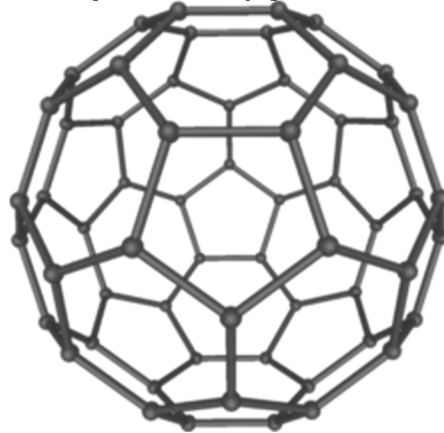


# فناوری نانو



ایمان الیاسیان، دانشجوی دکترای عمران سازه

فناوری نانو، نانوفناوری<sup>[۱]</sup> یا نانو تکنولوژی (به فرانسوی: *Nanotechnologie*، نانو تکنولوژی) (به انگلیسی: *Nanotechnology*)، رشته‌ای از دانش کاربردی و فناوری است که جستارهای گسترده‌ای را پوشش می‌دهد. موضوع اصلی آن نیز مهار ماده یا دستگاه‌های در ابعاد کمتر از یک میکرومتر، معمولاً حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است. وجه منحصر به فرد فناوری نانو داشتن عناصری به نام نانومواد و نانوساختار است.<sup>[۲]</sup> در واقع نانو تکنولوژی فهم و به‌کارگیری خواص جدیدی از مواد و سیستم‌هایی در این ابعاد است که اثرات فیزیکی جدیدی عمدتاً متأثر از غلبه خواص کوانتومی بر خواص کلاسیک از خود نشان می‌دهند. فناوری نانو موج چهارم انقلاب صنعتی، پدیده‌ای عظیم است که در تمامی گرایش‌های علمی راه یافته و از فناوری‌های نوینی است که با سرعت هرچه تمام‌تر در حال توسعه می‌باشد. از ابتدای دهه ۱۹۸۰ میلادی طراحی و ساخت ساختمان‌ها هر روزه شاهد نوآوری‌های جدیدی در زمینه مصالح کارآمد تر و پربازده تر در مقاومت، شکل‌پذیری، دوام و توانایی بیشتری نسبت به مصالح سنتی دارد. نانوفناوری یک دانش به شدت میان‌رشته‌ای است و به رشته‌هایی چون مهندسی مواد، پزشکی، داروسازی و طراحی دارو، دامپزشکی، زیست‌شناسی، فیزیک کاربردی، ابزارهای نیم رسانا، شیمی ابرمولکول و حتی مهندسی مکانیک، مهندسی برق، مهندسی شیمی و مهندسی کشاورزی نیز مربوط می‌شود. تحلیل‌گران بر این باورند که فناوری نانو، زیست فناوری (Biotechnology) و فناوری اطلاعات و ارتباطات (ICT) سه قلمرو علمی هستند که انقلاب سوم صنعتی را شکل می‌دهند. نانو تکنولوژی می‌تواند به عنوان ادامه دانش کنونی به ابعاد نانو یا طرح‌ریزی دانش کنونی بر پایه‌هایی جدیدتر و امروزی‌تر باشد و فراگیرتر باشد.

ایران در زمینه تعداد پتنت‌های منتشر شده در رابطه با فناوری نانو، مقام ۲۹ را در سال ۲۰۱۲ در دنیا کسب کرد.<sup>[۳]</sup> پژوهشگران دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل در اردیبهشت ۱۳۹۲ موفق به ارائه و معرفی راه‌های ارتباط بین فناوری نانو و علوم اعصاب به یکدیگر و نیز روشی برای ردیابی پیام رسان‌ها در مغز شدند.<sup>[۴]</sup>



## محتویات

- [۱ تاریخچه فناوری نانو](#)
- [۲ معرفی فناوری نانو](#)
- [۳ اصول بنیادی](#)

- [۳,۱ الکتروسیسته ساکن و فناوری نانو<sup>\[۱۱\]</sup>](#)
- [۳,۲ گرانش و فناوری نانو<sup>\[۱۲\]</sup>](#)
- [۳,۳ موپینگ و فناوری نانو<sup>\[۱۳\]</sup>](#)

• [۴ نانو مواد](#)

- [۵ تعريف فناوری نانو سازمان استاندارد ملی ایران](#)
- [۶ مراحل فناوری نانو](#)
- [۷ محصول فناوری نانو](#)
- [۸ فناوری نانو در بهبود کیفیت زندگی مردم](#)
- [۹ رابطه فناوری نانو و معماری](#)
- [۱۰ کاربرد فناوری نانو در صنعت ساختمان](#)
- [۱۱ شاخه‌های اصلی نانو](#)
- [۱۲ وضعیت فناوری نانو در ایران](#)

- [۱۲,۱ آغاز فناوری نانو در ایران و تنظیم سند راهبرد فناوری نانو](#)
- [۱۲,۲ ترویج عمومی فناوری نانو](#)
- [۱۲,۳ توسعه منابع انسانی](#)
- [۱۲,۴ صنعت](#)
- [۱۲,۵ شاخص‌های علم و فناوری](#)

• [۱۳ جستارهای وابسته](#)

• [۱۴ منابع](#)

• [۱۵ پیوند به بیرون](#)

### تاریخچه فناوری نانو

در حدود ۴۰۰ سال پیش از میلاد مسیح، [دموکریتوس](#) فیلسوف یونانی، برای اولین بار واژه اتم را که در [زبان یونانی](#) به معنی تقسیم نشدنی است، برای توصیف ذرات سازنده مواد به کار برد. از این رو شاید بتوان او را پدر فناوری و علوم نانو دانست.

[نانو](#) ریشه یونانی «[نانس](#)» به معنی کوتوله می‌باشد.<sup>[۵]</sup> فناوری نانو موج چهارم [انقلاب صنعتی](#)، پدیده‌ای عظیم می‌باشد که در تمامی گرایش‌های علمی راه یافته‌است تا جایی که در یک دهه<sup>۰</sup> آینده برتری فرایندها، وابسته به این تحول خواهد بود.<sup>[۶]</sup> ماهیت فناوری نانو توانایی کار کردن در تراز [اتمی](#)، [مولکولی](#) و فراتر از آن در ابعاد بین ۱ تا [۱۰۰ نانومتر](#)، با هدف ساخت و دخل و تصرف در چگونگی آرایش اتم‌ها یا مولکول‌ها با استفاده از مواد، وسایل و سیستم‌هایی با توانایی‌های جدید و با تغییر این ساختارها و رسیدن به بازدهی بیشتر مواد می‌باشد. فناوری نانو فرایند دستکاری مواد در مقیاس اتمی و تولید مواد و ابزار، به وسیله کنترل آن‌ها در سطح اتم‌ها و مولکول‌هاست. در واقع اگر همه مواد و سیستم‌ها ساختار زیربنایی خود را در مقیاس نانو ترتیب دهند؛ آنگاه تمام واکنش‌ها سریع‌تر و بهینه‌تر صورت می‌گیرد و توسعه پایدار پیش گرفته می‌شود.<sup>[۵]</sup> از جمله دستاوردهای فراوان این فناوری کاربرد آن در تولید، انتقال، مصرف و ذخیره‌سازی انرژی با کارایی بالاست که تحول شگرف را در این زمینه ایجاد می‌کند.<sup>[۶]</sup> از اینرو دست‌اندرکاران و محققان علوم نانو در تلاش اند تا با استفاده از این فناوری به آسایش و رفاه بیشتر در درون و برون ساختمان با یافتن طبقه جدیدی از مصالح ساختمانی با عملکرد بالا و صرفه‌جویی در هزینه‌ها بخصوص در مصرف منابع انرژی و در نهایت به توسعه پایدار دست یابند. فناوری نانو منجر به تغییرات شگرف در استفاده از منابع طبیعی، انرژی و آب خواهد شد و پساب و آلودگی را کاهش خواهد داد.

### معرفی فناوری نانو

نانو یک پیشوند علمی است که به معنی یک میلیاردم (مقیاس کوچک) است و حوزه نانو تکنولوژی در حدود میلیاردم متر است. ابعادی که در آن اتم‌ها با هم ترکیب شده و مولکول‌ها روی هم اثر متقابل دارند. در این قلمرو، اتم‌ها و ذرات رفتاری غیرمتعارف را از خود به نمایش می‌گذارند و قابلیت‌های این علم فقط توانایی کوچک کردن اجسام نیست. دانشمندان با استفاده از این مواد در تلاشند دستگاه‌ها و ابزارهایی بسازند که از قابلیت‌های بسیار شگفت‌انگیز و غیرمتعارفی برخوردار باشند. متخصصان نانو می‌کوشند با کار بر روی چگونگی حرکت اتم‌ها و نوع قرار گرفتن آن‌ها در کنار یکدیگر و نیز با تغییرات خاص به ترکیبات مقاوم تری از مواد دست یابند و کیفیت مواد تولیدی را بهبود بخشیده و در نهایت تولید مواد مختلف را اقتصادی‌تر کنند فناوری نانو توانایی ساخت، کنترل و استفاده ماده در ابعاد نانومتری است. اندازه ذرات در فناوری نانو بسیار مهم است، چرا که در مقیاس نانویی، ابعاد ماده در خصوصیات آن بسیار تأثیرگذار است و خواص **فیزیکی**، **شیمیایی** و **بیولوژیکی** تک تک اتم‌ها و مولکول‌ها با خواص توده ماده متفاوت است. این اندازه در مواد مختلف متفاوت است، اما به‌طور معمول مواد نانو به موادی که حداقل یکی از ابعاد آن‌ها کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر باشد گفته می‌شود

### اصول بنیادی

یک نانومتر (nm) یک میلیاردیم متر است. برای سنجش **طول پیوندهای** کربن-کربن، یا فاصلهٔ میان دو اتم بازهٔ ۰.۱۲ تا ۰.۱۵ نانومتر به کار می‌رود؛ همچنین قطر یک مولکول **دی‌ان‌ای** دو رشته‌ای نزدیک به ۲ نانومتر است؛ و از سوی دیگر کوچک‌ترین **باکتری** ۲۰۰ نانومتر است. اگر بخواهیم برای دریافتن مفهوم اندازهٔ یک نانومتر نسبت به متر سنجشی انجام دهیم می‌توانیم اندازهٔ آن را مانند اندازهٔ یک **تيله** به **کرهٔ زمین** بدانیم یا به شکلی دیگر یک نانومتر اندازهٔ رشد **ریش** یک انسان در طول زمانی است که برای بلند کردن تیغ از صورتش باید بگذرد.

### الکتریسیته ساکن و فناوری نانو

مواد در ابعاد **نانو** رفتار متفاوتی دارند به عنوان نمونه نیروهای **گرایش** در ابعاد **ماکرو** برای ما قابل درک بوده اما این نیرو در ابعاد نانو قابل نظر کردن است. در دنیای نانو الکتریسیته ساکن از اهمیت بالایی برخوردار است. برای درک تأثیر **فناوری** نانو بر **الکتریسیته ساکن**، دو عدد لوله آزمایش را در نظر بگیرید که یکی را با توپ‌های **یونولیتی** بزرگ و دیگری را با توپ‌های یونولیتی کوچک پر می‌کنیم. هنگامی که لوله‌ها را با یک تکه پارچه نخی ماساژ می‌دهیم، دو نیرو خلاف یکدیگر عمل می‌کنند. نیروی گرانش توپ‌ها را رو به پایین کشیده و در انتهای لوله قرار می‌دهد اما نیروی الکتریسیته ساکن توپ‌ها را از یکدیگر دور کرده و سبب می‌شود تا آن‌ها در لوله به حالت معلق قرار بگیرند. نیروی الکتریسیته ساکن دارای تأثیر قدرتمندی بر روی توپ‌های کوچک است. اما این نیرو تأثیر بسیار کمی بر روی توپ‌های بزرگ‌تر دارد. دلیل این پدیده آن است که الکتریسیته ساکن بر روی سطح یا سطح خارجی توپ‌ها ایجاد می‌شود و در دنیای نانو مساحت سطح در واحد حجم بسیار بالا می‌باشد. نیروی الکتریسیته ساکن از اهمیت ویژه‌ای در دنیای نانو برخوردار می‌باشد.

### گرایش و فناوری نانو

با کوچک شدن ابعاد، نیروهای **فیزیکی** رفتار متفاوتی خواهند داشت. نیروی **گرایش** در دنیای **نانو** قابل نظر کردن است. برای درک این اصل یک **فنجان** بزرگ و یک فنجان مینیاتوری (با قطر دهانه کمتر از ۱۲۰۵ میلی‌متر) را در نظر می‌گیریم. ریختن **آب** از درون فنجان بزرگ به راحتی انجام می‌شود و این در حالی است که آب از درون فنجان مینیاتوری به سختی خارج می‌شود. مشاهده می‌کنید که ابعاد بر نحوه رفتار مواد تأثیر دارد. ابعاد فنجان و میزان آب داخل آن تعیین می‌کند که کدام نیرو از اهمیت بیشتری برخوردار است. گرایش یا **کشش سطحی**. هنگامی که سر فنجان رو به پایین گرفته شود، دو نیرو بر خلاف جهت یکدیگر فعال می‌شوند. نیروی گرانش تمایل به خارج کردن آب به سمت زمین را دارد. نیروی کشش سطحی (میل طبیعی مولکول‌های آب برای چسبیدن به یکدیگر) تمایل دارد که آب را درون فنجان نگه دارد. در فنجان معمولی نیروی گرانش بر نیروی کشش سطحی غلبه کرده و در نتیجه آب از فنجان خارج می‌شود. در فنجان مینیاتوری نیروی کشش سطحی بر نیروی گرانش غلبه کرده و آب

داخل فنجان باقی می‌ماند. با توجه به این آزمایش ساده می‌توان نتیجه گرفت که با کوچک شدن ابعاد نیروهای فیزیکی متفاوت بر نیروی گرانش غلبه می‌کنند.

## موبینگی و فناوری نانو

هنگامی که مواد کوچک می‌شوند، رفتار آن‌ها تغییر می‌کند. در ابعاد خیلی خیلی کوچک نیروهای فیزیکی، رفتاری متفاوت از خود نشان می‌دهند. به عنوان نمونه، نیروی **گرانش** در ابعاد **ماکرو** برای ما اهمیت ویژه‌ای دارد، این در حالی است که این نیرو در ابعاد **نانو** قابل نظر کردن می‌باشد. برای درک تأثیر فناوری نانو بر **موبینگی**، دو تکه شیشه را فرض کنید که توسط یک **گیره** در کنار یکدیگر قرار داده شده‌اند. این مجموعه در آب قرار می‌گیرد. **آب** به دلیل خاصیت موبینگی میان دو قطعه **شیشه** بالا می‌آید. خاصیت موبینگی توانایی یک مایع برای حرکت در یک فضای بسیار باریک در خلاف جهت نیروی گرانش است. سطح آب در محلی که دو قطعه شیشه به یکدیگر نزدیک‌تر هستند بالاتر است. هر چقدر فضای بین دو قطعه شیشه کوچک و کوچک‌تر شود، سرعت حرکت آب افزایش می‌یابد. در دنیای نانو خاصیت موبینگی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

## نانو مواد

موادی که حداقل یکی از ابعاد آن‌ها در مقیاس ۱ الی ۱۰۰ نانومتر باشد، مواد نانویی یا نانومواد [۱] خوانده می‌شوند.

## تعریف فناوری نانو سازمان استاندارد ملی ایران

فناوری نانو (Nanotechnology) بر اساس استاندارد ملی [ISO 80004-1](#) که برگرفته از استاندارد بین‌المللی ایزو [ISO 80004-1:2015](#) است، به استفاده از دانش‌های علمی در دستکاری و کنترل ماده، غالباً در نانومقیاس (محدوده ۱-۱۰۰ نانومتر) برای بهره‌برداری از پدیده‌ها و خواص وابسته به ساختار و اندازه است. این خواص متمایز با خواص اتم‌ها و مولکول‌های منفرد و غیرقابل برون‌یابی (استنتاج) از شکل توده همان ماده هستند. [۱۴]

سازمان ملی استاندارد ایران (ISIRI) تعداد ۶۶ استاندارد مرتبط با فناوری نانو تا پایان سال ۲۰۱۷ منتشر کرده است. [۱۵][۱۶]

## مراحل فناوری نانو

در مجموع این فناوری شامل سه مرحله می‌باشد:

۱. طراحی مهندسی ساختارها در سطح اتم.
  ۲. ترکیب این ساختارها و تبدیل آن‌ها به مواد جدید با ساختار نانو با خصوصیات ویژه.
  ۳. ترکیب این‌گونه مواد و تبدیل آن‌ها به ابزارهای سودمند.
- انتظار می‌رود که نانو تکنولوژی نیاز بشر را به مواد کمیاب کمتر کرده و با کاستن **آلاینده‌ها، محیط زیستی** سالم‌تر را فراهم کند.

## محصول فناوری نانو

محصول فناوری نانو (Nanotechnology Product) بر اساس استاندارد ملی [ISO 21145](#) که برگرفته از استاندارد بین‌المللی ایزو [ISO 21145:2015](#) است، شامل کالای فناوری نانو (Nanotechnology Goods) و خدمت فناوری نانو (Nanotechnology Service) می‌شود.

**کالای فناوری نانو**، شامل دو تعریف نانوپدید (Nano-enabled) یا نانوبهبود (Nano-enhanced) می‌شود. هر کالایی حاوی نانوماده که کارکرد یا خاصیت آن با فناوری نانو بهبود یافته (نانوبهبود) یا مبتنی بر فناوری نانو (نانوپدید) باشد، کالای فناوری نانو شناخته می‌شود. به‌طور کلی کالای فناوری نانو شامل یکی از موارد زیر می‌شود:

- (۱) نانوماده تولیدشده یا نانوماده مهندسی شده.
- (۲) محصول میانی بهبود یافته با نانو یا پدیدار شده با نانو.
- (۳) محصول نهایی بهبود یافته با نانو یا پدیدار شده با نانو.
- (۴) بر اساس تعریف محصول فناوری نانو، تا پایان سال ۲۰۱۷، بیش از ۸۰۰۰ محصول فناوری نانو توسط ۲۰۰۰ شرکت از ۵۶ کشور در بازارهای جهانی عرضه شده‌اند. [۱۸]



**خدمت فناوری نانو**، خدمتی است که برای ارائه آن از علم نانو یا فناوری نانو استفاده می‌شود که می‌تواند شامل بخش‌های تحقیق و توسعه نیز باشد.

### فناوری نانو در بهبود کیفیت زندگی مردم

به‌کارگیری فناوری نانو در تولید محصولات می‌تواند موجب بهبود خواص موجود محصولات یا توسعه محصولاتی با ویژگی‌های جدید شود. برای هر یک از محصولات نانو می‌توان میزان رفع مسائل موجود و همچنین راه‌حل‌های ارائه شده با فناوری نانو را بررسی و ارزیابی نمود. با مطالعه مدل‌ها و شاخص‌های جهانی برای ارزیابی میزان کیفیت زندگی، تأثیر محصولات فناوری نانو بر کیفیت زندگی مردم را می‌توان از چهار منظر اقتصاد، سلامت، محیط‌زیست و رفاه و در پنج دسته «درمان مؤثر»، «آب سالم»، «تنفس پاک»، «بهداشت عمومی» و «آسایش خانه» مورد بررسی قرار داد.

در گزارش «بهبود کیفیت زندگی با محصولات نانوفناوری ایرانی»، به معرفی بیش از ۳۰ مورد از محصولات و فناوری‌های نانویی توسعه‌یافته در داخل ایران پرداخته شده‌است، که می‌توان به «داروهای ضدسرطان»، «مکمل‌های دارویی»، «سامانه‌های نیترا و آرسنیک‌زدایی آب»، «سامانه‌های تصفیه پساب صنعتی و آب خاکستری»، «نمک‌زدایی آب شور»، «ماسک و فیلترهای هوا»، «شکم‌بندهای ضد امواج»، «پانسما‌ها و مواد ضد عفونی‌کننده»، «منسوجات متنوع ضدباکتری»، «لوله‌ها و پروفیل ساختمانی» «مصالح ساختمانی از جمله شیشه کم‌گسیل، بتن فوق سبک، رنگ‌ها، کاشی و سرامیک‌های ضد باکتری و ضدآب و لک»، «پاک‌کننده‌های آرگانیک خانگی»، «ظروف بسته‌بندی و نگه‌داری» و «قطعات پلیمری خودرو» اشاره کرد.

### رابطه فناوری نانو و معماری

گستره حوزه نانو تکنولوژی، **معماری** و ساختمان‌سازی را نیز در بر می‌گیرد. اساساً نانو تکنولوژی خود نوعی ساختن و بنا کردن است و از این حیث شباهت زیادی به معماری در مقیاس انسانی دارد. شاید مهم‌ترین فرق، تنها در مقیاس نانو ساختارها با ساختارهای معماری باشد. فناوری نانو، فناوری طبیعت است و در پی حقارت مقیاس انسان در فضا یا دگرگونی انسان در طبیعت نیست. این موضوع اثر مستقیم روی فرهنگ کاربران خواهد داشت.<sup>[۲۱]</sup>

### کاربرد فناوری نانو در صنعت ساختمان [ویرایش]

با توجه به نو بودن این فناوری، هر سال کاربردهای جدیدی از آن در صنایع مختلف معرفی می‌شود. در مورد کاربردهای نانوتکنولوژی در صنعت ساختمان به‌طور خلاصه می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:<sup>[۸]</sup>

- بهبود خواص سیمان و بتن
  - بهبود خواص مکانیکی
  - افزایش کیفیت سیمان و بتن
  - جلوگیری از نفوذ عوامل مخرب خارجی به داخل بتن
- نانو پوشش‌ها
  - ایجاد پوشش عایق مناسب
  - عدم نفوذ عوامل خوردگی
  - افزایش مقاومت در برابر انتقال حرارت
  - افزایش مقاومت در برابر خوردگی، سایش و پوسیدگی
  - خاصیت خود تمیز شوندگی سطوح
  - **رنگ‌های تصفیه‌کننده هوا**
- نانو ضدآب‌کننده‌ها
- **نانو شیشه‌ها**
  - شیشه‌های خود تمیز شونده

- شیشه‌های محافظ در برابر آتش
- شیشه‌های کنترل‌کننده انرژی
- نانو آسفالت‌ها
- نانو کامپوزیت‌ها
- تصفیه‌کننده‌های آب و فاضلاب

### شاخه‌های اصلی نانو [ویرایش]

می‌توان موردهای زیر را شاخه‌های بنیادین دانش نانوفناوری دانست:

- نانو روکش‌ها
- نانو مواد
- نانو شیء
  - نانو ذره
  - نانو لوله‌ها (نانو تیوب‌ها)
  - نانو صفحات
  - نانو کامپوزیت‌ها
- نانو ساختار
- مهندسی مولکولی.
  - موتورهای مولکولی (نانو ماشین‌ها)
- نانو الکترونیک
  - نانوسیم‌ها
  - نانو حسگرها
  - نانو ترانزیستورها
- نانو مواد نرم
  - لیپید نانوفناوری
- نانو مکانیک
  - نانو سیالات
  - نانو لیتوگرافی

### وضعیت فناوری نانو در ایران [ویرایش]

#### آغاز فناوری نانو در ایران و تنظیم سند راهبرد فناوری نانو

جرقه‌های اولیه فناوری نانو در ایران در سال ۱۳۸۰ زده و با دستور ریاست جمهور وقت ایران، مطالعات راهبردی فناوری نانو آغاز شد. دو سال بعد از شروع این مطالعات، در سال ۱۳۸۲ ستاد ویژه توسعه فناوری نانو (INCO) تأسیس شد، این ستاد سند راهبردی فناوری نانو را در مدت دو سال تهیه و به هیئت وزیران تسلیم نمود. این سند در سال ۱۳۸۴ توسط هیئت وزیران تصویب شد. در سال ۱۳۸۵ نیز سیاست‌ها و راهبردهای ارتقاء و توسعه فناوری نانو به تصویب رسید. برای توسعه فناوری نانو این ستاد کارگروه‌های مختلفی را دایر کرد که از آن جمله می‌توان به موارد ذیل اشاره کرد: کارگروه صنعت و بازار، کارگروه توسعه فناوری، کارگروه توسعه منابع انسانی، کارگروه زیرساخت‌های فناوری، کارگروه ترویج و فرهنگ‌سازی، کارگروه روابط بین‌الملل و کارگروه سیاست‌گذاری و ارزیابی [۲۲] سند ده ساله دوم توسعه فناوری نانو (۱۴۰۴-۱۳۹۴) با توجه به ارزیابی‌های راهبردی، گزارش‌های عملکرد سالانه و بازخوردهای حاصل از اجرای آن، در سال ۱۳۹۴ تدوین شد. در این سند تلاش شده تا اهداف و نحوه دستیابی به

آنان به‌گونه‌ای به‌روزرسانی شود که حرکت پیش‌گامانه کشور در عرصه این فناوری نوظهور، به صورت شتابان تداوم داشته باشد. بر این اساس، رویکرد کلی حاکم بر سند اول که ناظر بر توسعه و تربیت سرمایه انسانی و تأمین زیرساخت‌های توسعه این فناوری بود، به رویکردهایی از قبیل دستیابی به مرجعیت علمی نانو در جهان، توسعه فناوری‌های کلیدی، استقرار سیستم نانونماد، ایجاد و ارتقای صنایع نانو و توسعه بازار این فناوری ارتقا یافت. انرژی، بهداشت و سلامت، آب و محیط زیست، و ساخت و ساز، اولویت‌های ملی فناوری نانو در ایران محسوب می‌شوند. حوزه انرژی، با توجه به این که نفت و گاز از صنایع اصلی در ایران هستند از اولویت‌های اصلی تحقیقات فناوری نانو قلمداد می‌شود.

### **ترویج عمومی فناوری نانو**

ترویج عمومی فناوری نانو یکی از ویژگی‌های منحصر به فرد برنامه توسعه فناوری نانو در ایران محسوب می‌شود. در ایران به آموزش عمومی فناوری نانو به ویژه در سطح دانش‌آموزی توجه ویژه ای می‌شود. ستاد نانو به منظور ارتقای آشنایی دانش‌آموزان با علوم و فناوری نانو و زمینه‌سازی تحقیق و پژوهش دانش‌آموزی در این حوزه، اقدام به تأسیس باشگاه دانش‌آموزی نانو نموده‌است. یکی از برنامه‌های ترویجی ایران برگزاری نوآرانه المپیاد فناوری نانو در این کشور است. در سال ۱۳۸۳ سایت باشگاه دانش‌آموزی نانو فعالیت‌های آموزشی خود را در فضای مجازی آغاز و از سال ۱۳۸۷ مجموعه فعالیت‌های مختلف آموزشی را برنامه‌ریزی و اجرا کرده‌است. این مجموعه سعی دارد تا دانش‌آموزان را در طی یک فرایند آموزشی، از یادگیری مفاهیم اولیه تا خلق ایده‌های دانش‌محور هدایت نماید؛ با این هدف که پس از فارغ‌التحصیلی، آموخته‌ها و تجربیات باشگاه پایه پژوهش‌های دانشگاهی شوند. از مهم‌ترین اصول مطرح در باشگاه نانو، فراهم‌سازی امکان تجربه کار گروهی است. ترسیم ماهیت بین‌رشته‌ای علوم و فناوری نانو، مفهومی است که در جریان فعالیت در باشگاه به‌طور تجربی به دانش‌آموزان آموزش داده شده‌است. ماهنامه زنگ نانو، ماهنامه فناوری نانو و پایگاه مجازی نانوکلوپ از دیگر اقدامات ستاد جهت ترویج این فناوری است. از دیگر برنامه‌های انجام شده در بخش دانش‌آموزی می‌توان به راه‌اندازی ۷ آزمایشگاه دانش‌آموزی در پژوهش‌سراها اشاره کرد.

### **توسعه منابع انسانی**

با توجه به اهمیت پرورش متخصصان فناوری نانو، طی ده سال گذشته در ۲۳ دانشگاه ایران دوره‌های دکتری مرتبط با فناوری نانو تأسیس شده‌اند که در آن‌ها دانش‌پژوهان در رشته‌هایی نظیر نانوشیمی، نانوفیزیک، نانومواد، نانوپزشکی و چند رشته مرتبط دیگر تحصیل می‌کنند. همچنین ۶۶ دانشگاه نیز در مقطع کارشناسی ارشد دانشجو می‌پذیرند. تا پایان سال ۹۶، ۳۷۷۰ پروژه دکتری در حوزه فناوری نانو به اتمام رسید و ۷۴۰ پروژه نیز در دست انجام بود. در مقطع کارشناسی ارشد نیز بیش از ۱۶۰۰۰ پروژه انجام شد و ۳۴۰۰ پروژه هم در حال انجام بود. اعضاء هیئت عملی فعال در فناوری نانو نیز در سال ۱۳۸۳، ۲۴۴ نفر بودند که این رقم در پایان سال ۱۳۹۶ به ۲۴۵۰ نفر رسید. در کنار این فعالیت‌ها، کتاب‌های متعددی نیز به چاپ رسیده‌است که از آن جمله می‌توان به ۳۲ کتاب انگلیسی و ۱۲۶ کتاب به زبان فارسی اشاره کرد.

### **صنعت**

طی ۱۳ سال گذشته از زمان اجرای سند توسعه فناوری نانو در ایران، ۱۷۶ شرکت مبتنی بر فناوری نانو در ۱۳ صنعت مختلف تأسیس و مشغول به تولید هستند. حدود یک چهارم از این شرکت‌ها در تجهیزات آزمایشگاهی فعالیت دارند. ساخت تجهیزات آزمایشگاهی و صنعتی مرتبط با فناوری نانو یکی از اولویت‌های اصلی متولیان فناوری نانو در ایران بوده‌است. از این رو برنامه‌های تشویقی متعددی برای سوق دادن مخترعان و دانش‌پژوهان به سوی ساخت ادوات و تجهیزات مرتبط با فناوری نانو تدوین و اجرا شده‌اند. پس از تجهیزات، بیشترین شرکت‌ها در صنایع ساخت و ساز، نساجی و پلیمر و کامپوزیت فعال هستند. همچنین تعداد محصولات نانوی ساخت ایران موجود در بازار تا اردیبهشت ۹۷، ۴۲۱ محصول بوده‌است که ۳۵ درصد از آن‌ها (۱۵۰ محصول) را تجهیزات آزمایشگاهی و صنعتی دربرمی‌گیرند. در محصولات نیز پس از تجهیزات سه حوزه پزشکی و سلامت، نساجی و ساخت و ساز بیشترین سهم را دارا هستند. محصولات نانوی ایران در سال ۹۶ به ۴۷ کشور دنیا (عمدتاً در آسیا و اروپا) صادر شده‌است.

### **شاخص‌های علم و فناوری**

تعداد مقالات فناوری نانو که در نشریات ISI به چاپ رسیده یکی از شاخص‌های علمی برای بررسی جایگاهی علمی کشورها در این حوزه است. ایران در سال‌های اخیر رشد قابل توجهی در این شاخص داشته‌است به طوری که از رتبه ۵۶ در سال ۲۰۰۰ به رتبه ۴ در سال ۲۰۱۷ رسیده‌است. بر اساس اطلاعات پایگاه استنادی ایران ۲۰۱۷ ۸۷۹۱ مقاله نانو به چاپ رسانده که معادل ۵۰۷ درصد از کل مقالات نانو سال ۲۰۱۷ می‌شود. ایران در این شاخص رتبه اول در حوزه خلیج فارس و همچنین کشورهای اسلامی را دارد. از منظر کیفیت مقالات نانو، مقدار شاخص h-index پنج ساله برای مقالات نانو ایران (منتشر شده در سال‌های ۲۰۱۳-۲۰۱۷) ۹۳ و رتبه ایران در این شاخص هجدهم است و همچنین ایران از نظر متوسط ارجاع به مقالات نانو در پنج سال منتهی به ۲۰۱۷ در رده چهل و چهارم دنیا قرار دارد. ایران در مجموع بیش از ۲۲۰ پتنت مرتبط با فناوری نانو تا سال ۲۰۱۸ در دفاتر ثبت پتنت اروپا و آمریکا ثبت کرده‌است که این مقدار حدود یک سوم از کل پتنت‌های ایران در حوزه‌های مختلف می‌شود. در سال ۲۰۱۷ رتبه ایران در تعداد پتنت‌های منتشر شده در دفتر ثبت آمریکا (USPTO) بیست و دوم بود.

## منابع

۱. ↑ «نانوفناوری» [فیزیک] هم‌ارز «nanotechnology»؛ منبع: [گروه واژه‌گزینی](#). جواد میرشکاری، ویراستار. دفتر پنجم. فرهنگ واژه‌های مصوب فرهنگستان. تهران: انتشارات فرهنگستان زبان و ادب فارسی. شابک ۹۷۸-۹۶۴-۷۵۳۱-۷۶-۴ (ذیل سرواژهٔ نانوفناوری)
۲. ↑ [STATNANO | Nanostat er i al s Dat abase](#). دریافت‌شده در ۲۰۱۸-۰۶-۱۲.
۳. ↑ «نسخه آرشیو شده». بایگانی‌شده از اصلی در ۲ آوریل ۲۰۱۵. دریافت‌شده در ۲۹ مارس ۲۰۱۵.
۴. ↑ [Iranian researchers from Nshirvani Babol University of Technology could specify the applications of nanotechnology in neurosciences by carrying out a nanotechnology field study](#)
۵. ↑ [پرش به بالا](#): ۵۰۱ ۵۰۰ عابدینی، ف؛ و همکاران. "بررسی و تحلیل چگونگی بهره‌گیری از فناوری نانو در توسعه معماری پایدار". همایش ملی معماری پایدار و توسعه شهری، بوکان، اردیبهشت ۱۳۹۲.
۶. ↑ [پرش به بالا](#): ۶۰۰ ۶۰۱ کرامت آذر، ز. فیض‌اله بیگی، ا. حاجب، س. "بررسی جایگاه مصالح هوشمند و خود ترمیم در معماری پایدار". اولین همایش ملی معماری، مرمت، شهرسازی و محیط زیست پایدار، همدان، دانشکده فنی شهید مفتح همدان، شهریور ۱۳۹۲.
۷. ↑ ["Carbon nanotubes for science and technology"](#). (Panirez, Arthur P. (۲۰۰۵-۱۱-۱۷). *Bel I Labs Technical Journal*. ۱۰ (۳): ۱۸۵-۱۷۱. doi:10.112/10.1002. ۱۰۸۹-۷۰۸۹ / ISSN.bl t j.
۸. ↑ [پرش به بالا](#): ۸۰۱ ۸۰۰ فصلنامه کیسون. مقاله کاربرد تکنولوژی نانو در صنعت ساختمان
۹. ↑ Jennifer Kahn (۲۰۰۶). "Nanotechnology". *National Geographic* ۹۸-۱۱۹ (June): ۹۸-۱۱۹.
۱۰. ↑ Jennifer Kahn (۲۰۰۶). "Nanotechnology". *National Geographic* ۹۸-۱۱۹ (June): ۹۸-۱۱۹.
۱۱. ↑ [داداش، محمد صالح \(۱۳۹۷\). سفری به دنیای نانو - جلد اول - نانو کوچک و متفاوت است. اصفهان. صص. ۲۹. شابک ۹۷۸-۹۶۰-۳۲۹-۳۲۲-۳.](#)
۱۲. ↑ [داداش، محمد صالح. سفری به دنیای نانو - جلد اول - نانو کوچک و متفاوت است. اصفهان. صص. ۱۷. شابک ۹۷۸-۹۶۰-۳۲۹-۳۲۲-۳.](#)
۱۳. ↑ [داداش، محمد صالح \(۱۳۹۷\). سفری به دنیای نانو - جلد اول - نانو کوچک و متفاوت است. اصفهان. صص. ۴۴. شابک ۹۷۸-۹۶۰-۳۲۹-۳۲۲-۳.](#)
۱۴. ↑ «نسخه آرشیو شده» (PDF). بایگانی‌شده از اصلی (PDF) در ۱۲ ژوئن ۲۰۱۸. دریافت‌شده در ۱۰ ژوئن ۲۰۱۸.

۱۵. [↑ STATNANO | Standards / Nanotechnology at nano.com](#). دریافت شده در ۱۸-۰۶-۱۰.
۱۶. [↑ «استانداردهای ملی تدوین شده»](#). [www.nanostandards.ir](#). بایگانی شده از [اصلی](#) در ۱۲ ژوئن ۲۰۱۸. دریافت شده در ۱۱-۰۶-۱۸.
۱۷. [↑](#) حق پناه، م؛ و همکاران. "سازه‌های نو در ساختمان‌های هوشمند با رویکرد معماری پایدار". همایش ملی معماری پایدار و توسعه شهری، بوکان، اردیبهشت ۱۳۹۲.
۱۸. [↑ «\(NPD\) Database of Products / Nanotechnology»](#). [product.nano.com](#). دریافت شده در ۱۱-۰۶-۱۸.
۱۹. [↑ «استت نانو / خبر / فناوری نانو در ایران»](#). [nano.com](#). بایگانی شده از [اصلی](#) در ۱۲ ژوئن ۲۰۱۸. دریافت شده در ۱۱-۰۶-۱۸.
۲۰. [↑](#) نقش مصالح نانو در بهبود فضاهای شهری. مؤلف: لیلا داوودزاده... عضو هیئت علمی دانشگاه سما تهران
۲۱. [↑](#) کتاب بکارگیری فناوری نانو در عرصه معماری ساختمان. مؤلف سیده حدیثه صدیق ضیابری، محمد محمدزاده
۲۲. [↑](#) پرش به بالا به: ۲۲۰۰، ۲۲۰۱ فناوری نانو در ایران [http://nano.com/farsi/news/46980](#) بایگانی شده در ۱۲ ژوئن ۲۰۱۸ توسط [Wayback Machine](#)
۲۳. [↑](#) [http://nano.com/policydocument/iran/37](#)
۲۴. [↑](#) [St at Nano Annual Report ۲۰۱۷](#), [St at Nano Publications, March ۲۰۱۸](#)
۲۵. [↑](#) [STATNANO | Count ries Report / Five year h-Index of nano-art icles \(-\)»](#). [nano.com](#). دریافت شده در ۱۸-۰۶-۱۲.
۲۶. [↑](#) [» | Count ries Report / STATNANO | Five year average citation per nano-art icle \(Citation per art icle\)](#). [nano.com](#). دریافت شده در ۱۸-۰۶-۱۲.
۲۷. [↑](#) [» | Count ries / STATNANO | Nanotechnology published patent applications in USPTO \(Patent\)](#). دریافت شده در ۱۸-۰۶-۱۲.
۱. [ویکی‌پدیای انگلیسی](#) (دسترسی در ۲۱ ژوئیه ۲۰۰۷)

## فناوری نانو (نانوتکنولوژی) چیست؟ و کاربردهای نانو تکنولوژی

نانوتکنولوژی یا ریزذره‌ها (Nanotechnology)، فناوری جدید است که تمام دنیا را فرا گرفته است و به تعبیر دقیق‌تر "نانو تکنولوژی بخشی از آینده نیست بلکه همه آینده است". در این نوشتار بعد از تعریف نانوتکنولوژی (فناوری نانو) و بیان کاربردهای آن دلایل و ضرورت‌های توجه به این فناوری آورده شده است:

### تعریف نانو تکنولوژی و آشنایی با آن

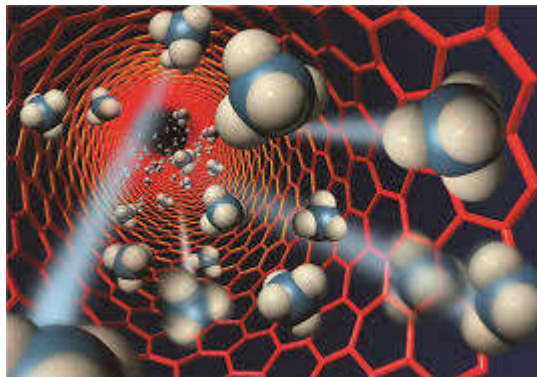
نانوتکنولوژی Nanotechnology



نانو تکنولوژی، توانمندی تولید مواد، ابزارها و سیستمهای جدید با در دست گرفتن کنترل در سطوح ملکولی و اتمی و استفاده از خواص است که در آن سطوح ظاهر می شود. از همین تعریف ساده برمی آید که نانوتکنولوژی یک رشته جدید نیست، بلکه رویکردی جدید در تمام رشته هاست. برای نانوتکنولوژی کاربردهایی را در حوزه های مختلف از غذا، دارو، تشخیص پزشکی و بیوتکنولوژی تا الکترونیک، کامپیوتر، ارتباطات، حمل و نقل، انرژی، محیط زیست، مواد، هوافضا و امنیت ملی برشمرده اند. کاربردهای وسیع این عرصه به همراه پیامدهای اجتماعی، سیاسی و حقوقی آن، این فن آوری را به عنوان یک زمینه فرا رشته ای و فرا بخش مطرح نموده است. هر چند آزمایشها و تحقیقات پیرامون نانوتکنولوژی از ابتدای دهه ۸۰ قرن بیستم بطور جدی پیگیری شد، اما اثرات تحول آفرین، معجزه آسا و باورنکردنی نانوتکنولوژی در روند تحقیق و توسعه باعث گردید که نظر تمامی کشورهای بزرگ به این موضوع جلب گردد و فناوری نانو را به عنوان یکی از مهمترین اولویتهای تحقیقاتی خویش طی دهه اول قرن بیست و یکم محسوب نمایند. استفاده از این فن آوری در کلیه علوم پزشکی، پتروشیمی، علوم مواد، صنایع دفاعی، الکترونیک، کامپوترهای کوانتومی و غیره باعث شده که تحقیقات در زمینه نانو به عنوان یک چالش اصلی علمی و صنعتی پیش روی جهانیان باشد. لذا محققین، اساتید و صنعتگران ایرانی نیز باید در یک بسیج همگانی، جایگاه، موقعیت و وضعیت خویش را در خصوص این موضوع مشخص نمایند و با یک برنامه ریزی علمی دقیق و کارشناسانه به حضوری فعال و حتی رقابتی سالم در این جایگاه، عرض اندام و ابراز وجود نمایند و برای چنین کاری طراحی یک برنامه منسجم، فراگیر و همه جانبه اجتناب ناپذیر است.

### کاربردهای فناوری نانو ( ریز ذره )

علوم و فناوری نانو، عنصری اساسی در درک بهتر طبیعت در دهه های آتی خواهد بود. از جمله موارد مهم در آتی نده، همکاریهای تحقیقاتی میان رشته ای، آموزش خاص و انتقال ایده ها و افراد به صنعت خواهد بود. بخشی از تاثیرات و کاربردهای نانوتکنولوژی به شرح زیر می باشد:



۱- تولید، مواد و محصولات صنعتی :

### نانوتکنولوژی Nanotechnology

نانوتکنولوژی تغییر بنیانی مسیری است که در آینده، موجب ساخت مواد و ابزارها خواهد شد. امکان سنتز بلوکهای ساختمانی نانو با اندازه و ترکیب به دقت کنترل شده و سپس چیدن آنها در ساختارهای بزرگتر، که دارای خواص و کارکرد منحصر به فرد باشند، انقلابی در مواد و فرآیندهای تولید آنها، ایجاد می کند.

محققین قادر به ایجاد ساختارهایی از مواد خواهند شد که در طبیعت نبوده و شیمی مرسوم نیز قادر به ایجادشان نبوده است. برخی از مزایای نانو ساختارها عبارتست از: مواد سبکتر، قوی تر و قابل برنامه ریزی؛ کاهش هزینه عمر کاری از طریق کاهش دفعات نقص فنی؛ ابزارهایی نوین بر پایه اصول و معماری جدید؛ بکارگیری کارخانجات مولکولی یا خوشه ای که مزیت مونتاژ مواد در سطح نانو را دارند.



## ۲- نانوتکنولوژی در پزشکی و بدن انسان:

نانوتکنولوژی در پزشکی

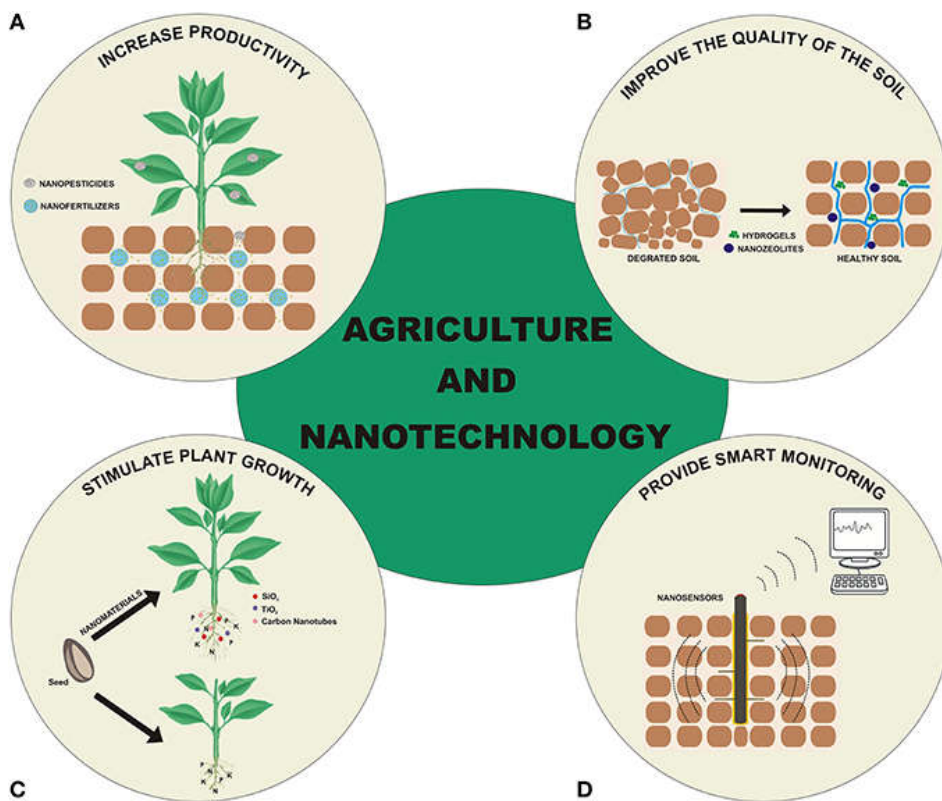
رفتار مولکولی در مقیاس نانومتر، سیستمهای زنده را اداره می‌کند. یعنی مقیاسی که شیمی، فیزیک، زیست‌شناسی و شبیه‌سازی کامپیوتری، همگی به آن سمت در حال گرایش هستند.

- فراتر از سهل‌شدن استفاده بهینه از دارو، نانوتکنولوژی می‌تواند فرمولاسیون و مسیرهایی برای رهایش دارو ( Drug Delivery ) تهیه کند، که به‌نحو حیرت‌انگیزی توان درمانی داروها را افزایش می‌دهد.
- مواد زیست‌سازگار با کارآیی بالا، از توانایی بشر در کنترل نانو ساختارها حاصل خواهد شد. نانومواد سنتزی معدنی و آلی را مثل اجزای فعال، می‌توان برای اعمال نقش تشخیصی (مثل ذرات کوانتومی که برای مرئی‌سازی بکار می‌رود) درون سلولها وارد نمود.
- افزایش توان محاسباتی بوسیله نانوتکنولوژی، ترسیم وضعیت شبکه‌های ماکرومولکولی را در محیط‌های واقعی ممکن می‌سازد. اینگونه شبیه‌سازی‌ها برای بهبود قطعات کاشته‌شده زیست‌سازگار در بدن و جهت فرآیند کشف دارو، الزامی خواهد بود.

## ۳- دوام‌پذیری منابع: کشاورزی، آب، انرژی، مواد و محیط زیست پاک:

نانوتکنولوژی چنان چه ذکر شد، منجر به تغییراتی شگرف در استفاده از منابع طبیعی، انرژی و آب خواهد شد و پس اب و آلودگی را کاهش خواهد داد. همچنین فناوری‌های جدید، امکان بازیافت و استفاده مجدد از مواد، انرژی و آب را فراهم خواهد کرد. در زمینه محیط زیست، علوم و مهندسی نانو، می‌تواند تاثیر قابل ملاحظه‌ای، در درک مولکولی فرآیندهای مقیاس نانو که در طبیعت رخ می‌دهد؛ در ایجاد و درمان مسائل زیست‌محیطی از طریق کنترل انتشار آلاینده‌ها؛ در توسعه فناوری سبز جدید که محصولات جانبی ناخواسته کمتری دارند و یا در جریانات و مناطق حاوی فاضلاب، داشته‌باشد. لازم به ذکر است، نانوتکنولوژی توان حذف آلودگی‌های کوچک از منابع آبی (کمتر از ۲۰۰ نانومتر) و هوا (زیر ۲۰ نانومتر) و اندازه‌گیری و تخفیف مداوم آلودگی در مناطق بزرگتر را دارد.





فناوری نانو در کشاورزی

در زمینه انرژی، نانو تکنولوژی می تواند به طور قابل ملاحظه ای کارایی، ذخیره سازی و تولید انرژی را تحت تاثیر قرار داده مصرف انرژی را پایین بیاورد. به عنوان مثال، شرکت های مواد شیمیایی، مواد پلیمری تقویت شده با نانوذرات را ساخته اند که می تواند جایگزین اجزای فلزی بدنه اتومبیلها شود. استفاده گسترده از این نانو کامپوزیت ها می تواند سالیانه ۱/۵ میلیارد لیتر صرفه جویی مصرف بنزین به همراه داشته باشد. با انتظار می رود تغییرات عمده ای در فناوری روشنایی در ۱۰ سال آینده رخ دهد. می توان نیمه هادی های مورد استفاده در دیودهای نورانی (LED ها) را به مقدار زیاد در ابعاد نانو تولید کرد. در آمریکا، تقریباً ۲۰٪ کل برق تولیدی، صرف روشنایی (چه لامپهای التهابی معمولی و چه فلوروسنت) می شود. مطابق پیش بینی ها در ۱۰ تا ۱۵ سال آینده، پیشرفتهایی از این دست می تواند مصرف جهانی را بیش از ۱۰٪ کاهش دهد که ۱۰۰ میلیارد دلار در سال صرفه جویی و ۲۰۰ میلیون تن کاهش انتشار کربن را به همراه خواهد داشت.

#### ۴- تکنولوژی نانو در هوا و فضا:

محدودیت های شدید سوخت برای حمل بار به مدار زمین و ماورای آن، و علاقه به فرستادن فضاپیما برای مأموریت های طولانی به مناطق دور از خورشید، کاهش مداوم اندازه، وزن و توان مصرفی را اجتناب ناپذیر می سازد. مواد و ابزارآلات نانو ساختاری، امید حل این مشکل را بوجود آورده است.

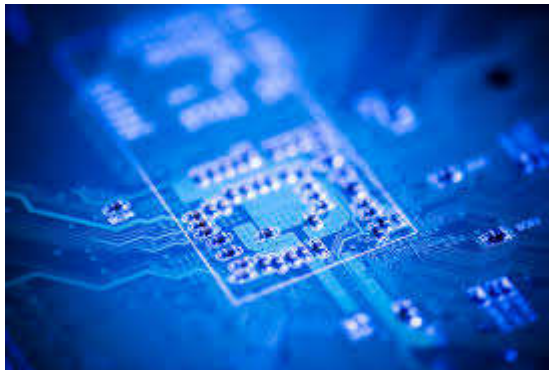
“نانوساختن” (Nanofabrication) همچنین در طراحی و ساخت مواد سبک وزن، پرقدرت و مقاوم در برابر حرارت، مورد نیاز برای هواپیماها، راکت ها، ایستگاه های فضایی و سکوها ای اکتشافی سیاره ای یا خورشیدی، تعیین کننده است. همچنین استفاده روزافزون از سیستم های کوچک شده تمام خودکار، منجر به پیشرفتهای شگرفی در فناوری ساخت و تولید خواهد شد. این مساله با توجه به اینکه محیط فضا، نیروی جاذبه کم و خلا بالا دارد، موجب توسعه نانو ساختارها و سیستم های نانو - که ساخت آنها در زمین ممکن نیست - در فضا خواهد شد.

#### ۵- کاربرد ریزذره ها در صنایع نظامی و امنیت ملی:



برخی کاربردهای دفاعی ریز ذره ها عبارتند از: تسلط اطلاعاتی از طریق نانو الکترونیک پیشرفته بعنوان یک قابلیت مهم نظامی ، امکان آموزش موثرتر نیرو، به کمک سیستمهای واقعیت مجازی پیچیده تر حاصله از الکترونیک نانو ساختاری ، استفاده بیشتر از اتوماسیون و نانوربات های پیشرفته برای جبران کاهش نیروی انسانی نظامی، کاهش خطر برای سربازان و بهبود کارایی خودروهای نظامی ، دستیابی به کارایی بالاتر (وزن کمتر و قدرت بیشتر) مورد نیاز در صحنه های نظامی و در عین حال تعداد دفعات نقص فنی کمتر و هزینه کمتر در عمر کاری تجهیزات نظامی ، پیشرفت در امر شناسایی و در نتیجه مراقبت عوامل شیمیایی، زیستی و هسته ای ، بهبود طراحی در سیستمهای مورد استفاده در کنترل و مدیریت عدم تکثیر سلاحهای هسته ای ، تلفیق ابزارهای نانو و میکرومکانیکی جهت کنترل سیستمهای دفاع هسته ای . در بسیاری موارد، فرصتهای اقتصادی و نظامی مکمل هم هستند. کاربردهای درازمدت نانو تکنولوژی در زمینه های دیگر، پشتیبانی کننده امنیت ملی است و بالعکس.

## ۶- کاربرد نانو تکنولوژی در صنعت الکترونیک

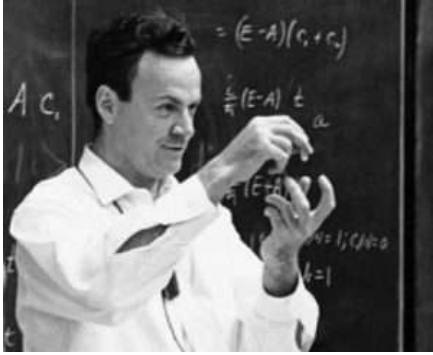


فناوری نانو در صنعت

ذخیره سازی اطلاعات در مقیاس فوق العاده کوچک، با استفاده از این فناوری می توان ظرفیت ذخیره سازی اطلاعات را در حد ۱۰۰۰ برابر یا بیشتر افزایش دهد و نهایتاً به ساخت ابزارهای ابرمحاسباتی به کوچکی یک ساعت مچی منتهی شود. ظرفیت نهایی ذخیره اطلاعات به حدود یک ترابایت در هر اینچ ربع برسد، و این امر موجب می شود که ذخیره سازی ۵۰ عدد DVD یا بیشتر در یک هارد دیسک با ابعاد یک کارت اعتباری شود. ساخت تراشه ها در اندازه های فوق العاده کوچک به عنوان مثال در اندازه های ۳۲ تا ۹۰ نانو متر، تولید دیسک های نوری ۱۰۰ گیگا بایتی در اندازه های کوچک نیز می باشد.

## تاریخچه فناوری نانو در جهان

چهل سال پیش Richard Feynman ، متخصص کوانتوم نظری و دارنده جایزه نوبل، در سخنرانی معروف خود در سال ۱۹۵۹ با عنوان ” آن پایین فضای بسیاری هست “ (The i s plent y of roo m i n t he bot t om) به بررسی بعد رشد نیافته علم مواد پرداخت. وی در آن زمان اظهار داشت : ” اصول فیزیک، تا آنجایی که من توانایی فهمش را دارم، بر خلاف امکان ساختن اتم به اتم چیزها حرفی نمی زنند. ” او فرض را بر این قرار داد که اگر دانشمندان فرا گرفته اند که چگونه ترانزیستورها و دیگر سازه ها را با مقیاسهای کوچک بسازند، پس ما خواهیم توانست که آنها را کوچک و کوچک تر کنیم. در واقع آنها به مرزهای حقیقی شان در لبه های نامعلوم کوانتوم نزدیک خواهند بود به طوری که یک اتم را در مقابل دیگری به گونه ای قرار دهیم که بتوانیم کوچکترین محصول مصنوعی و ساختگی ممکن را ایجاد کنیم.



با استفاده از این فرمهای بسیار کوچک چه وسایلی می توانیم ایجاد کنیم؟

**Feynman** (مخترع نانو تکنولوژی) در ذهن خود یک "دکتر مولکولی" تصور کرد که صدها بار از یک سلول منحصر به فرد کوچکتر است و می تواند به بدن انسان تزریق شود و درون بدن برای انجام کاری یا مطالعه و تایید سلامتی سلولها و یا انجام اعمال ترمیمی و به طور کلی برای نگهداری بدن در سلامت کامل به سیر پردازد. در بحبویه سالهای صنعتی کلمه "بزرگ" از اهمیت ویژه ای برخوردار بود. مثل علوم بزرگ، پروژه های مهندسی بزرگ و غیره حتی کامپیوترها در دهه ۱۹۵۰ تمام طبقات ساختمان را اشغال می کردند. ولی از وقتی **Feynman** نظرات و منطق خود را بازگو کرد، جهان روندی به سوی کوچک شدن در پیش گرفت. **Marvin Minsky** تفکرات بسیار باروری داشت که می توانست به اندیشه های **Feynman** قوت ببخشد. **Minsky** پدر یابنده هوش های مصنوعی دهه ۷۰-۱۹۶۰ جهان را در تفکراتی که مربوط به آینده می شد، رهبری می کرد. در اواسط دهه ۷۰، **Eric Drexler** که یک دانشجوی فارغ التحصیل بود، **Minsky** را به عنوان استاد راهنما جهت تکمیل پایان نامه اش انتخاب کرد و او نیز این مسئولیت را بر عهده گرفت. **Drexler** سبب به وسایل بسیار کوچک **Feynman** علاقه مند شده بود و قصد داشت تا در مورد تواناییهای آنها به کاوش پردازد.

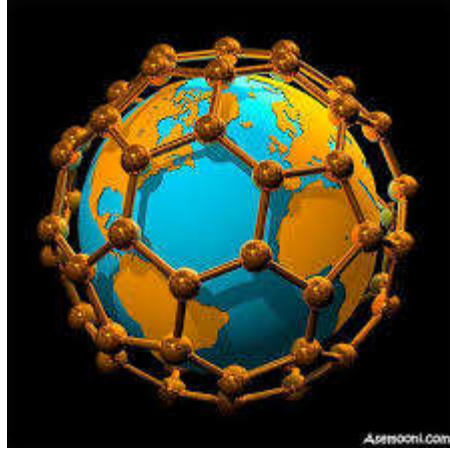
**Minsky** نیز با وی موافقت کرد. **Drexler** در اوایل دهه ۸۰، درجه استادی خود را در رشته علوم کامپیوت



در دریافت کرده بود و گروهی از دانشجویان را به صورت انجمنی به دور خود جمع نموده بود. او افکار جوانترها را با یک سری ایده ها که خودش "نانوتکنولوژی" نامگذاری کرده، مشغول می داشت. **Drexler** اولین مقاله علمی خود را در مورد نانو تکنولوژی مولکولی (**MNT**) در سال ۱۹۸۱ ارائه داد. او کتاب **Engines of Creativity: The Coming Era of Nanotechnology** را در سال ۱۹۸۶ به چاپ رساند. **Drexler** تنها درجه دکتری در نانو تکنولوژی را در سال ۱۹۹۱ از دانشگاه **MIT** دریافت داشت. او یک پیشرو در طرح نانو تکنولوژی است و هم اکنون رئیس استیتو **Research Fellow and Foresight** می باشد.

تعیین بودجه های کلان در کشورهای صنعتی برای تحقیقات در زمینه نانو تکنولوژی

بسیاری از کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه (در حدود ۳۰ کشور)، برنامه هایی را در سطح ملی برای پشتیبانی از فعالیتهای تحقیقاتی و صنعتی نانو تکنولوژی تدوین و اجرا می نمایند.



نانوتکنولوژی

زیرا ریزدنه ها به عنوان انقلابی در شرف وقوع، آینده اقتصادی کشورها و جایگاه آنها در جهان را تحت تاثیر جدی قرار خواهد داد و این مساله در این کشورها توسط صاحب نظران و محققان تبیین شده و برای مدیران اجرایی به صورت یک امر شفاف و قطعی درآمده است. در بخشی از این کشورها، در یکی دو سال اخیر تحرکات شدیدی از طرف دولتها برای سرعت بخشیدن به توسعه نانوتکنولوژی صورت گرفته و فعالیتهایی که تا قبل از این به صورت خودجوش توسط محققان انجام می گرفته است، با تشویق و حمایت های مستقیم دولت ادامه یافته اند که در این قسمت نمودار ستونی میزان سرمایه گذاری دولت آنها آورده شده است:

اهمیت مطرح شدن طرح

همانگونه که اشاره شد بسیاری از کشورهای پیشرفته و در حال پیشرفت، برنامه هایی را برای پشتیبانی از فعالیتهای تحقیقاتی و صنعتی نانوتکنولوژی تدوین و اجرا می نمایند. اما یک سوال مهم برای کشور ما و بسیاری از کشورها که هنوز به نانوتکنولوژی به عنوان تمدن آینده علمی توجه کافی نکرده اند، این است که آیا باید با این روند همراه شد یا نه؟ توجه به فضای بسیار بزرگ و در حال ایجاد نانوتکنولوژی و حجم وسیع فعالیتهای مربوط به آن در دنیا، این باور را به انسان القاء می کند که دیر یا زود باید آینده را دید و برای ورود به آن اقدام نمود.

### ۱) ورود کشورها به عرصه نانوتکنولوژی اجتناب ناپذیر است.

بسیاری از صاحب نظران و محققان، نانوتکنولوژی را مساوی آینده دانسته اند. به عنوان نمونه کمیته مشاوران رئیس جمهور آمریکا در علوم و فناوری در تایید برنامه ملی نانو فناوری برای سال ۲۰۰۱، از نانوتکنولوژی به عنوان محور آینده جهان یاد می کند. به دلیل تاثیرات این فناوری بر اکثر فناوریهای موجود، عقیده صاحب نظران این است که متخصصان رشته های مختلف بدون گرایش به مباحث مقیاس نانو در دهه های آینده فرصتی برای رشد نخواهند داشت و شکوفایی بسیاری از فناوریهای مهم از جمله فناوری اطلاعات و بیوتکنولوژی به عنوان دو دستاورد بسیار عظیم قرن بیستم بدون بهره گیری از نانوتکنولوژی دچار اختلال خواهند شد. از این جهت این مسئله برای دانشگاهیان، محققان و مسوولان هر کشور امری حیاتی است.

### ۲) دلایل اساسی ضرورت ورود کشور به عرصه نانوتکنولوژی

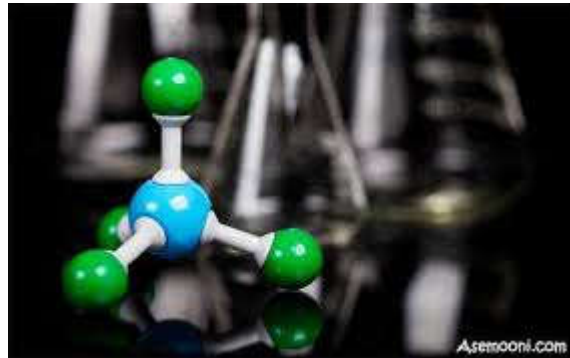
علاوه بر موضوع فوق، می توان دلایل زیر را برای اجتناب ناپذیری ورود کشورهایی چون ایران اقامه نمود:

– تاثیر اساسی نانوتکنولوژی در رشد و پیشرفت بسیاری از فناوریها

ماهیت فرارشته ای علوم و فناوری نانو به عنوان توانمندی تولید مواد، ابزارها و سیستمهای جدید با دقت اتم و مولکول، موجب تعریف کاربردهای بسیاری زیادی در عرصه های مختلف علمی و صنعتی شده است. برای نانوتکنولوژی کاربردهای بسیاری را در حوزه های دارو و غذا و بهداشت، درمان بیماریها، محیط زیست، انرژی، الکترونیک، کامپیوتر و اطلاعات، مواد، ساخت و تولید، هوافضا، بیوتکنولوژی و کشاورزی و امنیت ملی و دفاع بر شمرده اند. به همین دلیل بر تمام فناوریها تاثیر گذاشته و دیر یا زود باید شاهد محصولات آنها بود. به عنوان نمونه در بخش پزشکی و بهداشت، یک زمینه کاری بسیار مهم، سیستم توزیع دارو در داخل

بدن می‌باشد. مصرف دارو در حال حاضر به صورت حجمی است در حالی که سلولهای خاصی از بدن نیازمند آن می‌باشند. در روش جدید دارو با وسایل تزریق متفاوت با امروزه به صورت مستقیم به سمت سلولهای مشخص جهت‌گیری شده و دارو به محل نیاز تحویل داده می‌شود. با همین مکانیزم، بیماریهای بزرگ و کوچک در آغاز شکل‌گیری قابل تشخیص و درمان خواهند بود. یا در بخش مواد، پروژه‌هایی در دست کار می‌باشد که موادی با وزن بسیار کم و خواص بسیار مناسب تولید شوند. کاربرد این مواد در ساختمان، خودرو، هواپیما و بسیاری از ملزومات زندگی انسانها دیده خواهد شد. بنابراین عرصه بسیار وسیع نانوتکنولوژی که زندگی انسانها را نیز در بر خواهد گرفت، خود القاء‌کننده این نتیجه خواهد بود که نمی‌توان به روی آن چشم بست.

– تاثیر نانوتکنولوژی بر امنیت جهانی



تکنولوژی نانو

از نظر دفاعی، نانوتکنولوژی برای کشورها، هم فرصت است هم تهدید. به لحاظ کاربردهای بسیار زیادی که این فناوری می‌تواند در امور نظامی داشته باشد، گرایش زیادی در بخش دفاعی کشورها به تحقیق و توسعه نانوتکنولوژی صورت گرفته است. این کاربردها از لباسهای مانع خطر تا پرندهای بسیار کوچک، تجهیزات اطلاعاتی و بسیاری موارد دیگر است که هم‌اکنون با حمایت وزارتخانه‌های دفاع کشورهایی چون آمریکا، ژاپن و برخی کشورهای اروپایی به صورت پروژه‌های تحقیقاتی در حال انجام هستند. از این جهت این فناوری برای کشورها یک تهدید محسوب می‌شود. اما برای کشورهایی که بتوانند با استفاده از روند موجود، جایگاهی را در آینده امنیت جهانی برای خود در نظر بگیرند، یک فرصت خواهد بود. با توجه به اینکه این کاربردها بسیار متنوع هستند، هر کشوری می‌تواند زمینه‌ای را برای پیشگامی در جهان سهم خود نماید و در آینده رقابتهای بین‌المللی نقشی داشته باشد.

– شکل‌گیری بازارهای بسیار بزرگ

شواهد موجود نشان می‌دهد که درصد بالایی از بازارهای محصولات مختلف متکی بر نانوتکنولوژی خواهد بود و به همین دلیل دولت‌ها و شرکتهای بزرگ و کوچک به دنبال کسب جایگاهی برای خود در این بازارها هستند. میهیل روکو، رئیس کمیته علوم و فناوری نانو در ریاست‌جمهوری آمریکا طی مقاله‌ای در ماه می سال ۲۰۰۱، پتانسیل نانوتکنولوژی برای تغییر چشمگیر در اقتصاد جهانی را یادآوری نموده است. بر مبنای پیش‌بینی وی و بخش دیگری از صاحب‌نظران در ده الی ۱۵ سال آینده نانوتکنولوژی بازار نیمه‌هادی را به طور کامل تحت تاثیر قرار خواهد داد. خبرهایی نیز که اخیراً از شرکتهای اصلی سازنده پردازنده‌های کامپیوتر در آمریکا و ژاپن منتشر شده است، از ورود پردازنده‌های حاوی یک میلیارد نانوترانزیستور تا قبل از ۱۰ سال آینده حکایت دارد. به عنوان مثال شرکت اینتل اعلام نموده است که در سال ۲۰۰۷ پردازنده‌های متکی بر نانوترانزیستور را با قدرت و سرعت بسیار بیشتر و مصرف کمتر نسبت به آخرین دستاوردهای امروزی نیمه‌هادی‌ها وارد بازار خواهد کرد در بخش دارو نیز پیش‌بینی شده است تا ۱۰ الی ۱۵ سال آینده نیمی از این صنعت متکی بر نانوتکنولوژی خواهد بود که خود نیاز به وسایل تزریق جدید و آموزشهای پزشکی روزآمد خواهد داشت یا در مورد موادشیمیایی، فقط ذکر بازار ۱۰۰ میلیارد دلاری کاتالیست‌ها که تا ۱۰ سال آینده به طور کامل متکی بر کاتالیستهای نانو ساختاری خواهد بود برای نشان دادن اهمیت بحث کافی است. از هم‌اکنون بازار بزرگی برای بکارگیری مواد جدید در محصولات فعلی در حال شکل‌گیری است. موادی که می‌توانند خواص جدید و فوق‌العاده‌ای به

محصولات موجود بخشیده و موجب کاهش قیمت آنها شوند. به عنوان نمونه نانولوله‌های کربنی (Carbon Nanotubes) با وزن بسیار کمتر و استحکام بسیار بیشتر نسبت به موادی چون فولاد، بخش زیادی از صنایع را در آینده تحت تاثیر قرار خواهد داد. در کنار این پیش‌بینی‌ها، این سوال باید مطرح شود که جایگاه کشورهایی که به نانو تکنولوژی دسترسی ندارند، در بازارهای آینده و اقتصاد جهانی چه خواهد بود. با توجه به اینکه سهم هر کشور یا بنگاه در زمان شکل‌گیری یک بازار تثبیت می‌شود، زمان سرمایه‌گذاری برای رسیدن به جایگاه مناسب، همین امروز است.

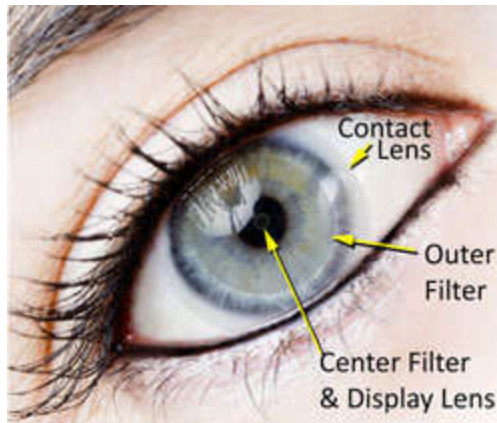
ماخذ:

- سایت کمیته مطالعات سیاست نانو تکنولوژی. [www.irannano.org](http://www.irannano.org)
- نانو تکنولوژی، آینده تکنولوژی آفرینش، انجمن علمی دانشجویی دانشکده فنی دانشگاه تهران.
- سیاست‌گذاری علم و تکنولوژی (مطالعه موردی نانو تکنولوژی در ایران)، دکتر قاضی نوری.
- مجموعه مقالات ۰ اولین همایش نانو تکنولوژی، کمیته مطالعات سیاست نانو تکنولوژی.
- پیام دکتر عارف به اولین همایش نانو تکنولوژی، اسفند ۱۳۸۰

در دنیا هر روز اختراعات زیادی در عرصه نانو انجام می‌شود که در ادامه به بررسی ۱۰ نمونه برتر در عرصه جهانی می‌پردازیم:

### - لنزهای چشمی و واقعیت مجازی

شرکت "آی اپتیک (i Optik)" فعال در عرصه فناوری‌های نانو در آمریکا موفق به توسعه لنزهای تماسی شد که می‌توانند به جای هدست‌های بزرگ واقعیت مجازی به کار گرفته شوند، بدون آنکه هیچ گونه تاثیری در دید فرد داشته باشند.



### - حسگرهای نانو برای تشخیص حمله قلبی

محققان "دانشگاه صنعتی کالیفرنیا (Caltech)" موفق به طراحی نانوحسگرهایی شده‌اند که می‌تواند حمله قلبی را پیش از وقوع آن تشخیص دهد. این فناوری هم می‌تواند سبب نجات جان بیماران شده و همچنین در هزینه‌ها صرفه‌جویی کند. ابعاد آخرین نسخه این تراشه تنها ۹۰ میکرون است.

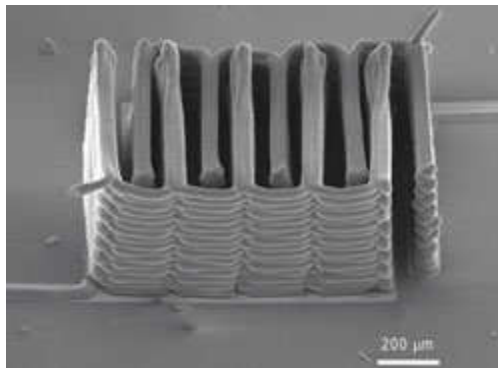
### - نانوماده‌ای برای مقابله با باکتری‌ها

محققان استرالیایی و اسپانیایی موفق شدند با الهام از نوعی سنجاقک و با استفاده از "سیلیسیم سیاه (Black Silicon)" نانوماده‌ای طراحی کنند که سطح آن شبیه بال‌های سنجاقک استرالیایی موسوم به "wandering" است. این نانوماده با توجه به داشتن سطح عاج‌مانند می‌تواند از رشد باکتری‌ها جلوگیری کند.



#### ۴- باتری های چاپ سه بعدی نانویی

محققان دانشگاه هاروارد و دانشگاه ایلی نوی با استفاده از چاپگرهای سه بعدی موفق به طراحی باتری هایی با طول یک میلی متر شدند.



کاربرد این باتری های نانویی در مواردی همچون مهندسی پزشکی و توسعه حسگرهای زیستی و ابزارهای ردیاب درمان است که می توانند روی پوست بدن تعبیه شوند.

#### ۵- ربات نانویی جراحی چشم

محققان در "موسسه فناوری زوریخ (ETHZürich)" موفق شدند یک نانوبات را توسعه دهند که می تواند برای انجام یک عمل جراحی دقیق در چشم تعبیه شده و با دقتی مثال زدنی دوزهای دارویی مورد نیاز را به بافت چشم تزریق کند. قطر این ربات جراح تنها ۲۸۵ میکرون است.

#### ۶- تراشه فوق منعطف نانویی

محققان در "موسسه فناوری زوریخ (ETHZürich)" موفق به توسعه یک تراشه الکترونیکی نانویی شدند که می تواند با انعطاف مثال زدنی به دور یک تار مو بپیچد.

این نانوتراشه می تواند در فناوری های پوشیدنی و ابزارهای کاربردی در عرصه پزشکی به کار گرفته شود.



در حال حاضر بیشترین کاربرد این نانوتراشه ها در تولید چشم مصنوعی و همچنین نظارت بر بیماری آب سیاه چشم است.

#### ۷- نانوالکترودهای زیست تخریب پذیر



محققان دانشگاه "کارنگی ملون (Carnegie Mellon)" آمریکا با استفاده از جوهر ماهی "سپیداج (Cuttlefish)" موفق شدند نوعی ماده شیمیایی و یک نانو ساختار برای نیرودهی به وسایل الکترونیکی بلعیدنی طراحی کنند.



#### ۸- استفاده از نانوذرات برای مبارزه با سلول‌های سرطانی

محققان "موسسه فناوری ماساچوست (MIT)" نانوذراتی را طراحی کردند که علاوه بر حمل داروهای ضد سرطان مانند دوکسورابیسین، رشته‌های کوتاه RNA را نیز حمل می‌کند که ژن‌هایی را که سلول‌های سرطانی از آنها برای فرار از دارو استفاده می‌کنند، غیر فعال می‌کند.

از این نانوذرات می‌توان در درمان نوع تهاجمی سرطان پستان استفاده کرد.

#### ۹- نانوذرات نقره برای کشتن میکروب‌ها

محققان موسسه تحقیقاتی "ویلسون" در واشنگتن موفق با تولید نانوذرات نقره‌ای شدند که از آنها می‌توان در همه چیز از خمیردندان گرفته تا پوشاک استفاده کرد. این ذرات می‌توانند با باکتری‌ها مقابله کنند.

#### ۱۰- توسعه دستگاه‌های تست تنفس با استفاده از فناوری نانو

محققان دانشگاه "نیوانگلند (New England)" در آمریکا موفق به طراحی یک دستگاه تست تنفس برای بیماران دیابتی شدند که از حسگرهای نانو برای تشخیص سطوح استون موجود در تنفس بیماران بهره می‌گیرد.



با توجه به این ۱۰ مورد کاملاً مشخص است که این فناوری نو، پای خود را به تمام عرصه‌ها باز کرده است و با استفاده از آن می‌توان به پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای دست یافت.

طبق آمار در سال ۲۰۱۴ حدود بیش از ۱۰ درصد مقالات علمی جهان به عرصه نانوفناوری مربوط بوده و کشورهای زیادی در این زمینه فعال هستند.

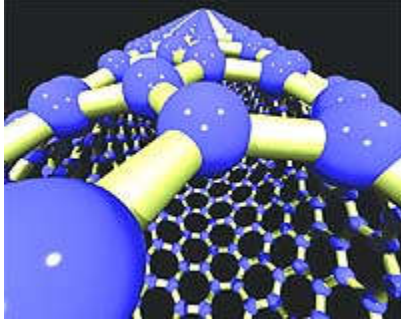
از نظر تعداد مقالات ثبت شده در سال گذشته، ایران دارای رتبه اول است و در رده‌بندی کلی رتبه ششم را به خود اختصاص داده است. در ادامه، رده‌بندی جهانی در عرصه نانو فناوری را مشاهده می‌کنید.

Rank	Country	Nano-articles	Share (%)
1	China	47,455	34.51
2	USA	22,337	16.25
3	India	11,066	8.05
4	South Korea	8,386	6.1
5	Germany	7,963	5.79
6	Iran	7,583	5.52
7	Japan	6,952	5.06
8	France	5,313	3.86
9	UK	5,038	3.66
10	Spain	4,178	3.04
11	Russia	4,124	3.0
12	Italy	3,901	2.84
13	Australia	3,406	2.48
14	Canada	3,018	2.19
15	Taiwan	2,831	2.06
16	Saudi Arabia	2,489	1.81
17	Brazil	2,471	1.8
18	Poland	2,300	1.67
19	Singapore	2,170	1.58
20	Turkey	2,056	1.5

#### مقدمه

نانو تکنولوژی مطالعه ذرات در مقیاس اتمی برای کنترل آنهاست. هدف اصلی اکثر تحقیقات نانو تکنولوژی شکل دهی ترکیبات جدید یا ایجاد تغییراتی در مواد موجود است. نانو تکنولوژی در الکترونیک، زیست شناسی، ژنتیک، هوانوردی و حتی در مطالعات انرژی بکار برده می‌شود.





در نیم قرن گذشته شاهد حضور حدود پنج فناوری عمده بودیم، که باعث پیشرفتهای عظیم اقتصادی در کشورهای سرمایه گذار و ایجاد فاصله شدید بین کشورهای جهان شد. متأسفانه در کشور ما بدلیل فقدان جرات علمی و عدم تصمیم گیری بموقع ، به این فرصتها پس از گذشت سالیان طولانی آن بها داده می شد که البته سودی هم برای ما به ارمغان نمی آورد، همچون فناوری الکترونیک و کامپیوتر در دو سه دهه گذشته که امروزه علیرغم توانائی دانشگاهی و داشتن تجهیزات آن ، هیچگونه حضور تجاری در بازارهای چند صد میلیاردی آن نداریم. فناوری نانو جدیدترین این فرصتهاست، که کشور ما باید برای حضور یا عدم حضور در آن خیلی سریع تصمیم خود را اتخاذ کند.

علم و فناوری نانو (نانو علم و نانو تکنولوژی) توانائی بدست گرفتن کنترل ماده در ابعاد نانومتری (ملکولی) و بهره برداری از خواص و پدیدههای این بعد در مواد ، ابزارها و سیستمهای نوین است. این تعریف ساده خود در برگیرنده معانی زیادی است. به عنوان مثال فناوری نانو با طبیعت فرا رشتهای خود ، در آینده در برگیرنده همه فناوریهای امروزی خواهد بود و به جای رقابت با فن آوریهای موجود ، مسیر رشد آنها را در دست گرفته و آنها را بصورت «یک حرف از علم» یکپارچه خواهد کرد. میلیونها سال است که در طبیعت ساختارهای بسیار پیچیده با ظرافت نانومتری (ملکولی) \_مثل یک درخت یا یک میکروب\_ ساخته می شود. علم بشری اینک در آستانه چنگ اندازی به این عرصه است، تا ساختارهایی بی نظیر بسازد که در طبیعت نیز یافت نمی شوند. فناوری نانو کاربردهای را به منصفه ظهور می رساند که بشر از انجام آن به کلی عاجز بوده است و پیامدهائی را در جامعه بر جا می گذارد که بشر تصور آنها را هم نکرده است .

به عنوان مثال:

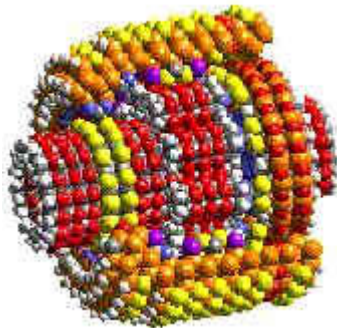
- ساخت مواد بسیار سبک و محکم برای مصارف مرسوم یا نو
  - ورشکستگی صنایع قدیمی همچون فولاد با ورود تجاری مواد نو
  - کاهش یافتن شدید تقاضا برای سوختهای فسیلی
  - همه گیر شدن ابر کامپیوترهای بسیار قوی ، کوچک و کم مصرف
  - سلاحهای سبکتر ، کوچکتر ، هوشمندتر ، دور بردتر ، ارزانتر و نامرئی تر برای رادار
  - شناسائی فوری کلیه خصوصیات ژنتیکی و اخلاقی و استعدادهای ابتلا به بیماری
  - ارسال دقیق دارو به آدرسهای مورد نظر در بدن و افزایش طول عمر
  - از بین بردن کامل عوامل خطرناک جنگ شیمیائی و میکروبی
  - از بین بردن کامل ناچیزترین آلایندههای شهری و صنعتی
  - سطوح و لباسهای همیشه تمیز و هوشمند
  - تولید انبوه مواد و ابزارهایی که تا قبل از این عملی و اقتصادی نبوده اند
  - و بسیاری از موارد غیر قابل پیش بینی دیگر!
- دکتر **Drexler** در همایش جهانی نظام علمی در زمینه نانوتکنولوژی اظهار کرده است: "در جهان اطلاعات ، تکنولوژیهای دیجیتالی کپی برداری را سریع ، ارزان ، کامل و عاری از هزینه بری یا پیچیدگی محتوایی نموده اند. حال اگر همین وضعیت در جهان ماده اتفاق بیافتد چه می شود. هزینه تولید یک تن تری بیت تراشه های RAM تقریباً "معادل با هزینه بری ناشی از تولید همان مقدار فولاد می شود."
- دکتر **Shalley** رئیس هیئت تحقیقاتی دانشگاه رایس و کاشف **Buckyballs** می گوید: "نانوتکنولوژی روند زیانبار ناشی از انقلاب صنعتی را معکوس خواهد کرد". در مقدمه مقاله نانوتکنولوژی که توسط آقایان **Peterson** و

Per gani t در سال ۱۹۹۳ نگاشته شده چنین آمده است: "تصور کنید قادرید با نوشیدن دارو که در آب میوه مورد علاقه‌تان حل شده است سرطان را معالجه کنید. یک ابر کامپیوتر را که به اندازه یک سلول انسان است در نظر بگیرید. یک سفینه فضایی ۴ نفره که به دور مدار زمین می‌گردد با هزینه‌ای در حدود یک خودروی خانوادگی تجسم کنید." موارد فوق، فقط تعداد محدودی از محصولات انتظار رفته از نانو تکنولوژی هستند. انسان در معرض یک انقلاب اجتماعی تسریع شده و قدرتمند است که ناشی از علم نانو تکنولوژی است. در آینده نزدیک گروهی از دانشمندان قادر به ساخت اولین آدم آهنی با مقیاس نانومتری می‌گردند که قادر به همانند سازی است. طی چند سال با تولید پنج میلیارد تریلیون نانو روبات، تقریباً تمامی فرآیندهای صنعتی و نیروی کار کنونی از رده خارج خواهند شد. کالاهای مصرفی به وفور یافت شده، ارزان، شیک و با دوام خواهند شد. دارو یک جهش سریع و کوانتومی را به جلو تجربه خواهد نمود. سفرهای فضایی و همانندسازی امن و مقرون به صرفه خواهند شد. به این دلایل و دلائلی دیگر، سبکهای زندگی روزمره در جهان بطور زیربنایی متحول خواهد شد و الگوی رفتاری انسانها تحت الشعاع این روند قرار خواهد گرفت.

