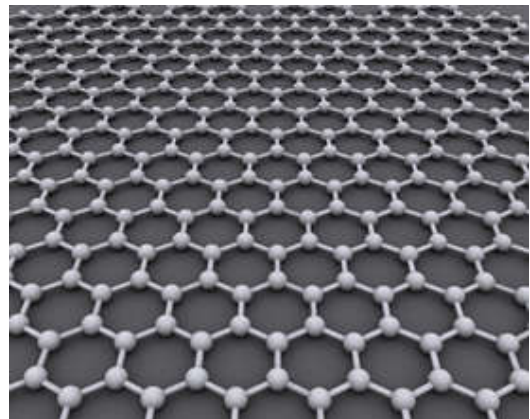


## ریزساختارها و نقص‌های بلوری - 1

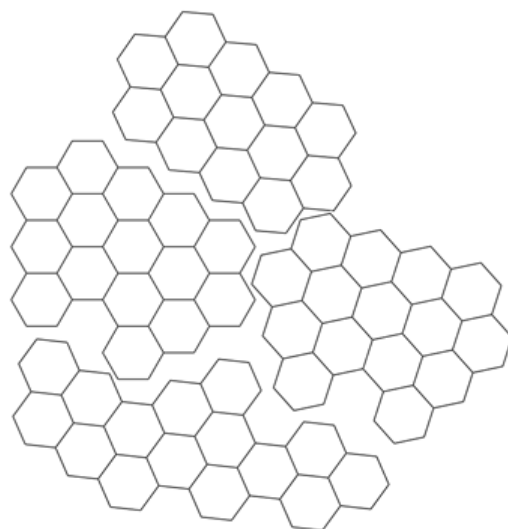
شناخت اولیه در مورد مواد ممکن است این گمان را ایجاد کند که مواد توده‌ای از گسترده شدن نظم ساختاری اولیه به وجود آمده‌اند. به عبارت دیگر، ممکن است تصور شود که مواد توده‌ای، شکل گسترش یافته ساختار اولیه است و بنابراین تمامی خواص و رفتار ساختار اولیه را دارا خواهند بود. این تصور با مشاهدات رفتاری مواد متفاوت است. در این مقاله، به موضوع عدم یکپارچگی نظم شبکه بلوری در موادی توده‌ای پرداخته خواهد شد. حال ممکن است این پرسش جدی مطرح شود که آیا نظم اتم‌ها و یون‌ها در هر دانه - که براساس ساختار ماده شکل می‌گیرد - نظمی کامل و بدون نقص است یا این که ممکن است در هر کدام از این دانه‌ها نیز کاستی‌هایی وجود داشته باشد؟

### 1-ریزساختار

شناخت اولیه در مورد مواد ممکن است این گمان را ایجاد کند که مواد توده‌ای از گسترده شدن نظم ساختاری اولیه به وجود آمده‌اند. به عبارت دیگر، ممکن است تصور شود که مواد توده‌ای، شکل گسترش یافته ساختار اولیه است و بنابراین تمامی خواص و رفتار ساختار اولیه را دارا خواهد بود. این تصور با مشاهدات رفتاری مواد متفاوت است. به عنوان مثال، در ساختار گرافیت انتظار می‌رود که استحکام در راستاهای مختلف متفاوت باشد؛ زیرا ساختار اولیه در جهت صفحات لانه زنبوری دارای استحکام بالا و در جهت عمود بر صفحات دارای استحکام کمی است. بنابراین گرافیت فقط در برخی جهات خاص می‌بایست "قابلیت حرکت لایه‌ها روی یکدیگر" را داشته باشد. می‌دانیم که از گرافیت به عنوان ماده اصلی مغز مداد استفاده می‌شود و اثری که از مداد روی کاغذ باقی می‌ماند، در حقیقت لایه‌های نازک گرافیت است که با مالش نوک مداد روی کاغذ، از سطح آن کنده شده و روی کاغذ می‌چسبند. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، لایه‌های گرافیت به دلیل پیوند ضعیف ثانویه امکان لغزش و حتی جدا شدن از یکدیگر را دارند. حال اگر توده گرافیت، گسترش یافته همان ساختار اولیه گرافیت باشد، باید مداد تنها در یک جهت خاص قابلیت نوشتن داشته باشد زیرا ساختار گرافیت تنها لغزیدن لایه‌ها روی هم و کنده شدن آن‌ها از توده و چسبیدن‌شان به سطح کاغذ را در جهت خاصی میسر می‌سازد و در غیر از آن جهات خاص، به دلیل وجود پیوندهای قوی درون لایه‌ها، امکان کنده شدن وجود نخواهد داشت. این تعبیر به آن معناست که مداد تنها در برخی جهات خاص می‌نویسد و در دیگر جهات مداد نخواهد نوشت و این تصور با تجربه هر روزه از به‌کارگیری مداد، متفاوت و متناقض است زیرا به تجربه مشاهده شده است که مداد در تمامی جهات و زوایا می‌نویسد.



شکل 1 - طرحی ساده از ریزساختار ایده‌آل گرافیت



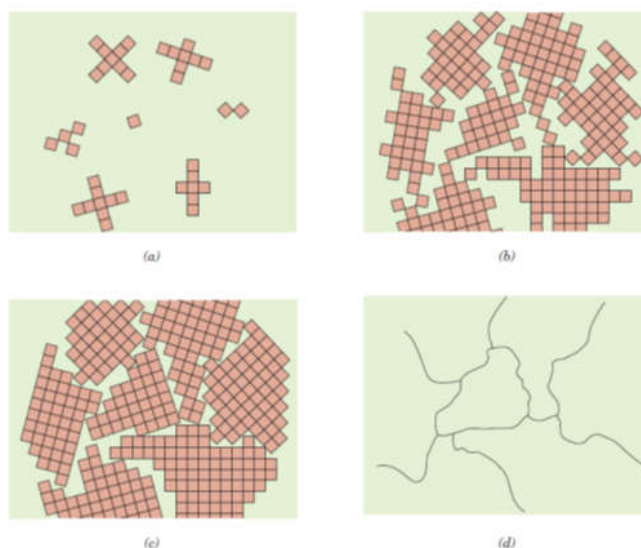
شکل 2 - طرحی ساده از ریزساختار واقعی گرافیت

درک درست از رفتار توده‌ای مواد نیازمند آشنایی با ریزساختار آن‌ها است. بررسی میکروسکوپی گرافیت نشان داده است که توده گرافیت یکپارچه نیست، بلکه این توده متشکل از دانه‌های بسیاری است که هر یک به صورت مستقل و جدا از یکدیگر درون خود دارای ساختار گرافیت هستند. به عبارت دیگر، توده گرافیت را می‌توان اجتماع بی‌نظمی از بخش‌هایی که هر یک دارای ساختار گرافیت هستند، دانست (شکل 1 و 2).

تفاوت این نوع ریزساختار با یک ساختار ایده‌آل گرافیت، در دامنه نظم آن‌ها است. در حالت اول فرض بر این بود که توده گرافیت یک ساختار یکپارچه و منظم است که از گسترش یافتن ساختار گرافیت در تمام توده تشکیل شده است. در این حالت نظم حاکم بر ساختار، یک نظم با دامنه بلند است که تمام توده را می‌پوشاند اما در عمل نظم ساختار گرافیت به صورت محلی و با دامنه‌های کوتاه مشاهده می‌شود. این بی‌نظمی در قرار گرفتن توده‌های دارای ساختار گرافیت باعث می‌شود تنوع و گوناگونی فراوانی در بخش‌های گرافیت که هر یک زاویه و جهت خاصی دارند، وجود داشته باشد. بنابراین همیشه بخش‌هایی که زاویه و جهت مناسب برای حرکت و کنده شدن لایه‌ها را دارند، وجود خواهد داشت و می‌توان مطمئن بود که مداد در تمامی جهات خواهد نوشت.

## 2- نقص بلوری

اغلب جامدات بلوری از تعداد زیادی کریستال ریز کوچک تشکیل شده‌اند که دانه نامیده می‌شوند. به چنین موادی پلی کریستال گفته می‌شود. مراحل مختلف انجماد در یک نمونه پلی کریستال به صورت شماتیک در شکل 3 نشان داده شده است. در ابتدا بلورهای ریز یا جوانه در محل‌های مختلفی تشکیل می‌شود. این دانه‌ها جهت‌های تصادفی دارند و به تدریج با پیوستن اتم‌ها از مایع طراف به هر کدام از این جوانه‌ها، رشد اتفاق می‌افتد. وقتی فرآیند انجماد به انتهای خود نزدیک می‌شود، این دانه‌ها به تدریج به یکدیگر برخورد می‌کنند. به این ترتیب جهت هر کدام از این دانه‌ها با جهت دانه مجاور متفاوت خواهد بود. از طرف دیگر، در منطقه‌ای که دو دانه به یکدیگر می‌رسند، یک عدم هماهنگی اتمی وجود دارد. به این منطقه مرزدانه گفته می‌شود. تا این جا فرض بر این بود که در کل یک ماده بلوری، نظم کامل در مقیاس اتمی وجود دارد و یک ساختار ایده‌آل در چنین موادی وجود دارد؛ اما چنین ماده ایده‌آلی وجود ندارد و در تمامی مواد عیب‌هایی وجود دارد که به آن‌ها نقص بلوری گفته می‌شود. در واقع، بسیاری از خواص مواد به شدت به انحراف از حالت بلور ایده‌آل حساس هستند. نکته جالب توجه این جا است که این اثر همیشه منفی نیست؛ تا جایی که گاهی اوقات برای به دست آوردن ویژگی‌های خاصی، مقدار مشخصی نقص بلوری به صورت کنترل شده در ساختار ایجاد می‌شود.



شکل 3- طرحی ساده از ریزساختار

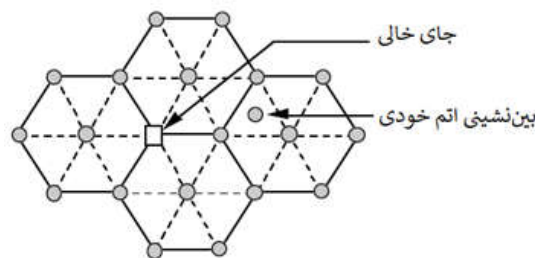
به طور کلی نقص بلوری عبارت است از اختلال در نظم اتم‌ها و یون‌ها در بخشی از شبکه بلوری مواد. این بی‌نظمی به صورت فقدان اتم‌ها و یون‌ها در محل و موقعیت خود یا به صورت قرار گرفتن اتم‌ها و یون‌ها در مکانی غیر از جایگاه اصلی خود، دیده می‌شود. به عبارت ساده‌تر، گاهی اتم‌ها و یون‌ها در جایی که باید باشند، نیستند و در جایی که نباید باشند، دیده می‌شوند. نکته مهم این است که نظم موجود در یک بلور، نظم کلی است که تمامی وسعت آن را در بر می‌گیرد، در حالی که بی‌نظمی‌های حاصل از نقص‌های بلوری، جزئی است و در یک محدوده کوچک نظم را از بین می‌برد. بنابراین در یک بلور یک نظم کلی وجود دارد که به موجب عیوب و نقص‌های بلوری، بی‌نظمی‌هایی در برخی از نقاط آن ایجاد شده است. نقص‌های بلوری به دسته‌های عیوب نقطه‌ای، عیوب خطی و عیوب صفحه‌ای تقسیم‌بندی می‌شود. در ادامه به توضیح هر یک از این نقص‌ها پرداخته خواهد شد.

### 1-2- عیوب نقطه‌ای

یک عیب نقطه‌ای نظم بلوری را تنها در یک مکان اتمی مختل می‌کند. در این جا لازم است به تفاوت عیوب ذاتی (intrinsic) و غیرذاتی (Extrinsic) پرداخته شود. یک عیب ذاتی در مواد خالص به وجود می‌آید، در حالی که یک عیب غیرذاتی در محلول‌ها و در حضور اتم‌های ناخالصی یا حل‌شونده ایجاد می‌شود.

#### 1-1-2. عیوب ذاتی

یک عیب ذاتی زمانی تشکیل می‌شود که یک اتم در کریستال در جای خود نباشد. در چنین حالتی یک جای خالی ایجاد می‌شود. حالت دیگر آن است که اتم از محل خود خارج شده و جایی را اشغال کند که در حالت عادی هیچ اتمی قرار نمی‌گیرد. به این حالت، بین‌نشینی اتم خودی گفته می‌شود. این دو حالت در شکل 4 نشان داده شده‌اند.



شکل 4 - شماتیکی از نقص‌های جای خالی و بین‌نشینی اتم خودی

### الف) جای خالی

تعداد زیادی جای خالی در تمامی جامدات بلوری وجود دارند و در واقع امکان تولید جامدی بدون جای خالی وجود ندارد. از نظر ترمودینامیکی حضور جای خالی‌ها در ساختار بلوری است و همواره تعدادی تعادلی جای خالی در سیستم وجود دارد. جای خالی‌ها در یک شبکه بلوری مهاجرت اتم‌ها را نیز کنترل می‌کنند (نفوذ در حالت جامد). برای آن که یک اتم در یک بلور، از نقطه‌ای در شبکه به نقطه‌ای دیگر برود، باید مقصد، یک جای خالی باشد. نرخ نفوذ در جامدات به شدت به غلظت جاهای خالی بستگی دارد. تعداد جای خالی‌های تعادلی در یک سیستم از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$N_V = N \exp\left(-\frac{Q_V}{kT}\right)$$

که در آن  $N$  تعداد کل مکان‌های اتمی موجود در سیستم،  $Q_V$  انرژی موردنیاز برای تشکیل جای خالی،  $T$  دما بر حسب کلوین و  $K$  ثابت بولتزمن است. واضح است که تعداد جاهای خالی تعادلی در سیستم به دما بستگی دارد. برای بسیاری از فلزات نسبت  $N/N_V$  دقیقاً زیر نقطه ذوب آن از مرتبه 0.0001 است. به عبارت دیگر، از هر 10000 مکان اتمی، یکی از آن‌ها خالی است.

### ب) بین‌نشینی اتم خودی

همانطور که گفته شد، این نقص زمانی ایجاد می‌شود که یکی از اتم‌های شبکه از جای خود خارج شده و مکانی را خارج از مکان‌های اتمی متداول اشغال کند که تحت شرایط عادی خالی است. با توجه به این که مکان‌های بین‌نشینی در بیشتر جامدات بلوری، کوچک هستند یا آرایش پیوندها در آن‌ها نامطلوب است، انرژی این دسته از عیوب بالا بوده و به همین دلیل چنین نقص‌هایی در شبکه بلوری نادر هستند. به عبارت دیگر، چون در جامدات بلوری یک اتم بین‌نشینی خودی اعوجاج‌های به نسبت بالایی را به اطراف خود اعمال می‌کند، باعث ایجاد کرنش در اطرافش می‌شود و این سطح انرژی بالا، موجب جلوگیری از تشکیل آن در سیستم می‌شود.

ترکیبات منظم می‌توانند نقص‌های پیچیده‌تری نیز داشته باشند. در بسیاری از ترکیبات، گونه‌های مختلف تا حدی دارای بار الکتریکی هستند. یک نقص ذاتی تعادل الکتریکی محلی را در یک بلور بر هم می‌زند. این بی‌نظمی باید به گونه‌ای جبران شود. برای سادگی در بررسی این موضوع، یک سیستم دو یونی مانند  $\text{NaCl}$  در نظر گرفته می‌شود. یک جای خالی تنها در یک جامد یونی، باری اضافی تولید می‌کند. این بار اضافی می‌تواند در اثر جفت شدن این جای خالی با یک جای خالی از یون دیگر، جبران شود. برای مثال، بار اضافی مربوط به جای خالی یون  $\text{Na}$  زمانی می‌تواند به تعادل برسد که یک جای خالی یون  $\text{Cl}$  در اطراف آن وجود داشته باشد. چنین نقصی که از نظر الکتریکی خنثی بوده و شامل یک جای خالی آنیونی و یک جای خالی کاتیونی است، عیب شاتکی (Schottky Defect) نامیده می‌شود. روش دیگری برای خنثی کردن عدم تعادل الکتریکی، وارد کردن یک اتم بین‌نشینی است؛ یک جای خالی  $\text{Na}$  با بین‌نشینی یک  $\text{Na}$  خنثی می‌شود. نقصی خنثی که از این روش تولید می‌شود، نقص فرنکل (Frenkel Defect) نامیده می‌شود. در ترکیباتی که پیوند یونی ضعیف‌تری دارند، جابه‌جایی از نظر انرژی امکان‌پذیر است. به این

ترتیب یک اتم A می‌تواند در جای اتم B قرار بگیرد. چنین نقصی که نقص anti-site نامیده می‌شود، بیشتر در نیمه‌هادی‌هایی مثل GaAs دیده می‌شود.

## 2-1-2. عیوب غیرذاتی

عیوب نقطه‌ای غیرذاتی، اتم‌هایی خارجی هستند که در صورتی که عمداً به ماده اضافه شده باشند، حل‌شونده نامیده می‌شوند و در صورتی که به صورت عمدی وارد سیستم نشده باشند، ناخالصی نام دارند. در این بخش ناخالصی در فلزات با جزییات بیشتری بررسی می‌شود.

به طور کلی وجود فلز کاملاً خالص که هیچ‌گونه ناخالصی نداشته باشد، غیر ممکن است. ناخالصی‌ها یا اتم‌های خارجی همیشه وجود دارند و حتی گاهی مکان‌های اتمی روی شبکه را نیز اشغال می‌کنند. در واقع حتی با دقیق‌ترین روش‌ها نیز نمی‌توان فلزات را بیش از 9999/99٪ خالص کرد. در این سطح حدود  $10^{22}$  تا  $10^{23}$  اتم ناخالصی در یک متر مکعب از فلز وجود خواهد داشت. بسیاری از فلزات متداول خلوص بالایی ندارند بلکه آلیاژ هستند. در یک آلیاژ، اتم‌های ناخالصی عمداً به شبکه اضافه می‌شوند تا ویژگی‌های خاصی به سیستم بدهند. آلیاژسازی معمولاً برای بهبود خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی انجام می‌شود. افزودن اتم‌های ناخالصی به یک فلز باعث تشکیل محلول جامد و/یا یک فاز ثانویه جدید می‌شود. این موضوع وابسته به نوع ناخالصی، غلظت آن و دمای آلیاژسازی است. اتم‌های ناخالصی می‌توانند مکان‌های اتمی شبکه بلور را اشغال کنند یا در یک محل بین‌نشینی قرار بگیرند. حالت اول، محلول جانشینی و حالت دوم، محلول بین‌نشینی نامیده می‌شود. از آنجایی که موقعیت‌های بین‌نشینی به نسبت کوچک هستند، نوع محلول به شدت به اندازه اتم حل‌شونده بستگی دارد. اتم‌های کوچک، مثل هیدروژن، کربن و نیتروژن معمولاً در موقعیت‌های بین‌نشینی قرار می‌گیرند و اتم‌های بزرگ‌تر معمولاً مکان‌های جانشینی را اشغال می‌کنند. عیوب غیرذاتی پیچیده‌تری نیز می‌توانند در ترکیبات رخ دهند. اگر ظرفیت یک عیب جانشینی در یک جامد یونی، با ظرفیت یون شبکه متفاوت باشد، بار اضافی معمولاً با جفت شدن جای‌خالی‌ها یا بین‌نشینی‌ها خنثی می‌شود. برای مثال وقتی یک یون  $2Mg^{2+}$  جایگزین یک یون  $Na^{+}$  در شبکه بلوری NaCl شود، چنین به نظر می‌رسد که با یک جای‌خالی جفت شده است تا شبکه به طور کلی خنثی باقی بماند. در نیمه‌هادی‌ها اتم‌های جانشینی به عنوان اتم‌های دهنده یا پذیرنده عمل می‌کنند. در بخش فیزیک جدید به این مبحث به طور مفصل پرداخته شده است.

## 2-2- نابجایی‌ها (عیوب خطی)

نابجایی یک عیب خطی (یک‌بعدی) است که در اطراف آن آرایش اتم‌ها به هم خورده است. نقش اصلی آن‌ها در ریزساختار، کنترل استحکام تسلیم و تغییر شکل پلاستیک ناشی از آن در دماهای معمولی است. نابجایی‌ها همچنین در رشد کریستال‌ها و ساختار فصل مشترک‌های بین آن‌ها نقش دارند. در مواد نوری و نیمه‌هادی‌ها به عنوان عیوب الکتریکی عمل می‌کنند. چنین عیوبی معمولاً در این مواد نامطلوب هستند.

مفهوم نابجایی در جامدات توسط ولترا (Volterra) در قرن نوزدهم مطرح شد اما تا مدت زیادی پس از آن به ارتباط نابجایی‌ها با تغییر شکل پلاستیک، پی برده نشده بود. در سال 1934 بود که نابجایی به عنوان عامل تغییر شکل پلاستیک معرفی شد. مشاهده و مطالعه نابجایی‌ها به صورت مستقیم توسط میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری و تصویربرداری‌های x-ray از دهه 1950 میلادی به بعد ممکن شد. در حالی که نابجایی‌ها جنبه‌های بسیاری از رفتار فیزیکی را تحت تأثیر قرار می‌دهند، تقریباً به صورت کامل در علم مواد مورد مطالعه قرار می‌گیرند. نابجایی‌ها خود به چند دسته تقسیم می‌شوند که در مقاله بعد به بررسی آن‌ها پرداخته می‌شود.

خواص الکتریکی مواد و تئوری نواری

در این بخش به خواص الکتریکی مواد و بحث‌های فیزیکی پیرامون آن پرداخته خواهد شد. بر این اساس در ابتدا موضوعات کلی در ارتباط با رسانایی الکتریکی در مواد جامد مطرح خواهد شد و در نهایت نیز نیمه‌هادی‌ها، به عنوان یکی از مواد پرکاربرد در الکترونیک و کاربردهای آن‌ها بررسی خواهند شد. لازم به ذکر است مطالعه مقالات قبلی این بخش برای درک کامل مباحث، ضروری است

## 1- رسانایی الکتریکی در مواد جامد

میزان رسانایی الکترونیکی در مواد جامد بسیار متنوع است. بر اساس میزان مقاومت مواد در مقابل عبور جریان الکتریکی، مواد مختلف را می‌توان به دسته‌های رسانا، نیمه رسانا و عایق دسته‌بندی کرد. این در حالی است که در ابررساناها سازوکار متفاوتی برای هدایت الکترون‌ها وجود دارد. رسانایی الکتریکی یک جامد را می‌توان به تعداد الکترون‌های آزادی که تحت تأثیر یک میدان الکتریکی خارجی آزادانه در ماده حرکت می‌کنند و همچنین موبیلیته (*Mobility*) که معیاری از توانایی و سرعت حرکت الکترون‌های آزاد است، نسبت داد. به طور تقریبی فلزات به عنوان رسانا دارای رسانایی در حد  $10^7$ ؛ عایق‌ها دارای رسانایی در حد  $10^{-20}$  تا  $10^{-10}$  و نیمه‌رساناها دارای رسانایی در حد  $10^{-6}$  تا  $10^4$  (اهم‌متر/1) هستند.

می‌دانیم در هر اتم تعدادی الکترون وجود دارد که برخی از آن‌ها به هسته نزدیک‌تر هستند و انرژی کمتری دارد اما نیروی جاذبه وارد شده از هسته به آن زیاد است و به آسانی نمی‌توان آن را از هسته اتم جدا کرد. به همین ترتیب الکترون‌های آخرین مدار دارای بیشترین انرژی و کمترین وابستگی هستند. به آخرین لایه هر اتم، لایه ظرفیت یا والانس و به الکترون‌های این لایه نیز الکترون‌های ظرفیت یا والانس گفته می‌شود. نیروی جاذبه‌ای که از هسته به الکترون‌های ظرفیت وارد می‌شود بسیار ضعیف است و با انرژی کمی که از خارج به این الکترون‌ها وارد شود، الکترون‌ها از قید هسته آزاد می‌شوند. به الکترونی که از قید هسته آزاد شود و بتواند در ماده انتقال یابد الکترون آزاد گفته می‌شود. خواص الکتریکی اجسام به این الکترون‌ها وابسته است. الکترون‌های آزاد در کریستال به طور نامنظم حرکت می‌کنند و تا زمانی که نیرویی از خارج اعمال نشود حرکت الکترون‌ها در کریستال به طور نامنظم ادامه خواهد یافت. هنگامی که ولتاژی به دو سر کریستال اعمال شود، الکترون‌های آزاد به طرف قطب مثبت باتری حرکت می‌کنند و جریانی را در مدار به وجود می‌آورند که ناشی از حرکت الکترون‌هاست و به آن جریان الکترون‌ها گفته می‌شود. رساناها موادی هستند که الکترون‌های آن‌ها به راحتی از قید هسته آزاد می‌شوند. این مواد دارای تعداد زیادی الکترون آزاد هستند و بنابراین جریان الکتریسیته را به راحتی عبور می‌دهند. در مورد مواد عایق به دلیل پیوندهای موجود، الکترون‌ها به سختی از اتم جدا می‌شوند. پس این مواد در وضعیت معمولی، الکترون‌های آزاد بسیار کمی دارند و از این‌رو مواد عایق جریان الکتریسیته را به سختی از خود عبور می‌دهند. در این بین مواد نیمه‌رسانا قرار دارند که تعداد حامل‌های بار آن‌ها بستگی به دما و میزان عناصر ناخالصی دارد. عناصری نظیر کربن، سیلیکون و ژرمانیم در حالت‌های خاصی نیمه رسانا هستند. دو عنصر سیلیکون و ژرمانیم در برق و الکترونیک کاربرد فراوان دارند.

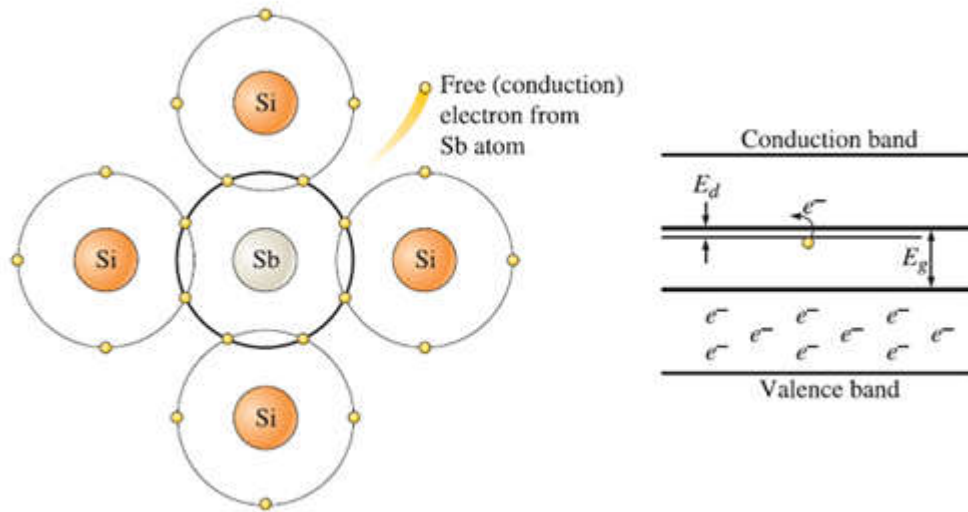
## 2- نیمه‌رساناها

همان‌طور که در قسمت‌های گذشته اشاره شد، رسانایی مواد نیمه‌رسانا بین مواد هادی و مواد عایق است. ویژگی‌های مهمی که این دسته از مواد دارند، باعث مطرح شدن آن‌ها به عنوان یکی از پرکاربردترین مواد در الکترونیک شده است. رسانایی این دسته از مواد بسیار حساس به حضور عناصر ناخالصی است و بر این اساس نیمه‌رساناها به دو دسته نیمه‌رساناهای ذاتی و نیمه‌رساناهای غیرذاتی تقسیم‌بندی می‌شوند. همان‌طور که از نام این دو گروه مشخص است، در مورد نیمه‌رساناهای ذاتی، رسانایی تنها بر اساس ذات خود ماده و انتقال الکترون از باند ظرفیت به باند رسانایی انجام می‌شود. این در حالی است که در مورد نیمه‌رساناهای غیرذاتی حضور عناصر ناخالصی با تغییراتی که در ساختار نواری ماده بوجود می‌آورد، باعث رسانایی در ماده می‌شود. در عمل معمولاً از نیمه‌رساناهای غیرذاتی استفاده می‌شود. نیمه‌رساناهای ذاتی به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند:

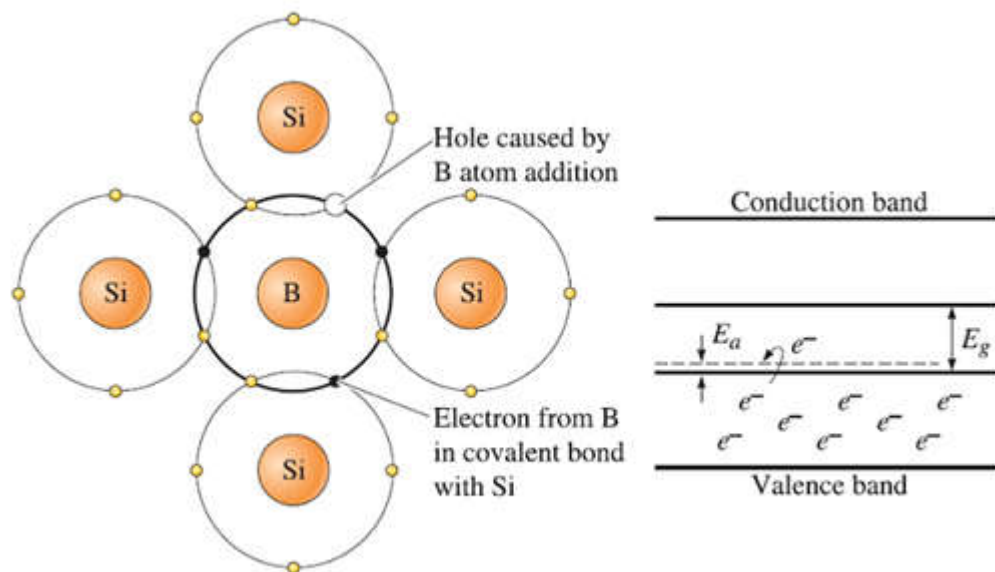
- نیمه‌رساناهای عنصری مانند سیلیکون و ژرمانیوم

- نیمه‌رساناهای ترکیبی مانند آرسنید گالیوم و سولفید کادمیوم

چون تعداد الکترون‌های آزاد و حفره‌های ایجاد شده در کریستال نیمه‌رسانای ژرمانیم یا سیلیکون در اثر انرژی گرمایی، به اندازه کافی نیست و از این نیمه‌رسانا نمی‌توان برای ساختن قطعاتی نظیر دیود یا ترانزیستور استفاده کرد، برای افزایش هدایت نیمه‌هادی به آن ناخالصی اضافه می‌کنند. گفته شد که بر اساس نوع ناخالصی اضافه شده، نیمه‌رساناهای غیرذاتی به دو دسته نوع n و نوع p تقسیم می‌شوند. ساختار این دو نوع نیمه‌رسانا به طور مفصل در مقالات قبلی بحث شده است. شکل‌های 1 و 2 به صورت خلاصه این دو نوع نیمه‌رسانا را نشان می‌دهند.



شکل 1- ساختار اتمی نیمه‌رسانای نوع n و نحوه حرکت حامل‌های بار

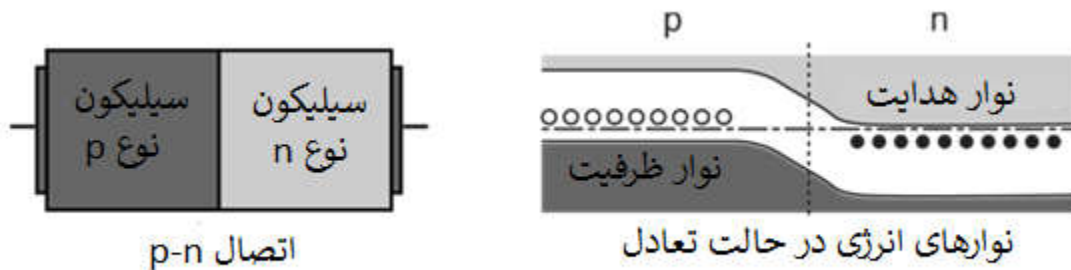


شکل 2- ساختار

اتمی نیمه‌رسانای نوع p و نحوه حرکت حامل‌های بار

## 1-2- اتصال p-n کریستالی

هر گاه یک کریستال نیمه‌هادی از اتصال یک نیمه‌رسانای نوع n و یک نیمه‌رسانای نوع p ایجاد شود، اتصال p-n یا p-n هر گاه یک junction نامیده می‌شود. فهم طبیعت این اتصال برای درک الکترونیک فیزیک حالت جامد ضروری است. وقتی یک نیمه‌هادی نوع n و یک نیمه‌هادی نوع p به هم متصل شوند، رفتار این اتصال نسبت به دو نیمه‌هادی جدا بسیار متفاوت خواهد بود. به طور ویژه، در چنین اتصالی جریان فقط از یک سو می‌تواند عبور کند (بایاس مستقیم) و در جهت دیگر امکان عبور جریان وجود ندارد (بایاس معکوس). به این ترتیب یک دیود ساده ساخته می‌شود. این رفتار غیربرگشت‌پذیر ناشی از طبیعت فرآیند انتقال بار در این دو نوع ماده است.



شکل 3 -

اتصال p-n

دایره‌های توخالی در سمت چپ اتصال نشان داده شده در شکل 3، نشان‌دهنده حفرات یا جای خالی الکترون‌ها در شبکه هستند که می‌توانند به عنوان حامل‌های بار مثبت عمل کنند. دایره‌های توپر در سمت راست اتصال نیز نشان‌دهنده الکترون‌های در دسترس از نیمه‌هادی نوع n هستند. در نزدیکی محل اتصال، الکترون‌ها به سمت مقابل نفوذ می‌کنند تا با حفرات ترکیب شده و خنثی شوند. به این ترتیب یک "ناحیه تهی" (depletion region) به وجود می‌آید. سطح انرژی نشان داده شده در شکل 3، راهی برای نمایش شرایط تعادل اتصال p-n است. در شکل، حرکت به سمت بالا روی محور انرژی به معنی افزایش انرژی الکترون می‌باشد.

در فیزیک نیمه‌رساناها، ناحیه تهی، به ناحیه‌ای عایق گفته می‌شود که درون یک نیمه‌هادی آلائیده شده به وجود می‌آید. دلیل به وجود آمدن این ناحیه این است که حامل‌های بار به سمت یکدیگر حرکت کرده و همدیگر را خنثی کرده‌اند یا توسط یک میدان الکتریکی از هم دور شده‌اند. تنها عناصری که در ناحیه تهی وجود دارند، ناخالصی‌های اهدا کننده یا پذیرنده یونیزه شده هستند. انتخاب این نام به این دلیل است که این ناحیه در اثر حذف حامل‌های آزاد بار از یک ناحیه هادی به وجود می‌آید. به این ترتیب دیگر حاملی برای انتقال جریان در این ناحیه وجود ندارد. درک ناحیه تهی برای توضیح الکترونیک نیمه‌هادی‌ها، دیودها، ترانزیستورهای اتصال دو قطبی، ترانزیستورهای اثر میدان و دیودهای ظرفیت متغیر ضروری است و تمامی این پدیده‌ها وابسته به ناحیه تهی هستند.

## 1-1-2. تشکیل ناحیه تهی در یک اتصال p-n

یک ناحیه تهی بلافاصله پس از ایجاد اتصال p-n شکل می‌گیرد. برای راحتی کار ابتدا فرض می‌کنیم اتصال در تعادل حرارتی یا حالت پایدار قرار دارد: در هر دو حالت ویژگی‌های سیستم با زمان تغییر نمی‌کند. الکترون‌ها و حفرات به مناطقی با غلظت کم الکترون و حفره نفوذ می‌کنند؛ همان‌طور که یک قطره جوهر درون آب نفوذ می‌کند تا به صورت همگن در آن پراکنده شود. گفته شد که نیمه‌هادی‌های نوع n دارای الکترون اضافی و نیمه‌هادی‌های نوع p دارای حفره اضافی

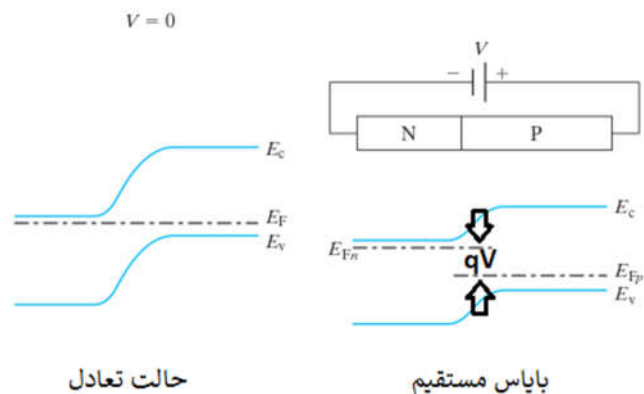


هستند. بنابراین وقتی یک نیمه‌هادی نوع  $n$  به یک نیمه‌هادی نوع  $p$  متصل می‌شود، الکترون‌ها به سمت نیمه‌هادی نوع  $p$  نفوذ می‌کنند. این انتقال باعث ایجاد یون‌های دهنده مثبت در نیمه‌هادی نوع  $n$  می‌شود. به صورت مشابهی در نیمه‌هادی نوع  $p$  یون‌های پذیرنده منفی به وجود می‌آیند. با انتقال الکترون از نیمه‌هادی نوع  $n$  به نیمه‌هادی نوع  $p$ ، تراز فرمی در نیمه‌هادی نوع  $n$  به سمت پایین جابه‌جا می‌شود. در مقابل در نیمه‌هادی نوع  $p$  با دریافت الکترون (یا انتقال حفره از نیمه‌هادی نوع  $p$  به نیمه‌هادی نوع  $n$ )، تراز فرمی به سمت بالا منتقل می‌شود. این انتقال الکترون و حفره تا زمانی انجام می‌شود که تراز فرمی دو نیمه‌هادی یکسان شود.

پس از انتقال، الکترون‌های نفوذ کرده با حفرات ملاقات کرده و باز ترکیب می‌شوند و به این ترتیب حذف می‌شوند. نتیجه این که یون‌های ایجاد شده در نیمه‌هادی نوع  $n$  دارای بار مثبت و یون‌های ایجاد شده در نیمه‌هادی نوع  $p$  دارای بار منفی هستند.

### 2-1-2. بایاس مستقیم

زمانی ایجاد می‌شود که نیمه‌رسانای نوع  $p$  به قطب مثبت باتری و نیمه‌رسانای نوع  $n$  به قطب منفی باتری متصل شود. در این حالت ناحیه تهی باریک‌تر شده و سد انرژی در مقابل انتقال حامل‌ها کاهش می‌یابد. به این ترتیب الکترون‌ها می‌توانند منتقل شده و جریان الکتریکی در این جهت برقرار شود. دلیل کاهش انرژی این است که با اتصال نیمه‌هادی نوع  $p$  به قطب مثبت، تراز فرمی آن به سمت پایین منتقل می‌شود. همچنین با اتصال نیمه‌هادی نوع  $n$  به قطب منفی، تراز فرمی آن به سمت بالا جابه‌جا می‌شود. این موضوع باعث ایجاد اختلافی در ترازهای فرمی دو نیمه‌هادی می‌شود که مقدار آن با اختلاف پتانسیل اعمال شده برابر است (شکل 4).



شکل 4 - بایاس مستقیم

### 2-1-3. بایاس معکوس

اگر اختلاف پتانسیل در جهت عکس حالت قبل اعمال شود (نیمه‌هادی نوع  $p$  به قطب منفی و نیمه‌هادی نوع  $n$  به قطب مثبت متصل شود)، عرض ناحیه تهی بیشتر شده و سد انرژی در مقابل حرکت الکترون‌ها بیشتر می‌شود. به این ترتیب جریان الکتریکی در این جهت امکان عبور ندارد. بر خلاف حالت قبل، در این جا با اعمال اختلاف پتانسیل تراز فرمی نیمه‌هادی نوع  $p$  به سمت بالا و تراز فرمی نیمه‌هادی نوع  $n$  به سمت پایین جابه‌جا شده و باعث افزایش سد انرژی به میزان اختلاف پتانسیل اعمال شده می‌شود. به دلیل انرژی حرارتی، تعداد بسیار کمی از حامل‌های بار ایجاد شده در نیمه‌هادی‌های  $n$  و  $p$  می‌توانند از محل اتصال عبور کنند و به این ترتیب جریان ضعیفی ایجاد می‌شود که به آن جریان اشباع معکوس یا جریان نشتی گفته می‌شود. این جریان در درجه حرارت معین ثابت بوده و بستگی به ولتاژ معکوس ندارد و فقط به درجه حرارت وابسته است. پس به طور خلاصه در بایاس معکوس فقط جریان نشتی از اتصال عبور می‌کند که مقدار آن بسیار کوچک است.

1- Materials Science and Engineering, An Introduction, William D. Callister, David G. Rethwisch, Eight Edition, John Wiley & Sons, Inc.

2- The Science and Engineering of Materials, Donald R. Askeland, Pradeep P. Fulay, Wendelin J. Wright, Sixth Edition, Cengage Learning, Inc.

3- اسگوگ، وست، هالر، ترجمه "عبدالرضا سلاجقه، ابوالقاسم نجفی"، مبانی شیمی تجزیه، جلد دوم، تهران: مرکز نشر دانشگاهی،

1380

نانوساختارهای صفر، یک و دو بعدی

تقسیم‌بندی مواد مختلف می‌تواند بر اساس ساختار، خواص، کاربردها و حتی ابعاد آن‌ها انجام گیرد. دسته‌بندی نانومواد بر مبنای ابعاد آن‌ها یکی از جالب‌ترین تقسیم‌بندی‌ها به‌شمار می‌رود. در این مقاله، به طور اجمالی و بدون بررسی مفصل جزئیاتی مانند خواص، کاربردها و روش‌های سنتز، به معرفی انواع نانوساختارها بر اساس ابعاد آن‌ها پرداخته شده و تفاوت‌های آن‌ها مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. هم‌چنین، نانوساختارهای با ساختار اتمی جدید مثل فولرن، نانولوله‌های کربنی و گرافن به طور مفصل مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

#### – معرفی نانوساختارها

هر ماده‌ای در فضا دارای سه بعد طول، عرض و ارتفاع است. اگر حداقل یکی از این سه بعد یک ماده در مقیاس نانومتری باشد، به آن ماده نانوساختار گفته می‌شود. تاکنون یک تعریف جامع برای نانوماده که مورد قبول همگان قرار گرفته باشد، ارائه نشده است. با این وجود، مقبول‌ترین تعریف برای نانوماده توسط موسسه ملی ابتکارات نانو تکنولوژی ایالات متحده آمریکا (US National Nanotechnology Initiative) ارائه شده است که عبارتست از: نانومواد دسته‌ای از مواد هستند که مقیاس طولی مشخصه آن‌ها کمتر از 100 نانومتر باشد. البته گاهی در برخی از گزارش‌های علمی، موادی با ابعاد بیشتر از 100 نانومتر هم نانوماده نامیده می‌شوند. مقیاس نانو، مقیاس اندازه‌ای است که در آن خواص ماده متفاوت با خواص بالک (مقیاس ماکرو) می‌شود. یکی از دسته‌بندی‌های متداول نانومواد (نانوساختارها)، تقسیم‌بندی آن‌ها بر اساس تعداد ابعادی است که خارج از محدوده نانومتری قرار دارند. طبق این دسته‌بندی، نانومواد به سه دسته صفر بعدی، یک بعدی و دو بعدی تقسیم می‌شوند. اگر هر سه بعد ماده در مقیاس نانومتری باشد، در دسته نانوساختارهای صفر بعدی قرار می‌گیرد. اگر دو بعد ماده در مقیاس نانومتری باشد نانوساختار یک بعدی؛ و اگر یک بعد در مقیاس نانومتری باشد به آن نانوساختار دو بعدی گفته می‌شود. شکل 1 شمایی از انواع نانومواد صفر، یک و دو بعدی همراه با تصاویر گرفته شده از آن‌ها با میکروسکوپ‌های الکترونی را نشان می‌دهد.

منابع و مراجع

Cid, Antonio, Óscar A. Moldes, Mário S. Diniz, Benito Rodríguez-González, and Juan C. Mejuto. "Redispersion and Self-Assembly of C60 Fullerene in Water and Toluene." ACS Omega 2, no. 5 (2017): 2368-2373.

Seifert, Werner, Magnus Borgström, Knut Deppert, Kimberly A. Dick, Jonas Johansson, Magnus W. Larsson, Thomas Mårtensson et al. "Growth of one-dimensional nanostructures in MOVPE." Journal of crystal growth 272, no. 1-4 (2004): 211-220.

Kiselev, A. A., E. L. Ivchenko, and Ulrich Rössler. "Electron g factor in one-and zero-dimensional semiconductor nanostructures." Physical Review B 58, no. 24 (1998): 16353.

Reed, M. A., J. N. Randall, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore, and A. E. Wetsel.

"Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure." Physical Review Letters 60, no. 6 (1988): 535.

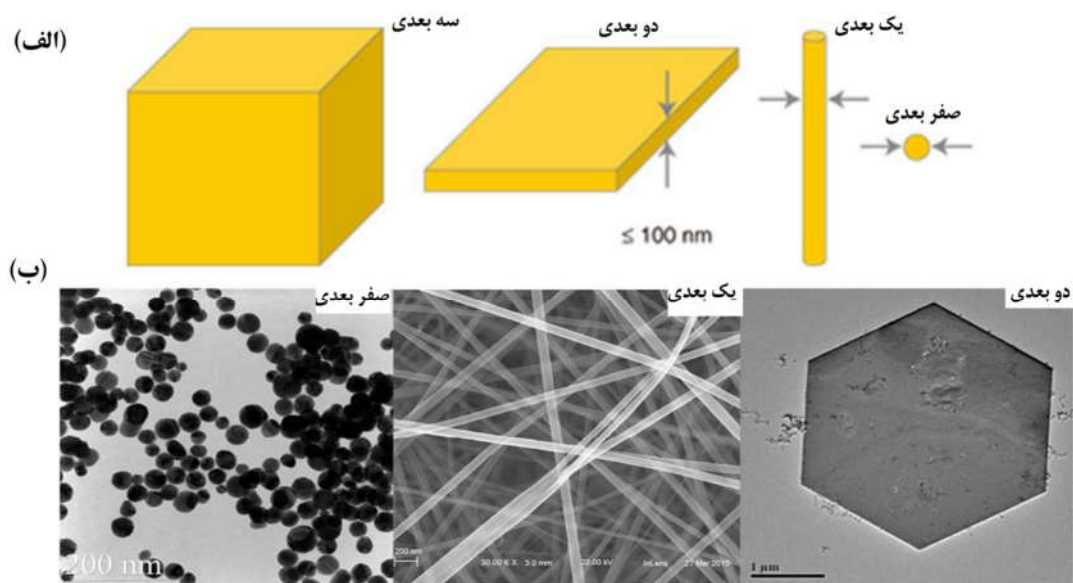
Tiwari, Jitendra N., Rajanish N. Tiwari, and Kwang S. Kim. "Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices." *Progress in Materials Science* 57, no. 4 (2012): 724-803.

Bera, Debasis, Lei Qian, Teng-Kuan Tseng, and Paul H. Holloway. "Quantum dots and their multimodal applications: a review." *Materials* 3, no. 4 (2010): 2260-2345.

Law, Matt, Lori E. Greene, Justin C. Johnson, Richard Saykally, and Peidong Yang. "Nanowire dye-sensitized solar cells." *Nature materials* 4, no. 6 (2005): 455.

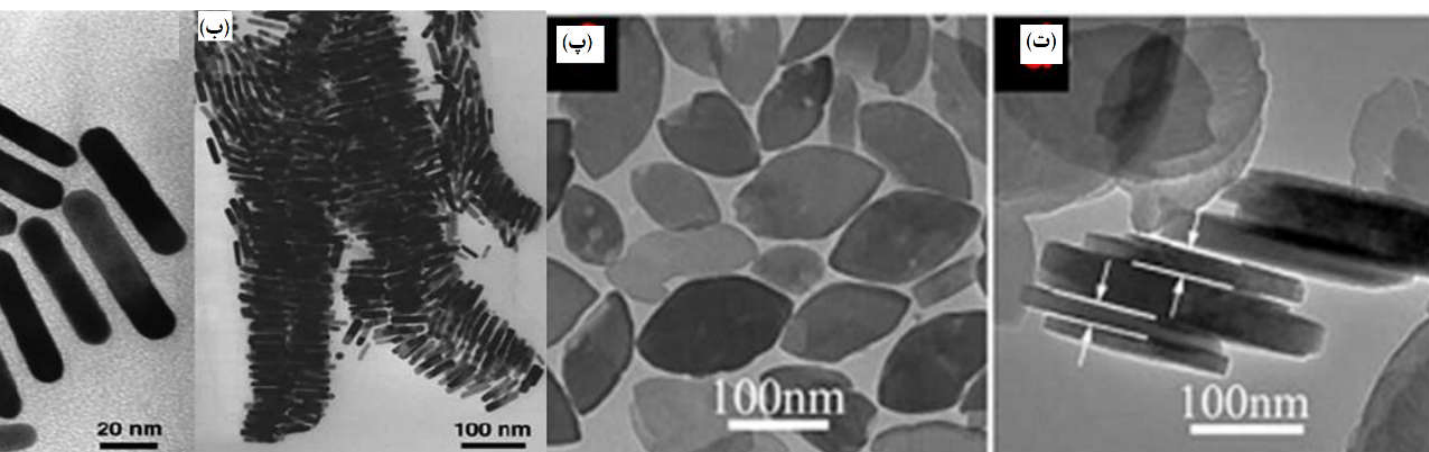
Kausar, Ayesha, Irum Rafique, and Bakhtiar Muhammad. "Review of applications of polymer/carbon nanotubes and epoxy/CNT composites." *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 55, no. 11 (2016): 1167-1191.

Mukanova, Aliya, Albina Jetybayeva, Seung-Taek Myung, Sung-Soo Kim, and Zhumabay Bakenov. "A mini-review on the development of Si-based thin film anodes for Li-ion batteries." *Materials today energy* 9 (2018): 49-66.



شکل 1- (الف) شمایی از انواع نانومواد صفر، یک و دو بعدی همراه با (ب) تصاویر گرفته شده از آن‌ها با میکروسکوپ‌های الکترونی.

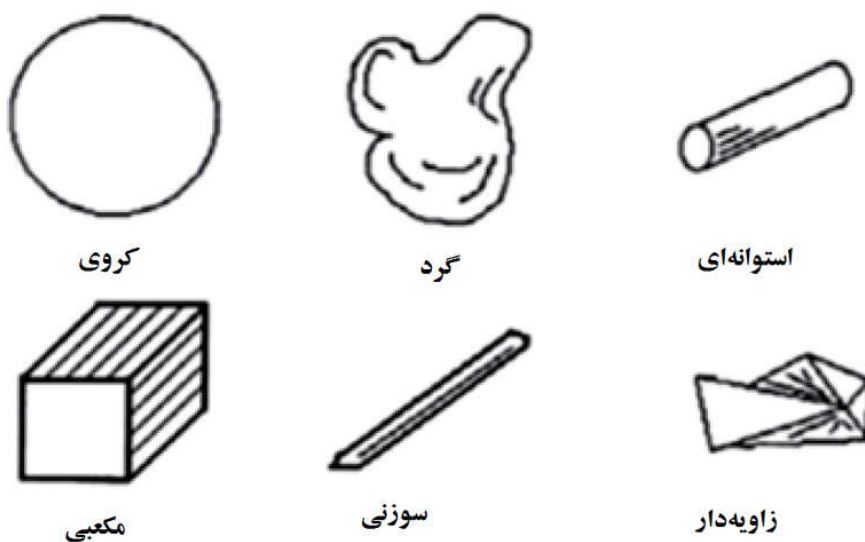
تقسیم بندی نانومواد براساس ابعاد آن‌ها یکی از مهم‌ترین دسته‌بندی‌ها به‌شمار می‌رود؛ به‌طوری‌که این سه نوع نانوساختار، هم از دیدگاه روش‌های سنتز و تولید، و هم از جهت خواص و کاربردها دارای تفاوت‌های چشم‌گیری با یک‌دیگر هستند. خواص الکتریکی، نوری، مغناطیسی، سطحی و ... این سه نانوماده بسیار متفاوت بوده و در نتیجه هر کدام کاربردهای منحصر به فردی خواهند داشت. به‌عنوان مثال، نانومواد صفر، یک و دو بعدی توانایی جذب و انتشار نور متفاوتی دارند؛ به‌طوری‌که تنها امکان استفاده از نانوساختارهای یک‌بعدی در اتصالات الکترونیکی وجود دارد و از نانومواد صفر و دو بعدی نمی‌توان در این کاربردها بهره جست. یک نکته بسیار مهم در تقسیم‌بندی نانومواد براساس ابعاد این است که به‌عنوان مثال در نانومواد یک بعدی ضروری نیست که حتماً فقط دو بعد در مقیاس نانو باشد، بلکه امکان سنتز نانومواد یک بعدی که هر سه بعد آن در محدوده نانو قرار داشته باشند وجود دارد. البته در این نانومواد باید یک بعد چندین برابر بزرگ‌تر از دو بعد دیگر باشد. به‌طور مشابه، در مورد نانومواد دو بعدی، دو بعد دیگر این نانومواد هم می‌توانند در مقیاس نانو باشند اما باید این دو بعد بسیار بزرگ‌تر از بعد دیگر باشند. شکل 2 تصاویر نانوساختارهای یک و دو بعدی گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی عبوری را نشان می‌دهد.



شکل 2 - تصاویر نانوساختارهای (الف و ب) یک بعدی و (پ و ت) دو بعدی گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی عبوری.

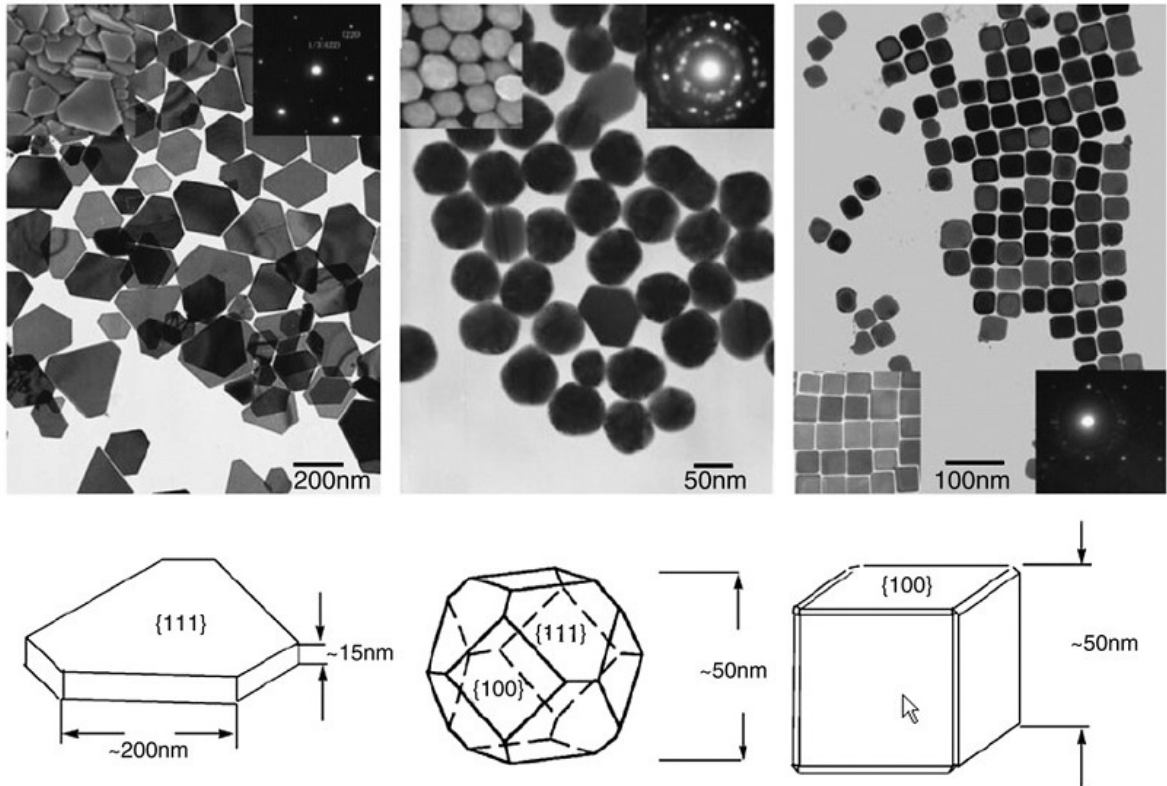
## 2- نانوساختارهای صفر بعدی

نانومواد صفر بعدی که با نام نانوذرات هم شناخته می‌شوند، معروف‌ترین نانوساختار محسوب می‌شوند. نانوذرات می‌توانند به‌طور طبیعی یا مهندسی شده شکل‌های مختلفی مانند کروی، استوانه‌ای، لوله‌ای، مکعبی، توخالی، هسته-پوسته و ... داشته باشند. با این وجود، بیشتر نانوذرات به شکل کروی یا بی‌نظم هستند. شکل 3 تعدادی از شکل‌های متداول نانوذرات را نشان می‌دهد.



شکل 3- تعدادی از شکل‌های متداول نانوذرات.

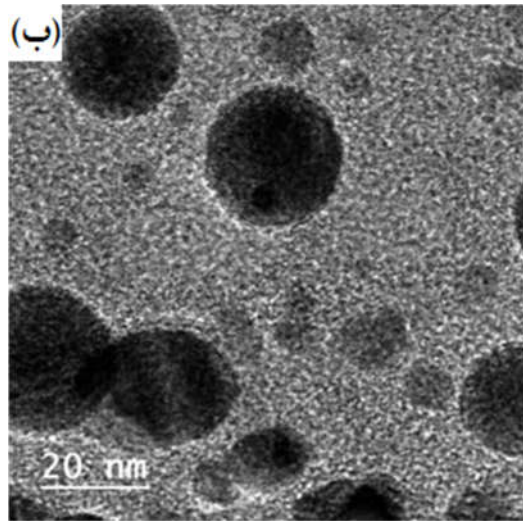
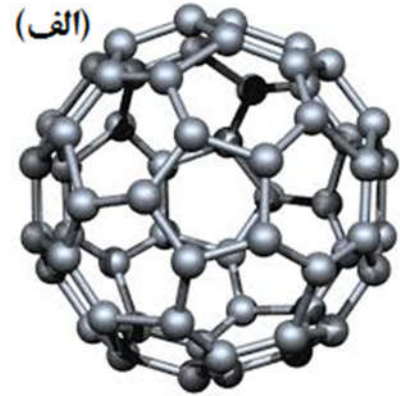
از آنجایی که هدف مقاله حاضر بررسی اشکال مختلف نانوساختارها نیست، در این جا فقط چند تصویر TEM از آن‌ها آورده شده است. شکل 4 تصاویر TEM از نانوذرات (نانوساختارهای صفر بعدی) کروی و چند وجهی را نشان می‌دهد.



شکل 4- تصاویر TEM از نانوذرات (نانوساختارهای صفر بعدی) کروی و چند وجهی.

دلیل اصلی کاربرد و شهرت بیشتر نانوساختارهای صفر بعدی (نانوذرات) نسبت به نانوساختارهای یک و دو بعدی، روش سنتز ساده‌تر و هزینه پایین‌تر تولید آن‌ها است. به‌طور کلی خواص مختلف مواد/نانومواد بستگی شدیدی به اندازه دانه‌ها دارد، از این‌رو برای دستیابی به خواص یکنواخت در سرتاسر ماده باید اندازه دانه‌ها در ریزساختار خیلی متفاوت نبوده و توزیع باریکی از اندازه دانه‌ها وجود داشته باشد.

معمولاً با تبدیل ماده بالک به نانوماده، ساختار اتمی (کریستالی) آن تغییر نمی‌کند و فقط ابعاد و اندازه دانه‌ها کاهش می‌یابد. البته امکان تغییر ساختار کریستالی با کوچک‌تر شدن اندازه دانه‌ها وجود دارد. به‌عنوان مثال در کربن نانوساختار، علاوه بر ساختارهای معمول که شامل الماس و گرافیت هستند، ساختارهای جدید کربن صفر، یک و دو بعدی هم تشکیل می‌شوند. جهت آشنایی بیشتر با انواع، ساختارهای معمول کربن به مقالات بخش "نانوساختارهای کربنی" در سایت آموزش نانو مراجعه کنید. بیشتر ساختارهای جدید کربن نانوساختار، صفر بعدی هستند. فولرن (Fullerene) مشهورترین نانوساختار جدید صفر بعدی کربن است. شکل 5 شمایی از ساختار اتمی فولرن و تصویر TEM از فولرن 60C را نشان می‌دهد.



شکل 5- (الف) شمایی از ساختار اتمی فولرن و (ب) تصویر TEM فولرن  $C_{60}$ .

این نانوساختار صفر بعدی (فولرن) دارای 20 شش ضلعی و 12 پنج ضلعی بوده و ساختار آن توخالی است. البته فولرن از بیرون حفره و منفذی نداشته و یک نانوساختار پیوسته است. برای مطالعه بیشتر در مورد فولرن‌ها به پیوست 1 در انتهای متن مراجعه کنید.

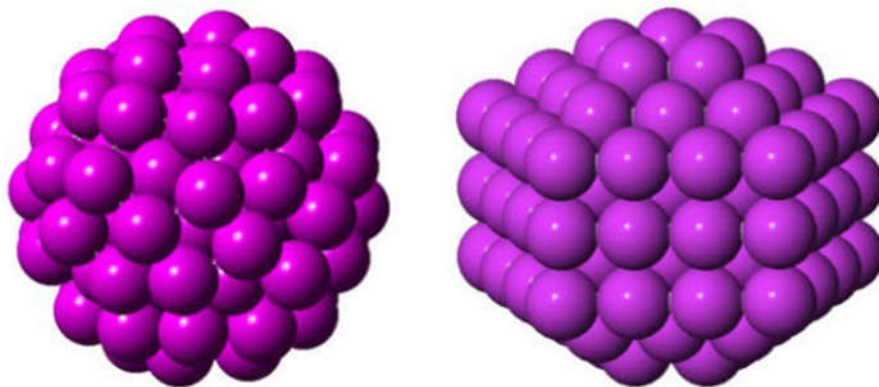
یکی دیگر از نانومواد صفر بعدی معروف، کوانتوم‌دات‌ها یا نقاط کوانتومی (Quantum Dot; QD) هستند. نقاط کوانتومی، بلورهای نیمه‌هادی در ابعاد نانو (1-10 نانومتر) هستند که از 200 تا 10000 اتم تشکیل شده و اندازه آن‌ها با اندازه یک پروتئین درشت برابری می‌کند. از جمله متداول‌ترین نقاط کوانتومی می‌توان به کادمیوم سلنید ( $CdSe$ ) و سولفید کادمیوم ( $CdS$ ) اشاره کرد. کاربردهای نوین و اصلی نقاط کوانتومی عبارتند از:

- کاربردهای بیولوژیکی
- سلول‌های خورشیدی
- ابزارهای اپتوالکترونیک
- کاربردهای فوتوکاتالیستی.

به‌طور کلی، خواص مختلف نقاط کوانتومی مانند خواص اپتیکی آن‌ها به‌شدت وابسته به اندازه آن‌ها است. به‌عنوان مثال، پژوهش‌ها نشان می‌دهند که مقدار انرژی لازم برای انتقال الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت با اندازه نقاط کوانتومی تغییر کرده و این نقاط بسته به اندازه خود رنگ‌های مختلفی ساطع می‌کنند. نقاط کوانتومی بسیار حساس به روش و شرایط سنتز آن بوده و به

همین دلیل سنتز آن‌ها بسیار با دقت و تحت شرایط کنترل شده انجام می‌گیرد. جهت آشنایی بیشتر با انواع نقاط کوانتومی به مقالات "معرفی نقاط کوانتومی" و "آشنایی با نقاط کوانتومی" در سایت آموزش نانو مراجعه کنید.

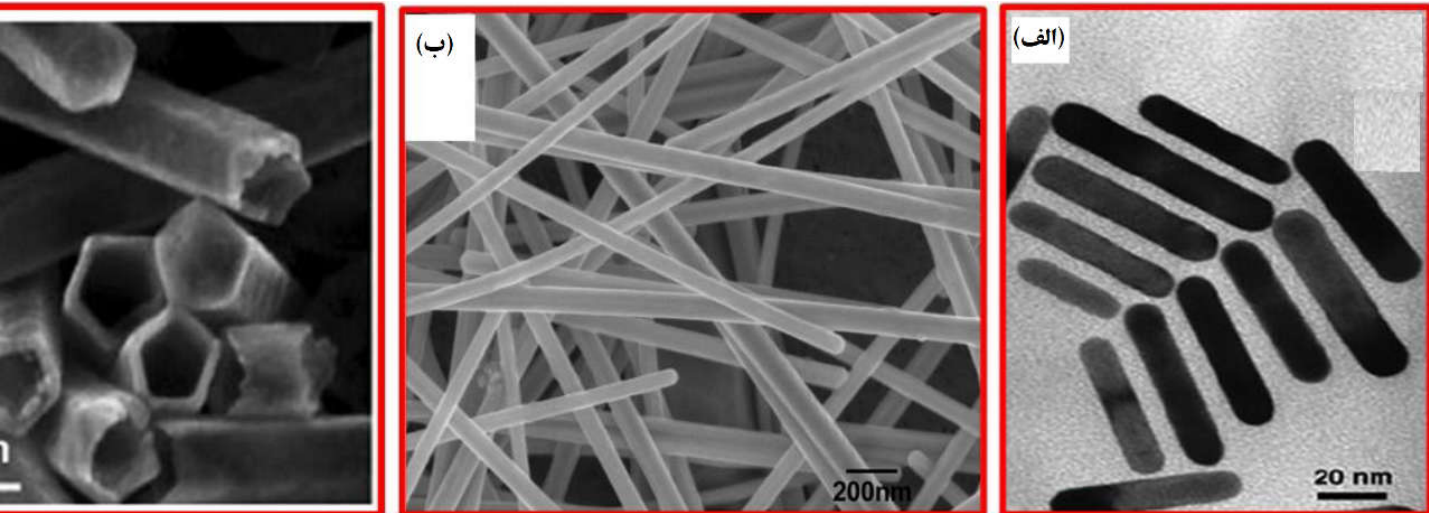
از سایر نانوساختارهای صفر بعدی می‌توان به نانوخوشه (nanocluster) اشاره کرد. نانوخوشه‌ها شامل تعداد کمی (حداکثر ده عدد) اتم هستند. این نانوساختارها می‌توانند از یک عنصر یا چند عنصر مختلف تشکیل شوند و اندازه آن‌ها معمولاً کمتر از 2 نانومتر است. نانوخوشه‌ها معمولاً از جنس فلزات بوده و دارای خواص الکترونیکی، اپتیکی و شیمیایی جذاب و منحصر به فردی هستند. البته طبق یک تعریف دیگر، نانوخوشه‌ها را یک پل ارتباطی بین اتم‌ها و نانوذرات به‌شمار می‌آورند. از نانوخوشه‌ها در کاربردهای مرتبط با پزشکی و کاربردهای فوتوکاتالیستی استفاده می‌شود. شکل 6 شمایی از ساختار نانوخوشه‌های طلا را نشان می‌دهد.



شکل 6- شمایی از ساختار نانوخوشه‌های طلا.

### 3- نانوساختارهای یک بعدی

همان‌طور که در بخش‌های قبلی گفته شد، نانوساختارهای یک بعدی به موادی گفته می‌شود که در آن‌ها یا دو بعد در مقیاس نانومتری بوده و بعد دیگر در مقیاس نانومتری نباشد؛ و یا هر سه بعد در مقیاس نانومتری باشند، به طوری که یک بعد چندین برابر بزرگ‌تر از بعد دیگر باشد. نانوساختارهای یک بعدی بسته به پارامترهایی مانند هندسه سطح مقطع و نسبت ابعادی (نسبت بعد بزرگ به بعد کوچک‌تر) به سه دسته نانومیله (nanorod)، نانوسیم (nanowire) و نانولوله (nanotube) تقسیم می‌شوند. اگر نسبت ابعادی کوچک باشد به آن نانوساختار یک بعدی نانومیله؛ و اگر بزرگ باشد نانوسیم گفته می‌شود. اگر هندسه سطح مقطع به شکل کروی و توخالی باشد، نانولوله نامیده می‌شود. شکل 7 تصاویر گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی از نانوساختارهای یک بعدی را نشان می‌دهد.

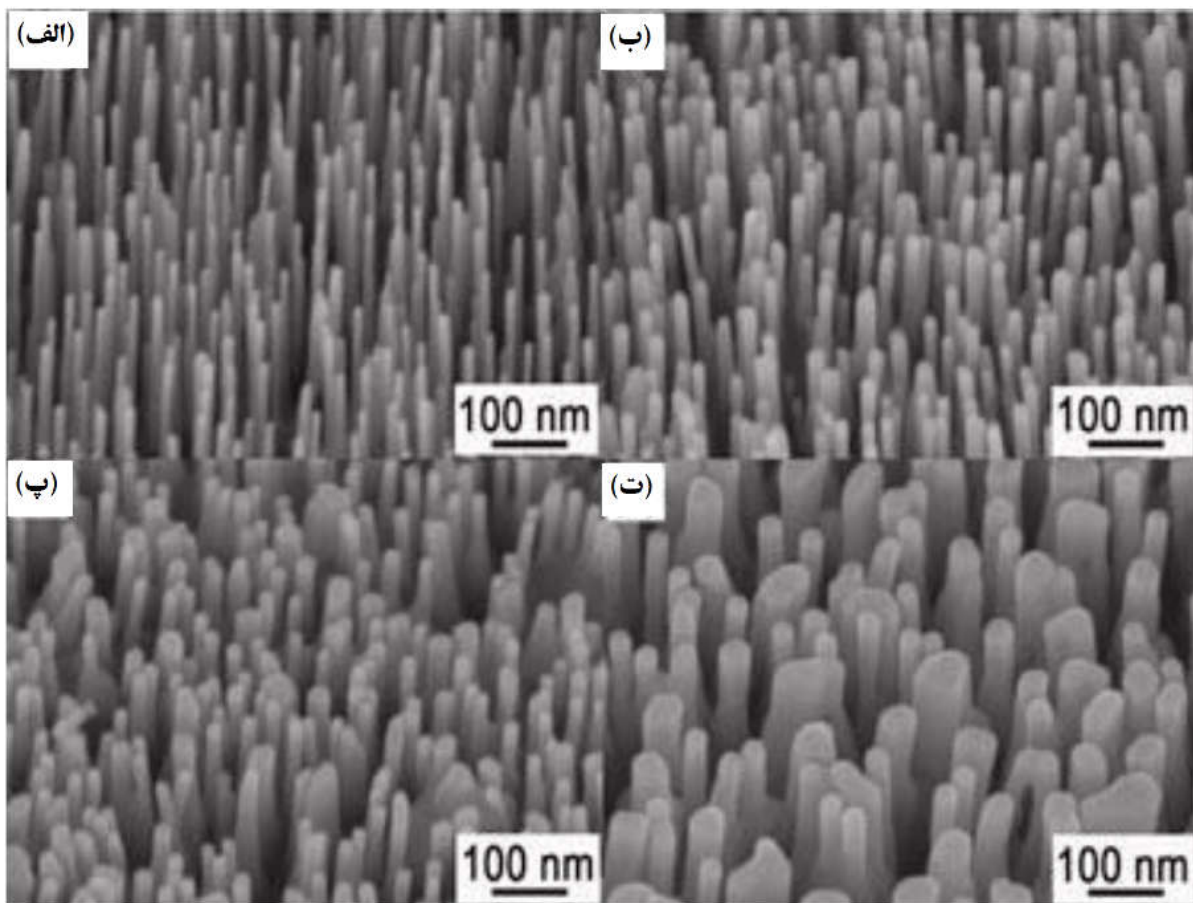


شکل 7 - تصاویر گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی از نانوساختارهای یک بعدی: (الف) نانومیله، (ب) نانوسیم و (ج) نانولوله.

سنتز نانومواد یک بعدی بسیار دشوارتر از سنتز نانوساختارهای صفر بعدی است؛ به همین دلیل تولید انبوه آن‌ها با مشکل مواجه بوده و در کاربردهای تجاری به‌خصوص کاربردهایی که در آن‌ها نیاز به حجم بالایی از نانومواد با قیمت پایین وجود دارد، کمتر از نانوساختارهای یک بعدی استفاده می‌شود. با این وجود، به دلیل خواص ویژه این نانوساختارها از آن‌ها در تحقیقات و کاربردهای اپتیکی، الکترونیکی و ... استفاده می‌شود.

یکی از پارامترهای مهم در تعیین نوع و خواص این نانوساختارها، نسبت ابعادی (Aspect-ratio) آن‌ها است. نسبت ابعادی یک شکل هندسی، نسبت اندازه‌های آن در بعدهای مختلف است. به‌عنوان مثال، نسبت ابعادی یک مستطیل، نسبت ضلع طولانی‌تر به ضلع کوتاه‌تر، یا به عبارت دیگر، نسبت طول به عرض آن است. در هنگام سنتز نانوساختارهای یک بعدی تمایل به سنتز نانوساختارهایی با بالاترین نسبت ابعادی وجود دارد. البته تعیین نسبت ابعادی به کاربرد مورد انتظار از نانوساختار یک بعدی هم بستگی دارد. پس از سنتز نانومواد یک بعدی، یا آن‌ها را درون یک ماده (معمولاً حلال) پراکنده کرده، یا روی سطح یک جامد (زیرلایه) به‌طور عمودی قرار می‌دهند. شکل 8 نانوسیم‌های رشد یافته به‌طور عمودی روی سطح یک زیرلایه را نشان می‌دهد. نانوساختارهای یک بعدی سنتز شده از حلال دارای نسبت ابعادی کمتری نسبت به نانوساختارهای سنتز شده از روی سطح یک جامد هستند؛ بنابراین می‌توان انتظار داشت که نانوساختارهای یک بعدی پراکنده شده در حلال به شکل نانومیله و نانوساختارهای رشد یافته روی سطح جامد به صورت نانوسیم باشند. نانومیله‌ها قابلیت سنتز انبوه دارند.



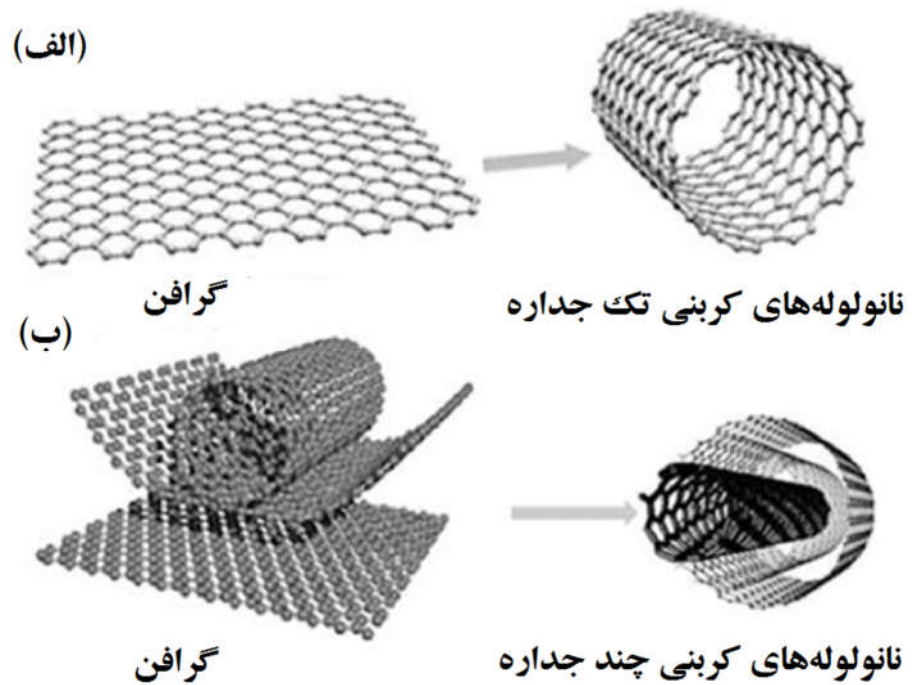


شکل 8- نانوسیم‌های رشد یافته به‌طور عمودی روی سطح یک زیرلایه.

مشابه نانوساختارهای صفر بعدی، اگر سطح مقطع نانوسیم‌های نیمه‌هادی، به قدری کوچک باشد که اثرات کوانتومی از خود نشان دهد، به آن سیم کوانتومی (quantum dot) گفته می‌شود. با این‌که سیم‌های کوانتومی کاربردهای کمتری نسبت به نقاط کوانتومی دارند، اما سنتز این سیم‌ها بسیار پیچیده بوده و نیاز به شرایط خاص دارد.

نانولوله‌های کربنی (carbon nanotubes)، یکی از نانوساختارهای یک بعدی بسیار معروف و پرکاربرد هستند. این نانوساختارها همانند فولرین یک ساختار جدید از کربن بوده و به دلیل ساختار کریستالوگرافی و خواص منحصر به فرد، در بسیاری از ادوات نانو الکترونیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده به دلیل مساحت سطحی قابل توجه، ساختار توخالی، استحکام مکانیکی بالا، خواص الکتریکی عالی و وجود ساختارهای منحصر به فرد در پیوندهای الکترونی، به طور گسترده در ذخیره‌سازی انرژی، مواد نانوکامپوزیتی و ساخت ادوات نانو الکترونیکی نظیر نانوحسگرها به کار می‌رود. از نظر بلورشناختی، نانولوله‌های کربنی، لوله‌هایایی استوانه‌ای شکل از جنس صفحات گرافنی هستند. این مواد می‌توانند با یک جداره (Single-Walled Carbon Nanotube, SWNTs) یا چند جداره از صفحات گرافنی لوله شده (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWNTs) ساخته شوند.

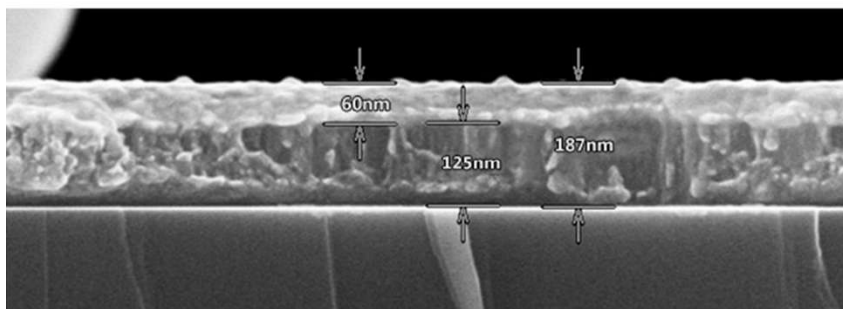
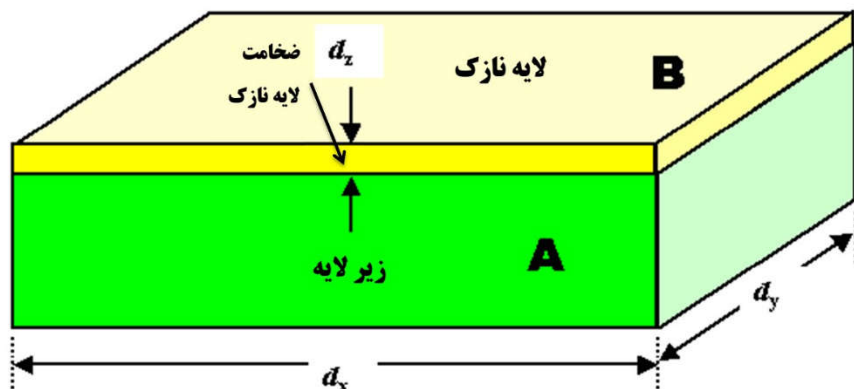
شکل 9 شمایی از نانولوله‌های کربنی تک جداره و چند جداره را نشان می‌دهد.



شکل 9- شمایی از نانولوله‌های کربنی (الف) تک جداره و (ب) چند جداره.

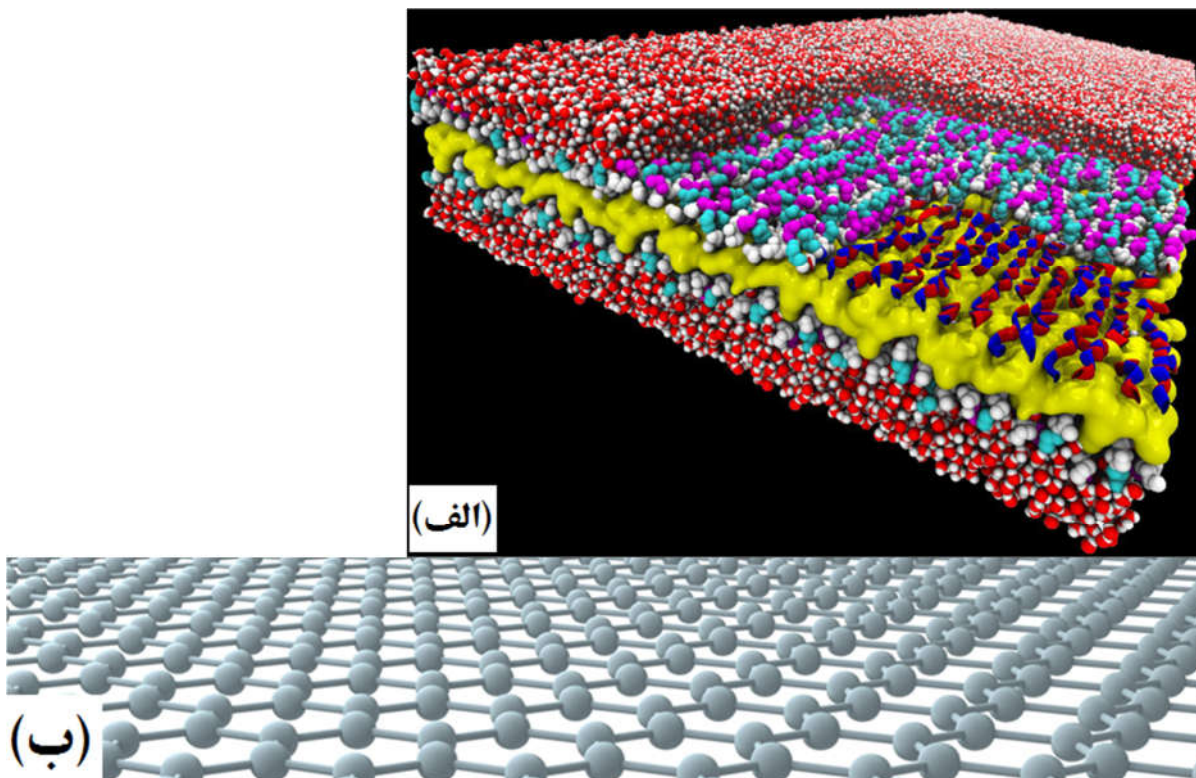
#### 4- نانوساختارهای دو بعدی

نانوساختارهای دو بعدی به سه دسته لایه نازک (Thin film)، ورق نازک (nano sheet) و نانوصفحه (nano plate) تقسیم‌بندی می‌شوند. لایه نازک‌ها نسبت به دو گروه دیگر مشهورتر بوده و کاربردهای وسیع‌تری دارند. معمولاً لایه نازک‌ها روی زیرلایه‌های مختلف سنتز می‌شوند. شکل 10 شمایی از لایه نازک‌ها همراه با تصویر SEM آن‌ها را نشان می‌دهد.



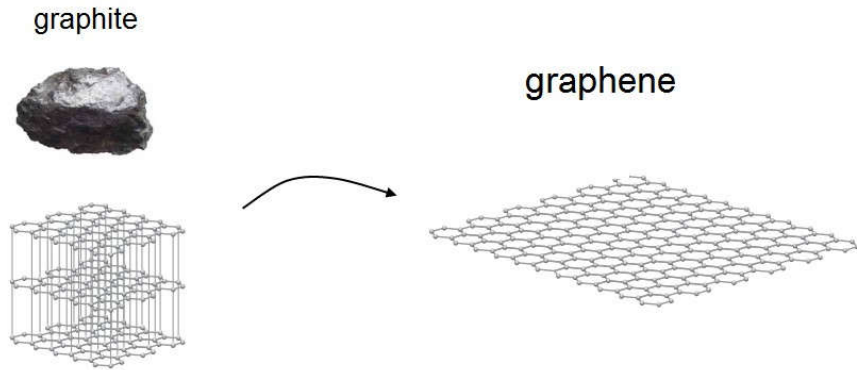
شکل 10- شمایی از (الف) لایه نازکها همراه با (ب) تصویر SEM آن‌ها.

لایه‌های نازک به دلیل دارا بودن خواص عالی مانند خواص اپتیکی و مقاومت به خوردگی و سایش، در صنایع مختلف مانند ساخت ادوات الکترونیکی و اپتیکی به کار می‌روند. مشابه آن چه در نانوساختارهای صفر و یک بعدی گفته شد، اگر در لایه‌های نازک نیمه‌هادی ضخامت به حدی کم باشد که اثرات کوانتومی در آن‌ها غالب باشد به آن لایه نازک، چاه کوانتومی (Quantum-well) گفته می‌شود. از عوامل مؤثر در خواص و کاربردهای لایه نازکها می‌توان یکنواختی ضخامت و چسبندگی بالا بین لایه و زیرلایه اشاره کرد. البته، در کاربردهای مرتبط با الکترونیک و اپتیک اهمیت این عوامل دوچندان می‌شود. نانوصفحه‌ها و نانورق‌ها مستقل از زیرلایه هستند. شکل 11 شمایی از نانوصفحه و نانورق را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل 11 هم مشاهده می‌شود، نانوصفحات ضخامت بیشتری نسبت به نانورق‌ها دارند.



شکل 11- شمایی از (الف) نانوصفحه و (ب) نانورق.

گرافن (graphene)، ورقه‌ای دوبعدی از اتم‌های کربن در یک قالب شش ضلعی یا لانه زنبوری است که در آن، اتم‌ها با هیبرید  $sp^2$  به هم متصل شده‌اند. این ماده به دلیل خواص منحصر به فرد خود، در ساخت بسیاری از ادوات ظریف نانو الکترونیکی و نانوفناوری زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از مهم‌ترین این کاربردها می‌توان به کاربردهای الکترونیکی، کاربردهای استحکام بخشی در کامپوزیت‌ها، کاربردهای الکترواپتیکی، مهندسی پزشکی، دارورسانی هدفمند و ذخیره انرژی اشاره کرد. در یک صفحه گرافنی، هر اتم کربن با سه اتم کربن دیگر پیوند می‌دهد. گرافن تک لایه، مؤلفه اصلی ساختارهای کربنی به شمار می‌رود، بدین معنی که با روی هم قرار گرفتن صفحات گرافنی، گرافیت، با لوله‌ای شدن آن حول یک محور، نانولوله کربنی و با پیچیده شدن آن به صورت کره، فلورین تشکیل می‌شود. لایه‌های گرافنی متشکل از 3 تا 10 لایه را «گرافن کم لایه» و بین 10 تا 30 لایه را «گرافن چند لایه ضخیم» یا «نانوبلورهای نازک گرافیتی» می‌نامند. شکل 12 شمایی از تبدیل گرافیت به گرافن را نشان می‌دهد.



شکل 12- شمایی از تبدیل گرافیت به گرافن.

### نتیجه‌گیری

هر ماده‌ای در فضا دارای سه بعد طول، عرض و ارتفاع است. اگر حداقل یکی از این سه بعد در یک ماده در مقیاس نانومتری باشد، به آن ماده نانو ساختار گفته می‌شود. دسته‌بندی نانومواد بر مبنای ابعاد آن‌ها یکی از جالب‌ترین تقسیم‌بندی‌ها به‌شمار می‌رود. در این مقاله به معرفی نانو ساختارهای صفر، یک و دو بعدی و همچنین نانو ساختارهای با ساختار اتمی جدید مثل فولرین، نانولوله‌های کربنی و گرافن پرداخته شد. گفته شد که نانو ساختارهای صفر، یک و دو بعدی هم از دیدگاه روش‌های سنتز و تولید و هم از جهت خواص و کاربردها دارای تفاوت‌های چشم‌گیری با یک‌دیگر هستند. تأکید شد که اگر هر سه بعد ماده در مقیاس نانومتری باشد، در دسته نانو ساختارهای صفر بعدی قرار می‌گیرد. اگر دو بعد ماده در مقیاس نانومتری باشد نانو ساختار یک بعدی؛ و اگر یک بعد در مقیاس نانومتری باشد به آن نانو ساختار دو بعدی گفته می‌شود. اشاره شد که نانومواد صفر بعدی که با نام نانوذرات هم شناخته می‌شوند، معروف‌ترین نانو ساختارها محسوب می‌شوند. دلیل اصلی کاربرد و شهرت بیشتر نانو ساختارهای صفر بعدی (نانوذرات) نسبت به نانو ساختارهای یک و دو بعدی، روش سنتز ساده‌تر و هزینه پایین‌تر تولید آن‌ها است. فولرین، نقاط کوانتومی و نانوخوشه‌ها به‌عنوان نانومواد صفر بعدی معروف معرفی شدند. اشاره شد که نانو ساختارهای یک بعدی بسته پارامترهایی مانند هندسه سطح مقطع و نسبت ابعادی (نسبت بعد بزرگ به بعد کوچک‌تر) به سه دسته نانومیله، نانوسیم و نانولوله تقسیم می‌شوند. تأکید شد که پس از سنتز نانومواد یک بعدی، یا آن‌ها را درون یک ماده (معمولاً حلال) پراکنده کرده، یا روی سطح یک جامد (زیرلایه) به‌طور عمودی قرار می‌دهند. سیم‌های کوانتومی و نانولوله‌های کربنی به‌عنوان مشهورترین نانو ساختارهای یک بعدی معرفی شدند. گفته شد که نانو ساختارهای دو بعدی به سه دسته لایه نازک، ورق نازک و نانوصفحه تقسیم‌بندی می‌شوند. چاه‌های کوانتومی و گرافن به‌عنوان نانو ساختارهای دو بعدی معروف معرفی شدند.

### پیوست‌ها

#### پیوست 1

فولرین یکی از آلوتروپ‌های (دگرشکل‌ها) مصنوعی عنصر کربن است که از حرارت‌دهی گرافیت ساخته می‌شود. فولرن بسیار شبیه به توپ فوتبال بوده و به همین دلیل به آن باکی‌بال هم گفته می‌شود. البته فولرن همیشه به صورت کروی نبوده و به شکل‌ها بیضی و استوانه‌ای هم وجود دارد. فولرن‌ها با فرمول‌های شیمیایی  $C_{60}$ ،  $C_{70}$  و  $C_{78}$  شناخته می‌شوند. از فولرین‌ها در کاربردهای فوتونیک، دارورسانی و ساخت کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود.

انواع مواد توده‌ای نانو ساختار

در مقاله «نانوساختارهای صفر، یک و دو بعدی» نانوساختارهای صفر، یک و دو بعدی معرفی شد؛ در این مقاله نانوساختارهای توده‌ای (بالک) یا با نام دیگر نانوساختارهای سه‌بعدی معرفی می‌شود. این نانوساختارها شامل مواد نانوکریستالین، مواد مزومتخلخل و نانوکامپوزیت‌ها، آرایه‌های روی سطح و نانوساختارهای منظم کریستالی هستند. هدف این مقاله معرفی اجمالی و دسته‌بندی شده انواع نانوساختارهای توده‌ای است. بحث‌های مفصل درباره سنتز، خواص و کاربردهای هر کدام در مقالات مربوطه خواهد آمد.

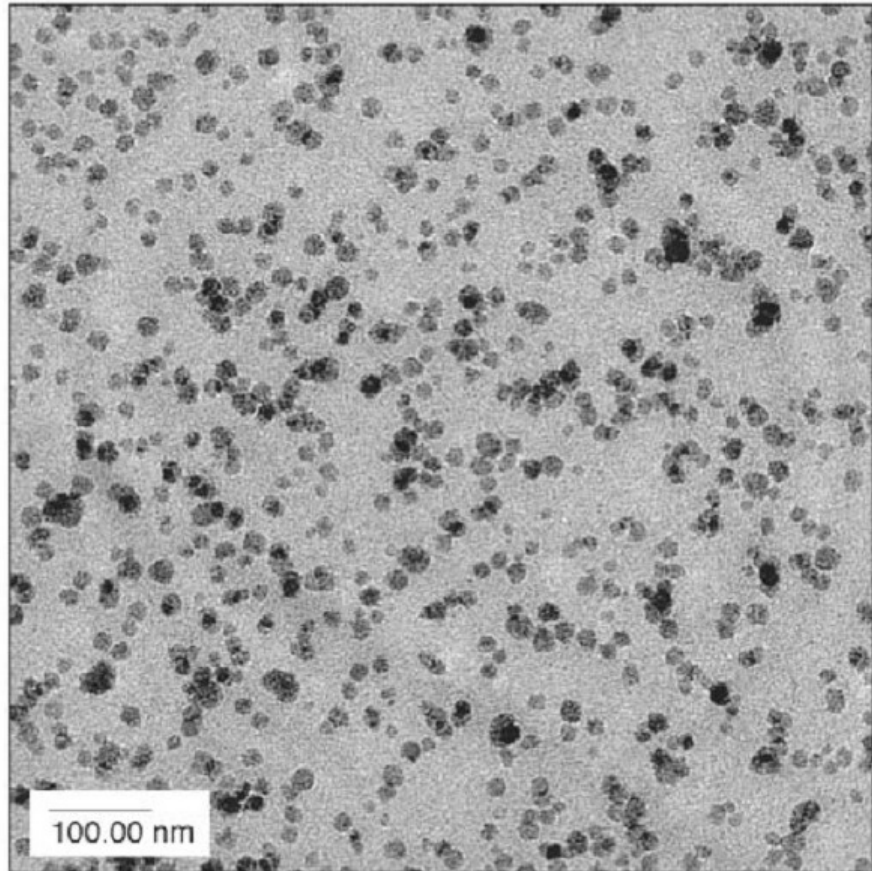
#### - معرفی

در مقاله «نانوساختارهای صفر، یک و دو بعدی» سه نوع نانوساختارهای صفر، یک و دو بعدی مشخص شدند، اما غیر از آن‌ها مواد دیگری نیز وجود دارند که گرچه ماده بالک (منظور از بالک ماده توده‌ای، یعنی ابعاد میکرون و بزرگ‌تر است) و حتی قابل دیدن است ولی ساختارش به نوعی با نانو مرتبط است و این، تفاوت آن با مواد بالک غیرنانویی است. ما این مواد جدید را مواد نانوساختار بالک، یا مواد سه‌بعدی نانوساختار می‌نامیم. به طور مثال، در مواد مزومتخلخل ابعاد ماده غالباً خیلی بزرگ‌تر از نانوست ولی دارای تخلخل‌هایی در محدوده نانو است.

ذکر این نکته لازم است که حتی بعضی محققان نظرشان بر این است که فقط برای مواد سه‌بعدی نانوساختار نام "نانوساختار" استفاده شود و برای مواد 0 و 1 و 2 بعدی فقط کلمه نانومواد استفاده شود؛ چون در این موارد ساختار معنای خاصی ندارد و خود ماده ابعادش نانومتری است ولی به هر حال کلمه نانوساختار به طور گسترده برای همه نوع نانومواد استفاده می‌شود و ما نیز در این مقالات کلمه نانوساختار را برای همه ابعادی‌ها استفاده کرده‌ایم.

#### 2- نانوکامپوزیت‌ها

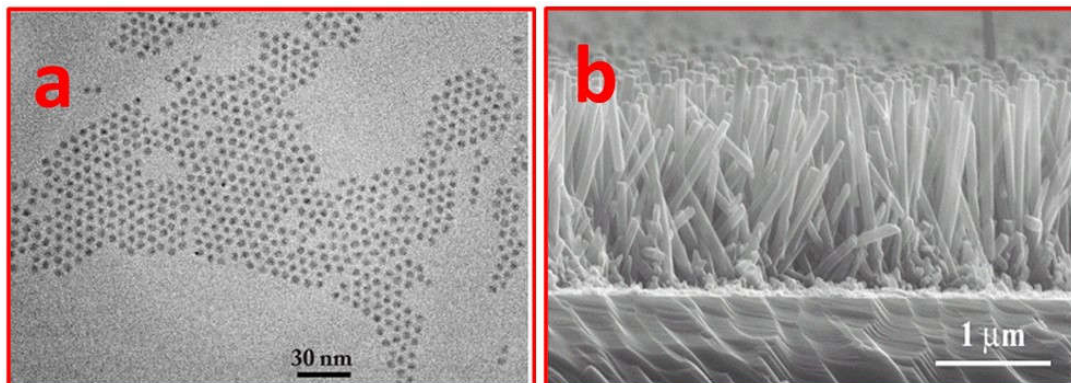
نانومواد ابعادی (0 و 1 و 2) در هنگام کاربرد از چند حالت خارج نیستند یا درون محیطی (مایع یا جامد) پراکنده شده‌اند، یا بر روی سطحی قرار گرفته‌اند، یا با نانوماده دیگری ترکیب شده‌اند. در حالتی که در محیط مایع پراکنده شده باشند به مجموعه نانومواد و مایع، کلویید گفته می‌شود. کلوییدها به طور گسترده برای سنتز نانومواد استفاده می‌شوند و بیشترین استفاده مستقیم را در پزشکی دارند و استفاده مستقیم آن در مهندسی کمتر است. کلوییدها در حالات خاصی می‌توانند یک ساختار سه‌بعدی منظم ایجاد کنند ولی اهمیت آن در مقایسه با دیگر نانوساختارهای سه‌بعدی به مراتب کمتر است بنابراین در اینجا پوشش داده نمی‌شود. کریستال‌های مایع و بعضی مایسل‌ها نیز گروه دیگری از سه‌بعدی‌ها در مایع هستند که در صفحات نمایشگر LCD کاربرد دارند. به طور کلی تنوع و اهمیت ساختارهای سه‌بعدی در مایعات کمتر از جامدات است. در حالتی که نانومواد ابعادی در یک جامد پراکنده شده باشند، نانوکامپوزیت‌ها را می‌سازند که یکی از نانوساختارهای پُراهمیت بوده و حتی امروزه کاربردهای صنعتی فراوانی دارد. محیط پراکندگی می‌تواند پلیمر، سرامیک یا فلزات باشند و جنس نانومواد نیز می‌تواند هر کدام از این موارد باشد. شکل 1 یک نمونه نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد.



شکل 1- تصویر میکروسکوپ الکترونی یک نانوکامپوزیت ساخته شده از نانوذرات پراکنده شده در یک زمینه نانوکامپوزیت‌های با زمینه پلیمری پیش‌تازترین نانوکامپوزیت‌ها در زمینه کاربردی و صنعتی هستند. نانوکامپوزیت‌ها در واقع خواص ماده زمینه را بهینه می‌کنند. این خواص می‌تواند الکتریکی، مغناطیسی، مکانیکی، پزشکی و ... باشد. البته کاربردهای مکانیکی و خواص شیمی-فیزیکی مثل نفوذپذیری و ... در نانوکامپوزیت‌ها اهمیت زیادی دارد و خواص دیگر در درجه بعدی اهمیت قرار می‌گیرد. اهمیت نانوکامپوزیت‌ها به حدی است که بیان مطالب مربوط به آن در این مقاله امکان‌پذیر نیست.

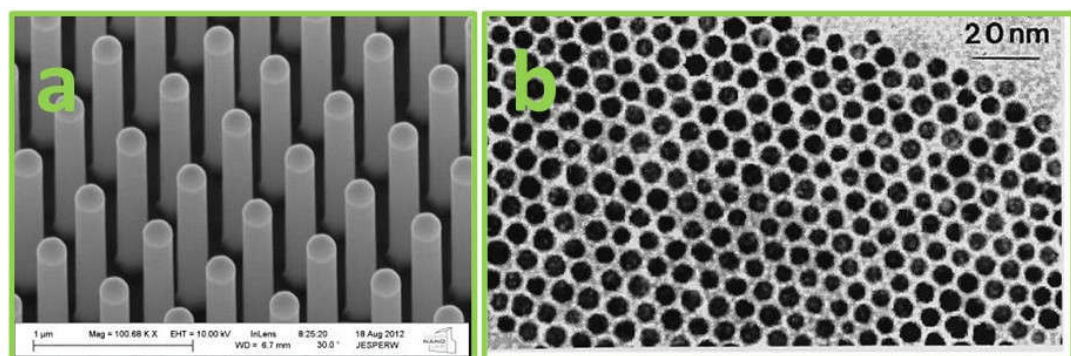
### 3- نانوساختارها بر روی سطح

نانوساختارها در حالتی دیگر می‌توانند روی سطح قرار بگیرند. این نانوساختارها تقریباً نام خاصی ندارند. شکل 2 قرارگیری نانوساختارهای صفر و یک بعدی را بر روی سطح نشان می‌دهد. نانوساختارهای دو بعدی غالباً فقط به شکل لایه نازک بر روی سطح قرار می‌گیرند و تا جایی که نگارنده می‌داند نانوصفحات و نانورق‌ها به شکل دیگری بر روی سطح قرار نمی‌گیرند.



شکل 2- نمایش قرارگیری نانومواد ابعادی بر روی سطح، a نمایش قرارگیری نانوذرات بر روی سطح، b نمایش سطح مقطع نانوسیم‌های قرار گرفته بر روی سطح

اگر نانوساختارهایی که بر روی سطح قرار می‌گیرند منظم باشند آرایه‌ها (Arrays) را می‌سازند. آرایه‌ها را می‌توان به نوعی یک گروه دیگری از سه بعدی دانست، در حالی که حالت بی‌نظم موجود در شکل قبلی هیچ نامی ندارد و در دسته بندی سه بعدی نمی‌گنجد. در شکل 3 دو نمونه از آرایه‌ها یکی برای نانوذرات و دیگری نانوسیم‌ها آورده شده است. مطالب مفصل‌تری درباره آرایه‌ها مانند ابرشبکه‌ها و ارتباط با خودآرایی در مقالات دیگر بیان شده است.

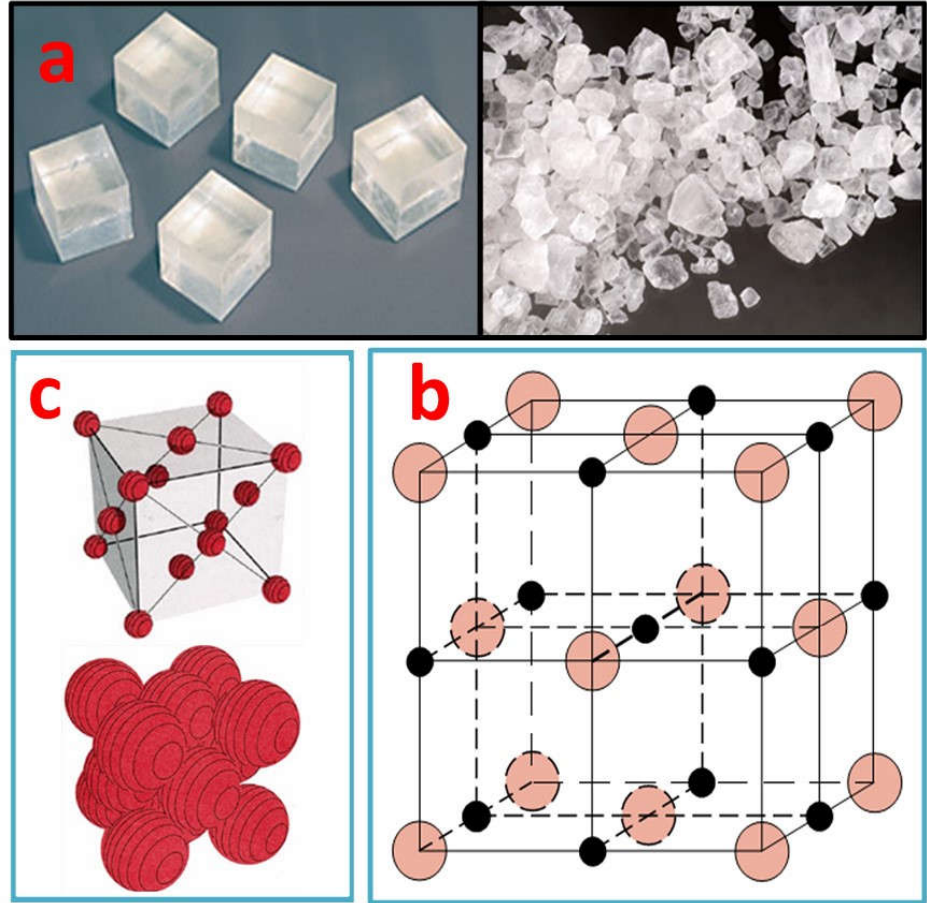


شکل 3- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از آرایه‌ها، a برای نانوسیم‌های منظم، b برای نانوذرات منظم

#### 4- مواد نانو کریستالین

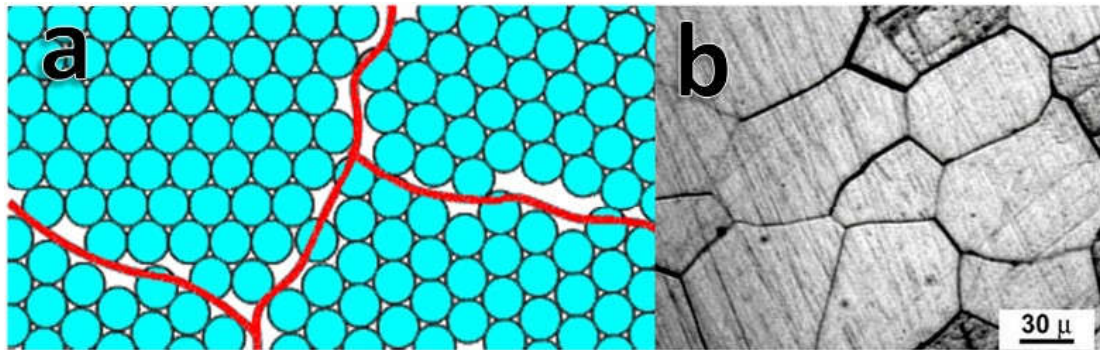
گروه دیگری از نانومواد سه بعدی مواد نانو کریستالین یا مواد نانودانه‌ای هستند. در این مواد ابعاد دانه‌ها در محدوده نانومتری است. منظور از دانه چیست؟ در این باره در بخش بلورشناسی توضیحاتی ارائه شده است اما توضیح مختصری نیز اینجا ارائه می‌شود. می‌دانیم تمامی مواد از اتم‌ها و یون‌ها تشکیل شده‌اند و همه مواد (غیر از مواد آمورف) نظم اتمی (نظم کریستالی) مشخصی دارند؛ مثال ساده‌اش نمک طعام با فرمول NaCl است که وقتی مشاهده می‌شود شکل بلوری آن (همانند شکل 4 قسمت a) مشخص است، البته ممکن است بلورها ریز باشند و به راحتی قابل دیدن نباشند. این شکل بلوری حکایت از نظم درونی دارد؛ یعنی شکل بلوری به نظم اتمی یا یونی بستگی دارد. در شکل 4 بلور نمک و ساختار آن نمایش داده شده است. شکل a ذرات بلور نمک را که نشان می‌دهد و شکل‌های b و c به ترتیب ساختار یونی نمک و ساختار اتمی یک فلز مثل طلا، نقره و مس را نمایش می‌دهد.





شکل 4- a: نمایش بلورهای NaCl و b: نمایش ساختار اتمی NaCl و c: نمایش ساختار یک فلز مثل طلا و نقره و ... دارای ساختار FCC

با توجه به بحث بالا و اینکه همه مواد (غیر از مواد آمورف) دارای نظم هستند پس چرا شکل بلوری در خیلی مواد مثلاً فلزات دیده نمی‌شود. دلیل این اتفاق تغییر جهت نظم میکروسکوپی (نظم اتمی یا یونی) در طول یک قطعه ماده است. به این ترتیب که نظم میکروسکوپی در حوزه‌هایی به نام دانه (Grain) یا کریستالیت وجود دارد ولی وقتی از یک دانه به دانه مجاور می‌رویم جهت نظم تغییر می‌کند. توجه شود که نوع نظم در هنگام تغییر دانه‌ها عوض نمی‌شود بلکه فقط جهتش تغییر می‌کند. شکل 5 در این رابطه آورده شده است تا مطلب به خوبی روشن شود.



شکل 5- نمایش دانه‌بندی در مواد؛ a: نمایش شماتیک نظم در اتم‌ها، b: نمایش تصویر میکروسکوپی از دانه‌ها

اصطلاحاً به موادی که فقط از یک دانه تشکیل شده باشند تک کریستال گویند. مواد تک کریستال اهمیت بیشتری در الکترونیک و اپتیک و مباحث تحقیقاتی علم مواد و شیمی-فیزیک دارند و کمتر در کاربردهایی که خواص مکانیکی و مانند آن مطرح است کاربرد دارند. مثال خیلی کاربردی الکترونیک و اپتیک، سیلیکون (سیلیسیوم) تک کریستال است که برای ادوات الکترونیکی و سلول‌های خورشیدی کاربرد دارد.

اگر مواد دارای دانه باشند به آن‌ها مواد پلی کریستالین گویند. اگر در مواد پلی کریستال ابعاد دانه‌ها در محدوده نانومتری قرار داشته باشد به آن‌ها مواد نانوکریستالین گفته می‌شود. مواد نانوکریستال در شکل بالک آن بیشتر به دلیل خواص مکانیکی و تا حدودی شیمی فیزیکی و ساخت قطعه کاربرد دارند.

