

فصل: نانومواد

بخش ۵: نانومواد سرامیکی و شیشه‌ای

نویسنده: محمد فرهادپور

مقدمه

نانوساختارها می‌توانند از دسته‌های مختلف مواد باشند. مثل سرامیک‌ها، فلزات، کامپوزیت‌ها و پلیمرها. در این بخش به نانومواد سرامیکی و شیشه‌ای می‌پردازیم. در ابتدا نیاز است تا با سرامیک‌ها، خواص و ویژگی‌های مهم آنها آشنا شویم.

۱- سرامیک چیست؟

برای تعریف سرامیک‌ها بهترین چیزی که می‌توان گفت این است که سرامیک‌ها مواد غیرآلی غیرفلزی هستند. با این تعریف در صورتیکه ماده جزو دسته‌بندی‌های دیگر مواد نباشد، یک سرامیک است. معمولا سرامیک‌ها از پیوند یونی یا کووالانسی بین یک فلز با یک نافلز (عموما اکسیژن، نیتروژن و کربن) شکل می‌گیرند مثل:

• اکسیدها: SiO_2 , ZrO_2 , ZnO , TiO_2 , MgO , Al_2O_3

• نیتربدها: Mg_3N_2 , Ca_3N_2 , AlN , TiN

• کاربیدها: TiC , Al_4C_3 , SiC

علاوه بر موارد بالا، مواد دیگری نیز سرامیک محسوب می‌شوند که از مهمترین آنها می‌توان به ساختارهای کربنی (گرافیت، گرافن، نانولوله کربنی، فولرین) و کوآنتوم‌دات‌ها اشاره کرد.

۱-۱- ویژگی عمومی سرامیک‌ها (با عدم لحاظ کردن استثناها در هر کدام)

- عایق قوی الکتریسیته و حرارتند
- استحکام فشاری مناسب
- استحکام کششی و خمشی کم
- شکننده‌اند (چقرمگی کمی دارند)
- سختی بالا

۱-۲- دسته‌بندی سرامیک‌ها

سرامیک‌ها از جهات مختلفی دسته‌بندی می‌شوند. از جهت ارزش افزوده آنها (کاربرد خاص آنها) به دو دسته سرامیک‌های سنتی (انواع ظروف چینی، کاشی‌ها، آجرها، شیشه‌ها، دیرگذاها و ساینده‌ها) و سرامیک‌های پیشرفته (سرامیک‌های الکتریکی، بایوسرامیک‌ها، باتری‌ها، ابرساناها و ...) تقسیم می‌شوند.

۱-۳- کاربرد سرامیک‌ها

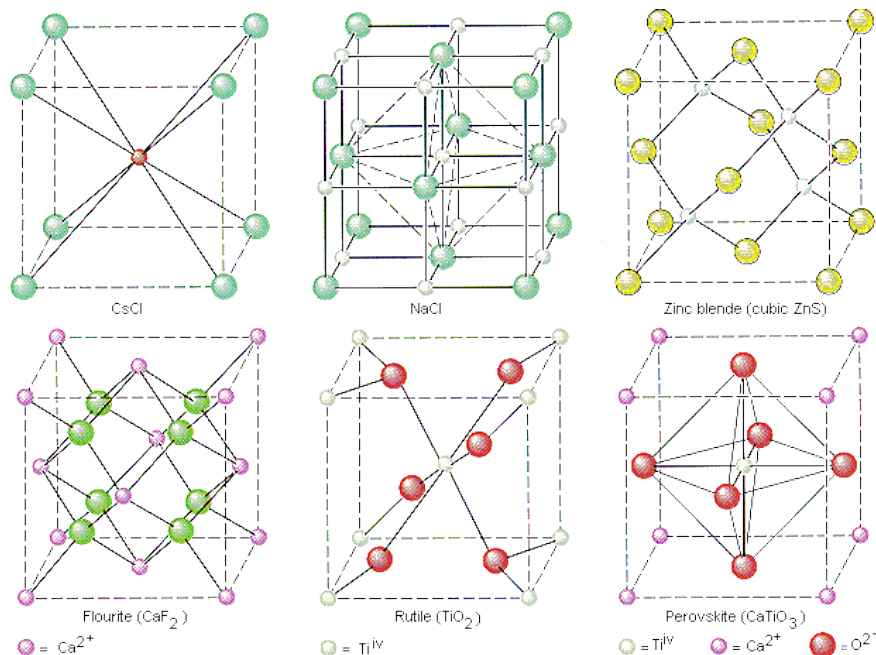
سرامیک‌ها خواص بسیار وسیعی دارند و در کاربردهای فراوانی از آنها استفاده می‌شود. در ادامه بر حسب کاربرد بعضی از سرامیک‌ها معرفی می‌شوند. قابل ذکر است که در بسیاری از این کاربردها از نانومواد سرامیکی استفاده می‌شود:

- سرامیک‌ها الکتریکی: کاربرد سرامیک‌ها به عنوان عایق الکتریکی، دی الکتریک، پیزوالکتریک، حافظه مغناطیسی، نیمه‌رسانا برای سنسور (مثل SnO_2)
- ابرساناها: امکان ساخت ابرساناهای گرم که دیگر نیاز به سردکردن‌های خیلی زیاد ندارند و دمای حدوداً ۲۲۳ کلوین هم برای آنها مناسب است.

- سرامیک‌هایی برای کاربرد مکانیکی: باتوجه به سختی بالای آنها می‌توان در جایی که سایش بالاست از آنها استفاده نمود (مثل Al_2O_3 و ZrO_2)، همچنین در ابزارهای برش که نیاز به سختی و تحمل دمای بالا دارند استفاده می‌شوند.
- سرامیک‌های زیستی: مثل هیدروکسی آپاتیت که به صورت قطعه یا پوشش در ایمپلنت‌ها به کار می‌روند.
- خواص نوری سرامیک‌ها: فیبرهای نوری، خواص نوری کوانتوم دات‌ها و LEDها
- کاربرد هسته‌ای سرامیک‌ها: UO_2 به عنوان سوخت هسته‌ای، محافظ داخلی یا بیرونی در راکتورهای هسته‌ای برای جذب نوترون
- کاربرد حرارتی: کاربرد آنها به عنوان دیرگداز در کوره‌ها، استفاده روی شاتل‌ها برای تحمل دمای زیاد ناشی از ورود به جو زمین
- کاربرد شیمیایی: سنسور گازی برای تشخیص مقادیر کم گاز در محیط
- سایر: باتری‌ها، المنت‌های حرارتی و ...

۴-۱- ساختار کریستالی سرامیک‌ها

در سرامیک‌ها چون معمولاً دو یا چند نوع اتم در ساختار آنها وجود دارد، طرز تعیین ساختار خاص خود را دارند. در ابتدای کار باید گفت که معمولاً مواد مختلف سرامیکی را به یک ساختار کریستالی شناخته شده سرامیکی نسبت می‌دهند. مثلاً می‌گویند اکسید کلسیم و اکسید باریوم ساختار کریستالی مشابه نمک طعام دارند. این ساختارهای کریستالی شناخته شده حدود ۱۵ عدد هستند که در شکل ۱ شش تا از معروف‌ترین آنها نمایش داده شده است.



شکل ۱: ساختارهای کریستالی معروف سرامیک‌ها

برای تعیین ساختار کریستالی سرامیک‌ها باید مراحل زیر را طی کرد:

- ۱- تعیین نوع شبکه بلوری آنیون‌ها از منابع یا در صورت عدم وجود با گرفتن آنالیز مربوطه: مثلا برای NaCl در این مرحله در می‌یابیم که نوع شبکه بلوری Cl در اینجا FCC است.
- ۲- محاسبه نسبت شعاع کاتیون به آنیون: مثلا برای مثال بالا، با داشتن شعاع اتمی Cl و Na نسبت سدیم به کلر را حساب می‌کنیم. بعد از این محاسبه طبق جدول ۱ می‌فهمیم که کاتیون‌ها در کدام یک از فضاهای خالی موجود در شبکه بلوری آنیون قرار می‌گیرند. مثلا در مثال فوق، در صورت محاسبه نسبت شعاع کاتیون به آنیون به مقدار بین ۰/۴۱۴ - ۰/۷۳۲ می‌رسیم و متوجه می‌شویم سدیم‌ها در فضای خالی اکتاهدرال (هشت وجهی) ساختار بلوری FCC کلر قرار می‌گیرند.

