انجام می‌گیرد. از تغییرات مشاهده شده در شدت پراکندگی برحسب زاویه θ می‌توان اندازه، و در برخی موارد شکل ذرات کوچک را برای مواد آمورف و کریستالی تعیین کرد.

۳- نتیجه‌گیری

پراش اشعه ایکس یک روش بسیار موثر و غیرمخرب برای مشخصه‌یابی مواد بلوری است که امکان دست‌یابی به اطلاعاتی مفیدی را فراهم می‌کند. در این مقاله به معرفی و بررسی پراش اشعه ایکس و همچنین، تشریح انواع اطلاعاتی که می‌توان از الگوهای پراش اشعه ایکس مواد تک‌بلوری و چندبلوری به دست آورد پرداخته شد. گفته شد که بخش اعظمی از یافته‌های بشر در ارتباط با مواد چندبلوری، با مطالعه روی تک‌بلورها به دست آمده است. تاکید شد که یک نمونه تک‌بلوری در پراش سنج براگ تنها می‌تواند یک خانواده از پیک‌ها را در الگوی پراش ایجاد کند. سه روش اصلی برای تعیین جهت تک‌بلورها شامل پس‌بازتاب لایه، لایه عبوری و پراش سنج معرفی شد. گفته شد که یک عکس پراش می‌تواند حاوی اطلاعات کمی درباره اندازه دانه در مواد چندبلوری باشد. تاثیر اندازه مواد چندبلوری روی عکس سوراخ به طور مفصل مورد بحث و بررسی قرار گرفت. اشاره شد که اگر اندازه بلورهای منفرد کم‌تر از

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

۱/۰ میکرومتر باشد، معمولاً از عبارت اندازه ذره استفاده می‌شود. در روش اصلی و پرکاربرد در تعیین اندازه ذرات مواد چندبلوری شامل روش شرر و روش ویلیامسون-هال به‌طور کامل مورد مطالعه قرار گرفت. گفته شد که اصلی‌ترین مزیت روش ویلیامسون-هال نسبت به روش شرر این است که علاوه بر تاثیر اندازه ذرات، اثر کرنش شبکه را هم در محاسبات برای اندازه‌گیری اندازه ذرات وارد کرده است. اشاره شد که به‌طور کلی، پهن شدن خط (پیک) پراش به‌معنای کاهش اندازه ذرات یا بلورک‌ها است.

منابع

سایت آموزش فناوری نانو

روش‌های اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطوح موثر

چکیده

اندازه‌گیری دقیق مساحت سطح و تخلخل در بسیاری از کاربردها مانند کاتالیست‌ها، نانو جاذب‌ها، ترکیبات و افزودنی‌ها، مواد دارویی و صنایع غذایی و همچنین در نانو ساختارهایی نظیر نانوذرات فلزی، نانولوله‌ها، نانوالیاف و غیره از اهمیت بالایی برخوردار است. از بین روش‌های مورد استفاده در تعیین میزان تخلخل، روش BET که مبتنی بر جذب است، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این روش یک لایه کامل از مولکول‌های ماده جذب‌شونده روی سطح به وجود می‌آید. با دانستن ضخامت متوسط یک مولکول می‌توان سطحی که یک مولکول اشغال می‌کند را محاسبه کرد و براساس میزان ماده جذب شده، مساحت سطح کل نمونه را اندازه‌گیری کرد.

کلمات کلیدی: تخلخل، اندازه‌گیری تخلخل، ایزوترم جذب، هیستریسیس جذب و واجذب

۱- مقدمه

اندازه‌گیری مساحت سطح، حجم و توزیع منافذ، دارای کاربردهای متعددی در مطالعه کاتالیست‌ها، کربن فعال، مواد دارویی، سرامیک‌ها، پلیمرها، رنگ‌ها، پوشش‌ها و نانولوله‌ها است. از این روش‌های مختلفی جهت اندازه‌گیری مساحت سطح و تخلخل، مورد توجه قرار گرفته است که می‌توان به روش‌های میکروسکوپی و روش‌های مبتنی بر جذب اشاره کرد. اگر یک ماده جامد غیرقابل نفوذ بوده و شکل کاملاً پایداری داشته باشد، مساحت سطح کل آن به صورت تقریبی قابل اندازه‌گیری است. اما در مورد نمونه‌هایی با ساختار متخلخل، جهت تعیین میزان تخلخل و همچنین مساحت سطح کل آن دشواری‌هایی وجود دارد. یکی از مهم‌ترین روش‌ها جهت اندازه‌گیری دقیق مساحت کل نمونه‌های متخلخل روش BET است که براساس جذب برخی گونه‌های مولکولی خاص در حالت گاز روی سطح آن‌ها استوار است. با توجه به اهمیت تعیین میزان مساحت کل و تخلخل در نانو مواد، ابتدا لازم است تا با مفاهیم اولیه نظیر تخلخل، اندازه تخلخل، سطح ویژه و حجم ویژه تخلخل آشنا شد.

۱-۱- مفهوم تخلخل

اکثر مواد جامد در داخل ساختار خود دارای حفراتی هستند که تحت عنوان تخلخل شناخته شده و بر اساس اندازه، نوع و شکل خود تقسیم‌بندی می‌شوند.

اندازه تخلخل

بر اساس دسته‌بندی که توسط آیوپاک (IUPAC) صورت گرفته است، ساختار محیط متخلخل با توجه به میانگین ابعاد حفره‌ها، می‌تواند حاوی حفره‌هایی کوچک‌تر از ۲ نانومتر با نام میکرو حفره، حفره‌هایی بین ۲ تا ۵۰ نانومتر با نام مزو حفره و حفره‌هایی بزرگ‌تر از ۵۰ نانومتر با نام ماکرو حفره باشد [۱].

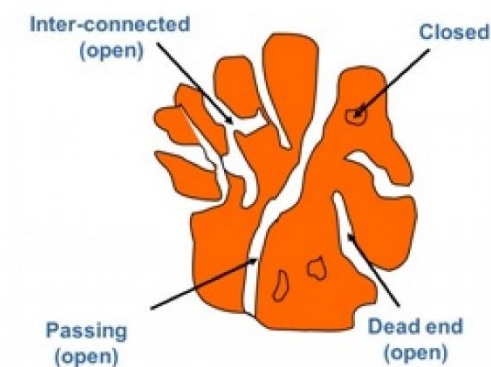


شکل ۱- دسته‌بندی آیوپاک بر اساس اندازه حفره [۱].

نوع تخلخل

بر اساس شکل و موقعیت حفره‌ها نسبت به یکدیگر در داخل مواد متخلخل، حفره‌ها به چهار دسته زیر تقسیم می‌شوند: حفره‌های راه به در (passing pores)، حفره‌های کور (dead end pores)، حفره‌های بسته (closed pores)، حفره‌های متصل به هم (inter-connected pores).

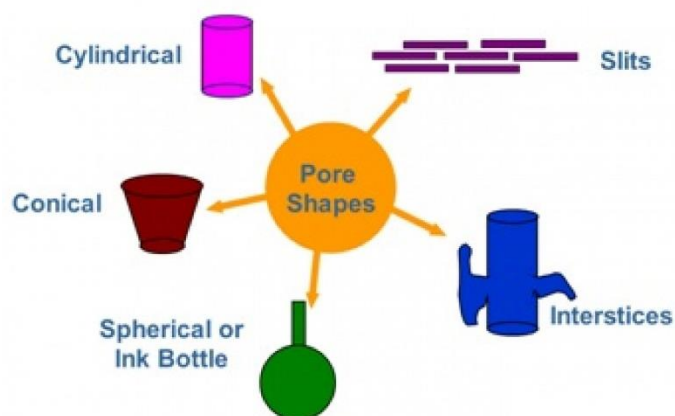
در شکل زیر به صورت شماتیک این حفره‌ها نشان داده شده‌اند.



شکل ۲- نوع تخلخل ها بر اساس شکل و موقعیت [۲].

شکل تخلخل

شکل تخلخل براساس هندسه آن به ۶ دسته استوانه‌ای، مخروط ناقص، لایه‌ای، قطره‌ای و چاهکی شکل طبقه‌بندی می‌شود که در شکل زیر به صورت شماتیک نشان داده شده است.



شکل ۳- شکل تخلخل براساس هندسه [۲].

۲-۱- اندازه‌گیری تخلخل

در تعریف و بررسی تخلخل سه پارامتر سطح ویژه، حجم ویژه تخلخل و درصد تخلخل مطرح می‌شود که به صورت زیر تعریف می‌شوند:

سطح ویژه

عبارت است از مساحت کل جسم متخلخل تقسیم بر جرم آن:

$$m^2/g = \frac{\text{سطح کل } m^2}{\text{جرم جسم } g}$$

درصد تخلخل

عبارت است از درصد حجم مجموع حفرات تقسیم بر حجم کل جسم:

$$\% \text{ تخلخل} = \frac{\text{حجم حفرات}}{\text{حجم کل جسم (شامل حفرات)}} \times 100$$

۲- روش‌های اندازه‌گیری مبتنی بر تصویر

پس از آشنایی با مفاهیم اولیه، به معرفی روش‌های مورد نظر جهت تعیین سطح ویژه و تخلخل پرداخته می‌شود. روش‌های مختلفی جهت تعیین میزان تخلخل و سطح ویژه وجود دارد که هر یک بر اساس یک خاصیت فیزیکی خاص استوار است. در این میان می‌توان به روش‌های مبتنی بر جذب، تفرق و روش‌های تصویری اشاره کرد. در ادامه به معرفی مختصر هر یک از این روش‌ها پرداخته می‌شود.

۲-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electrons Microscope)

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) یکی از ابزارهای مورد استفاده در فناوری نانو است که با کمک پرتوهای الکترونی تصاویر اجسامی به کوچکی ۱۰ نانومتر را برای مطالعه تهیه می‌کند. SEM اطلاعاتی از جمله توپوگرافی نمونه شامل خصوصیات سطح؛ مورفولوژی شامل شکل، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم؛ و ترکیب شامل اجزایی که نمونه را می‌سازند در خصوص نمونه در اختیار می‌گذارد. با توجه به موارد اشاره شده، مشاهده سطح به وسیله میکروسکوپ یک روش وقت‌گیر محسوب می‌شود. اگر یک ماده جامد، غیرقابل نفوذ باشد، شکل پایداری دارد و مساحت سطح آن به صورت تقریبی قابل اندازه‌گیری است، ولی بسیاری از نمونه‌ها دارای ساختار متخلخل هستند و تعیین دقیق سطح و میزان تخلخل در آن‌ها با این روش ممکن نیست [۳].

۲-۲- میکروسکوپ الکترونی عبوری (Transmission Electron Microscope)

این روش به ندرت جهت اندازه گیری تخلخل مورد استفاده قرار می گیرد و در اندازه گیری تخلخل های متصل به هم محدودیت دارد. این روش تنها در مورد تعیین میزان تخلخل مواد با حفرات منظم و هم جهت، کارایی دارد [۲].

۳- روش های اندازه گیری مبتنی بر پراش

تفرق نوترون زاویه کوچک (Small Angle Neutron Scattering) و تفرق پرتو X زاویه کوچک (Small Angle X-ray Scattering) از جمله آنالیزهای غیرمخربی هستند که اطلاعاتی پیرامون پارامترهای ساختاری نظیر توزیع اندازه دانه (یا تخلخل)، سطح ویژه و درجه پراکندگی (degree of dispersion) در نانوپودرها، نانو کامپوزیت ها و سیستم های متخلخل در محدوده 1-100 nm ارائه می دهند. چون این روش ها قادر به آنالیز حفرات باز و حفرات بسته هستند، اندازه گیری تخلخل مواد با نفوذپذیری ضعیف هم از جمله کاربردهای آنها به حساب می آید. البته وقتی SAXS جهت مواد نانومتخلخل به کار رود، دقت پایینی خواهد داشت. از جمله محدودیت های این دو روش می توان به قیمت بالا و همچنین دشواری تحلیل نتایج اشاره کرد که استفاده از آنها جهت تعیین میزان تخلخل را محدود ساخته است [۲].

۴- تخلخل سنجی جیوه ای (Mercury Porosimetry)

این تکنیک یک روش بررسی تخلخل مواد مانند اندازه تخلخل ها، حجم تخلخل در سطح و حجم ماده و چگالی مطلق ماده است. اساس اندازه گیری تخلخل با این روش به این صورت است که جیوه با فشار بالا وارد تخلخل های نمونه شده و با اندازه گیری میزان فشار لازم برای مقابله با کشش سطحی مایع و ورود آن به تخلخل می توان اندازه تخلخل را محاسبه کرد. به کمک این روش نه تنها میزان تخلخل بلکه توزیع خلل و فرج ها را نیز می توان تعیین کرد [۴-۵].

۵- روش‌های مبتنی بر جذب

اساس کار اندازه‌گیری تخلخل و سطح در این روش‌ها بر پایه جذب سطحی ماده جذب شده است. اگر شرایط به گونه‌ای اتخاذ شود که در آن یک لایه کامل از مولکول‌های ماده جذب‌شونده روی سطح به وجود آید، با تعیین ضخامت متوسط یک مولکول، می‌توان سطحی که یک مولکول اشغال می‌کند را محاسبه کرد و بنابراین براساس میزان ماده جذب‌شده، می‌توان مساحت سطح کل نمونه را اندازه‌گیری کرد. مناسب‌ترین مواد برای این منظور، گازها یا بخار برخی از مواد هستند که ابعاد مولکولی کوچک دارند و می‌توانند به داخل منافذی با ابعاد چند ده نانومتر نفوذ کنند. از مزایای این روش‌ها می‌توان به اندازه‌گیری تخلخل‌های باز در اندازه $0.4-50\text{ nm}$ و همچنین سهولت اندازه‌گیری و قیمت پایین آن اشاره کرد [۶].

جذب (Adsorption) بنا به تعریف عبارت است از چسبیدن اتم، یون یا مولکول‌های گاز، مایع یا جامد حل شده به سطح یک جامد که در اثر آن یک لایه از ماده جذب‌شونده (Adsorbate) بر روی سطح ماده جاذب (Adsorbent) شکل می‌گیرد. این واژه اولین بار توسط Heinrich Kayser فیزیکدان آلمانی و در سال ۱۸۸۱ بیان شد [۷].

مشابه تنش سطحی، جذب نیز ناشی از انرژی سطحی است. به طور کلی در یک حجم از جسم، اتم‌های سازنده به وسیله پیوندهای مختلف به یکدیگر مربوط هستند. اما اتم‌های واقع در سطح از آنجا که به طور کامل با اتم‌های دیگر احاطه نشده‌اند، قادرند تا مواد جذب‌شونده را جذب کنند. ماهیت دقیق این پیوند بستگی به مواد جاذب و جذب‌شونده دارد، ولی به طور کلی فرآیند جذب به دو دسته کلی جذب فیزیکی (physisorption) و جذب شیمیایی (chemisorption) تقسیم می‌شود. نیروی پیوند در جذب فیزیکی از نوع واندروالس و در جذب شیمیایی از نوع پیوند قوی کووالانسی است [۷]. با توجه به کاربرد و مزایای بالای روش‌های مبتنی بر جذب در تعیین میزان تخلخل، در ادامه به معرفی بیشتر این روش‌ها و همچنین اصول حاکم بر آن پرداخته می‌شود.

۶- تئوری جذب لانگمیر

تئوری لانگمیر توسط Irvin Langmuir در سال ۱۹۱۶ در ارتباط با جذب تک لایه‌ای مولکول‌های گاز بر روی سطح یک جامد بیان شده است که به نام خود او شناخته می‌شود [۸-۹]. این تئوری از قانون جذب فیزیکی مولکول گاز روی سطح جامد به دست آمده است که فرضیات زیر در رابطه با آن لحاظ شده است:

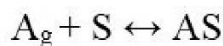
۱- سطح جسم جامد یک سطح کاملاً یکنواخت و همگن است، یعنی از یک نوع ماده تشکیل شده و مکان ترجیحی برای جذب در سطح آن وجود نداشته و تمام مکان‌ها اولویت یکسان برای جذب دارند.

۲- هر مکان بیشتر از یک مولکول جذب نمی‌کند، در چنین شرایطی یک تک لایه از مولکول‌ها بر روی سطح جسم جامد جذب خواهد شد.

۳- مولکول‌های گاز جذب شده در فاز بخار یک رفتار ایده‌آل دارند، یعنی هیچ برهم‌کنشی بین مولکول‌های گاز باهم و با سطح جاذب وجود ندارد.

۴- تمام مولکول‌ها با مکانیزمی مشابه هم جذب سطح می‌شوند.

باید توجه داشت که در عمل این چهار شرط به ندرت عملی شده و در واقع سطحی که جذب در آن رخ می‌دهد پر از نقایص و غیریکنواختی است، دیگر این که مولکول‌های جذب شونده خنثی نبوده و با یکدیگر و با سطح واکنش می‌دهند، مکانیزم جذب برای مولکول‌هایی که در ابتدای فرآیند جذب سطح می‌شوند با مولکول‌هایی که در انتها جذب می‌شوند متفاوت هستند؛ و در نهایت اینکه در عمل شرایط تشکیل تک لایه از اتم‌های جذب شده مشکل بوده و معمولاً جذب به صورت چند لایه صورت می‌گیرد. از این رو تئوری جذب BET برای شرایط جذب چند لایه جهت رفع نقص تئوری لانگمیر ارائه شد که در ادامه توضیح داده می‌شود. لانگمیر در تئوری جذب خود پیشنهاد کرد که جذب از طریق واکنش زیر انجام می‌شود:



که در آن A_g مولکول‌های گاز و S مکان‌های جذب هستند. ثابت تعادل مربوط به واکنش رفت و برگشت نیز به صورت K و $K-1$ بیان می‌شود. اگر میزان سطح پر شده با θ نشان داده شود که بیانگر درصد مکان‌های جذب پر شده است، در آن صورت:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}$$

که در این رابطه P بیانگر فشار جزئی گاز است.

محاسبه و اندازه گیری در شرایط آزمایشگاهی مشکل است و در عمل برای فشار گاز بسیار کم $\theta \approx KP$ و برای فشار گاز بالا $\theta \approx 1$ است. اگر میزان حجم گاز مصرفی برای تشکیل یک لایه در شرایط استاندارد از لحاظ دما و فشار (STP) را با V_{mon} ، و حجم گاز جذب شده در فشار P با V نشان داده شود، میزان سطح پر شده θ برابر است با:

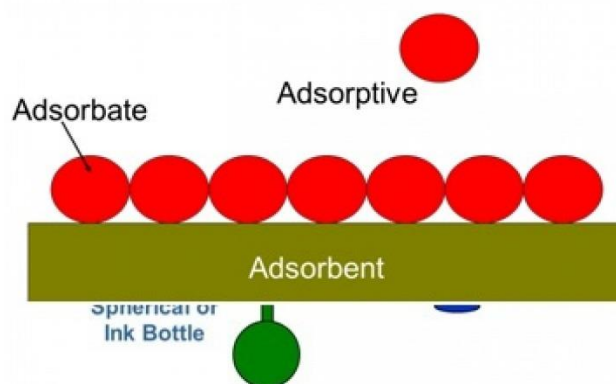
$$\theta = \frac{V}{V_{mon}}$$

که در این حالت رابطه خطی لانگمیر به صورت زیر بیان می شود:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{K V_{mon}} \frac{1}{P} + \frac{1}{V_{mon}}$$

از طریق مقادیر مربوط به شیب و عرض از مبدأ خط حاصل از رابطه فوق می توان K و V_{mon} را به دست آورد.

مقدار محاسبه شده V_{mon} مربوط به میزان مکان های پر شده توسط گاز است. به این صورت که با دانستن تعداد مولکول های جذب شده و دانستن سطح اشغال شده توسط هر مولکول می توان به راحتی سطح کل را محاسبه کرد [۸-۹].

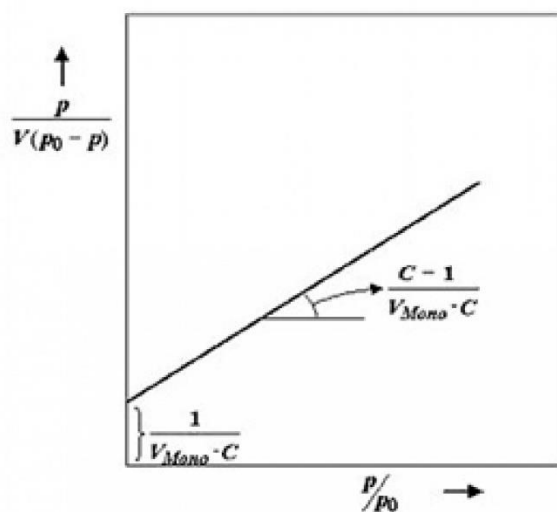


شکل ۴- جذب تک لایه [۱۰].

۷- تئوری جذب BET

BET از حرف اول نام سه دانشمند به نام های برنauer (Stephen Brunauer)، امت (Paul Hug Emmett) و تالر (Edward Teller) که این تئوری را در سال ۱۹۳۸ ارائه کرده بودند، گرفته شده است. این تئوری که گسترده شده تئوری لانگمیر است، بر اساس جذب چندلایه ای مولکول های گاز توسط ماده استوار است.

سیستم BET بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) کار می کند. پس از قرار گرفتن سلول حاوی نمونه مورد نظر در مخزن نیتروژن مایع، با افزایش تدریجی فشار گاز نیتروژن در هر مرحله میزان حجم گاز جذب شده توسط ماده محاسبه می شود. سپس با کاهش تدریجی فشار گاز، میزان واجذب ماده اندازه گیری می شود و در نهایت نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط ماده بر اساس فشار نسبی در دمای ثابت رسم می شود. نمودار BET که نمودار جذب و واجذب همدم (Adsorption/Desorption Isotherm) نیز نامیده می شود یک نمودار خطی است که میزان سطح مؤثر ماده از آن استخراج می شود.



شکل ۵- نمودار BET [۱۱].

معادله BET به صورت زیر به دست می آید:

$$\frac{1}{V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C}$$

P = فشار جزئی گاز جذب شده در حالت تعادل در دمای ۴/۷۷K بر حسب پاسکال

P_0 = فشار جزئی گاز جذب شده بر حسب پاسکال

V_a = حجم گاز جذب شده در شرایط استاندارد ($T=273.15K$, $P=1.013 \times 10^5$) بر حسب میلی لیتر

V_m = حجم گاز جذب شده در حالت استاندارد برای تولید یک تک لایه روی سطح نمونه بر حسب میلی لیتر

C = مقداری ثابت که به آنتالپی جذب گاز جذب شده روی نمونه پودری بستگی دارد

مقدار پارامتر C بر اساس رابطه زیر محاسبه می شود:

$$c = \exp \left(\frac{E_1 - E_L}{RT} \right)$$

در این رابطه E_L گرمای جذب برای تشکیل تک لایه اول و E_1 گرمای جذب برای ایجاد لایه دوم و لایه های بالاتر است و معادل گرمای مایع شدن گاز جذب شونده، در دیگر لایه ها است. مقدار ثابت C برای گاز نیتروژن بین ۲۰۰-۱۰۰ قرار دارد. رابطه BET در بازه ۰.۰۵ برای به دست آوردن حجم گاز نیتروژن که به صورت تک مولکولی در شرایط استاندارد جذب سطحی شده است، از معادله زیر استفاده می شود:

$$V_m = \frac{1}{A + I}$$

$$c = 1 + \frac{A}{I}$$

I = عرض از مبدأ نمودار BET

A = شیب نمودار BET

V_m به دست آمده از رابطه بالا را روش چند نقطه‌ای (Multi Point BET) می‌نامند.

می‌توان طبق معادله زیر به شیوه‌ای ساده‌تر که روش تک نقطه‌ای (Single Point BET) نامیده می‌شود، V_m را به دست آورد اما دقت کمی کاهش می‌یابد.

$$V_m = V_a(1 - p/p^o) \quad i.e. \quad V_m = 1/slope$$

اگر فشار نسبی ۳/۰ باشد، نتیجه به دست آمده از روش تک نقطه‌ای و روش چند نقطه‌ای تطابق خوبی خواهند داشت. سطح ویژه ماده (SBET) توسط معادله زیر تعریف می‌شود [۱۲]:

$$S = \frac{V_m N_a}{m \times 22400}$$

د

N = عدد آووگادرو $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

a = سطح مقطع مؤثر یک مولکول جذب شده بر حسب میلی‌متر مربع

m = جرم نمونه تست شده بر حسب گرم

۲۲۴۰۰ = حجم اشغال شده توسط ۱ مول گاز جذب شده در حالت استاندارد بر حسب میلی لیتر

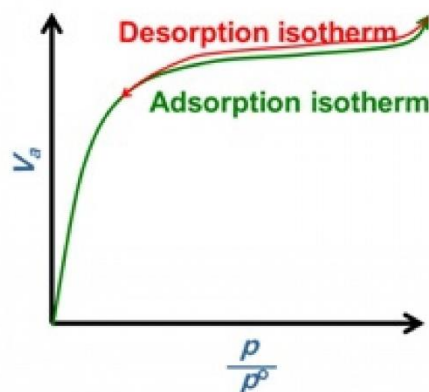
مقدار a برای گازهای مختلف در جدول زیر آمده است:

جدول ۱- گازهای مختلف در فرایند جذب [۲].

Gas	Temperature	Cross sectional area(nm ²)
N ₂	-195.8 °C (liquid nitrogen) -183 °C (liquid argon)	0.162
Ar	-183 °C (liquid argon) -195.8 °C (liquid nitrogen)	0.142
CO ₂	-78°C, -25°C, 0°C	0.195
CO	-183 °C (liquid argon)	0.163
Kr	-195.8 °C (liquid nitrogen)	0.205
O ₂	-183 °C (liquid argon)	0.141
C ₄ H ₁₀	0 °C, 25 °C	0.469

۷-۱- ایزوترم جذب

جذب معمولاً از طریق ایزوترم‌هایی بیان می‌شود که معادل میزان ماده جذب‌شونده بر روی سطح جاذب است که تابعی از میزان فشار (در مورد گازها) یا غلظت (در مورد مایعات) ماده جذب‌شونده در شرایط دمایی ثابت است. بالعکس ایزوترم واجذب به وسیله اندازه‌گیری مقدار گاز واجذب شده حاصل می‌شود. در شکل زیر به صورت شماتیک یک نمودار ایزوترم نشان داده شده است.

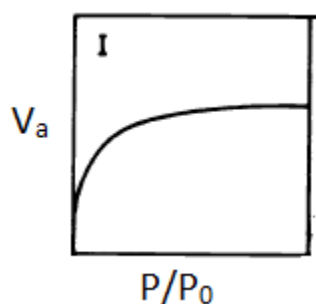


شکل ۶- ایزوترم جذب و واجذب [۱۳].

ایزوترم‌های جذب را می‌توان به شش گروه طبقه‌بندی کرد. در همه انواع ایزوترم‌های جذب، با افزایش فشار جزئی بخار ماده جذب‌شونده، مقدار ماده‌ای که جذب می‌شود افزایش می‌یابد تا زمانی که یک تک لایه روی سطح به وجود آید. افزایش فشار پس از این نقطه باعث به وجود آمدن بیش از یک لایه روی سطح می‌شود.

۷-۲- ایزوترم جذب نوع I

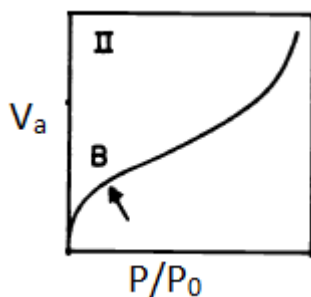
این نوع ایزوترم که اغلب با نام لانگمیر خوانده می‌شود، به ندرت در مواد غیرمتخلخل دیده می‌شود و برای ترکیباتی که دارای حفره‌های بسیار ریزی هستند ($< 2 \text{ nm}$)، مناسب است.



شکل ۷- ایزوترم ایزوترم جذب نوع I [13].

۷-۳- ایزوترم جذب نوع II

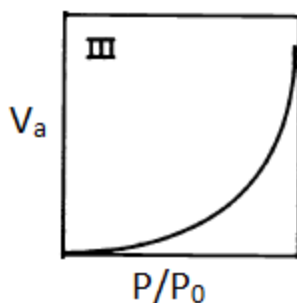
این نوع ایزوترم برای ترکیبات غیرمتخلخل قابل استفاده است. در نقطه‌ای که با حرف B مشخص شده است، تشکیل تک لایه روی سطح، کامل می‌شود.



شکل ۸- ایزوترم جذب نوع II [13]

۷-۴- ایزوترم جذب نوع III

نوع نمایش داده شده در شکل زیر همواره یک خمیدگی رو به بیرون دارد و نقطه‌ای نظیر B در آن دیده نمی‌شود. این نوع ایزوترم بسیار کم مشاهده می‌شود و متعلق به سامانه‌هایی است که متخلخل نبوده و نیروی جذب در آن‌ها خیلی ضعیف است. هنگامی که سطح جذب با ماده جذب شونده مرطوب نمی‌شود، این نوع ایزوترم را می‌توان مشاهده کرد.



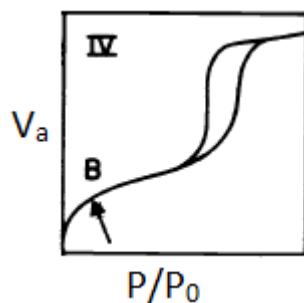
شکل ۹- ایزوترم جذب نوع III [13]

۷-۵- ایزوترم جذب نوع IV

این نوع ایزوترم برای مواد متخلخل به کار برده می‌شود. در صورت کم بودن نسبت P/P_0 ، شبیه ایزوترم نوع II است ولی هنگامی که این نسبت خیلی بزرگ باشد، ماده دارای منافذ بسیار باریک و به صورت موئین است که در این

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

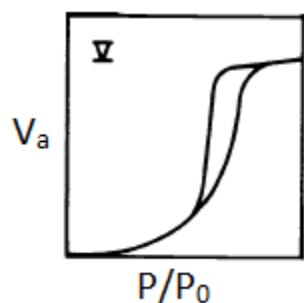
حالت میزان جذب به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد و ماده جذب‌شونده روی سطح متراکم می‌شود. این نوع ایزوترم اغلب برای کاتالیست‌های صنعتی مشاهده می‌شود و منحنی مربوط برای تعیین توزیع اندازه منافذ استفاده می‌شود.



شکل ۱۰- ایزوترم جذب نوع IV [13].

۶-۷- ایزوترم جذب نوع V

این نوع ایزوترم بسیار شبیه نوع III است، با این تفاوت که در مواد متخلخل حاوی مزوحفره دیده می‌شود و جهش منحنی در مقادیر P/P بسیار بالاتر روی می‌دهد. این حالت به ندرت مشاهده می‌شود.

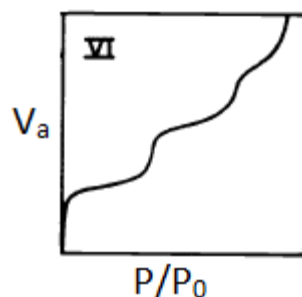


شکل ۱۱- ایزوترم جذب نوع V [13].

۷-۷- ایزوترم جذب نوع VI

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

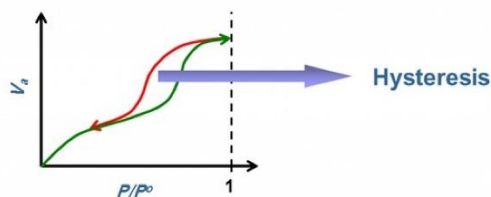
این نوع ایزوترم پله‌ای است که در مواد غیرمتخلخل با سطح کاملاً یکنواخت دیده می‌شود و شکل منحنی نشان‌دهنده جذب چندلایه روی سطح است.



شکل ۱۲- ایزوترم جذب نوع VI [13].

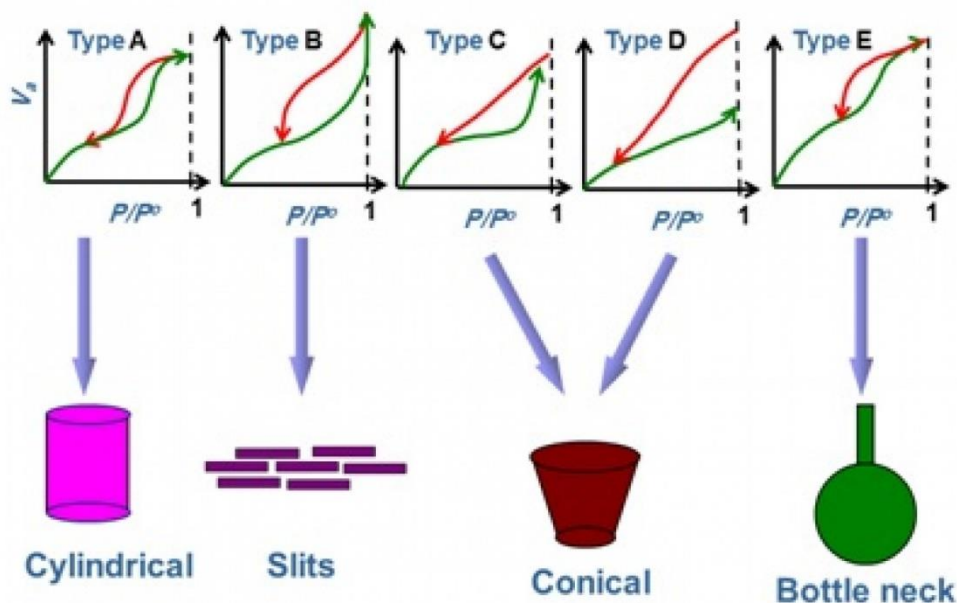
۷-۸- هیستریسیس جذب و واجذب

ایزوترم‌های نوع I، II و III معمولاً برگشت پذیر هستند اما نوع I می‌تواند یک هیستریسیس داشته باشد. در نوع IV و V نیز هیستریسیس دیده می‌شود.



شکل ۱۳- هیستریسیس جذب و واجذب [۱۳].

هیستریسیس نشان‌دهنده حضور مزو حفره در ماده است و با استفاده از آن می‌توان اطلاعاتی در رابطه با هندسه حفره‌ها به دست آورد. در شکل زیر ۵ نوع هیستریسیس با توجه به شکل حفره نشان داده شده است.



شکل ۱۴- انواع هیسترسیس با توجه به هندسه حفره [۲].

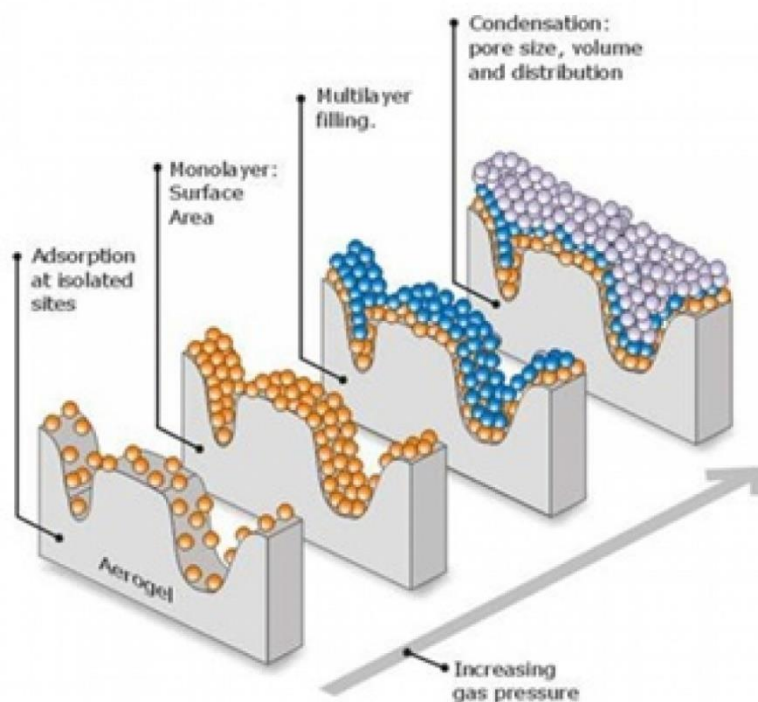
۸- آماده سازی نمونه

نمونه ها جهت آنالیز معمولاً به صورت پودر با ابعاد نانومتری بوده و این روش قادر به اندازه گیری ابعاد حفره ۲۰۰-۵/۰ نانومتر و سطوح ویژه حداقل ۱ مترمربع بر گرم است. مقدار ماده مورد نیاز به اندازه ای است که سطح کل آن بیش از ۱ متر مربع شود. به طور معمول ۱/۰ گرم از ماده جهت آنالیز استفاده شده و برای نمونه های با سطح کم در حدود ۲/۰ گرم از ماده مورد نیاز است.

آماده سازی نمونه ها شامل خشک کردن و گاززدایی بوده که برای این منظور می بایست نمونه ها در دمای 190°C - 180°C و به مدت ۱۰ تا ۱۵ دقیقه در خلأ حرارت داده شوند تا بخار آب، دی اکسید کربن یا سایر مولکول هایی که ممکن است حجم حفره های ماده را اشغال کرده باشند، حذف شوند. سپس نمونه ها تا دمای مایع شدن گاز نیتروژن خنک می شوند. البته میزان دما و زمان لازم جهت آماده سازی، به نوع و مشخصات نمونه بستگی دارد. در مرحله بعد، نمونه در معرض مقدار مشخصی از گاز نیتروژن قرار می گیرد و فرصت برقراری تعادل ایجاد می شود. با توجه به فشار گاز به هنگام تعادل و با استفاده از رابطه گازها، مقدار گاز جذب شده محاسبه می شود. این فرایند چندین بار تکرار می شود تا مجموعه ای از داده های مربوط به حجم گاز جذب شده در فشارهای تعادلی مختلف به دست آید. سطح مقطع مولکول گاز جذب شده (A_m) را می توان از چگالی مایع آن گاز تخمین زد. با شروع آزمایش، در مرحله اول،

ابتدا گاز بر روی ماده جامد به صورت تک لایه می نشیند که در این مرحله ماده به ۳۰٪ حالت اشباع می رسد. در مرحله دوم گازها به صورت چند لایه بر روی هم رسوب می کنند. همچنین بعضی از تخلخل ها در این مرحله شروع به پر شدن می کنند که در این حالت ۷۰٪ حجم ماده پر شده است. در مرحله آخر گاز به طور کامل سطح ماده را پوشانده و همچنین تمامی تخلخل ها پر می شوند. در اینجا ۱۰۰٪ ماده به حالت اشباع رسیده و پر می شود.

Pore filling



شکل ۱۵- شماتیکی از فرایند جذب با افزایش فشار گاز [۱۴].

در مرحله آماده سازی نمونه، برای محاسبه سطح ویژه جسم لازم است وزن نمونه اندازه گیری شود. به این منظور مراحل زیر انجام می گیرد:

- یکی از لوله های آزمایش را همراه با قفسه و چوب پنبه آن وزن کرده و وزن آن یادداشت می شود (W_T).
- مقداری پودر به لوله آزمایش اضافه می شود و لوله آزمایش حاوی پودر وزن می شود (W_B).

- لوله آزمایش بعد از گاززدایی و خنک شدن دوباره وزن می شود (W_C).
وزن پودر وارد شده به سیستم از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$W_T - W_C = W_P$$

۹- روش انجام آنالیز

ابتدا سه لوله آزمایش به مدت ۱ ساعت تحت گاز نیتروژن قرار داده می شوند تا خشک شوند. سپس لوله های آزمایش از آون خارج شده و به مدت ۵ دقیقه در هوای آزاد قرار داده می شوند. یکی از لوله ها برای آنالیز و دو لوله دیگر برای کالیبره کردن فشار P . به کار برده می شوند. لوله آزمایش حاوی نمونه در محفظه گاززدایی قرار داده می شود. سپس با گذشت ۵ دقیقه و خنک شدن، نمونه از محفظه خارج می شود. دو لوله آزمایش دیگر با قرار گیری در دستگاه تحت گاز P . قرار می گیرند. محفظه ای که عایق شده است، از گاز نیتروژن پر می شود و لوله آزمایش حاوی نمونه و لوله دیگر در آن قرار داده می شود. سطح نیتروژن باید به طور مرتب چک شود و در صورت نیاز نیتروژن مایع اضافه شود. قبل از شروع آزمایش لازم است نوع ماده، فشار اشباع (738.52 mmHg) و نرخ خلأ به دستگاه داده شود. بعد از اتمام تست، پودر داخل لوله آزمایش خارج می شود. سپس لوله با آب و حمام اولتراسونیک شستشو داده شده و در آون با دمای 60°C خشک می شود. در شکل زیر دستگاه نشان داده شده است.



شکل ۱۶- دستگاه آنالیز تخلخل [۶].

در روش BET می‌توان از هر نوع گاز خنثی که قابلیت متراکم شدن دارد، استفاده کرد ولی برای انجام یک اندازه‌گیری قابل اطمینان، باید از گازهایی استفاده کرد که اندازه مولکول‌های آن کوچک و کروی شکل باشد و در دمای آزمایش به راحتی کنترل شود [۶]. گازهای کریپتون، آرگون و نیتروژن انتخاب‌های مناسبی برای این منظور هستند. گاز نیتروژن متداول‌ترین گاز مورد استفاده است زیرا دسترسی به آن معمولاً راحت است، در صورتی که آرگون و کریپتون گران‌قیمت هستند، همچنین میزان خلوص نیتروژن بیشتر از آرگون و کریپتون است [۶]. در مواردی که ماده حفرات ریزتری دارد از گاز آرگون استفاده می‌شود زیرا نفوذ آن بهتر است و دقت اندازه‌گیری میکروحفره‌ها افزایش می‌یابد. اگر ماده مورد آزمایش کربن فعال باشد، از گاز دی اکسید کربن استفاده می‌شود. آنالیز توسط گاز دی اکسید کربن زمان کمتری می‌برد و محدود به میکروحفره است.

۱۰- محدودیت‌های روش BET

روش BET یک روش تخمینی است و از این جهت که در آن فرض می‌شود جذب در لایه n ام، هنگامی روی می‌دهد که لایه $n-1$ کاملاً پر شده باشد، مورد انتقاد جدی است. از این رو برای رفع این ایراد، لازم است ثابت C با توجه به برخی از پارامترهای تجربی، تصحیح شود. البته انجام این اصلاحات، میزان مساحت سطح محاسبه شده را چندان دچار تغییر نمی‌کند، زیرا هنگامی که نسبت p/p_0 در محدوده ۰.۰۵ و ۰.۳ قرار دارد، در بیشتر موارد، جذب

چند لایه‌ای اتفاق نمی‌افتد. هنگامی که فشار نسبی p/p_0 بین ۰.۰۵ و ۰.۳ است، داده‌های جذب، تطابق خوبی با معادله BET نشان می‌دهند و در این هنگام معمولاً می‌توان اندازه‌گیری مساحت سطح را با دقت انجام داد. ولی هنگامی که مقدار p/p_0 بالاتر از حد فوق باشد، پیچیدگی‌هایی ناشی از انجام جذب در بیش از یک لایه یا انجام تراکم مشاهده می‌شود. هنگامی که نسبت p/p_0 کمتر از حد فوق باشد، در بیشتر موارد، مقدار جذب آن قدر کم می‌شود که نمی‌توان اندازه‌گیری را با دقت انجام داد [۶].

در مواد متخلخل فقط حفره‌های راه به در اجازه عبور گاز را می‌دهند. اما روش BET سطح حفره‌های راه به در و حفره‌های بسته را اندازه‌گیری می‌کند. اگر نمونه حاوی مقادیر قابل توجهی حفره بسته باشد، روش BET مقدار سطح بیشتری اندازه‌گیری می‌کند که عملاً از مقداری از آن گاز عبور نمی‌کند. پس خطای اندازه‌گیری در این روش بالا است [۱۵]. همچنین این روش، یک روش زمان بر است و به اندازه کافی برای اندازه‌گیری سطوح کم، دقیق نیست و این تکنیک برای نمونه‌های پودری با سایز ذره میکرومتری مناسب نیست.

نتیجه‌گیری

از بین روش‌های مورد استفاده در تعیین میزان تخلخل و سطح، روش‌های مبتنی بر جذب به‌ویژه روش BET قابلیت اندازه‌گیری تخلخل‌های باز در اندازه ۴/۰ تا ۵۰ نانومتر را داشته و همچنین سهولت اندازه‌گیری و قیمت پایین آن از مزایای آن محسوب می‌شود. همچنین این روش این امکان را می‌دهد که از روی نوع ایزوترم جذب حاصل، به نوع، میزان و شکل تخلخل موجود در ماده پی برد. از محدودیت‌های این روش می‌توان به زمان‌بر بودن، دقت پایین این روش برای سطوح کم و نیاز به نمونه‌های پودری اشاره کرد.

منابع

سایت آموزش نانو (<https://nanoeducation.ir>)

دستگاه طیف سنج نور مرئی – فرابنفش (UV-Vis) ابزاری برای

اندازه گیری خواص نوری نانو مواد

چکیده

اسپکتروفتومتر یا طیف سنج مرئی و ماوراء بنفش و یا دستگاه UV-Vis Spectrometer که گاهی یو وی هم نامیده می شود، دستگاهی برای اندازه گیری مقدار یک ماده بر اساس میزان جذب الکترومغناطیسی آن ماده می باشد. اساساً این دستگاه برای اسپکتروفتومتری مایعات طراحی شده ولی نمونه های جامد را نیز می توان مورد آنالیز و بررسی قرار داد. در این مقاله به بررسی عملکرد بخش های مختلف دستگاه UV-Vis در اندازه گیری طیف جذبی و عبوری از مواد می پردازیم. دستگاه های اسپکتروفتومتر ماوراء بنفش / مرئی به عنوان پرمصرف ترین دستگاه های اسپکتروفتومتر در آزمایشگاه بوده که در آن با توجه به میزان عبور و جذب، غلظت مواد در یک نمونه تعیین می گردد. یکی دیگر از مهم ترین کاربردهای دستگاه UV-Vis اندازه گیری گاف انرژی در مواد نیمه رساناست.

کلمات کلیدی: امواج الکترومغناطیس، طیف سنجی، UV-Vis، نیمه رسانا

۱- مقدمه

هنگامی که ابعاد مواد تا حد نانو کاهش یابد، خواصشان نسبت به حالت توده ای متفاوت می شود. از جمله این خواص می توان به خواص نوری اشاره نمود. به عنوان نمونه خواص نوری نانوذرات طلا با تغییر اندازه نانوذرات به شدت تغییر می کند به گونه ای که دامنه جذب نور در بازه معینی از طول موج افزایش می یابد. دستگاه اسپکتروفتومتر برای اندازه گیری کیفی و کمی خواص اپتیکی طیف وسیعی از مواد در زمینه های مختلف علمی و تحقیقاتی مانند شیمی، بیوشیمی، داروسازی، مواد و محیط زیست بکار می رود. در این مقاله به معرفی روش طیف سنجی نور مرئی و فرابنفش (UV-Vis) جهت اندازه گیری پارامترهای اپتیکی نانومواد مانند جذب، عبوردهی، بازتاب و گاف انرژی خواهیم پرداخت.

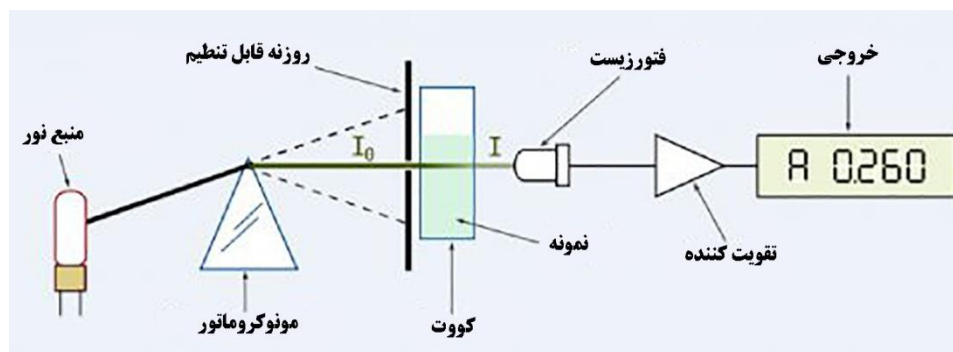
۲- اساس کار دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS

اسپکتروفتومتر یا طیف سنج مرئی و ماوراء بنفش دستگاهی است که مستقیماً برای اندازه گیری شدت نور در طول موج های مختلف استفاده می شود و می تواند درصد نور عبور یافته، جذب شده و یا بازتاب شده را به صورت تابعی از طول موج اندازه گیری نماید. در این دستگاه نور توسط یک منبع نور تولید شده و پس از گذشتن از میان نمونه مورد نظر، نور به صورت طیفی منتشر می شود سپس به وسیله سنسورها آشکارسازی می شود. خروجی اسپکتروفتومتر همیشه نموداری از شدت نور نسبت به طول موج است [۱].

بخش های اصلی اسپکتروفتومتر عبارتند از:

- منبع نور
- منشور یا آینه گریتنینگ
- مونوکروماتور
- آشکارساز
- پردازشگر

در شکل ۱ تصویر کلی از نحوه کار دستگاه اسپکتروفتومتر و اجزای آن نمایش داده شده است.