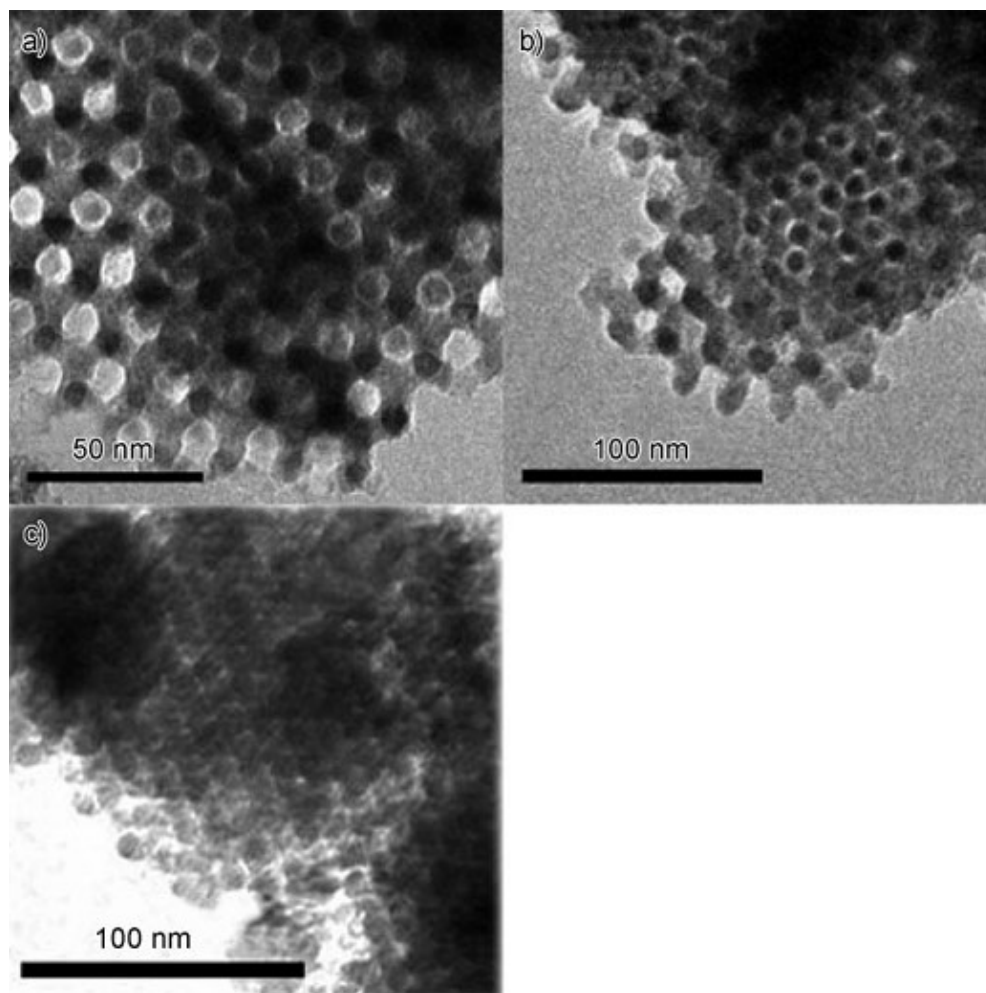
دانه‌بندی نه تنها در مواد با ابعاد بزرگ (بالک)، بلکه در نانومواد ابعادی (صفر، یک و دو بعدی) هم وجود دارد. مثلاً در صفر بعدی‌ها هر نانوذره خود می‌تواند از تعدادی دانه تشکیل شده باشد. درباره علت و چگونگی تشکیل دانه‌ها، مشابهت‌ها، ارتباطات و تفاوت‌های ابعاد دانه و ابعاد ذره در سنتز و آنالیز XRD، تعریف و اهمیت مرزدانه‌ها و ... مطالب مهمی در مقالات مواد نانوکریستالین و ... آورده می‌شود.

سنتز نانومواد ابعادی تک دانه (تک کریستال) اگر چه از سنتز تک کریستال مواد توده‌ای به دلیل ابعاد کوچک‌تر راحت‌تر است، ولی باز هم از سنتز نانومواد ابعادی پلی کریستال سخت‌تر است. به عنوان یک اصل برای استفاده از صفر بعدی‌ها، یک بعدی‌ها و دو بعدی‌هایی (مثل نانوصفحه و نانورق)، حالت تک کریستال بهتر است ولی بسته به کاربرد، حساسیت روی این موضوع متفاوت است؛ به طور مثال در الکترونیک و اپتیک حساسیت بیشتری در این زمینه وجود دارد.

برای لایه‌های نازک (یک نوع دیگر از دو بعدی‌ها) نیز همان مطالب بیان شده در بالا صدق می‌کند ولی در اینجا حتی موارد زیادی وجود دارد که لازم است ماده پلی کریستال باشد؛ به طوری که در خیلی موارد مثل حافظه مغناطیسی و حسگرهای گازی، دی الکترونیک‌ها و خیلی خواص مکانیکی و ... لازم است که لایه نازک نانوکریستالین باشد. لایه‌های نازک تک کریستال نیز کاربردهای فراوان خاص خود را دارند. موارد زیادی نیز وجود دارد که گرچه تک کریستال بهتر است ولی الزام شدیدی بر تک کریستال بودن ماده نیست.

## 5- مواد نانومتخلخل

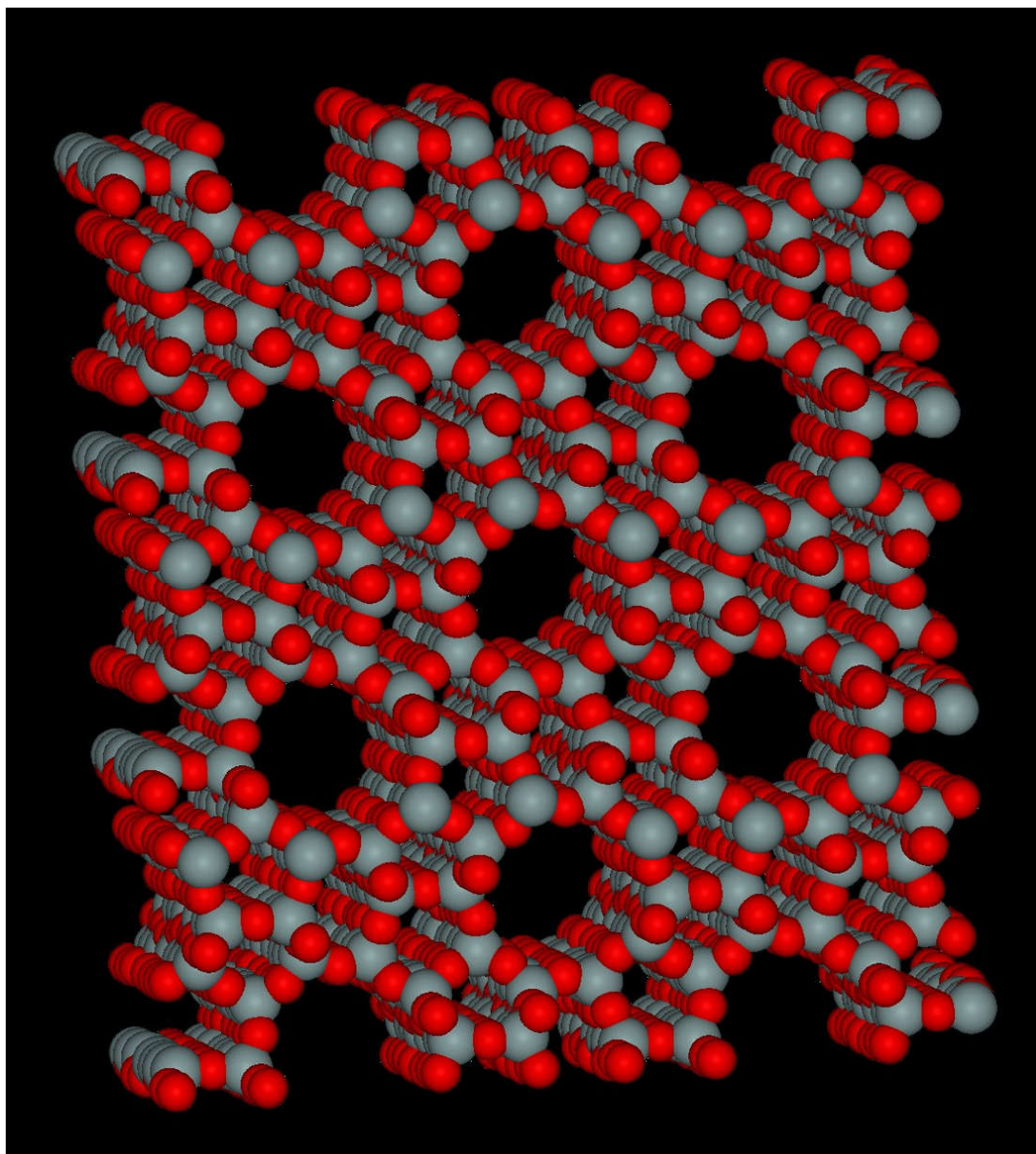
دسته دیگری از نانوساختارهای بالک آن‌هایی هستند که خود ماده توده‌ای است ولی دارای تخلخل‌هایی در محدوده نانومتری است. مواد متخلخل تنوع ساختاری فراوان و اهمیت و کاربرد گسترده‌ای دارند. اندازه حفرات در مواد متخلخل بسیار مهم است؛ بر اساس تعریف آیوپاک به موادی که ابعاد تخلخل‌ها بین 2 تا 50 نانومتر باشد مواد مزومتخلخل (Mesoporous) گفته می‌شود. شکل 6 تصویر میکروسکوپی یک ماده متخلخل را نشان می‌دهد. اگر تخلخل‌ها زیر 2 نانومتر باشد ماده میکرومتخلخل و اگر بزرگ‌تر از 50 نانومتر باشد ماده را ماکرومتخلخل می‌نامند. با توجه به این تعریف مواد نانومتخلخل به مزومتخلخل‌ها نزدیک‌تر هستند ولی تا حدودی دو نوع دیگر را هم شامل می‌شوند. در این بخش مختصری درباره مواد متخلخل بیان شده است و مباحث کامل‌تر در مجموعه مقالات نانوساختارهای متخلخل در سایت آموزش وجود دارد.



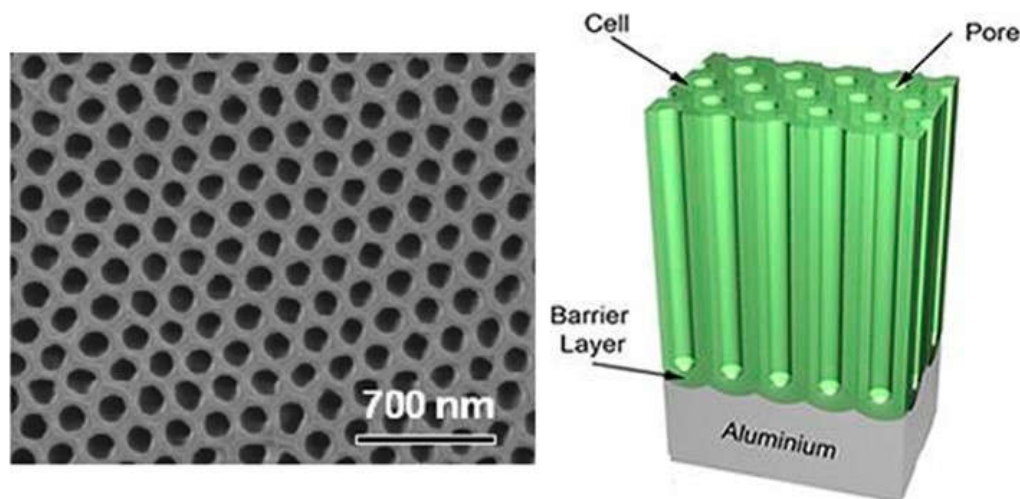
شکل 6- تصویر میکروسکوپ الکترونی از یک ماده مزومتخلخل

انواع گوناگونی از مواد متخلخل با ترکیبات و ساختارهای مختلف وجود دارند؛ بعضی از معروفترین آن‌ها عبارتند از: زئولیت‌ها، کربن فعال، چارچوب‌های آلی-فلزی، آئروژل‌ها و مواد نانوحفره‌ای اکسید آلومینیوم. کاربردهای گوناگونی نیز برای مواد متخلخل وجود دارد؛ به صورت فهرست‌وار برخی از مهم‌ترین این کاربردها عبارتند از: کاهش مقدار ماده و سبک شدن آن، عایق حرارتی و صوتی، نقش کاتالیستی و پایه کاتالیست، مبادله‌گر یونی، به عنوان ماده جاذب، جداسازی و نقش فیلتر در تصفیه آب و مانند آن، به عنوان ذخیره‌ساز و حامل برای مواد دارویی و کودها و گاز هیدروژن.

زئولیت‌ها دسته دیگری از مهم‌ترین مواد متخلخل با ترکیب آلومینوسیلیکاته (ترکیب اکسید سیلیسیم-آلومینیوم) هستند که در طبیعت نیز انواع مختلفی از آن به وفور یافت می‌شوند. این مواد در دسته میکرومتخلخل‌ها قرار می‌گیرند ولی تحقیقات فراوانی برای ساخت مواد مزومتخلخل از آن‌ها نیز وجود دارد. تخلخل در این مواد، همان گونه که در شکل 7 دیده می‌شود، به دلیل ساختار اتمی (ساختار بلوری) است. دسته دیگری از مواد میکرومتخلخل چارچوب‌های آلی-فلزی است که به نسبت زئولیت‌ها جدیدترند. در این مواد می‌توان سایز تخلخل را بهتر از زئولیت‌ها تنظیم کرد. البته هر کدام از این دو کاربردهای خاص خود را دارند. هر دو گرچه در گروه میکرومتخلخل‌ها هستند ولی در حوزه فناوری نانو قرار می‌گیرند.



شکل 7- نمایش ساختار اتمی زئولیت‌ها؛ وجود حفراتی که تخلخل را می‌سازند کاملاً مشخص است. یکی از مزو متخلخل‌های معروف، سیلیکاهای متخلخل با نام MCM است. در این مواد تخلخل‌ها منظم هستند و توسط سورفکتانت‌ها ایجاد می‌شوند. آئروژل‌ها نوع دیگری از مواد متخلخل هستند که توسط خشک کردن ژل در شرایط فوق بحرانی در روش سل-ژل به دست می‌آیند (به مقاله سل-ژل مراجعه شود). آئروژل‌ها بسیار سبک بوده و عایق صوتی و حرارتی بسیار عالی هستند و بنابراین اهمیت زیادی دارند. آلومینیوم آندایز شده که با نام‌های AAO و AAM شناخته می‌شود نیز یکی دیگر از مواد متخلخل است. این ماده که از آندایز آلومینیوم تهیه می‌شود، بیشتر به عنوان یک قالب برای ساخت نانوساختارهای یک بعدی (نانوسیم‌ها و نانولوله‌ها) استفاده می‌شود. شکل 8 یک نمونه AAO را نشان می‌دهد.



شکل 8- نمایش شماتیک از مقطع و تصویر میکروسکوپ الکترونی از سمت بالا از AAO

کاربردهای مواد نانومتخلخل به نوع تخلخل‌ها، هندسه آن‌ها و ترکیب ماده بستگی دارد. مواد مزومتخلخل به دلیل سطح ویژه بالا (مقدار سطح به ازای جرم) برای کاربردهایی که به سطح مرتبط هستند اهمیت فراوانی دارند. مثلاً به دلیل سطح فراوان‌شان جاذب‌های خوبی برای رطوبت و گازهای سمی و ... هستند، یا چون اثر کاتالیست به سطح ارتباط دارد، مواد متخلخل به عنوان کاتالیست یا پایه کاتالیست استفاده می‌شوند.

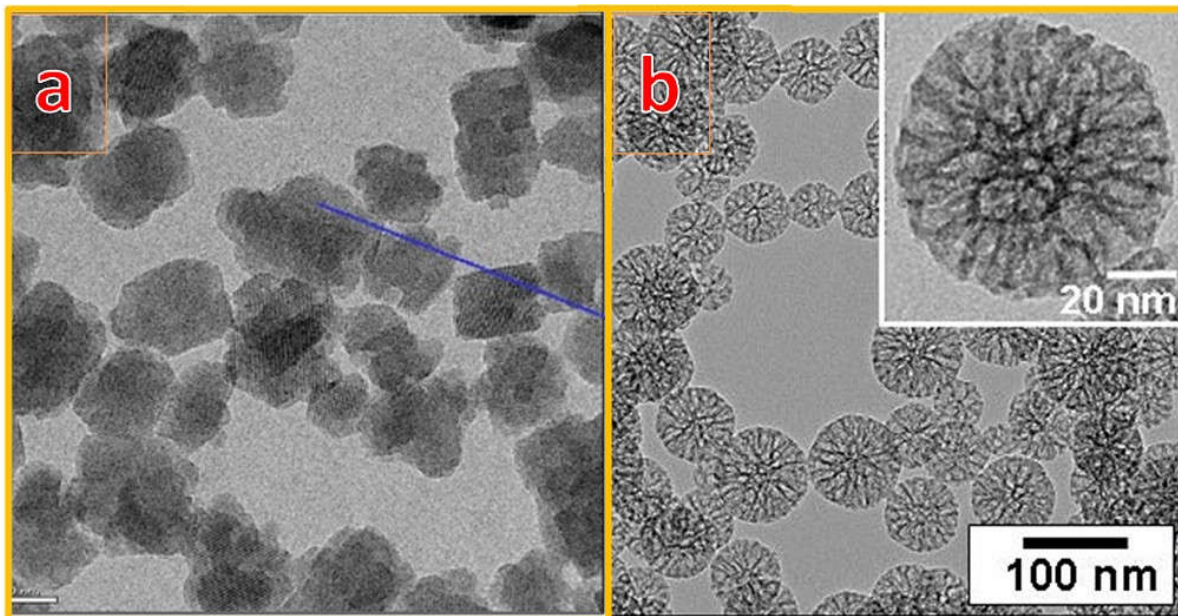
یکی دیگر از کاربردهای نانومتخلخل‌ها مربوط به ذخیره‌سازی مواد یا نقش حمل‌کننده آن‌ها به دلیل وجود حفره‌هاست. مثلاً زئولیت‌ها مواد شیمیایی مرتبط با کود را در حفرات خود ذخیره می‌کنند و به تدریج و متناظر با نیاز گیاه آزاد می‌کنند، در حالی که اگر کودها به شکل معمولی به خاک اضافه شوند ممکن است توسط جریان آب و مانند آن شستشو شده و دیگر برای گیاه در دسترس نباشند. مثالی از کاربردها به عنوان حامل این است که چون در حالت معمولی احتمال از بین رفتن دارو قبل از رسیدن به بافت مورد نظر وجود دارد، داروها را درون حفرات MCM ذخیره کرده و به بافت مورد نظر می‌رسانند و از این طریق دارو از تأثیرات محیط بدن در امان می‌ماند. یا به دلیل وجود حفرات و سطح ویژه بالا در چارچوب‌های آلی-فلزی می‌توان هیدروژن را، که سوخت آینده است، ذخیره کرد.

بعضی کاربردها به سبب حفرات و نقش آن‌ها در جداسازی ارتباط دارد. در این حالت می‌توان برای مواد نانومتخلخل نقشی مشابه غربال یا الک را قائل شد. از این رو مواد متخلخل بسته به سبب تخلخل‌ها در مراحل مختلف فیلتراسیون آب استفاده می‌شوند، یا در جداسازی گازها و دیگر مواد، می‌توان از مواد متخلخل استفاده کرد. یا در کاتالیست‌ها نیاز است که انتخاب‌پذیری وجود داشته باشد و در این مورد، سبب حفرات به بعضی مولکول‌ها اجازه عبور داده و شرایط انجام واکنش کاتالیستی را فراهم می‌کند، در حالی که بعضی مولکول‌ها را از حفرات عبور نمی‌دهد.

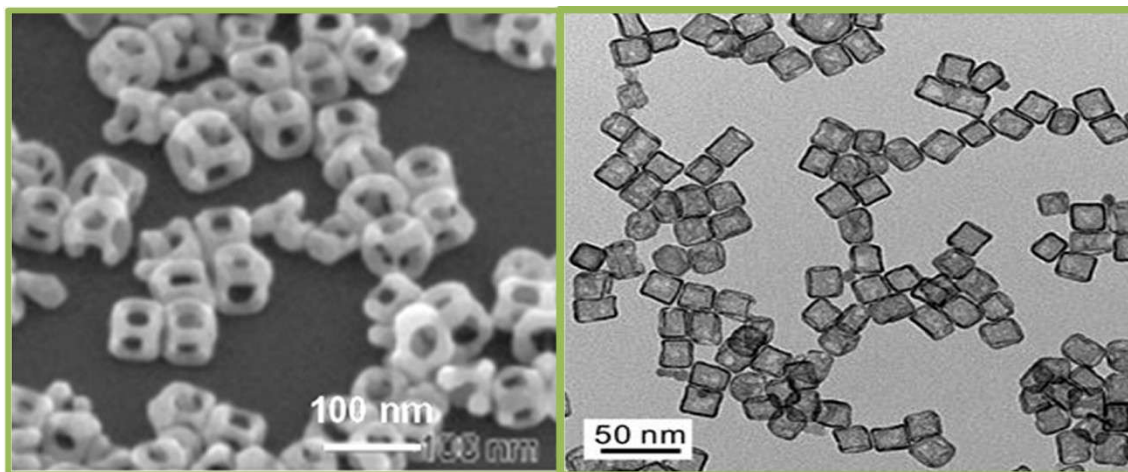
تخلخل‌ها به دو دسته باز و بسته تقسیم‌بندی می‌شوند. تخلخل‌های باز به سطح ماده راه دارند، در حالی که در تخلخل‌های بسته چنین نیست. تخلخل‌های بسته کاربردهای کمتری دارند و هرچند کاربردهای قبلی را ندارند ولی می‌توانند به عنوان مثال موجب سبکی ماده و کاهش وزن آن شوند یا در تغییر انتقال و هدایت صوت و نور نقش داشته باشند. آئروژل‌ها موادی هستند که به دلیل این ویژگی‌ها، در کاربردهایی همچون سبکی، عایق حرارتی و صوتی و ... مورد استفاده قرار می‌گیرند.

تا به حال فرض‌مان بر این بود که مواد متخلخل بالک بوده ولی دارای تخلخل‌های نانومتری (در محدوده نانو) هستند. اما غیر از این حالت بالک، برای مواد متخلخل چند حالت دیگر نیز متصور است؛ یکی اینکه انواع مواد متخلخل شرح داده شده در بالا، ابعادشان در محدود نانو و به فرم یکی از نانومواد ابعادی (0 و 1 و 2) باشند، مثلاً در شکل 9 نانومواد زئولیتی و سیلیکای متخلخل نمایش

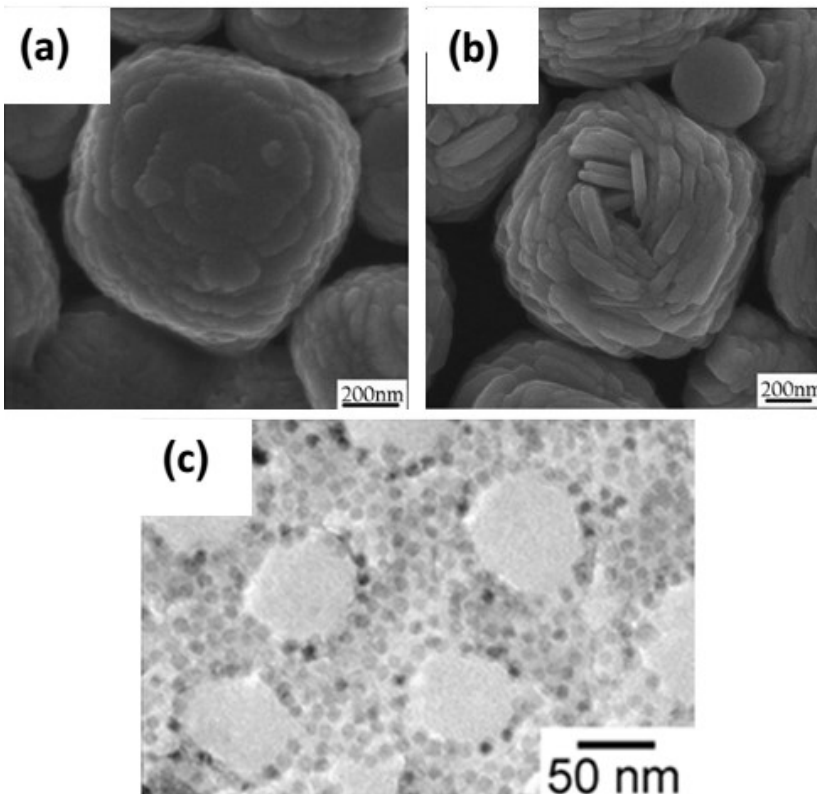
داده شده که علاوه بر تخلخل نانومتری، ابعادشان نیز نانومتری است. حسن این حالت این است که سطح افزایش می‌یابد و مسافت نفوذ کمتر می‌شود.



شکل 9- نمایش مواد متخلخل نانومتری، a: نانوذراتی از زئولیت‌ها، b: نانوذراتی از سیلیکای متخلخل  
حالت دیگر وقتی است که که نانومواد ابعادی معمولی را به دلیل اهداف خاصی متخلخل می‌سازیم؛ شکل 10 دو نمونه از این نوع را نشان می‌دهد. در شکل سمت چپ نانوساختار صفر بعدی توخالی است و در دیگری نانوساختار صفر بعدی متخلخل است.



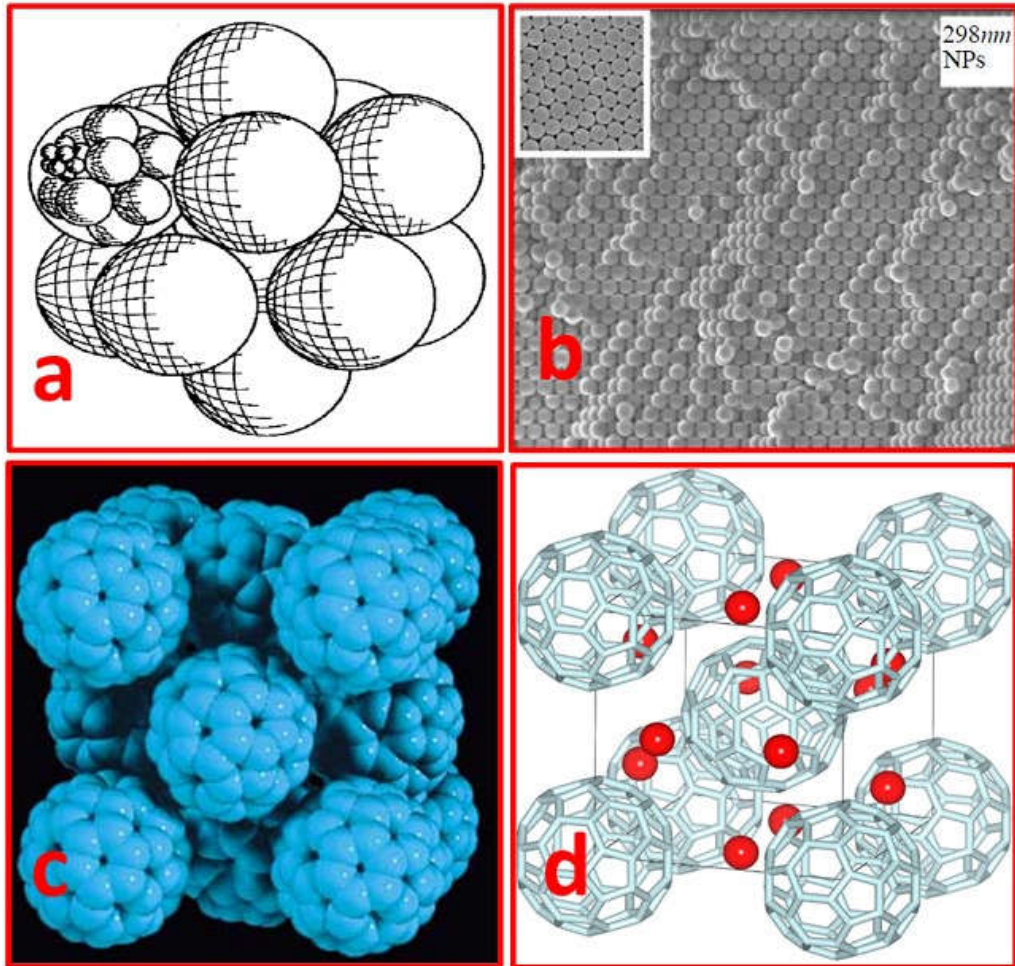
شکل 10- نمایش نانوساختارهای توخالی و متخلخل از مواد ابعادی معمول  
حالت دیگر این است که اجتماع نانومواد ابعادی به شکل یک ماده متخلخل باشد، در این حالت تنوع فراوان تری وجود دارد. شکل 11 سه نوع از این حالت را نشان می‌دهد.



شکل 11- نمایش ساختارهای متخلخل ساخته شده از نانومواد ابعادی، a: مزوکریستال ساخته شده از نانوصفحات، b: مزوکریستال ساخته شده از نانومیله‌ها، c: نانوساختار متخلخل ساخته شده از نانوذرات

### 6- نانو ساختارهای منظم کریستالی

یک حالت دیگر از نانوساختارهای بالک، حالتی است که این نانوساختارها با اجزای سازنده‌ای از نانومواد ابعادی (خصوصاً صفر بعدی‌ها) به شکل منظم تشکیل می‌شوند. در این حالت منظم ساختار مشابه یکی از شبکه‌های کریستالی است؛ شکل 12 برای مشخص کردن این مطلب آورده شده است. شکل a، یک شماتیک از این نوع ساختارها را نشان می‌دهد، شکل b اجتماع منظم نانوذرات به فرم ساختار کریستالی FCC را نشان می‌دهد؛ به این نوع ساختارها کریستال‌های کلوییدی می‌گویند و در فوتونیک ( نور) کاربرد زیادی دارند. در c و d دو نوع ساختار کریستالی تشکیل شده از فولرین نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که در c فولرین‌ها یک ساختار FCC و در d یک ساختار BCC همراه با اتم سزیم ساخته‌اند. این گروه نانوساختارها در مقایسه با انواع نانوساختارهای دیگر این مقاله اهمیت و کاربردهای کمتری دارند و بیشتر تحقیقاتی هستند.



شکل 12- نمایش ساختارهای شبه کریستالی ساخته شده از نانومواد ابعادی، a: نمایش شماتیک این ساختارها، b: نمایش ساختار یک کلوییدال کریستال ساخته شده از نانوذرات به شکل FCC و c: ساختار کریستالی از فولرین به شکل FCC و d: نمایش ساختار  $C_{60}Cs$  ساخته شده از یون سزیم و مولکول  $C_{60}$  به شکل یک ساختار کریستالی

### جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این مقاله به صورت کلی مواد نانو ساختار معروف مثل مواد نانوکریستالین، مواد نانومتخلخل، و نانوکامپوزیت‌ها معرفی شد. همچنین نانو ساختارهای دیگری همچون آرایه‌های روی سطح و ساختارهای منظم کریستالی بیان شد. مشخص شد که خیلی از این موارد می‌توانند با هم و با نانومواد ابعادی ترکیب شوند و نانو ساختارهای پیچیده‌تری را متناظر با کاربرد مورد نظر ایجاد کنند، یا اینکه یک نانو ساختار توده‌ای یا ابعادی به طور هم‌زمان در چند گروه قرار داشته باشد. به طور مثال مشخص شد که الزامی ندارد یک ماده نانومتخلخل نانوکریستال نباشد یا آرایه روی سطح یک ساختار منظم کریستالی نشود.

### منابع و مراجع

Poole Jr, Charles P., and Frank J. Owens. Introduction to nanotechnology. John Wiley & Sons, 2003.

مقالات موجود در سایت آموزش

García-Martínez, Javier, and Kunhao Li, eds. Mesoporous Zeolites: Preparation, Characterization and Applications. John Wiley & Sons, 2015



- Stavila, V., A. A. Talin, and M. D. Allendorf. "MOF-based electronic and opto-electronic devices." *Chemical Society Reviews* 43.16 (2014): 5994-6010.
- Cong, Hailin, et al. "Current status and future developments in preparation and application of colloidal crystals." *Chemical Society Reviews* 42.19 (2013): 7774-7800.
- Tanaka, Masatoshi, Jun Takeda, and Yoshiyuki Kawazoe, eds. *Nano-and micromaterials*. Vol. 9. New York: Springer, 2008
- Bréchnignac, Catherine, Philippe Houdy, and Marcel Lahmani, eds. *Nanomaterials and nanochemistry*. Springer Science & Business Media, 2008.
- Edelstein, Alan S., and R. C. Cammarata, eds. *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*. CRC Press, 1998
- Šesták, Jaroslav, Jiří J. Mareš, and Pavel Hubík, eds. *Glassy, amorphous and nano-crystalline materials: thermal physics, analysis, structure and properties*. Vol. 8. Springer Science & Business Media, 2010
- Knauth, Philippe, and Joop Schoonman, eds. *Nanostructured materials: selected synthesis methods, properties and applications*. Vol. 8. Springer Science & Business Media, 2006.
- Yang, Peidong. *The chemistry of nanostructured materials*. World Scientific, 2003
- Cao, Guozhong. *Synthesis, Properties and Applications*. Imperial college press, London, 2004.

مفاهیم مربوط به سطح در نانومواد

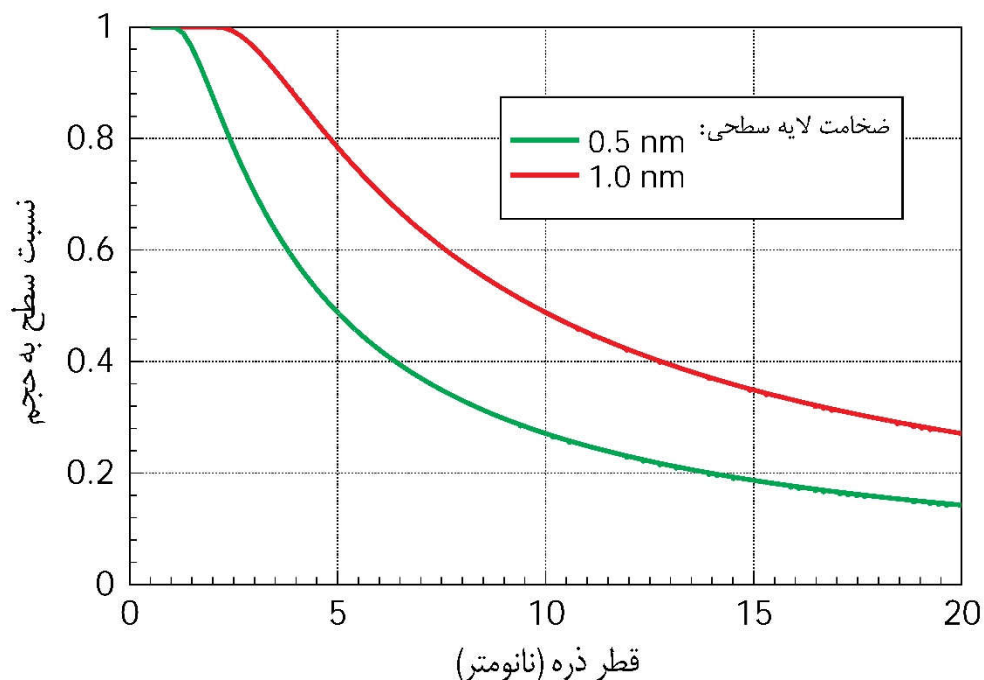
اولین و مهمترین مشخصه نانوذرات عبارت از مساحت سطح بسیار بزرگ آنهاست که برای بیان کمی این متغیر هندسی از نسبت سطح به حجم استفاده می‌شود. علاوه بر اتم‌های سطحی، بخشی از حجم نانوذره نیز تحت تاثیر سطح قرار می‌گیرد که بر روی خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی آن اثر می‌گذارد. نانوذرات به واسطه مساحت سطح زیاد، دارای انرژی سطحی و تنش سطحی ناشی از آن هستند. وجود انحنا و بروز تنش سطحی، باعث ایجاد یک فشار هیدرواستاتیک در داخل ذره می‌شود. در این نوشتار، مفاهیم اساسی و محاسبات مربوط به انرژی و تنش سطحی، و همچنین فشار هیدرواستاتیک و انرژی کرنشی ناشی مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

- مقدمه

سطح مواد نانومتری، فصل مشترک کاملاً مشخصی بین یک ذره و محیط پیرامون آن یا میان یک فاز رسوبی و فاز زمینه تشکیل می‌دهد. این سطوح در مواد پودری به صورت سطوح آزاد و در مواد توده‌ای به صورت مرزخانه‌ها هستند. نانومواد دارای سطوح بزرگی هستند که این واقعیت را می‌توان برای مثال با استفاده از ذرات کروی نشان داد. این نانوذرات از نسبت سطح (a) به حجم (V) بزرگی برخوردارند (R') که با قطر ذره (d) نسبت معکوس دارد،  $R' = a/v = 6/d$ . با این حال، سطح در واقع دارای ضخامت مشخصی است که بخشی از حجم ذره را تحت تاثیر قرار می‌دهد. بر مبنای بسیاری از خواص فیزیکی، مشخص شده است که بخشی از حجم ذره که توسط سطح تحت تاثیر قرار می‌گیرد، دارای ضخامت (δ) 0/5 تا 5/1 نانومتر می‌باشد. بنابراین، نسبت R\* اصلاح شده بدون بعد بایستی به صورت زیر تعریف شود:

$$R^* = \frac{d^3 - (d - 2\delta)^3}{d^3} = 1 - \left(\frac{d - 2\delta}{d}\right)^3 \quad (1)$$

منحنی تغییرات R\* با قطر ذره برای ضخامت سطح (δ) مفروض برابر 5/0 و 1 نانومتر در شکل (1) آمده است.

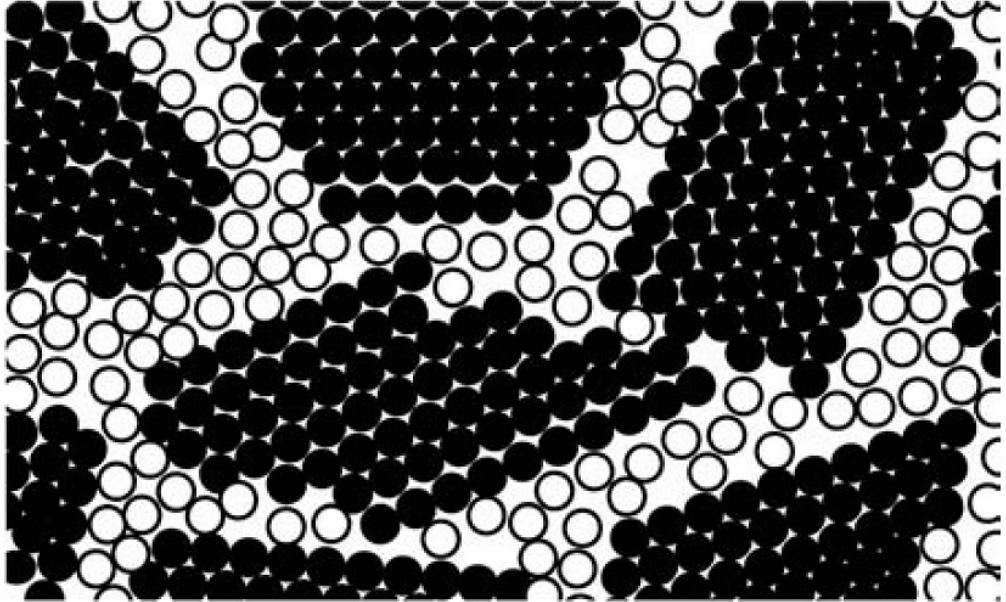


شکل 1- نمودار تغییرات نسبت حجم لایه سطحی به حجم کل ذره با قطر ذره. ضخامت لایه سطحی برابر 5/0 و 1 در نظر گرفته شده است.

به وضوح مشاهده می‌شود که برای یک ذره به قطر 5 نانومتر، به ترتیب 49٪ و 78٪ از حجم ذره به سطح یا به‌طور دقیق‌تر به حجمی از ذره که تحت تاثیر سطح آن قرار دارد، تعلق می‌گیرد. هر سطحی دارای انرژی است و مقدار انرژی سطحی یک ذره ( $U_{surface}$ ) برابر است با  $\gamma a$  که  $\gamma$  نشان‌دهنده انرژی سطحی ویژه و  $a$  مساحت سطح ذره می‌باشد. برای یک مول از یک ذره، خواهیم داشت  $N\gamma a = (M/\rho v)\gamma a = \gamma A$  که در آن  $N$  تعداد ذرات در یک مول،  $\rho$  چگالی ماده،  $M$  وزن مولی،  $d$  قطر ذره، و  $A$  مساحت سطح یک مول از ذرات است. بنابراین، انرژی سطحی یک مول از ذرات با قطر  $d$  برابر است با:

$$U_{surface} = \frac{6M}{\rho} \gamma \frac{1}{d} \quad (2)$$

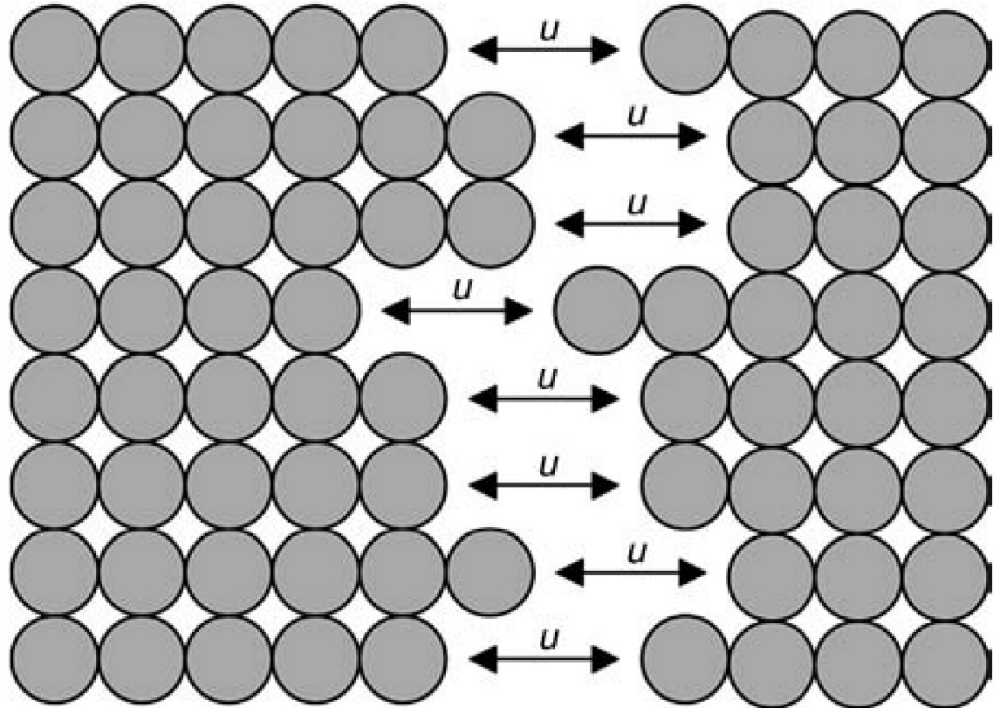
معادله (2) نشان می‌دهد که با کاهش قطر ذرات، انرژی سطحی افزایش می‌یابد. به‌ویژه در مورد ذرات بسیار کوچک، این امر بسیار مشهودتر است به‌طوری‌که شیب تغییرات انرژی سطحی با کاهش قطر ذرات، شدیدتر می‌شود. ملاحظات فوق برای مواد چندبلوری نیز معتبر است، به‌طوری‌که حجم مربوط به مرزدانه‌ها با کاهش اندازه دانه، افزایش می‌یابد. بر خلاف مناطق بلوری منظم، اتم‌ها یا یون‌های واقع در مرزدانه‌ها تقریباً به‌صورت تصادفی چینش یافته‌اند. چینش دانه‌ها و مرزدانه‌ها در شکل (2) نشان داده شده است.



شکل 2- شمایی از مرزدانه‌های مواد چندبلوری با دانه‌هایی در مقیاس نانومتری. بخش بزرگی از حجم ماده به سطح اختصاص یافته است.

## 2- انرژی سطحی

منشأ انرژی سطحی با استفاده از مدلی توضیح داده می‌شود که در آن فرض بر آن است که ذرات طی شکسته شدن قطعه جامد بزرگی به ذرات کوچک‌تر تولید می‌شوند. برای نیل به این امر، لازم است پیوندهای بین اتم‌های (یا یون‌ها یا مولکول‌ها) مجاور شکسته شود. همان‌طوری که در شکل (3) نشان داده شده است، بین هر دو اتم واقع در شبکه، انرژی پیوندی  $u$  فعال می‌باشد.



شکل 3- ایجاد سطوح جدید با شکستن ذرات بزرگ‌تر به ذرات کوچک‌تر مستلزم صرف انرژی  $u$  برای شکسته‌شدن هر پیوند بین- اتمی.

شکستن یک پیوند مستلزم صرف انرژی  $u$  (که به‌شکل پیکان در شکل 3 نشان داده شده است) می‌باشد؛ بنابراین، شکسته‌شدن یک قطعه بزرگ به قطعات کوچک‌تر نیازمند صرف انرژی برابر با  $nu$  دارد که در آن،  $n$  بیان‌گر تعداد پیوندهای شکسته‌شده در سطح می‌باشد. با شکسته‌شدن یک ذره به دو ذره کوچک‌تر، دو سطح جدید به‌وجود می‌آید و لذا هر پیوند شکسته‌شده در سطح جدید،  $u/2$  انرژی نیاز دارد. بنابراین، اگر  $ns$  تعداد اتم‌های موجود در سطح ذره باشد، انرژی کل موردنیاز برای جداکردن یک ذره از یک قطعه بزرگ‌تر برابر با  $n;u/2$  خواهد بود. برای تخمین سهم انرژی پیوندهای شکسته  $(\gamma)$  از کل انرژی سطحی  $(\gamma)$  از کمیتی موسوم به تعداد پیوندهای شکسته در واحد سطح  $(N^*)$  استفاده می‌شود:

$$\gamma_0 = N^* \frac{u}{2} \quad (3)$$

اتم‌ها یا یون‌های واقع در درون ذره، به‌واسطه نیروهای پیوندی در تعادل مکانیکی قرار دارند که در آن، یون‌ها در مکان‌های شبکه- ای خود ثابت شده‌اند. این نیروها به‌صورت پیکان‌هایی در شکل (4) نشان داده شده است. اتم‌های واقع در سطح، پیوند خود با بخشی از اتم‌های پیرامون‌شان را از دست داده‌اند.

شکل 4- نیروهای فعال میان اتم‌ها یا یون‌های واقع بر مکان‌های شبکه‌ای. اتم‌های واقع بر سطح به سمت داخل ذره جذب می‌شوند، چرا که این اتم‌ها تعداد همسایه‌های کمتری دارند. این امر منجر به ایجاد فشار قابل‌مقایسه با فشار هیدرواستاتیک نمی‌شود؛ در عوض، موجب ایجاد تنش سطحی می‌گردد.

به دلیل تعداد کمتر اتم‌های همسایه، نیرویی ( $f$ ) در جهت عمود بر سطح بر اتم‌های سطحی وارد می‌شود. این نیرو در سطوح تخت منجر به ایجاد فشار هیدرواستاتیک در ماده نمی‌شود، اما در عوض باعث ایجاد تنش در سطح تخت می‌گردد؛ تنش سطحی برابر با که در آن،  $a$  مساحت سطح اشغال‌شده توسط یک اتم سطحی است. در نتیجه، یک تنش سطحی که با تغییر شکل سطح همراه است، منجر به کشیده‌شدن سطح می‌شود و لذا سطح ذرات را می‌توان به صورت پوسته‌ای از یک ماده الاستیک در نظر گرفت. این کشش سطحی به عنوان یک مؤلفه اضافی در محاسبه انرژی سطحی  $\gamma$  به صورت تابعی از میزان کشیده‌شدن سطح ( $\epsilon_s$ ) و تنش سطحی ( $\sigma$ ) وارد می‌شود. بنابراین، رابطه زیر برای توصیف انرژی سطحی برقرار است:

$$\gamma = \gamma_0 + \gamma_s(\epsilon_s) \quad (4)$$

که در آن،  $\gamma_s$  سهم تنش سطحی در انرژی سطحی است. فرض می‌شود که تنش سطحی  $\sigma$  و کشش سطحی  $\epsilon_s$  متناظر با آن در تمامی جهات بر روی صفحه مماس بر ذره ثابت است و لذا داریم:

$$\sigma = \gamma + \frac{\partial \gamma_s}{\partial \varepsilon_s} \quad (5)$$

در مورد مایعات، از آنجایی که  $\gamma_s$  برابر با صفر می‌باشد، عبارت دوم معادله (5) ناپدید خواهد شد. این امر غالباً باعث ایجاد سردرگمی در تمایز میان انرژی سطحی و تنش سطحی می‌شود، به‌ویژه آنکه این دو کمیت دارای بعد یکسان هستند. به‌منظور پیش‌بینی اثرات حرارتی، به‌عنوان مثال در مورد ادغام دو ذره، مجموع مقادیر انرژی سطحی از معادله (4) بایستی مورد استفاده قرار گیرد. برای یک ذره کروی با ابعاد محدود و شعاع انحنا  $r$  در سطح، اوضاع متفاوت است. به‌دلیل وجود انحنا و بروز تنش سطحی، یک فشار هیدرواستاتیک در داخل ذره به‌وجود می‌آید که با استفاده از رابطه زیر قابل‌محاسبه است:

$$p = 4 \left( \frac{\sigma}{d} \right) \quad (6)$$

حتی زمانی که شرایط سطحی را بتوان با استفاده از مدل‌های فیزیکی منطقی و ریاضی دقیق توصیف کرد، شرایط آزمایشگاهی برای تایید این نتایج ضعیف هستند. تاکنون، هیچ داده‌ای برای انرژی سطحی که میان  $\gamma$ ،  $\gamma_s$  و  $\sigma$  تمایز قائل شده باشد، گزارش نشده است و لذا استفاده از مقادیر منتشرشده برای انرژی سطحی  $\gamma$  برای تمامی کاربردها ضروری است. با توجه به ملاحظات فوق، واضح است که تعیین انرژی سطحی با استفاده از اندازه‌گیری تنش فصل‌مشترکی ناکافی است، چرا که این روش‌ها تنها  $\gamma_s$  را مشخص می‌کند و اندازه‌گیری‌های گرماسنجی در ارتباط با رشد دانه به مقدار  $\gamma_s + \sigma \gamma = \gamma$  منجر می‌گردد. در نهایت، این مقادیر تنها برای ملاحظات ترمودینامیکی سودمند هستند.

وضعیت عمومی‌تری که در آن زاویه بین دو صفحه واقع در سطح غیر از 90 درجه باشد، در شکل (5) نشان داده شده است. حال وجود این آرایش، چگونه انرژی سطحی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. با دقت در شکل (5) مشخص می‌شود که انرژی سطحی به جهت‌گیری کریستالوگرافی سطح بستگی دارد، به‌طوری که تعداد پیوندهای شکسته در واحد سطح به جهت‌گیری کریستالوگرافی وابسته است. در یک سیستم مکعبی، انرژی سطحی مربوط به صفحات بلوری مختلف، به‌راحتی قابل‌محاسبه است. چنانچه زاویه میان یک صفحه مرجع و یک صفحه ثانویه منطبق بر سطح برابر  $\theta$  باشد، انرژی سطحی صفحه ثانویه برابر است با:

$$\gamma_\theta = \frac{u}{2a} (\cos \theta + \sin |\theta|) \quad (7)$$

شکل 5- زاویه  $\theta$  میان یک صفحه کریستالوگرافی دلخواه و صفحه مرجع بایستی هنگام مدل سازی انرژی سطحی مورد توجه قرار گیرد.

منحنی تغییرات انرژی سطحی به صورت تابعی از زاویه  $\theta$  در شکل (6) نشان داده شده است.

شکل 6- انرژی سطحی به صورت تابعی از زاویه  $\theta$  از صفحه مرجع.

در مورد شبکه‌های با انیزوتروپی بیشتر، به دلیل وجود پیوندهای جهت‌دار، روابط فوق پیچیده‌تر خواهد بود. به منظور کمینه کردن انرژی سطحی، این پیوندهای جهت‌دار، میزان بلورینگی در میله‌ها و صفحات را افزایش می‌دهند، در حالی که مواد فعال سطحی نیز بر روی انرژی سطحی تاثیر می‌گذارند. از نظر فنی، این امر در تولید ذرات یک یا دوبعدی مانند ذرات سوزنی یا صفحه‌ای شکل مورد استفاده قرار می‌گیرد.

در مورد مواد اکسیدی، بسته به ماهیت یون پایان‌بخش [1] که در اکثر مواقع، اکسیژن و در برخی موارد هیدروژن یا یون هیدروکسید است، انرژی سطحی صفحات کریستالوگرافی مختلف نیز تغییر می‌کند. از آنجایی که واکنش پایان‌بخشی به طرق مختلفی منجر به تغییر انرژی سطحی صفحات کریستالوگرافی ناهمسان می‌شود، ذرات با وجوه صاف و صیقلی با صفحات بلوری پدیدار می‌شوند که منجر به انرژی سطحی کمینه می‌گردد. با این حال، در فرایندهای آزمایشگاهی، ذرات کوچک به دلیل افزایش فشار بخار با انحنا ( $r/1$ ، که شعاع لبه ذره است) معمولاً به صورت کروی یا شبه‌کروی هستند. بنابراین، لبه‌ها و گوشه‌های تیز که از نظر انرژی نامطلوب هستند، طی فرایندهای تبخیر و چگالش حذف می‌شوند. با این حال، ذرات مواد با فشار بخار پایین حتی هنگامی که توسط فرایندهای دمابالا تولید شوند، ممکن است دارای وجوه صاف و صیقلی باشند. نمونه‌ای از این ذرات با وجوه صاف و مسطح عبارت از ذرات اکسید سریم ( $2\text{CeO}$ ) می‌باشد که در شکل (7) نشان داده شده است.



شکل 7- نانوذرات اکسید سربیم ( $2\text{CeO}$ ) با وجوه صاف و مسطح. ذرات مواد با فشار بخار بسیار پایین ممکن است دارای وجوه مسطح باشند، هرچند با استفاده از روش‌های دمابالا تولید شده باشند.

نمونه‌ای از مواردی که در آن‌ها انرژی سطحی تاثیر چشمگیری روی رفتار ذرات می‌گذارد، عبارت از ادغام دو ذره و تبعات آن در فرایند سنتز ذرات است. برای سادگی، فرض می‌شود که اندازه دو ذره یکسان بوده و ذرات قبل و بعد از ادغام به صورت کروی هستند. اختلاف انرژی سطحی بین سطوح دو ذره با قطر  $d$  و ذره ادغام‌شده با قطر  $d^3/2^1$  برابر است با:

$$\Delta u_{\text{surface}} = \gamma \Delta a = \gamma(2\pi d^2 - \pi d_{\text{coagulated}}^2) = \pi \gamma d^2 \left(2 - 2^{2/3}\right) \quad (8)$$

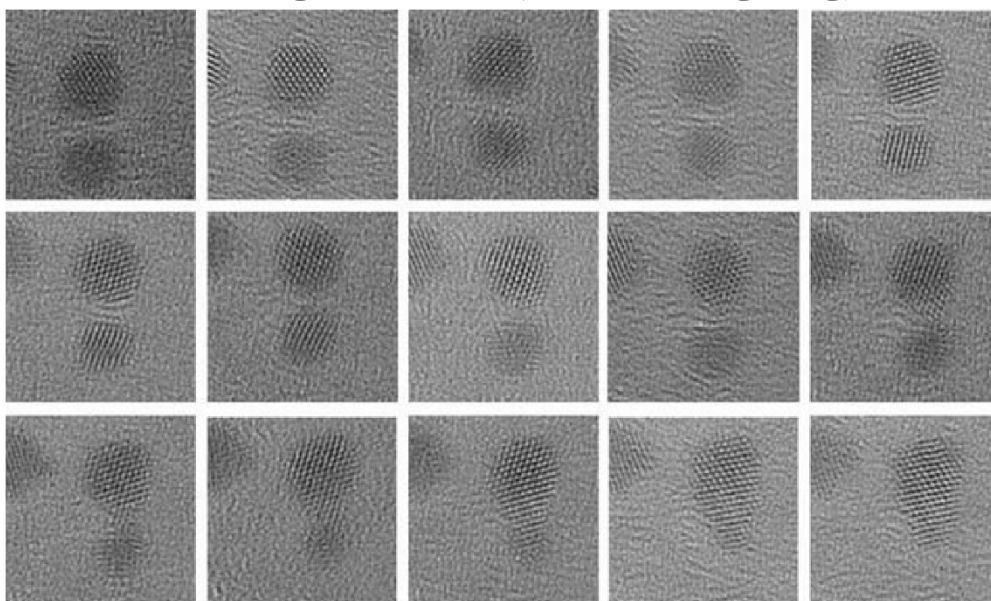
مشاهده می‌شود که با ادغام ذرات، انرژی سطحی کاهش می‌یابد. این کاهش در انرژی سطحی ذرات، به دلیل اتلاف آن، منجر به افزایش دما می‌گردد. میزان افزایش دما ( $\Delta T$ ) با استفاده از رابطه (9) قابل محاسبه است:

$$\Delta T = \frac{\Delta u_{\text{surface}}}{\rho c_p} \frac{6}{\pi d^3} = \frac{\gamma}{\rho c_p} \frac{(2 - 2^{2/3})}{d} \quad (9)$$

چنانچه چگالی ذرات زیرکونیا برابر  $6/5 \text{ g.cm}^{-3}$ ، انرژی سطحی آن برابر  $1 \text{ J.m}^{-2}$  (مقادیر بسیار بزرگ‌تری برای انرژی سطحی ذرات زیرکونیا در منابع مختلف گزارش شده است، اما در اینجا به منظور پرهیز از بزرگنمایی نتایج حاصل، از مقدار محافظه‌کارانه‌ای استفاده شده است) و ظرفیت گرمایی آن برابر  $1/56 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  باشد، میزان افزایش دما طی فرایند ادغام آدیباتیک در شکل (8) آورده شده است.

شکل 8- افزایش دما طی ادغام آدیباتیک دو نانوذره  $ZrO_2$  با اندازه یکسان.

همان طوری که در شکل (8) مشاهده می‌شود، با کاهش انرژی سطحی طی ادغام دو ذره هم‌اندازه، دمای سیستم به‌طور قابل توجهی افزایش پیدا می‌کند. همین افزایش دماست که شرایط لازم برای ادغام ذرات را فراهم می‌سازد؛ چرا که افزایش دما موجب بیشتر شدن تحرک اتم‌ها می‌شود. کاهش شدید دما با افزایش اندازه ذره، تشکیل ذرات با اشکال نامتعارف و عجیب و غریب در ابعاد بالاتر از 3 یا 4 نانومتر را توجیه می‌کند. این شرایط کاملاً حالت نظری نداشته و بالعکس، ادغام نانوذرات پدیده‌ای است که تولید نانوذرات بسیار کوچک را دشوار می‌سازد؛ چرا که این ذرات به محض اینکه در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند، تمایل زیادی به تجمع و کلوخه شدن [2] دارند. فرایند کلوخه شدن ذرات را می‌توان زیر میکروسکوپ الکترونی مشاهده کرد. برای نمونه، شکل (9) تصاویر میکروسکوپی الکترونی از مراحل فرایند ادغام دو ذره طلا را نشان می‌دهد.



شکل 9- مجموعه‌ای از تصاویر میکروسکوپی الکترونی نشان‌دهنده فرایند ادغام دو ذره طلا. جهت‌گیری لبه‌های شبکه بلوری تصویر به تصویر به تدریج تغییر می‌کند که این امر نشان‌دهنده حرکت ذرات است. طی فرایند ادغام ذرات، مرز دانه تشکیل نمی‌شود و بالعکس، دو ذره راستای جهت‌گیری یکسانی یافته و هم‌محور می‌شوند.

همان‌طوری که مشاهده می‌شود، در ابتدا جهت‌گیری یکی از دو ذره به گونه‌ای است که لبه‌های شبکه بلوری قابل‌رؤیت است. چنانچه از تغییر موقعیت لبه‌های شبکه بلوری مشخص است، ذرات پیوسته در حال حرکت هستند. زمانی که ذرات در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند، تا رسیدن به یک جهت‌گیری یکسان نسبت به یکدیگر می‌چرخند. با رسیدن دو ذره به یک جهت‌گیری هم‌محور، فرایند ادغام با احاطه شدن ذرات کوچک‌تر توسط ذرات بزرگ‌تر آغاز می‌شود. وقوع چنین پدیده‌ای مستلزم تحرک حرارتی قابل‌توجه اتم‌هاست. انرژی لازم برای افزایش تحرک اتم‌ها از طریق کاهش انرژی سطحی تامین می‌شود. مثال فوق درباره ادغام ذرات مستقیماً با پدیده رشد دانه طی تفجوشی ذرات در ارتباط است. رشد دانه منجر به کاهش انرژی سطحی و لذا کاهش انرژی آزاد سیستم می‌شود. انرژی آزاد شده با رشد دانه طی تفجوشی نانوذرات قابل‌تخمین است. با فرض ذرات کروی با اندازه دانه اولیه  $d$  و اندازه دانه نهایی  $d_{final}$  (پس از رشد)، انرژی آزاد شده به دلیل کاهش انرژی سطحی به‌ازای یک مول برابر است با:

$$U = \frac{\gamma(nA - A_{final})M}{\rho v_{final}} \quad (10)$$

از طرفی داریم:

$$n = \frac{v_{final}}{v} = \left(\frac{d_{final}}{d}\right)^3 \quad (11)$$

بنابراین، با جایگذاری رابطه (11) در معادله (10) و ساده‌سازی خواهیم داشت:

$$U = \frac{6\gamma M}{\rho} \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{d_{final}}\right) \quad (12)$$

مادامی که  $d/d_{final} \gg 1$ ، انرژی سطحی آزاد شده طی رشد دانه با عکس اندازه ذره متناسب است. منحنی تغییرات انرژی آزاد شده ( $U$ ) به‌ازای یک مول زیرکونیا طی فرایند رشد دانه، در شکل (10) نشان داده شده است.

شکل 10- منحنی انرژی آزاد شده طی رشد دانه برای نانوذرات زیرکونیا. چنانچه اندازه دانه اولیه به اندازه کافی کوچک باشد، انرژی آزاد شده تقریباً مستقل از اندازه دانه نهایی است.

منحنی‌های شکل (10) برای اندازه‌های نهایی برابر 50، 100 و 200 نانومتر محاسبه شده‌اند؛ با این حال، اگر اندازه دانه اولیه کمتر از حدود 20 نانومتر باشد، انرژی سطحی آزاد شده مقدار یکسانی خواهد بود که در محدوده مقادیر آنتالپی آزاد برای استحاله فازی تتراگونال به مونوکلینیک می‌باشد. شایان ذکر است که دست‌کم برای اندازه‌های اولیه نسبتاً کوچک، انرژی آزاد شده تقریباً مستقل از اندازه دانه نهایی است. این اثر باعث می‌شود اندازه‌گیری گرماسنجی انرژی سطحی در مقایسه با توزیع کم‌وبیش گسترده اندازه دانه نهایی، بسیار غیرحساس باشد. علاوه‌براین، انرژی آزاد شده (که از مرتبه چند کیلوژول بر مول است) به راحتی با استفاده از روش‌های گرماسنجی متداول قابل اندازه‌گیری است. در نتیجه، بهتر است انرژی سطحی مواد از طریق اندازه‌گیری انرژی آزاد شده طی رشد دانه تعیین شود.

به منظور آشکار شدن اهمیت و مقدار نسبی انرژی سطحی، منحنی آنتالپی آزاد تشکیل زیرکونیا،  $\Delta G_{Zirconia}$ ، و آنتالپی آزاد استحاله مونوکلینیک-تتراگونال در مقایسه با انرژی سطحی،  $\Delta G_{monoc-ter}$ ، در شکل (11) آورده شده است.

شکل 11- منحنی انرژی سطحی ذرات زیرکونیا به صورت تابعی از اندازه دانه. آنتالپی آزاد تشکیل ( $\Delta G_{Zirconia}$ ) و آنتالپی آزاد استحالته فازی مونوکلینیک-تتراگونال ( $\Delta G_{monoc-tetr}$ ) برای مقایسه ترسیم شده است.

همان طوری که در شکل (11) مشاهده می شود، انرژی سطحی ذرات کوچکتر از 2 نانومتر با انرژی تشکیل ذرات قابل مقایسه است. آنتالپی آزاد استحالته مونوکلینیک-تتراگونال به طور قابل ملاحظه ای کمتر از انرژی سطحی ذرات است، هر چند تنها تغییر سطح طی استحالته فازی بایستی در نظر گرفته شود.

تغییر اندک مساحت سطح به دلیل تغییر حجم (حدود 1/4) طی استحالته فازی منجر به تغییر انرژی سطحی می شود که با آنتالپی آزاد استحالته قابل مقایسه است. بنابراین، واضح است که اندازه ذره تاثیر شگرفی روی استحالته فازی دارد. تاکنون، مهمترین مطالعات در زمینه بررسی تاثیر اندازه ذره روی استحالته های فازی، عبارت از ذوب فلزات و استحالته فازی مونوکلینیک-تتراگونال در زیرکونیا هستند.

در مورد ذرات جدا از هم، فشار هیدرواستاتیک ناشی از تنش سطحی در ذرات حائز اهمیت است. این فشار هیدرواستاتیک  $p$  تابعی از انحنا ( $1/r = 2/d$ ) و تنش سطحی ( $\sigma$ ) است. برای ذرات کروی داریم:

$$p = 4 \frac{\sigma}{d} \quad (13)$$

منحنی فشار هیدرواستاتیک ناشی از انرژی سطحی در یک نانوذره در شکل (12) آمده است.

شکل 12- منحنی تغییرات فشار هیدرواستاتیک در نانوذرات به صورت تابعی از اندازه ذره. تنش سطحی  $\sigma$  برابر  $1-N.m1$  در نظر گرفته شده است.

فشار هیدرواستاتیک در ذره کروی با قطر 5 نانومتر و انرژی سطحی  $1-N.m1$ ، نسبتاً بالا و تقریباً برابر 4 هزار بار می‌باشد. به طور مشخص، چنین فشار هیدرواستاتیک بالایی در نانوذرات، تاثیر بسیار زیادی روی هر نوع استحاله فازی مرتبط با تغییر حجم می‌گذارد. استحاله‌های فازی مرتبط با تغییر حجم، حساس به فشار هستند؛ به این معنی که دمای استحاله‌های فازی وابسته به فشار خارجی است. بنابراین، واضح است که اندازه ذره استحاله‌های فازی، به ویژه نقطه ذوب ذرات را تحت تاثیر قرار می‌دهد. فشار هیدرواستاتیک  $p$  در یک ذره (شکل 12) باعث ایجاد یک تنش هیدرواستاتیک  $\sigma^*$  و یک کرنش ثابت  $\epsilon^*$  در ذره می‌شود. انرژی کرنشی ( $U_{strain}$ ) به ازای یک ذره برابر با  $v/2 \cdot \sigma^* \epsilon^*$  و یا به ازای یک مول ذره برابر با  $M/(2\rho \cdot \sigma^* \epsilon^*)$  می‌باشد. با قرار دادن  $p = 4\sigma/d$  ( $K = \sigma^*$  و  $K/\sigma^* = \epsilon^*$ ) مدول حجمی و  $K = E/(3(1-2\nu))$  مدول یانگ و  $\nu$  عدد پواسون، انرژی کرنشی ذرات کروی کوچک با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$U_{strain} = \frac{1}{2K} \left( \frac{4\gamma}{d} \right)^2 \frac{M}{\rho} = \frac{3(1-2\nu)}{2E} \left( \frac{4\sigma}{d} \right)^2 \frac{M}{\rho} \quad (14)$$

بر خلاف فرمول‌های دیگری که برای توصیف اثر پدیده‌های سطحی بر روی کمیت‌های ترمودینامیکی بیان شده است، انرژی کرنشی به طور معکوس با مجذور اندازه ذره ارتباط دارد و لذا تاثیر قابل ملاحظه اندازه ذره روی انرژی کرنشی تنها برای ذرات بسیار کوچک متصور است. شمایی از تغییرات انرژی کرنشی به صورت تابعی از اندازه ذره برای ذرات کوچک آلومینیوم و زیرکونیا در شکل 13 آورده شده است.

شکل 13- منحنی تغییرات انرژی کرنشی نانوذرات آلومینیوم و زیرکونیا مطابق با معادله (14). مقدار k برای زیرکونیا و آلومینیوم به ترتیب برابر 200 و 76 GPa در نظر گرفته شده است.

با این حال، با مقایسه داده‌های موجود در شکل (13) با مقادیر انرژی سطحی موجود در شکل (11) می‌توان دریافت که سهم انرژی کرنشی نسبتاً اندک است. در مورد آلومینیوم، انرژی کرنشی تقریباً بی‌معناست، چرا که مقدار آن به مراتب کمتر از گرمای ذوب مواد توده‌ای است. با این حال، انرژی کرنشی یک ذره زیرکونیا با قطری کمتر از چند نانومتر بیش از 10٪ آنتالپی آزاد استحاله فازی مونوکلینیک-تتراگونال است.

فشار هیدرواستاتیک ناشی از تنش سطحی در ذرات باعث تغییر شکل و در نتیجه، جمع‌شدگی و انقباض نانوذرات فلزی می‌شود. با این حال، این انقباض به اندازه‌ای کوچک است که تنها با استفاده از روش اندازه‌گیری ثابت شبکه توسط اشعه ایکس با دقت بالا قابل سنجش است. در مورد ذرات سرامیکی، انقباض ذرات غالباً توسط پدیده‌های دیگر خنثی شده و شاهد انبساط شبکه خواهیم بود. محاسبه میزان کاهش ثابت شبکه ناشی از این انقباض شبکه و نیز اثرات کاهش ابعاد نانومواد بر روی خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی آن‌ها به تفصیل در مقاله سایت آموزش نانو تحت عنوان " اثر ابعاد روی خواص نانومواد " آمده است.

نتیجه‌گیری

در این نوشتار، به مفاهیم مرتبط با سطح نانومواد به صورت مبسوط پرداخته شد. معادلات ریاضی و نمودارهای تغییرات کمیت‌های سطحی شامل نسبت سطح به حجم، انرژی آزادشده، فشار هیدرواستاتیک، دما، انرژی سطحی و انرژی کرنشی با تغییر اندازه نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت.

منابع و مراجع

- Ralston, K. D., and Nick Birbilis. "Effect of grain size on corrosion: a review." *Corrosion* 66.7 (2010): 075005-075005.
- Qi, W. H. "Size effect on melting temperature of nanosolids." *Physica B: Condensed Matter* 368.1-4 (2005): 46-50.
- Qi, W. H., and M. P. Wang. "Size and shape dependent lattice parameters of metallic nanoparticles." *Journal of Nanoparticle Research* 7.1 (2005): 51-57.

Kuncser, Victor, and Lucica Miu, eds. Size effects in nanostructures: basics and applications. Vol. 205. Springer, 2014.

Pedersen, Kjeld. "Quantum size effects in nanostructures." Organic and Inorganic Nanostructures (2006).

Anthoniamaal, P. "A thermodynamical model for the shape and size effect on melting of nanoparticles." (2014).

Blanco-Mantecon, M., and K. O'Grady. "Interaction and size effects in magnetic nanoparticles." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 296.2 (2006): 124-133.

Rehman, Shama, A. Mumtaz, and S. K. Hasanain. "Size effects on the magnetic and optical properties of CuO nanoparticles." Journal of Nanoparticle Research 13.6 (2011): 2497-2507.

Wang, Bu-Xuan, Le-Ping Zhou, and Xiao-Feng Peng. "Surface and size effects on the specific heat capacity of nanoparticles." International journal of thermophysics 27.1 (2006): 139-151.

Koole, Rolf, et al. "Size effects on semiconductor nanoparticles." Nanoparticles. Springer, Berlin, Heidelberg, 2014. 13-51.

خواص و کاربردهای نانوالیاف الکترورسی شده

فرایند الکترورسی، روشی ساده و پرکاربرد برای تولید نانوالیاف پلیمری، سرامیکی و کامپوزیتی است. امروزه، فرایند الکترورسی به منظور تولید نانوالیاف با ساختارهای گوناگون مانند ساختارهای توخالی، هسته-پوسته و متخلخل گسترش پیدا کرده است. این ساختارها به علت نسبت سطح به حجم و نسبت طول به قطر بالا مورد توجه قرار گرفته‌اند و از پتانسیل بالایی برای استفاده در کاربردهای مختلف برخوردار هستند. در این مقاله، خواص و کاربردهای نانوالیاف تولیدی به روش الکترورسی مورد بررسی قرار می‌گیرد. نانوالیاف دارای کاربردهای متنوعی اعم از صنایع دفاعی، مهندسی بافت، فیلتراسیون، حسگرها، آرایشی و بهداشتی و غیره هستند.

## 1- مقدمه

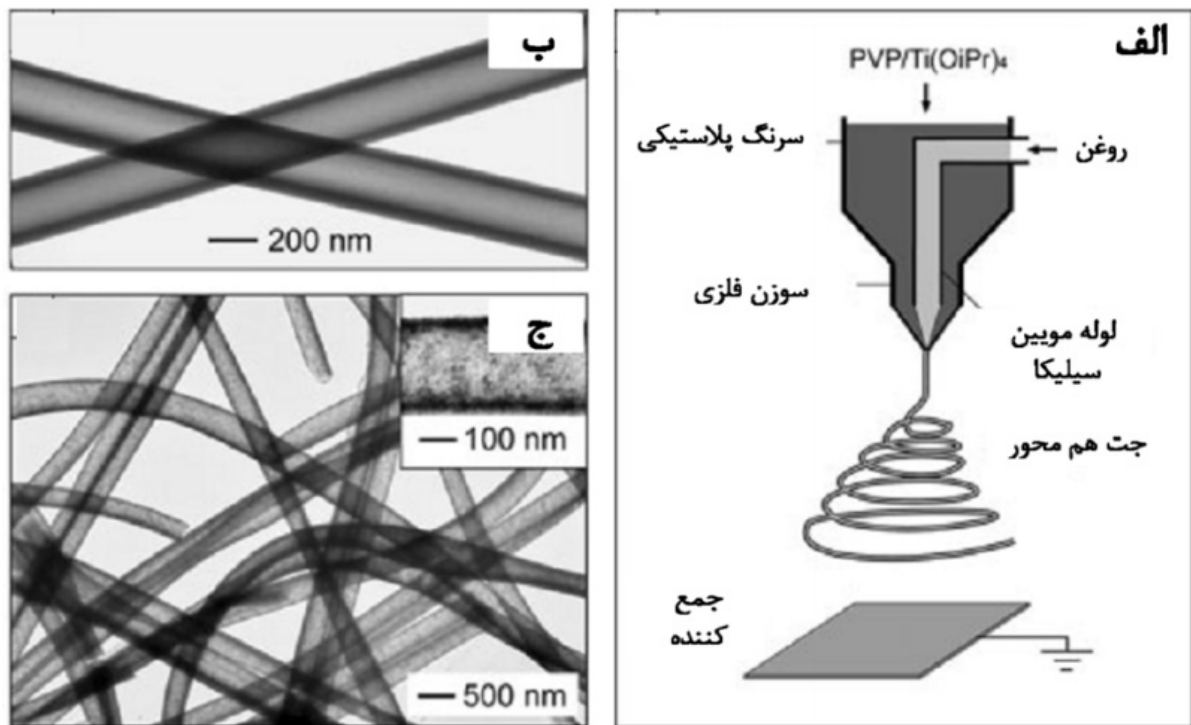
نانوالیاف دارای خواص منحصر به فردی هستند که آن‌ها را از سایر ساختارهای یک‌بعدی مانند نانوسیم و نانومیله متمایز می‌سازد. ساختارهای نانوالیافی به صورت کامپوزیتی، سرامیکی و به‌ویژه پلیمری با مورفولوژی‌های متنوع تولید می‌شوند. وقتی قطر الیاف پلیمری از چندین میکرومتر به زیر 100 نانومتر کاهش می‌یابد، خواص شگفت‌انگیزی از قبیل نسبت سطح به حجم بسیار بالا (این نسبت برای نانوالیاف در مقایسه با میکروالیاف هزار برابر بزرگ‌تر است)، چگالی بسیار پایین به دلیل میزان تخلخل بسیار بالا و قابلیت کنترل و انعطاف‌پذیری ویژگی‌های سطحی و عملکرد مکانیکی فوق‌العاده مانند سختی و استحکام کششی بالا در این مواد ظاهر می‌شود.

## - تولید نانوالیاف با روش الکترورسی

به طور کلی، نانو ساختارهای یک‌بعدی توخالی (مانند نانولوله‌ها) از اهمیت فراوانی در حوزه‌های مختلف مانند الکترونیک، نانو سیال‌ها، ذخیره انرژی، میکروکپسول‌ها برای رهایش کنترل‌شده دارو، کاتالیزورها و حسگرها برخوردار است. در سال‌های اخیر، روش‌های متنوعی برای تولید نانوالیاف پلیمری توسعه یافته است که از جمله آن‌ها می‌توان به روش‌های سنتز به کمک الگوی پیش‌ساخته، جدایش فازی، خودآرایی و الکترورسی اشاره کرد. در این میان، فرایند الکترورسی یکی از ساده‌ترین و متنوع‌ترین روش‌های تولید انواع ساختارهای نانوالیافی مانند نانوالیاف توخالی، هسته-پوسته و متخلخل با قطر یکنواخت است. این روش به جز از لحاظ ایجاد دافعه الکترواستاتیکی بین بارهای سطحی (به‌جای نیروی برشی یا مکانیکی) برای کاهش پیوسته قطر جت ویسکوالاستیک، از جنبه‌های دیگر مشابه تولید تجاری میکروالیاف به روش ریسندهی مکانیکی است. در مقایسه با ریسندهی مکانیکی، ریسندهی الکترواستاتیکی یا الکترورسی از توانایی تولید الیاف با قطر کوچک‌تر برخوردار است. الکترورسی فرایند پیوسته‌ای بوده و می‌تواند برای تولید انبوه محصولات روزمره و صنعتی مورد استفاده قرار گیرد. فرایند الکترورسی شباهت زیادی



به فرایند پاشش الکترواستاتیکی یا الکترواسپری دارد. در هر دوی این روش‌ها، از ولتاژ بالا برای تشکیل جت مایع استفاده می‌شود. در فرایند الکترواسپری، ذرات بسیار کوچک طی گسست جریان پیوسته‌ای از جت محلول (اغلب با ویسکوزیته پایین) روی سطح زیرلایه موردنظر پاشیده می‌شود. در فرایند الکتروروسی، الیاف جامد با تبخیر حلال موجود در جت پیوسته‌ای از محلول موردنظر تولید می‌شود. این جت پیوسته به دلیل وجود نیروهای الکترواستاتیکی ناشی از بارهای الکتریکی سطحی تشکیل شده است. نشان داده شده است که فرایند الکتروروسی مستقیماً برای تولید نانوالیاف توخالی قابل استفاده است. شمایی از فرایند الکتروروسی الیاف هسته-پوسته در شکل 1 نشان داده شده است. در این فرایند، دو مایع ویسکوز اما غیرقابل اختلاط مانند روغن معدنی و اتانول حاوی PVP و تیتانیوم ایزوپروپوکساید ( $\text{Ti}_4\text{O}_{28}\text{H}_{12}\text{C}$ )، پیش‌ماده برای تولید  $\text{TiO}_2$ ، به‌عنوان محلول‌های الکتروروسی به ترتیب برای هسته و پوسته مورد استفاده قرار می‌گیرد. لوله‌های موئین داخلی و خارجی به‌عنوان نازل برای تشکیل جت ترکیبی پایدار به کار می‌رود (شکل 1-الف). نانوالیاف هسته-پوسته الکتروروسی شده متشکل از روغن معدنی در هسته و  $\text{PVP}/\text{TiO}_2$  در پوسته به‌عنوان محصول نهایی به دست می‌آید. حذف انتخابی فاز روغن به‌وسیله یک حلال معین، به تشکیل الیاف توخالی  $\text{PVP}/\text{TiO}_2$  می‌انجامد (شکل 1-ب). علاوه بر این، می‌توان با حذف روغن و PVP از طریق کلسیناسیون الیاف هسته-پوسته اولیه در یک دمای مشخص، نانوالیاف توخالی سرامیکی تولید کرد (شکل 1-ج). ضخامت پوسته و قطر داخلی نانوالیاف با کنترل شرایط الکتروروسی از قبیل ولتاژ الکتریکی، غلظت محلول پوسته و نرخ تغذیه محلول‌ها، در 10 تا چند صد نانومتر قابل تغییر است. مشکل ناپایداری نانو ساختارهای توخالی پلیمری با تزریق پیش‌ماده سل-ژل غیرآلی به محلول الکتروروسی برطرف می‌شود. می‌توان استحکام و پایداری نانو ساختارهای توخالی به‌دست‌آمده را با تشکیل شبکه ژل در پوسته پلیمری در طی فرایند الکتروروسی بهبود بخشید. همچنین، می‌توان انواع مولکول‌ها و نانوذرات مختلف را از طریق حل کردن آن‌ها در محلول هسته، در درون نانوالیاف توخالی جای داد. تولید نانوالیاف توخالی چنددیواره با به‌کارگیری بیش از دو لوله موئین هم‌محور امکان‌پذیر است. تاکنون، نانوالیاف توخالی  $\text{CuO}$ ،  $\text{ZnO}$  و  $\text{SnO}_2$  با روش الکتروروسی هم‌محور تولید شده است.



شکل 1- الف) شمایی از سیستم الکتروروسی برای تولید نانوالیاف توخالی. این دستگاه از سرنگ با دو لوله موئین هم‌محور ساخته شده است. روغن معدنی و محلول اتانول حاوی PVP و تیتانیوم ایزوپروپوکساید به‌طور هم‌زمان برای تشکیل جت ترکیبی به سرنگ

تزیق می‌شوند. (ب) تصویر TEM از نانوالیاف توخالی متشکل از کامپوزیت PVP و  $\text{TiO}_2$  تشکیل شده است. (ج) تصویر TEM نانوالیاف توخالی  $\text{TiO}_2$  آناز.

در روش دیگری، از الیاف پلیمری الکترورسی شده به‌عنوان قالب برای تولید نانوالیاف توخالی استفاده می‌شود. ابتدا این الیاف پلیمری با استفاده از الکترورسی تولید شده و سپس لایه نازکی از ماده موردنظر روی این الیاف قرار می‌گیرد. در ادامه، از مواد خاصی برای حذف الیاف پلیمری درونی استفاده می‌شود تا نانوالیاف توخالی به دست آید. به طور کلی، این روش شامل سه مرحله است: 1- الکترورسی الیاف پلیمری به‌عنوان قالب، 2- پوشش‌دهی الیاف، 3- حذف قالب با فرایندهای گرمایی برای تولید نانوالیاف توخالی.

### 3- خواص نانوالیاف الکترورسی شده

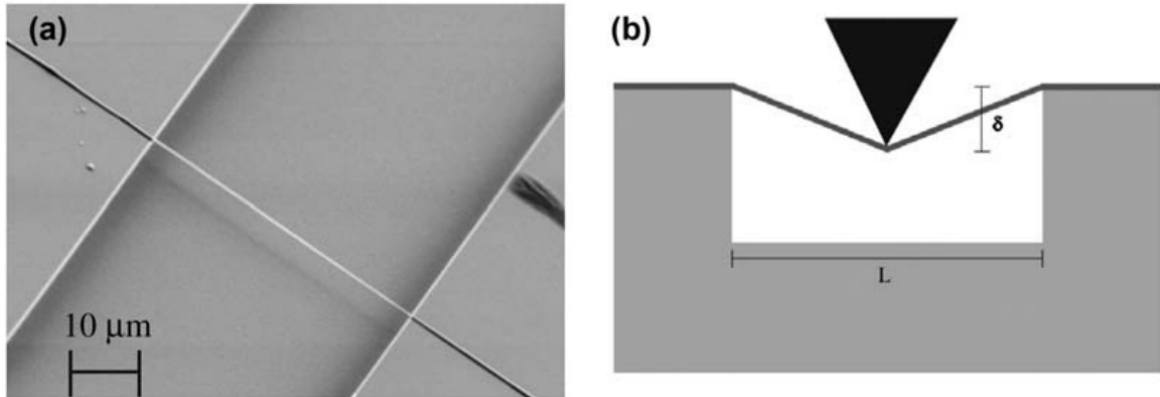
#### 3-1- ویژگی‌های ساختاری و فیزیکی نانوالیاف

نانوالیاف الکترورسی شده در مقایسه با نانو ساختارهای یک‌بعدی حاصل از روش‌های فیزیکی و شیمیایی دیگر، دارای طول بسیار زیادی هستند. از آنجایی که الکترورسی فرایندی پیوسته است، لذا طول الیاف می‌تواند تا چندین کیلومتر ادامه پیدا کند. در فرایند الکترورسی، این الیاف طویل می‌توانند در سه بعد انباشته شده و بافته‌های متخلخل یا غشاهای غیربافتنی تشکیل دهند. علاوه بر این، الیاف تولیدی دارای قطر بسیار کوچک و نسبت سطح به حجم بسیار بزرگی هستند. لازم به ذکر است که نانوالیاف توخالی در مقایسه با نانوالیاف معمولی توپر از نسبت سطح به حجم بزرگ‌تری برخوردارند. این ویژگی در واکنش‌های شیمیایی و به‌ویژه در واکنش‌های کاتالیستی و فوتوکاتالیستی بسیار حائز اهمیت است.

از آنجایی که فرایند الکترورسی با کشش سریع جت تحت میدان الکتریکی و تبخیر حلال همراه است، لذا نیروی برشی زیادی در طی فرایند الکترورسی بر زنجیره پلیمری وارد می‌شود. این نیروی برشی موجب چینش منظم بخشی از زنجیره‌های پلیمری و قرارگیری آن‌ها به‌صورت موازی در کنار یکدیگر می‌شود. انجماد سریع جت پلیمری از برگشت زنجیره‌های منظم به حالت تعادلی اولیه جلوگیری می‌کند. تشکیل مناطق منظم در قسمت‌های مختلف نانوالیاف باعث افزایش بلورینگی ساختار نانوالیاف خواهد شد. افزایش بلورینگی نانوالیاف پلیمری طی فرایند الکترورسی تأثیر قابل‌ملاحظه‌ای روی سایر خواص فیزیکی و مکانیکی داربست تولیدی می‌گذارد.

#### 3-2- خواص مکانیکی نانوالیاف

نانوالیاف الکترورسی شده خواص مکانیکی متفاوت و منحصر به فردی نسبت به حالت بالک از خود نشان می‌دهند. نیاز روزافزون صنعت به تولید الیاف پلیمری با خواص مطلوب باعث رونق تولید مواد الکترورسی شده با خواص مکانیکی ارتقایافته شده است. یکی از روش‌های تعیین خواص مکانیکی نانوالیاف الکترورسی شده استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) برای خم کردن یک رشته الکترورسی شده بر روی یک زیرلایه سیلیکونی به‌صورت شکل 2 است.

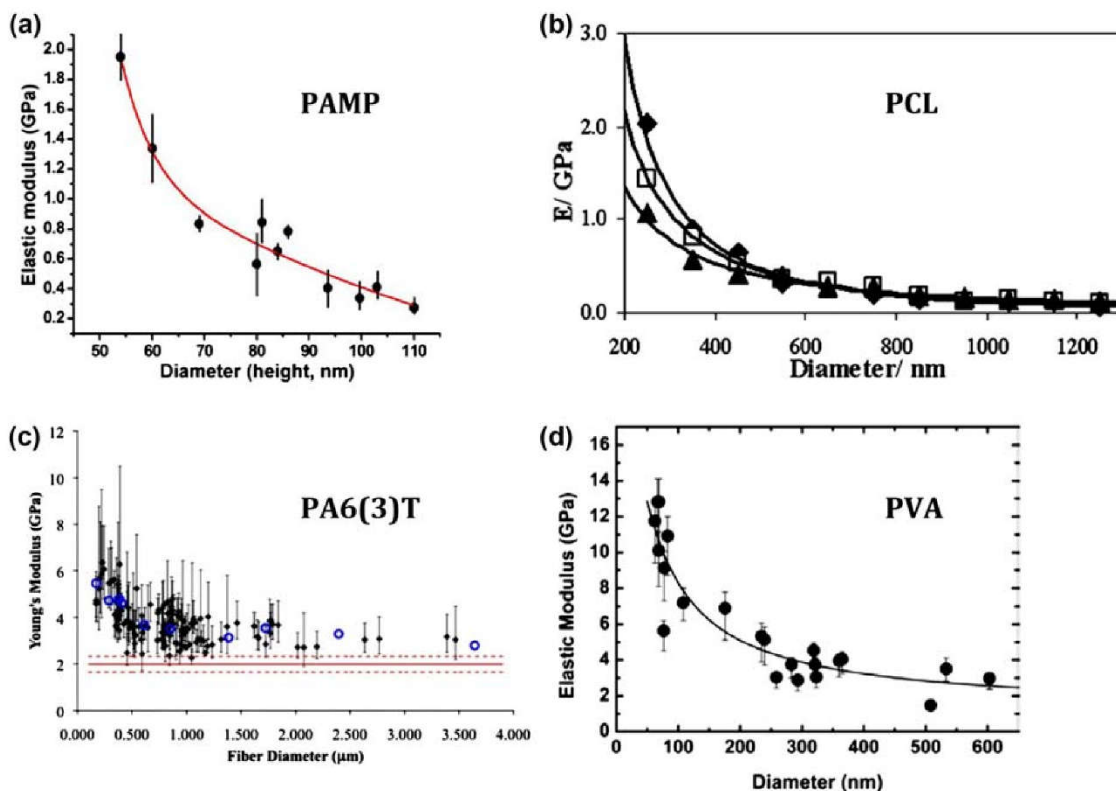


شکل 2- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از یک تک رشته الکترورسی شده روی شیاری از زیرلایه سیلیکونی به همراه شمایی از سطح مقطع پروب هرمی شکل AFM در حال خم کردن رشته برای تعیین نیروی لازم برای خمش آن (خمش مکانیکی).

در روش فوق، مدول الاستیک الیاف الکترورسی شده با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$E_f = \frac{FL^3}{\delta 192I}$$

که در آن  $E_f$  مدول الاستیک رشته با طول  $L$  (عرض شیار) است. دستگاه AFM نیرویی برابر با  $F$  به مرکز رشته وارد می کند تا جابه جایی به مقدار  $\delta$  ایجاد شود (شکل 2). میزان این جابه جایی اساساً به ممان اینرسی (I) رشته به شکل استوانه ای به قطر  $D$  بستگی دارد که با استفاده از رابطه  $I = \pi D^4 / 64$  قابل محاسبه است. مشاهده شده است که الیاف الکترورسی شده پلی اتیلن اکسید (PEO) دارای مدول الاستیک بزرگ تری نسبت به نمونه بالک هستند و الیاف نازک تر خواص مکانیکی بالاتری دارند. مقادیر مدول الاستیک الیاف PEO حاصل از روش فوق تقریباً برابر با مقدار تئوری گزارش شده برای تک بلور PEO است. آزمون های مکانیکی دیگری برای تعیین مدول الاستیک و نیز استحکام کششی الیاف الکترورسی شده در راستای محور الیاف توسعه یافته است. همان طوری که در شکل 3 مشاهده می شود، مدول الاستیک و استحکام کششی الیاف پلیمری مختلف با کاهش قطر الیاف، افزایش پیدا می کند.



شکل 3- منحنی‌های مربوط به تغییرات مدول الاستیک الیاف الکترورسی شده با قطر الیاف برای پلیمرهای مختلف. دلیل بهبود خواص مکانیکی با کاهش قطر نانوالیاف به افزایش اندک اما قابل‌اندازه‌گیری در میزان بلورینگی الیاف پلیمری بر می‌گردد. تحقیقات نشان‌دهنده این واقعیت است که کشیده شدن زنجیره‌های پلیمری طی فرایند الکترورسی منجر به افزایش بلورینگی الیاف می‌شود. با جهت‌گیری زنجیره‌ها در راستای طول الیاف، خواص مکانیکی حین کشش بهبود می‌یابد. کاهش قطر الیاف در طی فرایند الکترورسی با کشش بیشتر جت پلیمری میسر می‌شود. کشش بیشتر جت پلیمری به جهت‌گیری مولکول‌ها در راستای کشش و در نتیجه افزایش نظم و هم‌راستایی مولکول‌ها در راستای کشش (افزایش بلورینگی الیاف) کمک می‌کند. حال با توجه به اینکه ساختار منظم و ایزوتروپ زنجیره‌های پلیمری در داخل جت مایع در طول الکترورسی از نظر ترمودینامیکی ناپایدار است، این سوال پیش می‌آید که آیا امکان رهائش زنجیره پلیمری حین الکترورسی مولکول‌های پلیمری انعطاف‌پذیر و بازگشت آن‌ها به حالت ایزوتروپ پایدار اولیه وجود دارد؟ به نظر می‌رسد چنانچه زنجیره‌های پلیمری، هنگام نشست روی جمع‌کننده دارای تحرک مولکولی کافی باشند، امکان رهائش آن‌ها وجود دارد. عامل مهم در تعیین میزان تحرک زنجیره‌های پلیمری عبارت از حضور حلال باقیمانده در داخل ساختار الیاف الکترورسی شده حین فرایند الکترورسی و پس از نشست آن‌ها روی جمع‌کننده است. برای مثال، الکترورسی الیاف با استفاده از یک حلال با فشار بخار پایین منجر به تبخیر جزئی حلال در طی الکترورسی و باقی ماندن مقدار نسبتاً زیادی از حلال در ساختار الیاف الکترورسی خواهد شد. زنجیره‌های پلیمری در داخل ساختار این الیاف به اصطلاح خیس، دارای تحرک کافی بوده و بلافاصله پس از قرارگرفتن روی سطح جمع‌کننده به حالت ایزوتروپ باز خواهند گشت. به این ترتیب، می‌توان نتیجه گرفت که هرچه قطر نانوالیاف کوچک‌تر باشد، میزان تبخیر حلال موجود در ساختار آن‌ها بیشتر بوده و به دلیل تحرک کمتر زنجیره‌های پلیمری در الیاف الکترورسی شده، بلورینگی و خواص مکانیکی افزایش خواهد یافت.

#### 4- کاربرد نانوالیاف الکترورسی شده

کاربرد عمده نانو ساختارهای حاصل از فرایند الکترورسی در حوزه پزشکی و سلامت است. در اینجا برخی از کاربردهای نانوالیاف در حوزه آرایشی و بهداشتی، دفاعی، مهندسی بافت، فیلتراسیون، حسگرها و غیره به اختصار توضیح داده خواهد شد.

#### 1-4- غشاهای نانوالیافی و لباسهای هوشمند

یکی از مهم‌ترین کاربردهای غشاهای پلیمری، استفاده از آن‌ها در جداسازی محلول‌ها یا مخلوط گازهاست. تحقیقات نشان می‌دهد که غشاهای متخلخل متشکل از الیاف الکترورسی شده نسبت به غشاهای معمولی دارای مقاومت بالاتری در برابر عبور جریان هوا هستند. این در حالی است که مقاومت آن‌ها در برابر عبور بخار آب بسیار کمتر است. به طور کلی، غشای الکترورسی شده قابلیت بالایی در به دام انداختن ذرات آئروسول (پخش ذرات بسیار کوچک جامد یا مایع در یک فاز گازی یا هوا) از خود نشان می‌دهد. با وجود استفاده از لایه‌های بسیار نازکی از الیاف الکترورسی شده، بازده فیلتراسیون بالایی به دست می‌آید. استفاده از پارچه‌های متخلخل و سبک متشکل از نانوالیاف الکترورسی شده، برای ساخت لباس‌های محافظ بسیار مناسب است. در طی سالیان اخیر، عملکرد منحصر به فرد غشای الکترورسی شده در صنایع جداسازی و فیلتراسیون شناخته شده است. کاربرد فیلترهای تجاری بر پایه الیاف الکترورسی شده طی چند دهه گذشته، رشد قابل توجهی داشته است. همچنین، می‌توان با افزودن گونه‌ها و ترکیبات فعال درون ساختارهای نانوالیافی، از آن‌ها به منظور ساخت لباس‌های هوشمند استفاده کرد. این لباس‌ها نسبت به محرک‌های محیطی اعم از تغییرات دما و رطوبت عکس‌العمل نشان می‌دهند.

#### - کاربرد زیست پزشکی

داربست‌های نانوالیافی الکترورسی شده به دلیل ساختار منحصر به فردشان در مهندسی بافت بسیار مورد توجه قرار دارند شبکه‌های سه‌بعدی نانوالیافی حاوی پروتئین به عنوان داربست‌های مصنوعی برای رشد بافت طبیعی بدن انسان مورد استفاده قرار می‌گیرند. مهندسی بافت سعی در طراحی داربست‌های مصنوعی با ترکیب مورفولوژی، خواص مکانیکی-زیستی و ویژگی‌های سطحی نزدیک به بافت طبیعی مورد نظر دارد. در حوزه مهندسی بافت، داربست‌های نانوالیافی الکترورسی شده به دلیل وجود اتصالات عرضی، ساختار متخلخل سه‌بعدی و مساحت سطح نسبتاً بالا و خواص بسیار نزدیک به ایده‌آلی ماتریس‌های خارج سلولی، جایگزین بسیار مناسبی برای بافت تخریب شده بدن انسان به شمار می‌روند. از دیگر کاربردهای داربست‌های نانوالیافی می‌توان به استفاده از آن‌ها به عنوان زخم‌بند اشاره کرد. نانوالیاف پلیمری می‌توانند برای درمان زخم‌ها یا سوختگی‌های پوست انسان و نیز طراحی ادوات انعقاد خون با ویژگی‌های منحصر به فرد به کار روند. الیاف پلیمرهای زیست تخریب پذیر با قطر کوچک به طور مستقیم و به کمک میدان الکتریکی روی موضع آسیب دیده پوست اسپری یا ریسیده می‌شود و بافته الیافی تشکیل شده با تحریک و تسریع رشد پوست طبیعی بدون ایجاد جای زخم یا سوختگی موجب درمان سریع زخم می‌شود. داربست‌های نانوالیافی برای زخم‌بندی معمولاً دارای اندازه تخلخل از 100 نانومتر تا یک میکرون هستند و این مقدار به اندازه کافی کوچک است تا بتواند توسط مکانیزم‌های ذره‌بایی هواپخش زخم را از نفوذ باکتری محافظت کند. این داربست‌ها دارای سطح ویژه بسیار بالایی هستند که نقش مؤثری در جذب مایع و رساندن آن به لایه‌های زیرین پوست دارد. ویژگی‌های زخم‌بند مطلوب شامل فراهم کردن محیطی مناسب در فصل مشترک زخم و زخم‌بند، عایق حرارتی، حفاظت مکانیکی و باکتریایی، قابلیت عبور گاز و سیال، جذب بوی زخم، غیرچسبناک به زخم و قابلیت جداسازی آسان از زخم بدون آسیب زدن به آن، فراهم کردن امکان حذف بافت مرده یا آسیب دیده و ذرات خارجی، غیرسمی، غیرحساسیت‌زا، استریل بودن و عدم باقی ماندن جای زخم است. علاوه بر عملکرد حفاظتی، زخم‌پوش‌های الکترورسی شده دارای پتانسیل بالایی در حوزه دارورسانی هستند.

#### 3-4- محافظ‌های نانوالیافی برای آنزیم‌ها و کاتالیزورها

نانوالیاف پلیمری و سرامیکی به دلیل ابعاد کوچک و مساحت سطح زیاد، محافظ‌های مناسبی در حالت جامد برای کاتالیزورهای متداول و آنزیم‌ها هستند. برخلاف آنزیم‌های محافظت شده با نانوذرات، الیاف حامل آنزیم می‌تواند به راحتی از سیستم‌های واکنش

بازیابی شود. همچنین در برخی از موارد، واکنش‌پذیری آنزیم‌ها و کاتالیزورها با قرارگیری در درون الیاف الکتروریسی شده نسبت به حالتی که در داخل نانوذرات قرار دارند، چندین برابر افزایش می‌یابد.

#### **4-4- حسگرهای نانوالیافی**

از نانوالیاف الکتروریسی شده حاوی مواد فلئوئورسانس می‌توان به‌عنوان حسگرهای فلئوئورسانسی استفاده کرد. امروزه حسگرهای گازی بر پایه نانوالیاف نیز بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این حسگرها به دلیل نسبت طول به قطر بالا و نیز نسبت سطح به حجم زیاد دارای حساسیت بسیار زیادی به محرک‌ها و تغییرات محیطی هستند. نانوالیاف توخالی در مقایسه با نانوالیاف توپر، فعالیت سطحی بالاتری (واکنش‌پذیری سطحی بالا و نرخ نفوذ زیاد به علت ظرفیت نفوذ سطحی بالا) دارند. این ساختارها مسیرهای نفوذ زیادی ایجاد کرده و اجازه نفوذ به لایه‌های زیرین حسگر را به گاز می‌دهند.

#### **4-5- الکترودهای نانوالیافی**

نانوالیاف متخلخل، بستر مناسبی برای ذخیره‌سازی الکترولیت‌های پلیمری بوده و به‌طور گسترده برای تولید باتری‌های لیتیومی با عملکرد عالی مورد استفاده قرار می‌گیرد. هدایت یونی غشاهای متخلخل نانوالیافی با قرارگیری در محلول الکترولیتی افزایش می‌یابد. این پدیده به علت ساختار متخلخل غشاهای نانوالیافی است. ساختار متخلخل این غشاها باعث تسهیل و تسریع انتقال یون‌ها می‌شود.

#### **4-6- الگوهای پیش‌ساخته نانوالیافی به‌عنوان قالب**

نانوالیاف الکتروریسی شده همانند سایر نانوساختارهای یک‌بعدی به‌عنوان الگوهای پیش‌ساخته برای تولید نانوساختارهای یک‌بعدی توخالی مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای این منظور، ابتدا نانوالیاف پلیمری الکتروریسی شده با مواد مورد نظر پوشش داده می‌شود. سپس، الگوی نانوالیافی به صورت انتخابی حذف می‌شود. اخیراً از نانوالیاف الکتروریسی شده به‌عنوان الگو برای تولید کانال‌های نانوسیالی استفاده می‌شود. در این حالت، نانوالیاف حاوی پلی‌کربنات‌های قابل تجزیه با حرارت روی زیرلایه قرار گرفته و سپس با شیشه پوشش داده می‌شود. در نهایت، پس از اینکه نانوالیاف به صورت انتخابی با گرما حذف شد، کانال‌های نانوسیالی به وجود می‌آید. برخلاف کانال‌های تولیدی به روش لیتوگرافی مرسوم، سطح مقطع بیضی‌شکل و گوشه‌های تیز در کانال‌های تولیدی با استفاده از قالب‌های نانوالیاف الکتروریسی شده مشاهده نمی‌شود.

#### **4-7- دستگاه‌های نوری و الکترونی بر پایه نانوالیاف**

در سال‌های اخیر، نانوالیاف الکتروریسی شده با عملکرد الکتریکی و الکتریکی-نوری مشابه نانوسیم‌های فلزی یا نیمه‌رسانای تولیدی به روش‌های دیگر، به دلیل قابلیت بالای آن‌ها در ساخت ناندستگاه‌های الکترونیکی و الکتریکی-نوری مورد توجه قرار گرفته است. خواص الکتریکی نانوالیاف پلی‌آنیلین/PEO بستگی به قطر نانوالیاف الکتروریسی شده دارد.

#### **5- نتیجه‌گیری**

روش الکتروریسی از توانایی تولید انواع میکروالیاف و نانوالیاف پلیمری آلی، سرامیکی و کامپوزیتی با قطر قابل کنترل برخوردار است. همچنین، این روش برای تولید مستقیم نانوالیاف با ساختار هسته-پوسته و توخالی توسعه پیدا کرده است. کنترل مورفولوژی نانوالیاف بسته به کاربرد بالقوه آن‌ها حائز اهمیت فراوانی است. در این مقاله، مهم‌ترین خواص فیزیکی و مکانیکی نانوالیاف بیان شد. به‌طور کلی، تحقیقات در زمینه الکتروریسی منجر به توسعه کاربرد نانوالیاف در طیف وسیعی از حوزه‌ها شده است. تحقیقات در زمینه تولید ساختارهای نانوالیاف متخلخل، هسته-پوسته و توخالی الکتروریسی شده، رویکردهای جدیدی را در طراحی الکترودهای پیشرفته، منابع کاتالیستی و حسگرها ایجاد کرده است. نانوالیاف توخالی با سطح مقطع دایره‌ای، کانال‌های ایده‌آلی برای ساخت سیستم‌های نانوسیالی به شمار می‌روند. علاوه بر این، این ساختارها به‌عنوان الگوهای پیش‌ساخته برای تولید نانوساختارهای یک‌بعدی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

در فیلم زیر توضیحات مختصری درباره تولید نانوالیاف دوجداره و توخالی، عامل دار کردن نانوالیاف و تولید نانوالیاف سرامیکی ارائه شده است.

منابع و مراجع

Bellan, Leon M., Jun Kameoka, and Harold G. Craighead. "Measurement of the Young's moduli of individual polyethylene oxide and glass nanofibres." *Nanotechnology* 16, no. 8 (2005): 1095.

Mitchell, Geoffrey R., ed. *Electrospinning: principles, practice and possibilities*. Royal Society of Chemistry, 2015.

Wendorff, Joachim H., Seema Agarwal, and Andreas Greiner. *Electrospinning: materials, processing, and applications*. John Wiley & Sons, 2012.

Li, Zhenyu, and Ce Wang. *One-dimensional nanostructures: electrospinning technique and unique nanofibers*. Springer, 2013.

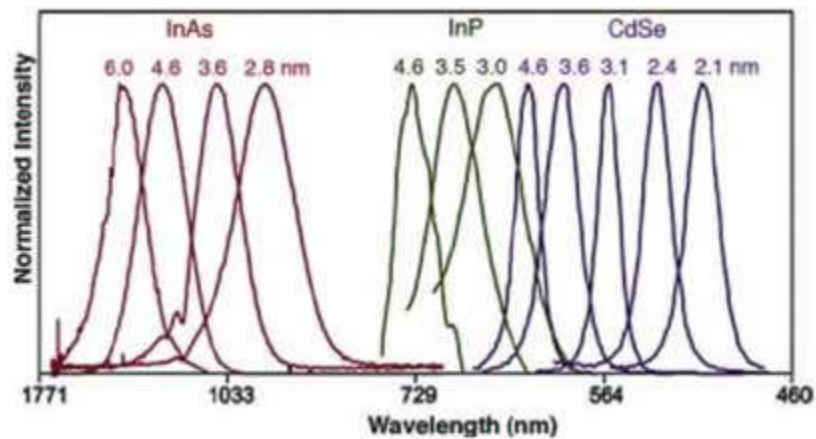
آشنایی با نقاط کوانتومی

هر گاه هر سه بُعد ماده در مقیاس نانومتری قرار گیرد، ساختار حاصل را نقطه کوانتومی می‌نامیم. رفتار نوری نقاط کوانتومی بدین ترتیب است که با تاباندن پرتوی فرابنفش به آن‌ها، نور مرئی با طول موج‌های گوناگون از آن‌ها ساطع می‌شود. در نقاط کوانتومی کوچک‌تر، گاف انرژی بزرگ‌تر است و در نقاط کوانتومی بزرگ‌تر، گاف انرژی کوچک‌تر است. با تاباندن پرتوی فرابنفش به نقاط کوانتومی کوچک‌تر، الکترون‌هایی که به نوار انرژی بالاتر می‌روند، هنگام از دست دادن انرژی اضافی و بازگشت به حالت پایدار، گاف انرژی بزرگ‌تری را طی می‌کنند و لذا پرتوی نور مرئی که ساطع می‌کنند دارای انرژی بیشتر، و متمایل به رنگ آبی است. همچنین با تاباندن پرتوی فرابنفش به نقاط کوانتومی بزرگ‌تر، الکترون‌هایی که به نوار انرژی بالاتر می‌روند، هنگام از دست دادن انرژی اضافی و بازگشت به حالت پایدار، گاف انرژی کوچک‌تری را طی می‌کنند و لذا پرتوی نور مرئی که ساطع می‌کنند دارای انرژی کمتر بوده، و متمایل به رنگ قرمز است

– مقدمه

نقاط کوانتومی – یا نانوکریستال‌ها – در دسته نیمه‌رساناها جای می‌گیرند. نیمه‌رساناها اساس صنایع الکترونیک جدید هستند و در ابزارهایی مانند دیودهای نوری و رایانه‌های خانگی به کار گرفته می‌شوند. اهمیت نیمه‌رساناها در این است که رسانایی الکتریکی این مواد را می‌توان با محرک‌های خارجی مانند میدان الکتریکی یا تابش نور تغییر داد، تا حدی که از نارسا به رسا تبدیل شوند و مانند یک کلید عمل کنند. این خاصیت، نیمه‌رساناها را به یکی از اجزای حیاتی انواع مدارهای الکتریکی و ابزارهای نوری تبدیل کرده است.

نقاط کوانتومی، به خاطر کوچک بودنشان، دسته منحصر به فردی از نیمه‌رساناها به شمار می‌روند. اندازه آنها، معمولاً بین 2 تا 10 نانومتر، یعنی معادل کنار هم قرار گرفتن 10 تا 50 اتم است. در این ابعاد کوچک، مواد رفتار متفاوتی دارند و این رفتار متفاوت قابلیت‌های بی‌سابقه‌ای در کاربردهای علمی و فنی به نقاط کوانتومی می‌بخشد.



شکل 1. نقاط کوانتومی مواد مختلف رنگ‌های متفاوتی دارند.

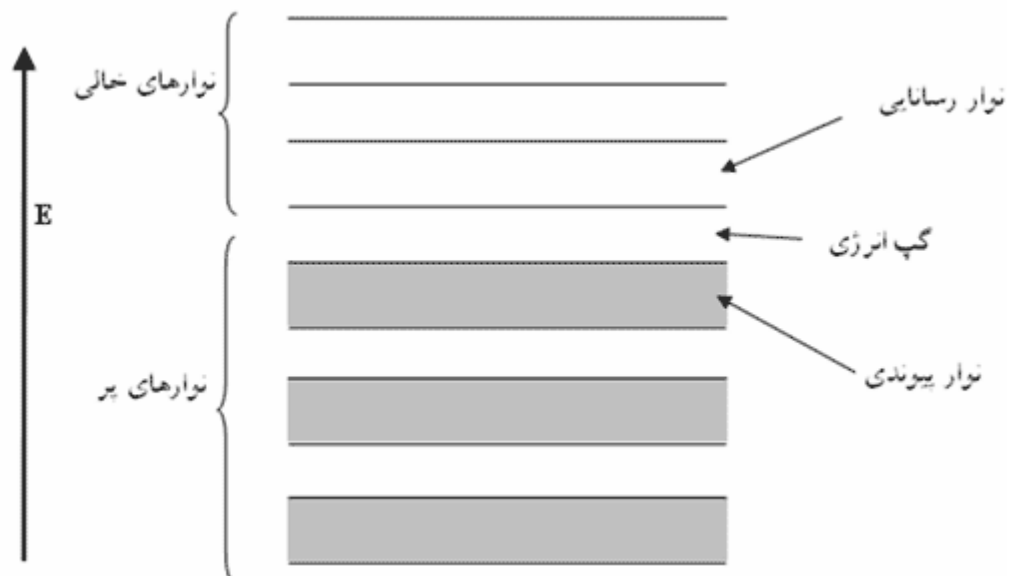
کارآیی نقاط کوانتومی به خاطر قابل تنظیم بودن طول موجی است که بیشترین شدت نور را تابش می‌کند. وقتی نقاط کوانتومی را با محرک نور ماورای بنفش وادار به تابش کنیم، این طول موج، رنگ نقاط کوانتومی را مشخص می‌کند. مقدار این طول موج به جنس و اندازه نقاط کوانتومی بسیار حساس است و روش‌های جدید در فناوری نانو، به تولیدکنندگان آنها توانایی زیادی در کنترل دقیق این طول موج بخشیده است. این خاصیت مهم نقاط کوانتومی، فقط با مکانیک کوانتومی قابل توصیف است که در ادامه به آن اشاره می‌کنیم.