### سه فناوری تسخیر کننده

از طرفی شاید بتوان گفت تسخیر کنندگان علم و فناوری آینده در سه گروه فناوری اطلاعات، نانو فناوری و زیست فناوری خلاصه می‌شوند. فرارگیری مقادیر و حجم زیادی از اطلاعات در فضایی کوچک از ابعاد همگرایی نانو فناوری و فناوری اطلاعات می‌باشد، از طرفی در زیست فناوری و یا به عبارتی برای زیست شناسان قرار گیری حجم زیادی از اطلاعات در یک فضای بسیار کوچک موضوعی بسیار آشنا می‌باشد. در کوچکترین سلول انسانی همه اطلاعات مربوط به یک موجود زنده از قبیل رنگ مو، رشد استخوان و عصبها وجود دارد. حتی در قسمت بسیار کوچکی از سلول به نام DNA که شامل حدوداً پنجاه اتم می‌باشد، همه این اطلاعات ذخیره می‌گردد (نه تنها سطح یا به عبارتی تعداد اتمها بلکه نحوه قرار گرفتن این زنجیره‌ها در ذخیره سازی اطلاعات زیستی اهمیت دارد). شاید یکی از علل همگرایی این فناوری و فناوری اطلاعات وجود همین مسائل مشترک این سه فناوری است.

### ابزارهای جدید برای کارهای ظریف



اگر شما از دانشمندان علوم سطح بپرسید که چه پیشرفتهای عمده دستگامی باعث شده‌اند تا نانو تکنولوژی در خطوط مقدم تحقیقات علوم فیزیکی قرار گیرد، تقریباً همه آنها به داستان میکروسکوپ پروب اسکن کننده (Scanning probe microscope) **SPM** در **SPM** یک پروب نانو سکوپ در ارتفاع ثابتی بر بالای بستری از اتمها حفظ می‌شود. این فاصله می‌تواند آنقدر کم باشد که الکترونهاى اتمهای تیرک و سطح باهم تعامل داشته باشند. این تعاملات می‌تواند آنقدر قوی باشد، که اتمها از جا کنده شده و به جای دیگری بروند) اشاره می‌کنند. علیرغم تازه واردگی به عرصه تحلیل دستگامی، استفاده از

میکروسکوپ تونل زنی اسکن کننده **STM**، **STM** (Scanning tunneling microscope) وسیله‌ای برای تهیه تصویر از اتمهای روی سطوح مواد، که نقش مهمی در درک توپوگرافی و خواص الکتریکی مواد و رفتار قطعات میکرو الکترونیکی دارند. **STM** برخلاف یک میکروسکوپ نوری، برای تهیه تصویر نیروهای الکتریکی را با یک پروب نازک شده به حد تیزی یک اتم آشکار می‌کند. پروب سطح را جاروب کرده، بی‌نظمیهای الکتریکی حاصل از پوسته‌های الکترونی یا ابر الکترونی پیرامون اتمها را به کمک یک کامپیوتر به تصویر مبدل می‌کند. به دلیل یک اثر مکانیک کوانتومی موسوم به «تونل زنی» الکترونها می‌توانند بسادگی از تیرک به سطح و بالعکس بجهند. درجه وضوح تصاویر در حدود **nm** یا کمتر است. از **STM** می‌توان برای جابجایی تک به تک اتمها و تهیه نقشه‌های پر وضوح از سطوح مادی استفاده کرد، میکروسکوپ نیروی اتمی (**AFM**) و دیگر تکنیکهای مشتق شده از این دو مورد اصلی در بسیاری از آزمایشگاهها، به دلیل حجم زیاد اطلاعاتی که از مقیاس نانومتر بدست می‌دهند، متداول و حتی

گریز ناپذیر شده است.

ریچارد فاینمن طی یک سخنرانی در همایش جامعه فیزیک آمریکا در ۱۹۵۹ در مؤسسه تکنولوژی کالیفرنیا که بعد در آنجا استاد فیزیک شد، ایده‌هایی بنیادی در زمینه کوچک سازی نوشتجات، مدارها و ماشینها ایراد کرد: "آنچه من می‌خواهم به شما بگویم، مسئله دستکاری و کنترل اشیاء در مقیاس کوچک است. تردیدی وجود ندارد که در نوک یک سوزن آنقدر جا هست که بتوان تمام دایره‌المعارف بریتانیکا را جا داد." فاینمن برای به تفکر واداشتن محققین و تأکید نمودن بر عقیده‌اش مبنی بر امکان فیزیکی چنین معجزه‌ای، جایزه‌هایی ۱۰۰۰ دلاری برای اولین افرادی که به اهداف مشخص شده‌ای در کوچک سازی کتابها و **موتورهای الکتریکی** دست یابند تعیین کرد. فاینمن تأکید کرد: "من در حال خلق ضد جاذبه نیستم که به فرض روزی اگر قوانین (فیزیک) آنچه ما می‌پنداریم، نبودند عملی شود. من صحبت از چیزی می‌کنم اگر قوانین آنچه ما می‌پنداریم باشند، عملی خواهد بود. ما به آن دست پیدا نکرده‌ایم چون خیلی ساده هنوز در صدد انجام آن نبوده‌ایم."

### نانو تکنولوژی از کجا آمده است؟

برای اولین بار ریچارد فاینمن برنده جایزه نوبل فیزیک پتانسیل نانو علم را در یک سخنرانی تکان دهنده با نام "در پایین اتاقهای زیادی وجود دارد"، مطرح کرد. فاینمن اصرار داشت، که دانشمندان ساخت وسائلی را، که برای کار در مقیاس اتمی لازم است، شروع کنند. این موضوع مسکوت ماند، تا اینکه اریک درکسلر (دانشجوی تحصیلات تکمیلی (M.T) ندای فاینمن را شنید و یک قالب کاری برای مطالعه "وسائلی که توانایی حرکت دادن اشیاء مولکولی و مکان آنها را با دقت اتمی دارند" ایجاد کرد، که در سپتامبر ۱۹۸۱ در مقاله‌ای با نام "**پروتئین** راهی برای تولید انبوه مولکولی ایجاد می‌کند" آن را ارائه داد. درکسلر آن را با کتابی بنام "**موتورهای خلقت**" دنبال کرد و توسعه مفهوم نانو تکنولوژی را همانند یک کوشش علمی ادامه داد. اولین نشانه‌های ثبت شده از این مفهوم نانو تکنولوژی تغییر مکان دادن اشیاء مولکولی، در سال ۱۹۸۹ بود، موقعی که دانشمندی در مرکز تحقیقات آلمادن **IBM** اتمهای منفرد گزرنون را روی صفحه نیکل حرکت داد، تا نام **IBM** را روی سطح نیکل نقش کند.

### وضعیت جهانی نانو تکنولوژی

از فناوری نانو به عنوان "**رنسانس فناوری**" و "**روان کننده جریان سرمایه گذاری**" یاد می‌شود. ورود محصولات متکی بر این فناوری جهشی بس عظیم در رفاه و کیفیت زندگی و تواناییهای دفاعی و زیست محیطی به همراه خواهد داشت و موجب بروز جابجاییهای بزرگ اقتصادی خواهد شد. هم اکنون بخشهای دولتی و خصوصی کشورهای مختلف جهان شامل ژاپن، آمریکا، اتحادیه اروپا، چین، هند، تایوان، کره جنوبی، استرالیا، اسرائیل و روسیه در رقابتی تنگاتنگ بر سر کسب پیشتازی جهانی در لاقط یک حوزه از این فناوری به سر می‌برند. هم اکنون روی هم رفته حدود ۳۰ کشور دنیا در زمینه فناوری نانو دارای "برنامه ملی" یا در حال تدوین آن هستند، و طی پنج سال گذشته بودجه تحقیق و توسعه در امر فناوری نانو را به ۳.۵ برابر افزایش داده‌اند. کشورهای ژاپن و آمریکا نیز فناوری نانو را اولین اولویت کشور خود در زمینه فناوری اعلام کرده اند.

### تفاوت بین نانو علم و نانو تکنولوژی چیست؟

نانو علم صرفاً تحقیق است، ولی نانو تکنولوژی کاربرد تحقیقات برای حل مسائل و ساخت مواد جدید است.

### آیا نانو تکنولوژی خیالی تر از علم است؟

از موقعی که اولین مقاله در دهه گذشته منتشر شد، از نانو تکنولوژی همانند چوبدست سحر آمیزی برای ساخت کودکان طراح تا ماشینهای تولید اکسیژن برای استعمار کره مریخ، تصور می‌شد. هیجانانگیز از واقعیات جلوتر بود، اما پیشرفت واقعی با مسائلی پیش پا افتاده شروع شد. چند سال پیش محققین در دانشگاههای کالیفرنیا، رایس و **MIT** موفق به ساخت نانو ذراتی شدند، که به دانشمندان کمک می‌کردند. تعدادی از اساتید این دانشگاهها شرکتهایی تأسیس کردند، که وسایل مورد نیاز برای تحقیقات مقیاس نانو را می‌ساختند. اکنون آنها به شدت دنبال حفاظت کارهایشان از طریق ثبت اختراع هستند، تا زمینه تولید فرآیندهایشان را فراهم کنند. کاربردهای علمی نانو علم هنوز کم است. اما مقداری از تولیدات اولیه اکنون وارد بازار می‌شوند.

## کارهای علمی انجام شده بوسیله نانو تکنولوژی چیست؟

بیشترین کار علمی روی ایجاد تغییراتی در مواد شیمیایی یا نقشه برداری از ترکیبات زیستی، مانند DNA و سلولهای سرطانی است. بعضی از اولین محصولات تجاری، بهبود تولیدات شیمیایی کنونی یا روشهای پزشکی است.

### مباحث مرتبط با عنوان

- اتم
- انقلاب نانو تکنولوژی
- نانو تکنولوژی در پزشکی
- فناوری نانو
- مکانیک کوانتوم
- مولکول
- نانو بیولوژی
- نانو تکنولوژی

منبع: [www.sharghi-an.com](http://www.sharghi-an.com)

نانو تکنولوژی چیست؟ نانو تکنولوژی تولید کارآمد مواد و دستگاهها و سیستمها با کنترل ماده در مقیاس طولی نانومتر، و بهره برداری از خواص و پدیده های نوظهوری است که در مقیاس نانو توسعه یافته اند. یک نانومتر چقدر است؟ یک نانومتر یک میلیاردم متر (۹-۱۰ m) است. این مقدار حدوداً چهار برابر قطر یک اتم است. مکعبی با ابعاد ۲/۵ نانومتر ممکن است حدود ۱۰۰۰ اتم را شامل شود. کوچکترین IC های امروزی با ابعادی در حدود ۲۵۰ نانومتر در هر لایه به ارتفاع یک اتم، حدود یک میلیون اتم را در بردارند. در مقایسه یک جسم نانومتری با اندازه ای حدود ۱۰ نانومتر، هزار برابر کوچکتر از قطر یک موی انسان است. امکان مهندسی در مقیاس مولکولی برای اولین بار توسط ریچارد فاینمن (R Feynman)، برنده جایزه نوبل فیزیک، مطرح شد. فین من طی یک سخنرانی در انستیتو تکنولوژی کالیفرنیا در سال ۱۹۵۹ اشاره کرد که اصول و مبانی فیزیک امکان ساخت اتم به اتم چیز ها را رد نمی کند. وی اظهار داشت که می توان با استفاده از ماشین های کوچک ماشین هایی به مراتب کوچک تر ساخت و سپس این کاهش ابعاد را تا سطح خود اتم ادامه داد. همین عبارت های افسانه وار فاینمن من راهگشای یکی از جذاب ترین زمینه های نانو تکنولوژی یعنی ساخت روبات هایی در مقیاس نانو شد. در واقع تصور در اختیار داشتن لشکری از نانوماشین هایی در ابعاد میکروب که هر کدام تحت فرمان یک پردازنده مرکزی هستند، هر دانشمندی را به وجد می آورد. در رویای دانشمندانی مثل جی استورس هال (J. S. orrs Hal l) و اریک درکسلر (E. Dr exler) این روبات ها یا ماشین های مونتاژکن کوچک تحت فرمان پردازنده مرکزی به هر شکل دلخواهی درمی آیند. شاید در آینده ای نه چندان دور بتوانید به کمک اجرای برنامه ای در کامپیوتر، تختخوابتان را تبدیل به اتومبیل کنید و با آن به محل کارتان بروید. چرا این مقیاس طول اینقدر مهم است؟ خواص موجی شکل (مکانیک کوانتمی) الکترونیهای داخل ماده و اثر متقابل اتمها با یکدیگر از جابجایی مواد در مقیاس نانومتر اثر می پذیرند. با تولید ساختارهایی در مقیاس نانومتر، امکان کنترل خواص ذاتی مواد از جمله دمای ذوب، خواص مغناطیسی، ظرفیت بار و حتی رنگ مواد بدون تغییر در ترکیب شیمیایی بوجود می آید. استفاده از این پتانسیل به محصولات و تکنولوژیهای جدیدی با کارایی بالا منتهی می شود که پیش از این میسر نبود. نظام سیستماتیک ماده در مقیاس نانومتری، کلیدی برای سیستمهای بیولوژیکی است. نانو تکنولوژی به ما اجازه می دهد تا اجزاء و ترکیبات را داخل سلولها قرار داده و مواد جدیدی را با استفاده از روشهای جدید خود\_اسمبلی بسازیم. در روش خود\_اسمبلی به هیچ روبات یا ابزار دیگری برای سرهم کردن اجزاء نیازی نیست. این ترکیب پر قدرت علم مواد و بیوتکنولوژی به فرایندها و صنایع جدیدی منتهی خواهد شد. ساختارهایی در مقیاس نانو مانند نانوذرات و نانولایه ها دارای نسبت سطح به حجم بالایی هستند که آنها را برای استفاده در مواد کامپوزیت، واکنشهای شیمیایی، تهیه دارو و ذخیره انرژی ایده ال می سازد. سرامیک های نانو ساختاری غالباً سخت تر و غیر شکننده تر از مشابه مقیاس میکرونی خود هستند.

کاتالیزورهای مقیاس نانو راندمان واکنشهای شیمیایی و احتراق را افزایش داده و به میزان چشمگیری از مواد زائد و آلودگی آن کم می کنند. وسایل الکترونیکی جدید، مدارهای کوچکتر و سریعتر و ... با مصرف خیلی کمتر می توانند با کنترل واکنش ها در نانو ساختار بطور همزمان بدست آیند. اینها تنها اندکی از فواید و مزایای تهیه مواد در مقیاس نانومتر است.

### منافع نانو تکنولوژی چیست؟

مفهوم جدید نانو تکنولوژی آنقدر گسترده و ناشناخته است که ممکن است روی علم و تکنولوژی در مسیرهای غیرقابل پیش بینی تأثیر بگذارد. محصولات موجود نانو تکنولوژی عبارتند از: لاستیکهای مقاوم در برابر سایش که از ترکیب ذرات خاک رس با پلیمرها بدست آمده اند، شیشه هایی که خودبخود تمیز میشوند، مواد دارویی که در مقیاس نانو ذرات درست شده اند، ذرات مغناطیسی باهوش برای پمپهای مکنده و روان سازها، هد دیسکهای لیزری و مغناطیسی که با کنترل دقیق ضخامت لایه ها از کیفیت بالاتری برخوردارند، چاپگرهای عالی با استفاده از نانو ذرات با بهترین خواص جوهر و رنگ دانه و ... قابلیت های محتمل تکنیکی نانو تکنولوژی عبارتند از: ۱- محصولات خوداسمبل ۲- کامپیوترهایی با سرعت میلیاردها برابر کامپیوترهای امروزی ۳- اختراعات بسیار جدید ( که امروزه ناممکن است) ۴- سفرهای فضایی امن و مقرون به صرفه ۵- نانو تکنولوژی پزشکی که در واقع باعث ختم تقریبی بیماریها، سالخوردگی و مرگ و میر خواهد شد. ۶- دستیابی به تحصیلات عالی برای همه بچه های دنیا ۷- احیاء و سازماندهی اراضی و ...

### نانو تکنولوژی در جهان :

دنیا ی تکنولوژی همیشه در حال تغییر و تحول بوده است، اما بعضی از این تحولات تنها در یک زمینه خاص از تکنولوژی نیست بلکه حوزه وسیعی از تکنولوژیها را شامل می شود. صاحب نظران معتقدند، نانو تکنولوژی از جمله این تحولات را رقم خواهد زد و از این رو، رقابت سختی بین کشورها بر سر آن به وجود آمده است. «ام. س. روکو» مشاور ارشد نانو تکنولوژی بنیاد ملی علوم و رییس کمیته فرعی علوم، مهندسی و فناوری نانو (NSET)، وابسته به شورای ملی علوم و فناوری امریکا مستقر در ریاست جمهوری، طی مقاله ی چشم انداز آینده نانو تکنولوژی و فضای تحقیق و توسعه حاکم بر آن در جهان را تبیین می کند. در ادامه، چکیده این مقاله و نکات برگزیده آن آورده شده است که می تواند در فرصتی کوتاه آشنایی کلی با وضعیت نانو تکنولوژی در جهان را ایجاد کند. بر مبنای گزارشهای رسیده از سازمانهای دولتی در کشورهای مختلف، میزان سرمایه گذاری آنها در تحقیق و توسعه نانو تکنولوژی در جهان، بین سالهای ۱۹۹۷ تا ۲۰۰۱، ۳۱۵ برابر افزایش یافته که بیشترین افزایش مربوط به سال ۲۰۰۱ با نرخ ۹۰ درصد است.

امروزه دانشمندان به شبکه گسترده های از اکتشافات وارد شده اند، به گونه ای که نمی توان عرصه هایی را در علوم فیزیک، زیست شناسی و مهندسی دست نخورده دانست. صنعت دریافته است که نانو تکنولوژی مزیت رقابتی ایجاد خواهد کرد و تخمین زده می شود تا ۱۰ الی ۱۵ سال آینده، تولید سالانه صنعتی نانو تکنولوژی در سطح جهان به یک تریلیون دلار خواهد رسید. که این میزان تولید به حدود ۲ میلیون نیروی انسانی شاغل در زمینه نانو تکنولوژی نیاز خواهد داشت. امریکا توسعه پایه های علوم و مهندسی را با راهبردی چندرشته یی از طریق برنامه پیشگامی ملی نانو تکنولوژی آغاز کرده است و ژاپن و اروپا برنامه های گسترده یی دارند و طرحهای فعلی آنها برای ۴ تا ۵ سال آینده برنامه ریزی شده اند. کشورهای دیگر، حوزه های دارای پتانسیل خود را ترویج کرده اند و تفاوت میان کشورها، در زمینه «حوزه های تحقیق»، «سطح تلفیق برنامه ها با بخش های مختلف صنعت» و «مقیاس زمانی هدفهای تحقیق و توسعه» است. نانو تکنولوژی پتانسیل بهبود کارایی انسان، توسعه پایدار مواد، آب، انرژی و غذا، محافظت از باکتریها و ویروس های ناشناخته و حتی کاهش عوامل بهم زدن نظم عمومی را دارد و توسعه این عرصه، پیش شرطی برای پیشرفت سایر فناوری های کلیدی از جمله بیو تکنولوژی و انقلاب دیجیتال است. تقریباً هیچ حوزه مهمی از شبکه تحقیق و توسعه مقیاس نانو دست نخورده باقی نمانده است و دیگر این سوال مطرح نیست که آیا نانو تکنولوژی توسعه می یابد یا خیر! بلکه این سوال مطرح است که چه کسی در هر عرصه پیشتاز خواهد بود؟ در واقع انتظار می رود در ۱۰ الی ۱۵ سال آینده به سبب رشد و توسعه نانو تکنولوژی، تغییرات چشمگیر علمی، فناوری و اجتماعی ایجاد شود. تخمین زده شده است که تولیدات نانو تکنولوژی در ۱۰ الی ۱۵ سال آینده به یک تریلیون دلار برسد. اگر تصور کنیم حداکثر برای تولید نیم میلیون دلار نیاز به یک متخصص

باشد، پیش‌بینی می‌شود ۲ میلیون نفر در این زمینه مورد نیاز باشد. به نظر می‌رسد دانش فنی و محصولات نانو تکنولوژی در همین برهه زمانی (۱۵ تا ۱۰ سال آینده)، رفته رفته به زندگی روزانه ما وارد شود. این زمان، اگر آن را با فناوری اطلاعات مقایسه کنیم، زمان نسبتاً کوتاهی است. در مورد نانو تکنولوژی، عبارت «از دست ندادن قطار فعلی» در شرکتهای بزرگ و بعضی کشورها مطرح شده است. «قطار رفته» به فرصتهای اخیر در عرصه‌هایی چون ژنتیک، بیوتکنولوژی و فناوری اطلاعات اشاره دارد. اینک همیاری میان حوزه‌های همگرا، نقش موثری در تولد و رشد فناوری‌های جدید ایفا می‌کند و به نظر می‌رسد این همگرایی از مقیاس مولکولی در حال شروع شدن است. تشخیص اینکه نانو تکنولوژی روندی کلیدی در علم و فناوری قرن بیست و یکم است، در سالهای ۱۹۹۷ و ۱۹۹۸ اتفاق افتاد. کلینتون رییس جمهور وقت امریکا، اولین برنامه ملی نانو تکنولوژی را با مشارکت دستگاه‌های کلیدی دولت، بخش خصوصی و دانشگاه در ژانویه ۲۰۰۰ اعلام کرد و این برنامه محرک فعالیتهای دیگر کشورها شد. در سال ۲۰۰۱ تقریباً همه کشورهای توسعه یافته برنامه‌های مورد نیاز توسعه نانو تکنولوژی خود را تدوین کرده بودند یا در شروع آن بودند. چندین کشور، استفاده از دفاتر هماهنگ کننده ملی را مشابه شورای ملی علوم و فناوری امریکا اقتباس کردند. در سال ۲۰۰۱ بیشتر از ۳۰ کشور در عرصه نانو تکنولوژی در سطح ملی دارای فعالیت یا برنامه هستند. سرمایه‌گذاری‌های دولتی در علوم و فناوری نانو بین سالهای ۱۹۹۷ تا ۲۰۰۱، بیشتر از ۳ برابر شده است. در آسیا برنامه‌های در حال رشدی در ژاپن، چین، کره جنوبی، تایوان و سنگاپور وجود دارد و در این زمینه فعالیتهای و توافقنامه‌های مهم بین المللی افزایش یافته‌اند. به عنوان مثال موافقتنامه‌هایی بین بنیاد ملی علوم امریکا و اتحادیه اروپا، APEC، روسیه و چین و همچنین ایالت‌های نیویورک امریکا و کبک کانادا امضا شده است. از بین فرصتهای بسیار گسترده تحقیق و توسعه، کشورهای مختلف با توجه به تجربه و نیازهایشان، حوزه‌هایی را برای توسعه انتخاب کرده‌اند. یک چالش اصلی برای پیشرفت نانو تکنولوژی، آموزش و تعلیم نسل جدید نیروهای کار ماهر با گرایش چند رشته‌یی است. چالشهای علمی و فنی مشترکی نیز وجود دارد که بین کشورها مشترک است و به دلیل اهداف بزرگ انسانی مورد توجه قرار می‌گیرند. به گفته کارشناسان، انتظار می‌رود مقاله‌های تحقیق و توسعه مشترک بین‌المللی در سالهای آینده افزایش یابند. نانو تکنولوژی با دیگر حوزه‌های تحقیقات دارای وجوه مشترکی است، نه اینکه جایگزین آنها باشد. در حالی که محققان منفرد و گروه‌های کوچکتر تحقیقاتی، بخش زیادی از تحقیق و توسعه مقیاس نانو را انجام می‌دهند، مراکز تحقیقاتی بزرگتر نقش اساسی در توسعه موضوعات مهم و ایجاد مشارکتهای ایفا می‌کنند. این مراکز باعث همگرایی بلندمدت، فعالیت بین رشته‌یی و همچنین گردهم آمدن افرادی با تجربیات و ابزارهای مختلف مورد نیاز توسعه نانو تکنولوژی می‌شوند. بخش اعظم مراکز مهم نانو تکنولوژی در سراسر جهان در یک سال اخیر تاسیس شده است. علاوه بر انقلاب دیجیتال و زیست‌شناسی جدید، نانو تکنولوژی به عنوان یک روند کلیدی علم و فناوری در دهه‌های آینده مورد توجه قرار گرفته است و در این حوزه، اکتشافات بیشتری نسبت به دو حوزه دیگر اتفاق می‌افتد.

فناوریهای نانو، بیو و اطلاعات با همیاری بزرگی با دیگر علوم رشد خواهند کرد. همگرایی علوم در جهان به سوی ابعاد نانو خواهد بود. تحقیق و توسعه علوم و مهندسی مقیاس نانو، عمدتاً در مرحله پیش‌رقابتی است. همکاری بین‌المللی در تحقیقات بنیادی، چالشهای فنی بلندمدت، علم‌اندازه‌گیری، آموزش و مطالعه اثرات اجتماعی این فناوری، نقش مهمی در تکوین و رشد این عرصه خواهد داشت. مقیاس نانو پتانسیل تبدیل شدن به کارآمدترین مقیاس طولی ساخت و تولید را دارد. صنعت و گروه‌های تجاری دریافته‌اند که نانو تکنولوژی، باعث تغییر ذهنیت عمومی (PARADIGM Shift) در اقتصاد می‌شود. این فناوری بزودی تغییرات شگرفی را در تمام عرصه‌ها ایجاد خواهد کرد.

### فناوری نانو در تصفیه آب و پساب

بنام خدا و با سلام؛ در این تایپک از سایت **بهداشت محیط** ایران، در ارتباط با **فناوری نانو** و کاربرد اون در تصفیه آب و پساب **پاورپوینت آماده** ای رو ارائه کردیم که امیدوار هستیم مورد استفادتون قرار بگیره. در انتهای مطلب می‌توانید این پاورپوینت رو به رایگان دریافت کنید.

**فناوری نانو چیست؟**

یک نانو متر، یک میلیاردوم متر یا ۱۰ به توان ۹- متر است ، نانو تکنولوژی کاربرد علوم مختلف در مقیاس نانو متری می باشد. به بیان دیگر ، دنیای فناوری نانو ؛ مجموعه تکنیک هایی است که ساخت ، مشاهده و اندازه گیری اشیاء، ساختارها و سیستم های نانو مقیاس را ممکن می سازد .

به بیان برنامه پیشگام ملی آمریکا فناوری نانو عبارتست از:

۱- توسعه علمی و تحقیقاتی در سطوح اتمی، مولکولی یا ماکرومولکولی، در محدوده اندازه های طولی از ۱ تا ۱۰۰ نانومتر. ۲، ساخت و کاربرد ساختارها ، تجهیزات و سیستم هایی که به علت ابعاد کوچک و یا متوسط خود دارای ویژگی ها و کارکردهای نوین و منحصر به فردی هستند.

### کابردهای فناوری نانو در عرصه صنعت آب

غشاهای فیلتراسیون نانو متری به منظور افزایش بازیابی آب روشهای سازگار با محیط زیست جهت تصفیه آبهای زیر زمینی به وسیله اجزای معدنی و آلی نانو مواد برای بهبود کارایی فرایندهای فتوکاتالیستی و شیمیایی نانو حسگرهای زیستی جهت تشخیص سریع آلودگی آب

### فناوری نانو در دو عرصه مفید است:

۱- تولید نانو کامپوزیت ها و دخل و تصرف در ساختار آنها برای جداسازی بساری از آلاینده ها نظیر جیوه و سرب  
۲- تولید الکتروود هایی با مساحت سطحی بالا که قادر به تامین آب شرب از دریا بامصرف انرژی کم

### فناوری نانو در صنعت ساختمان

دانلود پاورپوینت نانو در معماری در ۴۵ اسلاید کامل همراه با توضیحات و تصاویر ضمن توضیحات کلی در مورد نانو تکنولوژی کاربرد ها، ایده ها و موارد استفاده شده از نانو در معماری و صنعت ساختمان را توضیح میدهد.

### فهرست مطالب پاورپوینت نانو در معماری :

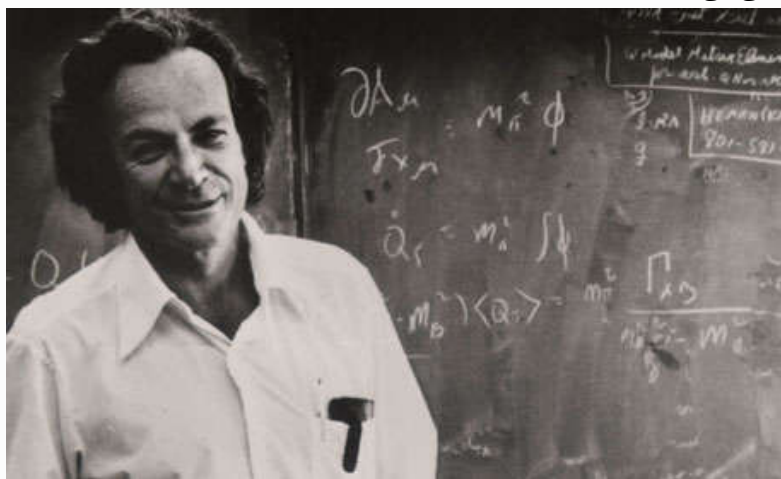
- دوران معاصر ، عصر نانو
- درک معنا و اندازه ی نانو
- فناوری نانو چیست؟
- درک علت روی آوردن انسان به فناوری نانو با ذکر یک مثال
- نانو ساختار ها در طبیعت
- مراحل اصلی بسط و توسعه فناوری نانو
- مفاهیم بنیادین نانو مواد
- فولرین های کربنی Buckminsterfullerene
- استفاده از فناوری نانو در صنعت ساختمان
- نانو مواد مسبب ارتقای کیفی
- استفاده از فناوری نانو جهت رفع آلودگی فضای محیط زندگی و کار
- فولاد توانمند با خواص مکانیکی بهبود یافته
- روکش های ضد خوردگی فولاد
- مطالعه موردی استفاده از فناوری نانو جهت بهبود عملکرد فولاد
- مرکز کایدیوای کومپتیز ، آلن ، آلمان
- استفاده از فناوری نانو جهت بهبود عملکرد و ترمیم بتن



- مطالعه موردی استفاده از فناوری نانو در بتن
- کلیسای یادبود روز آزادی ، رم ، ایتالیا
- سنگدانه ها و خاکهای هوشمند
- نانو شیشه ها
- شیشه های ضد انعکاس
- شیشه های ضد آفتاب ( کم گسیل )
- شیشه های ضد آتش
- مطالعه موردی شیشه های ضد آتش
- اداره ی مرکزی پست آلمان ، بن، آلمان
- شیشه های خود تمیز شونده با پوشش نانویی
- مطالعه موردی شیشه های خود تمیز شونده
- جی فلت ، توکیو، ژاپن
- افزایش ماندگاری چوب با استفاده از فناوری نانو
- مطالعه موردی افزایش ماندگاری چوب با استفاده از فناوری نانو
- ویلای مسکونی ، ارلن باخ ، سوئیس
- کاشی و سرامیک با پوشش آنتی باکتریال، آنتی میکروبیال و خود تمیز شونده
- نانو پوشش ها
- نانو عایق ها – عایق های حرارتی
- مزایای کاربرد فناوری نانو در ساختمان
- نگاهی به خطرات زیست محیطی نانو تکنولوژی
- رویکرد ایران به فناوری نانو

نانو تکنولوژی به دانش، مهندسی و فناوری در مقیاس نانو می گویند. اصطلاحاً به اندازه ی بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر مقیاس نانو میگویند.

دانش نانو و نانو تکنولوژی مطالعه ی کاربرد اشیاء بسیار ریز و استفاده از آن ها در تمام حوزه های علوم نظیر شیمی، زیست شناسی، علوم مواد و مهندسی می باشد.



ریچارد فایمن فیزیک دان، پدر علم نانو تکنولوژی



## نانوتکنولوژی چگونه به وجود آمد

ایده و مفهوم علوم نانو و نانو تکنولوژی با سخنرانی فیزیکدانی به اسم ریچارد فاینمن در هم اندیشی انجمن فیزیک آمریکا در موسسه فناوری کالیفرنیا در ۲۹ دسامبر ۱۹۵۹ پا گرفت. او طی سخنرانی با عنوان: "هنوز حیطه های زیادی در فیزیک باید کشف شوند" به مفهوم نانو پرداخت اما تنها سال ها بعد از این سخنرانی بود که برای اولین بار اصطلاح نانوتکنولوژی مورد استفاده انجمن های علمی قرار گرفت. فاینمن در سخنرانی از فرآیندی نام برده بود به آن وسیله دانشمندان می توانستند اتم ها و مولکول های منفرد را دستکاری کرده و کنترل کنند. حدود ۱۰ سال بعد پروفیسور نوریو تونیگوچی در حین بررسی هایی که روی ماشین های فوق العاده دقیق انجام می داد اصطلاح نانوتکنولوژی را رواج داد. البته تا سال ۱۹۸۱ که میکروسکوپ های تونلی روبشی به بازار آمدند و امکان مشاهده اتم های منفرد فراهم شد نانوتکنولوژی کاربرد خاصی نداشت.

## مفاهیم پایه در علم نانو و نانوتکنولوژی

تصور اینکه نانوتکنولوژی چقدر کوچک است مشکل است. یک نانو متر یک میلیاردم متر است که آن را با ۱۰<sup>۹</sup>-۱۰<sup>۹</sup> به توان ۹- نشان می دهند. برای درک بهتر و ملموستر نانو تکنولوژی به این چند مثال دقت کنید:

- ۲۵ میلیون و ۴۰۰ هزار نانومتر تشکیل یک اینچ را می دهد.
  - یک ورقه روزنامه حدود ۱۰۰ نانو متر ضخامت دارد.
  - در مقام مقایسه اگر یک سنگ مرمر قطری به اندازه ۱ نانومتر داشته باشد یک متر به اندازه ی قطر زمین خواهد بود.
- علم نانو و نانوتکنولوژی مربوط به مشاهده و کنترل اتم ها و مولکولهای منفرد می شود. همه ی موجودات و اشیاء زمین از اتم ها تشکیل شده اند (غذایی که می خوریم، لباسی که می پوشیم، ساختمان ها و خانه هایی که در آن ها زندگی می کنیم و خود بدن ما). اما چیزی به کوچکی اتم امکان ندارد با چشم غیر مسلح مشاهده شود. در واقع امکان ندارد با میکروسکوپ های معمولی هم که در مدارس مورد استفاده قرار می گیرند بتوان اتم ها را مشاهده کرد. تنها حدود ۳۰ سال است که میکروسکوپی اختراع شده که بتواند اشیایی با مقیاس نانو را ببیند. زمانی که دانشمندان به ابزارهای مناسبی دست یافتند (نظیر میکروسکوپ تونلی رویشی و میکروسکوپ نیروی اتمی) عصر نانوتکنولوژی یا نانو فناوری پا به عرصه ی زندگی گذاشت.
- با وجود اینکه نانوتکنولوژی و علم نانو به صورت مدرن علم هایی جدید هستند مواد با مقیاس نانو قرن هاست که مورد استفاده قرار گرفته اند. در قرون وسطی ذرات کوچک و بزرگ نقره و طلا برای تولید رنگ در پنجره های شیشه ای کلیساها استفاده شده اند. نقاشان آن زمان هم با وجود اینکه چیزی از مقیاس نانو نمیدانستند از این ذرات ریز طلا و نقره برای خلق آثار هنری بسیار زیبا استفاده برده و باعث تغییر کمپوزسیون مواد شدند.



پنجره های شیشه ای قرون وسطا که نشانه ای از استفاده از مفهوم نانو تکنولوژی در دوران پیش از دوران معاصر هستند. امروزه دانشمندان و مهندسان کاربردهای زیادی برای ساخت مواد با مقیاس های نانو یافته اند و با استفاده از این مواد و قابلیت های خاص مواد نانویی نظیر توانایی بالاتر، وزن سبک تر و کنترل بیشتر قادر شده اند استفاده های خوبی برای آن مواد بیابند. گزارش **خبرنگار فناوری های نوین باشگاه خبرنگاران**؛ فناوری نانو یا نانوتکنولوژی رشته ای از دانش کاربردی و فناوری است که جستارهای گسترده ای را پوشش می دهد. موضوع اصلی آن نیز مهار ماده یا دستگاه های در ابعاد کمتر از یک میکرومتر، معمولاً حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است. در واقع نانو تکنولوژی فهم و به کارگیری خواص جدیدی از مواد و سیستم هایی در این ابعاد است که اثرات فیزیکی جدیدی - عمدتاً متاثر از غلبه خواص کوانتومی بر خواص کلاسیک - از خود نشان می دهند. فناوری نانو موج چهارم انقلاب صنعتی، پدیده ای عظیم است که در تمامی گرایش های علمی راه یافته واز فناوری های نوینی است که با سرعت هرچه تمام تر در حال توسعه می باشد. از ابتدای دهه ۱۹۸۰ میلادی گستره طراحی و ساخت ساختمانها هر روزه شاهد نوآوری های جدیدی در زمینه مصالح کارآرتر و پربازده تر مقاومت، شکل پذیری، دوام و توانایی بیشتر نسبت به مصالح سنتی است. نانوفناوری یک دانش به شدت میان رشته ای است و به رشته هایی چون مهندسی مواد، پزشکی، داروسازی و طراحی دارو، دامپزشکی، زیست شناسی، فیزیک کاربردی، ابزارهای نیم رسانا، شیمی ابرمولکول و حتی مهندسی مکانیک، مهندسی برق و مهندسی شیمی نیز مربوط می شود. تحلیل گران بر این باورند که فناوری نانو، فناوری زیستی (Biotechnology) و فناوری اطلاعات (IT) سه قلمرو علمی هستند که انقلاب سوم صنعتی را شکل می دهند. نانو تکنولوژی می تواند به عنوان ادامه دانش کنونی به ابعاد نانو یا طرح ریزی دانش کنونی بر پایه هایی جدیدتر و امروزی تر باشد. ایران در فناوری نانو مقام هفتم را در دنیا داراست.

#### محتویات

۱. تاریخچه فناوری نانو
۲. معرفی فن آوری نانو
۳. مراحل فن آوری نانو
۴. محصولات
۵. تعریف استاندارد
۶. اصول بنیادی
۷. نانودر بهبود کیفیت فضاهای شهری
۸. رابطه نانو تکنولوژی و معماری
۹. کاربرد نانوتکنولوژی در صنعت ساختمان
۱۰. شاخه های اصلی در نانو
۱۱. جستارهای وابسته
۱۲. منابع
۱۳. پیوند به بیرون

#### تاریخچه فناوری نانو

در حدود ۴۰۰ سال پیش از میلاد مسیح، دموکریتوس فیلسوف یونانی، برای اولین بار واژه اتم را که در زبان یونانی به معنی تقسیم نشدنی است، برای توصیف ذرات سازنده مواد به کار برد. از این رو شاید بتوان او را پدر فناوری و علوم نانو دانست. نانو ریشه یونانی "نانس" به معنی کوتوله می باشد. فناوری نانو موج چهارم انقلاب صنعتی، پدیده ای عظیم می باشد که در تمامی گرایش های علمی راه یافته است تا جایی که در یک دهه آینده برتری فرایندها، وابسته به این تحول خواهد بود. ماهیت فناوری نانو

توانایی کار کردن در تراز اتمی، مولکولی و فراتر از آن در ابعاد بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر، با هدف ساخت و دخل و تصرف در چگونگی آرایش اتم‌ها یا مولکول‌ها با استفاده از مواد، وسایل و سیستم‌هایی با توانایی‌های جدید و با تغییر این ساختارها و رسیدن به بازدهی بیشتر مواد می‌باشد. فناوری نانو فرایند دستکاری مواد در مقیاس اتمی و تولید مواد و ابزار، به وسیله کنترل آنها در سطح اتم‌ها و مولکول‌هاست. در واقع اگر همه مواد و سیستم‌ها ساختار زیربنایی خود را در مقیاس نانو ترتیب دهند؛ آنگاه تمام واکنش‌ها سریع‌تر و بهینه‌تر صورت می‌گیرد و توسعه پایدار پیش گرفته می‌شود. از جمله دستاوردهای فراوان این فناوری کاربرد آن در تولید، انتقال، مصرف و ذخیره‌سازی انرژی با کارایی بالاست که تحول شگرف را در این زمینه ایجاد می‌کند. از اینرو دست‌اندرکاران و محققان علوم نانو در تلاش‌اند تا با استفاده از این فناوری به آسایش و رفاه بیشتر در درون و برون ساختمان با یافتن طبقه جدیدی از مصالح ساختمانی با عملکرد بالا و صرفه‌جویی در هزینه‌ها بخصوص در مصرف منابع انرژی و در نهایت به توسعه پایدار دست یابند. فناوری نانو منجر به تغییرات شگرف در استفاده از منابع طبیعی، انرژی و آب خواهد شد و پساب و آلودگی را کاهش خواهد داد.

### معرفی فن آوری نانو

فن آوری نانو توانایی ساخت، کنترل و استفاده ماده در ابعاد نانومتری است. اندازه ذرات در فن آوری نانو بسیار مهم است، چرا که در مقیاس نانویی، ابعاد ماده در خصوصیات آن بسیار تأثیرگذار است و خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تک تک اتم‌ها و مولکول‌ها با خواص توده ماده متفاوت است. این اندازه در مواد مختلف متفاوت است، اما به طور معمول مواد نانو به موادی که حداقل یکی از ابعاد آن‌ها کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر باشد گفته می‌شود.

### مراحل فن آوری نانو

در مجموع این فناوری شامل سه مرحله می‌باشد:

طراحی مهندسی ساختارها در سطح اتم.

ترکیب این ساختارها و تبدیل آن‌ها به مواد جدید با ساختار نانو با خصوصیات ویژه.

ترکیب اینگونه مواد و تبدیل آن‌ها به ابزارهای سودمند.

انتظار می‌رود که نانو تکنولوژی نیاز بشر را به مواد کمیاب کمتر کرده و با کاستن آلاینده‌ها، محیط زیستی سالم‌تر را فراهم کند.

محصولات

محصولات نانو مواد را هم می‌توان به صورت‌های زیر بیان کرد:

فیلم‌های نانو لایه برای کاربردهای عمدتاً الکترونیکی.

نانو پوشش‌های حفاظتی برای افزایش مقاومت در برابر خوردگی و حفاظت در مقابل عوامل مخرب محیطی.

نانو ذرات به عنوان پیش‌سازنده یا اصلاح ساز پدیده‌های شیمیایی و فیزیکی.

تعریف استاندارد

به طراحی، تعیین ویژگی‌ها، تولید و کاربرد مواد، ابزار آلات و سیستم‌ها با کنترل شکل و اندازه در مقیاس نانو می‌گویند.

به دستکاری کنترل شده، جاگیری دقیق، اندازه‌گیری، مدلسازی و تولید مواد در مقیاس نانو می‌گویند و هدف آن تولید مواد، ابزار و سیستم‌هایی با ویژگی‌های بنیادی و عملکردهای جدید می‌باشد پس علم نانو علمی است برای زندگی.

### اصول بنیادی

یک نانومتر (nm) یک میلیاردیم متر است. برای سنجش طول پیوندهای کربن-کربن، یا فاصله میان دو اتم بازه ۰.۱۲ تا ۰.۱۵ نانومتر به کار می‌رود؛ همچنین قطر یک مولکول دی‌ان‌ای دو رشته‌ای نزدیک به ۲ نانومتر است. و از سوی دیگر کوچک‌ترین باکتری ۲۰۰ نانومتر است. اگر بخواهیم برای دریافتن مفهوم اندازه یک نانومتر نسبت به متر سنجشی انجام دهیم می‌توانیم اندازه آن را مانند اندازه یک تپله به کره زمین بدانیم. یا به شکلی دیگر یک نانومتر اندازه رشد ریش یک انسان در طول زمانی است که برای بلند کردن تیغ از صورتش باید بگذرد. با توجه به نو بودن این فن آوری، هر سال کاربردهای جدیدی از آن در صنایع مختلف معرفی می‌شود. در مورد کاربردهای نانوتکنولوژی در صنعت ساختمان به طور خلاصه می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

بهبود خواص سیمان و بتن  
بهبود خواص مکانیکی  
افزایش کیفیت سیمان و بتن  
جلوگیری از نفوذ عوامل مخرب خارجی به داخل بتن  
نانو پوشش‌ها  
ایجاد پوشش عایق مناسب  
عدم نفوذ عوامل خوردگی  
افزایش مقاومت در برابر انتقال حرارت  
افزایش مقاومت در برابر خوردگی، سایش و پوسیدگی  
خاصیت خود تمیز شوندگی سطوح  
رنگ‌های تصفیه کننده هوا  
نانو ضد آب کننده‌ها  
نانو شیشه‌ها  
شیشه‌های خود تمیز شونده  
شیشه‌های محافظ در برابر آتش  
شیشه‌های کنترل کننده انرژی  
نانو آسفالت‌ها  
نانو کامپوزیت‌ها  
تصفیه کننده‌های آب و فاضلاب  
**شاخه‌های اصلی در نانو**

می‌توان موردهای زیر را شاخه‌های بنیادین دانش نانوفناوری دانست:

نانو روکش‌ها  
نانو مواد  
نانو پودرها  
نانو لوله‌ها (نانو تیوب‌ها)  
نانو کامپوزیت‌ها  
مهندسی مولکولی  
موتورهای مولکولی (نانو ماشین‌ها)  
نانو الکترونیک  
نانو سیم‌ها  
نانو حسگرها  
نانو ترانزیستورها  
نانو مواد نرم  
لیپید نانوفناوری  
نانو مکانیک  
نانو سیالات

## نانولیتوگرافی

کربن یکی از موادی است که برای تصفیه آب مورد استفاده قرار می‌گیرد. کربن فعال به دلیل داشتن حفره می‌تواند مساحت سطحی بالایی داشته باشد در نتیجه آلودگی‌های موجود در آب را به خود جذب کند. اما استفاده از کربن فعال با مشکلاتی همراه است؛ برای مثال جدا کردن آن از آب دشوار است و همچنین مسدود شدن حفره‌های موجود در کربن، کارایی آن را کاهش می‌دهد. نانولوله کربنی می‌تواند جایگزین مناسبی برای کربن فعال باشد. چونگژگ نا از محققان دانشگاه نوتردام می‌گوید: «استفاده از نانولوله‌های کربنی منفرد به دلیل احتمال وارد شدن به بدن یا اکوسیستم مشکلات و دغدغه‌هایی به همراه دارد. برخی محققان راهکارهایی برای جدا کردن نانولوله کربنی از آب ارائه کرده‌اند. برخی از این روش بسیار پرهزینه بوده و برای تصفیه آب اقتصادی نیست.» نا و همکارانش به تازگی مقاله‌ای با عنوان "Recollectable Carbon Nanotube Multifunctional and Ponytails for Water Purification" در نشریه *Interfaces & ACS Applied Materials* به چاپ رساندند که در آن نشان دادند که می‌توان نانولوله‌های کربنی را به ذرات کلوئیدی میکرومقیاس پیوند زد بدون این که نیاز به ساختارهای حامی دیگری باشد. طراحی سلسله مراتبی یک راهبرد بسیار مناسب برای استفاده از ساختارهای نانومقیاس است. این گروه تحقیقاتی رشته‌های نانولوله کربنی که طولی در حدود چند صد میکرومتر دارد را روی صفحه‌های مدوری قرار دادند. این صفحه‌ها مغناطیسی هستند اما مقدار مغناطیس آن‌ها به قدری ضعیف است که مانع از بهم چسبیدن صفحه‌ها می‌شود. از این مغناطیس بسیار ضعیف می‌توان جدا کردن صفحه‌ها از آب استفاده کرد. نا می‌گوید: «این ساختارهای مدور قادرند آلودگی‌های آب را از بین ببرند، این در حالی است که با استفاده از خاصیت مغناطیسی، فیلتر کردن و استفاده از سانتریفیوژ می‌توان آن‌ها را از آب خارج کرد.» یکی از مزایای این روش آن است که فرآیند ساخت صفحه‌های مدور حاوی نانولوله کربنی بسیار ساده است. پیش از این گروه‌های مختلفی از راهبرد مشابه این روش استفاده کرده بودند اما آن‌ها به روش‌هایی نظیر CVD نیاز داشتند که فرآیند تولید این صفحه‌ها را دشوار می‌کرد. این روش جدید در عین این که بسیار ساده است، برای تصفیه آب در مناطقی که امکانات اندکی دارد بسیار مناسب است. همچنین از این صفحه‌ها می‌توان در فرآیندهای صنعتی استفاده کرد.

به گزارش **گروه وبگردی باشگاه خبرنگاران**، محققان دانشگاه آبردن موفق به ساخت ماده‌ای مشابه استخوان شدند که می‌تواند مشکل بیمارانی که دچار آسیب استخوانی شده‌اند را رفع کند. این فناوری جدید که «**TMMaxSi**» نام دارد نوعی ماده سنتزی است که امکان درمان هزاران بیماری را که منتظر جراحی جوش استخوان هستند، فراهم می‌کند. این فناوری موفق به کسب جایزه سیراکوس (Sirakoss) به مبلغ 25 هزار پوند شده است.

یان گیسون، متخصص زیست‌مواد و از محققان اصلی این پروژه می‌گوید: سیراکوس یکی از حامیان تحقیقات در حوزه مواد و تجاری‌سازی نوآوری‌های این حوزه در بریتانیا است. این حمایت مالی به ما کمک می‌کند تا این ماده استخوانی راحت‌تر به مرحله تجاری‌سازی برسد. این فناوری جدید به هزاران بیمار نیازمند به پیوند استخوان یا ترمیم استخوان کمک می‌کند؛ کسانی که در اثر سوانح رانندگی دچار شکستگی شده و شدت آسیب‌دیدگی آن‌ها به حدی است که فرآیند جوش خوردن به سختی انجام می‌گیرد. گزارش‌ها نشان می‌دهد که تنها در سال 2012 بیش از 1.7 میلیون جراحی جایگزینی استخوان در آمریکا، ژاپن و اروپا انجام شده است که 90 درصد آن‌ها روی ستون فقرات بوده است. بازار این حوزه در آمریکا در این سال بالغ بر 1.8 میلیارد دلار بوده است. گیسون و همکارانش بیش از 8 سال روی این نانو ساختار کار کرده‌اند تا در نهایت فرمول شیمیایی مناسبی برای تولید داربست استخوانی به دست آورند. گیسون می‌گوید: ما از یک راهبرد متفاوت برای تولید این ماده استفاده کردیم و معتقدیم که این ترکیب جدید بسیار موفق‌تر از استخوان‌های مصنوعی موجود در بازار است. در این محصول جدید از هیچ پروتئین انسانی یا حیوانی استفاده نشده و در نتیجه مشکل تکرارپذیری در عملکرد ماده از بین رفته است. در حال حاضر بیماران برای جوش خوردن ناحیه آسیب دیده استخوانی مجبور به برداشتن بخشی از استخوان قسمت دیگری از بدن خود و پیوند زدن آن به نقطه آسیب‌دیده هستند که این کار نیز مشکلات خاص خود را دارد. برخی بیماران مسن که دچار آسیب استخوانی شده‌اند مجبور به تحمل دو عمل

جراحی هستند: برداشتن استخوان از لگن و پیوند آن به ناحیه آسیب‌دیده، که این شرایط برای افرادی با سن بالا مناسب نیست. 30 درصد از این بیماران معمولاً دچار عوارض دراز مدت چنین جراحی‌هایی می‌شوند. این محصول می‌تواند مشکل این بیماران را مرتفع‌تر است. ساخت دوربین‌های انعطاف‌پذیر هدف اصلی "تورسی" بوده است. چشم انداز اصلی او، امکان قرار دادن این دوربین‌ها روی لباس، کاغذ، پوست یا صفحات لمسی است. هر کسی در خانه خود می‌تواند از مناظر دیده شده توسط این چشمان مصنوعی تصاویری را چاپ کند. تورسی 18 ماه روی طراحی و ساخت شناساگرهای نوری انعطاف‌پذیر مبتنی بر بلورهای دوبعدی چاپ شده تحقیق کرده است. تورسی می‌گوید: شناساگرهای نوری یکی از ملزومات اصلی دوربین‌ها، ادوات مخابراتی و حسگرها هستند. اگر بتوان این شناساگرها را به صورت انعطاف‌پذیر تولید کرد آنگاه می‌توان آن‌ها را روی لباس یا سطوح انعطاف‌پذیر مختلف قرار داد. در حال حاضر از پلیمرهای آلی برای تولید مواد فعال نوری انعطاف‌پذیر استفاده می‌شود اما پاسخ‌دهی این شناساگرها بسیار کند است، بنابراین دامنه استفاده از این ادوات بسیار محدود می‌شود. از سوی دیگر پلیمرهای آلی دارای پایداری شیمیایی اندکی در دما و فشار معمولی هستند؛ بنابراین باید یک لایه محافظ روی آن‌ها قرار داد که این کار هزینه تولید را افزایش می‌دهد. مواد دوبعدی نظیر گرافن، نیتريد بور هگزagonal، دی‌سولفید مولیبدن و دی‌سولفید تنگستن به دلیل خواص منحصر به فرد خود می‌توانند تاثیر شگرفی روی حوزه‌های مختلف علم داشته باشند. این ترکیبات لایه‌ای بسته به تعداد لایه‌ها می‌توانند رسانا، نیمه‌هادی یا عایق باشند چرا که خواص الکترونیکی آن‌ها کاملاً به این لایه‌ها بستگی دارد. در سال 2010 تورسی و همکارانش در مرکز تحقیقات گرافن کمبریج موفق به تولید جوهری رسانا شدند که می‌توان آن‌ها را با استفاده از چاپگرهای جوهرافشان روی یک سطح الگودهی کرد. این جوهر گرافنی برخلاف دیگر جوهرهای رسانا که از فلزات گرانبه‌ای ساخته می‌شود، قیمت پایینی دارد. این گروه تحقیقاتی در این پروژه جدید روی تبدیل این جوهر به بلورهای دو بعدی کار کردند تا در نهایت توانستند ماده‌ای با زمان پاسخ‌دهی کوتاه تولید کنند. این جوهر جدید نسبت به شناساگرهای نوری فعلی که مبتنی بر سیلیکون است کارایی بالاتری دارد. این ویژگی‌ها موجب شده تا شناساگر نوری جدیدی از این جوهر تولید شود. چارچوب‌های فلز آلی به عنوان طبقه جدیدی از مواد کریستالی متخلخل پدیدار شده‌اند. کاهش اندازه ذرات این ترکیبات به ابعاد نانو بسیار جذاب است. یکی از روش‌های مورد استفاده برای تهیه این دسته از ترکیبات در ابعاد نانو، روش مدولاسیون است. در این روش از ترکیبی با گروه عاملی مشابه با یکی از اتصال دهنده‌های آلی استفاده می‌شود. این گروه‌های عاملی در رقابت با اتصال دهنده‌های آلی، اطراف سایت فعال فلزی قرار گرفته و اجازه رشد به چارچوب فلز آلی در این جهت را نمی‌دهد. با توجه به نتایج این تحقیق، با ترکیب دو روش مدولاسیون و سونوشیمی، می‌توان در کمترین زمان ممکن چارچوب‌های فلز-آلی در ابعاد نانو را تهیه کرد. علوی پژوهشگر ارشد این تیم گفت: ما در این پژوهش توانستیم با ادغام دو روش مدولاسیون و سونوشیمی، در زمانی کمتر از 90 دقیقه نانومیله‌هایی از این ترکیب را تهیه کنیم. در حالی که با روش مدولاسیون به تنهایی، حداقل زمان لازم برای ساخت این نانومیله‌ها 24 ساعت گزارش شده است. همچنین در صورت کاربرد روش سونوشیمی به تنهایی نیز ابعاد ساختارهای به دست آمده بالای 100 نانومتر خواهد بود. اما در نتیجه ادغام این روش با شیوه مدولاسیون، نانومیله‌هایی 80 نانومتری حاصل شد. این دسته از ترکیبات به دلیل داشتن تخلخل بالا به عنوان جاذب، ذخیره‌کننده گازها و کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند، لذا در صنایع گاز و پتروشیمی و حتی به عنوان حامل دارو در حوزه پزشکی قابلیت کاربردی شدن دارند. برای تهیه این نانو ساختارها، در ابتدا استات مس با غلظت مورد نظر در حلال دی‌متیل فرمامید تحت تاثیر امواج فراصوت حل شد. سپس از دو لیگاند آمینو بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید و تری اتیلن دی‌آمین نیز به نسبت مولی مشخص به محلول اضافه شد. این ترکیب در زمان‌های مختلف و دمای محیط تحت تاثیر امواج فراصوت قرار گرفت. پس از گذشت زمان مورد نظر، رسوب سبز رنگی تشکیل شد که با استفاده از کاغذ صافی مخصوص و پمپ خلا از محلول جدا شده و چندین بار شستشو داده شد. در نهایت رسوب حاصل در دمای محیط خشک شد و جهت انجام آزمون‌های مورد نظر استفاده قرار گرفت. این محققان معتقدند، با توجه به روش سونوشیمی و تئوری مکانیسم نقاط داغ، تشکیل حباب، رشد و ترکیب آن سبب ایجاد نقاطی داغ با دما و فشار بالا می‌شود. این پدیده منجر به تشکیل هسته‌های اولیه خواهد شد. در ادامه رشد هسته‌ها، با کمک روش مدولاسیون و مکانیسم رقابتی ایجاد

شده مابین لیگاند دی کربوکسیلیک اسید و یون‌های استات، رشد نانوساختارهای یک بعدی را در پی دارد. به گفته علوی بسته به نحوه رشد نانوساختارهای یک بعدی و افزایش مساحت سطح آن‌ها، تفاوت‌هایی در خواص این ترکیبات ایجاد می‌شود. از این رو می‌توان با تغییر لیگاندها تاثیر عوامل مختلف را به صورت جامع‌تری مورد بررسی قرار داده و روندی مشخص برای نحوه و میزان تاثیر هر عامل به دست آورد. نانوترکیب مغناطیسی جدید گفت: در این طرح نانوکامپوزیت ساخته شده خواص و عملکرد هر سه جزء تشکیل دهنده آن یعنی نانوذرات مغناطیسی، دندریمرها و رنگ فلورسنت را دارا است. وی افزود: بخش مغناطیسی این ماده را نانوذرات اکسید آهن با سمیت کم و زیست تخریب پذیری بالا تشکیل می‌دهد که پایداری و زمان باقی ماندن طولانی در خون از یک طرف و امکان هدایت و تجمع در محل مورد نظر با کمک میدان مغناطیسی خارجی از طرف دیگر، آن‌ها را جزء نانومواد هوشمند قرار می‌دهد. رضوانی تصریح کرد: این نانو ماده با داشتن پوشش دندریمری و حفره و شاخه‌هایی که دارد امکان حمل دارو و مولکول‌های شیمیایی مورد نظر را به پژوهشگران می‌دهد و در نهایت مولکول‌های فلورسنت حساس به میزان پ هاش محیط، جزء سوم این ماده را تشکیل می‌دهند. وی تمایز بین بافت سالم و سرطانی را یکی از چالش‌های درمانی این بیماری ذکر کرد و گفت: نانوذرات ساخته شده در این طرح با داشتن ماهیت دوگانه، با هر دو روش MRI و نورتابی (فلورسنس)، امکان تصویربرداری دقیق‌تری را در یک مرحله تزریق فراهم می‌کنند.

رضوانی افزود: چالش مهم دیگر در مدیریت سرطان، ناتوانی در مشاهده میکرومتاستاز یا انتشار اولیه سلول‌های بدخیم در داخل بدن است که می‌توان با کمک این نانوکامپوزیت‌ها و به روش تصویربرداری مولکولی اقدام به شناسایی آن‌ها کرد. وی گفت: علاوه بر کاربردهای پزشکی این نانوساختارها می‌توانند به عنوان کاتالیزور برای کاربردهای صنعتی مانند حذف مواد سمی از آب‌های آلوده به کار روند. براساس این گزارش، این نانوماده در مرحله آزمایشگاهی قرار دارد و بررسی‌های سلولی و اولیه از جهت سمی نبودن و کارکرد مورد انتظار در کاربردهای تشخیصی شامل تصویربرداری کانفوکال و MRI حکایت دارد. هم چنین ارزیابی رهاش داروی ضد سرطان دوکسوروبیسین از این نانوکامپوزیت‌ها موفقیت آمیز بوده که در چنین شرایطی می‌توان از نانوماده مورد نظر به عنوان عامل تشخیصی-درمانی نام برد که نمونه تجاری خارجی آن به بازار عرضه نشده است. پژوهشگران در مرحله بعد باید این ماده را در نمونه‌های حیوانی از جهت زیست سازگاری و عملکرد مورد مطالعه قرار دهند. از نتایج حاصل از این پژوهش که در دانشکده مهندسی پزشکی دانشگاه صنعتی امیرکبیر انجام شده، تاکنون ۸ مقاله علمی شامل دو مقاله آی اس آی تدوین شده است. این طرح به راهنمایی محمد عترتی خسروشاهی، حمید کشوری و همکاری خانم دکتر مریم تاج آبادی و دکتر شاهین بنکدار انجام شده است. به گزارش خبرنگار علمی باشگاه خبرنگاران؛ پژوهشگران دانمارکی موفق به تولید رنگ روی پلاستیک با استفاده از اعمال الگوهای نانومقیاس در سطح آن شدند. این گروه طیف وسیعی از رنگ‌ها را روی سطح ایجاد کردند. پیش از این که انسان بتواند رنگ تولید کند، طبیعت موفق به انجام آن شده بود. رنگ‌های روی پر پروانه یا دیگر مواد موجود در طبیعت خود گواه این مدعاست. محققان روشی زیست‌سازگار برای ایجاد رنگ روی پلاستیک ارائه کرده‌اند، این گروه به جای رنگ‌آمیزی سطح از نانوساختارهای سطحی برای ایجاد رنگ استفاده کردند. هم‌اکنون تولیدکنندگان پلاستیک از پیگمنت برای ایجاد رنگ روی سطوح استفاده می‌کنند. عسگر مرتسن، آندریس کریستنسن و همکارانشان از دانشگاه صنعتی دانمارک معتقدند با استفاده از این روش می‌توان هر چیزی، از اسباب‌بازی گرفته تا ابزارها، را رنگ‌آمیزی کرد اما مشکلی که وجود دارد این است که وجود افزودنی‌هایی نظیر پیگمنت موجب می‌شود تا بازیافت پلاستیک‌ها دشوار شود. برای حل این مشکل محققان ایده‌ای زیست‌سازگار ارائه کردند که با استفاده از آن می‌توان رنگ‌های مختلفی روی سطوح ایجاد کرد. آن‌ها برای این کار از الگوهای نانومقیاس روی سطوح استفاده کردند. این گروه تحقیقاتی سطح پلاستیک را با استفاده از یک لایه نانومقیاس آلومینیوم پوشش دادند به طوری که نور پس از برخورد با این نانوساختارها تغییر مسیر داده و ایجاد رنگ می‌کند. محققان برای محافظت از این سطح، روی آن را با یک لایه محافظ ضدخش پوشاندند. این گروه تحقیقاتی با استفاده از این روش موفق به ایجاد رنگ‌های مختلفی روی سطح شدند.

به گزارش **خبرنگار علمی باشگاه خبرنگاران**، پژوهشگران دانشگاه کیل روش جدیدی برای تولید مولکول‌های منفرد ارائه کردند که با استفاده از آن می‌توان موادی با کاربردهای مختلف ایجاد کرد. در این روش از برهمکنش میان مولکول‌ها استفاده شده که در یکی از آن‌ها گروه‌های آمفی‌فیلیک وجود دارد. این گروه‌ها مشابه ترکیبات مورد استفاده در شوینده‌ها هستند. در شوینده دو بخش وجود دارد که یکی به مولکول چربی و دیگری به مولکول آب متصل می‌شود با این کار ذرات چربی وارد آب می‌شوند. در این پژوهش نیز از راهبرد مشابه شوینده‌ها استفاده شده با این تفاوت که مولکول‌های آمفی‌فیلیک کاملاً جدیدی به کار گرفته شده است. این مولکول‌ها فاقد بخش آبدوست بوده و یک مولکول آمفی‌فیل آبریز دارد. محققان از روش پراش نوترونی برای مطالعه چیدمان این خوشه‌های آمفی‌فیل آبریز استفاده کردند. ساختار این مولکول‌های شبیه توپ فوتبال بوده که یک دنبال بلند به آن متصل است. سر آمفی‌فیل از جنس باکی‌بال بوده که از 60 اتم کربن تشکیل شده است. زمانی که این مولکول‌ها درون حلال حل می‌شوند، سرها به هم نزدیک شده و یک کره را تشکیل می‌دهند در حالی که زنجیره کربنی به صورت پوسته اطراف این کره را محاط می‌کنند.

مارتین هولامبی از محققان این پروژه می‌گوید: تغییر شیمی این زنجیره‌ها می‌تواند منجر به تولید ژلی از جنس کربن C60 با هدایت بالا شود. با افزودن فولرین به حلال، ما موفق به تولید ماده‌ای ورقه‌ای شکل با خواص کاملاً متفاوت شدیم.

این گروه از پراش نوترونی با زاویه کوچک استفاده کرده تا ساختار داخلی این خوشه‌ها را بدست آورند. نتایج نشان داد که این ساختار می‌تواند در اثر خودآرایی به ابعاد مختلفی از چند نانومتر تا چنددهم میکرومتر درآید. این روش انعطاف‌پذیری بالایی دارد به طوری که می‌توان ساختارهای مختلفی با آن بدست آورد. برای این کار تنها کافی است که ترکیب شیمیایی یا افزودنی‌های مختلفی به سیستم اضافه کرد. یافته‌های اخیر محققان می‌تواند در حوزه الکترونیک مولکولی مورد استفاده قرار گیرد. با این روش می‌توان موادی ارزان‌تر از فناوری سیلیکونی برای استفاده در صنعت الکترونیک استفاده کرد.

گزارش **خبرنگار علمی باشگاه خبرنگاران**، پژوهشگران ایرانی موفق به طراحی و سنتز یک ساختار مهندسی شده برای جداسازی یون روی شدند. نتایج این تحقیقات منجر به دستیابی به تجزیه و تحلیل‌های قابل اطمینان و تکرارپذیر در مقادیر غلظتی پایین می‌شود. مدت زمان کوتاه‌تر و استفاده از دستگاه‌های ارزان قیمت‌تر از مزایای این تحقیقات است. برخی از عناصر کم مصرف به دلیل اهمیت فعالیت‌های بیوشیمیایی، برای بدن موجودات زنده ضروری است. روی (Zn) یکی از این مواد است که نقش قابل توجهی در پروتئین‌های درگیر در سوخت و ساز، ترشح هورمون و سیستم ایمنی بدن دارد و آنزیم‌های آن در تولید و تجزیه پروتئین، چربی‌ها، کربوهیدرات‌ها و اسیدهای نوکلئیک شرکت می‌کنند. کمبود روی در بدن ممکن است به اختلالات مختلفی از جمله اختلال رشد، افسردگی، ضایعات پوست و چشم، اختلال در عملکرد بهبود زخم و دیگر بیماری‌های پوستی منجر شود. به همین منظور برای تشخیص کمبود روی در بدن، از نمونه‌های زیستی انسان مانند خون استفاده می‌کنند تا میزان روی بدن به دست آید. در نتیجه، اندازه‌گیری دقیق مقدار روی در خون بسیار حائز اهمیت است. هدف از انجام این پروژه ارائه راهکاری به محققان و شرکت‌های تحقیقاتی و آزمایشگاهی است تا بتوانند یون روی را در غلظت ppb با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای تعیین کنند. لازم به ذکر است که در صورت عدم استفاده از روش پیشنهادی، نیاز به دستگاه‌های گران قیمت‌تری همچون ICP ضروری به نظر می‌رسد. این طرح قابل کاربرد در صنایع غذایی و زیست‌محیطی است. همچنین برای اندازه‌گیری یون روی در نمونه‌های بیولوژیکی در مواجهه شغلی نیز قابلیت کاربری دارد. بهبهانی گفت: با توجه به اهمیت تعیین یون روی در ماتریس‌های پیچیده، آماده‌سازی نمونه‌ی موفق برای جداسازی و پیش‌تغلیظ آن، یکی از مهمترین مراحل است. در این کار از نانوذرات پلیمر قالب یونی سنتز شده در آزمایشگاه دکتر باقری برای استخراج و پیش‌تغلیظ گزینش‌پذیر یون روی از ماتریس‌های پیچیده مثل نمونه‌های غذایی و زیست‌محیطی استفاده شد. پیش‌تغلیظ گزینش‌پذیر یون مورد نظر با کمک نانوذرات پلیمر قالب یونی به محققان کمک می‌کند تا بتوانند یون هدف را در مقادیر کم (در حد غلظت ppb) در محیط‌های پیچیده و با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری کنند.

نانوذرات پلیمر قالب یونی در مقایسه با پلیمرهای قالب یونی که به صورت نانوذرات تهیه نشده‌اند، دارای مزیت‌های متعددی است که می‌توان به زمان استخراج کوتاه‌تر و ظرفیت جذب بیشتر آن‌ها اشاره کرد. از نتایج تجزیه‌ای به دست آمده به‌وسیله روش ارائه شده می‌توان به حد تشخیص پایین (15/0 میکروگرم بر لیتر) و تکرارپذیری بالای روش اشاره کرد. شرکت نوپا که از دانشگاه



کالیفرنیا منشعب شده در حال کار روی استفاده از نانولوله‌های کربنی چندجداره برای تولید باتری‌ها و ابرخازن‌هاست. با استفاده از این نانولوله‌ها، می‌توان باتری‌ها را سبک‌تر و زمان نگهداری شارژ را در آن‌ها افزایش داد. شرکت هیکارب (HyCarb) توسط تیم تحقیقاتی ژای از دانشگاه کالیفرنیا تأسیس شده‌است. این شرکت اخیراً قرارداد استفاده انحصاری از پتنت مربوط به نانولوله‌های کربنی را با این دانشگاه به امضاء رسانده‌است. سیگرید کوترل مدیرعامل این شرکت می‌گوید: ذخیره‌سازی انرژی در باتری‌ها و ابرخازن‌ها یکی از کاربردهای اولیه این نانولوله‌های پتنت شده‌است. استفاده دیگر این نانولوله‌ها می‌تواند در حوزه حسگری، کاتالیست، فیلترها و ترانزیستورها باشد. شرکت هیکارب از یک حمایت مالی تحقیقاتی موسوم به SBIR برای راه‌اندازی کسب و کار خود استفاده می‌کند. همچنین این شرکت از فناوری تولید نانولوله‌های ویژه‌ای، برای ساخت باتری و ابرخازن استفاده می‌کند. این نانولوله‌ها قطعه اصلی ذخیره‌سازی انرژی در باتری و ابرخازن هستند. این شرکت بعد از اتمام موفقیت‌آمیز فاز اول و دوم برنامه حمایت مالی SBIR، درصدد همکاری با یک شرکت پیمانکار است تا حسگری برای شناسایی مواد خطرناک تولید کند. شرکت هیکارب قصد دارد تا این باتری جدید را وارد بازار کند. این باتری جدید علاوه بر اینکه نسبت به همتایان خود سبکتر است، دارای چرخه عمر طولانی‌تر و دفعات شارژ/دشارژ بیشتری نیز می‌باشد. بنابراین خطر کاهش انرژی ذخیره شده در این باتری‌ها به حداقل رسیده و می‌توان مصرف باتری را در تجهیزات مختلف کاهش داد. کوترل می‌گوید: مواد کربنی ما می‌تواند انرژی نسل جدیدی از تجهیزات الکترونیکی، از لپ‌تاپ گرفته تا تلفن‌های همراه، را تأمین کند. با استفاده از این باتری‌ها، وزن تلفن‌های همراه کمتر شده و با یک بار شارژ شدن قادر به نگهداشتن شارژ خود تا 5 روز خواهند بود. سوتلانا شوتروم از مدیران دفتر انتقال فناوری دانشگاه کالیفرنیا می‌گوید: ما احساس می‌کنیم که نانولوله‌های کربنی می‌توانند انقلابی در ذخیره‌سازی انرژی ایجاد کنند. ما خوشحالیم که متخصصانی از شرکت هیکارب قرار است این فناوری را بهبود بخشند.» شرکت هیکارب قصد دارد تا همکاری نزدیکی با مرکز فناوری نانوعلم دانشگاه کالیفرنیا داشته و دانشجویان و فارغ‌التحصیلانی از این دانشگاه را به استخدام خود در آورد. فولادهای عاری از عناصر بین‌نشین (IF) فولادهایی هستند که دارای مقدار کربن و نیتروژن بسیار کمی هستند. این دسته از فولادها در شرایط درشت‌دانه دارای انعطاف‌پذیری بالایی هستند، اما استحکام تسلیم پایینی دارند. با وجود تلاش‌های بسیار، تا به حال هیچ یک از پژوهشگران موفق به ایجاد ساختار نانو در آن‌ها نشده‌اند. حداقل اندازه دانه‌ای که محققان با اعمال روش‌های تغییر شکل پلاستیک شدید روی فولاد IF به دست آورده‌اند، در حدود 300 نانومتر بوده است. مزایای بسیار زیاد مواد نانو ساختار و نیز عدم دست‌یابی به ساختار نانو در فولاد IF، پژوهشگران را بر آن داشت تا به تلاشی در این زمینه اقدام نمایند. محققان در این طرح، با استفاده از نانوذرات کاربید سیلیسیم توانسته‌اند به فولاد نانو ساختار IF دست یابند. تولید این نانوکامپوزیت منجر به تولید فولادی می‌شود که استحکام بسیار بالاتری نسبت به نمونه‌ی اولیه دارد. در نتیجه می‌توان ضخامت مورد نیاز برای یک کاربرد خاص را تا یک چهارم نمونه‌های قبلی کاهش داد. این امر موجب کاهش بسیار چشمگیری در هزینه‌ها خواهد شد. همچنین مشکل استحکام پایین بدنه‌ی خودروها را می‌توان با استفاده از مواد تولید شده در این پژوهش مرتفع کرد. جماعتی محقق ارشد این طرح گفت: تغییر شکل پلاستیک شدید فرایندی است که با اعمال کرنش پلاستیک شدید به ماده، منجر به ساخت مواد نانو ساختار/فوق‌ریزدانه می‌گردد. ویژگی برجسته‌ی این فرایند، ثابت ماندن ابعاد نمونه حین فرایند است. تاکنون این دسته از فرایندها عموماً روی فلزات و آلیاژهای غیر آهنی اعمال شده است و تعداد مطالعات تغییر شکل پلاستیک شدید روی فلزات آهنی، محدود بوده است. جماعتی در ادامه افزود: در میان روش‌های مختلف تغییر شکل پلاستیک شدید، فرایند نورد تجمعی، توانایی بالایی برای تولید پیوسته‌ی مواد دارد. این روش تنها فرایند تغییر شکل پلاستیک شدید است که در آن از تغییر شکل توسط نورد به تنهایی استفاده می‌شود و مفیدترین فرایند فلزکاری برای تولید پیوسته‌ی صفحات، ورق‌ها و شمش‌هاست.

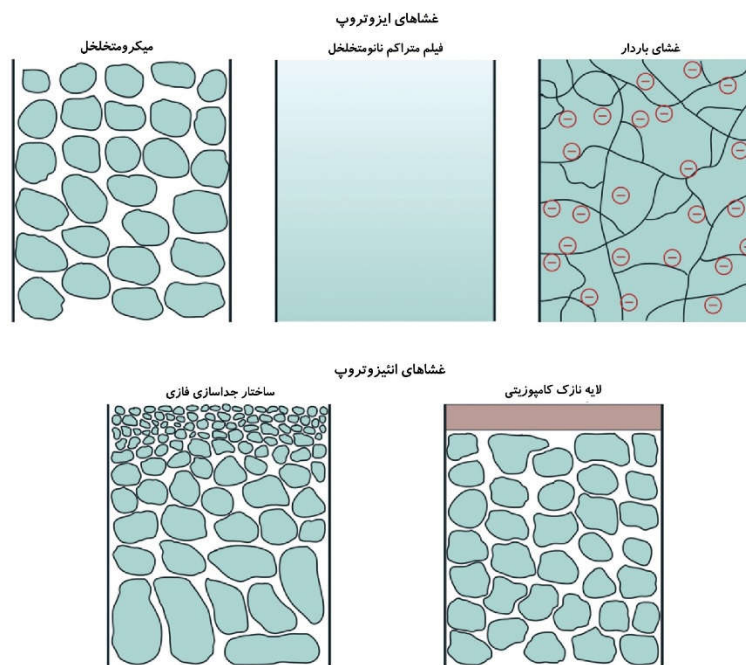
می‌توان بیان کرد که افزودن ذرات سرامیکی نظیر کاربید سیلیسیم (SiC) به ورق‌های فولاد IF می‌تواند منجر به تولید ساختار نانو توسط فرایند نورد تجمعی شود. این روش بر مشکلاتی نظیر تخلخل باقی‌مانده در نمونه‌های فشرده شده، ناخالصی‌های فرایند آسیاکاری گلوله‌ای و تولید در مقیاس بزرگ چیره شده است. حضور نانوذرات کاربید سیلیسیم در زمینه‌ی فولادی منجر به تغییر شدت مولفه‌های بافت و رشته‌ها می‌شود. اگرچه انتقال بافت از حالت نورد به برشی در تمام نمونه‌ها اتفاق می‌افتد، اما این انتقال بافت

در سیکل‌های مختلف برای نمونه‌های متفاوت رخ می‌دهد. همچنین تبلور مجدد در سیکل‌های پایین‌تری برای نانوکامپوزیت نسبت به فولاد خالص اتفاق می‌افتد. این امر مربوط به بالاتر بودن انرژی ذخیره شده در نانوکامپوزیت نسبت به فولاد خالص است. در توضیح مکانیسم صورت گرفته باید گفت فرایند خورد تجمعی موجب افزایش چشمگیری در مقدار انرژی ذخیره شده در ماده می‌شود. علاوه بر آن با افزودن نانوذرات کاربید سیلیسیم به زمینه، انرژی ذخیره شده می‌تواند افزایش بیشتری یابد. در حقیقت، حضور نانوذرات کاربید سیلیسیم در زمینه فولاد IF موجب افزایش بیش‌تر چگالی نابجایی‌ها حین فرایند خورد تجمعی خواهد شد؛ این فراین به دلیل لین است که ذرات به عنوان موانعی در برابر حرکت نابجایی‌ها عمل می‌کنند. از سوی دیگر، حضور نانوذرات در زمینه می‌تواند بازیابی را به تأخیر انداخته و مقدار وقوع آن را کم نماید. این امر موجب باقی ماندن مقدار بیش‌تری از انرژی ذخیره شده در ماده شده و لذا نیروی محرکه‌ی بزرگ‌تری برای وقوع تبلور مجدد دینامیکی و در نتیجه دستیابی به ساختار نانو فراهم می‌شود. به گزارش **خبرنگار علمی باشگاه خبرنگاران**؛ محققان دانشگاه شیراز با همکاری پژوهشگران دانشگاه علوم پزشکی شیراز، در طرحی تحقیقاتی موفق به ساخت نانوپودر سیمانی مورد استفاده در ترمیم استخوان و به‌ویژه ترمیم دندان شدند.

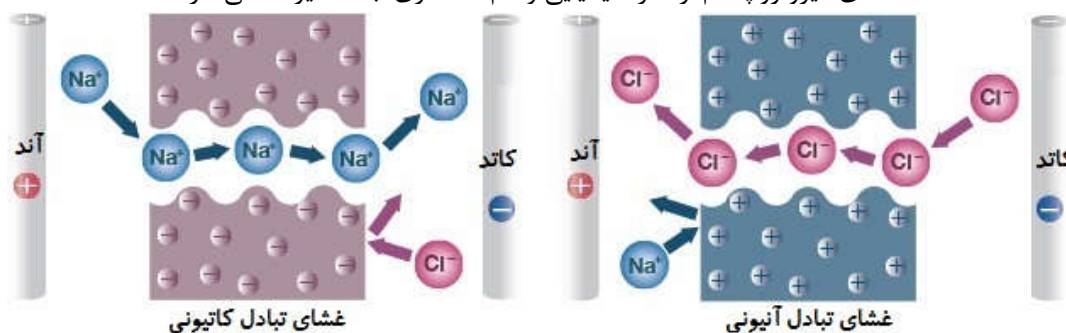
این محققان معتقدند نانوپودر پیشنهادهی نسبت به نمونه‌های مشابه خارجی موجود در بازار کیفیت بالاتری دارد و با قیمتی مناسب‌تر قابل تولید است. سیمان کلسیم سیلیکاتی WMTA یکی از با کیفیت‌ترین مواد مورد استفاده جهت پر کردن انتهای ریشه دندان است. هدف این طرح ارتقای کیفیت این سیمان و همچنین بررسی توان تولید آن در داخل کشور و خودکفایی در این صنعت بوده است. اورنگی محقق ارشد این طرح گفت: یکی از عمده‌ترین عیوب وارد به سیمان کلسیم سیلیکاتی، زمان گیرش زیاد آن است. علی‌رغم تلاش‌ها و تحقیقات بسیار، تا کنون این زمان کاهش پیدا نکرده و یا در صورت بهبود، خواص فیزیکی یا زیست‌سازگاری این سیمان تحت تأثیر قرار گرفته است. در این طرح یکی از اجزای تشکیل‌دهنده‌ی این سیمان که نقش اساسی و غیر قابل انکاری در گیرش اولیه‌ی سیمان ایفا می‌کند به عنوان متغییر انتخاب شد تا تأثیر مواد افزوده شده به کمترین مقدار خود برسد.