شکل ۱- تصویر کلی از نحوه کار دستگاه اسپکتروفتومتر و اجزای آن

منبع نور می تواند نور مرئی، مادون قرمز یا ماوراء بنفش باشد در دستگاه اسپکتروفتومتر یا طیف سنج از لامپ تنگستن برای تولید نور مرئی و از لامپ دوتریم برای تولید نور ماوراء بنفش یا UV استفاده می شود. بازه طول موجی قابل اندازه گیری به صورت معمول در این دستگاه از ۲۰۰ نانومتر تا ۱۱۰۰ نانومتر می باشد. برای اندازه گیری نواحی خارج این بازه معمولاً از دستگاه های مجهزتری استفاده می شود. جهت تکفام نمودن نور در دستگاه اسپکتروفتومتر از منشور

یا آینه گریتنگ^{۱۹۵} استفاده می‌شود. این قسمت دستگاه نور مخلوط را به پرتوهای تک رنگ تجزیه می‌کند، نور تکفام شده از نمونه می‌گذرد و پس از جذب بخشی از آن و گذشتن از مجموعه‌ای از لنزها، شکاف‌ها، آینه‌ها و فیلترها به آشکارساز رسیده و پس از تفسیر شدن به صورت نموداری در خروجی قرار می‌گیرد. در انتهای مسیر نور، آشکارساز وجود دارد که وظیفه آن اندازه‌گیری شدت نور تاییده شده و انتقال اطلاعات به کنتوری است که آن‌ها را ثبت و مقدار را بر روی LCD به اپراتور نمایش دهد.

وظیفه اسپکتروفوتومتر در دستگاه تبدیل انرژی فوتون به انرژی الکتریکی می‌باشد. قابل ذکر است که میزان جریان الکتریکی متناسب با انرژی فوتون خارج شده از نمونه می‌باشد. استفاده از دو نوع آشکارساز در اسپکتروفوتومتر UV / VIS متداول است: فوتیوب و فتومالٹی پلایر^{۱۹۶} تیوب.

فوتیوب یا فتوسل با تولید یک جریان الکتریکی عمل می‌کند. وقتی یک فوتون به کاتد سلول ضربه بزند، الکترون به سمت آند رانده شده و بدین ترتیب جریان الکترونی به وجود می‌آید که مقدار آن به میزان انرژی فوتون بستگی دارد. تیوب فتومالٹی پلایر که بسیار حساستر است بر اساس قانون اثر فتوالکتریک پلانک عمل می‌کند. فوتون‌ها به سطح حساس تیوب ضربه زده و الکترون‌های اولیه را به حرکت در می‌آورند، با برخورد این الکترون‌ها با سطح بعدی الکترون‌های ثانویه نیز رها می‌شوند. این روال به همین ترتیب ادامه پیدا می‌کند تا به آند برسند و جریان الکتریکی راه بیفتد. جریان تولید شده چندین بار تقویت می‌شود تا بتواند انرژی بسیار پایین یک فوتون را آشکارسازی و ثبت کند.

اسپکتروفوتومترها می‌توانند خروجی خود را به صورت‌های مختلف نمایش دهند، اما متداولتر است که آن را به کامپیوتر وصل کرده و برای آنالیز داده‌ها از نرم‌افزار استفاده کنند و آن را به صورت قابل کاربردی مانند نموداری از مقدار عبور یا مقدار جذب بر حسب طول‌موج نمایش می‌دهند.

محل نمونه قسمتی از دستگاه است که نمونه مورد نظر یا بلانک در آن قرار می‌گیرد. این بخش معمولاً به صورت استوانه یا مستطیل بوده و از شیشه کوارتز یا پلاستیک ساخته می‌شود که به آن کووت می‌گویند. پلاستیک و شیشه UV را جذب می‌کنند از این رو تنها می‌توان از آنها را برای اندازه‌گیری در ناحیه مرئی استفاده کرد. برای

¹⁹⁵Grating Mirror

¹⁹⁶Photomultiplier

اندازه گیری در ناحیه UV کووت های کوارتز استفاده می شود. در شکل ۲ تصویری از یک کووت کوارتز نشان داده شده است.



شکل ۲- تصویری از یک کووت کوارتز

طیف سنج و یا اسپکتروفتومتر در دو نوع تک پرتوئی^{۱۹۷} و دو پرتوئی^{۱۹۸} موجود است. سیستم تک پرتوئی نور جذب شده بعد از گذاشتن نمونه در دستگاه را با نور اصلی قبل از گذاشتن نمونه در دستگاه مقایسه می کند. از محاسن این سیستم سادگی، کوچکی و ارزانی آن است و از معایب آن خطای جزئی به دلیل عدم ثبات محیط اندازه گیری می باشد.

اما سیستم دو پرتوئی دارای دو پرتو تابیده شده است که همزمان یکی به سمت آشکارساز می رود و دیگری از داخل نمونه می گذرد و اختلاف بین این دو محاسبه می شود. از محاسن این سیستم دقت بیشتر در مقایسه با سیستم تک پرتوئی است و از معایب آن پیچیده بودن و قیمت گرانتر است.

با استفاده از دستگاه طیف سنج نور مرئی-فرا بنفش، می توان موارد زیر را برای آنالیزهای کمی بررسی کرد:

- بررسی خواص جذبی و عبوری یک ماده در یک بازه طول موجی

¹⁹⁷Single beam

¹⁹⁸Double Beam

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

- بررسی تغییرات جذب و عبور در یک طول موج مشخص در یک بازه زمانی
- بررسی میزان جذب در چند طول موج مشخص
- اندازه گیری گاف انرژی
- شناسایی کیفی و کمی یک یا چند گونه خاص در یک مخلوط
- اندازه گیری غلظت محلول

۳- اندازه گیری غلظت محلول

به طور کلی میزان نور جذب شده در یک ماده در حالت مایع بستگی مستقیم با غلظت آن ماده در مایع دارد. در صورتیکه نمونه آنالیز جامد باشد ابتدا باید در یک حلال شفاف حل شود تا قابل اندازه گیری باشد. حلال نمونه (معروف به شاهد) معمولاً بدون جذب در نظر گرفته می شود و یا در عمل جذب جزئی آن از جذب کلی (نمونه همراه با حلال) کم می شود.

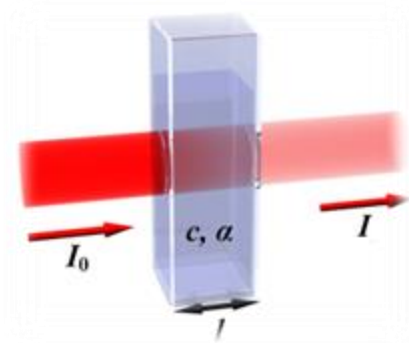
محاسبات جذب یا عبور نور از قانون بیر-لامبرت پیروی می کند. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده ، از نظر ریاضی اگر I_0 مقدار نوری باشد که از محیطی با طول L و غلظت C می گذرد، شدت نور باقیمانده I پس از گذشت از محیط عبارتست از [۲]:

$$I = I_0 e^{-\alpha C X} \quad \text{رابطه ۱}$$

در این رابطه α ثابت نسبی (ضریب جذب)^{۱۹۹} خواهد بود. لذا جذب محیط یا همان A اینگونه حاصل می شود:

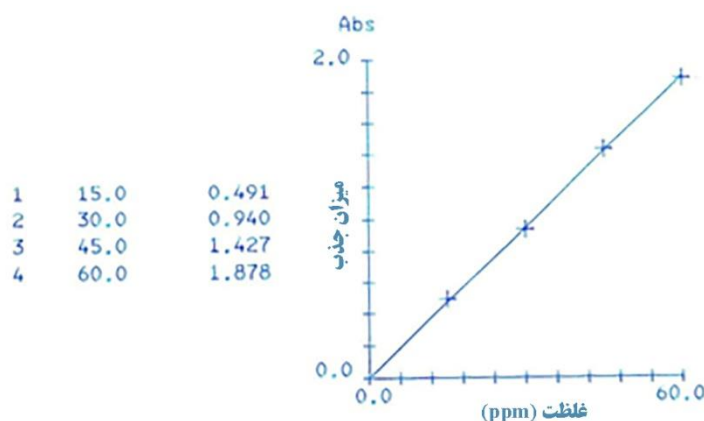
$$A = \log(I_0/I) = \alpha C X \quad \text{رابطه ۲}$$

¹⁹⁹Absorption or Extinction Coefficient



شکل ۳- طرح شماتیکی از قانون بیر- لامبرت در اجسام

طبق قانون بیر- لامبرت هرگاه یک اشعه نور تک رنگ از دورن محلولی با رنگ مکمل عبور کند، مقدار نور جذب شده توسط محلول با غلظت آن نسبت مستقیم دارد. براساس قوانین بیر- لامبرت رابطه بین غلظت محلول و نور جذب شده به صورت خطی است و معمولاً در محدوده‌ای که جذب با غلظت رابطه خطی دارد، تعیین غلظت مواد انجام می‌شود. اگر غلظت نمونه و استاندارد به هم نزدیک باشد و غلظت‌ها هم در محدوده خطی باشند می‌توان با استفاده از تناسب محاسبات را انجام داد. در شکل ۴ رابطه خطی بین میزان جذب و غلظت برای یک نمونه پتاسیم دی کرومات رسم شده است.



شکل ۴- رابطه خطی بین میزان جذب و غلظت برای نمونه پتاسیم دی کرومات

در صورتی که خروجی یک طیف نورسنج هم بر حسب عبور و هم بر حسب جذب درجه‌بندی شود، بر طبق معادله (۲) مقیاس جذب باید لگاریتمی باشد. جذب کمیته بدون واحد است.

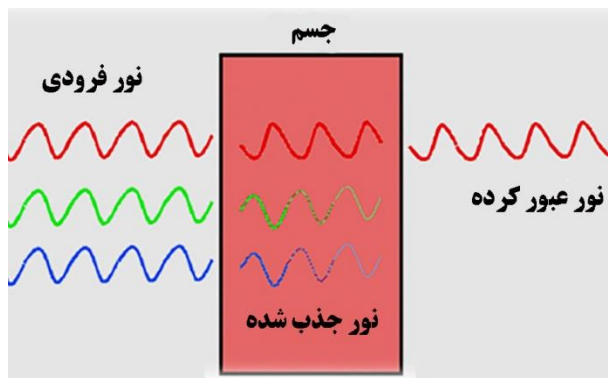
منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

چنانچه غلظت در معادله (۲) بر حسب مولاریته (مول بر لیتر) و L بر حسب cm بیان شود، ثابت تناسب ضریب جذب مولی نام دارد و با نماد e مشخص می گردد. در این صورت واحد e برابر است با $\text{L cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$.

$$A = eLC \quad (۳)$$

e مقدار تابش جذب شده در واحد غلظت است. e برای یک ماده مشخص ثابت است و به ماهیت ماده، نوع حلال، طول موج پرتو عبوری بستگی دارد. با کاهش غلظت، جذب کاهش می یابد تا ضریب جذب مولی ثابت بماند.

۴- اندازه گیری شدت جذب، عبوردهی و بازتاب با استفاده از طیف سنج نور مرئی و فرابنفش خواص اپتیکی مواد از برهمکنش تابش الکترومغناطیس با مواد حاصل می گردد. از تأثیر متقابل پرتوهای الکترومغناطیس با ماده پدیده هایی مانند بازتاب، جذب، عبور، شکست و خاصیت الکترونیکی حاصل می شود که این پدیده ها، ویژگی های نوری اجسام را مشخص می کنند. در واقع مانند آنچه که در شکل ۵ به طور شماتیک نشان داده شده است، وقتی پرتو نور با طول موج های مختلف به یک ماده می تابد، بخشی از آن توسط ماده جذب شده و بخشی نیز از سطح ماده بازتاب می کند و قسمتی نیز از ماده عبور می کند.



شکل ۵- طرح شماتیکی از برهمکنش نور با ماده

مقدار شدت نور تابشی با مجموع شدت پرتوهای بازتابی و جذبی در همه طول موج ها برابر است، بنابراین در تابش نور به ماده رابطه زیر را خواهیم داشت :

$$T + R + A = 1 \quad (۴)$$

که T شدت نور عبور یافته، R شدت نور بازتابی و A شدت نور جذب شده توسط ماده می باشد. شدت پرتو نور نیز به صورت تعداد پرتوها در واحد سطح در واحد زمان تعریف می گردد.

همان گونه که در شکل ۴ نیز ارائه شده است، اگر ضخامت جسم x باشد، شدت نور جذب شده برابر است با:

$$(1 - R)I_0 \text{Exp}(-\alpha x) \quad (5)$$

و شدت نور عبور یافته از جسم برابر است با:

$$(1 - R)^2 I_0 \text{Exp}(-\alpha x) \quad (6)$$

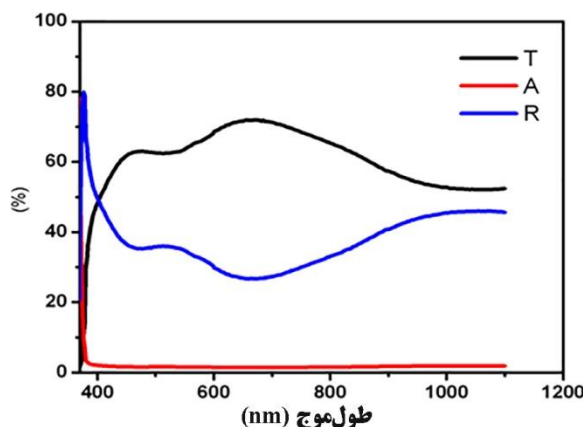
که در روابط (5) و (6) پارامتر α ضریب جذب جسم است، که از رابطه بیر-لامبرت بدست می آید. طبق قانون بیر-لامبرت وقتی پرتو نور با شدت I_0 به جسمی با ضخامت x می تابد، شدت نور عبوری از جسم برابر با:

$$I = I_0 \text{Exp}(-\alpha x) \quad (7)$$

که α ضریب جذب ماده است که به جنس آن بستگی دارد.

اندازه گیری های تجربی A ، R و T با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (طیف سنج) انجام می گیرد. در یک دستگاه اسپکتروفوتومتر تابش نور با طول موج های گوناگون به ماده شدت نور عبوری، جذبی و بازتابی توسط آشکارساز اندازه گیری شده و براساس طول موج نور گزارش می شود. از روی مقدار داده های خروجی دستگاه اسپکتروفوتومتر (A, R, T) می توان برای محاسبه پارامترهای اپتیکی مثل ضریب جذب (α) و گاف انرژی (E_g) استفاده نمود.

اسپکتروفومترها مستقیماً برای اندازه گیری شدت نور در طول موج های مختلف استفاده می شوند و می تواند نماینده درصد نور تابشی، جذب شده و یا بازتابی باشند. با استفاده از این اطلاعات و مقایسه تغییرات آنها با پارامترهای مختلف می توان خواص اپتیکی مواد را بررسی نمود و آن را برای اهداف به کار گرفت. در شکل ۶ میزان عبور، بازتاب و جذب از لایه نازک اکسیدروی با ضخامت ۲۰۰ نانومتر برحسب طول موج نشان داده شده است. این داده ها از طریق یک دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-VIS اندازه گیری شده است.



شکل ۶- میزان عبور، بازتاب و جذب از لایه نازک اکسیدروی

۵- روش های تجربی برای بدست آوردن مقدار انرژی گاف نیمه رساناها

مواد بلوری بسته به این که در دماهای پایین حالت انرژی پایه آنها به وسیله نوارهای ظرفیت پر و نوارهای رسانش خالی مشخص شده باشند، به عنوان عایق، نیمه رسانا و یا رسانا دسته بندی می شوند. حالت پایه به عنوان حالتی از ماده، وقتی که آن ماده با ساز و کارهای نوری، الکتریکی و حرارتی و یا دیگر فرآیندهای تحریک برانگیخته نشده باشد، معین می شود. فاصله بین نوار ظرفیت و نوار رسانش در یک بلور را گاف انرژی یا همان E_g می گویند، که مقدار گاف انرژی در مواد عایق بیش از ۴ الکترون ولت می باشد، اما برای مواد نیمه رسانا بین ۴-۱ الکترون ولت و برای موادرسانا کمتر از ۱ الکترون ولت می باشد [۳].

نیمه رساناها براساس نوع گاف انرژی خود به دو دسته نیمه رسانا با گاف انرژی مستقیم و غیرمستقیم تقسیم بندی می شوند [۴]. همانگونه که پیش از این اشاره شد، ضریب جذب اپتیکی (α) از رابطه بیر-لامبرت بدست می آید، که می توان آن را به شکل زیربازنویسی نمود:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) \quad (۸)$$

که t ضخامت ماده، T_0 توان پرتو نور فرودی و T توان پرتو عبوری می باشد. از سویی دیگر ضریب جذب اپتیکی توسط رابطه زیر که به رابطه Tauc معروف می باشد، با انرژی فوتون و گاف انرژی بستگی دارد [۴].

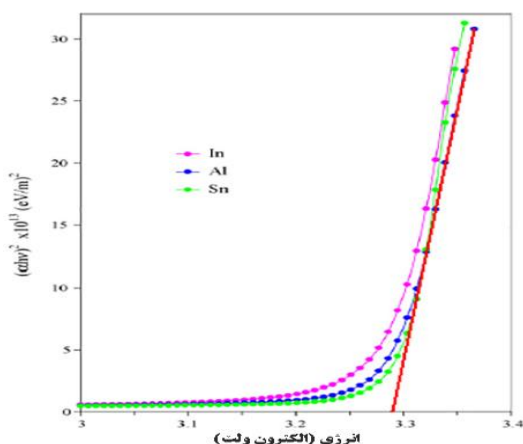
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (۹)$$

که α ضریب جذب اپتیکی ماده، $h\nu$ انرژی فوتون تابشی و E_g گاف انرژی می باشد. در رابطه Tauc (رابطه ۹)، A یک عدد ثابت و n به نوع گذار اپتیکی بستگی دارد، که به ترتیب برای گذارهای مستقیم مجاز و غیرمجاز $n=1/2$ ،

1/3 و برای گذارهای غیرمستقیم مجاز و غیرمجاز $n=2,3$ می باشد. به عنوان مثال برای اکسیدروی با گذار مستقیم مجاز $n=1/2$ است. که در این صورت رابطه (۹) به شکل زیر می باشد:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (10)$$

برای به دست آوردن گاف انرژی کافی است نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ را بر حسب $h\nu$ رسم نموده و با برون یابی قسمت خطی نمودار از روی محل تقاطع خط مماس بر منحنی با محور انرژی مقدار E_g به دست می آید. در شکل ۷ نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ را بر حسب $h\nu$ برای اکسیدروی آلاییده شده با ایندیم، آلومینیوم و قلع ارائه شده است، که مقدار گاف انرژی آن در حدود ۳.۲ الکترون ولت به دست می آید [۳]. در واقع می توان از این روش مقدار گاف انرژی را با اندازه گیری طیف عبوری با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر به دست آورد.



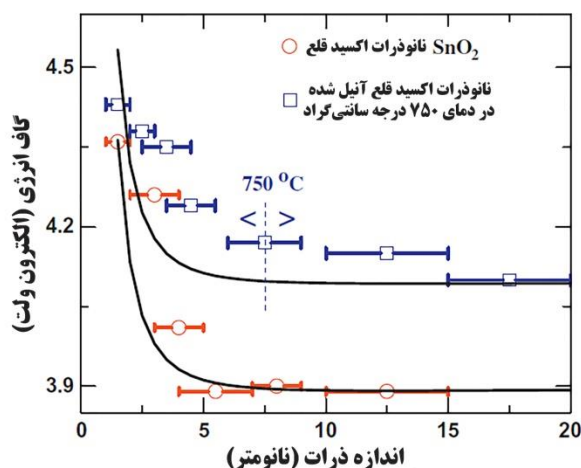
شکل ۷ - نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ را بر حسب $h\nu$ برای اکسیدروی آلاییده شده با ایندیم، آلومینیوم و قلع [۵]

۶- وابستگی گاف انرژی به اندازه نانوذرات

یکی از پارامترهای مهمی که گاف انرژی نانوذرات را تحت تاثیر قرار می دهد، اندازه یا قطر نانوذرات می باشد. در واقع وقتی اندازه نانوذرات خیلی کوچک می شود (کمتر از ۱۵ نانومتر) ابعاد نانوذرات از مرتبه طول موج فوتون می گردد و پدیده حبس کوانتومی رخ می دهد. براساس پدیده حبس کوانتومی فوتون ها در فضای بین نانوذرات محبوس شده و مقدار گاف انرژی بیشتر می شود. در این صورت گاف انرژی به اندازه $(h^2\pi^2/2\mu r^2)$ از گاف انرژی ماده بزرگتر است. که r شعاع اندازه نانوذره و μ جرم کاهش یافته الکترون و حفره است.

$$E = E_g + \frac{h^2\pi^2}{2\mu r^2} \quad (11)$$

درواقع همانگونه که در شکل ۸ ارائه گردیده است با کوچک شدن اندازه نانوذرات اکسید قلع به کمتر از ۵ نانومتر انرژی گاف افزایش می یابد، اما در مورد اندازه ذرات بزرگتر اثر جمله دوم در رابطه (۱۱) ناچیز شده و گاف انرژی تغییر چندانی نمی کند [۶].



شکل ۸- تغییرات گاف انرژی اکسید قلع با اندازه نانوذرات [۶]

منابع

[1]Skoog, D. A. , Holler, F. J. , Crouch, S. R. "Principles of Instrumental Analysis", 6th edition, Canada:David Harris, (2007).

۲-سگوگ، وست، هالر، "مبانی شیمی تجزیه، جلد دوم." ترجمه: عبدالرضا سلاجقه، ابوالقاسم نجفی. چاپ دوم. تهران: مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۸۰.

[1]K.Takahashi, A.Yoshikawa, A.Sandhu, Wide Bandgap Semiconductors Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices", © Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.

۴- ناصریمبریان، استفان کخ، آندره میروویچ، مقدمه ای بر نور شناخت نیمه رساناها، ترجمه دکتر تجلی، انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد.

[5]Y. Caglar, S.Ilican, M.Caglar, F.Yakuphanoglu, Spectrochimica Acta Part A, Vol.67, pp. 1113–1119, 2007.

[6] M.B.Sahana, C.Sudakar, A.Dixit, J.S.Thakur, R.Naik, V.M.Naik, Acta Materilia 60 (2012) 1072-1078.

کاربردهای فناوری نانو

روش های تصفیه پساب (۱)

دارورسانی هدفمند

معرفی حسگرهای زیستی

روش های تصفیه پساب (۱)

چکیده

امروزه در دست نبودن آب پاکیزه کافی، تبدیل به یکی از مهم ترین معضلات جوامع بشری شده است. از سوی دیگر رشد جمعیت و گسترش صنایع، چرخه های طبیعی تصفیه آب را دچار اختلال کرده است. بنابراین استفاده از روش های غیر طبیعی برای تصفیه پساب ها، به منظور حفظ سلامت انسان و محیط زیست امری ضروری است. روش های متعددی برای تصفیه انواع پساب وجود دارد؛ از روش های سنتی و تصفیه خانه ها گرفته تا روش های نوین تصفیه. روش های قدیمی تصفیه پساب محدودیت های فراوانی دارد. از اینرو روش های نوین مورد توجه ویژه ای قرار گرفته اند. فناوری نانو نیز با استفاده از خواص منحصر بفرد نانو ساختارها، راهکارهای کارآمدی در این زمینه ارائه می دهد. در این مقاله انواع پساب ها، روش های قدیمی تصفیه و استفاده از نانومواد فوتوکاتالیست برای تصفیه پساب مورد بررسی قرار گرفته اند.

کلمات کلیدی: تصفیه پساب - تصفیه خانه - فوتوکاتالیست - آلایندة آلی - آلایندة معدنی - فلزات سنگین

۱- مقدمه

حدود دوسوم سطح زمین را آب پوشش می دهد. با این وجود، سالهاست بشر با معضل کمبود آب پاکیزه روبرو است. طبیعت به طور خودکار آب را تصفیه کرده و آب پاکیزه را در اختیار انسان قرار می دهد؛ اما رشد بی وقفه جمعیت و گسترش صنایع، منجر به مختل شدن چرخه طبیعی تصفیه آب شده که کمبود آب پاکیزه در دسترس را به دنبال داشته است. حدود ۹۰ درصد بیماری های کشورهای در حال توسعه، بر اثر آب های آلوده ایجاد می شوند [۱]. بنابراین تصفیه پساب به منظور حفظ محیط زیست و سلامت انسان، موضوع بسیار مهمی است. روش های سنتی تصفیه پساب، نیاز به سرمایه گذاری کلان، انرژی زیاد و زیرساخت وسیع دارد. به همین دلیل پیدا کردن فناوری های ارزان و با بازده بالا از اهمیت ویژه ای برخوردار است. فناوری نانو، راهکارهای موثری برای حل این چالش ها پیشنهاد می دهد. این فناوری شامل استفاده از مواد در ابعاد نانومتر برای حل مشکلات می شود. نانومواد انرژی سطحی بالا، سطح ویژه زیاد و خواص

وابسته به سطح دارند. در این مقاله به بررسی انواع پساب، روش های سنتی تصفیه پساب و تصفیه پساب با استفاده از فوتوکاتالیست ها خواهیم پرداخت.

۲- پساب ها و روش های تصفیه آنها

۲-۱- انواع پساب ها و ترکیبات آنها

پساب ها را می توان به دودسته تقسیم کرد؛ پساب های خانگی و پساب های صنعتی. پساب های خانگی که با عنوان فاضلاب شهری نیز شناخته می شوند، رقیق تر از پساب های صنعتی بوده و بیش از ۹۹ درصد آن را آب تشکیل می دهد و مابقی آن شامل جامدات معلق، ترکیبات آلی زیست تخریب پذیر، جامدات معدنی، ترکیبات مغذی، فلزات و میکروارگانسیم های پاتوژنیک^{۲۰۰} می باشند [۲]. ترکیبات آلی زیست تخریب پذیر متشکل از مواد کربنی مانند پروتئین ها، کربوهیدرات ها و چربی ها می باشد که قابلیت تبدیل به کربن دی اکسید را دارند. فاضلاب شهری همچنین شامل مواد مغذی مانند نیتروژن و فسفر است که برای جلوگیری از ایجاد سمیت در محیط زیست لازم است تصفیه شوند.

پساب های صنعتی محصول شرکت ها، مزارع کشاورزی و فعالیت های عمومی (بیمارستان ها، فروشگاه ها، رستوران ها و...) است. ترکیبات پساب های صنعتی وابسته به منبعی است که پساب از آن حاصل می شود. برای مثال پساب صنایع نساجی، بیشتر شامل رنگ های آلی می شود در حالیکه پساب رستوران ها عمدتاً شامل چربی ها است. بعلاوه، پسابی که از صنایع مختلف و زمین های کشاورزی به وجود می آید، شامل مقادیر زیاد مواد شیمیایی مضر و آلاینده های آلی است. یون های فلزات سنگین یکی دیگر از مواد درون پساب های صنعتی هستند که برای ارگانسیم های زنده، سمی در نظر گرفته می شوند.

۲-۲- تصفیه پساب

تصفیه پساب، فرایندی است که در آن آلاینده ها پیش از آنکه وارد محیط زیست شوند، با استفاده از پروسه های فیزیکی یا شیمیایی از فاز آبی جدا می شوند. روش های زیادی برای تصفیه پساب های خانگی و صنعتی وجود دارد. متداول ترین روش آن، تصفیه خانه های شهری هستند که در صورت استفاده بهینه می توانند بخش زیادی از آلاینده ها را از آب حذف کنند. این روش تصفیه از سه مرحله پیشین، اولیه و ثانویه تشکیل می شود [۲].

²⁰⁰Pathogenic micro organisms

مرحله پیشین شامل حذف تکه‌های بزرگ یا سنگین از فاضلاب می‌شود. مراحل غربال و حذف ریگ و ماسه در این مرحله انجام می‌شود. در فرایند غربالگری، تکه‌های بزرگ شناور مانند سنگ، کاغذ و پلاستیک با استفاده از صافی‌ها جدا می‌شوند. مواد جدا شده توسط صافی‌ها، معمولاً دفن یا سوزانده می‌شوند. حذف شن و ماسه مرحله بعدی پس از غربالگری است که از طریق ته‌نشینی انجام می‌شود.

پس از عبور از مرحله پیشین، پساب باقی‌مانده وارد مرحله اولیه می‌شود. این مرحله شامل جدا کردن بخش زیادی از جامدات معلق در پساب به روش رسوب گذاری است. پساب وارد تانکرهای رسوب گذاری می‌شود؛ جایی که زمان کافی برای ته‌نشینی جامدات (لجن) وجود دارد. پساب چند ساعت درون تانکر باقی می‌ماند تا لجن‌ها ته‌نشین شده و لایه‌ای از کف روی سطح پساب ایجاد شود. سپس کف از بالا سرریز و لجن از پایین جدا می‌شوند و پساب وارد مرحله ثانویه می‌شود. در مرحله تصفیه اولیه، تا ۴۰٪ اکسیژن مورد نیاز بیولوژیکی (BOD)^{۲۰۱} کاهش می‌یابد. فاضلاب در واقع میزان اکسیژن مورد نیاز فاضلاب است تا میکروارگانیسم‌ها بتوانند مواد آلی موجود در آن را اکسید نمایند. کاهش این مقدار به معنای کاهش میزان اکسیژن مورد نیاز برای تصفیه پساب و در نتیجه از بین رفتن برخی آلاینده‌های آلی می‌باشد. همچنین در این مرحله ۸۰٪ تا ۹۰٪ جامدات معلق از پساب حذف می‌شوند. با وجود این که تصفیه اولیه مقدار زیادی از آلاینده‌های موجود در پساب را از بین می‌برد، اطمینان کافی برای حذف تمام آلاینده‌های مضر را نمی‌دهد.

پساب باقی‌مانده از مرحله اولیه حاوی مقدار قابل توجهی آلاینده‌های آلی و اندکی جامدات معلق است. برای حذف آلاینده‌های باقی‌مانده، پساب وارد مرحله تصفیه ثانویه می‌شود. این مرحله شامل فرایندهای بیولوژیکی است که می‌تواند سطح BOD پساب را کاهش داده و همچنین مقدار کمی از فلزات معلق را نیز حذف نماید. در این مرحله، به منظور رشد باکتری‌های هوازی و سایر میکروارگانیسم‌هایی که آلاینده‌های آلی را به آب و کربن دی‌اکسید تجزیه می‌کنند، پساب تحت هوادهی شدید قرار می‌گیرد. علاوه بر حذف آلاینده‌های آلی، برخی مواد مغذی مانند نیتروژن و فسفر نیز در این مرحله حذف می‌شوند. شکل ۱ نمایی از فرایند کامل تصفیه خانه که شامل سه مرحله است را نشان می‌دهد.

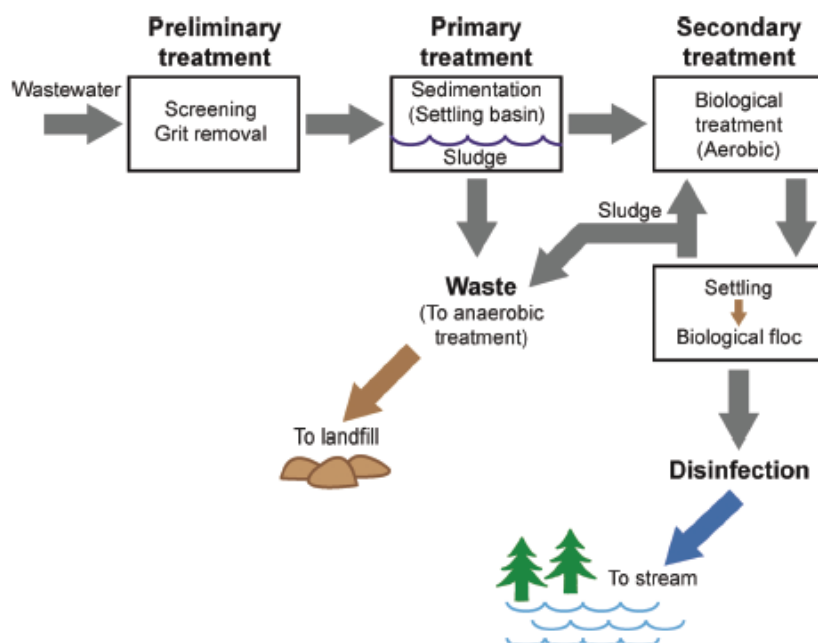
پس از اینکه مراحل تصفیه پساب انجام شد، باید توجه داشت که آب باقی‌مانده برای ورود به محیط زیست به اندازه کافی پاک باشد. بعلاوه لجن به دست آمده در فرایند تصفیه حاوی آلاینده‌های مضر فراوانی است؛ از این رو کنترل

²⁰¹Biological Oxygen Demand (BOD)

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

کردن لجن باقی مانده از اهمیت به سزایی برخوردار است. معمولاً پیش از دفع پساب به محیط زیست، فرایندهای کلریناسیون^{۲۰۲} یا ضد عفونی سازی با استفاده از تابش فرابنفش^{۲۰۳} بر روی آنها انجام می شود. بر روی لجن نیز فرایندی غیرهوازی انجام می شود که در آن باکتری های بی هوازی در لجن رشد می کنند. این باکتری های بی هوازی با تجزیه جامدات آلی موجود در لجن به محصولات جانبی قابل انحلال در آب یا گازها (غالبا متان و کربن دی اکسید)، میزان این جامدات آلی در لجن را کاهش می دهند. گاز متان تولید شده در این فرایند می تواند بعنوان سوخت در سایر بخش های تصفیه خانه مورد استفاده قرار بگیرد. سپس لجن باقی مانده برای پرکردن زمین به کار برده می شود.

پس از این مراحل متداول، برخی تصفیه خانه ها مرحله سوم تصفیه پساب را نیز به فرایند گندزدایی اضافه می کنند که در آن آلاینده های آلی و معدنی باقی مانده و همچنین میکروارگانیسم هایی که از مرحله ثانویه باقی مانده اند توسط روش های فیزیکی و شیمیایی حذف می شوند. [۳]. پساب پس از گذشتن از مرحله سوم تصفیه به استانداردهای مورد نظر برای آب آشامیدنی خواهد رسید. با این وجود، این مرحله بسیار هزینه بر است و به ندرت توسط صنایع مورد استفاده قرار می گیرد.



شکل ۱- نمایی از فرایند تصفیه پساب در تصفیه خانه [۲]

²⁰²Chlorination

²⁰³ UV disinfection process

۳- استفاده از فناوری نانو برای تصفیه پساب

علوم و فناوری نانو به مطالعه مواد در ابعاد نانومتر می پردازد. در این ابعاد، مواد ویژگی ها و خواص جالب توجهی از خود نشان می دهند. علت بروز این خواص، اندازه کوچک این ذرات است. فناوری نانو براساس دستکاری، کنترل و ترکیب اتم ها و مولکول ها به منظور رسیدن به مواد، ترکیبات و ساختارهایی است که در ابعاد نانومتر باشند. در سال های اخیر، توسعه ابزارها و روش هایی که مبتنی بر فناوری نانو بوده اند، کمک شایانی به حل معضلات موجود در زمینه تصفیه پساب کرده اند [۵۴]. علت اهمیت این روش ها، کوچک بودن نانوذرات، واکنش پذیری بالای آنها و قابلیت تولید آنها با استفاده از روش های دوستدار محیط زیست می باشد. مهم ترین روش های کارآمد برای تصفیه پساب بدین شرح می باشند:

- فرایندهای فوتوکاتالیستی^{۲۰۴}
- فناوری های مبتنی بر نانوجاذب ها^{۲۰۵}
- فرایندهای نانوفیلتراسیون^{۲۰۶}

در این مقاله فرایندهای فوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار می گیرند و دو روش دیگر در مقاله بعدی بررسی خواهند شد.

۴- فرایندهای فوتوکاتالیستی

استفاده از فوتوکاتالیست ها روشی کارآمد برای تصفیه پساب است که در آن از نانو ساختارهای کاتالیست استفاده می شود که با تابش نور فعال می شوند و قادر به حذف آلاینده های مختلفی هستند که در آب وجود دارد. تعریف فرایند فوتوکاتالیز بدین شرح است: تغییرات در نرخ انجام یک واکنش شیمیایی یا شروع آن واکنش که در اثر تابش فرابنفش، مرئی یا فروسرخ در حضور ماده ای به نام "فوتوکاتالیست" که نور را جذب کرده و در تغییرات شیمیایی ایجاد شده شرکت می کند [۶]. در فرایند معمول فوتوکاتالیست، یک ماده نیمه رسانا بعنوان کاتالیست مورد استفاده قرار می گیرد که در معرض نور قرار گرفته تا با جذب انرژی نور که لازم است برابر یا بیشتر از گاف انرژی^{۲۰۷} آن باشد، زوج الکترون- حفره^{۲۰۸} (اکسایتون) را تولید کند. زوج الکترون حفره حاصل، قادر هستند رادیکال های فعال

²⁰⁴Photocatalysis

²⁰⁵Nanosorbents

²⁰⁶Nanofiltration

²⁰⁷Band gap

²⁰⁸Electron- hole pair (Exciton)

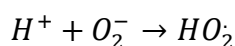
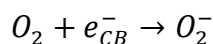
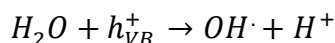
اکسنده یا کاهنده مانند سوپراکسید O_2^- و یون هیدروکسیل $OH^\cdot$ را در آب تولید نمایند. سپس این رادیکال‌ها از طریق یک سری واکنش ثانویه، آلاینده‌های آلی و معدنی موجود در پساب را حذف می‌کنند. حذف آلاینده‌های موجود در آب همچنین از طریق انتقال مستقیم الکترون‌ها یا حفره‌هایی که توسط نور تولید شده‌اند، از سطح کاتالیست به مولکول‌های آلاینده نیز ممکن است. شکل ۲ نمایی از فرایند فوتوکاتالیستی که در سطح نانوساختارهای نیمه‌هادی اتفاق می‌افتد را نشان می‌دهد.

فرایند فوتوکاتالیستی فرایندی است که مکانیزم کلی آن پیچیده بوده و از پنج مرحله اصلی تشکیل شده است [۷]:

- نفوذ^{۲۰۹} واکنش دهنده‌ها به سطح کاتالیست
- جذب^{۲۱۰} واکنش دهنده‌ها به سطح کاتالیست
- واکنش در سطح کاتالیست
- واجذب^{۲۱۱} فراورده‌ها از سطح کاتالیست
- نفوذ فراورده‌ها به خارج از سطح کاتالیست

مجموعه واکنش‌های فوتوکاتالیستی ممکن برای تجزیه و حذف آلاینده‌ها در ادامه آمده است [۸].

واکنش تولید زوج الکترون-حفره $h_{VB}^+ + e_{CB}^-$ → کاتالیست

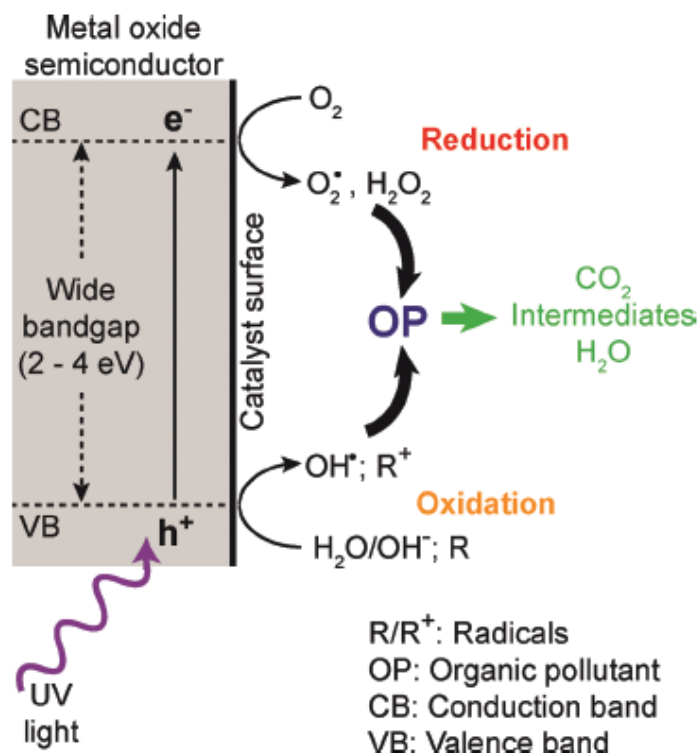


به دنبال تولید گونه‌های رادیکالی، آلاینده‌ها با آنها واکنش داده و کربن دی‌اکسید، اسیدهای معدنی و فراورده‌های هیدروکسیلاته تولید می‌کنند. شکل ۲ شماتیکی از فرایند تصفیه فوتوکاتالیستی را نشان می‌دهد [۸].

²⁰⁹Diffusion

²¹⁰ Adsorption

²¹¹ Desorption



شکل ۲. فرایند تصفیه فوتوکاتالیستی [۸]

فعالیت فوتوکاتالیستی شدیداً وابسته به توانایی فوتوکاتالیست در تولید زوج الکترون-حفره با دریافت نور است. اکسایتون‌های تولید شده ناپایدار هستند و عمر آنها کوتاه است و پایدارسازی آنها برای واکنش‌های ثانویه ضروری می‌باشد.

کاربرد نیمه‌رساناهای نانو ساختار در فرایندهای فوتوکاتالیستی بیشتر از نیمه‌رساناهای بالک است؛ زیرا سطح ویژه زیاد نانوذرات قابلیت تجمع الکترون‌ها و حفره‌ها روی سطح را فراهم می‌آورد. برای یک فوتوکاتالیست کارآمد، نیمه‌رسانا باید گاف نوری بزرگی داشته باشد تا بتواند انرژی کافی برای انجام واکنش‌های ثانویه را فراهم کند و همچنین بازترکیب اکسایتون به حداقل برسد. یک فوتوکاتالیست ایده‌آل باید خواص زیر را داشته باشد [۹]:

- فعالیت نوری بالا
- فعالیت شیمیایی و بیولوژیکی پایین
- پایداری نوری

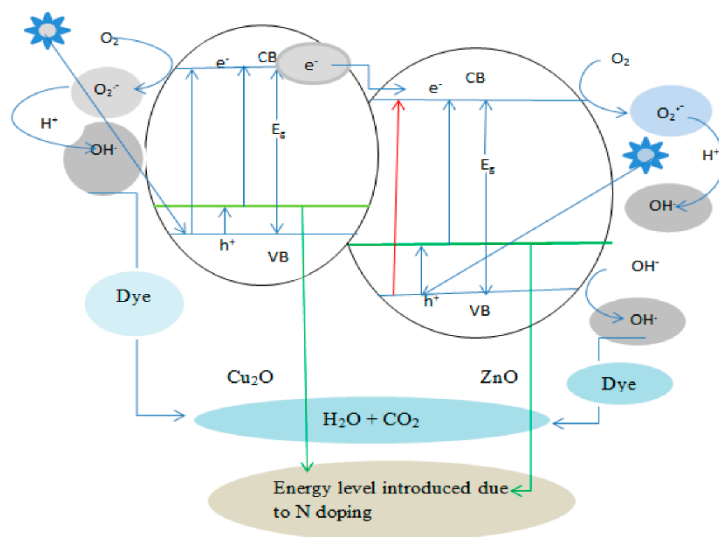
- سمیت پایین
- صرفه اقتصادی

متداول ترین فوتوکاتالیست های نانو ساختار مورد استفاده عبارتند از تیتانیوم دی اکسید، اکسید روی، فریک اکسید، سولفید روی و سولفید کادمیوم [۱۰].

نیمه رساناهایی که گاف نواری بزرگ دارند، نور را در محدوده فرابنفش جذب می کنند؛ در حالیکه استفاده از نور پر انرژی فرابنفش برای برانگیخته کردن اکسایتون ها صرفه اقتصادی ندارد. از این رو تحقیقات زیادی بر روی استفاده از نور مرئی برای این فوتوکاتالیست ها انجام شده است. نور خورشید که به سطح زمین می رسد از ۴۶ درصد نور مرئی، ۴۷ درصد تابش فروسرخ و تنها ۷ درصد نور فرابنفش تشکیل شده است. برای استفاده از نور خورشید جهت برانگیختن الکترون در فوتوکاتالیست های با گاف نواری بزرگ روش های زیر پیشنهاد شده اند

- دوپ کردن کاتالیست نیمه رسانا با فلزات واسطه مانند منگنز، مس، نیکل، روی و... [۱۱].
- دوپ کردن با غیر فلزات مانند نیتروژن، گوگرد، بور، هالوژن ها و... [۱۲].
- کوپل کردن با نیمه رساناهایی که گاف نواری کوچک دارند [۱۳].
- حساس کردن سطح کاتالیست نانو ساختار با پلیمرها و رنگ های آلی فعال در برابر نور مرئی [۱۴].
- استفاده از نانوذرات فلزی برای کمک گرفتن از خاصیت پلاسمون سطحی [۱۵].

دوپ کردن به معنای وارد کردن عناصر مهمان در ساختار کریستالی میزبان به عنوان یک نقص بلوری است که می تواند ساختار نواری ماده را دچار تغییر کند. در شکل ۳ شماتیک گاف نواری کوپل اکسیدروی-اکسید مس که



شکل ۳. گاف نواری کوپل اکسید روی - اکسید مس که نیتروژن در آنها دوپ شده است. [۲۹]

نیتروژن در آنها دوپ شده است نشان داده شده است [۲۹].

۱-۴- حذف آلاینده های آلی

فرایند فوتوکاتالیستی برای تصفیه آلاینده های آلی خطرناک به مواد بی خطری مانند کربن دی اکسید و آب استفاده فراوانی دارد. با استفاده از این تکنیک تصفیه، انواع مختلفی از الکل ها، کربوکیسلیک اسیدها، مشتقات فنولی و ترکیبات آروماتیک کلودار حذف می شوند. انتشار رنگ های آلی ناشی از صنایع نساجی به رودخانه ها تبدیل به یکی از مهم ترین نگرانی ها در کشورهای در حال توسعه شده است. برای تصفیه این آلاینده ها از نانوذرات نیمه رسانا تیتانیوم دی اکسید و اکسیدروی استفاده می شود [۱۶].

۲-۴- حذف آلاینده های معدنی

با استفاده از واکنش فوتوکاتالیستی، آلاینده های معدنی شامل یون های هالید، سیانید، تیوسیانات، آمونیاک، نترات ها و نیتريد ها را می توان به خوبی از آب حذف کرد [۱۷]. طی پژوهش های انجام شده نانوذرات تیتانیوم دی اکسید توانسته اند آلاینده های نترات نقره [۱۸] و جیوه (II) کلرید [۱۹] را با فرایند فوتوکاتالیستی از آب حذف کنند. همچنین

نانوذرات اکسیدروی با نور مرئی توانسته‌اند آلاینده‌های پتاسیم سیانید [۲۰] و کروم شش ظرفیتی [۲۱] را تصفیه کنند. در پژوهشی با استفاده از کامپوزیت نانولوله کادمیوم سولفید / تیتانات اکسیداسیون فوتوکاتالیستی آمونیاک در آب مشاهده شده است [۲۲].

۳-۴- حذف فلزات سنگین

حذف فلزات سنگین از پساب، یکی دیگر از چالش‌های موجود در تصفیه‌خانه‌ها می‌باشد؛ زیرا مقدار آن در پساب با توجه به نوع پساب می‌تواند متغیر باشد. برای حفظ سلامت انسان و افزایش کیفیت آب، حذف این آلاینده‌ها از پساب اهمیت ویژه‌ای دارد. با این وجود، با توجه به کمیاب بودن و ارزش بالای برخی از این فلزات، بازیابی آنها نسبت به حذف آنها ترجیح داده می‌شود. با استفاده از فرایند فوتوکاتالیستی، فلزات سنگین متنوعی قابل بازیابی هستند [۲۳]. بازیابی طلای سه ظرفیتی، پلاتین چهار ظرفیتی و رودیوم سه ظرفیتی با استفاده از نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید نشان داده شده است؛ در این پژوهش ۹۰ درصد طلا در pH صفر تحت تابش مرئی بازیابی شدند [۲۴]. در پژوهشی دیگر با استفاده از نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، کادمیوم از پساب حذف شد. در این پژوهش با استفاده از تابش نور با طول موج ۲۵۳.۷ نانومتر، بیش از ۹۰ درصد کادمیوم موجود در پساب حذف شده و روی سطح نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید جذب شدند [۲۵]. به منظور بازیابی فلز جیوه از پساب حاوی یون‌های این فلز، گروهی از محققان از کربن فعال و نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید استفاده کردند. با تلفیق این دو ماده، پس از تابش نور و انجام فرایند فوتوکاتالیستی، ۷۰ درصد جیوه موجود در پساب بر روی کربن فعال و نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید بازیابی شدند [۲۶]. در پژوهشی فرایند حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانو کامپوزیت تیتانیوم دی‌اکسید / طلا بررسی شده و با تیتانیوم دی‌اکسید به تنهایی مقایسه شده است. تحت تابش نور فرابنفش، کامپوزیت ۹۱ درصد حذف کروم و نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید ۸۷ درصد حذف کروم را نشان دادند. علت موثرتر بودن حذف با استفاده از کامپوزیت، جذب نور در محدوده وسیع‌تر به دلیل پدیده پلاسمون سطحی است که در نانوذرات طلا اتفاق می‌افتد بعلاوه کاهش آهنگ باز ترکیب زوج اکسایتون به دلیل حضور نانوذرات طلا [۲۷].