الکترون‌ها در مواد نیمه‌رسانا — در اندازه‌های بسیار بزرگ‌تر از 10 نانومتر — بازه مشخصی از انرژی را دارند. وقتی یک الکترون انرژی متفاوتی از الکترون دیگر دارد، گفته می‌شود که در یک تراز انرژی متفاوت قرار دارد. خاصیت ذاتی الکترون‌ها باعث می‌شود که بیش از دو الکترون نتوانند در یک تراز انرژی قرار بگیرند. در یک توده بزرگ از ماده نیمه‌رسانا، ترازهای انرژی بسیار نزدیک هم هستند؛ آن‌قدر نزدیک که به صورت یک بازه پیوسته توصیف می‌شوند، یعنی تفاوت انرژی دو تراز مجاور در حد صفر است. خاصیت دیگر مواد نیمه‌رسانا این است که درون بازه پیوسته انرژی‌های یک گپ (شکاف، فاصله) وجود دارد، یعنی الکترون‌ها مجاز به داشتن انرژی در این گپ نیستند. الکترون‌هایی که ترازهای پایین گپ را اشغال می‌کنند «الکترون‌های ظرفیت در باند ظرفیت» و الکترون‌های ترازهای بالای گپ «الکترون‌های رسانش در باند رسانش» نامیده می‌شوند. در مواد نیمه‌رسانا به حالت توده‌ای، درصد بسیار کمی از الکترون‌ها در نوار رسانش قرار می‌گیرند و بیشتر الکترون‌ها در نوار ظرفیت قرار می‌گیرند، به طوری که آنها را تقریباً پُر می‌کنند. همین پدیده باعث می‌شود که مواد نیمه‌رسانا در حالت عادی (غیربرانگیخته) نارسای جریان الکتریکی باشند. اگر الکترون‌های بیشتری بخواهند در باند رسانش قرار گیرند، باید انرژی کافی برای بالارفتن از



گپ انرژی دریافت کنند. تحریک با نور، میدان الکتریکی یا گرما می‌تواند تعدادی از الکترون‌ها را از نوار ظرفیت به نوار رسانش بفرستد. در این حالت، تراز ظرفیتی که خالی می‌شود، «حفره» نام دارد، زیرا در طی این رویداد، یک حفره موقت در نوار ظرفیت به وجود می‌آید.

تحریکی که باعث جهش الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش و ایجاد حفره می‌شود، باید انرژی بیشتر از پهنای گپ داشته باشد. انرژی پهنای گپ در نیمه‌رساناهای توده‌ای، مقدار ثابتی است که تنها به ترکیب آن مواد بستگی دارد. الکترون‌هایی که به نوار رسانش برانگیخته شده‌اند، بعد از مدتی دوباره به نوار ظرفیت برمی‌گردند. در این بازگشت، ابتدا الکترون‌ها جهش‌های بسیار کوچکی می‌کنند و از طریق لرزش‌های گرمایی انرژی‌شان را به باقی توده ماده منتقل می‌کنند که در نتیجه انرژی به پایین‌ترین تراز سطح در نوار رسانش می‌رسد و سپس با تابش انرژی به صورت نور، به نوار ظرفیت منتقل می‌شوند. از آنجا که گپ انرژی نیمه‌رسانا کاملاً معین است، نور تنها در طول موج معینی تابش می‌شود.



شکل 2. گپ انرژی در مواد نیمه‌رسانا

در نقاط کوانتومی امکان تغییر اندازه گپ انرژی وجود دارد. می‌توان با این امکان، طول موج نور تابش شده را تنظیم کرد. نقاط کوانتومی هم از مواد نیمه‌رسانا تشکیل شده‌اند. الکترون‌ها در نقاط کوانتومی بازه‌ای از انرژی‌ها را دارند. مفاهیم تراز انرژی، گپ انرژی، نوار رسانش و نوار ظرفیت هم هنوز معتبرند. با این حال، یک تفاوت بارز وجود دارد: وقتی یک الکترون به نوار رسانش برانگیخته می‌شود، باید به طور حقیقی، مقداری هم در ماده جابه‌جا شود. این فاصله کوچک را به احترام نیلز بور، فیزیکدان دانمارکی، «شعاع بور» می‌نامند. در توده ماده این جابه‌جایی بسیار کوچک‌تر از ابعاد جسم است، به طوری که الکترون به راحتی می‌تواند در ماده به اندازه لازم جابه‌جا شود. اما اگر کریستال نیمه‌رسانا در حد شعاع بور کوچک باشد، دیگر قواعد توده ماده بر آن حاکم نیست. در این حالت، دیگر نمی‌توان انرژی‌های مجاز را پیوسته در نظر گرفت و بین هر دو تراز انرژی فاصله می‌افتد. تحت این شرایط، ماده نیمه‌رسانا دیگر خاصیت‌های حالت توده‌ای خود را از دست می‌دهد. این اختلاف تأثیر زیادی روی شرایط جذب یا تابش نور در نیمه‌رسانا دارد.

از آنجا که ترازهای انرژی در نقاط کوانتومی دیگر پیوسته نیستند، کاستن یا افزودن تعدادی اتم به نقطه کوانتومی، باعث تغییر در حاشیه گپ انرژی می‌شود. تغییر نحوه چیده شدن اتم‌ها در سطح نقطه کوانتومی هم باعث تغییر انرژی گپ می‌شود، که باز هم به دلیل اندازه بسیار کوچک این نقاط است. اندازه گپ انرژی در نقطه کوانتومی همیشه بزرگ‌تر از حالت توده ماده است. یعنی الکترون‌ها برای جهش از روی گپ، باید انرژی بیشتری آزاد کنند. بنابراین، نور تابش شده هم باید طول موج کوتاه‌تری داشته باشد،

یا به اصطلاح، انتقال به آبی یافته باشد. این خاصیت باعث ایجاد قابلیت تنظیم طول موج تابشی، و در واقع انتخاب رنگ دلخواه برای نقاط کوانتومی می‌گردد.

## 2- روش ساختن نقاط کوانتومی

برای ساختن نقاط کوانتومی می‌توان هم از روش‌های بالا به پایین و هم از روش‌های پایین به بالا استفاده کرد. روش‌های پایین به بالا امکان تولید انبوه و ارزان نقاط کوانتومی را ایجاد کرده‌اند. مزیت استفاده از روش‌های بالا به پایین، در امکان کنترل بیشتر محل نقاط کوانتومی و جاسازی آنها درون مدارهای الکترونیکی یا ابزارهای آزمایش است.

یکی از روش‌های پایین به بالا، سنتز کلئیدی است. در این روش، نمک‌های فلزی به صورت محلول تحت شرایط کنترل‌شده، به حالت بلوری درمی‌آیند. مهم‌ترین مرحله در این روش، جلوگیری از بزرگ شدن بیش از حد مطلوب این بلورهای نانومتری است که با تغییر دما یا افزودن مواد خاتمه‌دهنده واکنش یا تثبیت‌کننده‌ها صورت می‌گیرد. در این حالت، برای جلوگیری از به هم پیوستن ذرات کوانتومی، آنها را با یک لایه از سورفکتانت‌ها می‌پوشانند. هر چه مراحل سنتز دقیق‌تر کنترل شوند ذرات یکنواخت‌تری به وجود می‌آیند.

نوع خاصی از نشانندن لایه‌های نازک با استفاده از واکنش‌های الکتروشیمیایی هم از روش‌های دیگر پایین به بالا برای ساختن نقاط کوانتومی هستند.

در روش‌های بالا به پایین، نقاط کوانتومی به صورت نقطه به نقطه روی سطوح سیلیکون حک می‌شوند. این کار با استفاده از لیتوگرافی پرتو الکترونی یا لیتوگرافی قلم آغشته در ابعاد بسیار ریز امکان‌پذیر است. در این حالت، می‌توان به دقت محل قرارگیری نقاط کوانتومی را کنترل کرد و با طراحی مدارهای مناسب در اطراف آنها، بین یک یا چند نقطه کوانتومی با دنیای ماکروسکوپی ارتباط برقرار کرد.

## 3- کاربردهایی برای نقاط کوانتومی

### 3-1- نشانگرهای بیولوژیکی

امکان تابش در فرکانس‌های مطلوب، نقاط کوانتومی را ابزاری کارآمد برای نشانه‌گذاری و تصویربرداری از سلول‌های موجودات زنده ساخته است.



شکل 3. نمونه‌ای از استفاده نقاط کوانتومی

می‌توان نقاط کوانتومی را به انتهای بیومولکول‌های بزرگ مانند پروتئین‌ها یا رشته‌های DNA متصل کرد و از آنها برای شناسایی و ردیابی بیماری‌های درون بدن موجودات زنده استفاده کرد. تنوع طول موج‌های تابش نقاط کوانتومی این امکان را فراهم آورده است که هم‌زمان چندین نشانگر را در اجزای سلول زنده به کار برد و از نحوه و میزان برهم‌کنش آنها مطلع شد. پیش از این از مولکول‌های رنگی برای این کار استفاده می‌شد که تنوع کمتری از نقاط کوانتومی از نظر رنگ دارند و بیشتر باعث اختلال در فعالیت سلول‌های زنده می‌شوند و برای به‌کارگیری در درون بدن موجودات زنده مناسب نیستند.

## 2-3- دیوهای نورانی سفید

قابلیت تنظیم اندازه گپ انرژی با نقاط کوانتومی، این قابلیت را در اختیار ما می‌گذارد که آنها را به عنوان دیود نورانی به کار بگیریم. به این ترتیب، می‌توان به بازه بیشتری از رنگ‌ها دست یافت و منابع نور با کارایی بسیار بالا ایجاد کرد. همچنین با ترکیب نقاط کوانتومی با ابعاد مختلف، می‌توان منابع پربازده برای تولید نور سفید ایجاد کرد، زیرا همه آنها را می‌توان از یک طریق برانگیخت.

می‌دانیم که نور سفید را می‌توان به نورهایی با رنگ‌های مختلف تجزیه کرد؛ مانند همان چیزی که در رنگین‌کمان مشاهده می‌کنیم. معکوس این حالت هم امکان‌پذیر است، یعنی می‌توان با ترکیب سه پرتو نوری یا بیشتر، با طول موج‌های مختلف، نوری تولید کرد که سفید به نظر بیاید. با آنکه نقاط کوانتومی در ابعاد مختلف طول موج‌های مختلفی تابش می‌کنند، اما همه آنها را می‌توان با یک پرتو نور دارای طول موجی در محدوده ماورای بنفش تحریک کرد. درست مانند شکل (ارن‌های رنگی) که همه محلول‌ها تحت تابش یک منبع قرار دارند. حال اگر سه تا از این محلول‌ها، و حتی بیشتر، را مخلوط کنیم، با جذب نور ماورای بنفش، نور سفیدرنگی از خود ساطع می‌کنند. چون طیف تابشی نقاط کوانتومی بسیار باریک‌تر از لامپ‌های التهابی است، دیگر اتلاف انرژی به صورت نور مادون قرمز، که در روشنایی لامپ بی‌تأثیر است، وجود ندارد. در نتیجه، منبع نور سفید با بازدهی بسیار بیشتری خواهیم داشت.

## 2-3- اتم‌های مصنوعی

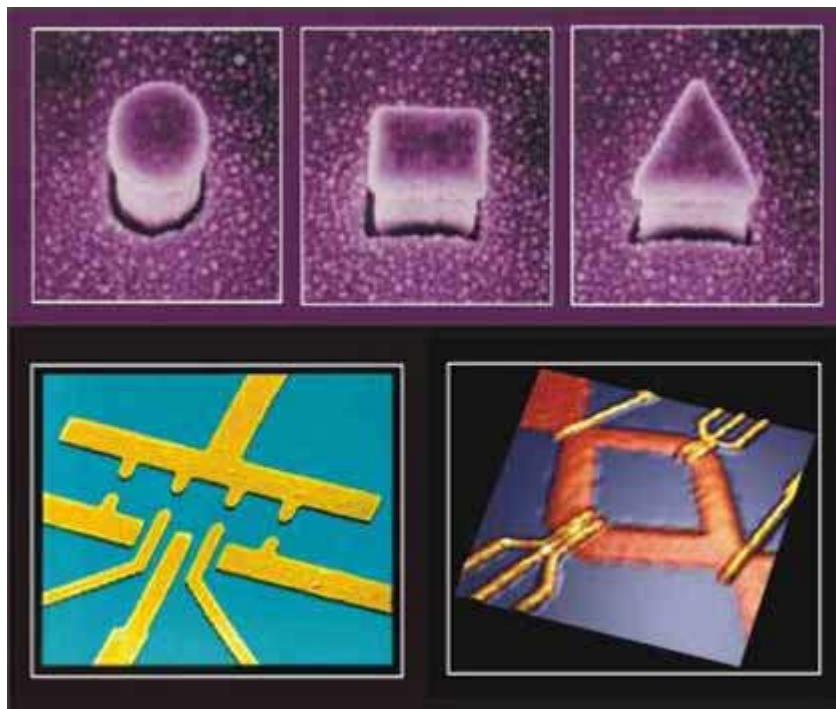
باردار کردن نقاط کوانتومی، به علت کوچکی، به سادگی باردار کردن اجسام بزرگ نیست. برای اضافه کردن هر الکترون به یک نقطه کوانتومی، باید بر انرژی الکترواستاتیک بین الکترون‌های روی نقطه کوانتومی غلبه کرد. این کار را با اعمال میدان الکتریکی انجام می‌دهند. الکترون‌هایی که به نقاط کوانتومی اضافه می‌شوند، در ترازهای گسسته انرژی قرار می‌گیرند. این ترازها شبیه ترازهای مختلف اتم‌های عناصرند. به همین علت، به این نقاط کوانتومی باردار شده «اتم‌های مصنوعی» می‌گویند که خواصی متفاوت از اتم‌های عناصر طبیعی دارند. این اتم‌ها، امروزه موضوع تحقیقات وسیعی هستند و تعدادی از آنها به نام اولین کسی که این آزمایش‌ها را بر روی آنها انجام داده، نامگذاری شده است.

## 2-3- عناصر مدارهای نوری

یکی از اصلی‌ترین چالش‌های صنعت ارتباطات، سرعت انتقال داده‌هاست که در حال حاضر به علت محدودیت طبیعی نیمه‌رساناهای توده‌ای در جذب و پاسخ به سیگنال، نمی‌تواند بیشتر از این شود. قابلیت تنظیم انرژی گپ و به تبع آن طیف جذبی و خواص ویژه نقاط کوانتومی، می‌تواند بر این مشکل فائق آید. نقاط کوانتومی همچنین قابلیت ایجاد لیزرهای کارآمدتر با اغتشاش کمتر برای ارتباطات سریع‌تر را فراهم می‌کنند.

## 2-3- مولدهای انرژی خورشیدی

در نبود سوخت‌های فسیلی، یکی از منابع مهم تولید انرژی الکتریکی، تابش خورشید است. مشکل اصلی مولدهای کنونی انرژی خورشیدی، هزینه بالا و کارایی کم آنهاست. سلول‌های خورشیدی از مواد نیمه‌رسانا تشکیل شده‌اند که با جذب نور خورشید، الکترون‌ها را به ترازهای باند رسانش هدایت می‌کنند و به نحوی باعث ایجاد نیروی محرکه الکتریکی می‌شوند. بازدهی سلول‌های خورشیدی توسط طیف جذبی آنها که از خواص ذاتی نیمه‌رساناهای توده‌ای است، تعیین می‌شود. با طراحی نقاط کوانتومی که بیشترین هم‌پوشانی را در طیف جذبی با طیف نور خورشید داشته باشند، می‌توان بازدهی مولدهای انرژی خورشیدی را تا بیش از 90 درصد افزایش داد.



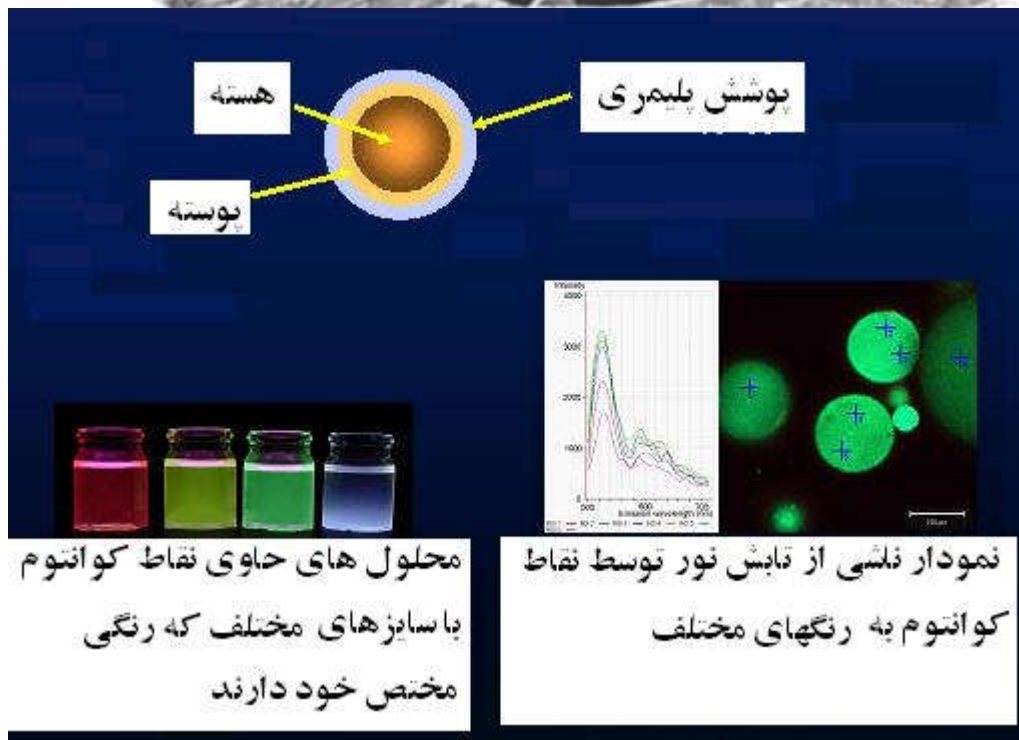
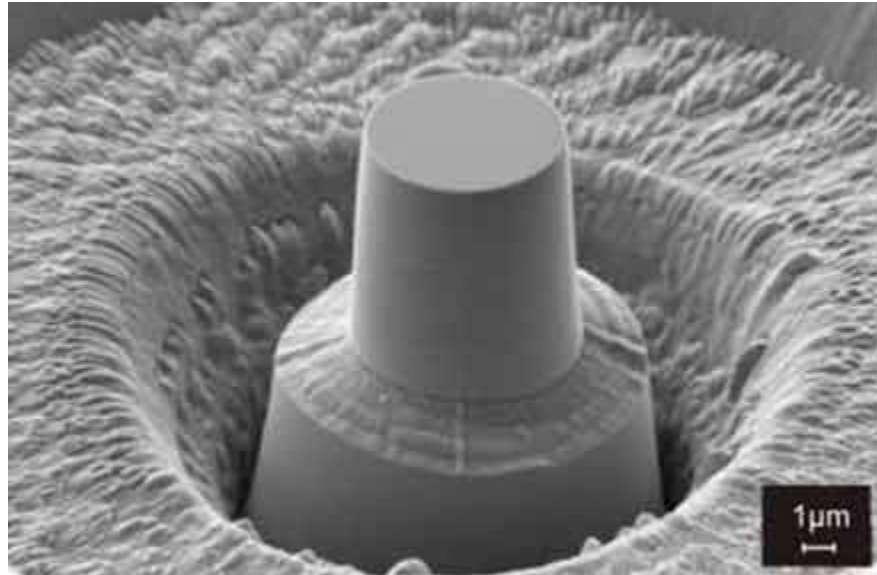
شکل 4. نقاط کوانتومی با طراحی‌های مختلف

با استفاده از لیتوگرافی پرتو الکترونی می‌توان نقاط کوانتومی را در محل مشخصی حک کرد با طراحی مدارهای مناسب اطراف آنها، بین یک یا چند نقطه کوانتومی با دنیای ماکروسکوپی ارتباط برقرار کرد.

### 3-6- کاربردهای دیگری از نقاط کوانتومی

نقاط کوانتومی، بلورهایی نانومتری هستند که از خود نور ساطع می‌کنند. طول موج نور ساطع شده از آنها به اندازه بلور بستگی دارد. به دلیل اینکه الکترون‌ها در این بلورهای نانومتری به روش یکسانی رفتار می‌کنند، آنها را نقاط کوانتومی می‌نامند. موادی از قبیل سولفید سرب، سولفید روی، فسفات ایندیوم و غیره بسته به اندازه، طول موج یا رنگ معینی از نور را پس از تحریک الکترون‌ها با استفاده از یک منبع خارجی از خود ساطع می‌کنند. انتشار نور توسط نقاط کوانتومی در تشخیص‌های پزشکی کاربرد فراوانی دارد. این نقاط به صورت برجسب فلئورسانتی عمل می‌کنند با این تفاوت که در برابر درخشان شدن خاصیت و توانایی خود را از دست نمی‌دهند و در برابر تعداد سیکل‌های تحریک و انتشار نور مقاومت بیشتری از خود نشان می‌دهند.

نقاط کوانتومی می‌توانند به گونه‌ای تنظیم شوند که در رنگ‌های مختلف با یک طول موج نور معین بدرخشند. به عبارتی می‌توانیم نقاط کوانتومی را بسته به فرکانس مورد نیاز نور انتخاب کنیم و باعث شویم تا یک گروه از نقاط کوانتومی مشابه گروه دیگری با یک طول موج بدرخشند. این امر به برچسب‌های چندگانه امکان می‌دهد تا با استفاده از یک منبع نور وارد ردیابی شوند. در دانشگاه فنی جورجیا و مرکز تحقیقات کمبریج از نقاط کوانتومی در تصویربرداری سلول‌های تومور در موش استفاده شده است. این نقاط کوانتومی از هسته‌های کادمیومی به قطر 5 نانومتر که با سولفید سلینید پوشیده شده بودند، درست شده بودند و توسط پوششی از پلیمر محافظت می‌شدند تا از حمله آنتی‌بادی‌های بدن موش به آنها و نیز نشت یون‌های کادمیوم و سلینیوم سمی در بدن جلوگیری شود.



## شکل 5. استفاده از نقاط کوانتومی برای تشخیص سرطان

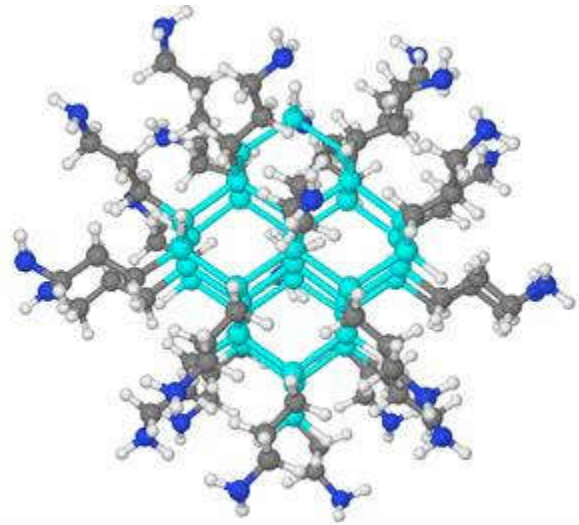
به پوسته خارجی این نقاط کوانتومی آنتی‌بادی‌هایی متصل شد تا به صورت هدفمند به سلول تومور پرستات متصل شوند. نقاط کوانتومی با کمک جریان خون و از طریق تزریق وارد بدن شده و در محل تومور جمع شدند تا علاوه بر ایجاد قابلیت آشکارسازی در تصویربرداری، به درمان و نابودی این سلول‌های تومور نیز کمک کنند.

امروزه از نقاط کوانتومی در تشخیص مرز واقعی بین سلول‌های سالم و سلول‌های تومور در مغز کمک گرفته می‌شود. تیمی از محققان از بنیاد کلینیک کلیولند اعلام داشته‌اند که نقاط کوانتومی در هنگام تزریق به حیوانات مبتلا به تومور مغزی در محل تومور تجمع می‌کنند این نقاط کوانتومی قابل رؤیت هستند و حتی زمانی که تحت تابش قرار نمی‌گیرند نیز مرئی هستند. نتایج کار این تیم تحقیقاتی در مجله نئوسرجری درج شده است. بر این اساس زمانی که حجم زیادی از نقاط کوانتومی به موش‌های مبتلا به تومور مغزی تزریق شد، نانوکریستال‌های فلئوروسانت در سلول‌های ایمنی موش‌ها (ماکروفاژها) تجمع می‌کنند. این سلول‌ها می‌توانند از سد بین مغز و خون بگذرند و در اطراف سلول‌های مغزی جای گیرند. زمانی که نور آبی یا نور ماورای بنفش به آنها تابانده می‌شود از خود نور فلئوروسانس قرمز ساطع می‌کنند. محقق این نور را با استفاده از دوربین‌های دیجیتالی ویژه، وسایل اسپکتروسکوپی اپتیکی یا میکروسکوپ فلئوروسانس میدان تاریک دریافت می‌کنند و بدین ترتیب مکان دقیق تومور و حد فاصل آن با بافت سالم را تعیین می‌کنند.

## 4- نقاط کوانتومی و رها کردن تخم‌مرغ‌ها!

هنگامی که ابعاد یک ماده به صورت پیوسته از مقیاس بزرگ به مقیاس کوچک کاهش یابد، خواص ماده در ابتدا ثابت می‌ماند، اما به تدریج با نزدیک شدن این ابعاد به محدوده فناوری نانو (محدوده بین 1 تا 100 نانومتر) خواص ماده تغییرات چشم‌گیری می‌یابد. این تغییرات شدید در خواص ماده دلایل گوناگونی دارد که تا کنون در تعدادی از مقالات سایت به برخی از آن‌ها اشاراتی شده است.

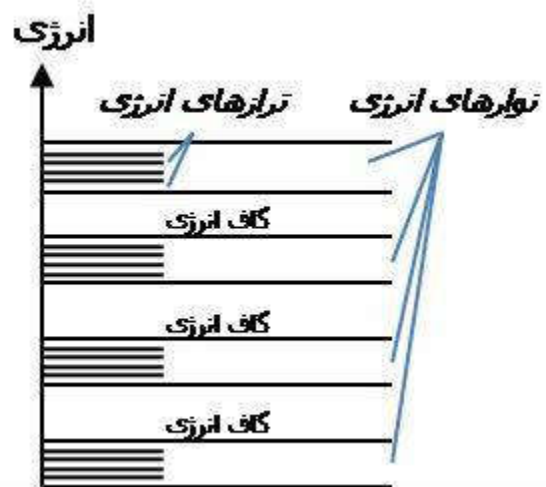
همان‌طور که می‌دانیم همه مواد پیرامون ما دارای سه بعد هستند. اگر یک بعد ماده تا مقیاس نانو کوچک شود اما دو بعد دیگر در مقیاس بزرگ باشد، ساختاری پدید می‌آید که آن را چاه کوانتومی (Quantum Well) می‌گوییم. هر گاه دو بعد ماده تا مقیاس نانو کوچک شود اما یک بعد دیگر در مقیاس بزرگ باشد، ساختار حاصل را سیم کوانتومی (Quantum Wire) می‌گوییم و در نهایت، هر گاه هر سه بعد ماده در مقیاس نانومتری قرار گیرد، ساختار حاصل را نقطه کوانتومی (Quantum Dot) می‌نامیم. در واقع؛ نقاط کوانتومی کریستال‌هایی در حد نانو هستند که ویژگی اصلی آن‌ها انتشار نور است. البته باید توجه کنیم که فقط ورود یک یا دو یا سه بعد از ابعاد یک ماده به محدوده نانومتری، موجب نمی‌شود که ما آن ساختار را کوانتومی بنامیم؛ بلکه این ابعاد باید آن قدر کوچک شوند که خواص ماده از قوانین فیزیک کلاسیک قابل توجیه نباشند و فقط فیزیک کوانتوم بتواند رفتار ماده را توجیه کند.



شکل 6- هر گاه هر سه بعد ماده در مقیاس نانومتری قرار گیرد، ساختار حاصل را نقطه کوانتومی (Quantum Dot) می‌نامیم. در این شکل یک نقطه کوانتومی در سطح ساختار اتمی نشان داده شده است (شکل نقطه کوانتومی سیلیکون).

#### 1-4- مکانیسم انتشار نور در جامدات

بر اساس نظریه نواری، همه جامدات شامل تعدادی نوار انرژی هستند. هر نوار انرژی نیز دارای تعدادی تراز انرژی است و در هر تراز انرژی، فقط دو الکترون می‌تواند قرار گیرد. بین نوارهای انرژی، فاصله‌ای وجود دارد که هیچ الکترونی نمی‌تواند درون آن قرار گیرد. این فاصله را گاف انرژی می‌گوییم.



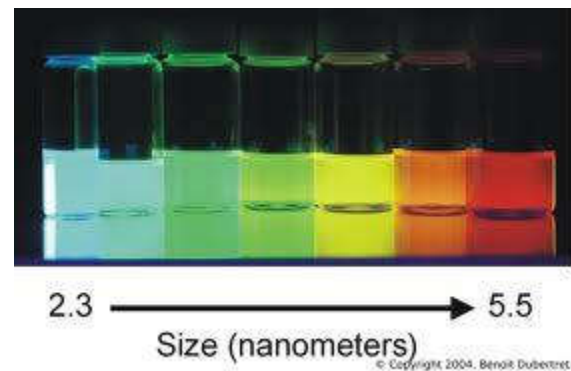
شکل 7- هر نوار انرژی نیز دارای تعدادی تراز انرژی است و در هر تراز انرژی فقط دو الکترون می‌تواند قرار گیرد. بین نوارهای انرژی، فاصله‌ای وجود دارد که هیچ الکترونی نمی‌تواند درون آن قرار گیرد. این فاصله را گاف انرژی می‌گوییم.

هنگامی که پرتوی فرابنفش به جسم جامد برخورد می‌کند، الکترون‌ها با جذب انرژی آن، از یک نوار انرژی به نوار انرژی بالاتر می‌روند. اندکی بعد، الکترون‌ها با از دست دادن انرژی جذب شده، به حالت پایدار خود بر می‌گردند و بدین ترتیب، انرژی جذب شده را به صورت پرتوهای نور مرئی (یا همان فوتون) ساطع می‌کنند. هر چه گاف انرژی بزرگ‌تر باشد، انرژی پرتوهای نور مرئی که

از جسم ساطع می‌شود، بیشتر است و پرتوهای نور مرئی به سمت رنگ آبی تمایل می‌یابند. در مقابل، هر چه گاف انرژی کوچک‌تر باشد، انرژی پرتوهای نور مرئی که از جسم ساطع می‌شود، کمتر است و پرتوهای نور مرئی به سمت رنگ قرمز تمایل می‌یابند.

## 4-2- رفتار نوری نقاط کوانتومی

نقاط کوانتومی شامل موادی از قبیل سولفید سرب، سولفید روی، سلنید کادمیوم و فسفات ایندیوم هستند. رفتار نوری نقاط کوانتومی بدین ترتیب است که با تاباندن پرتوی فرابنفش به آن‌ها، نور مرئی با طول موج‌های گوناگون از آن‌ها ساطع می‌شود. نکته مورد توجه این است که طول موج نوری که از نقاط کوانتومی ساطع می‌شود به اندازه نقاط کوانتومی بستگی دارد. هر چه نقاط کوانتومی کوچک‌تر باشند، ساختار بانندی آن به گونه‌ای است که فاصله بین نوارهای انرژی در آن بیشتر است و هر چه نقاط کوانتومی بزرگ‌تر باشند، ساختار بانندی آن به گونه‌ای است که فاصله بین نوارهای انرژی در آن کمتر است. یعنی در نقاط کوانتومی کوچک‌تر، گاف انرژی بزرگ‌تر است و در نقاط کوانتومی بزرگ‌تر، گاف انرژی کوچک‌تر است. بنابراین، با تاباندن پرتوی فرابنفش به نقاط کوانتومی کوچک‌تر، الکترون‌هایی که به نوار انرژی بالاتر می‌روند، هنگام از دست دادن انرژی اضافی و بازگشت به حالت پایدار، گاف انرژی بزرگ‌تری را طی می‌کنند و لذا پرتوی نور مرئی که ساطع می‌کنند دارای انرژی بیشتر و متمایل به رنگ آبی است. همچنین با تاباندن پرتوی فرابنفش به نقاط کوانتومی بزرگ‌تر، الکترون‌هایی که به نوار انرژی بالاتر می‌روند، هنگام از دست دادن انرژی اضافی و بازگشت به حالت پایدار، گاف انرژی کوچک‌تری را طی می‌کنند و لذا پرتوی نور مرئی که ساطع می‌کنند دارای انرژی کمتری بوده، و متمایل به رنگ قرمز است.

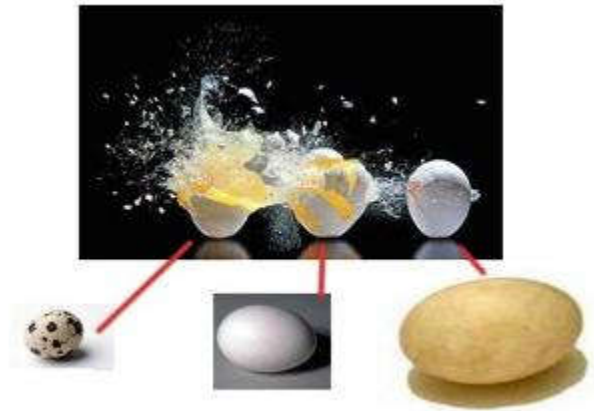


شکل 8- با بزرگ شدن ابعاد نقاط کوانتومی، طیف نور تابشی آنها از رنگ آبی به سمت رنگ قرمز میل می‌کند.

## 4-3- آزمایش رها کردن تخم مرغ‌ها

به منظور بهتر به خاطر سپردن رفتار نوری نقاط کوانتومی می‌توانید آزمایش زیر را انجام دهید. (البته تبعات آن با شماسا!) یک تخم بلدرچین، یک تخم مرغ و یک تخم غاز تهیه کنید (قطر متوسط تخم بلدرچین، تخم مرغ و تخم غاز به ترتیب 5/1 سانتی‌متر، 5 سانتی‌متر و 8 سانتی‌متر است). هر سه را در ارتفاع تقریباً 25 سانتی‌متری سطح زمین بگیرید و هم زمان رها کنید. بهتر است از شخص دیگری هم کمک بخواهید. نتیجه را به دقت مشاهده کنید (برای مشاهده دقیق‌تر می‌توانید با دوربین گوشی تلفن همراه خود از صحنه فیلم بگیرید و آن را چند بار مشاهده کنید). تخم غاز که از همه بزرگ‌تر است می‌شکند، اما شکنندگی آن زیاد نیست. تخم غاز مانند نقطه کوانتومی بزرگ است که نور مرئی که از آن ساطع می‌شود در محدوده طیف نور کم انرژی است (متمایل به قرمز). تخم مرغ که اندازه متوسطی دارد نیز می‌شکند، و مانند نقطه کوانتومی متوسطی رفتار می‌کند که نور مرئی در محدوده طیف نوری با انرژی متوسط ساطع می‌کند، در نهایت تخم بلدرچین بیش از دیگران می‌شکند و آسیب می‌بیند. تخم بلدرچین مانند نقطه کوانتومی کوچک است که نور مرئی که از آن ساطع می‌شود در محدوده طیف نوری پر انرژی است (متمایل به آبی).





شکل 9- آزمایش رها کردن تخم غاز، تخم مرغ و تخم بلدرچین

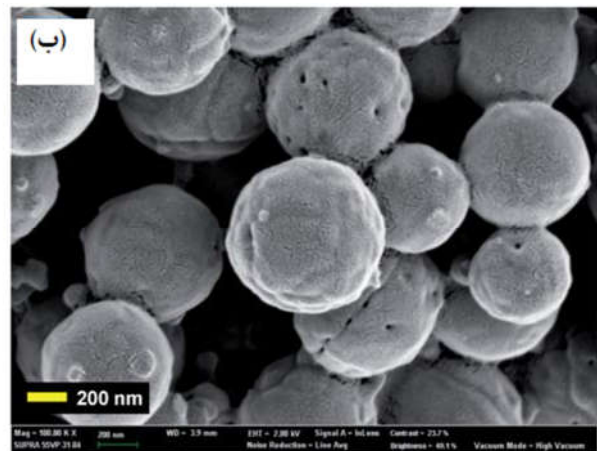
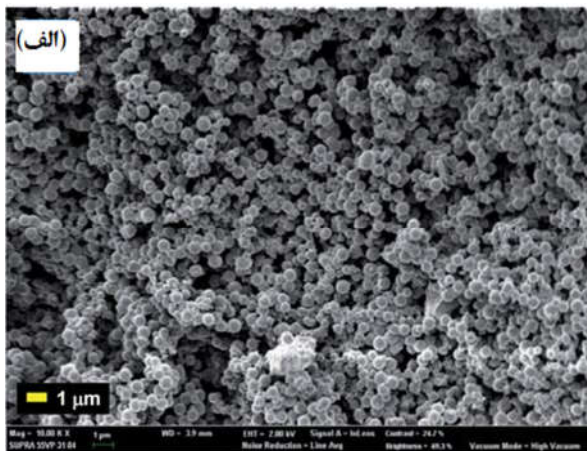
## 5- نتیجه

نقاط کوانتومی به عنوان یک ساختار پرکاربرد در فناوری نانو بسیار مورد توجه است. کاربردهای گوناگون آن از علوم پزشکی، علوم زیستی و فناوری زیستی گرفته تا الکترونیک، لیزر، آشکارساز و غیره موجب اهمیت زیاد این ساختارها در فناوری نانو شده است.

### معرفی نقاط کوانتومی (Quantum dots)

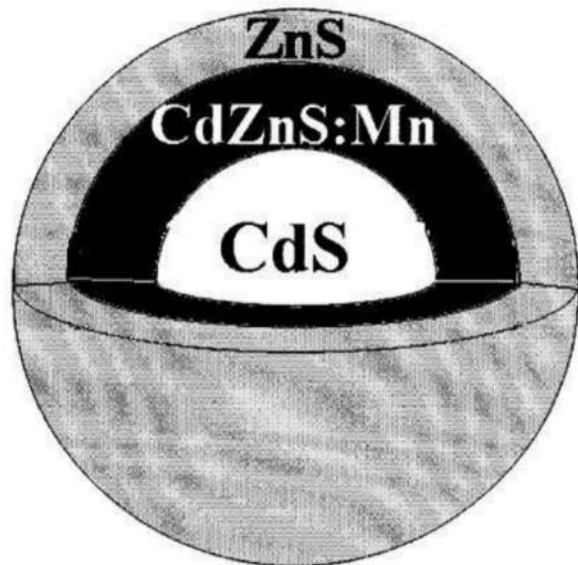
نقاط کوانتومی به نانوبلورهای نیمه‌هادی (در حدود 1-10 نانومتر) گفته می‌شود. نقاط کوانتومی به طور گسترده‌ای در دیودهای نشردهنده نور، لیزرها، تصویربرداری از بدن موجودات زنده و سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این مقاله، به طور اجمالی به معرفی نقاط کوانتومی پرداخته می‌شود و خواص نوری آن‌ها مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. سپس انواع روش‌های سنتز، شیمی سطح نقاط کوانتومی و هم‌چنین سمیت و کاربردهای این نقاط به طور مفصل مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

نقاط کوانتومی، به بلورهای نیمه‌هادی در ابعاد نانو (1-10 نانومتر) اطلاق می‌شود. این نانوساختارها شامل 200 تا 10000 اتم تشکیل بوده و اندازه آن‌ها تقریباً برابر با اندازه یک پروتئین درشت است. شکل 1 تصویر SEM از کامپوزیت مزوپوروس هماتیت-نقاط کوانتومی کربنی را نشان می‌دهد.



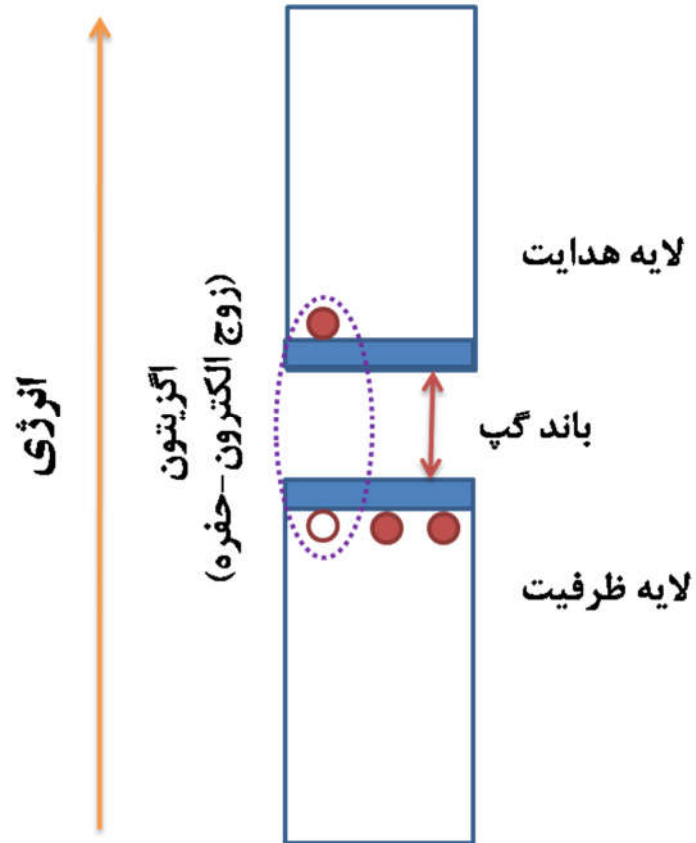
شکل 1- تصویر SEM از کامپوزیت مزوپوروس هماتیت-نقاط کوانتومی کربنی.

ساختار نقاط کوانتومی معمولاً به صورت پوسته-هسته است که در آن، هسته از عناصر گروه‌های دو تا شش (II-VI) یا سه تا پنج (III-V) جدول تناوبی تشکیل شده و توسط پوسته‌ای از جنس ترکیبات نیمه‌هادی پوشانیده می‌شود. بنابراین، پوسته و هسته هر دو نیمه‌هادی هستند. شکل 2 شمایی از ساختار پوسته-هسته نقاط کوانتومی را نشان می‌دهد.



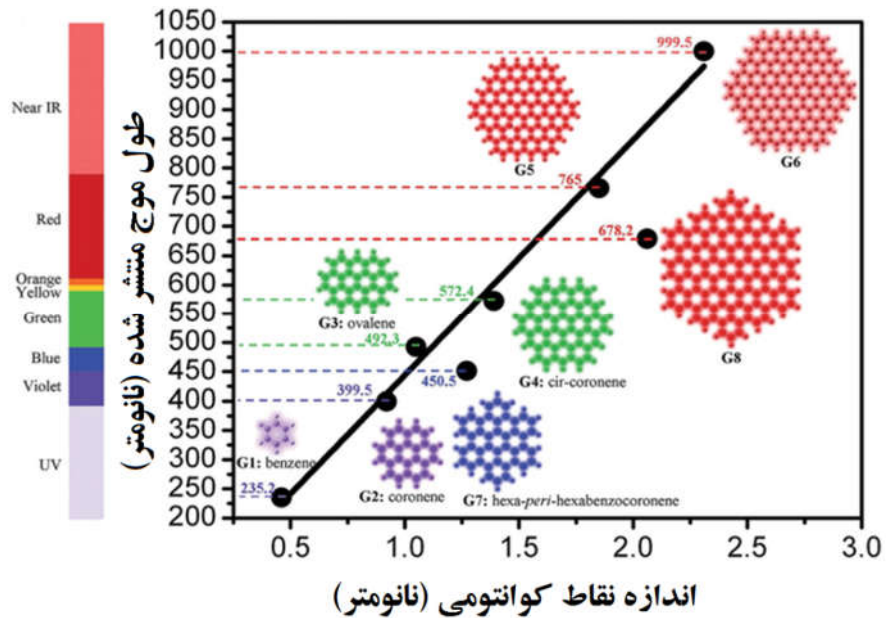
شکل 2- شمایی از ساختار پوسته-هسته نقاط کوانتومی.

طبق تعریف، مواد نیمه‌هادی به موادی گفته می‌شود که هدایت الکتریکی آن‌ها بین هدایت الکتریکی مواد رسانا و عایق باشد. مکانیزم هدایت در مواد نیمه‌هادی به این صورت است که الکترون‌های موجود در لایه ظرفیت، با جذب انرژی به لایه هدایت منتقل می‌شوند. در این شرایط یک حفره در لایه ظرفیت (به جای الکترون کنده شده) و یک الکترون در لایه هدایت به وجود می‌آید که به آن زوج الکترون-حفره گفته می‌شود. نام دیگر این زوج الکترون-حفره تشکیل شده، اکسایتون (Exciton) است. این زوج الکترون-حفره با نیروی جاذبه الکتروستاتیک در کنار هم قرار می‌گیرند. به تفاوت انرژی لایه ظرفیت با لایه هدایت، نوار ممنوعه (Band Gap) گفته می‌شود. شکل 3 شمایی از مکانیزم حاکم بر هدایت الکتریکی در ترکیبات نیمه‌هادی را نشان می‌دهد.



شکل 3- شمایی از مکانیزم حاکم بر هدایت الکتریکی در ترکیبات نیمه‌هادی.

مقدار انرژی نوار ممنوعه بستگی شدیدی به جنس و اندازه ترکیب نقاط کوانتومی دارد؛ به طوری که نقاط کوانتومی با اندازه‌های مختلف، انرژی نوار ممنوعه متفاوتی دارند. هرچه اندازه نقاط کوانتومی کوچک‌تر شود، انرژی نوار ممنوعه آن‌ها بزرگ‌تر می‌شود. به عبارت دیگر، برای برانگیخته کردن (تهییج) نقاط کوانتومی با اندازه‌های کوچک‌تر نیاز به انرژی بیشتر یا نوری با طول موج کوتاه‌تر وجود دارد. شکل 4 نمودار وابستگی طول موج منتشر شده بر حسب اندازه نقاط کوانتومی را نشان می‌دهد.



شکل 4 - نمودار وابستگی طول موج منتشر شده برحسب اندازه نقاط کوانتومی.

دلیل کوانتیزه شدن (افزایش انرژی نوار ممنوعه) با ریزتر شدن نقاط کوانتومی، اثر حدی کوانتومی (Quantum Confinement Effect) است. این اثر در نانوذرات نیمه‌هادی (نقاط کوانتومی) باعث ایجاد خواص الکتریکی و نوری منحصر به فردی می‌شود. این اثر زمانی بروز می‌کند که اندازه نقطه کوانتومی از یک حد بحرانی، که به آن شعاع بور (Bohr Radius) گفته می‌شود، کمتر باشد. شعاع بور فاصله یک جفت الکترون-حفره بوده و در حدود 56 آنگستروم است. به عبارت دیگر، این اثر زمانی مشاهده می‌شود که اندازه ذرات خیلی کوچک بوده و در حد طول موج الکترون باشند. انرژی نوار ممنوعه، طبق معادله 1، برای یک نقطه کوانتومی برابر است با:

$$E_n = \frac{(h^2 \cdot n^2)}{8m_c \cdot R^2} \quad (1 \text{ معادله})$$

که در آن  $E_n$  انرژی نوار ممنوعه،  $h$  ثابت پلانک،  $m_c$  جرم مؤثر بار نقطه‌ای،  $n$  سطح انرژی و  $R$  شعاع (اندازه) نقطه کوانتومی است. بنابراین، تغییر اندازه نقاط کوانتومی باعث تغییر انرژی نوار ممنوعه می‌شود (رابطه عکس دارند). معمولاً انرژی نوار ممنوعه پوسته نقاط کوانتومی، از انرژی هسته آن‌ها بزرگ‌تر است. در صورتی که مقدار انرژی لازم برای انتقال الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت در گستره ناحیه مرئی قرار بگیرد (طول موج طیف مرئی 380-750 نانومتر و بسامد آن 400-700 تراهرتز است)، نقاط کوانتومی بسته به اندازه خود، رنگ‌های مختلفی را در محلول از خود ساطع می‌کنند. شکل 5 تصویری از نقاط کوانتومی با رنگ‌های مختلف (ناشی از اندازه و ترکیب شیمیایی مختلف آن‌ها) را نشان می‌دهد.



شکل 5- تصویری از نقاط کوانتومی با رنگ‌های مختلف (ناشی از اندازه و ترکیب شیمیایی مختلف آن‌ها).

## 2- خواص نوری نقاط کوانتومی

همان‌طور که در بخش قبلی اشاره شد، اثر حدی کوانتومی در نقاط کوانتومی منجر به ایجاد خواص الکتریکی و نوری منحصر به فردی می‌شود. در چنین شرایطی، خواص نوری و الکتریکی نقاط نانوذره، با خواص آن در حالت توده‌ای (بالک) متفاوت خواهد شد. نقاط کوانتومی مزایای بسیاری نسبت به فلوروفورهای (Fluorophore) متداول مانند رنگ‌های آلی، پروتئین‌های فلورسانس‌کننده و چنگاله یا کی‌لیت‌های (Chelate) لانتانید دارند. برای مطالعه بیشتر در مورد فلوروفورها و چنگاله به پیوست 1 در انتهای متن مراجعه کنید. به‌طور کلی، عوامل متعددی مانند پهناى طیف تحریک، پهناى طیف نشری، پایداری در برابر تابش نور و طول عمر فلورسانس روی رفتار و در نتیجه کاربردهای یک فلوروفور تأثیر می‌گذارند. یکی از محدودیت‌های رنگ‌های آلی، باریک بودن پهناى طیف برانگیختگی و پهن بودن طیف نشری در آن‌ها است. این محدودیت باعث می‌شود که تنها بتوان از یک طول موج خاص برای تحریک آن‌ها استفاده کرد. از طرفی، پهن بودن طیف‌های نشری فلوروفورها، باعث افزایش میزان هم‌پوشانی طیف نشری رنگ‌های مختلف می‌شود که این پدیده به دلیل ایجاد محدودیت در تعداد نشانگرهای (Probe) فلورسانس‌کننده برای علامت‌گذاری مولکول‌های زیستی، منجر به کاهش تمایل برای استفاده از فلوروفورها در تصویربرداری از این مولکول‌ها می‌شود. به‌دلیل این محدودیت، گاهی لازم است حتی چندین فلوروفور برای علامت‌گذاری مولکول‌های زیستی مورد استفاده قرار گیرد. البته، اگر طیف نشری این فلوروفورها با یک‌دیگر هم‌پوشانی داشته باشند، امکان ردیابی هم‌زمان نشر چند گونه وجود ندارد. برخلاف رنگ‌های آلی و فلوروفورها، پهناى طیف برانگیختگی نقاط کوانتومی زیاد است؛ بنابراین امکان تحریک آن‌ها با استفاده از گستره وسیعی از طول موج‌های مختلف وجود دارد. این ویژگی باعث برانگیختگی نقاط کوانتومی با رنگ‌های مختلف، توسط تنها یک طول موج می‌شود. از طرفی، پهناى طیف نشری در نقاط کوانتومی باریک است. بنابراین می‌توان تنها با کنترل اندازه و ترکیب نانوذره و پوشش سطحی آن، طول موج طیف نشری در نقاط کوانتومی را در گستره وسیعی از طول موج‌ها (از فرابنفش تا مادون قرمز) کنترل کرد.

یکی از ویژگی‌های مهم در بسیاری از کاربردهای مبتنی بر فلورسانس، پایداری در برابر نور است. یکی دیگر از محدودیت‌های فلوروفورهای آلی، پایداری ضعیف آن‌ها در برابر نور است. برخلاف فلوروفورهای آلی که تنها پس از چند دقیقه قرار گرفتن در معرض نور، رنگ خود را از دست داده و بی‌رنگ می‌شوند، نقاط کوانتومی بسیار پایدار بوده و امکان استفاده طولانی‌مدت از آن‌ها حتی تحت شدت بالای نور برانگیختگی وجود دارد.

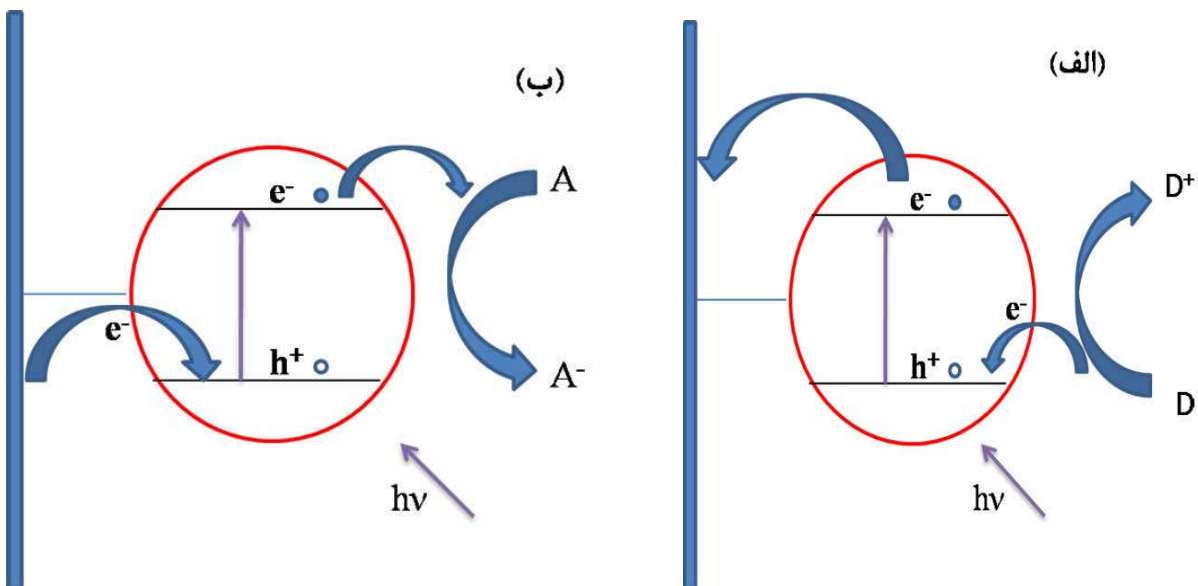
پایداری بالای نقاط کوانتومی در معرض نور باعث استفاده گسترده از آن‌ها به‌عنوان نشان‌گر شده است؛ به‌طوری‌که امکان ردیابی سیگنال فلورسانس حاصل از این نقاط برای مدت زمان‌های طولانی وجود دارد. بنابراین می‌توان از طول عمر بالای فلورسانس

حاصل از نقاط کوانتومی پس از برانگیختگی، در کاربردهایی مانند عکس برداری از بافت‌های بدن استفاده کرد. از آن جایی که برخی از بافت‌های بدن موجودات زنده به‌طور خودبه‌خودی دارای فلورسانس هستند، بنابراین در مواردی که هدف، ردیابی سیگنال فلورسانس یک مولکول زیستی خاص باشد، سیگنال‌های فلورسانس ساطع شده از بافت‌های بدن باعث ایجاد مزاحمت در فرآیند عکسبرداری می‌شوند. انتشار رنگ‌های آلی بلافاصله پس از برانگیختگی (کمتر از 5 نانوثانیه) رخ می‌دهد. در صورتی که از رنگ‌های آلی برای علامت‌گذاری در داخل بدن موجودات زنده استفاده شود، نشر خودبه‌خودی بافت‌ها با نشر فلوروفور تداخل کرده و منجر به کاهش نسبت سیگنال به نوفه (نویز) می‌شود. در مقابل، استفاده از نقاط کوانتومی، به دلیل مدت زمان نشر طولانی‌تر (حدود 3 تا 100 نانوثانیه) باعث می‌شود که نور انتشار یافته تا زمان‌های طولانی‌تری باقی بماند و بتوان پس از کاهش سیگنال زمینه (سیگنال‌های حاصل از بافت موجودات زنده) و رفع مزاحمت آن، نور حاصل از این نقاط را ردیابی کرد.

هنگامی که نقاط کوانتومی در تماس با سطح یک الکتروود قرار بگیرند، در اثر تابش نور از خود خواص الکتروشیمیایی نشان می‌دهند. تحریک این ترکیبات توسط یک فوتون منجر به انتقال الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت شده و یک جفت الکترون-حفره ایجاد می‌کند. طی بازگشت الکترون‌ها از حالت برانگیخته به حالت پایه، الکترون و حفره دوباره با یکدیگر ترکیب شده و باعث وقوع فرآیند لومینسانس می‌شوند. جهت آشنایی بیشتر با فرآیند لومینسانس به مقاله "معرفی فرآیندهای لومینسانس و فوتولومینسانس" در سایت آموزش نانو مراجعه کنید. با ایجاد شرایطی برای افزایش مدت زمان پایداری جفت الکترون-حفره در محلول، امکان ایجاد جریان الکتریکی در آن وجود دارد. برای این منظور دو روش پیشنهاد شده است که عبارتند از:

- روش اول با ورود یک الکترون‌دهنده به محلول انجام می‌گیرد. با انتقال الکترون از ترکیب الکترون‌دهنده به لایه ظرفیت نقطه کوانتومی، احتمال بازگشت الکترون‌های برانگیخته شده موجود در لایه هدایت به حالت پایه کاهش یافته و الکترون‌های موجود در لایه هدایت به جای لایه ظرفیت، به الکتروود منتقل می‌شوند. این حالت منجر به تولید جریان آندی در الکتروود می‌شود (شکل 6-الف).
- روش دوم با ورود یک الکترون گیرنده به محلول انجام می‌گیرد. در چنین شرایطی، الکترون‌های برانگیخته شده به لایه هدایت، به ترکیب الکترون گیرنده موجود در محلول انتقال می‌یابند. حفره موجود در لایه ظرفیت با بار مثبت، توسط انتقال الکترون از الکتروود به لایه ظرفیت خنثی شده و باعث ایجاد یک جریان کاتدی می‌شود.

شکل 6 شمایی از نحوه ایجاد جریان الکتریکی (خاصیت فوتوالکتروشیمیایی نقاط کوانتومی تحت تابش) را نشان می‌دهد.



شکل 6- شمایی از نحوه ایجاد جریان الکتریکی (خاصیت فوتوالکتروشیمیایی نقاط کوانتومی تحت تابش نور): الف) ایجاد جریان آندی در حضور الکترون‌دهنده (D) در محلول و ب) ایجاد جریان کاتدی در حضور الکترون‌گیرنده (A) در محلول.

### 3- سنتز نقاط کوانتومی و شیمی سطح آن‌ها

از عوامل بسیار تأثیرگذار بر خواص فوتوشیمیایی و فوتوفیزیکی نقاط کوانتومی می‌توان به جنس پوسته، هسته و ماده پوشاننده سطح به‌کار رفته در سنتز این نقاط اشاره کرد. پوسته نقش بسیار مهمی در پایدارسازی این نقاط ایفا می‌کند و تغییری جزئی در ترکیب شیمیایی آن منجر به ایجاد تغییرات شدید در خواص فوتوفیزیکی نقاط کوانتومی می‌شود. نقاط کوانتومی سنتز شده بدون پوسته و ماده پوشاننده، غیرقابل استفاده خواهند بود. دو دلیل اصلی برای این موضوع عبارتند از: (1) **ساختار برهنه هسته نقاط کوانتومی**؛ هسته برهنه نقاط کوانتومی به‌مرور دچار نقص‌های مربوط به ساختارهای بلوری می‌شود که این مسئله باعث ایجاد اختلالاتی در فرآیند نشر مانند پدیده چشم‌ک‌زنی می‌شود. چشم‌ک‌زنی، فرآیندی است که در آن با وجود تابش پیوسته نور به نقاط کوانتومی، نشر نور از آن‌ها به‌صورت گسسته صورت می‌گیرد. (2) **نسبت بسیار بالای سطح به حجم هسته**؛ هسته نقاط کوانتومی به‌دلیل اندازه بسیار کوچک و نسبت بسیار بالای سطح به حجم، به‌شدت واکنش‌پذیر است که این پدیده باعث ایجاد ناپایداری در ساختار هسته برهنه شده و در نتیجه منجر به تجزیه فوتوشیمیایی نانوساختار می‌شود. پوشش‌دهی هسته نقاط کوانتومی با سولفید روی (ZnS) باعث پایداری بیشتر آن‌ها در برابر نور، افزایش لومینسانس و بهبود عملکرد و بازدهی این نقاط می‌شود. البته پوشش‌دهی هسته با سولفید روی، به‌تنهایی برای پایداری نقاط کوانتومی به‌ویژه در کاربردهای بیولوژیکی کافی نیست. برای افزایش سازگاری نقاط کوانتومی با محیط‌های زیستی، این نقاط باید با موادی مانند پلی‌اتیلن گلیکول پوشش داده شوند تا پایداری آن‌ها افزایش یابد. یکی دیگر از چالش‌های مهم در ارتباط با کاربرد نقاط کوانتومی در محیط‌های بیولوژیکی، مقدار حلالیت آن‌ها در حلال‌های آبی است. انحلال نقاط کوانتومی در حلال‌های معدنی آب‌گریز به‌راحتی انجام می‌گیرد. یکی از راه‌کارهای مؤثر برای بهبود حلالیت این نقاط در محیط‌های آبی، تغییر شیمی سطح آن‌ها است.

### 4- سمیت نقاط کوانتومی

پژوهش‌های انجام شده در خارج از بدن موجودات زنده و در محیط آزمایشگاه (*in vitro*: برون‌تن) نشان‌دهنده سمیت نقاط کوانتومی است؛ به‌این معنا که حضور نقاط کوانتومی در مجاورت سلول‌ها باعث مرگ یا اختلال در عملکرد طبیعی آن‌ها می‌شود. مقدار سمیت این نقاط به پارامترهای مختلفی مانند اندازه، مقدار، شیمی سطح و عناصر سازنده هسته نقاط و جنس ماده پوشاننده سطح آن‌ها بستگی دارد. سه مکانیزم مختلف برای نحوه تأثیر نقاط کوانتومی روی سلول‌های زنده پیشنهاد شده است که عبارتند از:

• آزاد شدن کادمیوم موجود در ساختار هسته نقاط کوانتومی. هسته نقاط کوانتومی معمولاً از ترکیباتی مانند کادمیوم‌تلورید (CdTe) و کادمیوم‌سلنید (CdSe) سنتز می‌شود.

• تولید رادیکال‌های اکسیژن.

• برهم‌کنش نقاط کوانتومی با اجزای داخل سلولی.

آن دسته از نقاط کوانتومی که هسته آن‌ها از عناصر گروه‌های سه تا پنج تشکیل می‌شوند، دارای پایداری بیشتر و سمیت کمتر نسبت به نقاط کوانتومی سنتز شده از عناصر گروه‌های دو تا شش هستند. دلیل این پدیده، تفاوت در نوع پیوند آن‌ها است؛ به‌طوری‌که پیوند بین اجزا در نقاط کوانتومی سنتز شده از عناصر گروه‌های سه تا پنج، کوالانسی و در سایر نقاط کوانتومی، یونی است. البته علی‌رغم سمیت کمتر، سنتز نقاط کوانتومی که هسته آن‌ها از عناصر گروه‌های سه تا پنج تشکیل شده دشوارتر و زمان‌گیرتر بوده و این دسته از نقاط کوانتومی کارآیی کمتری نسبت به سایر نقاط دارند.

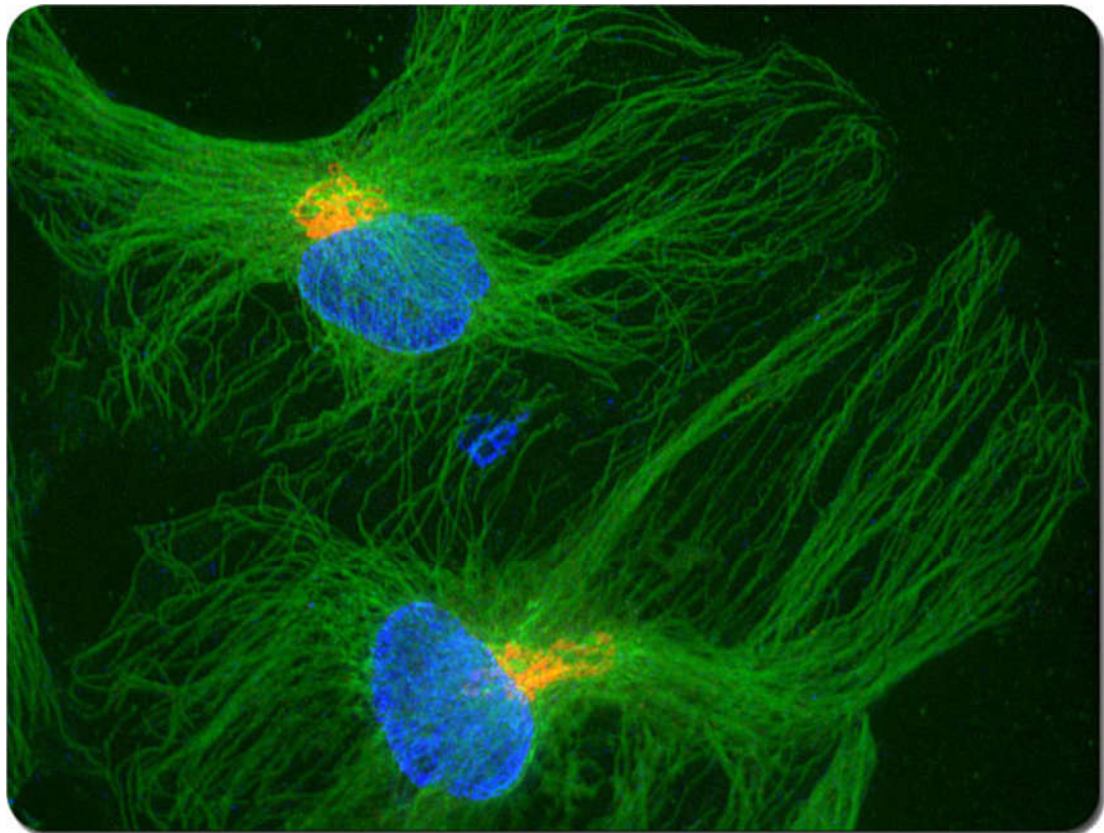
## 5- کاربرد نقاط کوانتومی

نقاط کوانتومی دارای کاربردهای گسترده و جدیدی هستند. تعدادی از این کاربردها عبارتند از:

- کاربردهای بیولوژیکی
- سلول‌های خورشیدی
- ابزارهای اپتوالکترونیک
- کاربردهای فوتوکاتالیستی.

### 1-5- کاربردهای بیولوژیکی

امروزه عکس‌برداری و تجزیه ترکیبات زیستی از اصلی‌ترین کاربردهای نقاط کوانتومی و یکی از برجسته‌ترین پیشرفت‌های دهه اخیر علم به‌شمار می‌رود. مهم‌ترین دلایل برتری استفاده از نقاط کوانتومی نسبت به رنگ‌های متداول آلی (درخشندگی بالاتر و پایداری بیشتر)، در بخش‌های قبلی مورد بررسی قرار گرفت. نقاط کوانتومی 20 برابر درخشنده‌تر و 100 برابر پایداری از رنگ‌های آلی هستند. شکل 7 تصویر گرفته شده از بافت بدن موجود زنده با استفاده از نقاط کوانتومی را نشان می‌دهد.



شکل 7- تصویر گرفته شده از بافت بدن موجود زنده با استفاده از نقاط کوانتومی.

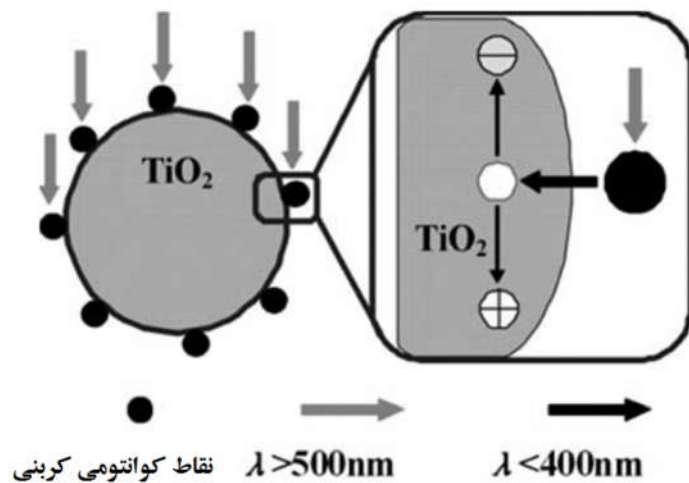
ردیابی سلول‌ها یا مولکول‌های زیستی، یکی دیگر از کاربردهای بیولوژیکی نقاط کوانتومی به‌شمار می‌رود. برای ردیابی سلول‌ها، آن‌ها را با استفاده از نقاط کوانتومی نشانه‌گذاری می‌کنند. در چنین شرایطی، سلول‌ها یا مولکول‌های زیستی هم‌چون پادتن (آنتی‌بادی) به نقاط کوانتومی متصل می‌شوند. اتصال پادتن‌های چسبیده به سطح نقاط کوانتومی با آنتی‌ژن‌های (antigen)



متصل به سطح سلول‌ها یا پروتئین‌های مورد نظر باعث انتشار نور از نقاط کوانتومی می‌شود. بنابراین، در صورتی که سلول یا پروتئین هدف حضور نداشته باشد، انتشاری هم رخ نمی‌دهد. استفاده از نقاط کوانتومی امکان ردیابی نوری سلول‌ها یا مولکول‌های زیستی مورد نظر را در مدت زمان‌های طولانی فراهم می‌کند. بنابراین، از نقاط کوانتومی در شناسایی تومورهای سرطانی استفاده می‌شود. سمیت نقاط کوانتومی با قرار گرفتن در معرض تابش پرتو فرابنفش شدیدتر می‌شود که این موضوع باعث محدودیت کاربرد این ترکیبات در محیط‌های بیولوژیکی می‌شود. به‌عنوان مثال، نقاط کوانتومی سنتز شده از کادمیوم سلنید با قرار گرفتن در معرض تابش پرتو فرابنفش به شدت سمی می‌شوند. دلیل سمیت شدید نقاط کوانتومی سنتز شده از کادمیوم سلنید با تابش فرابنفش، قرار گرفتن انرژی نور فرابنفش در محدوده انرژی پیوند کادمیوم و سلنیم است که منجر به آزادسازی یون کادمیوم به درون محیط سلولی می‌شود. یکی از راه‌کارهای کاهش یا حذف سمیت نقاط کوانتومی، پوشش‌دهی این نقاط با مواد پلیمری و عدم استفاده از پرتو فرابنفش است.

## 2-5- کاربردهای فوتوکاتالیستی

در سال‌های اخیر، فرآیندهای فوتوکاتالیستی به عنوان یک روش سنتز دوستدار محیط زیست به سرعت توسعه یافته‌اند. فوتوکاتالیست به کاتالیزورهایی گفته می‌شود که در حضور نور فعال می‌شوند. فوتوکاتالیست‌ها معمولاً اکسیدهای جامد نیمه‌رسانایی هستند که با جذب فوتون‌ها یک جفت الکترون-حفره در آن‌ها فعال می‌شود. جفت‌های الکترون-حفره می‌توانند با مولکول‌های موجود در سطح واکنش دهند. سنتز مواد آلی یکی از کاربردهای فوتوکاتالیست‌ها است. طول موج کوتاه نور مرئی و انرژی بالای UV در نور خورشید ممکن است به‌طور نامناسبی باعث آسیب دیدن مواد آلی سنتز شده شود. با بهره‌گیری از نقاط کوانتومی کربنی در فوتوکاتالیست‌ها، امکان سنتز موفقیت‌آمیز مواد آلی به دلیل ویژگی‌های این نقاط مانند قابلیت مهار کردن نور با طول موج گسترده و توانایی تبادل انرژی با گونه‌های محلول وجود دارد. استفاده از نقاط کوانتومی کربنی منجر به تبدیل نور مرئی به طول موج کوتاه‌تر شده و در نتیجه باعث تهیه  $\text{TiO}_2$  برای تشکیل جفت الکترون-حفره می‌شود. علاوه بر این، استفاده از نانوکامپوزیت نقاط کوانتومی کربنی-تیتانیوم‌دی‌اکسید باعث تسهیل انتقال الکترون‌ها از  $\text{TiO}_2$  می‌شود. همچنین، الکترون‌ها می‌توانند آزادانه در طول مسیرهای رسانش رفت و آمد کرده و باعث جدایش بارها، پایداری و ممانعت از ترکیب مجدد بارها شوند. در نهایت حفراتی با طول عمر زیاد در سطح  $\text{TiO}_2$  تولید شده و خواص فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد. شکل 8 شمایی از مکانیزم کاتالیستی نانوکامپوزیت نقاط کوانتومی کربنی-تیتانیوم‌دی‌اکسید تحت تابش نور مرئی را نشان می‌دهد.



شکل 8- شمایی از مکانیزم کاتالیستی نانوکامپوزیت نقاط کوانتومی کربنی-تیتانیوم‌دی‌اکسید تحت تابش نور مرئی.

## نتیجه‌گیری

نقاط کوانتومی، به بلورهای نیمه‌هادی در ابعاد نانو (1-10 نانومتر) اطلاق می‌شود. این نانوساختارها شامل 200 تا 10000 اتم تشکیل بوده و اندازه آن‌ها تقریباً برابر با اندازه یک پروتئین درشت است. در این مقاله به معرفی نقاط کوانتومی، خواص نوری آن‌ها و همچنین انواع روش‌های سنتز، شیمی سطح نقاط کوانتومی، سمیت و کاربردهای این نقاط پرداخته شد. گفته شد که ساختار نقاط کوانتومی معمولاً به صورت پوسته-هسته بوده و هر دو هسته و پوسته از ترکیبات نیمه‌هادی تشکیل می‌شوند. مکانیزم هدایت در مواد نیمه‌هادی به این صورت است که الکترون‌های موجود در لایه ظرفیت، با جذب انرژی به لایه هدایت منتقل می‌شوند. در این شرایط یک حفره در لایه ظرفیت (به جای الکترون کنده شده) و یک الکترون در لایه هدایت به وجود می‌آید که به آن زوج الکترون-حفره گفته می‌شود. تأکید شد که مقدار انرژی نوار ممنوعه در نقاط کوانتومی بستگی شدیدی به جنس و اندازه ترکیب این نقاط دارد. هرچه اندازه نقاط کوانتومی کوچک‌تر شود، انرژی نوار ممنوعه آن‌ها بزرگ‌تر می‌شود. گفته شد که در صورتی که مقدار انرژی لازم برای انتقال الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت در گستره ناحیه مرئی قرار بگیرد، نقاط کوانتومی بسته به اندازه خود، رنگ‌های مختلفی را در محلول از خود ساطع می‌کنند. اشاره شد که برخلاف رنگ‌های آلی و فلوروفورها، پهنای طیف برانگیختگی نقاط کوانتومی زیاد است؛ بنابراین امکان تحریک آن‌ها با استفاده از گستره وسیعی از طول موج‌های مختلف وجود دارد. هم‌چنین، پهنای طیف نشری در نقاط کوانتومی باریک است. بنابراین می‌توان تنها با کنترل اندازه و ترکیب نانوذره و پوشش سطحی آن، طول موج طیف نشری در نقاط کوانتومی را در گستره وسیعی از طول موج‌ها کنترل کرد. تأکید شد که پایداری بالای نقاط کوانتومی در معرض نور باعث استفاده گسترده از آن‌ها به‌عنوان نشان‌گر شده است؛ به طوری که امکان ردیابی سیگنال فلورسانس حاصل از این نقاط برای مدت زمان‌های طولانی وجود دارد. نقاط کوانتومی سنتز شده بدون پوسته و ماده پوشاننده، غیرقابل استفاده خواهند بود. گفته شد که پژوهش‌های انجام شده در خارج از بدن موجودات زنده نشان‌دهنده سمیت نقاط کوانتومی است؛ به این معنا که حضور نقاط کوانتومی در مجاورت سلول‌ها باعث مرگ یا اختلال در عملکرد طبیعی آن‌ها می‌شود. یکی از راهکارهای کاهش یا حذف سمیت نقاط کوانتومی، پوشش‌دهی این نقاط با مواد پلیمری و عدم استفاده از پرتو فرابنفش است. اشاره شد که نقاط کوانتومی دارای کاربردهای گسترده و جدیدی مانند کاربردهای بیولوژیکی، سلول‌های خورشیدی، ابزارهای اپتوالکترونیک و کاربردهای فوتوکاتالیستی هستند.

## پیوست‌ها

### پیوست 1

فلوروفور یک ترکیب شیمیایی فلورسانس است که توانایی تابش مجدد نور، به محض تهییج نور را دارد. فلوروفورها معمولاً دارای ترکیبی از چندین گروه آروماتیک یا مولکول‌ها سیکلی با تعدادی پیوند هستند. در علم شیمی و مهندسی پلیمر، به ترکیبات ناجورحلقه که حداقل دارای یک کاتیون فلزی یا یون هیدروژن باشد، چنگاله یا کی‌لیت گفته می‌شود. در حقیقت، چنگاله به فرآیندی گفته می‌شود که در آن یک ترکیب شیمیایی با یک یون فلزی ترکیب شده و آن را نگه دارد.

منابع و مراجع

Lim, Shi Ying, Wei Shen, and Zhiqiang Gao. "Carbon quantum dots and their applications." *Chemical Society Reviews* 44, no. 1 (2015): 362-381.

Biju, Vasudevanpillai, Tamitake Itoh, Abdulaziz Anas, Athiyathil Sujith, and Mitsuru Ishikawa. "Semiconductor quantum dots and metal nanoparticles: syntheses, optical properties, and biological applications." *Analytical and bioanalytical chemistry* 391, no. 7 (2008): 2469-2495.

Lu, Chaoyu, Xueming Li, Libin Tang, Sin Ki Lai, Lukas Rogée, Kar Seng Teng, Fuli Qian, Liangliang Zhou, and Shu Ping Lau. "Tellurium quantum dots: Preparation and optical properties." *Applied Physics Letters* 111, no. 6 (2017): 063112.

Selvan, S. Tamil, Timothy T. Tan, and Jackie Y. Ying. "Robust, non-cytotoxic, silica-coated CdSe quantum dots with efficient photoluminescence." *Advanced Materials* 17, no. 13 (2005): 1620-1625.

Gill, Ron, Maya Zayats, and Itamar Willner. "Semiconductor quantum dots for bioanalysis." *Angewandte Chemie International Edition* 47, no. 40 (2008): 7602-7625.

Jamieson, Timothy, Raheleh Bakhshi, Daniela Petrova, Rachael Pocock, Mo Imani, and Alexander M. Seifalian. "Biological applications of quantum dots." *Biomaterials* 28, no. 31 (2007): 4717-4732.

Medintz, Igor L., H. Tetsuo Uyeda, Ellen R. Goldman, and Hedi Mattoussi. "Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing." *Nature materials* 4, no. 6 (2005): 435.

شکل‌های مختلف نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی تاکنون به طور گسترده مورد مطالعه تئوری و تجربی قرار گرفته‌اند. نانولوله‌ها ساختار بلوری متشکل از شبکه‌های شش ضلعی دارند، که وجود نقص در این ساختار بلوری موجب انحنای نانولوله‌ها می‌شود. نانولوله‌های کربنی با مورفولوژی‌های گوناگونی نظیر نانولوله‌های مستقیم (straight)، موج، فنرگونه و شاخه‌دار، پیش‌بینی، مشاهده و تولید شده‌اند. مقاله حاضر، شکل‌های مختلف نانولوله‌های کربنی و کاربردهای محتمل آن‌ها را مورد بررسی قرار می‌دهد.

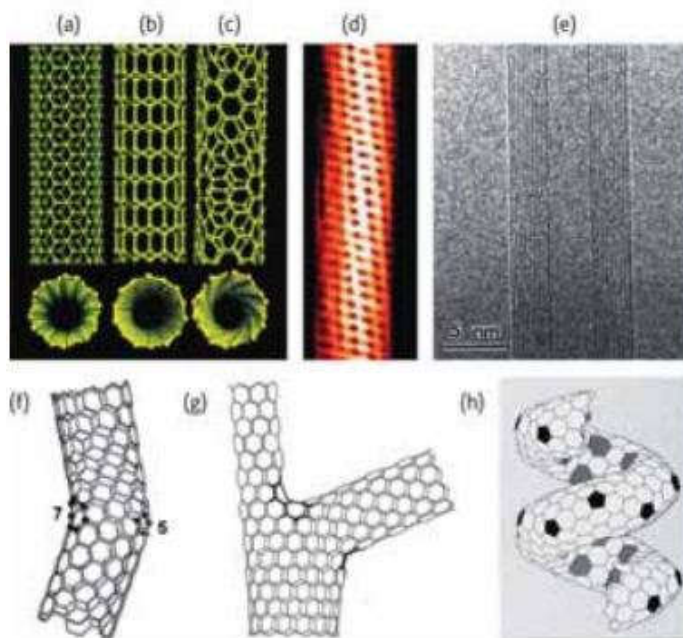
. مقدمه

نانولوله‌های کربنی ساختارهای استوانه‌ای توخالی هستند که می‌توان آن‌ها را به شکل صفحه‌های گرافنی لوله شده تصور کرد. نانولوله‌ها دو نوع تک دیواره و چند دیواره دارند. نوع تک دیواره از یک صفحه گرافنی تشکیل می‌شود که به صورت آرایه مسطح از مولکول‌های بنزن با پیوندهای منفرد و دوگانه است. نحوه پیش‌پیش صفحه گرافنی نسبت به محور مرکزی، ساختارهای متناوبی به نانولوله‌های تک دیواره می‌بخشد که منجر به ایجاد خاصیت هدایت یا عایق‌بودن این نانولوله‌ها می‌شود.

شکل‌های 1(a) و 1(b) سه گونه متفاوت نانولوله‌های تک دیواره را نشان می‌دهند؛ دسته صندلی، زیگزاگ، و کایرال. پیش‌پیش نانولوله کایرال در شکل 1(c) به نحوی نمایان است. شکل 1(b) نیز تصویر میکروسکوپ پروب پیمایشگر (SPM) یک نانولوله تک دیواره کایرال را نشان می‌دهد.

نانولوله‌های چند دیواره از آرایه‌ای از نانولوله‌های هم‌مرکز تشکیل می‌شوند. تصویر میکروسکوپ الکترونی تونلی (TEM) یک نانولوله 9 دیواره در شکل 1(e) نشان داده شده است. این نانولوله‌ها با ساختار بلوری بدون نقص به صورت استوانه‌ای مستقیم هستند. گزارش ایجیما در سال 1991 مبنی بر کشف نانولوله‌های کربنی توجه بسیاری از دانشمندان را به این ساختارهای جدید جلب کرد. با فاصله کوتاهی از این کشف، گونه‌های دیگری از این نانولوله‌ها (مارپیچ، فنی و شاخه‌دار) به صورت تئوری پیش‌بینی شدند. شکل‌های 1(f) تا 1(h) گونه‌های خمیده، شاخه‌دار و فنی ساختارهای نانولوله‌های تک دیواره را نشان می‌دهند. تمامی این ساختارها، حاصل ایجاد یک نقص در شبکه شش وجهی یکپارچه نانولوله هستند. به طور خاص نانولوله‌های فنی از آرایش بسیار ویژه هفت ضلعی‌ها و پنج ضلعی‌ها در شبکه ضلعی‌ها در شبکه گرافنی ایجاد می‌شوند، به طوری که اگر یکی از این نقص‌های ساختاری از جای خود خارج شود آرایش فنی منظم در نانولوله‌ها به وجود نخواهد آمد.

شکل نانولوله‌ها حین تولید تعیین می‌شود. در بسیاری از موارد نانولوله‌ها روی ذرات کاتالیست و با نشست کربن در ناحیه تماس بین کاتالیست و لوله‌های تشکیل شده، رشد می‌یابند. تا به امروز گونه‌های مختلفی از نانولوله‌ها تولید شده‌اند. این ساختارها به صورت مستقیم، موج‌دار، فنی، خمیده، شاخه‌دار و مهره‌دار وجود دارند.



شکل 1- شرح شماتیکی از نانولوله‌های تک دیواره با ساختارهای (a) دسته‌سندلی، (b) زیگزاگ و (c) کایرال. تصاویر بالا تصویر عمود بر محور داخلی نانولوله و تصاویر پایین تصویر داخلی لوله‌هاست. (d) تصویر SPM یک SWNT کایرال به قطر 3/1 نانومتر. (e) تصویر TEM یک MWNT شامل 9 آرایه SWNT. (f) تصویر نانولوله دسته‌سندلی متصل شده به زیگزاگ همراه با یک 5 ضلعی و 7 ضلعی با علامات 5 و 7. انتهای 5 و 7 ضلعی به صورت تیره‌تر قابل مشاهده‌اند. (g) اتصال Y زیگزاگی در یک SWNT (h) تصویر یک SWNT فتری (Helix C360) با کمترین میزان انرژی چسبندگی بین اتم‌ها.

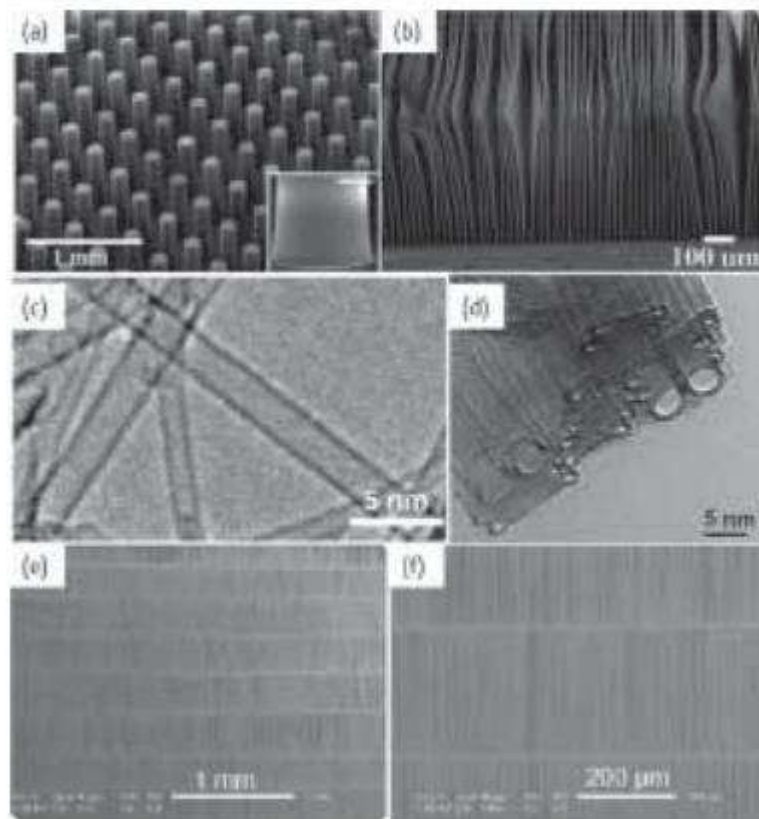
## 2. نانولوله‌های مستقیم

روش‌های مختلفی برای تولید نانولوله‌ها ابداع شده است. در سال 1993 ایجیما و بتون مستقیماً تولید نانولوله‌های تک دیواره را گزارش کردند. روش‌های اصلی تولید نانولوله‌های تک دیواره و چند دیواره شامل تخلیه قوس الکتریکی، تبخیر لیزری و رشد کاتالیستی در فاز گاز به وسیله مونواکسید کربن و نشانیدن بخار شیمیایی (CVD) هیدروکربن‌هاست. روش‌های تخلیه قوس الکتریکی، تبخیر لیزری و روش‌های معینی از CVD منجر به تولید نانولوله‌های غیر هم‌راستا و کلاف‌گونه می‌شود. قطر نانولوله‌ها در حد نانومتر است در حالی که طول آن‌ها به چندین میلی‌متر می‌رسد. هم‌راستایی نانولوله‌ها به صورت عمودی بدین معناست که نانولوله‌ها روی زیرلایه جهت گرفته‌اند.

روش‌های متعددی در تکنیک CVD برای تولید نانولوله‌ها به صورت آرایه‌های هم‌راستا شناخته شده است. دو پیشرفت غیرمنتظره در تولید نانولوله‌ها به شکل آرایه وجود دارد. در سال 1999 فن و همکارانش با استفاده از زیر لایه‌های سیلیکونی متخلخل و کاتالیست الگو داده شده با استفاده از تبخیر اشعه الکترونی و یک ماسک، نانولوله‌ای که بر زیرلایه عمود بودند را تولید کردند. 5 سال بعد هاتا و همکارانش اولین نانولوله‌ها با طولی در حد میلی‌متر، را با CVD تقویت شده با آب تولید کردند. مشاهده شد که نانولوله‌های تک جداره و چند جداره با قطر بزرگ‌تر از 5 نانومتر به راحتی تخریب شده و لایه‌های موازی گرافنی را تشکیل می‌دهند.

نانولوله‌های به شکل آرایه‌های موازی روی زیرلایه‌های مناسب، برای کاربرد در الکترونیک نظیر ترانزیستورهای اثر میدانی، حسگرها و مدارهای منطقی بسیار مطلوب هستند. مؤثرترین روش تولید نانولوله‌های موازی، روش CVD با استفاده از نیروی خارجی است.

نیروی خارجی می‌تواند از یک میدان الکتریکی، جریان گاز و برهمکنش با پایه ناشی گردد. محققان نشان داده‌اند که دسته وسیعی از فلزات شامل  $Al, Mg, Au, Su, Cr, Mo, Mn, Pd, Pt, Cu, Ni, Co$  می‌توانند رشد نانولوله‌های تک دیواره را کاتالیز کنند. مطابق تئوری‌های ارائه شده، پوسته کربنی رسوب داده شده روی سطح خارجی کاتالیست موازی بودن آرایه‌ها را تعیین می‌کند و نه خود ذرات کاتالیست. اخیراً آرایه‌های بسیار متراکم از نانولوله‌های تک دیواره نیمه‌هادی روی کریستال‌های کوارتز رشد داده شده‌اند. همان‌طور که در شکل‌های (e)2 و (f)2 مشاهده می‌شود میزان هم راستایی و صاف بودن نانولوله‌ها بسیار بالا است.

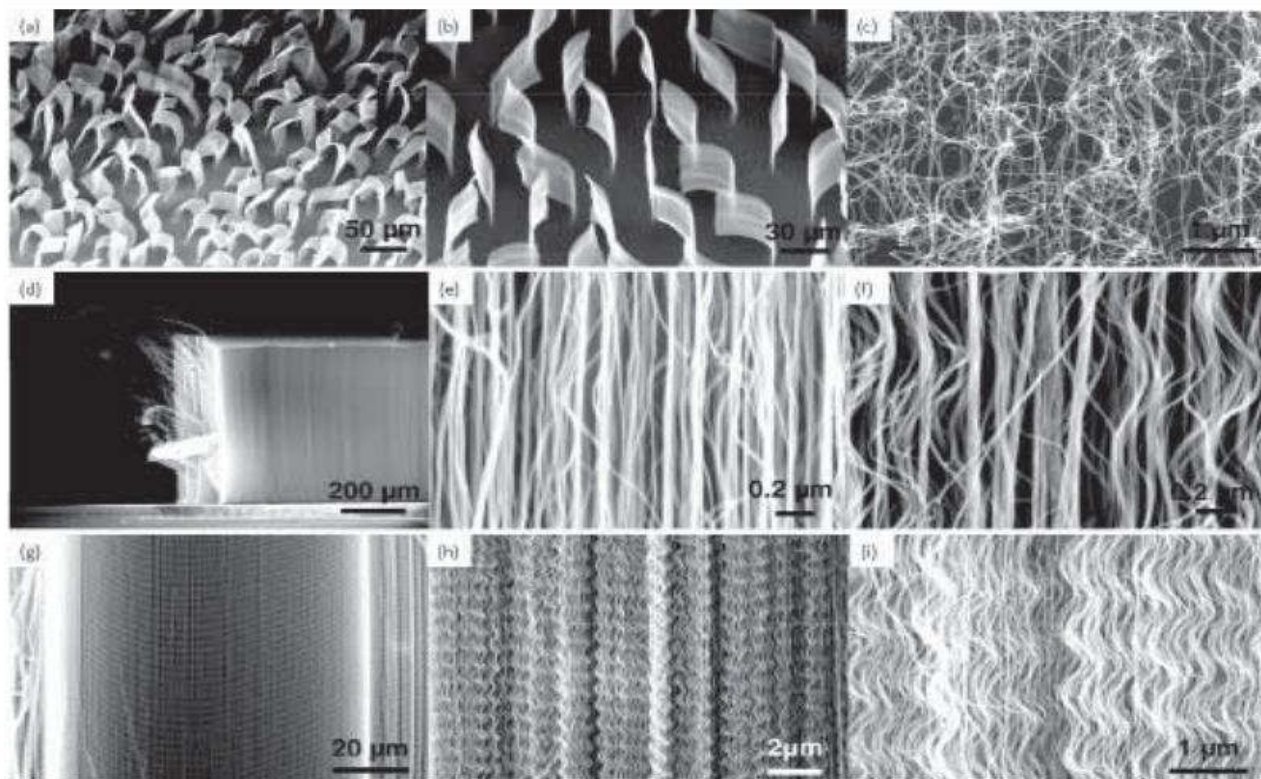


شکل 2- (a) تصویر SEM ستون‌های استوانه‌ای SWNT به شعاع 150 میکرومتر و فاصله ستون‌های 250 میکرومتر و ارتفاع 1 میلی متر. (b) تصویر SEM ورقه‌های SWNT به ضخامت 10 میکرومتر. (c) تصویر HRTEM از (SWNT). (d) تصویر TEM از دسته لوله‌ها شامل نانولوله‌های تک دیواره، دو دیواره و سه دیواره روی هم قرار گرفته (e) و (f) تصاویر SEM آرایه‌های نیمه هادی SWNT با بزرگنمایی متفاوت. خطوط شفاف و موازی در عکس خطوط کاتالیست هستند.

### 3. نانولوله‌های موج‌دار

یک نانولوله به تنهایی در حین رشد در صورت نبود نیروی خارجی خمیده می‌شود. اصولاً این خمیدگی ناشی از وجود نقص‌های حاصل از 5 ضلعی‌ها و 7 ضلعی‌ها در ساختار نانولوله‌هاست (شکل 1f). یک نانولوله به طور الاستیک تحت مقدار کمی نیرو از حالت اصلی خود خارج می‌شود و اگر این نیرو از حد بحرانی فراتر رود نانولوله خمیده می‌شود. این نیرو می‌تواند ناشی از وزن نانولوله، برهم‌کنش با نانولوله‌های مجاور یا فضای محدود رشد باشد. یک گروه از نانولوله‌ها بسته به شرایط چگالی کاتالیست و میزان فعالیت آن‌ها می‌توانند به شکل آرایه‌های بسیار موازی یا رشته‌های درهم رشد کنند. شکل‌های (a)3 و (b)3 یک ورقه نازک از آرایه نانولوله‌های چنددیواره را نشان می‌دهند. این ورقه‌ها با ارتفاع 100 میکرومتری روی لایه‌های کاتالیستی به عرض 2/0 میکرومتر و طول 40 میکرومتر رشد داده شده‌اند و هیچ نیروی خارجی

حین تولید وجود نداشته است. این ورقه‌ها با افزایش طول از یک حد معین خمیده می‌شوند. جهت خمش و زاویه آن به مورفولوژی هر ورقه بستگی دارد. نانولوله‌ها در هر ورقه نزدیک‌ترین آرایه همسایه را احاطه کرده و نانولوله‌های نزدیک‌تر را با نیروی واندروالس به سمت خود جذب می‌کند. با این حال نانولوله‌ها در این ورقه‌های نازک خمش تصادفی از خود نشان می‌دهند که علت آن احاطه ضعیف آن‌ها در راستای ضخامتشان است. با افزایش ضخامت ورقه‌ها همسویی آرایه‌ها با توجه به اثر ازدحام نانولوله‌ها افزایش می‌یابد. شکل 3(b) آرایه‌ای از MWNT نانولوله با آرایشی بسیار هم‌راستا را نشان می‌دهد. شکل‌های g3 تا i3 نوع خاصی از آرایش نانولوله‌ها را نشان می‌دهند که بیش از 80 درصد نانولوله‌ها در آن صاف نیستند و به صورت دوره‌ای در بازه‌های ثابت خمیده‌اند. به علت این خمش دوره‌ای ساختار موجی شکل گرفته‌اند. اعتقاد بر این است که علت تشکیل این ساختارها حضور ناهمگون دو گروه کاتالیست روی زیرلایه است. یک گروه فعالیت بیشتری داشته و سرعت رشد نانولوله روی آن‌ها بالاتر است. به خاطر نیروهای واندروالس که سبب پیوند نانولوله‌ها به یکدیگر می‌شود سرعت رشد هر آرایه به نانولوله‌هایی محدود می‌شود که سرعت رشد پایین‌تری دارند. نانولوله‌ها با سرعت رشد بالاتر به صورت دوره‌ای خمیده می‌شوند. دوره موج بودن نانولوله‌ها، به نسبت سرعت رشد این دو گروه وابسته است. در صورت گسترده بودن توزیع فعالیت کاتالیست و بالا بودن چگالی آن، آرایه‌ها مانند شکل 3(b) رشد پیدا می‌کنند. نانولوله‌های کربنی مستقیم به صورت یک دسته نانولوله قرار دارند در حالی که نانولوله‌های کربنی موج‌دار از یک دسته لوله به دسته‌ای دیگر در حال تعویض مکان هستند.

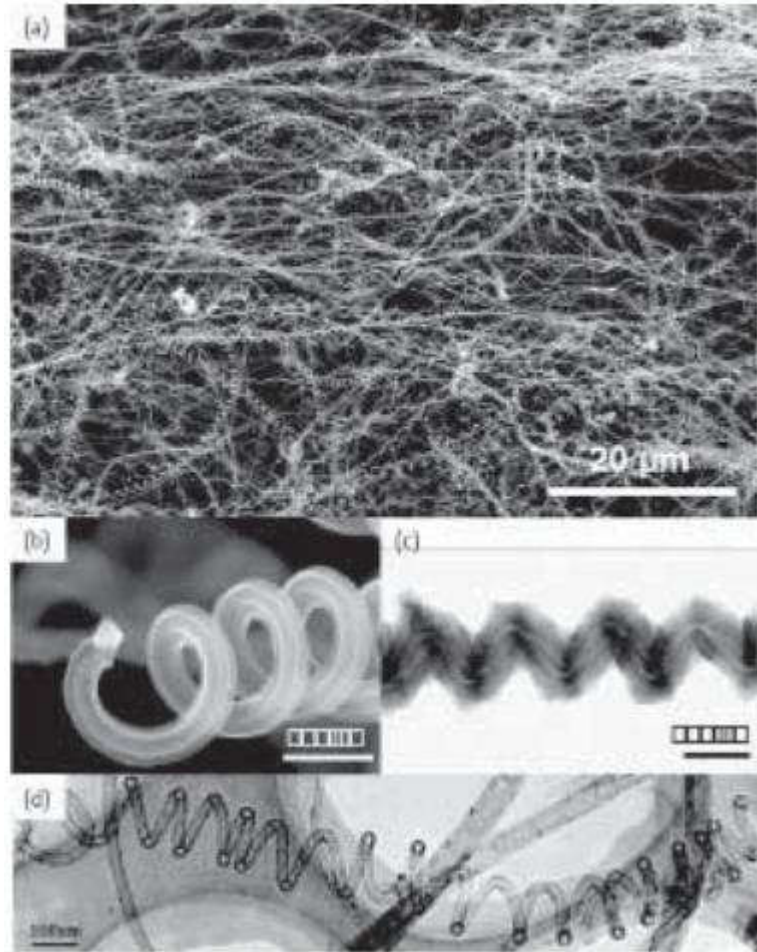


شکل 3 (a) و (b) تصاویر SEM آرایه‌هایی از ورقه‌های نازک CNT. ورقه‌های به طول 100 میکرومتر روی لایه نازک کاتالیست به طول 4/0 میکرومتر و پهنای 2/0 میکرومتر رشد داده شده‌اند. (c) CNT در ورقه‌های نازک. (d) و (e) آرایه‌های بسیار هم‌راستا MWNT. (f) MWNT به شکل موج و مستقیم در یک آرایه (g) تا (i) تصاویر SEM از آرایه MWNT و ساختار موج با بزرگنمایی متفاوت.

#### 4. نانولوله‌های فبری

نانولوله‌های فبری در اوایل دهه 90 پیش‌بینی شدند. این نانولوله‌های کربنی زمانی ایجاد می‌شوند که حلقه‌های اتمی پنج ضلعی و

هفت ضلعی خودشان را به صورت دوره‌ای در این شبکه‌های کربنی شش ضلعی مرتب کنند. محاسبات تئوری نشان می‌دهد این ساختارها هم از لحاظ انرژی و هم ترمودینامیکی پایدارند. ساختارهای فنری به صورت تجربی در سال 1994 مشاهده شدند. شکل 4(a)، نانولوله‌های کربنی فنری رشد داده شده به روش CVD روی اکسید ایندیوم قلع با پوشش آهن را نشان می‌دهد. این حلقه‌ها قطرهای مختلف و میزان تراکم متفاوتی دارند. جالب توجه است که هر حلقه فنری با قطر و تراکم خاص خود رشد پیدا می‌کند. مطالعات بیشتر نشان داد که قلع و ایندیوم نقش مهمی در پیدایش این ساختارها دارند. تاکنون فقط نانولوله‌های چند دیواره به این شکل تهیه شده‌اند و نانولوله‌های تک دیواره فنری گزارش نشده‌اند.



شکل 4- CNTهای فنری (a). تصویر SEM مقادیر انبوه نانولوله‌های فنری. هر رشته با قطر و فاصله دایر خاص خود رشد می‌کند (b). لبه انتهایی یک فنر. (c) تصویر TEM یک فنر تشکیل شده از دو لوله با فاصله دایر یکسان اما قطرهای متفاوت و اختلاف فاز ناچیز (d). تصویر TEM یک CNT فنر نمونه.

مکانیزم‌های متفاوتی در تشکیل این ساختارها ارائه شده است. درج منظم جفت‌های 5 ضلعی و 7 ضلعی در محل اتصال در نانولوله‌های کربنی فاقد سایر نقص‌های ساختاری، یکی از این علت‌هاست. همچنین مدل تنش‌های موضعی و سرعت‌های غیرهمسان نشست کربن روی ذرات کاتالیست بیشتر مورد پذیرش واقع شده‌اند. نانولوله‌های کربنی فنری با بازدهی بالا به وسیله روش CVD قابل تولید هستند.

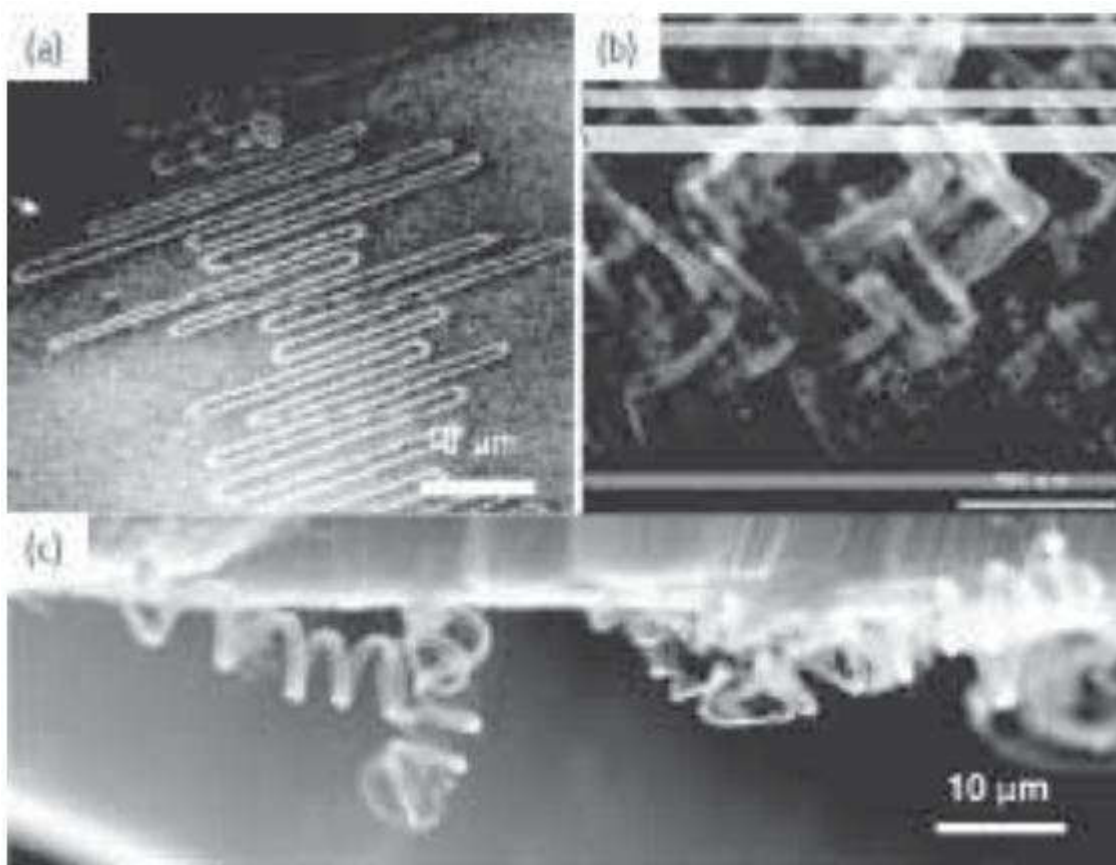
این ساختارها از این نظر مورد توجه هستند که مورفولوژی ویژه آن‌ها استفاده‌شان را در حسگرها، تشدیدکننده‌ها، فنرهای مکانیکی در ابعاد نانو، القاکننده‌های الکتریکی و ژنراتورهای اشعه مغناطیسی امکان‌پذیر می‌سازد. جهت این کاربردها کنترل روی مورفولوژی

این نانولوله‌ها (قطر - فاصله حلقه‌ها طول و جهت پیچش) ضروری است.

### 5. نانولوله‌های خمیده منظم

نانولوله‌های خمیده در نانو فنرهای مکانیکی و نوک‌های AFM کاربرد دارند. نانولوله‌ها در اثر یک نیروی خارجی ناشی از یک میدان الکتریکی، جریان گاز و برهمکنش با زیرلایه، می‌توانند هم راستا شوند. با ترکیب صحیح و مناسب این نیروها می‌توان نانولوله‌های کربنی خمیده منظم تولید کرد. شکل 5a، تصویر SWNT به شکل زیگزاگی که در اثر برهمکنش شبکه زیرلایه-نانولوله و جریان گاز تشکیل شده است، را نشان می‌دهد.

آرایه‌های نانولوله با مورفولوژی زیگزاگی، در شکل 5b نشان داده شده است. این ساختارها شامل 2 تا 4 خمش 90 درجه‌ای هستند که با روش CVD به همراه پلاسما تهیه شده‌اند. ایجاد خمش در نانولوله‌ها با تغییر جهت میدان الکتریکی در ناحیه رشد انجام می‌شود. پیش‌بینی می‌شود که چنین خمش شدیدی باعث ایجاد نقص‌های بسیار زیادی در ساختار نانولوله‌ها شود.



شکل 5- (a) تصویر SEM از SWNT مارپیچ که با اثر جریان گاز و زیرلایه کوارتز شکل گرفته‌اند. (b) آرایه‌ای از CNTهای رشد داده شده با مورفولوژی زیگزاگی با استفاده از رشد سه مرحله‌ای. (c) دسته کوچکی از MWCNTs که ساختاری شبه فنری را تشکیل داده‌اند.

### 6. نانولوله‌های شاخه‌دار

اولین مدل‌های ساختاری برای نانولوله‌های متصل شده به شکل Y بر پایه درج یک حلقه غیر شش ضلعی در شبکه شش ضلعی و اتصال دو نانولوله دیگر به این حلقه است. سایر مدل‌ها نیز بر این پایه استوارند که هیبریداسیون  $sp^2$  در شبکه کربنی حفظ شده اما در نوع و تعداد و مکان نقص‌ها اختلاف دارند. این تفاوت‌ها ساخت مدل‌های اتصال متقارن و غیرمتقارن را ممکن ساخته و



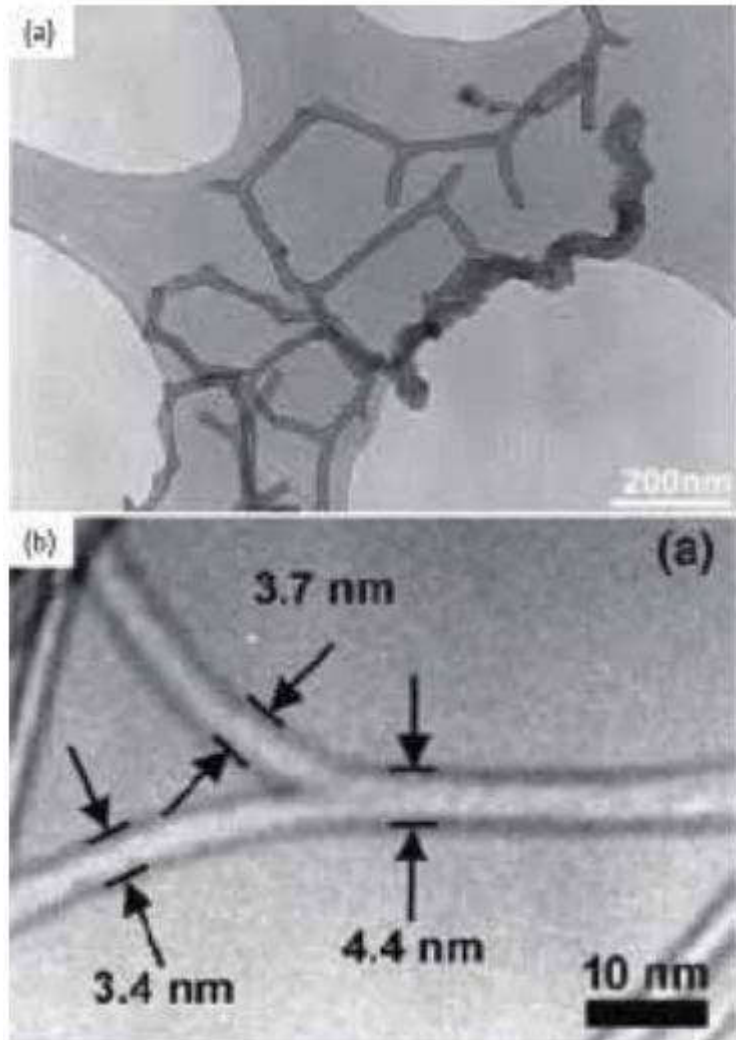
زوایای گوناگون از شکل‌های Y تا T امکان‌پذیر می‌شوند. از آنجایی که خواص الکتریکی نانولوله‌ها به ساختار لوله (پیچش و قطر) وابسته است، ترکیبات گوناگون فلزی و نیمه‌هادی نانولوله‌ها قابل ساخت هستند که با اتصال به یکدیگر می‌توانند مدارهای مجتمع در مقیاس نانو را پدید آورند.