نتایج این پژوهش نشان داده است که کاهش اندازه ذرات و اضافه کردن پودر نانوذرات تری‌کلسیم آلومینات به مواد اولیه، باعث بهبود خواص رشد استخوانی می‌شود. اورنگی در ادامه افزود: هم‌اکنون نوع آمریکایی و برزیلی این سیمان در بازار موجود است. اما نوع آمریکایی به دلیل قیمت بسیار بالا کمتر مورد استفاده است و نوع برزیلی نیز از کیفیت مناسب برخوردار نیست. این در حالی است که نمونه‌ی ساخته شده در این طرح، علاوه بر کیفیت مناسب، از نظر قیمتی کاملاً قابل رقابت با نمونه‌های خارجی بوده و توان تجاری شدن به عنوان یک محصول با فناوری پیشرفته را داراست. شایان ذکر است با تجاری شدن این محصول علاوه بر صرفه‌جویی ارزی، کار آفرینی نیز صورت خواهد گرفت. سیمان به دست آمده استفاده‌ی گسترده‌ای در دندان پزشکی دارد. از دیگر قابلیت‌های این ماده می‌توان به کاهش زمان گیرش سیمان در صنایع بزرگ اشاره کرد؛ هرچند این رفتار سیمان نیاز به انجام آزمایش‌های بیشتری دارد. به‌طور کلی نانوپودر اصلاح‌شده‌ی کلسیم سیلیکاتی اثر مثبتی بر روند درمان استخوان دارد. با این حال، اضافه کردن نانوذرات تری‌کلسیم آلومینات به سیمان کلسیم سیلیکاتی نیز سبب بهبود بازسازی استخوان می‌شود. این محققان معتقدند نانو کردن پودرهای مورد نظر به علت افزایش سطح مؤثر، باعث افزایش میزان رهایی یون کلسیم از سیمان کلسیم سیلیکات می‌شود. این امر باعث افزایش غلظت یون کلسیم در منطقه کاشت سیمان و در نتیجه استخوان‌سازی بهتر خواهد شد. موارد ذکر شده می‌تواند از جمله علل بهبود سریع‌تر نقص استخوانی در گروه نانو کلسیم سیلیکات مخلوط شده با حضور تنها 2 درصد نانوذرات تری‌کلسیم آلومینات باشد. طبق تعریف، «غشاء» (membrane) لایه فیزیکی نازکی است که تنها به برخی از گونه‌های خاص با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد اجازه عبور از خود می‌دهد. در حالت کلی، دو نوع غشا از نظر ترکیب شیمیایی و ساختاری وجود دارد: (الف) غشای ایزوتروپ؛ و (ب) غشای انیزوتروپ. شمایی از ساختار این غشاها در شکل ۱ آورده شده است. غشاهای ایزوتروپ از نظر ترکیب شیمیایی همگن هستند. از متداول‌ترین این ساختارها می‌توان به «غشاهای میکرومتخلخل»، «فیلیم‌های متراکم نانومتخلخل» و «غشاهای باردار» اشاره کرد. غشاهای متخلخل عموماً مواد محلول را بر اساس اندازه ذرات معلق و حفره‌های خود غربال می‌کنند. غشاهای میکرومتخلخل مشابه با فیلترهای متداول هستند اما قطر حفرات آن‌ها در محدوده ۰.۱-۵ μm قرار دارد (قطر حفرات فیلترهای معمولی حدود ۱ تا ۱۰ میکرومتر است). یکی از مرسوم‌ترین روش‌ها برای ساخت این غشاها، **ion track etching**

است که در آن، فیلم پلیمری توسط یون‌های سنگین فلزی بمباران می‌شود و کانال‌هایی با قطر کنترل‌شده به وجود می‌آید. در نقطه مقابل، فیلم‌های متراکم نانومتخلخل، عوامل نفوذکننده را با مکانیزم نفوذ ملکولی از خود عبور می‌دهند و نیروی محرکه این کار، فشار، غلظت یا میدان الکتریکی است. غشاهای باردار هم می‌توانند به صورت میکرومتخلخل و هم نانومتخلخل ساخته شوند. در این ساختارهای متخلخل، بسته به اینکه یون‌هایی با بار مثبت یا منفی بر روی دیواره حفرات قرار گیرند، به ترتیب غشاهای تبادل آنیونی (anion-exchange membranes) یا غشاهای تبادل کاتیونی (cation-exchange membranes) به وجود می‌آیند. شکل ۲ شمایی از ساختار این دو نوع از غشاها را نشان می‌دهد. اساس جدایش جزء محلول (solute) در غشای کاتیونی به این صورت است که هرگاه یون‌های منفی محلول موردنظر بخواهند از داخل تخلخل‌های غشا عبور کنند، توسط یون‌های منفی که در ساختار غشا تعبیه شده‌اند دفع می‌شوند و اجازه ورود پیدا نمی‌کنند. همین سناریو برای غشاهای آنیونی نیز صادق است.



شکل ۱- شمایی از انواع غشاهای مورد استفاده در تصفیه آب. غشاهای ایزوتروپ از نظر ترکیب شیمیایی همگن هستند، اما غشاهای انیژوتروپ هم از نظر شیمیایی و هم ساختاری، بافت غیرهمگنی دارند.



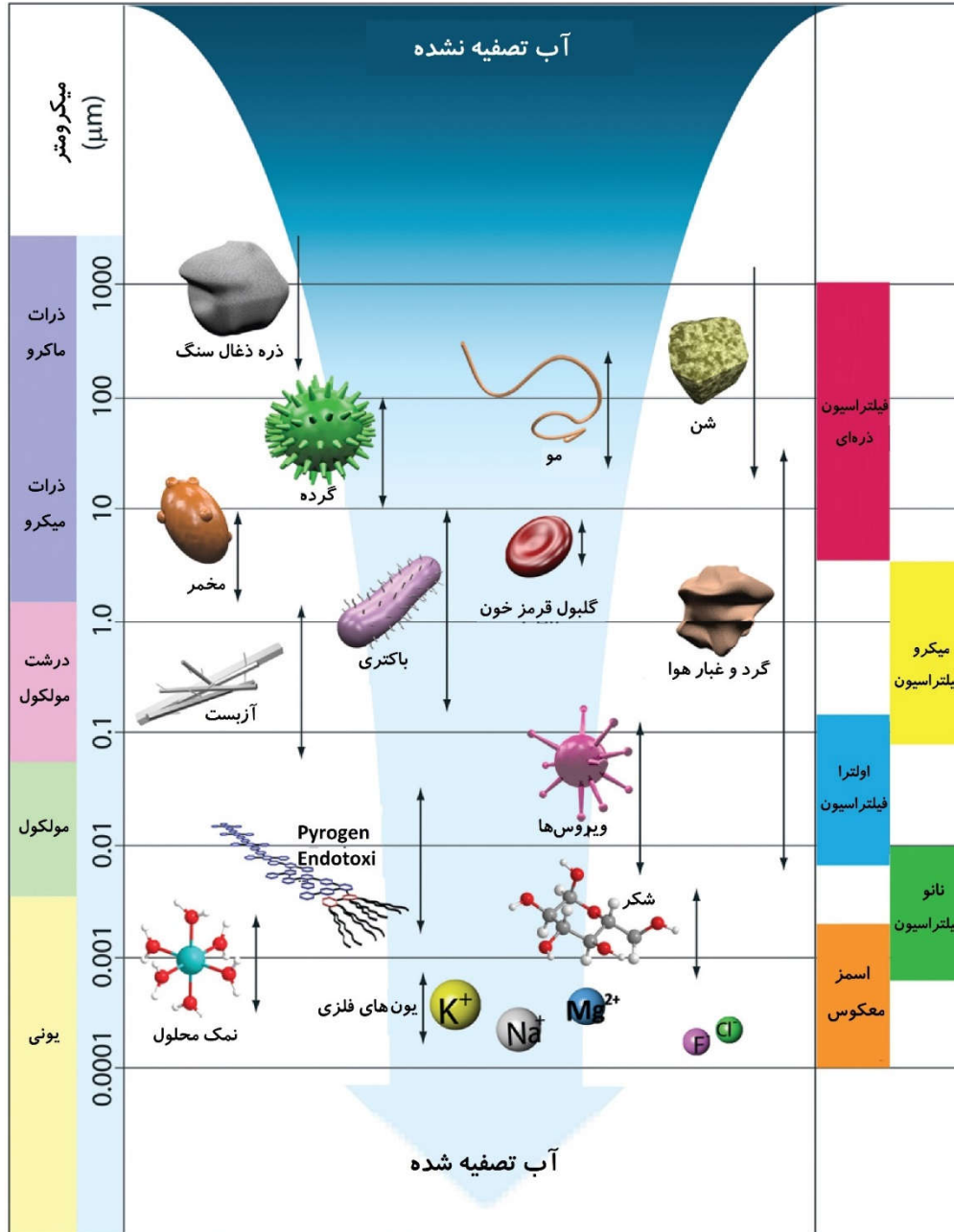
شکل ۲- شمایی از ساختار غشاهای تبادل آنیونی و کاتیونی و مکانیزم عبوردهی یا انسداد یون‌های محلول.

دو نوع غشای انیژوتروپیک وجود دارد: غشاهای جداسازی فازی (phase-separation membranes or Loeb) و غشاهای کامپوزیتی (مانند لایه‌های نازک و ساختارهای خودآرا). مشابه با غشاهای ایزوتروپ، غشاهای جداسازی فازی از نظر ترکیب شیمیایی یکنواخت هستند اما اندازه حفرات و درصد تخلخل آن‌ها در ضخامت غشا تغییر

می‌کند. در مقابل، غشاهای کامپوزیتی مانند غشاهای لایه‌نازک، هم از نظر ترکیب شیمیایی و هم از نظر ساختاری کاملاً غیریکنواخت هستند. روش ساخت اکثر این غشاها، لایه‌نشانی پلیمرهای خاص بر روی یک زیرلایه متراکم است. برای این کار، اغلب از روش پلیمریزاسیون سطحی، پوشش‌دهی محلولی و پلیمریزاسیون پلاسمایی استفاده می‌شود.

## ۲- انواع غشاهای مورد استفاده در تصفیه آب

در حالت کلی، بسته به اندازه فیزیکی آلاینده‌ها، از غشاهای مختلف در فرآیندهای تصفیه آب استفاده می‌شود. شکل ۳ فهرستی از انواع غشاهای انیزوتروپ مورد استفاده در حوزه تصفیه آب را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، بسته به اینکه چه آنالیتی و با چه اندازه‌ای قرار است از محیط آبی حذف شود، می‌توان از غشاهای مختلف استفاده کرد. این غشاها بر اساس اندازه حفرات خود، از فناوری‌های اسمز معکوس (reverse osmosis)، نانوفیلتراسیون (nanofiltration)، اولترافیلتراسیون (Ultrafiltration)، میکروفیلتراسیون (Microfiltration) و فیلتراسیون ذره‌ای (Particle filtration) استفاده می‌کنند. روش‌های اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون با استفاده از غشا، فرآیند مشابهی دارند و در هر دوی آن‌ها، مکانیزم جدایش، «غربالگری ذرات معلق در محلول با استفاده از حفرات غشا» است. اندازه متوسط حفرات در غشاهای میکروفیلتراسیون اغلب بزرگ‌تر بوده (تقریباً ۰.۱ تا ۵ میکرومتر) و می‌توانند ذرات معلق، پنبه و مواد سلولی مانند سلول‌های قرمز خون و باکتری‌هایی با اندازه ۰.۱ تا ۱۰ میکرومتر را فیلتر کنند. غشاهای اولترافیلتراسیون، حفرات ریزتری دارند (در حدود ۰.۰۱ تا ۰.۱ میکرومتر) و می‌توانند علاوه بر فیلتر ذرات بزرگ و میکروارگانیسم‌ها، درشت مولکول‌های زیستی حل‌شده مانند پیروژن‌ها، پروتئین‌ها و ویروس‌ها را نیز فیلتر کنند. اغلب از مشتقات سلولز، مواد غیرآلی (مانند  $TiO_2$ ،  $ZrO_2$  و  $QA$ )، و گونه‌های پلیمری خاص (مانند پلی‌آکریلونیتریل، پلی‌سولفون‌آمید، پلی‌استر سولفون، و پلی‌وینیلیدن‌فلوراید) برای ساخت غشاهای اولترافیلتراسیون استفاده می‌شود.



شکل ۳- شمایی از انواع غشاهای مورد استفاده در تصفیه آب و فاضلاب. این غشاها شامل غشاهای اسمز معکوس، غشاهای میکروفیلتراسیون، غشاهای نانوفیلتراسیون، غشاهای اولترافیلتراسیون و غشاهای فیلتر ذره‌ای هستند. تفاوت این غشاها، اندازه حفرات و توانایی آن‌ها در فیلتر آلاینده‌های مورد نظر است.

اندازه حفرات غشاهای انیزوتروپ، با پارامتری موسوم به «برش مولکولی» (molecular weight cut-off) بیان می‌شود. طبق تعریف، برش مولکولی به کمترین جرم مولکولی گفته می‌شود که غشا قادر به حذف بیش از ۹۰ درصد مولکول‌های با این جرم مولکولی است. روابطی بین برش مولکولی و اندازه حفرات غشاها توسعه یافته است. برای مثال، جدول ۱ رابطه بین برش مولکولی و اندازه حفرات را برای غشاهای اولترافیلتراسیون نشان می‌دهد. هر چه حفرات غشا بزرگ‌تر می‌شوند، برش مولکولی نیز بزرگ‌تر می‌شود.

جدول ۱- رابطه بین برش مولکولی و اندازه حفرات برای غشاهای اولترافیلتراسیون

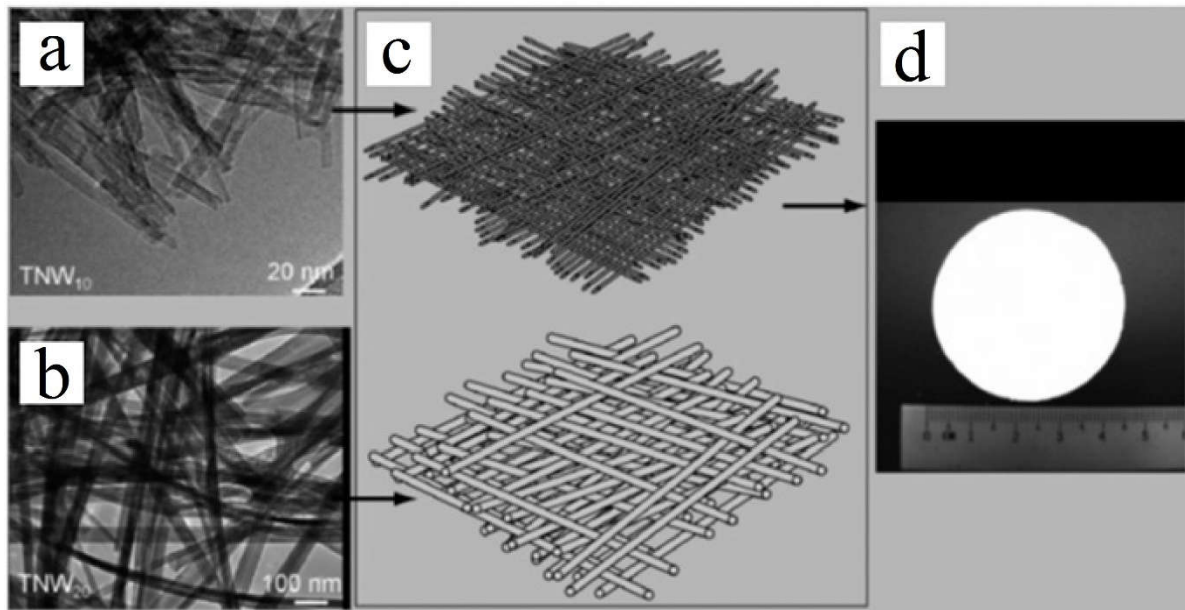
برش مولکولی	اندازه متوسط حفرات	غشا
۱۰۰۰۰۰۰۰۵۰۰۰۰۰۰۱۰۰۰۰۰۰۵۰۰۰۰۰۱۰۰۰۰۰۰۵۰۰۰	۱۰۰	۲۰
	۱۰	۴
	۲.۵	۱.۵

(نانومتر)

از نظر بازده فیلتر آلاینده‌ها، غشاهای نانوفیلتراسیون، مابین غشاهای اسمز معکوس و اولترافیلتراسیون قرار دارند. غشاهای نانوفیلتراسیون ساختار متخلخلی دارند و می‌توانند گونه‌هایی با اندازه ۰.۰۰۱-۰.۱  $\mu\text{m}$  را فیلتر کنند. این نوع از غشاها می‌توانند برای حذف بسیاری از مولکول‌های آلی، ویروس‌ها و محدوده وسیعی از نمک‌ها مورد استفاده قرار گیرند. علاوه بر این مزیت، غشاهای نانوفیلتراسیون قادرند یون‌های دو ظرفیتی را پس بزنند و اغلب برای کاهش سختی آب آشامیدنی مورد استفاده قرار می‌گیرند. غشاهای اسمز معکوس به قدری متراکم هستند که انگار هیچ حفره‌ای در ساختار آن‌ها وجود ندارد. اندازه حفرات این غشاها در حدود ۰.۰۰۱-۰.۰۱  $\mu\text{m}$  است؛ یعنی در محدوده نوسانات حرارتی زنجیره‌های پلیمری سازنده غشا. بنابراین غشاهای اسمز معکوس حتی قادرند گونه‌های سبک پلیمری مانند جامدات غیرآلی محلول در آب (شامل یون‌های نمک، مواد معدنی و یون‌های فلزی) و مولکول‌های آلی را به‌طور کامل فیلتر کنند. مکانیزم فیلتراسیون در این دسته از غشاها، نفوذ گونه‌های محلول از بین حجم آزادی است که به‌طور تصادفی در کل غشا توزیع شده‌اند. گونه‌های محلول، با حل شدن در ماده غشا و نفوذ روبه پایین در جهت عکس گرادیان غلظت، تحت فشار خارجی اعمال شده و فشار اسمزی به‌وجود آمده، از ضخامت غشا عبور می‌کنند. جدایش در اثر تفاوت میزان حلالیت و تحرک گونه‌های مختلف در غشا انجام می‌شود. متداول‌ترین کاربرد غشاهای اسمز معکوس، شیرین‌سازی آب دریا یا شوره‌زارها و تولید آب آشامیدنی سالم است.

### ۳- فاکتورهای اصلی در طراحی و ساخت غشا

تا اینجا ساختار کلی غشاهای مورد استفاده برای حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت و سازوکار فیلتراسیون هر کدام به‌طور اجمالی به بحث گذارده شد. اما فاکتورهای مهمی برای طراحی و ساخت این غشاها وجود دارد که توجه دقیق به آن‌ها می‌تواند موجب توسعه بیشتر غشاها در حوزه آب و فاضلاب شود. فاکتورهایی که باید در طراحی یک غشا مورد توجه قرار گیرند عبارتند از: (الف) انتخاب مواد سازنده غشا؛ (ب) عبور جریان زیاد آب از غشا؛ (ج) پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی غشا؛ (د) امکان تولید غشا در مقیاس صنعتی؛ (ک) قیمت تمام‌شده؛ و (ف) شرایط کاری مناسب برای غشا. در حالت کلی، راندمان یک غشا با ساختار حفرات و خواص فیزیکی-شیمیایی ماده سازنده آن کنترل می‌شود. بسیاری از غشاهای اولترافیلتراسیون، میکروفیلتراسیون و نانوفیلتراسیون موجود در صنایع، از پلیمرهای سنتزی ساخته می‌شوند. نوع حفره‌بندی غشاها می‌تواند متنوع باشد: از ساختارهای پلیمری خودآرا گرفته تا لایه‌های نازک نانو ساختار، نانومتخلخل یا نانوالیاف. برای مثال، شکل ۴ ساختار داخلی یک غشای مبتنی بر نانوسیم‌های  $\text{TiO}_2$  با قطر سیم ۱۰ و ۲۰ نانومتر را نشان می‌دهد.



شکل ۴- غشای مبتنی بر نانوسیم  $TiO_2$  با ساختار سلسله‌مراتبی و قطر ۱۰ و ۲۰ نانومتر: (الف-ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، (ج) شمایی از ساختار غشا، و (د) تصویر ماکروسکوپی از غشا.

#### ۴- مواد مورد استفاده در ساخت غشاهای تصفیه آب و فاضلاب

##### ۴-۱- غشاهای غیر آلی

غشاهای غیر آلی به دلیل استحکام مکانیکی مناسب، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا و قابلیت بازیافت مکرر، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. همچنین مقاومت به گرفتگی منافذ (fouling resistance) در غشاهای غیر آلی نسبت به غشاهای آلی بسیار بیشتر است. اکثراً مواد غیر آلی به کار رفته در غشاهای تصفیه آب و فاضلاب، یا به صورت نانو ساختار و متخلخل تولید می‌شوند یا به صورت ساختارهای هیبریدی مانند  $ZrO_2TiO_2SiO_2$  و زئولیت‌ها، اخیراً برای توسعه غشاهای سرامیکی با خاصیت فوتوکاتالیستی، توجه ویژه‌ای به غشاهای حاوی  $TiO_2$  می‌شود. این غشاها علاوه بر جدایش آلاینده‌ها می‌توانند با تابش نور خورشید یا اشعه فرابنفش، برخی از گونه‌های رنگی (مانند *Rhodamine B*, *metylene blue*, *orange*)، *humic acid*، *phenol*، *aniline*، و *benzylamine*) و میکروارگانیسم‌ها (مانند باکتری *E. coli*) را نیز تجزیه کنند. همچنین خاصیت نورکافت (photolysis) و اُبرآبدوستی این غشاها، جذب گونه‌های نامطلوب زیستی و آلی به سطح غشا را کاهش داده و از گرفتگی زودهنگام غشا جلوگیری می‌کند. نکته مهم اینجاست که دو عامل در بازده غشاهای فوتوکاتالیستی نقش تعیین‌کننده‌ای دارند: نرخ تخریب آلاینده‌های هدف و فلاکس عبوری غشا. مطالعات نشان داده‌اند که اگر نانوذرات  $TiO_2$  بر روی سطح یک فیلم متخلخل  $QA$  قرار گیرند، بازده تخریب در کنار نقش فیلتراسیون افزایش می‌یابد. به‌طور مشابه، استفاده از ترکیب هیبریدی  $SiO_2TiO_2$  می‌تواند بازده فیلتراسیون را از ۶۳ درصد برای غشای  $SiO_2$  به ۹۴ درصد افزایش دهد.

##### ۴-۲- غشاهای آلی

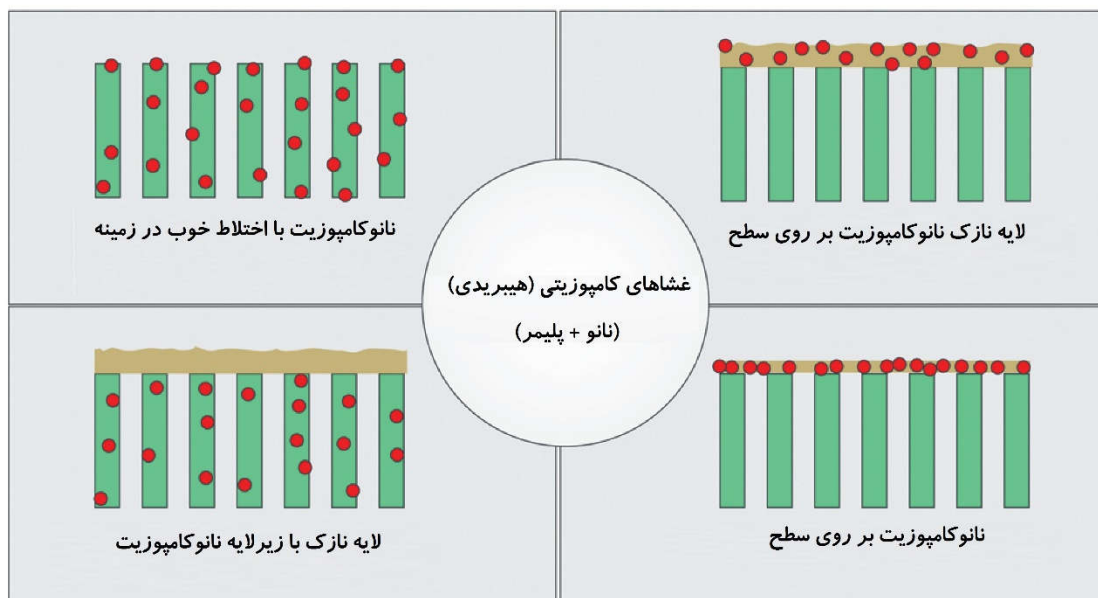
اگرچه غشاهای سرامیکی مزیت‌های ویژه‌ای نسبت به غشاهای آلی دارند، اما تقریباً کلیه غشاهای مورد استفاده در صنعت از نوع پلیمری هستند. غالباً پلی‌سولفون و پلی‌اتر سولفون، متداول‌ترین مواد در ساخت غشاهای اولترافیلتراسیون و ساخت زیرلایه برای غشاهای نانوفیلتراسیون و غشاهای اسمز معکوس هستند. در مقابل، برای ساخت غشاهای میکروفیلتراسیون، از پلی‌پروپیلن و پلی‌وینیلیدن استفاده می‌شود. مشکل اصلی بسیاری از غشاهای پلیمری، آبگریزی ذاتی آن‌هاست که منجر به گرفتگی سریع غشاها با مواد آلاینده (fouling) می‌شود. گرفتگی غشا اساساً با تجمع پروتئین‌ها، مواد آلی و غیر آلی، میکروارگانیسم‌ها و گونه‌های میکروبی بر روی سطح غشا به وجود می‌آید. در حالت کلی، هیچ غشای پلیمری خامی، همزمان نمی‌تواند خواص حرارتی، شیمیایی



و مکانیکی مناسبی از خود نشان دهد. بنابراین اکثر غشاهای پلیمری برای بهبود بازده باید اصلاح شوند. یکی از ویکردهای متداول، «اصلاح سطحی» پلیمر است. در این رویکرد، سطح پلیمر با اصلاح سطحی، آب‌دوست می‌شود و مشکلات مربوط به گرفتگی غشا را کاهش می‌دهند، زیرا بسیاری از عوامل گرفتگی غشا مانند پروتئین‌ها و گونه‌های آلی، آبگریز هستند. فاکتورهای دیگری که در گرفتگی غشاهای پلیمری مؤثر هستند عبارتند از: مورفولوژی و زبری سطحی، اندازه حفرات و بار سطحی. مطالعات نشان داده‌اند که افزایش میزان آب‌دوستی سطح غشا، افزایش بار سطحی و کاهش زبری سطحی می‌توانند گرفتگی غشاهای پلیمری را کاهش دهند. امروزه پژوهشگران بر روی نسل جدیدی از غشاهای پلیمری متمرکز شده‌اند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به غشاهای مبتنی بر پلیمرهای رسانا، غشاهای مبتنی بر پلیمرهای حساس به pH و دما با خاصیت ضدگرفتگی بالا و غشاهای هیبریدی دو یا چند جزئی اشاره کرد.

### ۳-۴- غشاهای هیبریدی آلی-غیر آلی

یکی دیگر از راهکارهای رایج برای رفع محدودیت‌های غشاهای پلیمری، استفاده از چندین جزء آلی و غیر آلی و توسعه غشاهای هیبریدی است. مواد غیر آلی مورد استفاده در این غشاها شامل اکسیدهای فلزی (مانند  $ZnO$ ،  $SiO_2$ ،  $TiO_2$ ،  $QA$  و  $Fe_3O_4$ ) و مواد پایه کربنی (مانند نانولوله‌های کربنی و گرافن) هستند. نقش جزء غیر آلی در این غشاها، بهبود آب‌دوستی، استحکام مکانیکی، بازده عبوردهی آب، نرخ پس‌زدن یون‌های موردنظر و خواص ضدگرفتگی غشا است. البته می‌توان برای تغییر زبری سطح غشا و تغییر ساختار حفرات و اندازه آن‌ها نیز از مواد غیر آلی استفاده کرد. روش‌های متنوعی برای ساخت غشاهای هیبریدی وجود دارد که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: (الف) اختلاط معمولی جزء آلی و غیر آلی؛ (ب) وارونگی فاز (phase inversion) که منجر به اختلاط مناسب نانوذرات غیر آلی در زمینه پلیمری می‌شود؛ (ج) پلیمریزاسیون درجا (in situ polymerization) که منجر به تشکیل لایه نازک نانوکامپوزیتی بر روی سطح غشا یا لایه نازک می‌شود؛ (د) خودآرایی نانوذرات؛ و (ه) پوشش‌دهی سطحی. شکل ۵ شمایی از ساختارهای ایجاد شده در غشاهای هیبریدی مورد استفاده در تصفیه آب و فاضلاب را نشان می‌دهد.



شکل ۵- شمایی از ساختارهای به وجود آمده برای غشاهای هیبریدی آلی-غیر آلی. مناطق سبز، زنجیره‌های مولکولی جزء آلی و ذرات قرمز رنگ ذرات غیر آلی هستند.



اغلب می‌توان با افزودن نانوذرات به غشاهای پلیمری، بازده فیلتراسیون، پایداری حرارتی و شیمیایی و توانایی تشکیل غشا را به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای بهبود داد. برای مثال، نشان داده شده است که افزودن نانوذرات اکسید فلزی مانند  $ZnO$ ،  $TiO_2$  یا نانوذرات فلزی مانند  $Ag$  می‌تواند خواص ضدگرفتگی غشاهای پلیمری را ارتقا دهد. در یکی از مطالعات جدید، اثر نوع، اندازه و توزیع فضایی نانوذرات اکسید فلزی  $ZrO_2$ ،  $Al_2O_3$  و  $TiO_2$  بر روی خواص غشاهای اولترافیلتراسیون مبتنی بر پلی اتر سولفون مورد ارزیابی قرار گرفت و معلوم شد که رابطه مستقیمی بین خواص فیزیکی-شیمیایی (مانند درصد تخلخل، آب‌دوستی و عبوردهی غشاهای کامپوزیتی) و توزیع فضایی ذرات در ساختار غشا وجود دارد. براساس نتایج به دست آمده، شارش عبور آب و توانایی غشا در پس‌زدن انتخابی گونه‌های مورد نظر، با افزودن نانوذرات بهبود می‌یابند. همچنین گرفتگی این غشاها به دلیل بهبود آب‌دوستی آن‌ها در اثر افزودن ذرات کاهش می‌یابد. در حالت کلی، توزیع نانوذرات، پارامتر مؤثری در کاهش گرفتگی غشاهای هیبریدی است، اما تأثیر چندانی بر روی توانایی غشا در پس‌زدن انتخابی گونه‌های مورد نظر ندارد.

### نتیجه‌گیری

امروزه استفاده از غشاهای متخلخل، یکی از فناوری‌های بسیار کارآمد در تصفیه آب و فاضلاب به‌شمار می‌رود. این غشاها براساس اندازه حفره‌ها، به چند دسته اصلی غشاهای اولترافیلتراسیون، غشاهای اسمز معکوس، غشاهای میکروفیلتراسیون و غشاهای نانوفیلتراسیون تقسیم‌بندی می‌شوند. بسته به اندازه تخلخل‌ها و میزان عبوردهی آب، می‌توان از این غشاها در حذف یون‌های فلزی، میکروارگانیزم‌ها و ذرات معلق در آب استفاده کرد. البته جنس غشا نیز می‌تواند معیار دیگری برای دسته‌بندی آن باشد. از این حیث، غشاها به سه دسته کلی غشاهای آلی، غشاهای غیرآلی و غشاهای هیبریدی تقسیم‌بندی می‌شوند. در مقاله حاضر، به مطالعه ساختار کلی هر کدام از غشاها پرداخته شد و تأثیر پارامترهای مختلف بر روی راندمان فیلتراسیون آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. گفته شد که مکانیزم فیلتراسیون در غشاهای میکرومتخلخل، فیلم‌های متراکم نانومتخلخل، غشاهای اولترافیلتراسیون و غشاهای میکروفیلتراسیون، «غربالگری ذرات معلق در محلول با استفاده از حفرات غشا» است. این در حالی است که اساس عملکرد غشاهای باردار ایزوتروپ، «پس‌زدن یون‌های منفی یا مثبت و جلوگیری از عبور آن‌ها» است. در مقابل، مبنای فیلتراسیون غشاهای اسمز معکوس، عبور گونه‌های خاص از ضخامت فیلتر پس از انحلال آن‌ها در ماده غشا و نفوذ رو به پایین آن‌ها در جهت عکس‌گردان غلظت، تحت فشار خارجی اعمال شده و فشار اسمزی به‌وجود آمده است. کلیه غشاهای یاد شده می‌توانند از مواد آلی یا غیرآلی یا ترکیبی از آن‌ها ساخته شوند. غشاهای آلی استحکام مکانیکی و پایداری حرارتی و شیمیایی پایین‌تری دارند و گرفتگی منافذ در آن‌ها، امری جدی است. اگرچه این محدودیت‌ها، جزء نقاط قوت غشاهای غیرآلی محسوب می‌شوند، اما هزینه نسبتاً بالای مواد غیرآلی و روش‌های پیچیده ساخت آن‌ها، کاربرد این غشاها را در صنعت تصفیه آب و فاضلاب محدود کرده است. به همین دلیل، اغلب از افزودن ذرات غیرآلی به غشاهای آلی پلیمری برای بهره‌مندی از مزیت‌های مواد غیرآلی استفاده می‌شود. هدف از این کار، بهبود مقاومت به گرفتگی منافذ، افزایش آب‌دوستی سطوح غشاهای آلی و افزایش استحکام مکانیکی، حرارتی و شیمیایی غشاهای آلی است.

منابع و مراجع

Al -Anzi , Bader Shaf aqa, and Ong Chi Si ang. "Recent developments of carbon based nanomaterials and membranes for oily wastewater treatment." *RSC Advances* ۷, no. ۳۴ (۲۰۱۷): ۲۰۹۸۱-۲۰۹۹۴.

Lee, Anna, Jeffrey W Elam, and Seth B Darling. "Membrane materials for water purification: design, development, and application." *Environmental Science: Water Research & Technology* ۲, no. ۱ (۲۰۱۶): ۱۷-۴۲.

- Das, Pasel, Chad D Veci t i s, Agnes Schul ze, Bi n Cao, Ahmad Fauzi I smai l , Xi anbo Lu, Ji pi ng Chen, and Seer amPanakri shna. "Recent advances in nanonaterials for water protection and monitoring." *Chemical Society Reviews* 46, no. 22 (2017): 6946-7020.
- Singh, N B, Garin Nagpal, and Sonal Agrawal. "Water purification by using Adsorbents: A Review" *Environmental Technology & Innovation* (2018).
- Zhang, Runnan, Yanan Liu, Mingrui He, Yanlei Su, Xueting Zhao, Menachem Elimelech, and Zhongyi Jiang. "Antifouling membranes for sustainable water purification: strategies and mechanisms." *Chemical Society Reviews* 45, no. 21 (2016): 5888-5924.
- Liu, Gongping, Wangji Jin, and Nanping Xu. "Graphene-based membranes." *Chemical Society Reviews* 44, no. 15 (2015): 5016-5030.
- Pendergast, Mary Theresa M, and Eric M Hbek. "A review of water treatment membrane nanotechnologies." *Energy & Environmental Science* 4, no. 6 (2011): 1946-1971.
- Ying, Yulong, Wen Ying, Qiaochu Li, Donghui Meng, Guohua Ren, Rongxin Yan, and Xisheng Peng. "Recent advances of nanomaterial-based membrane for water purification." *Applied Materials Today* 7 (2017): 144-158.
- Kim, Sewoon, Kyoung Hoon Chu, Yasir Al-Hamadani, Chang Min Park, Min Jang, Do-Hyung Kim, Miao Yu, Jiyoung Heo, and Yeomin Yoon. "Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: a review" *Chemical Engineering Journal* (2017).
- Goh, P. S., and A. F. Ismail. "A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment." *Desalination* (2017).
- Wei, Yi, Yushan Zhang, Xueli Gao, Zhun Ma, Xiaojuan Wang, and Congjie Gao. "Multilayered Graphene Oxide Membrane for Water Treatment: A Review" *Carbon* (2018).

در مقاله مجزایی با عنوان «اصول تصفیه آب با استفاده از فناوری‌های مبتنی بر غشا» به معرفی انواع غشاهای مورد استفاده در حوزه تصفیه آب و فاضلاب پرداخته شد. همان طوری که گفته شد، غشاها از نظر ترکیب شیمیایی و ساختار، به دو دسته کلی غشاهای ایزوتروپ و انیزوتروپ تقسیم می‌شوند. غشاهای ایزوتروپ، ترکیب شیمیایی و ساختار یکنواختی دارند و از متداول‌ترین آن‌ها می‌توان به «غشاهای میکرومتخلخل»، «فیلم‌های مترکم نانومتخلخل» و «غشاهای باردار» اشاره کرد. مکانیزم فیلتراسیون در غشاهای ایزوتروپ میکرومتخلخل و نانومتخلخل، غربال‌گری ذرات معلق در محلول با استفاده از حفرات غشا است، در حالی که غشاهای باردار، یون‌هایی با بار مثبت یا منفی در ساختار خود دارند و به کمک آن‌ها می‌توانند گونه‌های یونی هم‌نام معلق در محلول را پس بزنند و مانع عبور آن‌ها از ضخامت غشا شوند. در مقابل، غشاهای انیزوتروپ دارای ترکیب شیمیایی و توزیع حفرات غیریکنواخت هستند و بسته به اندازه متوسط تخلخل‌ها، به چند دسته کلی زیر تقسیم می‌شوند: (الف) غشاهای میکروفیلتراسیون، (ب) غشاهای اولترافیلتراسیون، (ج) غشاهای نانوفیلتراسیون، (د) غشاهای اسمز معکوس و (ه) غشاهای فیلتراسیون ذره‌ای. این غشاها بسته به اندازه ذرات خود و مکانیزم فیلتراسیون می‌توانند میکروارگانیسم‌ها، ذرات معلق در آب، پاتوژن‌ها، یون‌های فلزی و نمک‌ها را از آب حذف کنند. امروزه فناوری نانو توانسته است راه را برای توسعه غشاهای نانومقیاس با بازده بالاتر و صرف هزینه‌های کمتر هموار کند و از برخی مواد یا ساختارهای منحصربه‌فرد در تولید غشاها پرده بردارد. در مقاله حاضر، به معرفی انواع

غشاهای نانومقیاس شامل غشاهای سرامیکی نانوساختار، غشاهای هیبریدی آلی-غیرآلی و غشاهای زیست تقلید و کاربردهای آنها پرداخته می‌شود و اساس عملکرد آنها مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

## ۲- غشاهای نانومقیاس مورد استفاده در تصفیه آب و فاضلاب

### ۲-۱- غشاهای سرامیکی نانوساختار

#### ۲-۱-۱- غشاهای سرامیکی با پوشش زئولیتی

یکی از چالش‌های مهم در زمینه غشاهای سرامیکی، ساخت غشاهایی است که تراوایی آب برای آنها در محدوده غشاهای اولترافیلتراسیون و قدرت انتخاب‌پذیری گونه‌های آلاینده برای آنها، مشابه غشاهای نانوفیلتراسیون و غشاهای اسمز معکوس باشد. در سال ۲۰۰۱، نتایج شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی نشان دادند که غشاهای زئولیتی با مکانیزم اسمز معکوس می‌توانند برای شیرین‌سازی آب‌های شور مورد استفاده قرار گیرند. از آن پس، مطالعات گسترده‌ای روی شیرین‌سازی آب‌های شور و تصفیه پسماندهای آبی آغاز شد. مزیت اصلی استفاده از زئولیت در ساخت غشاهای اسمز معکوس، مقاومت شیمیایی مناسب، پایداری مکانیکی خوب در فشارهای بالا و مقاومت بالا در برابر گرفتگی منافذ است. برای اطلاع بیشتر در مورد ساختار، خواص و کاربرد ساختارهای زئولیتی به مقاله سایت آموزش نانو با عنوان «نانوزئولیت، ویژگی‌ها و کاربردها» مراجعه کنید.

متداول‌ترین مواد زئولیتی مورد استفاده در ساخت غشاهای تصفیه آب عبارتند از «زئولیت نوع MFI»، «سودالیت (SOD) یا  $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{48})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ » و «زئولیت LTA (Type A)» یا  $\text{Na}_{12}(\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{32})\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ». زئولیت ZSM5 (یا MFI) مرسوم‌ترین زئولیتی است که در صنعت غشاسازی به کار می‌رود و از سلول واحدی با فرمول شیمیایی  $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{30}$  تشکیل می‌شود. ساختارهای زئولیتی MFI از کانال‌های مستقیمی تشکیل می‌شوند که در یک جهت کشیده شده‌اند و کانال‌های سینوسی شکل عمودی، آنها را قطع کرده‌اند. مشکل اصلی استفاده از زئولیت‌های نوع MFI در ساخت غشاهای این است که بلورهای این ساختار باید موازی با جهت تراوایی آب قرار بگیرند. این در حالی است که برای زئولیت‌های نوع LTA، این جهت‌گیری خاص ضروری نیست. اندازه حفرات و چگالی چارچوب (Framework density, FD) زئولیت‌ها، نقش تعیین‌کننده‌ای در بازده این مواد برای تصفیه یا جداسازی آب دارند. چگالی چارچوب برای بیان میزان تخلخل چارچوب‌های زئولیتی به کار می‌رود و به صورت تعداد اتم‌های تتراهدرال در حجم  $1000 \text{ \AA}^3$  تعریف می‌شود. در واقع، اندازه حفرات، انتخاب‌پذیری یونی و چگالی چارچوب، از جمله عوامل تعیین‌کننده میزان تراوایی آب از کانال‌های موجود در ساختارهای زئولیتی است. می‌توان با تبادل یونی، اتم‌های دیگری را جایگزین آلومینیوم و سیلیسیوم موجود در ساختار زئولیت‌ها کرد. از آنجایی که توانایی غربال‌گری مولکولی این ساختارها برخواسته از عرض کانال‌های نانومقیاس آن است، با جایگزینی اتم‌ها در ساختار چارچوب زئولیت و در نتیجه تغییر عرض کانال، خواص غربال‌گری به‌ویژه قدرت غشا در تراوایی گونه‌های موردنظر نیز تغییر می‌کند. علاوه بر این، تحرک یون و مولکول آب از طریق غشای زئولیتی بستگی به چگالی نسبی ساختار چارچوب دارد، به طوری که ساختارهای با تخلخل باز، فرایند انتقال را تسهیل می‌کند. تعداد اتم‌های سیلیسیم و آلومینیوم در هر  $1000 \text{ \AA}^3$  معیاری از چگالی چارچوب زئولیتی است. این کمیت برای زئولیت‌های MFI، SOD، و LTA نسبت به زئولیت استاندارد به ترتیب برابر ۱۸.۴، ۱۶.۷ و ۱۴.۲ گزارش شده است. بنابراین، غشاهای مبتنی بر زئولیت LTA بیشترین تحرک و تراوایی آب را خواهند داشت. جداسازی آلاینده‌ها توسط غشاهای زئولیتی بر اساس غربال‌گری مولکولی، جذب رقابتی یا تبادل یونی انجام می‌شود. منظور از غربال‌گری مولکولی آن است که یون‌هایی که شعاع هیدرودینامیکی آنها از مقدار مشخصی کوچک‌تر است، می‌توانند به سرعت از درون ساختارهای متخلخل زئولیتی عبور کنند. هرچه شعاع یون بزرگ‌تر باشد، عبور آن از درون حفرات دشوارتر خواهد بود. همچنین، اساس مکانیزم جذب رقابتی، جذب شیمیایی گونه‌های آنالیت روی سطوح منفی زئولیت می‌باشد.

#### ۲-۱-۲- غشاهای سرامیکی کاتالیستی

غشاهای سرامیکی کاتالیستی (مانند  $\text{ZnO}$ ،  $\text{TiO}_2$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) از جنس نیمه‌رسانا هستند که در اثر تابش نور فرابنفش یا خورشید وارد واکنش‌های اکسایش-کاهش شده و ترکیبات آلی و رنگ‌ها را تخریب می‌کنند. کاربرد خاصیت فوتوکاتالیستی در تصفیه آب

زمانی مطرح شد که کری (Carey) و همکارانش در سال ۱۹۷۶ دریافتند که برخی از مواد نیمه‌رسانا توانایی تخریب پلی‌کلروبی‌فنیل‌ها (polychlorophenyl) در آب را دارند. خاصیت فوتوکاتالیستی سیستم‌های نانومقیاس زمانی ظاهر می‌شود که نانوذرات نیمه‌رسانا در معرض تابش پرتویی با انرژی  $h\nu$  قرار بگیرند، به طوری که این مقدار انرژی، از عرض نوار ممنوعه ماده بزرگ‌تر باشد. در اثر این برانگیختگی، جفت‌های الکترون-حفره در ماده به وجود می‌آیند که ممکن است پس از چند نانوثانیه با همدیگر بازترکیب شوند یا با محیط اطراف واکنش دهند. واکنش حامل‌های بار برانگیخته با عوامل آلی پیرامون، تنها در شرایطی محتمل است که توسط عیوب سطحی یا مواد الکترون/حفره‌دوست به نام پالایه یا «scavenger» به دام بیافتند و از بازترکیب آن‌ها جلوگیری شود. در مواد بالک نیمه‌رسانا، فقط یکی از حامل‌های بار (یعنی الکترون‌ها یا حفره‌ها) می‌توانند به‌طور مؤثر در واکنش‌های کاتالیستی شرکت کنند، اما در مواد نانومقیاس، هر دو نوع حامل‌های بار می‌توانند خود را به سطح رسانده و برهم‌کنش‌های مؤثری را رقم بزنند. اغلب مواد فوتوکاتالیستی به صورت ذرات پراکنده در یک محیط آبی مورد استفاده قرار می‌گیرند؛ زیرا در این حالت دارای سطح آزاد بزرگ‌تری بوده و بازده فوتوکاتالیستی مطلوب‌تری را به وجود می‌آورند. با این حال، مشکل اصلی فرایندهای پراکنده‌سازی (dispersion) نانوذرات در محلول‌های آبی، بازده پایین آن‌ها در بازیابی مواد پس از تخریب نوری است. یکی از راهکارهای مؤثر برای افزایش بازده، پوشش‌دهی کاتالیست روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن است که امکان بازیابی مغناطیسی ذرات را فراهم می‌کند. در سال‌های اخیر، مواد فوتوکاتالیستی را روی غشاهای پلیمری پوشش می‌دهند تا سطوح فعالی را برای بهبود جداسازی آلاینده‌ها از محیط‌های آبی تشکیل دهند. در این فناوری، بازیابی مواد کاتالیستی دیگر یک چالش جدی نخواهد بود. اغلب از  $TiO_2$  به عنوان پوشش استفاده می‌شود، زیرا این ماده در برابر نور فرابنفش، خاصیت آنتی‌باکتریال و فوتوکاتالیستی از خود نشان می‌دهد. غیرفعال شدن پاتوژن‌ها یا عوامل بیماری‌زا با تخریب DNA آن‌ها در اثر تابش نور فرابنفش و از طریق تولید گونه‌های فعال اکسیژن و تخریب دیواره سلولی میکروارگانیسم‌ها صورت می‌گیرد. برای مثال، می‌توان با ایجاد یک لایه  $TiO_2$  روی غشاهای پلیمری متخلخل، سوسپانسیون حاوی نانوذرات را با به کارگیری پرتوی فرابنفش و با بازده بالا فیلتر کرد. همچنین، می‌توان با افزودن نانوذرات اکسید تیتانیوم روی غشاهای اسمز معکوس به آن‌ها خاصیت خودتمیزشوندگی بخشید. این خاصیت در حضور نور فرابنفش ظاهر می‌شود. به نظر می‌رسد که خودتمیزشوندگی این غشاها ناشی از خاصیت فوتوکاتالیستی  $TiO_2$  و آب‌دوستی غشا است.

## ۲-۲- غشاهای هیبریدی آلی-غیرآلی

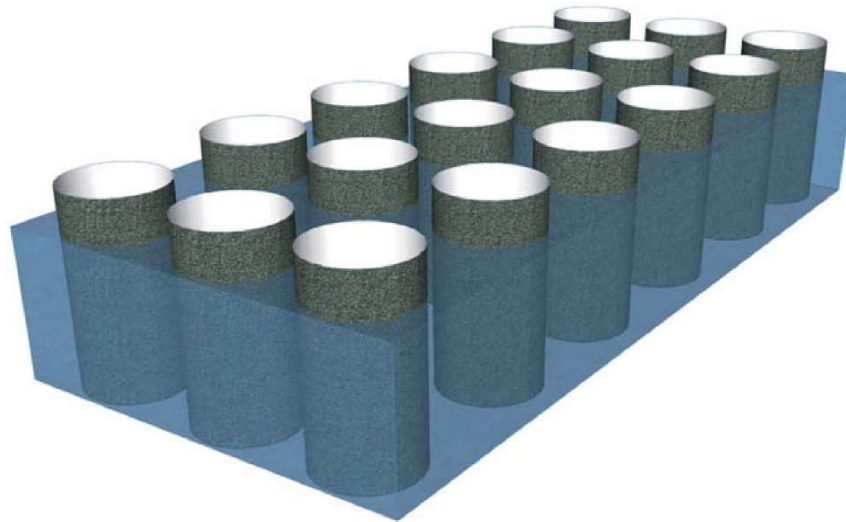
غشاهای هیبریدی آلی-غیرآلی شامل غشاهای زمینه مخلوط و غشاهای نانوکامپوزیتی لایه نازک است. غشاهای زمینه مخلوط با هدف بهره‌برداری همزمان از مزایای غشاهای پلیمری آلی (مانند هزینه پایین و آسانی تولید) و مواد غیرآلی (مانند استحکام مکانیکی و خواص عملکردی بالا) طراحی شده‌اند. برای اولین بار در دهه ۱۹۹۰، غشاهای زمینه مخلوط به منظور رفع محدودیت‌های غشاهای پلیمری برای جداسازی گاز مطرح شد. این غشاها شامل غربال‌های مولکولی غیرآلی از قبیل زئولیت‌ها و سیلیکالیت‌ها تعبیه‌شده در داخل زمینه پلیمری است که مسیرهای ترجیحی برای عبور گونه‌های موردنظر را فراهم می‌کند. مسیرهای پیوسته‌ای از غربال‌های مولکولی برای نفوذ سریع به صورت تئوری در یک کسر حجمی مشخصی از ماده پُرکننده تشکیل می‌شود. این کسر حجمی مشخص به عنوان "آستانه تراوایی" شناخته می‌شود. در این حالت، مولکول‌های هدف می‌توانند از طریق ماده پُرکننده، سطح مقطع کل غشا را طی کنند. برای کسر حجمی بالاتر از آستانه تراوایی، عیوب در فصل مشترک پلیمر-پُرکننده ایجاد شده و باعث کاهش انتخاب‌پذیری می‌شود. غشاهای زمینه مخلوط به دلیل انتخاب‌پذیری بالا، عملکرد هدفمند و پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی ارتقایافته، ابزاری قوی و قابل تنظیم در زمینه تصفیه آب به شمار می‌آیند. اثر متقابل ارتقای خواص و تشکیل عیوب بایستی بدون از دست رفتن یکپارچگی غشا موازنه شود.

ذرات میکرومتری غیرآلی به غشاهای تصفیه آب متخلخل متداول اضافه شده و انتخاب‌پذیری و دیگر خواص تابعی آن را بهبود می‌بخشد. نقش پُرکننده‌های غیرآلی در غشاهای متخلخل عبارت است از جلوگیری از تشکیل حفرات بزرگ، افزایش بهم‌پیوستگی حفرات و بهبود استحکام مکانیکی. این تغییرات در مورفولوژی و خواص مکانیکی از مترادف شدن غشا حین فرایند جداسازی تحت

فشار ممانعت به عمل می‌آورد. غشای زمینه مخلوط متشکل از ذرات زیرکونیا در زمینه‌ای از پلی‌سولفون نمونه خوبی از این غشاهاست. این غشاها دارای تراوایی بالاتری بدون کاهش در میزان نگهداری ذرات هستند. افزایش تراوایی به دلیل آشفته‌گی‌های ذرات در کسر وزنی بالا (حدود ۴۰ درصد وزنی) حین وقوع پدیده وارونگی فازی (phase inversion) در لایه بالایی و نیز تشدید توزیع حفرات به‌صورت ترجیحی در فصل مشترک ذرات و زمینه رخ می‌دهد. هر گاه مقدار ذرات زیرکونیا با قطر متوسط  $0.9 \mu\text{m}$  افزایش پیدا کند، کرنش الاستیک غشا کاهش یافته و استحکام مکانیکی آن به‌طور هم‌زمان افزایش پیدا می‌کند. به‌عنوان مثالی دیگر، با پراکنده‌شدن ذرات آلومینا با قطر متوسط  $0.34 \mu\text{m}$  در زمینه‌ای از استات سلولز طی وارونگی فازی، مقدار حفرات بزرگ کاهش یافته و در نتیجه انتخاب‌پذیری بهبود می‌یابد. امروزه، غشاهای زمینه مخلوط متشکل از نانوذرات پرکننده توسعه یافته است. این غشاها به‌عنوان غشاهای نانوکامپوزیتی زمینه پلیمری نیز شناخته می‌شوند. معمولاً از نانوذرات هم‌اندازه به‌عنوان پرکننده نانوکامپوزیتی استفاده می‌شود، زیرا این نانوذرات دارای بیشترین مساحت سطح در واحد حجم ماده هستند. نانوذرات قادر به عفونت‌زدایی، جذب و تجزیه ترجیحی آلاینده‌ها در محلول‌های آبی هستند. نانوذرات اکسید فلزی به‌ویژه اکسید منیزیم ( $\text{MgO}$ ) باکتری‌های گرم مثبت، باکتری‌های گرم منفی و سلول‌های ویروسی غیرفعال می‌سازد. نانوذرات آلومینا به‌عنوان مواد جاذب یون‌های نیکل در محلول‌های آبی عمل می‌کنند. نانوذرات اکسید آهن، اکسید آلومینیوم و اکسید تیتانیوم فلزات سنگین را جذب می‌کنند. نانوذرات آهن صفر-ظرفیتی برای حذف هیدروکربن‌های هالوژن‌دار شده، ایزوتوپ‌های پرتوزا و ترکیبات آلی به کار می‌روند. این نانوذرات به‌دلیل مساحت سطح و واکنش‌پذیری بالا، جایگزین مناسبی برای کربن فعال مورد استفاده در فرایند تصفیه آب و فاضلاب محسوب می‌شود. غشاهای نانوکامپوزیتی با هدف تخریب هدفمند، تراوایی و انتخاب‌پذیری بالا، کاهش گرفتگی و بهبود پایداری حرارتی و مکانیکی و در عین حال، حفظ تولید آسان و با هزینه کمتر نسبت به نمونه‌های مشابه، مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته‌اند. کاهش گرفتگی غشاهای نانوکامپوزیتی معمولاً با افزایش آب‌دوستی غشا صورت می‌گیرد. استفاده از نانوذرات با خواص ضد میکروبی مانند نانوذرات نقره نیز می‌تواند به کاهش آلودگی زیستی غشاهای نانوکامپوزیتی زمینه پلیمری کمک کند. افزودن نانوذرات به غشاهای نانوکامپوزیتی لایه‌نازک اسمز معکوس از طریق فرایندهای پلیمریزاسیون فصل مشترکی یا طی اتصال سطحی به‌وسیله خودآرایی، با هدف بهره‌برداری از خواص نانومواد در حوزه تصفیه آب و فاضلاب صورت می‌گیرد و مزایای بالقوه‌ای مانند بهبود عملکرد جداسازی، کاهش گرفتگی و فعالیت ضد میکروبی ایجاد می‌کند.

### ۳-۲- غشاهای زیست‌تقلید

غشاهای زیست‌تقلید شامل غشاهای مبتنی بر آکواپورین‌ها ( $\text{Aquaporin}$ )، نانولوله‌های با آرایش عمود بر سطح و یا کولپیم‌های بلوکی با تخلخل‌های هم‌اندازه هستند. آکواپورین‌ها کانال‌های پروتئینی هستند که شار آب عبوری از غشاهای زیستی را کنترل می‌کنند. حرکت آب در آکواپورین‌ها از طریق نفوذ سریع و انتخابی ناشی از گرادیان‌های اسمزی صورت می‌گیرد. تراوایی آب بالای کانال‌های آکواپورین که به‌صورت انتخابی انجام می‌شود، ایده جذابی برای استفاده در غشاهای تصفیه آب است. دولایه‌های لیپیدی زیستی حاوی آکواپورین‌ها با حفظ انتخاب‌پذیری به انتقال آب کمک می‌کند و از این نظر نسبت به تمامی غشاهای اسمز معکوس تجاری برتری دارد. نرخ انتقال مولکول‌های آب از طریق یک آکواپورین برابر ۲ تا ۸ میلیارد مولکول در ثانیه است. پیش‌بینی شده است که تراوایی هیدرولیک غشای حاوی ۷۵ درصد آکواپورین تقریباً برابر  $2.5 \times 10^{-11} \text{m Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$  یعنی ده برابر بزرگ‌تر از غشاهای اسمز معکوس تجاری است. نانولوله‌های کربنی همانند آکواپورین نرخ انتقال جرم بالایی از خود نشان می‌دهند که ناشی از یکنواختی اتمی و نظم مولکولی است. مولکول‌های آب پشت‌سرهم و یک‌به‌یک از داخل نانولوله‌ها عبور می‌کنند. غشای نانولوله‌های کربنی هم‌راستا نسبت به غشاهای متداول دارای نیروی محرکه فشار هیدرولیک کمتر و هزینه‌های مصرف انرژی پایین‌تری هستند. علاوه‌براین، این غشاها به‌دلیل خواص مکانیکی فوق‌العاده، طول عمر بیشتری نسبت به غشاهای ساخته‌شده از مواد متداول دارند. نانولوله‌های کربنی با تشکیل آرایه‌ای از غربال‌های مولکولی با شار عبور بالا در داخل یک زمینه پلیمری در سطح غشا به‌عنوان لایه انتخابی عمل می‌کنند (شکل ۱). آرایه نانولوله‌های کربنی هم‌راستا با استفاده از روش‌های مختلفی از جمله لایه‌نشانی شیمیایی از فاز بخار (CVD)، استفاده از قالب، خودآرایی و فیلترسیون فشار بالا تحت میدان مغناطیسی تولید می‌شود.



شکل ۱- شمایی از آرایه نانولوله‌های کربنی هم‌راستا تعبیه شده در یک زمینه پلیمری نانومتخلخل. به‌منظور تولید انبوه غشاهایی با تخلخل نانومتری یکنواخت و هم‌راستا، از خودآرایی کوپلیمرهای بلوکی استفاده می‌شود. یکی از روش‌های تولید این ساختارهای پلیمری متخلخل عبارت است از روش امولسیون‌ی که در آن قطره‌های آب در محیط مرطوب روی یک سطح پلیمری سریع سردشده میعان می‌کنند. مولکول‌های آب به‌طور خودبه‌خود روی سطح آرایش می‌یابند و زنجیره‌های پلیمری پیرامون آن‌ها رسوب می‌کنند. در نهایت، با تبخیر قطرات آب، یک ساختار متخلخل شانه‌عسلی به وجود می‌آید که اصطلاحاً غشاهای کوپلیمر بلوکی با تخلخل‌های هم‌اندازه نامیده می‌شوند.

### نتیجه‌گیری

استفاده از غشاهای مبتنی بر فناوری نانو در حوزه تصفیه آب دارای اهداف متعددی به‌ویژه بهبود عملکرد سیستم‌های تصفیه آب است. غشاهای سرامیکی پایدار از نظر شیمیایی با پوشش‌های لایه‌نازک ژئولیتی برای افزایش انتخاب‌پذیری غشاهای نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس بالقوه توسعه پیدا کرده‌اند. غشاهای خودتمیزشونده و کاتالیستی با پوشش‌دهی نانوذرات فوتوکاتالیستی و ضد میکروبی تهیه می‌شوند. غشاهای زمینه مخلوط دارای عملکرد بالا در جداسازی ذرات آلاینده، مقاومت در برابر گرفتگی و پایداری مکانیکی برای کاربردهای فیلتراسیون بوده و به‌عنوان زیرلایه برای تهیه غشاهای کامپوزیتی یا نانوکامپوزیتی لایه‌نازک مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی لایه‌نازک از نانوذرات اکسید سیلیسیم برای افزایش مقاومت در برابر متراکم شدن، از نانوذرات اکسید تیتانیوم برای ایجاد خواص خودتمیزشوندگی و فوتوکاتالیستی و از ژئولیت به‌عنوان غربال‌های مولکولی برای بهبود انتخاب‌پذیری و تراوایی آب استفاده می‌شود. غشاهای زیست‌تقلید شامل آکواپورین‌ها، نانولوله‌های هم‌راستا و کوپلیمرهای بلوکی هم انتخاب‌پذیری و هم تراوایی بالایی دارند. هر گروه از این مواد نوین خواص منحصر به فردی را به غشاهای تصفیه آب می‌بخشند و هر یک نیز دارای موانع متفاوتی در مسیر تجاری‌سازی خود هستند.

منابع و مراجع

- Al -Anzi , Bader Shaf aqa, and Ong Chi Si ang. "Recent devel opment s of car bon based nanomat er i al s and membr anes for oi ly wast ewat er t reat ment ." RSCAdvances ۷, no. ۳۴ (۲۰۱۷): ۲۰۹۸۱-۲۰۹۹۴.
- Lee, Anna, Jef f r ey WEI am, and Set h B Dar li ng. "Membrane nat er i al s for wat er pur i f i cat i on: desi gn, devel opment , and appl i cat i on." Envi ronment al Sci ence: Wat er Resear ch & Technol ogy ۲, no. ۱ (۲۰۱۶): ۱۷-۴۲.

Das, Pasel, Chad D Veci t i s, Agnes Schul ze, Bi n Cao, Ahmad Fauzi I snai l , Xi anbo Lu, Ji pi ng Chen, and Seer amPanakr i shna. "Recent advances i n nanonot er i al s for wat er prot ect i on and noni t or i ng." *Chemical Soci et y Revi ews* 46, no. 22 (2017): 6946-7020.

Singh, N B, Gar i na Nagpal , and Sonal Agrawal . "Wat er pur i f i cat i on by usi ng Adsorbent s: A Revi ew" *Envi ronment al Technol ogy & I nnovat i on* (2018).

Zhang, Runnan, Yanan Li u, Mi ngrui He, Yanl ei Su, Xueti ng Zhao, MenachemEl i nel ech, and Zhongyi Ji ang. "Ant i foul i ng membran es for sust ai nabl e wat er pur i f i cat i on: st rat egi es and mechani sms." *Chemical Soci et y Revi ews* 45, no. 21 (2016): 5888-5924.

Li u, Gongpi ng, Wanqi n Ji n, and Nanpi ng Xu. "Graphene-based membran es." *Chemical Soci et y Revi ews* 44, no. 15 (2015): 5016-5030.

Pendergast, MaryTheresa M, and Eric M/Hbek. "A re vi ew of wat er treat ment membran e nanot echnol ogi es." *Energy & Envi ronment al Sci ence* 4, no. 6 (2011): 1946-1971.

Yi ng, Yul ong, Wen Yi ng, Q aochu Li , Donghui Meng, Guohua Ren, Rongxi n Yan, and Xi nsheng Peng. "Recent advances of nanonot er i al -based membran e for wat er pur i f i cat i on." *Appl i ed Mat er i al s Today* 7 (2017): 144-158.

Ki m, Sewoon, Kyoung Hbon Chu, Yasi r Al Al -Hanadani , Chang Mi n Par k, Mi n Jang, Do-Hyung Ki m, Mi ao Yu, Ji yong Heo, and Yeoni n Yoon. "Removal of cont ami nant s of energi ng concer n by membran es i n wat er and wast ewat er : a re vi ew" *Chemical Engi neer i ng Jour nal* (2017).

Goh, P. S, and A F. I snai l . "A re vi ew on i nor gani c membran es for desal i nat i on and wast ewat er treat ment ." *Desal i nat i on* (2017).

Wei , Yi , Yushan Zhang, Xuel i Gao, Zhun Ma, Xi aoj uan Wang, and Congj i e Gao. "Mul ti l ayer ed Graphene Oxi de Membran e for Wat er Treat ment : A Revi ew" *Carbon* (2018).

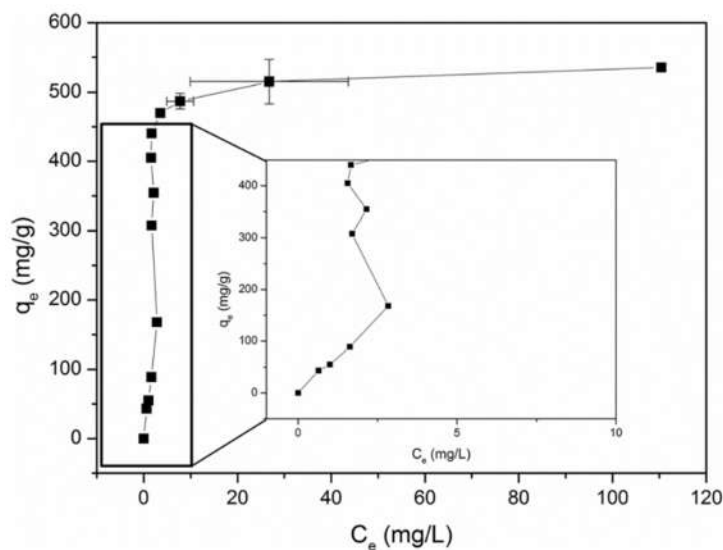
افزایش فعالیت‌های صنعتی و رشد فزاینده جمعیتی باعث ایجاد مقادیر زیاد پساب و آلاینده‌های صنعتی و کشاورزی شده است که دفع نامناسب و غیراصولی آن‌ها آسیب‌های جبران‌ناپذیری را به سلامت انسان و محیط‌زیست تحمیل می‌کند. بنابراین، تامین آب مورد نیاز جوامع انسانی و بهبود کیفیت آب دو موضوع مهم در زمینه تصفیه آب و پساب به شمار می‌آید. از آن‌جایی‌که دسترسی به آب آشامیدنی سالم، کلید حفظ سلامت عمومی است، آب سالم به‌عنوان یک نیاز اساسی در جوامع شناخته می‌شود. حدود یک‌ششم یا ۱.۲ میلیارد نفر از مردم ساکن در کشورهای در حال توسعه هنوز به آب سالم دسترسی ندارند. همچنین، حدود ۲.۶ میلیارد نفر از امکانات بهداشتی اولیه محروم هستند. تاکنون فرآیندهای مختلفی برای تصفیه آب و پساب معرفی شده است. در میان این روش‌ها، جذب سطحی با استفاده از نانوجاذب‌ها یکی از مؤثرترین و کارآمدترین روش‌ها برای حذف بیشتر آلاینده‌های موجود در آب به‌شمار می‌رود. تصفیه آب با نانوجاذب‌ها از نظر طراحی و اجرا، روشی انعطاف‌پذیر بوده، در بیشتر موارد باعث حذف کامل آلاینده‌ها شده و آب تصفیه‌شده از لحاظ رنگ و بو، برای استفاده مجدد مناسب است. استفاده از فناوری نانو در تصفیه آلاینده‌ها از محیط‌زیست به‌ویژه آب، به‌طور تدریجی باعث تغییر شرایط اقلیمی شده است و می‌توان به‌وضوح تأثیر آن را روی زندگی انسان‌ها و سایر موجودات زنده مشاهده کرد. پیش‌بینی می‌شود که استفاده از نانوجاذب‌ها موجب توسعه هرچه بیشتر فناوری‌های جدید شده و ابزارهای مؤثرتری را برای جلوگیری، شناسایی و حل مشکلات مرتبط با آلودگی آب مانند فاضلاب زباله‌ها فراهم کند. اگرچه برنامه پژوهشی نانوجاذب‌ها در ارتباط با آلودگی‌های موجود در آب در حال اجرا است، اما کماکان نیاز به انجام پژوهش‌های بیشتر برای توسعه هر چه بیشتر نانومواد برای تصفیه آب وجود دارد. برای سنتز نانوجاذب‌های مناسب برای حذف



ترکیبات مضر از شیرابه، باید آنالیزهای شیمیایی روی گروه‌های عاملی نانوجاذب‌ها صورت گیرد تا حالت بهینه‌ای از ساختار مولکولی آن‌ها حین سنتز به دست آید. شیرابه به مایعی گفته می‌شود که از داخل زباله عبور کرده و به بیرون زایدات جامد نشسته می‌کند. در این شرایط، نانوجاذب‌ها می‌توانند در رآکتورهای تصفیه آب و پساب، به‌طور مطلوبی واکنش داده و وظیفه خود را به‌خوبی انجام دهند. ترکیبات مضر و سرسختی که به‌طور متداول در شیرابه‌ها وجود دارند شامل ترکیبات قلیایی، فنول، ترکیبات آروماتیک حاوی کلر، فلزات سنگین و غیره هستند. گروه‌های عاملی که به این ترکیبات می‌چسبند معمولاً شامل استر، آلدهید، کتون، الکل و کربوکسیل هستند. برای توسعه نانوجاذب‌های مطلوب برای عملیات تصفیه آب و پساب، بایستی اطلاعات کافی و عمیقی در ارتباط با خواص نانوجاذب‌ها و نیز ویژگی‌های آب یا پساب تحت عملیات تصفیه در دسترس باشد. مشخصات و ویژگی‌های پساب‌های صنعتی بستگی به نوع صنعت و فرآیندهای انجام گرفته در آن دارد. به‌عنوان مثال، پساب حاصل از صنایع پتروشیمی دارای آلاینده‌های آلی است که می‌توان برای حذف آن‌ها از تصفیه بیولوژیکی و اکسیداسیون شیمیایی یا نانوجاذب‌ها استفاده کرد.

## ۲- مدل‌های ایزوترم جذب سطحی روی نانوجاذب‌ها

برای دستیابی به جاذب‌های نوین و کارآمد، نیاز به ایجاد رابطه‌ای مناسب برای جذب تعادلی وجود دارد. این موضوع می‌تواند باعث تولید یک سیستم جذبی ایده‌آل شود که برای پیش‌بینی مطمئن پارامترهای جذب و ارائه یک مقایسه آماری و کمی از سیستم‌های جاذب مختلف، ضروری است. به بیان ساده‌تر، ایزوترم جذب رابطه‌ای ریاضی است که مقدار تعادلی ماده جذب‌شده به‌صورت فیزیکی یا شیمیایی روی سطح یک ماده جامد را با تغییرات فشار در دمای ثابت نشان می‌دهد. ارائه ایزوترم‌های جذب، برای بهینه‌سازی مسیرهای مکانیزم جذب ضروری است. در حقیقت ایزوترم جذب به‌دلیل تشریح نحوه برهم‌کنش آلاینده‌ها با مواد جاذب، بیان‌کننده خواص سطحی و ظرفیت جاذب‌ها بوده و به طراحی سیستم‌های جذب کمک شایان توجهی می‌کند. انواع مختلف ایزوترم‌های جذب در مقاله "کاربرد جاذب‌ها در تصفیه آب" آورده شده است. منحنی ایزوترم جذب نشان‌دهنده پدیده‌ای است که از طریق آن، مواد جذب‌شونده در دما و pH ثابت، از داخل محیط آبی متخلخل یا محیط‌های آبی به سمت یک فاز جامد حرکت می‌کنند، یا ثابت باقی می‌مانند. این منحنی‌ها یا گراف‌ها بسیار ارزشمند بوده و نقش مهمی را در درک و تحلیل مدل‌های ارائه‌شده ایفا می‌کنند. منحنی ایزوترم تعادلی جذب متیلن آبی (methylene blue) روی سطوح نانوجاذب هیبریدی کاراگینان/سیلیکا در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- منحنی ایزوترم تعادلی جذب متیلن آبی روی سطوح نانوجاذب هیبریدی کاراگینان/سیلیکا.

هنگامی که غلظت محلول در اثر (۱) عدم جذب سطحی از محلول یا (۲) عدم واجذب از سطح جاذب، بدون تغییر باقی بماند، حالت تعادلی به وجود می‌آید. بنابراین، ارتباط بین غلظت تعادلی ماده جذب‌شده در فاز مایع و جامد در دمای ثابت، با ایزوترم جذب تعادلی بیان می‌شود. حالات ایزوترم عبارتند از خطی، برگشت‌ناپذیر، مطلوب، نامطلوب، بسیار مطلوب. درک مکانیزم، خواص سطحی و میزان تمایل نانوجاذب‌ها بستگی به پارامترهای فیزیکی، شیمیایی و ترمودینامیکی دارد. سه رویکرد اساسی در مدل‌های ایزوترم تعادلی عبارت است از ملاحظات سینتیکی، ملاحظات ترمودینامیکی و تئوری پتانسیل (Potential theory). مقدار جذب آلاینده در حالت تعادلی (برحسب میلی‌گرم بر گرم) با استفاده از معادله موازنه جرم به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

که در آن  $Q_e$ ،  $C_0$ ،  $C_e$ ،  $V$ ،  $m$  به ترتیب نشان‌دهنده مقدار جذب آلاینده‌ها در حالت تعادلی، غلظت اولیه آلاینده‌ها، غلظت تعادلی آلاینده‌ها، حجم جاذب و جرم جاذب است.

### ۳- مدل‌های سینتیکی جذب سطحی روی نانوجاذب‌ها

مطالعات سینتیکی از اهمیت ویژه‌ای برای پیش‌بینی شرایط بهینه در فرآیندهای جذب برخوردار هستند. مدل سینتیکی اطلاعاتی را در ارتباط با مکانیزم جذب و مراحل که احتمالاً در کنترل سرعت فرآیند جذب نقش دارند، ارائه می‌کند. این مراحل شامل فرآیندهای انتقال جرم یا واکنش‌های شیمیایی است. تاکنون چندین مدل سینتیکی مانند مدل سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم، نفوذ درون‌ذره‌ای و الویچ (Elovich)، بوید (Boyd) و بنگام (Bangham) ارائه شده است. متداول‌ترین مدل‌های سینتیکی پیشنهاد شده، مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم هستند. برای مشاهده معادلات سینتیکی مورد استفاده در نانوجاذب‌ها به مقاله "کاربرد جاذب‌ها در تصفیه آب" مراجعه کنید.

### ۴- دسته‌بندی نانوجاذب‌ها

مهم‌ترین عامل تعیین‌کننده خواص نانوذرات، اندازه آن‌ها است. از جمله عوامل دیگر می‌توان به شیمی سطح شامل گروه‌های عاملی و بار سطحی، آگلومراسیون یا کلوخه‌ای شدن، شکل و ابعاد بلورها، ترکیب شیمیایی و ساختار کریستالی و انحلال‌پذیری اشاره کرد. دسته‌بندی نانوجاذب‌های مورد استفاده در تصفیه آب بر حسب نقش آن‌ها در فرآیند جذب و همچنین، بسته به خواص ذاتی سطحی و افزوده شدن عوامل شیمیایی سطحی صورت می‌گیرد. دسته اول شامل نانوذرات فلزی مانند نانوذرات طلا، نانوذرات اکسید فلزی مانند تیتانیوم دی‌اکسید، نانوساختارهای حاوی ترکیبی از اکسیدها مانند اکسیدهای آهن-تیتانیوم و نانوذرات مغناطیسی مانند دی‌اکسید و تری‌اکسید آهن هستند. دسته دوم، نانومواد کربنی بوده و شامل نانولوله‌های کربنی، نانوذرات و نانوصفحات کربن هستند. دسته دیگر شامل نانومواد سیلیکونی مانند نانولوله‌های سیلیکونی، نانوذرات سیلیکونی و نانوصفحات سیلیکونی هستند. سایر نانومواد مورد استفاده برای فرآیند جذب عبارت است از نانوالیاف، نانورس‌ها، نانومواد پایه پلیمری، زروژل‌ها و آئروژل‌ها.

### ۵- خواص و مکانیزم حاکم بر نانوجاذب‌ها

کاربرد نانوجاذب‌ها به شدت بستگی به تغییر خواص سطحی آن‌ها با کاهش ابعاد آن‌ها تا مقیاس نانومتری و نیز افزودن عوامل خارجی برای بهبود حساسیت و انتخاب‌پذیری سطح آن‌ها دارد. بنابراین، بایستی تعریف روشنی از این دو عامل ارائه شود.

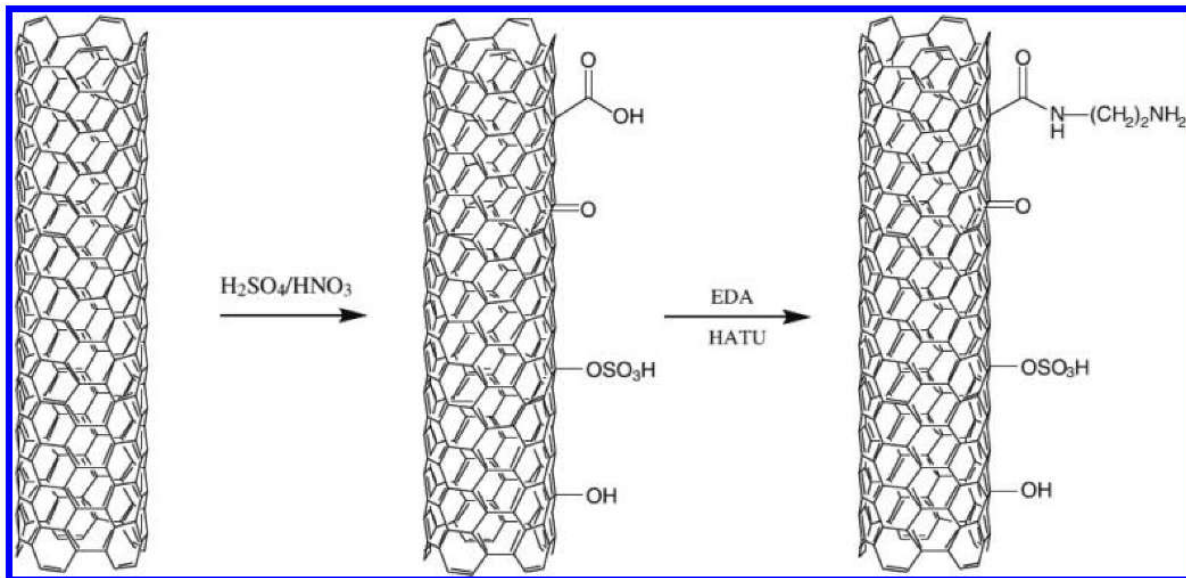
#### ۵-۱- خواص ذاتی سطح

تعیین ماهیت و توزیع مکان‌های فعال روی سطح نانوساختارها یک چالش اساسی است. عوامل ذاتی مؤثر بر عملکرد نانوذرات به‌عنوان نانوجاذب در محلول یا زیرلایه شامل کسر بالای اتم‌های سطحی، مساحت سطح بزرگ‌تر، فعالیت شیمیایی بالا، قابلیت جذب بالا، نبود مقاومت داخلی در برابر نفوذ و انرژی چسبندگی سطحی بالا است. هر کدام از این عوامل، اتم‌ها یا مولکول‌های

موجود در سطح و فصل مشترک را تحت تأثیر قرار داده و باعث افزایش انرژی سطحی، دسترسی و تمایل تماس با سطح و غنی‌سازی آن می‌شود. البته، در برخی موارد حتی با استفاده از ابزارهای پیشرفته مطالعه سطح نیز نمی‌توان ماهیت واقعی سطح نانوذرات را شناسایی کرد. بنابراین، مطالعه کامل و درک عمیق ویژگی‌های سطحی نانوذرات به‌عنوان یک چالش اساسی در استفاده از نانوذرات به‌عنوان جاذب در کاربردهای مختلف، به‌ویژه تصفیه آب، مطرح است.

## ۲-۵- عوامل خارجی

امکان ایجاد تغییرات فراوان در خواص سطحی نانومواد با استفاده از گروه‌های عاملی مختلف وجود دارد. به‌عبارت دیگر، استفاده از روش‌های متنوع عامل‌دار کردن سطح نانومواد مختلف باعث ایجاد خواص جذب عالی در آن‌ها می‌شود. با ادامه فرآیند عامل‌دار کردن سطح نانوذرات، از تجمع و آگلومراسیون آن‌ها جلوگیری شده و میزان انتخاب‌پذیری نانوجاذب‌ها افزایش می‌یابد. گروه‌های عاملی باعث بهبود خواص مختلف نانوجاذب‌ها مانند قابلیت جذب بالا و واجذب سریع می‌شود. به‌طور کلی، گروه‌های عاملی برای بهبود پارامترهایی همچون انتخاب‌پذیری، تمایل به تماس با سطح و قابلیت جذب مورد استفاده قرار می‌گیرند. دلیل این امر ورود اتم‌های آلی دهنده به سطح نانومواد و در نتیجه بهبود برهمکنش‌ها آب‌دوستی و قطبی با آنالیت‌های (Analyte) موردنظر است. آنالیت یک ماده یا ترکیب شیمیایی است که در روش‌های تحلیلی مورد توجه قرار می‌گیرد. آزمایش‌ها همواره به‌دنبال اندازه‌گیری آنالیت‌ها هستند، اما آنالیت‌ها نمی‌توانند خود را اندازه‌گیری کنند. گروه‌های اکسیژنی و آمینی توانایی هماهنگ کردن فلزات انتقالی با استفاده از برهمکنش‌های الکترواستاتیک را دارند. به‌عنوان مثال، پژوهشی در زمینه عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی چندجداره با اتیلن‌دی‌آمین توسط تشکیل پیوند آمیدی با گروه‌های کربوکسیل موجود در سطح نانولوله‌های کربنی اکسیدشده انجام گرفته است. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که این فرآیند، باعث حذف کادمیوم دوظرفیتی از آب می‌شود. همچنین، پوشش‌دهی نانوذرات با پوشش‌های مناسب تأثیر چشم‌گیری روی خواص مختلف آن‌ها می‌گذارد. شمایی از نحوه عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی با اتیلن‌دی‌آمین در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- شمایی از نحوه عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی با اتیلن‌دی‌آمین.