۴-۴- حذف میکروب‌ها

اکثر فوتوکاتالیست‌ها اثر ضد میکروبی نیز از خود نشان می‌دهند و در برابر رشد میکروارگانیسم‌ها مقاومت می‌کنند. فرایند حذف میکروب‌ها اساساً شامل تخریب دیواره سلولی با استفاده از رادیکال‌های فعالی است که طی واکنش‌های فوتوکاتالیستی تولید می‌شوند؛ که در نهایت منجر به تخریب میکروب می‌شود. باکتری‌های متنوعی مانند اشرشیا کلای

(گرم منفی) و استافیلوکوکوس اورئوس (گرم مثبت) را می توان با استفاده از فرایند فوتوکاتالیستی از پساب حذف کرد [۲۸].

۵- جمع بندی و نتیجه گیری

تصفیه پساب، فرایندی است که در آن آلاینده ها با استفاده از فرایندهای فیزیکی یا شیمیایی از فاز آبی جدا می شوند. پساب های شهری عمدتاً از آب تشکیل شده اند اما پساب های صنعتی بسته به منبع آنها می توانند غنی از رنگ های آلی، چربی ها، فلزات و... باشند. تصفیه خانه ها معمولاً پساب را در سه مرحله پاکسازی می کنند. اما این مراحل قادر به جداسازی تمام آلاینده ها مانند رنگ های آلی و فلزات سنگین نمی باشند. بعلاوه اینکه هزینه تمام شده این نوع از تصفیه به دلیل احتیاج به زیرساخت فراوان زیاد است. نانوذرات به دلیل سطح ویژه بالا و همچنین واکنش پذیری زیاد، می توانند در فرایندهای تصفیه پساب مورد استفاده قرار گیرند. فوتوکاتالیست ها دسته ای نانوذرات هستند که با دریافت تابش، در صورتی که انرژی تابش بیشتر یا برابر با گاف نواری آنها باشد، زوج الکترون-حفره (اکسایتون) تولید می کنند. اکسایتون های تولیدی در محیط مرطوب توانایی تولید رادیکال های هیدروکسیل دارند که این رادیکال ها می توانند آلاینده ها را اکسید کرده و آنها را از پساب حذف کنند. با استفاده از فوتوکاتالیست ها می توان آلاینده های آلی، معدنی، فلزات سنگین و میکروب ها را از پساب حذف کرد.

منابع

- [1] C. Fishman, The Big Thirst: The Secret Life and Turbulent Future of Water, Free Press, New York (2011).
- [2] M. R. Templeton and P. D. Butler, Introduction to Wastewater Treatment, Bookboon, London (2011)
- [3] G. Tchobanoglous, F. L. Burton, and H. D. Stensel, Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, McGraw-Hill Education, Whitby, Canada (2003).
- [4] Baruah, Sunandan, and Samir K. Pal and Joydeep Dutta. "Nanostructured Zinc Oxide for Water Treatment." *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*, vol. 2, no. 2, 2012, pp. 90–102, doi:http://dx.doi.org/10.2174/2210681211202020090.
- [5] Baruah, Sunandan, and Joydeep Dutta. "Hydrothermal Growth of ZnO Nanostructures." *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 10, no. 1, Taylor & Francis, Jan. 2009, p. 13001, doi:10.1088/1468-6996/10/1/013001.
- [6] A. D. McNaught and A. Wilkinson, IUPAC Gold Book, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).

- [7] Pirkanniemi, Kari, and Mika Sillanpää. "Heterogeneous Water Phase Catalysis as an Environmental Application: A Review." *Chemosphere*, vol. 48, no. 10, 2002, pp. 1047–60, doi:https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00168-6.
- [8] V. Pareek and A. A. Adesina, Handbook of Photochemistry and Photobiology: Inorganic Photochemistry, edited by H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, Los Angeles (2003).
- [9] Bhatkhande, Dhananjay S., et al. "Photocatalytic Degradation for Environmental Applications – a Review." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 77, no. 1, John Wiley & Sons, Ltd, Jan. 2002, pp. 102–16, doi:10.1002/jctb.532.
- [10] Hagfeldt, Anders., and Michael. Graetzel. "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems." *Chemical Reviews*, vol. 95, no. 1, American Chemical Society, Jan. 1995, pp. 49–68, doi:10.1021/cr00033a003.
- [11] KG, Kanade, et al. "Self-assembled aligned Cu doped ZnO nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation." *Materials Chemistry and Physics*, vol. 102, no. 1, 2007, pp. 98–104, doi:10.1016/j.matchemphys.2006.11.012.
- [12] Graciani, Jesús, et al. "A Theoretical Insight into the Catalytic Effect of a Mixed-Metal Oxide at the Nanometer Level: The Case of the Highly Active Metal/CeO_x/TiO₂(110) Catalysts." *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 10, American Institute of Physics, Mar. 2010, p. 104703, doi:10.1063/1.3337918.
- [13] Wu, Ling, et al. "Characterization and Photocatalytic Mechanism of Nanosized CdS Coupled TiO₂ Nanocrystals under Visible Light Irradiation." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 244, no. 1, 2006, pp. 25–32, doi:https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.08.047.
- [14] Cheng, Mingming, et al. "Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Catalyzed by Layered Iron(II) Bipyridine Complex–Clay Hybrid under Visible Irradiation." *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 65, no. 3, 2006, pp. 217–26, doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.01.010.
- [15] Kochuveedu, Saji Thomas, et al. "Surface-Plasmon-Induced Visible Light Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanospheres Decorated by Au Nanoparticles with Controlled Configuration." *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 3, American Chemical Society, Jan. 2012, pp. 2500–06, doi:10.1021/jp209520m.
- [16] Danwittayakul, Supamas, et al. "Enhancement of Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Supported Zinc Oxide Nanorods/Zinc Stannate (ZnO/ZTO) on Porous Substrates." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 38, American Chemical Society, Sept. 2013, pp. 13629–36, doi:10.1021/ie4019726.

- [17] Hoffmann, Michael R., et al. "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis." *Chemical Reviews*, vol. 95, no. 1, American Chemical Society, Jan. 1995, pp. 69–96, doi:10.1021/cr00033a004.
- [18] Ohtani, Bunsho., et al. "Photocatalytic Activity of Titania Powders Suspended in Aqueous Silver Nitrate Solution: Correlation with PH-Dependent Surface Structures." *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, no. 13, American Chemical Society, June 1987, pp. 3550–55, doi:10.1021/j100297a017.
- [19] Serpone, N., et al. "AM1 Simulated Sunlight Photoreduction and Elimination of Hg(II) and CH₃Hg(II) Chloride Salts from Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide." *Solar Energy*, vol. 39, no. 6, 1987, pp. 491–98, doi:https://doi.org/10.1016/0038-092X(87)90056-9.
- [20] Doménech, J., and J. Peral. "Removal of Toxic Cyanide from Water by Heterogeneous Photocatalytic Oxidation over ZnO." *Solar Energy*, vol. 41, no. 1, 1988, pp. 55–59, doi:https://doi.org/10.1016/0038-092X(88)90115-6.
- [21] Yoon, Jaekyung, et al. "Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium (Cr(VI)) Using Rotating TiO₂ Mesh." *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 26, no. 5, 2009, pp. 1296–300, doi:10.1007/s11814-009-0228-1.
- [22] Chen, Y. C., et al. "Photocatalytic Oxidation of Ammonia by Cadmium Sulfide/Titanate Nanotubes Synthesised by Microwave Hydrothermal Method." *Water Science and Technology*, vol. 63, no. 3, Feb. 2011, pp. 550–57, doi:10.2166/wst.2011.256.
- [23] Joshi, Kamlesh M., et al. "Photocatalytic removal of Ni (II) and Cu (II) by using different Semiconducting materials." *Advances in Applied Science Research* 2.3 (2011): 445-54.
- [24] Borgarello, Enrico, et al. "Light-Induced Reduction of Rhodium(III) and Palladium(II) on Titanium Dioxide Dispersions and the Selective Photochemical Separation and Recovery of Gold(III), Platinum(IV), and Rhodium(III) in Chloride Media." *Inorganic Chemistry*, vol. 25, no. 25, American Chemical Society, Dec. 1986, pp. 4499–503, doi:10.1021/ic00245a010.
- [25] Skubal, L., et al. "Cadmium Removal from Water Using Thiolactic Acid-Modified Titanium Dioxide Nanoparticles." *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry - J PHOTOCHEM PHOTOBIOLOG A-CHEM*, vol. 148, May 2002, pp. 393–97, doi:10.1016/S1010-6030(02)00069-2.
- [26] Zhang, Fu-Shen, Jerome O. Nriagu, and Hideaki Itoh. "Photocatalytic removal and recovery of mercury from water using TiO₂-modified sewage sludge carbon." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 167.2-3 (2004): 223-228.
- [27] Liu, Xinjuan, et al. "TiO₂–Au Composite for Efficient UV Photocatalytic Reduction of Cr(VI)." *Desalination and Water Treatment*, vol. 51, no. 19–21, Taylor & Francis, May 2013, pp. 3889–95, doi:10.1080/19443994.2013.781739.

[28] Mills, Andrew, and Stephen Le Hunte. "An Overview of Semiconductor Photocatalysis." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 108, no. 1, 1997, pp. 1–35, doi:[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4).

[29] Gaim, YohannesTeklemariam, et al. "Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of N-doped Cu₂O/ZnONanocomposite on Degradation of Methyl Red." *Journal of Composites Science* 3.4 (2019): 93.

دارورسانی هدفمند (۱): اصول و مبانی

چکیده

سیستم‌های دارورسانی، سیستم‌هایی هستند که توانایی رساندن دارو به بافت‌ها، اندام‌ها، سلول‌ها و اندام‌های درون سلولی مورد نظر با استفاده از انواع حامل‌ها را دارند. سیستم‌های دارورسانی راه‌کاری مناسب برای تحویل دارو هستند که امکان کنترل دوز دارو، و نیز زمان و مکان رهایش دارو را فراهم می‌سازند. استفاده از سیستم‌های هدفمندی که غلظت مناسبی از دارو را در محل آسیب‌دیده رها می‌کند، کارآیی درمان را افزایش داده و از عوارض جانبی دارو بر سایر اعضای بدن جلوگیری می‌نماید. هم‌چنین، دارو به مدت طولانی‌تری در خون باقی می‌ماند. مهم‌ترین کاربرد دارورسانی هدفمند در درمان انواع سرطان‌ها است، چرا که استفاده از این روش عوارض جانبی داروهای سمی ضد سرطان را کاهش می‌دهد. در سال‌های گذشته توسعه سازوکارهای مختلف برای بهبود رهایش دارو در درمان انواع بیماری‌های مختلف به شدت مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله، به طور اجمالی به معرفی فرآیند دارورسانی هدفمند پرداخته می‌شود و رهایش کنترل‌شده دارو مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. سیستم‌های دارورسانی با نیروهای فیزیکی با استفاده از نیروهای بیرونی مختلف مانند میدان مغناطیسی، فراصوت، نور، حرارت و میدان الکتریکی به طور مفصل مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

کلمات کلیدی

دارورسانی هدفمند، رهایش دارو، هدف‌گیری فیزیکی، درمان سرطان، فراصوت، نانوذرات مغناطیسی.

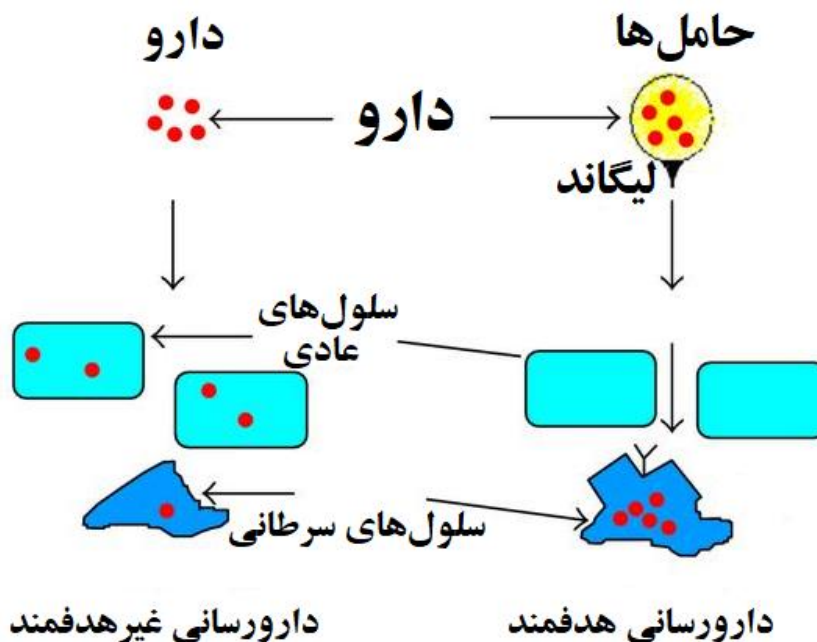
۱- مقدمه

روش‌های متداول رهایش دارو در بدن شامل رهایش از طریق (۱) گوارشی مانند قرص، کپسول و شربت خوراکی و (۲) غیرگوارشی مانند تزریق، قطره‌های چشمی و کرم‌های موضعی است. حین استفاده از این روش‌ها، رهایش دارو در فواصل زمانی مشخص پس از مصرف دارو انجام می‌گیرد. رهایش و جذب دارو در جریان گردش خون حین دارورسانی با روش‌های متداول، مستلزم پیمایش دارو در بدن است که طی آن، دارو با محیط اسیدی معده مواجه شده

و از اتصالات سخت سلول‌های دیواره روده عبور می‌کند و در نهایت، به چرخه درون کبدی وارد شود. در حال حاضر بیش تر داروها با استفاده از روش‌های سنتی، مانند خوراکی و تزریقی، به محل اثر خود می‌رسند. استفاده از این روش‌ها باعث هدررفت مقادیر قابل توجهی از داروی بارگذاری شده در قرص یا آمپول در طول عبور از دستگاه گوارش، دستگاه گردش خون و بافت‌های میانی می‌شود. بنابراین، برای این که غلظت مورد نیاز از دارو به محل مورد نظر برسد، نیاز به بارگذاری غلظت بسیار بیش تری از دارو وجود دارد که این موضوع منجر به افزایش هزینه، اتلاف مواد دارویی و آسیب به سایر بافت‌های بدن می‌شود. به بیان ساده‌تر، در نگرش‌های سنتی دارورسانی عقیده بر این است که اگر غلظت کافی از دارو وارد گردش خون شود، در نهایت، مقداری از آن برای درمان بیماری به محل اثر مورد نظر می‌رسد؛ با این وجود، مقدار زیادی از داروی رها شده در مسیر باعث ایجاد عوارض جانبی در بافت‌های سالم بدن می‌شود.

سیستم‌های دارورسانی هدفمند برای انتقال دارو، با غلظت مشخص، به بافت آسیب دیده مورد استفاده قرار می‌گیرند تا اثر درمانی مطلوبی ایجاد کنند. اهداف اصلی طراحی سیستم‌های دارورسانی شامل (۱) افزایش حلالیت در آب و پایداری شیمیایی عوامل فعال دارویی، (۲) بهبود فعالیت دارویی و (۳) کاهش عوارض جانبی است. سیستم‌های نوین دارورسانی از اوایل دهه ۱۹۵۰ میلادی، هم‌زمان با معرفی اولین فرمولاسیون رهایش دکسدرین^{۲۱۲}، به‌طور مستمر در حال پیشرفت هستند. فرآیند دارورسانی هدفمند، باعث حفظ غلظت مناسب دارویی در مدت زمان‌های طولانی شده و بسیاری از محدودیت‌های متداول درمانی مانند تعداد دوزهای مصرفی، غلظت اولیه دارو و عوارض جانبی ناشی از انتشار دارو به‌طور نامنظم در بدن را به شدت کاهش می‌دهد. هر سیستم دارورسانی هدفمند شامل دارو، حامل و لیگاند است که در آن، نحوه انتشار، سوخت و ساز و جذب سلولی دارو، با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی، و نیز رفتار زیستی حامل و لیگاند تعیین می‌شود. بنابراین، با طراحی مطلوب حامل و لیگاند، امکان افزایش کارایی دارو در بافت بیمار و هم‌چنین، کاهش سمیت دارو در سایر بافت‌های سالم فراهم می‌شود. شکل ۱ شمایی از اجزای سیستم‌های دارورسانی هدفمند و غیرهدفمند را نشان می‌دهد.

²¹² Dexedrine



شکل ۱- شمایی از اجزای سیستم‌های دارورسانی هدفمند و غیرهدفمند. کارآیی بهتر سیستم‌های دارورسانی هدفمند در رساندن دارو به سلول‌های سرطانی و عدم ایجاد عوارض جانبی بر سلول‌های عادی به طور واضح نشان داده شده است. [1].

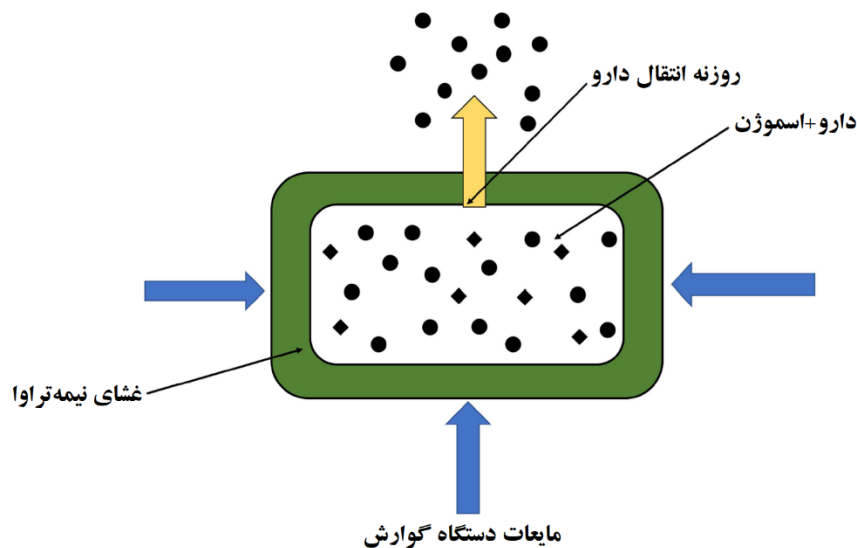
۲- پیش‌نیازها

پیش از پرداختن به مبانی و انواع سیستم‌های دارورسانی هدفمند، ابتدا نیاز به آشنایی بیش‌تر با تعدادی از مفاهیم وجود دارد که در ادامه مورد بحث قرار گرفته است.

- پمپ‌های اسمزی^{۲۱۳} از یک هسته مرکزی حاوی دارو و اسموژن^{۲۱۴} که با غشایی نیمه‌تراوا پوشانده شده، تشکیل می‌شوند. با جذب آب توسط هسته، حجم هسته افزایش پیدا می‌کند که این امر موجب بیرون‌رانده شدن محلول حاوی دارو از طریق خروجی‌های موجود روی غشا می‌شود. اسموژن خود از نمک‌های معدنی و کربوهیدرات‌ها تشکیل شده است. شمایی از مکانیزم رهایش دارو با پمپ‌های اسمزی ساده در شکل ۲ آورده شده است.

²¹³ Osmotic pumps

²¹⁴ Osmogen



شکل ۲- شمایی از مکانیزم رهائش دارو با پمپ‌های اسمزی ساده [2].

- نیمه عمر در دارورسانی، مدت زمانی است که طی آن مقدار دارو در بدن، نصف مقدار اولیه آن می شود. به طور کلی، نیمه عمر بستگی به چگونگی پردازش دارو توسط بدن و دفع آن دارد و می تواند از چند ساعت تا چند هفته باشد.
- میسل‌ها^{۲۱۵} ذرات کلوییدی هستند که از تجمع مولکول‌های آمفی‌فیل^{۲۱۶} تشکیل می شوند. آمفی فیل به مولکول‌هایی گفته می شود که هم منطقه آب دوست (قطبی) و هم منطقه آب گریز (غیرقطبی) داشته باشند.
- طیف مادون قرمز به سه ناحیه نزدیک، میانه و دور تقسیم می شود. مادون قرمز نزدیک در محدوده طول موج $4000-4300 \text{ cm}^{-1}$ قرار دارد.

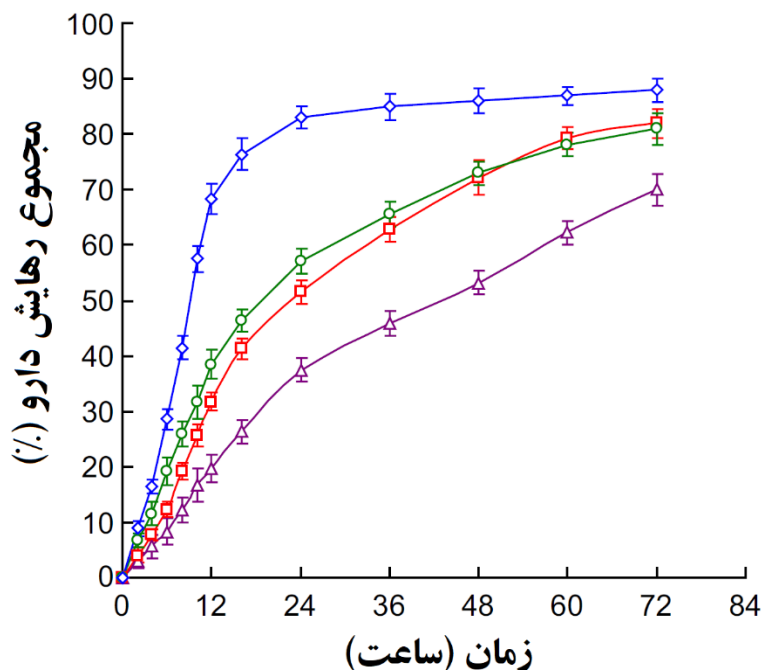
۳- پروفایل رهائش دارو^{۲۱۷}

به میزان رهائش دارو در جریان خون برحسب زمان، پروفایل رهائش دارو اطلاق می شود. پروفایل‌های رهائش دارو از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند، زیرا به تعیین بهترین راه برای تجویز یک داروی خاص کمک می کند. مثالی از پروفایل رهائش دارو با حامل‌های مختلف در شکل ۳ آورده شده است.

²¹⁵ Micelle

²¹⁶ Amphiphilic

²¹⁷ Drug release profile



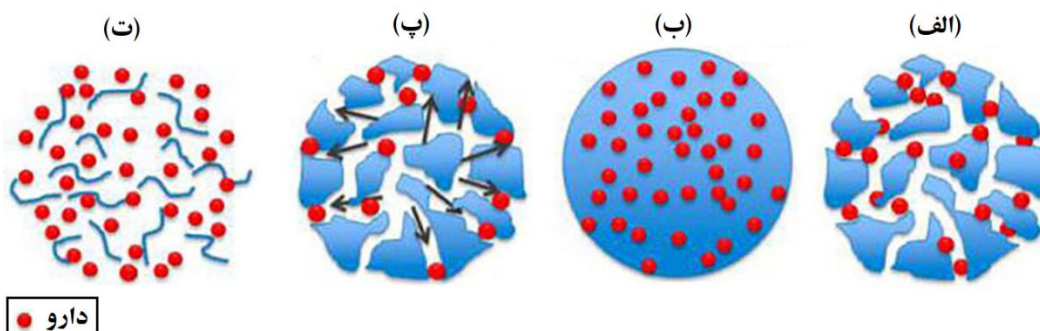
شکل ۳- مثالی از پروفایل رهایش دارو با حامل‌های مختلف [3].

در شکل ۳، منحنی‌هایی که با رنگ‌های مختلف نشان داده شده‌اند، نماینده حامل‌های متفاوت برای انتقال دارو هستند. سریع‌ترین نرخ رهایش دارو با استفاده از حاملی که با رنگ آبی نشان داده شده است، رخ می‌دهد؛ به طوری که حدود ۸۰٪ از داروی بارگذاری شده در ۲۴ ساعت ابتدایی رهائی می‌شود. در نتیجه، برای افزایش کارایی دارورسانی هدفمند بهتر است ابتدا پروفایل رهایش دارو به طور دقیق بررسی شده و بسته به نیاز بافت آسیب‌دیده به غلظت دارو در بازه زمانی مشخص، حامل مناسب برای دارورسانی انتخاب شود.

به طور کلی، مقدار رهایش دارو بستگی به یک یا چند سازوکار مشخص درون بدن دارد. اصلی‌ترین عوامل موثر بر میزان رهایش دارو در بدن شامل موارد زیر هستند:

- آزادسازی داروی متصل شده به سطح؛
- انتشار از عرض زمینه‌های (ماتریکس‌های) حامل؛
- انتشار از دیواره میکروکپسول‌ها و میکروذرات؛
- فرسایش و تخریب ماتریکس حامل؛
- مکانیزم ترکیبی از فرآیندهای فرسایش/انتشار.

شکل ۴ شمایی از مهم ترین سازوکارهای رهاسازی دارو از سیستم های دارورسانی پلیمری را نشان می دهد.



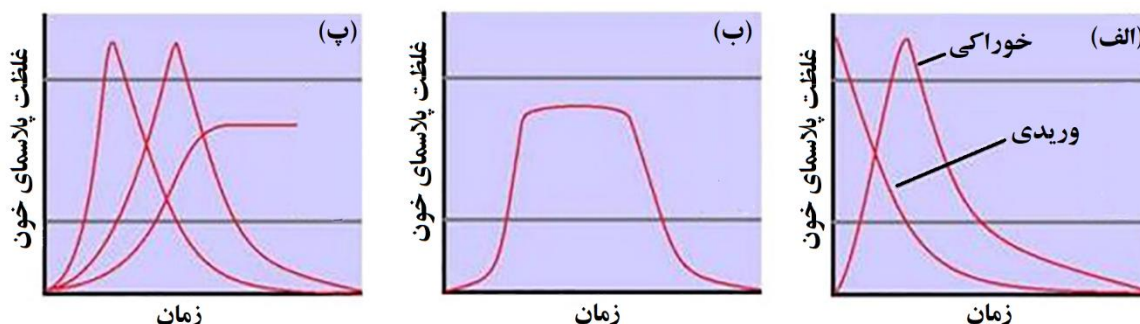
شکل ۴- شمایی از مهم ترین سازوکارهای رهاسازی دارو از سیستم های دارورسانی پلیمری: (الف) انتشار دارو از منافذ آبی، (ب) انتشار از دیواره زمینه پلیمری، (پ) پمپ اسمزی و (ت) فرسایش [4].

شکل ۴- الف شمایی از سازوکار رهایش دارو بدون استفاده از حامل را نشان می دهد. مزیت اصلی این سازوکار، استفاده از فرمولاسیون های معمولی و پایین تر بودن هزینه تولید آن است. هنگام استفاده از این سازوکار باید توجه داشت که در مورد بیش تر داروهای مورد استفاده، هرچه غلظت پلاسمایی دارو بیش تر باشد، میزان تخریب و حذف آن از خون نیز بیش تر می شود. در ابتدای تزریق وریدی یا اندکی پس از جذب خوراکی دارو به گردش خون، غلظت دارو به بالاترین میزان خود می رسد. بنابراین، در این بازه زمانی نرخ تخریب دارو بالا بوده و با گذشت زمان، غلظت پلاسمایی دارو کم تر شده و میزان حذف آن نیز کاهش می یابد.

در شکل ۴- ب، رهایش دارو با سیستم های مرتبه صفر²¹⁸ نشان داده شده است. در سیستم های مرتبه صفر، نرخ تخریب مواد در پلاسمای خون ثابت است و نیمه عمر آن می تواند از چند ساعت تا چند ماه باشد. در رهایش دارو مرتبه صفر، دارو با نرخ ثابت از حامل رها می شود، بنابراین پروفایل غلظت-زمان ثابت است. برخلاف رهایش مرتبه اول، استفاده از این سیستم دارورسانی به دلیل توانایی آن در رهاسازی دارو با سرعت ثابت طی درمان های طولانی مدت، مشکل رهایش سریع دارو وجود نخواهد داشت. رهایش مرتبه صفر یک راه کار ایده آل برای بهبود تاثیر درمانی و اجتناب از عوارض جانبی دارو است.

²¹⁸ Zero-order drug release

در سازوکار رهایش دارو با مکانیزم فرسایش که در شکل ۴-ج آورده شده، امکان رهایش دارو پس از تاخیر زمانی از پیش تعیین شده وجود دارد. به بیان ساده تر، دارو درون یک کپسول نامحلول که با قرص فرسایش پذیر مهروموم شده قرار می گیرد و پس از مدتی با فرسایش قرص^{۲۱۹}، شروع به رهاشدن در بدن می کند. نرخ فرسایش قرص فرسایش پذیر، تعیین کننده زمان رهاسازی است. شکل ۵ پروفایل رهایش دارو با استفاده از سیستم های مختلف دارورسانی هدفمند را نشان می دهد.



شکل ۵- پروفایل رهایش دارو با استفاده از سیستم های مختلف دارورسانی هدفمند: (الف) رهایش دارو بدون حامل، (ب) رهایش مرتبه صفر دارو و (پ) رهایش دارو با فرسایش [5].

۴- کنترل رهایش دارو

همان طور که پیش تر نیز اشاره شد، امکان کنترل زمان، مکان و نرخ رهایش دارو با استفاده از سیستم های دارورسانی سنتی وجود ندارد. هم چنین، میزان داروی آزاد شده در بافت هدف باید به گونه ای باشد که تا زمان رسیدن دوز بعدی دارو، نیاز درمانی بیمار را برطرف کند؛ چرا که در نوبت های متناوب مصرف دارو، ممکن است نوسانات غلظت دارو از بازه موردنظر فراتر رفته و عوارض جانبی بیش تری ایجاد کند.

از سویی دیگر، بسیاری از داروها ناپایدار و سمی بوده و دوره اثربخشی آنها کوتاه است. هم چنین، انحلال پذیری برخی از داروها در آب مطلوب نیست. سیستم های نانومتری حامل دارو با داشتن ویژگی های عالی مانند کپسوله کردن بسیاری از داروها برای حفاظت از دارو در حین فرآیند انتقال و رهایش کنترل شده و تحویل به بافت هدف، راه کاری منحصربه فرد برای غلبه بر چالش های اشاره شده هستند. نکته قابل توجه در مورد سیستم های دارورسانی، ویژگی های

²¹⁹ Erodible tablet

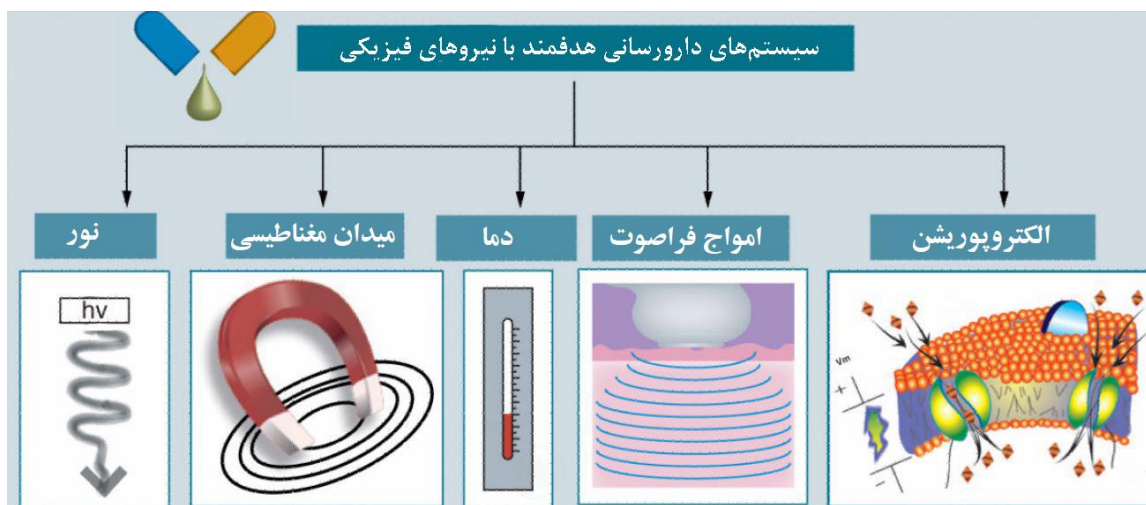
شیمیایی، فیزیکی و مورفولوژیکی منحصر به فرد هر سیستم است. این سیستم‌ها با برهم کنش‌های شیمیایی مختلف مانند پیوندهای کووالانسی و هیدروژنی، و یا با برهم کنش‌های فیزیکی مانند برهم کنش‌های الکترواستاتیک و وان دروالسی، به انواع داروهای قطبی و غیرقطبی متصل شده و آن‌ها را به‌طور کنترل شده، با غلظت مشخص در محل مورد نظر رها می‌کنند. ترکیب شیمیایی و شکل نانوذرات، هنگام استفاده از آن‌ها به‌عنوان نانو حامل در دارورسانی هدفمند تاثیر چشم‌گیری در پروفایل رهایش کنترل شده دارو دارند. به‌طور کلی، رهایش دارو از سیستم‌های نانومتری حامل دارو با سازوکارهای مختلف انتشار، انحلال، واکنش شیمیایی و رهاسازی با دریافت یک محرک خاص صورت می‌گیرد.

۵- هدف‌گیری فیزیکی

یکی از روش‌های آزادسازی برنامه‌ریزی شده داروها حین دارورسانی هدفمند، استفاده از سیستم‌های دارورسانی پاسخ‌گو به محرک^{۲۲۰} است. این سیستم‌ها در اثر تغییر ساختار، حلالیت، شکل، اندازه یا بار سطحی به دنبال پاسخ به یک یا چند محرک، بار دارویی خود را در محل مورد نظر رها می‌کنند. محرک‌ها را می‌توان براساس منشأ آن‌ها به دو بخش داخلی و خارجی، و یا بسته به نوع سیگنال به دو دسته شیمیایی و فیزیکی طبقه‌بندی کرد. شکل ۶ تعدادی از سیستم‌های دارویی هدفمند با نیروهای فیزیکی که به نیروهای مختلف خارجی مانند میدان مغناطیسی، فراصوت، نور، حرارت و میدان الکتریکی، در رهایش عوامل دارویی پاسخ می‌دهند را آورده است. میان عوامل خارجی اشاره شده، استفاده از میدان مغناطیسی، میدان الکتریکی (الکتروپوریشن)^{۲۲۱}، نور و امواج فراصوت به‌شدت مورد توجه قرار گرفته است.

²²⁰ Stimulus-responsive drug delivery

²²¹ Electroporation



شکل ۶- تعدادی از سیستم‌های دارویی هدفمند با نیروهای فیزیکی [6].

۵-۱- نانوذرات و میدان مغناطیسی

در سال‌های گذشته، استفاده از نانوذرات مغناطیسی در حوزه‌های مختلف مهندسی پزشکی^{۲۲۲} مانند جداسازی مغناطیسی سلول‌ها و اجزای زیستی، دارورسانی، درمان گرمایشی تومورها با امواج رادیویی و تصویربرداری MRI^{۲۲۳}، به دلیل خصوصیات منحصر به فرد آن‌ها به شدت افزایش یافته است. به برخی از این ویژگی‌ها در ادامه اشاره شده است:

- برهم کنش دوقطبی‌های مغناطیسی در اثر یک میدان مغناطیسی خارجی. این برهم کنش باعث تجمع نانوذرات در بافت مورد نظر می‌شود.
 - امکان بهینه‌سازی سطح با عامل دار کردن نانوذرات برای افزایش زیست‌سازگاری.
- اساس استفاده از نانوذرات مغناطیسی در دارورسانی، مبتنی بر تاثیر میدان‌های مغناطیسی خارجی روی نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با پلیمر است. این نانوذرات نقش حامل را ایفا می‌کنند. میدان مغناطیسی مورد استفاده می‌تواند ذرات را به سمت اهداف درمانی مورد نظر انتقال داده و در آن‌جا جمع‌آوری کند. هم‌چنین، ابعاد نانومتری این ذرات، امکان برهم کنش با هسته سلول‌ها را فراهم می‌کند. طراحی موثر نانوذرات مغناطیسی مورد استفاده در سیستم‌های دارورسانی بسیار حساس و پیچیده است و اصول مهمی مانند توانایی حمل و نگهداری بار دارویی مورد

²²² Biomedical engineering

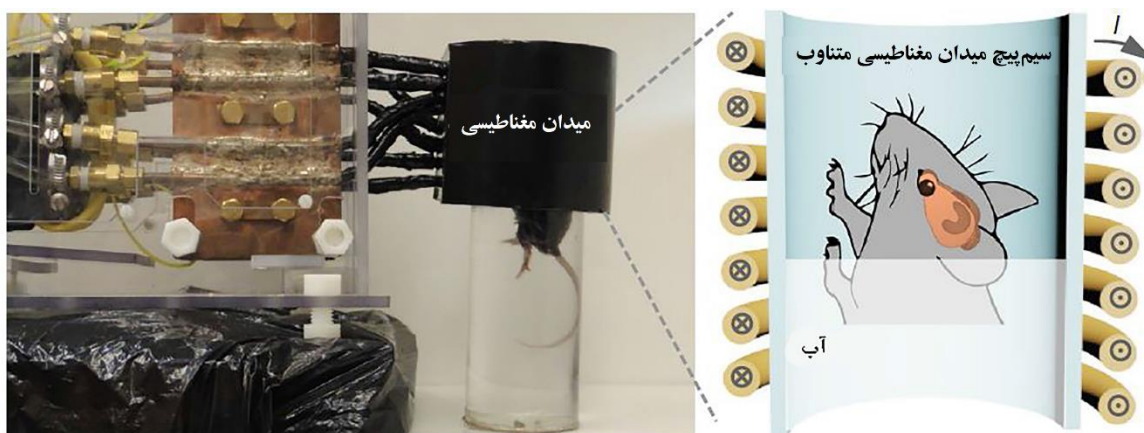
²²³ Magnetic resonance imaging (MRI)

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

نظر، قابلیت حمل چندین دارو و مواد شیمیایی برای بهبود اثربخشی درمانی و نیز، مکانیزم و میزان آزاد رها سازی دارو باید در نظر گرفته شود.

یکی از موارد استفاده از نانوذرات مغناطیسی در دارورسانی هدفمند، دارورسانی به مغز است. درمان دارویی مغز با تزریق مستقیم دارو، به بیهوش کردن بیمار، باز کردن جمجمه و کاشت لوله در مغز نیاز دارد (روشی تهاجمی است). نتایج پژوهش‌های اخیر، امکان دارورسانی به مغز با بیش‌ترین دقت و کم‌ترین تهاجم، با استفاده از نانوذرات مغناطیسی را تایید کرده است.

همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌کنید، در سیستم دارورسانی نوین، نانوذرات مغناطیسی همراه با دارو در کره‌های لیپیدی بسته‌بندی می‌شوند. هنگامی که سیستم حامل دارو تحت یک میدان مغناطیسی متناوب با فرکانس بالا قرار می‌گیرد، نانوذرات به مقدار ۵ درجه سانتی‌گراد گرم شده و کره‌های چربی متخلخل می‌شوند تا بدون آزاد کردن نانوذرات مغناطیسی، مواد دارویی در ناحیه مورد نظر مغز رها کنند. با خاموش شدن میدان مغناطیسی، کره‌های لیپیدی دوباره مهروموم شده و آزادسازی دارو متوقف می‌شود. امکان استفاده از سیستم رهایش دارو با میدان مغناطیسی برای گستره وسیعی از داروها وجود دارد.

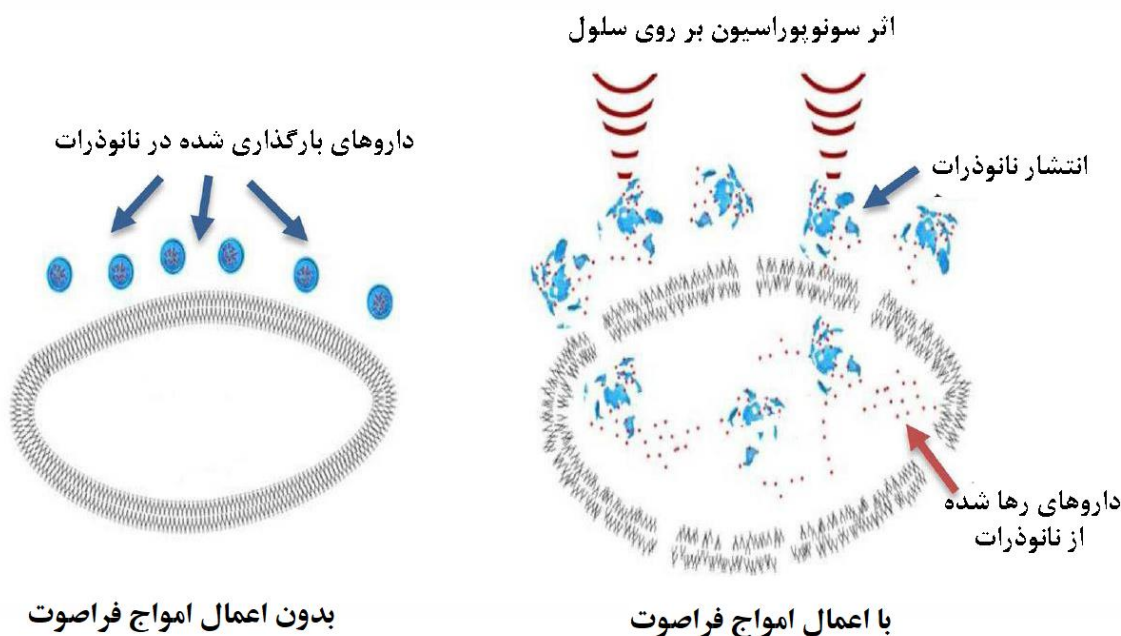


شکل ۷- تصویر آزمایشگاهی از سیستم دارورسانی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی تحت میدان مغناطیسی و شمایی از یک موش آزمایشگاهی که در سیم‌پیچ میدان مغناطیسی متناوب قرار گرفته است [7].

۵-۲- امواج فراصوت

کاربرد امواج فراصوت برای بهبود دارورسانی به بافت‌های هدف در بدن از اوایل دهه ۱۹۵۰ میلادی مورد مطالعه قرار گرفته است. فرکانس و شدت امواج فراصوت، روی سلول‌ها و بافت‌های زنده‌ای که در معرض انرژی این امواج قرار می‌گیرند، تاثیرات مختلفی می‌گذارند. بنابراین، می‌توان با تغییر فرکانس و شدت امواج فراصوت مقاصد درمانی متفاوتی را دنبال کرد.

یکی از تاثیراتی که امواج فراصوت روی سلول‌ها و بافت‌ها می‌گذارد، سونوپوراسیون^{۲۲۴} است. در فرآیند سونوپوراسیون، نیروی مکانیکی امواج فراصوت باعث افزایش اندازه منافذ غشای پلاسمایی می‌شوند. امواج فراصوت، ضمن از بین بردن یکپارچگی غشای پلاسمایی و ایجاد تخلخل، ورود غیرفعال نانوذرات و حامل‌های دارویی را امکان‌پذیر می‌سازند. شکل ۸ شمایی از تاثیر امواج فراصوت بر انتشار نانوذرات حامل دارو و فرآیند رهایش دارو را نشان می‌دهد.

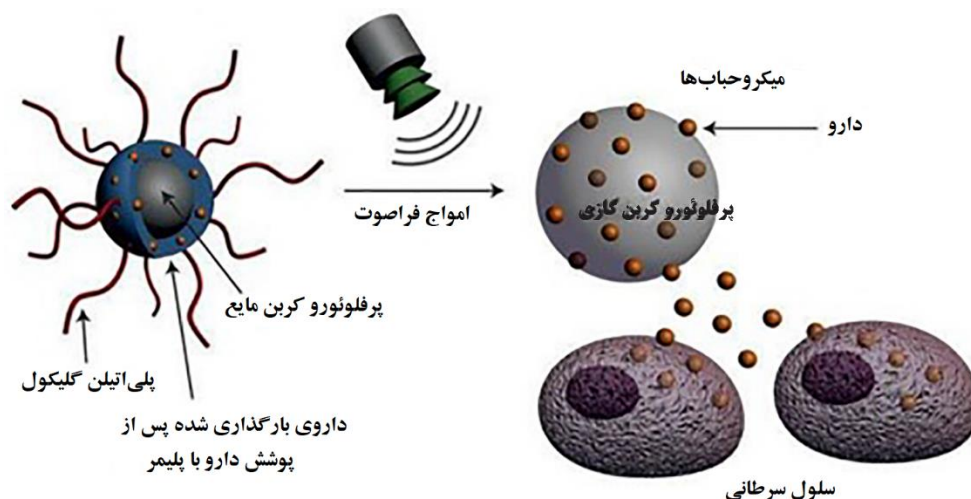


شکل ۸- شمایی از تاثیر امواج فراصوت بر انتشار نانوذرات حامل دارو و فرآیند رهایش دارو [8].

یکی دیگر از روش‌های دارورسانی با امواج فراصوت، تولید میکرو حباب‌های حاوی ترکیبات دارویی هستند. میکرو حباب‌ها، ساختاری دولایه دارند که شامل یک هسته گازی شکل (پرفلوئورو کربن) و یک غشای پلیمری مانند

²²⁴ Sonoporation

میسسل های پلیمری یا لیپیدی است. پس از اعمال امواج فراصوت، حباب های ریزی درون غشای این ذرات تولید می شود که به این پدیده، حفره زایی²²⁵ گفته می شود. با گذشت زمان، به تدریج به تعداد حباب های ریز افزوده شده و منافذ غشا افزایش می یابد. تا زمانی که سیستم حامل دارو تحمل افزایش فشار داخلی را داشته باشد، دارو به آرامی در بافت مورد نظر از حامل جدا می شود. شکل ۹ شمایی از دارورسانی هدفمند با امواج فراصوت برای رهایش دارو در بافت سرطانی را نشان می دهد.



شکل ۹- شمایی از دارورسانی هدفمند با امواج فراصوت برای رهایش دارو در بافت سرطانی [11].

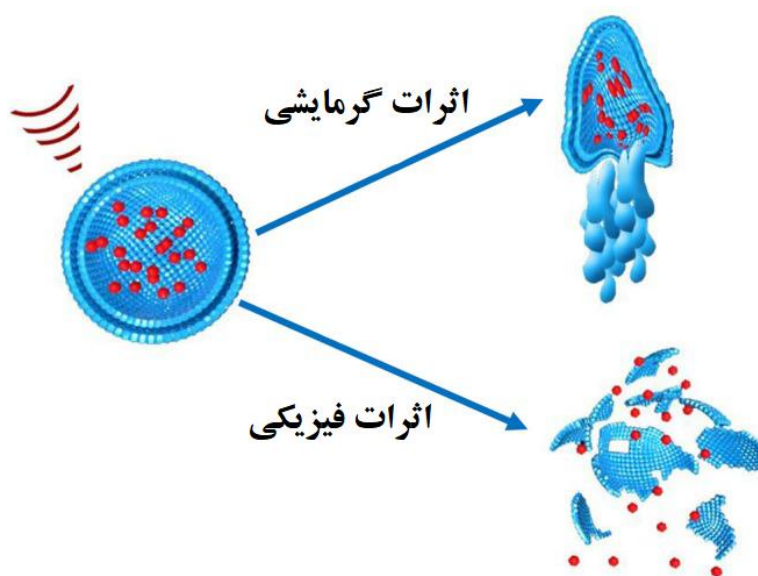
کادر آموزشی

کارآزمایی های بالینی مهم ترین مطالعات پزشکی روی انسان ها برای بررسی اثرات دارو و شیوه های درمانی جدید به شمار می روند. در مرحله اول، بهترین راه به کارگیری روش درمانی و دوز موثر فرمول دارویی جدید مشخص می شود. مرحله دوم، مطالعه ای برای آزمودن اثرات ضد سرطانی دارو است. در مرحله سوم، نتیجه درمان افراد با کاربرد درمانی جدید، با نتایج حاصل از روش های متداول و سنتی مقایسه می شود. مرحله چهارم مطالعه در مورد عوارض جانبی داروهایی است که با تایید کاربری به بازار عرضه شده است.

²²⁵ Cavitation

۵-۳- دما

سونوپوراسیون و حفره‌زایی به عنوان اثرات غیرحرارتی امواج فراصوت شناخته می‌شوند. استفاده از امواج فراصوت در بافت زنده باعث چرخش یا لرزش مولکول‌های زیستی می‌شود. این حرکات مکانیکی و فشار متراکم‌سازی، منجر به ایجاد گرمای (غیر طبیعی) موضعی در بافت مورد نظر می‌شود. استفاده از گرمای این امواج در پزشکی، نوع دیگری از تأثیرات امواج فراصوت است که در اصطلاح به آن، هایپرترمی^{۲۲۶} اطلاق می‌شود. تاکنون تنها چند سیستم لیپوزومی حساس به دما وارد مرحله دوم یا سوم کارآزمایی‌های بالینی شده‌اند. برای مثال، ThermoDox، داروی دوکسوروبیسین^{۲۲۷} برای درمان سرطان سینه و کبد در مرحله سوم، و Allovectin یک روش ژن‌درمانی برای سرطان پوست ملانوما در مرحله دوم کارآزمایی‌های بالینی قرار دارند. بیش‌تر سامانه‌های رهایش دارو با امواج فراصوت که داروی بارگذاری شده در آن‌ها با افزایش دما آزاد می‌شود، از لیپیدهایی با دمای انتقال فاز حدود ۴۰ درجه سانتی‌گراد ساخته شده‌اند، زیرا می‌توان با کنترل فرکانس امواج رادیویی یا استفاده از امواج فراصوت با شدت زیاد به این دما رسید. شکل ۱۰ شمایی از اثرات گرمایشی و فیزیکی استفاده از امواج فراصوت در سیستم‌های دارورسانی را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰- شمایی از اثرات گرمایشی و فیزیکی استفاده از امواج فراصوت در سیستم‌های دارورسانی [12].