جدول ۱: تعیین محل قرارگیری کاتیون ها با کمک نسبت شعاع کاتیون به آنیون

Radius Ratio	CN	Coordination
1.0	12	Cubic closest packed (CCP) Hexagonal closest packed (HCCP)
1.0-0.732	8	Cubic
0.732-0.414	6	Octahedral
0.414-0.225	4	Tetragonal
0.225-0.155	3	Triangular
<0.155	2	Linear

۳- با دانستن نسبت اتمی کاتیون و آنیون در ساختار و تعداد حفرات (هشت وجهی، چهار وجهی یا...) در ساختار بلوری آنیون، مشخص می‌کنیم چندتا از حفرات شبکه آنیون توسط کاتیون‌ها پر می‌شوند. مثلاً در مثال فوق نسبت کاتیون به آنیون در NaCl برابر یک است و تعداد اتم کلر در ساختار FCC نیز برابر ۴ است. تعداد حفرات هشت وجهی در شبکه FCC نیز چهار است. پس نتیجه می‌گیریم تمام حفرات هشت وجهی توسط سدیم‌ها پر می‌شوند. تصویر این ساختار بلوری را در شکل ۱ می‌توانید ببینید.

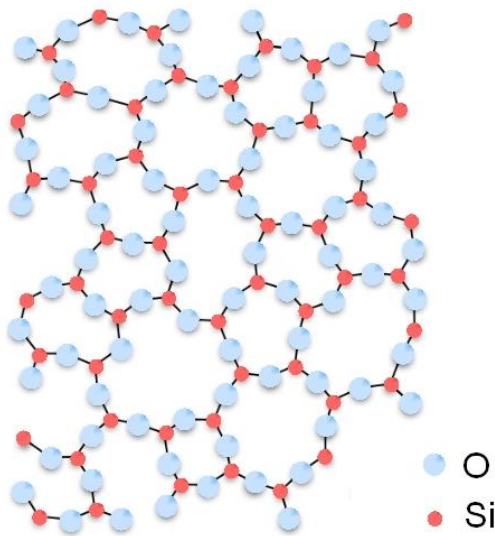
توضیحات فوق تنها مثالی بود تا از نحوه مشخص کردن ساختار بلوری در سرامیک‌ها با خبر بشوید، برای اینکه خودتان بتوانید ساختارها را تعیین کنید باید حفرات مختلف مذکور در جدول ۱ را بشناسید و تعدادشان برای هر شبکه بلوری را بدانید.

۱-۵- معرفی شیشه‌ها

شیشه‌ها یک زیر مجموعه از سرامیک‌ها هستند که از نظر نظم کریستالی، آمورف محسوب می‌شوند و تنها نظم‌های کوتاه برد دارند. شیشه‌ها ناپایدارند، یعنی علی‌رغم اینکه پایین‌ترین انرژی آزاد را در حالت بلوری خود ندارند، ولی باز هم به ساختار بلوری پایدار خود تبدیل نمی‌شوند و در همان حالت می‌مانند. در واقع آنها از نظر ترمودینامیکی ناپایدارند ولی از نظر سینتیکی این تغییر حالت بلوری‌شان با سرعت

خیلی کمی صورت می‌گیرد و عملاً در همان حالت بلوری باقی می‌مانند. در تعریف شیشه‌ها می‌توان اینطور که گفت که شیشه‌ها در واقع همان حالت مذاب هستند که ویسکوزیته‌شان به قدری بالا است که آنها را جامد فرض می‌کنیم.