مکانیزم‌های متفاوتی برای رشد این ساختارها ارائه شده‌اند. در یک فرآیند تک ذره‌ای، تشکیل این نانولوله‌ها به تغییرات دما و جریان گاز و منبع تغذیه کربنی نسبت داده می‌شود. این تغییرات سبب تغییر توزیع اتم‌های کربن روی ذرات کاتالیستی شده و جهت رشد را برای تولید نانولوله چند ساقه تغییر می‌دهند.

در یک مکانیزم تفکیک، فرض بر این است که محلول کربن و فلز محبوس در یک نانولوله می‌تواند به دو بخش تفکیک شده و منجر به رشد شاخه‌های آن شود. در مکانیزم ادغام نیز ذرات کاتالیست محبوس در دو نانولوله مجاور به نحوی فرض می‌شوند که به یکدیگر متصل شده و ذره بزرگ‌تر کاتالیست را پدید می‌آورند که منجر به رشد شاخه سوم نانولوله می‌شود. ذرات کاتالیست متصل به دیواره نانولوله نیز می‌توانند منجر به تولید شاخه شوند.

SWNT‌های شاخه‌دار از آنجایی که پتانسیل استفاده در افزاره‌های نانو الکترونیک از قبیل نانودیودها، نانوترانزیستورها و نانو اتصالات دهنده‌ها، را دارند؛ سهم به سزایی در آینده ادوات الکترونیک ایفا می‌کنند. خواص الکترونیکی اتصال SWNT-Y به طور تئوری مدل‌سازی شده و به صورت تجربی هم اندازه‌گیری شده است.

اتصالات Y در SWNT‌ها با استفاده از روش CVD و نانو ذرات آهن آلاییده با مولیبدن روی پایه آلومینا تهیه شده‌اند. مطالعات نشان می‌دهد که توزیع ذرات مولیبدن در آهن نقش مهمی در تشکیل اتصالات Y ایفا می‌کند. شکل (b)6 تصویر TEM اتصال SWNT-Y با قطر 2 تا 5 نانومتر را نشان می‌دهد.



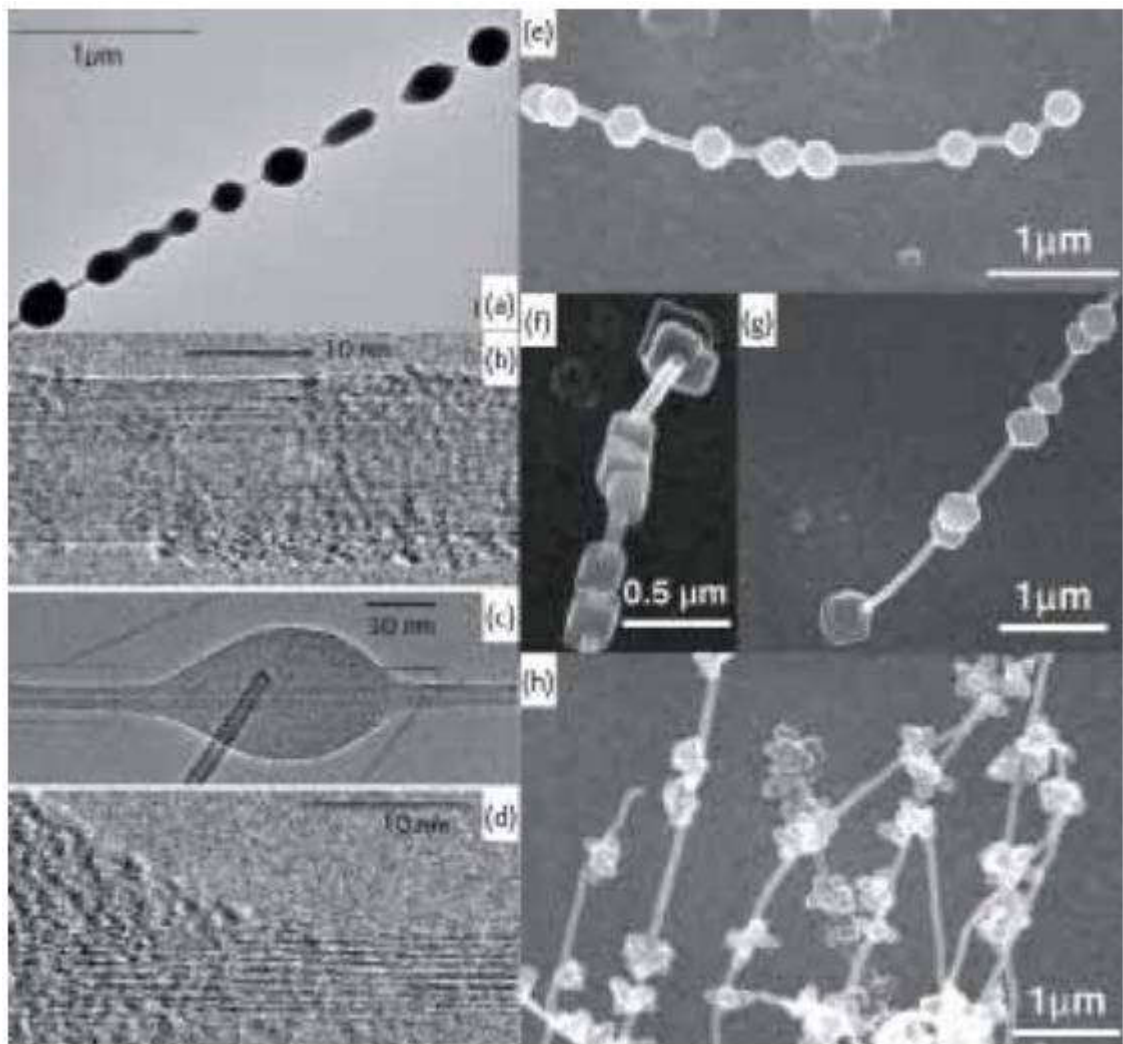
شکل 6- (a) تصویر SEM از CNTهای شاخه‌دار (b). تصویر TEM یک SWNT با اتصال Y.

### 7. نانولوله‌های مهره‌دار

نانولوله‌های مهره‌دار در فرآیندهای مختلفی مشاهده شده‌اند. مهره‌ها در الگوهای مختلفی ظاهر می‌شوند و ساختارشان می‌تواند آمورف یا بلوری باشد. مهره‌ها، هم بعد از تشکیل نانولوله و هم در حین تولید تشکیل می‌شوند. در ساختار گرافیتی نانولوله هم در برخی موارد تغییری حاصل شده است.

شکل 7(a) یک MWNT با قطر مهره‌های 100 تا 200 نانومتر را نشان می‌دهد. پوشش کربن روی نانولوله‌ها مایعی چگال است و در اثر سرد شدن، چگالی آن افزایش یافته، ثابت می‌شوند، این پوشش موجب تشکیل نانومهره‌ها می‌شود. نانولوله به راحتی درون مهره قابل مشاهده است (شکل 7(b) تا 7(d)). این مهره‌ها به شکل‌های مختلف نظیر کروی، مکعبی و چند وجهی مشاهده شده‌اند (شکل 7(e) تا 7(h)).

این ساختارها به عنوان پرکن در کامپوزیت‌ها برای افزایش هدایت الکتریکی یا خواص مکانیکی مواد ماتریسی به کار می‌روند. زیرا که مهره‌های متصل به نانولوله از لغزش نانولوله‌ها در مواد کامپوزیتی جلوگیری می‌کند.



شکل 7- CNT های مختلف مهره دار. (a) تصویر TEM یک MWNT با مهره های متعدد. (c) تصویر TEM از یک مهره کشیده شده روی یک MWNT با 51 لایه (b) و (d) تصویر TEM گوشه های سمت راست و چپ هلال گونه مهره (h-e) تصاویر SEM از مهره ها در شکل های گوناگون کروی (e) مکعبی (f) چند وجهی (g) شکوفه مانند.

### 8. نتیجه گیری

نانولوله ها شکل های مختلفی داشته، هر شکل خواص مخصوص و کاربرد به خصوصی دارد. نانولوله ها با شکل های مختلف زمانی که در مقیاس بالا با ویژگی های کنترل شده تولید شوند، اهمیت زیادی خواهند داشت. کنترل دقیق مورفولوژی نانولوله در حین تولید همچنان چالش برانگیز است.

منابع و مراجع

Mei Zhang and Jian Li, Carbon nanotube in different shapes, Materialstoday, JUNE 2009, VOLUME 12, NUMBER 6.

نانولوله های کربنی فلزی و نیمه رسانا-1

در سال های اخیر، پیشرفت های قابل ملاحظه ای در جداسازی نانولوله های کربنی بر اساس نوع ساختار و میزان رسانایی آن ها توسط روش های مختلف شیمیایی انجام شده است. این مقاله، ابتدا به معرفی نانولوله های کربنی و بیان برخی خواص آن ها می پردازد. در ادامه، انواع کایرالیتهی نانولوله های کربنی بحث می شود و سپس در مورد انواع روش های مشخصه یابی نانولوله های کربنی

فلزی/نیمه‌رسانا توضیح داده می‌شود. انواع روش‌های جداسازی نانولوله‌ها حین فرآیند سنتز و پس از آن با تمرکز روی روش‌های جداسازی شیمیایی، در مقاله "نانولوله‌های کربنی فلزی و نیمه‌رسانا-2" مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

#### – مقدمه

ساختار نانولوله‌های کربنی (Carbon Nanotubes (CNTs)) برای اولین بار در سال 1991 توسط شخصی به نام ایجیما کشف شد. این ماده به دلیل دارا بودن ویژگی‌های شاخصی از قبیل ساختار استوانه‌ای شکل، نانومقیاس بودن و نسبت بالای طول به قطر در آن، خواص فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی و حرارتی منحصر به فردی از خود نشان می‌دهد. به همین دلیل، نانولوله‌های کربنی کاربردهای بسیاری در زمینه‌های گوناگونی از جمله ذخیره‌سازی انرژی، مواد نانوکامپوزیتی، نانو الکترونیک و نانوحسگرها یافته‌اند. نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره با استفاده از روش‌های مختلفی مانند تخلیه قوس الکتریکی، پیرولیز هیدروکربن‌ها در مجاورت کاتالیزور، کندوسوز لیزری (Laser Ablation) و رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD) تولید می‌شوند. نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره که به وسیله این روش‌ها تولید می‌شوند، انواعی از مورفولوژی‌ها شامل شاخه‌ای، فنرمانند، مستقیم، نیمه‌حلقوی خمیده و مارپیچ را در برمی‌گیرند.

نانولوله‌های کربنی از لوله‌شدن صفحات گرافیتی با هیبریداسیون  $sp^2$  و شبکه هگزاگونال به وجود می‌آیند که به دو دسته نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره (SWCNTs) و چنددیواره (MWCNTs) تقسیم‌بندی می‌شوند. نانولوله تک‌دیواره ورقه گرافنی است که به صورت یک استوانه لوله می‌شود. با لوله کردن ورقه گرافن به صورت یک استوانه به طوری که ابتدا و انتهای بردار شبکه در صفحه گرافن بر یکدیگر منطبق شوند، نانولوله با بردار شبکه  $(n,m)$  به دست می‌آید. بردار شبکه مشخص‌کننده نوع کایرالیتهی نانولوله است. انواعی از کایرالیتهی شامل نانولوله با دسته بردارهای زیگزاگ، دسته صندلی و نامتقارن وجود دارد. خواص الکتریکی نانولوله‌های کربنی به نوع کایرالیتهی آن‌ها وابسته است. یک نانولوله تک دیواره بر حسب مولفه‌های  $(n,m)$  می‌تواند فلز، نیمه‌رسانا یا نیمه‌رسانایی با شکاف انرژی بسیار کوچک باشد. نانولوله‌های چند دیواره متشکل از استوانه‌هایی متحدالمرکز با فاصله‌ای مشخص در بین لایه‌های آن‌ها هستند که هر کدام از لوله‌ها می‌تواند کایرالیتهی متفاوتی داشته باشد.

وجود انواعی از ساختار و مورفولوژی در نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره، موجب گسترش کاربرد این مواد در حوزه‌های گوناگون شده است، اما از سویی دیگر وجود نانولوله‌ها با خواص گوناگون، استفاده از این مواد را در ادوات نانو با بازدهی بالا با محدودیت جدی مواجه می‌سازد. در بیشتر کاربردها نیاز به وجود نانولوله‌هایی با خواص یکسان است. به عنوان نمونه، عملکرد یک دستگاه نانوالکترونیک بر پایه CNT، با به کارگیری نانولوله‌هایی با خواص یکسان به میزان قابل توجهی بهبود می‌یابد. در ترانزیستورهای اثرمیدان، سرعت بالای تجهیزات به این دلیل است که 99٪ از نانولوله‌های کربنی در گروه نیمه‌رساناها جای می‌گیرند. به دو روش می‌توان SWCNTs با خواص مشابه سنتز کرد: (1) سنتز کنترل‌شده، (2) جداسازی شیمیایی پس از سنتز. تحقیقات زیادی در راستای تلاش بر کنترل خواص و کیفیت CNTs در فرآیندهای گوناگونی مانند CVD انجام گرفته است، اما با این وجود، هیچ‌کدام از این روش‌ها قابلیت تولید حجم وسیعی از SWCNTs مشابه و با خواص یکسان را ندارند.

در حال حاضر به نظر می‌رسد که تجاری‌سازی روش‌های جداسازی CNTs پس از فرآیند سنتز، مؤثرتر از روش‌های کنترل و جداسازی حین فرآیند سنتز واقع شود، اما در صورتی که روش‌های جداسازی در حین سنتز منجر به تولید تک‌گونه به میزان انبوه شود، این روش مقرون به صرفه‌تر خواهد بود. از جمله روش‌های جداسازی نانولوله‌های کربنی که اخیراً استفاده شده‌است می‌توان به روش دی‌الکتروفورز با جریان متناوب و اکسیداسیون ناشی از جریان الکتریکی به منظور غنی‌سازی نانولوله‌های فلزی یا نیمه‌رسانا اشاره کرد. در سال‌های اخیر پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای در جداسازی SWCNTs براساس نوع ساختار و میزان رسانایی آن‌ها توسط روش‌های مختلف شیمیایی انجام شده است. در این مقاله، انواع کایرالیتهی SWCNTs بحث می‌شود و سپس در مورد انواع روش‌های مشخصه‌یابی نانولوله‌های کربنی فلزی/نیمه‌رسانا توضیح داده می‌شود. سپس، در مقاله جداسازی نانولوله‌های کربنی فلزی/نیمه‌رسانا (2)، انواع روش‌های جداسازی آن‌ها حین فرآیند سنتز و پس از آن مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرند، اما تمرکز روی روش‌های جداسازی شیمیایی است.

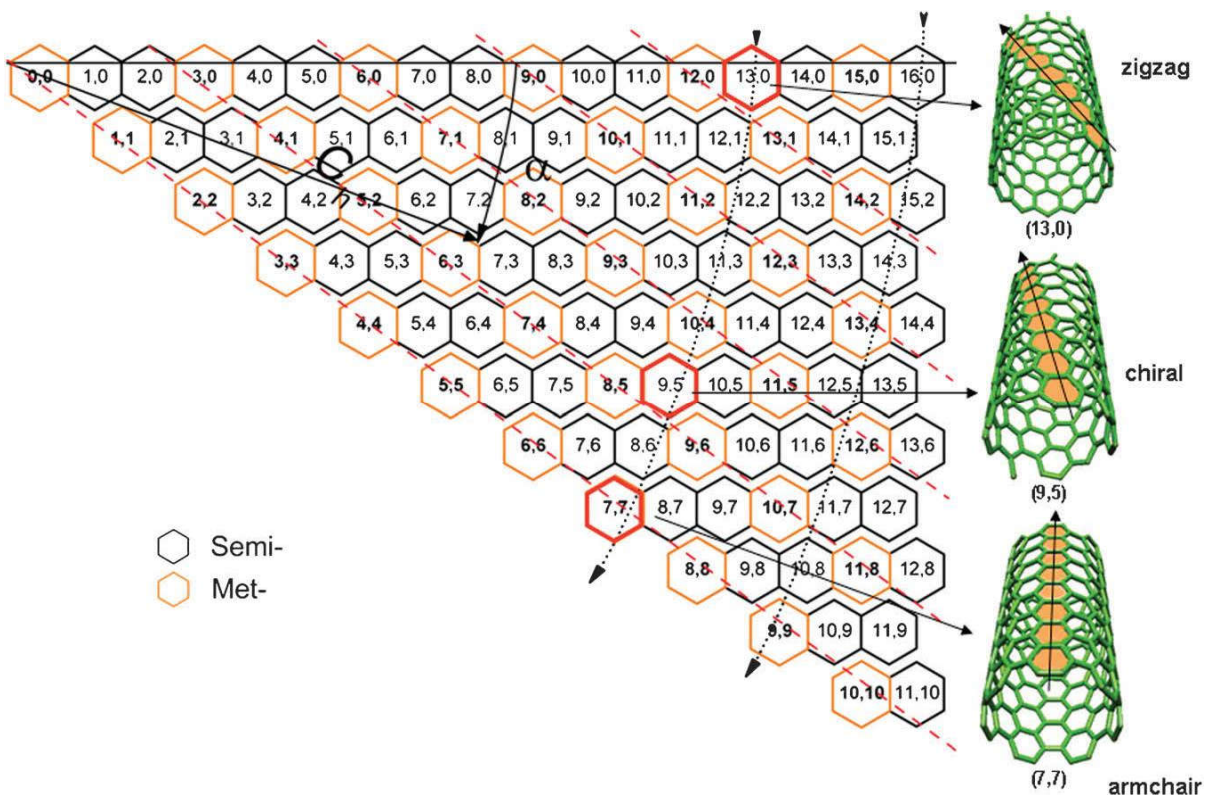
## 2- ساختار نانولوله‌های کربنی

برای توصیف ساختار نانولوله کربنی از دو واژه بردار کایرال (Ch) و زاویه کایرال ( $\alpha$ ) استفاده می‌شود. بردار کایرال که به آن بردار لوله شدن نیز گفته می‌شود، از اتم اصلی شروع می‌شود و به سمت اتم بعدی جهت‌گیری می‌کند. طول این بردار معادل با محیط دایره نانولوله است و با استفاده از رابطه زیر تعریف می‌شود:

$$(Ch = na_1 + ma_2 \equiv (n,m)) \quad (1)$$

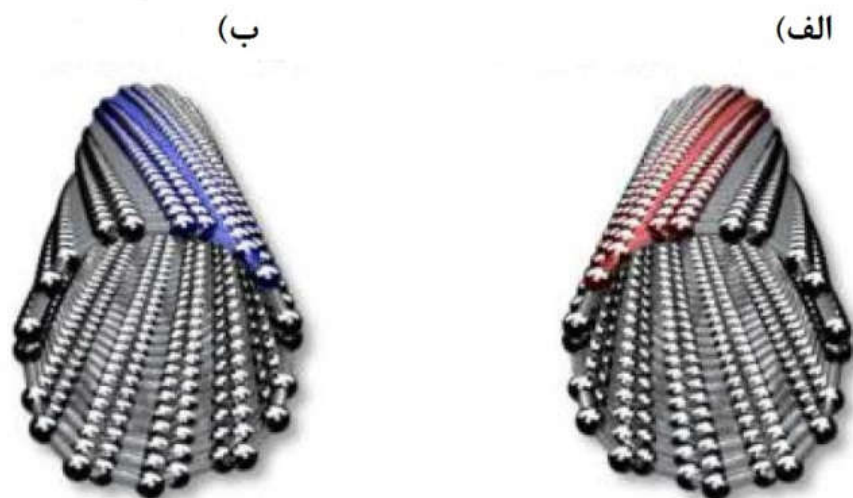
در رابطه (1)،  $a_1$  و  $2a$  بردارهای شبکه گرافن و  $n$  و  $m$  عددهای صحیح هستند. زاویه کایرال ( $\alpha$ )، زاویه بین بردار کایرال  $Ch$  و جهت  $a_1$  در شبکه گرافن است. در صورتی که  $n=m$  باشد، نانولوله با دسته بردار صندلی (Armchair) خواهیم داشت، دسته - بردار زیگزاگ (Zigzag) حالتی است که  $m=0$  باشد. در دسته بردار صندلی،  $\alpha = 30^\circ$  و در نانولوله با دسته بردار زیگزاگ،  $\alpha = 0^\circ$  است. حالت‌های دیگری از  $n$  و  $m$ ، به عنوان دسته بردار نامتقارن (Chiral) یا ساختارهای مارپیچی شناخته می‌شوند. در نانولوله‌های کایرال  $\alpha$  بین 0 و  $30^\circ$  است.

شکل (1)، نقشه کایرالیته SWCNTs را نشان می‌دهد که در آن SWCNTs براساس اندیس‌های کایرالیته  $(n,m)$  مشخص شده‌اند. نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره فلزی و نیمه‌رسانا به ترتیب با شش ضلعی‌های نارنجی و سیاه مشخص شده‌اند. کوچک‌ترین تغییر در اندیس‌های  $(n,m)$  موجب تغییرات چشمگیری در خواص الکترونیکی SWCNTs می‌شود. اگر حاصل تقسیم  $(n-m)/3$  عددی صحیح باشد، SWCNT از نوع فلزی است، در غیر این صورت نانولوله نیمه‌رسانا خواهد بود. بدین ترتیب یک سوم از نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره در دسته فلزی و دو سوم آن‌ها در دسته نیمه‌رسانا جای می‌گیرند.



شکل 1- نقشه کایرالیته SWCNTs که SWCNTs فلزی و نیمه‌رسانا به ترتیب با شش ضلعی‌های نارنجی و سیاه در شکل مشخص شده‌اند.

SWCNTs از لحاظ نوری فعال هستند و می‌توانند دو جهت‌گیری غیرمعادل مارپیچی داشته باشند. فرآیند لوله شدن هم می‌تواند از بالای صفحه گرافنی و هم از پایین آن انجام شود. این دو لوله تصاویر آینه‌ای یکدیگر خواهند بود و در این حالت صفحه گرافن، صفحه آینه است. همان‌طور که در شکل 2 آورده شده است، این دو حالت، ایزومرهای راست‌گرد (الف) و ایزومرهای چپ‌گرد (ب) را تشکیل می‌دهند.



شکل 2- ایزومرهای نوری در نانولوله کربنی تک‌دیواره. الف) ایزومر راست‌گرد، ب) ایزومر چپ‌گرد.

### 3- ابزار شناسایی نانولوله‌های کربنی

#### 3-1- طیف‌سنجی رزونانس رامان ((Resonance Raman Spectroscopy) (RRS)

طیف‌سنجی رامان روشی غیرمخرب و کارآمد برای مشخصه‌یابی نانو ساختارهای کربنی است. در این نوع طیف‌سنجی امکان شناسایی یک نانولوله کربنی منفرد نیز وجود دارد. با استفاده از طیف رامان یک نانولوله منفرد، می‌توان خواص فونون SWCNTs را با دقت بالایی برآورد کرد. با استفاده از RRS می‌توان ساختار الکترونی هر نانولوله کربنی را تعیین کرد. با مطالعه طیف رامان CNT و مدهای مربوط به آن شامل RBM (Radial Breathing Mode) و G band و D band اطلاعاتی در مورد مشخصات ساختاری نانولوله‌های کربنی به دست می‌آید.

مد RBM، ابزاری متداول برای تعیین قطر یا اندیس‌های کایرالیته  $(n,m)$  نانولوله کربنی تک‌دیواره است. در این مد تمامی اتم‌های کربن در جهت دایره‌وار حرکت می‌کنند. این پیک در محدوده فرکانسی (250-1100 cm) ظاهر می‌شود. فرکانس مد  $(\omega_r)$  RBM، با قطر نانولوله (dt) رابطه معکوس دارد. برای یک نانولوله کربنی تک‌دیواره منفرد رابطه زیر برقرار است:

$$\omega_r = 224/d_t$$

(2)

مد G مربوط به مد کششی پیوند کربن-کربن در صفحه گرافیتی است. در این مد، اتم‌های همسایه کربنی در جهت مخالف و در امتداد سطح لوله، مانند گرافیت دوبعدی نوسان می‌کنند. در نانولوله‌های کربنی این مد به دو مد  $G^+$  و  $G^-$  شکافته می‌شود که دلیل آن وجود انحنا در دیواره لوله است که موجب تغییر هیبریداسیون اتم‌های کربن از  $2sp$  به  $3sp$  می‌شود. این مد در نانولوله‌های

فلزی و نیمه‌رسانا متفاوت است،  $G^+$  مربوط به نانولوله نیمه‌رسانا و  $G^-$  مربوط به نانولوله فلزی است. پیک  $G^-$  در نانولوله‌های فلزی نسبت به نیمه‌رسانا پهن‌تر و نامتقارن‌تر است و به سمت فرکانس‌های پایین‌تر جابه‌جا می‌شود.  $G^+$  مربوط به تغییر مکان‌های اتمی در امتداد محور نانولوله است و مد  $G^-$  برای تغییر مکان اتمی در جهت دایره‌ای با فرکانسی کمتر از  $G^+$  تعریف می‌شود. مد  $D$  مربوط به وجود بی‌نظمی در ساختار است. این مد در شبکه گرافیتی با هیبریداسیون  $2sp^2$  که حاوی تخلخل، ناخالصی یا نواقص برهم‌زننده تقارن شبکه است، مشاهده می‌شود. با استفاده از منابع تابشی لیزری با طول موج‌های گوناگون در آنالیز رامان، می‌توان توزیع دقیقی از قطر نانولوله کربنی به‌دست آورد و در نهایت با دقت بیشتری نوع فلزی/نیمه‌رسانا SWCNT را تعیین کرد.

### 3-2- طیف‌سنجی فوتولومینسانس (Photoluminescence Spectroscopy(PL))

از جمله عوامل تأثیرگذار بر شدت پیک در طیف فوتولومینسانس مربوط به نانولوله کربنی عبارتند از: نواقص موجود در نانولوله، طول نانولوله و مولکول‌های موجود در محیط. برهمکنش بین مولکول‌های مهمان با نانولوله‌های میزبان، خواه پیوند آن کووالانسی باشد یا غیرکووالانسی، می‌تواند منجر به تشدید یا خاموش‌سازی شدت‌های طیف فوتولومینسانس شود. طیف PL اطلاعات مناسبی در مورد نانولوله‌های نیمه‌رسانا موجود در نمونه ارائه می‌دهد. با استفاده از این روش می‌توان نمونه را بر اساس انواع ساختارهای موجود در آن مرتب کرد یا ارزیابی سریع از فرآیند تولید انتخابی یک گونه خاص از نمونه سنتز شده انجام داد.

### 3-3- طیف‌سنجی جذبی

آنالیزهای جذب نوری، اطلاعات مفیدی در مورد خواص الکترونیکی SWCNTs می‌دهد. در اغلب نانولوله‌های نیمه‌رسانا، پیک‌های جذبی در ناحیه طول موج 350-1600 nm و در نانولوله‌های فلزی، به طور معمول در محدوده 500-700 nm ظاهر می‌شوند. با مقایسه شدت پیک‌های مربوط به گونه‌های فلزی و نیمه‌رسانا در طیف جذبی نانولوله کربنی، می‌توان تخمینی از میزان فراوانی آن‌ها در نمونه داشت، زیرا موقعیت این پیک‌های رزونانسی به کایرالیته و قطر نانولوله وابسته است. استفاده از طیف‌سنجی جذبی به منظور دستیابی به ارزیابی کیفی از نمونه بسیار مناسب است زیرا این آنالیز نشان‌دهنده چهره کلی از نمونه است. اما دستیابی به ارزیابی کمی به چند دلیل امکان‌پذیر نیست که عبارتند از: 1) جذب نانولوله‌ها به میزان کایرالیته  $(n,m)$  بستگی دارد، 2) جذب قوی  $\pi$  در محدوده طول موج‌های کم موجب می‌شود که انتقالات رزونانسی مجزا نباشند، 3) بعضی نمونه‌ها ناخالصی‌های زیادی دارند که از جمله آن‌ها می‌توان به ذرات چند وجهی گرافیتی، کربن آمورف و ذرات کاتالیستی اشاره کرد.

برهم‌کنش دو نانولوله کربنی مجاور یکدیگر با هیبریداسیون  $2SP$  با انرژی پیوند واندروالس حدود  $500 \text{ eV}/\mu\text{m}$  می‌تواند موجب تشکیل دسته‌هایی از نانولوله‌های کربنی شود. شکل‌گیری چنین دسته‌هایی موجب ایجاد آشفتگی در ساختار الکترونیکی لوله می‌شود و پیک‌های جذبی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر جابه‌جا می‌شوند. این موضوع باعث می‌شود که برخی از پیک‌ها بر روی یکدیگر قرار بگیرند و محو شوند. بنابراین طیف‌سنجی جذبی UV-VIS-NIR می‌تواند برای بررسی جمعیت یک نمونه خاص یا میزان دسته شدن آن به کار رود. اگر هدف، بررسی چگونگی توزیع نانولوله با استفاده از طیف‌سنجی جذبی UV-VIS-NIR باشد، نمونه باید در حلال توزیع شود یا به صورت لایه نازک باشد.

با استفاده از داده مربوط به طیف جذبی، می‌توان برهمکنش بین مولکول‌ها و نانولوله‌ها را چه به صورت پیوند کووالانسی باشند، چه غیرکووالانسی مطالعه کرد. هنگامی که گروه‌های عاملی به صورت پیوند کووالانسی با نانولوله برهمکنش می‌کنند، شدت پیک‌های جذبی کاهش می‌یابد یا حتی ناپدید می‌شوند. زیرا ساختار نانولوله در بعضی مناطق از هیبریداسیون  $2SP$  به هیبریداسیون  $3SP$  تغییر می‌یابد.

آلاییدن نانولوله کربنی با عناصر مختلف (مانند p-doping و n-doping) و جذب مولکولی موجب تهی شدن الکترون‌های والانس می‌شود. برهمکنش‌های غیرکووالانسی می‌تواند شدت پیک‌های جذبی را تحت تأثیر قرار دهد. آلاییدن با عناصر الکترون-دهنده (مانند K، Cs) یا عناصر الکترون‌پذیرنده (مانند I، Br) موجب تضعیف انتقالات الکترونی در طیف UV-VIS-NIR می‌شود. برای ارزیابی کمی حذف جذب زمینه، جذب نوری ناخالصی‌ها باید در نظر گرفته شود که این موضوع امکان‌پذیر نیست و آنالیز کمی همراه با خطا خواهد بود. مشکل دیگر ناشی از حضور دیسپرسانت است که هنگام توزیع نانولوله در حلال، پخش می‌شود و حضور آن موجب گمراهی در تشخیص کمی میزان SWCNT در حلال می‌شود. هم‌پوشانی پیک‌ها ارزیابی کمی را پیچیده و مشکل آفرین می‌کند. در نتیجه، ارزیابی تعداد زیادی از SWCNTs با کایرالیته و فراوانی گوناگون، همراه با خطاهای مختلف حین آنالیز آن خواهد بود که ارزیابی کمی غلظت گونه‌ای خاص را با مشکل روبرو می‌کند و داده‌ها به صورت تخمینی به دست می‌آیند.

#### 4-3- تعیین میزان رسانایی الکتریکی

خواص الکتریکی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره فلزی و نیمه‌رسانا با یکدیگر متفاوت است و در نتیجه میزان رسانایی الکتریکی متفاوتی خواهند داشت. در حالت نظری، نانولوله‌های فلزی می‌توانند جریان الکتریکی با چگالی به میزان  $10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> را عبور دهند که 1000 برابر بیشتر از فلزاتی مانند مس است، در حالی که نانولوله‌های نیمه‌رسانا با کمک دستگاه تنظیم‌کننده ولتاژ می‌توانند عبوردهنده جریان در حالت روشن/خاموش باشند. Strano و همکارانش روشی را برای تفکیک SWCNTs فلزی از نیمه‌رسانا با استفاده از نمودارهای جریان - ولتاژ I-V ارائه داده‌اند. این محققان فرض کردند که SWCNTs نیمه‌رسانا؛ (1) نسبت خاموش/روشن از مرتبه 10 یا بیشتر دارند و (2) جریان خاموش به مقدار  $10^{-9}$  A یا کمتر دارند که این موضوع برخلاف خصوصیات SWCNTs فلزی است. علاوه بر آن، برای نمونه‌های غنی شده، سنجش‌های چهار نقطه‌ای برای فیلم‌های نازک انجام می‌شود تا ارزیابی کیفی برای میزان فراوانی نوع فلزی یا نیمه‌رسانا در نمونه انجام گیرد. البته عوامل دیگری مانند خلوص نمونه و یکنواختی ضخامت لایه می‌تواند مقاومت لایه نازک را تحت تأثیر خود قرار دهد. تمامی این عوامل باید قبل از نتیجه‌گیری نهایی در نظر گرفته شوند.

#### 4-3- دورنگ‌نمایی دورانی (Circular Dichroism (CD))

CD روشی است که در آن اختلاف جذب نور پلاریزه مدور چپ‌گرد و راست‌گرد به صورت تابعی از طول موج سنجیده می‌شود. فعالیت CD نشان‌دهنده ساختار کایرال است. نانولوله‌های کربنی با دسته بردارهای صندلی و زیگزاگ ایزومرهای آینه‌ای ندارند و نسبت به CD فعال نیستند. نمونه‌های SWCNTs، معمولاً فعالیت CD نشان نمی‌دهند، زیرا نمونه‌ها حاوی مقادیر مساوی از شکل‌های مارپیچی راست‌گرد و چپ‌گرد هستند که اثر یکدیگر را بر روی چرخش نور پلاریزه خنثی می‌کنند. اخیراً از CD برای سنجش میزان جداسازی یا استخراج ایزومرهای نوری (n,m) نانولوله‌ها استفاده شده است.

#### نتیجه‌گیری

در این مقاله، روش‌های مشخصه‌یابی ذکر شده از جمله جذب، RRS و PL ابزار مفیدی برای تعیین ویژگی‌های نانولوله‌های کربنی هستند. البته هر کدام از روش‌ها، محدودیت‌های خاص خود را دارند، از جمله آنالیز PL که به‌وسیله آن تنها SWCNTs نیمه‌رسانا قابل تشخیص هستند و همچنین آنالیز RRS، هر دو نوع SWCNTs فلزی و نیمه‌رسانا را شناسایی می‌کند اما ممکن است حساسیت لازم برای تفکیک کل نمونه را نداشته باشد و جواب دقیقی به دست نیاید. روش جذب Vis-NIR نیز به طور مشابه حساسیت تفکیک برای کل نمونه را ندارد. برای تفکیک دقیق‌تر پیک‌ها برای یک نوع کایرالیته مشخص، می‌توان از نمودارهای دوبعدی و سه‌بعدی در طیف‌سنجی RRS و PL استفاده کرد. قبل از به‌کار بردن هر یک از روش‌های طیف‌سنجی ذکر شده، باید



پارامترهایی مانند ترکیب ماتریس، فاکتورهای رزونانس، ضرایب خاموشی و بازده کوانتومی نانولوله‌های  $(n,m)$  در نظر گرفته شوند. تاکنون روش سنجش کمی استاندارد در این زمینه ارائه نشده است و روش‌های ذکر شده همگی به صورت کیفی هستند.

منابع و مراجع

- Belin, Thomas, and F. Epron. "Characterization methods of carbon nanotubes: a review." *Materials Science and Engineering: B* 119, no. 2 (2005): 105-118.
- Liu, Wei-Wen, Siang-Piao Chai, Abdul Rahman Mohamed, and U. Hashim. "Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: a review on the past and recent developments." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, no. 4 (2014): 1171-1185.
- Wepasnick, Kevin A., Billy A. Smith, Julie L. Bitter, and D. Howard Fairbrother. "Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces." *Analytical and bioanalytical chemistry* 396, no. 3 (2010): 1003-1014.

نانولوله‌های کربنی فلزی و نیمه‌رسانا-1

در سال‌های اخیر، پیشرفت‌های قابل‌ملاحظه‌ای در جداسازی نانولوله‌های کربنی بر اساس نوع ساختار و میزان رسانایی آن‌ها توسط روش‌های مختلف شیمیایی انجام شده است. این مقاله، ابتدا به معرفی نانولوله‌های کربنی و بیان برخی خواص آن‌ها می‌پردازد. در ادامه، انواع کایرالیته‌های کربنی بحث می‌شود و سپس در مورد انواع روش‌های مشخصه‌یابی نانولوله‌های کربنی فلزی/نیمه‌رسانا توضیح داده می‌شود. انواع روش‌های جداسازی نانولوله‌ها حین فرآیند سنتز و پس از آن با تمرکز روی روش‌های جداسازی شیمیایی، در مقاله "نانولوله‌های کربنی فلزی و نیمه‌رسانا-2" مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

- مقدمه

ساختار نانولوله‌های کربنی (Carbon Nanotubes (CNTs)) برای اولین بار در سال 1991 توسط شخصی به نام ایجیما کشف شد. این ماده به دلیل دارا بودن ویژگی‌های شاخصی از قبیل ساختار استوانه‌ای شکل، نانومقیاس بودن و نسبت بالای طول به قطر در آن، خواص فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی و حرارتی منحصر به فردی از خود نشان می‌دهد. به همین دلیل، نانولوله‌های کربنی کاربردهای بسیاری در زمینه‌های گوناگونی از جمله ذخیره‌سازی انرژی، مواد نانوکامپوزیتی، نانو الکترونیک و نانوحسگرها یافته‌اند. نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره با استفاده از روش‌های مختلفی مانند تخلیه قوس الکتریکی، پیرولیز هیدروکربن‌ها در مجاورت کاتالیزور، کندوسوز لیزری (Laser Ablation) و رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD) تولید می‌شوند. نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره که به وسیله این روش‌ها تولید می‌شوند، انواعی از مورفولوژی‌ها شامل شاخه‌ای، فنرمانند، مستقیم، نیمه‌حلقوی خمیده و ماریچ را در برمی‌گیرند.

نانولوله‌های کربنی از لوله‌شدن صفحات گرافیتی با هیبریداسیون  $2sp^2$  و شبکه هگزاگونال به وجود می‌آیند که به دو دسته نانولوله-های کربنی تک‌دیواره (SWCNTs) و چنددیواره (MWCNTs) تقسیم‌بندی می‌شوند. نانولوله تک‌دیواره ورقه گرافنی است که به صورت یک استوانه لوله می‌شود. با لوله کردن ورقه گرافن به صورت یک استوانه به طوری که ابتدا و انتهای بردار شبکه در صفحه گرافن بر یکدیگر منطبق شوند، نانولوله با بردار شبکه  $(n,m)$  به دست می‌آید. بردار شبکه مشخص‌کننده نوع کایرالیته نانولوله است. انواعی از کایرالیته شامل نانولوله با دسته بردارهای زیگزاگ، دسته صندلی و نامتقارن وجود دارد. خواص الکتریکی نانولوله-های کربنی به نوع کایرالیته آن‌ها وابسته است. یک نانولوله تک دیواره بر حسب مولفه‌های  $(n,m)$  می‌تواند فلز، نیمه‌رسانا یا نیمه-رسانایی با شکاف انرژی بسیار کوچک باشد. نانولوله‌های چند دیواره متشکل از استوانه‌هایی متحدالمرکز با فاصله‌ای مشخص در بین لایه‌های آن‌ها هستند که هر کدام از لوله‌ها می‌تواند کایرالیته متفاوتی داشته باشد.

وجود انواعی از ساختار و مورفولوژی در نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره، موجب گسترش کاربرد این مواد در حوزه‌های گوناگون شده است، اما از سویی دیگر وجود نانولوله‌ها با خواص گوناگون، استفاده از این مواد را در ادوات نانو با بازدهی بالا با محدودیت جدی

مواجه می‌سازد. در بیشتر کاربردها نیاز به وجود نانولوله‌هایی با خواص یکسان است. به عنوان نمونه، عملکرد یک دستگاه نانوالکترونیک بر پایه CNT، با به کارگیری نانولوله‌هایی با خواص یکسان به میزان قابل توجهی بهبود می‌یابد. در ترانزیستورهای اثرمیدان، سرعت بالای تجهیزات به این دلیل است که 99٪ از نانولوله‌های کربنی در گروه نیمه‌رساناها جای می‌گیرند. به دو روش می‌توان SWCNTs با خواص مشابه سنتز کرد: (1) سنتز کنترل‌شده، (2) جداسازی شیمیایی پس از سنتز. تحقیقات زیادی در راستای تلاش بر کنترل خواص و کیفیت CNTs در فرآیندهای گوناگونی مانند CVD انجام گرفته است، اما با این وجود، هیچ‌کدام از این روش‌ها قابلیت تولید حجم وسیعی از SWCNTs مشابه و با خواص یکسان را ندارند.

در حال حاضر به نظر می‌رسد که تجاری‌سازی روش‌های جداسازی CNTs پس از فرآیند سنتز، مؤثرتر از روش‌های کنترل و جداسازی حین فرآیند سنتز واقع شود، اما در صورتی که روش‌های جداسازی در حین سنتز منجر به تولید تک‌گونه به میزان انبوه شود، این روش مقرون به صرفه‌تر خواهد بود. از جمله روش‌های جداسازی نانولوله‌های کربنی که اخیراً استفاده شده است می‌توان به روش دی‌الکتروفورز با جریان متناوب و اکسیداسیون ناشی از جریان الکتریکی به منظور غنی‌سازی نانولوله‌های فلزی یا نیمه‌رسانا اشاره کرد. در سال‌های اخیر پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای در جداسازی SWCNTs براساس نوع ساختار و میزان رسانایی آن‌ها توسط روش‌های مختلف شیمیایی انجام شده است. در این مقاله، انواع کایرالیته‌ی SWCNTs بحث می‌شود و سپس در مورد انواع روش‌های مشخصه‌یابی نانولوله‌های کربنی فلزی/نیمه‌رسانا توضیح داده می‌شود. سپس، در مقاله جداسازی نانولوله‌های کربنی فلزی/نیمه‌رسانا (2)، انواع روش‌های جداسازی آن‌ها حین فرآیند سنتز و پس از آن مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرند، اما تمرکز روی روش‌های جداسازی شیمیایی است.

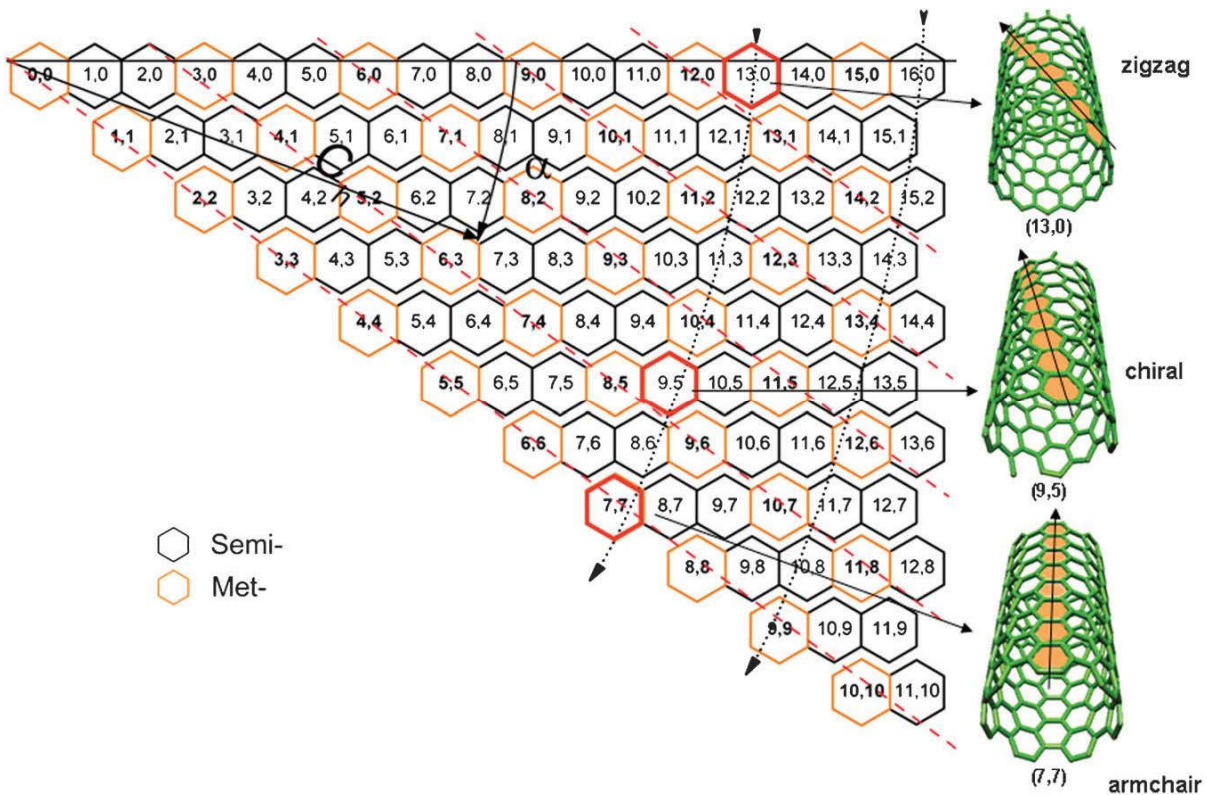
## 2- ساختار نانولوله‌های کربنی

برای توصیف ساختار نانولوله کربنی از دو واژه بردار کایرال (Ch) و زاویه کایرال ( $\alpha$ ) استفاده می‌شود. بردار کایرال که به آن بردار لوله شدن نیز گفته می‌شود، از اتم اصلی شروع می‌شود و به سمت اتم بعدی جهت‌گیری می‌کند. طول این بردار معادل با محیط دایره نانولوله است و با استفاده از رابطه زیر تعریف می‌شود:

$$(1) \quad Ch = na_1 + ma_2 \equiv (n, m)$$

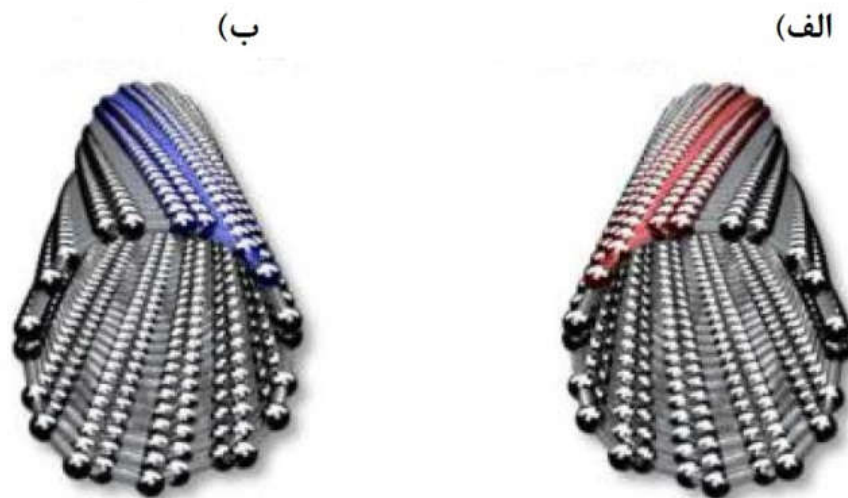
در رابطه (1)،  $a_1$  و  $a_2$  بردارهای شبکه گرافن و  $n$  و  $m$  عددهای صحیح هستند. زاویه کایرال ( $\alpha$ )، زاویه بین بردار کایرال  $Ch$  و جهت  $a_1$  در شبکه گرافن است. در صورتی که  $n=m$  باشد، نانولوله با دسته بردار صندلی (Armchair) خواهیم داشت، دسته - بردار زیگزاگ (Zigzag) حالتی است که  $m=0$  باشد. در دسته بردار صندلی،  $\alpha = 30^\circ$  و در نانولوله با دسته بردار زیگزاگ،  $\alpha = 0^\circ$  است. حالت‌های دیگری از  $n$  و  $m$ ، به عنوان دسته بردار نامتقارن (Chiral) یا ساختارهای مارپیچی شناخته می‌شوند. در نانولوله‌های کایرال  $\alpha$  بین 0 و  $30^\circ$  است.

شکل (1)، نقشه کایرالیته‌ی SWCNTs را نشان می‌دهد که در آن SWCNTs براساس اندیس‌های کایرالیته‌ی  $(n, m)$  مشخص شده‌اند. نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره فلزی و نیمه‌رسانا به ترتیب با شش ضلعی‌های نارنجی و سیاه مشخص شده‌اند. کوچک‌ترین تغییر در اندیس‌های  $(n, m)$  موجب تغییرات چشمگیری در خواص الکترونیکی SWCNTs می‌شود. اگر حاصل تقسیم  $(n-m)/3$  عددی صحیح باشد، SWCNT از نوع فلزی است، در غیر این صورت نانولوله نیمه‌رسانا خواهد بود. بدین ترتیب یک سوم از نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره در دسته فلزی و دو سوم آن‌ها در دسته نیمه‌رسانا جای می‌گیرند.



شکل 1- نقشه کایرالیته SWCNTs که SWCNTs فلزی و نیمه‌رسانا به ترتیب با شش ضلعی‌های نارنجی و سیاه در شکل مشخص شده‌اند.

SWCNTs از لحاظ نوری فعال هستند و می‌توانند دو جهت‌گیری غیرمعادل مارپیچی داشته باشند. فرآیند لوله شدن هم می‌تواند از بالای صفحه گرافنی و هم از پایین آن انجام شود. این دو لوله تصاویر آینه‌ای یکدیگر خواهند بود و در این حالت صفحه گرافن، صفحه آینه است. همان‌طور که در شکل 2 آورده شده است، این دو حالت، ایزومرهای راست‌گرد (الف) و ایزومرهای چپ‌گرد (ب) را تشکیل می‌دهند.



شکل 2- ایزومرهای نوری در نانولوله کربنی تک دیواره. الف) ایزومر راست گرد، ب) ایزومر چپ گرد.

### 3- ابزار شناسایی نانولوله‌های کربنی

#### 3-1- طیف‌سنجی رزونانس رامان ((Resonance Raman Spectroscopy (RRS)

طیف‌سنجی رامان روشی غیرمخرب و کارآمد برای مشخصه‌یابی نانو ساختارهای کربنی است. در این نوع طیف‌سنجی امکان شناسایی یک نانولوله کربنی منفرد نیز وجود دارد. با استفاده از طیف رامان یک نانولوله منفرد، می‌توان خواص فونون SWCNTs را با دقت بالایی برآورد کرد. با استفاده از RRS می‌توان ساختار الکترونی هر نانولوله کربنی را تعیین کرد. با مطالعه طیف رامان CNT و مدهای مربوط به آن شامل RBM (Radial Breathing Mode) و G band و D band اطلاعاتی در مورد مشخصات ساختاری نانولوله‌های کربنی به دست می‌آید.

مد RBM، ابزاری متداول برای تعیین قطر یا اندیس‌های کایرالیتهی  $(n,m)$  نانولوله کربنی تک دیواره است. در این مد تمامی اتم‌های کربن در جهت دایره‌وار حرکت می‌کنند. این پیک در محدوده فرکانسی (250-1100 cm) ظاهر می‌شود. فرکانس مد RBM ( $\omega_r$ )، با قطر نانولوله ( $d_t$ ) رابطه معکوس دارد. برای یک نانولوله کربنی تک دیواره منفرد رابطه زیر برقرار است:

$$\omega_r = 224/d_t$$

(2)

مد G مربوط به مد کششی پیوند کربن-کربن در صفحه گرافیتی است. در این مد، اتم‌های همسایه کربنی در جهت مخالف و در امتداد سطح لوله، مانند گرافیت دوبعدی نوسان می‌کنند. در نانولوله‌های کربنی این مد به دو مد  $G^+$  و  $G^-$  شکافته می‌شود که دلیل آن وجود انحنا در دیواره لوله است که موجب تغییر هیبریداسیون اتم‌های کربن از  $sp^2$  به  $sp^3$  می‌شود. این مد در نانولوله‌های فلزی و نیمه‌رسانا متفاوت است،  $G^+$  مربوط به نانولوله نیمه‌رسانا و  $G^-$  مربوط به نانولوله فلزی است. پیک  $G^-$  در نانولوله‌های فلزی نسبت به نیمه‌رسانا پهن‌تر و نامتقارن‌تر است و به سمت فرکانس‌های پایین‌تر جابه‌جا می‌شود.  $G^+$  مربوط به تغییر مکان‌های اتمی در امتداد محور نانولوله است و مد  $G^-$  برای تغییر مکان اتمی در جهت دایره‌ای با فرکانسی کمتر از  $G^+$  تعریف می‌شود. مد D مربوط به وجود بی‌نظمی در ساختار است. این مد در شبکه گرافیتی با هیبریداسیون  $sp^2$  که حاوی تخلخل، ناخالصی یا نواقص برهم‌زننده تقارن شبکه است، مشاهده می‌شود. با استفاده از منابع تابشی لیزری با طول موج‌های گوناگون در آنالیز رامان، می‌توان توزیع دقیقی از قطر نانولوله کربنی به دست آورد و در نهایت با دقت بیشتری نوع فلزی/نیمه‌رسانا SWCNT را تعیین کرد.

#### 3-2- طیف‌سنجی فوتولومینسانس ((Photoluminescence Spectroscopy (PL)

از جمله عوامل تأثیرگذار بر شدت پیک در طیف فوتولومینسانس مربوط به نانولوله کربنی عبارتند از: نواقص موجود در نانولوله، طول نانولوله و مولکول‌های موجود در محیط. برهمکنش بین مولکول‌های مهمان با نانولوله‌های میزبان، خواه پیوند آن کووالانسی باشد یا غیر کووالانسی، می‌تواند منجر به تشدید یا خاموش‌سازی شدت‌های طیف فوتولومینسانس شود. طیف PL اطلاعات مناسبی در مورد نانولوله‌های نیمه‌رسانا موجود در نمونه ارائه می‌دهد. با استفاده از این روش می‌توان نمونه را بر اساس انواع ساختارهای موجود در آن مرتب کرد یا ارزیابی سریع از فرآیند تولید انتخابی یک گونه خاص از نمونه سنتز شده انجام داد.

#### 3-3- طیف‌سنجی جذبی

آنالیزهای جذب نوری، اطلاعات مفیدی در مورد خواص الکترونیکی SWCNTs می‌دهد. در اغلب نانولوله‌های نیمه‌رسانا، پیک‌های جذبی در ناحیه طول موج 350-1600 nm و در نانولوله‌های فلزی، به طور معمول در محدوده 500-700 nm ظاهر می‌شوند.

با مقایسه شدت پیک‌های مربوط به گونه‌های فلزی و نیمه‌رسانا در طیف جذبی نانولوله کربنی، می‌توان تخمینی از میزان فراوانی آن‌ها در نمونه داشت، زیرا موقعیت این پیک‌های رزونانسی به کایرالیته و قطر نانولوله وابسته است. استفاده از طیف‌سنجی جذبی به منظور دستیابی به ارزیابی کیفی از نمونه بسیار مناسب است زیرا این آنالیز نشان‌دهنده چهره کلی از نمونه است. اما دستیابی به ارزیابی کمی به چند دلیل امکان پذیر نیست که عبارتند از: (1) جذب نانولوله‌ها به میزان کایرالیته  $(n, m)$  بستگی دارد، (2) جذب قوی  $\pi$  در محدوده طول موج‌های کم موجب می‌شود که انتقالات رزونانسی مجزا نباشند، (3) بعضی نمونه‌ها ناخالصی‌های زیادی دارند که از جمله آن‌ها می‌توان به ذرات چند وجهی گرافیتی، کربن آمورف و ذرات کاتالیستی اشاره کرد.

برهم‌کنش دو نانولوله کربنی مجاور یکدیگر با هیبریداسیون  $2SP^2$  با انرژی پیوند واندروالس حدود  $500 \text{ eV}/\mu\text{m}$  می‌تواند موجب تشکیل دسته‌هایی از نانولوله‌های کربنی شود. شکل‌گیری چنین دسته‌هایی موجب ایجاد آشفتگی در ساختار الکترونیکی لوله‌ها می‌شود و پیک‌های جذبی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر جابه‌جا می‌شوند. این موضوع باعث می‌شود که برخی از پیک‌ها بر روی یکدیگر قرار بگیرند و محو شوند. بنابراین طیف‌سنجی جذبی UV-VIS-NIR می‌تواند برای بررسی جمعیت یک نمونه خاص یا میزان دسته شدن آن به کار رود. اگر هدف، بررسی چگونگی توزیع نانولوله با استفاده از طیف‌سنجی جذبی UV-VIS-NIR باشد، نمونه باید در حلال توزیع شود یا به صورت لایه نازک باشد.

با استفاده از داده مربوط به طیف جذبی، می‌توان برهم‌کنش بین مولکول‌ها و نانولوله‌ها را چه به صورت پیوند کووالانسی باشند، چه غیر کووالانسی مطالعه کرد. هنگامی که گروه‌های عاملی به صورت پیوند کووالانسی با نانولوله برهم‌کنش می‌کنند، شدت پیک‌های جذبی کاهش می‌یابد یا حتی ناپدید می‌شوند. زیرا ساختار نانولوله در بعضی مناطق از هیبریداسیون  $2SP^2$  به هیبریداسیون  $3SP^3$  تغییر می‌یابد.

آلاییدن نانولوله کربنی با عناصر مختلف (مانند p-doping و n-doping) و جذب مولکولی موجب تهی شدن الکترون‌های والانس می‌شود. برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی می‌تواند شدت پیک‌های جذبی را تحت تأثیر قرار دهد. آلاییدن با عناصر الکترون-دهنده (مانند Cs, K) یا عناصر الکترون‌پذیرنده (مانند I, Br) موجب تضعیف انتقالات الکترونی در طیف UV-VIS-NIR می‌شود. برای ارزیابی کمی حذف جذب زمینه، جذب نوری ناخالصی‌ها باید در نظر گرفته شود که این موضوع امکان پذیر نیست و آنالیز کمی همراه با خطا خواهد بود. مشکل دیگر ناشی از حضور دیسپرسانت است که هنگام توزیع نانولوله در حلال، پخش می‌شود و حضور آن موجب گمراهی در تشخیص کمی میزان SWCNT در حلال می‌شود. هم‌پوشانی پیک‌ها ارزیابی کمی را پیچیده و مشکل آفرین می‌کند. در نتیجه، ارزیابی تعداد زیادی از SWCNTs با کایرالیته و فراوانی گوناگون، همراه با خطاهای مختلف حین آنالیز آن خواهد بود که ارزیابی کمی غلظت گونه‌ای خاص را با مشکل روبرو می‌کند و داده‌ها به صورت تخمینی به دست می‌آیند.

#### 3-4- تعیین میزان رسانایی الکتریکی

خواص الکتریکی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره فلزی و نیمه‌رسانا با یکدیگر متفاوت است و در نتیجه میزان رسانایی الکتریکی متفاوتی خواهند داشت. در حالت نظری، نانولوله‌های فلزی می‌توانند جریان الکتریکی با چگالی به میزان  $10^9 \text{ Acm}^{-2}$  را عبور دهند که 1000 برابر بیشتر از فلزاتی مانند مس است، در حالی که نانولوله‌های نیمه‌رسانا با کمک دستگاه تنظیم‌کننده ولتاژ می‌توانند عبوردهنده جریان در حالت روشن/خاموش باشند. Strano و همکارانش روشی را برای تفکیک SWCNTs فلزی از نیمه‌رسانا با استفاده از نمودارهای جریان - ولتاژ I-V ارائه داده‌اند. این محققان فرض کردند که SWCNTs نیمه‌رسانا؛ (1) نسبت خاموش/روشن از مرتبه 10 یا بیشتر دارند و (2) جریان خاموش به مقدار  $10^{-9} \text{ A}$  یا کمتر دارند که این موضوع برخلاف خصوصیات SWCNTs فلزی است. علاوه بر آن، برای نمونه‌های غنی شده، سنجش‌های چهار نقطه‌ای برای فیلم‌های نازک انجام می‌شود تا ارزیابی کیفی برای میزان فراوانی نوع فلزی یا نیمه‌رسانا در نمونه انجام گیرد. البته عوامل دیگری مانند خلوص نمونه و

یکنواختی ضخامت لایه می‌تواند مقاومت لایه نازک را تحت تأثیر خود قرار دهد. تمامی این عوامل باید قبل از نتیجه‌گیری نهایی در نظر گرفته شوند.

### 3-5- دورنگ‌نمایی دورانی (Circular Dichroism (CD))

CD روشی است که در آن اختلاف جذب نور پلاریزه مدور چپ‌گرد و راست‌گرد به صورت تابعی از طول موج سنجیده می‌شود. فعالیت CD نشان‌دهنده ساختار کایرال است. نانولوله‌های کربنی با دسته بردارهای صندلی و زیگزاگ ایزومرهای آینه‌ای ندارند و نسبت به CD فعال نیستند. نمونه‌های SWCNTs، معمولاً فعالیت CD نشان نمی‌دهند، زیرا نمونه‌ها حاوی مقادیر مساوی از شکل‌های مارپیچی راست‌گرد و چپ‌گرد هستند که اثر یکدیگر را بر روی چرخش نور پلاریزه خنثی می‌کنند. اخیراً از CD برای سنجش میزان جداسازی یا استخراج ایزومرهای نوری (n,m) نانولوله‌ها استفاده شده است.

### نتیجه‌گیری

در این مقاله، روش‌های مشخصه‌یابی ذکر شده از جمله جذب، RRS و PL ابزار مفیدی برای تعیین ویژگی‌های نانولوله‌های کربنی هستند. البته هر کدام از روش‌ها، محدودیت‌های خاص خود را دارند، از جمله آنالیز PL که به‌وسیله آن تنها SWCNTs نیمه‌رسانا قابل تشخیص هستند و همچنین آنالیز RRS، هر دو نوع SWCNTs فلزی و نیمه‌رسانا را شناسایی می‌کند اما ممکن است حساسیت لازم برای تفکیک کل نمونه را نداشته باشد و جواب دقیقی به دست نیاید. روش جذب Vis-NIR نیز به طور مشابه حساسیت تفکیک برای کل نمونه را ندارد. برای تفکیک دقیق‌تر پیک‌ها برای یک نوع کایرالیته مشخص، می‌توان از نمودارهای دوبعدی و سه‌بعدی در طیف‌سنجی RRS و PL استفاده کرد. قبل از به‌کار بردن هر یک از روش‌های طیف‌سنجی ذکر شده، باید پارامترهایی مانند ترکیب ماتریس، فاکتورهای رزونانس، ضرایب خاموشی و بازده کوانتومی نانولوله‌های (n,m) در نظر گرفته شوند. تاکنون روش سنجش کمی استاندارد در این زمینه ارائه نشده است و روش‌های ذکر شده همگی به صورت کیفی هستند.

منابع و مراجع

- Belin, Thomas, and F. Epron. "Characterization methods of carbon nanotubes: a review." *Materials Science and Engineering: B* 119, no. 2 (2005): 105-118.
- Liu, Wei-Wen, Siang-Piao Chai, Abdul Rahman Mohamed, and U. Hashim. "Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: a review on the past and recent developments." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, no. 4 (2014): 1171-1185.
- Wepasnick, Kevin A., Billy A. Smith, Julie L. Bitter, and D. Howard Fairbrother. "Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces." *Analytical and bioanalytical chemistry* 396, no. 3 (2010): 1003-1014.

### معرفی فرایندهای الکتروریسی و سایر روش‌های تولید نانوالیاف

فناوری تولید نانوالیاف به‌دلیل وجود روش‌های متنوع و انعطاف‌پذیر برای تولید نانومواد یک‌بعدی آلی، غیرآلی و کامپوزیتی با ابعاد قابل کنترل همواره مورد توجه بوده است. نانوالیاف به‌صورت تصادفی یا نظم‌یافته با مورفولوژی‌های متنوعی از قبیل هسته-پوسته، توخالی، متخلخل یا اشکالی با چند کانال توخالی تولید می‌شود. روش الکتروریسی یکی از مهم‌ترین روش‌های تولید نانوالیاف بوده و دارای انواع متنوعی از قبیل الکتروریسی حبابی، الکتروریسی به‌کمک گاز، الکتروریسی مذاب، الکتروریسی به‌کمک میدان مغناطیسی، الکتروریسی چندنازله، الکتروریسی دوجزیبی، الکتروریسی بدون سوزن و الکتروریسی گریز از مرکز است. فرایندهای الکتروریسی بدون شک مناسب‌ترین و قابل کنترل‌ترین روش برای تولید نانوالیاف با میانگین قطر همگن تری نسبت به روش‌های دیگر است. این روش به‌دلیل مزایایی که نسبت به سایر روش‌های تولید الیاف مانند کشش، خودآرایی، جدایش فازی، پلیمریزاسیون

فصل مشترکی، رشد به کمک الگو، رشد بخار-مایع-جامد و سنتز هیدروترمال دارد، به‌عنوان یکی از بهترین روش‌های تولید نانوالیاف شناخته شده است. این مقاله به مرور اجمالی روش‌های مهم تولید نانوالیاف به‌ویژه روش الکتروریسی می‌پردازد

## - مقدمه

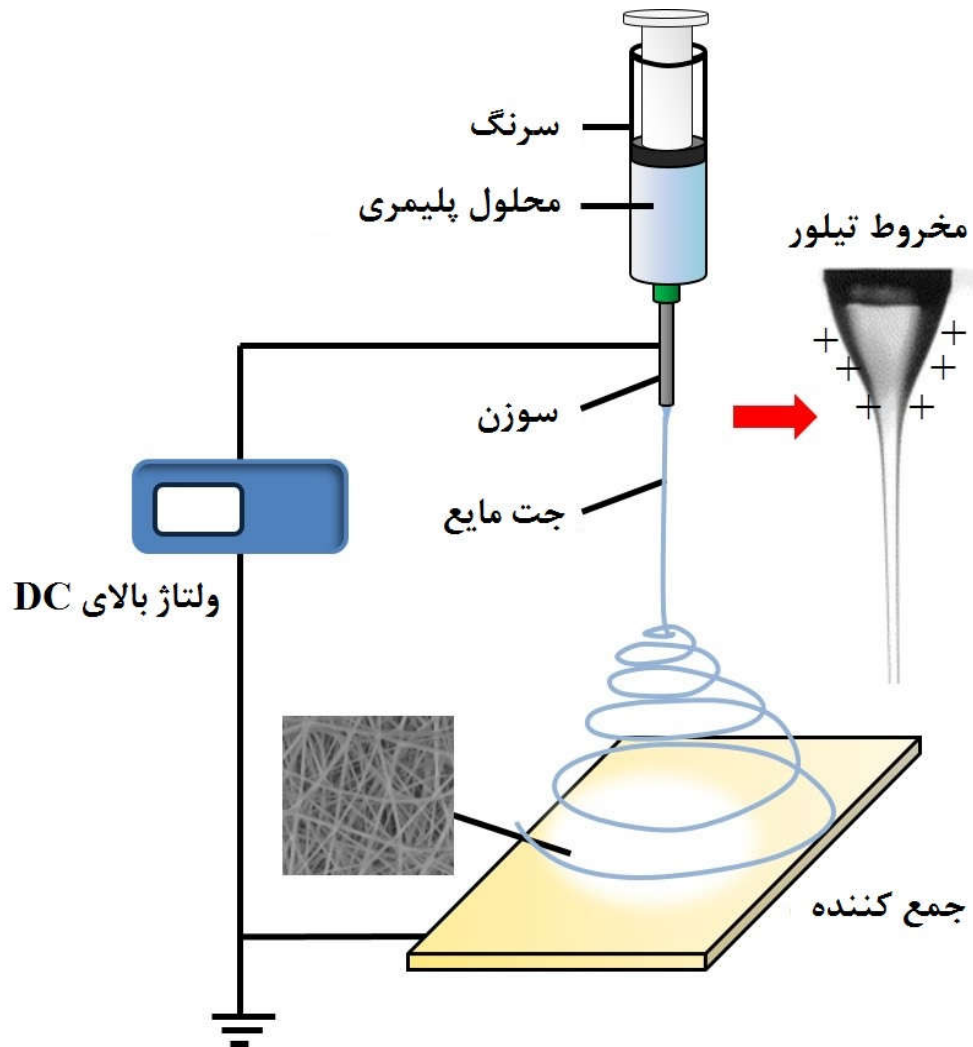
در طی چند دهه گذشته، انواع گوناگون ساختارهای نانوالیافی با هدف ایجاد رویکرد مکمل یا جایگزین برای تهیه داربست‌های مورد استفاده در مهندسی بافت، دارورسانی، فیلتراسیون و غیره توسعه پیدا کرده است. تخلخل، مورفولوژی، خواص مکانیکی و نرخ تجزیه غشاهای نانوالیافی بایستی منطبق بر نیازهای کاربرد نهایی باشد. نانوالیاف به دلیل خصوصیات منحصربه‌فرد خود از قبیل نسبت سطح به حجم بالا، انعطاف‌پذیری در ایجاد ویژگی‌های سطحی، عملکرد مکانیکی مناسب و میزان تخلخل و تراوایی بالا می‌تواند برای کاربردهای متنوع پزشکی، انرژی و غیره مورد استفاده قرار گیرد. روش‌های گوناگونی برای سنتز نانوالیاف ارائه شده است که از میان آن‌ها می‌توان به الکتروریسی، ریسندگی مرطوب، ریسندگی سانتریفیوژی، خودآرایی، جدایش فازی، پلیمریزاسیون فصل‌مشترکی، پلیمریزاسیون با شروع سریع، رشد به کمک الگو، رشد بخار-مایع-جامد، کشیدن و سنتز هیدروترمال اشاره کرد. روش الکتروریسی شناخته‌شده‌ترین روش برای تولید نانوالیاف به شمار می‌آید. الکتروریسی روشی چندمنظوره با تجهیزات ساده است و می‌توان با تنظیم پارامترهای مؤثر بر فرایند، قطر الیاف را کنترل کرد. شایان ذکر است که الیاف الکتروریسی شده دارای طول زیاد، پیوسته و بسیار یکنواخت هستند. روش الکتروریسی علاوه بر حالت کلاسیک خود، دارای انواع مختلفی شامل الکتروریسی حبابی، الکتروریسی به کمک گاز، الکتروریسی مذاب، الکتروریسی به کمک میدان مغناطیسی، الکتروریسی چندنازله، الکتروریسی دوجزیبی، الکتروریسی بدون سوزن و الکتروریسی گریز از مرکز است. در ادامه به تشریح این روش‌ها می‌پردازیم.

## 2- الکتروریسی

### 1-2- فرایند الکتروریسی متداول

با وجود نرخ تولید پایین، روش الکتروریسی فرایندی ساده و جذاب برای تولید نانوالیاف است. شمایی از فرایند الکتروریسی در شکل 1 نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، دستگاه الکتروریسی از سه بخش اصلی ژنراتور ولتاژ بالا، سرنگ برای تغذیه محلول پلیمری و جمع‌کننده تشکیل شده است. طراحی دستگاه الکتروریسی می‌تواند به صورت افقی یا عمودی باشد. تنظیم دقیق مقدار محلول یا مذاب پلیمر ورودی به درون یک سرنگ به‌عنوان نازل توسط پمپ تغذیه انجام می‌شود. محلول یا مذاب پلیمری با نرخ جریان مناسب و بهینه از روزنه خارج می‌شود. جمع‌کننده متصل به زمین بوده و معمولاً با یک فویل آلومینیومی پوشانده می‌شود. اعمال میدان الکتریکی قوی (5 تا 30 کیلوولت) در فضای بین سر سرنگ و جمع‌کننده فلزی (با فاصله 10 تا 25 سانتیمتر) باعث ایجاد بار القایی روی قطره پلیمری موجود در نوک سرنگ و لذا کشیده شدن قطره نیمه‌کروی به سمت جمع‌کننده و تغییر شکل آن به صورت مخروطی موسوم به مخروط تیلور می‌شود. با افزایش ولتاژ، نیروهای الکترواستاتیکی بر کشش سطحی غلبه کرده و یک جت پلیمری باردار از نوک سرنگ فوران کرده و به سمت جمع‌کننده کشیده می‌شود. حلال موجود در جت پلیمری قبل از رسیدن به جمع‌کننده و تشکیل شبکه به هم پیوسته‌ای از نانوالیاف، تبخیر می‌شود که اصطلاحاً انجماد جت نام دارد. حرکت الیاف پس از جدا شدن از نوک سرنگ عمدتاً وابسته به نیروهای الکترواستاتیکی ناشی از میدان الکتریکی خارجی و بار سطحی جمع‌شده روی نانوالیاف الکتروریسی شده است. علاوه بر این، وجود بارهای الکترواستاتیک روی الیاف باعث افزایش بارهای ناهم‌نام روی جمع‌کننده شده و در نتیجه، به جذب الیاف توسط جمع‌کننده کمک می‌کند. همان‌طوری که در شکل 1 مشاهده می‌شود، هنگامی که جت باردار در طی فرایند الکتروریسی از مخروط تیلور فوران می‌کند، ابتدا در مسیر خط مستقیم حرکت می‌کند. جت سیال در ادامه حرکت خود به علت پدیده ناپایداری خمشی [1] در یک مسیر پیچیده خم می‌شود و در اثر نیروهای الکتریکی کشیده شده و نازک‌تر می‌شود. این حرکت پرپیچ و خم ناشی از برهم‌کنش عوامل مختلفی مانند ویسکوزیته محلول، کشش سطحی، نرخ تبخیر حلال، رسانایی الکتریکی محلول، نیروهای الکترواستاتیک، اصطکاک هوا و گرانش است. این پدیده، مکانیزم مهمی برای دستیابی به الیاف با قطر نانومتری محسوب می‌شود. نرخ لایه‌نشانی الیاف با تشکیل اولین لایه نازک از الیاف

روی سطح جمع‌کننده اندکی کاهش پیدا می‌کند. باردار شدن موضعی جمع‌کننده نیز حرکت نامنظم جت پلیمری در نزدیکی سطح را افزایش می‌دهد. حرکت شلاق‌وار نامنظم الیاف در نهایت باعث استقرار تصادفی الیاف الکترووریسی شده در یک دایره معمولاً ۱۰ سانتی‌متری می‌شود. قطر، تخلخل و سایر ویژگی‌های ظاهری الیاف را می‌توان با اصلاح جریان محلول، ترکیب محلول پلیمری، پتانسیل میدان الکتریکی و فاصله بین سرنگ و جمع‌کننده کنترل کرد.

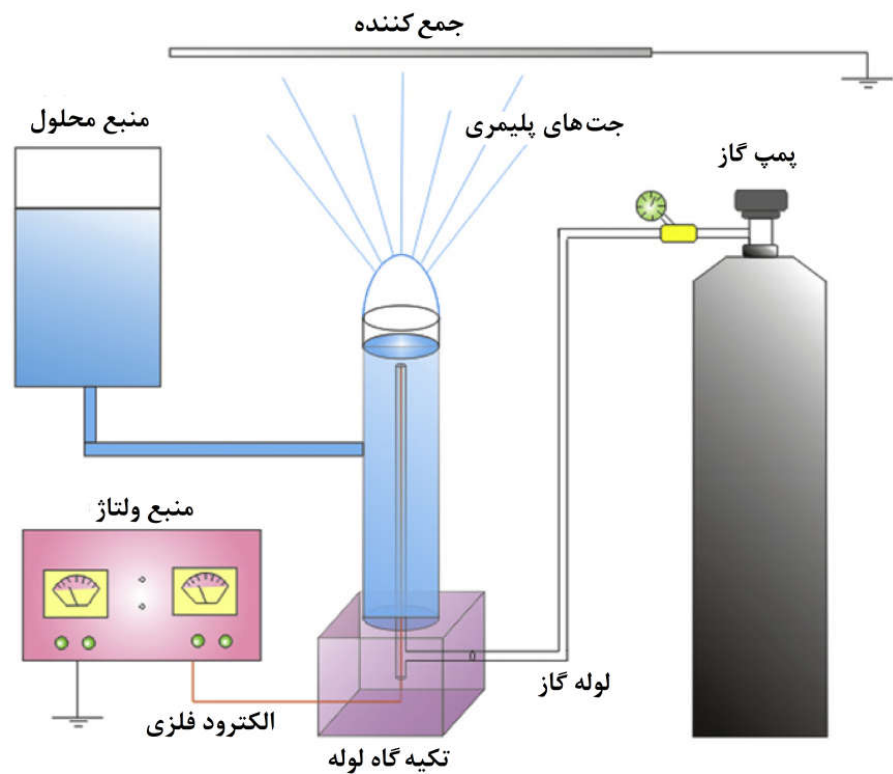


شکل 1- شمایی از فرایند الکترووریسی متداول.

## 2-2- الکترووریسی حبابی

روش الکترووریسی حبابی از تارتنی عنکبوت الهام گرفته شده است و در آن کشش سطحی محلول با استفاده از حباب‌های هوا کاهش می‌یابد. شمایی از دستگاه الکترووریسی حبابی در شکل 2 نشان داده شده است. همان‌طوری که مشاهده می‌شود، در این روش، حباب در مخزن عمودی حاوی محلول توسط یک لوله تغذیه گاز از پایین با یک الکتروود فلزی تثبیت شده در وسط لوله تولید می‌شود. جمع‌کننده بالای منبع محلول قرار دارد.

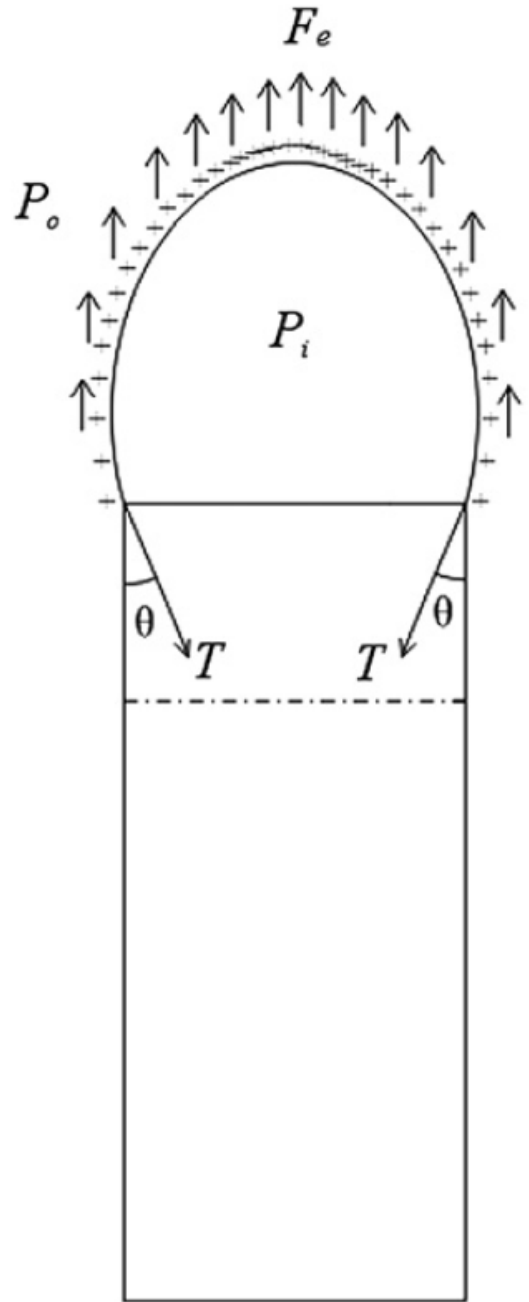




شکل 2- شمایی از فرایند الکترورسی حبابی.

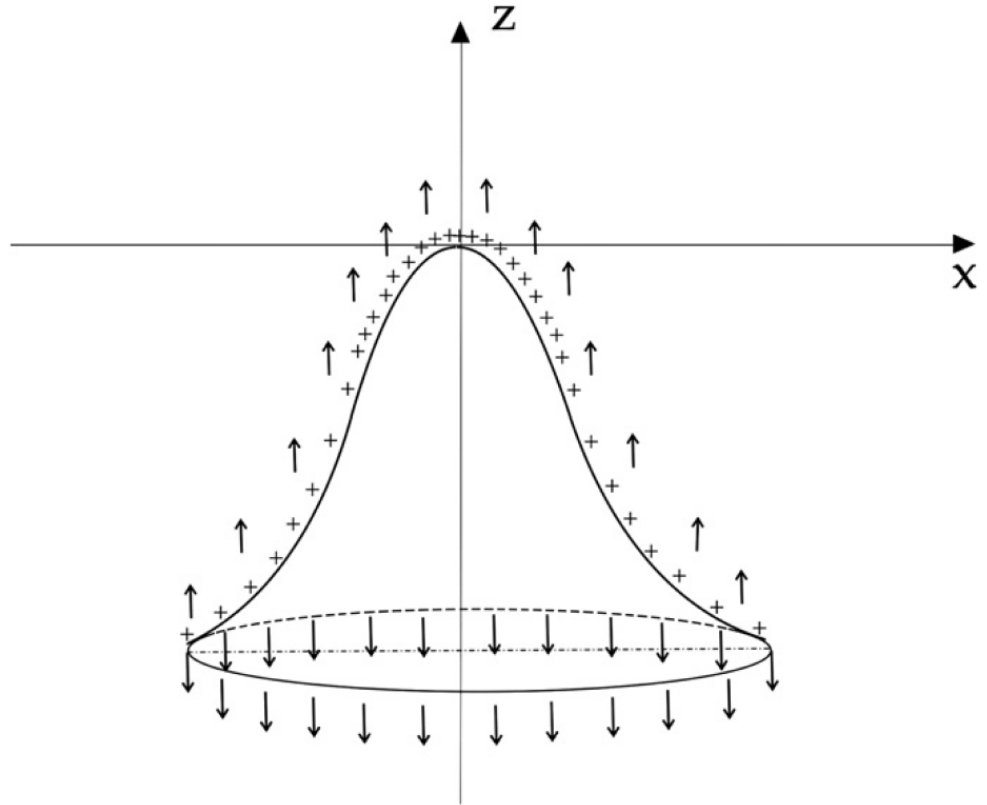
روش الکترورسی حبابی از پتانسیل بالایی برای تولید انبوه نانوالیاف با قطر کمتر از 50 نانومتر برخوردار است. این روش در سال 2007 ابداع شده است. بر خلاف روش الکترورسی متداول که در آن قابلیت الکترورسی نانوالیاف عمدتاً به خواص محلول به‌ویژه ویسکوزیته آن بستگی دارد، قابلیت الکترورسی در روش الکترورسی حبابی به‌صورت هندسی به اندازه حباب‌های تولیدی وابسته بوده و مستقل از خواص محلول است. این روش دارای مکانیزم بسیار ساده‌ای است. در غیاب میدان الکتریکی، سیستم حباب‌ساز شروع به ایجاد تعداد زیادی حباب در سطح محلول می‌کند. با اعمال میدان، بار الکتریکی در سطح حباب‌ها افزایش می‌یابد. با ایجاد بارهای سطحی تحت میدان الکتریکی، یک تنش مماسی به وجود می‌آید که باعث هدایت حباب‌های ریز به سمت جریان جت می‌شود.

نیروهای وارد بر حباب حاصل از محلول پلیمری تحت ولتاژ در شکل 3 نشان داده شده است.



شکل 3- تحلیل نیروهای وارد بر حباب در روش الکتروریسی حبابی.

شمایی از نحوه تغییر شکل حباب پلیمری تحت میدان الکتریکی در شکل 4 نشان داده شده است.



شکل 4- تغییر شکل حباب پلیمری تحت میدان الکتریکی.

نیروی برآیند روبه بالا وارد بر نیم کره بالایی حباب برابر است با:

$$F_{\text{روبه بالا}} = \pi r^2 (P_i - P_o) + Eq$$

که در آن  $P_i$  و  $P_o$  به ترتیب فشار هوا در درون و بیرون حباب،  $E$  ولتاژ اعمالی،  $q$  کل بارهای سطحی و  $r$  شعاع حباب است. همچنین، نیروی برآیند روبه پایین حاصل از کشش سطحی به صورت معادله زیر است:

$$F_{\text{روبه پایین}} = 2\pi r T \delta \cos \theta$$

که در آن  $T$  نیروی کشش سطحی به ازای واحد سطح،  $\delta$  ضخامت حباب و  $\theta$  زاویه بین دیواره لوله و نیروی کشش سطحی است.

$$T = \frac{\pi r^2 (P_i - P_o) + Eq}{2\pi r \delta \cos \theta}$$

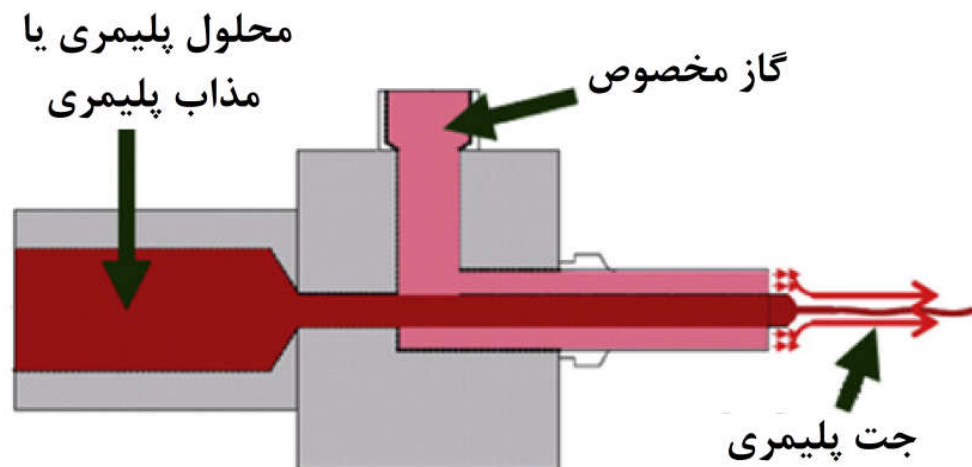
طبق اصل موازنه نیرو، خواهیم داشت:

در غیاب اعمال ولتاژ، کشش سطحی به صورت هندسی به اندازه حباب بستگی دارد. با اعمال الکتریکی، بارهای الکتریکی القایی روی سطح حبابها و سطح محلول ایجاد می شود. همان طوری که گفته شد، با ایجاد بارهای سطحی تحت میدان الکتریکی، یک تنش مماسی به وجود می آید که باعث تغییر شکل حباب به صورت جت مقعر روبه بالا می شود که در شکل 4 نشان داده شده است. هر گاه شدت میدان الکتریکی از مقدار بحرانی مورد نیاز برای غلبه بر کشش سطحی بیشتر شود، یک جت سیال از نوک

حباب مخروطی شکل خارج می‌شود. هنگامی که حباب بترکد، بارهای سطحی بازتوزیع شده و سطح حباب به دلیل نیروی الکتریکی دوباره به سمت بالا کشیده می‌شود و لذا در مدت زمان اندکی چندین جت تشکیل خواهد شد. در صورتی که اندازه حباب‌ها به مقیاس نانومتری میل کند، کشش سطحی به شدت کاهش می‌یابد و نانوحباب‌ها به راحتی به صورت نانوالیاف کشیده می‌شود. این فناوری ابزار بسیار مناسبی برای تولید نانوالیاف با قطر میانگین کوچک‌تر از 50 نانومتر است.

### 3-2- الکتروریسی به کمک گاز

در برخی موارد، به دلیل کشش سطحی یا ویسکوزیته بالای مذاب پلیمری، نیروی الکترواستاتیک برای کشیدن آن به منظور تولید نانوالیاف کافی نیست. در این شرایط، از یک گاز مخصوص برای اعمال نیروی کشش کمکی به مذاب در نوک نازل استفاده می‌شود. علاوه بر این، استفاده از جریان گاز گرم به دلیل کاهش ویسکوزیته موجب تسهیل بیشتر فرایند الکتروریسی می‌شود. شمایی از نازل دستگاه الکتروریسی به کمک گاز در شکل 5 نشان داده شده است. استفاده از گاز گرم با هدف ذوب پلیمر، جلوگیری از منجمد شدن آن در نزدیکی نازل و انتقال مذاب پلیمری با ویسکوزیته بالا و هدایت الکتریکی پایین از طریق نازل الکتروریسی صورت می‌گیرد. در فرایند الکتروریسی مذاب پلیمری به کمک گاز، به دلیل عدم نازک شدن الیاف از طریق تبخیر حلال، الیاف ضخیم‌تری نسبت به فرایند الکتروریسی محلول پلیمری تولید می‌شود. علاوه بر این، جت مذاب پلیمری معمولاً به وسیله هوای پیرامون به سرعت سرد می‌شود که نه تنها از نازک شدن جت اولیه جلوگیری می‌کند، بلکه از حرکت شلاقی آن نیز ممانعت به عمل می‌آورد.



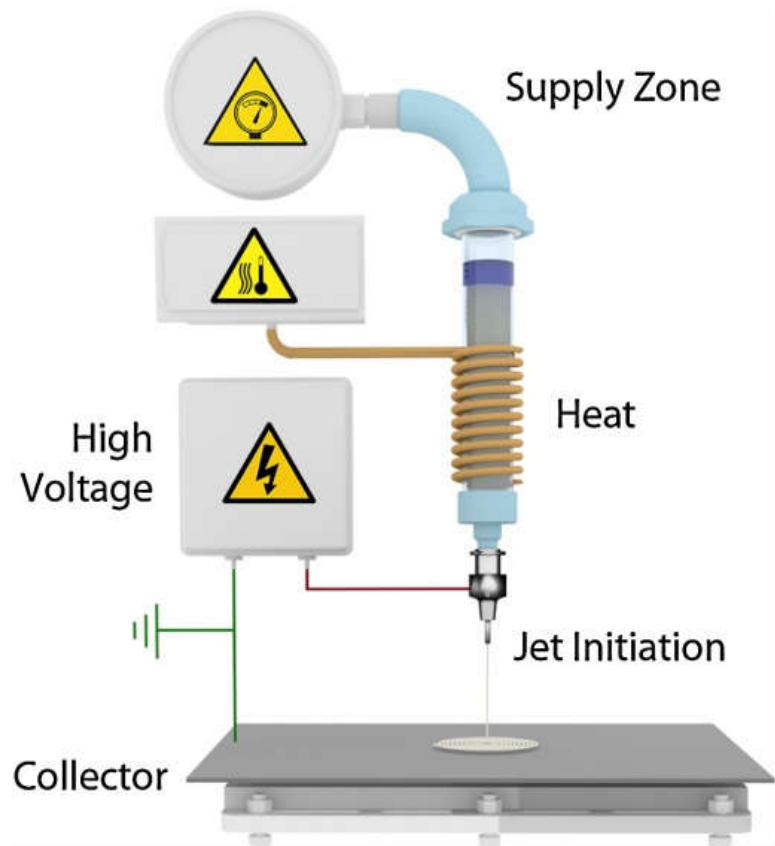
شکل 5- شمایی از نازل دستگاه الکتروریسی به کمک گاز.

غلبه بر چالش‌های فوق مستلزم گرمایش اضافی به‌ویژه در نزدیکی نازل است. جریان گاز می‌تواند گرمایش محیط اطراف نازل را حفظ کند و لذا انجماد مذاب پلیمری را به تأخیر بیندازد. همچنین، نرخ بالای جریان گاز قادر است نیروی درگ یا بازدارنده اضافی بر سطح جت ایجاد کند که منجر به نازک‌تر شدن الیاف و افزایش سرعت تولید آن‌ها می‌شود.

### 4-2- الکتروریسی مذاب

استفاده از برخی حلال‌ها برای تهیه محلول‌های الکتروریسی به دلیل مسائل زیست‌محیطی و سلامت با محدودیت مواجه بوده و لازم است از روش‌های دوست‌دار محیط زیست به جای روش حلالی استفاده شود. روش الکتروریسی مذاب که در آن از مذاب پلیمر به جای محلول پلیمری استفاده می‌شود، جایگزین مناسبی برای برخی مواد محسوب می‌شود. نارسایی و ویسکوزیته بالای مذاب پلیمرها از جمله مهم‌ترین عواملی است که قابلیت الکتروریسی آن‌ها را محدود می‌کند. در روش الکتروریسی مذاب، بر خلاف

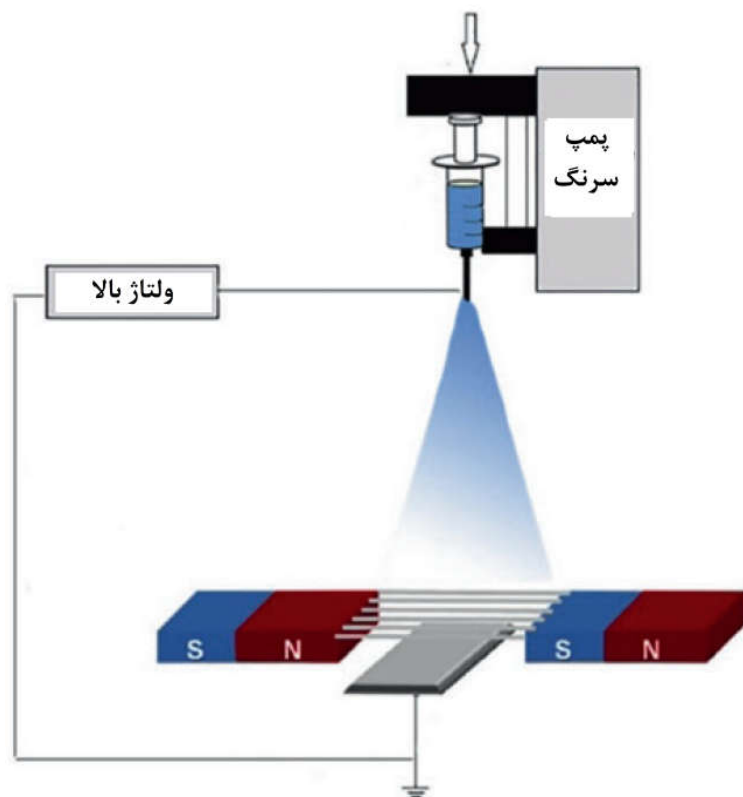
الکتروریسی محلول، نیازی به تبخیر حلال برای انجماد الیاف پلیمری وجود نداشته و از سمیت ناشی از وجود حلال باقیمانده در الیاف مورد استفاده در سیستم‌های زیستی جلوگیری به عمل می‌آید. از طرف دیگر، الیاف حاصل از این روش به دلیل سرد شدن سریع مذاب دارای سطحی کاملاً صاف و همگن است، در حالی که سطح الیاف در روش الکتروریسی محلول، به علت تبخیر حلال از سطح آن‌ها معمولاً صاف و هموار نیست. با این وجود، قطر الیاف حاصل از روش مذاب به دلیل وجود درهم‌تنیدگی‌های بسیار زیاد بین زنجیره‌های پلیمری، پایداری بیشتر جت پلیمری و عدم وجود حلال در حالت عادی تا 10 برابر بزرگ‌تر از قطر الیاف پلیمری مشابه حاصل از روش محلول است، اما در مقابل، الیافی با توزیع قطر باریک‌تر و درجه همگنی بالاتری به دست می‌آید. در روش الکتروریسی مذاب بایستی گرمای ثابت و یکنواختی در سیستم فراهم شود تا پلیمر در حالت مذاب باقی بماند. همچنین، تولید الیاف با قطر یکنواخت مستلزم پایداری سرعت جریان و برقراری تعادل دمایی در سیستم الکتروریسی مذاب است. از آنجایی که پلیمر در حالت مذاب به بار بیشتری برای تشکیل جت نیاز دارد، لذا فاصله نازل تا جمع‌کننده در این روش بیشتر از الکتروریسی محلول است.



شکل 6- شمایی از دستگاه الکتروریسی مذاب.

## 5-2- الکتروریسی به کمک میدان مغناطیسی

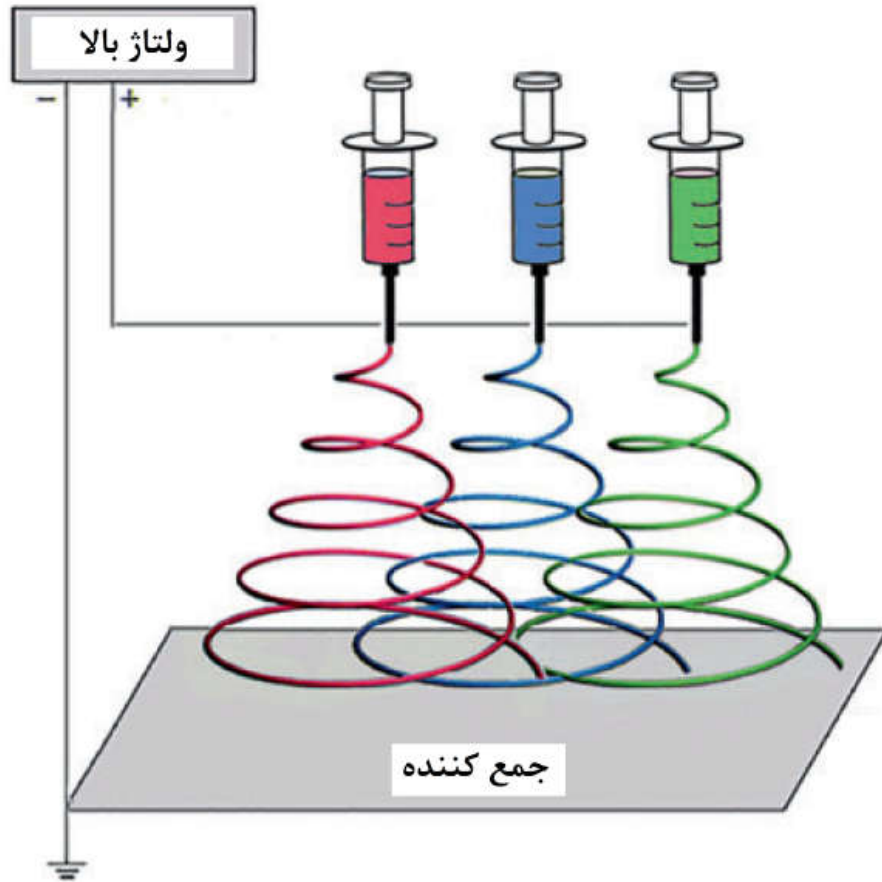
می‌توان با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی پیرامون جمع‌کننده آرایه‌های منظمی از نانوالیاف هم‌راستا به دست آورد. الکتروریسی به کمک میدان مغناطیسی با اضافه کردن دو آهنربا به دستگاه الکتروریسی متداول حاصل می‌شود. شمایی از این روش در شکل 7 نشان داده شده است. الیاف تولیدی در حضور میدان مغناطیسی اساساً دارای یکنواختی بیشتر و انشعاب بسیار کمتری نسبت به الیاف تولیدی در غیاب میدان مغناطیسی هستند.



شکل 7- شمایی از دستگاه الکترورسی به کمک میدان مغناطیسی.

## 6-2- الکترورسی چندنازله

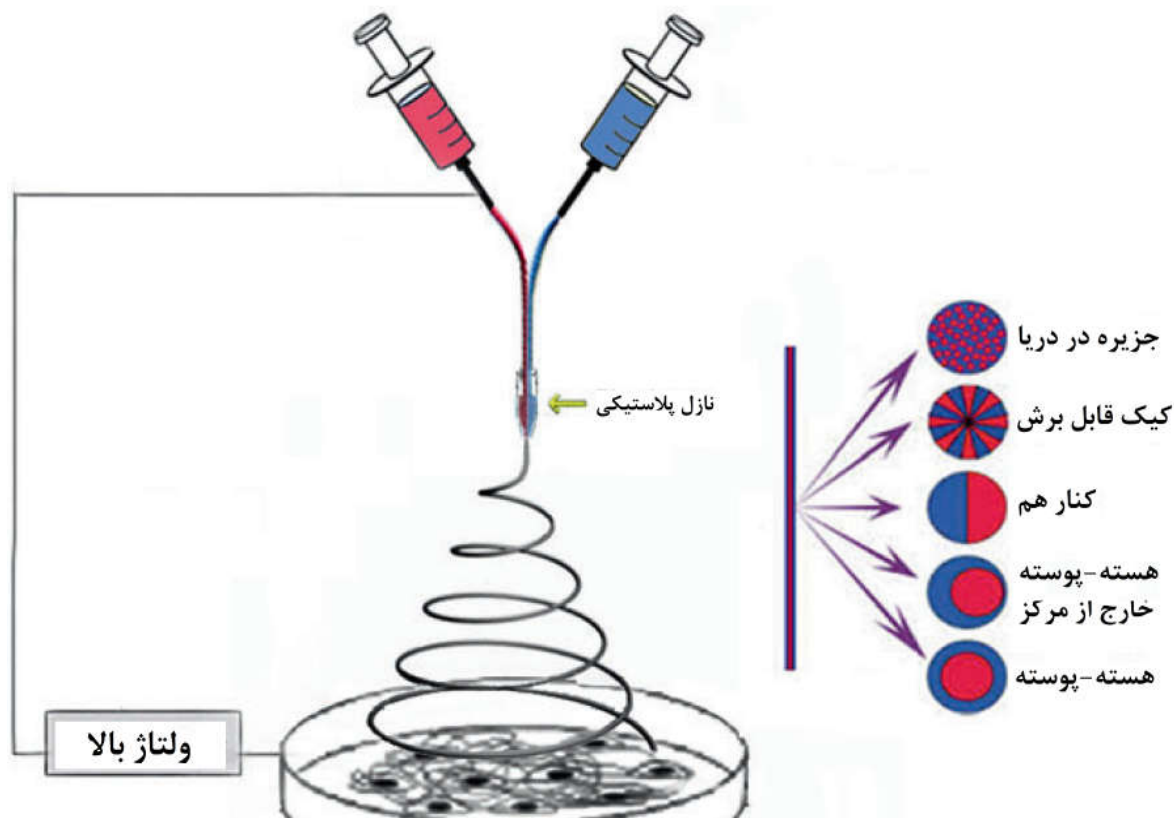
در حالت کلی، فرایند الکترورسی متداول دارای ظرفیت تولید پایینی در حدود  $0.02 \text{ g/h}$  است. تاکنون روش‌های متعددی برای بهبود نرخ تولید الیاف با استفاده از روش الکترورسی گزارش شده است که روش الکترورسی چندنازله در رأس آن‌ها قرار دارد. در این روش، چندین جت به صورت همزمان از چندین نازل تولید می‌شود. شمایی از روش الکترورسی چندنازله در شکل 8 نشان داده شده است. این روش علاوه بر افزایش نرخ الکترورسی و امکان الکترورسی همزمان الیاف پلیمری مختلف، دارای محدودیت‌هایی نیز هست. مشاهده شده است که چنانچه فاصله نازل‌ها از همدیگر کمتر از چند سانتی‌متر باشد، جت‌های با بار مثبت به شدت بر یکدیگر تأثیر گذاشته و عملکرد یکدیگر را محدود می‌کنند. همچنین، طی کار مداوم، معمولاً نازل‌ها دچار گرفتگی شده و بازده کلی سامانه کاهش می‌یابد.



شکل 8- شمایی از دستگاه الکترورسی چند نازل.

### 7-2- الکترورسی دوجزیبی (هم‌مرکز یا کواکسیال، جزیره در دریا و جدایش فازی)

الیاف دوجزیبی، الیاف هتروفیل یا بای کامپوننت نیز نامیده می‌شوند. در روش الکترورسی دوجزئی، حداقل دو پلیمر مختلف از مسیرهای معین طراحی شده در نازل خارج می‌شوند. شمایی از فرایند الکترورسی دوجزئی به همراه سطح مقطع الیاف حاصل از آن با اشکال مختلف در شکل 9 نشان داده شده است. شکل و نحوه قرارگیری اجزای پلیمری نسبت به یکدیگر در الیاف تشکیل شده بستگی به طراحی مسیرهای خروج محلول یا مذاب پلیمری از داخل نازل دارد. مورفولوژی داخلی الیاف می‌تواند به صورت جزیره در دریا، کیک قابل‌برش، دو جزء کنار هم، هسته-پوسته و هسته-پوسته خارج از مرکز باشد. الیاف جزیره در دریا با افزایش تعداد روزنه‌های موجود در نازل به دست می‌آید. برای تهیه الیاف هسته-پوسته یا الیاف توخالی از نازل با دو روزنه هم‌مرکز استفاده می‌شود. این الیاف در میکروالکترونیک، اپتیک و پزشکی کاربرد دارد. الکترورسی دوجزئی روش مناسبی برای تولید نانولوله‌های پلیمری است که خود می‌تواند به عنوان قالبی برای تولید نانولوله‌های سرامیکی مورد استفاده قرار گیرد.



شکل 9- شمایی از فرایند الکترورسی دوجزئی به همراه سطح مقطع الیاف حاصل از آن.

نانوالیاف جزیره در دریا برای اولین بار توسط شرکت تورای تولید شد. با حل کردن پلیمر دریا در یک حلال یا ذوب کردن آن، دریا برداشته می‌شود و الیاف بسیار ظریف به جای می‌مانند. پیش از حل کردن پلیمر دریا بایستی الیاف تحت نیروی کشش قرار گیرند تا قطرشان کاهش یابد. طراحی نازل و توزیع روزه‌های آن روی قطر، سطح مقطع و تعداد جزایر تأثیر می‌گذارد. ویسکوزیته دو پلیمر مهم‌ترین عامل تعیین‌کننده قابلیت الکترورسی آن‌هاست.

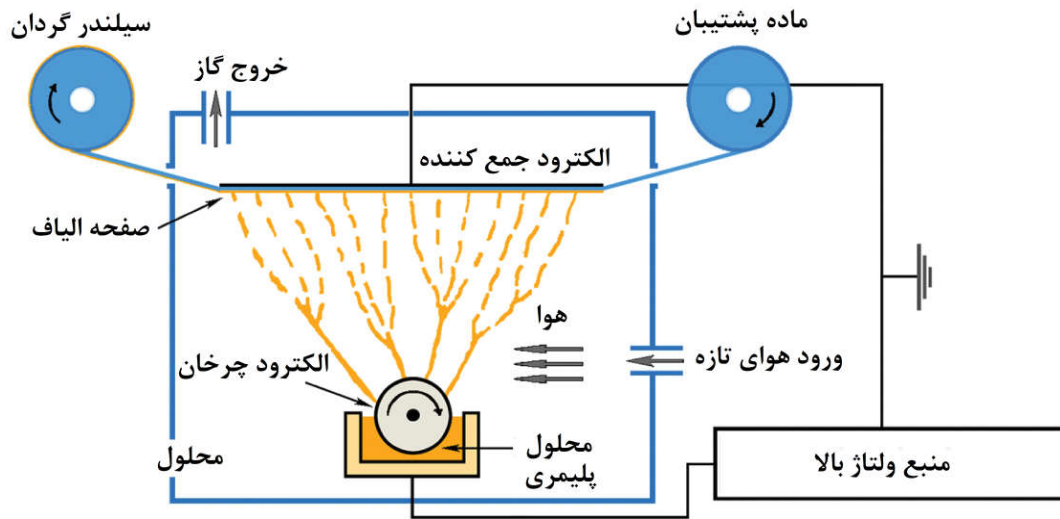
در روش جدایش فازی حلال استخراج می‌شود و فاز دیگر به جای می‌ماند. به بیان دیگر، این فرایند دارای مراحل مختلفی شامل (1) حل کردن پلیمر، (2) جداسازی فاز مایع از مایع، (3) ژل کردن پلیمر از طریق سرد کردن، (4) خارج کردن حلال از ژل با آب و (5) منجمد کردن و خشک کردن است. مرحله ژل‌سازی حساس‌ترین مرحله این فرایند است، به طوری که ساختار متخلخل فوم‌های نانوالیافی را کنترل می‌کند. مدت‌زمان ژل‌سازی به غلظت پلیمر و دمای ژل‌سازی بستگی دارد. دو عامل غلظت و دمای ژل‌سازی تأثیر چندانی روی میانگین قطر الیاف ندارند. لازم به ذکر است که افزایش غلظت پلیمر سبب کاهش تخلخل و افزایش خواص مکانیکی خواهد شد. از دیگر عوامل تأثیرگذار روی مورفولوژی و خواص نانوالیاف به دست آمده می‌توان به نوع پلیمر و حلال و عملیات حرارتی اشاره کرد. سادگی ابزار و سهولت فرایند از جمله مزایای روش جدایش فازی است. در عین حال، این فرایند نیازمند مدت‌زمان طولانی برای انتقال پلیمر جامد به غشای نانومتخلخل است.

## 8-2- الکترورسی بدون سوزن

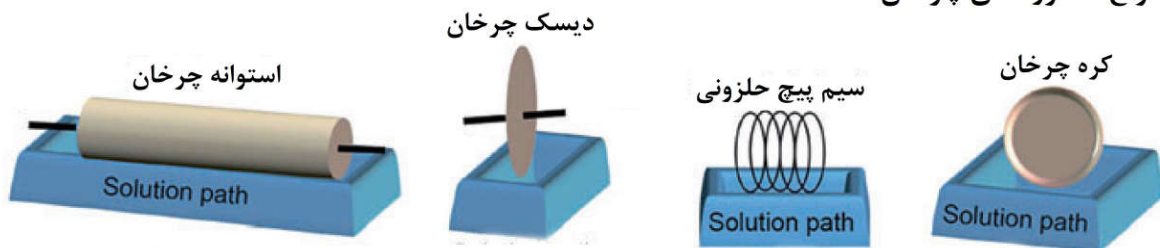
برای پرهیز از استفاده از سوزن و لوله موئین به‌عنوان نازل و جلوگیری از محدودیت‌های مرتبط با آن‌ها، از روش الکترورسی بدون سوزن استفاده می‌شود که در آن‌ها از اشکال جدیدی از نازل استفاده می‌شود. فرایند الکترورسی بدون سوزن مبتنی بر یک اصل اساسی است که بر طبق آن امواجی از یک مایع رسانای الکتریکی در مقیاس مزوسکوپی در حالت خودآرا قرار می‌گیرند و هرگاه



شدت ولتاژ الکتریکی اعمالی بالاتر از یک مقدار بحرانی باشد، شروع به تشکیل جت‌های پلیمری می‌کنند. دستگاه الکتروریسی بدون سوزن به دو صورت کلی طراحی می‌شود: الکتروریسی بدون سوزن با سیستم تغذیه محدود و سیستم تغذیه نامحدود. در سیستم تغذیه محدود، مخزنی حاوی محلول پلیمری که متعاقباً دورن نازل تزریق می‌شود، مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما در سیستم تغذیه نامحدود از نازل استفاده نمی‌شود. در هر دو گروه، یک منبع ولتاژ بالا برای کشیدن جت‌های پلیمری و تبدیل آن‌ها به نانوالیاف به کار گرفته می‌شود و محلول پلیمری به صورت کنترل شده روی سطح آزاد یک پشتواره مناسب اعمال می‌شود. این پشتواره می‌تواند به شکل استوانه یا سیم در سیستم با تغذیه نامحدود، یا به صورت یک سطح آزاد در سیستم با تغذیه محدود باشد. شمایی از دستگاه الکتروریسی بدون سوزن در شکل 10 نشان داده شده است.