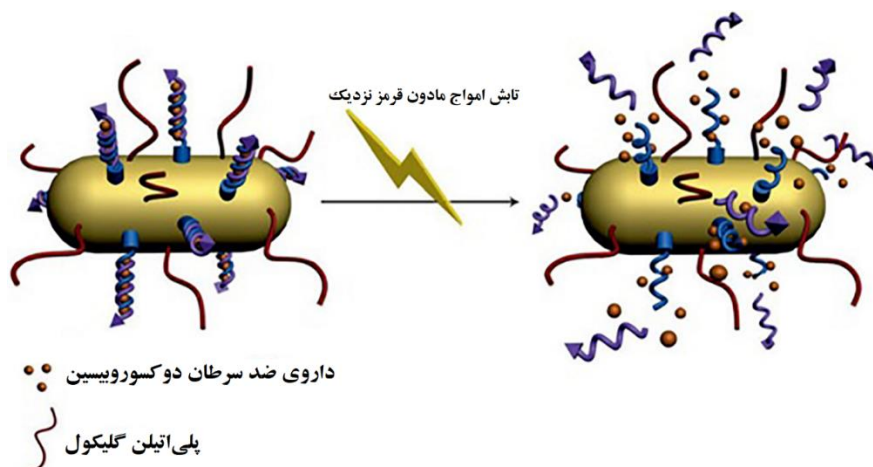
²²⁶ Hyperthermia

²²⁷ Doxorubicin

۵-۴- نور

استفاده از تابش نور در کاربردهای پزشکی از سال‌های دور مورد توجه بوده است. در دهه‌های گذشته، استفاده از روش‌های درمان مبتنی بر نور^{۲۸} به شدت توسعه یافته‌اند. دلیل استفاده از تابش نور در رهایش کنترل‌شده دارو، امکان کنترل و تنظیم ویژگی‌های فیزیکی نور مانند شدت و طول موج، با استفاده از فیلتر، فوتوماسک و لیزر است. پژوهش‌های مختلفی در زمینه رهایش تک‌مرحله‌ای یا چندمرحله‌ای دارو با سیستم‌های حساس به نور انجام پذیرفته است. مهم‌ترین چالش پیش روی استفاده موفقیت‌آمیز از سیستم‌های رهایش دارو با نور، محدود بودن عمق نفوذ نور به بدن است. البته در برخی موارد، استفاده از مواد حساس به طول موج‌های بالاتر و یا به کارگیری فناوری‌های دو فوتونی و استفاده از لیزر مادون قرمز نزدیک، می‌تواند بر این چالش غلبه کند. طول موج مشخصی از طیف‌های فرابنفش، مرئی و مادون قرمز نزدیک در حوزه دارورسانی هدفمند مورد استفاده قرار می‌گیرند. ناحیه مادون قرمز نزدیک، از عمق نفوذ بالاتری برخوردار است که این ویژگی سبب کاهش پراش اشعه و احتمال آسیب بافتی می‌شود. بنابراین، استفاده از طیف مادون قرمز نزدیک در کاربردهای پزشکی و آزمایش‌های بالینی بسیار موثر است.

برای مثال، هنگامی که داروی ضد سرطان دوکسوروبیسین بارگذاری شده در نانوکره‌های توخالی طلا در معرض تابش با طول موج ۸۰۸ نانومتر قرار گیرند، فعالیت ضدسرطانی افزایش و سمیت دارویی کاهش خواهد یافت. همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، تبدیل تابش موج مادون قرمز نزدیک به حرارت، باعث افزایش سرعت رهایش ترکیب‌های دارویی می‌شود.



شکل ۱۱- شمایی از تاثیر تابش طیف مادون قرمز نزدیک بر میزان رهایش داروی ضدسرطان [11].

۵-۵- میدان الکتریکی

استفاده از میدان الکتریکی برای کنترل و بهبود کیفیت دارورسانی در دهه ۱۹۸۰ میلادی مطرح شده است. در این مکانیزم، تکانه‌های الکتریکی^{۲۲۹} با ولتاژ بالا نفوذپذیری سلول را افزایش می‌دهند. به بیان دیگر، تشکیل نانو حفرات در غشای پلاسمایی، امکان انتقال حامل‌های دارو و مولکول‌های شامل پروتئین‌ها، آنتی‌بادی‌ها و الیگونوکلوئیدها^{۲۳۰} را فراهم می‌کند.

۶- نتیجه‌گیری

سیستم‌های دارورسانی، سیستم‌هایی هستند که توانایی رساندن دارو به بافت‌ها، اندام‌ها، سلول‌ها و اندام‌های درون سلولی مورد نظر با استفاده از انواع حامل‌ها را دارند. سیستم‌های دارورسانی راه‌کاری مناسب برای تحویل دارو هستند که امکان کنترل دوز دارو، و نیز زمان و مکان رهایش دارو را فراهم می‌سازند. در این مقاله، به معرفی سیستم‌های دارورسانی و اصول و مبانی آن پرداخته شد. گفته شد که برای افزایش کارآیی دارورسانی هدفمند بهتر است ابتدا پروفایل رهایش دارو به‌طور دقیق بررسی شده و بسته به نیاز بافت آسیب‌دیده به غلظت دارو در بازه زمانی مشخص، حامل مناسب برای دارورسانی انتخاب شود. اصلی‌ترین عوامل موثر بر میزان رهایش دارو در بدن معرفی شد. اشاره شد که بسیاری از داروها ناپایدار و سمی بوده و دوره اثربخشی آن‌ها کوتاه است. هم‌چنین، انحلال‌پذیری برخی از داروها در آب مطلوب نیست. سیستم‌های نانومتری حامل دارو با داشتن ویژگی‌های عالی مانند کپسوله کردن بسیاری از داروها برای حفاظت از دارو در حین فرآیند انتقال و رهایش کنترل شده و تحویل به بافت هدف، راه‌کاری منحصربه‌فرد برای غلبه بر چالش‌های اشاره شده هستند. تاکید شد که یکی از روش‌های آزادسازی برنامه‌ریزی شده داروها حین دارورسانی هدفمند، استفاده از سیستم‌های دارورسانی پاسخ‌گو به محرک است. این سیستم‌ها در اثر تغییر ساختار، حلالیت، شکل، اندازه یا بارسطحی به دنبال پاسخ به یک یا چند محرک، بار دارویی خود را در محل مورد نظر رها می‌کنند. مبانی و چالش‌های سیستم‌های دارورسانی با نیروهای فیزیکی با استفاده از نیروهای بیرونی مختلف مانند میدان مغناطیسی، فراصوت، نور، حرارت و میدان الکتریکی و نیز، مزایا و کاربردهای این سیستم‌ها مورد مطالعه بحث و بررسی قرار گرفت.

²²⁹ Electrical Impulses

²³⁰ Oligonucleotide

منابع و مراجع

- [1] Qiao, Weili, Bochu Wang, Yazhou Wang, Lichun Yang, Yiqiong Zhang, and Pengyu Shao. "Cancer therapy based on nanomaterials and nanocarrier systems." *Journal of Nanomaterials* 2010 (2010).
- [2] Farooqi, Sadaf, Rabia Ismail Yousuf, Muhammad Harris Shoaib, Kamran Ahmed, Sabah Ansar, and Tazeen Husain. "Quality by design (QbD)-based numerical and graphical optimization technique for the development of osmotic pump controlled-release metoclopramide HCl tablets." *Drug Design, Development and Therapy* 14 (2020): 5217.
- [3] Shao, Zhenyu, Jingyu Shao, Bingxu Tan, Shanghui Guan, Zhulong Liu, Zengjun Zhao, Fangfang He, and Jian Zhao. "Targeted lung cancer therapy: preparation and optimization of transferrin-decorated nanostructured lipid carriers as novel nanomedicine for co-delivery of anticancer drugs and DNA." *International journal of nanomedicine* 10 (2015): 1223.
- [4] Kamaly, Nazila, Basit Yameen, Jun Wu, and Omid C. Farokhzad. "Degradable controlled-release polymers and polymeric nanoparticles: mechanisms of controlling drug release." *Chemical reviews* 116, no. 4 (2016): 2602-2663.
- [5] Felice, Betiana, Molamma P. Prabhakaran, Andrea P. Rodriguez, and Seeram Ramakrishna. "Drug delivery vehicles on a nano-engineering perspective." *Materials Science and Engineering: C* 41 (2014): 178-195.
- [6] Rodriguez-Devora, Jorge I., Sunny Ambure, Zhi-Dong Shi, Yuyu Yuan, Wei Sun, and Tao Xu. "Physically facilitating drug-delivery systems." *Therapeutic delivery* 3, no. 1 (2012): 125-139.
- [7] Rao, Siyuan, Ritchie Chen, Ava A. LaRocca, Michael G. Christiansen, Alexander W. Senko, Cindy H. Shi, Po-Han Chiang et al. "Remotely controlled chemomagnetic modulation of targeted neural circuits." *Nature nanotechnology* 14, no. 10 (2019): 967-973.
- [8] Tharkar, Priyanka, Ramya Varanasi, Wu Shun Felix Wong, Craig T. Jin, and Wojciech Chrzanowski. "Nano-enhanced drug delivery and therapeutic ultrasound for cancer treatment and beyond." *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 7 (2019): 324.
- [9] Keraliya, Rajesh A., Chirag Patel, Pranav Patel, Vipul Keraliya, Tejal G. Soni, Rajnikant C. Patel, and M. M. Patel. "Osmotic drug delivery system as a part of modified release dosage form." *International Scholarly Research Notices* 2012 (2012).
- [10] Mura, Simona, Julien Nicolas, and Patrick Couvreur. "Stimuli-responsive nanocarriers for drug delivery." *Nature materials* 12, no. 11 (2013): 991-1003.

[۱۱] سید محمدجواد حسینی زاده. "مروری بر مهم‌ترین مکانیسم‌ها و سیستم‌های دارورسانی هدفمند." *فصلنامه*

بیولوژی کاربردی، ۶، ۲۸-۱۷، ۱۳۹۵.

- [12] Tharkar, Priyanka, Ramya Varanasi, Wu Shun Felix Wong, Craig T. Jin, and Wojciech Chrzanowski. "Nano-enhanced drug delivery and therapeutic ultrasound for cancer treatment and beyond." *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 7 (2019): 324.
- [13] Sun, Zhaoyi, Chengjun Song, Chao Wang, Yiqiao Hu, and Jinhui Wu. "Hydrogel-based controlled drug delivery for cancer treatment: a review." *Molecular pharmaceutics* 17, no. 2 (2019): 373-391.
- [14] Liao, Jing, and Huihua Huang. "Review on magnetic natural polymer constructed hydrogels as vehicles for drug delivery." *Biomacromolecules* 21, no. 7 (2020): 2574-2594.
- [15] Yu, Wenqi, Rui Liu, Yang Zhou, and Huile Gao. "Size-tunable strategies for a tumor targeted drug delivery system." *ACS central science* 6, no. 2 (2020): 100-116.

معرفی حسگرهای زیستی

چکیده

حسگرها سامانه‌هایی هستند که از یک بخش تشخیص دهنده با قابلیت دریافت سیگنال‌های شیمیایی و فیزیکی تشکیل شده‌اند. قسمت دیگر حسگر، تبدیلی است که سیگنال تشخیص داده شده را به شکل تکرارپذیر به یک سیگنال قابل تشخیص و اندازه‌گیری تبدیل می‌کند. در صورتی که بخش تشخیص دهنده حسگر، یک عامل زیستی مانند آنتی‌بادی، گیرنده سلولی، سلول و یا بافت زنده باشد؛ به این نوع حسگرها، زیست حسگر گفته می‌شود. در زیست حسگرها، بخش زیستی در قسمت خاصی از حسگر تثبیت می‌شود. همچنین می‌توان از نانوذرات برای بهبود ویژگی‌های سطحی و تثبیت بخش زیستی استفاده کرد و هم‌چنین نانو ساختارهای مختلف به عنوان مبدل به کار می‌روند. در این صورت، این نوع از حسگرها را نانوزیست حسگر (نانوبیوسنسور) می‌نامند. حسگرها کاربردهای بیشماری در حوزه سلامت،

کنترل فرآیندهای صنعتی و اندازه‌گیری متغیرهای مختلف محیطی دارند. در این مقاله با انواع زیست‌حسگرها (بیوسنسورها)، اجزای تشکیل‌دهنده و کاربرد آنها آشنا خواهیم شد.

کلیدواژه: حسگر، حسگرزیستی، نانوبیوسنسور، بیوسنسور

۱- مقدمه

درک محرک‌های بیرونی و پاسخ مناسب به آن، کلید بقای تمام موجودات زنده است. بخش‌های مختلف بدن مانند بینی، زبان، گوش‌ها، چشم‌ها و انگشتان، حسگرهایی هستند که در موجودات مختلف، برای درک محیط پیرامونی، کمک به سزایی می‌کنند. موجودات ساده‌تر نیز دارای حسگرهای مخصوص خود هستند به عنوان مثال، باکتری‌ها نه تنها قادر به شناسایی و پاسخ به سیگنال‌های شیمیایی پیرامون خود هستند بلکه با نوعی حس لامسه می‌توانند سطوح مختلفی را که با آن تماس دارند، شناسایی کرده و نسبت به آن پاسخ دهند. هر موجودی که بتواند محیط اطراف خود را به میزان بیشتر و بهتری درک کند، در کنترل محیط زیستن و بقای خود، موفق‌تر خواهد بود. به همین دلیل انسان‌ها با طراحی حسگرهای جدید به دنبال درک عواملی هستند که با حواس طبیعی قابل شناسایی نیست. برای مثال در یک آزمایشگاه برای تشخیص حضور یا غیاب مواد اسیدی، از کاغذ لیتموس و یا pH متر استفاده می‌شود. کاغذ لیتموس در مواجهه با اسید، با واکنش رنگی یک علامت کیفی ایجاد می‌کند. در حالی که pH متر یک وسیله الکتروشیمیایی است و با پاسخ الکتریکی، حضور یا غیاب اسید را تعیین می‌کند. در ادامه، پاسخ‌های الکتریکی یا شیمیایی، باید به سیگنالی قابل مشاهده تبدیل شوند. هنگام کار با کاغذ لیتموس، تغییر ساختار شیمیایی معرف در مواجهه با مواد اسیدی، تغییر رنگ قابل توجهی ایجاد می‌شود. در مورد pH متر نیز، پاسخ الکتریکی (تغییر ولتاژ) به نشانه‌ای قابل مشاهده (حرکت عقربه اندازه‌گیر) تبدیل می‌شود. مهم‌ترین قسمت یک حسگر که چنین تبدیلی را انجام می‌دهد مبدل^{۲۳۱} نامیده می‌شود.

حسگرها در سه دسته طبقه‌بندی می‌شوند: الف) حسگرهای فیزیکی برای اندازه‌گیری مسافت، جرم، درجه حرارت، فشار و غیره. ب) حسگرهای شیمیایی که سنجش مواد شیمیایی را با کمک پاسخ‌های شیمیایی و فیزیکی انجام می‌دهند و ج) حسگرهای زیستی یا بیوسنسورها^{۲۳۲} که مواد شیمیایی را با به کارگیری یک بخش حس‌کننده یا تشخیص‌دهنده زیستی^{۲۳۳} اندازه‌گیری می‌کنند [۱].

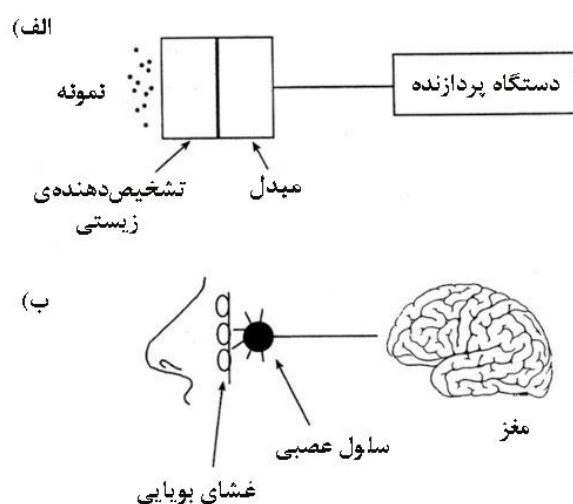
²³¹ Transducer

²³² Biosensors

²³³ Biological sensing element

۲- حسگرهای بدن

گوش‌ها، چشم‌ها و انگشتان حسگرهای فیزیکی هستند و خواص فیزیکی (صدا، نور، گرما و ارتعاش و ...) را ردیابی می‌کنند. بینی با تشخیص مقادیر کمی از مواد شیمیایی، رایحه و بوی ترکیبات را دریافت می‌کند. مواد شیمیایی از بین غشای بویایی عبور می‌کنند و به پیازهای بویایی می‌رسند. پیازهای بویایی دارای گیرنده‌های زیستی هستند و با حس کردن مواد مورد بررسی (آنالیت^{۲۳۴})، یک پاسخ الکتریکی مناسب ایجاد می‌کنند که از طریق اعصاب بویایی به مغز منتقل می‌شود. مغز جایگاهی است که می‌تواند این پاسخ را به احساس بو تبدیل کند. شکل ۱، نمایی از سیستم بویایی بینی را در مقایسه با یک سنسور، نشان می‌دهد. غشای بویایی بخش تشخیص دهنده است. پاسخ گیرنده‌های بویایی به وسیله سلول عصبی بویایی، که معادل مبدل است، به سیگنال‌های الکتریکی تبدیل می‌شود. این سیگنال‌ها از طریق رشته‌های عصبی به مغز می‌روند تا تفسیر شوند. بنابراین مغز به عنوان ریز پردازنده^{۲۳۵} عمل می‌کند و سیگنال را به حسی تبدیل می‌کند که به عنوان بو شناخته می‌شود [۱].



شکل ۱- مقایسه یک بیوسنسور و سیستم بویایی [۲].

۳- اجزای سنسورها

۳-۱- بخش تشخیص دهنده

بخش تشخیص دهنده این امکان را برای سنسور فراهم می‌کند تا فقط به ترکیب خاصی پاسخ دهد، به عبارت دیگر قابلیت انتخاب گری به حسگر می‌دهد تا بطور ویژه فقط یک نوع از آنالیت‌ها را شناسایی کند. در بیوسنسورها،

²³⁴Analyte

²³⁵Microprocessor

رایج ترین بخش تشخیص دهنده، آنزیم ها هستند. آنتی بادی ها، اسیدهای نوکلئیک و گیرنده ها (رستورها^{۲۳۶}) دیگر اجزای زیستی هستند که در بیوسنسورها مورد استفاده قرار می گیرند.

۳-۲- مبدل

بخشی از حسگر است که یک نوع سیگنال (مانند شیمیایی، الکتریکی، نوری، مکانیکی و ...) را به یک فرم قابل مشاهده تبدیل می کند. مبدل ها را می توان براساس نوع تبدیل سیگنالی که انجام می دهند به پنج دسته مبدل های الکتروشیمیایی، نوری، پیزوالکتریک، حرارتی و الکتروکمی لومینسانس^{۲۳۷} دسته بندی کرد، که در ادامه هریک آنها معرفی و بررسی خواهند شد.

۱-۳-۲- مبدل های الکتروشیمیایی

مبدلی که که حضور ترکیبات مختلف شیمیایی را به یک سیگنال الکتریکی قابل اندازه گیری تبدیل می کند. یکی از مثال های مبدل های الکتروشیمیایی است که به آن اشاره شد. همچنین دستگاه pH متر نیز دارای مبدل الکتروشیمیایی است.

۲-۳-۲- مبدل های نوری^{۲۳۸}

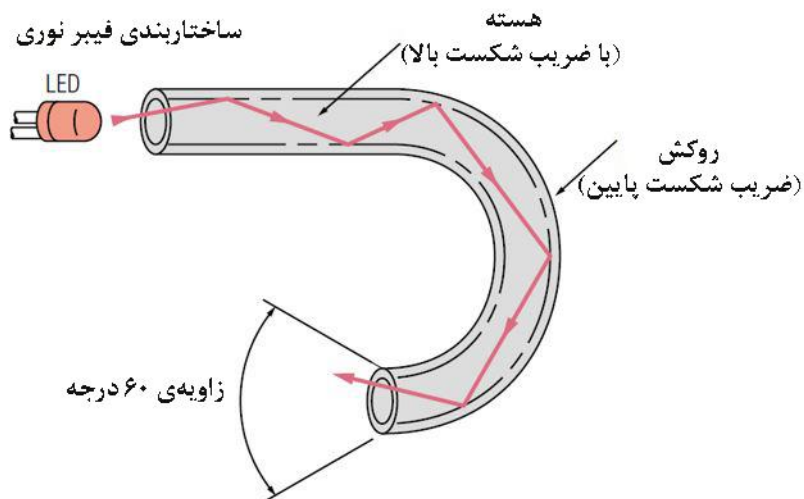
این نوع از مبدل ها، اغلب با استفاده از فیبرهای نوری ساخته می شوند. مبدل های نوری، معمولاً متشکل از دو فیبر نوری، یک منبع نور و یک تشخیص دهنده و یک بستر برای قرار گیری، تثبیت و فعالیت بخش زیستی است. در شکل ۲، ساختار یک فیبر نوری، شامل یک هسته و یک پوشش نمایش داده شده است. پرتو نور بدون اینکه شدت آن کاهش پیدا کند از قسمت مرکزی فیبر با زاویه حدود ۶۰ درجه عبور می کند. هسته مرکزی می تواند از جنس شیشه یا پلاستیک باشد. هسته پلاستیکی انعطاف پذیری بیشتری دارد در بیشتر مصارف به کار می رود. درحالی که نوع شیشه ای آن، برای شرایط با دمای بالا طراحی شده است.

²³⁶Receptors

²³⁷Electrochemiluminescence

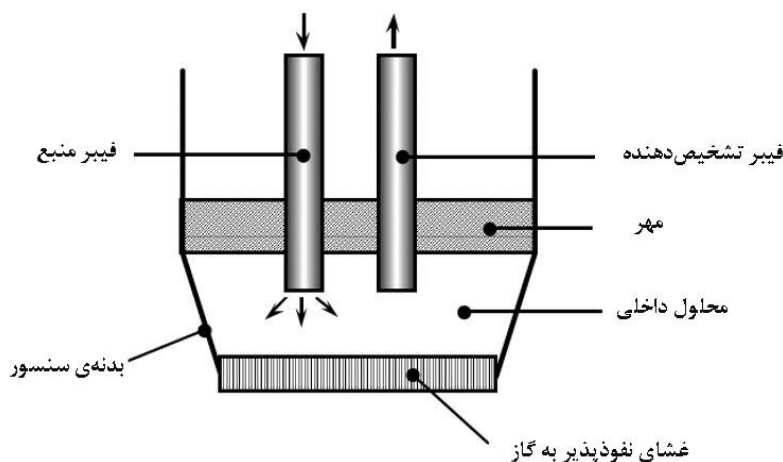
²³⁸Optical transducers

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو



شکل ۲- ساختار فیبر نوری [۳]

در سنسورهای فیبر نوری (شکل ۳)، هر دو فیبر نوری، به محفظه انجام واکنش منتهی می شوند. این محفظه شامل مقداری رنگ یا محلول معرف است که بوسیله یک غشای نفوذپذیر به گاز، از محلول نمونه جدا می شود [۴].



شکل ۳- یوسنسور فیبر نوری [۳]

۳-۲-۳- مبدل های پیزوالکتریک

برخی از کریستال ها مثل کوارتز، تورمالین و غیره قابلیت تبدیل تغییرات مکانیکی به اختلاف پتانسیل الکتریکی را دارند و همینطور به شکل معکوس، با اعمال یک اختلاف پتانسیل الکتریکی، به صورت مکانیکی و با فرکانس متناسب با آن شروع به لرزیدن می کنند. کریستال هایی که دارای چینی ویزگی باشند، پیزوالکتریک نامیده می شوند. با تغییر جرم این کریستال، فرکانس نوسانات آن ها نیز تغییر می کند. دقت نوسانات این سیستم به حدی بالاست که از

آن می توان به عنوان یک ریزترازوی بسیار حساس (QCM)^{۲۳۹} استفاده کرد. حال اگر سطح این کریستال با یک ماده زیستی (مانند آنتی بادی) پوشانده شود، یک بیوسنسور تمایلی به دست می آید که با اتصال آنتی ژن هدف و متناسب با غلظت آن، یک پاسخ الکتریکی ایجاد می کند. این بیوسنسورها می توانند تغییرات جرمی در لایه زیستی یا تغییرات ویسکوزیته محلول را اندازه گیری کنند [۱].

۴-۲-۳- مبدل های حرارتی

واکنش های زیستی عموماً موجب تغییرات حرارتی می شوند، این حرارت به مایع واکنش منتقل شده و یک تغییر دمایی به وجود می آورد. سنسورهای حرارتی غالباً از یک جفت ترمیستور^{۲۴۰} یا ترانزیستور تشکیل شده است. یکی از آنها دارای لایه زیستی تثبیت شده و دیگری شامل همان لایه اما بصورت غیرفعال است. اختلاف دمای بین آن دو به عنوان تابعی از زمان ثبت می شود. به دلیل اینکه تغییر دمایی برای هر واکنش آنزیمی قابل اندازه گیری است، این روش به صورت کاملاً عمومی، برای تعداد گسترده ای از آنالیت ها قابل انجام است. انتخاب گری این سنسورها بسیار بالا و حساسیت آنها پایین و محدود است [۶ و ۵].

۵-۲-۳- مبدل های الکتروکمی لومینسانس^{۲۴۱}

این مبدل برای تمامی آنزیم هایی که H_2O_2 تولید می کنند و یا آنزیم هایی که وابسته به $NADP(H)$ هستند، به کار می آید. تحت یک پتانسیل اعمالی^{۲۴۲} در حضور یک کمپلکس لومینانس موسوم به روتنیوم ۲- تریس (بی پیریدیل)^{۲۴۳}، فوتونی با طول موج 620 nm ایجاد می شود که قابل سنجش می باشد. این تکنیک برای اندازه گیری گلوکز، اتانل، دی اکسید کربن، کلسترول و گلوکز ۶ فسفات دهیدروژناز استفاده می شود. در حال حاضر مبدل های الکتروشیمیایی بیشترین توجهات را به خود جلب کرده اند. توسعه سریع ابزارهای نوری (کاربرد فیبرهای نوری)، تقاضا برای این نوع از مبدل ها را افزایش خواهد داد. همچنین کاربرد مبدل های حساس به جرم که براساس کریستال های پیزوالکتریک^{۲۴۴} عمل می کنند در آینده ای نزدیک افزایش خواهند یافت.

همانگونه که در این بخش توضیح داده شد، مبدل ها یکی از اجزای کلیدی در حسگرها محسوب می شوند که وظیفه آنها تبدیل پاسخ بخش تشخیص دهنده به یک سیگنال قابل تشخیص و تکرارپذیر است. نانومواد به علت داشتن

²³⁹Quartz Crystal Microbalance

²⁴⁰Thermistor

²⁴¹electrochemiluminescence transducer

²⁴²Applied potential

²⁴³Tris(bipyridine)ruthenium(II)

²⁴⁴Piezo-electric

نسبت بالای سطح به حجم، می توانند موجب افزایش کارآیی در حسگرها شوند. استفاده از نانو مواد و یا نانو ساختارها در ساختمان بیوسنسورها، دسته دیگری از حسگرها تحت عنوان نانوبیوسنسور^{۲۴۵}ها را به وجود می آورد. [۵ و ۶].

۴- تثبیت بخش زیستی بر روی سنسورها

همانطور که قبلاً اشاره شده در ساختمان زیست حسگرها، یک بخش فعال زیستی به عنوان شناساگر مورد استفاده قرار می گیرد. فرآیند قرارگیری بخش زیستی بر روی یک بستری یا بخشی از کل حسگر را تثبیت^{۲۴۶} می گویند. بیشتر آنزیم های محلول بسیار ناپایدار هستند و در طول مدت زمان کوتاهی غیرفعال می شوند. تثبیت یک آنزیم (یا هر بخش زیستی دیگر) در شرایطی نزدیک به محیط طبیعی آن، باعث ایجاد آنزیم هایی کارآمد و پایدار می شود. همچنین با انجام فرآیند تثبیت، اجزای بخش زیستی به صورت فشرده در یک محل جمع می شوند و کارآیی بیوسنسور به حداکثر می رسد. در نهایت، با تثبیت آنزیم، امکان استفاده مجدد از بیوسنسور در دفعات فراهم می شود. روش های تثبیت به دو گروه فیزیکی و شیمیایی تقسیم می شوند [۵ و ۶]، که در ادامه به معرفی آنها می پردازیم.

۱-۴- تثبیت فیزیکی

تثبیت فیزیکی از طریق میان کنش های توپولوژیک^{۲۴۷}، آبگریزی^{۲۴۸} و یا الکترواستاتیک^{۲۴۹} انجام می گیرد و آنزیم از نظر شیمیایی در این برهمکنش های فیزیکی، دست نخورده می ماند. نقطه ضعف آن، اتصال ضعیف جزء زیستی به بستر است که باعث جدایی لایه زیستی^{۲۵۰} می شود [۵ و ۶]. روش های مختلفی جهت تثبیت فیزیکی بخش زیستی بر روی بیوسنسورها مورد استفاده قرار می گیرد که به دو مورد از آنها اشاره می شود.

۱-۱-۴- جذب فیزیکی به سطح الکتروود

جذب یک آنزیم روی یک بستر نامحلول (یا الکتروود) با میان کنش های یونی، قطبی، پیوند هیدروژنی، القای آب گریزی صورت می گیرد. الکتروود برای مدت زمانی مشخص داخل محلولی از آنزیم غوطه ور می شود و یا اینکه، قطره ای از محلول آنزیمی روی سطح الکتروود گذاشته و خشک می شود. این روش ساده است اما نقطه ضعف جدی آن این است که آنزیم متصل شده به آسانی با تغییر در دما، بستر، حلال، pH و یا اثر همرفت جدا می شود [۵ و ۶].

۲-۱-۴- خمیر کربن

²⁴⁵Nanobiosensor

²⁴⁶Immobilization

²⁴⁷Topologic

²⁴⁸Hydrophobic

²⁴⁹Electrostatic

²⁵⁰Biological layer

اولین گزارش تثبیت آنزیم در الکترودهای خمیر کربن (CPE) ²⁵¹ در سال ۱۹۸۵ بیان شد که در آن، آنزیم گلوکز اکسیداز ²⁵² با خمیری متشکل از پودر گرافیت و روغن سیلیکون مخلوط شد. در حال حاضر آنزیم‌های دیگر به ویژه اکسیدوردوکتاز ²⁵³ ها داخل CPE تثبیت شده‌اند. در این روش بخش زیستی با جذب سطحی در قسمت‌های متخلخل خمیر کربن به دام می‌افتد. تثبیت آنزیم با استفاده از الکترودهای خمیر کربن به دلیل سادگی بیش از حد آن بسیار جذاب است. ساخت خمیر با مخلوط کردن ترکیبات مختلف به وسیله کاردک به راحتی قابل انجام است. از مزایای دیگر الکترود خمیر کربن نسبت به دیگر الکترودهای جامد، قابلیت تجدیدپذیری آن است. بعد از چند آزمایش، سطح الکترود به آسانی و با جابجا کردن لایه استفاده شده و فرسوده تجدید می‌شود چرا که خمیر می‌تواند به عنوان یک مخزن آنزیم عمل کند [۵ و ۶].

۲-۴- تثبیت شیمیایی

این نوع تثبیت، از واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌کند که گروه‌های عامل موجود در پوسته پروتئین را درگیر می‌کند. از جمله این گروه‌ها می‌توان گروه‌های آمینوی α ، حلقه فنلی تیروزین، گروه‌های کربوکسیل β و γ ، گروه سولفیدریل سیستئین و گروه ایمیدازول هیستیدین را نام برد [۵ و ۶]. در واقع در روش تثبیت شیمیایی بخش زیستی به صورت کووالان به گروه‌های عامل ایجاد شده در سطح الکترود متصل می‌شوند که به دو نمونه از این روش‌ها اشاره خواهیم کرد.

۲-۴-۲- اتصال متقاطع

پوسته پروتئینی آنزیم شامل گروه‌های آمینوی آزاد است که ممکن است با یک ترکیب دو عاملی ²⁵⁴ واکنش دهد. پرکاربردترین عامل اتصال متقاطع، گلو تار آلدهید ²⁵⁵ است که معمولاً به همراه آلبومین سرم گاوی (BSA) ²⁵⁶، به کار می‌رود و این روش روی هر سطحی قابل انجام است (مثل الکترودهای چاپ اسکرین ²⁵⁷). مشکل اصلی آن است که بسیاری از آنزیم‌ها به عامل اتصال متقاطع حساس هستند، بنابراین ممکن است فعالیت‌شان را از دست بدهند [۵ و ۶].

۲-۴-۳- اتصال شیمیایی به سطح الکترود

²⁵¹Carbon Paste Electrodes

²⁵²Glucose oxidase

²⁵³Oxidoreductase

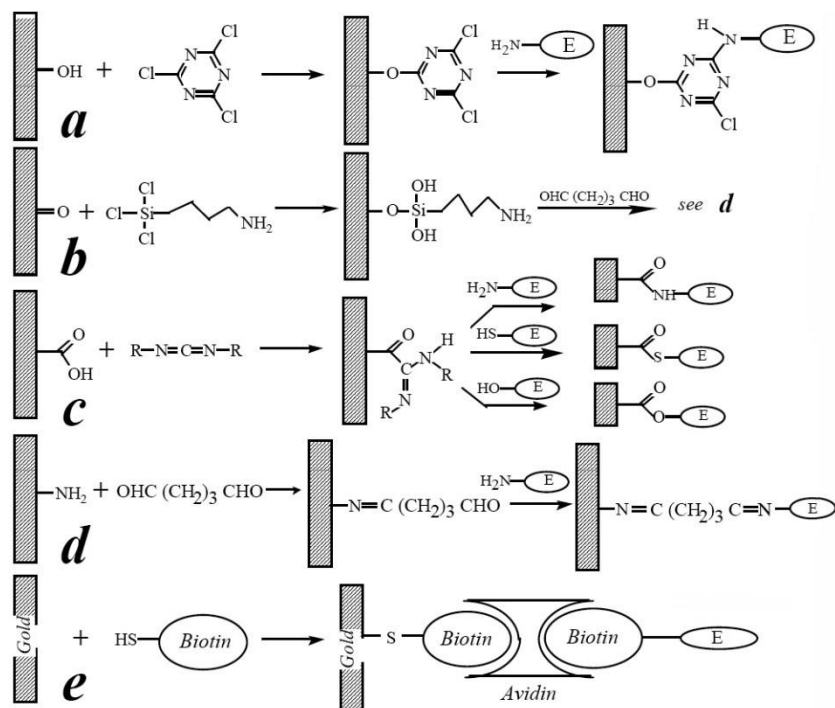
²⁵⁴Bifunctional agent

²⁵⁵Glutaraldehyde

²⁵⁶Bovine Serum Albumin

²⁵⁷Screen print electrodes

اتصال شیمیایی ترکیب زیستی به سطح بستر با استفاده از یک مولکول فاصله دهنده^{۲۵۸} انجام می شود تا از تخریب پروتئین جلوگیری شود. مثال هایی از فعال سازی سطح الکترود برای اتصال به آنزیم در شکل ۴ نشان داده شده است. با اکسایش شیمیایی یا با تیمار حرارتی گرافیت در حضور O_2 ، گروه های عاملی سطحی تشکیل می شود. با اصلاح شیمیایی^{۲۵۹} سطح، گروه های عاملی متنوعی از قبیل: هیدروکسی (شکل ۴-الف)، اکسو (شکل ۴-ب)، انیدرو و کربوکسی (شکل ۴-پ) و کینونی به وجود می آید که می تواند عامل اتصال به آنزیم باشند. پلاتین باید قبل از سیلان دار کردن اکسید شود (شکل ۴-ت). عنصر طلا به طور قوی به مشتقات تیول متصل می شود بنابراین برای تثبیت بسیار مناسب است (شکل ۴-ث) [۷].



شکل ۴- فعال سازی سطح الکترود برای اتصال به آنزیم [۷]

۵- معیارهای سنجش عملکرد سنسورها

برای ارزیابی و سنجش عملکرد حسگرهای زیستی لازم معیارهای زیر در نظر گرفته شود:

²⁵⁸Spacer molecule

²⁵⁹Chemical modification

۱. قابلیت انتخاب گری: یعنی توانایی برقراری تمایز بین مواد مختلف. قابلیت انتخاب گری مربوط به ویژگی عمل و کارکرد بخش انتخاب گر است، هرچند گاهی خود مبدل نیز موجب بروز قابلیت انتخاب گری می شود.
۲. حد تشخیص^{۲۶۰}: معمولاً باید زیر حد میلی مولار باشد اما در موارد خاص تا حد فمتومولار هم پایین می آید.
۳. دقت^{۲۶۱}: باید بهتر از $\pm 5\%$ باشد.
۴. pH ^{۲۶۲}: مدت زمان رسیدن سیگنال سنسور به 99.3% تغییرات صورت گرفته در محیط می باشد و هر چه این زمان کوتاهتر باشد، نشان از کارآیی بیشتر سنسور دارد. به عنوان مثال برای یک سنسور دمایی که از یک ظرف یخ (صفر درجه سانتی گراد) به یک اتاق با دمای $10^\circ C$ درجه سانتی گراد منتقل شود، مدت زمان لازم برای رسیدن به دمای $9.93^\circ C$ درجه سانتی گراد را زمان پاسخ سنسور می باشد.
۶. زمان بازیابی^{۲۶۳}: مدت زمان طی شده قبل از آمادگی حسگر برای سنجش نمونه ی بعدی است که نباید بیشتر از چند دقیقه طول بکشد.
۷. طول عمر^{۲۶۴}: مدت زمانی که سنسور می تواند پاسخ دقیق و صحیح به تغییرات محیطی داشته باشد و معمولاً با پایداری بخش تشخیص دهنده مرتبط است [۷].

۶- حوزه های کاربرد سنسورها

۶-۱- بیوسنسورها

بیوسنسورها وسیله های اندازه گیری هستند که برای تشخیص و اندازه گیری کمیت های بیولوژیکی در محیط های مختلف استفاده می شوند. این سنسورها معمولاً از یک ماده حساس (مانند آنزیم، آنتی بادی یا DNA) تشکیل شده اند که با ماده هدف (مانند قند، پروتئین یا DNA) واکنش می دهد و این واکنش را به سیگنال الکتریکی، نوری یا مکانیکی تبدیل می کند. بیوسنسورها در زمینه های مختلفی مانند پزشکی، زیست شناسی، محیط زیست و صنایع غذایی کاربرد دارند. [۸]

جدول ۱- آزمایشات رایج در پزشکی تشخیصی [۷]

آنالیت	روش سنجش
گلوکز	بیوسنسور آمپرومتری (الکتروشیمیایی)

²⁶⁰Detection limit

²⁶¹Accuracy

²⁶²Response time

²⁶³Recovery time

²⁶⁴Lifetime

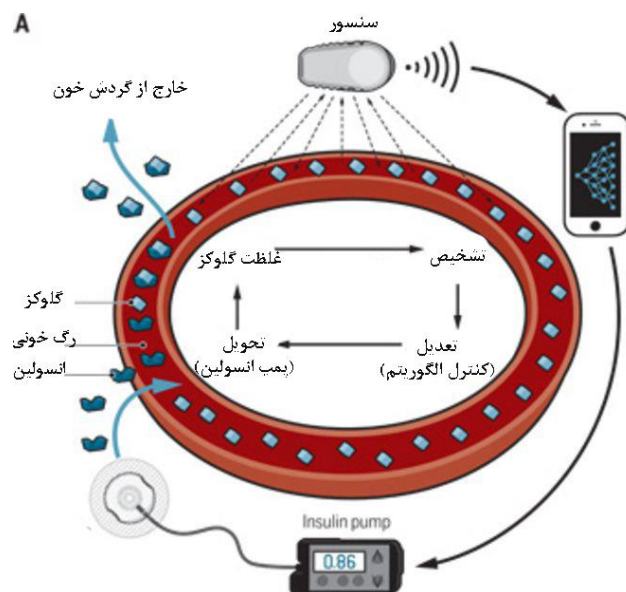
منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

اوره	بیوسنسور پتانسیومتری (الکتروشیمیایی)
لاکتات	بیوسنسور آمپرومتری (الکتروشیمیایی)
هپاتیت B	ایمنی سنجی لومینسانس شیمیایی
کاندید البیکس	ایمنی سنجی مبتنی بر پیزوالکتریک
کلسترول	بیوسنسور آمپرومتری (الکتروشیمیایی)
پنی سیلین ها	بیوسنسور پتانسیومتری (الکتروشیمیایی)
سدیم	الکتروود یون گزین شیشه‌ای
پتاسیم	الکتروود تبادل یون انتخابی
اکسیژن	سنسور فلورسانت
pH	الکتروود یون گزین شیشه‌ای

یکی از کاربردهای بالقوه، ساخت یک حسگر کاشته شده برای سنجش مداوم یک متابولیت است که می‌تواند از طریق یک ریزپردازنده، به یک سیستم تحویل دارو متصل شود. این وسیله در بیماری‌های مزمن (مثل دیابت) بسیار مفید است. چنین سنسوری، با سنجش مداوم گلوکز خون، مقدار مشخصی از انسولین به طور خودکار به جریان خون بیمار ترشح می‌کند. این سیستم با عنوان «لوزالمعده مصنوعی»^{۲۶۵}، نسبت به ابزارهای رایج آنالیز قند خون که به صورت ناپیوسته عمل می‌کنند مفیدتر است، چرا که در بیوسنسورهای معمولی، انگشت شست با سوزن خراش داده می‌شود و سپس در فواصل زمانی مشخص، دوز زیادی از انسولین را وارد بدن می‌کند ولی در این روش، رهایش انسولین در داخل بدن به صورت خودکار توسط سنسور پس از اندازه‌گیری میزان قند خون صورت می‌پذیرد و از مشکلات پایش دائمی سطح قند خون بیماران دیابتی می‌کاهد [۹].

²⁶⁵Artificial pancreas

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو



شکل ۵- شکل شماتیک نشان دهنده نحوه تحویل انسولین به بدن توسط سیستم پانکراس مصنوعی [۹].

۶-۲- کنترل فرایندهای صنعتی

در فرایندهای صنعتی، کنترل پارامترهای مختلف مانند pH، CO_2 ، O_2 و دما، برای بهینه‌سازی فرایند و کاهش هزینه‌ها ضروری است. سیستم‌های کنترل خودکار می‌توانند با استفاده از سنسورهای دقیق، داده‌های لحظه‌ای را جمع‌آوری کرده و با استفاده از الگوریتم‌های کنترل، اقدامات لازم را برای تنظیم پارامترها انجام دهند. این سیستم‌ها می‌توانند به کاهش خطای انسانی، افزایش ایمنی و بهبود کیفیت محصول منتهی شوند. [۸]

۶-۳- اندازه‌گیری‌های محیطی

در اندازه‌گیری‌های محیطی، پارامترهایی مانند pH، دما، رطوبت و فشار، برای پایش وضعیت محیط و اتخاذ تصمیمات مناسب ضروری است. سیستم‌های اندازه‌گیری خودکار می‌توانند با استفاده از سنسورهای دقیق، داده‌های لحظه‌ای را جمع‌آوری کرده و با استفاده از الگوریتم‌های پردازش داده، نتایج را تحلیل و گزارش دهند. این سیستم‌ها می‌توانند به کاهش خطای انسانی، افزایش ایمنی و بهبود کیفیت داده‌ها منتهی شوند.

تعدادی از این روش‌ها برای اندازه‌گیری غلظت پروتئین در محلول (ng l⁻¹) استفاده می‌شود. این روش‌ها شامل اندازه‌گیری تغییرات در ضریب شکست، تغییرات در چگالی، تغییرات در پراش نور و تغییرات در پراش لیزر است. این روش‌ها برای اندازه‌گیری غلظت پروتئین در محلول استفاده می‌شود. [۸].

۷- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این مقاله، به بررسی روش‌های مختلف برای اندازه‌گیری غلظت پروتئین در محلول پرداخته شد. این روش‌ها شامل اندازه‌گیری تغییرات در ضریب شکست، تغییرات در چگالی، تغییرات در پراش نور و تغییرات در پراش لیزر است. این روش‌ها برای اندازه‌گیری غلظت پروتئین در محلول استفاده می‌شود. در ادامه، به بررسی روش‌های مختلف برای اندازه‌گیری غلظت پروتئین در محلول پرداخته شد. این روش‌ها شامل اندازه‌گیری تغییرات در ضریب شکست، تغییرات در چگالی، تغییرات در پراش نور و تغییرات در پراش لیزر است. این روش‌ها برای اندازه‌گیری غلظت پروتئین در محلول استفاده می‌شود. در ادامه، به بررسی روش‌های مختلف برای اندازه‌گیری غلظت پروتئین در محلول پرداخته شد. این روش‌ها شامل اندازه‌گیری تغییرات در ضریب شکست، تغییرات در چگالی، تغییرات در پراش نور و تغییرات در پراش لیزر است. این روش‌ها برای اندازه‌گیری غلظت پروتئین در محلول استفاده می‌شود.

منابع

- [1] Altintas, Zeynep, ed. Biosensors and nanotechnology: applications in health care diagnostics. John Wiley & Sons, 2017.
- [2] Eggins, Brian R.. "Chemical Sensors and Biosensors." (2002).
- [3] "What Is A Fibre Optic Sensor? | Sensor Basics: Principle-Based Guide To Factory Sensors | KEYENCE". Keyence.Co.In, 2020, <https://www.keyence.co.in/ss/products/sensor/sensorbasics/fiber/info/>. Accessed 23 Apr 2020.
- [4] Hisham, Hisham Kadhum. "Optical fiber sensing technology: Basics, classifications and applications." American Journal of Remote Sensing 6.1 (2018): 1-5.
- [5] Kurzawa, Christian, Andreas Hengstenberg, and Wolfgang Schuhmann. "Immobilization method for the preparation of biosensors based on pH shift -

induced deposition of biomolecule-containing polymer films." Analytical Chemistry 74.2 (2002): 355-361.

[6]Dung, Tran Thi, et al. "Applications and advances in bioelectronic noses for odour sensing." Sensors 18.1 (2018): 103.

[7] جزوه دانشگاهی درس سلولی ملکولی، دانشکده فناوری های نوین، دانشگاه شهید بهشتی – سال ۱۳۹۰

[8]Mehrotra, Parikha. "Biosensors and their applications–A review." Journal of oral biology and craniofacial research 6.2 (2016): 153-159

[9] Boughton, Charlotte K., and Roman Hovorka. "Advances in artificial pancreas systems." Science translational medicine 11.484 (2019): eaaw4949.

ایمنی

ایمنی در نانوفناوری (۱): مبانی و مفاهیم

سمیت نانومواد (۱): اصول و مبانی

سمیت نانومواد (۲): پارامترهای موثر

ایمنی در نانوفناوری (۱): مبانی و مفاهیم

چکیده

برخلاف تصور بسیاری از پژوهشگران، ایمنی صرفاً به آزمایشگاه و زمان کار با مواد نانومتری محدود نمی‌شود بلکه جنبه‌های متنوع دیگری نیز دارد. برای درک بهتر اهمیت ایمنی در حوزه نانوفناوری لازم است ابتدا به اهمیت حضور مواد نانوساختار در محیط زیست و دلایل مخرب بودن آنها پرداخته شود. در گام دوم، نحوه ورود این مواد به بافت بدن انسان، سایر جانداران و محیط زیست مورد بررسی قرار گیرد. در نهایت، به مفهوم سمیت و تاثیرات سویی که می‌تواند بر روی انسان و محیط زیست داشته باشد پرداخته شود. این سه موضوع، از محورهای اصلی مقاله حاضر است. هدف اصلی این مقاله، درک مفهوم ایمنی و اهمیت توجه ویژه به این موضوع در طول استفاده از نانومواد یا محصولات مبتنی بر آنها است.

کلمات کلیدی: سمیت، نانوذرات، انتشار، گونه‌های واکنش‌پذیر اکسیژن (ROS)، سلول

ایمنی نانومواد یکی از موضوعات مهمی است که عموماً در منابع حوزه نانوفناوری کمتر مورد توجه قرار می‌گیرد. اما واقعیت این است که تولید گسترده نانومواد و محصولات مبتنی بر آنها، امروزه امنیت تولید کنندگان، مصرف کنندگان و محیط زیست را به یک مسئله مهم تبدیل کرده است. به عنوان مثال، افرادی که در کارخانه‌های ذوب آلومینیوم کار می‌کنند در معرض استنشاق و تماس مستقیم با حجم زیادی از ذرات بسیار ریز قرار دارند. آنچه اهمیت حضور نانوذرات در محیط پیرامونی را دوچندان می‌کند این است که نانوذرات به دلیل اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر، تمایل زیادی به انجام واکنش‌های شیمیایی داشته و از قدرت نفوذ بالایی نسبت به سایر مواد برخوردارند. همین امر نشان می‌دهد که شناسایی کامل نانوذرات و ارزیابی سمیت آنها چقدر برای کاربردهای صنعتی حائز اهمیت است.