عامل‌دار کردن سطح نانوذرات تأثیر به‌سزایی روی بازده نانوجاذب‌ها داشته و باعث جابه‌جایی نقطه ایزوالکتریک ( $Isoelectric Point; IEP$ ) نانوذرات با توجه به  $pH$  محلول می‌شود. نقطه‌ای که در آن پتانسیل زتا برابر با صفر می‌شود، نقطه ایزوالکتریک نامیده می‌شود. پتانسیل زتا برای اندازه‌گیری بار سطحی کلونیدها و نانوذرات پخش شده در مایع به‌کار می‌رود. به‌عنوان مثال، هنگامی که  $pH$  محلول بیشتر از نقطه ایزوالکتریک نانوجاذب‌ها باشد، بار منفی سطح نانوجاذب باعث ایجاد جاذبه

الکترواستاتیک شده و جذب کاتیون‌ها را بهبود می‌بخشد. اکسیداسیون، روش دیگری برای عامل‌دار کردن سطح نانوجاذب‌ها به شمار می‌رود. فرآیندهای متداول مورد استفاده برای اکسیداسیون شامل ریفلاکس اسید نیتریک و استفاده از عوامل اکسیدکننده مانند هیدروژن پراکسید یا پرمنگنات است. این فرآیندها با حذف عیوب باعث افزایش مساحت سطح می‌شود. همچنین، حین این فرآیندها، عیوبی که توانایی ورود به گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن دارند، وارد آن‌ها می‌شوند. به‌عنوان مثال، اکسیداسیون جاذب‌های نانولوله کربنی باعث ورود گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل و کربونیل به این نانولوله‌ها می‌شود. این گروه‌ها توانایی حفظ و نگهداری فلزات مختلف در pHهای بالاتر از نقطه ایزوالکتریک را دارند.

#### ۶- چالش‌های موجود در استفاده از نانوجاذب‌ها

به‌طور کلی، سه چالش اصلی در زمینه استفاده از نانوجاذب‌ها در فرآیند تصفیه آب وجود دارد که شامل موارد زیر است:

\* ضرورت استفاده از مواد حامل (Supporting materials)

\* جداسازی نانومواد (Separation of nanomaterials)

\* بازیابی نانوجاذب‌ها (Regeneration of nanoadsorbents)

#### ۱-۶- ضرورت استفاده از مواد حامل

بسیاری از نانومواد از سوسپانسیون‌های آبی سنتز شده و به‌شکل پودرهای بسیار ریز هستند. بنابراین، استفاده از این پودرهای ریز در ستون‌های جاذب به دلیل رسانایی هیدرولیکی ضعیف آن‌ها مطلوب نیست. همچنین، به دلیل اندازه ریز ذرات نانوجاذب‌ها، معمولاً از آن‌ها در ستون‌های بستر ثابت در استفاده نمی‌شود؛ به‌جز در حالاتی که نانوجاذب‌ها یا به‌شکل دانه‌ای باشند، یا روی مواد متخلخل درشت‌تر مانند پلیمر، ماسه، کربن فعال و غیره سوار شوند (توسط آن‌ها حمل شوند). البته، انتخاب یک ماده حامل مناسب یک امر بسیار مهم است. به‌عنوان مثال، برای نانوذرات اکسید فلزی نمی‌توان از بسترهای کروی شکل استفاده کرد. پژوهشگران معمولاً از موادی مانند پشم شیشه و بسترهای شیشه‌ای برای کاهش سیلان سریع نانوذرات در ستون‌های جاذب استفاده می‌کنند. البته، استفاده از این مواد فقط در مقطعی از زمان مؤثر بوده و توانایی کاهش سیلان سریع نانوذرات به‌طور دائمی را ندارند. یکی دیگر از مواد حامل مناسب، ژل‌های کامپوزیتی است. این مواد پایداری مکانیکی مناسبی دارند. همچنین، ژل‌های کامپوزیتی دارای ساختاری منحصربه‌فرد شامل حفرات بزرگ بوده و مقاومت آن‌ها در برابر سیلان کم است. از نانوجاذب‌های حمل‌شده با ژل‌های کامپوزیتی برای حذف آرسنیک سه‌ظرفیتی با غلظت بسیار کم استفاده می‌شود. لیستی از مواد حامل مناسب برای نانوجاذب‌های مختلف در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- لیستی از مواد حامل مناسب برای نانوجاذب‌های مختلف.

ماده حامل	نانوجاذب
محیط مزومتخلخل سیلیکا	اکسیدهای آلومینیوم نانومقیاس
آلومینای فعال شده	هیدروکسید آهن
نانولوله‌های کربنی	نانوذرات سریا
پلی‌اتیلن ترفتالات	تیتانیوم نانوکریستالی
لوله‌های سانتریفیوژ پلی‌پروپیلن	نانوذرات اکسید مس
کربن فعال شده	آهن صفر ظرفیتی نانومقیاس
پوشش اسید آسکوربیک	نانوذرات مگنتیت
ژئولیت	ژئولیت پوشش داده شده با نانوذرات مغناطیسی
پلیمر	نانوذرات آلومینیوم

اکسیدهای دوتایی بارگذاری شده روی زئولیت	زئولیت
نانوذرات آهن وارد شده به کامپوزیت‌های پلیمری مزومتخلخل	پلیمر
فریت مس مگننز جایگزین شده با آلومینیوم	پلیمر
نانوذرات مغناطیسی اکسیدی دوفلزی	بطری پلی‌پروپیلن

## ۲-۶- جداسازی نانومواد

جداسازی نانوذرات از محلول آبی بستگی به ماهیت آن‌ها دارد. به‌طور کلی، چندین روش برای جداسازی نانوذرات پس از رسیدن به حالت تعادلی حین فرآیند جذب پیشنهاد شده است که از جمله آن‌ها می‌توان روش‌های جداسازی مغناطیسی، فیلتراسیون و سانتریفوژ را نام برد. روش جداسازی مغناطیسی برای جداسازی نانوذرات مغناطیسی با استفاده از جداساز مغناطیسی ستونی که دارای یک ستون از جنس فولاد زنگ‌نزن است، استفاده می‌شود. نانوذرات مغناطیسی حاوی ذراتی مانند آهن، نیکل و کبالت هستند. بیشترین کاربرد این روش برای جداسازی نانوذراتی از جنس آهن است، چراکه آهن از خاصیت مغناطیسی بسیار مطلوبی برخوردار است. از طرف دیگر، برای جداسازی نانولوله‌های کربنی، نانوذرات مگنتیت، نانوذرات اکسید آهن، آکازانیت و نانوساختارهای هیبریدی آکازانیت-سورفکتانت از فرآیند فیلتراسیون با در نظر گرفتن اندازه و نوع غشاها استفاده می‌شود. یک روش مؤثر برای جداسازی ذرات غیرمغناطیسی عبارت از روش جداسازی با سانتریفوژ است. مزایای این روش شامل بازده بالا، قابلیت استفاده برای جداسازی مقادیر زیاد نانوذرات و جلوگیری از تجمع نانوذرات است. امکان جداسازی نانوذرات از آب با استفاده از فرآیند سانتریفوژ با سرعت ۵۰۰۰-۲۰۰۰۰ دور بر دقیقه وجود دارد. در حالی که از روش‌های جداسازی با میدان مغناطیسی خارجی و فیلتراسیون برای جداسازی نانوذرات از محلول‌های آبی استفاده می‌شود.

## ۳-۶- بازیابی نانوجاذب‌ها

برای کاهش هزینه‌ها هنگام استفاده از نانوجاذب‌ها در تصفیه آب، بازیابی مواد جاذب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. نانوجاذب‌ها پس از جذب آلاینده‌ها آلوده می‌شوند. برای استفاده مجدد از نانوجاذب و دفع آلاینده‌های جذب‌شده مانند آرسنیک، فرآیند بازیابی و احیای آن‌ها امری ضروری است. اولین هدف بازیابی نانوجاذب، حفظ توانایی جذب نانوجاذب آلوده شده است. عامل pH نقش بسیار مهمی در بازیابی نانوجاذب‌ها دارد. از دیدگاه pH، احیای کاتیون‌ها در محیط اسیدی و نیز احیای آنیون‌ها در محیط قلیایی بسیار اندک است. بنابراین، می‌توان با تنظیم pH فرآیند و جذب را به آسانی انجام داد. پس از فرآیند احیا، نانوجاذب‌ها قابلیت استفاده مجدد دارند. به‌عنوان مثال، از اسید کلریدریک برای احیای کوارتز پوشش داده شده با نانو اکسید آهن استفاده می‌شود. پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه احیای نانوجاذب‌های مورد استفاده در حذف آرسنیک از آب نشان می‌دهند که پس از احیای نانوجاذب اکسید دوتایی آهن-مس، تنها حدود ۶٪ از قابلیت جذب آن کاهش می‌یابد.

## نتیجه‌گیری

در سال‌های گذشته، از نانوذرات به‌دلیل خواص منحصر به فرد آن‌ها مانند فعالیت شیمیایی، اندازه کوچک‌تر دانه‌ها و قابلیت جذب مناسب، به‌عنوان جاذب استفاده شده است. در این مقاله، به معرفی و بررسی نانوجاذب‌ها، معادلات ایزوترم و سینتیک نانوجاذب‌ها، انواع نانوجاذب‌ها، خواص و مکانیزم جذب در نانوجاذب‌ها و همچنین، چالش‌های موجود در استفاده از نانوجاذب‌ها پرداخته شد. گفته شد که جذب سطحی با استفاده از نانوجاذب‌ها یکی از مؤثرترین و کارآمدترین روش‌های حذف بسیاری از آلاینده‌های موجود در آب به‌شمار می‌روند. ارائه ایزوترم‌های جذب برای بهینه‌سازی مسیرهای جذب ضروری است. در واقع، ایزوترم جذب به‌دلیل تشریح نحوه برهمکنش آلاینده‌ها با مواد جاذب، بیان گر خواص سطحی و ظرفیت جاذب‌ها بوده و به طراحی سیستم‌های جذب

کمک شایان توجهی می‌کند. درک مکانیزم، خواص سطحی و میزان تمایل نانوجاذب‌ها بستگی به پارامترهای فیزیکی، شیمیایی و ترمودینامیکی دارد. سه رویکرد اساسی در مدل‌های ایزوترم تعادلی وجود دارد: ملاحظات سینتیکی، ملاحظات ترمودینامیکی و تئوری پتانسیل. مدل‌های سینتیکی حاوی اطلاعاتی درباره مکانیزم جذب و مراحل مؤثر بر کنترل سرعت فرآیند جذب است. این مراحل شامل فرآیندهای انتقال جرم یا واکنش‌های شیمیایی است. مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم متداول‌ترین مدل‌های سینتیکی پیشنهاد شده هستند. نانومواد برحسب نقش آن‌ها در فرآیند جذب و همچنین، بسته به خواص ذاتی سطحی و عوامل خارجی به گروه‌های مختلفی دسته‌بندی می‌شوند. استفاده از روش‌های متنوع عامل‌دار کردن سطح نانومواد مختلف باعث بهبود فرآیند جذب در آن‌ها می‌شود. با ادامه فرآیند عامل‌دار کردن سطح، از تجمع و آگلومراسیون نانوذرات جلوگیری شده و انتخاب‌پذیری نانوجاذب‌ها افزایش می‌یابد. در نهایت، چالش‌های اصلی استفاده از نانوجاذب‌ها در فرآیند تصفیه آب شامل استفاده از مواد حامل، جداسازی نانومواد و احیای نانوجاذب‌ها مطرح شد.

منابع و مراجع

- Nassar, Nashaat N "Papi d removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetite nano adsorbents." *Journal of hazardous materials* ۱۸۴, no. ۱-۳ (۲۰۱۰): ۵۳۸-۵۴۶.
- Kyzas, George Z, and Kostas A Matias. "Nano adsorbent s for pol lut ant s removal : a review" *Journal of Molecular Liquids* ۲۰۳ (۲۰۱۵): ۱۵۹-۱۶۸.
- Mohmoud, Ibrahim, G áudi a Batista Lopes, Isabel Lopes, Iqbal Ahmad, Armando C Duarte, and Eduarda Pereira. "Nanoscale materials and their use in water contaminants removal — a review" *Environmental Science and Pollution Research* ۲۰, no. ۳ (۲۰۱۳): ۱۲۳۹-۱۲۶۰.
- Khajeh, Mostafa, Sophie Laurent, and Kamran Dastafkan. "Nano adsorbent s: classification, preparation, and applications (with emphasis on aqueous media)." *Chemical reviews* ۱۱۳, no. ۱۰ (۲۰۱۳): ۷۷۲۸-۷۷۶۸.
- Chowdhury, Shamik, and Rajasekhar Balasubramanian. "Recent advances in the use of graphene-family nano adsorbent s for removal of toxic pollutants from wastewater." *Advances in Colloid and Interface Science* ۲۰۴ (۲۰۱۴): ۳۵-۵۶.
- Lat a, Sheh, and S R Samadder. "Removal of arsenic from water using nano adsorbent s and chalcogenes: a review" *Journal of environmental management* ۱۶۶ (۲۰۱۶): ۳۸۷-۴۰۶.
- Ray, Phoebe Zito, and Heather J. Shipley. "Inorganic nano-adsorbent s for the removal of heavy metals and arsenic: a review" *RSC Advances* ۵, no. ۳۸ (۲۰۱۵): ۲۹۸۸۵-۲۹۹۰۷.
- Bao, Shuangyou, Kai Li, Fing N ng, Jinhui Peng, Xu Jin, and Li hong Tang. "Highly effective removal of mercury and lead ions from wastewater by mercaptan-functionalized silica-coated magnetite nano-adsorbent s: behaviour s and mechanisms." *Applied Surface Science* ۳۹۳ (۲۰۱۷): ۴۵۷-۴۶۶.
- Zare, Ehsan, Nazarzadeh, Ahmad Motahari, and Milka Sillanpää. "Nano adsorbent s based on conducting polymer nano composites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metals/dyes: a review" *Environmental research* ۱۶۲ (۲۰۱۸): ۱۷۳-۱۹۵.

Cat abi , Mal i heh Pashai , Hbssai n Ml l ani Mghaddam and Mhssen Ghor bani . " Ef f i ci ent removal of cadmium using magnet ic mul ti wal led carbon nanot ube nano adsorbent s: equi l i bri um ki net i c, and t her mody nami c st udy." Journal of Nanopart i cl e Resear ch ۱۸, no. ۷ (۲۰۱۶): ۱۸۹.

ورود بی‌رویه فلزات سنگین و رنگ‌های آلی به محیط زیست، به یک مشکل بزرگ جهانی تبدیل شده است. این آلاینده‌ها از طریق فعالیت‌های صنعتی، فاضلاب‌های خانگی و پساب‌ها وارد آب‌های طبیعی می‌شوند. انسان، عامل اصلی ورود آلاینده‌ها به آب است. البته عوامل طبیعی از قبیل فرسایش خاک و سنگ‌ها در اثر هوا و آب باران نیز در ورود فلزات سنگین به آب مؤثر هستند. بنابراین، وجود این عوامل باعث ورود گونه‌های سمی به آب و سپس بدن موجودات زنده می‌شود. استفاده از فرآیند جذب یکی از روش‌های مناسب برای حذف این آلاینده‌ها از آب است. عدم نیاز به مقادیر زیاد انرژی، عدم نیاز به مواد شیمیایی جانبی، گستردگی و تنوع روش و توانایی حذف آلاینده‌های مختلف از جمله مزایای این روش هستند. در ادامه، جنبه‌های مختلف نانوجاذب‌های متداول در صنعت تصفیه آب مطرح می‌شود.

## 2- نانوجاذب‌های پایه کربنی

به‌طور کلی، نانوجاذب‌های پایه کربنی مورد استفاده در فرآیندهای تصفیه آب شامل نانولوله‌های کربنی، گرافن، اکسید گرافن و اکسید گرافن احیاء شده است.

### 1-2- نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی به دلیل داشتن خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانولوله‌های کربنی درشت‌مولکول‌های استوانه‌ای شکل با ساختمان بلوری هگزاگونال اتم‌های کربن (مشابه با صفحات اتمی گرافیت) هستند. نانولوله‌های کربنی به دو دسته تک‌داره و چندداره تقسیم‌بندی می‌شوند. استحکام کششی فوق‌العاده زیاد، مدول یانگ بالا، پایداری شیمیایی و حرارتی مناسب و رسانایی حرارتی و الکتریکی مطلوب از جمله ویژگی‌های برجسته نانولوله‌های کربنی هستند. در زمینه مهندسی محیط‌زیست، نانولوله‌های کربنی به دلیل برخورداری از ساختار توخالی بسیار متخلخل، سطح ویژه بالا، چگالی کم، گروه‌های عاملی سطحی و سطوح آب‌گریز، قادر به برهم‌کنش‌های قوی با آلاینده‌های آلی و معدنی بوده و در نتیجه به‌عنوان دسته جدیدی از نانوجاذب‌ها برای تصفیه آلاینده‌های سمی شناخته شده‌اند. به‌طور کلی، چهار موقعیت مکانی برای جذب آلودگی‌های مختلف روی کلاف نانولوله‌های کربنی وجود دارد:

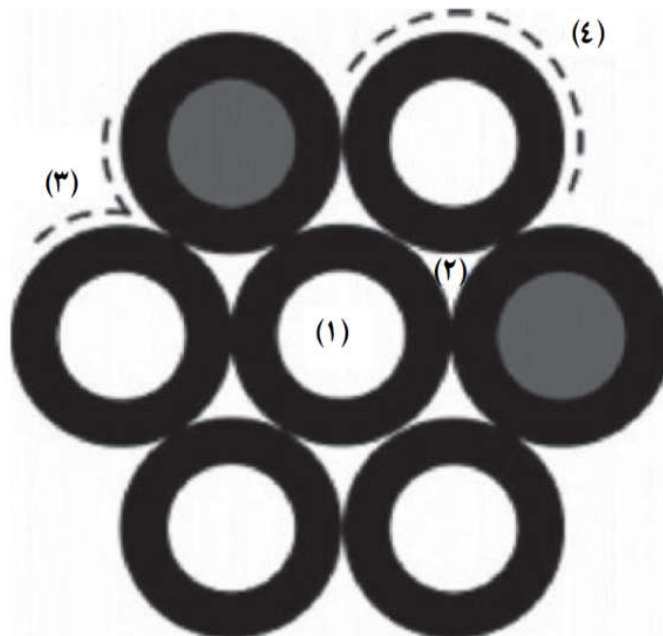
(الف) مناطق داخلی: این مناطق در درون ساختار توخالی لوله‌های منفرد وجود دارند. دسترسی به این مکان‌ها فقط با حذف کلاک (رئوس) نانولوله‌ها و انتهای باز لوله‌ها امکان‌پذیر است.

(ب) کانال‌های ایجاد شده بین شکاف‌ها: این مکان‌ها در فضای داخلی لوله‌ها بین نانولوله‌های منفرد قرار دارند و به راحتی با مواد آلاینده تماس می‌یابند.

(ج) شیارهای خارجی: شیارها معمولاً در پیرامون کلاف نانولوله کربنی و سطح خارجی نانولوله‌های بیرونی، جایی که لوله‌های موازی به هم می‌رسند، قرار دارند.

(د) سطح بیرونی: مواد آلاینده می‌توانند به سطوح انحنا دار لوله‌های منفرد موجود در بیرون بسته‌های نانولوله‌ها بچسبند. مناطق مختلف جذب روی یک کلاف همگن نانولوله کربنی تک‌داره با انتهای نیمه‌بسته در شکل 1 نشان داده شده است.

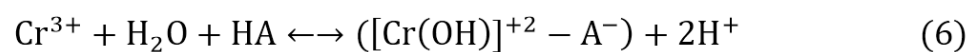
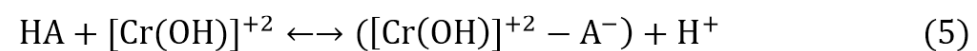
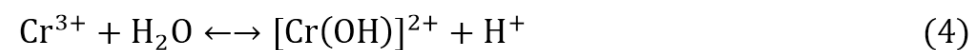
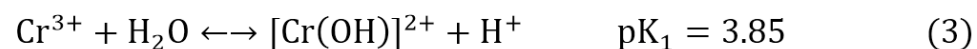
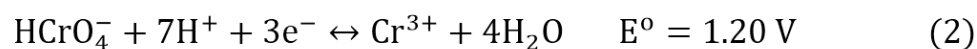
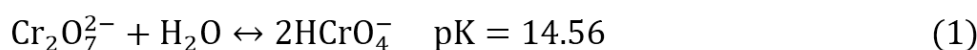




شکل 1- مناطق مختلف جذب روی یک کلاف همگن نانولوله کربنی تک‌جداره با انتهای نیمه‌بسته شامل مناطق داخلی، کانال‌های ایجادشده بین شکاف‌ها، شیارهای خارجی و سطوح خارجی نانولوله‌ها.

جذب روی نانولوله‌های کربنی با انتهای بسته، ابتدا در شیارهای بین لوله‌های مجاور کلاف رخ می‌دهد. سپس، جذب روی دیواره‌های محدب خارجی انجام می‌گیرد. همچنین، در کلاف نانولوله کربنی باز، جذب در وهله اول توسط دیواره‌های موجود درون نانولوله‌های باز صورت می‌گیرد. در این شرایط زنجیره‌های یک‌بعدی در شیارهای موجود در سطح خارجی کلاف‌ها تشکیل می‌شوند. مرحله دوم شامل اشغال مناطق محوری باقی‌مانده درون نانولوله‌ها و تکمیل تک‌لایه‌های شبه‌هگزاگونال موجود روی سطوح خارجی کلاف‌هاست. فرآیند جذب در مکان‌های خارجی مانند شیارها و سطوح خارجی، بسیار سریع‌تر از مکان‌های داخلی مانند کانال‌های ایجادشده در لوله‌ها و داخل لوله‌ها صورت گرفته و به حالت تعادل می‌رسد. کارایی نانولوله‌های کربنی در فرآیند جذب بستگی به چندین عامل مختلف مانند تعداد نانولوله‌های باز و بسته دارد. کلاف نانولوله کربنی باز ظرفیت جذب بیشتری نسبت به کلاف نانولوله کربنی بسته دارد. در کلاف‌های نانولوله کربنی باز، سینتیک جذب تسریع شده و قابلیت اشباع افزایش می‌یابد. همچنین، نانولوله‌های کربنی معمولاً با ناخالصی‌هایی مانند ذرات کاتالیست با پوشش کربن، دوده و شکل‌های دیگر کربن مخلوط می‌شوند. حضور این ناخالصی‌ها به‌طور قابل‌توجهی باعث کاهش بازده جذب آن‌ها می‌شود. روش‌های مختلفی مانند عملیات اسیدی، عملیات حرارتی و غیره برای حذف این ناخالصی‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. امکان افزایش خاصیت جذب نانولوله‌های کربنی با عامل‌دار کردن سطح آن‌ها وجود دارد. گروه‌های عاملی موجود در سطح نانولوله‌ها شامل گروه‌های عاملی هیدروکسیل (OH-)، کربونیل (CO-) و کربوکسیل (COOH-) می‌شود که طی فرآیند سنتز و خالص‌سازی یا به‌طور خودبه‌خودی توسط اکسیداسیون اسیدهای مختلف، ازن یا پلاسما تشکیل می‌شوند. این گروه‌های عاملی باعث اصلاح خاصیت ترشوندگی سطوح نانولوله‌های کربنی و تغییر سطوح آب‌گریز آن‌ها به سطوح آب‌دوست می‌شود. در این شرایط، نانولوله‌های کربنی توانایی جذب ترکیبات قطبی و مواد با وزن مولکولی نسبتاً کم را خواهند داشت. همچنین، با تشکیل گروه‌های عاملی در سطح نانولوله‌های کربنی، مقاومت آن‌ها در برابر نفوذ افزایش یافته و مساحت سطح فعال آن‌ها کاهش می‌یابد. این عوامل باعث کاهش تمایل سطح نانولوله‌های کربنی به برهمکنش و جذب برخی از مواد شیمیایی آلی می‌شود. علاوه‌براین، حضور گروه‌های عاملی منجر به قطع دسترسی به فضای داخلی نانولوله‌های بدون کلاهک می‌شود. به‌منظور حذف گروه‌های عاملی شیمیایی برای مشارکت فضای داخلی نانولوله‌ها در فرآیند جذب، از عملیات حرارتی در محیط خلأ استفاده می‌شود.

به‌طور کلی، استفاده از نانولوله‌های کربنی برای تصفیه آب نتایج امیدبخشی ارائه کرده است. این نانوجاذب‌ها توانایی حذف حدود 80-99 درصد از آلودگی‌های معدنی موجود در آب، با غلظت فلزات در محدوده 1/0-60 میلی‌گرم بر لیتر را دارند. پس از استفاده از این نانوجاذب‌ها، امکان بازیابی و استفاده مجدد آن‌ها بدون کاهش کارایی، با انجام عملیات احیا توسط سدیم هیدروکسید (NaOH) وجود دارد. با به‌کارگیری عملیات بازیابی، هزینه‌های عملیات تصفیه آب و پساب به‌وسیله جاذب نانولوله‌های کربنی به‌شدت کاهش می‌یابد. علی‌رغم مزایای زیاد استفاده از نانولوله‌های کربنی به‌عنوان نانوجاذب، کاربرد این نانولوله‌ها در فرآیند تصفیه آب در سراسر جهان هنوز هم با محدودیت‌هایی مواجه است. محدودیت اصلی در این زمینه بسیار بالای تولید نانولوله‌های کربنی است. با وجود هزینه کمتر تولید نانولوله‌های کربنی چندجداره نسبت به نانولوله‌های کربنی تک‌جداره، تولید نانولوله‌های کربنی چندجداره یک فرآیند گران‌قیمت به‌شمار می‌رود. هزینه تولید نانولوله‌های کربنی در مقایسه با کربن فعال دانه‌ای حدود 1000 برابر بالاتر است. بنابراین، استفاده از نانولوله‌های کربنی در مقیاس صنعتی از لحاظ اقتصادی مقرون‌به‌صرفه نیست. با این حال، قابلیت نانولوله‌های کربنی در حذف آلاینده‌های موجود در آب مانند میکروسیستین (microcystins) بسیار بیشتر از کربن فعال دانه‌ای است و بازیابی نانولوله‌ها باعث کاهش هزینه‌های استفاده از آن‌ها در فرآیند تصفیه آب می‌شود. لازم به ذکر است که تلاش‌های بسیاری برای تولید و توسعه نانولوله‌های کربنی چندجداره ارزان‌قیمت صورت گرفته است. به‌عنوان مثال، برای تولید نانولوله‌های کربنی مقرون‌به‌صرفه، از سنتز نانوساختارهای کربن گرافیتی با استفاده از پیرولیز نانولوله‌های پلی‌پیرول استفاده شده است که علاوه بر صرفه اقتصادی، سنتز آن از لحاظ زیست‌محیطی نیز بی‌خطر است. همان‌طوری که اشاره شد، نانولوله‌های کربنی گزینه آینده‌داری برای حذف فلزات سنگین و عناصر سمی از آب محسوب می‌شود. به‌عنوان مثالی از حذف یون‌های فلزی موجود در آب هنگام تصفیه آن، واکنش‌های شیمیایی طی برهمکنش نانولوله‌های کربنی با یون‌های کروم به‌صورت زیر گزارش شده است:



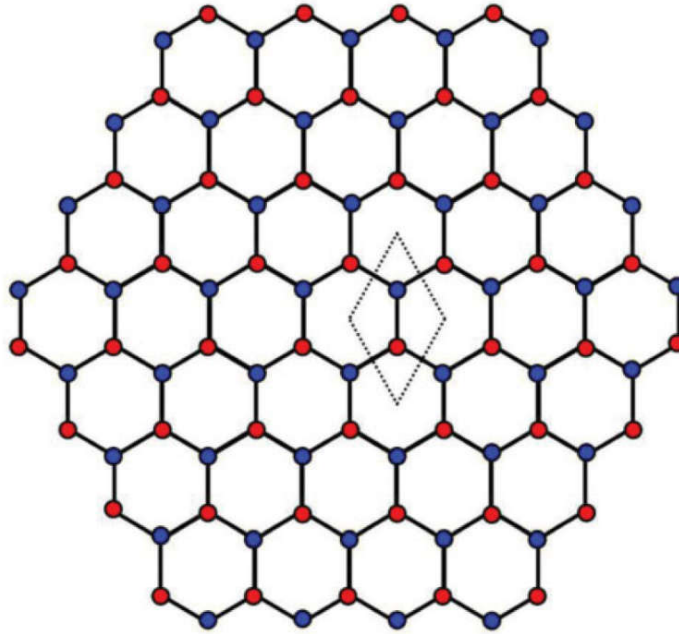
فرآیند جذب کروم از آب شامل دو مکانیزم اصلی است که مکانیزم اول در معادلات (1) تا (3) و مکانیزم دوم در معادلات (4) تا (6) نشان داده شده است. براساس معادلات ارائه‌شده، فرآیند تبادل یونی نقش کلیدی در جذب و نگهداری یون‌های فلزی از آب توسط نانوجاذب دارد. عامل اصلی کاهش  $4\text{HCrO}_4^-$  به کروم فلزی در معادله (2)، وجود گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل در سطح نانولوله‌های کربنی است که نقش دهنده الکترون در محلول را ایفا می‌کنند. دلیل غالب بودن مکانیزم تبادل یون حین جذب فلزات سنگین با نانولوله‌های کربنی، برهمکنش‌های کولنی جذب بین عوامل الکترون‌دهنده گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی سطح نانولوله‌های کربنی، با عوامل الکترون‌گیرنده روی یون‌های فلزات سنگین است. از نانولوله‌های کربنی برای جذب و حذف رنگ‌های آلی مانند سافرانین، اسید قرمز، متیل نارنجی، متیلن بلو، جوهر روناس، مورین و غیره از آب استفاده می‌شود. شرایط ترمودینامیکی، سینتیکی و اجرایی تعدادی از تحقیقات انجام‌شده در زمینه حذف رنگ‌های مختلف از آب با استفاده از انواع نانولوله‌های کربنی در جدول 1 آورده شده است.

جدول 1- شرایط ترمودینامیکی، سینتیکی و اجرایی تعدادی از پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه حذف رنگ‌های مختلف از آب با استفاده از انواع مختلف نانولوله‌های کربنی.

جرم‌گیر	مدل سینتیکی	ایزوترم	توانایی جذب (mg/g)	زمان تماس (h)	دما (K)	pH	غلظت (mg/L)	رنگ هدف	جاذب
جرم‌گیر	شبه درجه دوم	لانگمویر	۳۵/۴	۱/۵	۲۷۳	۷/۰	۵-۴۰	متیلن‌بلو	نانولوله کربنی
			۴۶/۲		۲۹۸				
			۶۴/۷		۳۳۳				
-	شبه درجه دوم	لانگمویر	۱۶۶/۶۶	۶	۲۹۸	۳/۰	۲۵-۱۰۰	اسید قرمز ۱۸	نانولوله کربنی تک‌جداره
جرم‌گزار	شبه درجه دوم	لانگمویر	۳۸/۳۵	۳	۲۹۸	۹/۰	۵۰-۲۰۰	باز قرمز ۴۶	نانولوله کربنی تک‌جداره
			۳۳/۱۲		۳۰۸				
			۳۰/۱۲		۳۱۸				
			۲۷/۱۶		۳۲۸				
جرم‌گیر	شبه درجه دوم	فروندلیج	۳۵/۸	۴	۲۸۸	-	-	زرد مستقیم ۸۶	نانولوله کربنی چندجداره
			۵۴/۹		۳۰۸				
			۵۶/۲		۳۲۸				
جرم‌گیر	شبه درجه دوم	دوینین- رادوشکویچ	۴۷/۲	۴	۲۸۸	-	-	زرد مستقیم ۲۲۴	نانولوله کربنی چندجداره
			۵۲/۱		۳۰۸				
			۶۱/۳		۳۲۸				
جرم‌گیر	شبه درجه دوم	لانگمویر، فروندلیج	۴۲/۹۲	۲۴	۲۸۱	۶/۵	۲۰	پروسیون قرمز MX-5B	نانولوله کربنی چندجداره
			۴۴/۶۴		۲۹۱				
			۳۹/۸۴		۳۰۱				
			۳۵/۷۱		۳۲۱				
-	شبه درجه دوم	لانگمویر، فروندلیج	۵۹/۷	۲	۲۹۸	۶/۰	-	متیلن‌بلو	نانولوله کربنی چندجداره

## 2-2- گرافن و خانواده گرافن

گرافن جدیدترین عضو خانواده دگرشکل‌های کربن به‌شمار می‌رود. گرافن یک لایه اتمی کربن با هیبریداسیون  $sp^2$  است که به‌طور منظم در دو بعد گسترده شده است. شمایی از ساختار گرافن و سلول واحد آن در شکل 2 نشان داده شده است. هر سلول واحد شامل دو اتم است که هر کدام از اتم‌ها به یک زیرشبکه (sub-lattice) تعلق دارند.



شکل 2- شمایی از ساختار گرافن و سلول واحد آن. هر سلول واحد شامل دو اتم است که هر کدام از اتمها به یک زیرشبکه تعلق دارند. به طور کلی، خانواده نانوجاذب‌های پایه گرافن شامل گرافن، اکسید گرافن و احیاشده و نانوکامپوزیت‌های پایه گرافن است. گرافن به دلیل برخورداری از ویژگی‌های منحصر به فرد مانند نانو ساختار بی نقص کربن با هیبریداسیون  $sp^2$ ، سطح ویژه بزرگ و برهمکنش‌های قوی با سایر اتمها و مولکولها گزینه جذاب و آینده‌داری برای جذب و حذف انواع آلودگی‌های مضر همچون رنگها، عناصر سمی و آلاینده‌های آلی از سیستم‌های آبی به شمار می‌رود. فرآیندهای انجام شده در صنایع نساجی سبب ورود آلودگی‌های رنگی به آب می‌شود که مشکلات زیست‌محیطی شدیدی را به همراه دارد. نانوجاذب‌های سنتز شده از گرافن و خانواده گرافن برای حذف این آلاینده‌ها بسیار مناسب و کارآمد هستند. در ادامه به تشریح تعدادی از فرآیندهای جذب و حذف رنگها با استفاده از نانوجاذب‌های گرافنی پرداخته می‌شود.

### 1-2-2- کاربرد گرافن در حذف رنگ

از گرافن برای حذف متیلن بلو از محلول آبی استفاده شده است. با افزایش دما از 293 تا 330 درجه کلوین، بازده جذب آلاینده افزایش پیدا می‌کند. همچنین، در شرایط کاری ایده‌آل، امکان حذف حدود 99.68 درصد از متیلن بلوی موجود در آب با استفاده از نانوجاذب گرافن وجود دارد. مشاهده شده است که مقدار متیلن بلوی جذب شده به شدت به غلظت اولیه آن و مقدار تعادلی قابل دست‌یابی پس از گذشت یک ساعت از فرآیند بستگی دارد. شرایط ترمودینامیکی، سینتیکی و اجرایی تعدادی از پژوهش‌های انجام شده در زمینه حذف رنگ‌های مختلف از آب با استفاده از اکسید گرافن در جدول 2 نشان داده شده است.

جدول 2- شرایط ترمودینامیکی، سینتیکی و اجرایی تعدادی از پژوهش‌های انجام شده در زمینه حذف رنگ‌های مختلف از آب با استفاده از اکسید گرافن.

جرافن	رنگ هدف	غلظت (mg/L)	pH	دما (K)	زمان تماس (h)	ظرفیت جذب (mg/g)	ایزوترم	مدل سینتیکی	ترمودینامیک
جرافن	کاتیونیک قرمز X-GRL	۲۰-۱۴۰	-	۲۸۸	۲۴	۲۱۷/۳۹	لانگمویر	شبه درجه دوم	گرماگیر
				۳۱۳		۲۲۷/۲۷			
				۳۳۳		۲۳۸/۱۰			
				۲۹۳		۱۵۳/۸۵			
جرافن	متیلن بلو	۲۰-۱۲۰	-	۳۱۳	-	۱۸۵/۱۹	لانگمویر	شبه درجه دوم	گرماگیر
				۳۳۳		۲۰۴/۰۸			
جرافن	متیلن بلو	۵	-	۳۰۳	۹۶	۱۵۲۰	-	-	-
اسفنج گرافن	متیلن بلو	$2 \times 10^{-4}$ (مول بر لیتر)	-	۲۹۸	۴	۱۸۴	-	-	-
اسفنج گرافن	B پرودامین	$2 \times 10^{-4}$ (مول بر لیتر)	-	۲۹۸	۴	۷۲/۵	-	-	-
اسفنج گرافن	متیل اورانژ	$2 \times 10^{-4}$ (مول بر لیتر)	-	۲۹۸	۲۴	۱۱/۵	-	-	-
اسفنج گرافن	متیلن بلو	$1/1000$ / $1/188$ (گرم بر لیتر)	۶/۰	۲۹۸	۱	۷۱۴	فرویندلیج	-	-
اسفنج گرافن	متیلن بلو	$3/3$ / $0/33$	۷/۰	۲۹۳	۲	۱/۹۳۹	لانگمویر	-	-
اسفنج گرافن	متیلن بلو	۱۰-۵۰	۱۰/۰	-	-	۱۷/۳	لانگمویر	شبه درجه دوم	-
اسفنج گرافن	متیل بنفش	۱۰-۵۰	۶/۰	-	-	۲/۴۷	لانگمویر	شبه درجه دوم	-

2-2-2- کاربرد اکسید گرافن در حذف رنگ

از اکسید گرافن نیز مانند گرافن در حذف رنگ‌هایی همچون متیلن بلو و متیل بنفش استفاده می‌شود. استفاده از اکسید گرافن بازده بیشتری در حذف متیلن بلو نسبت به متیل بنفش دارد. با این وجود، به دلیل وجود دو گروه سولفونیک در نارنجی متیل، بار منفی در آن به وجود آمده و دافعه الکترواستاتیک بین نانوجاذب و نارنجی متیل باعث می‌شود که نانوجاذب اکسید گرافن بازده مطلوبی در حذف آن از آب نداشته باشد. با افزایش pH و استحکام یونی، بازده حذف رنگ از آب با استفاده از اکسید گرافن افزایش می‌یابد. همچنین، با کاهش دما و حضور مواد آلی محلول، فرآیند جذب با اکسید گرافن بهبود می‌یابد.

### 3-2-2- کاربرد اکسید گرافن احیاشده در حذف رنگ

اکسید گرافن احیاشده همانند دیگر اعضای خانواده نانوجاذب‌های گرافنی، یک گزینه مناسب برای حذف رنگ‌هایی همچون رنگ‌های اسیدی و نارنجی از محلول‌های آبی محسوب می‌شوند. برخلاف اکسید گرافن، بازده حذف نارنجی از محلول آبی توسط نانوجاذب اکسید گرافن احیاشده نزدیک 95٪ است.

### 4-2-2- کاربرد گرافن در حذف عناصر سمی

در سال‌های گذشته، مقدار عناصر سمی مانند مس، کروم، کادمیوم و آرسنیک موجود در آب به دلیل تخلیه بدون کنترل آلاینده‌ها و پسماند صنعتی حاصل از صنایع آبکاری، معدن، خودروسازی و غیره به‌طور چشم‌گیری افزایش پیدا کرده است. نانوجاذب‌های سنتز شده از نانوصفحات گرافنی از بازده بسیار مطلوبی در حذف یون سرب دوظرفیتی از محلول آبی برخوردار هستند. نرخ جذب و حذف سرب از محلول آبی به شدت به غلظت اولیه یون‌های سرب در آن بستگی دارد؛ به طوری که با افزایش غلظت آن‌ها نرخ حذف کاهش می‌یابد. همچنین، با انجام عملیات حرارتی روی نانوصفحات گرافنی و افزایش pH، مقدار یون‌های سرب جذب شده افزایش می‌یابد. با برهمکنش گرافن و سرب، یک ترکیب کمپلکس طی واکنش لوییس اسید-باز (Lewis acid-base reaction) تشکیل می‌شود که در آن گرافن نقش باز لوییس، و فلز نقش اسید لوییس را ایفا می‌کنند. دلیل افزایش جذب با انجام عملیات حرارتی روی نانوصفحات گرافنی، حذف گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و تقویت جاذبه الکترواستاتیک است. در شرایط بهینه، امکان حذف 99.5 درصد از سرب موجود در آب با استفاده از نانوجاذب گرافنی وجود دارد.

از نانوجاذب اکسید گرافن برای جذب اورانیوم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی استفاده می‌شود. بازده حذف اورانیوم با نانوجاذب اکسید گرافن به شدت به مقدار pH بستگی دارد؛ به طوری که بیشینه مقدار جذب در pH 2-4 رخ می‌دهد. ایزوترم جذب مطابق با مدل لانگمویر بوده و دارای ماهیت گرماگیر است. همچنین، از نانوجاذب اکسید گرافن برای جذب مس دوظرفیتی با بازده حدود 74٪ استفاده شده است. قدرت جذب عناصر سمی از آب توسط نانوجاذب اکسید گرافن به صورت زیر است:

سرب < کادمیوم < روی < مس

### نتیجه‌گیری

نانوجاذب‌ها به دلیل برخورداری از سطح ویژه بالا و خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد گزینه جذاب و آینده‌داری برای استفاده در فرآیند تصفیه آب محسوب می‌شوند. در این مقاله، به معرفی نانوجاذب‌های پایه کربنی مانند نانولوله‌های کربنی، گرافن، اکسید گرافن و اکسید گرافن احیاشده به عنوان نانوجاذب‌های متداول در فرآیند تصفیه آب پرداخته شد. نانولوله‌های کربنی به دلیل برخورداری از ساختار توخالی بسیار متخلخل، سطح ویژه بالا، چگالی کم، گروه‌های عاملی سطحی و سطوح آب‌گریز به عنوان دسته جدیدی از جاذب‌ها برای تصفیه آلاینده‌های سمی شناخته شده‌اند و قادر به برهمکنش‌های قوی با آلاینده‌های آلی و معدنی هستند. مناطق جذب روی یک کلاف نانولوله کربنی شامل مناطق داخلی، کانال‌های ایجاد شده بین شکاف‌ها، شیارهای خارجی و سطح بیرونی است. فرآیند جذب در مکان‌های خارجی مانند شیارها و سطوح خارجی، بسیار سریع‌تر از مکان‌های داخلی مانند کانال‌های ایجاد شده و داخل لوله‌ها انجام گرفته و به حالت تعادل می‌رسد. کلاف‌های باز نانولوله کربنی توانایی جذب بیشتری نسبت به نانولوله‌های بسته دارند. با وجود مزایای استفاده از نانولوله‌های کربنی به عنوان نانوجاذب، کاربرد آن‌ها در فرآیند تصفیه آب کماکان با محدودیت‌هایی مواجه است که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به هزینه بسیار بالای تولید اشاره کرد. با بازیابی نانولوله‌های کربنی، هزینه تصفیه آب و پساب با استفاده از این نانوجاذب‌ها به شدت کاهش می‌یابد. از نانولوله‌های کربنی برای جذب

و حذف رنگ‌های آلی مانند سافرانین، اسید قرمز، نارنجی متیل، متیلن بلو، جوهر روناس، مورین و غیره از آب استفاده می‌شود. گرافن به دلیل برخورداری از ویژگی‌های منحصر به فرد مانند نانوساختار بی‌نقصی از کربن با هیبریداسیون  $sp^2$ ، سطح ویژه بزرگ و برهمکنش‌های قوی با سایر اتم‌ها و مولکول‌ها گزینه جذاب و آینده‌داری برای جذب و حذف انواع آلودگی‌های مضر از سیستم‌های آبی همچون رنگ‌ها، عناصر سمی و آلاینده‌های آلی به‌شمار می‌رود.

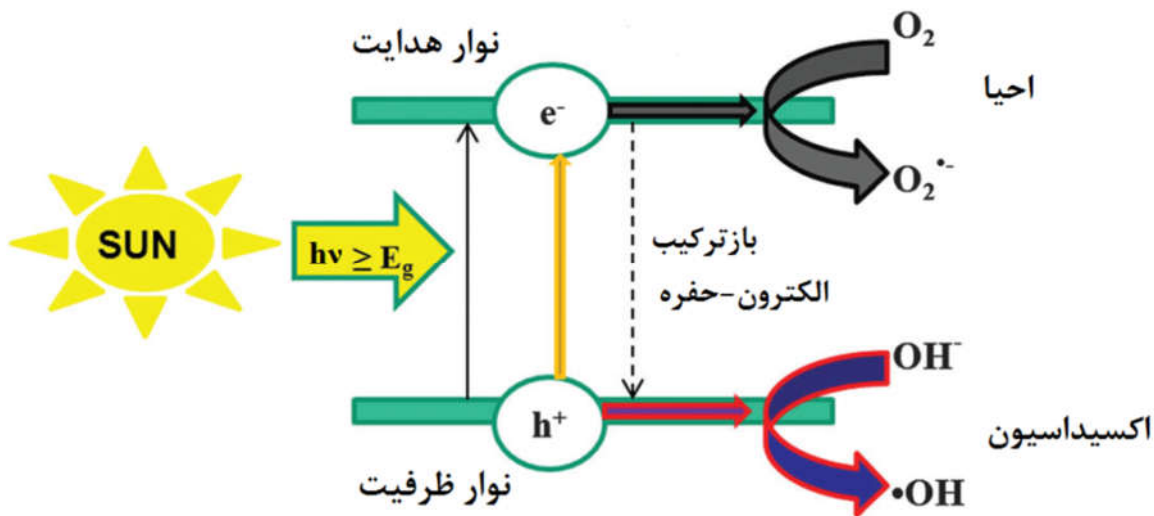
منابع و مراجع

- Kyzas, George Z., and Kostas A. Matis. "Nanoadsorbents for pollutants removal: a review." *Journal of Molecular Liquids* 203 (2015): 159-168.
- Mohmood, Iram, Cláudia Batista Lopes, Isabel Lopes, Iqbal Ahmad, Armando C. Duarte, and Eduarda Pereira. "Nanoscale materials and their use in water contaminants removal—a review." *Environmental Science and Pollution Research* 20, no. 3 (2013): 1239-1260.
- Khajeh, Mostafa, Sophie Laurent, and Kamran Dastafkan. "Nanoadsorbents: classification, preparation, and applications (with emphasis on aqueous media)." *Chemical reviews* 113, no. 10 (2013): 7728-7768.
- Chowdhury, Shamik, and Rajasekhar Balasubramanian. "Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater." *Advances in colloid and interface science* 204 (2014): 35-56.
- Lata, Sneha, and S. R. Samadder. "Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: a review." *Journal of environmental management* 166 (2016): 387-406.
- Ray, Phoebe Zito, and Heather J. Shipley. "Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review." *RSC Advances* 5, no. 38 (2015): 29885-29907.
- Bao, Shuangyou, Kai Li, Ping Ning, Jinhui Peng, Xu Jin, and Lihong Tang. "Highly effective removal of mercury and lead ions from wastewater by mercaptoamine-functionalised silica-coated magnetic nano-adsorbents: behaviours and mechanisms." *Applied Surface Science* 393 (2017): 457-466.
- Zare, Ehsan Nazarzadeh, Ahmad Motahari, and Mika Sillanpää. "Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: a review." *Environmental research* 162 (2018): 173-195.
- Gatabi, Maliheh Pashai, Hossain Milani Moghaddam, and Mohsen Ghorbani. "Efficient removal of cadmium using magnetic multiwalled carbon nanotube nanoadsorbents: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study." *Journal of Nanoparticle Research* 18, no. 7 (2016): 189.
- فرآیند تصفیه آب را هنگامی می‌توان ایده‌آل و کاربردی نامید که مقرون به صرفه باشد، قابلیت حذف کامل گونه‌های سمی موجود در آب را داشته‌باشد و حین فرآیند تصفیه، محصولات جانبی خطرناک تولید نکند. روش‌های موجود برای تصفیه آب از جمله روش‌های زیستی، تصفیه به کمک هوا (air stripping)، استفاده از کربن فعال گرانولی (granulated activated carbon) به‌عنوان جاذب، سوزاندن (incineration) و استفاده از گاز ازن (ozonation) معایبی دارند که کاربرد آن‌ها را برای حذف آلاینده‌های سمی با محدودیت مواجه می‌سازند. دلیل محدودیت آن‌ها این است که این روش‌ها به‌طور معمول گران‌قیمت هستند و قابلیت تخریب تمام ترکیبات سمی را ندارند. همچنین، برخی ترکیبات مقاومت بالایی در برابر تخریب زیستی دارند. استفاده از گاز ازن نیز تخریبی جزئی در ترکیبات سمی ایجاد می‌کند و همچنین محصولات جانبی سمی نیز حین فرآیند تولید می‌شوند. روش فوتوکاتالیستی زیرمجموعه‌ای از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) است که در آن آلاینده‌های سمی توسط تخریب نوری از بین می‌روند. استفاده از روش فوتوکاتالیستی در مقایسه با دیگر روش‌های تصفیه آب برتری‌هایی دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به مواردی چون تخریب کامل مواد شیمیایی و تبدیل آن‌ها به گونه‌های شیمیایی کم‌ضرر  $CO_2$  و  $H_2O$ ، تخریب ترکیبات بسیار



پایدار، عملکرد بسیار خوب در دما و فشار محیط، عدم نیاز به تزریق گاز اکسیژن، نبود آلودگی در محصول نهایی و همچنین اقتصادی و پیشرفته بودن اشاره کرد. مواد فوتوکاتالیست به‌طور عمده اکسیدهای جامد نیمه‌رسانا هستند که تحت تابش نور با انرژی کافی فعال می‌شوند. در سال‌های اخیر، کاربرد مواد نیمه‌رسانا به‌عنوان ماده فوتوکاتالیست در تخریب آلودگی‌های آلی بسیار گسترش یافته است. به منظور بهبود خواص فوتوکاتالیستی، امروزه از مواد فوتوکاتالیست با اندازه ذراتی در مقیاس نانومتر استفاده می‌شود، زیرا خاصیت کاتالیستی ماده نه تنها به نوع ماده بلکه به اندازه ذرات آن نیز وابسته است و مواد در مقیاس نانو می‌توانند رفتارهای متفاوتی در مقایسه با مواد به شکل انبوه از خود نشان دهند. افزایش خاصیت کاتالیستی ماده در مقیاس نانو را می‌توان به این صورت شرح داد که با کوچک شدن ابعاد، تعداد اتم‌های بیشتری در سطح قرار می‌گیرند و در نتیجه، نسبت سطح به حجم افزایش می‌یابد و به‌دنبال آن خاصیت کاتالیستی ماده نیز افزایش می‌یابد. جهت دستیابی به خواص فوتوکاتالیستی بهینه در مقیاس نانو، اندازه بهینه‌ای برای نانو مواد وجود دارد که در صورت کمتر بودن اندازه ماده از این اندازه ایده‌آل، جفت‌شدگی سطحی بین الکترون و حفره رخ می‌دهد. در این حالت، پیش از انتقال جفت‌های الکترون-حفره به سطح، جفت‌شدگی در سطح صورت می‌گیرد. در یک اتم منفرد، الکترون‌ها سطوح انرژی گسسته‌ای را اشغال می‌کنند. اما در یک بلور، سطوح انرژی بسیار نزدیک به یکدیگر هستند و نواری پیوسته از انرژی را تشکیل می‌دهند که هر یک از این سطوح مربوط به هر یک از اتم‌های بلور است. در یک فلز (یا رسانا)، بالاترین نوار انرژی نیمه‌پر است و الکترون‌های آن به انرژی بسیار کمی نیاز دارند تا به قسمت خالی نوار برانگیخته شوند. منشأ رسانایی الکتریکی فلزات در دمای اتاق نیز به همین دلیل است. در مواد عایق و نیمه‌رسانا، الکترون‌های ظرفیت ماده به‌طور کامل نوار را پوشش می‌دهند که به آن نوار ظرفیت گفته می‌شود. در حالی که نوار با بالاترین انرژی (نوار رسانش یا هدایت) خالی از الکترون است (حداقل در دمای صفر کلون).

شکل 1، شمایی از سازوکار فرآیند فوتوکاتالیستی را نشان می‌دهد. ماده نیمه‌رسانا با جذب تابش موج الکترومغناطیسی با انرژی برابر یا بزرگ‌تر از شکاف انرژی (band gap) آن برانگیخته می‌شود و به موجب آن الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش انتقال می‌یابد و در نتیجه به‌طور همزمان یک محل خالی از الکترون ( $h^+$ ) در نوار ظرفیت به نام حفره ایجاد می‌شود. باز ترکیب زوج الکترون-حفره با مسیر انتقال بار رقابت می‌کند. حین فرآیند باز ترکیب، الکترون برانگیخته شده انرژی اضافی خود را در قالب نشر فوتونی با انرژی تقریباً برابر با شکاف انرژی نیمه‌رسانا آزاد می‌کند. این انرژی اضافی می‌تواند به‌صورت تابش گرمایی نیز آزاد شود.



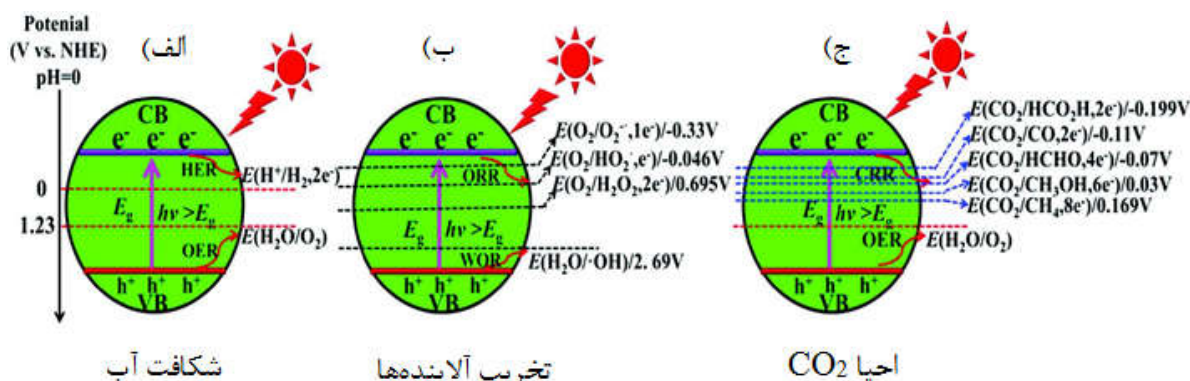
شکل 1- شمایی از واکنش‌های فوتوکاتالیستی در سطح نیمه‌رسانا با تابش فوتونی با انرژی برابر یا بیشتر از شکاف انرژی نیمه‌رسانا.

## 2- لازمه انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی

### 1-2- لازمه انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی از دیدگاه ترمودینامیکی

لازمه انجام سه نوع واکنش فوتوکاتالیستی مرسوم (شامل شکافت آب، تخریب آلاینده‌ها و احیا  $\text{CO}_2$ ) از دیدگاه ترمودینامیکی در شکل 2 بررسی شده است. همان طوری که در شکل (2-الف) مشخص است، برای دستیابی به فرآیند شکافت آب، سطوح انرژی نوار رسانش و نوار ظرفیت نیمه‌رسانا به ترتیب باید منفی‌تر و مثبت‌تر از پتانسیل‌های کاهش و اکسایش باشند. در شکل (2-ب)، برای تخریب آلاینده‌ها، گونه‌های فعال اکسنده باید به وسیله کاهش  $\text{O}_2$  تولید شوند. واکنش کاهش  $\text{O}_2$  یا توسط الکترون‌های برانگیخته در نوار رسانش یا از طریق تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل توسط حفره‌های برانگیخته شده صورت می‌گیرد. باید خاطر نشان کرد که تشکیل رادیکال‌های  $\text{OH}^\bullet$  حین فرآیند اکسایش حفره‌ها در بسیاری از نیمه‌رساناها با سطح انرژی نامناسب نوار ظرفیت رخ نمی‌دهد که این موضوع به دلیل پتانسیل اکسیداسیون بسیار بالای آن است. بنابراین، این موضوع پذیرفته شده است که جذب و احیا  $\text{O}_2$  به عنوان مرحله تعیین‌کننده سرعت واکنش، نقش مهمی را در فرآیندهای فوتوکاتالیستی مربوط به تخریب آلاینده‌ها ایفا می‌کند. رادیکال‌های تولید شده قادر به اکسید کردن طیف وسیعی از ترکیبات آلی و غیرآلی هستند. در حقیقت، بسیاری از ترکیبات آلی توسط رادیکال هیدروکسیل می‌توانند اکسید شوند و تبدیل به گونه‌های  $\text{CO}_2$  و  $\text{O}_2\text{H}$  شوند. به عبارتی چنین واکنش‌هایی می‌توانند مخرب هرگونه آلاینده آلی باشند.

به طور مشابه برای کاهش فوتوکاتالیستی  $\text{CO}_2$  همان طوری که در شکل (2-ج) مشخص است، نوار رسانش نیمه‌رسانا باید منفی‌تر از پتانسیل واکنش مورد نظر برای دستیابی به واکنش اکسیداسیون آب باشد. به طور کلی، برای رسیدن به هر کدام یک از این ساز و کارها پتانسیل واکنش‌های اکسایش و کاهش باید در محدوده سطح انرژی نوارهای ظرفیت و هدایت قرار گیرد. امکان انجام واکنش کاهش در صورتی که پتانسیل واکنش کاهش منفی‌تر از پتانسیل نوار رسانش باشد، وجود ندارد و همچنین امکان انجام واکنش اکسایش در حالتی که پتانسیل واکنش اکسایش مثبت‌تر از انرژی پتانسیل نوار ظرفیت باشد، وجود ندارد. باید خاطر نشان کرد که تمامی پتانسیل‌های واکنش‌های اکسایش-کاهش و سطوح انرژی در نوارهای ظرفیت و رسانش وابستگی خطی به میزان pH با شیب  $-0.059 \text{ V}$  دارند (به غیر از  $\text{O}_2/\text{O}_2^-$  که مستقل از مقدار pH است).

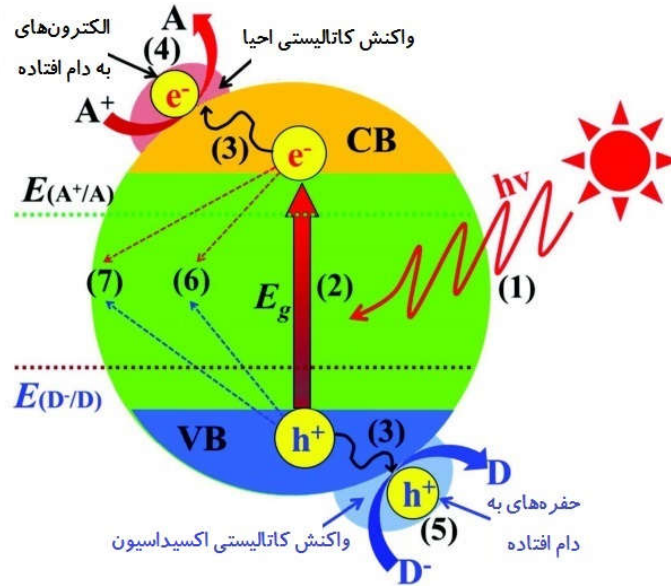


شکل 2- لازمه انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی در حضور نیمه‌رسانا از دیدگاه ترمودینامیکی. (الف) واکنش شکافت آب، (ب) تخریب آلاینده‌ها و (ج) احیا  $\text{CO}_2$ . واکنش‌های تشکیل اکسیژن، HER: واکنش‌های تشکیل هیدروژن، WOR: اکسیداسیون آب برای تشکیل رادیکال‌های  $\text{OH}^\bullet$ . ORR: واکنش احیا اکسیژن، CRR: واکنش احیا  $\text{CO}_2$ .

### 2-2- لازمه انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی از دیدگاه سینتیکی

علاوه بر خواص ترمودینامیکی مناسب شامل شکاف انرژی و سطوح نوارهای ظرفیت و رسانش، عوامل سینتیکی بسیاری در دستیابی به بازده مناسب از ماده فوتوکاتالیست نقش دارند که از جمله آن‌ها می‌توان به مواردی چون میزان جذب نور، بازده

جدایش/انتقال بار، سینتیک جذب/نفوذ واکنش‌دهنده‌ها و دینامیک واکنش سطحی اشاره کرد. لازمه انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی در فوتوکاتالیست‌های ناهمگن از دیدگاه سینتیکی در شکل 3 آورده شده است. به‌طور معمول واکنش‌های فوتوکاتالیستی در فوتوکاتالیست‌های ناهمگن را می‌توان به 7 مرحله شامل (1) جذب نور، (2) برانگیختگی بار، (3) جدایش و انتقال بار، (4) واکنش‌های احیا سطحی، (5) واکنش‌های اکسیداسیون سطحی، (6) باز ترکیب بار در توده ماده و (7) باز ترکیب بار در سطح ماده، تقسیم‌بندی کرد. این 7 مرحله را نیز می‌توان به سه مرحله اساسی تقسیم‌بندی کرد: (الف) جذب فوتون‌های تابیده شده (مراحل 1 و 2)، (ب) جدایش و انتقال بار (مراحل 3، 6 و 7) و (ج) شرکت کردن بارهای سطحی در واکنش‌های فوتوکاتالیستی (مراحل 4 و 5).



شکل 3- لازمه انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی در فوتوکاتالیست‌های ناهمگن از دیدگاه سینتیکی. هر یک از مراحل واکنش‌های فوتوکاتالیستی عبارتند از: (1) جذب نور، (2) برانگیختگی بار، (3) جدایش و انتقال بار، (4) واکنش‌های احیا سطحی، (5) واکنش‌های اکسیداسیون سطحی، (6) باز ترکیب بار در توده ماده، (7) باز ترکیب بار در سطح ماده. بازده فرآیندهای فوتوکاتالیستی را می‌توان با اندازه‌گیری بازده فوتونی ( $\eta_c$ ) محاسبه کرد که عبارت است از نرخ تشکیل واکنش‌های نهایی فوتوکاتالیستی نسبت به شار اولیه فوتونی. به‌طور معمول این نسبت مقدار بسیار کمی دارد. مطالعات نشان می‌دهد که بیشتر زوج الکترون-حفره‌های تشکیل شده (در حدود 90 درصد آنها)، پس از تشکیل به سرعت باز ترکیب می‌شوند. این موضوع دلیل آهنگ پایین بازده فوتوکاتالیستی بیشتر واکنش‌های فوتوکاتالیستی بر پایه نیمه‌رسانا است. بازده کلی واکنش فوتوکاتالیستی وابسته به بازده هر یک از مراحل این واکنش است که در رابطه 1 آورده شده است.

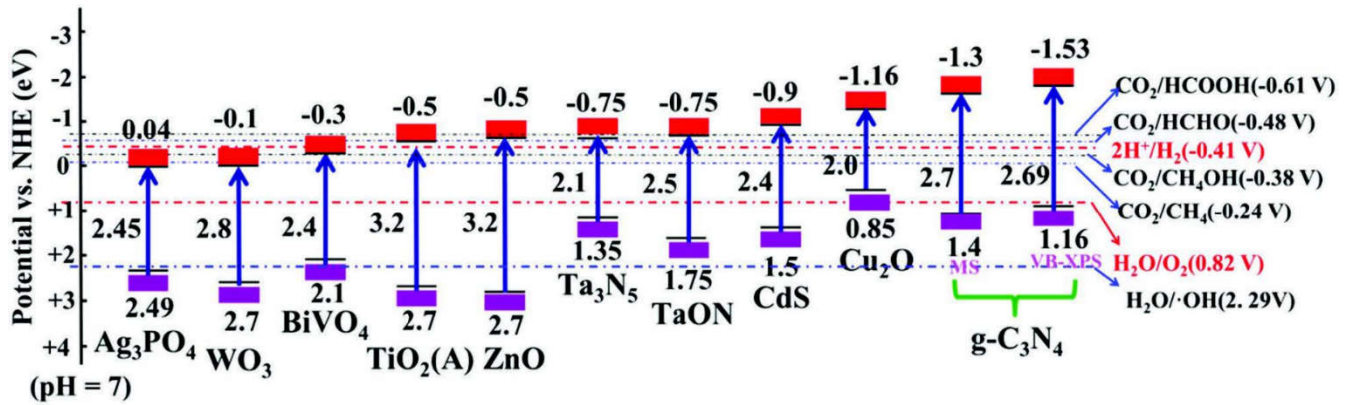
$$\eta_c = \eta_{abs} \times \eta_{cs} \times \eta_{cmt} \times \eta_{cu} \quad (1)$$

$\eta_c$  بازده تبدیل انرژی خورشید (منبع تابشی)،  $\eta_{abs}$  بازده جذب نور،  $\eta_{cs}$  بازده جدایش بار،  $\eta_{cmt}$  بازده مهاجرت و انتقال بار و  $\eta_{cu}$  بازده میزان واکنش بارهای سطحی در فرآیندهای فوتوکاتالیستی است.

### 3- انواع مواد فوتوکاتالیست

نیمه‌رساناهای مختلفی از جمله اکسیدهای فلزی و سولفیدها ( $\text{TiO}_2$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ،  $\text{WO}_3$ ،  $\text{CdS}$  و  $\text{SnO}_2$ ) به دلیل دارا بودن خواص الکترونی منحصر به فرد می‌توانند به‌عنوان مواد فوتوکاتالیست عمل کنند. چنین موادی نوار ظرفیت پر و نوار رسانش خالی

دارند. پتانسیل این مواد بر مبنای الکترود نرمال هیدروژن (Normal Hydrogen Electrode, NHE) در شکل 4 نشان داده شده است.



شکل 4- شمایی از موقعیت نواری نیمه‌رساناهای مختلف که سطوح انرژی نواری طرفیت و رسانش به ترتیب توسط طیف‌سنج فوتوالکترون پرتو X و آزمون الکتروشیمیایی (به وسیله منحنی‌های مات-شاتکی) اندازه‌گیری شده است. فوتوکاتالیست‌های نیمه‌رسانا به دلیل دربرداشتن ویژگی‌های ممتازی مانند الف) ارزان قیمت بودن، ب) غیرسمی بودن یا سمیت کم داشتن، ج) قابل تغییر بودن خواص (به‌عنوان نمونه می‌توان خواص آن‌ها را با کاهش اندازه، آلییدن یا حساس کردن بهبود بخشید)، د) قابلیت شکل‌گیری فرآیند انتقال چندالکترونی (Multielectron transfer process) و ه) قابلیت گسترش محدوده کاربرد (بدون کاهش در فعالیت فوتوکاتالیستی) در تخریب آلاینده‌های آلی بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند. مواد نیمه‌رسانا بخش مهمی از تحقیقات در زمینه فوتوکاتالیست‌های ناهمگن را به خود اختصاص می‌دهند. در میان نیمه‌رساناهای فوتوکاتالیست اکسیدی و غیراکسیدی،  $\text{TiO}_2$  به دلیل دربرداشتن ویژگی‌های ممتازی چون موقعیت مکانی مناسب نوار ظرفیت و نوار رسانش، غیرسمی بودن، پایداری شیمیایی خوب، کم هزینه بودن، قدرت اکسیدکنندگی بالا و مقاومت بسیار خوب نسبت به خوردگی نوری، فوتوکاتالیستی شاخص تحت تابش نور فرابنفش محسوب می‌شود. فعالیت فوتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$  وابستگی بسیاری به خواص فیزیکی و شیمیایی آن و به خصوص فازهای بلوری، سطح بیرونی بلور (Exposed crystal facet) و نقیص سطحی/توده‌ای دارد. بسیاری از فوتوکاتالیست‌های نیمه‌رسانای مطرح شده محدودیت‌هایی از جمله موارد زیر را دارند:

- 1) شکاف انرژی بزرگ که برای برانگیختگی نوری الکترون‌ها نیاز به پرتو فرابنفش ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ) وجود دارد.
- 2) ناپایداری در محیط مایع که منجر به تجزیه ماده فوتوکاتالیست می‌شود.
- 3) نرخ بالای بازترکیب الکترون-حفره.

نور فرابنفش تنها 4-5 درصد از طیف خورشیدی را تشکیل می‌دهد، در حالی که تقریباً 40 درصد از فوتون‌های خورشیدی در محدوده نور مرئی هستند. عیب عمده  $\text{TiO}_2$  خالص، شکاف انرژی بزرگ آن است. به این معنی که این فوتوکاتالیست تنها با فوتون‌های نوری تابیده شده در ناحیه فرابنفش فعال می‌شود (طول موج‌های کمتر از 387 نانومتر). بنابراین کارایی آن را برای کاربردهای خورشیدی با محدودیت مواجه می‌سازد. از این‌رو برای افزایش بازده فعالیت فوتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$  در برابر تابش خورشیدی، نیاز به اصلاح نانوماده جهت جذب در ناحیه مرئی وجود دارد. محققین به دنبال روش‌های جدیدی برای گسترش محدوده جذب  $\text{TiO}_2$  به محدوده نور مرئی هستند. در راستای رسیدن به این هدف بایستی سه نکته کلیدی مورد توجه قرار گیرند: (1) مهندسی شکاف انرژی و کاهش آن به کمتر از 3 الکترون ولت، (2) پتانسیل مناسب نواری رسانش و ظرفیت و (3) تحرک بالای حامل‌های بار درون نواری طرفیت و رسانش. از جمله روش‌هایی که برای گسترش محدوده جذب  $\text{TiO}_2$  به ناحیه مرئی به کار رفته است شامل آلییدن با کاتیون‌ها و آنیون‌ها، کوپل کردن با نیمه‌رسانایی با شکاف انرژی کوچک، و حساس کردن به کمک رنگدانه‌ها هستند.

#### 4- عوامل مؤثر بر تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها در فرآیند تصفیه آب

عوامل مختلفی در دستیابی به تخریب نوری کارآمد تأثیرگذار هستند که از جمله آن‌ها می‌توان به غلظت آلاینده، غلظت ماده فوتوکاتالیست، pH محلول، اندازه و مورفولوژی ماده کاتالیست، دمای واکنش، یون‌های غیرآلی، شدت نور و زمان تابش‌دهی منبع تابشی و اکسیژن محلول در آب اشاره کرد. هر یک از این موارد در ادامه به تفصیل آورده شده است.

##### 1-4- غلظت آلاینده

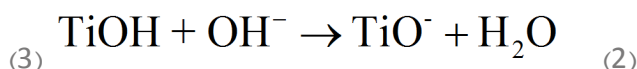
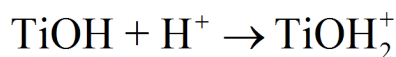
میزان آلاینده جذب شده روی سطح ماده فوتوکاتالیست، تأثیر بسیار زیادی بر واکنش‌های فوتوکاتالیستی دارد. تنها آلاینده‌هایی که جذب سطح ماده فوتوکاتالیست شده‌اند در واکنش‌های فوتوکاتالیستی شرکت می‌کنند، میزان آلاینده‌ای که به‌صورت توده‌ای در محلول وجود دارد، نقشی در آن ندارد. غلظت اولیه آلاینده از عوامل مهم در میزان تخریب نهایی است. به‌طور کلی می‌توان گفت در صورت وجود غلظت ثابتی از ماده فوتوکاتالیست، با افزایش غلظت آلاینده‌ها درصد تخریب آلاینده‌ها کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت آلاینده‌ها، مواد آلی بیشتری جذب سطحی ماده فوتوکاتالیست می‌شوند، به‌طوری که تعداد فوتون‌های کمتری به سطح کاتالیست می‌رسند و بنابراین رادیکال‌های کمتری تشکیل می‌شوند و در نهایت درصد تخریب کاهش می‌یابد.

##### 2-4- غلظت ماده فوتوکاتالیست

نرخ تخریب آلاینده‌ها وابستگی بسیار بالایی به میزان غلظت ماده فوتوکاتالیست دارد. با افزایش میزان غلظت ماده فوتوکاتالیست، آهنگ تخریب نوری آلاینده‌ها افزایش می‌یابد. افزایش غلظت ماده فوتوکاتالیست، مکان‌های فعال روی سطح ماده فوتوکاتالیست را افزایش می‌دهد و بنابراین منجر به تشکیل رادیکال‌های بیشتر و در نهایت میزان تخریب بیشتر می‌شود. افزایش میزان غلظت ماده فوتوکاتالیست تا حدی موجب بهبود نرخ تخریب می‌شود، اما پس از آن محلول کدر می‌شود و مانع از رسیدن نور منبع تابشی به ماده فوتوکاتالیست خواهد شد که به‌دنبال آن نرخ تخریب کاهش می‌یابد.

##### 3-4- pH محلول

میزان pH محلول بر نرخ تخریب نوری آلاینده‌ها بسیار تأثیرگذار است. تغییرات pH محلول، بارهای سطحی ذرات فوتوکاتالیست و همچنین پتانسیل واکنش‌های کاتالیستی را تغییر می‌دهد و در نتیجه روی میزان جذب آلاینده روی سطح تأثیر می‌گذارد. به‌عنوان نمونه، ذرات  $TiO_2$  همان‌طور که در رابطه‌های (2) و (3) آورده شده است، در محیط اسیدی یا قلیایی به ترتیب پروتون دریافت می‌کنند و از دست می‌دهند.



بنابراین سطح ذرات  $TiO_2$  در محیط اسیدی دارای بار مثبت و در محیط قلیایی دارای بار منفی خواهد بود. نانوذرات  $TiO_2$  در محیط اسیدی فعالیت اکسیدکنندگی بالاتری از خود نشان می‌دهند، اما یون اضافی  $H^+$  می‌تواند موجب کاهش نرخ واکنش شود. در این حالت ذره  $TiO_2$  به‌دلیل بار مثبت سطحی خود مانند یک اسید لوئیس قوی و آلاینده دارای بار منفی مانند پایه اسید لوئیس قوی رفتار می‌کند و می‌تواند روی سطح مثبت  $TiO_2$  جذب شود. میزان جذب آلاینده به میزان اولیه و ماهیت ماده آلاینده، مساحت سطحی ماده فوتوکاتالیست و pH محلول بستگی دارد. میزان pH محلول بار سطحی ماده فوتوکاتالیست را تعیین می‌کند. هنگامی که pH محلول در نقطه ایزوالکتریک (نقطه دارای بار صفر، Isoelectric point) باشد، میزان جذب آلاینده به سطح ماده فوتوکاتالیست به حداقل خود می‌رسد. در pH‌های کمتر از نقطه ایزوالکتریک سطح ماده فوتوکاتالیست  $TiO_2$  دارای بار مثبت و در pH‌های بالاتر آن دارای بار منفی است.



#### 4-4- اندازه و مورفولوژی ماده فوتوکاتالیست

از آن جا که تمام واکنش‌های شیمیایی در سطح ماده فوتوکاتالیست رخ می‌دهند، اندازه ذره و مورفولوژی ماده فوتوکاتالیست تأثیر مستقیمی در میزان مساحت سطحی و به دنبال آن نرخ تخریب فوتوکاتالیستی دارد. مواد نانوساختار با اندازه کریستالیت/اندازه دانه کمتر از 20 نانومتر، خواص فیزیکی بسیار متفاوتی از نوع توده‌ای خود نشان می‌دهند و بنابراین در این زمینه بسیار مورد توجه هستند. با کوچک شدن اندازه ذرات، مساحت سطحی ماده فوتوکاتالیست افزایش می‌یابد و قابلیت بیشتری برای جذب آلاینده‌ها و فوتون‌های بیشتر را خواهد داشت.

#### 4-5- دمای واکنش

افزایش میزان دمای واکنش به‌طور معمول موجب افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود، اما دمای واکنش بالاتر از 80 درجه سانتی‌گراد علاوه بر این که موجب افزایش میزان بازترکیب حامل‌های بار می‌شود، مانع جذب آلاینده‌ها روی سطح ماده فوتوکاتالیست نیز خواهد شد. دمای واکنش پایین‌تر از 80 درجه سانتی‌گراد برای جذب آلاینده روی سطح فوتوکاتالیست مطلوب است اما با کاهش بیشتر دما تا صفر درجه سانتی‌گراد انرژی فعال‌سازی واکنش‌های فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد. بنابراین محدوده دمایی 80-20 درجه سانتی‌گراد به‌عنوان محدوده دمایی مطلوب برای تخریب نوری آلاینده‌ها در نظر گرفته می‌شود.

#### 4-6- یون‌های غیر آلی

انواعی از یون‌های غیر آلی موجود در آب آلوده از جمله یون‌های منگنز، آهن، روی، مس، فسفات، نیتрат، سولفات و کلراید می‌توانند روی نرخ تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی تأثیرگذار باشند زیرا این یون‌ها می‌توانند جذب سطحی ماده فوتوکاتالیست شوند. مطالعات گوناگونی در مورد تأثیر یون‌های غیر آلی بر میزان تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها روی سطح  $\text{TiO}_2$  انجام شده است، نتایج این مطالعات نشان می‌دهد برخی از کاتیون‌ها مانند مس، آهن و فسفات اگر در غلظت‌های مشخصی وجود داشته باشند، بازده تخریب نوری را کاهش می‌دهند، در حالی که کلسیم، منگنز و روی تأثیر کمی بر نرخ تخریب نوری دارند زیرا این کاتیون‌ها در بیشترین میزان درجه اکسایش خود وجود دارند و نقش بازدارنده در فرآیند تخریب را ایفا نمی‌کنند. آنیون‌های غیر آلی مانند نیترات، کلراید، کربنات‌ها و سولفات‌ها فعالیت سطح ماده فوتوکاتالیست را متوقف می‌کنند. وجود نمک‌ها، پایداری کلوئیدی را کم می‌کند، انتقال جرم را افزایش می‌دهد و تماس سطحی بین آلاینده و ماده فوتوکاتالیست را کاهش می‌دهد. یون کلر نیز رادیکال  $\text{OH}^\bullet$  را به دام می‌اندازد.

#### 4-7- شدت نور و زمان تابش‌دهی منبع تابشی

هر دو عامل شدت نور و زمان تابش روی تخریب آلاینده‌ها تأثیرگذار است. در شدت‌های نوری پایین 0-20 ( $\text{mW/cm}^2$ )، با افزایش شدت نور، نرخ تخریب آلاینده‌ها افزایش می‌یابد. در حالی که در شدت‌های متوسط نور 25 ( $\text{mW/cm}^2$ ) نرخ تخریب وابسته به جذر شدت منبع نوری است. در شدت‌های بالای منبع نوری، نرخ تخریب وابسته به شدت نوری نیست، زیرا در واکنش‌هایی که در شدت منبع نوری کم انجام می‌شود، تشکیل الکترون-حفره غالب است و میزان بازترکیب الکترون-حفره ناچیز است. از طرف دیگر، هنگامی که شدت منبع نوری افزایش می‌یابد، جدایش زوج الکترون-حفره با بازترکیب آن‌ها رقابت می‌کند، بنابراین تأثیر کمتری بر نرخ واکنش تخریب خواهد داشت.

#### 4-8- اکسیژن محلول در آب

اکسیژن محلول در آب در واکنش‌های فوتوکاتالیستی نقش الکترون‌گیرنده را دارد. این گونه الکترون برانگیخته شده به نوار هدایت را به دام اندازد و از بازترکیب آن جلوگیری کند. اکسیژن محلول در آب تأثیری روی میزان جذب آلاینده‌ها روی سطح کاتالیست  $\text{TiO}_2$  ندارد و در واقع نقش پایدارکننده رادیکال‌های حد واسط را ایفا می‌کند.

#### 5- رآکتور فرآیندهای فوتوکاتالیستی

انواعی از رآکتورهای فوتوکاتالیستی وجود دارد که انتخاب نوع آن بنا بر شرایط آزمایش و کاربرد آن صورت می‌گیرد. به‌طور کلی می‌توان آن‌ها را به دو دسته تقسیم‌بندی کرد. در حالت اول سوسپانسیونی از ماده کاتالیست استفاده می‌شود و در حالت دوم لایه

نازکی از ماده کاتالیست به کار می‌رود. رآکتورهایی که سوسپانسیونی از ماده فوتوکاتالیست را به کار می‌برند نسبت به رآکتورهایی که از لایه نازک استفاده می‌کنند ارجحیت بیشتری دارند که به دلیل مساحت سطحی بالا ماده فوتوکاتالیست در تماس با مواد آلاینده است. در این حالت، تعداد فوتون‌های بیشتری به ماده کاتالیست برخورد می‌کند و منجر به ظرفیت بالای جذب می‌شود. در مسیر توسعه رآکتورهای فوتوکاتالیستی کارآمد، طراحی مؤثر رآکتورها برای کاربردهای صنعتی و تجاری، چالشی بزرگ محسوب می‌شود. به منظور دستیابی به رآکتور تجاری کارآمد، انواعی از عوامل مؤثر در طراحی باید در نظر گرفته شوند، از جمله آن‌ها می‌توان به مواردی از جمله انتخاب منبع تابشی شامل توان خروجی، کارایی منبع، توزیع طیفی، هندسه، ابعاد، نگهداری از تجهیزات (دوره‌های گرمایشی و سرمایشی) و همچنین طراحی ادوات تابشی رآکتور شامل آینه‌ها، منعکس‌کننده‌ها و پنجره‌ها، مواد سازنده آن‌ها، شکل و ابعاد لامپ‌ها و ماده فوتوکاتالیست اشاره کرد.

ارزیابی نور منبع تابشی و نحوه توزیع آن درون رآکتور فوتوکاتالیستی برای برون‌یابی نتایج آزمایشگاهی به کاربردهای در مقیاس-های بزرگ و مقایسه میزان بهره‌وری در بارگذاری‌های مختلف بسیار اساسی است. نمونه‌ای از یک رآکتور فوتوکاتالیستی در شکل 5 نشان داده شده است.



شکل 5- نمونه‌ای از یک رآکتور فوتوکاتالیستی.

### نتیجه‌گیری

روش فوتوکاتالیستی در میان انواع روش‌های فیزیکی و شیمیایی حذف آلودگی‌های زیست‌محیطی، روشی کارآمد و مقرون به صرفه برای پاک‌سازی محیط‌زیست و به خصوص برای تصفیه آب محسوب می‌شود. از آن جا که در کشورمان ایران حدود دو سوم از سال (حدود 300 روز از سال) آفتابی است، می‌توان از انرژی خورشیدی به‌عنوان منبع انرژی تجدیدپذیر و بی‌نهایت در این زمینه بهره کافی را برد. برای تخریب آلاینده‌ها به روش فوتوکاتالیستی، لازم است ابتدا ماده فوتوکاتالیست و واکنش‌های آن از دو دیدگاه ترمودینامیکی و سینتیکی بررسی شوند و در صورت نیاز به بالا بردن آهنگ تخریب می‌توان خواص ماده فوتوکاتالیست را به روش‌های گوناگونی چون آلابیدن با عناصر دیگر، کوپل کردن با نیمه‌رسانا و حساس کردن با رنگدانه‌ها بهبود بخشید. عوامل مختلفی بر در دستیابی به تخریب فوتوکاتالیستی کارآمد تأثیرگذار است که از جمله آن‌ها می‌توان به غلظت آلاینده، غلظت ماده

فوتوکاتالیست، pH محلول، اندازه و مورفولوژی ماده کاتالیست، دمای واکنش، یون‌های غیرآلی، شدت نور و زمان تابش‌دهی منبع تابشی و اکسیژن محلول در آب اشاره کرد. انواعی از رآکتورهای فوتوکاتالیستی با طراحی‌های گوناگون وجود دارند که به منظور دستیابی به رآکتوری در مقیاس بزرگ و کارآمد باید عوامل گوناگونی از جمله منبع تابشی، ادوات منبع تابشی شامل لامپ‌ها، منعکس‌کننده‌ها و هندسه آن‌ها بهینه شوند.