انواع الکترودهای چرخان:

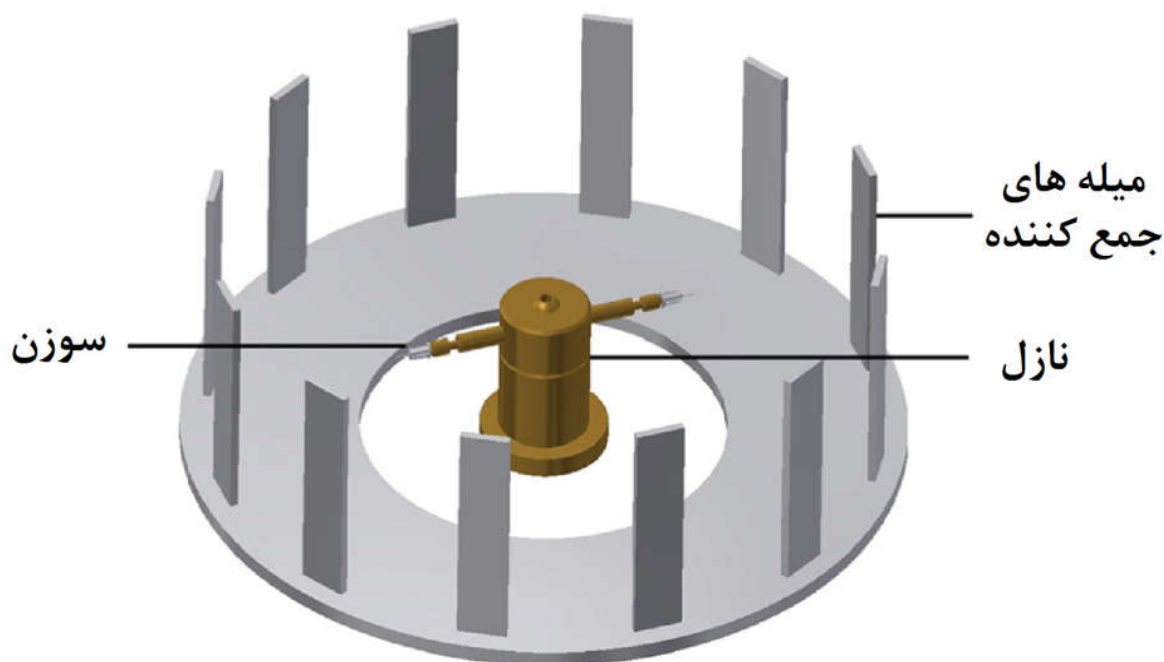


شکل 10- شمایی از دستگاه الکتروریسی بدون سوزن، به همراه انواع الکترودهای چرخان.

با استفاده از سیستم الکتروریسی بدون سوزن، نرخ تولید نانوالیاف به دلیل استفاده از چندین جت پلیمری نسبت به روش الکتروریسی تک‌سوزنه به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد، اما توزیع قطر الیاف پهن تر است.

## 9-2- الکتروریسی گریز از مرکز (سانتریفیوژی)

فرایندهای ریسندگی گریز از مرکز و الکتروریسی گریز از مرکز دو روش متداول برای تولید نانوالیاف هستند. این دو روش شباهت بسیار زیادی دارند. در روش الکتروریسی گریز از مرکز، محلول پلیمری به داخل یک دیسک دوار با سرعت بسیار بالا تزریق می‌شود. محلول پلیمری در اثر غلبه نیروهای کشش سطحی بر نیروهای گریز از مرکز، به طور شعاعی به لبه‌های دیسک دوار حرکت کرده و وارد میدان الکتریکی ولتاژ بالا می‌شود. مهمترین مزیت این روش، عدم وابستگی آن به شرایط محیطی مانند دما و رطوبت است. شمایی از دستگاه الکتروریسی گریز از مرکز در شکل 11 نشان داده شده است.

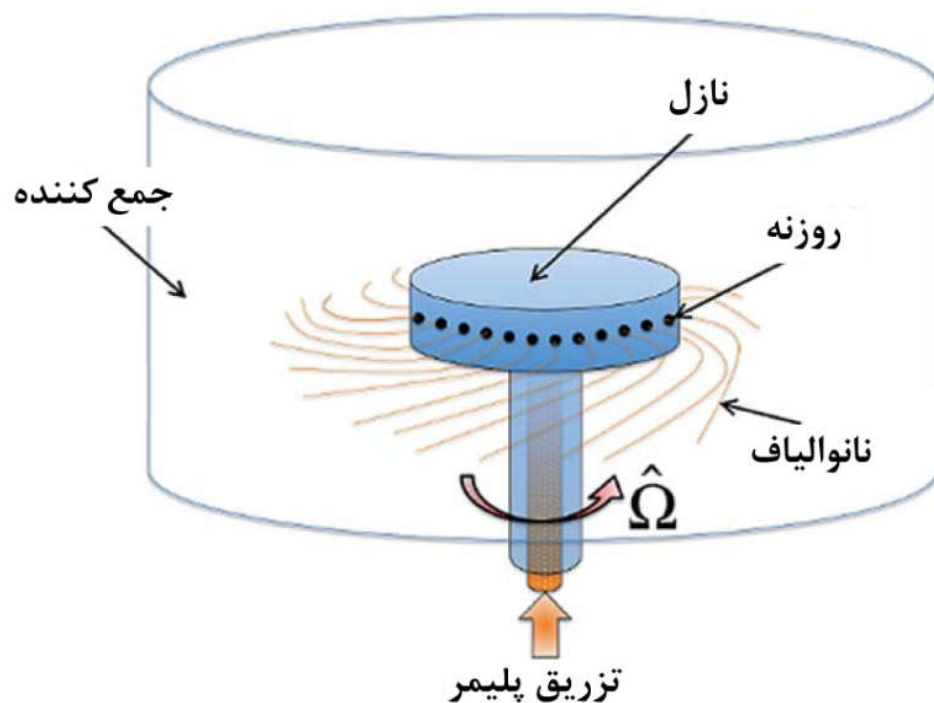


شکل 11- شمایی از دستگاه الکتروریسی گریز از مرکز.

سرعت چرخش نازل، ساختمان نازل، فاصله جمع کننده از نازل و دما از جمله عوامل مؤثر بر روی هندسه و مورفولوژی نانوالیاف تولیدی به روش الکتروریسی گریز از مرکز است. با بهینه سازی سرعت چرخش نازل و دمای مذاب پلیمری می توان نانوالیاف با نرخ تولید بالا به دست آورد. علاوه بر این، این روش بر مشکلات ناشی از استفاده از حلال برای تهیه محلول پلیمری غلبه می کند.

### 3- ریسندگی گریز از مرکز یا فورس اسپینینگ

روش ریسندگی گریز از مرکز مشابه دستگاه های پشمک ساز عمل می کند. در پشمک ساز، شکر با گرما ذوب شده و از طریق نیروی گریز از مرکز به سمت نازل ها هدایت می شود. الیاف ساکاروز به شکل تصادفی در فضای آزاد نزدیک نازل توزیع می شود. در روش ریسندگی گریز از مرکز از میدان الکتریکی استفاده نمی شود و به جای آن از نیروی گریز از مرکز برای تشکیل الیاف بهره برداری می شود. هرگاه سرعت چرخش نازل که حاوی مذاب پلیمری است، به یک مقدار بحرانی برسد، نیروی گریز از مرکز برای غلبه بر کشش سطحی کافی بوده و لذا جت مایع از نوک نازل خارج شده و به شکل الیاف به سمت جمع کننده کشیده می شود. شمایی از روش ریسندگی گریز از مرکز در شکل 12 نشان داده شده است.

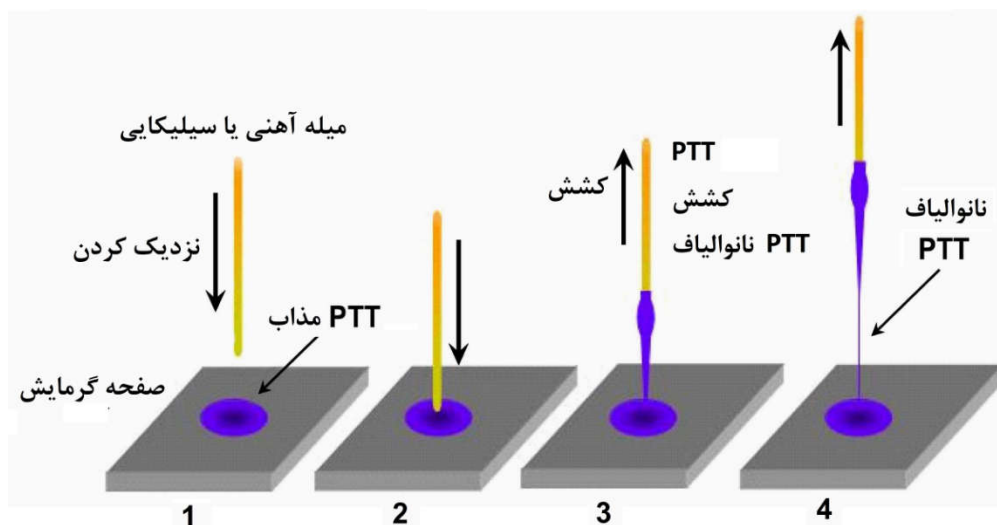


شکل 12- شمایی از روش ریسندگی گریز از مرکز.

در حالت کلی، استفاده از روش فورس اسپینینگ امکان غلبه بر محدودیت‌های موجود در روش الکتروریسی متداول از قبیل اعمال میدان الکتریکی بالا، بازده پایین، رسانایی الکتریکی و هزینه بالای تولید را ممکن ساخته است. مهم‌ترین محدودیت این روش آن است که کیفیت الیاف تولیدی و بازده فرایند به شدت وابسته به خواص ماده و طراحی نازل است.

#### 4- کشش

در فرایند کشش، یک قطره میلی‌متری از یک محلول پلیمری بر روی سطحی از جنس دی‌اکسید سیلیسیم ( $\text{SiO}_2$ ) نشانده می‌شود. غلظت محلول در لبه‌های قطره به دلیل تبخیر ناشی از جریان موینگی افزایش می‌یابد. یک میله آهنی یا شیشه‌ای به داخل قطره تا نزدیکی خط تماس با سطح فرو برده شده و سپس با سرعت 100 میکرومتر بر ثانیه بیرون آورده می‌شود که منجر به کشیده شدن محلول به صورت یک نانولیف می‌شود. شمایی از فرایند کشش نانوالیاف در شکل 13 نشان داده شده است. این روش تنها برای مواد ویسکوالاستیک که قادر به حفظ انسجام خود تحت تنش‌های کششی بالا بوده و تغییر شکل زیادی از خود نشان می‌دهند، مورد استفاده قرار می‌گیرد.

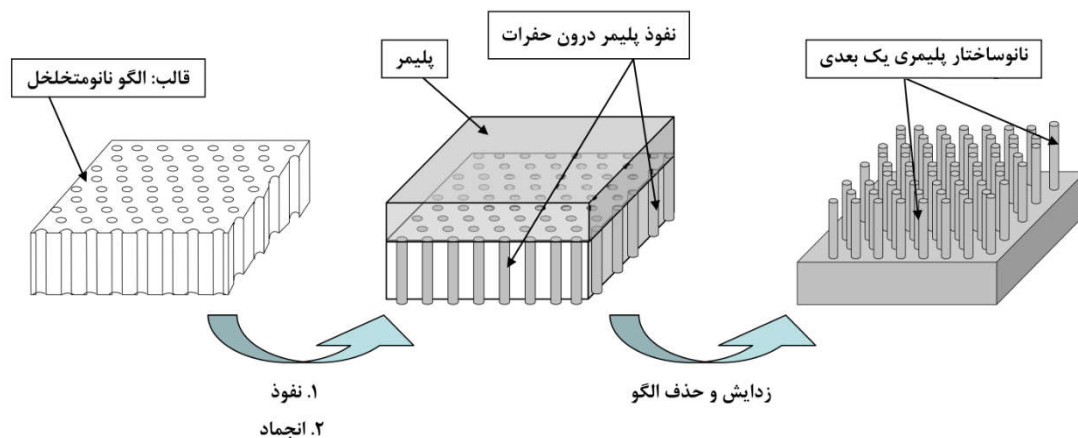


شکل 13- شمایی از فرایند کشش نانوالیاف.

روش کشش فرایندی ساده و کم هزینه برای تولید سیم‌های فوتونیک است. با این وجود، این روش نیازمند توزیع پایدار حرارت در نقطه کشش بوده و طول سیم تولیدی در حدود چند صد میکرومتر است. الیاف پلی(تری متیلن ترفتالات) یا PTT با قطر 60 نانومتر و طول 500 نانومتر با استفاده از این روش تولید شده است. تولید این نانوالیاف با سرعت یک متر بر ثانیه امکان پذیر است. همزمان با کشش، انعقاد هم رخ می دهد. مرحله انعقاد با خنک کردن یا تبخیر حلال صورت می پذیرد. در این فرایند، قطر الیاف تولیدی به عواملی نظیر نرخ کشش، نرخ خنک سازی یا تبخیر و غلظت ماده اولیه بستگی دارد. الیاف تولیدی نه تنها اتلاف نوری ندارند، بلکه از انعطاف پذیری مناسبی نیز برخوردار هستند.

### 5- تولید نانوالیاف با استفاده از الگو

روش های مختلفی برای تولید نانو ساختارهای یک بعدی توسعه یافته است. سنتز با استفاده از الگوهای پیش ساخته یکی از موفق ترین و از نظر صنعتی آینده دارترین روش های تولید این ساختارهاست. با استفاده از این روش، امکان سنتز نانولوله های توخالی و نانومیله های توپر یا نانوالیاف با هزینه نسبتاً پایین وجود دارد. در این روش، از یک قالب نانو ساختار متخلخل به عنوان الگو استفاده می شود. از آنجایی که حفرات دارای ابعاد بسیار دقیق و منظمی هستند، قطر و نسبت ابعادی الیاف (نسبت طول به قطر یا aspect ratio) به خوبی قابل کنترل است. قالب های مورد استفاده در این روش، مواد متخلخل مانند اکسید آلومینیوم آندایز شده (AAO) یا اکسید سیلیسیم آندایز شده هستند که حفرات موازی دارند. می توان بسته به اندازه تخلخل قالب، نانوالیاف با قطر و چگالی متفاوت تولید کرد. این روش طی دو مرحله (1) تهیه الگو و (2) نانوقالب گیری پلیمر مورد نظر که از نظر عملی شامل نفوذ پلیمر به داخل حفرات نانومتری است، انجام می شود. شمایی از فرایند نانوقالب گیری در شکل 14 نشان داده شده است. از مهم ترین ویژگی های این روش می توان به امکان تولید نانوالیاف از جنس پلیمرهای رسانا، فلزات، نیمه رساناها و کربن اشاره کرد. با این وجود، تاکنون تولید پیوسته نانوالیاف با استفاده از این روش امکان پذیر نشده است.



شکل 14- شمایی از فرایند نانوقالب‌گیری برای تولید نانوالیاف پلیمری با استفاده از الگوی نانومتخلخل.

## 6- خودآرایی

فرایند خودآرایی مبتنی بر وجود نیروی‌های بین‌مولکولی است که اجزای مولکولی را به‌صورت منظم در کنار یکدیگر قرار می‌دهد. پیوندهای هیدروژنی، یونی، الکترواستاتیک، آب‌گریزی و واندروالسی می‌تواند مولکول‌ها را به‌شکل الیاف در آورد. استفاده از روش خودآرایی برای تولید نانوالیاف پیوسته نیز مانند روش جدایش فازی، فرایندی زمان‌بر است.

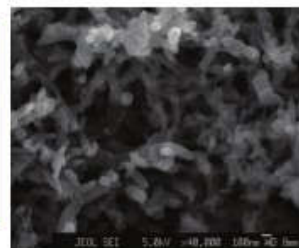
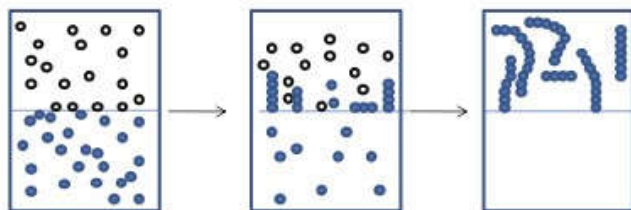
## 7- ریسندگی سریع (فلش-اسپینینگ)

این روش شامل پاشش سریع و تحت فشار بالای فیلم نازکی از محلول یا مذاب پلیمری به یک حمام ریسندگی و تبدیل آن به یک یا چند شبکه الیافی است. در روش محلولی، محلول حاوی پلیمر و حلال، در دمایی بالاتر از نقطه جوش حلال اسپری می‌شود، به‌طوری که افت ناگهانی فشار پس از خروج آن از نازل، باعث تبخیر سریع حلال می‌شود.

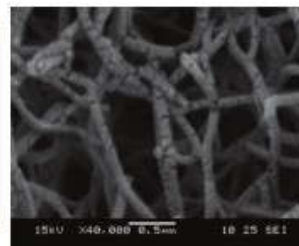
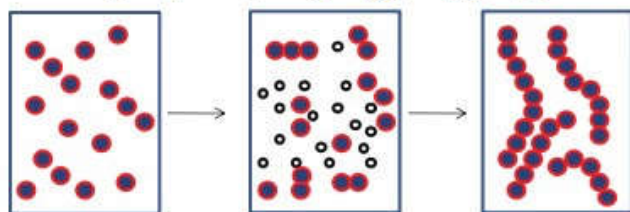
## 8- پلیمریزاسیون فصل‌مشارکی

پلیمریزاسیون فصل‌مشارکی به‌عنوان روشی مؤثر برای تولید نانوالیاف پلیمرهای رسانا شناخته می‌شود. در حالت کلی، پلیمرهای رسانایی مانند پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول و پلی (3,4-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) با استفاده از این فرایند تولید می‌شوند. این روش شامل پلیمریزاسیون ماده پلیمری در فصل مشترک بین دو مایع امتزاج‌ناپذیر است. در این روش، رسانایی الکتریکی پلیمر با تغییر مواد اولیه کنترل می‌شود. در گام نخست، مواد اکسند و مونومرها در حلال‌های غیرقابل اختلاط (مانند آب و روغن) حل شده و بدون هم‌زدن مخلوط می‌شوند. پس از مدتی بخشی از مونومرها در ناحیه فصل‌مشارک دو محلول اکسید می‌شوند و الیگومرهایی را ایجاد می‌کنند که به‌تدریج رشد می‌کنند. بنابراین، پلیمریزاسیون فصل‌مشارکی یک روش بدون قالب است که در آن غلظت موضعی بالای مونومر و آنیون‌های دوپ‌کننده در فصل‌مشارک مایع-مایع، تشکیل توده‌های مونومری و آنیون یا الیگومر-آنیون را افزایش می‌دهد. این توده‌های مولکولی به‌عنوان هسته یا جوانه برای فرایند پلیمریزاسیون عمل کرده و باعث ایجاد پودر با مورفولوژی رشته‌ای می‌شود. افزودن برخی سورفکتانت‌ها یا مولکول‌های فعال سطحی به کنترل بهتر قطر الیاف کمک می‌کند. شمایی از مراحل مختلف فرایند پلیمریزاسیون فصل‌مشارکی برای تولید نانوالیاف در شکل 15 نشان داده شده است. جداسازی نانوالیاف از محلول یکی از مهم‌ترین مراحل این فرایند است که با استفاده از روش فیلتراسیون توسط فیلترهای ظریف یا کیسه‌های دیالیز انجام می‌شود. برای درک بهتر این فرایند، مقاله "روش‌های میکرومولسیون و مایسل معکوس" را مطالعه کنید.

## پلیمریزاسیون فصل مشترکی



## پلیمریزاسیون در محیط مایسلی



● ماده اکسندده مانند  $(NH_4)_2S_2O_8$

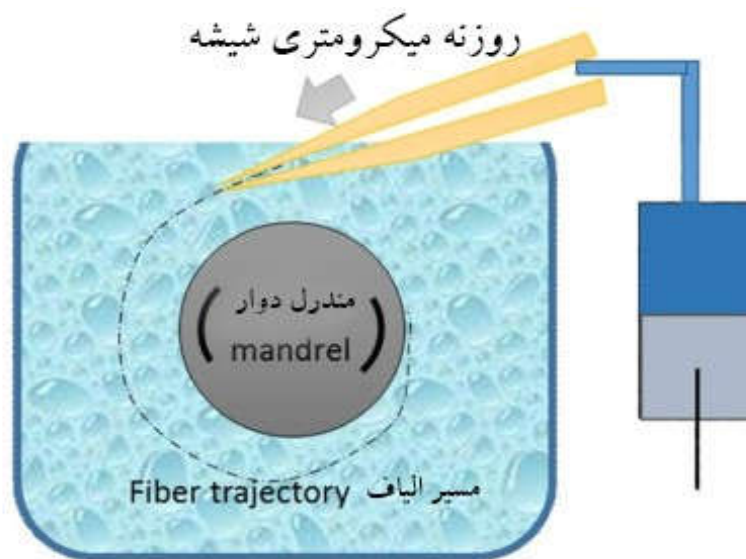
● مونومر

● مونومری که با اسیدهای آلی یک مایسل تشکیل داده است.

شکل 15- شمایی از مراحل روش پلیمریزاسیون فصل مشترکی برای تولید نانوالیاف.

## 9- ترویسی یا ریسندگی تر

روش ریسندگی تریکی از فرایندهای مرسوم و تجاری بوده و قادر به تولید نانوالیاف با قطر 10 میکرومتر تا چندصد نانومتر است. پیش ماده اولیه از طریق یک روزنه بسیار ظریف شیشه‌ای درون یک محیط بسیار ویسکوز و در حال چرخش تزریق می‌شود. این محیط رشته را به سمت میله محور دوران می‌برد. نانوالیاف به سمت میله واقع در محور چرخش محیط کشیده شده و پس از طی یک مسیر پیوسته حلزونی شکل دور آن پیچیده و سفت می‌شوند. این روش می‌تواند الیافی را که قابلیت ریسندگی آنها با استفاده از روش‌های دیگر وجود ندارد، بریسند. علاوه بر این، مواد با ویسکوزیته پایین با استفاده از این روش قابل ریسیدن هستند.



شکل 16 - شمایی از فرایند ترریسی.

### 10- مقایسه کلی روش‌های تولید نانوالیاف

به‌طور کلی، روش الکتروریسی دارای مزایای قابل‌ملاحظه‌ای نسبت به روش‌های دیگر تولید نانوالیاف است که از جمله آن‌ها می‌توان به انعطاف‌پذیری بالاتر برای مواد پلیمری مختلف، تولید الیاف با قطر یکنواخت‌تر و عدم وجود پیچیدگی‌های ابزاری و فرایندی اشاره کرد. روش‌های مختلف تولید نانوالیاف به‌همراه مزایا و معایب مربوط به آن‌ها در جدول 1 آورده شده است.

جدول 1. روش‌های مختلف تولید نانوالیاف به‌همراه برخی از مزایا و معایب هر کدام از آن‌ها

روش تولید	قابلیت صنعتی شدن	مزایا	معایب
ریسندگی محلول	دارد	نرخ تولید بالا	حذف ناقص حلال حمام‌های پیچیده منعقدسازی
ریسندگی مذاب	دارد	بازده بالا چندکاربردی تولید یکنواخت	توزیع متغیر قطر مصرف بالای انرژی
ریسندگی گریز از مرکز	دارد	سادگی فرایند نرخ تولید بالا امنیت بالا	لزوم استفاده از دمای بالا
الکتروریسی محلول	دارد	تجهیزات ساده تولید نانوالیاف با قطر یکنواخت	بازده پایین برای یک سرنگ مشکلات مربوط به بازیافت و قابلیت تغییر ترکیب شیمیایی سمیت حلال
الکتروریسی مذاب	دارد	عدم استفاده از حلال هزینه اندک	بازده پایین

امکان کنترل نحوه چینش الیاف	امکان استفاده برای انواع محدودی از پلیمرها		
فرایند ساده و تکمرحله‌ای تولید الیاف با طول زیاد	سهولت در گرفتگی سوزن پیچیدگی ابزاری	ندارد	کشش
سهولت کنترل قطر الیاف با تغییر الگو	نرخ تولید پایین غیریکنواختی در اندازه قطر پیچیدگی فرایند	ندارد	تولید به کمک الگو
سهولت تولید نانوالیاف کوچک‌تر	پیچیدگی فرایند	ندارد	خودآرایی
تجهیزات ساده	قابل استفاده برای پلیمرهای خاص	ندارد	جدایش فازی

### 11- جمع‌بندی

سادگی و سهولت فرایند الکتروریسی منجر به نوآوری‌های فراوان و توسعه روش‌های مختلف الکتروریسی شده است. در این مقاله، برخی از انواع روش‌های الکتروریسی از قبیل الکتروریسی حبابی، الکتروریسی مذاب، الکتروریسی بدون سوزن و غیره، به همراه روش‌های دیگر تولید نانوساختارهای یک‌بعدی مانند کشش، خودآرایی و استفاده از الگوهای پیش‌ساخته به‌طور اجمالی تشریح شد. در نهایت، خلاصه‌ای از مزایا و معایب هر یک از این روش‌ها ارائه شد. هر چند بسیاری از این روش‌ها ممکن است در مراحل اولیه توسعه قرار داشته باشند و تجاری سازی آن‌ها مستلزم انجام تحقیقات گسترده‌ای است. در فیلم زیر، توضیحاتی پیرامون روش‌های تولید نانوالیاف ارائه شده و مزایا و معایب آن‌ها ذکر شده است

منابع و مراجع

- Zhmayev, Eduard, Daehwan Cho, and Yong Lak Joo. "Nanofibers from gas-assisted polymer melt electrospinning." *Polymer* 51, no. 18 (2010): 4140-4144.
- Yang, Ruirui, Jihuan He, Lan Xu, and Jianyong Yu. "Bubble-electrospinning for fabricating nanofibers." *Polymer* 50, no. 24 (2009): 5846-5850.
- Brown, Toby D., Paul D. Dalton, and Dietmar W. Huttmacher. "Melt electrospinning today: An opportune time for an emerging polymer process." *Progress in Polymer Science* 56 (2016): 116-166.
- Mitchell, Geoffrey R., ed. *Electrospinning: principles, practice and possibilities*. Royal Society of Chemistry, 2015.
- Alghoraibi, Ibrahim, and Sandy Alomari. "Different Methods for Nanofiber Design and Fabrication." *Handbook of Nanofibers* (2018): 1-46.
- Nazir, A., N. Khenoussi, L. Schacher, T. Hussain, D. Adolphe, and A. H. Hekmati. "Using the Taguchi method to investigate the effect of different parameters on mean diameter and variation in PA-6 nanofibres produced by needleless electrospinning." *RSC Advances* 5, no. 94 (2015): 76892-76897.
- Sasithorn, Nongnut, Lenka Martinová, Jana Horáková, and Rattanaphol Mongkhorrattanasit. "Fabrication of Silk Fibroin Nanofibres by Needleless Electrospinning." In *Electrospinning-Material, Techniques, and Biomedical Applications*. InTech, 2016.



Upson, Sarah J., Tom O'Haire, Stephen J. Russell, Kenneth Dalgarno, and Ana Marina Ferreira.  
"Centrifugally spun PHBV micro and nanofibres." *Materials Science and Engineering: C* 76  
(2017): 190-195

خواص لایه‌های نازک

لایه‌های نازک خواص بسیار جالبی دارند که متفاوت از خواص توده‌ای مواد تشکیل‌دهنده آن‌هاست. در این مبحث به بررسی رفتار لایه‌های نازک از دیدگاه خواص مختلف آن‌ها پرداخته شده است که این خواص شامل خواص الکتریکی، خواص مغناطیسی، خواص نوری، خواص مکانیکی، خواص شیمیایی و خواص حرارتی لایه‌های نازک است

- خواص لایه نازک

خواص لایه‌های نازک نظیر خواص مکانیکی، نوری، الکتریکی و ... به پارامترهای زیادی وابسته است که این پارامترها مربوط به روش تولید و کیفیت و نوع ماده زیرلایه خواهند بود. در مورد روش‌های لایه‌نشانی از پارامترهای مربوط به روش تولید می‌توان به میزان خلأ، جریان گاز عبوری حین فرایند رشد لایه، سرعت لایه‌نشانی و خلوص مواد پوشش اشاره کرد [1]. در این مقاله در مورد خواص برجسته لایه‌های نازک بحث خواهد شد.

### 1-1- خواص مکانیکی

یکی از خواص مهم لایه‌های نازک خواص مکانیکی است. روش‌های مختلف تولید و ساخت لایه‌های نازک، باعث ایجاد عیوب از جمله نابجایی‌ها در لایه‌ها می‌شود و چون در لایه‌های نازک این عیوب قابلیت حرکت ندارند در جای خود قفل می‌شوند. غلظت بالای نابجایی‌ها و عدم تحرک آن‌ها در لایه نازک سبب افزایش خواص مکانیکی نظیر سختی و مقاومت به سایش آن‌ها می‌شود که قابل مقایسه با بالک ماده نیست. از طرفی، افزایش شدید غلظت نابجایی‌ها موجب ایجاد تنش در ساختار لایه نازک می‌شود و از آنجا که معمولاً بیشتر روش‌های لایه‌نشانی در دمای بالاتر از دمای محیط استفاده می‌شوند (نظیر روش‌های PVD و CVD)، مقداری تنش حرارتی نیز در لایه نازک ایجاد می‌شود که مقدار آن تابع اختلاف دمای لایه‌نشانی و دمای کاربردی لایه نازک است [2-6].

رفتار مکانیکی لایه‌های نازک مانند استحکام و چسبندگی آن‌ها سهم بسزایی در کارایی لایه‌های نازک دارد. عوامل مؤثر بر خواص مکانیکی شامل اندازه و شکل دانه‌های تشکیل شده درون لایه‌ها؛ حضور تهی جاها، نابجایی‌ها، خلل و فرج؛ و ... هستند. تنش در لایه‌های نازک به دو نوع تنش‌های گرمایی و تنش‌های ذاتی تقسیم می‌شود. تنش نوع اول، به این دلیل ایجاد می‌شود که اکثر فرایندهای لایه‌نشانی در دمای بالا انجام می‌شود و چون مواد مختلف، ضرایب انبساط گرمایی متفاوتی دارند، در هنگام لایه‌نشانی بین لایه و زیرلایه این تنش ایجاد می‌شود. دومین نوع تنش که به تنش ذاتی یا داخلی معروف است، به عواملی چون فرایندهای رشد غیر تعادلی بستگی دارد و موجب تشکیل ساختارهای غیرتعادلی می‌شود. از دیگر خواص مکانیکی لایه‌های نازک، استقامت کششی لایه‌های نازک است. تنش کششی لازم برای اینکه لایه‌ای ترک بردارد کمیت مهمی است که هر چه میزان آن بزرگ‌تر باشد، لایه سخت‌تر کشیده می‌شود. به طور کلی استقامت کششی لایه، تابع ضخامت لایه است. همچنین تشکیل لایه اکسیدی بر روی لایه می‌تواند باعث افزایش استقامت کششی لایه شود [7].

### 1-2- خواص الکتریکی

بررسی خواص الکتریکی مواد عمدتاً براساس نظریه نواری صورت می‌گیرد که در آن ترازهای انرژی الکترونی و چگالی حالت‌ها، فلز یا نیمه‌رسانا یا عایق بودن ماده را تعیین می‌کنند. این ترازهای انرژی در توده مواد و در سطح مربوط به لایه‌های نازک با یکدیگر متفاوتند. به این ترتیب که برخی ترازهای انرژی ممنوعه در حالت توده مواد تبدیل به ترازهای گسسته مجاز می‌شوند. همچنین در فصل مشترکی که دو سطح با یکدیگر برهم‌کنش دارند، ترازهای انرژی یکدیگر را تحت تأثیر قرار می‌دهند. کاربرد این مباحث در

اتصالات بین قسمت‌های مختلف مدارهای مجتمع، وسایل میکروالکترونیک، الکترونیک و ... با استفاده از لایه‌های نازک است [7]. در مواد رسانا صرف‌نظر از اینکه یک ماده بالک یا لایه نازک باشد، تعدادی حامل بار الکتریکی ( $n$ ) با بار ( $q$ ) داریم که با سرعت مشخص ( $V$ ) در میدان الکتریکی ( $e$ ) حرکت می‌کند که سبب عبور جریان با چگالی ( $j$ ) در ماده می‌شود.

$$j = nqV$$

در حالی که  $\mu$  موبیلیته الکترون‌هاست؛

$$V = \mu e$$

$$j = \sigma e$$

بنابراین رسانایی مواد ( $\sigma$ ) برابر می‌شود با:

$$\sigma = nq\mu$$

در مورد لایه نازک علاوه بر اینکه تعداد حامل‌های بار کاهش می‌یابد، به علت کاهش ضخامت لایه، حرکت الکترون‌ها نیز محدود می‌شود. به همین علت الکترون‌ها با اندک انحراف از مسیر حرکتشان (Surface Scattering)، باعث کاهش رسانایی می‌شوند. فاصله یک انحراف از مسیر حرکت تا انحراف دیگر را طول پویش آزاد میانگین (Mean Free Path) می‌نامند که رسانایی ماده تابع این پارامتر است. ضخامت لایه نازک می‌تواند کمتر از طول پویش آزاد آن شود، در این حالت، الکترون‌ها دائماً با دیواره لایه نازک برخورد می‌کنند و رسانایی ماده بسیار کاهش می‌یابد و این به معنی افزایش شدید مقاومت الکتریکی لایه نازک خواهد بود. در لایه‌های نازک فلزی، مقاومت الکتریکی بیشتر از بالک ماده است که این میزان با افزایش ضخامت لایه نازک، کاهش پیدا می‌کند.

در ساخت لایه‌های نازک، سه نوع مورفولوژی می‌تواند ایجاد شود:

1. لایه، ساختار کاملاً منسجم داشته باشد.
2. لایه دارای تخلخل باشد.
3. لایه به صورت ذرات جدا از هم تشکیل شود.

خواص الکتریکی لایه‌های نازک شدیداً به مورفولوژی آن بستگی دارد. در این میان، بهترین رسانایی مربوط به لایه‌های نازک منسجم و کمترین میزان رسانایی در لایه‌های با ذرات جدا از هم است. در لایه‌های فلزی منسجم نیز، رسانایی بسیار بیشتر از لایه‌های فلزی غیرمنسجم است. اما برخلاف لایه‌های فلزی منسجم، با افزایش دما رسانایی لایه‌های فلزی غیرمنسجم افزایش می‌یابد.

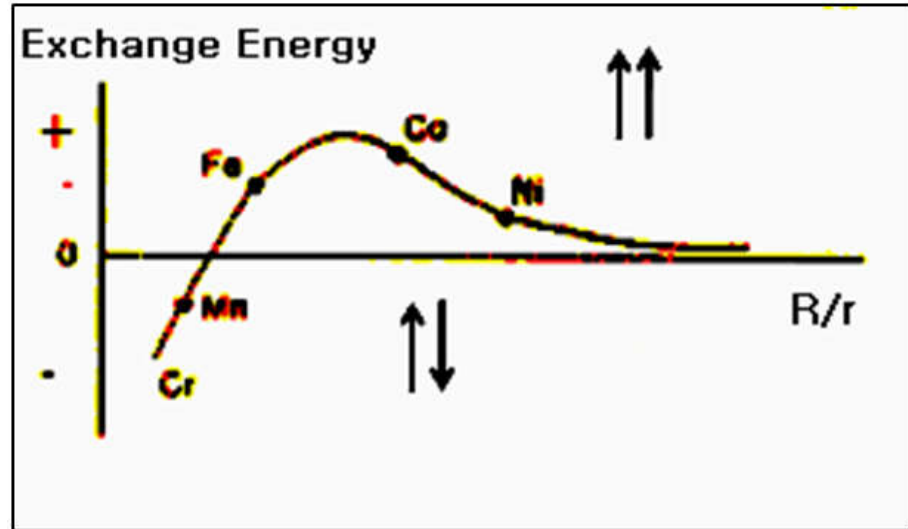
رسانایی لایه نازک منسجم ( $\sigma$ ) از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$l/mV^2\sigma = ne$$

که  $l$  طول پویش آزاد الکترون،  $n$  تعداد حامل‌های بار،  $e$  بار الکترون،  $m$  جرم الکترون و  $V$  سرعت میانگین الکترون‌ها در ناحیه فرمی است [6-2].

### 3-1- خواص مغناطیسی

اساس خاصیت مغناطیسی مواد به چرخش الکترون به دور خود یا اسپین الکترون (Spin) مربوط است. مطابق شکل 1، اگر نسبت  $R/r$  (شعاع اتم به شعاع اوربیتال تک الکترونی) به گونه‌ای باشد که میزان انرژی تبدالی (Exchange Energy) در ناحیه مثبت قرار گیرد، ماده می‌تواند خاصیت مغناطیسی از خود نشان بدهد [8].



شکل 1- نمودار تعیین فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیسی مواد [8].

انرژی تبدالی در واقع انرژی است که موجب موازی شدن اسپین الکترون‌ها می‌شود. فلزات واسطه نظیر Fe و Co و Ni و Gd جز مواد مغناطیسی طبیعی هستند. به منطقه‌ای که در آن اسپین الکترون‌ها موازی و هم جهت است، ناحیه مغناطیسی (Magnetic Domain) گفته می‌شود. اندازه این دومین‌ها در حدود 50 میکرومتر هستند. با کاهش ضخامت لایه نازک خاصیت مغناطیسی نیز کاهش می‌یابد. زیرا در این حالت به علت افزایش تعداد الکترون‌های سطحی و آزادی بیشتر این الکترون‌ها، به سختی می‌توان همه الکترون‌ها را هم جهت و موازی کرد. کاهش بیشتر ضخامت لایه‌های نازک به کمتر از اندازه دومین مغناطیسی می‌تواند آنها را به لایه‌های پارامغناطیس تبدیل کند. اما در لایه‌های نازک، آثار پارامغناطیس و دیامغناطیس به قدری ضعیف است که به سختی آشکار می‌شود. خواص فرومغناطیس به دمای زیرلایه، آهنگ لایه‌نشانی و اجزای سازنده بستگی دارد. با استفاده از فلزات مغناطیسی (Fe و Co و Ni) می‌توان لایه‌های نازک فرومغناطیس تولید کرد که کاربرد وسیعی در ابزار حافظه کامپیوتر دارند زیرا در لایه‌های نازک به علت کاهش تعداد دومین‌ها، زمان مغناطیس شدن و مغناطیس معکوس، کاهش می‌یابد. خاصیت مغناطیسی لایه‌های نازک به شدت به مورفولوژی و میکروساختار و تاحدودی به شکل هندسی لایه بستگی دارد [2-7].

#### 1-4- خواص نوری

پدیده‌های مختلف نوری در مواد شامل بازتاب (Reflection)، جذب (Absorption)، عبور (Transmission) و تداخل (Scattering) نور هستند.

$$1 = S_{\lambda} + T_{\lambda} + A_{\lambda} + R_{\lambda}$$

به طوری که  $R_{\lambda}$  درصد بازتاب،  $A_{\lambda}$  درصد جذب،  $T_{\lambda}$  درصد عبور و  $S_{\lambda}$  درصد پراکندگی نور هستند. پارامترهای اصلی واکنش نور با لایه‌های نازک شامل ضریب شکست (n: Refraction Index) و ثابت جذب (k: Index of Absorption) است. به طور کلی

هیچ ماده‌ای وجود ندارد که نور را کاملاً جذب کند یا آن را به طور کامل بازتاب کند. تمام جامدات قسمتی از نور را جذب و قسمتی از آن را بازتاب می‌کنند. چنانچه در ماده‌ای،  $n \ll k$  باشد؛ یعنی در آن ماده جذب بالا اتفاق می‌افتد مانند مواد عایق و دی‌الکتریک‌ها؛ در لایه‌های نازک در محدوده نانومتری با ضخامت بالاتر از 10 نانومتر، ضریب شکست ( $n$ ) لایه از ضریب شکست همان ماده در حالت بالک کوچک‌تر است و در مقابل، ضریب جذب آن ( $k$ ) بالاتر از بالک ماده است. بنابراین در لایه‌های نازک جذب نور بالاتری اتفاق می‌افتد.

درجه افزایش  $k$  و کاهش  $n$  تابع پارامترهای لایه‌نشانی نظیر نحوه لایه‌نشانی، تخلخل لایه و ضخامت آن است. معمولاً برای لایه‌نشانی با اهداف نوری، از روش‌های فیزیکی استفاده می‌شود. از تغییراتی که در ثابت‌های جذب و بازتاب لایه نازک ایجاد می‌شود، می‌توان در کاربردهای وسیعی نظیر آینه‌ها و لایه‌های ضدانعکاس (Antireflection) استفاده کرد. در مباحث خواص نوری در لایه‌های نازک، بیشترین کاربرد مربوط به سیستم‌های چندلایه است که با ترکیب چند لایه با ضخامت‌ها و ضریب شکست‌های متفاوت می‌توان کاربردهای متفاوتی را ایجاد کرد [2-6].

### 1-5- خواص شیمیایی

در لایه‌های نازک به علت سطح تماس زیاد لایه با محیط، واکنش‌پذیری لایه نسبت به ماده بالک افزایش می‌یابد، لذا از این خاصیت لایه‌های نازک می‌توان به عنوان سنسور شناسایی مواد شیمیایی استفاده کرد.

### 1-6- خواص حرارتی

لایه‌های نازک از آنجا که نسبت سطح به حجم بالایی دارند، لذا تعداد اتم‌های سطحی بیشتری دارند و چون اتم‌های سطحی ماده آزادی عمل بیشتری نسبت به اتم‌های درون شبکه دارند، به همین دلیل دمای ذوب لایه نازک کمتر از دمای ذوب همان ماده در حالت بالک ماده است [2-4].

### بحث و نتیجه‌گیری

در بررسی خواص لایه‌های نازک مشخص است که خواص لایه نسبت به توده ماده رفتار متفاوتی از خود نشان می‌دهد. خواص الکتریکی وابسته به نوع عیوب ایجاد شده خواهد بود. در بحث خواص الکتریکی لایه‌های نازک گفته شد که رسانایی الکتریکی لایه با کاهش ضخامت آن، کاهش می‌یابد و در مقابل میزان مقاومت الکتریکی در لایه‌های نازک‌تر، مقادیر بزرگ‌تری خواهد داشت. با کاهش ضخامت لایه‌های نازک، میزان مغناطیس شدن آن‌ها نیز کم می‌شود و در مورد خواص نوری، با کاهش ضخامت لایه، جذب نور در آن افزایش خواهد داشت. همچنین به علت افزایش میزان سطح به حجم در لایه‌های نازک، تغییر دما و واکنش شیمیایی نسبت به توده ماده با سرعت بیشتری انجام خواهد گرفت

منابع و مراجع

[1] K. N. Chopra & A. K. Maini, "Thin Film and Their Applications in Military and Civil Sectors" Defence Research and Development Organisation, 2010.

[2] M. Ohring, "The Materials Science of thin Films", Academic press. 1992.

[3] K. N. Chopra & I. Kuar, "Thin Film Device Applications", Technology and Engineering, 1983.

R. W. Berry, P. M. Hall & M.T. Harris "Thin film Technology", Van Nostrand Company, 1968.

[5] S.M. Sze "Semiconductor Devices-Physics and technology", John Wiley, 1985

[6] A. Wagendristel & Y. Wang, "An Introduction of Physics and Technology of Thin Films", , 1994.

[7] ع. رازقی زاده، "فیزیک لایه های نازک"، دانشگاه پیام نور: تهران، 1388.

[8]

<http://www.nitt.edu/home/academics/departments/physics/faculty/lecturers/justin/students/magnetic/exchange/>

روش های سنتز، آنالیز و کاربردهای لایه های نازک

لایه نازک (Thin film) به لایه ای از مواد گفته می شود که دارای ضخامت نانومتری تا میکرومتری است. قرار گرفتن این لایه روی سطح قطعات باعث ایجاد خواص جدید و متفاوت در آن ها می شود. لایه نازک ها در گستره وسیعی از کاربردها مانند کاربردهای الکترونیکی، انرژی های نو و پوشش های سخت مقاوم در برابر خوردگی و سایش مورد استفاده قرار می گیرند. در این مقاله، به طور اجمالی به معرفی لایه نازک پرداخته می شود و سپس انواع روش های سنتز لایه های نازک مانند روش های فیزیکی و شیمیایی مورد بحث و بررسی قرار می گیرد. همچنین روش های آنالیز و کاربردهای لایه های نازک به طور مفصل مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

### 1- مقدمه

استفاده از لایه های نازک در صنایع مختلف باعث بهبود خواص مکانیکی، خوردگی و تریبولوژیکی زیرلایه ها می شود. سنتز کنترل شده لایه های نازک یک مرحله اساسی در آماده سازی آن ها برای کاربردهای مختلف به شمار می رود. جهت آشنایی بیشتر با لایه های نازک به مقاله "مقدمه ای بر لایه های نازک" در سایت آموزش نانو مراجعه کنید. روش های سنتز لایه نازک ها به دو دسته تقسیم بندی می شوند که عبارتند از: روش های فیزیکی و روش های شیمیایی. هر کدام از این روش ها باعث ایجاد خواصی متفاوت در ماده می شوند. بنابراین، با در نظر گرفتن خواص و کاربردهای مورد انتظار، روش مناسب برای سنتز لایه نازک انتخاب می شود. برای آنالیز و مشخصه یابی لایه های نازک از روش های مبتنی بر الکترون مانند روش طیفسنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS)، طیفسنجی الکترون اوژه (AES) و طیفسنجی جرمی یون ثانویه (SIMS) استفاده می شود. از کاربردهای مهم لایه های نازک می توان به ساخت ترانزیستورهای مبتنی بر لایه نازک، مغناطیس های گول پیکر (Giant Magnetoresistance; GMR) و سلول های خورشیدی اشاره کرد.

### 2- روش های سنتز لایه های نازک

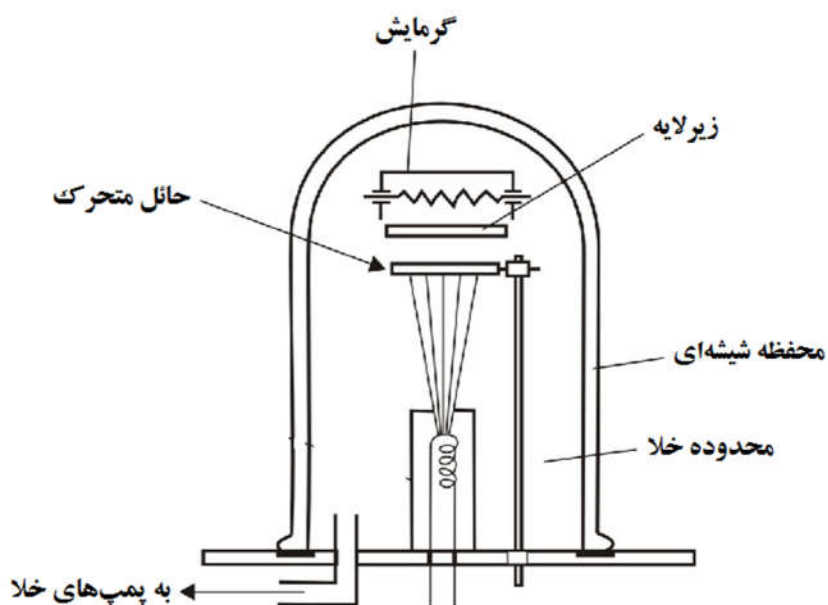
همان طور که در بخش قبلی اشاره شد، روش های سنتز لایه های نازک بسته به فرآیند لایه نشانی، منبع انرژی و محیط لایه نشانی به دو دسته عمده فیزیکی و شیمیایی تقسیم بندی می شوند. در ادامه به معرفی این روش ها پرداخته خواهد شد.

#### 1-2- روش های فیزیکی (Physical methods)

روش های فیزیکی قدیمی ترین روش سنتز فیلم های نازک به شمار می روند که در سال 1857 میلادی توسط فارادی با تبخیر یک فیلامان فلزی معرفی شدند. در رسوب دهی فیزیکی از ابزارهای مکانیکی، الکتروشیمیایی یا ترمودینامیکی برای تولید لایه نازک استفاده می شود. از آن جایی که بیشتر مواد مهندسی با انرژی های نسبتاً زیادی در کنار هم قرار می گیرند و نیازی به واکنش های شیمیایی برای ذخیره سازی این انرژی ها وجود ندارد، سیستم های رسوب دهی فیزیکی به خوبی در محیط خلأ با فشار پایین عمل می کنند. روش های فیزیکی به دو دسته تبخیری (Evaporation) و کندوپاش (Sputtering) تقسیم بندی می شوند.

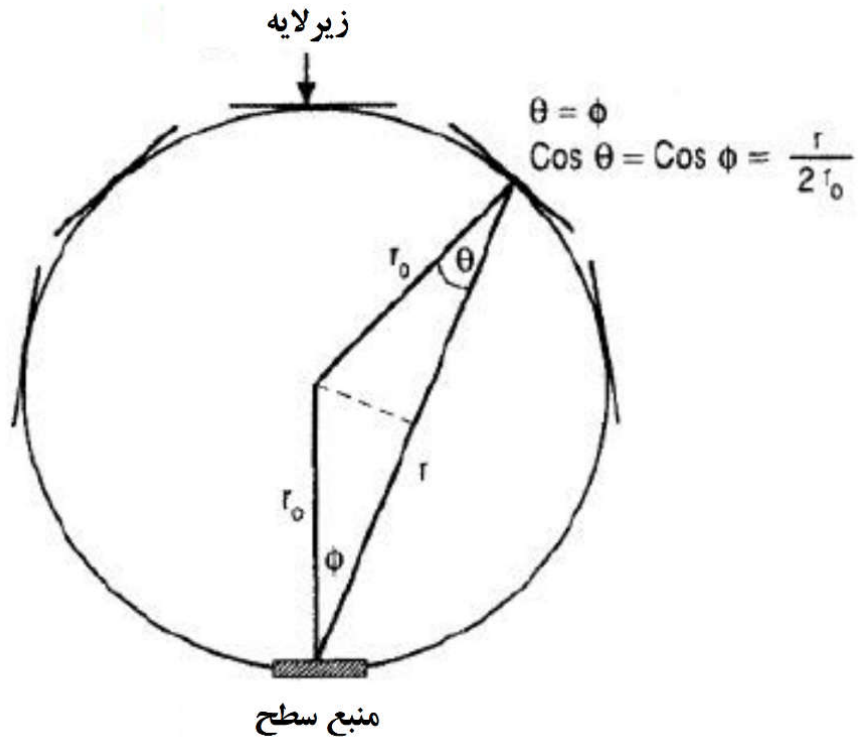
#### 1-1-2- روش تبخیری

در این روش ماده ای که قرار است به صورت لایه نازک روی زیرلایه راسب شود، درون محفظه ای با فشار معین (معمولاً کمتر از یک اتمسفر) قرار می گیرد. سپس این ماده با اعمال حرارت تبخیر شده و بخار حاصل از آن روی زیر لایه قرار گرفته و به دلیل سردتر بودن زیرلایه، چگالش یافته و به صورت لایه نازک روی سطح تشکیل می شود. شکل 1 شمایی از دستگاه مورد استفاده در روش تبخیری در خلأ برای ترسیب لایه های نازک را نشان می دهد.



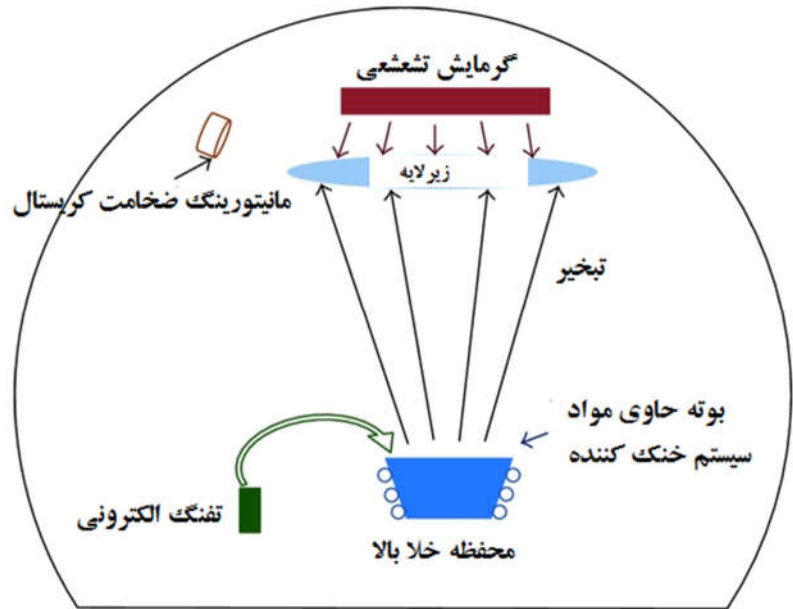
شکل 1- شمایی از دستگاه مورد استفاده در روش تبخیری در خلأ برای ترسیب لایه‌های نازک.

در این روش، جنس و هندسه فیلامان گرم‌کننده تأثیر به‌سزایی روی سرعت پوشش‌دهی و خواص لایه نازک سنتز شده دارد. یک نکته بسیار مهم در انتخاب فیلامان این است که فشار بخار فیلامان نباید بیشتر از فشار بخار ماده مورد نظر برای راسب شدن باشد. در غیر این صورت، با تبخیر ماده فیلامان هم تبخیر می‌شود. شکل 2 شمایی از نحوه صحیح قرارگیری منبع و زیرلایه در روش تبخیری برای دستیابی به لایه نازک یکنواخت را نشان می‌دهد.



شکل 2- شمایی از نحوه صحیح قرارگیری منبع و زیر لایه در روش تبخیری برای دستیابی به رسوب یکنواخت.

معمولاً فیلامان‌ها از جنس مواد دیرگداز مانند تنگستن، مولیبدن یا گرافیت انتخاب می‌شوند. در سنتز لایه‌های نازک دیرگداز مانند تنگستن و تانتالوم نمی‌توان از فیلامان‌های گفته شده استفاده کرد و برای تبخیر این مواد به منظور لایه‌نشانی، از روش قوس الکتریکی استفاده می‌شود. البته امروزه از روش تبخیر با پرتو الکترونی پر انرژی (Electron beam evaporation) برای تبخیر مواد دیرگداز استفاده می‌شود. در این روش، امکان تنظیم انرژی پرتو الکترونی با کنترل ولتاژ شتاب‌دهنده الکترون وجود دارد که باعث ایجاد یک پرتو متمرکز با انرژی بالا روی ماده هدف می‌شود. شکل 3 شمایی از روش تبخیر با پرتو الکترونی پر انرژی را نشان می‌دهد.



شکل 3 - شمایی از روش تبخیر با پرتو الکترونی پراانرژی.

روش فیزیکی تبخیری، توانایی سنتز لایه‌های نازک از جنس موادی مانند آلومینیوم، کروم، مس، طلا، نیکل، کادمیوم، پالادیوم، تیتانیوم، مولیبدن، تنگستن و تانتالوم را دارد.

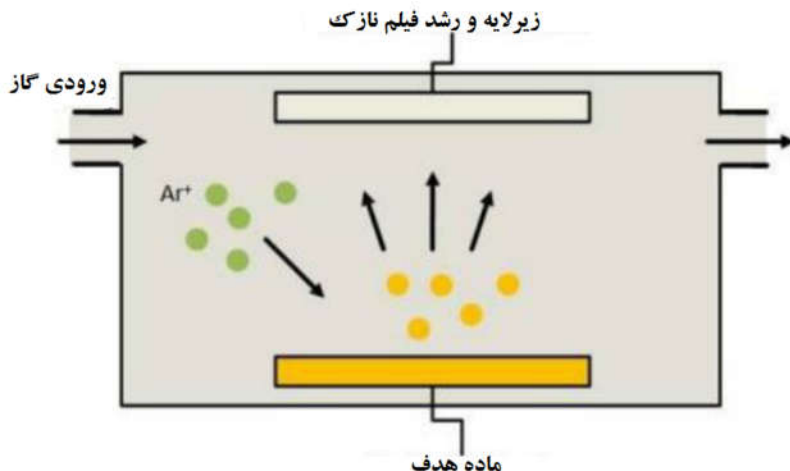
## 2-1-2- روش کندوپاش

در روش کندوپاش، یون‌های عناصر سنگین و نجیب مانند آرگون تحت میدان الکتریکی شتاب می‌گیرند و پس از برخورد با ماده هدف، باعث جدا شدن اتم‌های موجود در سطح آن شده و سپس این اتم‌ها درون محفظه خلأ تبخیر می‌شوند. در نهایت، با ایجاد شرایط مناسب، این اتم‌های تبخیر شده روی سطح زیرلایه چگالش یافته و به صورت لایه نازک راسب می‌شوند. عوامل مؤثر بر کیفیت، خواص و ضخامت لایه‌های نازک سنتز شده با این روش عبارتند از:

- فشار محفظه
- مقدار ولتاژ
- بزرگی جریان عبوری
- جنس و هندسه ماده هدف
- هندسه و شرایط سطحی زیرلایه
- فاصله بین ماده هدف و زیرلایه.

شکل 4 شمایی از دستگاه مورد استفاده برای سنتز لایه نازک با روش کندوپاش را نشان می‌دهد.





شکل 4- شمایی از دستگاه مورد استفاده برای سنتز لایه نازک با روش کندوپاش.

مقایسه روش‌های کندوپاش و تبخیر نشان می‌دهد که روش کندوپاش، روش بهتری برای سنتز لایه‌های نازک است. دو دلیل اصلی برای این برتری عبارتند از:

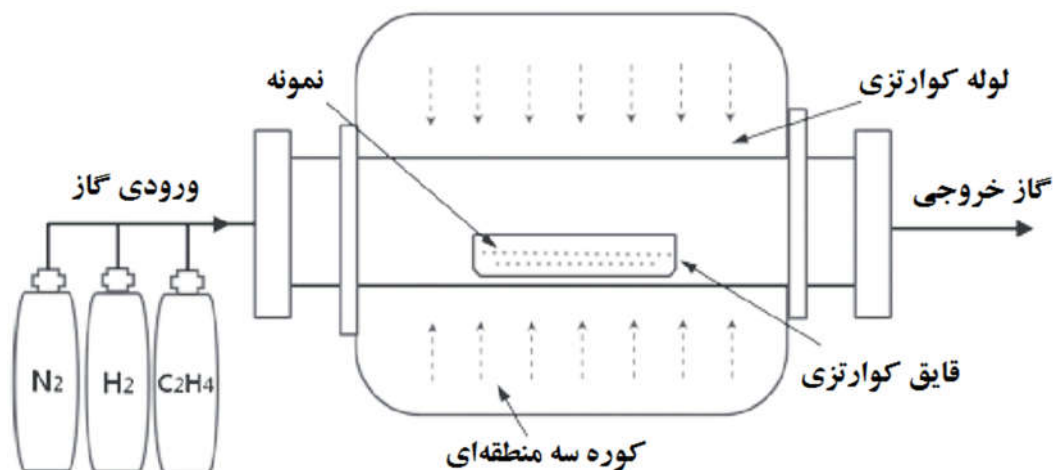
• توانایی سنتز لایه‌های نازک با درصد آلیاژی معین؛ در روش تبخیری به دلیل اختلاف فشار بخار جزئی عناصر، دستیابی به لایه نازک با درصد آلیاژی مشخص بسیار مشکل است.

• توانایی سنتز لایه‌هایی حاوی ترکیبات اکسیدی، نیتریدی و سولفیدی؛ برای تولید لایه‌های با ترکیبات اکسیدی، نیتریدی و سولفیدی می‌توان مقادیری اکسیژن، نیتروژن و گوگرد همراه با گاز آرگون وارد محفظه کرد.

## 2-2 روش‌های شیمیایی (Chemical Methods)

### 2-2-1 رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (Chemical Vapor Deposition; CVD)

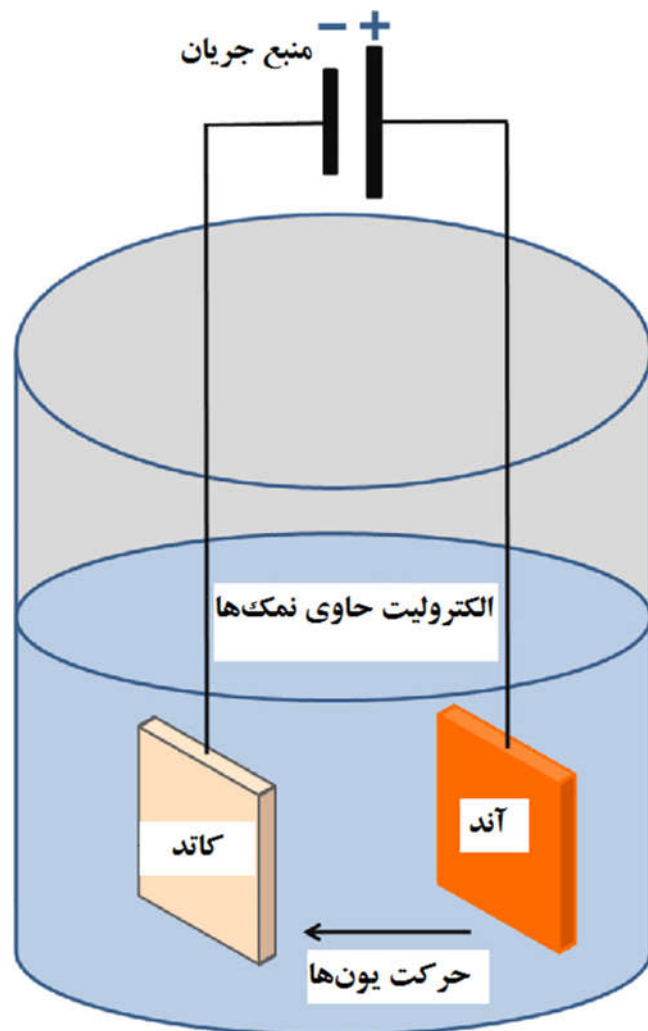
طبق تعریف، CVD شامل سیلانی از گاز یا گازهایی با ترکیب شیمیایی پیش‌ماده (precursor) در یک محفظه (Chamber) است. محفظه شامل یک یا چند سطح (زیرلایه) داغ است. با وقوع واکنش‌های شیمیایی در نزدیکی، یا بر روی این سطوح داغ، پوشش‌های موردنظر روی آن‌ها راسب می‌شوند. در نتیجه، پوشش به صورت یک فیلم نازک روی سطح داغ تشکیل می‌شود. پس از اتمام واکنش شیمیایی، مقداری محصول جانبی هم در کنار پوشش راسب شده روی سطح داغ، تشکیل می‌شوند. این محصولات جانبی تشکیل شده در محفظه، همراه با گازهای پیش‌ماده که در حین واکنش مصرف نشده‌اند، از محفظه خارج می‌شوند. روش رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار معمولاً در دماهایی در حدود 1000 درجه سانتی‌گراد انجام می‌گیرد. برخلاف روش رسوب‌دهی فیزیکی از فاز بخار که شامل فرآیندهایی از قبیل تبخیر، پراکنش و تصعید است، روش CVD تنها دربرگیرنده واکنش‌های شیمیایی (تغییرات شیمیایی) در پیش‌ماده، یا در میان پیش‌ماده‌ها است. از این روش برای سنتز فیلم‌های نازک از جنس گستره وسیعی از مواد مختلف مانند عناصر خالص، آلیاژها، نیتریدها، اکسیدها، نانوکامپوزیت‌ها، نیمه‌رساناها و ترکیبات بین فلزی استفاده می‌شود. فیلم‌های نازک سنتز شده با این روش دانسیته و خلوص بالایی داشته و در کاربردهایی مانند قطعات الکترونیکی، لایه‌های نازک نیمه‌رسانا، لایه‌های نازک مورد استفاده در ابزارهای برشی و صنایع هوافضا استفاده می‌شوند. شکل 5 شمایی از دستگاه CVD مورد استفاده برای سنتز لایه‌های نازک را نشان می‌دهد.



شکل 5- شمایی از دستگاه CVD مورد استفاده برای سنتز لایه‌های نازک.

## 2-2-2- آبکاری الکتریکی (Electroplating)

آبکاری الکتریکی یک روش الکتروشیمیایی برای سنتز لایه‌های نازک فلزی روی زیرلایه‌های رسانا است. از مزایای این روش می‌توان به توانایی رسوب‌دهی فلزات خالص، آلیاژهای مختلف، مواد کامپوزیتی و همچنین توانایی لایه نشانی در دمای اتاق اشاره کرد. آبکاری الکتریکی، یک فرآیند پوشش‌دهی لایه نازک روی سطح فلزات مختلف به منظور بهبود و اصلاح خواص سطحی (از قبیل مقاومت به سایش، اکسیداسیون و خوردگی) است. قسمتی که قرار است پوشش روی آن رسوب داده شود، کاتد نام دارد. آند هم معمولاً از جنس فلزی است که قرار است در سمت دیگر آبکاری شود. هر دو جز در محلولی که الکترولیت نام دارد، غوطه‌ور می‌شوند. الکترولیت شامل یک یا چندین نمک فلزی محلول و همچنین یون است که اجازه جریان یافتن الکتریسیته را می‌دهد. منبع توان (ترانس) جریان مستقیم به آند را تأمین کرده و باعث اکسیداسیون اتم‌های فلزی موجود شده و اجازه می‌دهد تا در محلول حل شوند. یون‌های فلزی حل شده در محلول الکترولیت در فصل مشترک بین محلول و کاتد احیا شده و روی کاتد رسوب می‌کنند. نرخ انحلال آند برابر با نرخ رسوب‌گذاری روی کاتد است. با این روش یون‌های موجود در حمام الکترولیت به طور پیوسته توسط آند ذخیره‌سازی می‌شوند. شکل 6 شمایی از تجهیزات مورد استفاده در آبکاری الکتریکی را نشان می‌دهد.

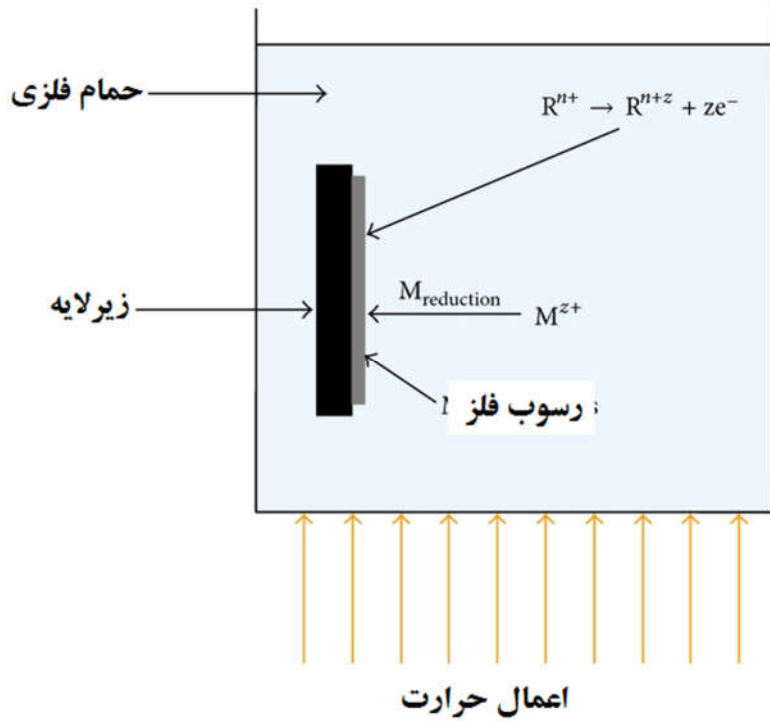


شکل 6- شمایی از تجهیزات مورد استفاده در آبکاری الکتریکی.

پارامترهای مؤثر بر خواص و ضخامت فیلم نازک سنتز شده با روش آبکاری الکتریکی عبارتند از: ترکیب شیمیایی الکترولیت، پایداری الکترولیت، PH حمام، دمای حمام، سرعت هم‌زدن حمام، چگالی جریان اعمالی به آند و سطح کاتد.

### 3-2-2- آبکاری الکترولس (Electroless Plating)

فرآیند آبکاری الکتریکی با فرآیند آبکاری بدون جریان الکتریکی (الکترولس) تفاوت‌هایی در نحوه اعمال پوشش و کیفیت پوشش اعمال شده دارند. پوشش‌های بدون جریان الکتریکی به منبع جریان خارجی متصل نبوده و تنها شامل یک الکتروود هستند. برای رسوب‌دهی این پوشش‌ها نیاز به وجود یک عامل احیاکننده وجود دارد. پوشش‌های حاصل از آبکاری الکتریکی دارای نرخ رسوب‌دهی بیشتر و به تبع آن، ضخامت بیشتر بوده و به زمان کمتری نیاز دارند؛ در حالی که آبکاری الکترولس، پوشش‌های نازک با کیفیت بالا تولید می‌کند. با این‌که روش الکترولس محدود به مس و نیکل است ولی بسیاری از محدودیت‌های روش آبکاری الکتریکی را ندارد. شکل 7 شمایی از تجهیزات روش الکترولس را نشان می‌دهد.



شکل 7- شمایی از تجهیزات روش الکترولس.

مزایای فرآیند رسوبدهی بدون جریان الکتریکی (الکترولس) نسبت به آبکاری الکتریکی عبارتند از:

- عدم نیاز به جریان الکتریسیته
- امکان لایه‌نشانی روی انواع سطوح مانند رسانا، نیمه‌رسانا و عایق
- یکنواختی بیشتر پوشش‌های سنتز شده به دلیل نبودن خطوط میدان
- قابلیت سنتز پوشش‌های سه بعدی
- توانایی افزایش زبری سطح
- امکان اصلاح شیمیایی سطح.

### 3- آنالیز و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک

روش‌های مشخصه‌یابی لایه‌های نازک مشابه با روش‌های آنالیز سطح هستند. مشخصه‌یابی لایه‌های نازک برای شناسایی نوع ماده، خصوصیات فیزیکی، ساختار و مورفولوژی آن‌ها انجام می‌گیرد. با توجه به این نکته که ضخامت مهم‌ترین ویژگی لایه‌های نازک است، بنابراین عمده‌ترین روش مشخصه‌یابی لایه‌های نازک عبارتند از:

- طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)
- طیف‌سنجی الکترون اوژه (Auger electron Spectroscopy; AES)
- طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه (Secondary Ion Mass Spectroscopy; SIMS)

#### 3-1- طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس

طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس که به‌عنوان طیف‌سنجی الکترونی برای آنالیز شیمیایی هم شناخته می‌شود، یک روش پرکاربرد و قدرتمند برای آنالیز سطوح و بررسی ترکیب شیمیایی سطوح مواد معدنی و آلی است. اساس این روش آنالیز حساس به سطح، برانگیختن اتم‌های سطح نمونه به کمک یک پرتو فوتونی و اندازه‌گیری انرژی فوتوالکترون‌های ساطع شده از سطح نمونه

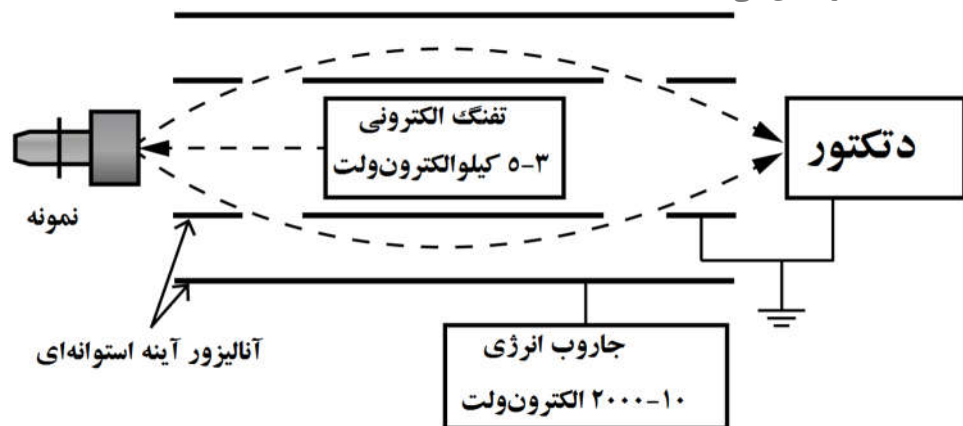
است. بنابراین، این روش یک روش مناسب برای آنالیز لایه‌های سطحی است. از آنجایی که انرژی اتصال الکترون در لایه‌های اتمی (Binding Energy) برای هر عنصر، مقدار مشخصی است، بنابراین با اندازه‌گیری این انرژی می‌توان به نوع عنصر موجود در سطح پی برد. در این روش علاوه بر آنالیز کمی و کیفی عناصر، امکان شناسایی ترکیبات شیمیایی هم وجود دارد. شکل 8 تصویری از دستگاه XPS را نشان می‌دهد.



شکل 8 - تصویری از دستگاه XPS.

### 3-2- طیف‌سنجی الکترون اوزه

طیف‌سنجی الکترون اوزه یکی از روش‌های متداول برای آنالیز سطح است که برای مشخصه‌یابی ترکیب شیمیایی سطح به کار می‌رود. در این روش پرتو الکترونی به بیرونی‌ترین لایه اتمی نمونه برخورد کرده و با برهم‌کنش الاستیک باعث کنده شدن الکترون‌های اوزه از سطح ماده می‌شود. در این روش با اندازه‌گیری انرژی جنبشی الکترون‌های اوزه، نوع و درصد عناصر شیمیایی نزدیک سطح نمونه مشخص می‌شود. بیشترین عمق آنالیز در این روش 5 نانومتر (15 لایه اتمی) است. شکل 9 شمایی از نحوه کار دستگاه AES را نشان می‌دهد.



شکل 9- شمایی از نحوه کار دستگاه AES.

### 3-3- طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه

روش‌های آنالیز مبتنی بر یون، به دلیل حساسیت و قابلیت آشکارسازی تغییرات ترکیب شیمیایی در عمق نمونه، به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. روش طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه یکی از روش‌های آنالیز ترکیب شیمیایی سطوح و لایه‌های نازک است که در آن پرتو شدید یون‌های متمرکز شده در محیط خلأ به‌طور مستقیم به سطح نمونه برخورد می‌کند. انتقال انرژی از یون‌های اولیه برخوردی به سطح نمونه باعث کندوپاش اتم‌ها و مولکول‌های سطح می‌شود. ذرات پراکنده شده از سطح که دارای بارهای مثبت و منفی هستند، یون ثانویه نامیده می‌شوند. با استفاده از این روش، نوع و مقدار عناصر موجود در سطح تا عمق 1-2 نانومتر قابل اندازه‌گیری است. شکل 10 تصویری از دستگاه SIMS را نشان می‌دهد.



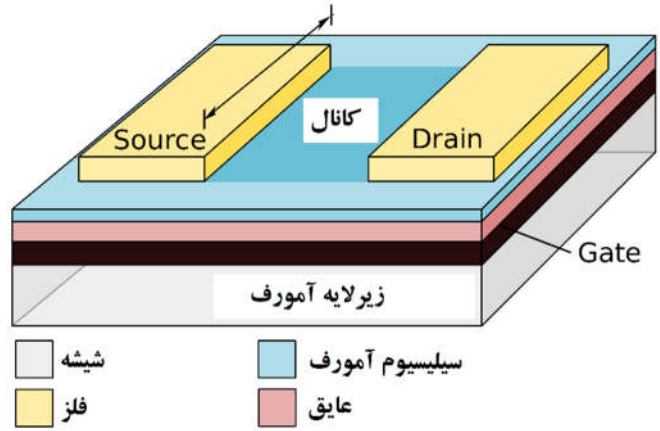
شکل 10- تصویری از دستگاه SIMS.

### 4- کاربرد لایه‌های نازک

امروزه استفاده از لایه‌های نازک در ساخت ادوات مدرن و پیچیده، رشد چشم‌گیری داشته است. از لایه‌های نازک می‌توان در زمینه‌های اپتیک، شیمی، مکانیک، مغناطیس و الکترونیک استفاده کرد. مهم‌ترین کاربردهای این لایه‌ها عبارتند از: ترانزیستور، مغناطیس‌های غول‌پیکر، سلول‌های خورشیدی، لنزها، ممانعت‌کننده‌ها در برابر خوردگی، عایق‌ها و ...

#### 4-1- ترانزیستور

ترانزیستور لایه نازک (Thin Film Transistor; TFT)، یکی از ترانزیستورهای اثرمیدان است که از سه لایه پوشش شامل یک لایه نازک فعال نیمه‌هادی، لایه دی‌الکتریک و لایه فلزی روی یک زیرلایه تشکیل می‌شود. از کاربردهای این ترانزیستورها می‌توان به ساخت نمایشگرهای کریستال مایع اشاره کرد. یکی دیگر از انواع ترانزیستورهای لایه نازک شامل یک لایه اکسیدی بین دو لایه فلزی و نیمه‌هادی (Metal-Oxide-Semiconductor Transistor; MOS) است که در ماکروالکترونیک کاربرد وسیعی دارد. جهت آشنایی بیشتر با ترانزیستورهای لایه نازک به مقاله "ترانزیستورهای لایه‌های نازک برپایه مواد نیمه‌هادی آلی" در سایت آموزش نانو مراجعه کنید. شکل 11 شمایی از ساختار ترانزیستور لایه نازک را نشان می‌دهد.



شکل 11- شمایی از ساختار ترانزیستور لایه نازک.

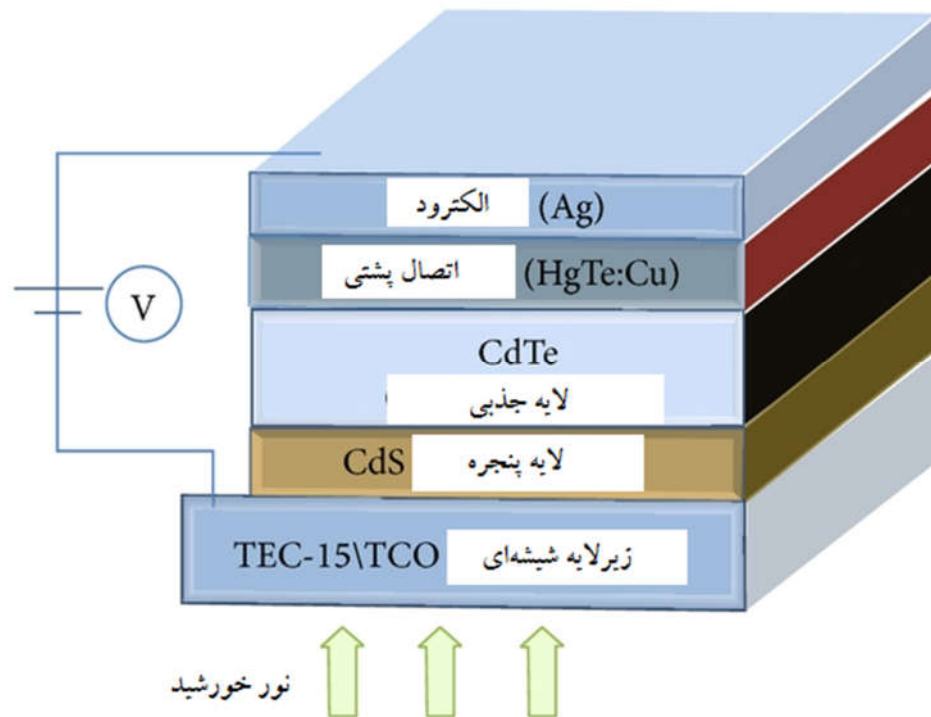
به عنوان مثال، از ترانزیستور لایه نازک سیلیکون آمورف هیدروژنه شده به دلیل امکان رسوبدهی در دمای پایین و پیچیده نبودن فرآیند پوششدهی آن در کاربردهای وسیعی مانند سوئیچینگ (Switching) نمایشگرهای کریستال مایع استفاده می شود. کارایی این ترانزیستورها بستگی شدیدی به کیفیت فصل مشترک بین لایه نازک و لایه دی الکتریک دارد.

#### 4-2- مغناطیس‌های غول پیکر

کاربرد مهم دیگر لایه‌های نازک در مغناطیس‌های غول پیکر است که ساده‌ترین نوع آن شامل یک لایه فرومغناطیس نانومتری (مانند نیکل) روی ساختار فلز غیرمغناطیسی (مانند مس) است. با قرار گرفتن این مغناطیس‌های غول پیکر در میدان مغناطیسی، رسانایی بسیار بالایی در آنها پدیدار می شود. به دلیل امکان افزایش شدید دانسیته ضبط مغناطیسی در ابزارهای حافظه توسط ساختارهای مبتنی بر مغناطیس‌های غول پیکر، از آنها در ساخت هدهای مغناطیسی (Reading Heads) استفاده می شود.

#### 4-3- سلول‌های خورشیدی

سلول خورشیدی یک قطعه الکترونیکی حالت جامد است که درصدی از انرژی خورشید را توسط اثر فوتوولتائیک به الکتریسیته تبدیل می کند. شکل 12 شمایی از ساختار سلول خورشیدی لایه نازک را نشان می دهد.



شکل 12- شمایی از ساختار سلول خورشیدی لایه نازک.

معمولاً برای استفاده از انرژی خورشیدی از صفحه‌های جمع‌کننده آلومینیوم-مس یا استیل گالوانیزه استفاده می‌شود. برای کاهش اتلاف حرارتی صفحات جمع‌کننده از طریق مکانیزم‌های هدایت و همرفت، آن‌ها را با لایه‌های نازک مانند  $\text{CuLaSe}_2$  و  $\text{O}_2\text{NiAl}_3$  ایزوله و ضدبازتاب می‌کنند. هم‌چنین، از سیلیسیوم پوشش داده شده با لایه نازک فسفر در تبدیل مستقیم لیزری انرژی خورشیدی به الکتریسیته استفاده می‌شود.

### نتیجه‌گیری

لایه نازک به لایه‌ای از مواد گفته می‌شود که دارای ضخامت نانومتری تا میکرومتری بوده و باعث ایجاد خواص جدید و متفاوت در سطح قطعات می‌شود. در این مقاله به بررسی روش‌های سنتز لایه‌های نازک و هم‌چنین روش‌های مشخصه‌یابی و کاربردها آن‌ها پرداخته شد. گفته شد که روش‌های سنتز لایه‌های نازک بسته به فرآیند لایه‌نشانی، منبع انرژی و محیط لایه‌نشانی به دو دسته عمده فیزیکی و شیمیایی تقسیم‌بندی می‌شوند. در روش‌های فیزیکی از ابزارهای مکانیکی، الکتروشیمیایی یا ترمودینامیکی برای تولید لایه نازک استفاده می‌شود. اشاره شد که روش‌های فیزیکی خود به دو دسته تبخیری و کندوپاش تقسیم می‌شوند. تأکید شد که در روش تبخیری، جنس و هندسه فیلامان گرم‌کننده تأثیر به‌سزایی روی سرعت پوشش‌دهی و خواص لایه نازک شده دارد. گفته شد که مقایسه روش‌های کندوپاش و تبخیر نشان می‌دهد که روش کندوپاش، روش بهتری برای سنتز لایه‌های نازک است. اشاره شد که روش‌های شیمیایی خود به سه دسته رسوب‌دهی شیمیایی بخار، آبکاری الکتریکی و آبکاری الکترولس تقسیم می‌شوند. تأکید شد که روش‌های مشخصه‌یابی لایه‌های نازک مشابه با روش‌های آنالیز سطح هستند. مهم‌ترین روش‌های آنالیز این لایه‌ها عبارتند از: طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس، طیف‌سنجی الکترون اوژه و طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه. از لایه‌های نازک می‌توان در زمینه‌های اپتیک، شیمی، مکانیک، مغناطیس و الکتریسیته استفاده کرد. مهم‌ترین کاربردهای این لایه‌ها عبارتند از:

ترازیستور، مغناطیس‌های غول‌پیکر، سلول‌های خورشیدی، لنزها، ممانعت‌کننده‌ها در برابر خوردگی و عایق‌ها.

منابع و مراجع



Gheorghiu, Anca, Ion Spanulescu, and Anda Gheorghiu. "Econophysical Approaches for the Direct Foreign Investments." arXiv preprint arXiv:1101.4675 (2011).

Ansari, Anees A., Mansour Alhoshan, Mohamad S. Alsalmi, and Abdull S. Aldwayyan. "Prospects of nanotechnology in clinical immunodiagnosics." *Sensors* 10, no. 7 (2010): 6535-6581.

Ellmer, Klaus, Andreas Klein, and Bernd Rech, eds. *Transparent conductive zinc oxide: basics and applications in thin film solar cells*. Vol. 104. Springer Science & Business Media, 2007.

Poortmans, Jef, and Vladimir Arkhipov, eds. *Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications*. Vol. 5. John Wiley & Sons, 2006.

Bates, J. B., N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, and J. D. Robertson. "Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries." *Journal of power sources* 43, no. 1-3 (1993): 103-110.

He, Yumin, Thomas Hamann, and Dunwei Wang. "Thin film photoelectrodes for solar water splitting." *Chemical Society Reviews* (2019).

Venkatasubramanian, Rama, Edward Siivola, Thomas Colpitts, and Brooks O'quinn. "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit." *Nature* 413, no. 6856 (2001): 597.

Carcia, P. F., A. D. Meinhardt, and A. Suna. "Perpendicular magnetic anisotropy in Pd/Co thin film layered structures." *Applied Physics Letters* 47, no. 2 (1985): 178-180.

خواص و روش‌های تولید نانو پوشش‌ها

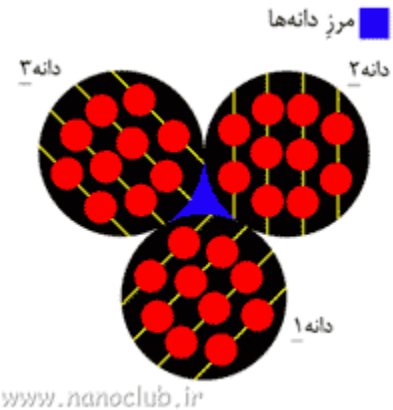
یکی از مهم‌ترین عواملی که باعث شد بشر اقدام به پوشش برخی از مواد به وسیله مواد دیگر کند، نیاز به بهبود خواص مهندسی این مواد بود. در این قسمت، ابتدا خواص مهندسی مواد را در سه دسته خواص شیمیایی، خواص مکانیکی و خواص فیزیکی توضیح می‌دهیم و سپس خواص مهندسی پوشش‌های معمولی و نانو پوشش‌ها را مقایسه می‌کنیم. روش‌های تشکیل نانو پوشش‌ها بر اساس سه روش تشکیل پوشش‌هاست. در ادامه مطالب این مقاله، روش‌های مختلف پوشش‌دهی مورد بحث قرار می‌گیرد.

### 1- خواص فیزیکی و شیمیایی نانو پوشش‌ها

گفتیم که یکی از مهم‌ترین عواملی که باعث شد بشر اقدام به پوشش برخی از مواد به وسیله مواد دیگر کند، نیاز به بهبود خواص مهندسی این مواد بود. در این قسمت، ابتدا خواص مهندسی مواد را در سه دسته خواص شیمیایی، خواص مکانیکی و خواص فیزیکی توضیح می‌دهیم و سپس خواص مهندسی پوشش‌های معمولی و نانو پوشش‌ها را مقایسه می‌کنیم. اختلاف نانو پوشش‌ها با پوشش‌های معمولی در ساختار و خواص‌شان است. پس با شناختن خواص و ساختار نانو پوشش‌ها می‌توان متوجه این اختلاف‌ها شد. خاصیت هر ماده مربوط به ذرات سازنده آن است. خواص پوشش، به دانه و ذرات تشکیل‌دهنده آن بستگی دارد. خواص شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی نانو پوشش‌ها خواصی هستند از قبیل مقاومت الکتریکی، نفوذپذیری، مقاومت نسبت به خوردگی، سایش، خاصیت مغناطیسی و غیره. این خواص تابع ساختار و اندازه دانه پوشش‌ها هستند. روشن است که استفاده از این خواص کاربردهای زیادی فراهم می‌کند. یکی از تفاوت‌های عمده میان نانو پوشش‌ها و پوشش‌های معمولی، مقاومت بالای نانو پوشش‌ها نسبت به خوردگی است.

### 1-1- خواص خوردگی

اتم‌ها در حوزه‌هایی به صورت منظم چیده شده‌اند. به این حوزه‌های منظم «دانه» می‌گویند. اگر سه دانه با هم برخورد کنند، به آن نقطه، «نقطه سه‌گانه» می‌گویند. این به آن می‌ماند که سه دایره با هم برخورد کنند. به خاطر شکل هندسی دایره، فضای خالی در محل اتصال ایجاد می‌شود که به آن «مرزدانه» می‌گویند. شکل زیر را ببینید. (شکل 1)



شکل 1. نحوه شکل‌گیری مرزدانه‌ها در بین دانه‌ها

اتم‌هایی که در مرز قرار دارند، متعلق به هیچ دانه‌ای نیستند. در نتیجه با اتم‌های کناری خود تعداد پیوند کمتری برقرار می‌کنند. وقتی ماده خورنده در پوشش نفوذ می‌کند، با اتم‌های مرزدانه پیوند تشکیل می‌دهد و مواد جدیدی درست می‌کند. مثلاً وقتی آب در آهن نفوذ می‌کند، زنگ آهن درست می‌کند که از نظر ترکیب، هم با آب و هم با آهن فرق دارد. به این ترتیب، باعث خوردگی می‌شود.

با این حساب، نانوپوشش‌ها باید بیشتر در معرض خوردگی باشند. پس چرا مقاوم‌ترند؟ در نانوپوشش‌ها مساحت مرزدانه زیاد است و این موجب خوردگی بیش از اندازه می‌شود. ولی این خوردگی در مرز اتفاق می‌افتد نه درون دانه. اما چون این نقاط پراکندگی یکنواختی دارند، بنابراین خوردگی یکنواخت‌تر است و خوردگی موضعی که ترک و شکست ایجاد می‌کند در کار نخواهد بود.

## 2-1- خواص مکانیکی

پوشش‌دهی و نانوپوشش‌ها خواص مناسب دیگری هم دارند که موجب استفاده فراوان از آنها شده است. تصور کنید که ماده نرمی داشته باشید و برای شما مهم است این ماده نرم باشد تا در برابر ضربه و دیگر بارها و نیروهای مکانیکی که به صورت ناگهانی اعمال می‌شوند نشکند. اما از طرفی این ماده همواره در تماس با یک ماده زیر است و بین این دو قطعه اصطکاک به وجود می‌آید. خوب واضح است که روی سطح ماده نرم شما همواره خش و خط می‌افتد و قطعه شما از بین خواهد رفت. برای حل این مشکل یک لایه از یک ماده سخت را روی سطح ماده اول می‌نشانند تا در برابر نیروهایی که در سطح ماده اعمال می‌شوند، مثل اصطکاک، مقاوم شود. از طرف دیگر، مغز قطعه هنوز نرم و انعطاف‌پذیر است. بنابراین، قطعه در برابر نیروهای ناگهانی مثل ضربه هم مقاوم خواهد بود. پس دیدید که چگونه خواص مکانیکی یک ماده — مثل سختی — را با پوشش‌دهی می‌توان بهبود بخشید.

حال توجه کنید که میزان سختی — یا همان مقاومت در برابر جسم فرورونده خارجی — به چند عامل بستگی دارد:

- یکی از این عوامل، نیروهای بین اتمی مواد هستند. این نیروها خاصیت ذاتی ماده هستند. مثلاً نیروی بین اتم‌های آهن، به علت پیوند فلزی بین اتم‌های آهن خیلی بیشتر از نیروهای اتمی بین اتم‌های گاز هلیوم‌اند که با پیوند واندروالسی به هم متصل می‌شوند. این امر در عمل هم قابل تصور است، چرا که اتم‌های گاز به راحتی، حتی با یک فوت، از هم جدا می‌شوند. این در حالی است که برای شکافت اتم‌های آهن باید نیروی بسیار زیاد صرف کرد.

- دومین عامل بسیار مؤثر در مقاومت مواد در برابر سختی، ساختار سطح مواد است. واضح است که اگر سطح مواد متخلخل و پر از ترک باشد، مقاومت مواد در برابر یک عامل فرورونده خارجی بسیار کمتر خواهد بود. با این تصور، با استفاده از فناوری نانو می‌توان ساختارهایی را تولید کرد که یا ترک‌های کمتری داشته باشند یا اندازه دانه آنها آن قدر کوچک باشند که وقتی عامل فرورونده خارجی به سطح ماده برخورد می‌کند، عملاً به مرزهای این دانه‌ها برخورد کند و چون مرزها محل بی‌نظمی اتم‌ها هستند و انرژی

پیوندها با پیوندهای داخل دانه فرق دارند (به طوری که از خود مقاومت بیشتری در برابر ماده فرورونده خارجی نشان می‌دهند)، پس ماده ریزدانه ما که دانه‌هایی در حد نانومتری دارد، مقاومت بیشتری در برابر سختی نشان می‌دهد. البته چنین پوشش‌هایی سایر خواص مکانیکی مثل خستگی را هم بهبود می‌بخشند، که به اختصار به آنها می‌پردازیم.

### 3-1- خستگی

برای درک خستگی، یک سیم را تصور کنید. برای پاره کردن آن چه می‌کنید؟ آیا آن را می‌کشید؟ البته اگر سیم پلاستیک یا نایلونی باشد شاید بتوان به این طریق سیم را پاره کرد، اما برای پاره کردن سیم فلزی باید چند بار آن را بالا و پایین کرد. در واقع، باید جهت نیرو را عوض کرد. نیروهایی که به این صورت با تغییر جهت وارد می‌شوند، در واقع مواد را خسته می‌کنند. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های مواد که مقاومت آنها را در برابر خستگی مشخص می‌کند، ویژگی‌های سطحی آنهاست که با نانو ساختار کردن سطح و ریزدانه کردن و البته کم کردن نقایص سطحی، مثل ترک، می‌توان این خواص را بهبود بخشید.

### 4-1- خواص فیزیکی

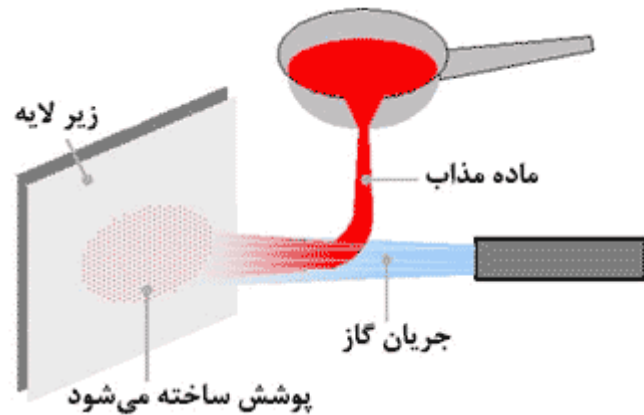
یکی از مهم‌ترین مزیت‌های پوشش‌دهی، بهبود خواص فیزیکی مثل هدایت الکتریکی است. همان‌طور که می‌دانید هدایت بارهای الکتریکی به وسیله ارتعاش اتم‌ها و برخورد آنها با هم انجام می‌شود. وقتی یک بار الکتریکی وارد مجموعه‌ای از اتم‌ها می‌شود، اتم‌ها سر جای خود می‌لرزند و ارتعاش می‌کنند. این ارتعاش باعث می‌شود بارهای الکتریکی در داخل یک مجموعه اتمی انتقال پیدا کنند. واضح است که اگر در این مجموعه جای یک اتم خالی باشد، در آن منطقه هدایت به خوبی انجام نمی‌شود. بنابراین، ماده هادی خوبی نخواهد بود و هر چه ماده منظم‌تر باشد این هدایت راحت‌تر انجام می‌شود. از طرف دیگر، باید بدانید که هر چه ماده بزرگ‌تر می‌شود، احتمال اینکه اتم‌ها سر جای خودشان قرار گرفته باشند کاهش می‌یابد و در واقع تعداد نقص‌های نقطه‌ای (وقتی در یک مجموعه منظم اتمی یک اتم نباشد، در واقع جای خالی یا اتم اضافی)، یا نقص‌های خطی (وقتی در یک مجموعه منظم اتمی یک ردیف اتم نباشد)، یا نقص‌های صفحه‌ای (وقتی در یک مجموعه منظم اتمی یک صفحه اتم نباشد) بیشتر می‌شود و هر چقدر تعداد این نواقص بیشتر باشد، خواص فیزیکی بیشتر افت می‌کنند. از این‌رو، در برخی از کاربردها مثل حسگرها (که در آنها یک انرژی به نوعی دیگر تبدیل می‌شود تا بتوان آن را آشکارسازی کرد) با نشان دادن لایه‌های نازک، خواص الکتریکی — مثل هدایت — بهبود می‌یابند.

### 2- نانوپوشش‌ها چگونه تولید می‌شوند؟

در قسمت‌های پیشین در مورد پوشش‌ها، علل استفاده از آنها، خواص پوشش‌ها و نانوپوشش‌ها صحبت کردیم. در این مقاله می‌خواهیم راجع به نحوه تولید نانوپوشش‌ها صحبت کنیم. در ابتدا باید خاطر نشان کرد که روش‌های تشکیل نانوپوشش‌ها بر اساس همان سه روش تشکیل پوشش‌هاست که در مقاله «[آشنایی با نانوپوشش‌ها](#)» ذکر شد. در ادامه، روش‌های مختلف پوشش‌دهی مورد بحث قرار می‌گیرد.

### 1-2- روش پاشش حرارتی

هنگامی که قصد دارید دو قطعه پلاستیکی را به هم بچسبانید، چه کار می‌کنید؟ آسان‌ترین راه (بدون استفاده از وسایل جانبی مانند چسب) ذوب کردن یک قطعه و فشردن آن روی قطعه دیگر است (شکل 2).

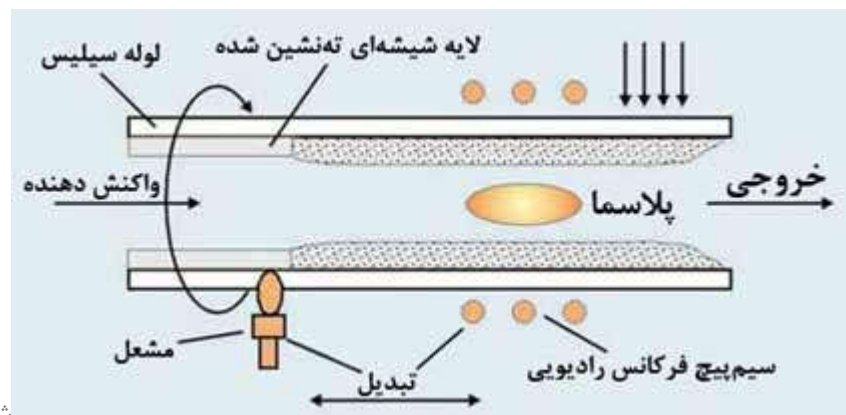


شکل 2- شماتیکی از روش پاشش حرارتی

برای تولید پوشش هم می‌توانیم همین عمل را با کمی تغییر انجام دهیم. در این حالت از پودر برای تولید پوشش استفاده می‌شود. به این صورت که پودر را با قدرت به سمت قطعه مورد نظر می‌پاشیم و در مسیر پاشش، پرتو لیزر را قرار می‌دهیم. پرتو لیزر با سرعت و قدرت زیاد محیط را گرم می‌کند و باعث می‌شود پودر در مسیر به صورت مذاب درآید. وقتی پودر با سطح تماس پیدا می‌کند، به علت اختلاف دما، پس از برخورد سریعاً سرد می‌شود و پوشش نانو ساختار را شکل می‌دهد. پس دیدیم که در تولید پوشش از این طریق از سازوکارهای دوم و سوم استفاده شد.

## 2-2- روش رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)

فرآیند CVD در فاز گازی انجام می‌شود. یعنی مواد واکنش‌زا گاز هستند و فرایندهای شیمیایی بین گازها صورت می‌گیرد. در شکل زیر گازها از یک دریچه وارد می‌شوند و بعد از رسوب بر روی یک زیرلایه، به صورت شیمیایی واکنش می‌دهند (شکل 3).



شکل 3- شماتیکی از روش CVD

این روش لایه‌نشانی ممکن است از طریق چند نوع واکنش شیمیایی انجام شود: الف) پیرولیز که در آن از دمای زیاد برای تجزیه ماده استفاده می‌شود؛ ب) فوتولیز که در آن از نور فرابنفش یا فروسرخ برای تجزیه ترکیب‌های گازی استفاده می‌شود. به خاطر دمای بالای فرآیند، لایه به سطح ماده نفوذ می‌کند و تشکیل یک لایه نازک آلیاژی می‌دهد. به عنوان مثال، مبنای این روش را می‌توان به صورت ذیل شرح داد: ماده مورد نظر با یک گاز یا بخار مخلوط می‌شود تا ترکیب فراری ایجاد شود. این ماده فرار به سطح زیرلایه منتقل و به خاطر گرمای زیاد روی زیرلایه نشانده می‌شود و پس از سرد شدن تشکیل یک لایه جامد نازک را می‌دهد.

این روش نیز مثل پاشش حرارتی از هر دو سازوکار شماره‌های 2 و 3 برای پوشاندن سطوح استفاده می‌کند.

### 3-2- لایه‌نشانی الکترولیتی کاتد

برای تولید پوشش‌های مقاوم به خوردگی، استفاده از اکسید همان فلز ساده‌ترین نوع پوشش است. اکسایش کاتد عموماً در تهیه لایه‌های اکسیدهای فلزهای معینی مثل آلومینیوم به کار می‌رود. قطعه‌ای که می‌خواهد پوشش داده شود، به قطب کاتد وصل می‌شود و در محلول الکترولیت قرار می‌گیرد. در این حالت اکسیژن‌های موجود در الکترولیت را جذب می‌کند. یون‌ها از میان لایه‌ای که اکسیده شده است به وسیله یک میدان الکتریکی تقویت و با اتم‌های قطعه فلزی ترکیب می‌شود و مولکول‌های اکسید را روی سطح تشکیل می‌دهد. معمولاً از نمک‌های مذاب مختلف، یا در برخی موارد از اسیدها، به عنوان الکترولیت استفاده می‌شود.

از نکاتی که باید مورد توجه قرار گیرد، ماده الکترولیت است. بعضی از الکترولیت‌ها فوراً اکسید تشکیل شده را در خود حل می‌کنند و در لایه ایجاد شده تخلخل ایجاد می‌کنند. نمونه‌ای از این روش، اکسید شدن آلومینیوم در اسیدسولفوریک یا سیترات آمونیوم است. این محلول‌ها روی اکسید هیچ اثر حلالیتی ندارند. بنابراین، با رسیدن به یک ضخامت مشخص (با ولتاژ ثابت) اکسایش متوقف می‌شود.

در سطح فلزهایی مانند آلومینیوم، ضخامت لایه نازک حدود سه چهار نانومتر است. مشخصاً در این روش از سازوکار دوم برای پوشاندن سطوح استفاده می‌شود.

### 4-2- روش نیتروژناسیون

می‌دانیم که اتم نیتروژن کوچک است و به همین علت به راحتی می‌تواند به درون سطح اکثر مواد نفوذ کند. حال اگر اتم نیتروژن بتواند چند نانومتر داخل سطح نفوذ کند، یک نانوپوشش تولید کرده است. ترکیب نیتروژن با موادی مانند فولاد، یک ماده سخت تولید می‌کند. فولادهایی که با نیتروژن پوشش می‌شوند، عموماً کربن کمتری دارند، چون کربن کم باعث نرمی می‌شود. در واقع، هر چه سختی کمتر شود، نرمی بیشتر می‌شود. در عین حال، اگر کربن فولاد زیاد باشد، نیتروژن با کربن ترکیب می‌شود و این ترکیب برای افزایش سختی مناسب نیست. پس دیدیم که در این روش نیز به صورت غیرمستقیم از سازوکار سوم برای نفوذ اتم‌ها و ایجاد پوشش استفاده شد.

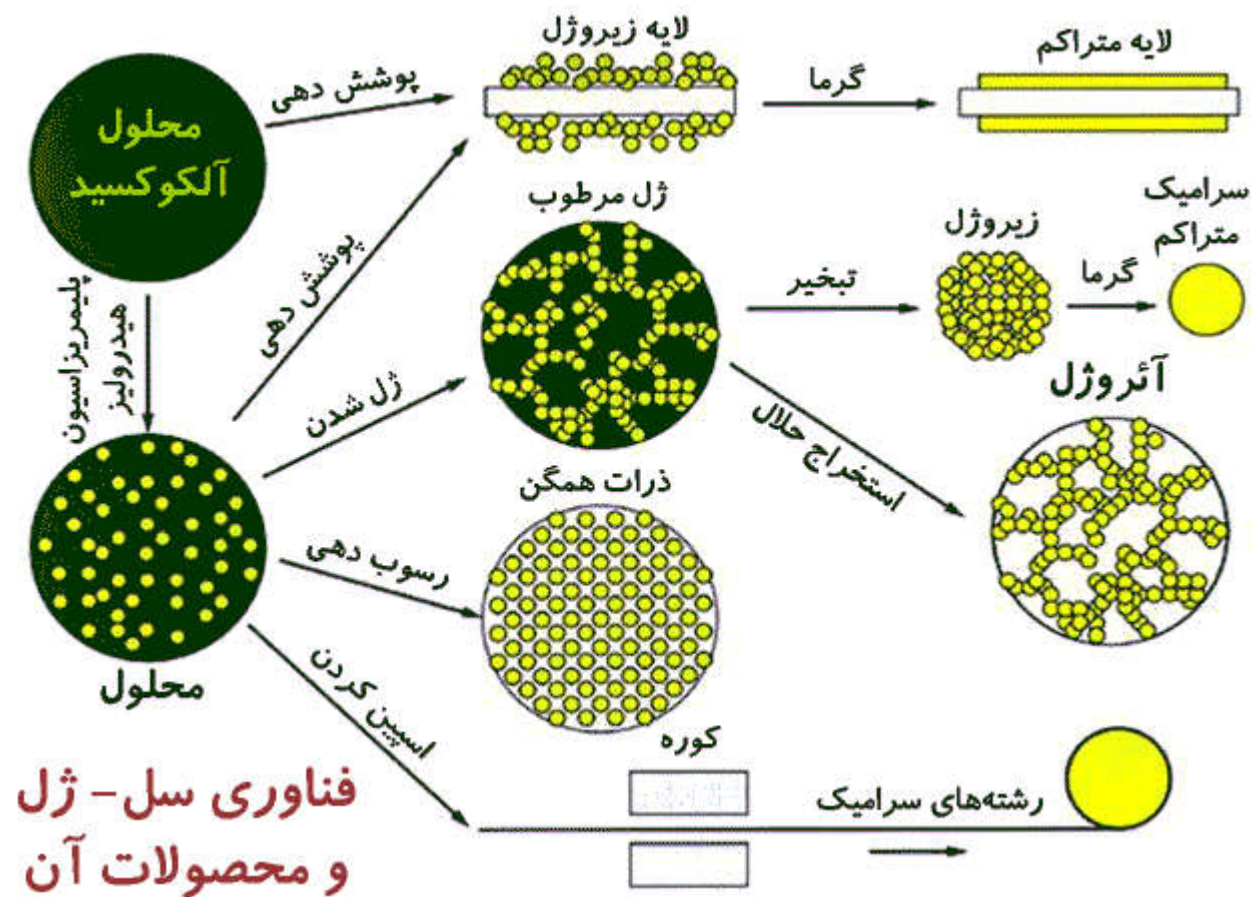
### 5-2- روش رسوب‌دهی فیزیکی از فاز بخار

واضح است که در اثر گرم کردن ماده (جامد یا مایع) اتم‌ها یا مولکول‌ها از روی سطح آزاد می‌شوند. برای آنکه مولکولی بتواند سطح خود را ترک کند، باید مؤلفه عمودی نیرو که نتیجه حرارت است بزرگ‌تر از نیروی جاذبه بین مولکولی باشد. پس با افزایش دما تعداد ذره‌هایی که از سطح کنده می‌شوند افزایش می‌یابد. وقتی اتم‌های کنده شده از سطح به مقدار معینی رسیدند، واکنش‌های شیمیایی در حالت بخار صورت می‌گیرند. بعد از آن بخار سرد می‌شود و یک لایه نازک روی سطح ایجاد می‌شود. در روش‌های رسوب‌نشانی، به علت وجود انواع روش‌های تبخیر، روش‌های مختلفی برای پوشش‌دهی داریم. اما برای اغلب مواد فقط یک روش تبخیر بهینه وجود دارد. تبخیر بهینه به روش تبخیر، دمای تبخیر و سرعت تبخیر مربوط می‌شود و درجه خلوص لایه نیز وابسته به سیستم تبخیر است.

روش‌های مختلف تبخیر عبارتند از گرم کردن مقاومتی مستقیم، گرم کردن به وسیله باریکه الکترونی، روش جرقه‌ای و غیره. در رسوب‌دهی فیزیکی بخار هم از سازوکارهای دوم و سوم استفاده شده است.

### 6-2- روش سل - ژل

در این روش در واقع از اصل محلول سازی و رسوب دهی جامدات در مایعات با استفاده از تغییر پارامترهایی مثل دما استفاده می‌کنیم و محصولاتی مثل پوشش و پودر را به دست می‌آوریم. برای این کار، ابتدا از ماده‌ای که می‌خواهیم پوشش دهیم یک محلول تهیه می‌کنیم و بعد با حرارت دادن این محلول آن را تبدیل به یک ماده ژلاتینی می‌کنیم. با ادامه حرارت دادن، مواد معلق در محلول را روی ماده پذیرنده پوشش رسوب می‌دهیم. حال این رسوب می‌تواند به صورت یک لایه پیوسته باشد که در آن صورت یک لایه نانومتری تشکیل می‌شود. یا اگر ضخامت این لایه از 100 نانومتر بیشتر باشد، به علت اینکه از ذرات نانومتری تشکیل شده است، یک لایه نانوساختار است. اما باید دقت کرد که دما و سرعت حرارت دهی و ... ممکن است باعث شود که به جای یک لایه پیوسته، مجموعه‌ای از ذرات تشکیل دهنده لایه به صورت پودر تشکیل شوند. البته باید یادآور شد که پوشش‌هایی که از این روش تولید می‌شوند، دارای تخلخل‌هایی هستند که خواص آنها را ضعیف می‌کند. کاملاً واضح است که در این روش از سازوکار سوم استفاده شده است. در شکل 4 نمایی از تولید محصولات به روش سل - ژل را مشاهده می‌کنید.