تاکنون تعداد محدودی دستورالعمل الزام‌آور در خصوص کاربری ایمن نانومواد تدوین شده است. به همین دلیل، پژوهشگران فعال حوزه نانوفناوری احتمالاً با مخاطرات ناشناخته‌ای روبرو هستند که می‌توانند خود را در سال‌های آینده بروز دهند. گام نخست برای کنترل مخاطرات مربوط به نانوذرات، آگاهی و درک صحیح از سمیت زیستی و مخاطرات بالقوه ذرات و آئروسل‌های نانومتری موجود در فضای کار، آزمایشگاه و محصولات مبتنی بر نانومواد است. در این مقاله، نقشه راهی برای حوزه ایمنی نانوذرات و محصولات مبتنی بر آنها ارائه می‌شود و سپس راه‌های موثر ورود نانومواد به بدن انسان، گیاهان، و حیوانات و تأثیرات احتمالی آنها بر سلامت گونه‌های یاد شده مورد بررسی قرار می‌گیرند. از سوی دیگر، مفهوم «تماس»^{۲۶۶} با نانوذرات و نحوه پخش یا رهایش^{۲۶۷} آنها در محیط زیست، موضوع مهم دیگری است که به بحث گذارده خواهد شد.

۲- نقشه راه ایمنی در حوزه نانوفناوری

برای اینکه به اهمیت مفهوم ایمنی در حوزه نانوفناوری پی ببرید، بهتر است برای تک تک سوالات زیر به دنبال پاسخ روشن و شفافی باشید.

۱. آیا نانومواد سمی و مضر هستند؟ دلیل این سمیت احتمالی چیست؟ و در چه شرایطی، یک نانوماده می‌تواند سمی نباشد؟

²⁶⁶ Exposure

²⁶⁷ Release

۲. منبع تولید نانومواد (به ویژه نانوذرات) چیست و این مواد در ساختار چه موادی در طبیعت یا محصولات مورد استفاده جوامع انسانی یافت می شوند؟ آیا وجود آنها در داخل تجهیزات و ابزارهایی که روزانه استفاده می کنیم مضر هستند یا می توان مانع از آسیب جدی آنها به انسان ها و محیط زیست شد؟
۳. برای اینکه یک نانوماده بتواند برای انسان و محیط زیست مضر باشد چه ویژگی هایی باید داشته باشد؟ آیا می توان در این خواص دخل و تصرف کرد؟ استفاده از عوامل پوشاننده^{۲۶۸} چه تاثیری می تواند در مدیریت مخاطرات مواد نانو ساختار داشته باشد؟
۴. با فرض اینکه نانومواد در جای جای طبیعت و محیط پیرامونی ما حضور دارند، با چه روش های کیفی و کمی می توان حضور نانومواد در محیط زیست یا بدن انسان را شناسایی و ارزیابی کرد؟ به بیان دیگر، چگونه می توان میزان نشست نانوذرات روی سطوح در دسترس برای انسان و نانوذرات شناور در هوا را تخمین زد؟ آیا روش های استاندارد برای ارزیابی کمی غلظت این نانوذرات در هوا و روی سطوح وجود دارد؟
۵. نانومواد از چه طریقی وارد بدن انسان و حیوانات می شوند؟ کدامیک از این راه ها بیشترین و کدامیک کمترین میزان ورودی نانوذرات به بدن را دارند؟
۶. آیا نحوه استفاده از نانومواد در بدنه اصلی محصولات نانویی، تاثیری بر روی میزان سمیت آنها برای بدن انسان و محیط زیست دارد؟ به بیان دیگر، آیا قرار گرفتن نانوذرات در ماتریس یک ماده دیگر، یا حضور در سطح یک پوشش نازک، یا شناور بودن در محیط آب یا هوا، تاثیری بر روی میزان آلاینده گی و سمیت نانومواد دارد یا خیر؟
۷. با فرض اینکه نانوذرات در محیط پیرامونی انسان حضور دارند و در تماس مستقیم با بدن قرار می گیرند، چه مخاطراتی می توانند برای انسان، کاربرهای محصولات نانومقیاس و محیط زیست ایجاد کنند؟ همچنین برای کنترل و محدود کردن هر کدام از این مخاطرات (نظیر آتش سوزی، سمیت سلولی، تخریب محیط زیست و آلودگی هوا)، چه تمهیداتی باید اندیشیده شود؟
۸. آیا چارچوب مشخص و استاندارد برای ارزیابی ریسک نانوذرات وجود دارد؟ یا ارزیابی ها براساس رویکردهای شخصی هر موسسه یا سازمان متفاوت است؟
۹. چه راهکارها و سیاست های جامعی برای ارزیابی ریسک استفاده از نانومواد و محصولات نانومقیاس وجود دارد؟ آیا سازوکارهای معین قانونی، حقوقی، و فنی برای تخمین کمی و کیفی مخاطرات زیستی نانومواد وجود دارد؟

²⁶⁸ Capping agents

۱۰. ارزیابی و مدیریت ریسک برای نانومواد، در چه سطوحی باید انجام شود؟ آیا قانون‌گذاری (امور رگولاتوری) موثرتر است یا اقدامات پیشگیرانه یا تدوین دستورالعمل‌های استاندارد برای کاربرها یا استفاده از تجهیزات پیشگیرانه یا تمرکز بر اقدامات پس از وقوع مخاطرات زیستی؟
۱۱. آیا مراکز بین‌المللی و مرجعی وجود دارد که در بحث تدوین دستورالعمل‌های تولید یا استفاده یا مواجهه با نانومواد پیشقدم شده باشند؟ مهم‌ترین اقدامات این مجموعه‌ها تا بحال چه بوده است؟
۱۲. با توجه به اینکه بیشترین تماس با نانوذرات مربوط به محیط‌های کارگاهی است که کارگران و مهندسان در آنها به سنتز نانومواد یا تولید محصولات مبتنی بر آنها مشغول هستند، چه راهکارهایی برای ارزیابی و مدیریت ریسک در این مکان‌ها توسعه یافته است؟
۱۳. مهم‌ترین و موثرترین تجهیزات پیشگیری فردی^{۲۶۹} در برابر نانومواد چیست؟
۱۴. مخاطراتی که برخی نانومواد متداول در صنعت مانند اکسید تیتانیوم، طلا، نقره، و نانولوله‌های کربنی ایجاد می‌کنند چیست و آیا می‌توان با اتخاذ روش‌های موثر آنها را مدیریت کرد؟
۱۵. با فرض اینکه نانومواد به دلیل عدم مدیریت صحیح، محیط یا فرد را آلوده کرده باشند، چه اقداماتی باید انجام شود؟ برای مثال، اگر سوسپانسیونی حاوی نانوذرات در کف آزمایشگاه رها شده باشد، چگونه باید محیط را با کمترین تاثیر منفی، پاکسازی کرد؟ یا اگر نانوذرات توسط تنفس وارد ریه فرد شده و موجب تنگی نفس شدید شود، چگونه باید به فرد مصدوم کمک کرد؟

در این مقاله و مقالات آینده، سوالات فوق، در قالب چندین مقاله با عنوان «ایمنی در نانوفناوری» پاسخ داده خواهند شد. برای دسته‌بندی بهتر مطالب در ذهن خوانندگان بهتر است مفاهیم مورد بررسی در مقالات یاد شده به طور فهرست‌وار معرفی شوند:

۱. مقاله اول با عنوان «ایمنی در نانوفناوری: مبانی و مفاهیم (۱)» و مقاله دوم با عنوان «ایمنی در نانوفناوری: مبانی و مفاهیم (۲)» به این موضوع می‌پردازند که چرا بررسی نانوذرات از نظر ایمنی برای کاربردهای مختلف مهم است و لزوم پرداختن به مفهوم ایمنی از کجا نشأت می‌گیرد. براین اساس، نانوذرات

²⁶⁹ Personal protection equipment (PPE)

از نقطه نظر ایمنی، به سه دسته اصلی تقسیم‌بندی می‌شوند و دلایل سمیت این مواد مورد مطالعه قرار می‌گیرد. همچنین راه‌های ورود نانوذرات به بدن مورد بررسی قرار گرفته و مخاطرات احتمالی ناشی از هر کدام به تفصیل به بحث گذارده خواهد شد.

۲. مقاله سوم با عنوان «ایمنی در نانوفناوری: اقدامات پیشگیرانه» به مرور دستورالعمل‌ها و رویکردهایی می‌پردازد که از طریق آنها می‌توان تماس نانوذرات یا انتشار آنها در محیط زیست را کاهش داده و از وقوع مخاطرات احتمالی جلوگیری به عمل آورد.

۳. مقاله چهارم با عنوان «ایمنی در نانوفناوری: رویکردهای قانون‌گذاری و رگولاتوری» به بررسی قوانینی می‌پردازد که توسط موسسات و سازمان‌های بین‌المللی معتبر تدوین شده و برای اجرا در سطح آزمایشگاه‌های مرجع و استاندارد ابلاغ شده‌اند؛ به طوری که آزمایشگاه‌ها ملزم به رعایت کلیه قوانین یاد شده هستند.

۴. مقاله پنجم با عنوان «ایمنی در نانوفناوری: روش‌های حفاظت فردی» به مرور مهم‌ترین و موثرترین روش‌هایی می‌پردازد که می‌توان به کمک آنها از تماس مستقیم نانوذرات با بدن انسان جلوگیری کرد. برای نمونه، می‌توان به استفاده از سیستم‌های تهویه مناسب، دستکش‌ها و عینک‌های مخصوص و سایر ابزارهای کمکی اشاره کرد.

۵. مقاله ششم با عنوان «ایمنی در نانوفناوری: اقدامات ضروری در آزمایشگاه و محیط کار»، به معرفی مجموعه‌ای از دستورالعمل‌ها و اقدامات می‌پردازد که برای مدیریت بهتر مخاطرات زیست‌محیطی و سلامت بسیار ضروری هستند. امحای مواد باطله نانومتری^{۲۷۰}، مدیریت محصولات حاوی نانوذرات پس از مصرف، برچسب‌گذاری، مدیریت نشت نانومواد، و مدیریت آتش‌سوزی نانومواد از محورهای اصلی این مقاله به شمار می‌رود.

۶. مقاله هفتم با عنوان «ایمنی در نانوفناوری: نگهداری، جابجایی و مدیریت نانومواد» به موضوع انبارداری نانومواد برای مدت طولانی، حمل و نقل ایمن این مواد، و مخاطراتی که ممکن است در حین نگهداری و جابجایی آنها ایجاد شود می‌پردازد.

۴- راه‌های ورود نانوذرات به بدن موجودات زنده

از آنجایی که راه‌های ورود نانوذرات به بدن انسان به تفصیل در مقاله‌ای با عنوان «سمیت نانومواد (۱): اصول و مبانی» مورد مطالعه قرار گرفته است، در این مقاله سعی می‌شود به مهم‌ترین نکات پیرامون این موضوع پرداخته شود. در حالت کلی، سه راه اصلی برای ورود نانوذرات به بدن انسان وجود دارد: تنفس، تماس پوستی و بلع (گوارشی). در حالت کلی:

۱. زمانی که نانوذرات معلق در هوا، از طریق تنفس وارد ریه می‌شوند، بسته به پتانسیل تجمع آنها در فضای ریه، در بافت ریوی رسوب می‌کنند یا وارد جریان خون شده و به اندام‌های دیگر منتقل می‌شوند. ورود نانوذرات به سیستم تنفسی می‌تواند منجر به ایجاد انواع سرطان‌ها (مانند مزوتلیوما)، فیبروز ریوی، اختلال در عملکرد قلب و عروق، و مهاجرت نانوذرات به مغز از طریق عصب بویایی شود. برای کاهش آثار منفی نانوذرات در فرآیند استنشاق، بهتر است این مواد تا حد امکان در محلول پخش شده یا به عنوان بخشی از یک زمینه استفاده شوند. همچنین زمانی که کاربر از این مواد استفاده می‌کند بهتر است از یک فضای ایزوله مانند هود آزمایشگاهی (کلاس II، نوع B2) کمک بگیرد. کابینت‌های ایمنی زیستی با گردش جریان هوا^{۲۷۱} (کابینت‌های نوع A) برای استفاده نانومواد مجاز نیست. پرسنل آزمایشگاه باید هنگام کار با نانوذراتی که قابلیت پخش در هوا دارند، حتماً از تجهیزات حفاظتی مناسب مانند فیلترهای HEPA P-100 استفاده کنند.

۲. پوست می‌تواند به عنوان یک سد قوی در برابر ورود نانوذرات به بدن از محیط خارجی عمل کند و هموستازی^{۲۷۲} بدن و سلول‌های آن را حفظ نماید. برای داشتن پوست سالم لازم است نانوذرات به لایه درم پوست وارد نشوند. در حالت کلی، نانوذرات اکسید فلزی، به ویژه با اندازه ذره‌ای بزرگتر از ۴۵ نانومتر، نفوذ کمی در لایه‌های سطحی پوست دارند. اما نانوذرات پلی‌ساکاریدی و یا فلزی به آسانی می‌توانند از طریق پوست آسیب دیده یا بیمار، به لایه‌های داخلی پوست نفوذ نمایند. در نقطه مقابل، نقاط کوانتومی ظرفیت بالایی برای نفوذ به پوست داشته و ظرف ۸ تا ۲۴ ساعت به ساختمان پوست سالم نفوذ می‌کنند. از مهم‌ترین پدیده‌هایی که در بعد سلولی

²⁷¹ Recirculating biosafety cabinets

²⁷² Homeostasis

هنگام ورود نانوذرات به لایه‌های داخلی پوست اتفاق می‌افتد می‌توان به مهار تکثیر سلولی (توسط اکسید آهن، انواع نانولوله‌ها، TiO_2 ، و نقره)، تغییر مورفولوژی سلولی (توسط نانوذرات نقره و انواع نانولوله‌ها)، ایجاد پاسخ تحریک سیستم ایمنی (توسط نقاط کوانتومی و انواع نانولوله‌ها)، آسیب به غشای سلولی (مانند فولرین‌ها)، و آسیب به DNA (توسط نانوذرات آلیاژی کروم-کبالت) اشاره کرد. برای جلوگیری از نفوذ نانوذرات از طریق پوست باید کاربران حتماً از دستکش (لاتکس یا نیتریل) و روپوش‌های آزمایشگاهی یکبار مصرف یا پارچه‌ای در تمام مراحل کار با نانوذرات استفاده نمایند.

۳. بلعیدن و ورود نانوذرات از راه گوارش کمترین خطر در محیط آزمایشگاه محسوب می‌شود و معمولاً در اثر تماس تصادفی دست به دهان می‌تواند صورت بگیرد. اگر نانوذرات از طریق بلعیدن وارد بدن شوند، می‌توانند به سرعت در سراسر بدن جابجا شوند. در بسیاری از موارد، ممکن است نانوذرات معلق در هوا توسط مایع مخاطی دهان جذب شده و در نهایت توسط فرد بلعیده شود. در برخی از موارد نیز ممکن است از نانوذرات به عنوان حامل‌هایی برای داروسانی هدفمند استفاده شود. در چنین شرایطی، این مواد می‌توانند از طریق بلعیدن یا تزریق، در جریان خون قرار گرفته و به سرتاسر بدن جابجا شوند. به عنوان مثال، برای درمان آلزایمر توسط داروسانی هدفمند، داروی مربوطه در نانولوله‌های کربنی بارگذاری و از طریق بلع یا تزریق وریدی به روده تحویل می‌شود. این نانولوله‌ها معمولاً در کبد، مغز و قلب رسوب می‌کنند. یا به عنوان یک نمونه عملی دیگر، مصرف نانوذرات نقره به صورت کلونیدی می‌تواند منجر به تغییر رنگ دائمی پوست، ناخن و چشم شود. براساس پژوهش‌های انجام شده، بلعیدن نانوذرات می‌تواند منجر به آسیب جزئی به کبد (نظیر نقره)، تحریک پاسخ ایمنی بدن در سلول‌های دندریتیک^{۲۷۳} روده (مانند TiO_2 و SiO_2)، آثار سمیت سلولی برای سلول‌های روده انسان (TiO_2 ، SiO_2 و ZnO)، آسیب به ملکول‌های DNA سلول‌های روده انسان (نظیر ZnO)، و آثار سمیت ژنتیکی برای کبد و ریه‌ها (نظیر C_{60} و نانولوله‌های تک جداره (SWNT)) شود. طبق دستورالعمل بسیاری از دانشگاه‌ها و مراکز تحقیقاتی، خوردن، نوشیدن، استفاده از لوازم آرایشی، و استفاده از لنزهای چشمی در محیط آزمایشگاه مجاز نیست. همچنین پرسنل آزمایشگاه باید تجهیزات حفاظت فردی نظیر دستکش و ماسک را پس از اتمام کار با نانوذرات خارج کرده و دست‌های خود را بشویند.

²⁷³ Dendritic cells

۴. در برخی از کاربردها ممکن است نانوذرات در قالب کلوئید یا سوسپانسیون، از طریق تزریق وریدی وارد جریان خون شوند. این نوع از ورود نانومواد به بدن کاملاً اختیاری و از پیش برنامه‌ریزی شده بوده و اهداف درمانی خاصی را دنبال می‌کند.

۵- راه‌های ورود نانوذرات به محیط زیست و آثار مخرب آن

در بخش قبلی، به طور ویژه، درباره راه‌های ورود نانوذرات به بدن انسان و سایر جانداران زنده بحث شد. این در حالی است که مواد نانومتری می‌توانند به طرق مختلفی در محیط زیست حضور داشته باشند و تأثیرات مخرب سمیتی خود را به آن تحمیل کنند. در حالت کلی، نانوذرات هم می‌توانند در خاک حضور داشته باشند هم در آب و پساب و هم در جریان هوا. در این بخش، به نکات مهمی پیرامون این مواد در آب و خاک و هوا پرداخته می‌شود و تأثیرات سمیتی آنها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۵-۱- حضور نانوذرات در محیط‌های آبی

نانوذرات ممکن است به طور مستقیم، در فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی، و به طور غیرمستقیم از طریق آب‌های سطحی جاری بر روی خاک، به منابع آبی زیرزمینی سرایت کنند. از آنجایی که انحلال نانوذرات در محیط‌های آبی ممکن است رادیکال‌های آزاد سمی را در محیط آزاد کند، بسیار خطرناک هستند. در برخی از مواقع نیز نانوذرات ممکن است با سایر کلوئیدهای آلی یا مواد غیرآلی طبیعی ترکیب شده و در اثر برهم‌کنش‌های نامطلوب، محصولات واکنشی خطرناکی را به وجود آورند. مواد نانومتری در نهایت، به یکدیگر چسبیده و به صورت رسوب ته‌نشین می‌شوند. مواد آلی طبیعی موجود در آب قادرند با دستکاری پارامترهایی مانند پایداری سوسپانسیون، فراهمی زیستی یون‌های فلزی رهایش یافته از نانوذرات، میزان تولید گونه‌های فعال اکسیژن (ROS)، و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و فضایی بین نانوذرات و میکرواورگانیزم‌ها، بر روی سمیت نانوذرات تأثیر مستقیم داشته باشند. حساسیت به سمیت اورگانیزم‌ها و جانداران آبی در حضور نانوذرات، از گونه‌ای به گونه دیگر متفاوت است. از آنجایی که نانوذرات نسبت سطح به حجم بسیار بالایی دارند، این مواد از واکنش‌پذیری شیمیایی بالایی برخوردار بوده و قادر به تولید گونه‌های واکنش‌پذیر اکسیژن (ROS) هستند. این رادیکال‌ها برای اورگانیزم‌ها بسیار مضر بوده و باعث آسیب جدی به پروتئین‌ها، DNA و غشاهای سلولی می‌شوند. نانوذرات ممکن است از طریق آبشش و بلع وارد بدن جانداران آبی شوند. بافت‌شناسی کبد ماهی‌ها پس از قرار گرفتن در معرض نانوذرات نقره، وقوع برخی

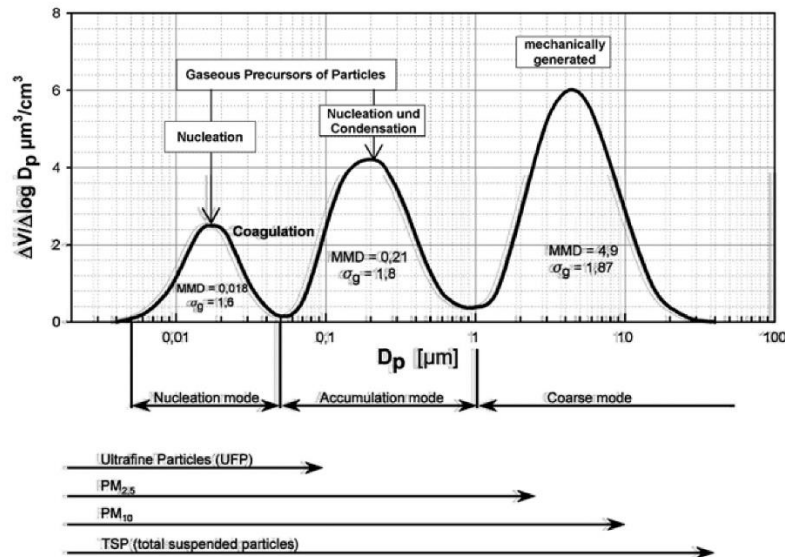
تغییرات سلولی از جمله آپوپتوز، پراکسیداسیون لیپیدی، آسیب به DNA، و اختلال در سلول‌های کبدی را تایید می‌کنند.

۵-۲- حضور نانوذرات در جریان هوا

نانوذرات معلق در هوا می‌توانند در فواصل طولانی از محل انتشارشان پخش شوند و تاثیرات سمیتی حادی را برای موجودات زنده ایجاد کنند. نانوذراتی که در طبیعت یا محیط زیست به حال خود رها شده و در بستر مناسبی تثبیت نشده باشند، به دلیل تحرک پذیری بالا به آسانی در محیط پخش شده و از طریق بلع یا تماس مستقیم با پوست وارد بدن انسان و سایر گونه‌های حیوانی می‌شوند. این نانوذرات بسته به خواص ذاتی خود و محیط پیرامونی می‌توانند پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی مختلفی مانند انحلال در محیط، تجمع و انجام واکنش‌های ناخواسته با ملکول‌های زیستی درشت^{۲۷۴} را تجربه کنند.

بسیاری از ذرات ریز و فوق ریزی که در جریان هوا شناور هستند معمولاً از منابع ناخواسته‌ای مانند احتراق سوخت یا سایش مواد جامد در طبیعت رها می‌شوند. برای مثال، برخی از نانوذرات در اثر سایش تایرهای پلیمری به سطح زبر آسفالت در فضا پخش می‌شوند. این ذرات عموماً جز آلاینده‌های غیرقابل تجزیه هستند و به مدت زمان طولانی در جریان هوا باقی می‌مانند. شکل ۱ سه نوع ذره معلق در جریان هوا را برحسب اندازه و حجم نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، نانوذراتی که از احتراق سوخت‌های فسیلی به دست می‌آید، معمولاً بسیار ریز هستند اما به سرعت به یکدیگر چسبیده و آگلومره‌های درشتی تشکیل می‌دهند و در طی چند روز روی سطوح ته‌نشین می‌شوند. در مقابل، نانوذراتی که با فرآیندهای شیمیایی سنتز و در طبیعت رها شده‌اند عموماً سطح اصلاح شده‌ای دارند و به آسانی آگلومره و ته‌نشین می‌شوند. با توجه به پایداری بالای این ذرات، حضور طولانی مدت آنها در جریان هوا و تاثیرات سمیتی حاصل از آن بسیار محتمل است.

²⁷⁴ Biomacromolecules



شکل ۱- نمودار توزیع حجم- اندازه ذرات معلق در هوا.

۵-۳- حضور نانوذرات در خاک

نانوذرات می توانند مستقیماً از طریق کودها و محصولات حفاظت از بافت گیاهی یا به طور غیرمستقیم از طریق فاضلاب، لجن یا جامدات زیستی به خاک نفوذ کنند. این نانوذرات می توانند در برخی از سیستم ها تجمع زیستی^{۲۷۵} کنند، یا بزرگنمایی زیستی^{۲۷۶} داشته و از این طریق، اثرات سمی گسترده ای بر روی موجودات ساکن در خاک ایجاد کنند. براساس نتایج تجربی، حضور نانوذرات در خاک می تواند اثرات نامطلوبی بر روی قارچ ها و باکتری های گیاهی داشته باشد. به بیان ساده تر، خاک معمولاً غنی از انواع میکروب ها و آنزیم ها است. نانوذراتی مانند نقره در غلظت های بسیار پایین هم اثرات سمیتی قابل توجهی برای فعالیت آنزیم های موجود در خاک ایجاد می کنند. از طرف دیگر، تغییر غلظت نانوذرات نقره در خاک، سرعت رشد و جمعیت کرم های خاکی را تغییر می دهد به طوری که در یک غلظت بیشینه، رشد جمعیت کرم های خاکی به صفر می رسد. نانوذرات بر روی سلول های ایمنی کرم های خاکی نیز تاثیر مستقیم دارد.

²⁷⁵ Bioaccumulation

²⁷⁶ Biomagnification

۶- نتیجه گیری

در این مقاله سعی شد که مفهوم ایمنی و اهمیت پرداختن به این موضوع در بخش های مختلف کاربردهای نانوفناوری مورد توجه قرار گیرد. برای این منظور، ابتدا به اهمیت حضور مواد نانو ساختار در محیط زیست و دلایل مخرب بودن آنها پرداخته شد و سپس راه های ورود این مواد به بافت بدن انسان، سایر جانداران و محیط زیست مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت، به مفهوم سمیت و تاثیرات سویی که می تواند بر روی انسان و محیط زیست داشته باشد پرداخته شد. مهم ترین بخش مقاله حاضر، ارایه نقشه راهی است که برای بررسی ایمنی شناختی مواد نانومقیاس و محصولات مبتنی بر آنها ضروری است. این نقشه راه، در مقالات بعدی مربوط به حوزه ایمنی، با جزئیات کامل و به صورت گام به گام مورد بحث و بررسی قرار خواهد گرفت.

منابع و مراجع

- [1] Dolez, Patricia, ed. Nanoengineering: global approaches to health and safety issues. Elsevier, 2015.
- [2] Gnach, Anna, Tomasz Lipinski, Artur Bednarkiewicz, Jacek Rybka, and John A. Capobianco. "Upconverting nanoparticles: assessing the toxicity." Chemical Society Reviews 44, no. 6 (2015): 1561-1584.
- [3] Amoabediny, G. H., A. Naderi, J. Malakootikhah, M. K. Koohi, S. A. Mortazavi, M. Naderi, and H. Rashedi. "Guidelines for safe handling, use and disposal of nanoparticles." In Journal of physics: conference series, vol. 170, no. 1, p. 012037. IOP Publishing, 2009.
- [4] Saquib, Quaiser, Mohammad Faisal, Abdulaziz A. Al-Khedhairi, and Abdulrahman A. Alatar, eds. Cellular and molecular toxicology of nanoparticles. Vol. 1048. New York, NY, USA:: Springer, 2018.
- [5] Lewicka, Zuzanna A., and Vicki L. Colvin. "Nanomaterial toxicity, hazards, and safety." In Springer Handbook of Nanomaterials, pp. 1117-1142. Springer, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [6] Maurer-Jones, Melissa A., Ian L. Gunsolus, Catherine J. Murphy, and Christy L. Haynes. "Toxicity of engineered nanoparticles in the environment." Analytical chemistry 85, no. 6 (2013): 3036-3049.
- [7] Sufian, Mian Muhammad, Jabar Zaman Khan Khattak, Shahzad Yousaf, and Muhammad Suleman Rana. "Safety issues associated with the use of nanoparticles in human body." Photodiagnosis and photodynamic therapy 19 (2017): 67-72.
- [8] Sajid, Muhammad, Muhammad Ilyas, Chanbasha Basheer, Madiha Tariq, Muhammad Daud, Nadeem Baig, and Farrukh Shehzad. "Impact of nanoparticles on human and environment: review

of toxicity factors, exposures, control strategies, and future prospects." Environmental Science and Pollution Research 22, no. 6 (2015): 4122-4143.

[9] Kumar, Vineet, Praveen Guleria, Shivendu Ranjan, Nandita Dasgupta, and Eric Lichtfouse, eds. Nanotoxicology and Nanoecotoxicology Vol. 1. Vol. 59. Springer International Publishing, 2021.

[10] Lourtioz, Jean-Michel, Marcel Lahmani, Claire Dupas-Haeberlin, and Patrice Hesto, eds. Nanosciences and nanotechnology: evolution or revolution?. Springer, 2015.

[11] Hoque, R. R., and S. Balachandran. Handbook of environmental materials management. Edited by Chaudhery Mustansar Hussain. Cham, Switzerland: Springer, 2019.

[12] Utembe, Wells, Kariska Potgieter, Aleksandr Byron Stefaniak, and Mary Gulumian. "Dissolution and biodurability: Important parameters needed for risk assessment of nanomaterials." Particle and fibre toxicology 12, no. 1 (2015): 1-12.

واژه نامه

توضیحات	اصطلاح انگلیسی	اصطلاح فارسی	
جو کره زمین عمدتاً از حدود ۷۸٪ نیتروژن (N_2)، ۲۱٪ اکسیژن (O_2)، و بقیه آن از گازهای دیگر تشکیل شده است. علاوه بر این گازها، قطرات مایع بسیار کوچک و ذرات جامد شناور در هوا نیز وجود دارند که از آنها با نام «ذرات معلق (particulate matter (PM یاد می شود. این ذرات نقش مهمی در سلامت انسان و محیط زیست دارند، اما به قدری کوچک هستند که وقتی به هوای اطراف خود نگاه می کنید، معمولاً نمی توانید آنها	Aerosol	آئروسول	۱

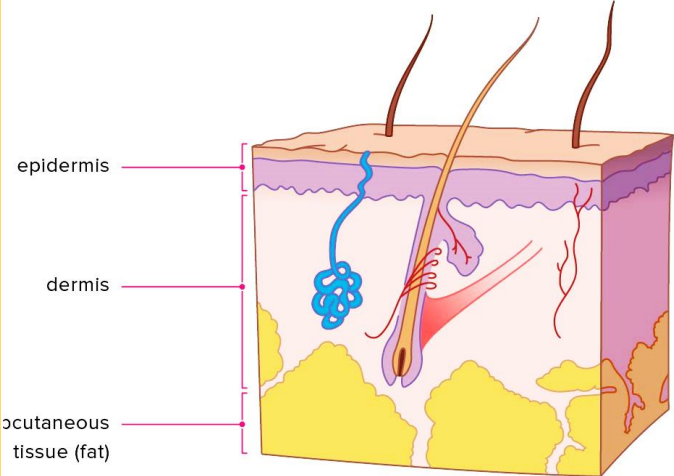
را با چشمان خود ببینید. اما در مناطقی که به شدت آلوده به ذرات معلق هستند، تفاوت‌ها خودشان را نشان می‌دهند. از آنجایی که قطرات مایع و جامد یاد شده بسیار کوچک بوده و وزن بسیار کمی دارند، قادر هستند برای مدت طولانی در هوا بدون ته‌نشینی شناور بمانند. به مجموع ذرات مایع و جامد معلق در یک گاز (مانند هوا)، آئروسول گفته می‌شود. یکی از نمونه‌های واضح آئروسول، اسپری مو یا اسپری رنگ است. زمانی که ماده محبوس در محفظه این نوع اسپری‌ها آزاد می‌شود، غباری از قطرات کوچک مایع در قالب آئروسول شکل می‌گیرند. ذرات معلق تشکیل دهنده آئروسول‌ها، می‌توانند اندازه‌های مختلفی داشته باشند، اما سه بازه خاص در این مواد، اهمیت صنعتی و کاربردی زیادی دارد: (الف) ذرات فوق ریز که اندازه آنها کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر است؛ (ب) ذرات ریز PM_{2.5} که قطر آنها کمتر از ۲.۵ میکرومتر و بزرگتر از ۱۰۰ نانومتر است؛ و (ج) ذرات درشت PM₁₀ که قطر آنها بین ۲.۵ تا ۱۰ میکرومتر است.			
به جدا شدن یون‌ها، اتم‌ها، توده‌های اتمی، یا ذرات بسیار کوچک ماده از یک بخش بزرگتر ماده، رهایش گفته می‌شود. به عنوان مثال، اگر نانوذرات نقره در محیط آبی قرار گیرد، ممکن است یون‌های نقره از آن منتشر شود. در این حالت، اصطلاحاً گفته می‌شود که یون‌های نقره از نانوذرات نقره رهایش پیدا کرده‌اند. به عنوان مثال دیگر، اگر نانوذراتی را در داخل یک زمینه فلزی، سرامیکی یا پلیمری پخش کنیم، ممکن است این کامپوزیت در اثر اعمال بار مکانیکی در محیط آبی، شروع به از دست دادن نانوذرات نزدیک به سطح خود نماید. در این حالت گفته می‌شود که کامپوزیت دچار رهایش نانوذرات شده است. رهایش در این دسته از کاربردها عموماً بار	Release	رهایش	۲

			عملیاتی و کاربردی منفی دارد و می تواند موجب آلوده شدن آب مورد نظر شود. برای جلوگیری از رهائش نانوذرات یا یون های فلزی باید از طریق روش های اصلاح سطحی، چسبندگی فصل مشترک نانوذرات با ماتریس را افزایش داد.
۳	عامل پوشاننده	Capping agent	عامل پوشاننده یک مولکول دو گانه دوست است که از یک سر قطبی و یک دم هیدروکربنی غیرقطبی تشکیل شده است و عملکرد این ماده به هر دو بخش آن بستگی دارد. دم غیرقطبی با محیط اطراف (محلول) برهم کنش می دهد در حالی که سر قطبی، به اتم های فلزی نانوذرات متصل می شود. معمولا سر قطبی عامل پوشاننده شامل گروه های عاملی است که یکی از اتم های دهنده N، O، S و P را دارند. با توجه به اینکه این اتم های دهنده دارای جفت الکترون های آزاد هستند، می توانند پیوندهای اختصاصی با اتم ها یا یون های فلزی تشکیل دهند. امروزه از عوامل پوشاننده به عنوان عوامل پایدار کننده استفاده می شود. این مواد مانع از رشد بیش از حد نانوذرات می شوند و از تجمع/انعقاد آنها در سنتز کلوئیدی جلوگیری می کنند. در حقیقت، لیگاند های تشکیل دهنده عوامل پوشاننده، روی سطح خود آرای می کنند و برهم کنش بین ذرات و محیط سنتز را کنترل می نمایند.
۴	رگولاتوری	Regulatory	همه بخش های صنعتی نیاز به تنظیم کننده یا رگولاتور دارند تا از ایجاد ناهماهنگی ها جلوگیری شده و مقررات یکسانی بین آنها برقرار باشد. معادل رسمی و قانونی واژه رگولاتوری در زبان فارسی، «تنظیم مقررات» است. در حوزه ایمنی فناوری، نیاز به ایجاد مقررات الزام آور وجود دارد تا از رعایت شدن اصول ایمنی شناختی در آزمایشگاه ها و شرکت های تولید کننده اطمینان حاصل شود.

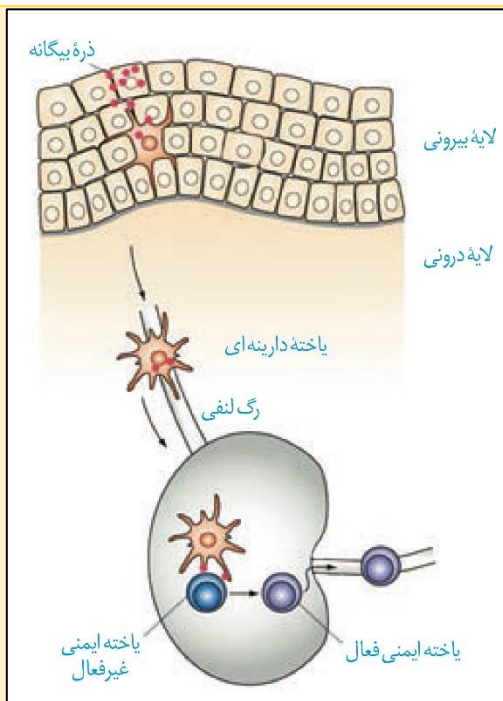
۵	تجهیزات پیشگیری فردی	Personal protection equipment (PPE)	تجهیزات حفاظت فردی تجهیزاتی هستند که برای به حداقل رساندن مخاطرات قرار گیری در معرض نانو ذرات در محل کار طراحی و استفاده می شوند. مخاطرات یاد شده ممکن است در اثر تماس با عوامل شیمیایی، رادیولوژیکی، فیزیکی، الکتریکی، مکانیکی یا سایر مخاطرات محل کار به وجود آید. تجهیزات حفاظت فردی معمولاً شامل اقلامی مانند دستکش، عینک و کفش ایمنی، کلاه ایمنی، ماسک تنفسی، و روپوش می شوند. تمام تجهیزات حفاظت فردی باید به طور ایمن طراحی و ساخته شوند و باید براساس پروتکل های استاندارد نگهداری شوند. کارفرمایان موظف هستند به کلیه کارگران و مهندسان، نحوه استفاده از تجهیزات حفاظت فردی را آموزش دهند.
۶	مواد باطله یا زباله های نانومتری	Nanowaste	زیاله های نانومتری به زباله های تولید شده توسط تجهیزات نانومقیاس یا محصولات گفته می شود که در طول فرآیند تولید نانومواد به وجود می آیند. این زباله ها دارای گروهی از ذرات هستند که می توانند در محیط زیست رها شوند یا همراه با محصولاتی که در ساختمان آنها به کار رفته اند دور ریخته شوند. از آنجایی که مواد نانومقیاس، حتی زمانی که از عناصر بی اثر مانند طلا ساخته شده باشند، در مقیاس نانومتری بسیار فعال می شوند، نگرانی های ایمنی شناختی و زیست محیطی گسترده ای را در خصوص زباله های نانومتری به وجود آورده است. این مواد می توانند به راحتی در هوا شناور شوند و با نفوذ آسان در سلول های حیوانی و گیاهی، اثرات سمیتی ناشناخته ای را به وجود آورند. به همین دلیل، امروزه شرکت های بزرگ به دنبال راهکارهای عملیاتی مناسب برای بازیابی نانومواد از زباله های نانومتری یا امحای کم خطر آنها هستند.
۷	مزوتلیوما	Mesothelioma	مزوتلیوما یک سرطان نادر و تهاجمی است که معمولاً از قرار گرفتن فرد در معرض آزبست یا ذرات پراکنده در هوا ایجاد

			می شود. این بیماری سلول های مزوتلیال (سلول های پوششی که سطح بیرونی اندام های بدن را پوشش می دهند) را تحت تاثیر قرار می دهد. این بیماری معمولاً پوشش ریه را درگیر می کند اما قادر است در پوشش قلب و شکم بیمار نیز ظاهر شود. درمان مشخصی برای مزوتلیوما وجود ندارد، اما درمان تسکین دهنده ممکن است کیفیت زندگی فرد را بهبود ببخشد. علائم مزوتلیوما ی ریوی عبارتند از تنگی نفس، سرفه (اغلب با درد)، کاهش وزن ناگهانی و غیر قابل توجه، درد زیر قفسه سینه، توده های قابل تشخیص زیر پوست در ناحیه قفسه سینه، درد پایین کمر، ناراحتی در کنار قفسه سینه، خستگی، تعریق، تب، و مشکل بلع.
۸	فیروز ریوی	Pulmonary fibrosis	فیروز در لغت، به معنای ضخیم شدن یا زخم شدن بافت است. برای مثال، زمانی که ریه دچار فیروز می شود، دیواره های معمولاً نازک و توری کیسه های هوا در ریه ها دیگر نازک و توری نیستند، بلکه ضخیم، سفت و زخمی می شوند که به آن فیروتیک نیز می گویند. در اثر این تغییر، ساختار ریه سفت تر می شود و در رساندن اکسیژن به جریان خون کارایی لازم را نخواهد داشت. علاوه بر این، سفتی یا فیروز بافت، باز شدن ریه ها و تنفس فرد را دشوارتر می کند و تلاش بیشتر برای نفس کشیدن خود را در قالب تنگی نفس به نمایش می گذارد.
۹	کابینت ایمنی زیستی	Biosafety cabinets	کابینت های ایمنی زیستی (BSC) یک محیط کاری استریل شده و ایزوله است که عمدتاً برای کار بر روی نمونه های بیولوژیکی یا نانوذراتی که قابلیت پخش در محیط کار را دارند مورد استفاده قرار می گیرند. این کابینت ها معمولاً جریان ورودی و نسبتاً ساکنی از هوا را ایجاد می کنند. این جریان هوای نسبتاً ساکن و بدون اغتشاش، از یک فیلتر ULPA/HEPA عبور داده می شود تا محیطی تمیز با کلاس ISO ۳ ایجاد کند و از نمونه ها

در برابر خطر آلودگی متقابل محافظت نماید. هوای خروجی از این کابینت ها نیز قبل از رهاسازی در محیط زیست، از یک فیلتر ULPA/HEPA دیگر عبور داده می شود تا از ورود نانوذرات احتمالی به محیط پیرامونی جلوگیری به عمل آید. برای اطمینان از عملکرد بهینه کابینت های ایمنی زیستی، دو استاندارد بین المللی زیر باید به طور دقیق اجرا شود: EN 12469:2000 و NSF 49.			
هپا یا HEPA مخفف عبارت انگلیسی « High-Performance Particulate Air » بوده و به معنای فیلتری است که با راندمان بالا می تواند ذرات معلق در جریان هوا را فیلتر نماید. طبق تعریف متعارف بین المللی، فیلتر هپا به فیلتری گفته می شود که قادر است ۹۹.۹۷ درصد ذرات ۰.۳ میکرونی یا کوچکتر را جذب کرده و از جریان هوا خارج کند. این فیلترها قادرند از طریق مکانیزم جذب فیزیکی و شیمیایی، حجم بالایی از نانوذرات را با راندمان مناسب، از جریان هوا فیلتر نمایند. برای کسب اطلاعات بیشتر، به سوالات تشریحی این مقاله مراجعه کنید.	HEPA filter	فیلتر هپا	۱ ۰
محیط جانداران همواره در حال تغییر است. به همین دلیل، جاندار برای بقا نیاز دارد وضع درونی پیکر خودش را در حالت پایدار نگه دارد تا اجزای آن بتوانند کارکرد مفید خود را داشته باشند و جاندار زنده بماند. به تلاش بدن برای ایجاد شرایط پایدار، هموستازی گفته می شود. برای مثال، زمانی که ورزش می کنید بدنتان گرم می شود اما بدن با عرق کردن، شما را خنک می کند و سعی می کند دمای بدن شما را در محدوده نرمال حفظ کند. به عنوان یک مثال دیگر، وقتی میزان سدیم خون بالا می رود، بدن سدیم اضافی را از طریق ادرار دفع می کند.	Homeostasis	هموستازی	۱ ۱

ساختمان کلی پوست از سه لایه اپیدرم (Epidermis)، درم (Dermis)، و هیپودرم (Hypodermis) تشکیل شده است. این سه لایه به ترتیب در شکل زیر نشان داده شده است. به عنوان یک قاعده کلی، نانوذرات می توانند به اپیدرم نفوذ کرده و در فولیکول های مو و همچنین در غدد سودوريفر (عرق) تجمع کنند. درم، لایه میانی پوست است و از اجزای زیر تشکیل می شود: (۱) رگ های خونی، عروق لنفاوی، فولیکول های مو، غدد عرق، رشته های کلاژن، فیبروبلاست ها، اعصاب، و غدد چربی. در ساختمان لایه درم، اجزای یاد شده توسط پروتئینی به نام کلاژن در کنار یکدیگر نگه داشته شده اند. این لایه کلاژنی، انعطاف و استحکام مورد نیاز برای پوست را فراهم می کند. درم همچنین حاوی گیرنده های درد و لمس است. 	Dermis	لایه درم پوست	۱ ۲
بدن انسان برای محافظت از خود، چندین سپر دفاعی دارد. اولین سپر دفاعی، پوست و مخاط است که از ورود میکروب ها و سایر عوامل بیماری زا جلوگیری می کند. اما اگر به هر دلیلی، میکروب ها وارد بدن شوند، دومین سپر دفاعی فعال می شود که شامل بیگانه خوارها است. در انسان انواع مختلفی از سلول های	Dendritic cells	سلول دندریتی (یاخته دارینه ای)	۱ ۳

بیگانه خوار وجود دارند. بیگانه خوارها در جای جای بدن انسان حضور دارند. یکی از مهم ترین بیگانه خوارها، درشت خوارها یا ماکروفاژها هستند. درشت خوارها در اندام های مختلف، از جمله گره های لنفاوی، حضور دارند و با میکروب ها مبارزه می کنند. نوع دیگری از بیگانه خوارها، سلول های دندریتی نام دارد. این سلول ها را به علت داشتن انشعابات شاخه مانند، به این نام می خوانند (شکل زیر را ببینید). سلول های دندریتی در بخش هایی از بدن (مثل پوست و لوله گوارش) که با محیط بیرون در ارتباط اند، به فراوانی یافت می شوند. این سلول ها علاوه بر بیگانه خواری، قسمت هایی از میکروب را در سطح خود قرار می دهند. سپس خود را به گره های لنفاوی نزدیک می رسانند، تا این قسمت ها را به سلول های ایمنی ارائه کنند. سلول های ایمنی با شناختن این قسمت ها، میکروب مهاجم را شناسایی کرده و از بین می برند. در حقیقت، سلول های دندریتی نوعی واسطه بین میکروب ها و سلول های ایمنی هستند که شناسایی عوامل بیماری زا را توسط سیستم ایمنی تسهیل می کنند.



واژه سمیت ژنتیکی به توانایی یک ترکیب یا فرآیند برای ایجاد آسیب در ماده ژنتیکی (DNA و RNA) سلول گفته می شود. این آسیب ممکن است ایجاد زائده های کوچک در سطح DNA (مانند گسستگی رشته ها از یکدیگر، ایجاد ترکیبات اضافی و مخرب در ملکول DNA، و ایجاد جهش های ژنتیکی موضعی) یا ناهنجاری های کروموزومی (مانند تغییر تعداد کروموزوم های هسته سلولی (آنیوپلوئیدی) و تکه تکه شدن کروموزوم ها (سمیت کلاستورنی) باشد. آسیب های ناشی از سمیت ژنتیکی ممکن است به نسل بعدی سلول ها منتقل شود. در حالت کلی، می توان مکانیزم های حاکم بر سمیت ژنتیکی را به دو بخش «مکانیزم های اولیه» و «مکانیزم های ثانویه» طبقه بندی کرد. مکانیزم های اولیه، به تخریب ماده ژنتیکی سلول در اثر تماس مستقیم با نانو ذرات و بدون ایجاد التهاب اشاره دارد. در نقطه مقابل، مکانیزم های ثانویه می توانند نتیجه آسیب اکسیداتیو

Genotoxicity

سمیت
ژنتیکی

۱
۴

به DNA از طریق تولید بیش از حد گونه‌های ROS توسط فاگوسیت‌های فعال (از جمله نوتروفیل‌ها و ماکروفاژها) باشند.			
پساب به آب مصرفی گفته می‌شود که تحت تأثیر مصارف خانگی، صنعتی و تجاری قرار گرفته است. از آنجایی که ترکیب شیمیایی پساب‌ها دائما در حال تغییر است، ارایه یک تعریف منحصر به فرد از ترکیب کلی آن غیرممکن است. با این حال، طبق یک تعریف عمومی، حدود ۹۹.۹ درصد پساب‌ها از آب و ۰.۱ درصد آنها از مواد باقیمانده تشکیل می‌شود. این مواد باقیمانده می‌توانند شامل مواد آلی (مانند مواد شوینده، صابون‌ها، و چربی‌ها)، میکروارگانیسم‌ها (مانند باکتری‌ها، ویروس‌ها و عوامل بیماری‌زا)، مواد مغذی (مانند فسفر و نیتروژن)، و ترکیبات معدنی (مانند نانوذرات) باشند.	Wastewater	پساب	۱ ۵
به توانایی یک دارو یا ماده دیگر برای جذب شدن، ورود به جریان خون، و استفاده توسط بدن، فراهمی زیستی گفته می‌شود. برای مثال، فراهمی زیستی خوراکی به این معنی است که یک دارو یا ماده معین که از طریق دهان مصرف می‌شود چقدر می‌تواند توسط بدن جذب و مورد استفاده قرار گیرد. به‌طور دقیق‌تر، فراهمی زیستی، کسری از دوز اولیه یک دارو است که با موفقیت به هر یک از اهداف بیولوژیکی می‌رسد. فراهمی زیستی بخش جدایی‌ناپذیر از پارادایم فارماکوکینتیک است. فارماکوکینتیک مطالعه حرکت دارو در بدن است و اغلب با عبارت ABCD نشان داده می‌شود. این عبارت، مخفف تجویز (administration)، فراهمی زیستی (bioavailability)، پاکسازی (clearance) و توزیع (distribution) است. تجویز به مسیر و دوز دارو اشاره دارد. کلیرنس شکل فعال دارویی است که از گردش خون سیستمیک خارج می‌شود. توزیع نیز	Bioavailability	فراهمی زیستی	۱ ۶

			اندازه گیری می کند که دارو تا چه حد می تواند به بخش های مایع بدن برسد.
۱ ۷	آپوپتوز	Apoptosis	آپوپتوز، که در زیست شناسی به «مرگ سلولی برنامه ریزی شده» نیز معروف است، مکانیسمی است که به سلول ها اجازه می دهد زمانی که توسط یک محرک مناسب تحریک می شوند، خود را تخریب کرده و اصطلاحاً خودکشی کنند. آپوپتوز می تواند با آسیب خفیف سلولی و عوامل مختلف داخلی یا خارجی سلول ایجاد شود. سلول های آسیب دیده پس از آپوپتوز، در قالب وزیکول های مشخصی توسط سلول های سیستم ایمنی بسته بندی و سپس دفع می شوند. آپوپتوز تفاوت فاحشی با نکروز دارد. در حقیقت، دو راه در بدن انسان برای مرگ سلول وجود دارد که در اکثر ارگانسیم های پرسلولی نیز اتفاق می افتد: ۱. سلول ها ممکن است در اثر اتفاقی که موجب آسیب به آنها شوند از بین بروند. این آسیب ها معمولاً در اثر سموم شیمیایی یا جراحات های فیزیکی اتفاق می افتند (مکانیزم نکروز) ۲. سلول ها در اثر یک مرگ برنامه ریزی شده و کنترل شده، از بین می روند (مکانیزم آپوپتوز). نکروز و آپوپتوز در شرایط متفاوتی اتفاق می افتند و شامل مراحل مختلفی هستند. در حالت کلی، نکروز یا بافت مردگی به صورت نامنظم رخ می دهد و در اثر پاسخ التهابی سیستم ایمنی بدن انجام می گیرد، در حالی که آپوپتوز فرایندی کاملاً تنظیم شده است و در طی آن سلول به بخش های کوچک تر شکسته می شود که این قطعات سلولی مرده توسط سایر سلول ها جذب شده و بازیافت می شوند.