منابع و مراجع

X. Li, J. Yu, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, and J. Xie, "Graphene in Photocatalysis: A Review," *Small*, vol. 12, no. 48, pp. 6640–6696, Dec. 2016.

R. M. Mohamed, D. L. McKinney, and W. M. Sigmund, "Enhanced nanocatalysts," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 73, no. 1, pp. 1–13, Jan. 2012.

S. H. S. Chan, T. Yeong Wu, J. C. Juan, and C. Y. Teh, "Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 86, no. 9, pp. 1130–1158, Sep. 2011.

M. Pelaez et al., "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 125, pp. 331–349, Aug. 2012.

J. Schneider et al., "Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials," *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 19, pp. 9919–9986, Oct. 2014.

A. Kumar, G. Pandey, "A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials," *Material Sci & Eng Int*, vol. 1, no. 3, pp. 106–114, Nov. 2017.

– مقدمه

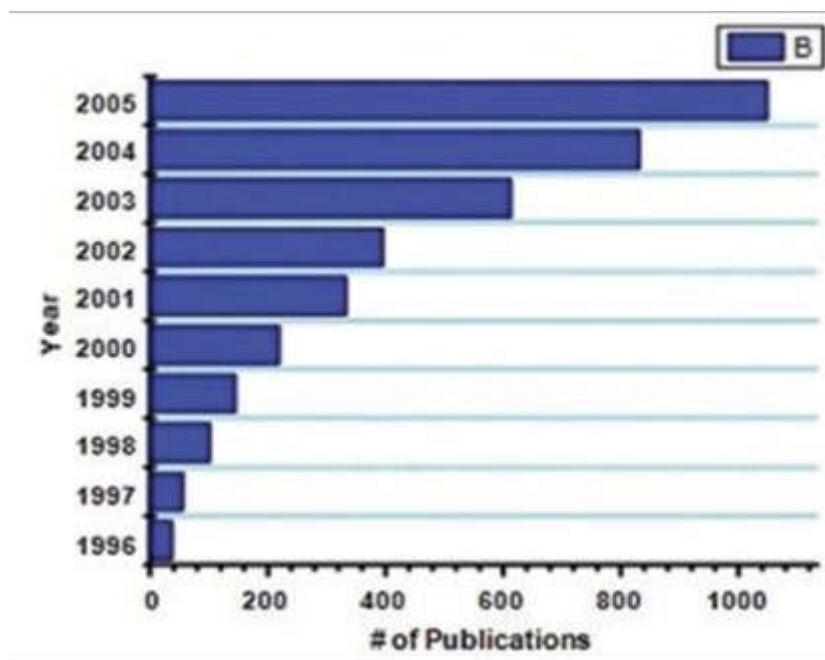
امروزه از کاتالیست‌ها به‌طور گسترده در تولید مواد شیمیایی و دارویی استفاده می‌شود. برای نشان دادن اهمیت این مواد، بنزین مورد استفاده در اتومبیل‌ها، مثال خوبی است. بنزین در مسیر تبدیل از نفت خام، حداقل به ده نوع کاتالیست مختلف نیاز دارد. بسیاری از فرآورده‌های دیگر نیز نیازمند استفاده از کاتالیست هستند. براساس تخمین‌های انجام شده، بالای بیست درصد از تولید ناخالص ملی کشورهای صنعتی به کاتالیست‌ها اختصاص دارد. امروزه، مهندسی فناوری نانو، تلاش‌های زیادی برای وارد کردن نانومواد در تهیه کاتالیست‌ها انجام می‌دهند که رویکرد موفقیت‌آمیزی نیز به نظر می‌رسد. با توجه به اهمیت نانو کاتالیست‌ها، این مواد یکی از مهم‌ترین حوزه‌های تحقیقاتی فناوری نانو (به ویژه نانوشیمی) را تشکیل می‌دهند و تعداد مقالات و کتاب‌هایی که درباره آنها منتشر می‌شود رو به افزایش است (شکل 1 را ببینید) [8]. بسیاری از واکنش‌های مهم توسط نانومواد کاتالیزوری می‌شوند و این نانو کاتالیست‌ها بازده تولید محصول را به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهند. از جمله این واکنش‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- اکسیداسیون (Oxidation) مونوکسید کربن و تبدیل آن به دی‌اکسید کربن
- تجزیه گازهای سمی مانند دی‌اکسید نیتروژن (Nitrogen dioxide)
- اکسایش متانول و دیگر سوخت‌ها در پیل‌های سوختی
- واکنش‌های کراکینگ (Cracking) و واکنش‌های هیدروژن‌دار کردن که در صنعت پتروشیمی بسیار حائز اهمیت هستند.

هم‌اکنون، در بسیاری از فرایندهای نفتی و شیمیایی از کاتالیست‌های اقتصادی برای بهبود گزینش‌پذیری و کاهش ضایعات و آلودگی‌ها استفاده می‌کنند. برای نمونه، واکنش هیدروژناسیون فرایندی مهم برای تولید محصولات با ارزش در صنعت پتروشیمی است؛ محصولاتی که در زندگی روزمره مورد استفاده قرار می‌گیرند. با استفاده از این فرایند موادی با ساختار جدید و خواص شیمیایی و فیزیکی متفاوت ایجاد می‌شود. یکی از موارد مهم استفاده از فرایند هیدروژناسیون بهبود کیفیت بنزین از طریق



هیدروژناسیون انتخاب‌پذیر دی‌اولفین‌های موجود در برش‌های نفتی مختلف است. فرایند هیدروژناسیون گرمازا است و در غیاب کاتالیزور حتی در دمای بالا با سرعت کمی انجام می‌شود. استفاده از نانوکاتالیست‌های حاوی نانوذرات فلزی مثل پالادیم بر روی بسترهایی مانند نانولوله کربنی سرعت انجام این واکنش را بسیار بالا می‌برد. متانول به‌عنوان یک سوخت مایع دارای چگالی انرژی بسیار بالایی است و می‌تواند از توده‌های زیستی زنده تولید و به‌راحتی در پیل‌های سوختی متانولی مستقیم ذخیره شود و به‌عنوان یک منبع انرژی در دسترس برای کاربردهای حمل و نقل مورد استفاده قرار گیرد. نانوذرات فلزی به‌دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بسیار بالا و فعالیت الکتروکاتالیستی برای اکسایش متانول به‌کار گرفته می‌شوند، به‌ویژه پلاتین که ثابت شده است برای اکسایش متانول بسیار موثر است و اکسایش الکتروشیمیایی متانول را به‌طور قابل توجهی تسهیل می‌کند. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد استفاده از پلاتین در پیل‌های سوختی در اکثر مواقع ضروری و بهترین گزینه است. یکی از متداول‌ترین روش‌ها، استفاده از پلاتین به‌صورت نانوذره به همراه بسترهایی از نانولوله کربنی (تک‌دیواره، چنددیواره) یا پلیمرها است [9].



شکل 1- آماری از تعداد اسناد منتشر شده در حوزه نانوکاتالیست‌ها از سال 1995 تا سال 2005 [1].

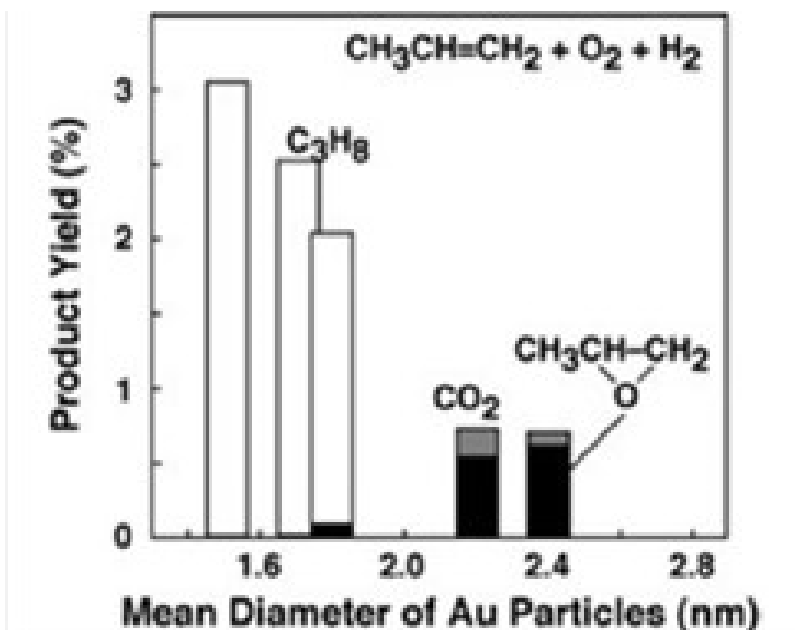
## 2- بررسی خاصیت یک نانوکاتالیست

اصولاً زمانی که از بررسی خاصیت یک نانوکاتالیست صحبت می‌شود منظور این است که یا فعالیت کاتالیستی مورد بررسی قرار گرفته، یا انتخاب‌پذیری نانوکاتالیست بررسی شده، و یا پژوهشی به منظور فهم مکانیسم عملکرد نانوکاتالیست صورت گرفته است. از بین موارد ذکر شده، بیشترین تحقیقات بر روی «فعالیت نانوکاتالیست‌ها» صورت گرفته است. هدف تمامی این بررسی‌ها، بهبود فعالیت کاتالیستی نانوکاتالیست‌ها بوده است [9].

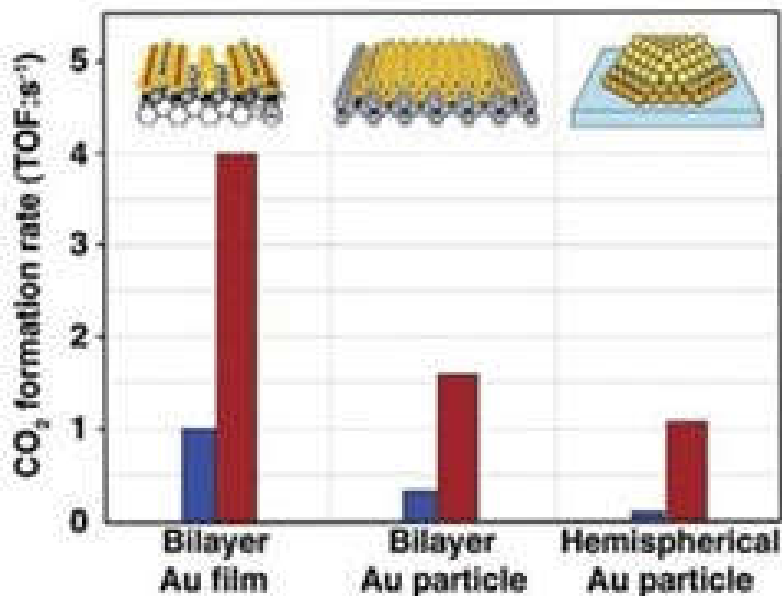
## 3- دلایل پیدایش رفتار کاتالیستی در نانومواد

وقتی ابعاد یک ماده به مقیاس نانو کاهش می‌یابد، بسیاری از خواص آن دستخوش تغییر می‌شود؛ ویژگی‌های بارزی مانند خواص الکتریکی، نوری، و مغناطیسی. پیدایش سه خصلت زیر نیز از جمله این تغییرات است: اندازه بسیار کوچک، نسبت سطح به حجم بسیار بالا، و افزایش تعداد اتم‌های واقع بر روی سطح. این سه عامل اخیر، مهم‌ترین دلایل پیدایش خاصیت کاتالیستی در نانومواد هستند [9]. اصولاً وقتی ذرات خیلی کوچک می‌شوند (مقیاس نانو)، به‌دلیل انحنای بسیار بالایی که پیدا می‌کنند، دارای اتم‌های زیادی روی سطح خود هستند که این اتم‌های سطحی پیوند بسیار ضعیفی با اتم‌های توده شبکه دارند. به همین جهت، این ذرات

انرژی سطحی بسیار بالایی دارند و به شدت فعال اند و اصطلاحاً گفته می‌شود اتم‌های سطح در حالت ناپایدار فیزیکی و فعال شیمیایی اند و مستعد برای انجام بسیاری از واکنش‌های شیمیایی هستند. می‌توان گفت که دلیل اصلی و تعیین‌کننده پیدایش خاصیت کاتالیستی در نانومواد نسبت سطح به حجم بسیار بالای آنها است. به طور کلی، هر چه این نسبت بیشتر شود، به دلیل افزایش انرژی سطحی، خاصیت کاتالیستی در نانومواد تقویت می‌شود. در اصل، دلیل این تغییرات به تغییر در ساختار الکترونی مواد برمی‌گردد که با مکانیک کوانتوم قابل توجیه است. وقتی اندازه ذرات خیلی کوچک می‌شود، چگالی حالات نوار ظرفیت دچار تغییر می‌شود و مجموعه‌ای از ترازهای گسسته انرژی به وجود می‌آیند. در نتیجه، با کوچک شدن ذرات، اندازه آنها به جایی می‌رسد که فاصله اتم‌های سطح ذرات، مضرری از طول موج الکترون می‌شود. در این وضعیت، می‌توان ترازهای انرژی را با رفتار مکانیک کوانتومی یک ذره در یک جعبه مدل‌سازی کرد. این اثر را اثر اندازه کوانتومی می‌نامند. از آنجایی که ساختار الکترونی نانوذرات به اندازه ذره بستگی دارد، قابلیت آنها در واکنش دادن با دیگر عناصر نیز به اندازه آنها بستگی دارد [1]. این تغییرات و اثر آنها بسیار محسوس است. برای نمونه، یکی از فلزاتی که رفتار بسیار متفاوت در حال توده و مقیاس نانو دارد فلز طلا است. طلا در حالت توده دارای خاصیت کاتالیستی بسیار پایینی است و یکی از غیرفعال‌ترین فلزات است، اما وقتی به مقیاس نانو برده می‌شود فعالیت کاتالیستی بسیار بالایی از خود نشان می‌دهد (شکل 2 را ببینید). جالب آنکه طلا یکی از متداول‌ترین فلزات واسطه‌ای است که در سنتز نانوکاتالیست‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد، به‌ویژه در سنتز کاتالیست‌هایی که برای واکنش اکسیداسیون کربن مونوکسید و تبدیل آن به کربن دی‌اکسید استفاده می‌شوند (شکل 3 را ببینید) [6].



شکل 2- تاثیر اندازه نانوذرات طلا بر فعالیت کاتالیستی آن در واکنش اپوکسیداسیون پروپن. همانطور که مشاهده می‌شود، با کاهش اندازه نانوذرات طلا، بازده تولید محصول افزایش می‌یابد



شکل 3- تاثیر نحوه توزیع نانوذرات بر خاصیت کاتالیستی طلا در واکنش اکسیداسیون مونوکسید کربن و تبدیل شدن آن به دی‌اکسید کربن (عبارت TOF در بخش عمودی نمودار، معیاری از فعالیت کاتالیست مورد مطالعه است).

#### 4- عوامل موثر بر خواص کاتالیستی نانومواد

عوامل موثر بر خواص کاتالیستی نانومواد عبارت‌اند از: (1) اندازه نانوذرات، (2) شکل نانوذرات، (3) نحوه توزیع نانوذرات، (4) بستر تهیه نانوذرات، و (5) شرایط انجام واکنش. در ادامه، به تاثیر هرکدام از این موارد پرداخته می‌شود.

##### 4-1- اندازه نانوذرات

در اکثر موارد، هرچه اندازه نانوذرات کوچک‌تر شود، خاصیت کاتالیستی افزایش می‌یابد، اما در بعضی از موارد، با کاهش اندازه نانوذرات، خاصیت کاتالیستی بهبود پیدا نمی‌کند. برای نمونه، در واکنش اکسیداسیون کربن مونوکسید با استفاده از نانوذرات روتنیوم در بستر (PVP (PolyN-vinyl-2-pyrrolidone)، زمانی که ابعاد نانوذرات روتنیوم، در حدود 6 نانومتر است، فعالیت کاتالیستی آنها هشت برابر زمانی است که اندازه آنها در محدوده 2 نانومتر قرار می‌گیرد [4]. به عنوان یک مثال دیگر، زمانی که نانوذرات طلا با ابعاد کمتر از 5 نانومتر مورد استفاده قرار گیرند، بیشترین فعالیت و انتخاب‌پذیری را از خود نشان می‌دهند [2]. نانوذرات فلزات واسطه می‌توانند اندازه‌هایی در حدود کمتر از 1-100 نانومتر داشته باشند، اما بیشترین فعالیت کاتالیستی آنها زمانی مشاهده می‌شود که اندازه‌شان در حدود 1-10 نانومتر باشد.

##### 4-2- نحوه توزیع نانوذرات

نحوه توزیع مکانی نانوذرات نیز می‌تواند بر خاصیت کاتالیستی آنها اثرگذار باشد. هر قدر توزیع مکانی نانوذرات گسترده‌تر شود، خاصیت کاتالیستی آنها افزایش می‌یابد زیرا در این حالت، تعداد اتم‌های سطحی بیشتری در دسترس واکنش قرار می‌گیرند (به شکل ۳ مراجعه کنید). در مقابل، ثابت شده است که هرچه توزیع اندازه نانوذرات باریک‌تر باشد فعالیت کاتالیستی آنها بهبود می‌یابد.

##### 4-3- شکل نانوذرات

همانطور که قبلاً گفته شد، زمانی که ذرات در مقیاس نانو هستند، انحناى بیشتری داشته و اتم‌های سطحی آنها ناپایدارترند. این اثر به ویژه در ذرات غیرکروی بیشتر نمود پیدا می‌کند؛ ذراتی که مانند چهاروجهی، هشت‌وجهی، و مکعبی دارای مکان‌های لبه‌ای و گوشه‌ای زیادی هستند. در این حالت، نانومواد به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم، خاصیت کاتالیستی بیشتری از خود نشان

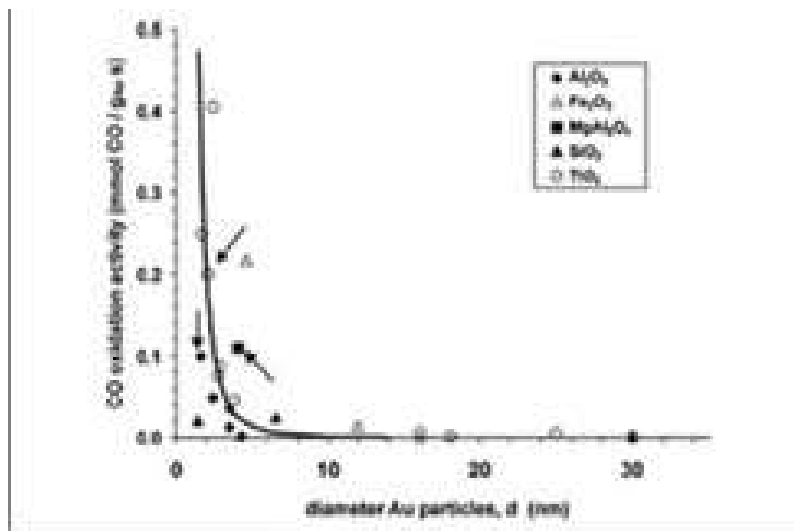
می‌دهند. در سنتز نانوذرات کلوییدی به روش برادلی (متداول‌ترین روش سنتز نانوذرات کلوییدی)، با کنترل نسبت غلظت نانوذره به پایدارکننده یا بکارگیری احیاکننده‌های متفاوت بسته به نوع واکنش می‌توان شکل مورد نظر را سنتز کرد

#### 4-4- بستر تهیه نانوذرات

مواد در مقیاس نانو دارای انرژی سطحی بسیار بالایی هستند و تمایل دارند به یکدیگر بچسبند. در اکثر موارد، نانوذرات بر روی یک بستر به روش‌های مختلف نشانده شده و سپس در واکنش بکار گرفته می‌شوند. دلیل این کار این است که بستر از تجمع پیدا کردن نانوذرات و اصطلاحاً کلوخه‌ای شدن آنها جلوگیری می‌کند، زیرا وقتی نانوذرات تجمع پیدا کنند از حالت نانو بودن خارج می‌شوند. بستر از طریق برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و فضایی، نانوذرات را در سطح خود به دام می‌اندازد، انرژی سطحی آنها را کاهش می‌دهند، مانع تجمع آنها می‌شوند، و پایداری آنها را بهبود می‌دهند. اثری که بستر بر روی خاصیت کاتالیستی نانوذرات می‌گذارد برای نانومواد مختلف متفاوت است و روند خاصی ندارد و بسته به نوع نانوماده و نوع بستر به کاررفته، خاصیت کاتالیستی می‌تواند افزایش یا کاهش یابد (شکل 4) [9]. مطالعات نشان می‌دهند که هرگاه از لیگاند به‌عنوان بستر در تهیه نانوکاتالیست‌ها استفاده می‌شود، در بیشتر موارد، خاصیت کاتالیستی کاهش پیدا می‌کند [5] و زمانی که از پلیمرها به‌عنوان بستر استفاده می‌شود، در اکثر موارد، خاصیت کاتالیستی افزایش می‌یابد. بسترهای مختلفی مانند پلیمرها، دندریمرها، اکسیدهای فلزی، و نانولوله‌های کربنی، و بعضی از لیگاندها، برای تهیه نانومواد مورد استفاده قرار می‌گیرند، اما بسترهای پلیمری از بقیه متداول‌ترند. براساس نتایج به دست آمده، تشکیل نانوذرات بر روی بسترهای پلیمری، امکان کنترل نانوذرات را فراهم می‌کند، می‌توان حالت نانوذرات را روی سطح تعیین کرد، و در اکثر موارد باعث افزایش خاصیت کاتالیستی نانومواد می‌شود. در بین بسترهای پلیمری، PVP متداول‌ترین بستر است که مورد استفاده قرار می‌گیرد و یک پلیمر ارزان‌قیمت و خطی است که نانوذرات به‌طور یکنواخت روی آن پخش می‌شوند

#### 4-5- شرایط انجام واکنش

شرایط انجام واکنش نیز بر روی راندمان کاتالیست موثر است. برای نمونه، اگر واکنش هک (Heck) (واکنش بین یک آریل هالید با یک آلیل) بین یدو بنزن و پلیمر استایرن توسط نانوذرات پالادیم در بستر پلی‌ونیل پیرولیدون Pt-PVP یک بار در شرایط گرمادهی معمولی و یک بار با استفاده از امواج ماکروویو انجام شود، فعالیت کاتالیستی و انتخاب‌پذیری ماده در حضور امواج ماکروویو نسبت به شرایط معمولی (رفلاکس) به‌مراتب بیشتر خواهد بود. دلیل این امر این است که نانوذرات پالادیم امواج ماکروویو را جذب می‌کنند و با جذب این امواج انتقالات گرمایی تسریع شده و فعالیت کاتالیست بهبود می‌یابد



شکل 4- تاثیر بسترهای مختلف اکسیدی بر فعالیت کاتالیست نانوذرات طلا. همانطور که مشاهده می‌شود، در بستر  $TiO_2$ ، طلا بیشترین خاصیت کاتالیستی را از خود نشان می‌دهد

### نتیجه‌گیری

در مقاله پیش رو، به مفهوم کاتالیزوری برخی از کاتالیست‌ها پرداخته شد و عامل اصلی پیدایش این خاصیت در نانومواد، «نسبت سطح به حجم بالای آنها» معرفی گردید. بهبود خاصیت کاتالیستی نانومواد به تغییر در خواص الکترونی آنها بازمی‌گردد. از طرف دیگر، کاهش اندازه نانوذرات همیشه باعث افزایش خاصیت کاتالیستی آنها نمی‌شود و اغلب عوامل دیگری مانند شکل و بستر به کاررفته نیز بسیار موثرند. همچنین بهبود عملکرد کاتالیست‌ها با استفاده از نانوذرات این نوید را می‌دهد که اگر بتوان این نانوکاتالیست‌ها را در مقیاس صنعتی تهیه کرد، می‌توان شاهد تحولی عظیم در صنایع، به خصوص صنعت نفت و پتروشیمی بود.

منابع و مراجع

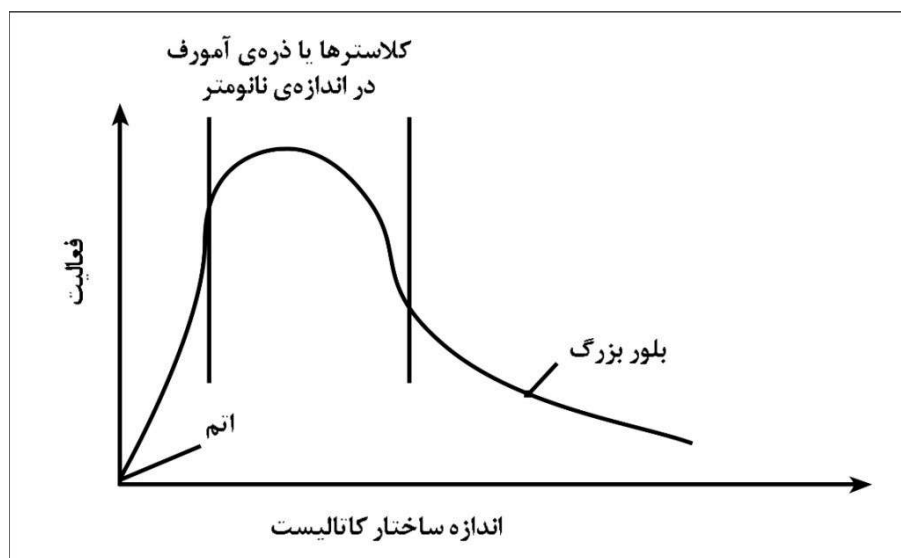
- Radha Narayanan Mostafa A. El-Sayed Springer ScienceTop Catal, Vol. 47,(2008)15-21  
Beatriz Roldan Cuenya , Thin Solid Films, Vol.518(2010) 3127–3150  
Daniela de L. Martinsa, , Heiddy M. Alvarezb, Lucia C.S. Aguiarc, Octavio A.C. Antunes, Applied Catalysis A, , Vol. 408 (2011) 47– 53  
Sang Hoon Joo,† Jeong Y. Park\*, J. Russell Renzas, Derek R. Butcher, Wenyu Huang, Nano letters, Vol.10,(2010)2709-2713  
Dae Keun Park a, Seung Jun Lee a, Joon-Hwa Lee a, Myong Yong Choi a,\* , Sang Woo Han b,\* , Chemical Physics Letters, Vol. 484 (2010) 254–257  
Kang Yeol Lee, Young Wook Lee, Kihyun Kwon, Jinhwa Heo, Jineun Kim, Sang Woo Han \* , Chemical Physics Letters Vol. 453 (2008) 77–81  
I. N. Leontyev,\* S. V. Belenov V. E. Guterman P. Haghi-Ashtiani, A. P. Shaganov,z and B. Dkhilt†, J. Phys. Chem. C Vol.115(2011) 5429–5434  
Radha Narayanan Christopher Tabor  
Didier Astruc , Nanoparticles and Catalysis, WILEY-VCH, (2008)

نانوکاتالیست‌ها مواد مهمی در فرآیندهای شیمیایی، تولید انرژی، صرفه‌جویی در انرژی، و جلوگیری از آلودگی‌های زیست‌محیطی به شمار می‌روند. برای نمونه، تبدیل نفت خام، زغال‌سنگ، و گاز طبیعی به سوخت‌ها و تولید محصولات متنوع پتروشیمی و شیمیایی و کنترل انتشار منوکسید کربن، هیدروکربن‌ها، و منوکسید نیتروژن براساس فناوری‌های کاتالیستی انجام می‌شود. کاتالیست‌ها همچنین به‌عنوان اجزای ضروری در ساختمان الکتروده‌های مورد استفاده در پیل‌های سوختی به کار می‌روند. از بین مواد نانوکاتالیست، نانوذرات فلزات واسطه به دلیل فعالیت کاتالیستی بهتر و نسبت بالای سطح به حجم، به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [6-2]. با این حال، استفاده از نانوذرات فلزی به واسطه چند مانع عمده مانند جداسازی دشوار محصولات از باقیمانده‌ها، و بازیابی کم بازده نانوکاتالیست‌ها با محدودیت‌هایی روبرو شده است. از آنجایی که بهینه‌سازی کاتالیست‌ها نیازمند افزایش تعداد مکان‌های فعال و افزایش سطح ویژه است، اندازه ذرات کاتالیست باید کاهش یابد. کاتالیست‌های امروزی معمولاً شامل فازهای فعال چندجزئی با یک پایه مناسب هستند. این پایه منجر به بروز ویژگی‌های منحصر به فرد در ذرات کاتالیست می‌شود. ویژگی کلیدی نانوکاتالیست‌ها، افزایش نسبت مساحت سطح به حجم در آنها است. اجسام کوچک‌تر مساحت سطح بزرگ‌تری نسبت به حجمشان دارند. یک کاتالیست می‌تواند سرعت یک واکنش را به سه طریق افزایش دهد: (1) انرژی فعال‌سازی واکنش را کاهش دهد، (2) به‌عنوان یک تسهیل‌کننده عمل کند، و (3) زمانی که دو یا چند محصول تشکیل می‌شود، بازده واکنش نسبت به یک جزء را افزایش دهد. نانوکاتالیست‌ها بسته به نوع کاربرد می‌توانند در تمام روش‌های ذکر شده به کار روند. این مواد به دو دلیل موثرتر از کاتالیست‌های معمولی هستند؛ (الف) اندازه فوق‌العاده کوچک آنها (80-10 nm) که منجر به یک «نسبت مساحت سطح به حجم» بالا می‌شود؛ و (ب) زمانی که ابعاد یک ماده تا مقیاس نانو کاهش می‌یابد، خواصی بروز و ظهور پیدا

می‌کنند که قبلاً وجود نداشتند. مطالعات نشان می‌دهند که اندازه و فاصله بین نانوذرات، تاثیر مهمی بر فعالیت کاتالیستی و انتخاب‌پذیری این مواد دارد

## 2- طراحی نانوکاتالیست‌ها

طراحی کاتالیست در مقیاس ذره‌ای و در مقیاس راکتور، عمدتاً براساس اصول هیدرودینامیکی و انتقال جرم انجام می‌شود. افزایش فعالیت کاتالیستی و انتخاب‌پذیری، نیازمند بهبود خود ماده کاتالیستی است. پیشرفت‌های اخیر نشان می‌دهند که بهبود عملکرد کاتالیست می‌تواند با اصلاح ساختاری در مقیاس نانو یا ترکیب مواد دیگر با آن به دست آید. برای یک ذره کاتالیست جامد یا بلور، سطح خارجی در دسترس برای واکنش‌های کاتالیستی، در واحد حجم با کاهش اندازه ذره افزایش می‌یابد [8]. روند تغییر فعالیت کاتالیستی با اندازه ساختار یک کاتالیست در شکل 1 نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، فعالیت کاتالیستی یک ماده کاتالیست، از اندازه اتم‌های مشخص تا خوشه‌های معین افزایش می‌یابد و سپس، با افزایش بیشتر اندازه ذرات یا دانه، به سرعت افت می‌کند. اندازه بحرانی ممکن است در مقیاس نانومتر باشد و با پراش اشعه ایکس نیز قابل تشخیص نباشد. مهندسی نانو در مواد کاتالیستی به دو طریق عمل می‌کند: (1) مکان‌های فعال در واحد جرم یا حجم یک ماده کاتالیستی مشخص را به حداکثر می‌رساند؛ و (2) ساختارهای کاتالیستی جدیدی را با ترکیب مواد گوناگون در مقیاس نانو به وجود می‌آورد. فلز پلاتین (Pt) برای فرایندهای کاتالیستی مختلف مانند ریفرمینگ کاتالیستی در صنعت پالایش، کنترل آلودگی ناشی از اتومبیل‌ها، و الکترودهای مورد استفاده در پیل‌های سوختی کاربرد دارد. در مقیاس نانو، خواص مواد با آرایش اتم‌ها تعیین می‌شود. برای یک عنصر فلزی معین مانند پلاتین، روش‌هایی برای خوشه‌دار کردن اتم‌های آن وجود دارد [8].



شکل 1- مدل تغییر فعالیت کاتالیست با اندازه اجزای سازنده آن

## 3- کاربردهای اصلی نانوکاتالیست‌ها

نانوکاتالیست‌ها برای اهداف مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. در ادامه به برخی از آنها اشاره می‌شود.

### 3-1- تصفیه آب

ترکیبات آلی هالوژنه (Halogenated Organic Compounds, HOCs) از مهم‌ترین آلاینده‌های آب به شمار می‌روند. این مولکول‌های آلی، به‌عنوان حلال و افزودنی، کاربردهای مهمی در صنایع گوناگون از جمله داروسازی دارند. این ترکیبات، خطرناک و سمی هستند و ممکن است موجب ایجاد مشکلاتی در سلامتی مانند سرطان شوند. بنابراین تجزیه کامل این ترکیبات از آب و پساب امری الزامی است. روش‌های معمولی تصفیه آب نمی‌توانند چنین مشکلی را حل کنند. یکی از روش‌های ابداعی برای

سم‌زدایی آب از طریق تخریب انتخابی HOCs، استفاده از نانوکاتالیست‌های پالادیم است. در این روش، HOCs پایدار به ترکیبات آلی تبدیل می‌شوند و این ترکیبات آلی می‌توانند به آسانی از طریق تجزیه زیستی در تصفیه‌خانه‌های آب حذف شوند. نانوکاتالیست‌های پالادیم/مگنتیت نیز به منظور حذف موثر آلاینده‌های آلی هالوژنه از پساب‌ها توسعه یافته‌اند. در آزمایش‌های متعدد ثابت شده است که نانوکاتالیست‌های پالادیم/مگنتیت به طور اطمینان بخشی در شرایط مختلف آب عمل می‌کنند. همچنین، این مزیت را دارند که از طریق فناوری جداسازی مغناطیسی، از آب یا پساب مورد نظر بازیابی شوند.

### 2-3- تولید بیودیزل

به علت آلودگی‌های محیطی ناشی از سوخت‌های فسیلی و پایان پذیر بودن منابع آنها، نیاز به منابع جدید انرژی در جهان امروزی بیش از پیش احساس می‌شود [10-12]. بیودیزل (یا منوالکیل استرهای اسیدهای چرب) به عنوان یکی از سوخت‌های تجدیدپذیر و پاک، توجه بسیاری از محققان و صنعتگران را به خود جلب کرده است. استفاده از بیودیزل باعث کاهش انتشار دی‌اکسید کربن در محیط می‌شود. روش معمول برای تولید بیودیزل، واکنش استری شدن روغن ترانس و الکل با کاتالیست‌های همگن است. از آنجایی که استفاده از کاتالیست‌های همگن در این فرایند نیاز به مقادیر زیادی آب دارد و با توجه به پسماندهای مایعی که پس از استفاده از این نوع کاتالیست‌ها باعث آلودگی زیست محیطی می‌شوند، روش جدیدی به نام «روش سبز» توسعه یافته و اساس آن، استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن در فرآیندهای کاتالیزوری است. با این حال، روش استفاده از کاتالیست‌های فاز جامد از نقطه نظر کاربرد صنعتی محدود است. روش کاتالیست ناهمگن دارای مشکلاتی مانند مقاومت در برابر انتقال جرم و زمان بر بودن واکنش است. نانوکاتالیست‌ها سطح ویژه و فعالیت کاتالیستی بالایی دارند و می‌توانند مشکلات فوق را حل کنند. برای نمونه، نانوکاتالیست KF/CaO می‌تواند برای تولید بیودیزل با بازدهی بیش از 96 درصد مورد استفاده قرار گیرد. یکی از مشکلات استفاده از کاتالیست‌های جامد، جداسازی آنها از مخلوط آب و استفاده مجدد از آنها بعد از فیلتراسیون از طریق غشا است. برای غلبه بر این مشکلات، نانوکاتالیست مغناطیسی ممکن است انتخاب مناسبی باشد، زیرا جداسازی مغناطیسی از اتلاف کاتالیست جلوگیری می‌کند و استفاده مجدد آن را در مقایسه با فیلتراسیون افزایش می‌دهد. برای نمونه، نانوکاتالیست مغناطیسی  $4\text{O}_3\text{KF/CaO-Fe}$  برای واکنش استری شدن ترانس به کار می‌رود. این نانوکاتالیست یک ساختار بسیار متخلخل دارد. در واکنش تولید بیودیزل، عوامل مهمی بر بازده فرآیند تاثیر می‌گذارند. نانوکاتالیست مغناطیسی با مقدار 25 درصد وزنی KF و 5 درصد وزنی  $4\text{O}_3\text{Fe}$  که در دمای 600 درجه سانتی گراد به مدت 3 ساعت کلسینه شده است، بهترین فعالیت را از خود نشان می‌دهد. این نانوکاتالیست می‌تواند تا 14 بار بدون افت در فعالیتش، بازیابی و استفاده مجدد شود. بازیابی کاتالیست نیز بیش از 90 درصد است [13]. اساس فرآیندهای تجاری فعلی، استری شدن تری‌گلیسریدها با متانول و کاتالیست‌های قلیایی همگن مانند NaOH و KOH است. کاتالیست‌های قلیایی همگن به دلیل فعالیت کاتالیستی عالی، زمان لازم برای انجام واکنش را کاهش می‌دهند، اما جداسازی آنها از فاز گلیسرین دشوار است. به همین دلیل است که این مواد غیرقابل بازیابی و استفاده مجدد هستند. در یکی از کارهای پژوهشی، از نانوبلورهای اکسیدهای کلسیم به عنوان کاتالیست برای تولید بیودیزل از روغن گیاهی و چربی ماکیان با متانول در دمای اتاق با تبدیل 99 درصد استفاده شده است.

### 3-3- پیل‌های سوختی

پیل‌های سوختی اسید فرمیک از نوع پیل‌های سوختی تبادل پروتونی هستند که در آنها اسید فرمیک به عنوان سوخت مستقیماً به پیل سوختی تغذیه می‌شود. به علت مایع بودن اسید فرمیک در دمای اتاق و نیاز نداشتن به فشار بالا و دمای پایین، ذخیره و حمل آن راحت‌تر و ایمن‌تر از ذخیره و حمل هیدروژن است. اسید فرمیک نسبت به متانول مورد استفاده در پیل‌های سوختی دو مزیت مهم دارد: (1) اسید فرمیک از غشای پلیمری عبور نمی‌کند و بازدهی آن بیشتر از متانول است؛ و (2) اسید فرمیک برخلاف متانول باعث کوری نمی‌شود و در صورت نشت، سوخت ایمن تری به شمار می‌رود. از سوی دیگر، نیروی محرکه الکتریکی اسید فرمیک در یک پیل سوختی نسبت به هیدروژن یا پیل‌های سوختی متانول بالاتر است. کاتالیست‌های پایه پلاتین که برای اکسیداسیون الکتریکی اسید فرمیک به کار می‌روند، به شدت توسط CO مسموم می‌شوند. برای کاهش اثر مسموم‌سازی CO، از آلیاژهای Pt/Ru

و Pt/Pd استفاده می‌شود، اما هنوز مشکل مسموم‌سازی کاتالیست توسط CO به طور کامل حل نشده و این امر باعث کاهش فعالیت کاتالیستی در اکسیداسیون اسید فرمیک می‌شود. مطالعات نشان می‌دهند که کاتالیست‌های نجیب Pd عملکرد بسیار مناسبی در غلبه بر مسموم‌سازی CO نشان می‌دهند. سطح کربن می‌تواند با ذرات فلزات نجیب با پراکندگی بالا مانند Pd, Pt و Ru پوشیده شود. این کار موجب کاهش مصرف فلزات نجیب در لایه کاتالیست و افزایش مساحت سطح کربن می‌شود. علاوه بر این، کربن یک پایه ارزان‌قیمت به شمار می‌رود و استفاده از کاتالیست‌های پایه کربن از لحاظ اقتصادی مقرون‌به‌صرفه است. مهم‌تر از همه اینکه کربن یک ماده بی‌اثر بوده و در برابر اکثر مواد شیمیایی مانند اسید فرمیک مقاوم است. کاتالیست Pd بر پایه کربن در پیل‌های سوختی اسید فرمیک، مقدار Pd مصرفی را کاهش می‌دهد. از طرف دیگر، فعالیت کاتالیستی Pd برای اکسیداسیون اسید فرمیک، با کاهش اندازه ذرات آن افزایش می‌یابد پیل‌های سوختی متانول، مزیت‌های بسیاری نسبت به پیل‌های سوختی دیگر دارند، زیرا متانول دانسیته انرژی بالایی دارد و در دمای اتاق مایع است. واکنش‌پذیری بالای متانول با پلاتین سبب می‌شود که این فلز، کاتالیست مناسبی برای واکنش‌های آندی در پیل‌های سوختی متانول محسوب شود. اما پلاتین خالص توسط منوکسید کربن حاصل از اکسیداسیون متانول به سرعت مسموم می‌شود. برای جلوگیری از تشکیل منوکسید کربن بر روی مکان‌های Pt، آلیاژهای دوتایی پلاتین مانند PtSn, PtRu و PtMo به‌عنوان مواد کاتالیستی در آند پیل‌های سوختی متانول به کار می‌روند. بدین ترتیب، منوکسید کربن تشکیل شده بر روی مکان‌های Pt به دی‌اکسید کربن تبدیل می‌شود؛ این کار از طریق اتم‌های اکسیژن فعال تشکیل شده در فلز دوم انجام می‌شود. فعالیت کاتالیستی PtRu/C می‌تواند با کاهش اندازه ذرات PtRu در حد نانو (2-4 نانومتر) با توزیع مناسب بر روی بستر کربنی افزایش یابد

#### 3-4- کنترل آلودگی هوا

منوکسید کربن، هیدروکربن‌ها، و منوکسید نیتروژن آلاینده‌های عمده هوا هستند. مبدل‌های کاتالیستی می‌توانند انتشار این آلاینده‌ها را کاهش دهند. مبدل‌های کاتالیستی فعلی از کاتالیست‌های فلزی گران‌قیمت استفاده می‌کنند و نسبت هوا به سوخت در آنها باید از یک استوکیومتری خاصی پیروی کند. به همین دلیل، تمایل زیادی به توسعه کاتالیست‌های ارزان‌قیمت و پربازده وجود دارد. منوکسید کربن به دلیل سینتیک ساده‌اش به‌عنوان یک واکنش‌مدل برای مطالعه واکنش اکسیداسیون به کار می‌رود. کاتالیست‌های  $2\text{Cu-CeO}$  و  $2\text{Au-CeO}$  فعالیت و پایداری بسیار بالایی را نسبت به کاتالیست اکسید مس یا اکسید سریم برای اکسیداسیون CO نشان می‌دهند. در سرعت فضایی  $1\text{-v/vh45000}$ ، تبدیل کامل CO بر روی کاتالیست  $2\text{Cu-CeO}$  و  $2\text{Au-CeO}$  به ترتیب در دماهای 80 و 20 درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد. فعالیت کاتالیستی  $2\text{Cu-CeO}$  برای اکسیداسیون CO نسبت به فعالیت کاتالیستی فلز پلاتین بهتر است. طلا و اکسیدهای مس با اکسید سریم امتزاج‌پذیر نیستند.

#### 4- نتیجه‌گیری

با توجه به مشکلات حال حاضر در جوامع انسانی مانند آلودگی زیست‌محیطی (آلودگی هوا، آلودگی آب)، کمبود مواد خام اولیه برای تولید محصولات، و کمبود منابع انرژی، می‌توان با استفاده از فناوری نانو، موادی با خواص فوق‌العاده برای حل معضلات یاد شده توسعه داد. نانوکاتالیست‌ها نمونه‌ای از این مواد هستند. با استفاده از فناوری نانو می‌توان به کاتالیست‌های مدرنی دست یافت که سطح ویژه بالاتری نسبت به کاتالیست‌های متداول دارند و علاوه بر مصرف کمتر فلزات گرانبها در آنها، بازده بالاتری از خود نشان می‌دهند.

منابع و مراجع

S Chaturvedi, P.N Dave, N.K Shah, Applications of nano-catalyst in new era, Journal of Saudi Chemical Society, 2011.

R Narayanan, M.A.E Sayed, Nano let. Vol. 4, 2004.

R Narayanan, M.A.E Sayed, J. Am. Chem. So. Vol. 126, 2004.

J.H He, I Ichinose, T Kunitake, A Nakao, Y Shiraishi, N Toshima, J Am. Chem, Soc. Vol. 125, 2003.

M Ohtaki, M Komiyama, H Hirai, N Toshima, Macromolecules, Vol. 24, 1991.



- P Lu, T Teranishi, K Asakura, M Miyake, N Toshima, J Phys. Chem. Vol. B103, 1999.
- M.A. Van Hove, from surface science to nanotechnology, vol. 113, 2006, pp. 133-140.
- W Liu, Catalyst technology development from macro-micro-down to nano-scale, China particuology Vol. 3, No. 6, 2005.
- . H Hildebrand, D Kuhnel, A Potthoff, K Mackenzie, A Springer, K Schirmer, Evaluating the cytotoxicity of palladium/magnetite nano-catalysts intended for wastewater treatment, Environmental Pollution, Vol. 158, 2010.
- J.A Turner, A realizable renewable energy future, Science, Vol. 285, 1999.
- F Orecchini, E Bocci, Biomass hydrogen for the realization of closed cycles of energy resources, Energy, Vol. 32, 2007.
- V Subramani, C Song, M Anpo, J.M Andresen, Recent advances in catalytic production of hydrogen from renewable sources, Catal Today, Vol. 129, 2007.
- S Hu, Y Guan, Y wang, H Han, Nano-magnetic catalyst KF/CaO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for biodiesel production, Applied Energy, Vol. 88, 2011.
- N Boz, N Degirmenbasi, D.M Kalyon, Conversion of biomass to fuel: transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as catalyst, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 89, 2009.
- S Ha, R Larsen, R.I Masel, Performance characterization of Pd/C nanocatalyst for direct formic acid fuel cells, Power Sources, Vol. 144, 2005.
- . J.W Guo, T.S Zhao, J Prabhuram, R Chen, C.W Wong, Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells, Electrochimica Acta, Vol. 51, 2005.

#### کاربرد فوتوکاتالیست‌ها

فرآیند فوتوکاتالیستی امروزه به یک کلمه پرکاربرد تبدیل شده است و محصولات مختلفی بر پایه عملکرد آنها توسعه یافته‌اند. زمانی که یک فوتوکاتالیست تحت تابش نور قرار می‌گیرد، مجموعه‌ای از زوج الکترون-حفره‌ها در آن به وجود می‌آیند. انرژی حاصل از الکترون‌ها و حفره‌های برانگیخته به طرق مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. الکترون‌های برانگیخته یا می‌توانند به‌طور مستقیم برای تولید الکتروسیته به کار روند، مشابه با آنچه در سلول‌های فوتوولتاییک (کاربرد الکتریکی) انجام می‌شود، و یا واکنش‌های شیمیایی را پیش برند (کاربرد شیمیایی)، مشابه با آنچه در کاربردهای فوتوکاتالیستی رخ می‌دهد. تیتانیوم دی‌اکسید (TiO<sub>2</sub>) به دلیل خواص منحصر به فرد، مهمترین فوتوکاتالیست شناخته شده است و از آن جایی که کاربردهای عملی آن مستلزم استفاده از هیچ ماده شیمیایی نیست، در دسته مواد دوستدار محیط زیست قرار می‌گیرد. تصفیه آب و هوا، ضد عفونی کردن، تخریب و تجزیه مواد آلی، تهیه سبز مواد شیمیایی مهم صنعتی، اثر ضد بخار و کاربرد در سطوح خود تمیزشونده، از مهمترین کاربردهای فوتوکاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید است. در این مقاله، به کاربردهای گوناگون زیستی، شیمیایی، زیست‌محیطی، صنعتی و ساختمانی فوتوکاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید پرداخته شده است.

-فرآیند فوتوکاتالیستی ناهمگن (Heterogeneous photocatalysis) فرآیند پیچیده‌ای است و مسیر انجام آن چندان شناخته شده نیست. با این حال، برخی از منابع این فرایند را به پنج مرحله اصلی زیر تقسیم‌بندی کرده‌اند

- نفوذ واکنش‌گرها به سطح فوتوکاتالیست
- اتصال واکنش‌گرها به سطح فوتوکاتالیست
- انجام واکنش در سطح فوتوکاتالیست
- واجدیی محصولات از سطح فوتوکاتالیست
- جدایی محصولات از فوتوکاتالیست

## 1-1- تجزیه یا شکافت آب (Water Splitting)

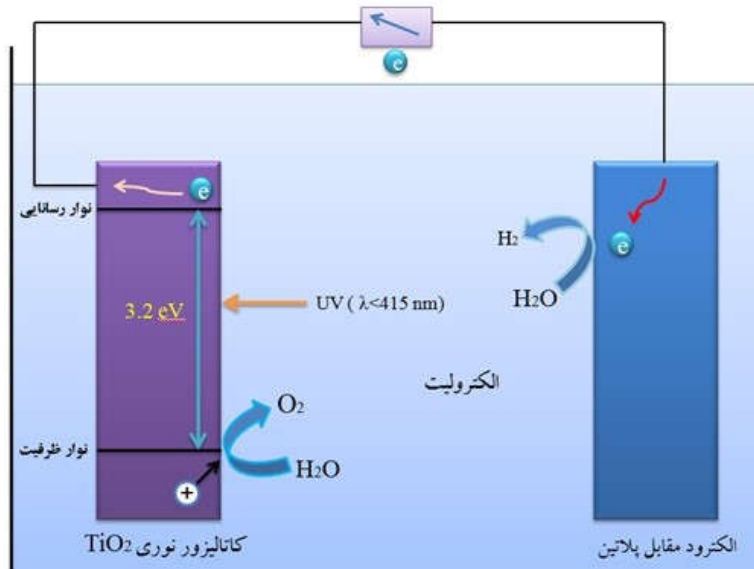
هیدروژن یک منبع جایگزین مناسب و بالقوه انرژی برای سوخت‌های فسیلی به‌شمار می‌رود. در روش‌های معمول برای تهیه هیدروژن، مقدار زیادی گاز گلخانه‌ای دی‌اکسید کربن تولید می‌شود. استفاده از فوتوکاتالیست‌ها و نور خورشید روش مطلوبی برای شکافت آب (آب‌کافت) و تولید هیدروژن است. در این روش، آب به عنوان ماده اولیه و نور خورشید به عنوان منبع انرژی به کار می‌رود. تولید فوتوالکتروشیمیایی هیدروژن به فوتوکاتالیستی نیاز دارد که به‌طور همزمان دارای ویژگی‌های زیر باشد:

• انرژی نوار رسانانش و نوار ظرفیت آن، پتانسیل کاهش و اکسایش آب / هیدروژن و آب / اکسیژن را داشته باشد (سطح پایین نوار رسانانش باید منفی‌تر از پتانسیل کاهش  $H^+/H_2O$  و سطح بالای نوار ظرفیت باید مثبت‌تر از پتانسیل اکسایش  $O_2/H_2O$  باشد).

• انتقال بار در سطح مشترک مایع و کاتالیست به‌سرعت انجام شود.

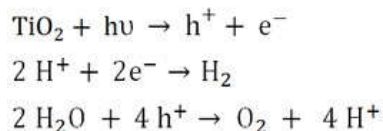
• سطح آن از نظر شیمیایی در محیط آبی و تحت تابش پایدار باشد.

با توجه به ویژگی‌های فوق، تیتانیوم دی‌اکسید مناسب‌ترین فوتوکاتالیست برای شکافت آب است [2،3]. تولید فوتوالکتروشیمیایی هیدروژن ابتدا توسط فوجی شیما و هوندا در سال 1972 معرفی شد. آنها از تیتانیوم دی‌اکسید به‌عنوان آند و از الکتروود پلاتین به‌عنوان کاتد (الکتروود شمارشگر یا counter electrode) استفاده کردند. در حقیقت، زمانی که تیتانیوم دی‌اکسید تحت تأثیر نور فرابنفش قرار می‌گیرد، ضمن جذب انرژی، جفت الکترون-حفره در آن به وجود می‌آید. الکترون‌های تولید شده در الکتروود مقابل سبب کاهش آب به هیدروژن می‌شوند و حفره‌ها آب را به اکسیژن اکسید می‌کنند (شکل 1)

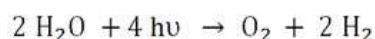


شکل 1- پیل فوتوالکتروشیمیایی (اثر فوجی شیما- هوندا)

روابط زیر، مراحل شکافت آب را نشان می‌دهد [4]. در فرایند شکافت آب، مشابه فتوسنتز در گیاهان، انرژی فوتون‌ها به انرژی شیمیایی تبدیل می‌شود. به‌همین دلیل، این فرایند فتوسنتز مصنوعی (Artificial Photosynthesis) نامیده می‌شود



(شمای ۱)



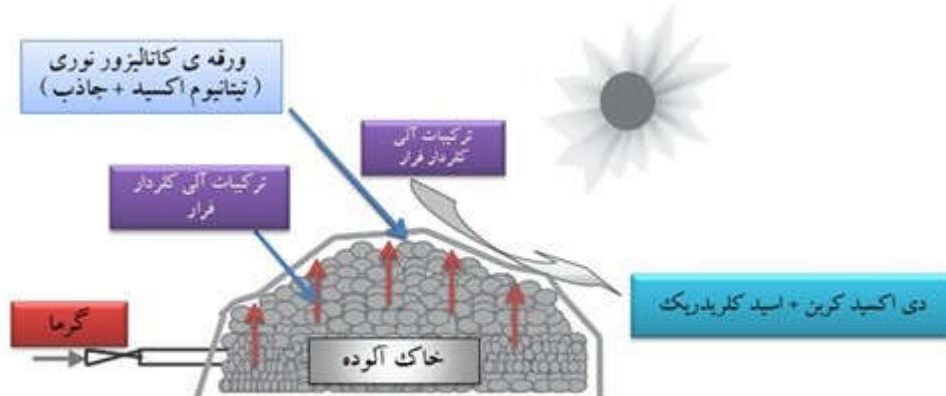
### 2-1- تخریب آلودگی‌ها

آلودگی‌های محیطی، مشکل عمده جوامع مدرن است. فعالیت‌های صنعتی، نظامی و کارهای روزانه، مقدار زیادی آلاینده آلی و غیرآلی در آب، خاک و هوا منتشر می‌کند. این آلاینده‌ها می‌توانند مشکلات زیادی از قبیل انواع بیماری‌های تنفسی، تغییرات آب و هوایی، گرم شدن زمین و نقصان لایه ازن را در پی داشته باشند [6،5]. حذف آلودگی‌ها با استفاده از فوتوکاتالیست‌ها به دلایل زیر بر سایر روش‌ها ارجحیت دارد [7]:

- مواد ارزان قیمت به عنوان فوتوکاتالیست استفاده می‌شود.
- واکنش‌ها سریع و در شرایط ملایم (دما و فشار محیط) قابل انجام هستند.
- می‌توان طیف وسیعی از آلودگی‌های آلی را به آب و دی‌اکسید کربن تبدیل کرد.
- در این روش، از نور خورشید و اکسیدان غیرسمی اکسیژن استفاده می‌شود و هیچ واکنش گر شیمیایی و واکنش جانبی نیاز نیست.

### 1-2-1- تصفیه خاک

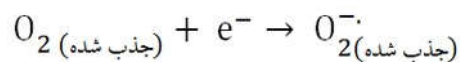
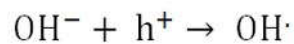
ترکیبات آلی فرار کلردار (Volatile Chlorinated Organic Compounds, VOCs) از جمله تری‌کلرواتیلن و تتراکلرواتیلن به‌طور گسترده در صنایع خشک‌شویی و به‌عنوان حلال در شستن نیمه‌رساناها به‌کار می‌روند و سبب آلودگی آب‌های زیرزمینی و خاک می‌شوند. این آلاینده‌ها سرطان‌زا هستند. روش‌های معمول برای حذف این آلودگی‌ها، از جمله جایگزینی خاک آلوده با خاک غیرآلوده و یا گرم کردن خاک برای تبخیر این آلودگی‌ها، دردسرساز است و به‌طور کامل سبب پاک‌سازی خاک نمی‌شود. می‌توان از نانوکاتالیست‌های ورقه‌ای برای تصفیه خاک با استفاده از نور خورشید استفاده کرد. روش کار به این صورت است که خاک آلوده را انباشته کرده و روی آن را با ورقه‌ای از پودر تیتانیوم دی‌اکسید جذب شده روی کربن فعال می‌پوشانند. پس از گرم شدن خاک، آلاینده‌ها تبخیر می‌شوند و توسط کربن فعال جذب شده و تیتانیوم دی‌اکسید، آنها را کاملاً تجزیه می‌کند (شکل 2). ترکیبات آلی کلردار اولین آلودگی‌های آلی نابود شده توسط نانوکاتالیست‌ها بوده‌اند



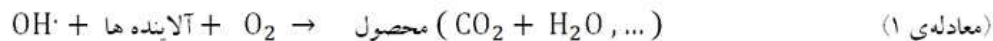
شکل 2- تصفیه خاک آلوده با استفاده از نور خورشید و فوتوکاتالیست.

## 2-2-1- تصفیه هوا

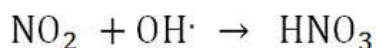
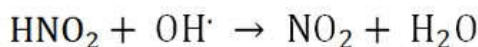
بهبود کیفیت هوای اتاق بسیار حائز اهمیت است، چرا که نقش مهمی در سلامتی انسان دارد. از متداول ترین روش های کنترل آلودگی هوا می توان به کنترل منبع آلودگی، افزایش سرعت مبادله هوا، و استفاده از آلاینده های معلق در آن اشاره کرد. هر کدام از این روش ها معایبی دارند. برای نمونه، کنترل منبع آلودگی در بسیاری از مکان ها دشوار است و افزایش تبادل هوا ممکن است سبب انتقال بیشتر آلودگی از محیط بیرون به اتاق شود. از سوی دیگر، اغلب برای حذف آلاینده های معلق در هوا، از مواد جاذب سطحی مانند کربن فعال و یا انواع فیلترها استفاده می شود. این جاذب ها آلودگی ها را حذف نمی کنند، بلکه از فازی به فاز دیگر منتقل می کنند (یعنی صرفاً آنها را جمع آوری می کنند). اما جاذب های پایه فوتوکاتالیست، بوه های نامطبوع و آلودگی های جاذب شده را تخریب می کنند [8]. این مواد می توانند باکتری های موجود در هوای اتاق را نیز حذف کنند و به همین دلیل برای استفاده در بیمارستان ها، مراکز نگهداری سالمندان و مدارس بسیار کارآمد هستند [6]. اکسیدهای نیتروژن ( $\text{NO}_2$ ) و ( $\text{NO}$ ) و ترکیبات آلی فرار، از مهمترین آلاینده های محیطی به شمار می روند که با اکسایش فوتوکاتالیستی (Photocatalytic Oxidation, PCO) قابل حذف هستند. معادلات زیر شمایی از مراحل ایجاد رادیکال هیدروکسیل ( $\text{OH}^\cdot$ ) را نشان می دهد. این رادیکال موجب اکسایش آلاینده های آلی فرار به دی اکسید کربن و آب می شود.

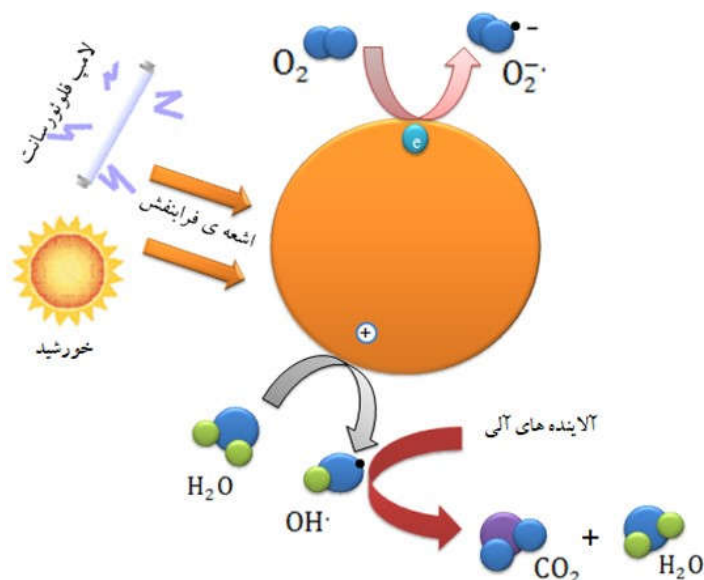


رادیکال هیدروکسیل که از اکسایش آب یا آنیون هیدروکسیل جذب شده روی سطح فوتوکاتالیست به دست می آید، طبق معادله زیر آلودگی ها را تخریب می کند (شکل 3 را ببینید). رادیکال آنیونی سوپراکسید ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) نیز اکسنده فعالی است و می تواند مواد آلی را اکسید کند. علاوه بر این، حضور اکسیژن از باز ترکیب الکترون و حفره جلوگیری می کند



از سوی دیگر، طبق روابط زیر، نیتروژن اکسید ( $\text{NO}$ ) جذب شده روی سطح تیتانیوم دی اکسید، با رادیکال هیدروکسیل واکنش داده و ضمن تشکیل حدواسط اسید نیتروزو ( $\text{HNO}_2$ ) و نیتروژن دی اکسید ( $\text{NO}_2$ )، در نهایت به نیتریک اسید تبدیل می شود. از آنجایی که نیتریک اسید در آب محلول است، به آسانی با آب باران شسته می شود





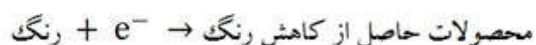
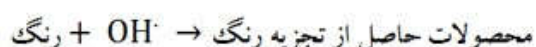
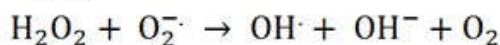
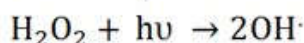
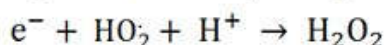
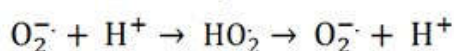
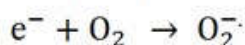
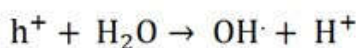
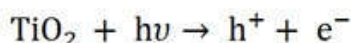
شکل 3- تبدیل آلودگی های آلی به آب و دی اکسید کربن در حضور فوتوکاتالیست  $TiO_2$

### 3-2-1- تصفیه آب و پسابها

در دسترس بودن آب آشامیدنی سالم اهمیت زیادی برای حیات و کیفیت زندگی بشر دارد. اما اغلب منابع آب به دلیل رشد جمعیت، سو مصرف، و ورود آلاینده ها به آنها، رو به کاهش هستند. 884 میلیون نفر در جهان به منابع آبی دسترسی ندارند و بسیاری دیگر مجبورند از منابع آبی با خواص میکروبیولوژیکی غیر سالم استفاده کنند. از پیامدهای این مساله، فراگیر شدن بیماری هایی مانند حصه، وبا و مرگ 2.2 میلیون نفر در هر سال است [11]. در سال 1977، بارد و فرانک توانستند با استفاده از فوتوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید، غلظت یون سیانید (CN<sup>-</sup>) در آب را کاهش دهند در روزهای اول استفاده از تیتانیوم دی اکسید برای فرایندهای تصفیه آب، از فرم پودری این ماده به صورت سوسپانسیون در مایع استفاده می شد که کارکردن با چنین سیستمی بسیار دشوار بود؛ زیرا پس از انجام فرایند تخریب، عملیات جمع آوری پودرهای معلق کاتالیست، بسیار زمان بر و پرهزینه بود. امروزه رآکتورهای طراحی می شوند که تیتانیوم دی اکسید را روی شیشه، سرامیک و یا فلز تثبیت می کنند، و فاضلابها از روی این مواد پوشیده شده با تیتانیوم دی اکسید عبور داده می شوند فوتوکاتالیستها برای حذف انواع آلودگی های آلی، میکروارگانیسمها، آفت کشها، رنگها، مولکول های غیر آلی و فلزاتی مانند جیوه و گروم از پسابهای خروجی کارخانهها، فاضلابها و آبهای محیطی، آب های زیرزمینی و رودخانهها به کار می روند. در ادامه، به مراحل حذف برخی از این آلایندهها اشاره می شود.

فاضلابهای تولید شده در صنعت رنگ سازی و نساجی حاوی رنگهای تثبیت نشده، به خصوص رنگهای آزو هستند. روشهای معمول برای حذف این رنگها چندان کارآمد نیستند. بارهای ایجاد شده در سطح فوتوکاتالیست (الکترون و حفره) می توانند به صورت مستقیم با آلودگی های جذب شده واکنش دهند، اما واکنش با آب محتمل تر است، چرا که مولکول های آب پر جمعیت تر از مولکول های آلاینده هستند. الکترون های ایجاد شده در اثر تابش نور به فوتوکاتالیست موجب کاهش غلظت این رنگها می شوند و یا با سایر پذیرنده های الکترون مانند اکسیژن (که بر روی سطح کاتالیست جذب شده یا در آب محلول هستند) واکنش می دهند و آنها را به رادیکال آنیونی سوپراکسید کاهش می دهند. این رادیکال های آنیونی با یون هیدروژن حاصل از شکافت آب واکنش داده و  $HO_2$  ایجاد می کند و در نهایت این ترکیب به هیدروژن پراکسید تبدیل می شود. تجزیه هیدروژن پراکسید، رادیکال هیدروکسیل ایجاد می کند. حفره های ایجاد شده نیز مواد آلی موجود در این فاضلابها را اکسید می کنند و یا با یون هیدروکسید یا آب واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل می دهند. این رادیکال نیز یک اکسنده قوی است و اکثر رنگهای آزو را اکسید می کند

معادلات زیر را ببینید

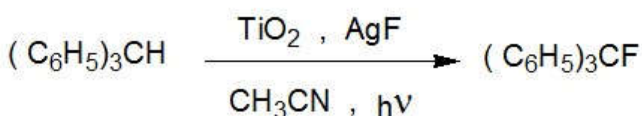


به دلیل استفاده وسیع از کروم (Cr) در صنایع آبکاری، دباغی چرم و رنگ‌سازی، آلودگی‌های کرومی در آب توزیع می‌شوند. کروم شش ظرفیتی می‌تواند موجب سرطان دستگاه گوارش و شش‌ها شود و صد بار سمی‌تر از کروم سه ظرفیتی است. الکترون‌های تولید شده پس از تابش تیتانیوم دی‌اکسید، یون‌های (Cr(VI)) را به (Cr(III)) کاهش می‌دهند که تصفیه آنها می‌تواند آسان‌تر انجام شود. از سال 1950، آفت‌کش‌ها در آب گزارش شدند. این آلودگی‌ها غیرقابل تجزیه به روش زیستی هستند. آفت‌کش‌ها دارای نیتروژن، فسفر، کلر و سولفور هستند که باید به مشتقات بی‌ضرر، دی‌اکسید کربن و آب تبدیل شوند. این عناصر در فرآیند مینرالیزاسیون (mineralization) به کمک تجزیه با فوتوکاتالیست‌ها، به فسفریک اسید، یون‌های نترات، آمونیوم و سولفات تبدیل می‌شوند. ترکیبات دارویی و داروهای دفع شده از بدن حیوانات و انسان، فعالیت‌های صنعتی و زباله‌های بیمارستانی، موجب آلوده شدن آب و آبزیان می‌شوند. انواع گسترده‌ای از ترکیبات دارویی از قبیل آنتی‌بیوتیک‌ها، مسکن‌ها و تب‌برها توسط تیتانیوم دی‌اکسید از طریق فعالیت فوتوکاتالیستی تخریب شده‌اند.

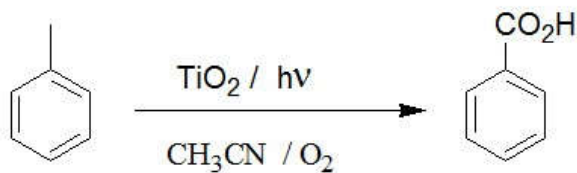
### 3-1- استفاده در تهیه ترکیبات آلی

امروزه استفاده از نور خورشید به‌عنوان انرژی مورد نیاز برای شروع واکنش‌های شیمیایی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تهیه ترکیبات آلی با استفاده از واکنش‌های نوری می‌تواند توسط واکنش‌های اکسایش، شکست اکسایشی، کاهش، ایزومریزاسیون، جاننشینی و پلیمریزاسیون انجام شود. در ادامه، چندین مورد از استفاده فوتوکاتالیست‌ها در تهیه ترکیبات آلی مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

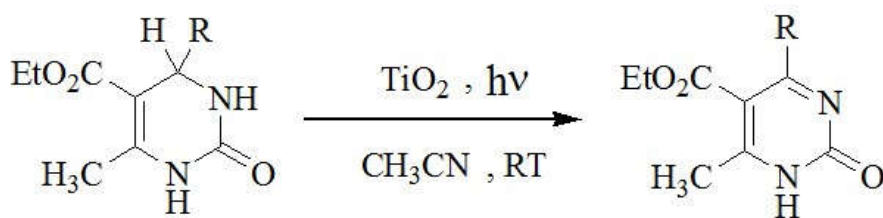
1. فعال کردن پیوند کربن-هیدروژن در آلکان‌ها :



2. اکسایش استخلاف‌های حلقه بنزن (در شیمی آلی و بیوشیمی، استخلاف به یک اتم یا گروهی از اتم‌ها اطلاق می‌شود که یک یا چند اتم هیدروژن را در زنجیره مادر یک هیدروکربن جایگزین می‌کنند، و تبدیل به بخشی از مولکول جدید به‌دست آمده می‌شوند)



3. اکسایش دی‌هیدروپیریمیدینون :



#### 4-1- تخریب میکروارگانسیم‌ها

در سال 1985، گزارشی مبنی بر خاصیت باکتری‌کشی تیتانیوم دی‌اکسید توسط ماتسوناگا (Matsunaga) منتشر شد. فوجی شیما در سال 1986 از تیتانیوم دی‌اکسید برای کشتن سلول‌های سرطانی استفاده کرد. از آنجایی که استفاده از شیمی‌درمانی و پرتودرمانی، اثرات جانبی بسیاری برای بدن دارد، اثر آنتی‌باکتریال نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید در برابر سلول‌های بدخیم بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از خاصیت میکروب‌کشی مواد پوشش‌داده‌شده با تیتانیوم دی‌اکسید، در ساخت کاشی و سرامیک‌های به‌کار رفته در بیمارستان‌ها، مدارس و سرویس‌های بهداشتی، تجهیزات پزشکی و وسایل جانبی رایانه از قبیل صفحه کلید و موش‌واره استفاده می‌شود. تیتانیوم دی‌اکسید به دو صورت بر روی میکروارگانسیم‌ها اثری گذاردند: عفونی کردن مستقیم؛ فوتوکاتالیست می‌تواند زمانی که در معرض تابش اشعه UV قرار می‌گیرد، به‌طور مستقیم با سلول‌ها واکنش دهد؛ یعنی جفت الکترون - حفره ایجاد شده بر دیواره سلولی اثر گذاشته و غشای آن را از بین می‌برد. پس از آسیب دیدن غشای سلولی، راه برای حمله اکسایشی به درون سلول باز می‌شود و بدین ترتیب، تنفس سلول در اثر آسیب به سیستم تنفسی متوقف شده و سرانجام سلول می‌میرد. عفونی کردن غیر مستقیم: الکترون و حفره ایجاد شده، در آب حل شده و اکسیژن فعال و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کند. با نفوذ این گونه‌های فعال به درون سلول، چربی‌های سلولی پراکسیده می‌شود و به از دست رفتن فعالیت تنفسی و مرگ میکروارگانسیم منتهی می‌شود. فوتوکاتالیست‌ها علاوه بر مرگ سلول‌های تشکیل‌دهنده میکروارگانسیم‌ها، خود سلول را هم تجزیه می‌کنند.

#### نتیجه‌گیری

سطح فوتوکاتالیست‌ها قبل و بعد از قرار گرفتن در معرض نور فرودی متفاوت است. در اثر جذب نور با انرژی مساوی و یا بیشتر از شکاف انرژی بین نوار رسانایی و نوار ظرفیت توسط فوتوکاتالیست، زوج الکترون - حفره در آن ایجاد می‌شود. الکترون و حفره یا خود به‌طور مستقیم وارد واکنش می‌شوند و یا با رطوبت و اکسیژن موجود واکنش داده و گونه‌های فعالی تولید می‌کنند. این گونه‌های فعال واکنش‌های بعدی را پیش می‌برند. در مقایسه با روش‌های اکسایش معمولی، استفاده از خاصیت اکسایش نوری در فوتوکاتالیست‌ها چندین مزیت اصلی دارد: (1) سهولت انجام واکنش، (2) عملکرد در دمای ملایم، و (3) مصرف حداقل انرژی و



هزینه. استفاده از فوتوکاتالیست‌ها، زمینه رو به پیشرفتی است، چرا که کاربردهای صنعتی متعددی مانند مینرالیزسیون آلاینده‌های آلی، تصفیه آب و هوا، تولید سوخت سبز و تهیه ترکیب‌های آلی دارند .

منابع و مراجع

- MacQueen, D. B., Kambe, N., Jenks, T., Garland, R. "Discovery of Photocatalysts for Hydrogen Production", Final Scientific/Technical Report, (2006).
- Kudo, A. "Photocatalyst materials for water splitting", *Catalysis Surveys from Asia*, Vol. 7, No. 1, pp. 31-38, (2003).
- Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. "TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 44, No. 12, pp. 8269–8285, (2005).
- Folli, A. "TiO<sub>2</sub> photocatalysis in Portland cement systems: fundamentals of self cleaning effect and air pollution mitigation", A thesis presented for the degree of Doctor of Philosophy at the University of Aberdeen, (2010).
- Kachina, A. "Gas-Phase Photocatalytic Oxidation Of Volatile organic compounds", Thesis for the Degree of Doctor of Science (Technology) to be presented with due permission for public examination and criticism in Auditorium 1383 at Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland on the 28th of March, 2008, at noon
- Benedix, R., Dehn, F., Quaas, J., Orgass, M. "Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials", *LACER* No. 5, pp. 157-168, (2000).
- Vinu, R., Madras, G. "Environmental remediation by photocatalysis", *Journal of the Indian Institute of Science*, Vol. 90:2, pp. 189-230, (2010).
- Yu, Q. L., Brouwers, H. J. H. "Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: Experimental study", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 92, pp. 454-461, (2009).
- Zhao, J., Yang, X. "Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review", *Building and Environment*, Vol. 38, pp. 645-654, (2003).
- Byrne, J. A., Fernandez-Ibanez, P. A., Dunlop, P. S. M., Alrousan, D. M. A., Hamilton, J. W. J. "Photocatalytic Enhancement for Solar Disinfection of Water", *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2011, Article ID 798051, 12 pages, (2011).
- Carp, O., Huisman, C. L., Reller, A. "Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide", *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 32, pp. 33-177, (2004).
- Mozia, S., Tomaszewska, Morawski, A. W., "Photocatalytic degradation of azo-dye acid red 18", *Desalination*, Vol. 180, pp. 449-456, (2005).
- Konstantinou, I. K., Albanis, T. A. "TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 49, pp. 1–14, (2004).
- Idrisa, A., Hassana, N., Rashida, R., Ngomsik, A. F. "Kinetic and regeneration studies of photocatalytic magnetic separable beads for chromium (VI) reduction under sunlight", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 186, pp. 629–635 (2011).
- Kitsiou, V., Filippidis, N., Mantzavinos, D., Poulis, I. "Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 86, pp. 27–35, (2009).
- Nasr-Esfahani, M., Montazerzohori, M., Abdi, K. "Photocatalytic Oxidation of Dihydropyrimidinones Using Titanium Dioxide Suspension", *Arkivoc*, pp. 255-264, (2009).
- Zhang, A. P., Sun, Y. P. "Photocatalytic killing effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on Ls-174-t human colon carcinoma cells", *World Journal of Gastroenterology*, Vol. 10, No. 21, pp. 3191-3193, (2004).

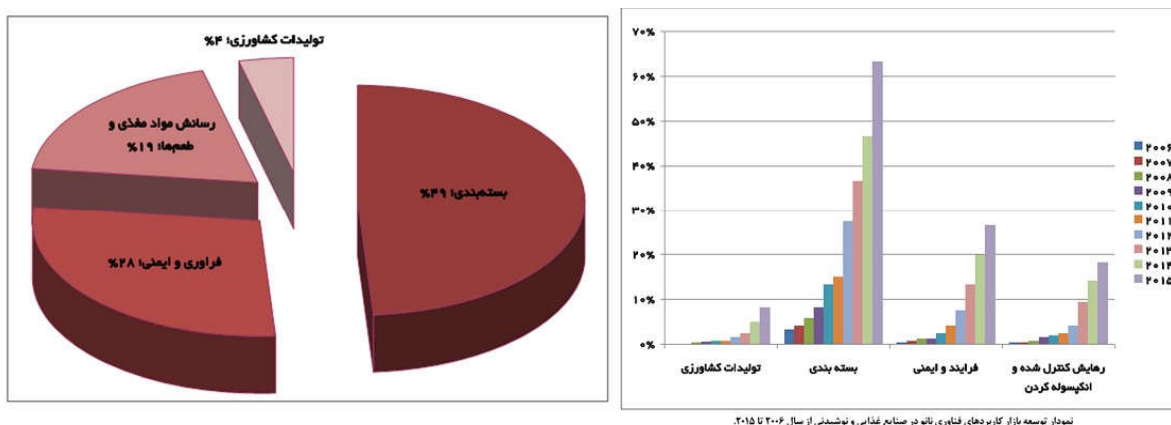


Stamate, M., Lazar, G. "Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Materials", MOCM 13, Vol. 3, (2007).

Kang, H. Y. "Analysis of the California Nanoindustry Focused on Carbon Nanotubes and TiO<sub>2</sub> Nanomaterials", Department of Toxic Substances Control Pollution Prevention and Green Technology, (2010).

Al-Rasheed, R. A. "Water Treatment By Heterogeneous Photocatalysis an overview", Presented at 4th SWCC Acquired Experience Symposium held in Jeddah, (2005).

صنعت تولید، فرآوری و بسته‌بندی مواد غذایی، بخش بزرگی از بازارهای تجاری دنیا را به خود اختصاص داده است. در این بین، فناوری نانو مانند بسیاری از صنایع دیگر، تاثیر چشمگیری در توسعه صنعت مواد غذایی دارد. اگرچه کاربردهای فناوری نانو در این حوزه بسیار متنوع است، اما حوزه‌های مهمی که این فناوری می‌تواند نقش کلیدی در آنها ایفا کند به چهار دسته کلی زیر طبقه‌بندی می‌شوند (شکل 1): (الف) تولیدات کشاورزی؛ (ب) بسته‌بندی مواد غذایی؛ (ج) حفظ یا بهبود مواد مغذی و طعم‌دهنده‌ها؛ و (د) فرآوری و ایمنی مواد غذایی. در بین این چهار حوزه، صنعت بسته‌بندی حجم بیشتری از بازار را به خود اختصاص داده است و کشاورزی، کمترین سهم را در بین این چهار حوزه دارد.



شکل 1- سهم کاربردی نانوفناوری در بخش‌های مختلف بازار صنایع غذایی.

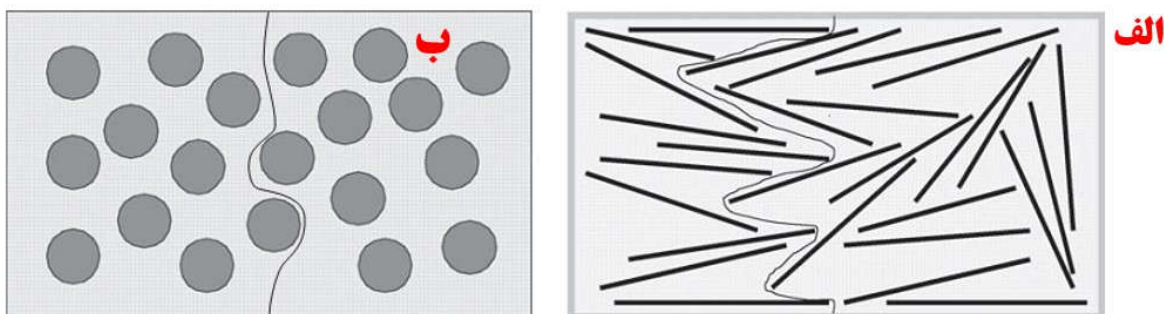
## 2- نانوفناوری در بسته‌بندی مواد غذایی

حوزه بسته‌بندی مواد غذایی، مهم‌ترین بخش از کاربردهای فناوری نانو به شمار می‌رود. با وجود تنوع گسترده کاربردهای نانوفناوری در حوزه بسته‌بندی مواد غذایی، می‌توان تأثیرات این فناوری بر صنعت بسته‌بندی مواد غذایی را به سه دسته کلی زیر تقسیم‌بندی کرد. دسته اول، کاربردهایی هستند که در آنها از فناوری نانو برای بهبود خواص بسته‌بندی (شامل خواص مکانیکی، گرمایی، خواص سدی و غیره در بسته‌بندی) استفاده می‌شود. دسته دوم از این کاربردها، مربوط به بسته‌بندی‌های فعال (Active) و دسته سوم مربوط به بسته‌بندی‌های هوشمند (Intelligent) است. در ادامه، به معرفی هر کدام از این بسته‌بندی‌ها پرداخته خواهد شد.

## 3- بهبود خواص بسته‌بندی‌های مواد غذایی با کمک فناوری نانو

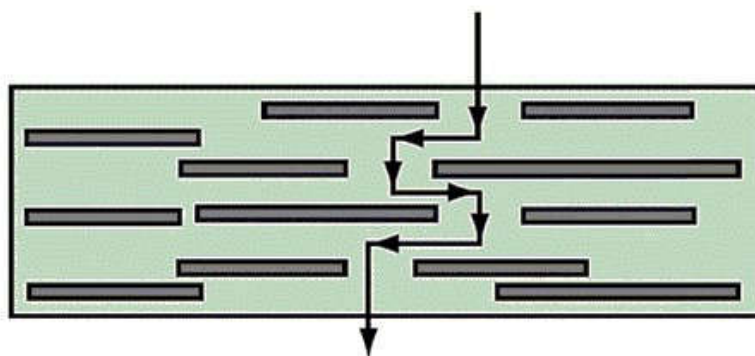
با توجه به قیمت پایین پلیمرها، امروزه در بسته‌بندی بسیاری از مواد غذایی به جای استفاده از شیشه و فلزات، از این مواد استفاده می‌شود. با این وجود، بسیاری از خواص پلیمرها هنوز مطلوب نیستند و باید برای دستیابی به ماندگاری بیشتر مواد غذایی، اصلاح و بهینه شوند. استفاده از نانومواد افزودنی (نانوفیلرها) در زمینه پلیمری و ساخت مواد نانوکامپوزیتی می‌تواند بسیاری از خواص پلیمرها را بهبود دهد. برای اطلاعات بیشتر درباره نانوکامپوزیت‌های پلیمری به مقاله «نانوکامپوزیت‌ها، معرفی، خواص و روش تولید» سایت آموزش نانو مراجعه کنید.