شکل 4- محصولات قابل تولید با فرایند سل ژل مواد نانومتخلخل-1

مواد نانومتخلخل (Nanoporous Materials) دارای حفره‌هایی در ابعاد نانو هستند. سطح ویژه بالا و گزینش پذیری شکل و اندازه (Size and Shape Selectivity) از مهم‌ترین ویژگی‌های این مواد به‌شمار می‌روند که باعث کاربرد گسترده آنها در صنایع مختلف مانند کاتالیست‌ها، تصفیه آب و جداسازی آلاینده‌ها شده است. پیشرفت خواص و کاربردهای این مواد وابسته به ساخت مواد نانومتخلخل با ساختار بهینه و کنترل شده است. در این مقاله، به طور اجمالی به معرفی نانومواد متخلخل پرداخته

می‌شود و انواع دسته‌بندی‌های این مواد مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. سپس انواع مواد نانومتخلخل معدنی و آلی و هم‌چنین روش‌های سنتز، مشخصه‌یابی و کاربردهای این مواد به طور مفصل مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

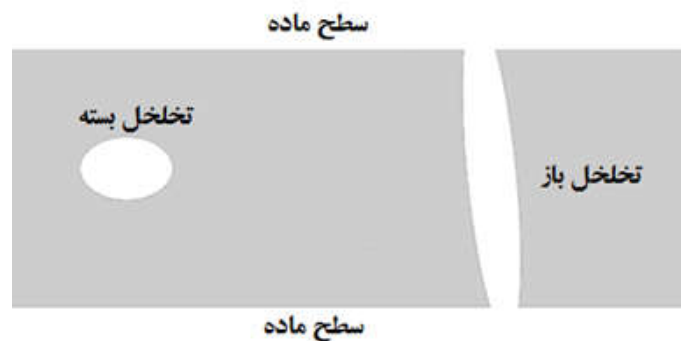
## 1- مقدمه

مواد نانومتخلخل دارای حفره‌هایی در ابعاد نانو هستند؛ به طوری که حجم زیادی از ساختار آن‌ها را فضای خالی تشکیل می‌دهد. از ویژگی‌های مهم این مواد می‌توان به نسبت سطح به حجم (سطح ویژه) بسیار بالا، نفوذپذیری یا تراوایی (Permeability) زیاد، گزینش‌پذیری خوب و مقاومت گرمایی و صوتی مناسب اشاره کرد. به دلیل دارا بودن چنین ویژگی‌های مطلوبی، از این مواد در کاربردهای حساس و متنوع مانند تبادل گر یونی (ion exchanger)، جداسازی و حذف آلاینده‌ها، کاتالیزورها، حسگر (در کاربردهای زیستی)، غشا (Membrane) و مواد عایق استفاده می‌شود. مشهورترین و متداول‌ترین مواد نانومتخلخل عبارتند از: زئولیت، کربن و سیلیکای نانومتخلخل.

## 2- تعریف تخلخل

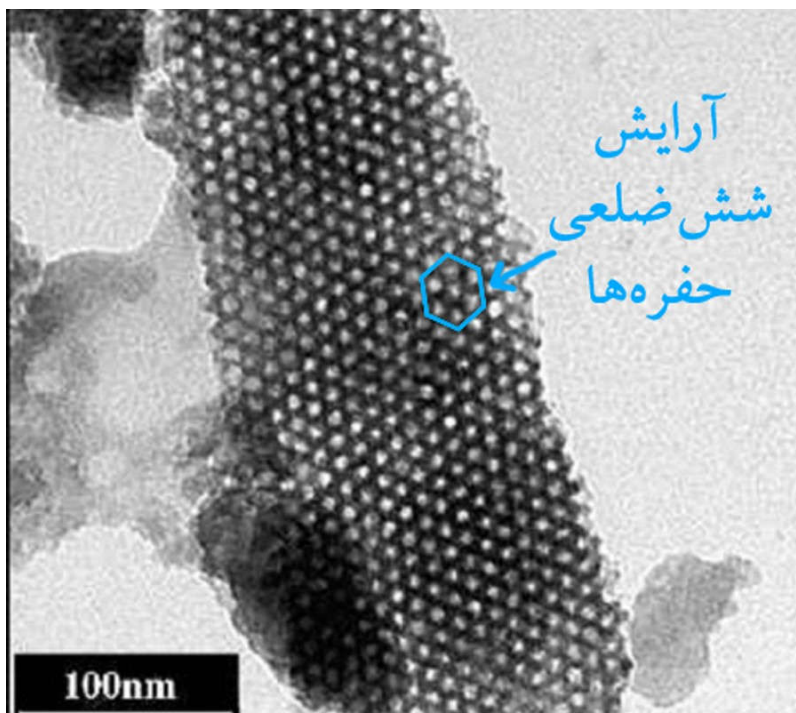
به نسبت حجمی فضای خالی ماده به حجم کل آن، تخلخل (Porosity) گفته می‌شود. تخلخل به صورت عددی در محدوده 0-1 و به صورت درصدی در محدوده 0-100 گزارش می‌شود. به موادی که مقدار تخلخل آن‌ها بین 2/0 تا 95/0 باشد، مواد متخلخل گفته می‌شود. تخلخل یا حفره خود به دو دسته باز (open pore) و بسته (close pore) تقسیم‌بندی می‌شود. حفره باز به حفراتی اطلاق می‌شود که متصل به سطح آزاد ماده هستند. از این حفرات در کاربردهایی مانند فیلتراسیون (filtration)، جداسازی آلاینده‌ها و کاربردهایی شیمیایی از قبیل کاتالیزور و کروماتوگرافی استفاده می‌شود. برای مطالعه بیشتر در مورد کروماتوگرافی به پیوست 1 در انتهای متن مراجعه کنید.

به حفره‌ای که دور از سطح آزاد ماده است، حفره بسته (Closed Pore) گفته می‌شود. حضور این حفرات نقشی در کاربردهای شیمیایی ماده نانومتخلخل نداشته و تنها باعث افزایش مقاومت گرمایی و صوتی و هم‌چنین کاهش وزن ماده می‌شود. شکل 1 شمایی از حفرات باز و بسته را نشان می‌دهد.



شکل 1- شمایی از حفرات باز و بسته

حفره‌ها دارای شکل‌های گوناگون مانند کروی، استوانه‌ای، شیلی، قیفی‌شکل و یا آرایش شش‌ضلعی (hexagonal) هستند. هم‌چنین حفره‌ها می‌توانند صاف، خمیده و همراه با چرخش و پیچش باشند. شکل 2 تصویر میکروسکوپ الکترونی از ماده نانومتخلخل با آرایش شش‌ضلعی حفرات استوانه‌ای را نشان می‌دهد.



شکل 2- تصویر میکروسکوپ الکترونی از ماده نانومتخلخل با آرایش شش ضلعی حفره‌های استوانه‌ای.

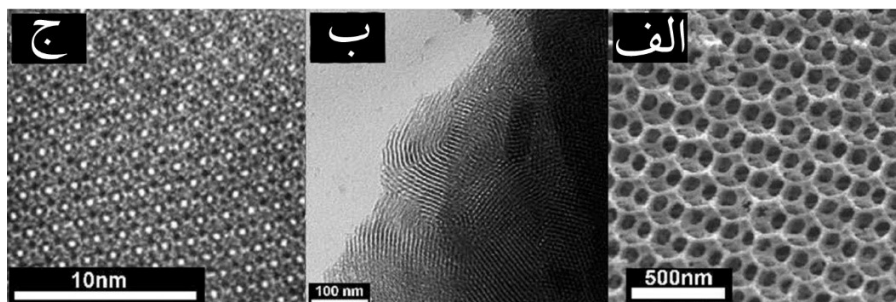
### 3- دسته‌بندی مواد نانومتخلخل

مواد نانومتخلخل را می‌توان بر حسب اندازه حفره‌ها، مواد تشکیل‌دهنده و نظم ساختار بلوری تقسیم‌بندی کرد.

#### 3-1- اندازه حفره‌ها

اتحادیه جهانی شیمی محض و کاربردی (International Union of Pure and Applied Chemistry; IUPAC) مواد متخلخل را بر حسب اندازه حفرات آن‌ها به سه دسته میکرومتخلخل، مزومتخلخل و ماکرومتخلخل دسته‌بندی کرده است:

1. میکرومتخلخل (Microporous): این مواد دارای حفره‌هایی با قطر کمتر از 2 نانومتر هستند.
  2. مزومتخلخل (Mesoporous): این مواد دارای حفره‌هایی با قطر 2 تا 50 نانومتر هستند.
  3. ماکرومتخلخل (Macroporous): این مواد دارای حفره‌هایی با قطر بیشتر از 50 نانومتر هستند.
- معمولاً در علم نانو، عبارت نانومتخلخل (nanoporous) برای مواد متخلخل با حفراتی با قطر کمتر از 100 نانومتر به کار می‌رود. شکل 3 تصاویر میکروسکوپ الکترونی از مواد ماکرو، مزو و میکرومتخلخل را نشان می‌دهد.



شکل 3- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از مواد (الف) ماکرومتخلخل، (ب) مزومتخلخل و (ج) میکرومتخلخل.



## 3-2- مواد تشکیل دهنده

نوع دیگری از دسته‌بندی مواد نانومتخلخل، تقسیم آن‌ها بر اساس ترکیب شیمیایی آن‌ها است. از این دیدگاه، مواد نانومتخلخل به دو دسته آلی و معدنی دسته‌بندی می‌شوند. به دلیل اهمیت بالای این نوع دسته‌بندی، در بخش بعدی به‌طور مفصل به مواد نانومتخلخل آلی و معدنی پرداخته خواهد شد.

## 3-3- نظم ساختار بلوری

مواد نانومتخلخل بر اساس نظم موجود در ساختار خود به دو دسته منظم و بی‌نظم تقسیم‌بندی می‌شوند:

1. ساختارهای بلوری یا منظم (Ordered) که دارای یک نظم بلند دامنه در ساختار خود هستند.
2. ساختارهای آمورف یا بی‌شکل (Amorphous) که فاقد نظم بلند دامنه در ساختار خود بوده و ممکن است فقط قسمت‌هایی از آن‌ها به‌طور مجزا دارای نظم کریستالی کوتاه دامنه باشند.

## 4- مواد نانومتخلخل آلی

مواد نانومتخلخل آلی به دو دسته کربنی و پلیمری (بسیاری) تقسیم‌بندی می‌شوند:

**1) مواد نانومتخلخل کربنی:** کربن فعال (activated carbon)، کربنی با حفره‌های بسیار زیاد بوده و مهم‌ترین کربن از دسته مواد میکرومتخلخل به‌شمار می‌رود. طبق تعریفی دیگر، کربن فعال به گروهی از مواد کربنی با سطح داخلی بالا گفته می‌شود که به دلیل مساحت داخلی قابل توجه، ساختار بسیار متخلخل، ظرفیت جذب بالا و قابلیت فعال‌سازی مجدد سطح، به‌طور گسترده‌ای در جداسازی بو، رنگ و مزه از آب مورد استفاده در مصارف صنعتی و خانگی و همچنین در تصفیه هوا مورد استفاده قرار می‌گیرد. هزینه پایین‌تر این ماده نانومتخلخل معدنی نسبت به مواد نانومتخلخل آلی مانند زئولیت، باعث گسترش استفاده از آن شده است. شکل 4 تصویری از کربن فعال نانومتخلخل را نشان می‌دهد.



شکل 4- تصویری از کربن فعال نانومتخلخل.

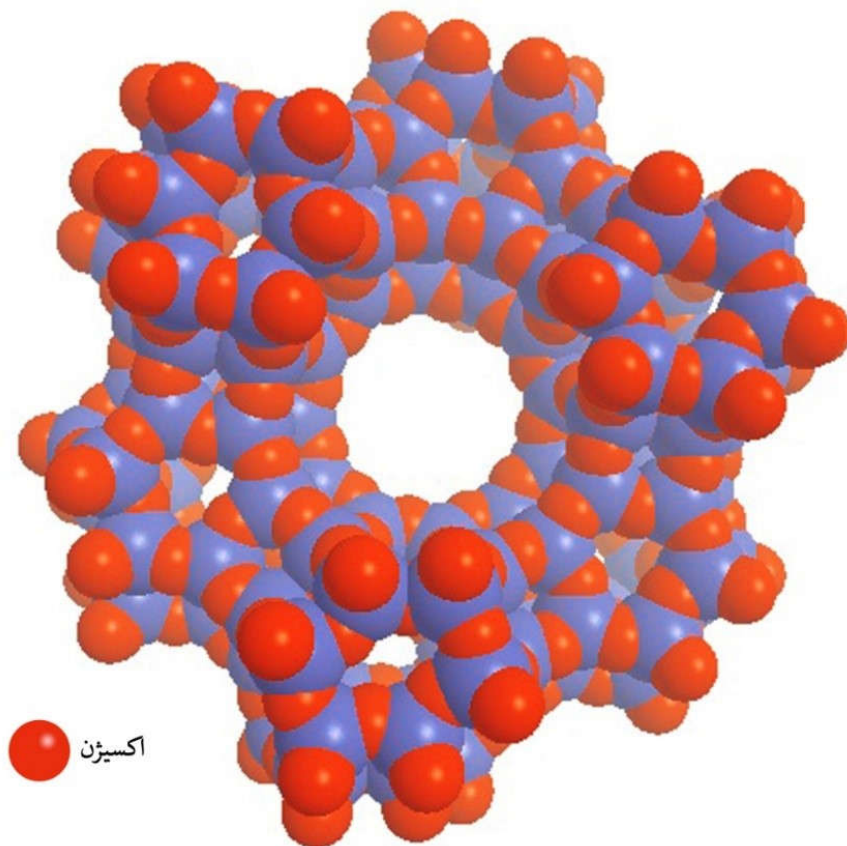
**(2) مواد نانومتخلخل پلیمری:** مواد نانومتخلخل پلیمری به دلیل دارا بودن ساختار انعطاف پذیر، دارای حفره‌های پایدار نبوده و تنها چند ترکیب محدود از این نوع مواد نانومتخلخل در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد.

## 5- مواد متخلخل معدنی

### 5-1- مواد میکرومتخلخل

#### 5-1-1- زئولیت

زئولیت‌ها مهم‌ترین و متداول‌ترین ترکیبات میکرومتخلخل هستند که دارای ساختار منظم بلوری بوده و ساختار آن‌ها حاوی حفره‌هایی با بار ذاتی منفی است. معمولاً ساختار زئولیتی از شبکه بلوری چهاروجهی (tetrahedral) با چهار اتم اکسیژن در گوشه‌ها و یک اتم مرکزی مثل آلومینیوم، سیلیکون، گالیوم یا فسفر تشکیل می‌شود. زئولیت‌ها به دو دسته اصلی آلومینوفسفات‌ها (aluminophosphates) و آلومینوسیلیکات‌ها (aluminosilicates) تقسیم‌بندی می‌شوند. ویژگی‌هایی بارز این مواد میکرومتخلخل شامل قدرت اسیدی بالا، گزینش پذیری مناسب، سطح ویژه زیاد و پایداری گرمایی بالا است. از این مواد میکرومتخلخل در کاتالیست‌ها، تبادل گرهای یونی و مش‌های (غربال‌های) مولکولی (molecular sieves) استفاده می‌شود. شکل 5 شمایی از ساختار زئولیت میکرومتخلخل را نشان می‌دهد.



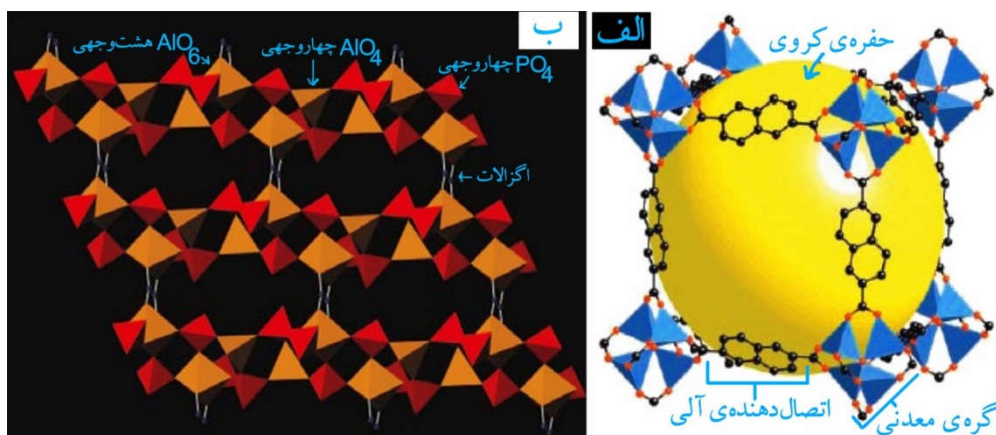
شکل 5- شمایی از ساختار زئولیت میکرومتخلخل که در آن اتم‌ها قرمز نشان‌دهنده اکسیژن و اتم‌های آبی آلومینیوم یا سیلیکون هستند.

#### 5-1-2- چارچوب فلزی-آلی (Metal-Organic Framework; MOF)

مواد میکرومتخلخل MOF از واحدهای یون فلزی یا خوشه (Cluster) معدنی و گروه‌های آلی به عنوان اتصال‌دهنده تشکیل شده‌اند. اتصال این یون‌های فلزی یا خوشه‌های معدنی باعث تشکیل حفره‌هایی با شکل معین مانند کره یا هشت‌وجهی می‌شود. ویژگی بارز این مواد میکرومتخلخل، چگالی کم و سطح ویژه بالای آن‌ها است. جهت آشنایی بیشتر با چارچوب‌های فلز-آلی به مقاله "دسته جدیدی از ترکیبات متخلخل: چارچوب‌های فلز-آلی" در سایت آموزش نانو مراجعه کنید.

### 3-1-5- هیبریدهای آلی- معدنی (Inorganic-organic Hybrids)

این دسته از مواد میکرومتخلخل، از اتصال قطعات معدنی توسط واحدهای آلی تشکیل می‌شوند. شکل 6 شمایی از مواد میکرومتخلخل چارچوب آلی-فلزی و هیبریدهای آلی-معدنی را نشان می‌دهد.

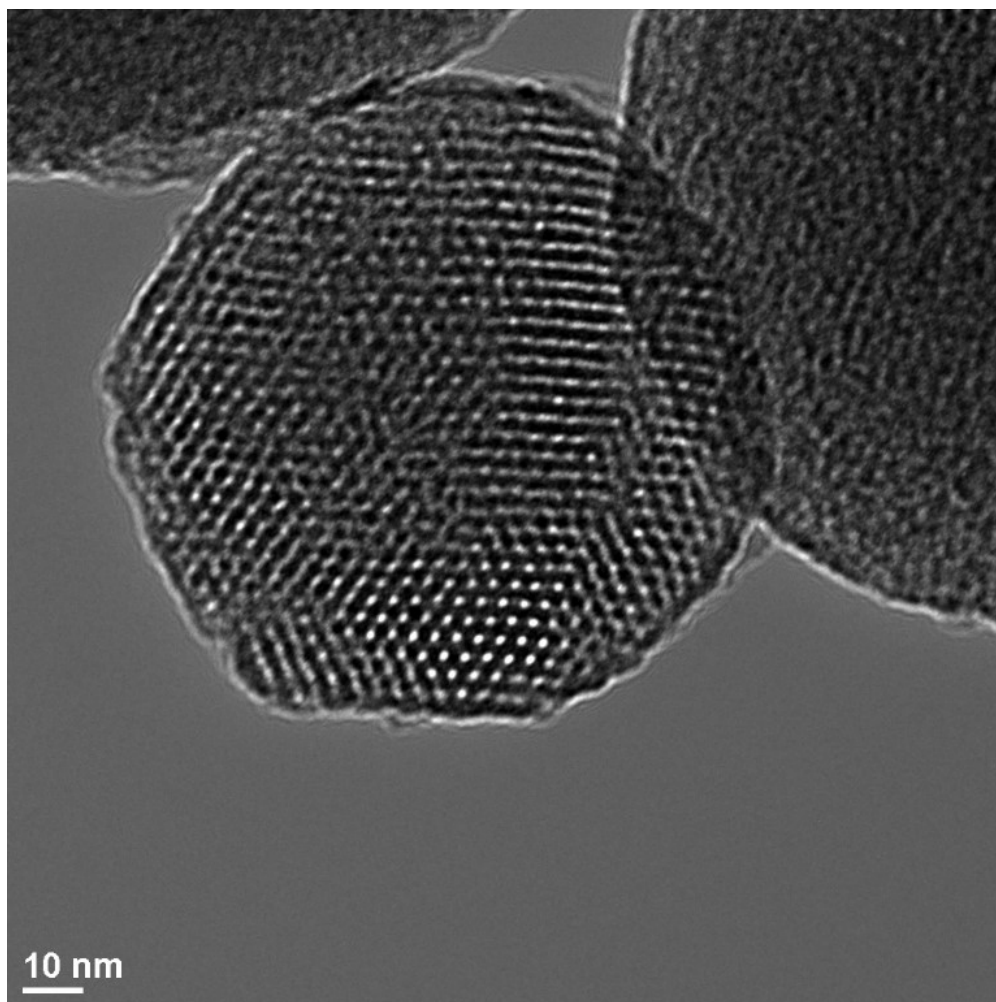


شکل 6 - شمایی از مواد میکرومتخلخل (الف) چارچوب آلی-فلزی و (ب) هیبریدهای آلی-معدنی که شامل لایه‌های معدنی و اتصال‌دهنده آلی (اگرالات) است.

### 2-5- مواد مزومتخلخل

#### 1-2-5- سیلیکا

مواد مزومتخلخل سیلیکا جز آخرین دستاوردها در زمینه نانوتکنولوژی محسوب می‌شوند. از متداول‌ترین انواع سیلیکای مزومتخلخل می‌توان به ترکیبات (Mobile Composition of Matter; MCM-44) و (Santa Barbara Amorphous; SBA-15) اشاره کرد. از سیلیکای مزومتخلخل در دارورسانی، ذخیره‌سازی انرژی حرارتی و حسگرهای زیستی استفاده می‌شود. شکل 7 تصویر TEM از سیلیکای مزومتخلخل را نشان می‌دهد.



شکل 7- تصویر TEM از سیلیکای مزومتخلخل.

### 2-2-5- اکسید، نیتريد و سولفيد فلزات

مواد نانومتخلخل سنتز شده از اکسید، نیتريد و سولفيد فلزات مختلف شامل تیتانیوم دی‌اکسید، روی اکسید، زیرکونیوم دی‌اکسید، آلومینا، نیتريد بور و سولفيد مس بوده و فعالیتی بسیار بیشتر از حالت بدون تخلخل خود دارند.

### 3-5- مواد ماکرومتخلخل

#### 1-3-5- بلور کلوییدی (Opal or Colloidal Crystal)

این مواد ماکرومتخلخل از مجموعه کره‌هایی مانند سیلیکا ساخته می‌شوند. فضای بین این کره‌ها خالی است. در بلور کلوییدی معکوس (inverted crystal)، کره‌ها توخالی بوده و فضای بین آن‌ها پر است. جدول 1 نشان‌دهنده مقایسه‌ای بین خواص مختلف انواع مواد متخلخل با ترکیب شیمیایی و اندازه حفرات مختلف است.

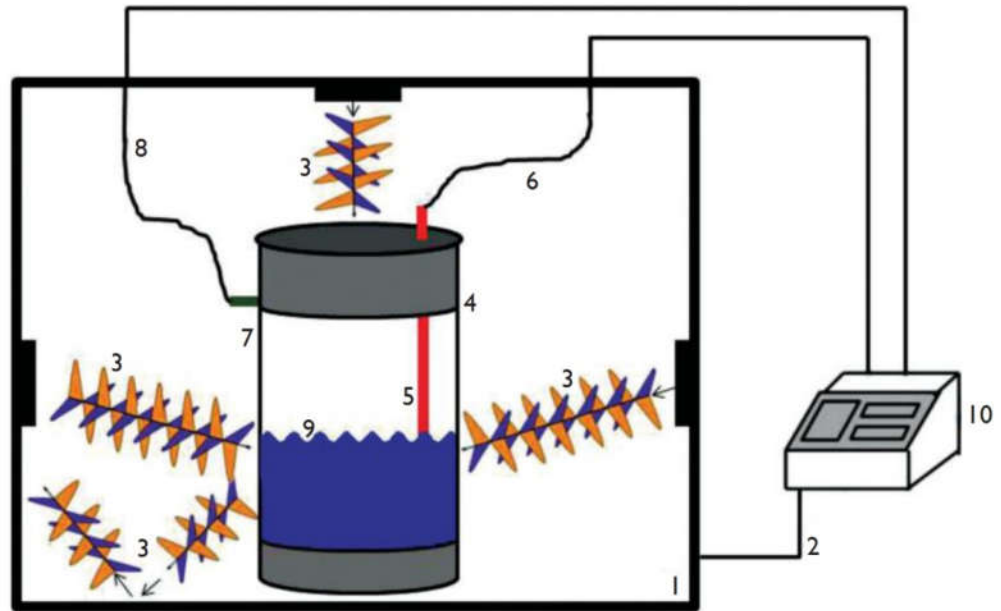
جدول 1- مقایسه‌ای بین خواص مختلف انواع مواد متخلخل (میکر، مزو و ماکرو) با ترکیب شیمیایی و اندازه حفرات مختلف.

اندازه‌ی حفره	بسیار	کربن	شیشه	زئولیت‌ها	اکسیدها	فلزی
مزو- ماکرو	مزو- ماکرو	میکرو- مزو	مزو- ماکرو	میکرو- مزو	میکرو- مزو	مزو- ماکرو
تخلخل	بیش از ۰/۶	۰/۳ تا ۰/۶	۰/۳ تا ۰/۶	۰/۳ تا ۰/۷	۰/۳ تا ۰/۶	۰/۱ تا ۰/۷
تراوایی	کم تا متوسط	کم تا متوسط	زیاد	کم	کم تا متوسط	زیاد
استحکام	کم تا متوسط	کم	قوی	ضعیف	ضعیف تا متوسط	قوی
پایداری گرمایی	کم	زیاد	خوب	متوسط تا زیاد	متوسط تا زیاد	زیاد
پایداری شیمیایی	کم تا متوسط	زیاد	زیاد	زیاد	خیلی زیاد	زیاد
هزینه	کم	زیاد	زیاد	کم تا متوسط	متوسط	متوسط
عمر	کوتاه	بلند	بلند	متوسط تا بلند	بلند	بلند

## 6- روش‌های رایج سنتز

### 6-1- روش هیدروترمال به کمک ریزموج (Microwave assisted Hydrothermal)

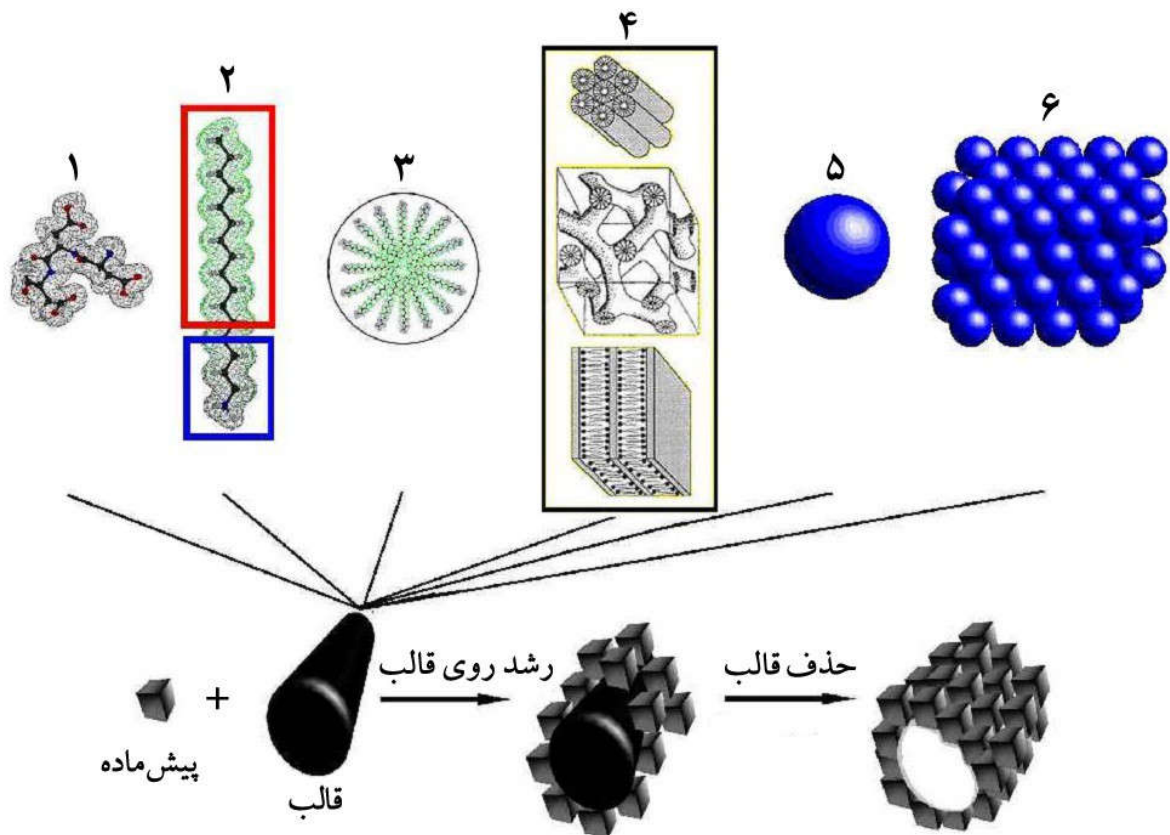
روش سنتز هیدروترمال که با نام روش شیمیای تر (wet-chemical) هم شناخته می‌شود، یک روش با فشار متوسط برای سنتز مواد نانومتخلخل است که در یک محلول آبی انجام می‌گیرد. در این روش، محلول آبی موجود در یک اتوکلاو تا دمای 200 درجه کلون حرارت داده شده و فشار آن به تدریج افزایش می‌یابد تا به مقدار مشخصی برسد. برای سنتز مواد نانومتخلخل، ژل آبی شامل مواد اولیه و مواد کمکی واکنش مانند عامل‌های هدایت ساختار (Structure-directing Agents)، محیط واکنش را تشکیل داده و گرمای واکنش توسط امواج ریزموج تأمین می‌شود. شکل 8 شمایی از اصول سنتز مواد نانومتخلخل با روش هیدروترمال به کمک ریزموج را نشان می‌دهد.



شکل 8- شمایی از اصول سنتز مواد نانومتخلخل با روش هیدروترمال به کمک ریزموج: (1) اجاق ریزموج، (2) خط کنترل نیروی ریزموج، (3) تابش ریزموج ایده آل شده، (4) محفظه واکنش، (5) حسگر دما، (6) خط کنترل دما، (7) مقیاس، (گیج) فشار، (8) خط کنترل فشار، (9) واکنش‌گرهای موجود در محلول و (10) خط کنترل.

## 2-6- روش سنتز با استفاده از الگو (Templated Synthesis)

در این روش، از مولکول یا دسته‌ای از مولکول‌ها با شکل هندسی مشخص به‌عنوان قالب برای ایجاد حفره‌ها استفاده شده و بعد از رشد ماده روی مولکول‌ها، قالب توسط روش‌های فیزیکی و شیمیایی حذف می‌شود. مزیت اصلی این روش، کنترل دقیق شکل و اندازه حفره‌ها است. شکل 9 شمایی از مراحل سنتز مواد نانومتخلخل با استفاده از الگو همراه با الگوهای متداول در این روش را نشان می‌دهد.



شکل 9 - شمایی از مراحل سنتز مواد نانومتخلخل با استفاده از الگو همراه با الگوهای متداول در آن: 1- تک مولکول، 2- مولکول دوگانه دوست (که شامل یک رشته آلی چربی دوست (قرمز) و یک سر آب دوست (آبی) است؛ 3. مایسل (Micelle) که خوشه‌ای از مولکول‌های دوگانه است؛ 4- مواد پیچیده‌تر، 5. ساختار کروی و 6. دسته‌ای از ساختارهای کروی.

### 7- مشخصه‌یابی و اندازه‌گیری تخلخل

مشخصه‌یابی و اندازه‌گیری مقدار تخلخل مواد نانومتخلخل امکان شناخت خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی آن‌ها را فراهم کرده و باعث استفاده مطلوب از آن‌ها در کاربردهای متنوع می‌شود. خواص مهم تخلخل‌ها که با استفاده از این مشخصه‌یابی مورد مطالعه قرار می‌گیرند عبارتند از: اندازه و شکل حفره‌ها، شیارها و مجراها و توانایی غریبال کردن مولکول‌ها. هم‌چنین، امکان بررسی کئوردیناسیون، فعالیت، گزینش‌پذیری و حالت اکسایش و قدرت پیوند مواد نانومتخلخل با روش‌های مشخصه‌یابی وجود دارد.

#### 7-1- روش مبتنی بر میکروسکوپ‌های الکترونی

مهم‌ترین مزیت این روش، دستیابی به تصویری واضح از ساختار ماده نانومتخلخل است. روش میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope; SEM) تصاویر واضحی از مورفولوژی مواد نانومتخلخل را فراهم می‌کند. هم‌چنین، از میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (High Resolution Transmission Electron Microscope; HRTEM) برای مطالعه ترکیبات جامد مزومتخلخل و بی‌شکل استفاده می‌شود. میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا امکان بررسی توزیع و اندازه حفره‌ها را فراهم کرده و تنها روشی است که توانایی تشخیص هم‌زمان حفره‌های مزو و میکرو را در یک ترکیب کامپوزیتی دارد

## 2-7- روش مبتنی بر پراش

این روش شامل پراش نوترون (Neutron diffraction) و پراش پرتو ایکس (X-ray diffraction; XRD) است. در این روش، امکان تشخیص ساختار کلی مواد نانومتخلخل با پراکنده شدن پرتوها توسط هسته و الکترون‌های اتم وجود دارد. همچنین، اندازه، حجم و شکل فضایی حفرات و سطح ویژه ماده نانومتخلخل با این روش قابل مطالعه است.

## 3-7- روش جذب گاز (Gas Adsorption Method)

این روش برای مشخصه‌یابی سطح ویژه مواد میکرو و مزومتخلخل به کار می‌رود. روش کار به این صورت است که گازهایی مانند نیتروژن، کربن دی‌اکسید به صورت فیزیکی جذب سطح ماده می‌شوند. مقدار گاز جذب شده معیاری برای اندازه‌گیری سطح ویژه ماده متخلخل است.

## 4-7- روش طیف‌سنجی جذب پرتوی ایکس (X-ray Absorption Spectroscopy; XAS)

این روش یکی از روش‌های اختصاصی مطالعه مواد میکرو و مزومتخلخل بر مبنای جذب پرتوی ایکس است. با استفاده از این روش می‌توان اطلاعاتی از اتم‌های مجاور، نحوه اتصال اتم‌ها و همچنین ساختار الکترونی ماده به دست آورد.

## 5-7- روش طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته (Nuclear Magnetic Resonance; NMR)

تشدید مغناطیسی هسته یک پدیده فیزیکی بر اساس مکانیک کوانتومی بوده و اساس آن، اندازه‌گیری تابش الکترومغناطیس در ناحیه فرکانس رادیویی 4-600 مگاهرتز است. در این روش، برخلاف جذب پرتوهای فرابنفش، مرئی و مادون قرمز، اتم‌ها به جای الکترون‌های بیرونی جذب می‌شوند. روش طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته با استفاده از چرخش مغناطیسی هسته، اطلاعات زیادی از خواص ساختاری بلور مانند مکان و نوع چارچوب‌ها، اتم‌ها و گونه‌های اطراف آن‌ها ارائه می‌کند. در این روش، فرکانس رادیویی جذب شده توسط هسته‌های اتمی فعال، نسبت به محیط شیمیایی اطراف هسته متفاوت است. در این روش، ساختار اصلی شامل هسته‌های سیلیسیوم، آلومینیوم، فسفر و گالیوم بوده و هسته کاتیون‌های جبران‌کننده بار شامل هیدروژن، سدیم، لیتیوم و سزیوم هستند. در این روش، مطالعه نوع و تعداد اتم‌های مجاور با بررسی جابه‌جایی شیمیایی (Chemical Shift) یا تغییر مکان پیک‌های ظاهر شده در محور فرکانس طیف، امکان‌پذیر است.

## 6-7- سایر روش‌ها

سایر روش‌های مشخصه‌یابی مواد متخلخل عبارتند از: روش تخلخل‌سنجی جیوه (Mercury porosimetry) و روش طیف‌سنجی عمر نابودی پوزیترون (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy; PALS). در روش تخلخل‌سنجی جیوه، با تزریق جیوه با فشار زیاد به درون حفره‌ها، می‌توان ویژگی‌های ماده نانومتخلخل را با توجه به مقدار جیوه مصرف شده تعیین کرد. روش طیف‌سنجی عمر نابودی پوزیترون برای تشخیص عیوب موجود در ساختار مواد جامد به کار می‌رود که در آن، با تابش پوزیترون و اندازه‌گیری مقدار پوزیترون تبدیل شده به پرتوی گاما (هر پوزیترون به دو فوتون گاما تبدیل می‌شود)، می‌توان اطلاعاتی از حفره‌های باز و حتی حفره‌های بسته به دست آورد.

## 8- کاربردها

### 1-8- جداسازی و حذف آلاینده‌ها

یکی از کاربردهای برجسته مواد نانومتخلخل، غربال مولکولی برای جداسازی گزینشی مولکول‌ها با توجه به شکل و اندازه آن‌ها، و همچنین جداسازی و حذف آلاینده‌هایی مانند سولفور دی‌اکسید و اکسیدهای کربن و نیتروژن است. این جداسازی‌ها با استفاده از حفره‌های مواد نانومتخلخل انجام می‌گیرد.



## 8-2- تولید و ذخیره‌سازی انرژی

از مواد نانومتخلخل برای تولید و ذخیره‌سازی گاز هیدروژن، به‌عنوان یک منبع انرژی پاک، استفاده می‌شود. یکی از مواد نانومتخلخل متداول در تولید و ذخیره‌سازی هیدروژن، کربن است که به‌شکل‌های کربن متخلخل ساده (plain porous carbon)، کربن متخلخل ساپورت شده با فلز (metal-supported porous carbon) و هیدرید محدودشده با کربن متخلخل (Porous carbons confined hydrides) وجود دارد.

## 8-3- کاتالیزور

مواد نانومتخلخل به‌دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود مانند سطح ویژه زیاد و ساختار گزینش‌پذیر، در ساخت کاتالیزورهای بسیار فعال یا به‌عنوان کاتالیزور یا بستر ذرات کاتالیزوری، مورد استفاده قرار می‌گیرند. شکل 10 تصویری از ساختار ژئولیت مورد استفاده در کاربردهای کاتالیستی را نشان می‌دهد.



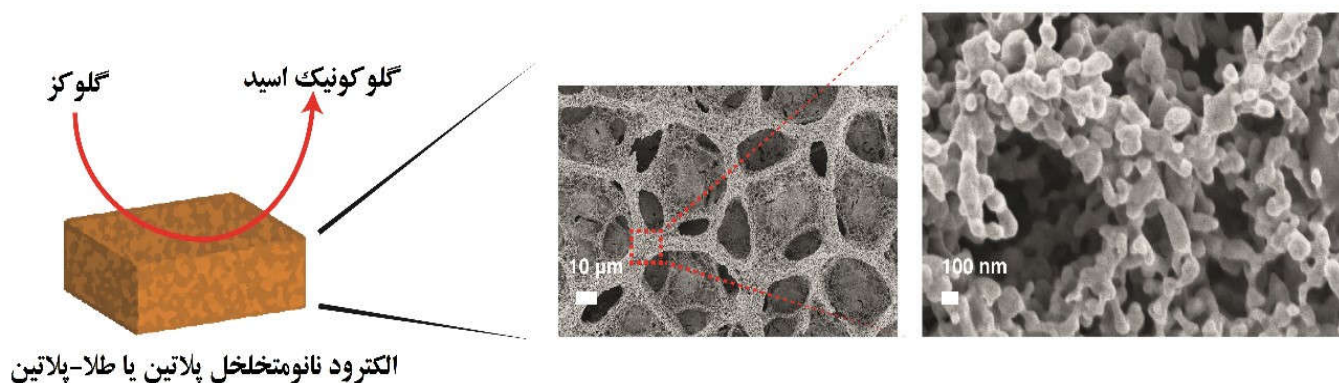
شکل 10- تصویری از ساختار ژئولیت مورد استفاده در کاربردهای کاتالیستی.

## 8-4- حسگرها

مواد نانومتخلخل به دلیل سطح فعال بالا، نسبت به کوچک‌ترین تغییرات محیط حساس بوده و گزینه امیدبخشی برای ساخت حسگرهای گازهای سمی یا گازهای قابل اشتعال به‌شمار می‌روند.

## 8-5- کاربردهای زیستی

مواد نانومتخلخل با ساختار گزینش‌پذیر و سطح ویژه عالی، در جداسازی و حمل مولکول‌های زیستی کاربرد وسیعی داشته و در آزادسازی دارو، حسگرهای زیستی (biosensors) هم مورد استفاده قرار می‌گیرند. از حسگرهای زیستی متداول می‌توان به طلا، نقره و پلاتین اشاره کرد. شکل 11 شمایی از حسگرهای پلاتین یا پلاتین-طلا سنتز شده با روش رسوب‌دهی الکتریکی همراه با تصاویر SEM آن را نشان می‌دهد.



الکتروود نانومتخلخل پلاتین یا طلا-پلاتین

شکل 11- شمایی از حسگرهای پلاتین یا پلاتین-طلا سنتز شده با روش رسوب‌دهی الکتریکی همراه با تصاویر SEM آن.

### 8-6- تصفیه آب و پساب

یکی از مهم‌ترین کاربردهای مواد نانومتخلخل مانند زئولیت، استفاده از آن‌ها در تصفیه آب و پساب است. به‌عنوان مثال، وقتی از زئولیت نانومتخلخل برای تصفیه آب و پساب استفاده می‌شود، در حفره‌های آن کاتیون‌هایی مانند سدیم بارگذاری شده و باعث خنثی شدن بار ساختار می‌شود. این کاتیون‌ها، با کاتیون‌ها و فلزات مضر داخل آب مثل فلزات سنگین (کادمیوم، جیوه و سرب)، عناصر پرتوزا (استرانسیوم و سزیم)، آمونیوم و سایر فلزات تعویض (exchange) شده و باعث ورود کاتیون‌های سالم و بی‌خطر مانند سدیم به آب می‌شوند. همچنین از مواد نانومتخلخل به عنوان غشا و صافی در تصفیه و حذف آلاینده‌های آلی استفاده می‌شود.

### 8-7- سایر کاربردها

سایر کاربردهای مواد نانومتخلخل عبارتند از:

- تهیه صافی‌ها و غشاهای مجزاکننده با کارایی بهتر
- ساخت غشاهای کاتالیزوری برای فرآیندهای شیمیایی
- ساخت الکترودهای متخلخل برای پیل سوختی (Fuel cell)
- کاربرد در الکتروشیمی (باتری)
- عایق‌های صوتی و حرارتی.

جدول 2 و 3 به ترتیب و به‌طور خلاصه اسامی، روش سنتز و کاربردهای تعدادی از مواد نانومتخلخل آلی و معدنی را نشان می‌دهند.

جدول 2- خلاصه‌ای از اسامی، روش سنتز و کاربردهای تعدادی از مواد نانومتخلخل آلی.

بسیاری	کربنی	
پلی اتیلن تری متاکریلات پلی استایرن / دی وینیل بنزن	الیاف کربن کربن شیشه‌ای (Glassy Carbon) کربن فعال	مثال
سنتز قالبی همراه با بسیاری (polymerization)، قالب ریزی مولکولی (Molecular imprinting)	کربن‌دار کردن و فعال‌سازی (Carbonization and Activation) مواد آلی در دمای بالا	روش سنتز
غشا	تصفیه‌ی آب، الکترونیک، جداسازی گازها، کاتالیزور	کاربرد

جدول 3- خلاصه‌ای از اسامی، روش سنتز و کاربردهای تعدادی از مواد نانومتخلخل معدنی.

بلور کلویدی	اکسید فلزات	سیلیکا	چارچوب فلز-آلی	ژئولیت	
کره‌های سیلیکا	تیتانیوم دی‌اکسید	MCM-41	MOF-5	آلومینو فسفات	مثال
کره‌های latex	وانادیوم اکسید	MCM-48	IRMOF-6	آلومینوسیلیکات	
	آلومینیوم اکسید	MCM-50	IRMOF-8	گالوفسفات	
سنتز با استفاده از الگو	سنتز با استفاده از الگو با مواد فعال سطحی (Surfactant)	سل - ژل سنتز با استفاده از الگو	حلال گرمایی (Solvothermal)، امواج ریزموج، امواج فراصوت (Ultrasound)	آب گرمایی (Hydrothermal)	روش سنتز
صافی، لیزر، تراش‌های نوری	کاتالیزور و کاتالیزور نوری، حس‌گر گاز و رطوبت	کاتالیزور، عایق	ذخیره و جداسازی گازها، آزادسازی دارو، کاتالیزور، الکترونیک	تبادل یون و تصفیه‌ی آب، غربال‌گری مولکولی	کاربرد

#### نتیجه‌گیری

مواد نانومتخلخل دارای حفره‌هایی در ابعاد نانو هستند؛ به طوری که حجم زیادی از ساختار آن‌ها را فضای خالی تشکیل می‌دهد. از ویژگی‌های مهم این مواد می‌توان به نسبت سطح به حجم (سطح ویژه) بسیار بالا، نفوذپذیری یا تراوایی زیاد، گزینش‌پذیری خوب و مقاومت گرمایی و صوتی مناسب اشاره کرد. در این مقاله به بررسی نانومواد متخلخل، انواع دسته‌بندی‌های آن‌ها، مواد نانومتخلخل آلی و معدنی، و همچنین روش‌های سنتز، مشخصه‌یابی و کاربردهای این مواد پرداخته شد. گفته شد مواد متخلخل موادی هستند که مقدار تخلخل آن‌ها بین 2/0 تا 95/0 باشد. اشاره شد که حفره‌ها دارای شکل‌های گوناگون مانند کروی، استوانه‌ای، شیلی، قیفی شکل یا آرایش شش‌ضلعی هستند. مواد نانومتخلخل را می‌توان بر حسب اندازه حفره‌ها، مواد تشکیل‌دهنده

و نظم ساختار بلوری تقسیم‌بندی کرد. تأکید شد که مواد متخلخل را بر حسب اندازه حفرات آن‌ها به سه دسته میکرومتخلخل، مزومتخلخل و ماکرومتخلخل دسته‌بندی می‌شوند. همچنین از دیدگاه ترکیب شیمیایی، مواد نانومتخلخل به دو دسته آلی و معدنی دسته‌بندی می‌شوند. از نقطه نظر نظم موجود در ساختار مواد نانومتخلخل، این مواد به دو دسته منظم و بی‌نظم دسته‌بندی می‌شوند. اشاره شد که روش‌های رایج در سنتز مواد نانومتخلخل شامل روش سنتز هیدروترمال به کمک ریزموج و روش سنتز با الگو است. تأکید شد که مشخصه‌یابی و اندازه‌گیری مقدار تخلخل مواد نانومتخلخل امکان شناخت خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی آن‌ها را فراهم کرده و باعث استفاده مطلوب از آن‌ها در کاربردهای متنوع می‌شود. انواع روش‌های مشخصه‌یابی این مواد شامل روش مبتنی بر میکروسکوپ‌های الکترونی، روش مبتنی بر پراش، روش جذب گاز، روش طیف‌سنجی جذب پرتو ایکس و روش طیف‌سنجی تشدید مغناطیس هسته معرفی شدند. سپس کاربردهای مختلف مواد نانومتخلخل مانند کاتالیزور، تولید و ذخیره‌سازی انرژی، حسگرها و تصفیه آب و پساب مورد بررسی قرار گرفت.

## پیوست‌ها

### پیوست 1

کروماتوگرافی (Chromatography) روشی برای جداسازی اجزای یک مخلوط با عبور دادن یک فاز متحرک از روی یک فاز ساکن است. در این روش معمولاً مخلوط در فاز مایع یا گاز بوده و از یک لوله یا شبکه عبور داده می‌شود. از آنجایی که سرعت حرکت اجزای تشکیل‌دهنده مخلوط در لوله یا شبکه با یکدیگر تفاوت دارند، مخلوط به اجزای تشکیل‌دهنده خود تجزیه شده و هر جز به‌طور جداگانه خارج می‌شود.

## منابع و مراجع

- Polarz, Sebastian, and Bernd Smarsly. "Nanoporous materials." *Journal of nanoscience and nanotechnology* 2, no. 6 (2002): 581-612.
- Mochizuki, Dai, Sachiko Kowata, and Kazuyuki Kuroda. "Synthesis of Microporous Inorganic-Organic Hybrids from Layered Octosilicate by Silylation with 1, 4-Bis (trichloro-and dichloromethyl-silyl) benzenes." *Chemistry of materials* 18, no. 22 (2006): 5223-5229.
- Morris, Russell E., and Paul S. Wheatley. "Gas storage in nanoporous materials." *Angewandte Chemie International Edition* 47, no. 27 (2008): 4966-4981.
- Gor, Gennady Y., Patrick Huber, and Noam Bernstein. "Adsorption-induced deformation of nanoporous materials—A review." *Applied Physics Reviews* 4, no. 1 (2017): 011303.
- Ma, Ying, Wei Tong, Hua Zhou, and Steven L. Suib. "A review of zeolite-like porous materials." *Microporous and mesoporous materials* 37, no. 1-2 (2000): 243-252.
- AlOthman, Zeid. "A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials." *Materials* 5, no. 12 (2012): 2874-2902.
- Wang, Shaobin. "Ordered mesoporous materials for drug delivery." *Microporous and mesoporous materials* 117, no. 1-2 (2009): 1-9.
- Asefa, Tewodros, and Zhimin Tao. "Mesoporous silica and organosilica materials—Review of their synthesis and organic functionalization." *Canadian Journal of Chemistry* 90, no. 12 (2012): 1015-1031.
- Xia, Yongde, Zhuxian Yang, and Yanqiu Zhu. "Porous carbon-based materials for hydrogen storage: advancement and challenges." *Journal of Materials Chemistry A* 1, no. 33 (2013): 9365-9381.

مواد نانومتخلخل دارای حفره‌هایی در ابعاد نانو هستند؛ به طوری که حجم زیادی از ساختار آن‌ها را فضای خالی تشکیل می‌دهد. از ویژگی‌های مهم این مواد می‌توان به نسبت سطح به حجم (سطح ویژه) بسیار بالا، نفوذپذیری یا تراوایی زیاد، گزینش‌پذیری خوب و مقاومت گرمایی و صوتی مناسب اشاره کرد. در این مقاله، به طور مفصل به معرفی نانو ساختارهای متخلخل و شیمی ابرمولکولی پرداخته می‌شود. سپس تعدادی از مواد نانومتخلخل متداول مانند کربن فعال، چارچوب‌های فلزی-آلی و ژئولیت به تفصیل مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

منابع و مراجع

- Wang, Shuang, Tingting Zhao, Guanghua Li, Lukasz Wojtas, Qisheng Huo, Mohamed Eddaoudi, and Yunling Liu. "From metal-organic squares to porous zeolite-like supramolecular assemblies." *Journal of the American Chemical Society* 132, no. 51 (2010): 18038-18041.
- Menon, V. C., and S. Komarneni. "Porous adsorbents for vehicular natural gas storage: a review." *Journal of Porous Materials* 5, no. 1 (1998): 43-58.
- Ma, Ying, Wei Tong, Hua Zhou, and Steven L. Suib. "A review of zeolite-like porous materials." *Microporous and mesoporous materials* 37, no. 1-2 (2000): 243-252.
- Ren, Jianwei, Henrietta W. Langmi, Brian C. North, and Mkhulu Mathe. "Review on processing of metal-organic framework (MOF) materials towards system integration for hydrogen storage." *International Journal of Energy Research* 39, no. 5 (2015): 607-620.
- Lee, Yu-Ri, Jun Kim, and Wha-Seung Ahn. "Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review." *Korean Journal of Chemical Engineering* 30, no. 9 (2013): 1667-1680.
- Jain, Akshay, Rajasekhar Balasubramanian, and M. P. Srinivasan. "Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review." *Chemical Engineering Journal* 283 (2016): 789-805.
- Adebajo, M.O., Frost, R.L., Klopogge, J.T., Carmody, O. and Kokot, S., 2003. Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties. *Journal of Porous materials*, 10(3), pp.159-170.

#### معرفی آئروژل‌ها (Aerogels)

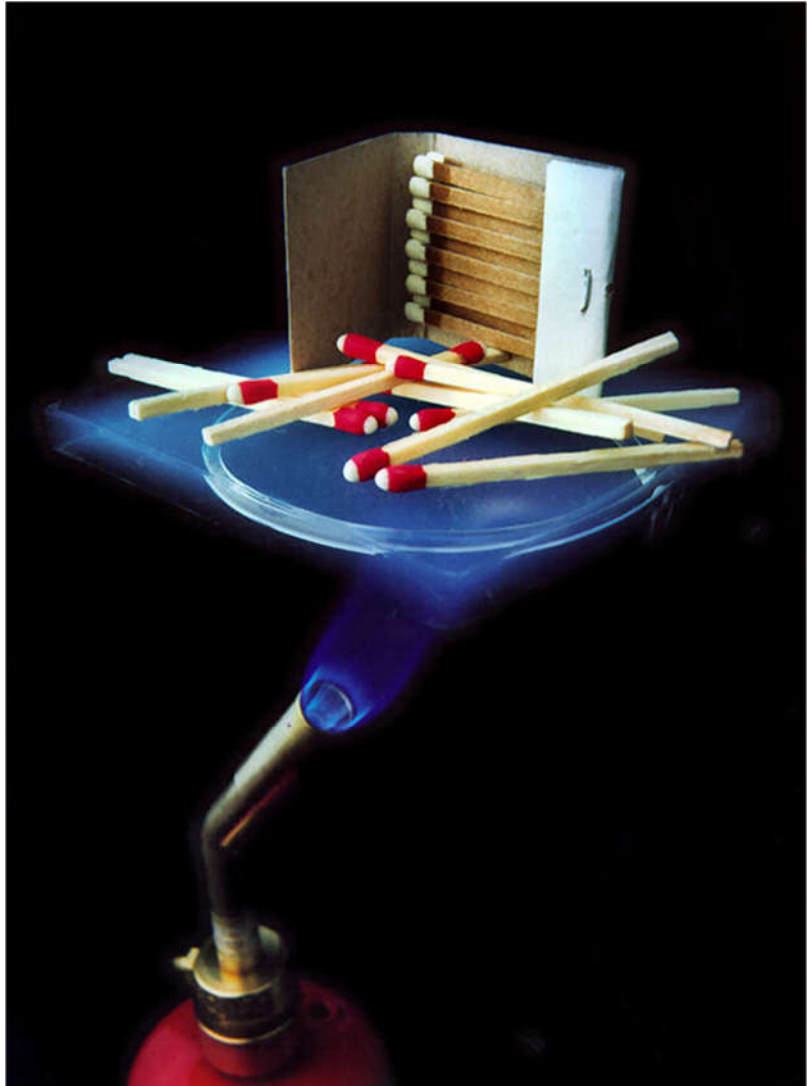
آئروژل‌ها، ژل‌هایی با حفره‌های نانومتری، چگالی پایین، تخلخل و مساحت داخلی بالا هستند. بنابه این ویژگی‌ها، از آئروژل‌ها به‌طور گسترده‌ای در کاربردهایی که نیاز به عایق صوتی و هم‌چنین گذردهی بالای نور وجود دارد، استفاده می‌شود. فرآیند سنتز آئروژل شامل دو مرحله است که در مرحله اول یا مرحله ساخت ژل، حلال در ژل نفوذ می‌کند و در مرحله بعدی، حلال حذف شده یا خشک می‌شود. به‌طور کلی، واژه آئروژل بیشتر بر ساختار داخلی ماده دلالت دارد تا به مواد سازنده آن؛ بنابراین امکان سنتز آئروژل‌ها توسط گستره وسیعی از مواد اولیه با ترکیب شیمیایی مختلف وجود دارد. از مواد اولیه مورد استفاده برای سنتز آئروژل‌ها می‌توان به مواد معدنی، آلی و کامپوزیتی اشاره کرد. در این مقاله، به طور اجمالی به معرفی آئروژل‌ها پرداخته می‌شود و خواص آن‌ها مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. سپس روش‌های سنتز آئروژل‌ها و هم‌چنین انواع آئروژل‌ها برحسب مواد اولیه آن‌ها، به‌طور مفصل مورد مطالعه قرار خواهند گرفت. در نهایت، مهم‌ترین کاربردهای آئروژل‌ها معرفی خواهند شد.

#### - مقدمه

آئروژل‌ها اولین بار توسط استیون کیستلر (Samuel Stephens Kistler) در سال 1931 معرفی شدند. ترکیب شیمیایی اولین آئروژل معرفی شده، سیلیکا بود. واژه "آئروژل" از دو واژه هوا و ژل تشکیل شده است. به‌طور کلی، آئروژل یک ماده بسیار سبک متخلخل است که از یک ژل مشتق می‌شود. در سنتز آئروژل، فاز مایع ژل با گاز (هوا) جایگزین می‌شود که در نتیجه آن، یک ماده

با دانسیته و هدایت حرارتی پایین تولید می‌شود. حدود 99.8 درصد این نانومواد از هوا تشکیل می‌شود، بنابراین ساختار آن‌ها به صورت جامدی متخلخل با شبکه‌ای از تخلخل‌ها به صورت بسته‌های گازی است که باعث می‌شود آئروژل‌ها تقریباً بی‌وزن باشند. آئروژل سبک‌ترین و کم‌دانسیته‌ترین جامد شناخته شده است، به طوری که حدود 99.5-50 درصد حجم آن را هوا تشکیل می‌دهد. این ژل‌ها سطحی حدود 250-3000 مترمربع در هر گرم دارند، به طوری که سطح یک آئروژل با حجم یک اینچ مکعب، حدود یک زمین فوتبال است. معمولاً آئروژل‌ها ساختارهایی بی‌شکل یا آمورف دارند و فاقد نظم کریستالی در ریزساختار خود هستند. به همین دلیل، این نانومواد بسیار ترد بوده و شفافیت بسیار بالایی دارند.

آئروژل به عنوان بهترین ماده عایق حرارتی شناخته می‌شوند. دلیل اصلی هدایت حرارتی کم این نانومواد، ساختار متخلخل آن‌ها است؛ به طوری که تخلخل‌های موجود در ساختار آن‌ها مانع سیلان پیوسته و مناسب حرارت می‌شود. یکی دیگر از دلایل عایق بودن آئروژل‌ها، محدود بودن مکانیزم‌های انتقال حرارت در آن‌ها است. به طور کلی، سه مکانیزم برای انتقال حرارت وجود دارد که عبارتند از: تابش، همرفت و رسانش. آئروژل‌ها دو مکانیزم همرفت و رسانش در انتقال حرارت را خنثی می‌کنند. دلیل اصلی برای حذف مکانیزم رسانش، وجود تخلخل‌های گازی بسیار زیاد در ساختار آئروژل‌ها و دلیل حذف مکانیزم همرفت، ناتوانی هوا در گردش در سرتاسر شبکه کریستالی آن‌ها است. با این وجود، انتقال حرارت توسط تابش، به دلیل امکان عبور امواج فروسرخ (این امواج توانایی انتقال حرارت دارند) از آئروژل‌ها انجام‌پذیر است. از آئروژل‌های سیلیکایی، به دلیل انتقال حرارت پایین در ساخت پنجره‌های عایق استفاده می‌شود. هدایت حرارتی آئروژل‌ها حتی از گازهای تشکیل دهنده آن‌ها هم کمتر است. دلیل این موضوع، اثر نودسن (Knudsen Effect) است. این اثر زمانی رخ می‌دهد که اندازه حفرات گازی، تقریباً برابر با پویش آزاد میانگین (mean free path) آن‌ها باشد. برای مطالعه بیشتر در مورد پویش آزاد میانگین به پیوست 1 در انتهای متن مراجعه کنید. شکل 1 تصویری از انتقال حرارت ضعیف یک آئروژل را که بین شعله و کبریت قرار دارد، نشان می‌دهد.



شکل 1- تصویری از یک انتقال حرارت ضعیف یک آئروژل که بین شعله و کبریت قرار دارد.

## 2-2- یک پارچگی آئروژل‌ها

برای استفاده موفقیت‌آمیز از آئروژل‌ها در کاربردهای مختلف، به‌ویژه در ابرعایق‌های حرارتی، تقویت خواص فیزیکی آن‌ها بدون آسیب زدن به خواص دیگر آن‌ها ضروری است. شفافیت آئروژل‌ها یکی از خواص فیزیکی مهم آن‌ها است که در استفاده از این نانومواد در کاربردهای مختلف نقش به‌سزایی دارد. هم‌چنین، برای بهبود خواص مکانیکی آئروژل‌ها، انجام دو مرحله قبل از خشک کردن آن‌ها توصیه می‌شود که عبارتند از:

- شستن ژل مرطوب با محلول اتانول و آب.

• مرحله پیرسازی (Aging) که طی آن، ژل شسته شده در تماس با محلول اتانولی که شامل پیش‌ماده سیلیکونی مانند تترامتیل ارتوسیلیکات است، قرار داده می‌شود. با اجرای این مراحل، سختی آئروژل‌ها بدون کاهش خواص تراوایی آن‌ها افزایش می‌یابد.

## 2-3- آب‌گریزی آئروژل‌ها

به‌طور کلی، آئروژل‌ها از ذراتی با قطر 2-5 نانومتر تشکیل می‌شوند. پس از فرآیند سنتز آئروژل، مقادیر زیادی از گروه‌های



هیدروکسیل روی سطح آن تشکیل می‌شود. این گروه‌ها باعث واکنش آئروژل با آب شده و باعث حل شدن شدید آن در آب می‌شوند. یکی از راه‌های آب‌گریز کردن آئروژل‌های آب‌دوست، جایگزینی گروه هیدروکسیل (OH-) آن با گروه‌های غیرقطبی (-OR) است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که آئروژل‌ها به‌طور ذاتی آب‌دوست هستند، اما می‌توان با انجام عملیات شیمیایی آن‌ها را آب‌گریز کرد. در این گروه‌ها، R نشان‌دهنده ترکیبات آلیفاتیک است. جهت آشنایی با ترکیبات آلیفاتیک به پیوست 2 مراجعه کنید.

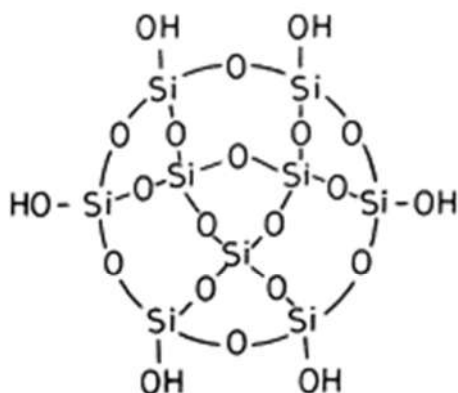
برای آب‌گریز کردن آئروژل‌های سیلیکایی، این ساختارها را از متیل‌تری‌متوکسی سیلان و تترا‌متوکسی سیلان در شرایط بازی سنتز کرده و در متانول فوق بحرانی خشک می‌کنند. در این روش، فرآیند خشک کردن در درجه حرارت‌های بالا انجام شده و منجر به آب‌گریز شدن سطح آئروژل‌ها می‌شود. شکل 2 شمایی از مراحل سنتز آئروژل سیلیکایی آب‌گریز را نشان می‌دهد.



شکل 2- شمایی از مراحل سنتز آئروژل سیلیکایی آب‌گریز.

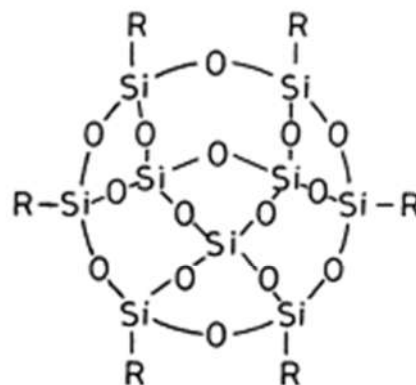
آئروژل‌هایی که حداقل دارای 20 درصد متیل‌تری‌متوکسی سیلان باشند، روی آب شناور می‌مانند، بنابراین آب‌گریز به‌شمار می‌روند. شکل 3 تفاوت ساختاری آئروژل سیلیکایی آب‌گریز و آب‌دوست را نشان می‌دهد.

### گروه آریل یا آلکیل R=



آب‌دوست

(ب)



آب‌گریز

(الف)

شکل 3- تفاوت ساختاری آئروژل سیلیکایی (الف) آب‌گریز و (ب) آب‌دوست.

### خواص مکانیکی آئروژل‌ها

از ویژگی‌های اصلی آئروژل‌ها می‌توان به سبکی و تردی آن‌ها اشاره کرد. با این وجود، استحکام آن به حدی است که قابلیت حمل با دست را داشته باشند. در مجموع، استحکام فشاری، کششی و الاستیسیته این مواد بسیار پایین است. خواص مکانیکی آئروژل‌ها

وابستگی شدیدی به شرایط ساختاری آن‌ها مانند کیفیت به‌هم‌پیوستگی حفرات و دانسیته دارد. یکی از راهکارهای افزایش به‌هم‌پیوستگی ساختار آئروژل‌ها و بهبود خواص مکانیکی آن‌ها، قرار دادن ژل‌ها در محلول‌های آلکوکسید طی فرآیند پیرسازی است. با این روش، ژل‌ها در مقابل فشار موئینگی مقاوم‌تر می‌شوند.

### 3- روش‌های سنتز آئروژل‌ها

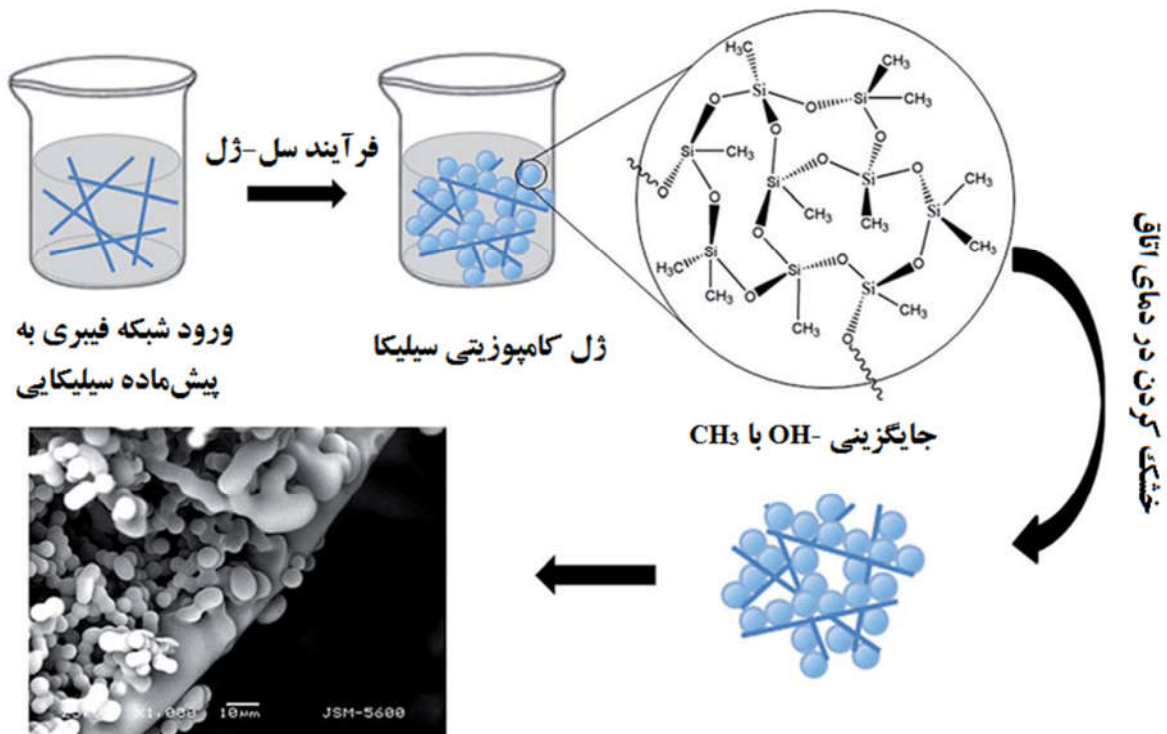
به‌طور کلی، روش‌های سنتز آئروژل‌ها مبتنی بر تولید آن‌ها توسط واکنش‌های پلیمریزاسیون ترکیبات مختلف به‌صورت ژل است. سپس ژل‌های مرطوب تولید شده با روش‌های مختلف خشک می‌شوند. محصول نهایی، موادی خشک با بافت بسیار متخلخل و سبک است. در ادامه به انواع روش‌های سنتز و خشک کردن آئروژل‌ها پرداخته خواهد شد.

#### 3-1- فرآیند سل-ژل

فرآیند سل-ژل در درجه حرارت‌های پایین (معمولاً کمتر از 100 درجه سانتی‌گراد) و در حالت مایع انجام می‌پذیرد. البته محصول نهایی به‌صورت جامد بوده و این مواد جامد در نتیجه فرآیند پلیمریزاسیون که شامل برقراری پل‌های M-OH-M یا M-O-M (که در آن M نشان‌دهنده اتم فلز است) بین اتم‌های فلز در مواد اولیه است، تشکیل می‌شوند. سنتز آئروژل‌ها با استفاده از فرآیند سل-ژل شامل دو مرحله است که عبارتند از:

• مرحله اول شامل تشکیل ذرات جامد کلوئیدی جدا از هم با ابعاد نانومتری است.  
 • مرحله دوم شامل به‌هم‌پیوستن ذرات کلوئیدی موجود در حلال و تشکیل ژل است.

جهت آشنایی بیشتر با فرآیند سل-ژل به مقاله "تهیه نانومواد با روش سل-ژل 1 و 2" در سایت آموزش نانو مراجعه کنید. شکل 4 شمایی از فرآیند سنتز آئروژل سیلیکایی با استفاده از فرآیند سل-ژل را نشان می‌دهد.

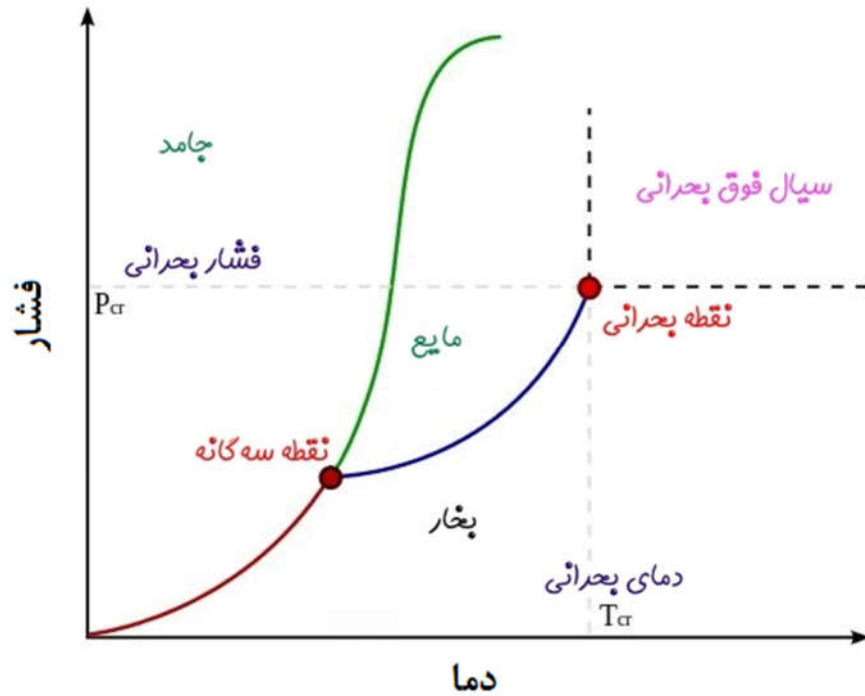


شکل 4- شمایی از فرآیند سنتز آئروژل سیلیکایی با استفاده از فرآیند سل-ژل.

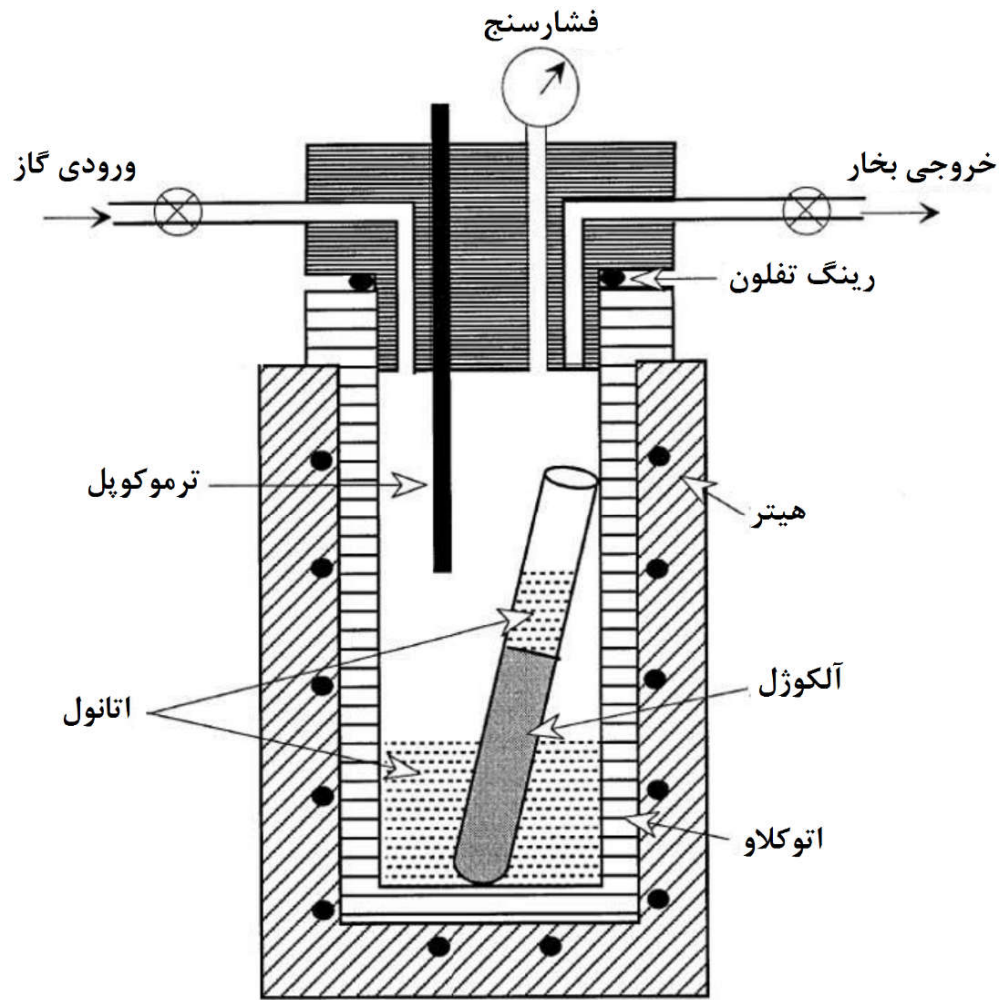
### 3-2- روش‌های تبدیل ژل مرطوب به آنروژل

#### 3-2-1- خشک کردن با روش فوق بحرانی

این روش شامل حرارت‌دهی ژل‌های مرطوب در یک فضای بسته با فشار کنترل‌شده است. البته باید درجه حرارت و فشار این محیط را طوری تنظیم کرد که این مقادیر در ناحیه بحرانی مایعی که در خلل و فرج‌های ژل به دام افتاده است، قرار داشته باشد. در نتیجه می‌توان حلال را به‌صورت گاز از سیستم خارج کرد. شکل 5 نحوه پیدا کردن نقطه بحرانی با استفاده از نمودارهای فشار-دما و شکل 6 شمایی از یک دستگاه اتوکلاو مورد استفاده برای خشک کردن به روش فوق‌بحرانی را نشان می‌دهند.



شکل 5 - نحوه پیدا کردن نقطه بحرانی با استفاده از نمودارهای فشار-دما.



شکل 6 - شمایی از یک دستگاه اتوکلاو مورد استفاده برای خشک کردن به روش فوق بحرانی.

حلال‌های فوق بحرانی هم شبیه مایعات و هم شبیه گازها هستند، به طوری که مانند گازها پخش شده و دانسیته و هدایت گرمایی آن‌ها مشابه مایعات است. این حلال‌ها معمولاً فشار و حرارت بالایی دارند. هم‌چنین، حلال‌های فوق بحرانی کشش سطحی کمتری نسبت به مایعات دارند که این ویژگی باعث حفظ ساختار متخلخل آئروژل‌ها و جلوگیری از فروپاشی ساختار آن‌ها حین فرآیند خشک شدن می‌شود. جدول 1 اسامی و ویژگی‌های تعدادی از سیال‌های فوق بحرانی متداول را نشان می‌دهد.

جدول 1- اسامی و ویژگی‌های تعدادی از سیال‌های فوق بحرانی متداول.

نوع سیال	دمای بحرانی (درجه سانتی گراد)	فشار بحرانی (مگاپاسکال)
آب	۳۷۴/۱	۲۲/۰۴
دی اکسید کربن	۳۱/۰	۷/۳۷
فریون ۱۶	۱۹/۷	۲/۹۷
استون	۲۳۵/۰	۴/۶۶
اکسید نیتروس	۳۶/۴	۷/۲۴
متانول	۲۳۹/۴	۸/۰۹
اتانول	۲۴۳/۰	۶/۳

### 2-2-3- سایر روش‌های خشک کردن

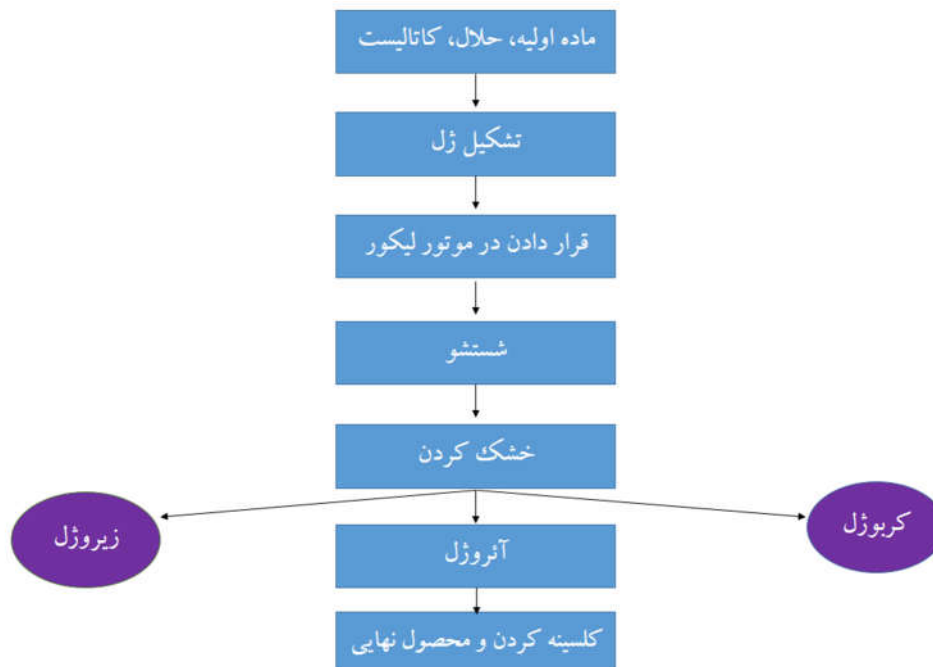
امکان خشک کردن ژل‌های آلی تولید شده در حلال‌های آلی با استفاده از تبخیر حلال در فشار محیط (بدون انقباض شدید) وجود دارد. هم‌چنین، در این شرایط می‌توان از سورفکتانت‌ها برای کاهش فشار موئینگی بهره برد. سایر روش‌های خشک کردن مرسوم عبارتند از:

• استفاده از افزودنی‌های شیمیایی کنترل‌کننده فرآیند خشک کردن مانند گلیسرول، فرمالدهید، اگزالیک اسید و تترامتیل آمونیوم هیدروکسید.

• فرآیندهای خشک کردن در فشار محیط؛ این روش‌ها قابلیت استفاده در مقیاس صنعتی را دارند.

• روش خشک کردن انجمادی؛ در این روش ابتدا مایع درون ژل منجمد شده و سپس با تصعید کردن خشک می‌شود. به مواد حاصل از این روش، کریوژل (Cryogel) گفته می‌شود.

زیروژل‌ها (Xerogel) به موادی گفته می‌شود که در شرایط معمولی خشک شده‌اند. این مواد تفاوت چندانی با آئروژل‌ها نداشته و اصلی‌ترین تفاوت آن‌ها با هم در تعداد و اندازه حفرات است؛ به طوری که آئروژل‌ها به دلیل خشک شدن با روش فوق بحرانی دارای حفرات بیشتر و بزرگ‌تری هستند. شکل 7 فلوچارتی از مراحل سنتز آئروژل، کریوژل و زیروژل را نشان می‌دهد.



شکل 7- فلوچارتی از مراحل سنتز آئروژل، کربوژل و زیروژل.

#### 4- انواع آئروژل‌ها

آئروژل‌ها برحسب ترکیب شیمیایی ژل آن‌ها، به چهار گروه دسته‌بندی می‌شوند:

- آئروژل‌های معدنی شامل سیلیکا آئروژل، آلومینا آئروژل و ...
- آئروژل‌های آلی
- آئروژل‌های کربنی
- آئروژل‌های هیبریدی.

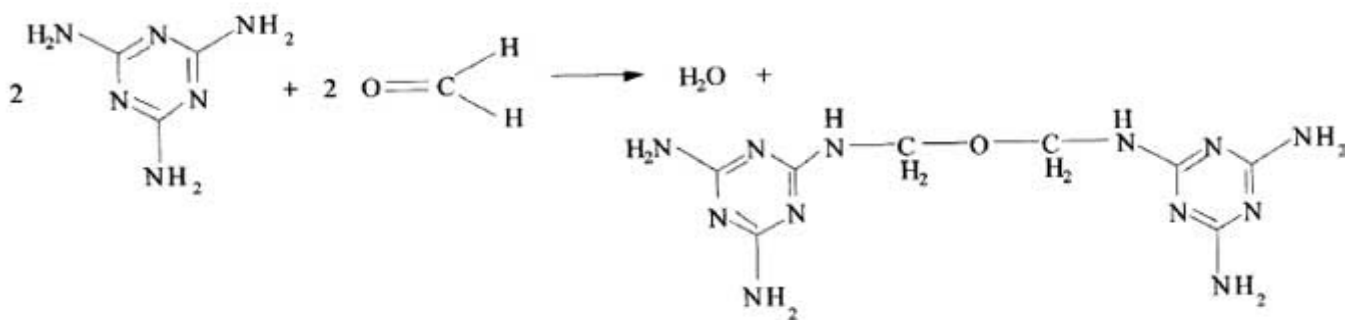
#### 4-1- آئروژل‌های معدنی

سیلیکا ژل‌ها، اولین ژل‌های معدنی سنتز شده در شرایط اسیدی سنتز بودند. البته امروزه ژل‌های آلی طبیعی متداول‌تر هستند. امکان تبدیل همه فلزات یا اکسیدهای نیمه‌هادی به ژل وجود دارد. متداول‌ترین آئروژل‌های معدنی عبارتند از: آئروژل سیلیکا، آئروژل‌های پایه تیتانیوم، زیرکونیوم، قلع، آلومینیوم، وانادیم، کروم، آهن، تانتالیوم، مولیبدن و نئوبیوم. هم‌چنین می‌توان آئروژل‌های اکسیدهای دوتایی یا سه تایی را هم سنتز کرد. البته این آئروژل‌ها به دلیل طبیعت سرامیکی خود بسیار شکننده هستند.

#### 4-2- آئروژل‌های آلی

آئروژل‌های آلی با استفاده از پیش‌ماده‌های آلی سنتز می‌شوند، به طوری که حین سنتز آن‌ها پلیمرهای آلی با پیوند کوالانسی قوی (C-C) تولید می‌شود. مرسوم‌ترین ترکیبات آلی مورد استفاده برای سنتز این آئروژل‌ها عبارتند از: رزورسینول - فرمالدهید و ملامین - فرمالدهید (رزین - فرمالدهید).

برای سنتز آئروژل‌های آلی از تراکم (Condensation) ترکیبات آلی اشاره شده در محلول آبی قلیایی استفاده می‌شود. محلول آبی قلیایی مورد استفاده معمولاً سدیم هیدروکسید است که در آن از سدیم هیدروژن کربنات به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود. شکل 8 واکنش تراکم ملامین - فرمالدهید برای سنتز آئروژل آلی را نشان می‌دهد.



شکل 8 - واکنش تراکم ملامین-فرمالدهید برای سنتز آئروژل آلی.

از سایر ترکیبات مورد استفاده برای سنتز آئروژل‌های آلی می‌توان به فنول و فورفورال مخلوط شده با پلی‌دی‌متیل سیلوکسان، پلی‌آکریلونیتریل و پلی‌ایزوسیانات اشاره کرد. این دسته از آئروژل‌ها دارای کاربردهای گسترده‌ای بوده و امکان تولید پلی‌اوره با افزودن پلی‌اورتان به آن‌ها، وجود دارد. با این‌که این نوع آئروژل‌ها شفاف نیستند، اما می‌توان از آن‌ها به عنوان عایق حرارتی مناسب در شرایط محیطی و خلأ استفاده کرد. جدول 2 برخی از ویژگی‌های آئروژل‌ها رزورسینول - فرمالدهید را نشان می‌دهد.

جدول 2- برخی از ویژگی‌های آئروژل‌ها رزورسینول-فرمالدهید.

۰/۱-۰/۶	دانسیته (گرم بر سانتی‌متر مکعب)
۴۰۰-۱۰۰۰	مساحت (متر مکعب بر گرم)
۴-۳۰	میانگین اندازه حفرات (نانومتر)

### 3-4- آئروژل‌های کربن

آئروژل‌های کربن اولین بار در سال 1990 سنتز شدند. روش متداول برای سنتز این آئروژل‌ها، گرماکافت (Pyrolysis) آئروژل‌های آلی در درجه حرارت‌های بالاتر از 500 درجه سانتی‌گراد است که در نتیجه آن، آئروژل‌های آلی تبدیل به آئروژل کربنی هادی الکتریسته می‌شوند. حین فرآیند گرماکافت، مساحت و مقدار خلل و فرج‌های آئروژل کربنی حفظ می‌شود. مطالعات نشان می‌دهند که فرآیند پیرولیز در دمای زیر 1000 درجه سانتی‌گراد باعث افزایش تعداد میکروتخلخل‌ها می‌شود، به طوری که بزرگ‌ترین مساحت سطح این آئروژل‌ها در دمایی حدود 600 درجه سانتی‌گراد حاصل می‌شود. با افزایش دما رفته‌رفته مقدار حفرات کاهش یافته و در دماهای بالاتر از 2100 درجه سانتی‌گراد، حجم حفرات به صفر می‌رسد که نشان‌دهنده تشکیل حفرات بسته است. آئروژل‌های کربن به شکل‌های مختلف مانند یک‌پارچه، پودر، فیلم و دانه‌ای سنتز شده‌اند که ویژگی‌های آن‌ها در جدول 3 نشان داده شده است.

جدول 3 - ویژگی‌های آئروژل‌های کربن.

۰/۱-۰/۶	دانسیته (گرم بر سانتی متر مکعب)
۴۰۰-۱۰۰۰	مساحت (متر مکعب بر گرم)
۴-۳۰	میانگین اندازه حفرات (نانومتر)
۱-۱۰	هدایت الکتریکی

نوع دیگری از آئروژل کربن، به نام کربن آئروژل ساپورت شده (carbon aerogel supported)، هم وجود دارد که روی سطح پلاتین به دست می آید و در تولید الکتروود مورد استفاده در پیل سوختی کاربرد دارد. جدول 4 ویژگی های کربن آئروژل ساپورت شده روی پلاتین را نشان می دهد.

جدول 4 - ویژگی های کربن آئروژل ساپورت شده روی پلاتین.

۰/۱-۰/۶	دانسیته (گرم بر سانتی متر مکعب)
۴۰۰-۱۰۰۰	مساحت (متر مکعب بر گرم)
۴-۳۰	میانگین اندازه حفرات (نانومتر)
۱-۱۰	هدایت الکتریکی
۱-۵۰	مقدار پلاتین

#### 4-4- آئروژل های هیبریدی

سنتز آئروژل هایی با استفاده از ترکیبات آلی - معدنی که با نام آئروژل های هیبریدی هم شناخته می شوند، باعث افزایش چشم گیر کاربردهای آئروژل ها می شود. به عنوان مثال، با ورود ساختارهای آلی به زمینه سیلیکایی، خواص آب گریزی و الاستیکی آن ها بهبود می یابد. آئروژل های هیبریدی معمولاً با روش سل-ژل سنتز می شوند. یکی از اصلی ترین مزایای آئروژل های هیبریدی نسبت به سایر آئروژل ها، شکنندگی کمتر آن ها است.

#### 5- کاربردهای آئروژل ها

آئروژل، به دلیل دارا بودن ساختار نانو و مقدار تخلخل زیاد، خواص بسیار جالب و بی نظیری دارند. این خواص باعث می شوند تا از آئروژل ها در کاربردهای متنوع و گسترده ای استفاده شود. در ادامه برخی از این کاربردها معرفی خواهند شد:

##### 5-1- عایق های حرارتی

یکی از کاربردهای برجسته آئروژل ها، به خصوص آئروژل های سیلیکایی، استفاده از آن ها به عنوان عایق های حرارتی است که نسبت به سایر عایق ها مانند پلی استایرن منبسط شده (Expanded Polystyrene; EPS)، بازدهی و کارایی بهتری دارند.

##### -عایق های صوتی

به طور کلی، آئروژل ها به عنوان عایق های صوتی مناسب شناخته می شوند. البته، مقدار انتقال صوت در آئروژل ها بستگی به دانسیته، بافت ماده اولیه و نوع گاز درون شبکه آن ها دارد.



### 3-5-5- الکترود و تجهیزات انرژی

#### 1-3-5- باتری‌ها

تخلخل بالای آثروژل‌ها این امکان را فراهم می‌کند تا بسیاری از یون‌های کوچک در شبکه آن‌ها قرار گیرند. از آثروژل‌های اکسیدی به دلیل دارا بودن تخلخل بالا و انتقال حرارت ضعیف، در باتری‌های الکتریکی که حرارت بالایی دارند، استفاده می‌شود.

#### 2-3-5- الکترود خازن

از آثروژل‌ها به‌عنوان الکترود دولایه (Double Layer) در آبرخازن‌ها استفاده می‌شود. مقاومت الکتریکی آثروژل‌ها پایین و در حدود 10-3 اهم است. همچنین، ظرفیت ویژه آثروژل‌های کربنی مشتق شده از آثروژل‌های رزورسینول - فرمالدهید حدود 45 فاراد بر گرم در هر الکترولیت آبی است.

#### 3-3-5- مواد دی‌الکتریک

فیلم نازک آثروژل سیلیکایی، ثابت دی‌الکتریک بسیار کمی دارد و از آن در مدار مجتمع بسیار بزرگ استفاده می‌شود.

#### 4-3-5- ذخیره‌کننده انرژی

آثروژل‌ها به‌دلیل دارا بودن مساحت داخلی بسیار بالا، توانایی ذخیره و آزادسازی سریع بارهای الکتریکی یون‌ها در فضای کوچک را دارند.

#### 5-3-5- صفحه نمایش

از آثروژل‌هایی که از مغناطیس‌های شفاف سنتز شده‌اند، در ساخت حافظه‌های غیرفعال یا صفحه نمایش‌های تخت که قدرت تفکیک آن‌ها به صورت مغناطیسی کنترل می‌شود، استفاده می‌شود.

#### 6-3-5- نیمه هادی

آثروژل‌های کامپوزیتی فلزی-کالکوزیت در صنایع نیمه‌هادی کاربرد دارند.

#### 4-5- حامل مواد مختلف

از آثروژل‌ها به‌عنوان حامل ترکیبات مختلف مانند رنگ‌دانه‌ها در داروسازی و کشاورزی استفاده می‌شود.

#### 5-5- کاتالیست‌ها

مشهورترین آثروژل مورد استفاده در کاربردهای کاتالیستی، آثروژل سیلیکا-آلومینا با کلرید روی ( $ZnCl_2$ ) است که به‌عنوان کاتالیست در واکنش‌های آلکیل‌کردن فریدل-کرافتس (Friedel-Crafts reaction) استفاده می‌شود. برای مطالعه بیشتر در مورد واکنش‌های فریدل-کرافتس به پیوست 3 مراجعه کنید.

#### 6-5- حسگرها

به‌دلیل دارا بودن سطح داخلی بالا، از آثروژل‌ها در ساخت سنسورهای شیمیایی - زیستی استفاده می‌شود. سنسورهای ساخته شده با آثروژل‌ها حساسیت بالایی دارند.

## 7-5- مواد ساختمانی

آئروژل‌ها چگالی بسیار پایینی دارند و برای ساخت مواد سبک بسیار مناسب هستند. البته، پایداری مکانیکی این مواد چالشی بزرگ بر سر راه استفاده موفقیت‌آمیز از آنها در مواد ساختمانی است. راه‌کارهای مختلفی برای غلبه بر این چالش معرفی شده است که یکی از آنها، اصلاح پلیمرها با الیاف طبیعی مانند سلولز است.

## 8-5- ضربه‌گیرها

از آئروژل‌ها به‌دلیل تردی بالای آنها، در ضربه‌گیرها استفاده می‌شود؛ چرا که جذب انرژی سنتیکی آنها بسیار عالی است.

## نتیجه‌گیری

آئروژل‌ها، ژل‌هایی با حفره‌های نانومتری، چگالی پایین، تخلخل و مساحت داخلی بالا هستند. در این مقاله به بررسی خواص مختلف، روش‌های سنتز و معرفی انواع آئروژل‌ها و کاربردهای آنها پرداخته شد. گفته شد که آئروژل سبک‌ترین و کم‌دانشی‌ترین جامد شناخته شده است؛ به‌طوری‌که حدود 99.5-50 درصد حجم آن را هوا تشکیل می‌دهد. تأکید شد که آئروژل به‌عنوان بهترین ماده عایق حرارتی شناخته شده‌اند. دلیل اصلی هدایت حرارتی کم این نانومواد، ساختار متخلخل آنها است، به‌طوری‌که تخلخل‌های موجود در ساختار آنها مانع سیلان پیوسته و مناسب حرارت می‌شود. آئروژل‌ها دو مکانیزم همرفت و رسانش در انتقال حرارت را خنثی می‌کنند. اشاره شد که شفافیت آئروژل‌ها یکی از خواص فیزیکی مهم آنها است در کاربرد این نانومواد نقش به‌سزایی دارد. هم‌چنین راهکارهایی برای بهبود خواص مکانیکی این مواد ارائه شد. گفته شد که آئروژل‌ها به‌طور ذاتی آب‌دوست هستند، اما می‌توان با انجام عملیات شیمیایی آنها را آب‌گریز کرد. اشاره شد که آئروژل‌ها سبک و ترد هستند و خواص مکانیکی آنها وابستگی شدیدی به شرایط ساختاری آنها مانند کیفیت به‌هم‌پیوستگی حفرات و دانشیته آنها دارد. تأکید شد که روش‌های سنتز آئروژل‌ها مبتنی بر تولید آنها توسط واکنش‌های پلیمریزاسیون ترکیبات مختلف به‌صورت ژل است. سپس ژل‌های مرطوب تولید شده با روش‌های مختلف خشک می‌شوند. روش سل-ژل به‌عنوان مرسوم‌ترین روش سنتز آئروژل‌ها معرفی شد. سپس به معرفی روش‌های خشک کردن ژل‌ها مرطوب مانند روش خشک کردن فوق بحرانی، پرداخته شد. گفته شد که آئروژل‌ها برحسب ترکیب شیمیایی ژل آنها، به چهار گروه معدنی، آلی، کامپوزیتی و هیبریدی دسته‌بندی می‌شوند. سپس، کاربردهای مهم آئروژل‌ها مانند کاربرد در الکترونیک و تجهیزات انرژی، کاربرد به‌عنوان عایق‌های حرارتی و صوتی، کاربرد در کاتالیست‌ها، مواد ساختمانی، ضربه‌گیرها و حسگرها معرفی شدند.

## پیوست‌ها

### پیوست 1

در علم فیزیک، پویا آزاد میانگین به میانگین مسافت طی شده توسط یک ذره در حال حرکت (مانند اتم، مولکول یا فوتون) بین دو برخورد متوالی گفته می‌شود که این برخوردها باعث اصلاح خواص یا انرژی آن ذره می‌شود.

### پیوست 2

در شیمی آلی، به تمام ترکیبات هیدروکربنی غیرآروماتیک، ترکیبات آلیفاتیک گفته می‌شود. این ترکیبات شامل کربن و هیدروژن بوده و حلقه‌ای در آن وجود ندارد.

### پیوست 3

واکنش فریدل-کرافتس مجموعه‌ای از واکنش‌های جابه‌جایی است که طی آن‌ها یک گروه آلکیل یا آسیل، در حضور کاتالیست آلومینیوم کلرید، با یکی از اتم‌های هیدروژن موجود در حلقه بنزنی تعویض می‌شود.

#### منابع و مراجع

- Cuce, Erdem, Pinar Mert Cuce, Christopher J. Wood, and Saffa B. Riffat. "Toward aerogel based thermal superinsulation in buildings: a comprehensive review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 34 (2014): 273-299.
- Riffat, Saffa B., and Guoquan Qiu. "A review of state-of-the-art aerogel applications in buildings." *International Journal of Low-Carbon Technologies* 8, no. 1 (2012): 1-6.
- Schaefer, Dale W., and Keith D. Keefer. "Structure of random porous materials: silica aerogel." *Physical review letters* 56, no. 20 (1986): 2199.
- Hrubesh, Lawrence W. "Aerogel applications." *Journal of Non-Crystalline Solids* 225 (1998): 335-342.
- Salimian, S., A. Zadhoush, M. Naeimirad, R. Kotek, and S. Ramakrishna. "A review on aerogel: 3D nanoporous structured fillers in polymer-based nanocomposites." *Polymer Composites* 39, no. 10 (2018): 3383-3408.
- Lamy-Mendes, Alyne, Rui F. Silva, and Luisa Durães. "Advances in carbon nanostructure-silica aerogel composites: a review." *Journal of Materials Chemistry A* 6, no. 4 (2018): 1340-1369.
- Rao, A. Venkateswara, and D. Haranath. "Effect of methyltrimethoxysilane as a synthesis component on the hydrophobicity and some physical properties of silica aerogels." *Microporous and Mesoporous Materials* 30, no. 2-3 (1999): 267-273.
- Pierre, Alain C., and Gerard M. Pajonk. "Chemistry of aerogels and their applications." *Chemical Reviews* 102, no. 11 (2002): 4243-4266.
- Hrubesh, Lawrence W. "Aerogel applications." *Journal of Non-Crystalline Solids* 225 (1998): 335-342.

#### کاربرد آئروژل‌ها

آئروژل‌ها، موادی بسیار متخلخل با حفره‌های نانومتری و چگالی پایین هستند که به‌طور گسترده‌ای در کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. محدوده کاربردهای این نانومواد بسیار گسترده بوده و شامل معماری، نساجی، کاربردهای خانگی، محیط زیست، انرژی، صنعت خودروسازی و کاربردهای هوافضا می‌شود. هم‌چنین، آئروژل‌ها به‌دلیل دارا بودن خواص فیزیکی جالب توجه مانند هدایت حرارتی پایین و خواص مکانیکی مناسب مانند وزن کم و توانایی بالا در جذب انرژی، یک گزینه مناسب برای کاربرد در عایق‌های حرارتی و صوتی هستند. در این مقاله، کاربردهای آئروژل‌ها به‌طور مفصل مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

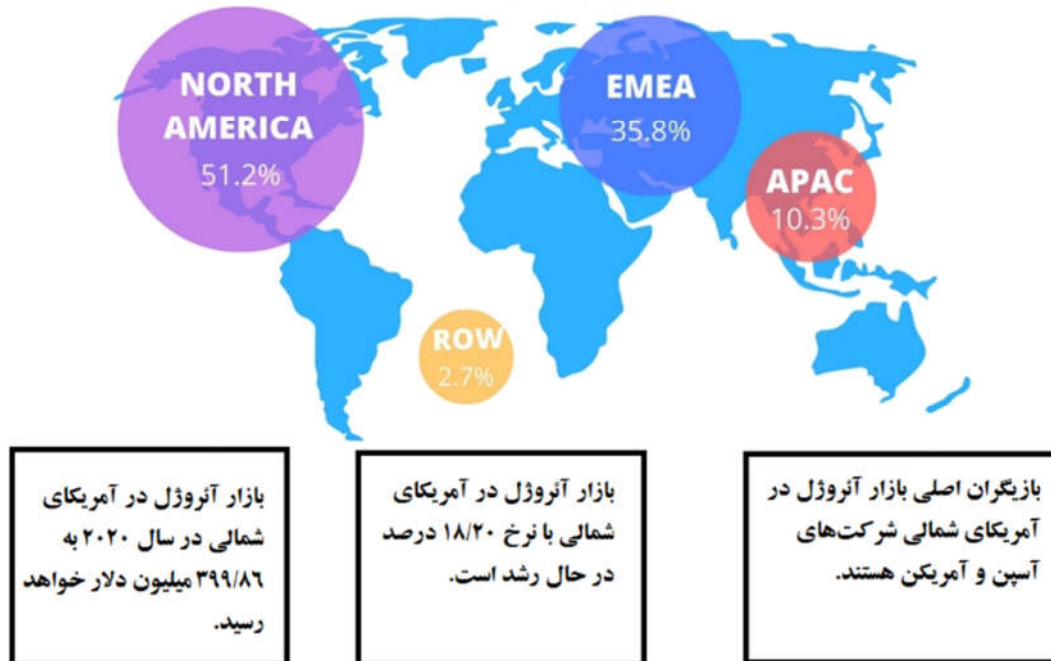
#### - مقدمه

به‌طور کلی، آئروژل یک ماده بسیار سبک و متخلخل است که از یک ژل مشتق می‌شود. در سنتز آئروژل، فاز مایع ژل با گاز (هوا) جایگزین می‌شود که در نتیجه آن، یک ماده با دانسیته و هدایت حرارتی پایین تولید می‌شود. حدود 99.8 درصد این نانومواد از هوا تشکیل می‌شود، بنابراین ساختار آن‌ها به‌صورت جامدی متخلخل با شبکه‌ای از تخلخل‌ها به‌صورت بسته‌های گازی است که باعث می‌شود آئروژل‌ها تقریباً بی‌وزن باشند. به‌دلیل خواص منحصربه‌فرد آئروژل‌ها، از آن‌ها در کاربردهای متنوعی استفاده می‌شود. به‌عنوان مثال، در مهندسی برق و در تولید حسگرها نیاز به موادی با سطح ویژه بالا وجود دارد. در کشاورزی، داروسازی و رهاسازی کنترل شده از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. آئروژل‌ها به‌طور رضایت‌بخشی در این صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرند.

همچنین در کاربردهای هوافضا، از این نانومواد به عنوان ابزار برای شناسایی گرد و غبار فضایی استفاده می‌شود. به دلیل قیمت پایین آئروژل‌ها، از آن‌ها به عنوان پرکننده در صنایع شیمیایی، داروسازی، جوهر، تونر، مواد شوینده و آرایشی استفاده می‌شود. شکل 1 شمایی از بازار جهانی آئروژل در سال 2015 را نشان می‌دهد.

## NORTH AMERICA ACCOUNTS FOR OVER 50% OF THE GLOBAL AEROGEL MARKET

بازار جهانی آئروژل در سال ۲۰۱۵



شکل 1- شمایی از بازار جهانی آئروژل در سال 2015.

جهت آشنایی بیشتر با انواع، خواص و روش‌های سنتز آئروژل‌ها به مقاله "معرفی آئروژل‌ها" در سایت آموزش نانو مراجعه کنید. در ادامه، کاربردهای مهم آئروژل‌ها به‌طور مفصل مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

## 2- کاربرد آئروژل‌ها

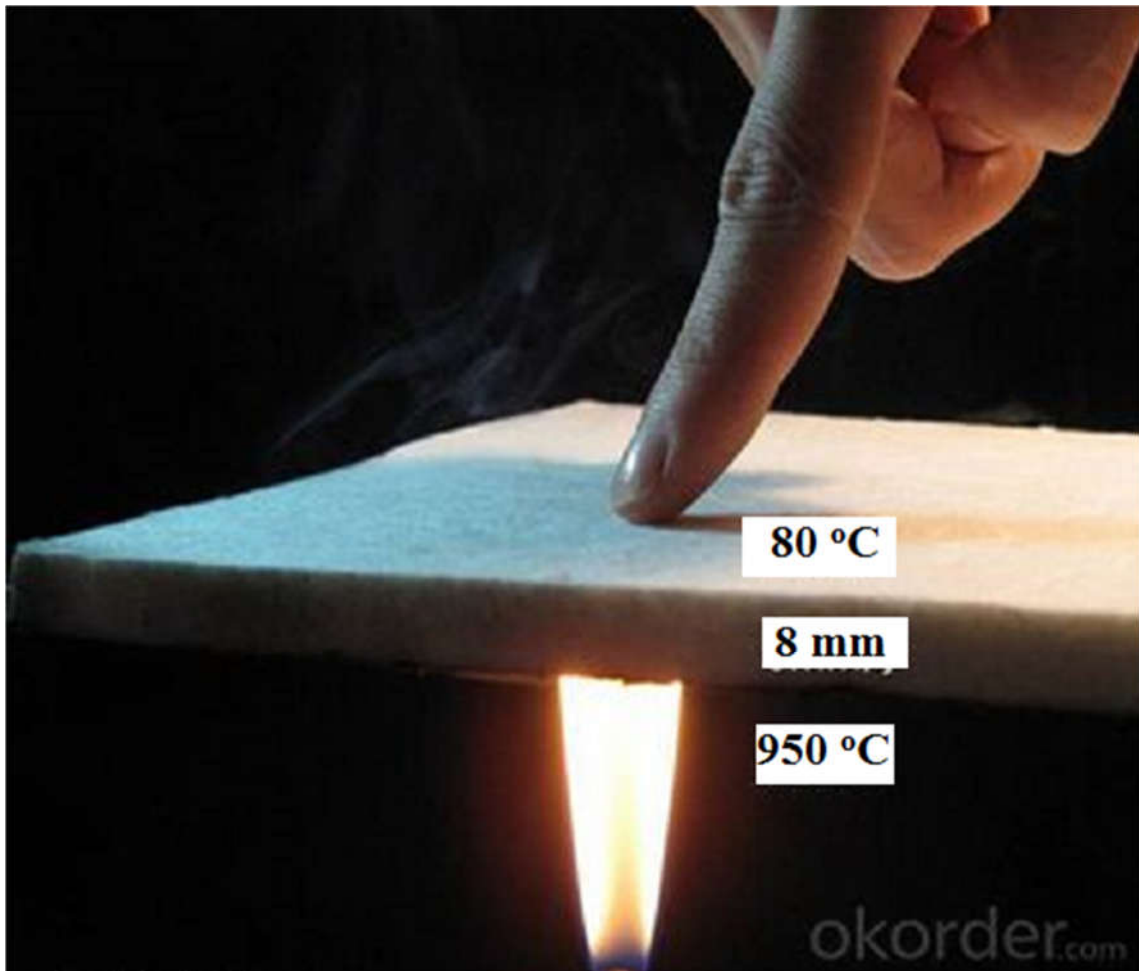
### 2-1- عایق‌ها

به‌طور کلی، به هر جسمی که مانع عبور جرم و انرژی شود، عایق گفته می‌شود. هدف از عایق‌کاری جلوگیری از نفوذ عامل یا عواملی از داخل به خارج یا بالعکس است. عایق‌ها به سه دسته حرارتی، صوتی و رطوبتی تقسیم‌بندی می‌شوند. از آئروژل‌ها در عایق‌های صوتی و حرارتی استفاده می‌شود.

#### 2-1-1- عایق‌های حرارتی

آئروژل به‌عنوان بهترین ماده عایق حرارتی شناخته می‌شود. دلیل اصلی هدایت حرارتی کم این نانومواد، ساختار متخلخل آن‌ها است؛ به‌طوری‌که تخلخل‌های موجود در ساختار آن‌ها مانع سیلان پیوسته و مناسب حرارت می‌شود. یکی دیگر از دلایل عایق بودن آئروژل‌ها، محدود بودن مکانیزم‌های انتقال حرارت در آن‌ها است. یکی از کاربردهای برجسته آئروژل‌ها، به‌خصوص آئروژل‌های

سیلیکایی، استفاده از آن‌ها به‌عنوان عایق‌های حرارتی است که نسبت به سایر عایق‌ها مانند پلی‌استایرن منبسط شده، بازدهی و کارایی بهتری دارند. شکل 2 تصویری از کارایی عالی یک آئروژل 8 میلی‌متری در ممانعت از عبور حرارت شعله را نشان می‌دهد.



شکل 2- تصویری از کارایی عالی یک آئروژل 8 میلی‌متری در ممانعت از عبور حرارت شعله.

### 2-1-2- عایق‌های صوتی

به‌طور کلی، آئروژل‌ها به‌عنوان عایق‌های صوتی مناسب شناخته می‌شوند. البته، مقدار انتقال صوت در آئروژل‌ها بستگی به دانسیته، بافت ماده اولیه و نوع گاز درون شبکه آن‌ها دارد. سرعت امواج صوت در دمای 20 درجه سانتی‌گراد حدود 343.2 متر بر ثانیه است. با برخورد امواج صوتی به آئروژل‌ها، دامنه و سرعت آن‌ها کاهش می‌یابد. آئروژل سیلیکا یک عایق صوتی بسیار مناسب است. عایق‌های صوتی هم در مصارف خانگی و هم در مصارف صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در مصارف خانگی، از آن‌ها برای پوشاندن کف اتاق‌ها به‌منظور جلوگیری از انتشار صدای تولید شده هنگام راه رفتن یا جابه‌جایی اجسام استفاده می‌شود. هم‌چنین در ساختن اتاق‌هایی که از انعکاس صدا در فضا جلوگیری می‌کنند، از آئروژل استفاده می‌شود. از مصارف صنعتی این نانومواد می‌توان به صنایع حمل و نقل و ماشین‌سازی اشاره کرد.