سلول‌هایی که تحت آپوپتوز قرار می‌گیرند، برآمدگی‌هایی مانند حباب روی سطح خود ایجاد می‌کنند. سپس DNA موجود در هسته آنها به قطعات کوچک شکسته می‌شود و برخی از اندام‌های سلول مانند شبکه آندوپلاسمی به کیسه‌های غشایی تجزیه می‌شوند. در پایان، کل سلول به قسمت‌های کوچک تقسیم شده و هر یک به طور مرتب در بسته‌ای از غشا محصور می‌شوند			
پراکسیداسیون لیپیدی به پروسه‌ای گفته می‌شود که در آن، رادیکال‌های آزاد، الکترون‌ها را از چربی‌های موجود در غشای سلولی می‌گیرند و چربی را به صورت رادیکال در می‌آورند. این پروسه شامل یک مکانیسم واکنشی زنجیروار از رادیکال‌های آزاد است و اغلب اسیدهای چرب غیراشباع را تحت تاثیر قرار می‌دهد. روال این پروسه به این صورت است که رادیکال آزاد، الکترون را از اسید چرب می‌گیرد و اسید چرب را به صورت رادیکال آزاد در می‌آورد. رادیکال چربی مولکول O_2 را جذب کرده و رادیکال پروکسیل چربی ایجاد می‌کند. رادیکال پروکسیل چربی ایجاد شده می‌تواند به اسید چرب دیگر حمله کرده و آن را نیز به صورت رادیکال در آورده و خود را به پراکسید چربی تبدیل کند. رادیکال چربی جدید نیز به اسید چرب دیگر حمله می‌کند. لذا تبدیل اسیدهای چرب به رادیکال آزاد به صورت زنجیروار انجام می‌شود و می‌تواند سبب آسیب به غشاها و عوارضی نظیر همولیز، آثار موتاژنیک و کاربوژنیک شود.	Lipid peroxidation	پراکسیداسیون لیپیدی	۱ ۸
مولکول‌های زیستی یا بیولوژیکی به موادی گفته می‌شوند که توسط سلول‌های بدن تولید و در ساختار موجودات زنده یافت	Biomacromolecules	مولکول‌های زیستی درشت	۱ ۹

می شوند. این مولکول ها بر اساس اندازه خود به دو دسته زیر تقسیم می شوند: ۱. میکرومولکول های زیستی ۲. ماکرومولکول های زیستی ماکرومولکول های زیستی به مولکول هایی گفته می شوند که دارای اندازه بزرگ ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ دالتون (واحد جرم ملکولی در علم بیوشیمی)، وزن مولکولی بالا و ساختار اتمی و مولکولی پیچیده هستند. به تعبیر واضح تر می توان این دسته از ملکول ها را «پلیمرهای زیستی ساخته شده از واحدهای متعدد مونومری» نامید. از مهم ترین ماکرومولکول های زیستی می توان به پروتئین ها، نوکلئیک اسیدها (DNA و RNA)، کربوهیدرات ها و لیپیدها اشاره کرد.			
تجمع زیستی (Bioaccumulation) به تجمع مواد شیمیایی در داخل بدن یک موجود زنده گفته می شود. بزرگنمایی زیستی (Biomagnification) نوعی تجمع زیستی است که در آن، هر بار که یک ماده شیمیایی در زنجیره غذایی به سمت بالا حرکت می کند، مقدار آن چند برابر می شود. برای مثال، جیوه توسط برخی از باکتری ها جذب می شود. این باکتری ها توسط خاک به داخل بافت گیاهان نفوذ کرده و جیوه از طریق آنها، در داخل بافت گیاهی تجمع پیدا می کند. گیاه توسط حیوانات مصرف شده و جیوه موجود در آنها در داخل بافت های بدن حیوانات تجمع می کند. در نهایت، گوشت یا سایر فرآورده های حیوانی توسط انسان به مصرف می رسد و حجم بالایی از جیوه وارد بدن انسان می شود. در چنین حالتی گفته می شود که جیوه دچار بزرگنمایی زیستی شده است و هرچه در زنجیره غذایی (از	Biomagnification	بزرگنمایی زیستی	۲ ۰

			باکتری شروع شده و به انسان منتهی می شود) بالاتر می رویم غلظت جیوه در بدن موجود زنده بیشتر تجمع می کند.
۲ ۱	آنزیم	Enzyme	آنزیم، ماده‌ای است که به عنوان یک کاتالیزور در موجودات زنده عمل می کند و سرعت انجام واکنش های شیمیایی را تنظیم می کند، بدون اینکه خودش در این فرآیند دستخوش تغییر قرار گرفته یا مصرف شود. بدون آنزیم ها، بسیاری از این واکنش ها با سرعت مناسبی انجام نمی شوند. آنزیم ها تمام فعالیت های متابولیکی سلول ها را کاتالیز می کنند. از مهم ترین متابولیسم های سلولی که آنزیم ها در آنها نقش دارند می توان به موارد زیر اشاره کرد: ۱. فرآیند هضم غذا؛ در این فرآیند، مولکول های بزرگ مواد مغذی (مانند پروتئین ها، کربوهیدرات ها و چربی ها) به مولکول های کوچکتر تجزیه می شوند. ۲. حفظ و تبدیل انرژی شیمیایی؛ ۳. ساخت درشت مولکول های سلولی از پیش ماده های کوچکتر. بسیاری از بیماری های ارثی انسان مانند آلبنیسم و فنیل کتونوری، ناشی از کمبود یک آنزیم خاص است.

سمیت نانومواد (۱): اصول و مبانی

چکیده

بحث سمیت نانومواد از موارد مهمی است که پس از توسعه نانومواد در صنایع مختلف به صورت جدی تر به آن توجه شد. بسیاری از مواد که به صورت توده ای خاصیت سمی از خود نشان نمی دهند، با رسیدن به ابعاد نانو می توانند سمی باشند و باعث ایجاد مشکلاتی برای انسان ها، حیوانات یا گیاهان شوند. از جمله اثرات سمی گزارش شده برای نانومواد می توان به امکان جهش ژنی، سرطان، بیماری های قلبی و تنفسی و آسیب به کبد اشاره نمود. البته در بسیاری از موارد می توان با تدابیر ساده ای مانند پوشش دهی مناسب این خطرات را رفع نمود ولی آگاهی از این خطرات بسیار مهم و الزامی است. در این مقاله، ویژگی های سمی نانومواد و خطرات احتمالی مواجهه با نانومواد در زمینه سلامتی، محیط زیست، آتش سوزی و انفجار مورد بررسی قرار می گیرد.

کلیدواژه ها: سمیت، نانومواد، سم شناسی نانو، جهش ژنی، مرگ سلولی

۱- مقدمه

اگر قرار گرفتن محیط زیست در معرض نانو ذرات را مورد واکاوی قرار دهیم، متوجه می شویم که نانو ذرات به آسانی در جریان هوا منتقل می شوند و به راحتی به سطوح خارجی می چسبند اما تشخیص آنها در محیط بسیار دشوار است. نانو ذرات از طریق محیط زیست ممکن است وارد زنجیره غذایی ما شوند، بر روی بیوسفر تأثیر بگذارند، و موجب تغییرات ساختاری در مایعاتی مانند آب (نانو ذرات بیورژنیک) شوند.

نانومواد به دلیل اثرات اندازه کوانتومی و سطح وسیع نسبت به حجم، دارای خصوصیات منحصر به فردی هستند که بر روی سمیت آنها تأثیر می گذارد. تحقیقات اخیر نشان می دهد موادی که در حالت توده بی ضرر هستند، در ابعاد

نانو واکنش پذیری آن‌ها افزایش می‌یابد و می‌توانند اثرات سمی، خطرناک و مضر داشته باشند. این مساله، موضوع اصلی شاخه‌ای از علم به نام نانوسم‌شناسی²⁷⁷ است.

نانوذرات در اکثر موارد، برای سیستم‌های بیولوژیکی ناامن هستند. براساس تحقیقات انجام شده بر روی سمیت نانوذرات، بسیاری از این مواد ممکن است وارد بدن انسان شده و باعث ایجاد سمیت در سطح سلولی در بافت‌ها و اندام‌های زنده شوند. نکته جالب تر اینکه ممکن است مواد سازنده این نانوذرات، به خودی خود سرطان‌زا یا آلرژی‌زا نباشند، اما نانوذرات بدست آمده حتی اگر از نظر شیمیایی خنثی هم باشند، قابلیت جذب برخی گونه‌های سمی را دارند یا موجب تشکیل محصولات سمی در اثر واکنش با مایعات بدن و اثرات سو بعدی می‌شوند. برخی از نانوذرات هم خواص کاتالیزوری بالایی دارند و قادر به واکنش شدید با اکسیژن هستند. این واکنش‌ها می‌توانند باعث آسیب بافتی از جمله التهاب و سایر آثار سمی شوند. نانوذراتی هم که در جریان هوا شناور هستند، می‌توانند منجر به آسم و تصلب شراین (گرفتگی عروق قلبی) شوند. برای نمونه، فولرن‌ها که توانایی بالایی در جذب الکترون دارند باعث تولید رادیکال‌های آزاد مضر شده و مخاطرات زیست محیطی به وجود می‌آورند. این عوارض برای نانولوله‌های کربنی و نقاط کوانتومی نیز گزارش شده است. اما لازم به ذکر است که ذرات فوق‌ریز با حلالیت پایین، سمی‌تر از ذرات بزرگ‌تر بر اساس جرم هستند. در این مقاله قصد داریم اثرات سمیت نانومواد را بررسی کنیم.

۲- خطرات نانومواد

هنگامی که نانوذرات وارد بدن می‌شوند، می‌توانند آزادانه توسط خون در سراسر بدن حرکت کنند و به اندام‌هایی مانند کبد یا مغز برسند. برای مثال، نانوذرات می‌توانند به لایه‌های درونی و عمیق ترریه‌ها نفوذ کرده و توسط جریان خون، از سد خونی مغزی عبور کنند. خطر مواجهه با نانوذرات، تا حد زیادی به وضعیت مواد بستگی دارد. نانومواد موجود در یک ماتریکس جامد، در صورت عدم برش و خرد شدن، خطرات بالقوه کمتری دارند. هنگام کار کردن با نانوذرات موجود در یک محلول، تشکیل آئروسول نانوذرات در اثر هم‌زدن، مخلوط کردن یا سونیکاسیون، باعث ایجاد خطر می‌شود. بیشترین خطر مواجهه با نانوذرات در هنگام استفاده از پودر خشک نانومواد به وجود می‌آید. به عنوان یک قاعده کلی، نانوذراتی با اندازه کمتر از ۱۰ نانومتر، بیشتر شبیه گازها عمل می‌کنند و می‌توانند از پوست و بافت ریه عبور کرده و به غشای سلولی نفوذ کنند. هنگامی که وارد سلول می‌شوند، ممکن است موجب سمیت شده یا

²⁷⁷Nanotoxicology

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

شیمی طبیعی سلول را مختل کنند. برای نمونه، نانولوله‌های کربنی از نظر ساختاری شبیه به الیاف آزیست هستند و در صورت استنشاق در مقادیر زیاد در دوره‌های طولانی می‌توانند باعث فیروز ریوی شوند.

تأثیر مخرب برهم کنش نانوذرات با بدن به اندازه، ترکیب شیمیایی، ساختار سطح، میزان حلالیت، شکل و نحوه کنار هم قرار گرفتن تک تک نانوذرات بستگی دارد. به دلیل اندازه کوچک و سطح ویژه بالا، نانوذرات می‌توانند به راحتی به آلاینده‌های سمی متصل شوند و در صورت استنشاق می‌توانند باعث ایجاد تعدادی از بیماری‌های ریوی در پستانداران شوند. حدود ۸۰ درصد از نانوذراتی که از طریق استنشاق وارد بدن شده و به صورت رسوب در می‌آیند، می‌توانند در جریان خون جابجا شوند.

توزیع نانوذرات در بدن موجودات زنده ممکن است به اندازه و ویژگی‌های سطح آنها مانند خاصیت آب‌دوستی، قطبیت و فعالیت کاتالیزوری بستگی داشته باشد. برای نمونه، با کاهش اندازه ذرات، سطح در واحد جرم افزایش می‌یابد، و از این رو، نانوذرات فعالیت شیمیایی و بیولوژیکی بیشتری را در بدن نشان می‌دهند. به عنوان یک قاعده کلی، نانوذرات کوچکتر ممکن است سمی‌تر از همتایان بزرگتر خود باشند و سریعتر از ذرات بزرگتر توسط سلول‌های بدن جذب شوند.

جدول ۱ مهم‌ترین نانوذراتی را فهرست کرده است که در کاربردهای مهندسی به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند و سمیت آنها بر روی گونه‌های انسانی و حیوانی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

جدول ۱. فهرستی از مهم‌ترین نانوذرات مورد استفاده در کاربردهای مهندسی و خاصیت سمیت آنها

نوع نانوماده	کاربردهای اصلی	خواص مرتبط	خاصیت سمیت
اکسید آهن	هایپرمی، دارورسانی، کاربردهای زیست‌پزشکی و تشخیصی	- این نانوذرات پس از استنشاق در کبد و سایر اندام‌های سلولی فاگوسیتوز مانند طحال، ریه‌ها و مغز تجمع می‌یابند. - هنگامی که نانوذرات اکسید آهن وارد سلول‌ها می‌شوند، برای مدت طولانی در	- از عوارض حضور نانوذرات اکسید آهن در بدن می‌توان به التهاب (inflammation)، لیز سلولی (cell lysis)، اختلال در سیستم انعقاد خون و کاهش زنده‌مانی سلول اشاره کرد.

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

نوع نانوماده	کاربردهای اصلی	خواص مرتبط	خاصیت سمیت
		اندامک‌های سلولی باقی می‌مانند و پس از تجزیه در سیتوپلاسم آزاد می‌شوند.	
اکسید روی	محصولات مراقبت شخصی، ضد آفتاب‌ها، رنگ‌ها، آشکارسازهای ماورای بنفش، حسگرهای گاز، و فیلترهای موج	- این نانوذرات پس از استنشاق در کبد و سایر اندام‌های سلولی فاگوسیتوز مانند طحال، ریه‌ها و مغز تجمع می‌یابند.	- در باکتری‌ها و سلول‌های پستانداران، حضور نانوذرات اکسید روی موجب ایجاد سمیت براساس مکانیزم آسیب غشای سلولی و استرس اکسیداتیو می‌شود. - تجمع نانوذرات اکسید روی در بدن انسان موجب تغییر در زنده‌مانی سلولی، آسیب DNA، و تغییر در فعالیت میتوکندری در سلول‌های کبدی و سلول‌های کلیه انسان می‌شود.
اکسید تیتانیوم	لوازم آرایشی، ضد آفتاب‌ها، افزودنی‌های غذایی، رنگ‌ها، تصفیه فاضلاب، استریل‌سازی ایمپلنت‌ها، و فوتوکاتالیست	- نانوذرات اکسید تیتانیوم حلالیت کمی در آب داشته و می‌توانند به عنوان فوتوکاتالیست مورد استفاده قرار گیرند.	- این نانوذرات اثرات سمیتی داشته و می‌توانند منجر به آسیب DNA، سمیت ژنتیکی و التهاب ریه شوند. - وقتی این نانوذرات در معرض سلول‌های مغزی قرار می‌گیرند، موجب سمیت سلولی در سلول‌های گلیال (نوروگلیاها) شده و پیشرفت آسیب‌های مغزی

نوع نانوماده	کاربردهای اصلی	خواص مرتبط	خاصیت سمیت
			و بیماری‌های عصبی را تسهیل می‌کنند.
اکسید مس	معرف‌های ضد میکروبی، نیمه‌رساناها، سیالات انتقال حرارت، سلول‌های خورشیدی، تراشه‌های الکترونیکی، و حسگرهای گاز	این نانوذرات پس از استنشاق در ریه‌ها تجمع می‌یابند.	- این نانوذرات عملکرد چندین ژن درگیر در پیشرفت چرخه سلولی و آسیب ژنتیکی در سلول‌های ریه انسان را دستخوش تغییر می‌کنند. - این نانوذرات می‌توانند موجب سمیت سلولی و سمیت ژنی از طریق تولید گونه‌های اکسیژن فعال (ROS) و استرس اکسیداتیو در سلول‌های ریه انسان شوند.

۲-۱- تهدیدهای سلامتی

هرچند تعیین دقیق‌ترین پارامتر سمیت‌زای نانوذرات مشکل است، اما با توجه به مطالعات، نانومواد با نسبت سطح بالا²⁷⁸ (HARNs) و انحلال پذیری کم در آب، تاثیرات منفی بر سلامتی بدن ایجاد می‌کنند. جدول ۲ به‌طور خلاصه پارامترهای سمیت‌زای برخی نانومواد را نشان می‌دهد.

²⁷⁸ high aspect ratio nanomaterials

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

جدول ۲. طبقه‌بندی ویژگی‌های خطرناک برخی نانومواد

درجه خطر	ویژگی‌های نانوذرات	مثال
بالا	انحلال ناپذیر / با انحلال پذیری کم (انحلال پذیری > 100 mg)	برخی نانولوله‌های کربنی
متوسط – بالا	انحلال ناپذیر / با انحلال پذیری کم نانوذرات HARNs با سمیت خاص	نانو ذرات نقره، طلا، اکسید روی
متوسط – کم	انحلال ناپذیر یا با انحلال پذیری کم نانوذرات بدون سمیت خاص	دی اکسید تیتانیوم
کم	انحلال پذیر	نانوذرات سدیم دی کلرید، نانوذرات لیپیدی، نانوذرات فلور، سیلیکا

برخی از سازمان‌های بین‌المللی مانند موسسه ملی ایمنی و بهداشت شغلی^{۲۷۹}، برنامه جامع و هوشمندی را برای استفاده ایمن از نانومواد در محیط کار توسعه داده‌اند. این برنامه تلاش می‌کند به سوالات زیر پاسخ دهد: (۱) کارکنان چگونه به طور بالقوه در معرض نانومواد قرار می‌گیرند و این مواد چه عوارض سوئی بر سلامت آنها دارد؟ (۲) چه دستورالعمل‌های عملیاتی، تجهیزات حفاظت فردی و کنترل‌های مهندسی می‌توان به کار گرفت تا آثار مخرب این مواد را به حداقل رساند؟ برخی نتایج بدست آمده از مطالعات انجام شده برای تدوین این برنامه به شرح زیر است:

۱. در طی فرآیند ساخت و جابجایی نانومواد ممکن است کارکنان و مصرف کنندگان در معرض انتشار نانوذرات قرار داشته باشند. این تماس ممکن است از طریق استنشاق، تماس پوستی و مسیرهای بلع وارد بدن انسان شوند.

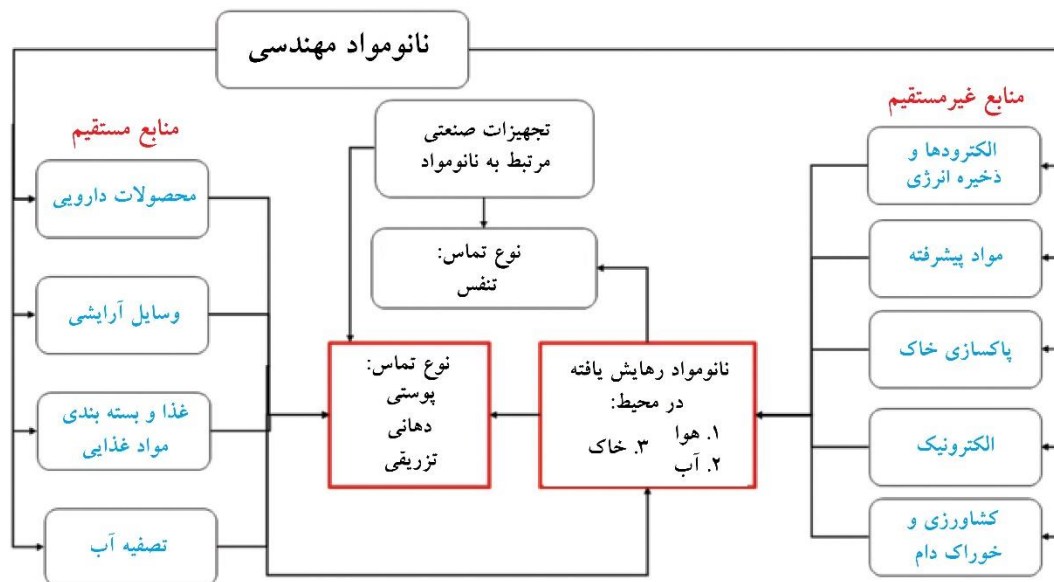
²⁷⁹ National Institute of Occupational Safety and Health

۲. متأسفانه فقط اطلاعات محدودی در مورد مخاطرات کار با نانوذرات در دسترس است. لذا لازم است کارگران رویه‌های کنترل دقیق و ویژگی‌های ایمنی مهندسی را به کار گیرند تا کمتر در معرض نانوذرات قرار داشته باشند. برای نمونه، هنگام کار با نانومواد، خوردن یا نوشیدن در آزمایشگاه ممنوع باشد.
۳. هنگامی که کارگران و کارکنان با نانومواد کار می‌کنند باید از دستورالعمل‌های ایمنی آزمایشگاهی مانند تجهیزات حفاظتی پرسنل (PPE) از جمله دستکش، روپوش آزمایشگاهی، عینک ایمنی، محافظ صورت، کفش‌های پوشیده و غیره استفاده کنند تا احتمال تماس پوست با نانوذرات یا سوسپانسیون‌های حاوی آنها به حداقل میزان خود برسد. در صورت نیاز به کار با پودر نانوذرات باید از هودهای استاندارد آزمایشگاهی استفاده شود. استفاده از این هودها، برای خارج کردن دود کوره‌های تیوبی (لوله‌ای) یا مخازن واکنش‌های شیمیایی (راکتورها) بسیار حائز اهمیت است.
۴. پرسنل آزمایشگاه باید به طور دوره‌ای در مورد مخاطرات احتمالی آزمایشگاه یا محل کار، برگه‌های اطلاعات ایمنی مواد (MSDS)، برچسب زدن، علائم و غیره آموزش ببینند.
۵. از آنجایی که دفع نانوذرات و رهاسازی آنها در محیط زیست، تاثیر مخربی بر روی ایمنی آن می‌گذارد، لازم است دستورالعمل‌های استاندارد برای دفع زباله‌های شیمیایی خطرناک تدوین شده و مورد استفاده قرار گیرد.

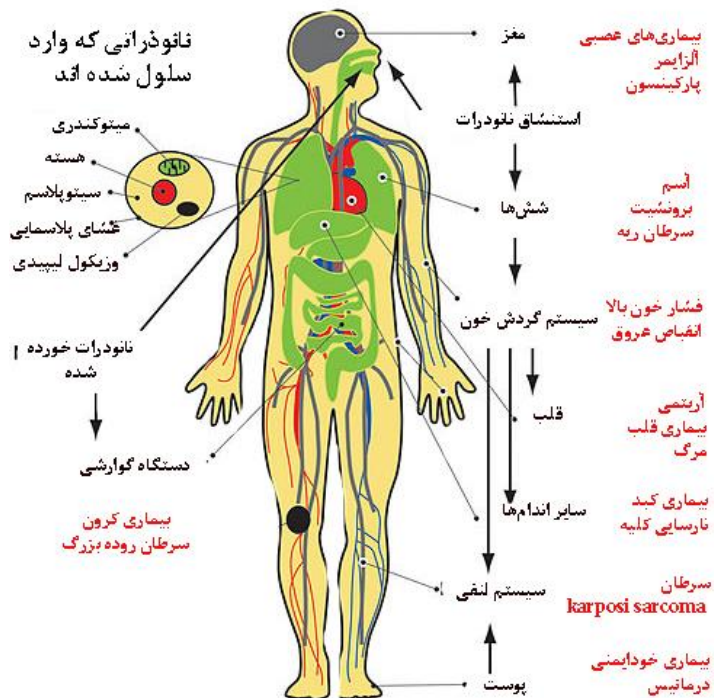
در حالت کلی، قرار گرفتن در معرض نانومواد در سه حالت صورت می‌گیرد. مواجهه شغلی، شامل اشخاصی می‌شود که در کارخانه یا آزمایشگاه‌های تحقیقاتی با نانومواد کار می‌کنند. مواجهه مصرف کننده، برای افرادی است که از محصولات تولید شده با کمک فناوری نانو مثل محصولات آرایشی، بهداشتی، درمانی و غیره استفاده می‌کنند. مواجهه زیست محیطی، مربوط به ریز آلاینده‌های آب، هوا و خاک است. برای جلوگیری از خطرات ناشی از مواجهه با نانوذرات باید بدانید که سه راه اصلی برای ورود نانوذرات به بدن انسان وجود دارد: تنفس، تماس پوستی و بلع گوارشی. این سه مورد برخی از مسیرهای بالقوه قرار گرفتن در معرض نانوذرات هستند. آنچه میزان سمیت نانوذرات بر گونه‌های زیستی را تعیین می‌کند، اندازه ذرات، شکل هندسی، مساحت سطح و شیمی سطح نانوذرات است. دوز مصرفی نانوذرات در محصولات نانویی نیز از مهم‌ترین پارامترهای افزایش یا کاهش سمیت محصولات برای مصرف کنندگان است. افزایش دوز مصرف می‌تواند رهایش ناخواسته ذرات از زمینه‌های پلیمری، سرامیکی و فلزی را افزایش

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

داده و مخاطرات زیست محیطی زیادی را به وجود آورد. شکل ۱ منابع مستقیم و غیرمستقیم نانومواد مهندسی را نشان می‌دهد که می‌توانند از طریق تنفس، تماس پوستی، و گوارش وارد بدن انسان و گونه‌های زیستی شوند. شکل ۲ نیز انواع بیماری‌ها و نارسایی‌های احتمالی را که می‌توانند در اندام‌های مختلف بدن پس از قرارگیری در معرض نانوذرات به وجود آیند نشان می‌دهد.



شکل ۱- مثال‌هایی از منابع احتمالی محصولات حاوی نانومواد مهندسی شده و روش‌های قرار گرفتن در معرض بدن انسان.



شکل ۲- راه‌های ورود نانوذرات به بدن انسان و بیماری‌های مربوط به آن

۲-۱-۱-۲- تنفس

به طور کلی، نانوذراتی که در هوا وجود دارند چه به صورت آئروسول^{۲۸۰} و چه به شکل ذرات معلق از پودرهای خشک، به دلیل اندازه کوچک به سهولت می‌توانند در مسافت‌های طولانی منتقل شوند. شایع‌ترین راه ورود نانوذرات به بدن انسان از راه تنفس در محیط کار است.

نانوذرات بسته به اندازه هندسی خود می‌توانند در نقاط مختلف دستگاه تنفسی رسوب کنند. نفوذ و رسوب ذرات استنشاقی در ریه‌ها ممکن است از طریق یکی از مکانیزم‌های زیر انجام شود: ترسیب^{۲۸۱}، فشار اینرسی^{۲۸۲}، نفوذ^{۲۸۳}، و جاذبه الکترواستاتیکی. البته باید توجه کرد که شکل هندسی و انشعابات راه‌های هوایی، تعداد تنفس، و حالت تنفسی (تنفس دهانی یا از راه بینی) در نوع مکانیزم موثر هستند. نتایج به دست آمده از مطالعات اخیر نشان می‌دهند که:

²⁸⁰ Aerosol

²⁸¹ Sedimentation

²⁸² Inertial impaction

²⁸³ Diffusion

- نانوذرات استنشاقی با توجه به اندازه‌شان، عمدتاً در راه‌های هوایی فوقانی (بینی، دهان، حلق، حنجره و نای) یافت می‌شوند، اما می‌توانند به بخش‌های عمیق‌تر ریه برسند و در آلوئول‌ها رسوب کنند. به طور کلی، سرفه و پاکسازی موکوسیلیاری^{۲۸۴} به سرعت ذرات را از بیشتر نواحی راه هوایی فوقانی خارج می‌کند در حالی که در اطراف ریه، ماکروفاژهای آلوئولی به مرور ذرات را پاکسازی می‌کنند. تخمین زده شده است که حدود ۱۰ درصد از ذرات نامحلول در ریه انسان به دلیل سرعت پاکسازی بسیار کند باقی می‌مانند.
- ذراتی با قطر کمتر یا مساوی با یک میکرومتر می‌توانند به آلوئول‌های ریوی^{۲۸۵} برسند و به همراه تبادل گاز به بخش‌های دیگر بدن منتقل شوند. در مقابل، نانوذراتی با اندازه کوچک‌تر از ۲۰ نانومتر اساساً توسط مکانیسم نفوذ و عمدتاً در نواحی حلق و بینی رسوب می‌کنند. تخمین زده می‌شود که ۹۰ درصد از نانوذرات ۱ نانومتری در ناحیه حلق و بینی و ۱۰ درصد باقی‌مانده در درخت تراکئوبرونشیال^{۲۸۶} رسوب می‌کنند. معمولاً نانوذرات استنشاق شده، به شکل سنگدانه‌ها یا آگلومره‌ها، با اندازه یک میکرومتر و بالاتر، در نواحی نزدیک کیسه‌های هوایی ریه راسب می‌شوند.
- پاکسازی نانوذرات از بافت ریه عمدتاً توسط ماکروفاژهای ریه و پروتئین سورفکتانت ریوی A (موسوم به پروتئین SP-A) انجام می‌شود. این پروتئین به سطح نانوذرات متصل می‌شود و کارایی فاگوسیتوز آنها را افزایش می‌دهد. به بیان دیگر، سرنوشت نانوذرات در بخش‌های مختلف بدن، به برهم‌کنش سطح آنها با محیط بیوشیمیایی پیرامونی بستگی دارد.
- ضخامت دیواره مویرگ‌ها و خانه‌های ششی تقریباً ۵/۰ میکرومتر است و این امر باعث می‌شود که ذرات موجود در هوا، با اندازه‌های میکرو و نانو به راحتی وارد گردش خون شوند. مشاهدات نشان می‌دهند که نانوذرات با قطر متوسط ۳۵-۳۷ نانومتر، در بینی ته‌نشین شده و از مسیر عصبی (عصب بویایی و ۳ قلو) می‌توانند به مغز راه یابند.
- استنشاق نانوذرات می‌تواند موجب مشکلات و بیماری‌های زیر در انسان شود: (۱) افزایش استعداد ابتلا به سرطان ریه؛ (۲) اختلال در گشاد شدن عروق در شریان‌های کرونر؛ و (۳) پاسخ التهابی سریع مشابه علائم آسم.

²⁸⁴ Mucociliary clearance

²⁸⁵ Pulmonary alveoli

²⁸⁶ Tracheobronchial tree

۲-۱-۲- پوست

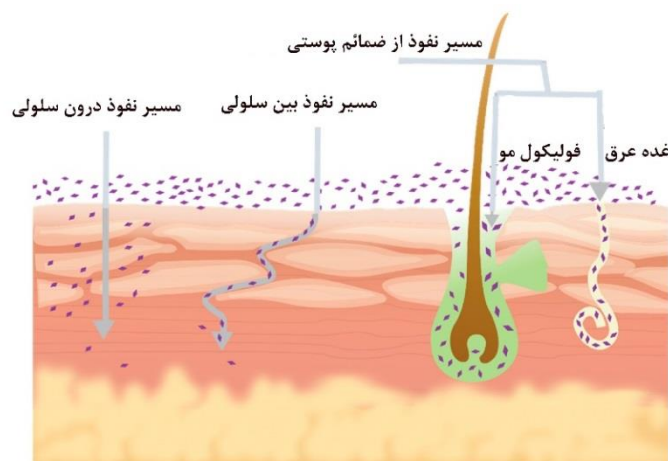
پوست بیش از ۱۰ درصد وزن بدن انسان را تشکیل می‌دهد و می‌تواند به عنوان یک سد قوی در برابر ورود نانوذرات به بدن از محیط خارجی عمل کند و هموستاز بدن و سلول‌های آن را حفظ نماید. ساختمان کلی پوست از سه بخش اصلی تشکیل شده است: اپیدرم، درم و هیپودرم. مبحث ورود نانوذرات به لایه اپیدرم پوست در چند سال گذشته بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است، زیرا صنعت آرایشی و بهداشتی هم‌اکنون از اکسید تیتانیوم و نانوذرات اکسید روی در کرم‌های ضد آفتاب استفاده می‌کند. به واسطه خواص جذبی منحصر به فرد این نانوذرات، کرم‌های تولید شده می‌توانند سطح حفاظتی بالایی را در برابر تابش اشعه فرابنفش ایجاد کنند اما در برابر تشعشعات مرئی، به صورت شفاف عمل می‌کنند. مطالعات انجام شده بر روی پوست‌های بازسازی شده در آزمایشگاه نشان می‌دهند که برای داشتن پوست سالم لازم است نانوذرات به لایه درم پوست وارد نشوند. نانوذرات با افزایش استرس اکسیداتیو و با تولید سیتوکین‌های التهابی، باعث مرگ سلولی می‌شوند.

در حالت کلی، نانوذرات می‌توانند علاوه بر نواحی سوختگی، زخم‌ها و بریدگی‌ها، به لایه شاخی اپیدرم، فولیکول‌های مو، و غدد سودوريفر (عرق) نفوذ کنند. نانوذرات روی سطح اپیدرم یا لایه شاخی پوست باقی می‌مانند، اما قادر به نفوذ یا عبور از لایه‌های زنده اپیدرم نیستند، حتی اگر بتوانند در فولیکول‌های مو تجمع کنند. شکل ۳ روش‌های مختلف ورود نانوذرات به ساختمان پوست را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که اگر به هر دلیلی، یکپارچگی سد پوستی از بین برود، میزان جذب پوستی نانوذرات افزایش پیدا خواهد کرد. از مهم‌ترین دلایل تخریب سد پوستی می‌توان به بیماری‌های مختلف پوستی، درماتیت تماسی آلرژیک (ACD)^{۲۸۷}، اگزمای آتوپیک^{۲۸۸} و پسوریازیس^{۲۸۹}، تخریب مکانیکی، و استفاده از شوینده‌های محرک و محصولات شیمیایی اشاره کرد.

²⁸⁷ Allergic contact dermatitis (ACD)

²⁸⁸ Atopic eczema

²⁸⁹ Psoriasis



شکل ۳- راه‌های نفوذ نانومواد از پوست

عواملی مانند اندازه، شکل، انحلال پذیری در آب و پوشش سطحی، به میزان زیادی بر پتانسیل نانوذرات جهت نفوذ به پوست اثر می‌گذارند. اما به طور متوسط ذرات بزرگتر از ۲۰ نانومتر نمی‌توانند از لایه اپیدرم زنده پوست عبور کنند. جدول ۳، پتانسیل نفوذ نانوذرات با ابعاد هندسی مختلف را فهرست کرده است.

جدول ۳. نفوذ نانومواد به پوست

اندازه	نفوذ به پوست
> 45 nm	شانس کم برای نفوذ به پوست دارد.
21 – 45 nm	نفوذ از طریق پوست آسیب دیده (زخم، سوختگی و..)
4 – 20 nm	با احتمال نفوذ اغلب از طریق فولیکول‌های مو
< 4 nm	نفوذ به پوست گزارش شده است.

۲-۱-۳- بلع و گوارش

بلعیدن و ورود نانوذرات از راه گوارش کمترین خطر در محیط آزمایشگاه محسوب می‌شود و معمولاً در اثر تماس تصادفی دست به دهان می‌تواند صورت بگیرد. بنابراین با رعایت مسائل بهداشت و ایمنی محیط کار، استفاده از دستکش و لباس کار مخصوص، شستشوی دقیق دست‌ها پس از اتمام کار، تا حد زیادی از خطرات ناشی از ورود گوارشی نانوذرات جلوگیری می‌شود.

نانوذرات می توانند از طریق مصرف محصولات غذایی فرآوری شده نیز وارد بدن شوند. برای نمونه، امروزه به منظور افزایش ماندگاری برخی از مکمل ها یا مواد موثره خوراکی، از فناوری کسپوله کردن استفاده می کنند. این فناوری می تواند بر پایه لیپوزوم ها باشد. از آنجایی که لیپوزوم ها از مولکول های بیولوژیکی ساخته می شوند، هیچ مشکلی برای سلامتی انسان ایجاد نمی کنند. در نقطه مقابل، ممکن است در بسته بندی مواد غذایی، از نانوذرات خاک رس و نانوذرات نقره استفاده شود تا از فساد و اکسیداسیون مواد غذایی جلوگیری به عمل آید. به طور مشابه، در برخی موارد از نانوذرات سیلیس برای افزایش سیالیت نمک و شکر و آرد استفاده می شود. با توجه به این موارد، باید تمام حلقه های زنجیره غذایی را به فهرست روش های ورود نانوذرات به بدن انسان از طریق سیستم گوارش اضافه کرد.

سرتاسر لوله گوارش با سلول های جذبی مواد غذایی پوشش داده شده است، بنابراین نانوذرات وارد شده به دستگاه گوارش، نسبت به پوست و سیستم تنفسی، با سهولت و به میزان زیادی جذب گردش خون می شوند. این نانوذرات، پس از آنکه از ریه، پوست و سیستم گوارش وارد خون می شوند، توسط سلول ها بلعیده شده و در قلب، مغز، طحال، کلیه، مغز استخوان و کبد رسوب می کنند.

آنچه در برهم کنش بین نانوذرات و حفره دهان اتفاق می افتد، برهم کنش سریع این مواد با لایه مخاطی دهان، نفوذ به اپیتلیوم دهان، و در نهایت، به هم ریختن هموستاز فیزیولوژیکی سلول های باکال/زیربانی در حفره دهان است. به طور مشابه، این نانوذرات می توانند با سیستم گوارشی نیز برهم کنش های ناخواسته ای داشته باشند. در حقیقت، نانوذرات بلعیده شده، بسته به ماهیت خود یا در صورت ناپایدار بودن، به راحتی دفع می شوند یا در اثر تغییرات فیزیکی یا شیمیایی که منجر به انسداد دستگاه گوارش و مرگ احتمالی می شوند، تجمع می کنند. مطالعه اثرات سمیت سلولی افزودنی های غذایی نانومقیاس نظیر TiO_2 و SiO_2 ، نانوذرات مورد استفاده در بسته بندی مواد غذایی نظیر ZnO و MgO ، و کرین سیاه، بر روی سلول های روده انسان نشان می دهد که این مواد در کلیه شرایط موجب اختلال در عملکرد DNA سلول می شوند.

۲-۲- خطر انفجار و آتش سوزی

یکی از چالش های اصلی در نگه داری و استفاده از نانوذرات، احتمال بالای آتش سوزی در آنها است. با کاهش ابعاد ذرات تا مقیاس نانو، برخی از خواص سطحی مواد دستخوش تغییرات قابل توجهی می شود. برای نمونه، سطح تماس ذرات با محیط اطراف و فعالیت شیمیایی آن افزایش می یابد. افزایش واکنش پذیری نانوذرات و تقویت خاصیت

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

کاتالستی آنها نیز دلایل دیگری برای تمایل بالای این مواد به حریق و انفجار است. به عنوان یک مثال واقعی، فلز نقره در اثر عوامل مکانیکی و الکتریسته ساکن، امکان انفجار ندارد و در صورت آتش سوزی از اسپری آب و کف برای اطفاء حریق می توان استفاده کرد. اما نانوذرات نقره به راحتی در هوا می سوزند. نانوذرات فلزی انفجارهای شدیدتری نسبت به نانومواد کربنی دارند و مسیر واکنش شیمیایی آنها از نظر کیفی متفاوت است. مطالعات انجام شده بر روی نانوذرات آلومینیوم و تیتانیوم، موید مخاطرات انفجاری این مواد است. در اثر سوختن، گاز سمی اکسید فلز در فضا منتشر می شود و برای اطفاء حریق باید از پودر خشک استفاده شود. در جدول ۴، تفاوت های ساختاری و ویژگی های ایمنی فلز نقره و نانوذرات نقره فهرست شده است.

جدول ۴. مقایسه بین فلز نقره و نانونقره

ردیف	نقره	نانونقره
۱	جامد سفید جلادار و براق	پودر خاکستری رنگ و بی بو
۲	در اثر الکتریسته ساکن انفجار ندارد.	در اثر الکتریسته ساکن انفجار دارد.
۳	در هوای آزاد نمی سوزد.	به راحتی در هوای آزاد می سوزد.
۴	احتمال انفجار در اثر ضربه شدید به ظرف محتوی آن وجود ندارد.	در اثر ضربه شدید به ظرف محتوی نانوذرات نقره احتمال انفجار وجود دارد.
۵	در زمان حریق می توان از اسپری آب و کف برای اطفاء حریق استفاده کرد.	در زمان حریق به هیچ عنوان نباید از آب و کف استفاده کرد و برای اطفاء باید از پودر خشک استفاده شود.
۶	در انبار معمولی و به دور از نور مستقیم خورشید می توان نگهداری نمود.	در انبار خشک و خنک و تقریباً تاریک با تهویه مناسب و ضد جرقه نگهداری شود.

۲-۳- آلودگی محیط زیست

تاکنون روش های کمی و تحلیلی محدودی برای اندازه گیری غلظت نانوذرات در سیستم های طبیعی توسعه یافته است. بنابراین در مورد میزان، توزیع و تأثیر نانوذرات مهندسی شده بر حیوانات و گیاهان محیط زیست اطلاعات زیادی در دست نیست. شرایط آب و هوایی مانند رطوبت، دما، سرعت جریان باد، ارتفاع جغرافیایی و ماهیت نور می توانند بر ویژگی های خاصی از نانوذرات که باعث سمیت آنها می شوند تأثیر بگذارند. در دماهای بالاتر و سرعت بیشتر جریان

باد، پراکندگی نانوذرات در محیط زیست و میزان جذب آن‌ها در بافت‌های گیاهی و جانوری افزایش می‌یابد. نانوذرات با ایجاد سمیت برای گونه‌های مختلف موجودات زنده، تاثیرات مخربی بر زنجیره غذایی می‌گذارند. برای مثال، مواجهه نانوذرات با میکروارگانیسم‌های موجود در خاک و آب‌های زیرزمینی موجب اثرات سمی در آنها می‌شوند. در ادامه ماهی‌ها، حشرات یا پستانداران با مصرف میکرو اورگانیسم‌های تحت تأثیر نانوذرات، به مخاطره می‌افتند.

۲-۳-۱- محیط آب

مصرف نانومواد در تولید محصولات آرایشی و ضدآفتاب، باعث ورود نانوذرات به محیط‌های آبریزان می‌شود. نانوذرات از طریق سیستم آبشش، گوارش و یا پوست وارد آبریزان شده و بسته به ماهیت نانوذرات، اندازه و شکل، مکانیسم‌های متفاوتی برای سمیت‌زایی در گونه‌های مختلف آبریزان ایجاد می‌کنند. در مطالعه‌ای که بر روی گورخرماهی جهت ارزیابی سمیت نانوذرات نقره، مس، نیکل و آلومینیوم انجام شد، تاثیرات مخرب نانوذرات نقره اثبات گردید. در مطالعات دیگر، اثرات نامطلوب سمی بودن نانوذرات کلئید نقره بر ماهی قزل‌آلای رنگین‌کمانی، دافنی ماگنا و ماهی گامبوزیا گزارش شده است. کلئید نانوذرات نقره با اثر استرس‌زایی تولیدمثلی، باعث دفع بچه‌ماهیان و تخم‌های نارس از ماهیان ماده می‌شود. مشکلات تنفسی ماهیان در اثر واکنش نانوذرات با لایه‌های آبشش، باعث خفگی ماهی می‌شود. بنابراین باید از رهائش عمدی یا تصادفی نانوذرات نقره به زیست‌بوم‌های آبی جلوگیری کرد.

۲-۳-۲- محیط خاک

رهاسازی نانوذرات ممکن است از منابعی مانند تأسیسات تولید، محل‌های دفن زباله یا تصفیه‌خانه‌های فاضلاب، به صورت عمدی یا تصادفی صورت گیرد. خاک حاوی تعداد زیادی میکروارگانیسم است. مواجهه با غلظت‌های بالای نانوذرات نقره برای یک مدت طولانی ممکن است رشد جمعیت میکروبی را به صفر برساند. این ذرات همچنین بر سیستم ایمنی کرم‌های خاکی اثر می‌گذارد. نانوذرات ZnO تاثیرات نامطلوبی بر باروری کرم‌های خاکی دارند. نانوذرات سزیم، بسته به اندازه و غلظت، فرآیند دنتریفیکاسیون باکتری‌های خاک را مختل می‌کنند.

یکی دیگر از راه‌های ورود نانوذرات به خاک، استفاده از این مواد در فرمولاسیون کودهای طبیعی یا شیمیایی، و هیدروژل‌های کشاورزی است. برای نمونه، از هیدروژل‌های پلیمری برای آبیاری طولانی مدت گونه‌های گیاهی استفاده می‌شود. این مواد می‌توانند آب باران را به مقدار بسیار زیاد در خود جذب کرده و در صورت نیاز بافت

گیاهی، آن را آزاد کنند. در فرمولاسیون هیدروژل ها معمولاً از نانوذرات سیلیس برای افزایش خاصیت مکانیکی و افزایش ظرفیت جذب آب استفاده می شود. این نانوذرات به مرور در بافت خاک انباشته شده و سازوکار باکتری های طبیعی خاک را مختل می کنند.

۳- جمع بندی و نتیجه گیری

امروزه کاربرد نانوفناوری در زمینه های علمی و صنعت، بیش از پیش گسترش یافته است. به کارگیری نانومواد جهت مصارف دارویی و تشخیصی، کشاورزی، نساجی و غیره باعث افزایش رهاسازی نانوذرات در بدن انسان و محیط زیست می شود. مخاطرات سلامتی و ایمنی نانومواد، شامل سمیت بالقوه انواع نانوذرات و مخاطرات ناشی از آتش سوزی و انفجار غبار است. عوامل زیست محیطی مختلفی می توانند در سمیت نانوذرات نقش داشته باشند. نانوذرات در مواجهه با افراد از سه راه اصلی تنفس، تماس پوستی و بلع گوارشی وارد اندام های مهمی مانند ریه، پوست و سیستم گوارشی می شوند و از طریق بسترهای عروقی آنها وارد جریان خون شده و در سرتاسر بدن منتشر می شوند. در نهایت، ممکن است پس از جذب سلولی، در قلب، مغز، طحال، کلیه، مغز استخوان و کبد رسوب کنند. علاوه بر این، بعضی از این نانوذرات می توانند با پدیده استرس اکسیداتیو، به ملکول های DNA سلول آسیب زده و باعث ایجاد سرطان شوند.