برای توضیح ساختار یک شیشه‌ی ساده می‌توان گفت که عملاً در ساختار هیچ نظمی به جز چهاروجهی-های SiO_4 وجود ندارد. در واقع در اینجا هر اکسیژن بین دو چهاروجهی مشترک است و عملاً در هر چهار وجهی یک Si و دو O خالص برای آن چهاروجهی است برای همین از SiO_2 نیز برای نام‌بردن جز سازنده شیشه نام برده می‌شود. توضیحات گفته شده در دو بعد در شکل ۲ آورده شده است. البته این توضیحات به صورت ساده بیان شد و در عمل کاتیون‌های دیگری به جز سیلیسیوم نیز در شیشه وجود دارند که تغییراتی را ایجاد می‌کنند.



شکل ۲: ساختار بلوری شیشه (به صورت ساده)

۲- سرامیک‌های نانوساختار

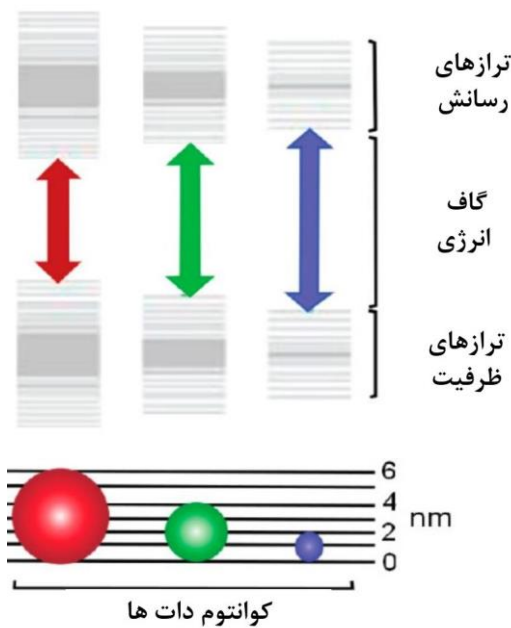
در توضیحات مربوط به کاربردها در بخش قبل، بسیاری از کاربردهای پیشرفته که نام برده شد با استفاده از سرامیک‌های نانوساختار است. حتی در سرامیک‌های سنتی نیز از افزودنی‌های نانوساختار برای بهبود خواص به وسعت استفاده می‌شود. این بهبود خواص در سرامیک‌های نانوساختار در بعضی از مواقع به علت نسبت سطح به حجم بسیار بالاتر این مواد در مقایسه با حالت بالک آنها است که مثلاً در سنسورها حساسیت را چندین برابر کرده است. در مواردی مثل کوانتوم‌دات‌ها نیز، اساس بهبود خواص بر طبق گسسته شده نوارهای انرژی است که خواص نوری سودمندی را حاصل می‌کند.

در ادامه به توضیح برخی از سرامیک‌های نانوساختار مهم می‌پردازیم:

• نقاط کوانتومی

با سنتز نانوذرات نیمه‌رسانایی مثل CdSe یا GaAs با اندازه‌های حدوداً کمتر از ۱۰ نانومتر می‌توان نقاط کوانتومی با خواص نوری ویژه تهیه کرد. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، با رسیدن به ابعاد مذکور گسسته شدن ترازهای انرژی اتفاق می‌افتد. اگر نقاط کوانتومی کوچکتر شوند در اثر کم شدن ترازهای انرژی، باندگپ افزایش پیدا می‌کند و رنگی که نشر می‌کنند از قرمز به سمت آبی متمایل می‌شود. علت این امر این است که در صورت برانگیخته شدن الکترون در این نقاط کوانتومی و رفتن به ترازهای رسانش، در اثر برگشت الکترون به حالت پایه نوری با انرژی برابر با گاف انرژی ساطع می‌کند. حال بزرگتر شدن گاف انرژی باعث پراثری‌تر شدن نور ساطع شده یا همان نشر نور با طول موج کمتر می‌شود. یکی از کاربردهای مهم نقاط کوانتومی در تشخیص سلول‌های سرطانی است. با دانستن آنتی‌ژن مخصوص سلول سرطانی می‌توان آنتی‌بادی مختص آنرا بر روی نقاط کوانتومی قرار داد و آنها را وارد بدن کرد. بدین‌گونه وقتی نقاط کوانتومی وارد بدن شوند، آن سلول سرطانی را پیدا می‌کنند و به آن متصل می‌شوند.