### 2-2- کاربرد نوری و اپتیکی

آئروژل‌ها بسته به میزان همگنی ساختار خود می‌توانند شفاف یا کدر باشند، به‌طوری‌که با افزایش همگنی، شفافیت آن‌ها افزایش

یافته و می‌توانند در کاربردهای ایتیکی مورد استفاده قرار بگیرند. غیرهمگنی آثروژل‌ها حتی در محدوده نانومتری، باعث تفرق تابش‌های برخوردی با آن‌ها شده و باعث می‌شود تا نور عبوری از نمونه زرد رنگ به‌نظر برسد. آثروژل‌های سیلیکایی و هم‌چنین آثروژل‌های سنتز شده از تترامتوکسی سیلان در متانول از جمله نانومواد شفاف قابل استفاده در کاربردهای نوری و ایتیکی هستند. آثروژل سنتز شده از تترامتوکسی سیلان در متانول طی دو مرحله (1) هیدرولیز کاتالیز شده با باز و (2) تراکم کاتالیز شده با اسید، تولید می‌شوند و قابلیت گذردهی بیش از 93 درصد نور تابیده شده با طول موج 900 نانومتر را دارد.

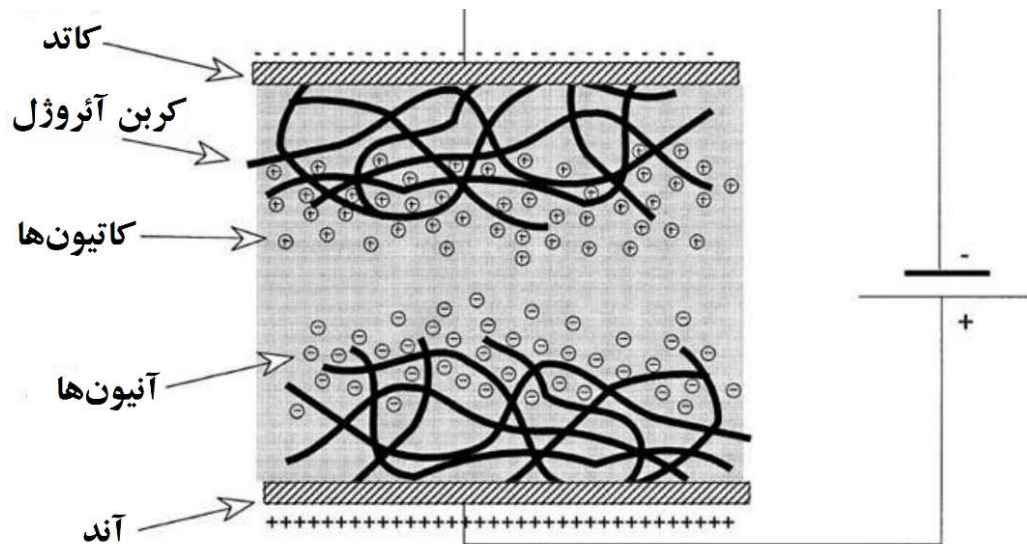
### 3-2- کاربرد الکتریکی

#### 1-3-2- باتری

تخلخل بالای آثروژل‌ها این امکان را فراهم می‌کند تا بسیاری از یون‌های کوچک در شبکه آن‌ها قرار گیرند. از آثروژل‌های اکسیدی به دلیل دارا بودن تخلخل بالا و انتقال حرارت ضعیف، در باتری‌های الکتریکی که حرارت بالایی دارند، استفاده می‌شود. چالش اصلی در کاربرد آثروژل‌ها به‌عنوان باتری، ایجاد شرایطی برای قرار دادن یون‌ها به‌صورت برگشت‌پذیر در شبکه آثروژل است. آثروژل‌هایی از جنس وانادیم اکسید، منگنز اکسید و مولیبدن اکسید از جمله آثروژل‌هایی هستند که کاربرد آن‌ها به‌عنوان باتری مورد مطالعه قرار گرفته است. آثروژل وانادیم اکسید یک ماده بی‌شکل است که شبکه جامد به هم پیوسته‌ای دارد و مساحت آن بیش از 450 مترمربع بر گرم و حجم ویژه آن حدود 3-2 سانتی‌متر مکعب بر گرم است. مطالعات نشان می‌دهند که می‌توان بیش از 5.8 اکی‌والان لیتیم آثروژل را با روش‌های الکتروشیمیایی جایگزین کرد. برای مطالعه بیشتر در مورد اکی‌والان یا هم‌ارز به پیوست 1 در انتهای متن مراجعه کنید. بنابراین، از این نانومواد به‌دلیل ظرفیت بالای آن‌ها، در الکترودهای مثبت پراورژی در باتری‌های لیتیم استفاده می‌شود. هم‌چنین، همانند لیتیم، امکان جایگزینی برگشت‌پذیر یون‌های منگنز (Mn)، روی (Zn) و آلومینیوم (Al) وجود دارد. آثروژل‌های هیبریدی وانادیم پنتوکسید و پلی‌پیرول که با پلیمریزه شدن پیرول و وانادیم آلکوکسید در مخلوط استون و آب و پیرول تولید می‌شوند، از دیگر آثروژل‌های مناسب جهت استفاده به‌عنوان باتری هستند. این آثروژل‌ها بسیار یک‌پارچه بوده و رنگ سبز تیره‌ای دارند. مساحت سطح این آثروژل‌ها حدود 150 تا 275 متر مربع بر گرم و دانسیته آن‌ها 0.2-0.1 گرم بر سانتی‌متر مکعب است. هم‌چنین، خواص مکانیکی این آثروژل‌ها مناسب بوده و امکان بریدن آن‌ها بدون این که خرد شوند، وجود دارد. مقدار هدایت الکتریکی این آثروژل‌ها وابستگی شدیدی به ترکیب شیمیایی آن‌ها داشته و با افزایش مقدار پیرول، کاهش می‌یابد. از دیگر آثروژل‌های مناسب جهت استفاده در باتری می‌توان به آثروژل نقره یدید-آلومینا ( $3O_2AgI-Al$ ) اشاره کرد.

#### 2-3-2- الکتروود خازن

از آثروژل‌ها به‌عنوان الکتروود دولایه (Double Layer) در ابر خازن‌ها استفاده می‌شود. مقاومت الکتریکی آثروژل‌ها پایین و در حدود 10-3 اهم است. هم‌چنین، ظرفیت ویژه آثروژل‌های کربنی مشتق شده از آثروژل‌های رزورسینول - فرمالدهید حدود 45 فاراد بر گرم در هر الکتروولت آبی است. در کاربرد آثروژل‌ها به‌عنوان الکتروود دولایه، ایجاد شرایطی برای قرار دادن مقدار زیادی از حامل‌های بار الکتریکی به‌صورت برگشت‌پذیر در شبکه آثروژل یک چالش است. البته، بخش اعظمی از جریان الکتریسیته باید توسط آثروژل حمل شود. کربن آثروژل‌ها بیشترین کاربرد را در ابرخازن‌ها دارند. کربن آثروژل حاصل از گرماکافت (Pyrolysis) آثروژل‌های پلی‌اکریلونیتریل، دارای ظرفیت ویژه حدود 130 فاراد بر گرم در محلول آبی پتاسیم هیدروکسید 5 مولار هستند. شکل 3 شمایی از دولایه‌های کربن آثروژل در ابرخازن را نشان می‌دهد.



شکل 3- شمایی از دولایه‌های کربن آئروژل در ابرخازن.

### 3-3-2- مواد دی‌الکتریک (Dielectric Materials)

فیلم نازک آئروژل سیلیکایی، ثابت دی‌الکتریک بسیار کمی دارد و از آن در مدار مجتمع بسیار بزرگ (Integrated Circuit) استفاده می‌شود. برای سنتز این فیلم‌ها از محلول بازی تترامتوکسی سیلان مخلوط شده با دی‌متیل سولفوکسید استفاده می‌شود و پس از پوشش‌دهی آن‌ها با کربن دی‌اکسید، به صورت فوق بحرانی خشک می‌شوند. ثابت دی‌الکتریک سیلیکا آئروژل حدود  $1/1$  است. از خواص دی‌الکتریک آئروژل‌های آلی در بخش خازنی فیلترها استفاده می‌شود.

### 4-2- حامل (Carrier) مواد مختلف

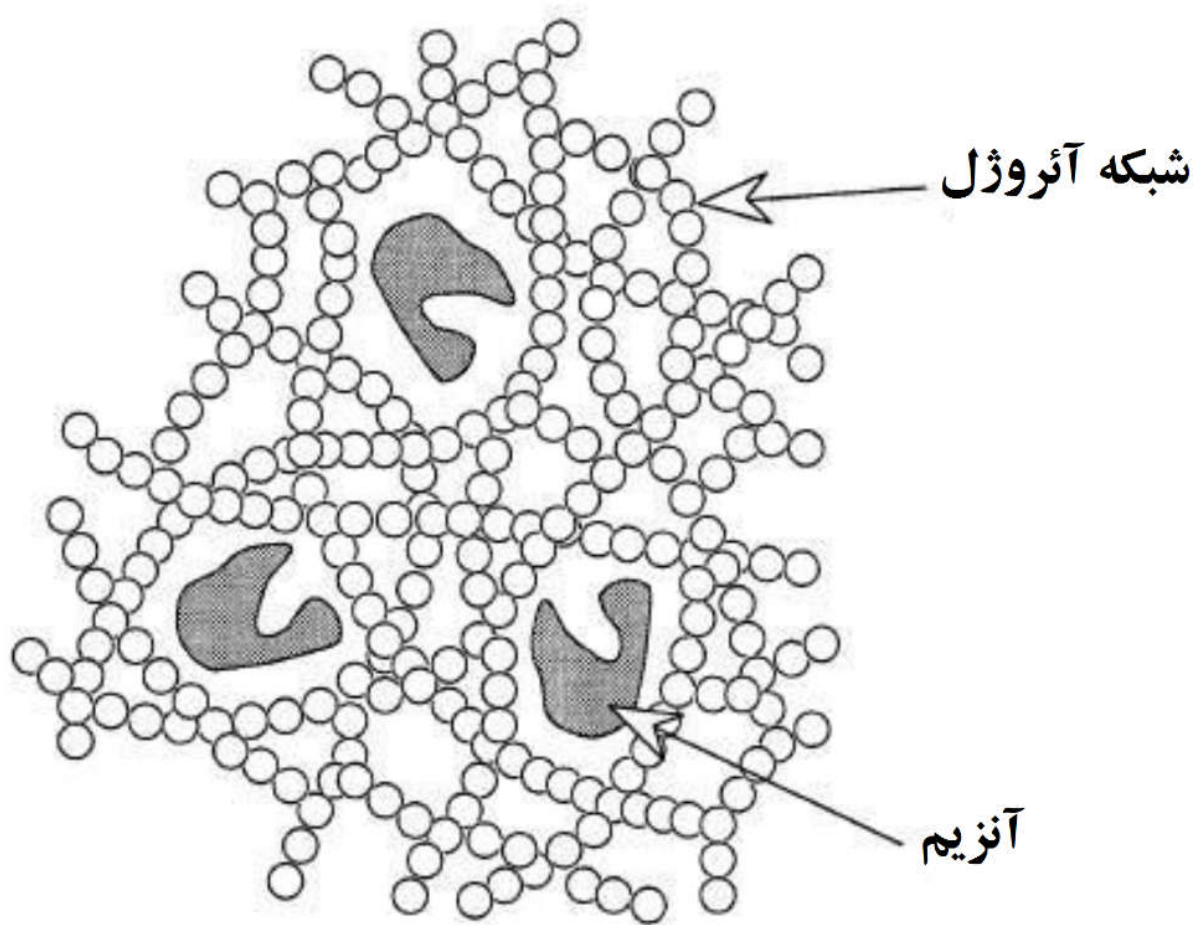
از آئروژل‌ها به عنوان حامل ترکیبات مختلف مانند رنگ‌دانه‌ها در داروسازی و کشاورزی استفاده می‌شود. هم‌چنین، در شرایطی که نیاز به ارتباط گسترده بین مواد فعال وجود دارد، آئروژل‌ها می‌توانند مانند یک هدایت‌کننده در انتقال مواد مختلف عمل کنند. به دلیل مقاوم بودن آئروژل‌ها در برابر فشار موئینگی، از آن‌ها برای نگهداری یا حمل مایعات پرخطر مانند دی‌متیل‌هیدرازین نامتقارن ( $8\text{H}_2\text{N}_2\text{C}$ ) مورد استفاده در سوخت موشک‌ها، استفاده می‌شود. هم‌چنین، از آئروژل‌ها برای محبوس کردن ضایعات رادیواکتیو یا فیلترهای گازی استفاده می‌شود. سیلیکا، آلومینا و کربن آئروژل‌ها می‌توانند با منیزیم کلرید ( $2\text{MgCl}$ )، لیتیم برومید ( $\text{LiBr}$ ) و کلسیم کلرید ( $2\text{CaCl}$ ) اشباع شده و به عنوان جاذب آب برای ذخیره‌سازی گرما در درجه حرارت‌های پایین مورد استفاده قرار گیرند.

### 5-2- کاتالیست‌ها

از فلزات واسطه مانند وانادیوم، مولیبدن، آهن و مس، و هم‌چنین فلزات نجیب مانند ایریدیوم، پالادیوم و پلاتین به عنوان کاتالیست در بسیاری از واکنش‌ها استفاده می‌شود. آئروژل‌ها به دلیل مساحت بالای خود، یک کاتالیست مناسب به شمار می‌روند. با استفاده از این نانومواد تعداد مکان‌های فعال برای انجام واکنش‌ها افزایش می‌یابد. آئروژل‌ها نسبت به زیروژل‌ها بازدهی کاتالیستی بهتری دارند. یکی از مهم‌ترین کاربردهای کاتالیستی آئروژل‌ها در آگزوز خودروها است. برای احتراق کامل سوخت خودرو نیاز به یک کاتالیست وجود دارد. در صورت استفاده از کاتالیست در آگزوز خودرو میزان آلودگی ناشی از آن تا حد زیادی کاهش می‌یابد؛ به طوری که در این شرایط فقط دی‌اکسید کربن، آب و نیتروژن در فضا آزاد می‌شود. در صورت عدم استفاده از کاتالیست‌ها، گاز خروجی از آگزوز حاوی مونوکسید کربن، هیدروکربن‌های پسماند و اکسید نیتروژن خواهد بود. بنابراین، استفاده از کاتالیست‌های

آئروژلی به حفاظت از محیط زیست کمک شایان توجهی می‌کند. چالش مهم در استفاده از آئروژل‌ها به‌عنوان کاتالیست این است که شرایط کاری کاتالیست‌ها در محدود دمایی 900-1200 درجه سانتی‌گراد بوده و قرارگیری اکثر آئروژل‌ها در این دماهای بالا باعث کاهش سطح آن‌ها می‌شود. با این وجود، از آئروژل‌های مشتق شده از هگزا آلومینات ( $19O_{12}Al$ ) سنتز شده با منگنز، کروم، آهن، نیکل یا کبالت به‌طور موفقیت‌آمیزی به‌عنوان کاتالیست در سوخت متان استفاده شده است. هم‌چنین می‌توان با پیوند کمپلکس‌های آلی - فلزی (Organometallic Complexes) به جداره داخلی آئروژل‌ها، سایر واکنش‌های کاتالیستی را که نیاز دمای بالا ندارند، انجام داد.

آئروژل‌ها فقط به‌عنوان کاتالیست سوخت کاربرد ندارند و از آن‌ها به‌عنوان کاتالیست‌های زیستی هم استفاده می‌شود. یکی از پرکاربردترین آئروژل‌ها در کاتالیست‌های زیستی، سیلیکا آئروژل است که به‌طور رضایت‌بخشی در آنزیم لیپاز به‌کار رفته و باعث تسریع واکنش‌های استری شدن می‌شود. شکل 4 شمایی از احاطه شدن آنزیم توسط سیلیکا آئروژل را نشان می‌دهد.



شکل 4- شمایی از احاطه شدن آنزیم توسط سیلیکا آئروژل.

آئروژل سیلیکا-آلومینا با کلرید روی ( $2ZnCl$ ) به‌عنوان کاتالیست در واکنش‌های آلکیله کردن فریدل-کرافتس (Friedel-Crafts reaction) استفاده می‌شود. واکنش فریدل-کرافتس مجموعه‌ای از واکنش‌های جابه‌جایی است که طی آن‌ها یک گروه آلکیل یا آسیل، در حضور کاتالیست آلومینیوم کلرید، با یکی از اتم‌های هیدروژن موجود در حلقه بنزنی تعویض می‌شود. سایر کاتالیست‌های



مورد استفاده در این واکنش عبارتند از تری‌فلورید بور ( $BF_3$ )، آلومینیوم کلرید ( $AlCl_3$ )، اسیدسولفوریک ( $H_2SO_4$ ) و هیدروفلوریک اسید ( $HF$ ) حل شده در حلال‌های مختلف. این کاتالیست‌ها سه عیب عمده دارند که عبارتند از:

- خوردگی بسیار بالا
- ضرورت جداسازی کاتالیست
- انتخاب‌پذیری ضعیف.

کاتالیست‌های تهیه شده از آئروژل‌ها مشکلات اشاره شده را نداشته و به دلیل دارا بودن سطح وسیع‌تر و حفرات بزرگ‌تر، توجهات زیادی را خود جلب کرده‌اند. هم‌چنین، در صورت تعبیه کردن هالیدهای فلزی، به‌خصوص کلرید روی، روی سطح آئروژل‌ها می‌توان کارایی آن‌ها را افزایش داد.

## 6-2- پوشش‌دهی

پوشش‌های آئروژلی در صنایع متنوعی مانند الکترونیک، حسگرها، کاتالیزور و مهندسی پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به‌عنوان مثال سیلیکا آئروژل به‌عنوان دی‌الکتریک بین‌فلزی در صنایع الکترونیک به‌کار می‌رود. برای تهیه فیلم نازک سیلیکا آئروژل، مخلوط تترآلکوکسید سیلان/پروپانول به‌عنوان سُل روی بستر سیلیکون راسب می‌شود. سپس با فرآیند خشک کردن فوق بحرانی، حلال خارج می‌شود. البته باید توجه داشت که طی فرآیند خشک کردن حجم حفره‌ها تغییر نمی‌کند.

### 1-6-2- پوشش‌های آئروژل تیتانیوم‌دی‌اکسید روی بستر فلزی برای ایمپلنت‌های پزشکی

فرآیند سل-ژل امکان تولید پوشش‌های سرامیکی متخلخل یا متراکم روی زیرلایه‌های مختلف را فراهم می‌کند. به همین دلیل از این روش به‌طور گسترده‌ای برای پوشش‌دهی آئروژل‌ها روی ایمپلنت‌های مختلف استفاده می‌شود. برای تولید پوشش تیتانیوم‌دی‌اکسید از پیش‌ماده‌های آلی - فلزی استفاده می‌شود. مقدار تخلخل، شفافیت و هم‌چنین تعیین نوع پوشش‌ها پس از خشک شدن (آئروژل/زیروژل) بستگی به مقدار پیش‌ماده، شرایط هیدرولیز و فرآیند خشک کردن دارد. با تغییر فرآیند خشک کردن، امکان سنتز آئروژل تیتانیوم‌دی‌اکسید به شکل گرانول‌های متخلخل فراهم می‌شود که این آئروژل‌ها در ایمپلنت‌های پزشکی کاربرد دارند.

## 7-2- مواد لومینسانس‌کننده

امکان تولید آئروژل‌هایی با خاصیت فوتولومینسانس با ایجاد یک پوشش روی ذرات لومینسانس و قرار دادن آن‌ها روی آئروژل، به‌عنوان مثال سیلیکا آئروژل، حین فرآیند ژله شدن (*gelatin*) وجود دارد. برای دستیابی به بهترین خواص، باید مراحل شستشو و خشک کردن فوق بحرانی به نحوی صورت بگیرد که اولاً ذرات درون آئروژل حفظ شده و از آن جدا نشوند؛ و ثانیاً خواص آن‌ها درون آئروژل حفظ شود. دو مکانیزم برای قرار گرفتن یا به‌اصطلاح "به دام افتادن" این ذرات در آئروژل‌ها پیشنهاد شده است که عبارتند از: (1) جذب سطحی ذرات با پیوندهای هیدروژنی؛ (2) جذب سطحی ذرات با نیروهای الکترواستاتیک برگشت‌پذیر یا با نیروی کووالانسی برگشت‌ناپذیر.

## 8-2- جمع‌آوری غبارهای کهکشانی

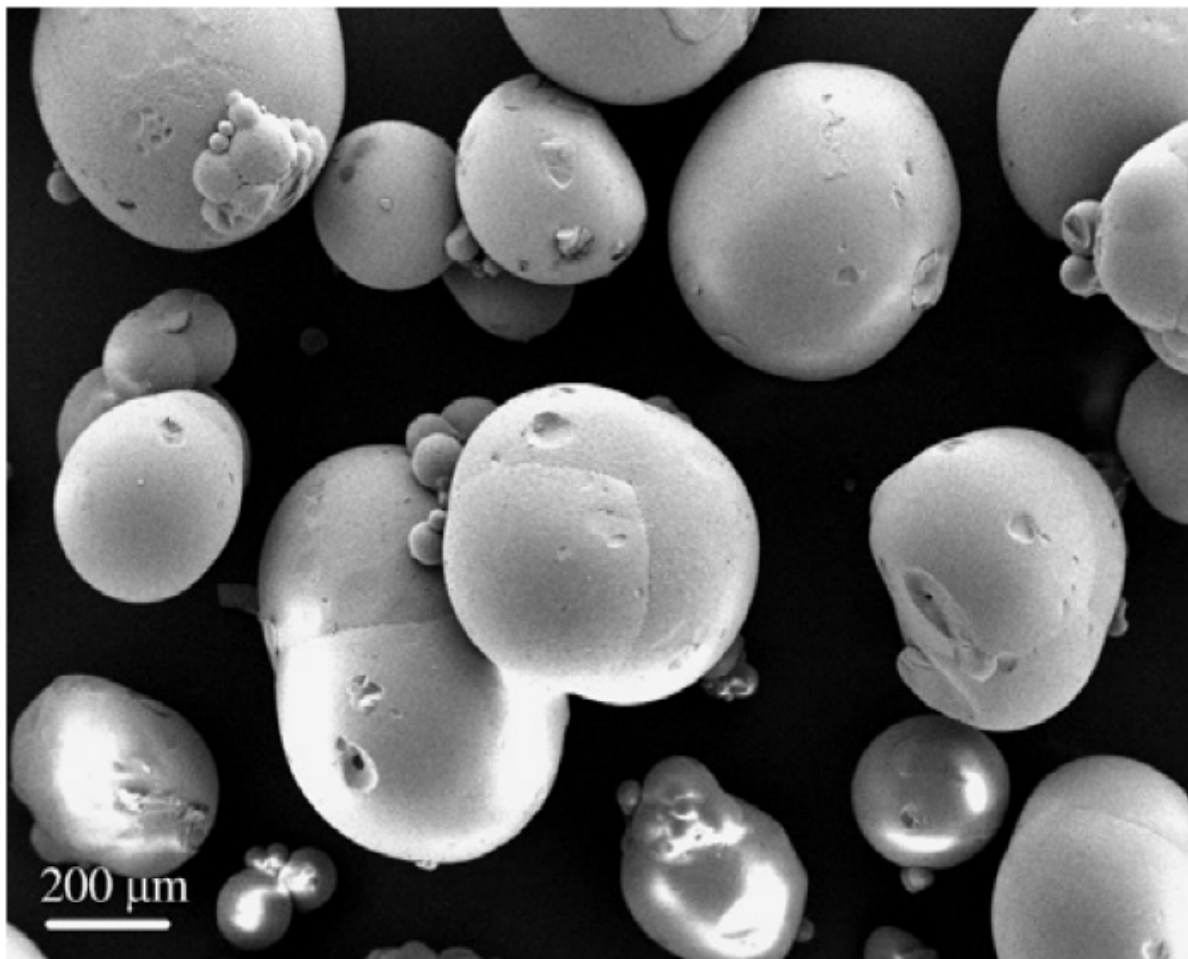
جمع‌آوری غبارهای کهکشانی یکی از مباحث پیشرفته و نوین در علم ستاره‌شناسی است، به‌طوری‌که در سال‌های گذشته پژوهش‌های گسترده‌ای در این حوزه صورت گرفته است. غبارهای کهکشانی ذرات بسیار ریز کیهانی با ابعادی در مقیاس میکرون هستند که با سرعت بسیار زیادی در حال حرکت در فضا هستند. از این‌رو به آن‌ها ذرات "فوق سریع" هم گفته می‌شود. کاربرد آئروژل‌ها در جمع‌آوری غبارهای کهکشانی بسیار مهم است، چرا که فقط با استفاده از این نانومواد امکان جمع‌آوری غبارها بدون

ایجاد تغییر در آن‌ها وجود دارد. این تغییرات می‌توانند تغییرات ظاهری یا تغییر در حالت آن‌ها مانند ذوب شدن باشند. آئروژل‌های مورد استفاده در جمع‌آوری غبارهای کیهکشان‌ی باید دارای چند ویژگی اساسی باشند که این ویژگی‌ها عبارتند از:

- شفافیت بالا (تا بتوان غبارها را تشخیص داد)
- تخلخل زیاد (دانیسته کم)
- ضریب حرارتی پایین
- مقاومت در برابر تغییرات ناگهانی دما
- مقاومت در برابر امواج مغناطیسی، رادیویی و تشعشعات یونی
- وزن بسیار کم.

## 9-2- کاربردهای پزشکی

کاربردهای پزشکی آئروژل‌ها به چهار دسته دارورسانی (drug delivery)، دستگاه‌های مورد استفاده در ایمپلنت‌های قلبی و عروقی (cardiovascular implantable devices)، زیرلایه‌های به‌کار رفته در مهندسی بافت (tissue engineering substrates) و کاربردهای مرتبط با التیام زخم (wound care applications) تقسیم‌بندی می‌شوند. در کاربردهای دارورسانی از آئروژل‌های معدنی، آلی و هیبریدی استفاده می‌شود. سیلیکا آئروژل، متداول‌ترین آئروژل معدنی مورد استفاده در دارورسانی است. شکل 5 تصویر SEM سیلیکا آئروژل مورد استفاده در دارورسانی را نشان می‌دهد.



شکل 5- تصویر SEM سیلیکا آئروژل مورد استفاده در دارورسانی.

خواص مورفولوژیکی و ریزساختاری این آئروژل مانند دانسیته، اندازه حفره و مساحت ویژه سطح آن (500-1000 متر مربع بر گرم) نقش مهمی در کارایی آن در دارورسانی ایفا می‌کنند. با این وجود، عیب اصلی سیلیکا آئروژل زیست‌تخریب‌پذیری (biodegradability) ضعیف آن است. استفاده از آئروژل‌های آلی یک راه‌حل مناسب برای افزایش زیست‌تخریب‌پذیری آئروژل‌ها است. همچنین، سایر خواص این آئروژل‌ها مشابه با سیلیکا آئروژل است. رزورسینول-فرمالدهید، پلی‌ساکارید (polysaccharide) و سیلک فیبرون (silk fibroin) از جمله آئروژل‌های آلی به‌کار رفته در دارورسانی هستند. استفاده از آئروژل‌های هیبریدی که متشکل از ترکیبات آلی و معدنی هستند، باعث ایجاد خواص فیزیکی و مکانیکی عالی و شگفت‌انگیز می‌شود. این آئروژل‌ها به‌طور هم‌زمان هم مساحت سطح بزرگ ناشی از حضور ترکیبات معدنی و هم زیست‌تخریب‌پذیری بالا به‌دلیل وجود ترکیبات آلی دارند. آئروژل سیلیکا-پلی(اتیلن گلیکول) یک آئروژل هیبریدی به‌کار رفته در دارورسانی است.

## 10-2- سایر کاربردها

علاوه بر کاربردهای اشاره شده در قسمت‌های قبلی، از آئروژل‌ها به‌طور موفقیت‌آمیزی در صنایع نیمه‌رساناها، حسگرها و ذخیره‌کننده‌های انرژی استفاده می‌شود. آئروژل‌ها در پزشکی، کشاورزی، و کاربردهای مرتبط با محیط زیست مانند تصفیه آب به‌کار می‌روند. همچنین از این نانومواد در کاربردهای ساختمانی به‌عنوان ضربه‌گیر به استفاده می‌شود.

## نتیجه‌گیری

به‌طور کلی، آئروژل یک ماده بسیار سبک متخلخل است که از یک ژل مشتق می‌شود. در سنتز آئروژل، فاز مایع ژل با گاز (هوا) جایگزین می‌شود که در نتیجه آن، یک ماده با دانسیته و هدایت حرارتی پایین تولید می‌شود. در این مقاله به بررسی کاربردهای مختلف آئروژل‌ها پرداخته شد. گفته شد که استفاده از آئروژل‌ها به‌عنوان عایق‌های حرارتی و صوتی از اصلی‌ترین کاربردهای آن‌ها به‌شمار می‌رود. آئروژل به‌عنوان بهترین ماده عایق حرارتی شناخته می‌شود. اشاره شد که دلیل اصلی هدایت حرارتی کم این نانومواد، ساختار متخلخل آن‌ها است؛ به‌طوری‌که تخلخل‌های موجود در ساختار آن‌ها مانع سیلان پیوسته و مناسب حرارت می‌شود. گفته شد که مقدار انتقال صوت در آئروژل‌ها بستگی به دانسیته، بافت ماده اولیه و نوع گاز درون شبکه آن‌ها دارد و از آن‌ها به‌عنوان عایق‌های صوتی هم در مصارف خانگی و هم در مصارف صنعتی استفاده می‌شود. تأکید شد که با افزایش همگنی، شفافیت آئروژل‌ها افزایش یافته و در کاربردهای اپتیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. کاربردهای الکتریکی آئروژل‌ها مانند باتری‌ها، الکترودهای خازن و مواد دی‌الکتریک مورد مطالعه قرار گرفت. گفته شد که در شرایطی که نیاز به ارتباط گسترده بین مواد فعال وجود دارد، آئروژل‌ها می‌توانند مانند یک هدایت‌کننده در انتقال مواد مختلف عمل کنند. به‌دلیل مقاوم بودن آئروژل‌ها در برابر فشار مؤینگی، از آن‌ها برای نگهداری یا حمل مایعات پرخطر مانند سوخت موشک‌ها استفاده می‌شود. تأکید شد که آئروژل‌ها به‌دلیل مساحت بالای خود، یک کاتالیست مناسب به‌شمار می‌روند. با استفاده از این نانومواد تعداد مکان‌های فعال برای انجام واکنش‌ها افزایش می‌یابد. اشاره شد که آئروژل‌ها فقط به‌عنوان کاتالیست سوخت کاربرد ندارند و از آن‌ها به‌عنوان کاتالیست‌های زیستی هم استفاده می‌شود. گفته شد که پوشش‌های آئروژلی در صنایع متنوعی مانند الکترونیک، حسگرها، کاتالیزور و مهندسی پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین، از آئروژل‌ها در مواد لومینسانس‌کننده و جمع‌آوری غبارهای کپک‌کشانی استفاده می‌شود. در نهایت به کاربردهای پزشکی آئروژل‌ها اشاره شد و اشاره شد که در کاربردهای دارورسانی از آئروژل‌های معدنی، آلی و هیبریدی استفاده می‌شود.

## پیوست‌ها

## پیوست 1

اکی‌والان یا هم‌ارز (equivalent) یکایی از بار الکتریکی است که در شیمی و زیست‌شناسی مورد استفاده قرار می‌گیرد. طبق تعریف، اکی‌والان برابر با تعداد مول‌های یک یون در یک محلول، ضرب‌در مقدار مطلق با آن است. به‌عنوان مثال، یک مول  $\text{Na}^+$  برابر یک اکی‌والان است.

منابع و مراجع

- Hrubesh, Lawrence W. "Aerogel applications." *Journal of Non-Crystalline Solids* 225 (1998): 335-342.
- Schmidt, M., and F. Schwertfeger. "Applications for silica aerogel products." *Journal of non-crystalline solids* 225 (1998): 364-368.
- Gurav, Jyoti L., In-Keun Jung, Hyung-Ho Park, Eul Son Kang, and Digambar Y. Nadargi. "Silica aerogel: synthesis and applications." *Journal of Nanomaterials* 2010 (2010): 23.
- Jones, Steven M. "Aerogel: space exploration applications." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 40, no. 2-3 (2006): 351-357.
- Hrubesh, Lawrence W., and John F. Poco. "Thin aerogel films for optical, thermal, acoustic and electronic applications." *Journal of non-crystalline solids* 188, no. 1-2 (1995): 46-53.
- Alnaief, M., S. Antonyuk, C. M. Hentzschel, C. S. Leopold, S. Heinrich, and I. Smirnova. "A novel process for coating of silica aerogel microspheres for controlled drug release applications." *Microporous and Mesoporous Materials* 160 (2012): 167-173.
- Fesmire, James E. "Aerogel insulation systems for space launch applications." *Cryogenics* 46, no. 2-3 (2006): 111-117.
- Stegar, Janja, and Uroš Maver. "Review of aerogel-based materials in biomedical applications." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 77, no. 3 (2016): 738-752.

چارچوب‌های فلزی-آلی دسته جدیدی از ترکیبات نانومتخلخل

چارچوب‌های فلزی-آلی (Metal-Organic Frameworks; MOF) دسته جدیدی از مواد نانومتخلخل به‌شمار می‌روند که به‌دلیل دارا بودن حفرات با اندازه بزرگ، سطح ویژه زیاد، جذب انتخاب‌پذیر مولکول‌های کوچک و پاسخ‌های (response) نوری یا مغناطیسی در حضور مولکول‌های مهمان به‌طور گسترده‌ای در ذخیره و جداسازی گازها مورد استفاده قرار می‌گیرند. چارچوب‌های فلزی-آلی با تجمع یون‌ها و خوشه‌های فلزی به‌عنوان مراکز کئوردیناسیونی و لیگندهای آلی به‌عنوان اتصال‌دهنده این مراکز تشکیل می‌شوند. در این مقاله، به‌طور اجمالی به معرفی چارچوب‌های فلزی-آلی پرداخته می‌شود. سپس طراحی و سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی و همچنین، ضرورت استفاده از این چارچوب‌ها، کاربرد آن‌ها در ذخیره و جداسازی انواع گازها و رهایش داروها به تفصیل مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

- مقدمه

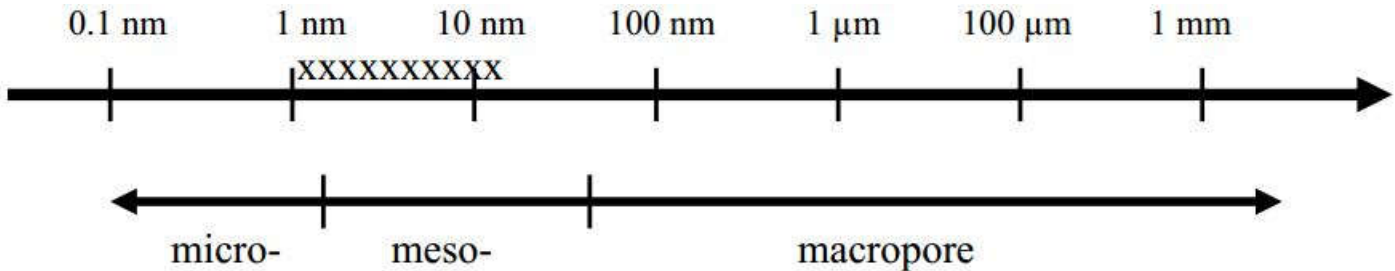
چارچوب‌های فلزی-آلی ترکیباتی بلوری با چگالی پایین هستند که از دو واحد یون یا خوشه فلزی به‌عنوان گره و لیگندهای آلی به‌عنوان اتصال‌دهنده تشکیل می‌شوند. سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی معمولاً در محدوده دمایی 220-25 درجه سانتی‌گراد، فشار بین صفر تا 20 اتمسفر و PH در محدوده 10-1 انجام می‌گیرد. حفره‌های تشکیل شده در این دسته از مواد نانومتخلخل، دارای توزیع اندازه و شکل مشخصی بوده و از این لحاظ، تفاوت‌هایی با سایر مواد متخلخل دارند. بنابراین، امکان تقسیم‌بندی چارچوب‌های فلزی-آلی برحسب اندازه حفرات وجود دارد.

۷ مواد ماکرومتخلخل با قطر بیش از 50 نانومتر،

۷ مواد مزومتخلخل با قطر 2-50 نانومتر،

۷ مواد میکرومتخلخل با قطر کمتر از 2 نانومتر.

بیشتر چارچوب‌های فلزی-آلی دارای حفرات نانومتری بوده و در دسته مواد ماکرو و مزومتخلخل قرار می‌گیرند. شکل 1 مقیاس اندازه مواد ماکرو، مزو و میکرومتخلخل را نشان می‌دهد. در صورتی که اندازه حفرات این چارچوب‌ها در محدوده نشان داده شده با حرف X در شکل قرار بگیرد، به آن‌ها نانومتخلخل هم اطلاق می‌شود.

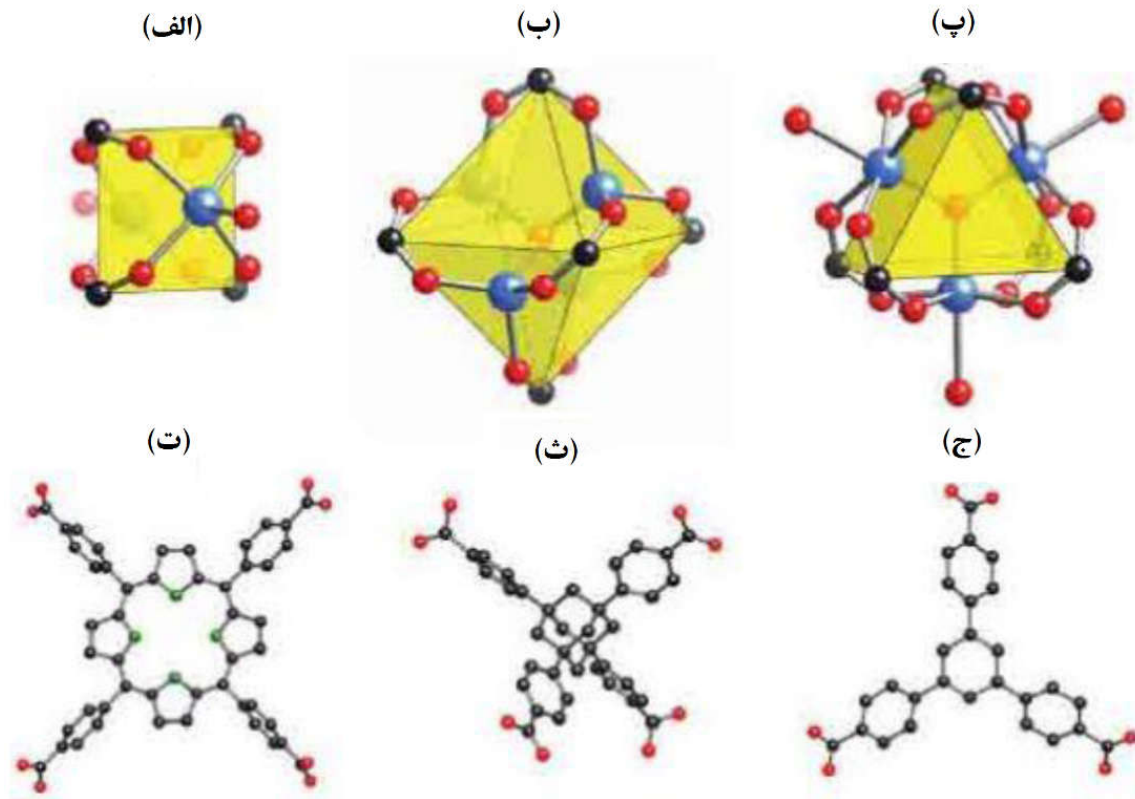


شکل 1- مقیاس اندازه مواد ماکرو، مزو و میکرومتخلخل. محدوده نشان داده شده با X نشان‌دهنده محدوده مواد نانومتخلخل است.

در سال‌های اخیر استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی برای ذخیره و جداسازی گازها گسترش چشم‌گیری داشته است. دلیل این موضوع، چگالی کم و سطح ویژه زیاد این مواد است. هم‌چنین، چارچوب‌های فلزی-آلی نانومتخلخل دارای خواص الکتریکی و کاتالیستی مناسبی بوده و قابلیت استفاده به‌عنوان حامل‌های بیولوژیکی در کاربردهای دارورسانی را دارند. به‌طور کلی، چارچوب‌های فلزی-آلی خواص فیزیکی و شیمیایی خاصی داشته و از لحاظ ساختاری قابل کنترل و تنظیم هستند.

## 2- طراحی و سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی

ساختار نهایی و خواص چارچوب‌های فلزی-آلی به‌شدت به دو پارامتر مواد اولیه و فرآیند سنتز وابسته است. مواد اولیه تاثیرگذار در خواص این چارچوب‌ها عبارتند از: یون‌ها یا خوشه‌های فلزی و اتصال‌دهنده‌های آلی (که واحدهای سازنده ثانویه هم نامیده می‌شوند). برای مطالعه بیشتر در مورد "واحدهای سازنده ثانویه" به پیوست 1 در انتهای متن مراجعه کنید. شکل 2 شمایی از واحدهای سازنده معدنی و آلی را نشان می‌دهد.

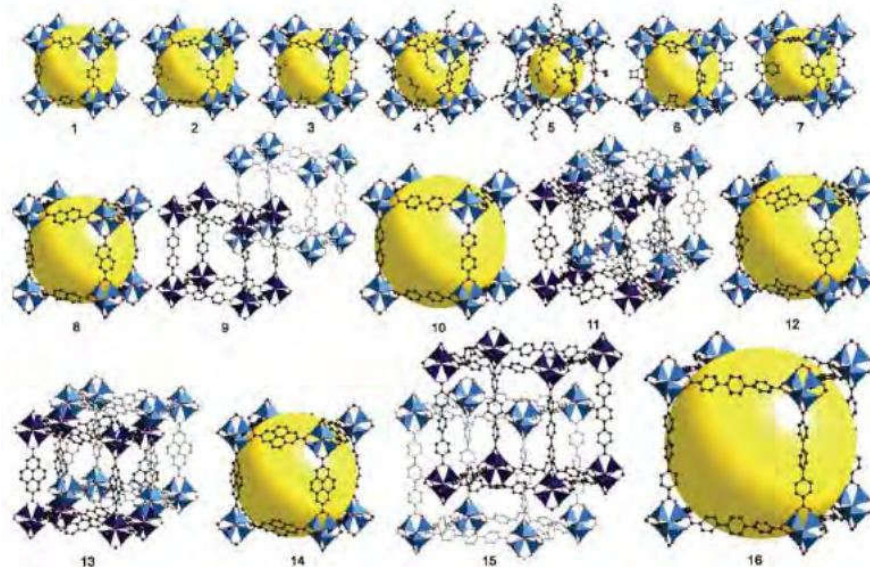


شکل 2- شمایی از واحدهای سازنده ثانویه معدنی و آلی؛ سه نوع خوشه معدنی متداول (الف) واحدهای چرخی شکل (paddlewheels)، (ب) واحد روی استات، (پ) تری‌مر با اکسیژن مرکزی، (ت) تا (ج) واحدهای سازنده ثانویه آلی.

روش‌های متداول سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی عبارتند از روش‌های سولوترمال (Solvothermal)، روش آسیاب‌کاری گلوله‌ای (Ball milling)، روش میکروویو (Microwave) و روش اولتراسونیک (Ultrasonic).

دسته‌ای از چارچوب‌های فلزی-آلی با نام چارچوب‌های فلزی-آلی مشبک ( Isoreticular Metal-Organic Framework; IRMOF) وجود دارد که دارای توپولوژی شبکه‌ای یکسانی هستند. در این چارچوب‌ها از واحدهای سازنده ثانویه روی استات

استفاده می‌شود. چارچوب‌های فلزی-آلی مشبک خود دسته‌بندی جداگانه‌ای داشته و به شانزده دسته تقسیم می‌شوند؛ به طوری که چارچوب‌های 1-7 از لحاظ گروه‌های عاملی روی حلقه‌ای آروماتیک تفاوت داشته و چارچوب‌های 8-16 از لحاظ اتصال‌دهنده‌های آلی (لیگاندها) با یکدیگر تفاوت دارند. با این‌که افزایش طول اتصال‌دهنده‌های آلی باعث افزایش حجم حفرات تشکیل شده می‌شود، اما در مواردی این افزایش طول، فرآیند نفوذ شبکه‌ها در یکدیگر را بهبود می‌بخشد. شکل 3 شمایی از دسته‌بندی‌های مختلف چارچوب‌های فلزی-آلی مشبک را نشان می‌دهد.



شکل 3- شمایی از دسته‌بندی‌های مختلف چارچوب‌های فلزی-آلی مشبک: این چارچوب‌ها دارای توپولوژی شبکه‌ای یکسانی بوده و تنها در شکل لیگاند اتصال‌دهنده آلی، طول و آروماتیسیته آن با هم تفاوت دارند.

### 3- ضرورت استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی

در سال‌های اخیر فعالیت‌ها و پژوهش‌هایی برای استفاده از هیدروژن به جای سوخت‌های معمول انجام گرفته است. اولین فعالیت‌ها برای جایگزینی هیدروژن به جای سوخت‌های معمول در سال 1970 و هم‌زمان با افزایش چشم‌گیر قیمت نفت صورت گرفت. اما امروزه چندین دلیل مختلف برای ضرورت این جایگزینی وجود دارد که عبارتند از: افزایش آسیب سوخت‌های فسیلی به محیط‌زیست، صعود شدید قیمت نفت، ضرورت تأمین امنیت برای صادرات و واردات سوخت و کاهش روزافزون ذخایر نفت در نقاط مختلف کره زمین.

تاکنون روش‌های مختلفی برای ذخیره‌سازی هیدروژن مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است که مشهورترین این روش‌ها عبارتند از: متراکم کردن هیدروژن در فشارهای بالا، استفاده از هیدروژن مایع و جذب سطحی هیدروژن روی مواد متخلخل با استفاده از برهم‌کنش هیدروژن با فلزات. استفاده از روش جذب سطحی هیدروژن روی مواد متخلخل یکی از روش‌های پرکاربرد و ایمن برای ذخیره‌سازی هیدروژن در دمایی نزدیک به دمای محیط و فشارهای مناسب (از لحاظ ایمنی) است.

به‌طور کلی، تاکنون چهار دسته اصلی مواد متخلخل شناخته شده‌اند که عبارتند از: (1) کربن‌های فعال و زئولیت‌ها، (2) آلومینوسیلیکات‌ها و آلومینوفسفات‌های معدنی، (3) پلیمرهای میکرومتخلخل و (4) چارچوب‌های فلزی-آلی متخلخل. میان مواد متخلخل شناخته شده، چارچوب‌های فلزی-آلی متخلخل به دلیل دارا بودن تعداد زیادی از میکروحفرات با ابعاد یکنواخت، گزینه بسیار مناسب و امیدبخشی برای جذب سطحی گاز هیدروژن و در نتیجه ذخیره‌سازی آن به‌شمار می‌روند.

### 4- استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی متخلخل برای ذخیره و جداسازی گازها

خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد چارچوب‌های فلزی-آلی متخلخل باعث استفاده از آن‌ها برای ذخیره و جداسازی گازها شده است. امروزه، امکان سنتز برخی از چارچوب‌های فلزی-آلی متخلخل در مقیاس صنعتی (در حد کیلوگرم) وجود دارد. بنابه پنج دلیل، چارچوب‌های فلزی-آلی متخلخل موادی مناسب برای ذخیره‌سازی و جداسازی گازها به‌شمار می‌روند. این دلایل عبارتند از:

(1) سطح ویژه بالا (حدود 6000 گرم بر متر مربع)؛ سطح ویژه بالا باعث افزایش میزان جذب مولکول‌های مهمان می‌شود.

2) ساختار کریستالی این چارچوب‌ها؛ این ویژگی چارچوب‌های فلزی-آلی متخلخل، امکان پیش‌بینی مکان‌های پیوندی مولکول‌های مهمان را فراهم می‌کند.

3) امکان بهینه‌سازی خواص فیزیکی و شیمیایی با تغییر در نوع لیگاندهای آلی و روش سنتز.

4) اثر متراکم‌کنندگی فوق‌العاده حفرات موجود در چارچوب‌های فلزی-آلی متخلخل، روی گاز هیدروژن.

5) سینتیک جذب و واجذب چارچوب‌های فلز-آلی، باعث ایجاد بازدهی بالا در جذب و جداسازی گازها توسط این چارچوب‌ها می‌شود.

شش عامل مهم در فرآیند جداسازی مولکول مهمان در چارچوب‌های فلز-آلی عبارتند از: 1- دمای جذب، 2- فشار جذب، 3- اندازه، شکل و انعطاف‌پذیری حفرات موجود در چارچوب، 4- نیروهای وان‌دروالس و ابعاد مولکول‌های مهمان، 5- انرژی پتانسیل دیواره‌های حفره‌ها یا کانال‌ها، 6- اتصال ضعیف بین مولکول‌های مهمان و چارچوب میزبان مانند پیوندهای هیدروژنی. با بررسی آنتالپی جذب موادی که قابلیت ذخیره‌سازی مولکول‌های مهمان و چارچوب می‌توان نتیجه گرفت که پلیمرهای کئوردینانسیونی متخلخل بهترین گزینه برای جذب و آزادسازی مولکول‌های گاز در دما و فشار معمول هستند. دلیل این موضوع، غنی بودن سطح داخلی این پلیمرها از هیدروکربن‌ها و گروه‌های آروماتیک است. گروه‌های آروماتیک یکی از بهترین جاذب‌های مولکول‌های مهمان به‌شمار می‌روند. البته برای جذب گازهای مختلف مانند هیدروژن، متان، دی‌اکسید کربن، اتیلن و اکسیژن نیاز به حضور حفرات مختلفی از لحاظ اندازه، شکل و ترکیب شیمیایی وجود دارد.

روش‌های ساخت زیست تقلیدانه

استفاده کردن از دانش سیستم‌های زنده موجود در طبیعت، یکی از راهکارهای حل مسائل فنی زندگی بشری و ارتقای سطح تکنولوژی است. گاهی نانو ساختارهای طبیعی الهام‌بخش ساخت نانومواد در آزمایشگاه‌ها از روش‌هایی ابداعی هستند و گاهی این نانو ساختارها مستقیماً از منشأ زیستی کپی‌برداری شده‌اند. روش‌های تولید نانو ساختارهای موجود در طبیعت، تا به حال فنون ویژه‌ای را شامل شده است. در این مقاله سعی شده الگوبرداری از این سیستم‌ها و روش‌های تولید و پیاده‌سازی شرح داده شود.



روش‌های ساخت زیست تقلیدانه



طبیعت، سازه‌های پیچیده ساختاری را به طور ویژه‌ای ایجاد می‌کند، این سازه‌ها ابعاد خاصی دارند که چندین مقیاس ابعادی را در ساده‌ترین شرایط محیطی و با منابع محدود ایجاد کنند. امروز محققان قادرند ساختارهای نانومتری را زیر میکروسکوپ‌ها مشاهده یا بازسازی کنند، اما هرگز به قدرت طبیعی در تولید آن‌ها نمی‌رسند [2].

میلیون‌ها سال قبل از آن که محققان مواد الگوبرداری شده از طبیعت را مهندسی کنند، سیستم‌های زنده از معماری‌های نانومتری استفاده می‌کردند تا قابلیت‌های ویژه‌ای را به وجود آورند. امروزه تلاش‌های زیادی در جهت تقلید سیستم‌های زنده برای محقق ساختن دسته‌های زیادی از فناوری‌ها انجام می‌شود. مواد هوشمند پیشرفته‌ای مانند سطوح فوق آب‌گریز برگ‌های لوتوس در حال حاضر بازسازی و توسعه داده شده‌اند [2].

قابلیت طبیعت در تولید معماری‌های پیچیده ساختاری با ابعاد هندسی متنوع در شرایطی محیطی به مراتب ساده و با منابع محدود، هنوز توسط انسان محقق نشده است. تحقیقات روی مواد زیستی، مشکلات تکنولوژیکی را مورد خطاب قرار می‌دهد، یا دانش مربوط به یک ساختار زنده با یک قابلیت ویژه را دنبال می‌کند. تقلید از طبیعت به تجربه شیمیدان‌ها، زیست‌شناسان، فیزیکدان‌ها، دانشمندان مواد و مهندسان تکیه کرده تا رمز مکانیزم‌ها و اصول طراحی در طبیعت را باز کند [2].

طبیعت ساختارهای ریز خود را بر اساس خودآرایی می‌سازد. برای مواد زیستی، فرایندهای خودآرایی در سیستم‌های زنده به عنوان اهرمی برای ساخت مواد پیشرفته هستند. این رویکردهای پایین به بالای خودآرایی از تکنیک‌های مبتنی بر شیمی استفاده می‌کنند تا مواد تلفیقی را تولید کنند [2].

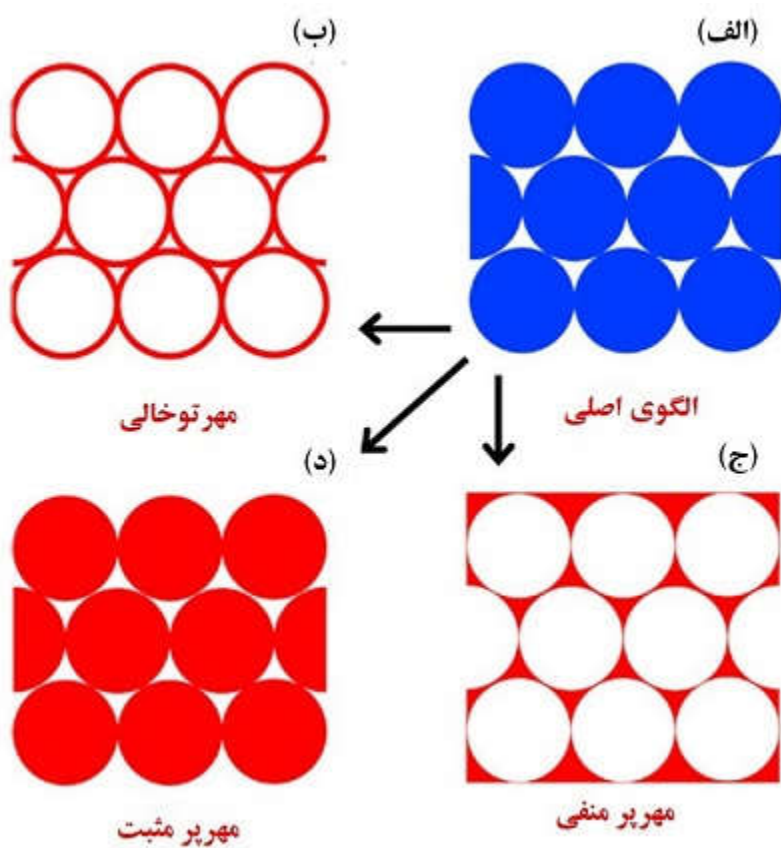
در الگوبرداری زیستی سیستم‌های طبیعی مانند داربست استفاده می‌شوند تا ویژگی‌های ساختاری پیچیده و عملکردهای ویژه آن‌ها را بتوان تلفیق کرد. الگوبرداری زیستی، با تکثیر یک ساختار ویژه یا استخراج اصول طراحی نهفته در ساختارهای طبیعی به دست می‌آید. با استفاده از الگوهایی مانند مولکول‌های آلی، توده‌های سوپرمولکولی، کلویدها، نانوذرات و چیدمان آن‌ها، مواد الگوبرداری شده زیستی می‌توانند با ساختارهایی با تکنولوژی پیشرفته در ابعاد طولی نانومتری ساخته شوند. یک راه، کپی‌برداری مستقیم است. از نانوساختار به عنوان "الگو" یا "تمپلیت" استفاده می‌شود و با چاپ، ریخته‌گری، قالب‌گیری، نفوذ گاز، پوشش‌دهی، و تکنیک‌های متعدد دیگر الگوبرداری انجام می‌شود. این مواد حفره‌های منظم، مکان‌های فعال و ویژگی‌های جذاب با مزایای زیادی برای کاربرد در کاتالیست‌ها، دارورسانی، فوتونیک و الکترونیک مولکولی دارند [2].

در الگوبرداری واژه‌هایی مانند مهرهای توخالی (hollow) و جامد، معکوس، صحیح، منفی، و مثبت معمولاً استفاده می‌شوند تا ویژگی‌های ساختاری نمونه‌های الگوبرداری شده را توضیح دهند [2].

واژه بیوتمپلیتینگ (الگوبرداری زیستی) را در مواردی استفاده می‌کنیم که ویژگی‌های سطحی و هندسی یک ساختار معین (یک الگو یا تمپلیت) را به یک ماده دیگر جابه‌جا می‌کنیم. در بیوتمپلیتینگ پایه محلولی، پیش‌ماده مایع برای پوشش‌دهی سطح یک تمپلیت یا پُر کردن فضای حفره‌ای اطراف یک ساختار تمپلیت استفاده می‌شود. بعد از سخت شدن پیش‌ماده برای تشکیل یک ماده باثبات، الگوی اطراف به طور دلخواه برداشته می‌شود و یک ساختار باثبات و یکپارچه، که همه ویژگی‌های ساختاری الگوی اولیه را دارد، به جا می‌گذارد. ساختار نهایی یک مهر (رپلیکا) زیستی است [2].

یک مهر یا رپلیکا توخالی، کپی پوسته‌ای شکلی از ساختار اصلی است و با لایه‌نشانی یک پوشش نازک حول تمپلیت زیستی و در ادامه برداشتن تمپلیت به دست می‌آید. یک مهر جامد، یک کپی مثبت یا منفی طرح اولیه است که از یک چارچوب کاملاً پر تشکیل شده است. مهرهای جامد با پر کردن فضای خالی حول یک الگو با یک ماده جدید و برداشتن ساختار اولیه به دست می‌آیند [2].

یک مهر منفی، یک کپی معکوس از الگوی اصلی زیستی است؛ یعنی ساختار اصلی به ترکیب جدیدی تبدیل می‌شود که هوا تشکیل‌دهنده آن است. یک مهر مثبت، یک کپی دقیق (همان شکل) از الگوی زیستی اولیه است. به غیر از جنس متفاوت، مهر و الگوی اصلی مثل هم هستند. یک مهر مثبت می‌تواند به سادگی با تکرار دو مهر منفی به دست بیاید. یک مهر منفی از مهر منفی (مهر مثبت) با ساختن یک مهر منفی از الگوی اصلی و استفاده از این ساختار به عنوان یک الگوی جدید ساخته می‌شود [2].



شکل 1: ساختار یک الگوی معین (الف) می‌تواند سه نوع مختلف مهر را از روش‌های نفوذدهی و برداشت الگوی مختلف ایجاد کند (ب-د).

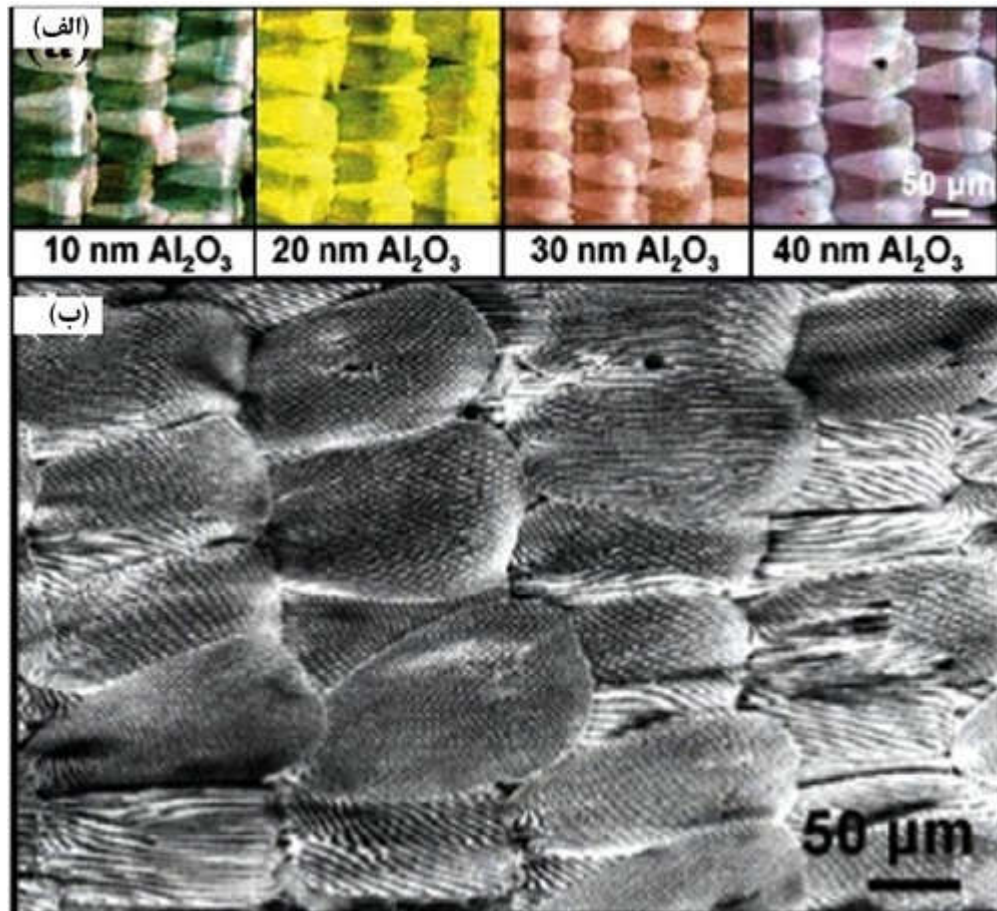
بسته به خواص ساختاری، این کار می‌تواند با چاپ، ریخته‌گری، قالب‌گیری، نفوذ گاز، پوشش و تکنیک‌های متعدد دیگر انجام شود. قالب‌گیری و چاپ راه‌های سریع و قدرتمندی برای انتقال ویژگی‌های سطوح دو بعدی به مهرهای پلیمری و سرامیکی هستند. برای مثال با استفاده از این رویکرد می‌توان ساختار پیچیده سطحی برگ‌های لوتوس و سایر گیاهان، و چشم‌های حشرات را کپی‌برداری

کرد. از همه مهم‌تر، نمونه‌های کپی شده نه تنها ساختار سطحی این الگوها را انتقال می‌دهند بلکه خواص مطلوبی مانند فوق آب‌گریزی و ضدانعکاس بودن را هم از خود نشان می‌دهند [2].

انتقال چارچوب‌های سه بعدی پیچیده‌تر مانند آن‌هایی که در بال‌های پروانه، پرهای پرندگان و نمونه‌های چوبی یافت می‌شوند، به تکنیک‌های نفوذ و پوشش نیاز دارند. برای پوشش‌دهی، فضای خالی درون یک ساختار زیستی معین با یک پیش‌ماده پر می‌شود و فرایندهای شیمیایی و فیزیکی برای تبدیل این پیش‌ماده به یک ترکیب جامد که الگوی زیستی را دربر گرفته است، اجرا می‌شود. در گام نهایی الگوی زیستی با حکاکی یا پیرولیز (سوزاندن) برداشته می‌شود و ماده‌ای را با همان ویژگی‌های ساختاری اولیه الگوی زیستی به جا می‌گذارد که البته کلیت آن از ماده متفاوتی شکل گرفته است [2].

در حالت عمومی فرایندهای الگوسازی زیستی بر پایه پُر کردن و پوشش می‌تواند به روش لایه‌نشانی تبخیر دما پایین و روش‌های پایه محلولی تفکیک شود. در روش‌های اول، لایه‌نشانی لایه اتمی و لایه‌نشانی بخار فیزیکی به طور خاص مناسب الگوبرداری زیستی هستند. ویژگی معمول این روش‌ها استفاده از پیش‌ماده‌های بخار یا گاز در گام پر کردن است. این پیش‌ماده‌ها در ادامه با یک مکانیزم رشد اتم به اتم، گام به گام به یک پوشش جامد روی سطح الگوی زیستی تبدیل می‌شوند. روش‌های پر کردن بر پایه لایه‌نشانی یا تبخیر به طور عمده برای تولید ساختارهای مهر پوسته‌ای شکل به کار می‌روند. در مقابل روش‌های پرکردن بر پایه محلول، از پیش‌ماده‌های مایع استفاده می‌کنند و به طور کلی کپی‌های منفی جامدی را از الگوی زیستی اصلی ایجاد می‌کنند. در این روش‌ها محلول پیش‌ماده اولیه با نیروهای موئینگی به فضای حفره‌های بین الگو نفوذ می‌کند. بعد از تبخیر حلال، گونه‌های پیش‌ماده بسته به نوع پیش‌ماده و شرایط واکنش، از طریق مسیرهای شیمیایی مختلف به یک شبکه جامد تبدیل می‌شوند. پرکاربردترین روش‌های الگوبرداری زیستی پایه محلولی روش شیمیایی سل-ژل است که از پیش‌ماده‌های مولکولی استفاده می‌کند و نانوذرات کلوییدی هستند [2].

جدا از تولید مهرهای زیستی با ویژگی‌های ساختاری متفاوت (شبیه به پوسته و چارچوب‌های جامد)، روش‌های پراسازی بر پایه محلول و لایه‌نشانی تبخیری در تجهیزات، شرایط فرایندی و دسترسی با هم تفاوت‌هایی دارند. برای مثال روش‌های شیمیایی سل-ژل تنها به چند پیش‌ماده ارزان قیمت و حلال، یک میز آزمایشگاه شیمی و یک کوره نیاز دارند. در مقابل لایه‌نشانی لایه اتمی یا روش‌های فیلم تبخیر شده همدیس با چرخش به ابزارهای گران‌قیمت، گاز و خطوط خلأ، و کاربران بسیار مجرب و متخصص نیازمند است. اما از سویی دقت و قابلیت بازتولید نمونه‌های الگوهای زیستی به دست آمده با روش‌های لایه‌نشانی تبخیری استثنایی هستند و مزیت بیشتری نسبت به اغلب تکنیک‌های پایه محلولی دارند. برای مثال با استفاده از لایه‌نشانی لایه اتمی، درجه نفوذ و از این رو ضخامت پوسته مهر غیرآلی می‌تواند در مقیاس یک لایه اتمی کنترل شود. این کنترل قابل پیش‌بینی ضخامت پوسته، می‌تواند برای ایجاد مهرهایی با خواص نوری دقیق استفاده شود. این خروجی برای ساختار فوتونیک فلس بال‌های پروانه که با اکسید آلومینیوم الگوبرداری شده است را در شکل 2 مشاهده می‌کنید. با کنترل دقیق ضخامت لایه اکسید آلومینیوم (آلومینا) رنگ انعکاسی نمونه‌های مهر را از سبز به زرد، صورتی و بنفش تغییر داده‌اند (رنگ اصلی بال پروانه آبی است) [2].



شکل 2: تصاویر میکروسکوپ الکترونی (الف) فلس‌های بال پروانه مورفو که با لایه‌های آلومینا با ضخامت‌های مختلف پوشش داده شده و تغییرات تدریجی رنگ آن (ب) تصویر SEM الگوی آلومینای فلس‌های بال

برخلاف روش‌های استفاده شده، الزامات کلیدی محدودی وجود دارد که باید برای تشخیص مناسب بودن یک ساختار برای الگوبرداری زیستی برآورده شوند: (1) الگوبرداری همزمان همه ابعاد ریز و درشت، (2) حفظ هندسه چارچوب و پارامترهای شبکه و (3) پرهیز از تشکیل ترک، خرابی ساختاری و از دست دادن ویژگی‌های بلندبرد ساختاری [2].

الزام اول الگوبرداری همزمان اشکال کوچک و بزرگ، اهمیت بالایی در الگوبرداری زیستی دارد زیرا یک مفهوم جذاب بسیاری از ساختارهای زیستی، ساختار سلسله‌مراتبی و ویژگی‌های ابعادی آن‌هاست که اغلب چند سطح از سطوح ابعادی را در بر گرفته‌اند. به طور ویژه در روش‌های پایه محلولی این حفظ شکل‌های ریز اغلب مشکل‌آفرین است چون کشش سطحی می‌تواند ساختارهای نانومتری را به سادگی صاف کند. افزون بر این ویژگی‌های ریز هم می‌تواند در زمان برداشت دمای بالای الگوی زیستی (سوزاندن) یا با حکاکی شدید از بین برود [2].

الزام دوم حفظ هندسه چارچوب و پارامترهای شبکه برای الگوبرداری ساختار با چارچوب‌های بلندبرد منظم، در رنگ‌های ساختاری اهمیت بالایی دارند. در این مواد خواص نوری نتیجه مستقیم هندسه چارچوب و پارامترهای شبکه آن هستند. در واقع حتی تفاوت‌های

ساختاری بسیار کوچک در حد چند درصد می‌تواند تغییرات عمده‌ای را در رنگ و ویژگی‌های نوری دیگر منجر شود. برای جلوگیری از تغییرات غیرکنترل شده این خواص در این نوع ساختار زیستی، ضروری است که انحراف‌های ساختاری مانند جمع‌شدگی چارچوب یا تورم را به حداقل برسانیم [2].

خواص رنگ‌های ساختاری به نقص‌ها و از دست دادن نظم بلندبرد نیز بسیار حساس است. تشکیل ترک‌ها و خرابی موضعی چارچوب در زمان پر کردن یا برداشتن الگو می‌تواند کیفیت نوری ساختار الگوبرداری شده را به شدت از بین برده و منجر به از دست رفتن شدت و خلوص نور انعکاس داده شده شود [2].

برای رفع این تخریب ساختاری و از دست رفتن ویژگی‌های ظریف نمونه‌های الگوبرداری شده، تنظیم دقیق فرایند الگوبرداری زیستی ضروری است [2].

ویژگی‌های معمول روش‌های پایه محلولی، سادگی آن‌ها است؛ هر چند که آن‌ها به طور عام در دقت مقیاس اتمی ساختار الگوبرداری شده در مقایسه با روش‌های تبخیر و لایه‌نشانی ضعف دارند، اما سرعت آن، ارزان بودن و قابلیت اعمال در سطح بالا، این ضعف را جبران کرده است. در حالی که دقت مقیاس اتمی و قابلیت بازتولید در ابزارهای الکترونیکی و نیمه‌رسانا اهمیت بالایی دارند، برای بیشتر کاربردهایی که ساختارهای سطحی الگوبرداری شده زیستی و چارچوب‌های سه بعدی مطلوب هستند، دقت و قابلیت بازتولید به دست آمده با روش‌های الگوبرداری پایه محلول کفایت می‌کند. این کاربردها شامل حوزه‌هایی از نور و الکترونیک نوری، کاتالیست، جداسازی و جذب، یا به عنوان داربست‌هایی در الکترونیکی، جذب انرژی و مهندسی بافت است. افزون بر این روش‌های پایه محلول به ساختارهای قابل دسترس متنوعی از مهرهای توخالی تا الگوهای جامد الگوی اصلی با یک چارچوب منفی یا مثبت (مهر اصل)، بسط پیدا کرده‌اند [2].

فرایند الگوبرداری محلولی هزاران سال است که شناخته شده و برای الگوبرداری از خیلی از ساختارهای مصنوعی و طبیعی با ابعادی که از نانومتر تا چندین متر تغییر می‌کند، مورد استفاده قرار گرفته است [2].

در تکنیک‌های الگوبرداری بر پایه محلول از ساختارهای زیستی مثل چوب، استخوان، فلس حشرات، پرها و حیوانات دریایی به عنوان الگوی اولیه استفاده کرده‌اند. انگیزه استفاده از الگوهای زیستی، تنوع گسترده‌ای از ساختارهای پیچیده است که در طبیعت یافت می‌شوند. برخی از این ساختارها، مانند سلسله‌مراتب پیچیده آغازیان و اسفنج‌های دریایی یا شبکه‌های کریستال‌های فوتونیک سه بعدی بال‌های خاص پروانه و فلس‌های شپش‌ها، در دامنه قابلیت‌های سنتزی ما وجود دارد. بنابراین این مواد پیچیده می‌توانند به بسط ساختارهای مصنوعی موجود ما خواص جذابی را اضافه کنند [2].

مشکل اصلی در استفاده از الگوبرداری این است که برخلاف شبکه‌های تولید شده مصنوعی که به راحتی قابل دسترس هستند، آن‌ها در بیشتر موارد خودشان را نگه نمی‌دارند. این اشکال به مراحل پیش‌پساز اولیه مانند برداشتن اجزای مطلوب از ارگانیزم با ترک دادن، صاف کردن، یا بریدن برای فراهم کردن دسترسی به چارچوب‌های ساختاری محبوس نیاز دارد. افزون بر این، بسیاری از ساختارهای زیستی لایه‌های محافظ نازکی روی سطح خود دارند. اغلب این لایه‌ها از مولکول‌های واکسی و آب‌گریز برای ممانعت از ترشدن سطح با آب و یا وارد شدن آب به فضای داخلی حفره‌های ساختار تشکیل شده‌اند. چون الگوبرداری زیستی بر پایه محلولی

اغلب از حلال‌های آب‌دوست مانند آب و الکل استفاده می‌کند و پر کردن فضاهای داخلی حفره‌ها بر اساس نیروهای موینگی است، این لایه‌های محافظ باید با عملیات شیمیایی با حلال‌های آلی یا اسیدها برداشته شوند. زمانی که این گام‌های پیش‌فرایندی کامل شد و ساختار زیستی مطلوب قابل دسترس بود، یک الگوی زیستی معین آماده پر شدن با یک محلول حاوی پیش‌ماده است [2].

در اصل هر روشی که برای کپی‌برداری الگوهای مصنوعی استفاده شده است، می‌تواند برای ساختارهای زیستی استفاده شود. این روش‌ها شامل سل‌های نانوذرات کلوییدی، ریخته‌گری نمک‌های مذاب یا فوق‌اشباع، الکتروشیمی، تکنیک‌های پلیمریزاسیون نمونه مونومرهای آلی و شیمی سل-ژل مولکولی هستند [2].

سل، نانوذرات کلوییدی معمول در محلول‌های یا سوسپانسیون‌های آبی یا الکلی است که از نانوذرات اکسیدی با اندازه‌هایی در محدوده چند نانومتر تا ده‌ها نانومتر تشکیل شده است. یکی از پارامترهای مهم این تکنیک فشردگی سل نانوذرات است. از یک سو این فشردگی می‌بایست به قدری بالا باشد که بتواند یک چارچوب جامد فشرده را بعد از تبخیر حلال ایجاد کند، که هر چه فشردگی نانوذرات کمتر شود تخلخل نانومتری بیشتر خواهد بود. از سوی دیگر فشردگی بالای نانوذرات می‌تواند تعاملات ذرات با ذرات را بالا ببرد و به افزایش ویسکوزیته محلول منجر شود. چون نیروهای موینگی روی پرشدگی الگو تأثیرگذار هستند، افزایش ویسکوزیته محلول می‌تواند به طور چشم‌گیری درجه پرشدگی را کاهش دهد که به کیفیت پایین مهر منجر می‌شود. فشردگی بهینه نانوذرات به نوع ذره و شیمی سطح آن ارتباط دارد اما مقادیر معمول در محدوده میکرو تا میلی‌متر قرار دارند. بعد از پر کردن و تبخیر حلال، نانوذرات یک شبکه متصل به هم ضعیف را با تعامل گروه‌های هیدروکسیل سطحی ایجاد می‌کنند. این شبکه می‌تواند باز هم متراکم‌تر و با عملیات حرارتی سخت شود و یک ساختار باثبات بر پایه نانوذرات را ایجاد کند که با پیوندهای اکسیدی بین ذره‌ای به هم متصل شده‌اند [2].

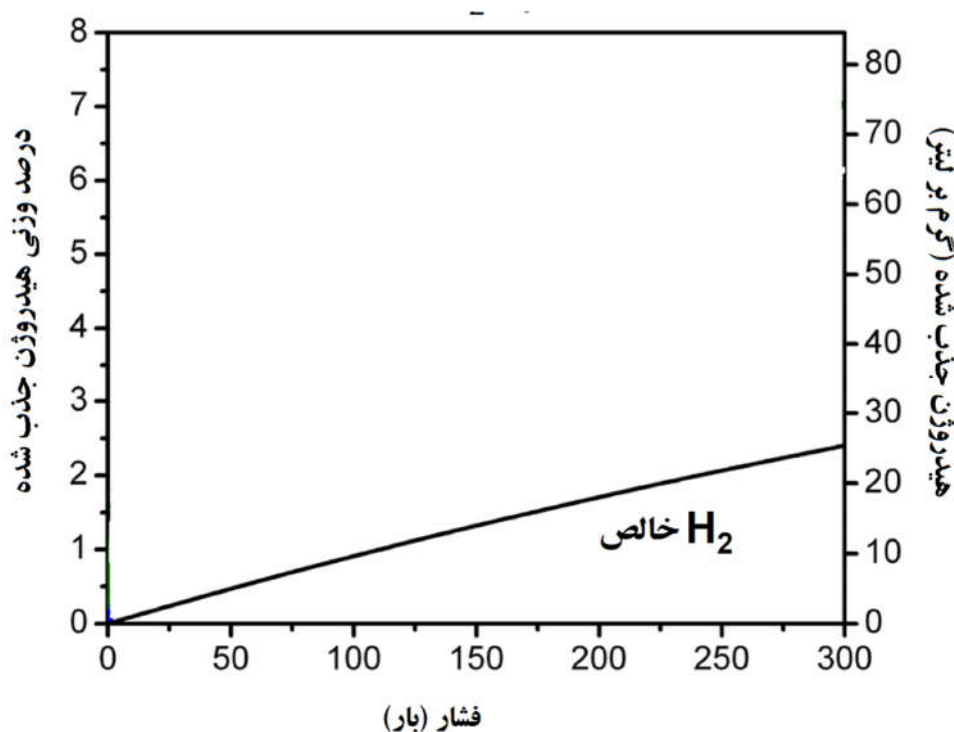
رویکرد متفاوت دیگر برای خلق الگوهای غیرآلی، پر کردن ساختارهای الگو با محلول‌های نمکی مذاب یا فوق‌اشباع است. برای مثال محلول‌های فوق‌اشباع نمک‌هایی چون کلرید سدیم در آب، برای پر کردن الگوهای پلیمری استفاده می‌شوند. بعد از تبخیر حلال، به جای ماندن ماده حل‌شده، و برداشت حرارتی الگو، یک الگوی معکوس از ساختار اصلی شامل نمک سنگی به دست می‌آید. به طور مشابه قند نیشکر (ساکاروز) می‌تواند به ساختار آغازیان نفوذ کند، این ساکاروز در ادامه کربنیزه می‌شود و بعد از انحلال آغازیان، یک الگوی معکوس به دست می‌آید [2].

لایه‌نشانی الکتروشیمیایی، روش جالبی برای الگوبرداری از ساختار الگوی شبکه باز به فلزات است. نفوذ فلز با یک دستگاه سلول الکتروشیمیایی مرسوم به دست می‌آید که الکتروالکترود الگو در یک محلول الکترولیت حاوی نمک فلز مطلوب فرو می‌رود و کنار آن یک الکتروالکترود مخالف و مرجع قرار می‌گیرد. با این حال این تکنیک به سختی روی الگوهای زیستی قابل پیاده‌سازی است؛ چون به الگویی نیاز دارد که روی یک الکتروالکترود هادی بنشینند یا شکل بگیرد. این روش با موفقیت برای الگوهای اپل اعمال شده است. مزیت این روش این است که لایه‌نشانی فلز در سطح هدایت‌کننده شروع می‌شود و هر چه زمان لایه‌نشانی بیشتر می‌شود، به مرور و در یک جهت فضای حفره الگو را پر می‌کند. با کنترل زمان لایه‌نشانی و جریان اعمال شده در زمان فرایند لایه‌نشانی، این امکان وجود دارد که به طور دقیق درجه پرکردن فلزات درون الگو تعیین شود [2].

گزینه دیگر برای خلق مهرهای غیرآلی، پر کردن الگو با یک مونومر آلی یا محلول‌های پیش‌پلیمری است؛ در حضور ترکیبات آغازکننده پلیمریزاسیون، نمونه‌های پیش‌ماده در معرض نور ماوراءبنفش UV یا حرارت، شروع به شبکه‌سازی می‌کنند و یک الگوی منفی پلیمری را از ساختار اولیه می‌سازند. پلیمرهای معمول که با این روش استفاده شده‌اند پرفلوئورو پلی اتر (PFPE)، پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS)، پلی متیل متاکریلات (PMMA) و رزین‌های اپوکسی بوده‌اند. این تکنیک به طور وسیعی در قالب‌گیری الگو استفاده شده است که یک روش چاپ نرم برای الگوبرداری از ساختارهای دوبعدی مانند برجستگی‌های سطح برگ‌ها، بال‌ها و چشم‌ها است [2].

#### 1-4- ذخیره گاز هیدروژن

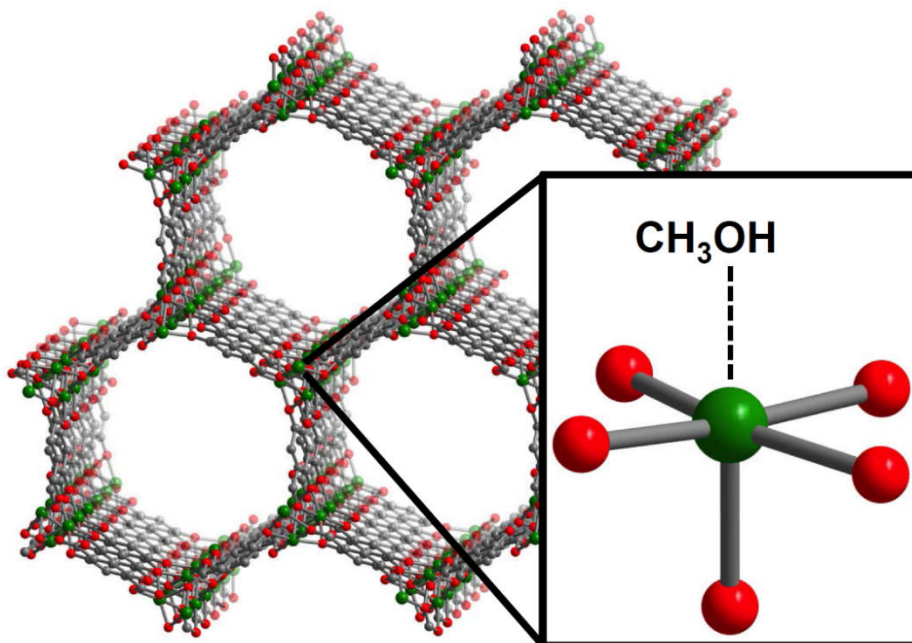
تلاش‌های صورت گرفته برای ذخیره‌سازی گاز هیدروژن نشان‌دهنده کارایی بسیار بهتر چارچوب‌های فلزی-آلی متخلخل نسبت به سایر مواد متخلخل مانند کربن فعال و زئولیت است. شکل 4 مقدار جذب گاز هیدروژن خالص توسط چارچوب‌های فلزی-آلی برحسب فشار در دمای 298 درجه کلوین را نشان می‌دهد.



شکل 4- مقدار جذب گاز هیدروژن خالص توسط چارچوب‌های فلزی-آلی برحسب فشار در دمای 298 درجه کلوین.

طبق شکل 4، با افزایش مقدار فشار، جذب گاز هیدروژن توسط چارچوب‌های فلزی-آلی متخلخل افزایش می‌یابد. مکانیزم غالب در جذب هیدروژن در فشارهای بالا، سطح ویژه است. به‌طور کلی، مقدار آنتالپی جذب نشان‌دهنده انرژی پیوند بین مولکول‌های مهمان و چارچوب میزبان است. در صورتی می‌توان از چارچوب‌های فلزی-آلی به‌عنوان یک ذخیره‌ساز مناسب هیدروژن استفاده کرد که قدرت پیوند (برهم‌کنش) این چارچوب‌ها با مولکول‌های هیدروژن، حدفاصل پیوند وان‌دروالس و هیدروژنی باشد (قوی‌تر از وان‌دروالس و ضعیف‌تر از هیدروژنی).

به طور کلی، برهم کنش چارچوب‌های فلزی-آلی با مولکول‌های هیدروژن ضعیف بوده و بیشینه آنتالپی جذب گزارش شده برای آن، حدود 10.5 کیلوژول بر مول است. البته امکان افزایش مقدار آنتالپی جذب با تقویت دیواره‌های درونی کانال‌های موجود در چارچوب‌ها توسط سایت‌ها فعال وجود دارد. در این صورت، برهم کنش بین مولکول‌های گاز هیدروژن و چارچوب‌های فلزی-آلی متخلخل افزایش می‌یابد. شکل 5 شمایی از چارچوب فلزی-آلی متخلخل را با سایت‌های فعال، که باعث وقوع برهم کنش‌های زیاد با مولکول‌های هیدروژن می‌شود، نشان می‌دهد.



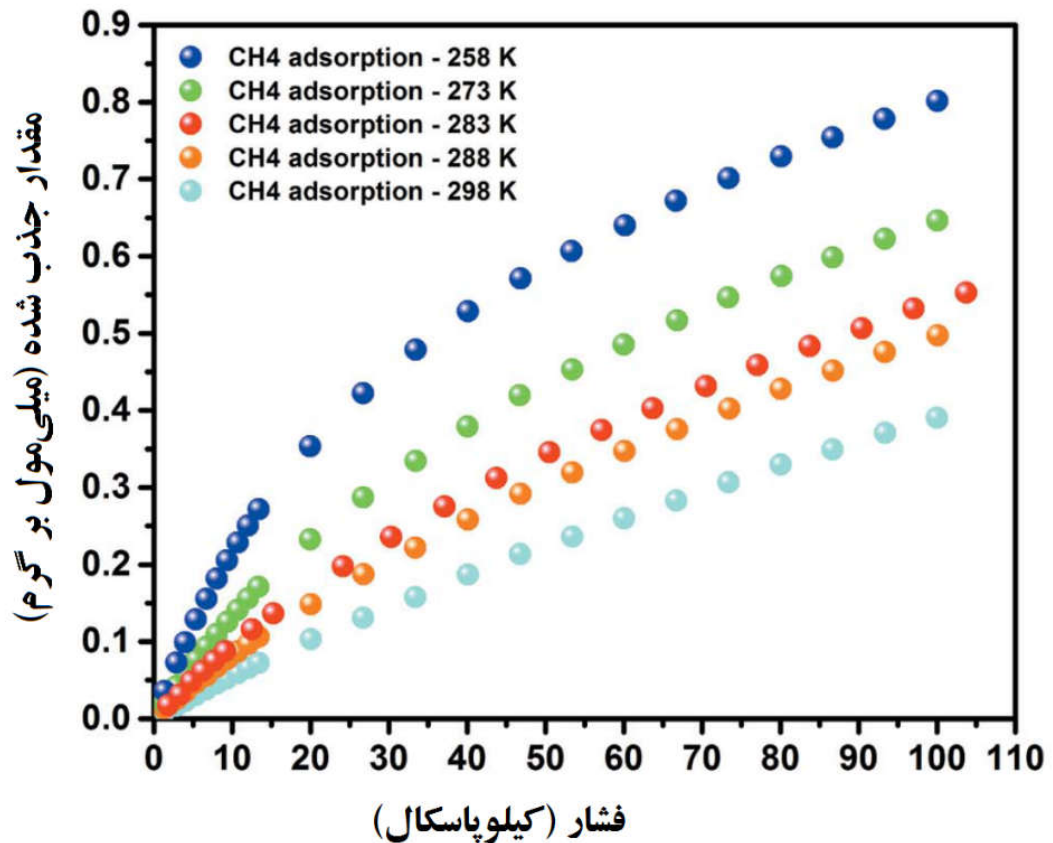
شکل 5- شمایی از چارچوب فلزی-آلی با سایت‌های فعال، که باعث وقوع برهم کنش‌های زیاد با مولکول‌های هیدروژن می‌شود.

هرچه اندازه حفرات چارچوب‌های فلزی-آلی کوچک‌تر باشد (در محدوده 5.4-5 آنگستروم)، جذب مولکول‌های گاز هیدروژن افزایش خواهد یافت. چالش اصلی در آینده صنعت جذب هیدروژن با چارچوب‌های فلزی-آلی متخلخل، سنتز چارچوب‌های جدیدی است که در عین دارا بودن شبکه‌ای از حفرات ریز در دسترس، سطح ویژه بزرگی هم داشته باشند.

## 2-4- ذخیره و جداسازی گاز متان

متان به عنوان سبک‌ترین هیدروکربن، بزرگ‌ترین و در دسترس‌ترین منبع سوخت غیرنفتی شناخته می‌شود. جذب و ذخیره‌سازی گاز متان به چهار فاکتور سطح ویژه، ظرفیت حجمی آزاد، توزیع اندازه حفره‌ها و قدرت برهم کنش‌های انرژی‌زا بستگی دارد. شکل 6 وابستگی مقدار گاز متان جذب‌شده به دما و فشار فرآیند جذب با چارچوب‌های فلزی-آلی متخلخل را نشان می‌دهد. نتایج نشان‌دهنده افزایش مقدار گاز متان جذب‌شده با افزایش فشار و کاهش دما است.





شکل 6 -

وابستگی مقدار گاز متان جذب شده به دما و فشار فرآیند جذب با چارچوب‌های فلز-آلی متخلخل.

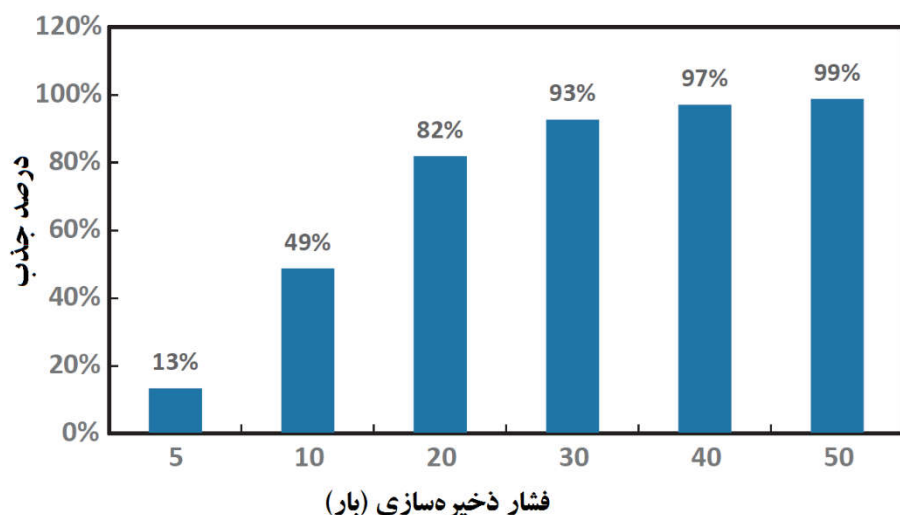
### 3-4- ذخیره و جداسازی گاز اتیلن

امکان ذخیره‌سازی اتیلن در دمای محیط و فشارهای بالا داخل ظروف استیل (فولادی) وجود ندارد. دلیل این موضوع، قابلیت انفجار بالای اتیلن حتی در غیاب گاز اکسیژن است. برخلاف هیدروژن، متان و دی‌اکسید کربن، اتیلن دارای ساختار خطی با هیدروژن‌های فعال انتهایی است که به اتیلن این اجازه را می‌دهد تا به‌عنوان گیرنده الکترون عمل کرده و به‌سادگی با دهنده‌های الکترون موجود در دیواره کانال‌های جاذب چارچوب‌های فلزی-آلی، پیوند هیدروژنی برقرار کند. همچنین، چارچوب‌های فلزی-آلی برای خالص‌سازی و جداسازی اتیلن مورد استفاده قرار می‌گیرند. چارچوب‌های فلزی-آلی پایه پلی‌هدرون (Polyhedron-based metal organic framework) یکی از چارچوب‌های به‌کار رفته برای ذخیره‌سازی گاز اتیلن هستند. این چارچوب شامل  $3\text{CO}$  خطی به‌عنوان خوشه و 5-برومو-ایزوفالیک اسید (5-BipAH) به‌عنوان لیگاند آلی است. پژوهش‌ها نشان‌دهنده افزایش مقدار جذب گاز اتیلن با کاهش دما و افزایش فشار هستند.

### 3-4-4- ذخیره و جداسازی گاز دی‌اکسید کربن

چارچوب‌های فلزی-آلی متخلخل ظرفیت بالایی برای ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن در دما و فشار معمول دارند. البته برای بهبود و توسعه ظرفیت جذب گاز دی‌اکسید کربن با چارچوب‌ها فلزی-آلی متخلخل می‌توان گروه‌های عاملی مانند  $\text{OH}^-$  یا  $2\text{NH}_2$  را روی اتصال‌دهنده‌های آلی تعبیه کرد. یک راهکار دیگر برای بهبود و توسعه ظرفیت جذب گاز دی‌اکسید کربن با استفاده از این چارچوب‌ها، استفاده از مکان‌های کنوردیناسیون فلز مرکزی برای جذب مولکول‌های دی‌اکسید کربن است. MOF-5 و MOF-17

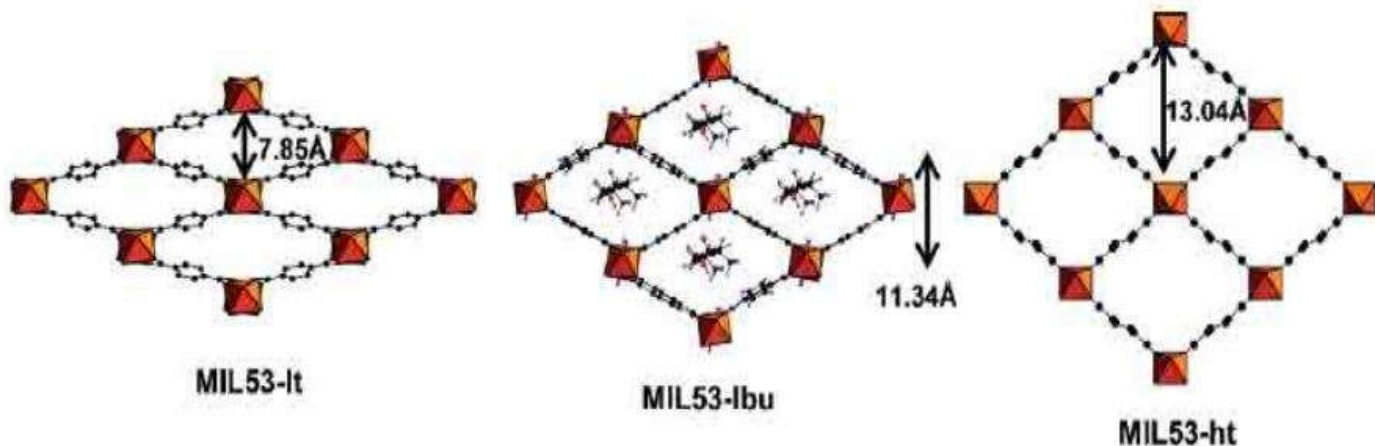
از جمله جاذب‌های مناسب برای ذخیره‌سازی گاز دی‌اکسید کربن به‌شمار می‌روند. شکل 7 ارتباط بین دمای جذب و مقدار گاز دی‌اکسید کربن ذخیره شده توسط MOF-5 را نشان می‌دهد.



شکل 7- ارتباط بین دمای جذب و مقدار گاز دی‌اکسید کربن ذخیره شده توسط MOF-5.

#### 5- سیستم‌های ره‌ایش دارو

سیستم‌های ره‌ایش کنترل شده دارو، مهم‌ترین کاربرد چارچوب‌های فلزی-آلی متخلخل در علم پزشکی به‌شمار می‌روند. چهار دلیل اصلی برای توجیه استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی متخلخل برای حمل و ره‌ایش دارو عبارتند از: (1) وجود شبکه‌ای از حفرات منظم با اندازه یکنواخت که باعث بارگذاری کنترل شده دارو شده و اثرات سینتیکی آن را کاهش می‌دهند؛ (2) حجم بالای حفرات که باعث به‌دام افتادن داروهای مورد نظر می‌شود؛ (3) سطح ویژه زیاد که پتانسیل بالایی را برای جذب دارو ایجاد می‌کند؛ (4) امکان عامل‌دار کردن سطح فعال توسط گروه‌های عاملی برای بارگذاری و ره‌ایش کنترل شده داروها. پژوهش‌های انجام شده روی چارچوب‌های فلزی-آلی میکرومتخلخل و انعطاف‌پذیر MIL53 نشان‌دهنده کارایی مناسب این مواد برای جذب داروی ایبوپروفن است. MIL53 یک چارچوب فلزی-آلی است که از اسکاندیوم و اکسیژن تشکیل شده است. در این چارچوب، گره‌ها شامل اسکاندیوم و اکسیژن بوده و 4-بنزودی‌کربوکسیلیک اسید (4-benzodicyarboxylic acid) به‌عنوان لیگاند عمل می‌کند. ترکیبات MIL53 و MIL-(Fe)53 توانایی جذب حدود 20 درصد وزنی ایبوپروفن را دارند. شکل 8 شمایی از ساختارهای مختلف MIL53 مورد استفاده برای جذب داروی ایبوپروفن را نشان می‌دهد.



شکل 8- شمایی از ساختارهای مختلف MIL53 مورد استفاده برای جذب داروی ایبوپروفن.

### نتیجه‌گیری

چارچوب‌های فلزی-آلی دسته جدیدی از مواد نانومتخلخل به‌شمار می‌روند که به‌دلیل دارا بودن حفرات با اندازه بزرگ، سطح ویژه زیاد و جذب انتخاب‌پذیر مولکول‌های کوچک به‌طور گسترده‌ای در ذخیره و جداسازی گازها مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این مقاله به معرفی چارچوب‌های فلزی-آلی، طراحی و سنتز این چارچوب‌ها و همچنین ضرورت استفاده از این چارچوب‌ها، کاربرد آن‌ها در ذخیره و جداسازی انواع گازها و رهایش داروها پرداخته شد. گفته شد که چارچوب‌های فلزی-آلی ترکیباتی بلوری با چگالی پایین هستند که از دو واحد یون یا خوشه فلزی به‌عنوان گره و لیگاند‌های آلی به‌عنوان اتصال‌دهنده تشکیل می‌شوند. اشاره شد که ساختار نهایی و خواص چارچوب‌های فلزی-آلی به‌شدت به دو پارامتر مواد اولیه و فرآیند سنتز وابسته است. روش‌های متداول سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی عبارتند از روش‌های سولوترمال، روش آسیاب‌کاری گلوله‌ای، روش میکروویو و روش اولتراسونیک. گفته شد که اولین فعالیت‌ها برای جایگزینی هیدروژن به‌جای سوخت‌های معمول در سال 1970 و هم‌زمان با افزایش چشم‌گیر قیمت نفت صورت گرفت. اما امروزه چندین دلیل مختلف برای ضرورت این جایگزینی وجود دارد که عبارتند از: افزایش آسیب سوخت‌های فسیلی به محیط‌زیست، صعود شدید قیمت نفت، ضرورت تأمین امنیت برای صادرات و واردات سوخت و کاهش روزافزون ذخایر نفت در نقاط مختلف کره زمین. تأکید شد که میان مواد متخلخل شناخته شده، چارچوب‌های فلزی-آلی متخلخل به‌دلیل دارا بودن تعداد زیادی از میکروحفرات با ابعاد یکنواخت گزینه بسیار مناسب و امیدبخشی برای جذب سطحی گازهای مختلف مانند هیدروژن، متان، دی‌اکسید کربن، اتیلن و در نتیجه ذخیره‌سازی آن به‌شمار می‌روند. اشاره شد که برای جذب گازهای مختلف نیاز به حضور حفرات مختلفی از لحاظ اندازه، شکل و ترکیب شیمیایی وجود دارد. تأکید شد که تنها در صورتی می‌توان از چارچوب‌های فلزی-آلی به‌عنوان یک ذخیره‌ساز مناسب هیدروژن استفاده کرد که قدرت پیوند (برهم‌کنش) این چارچوب‌ها با مولوکول‌های هیدروژن، حدفاصل پیوند وان‌دروالسی و هیدروژنی باشد. هرچه اندازه حفرات چارچوب‌های فلزی-آلی کوچک‌تر باشد، جذب مولکول‌های گاز هیدروژن افزایش خواهد یافت. گفته شد که با افزایش فشار و کاهش دما، مقدار گاز متان و اتیلن جذب شده افزایش می‌یابد. اشاره شد که سیستم‌های رهایش کنترل‌شده دارو، مهم‌ترین کاربرد چارچوب‌های فلزی-آلی متخلخل در علم پزشکی به‌شمار می‌روند.

منابع و مراجع

Lee, JeongYong, Omar K. Farha, John Roberts, Karl A. Scheidt, SonBinh T. Nguyen, and Joseph T. Hupp. "Metal-organic framework materials as catalysts." *Chemical Society Reviews* 38, no. 5 (2009): 1450-1459.

- Kreno, Lauren E., Kirsty Leong, Omar K. Farha, Mark Allendorf, Richard P. Van Duyne, and Joseph T. Hupp. "Metal-organic framework materials as chemical sensors." *Chemical reviews* 112, no. 2 (2011): 1105-1125.
- Li, Hailian, Mohamed Eddaoudi, Michael O'Keeffe, and Omar M. Yaghi. "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework." *nature* 402, no. 6759 (1999): 276.
- Rosi, Nathaniel L., Juergen Eckert, Mohamed Eddaoudi, David T. Vodak, Jaheon Kim, Michael O'keeffe, and Omar M. Yaghi. "Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks." *Science* 300, no. 5622 (2003): 1127-1129.
- James, Stuart L. "Metal-organic frameworks." *Chemical Society Reviews* 32, no. 5 (2003): 276-288.
- ] Furukawa, Hiroyasu, Kyle E. Cordova, Michael O'Keeffe, and Omar M. Yaghi. "The chemistry and applications of metal-organic frameworks." *Science* 341, no. 6149 (2013): 1230444.
- Furukawa, Hiroyasu, Nakeun Ko, Yong Bok Go, Naoki Aratani, Sang Beom Choi, Eunwoo Choi, A. Özgür Yazaydin et al. "Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks." *Science* 329, no. 5990 (2010): 424-428.
- Murray, Leslie J., Mircea Dincă, and Jeffrey R. Long. "Hydrogen storage in metal-organic frameworks." *Chemical Society Reviews* 38, no. 5 (2009): 1294-1314.
- Long, Jeffrey R., and Omar M. Yaghi. "The pervasive chemistry of metal-organic frameworks." *Chemical Society Reviews* 38, no. 5 (2009): 1213-1214.
- Yaghi, Omar M., Michael O'keeffe, Nathan W. Ockwig, Hee K. Chae, Mohamed Eddaoudi, and Jaheon Kim. "Reticular synthesis and the design of new materials." *Nature* 423, no. 6941 (2003): 705.

#### چارچوب‌های فلزی-آلی (Metal Organic Frameworks)

مواد میکرومتخلخل از واحدهای یون فلزی یا خوشه معدنی و گروه‌های آلی به عنوان اتصال‌دهنده تشکیل شده‌اند. اتصال این یون‌های فلزی یا خوشه‌های معدنی باعث تشکیل حفره‌هایی با شکل معین مانند کره یا هشت‌وجهی می‌شود. ویژگی بارز این مواد میکرومتخلخل، چگالی کم و سطح ویژه بالای آن‌ها است. در این مقاله، به طور مفصل به طراحی شیمیایی مواد متخلخل با استفاده از تجمع برپایه پیوندهای هیدروژنی و کئوردیناسیونی پرداخته می‌شود. سپس ویژگی‌های چارچوب‌های فلزی-آلی و همچنین، روش‌های مشخصه‌یابی ساختار و اندازه‌گیری حفرات در این چارچوب‌ها به تفصیل مورد مطالعه قرار خواهند گرفت

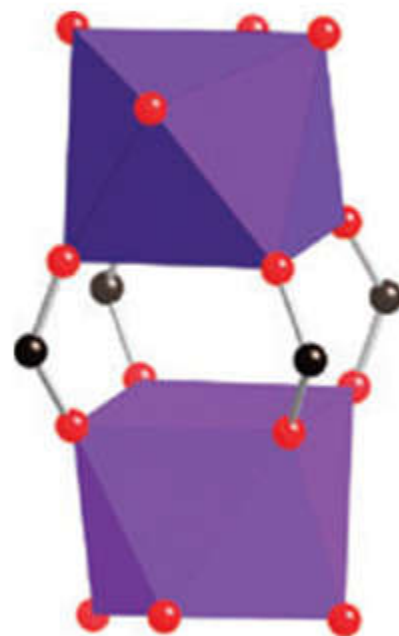
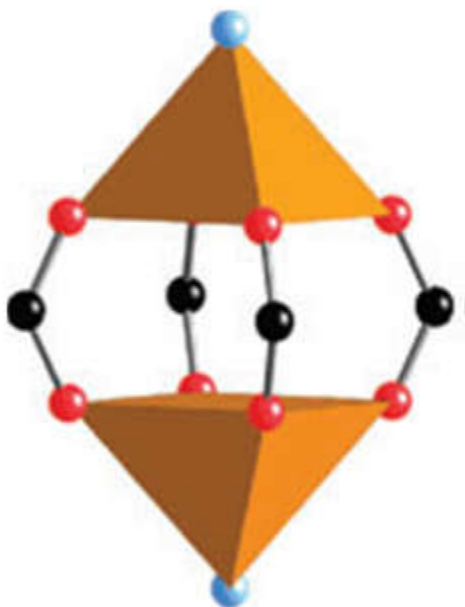
#### – مقدمه

چارچوب‌های فلزی-آلی از دو جز اصلی تشکیل شده‌اند که عبارتند از: (1) یک یون فلزی یا خوشه‌ای از یون‌های فلزی و (2) یک لیگاند (Ligand) آلی به نام پیونددهنده. البته نوع فلز و اتصال‌دهنده تأثیر به‌سزایی روی ساختار و خواص چارچوب‌های فلزی-آلی سنتز شده دارد. به‌عنوان مثال، تعداد و جهت‌گیری لیگاندهای اتصالی به فلز مرکزی تابعی از نوع فلز است. واحدهای آلی پیونددهنده معمولاً لیگاندهای یک، دو، سه یا چهار دندانه‌ای هستند که توانایی برقراری پیوند از یک تا چند سمت را دارند. در این مقاله به‌طور تخصصی به شیمی چارچوب‌های فلزی-آلی به‌عنوان یکی از جدیدترین انواع مواد نانومتخلخل پرداخته شده است. جهت آشنایی بیشتر با شیمی ابرمولکولی، شیمی کئوردیناسیون و ترکیبات کمپلکس به مقالات "مواد نانو متخلخل (1) و (2)" در سایت آموزش نانو مراجعه کنید.

#### 2- طراحی شیمیایی مواد متخلخل با استفاده از تجمع برپایه پیوندهای هیدروژنی و کئوردیناسیونی

علی‌رغم استفاده گسترده و موفقیت‌آمیز از زئولیت‌های متشکل از آلومینوسیلیکات در صنعت، هنوز چالش‌هایی بر سر راه

بهره‌برداری کامل از خواص آن‌ها وجود دارد و به همین دلیل پژوهش‌های فراوانی برای غلبه بر این موانع انجام می‌گیرد. یکی از راهکارهای پیشنهادی برای غلبه بر این چالش، ابداع روش‌های نوین سنتز برای تولید مواد متخلخل با حفراتی در ابعاد مولکولی و آرایش فضایی منظم است. از آنجایی که مواد متخلخل غیراکسیدی با تخلخل‌های ریز تنها محدود به شبکه فضایی چهاروجهی زئولیت نمی‌شوند، به‌عنوان یک طراحی جذاب شناخته شده و در کاربردهای فراوانی مورد استفاده قرار می‌گیرند. فضای داخلی این دسته از مواد متخلخل قطبیت (polarity)، موقعیت فضایی، عملکرد و واکنش‌پذیری کاملاً متفاوتی نسبت به زئولیت‌های آلومینوسیلیکاتی معمول دارند. در دهه‌های اخیر مطالعات گسترده‌ای بر روی چارچوب‌های فلزی-آلی و هیبریدهای آلی-معدنی انجام گرفته است. این مواد متخلخل نسبتاً جدید اوایل دهه 1990 میلادی، در نتیجه پژوهش‌های انجام گرفته توسط رابسون (Richard Robson) و هاسکینز (Bernard F. Hoskins) شناخته شد. این دانشمندان با ساخت چارچوب‌های جامد با کئوردیناسیون لیگاندهای چند دندانه به فلزات، چارچوب‌هایی با فضای ویژه طراحی کردند. منشأ این ساختارها، پیوندهای کووالانسی خطی لیگاندهای چند دندانه (Multidentate Chelate) و استرئوشیمی (شیمی فضایی) ناشی از آرایش الکترونی و اندازه مرکز فلزی است. برای مطالعه بیشتر در مورد "شیمی فضایی" به پیوست 1 در انتهای متن مراجعه کنید. برای ایجاد ساختارهای نامتناهی از چارچوب‌ها با تنوع بسیار زیاد، از پیوندهای کئوردیناسیونی فلز-لیگاند و پیوندهای موجود بین مولکول‌های دهنده (Donor) و پذیرنده (Acceptor) در پیوند هیدروژنی استفاده می‌شود. مطالعات دو پژوهش‌گر با نام‌های عمر یاغی (Omar M. Yaghi) و میشل اوکیف (Michael O'Keeffe) نشان می‌دهد که این چارچوب‌ها به‌طور پیش فرض باعث ایجاد ساختارهای فضایی شبکه‌مانند می‌شوند که این ساختارها از اتصال رئوس به یکدیگر حاصل می‌شوند. یکی از جالب‌ترین نظریه‌ها در این زمینه، گره‌ها و فاصله‌اندازها (nodes and spacers) نام دارد که در آن، ساختارهای کئوردیناسیونی و فلزات نقش رئوس (گره‌ها) و گروه‌های آلی نقش فاصله‌اندازها را ایفا می‌کنند. دلیل جذابیت این دیدگاه، ارائه روشی برای ایجاد حفرات بسیار بزرگ است. در این دیدگاه، امکان اجتناب از هم‌تنیدگی شبکه‌ها (به‌عنوان یکی از عوامل کاهش دهنده تخلخل) با کنترل دقیق اندازه نسبی رئوس و فاصله‌اندازها وجود دارد. البته می‌توان به‌جای استفاده از یک کمپلکس فلزی مجزا به‌عنوان رئوس، از یک خوشه (Cluster) که شامل دو یا چند مرکز فلزی است، استفاده کرد. به‌عنوان مثال، در دایمرهای دو هسته‌ای با چهار پل استات مشابه چرخ‌های پره‌دار (Paddle Wheel) یا خوشه‌های کربوکسیلات  $O_4Zn$ ، از خوشه به‌جای کمپلکس فلزی در رئوس استفاده شده است. شکل 1 شمایی از چرخ‌های پره‌دار مربعی شکل را نشان می‌دهد.