۴- مراجع

- [۱] حسین قنبری، سازگاری زیستی در مقیاس نانو، اول، تعالی اندیشه، سال ۱۳۹۴.
- [۲] شهناز باکند، علی اصغر فرشاد، مروری بر فناوری نانو و سم شناسی نانوذرات، سلامت کار ایران، شماره (۲۰)، سال ۸۶، صفحه ۱
- [3] Nanomaterials Safety Guidelines, environmental health and safety, concordia university
- [۴] عمید رهی، نغمه ستارا حمدی، حسین هلی، سمیت نانو مواد- تاثیر خواص فیزیکوشیمیایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، شماره ۶، سال ۹۳، صفحه های ۱۷۳۷-۱۷۵۴
- [5] Hodson, Laura, Mark Methner, and Ralph D. Zumwalde. "Approaches to safe nanotechnology; managing the health and safety concerns associated with engineered nanomaterials." (2009).
- [۶] فریده گلبابایی، عبدالرسول رحمانی، دستورالعمل بهداشت و ایمنی کار با نانومواد در محیط های آزمایشگاهی، شبکه ایمنی نانو ایران، سال ۹۲

- [۷] سیامک علیپور، محمد مالکی، مروری بر سمیت نانومواد و ایمنی در محیط کار و آزمایشگاه، فصلنامه علمی، شماره ۲، سال ۹۶، صفحات ۶۹-۷۷
- [۸] معصومه تاران، قاسم عمو عابدینی، فائزه کاشانیان، بررسی سمیت نانوذرات در مواجهه با سلول، ایمنی زیستی، شماره اول، سال ۹۲، صفحه های ۵۵ تا ۷۰
- [9] Oberdörster, Günter, Eva Oberdörster, and Jan Oberdörster. "Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles." *Environmental health perspectives* 113.7 (2005): 823-839.
- [10] Shaker, Dalia S., et al. "Nanoemulsion: A Review on Mechanisms for the Transdermal Delivery of Hydrophobic and Hydrophilic Drugs." *Scientia Pharmaceutica* 87.3 (2019): 17.
- [۱۱] احمد ظهیر میردامادی، یداله بالاور، دانش آزمایشگاهی ایران، شماره ۱، سال ۹۶، صفحه ۳۳-۳۶
- [12] Turkevich, Leonid A., et al. "Potential explosion hazard of carbonaceous nanoparticles: screening of allotropes." *Combustion and flame* 167 (2016): 218-227.
- [۱۳] ژینو حسینی، لایلا حبیبی، علی جوهری، ایمان سوری نژاد، بررسی سمیت حاد کلئوئید نانوذرات نقره سنتتیک تولید شده از طریق سایش لیزری، بوم شناسی آبرین، شماره چهارم، سال ۹۳، صفحه ۳۰-۳۴
- [14] Popov, A. P., et al. "TiO₂ nanoparticles as an effective UV-B radiation skin-protective compound in sunscreens." *Journal of Physics D: Applied Physics* 38.15 (2005): 2564.
- [۱۵] فرشید سلیمانی، ایرج نبی پور، فاطمه فرجی، سینا دوبرادران، اثرات نانوذرات بر انسان و محیط زیست: مروری بر سمیت، مواجهه، راه های کنترل خطرات و چشم اندازهای آینده، طب جنوب، شماره سوم، سال ۹۴، صفحه ۶۳۰-۶۶۳
- [16] Lourtioz, Jean-Michel, Marcel Lahmani, Claire Dupas-Haeberlin, and Patrice Hesto, eds. *Nanosciences and nanotechnology: evolution or revolution?*. Springer, 2015.
- [17] Gnach, Anna, Tomasz Lipinski, Artur Bednarkiewicz, Jacek Rybka, and John A. Capobianco. "Upconverting nanoparticles: assessing the toxicity." *Chemical Society Reviews* 44, no. 6 (2015): 1561-1584.
- [18] Dreno, Brigitte, A. Alexis, B. Chuberre, and M. Marinovich. "Safety of titanium dioxide nanoparticles in cosmetics." *Journal of the European academy of dermatology and venereology* 33 (2019): 34-46.
- [19] Sufian, Mian Muhammad, Jabar Zaman Khan Khattak, Shahzad Yousaf, and Muhammad Suleman Rana. "Safety issues associated with the use of nanoparticles in human body." *Photodiagnosis and photodynamic therapy* 19 (2017): 67-72.
- [20] Srivastava, Varsha, Deepak Gusain, and Yogesh Chandra Sharma. "Critical review on the toxicity of some widely used engineered nanoparticles." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54, no. 24 (2015): 6209-6233.

واژه نامه

واژه نامه	اصطلاح فارسی	اصطلاح انگلیسی	توضیحات
۱	نانوذرات بیوژنیک	Biogenic nanoparticles	دو معنی اصلی دارد: - نانوذراتی که از توسط اورگانسیم های زنده ساخته می شوند. برای مثال، می توان به نانوذرات حاصل از ساختارهای لیپوزومی اشاره کرد که از جنس فسفولیپیدهای غشای سلول های یوکاریوتی تشکیل می شوند. - نانوذراتی که توسط یک فرآیند بیولوژیکی در اثر فعالیت یک اورگانسیم زنده ساخته شده باشد. برای مثال می توان به نانوذراتی اشاره کرد که در اثر فرآیندهای شیمی سبز توسط

			جلبک‌ها ترشح می‌شوند. یا نانوذراتی که در اثر تخمیر به دست می‌آید.
۲	نانوسم شناسی	Nanotoxicology	نانوسم شناسی عمدتاً با سمیت نانومواد نانوذرات سروکار دارد. هدف اصلی مطالعات نانوسم‌شناسی، تعیین اثرات سمی و خطرناک نانوذرات و نانوداروها بر انسان و محیط زیست و کشف مکانیزم‌های علمی سمیت آنها است. این شاخه از علم، ماهیت سمی بودن مواد را با مطالعه برهم‌کنش آنها با بافت‌ها و اندام‌های بدن انجام می‌دهد. نانوذرات معمولی که به طور گسترده در مطالعات سم‌شناسی مورد مطالعه قرار می‌گیرند عبارتند از: نقره (Ag-NPs)، طلا (Au-NPs)، دی‌اکسید تیتانیوم (TiO₂-NPs)، دی‌اکسید سزیم، اکسید آهن، آلومینا، اکسید روی (ZnO-NPs)، کربن سیاه (CB)، نانولوله‌های کربنی، و فولرن‌ها.
۳	فاگوسیتوز یا بیگانه خواری	Phagocytosis	فاگوسیتوز به بلعیده شدن ذرات بیگانه و اندامک‌های فرسوده سلول گفته می‌شود و توسط سلول‌هایی موسوم به سلول‌های فاگوسیت‌کننده انجام می‌شود. سلول‌های فاگوسیت‌کننده‌ها، سلول‌هایی هستند که بخشی از دستگاه ایمنی بدن را تشکیل داده و قادر به بیگانه‌خواری هستند؛ بدین معنی که می‌توانند پاتوژن‌ها، نانوذرات، سایر سلول‌ها و مولکول‌های بیگانه، و اجزای سلولی فرسوده را بلعیده، هضم کرده، و تجزیه کنند. تجزیه به کمک آنزیم‌های تجمع یافته در لیزوزم سلول‌های فاگوسیت‌کننده انجام می‌شود. فرآیند فاگوسیتوز شامل چندین مرحله است: ۱) تشخیص ذره‌ای که باید بلعیده شود، ۲) فعال شدن فرآیند اندوسیتوز (فروبردن ذره در غشای سلول

فاگوسیت کننده)، ۳) تشکیل یک واکوئل تخصصی به نام فاگوزوم، و ۴) رشد فاگوزوم و تبدیل آن به فاگولیزوزوم.			
لیز سلولی فرایندی است که در طی آن، غشا یا دیواره سلولی تجزیه شده و سلول از بین می‌رود. این پدیده یک روند طبیعی است و می‌توان آن را در تخریب سلول‌ها پس از حمله باکتری‌ها یا آنزیم‌های پروتئینی لیزوزومی مشاهده کرد. در این فرآیند، یکپارچگی غشای سلولی از بین می‌رود و محتویات داخل سلول از جمله سیتوپلاسم و اندامک‌های داخل آن به محیط خارج سلولی آزاد می‌شود.	Cell lysis	لیز سلولی	۴
استرس اکسیداتیو به ایجاد عدم تعادل بین تولید و انباشت گونه‌های فعال اکسیژن (ROS) در سلول‌ها و بافت‌ها و نیز توانایی سیستم بیولوژیکی به از بین بردن محصولات واکنش‌پذیر آن گفته می‌شود. اگر مفهوم این پدیده را هنوز به طور کامل درک نکردید به توضیحات زیر توجه کنید: رادیکال‌های آزاد مولکول‌های حاوی اکسیژنی با الکترون‌های جفت‌نشده هستند. آن‌ها ممکن است باعث واکنش‌های شیمیایی زنجیره‌ای در بدن شوند، چون با مولکول‌های دیگر به راحتی واکنش انجام می‌دهند. این واکنش‌ها اکسیداسیون نامیده می‌شوند و ممکن است مفید یا مضر باشند. از طرف دیگر، آنتی‌اکسیدان‌ها مولکول‌هایی هستند که می‌توانند بدون بی‌ثبات کردن خود، یک الکترون به رادیکال آزاد بدهند. این باعث می‌شود رادیکال آزاد تثبیت شده و کمتر واکنش‌پذیر باشد. اکسیداسیون فرایندی طبیعی و	Stress oxidative	استرس اکسیداتیو	۵

			ضروری است که در بدن اتفاق می‌افتد. اما پدیده استرس اکسیداتیو وقتی اتفاق می‌افتد که بین فعالیت رادیکال آزاد و آنتی اکسیدان تعادل وجود نداشته باشد. رادیکال‌های آزادی که به درستی کار می‌کنند، می‌توانند با پاتوژن‌ها یا عوامل بیماری‌زا که منجر به بیماری‌های واگیردار می‌شوند، مقابله کنند. وقتی تعداد رادیکال‌های آزاد آنقدر زیاد باشد که تعادل‌شان با آنتی اکسیدان‌ها به هم بخورد، ممکن است شروع به آسیب‌رساندن به بافت چربی، DNA و پروتئین‌ها در بدن کنند. پروتئین، چربی و DNA بخش بزرگی از بدن را تشکیل می‌دهند. بنابراین این آسیب ممکن است در طول زمان منجر به بیماری‌های مختلفی از جمله دیابت؛ تصلب شرایین یا سخت شدن رگ‌های خونی؛ التهاب؛ فشار خون بالا؛ بیماری قلبی؛ بیماری‌های تخریب عصبی مانند پارکینسون و آلزایمر؛ و سرطان شوند. استرس اکسیداتیو روند پیری را هم تسریع می‌کند.
۶	سلول گلیال (نوروگلیا)	Neuroglia cell	نوروگلیاها سلول‌های پشتیبان غیرعصبی دستگاه عصبی هستند که وظیفه حمایت از سلول‌های عصبی را برعهده دارند. این سلول‌ها در لابلای نورون‌ها قرار دارند و به طریق فیزیکی و شیمیایی از آن محافظت می‌کنند. علاوه بر این، مواد شیمیایی و غذایی مورد نیاز سلول‌های عصبی را فراهم می‌آورند.
۷	آئروسول	Aerosol	آئروسول سوسپانسیونی از ذرات مایع یا جامد در گاز است که قطر ذرات آنها در محدوده یک نانومتر تا ۱۰۰ میکرومتر است. طبق تعریف، ذرات نانومتری و زیرمیکرونی معلق در هوا، آئروسول محسوب می‌شوند.

به ذرات کوچک رطوبت که در تنفس ما وجود دارد بیوآئروسول (bioaerosol) گفته می‌شود. یکی از راه‌های انتقال ویروس کرونا، بیوآئروسول است.			
نیروی اینرسی به مقدار نیرویی گفته می‌شود که برای حرکت دادن یک جسم خاص یا توقف کامل حرکت آن لازم است. فرض کنید ذرات معلق در داخل سیال یا هوا در جهت اصلی جریان به کمک نیروی اینرسی خود حرکت می‌کنند اما به یکباره جهت جریان محیط عوض می‌شود. در این حالت، به دلیل تغییر ناگهانی جهت جریان سیال یا هوا، ذرات از خطوط جریان منحرف می‌شوند زیرا اینرسی ذرات، آنها را در جهت اولیه خود نگه می‌دارند. در نتیجه، ذرات ممکن است بر روی دیواره‌های راه هوایی برخورد کنند و از جریان اصلی خارج شوند. برخورد اینرسی یکی از مکانیزم‌های جذب نانوذرات در ریه‌ها است. در ریه‌ها با تغییر نوع تنفس از دم به بازدم، ذرات به دیواره داخلی مجاری ریه برخورد و توسط سلول‌های آن اندوسیتوز می‌شوند.	Inertial impaction	فشار یا برخورد اینرسی	۸
آلوئول‌ها کیسه‌های هوایی کوچکی در ریه‌های ما هستند که اکسیژنی را که تنفس می‌کنیم جذب می‌کنند. آلوئول‌ها ابعاد میکروسکوپی دارند و موتور محرکه دستگاه تنفسی به شمار می‌روند. هر انسان بالغی حدود ۴۸۰ میلیون آلوئول دارد که در انتهای لوله‌های برونش قرار دارند. وقتی نفس می‌کشیم، آلوئول‌ها برای جذب اکسیژن منبسط می‌شوند. هنگام بازدم نیز آلوئول‌ها برای دفع دی اکسید کربن منقبض می‌شوند.	Alveoli	آلوئول	۹

پاکسازی موکوسیلیاری (MCC) یکی از مکانیسم‌های دفاعی اصلی در ریه‌ها است که طی آن، مخاط و ذرات خارجی مضر و ناخواسته موجود در آن، از ریه خارج می‌شوند. برای توضیحات بیشتر باید گفت که ذرات نامحلول استنشاقی که در مجاری هوایی ریه‌ها رسوب می‌کنند، در پوششی از مخاط به دام می‌افتند. این مخاط شناور و ژل‌مانند روی بافت پوششی سیستم تنفسی قرار دارد و سطح سلول‌های مژک‌دار ریه را می‌پوشاند. وقتی فرد آئروسلی از نانوذرات را از طریق استنشاق وارد بدن خود کرده باشد، سلول‌های مژک‌دار مستقر در سطح بافت پوششی ریه‌ها، با ضربه زدن هماهنگ و ریتیمیک تلاش می‌کنند مخاط حاوی نانوذرات را به سمت حلق منتقل کنند تا از طریق سرفه یا خارج کردن مخاط از دهان، از سیستم تنفسی حذف شوند.	mucociliary clearance	پاکسازی موکوسیلیاری یا مخاطی	۱۰
ماکروفاژ نوعی سلول مخصوص بلع است، به این معنی که با بلعیدن ذرات دیگر یا سلول‌های کوچک ترومبوسیت خود را انجام می‌دهد. ماکروفاژها از انواع گلبول‌های سفید حیاتی در داخل خون هستند که به طور مداوم در اطراف در حال گشت‌زنی هستند، سلول‌های مرده و ذرات خارجی را که متعلق به بدن نیستند پیدا کرده و با فرآیند فاگوسیتوز (حالتی از بلعیدن یا ذره‌خواری) آن‌ها را از بین می‌برند. انواع ماکروفاژها تا حد زیادی به محل بافتی بستگی دارند که در آن حضور می‌یابند، به عنوان مثال در کبد، آن‌ها به عنوان سلول‌های کوپفر شناخته می‌شوند، همچنین در بافت چربی از آن‌ها به عنوان ماکروفاژهای بافت چربی نیز یاد می‌شود.	Macrophage	ماکروفاژ	۱۱

درخت تراکئوبرونشیل شکل یک درخت منشعب را دارد و مسیرهای هوایی است که از حنجره شروع و به ریه‌ها کشیده می‌شود. این مسیرهای هوایی امکان ورود و خروج هوا به داخل ریه‌ها را برای تبادل گازها فراهم می‌کند.	Tracheobronchial tree	درخت تراکئوبرونشیل	۱۲
شریان‌های کرونری، نوعی از رگ‌های خونی قلب هستند که خون اکسیژن‌دار را به عضله قلب منتقل می‌کنند. قلب برای عملکرد و زنده ماندن نیاز به تامین مداوم اکسیژن دارد. شریان‌های کرونری به دور قسمت بیرونی قلب می‌پیچند اما شاخه‌های کوچک آنها در عضله قلب فرو می‌روند تا خون را به بافت قلب وارد کنند.	Coronary arteries	عروق یا شراین کرونری	۱۳
سیتوکسین‌ها نوعی پروتئین ترشح شده هستند که توسط برخی از سلول‌های ایمنی و غیر ایمنی ساخته می‌شوند و بر روی سیستم ایمنی اثر می‌گذارند. برخی از سیتوکین‌ها سیستم ایمنی را تحریک و برخی دیگر آن را کند می‌کنند. آنها همچنین می‌توانند در آزمایشگاه ساخته شوند و برای کمک به بدن در مبارزه با سرطان، عفونت‌ها و سایر بیماری‌ها استفاده شوند.	Cytokine	سیتوکسین	۱۴
درماتیت تماسی نوعی اگزما است که در اثر تماس با یک ماده خاص ایجاد می‌شود. اگزما نام گروهی از مشکلات پوستی است که باعث خشکی و تحریک پوست می‌شود. درماتیت تماسی باعث خارش، تاول، خشکی و ترک می‌شود. پوست روشن ممکن است در اثر اگزما قرمز شود و پوست تیره ممکن است قهوه‌ای تیره، بنفش یا خاکستری شود. این واکنش معمولاً ظرف چند ساعت	contact dermatitis	درماتیت تماسی	۱۵

یا چند روز پس از قرار گرفتن در معرض مواد تحریک کننده یا آلرژن ایجاد می شود. درماتیت تماسی زمانی رخ می دهد که پوست به ماده خاصی واکنش نشان می دهد. این ماده واکنش را می تواند یکی از موارد زیر باشد: - تحریک کننده: ماده ای که مستقیماً به لایه بیرونی پوست آسیب می رساند. - یک آلرژن: ماده ای که باعث می شود سیستم ایمنی بدن به ماده ای که بر روی پوست تأثیر می گذارد واکنش نشان دهد. درماتیت تماسی بیشتر در اثر عوامل تحریک کننده مانند صابون و شوینده ها، حلال ها یا تماس منظم با آب ایجاد می شود.			
یکی از شایع ترین انواع اگزماها است و بثورات پوستی شدیداً خارش دار علامت اصلی آن است که معمولاً در دوران شیرخوارگی کودک شروع شده و اغلب بعد از چند سال و در دوران کودکی از بین می رود. با این حال، عود دوباره این بثورات پوستی می تواند گاهی اوقات در دوران نوجوانی و بزرگسالی رخ دهد. اگزمای آتوپیک اغلب افرادی را که در خانواده آنها سابقه بیماری آسم و یا سایر اختلالات آلرژیک مثل حساسیت فصلی وجود دارد گرفتار می کند. عود این وضعیت در دوران بزرگسالی اغلب بر اثر استرس ها، تغییر درجه حرارت محیط و یا واکنش آلرژیک نسبت به بعضی از غذاها و مواد ایجاد می شود.	Atopic eczema	اگزمای آتوپیک	۱۶
پسوریازیس یک بیماری پوستی خودایمنی است که باعث ایجاد لکه های پوسته پوسته می شود. این بیماری	Psoriasis	پسوریازیس	۱۷

یک اختلال پوستی است که در آن، سرعت تکثیر سلول‌های پستی ۱۰ برابر بیشتر از حالت طبیعی است. به دلیل این تکثیر بیش از حد، پوست بدن دچار قرمزی می‌شود. پسوریازیس یکی از بیماری‌های خود ایمنی است که سبب تجمع و انباشتگی سریع سلول‌های پوستی می‌شود. این انباشتگی سبب به وجود آمدن حالت فلسی یا صدفی بر سطح پوست شده و معمولاً یک ناحیه ملتهب و قرمز اطراف آن را احاطه می‌کند. فلس‌های ایجاد شده معمولاً به رنگ نقره‌ای- سفید بوده و به صورت پلاک‌های ضخیم و برآمده دیده می‌شوند. موارد کمتر شایع این بیماری، ناخن‌ها، دهان و اطراف ناحیه تناسلی را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

دلیل پدید آمدن پلاک‌ها در این بیماری، تکثیر سریع سلول‌های پوستی است. در حالت طبیعی سلول‌های پوست در ناحیه عمقی تکثیر شده و به تدریج به سطح پوست می‌آیند و پس از مدتی نیز از پوست جدا شده و جای خود را به سلول‌های تازه‌تر می‌دهند. این چرخه همراه یک‌بار برای سلول‌های پوستی تکرار می‌شود. اما در افراد مبتلا به پسوریازیس این چرخه سریع‌تر و روند تکثیر سلولی به دلیل نقص پیش آمده بسیار فعال‌تر است و به همین علت سلول‌های پوستی زمان لازم برای تکمیل چرخه و ریزش و جدا شدن از پوست را ندارند. این روند سبب تجمع غیرعادی سلول‌های اپیدرم بر سطح پوست به‌ویژه در مفصل زانو و آرنج می‌شود. البته این اشکال صدفی در هر نقطه از بدن از جمله دست‌ها، پاها، گردن و صورت امکان پدید آمدن دارند.

۱۸	لیپوزوم	Liposome	لیپوزوم به یک وزیکول (ریزکیسه) میکروسکوپی شامل دو لایه فسفولیپیدی گفته می شود که یک فضای آبی را احاطه نموده است. ضخامت این لیپید دو لایه به طور معمول بین ۳ تا ۶ نانومتر است و لیپوزوم های تشکیل شده از آنها می توانند قطره ای بین ۵۰ نانومتر تا ۵۰ میکرومتر را در خود جای دهند. لیپوزوم ها به دلیل خصوصیات آمفی پاتیک (دوگانه دوست) عناصر سازنده شان، امکان دارورسانی داروهای هیدروفیل و لیوفیل را فراهم می کنند. ویژگی هایی از قبیل سمیت ذاتی پایین، زیست تجزیه پذیری و فقدان ایمنوژنیسته، سبب شده است که لیپوزوم ها به عنوان یک حامل بسیار مناسب در سیستم های دارورسانی نوین مورد توجه واقع شوند. این ساختارهای ریز و کیسه مانند، شبیه بسته ها یا کپسول هایی هستند که می توان با به دام انداختن داروها در درونشان (انکپسولاسیون) از آنها برای حمل داروها به نقاط مختلف بدن استفاده کرد. در نتیجه، دارورسانی یکی از کاربردهای مهم لیپوزوم ها است.
۱۹	دنیتریفیکاسیون	Denitrification	نیترات زدایی، به فرآیند میکروبی احیای نیترات و نیتريت به اشکال گازی نیتروژن (عمدتاً اکسید نیتروژن (N_2O) و نیتروژن (N_2) گفته می شود. طیف وسیعی از میکروارگانیسم ها می توانند نیترات زدایی کنند. نیترات زدایی توسط میکروارگانیسم ها، پاسخی به تغییرات غلظت اکسیژن (O_2) محیط اطراف آنها است. این فرآیند توسط باکتری هایی که در خاک زیست می کنند به طور مکرر انجام می شود.

سمیت نانومواد (۲): پارامترهای موثر

چکیده

خواص ویژه نانوذرات، از ویژگی‌های سطحی و واکنش‌پذیری بالای آنها است. ویژگی‌های نوظهور نانومواد موجب افزایش به کارگیری آنها در حوزه‌های مختلف صنعت و پزشکی با ابعاد، اشکال و ترکیب‌های متنوع می‌شود. ذرات نانومتری در برهم‌کنش با سلول‌های زنده، رفتار و عملکردهای سلولی را تغییر می‌دهند. پاسخ‌های سلولی که بدن به نانوذرات می‌دهد، به خصوصیات از قبیل اندازه، شکل و ویژگی‌های سطحی نانوذرات بستگی دارد. شدت ایجاد سمیت نیز به نوع سلولی که در معرض نانوذرات قرار گرفته، بستگی دارد. در حال حاضر، مطالعات نانوسم‌شناسی، برای توصیف اثرات احتمالی نانومواد در مواجهه با سلول‌های زنده و بررسی سمیت آنها مورد توجه قرار گرفته است. با این حال ابهامات زیادی در مورد سازوکار ایجاد سمیت و انواع مختلف نانومواد سمی وجود دارد. شناخت ویژگی‌های مختلف و سمیت‌زا، پیش از هرگونه بکارگیری نانوذرات و به منظور استفاده ایمن از آنها ضروری است.

مقاله حاضر، عوامل موثر بر سمیت نانومواد شامل خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مختلف از قبیل اندازه، شکل، ترکیب شیمیایی، پوشش و بار سطحی نانوذرات را مورد بررسی قرار می دهد.

کلیدواژه: نانومواد، سمیت، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی، واکنش پذیری

۱- مقدمه

در دنیای امروز، با توسعه روزافزون فناوری نانو و ساخت محصولات مرتبط با آن، مواجهه با نانوذرات موجود در آلودگی های آب، خاک، هوا، محیط های کاری و آزمایشگاهی برای انسان ها اجتناب ناپذیر است. نانوذرات، ذرات جامدی هستند که به شیوه مایعات و گازها، توانایی جابه جایی، انتشار و تجمع در انواع بافت های گیاهی و جانوری دارند. نانوذرات با تغییر در خصوصیات فیزیکی - شیمیایی سطحی، برهمکنش فعالانه ای با سلول های بدن دارند. اجزای سلولی در معرض نانوذرات دچار تخریب، بدفرمی و نقص کار کردی شده و عملکرد زیستی سلول ها را مختل می کنند. سلول های یکسان، پاسخ های متفاوتی به انواع نانومواد با اندازه، شکل، و بار سطحی مختلف می دهند و به طور مشابه، نانومواد می توانند پاسخ های سلولی متفاوتی در سلول های مختلف ایجاد کنند. سمیت نانومواد بیشتر مربوط به ویژگی هایی از قبیل اندازه و نسبت سطح به حجم (عامل افزایش واکنش پذیری)، ترکیب شیمیایی (عامل اصلی واکنش پذیری) و بار سطحی (عامل واکنش های الکترواستاتیکی) است. البته پارامترهای ساختاری متنوعی نیز در سمیت نانومواد موثر هستند که در مقاله حاضر با جزئیات کامل مورد بررسی قرار خواهند گرفت. در حال حاضر، مطالعات در مورد سمیت نانومواد در حال گسترش است و طیف وسیعی از اثرات حاد و مزمن نانوذرات بر رشد و متابولیسم موجودات زنده گزارش شده است. بسیاری از پژوهشگران معتقدند سمیت نانومواد باید قبل از بکارگیری آنها مورد بررسی قرار گیرد. در این مقاله، به طور خلاصه در مورد عوامل و فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی موثر بر واکنش پذیری و سمیت زایی نانوذرات بحث می شود.

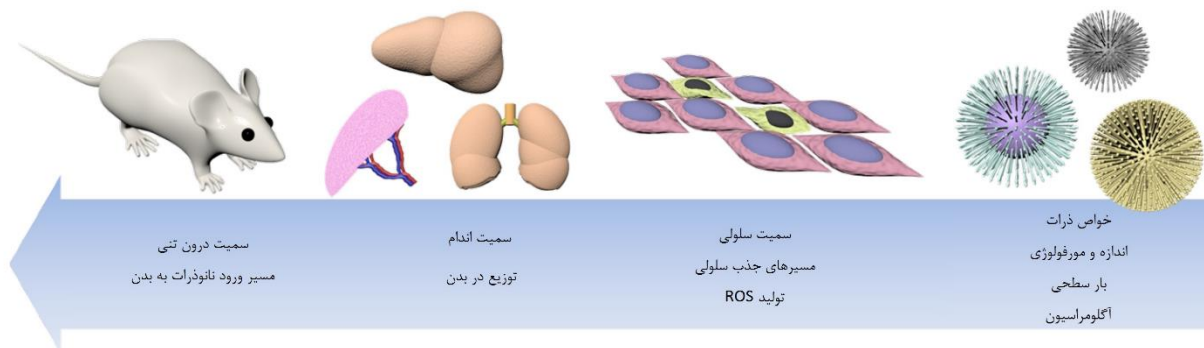
۲- ویژگی های موثر در سمیت نانومواد

سمیت نانوذرات، از برهم کنش فیزیولوژیکی ذرات نانومتری با سلول های بدن سرچشمه می گیرد. برخی از نانومواد به واسطه ماده سازنده خود، سمیت سلولی از خود نشان می دهند اما برخی دیگر، به واسطه ویژگی های فیزیکی - شیمیایی

به وجود آمده در مقیاس نانو، برای بدن سمی هستند. به عنوان یک قاعده کلی، نانوذراتی با اندازه کوچکتر از جنس یک ماده معین، سمیت بیشتری نسبت به ذرات بزرگتر از همان ماده دارد. علاوه بر اندازه نانوذرات، توزیع آنها در بدن و تجمع ذرات در بخش‌ها و اندام‌های خاصی از بدن، یکی دیگر از پارامترهای تعیین کننده در میزان سمیت نانومواد است. تجمع نانوذرات و توزیع آنها در بدن، رابطه مستقیمی با اندازه و خواص سطحی ذرات دارد. پارامتر دیگری که بر روی میزان سمیت نانومواد در بدن موثر است، امکان دفع مناسب آنها یا رسوب ناخواسته ذرات در اندام‌ها است. هنگامی که نانوذرات بدون دفع مناسب در سیستم بدن تجمع می‌یابند، سمیت بیشتر و مداومی را به وجود می‌آورند. در اکثر نانوذرات، کبد و طحال دو اندامی هستند که بیشترین تجمع و انباشت ذرات را تجربه می‌کنند؛ هرچند سایر اندام‌ها نیز چنین پتانسیلی را دارند. زمانی که نانوذرات بلعیده شوند، یا از طریق استنشاق یا تماس پوستی جذب بدن شوند، می‌توانند باعث ایجاد گونه‌های فعال اکسیژن (ROS) از جمله رادیکال‌های آزاد شوند. این گونه‌های فعال موجب ایجاد پدیده استرس اکسیداتیو، التهاب و در نتیجه، آسیب به مواد بیولوژیکی سلول‌ها از جمله پروتئین‌ها و DNA می‌شوند. میزان تشکیل گونه‌های فعال اکسیژن، به طور مستقیم از اندازه، مورفولوژی، نحوه تجمع و انباشت در بافت‌ها، مورفولوژی، ترکیب شیمیایی، شیمی سطح (گروه‌های عاملی شیمیایی)، بار سطحی، و میزان حلالیت تاثیر می‌پذیرد. برای نمونه، نانوذرات به واسطه اندازه کوچک خود می‌توانند از اتصالات بافتی و حتی غشای سلولی عبور کنند و آسیب‌های ساختاری شدیدی را به اندامک میتوکاندری سلول وارد کنند یا به هسته سلول حمله کرده و با ایجاد جهش‌های جدی در ملکول‌های DNA هسته، منجر به مرگ سلولی شوند. به عنوان جمع‌بندی، می‌توان عوامل فوق‌الذکر را در پنج ویژگی زیر خلاصه کرد: اندازه ذرات، مساحت سطح ذرات؛ وضعیت الکترواستاتیکی سطح؛ مورفولوژی ذرات؛ و وضعیت انباشت ذرات در اندام‌ها و بافت‌های بدن.

مطالعات گسترده‌ای برای به حداقل رساندن فعل و انفعالات ناخواسته بین نانومواد و بافت‌های بیولوژیکی انجام شده است. یکی از رویکردهای پیشنهاد شده برای کاهش این برهم‌کنش‌ها، اعمال پوشش روی سطح خارجی ذرات و ایجاد گروه‌های عاملی ویژه است. اما چالشی که هنوز به قوت خود پابرجاست این است که پوشش‌های سطحی تنها برای مدت کوتاهی از نانوذرات محافظت می‌کنند، زیرا پس از یک تا چهار ساعت، در اثر فعل و انفعالات محیطی مانند قرار گرفتن در معرض هوا یا تابش امواج فرابنفش، تخریب شده و از بین می‌روند. مطالعات نشان می‌دهند که می‌توان این ناپایداری سطحی را با تعدیل و مهندسی برخی از خواص فیزیکی-شیمیایی به حداقل رساند. در این مقاله،

به مهم ترین پارامترهای فیزیکی-شیمیایی موثر بر سمیت نانومواد پرداخته و راه های کاهش سمیت آنها را به بحث می گذاریم. شکل ۱، خلاصه ای از پارامترهای یاد شده را نشان می دهد.



شکل ۱- شمایی از سمیت سلولی ناشی از نانوذرات. ویژگی های ذاتی نانوذرات نظیر اندازه، بار سطحی، نحوه انباشت یا تجمع می تواند به طور قابل توجهی بر سمیت سلولی تأثیر بگذارد. سمیت سلولی ایجاد شده می تواند در سطح سلول، اندام و حتی سیستم های درون تنی، بدن موجود زنده را تحت تأثیر قرار دهد.

۲-۱- اندازه ذرات

از آنجایی که نانوذرات اندازه بسیار کوچکی دارند، نسبت سطح به حجم آنها فوق العاده بالاست و همین امر موجب افزایش واکنش پذیری بیوشیمیایی، تقویت خاصیت کاتالیزوری و سمیت آنها می شود. از سوی دیگر، نانوذرات پتانسیل نفوذ نسبتاً بالایی در بافت های انسانی و گیاهی نسبت به ذرات معمولی غیرنانویی دارند. هرچه قطر متوسط نانوذرات کاهش می یابد، مساحت سطح آنها نیز به طور تصاعدی افزایش یافته و توانایی ذرات برای مشارکت در واکنش های اکسیداسیون و آسیب رساندن به ملکول های DNA سلول های جانوری و گیاهی بیشتر می شود. اندازه و سطح ویژه نانوذرات، یکی از مهم ترین پارامترها برای تعیین مکانیزم برهم کنش آنها با سیستم های زنده به شمار می رود چرا که سطح ویژه بالای نانوذرات، ظرفیت واکنش پذیری و فعالیت کاتالیزوری آنها در حضور سلول های بدن را تقویت می کند. اهمیت این موضوع زمانی مشخص می شود که بدانیم اندازه نانوذرات (از ۱ تا ۱۰۰ نانومتر)، با اندازه گلبول های پروتئینی (۲ تا ۱۰ نانومتر)، قطر ملکول های مارپیچی DNA (۲ نانومتر) و ضخامت غشای سلولی (۱۰ نانومتر) قابل مقایسه است. چنین ابعاد کوچکی به نانوذرات این امکان را می دهد تا به راحتی وارد سلول ها و اندامک های سلولی شوند. به عنوان یک قاعده کلی، نانوذراتی با اندازه کوچکتر، نسبت به ذرات بزرگتر، مستعد

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

- ورود به سلول (آندوسیتوز) بوده و سمیت بیشتری را از خود نشان می دهند. برای نمونه، نتایج زیر، حاصل مطالعات انجام شده بر روی تاثیر اندازه نانوذرات بر روی برهم کنش آنها با سلول های بدن انسان و گونه های حیوانی است:
- نانوذرات با اندازه ۳۵ نانومتر یا کمتر می توانند به سد خونی مغزی نفوذ کرده و از آن عبور کنند. همچنین ذراتی با اندازه کمتر از ۴۰ نانومتر یا بزرگتر، پتانسیل ورود به هسته سلول ها را دارند. به طور مشابه، ذراتی با اندازه متوسط ۱۰۰ نانومتر می توانند از عرض غشای سلولی عبور کنند.
 - نانوذرات طلا با اندازه بزرگتر از ۶ نانومتر می توانند وارد هسته سلول شوند، در حالی که نانوذرات بزرگتر (۱۰ یا ۱۶ نانومتر) فقط از طریق غشای سلولی به داخل سلول نفوذ می کنند و فقط در سیتوپلاسم حضور می یابند. این بدان معنی است که نانوذرات با اندازه چندین نانومتر، سمی تر از نانوذرات ۱۰ نانومتری یا بزرگتر هستند که نمی توانند وارد هسته شوند. از سوی دیگر، نانوذرات ۱.۴ نانومتری باعث نکروز سلولی می شوند اما ذرات ۱.۲ نانومتری عمدتاً باعث آپوپتوز می شوند.
 - نانوذرات نه تنها می توانند وارد هسته سلول شوند، بلکه اگر اندازه هندسی نانوذرات، در محدوده قطر ملکول های DNA هسته سلولی باشد، نانوذرات می توانند با ستون فقرات DNA و گروه قند-فسفات آن برهم کنش کرده و رونویسی را با اختلال روبرو کنند.
 - اندازه نانوذرات می تواند روی مکانیزم ورود آنها به درون سلول و نحوه توزیع آنها در بافت ها و اندام های بدن موثر باشد. ورود نانوذرات به داخل سلول می تواند توسط یکی از مکانیزم های فاگوسیتوز، ماکروپینوسیتوز، و مکانیسم های انتقال خاص و غیراختصاصی انجام شود. برای مثال، نانوذرات کوچکتر از ۵ نانومتر معمولاً به طور غیر اختصاصی و از طریق جابجایی در عرض غشا وارد سلول می شوند اما نانوذراتی با اندازه ذره ای حدود ۲۵ نانومتر با مکانیزم پینوسیتوز به درون سیتوپلاسم سلول نفوذ می کنند. از سوی دیگر، نانوذرات کوچک تر از ۱۰ نانومتر پس از تزریق وریدی، به سرعت در بین تمام اندام ها و بافت ها توزیع می شوند، اما بیشتر نانوذرات بزرگتر (۵۰-۲۵۰ نانومتر) در کبد، طحال و خون یافت می شوند. این موضوع نشان می دهد که نانوذرات بزرگ توسط سیستم دفاعی بدن شناسایی شده و توسط سلول های فاگوسیت کننده جذب می شوند تا از ورود آنها به سایر بافت ها جلوگیری به عمل آید.
 - مبنای اصلی سمیت نانوذرات به پتانسیل بالای آنها برای نفوذ در ساختار سلول ها، ایجاد استرس اکسیداتیو، آسیب به ملکول های DNA ژنومی و میتوکندریایی، و آپوپتوز بازمی گردد. برای نمونه، نانوذرات نقره، به دلیل رهایش

قابل توجه یون‌های نقره در محیط سلولی، سطح بالایی از سمیت سلولی وابسته به اندازه را برای سلول‌های ریه انسان ایجاد می‌کنند. اندازه ذره‌ای گزارش شده برای ایجاد سمیت توسط نانوذرات نقره برای سلول‌های ریه انسان حدود ۱۰ نانومتر است.

- نانوذرات با جذب سطحی برخی پروتئین‌ها مثل ایمونوگلوبین، آلبومین و غیره، تجمع کرده و تشکیل توده می‌دهند. آنها بسته به اندازه توده و پس از اتصال به گیرنده‌های سطح غشای سلول‌ها، از مسیرهای مختلف اندوسیتوز و پینوسیتوز وارد سلول می‌شوند.

به عنوان جمع‌بندی، کاهش اندازه ذرات تا ابعاد نانومتری به چند طریق بر روی برهم‌کنش آنها با بافت‌های بدن و ایجاد سمیت سلولی تاثیر می‌گذارند:

۱. با کوچک شدن اندازه ذرات، سطح بیشتری برای قرارگیری گروه‌های سطحی واکنش‌پذیر در دسترس قرار می‌گیرد. گروه‌های سطحی می‌توانند آب‌دوست، آبگریز و یا دارای خواص کاتالیستی باشند. حضور این گروه‌های عاملی و سطح ویژه بزرگ می‌تواند جذب سلولی نانوذرات را تسهیل کند.

۲. اندازه ذرات، نقش تعیین‌کننده‌ای در برهم‌کنش نانوذرات با سیستم گردش خون و ایمنی بدن دارد. این برهم‌کنش نیز توزیع و تجمع ذرات در بخش‌های مختلف اندام‌های بدن را تعیین می‌کند. برای نمونه، نانوذرات با اندازه تقریباً ۲۵ نانومتر، به صورت پینوسیتوز وارد سلول می‌شوند اما نانوذرات کوچکتر از ۱۰ نانومتر پس از تزریق به رگ، به سرعت در بین تمام اندام‌ها و بافت‌ها توزیع می‌شوند. در نقطه مقابل، نانوذرات بزرگتر (۲۵۰-۵۰ نانومتر) توسط سیستم ایمنی بدن شناسایی شده و از ورود آنها به درون بیشتر بافت‌ها جلوگیری به عمل می‌آید.

۳. قرارگیری اتم‌ها و مولکول‌های بیشتر در سطح، منجر به بالا رفتن انرژی سطحی ذره، افزایش فعالیت بیوشیمیایی و واکنش‌پذیری بالای ذرات می‌شود. در سلول‌ها، بدریختی، جهش ژنتیکی و اختلال در واکنش‌های بیوشیمیایی می‌تواند از آثار منفی حضور نانوذرات در مجاورت سلول‌ها باشد که در نهایت، منجر به مرگ سلولی شده و سیستم ایمنی، آنها را حذف می‌کند.

۲-۲- شکل ذرات

نانوذرات در اشکال و مورفولوژی‌های مختلفی مانند کره، میله، رشته، صفحه و هندسه‌های پیچیده‌ای مانند هرم، مکعب، شش‌وجهی و غیره قابل سنتز هستند. برهم‌کنش این ذرات با سلول‌ها و شدت سمیت ایجاد شده تا حد زیادی به شکل و مورفولوژی نانوذرات بستگی دارد. به عنوان مثال، نانوذرات کروی بیش از نانولوله‌ها و نانوالیاف در معرض آندوسیتوز هستند. همچنین نانولوله‌های کربنی تک‌جداره در مقایسه با فولرن‌های کروی به طور موثرتری می‌توانند کانال‌های کلسیم موجود در غشای سلولی را مسدود و فعالیت متابولیکی سلول را مختل کنند. براساس برخی از مطالعات اخیر، نانولوله‌های کربنی سمی‌تر از سایر ذرات کربن سیاه یا سیلیکا هستند. به همین دلیل، اکثر کارگرانی که در معرض نانولوله‌های کربنی تک‌جداره (SWCNTs) آن‌هم فراتر از حد مجاز قرار دارند، دچار ضایعات ریوی می‌شوند. این ذرات، از طریق مهار رشد سلولی باعث مرگ سلول‌های کلوی می‌شوند. نتایج مشابهی برای نانوذرات اکسید روی گزارش شده است. بر اساس این نتایج، نانوذرات ZnO با مورفولوژی نانومیله، سمیت بیشتری برای سلول‌های اپیتلیوم ریه انسان (A549) ایجاد می‌کنند تا نانوذرات اکسید روی کروی.

منابع علمی اتفاق نظر دارند که سمیت نانوذرات کروی بسیار کمتر از نانوذرات میله‌ای و آن‌هم کمتر از نانوذرات صفحه‌ای شکل (مانند گرافن) است. چند دلیل مهم نیز برای توجیه این گزاره ارائه شده است:

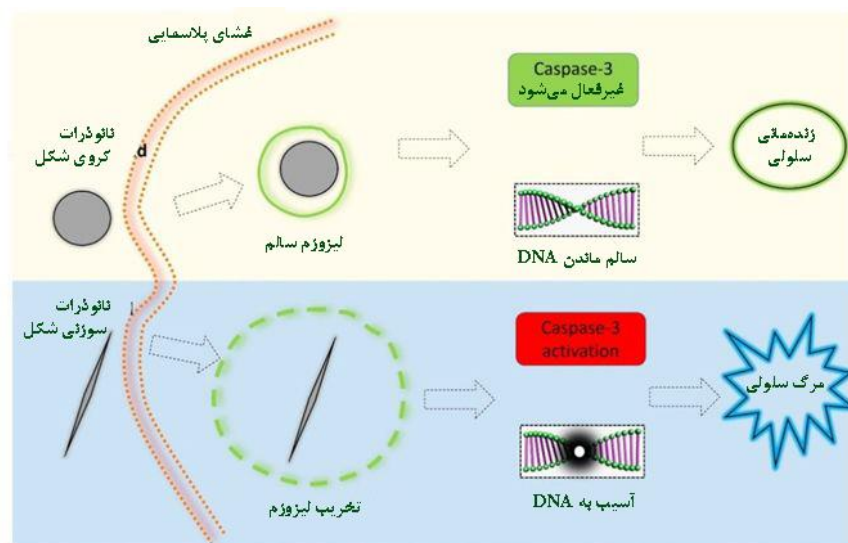
۱. نوع و شدت آسیب فیزیکی که نانوذرات کروی به غشای سلولی و بخش‌های دیگر سلول وارد می‌کنند به مراتب کمتر از ذرات سوزنی و فیبری، مثلثی و زاویه‌دار است (شکل ۲ را ببینید). برای نمونه، نانو کریستال‌های سوزنی شکل اوریک‌اسید به آسانی موجب آسیب سلولی و التهاب بافتی شدید می‌شوند. به طور مشابه، نانو صفحات اکسید گرافن با آسیب فیزیکی به غشای سلولی، موجب بروز سمیت در سطح سلول‌های زنده می‌شوند.

۲. نانوذرات کروی بیشترین نسبت سطح به حجم را در بین مورفولوژی‌های دیگر دارند و با سهولت و سرعت بیشتری می‌توانند از غشای سلولی عبور کرده و وارد سلول شوند. بنابراین اشکال صفحه‌ای، استوانه‌ای و غیرکروی به‌طور ذاتی، کمتر از ذرات کروی جذب سلول‌های ایمنی شده و به میزان بیشتر و مدت زمان طولانی‌تری در گردش خون جریان می‌یابند.

۳. نوع ساختار بلوری نانوذرات می‌تواند بر روی شکل نهایی آنها و سمیت ایجاد شده تاثیرگذار باشد. برای مثال، هرگاه نانوذرات اکسید تیتانیوم (TiO_2) به صورت فاز روتایل متبلور شوند، مورفولوژی منشوری به خود می‌گیرند و باعث آسیب اکسیداتیو به ملکول‌های DNA، اختلال در فرآیند میتوز، و پراکسیداسیون لیپیدها

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

می شوند. این در حالی است که هرگاه نانوذرات اکسیدتیتانیوم (TiO_2) به صورت فاز آناتاز متبلور شوند، مورفولوژی هشت وجهی داشته و سمیت کمتری نسبت به روتایل از خود نشان می دهد.



شکل ۲- سمیت سلولی اشکال مختلف نانوذرات

۲-۳- شدت آگلومراسیون و انباشت ذرات

یکی دیگر از پارامترهای موثر بر میزان سمیت نانوذرات، تمایل آنها برای آگلومراسیون و انباشت در بافت‌ها و اندام‌های بدن انسان و سایر گونه‌های زیستی است. برخی از نانوذرات، به طور گزینشی تمایل به انباشت در کبد و طحال را دارند ولی دسته دیگر، تمایل به حضور در جریان خون و جابجایی در مایعات بدن را دارند. از این رو، لازم است سمیت هر نانوذره با توجه به محلی که در بدن انباشت می شود مورد سنجش قرار گیرد. به عنوان مثال، یک نانوذره معین ممکن است برای سلول‌های کبد سمی باشد ولی برای سلول‌های بینایی تاثیر منفی نگذارد. پارامتر مهم دیگر، آگلومراسیون نانوذرات در حضور مایعات بدن است. تمایل ذرات به چسبیدن به یکدیگر و تشکیل توده‌های زیرمیکرونی می تواند محل مناسبی برای تجمع ملکول‌های پروتئینی، کربوهیدرات، و لیپیدی بوده و منجر به تشکیل توده‌های زیستی ناخواسته در بدن شود. برای نمونه، صرف نظر از هرگونه ویژگی فیزیکی- شیمیایی نانوذرات مانند ترکیب شیمیایی، آگلومراسیون می تواند یک محرک قوی برای آسیب التهابی ریه در انسان باشد و موجب فیروز و سرطان شود.

۲-۴- پایداری نانوذرات

پایداری نانوذرات در سیستم‌های بیولوژیکی عمدتاً به ماهیت، اندازه و غلظت نانوذرات وابسته است. در کنار این ویژگی‌ها، محیط درون سیستم‌های بیولوژیکی مانند بدن انسان نیز بر پایداری نانوذرات تأثیر می‌گذارد. به عنوان مثال، بیشتر نانوذرات آلی و معدنی در pH رایج در بدن انسان محلول هستند. فلزات و نانوذرات اکسید فلزی نیز ممکن است در محیط بدن تا حد خوبی حل شوند و غلظت یون‌های فلزی در سلول‌ها را افزایش دهند. افزایش غلظت یون‌ها در سیتوپلاسم سلول موجب وارد شدن تنش قابل توجه به سلول و از بین رفتن هموستازی آن می‌شود. اما در مورد نانوذرات نامحلول در مایعات بدن مانند سریا، زیرکونیا و تیتینیا، تنها فعالیت سلولی و تعداد ملکول‌های DNA کاهش می‌یابد.

۲-۵- ترکیب شیمیایی

اگرچه سمیت نانوذرات به میزان زیادی به اندازه و شکل آنها بستگی دارد؛ اما ترکیب شیمیایی نانوذرات یکی دیگر از عوامل مهم و موثر در سمیت است. برای مثال، نانوذرات اکسید روی با اندازه ذره‌ای ۲۰ نانومتر، سمیت خود را از طریق مکانیزم استرس اکسیداتیو بروز می‌دهند اما نانوذرات دی‌اکسید سیلیکون با همان اندازه ذره‌ای، ساختار DNA را تغییر می‌دهند. در جدول ۱، نانوذرات با ماهیت‌های مختلف و ویژگی‌های زیستی توصیف کننده اثرات سمی آنها مشخص شده است.