در ادامه با تابش پرتوالکترومغناطیس، نقاط کوانتومی از خود نور ساطع می‌کنند و بدین وسیله می‌توان از حضور سلول سرطانی و مکان آن مطلع شد.



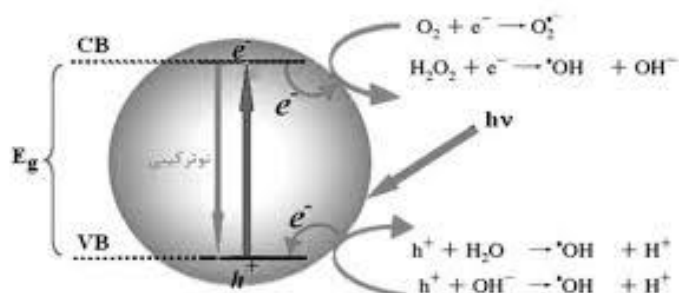
شکل ۳: تغییرات گاف انرژی و رنگ نوری با اندازه کوانتوم دات ها

- نانوساختارهای کربنی: توضیحات مربوط به این نانوساختارهای سرامیکی در بخش دیگری در فصل نانومواد مفصلاً آورده شده است.

- نانوساختارهای TiO_2 (تیتانیا)

تیتانیا نانوساختار یک نیمه‌هادی با خواص مفیدی از جمله خودتمیزشوندگی، فوق آبدوستی، کاربرد در سلول‌های خورشیدی و آنتی باکتریالی است. عوامل فوق به خاطر امکان تولید الکترون حفره توسط آن در مقابل نور خورشید است. در واقع نانوذرات تیتانیا یک ماده فوتوکاتالیست است که خاصیت کاتالیستی آن با تابش نور خورشید (فرابنفش آن) فعال می‌شود و در اثر آن تولید الکترون و حفره می‌کند. باتوجه به آبدوست بودن این نانوماده، همواره یک لایه رطوبت بر روی سطح آنها وجود دارد و الکترون و حفره تولیدی در مواجهه با آن رطوبت می‌تواند گروه‌های عاملی بیشتری مثل هیدروکسیل تولید کنند. در اثر وجود الکترون، حفره، هیدروکسیل و سایر یون‌هایی مثل سوپراکسید در مجاورت آلودگی‌های مختلف،

آلودگی‌ها تجزیه و تخریب می‌شوند. در عمل اگر پوششی از نانوذرات تیتانیا بر روی سطح قرار بگیرد به علت توضیحات فوق، خاصیت خودتمیزشوندگی به سطح می‌بخشد. همچنین علاوه بر آلودگی این برهمکنش‌ها میتواند با میکروب‌ها صورت بگیرد و آنرا نابود کند. در نتیجه این نانوساختار آنتی باکتریال هم هست. موارد گفته شده و واکنش‌های ممکن در اثر الکترون و حفره تولیدی در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴: اثر فوتوکاتالیستی و واکنش‌هایی که می‌تواند در اثر آن به وقوع بپیوندد

• نانوساختارهای SiO_2 (سیلیکا)

یکی از کاربردهای مهم نانوساختارهای سیلیکا در پوشش‌های آبریز است. این قابلیت با الهام‌گیری از سطح برگ نیلوفرهای آبی حاصل شده است. در این ساختارها بر روی سطح یک سری پرزهای میکرومتری قرار دارد که بر روی این پرزهای میکرومتری نیز پرزهایی نانومتری وجود دارند. در این حالت فصل مشترک بین هوا و آب در یک قطره که بر روی سطح قرار گرفته است افزایش پیدا می‌کند و نیروی موئینگی بین قطره و سطح شدیداً کم می‌شود. بنابراین، قطره آب شکل کروی به خود می‌گیرد و به راحتی جریان پیدا می‌کند. در اثر این جریان یافتن، قطره آب می‌تواند ذرات آلودگی و غبار را به خود متصل کند و بشوید و سطح را تمیز کند. این حالت نیز رویکرد دیگری برای خودتمیزشوندگی سطوح است. سطوح آبگریز می‌توانند بر روی سطوح مختلفی (در صورت طراحی صحیح) مثل منسوجات، سرامیک‌ها، چوب، سطوح جذبی و سنگ‌ها اعمال شوند و قابلیت خودتمیزشوندگی را به آنها ببخشند.