یکی از راهکارهای مرسوم برای افزایش ماندگاری مواد غذایی، جلوگیری از نفوذپذیری ترکیباتی مانند اکسیژن است؛ زیرا ورود اکسیژن به داخل مواد غذایی باعث فساد آنها می‌شود. مطالعات نشان می‌دهند که مواد پلیمری در حالت عادی، نفوذپذیری بالایی دارند و اصطلاحاً خواص سدی آنها بسیار ضعیف است. ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری می‌تواند به‌طور قابل توجهی خواص سدی این مواد را بهبود دهد. این موضوع در شکل 2 نشان داده شده است. نانوکامپوزیت‌ها با طولانی کردن مسیر عبور اکسیژن، میزان شار عبوری اکسیژن به داخل محفظه بسته‌بندی شده را کاهش می‌دهند؛ زیرا نانوفیلرها نسبت به گازها نفوذناپذیرند .



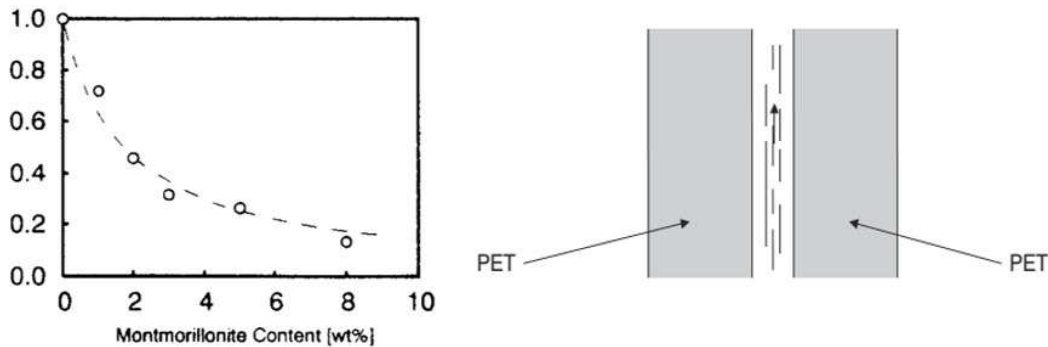
شکل 2- نمایش خواص سدی نانوکامپوزیت‌ها.

همانطور که در شکل 2 مشاهده می‌شود، استفاده از نانوکامپوزیت‌های صفحه‌ای با نسبت ابعادی بالاتر، تأثیر بیشتری در مقایسه با فیلرهای ذره‌ای (شکل ب) برای جلوگیری از نفوذ اکسیژن دارند. برای نمونه، در یک نانوکامپوزیت پلیمری برای اینکه 50 درصد نفوذپذیری کاهش یابد، اگر از فیلری با نسبت ابعادی 20 استفاده شود، به 9 درصد وزنی و اگر از فیلری با نسبت ابعادی 200 استفاده شود به یک درصد وزنی فیلر نیاز است. کاهش میزان فیلر با افزایش نسبت ابعادی آن، مشکلات ساخت و آگلومره شدن را به طور چشمگیری کاهش می‌دهد. از سوی دیگر، فیلرهای صفحه‌ای شکل، در صورتی بیشترین تأثیر را بر نفوذپذیری اکسیژن دارند که جهت‌گیری آنها عمود بر جهت عبور فلوی اکسیژن (یعنی به موازات ضخامت ورقه‌ها) باشد (شکل 3). این امر هم نیاز به استفاده از روش‌های خاص تولید دارد .



شکل 3 - شمایی از قرارگیری نانوفیلرها در زمینه پلیمری برای افزایش تأثیر آنها بر خواص سدی.

نانوذرات رسی به‌عنوان یکی از فیلرهای ارزان قیمت و دارای نسبت ابعادی بالا برای بهبود خواص سدی پلیمرهای بسته‌بندی مورد استفاده قرار می‌گیرند. شکل 4 نمونه‌ای از پلیمرهای PET را نشان می‌دهد که حاوی مقادیری از نانوذرات رس بوده و برای بسته‌بندی بطری نوشیدنی‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. همانطور که مشاهده می‌شود، افزایش درصد وزنی ذرات مونت موریلونیت، میزان نفوذپذیری پلیمر PET را نسبت به حالت بدون نانوذرات رس کاهش می‌دهد .



شکل 4 - افزودن نانوذرات مونت موریلونیت به پلیمر PET و تأثیر آن بر نفوذپذیری اکسیژن.

امروزه استفاده از پلیمرهای زیست تخریب پذیر برای بسته بندی مواد غذایی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این پلیمرها مشکلات زیست محیطی پلیمرهای تجاری مرسوم را ندارند؛ اما خواص آنها برای کاربرد در صنعت بسته بندی چندان مناسب نیست. ساخت نانوکامپوزیت های مبتنی بر این پلیمرها می تواند خواص آنها برای بسته بندی مواد غذایی را بهبود دهد. برای نمونه، خاصیت مکانیکی ضعیف لیپیدها و خاصیت سدی ضعیف پلی ساکاریدها با کمک نانوکامپوزیت سازی اصلاح می شود. برای نمونه، افزودن 5 درصد وزنی از نانوذرات مونت موریلونیت می تواند ظرفیت جذب آب نشاسته را 30 درصد کاهش دهد. در بسیاری از موارد، پلیمرهای زیست سازگار و افزودنی های نانومقیاس می توانند به گونه ای تهیه شوند که قابل خوردن باشند. این نانوکامپوزیت ها به شکل فیلم نازک بر روی مواد غذایی مانند پنیر کشیده می شوند. این فیلم های نازک به صورت لایه به لایه با کمک روش پوشش دهی لایه به لایه یا LBL تهیه می شوند.

#### 4- کاربرد فناوری نانو در ساخت بسته بندی های فعال

بسته بندی فعال یکی از حوزه های مهم بسته بندی مواد غذایی است که فناوری نانو در آن، نقش تعیین کننده ای ایفا می کند. بسته بندی فعال به این صورت عمل می کند که هرگاه تغییرات نامطلوب محیطی رخ دهد، با انجام واکنش مناسب سعی می کند اثرات نامطلوب تغییرات به وجود آمده را از بین ببرد. از مهم ترین بسته بندی های فعال می توان به موارد زیر اشاره کرد :

\* **بسته بندی حذف کننده اکسیژن**: یکی از مواد مورد توجه در بسته بندی فعال، افزودن عواملی موسوم به خورنده های اکسیژن (Oxygen Scavenger) است. در این دسته از بسته بندی ها اگر غلظت اکسیژن در محفظه بالا رود، خود بسته بندی اکسیژن موجود در محیط را کاهش می دهد. نانوذرات اکسید تیتانیوم با دارا بودن خاصیت فوتوکاتالیستی قادرند اکسیژن موجود در محیط را کاهش دهند.

\* **بسته بندی آب گریز**: کاهش میزان آب موجود در بسته بندی برای جلوگیری از فساد مواد غذایی امری ضروری است. به کمک نانوذرات سیلیکا می توان سطح بسته بندی را آبگریز کرد و از این طریق، از نفوذ آب به درون بسته بندی جلوگیری به عمل آورد.

\* **بسته بندی تنظیم کننده دما**: سیلیکات کلسیم نانومتخلخل همراه با مواد تغییردهنده فاز (phase change materials) یا PCMs مانند پارافین می توانند اثر منفی افزایش دمای بیرونی بسته بندی را کاهش داده و فساد مواد غذایی را به تأخیر بیندازند.

\* **بسته بندی خود ترمیم شونده**: نانومواد در پاسخ به تنش و ایجاد پارگی در بسته بندی، با انتقال نانوذرات به محل پارگی و ترمیم پیوندها موجب جلوگیری از گسست بسته بندی می شوند.

\* **بسته بندی آنتی باکتریال**: استفاده از مواد آنتی باکتریال در بسته بندی ها می تواند باکتری ها را نابود کرده و ماندگاری مواد غذایی را افزایش دهد. نانومواد متعددی با خاصیت آنتی باکتریال وجود دارند. نانوذرات نقره معروف ترین این مواد است. شکل 5 تأثیر نانوذرات نقره را بر ماندگاری مواد غذایی نشان می دهد. نقره از دیرباز برای کاربرد آنتی باکتریال مورد استفاده قرار می گرفت اما

نانوذرات نقره به دلیل سطح ویژه بزرگ خود، فعالیت آنتی‌باکتریال بیشتری دارند. نانوذرات نقره با تولید یون نقره و نفوذ این یون به درون ساختار باکتری موجب از بین رفتن باکتری‌ها می‌شوند. لازم به ذکر است که گزارش‌هایی نیز درباره مضرات نانوذرات نقره وجود دارد به طوری که مقدار مورد نیاز از این ماده برای ایجاد خاصیت مناسب آنتی‌باکتریال در بسته‌بندی مواد غذایی، بیش از حد مجاز اعلام شده است .



شکل 5- مقایسه فساد غذایی در یک بسته‌بندی حاوی نانوذرات نقره با یک بسته‌بندی فاقد این نانوذرات. علاوه بر نانوذرات نقره، نانوذرات اکسیدی دیگر مانند اکسید تیتانیوم و اکسید روی نیز می‌توانند به دلیل دارا بودن خاصیت فوتوکاتالیستی، باکتری‌های مضر را حذف کنند. در مواد فوتوکاتالیست با برخورد نور ماوراءبنفش و تولید جفت الکترون-حفره، رادیکال‌های اکسیژن فعال تشکیل می‌شوند و به باکتری‌ها حمله می‌کنند. به دلیل نوع ترکیب شیمیایی این مواد به نظر می‌رسد مضرات این نانوذرات کمتر از نانوذرات نقره باشد. البته باید تاکید شود که خاصیت فوتوکاتالیستی این مواد به دلیل گاف بزرگ انرژی، فقط در ناحیه فرابنفش فعال می‌شود و در بسیاری مواقع، نور ماوراءبنفش در محیط وجود ندارد. از سوی دیگر، تاباندن مصنوعی نور ماوراءبنفش می‌تواند موجب فساد مواد غذایی شود. به همین دلیل، لازم است راهکارهایی برای فعال کردن این مواد در ناحیه نور مرئی توسعه یابند. از مهم‌ترین این راهکارها می‌توان به دوپینگ نانوذرات اکسید تیتانیوم با عناصر مناسب و حساس‌سازی با رنگدانه‌ها اشاره کرد. با توجه به سمی بودن بسیاری از نانومواد آنتی‌باکتریال، جایگزینی آنها با نانومواد دیگر ضروری است. تعدادی از نانومواد زیستی نیز دارای خاصیت آنتی‌باکتریال هستند. کیتوسان یکی از این مواد است. این مواد به‌طور کلی خاصیت آنتی‌باکتریال ضعیف‌تری دارند ولی مشکل سمیت در آنها وجود ندارد .

\* بسته‌بندی جاذب نور ماوراءبنفش: اشعه ماوراءبنفش می‌تواند منجر به انجام برخی واکنش‌های ناخواسته شود و فساد مواد غذایی را در پی داشته باشد. از آنجایی که گاف انرژی نانو ساختارهای اکسید تیتانیوم و اکسید روی در محدوده ماوراءبنفش قرار دارند می‌توانند این اشعه مضر را حذف کنند. این نانو ساختارها به شکل‌های مختلفی قابل استفاده هستند؛ اما دو شکل نانوذره و نانوپوشش آنها کاربرد گسترده‌ای دارند. نانوذره در فرم نانوکامپوزیت در بسته‌بندی پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرد و نانوپوشش بر روی موادی مثل شیشه پوشش داده می‌شود .

### 5- کاربرد فناوری نانو در ساخت بسته‌بندی‌های هوشمند

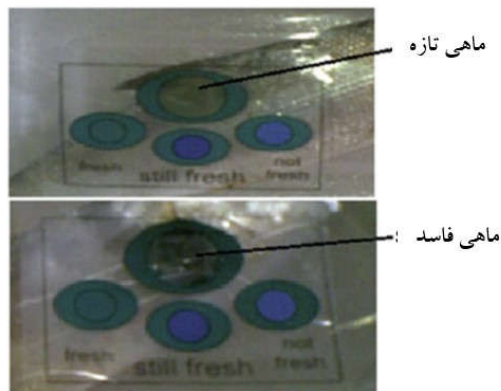
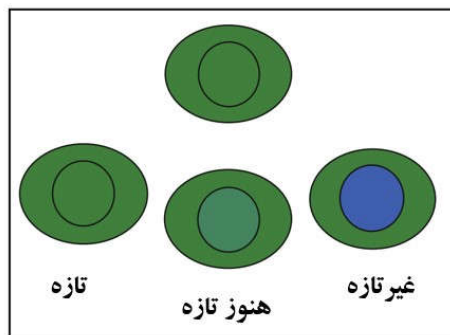
بسته‌بندی هوشمند (smart) یا (intelligent) به بسته‌بندی‌هایی گفته می‌شود که در آن از یک برچسب (Label) یا نشانگر (Indicator) استفاده می‌شود و نقش این برچسب، تغییر رنگ در پاسخ به تغییرات محیطی است. یکی از کاربردهای بسته‌بندی هوشمند، شناسایی وجود اکسیژن در محیط داخلی بسته‌بندی به کمک نانوذرات اکسید تیتانیوم و رنگدانه است. این بسته‌بندی‌ها در پاسخ به وجود اکسیژن تغییر رنگ می‌دهند. نمونه‌ای از این بسته‌بندی‌ها در شکل 6 نشان داده شده است .

سنسور اکسیژن: نانوذرات  $TiO_2$  درون پلیمر همراه با رنگدانه آبی (گرفتن رنگ آبی توسط رنگدانه دلالت بر وجود اکسیژن در شکل پایین



شکل 6 - بسته‌بندی فعال گوشت که در آن، برچسب با تغییر رنگ وجود اکسیژن را اطلاع می‌دهد. این بسته‌بندی با افزودن  $TiO_2$  و رنگدانه به پلیمر ساخته شده است.

نوع دیگری از بسته‌بندی‌های هوشمند، استفاده از نشانگر تازگی (freshness) و فساد مواد غذایی است. در اثر فساد مواد غذایی، بسته به نوع و ترکیب آنها، گازهای مختلفی تولید می‌شوند که برای ردیابی آنها می‌توان نشانگرهای ویژه‌ای مبتنی بر فناوری نانو ساخت. نشانگرهای تغییر pH نیز می‌تواند برای شناسایی فساد مواد غذایی بکار روند. نشانگرهایی که پاتوزنها را شناسایی می‌کنند، دسته دیگری از نشانگرها هستند. برای نمونه، در اثر وجود آمین‌های حاصل از فساد مواد غذایی، لایه نازک پلی‌آنیلین تغییر رنگ می‌دهد. این مورد در ماهی به خوبی مشاهده شده است. شکل 7 تغییر رنگ این نوع بسته‌بندی فعال را در اثر فساد مواد غذایی نشان می‌دهد. رنگ سبز در این بسته‌بندی نشانگر سالم بودن ماهی و رنگ آبی نشانگر فساد آن است.



شکل 7 - تغییر رنگ یک نشانگر فساد مواد غذایی؛ رنگ آبی نشانگر فساد مواد غذایی است.

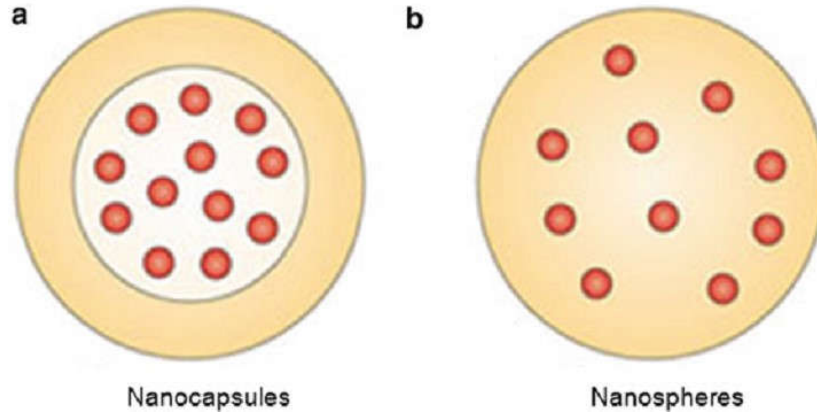
به آرایه‌ای از نانوحسگرها که در قالب یک مجموعه مورد استفاده قرار می‌گیرند، بینی الکترونیک (electronic nose) گفته می‌شود. هر کدام از نانوحسگرهای مورد استفاده در این بینی، برای شناسایی یکی از مواد موجود در صنایع غذایی بکار می‌روند. بینی الکترونیک در صورت تجاری شدن می‌تواند مزایای کاربردی زیادی در صنعت مواد غذایی داشته باشد.

#### 6- کاربردهای فناوری نانو در بخش‌های صنعتی دیگر

بسیاری از مواد غذایی موجود در طبیعت، نانوساختار هستند. برای نمونه، شیر یک کلویید با اجزای نانومتری است. با این حال، نانوحامل‌های تولید شده به صورت سنتزی نیز در صنعت غذایی از اهمیت بسزایی برخوردار هستند. با کمک نانوحامل‌ها می‌توان پروتئین‌ها، ویتامین‌ها، مواد پروبیوتیک و پری‌بیوتیک را به بافت مورد نظر در بدن منتقل کرد. نحوه عملکرد نانوحامل‌ها مشابه



کاربرد آنها در دارورسانی هدفمند است. انتقال انواع مواد غذایی آبدوست و آبگریز و نیز مواد غذایی که تحت pH بدن دچار تغییر می‌شوند، توسط نانوحامل‌ها امکان‌پذیر است. شکل 8 شمایی از دو نوع حامل مواد غذایی را نشان می‌دهد. یکی از این نانوحامل‌ها، نانوکپسول و دیگری نانوکره است. لیپوزوم‌ها و مایسل‌ها دو نوع دیگر از حامل‌ها هستند. برای اطلاعات بیشتر به مقالات حوزه کاربرد پزشکی سایت آموزش نانو مراجعه کنید .



شکل 8 - شمایی از انواع نانوحامل‌ها: (الف) نانوکپسول؛ و (ب) نانوکره.

بسیاری از مواد غذایی برای انسان مفید است اما توسط اسید معده از بین می‌روند. می‌توان این مواد مغذی را به کمک نانوحامل‌ها از تخریب توسط اسید معده حفظ کرد و به بافت مورد نظر در بدن رساند. از سوی دیگر، برخی از مواد غذایی طعم یا بوی نامطبوعی دارند و می‌توان به کمک نانوحامل‌ها آنها را کپسوله و بوی بد آنها را از بین برد. مزیت دیگر این حامل‌ها، رهاسازی کنترل شده مواد غذایی است. از طرف دیگر، کاهش ابعاد ماده غذایی در تا مقیاس نانومتری موجب افزایش فراهمی زیستی (bioavailability) آنها می‌شود. در حوزه کشاورزی، استفاده از آفت‌کش‌های نانومتری که مشکلات آفت‌کش‌های شیمیایی معمول را ندارند، یکی از مزایای نانوفناوری در حوزه کشاورزی است. یکی از مشکلات کودهای متداول، شستشوی کودها قبل از جذب شدن توسط گیاه است، اما با نانوکپسوله کردن کودها، این مواد به‌طور تدریجی آزاد می‌شود و گیاه قادر به جذب تدریجی آن خواهد بود .

#### 7- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این مقاله، کاربردهای مختلف فناوری نانو در صنعت غذا معرفی شدند. گفته شد که با وجود تنوع گسترده کاربردهای نانوفناوری در حوزه بسته‌بندی مواد غذایی، می‌توان تأثیرات این فناوری بر صنعت بسته‌بندی مواد غذایی را به سه دسته کلی زیر تقسیم‌بندی کرد. دسته اول، کاربردهایی هستند که در آنها از فناوری نانو برای بهبود خواص مکانیکی، گرمایی و خواص سدی بسته‌بندی استفاده می‌شود. دسته دوم از این کاربردها، مربوط به بسته‌بندی‌های فعال و دسته سوم مربوط به بسته‌بندی‌های هوشمند است. برای ساخت هر کدام از این بسته‌بندی‌ها، از نانوذرات خاصی استفاده می‌شود. از مهم‌ترین بسته‌بندی‌های فعال می‌توان به بسته‌بندی حذف‌کننده اکسیژن، بسته‌بندی آب‌گریز، بسته‌بندی تنظیم‌کننده دما، بسته‌بندی خودترمیم‌شونده، بسته‌بندی آنتی‌باکتریال، و بسته‌بندی جاذب نور ماوراءبنفش اشاره کرد. در ساخت بسته‌بندی‌های هوشمند نیز از موادی مانند اکسید تیتانیوم و رنگدانه‌ها استفاده می‌شود تا بتوانند در برابر تغییرات شرایط محیطی مانند فساد مواد غذایی، تغییر رنگ داده و مصرف‌کننده را از کیفیت محصول آگاه کنند .

منابع و مراجع

[1] Lagarón, José-María, ed. Multifunctional and nanoreinforced polymers for food packaging. Elsevier, 2011.

[2] Sekhon, Bhupinder S. "Food nanotechnology—an overview." Nanotechnology, science and applications 3.1 (2010): 1-15.

[3] Rai, Mahendra, et al., eds. Nanotechnologies in food and agriculture. Cham/Heidelberg/New York/Dordrecht/London: Springer, 2015.

[4] Weiss, Jochen, Paul Takhistov, and D. Julian McClements. "Functional materials in food nanotechnology." Journal of food science 71.9 (2006): R107-R116.

[5] Gontard, Nathalie, et al. "Nanotechnologies for Active and Intelligent Food Packaging: Opportunities and Risks." Nanotechnology in Agriculture and Food Science (2017).

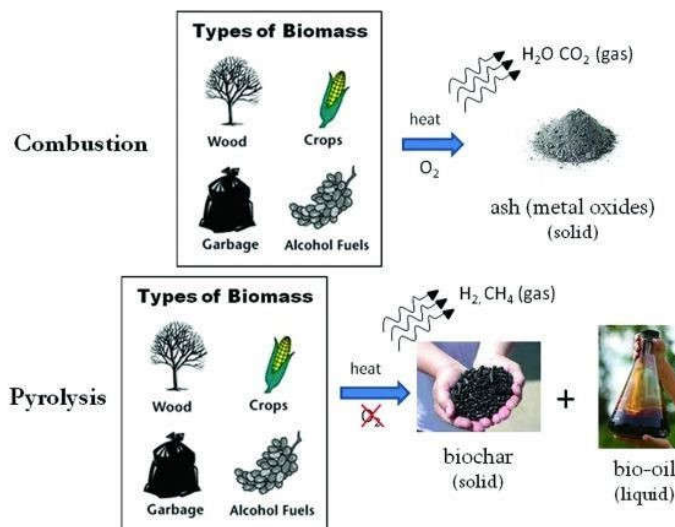
اگرچه سهم هر کدام از عوامل تأثیرگذار بر تغییرات شرایط آب‌وهوایی نامشخص است، اما بی‌شک انتشار گازهای گلخانه‌ای یکی از مهم‌ترین آنها به شمار می‌رود. در سال‌های اخیر نیز افزایش فعالیت‌های انسانی موجب تولید و انتشار هرچه بیشتر این قبیل گازها شده است. یکی از راه‌های جذب و جدا کردن کربن، حذف گازهای گلخانه‌ای از خروجی کارخانه‌های صنعتی و ذخیره‌سازی آنها در مخازن امن است. انتشار گاز دی‌اکسید کربن از خاک نیز اثرات نامطلوبی بر چرخه جهانی کربن و اکوسیستم دارد. کربن آلی خاک (SOC) بزرگ‌ترین مخزن کربن محسوب می‌شود و مقدار آن 2 برابر کربن موجود در اتمسفر است. حفظ یا انتشار کربن آلی خاک، یکی از عوامل مهمی است که روی غلظت دی‌اکسید کربن اتمسفر تأثیر می‌گذارد. ترسیب کربن (Carbon sequestration) در خاک، فرایند آهسته‌ای است اما یک استراتژی طبیعی مؤثر برای تعدیل غلظت دی‌اکسید کربن در اتمسفر محسوب می‌شود. برآوردها حاکی از آن است که تغییرات اندک در کربن آلی خاک، تأثیرات قابل توجهی روی غلظت دی‌اکسید کربن اتمسفر می‌گذارد؛ به طوری که تغییرات 5 درصدی در میزان SOC، قابلیت تغییر بیش از 16 درصدی دی‌اکسید کربن اتمسفر را دارد. معمولاً خاک‌های کشاورزی، در اثر کشت و کار و شخم‌زدن‌های غیراصولی، مقدار قابل توجهی از کربن آلی خود را از دست می‌دهند. به همین دلیل، تغییر در روش‌های شخم‌زنی، آیش مناسب، بکارگیری گیاهانی با ریشه‌های عمیق، و ترسیب کربن در خاک می‌تواند میزان کربن آلی خاک را افزایش دهد. در این بین، ترسیب کربن به روش‌های مختلفی انجام می‌شود. جدول 1 چندین مورد از این روش‌ها و مزیت‌ها و محدودیت‌های هر کدام را فهرست کرده است. از بین روش‌های ذکر شده، روشی که کربن تولید شده از آن، اثرات بلند مدتی را از خود به جای گذاشته و پایداری قابل ملاحظه‌ای در برابر عوامل شیمیایی و بیولوژیکی داشته باشد، مناسب‌تر است. بیوچار این ویژگی‌ها را دارد و در اثر استفاده، علاوه بر اینکه مواد آلی خاک، افزایش و انتشار دی‌اکسید کربن از خاک کاهش می‌یابد، با بهبود ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک، میزان رشد و عملکرد محصول افزایش خواهد یافت

جدول 1- روش‌های مختلف ترسیب کربن و افزایش کربن آلی خاک

ویژگی‌ها	روش‌های ترسیب کربن
روشی ساده اما بازگشت مجدد کربن به اتمسفر در اثر تجزیه گیاه	جذب و ذخیره‌سازی توسط گیاهان
نیاز به زمان طولانی دارد.	کشت بدون شخم و تناوب محصول
روشی ساده اما با اثراتی کوتاه مدت	پوشش محصولات زراعی با ریشه‌های عمیق
پایدار و دارای اثر طولانی‌مدت، نیاز به تحقیقات بیشتر	استفاده از بیوچار
هزینه بسیار بالا و تکنولوژی پیچیده	ترسیب زمین‌شناسی (Geologic sequestration)

## 2- تولید نانو بیوجار

نانوبیوجار یک ماده غنی از کربن است که در طی فرآیند تجزیه حرارتی (Pyrolysis) و در اثر کربونیزه شدن زیست توده (Biomass) به وجود می آید. تفاوت تجزیه حرارتی و احتراق (Combustion)، حضور یا عدم حضور اکسیژن است



شکل 1- تفاوت فرآیند احتراق و تجزیه حرارتی.

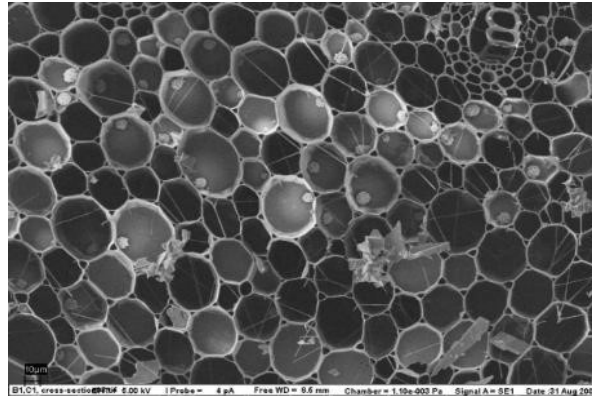
در فرآیند احتراق و در اثر اعمال دما و اکسیژن، زیست توده می تواند به گازها و دی اکسید کربن، خاکستر ترکیب شده با اکسیدهای فلزی، سیلیکا، و سایر عناصر غیرآلی فرار تبدیل شود. اگر اکسیژن از واکنش حذف شود، تبدیل ترموشیمیایی (Thermochemical) زیست توده انجام می شود و گاز دی اکسید کربن به وجود نمی آید. در این صورت، کربن به شکل یک ماده جامد ظاهر می شود که به آن بیوجار (Biochar) می گویند. از دیگر محصولاتی که در فرآیند تجزیه حرارتی تولید می شود، می توان به سوخت زیستی مایع (Liquid bio-oil) و گازهای قابل احتراق (Syngas) مانند هیدروژن، متان و سایر گازهای هیدروکربنی اشاره کرد. به طور کلی، تجزیه حرارتی به دو حالت سریع و آهسته انجام می شود و بستگی به میزان حرارت اعمال شده به زیست توده دارد. اگر میزان حرارت اعمال شده کمتر از 100 درجه سانتی گراد بر دقیقه باشد، تجزیه حرارتی به صورت آهسته انجام می شود و بیوجار و Syngas ها، محصولات نهایی واکنش خواهند بود. تجزیه حرارتی سریع معمولاً در حضور حرارت های بیش از 1000 درجه سانتی گراد بر دقیقه پیش می رود و در این حالت، سوخت های زیستی نیز تولید می شوند

## 3- ویژگی های ساختاری نانوبیوجار

بیوجار از هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه شکل می گیرد و در آن، 6 اتم کربن به شکل حلقوی با یکدیگر پیوند می دهند. وجود چنین ساختار آروماتیکی موجب پایداری بیوجار در برابر تغییرات بیولوژیکی و شیمیایی است. بیوجار علاوه بر کربن، از عناصر دیگری مانند هیدروژن و اکسیژن نیز تشکیل می شود. بسته به نوع ماده اولیه مورد استفاده برای تولید بیوجار، مواد معدنی مختلفی نظیر نیتروژن، فسفر و گوگرد نیز می تواند در آن وجود داشته باشد. این ماده کربنی دارای گروه های عاملی فراوانی مانند هیدروکسیل، کتون، استر، آلدهید، آمینو، نیترو و کربوکسیل است. از سوی دیگر، بیوجارها دارای مقادیر قابل توجهی از اسیدهای آلی هیومیک و فولویک هستند. بسته به ترکیب و سطح ناهمگن بیوجارها، این مواد ممکن است ویژگی های آب دوستی یا آبگریزی از خود نشان دهند و خصوصیات بازی یا اسیدی داشته باشد. به همین دلیل، بیوجارها توانایی ترکیب با مواد آلی و غیرآلی را دارند. در تبدیل زیست توده گیاهی به نانوبیوجار، ساختار ذاتی و داخلی (Phytotomy) گیاه حفظ می شود و این امر بسیار حائز اهمیت



است، زیرا سیستم آوندی گیاهان، نظم خاصی دارد و از دیواره‌های سلولی محکمی تشکیل شده است که بیوپار نهایی آن را به ارث می‌برد (شکل 2 را ببینید)



شکل 2- تصویر SEM از ساختار داخلی یک نانوبیوپار که از زیست‌توده گیاهی تولید شده است.

در نانوبیوپار اندازه تخلخل‌ها به سه دسته تقسیم‌بندی می‌شود: (1) تخلخل‌های ماکرومتری (Macropores) با قطر بیش از 50 نانومتر، (2) تخلخل‌های مزومتری (Mesopores) با قطری بین 2 تا 50 نانومتر، و (3) تخلخل‌های میکرومتری (Micropores) با قطری کمتر از 2 نانومتر. در حالت کلی، تخلخل‌های ماکرومتری نقش انتقال آب و هوا به داخل بیوپار را دارند و می‌توانند به عنوان مکان‌هایی عمل کنند که میکروارگانیسم‌ها با قرار گرفتن در داخل آنها به خوبی به فعالیت‌های خود بپردازند و در برابر شرایط نامساعد خود را محافظت کنند. در تخلخل‌های مزومتری و میکرومتری، جذب و واجذب (Adsorption/Desorption) یون‌ها و مولکول‌های آلی و معدنی انجام می‌شود. همین امر موجب می‌شود که ظرفیت بیوپار در نگهداری عناصر غذایی در بسترهای خاکی افزایش یابد. میزان سطح ویژه نانوبیوپار بسیار بیشتر از ذرات رس است (بیش از 1500 متر مربع بر گرم) ویژگی‌های نانوبیوپار مانند ترکیب عنصری، درصد تخلخل، اندازه ذرات یا منافذ، و وجود هیدروکربن‌های تجزیه‌پذیر، تابع مستقیمی از پارامترهای فرآیند تجزیه حرارتی و نوع زیست‌توده هستند. ساختار تخلخل‌های نانوبیوپار شدیداً به درجه حرارت اعمال شده بستگی دارد. دمای بالا و مدت زمانی که زیست‌توده تحت تأثیر آن قرار دارد، بسیار مهم است. این فاکتورها تعیین‌کننده مقدار نانوبیوپار تولیدی از زیست‌توده هستند. اساساً در یک درجه حرارت معین، ترکیبات و اجزای فرار از زیست‌توده خارج می‌شوند و این امر موجب تشکیل منافذ میکرومتخلخل می‌شود. به طور کلی، مجموع سطح ویژه کل و منافذ میکرومتخلخل، با افزایش دما افزایش می‌یابد. حداکثر سطح ویژه در محدوده دمایی 650 تا 850 درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد. دلایل متعددی برای این امر ذکر شده است، اما مهم‌ترین آنها، وجود مایعی متشکل از ترکیبات هیدروکربنی، رزین، الکل‌ها و دیگر ترکیبات (Tars) است که در طی فرآیند تولید نانوبیوپار، مانع از تشکیل منافذ میکرومتری می‌شود و با از بین رفتن این ماده در دمای متوسط 750 درجه سانتی‌گراد، منافذ میکرومتری بیشتری ایجاد می‌شود و سطح ویژه به‌طور مؤثرتری افزایش می‌یابد. در نانوبیوپارهای پایه لیگنین، میزان خاکستر (Ash) مواد اولیه روی کربونیزه شدن تأثیر می‌گذارد. با کاهش این میزان خاکستر، نانوبیوپار تولید شده خواص و ویژگی‌های بهتری از خود نشان می‌دهد. وجود ترکیبات لیپیدی، هیومیک اسید، و فولویک اسید منجر به کاهش تخلخل بیوپار می‌شود. بسته به نوع زیست‌توده اولیه در برخی از نمونه‌ها، ساختار سلولی در اثر اعمال حرارت، ذوب شده و به یک حالت پلاستیکی تبدیل می‌شود. این پدیده می‌تواند مانع از تشکیل منافذ میکرومتری در بیوپارها شود. البته نرخ افزایش درجه حرارت نیز بر ذوب شدن ساختار سلولی تأثیرگذار است. بررسی‌ها روی چوب درخت کاج نشان می‌دهند که اگر میزان افزایش درجه حرارت، 20 درجه سانتی‌گراد بر ثانیه باشد، نانوبیوپاری با ساختار مناسب شکل می‌گیرد، اما اگر این افزایش دما به سرعت و با نرخ گرمایشی 500 درجه سانتی‌گراد بر ثانیه انجام شود، ساختار سلولی ذوب می‌شود و منافذ میکرومتری قادر به شکل‌گیری نخواهند بود. یک سری فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی نیز موجب افزایش سطح ویژه نانوبیوپار می‌شود که در اصطلاح، به آنها، «فعال‌سازی بیوپار» می‌گویند. روش‌های فعال‌سازی فیزیکی شامل استفاده از گازهای اکسیدکننده مانند بخار

معمولی، دی‌اکسید کربن یا اکسیژن است که بر نانوبیوچار در دماهای بالای 700 تا 1200 درجه سانتی‌گراد اعمال می‌شود. اساس روش فعال‌سازی شیمیایی نیز ترکیب زیست‌توده با اسیدها، بازها یا نمک‌ها قبل از کربونیزه شدن است. نانوبیوچاری که به صورت شیمیایی فعال می‌شود نسبت به فرآیندهای فیزیکی، در دماهای پایین‌تری کربونیزه می‌شود، اما میزان سطح ویژه ایجاد شده در اثر هر دوی این فرایندها تقریباً مشابه است

#### 4- اثر نانوبیوچار بر میزان کربن آلی خاک

همان‌طور که اشاره شد، کربن آلی خاک (SOC) به مرور زمان تجزیه می‌شود و به صورت گاز دی‌اکسید کربن به اتمسفر انتشار می‌یابد. بر اساس نتایج به دست آمده، اضافه کردن نانوبیوچار به خاک به میزان قابل‌توجهی کربن آلی خاک را افزایش می‌دهد. برای نمونه، با افزودن 8 درصد نانوبیوچار به خاک، میزان کربن آلی آن حدود 41 درصد افزایش می‌یابد و پس از گذشت 210 روز، از نانوبیوچار افزوده شده به خاک کاسته نمی‌شود. بر اساس نتایج، این فرضیه به اثبات می‌رسد که نانوبیوچار موجب افزایش پایداری کربن آلی خاک می‌شود و میزان مینرالیزاسیون (Mineralization) آن را کاهش می‌دهد. پایداری کربن آلی خاک می‌تواند از سه طریق زیر افزایش یابد: (1) تثبیت فیزیکی کربن آلی در اثر تجمع و فلوکوله شدن (Aggregation)، (2) ترکیب شدن و پیوستگی کربن آلی با ذرات رس و سیلت خاک (silt) یا نوعی خاک ریزدانه) و (3) تثبیت بیوشیمیایی خاک از طریق تشکیل ترکیبات SOC مقاوم به تجزیه. در بین عوامل ذکر شده، جذب شدن کربن آلی خاک به درون بیوچار، محتمل‌ترین حالت افزایش پایداری SOC است. در اکثر تحقیقات نیز با اضافه کردن بیوچار به خاک، تجزیه SOC کاهش می‌یابد

#### 5- اثر نانوبیوچار بر انتشار دی‌اکسید کربن از خاک

در ابتدا و با افزودن بیوچار به خاک، میزان انتشار دی‌اکسید کربن افزایش می‌یابد. برای مثال، با افزودن 8 درصد بیوچار به خاک، در مدت زمان 20 روز اولیه، میزان انتشار گاز دی‌اکسید کربن در خاک حاوی بیوچار افزایش می‌یابد؛ اما پس از گذشت 120 روز، خروج گاز بسیار کمتر می‌شود. به عبارت دیگر، با افزایش بیوچار خاک در مدت زمان‌های طولانی، میزان انتشار گاز دی‌اکسید کربن کاهش می‌یابد. به طور کلی، انتشار گاز دی‌اکسید کربن از خاک به شرایط خاک، جمعیت میکروبی خاک، و خصوصیات فیزیکی- شیمیایی بیوچار بستگی دارد. البته با افزودن بیوچار به خاک، بخش ناپایدار آن ممکن است موجب تحریک و افزایش رشد میکروارگانیسم‌ها شود. تخلخل‌های ماکرومتری بیوچار، ظرفیت نگهداری رطوبت خاک را افزایش می‌دهند و افزایش رطوبت به معنی کاهش تجزیه شدن SOC است. بنابراین بیوچار به طور غیرمستقیم و با افزایش رطوبت خاک موجب کاهش انتشار گاز دی‌اکسید کربن می‌شود

#### 6- نتیجه‌گیری

افزودن نانوبیوچار به خاک باعث افزایش پایداری کربن آلی خاک در برابر عوامل محیطی و کاهش مینرالیزاسیون آن می‌شود. همین امر موجب می‌شود تا میزان انتشار گاز دی‌اکسید کربن به میزان قابل‌توجهی کاهش یابد. افزایش کربن آلی نیز اثراتی مانند بهبود ساختمان خاک، افزایش ظرفیت نگهداری آب در خاک، افزایش فعالیت میکروارگانیسم‌ها، و فراهمی زیستی هرچه بیشتر و بهتر عناصر غذایی برای خاک را به همراه دارد. بنابراین هر چه میزان بیوچار خاک افزایش یابد، اثرات مثبت آن در محیط زیست نیز بیشتر و بیشتر خواهد شد.

منابع و مراجع

- [1]. Atkinson, C.J., Fitzgerald, J.D. and Hipps, N.A. (2010). Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant and Soil*, 337(1-2): 1-18.
- [2]. Hua, L., Lu, Z., Ma, H. and Jin, S. (2014). Effect of biochar on carbon dioxide release, organic carbon accumulation, and aggregation of soil. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33(3): 941-946.
- [3]. Peterson, S.C., Jackson, M.A. and Appell, M. (2013). Biochar: Sustainable and Versatile. 1143: 193-205.

نانوزئولیت؛ ویژگی‌ها و کاربردها

نانوزئولیت یک آلومیناسیلیکات کریستاله طبیعی بوده و جزء کانی‌های غالب در سنگ‌های رسوبی می‌شود. این کانی، شاخص ارزشمندی در سنگ‌های رسوبی محسوب می‌شود. تاکنون حدود 40 نوع زئولیت طبیعی توسط محققان بررسی شده است که از معروف‌ترین آنها می‌توان به *clinoptilolite*، *chabazite*، *erionite*، *heulandite*، *mordenite* و *phillipsite* اشاره کرد. نانوزئولیت‌ها ساختارهای سه بعدی از تخلخل‌ها و منافذ داخلی هستند. این منافذ به وسیله کاتیون‌ها و مولکول‌های آب اشغال شده‌اند و وجود آنها برای ایجاد تعادل بار الکتریکی واحدهای تتراهدرال آلومینیوم و سیلیسیوم مورد نیاز است. افزایش سطح داخلی منافذ، تأثیر چشمگیری بر انجام واکنش‌های تبادل کاتیونی دارد. عدم تعادل بار زمانی به وجود می‌آید که آلومینیوم در ساختار نانوزئولیت وجود نداشته باشد. همین امر می‌تواند خصوصیات تبادل یون زئولیت را تعیین و موجب تحریک پتانسیل اسیدی مکان‌های یونی شود. نسبت  $Si/Al$  در ساختار زئولیت‌ها با میزان نسبی کاتیون رابطه عکس و با پایداری دمایی نسبت مستقیم دارد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوزئولیت‌ها، در کنار فراوانی آنها در سنگ‌های رسوبی و مواد آتشفشانی، کاربرد این مواد را در بخش کشاورزی افزایش داده است. نانوزئولیت‌ها به دلیل تخلخل‌های بسیار ریز، ظرفیت کاتیونی بالا، و خاصیت تبادل یونی، به یک ماده ارزشمند در حوزه مهندسی کشاورزی و محیط زیست تبدیل شده است و امروزه به منظور افزایش بازده محصولات کشاورزی و بهبود کارایی مواد غذایی، و نیز به عنوان جاذبی برای حذف فلزات سنگین از آب و پساب، و حامل کودها، حشره‌کش‌ها، قارچ‌کش‌ها و علف‌کش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند.

- با افزایش جمعیت کره زمین، کاهش منابع طبیعی، و کاهش کیفیت و کمیت منابع مبتنی بر خاک، امنیت جهانی مواد غذایی به خطر افتاده است. مطالعات نشان می‌دهند که تجزیه و تخریب منابع خاکی، نتیجه تهی شدن ذخایر (عناصر مغذی) موجود در خاک، کاهش ذخیره کربن آلی، و ورود فلزات سنگین و سایر آلاینده‌ها به خاک است. حذف پیوسته مواد مغذی از خاک بدون تامین دوباره آن، حاصلخیزی خاک را کاهش می‌دهد؛ پدیده خطرناکی که با کارایی پایین اصلاح‌کننده‌ها (مخصوصاً کودهای شیمیایی و آب) تشدید می‌شود. به همین دلیل است که استفاده از نانوزئولیت‌ها برای مدیریت حاصلخیزی خاک در حوزه کشاورزی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. نانوزئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های کریستاله‌ای هستند که در سنگ‌های رسوبی و سنگ‌های آتشفشانی گزارش شده‌اند و در سنگ‌شناسی به‌عنوان شاخص با ارزشی برای محیط‌های رسوبی و ژنتیکی سنگ‌های اصلی مورد توجه قرار دارند. این مواد تکتوسیلیکات‌هایی (*Tectosilicates*) با یک ساختار سه بعدی باز بوده و از کاتیون‌هایی برای ایجاد تعادل بار الکتروستاتیک ساختار سیلیکا ( $SiO_2$ )، آلومین تتراهدرال، و آب تشکیل شده‌اند. اتصالات مختلف سیلیکا و آلومین چهاروجهی منجر به تشکیل یک ساختار سه بعدی با منافذ و فضاهای خالی در مقیاس مولکولی می‌شود؛ به طوری که این فضاهای خالی توسط کاتیون‌ها و مولکول‌های آب اشغال می‌شوند. ساختار شیمیایی نانوزئولیت‌ها می‌تواند با اعمال حرارت و یا تبادل یون و آب تغییر کند. از دیگر خواص فیزیکی و شیمیایی نانوزئولیت‌ها می‌توان به حجم بالای فضای خالی، توانایی غربالگری مولکولی (*Molecular Sieving*) عالی، و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا اشاره کرد. اگرچه رس‌ها و نانوزئولیت‌ها هر دو جزء مواد آلومینوسیلیکاتی به شمار می‌روند، اما ساختار آنها با یکدیگر متفاوت است. رس‌ها به‌راحتی به ذرات کوچک یا کلئیدهای خاک شکسته می‌شوند ولی نانوزئولیت‌ها ساختارهای سه بعدی سختی دارند که حتی می‌توانند در برابر تحرکات مولکولی نیز مقاوم باشند. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوزئولیت‌ها، در کنار فراوانی آنها در سنگ‌های رسوبی و مواد آتشفشانی، کاربرد این مواد را در بخش کشاورزی افزایش داده است.

## 2- تشکیل نانوزئولیت‌ها

نانوزئولیت‌ها از واکنش سنگ‌های آتشفشانی و لایه‌های خاکستر با آب‌های قلیایی زیرزمینی به وجود می‌آیند. این مواد در محیط‌های رسوبی در طول دوره‌هایی از هزار تا میلیون‌ها سال، در دریاچه‌های کم عمق بازی کریستاله می‌شوند. نانوزئولیت‌ها را می‌توان بر اساس مورفولوژی، ساختار کریستالی، ترکیب شیمیایی، قطر مؤثر تخلخل‌ها، و نحوه تشکیل آنها دسته‌بندی کرد. یکی از ویژگی‌های تعیین‌کننده نانوزئولیت‌ها، نسبت  $Si/Al$  است. این نسبت در اثر عدم تعادل بار ناشی از حضور آلومینیوم در ساختار

نانوزئولیت‌ها تغییر می‌کند و پارامترهای تبادل یونی این مواد را تحت تاثیر قرار می‌دهد. نسبت Si/Al در ساختار زئولیت‌ها با میزان نسبی کاتیون رابطه عکس و با پایداری دمایی نسبت مستقیم دارد. این مواد براساس نسبت سیلیکا به آلومین به چند دسته کلی زیر تقسیم می‌شوند :

• نانوزئولیت‌هایی با نسبت پایین (1-1.5) Si/Al

• نانوزئولیت‌هایی با نسبت متوسط (2-5) Si/Al

• نانوزئولیت‌هایی با نسبت بالای Si/Al بالا (چندین هزار-10 )

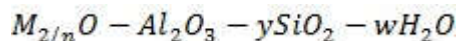
زئولیت‌ها بر اساس قطر تخلخل‌ها به انواع مختلف تقسیم‌بندی می‌شوند: (الف) زئولیت‌هایی با حفرات ریز، (ب) زئولیت‌هایی با حفرات متوسط، (ج) زئولیت‌هایی با حفرات بزرگ، و (د) زئولیت‌هایی با حفرات بسیار ریز. جدول 1 مهم‌ترین خواص فیزیکی و هندسی این ساختارها (شامل قطر حفرات) را به همراه چندین مثال تجاری را نشان می‌دهد. چند نوع طبقه‌بندی دیگر نیز برای زئولیت‌ها ارائه شده است: (1) طبقه‌بندی بر اساس شکل بلور (بلورهای رشته‌ای، ستونی و مختلط)، (2) طبقه‌بندی براساس منشأ شکل‌گیری زئولیت‌ها (انواع رسوبی و آتشفشانی)، و (3) طبقه‌بندی براساس خواص اسیدی یا بازی. با اینکه اکثر گونه‌های طبیعی نانوزئولیت‌های موجود در جهان از نوع آتشفشانی هستند، نانوزئولیت‌های موجود در ایران اغلب از نوع رسوبی می‌باشند .

جدول 1- ابعاد هندسی حفرات در انواع زئولیت‌ها

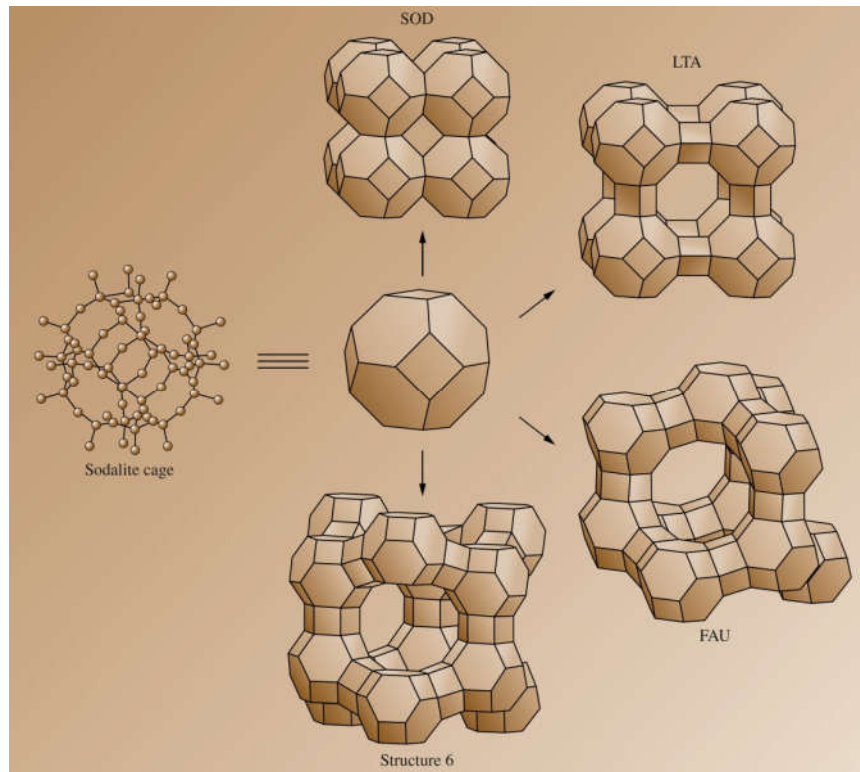
اندازه حفرات (برحسب آنگستروم)	تعریف	نمونه‌های تجاری	قطر حفرات (برحسب آنگستروم)
بزرگتر از 500	ماکرومتخلخل	-	-
500-20	مزومتخلخل	MCM-41	100-15
کوچکتر از 20	میکرومتخلخل		
	حفرات بسیار بزرگ	Cloverite	3.2*6
		VPI-5	12.1
		AlPO <sub>4</sub> -8	8.7*7.9
	حفرات بزرگ	Faujasite	7.9
		AlPO <sub>4</sub> -5	7.3
		ZSM-12	5.9*5.5
		ZSM-48	5.6*5.3
		ZSM-5	5.6*5.3
	حفرات کوچک	CaA	4.2
	SAPO-34	4.3	

### 3- ساختار نانوزئولیت‌ها

همانطور که پیشتر نیز گفته شد، زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات کریستالی هستند که از عناصر گروه IA و IIA جدول تناوبی مانند سدیم، پتاسیم، منیزیم و کلسیم تشکیل شده‌اند. در حالت کلی، این مواد ترکیب شیمیایی زیر را دارند :



در عبارت فوق،  $n$  بار کاتیون،  $\gamma$  ضریبی بین 2 و بی‌نهایت، و  $w$  آب موجود در داخل حفره‌های زئولیت است. کلیه ساختارهای زئولیتی، از آرایش سه بعدی چهاروجهی‌های  $TO_4$  در کنار یکدیگر تشکیل می‌شوند. در این سلول واحد،  $T$  می‌تواند  $Si^{4+}$  یا  $Al^{3+}$  باشد. این سلول‌ها می‌توانند با به اشتراک گذاشتن اتم‌های اکسیژن خود به یکدیگر بچسبند و شبکه‌هایی با ابعاد بی‌نهایت را به وجود آورند (شکل 1). حضور اتم‌های سه ظرفیتی  $Al^{3+}$ ، جمعیتی از بارهای منفی را در ساختار زئولیت تولید می‌کند. این بارهای منفی می‌توانند با قرار گرفتن اتم‌های پنج ظرفیتی مانند  $P^{5+}$  در همسایگی خود یا با حضور گونه‌های کاتیونی در داخل حفره‌های ساختار خنثی شوند و خاصیت تبادل کاتیونی را در زئولیت به وجود آورند. از طرف دیگر، حفرات موجود در ساختار بلوری زئولیت‌ها علاوه بر کاتیون‌ها، حاوی آب یا مولکول‌های آلی (یا نمک‌ها) هستند. برای نمونه، حذف آب یا مواد آلی با گرم کردن این مواد موجب تشکیل یک ساختار متخلخل و منظم در ابعاد مولکولی می‌شود؛ ساختاری که مسئول ایجاد خاصیت جذب در زئولیت‌ها است. ساختار زئولیت‌ها، جزء سیستم‌های ایستاتیکی به شمار نمی‌روند. به عبارت دیگر، پارامترهای مختلفی وجود دارد که می‌توانند تقارن ساختار زئولیت را با تغییر زاویه پیوند و طول پیوندها تغییر دهد. از مهم‌ترین این پارامترها می‌توان به دما، فشار، مولکول‌های جذب شده، یا گونه‌های کاتیون موجود در ساختار بلوری اشاره کرد. ساختار زئولیت‌ها همواره متناسب با تغییر شرایط، به مطلوب‌ترین آرایش ممکن تغییر می‌یابد.



شکل 1- انواع سلول‌های واحد تشکیل دهنده زئولیت‌ها.

اگرچه برخی ادعا می‌کنند که اولین سنتز زئولیت در اوایل قرن نوزدهم انجام شده، اما اولین سنتز زئولیت با خصوصیات قابل اعتماد توسط Barrer در اوایل دهه 1940 گزارش شده است. بعدها توسعه روش‌های سنتز منجر به تولید انواع مختلف ساختارهای سنتزی زئولیتی شد. برای نمونه، زئولیت نوع A به عنوان اولین ساختار زئولیتی و بدون استفاده از مواد معدنی طبیعی سنتز و مورد استفاده قرار گرفت. مطالعات سیستماتیک بعدی منجر به تهیه بسیاری از گونه‌های زئولیتی با ساختارهای بلوری مختلف، ترکیبات شیمیایی متنوع و صفحات کریستالی خاص شد متداول‌ترین روش سنتز زئولیت، تهیه یک ژل ناهمگن است که از ترکیب یک منبع سیلیکایی و یک منبع آلومینایی در محیط آبی و تحت یک pH بازی به دست می‌آید. مواد افزودنی مختلفی

نیز به ژل اضافه می‌شود. این مواد شامل کاتیون‌های قلیایی یا قلیایی خاکی (به فرم اکسیدها، هیدروکسیدها یا نمک‌های آنها افزوده می‌شود) یا آمونیاک (به فرم نمک‌های آمونیوم، آلکلامین‌ها و ترکیبات آلکیل‌آمونیم (alkylammonium) اضافه می‌شود) هستند. علاوه بر ترکیب شیمیایی مخلوط‌های واکنش، دو متغیر اصلی دیگر شکل‌گیری ژئولیت را کنترل می‌کنند: دما و زمان. می‌توان اثر تغییر این پارامترها بر سنتز ژئولیت را از طریق منحنی‌های تبلور (مقدار ژئولیت تولید شده بر حسب زمان) مطالعه نمود. منحنی تبلور (crystallization curve) معمولاً با استفاده از الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های سنتزی در زمان‌های مختلف واکنش رسم می‌شود.

#### 4- مشخصات کلی نانوزئولیت‌ها

اکثر مواد ژئولیتی ظاهر سفید رنگی دارند. با این حال، بعضی از آنها که حاوی مقادیر جزئی یا کم آهن هستند، به صورت زرد کم رنگ یا قهوه‌ای مایل به قرمز دیده می‌شوند. به طور کلی، اگر ژئولیت سیلیسیوم بیشتری داشته باشد، در مقابل اسید پایدارتر خواهد بود. از بارزترین خواص نانوزئولیت‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- درجه بالای آب‌دار شدن
- وجود فضاهای خالی بسیار زیاد
- حفظ پایداری ساختاری موقع از دست دادن آب در اکثر موارد
- داشتن خاصیت تبادل کاتیونی
- داشتن کانال‌های یکنواخت از نظر مولکولی و اندازه در شرایط دهیدراته
- داشتن خواص کاتالیستی، جذب، و تبادل یونی

خاصیت تبادل کاتیونی، از مهمترین خصوصیات نانوزئولیت محسوب می‌شود. کاتیون‌های قابل تبادل یک نانوزئولیت کاتیون‌هایی هستند که با پیوند بسیار ضعیف، به چهارچوب چهار وجهی آن متصل شده‌اند اما به آسانی می‌توانند با شسته شدن ژئولیت توسط یک محلول قوی حاوی یک کاتیون دیگر، از ساختار خارج شده و دستخوش انتقال شود. ژئولیت‌ها به دلیل سطح ویژه بالا به عنوان جاذب نیز عمل می‌کنند. در عمل، رفتار تبادل یونی یک نانوزئولیت به عوامل دیگری نیز بستگی دارد که از مهم‌ترین آنها می‌توان به غیریکنواخت بودن ابعاد کانال‌ها، اندازه و شکل یون‌ها، تراکم بار الکتریکی در کانال‌ها و حفره‌ها، ظرفیت بار منفی، ترکیب شیمیایی و غلظت محلول مورد استفاده اشاره کرد.

#### 5- خواص فیزیکی و شیمیایی نانوزئولیت‌ها

توانایی تبادل یونی (ion exchange)، جذب سطحی (sorption) و نفوذ (diffusion) از مهم‌ترین خواص مواد میکرومتخلخل به شمار می‌رود. از آنجایی که ژئولیت‌ها حاوی کاتیون هستند و بارهای منفی ساختار را جبران می‌کنند، این کاتیون‌ها می‌توانند به صورت جزئی یا کامل با محلول پیرامون خود مبادله شوند. با توجه به اینکه حفرات و کانال‌های موجود در ساختارهای ژئولیتی، در ابعاد مولکولی هستند، این مواد می‌توانند خاصیت غربالگری مولکولی از خود نشان دهند؛ بدین معنی که اجازه می‌دهند مولکول‌های خاصی که ابعاد آنها کوچکتر از حفرات هستند وارد ساختار شوند اما مولکول‌هایی که اندازه‌های بزرگتری دارند قادر به نفوذ نباشند. به محض اینکه مولکول‌ها یا یون‌ها به جداره داخلی حفرات جذب شوند، بایستی در امتداد کانال‌ها و حفره‌ها نفوذ کنند تا به یک محل مناسب جذب یا محل کاتالیزوری برسند. خاصیت انتخاب‌پذیری یون‌ها در ساختارهای ژئولیتی فقط به اندازه کانال‌های موجود بستگی ندارد، بلکه می‌تواند از خاصیت آگریزی یا آبدوستی ماده نیز تاثیر بپذیرد. برای نمونه، ساختار ژئولیت X با بار الکتریکی منفی (با نسبت Si/Al بین 1 تا 1.5) کاتیون‌های کوچکتر را به ترتیب زیر ترجیح می‌دهد:



این در حالی است که ژئولیت نوع Y با بار آنیونی کم (Si / Al = 1.5-3) ترجیح می‌دهد کاتیون‌های بزرگتر را با ترتیب زیر در ساختار خود بپذیرد:  $Cs^{+} > Rb^{+} > K^{+} > Na^{+} > Li^{+}$

## 6- خواص و کاربردهای اصلی زئولیت‌ها

همانطور که پیشتر نیز گفته شد، ساختار و ترکیب زئولیت‌ها خواستگاه ویژگی‌های بارز این مواد و توسعه کاربردهای صنعتی آنها به شمار می‌رود. کاربردهای تجاری زئولیت‌ها، از جنبه‌های مختلف شیمی زئولیت بهره می‌برند. برای نمونه: (1) زئولیت‌ها به‌عنوان تبادل‌گرهای یونی، تحرک کاتیون‌های خارج از ساختار (nonframework cations) را به طور قابل ملاحظه‌ای تسهیل می‌کنند؛ (2) زئولیت‌ها به‌عنوان جاذب و غربال مولکولی، میکروتخلخل‌هایی با ابعاد کنترل شده و سطوح هیدروفیلیک یا آبدوست فراهم می‌کنند؛ و (3) زئولیت‌ها به‌عنوان کاتالیز می‌توانند مکان‌های بسیار فعالی را برای واکنش‌های شیمیایی انتخابی فراهم کنند و از این طریق راه را برای کنترل محصولات واکنش هموار نمایند .

### 1-6- خاصیت تبادل یونی

ساختار کلی زئولیت‌ها دارای بار منفی است و این بار منفی توسط کاتیون‌هایی که در داخل کانال‌ها و حفره‌های زئولیت قرار می‌گیرند، جبران یا خنثی می‌شود. این یون‌ها در همسایگی یون‌های اکسیژنی قرار دارند که دیواره حفره‌ها را تشکیل می‌دهند. بخشی از آب موجود در ساختار زئولیت نیز در مجاورت این یون‌های فلزی قرار دارند. ساختار باز زئولیت و نیروهای بین اتمی نسبتاً ضعیفی که بین چهارچوب کلی این ماده و یون‌های مخالف (counter ions) وجود دارند، تبادل سایر کاتیون‌ها با ساختار زئولیت را تسهیل می‌کند. بارزترین تفاوت بین تبادل‌گرهای یونی پایه زئولیت و رزین‌های تبادل یونی شدیداً اسیدی (مانند رزین‌های پایه اسید سولفونیک)، انتخاب‌پذیری کاتیونی بسیار بالای آنها است. به طور کلی، یک رزین تبادل یونی آلی اغلب تمایل شیمیایی بالاتری به یون‌های با بار الکتریکی زیاد از خود نشان می‌دهد تا یون‌هایی با بار الکتریکی کم؛ این حقیقت در مورد زئولیت‌ها کاملاً برعکس است. در مقایسه با زئولیت‌ها، رزین‌های تبادل یونی در جداسازی و جذب یون‌های فلزی براساس اندازه آنها نسبتاً ضعیف هستند. در جدول 2 برخی از خواص زئولیت‌ها و رزین‌های تبادل یونی مورد مقایسه قرار گرفته است. به نظر می‌رسد دلیل اینکه زئولیت‌ها با دقت بسیار بالایی می‌توانند یون‌های فلزی را براساس اندازه آنها جداسازی و جذب کنند به ابعاد بسیار دقیق کانال‌های موجود در ساختار آنها برمی‌گردد به طوری که اگر یونی بخواهد توسط زئولیت جذب شود باید بتواند از کانال عبور کند. تنوع گسترده در ساختارهای زئولیتی این امکان را فراهم آورده است که بتوان آنها را برای یک فرآیند جداسازی خاص مبتنی بر تبادل یونی دستکاری و بهینه کرد. بیشترین کاربرد تبادل‌گرهای یونی پایه زئولیت، استفاده به‌عنوان جاذب در مواد شوینده با غلظت پایین فسفات است. در این شرایط، از زئولیت A، برای جایگزینی جزئی سدیم‌تری‌پلی‌فسفات و مواد نرم‌کننده آب استفاده می‌شود. این جاذب‌ها در حوزه‌های کشاورزی و تصفیه برخی از فاضلاب‌ها نیز به کار می‌روند. از خصوصیات تبادل یونی زئولیت‌ها در فناوری‌های هسته‌ای برای حذف انتخابی ایزوتوپ‌های رادیواکتیو  $^{90}\text{Sr}$  و  $^{137}\text{Cs}$  از محلول‌های حاوی پسماندهای رادیواکتیو استفاده می‌شود. می‌توان از توانایی تبادل یونی زئولیت‌ها استفاده کرد و یون‌های فلزی خاصی را به ساختار این مواد اضافه نمود تا از آنها برای کاربردهای کاتالیزوری بهره برد. جدول 2- مقایسه‌ای بین خواص اصلی زئولیت‌ها و رزین‌های تبادل یونی آلی

زئولیت‌ها	رزین‌های تبادل یونی آلی	ویژگی
1-6meq/g	5meq/g	ظرفیت تبادل یونی
$\text{Me}^+ < \text{Me}^{++} < \text{Me}^{+++}$	$\text{Me}^+ < \text{Me}^{++} < \text{Me}^{+++}$	انتخاب‌پذیری
عموماً بالا	بالا	نرخ تبادل یون
pH > 3 (بسیاری از زئولیت‌ها در محیط‌های اسیدی حل می‌شوند)	کل محدوده pH	pH

## 2-6- خاصیت جذب

هنگامی که دو فاز غیرقابل امتزاج (جامد-گاز یا جامد-مایع) در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند، غلظت گاز یا مایع در فصل مشترک دو فاز معمولاً بیشتر از مقدار آن در حجم کلی فاز مایع است. به «رسوب مولکول‌ها از یک فاز گازی یا مایع بر روی یک سطح جامد»، «جذب» یا adsorption گفته می‌شود. این فرآیند می‌تواند نیروی جاذبه سطح جامد را به طور جزئی خنثی کرده، آن را در حالت تعادل به حداقل برساند، و کشش سطح جامد را کاهش دهد. در حالت کلی، دو نوع فرآیند جذب وجود دارد که تفاوت اصلی آنها، در ماهیت برهمکنش بین اتم‌های جاذب و جامد است: (1) جذب فیزیکی؛ و (2) جذب شیمیایی . ساختار کریستالی و میکرومتخلخل زئولیت‌ها برای استفاده به عنوان جاذب بسیار ایده‌آل است. از بین نزدیک به 50 ساختار زئولیتی شناخته شده، تنها چند مورد توانسته‌اند راه خود را در فرآیندهای جذب تجاری پیدا کنند. سه نوع اصلی این زئولیت‌ها در جدول 3 معرفی شده‌اند .

جدول 3- معرفی مهم‌ترین زئولیت‌های تجاری مورد استفاده در فرآیندهای جذب

خانواده زئولیت	زئولیت نوع A			فوجاسیت (faujasite)		زئولیت پنتاسیل (pentasil)
	3A	4A	5A	Zeolite X	Zeolite Y	silicalite /ZSM-5
نوع زئولیت						
فرمولاسیون سلول واحد	$\frac{2}{3}(\text{K}_2\text{O}) \cdot \frac{1}{3}(\text{Na}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \frac{9}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \frac{9}{2}\text{H}_2\text{O}$	$0.7\text{CaO} \cdot 0.30\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.0\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	$29(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})_n \cdot 240[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$		$\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{196-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O} \quad (0 < n < 27)$
ابعاد سلول واحد (Å)	-	مکعبی: 12.3	-	مکعبی: 12.5	مکعبی: 12.35	20.1
نسبت Si به Al ساختار	-	0.9-1.0	-	1.0-1.5	1.5-3.0	10-∞
چگالی ساختار (g/cm <sup>3</sup> )	-	1.27	-	1.31	1.25-1.29	1.76
چگالی کریستالی (g/cm <sup>3</sup> )	1.69	1.52	1.48	1.54	1.42	1.76
حجم تخلخل‌های میکرو	-	0.47	-	0.51	0.48	0.33

در حالی که زئولیت‌های نوع A3، A4، و A5 برای جذب انتخابی مولکول‌های نسبتاً کوچک مناسب هستند، زئولیت‌های نوع X و Y برای جذب و جداسازی مولکول‌های نسبتاً بزرگ مفید هستند. در مقابل، زئولیت‌های نوع سیلیکاتیت و ZSM-5 برای ملکول‌هایی با اندازه‌های متوسط کاربرد دارند. لازم به ذکر است که اندازه ملکول تنها عامل در فرآیند جذب نیست؛ برای مثال، در



زئولیت‌های نوع X و Y، اندازه حفره‌ها با یکدیگر یکسان است، اما نسبت Si/Al که چگالی کاتیون‌ها در داخل ساختار را کنترل می‌کند، خصوصیات جاذب را تغییر می‌دهد. عامل تعیین‌کننده در انتخاب‌پذیری (selectivity) زئولیت‌ها، اندازه منافذ ساختار است. دستکاری و تغییر دقیق اندازه تخلخل‌ها اغلب با تعویض یا جایگزینی یونی در منافذ آزاد امکان‌پذیر است.

## 6-2- خاصیت کاتالیزوری

در این بخش، به مثال‌هایی پرداخته می‌شود که در آنها از زئولیت به عنوان کاتالیزور در فرآیندهای مهم تجاری استفاده می‌شود. مهم‌ترین زئولیت‌هایی که برای این منظور به کار می‌رود زئولیت فوجاسیت نوع Linde X و Linde Y است که به صورت سنتزی تهیه می‌شوند. مهم‌ترین حوزه‌های کاربردی برای استفاده از این زئولیت‌ها عبارتند از: (الف) پالایش نفت، (ب) تولید سوخت‌های پیشرفته، (ج) ساخت پتروشیمی، و (د) کاهش NOx. شش ویژگی مهم زئولیت‌ها برای استفاده به عنوان کاتالیست‌های ناهمگن عبارتند از:

- ساختار بلوری مشخص

- سطح ویژه داخلی بالا (بزرگتر از 600 متر مربع در گرم)

- داشتن منافذی با توزیع فضایی و حجمی یکنواخت

- پایداری حرارتی مناسب

- قابلیت جذب و جمع‌آوری هیدروکربن‌ها

- داشتن مکان‌های بسیار اسیدی هنگام تبادل یونی با پروتون‌ها

در حقیقت، اسیدیته زئولیت‌ها، ناشی از پروتون‌هایی است که برای حفظ خنثائیت الکتریکی در ساختار مورد نیاز هستند. اندازه منافذ زئولیت از چند طریق تعیین می‌شود: (1) تعداد واحدهای تتراهدرال ساختار، (2) اتم‌های اکسیژن مورد نیاز برای تشکیل منافذ، و (3) ماهیت کاتیون‌هایی که در دهانه منافذ وجود دارند یا وجود ندارند.

## نتیجه‌گیری

در این مقاله، زئولیت‌ها و ساختار کلی آنها معرفی شدند. گفته شد که می‌توان این مواد متخلخل را هم براساس اندازه حفرات و هم براساس ترکیب شیمیایی آنها به دسته‌های مختلف دسته‌بندی کرد. همین عوامل منجر به بروز خواص منصر به فردی می‌شود که با تغییر نسبت Si/Al در فرمولاسیون زئولیت‌ها و یا تعویض یونی یا اصلاح سطحی، قابلیت دستکاری و بهینه‌سازی را دارند. تاکید شد که از نقطه نظر کاربردی، زئولیت‌ها در سه حوزه کاربردی مورد استفاده قرار می‌گیرند: (1) به عنوان جاذب برای جذب یون‌های فلزی؛ (2) به عنوان کاتالیزور برای واکنش‌های ناهمگن؛ و (3) به عنوان تبادل‌گر یونی برای جداسازی عناصر یا ملکول‌های خاص از محیط محلولی.

منابع و مراجع

Cejka, Jiri, Herman Van Bekkum, Avelino Corma, and Ferdi Schueth. Introduction to zeolite molecular sieves. Elsevier, 2007.

Otterstedt, Jan-Erik, and Dale A. Brandreth. Small particles technology. Springer Science & Business Media, 2013.

Zaidi, Sadaf. "Zeolites as inorganic ion exchangers for environmental applications: an overview." In Ion Exchange Technology II, pp. 183-215. Springer, Dordrecht, 2012.

Vajtai, Robert, ed. Springer handbook of nanomaterials. Springer Science & Business Media, 2013.

Purnomo, Putu Hadi Setyarini, and Dwi Sulistyaningsih. "Zeolite-based biomaterials for biomedical application: A review." In AIP Conference Proceedings, vol. 1977, no. 1, p. 030013. AIP Publishing LLC, 2018.

Kühl, Günter H. "Modification of zeolites." In Catalysis and Zeolites, pp. 81-197. Springer, Berlin, Heidelberg, 1999.

- Sangeetha, C., and P. Baskar. "Zeolite and its potential uses in agriculture: A critical review." *Agricultural Reviews* 37, no. 2 (2016): 101-108.
- Gläser, Roger, and Jens Weitkamp. "The application of zeolites in catalysis." In *Basic Principles in Applied Catalysis*, pp. 159-212. Springer, Berlin, Heidelberg, 2004.
- Pfenninger, A. "Manufacture and use of zeolites for adsorption processes." In *Structures and Structure Determination*, pp. 163-198. Springer, Berlin, Heidelberg, 1999.
- Ghasemi, Zahra, Iman Sourinejad, Hossein Kazemian, and Sohrab Rohani. "Application of zeolites in aquaculture industry: a review." *Reviews in Aquaculture* 10, no. 1 (2018): 75-95.
- Petrov, Ivan, and Todor Michalev. "Synthesis of zeolite A: a review." *НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ* 51 (2012): 30-35.

#### هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی در کشاورزی

استفاده از شیوه‌های نوین مدیریت زراعی در الگوی مصرف آب نظیر فناوری نانو، به منظور بهبود بهره‌برداری از منابع محدود آبی و افزایش راندمان آبیاری امری ضروری است. یکی از راهکارهای استفاده بهینه از منابع آب و حفظ آن، کاربرد هیدروژل‌ها و هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی در حوزه کشاورزی است. این دسته از مواد موجب افزایش ظرفیت نگهداری آب در خاک و افزایش نفوذپذیری آن، افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی، بهینه‌سازی مصرف آب، و کاهش هزینه‌های آبیاری می‌شوند. سنتز هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی منجر به تولید هیدروژل‌هایی با خصوصیات مکانیکی بهتر و افزایش استحکام ژل شده است. به همین دلیل، استفاده از پتانسیل‌های فناوری نانو می‌تواند کارایی هیدروژل‌های معمولی را در زمینه‌های مختلف از جمله کشاورزی افزایش دهد. دسترسی به منابع آب برای تولید محصولات کشاورزی بسیار حائز اهمیت است. در جهان امروز، بخش کشاورزی به عنوان بزرگ‌ترین مصرف‌کننده آب شناخته می‌شود اما تنها یک سوم آب مورد استفاده در کشاورزی به صورت بهینه مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد. از این رو، با توجه به اهمیت کشاورزی در افزایش امنیت غذایی و تولید غذای سالم، بکارگیری شیوه‌های نوین آبیاری امری ضروری است. یکی از جدیدترین شیوه‌های آبیاری در مناطق خشک و نیمه‌خشک، کاربرد هیدروژل‌ها و هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی است که می‌توان با استفاده از آنها، اتلاف آب آبیاری را تا 50 درصد کاهش داد.

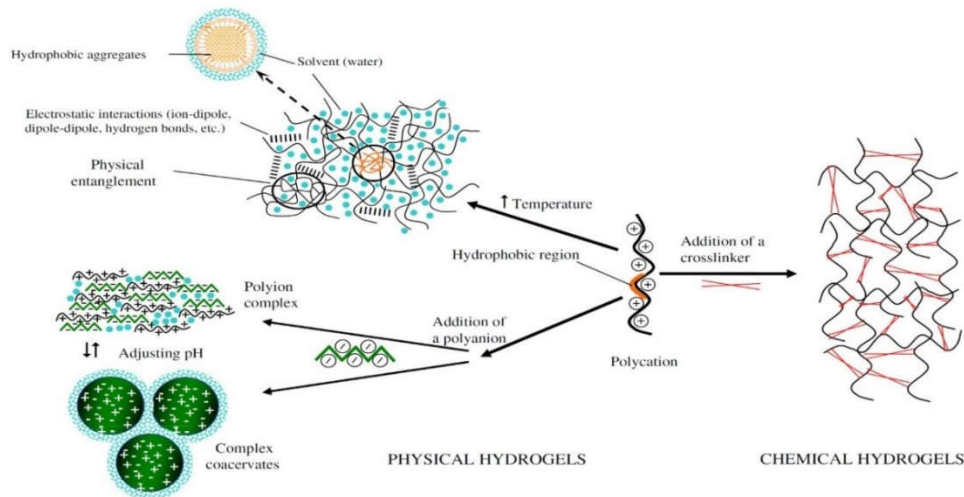
#### 2- هیدروژل (hydrogel)

هیدروژل‌ها شبکه‌های سه بعدی از زنجیره‌های پلیمری هستند که با اتصالات عرضی از طریق واکنش ساده یک یا چند نوع مونومر ایجاد می‌شوند و توانایی بالایی برای جذب و نگهداری آب دارند. قابلیت هیدروژل‌ها برای جذب آب، از گروه‌های عاملی آب‌دوست مانند  $\text{SO}_3\text{H}$ ،  $\text{COOH}$ ،  $\text{NH}_2$ ،  $\text{OH}$ ،  $\text{COONa}$  و به زنجیره پایه اتصال یافته‌اند سرچشمه می‌گیرد. این در حالی است که نامحلول بودن این مواد در آب، از اتصالات عرضی بین زنجیره‌های اصلی ناشی می‌شود بر اساس تعادل ترمودینامیکی در هیدروژل‌ها، هنگامی که پتانسیل شیمیایی آب در محیط بیشتر از هیدروژل باشد، نفوذ آب از محیط به داخل این مواد انجام و جذب آب باعث تورم این پلیمرها تا چندین برابر حجم اولیه می‌شود. هنگامی که پتانسیل شیمیایی آب در هیدروژل بالاتر از محیط باشد، نفوذ آب از هیدروژل به سمت محیط اطراف بوده و عمل واجذب صورت می‌گیرد. این پدیده با انقباض هیدروژل همراه است. این خاصیت باعث شده است که از این مواد به منظور حفظ رطوبت خاک استفاده شود.

#### 3- دسته‌بندی هیدروژل‌ها

هیدروژل‌ها می‌توانند منشأ طبیعی یا سنتزی داشته باشند. هیدروژل‌های طبیعی می‌توانند شامل گروه‌های پلی‌ساکاریدی (کیتوسان، آلژینات، هیالورونیک اسید و دکستران)، هیدروژل‌های پایه پروتئین (فیبرین، کلاژن و ژلاتین) و هیدروژل‌های پایه DNA باشند. هیدروژل طبیعی به دلیل زیست‌سازگاری بالا، قیمت تمام شده پایین، و تنوع گسترده آنها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [2]. به مرور زمان، هیدروژل‌های سنتزی به دلیل ظرفیت بالاتر جذب آب، عمر طولانی و طیف گسترده‌ای از منابع شیمیایی، جایگزین هیدروژل‌های طبیعی شدند. پلیمرهای طبیعی در کمتر از دو ساعت به طور کامل هیدراته می‌شوند، در حالی که هیدراته شدن کامل پلیمرهای سنتزی در حدود شش ساعت یا بیشتر به طول می‌انجامد.

هیدروژل‌ها بسته به نوع روش سنتز می‌توانند به سه دسته کلی زیر تقسیم‌بندی شوند: (1) هیدروژل‌های هموپلیمری (Homopolymeric)، (2) هیدروژل‌های کوپلیمری (Copolymeric)، و (3) هیدروژل‌های مولتی‌پلیمری (multipolymer). در هیدروژل‌های هموپلیمری، شبکه پلیمری تنها از یک نوع مونومر تشکیل می‌شود. هیدروژل‌های کوپلیمری از دو یا چند نوع مونومر متفاوت ساخته می‌شوند و به‌طور تصادفی یا بلوکی یا متناوب در شبکه پلیمر آرایش می‌یابند. هیدروژل‌های مولتی‌پلیمر یا پلیمری درهم‌تنیده نیز دارای دو جزء پلیمری طبیعی یا سنتزی هستند هیدروژل‌ها از نقطه نظر ساختار فیزیکی (Configuration) به سه دسته کلی زیر طبقه‌بندی می‌شوند: (1) هیدروژل‌های آمورف (بی‌شکل)، (2) هیدروژل‌های نیمه‌بلوری، و (3) هیدروژل‌های بلوری. اتصالات عرضی (cross linking) بین مونومرها می‌تواند به‌صورت فیزیکی یا شیمیایی برقرار باشد. اتصالات فیزیکی بین پلیمرها می‌تواند با استفاده از برهمکنش‌های غیر کووالانسی مانند برهمکنش‌های هیدروفوبیک، یونی، پیوند هیدروژنی یا ترکیبی از آنها باشد. اتصالات شیمیایی نیز از طریق پیوندهای کووالانسی بین زنجیره‌های پلیمری حاصل می‌شود. به همین دلیل، شبکه هیدروژلی ایجاد شده با اتصالات شیمیایی معمولاً در برابر فشارهای مکانیکی نسبت به شبکه‌های اتصال یافته به صورت فیزیکی مقاوم‌تر است [3]. شکل 1 شمایی از انواع هیدروژل‌ها با اتصالات عرضی شیمیایی و فیزیکی را نشان می‌دهد. هیدروژل‌ها بسته به متغیرهای روش پلیمریزاسیون (Polymerization) در فرآیند سنتز می‌توانند به صورت ماتریکس (matrix)، فیلم (film) یا ذرات کره‌ای (sphere) تولید شوند. از طرف دیگر، این مواد براساس وجود بار الکتریکی به چندین دسته کلی زیر طبقه‌بندی می‌شوند: (1) هیدروژل‌های غیر یونی (خنثی)، (2) هیدروژل‌های یونی (آنیونی یا کاتیونی)، (3) هیدروژل‌های آمفوتریک (دارای هر دو گروه عاملی اسیدی و بازی)، و (4) هیدروژل‌های زویتریونی (Zwitterionic) یا دارای هم گروه عاملی آنیونی و هم کاتیونی در واحدهای سازنده)



شکل 1- شمایی از مکانیسم‌های تشکیل هیدروژل براساس اتصالات عرضی مونومرهای سازنده پلیمر [1]. crosslinker: ]  
 اتصال‌دهنده عرضی، polycation: پلی‌کاتیون، hydrophobic aggregate: تجمع هیدروفوبیک، polyion complex :  
 کمپلکس پلی‌یونی، electrostatic interaction: برهمکنش الکتروستاتیکی، ion-dipole: یونی-دو قطبی، dipole-dipole:  
 دو قطبی-دو قطبی، adjusting pH: تنظیم pH.