یکی از مهم‌ترین دلایل سمیت نانوذرات، تولید یون‌های فلزی است. برای نمونه، رهایش یون‌های فلزی از هسته نانوذرات Ag و Cd باعث ایجاد سمیت و آسیب به سلول‌ها می‌شود. با این حال، سایر یون‌های فلزی مانند آهن و روی، نه تنها برای سلول‌ها مضر نیستند بلکه مفید هم هستند اما در غلظت‌های بالا می‌توانند سمیت ایجاد کنند. برای کاهش یا جلوگیری از بروز سمیت نانوذرات فلزی می‌توان پوشش‌های نسبتاً ضخیمی از ترکیبات پلیمری، لایه‌های سیلیس، پوسته‌های طلا و ترکیبات غیرسمی زیست سازگار مانند کیتوسان و آلبومین را روی نانوذرات نشانده. از سوی دیگر، می‌توان با آلیاژی کردن هسته نانوذرات، سینتیک رهایش یون‌های فلزی را به حداقل ممکن رساند.

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

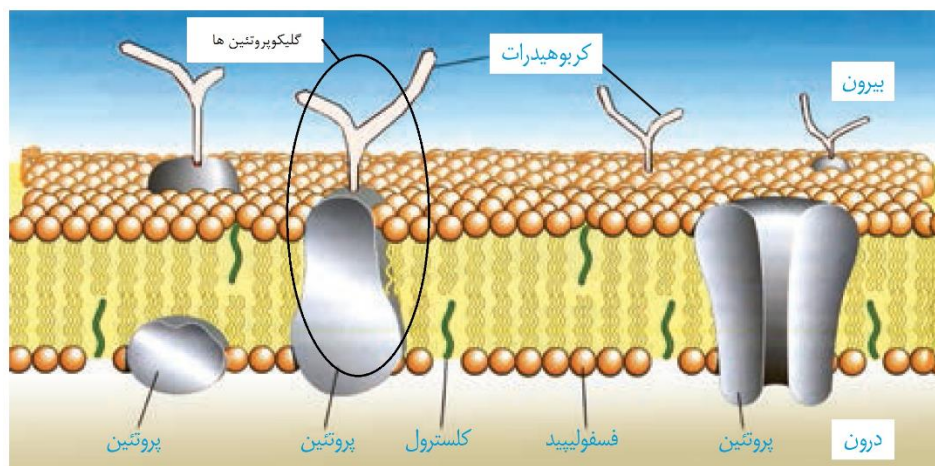
نکته مهم دیگر در خصوص تاثیر ترکیب شیمیایی نانوذرات بر سمیت سلولی آنها، توانایی ذرات در جذب ساختارهای پروتئینی است. برخی از نانوذرات می توانند با جذب و تغییر ساختار پروتئین ها، ماهیت آنها را دستخوش تغییر کنند.

جدول ۱ - اثر ماهیت شیمیایی نانوذرات بر سمیت

نانوذرات	اندازه (نانومتر)	فاکتورهای موثر در سمیت	مثال هایی از سمیت
نقره	۱۳-۱۵	وابسته به خواص سطحی نانوذرات، رهایش یون های Ag^+ ، و حضور پوشش بر روی نانوذرات نقره	آسیب به غشای سلول، اختلال در همانندسازی DNA، و حمله اکسیداتیو
طلا	۴-۵	وابسته به اتصال به لیگاندها	اثرگذاری بر تولید مثل دافنیا، پستانداران، جلبک و ماهی؛ تجمع در کبد و ایجاد استرس اکسیداتیو
TiO ₂	۱۰۰-۴۰	وابسته به شیمی سطح، پایداری، و مکان قرار گرفتن	اثر منفی بر رشد گندم و فعالیت های آنزیمی خاک؛ اثر سمیت نوری و تکه تکه کردن DNA
نانولوله های کربنی	۲۰-۲۰۰	وابسته به اندازه ذرات، شکل، بار سطحی، و تجزیه پذیری	ریه های انسان، سلول های پوششی، سمیت برای جنین، اختلال در تکثیر سلولی، آسیب به مغز، کبد، مغز و روده؛ سمیت تنفسی، سمیت نوری؛ اثرگذاری بر جواهر زنی بذر
آمینوپلی استرن	۲۰-۶۰	وابسته به حضور گروه های عاملی سطحی (فرم کاتیونی سمی تر است)	سمی برای ماکروفاژ، تومور کبدی، سلول های پوششی، اندوتلیال رگ ها، جذب میتوکندری و مرگ سلولی
نقاط کوانتومی	کمتر از ۵۱۵	وابسته به تغییرات سطح، زیست فعالی، اندازه، غلظت، پایداری و عوامل محیطی	استرس اکسیداتیو در گیاهان، سمیت اندوتلیال از طریق فعال شدن میتوکندری های سلول

۲-۴- بار سطحی

غشای پلاسمایی سلول‌های زنده از دو لایه فسفولیپیدی تشکیل شده است که لابلای آنها ممکن است ملکول‌های کلسترول و پروتئین‌ها نیز حضور داشته باشند. هر ملکول فسفولیپید از یک سر آبدوست (گروه فسفات و گلیسرول) و یک سر آبگریز (زنجیره دراز کربنی) تشکیل می‌شود. پروتئین‌هایی که در سطح خارجی غشا مستقر هستند، می‌توانند به ملکول‌های قندی یا کربوهیدرات‌های شاخه دار متصل شده و ترکیباتی موسوم به گلیکوپروتئین‌ها را در سطح خارجی غشا به وجود آورند (شکل ۳ را ببینید). گلیکوپروتئین‌ها و گروه آنیونی فسفات در فسفولیپیدهای سازنده غشا دارای بار منفی هستند و تمایل زیادی به جذب الکترواستاتیکی نانوذرات با بار الکتریکی مثبت دارند. به همین دلیل، نانوذراتی که بار سطحی آنها مثبت است، به آسانی جذب غشای سلول شده و در فرآیند آندوسیتوز موفق‌تر از ذراتی با بار سطحی منفی عمل می‌کنند. بار مثبت نانوذرات علاوه بر تاثیر مستقیم روی جذب سلولی می‌تواند روی تخریب ملکول‌های DNA و اندامک‌های دیگر سلول موثر باشد. برای نمونه، نانوذرات پلی‌استایرنی که بار سطحی مثبت دارد، نسبت به حالتی که بار سطحی آنها منفی یا خنثی است، با سهولت بیشتری جذب سلول‌ها می‌شوند. از سوی دیگر، این نانوذرات به رشته DNA (که حاوی گروه‌های فسفات با بار منفی است) متصل شده و با آسیب رساندن به آن، باعث طولانی شدن فاز G_1 و G_0 چرخه سلولی می‌شود. نانوذرات دارای بار منفی هیچ تاثیری بر چرخه سلولی ندارند. به عنوان یک مثال دیگر، نانوذرت طلا با بار مثبت به سرعت و میزان بیشتری وارد سلول‌های خونی شده و به راحتی جذب لیزوزوم‌ها می‌شوند. لذا نانوذرات مثبت طلا سمیت بیشتری نسبت به نانوذرات طلا با بار منفی از خود نشان می‌دهند.



شکل ۳ - غشای سلولی: حضور پروتئین‌های درشت ملکول در عرض غشا به همراه ترکیبات گلیکوپروتئینی (قند+پروتئین) در سطح خارجی غشا.

هرچقدر بار الکتریکی سطحی بیشتر باشد، سمیت آن نانوذره بیشتر است. نانوذرات کاتیونی می‌توانند موجب تحریک و فعال شدن سیستم ایمنی بدن شوند زیرا بار مثبت سطحی آنها موجب جذب این ذرات به سطح سلول‌های ایمنی ماکروفاژ که حاوی گروه سیالیک اسید با بار منفی هستند می‌شوند. در نقطه مقابل، نانوذرات آنیونی تمایل بیشتری برای تجمع در بافت‌های توموری دارند. بنابراین با تغییر بار نانوذرات می‌توان رهاسازی و سمیت آنها را در بدن کنترل کرده و در سیستم‌های موثر برای تحویل داروهای شیمی‌درمانی به توده‌های سرطانی مورد استفاده قرار داد.

نانوذراتی که بار سطحی آنها مثبت است، پتانسیل بیشتری برای اپسونیزاسیون^{۲۹۰} دارند یعنی می‌توانند به آسانی پروتئین‌هایی را که فرآیند فاگوسیتوز را تسهیل می‌کنند (نظیر آنتی بادی‌ها)، از خون و مایعات بیولوژیکی جذب کرده و روی سطح خود نگه دارند. اپسونیزاسیون می‌تواند خواص سطحی نانوذرات را تحت تاثیر قرار دهد بدین صورت که جذب پروتئین‌ها به سطح نانوذرات موجب تغییر بار سطحی، وضعیت انباشت و آگلومراسیون نانوذرات، و قطر هیدرودینامیکی آنها می‌شود. از سوی دیگر، جذب پروتئین‌ها به سطح نانوذرات منجر به تغییرات ساختاری در آنها می‌شود و می‌تواند فعالیت‌های عملکردی پروتئین‌های جذب شده (نظیر فعالیت‌های آنزیمی و بیولوژیکی) را مختل کرده و یا به طور کامل مهار نماید. این پدیده ممکن است منجر به بروز بیماری‌های مختلفی مانند آمیلوئیدوز^{۲۹۱} شود.

۲-۵- پوشش سطحی

خواص الکتریکی سطح نانوذرات و شدت سمیت آنها تا حد زیادی به حضور یا عدم حضور گروه‌های عاملی موجود در پوشش‌های سطحی اعمال شده بستگی دارد. بیشتر نانومواد رایج، آبگریز و نامحلول هستند و تمایل به تجمع به صورت توده‌ای و رسوب در سامانه‌های زیستی دارند. این نانوذرات در صورت ناپایداری شیمیایی، با نشت یون‌های فلزی یا رادیکال‌های آزاد، سمیت ایجاد می‌کنند. پوشش‌های خاص نانوذرات اعم از سورفکتانت، پلیمر و انواع گروه‌های عاملی، با افزایش پایداری و انحلال‌پذیری ذرات در مایعات بیولوژیکی می‌توانند سمیت نانوذرات را کاهش

²⁹⁰ Opsonization

²⁹¹ Amyloidosis

منبع هفدهمین دوره المپیاد علوم و فناوری نانو

داده و باعث برهم کنش موثر نانوذرات با سلول های اختصاصی شوند. برای نمونه، مطالعات انجام شده بر روی نحوه توزیع ذرات آبدوست و آبگریز در بدن گونه های حیوانی نشان داد که ذرات آبگریز در تمامی اعضای بدن حیوان پراکنده شده و باعث مرگ در کمتر از ۲۴ ساعت می شود در حالی که ذرات آب دوست هیچ اثر واضحی بر سلامتی حیوان ندارند.

انواع پوشش های سطحی زیست سازگار، باعث بهبود خواص زیستی نانو سامانه های هدفمند انتقال دارو می شوند. برای مثال، از نانوذرات اکسید آهن به دلیل قابلیت کنترل از طریق میدان مغناطیسی خارجی، به صورت گسترده در تصویربرداری تشدید مغناطیسی^{۲۹۲} استفاده می شود. نانوذرات اکسید آهن با پوشش پلیمرهای پرشاخه گلیسرول، با داشتن تعداد زیادی از گروه های عاملی، به صورت بهینه و هدفمند دارورسانی می کنند. در آزمون سمیت سلولی، بررسی های مربوط به زیست سازگاری نانوذرات اکسید آهن نشان داد که نمونه های بدون پوشش از غلظت $200 \mu\text{g/ml}$ به بالا، سمیت سلولی دارند، در حالی که نمونه های پوشش دار فاقد این اثر سمیت هستند. در جدول ۲، چگونگی تغییر الگوهای تجمع و توزیع نانوذرات دارویی در بدن با انواع پوشش های سطحی نشان داده شده است.

جدول ۲- اثر پوشش سطحی نانوذرات دارویی در سرنوشت، کاربرد و توزیع در بدن

پوشش	اثر	کاربرد
بدون پوشش	برداشت توسط ماکروفاژ	MRI
IgG	برداشت توسط سلول های ایمنی	ردیابی سلول های ایمنی
PEG	بهبود زمان باقی ماندن در گردش خون	دارورسانی
فولات	هدفمند کردن اختصاصی ذرات برای بافت تومور	دارورسانی

۳- جمع بندی و نتیجه گیری

نانوذرات در کنار بسیاری از کاربردهای صنعتی و پزشکی، دارای برخی ویژگی های سمی در اثر برهم کنش با سلول های زنده هستند. فعالیت های طبیعی و انسانی باعث رهايش مقدار زیادی از انواع نانوذرات در محیط زیست شده

²⁹² Magnetic resonance imaging (MRI)

و نگرانی بزرگی در حوزه سلامت و بهداشت محیط ایجاد کرده است. مطالعات سم‌شناسی در ابعاد نانو، به رابطه خواص فیزیکوشیمیایی، از قبیل ترکیب شیمیایی، اندازه و توپوگرافی سطح با میزان واکنش نانوذرات با سلول‌های زنده می‌پردازد. مواد نمکی موجود در سرم، با تغییرات الکترواستاتیکی در بار نانوذرات، پایداری و سرنوشت برهم‌کنش ذرات با سلول‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. بنابراین مشخصه‌یابی نانوذرات نه تنها در محیط خشک، بلکه در تمام محیط‌های فیزیولوژیکی مانند سرم و مایعات بدن (پایداری کلوئیدی، پتانسیل سطح، و قطر هیدرودینامیکی) حائز اهمیت است.

مطالعات فردی در زمینه سم‌شناسی نیازمند استانداردسازی آزمون‌ها و شرایط آزمایشگاهی است. در نظر گرفتن غلظت به عنوان یک پارامتر مهم در سمیت و بررسی اثرات طولانی مدت نانوذرات در هموستاز و حیات سلول‌ها، تجمع و پایداری نانوذرات در داخل سلول پس از چندین روز و هفته، چالش بزرگی در این زمینه است. با این حال، مطالعات سمیت‌شناسی با وجود مشکلات ارزیابی سمیت و سنجش غلظت نانوذرات، در حال گسترش است. روش‌های مناسبی در استانداردهای راهنمایی و آئین‌نامه‌های کار، به منظور جلوگیری از مواجهه با خطرات نانومواد، کاهش اثرات زیست‌محیطی، تامین سلامت و ایمنی کارکنان منتشر شده است.

۴- مراجع

- [۱] فرشید سلیمانی، ایرج نبی‌پور، فاطمه فرجی، سینا دوبرادران، اثرات نانوذرات بر انسان و محیط زیست: مروری بر سمیت، مواجهه، راه‌های کنترل خطرات و چشم‌اندازهای آینده، طب جنوب، شماره سوم، سال ۹۴، صفحه ۶۳۰-۶۶۳
- [۲] معصومه تاران، قاسم عموعابدینی، فائزه کاشانیان، بررسی سمیت نانوذرات در مواجهه با سلول، ایمنی زیستی، شماره اول، سال ۹۲، صفحه‌های ۵۵ تا ۷۰
- [۳] عمید رهی، نغمه ستاراحمدی، حسین هلی، سمیت نانو مواد- تاثیر خواص فیزیکوشیمیایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، شماره ۶، سال ۹۳، صفحه‌های ۱۷۳۷-۱۷۵۴
- [۴] حسین قنبری، سازگاری زیستی در مقیاس نانو، اول، تعالی اندیشه، سال ۱۳۹۴.

[5] Sukhanova, Alyona, et al. "Dependence of nanoparticle toxicity on their physical and chemical properties." *Nanoscale research letters* 13.1 (2018): 44.

[6] Bahadar, Haji, et al. "Toxicity of nanoparticles and an overview of current experimental models." *Iranian biomedical journal* 20.1 (2016): 1.

[7] Sun, Xin-Yuan, Qiong-Zhi Gan, and Jian-Ming Ouyang. "Size-dependent cellular uptake mechanism and cytotoxicity toward calcium oxalate on Vero cells." *Scientific reports* 7 (2017): 41949.

[8] Huang, Yue-Wern, Melissa Cambre, and Han-Jung Lee. "The toxicity of nanoparticles depends on multiple molecular and physicochemical mechanisms." *International journal of molecular sciences* 18.12 (2017): 2702.

[9] Zhang, Bokai, et al. "Shape dependent cytotoxicity of PLGA-PEG nanoparticles on human cells." *Scientific reports* 7.1 (2017): 7315.

[10] Geng, Y. A. N., et al. "Shape effects of filaments versus spherical particles in flow and drug delivery." *Nature nanotechnology* 2.4 (2007): 249.

[۱۱] عاطفه زارع پور، محمد رفیعی نیا، علی ضربابی، حسین صالحی، طراحی، ساخت، مشخصه یابی و ارزیابی زیستی

نانوذرات اکسید آهن پوشش داده شده با پلیمر پرشاخه پلی گلیسرول، پژوهش های سلولی و مولکولی، شماره اول،

سال ۹۵، صفحه های ۸۰ تا ۹۱

[12] Miyazawa, Taiki, Mayuko Itaya, Gregor C. Burdeos, Kiyotaka Nakagawa, and Teruo Miyazawa. "A critical review of the use of surfactant-coated nanoparticles in nanomedicine and food nanotechnology." *International journal of nanomedicine* 16 (2021): 3937.

[13] Seiffert, Joanna, Farhana Hussain, Coen Wiegman, Feng Li, Leo Bey, Warren Baker, Alexandra Porter et al. "Pulmonary toxicity of instilled silver nanoparticles: influence of size, coating and rat strain." *PloS one* 10, no. 3 (2015): e0119726.

[14] Sharma, Virender K. "Stability and toxicity of silver nanoparticles in aquatic environment: a review." *Sustainable nanotechnology and the environment: advances and achievements* (2013): 165-179.

[15] Sufian, Mian Muhammad, Jabar Zaman Khan Khattak, Shahzad Yousaf, and Muhammad Suleman Rana. "Safety issues associated with the use of nanoparticles in human body." *Photodiagnosis and photodynamic therapy* 19 (2017): 67-72.

[16] Huang, Yue-Wern, Melissa Cambre, and Han-Jung Lee. "The toxicity of nanoparticles depends on multiple molecular and physicochemical mechanisms." *International journal of molecular sciences* 18, no. 12 (2017): 2702.

[17] El-Ansary, A., and S. Al-Daihan. "On the toxicity of therapeutically used nanoparticles: an overview." *Journal of Toxicology* 2009 (2009).

[18] Yang, Yuan, Zhen Qin, Wei Zeng, Ting Yang, Yubin Cao, Chaorong Mei, and Yu Kuang. "Toxicity assessment of nanoparticles in various systems and organs." *Nanotechnology Reviews* 6, no. 3 (2017): 279-289.

[19] Al-Khayri, Jameel M., Mohammad Israil Ansari, and Akhilesh Kumar Singh, eds. *Nanobiotechnology: mitigation of abiotic stress in plants*. Springer Nature, 2021.

[20] Pandurangan, Muthuraman, and Doo Hwan Kim. "In vitro toxicity of zinc oxide nanoparticles: a review." *Journal of Nanoparticle Research* 17, no. 3 (2015): 1-8.

واژه نامه

اصطلاح فارسی	اصطلاح انگلیسی	توضیحات
۱	متابولیسم Metabolism	دو نوع تعریف برای متابولیسم ذکر شده است: ۱. به مجموع تمام واکنش‌های شیمیایی که در موجودات زنده رخ می‌دهد متابولیسم گفته می‌شود. به عنوان مثال می‌توان به هضم مواد غذایی و انتقال آنها به داخل سلول‌ها اشاره کرد. ۲. به مجموعه‌ای از واکنش‌های شیمیایی پایدار در بدن موجودات زنده، متابولیسم گفته می‌شود. متابولیسم سه هدف اصلی را دنبال می‌کند: (الف) تبدیل انرژی موجود در غذا به انرژی لازم برای اجرای فرآیندهای سلولی؛ (ب) تبدیل غذا به بلوک‌های سازنده پروتئین‌ها، لیپیدها، نوکلئیک اسیدها و برخی کربوهیدرات‌ها؛ و (ج) حذف مواد زائد. همه فرآیندهای یاد شده به نوعی به فعالیت‌های سلول و اندامک‌های آنها مرتبط است. برای نمونه، تبدیل غذا به انرژی از طریق تجزیه آنها توسط آنزیم‌ها و تشکیل گلوکز (و نهایتاً ملکول پرانرژی (ATP) به عنوان منبع سوخت بدن انجام می‌شود. همچنین، حذف مواد زائد در سلول‌ها از طریق تجزیه توسط آنزیم‌ها و خارج کردن آنها در قالب ویزیکول‌های سلولی و فرآیند اگزوسیتوز انجام می‌شود. همه این فرآیندها مستلزم انرژی است.

۲	گونه‌های فعال (واکنش پذیر) اکسیژن (ROS)	Reactive oxygen species	گونه‌های فعال اکسیژن، ملکول‌های کوچک، ناپایدار و بسیار واکنش‌پذیری هستند که از احیای ملکول O_2 به وجود می‌آیند. از مهم‌ترین گونه‌های فعال اکسیژن می‌توان به پراکسیدها، سوپراکسیدها، رادیکال هیدروکسیل، اکسیژن منفرد و آلفا اکسیژن اشاره کرد. برای مثال، احیای اکسیژن ملکولی موجب تشکیل سوپراکسید () می‌شود. ترکیب سوپراکسید پیش ماده مورد نیاز برای تشکیل بسیاری از گونه‌های فعال اکسیژن است. همه گونه‌های فعال اکسیژن قادرند با لیپیدهای غشای سلولی، نوکلئیک اسیدها، پروتئین‌ها، آنزیم‌ها و سایر ملکول‌های کوچک واکنش داده و پس از اکسید کردن آنها منجر به آسیب سلولی شوند.
۳	رادیکال های آزاد	Free radicals	رادیکال‌های آزاد اتم‌ها یا ملکول‌هایی هستند که یک یا چند الکترون جفت نشده دارند و برای پایداری الکترون‌ها باید جفت شوند. رادیکال‌های آزاد دائماً به دنبال پیوند با اتم یا مولکول دیگر برای پایدار شدن هستند. رادیکال‌های آزاد در اثر حمله شیمیایی به ملکول‌های دیگر، الکترون این ترکیبات را جذب کرده و به پایداری نسبی می‌رسند اما ملکول‌های مورد حمله در اثر از دست دادن الکترون خود، ناپایدار می‌شوند و می‌توانند زنجیره‌ای طولانی از واکنش‌های شیمیایی را آغاز کنند. به همین دلیل، رادیکال‌های آزاد مولکول‌هایی بسیار واکنش‌پذیر و ناپایدار هستند و به طور طبیعی توسط بدن به عنوان یک محصول جانبی متابولیسم طبیعی ساخته می‌شوند. البته رادیکال‌های آزاد می‌توانند پس از قرار گرفتن در معرض سموم موجود در محیط مانند دود تنباکو و اشعه ماوراء بنفش (UV) نیز ایجاد شوند. رادیکال‌های آزاد تنها کسری از ثانیه عمر می‌کنند، اما در این مدت می‌توانند به DNA آسیب برسانند و گاهی اوقات جهش‌هایی ایجاد می‌کنند که می‌تواند خطر ابتلا به بیماری‌هایی مانند بیماری قلبی و سرطان را افزایش دهد. از دیگر پیامدهای این آسیب می‌توان به تسریع روند پیری و حتی ایفای نقش در ایجاد سرطان و سایر بیماری‌ها اشاره کرد. آنتی اکسیدان‌های موجود در مواد غذایی می‌توانند مولکول‌های ناپایدار را خنثی کرده و احتمال آسیب رساندن به آنها را کاهش دهند.

معمولا از دو اصطلاح In vivo (درون تنی یا درون جاننداری) و In vitro (برون تنی یا در محیط کشت) در متون زیستی استفاده می شود. عبارت In vitro در زبان لاتین به معنی «در شیشه» و In vivo در این زبان به معنی «درون جاننداری» است. عبارت «برون تنی» به مجموعه ای از روش های پزشکی، آزمایشی و تجربی اشاره دارد که محققان در بیرون از ارگانسیم زنده به کار می گیرند. این آزمایشات در یک محیط کنترل شده مانند لوله آزمایش یا پلیت انجام می شود. این روش به دانشمندان اجازه می دهد تا پدیده های مختلف بیولوژیکی را در سلول های خاص بدون حواس پرتی و وجود متغیرهای احتمالی مختل کننده در کل ارگانسیم ها مورد ارزیابی قرار دهند. آزمایشات In vitro روش های تحقیق ساده در شرایط آزمایشگاهی هستند و پژوهشگران به وسیله آنها می توانند تجزیه و تحلیل دقیق تری انجام داده و اثرات بیولوژیکی را در نمونه های انسانی یا حیوانی بیشتری بررسی کنند. لازم به تاکید است که آزمون های برون تنی قادر به ایجاد شرایط موجود در داخل ارگانسیم های زنده نیستند. آزمایشات دارویی و درمان های باروری دو نمونه از آزمون های برون تنی هستند. داروهای جدیدی که با نام داروهای کاندیدا (Drug candidates) نیز شناخته می شوند، قبل از ورود به آزمایشات بالینی، تحت آزمایشات In vitro قرار می گیرند. طی یک آزمایش دارویی In vitro، محققان سلول های هدف را در معرض داروی جدید قرار داده و اثرات آن را کنترل می کنند. آزمایشات In vitro برای تشخیص سمی یا سرطان زا بودن داروهای جدید موثر هستند. در مطالعات درون تنی، ماده به طور مشخص در داخل بدن موجود زنده مورد آزمون قرار می گیرد و می تواند اطلاعات ارزشمندی را در مورد اثرات یک ماده خاص یا پیشرفت بیماری در یک ارگانسیم زنده به ما بدهد. آزمون های درون تنی شامل مطالعات حیوانی و آزمایشات بالینی است. محققان از مطالعات حیوانی برای کشف مکانیزم های زمینه ای بیماری های مختلف و ارزیابی ایمنی درمان های پزشکی جدید استفاده می کنند. مطالعات	In vivo / in vitro studies	مطالعات درون تنی و برون تنی	۴
--	-----------------------------------	------------------------------------	----------

		حیوانی به عنوان نوعی حد واسط بین آزمایشات In vivo و آزمایشات انسانی عمل می کنند. در بیشتر مطالعات حیوانی از موش ها و رت ها (موش های آزمایشگاهی) که تقریباً از نظر ژنتیکی یکسان هستند، استفاده می شود. بنابراین محققان می توانند اثرات مختلف بیولوژیکی را در موجودات پیچیده کنترل کنند. در صورتی که یک داروی کاندیدا (Drug candidate) هم در مطالعه In vitro و هم در مطالعه In vivo موثر به نظر برسد، محققان اثرات آن را بر روی انسان و از طریق آزمایشات بالینی ارزیابی می کنند.
۵	آندوسیتوز Endocytosis	در مقیاس سلولی، ملکول های کوچک مانند آب و CO₂ می توانند از طریق دولایه فسفولیپیدی به درون سلول منتقل شوند. برخی از ترکیبات نیز می توانند از طریق کانال های پروتئینی وارد سلول شوند. اما سلول برای بلعیدن ذرات بزرگتر و درشت ملکول ها از فرآیند دیگری موسوم به آندوسیتوز استفاده می کند. در آندوسیتوز، ماده ای که قرار است به درون سلول هدایت شود، توسط ناحیه ای از غشای پلاسمایی احاطه می شود و سپس در قالب یک وزیکول حاوی مواد بلعیده شده، به درون سلول منتقل می شود. اصطلاح «آندوسیتوز» برای اولین بار در سال ۱۹۶۳ ابداع شد تا هم بلع ذرات بزرگ (مانند باکتری ها) و هم جذب مایعات یا ماکرومولکول ها در داخل وزیکول های کوچک را توصیف کند. به بلع ذرات بزرگ مانند باکتری ها، فاگوسیتوز (یا خوده شدن توسط سلول)، و به جذب مایعات و درشت ملکول ها توسط سلول، پینوسیتوز (یا نوشیده شدن توسط سلول) نیز گفته می شود.
۶	نکروز Necrosis	نکروز به مرگ یک ناحیه محدود از بافت گیاهی یا حیوانی در نتیجه بیماری یا جراحت گفته می شود. نکروز شکلی از مرگ زودرس بافت است اما مفهوم آن با مفهوم نکروبیوز (مرگ طبیعی و خود به خودی یا فرسودگی بافت) و آپوپتوز (مرگ برنامه ریزی شده سلولی) کاملاً متفاوت است. نکروز ممکن است به دنبال طیف وسیعی از صدمات فیزیکی یا بیولوژیکی رخ دهد. برای نمونه می توان به آسیب های فیزیکی نظیر بریدگی، سوختگی،

			کبودی، کمبود اکسیژن (آناکسی) و هیپوترمی؛ و آسیب‌های بیولوژیکی نظیر حملات ایمنونولوژیکی اشاره کرد. علائم اولیه سلولی نکروز شامل تورم میتوکاندری است. تورم میتوکاندری، متابولیسم اکسیداتیو داخل سلولی را مختل می‌کند و به دنبال آن، اندامک‌های سیتوپلاسمی با اختلال ربرو می‌شوند. سپس لیزوزوم‌ها که مملو از آنزیم‌های قوی هستند تخریب شده و آنزیم‌های محصور در غشای آنها، در سیتوپلاسم سلول رها و منجر به اسیدوز (acidosis) داخل سلولی می‌شود. در نهایت، هسته سلول متورم و تیره می‌شود (پیکنوز) و در نهایت پاره می‌شود (کاریولیز). در آخر، غشای خارجی سلول نیز پاره می‌شود و ظرفیت پمپاژ یون از بین می‌رود و یون‌های سدیم و کلسیم به داخل سیتوپلاسم سلول جریان می‌یابند و موجب شوک اسمزی (تغییر ناگهانی غلظت املاح درون سلول و خارج سلول) می‌شوند.
۷	آپوپتوز	Apoptosis	آپوپتوز، که در زیست‌شناسی به «مرگ سلولی برنامه‌ریزی شده» نیز معروف است، مکانیسمی است که به سلول‌ها اجازه می‌دهد زمانی که توسط یک محرک مناسب تحریک می‌شوند، خود را تخریب کرده و اصطلاحاً خودکشی کنند. آپوپتوز می‌تواند با آسیب خفیف سلولی و عوامل مختلف داخلی یا خارجی سلول ایجاد شود. سلول‌های آسیب‌دیده پس از آپوپتوز، در قالب وزیکول‌های مشخصی توسط سلول‌های سیستم ایمنی بسته‌بندی و سپس دفع می‌شوند. آپوپتوز تفاوت فاحشی با نکروز دارد. در حقیقت، دوره در بدن انسان برای مرگ سلول وجود دارد که در اکثر ارگانیسم‌های پرسلولی نیز اتفاق می‌افتد: ۱. سلول‌ها ممکن است در اثر اتفاقی که موجب آسیب به آنها شوند از بین بروند. این آسیب‌ها معمولاً در اثر سموم شیمیایی یا جراحات‌های فیزیکی اتفاق می‌افتند (مکانیزم نکروز) ۲. سلول‌ها در اثر یک مرگ برنامه‌ریزی شده و کنترل شده، از بین می‌روند (مکانیزم آپوپتوز).

			نکروز و آپوپتوز در شرایط متفاوتی اتفاق می افتند و شامل مراحل مختلفی هستند. در حالت کلی، نکروز یا بافت مردگی به صورت نامنظم رخ می دهد و در اثر پاسخ التهابی سیستم ایمنی بدن انجام می گیرد، در حالی که آپوپتوز فرایندی کاملاً تنظیم شده است و در طی آن سلول به بخش های کوچک تر شکسته می شود که این قطعات سلولی مرده توسط سایر سلول ها جذب شده و بازیافت می شوند. سلول هایی که تحت آپوپتوز قرار می گیرند، برآمدگی هایی مانند حباب روی سطح خود ایجاد می کنند. سپس DNA موجود در هسته آنها به قطعات کوچک شکسته می شود و برخی از اندام های سلول مانند شبکه آندوپلاسمی به کیسه های غشایی تجزیه می شوند. در پایان، کل سلول به قسمت های کوچک تقسیم شده و هر یک به طور مرتب در بسته ای از غشا محصور می شوند
۸	رونویسی	Transcription	رونویسی یا رونوشت برداری به اولین مرحله بیان ژن اشاره دارد، جایی که یک رشته RNA از رشته الگوی DNA ساخته می شود. این واکنش توسط آنزیمی به نام RNA پلیمراز کاتالیز می شود. رشته RNA سنتز شده به صورت موازی، معکوس و مکمل DNA رشته الگو است. بخش هایی از رشته DNA که توالی RNA را رمزگذاری می کنند، تحت عنوان واحدهای رونویسی شناخته می شوند که می توانند بیش از یک ژن را در بر داشته باشند. رونویسی برای بیان پروتئین ها در بدن بسیار ضروری است.
۹	پینوسیتوز	Pinocytosis	پینوسیتوز به فرآیندی گفته می شود که طی آن، قطرات مایع توسط سلول های زنده بلعیده می شوند. پینوسیتوز یکی از انواع فرآیندهای اندوسیتوز است. در پینوسیتوز، به جای اینکه یک قطره منفرد به طور غیرفعال از غشای سلولی (لابلای ملکول های فسفولیپیدی غشا) عبور کند، ابتدا روی غشای سلولی چسبیده یا جذب می شود و سپس در داخل یک کیسه کوچکی از جنس غشای سلولی قرار می گیرد تا از طریق غشا وارد سیتوپلاسم سلول شود. به

		این کیسه کوچک که دیواره‌های آن از جنس ملکول‌های فسفولیپیدی غشا است، وزیکول گفته می‌شود.
۱۰	جهش ژنتیکی	Mutation
ژن‌ها از ترتیب قرارگیری چهار نوکلئوتید (مولکول‌های سازنده DNA یعنی آدنین (A)، تیمین (T)، گوانین (G) و سیتوزین (C)) در توالی مولکول DNA ساخته می‌شوند. در واقع، ترتیب خاصی از قرارگیری این چهار مولکول را یک ژن می‌نامند. هر ژن همانند یک دفترچه راهنما ترتیب قرارگیری کدهای خاصی را در خود حفظ و نگهداری می‌کند که سلول با استفاده از این کدها می‌تواند پروتئین‌های مورد نیاز خود را بسازد. یک جهش ژنی، تغییری دائمی و ماندگار در توالی و ترتیب کدهای DNA ای است که ژن را می‌سازد، به طوری که آن توالی با آنچه که در سایر افراد یافت می‌شود فرق می‌کند. جهش‌ها اندازه‌های مختلف دارند و می‌توانند بر هر جایی از یک ژن اثر بگذارند. این تغییرات می‌توانند از یک نوکلئوتید منفرد در DNA (جفت باز) تا یک قطعه بزرگ از یک کروموزوم که شامل چندین ژن است را تحت تاثیر قرار دهد.		
۱۱	فرآیند میتوز	Mitosis
تقسیم میتوز روشی برای تکثیر سلول‌هاست که در آن، از هر سلول مادر، دو سلول دختر حاصل می‌شود. این تقسیم از مراحل چرخه سلولی است و شامل پنج مرحله می‌باشد: اینترفاز، پروفاز، پرومتافاز، متافاز، آنافاز، و تلوفاز. تقسیم میتوز در جانداران دارای سلول‌های یوکاریوتی انجام می‌شود. در فرآیند میتوز، تعداد دو سلول دختر از یک سلول مادر حاصل می‌شود که تعداد کروموزوم‌های آنها با تعداد کروموزوم‌های سلول مادر برابر است. در طی تقسیم میتوز، مولکول‌های DNA دو برابر شده و می‌تواند با جدا شدن باعث تشکیل دو سلول شود.		
۱۲	پراکسیداسیون لیپیدی	Lipid peroxidation
پراکسیداسیون لیپیدی به پروسه‌ای گفته می‌شود که در آن، رادیکال‌های آزاد، الکترون‌ها را از چربی‌های موجود در غشای سلولی می‌گیرند و چربی را به صورت رادیکال در می‌آورند. این پروسه شامل یک مکانیسم واکنشی زنجیروار از رادیکال‌های آزاد است و اغلب اسیدهای چرب غیراشباع را تحت تاثیر قرار می‌دهد.		

			روال این پروسه به این صورت است که رادیکال آزاد، الکترون را از اسید چرب می گیرد و اسید چرب را به صورت رادیکال آزاد در می آورد. رادیکال چربی مولکول O_2 را جذب کرده و رادیکال پروکسیل چربی ایجاد می کند. رادیکال پروکسیل چربی ایجاد شده می تواند به اسید چرب دیگر حمله کرده و آن را نیز به صورت رادیکال در آورده و خود را به پراکسید چربی تبدیل کند. رادیکال چربی جدید نیز به اسید چرب دیگر حمله می کند. لذا تبدیل اسیدهای چرب به رادیکال آزاد به صورت زنجیروار انجام می شود و می تواند سبب آسیب به غشاهای و عوارضی نظیر همولیز، آثار موتاژنیک و کاربوژنیک شود.
۱۳	فیروز	Fibrosis	فیروز در لغت، به معنای ضخیم شدن یا زخم شدن بافت است. برای مثال، زمانی که ریه دچار فیروز می شود، دیواره های معمولاً نازک و توری کیسه های هوا در ریه ها دیگر نازک و توری نیستند، بلکه ضخیم، سفت و زخمی می شوند که به آن فیروتیک نیز می گویند. در اثر این تغییر، ساختار ریه سفت تر می شود و در رساندن اکسیژن به جریان خون کارایی لازم را نخواهد داشت. علاوه بر این، سفتی یا فیروز بافت، باز شدن ریه ها و تنفس فرد را دشوارتر می کند و تلاش بیشتر برای نفس کشیدن خود را در قالب تنگی نفس به نمایش می گذارد.
۱۴	هموستازی	Homeostasis	محیط جانداران همواره در حال تغییر است. به همین دلیل، جاندار برای بقا نیاز دارد وضع درونی پیکر خودش را در حالت پایدار نگه دارد تا اجزای آن بتوانند کارکرد مفید خود را داشته باشند و جاندار زنده بماند. به تلاش بدن برای ایجاد شرایط پایدار، هموستازی گفته می شود. برای مثال، زمانی که ورزش می کنید بدنتان گرم می شود اما بدن با عرق کردن، شما را خنک می کند و سعی می کند دمای بدن شما را در محدوده نرمال حفظ کند. به عنوان یک مثال دیگر، وقتی میزان سدیم خون بالا می رود، بدن سدیم اضافی را از طریق ادرار دفع می کند.
۱۵	آنزیم	Enzyme	آنزیم، ماده ای است که به عنوان یک کاتالیزور در موجودات زنده عمل می کند و سرعت انجام واکنش های شیمیایی را تنظیم می کند، بدون اینکه

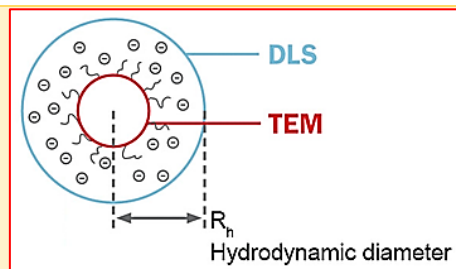
خودش در این فرآیند دستخوش تغییر قرار گرفته یا مصرف شود. بدون آنزیم‌ها، بسیاری از این واکنش‌ها با سرعت مناسبی انجام نمی‌شوند. آنزیم‌ها تمام فعالیت‌های متابولیکی سلول‌ها را کاتالیز می‌کنند. از مهم‌ترین متابولیسم‌های سلولی که آنزیم‌ها در آنها نقش دارند می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: ۱. فرآیند هضم غذا؛ در این فرآیند، مولکول‌های بزرگ مواد مغذی (مانند پروتئین‌ها، کربوهیدرات‌ها و چربی‌ها) به مولکول‌های کوچک‌تر تجزیه می‌شوند. ۲. حفظ و تبدیل انرژی شیمیایی؛ ۳. ساخت درشت‌مولکول‌های سلولی از پیش‌ماده‌های کوچک‌تر. بسیاری از بیماری‌های ارثی انسان مانند آلبنیسم و فنیل کتونوری، ناشی از کمبود یک آنزیم خاص است.			
سلول‌های اندوتلیال یا درون رگی، لای نازکی از سلول‌ها هستند که درون رگ‌های خونی و لنفاوی را می‌پوشانند. این لایه به عنوان سد بین عروق و بافت‌ها عمل کرده و جریان مواد و مایعات را به داخل و خارج از بافت کنترل می‌کند. سلول‌های اندوتلیال رگ‌های خونی و رگ‌های لنفاوی را می‌پوشانند و منحصراً در بافت‌های عروقی یافت می‌شوند. از مهم‌ترین وظایف سلول‌های اندوتلیال می‌توان به مشارکت در تشکیل رگ‌های خونی، انعقاد و فیبرینولیز، تنظیم تون عروق و نقش در التهاب است. سلول‌های اندوتلیال را می‌توان در تمام عروق بزرگ (شریان‌ها، سیاهرگ‌ها، و مویرگ‌ها) یافت. یک شریان از سه لایه اصلی تشکیل می‌شود (شکل زیر را ببینید): لایه بیرونی، نوعی بافت همبند بوده و لایه میانی از سلول‌های ماهیچه صاف تشکیل می‌شود. لایه درونی نیز حاوی سلول‌های اندوتلیال است که مجرای رگ‌های خونی را می‌پوشانند.	Endothelial cells	سلول اندوتلی ال	۱۶



۱۷	چرخه سلولی	Cell cycle	چرخه سلولی، مجموعه منظمی از رویدادهایی است که در یک سلول برای آماده شدن جهت تقسیم سلولی رخ می دهد. چرخه سلولی یک فرآیند چهار مرحله ای است که در آن، سلول از نظر اندازه هندسی بزرگ می شود (مرحله G₁)، ملکول DNA خود را کپی می کند (مرحله S)، آماده تقسیم سلولی می شود (مرحله G₂)، و تقسیم می شود (مرحله چهارم یا فرآیند میتوز). به سه مرحله G₁، S و G₂، اینترفاز (interphase) نیز گفته می شود. برای آغاز چرخه سلولی نیاز به یک محرک برای سلول وجود دارد. برخی از پروتئین های خاص این وظیفه را برعهده دارند. می توان پروتئین هایی را که در تحریک تقسیم سلولی نقش دارند، به چهار گروه اصلی زیر طبقه بندی کرد: (۱) فاکتورهای رشد، (۲) گیرنده های فاکتور رشد، (۳) مبدل های سیگنال، و (۴) پروتئین های تنظیم کننده هسته (عوامل رونویسی).
۱۸	لیزوزوم	Lysosome	لیزوزوم یکی از اندامک های گرد و کوچک سلول های جانوری است که وظیفه هضم مواد در داخل سلول را برعهده دارد درون لیزوزوم ها، آنزیم های مختلفی نظیر پروتئاز، لیپاز، کربوهیدراز، و نوکلئاز حضور دارند و کارشان هضم درون سلولی است. این اندامک ها دو دسته از مواد را هضم می کنند: (۱) اندامک های پیر و فرسوده سلول؛ و (۲) ملکول های درشت وارد شده به سلول توسط فرآیند فاگوسیتوز. آنزیم های لیزوزوم به دلیل اینکه می توانند اجزای سلولی را گوارش و تجزیه کنند، نباید در داخل سیتوپلاسم سلول به طور آزادانه بچرخند. به همین دلیل، آنزیم ها در داخل کیسه هایی از جنس غشای سلولی موسوم به لیزوزوم محصور می شوند و هر جا سلول به فعالیت گوارشی این آنزیم ها نیاز داشت، آنها وارد عمل می شوند. هر سلولی که لیزوزوم بیشتری دارد مصرف آب بالاتری نیز دارد زیرا عمل تجزیه و گوارش نیازمند فرآیند آبکافت است.
۱۹	اپسونیزاسیون	Opsonization	اپسونیزاسیون یک فرآیند ایمنی است که عملیات فاگوسیتوز یا بیگانه خواری را تسهیل می کند. در حقیقت، غشای سلول دارا بار منفی است و می تواند عامل پاتوژن یا بیماری زا مانند باکتری ها و ویروس ها را دفع کند. برای اینکه

			عملیات بلعده شدن این عوامل مزاحم و خطرناک توسط سلول‌های ایمنی به سهوت انجام شود، پروتئین‌هایی موسوم به اپسونین (مانند آنتی بادی‌ها)، پاتوژن‌ها را می‌پوشانند و از نیروی دافعه بین آنها و غشای سلولی جلوگیری به عمل می‌آورند.
۲۰	آنتی‌بادی	Antibody	آنتی‌بادی جزء پروتئینی سیستم ایمنی است که در خون گردش می‌کند، مواد خارجی مانند باکتری‌ها و ویروس‌ها را تشخیص می‌دهد و آنها را خنثی می‌کند. اما این کار چگونه انجام می‌شود؟ در حقیقت، آنتی‌بادی‌ها مولکول‌هایی شبیه حرف Y هستند که مانند قفل و کلید به عوامل بیگانه مهاجم به بدن مانند ویروس‌ها، قارچ‌ها یا انگل‌ها متصل می‌شوند. به عوامل بیگانه آنتی ژن یا پادگن گفته می‌شود. آنتی بادی‌ها پس از قرار گرفتن در معرض آنتی ژن، در خون به گردش در می‌آیند و بدن را در مقابل قرار گرفتن در معرض عوامل مزاحم بیگانه محافظت می‌کنند. همه آنتی‌بادی‌ها که «ایمونوگلوبولین» یا به طور مخفف Ig نامیده می‌شوند، شکل اساسی Y مانند را دارند، اما پنج نوع از آنها در بدن وجود دارند که IgA، IgM، IgG، و IgD و IgE نامیده می‌شوند. آنتی‌بادی‌ها انواع مختلفی دارند و هر کدام از آنها با تفاوت‌های خاصی از یکدیگر متمایز می‌شوند. برای مثال، ایمونوگلوبولین G یا IgG فقط یک بخش Y مانند دارد، در حالیکه ایمونوگلوبولین M پنج بخش Y مانند دارد که هر کدامشان می‌توانند به یک آنتی ژن متصل شوند. IgG و IgM آنتی‌بادی‌هایی هستند که در جریان خون در گردش هستند و از طریق آن وارد اندام‌های توپر بدن می‌شوند. IgA با ترشحات مخاطی به بیرون از بدن فرستاده می‌شود. IgE آنتی‌بادی است که معمولاً باعث ایجاد پاسخ‌های آلرژیک به مواد آلرژیک مانند گرده‌های گیاهی می‌شود. وظیفه آنتی بادی IgD نیز فعال کردن سلول‌هایی است که آنتی‌بادی تولید می‌کنند.

هنگامی که یک ذره پراکنده در یک محیط مایع حرکت می کند، عمدتاً یک لایه نازکی از ملکول های دوقطبی الکتریکی به سطح آن می چسبد. به قطر این ذره پوشش داده شده، قطر هیدرودینامیکی گفته می شود. از آنجایی که این لایه بر حرکت ذره تأثیر می گذارد، قطر ذره هیدرودینامیکی اندازه گیری شده با روش پراکندگی دینامیکی نور (DLS)، بیشتر از قطر واقعی آن است که برای مثال با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) اندازه گیری می شود. ضخامت لایه به عوامل مختلفی مانند هدایت الکتریکی مایع بستگی دارد.	Hydrodynamic diameter	قطر هیدرودینامیکی	۲۱



بیماری آمیلوئیدوز عارضه نادری است که در طی آن، نوعی از پروتئین غیرطبیعی تحت عنوان آمیلوئید در برخی از اندام‌های بدن ایجاد می‌شود. آمیلوئید در هر اندامی که ایجاد شود، در عملکرد آن ایجاد اختلال می‌کند. آمیلوئید خود به خود در بدن ایجاد نمی‌شود، بلکه ساختار آن ترکیبی از چندین پروتئین موجود در بدن است. ارگان‌هایی که ممکن است به آن مبتلا شوند عبارتند از: قلب، کلیه‌ها، کبد، طحال، سیستم عصبی و دستگاه گوارش.	Amyloidosis	آمیلوئیدوز	۲۲
سورفکتانت‌ها یا مولکول‌های فعال سطحی ترکیباتی هستند که کشش سطحی بین دو مایع، بین گاز و مایع، یا بین مایع و جامد را کاهش می‌دهند. این مواد ممکن است به عنوان شوینده، عامل مرطوب کننده، امولسیفایر، عامل کف کننده (foaming agents) یا پخش کننده (dispersant) عمل کنند. سورفکتانت‌ها در رنگرزی منسوجات، به نفوذ یکنواخت رنگ در پارچه کمک می‌کنند. از آنها برای پخش کردن ذرات رنگی نامحلول و مواد معطر در سوپانسیون‌های پایه آب استفاده می‌شود. مولکول‌های فعال سطحی باید تا حدی آبدوست (محلول در آب) و تا حدی چربی دوست (محلول در لیپیدها یا روغن‌ها) باشند. در چنین حالتی، مولکول‌های سورفکتانت در فصل مشترک بین ذرات یا قطرات آب و قطرات روغن یا لیپیدها تجمع کرده و به عنوان یک عامل امولسیون کننده یا عامل کف کننده عمل می‌کنند.	Surfactant	سورفکتانت	۲۳