- نانوساختارهای ZnO (اکسید روی)

نانوساختارهای اکسیدروی نیز خاصیت فوتوکاتالیستی مشابه نانوساختارهای تیتانیا را دارا می‌باشد. علاوه بر این خاصیت در اینجا می‌خواهیم به خاصیت پیزوالکتریکی نانوسیم‌های اکسیدروی پردازیم که بسیار موردتوجه قرار گرفته است. پیزوالکتریک به موادی گفته می‌شود که کار مکانیکی را به جریان الکتریکی تبدیل بکند و یا برعکس. نانوسیم‌های اکسیدروی به خاطر خاصیت پیزوالکتریک قوی خود در کنار انعطاف پذیری بالا (که باعث خم شدن بیشتر بدون شکست و تولید الکتریسته بیشتر می‌شود) از بهترین مواد پیزوالکتریک هستند. از نانوسیم‌های اکسیدروی به عنوان یک نانوزنراتور یاد می‌شود، چراکه اگر آرایه‌ای از این نانوسیم‌ها در یک جایی که کار مکانیکی در آنجا ایجاد می‌شود قرار بگیرد، می‌توانند تولید الکتریسته کنند. برای مثال از این آرایه نانوسیم‌ها در دست اندازها برای تولید برق می‌توان استفاده نمود. یکی از کاربردهای جذاب این نانومواد در تولیدالکتریسته موردنیاز نانوایزرها موجود در بدن است. با کمک این نانومواد، با استفاده از حرکات درون بدن در اثر تپش قلب یا تنفس می‌توان الکتریسته موردنیاز نانوایزراهایی را تامین کرد که در بدن انسان عملکرد خاصی را انجام می‌دهند.

همچنین از این نانوسیم‌ها در سنسورهای گاز نیز استفاده می‌شود. این نانوسنسورها توانایی تشخیص مقادیر خیلی کم از گاز مشخصی را دارند.

- نانوساختارهای ZrO₂ (زیرکونیا)

یکی از کاربردهای نانوساختارهای زیرکونیا در تولید مواد نسوز یا پوشش‌دهی ماده نسوز با این نانوساختار است چراکه مقاومت حرارتی این نانوساختار بسیار بالاست. همچنین این نانوساختار سختی بسیار بالایی دارد و در پوشش‌های مقاوم به سایش قابل استفاده است.

• نانوساختارهای TiN و TiC

از کاربیدها و نیتريد‌های تیتانیوم در پوشش‌دهی ابزارهای برش و مته‌ها استفاده می‌شود تا یک لایه با مقاومت به سایش بسیار بالا بر روی آنها تشکیل شود. همچنین از کاربیدها و نیتريد‌های سیلیسیوم نیز به این منظور می‌توان استفاده نمود.

قابل ذکر است که تمامی کاربردهای هرکدام از نانوساختارهای مذکور در بالا گفته نشده است. همچنین بسیاری از کاربردهای مذکور بین چندین نانوساختار سرامیکی مشترک است و تنها از یکی از نانوساختارهای سرامیکی بدین منظور استفاده نمی‌شود. در بالا سعی شد تا بعضی از مهمترین کاربردهای هرکدام از آنها بیان شود.

منابع

- [1]. Kingery, W. David. "Introduction to ceramics." (1976).
- [2]. W Xu, Sheng, et al. "Self-powered nanowire devices." *Nature nanotechnology* 5.5 (2010): 366.
- [3]. Bera, Debasis, et al. "Quantum dots and their multimodal applications: a review." *Materials* 3.4 (2010): 2260-2345.
- [4]. Daghrrir, Rimeh, Patrick Drogui, and Didier Robert. "Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: a review." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52.10 (2013): 3581-3599.

[5]. مقالات سایت آموزش نانو