#### 4- کاربرد هیدروژل‌ها در کشاورزی

هدف اصلی از افزودن هیدروژل‌های پلیمری به خاک، افزایش ظرفیت نگهداری آب، کاهش سیکل‌های آبیاری، و مصرف بهینه کودهای شیمیایی است. از سوی دیگر، هیدروژل‌ها از نفوذ عمقی علف‌کش‌ها و آفت‌کش‌ها نیز تا حد زیادی جلوگیری می‌کنند. هیدروژل‌ها با بهبود وضعیت خاکدانه‌ها (soil aggregate)، نگهداری ساختمان خاک، کاهش وزن مخصوص ظاهری آن، افزایش و تقویت وضعیت تخلخل‌ها، فراهم کردن رطوبت سطح خاک، بالا بردن نفوذپذیری خاک، و افزایش دادن سرعت نفوذ آب در خاک

موجب کاهش فرسایش بسترهای خاکی می‌شوند. از طرف دیگر، هیدروژل‌ها منجر به استقرار بهتر گیاهچه‌ها و افزایش درصد جوانه‌زنی آنها، افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی خاک، و بهبود وضعیت تغذیه‌ای آن می‌شوند و در حذف برخی آلاینده‌های موجود در خاک نیز مؤثر هستند

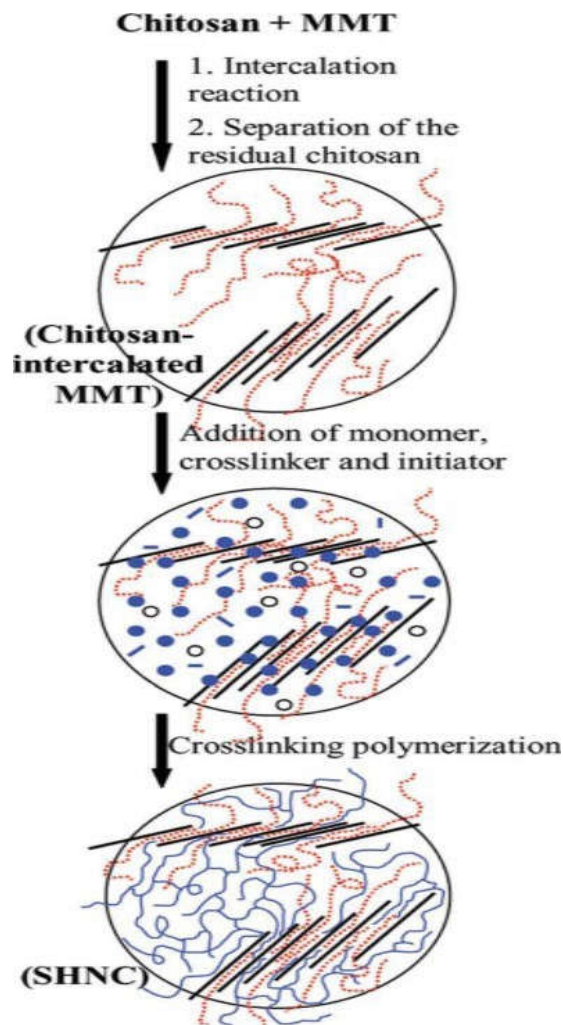
### 5- هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی (Hydrogel Nanocomposite)

با وجود مزیت‌های متعدد هیدروژل‌ها در حوزه کشاورزی و سایر زمینه‌ها، کاربرد این مواد اغلب به دلیل استحکام مکانیکی پایین ژل محدود شده است. میزان بالای جذب آب و خاصیت کشسانی هیدروژل‌ها گاهی باعث ایجاد خواص مکانیکی نامطلوب و کاهش استحکام ژل می‌شود و کاربردهای آنها را محدود می‌کند. ورود ذراتی مانند رس در مقیاس نانومتری می‌تواند با بهبود خواص مکانیکی، کارایی این مواد را برای کاربردهای مختلف افزایش دهد. هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی دارای استحکام بالاتر و نسبت تورم بیشتر هستند. هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی، با افزودن نانوذرات مختلف به ماتریس هیدروژلی تولید می‌شوند. این نانوذرات می‌توانند با مخلوط شدن در ماتریس هیدروژل بعد از انجام عمل پلیمرزاسیون یا رسوب‌دهی در ماتریس هیدروژل بعد از انجام پلیمرزاسیون وارد محیط هیدروژل شوند. هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی دارای خواص مکانیکی، گرمایی، نوری، الکتریکی، واکنش‌پذیری و اصطکاکی بهتری هستند

در سال‌های اخیر، تحقیقات گسترده‌ای در زمینه هیدروژل‌های کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی انجام شده است. انتخاب مواد مختلف برای سنتز هیدروژل‌ها با توجه به سه خصوصیت مهم این مواد نظیر ظرفیت جذب آب، نرخ جذب آب، و استحکام ژل متورم شده انجام می‌شود. این موضوع در ادامه به طور خلاصه مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد

### 6- ترکیبات معدنی

ترکیبات معدنی به‌ویژه ذرات رس اغلب به‌دلیل فراوانی بالا، قیمت پایین، و ماهیت هیدروفیلی، در سنتز نانوکامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. ذرات رس به دلیل داشتن حدود 50 گروه عاملی می‌توانند به عنوان اتصالات عرضی (cross linkers) عمل کرده و خواص مکانیکی هیدروژل را افزایش دهند. میزان بهبود در استحکام مکانیکی هیدروژل، به ساختار رس مورد استفاده و قابلیت لایه‌ای شدن آن در بستر پلیمری بستگی دارد. مونت‌موریلونیت، بنتونیت و انواع رس‌های سیلیکاتی دیگر، از مهم‌ترین رس‌های مورد استفاده در ساخت هیدروژل‌ها هستند [5]. نانوذرات سیلیکا می‌توانند استحکام مکانیکی هیدروژل‌ها را از طریق بازآرایی شبکه پلیمری به دلیل پیوند هیدروژنی ساختار زنجیره‌ای پلیمر با ذرات آب‌دوست افزایش دهند. برای نمونه، می‌توان هیدروژلی بر پایه پلی (N) ایزوپروپیل آکریل آمید- مونت‌موریلونیت و بدون استفاده از اتصال‌دهنده عرضی شیمیایی تهیه کرد. در این حالت، لایه‌های رس مونت‌موریلونیت می‌توانند نقش اتصالات عرضی چند عاملی را ایفا کنند [6]. شکل 2 شمایی از این هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد. ظرفیت تورم یک هیدروژل می‌تواند با تغییر در نوع و غلظت اتصال‌دهنده (cross linker)، مونومر، و دمای واکنش تغییر کند. ویژگی‌هایی مانند ظرفیت تورم، نرخ تورم، قابلیت تورم مجدد و حساسیت به شوری می‌توانند تحت تأثیر نوع رس و مقدار رس قرار گیرند



شکل 2- شمایی از سنتز رس‌های تغییر شکل یافته با مواد آلی [6]: MMT، رس مونت موریلونیت، chitosan: کیتوسان، SHNC: هیدروژل نانوکامپوزیتی.

#### 7- قابلیت تورم مجدد (Reswellability)

قابلیت تورم مجدد به‌ویژه در مورد هیدروژل‌های کشاورزی اهمیت زیادی دارد. برای اینکه هیدروژل‌ها بتوانند برای سالیان متمادی مورد استفاده قرار گیرند، این مواد می‌بایست بتوانند در طی دوره‌های متعدد تورم-واتورم (Swelling-deswelling)، آب را مکرراً جذب و آزاد کنند. نتایج مطالعات نشان می‌دهند که تورم مجدد هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی بیشتر از هیدروژل‌های کامپوزیتی فاقد ذرات رس است. رس میکا در مقایسه با رس‌های مختلف مانند ورمیکولیت، مونت‌مولونیت و کائولینیت، دارای بالاترین قدرت تورم مجدد است.

#### 8- نرخ تورم (Swelling Rate)

نرخ تورم به پارامترهای مختلفی مانند اندازه ذرات، روش خشک شدن، و ساختار شبکه پلیمری بستگی دارد. نوع رس نیز می‌تواند به طور قابل توجهی سینتیک تورم را تحت تاثیر قرار دهد. برای نمونه، رس مونت موریلونیت دارای نرخ تورم بالاتری نسبت به رس‌های ورمیکولیت، میکا و کائولینیت است. مطالعات نشان داده‌اند که هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی، نرخ تورم بالاتری در مقایسه با سایر هیدروژل‌ها دارند. دلیل این موضوع می‌تواند ماهیت و چگالی اتصالات شبکه ناشی از وجود ذرات رس باشد.

#### 9- واکنش به شوری (Saline Sensitivity)

ظرفیت تورم هیدروژل‌های یونی به شدت به شوری محیط (یا قدرت یونی آن) بستگی دارد. از آنجایی که با افزایش قدرت یونی، فشار اسمزی کاهش می‌یابد، ظرفیت تورم هیدروژل‌ها به‌طور معناداری افت می‌کند تا حدی که ممکن است رسوب هیدروژل اتفاق بیافتد. این پدیده اغلب در غلظت‌های بالاتر یون در داخل خاک، به دلیل حضور کاتیون‌های چندظرفیتی تشدید می‌شود. این در حالی است که ظرفیت جذب آب در هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی پایه‌رس به‌دلیل ماهیت ذرات رسی مورد استفاده و جذب بالاتر نمک کاهش نمی‌یابد

### 10- رس‌های اصلاح شده با مواد آلی (Organo-modified Clays)

برای تولید نانوکامپوزیت‌های هیدروفوبیک پلیمر-رس، ابتدا ذرات رس را توسط مواد آلی اصلاح می‌کنند تا فاصله بین صفحات آنها افزایش یابد و ورود پلیمرهای سازنده هیدروژل به درون آنها امکان‌پذیر شود. برای نمونه می‌توان به هیدروژل‌های پایه مونت‌موریلونیت-کیتوسان اشاره کرد. برای سنتز این دسته از هیدروژل‌ها، از مواد کاتیونی با وزن مولکولی پایین (مانند نمک‌های قلیایی آمونیومی نظیر هگزادسیل آمونیوم کلراید، 3-اکریل آمیدوپروپیل)تری متیل آمونیوم کلراید) و/یا مواد پلیمری دیگر (مانند کیتوزان و پلی (دی متیل دی آلی آمونیوم کلراید)) استفاده می‌شود

### 11- نانوذرات فلزی (Metal Nanoparticles)

تاکنون از نانوذرات فلزی مانند نقره به منظور تهیه هیدروژل‌ها استفاده شده است. این دسته از هیدروژل‌ها به‌دلیل تمایل بالای نانوذرات نقره به تجمع در ماتریس پلیمری، اغلب به‌صورت درجا سنتز می‌شوند.

### 12- آماده‌سازی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی

از مهم‌ترین مونومرهای مورد استفاده در هوموپلیمرها و کوپلیمرها می‌توان به مونومرهای مانند اکریل آمید (AAm)، اکریلیک اسید (AA)، نمک‌های اکریلیکی، و 2-اکریلیک آمیدو-2-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) اشاره کرد. معمول‌ترین روش برای تهیه این دسته از هیدروژل‌ها، روش پلیمریزاسیون ذرات درون محلول مونومر (solution Polymerization) است. در روش پلیمریزاسیون درجای ذرات درون محلول مونومر، نانوذرات و مونومر مورد استفاده به‌طور همزمان از همان ابتدای سنتز وجود دارند اما در روش پلیمریزاسیون غیردرجا (Ex Situ)، ابتدا نانوذرات آماده شده و سپس در بستر پلیمری توزیع می‌شوند. پراکندگی ذرات در روش درجا یکنواخت‌تر از روش غیردرجا است. سنتز هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی از طریق روش‌های دیگر چندان مرسوم نیست، اما در برخی از مطالعات، این مواد به روش پلیمریزاسیون سوسپانسیون معکوس (Inverse Suspension Polymerization) نیز تهیه شده‌اند

### نتیجه‌گیری

با مدیریت صحیح منابع آبی-خاکی و استفاده از فناوری‌های پیشرفته مانند کاربرد هیدروژل‌ها، می‌توان از بارندگی‌های پراکنده و سایر منابع محدود آب در امر حفظ و ذخیره آب در بسترهای خاکی استفاده کرد. با وجود مزیت‌های بسیار گسترده هیدروژل‌ها در حوزه کشاورزی، کاربرد این مواد اغلب به دلیل استحکام مکانیکی پایین ژل و خواص پاسخ‌دهی ضعیف، محدود شده است. قرارگیری نانوذرات در ساختار ماتریس هیدروژل‌ها می‌تواند استحکام مکانیکی آنها را بهبود دهد. هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی ممکن است از پخش افزودنی‌های مختلفی مانند نانوذرات آلی و معدنی، نانوذرات فلزی، اکسید فلزات و ذرات رسی، در ماتریس هیدروژل تهیه شوند و برای بسیاری از کاربردهای زیستی از جمله کشاورزی مورد استفاده قرار گیرند. از مزیت‌های عمده هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی می‌توان به ظرفیت تورم مناسب، قابلیت تورم مجدد دوره‌ای، استحکام بالای ژل و قیمت مناسب آنها اشاره کرد.

منابع و مراجع

[1]. Farris, S., K.M. Schaich, L. Liu, L. Piergiovanni, and K.L. Yam, "Development of polyion-complex hydrogels as an alternative approach for the production bio-based polymers for food packaging application: a review". Trends in food science and technology. 20: 316-332 (2009).

- [2]. Campos, E.V.R., J.L. de Oliveira, L.F. Fraceto, and B. Singh, "Polysaccharides as safer release systems for agrochemicals". *Agronomy for Sustainable Development*. 35(1): 47-66 (2015).
- [3]. Ahmed, E.M., "Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review". *Journal of Advanced Research* 6: 105-121 (2015).
- [4]. Kasgo' z, H., D. A, and A. Kasgo' z, "Enhanced swelling and adsorption properties of AAm-AMPSNa/clay hydrogel nanocomposites for heavy metal ion removal". *Polymers for advanced technologies* 19:213–220 (2008).
- [5]. Shahid, S.A., A.A. Qidwai, F. Anwar, I. Ullah, and U. Rashid, "Improvement in the Water Retention Characteristics of Sandy Loam Soil Using a Newly Synthesized Poly(acrylamide-co-acrylic Acid)/AlZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Superabsorbent Hydrogel Nanocomposite Material". *Molecules*. 17:9397-9412(2012).
- [6]. Kabiri, K., H. Omidian, M.J. Zohuriaan-Mehr, and S. Doroudiani, "Superabsorbent Hydrogel Composites and Nanocomposites: A Review". *Polymer composite*. 32: 277-289 (2011).

#### نانوحامل‌های دارویی

در سال‌های اخیر، تولید نانوذرات به عنوان حامل‌هایی برای دارورسانی مورد توجه قرار گرفته است. حامل‌های نانویی (nanocarriers) با تغییر خصوصیات رهایش دارو، عملکرد دارو را بهبود داده و عوارض جانبی آن را کاهش می‌دهند. در ساخت این نوع از نانوذرات، از مواد مختلفی مانند پلیمرها، ذرات فلزی، و لیپیدها استفاده می‌شود که بسته به روش تولید، مورفولوژی متفاوتی دارند. سیستم‌های دارورسانی مبتنی بر حامل‌های نانویی، اکنون به بازار دارویی جهان وارد شده و استفاده از آنها در دارورسانی روز به روز در حال افزایش است. چشم‌انداز آتی تحقیقات در این زمینه، «توسعه نانوذرات دارویی با عملکرد چندگانه (مانند ذرات با قابلیت دارورسانی هدفمند و تصویربرداری همزمان) است»

دارودرمانی (Pharmacotherapy) به معنای درمان یا پیشگیری از بیماری‌ها با استفاده از مواد زیستی و شیمیایی است. این روش در کنار سایر روش‌ها مانند جراحی، درمان‌های فیزیکی، استفاده از اشعه‌ها و روان‌درمانی، یکی از اصلی‌ترین روش‌های پزشکی به شمار می‌رود که در کنار بهبود شرایط بهداشت و رژیم‌های غذایی مناسب، توانسته است بر سلامت، طول عمر و کیفیت زندگی انسان‌ها تاثیر مثبتی داشته باشد. پیشرفت‌های گسترده در علم ژنتیک و زیست‌شناسی مولکولی نیز به یاری علم دارورسانی آمده و افق‌های جدیدی را پیش روی این حوزه مهم درمانی گشوده است. استفاده از روش‌های جدید شیمیایی و سنتزی، امکان تولید داروهایی با ساختارهای جدید را در مدت زمان کوتاه‌تر فراهم آورده است. با این وجود، در مطالعات دارویی این نکته حائز اهمیت است که ماده فعال دارویی، برای اثربخشی بهتر، باید در فرمولاسیون خود، با مواد دیگری همراه یا ترکیب شود؛ به بیان دیگر، این فرمولاسیون سیستم دارورسانی است که موجب انتقال صحیح ماده فعال دارویی به بدن و اثربخشی بهتر آن می‌شود، به طوری که ترکیبات دارویی به تنهایی توانایی ایفای نقش ندارند. به همین دلیل است که سیستم‌های انتقال دارو در اشکال مختلف در حال گسترش هستند تا بتوانند موجب بهبود دارورسانی به محل هدف و کاهش عوارض دارویی آن شوند

#### 2- سیستم‌های انتقال دارو

سیستم دارورسانی (drug delivery system یا DDS) در حقیقت، فرمولاسیون یا ابزاری است که قادر است یک ترکیب دارویی خاص را به بدن وارد نموده و اثر و ایمنی دارو را با کنترل سرعت، زمان و مکان آزادسازی آن تضمین نماید. سیستم‌های دارورسان، نقشی مهمی در اثرات فارماکولوژیکی داروها ایفا می‌کنند زیرا می‌توانند بر نحوه آزادسازی دارو، سرعت آن، توزیع دارو در بدن، و حتی بروز عوارض جانبی اثرگذار باشند. سیستم دارورسانی موثر تضمین می‌کند که داروی فعال بتواند در محل و زمان مناسب آزاد شود و طی زمانی که در آن محیط حضور دارد اثرات خود را به نمایش بگذارد. برای آشنایی بهتر خوانندگان با موضوع دارورسانی هدفمند، بهتر است به توصیف برخی از مفاهیم مهم در دارورسانی پرداخته شود.

- اثرات فارماکولوژیکی: اثر فارماکولوژیکی به معنای تاثیراتی است که بدن بر دارو و دارو بر بدن می‌گذارد. این تاثیرات هم شامل آثار درمانی و هم عوارض جانبی و ناخواسته دارو است.
- فرمولاسیون دارویی: به طور عمومی، فرمولاسیون دارویی، به ترکیبی از مواد موثره دارو و مواد جانبی همراه با آن گفته می‌شود که می‌تواند در انتقال دارو به محل اثر و سرعت اثرگذاری آن موثر باشد. مواد جانبی شامل انواع مختلفی از ترکیبات مانند ساکاروز و مانیتول (به عنوان پرکننده) هستند که می‌توانند به همراه ماده اصلی دارو، در ساخت قرص مورد استفاده قرار گیرند. این مواد درون بدن می‌توانند بر آزادسازی ترکیبات دارویی از فرمولاسیون موثر باشند. برای نمونه، ماده جانبی می‌تواند باعث شود دارویی به جای آنکه در معده با pH اسیدی آزاد شود، در روده با pH قلیایی رها گردد.
- منظور از آزادسازی دارو، خارج شدن ماده موثره آن از فرمولاسیون مربوطه و انحلال آن در محیط اطراف است. داروها زمانی می‌توانند موثر باشند که در بدن به فرم محلول در مایعات بیولوژیکی پایه‌آب درآیند، زیرا محیط داخلی بدن انسان به صورت محلول است و هرآنچه وارد بدن می‌شود نیز باید محلول باشد. در نتیجه، زمانی می‌توان میزان آزادسازی دارو را محاسبه کرد که دارو به صورت محلول در بدن درآید. بسته به نوع فرمولاسیون دارو و نوع مصرف آن (خوراکی، تزریقی، و غیره)، میزان داروی موثر در بدن به فرم محلول متفاوت است. در علوم دارویی، از تزریق وریدی به عنوان روشی یاد می‌شود که در آن، دوز دارو به طور کامل در دسترس بدن قرار می‌گیرد و هیچ جزئی از دارو به صورت دست نخورده و غیر موثر از بدن خارج نمی‌شود. در مقابل، سایر روش‌های تجویزی ممکن است دارو را به طور کامل آزاد نکنند و نسبت به روش تجویز وریدی، درصد کمتری را آزاد و به صورت محلول در آورند. در علوم دارویی، اصطلاحی به نام «فراهمی زیستی» (Bioavailability) وجود دارد که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\text{فراهمی زیستی} = \frac{\text{میزان داروی آزاد شده در روش غیرتزریقی وریدی}}{\text{میزان داروی آزاد شده در روش تزریقی وریدی}}$$

### 3- دسته‌بندی سیستم‌های دارورسانی

سیستم‌های دارورسانی را می‌توان بر اساس ویژگی‌های مختلف آنها دسته‌بندی کرد:

#### 3-1- دسته‌بندی بر اساس روش تجویز

یکی از شاخص‌هایی که برای دسته‌بندی سیستم‌های تحویل دارو مورد استفاده قرار می‌گیرد، «مسیر تجویز دارو» است. در حالت کلی، دارو می‌تواند از مسیرهای مختلف آناتومیکی وارد بدن شود. انتخاب راه تجویز بستگی به نوع بیماری، اثر مورد نیاز و خود دارو دارد. دارو می‌تواند مستقیماً به سمت ارگان مورد نظر برود و یا ابتدا به صورت سیستمی تجویز شود و سپس به سمت بافت هدف حرکت کند. در ادامه، مهم‌ترین راه‌های تحویل دارو به بدن موجودات زنده مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرند.

#### 3-1-1- سیستم گوارشی

- خوراکی: این روش رایج‌ترین و آسان‌ترین راه مصرف دارو است و اشکال مختلف داروها مانند قرص، کپسول، محلول و پودر خوراکی را در بر می‌گیرد. بیماران می‌توانند بدون درد و یا کمک افراد دیگر، این فرم دارویی را مصرف نمایند. در این نوع از مصرف، سیستم دارویی وقتی به معده می‌رسد متلاشی می‌شود، کم‌کم داروی خود را آزاد می‌کند، و حین عبور از مسیرهای گوارشی به مرور جذب بدن می‌شود. امروزه با دستکاری فرمولاسیون برخی از داروهای خوراکی، در آنها تغییرات هدفمندی را به وجود می‌آورند. برای نمونه، قرص به جای اینکه در معده آزاد شود، در روده و یا نواحی انتهایی گوارشی باز شده و داروی موثر خود را آزاد می‌کند.
- رکتال: منظور از رکتال، قرارگیری دارو در محل رکتوم (راست‌روده) و آزادسازی دارو در آن ناحیه است. این فرم از داروها غالباً به شکل شیاف و یا تنقیه استفاده می‌شوند. این داروها در رکتوم آزاد شده و از عروق آن ناحیه جذب می‌شوند. مصرف دارو به فرم رکتال چند مزیت مهم دارد:

- برای داروهایی که باید در روده بزرگ اثر کنند مناسب است.



- هرگاه مقادیر بالایی از دارو مورد نیاز باشد، می‌تواند به کار رود.
- برای مصرف داروهایی که به سرعت با اسید معده و یا آنزیم‌های صفراوی تخریب می‌شوند، مناسب است.
- در موارد اورژانسی مانند تشنج در اطفال که امکان رگ‌گیری و تزریق درون سیاهرگی وجود ندارد، قابل استفاده است [2].

### 2-1-3- تزریقی

- منظور از روش تزریقی، ورود دارو به بدن از هر مسیری به غیر از دستگاه گوارش است. اگرچه این تکنیک، تهاجمی‌ترین روش درمانی محسوب می‌شود، اما مزایای مهم زیر را به همراه دارد:
- سرعت اثرگذاری دارو افزایش می‌یابد.
  - فراهمی زیستی کامل محقق می‌شود (فراهمی زیستی در اینجا به معنای نسبت «میزان داروی وارد شده به گردش خون سیستمیک» به «کل داروی وارد شده به بدن» است).
  - از تداخل دارو با محتویات و آنزیم‌های دستگاه گوارش جلوگیری می‌شود.
  - برای بیماران غیرهوشیار و ناتوان قابل استفاده است.
- این داروها اغلب به شکل محلول یا سوسپانسیون هستند و می‌توانند به اشکال مختلفی به بدن موجود زنده تزریق شوند: تزریق درون سیاهرگی، زیرپوستی، داخل عضله، درون صفاقی، درون نخاعی و غیره. روش تزریق اغلب برای دسترسی بهتر دارو به بافت مورد نظر در بدن، مورد استفاده قرار می‌گیرد این روش در چندین حالت اهمیت کاربردی بیشتری پیدا می‌کند: (1) زمانی که اثرگذاری سریع دارو مد نظر باشد؛ (2) در شرایطی که دیگر روش‌های مصرف پاسخگو نباشند؛ و (3) خود دارو در سایر اشکال، پایداری لازم را نداشته باشد.

### 3-1-3- مخاطی

در روش انتقال مخاطی، داروها می‌بایست از لایه مخاطی بدن عبور کنند. لایه مخاطی، تمام راه‌های داخلی بدن را می‌پوشاند و در محیط بینی، دهان، ریه، واژن و حتی رکتال حضور گسترده دارد. پرکاربردترین روش مخاطی، روش دهانی و زیرزبانی (مانند داروی نیتروگلیسرین) است. در این مورد، دارو با قرار گرفتن در محیط دهانی، آزاد شده و در نهایت توسط عروق موجود در حفره دهان جذب و در سرتاسر بدن توزیع می‌شود. مصرف دارو از راه بینی، هم به صورت موضعی و هم به شکل سیستمیک انجام می‌شود. در حالی که استفاده موضعی از طریق بینی، برای درمان بیماری‌هایی نظیر احتقان بینی، سینوزیت، التهاب بینی و بیماری‌های مزمن تنفسی مورد استفاده قرار می‌گیرد، انتقال سیستمیک عمدتاً برای داروهایی به کار می‌رود که از راه خوراکی غیرموثر هستند و نیاز به مصرف طولانی‌مدت دارو وجود دارد. هورمون کلسی‌تونین نمونه تجاری از این نوع داروها است که برای جلوگیری از پوکی استخوان از راه بینی مصرف می‌شود



شکل 1- داروی کلسی‌تونین برای درمان پوکی استخوان که از راه بینی مصرف می‌شود

#### 3-1-4- ریوی

بهترین روش دارورسانی برای درمان بیماری‌های ریوی، انتقال مستقیم دارو به خود ریه و به طور دقیق‌تر، آلوئول‌های ریوی است. انتقال هوا به آلوئول‌های ریوی با کمک راه‌های هوایی فوقانی انجام می‌شود که از نای آغاز شده و با منشعب شدن به نایژه، نایژک و نایژک‌های انتهایی تنفسی، در نهایت به آلوئول‌ها می‌رسد و سطحی حدود  $100\text{m}^2$  را در یک فرد بالغ برای تبادل مواد فراهم می‌آورد. آلوئول‌ها یک لایه نازک سلولی دارند که جذب مواد به داخل جریان خون را امکان‌پذیر می‌سازند. برای مصرف دارو از طریق ریه نیاز به تجهیزات خاص دارورسانی است زیرا دارو تا رسیدن به ریه ممکن است رسوب کند و یا در مخاط قبل از ریه مانند نای و نایژه گرفتار شود. برای این کار لازم است تجهیزات ریوی خاصی مانند دستگاه‌های استنشاق ریوی مورد استفاده قرار گیرند.

#### 3-1-5- پوستی

در روش پوستی، داروها می‌توانند به فرم پماد، کرم، لوسیون، ژل، و پچ پوستی در آیند و اغلب بر روی موضع مصرف اعمال شوند تا از طریق عروق موضعی جذب شوند. این داروها می‌توانند در جریان خون عمومی بدن قرار گیرند و به کل بدن منتقل شوند (مانند جذب نیتروگلیسرین از پوست و اثر آن بر درد ناشی از آنژین صدری)، یا به‌طور موضعی، همان ناحیه را تحت تاثیر قرار دهند. از مزیت‌های انتقال دارو از راه پوست می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [2]:

- عبور نکردن دارو از مسیر کبد و آنزیم‌های گوارشی که می‌توانند اثر دارو را تحت تاثیر قرار دهند.
- آزادسازی طولانی‌مدت دارو
- کاهش عوارض جانبی دارو
- همراهی بیشتر بیماران
- بدون درد بودن و سهولت مصرف
- سهولت خاتمه دادن به مصرف داروها با پاک کردن آنها از موضع اعمال شده
- قابلیت جایگزینی با روش خوراکی برای افرادی که توانایی مصرف دارو را ندارند (مانند افراد بیهوش)

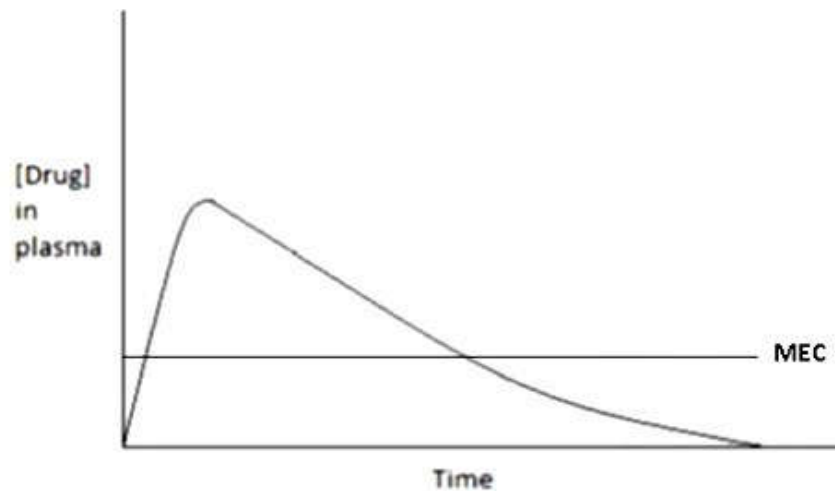
#### 3-2- دسته‌بندی بر اساس مکانیسم آزادسازی دارو

حوزه دارودرمانی رایج، به استفاده از داروهایی می‌پردازد که جذب و فراهمی زیستی آنها به فاکتورهای متعددی مانند میزان حلالیت، وزن مولکولی، نوع و تعداد پیوندها، و پایداری شیمیایی بستگی دارد. این فاکتورها می‌توانند بر پاسخهای درمانی تاثیر بسزایی داشته باشند. با تقریب خوبی می‌توان گفت که ترکیبات فعال دارویی ( active pharmaceutical ingredients ( APIs)) هرگز به تنهایی تجویز نمی‌شوند و اغلب به آنها افزودنی‌هایی موسوم به اکسپینت (excipient) اضافه می‌شود. اکسپینت‌ها عملکرد دارویی را تغییر داده و می‌توانند آن را اختصاصی کنند؛ بدین معنا که پایداری، نحوه پخش شدن، اندازه و حجم نهایی فرمولاسیون، تغییر میزان انحلال، و تغییر طعم، بو و رنگ، با کمک اکسپینت‌ها کنترل و دستکاری می‌شود تا موجب افزایش فراهمی زیستی و پذیرش دارو توسط بیمار شود. در ابتدا تصور می‌شد که این ترکیبات بر فرمولاسیون تاثیری ندارند، اما مطالعات نشان دادند که آنها می‌توانند بر سرعت و مقدار جذب دارو و نیز فراهمی زیستی موثر باشند. بر اساس نوع اکسپینت‌های مورد استفاده در فرمولاسیون، آزادسازی داروها دستخوش تغییراتی می‌شود که در ادامه به آنها پرداخته خواهد شد. می‌توان مکانیسم آزادسازی را به دو دسته کلی زیر تقسیم‌بندی کرد:

- آزادسازی سریع که جزئی از روش‌های آزادسازی رایج است.
- آزادسازی تغییر یافته که جزء سیستم‌های نوین دارورسانی محسوب می‌شود.

### 1-2-3- آزادسازی سریع (immediate release)

در این نوع از آزادسازی، دارو فوراً بعد از مصرف آزاد می‌شود. این نوع آزادسازی برای شروع اثر سریع دارو مناسب است. اغلب روش‌های رایج دارورسانی هدفمند (conventional drug delivery) که در سال‌های اخیر مورد استفاده قرار گرفته‌اند از این نوع هستند. در این سیستم‌ها، پس از تجویز دارو به بیمار، غلظت پلاسمایی دارو افزایش می‌یابد و سپس به یک باره افت کرده و به سطحی غیر موثر می‌رسد، تا زمانی که دوباره مصرف شود (شکل 2) و مجدداً همین افزایش و کاهش اتفاق بیافتد.



شکل 2- نمودار غلظت داروی آزاد شده برحسب زمان در یک سیستم آزادسازی سریع. عبارت MEC (minimum effective concentration) به معنای حداقل غلظت موثر دارو است

یکی از عیوب مهم این سیستم دارورسانی این است که دارو صرفاً تا زمانی که در غلظت‌های بالاتر از MEC قرار دارد موثر خواهد بود و هرگاه میزان آن به زیر این کمیت رسید، دیگر اثرگذار نیست. از آنجایی که برخی از بیماران، داروهای تجویز شده را در ساعات معین مصرف نمی‌کنند، نمی‌توان انتظار داشت که دارو همیشه موثر باشد. همچنین در سیستم‌های رایج دارورسانی، سرعت و مقدار جذب دارو تحت تاثیر عواملی مانند خواص فیزیکی و شیمیایی دارو، حضور و نوع اکسپینت‌ها، حضور یا عدم حضور مواد

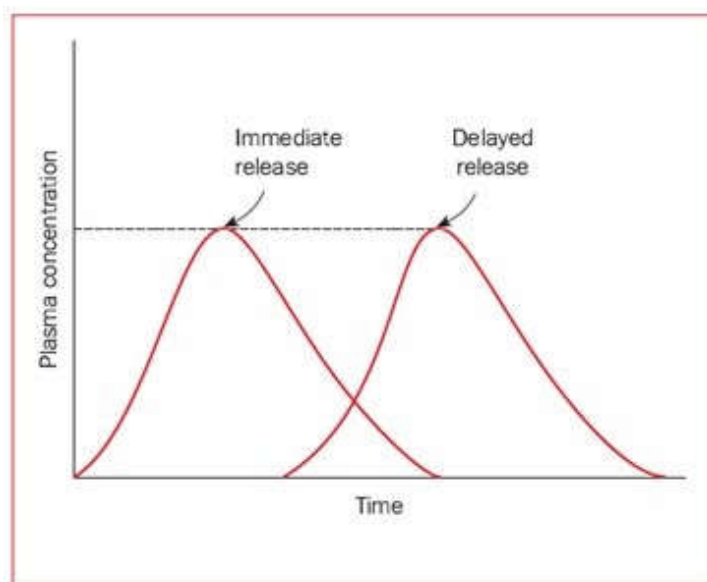
غذایی در معده، میزان pH دستگاه گوارش و حرکت آن، و بسیاری عوامل دیگر قرار دارد. این سیستم‌ها، محدودیت دیگری در زمینه شیمی‌درمانی سرطان دارند. با توجه به اینکه در سیستم‌های رایج دارورسانی، داروها اغلب به طور غیر اختصاصی عمل می‌کنند، داروی شیمی‌درمانی هم به سلول‌های سالم و هم به سلول‌های سرطانی دسترسی می‌یابد و موجب بروز عوارض شیمی‌درمانی می‌شود. توجه به مشکلات ذکر شده، برای بهبود آزادسازی داروها با استفاده از سیستم‌های دارورسانی، رویکرد تحقیقاتی به سمت سیستم‌های نوین تغییر جهت داده است. به طور کلی، در سیستم‌های رایج، هدف از درمان، ردیابی مشکلات در سطح بافت‌ها است مانند یافتن مشکلات متابولیکی، عوامل سرطانی، یا عوامل عفونی، که منجر به بروز علائم مشخص در بیمار می‌شود. اما در بحث دارورسانی نوین، هدف، ردیابی تغییرات و مشکلات در سطوح مولکولی و سلولی و آغاز درمان آنها قبل از بروز علائم بیماری‌ها است. این سیستم‌ها موجب حفاظت از دارو در برابر تخریب، طولانی کردن اثر فعالیت زیستی، افزایش فراهمی زیستی دارو، و محافظت بیمار از اثرات سمی و عوارض جانبی دارو با افزایش تجمع دارو در محل اثر و نه سایر بخش‌های بدن می‌شوند. با توجه به توضیحات فوق، سیستم‌های نوینی توسعه یافته‌اند که می‌توانند ویژگی‌های ذکر شده را پوشش دهند. در ادامه مقاله حاضر، به معرفی انواع سیستم‌های نوین دارورسانی پرداخته خواهد شد.

### 3-2-2- سیستم‌های دارورسانی با مکانیزم آزادسازی تغییر یافته (modified release)

سیستم‌هایی که می‌توانند به صورت تغییر یافته داروها را آزاد کنند، در طی سالیان متمادی و در منابع علمی مختلف، با نام‌های گوناگون معرفی شده‌اند. این سیستم‌ها، مواد دارویی را در یک مدت زمان طولانی‌تر و متفاوت با سیستم‌های سریع آزادکننده دارو رها می‌کنند و مزایای بسیاری دارند. از مهم‌ترین این سیستم‌ها می‌توان به فرمولاسیون‌های زیر اشاره کرد:

#### 3-2-2-1- آزادسازی تاخیری (delayed release)

آزادسازی تاخیری بدین معنا است که سیستم‌های دارورسانی، داروهای خود را در زمانی دیرتر از حد معمول و یا در مکان خاصی مانند کولون (اشکال مخصوص کولون) یا روده باریک آزاد نمایند؛ به عبارت دیگر، این نوع از سیستم‌های دارورسانی، توانایی کنترل مکان و زمان آزادسازی دارو را دارند (شکل 3). برای نمونه، با تغییر pH و افزایش آن در ناحیه روده، سیستم تاخیری حساس به pH، فعال شده و داروی خود را آزاد می‌کند. با پیشرفت این سیستم‌ها، درمان بیماری‌هایی مانند بیماری کرون که مستلزم تحویل دارو به انتهای روده است، بهتر انجام می‌شود.



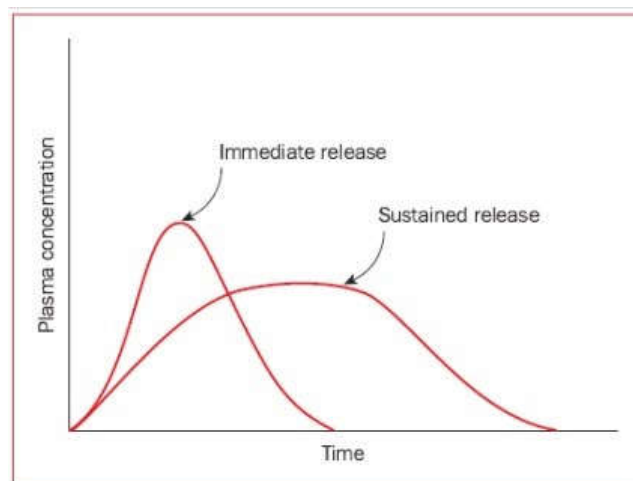
شکل 3- آزادسازی دارو به فرم تاخیری

## 2-2-3- extended release سیستم‌های

این سیستم‌ها که سیستم‌های طولانی اثر (long acting) نیز نامیده می‌شوند، اجازه می‌دهند دارو در مدت زمان طولانی‌تری آزاد شود. از مهم‌ترین ویژگی‌های سیستم‌های طولانی اثر می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

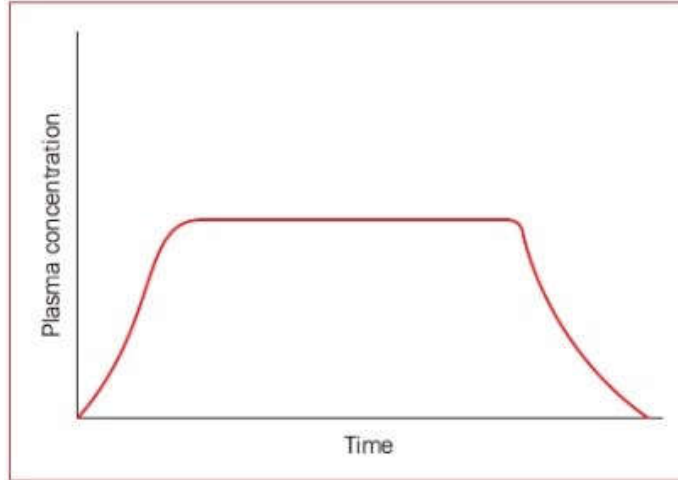
- مدت زمان تاثیر دارو را افزایش می‌دهند.
- دفعات مورد نیاز مصرف دارو را کاهش می‌دهند.
- تغییرات پلاسمایی غلظت دارو را به حداقل می‌رسانند.
- عوارض جانبی دارو را کاهش می‌دهند.

این نوع از سیستم‌های دارورسانی، برای درمان بیماری‌های مزمن که در آنها، بیمار می‌بایست دارو را به مدت طولانی مصرف کند، مناسب هستند. این سیستم‌ها در عمل می‌توانند با اشکال دارویی مختلف (خوراکی، پوستی، تزریقی، مخاطی و غیره) مورد استفاده قرار گیرند. می‌توان مکانیزم آزادسازی طولانی اثر (extended release) را به دو دسته کلی زیر تقسیم‌بندی کرد: (الف) مکانیزم آزادسازی پایدار (sustained release)، و (ب) مکانیزم آزادسازی کنترل شده (controlled release). در سیستم‌های مبتنی بر آزادسازی پایدار، دارو به مدت طولانی‌تری نسبت به سیستم‌های رایج سریع آزادشونده در بدن آزاد می‌شود (شکل 4). در نتیجه، دارو مدت زمان بیشتری در بدن باقی می‌ماند و برای داروهایی که می‌بایست به صورت طولانی مدت مصرف شوند، کاملاً مناسب است.



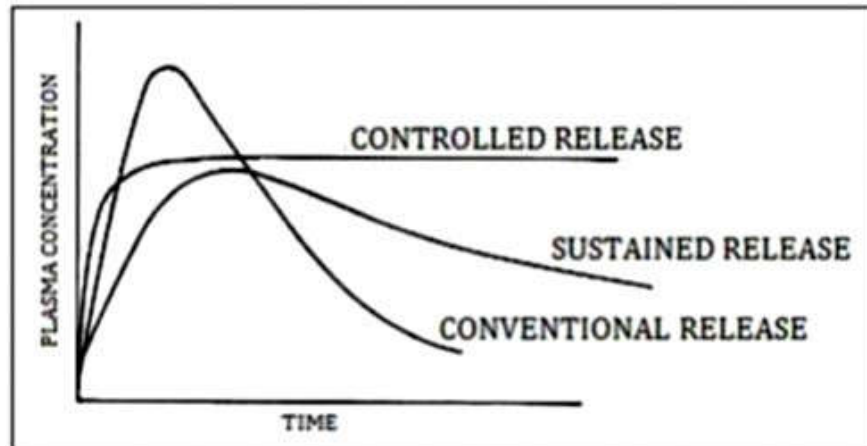
شکل 4- نحوه آزادسازی دارو با استفاده از مکانیزم آزادسازی پایدار و سیستم‌های رایج آزادسازی سریع.

مشابه سیستم‌های مبتنی بر آزادسازی پایدار، در سیستم‌های مبتنی بر آزادسازی کنترل شده، داروها می‌توانند در مدت زمان طولانی آزاد شوند، اما دارو در غلظت بیشینه و درمانی خود، مدت زمان طولانی‌تر و به صورت ثابت‌تر و با نوسان کمتری نسبت به سیستم‌های مبتنی بر آزادسازی پایدار باقی می‌ماند (شکل 5). این امر موجب می‌شود که در مصرف داروهایی مانند داروهای فشار خون که به طور مزمن استفاده می‌شوند، غلظت دارو ثابت‌تر بماند و از نظر درمانی شرایط بهینه‌تری فراهم شود.



شکل 5- آزادسازی داروها مبتنی بر مکانیزم آزادسازی کنترل شده.

شکل 6 میزان آزادسازی دارو را برای سیستم‌های دارورسانی رایج، سیستم‌های مبتنی بر آزادسازی پایدار و آزادسازی کنترل شده با گذشت زمان را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود آزادسازی تغییر یافته توانسته است غلظت دارو را در زمان بیشتری ثابت نگه دارد.



شکل 6- مقایسه میزان آزادسازی دارو برای سیستم‌های دارورسانی رایج، و سیستم‌های مبتنی بر آزادسازی پایدار و کنترل شده.

### 3-3- نمونه تجاری سیستم‌های دارورسانی هدفمند

در این بخش به معرفی برخی از مهم‌ترین نمونه‌های تجاری سیستم‌های دارورسانی هدفمند می‌پردازیم.

#### سیستم Ocuser

سیستم دارورسانی Ocuser، یک سیستم چشمی برای رساندن داروی پیلوکارپین به چشم جهت درمان آب سیاه است که دارو را تا مدت 7 روز آزاد کرده و مشکل تکرار کردن دوز را برای بیمار رفع می‌نماید (شکل 7).



شکل 7- سیستم Ocuser، یک سیستم چشمی برای درمان آب سیاه

### سیستم دارورسانی Transderm-nitro/nitro dur

سیستم دارورسانی Transderm-nitro/nitro dur یک سیستم انتقال پوستی است که داروی نیتروگلیسرین را برای درمان آنژین به صورت کنترل شده آزاد می‌کند (شکل 8) [3 2].



شکل 8- سیستم دارورسانی [3]. Transderm-nitro/nitro dur

### بحث و نتیجه‌گیری

حضور داروی فعال به تنهایی نمی‌تواند تضمین کننده دارورسانی موثر در بدن بیمار باشد. بدین منظور لازم است که یک سیستم انتقال داروی موثر و کارآمد، داروی فعال را به موضع مورد نظر انتقال دهد به طوری که دارو در زمان و محل خاصی شروع به اثربخشی نماید. سیستم‌های قدیمی دارورسانی کمتر می‌توانستند این اهداف را برآورده نمایند. در نتیجه، استفاده از سیستم‌های نوین با ویژگی‌های بهینه دارورسانی روز به روز در حال گسترش هستند.

منابع و مراجع

Jain, K. K. "Drug Delivery Systems" USA: Humana Press, (2008).

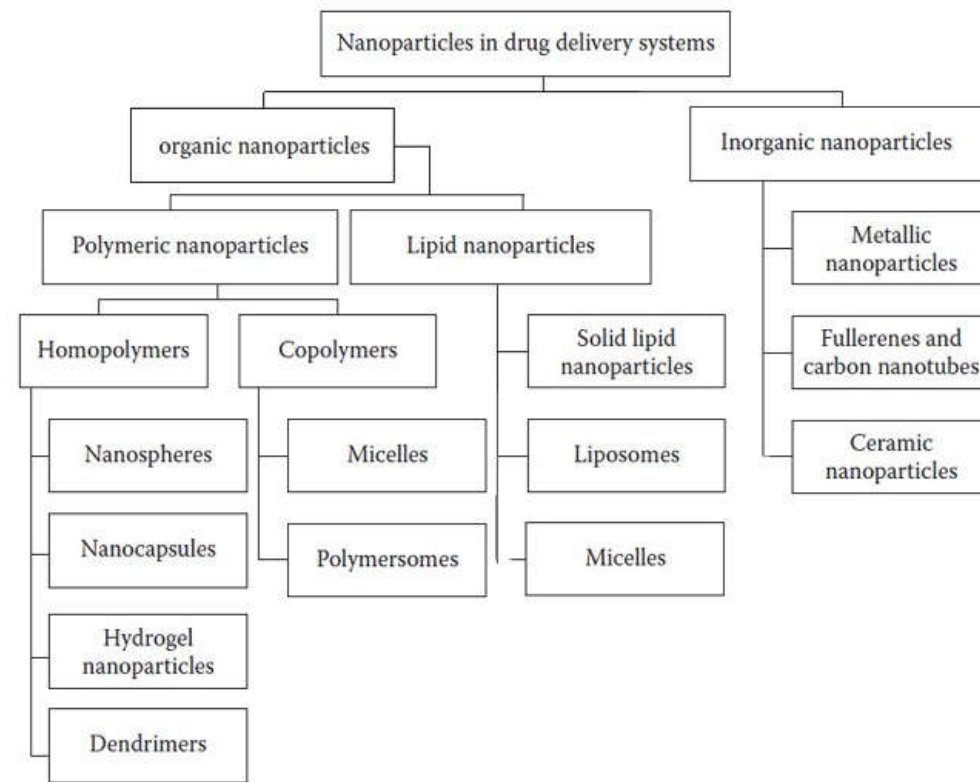
Saltzman, W. M. "Drug Delivery Engineering Principles for Drug Therapy" USA: OXFORD Press, (2001).

Perrie, Y., Rades, T. "FASTtrack: Pharmaceuticals-Drug Delivery and Targeting" USA: Pharmaceutical Press, (2010)

سیستم‌های انتقال دارو (drug delivery systems, DDS) برای بهبود خواص دارویی و درمانی برخی از داروها توسعه یافته‌اند و غالباً به صورت یک مخزن، دارو را درون خود جای می‌دهند. این سیستم‌ها دارو را به مقدار معین و در محل خاص، آزاد نموده و رهایش و توزیع آن را در بدن کنترل می‌کنند. نانوذرات به‌طور گسترده در دارورسانی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در سال‌های اخیر، توجه زیادی به سنتز نانوساختارها و استفاده از آنها به عنوان حامل برای دارورسانی شده است، چرا که این ساختارها چندین مزیت اصلی دارند: (الف) کنترل و کاهش نرخ رهایش دارو، (ب) حفاظت از مولکول‌های دارو، (ج) داشتن سایز کوچک‌تر از سلول، (د) قابلیت عبور از موانع زیستی جهت تحویل دارو به محل هدف، (ه) افزایش ماندگاری دارو در جریان خون، (ک) دارورسانی هدفمند، و (م) زیست‌سازگاری. این ویژگی‌ها موجب افزایش بازده درمانی داروها می‌شوند. در نیم قرن اخیر، پیشرفت‌های زیادی در علوم پلیمر، شیمی، زیست‌شناسی، مکانیک، و فیزیک حاصل شده است که از این رهگذر، انواع گسترده‌ای از نانوحامل‌ها با خصوصیات منحصربه‌فرد و کارایی مختلف، برای کاربردهای زیست‌پزشکی معرفی شده‌اند.

## 2- تقسیم‌بندی نانوحامل‌های دارویی

به طور کلی، می‌توان حامل‌های دارویی را به دو دسته کلی «حامل‌های آلی» یا **organic** و «حامل‌های غیر آلی» یا **inorganic** طبقه‌بندی کرد. هر کدام از این دسته‌ها به زیرشاخه‌های کوچک‌تری تقسیم‌بندی می‌شوند (شکل 1 را ببینید) [3و2].



شکل 1- فلوچارت انواع نانوحامل‌های مورد استفاده در صنعت دارورسانی هدفمند

### 1-2-2- نانوحامل‌های غیر آلی

#### • نانوذرات سرامیکی

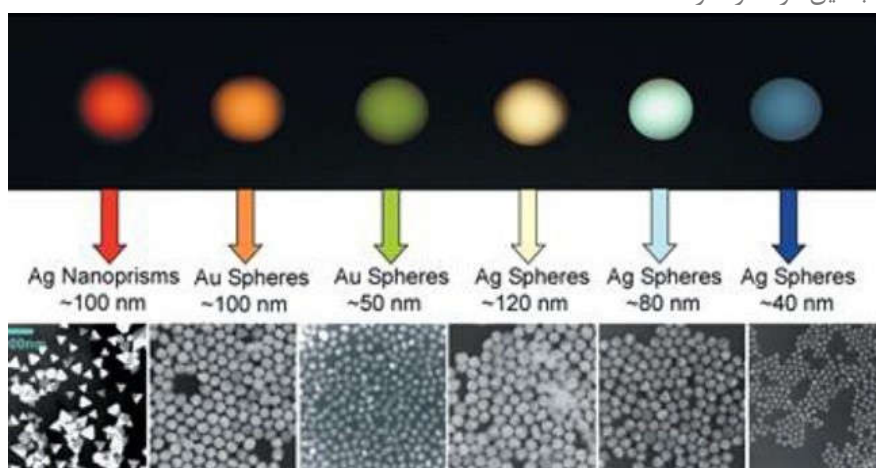
نانوذرات سرامیکی غالباً از مواد غیر آلی مانند سیلیکا و آلومینا تهیه می‌شوند. البته این ذرات به این دو ماده محدود نمی‌شوند و اکسیدهای فلزی دیگر (مانند اکسید آهن، اکسید نقره، و سولفیدهای فلزی) نیز در ساخت آنها در ابعاد و اشکال گوناگون مورد استفاده قرار می‌گیرند. این ذرات می‌توانند متخلخل باشند و مخازنی را برای بارگذاری داروها (loading) و جلوگیری از تخریب آنها فراهم کنند. سیلیکا و سیلیکای متخلخل، پرکاربردترین این دسته از ترکیبات هستند و نمونه مشهور تجاری آن با نام MCM-



41 در بازار به فروش می‌رسد. با توجه به سنتز آسان و امکان تغییرات سطحی بسیار بر روی این ذرات، مواد سرامیکی حامل‌های جذابی برای دارورسانی به شمار می‌روند

### • نانوذرات فلزی

نانوذرات فلزی در دارورسانی، تشخیص بیماری‌ها و تهیه حسگرهای زیستی کاربرد زیادی دارد. تاکنون طیف گسترده‌ای از ذرات فلزی تولید و مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند، اما طلا و نقره پرکاربردترین آنها هستند. می‌توان این ذرات را در اندازه‌ها و اشکال مختلف و با توزیع اندازه ذره‌ای باریک (narrow particle size distribution) تولید کرد. یکی از ویژگی‌های منحصر به فرد این ذرات، تغییر رفتار نوری آنها با تغییر اندازه ذرات است. به بیان دیگر، نانوذرات با اندازه‌های مختلف، رنگ‌های متفاوتی را در طول موج‌های مرئی از خود نشان می‌دهند (شکل 2 را ببینید). از این ویژگی می‌توان در تشخیص بیماری‌ها و دارورسانی بهره برد و تشخیص و توزیع داروها را تسهیل کرد. اصلاح سطحی این ذرات بسیار آسان است و لیگاندهای مختلف مانند قندها، پپتیدها، پروتئین‌ها و DNA، قابلیت اتصال به این ذرات را دارند



شکل 2- نانوذرات طلا و نقره با اندازه و اشکال مختلف موجب ایجاد رنگ‌های متفاوت می‌شوند.

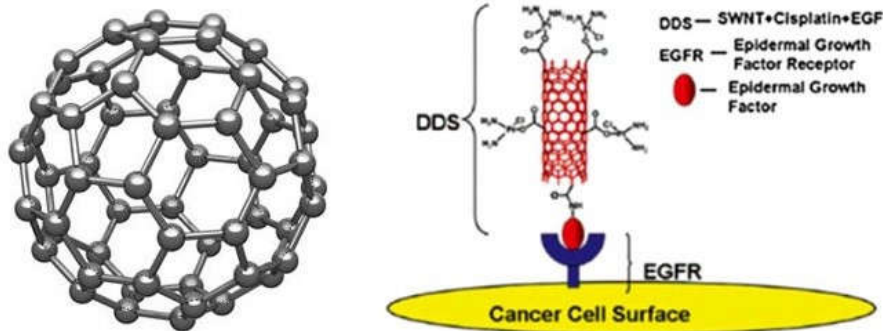
### • نانوذرات مغناطیسی

نانوذرات سوپرپارامغناطیس اکسید آهن یکی دیگر از مواد غیرآلی هستند که کاربرد گسترده‌ای در دارورسانی دارند و اغلب با روش‌های شیمیایی (مانند روش هم‌رسوبی) و زیستی (با کمک باکتری) سنتز می‌شوند. از مزایای مهم این ترکیبات می‌توان به اصلاح آسان سطح ذرات و اتصال مستقیم لیگاند به آن اشاره کرد. این ذرات به دلیل خاصیت سوپرپارامغناطیسی می‌توانند در «دارورسانی هدفمند با کمک میدان مغناطیسی» یا magnetically induced drug delivery مورد استفاده قرار گیرند. به بیان ساده‌تر، می‌توان نانوذرات مغناطیسی را پس از بارگذاری با دارو، به وسیله اعمال میدان مغناطیسی خارجی، به نقطه خاصی از بدن هدایت کرد و دارو را به محل مورد نظر تحویل داد. نانوذرات سوپرپارامغناطیس مگه‌میت ( $3\text{O}_2\gamma\text{-Fe}$ ) و مگنتیت ( $4\text{O}_3\text{Fe}$ ) عمده‌ترین نانوذرات مغناطیسی مورد استفاده در دارورسانی هستند. این ذرات معمولاً برای افزایش زیست‌سازگاری، با پلیمرهایی مانند دکستران یا کیتوزان عامل‌دار می‌شوند

### • نانوذرات کربنی

نانولوله‌های کربنی و فولرن‌ها دو دسته مهم از ترکیبات کربنی هستند که اخیراً در دارورسانی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. اندازه، شکل، و خصوصیات سطحی موجب شده تا این مواد قابلیت استفاده در دارورسانی را داشته باشند. نانولوله‌های کربنی تک‌جداره و فولرن‌های 60 کربنه (شکل 3 را ببینید) قطری در حدود 1 نانومتر دارند که نصف قطر یک ماریچ DNA است. این ذرات به دلیل اندازه کوچک خود به آسانی می‌توانند از عرض غشاها و سدهای بیولوژیکی عبور کنند و خود را به درون سلول برسانند. این ساختارها با دارا بودن سطح بالا، امکان مهندسی سطح را به راحتی فراهم می‌کنند. سطح این ذرات غالباً به منظور

افزایش زیست‌سازگاری و قابلیت حمل مواد مختلف دارویی، با گروه‌ها و ترکیبات گوناگون عامل‌دار می‌شود. می‌توان از این ذرات، به عنوان حامل برای حمل مولکول‌های زیستی مانند پروتئین، DNA و انواع داروها استفاده کرد. ترکیبات دارویی بر سطح یا درون این ساختارها بارگذاری می‌شوند. هدفمندسازی و انتقال همزمان دو یا چند ترکیب، از دیگر ویژگی‌های بارز این ذرات در دارورسانی هدفمند است



شکل 3- (چپ) ساختار فولرن 60 کربنه (C60)؛ (راست) شمایی از یک سیستم دارورسانی هدفمند بر پایه نانولوله کربنی تک‌دیواره

## 2-2- نانوحامل های آلی

### لیپوزوم

لیپوزوم برای اولین بار در سال 1961 توسط بنگام (Bangham) شناسایی شد. این وزیکول‌های دولایه، از یک بخش مایعی محبوس شده در یک غشای لیپیدی دولایه (غالباً از جنس فسفولیپیدهای طبیعی و یا سنتزی) تشکیل می‌شوند. ماهیت دوگانه‌دوستی (آمفی‌فیلیک)، زیست‌سازگاری، و سهولت انجام تغییرات سطحی، از جمله ویژگی‌های مهمی هستند که این ساختارها را به گزینه‌ای مناسب برای دارورسانی هدفمند تبدیل کرده‌اند. اولین فرمولاسیون لیپوزومی معرفی شده به بازار دارویی دنیا، یک لیپوزوم پگیله شده حاوی دوکسوروبیسین به نام Doxil® است (شکل 4 را ببینید). پگیله کردن یا PEGylation به معنی پوشاندن سطح نانوذرات با پلیمر پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) است. حضور پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) در سطح این لیپوزوم موجب افزایش نیمه عمر گردش داروی دوکسوروبیسین می‌شود



شکل 4- فرمولاسیون داروی داکسیل که در مقایسه با فرمولاسیون‌های رایج دوکسوروبیسین سمیت قلبی، تهوع و عوارض جانبی کمتری دارد

## نانوذرات لیپیدی جامد

نانوذرات لیپیدی جامد (solid lipid nanoparticles یا SLN) نمونه دیگری از نانوذرات لیپیدی هستند که از یک ماتریس لیپیدی جامد متشکل از تری گلیسیریدها، لیپیدها، اسیدهای چرب، استروئیدها و موم ها تشکیل شده‌اند و اندازه‌ای کمتر از 1 میکرومتر دارند. به منظور افزایش پایداری این ذرات لازم است در فرمولاسیون آنها، ترکیبات اصلاح کننده سطحی (surfactants) استفاده شود. از این نانوذرات می‌توان به منظور بارگذاری و حمل داروهایی با حلالیت بسیار کم در محیط آبی استفاده کرد و آنها را در مدت زمان مشخص آزاد، و با کمک روش‌های مختلف مانند روش‌های خوراکی و تزریقی به موضع مورد نظر رساند

## نانوذرات پلیمری

شاید نانوذرات پلیمری رایج‌ترین مواد در دارورسانی به شمار می‌روند. پلیمر به کار رفته در رهاسازی کنترل شده دارو می‌بایست زیست‌سازگار و غیرسمی بوده و ناخالصی‌های قابل نشت نداشته باشد. این ذرات از نظر فیزیکی نیز باید ساختار مناسبی داشته و نیمه عمر مورد نظر را دارا باشد. پلیمرهای به کار رفته در ساخت نانوذرات پلیمری می‌توانند سنتزی و یا طبیعی باشند. این ذرات غالباً از انواع پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر انتخاب می‌شوند. مزیت استفاده از نانوذرات پلیمری، پایداری بالای آنها و امکان تولید در مقیاس بالا است.

سیستم‌های وزیکولی (نانوکپسول‌ها) و سیستم‌های ماتریسی (نانوسفر یا Nanospheres) جزء نانوذرات پلیمری محسوب می‌شوند. در نانوکپسول‌ها، دارو در داخل حفره‌ای پلیمری محبوس می‌شود اما در نانوسفرها، دارو در ماتریس پلیمری پراکنده می‌شود در حقیقت، نانوسفرهای پلیمری، ساختارهای کروی یکنواخت و کوچکتر از اندازه یک میکرون هستند که از پلیمرهای غیرقابل تجزیه (non-biodegradable) یا تجزیه‌پذیر (biodegradable) ساخته می‌شوند. جزء پلیمری، در یک فاز آلی پراکنده می‌شود و سپس اتصال عرضی برقرار می‌کند تا ساختارهای کروی تشکیل شوند. می‌توان مولکول‌های دارو را در داخل یک نانوسفر توخالی به دام انداخت یا در ماتریس یک نانوسفر جامد گنجانند.

Abraxane® اولین نانوداروی پلیمری است که در سال 2005 توسط شرکت آمریکایی American Pharmaceutical Partners and American Bioscience به بازار دارویی دنیا معرفی شد. این دارو حاوی نانوذرات داروی پکلی تاکسول متصل شده به آلبومین است. این فرمولاسیون عاری از ترکیبی به نام chromophore-EL است که در فرمولاسیون‌های قبلی داروی پکلی تاکسول، به منظور افزایش حلالیت مورد استفاده قرار می‌گرفت. ترکیب کروموفور باعث ایجاد حساسیت‌های شدید در برخی از بیماران می‌شود. با این موفقیت اثبات شد که فناوری نانو می‌تواند محصولاتی را معرفی نماید که برخی از مشکلات علم فرمولاسیون را حل می‌کنند.

## مایسل‌های پلیمری

مایسل‌های پلیمری، ماکرومولکول‌های خودآرایی هستند که از بلاک کوپلیمرها (block copolymers) و با پیوندهای غیرکووالانسی تشکیل می‌شوند. مایسل‌های بلاک کوپلیمری، ساختار هسته-پوسته (core-shell) دارند. ویژگی‌های خاص مایسل‌ها مانند غلظت بحرانی تشکیل مایسل (critical micellization concentration یا CMC)، عدد تجمع (aggregation number)، اندازه، و شکل ساختار نهایی آنها، به ساختار و طول زنجیره‌های پلیمری در بلاک کوپلیمر بستگی دارد. مایسل‌های پلیمری معمولاً CMC پایینی دارند که این امر بر توانایی آنها در افزایش حلالیت داروهای بارگذاری شده در آنها و افزایش پایداری مایسل موثر است مایسل‌ها با توجه به ظرفیت بالای بارگذاری دارو، پایداری در شرایط فیزیولوژیکی، سرعت انحلال کمتر، تجمع بیشتر دارو در محل اثر، و توانایی تغییرات سطحی، در دارورسانی هدفمند، کاربردهای گسترده‌ای دارند. برای نمونه، مایسل پلیمری NK911 (حاوی داروی دوکسوروبیسین) و مایسل NK105 (حاوی داروی پکلی تاکسول)، در فازهای نهایی مطالعات بالینی برای ورود به بازار دارویی دنیا قرار دارند.

## دندریمرها

دندریمرها ماکرومولکول‌های سنتزی و شاخه‌داری هستند که ساختاری شبیه درخت با اندازه و شکل مشخص دارند. تابع توزیع اندازه ذرات در این ساختارها، بسیار باریک (monodispersed) بوده و می‌توان سطح آنها را با واکنش‌های شیمیایی یا فیزیکی به راحتی تغییر داد و مولکول‌های دارو را چه به صورت پراکنده‌سازی در سطح ساختار و چه کپسوله کردن در داخل آن، با دندریمر همراه نمود. دندریمرهای موجود در دارورسانی غالباً از پلیمرهایی مانند پلی‌آمید آمین، پلی‌(گلوتامیک اسید)، پلی‌اتیلن آمین، پلی‌پروپیلن آمین، و پلی‌اتیلن گلیکول تهیه می‌شوند. در دهه 70 میلادی، ووگل و تومالیا اولین افرادی بودند که به سنتز دندریمرها پرداختند و با قرار دادن مونومرها در امتداد یکدیگر، به ساختارهای درختسان دست یافتند. Vivagel® اولین سیستم مبتنی بر نانوذرات دندریمری است که وارد بازار دارویی شده است (شکل 5)



شکل 5- تصویری از محصول Vivagel® که یک ضد ویروس موضعی برای جلوگیری از انتقال ویروس ایدز و هرپس (herpes) است. با توجه به ساختار دندریمری، این محصول مانع از اتصال ویروس به بدن میزبان می‌شود

## پلیمرزومها

پلیمرزومها (Polymersome) از کوپلیمرهای دوگانه‌دوست ساخته می‌شوند که در آب، ساختارهای دولایه و سه‌لایه تشکیل می‌دهند. این ساختارها در مقایسه با لیپوزومها (دارای ساختار وزیکول مانند از جنس فسفولیپید)، نفوذ کمتری به سلول دارند. هرچه بخش آبگریز کوپلیمر بلندتر باشد، این خاصیت بیشتر خود را نشان می‌دهد. این مزیت می‌تواند در کاهش سرعت آزادسازی دارو موثر باشد. این ساختارها پایداری مکانیکی و زیستی بیشتری در مقایسه با لیپوزومها دارند زیرا تداخلات وزیکول و ماکروفاژ در این دسته از ساختارها کمتر بوده و محافظت بیشتری از دارو به عمل می‌آید. با وجود تمام مزایای ذکر شده، هنوز از این ساختار، فرمولاسیونی در بازار دارویی وجود ندارد.

## • نانوذرات هیدروژل

نانوذرات هیدروژل، ساختارهای سه‌بعدی پلیمری هستند که برای کپسوله کردن و انتقال داروها مورد استفاده قرار می‌گیرند. این ساختارها در آب یا محیط، متورم شده و حجم زیادی از این مایعات را به درون خود هدایت می‌کنند. هیدروژل‌های پاسخگو به محرک (Stimulus-responsive hydrogels) نیز وجود دارند که تغییرات محیطی مانند تغییر دما و pH، سبب آزادسازی دارو از آنها می‌شود. این سیستم‌ها برای انتقال DNA و پروتئین، ترمیم زخم، ساخت حسگرهای زیستی، و مهندسی بافت مورد استفاده قرار می‌گیرند

### 3- آینده تحقیقات

در حال حاضر، بیشتر توجه پژوهشگران بر روی نانوذرات هیبرید آلی-غیر آلی متمرکز شده است تا بتوانند ویژگی‌های بهتری از نانوذرات را شناسایی و معرفی کنند. برای نمونه، با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد نانوذرات سوپرپارامغناطیس در دارورسانی، تغییرات سطحی این ذرات و هیبرید کردن آنها با یکی از سیستم‌های نامبرده مانند پلیمرها می‌تواند از اکسید شدن نانوذرات جلوگیری نماید. از طرف دیگر، خود پلیمر با تغییر ساختار می‌تواند به افزایش هدفمندی در دارورسانی کمک کند. علاوه بر ساخت ذرات هیبریدی، ایجاد ساختارهایی با عملکرد چندگانه (multifunctional) نیز از اهداف پیش رو در حوزه‌های پژوهشی به شمار می‌رود. برای نمونه، اگر بتوان بر روی یک نانوذره سوپرپارامغناطیسی، پلیمر منحصر به فردی را هیبرید کرد و سپس بر روی آن، آنتی بادی و یا گیرنده خاصی را نشانند، می‌توان به طور موفقیت‌آمیزی حساسیت و اختصاصی بودن (selectivity) سیستم را بهبود داد و از عوارض دارو به شدت کاست. همچنین توزیع این ذرات در بدن با روش تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI) قابل ردیابی خواهد بود.

### 4- انواع دارورسانی توسط نانوحامل‌ها

تا این بخش، به معرفی نانوحامل‌های دارویی پرداخته شد. تمام تلاش‌های انجام شده در ساخت حامل‌های مختلف با این هدف انجام می‌شود که دارو به صورت هدفمند و اختصاصی به محل اثر خود برسد. در این بخش، به نحوه دارورسانی توسط نانوذرات پرداخته خواهد شد.

به طور کلی، نانوذرات به دو روش فعال (active targeting) و غیرفعال (passive targeting) عمل دارورسانی را انجام می‌دهند. در روش غیرفعال، سیستم به کمک شرایط فیزیکی-آناتومیکی به محل هدف می‌رسد. نانوذراتی با اندازه کوچکتر از 100 نانومتر به راحتی از مویرگ‌های سیستم رتیکولوندوتلیال عبور می‌کنند و به ماکروفاژهای کبدی و طحال می‌رسند و توسط آنها بلعیده می‌شوند. با اطلاع از این ویژگی می‌توان برای درمان بیماری‌های کبد و طحال اقدام نمود؛ به این صورت که ابتدا دارو وارد ماکروفاژ شده و با تجمع درون آن، اثربخشی خود را اعمال می‌کند و سپس این ماکروفاژها می‌توانند به عنوان سیستم دفاعی بدن، در جهت درمان بیماری‌های کبد و طحال به کار گرفته شوند. نمونه دیگر از این شرایط، نفوذپذیری عروقی مرتبط با سیستم ناقص لنفی و عروقی در تومورهای سرطانی است. به این معنی که داروها بعد از خروج از سیستم گردش خون و ورود به نواحی آلوده شده با تومور، به علت نقص در سیستم لنفی، کمتر از موضع خارج شده و در نتیجه در آنجا تجمع یافته و مدت بیشتری می‌توانند اثر درمانی خود را اعمال کنند. از لیپوزوم و ذرات پلیمری و مایسلی به خوبی در این روش به منظور دارورسانی بافتی استفاده می‌شود. به علاوه، شرایط محیطی بافت‌های سرطانی نیز با سایر بافت‌ها متفاوت است. در بافت سرطانی، غالباً دما کمی بیشتر از بافت‌های اطراف (معمولاً بیشتر از 40 درجه) و pH نیز کمی پایین‌تر (حدود 4/5) است. با استفاده از این ویژگی نیز می‌توان به منظور افزایش بازده، دارورسانی غیر فعال حساس به pH و دما انجام داد. روش دارورسانی فعال در مقایسه با دارورسانی غیرفعال، امکان انتقال اختصاصی‌تر داروها به بافت و سلول وجود دارد. با کاتژوگه کردن (conjugate یا مزدوج کردن) حامل با ترکیبات هدف‌گیر (لیگاندهای هدفگیر) نظیر آنتی‌بادی‌ها می‌توان به این هدف نائل آمد. این تغییرات بر روی اکثر نانوحامل‌ها قابل انجام است و این موضوع طی سال‌های اخیر به شدت مورد توجه و مطالعه قرار گرفته است.

## بحث و نتیجه گیری

با توسعه فناوری نانو و ورود آن به سایر علوم و اثرپذیری آن از علوم دیگر، سنتز انواع نانوذرات با ساختارهای مختلف و مواد تشکیل دهنده متفاوت امکان پذیر شده است. هر کدام از این مواد، نقاط قوت و ضعف خاص خود را دارند و توانسته اند گامی موثر در بهبود عملکرد ذرات بر جای بگذارند. دارورسانی هدفمند از جمله پرکاربردترین زمینه‌هایی است که نانوذرات توانسته‌اند در قالب سیستم‌های مختلف مانند حامل‌های پلیمری، لیپیدی، فلزی، سرامیکی و غیره سهمی بزرگ در بهبود دارورسانی برای انواع بیماری‌ها به ویژه بیماری‌های صعب‌العلاج نظیر سرطان داشته باشند.

منابع و مراجع

- Benita, S. "Microencapsulation Methods and Industrial Applications", USA: CRC Press, (2006).  
Villiers, M. M., Aramwit, P., Kwon, G. S. "Nanotechnology in Drug Delivery", USA: AAPS Press, (2009).  
Arias, J. L. "Nanotechnology and Drug Delivery, Volume One: Nanoplatfoms in Drug Delivery", USA: CRC Press, (2014).  
Mishra, k. "Nanomedicine for Drug Delivery and Therapeutics", USA: Wiley, (2013).  
Hill, Ryan T., and Ashutosh Chilkoti. "Surface patterning." In Biomaterials Science, pp. 276-301. Academic Press, 2013.

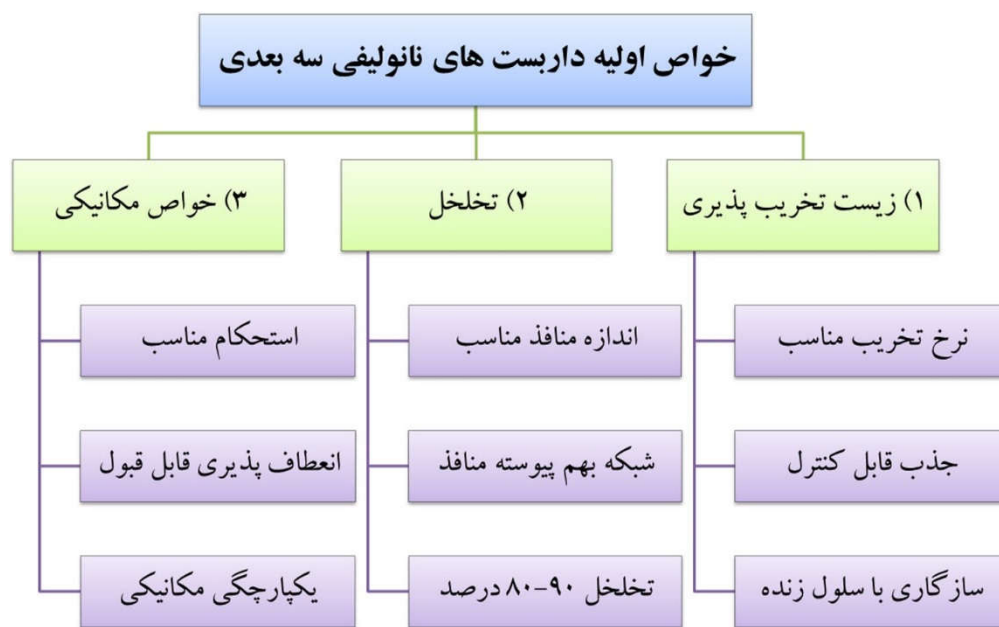
در دو دهه اخیر، دانش زیست‌پزشکی از رشد چشمگیری برخوردار بوده است. شاید دلیل این رشد را بتوان در سیر تاریخی تکامل علم پزشکی جستجو کرد. در عصر حاضر، پیوند اعضا از یک فرد به فرد دیگر، فراوان‌ترین نوع جراحی ترمیمی محسوب می‌شود. اما این روش در کنار موفقیت‌های گسترده در حوزه‌های درمانی می‌تواند منجر به مشکلاتی مانند پس زدن پیوند توسط فرد پذیرنده عضو، عفونت در سطح تماس با بافت گیرنده، و ایجاد ناهنجاری‌های بیولوژیکی ناشی از پیوند شود. لذا مهندسی بافت به عنوان راه حلی مناسب برای رفع این مشکلات و مسائل ناشی از پیوند بافت توسعه یافته است. در این روش، بافت زنده و فعال مورد نظر، با استفاده از سلول‌های زنده ساخته می‌شود. این داربست‌ها می‌توانند طبیعی، سنتزی و یا ترکیبی از هر دو باشند. سلول‌های مورد استفاده می‌توانند پس از پیوند داربست به بخش آسیب دیده، به طور مستقیم به داخل آنها مهاجرت کنند یا قبل از پیوند و در محیط آزمایشگاهی در درون داربست قرار گیرند و پیوند انجام شود. در مهندسی بافت، پس از حذف بافت آسیب دیده، سلول‌های مورد نیاز برای ترمیم، در داخل یک ساختار از پیش ساخته شده و مناسب برای رشد و نمو سلول‌ها، در محل مورد نظر قرار داده می‌شوند. در بافت‌های نرم بدن، داربست تخریب و بافت جدید جایگزین آن می‌شود، اما در بافت‌های سخت می‌توان از موادی استفاده کرد که تخریب پذیر نباشند علم زیست‌پزشکی در حال حاضر نیاز به استفاده از داربست‌های سه بعدی نانو ساختار دارد. از این رو، نانوالیاف حاصل از فرآیند الکتروریسی به دلیل ساختار سه بعدی، اندازه کوچکتر از میکرون، سطح ویژه بالا، ساختار متخلخل، انعطاف‌پذیری و خواص مکانیکی مطلوب توانسته‌اند به عنوان یک ماده منحصر به فرد در کاربردهای زیست‌پزشکی مطرح شوند. در ادامه، به معرفی برخی از مهم‌ترین مواد مورد استفاده برای ساخت نانوالیاف پرداخته خواهد شد.

## 2- داربست‌های نانولیفی

اکثر بافت‌های بدن موجودات زنده را ساختارهای نانولیفی از جنس پروتئین‌ها تشکیل می‌دهند. برای مثال استخوان، عاج، دندان، غضروف و پوست از جمله این بافت‌ها هستند. یکی از مسائل مهم در زیست‌پزشکی، ایجاد چارچوب سه بعدی مناسب و سازگار برای رشد سلول‌ها به منظور ترمیم و جایگزینی بافت‌ها است. در سال‌های اخیر، توجه زیادی به ساخت چنین الگوهایی به وسیله نانوالیاف الکتروریسی شده از جنس پلیمرهای زیست‌سازگار (biopolymers) شده است. چنین چارچوب‌هایی در زیست‌پزشکی به عنوان داربست نانولیفی شناخته می‌شوند. داربست‌های نانولیفی باید علاوه بر فراهم‌سازی یک محیط سه بعدی برای اتصال و تکثیر سلول‌ها، زمینه رشد و تبدیل آنها به یک بافت پیچیده را فراهم کنند. داربست‌های نانولیفی باید دارای یک سری خواص اولیه باشند که در شکل 1 فهرست شده‌اند. در واقع، یک داربست نانولیفی باید قابلیت سازگاری با سلول‌های زنده را داشته باشد تا



سلول‌ها بتوانند جذب آن شده و تکثیر شوند. داربست‌های نانولیفی باید از تخلخل مناسبی برخوردار باشند تا سلول‌ها بتوانند فعالیت‌های زیستی مناسبی از خود نشان دهند. داربست‌های نانولیفی جانسین مناسبی برای ماتریس‌های خارج سلولی طبیعی در بدن هستند معمولاً پس از ساخت بستر مناسب و ایجاد سطوح فعال برای اتصال، رشد و تکثیر سلول‌ها، تعدادی سلول بر روی بستر قرار داده می‌شود. این بستر پس از انجام آزمایشات زیست‌سازگاری، در مجاورت بافت آسیب دیده در داخل بدن کشت داده می‌شود. در نهایت، بافت آسیب دیده پس از رشد و تکثیر سلول‌ها و ایجاد ماتریس خارج سلولی در محل و ایجاد پیوند با بافت‌های مجاور بستر، با گذشت زمان ترمیم می‌شود. مطالعات انجام شده بر روی رشد سلول‌ها در بسترهای لیفی نشان می‌دهند که لایه نانولیفی علاوه بر فراهم‌سازی شرایط فیزیکی مناسب برای تکثیر سلولی، موجب بهبود و ارتقای بافت‌های کناری در بدن می‌شود و دلیل آن، مشخصات توپولوژیکی خود بستر است. لایه نانولیفی با داشتن نسبت سطح به حجم و درصد تخلخل بسیار بالا، رشد سلول‌ها را تسریع می‌کند و موجب بهبود و تقویت رشد بافت می‌شود.



شکل 1- خواص بنیادین داربست‌های نانولیفی.

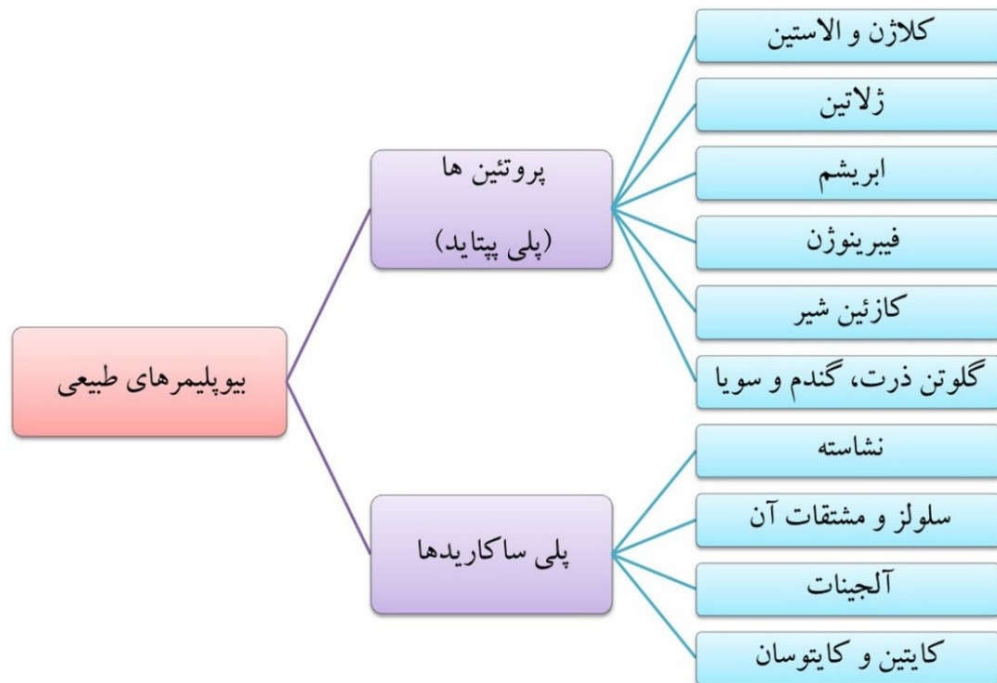
### 3- مواد مورد استفاده در ساخت داربست‌های نانولیفی

مواد زیست‌سازگاری که برای تهیه داربست‌های نانولیفی مورد استفاده قرار می‌گیرند، به 4 دسته کلی زیر تقسیم می‌شوند: (الف) بیوپلیمرهای طبیعی، (ب) بیوپلیمرهای مصنوعی، (ج) سرامیک‌ها، و (د) هیدروژل‌ها. در ادامه به معرفی هر کدام از این مواد پرداخته می‌شود.