شکل 1- شمایی از چرخ‌های پره‌دار مربعی‌شکل که در آن‌ها رنگ مشکی نشان‌گر اتم کربن، رنگ قرمز نشان‌گر اتم اکسیژن و فضای ارغوانی و طلایی‌رنگ نشان‌دهنده موقعیت فلز هستند.

لیگاندهای پایه بی‌پیریدینی (Bipyridine) و کربوکسیلاتی (Carboxylate) مشهورترین لیگاندهای مورد استفاده در سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی هستند. بی‌پیریدین شامل دو حلقه به هم پیوسته پیریدینی بوده و کربوکسیلات از گروه  $\text{COO}^-$  است. جهت آشنایی بیشتر با بی‌پیریدین‌ها به مقاله "شیمی ترکیبات کربن" در سایت آموزش نانو مراجعه کنید. شکل 2 تعدادی از لیگاندهای (رابطه‌های) متداول مورد استفاده در چارچوب‌های فلزی-آلی را نشان می‌دهد.

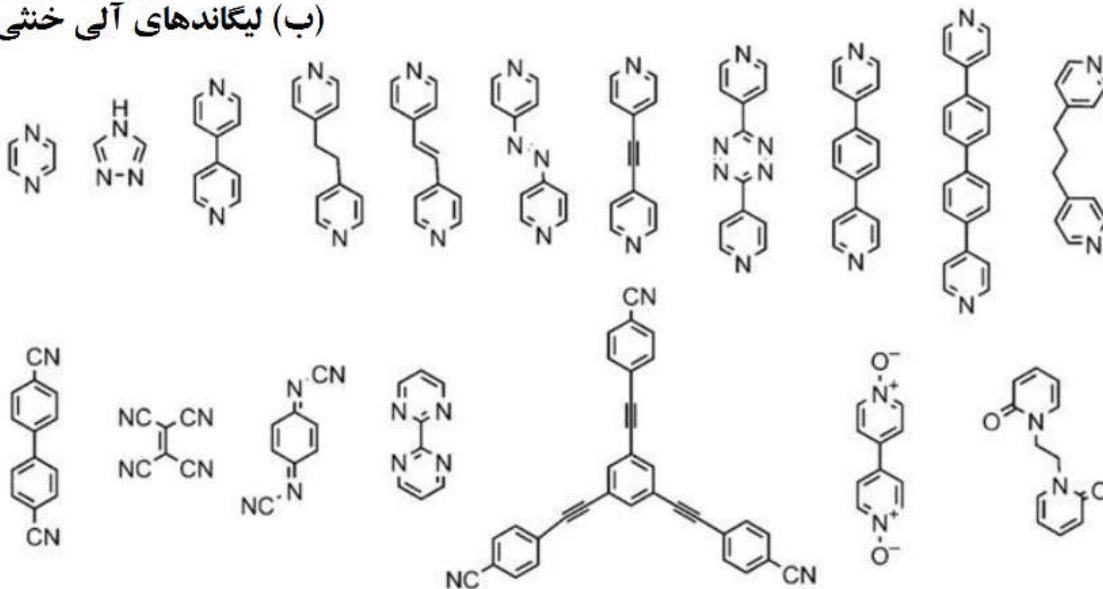
الف) لیگندهای معدنی

Halides (F, Cl, Br, and I)

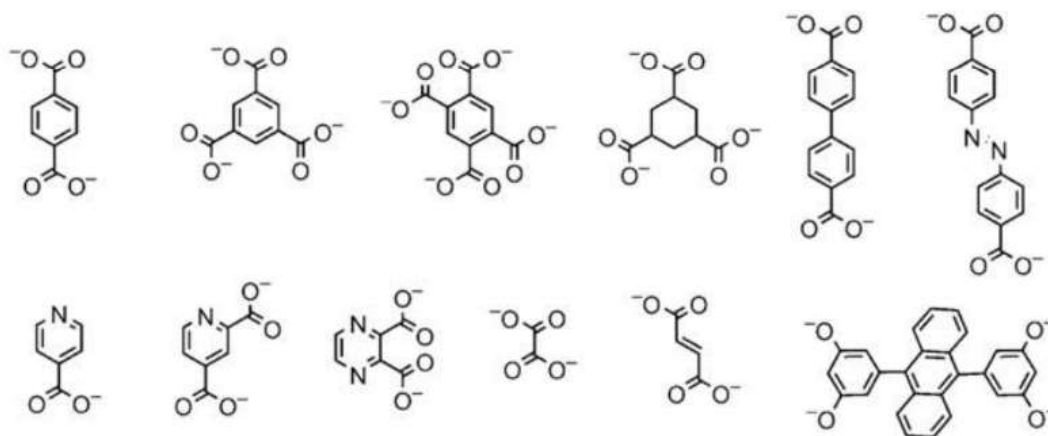
Cyanometallate ( $[M(CN)_x]^{n-}$ )

$CN^-$   $SCN^-$

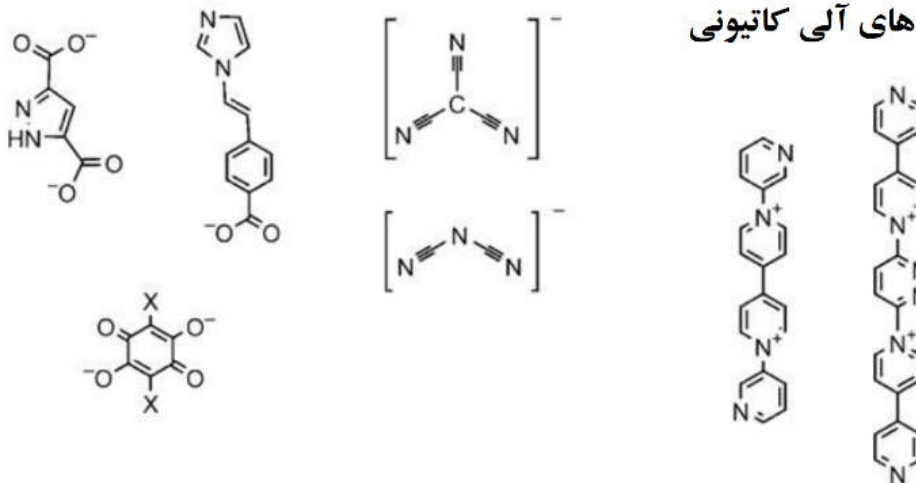
ب) لیگندهای آلی خنثی



ج) لیگندهای آلی آنیونی



د) لیگندهای آلی کاتیونی



شکل 2- تعدادی از لیگاندهای متداول مورد استفاده در چارچوب‌های فلزی-آلی.

با این‌که تعدادی تلاش موفقیت‌آمیز در جهت سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی با شبکه‌های منظم و قابل پیش‌بینی صورت گرفته، اما سنتز چارچوب‌هایی که پس از حذف مولکول‌های مهمان (به‌عنوان قالب) پایدار بمانند، یک چالش مهم است. به‌عبارت دیگر، این چالش عبارتست از ساخت یک جامد پایدار، با وجود فضای خالی درون کانال‌ها و حفره‌های ساختار خود. در فرآیند سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی، حلال نقش یک قالب (پرکننده موقت فضاهای خالی) را ایفا کرده و در انتهای فرآیند سنتز، از کانال‌های تشکیل شده در چارچوب‌ها خارج می‌شود. یکی از راه‌های ایجاد حفرات در چارچوب‌های فلزی-آلی، تبادل یون (Ion Exchange) است. حین تبادل یون، یون‌های مخالف بزرگ (Counter Ions) که برای خنثی‌سازی بار شبکه حضور دارند، با یون‌های مخالف کوچک‌تر تبادل یافته و باعث ایجاد تخلخل می‌شوند. البته، در صورتی که دیواره تخلخل‌ها دارای استحکام مکانیکی و شیمیایی کافی نباشند، ساختار شبکه‌ای به‌طور برگشت‌پذیر یا برگشت‌ناپذیر فرو می‌ریزد. در سیستم‌هایی که دارای چارچوب‌های مقاوم و تخلخل دائمی باشند، حجم و ابعاد حفرات بزرگ‌تر از حفرات موجود در زئولیت‌ها است.

### 3- ویژگی‌های چارچوب‌های فلزی-آلی

چارچوب‌های فلزی-آلی دارای سه ویژگی بارز هستند که عبارتند از:

**1) قابلیت طراحی مطلوب:** امکان طراحی ساختار به‌طور دلخواه و مطلوب در سنتز ترکیبات جامد باعث کنترل خواص فیزیکی و شیمیایی و در نتیجه تولید مواد با عملکرد عالی می‌شود. بیشتر واکنش‌ها بین پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل در شرایطی آرام انجام می‌گیرد. بنا به این ویژگی، می‌توان با انتخاب مخلوطی از واحدهای ساختاری مجزا، شبکه گسترده موردنظر را تولید کرد.

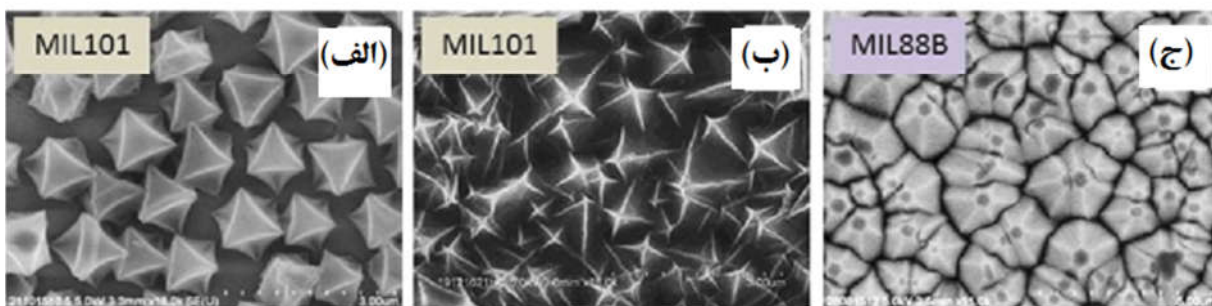
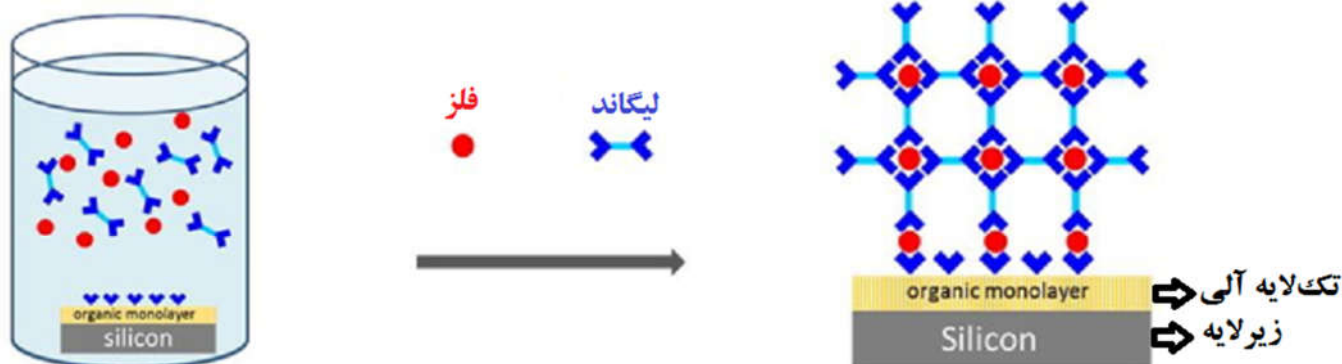
**2) نظم و قاعده:** منظم بودن حفرات موجود در جامد متخلخل با تخلخل‌های ریز، امری ضروری برای افزایش بازدهی پدیده جذب است. هنگامی که اندازه حفرات ریز تقریباً برابر با مولکول‌های مهمان باشد، دیواره حفرات به‌عنوان عاملی مهم باعث تغییر در جهت‌گیری مولکول‌های مهمان می‌شوند. همانند مواد معدنی، توزیع منظم حفره‌ها در پلیمرهای کئوردیناسیونی قابل ردیابی و کنترل است. حفرات ریز موجود در پلیمرهای کئوردیناسیونی، به‌دلیل فرم بلوری این پلیمرها، دارای ساختار متناوب بوده و حالتی تناوبی در سطح کانال‌ها به‌وجود می‌آورند. سه عامل مهم در درک رفتار جذبی و خواص فیزیکی و شیمیایی مولکول‌های مهمان جذب شده در نانوکanal‌ها مؤثر هستند که عبارتند از: موقعیت مولکول مهمان در کانال، ساختار مولکول مهمان در کانال و تأثیر مولکول مهمان روی ساختار کانال. مولکول‌های مهمان وارد شده به چارچوب‌ها یک مجموعه مولکولی تشکیل داده و باعث بروز خواص ویژه، متفاوت با آنچه که در حالت بالک مواد وجود دارد، می‌شوند.

**3) انعطاف‌پذیری و پویایی:** پژوهش‌های اخیر روی خواص دینامیکی پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل نشان‌دهنده انعطاف‌پذیری بیشتر آن‌ها نسبت به مقدار پیش‌بینی شده است. این حفرات انعطاف‌پذیر از چارچوب نرم و پایدار در دو حالت پایدار (Bistable) تولید می‌شوند. امکان تغییر حفرات برخی از پلیمرهای کئوردیناسیونی، از فاز بسته به فاز باز با ورود مولکول‌های مهمان وجود دارد. این دسته از پلیمرها قابلیت استفاده به‌عنوان حسگر گاز با انتخاب‌پذیری بالا و ترکیبات جداکننده گازها را دارند. تولید ساختار پویا براساس چارچوب‌های انعطاف‌پذیر یکی از جذاب‌ترین خواص این ترکیبات به‌شمار می‌رود؛ به‌طوری‌که امکان استفاده از مواد متخلخل محکم و صلب در چنین کاربردهایی وجود ندارد.

برجسته‌ترین ویژگی ذاتی چارچوب‌های فلزی-آلی، تشکیل پیوندهای قوی برای حفظ استحکام چارچوب خود است. وظیفه تشکیل این پیوندهای مستحکم برعهده اتصال‌دهنده‌های آلی مختلف است که برای دستیابی به بیشینه استحکام پیوند، باید از نظر ساختار هندسی به‌طور مناسب طراحی شوند. این خاصیت باعث تشکیل یک جامد بلوری می‌شود که معیار مهمی برای برقراری ارتباط بین خواص ماده با ساختار آن است. بنابراین، می‌توان با استفاده از مجموعه کریستالی در حال رشد، پیچیدگی‌های

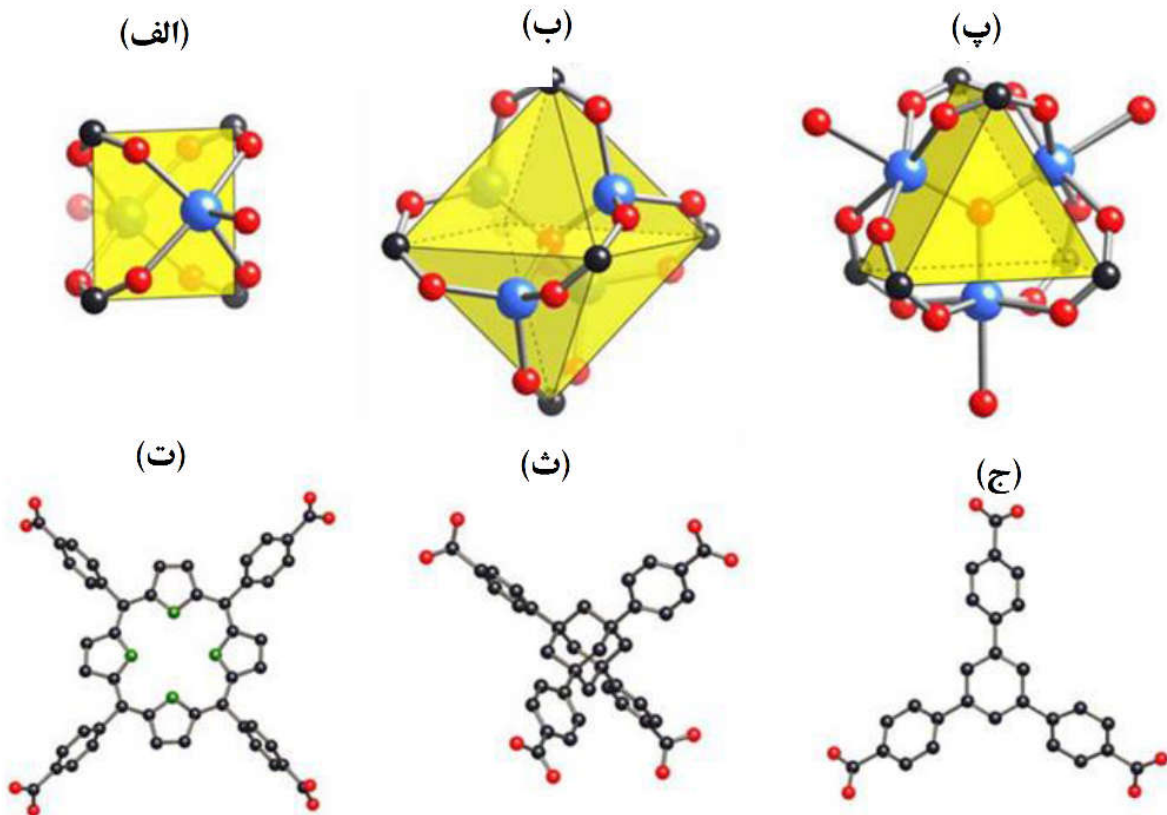


سردرگم‌کننده موجود در ساختار را کاهش داد یا حتی از بین برد. شکل 3 شمایی از مبانی روش سنتز پوشش چارچوب فلزی-آلی روی زیرلایه سیلیکونی عامل‌دار همراه با تصاویر SEM از مورفولوژی‌های مختلف آن را نشان می‌دهد.



شکل 3- شمایی از مبانی روش سنتز پوشش چارچوب فلزی-آلی روی زیرلایه سیلیکونی عامل‌دار همراه با تصاویر SEM از مورفولوژی‌های مختلف آن: (الف) تک کریستال، (ب) چند کریستال و (ج) ساختار چگال با کریستال‌های هرمی شش‌ضلعی.

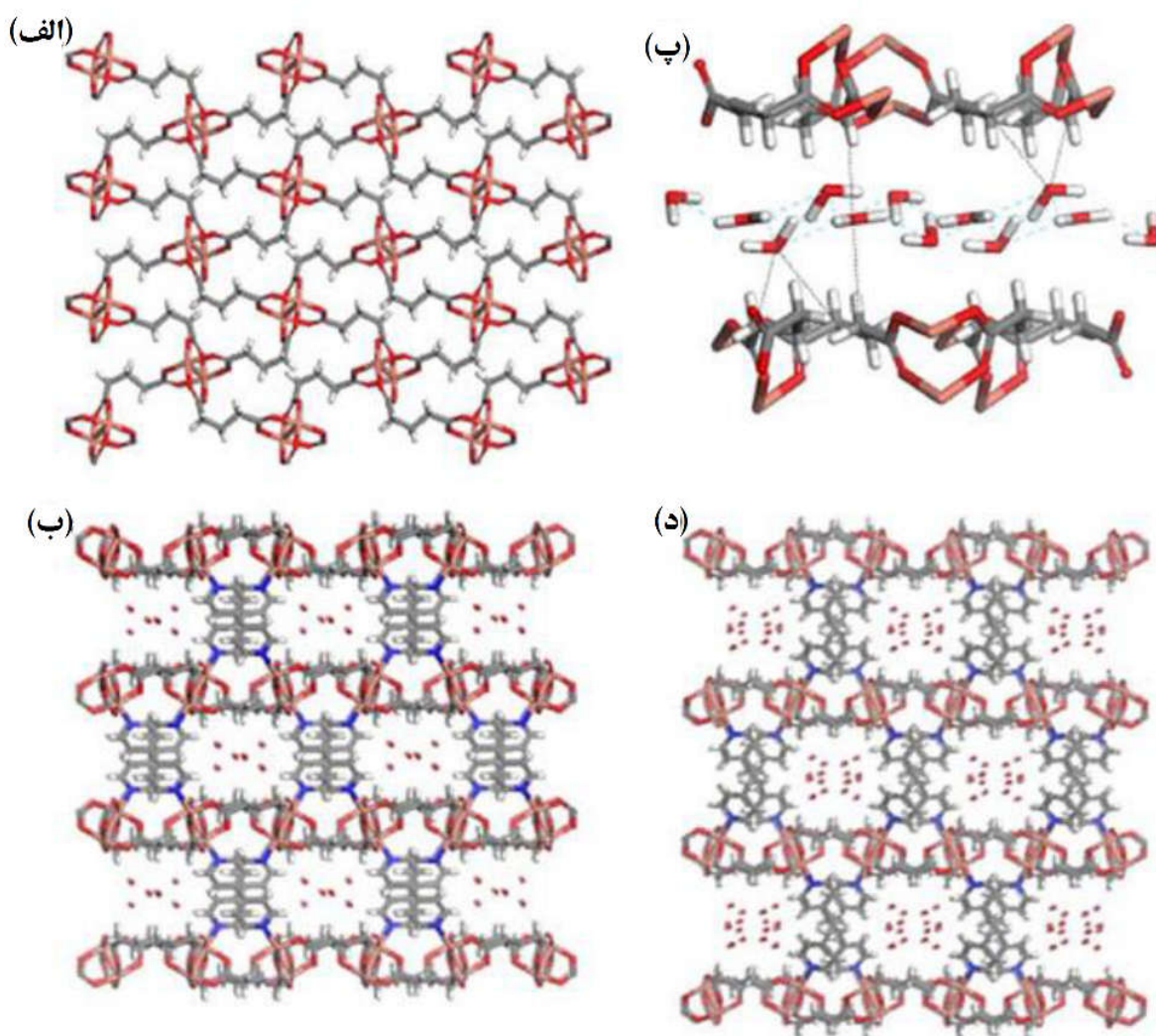
مشابه فرآیند سنتز کوپلیمرهای آلی، انتخاب دقیق واحدهای ساختاری چارچوب‌های فلزی-آلی برای حفظ خواص آن‌ها ضروری است. در یک پلیمر آلی، نوع و غلظت مونومرها تعیین‌کننده خواص فیزیکی، نوری و فرآیندپذیری آن است، در حالی که اتصالات شبکه واحدهای ساختاری، تأثیر به‌سزایی روی خواص چارچوب فلزی-آلی دارند. تغییر در این اتصالات بسته به نوع کاربرد چارچوب‌ها باعث استفاده از آن‌ها در تبدیل‌های مغناطیسی و ایجاد کانال‌های بزرگ برای عبور مولکول‌ها می‌شود. هم‌چنین، از ساختار مولکولی با آرایش فضایی خاص و فعالیت نوری مناسب برای تولید مواد عامل‌دار استفاده می‌شود. در نتیجه، در سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی به‌طور هم‌زمان نیاز به انتخاب یا تهیه مدل‌های مد نظر، همراه با پیش‌بینی نحوه اجتماع چارچوب‌ها در جامد نهایی وجود دارد. یکی از راهکارهای پیش‌بینی، استفاده از بخش‌هایی از واحدهای ساختاری ثانویه (Secondary Building Units; SBU) به‌عنوان یک پارامتر ساختاری است که از آنالیز ساختاری ژئولیت به‌دست می‌آید. این واحدهای ساختاری ثانویه به‌قسمت معدنی یک چارچوب فلزی-آلی اطلاق می‌شود که به‌صورت کمپلکس فلزی بوده و با اتصال به انواع لیگاندهای پل‌ساز توانایی تولید ساختارهای مختلف را دارد. از این ساختارها به‌عنوان تنظیم‌کننده در طبقه‌بندی ساختار چارچوب‌های فلزی-آلی استفاده می‌شود. شکل 4 شمایی از واحدهای ساختاری ثانویه موجود در کمپلکس‌های فلزی کربوکسیلات را نشان می‌دهد.



شکل 4- شمای از واحدهای ساختاری ثانویه معدنی موجود در کمپلکس‌های فلزی کربوکسیلات: (الف) چرخ‌های پرده‌دار مربعی با دو موقعیت لیگاند انتهایی، (ب) خوشه هشت‌وجهی بر پایه استات مس، (پ) منشور مثلثی سه‌تایی با مراکز اکسو. واحدهای ساختاری ثانویه با اتصال به اتم‌های کربن گونه‌های کربوکسیلات در چارچوب‌های فلزی-آلی قرار می‌گیرند. به‌عنوان مثال، واحدهای ساختاری ثانویه آلی شامل بازهای مزدوج در قسمت‌های (ت)، (ث) و (ج) هستند. کره‌های آبی نشان‌دهنده فلزات، کره‌های سیاه نشان‌دهنده کربن، کره‌های قرمز نشان‌دهنده اکسیژن و کره‌های سبز نشان‌دهنده نیتروژن هستند.

شکل 4 نشان‌دهنده شکل‌های ساختاری ساده‌ای است که خوشه‌های معدنی یا کره‌های کئوردیناسیونی موجود در آن، همراه با گونه‌های آلی (عموماً خطی)، چارچوب‌های محصول را تشکیل می‌دهند. با این‌که بسیاری از واحدهای ساختاری ثانویه به‌شکل گونه‌های مولکولی دیده می‌شوند، اما به‌صورت مستقیم وارد واکنش نشده و تحت شرایط ویژه‌ای حین انجام واکنش تولید می‌شوند. البته، اتصالات آلی شاخه‌دار که توانایی اتصال به بیش از دو نقطه را دارند، به‌عنوان واحدهای ساختاری ثانویه هم عمل می‌کنند. بازدهی واحدهای ساختاری ثانویه در طراحی چارچوب‌های باز، به صلیبیت و جهت تشکیل پیوند آن‌ها بستگی دارد. برای دستیابی به بیشینه بازدهی، این واحدها باید در طول فرآیند مجتمع شدن به‌طور کامل و ثابت باقی بمانند. سنتز مشبک (Reticular Synthesis) به‌عنوان فرآیند طراحی مونتاژ مولکول‌های صلب، در مکان‌های از پیش تعیین شده منظم، با پیوندهای مستحکم شناخته می‌شود. موارد مورد مطالعه در سنتز مشبک، نحوه جمع شدن واحدهای ساختاری و تشکیل یک شبکه هستند. پژوهش‌ها نشان‌دهنده تشکیل شبکه‌هایی با وضعیت فضایی متنوع توسط چارچوب‌های فلزی-آلی است. هم‌چنین، هنوز اطلاعات کافی برای بررسی احتمال زنجیر شدن (Catenation) وجود ندارد. در حالت زنجیره‌ای، دو یا تعداد بیشتری از چارچوب‌ها در هم رشد کرده و حجم حفرات را اشغال می‌کنند که باعث تشکیل فرورفتگی در هم (Interpenetration) می‌شوند. در صورت گسترش فرورفتگی‌ها، به‌طوری‌که شبکه‌ها کاملاً در هم فروروند، در هم‌تنیدگی (Interweaving) ایجاد شده و باعث جابه‌جایی‌های کوچک می‌شود. این فرورفتگی و در هم‌تنیدگی‌ها هم می‌توانند به‌عنوان یکی

از چالش‌های اصلی در سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی محسوب شده و هم منجر به تقویت متقابل شبکه‌ها شوند. این که فرورفتگی و در هم تنیدگی‌ها تأثیر مثبت داشته باشند یا منفی، به طور مستقیم به وضعیت فضایی شبکه و انحراف آن بستگی دارد. یکی دیگر از راه‌های تشکیل ساختارهایی با اتصالات متنوع، استفاده از یک لیگاند پل‌ساز یا فاصله‌انداز مانند اکسید پلاتین ( $4O_3Pt$ ) است. یکی از مزایای اصلی چارچوب‌های فلزی-آلی متخلخل نسبت به زئولیت متخلخل، توانایی تشکیل بیش از یک نوع چارچوب با استفاده از یک نوع لیگاند است. با این که بهینه‌سازی شیمیایی این چارچوب‌ها دشوار است، اما به دلیل امکان افزایش چشم‌گیر تنوع ساختاری در چارچوب‌های فلزی-آلی، این چارچوب‌ها توجهات بسیار گسترده‌ای را به خود معطوف کرده‌اند. شکل 5 شمایی از تشکیل صفحات دایمری با لیگاندهای بی‌پیریدین و یا اتان بی‌پیریدین توسط لیگاندهای دودندانه‌ای کربوکسیلیک اسید گلوترات (Glutarate) را نشان می‌دهد.



شکل 5 - (الف) صفحات دایمری گلوترات مس با ستون‌های 4 و 4، (ب) بی‌پیریدین و (د) اتان بی‌پیریدین. در هر دو ساختار مولکول‌های آب درون کانال‌ها وجود دارند.

#### 4- روش‌های شناسایی و مشخصه‌یابی ساختار و اندازه‌گیری تخلخل در چارچوب‌های فلزی-آلی

یکی از روش‌های مهم در مشخصه‌یابی تخلخل‌های موجود در اغلب چارچوب‌های فلزی-آلی، روش آنالیز کریستالوگرافی است.

البته، از این روش برای مشخصه‌یابی تخلخل چارچوب‌هایی که مولکول‌های حلال آن‌ها توانایی خارج شدن از سیستم را نداشته، یا نمی‌توانند بدون از بین رفتن چارچوب جریان یابند، استفاده نمی‌شود. به چارچوب‌هایی که مولکول‌های حلال موجود در آن‌ها به‌آسانی توانایی خروج از سیستم را داشته باشند، چارچوب‌های باز (Open Framework) گفته می‌شود. در این چارچوب‌ها مولکول‌های حلال با آزادی درون فضای حفره‌های مشخص موجود در چارچوب جریان پیدا می‌کنند.

متداول‌ترین روش برای بررسی پایداری یک چارچوب فلزی-آلی در غیاب مولکول‌های مهمان مشخص، آنالیز پراش اشعه ایکس از توده مواد پودری (Powder X-Ray Diffraction; PXRD) پس از حرارت دادن و خلأ کردن آن‌ها است که با رجوع به الگوی محاسبه شده از ساختار میزبان به‌دست می‌آید. با ارتباط دادن نتایج این آنالیز، با نتایج آنالیز توزین حرارتی (TGA) که نشان‌دهنده تغییرات وزنی بین دماهای واجذب و تخریب مولکول مهمان است، می‌توان پایداری چارچوب را محاسبه کرد.

هیچ کدام از روش‌های مورد استفاده به‌تنهایی برای اثبات باز بودن چارچوب فلزی-آلی کافی نیستند. نتایج به‌دست آمده باید به‌صورت تغییرات در ترکیب عناصری مانند کربن، هیدروژن، نیتروژن و ... هم نشان داده شوند. از روش‌های طیف‌سنجی مادون قرمز (Infrared Spectroscopy) و تشدید مغناطیسی هسته (Nuclear Magnetic Resonance; NMR) برای بررسی تغییر ترکیبات استفاده می‌شود. یکی از راه‌های اثبات باز بودن چارچوب در برخی از موارد این است که حین واجذب مولکول مهمان تنها کلیت نمونه کریستالی باقی می‌ماند که با بررسی تفاوت‌های ایجاد شده می‌توان باز بودن چارچوب را اثبات کرد. علاوه بر مشخصه‌یابی‌های ابتدایی، برای سنتز یک متخلخل، نیاز به بررسی امکان برگشت‌پذیر بودن جریان مولکول‌های مهمان به داخل و خارج فضای حفرات وجود دارد. روش پیشنهاد شده برای بررسی این مورد، تبادل مایعات با غوطه‌ورسازی است. البته قبل از چنین آزمونی باید از حل یا تجزیه نشدن ماده مورد بررسی حین فرآیند مشخصه‌یابی اطمینان حاصل کرد. برای این منظور می‌توان از آنالیز عنصری یا روش اسپکتروسکوپی استفاده کرد. البته استفاده از این روش‌ها، دائمی بودن تخلخل‌های تشکیل شده را اثبات نمی‌کند. از روش‌های سنتی مورد استفاده برای بررسی خواص تخلخل‌های ایجاد شده در چارچوب‌های فلزی-آلی می‌توان به روش‌های جذب سطحی هم‌دمای (Isothermal Adsorption) گازها و اندازه‌گیری تخلخل با جیوه (Mercury Porosimetry) اشاره کرد. در روش تخلخل‌سنجی جیوه، با تزریق جیوه با فشار زیاد به درون حفره‌ها، می‌توان ویژگی‌های ماده نانومتخلخل را با توجه به مقدار جیوه مصرف شده تعیین کرد.

## نتیجه‌گیری

مواد میکرومتخلخل از واحدهای یون فلزی یا خوشه معدنی و گروه‌های آلی به عنوان اتصال‌دهنده تشکیل می‌شوند که اتصال این یون‌های فلزی یا خوشه‌های معدنی باعث تشکیل حفره‌هایی با شکل معین مانند کره یا هشت‌وجهی می‌شود. در این مقاله به بررسی طراحی شیمیایی مواد متخلخل با استفاده از تجمع برپایه پیوندهای هیدروژنی و کئوردیناسیونی، ویژگی‌های چارچوب‌های فلزی-آلی و همچنین، روش‌های مشخصه‌یابی ساختار و اندازه‌گیری حفرات در این چارچوب‌ها پرداخته شد. گفته شد که علی‌رغم استفاده گسترده و موفقیت‌آمیز از زئولیت‌های متشکل از آلومینوسیلیکات در صنعت، هنوز چالش‌هایی بر سر راه بهره‌برداری کامل از خواص آن‌ها وجود دارد و به همین دلیل پژوهش‌های فراوانی برای غلبه بر این موانع انجام می‌گیرد. به همین دلیل در دهه‌های اخیر مطالعات گسترده‌ای بر روی چارچوب‌های فلزی-آلی و هیبریدهای آلی-معدنی انجام گرفته است. اشاره شد که این چارچوب‌ها به‌طور پیش فرض باعث ایجاد ساختارهای فضایی شبکه‌مانند می‌شوند که این ساختارها از اتصال رئوس به یک‌دیگر حاصل می‌شوند. تأکید شد که لیگاند‌های پایه بی‌پیریدینی و کربوکسیلاتی مشهورترین لیگاند‌های مورد استفاده در سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی هستند. گفته شد که یک چالش اصلی در سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی، ساخت یک جامد پایدار، با وجود فضای خالی درون کانال‌ها و حفره‌های ساختار خود است. سه ویژگی بارز چارچوب‌های فلزی-آلی شامل قابلیت طراحی مطلوب، نظم و قاعده و انعطاف‌پذیری و پویایی معرفی شدند. تأکید شد که برجسته‌ترین ویژگی ذاتی چارچوب‌های فلزی-آلی، تشکیل پیوندهای قوی برای حفظ استحکام چارچوب خود است. اشاره شد که در سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی به‌طور هم‌زمان نیاز به

انتخاب یا تهیه مدل‌های مد نظر، همراه با پیش‌بینی نحوه اجتماع چارچوب‌ها در جامد نهایی وجود دارد. سنتز مشبک که فرآیند طراحی مونتاژ مولکول‌های صلب، در مکان‌های از پیش تعیین شده منظم، با پیوندهای مستحکم شناخته می‌شود، به‌عنوان یکی از روش‌های سنتز این چارچوب‌ها معرفی شد. گفته شد که یکی از روش‌های مهم در مشخصه‌یابی تخلخل‌های موجود در اغلب چارچوب‌های فلزی-آلی، روش آنالیز کریستالوگرافی است. البته، از این روش برای مشخصه‌یابی تخلخل چارچوب‌هایی که مولکول‌های حلال آن‌ها توانایی خارج شدن از سیستم را نداشته، یا نمی‌توانند بدون از بین رفتن چارچوب جریان یابند، استفاده نمی‌شود. تأکید شد که هیچ کدام از روش‌های مورد استفاده به‌تنهایی برای اثبات باز بودن چارچوب فلزی-آلی کافی نیستند. روش‌های سنتی مورد استفاده برای بررسی خواص تخلخل‌های ایجاد شده در چارچوب‌های فلزی-آلی می‌توان به روش‌های جذب سطحی هم‌دمای گازها و اندازه‌گیری تخلخل با جیوه مورد بررسی قرار گرفتند.

منابع و مراجع

Lee, JeongYong, Omar K. Farha, John Roberts, Karl A. Scheidt, SonBinh T. Nguyen, and Joseph T. Hupp. "Metal-organic framework materials as catalysts." *Chemical Society Reviews* 38, no. 5 (2009): 1450-1459.

Kreno, Lauren E., Kirsty Leong, Omar K. Farha, Mark Allendorf, Richard P. Van Duyne, and Joseph T. Hupp. "Metal-organic framework materials as chemical sensors." *Chemical reviews* 112, no. 2 (2011): 1105-1125.

Li, Hailian, Mohamed Eddaoudi, Michael O'Keeffe, and Omar M. Yaghi. "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework." *nature* 402, no. 6759 (1999): 276.

Rosi, Nathaniel L., Juergen Eckert, Mohamed Eddaoudi, David T. Vodak, Jaheon Kim, Michael O'keeffe, and Omar M. Yaghi. "Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks." *Science* 300, no. 5622 (2003): 1127-1129.

James, Stuart L. "Metal-organic frameworks." *Chemical Society Reviews* 32, no. 5 (2003): 276-288.

Furukawa, Hiroyasu, Kyle E. Cordova, Michael O'Keeffe, and Omar M. Yaghi. "The chemistry and applications of metal-organic frameworks." *Science* 341, no. 6149 (2013): 1230444.

Furukawa, Hiroyasu, Naekun Ko, Yong Bok Go, Naoki Aratani, Sang Beom Choi, Eunwoo Choi, A. Özgür Yazaydin et al. "Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks." *Science* 329, no. 5990 (2010): 424-428.

Murray, Leslie J., Mircea Dincă, and Jeffrey R. Long. "Hydrogen storage in metal-organic frameworks." *Chemical Society Reviews* 38, no. 5 (2009): 1294-1314.

Long, Jeffrey R., and Omar M. Yaghi. "The pervasive chemistry of metal-organic frameworks." *Chemical Society Reviews* 38, no. 5 (2009): 1213-1214.

Yaghi, Omar M., Michael O'keeffe, Nathan W. Ockwig, Hee K. Chae, Mohamed Eddaoudi, and Jaheon Kim. "Reticular synthesis and the design of new materials." *Nature* 423, no. 6941 (2003): 705

نانوساختارهایی با عملکردهای ویژه در حیات

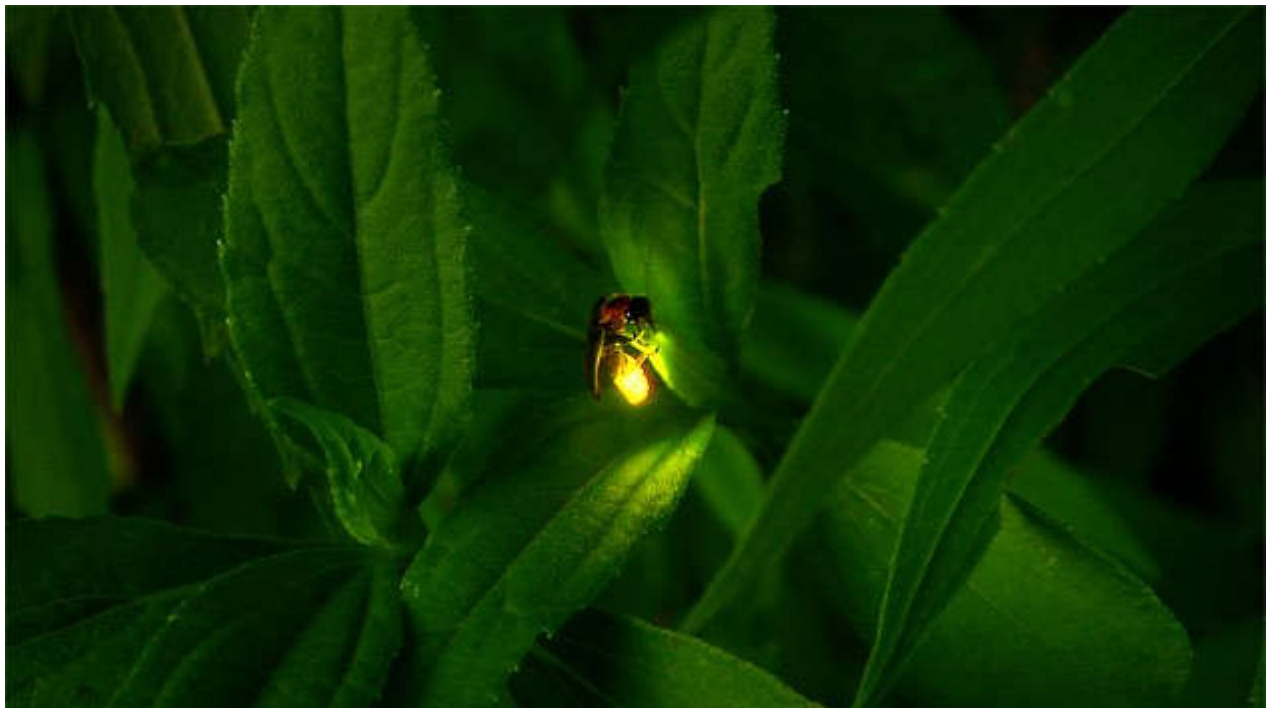
رفتارهای ویژه نانوساختارها در طبیعت دو ویژگی دارند: یکی اینکه اکثر آن‌ها مدت‌ها از دید انسان‌ها پنهان مانده‌اند و زمانی شناخته شده‌اند که با دقت بالا مورد بررسی قرار گرفته‌اند. ویژگی دوم اینکه دارای جذابیت‌هایی بالا برای طراحی محصولات جدید باثبات و پایداری هستند که مشکلات عمومی نانوساختارهای سنتزی را ندارد. ساختار برخی از موجودات زنده همچون کرم‌های شب‌تاب، نرم‌تنان دریایی یا گونه‌هایی از قارچ‌ها، آن‌ها را قادر می‌سازد که از خود نور تولید کنند. بعضی از گیاهان در ارتفاعات شامل نانوذراتی هستند که اشعه UV را جذب می‌کنند. ساختار زیستی برخی از موجودات زنده به گونه‌ایست که آن‌ها را قادر به

ردیابی مسیر براساس میدان مغناطیسی زمین می‌سازد. تابش نور، محافظت در برابر پرتوهای مخرب نوری، رفتار ضدباکتری و جهت‌نماهای مغناطیسی نانوساختار در طبیعت در این مقاله مرور شده است.

#### -بیولومینسانس

بیولومینسانس تولید نور در سیستم‌های زنده است. بهترین نماد این پدیده نور کرم‌های شب‌تاب است. اما گونه‌های دیگری از تابش، شامل باکتری‌ها، قارچ‌ها و ارگانسیم‌های دریایی خاص مانند ستاره دریایی، کرم‌های دریایی، انواع ماهی مرکب دریاهای عمیق؛ میگوها و ماهی‌ها هستند. این نوع رنگ‌ها در دریا بیشتر تحقق می‌یابد. در حیوانات بیولومینسانس به عنوان راهی برای شکار، استتار، و در واقع راهی برای ارتباط از راه تابش است [1].

بیولومینسانس در شب‌تاب‌ها پدیده‌ای نانومتری است که نور سبز و زرد را در انتهای شکم آنها ایجاد می‌کند. این نور در سلول‌هایی ایجاد شده که ماده‌ای شیمیایی به نام لوسیفیرین را در بردارند. لوسیفیرین (ترکیب نوردهنده) با اکسیژن و آنزیمی به نام لوسیفراز واکنش می‌دهد و نور می‌سازند. این حشره قادر است شدت نور را با تغییر جریان و حجم هوایی که از مجاری تنفسی‌اش وارد سلول می‌شود، تغییر دهد. نور از تحریک الکترون‌ها با آنزیم شب‌تاب ایجاد می‌شود. وقتی الکترون‌ها از حالت برانگیخته خود به وضعیت عادی برمی‌گردند، نور تابیده می‌شود. بازده لامپ‌های خانگی 10 درصد است اما کرم شب‌تاب با بازده 100 درصد نور تولید می‌کند [1].

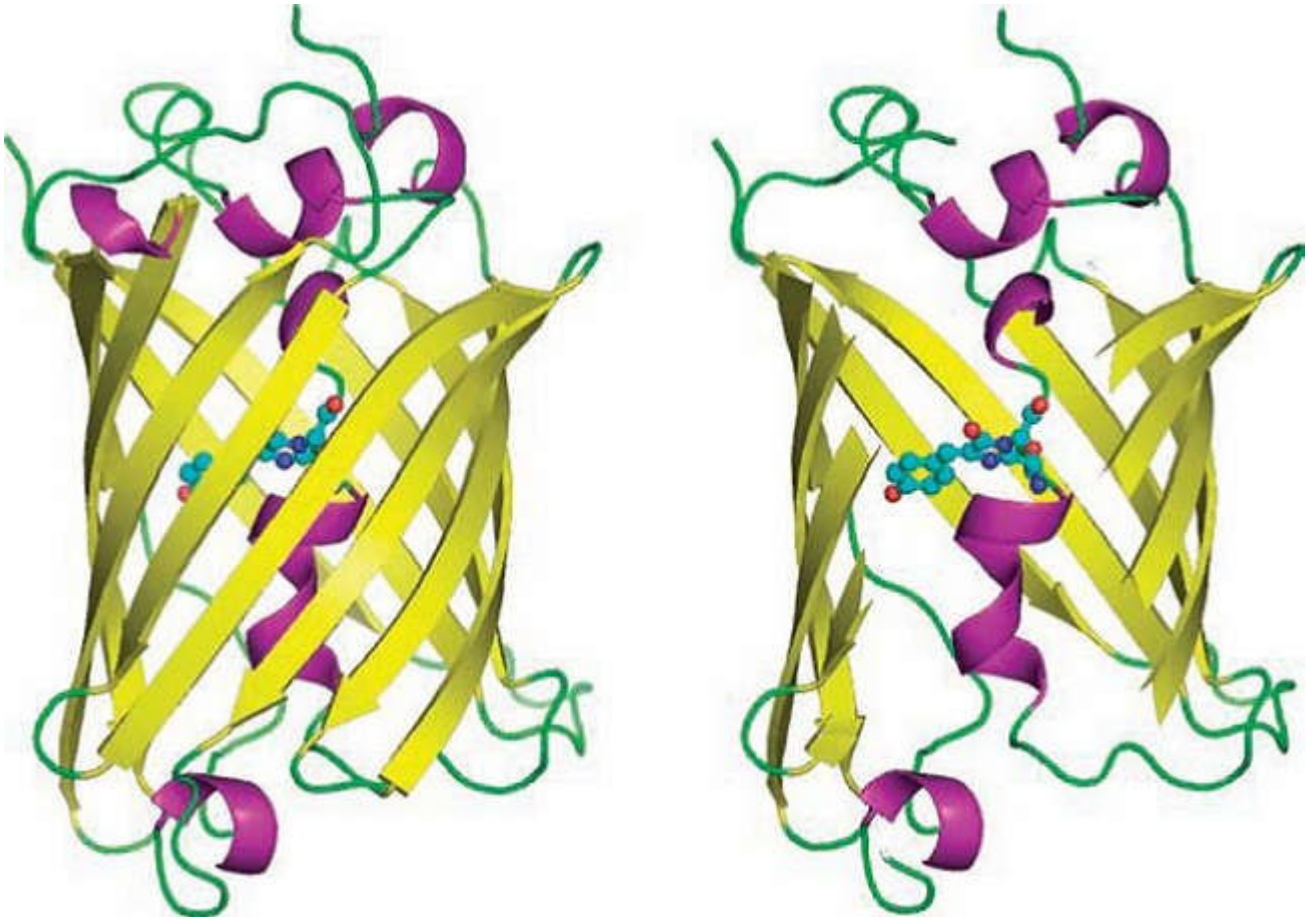


شکل 1: کرم شب‌تاب

ماهی انگلر نیز از بیولومینسانس برای جذب شکار استفاده می‌کند. کروستاسیان‌ها و استراکاداها هم با عنوان میگوهای دانه‌ای یا شب‌تاب‌های دریایی شناخته می‌شوند و آن‌ها نیز از آنزیم برای تولید بیولومینسانس استفاده می‌کنند. بی‌مهره‌های دیگر مانند نوعی ستاره دریایی که "سیفونفور" نامیده می‌شود، از نور بیولومینسانس ایجاد شده در مقیاس نانومتری بهره می‌برد. این رنگ قرمز نیست چون نور قرمز زیر آب به راحتی قابل رؤیت نیست.

در سال‌های اخیر بیولومینسانس با استفاده از نانومیله‌ها و نزدیک کردن آنزیم لوسیفرین به آن، شبیه‌سازی شده است. از این طریق، با تنظیم هندسه نانومیله‌ها می‌توان رنگ‌های مختلفی از جمله سبز، نارنجی و قرمز را ایجاد کرد. نانومیله‌های مورد نظر از مواد نیمه‌رسانا ساخته می‌شوند [10].

یکی از ساختارهایی که منجر به رنگ‌های بیولومینسانس می‌شود، در سال 2008 کشف شد. GFP یا پروتئین فلورسانس سبز، پروتئینی است که در ابتدا از نوعی ستاره دریایی به نام "آئکره ویکتوریا" جدا شد. ژن GFP پس از تکثیر، با تلفیق مجدد آن در باکتری‌های ای.کولی و سی.الگانس، تابش خود به خودی ایجاد می‌کند، که این در غیاب هر گونه کاتالیز است. GFP می‌تواند در هر ارگانیزم دیگری نیز ایجاد تابش کند.

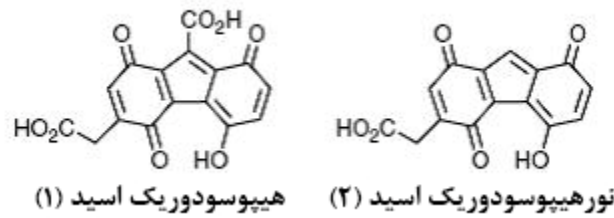


شکل 2: ساختار پایه نوعی پروتئین فلورسانس سبز (GFP)

رنگ‌های فلورسانس با دستکاری‌های پروتئینی، رنگ‌های آبی، صورتی و زرد نیز در کنار سبز زنده ایجاد کرده‌اند. پروتئین‌های خانواده GFP که از مرجان‌ها جدا شده بودند نیز پلیمرهای فلورسانس قرمز و نارنجی را ایجاد کردند [11].

## 2- عملکرد ضدآفتاب

در بین ترکیب‌های شیمیایی، غرق اسب‌های آبی به عنوان یک ماده ضدآفتاب، آبدوست و ضدباکتری شناخته می‌شود. در عرق این حیوان هیپوسودوریک اسید وجود دارد، که این عرق، نور را در محدوده طول موج 200 تا 600 نانومتر جذب می‌کند و پوست حساس و نازک اسب آبی را مانند کرم ضدآفتاب حفاظت می‌کند [1].



شکل 3: مولکول‌های عرق اسب آبی

اما خاصیت جذب UV مخصوص این ماده نیست و جاذب‌های UV در موجودات دریایی به همراه خاصیت ضدباکتری به وفور دیده می‌شود.

گیاه ادل ویز در کوه‌های آلپ در ارتفاعات 3000 متری یافت می‌شود. در این ارتفاع، نور ماوراءبنفش شدت بالاتری دارد. اما گیاه با لایه‌ای از فیلامنت‌های توخالی پوشیده شده است. خود این فیلامنت‌ها با نانوساختارهایی که اندازه آن‌ها 100 تا 200 نانومتر است، پوشیده شده‌اند. این ابعاد تقریباً هم اندازه با طول موج نور UV است و نانوذرات گیاه را از تخریب در برابر این تابش منع می‌کند. این ساختار تقریباً همه نور مرئی را بازتاب می‌کند و رنگ سفید گل را روشن‌تر می‌کند [4].



شکل 4: گیاه ادل ویز که نانوساختار موجود در آن خاصیت محافظت از UV ایجاد کرده است.

### 3- تغییر رنگ

نرم‌تنان عموماً آفتاب‌پرست‌های دریایی نامیده می‌شوند. خانواده نرم‌تنان قابلیت تغییر رنگ دارند، اما این تغییر رنگ بسیار جذاب‌تر از تغییر رنگ در آفتاب‌پرست‌ها است. برخلاف سلول رنگزای آفتاب‌پرست، نرم‌تنان سلول‌هایی دارند که با پیام‌های محیطی تغییر



رنگ می‌دهند. لایه‌های سلول‌ها روی هم به صورت صفحه صفحه قرار گرفته‌اند و از هم باز شدن این صفحات، به توانایی نرم‌تن در ایجاد طرح‌ها و رنگ‌های مختلف کمک می‌کند. معروف‌ترین این سلول‌ها کروماتوفورها هستند. مثلاً اختاپوس بابتیل هاوایی که از یک فرایند دو جزیی برای پنهان ماندن از شکار استفاده می‌کند، مکانیزمی برای تولید نور دارد که سلول‌های تولیدکننده نور لومینسانس را در مقیاس نانومتری تولید می‌کنند. اختاپوس دسته‌هایی از نانوصفات دارد که از پروتئین‌های پشت بافت آن ساخته شده‌اند و برای انعکاس نور از داخل به کار می‌روند. زمانی که اختاپوس در بالای شکار است، نور از سایه انداختن بر روی شکار جلوگیری می‌کند و هنگامی که پایین‌تر از شکار قرار دارد مثل یک شبح است [1].

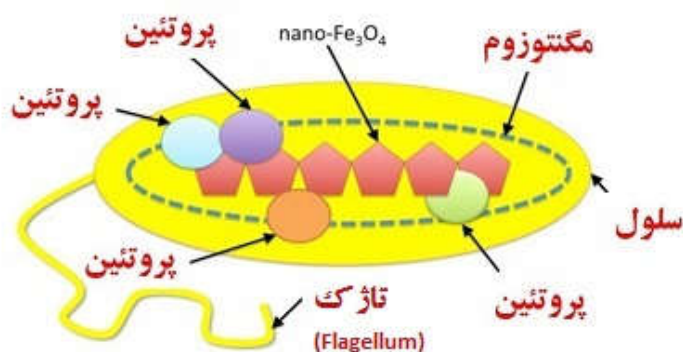


شکل 5: اختاپوس‌ها

#### 4- نانوذرات مغناطیسی

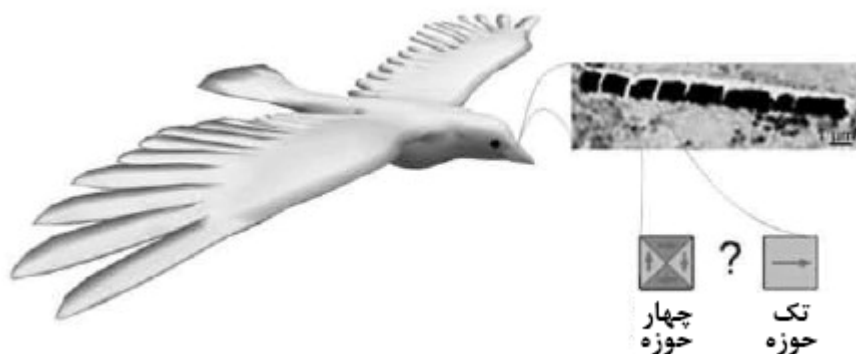
میدان مغناطیسی زمین مرجع مهمی برای مسیریابی در خیلی از ارگانیسم‌های زنده به خصوص پرنده‌گان شناخته شده است. یکی از جذابیت‌های حیات، حضور و فایده نانومواد مغناطیسی است؛ شاید تا به حال کسی این را یادآور نشده است که زنبورها و کبوترها از یک قطب‌نمای مغناطیسی برای جهت‌یابی استفاده می‌کنند که ساختاری نانومتری دارد. همچنین باکتری‌هایی وجود دارند که دارای نانومواد مغناطیسی هستند.

تولید نانوذرات مغناطیسی توسط مگنتیک باکتری‌هاست که در محیط‌های آبی یافت می‌شوند. این باکتری‌ها کریستال‌های درون سلولی اکسید آهن (مگنتیک) یا سولفیدهای معدنی آهن (اگراییلیت) تولید می‌کنند که در یک غشاء دو لایه‌ای به نام مگنتوزوم است. مگنتوزوم‌ها به صورت زنجیره‌های نزدیک به هم درون سلول هستند و باعث جهت‌گیری و مهاجرت باکتری‌های مغناطیسی گرا در طول خطوط میدان مغناطیسی زمین می‌شوند. این ذرات نانوذرات مغناطیسی  $4\text{FeO}_3$  یا  $4\text{FeS}_3$  با ابعاد 35-120 نانومتر هستند. اطراف این ذرات یک غشاء قرار گرفته است. از لحاظ شکل کریستالی ذرات مغناطیسی آهن به صورت مکعبی، گلوله‌ای شکل یا شش وجهی هستند [4].



شکل 6: باکتری‌های مغناطیسی

قابلیت تشخیص میدان مغناطیسی در لاک‌پشت‌ها، خفاش‌ها و کبوترها هم دیده شده است. ذرات اکسید آهن در انتهای دندان‌دار اعصاب اوفتالمیک در پوست نوک فوقانی کبوترها شناسایی و ثابت شده است که دقیقاً عملکرد یک گیرنده طبیعی را دارد. شکل و حالت ذرات اکسید آهن در نوک متنوع است، اما بیشترین حالت، شکل صفحه‌ای از این ذرات است که ابعاد و حالت دقیقی دارند، که به آن "مگنتیت" گفته می‌شود. این صفحات که در شکل نشان داده شده‌اند، در یک ساختار ویژه مرتب شده‌اند. هر صفحه مگنتیت طول و عرض یک میکرومتر و ضخامت 100 نانومتر دارد [4].



شکل 7: صفحات مگنتیت بالای نوک کبوتر

## 5- جذب نور

نوع متداولی از جلبک‌های تک سلولی دریایی، نانوساختارهای سیلیکا به قطر 5 الی 100 نانومتر در دیواره سلولی خود دارند. این نانوذرات باعث تفرق شدید نور ورودی می‌شوند و به جلبک کمک می‌کنند از انرژی خورشید با بازده بیشتری استفاده کند [3].  
منابع و مراجع

1. ice.chem.wisc.edu/Nature/Nanoscience
2. Amanda S. Barnard, Nature's Nanostructures, CRC, 2012.
3. nualgiaquarium.com/nano-silica-diatoms/
4. B. Haibo Guo, Nature's nanostructures, Pan Stanford, 2012.
5. [http://www.robaid.com/bionics/fireflies-enzymes-used-to-make-glowing-nanorods .htm/](http://www.robaid.com/bionics/fireflies-enzymes-used-to-make-glowing-nanorods.htm)
6. J. m. Benyus, Innovation inspired by nature Biomimicry, J. ECOS, No 129, 2006
7. A. Lakhtakia, R. J. Martin-Palma, Engineered Biomimicry, Elsevier, 2013, p291
8. L. Jiang, L. Feng, Bioinspired Intelligent Nanostructured Interfacial Materials, 2010.
9. NatureTech Technology, video, part 1&2&3.
10. H. Yahya, Biomimetics, technology imitates Nature, Global Publishing, 1999.
11. Nature nanotechnology, Vol.2 No.7 July 2007, pg443.

فوق آب‌گریزی و فوق آب‌دوستی در حیات

از جمله خصوصیات فیزیکی سطحی یک ماده، آب‌دوستی یا آب‌گریزی است. مواد آب‌گریز به دلیل ناهموازی‌های سطحی میکرومتری و نانومتری خود، اجازه پخش یا جذب شدن آب به روی سطح را نمی‌دهند و از این‌رو باعث قطره‌ای شدن آب و سر خوردن آن می‌شوند. برخلاف این دسته از مواد، سطح مواد آب‌دوست به گونه‌ای است که باعث پخش شدن کامل آب روی سطح و در نتیجه تشکیل یک لایه نازک از آب می‌شود. با الهام از حیات، از هر دو این خصوصیات می‌توان برای ایجاد سطوح خودتمیزشونده استفاده کرد.

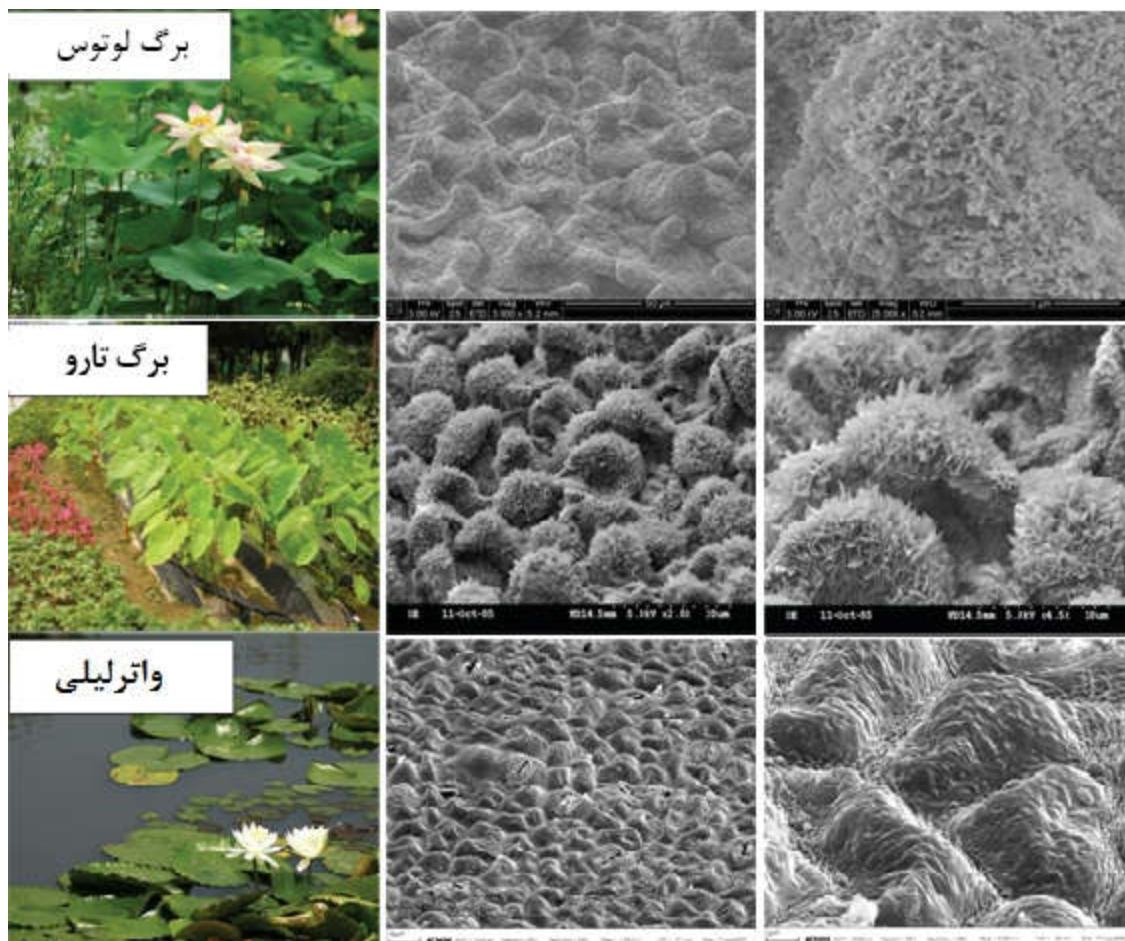
## 1- آب‌گریزی و آب‌دوستی در پدیده‌های طبیعی

سیستم‌های طبیعی و پدیده‌های رفتاری با آب، اهمیت بالایی دارند. ساختارهایی مثل سلولز در پنبه به دلیل گروه‌های فعال OH علاقه زیادی به جذب آب دارند. همچنین ساختارهایی نیز وجود دارند که آب‌گریز هستند. ترش‌دگی سطوح جامد با مایعات یک پدیده معمول بین سطحی است. در یک سطح جامد، هر چه انرژی آزاد سطحی یا همان کشش سطحی بالاتر باشد، ترش‌دگی ساده‌تر است. در بیشتر پدیده‌های درون مولکولی بین پروتئین‌ها یک اثر آب‌گریزی وجود دارد. چسبیدن مولکول‌ها به پروتئین نیز به همین ترتیب توجیه می‌شود. از 20 آمینواسیدی که مولکول‌های پروتئینی پلی پپتیدی را تشکیل می‌دهند، 9 آمینواسید آن آب‌گریز هستند. غشاهای سلولی از لیپیدهایی تشکیل شده‌اند که دو قطبی‌های آب‌گریز دارند [1].

میلیون‌ها سال قبل از اینکه محققان از مواد جدید بهره ببرند، سیستم‌های زنده از ساختارهایی نانومتری برای ایجاد قابلیت‌های ویژه استفاده کرده‌اند. امروزه دانشمندان در تلاشند تا از سیستم‌های زنده در خیلی از فناوری‌ها استفاده کنند. مواد هوشمندی چون سطوح فوق آب‌گریز یا Superhydrophobic با الهام از ساختارهای طبیعی از جمله برگ نیلوفر آبی ساخته شده است. این گیاه در آب گل‌آلود می‌روید و برگ‌های آن، پس از بیرون آمدن چند متر بالاتر از سطح آب قرار می‌گیرد. برگ نیلوفر آبی نمادی از خلوص و پاکی است چرا که خواص خودتمیزشونده دارد. قطرات شبنم از سطح برگ آب می‌غلند و غبارها را با خود می‌برد. با این حال تمیزی دائمی این برگ‌ها به علت حفراتی با ابعاد میکرو و نانومتری در سطح آن است که چسبندگی را به کمترین میزان می‌رساند و به برگ قابلیت غبارروبی با قطرات آب را می‌دهد [2].

ایده طبیعی خودتمیزی در لوتوس می‌تواند جایگزین مناسبی برای پاک‌کننده‌های سمی و کاهش عوارض زیست‌محیطی باشد. علت تمیزی سطح گل‌ها و برگ‌ها سؤال جالبی بود که تا کاربردی شدن میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی در بازار، که امکان مشاهده ابعاد ریز نانومتری را فراهم می‌ساختند، بی‌پاسخ ماند. میکروسکوپ الکترونی روبشی به صورت تجاری از سال 1965 ارائه شده بود که قابلیت‌های آن کمک کرد تا تصاویر واضحی از محدوده زیر 100 نانومتر به دست آید [2].

بارثلات و نین هویس با بررسی 300 نوع برگ گیاهی به این نتیجه رسیدند که سطوح خودتمیزشونده موم و میکرو و نانوساختار آب‌گریز (هیدروفوب) اساس چنین عملکردی است. این رفتار خودتمیزشوندگی که فوق آب‌گریزی نامیده می‌شود، در بسیاری از کاربردهای جدید مثل رنگ‌های ضدلک و شیروانی‌ها و همچنین پوشش پارچه‌ها و سطوح دیگر که باید خشک بماند و غبارزدایی شود، قابل استفاده است. دانشمندان از این اثر برای کاربردهای تراشه‌های کوچک آزمایشگاهی استفاده کرده‌اند. در این ابزارها، مواد آب‌دوست و آب‌گریز می‌توانند برای کنترل مایعات درون اجزای مجاری میکرومتری استفاده شوند. هر چند خواص خودتمیزشوندگی مختص برگ‌های لوتوس تعریف شده، ولی در سایر موجودات هم این اثر مشاهده می‌شود [2].



شکل 1: ساختار میکرو و نانومتری برگ‌های لوتوس، تارو و واترلیلی

برگ لوتوس دو سطح ناصاف، در مقیاس میکرومتر و نانومتری را مورد استفاده قرار داده است. اما از ترکیبی مومسان هم استفاده می‌کند. این ترکیب مومسان از زنجیره بلندی از هیدروکربن‌ها و مواد آب‌گریز تشکیل شده است. هوای محبوس شده در سطح ناصاف باعث می‌شود که آب، قطره‌ای با زاویه تماس بالا روی سطح ایجاد کند که لابه‌ای در حدود 150 درجه دارد و در ادامه با غلتیدن قطره روی سطح کمی شیب‌دار، قطره غبار را از روی برگ برمی‌دارد [2,3].

این ساختارها بر خلاف پنبه و سلولز که ذات آب‌دوستی دارند، آب را دفع می‌کنند. نمونه‌هایی از این رخداد در طبیعت به وفور یافت می‌شود. مطالعات نظری نشان می‌دهد که نقطه عطف در فاصله بین دو میکروساختار که منجر به فوق آب‌گریزی می‌شود، 100 نانومتر است؛ در دانشگاه بن آلمان با این الگو یک پوشش بیرونی با سطح ضدآب ساخته شده است [3].

### برگ لوتوس



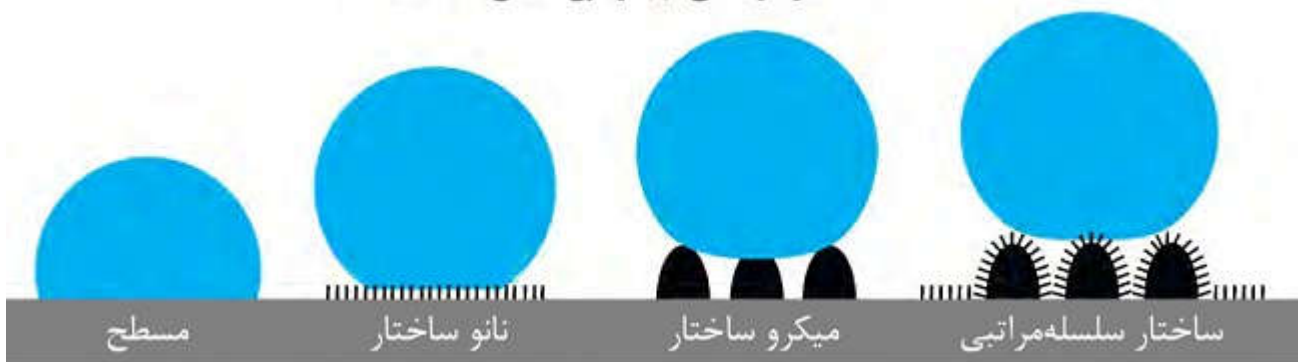
### قطره‌های روی برگ نیلوفر آبی



شکل 2: ساختار برگ لوتوس (زبانه‌های میکرومتری و پرزهای نانومتری)

برای اطمینان از این عملکردها آزمایش‌هایی ترتیب داده شد، آب‌گریزی در سطوح مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت و اطمینان حاصل شد که محبوس شدن حباب‌های هوا در این ریزساختارها علت اصلی این پدیده بوده است. نمونه‌های دیگری نیز در طبیعت وجود دارد که همین ویژگی دفع آب را از خود نشان می‌دهد. آب‌دزدک‌ها و چشم پشه‌ها ساختاری دارند که باعث فوق آب‌گریزی آنها شده است؛ پر اردک و پروانه نیز از این ویژگی برخوردار است [4].

### ترشوندگی چهار نوع سطح



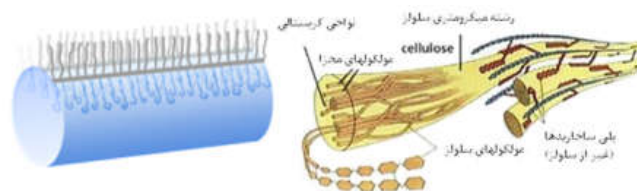
شکل 3: زاویه تماس آب در سه ساختار متفاوت و مقایسه با سطح صاف

پدیده خودتمیزشوندگی به وسیله برآمدگی‌های میکروسکوپی و نانومتری از جمله جلوه‌های جمع تضادها در خلقت است. در ذهن ما این منطقی است که برای تمیز بودن یک سطح که سریع چرک می‌شود، آن سطح باید کاملاً صاف باشد تا غبار لای آن نرود و

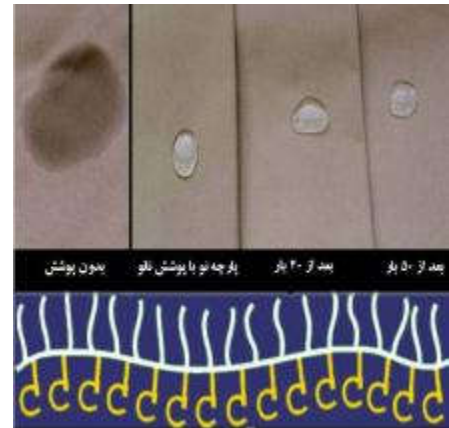
به آن نچسبد، اما بررسی‌های عمیق بر روی این برگ‌ها نشان می‌دهد که این مطلب کاملاً درست نیست و باید ناهمواری‌هایی روی سطح ایجاد شود [4].

ایجاد یک سطح فوق آب‌گریز بر روی یک شیء با استفاده از اثر نیلوفر آبی کار آسانی نیست. خصوصیت یک ماده آب‌گریز ذاتاً دافعه است؛ اما باید این سطح را که دافع همه چیز است، به روشی مناسب روی سطح چسباند و به آن متصل کرد. در اوایل دهه 90 میلادی، بارتلات قاشق عسلی را ابداع کرد که یک سطح اکسید سیلیکونی زبر با برآمدگی‌های میکروسکوپی داشت و به عسل اجازه می‌داد تا بدون اینکه چیزی در قاشق بماند، از آن جدا شود. این محصول بالاخره شرکت‌های شیمیایی بزرگ را متقاعد کرد که این راهکار روش ارزشمندی به شمار می‌رود. تاکنون مهم‌ترین کاربرد این محصول، رنگ نمای خارجی ساختمان‌ها است که شرکت چندملیتی آلمانی استوای جی در سال 1999 آن را معرفی کرد [3].

وقتی که از واژه خودتمیزشونده استفاده می‌شود، بیشتر مردم به یاد لباس‌های خودتمیزشونده می‌افتند، چون اگرچه غالباً فضای بیرون منازل خود را تمیز نمی‌کنیم؛ اما شستشوی لباس‌ها همواره بر عهده ماست. امروزه خودتمیزشوندگی در لباس‌ها هم ایجاد شده است. نانوتکس اولین کاربرد فناوری نانو است که در لباس‌های پنبه‌ای دافع لکه ظهور کرد. نانوتکس، تکمیلی نانومتری دارد که دیوید سو آن در آمریکا ساخته است. کرک‌های روی پوست هلو را زیر شیر آب بگیرید تا اثر به کاررفته نانوتکس را ببینید. ویسکر یا کرک‌های این لباس‌های پنبه‌ای، موهای بسیار کوچکی است که به طور پایدار به نخ‌های پنبه متصل شده‌اند و اثر دافعه را بر جای می‌گذارند. این موها آن قدر کوچکند (کوچک‌تر از یک هزارم ارتفاع برآمدگی‌های نیلوفر آبی) که روی نخ‌های پنبه، گویی به تنه‌های بزرگ درخت متصل شده‌اند. روش به این صورت بود که سازنده این لباس با یک فرایند ساخت پایین به بالا، اتم‌های کربن را به یک رشته نانومتری استوانه‌ای با ابعاد 10 نانومتر تبدیل کرد. قبل از عملیات دوخت، لباس پنبه‌ای را در ظرفی از آب قرار داد و میلیاردها رشته از این نانوساختارها را آب کشید، سپس به ظرف حرارت داد تا آب تبخیر شود و بین پنبه و نانورشته‌ها اتصال شیمیایی ایجاد و سطح هر لیف پنبه کاملاً پوشانده شود. الکترون‌های لایه آخر اتم‌های کربن که نانورشته‌ها از آن‌ها ساخته شده‌اند، پیوندهای کوالانسی غیرقطبی تشکیل داده‌اند و در نتیجه به مولکول‌های قطبی آب تمایلی نشان نمی‌دهند و به آن‌ها اتصال نمی‌یابند. بنابراین اتصال پایدار این نانورشته‌های کربنی آب‌گریز به لیاف پنبه، خواص آن را از آب‌دوست به آب‌گریز تغییر می‌دهد. به این شکل پارچه‌هایی تولید می‌شود که آب را به خوبی دفع می‌کند. نانورشته‌ها (10 تا 100 نانومتر) در شکل 5 به کمک قلاب‌هایی به نخ‌هایی با قطر 10 تا 50 هزار نانومتر اتصال دارند و ظاهر پارچه را تغییر نمی‌دهند [6].



شکل 4: شکل ساختار مولکولی پنبه (سلولز) و زنجیره‌های شش ضلعی - نانورشته‌های کربنی متصل به رشته پنبه؛ لیاف پنبه در مقابل آنها شبیه تنه‌های بزرگ درخت هستند.



شکل 5: در این شکل سطح پوشیده الیاف با پرزهای نانومتری و دوام آن در دفعات شستشو مشاهده می‌شود.

بعد از نانو تکس، یک شرکت سوئیسی فناوری خود را با نام "نانواسفر" عرضه کرد. این سیستم دارای نانوذراتی از جنس سیلیس یا پلیمر است که بر روی الیاف قرار گرفته و باعث ایجاد نوعی زبری و ناهمواری (همانند آنچه در برگ نیلوفر آبی وجود دارد) روی سطح می‌شود [3].

محققان فناوری نانو در کنار پدیده‌های متأثر از آب‌گریزی، از خصوصیت فوق آب‌گریزی هم بهره می‌برند. این خاصیت باعث تسریع در تشکیل قطرات آب شده و نوع دیگری از اثر خودتمیزشوندگی، که شیشه‌های ضد مه بود، را ایجاد کرده است [3].

## 2- قابلیت فوق ترشوندگی

کشف اثر نیلوفر آبی، در ابتدا تلاشی بود که برای فهم توان خودتمیزشوندگی سطوح مومسان با ساختارهای میکروسکوپی و نانویی انجام گرفت. اما هم اکنون با تحقیق در این موضوع، علمی کاملاً جدید در زمینه ترشوندگی، خودتمیزشوندگی و گندزدایی ایجاد شده است. محققان دریافته‌اند که راه‌های بسیاری برای ساخت سطوح مطلوب فوق آب‌گریز و آب‌دوست (Superhydrophilic) وجود دارد. خاصیت فوق آب‌دوستی به این معنا نیست که آب به سرعت جذب سطح شود؛ معنای فنی این اصطلاح، کاهش زاویه تماس قطره آب با سطح است. عامل اصلی در ظهور پدیده فوق آب‌دوستی، ماده معدنی دی‌اکسید تیتانیوم یا تیتانیاست. روند مطرح شدن تیتانیا از بیش از چهار دهه قبل و با این خصوصیت آغاز شد که این ماده چیزی برای تر شدن ندارد و تحت تابش پرتوی فرابنفش، می‌تواند آب را به هیدروژن و اکسیژن تجزیه کند. تجزیه آب به کمک نور، یک هدف تحقیقاتی بزرگ محسوب می‌شود [3].

مطالعات مذکور نشان داد که لایه‌های نازک تیتانیا (با ضخامتی در محدوده چند نانومتر تا چند میکرون) کارآمدتر از ذرات بزرگ‌تر هستند. به‌رغم تضاد این پدیده با اثر دافعه آب در برگ نیلوفر آبی، آب‌دوستی تیتانیا نیز دارای مزایایی برای خودتمیزشوندگی بوده‌است؛ به این شکل که آب تمایل دارد تا بر روی کل سطح پخش شود و پس از آن لایه‌ای تشکیل می‌شود که می‌تواند از طریق جاری شدن آب، آلودگی را حذف کند. این سطح مانع از مه‌گرفتگی نیز می‌شود، زیرا آب متراکم به جای تبدیل شدن به هزاران قطره بسیار کوچک (که ایجادکننده مه هستند)، بر روی سطح پخش می‌شود. رفتار فوتوکاتالیستی تیتانیا با تجزیه مواد آلی، کشتن باکتری‌ها، ویژگی گندزدایی و ضدعفونی‌کنندگی را نیز به قابلیت خودتمیزشوندگی مواد پوشش‌دار مذکور می‌افزاید [3].

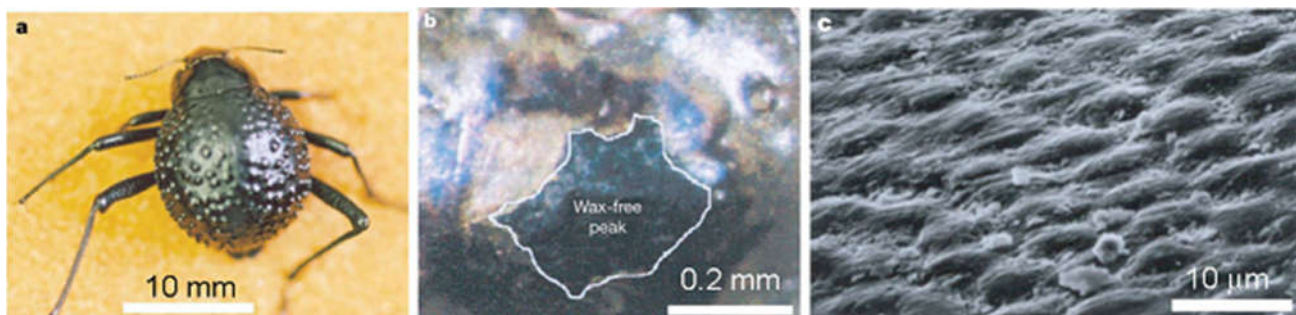
مواد ملهم از نیلوفر آبی و لایه‌های نازک تیتانیا را می‌توان به‌عنوان دو قطب متضاد تلقی کرد که ندرتاً در دنیای روزمره ما یافت می‌شوند. اما سوسک صحرای نامیب این دو اثر را توأم با هم استفاده می‌کند. این کار برای تأمین مقدار کم آب مورد نیاز برای زنده ماندن انجام می‌شود [3].

صحرای نامیب بی‌نهایت خشن و نامهربان است؛ زیرا دمای طول روز در این صحرا می‌تواند به 50 درجه سانتی‌گراد برسد و بارش

باران در آنجا بسیار کم است و می‌توان گفت تقریباً تنها منبع رطوبت، مه‌های غلیظ صبحگاهی هستند که آن‌ها نیز معمولاً با یک نسیم بسیار مرطوب می‌وزند [3].



شکل 6: جمع شدن آب پشت سوسک با سطحی که فوق آبگریز و واکس‌دار است و در نوک نانوبرجستگی‌ها آبدوست است و واکس ندارد.



شکل 7: آب جمع شده در بدن سوسک متأثر از ساختارهای نانومتری

این سوسک که نام علمی آن "*Stenocara sp*" است، راهی برای جمع‌آوری آب از چنین مه‌هایی ابداع کرده‌است؛ سوسک به شکلی که سرش رو به پایین و پشتش رو به بالا باشد 45 درجه می‌نشیند و خود را در مقابل باد مه‌آلود قرار می‌دهد. آب پشت این سوسک انباشته شده، سپس از بدنش سرازیر می‌شود. اساس علمی رفتار این سوسک، منجر به پیدایش ایده‌هایی برای فناوری جمع‌آوری آب در مناطق خشک شده‌است [2].

اما جالب است که در سال 2001 یک جانورشناس به نام "پارکر" به طور اتفاقی عکسی از این سوسک‌ها را دید که مشغول خوردن یک ملخ در صحرای نامیب بودند. این ملخ که با بادهای شدید آن منطقه به آنجا برده شده بود، به محض برخورد با شن‌ها در اثر حرارت زیاد تلف شده بود. با این حال، سوسک‌ها با دمای بالای شن مشکلی نداشتند. پارکر حدس زد که این سوسک‌ها باید دارای سطوح پیچیده‌ای برای بازتابش حرارت باشند و در بررسی‌ها بعدی تلاش او به نتایج جانبی و کشف این رفتار شد [3]. با اینکه حدس پارکر درست بود و سوسک‌های نامیب حرارت را باز می‌تاباندند؛ اما هنگامی که پارکر پشت آن‌ها را مورد بررسی و



آزمایش قرار داد، فکر کرد این همان اثر نیلوفر آبی در فرایند جمع‌آوری آب صبحگاهی است. قسمت اعظم پشت این حشره، یک سطح ناهموار و غیریکنواخت، مومسان و فوق آب‌گریز است؛ این در حالی است که نوک برآمدگی‌ها، مومسان نبوده و آب‌دوست است. این نقاط آب‌دوست، آب را از میان مه جذب کرده، قطرات کوچکی را ایجاد می‌کنند. قطرات مذکور سریعاً بزرگ‌تر شده، به حدی می‌رسند که نیروی جاذبه و ناحیه ابرآب‌گریز اطرافِ قطره، آن‌ها را از جای خود حرکت می‌دهند. پارکر دریافت که چنین ساختاری نسبت به یک سطح هموار و یکنواخت (صرف‌نظر از آب‌گریزی یا آب‌دوستی آن) تا دو برابر کارآمدتر است. محققان در سال 2006 توانستند نقاط فوق آب‌دوست سیلیسی را بر روی لایه‌های چندگانه فوق آب‌گریز بنشانند و این موضوع نیز به یکی از حوزه‌های تقلید از طبیعت تبدیل شد [3].

#### ماشین‌های مولکولی

DNA و نانوغشاهای زیستی را می‌توان به عنوان ماشین‌هایی در ابعاد مولکولی در نظر گرفت. ماشین‌های مولکولی، دسته‌ای از مواد بیولوژیکی با اندازه‌های معمولاً نانومتری هستند که در اثر خودآرایی و کنارهم قرارگیری ذره به ذره مواد به وجود می‌آیند. خصوصیات همچون دقت بسیار بالا، سرعت، انعطاف، توانایی رفع خطا و دوام در شرایط مختلف این مواد را از ماشین‌های ساخته دست بشر متمایز می‌سازد. محققین و دانشمندان با الهام از این ساختارها، به دنبال ساخت ماشین‌هایی در کاربردهای متفاوت هستند

#### مولکولی

#### ماشین‌های

حیات، یک ایده‌دهنده بزرگ برای ساخت مواد غیرعادی و ماشین‌های مولکولی است. بستر حیات از موادی مانند کانی‌ها، رس‌های بسیار منظم، کریستال‌های رنگی، کامپوزیت‌های صدفی از مواد آلی و غیرآلی، استخوان‌ها، مروارید، دندان، چوب، ابریشم، شاخ، کلاژن‌ها، فیبرهای ماهیچه‌ای، ماتریس‌های فراسلولی و هزاران چیزهای شناخته و ناشناخته دیگر تشکیل شده است. تمام ماکرومولکول‌های چندعملکردی شناخته شده در علوم زیستی مانند هموگلوبین، پلیمراس، سینتاس ATP، کانال‌های غشایی، اسپلیسوزوم، پروتئوزوم، ریبوزوم و سیستم‌های نوری، ماشین‌هایی مولکولی هستند که حیات، این نظام پیچیده را با دقتی شگفت‌انگیز می‌سازد. این بیومولکول‌ها دارای خصوصیات هستند که سبب برتری آن‌ها نسبت به ساخته‌های بشری شده است. معمولاً ماشین‌های مولکولی دارای اندازه نانومتری هستند. به طور مثال، قطر ماریپیج مولکول DNA در حدود 2 نانومتر است. این ساختارها معمولاً خودساماندهی اتم به اتم و نانومتری دارند. این ساختارها دارای خاصیت خودتنظیمی، خودتعمیری، شناسایی و پاسخ هستند که سمی نیستند. این ساختارها توانایی ایجاد تغییرات ژنتیکی و انتقال ژن‌ها را در سیستم‌های زیستی دارند که به صورت سلسله مراتبی عمل می‌کنند؛ به عنوان مثال آن‌ها بر حسب فعالیت‌ها و عملکردهایشان می‌توانند در اندازه‌های مختلف تجمع پیدا کنند [1].

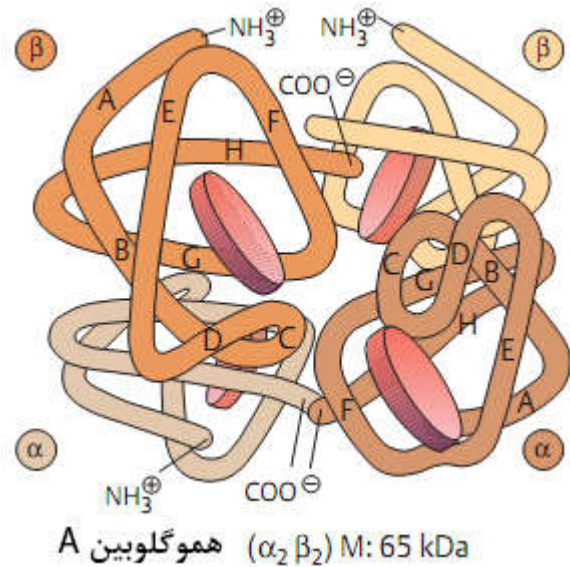
بیومولکول‌ها دارای خواص متعدد دیگری نیز هستند که سبب اهمیت آن‌ها در علم نانو شده است. نانوبیوتکنولوژی در واقع فناوری مواد بیومولکولیسست که نمادی از مهندسی معکوس است که از سیستم‌های بیولوژیکی الگوبرداری می‌کند و در سیستم‌های کاملاً متفاوت به کار می‌رود. سؤالی که پیش می‌آید این است که چه اشتراک‌هایی بین ماشین‌های مولکولی با ماشین‌ها وجود دارد؟ شباهت‌هایی از عملکرد موتورهای مولکولی همراه با مثال‌هایی از آن در جدول 1 بیان شده است [1].

جدول 1 : شباهت ماشین‌های طبیعی با ماشین‌های ساخت انسان

ماشین‌های مولکولی (ساخته حیات)	ماشین‌ها (ساخت انسان)
هموگلوبین (10 نانومتر)	ماشین، قطار، هواپیما، سفینه فضایی شاتل

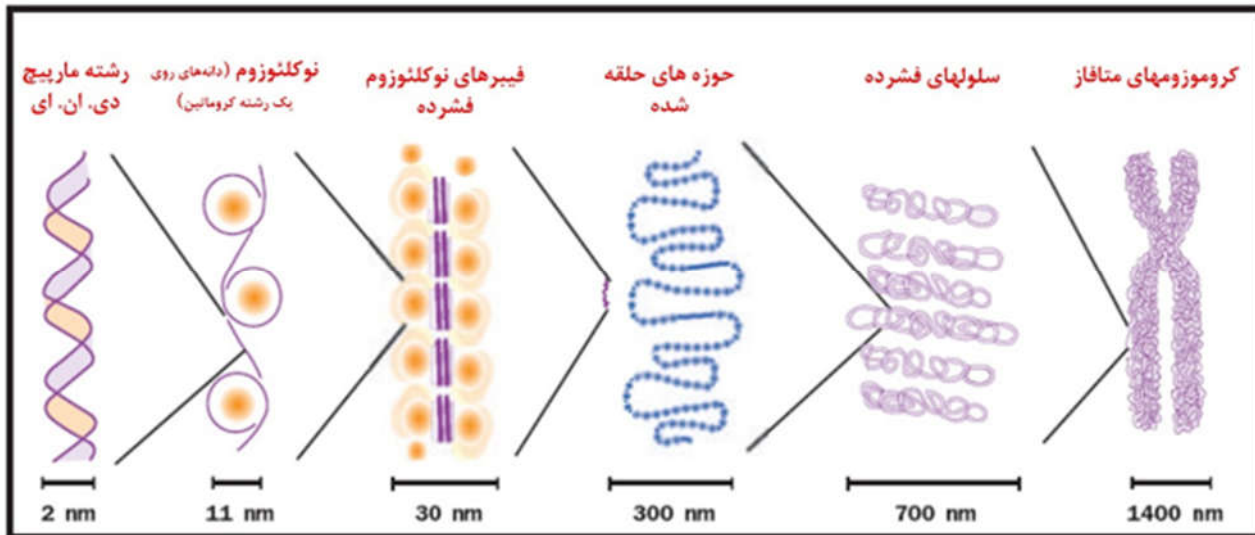
ریبوزوم	خطوط اتصال
سینتاس ATP ، سیستم‌های نوری	موتورها یا ژنراتورها
شبکه فیلامنت‌های آکتین یا فیلامنت‌های میانی	سیستم حمل و نقل ریلی
سنتروزوم	مرکز کنترل ریلی
نودوم	پایگاه داده دیجیتال
پلیمراس	ماشین‌های کپی
لیگاز	متصل‌کننده‌های زنجیره
پروتوزوم یا پروتزاز	بولدوزر
سیستم‌های منظم‌کننده پروتئین‌ها	ماشین‌های منظم‌کننده نامه‌ها
غشاها	حصارها و دژها
کانال‌های یونی، پمپ‌ها، رسپتورها	گیت‌ها، کلیدها، پسوردها
سیناپس نورون	اینترنت یا شبکه جهانی وب

ساختارهای زنده حدود 20 نوع آمینواسید، تعدادی نوکلئوتید، ده‌ها مولکول لیپیدی، ده‌ها نوع قند و بلوک‌های سازنده و محیط‌های متابولیک را در بردارند. آن‌ها ساختارهای به ظاهر بسیار ساده‌ای دارند. این ساختارها نه تنها دقت بسیار بالایی دارند، بلکه سریع و منعطف هستند و می‌توانند رفع خطا کرده و در شرایط مختلف دوام بیاورند. طبیعت از طراحی نانومتری پایین به بالا برخوردار است؛ یعنی اتم‌ها در ساختارهای اولیه به هم پیوند می‌خورند و ساختارهای منظم بزرگ‌تر را می‌سازند، این اصطلاح "پایین به بالا" نامیده می‌شود. مثال خیلی خیلی ساده‌ای از آن را می‌توان با دقت در تولید یک تخم مرغ درک کرد؛ مرغ، زرده، لایه سفید تخم مرغ، غشاهای بیرونی و پوسته آهکی آن را در یک فضای محدود و با سرعت بالا شکل می‌دهد. نمونه دیگر ساختار هموگلوبین است که 4 زنجیره دارد و متشکل از 20 آمینواسید با شکل‌ها و خواص شیمیایی مختلف است. عملکرد آن انتقال اکسیژن است و در محدوده 4 تا 6 نانومتری است [1].



شکل 1: ساختار هموگلوبین

DNA ساختاری مارپیچ در کروموزوم‌هاست که ابعاد نانومتری همراه با ساختاری بسیار منظم دارند که ساختار آن فشردگی بالا داشته و دسترسی به بیان ژنی را ممکن می‌سازد.

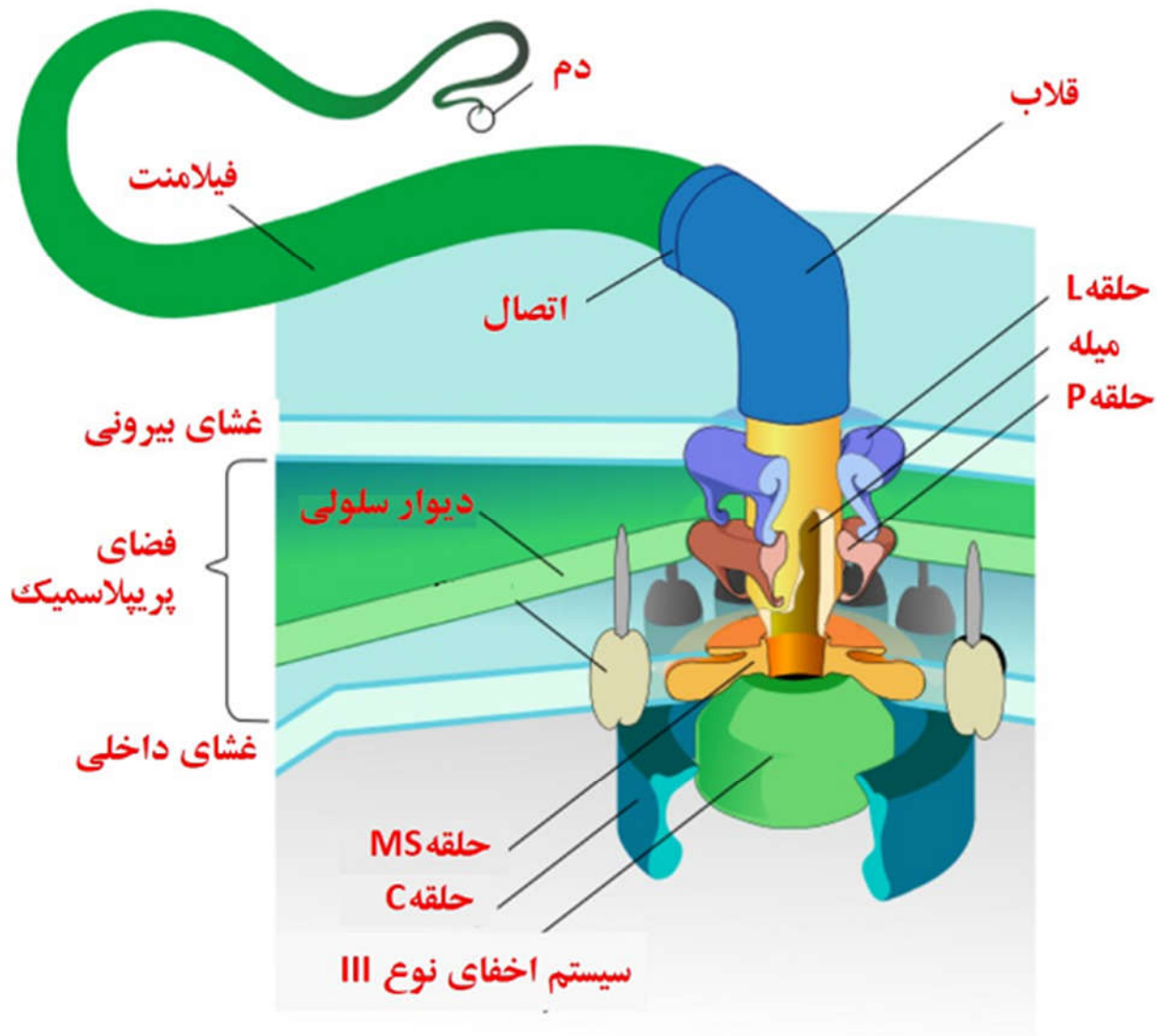


شکل 2: ساختار نانومتری در کروموزومها

سلول‌های حیاتی ابزارهایی نانومتری هستند که می‌توانند به سرعت تکثیر شوند و پروتئین‌ها را شکل می‌دهند؛ ساختار طبیعت از مکانیزمی استفاده می‌کند که به مراتب از فرایندهای ساخت انسان پیچیده‌تر است. برای مثال بلوط بر اساس مواد رمزداری که در ابعاد نانومتری ایجاد شده است، از انرژی استفاده می‌کند. این کدها برای برگ‌ها و ریشه‌ها بازخوانی می‌شود و در نتیجه برگ‌ها می‌توانند انرژی بیشتری از خورشید و خاک جذب کنند. بنابراین نانومواد کددار طبیعی بسیار پیچیده‌تر از موادی هستند که امروزه علم قادر به تولید آنهاست [1].

موتورهای پروتئینی حامل‌های ریزی هستند که محموله‌های مولکولی را درون سلول‌ها جابه‌جا می‌کنند. برای مثال کینسین یک نانوموتور بسیار فعال است که می‌تواند چندصد گام را روی یک میکروتوبول بدون قطع اتصال انجام دهد و میوزین یک تک گام انجام می‌دهد و جدا می‌شود [1].

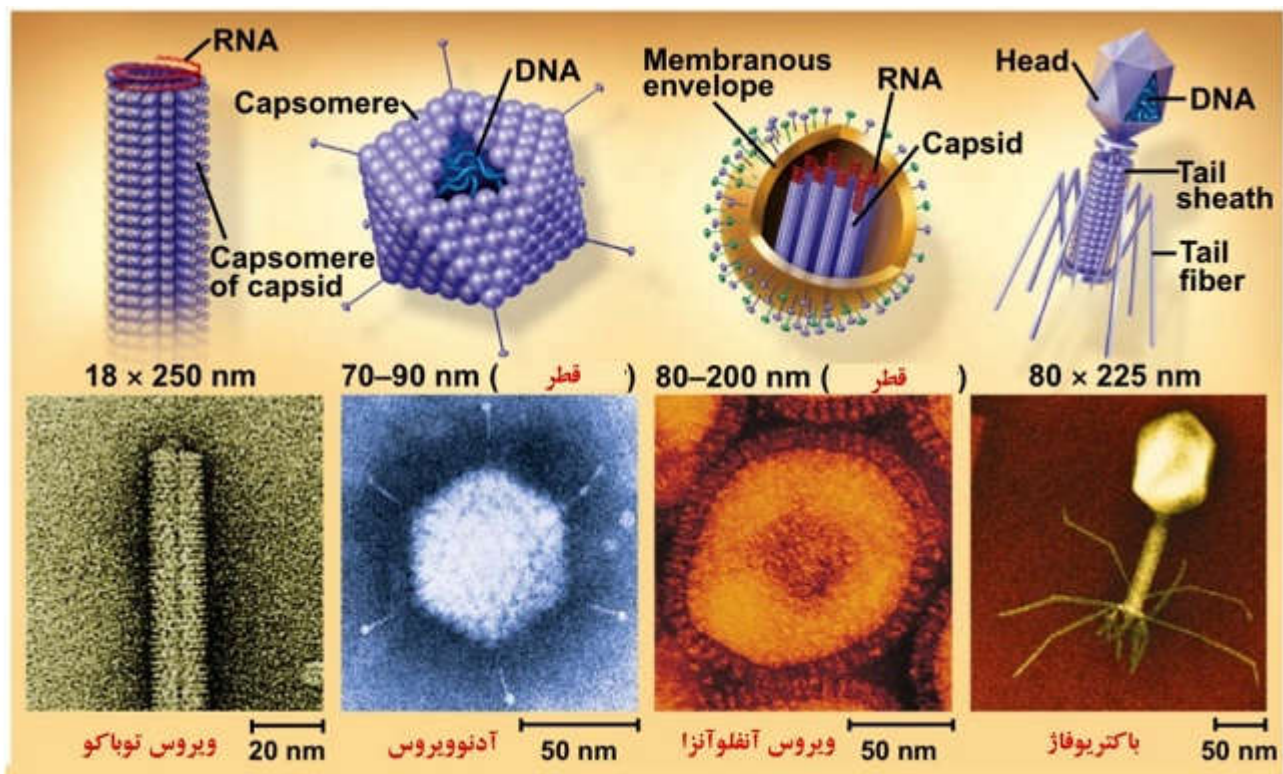
باکتری اشرشیا کولای و ارگانیزم‌های مشابه نیز با دسته‌ای از موتورهای دوار که تنها 45 نانومتر قطر دارند، مجهز شده‌اند. هر موتور یک رشته بلند، ظریف و مارپیچ دارد که به طول چندین سلول است و در محیط بیرونی سلول قرار گرفته است. علاوه بر موتور دوار و پیشران، ای.کولای از شمارنده ذرات، سرعت‌سنج و گیربکس هم برخوردار است که به عنوان رویای نانوتکنولوژیست‌ها ذکر شده است. شاخک باکتری دوری بالاتر از 10000 دور در دقیقه (rpm) دارد [7].



شکل 3: باکتری ای. کولای

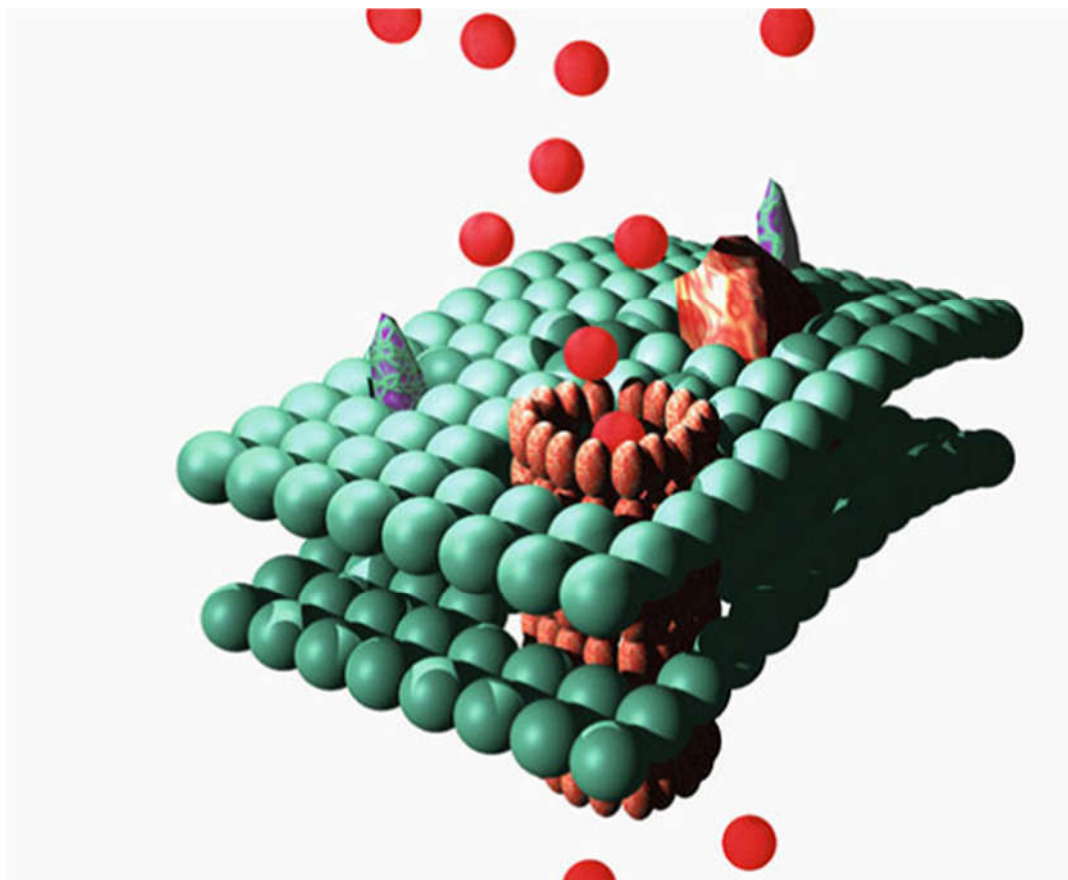
مواد در علوم زیستی می‌توانند به صورت زنجیره‌ای مرتبط با هم شناخته شوند. سطحی از این ساختار زنجیره‌ای را می‌توان در تاندون‌ها مشاهده کرد. قطر فیبرها در (1) پلی پپتیدکلاژن 0.5 nm است، (2) برای هلیکس سه تایی 1.5nm و (3) برای میکروفیبریل‌ها 3.5nm است. (4) برای ریزفیبریل‌ها 10 تا 20 نانومتر، (5) برای فیبریل‌ها 50 تا 500 نانومتر، (6) برای فاشیکل 50 تا 300 میکرومتر و (7) 0.1 تا 0.5 میکرومتر برای تاندون است [1].

ساختار ویروس‌ها هم محدوده نانومتری دارد؛ در شکل 4 این ساختار مشاهده می‌شود:



شکل 4: ساختار نانومتری 4 نوع ویروس

سلول‌های زنده به صورت تخمینی حدود 10000 نوع مولکول را در یک محیط آبی که با یک غشای سلولی احاطه شده‌اند، در بر گرفته است. یک غشای سلولی یک ساختار پایه لیپیدی است که فضای آبی درون سلول را از محیط آبی بیرون سلول جدا می‌کند. در کنار این عملکرد جدا کنندگی، غشای سلولی حرکت مواد به داخل یا بیرون سلول را نیز کنترل می‌کند. حدود 80 درصد وزن غشای سلولی را مواد لیپیدی شامل شکل اولیه سه نوع لیپید غشایی یعنی: فسفولیپیدها، گلیکولیپید، و کلسترول تشکیل می‌دهد [1]. کلید درک پایه‌های ساختاری سلول غشایی ذات غیرحل‌شونده غشا در آب و ساختار سر و دم‌دار ساختارهای فسفولیپید و اسفینگوگلیکولیپیدها است. وقتی این لیپیدها در آب قرار می‌گیرند سر قطبی آن‌ها دوست دارد با آب در تماس باشد و دم غیرقطبی تمایل دارد به جای تماس با آب به دم غیرقطبی مولکولی دیگر وصل شود. در نتیجه یک ساختار غشایی به نام "دولایه لیپیدی" تشکیل می‌شود، که یک ساختار دو لایه از فسفولیپیدها و گلیکولیپیدها است؛ در آن دم‌های غیرقطبی لیپیدها در وسط ساختار هستند و سرهای قطبی در سطح خارجی ساختار قرار دارند. این ساختار دولایه‌ای 6 تا 9 نانومتر ضخامت دارد. ساختار دولایه سه قسمت مجزا دارد: (1) سرهای داخلی قطبی، (2) سرهای بیرونی قطبی و (3) دم‌های وسطی غیرقطبی. غشاهای سلولی معمولاً غشاهای پلازما نامیده می‌شوند؛ چون سلول توسط سیتوپلاسم (حجم آبی) از محیط آن جدا می‌شود [1].



شکل 5: ساختار غشاهای سلولی با ضخامت 6 تا 9 نانومتر

نانوغشاهای زیستی نظم عملکردی بالا همراه با شکل هندسی پیچیده‌ای دارند. این غشاهای نفوذپذیری را تغییر می‌دهند تا به غلظت‌های یونی خاص در بیرون یا داخل سلول پاسخ دهند. آنها می‌توانند عبوردهی را به طور متقارن یا نامتقارن انجام دهند. برای این کار یا از نفوذ استفاده می‌کنند یا مواد را از پمپ‌های مختلف عبور می‌دهند. در فناوری نانو ساخت نانوغشاهای از روش‌های مختلف از جمله روش لانگمیر بلادجت انجام شده است [1].

منابع و مراجع

1. Y. B. Cohen, BIOMIMETICS Biologically Inspired Technologies, Taylor & Francis, 2006.
2. A. Lakhtakia, R. J. Martin-Palma, Engineered Biomimicry, Elsevier, 2013, p291
3. L. Jiang, L. Feng, Bioinspired Intelligent Nanostructured Interfacial Materials, 2010.
4. NatureTech Technology, video, part 1&2&3.
5. H. Yahya, Biomimetics, technology imitates Nature, Global Publishing, 1999.
6. <https://timothyrespas.files.wordpress.com/>
7. B. Bhushan, Springer Handbook of Nanotechnology, 2010.

منابع و مراجع

1. M. Srinivasarao, Nano-optics in the biological world: beetles, butterflies, birds, and moths, Chem Rev 99 (1999), 1935–1961.

2. A. Lakhtakia, R. J. Martin-Palma, *Engineered Biomimicry*, Elsevier, 2013, p291
3. L. Jiang, L. Feng, *Bioinspired Intelligent Nanostructured Interfacial Materials*, 2010.
4. NatureTech Technology, video, part 1&2&3.
5. H. Yahya, *Biomimetics, technology imitates Nature*, Global Publishing, 1999.
6. P. Vukusic and J.R. Sambles, Photonic structures in biology, *Nature* 424 (2003), 852–855.
7. M.D. Shawkey, N.I. Morehouse, and P. Vukusic, A protean palette: colour materials and mixing in birds and butterflies, *J R Soc Interf* 6 (2009), S221–S231.
8. S. Kinoshita, S. Yoshioka, and J. Miyazaki, Physics of structural colors, *Rep Prog Phys* 71 (2008), 76401–76500.
9. O. Paris, I. Burgert, and P. Fratzl, Biomimetics and biotemplating of natural materials, *MRS Bull* 35 (2010), 219–225.