#### 3-1- بیوپلیمرهای طبیعی

بیوپلیمرهای طبیعی (natural biopolymers) به دو دسته کلی پلی‌ساکاریدها (حاوی مقادیر بسیار بالای گروه‌های هیدروکسیل) و پروتئین‌ها (با گروه‌های آمیدی) تقسیم می‌شوند. شکل 2 دسته‌بندی کاملی از بیوپلیمرهای طبیعی را نشان می‌دهد. تاکنون بسیاری از بیوپلیمرهای طبیعی مانند ژلاتین، آلجینات، سلولز و نشاسته، به صورت موفقیت‌آمیز الکترورسی شده‌اند. بیوپلیمرهای طبیعی توانایی بالایی در تحمل بارهای مکانیکی (load bearing) دارند و به دلیل اهمیت عملکردشان در انتقال نیرو و حفظ تعادل حیاتی در یک اورگانیزم، از اهمیت بسیاری برخوردار هستند. این دسته از پلیمرها زیست‌سازگاری را افزایش می‌دهند و بسیار شبیه به ماکرومولکول‌های موجود در بدن انسان هستند. عیب اصلی این مواد، خواص مکانیکی نامطلوب آنها است. با این وجود، تنها برخی از بیوپلیمرهای طبیعی شامل کلاژن، الاستین، فیبرینوژن، ابریشم، کیتین و کیتوسان، قابلیت

استفاده به عنوان داربست‌های نانولیفی با خواص مکانیکی مطلوب را دارند. محدودیت‌های موجود در تهیه و خواص مکانیکی نامناسب بیوپلیمرهای طبیعی، پژوهشگران را به سمت استفاده از بیوپلیمرهای مصنوعی هدایت کرده است



شکل 2. انواع بیوپلیمر طبیعی.

### 3-2- بیوپلیمرهای مصنوعی

ساختار شیمیایی منظم و یکنواخت پلیمرهای مصنوعی، یکی از مزایای این مواد در ساخت داربست‌های نانولیفی به شمار می‌رود. از آنجایی که اغلب پلیمرهای مصنوعی زیست‌تخریب‌پذیر نیستند، استفاده از پلیمرهای مصنوعی در داربست‌های نانولیفی با محدودیت‌هایی مواجه است. پلیمرهای مصنوعی مورد استفاده در داربست‌های نانولیفی باید دارای سه شرط اصلی زیر باشند: (1) غیرسمی، (2) خواص مکانیکی بالا، و (3) تخریب‌پذیری قابل کنترل. در بین بیوپلیمرهای مصنوعی فقط بیوپلی استرها این ویژگی‌ها را دارند. هنگامی که از پلیمرهای مصنوعی در داربست‌های نانولیفی استفاده می‌شود، دمای تبدیل شیشه‌ای شدن ( $T_g$ ) و دمای ذوب ( $T_m$ ) پلیمر بسیار حائز اهمیت است. اگر دمای تبدیل شیشه‌ای شدن پلیمر نزدیک دمای بدن ( $37^\circ\text{C}$ ) باشد، پلیمر تخریب می‌شود. در صورتی که دمای تبدیل شیشه‌ای شدن پلیمر بسیار بالاتر از این دما باشد، پلیمر تخریب نمی‌شود. از دیدگاه عملیاتی، اگر دمای ذوب پلیمر نزدیک دمای بدن باشد، به دلیل نداشتن ثبات و یکپارچگی مکانیکی قابل استفاده نیست. بنابراین داربست‌های زیست‌تخریب‌پذیر الکترورسی شده عمدتاً بر پایه پلیمرهای پلی‌کاپرولاکتون (PCL)، پلی‌لاکتید (PLA)، پلی‌گلایکولیک اسید (PGA) یا کوپلیمرهای تهیه شده از آنها هستند

### 3-3- بیوسرامیک‌ها

بیوسرامیک‌ها مواد غیرآلی حاوی کربن و سیلیکون هستند و عموماً به شکل اکسیدهای سرامیکی وجود دارند. این مواد به دلیل زیست‌سازگاری بالا و شباهت به ترکیبات غیرآلی طبیعی در ساختار استخوان و دندان به طور گسترده استفاده می‌شوند. سرامیک‌ها ذاتاً شکننده‌اند و کاربرد آنها در داربست نانولیفی برای تحمل بارگذاری‌های مکانیکی (Loading) محدود است، زیرا آنها تحت بارهای فشاری نسبت به بارگذاری‌های کششی رفتار مکانیکی بهتری دارند.



#### 4-3- هیدروژل‌ها

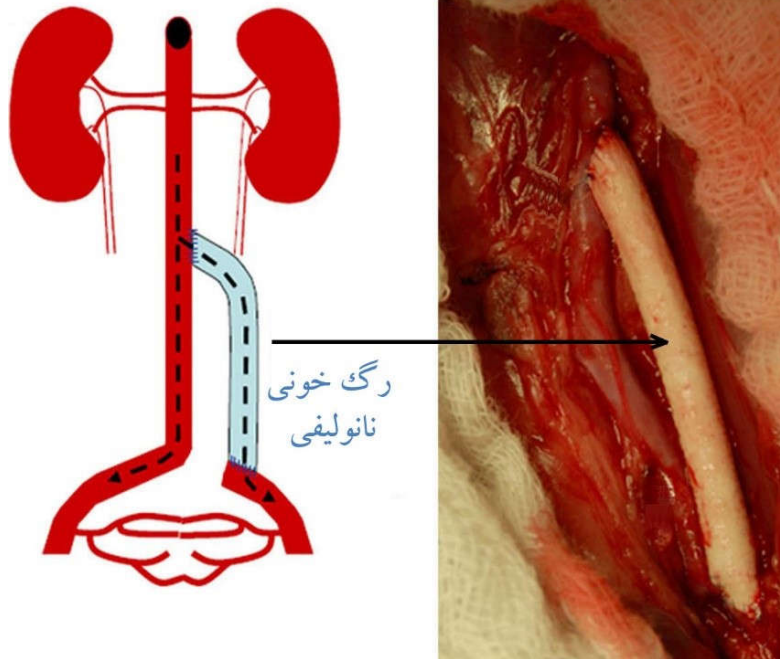
هیدروژل‌ها، پلیمرهای آبدوست با اتصالات عرضی هستند که زیست‌سازگاری بسیار خوبی از خود نشان می‌دهند. احتمال تشکیل لخته و تخریب بافت در این مواد بسیار پایین بوده و مشخصات فیزیکی آنها شبیه به بافت‌های نرم است. هیدروژل‌ها دارای نفوذپذیری بسیار بالای اکسیژن، مواد مغذی و دیگر متابولیت‌های قابل حل در آب هستند.

#### 4-4- انواع داربست‌های نانولیفی

همان‌طور که اشاره شد، کلیه بافت‌های بدن انسان از نظر بیولوژیکی شامل ساختارهایی از نانوالیاف هستند و بر اساس مطالعات انجام شده، داربست‌های نانولیفی با توجه به خواص فیزیکی و توپولوژیکی منحصر به فرد خود می‌توانند شرایط لازم برای تکثیر سلولی، بهبود و تقویت رشد بافت و ترمیم بافت‌های آسیب دیده بدن انسان را فراهم کنند. در این بخش، به معرفی حوزه‌های کاربردی نانوالیاف پلیمری الکترورسی شده با هدف ترمیم بافت‌های بدن پرداخته خواهد شد.

#### 4-1- رگ‌های خونی نانولیفی

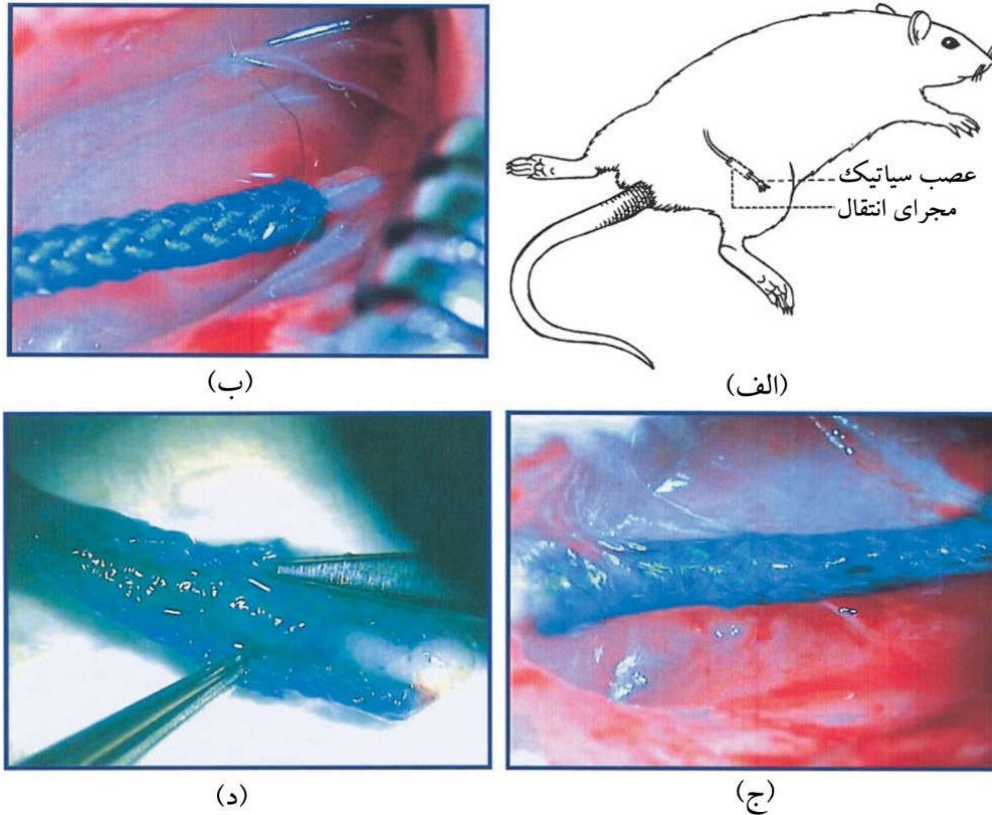
رگ‌های خونی (Blood Vessels) نقش بسیار مهمی در انتقال جریان خون از قلب به داخل بافت‌های بدن دارند. در حال حاضر، به دلیل اینکه اندام‌های مصنوعی یا بافت‌هایی به ظرافت رگ‌های مصنوعی وجود ندارند، پزشکان مجبورند از بدن بیمار، رگی را برداشته و به محل مورد نیاز پیوند بزنند. علاوه بر اینکه این عمل بسیار وقت‌گیر و پیچیده است، تعداد رگ‌های مناسب در بدن برای برقراری پیوند نیز بسیار محدود است. لذا تلاش‌های گسترده‌ای برای توسعه بافت‌هایی با خواص منحصر به فرد رگ در حال انجام است. رگ‌های خونی ساختار لوله‌ای شکل دارند و ترکیبی از الیاف پروتئینی آرایش‌یافته و سلول‌های یکپارچه شامل سلول‌های ظریف ماهیچه (Smooth Muscle Cells) و سلول‌های اندوتلیال (Endothelial Cells) و سه لایه روزنه‌دار مجزا از جنس الیاف کلاژن و الاستین هستند. آرایش شعاعی فیبریل‌های ماتریس فوق‌سلولی به موازات سلول‌های جهت‌دار ماهیچه‌ای، استحکام لازم و قابل قبولی را به وجود می‌آورند. رگ‌های خونی به لحاظ اندازه فیزیکی، خواص مکانیکی و بیوشیمیایی بر اساس محل و وظیفه خاصی که دارند، با یکدیگر متفاوت هستند تهیه بافت رگ مصنوعی و جایگزین کردن آن با بخش‌های آسیب‌دیده کار بسیار دشواری است؛ زیرا ممکن است سیستم ایمنی بدن، آن را به عنوان یک جسم خارجی پس بزند. در برخی از موارد نیز ممکن است لخته شدن موجب اختلال پیوند عروقی شود. لخته شدن معمولاً حاصل تکثیر سلول‌های ظریف ماهیچه است و می‌تواند مجاری خون را مسدود کرده و در جریان خون اختلال به وجود آورد. خاستگاه لخته شدن، شکل‌گیری لخته‌های متشکل از سلول‌های قرمز خون، لئوکیت‌ها و فیبرین است که می‌تواند موجب آسیب دیدن دیواره رگ‌های خونی شود. تاکنون تحقیقات گسترده‌ای بر روی جایگزین کردن رگ‌های خونی نازک (با قطر کمتر از 6 میلیمتر) و کشت سلول‌های اندوتلیال روی لایه‌های نانوالیاف الکترورسی شده انجام شده است. ساختمان رگ‌های مصنوعی می‌تواند از بافت‌های کلاژنی یا بافت‌های زیست‌تخریب‌پذیر ساخته شود. بافت‌های تهیه شده از کلاژن طبیعی، خواص مکانیکی ضعیفی دارند. اکثر ماتریس‌های خارج سلولی طبیعی و ساختار کلی بافت‌های بدن، به ترتیب از نانوالیاف کلاژن با آرایش اتفاقی، و الیاف پلی‌کاپرولاکتون زیست‌تخریب‌پذیر تهیه می‌شوند. نانوالیاف پوشش داده شده با کلاژن، قابلیت اتصال‌پذیری سلول‌های اندوتلیال را افزایش می‌دهند. از سوی دیگر، استحکام کششی بافت‌های ساخته شده از نانوالیاف، با خواص مکانیکی سرخ‌رگ‌های بدن انسان برابری می‌کند. در حال حاضر، داربست نانولیفی کلاژن/پلی‌کاپرولاکتون با خواص مکانیکی نزدیک به رگ‌های خونی و بدون ایجاد سمیت سلولی، از مرحله آزمون‌های جانوری گذشته است و توانایی استفاده در آزمون‌های انسانی را دارد. در شکل 3 رگ خونی نانولیفی کلاژن/پلی‌کاپرولاکتون پیوندی به بدن خرگوش نشان داده شده است.



شکل 3- رگ خونی نانولیفی کلاژن/ پلی کاپرولاکتون کار گذاشته شده در بدن خرگوش.

#### 4-2- داربست نانولیفی برای ترمیم بافت‌های عصبی

ترمیم بافت عصبی به دلیل تأثیرگذاری مستقیم در رفتار انسان بسیار حائز اهمیت است. صدمه دیدن سیستم عصبی منجر به کاهش کنترل و ناتوانی شدید بدن می‌شود. در صورتی که ماتریس خارج سلولی به صورت مناسب سنتز شود، در فرآیند بازسازی و ترمیم اعصاب تأثیر بسزایی خواهد داشت. ماتریس‌های خارج سلولی سیستم عصبی از کلاژن‌های نوع I، II، III، IV و گلیکوپروتئین‌های نانوکلاژنی و گلیکوز و گلوکز آمینو گلیکوزان‌ها تشکیل می‌شوند. بنابراین یک روش مناسب برای تهیه و تولید بافت پلیمری لیفی جهت کاربرد در مهندسی بافت‌های عصبی، استفاده از نانوالیاف زیست سازگار است [10]. برای نمونه، از نانوالیاف زیست تخریب پذیر پلی (لاکتید-CO-گلیکولیک اسید) می‌توان در عصب سیاتیک استفاده کرد. شکل 4 تصاویر این داربست نانولیفی پیوند زده شده را نشان می‌دهد که پس از برقراری پیوند بین کانال هدایت کننده عصبی نانولیفی با عصب سیاتیک موش، اثری از جراحت باقی نمانده است. از سوی دیگر، امروزه از داربست‌های نانولیفی پلی کاپرولاکتون جهت دار و مخلوط پلی کاپرولاکتون و کلاژن، برای جایگزینی بافت‌های عصبی استفاده می‌شود. داربست‌های نانولیفی پلی کاپرولاکتون/کلاژن در مقایسه با پلی کاپرولاکتون خالص، مهاجرت سلولی و فرآیند تشکیل سلول‌های عصبی را بهبود می‌دهد.



شکل 4- (الف) شمایی از کانال هدایت عصبی در بدن موش، (ب) تصویر کانال عصب سیاتیک در هنگام پیوند، (ج) و (د) تصاویر کانال عصب سیاتیک یک هفته پس از پیوند

### 3-4- داربست نانولیفی در ترمیم بافت استخوان

استخوان طبیعی یک ماده کامپوزیتی است که از فاز آلی کلاژن و گلیکوپروتئین‌ها به عنوان بستر و فاز غیرآلی هیدروکسی آپاتیت با فرمول شیمیایی  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  به عنوان پرکننده تشکیل شده است. به بیان دقیق‌تر، کلاژن بیش از 90٪ بستر استخوان را در بر گرفته است و بیش از 95٪ این کلاژن، از جنس فیبریل‌های کلاژن نوع I به صورت نانوالیاف با قطر 50 نانومتر هستند. در واقع، استخوان نوعی غشای یکپارچه است که می‌تواند به عنوان مکانی مناسب برای ذخیره‌سازی کلسیم و فسفات بکار رود. هدف از پژوهش‌های انجام شده بر روی مواد زیستی مناسب جهت جایگزینی با استخوان، تهیه لایه‌های طبیعی یا سنتزی است که جایگزین غشاهای زنده بیمار می‌شوند. در مواد زیستی چسبندگی عامل بسیار مهمی است زیرا برای فعالیت‌های سلولی مانند رشد و تکثیر ضروری است. موادی که برای ترمیم استخوان به کار می‌روند معمولاً ترکیبی از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر با سرامیک‌های زیستی (bioceramics) هستند. تاکنون پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر مانند ابریشم، پلی کاپرولاکتون (PCL)، پلی لاکتیک اسید (PLA)، پلی گلایکولید (PGA) و پلی (لاکتیک-CO-گلایکولیک اسید (PLGA) که در نخ‌های بخیه قابل جذب، پیچ‌ها و صفحات نگهدارنده استخوان کاربرد دارند، به عنوان جایگزینی برای بافت استخوان مورد استفاده قرار گرفته‌اند. سرامیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر در جراحی‌های ارتوپدی به‌عنوان پرکننده در درمان شکستگی استخوان و در جراحی دندان برای پوشش قطعات فلزی جهت بهبود کاشت دندان به کار می‌روند. سرامیک‌های زیستی به دلیل استحکام بالای خود می‌توانند استحکام جزء پلیمری را همزمان با بهبود رشد سلول‌های استخوان‌ساز تقویت کنند. «نانوالیاف پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر کامپوزیتی شده با سرامیک زیستی» (bioceramic-reinforced biodegradable polymeric nanofibers) مانند پلی کاپرولاکتون/نانوذرات هیدروکسی آپاتیت، مناسب‌ترین ماده کامپوزیتی برای جایگزینی استخوان پیوندی به شمار می‌روند

#### 4-4- داربست نانولیفی برای ترمیم بافت غضروف

غضروف (cartilage) یک بافت متراکم همبند است که تا حدی انعطاف پذیر بوده و خاصیت برگشت پذیری دارد. غضروف دارای ماتریس پروتئینی درون سلولی تقویت شده و شبکه‌های سه بعدی از جنس فیبریل‌های کلاژن و الاستین است. تخریب بافت غضروف باعث اختلالات زیادی در انسان می‌شود. با بهره‌گیری از الکتروریسی می‌توان ماتریس‌ها و بافت‌های منحصر به فردی برای غشاهای غضروفی تولید کرد. داربست‌های نانولیفی برای ترمیم بافت غضروف باید چسبندگی سلولی، تکثیر، تمایز، مهاجرت، تخلخل، مقاومت کششی، فشاری و برشی بالایی داشته باشند. از این‌رو، برای بازسازی غضروف، فقط از داربست‌های نانولیفی متخلخل از جنس موادی مانند کیتوسان، مخلوط کیتوسان/پلی اتیلن اکسید، پلی گلایکولید (PGA)، پلی کاپرولاکتون (PCL)، پلی لاکتیک اسید (PLA)، کلاژن نوع II، اسید هالورونیک و آلجینات استفاده می‌شود.

#### 5- کاربردهای آرایشی بهداشتی نانوالیاف

ذرات یا مایعات موجود در ماسک‌های محافظتی پوست از قبیل پمادهای موضعی متداول ممکن است حین مصرف وارد نقاط حساسی از بدن مانند چشم و بینی شوند. بسیاری از این مواد به صورت اسپری مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای رفع این چالش می‌توان از مواد لیفی استفاده کرد. برای این منظور، از نانوالیاف پلیمری الکتروریسی شده حاوی هیدروژل‌ها به‌عنوان ماسک محافظ پوست برای درمان، ترمیم و پاکسازی پوست استفاده می‌شود. چنین ماسک‌هایی به دلیل منافذ بسیار ریز و سطح ویژه بسیار بالا، سرعت انتقال مواد به پوست و میزان مصرف آن را کنترل می‌کنند. همچنین به دلیل انعطاف پذیری لایه نانوالیاف، این ماسک‌ها می‌توانند به راحتی بر روی بخش‌های مختلف پوست قرار گیرند

#### نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر، تحقیقات بر روی کاربردهای نانوالیاف حاصل از فرآیند الکتروریسی، به دلیل ساختار خاص و منحصر به فرد این مواد روز به روز در حال افزایش است. کاربرد نانوالیاف در زیست‌پزشکی نیز به دلیل سطح ویژه بالا، امکان تولید ساختار سه بعدی و زیست سازگار، تخلخل بالا و خواص مکانیکی مطلوب بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از این‌رو، مقاله حاضر برخی از کاربردهای نانوالیاف در حوزه زیست‌پزشکی را معرفی و برخی از نمونه‌های کاربردی آنها برای جایگزینی با بافت استخوان، غضروف، بافت‌های عصبی و عروق خونی را مورد بحث و بررسی قرار داد

منابع و مراجع

- Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S. "A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites", *Composites Science and Technology*, Vol. 63, pp. 2223-2253, (2003)
- Pham, Q.P., Sharma, U., Mikos, A.G. "Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review", *Tissue Engineering*, Vol. 12, pp. 1197-1211, (2006)
- Jian, F., Tao, N.H., Tong, L., Gai, W.X. "Applications of Electrospun Nanofibers", *Chinese Science Bulletin*, Vol. 53, pp. 2265-2286, (2008)
- Schiffman, J.D., Schauer, C.L. "A Review: Electrospinning of Biopolymer Nanofibers and their Applications", *Polymer Reviews*, Vol. 48, pp. 317-352, (2008)
- Andrady, A.L. "Science and Technology of Polymer Nanofibers", 1st Edition, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, (2008)
- Vroman, I., Tighzert, L. "Biodegradable Polymers", *Materials*, Vol. 2, pp. 307-344, (2009)
- Dhandayuthapani, B., Yoshida, Y., Maekawa, T., Kumar, D.S. "Polymeric Scaffolds in Tissue Engineering Application: A Review", *International Journal of Polymer Science*, Vol. 2011, pp. 1-20, (2011)
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W.E., Lim, T.C., Ma, Z. "An Introduction to Electrospinning and Nanofibres", 1st Edition, Singapore: World Scientific Publishing Co, (2005)

Tillman, B.W., Yazdani, S.K., Lee, S.J., Geary, R.L., Atala, A., Yoo, J.J. "The in vivo Stability of Electrospun Polycaprolactone-Collagen Scaffolds in Vascular Reconstruction", *Biomaterials*, Vol. 30, pp. 583-588, (2009)

Venugopal, J., Ramakrishna, S. "Applications of Polymer Nanofibers in Biomedicine and Biotechnology", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 125, pp. 147-157, (2005)

Bini, T.B., Gao, S., Xu, X., Wang, S., Ramakrishna, S., Leong, K.W. "Peripheral Nerve Regeneration by Microbraided Poly (L-lactide-co-glycolide) Biodegradable Polymer Fibers", *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 68, pp. 286-295, (2004)

Nisbet, D.R., Forsythe, J.S., Shen, A., Finkelstein, D.I., Korne, M.K. "A Review of the Cellular Response on Electrospun Nanofibers for Tissue Engineering", *Journal of Biomaterials Applications*, Vol. 12, pp. 1-23, (2008)

کاربرد فناوری نانو در تکمیل خودتمیزشونده منسوجات

تولید سطوح خودتمیزشونده با دو روش ابرآبگریزی و تجزیه فوتوکاتالیستی آلودگی‌ها امکان‌پذیر است. اساس خودتمیزشوندگی فوتوکاتالیستی، تجزیه شیمیایی مواد آلاینده با استفاده از واکنش اکسایش/کاهش نوری در اثر تابش پرتوی فرودی است. دی‌اکسید تیتانیوم یا تیتانیا از پرمصرف‌ترین مواد در این حوزه به شمار می‌رود. اثر فوتوکاتالیستی می‌تواند منجر به تخریب ترکیبات آلی موجود در دیواره سلولی باکتری‌ها و مولکول‌های ترکیبات ایجادکننده بو شود. بنابراین در اثر تکمیل (Finishing) با فوتوکاتالیست‌ها، علاوه بر خاصیت خودتمیزشوندگی، ویژگی‌هایی مانند خواص ضد میکروبی و ضدبو نیز در سطوح ایجاد می‌شود. چنانچه سطوح تکمیل شده با دی‌اکسید تیتانیوم در معرض تابش نور قرار گیرند، از زردشدگی در اثر نور و تجزیه نوری سطح نیز جلوگیری به عمل می‌آید به مجموعه عملیات و مراحل انجام شده بر روی پارچه به منظور افزایش کیفیت و مرغوبیت آن، «تکمیل منسوجات» یا textile finishing گفته می‌شود. در تولید فرآورده‌های نساجی، تکمیل به تمام مراحل اطلاق می‌شود که نخ، پارچه و منسوجات طی می‌کنند تا ظاهری بهتر و کارایی بالاتری داشته باشند. عملیات تکمیل، بعد از تولید کالای نساجی اعمال می‌شود. تکمیل سطوح با هدف ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی، با دو رویکرد زیر قابل اجراست: در رویکرد اول، منسوج برای ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی، ابرآبگریز می‌شود. در رویکرد دوم، از نانوذراتی مانند دی‌اکسید تیتانیوم (در فاز آناناز) به صورت یک پوشش نانومتری بر روی منسوجات استفاده می‌شود. این نانوذرات در حضور آب، اکسیژن و پرتو نور خورشید موجب از بین رفتن لکه‌های ایجاد شده بر روی منسوج می‌شوند.

## 2- خودتمیزشوندگی و تجزیه عوامل آلودگی

اگرچه تا سال‌ها قبل ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی با ابرآبگریز کردن سطوح انجام می‌شد، اما تحقیقات بیشتر نشان داد که می‌توان با استفاده از تجزیه نوری ترکیبات آلی از جمله مواد آلاینده و میکروارگانیسم‌ها توسط مواد نیمه‌هادی و تبدیل آنها به دی‌اکسید کربن و آب، سطوحی با خاصیت خودتمیزشوندگی مناسب ایجاد کرد [1]. در این حالت، نیازی به ابرآبگریز کردن سطح نیست. برای نمونه، در تحقیقاتی که توسط گروهی از محققین ژاپنی انجام شد، فیلم نازکی از نانوذرات تیتانیوم، در دمای 500 درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و بر اثر این فرایند، سطحی ابرآب‌دوست به وجود آمد. این پوشش با وجود اینکه در معرض آب و روغن کاملاً تر می‌شد، اما همچنان از خاصیت خودتمیزشوندگی مطلوبی برخوردار بود دی‌اکسید تیتانیوم یا تیتانیا از پرمصرف‌ترین مواد در حوزه تکمیل منسوجات خودتمیزشونده به شمار می‌رود. علاوه بر این ماده، خواص نانوذرات دیگر مانند وانادات بیسموت و بنزوفنون توسط محققان در حال بررسی است. مهم‌ترین چالش در انجام این نوع تکمیل، انرژی سطحی پایین منسوجات است که چسبندگی بین پوشش نانومتری به زمینه منسوج را با مشکل مواجه می‌کند. برای رفع این چالش، استفاده از روش‌هایی نظیر سل - ژل دمایی و نسل جدیدی از اتصال‌دهنده‌های پلیمری (polymeric binders) پیشنهاد می‌شود. به دلیل خواص متعدد پوشش‌دهی با  $TiO_2$ ، استفاده از این فناوری مورد توجه محققین علوم مختلف قرار گرفته است. در شکل 1 شمایی از فعالیت فوتوکاتالیستی ذرات  $TiO_2$  نشان داده شده است.



شکل 1- فعالیت فوتوکاتالیستی ذرات TiO<sub>2</sub> در حضور نور خورشید.

## 1-2- اصول فوتوکاتالیستی TiO<sub>2</sub>

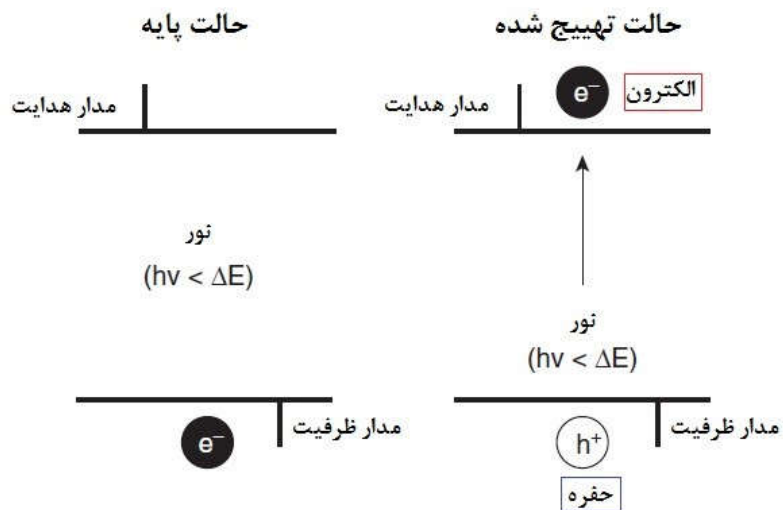
فوتوکاتالیست ماده‌ای حساس به نور است که در حضور پرتوی نوری به شدت اکسید می‌شود. می‌توان خاصیت خودتمیزشوندگی را با پوشش‌دهی سطح با اکسید فوتوکاتالیستی یک فلز واسطه به وجود آورد. دی اکسید تیتانیوم علاوه بر خواص فوتوکاتالیستی قابل قبول، به دلایل مختلف از جمله قیمت نسبتاً ارزان، پایداری شیمیایی، غیرسمی بودن و زیست‌سازگاری مناسب، یکی از بهترین مواد برای ایجاد این خاصیت به شمار می‌رود. دی اکسید تیتانیوم به دو طریق زیر منجر به خاصیت خودتمیزشوندگی در مواد می‌شود:

• اکسیداسیون فوتوکاتالیستی

• خاصیت ابرآب‌دوستی

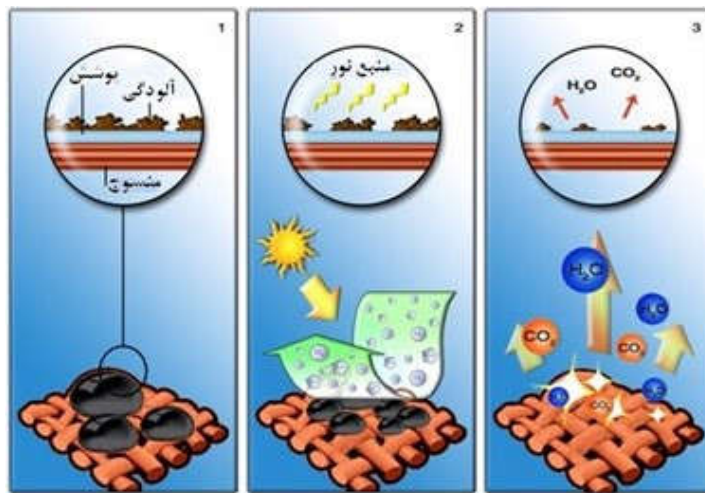
اساس خاصیت فوتوکاتالیستی این نیمه‌هادی، نیاز به انرژی متوسط برای انتقال یک الکترون از مدار ظرفیت به مدار هدایت است. الکترون‌های ماده فوتوکاتالیست در حالت تهییج نشده و پایه، در مدار ظرفیت (VB) قرار دارند. هنگامی که سطح در معرض تابش نور قرار می‌گیرد، الکترون‌ها انرژی جذب کرده و به مدار هدایت (CB) منتقل می‌شوند (شکل 2 را ببینید). پتانسیل مورد نیاز برای ایجاد زوج‌های الکترون/حفره در این ماده 2.53+ ولت است که امکان اکسید شدن مولکول‌های آب و یون‌های هیدروکسید جذب شده را فراهم می‌کند و می‌تواند منجر به تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل با قابلیت اکسایش بالا (OH)<sup>•</sup> شود. پتانسیل انتقال الکترون از لایه هدایت 0.52- ولت است که به میزان لازم برای واکنش با مولکول‌های اکسیژن جذب شده برای ایجاد یون‌های رادیکالی سوپراکسید با واکنش‌پذیری بالا (O<sup>2-</sup>) کافی نیست. رادیکال‌های ایجاد شده در طی واکنش‌های مذکور قادر به انجام واکنش‌های فوتوالکتروشیمیایی برای تجزیه ترکیبات آلی مانند مواد آلاینده، لکه‌ها، میکروب‌ها و سایر ترکیبات به دی‌اکسیدکربن و آب هستند.





شکل 2- طرحواره‌ای از پدیده فوتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم.

دلیل دیگر برای خاصیت خودتمیزشوندگی دی‌اکسید تیتانیوم که در سال 1995 به صورت تصادفی کشف شد، خاصیت ابرآبدوستی این ماده است. در صورتی که این ماده با درصد مشخصی از دی‌اکسید سیلیسیم ترکیب شود، منجر به ایجاد خاصیت ابرآبدوستی در معرض تابش نور می‌شود. در این حالت، الکترون‌ها سبب احیا شدن کاتیون  $\text{Ti(IV)}$  به  $\text{Ti(III)}$  می‌شوند و حفره‌ها آنیون‌های  $\text{O}^{2-}$  را اکسید می‌کنند. در اثر این پدیده، برخی از اتم‌های اکسیژن از سطح خارج شده و مکان‌های عاری از اکسیژن در سطح ذرات ایجاد می‌شود. از آنجایی که مولکول‌های آب می‌توانند در این مکان‌های خالی قرار گیرند، سطح ذرات آبدوست می‌شود [3]. در نتیجه این امر، آب سطح را با یک فیلم پیوسته پوشش داده و سبب شسته شدن مواد آلاینده و تمیز شدن سطح می‌شود. این تأثیر تا چندین روز بعد از پرتودهی باقی می‌ماند و به تدریج با قرار گرفتن در تاریکی به حالت نخست باز می‌گردد. در شکل 3، نحوه عملکرد سطوح خودتمیزشونده فوتوکاتالیستی نشان داده شده است. مهم‌ترین مزیت  $\text{TiO}_2$  بروز و هم‌افزایی اثرات فوتوکاتالیستی و ابرآبدوستی در سطح تکمیل شده با این ماده به طور هم‌زمان است. خاصیت خودتمیزشوندگی ناشی از ابرآبدوستی اغلب در آئینه خودتمیزشونده و ضد مه خودرو کاربرد دارد اما تاکنون در زمینه منسوجات مورد استفاده قرار نگرفته است. شکل 4 کاربرد ذرات  $\text{TiO}_2$  در شیشه و آئینه اتومبیل را نشان می‌دهد.



شکل 3- نحوه عملکرد منسوجات خودتمیزشونده فوتوکاتالیستی.

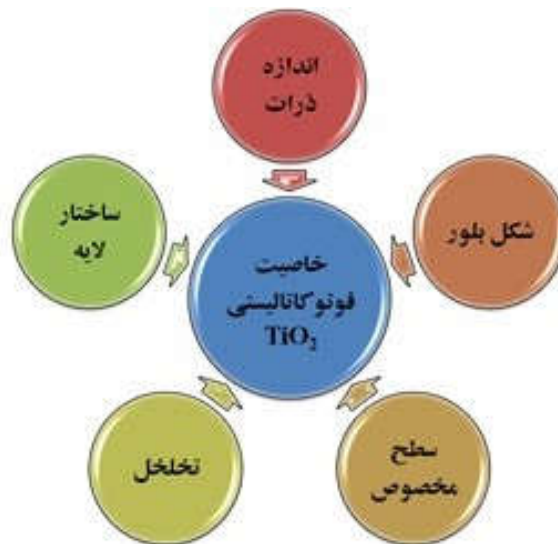




شکل 4- کاربرد  $TiO_2$  در شیشه (الف) و آئینه (ب) خودتمیزشونده و ضد مه خودرو.

### 1-2-1- عوامل مؤثر بر خواص فوتوکاتالیستی $TiO_2$

عوامل متعددی بر فعالیت فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم تأثیرگذار هستند که برخی از مهم‌ترین آنها در شکل 5 نشان داده شده‌اند. این عوامل عبارتند از اندازه ذرات، شکل بلورها، سطح ویژه، نوع و درصد تخلخل‌ها، و ساختار کلی ذرات (ساختار لایه‌ای یا هسته- پوسته یا کامپوزیتی)



شکل 5- عوامل مؤثر بر خاصیت فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم.

بلور دی اکسید تیتانیوم در سه فاز آناتاز، روتایل و بروکیت وجود دارد. در این بین، فاز بروکیت کمتر به عنوان یک فوتوکاتالیست شناخته می‌شود و فاز آناتاز از بیشترین خاصیت فوتوکاتالیستی برخوردار است. محققان ترکیب آناتاز و روتایل را دارای بیشترین خاصیت فوتوکاتالیستی دانسته‌اند. خاصیت فوتوکاتالیستی  $TiO_2$  آناتاز شدیداً به موفولوژی ذرات بستگی دارد. چنانچه این ذرات در ابعاد نانومتری مورد استفاده قرار گیرند، خاصیت فوتوکاتالیستی به دلیل پخش شدن الکترون/حفره‌ها قبل از باز ترکیب (electron-hole recombination) و افزایش سطح ویژه در واحد جرم و حجم افزایش می‌یابند. تحقیقات نشان داده‌اند که ذرات دی اکسید تیتانیوم در فاز آناتاز با سایز 10 نانومتری، به دلیل بهترین موازنه بین بار سطحی و اندازه ذرات، از بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی برخوردار است

## 2-1-2- کاربردهای پوشش‌دهی با $TiO_2$

تکمیل منسوجات با نانوذرات  $TiO_2$  علاوه بر ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی، با تجزیه مولکول‌های آلی ایجادکننده بو و تجزیه میکروارگانیسم‌ها سبب ایجاد ویژگی‌هایی مانند خواص ضدبو و ضد میکروبی خواهد شد. محافظت در برابر پرتو فرابنفش از جمله خواص ایجاد شده در منسوج پوشش داده شده با دی اکسید تیتانیوم است

## 2-2- تکمیل خودتمیزشونده منسوجات با استفاده از $TiO_2$

از پارچه‌های خودتمیزشونده در موارد متعددی از جمله لباس کار و یونیفرم‌های نظامی، مبلمان خانگی و شهری، فرش، پرده، چادر مسافرتی، منسوجات کشاورزی، فیلترها و غیره استفاده می‌شود. نمونه‌ای از این پارچه‌ها در شکل 6 نشان داده شده است. برای بهبود پایداری و چسبندگی بین ماده زمینه و پوشش فوتوکاتالیست، از روش‌های فیزیکی مانند تابش پلاسما یا پرتو فرابنفش تحت خلأ برای عامل‌دار کردن سطح استفاده می‌شود. اما در روش‌های شیمیایی، از عوامل اتصال‌دهنده عرضی (cross linkers) دارای بنیان پلی کربوکسیلیک اسید استفاده می‌شود



شکل 6- نمونه‌ای از یک لباس خودتمیزشونده با نانوذرات اکسید تیتانیوم.

## 2-2-1 تکمیل منسوج پنبه‌ای

منسوجات پنبه‌ای اتصال ضعیفی با ذرات  $TiO_2$  دارند. روش‌های مختلفی برای تکمیل منسوجات پنبه‌ای با استفاده از دی اکسید تیتانیوم توسعه یافته است که از مهم‌ترین آنها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد \*

**روش سل-ژل:** روش سل-ژل برای منسوجات و پلیمرهایی با مقاومت حرارتی پایین مناسب است. در این روش، اغلب ذرات  $TiO_2$  و  $SiO_2$  به طور همزمان مورد استفاده قرار می‌گیرند تا از اثر هم‌افزایی آنها در ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی بهره برده شود.

\* **روش آماده‌سازی سطح با پرتو دهی:** در این روش، از پلاسما یا پرتوی فرابنفش به منظور ایجاد گروه‌های عاملی منفی (شامل کربوکسیلیک، پرکربوکسیلیک، اپوکسید و پراکسید) روی سطح منسوجات استفاده می‌شود. هدف از این کار، رسوب‌دهی یون‌های مثبت  $Ti^{4+}$  موجود در ذرات  $TiO_2$  بر سطح منسوجات با بار سطحی منفی و ایجاد پیوند یونی قوی بین ذرات مثبت و منسوج منفی است.

**\*روش اختلاط  $TiO_2$  با فلزات:** در این روش، ذرات  $TiO_2$  با فلزاتی مانند نقره و طلا پوشش داده می‌شوند. از مهم‌ترین مزیت‌های این اختلاط می‌توان به افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم، ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی در نور مرئی به دلیل تقویت جذب پرتوی فرابنفش، و بهبود تثبیت ذرات  $TiO_2$  در حین شستشوی منسوجات اشاره کرد.

**\*ایجاد اتصالات عرضی شیمیایی:** در این روش، از پلی‌کربوکسیلیک‌اسیدها برای ایجاد اتصالات عرضی شیمیایی بین پنبه و ذرات  $TiO_2$  استفاده می‌شود اما محدودیت‌هایی نیز وجود دارد که از مهم‌ترین آنها می‌توان به ایجاد لایه شفاف و غیریکنواخت بر روی منسوج پنبه‌ای با خاصیت خودتمیزشوندگی در نور مرئی و احتمال ایجاد زردی در پارچه در صورت انجام عمل پخت در دماهای بالاتر از 210 درجه سانتی‌گراد اشاره کرد.

### **2-2-2- تکمیل منسوج پشمی**

استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم در تکمیل منسوجات پشمی علاوه بر ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی سبب بهبود خواصی مانند آب‌دوستی، ضد میکروبی و ضد زردشدگی در اثر تابش نور می‌شود. استفاده از پرتودهی فرابنفش و پوشش‌دهی یکنواخت پشم با نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/دی‌اکسید سیلیسیم از جمله روش‌های افزایش آب‌دوستی و ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی در این الیاف است. حضور بلورهای دی‌اکسید تیتانیوم به‌عنوان جاذب پرتوی فرابنفش نیز می‌تواند میزان زردشدگی الیاف پشم در تابش نور را کاهش دهد. از سوی دیگر، استفاده از ترکیب نانوذرات سیلیکا و نقره، آب‌دوستی و خاصیت ضد میکروبی الیاف پشم را افزایش می‌دهد. از آنجایی که مقاومت حرارتی و شیمیایی الیاف پروتئینی پایین است، برخی عملیات ویژه برای تکمیل این الیاف با دی‌اکسید تیتانیوم مورد نیاز است. برای چسبندگی بهتر  $TiO_2$  از روش‌های آماده‌سازی شیمیایی الیاف پشم استفاده می‌شود. برای نمونه می‌توان به اسیلاسیون (Acylation) سطح پشم با استفاده از سوکسینیک انیدرید (Succinic anhydride) اشاره کرد. اکسیداسون سطح پشم با پرمنگنات پتاسیم و استفاده از بوتان تتراکربوکسیلیک اسید (BTCA) به عنوان ماده اتصال‌دهنده می‌تواند پایداری نانوذرات و میزان جذب آنها توسط الیاف پشم را افزایش دهد.

### **2-2-3 تکمیل منسوجات پلی‌استری**

استفاده از پلاسمای آرگون یا اکسیژن با فرکانس رادیویی (RF) از جمله روش‌های عامل‌دار کردن سطح پلی‌استر پیش از تکمیل با نانوذرات  $TiO_2$  کلوئیدی است. منسوجات تکمیل شده با این روش، از خاصیت ضدباکتری در برابر باکتری E.Coli، ضد پرتو فرابنفش بودن و تجزیه لکه برخوردار هستند. نتایج مشابهی در خصوص تاثیر آماده‌سازی منسوجات با روش پلازما برای پارچه‌های پشم/نایلون و پلی‌استر گزارش شده است. سوسپانسیون و کلوئید  $TiO_2$  در دمای 100 درجه سانتی‌گراد روی منسوجات یاد شده ریخته می‌شود. در این روش،  $TiO_2$  کلوئیدی به عنوان لایه ابتدایی با لایه دیگری از  $TiO_2$  با اندازه ذرات بزرگ‌تر پوشانده می‌شود. این امر بهترین اثر رنگ‌بری را فراهم می‌کند. رسوب‌گذاری ذرات  $TiO_2$  کلوئیدی روی منسوجات، مناطق مناسب برای قرارگیری بلورهای بزرگ‌تر لایه دوم را فراهم می‌سازد. این روش، تکمیل نانوذرات را تثبیت و خواص مورد انتظار پس از رنگ‌بری فوتوشیمیایی لکه‌ها بر روی منسوجات را حفظ می‌کند.

### **2-2-4 مقایسه خاصیت خودتمیزشوندگی منسوجات با روش‌های ابرآب‌گریزی و ذرات $TiO_2$**

اثر خودتمیزشوندگی فوتوکاتالیستی با  $TiO_2$ ، نسبت به خودتمیزشوندگی با روش ابرآب‌گریزی، چند مزیت عمده دارد:

• سهولت استفاده از  $TiO_2$  نسبت به ابرآب‌گریز کردن سطوح

• دوام و استحکام بیشتر سطوح تکمیل شده با  $TiO_2$

• تکمیل چند منظوره با استفاده از ( $TiO_2$  خودتمیزشوندگی، ضدباکتری، ضدبو و جاذب پرتو فرابنفش)

• ثبات شستشویی، سایشی و محیطی مناسب‌تر منسوجات تکمیل شده با  $TiO_2$

### **نتیجه‌گیری**

توسعه سطوح خودتمیزشونده، زمینه‌ای فعال در تحقیقات به شمار می‌رود. مفهوم خودتمیزشوندگی با مفاهیمی مانند خاصیت ترشوندگی سطوح، شیمی و فیزیک سطح، نانو فناوری و مکانیک ارتباط مستقیم دارد. هرچند روش‌های متعددی برای تولید

منسوجات خودتمیزشونده و ایجاد زبری نانومتری در سطوح ارائه شده است، اما لزوم ارائه روش‌های ساده‌تر که نیازمند مراحل عملیاتی کمتر و دمای پایین‌تر باشند، همچنان وجود دارد. اغلب برای افزایش چسبندگی ذرات  $TiO_2$  به بافت منسوجات، از روش‌های فیزیکی و شیمیایی متعددی استفاده می‌شود. از مهم‌ترین این روش‌ها می‌توان به عامل‌دار کردن سطح با مواد شیمیایی یا پرتوی فرابنفش یا پلاسما، و ایجاد اتصالات عرضی شیمیایی روی منسوج اشاره کرد.

منابع و مراجع

1. Fujishima A , Rao TN and Tryk DA ( 2000 ), ‘ Titanium dioxide photocatalysis ’, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. , 1 ( 1 ), 1 – 21
2. Veronovski N , Rudolf A , Smole SM , Kreže T and Geršak J ( 2009 ), ‘ Self-cleaning and handle properties of  $TiO_2$ -modified textiles ’, Fibers and Polymers , 10 ( 4 ), 551 – 556 .
3. Tung WS and Daoud WA ( 2011 ), ‘ Self-cleaning fibers via nanotechnology: A virtual reality ’, J. Mater. Chem. , 21 , 7858 – 7869 .
4. Yuranova T , Mosteo R , Bandara J , Laub D and Kiwi J ( 2006 ), ‘ Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive  $SiO_2/TiO_2$  coating ’, J. Mol. Catal. A: Chem. , 244 , 160 – 167.
5. Radetić M ( 2013 ), ‘ Functionalization of textile materials with  $TiO_2$  nanoparticles ’, J. Photochem. and Photobiol. C: Photochemistry Reviews , 16 , 62 – 76 .
6. Qi K , Wang X and Xin JH ( 2011 ), ‘ Photocatalytic self-cleaning textiles based on nanocrystalline titanium dioxide ’, Text. Res. J. , 81 ( 1 ), 101 – 110 .
7. Anderson C and Bard AJ ( 1995 ), ‘ An improved photocatalyst of  $TiO_2/SiO_2$  prepared by a sol-gel synthesis ’, J. Phys. Chem. , 99 ( 24 ), 9882 – 9885 .
8. Fei B , Zhang Y and Xin JH ( 2007 ), ‘ Titania nano crystals mixtures for cloth finishing ’, Solid State Phenom. , 121–123 , 1217 – 1220 .
9. Bozzi A , Yuranova T , Guasaquillo I , Laub D and Kiwi J ( 2005 ), ‘ Self-cleaning of modified cotton textiles by  $TiO_2$  at low temperatures under daylight irradiation ’, J. Photochem. Photobiol. A , 174 , 156 – 164 .
10. Hebeish AA , Abdelhady MM and Youssef AM ( 2013 ), ‘  $TiO_2$  nanowire and  $TiO_2$  nanowire doped Ag-PVP nanocomposite for antimicrobial and self-cleaning cotton textile ’, Carbohydr. Polym. , 91 , 549 – 559 .
11. Mirjalili M and Karimi L ( 2011 ), ‘ Photocatalytic degradation of synthesized colorant stains on cotton fabric coated with nano  $TiO_2$  ’, JFBI , 3 ( 4 ), 208 – 215 .
12. Montazer M and Seifollahzadeh S ( 2011 ), ‘ Pretreatment of wool/polyester blended fabrics to enhance titanium dioxide nanoparticle adsorption and self-cleaning properties ’, Color. Technol. , 127 ( 5 ), 322 – 327 .
13. Daoud WA , Leung SK , Tung WS , Xin JH , Cheuk KKL and Qi K ( 2008 ), ‘ Self cleaning keratins ’, J. Chem. Mater. , 20 , 1242 – 1244 .
14. Mihailovic D , Saponjic Z , Molina R , Puac N , Jovancic P , Nedeljkovic J and Radetic M ( 2010 ), ‘ Improved properties of oxygen and argon RF plasma-activated polyester fabrics loaded with  $TiO_2$  nanoparticles ’, Appl. Mater. Interf. , 2 ( 6 ), 1700 – 1706 .

تکمیل منسوجات با استفاده از نانومواد برای ایجاد خاصیت ضدبو

تولید منسوجات ضد بو یکی از بخش‌های صنعت نساجی است که از رشد قابل توجهی برخوردار است. این امر از تمایل مصرف‌کنندگان به حفظ بهداشت، طراوت و حس پاکیزگی نشأت می‌گیرد. این مساله به ویژه در بخش‌های خاصی از صنعت نساجی مانند پوشاک ورزشی، لباس زیر، جوراب و کفش اهمیت بیشتری پیدا کرده است. در بین روش‌های متعدد، استفاده از

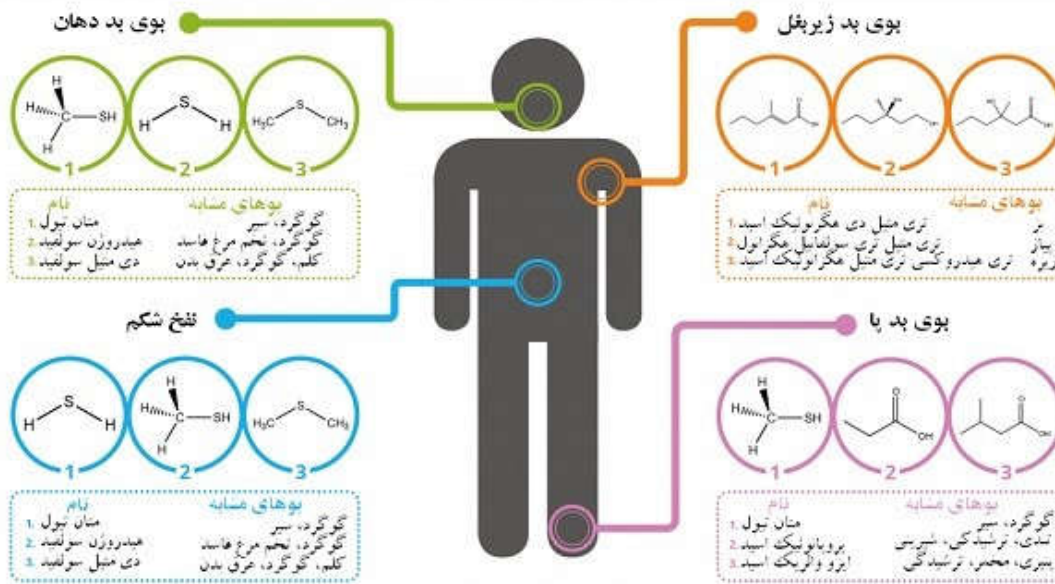
فرآیندهای تکمیل منسوجات و به‌کارگیری نانومواد، راهکار مناسبی برای حصول این هدف به نظر می‌رسد. در مقاله پیش‌رو، دو رویکرد اصلی «جلوگیری» و «جذب» مواد ایجاد‌کننده بو با استفاده از مواد نانومقیاس مورد بحث و بررسی قرار خواهند گرفت. در زندگی روزمره انواع مختلفی از بوهای نامطبوع مانند بوی ناشی از سوخت‌وساز بدن، و بوی ناشی از آلاینده‌ها و سیگار وجود دارد. این بوهای نامطبوع از نظر شیمیایی به سه گروه اصلی تقسیم‌بندی می‌شوند:

• اسیدهای چرب مانند بوی بدن و عرق بدن

• ترکیبات نیتروژنی مانند ادرار و بوی ماهی

• ترکیبات گوگرددار مانند مدفوع

ترکیبات شیمیایی ایجاد کننده بوی نامطبوع بدن انسان به طور خلاصه در شکل 1 نشان داده شده است



شکل 1- ترکیبات ایجاد کننده بوی بد نامطبوع بدن انسان.

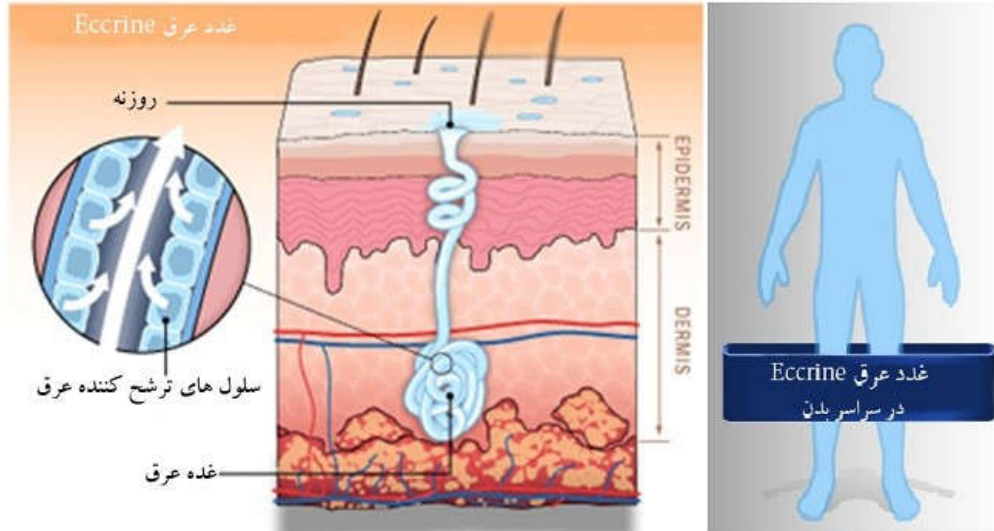
امروزه فناوری خوشبوسازی روز به روز در حال توسعه است. در بین روش‌های مختلف، معمولاً روش فیزیکی (جذب بو از طریق کربن فعال)، روش شیمیایی (تبدیل بو به رایحه‌های معمول)، و معطرسازی (استفاده از ترکیبات معطر)، برای از بین بردن بوهای نامطبوع مورد استفاده قرار می‌گیرند. با افزایش شمار افرادی که به بوهای نامطبوع حساسیت دارند، لزوم استفاده از فناوری خوشبوسازی در صنعت نساجی بیش از پیش احساس می‌شود.

## 2- تعریق و ایجاد بوی نامطبوع

شکل 2 بخش‌هایی از بدن انسان را نشان می‌دهد که بیشترین میزان تعریق را تجربه می‌کنند. در بدن انسان حدود 2.6 میلیون غده عرق وجود دارد که 20٪ از این غدد در ناحیه پا قرار دارند. غدد عرق بدن به دو گروه اصلی تقسیم می‌شوند:

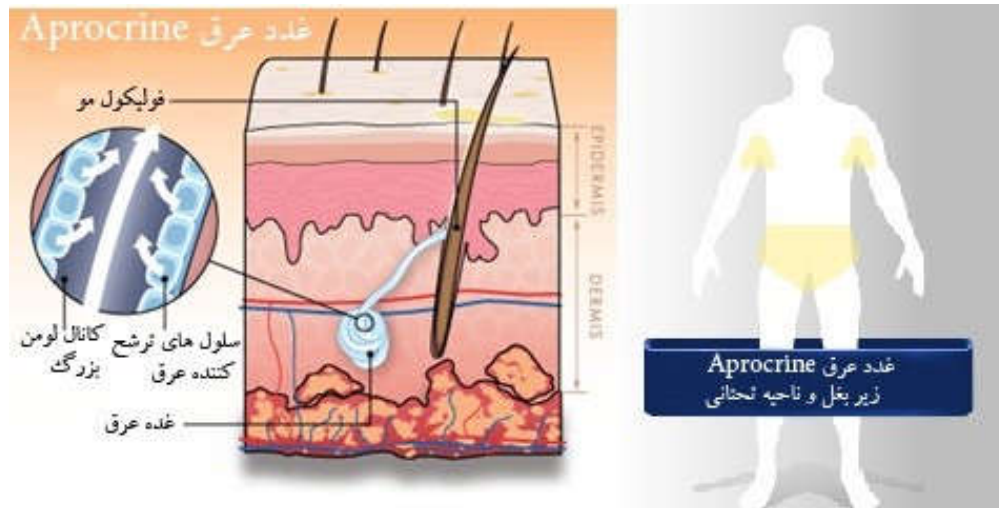
• **غدد عرق Eccrine:** این نوع از غدد تقریباً در سراسر بدن با تراکم مختلف توزیع شده‌اند. ترشحات آبی خارج شده از

این غدد همراه با 0.2-1٪ مواد قابل‌انحلال در آب (نظیر لاکتات سدیم و پتاسیم، اوره، آمونیاک، آمینو اسید سرین، اورنیتین، سیترولین، اسید اسپاریک، فلزات سنگین، ترکیبات آلی و آنزیم‌های پروتئولیتیک) سبب خنک شدن و تنظیم دمای بدن می‌شود.



شکل 2- نواحی حضور غده عرق Eccrine در بدن انسان.

• **غده عرق Apocrine:** این دسته از غدد در نواحی زیربغل، شمشینگاه و پا قرار دارند. آنها نقش قابل توجهی در سرمایش بدن ندارند ولی به دلیل ترشح آب، نمک، پروتئین‌ها و اسیدهای چرب، عامل اصلی ایجاد بو در بدن انسان به شمار می‌روند. این غدد پیش از سن بلوغ غیرفعال هستند و تغییرات هورمونی در دوران بلوغ سبب افزایش سایز و آغاز فعالیت این غدد می‌شوند. ترکیبات خروجی از این غدد، مواد مغذی برای باکتری‌های موجود بر روی پوست هستند. در واقع، باکتری‌های موجود بر روی پوست، مو و پوشاک، پروتئین‌های حاصل از ترشحات غدد Apocrine را تجزیه کرده و آنها را به اسیدهای چرب تبدیل می‌کنند. اسیدهای چرب حاصل با ساختار مولکولی کوچکتر، قابلیت تبخیر داشته و قابل استشمام هستند. میزان تعریق در بدن یک انسان بالغ حداکثر حدود 1 لیتر در ساعت است که در شرایط اقلیمی گرم بیابانی می‌تواند به حدود 2 تا 3 لیتر در ساعت افزایش یابد

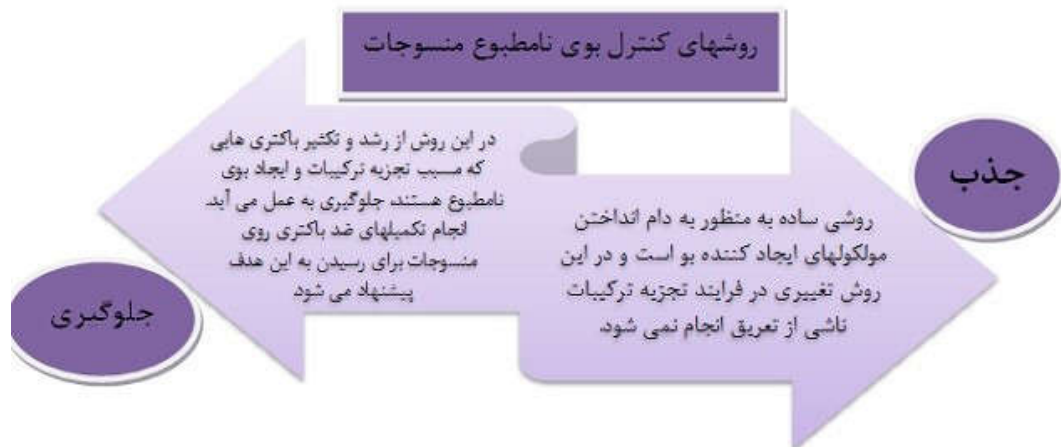


شکل 3- نواحی حضور غده عرق Apocrine در بدن انسان.

### 3- روش‌های کنترل بوی نامطبوع در منسوجات

از آنجایی که فرآیند تعریق با کنترل دمای بدن، نقش مهم و اجتناب‌ناپذیری در سلامت و ایجاد احساس راحتی در انسان ایفا می‌کند، کنترل معایب ناشی از این فعالیت طبیعی بدن باید از روش‌های دیگری غیر از سرکوب تعریق انجام شود. در شکل 4 دو رویکرد مختلف به منظور کنترل بوی نامطبوع منسوجات ناشی از تعریق نشان داده شده است





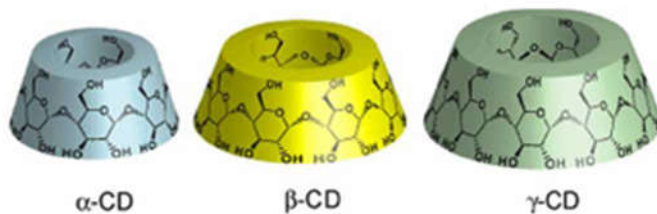
شکل 4- روش های کنترل بوی نامطبوع در منسوجات.

جلوگیری از ایجاد بوی نامطبوع در منسوجات با استفاده از مواد ضدباکتری امکان پذیر است. این مبحث در بخش منسوجات ضد میکروبی مورد بحث و بررسی قرار خواهد گرفت. به طور کلی، می توان نانومواد جاذب بوی نامطبوع در منسوجات را به چندین دسته کلی تقسیم بندی کرد :

- سیکلودکسترین ها
- نانوذرات کربن فعال
- نانوذرات خاکستر بامبو
- پلیمرهای قاصدکی

### 3-1- سیکلودکسترین ها

سیکلودکسترین ها (CD) اولیگوساکاریدهای درشت حلقه و معمولاً دارای 6، 7 یا 8 واحد گلوکوزیدی (Glycosidic unit) هستند و به ترتیب با عناوین  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  سیکلودکسترین نامیده می شوند



مولکول های کوچکی که عنوان «مهمان» به آنها اطلاق می شود، قادر به ورود در حفره داخلی سیکلودکسترین ها و تشکیل کمپلکس های دربرگیرنده (Inclusion complexes) با «میزبان» خود هستند. به دلیل پیوند C14 در واحدهای گلوکوپیرانوز، تمام گروه های هیدروکسیل نوع دوم در یکی از طرفین حلقه و گروه های هیدروکسیل نوع اول در سمت دیگر حلقه قرار می گیرند. حلقه یک استوانه یا یک مخروط ناقص دوجداره است. آنالیز پرتو ایکس سیکلودکسترین ها نشان می دهد که گروه های هیدروکسیل نوع دوم (C2) و (C3) در لبه پهن تر حلقه و گروه های هیدروکسیل نوع اول (C6) در سمت دیگر و سایر هیدروژن های مربوط به C3 و C5 و اکسیژن های اتری، درون ساختار مخروطی سیکلودکسترین قرار گرفته اند. همین امر سبب آب دوست شدن قسمت بیرونی و ایجاد حفره غیرقطبی در وسط مولکول شده است .

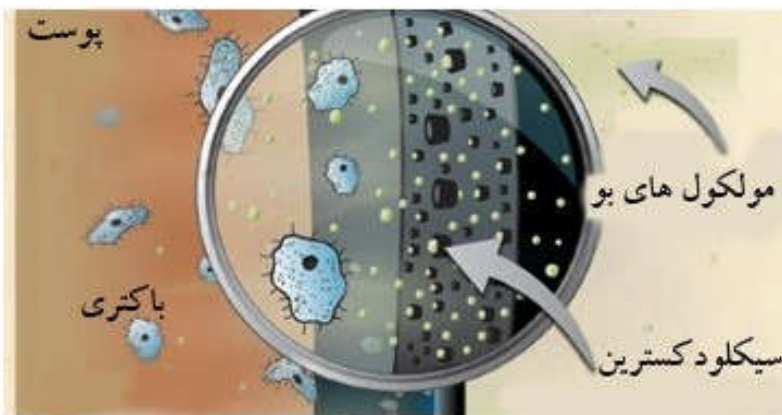


می‌توان سیکلودکسترتین‌ها را در مرحله تولید الیاف و یا تکمیل منسوجات مورد استفاده قرار داد. جذب بوی نامطبوع موجود در منسوجات، یکی از اهداف استفاده از این مواد است. شکل 5 مکانیزم عملکرد سیکلودکسترتین‌ها را به عنوان جاذب بو نشان می‌دهد.



شکل 5- مکانیزم عملکرد سیکلودکسترتین به عنوان جاذب بو.

یکی از خصوصیات طبیعی سیکلودکسترتین‌ها، امکان قرارگیری مولکول‌ها روی یکدیگر است. این امر احتمال جذب مولکول‌های تشکیل‌دهنده ترکیبات بودار را افزایش می‌دهد. از سوی دیگر، هنگامی که مولکول‌های بو توسط ساختار سیکلودکسترتین جذب می‌شوند، تغییرشکل ساختار مخروطی این ماده امکان نگهداری موثرتر مولکول‌های بو را فراهم می‌کند (شکل 6 را ببینید). با این وجود، مشکلاتی برای استفاده از سیکلودکسترتین‌ها برای ضد بو کردن منسوجات وجود دارد. از آنجایی که مولکول‌های تشکیل‌دهنده ترکیبات بو ممکن است دارای شکل و اندازه‌های متفاوتی باشند، اگر این مولکول‌ها بسیار کوچک باشند، می‌توانند به راحتی از حفره میانی سیکلودکسترتین عبور کنند و اگر بسیار بزرگ باشند، امکان ورود به حفره داخلی سیکلودکسترتین وجود ندارد. بنابراین فقط ترکیباتی که دارای سایز مشخصی باشند در این حفره قرار می‌گیرند. نحوه اتصال سیکلودکسترتین‌ها به منسوجات، چالش دیگری در استفاده از این مواد است. ایجاد اتصال شیمیایی موجب افزایش ماندگاری سیکلودکسترتین‌ها بر روی منسوجات می‌شود Szejtli و همکارانش در سال 1980 موفق به ثبت روشی شدند که سیکلودکسترتین‌ها را به الیاف سلولزی (متورم شده بر اثر عملیات قلیایی) با استفاده از اپی کلروهیدرین به عنوان ماده واسطه، از طریق پیوند کووالانسی متصل می‌کرد



شکل 6- نحوه عملکرد پارچه‌های تکمیل شده با سیکلودکسترتین.

### 3-1-1 روش‌های اتصال سیکلودکسترتین به منسوجات

1- اصلاح شیمیایی سیکلودکسترتین به منظور اتصال به سطح الیاف

2- به‌کارگیری مواد واسطه چند عاملی به منظور اتصال کووالانسی سیکلودکسترتین به سطح الیاف

جدول 1 فهرستی از روش‌های مورد استفاده برای ایجاد اتصالات قوی بین سیکلودکسترتین و الیاف ارائه می‌دهد.

جدول 1- روش های تثبیت بتا-سیکلودکستترین در سطح منسوجات

روشنی	مواد	سیکلو دکستترین	مواد شیمیایی	واکنش ها و شرایط اعمال بر منسوجات
اتصال عرضی	پنبه، پشم، پلی استر، پلی-آمید، پلی اکریلونیتریل	$\beta$ -CD	بوتان تتراکربوکسیسیلیک اسید و سیتریک اسید	$\beta$ -CD + BTCA همراه با کاتالیزور سدیم هیپوفسفیت، تثبیت در دمای $170^{\circ}\text{C}$ به مدت 3 دقیقه در اسیدیته 2.7
	سلولز (پنبه)	$\beta$ -CD	آبی کلروهیدرین	سلولز متورم در شرایط قلیایی به مدت 2.5 ساعت در دمای $60^{\circ}\text{C}$
	پنبه	$\beta$ -CD	رنگینه های راکتیو	رنگینه + الکترولیت $\beta$ + CD به مدت 15 دقیقه در دمای $40^{\circ}\text{C}$ + کربنات سدیم به مدت 10 دقیقه در دمای $50^{\circ}\text{C}$ و تثبیت در حضور سود به مدت 45 دقیقه
گرافت	پنبه	MCT- $\beta$ -CD	بوتیل اکریلات و پتاسیم پرسولفات به عنوان آغازگر	گام 1: پلیمریزاسیون $\beta$ -CD + MCT- بوتیل اکریلات + پتاسیم پرسولفات به مدت 3 ساعت در دمای $65^{\circ}\text{C}$ و حفظ شرایط به مدت 18 ساعت در دمای $30^{\circ}\text{C}$ ، شستشو در اتانول و خشک کردن در استون در دمای $50^{\circ}\text{C}$

				گام 2: پد کردن در دما و اسیدیته های مختلف
	پلی آمید	MCT- β-CD/ β-CD	گلايسيدال متاكريلات وپتاسيم پرسولفات و سولفات مس	پارچه + 3٪ محلول پتاسيم پرسولفات به مدت 20 دقیقه و شستشو و خشک کردن + گلايسيدال متاكريلات + سولفات مس + 3 قطره شوينده در دمای 75°C به مدت 1 ساعت و شستشو + بتاسيكلودکسترين + سود در دمای 80°C
	پلی پروپیلن	β-CD		
	پنبه / تنسل	N-متيلول اکريل آميد β-CD	يون سريم	سريک آمونيوم نترات + 1٪ اسيد نيتريک به مدت 20 دقیقه + NMA-β-CD در اتمسفر آرگون به مدت 40 دقیقه
تثبيت راکتيو	پنبه / تنسل	MCT- β-CD		+ MCT- β-CD کربنات سدیم، حرارت دهی در آن به مدت 5 تا 15 دقیقه در دمای 130-170°C
روش رنگرزی دیسپرس	پلی آمید، پلی استر، پلی اکریلونیتریل	مشثقات غيریونی β-CD		اسیدیته 4-6، دمای 130°C
سُل-ژل	پنبه	β-CD	تتراهيدروکسي سيلان و 3- گلايسيدیل اکسي پروپیل تری متوکسي سيلان	گام 1: آماده سازی محلول سل-ژل، امولسیون به مدت 15 دقیقه با 500 دور بر دقیقه و تکان دادن به مدت 8 ساعت در دمای 40°C گام 2: بتا سيکلودکسترين اضافه شده و پارچه به صورت مرطوب پد می-شود .

اتصال آنزیمی	پنبه	Tyr- $\beta$ - CD	تیروسیناز	گام 1: آمین دار کردن پنبه، رنگری پنبه با رنگینه دارای گروههای آمین (RB 5) و احیا به وسیله سدیم هیدروسولفیت به مدت 2 ساعت در دمای 80°C گام 2: اتصال Tyr- $\beta$ -CD به پارچه در اسیدیته 7.5 در دمای محیط به مدت 2 ساعت
اکستروژن پلیمری	پلی استر، پلی آمید	$\beta$ -CD	-	اختلاط 1:1 پودر با- CD

### 2-3- نانوذرات کربن فعال

در سال‌های اخیر، از کربن فعال در صنایع مختلف مانند تصفیه آب، صنایع غذایی، پزشکی و محیط‌زیست استفاده شده است. استفاده از کربن فعال یکی از موثرترین روش‌های حذف بوی نامطبوع محسوب می‌شود. به همین دلیل، استفاده از کربن فعال در منسوجات نیز مورد توجه قرار گرفته است (شکل 7 را ببینید)



شکل 7- نحوه عملکرد پارچه‌های تکمیل شده با نانوذرات کربن فعال.

فرآیند جذب بوی نامطبوع توسط کربن فعال، یک فرایند فیزیکی است و کربن فعال توانایی به دام انداختن مولکول‌های ترکیبات بوی متصاعد شده از بدن را دارد. یکی از ویژگی‌های کربن فعال، وجود روزه‌ها و شیارهای بسیار ریز در ساختار این ماده است که می‌تواند مولکول‌های بو را به دام ببندد. اعمال گرما سبب جدایش مولکول‌های به دام افتاده در ساختار کربن فعال می‌شود و چنین دمایی در حین شستشو و خشک کردن منسوجات فراهم می‌شود. لازم به ذکر است که کربن فعال، سطح ویژه بالایی دارد. Shasanka Sekhar در تحقیقات خود نشان داده است که یک گرم کربن فعال برای پوشاندن سطح تقریباً دو زمین تنیس کافی

است. به همین دلیل است که نه تنها تمام مولکول‌های ترکیبات بو، در چرخه فعال‌سازی مجدد (regeneration) از کربن فعال جدا می‌شوند، بلکه وجود فضاهای خالی بسیار زیاد در ساختار این ماده، امکان جذب گسترده مولکول‌های بو را در فاصله زمانی میان چرخه‌های فعال‌سازی متوالی فراهم می‌آورد. از دیگر دلایلی که موجب استفاده گسترده از کربن فعال در منسوجات برای کنترل بوی بد بدن شده است، توانایی این ماده در جذب طیف وسیعی از مولکول‌ها و ترکیبات بو با ابعاد متفاوت است. در پژوهشی که توسط دکتر Don Thompson در دانشگاه ایالت کارولینای شمالی انجام شده است، حضور بیش از هزار ترکیب متفاوت در کفش (ناشی از تعرق پا) به اثبات رسید. وجود تنوع گسترده در ترکیبات ناشی از عرق بدن و دشواری یافتن ماده‌ای برای جذب تمام این ترکیبات، نیاز به استفاده از کربن فعال را بیش از پیش نشان می‌دهد

### 3-3- نانوذرات خاکستر بامبو

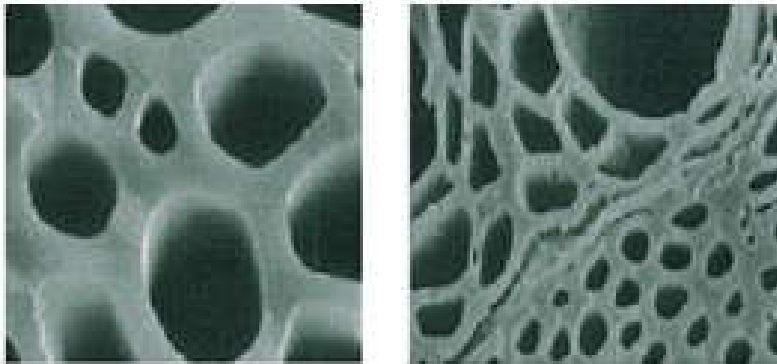
از گذشته‌های دور، گیاه بامبو برای درمان بیماری‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گرفته است. با اینکه بامبو یک گیاه بومی آسیای شرقی است، اما امروزه در سرتاسر نقاط دنیا گسترش یافته است. بامبو علی‌رغم ارتفاع بسیار بلندی که دارد، درخت محسوب نمی‌شود. در حقیقت، این گیاه دائمی چوبی‌شکل، متعلق به خانواده گیاهان علفی است و بلندترین علف جهان به شمار می‌رود. از این گیاه برای تهیه الیاف سلولزی بازیافتی بامبو استفاده می‌شود. همچنین از پودر خاکستر بامبو برای بهبود کیفیت الیاف مصنوعی مانند پلی‌استر استفاده می‌شود. مراحل تولید نانوذرات خاکستر بامبو در شکل 8 نشان داده شده است. بر این اساس، مراحل تولید الیاف بامبو عبارتند از: (1) آماده‌سازی، (2) خرد کردن بامبو، (3) غوطه‌وری در محلول هیدروکسید سدیم، (4) پرس برای زدودن ترکیبات قلیایی اضافی، (5) خرد کردن سلولز قلیایی برای تسهیل فرآیند، (6) زمان‌دهی به مدت 24 ساعت، (7) سولفوریزه کردن با استفاده از دی‌سولفید کربن، (8) زانتاسیون و تبخیر دی‌سولفید کربن و تشکیل زانتات سدیم سلولز، (9) افزودن محلول رقیق سود و آماده‌سازی محلول ریسندگی، (10) ترریسی و استفاده از حمام انعقاد محلول اسید سولفوریک رقیق.



شکل 8- نحوه تولید الیاف با استفاده از خاکستر بامبو.

خاکستر بامبو از طریق فرآیند پیرولیز گیاهانی با بیش از پنج سال سن در کوره و در دمای 800-1200 درجه سانتی‌گراد تهیه می‌شود. خاکستر بامبو را می‌توان از دو منبع متفاوت تهیه کرد: (الف) گیاه اولیه بامبو شامل ساقه، برگ و ریشه؛ و (ب) ضایعات حاصل از برش بامبو. شکل 9 ساختار حفره‌دار خاکستر بامبو را نشان می‌دهد. منافذ بسیار ریز موجود در نانوذرات خاکستر بامبو

امکان حبس ترکیبات بو را فراهم می‌کند و بدین ترتیب، نه تنها به عنوان جاذب بوی بد منسوجات، بلکه به عنوان جذب‌کننده ترکیبات بوی موجود در محیط نیز قابل استفاده است.



شکل 9- تصویر SEM از ساختار حفره‌دار خاکستر بامبو.

### 3-4- پلیمرهای قاصدکی

به دام انداختن ترکیبات بو در یک ساختار پلیمری، از جمله فناوری‌های قابل استفاده در کنترل بوی بد منسوجات با استفاده از نانومواد است. این فناوری نخستین بار توسط شرکت Milliken در سال 1865 به بازار عرضه شد. این شرکت در سال‌های متمادی موفق به توسعه و پیشرفت این فناوری و ثبت اختراعات بین‌المللی متعدد در این زمینه شد. این فناوری نخستین بار برای پاکیزه نگه داشتن و کنترل بوی نامطبوع فرش‌ها و مبلمان منزل مورد استفاده قرار گرفت. در سال‌های اخیر، از این فناوری در صنعت پوشاک برای جذب بوی بدن استفاده شده است. در این فناوری از ساختار قاصدک و استفاده از یک توده پلیمری حاوی شاخه‌های بسیار ریز الهام گرفته شده است. هنگامی که فرد پوشاک مبتنی بر این فناوری را به تن می‌کند، مولکول‌های بسیار کوچک بو توسط ساختار قاصدک به دام می‌افتند. به منظور حذف این ترکیبات از ساختار پلیمر قاصدکی، از روش‌های معمول شستشوی منسوجات استفاده می‌شود و به این ترتیب منسوج برای استفاده مجدد آماده خواهد شد. این قابلیت مهم‌ترین ویژگی پلیمرهای قاصدکی به شمار می‌رود. با این حال، طول عمر کوتاه و امکان جذب مقدار محدودی از ترکیبات بو، از معایب این ترکیبات به شمار می‌آیند. شرکت‌هایی که از این فناوری در پوشاک نظامی بهره گرفته‌اند، ثبات شستشویی محصول خود را تا 25 بار شستشو اعلام نموده‌اند. شکل 10 شمایی از ذرات قاصدکی پلیمری و نحوه جذب ملکول‌های بو را نشان می‌دهد.



شکل 10- نحوه عملکرد پارچه‌های تکمیل شده با پلیمرهای قاصدکی.

### بحث و نتیجه‌گیری

در طول سال‌های اخیر، با ظهور فناوری‌های نوین، تحولات چشمگیری در عرصه محصولات مختلف و به طور خاص منسوجات و پوشاک به وجود آمده است. استفاده از فناوری نانو منجر به بهبود کارایی منسوجات و توسعه طیف جدیدی از آنها با قابلیت‌های جدید شده است. در این بین، منسوجات ضد بو به عنوان نیاز بشر به پاکیزگی توجه زیادی را به خود معطوف کرده است.

1. The Chemistry of Body Odours – Sweat, Halitosis, Flatulence & Cheesy Feet. 2014 4/7/2014]; Available from: <http://www.compoundchem.com/2014/04/07/the-chemistry-of-body-odours-sweat-halitosis-flatulence-cheesy-feet/>
2. Dove, L.L. Understanding Eccrine Sweat Glands. [cited 11 October 2010; Available from: HowStuffWorks.com.
3. Wilke, K., et al., A short history of sweat gland biology. International Journal of Cosmetic Science, 2007. 29(3): p. 169-179.
4. M. Sarıışık, S.O.a.S.A. Odor Adsorption Kinetics on Modified Textile Materials Using Quartz Microbalance Technique. in the International Congress on Advances in Applied Physics and Materials Science. 2012. Antalya 2011: ACTA PHYSICA POLONICA A.
5. functionality assessment for textile:Deodorization testing, N.Q.e. center, Editor.
6. Voncina, B. and V. Vivod, Cyclodextrins in Textile Finishing. Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing. 2013.
7. Buschmann, H.J., D. Knittel, and E. Schollmeyer, New Textile Applications of Cyclodextrins. Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry, 2001. 40(3): p. 169-172.
8. Usha Rashmi Bhaskara-Amrit, P.B.A.a.M.M.C.G.W., APPLICATIONS OF b -CYCLODEXTRINS IN TEXTILES. Autex Research Journal, 2011. 11(4): p. 94-101.
9. odor control technology, S.-L. Technologies, Editor. p. 6.

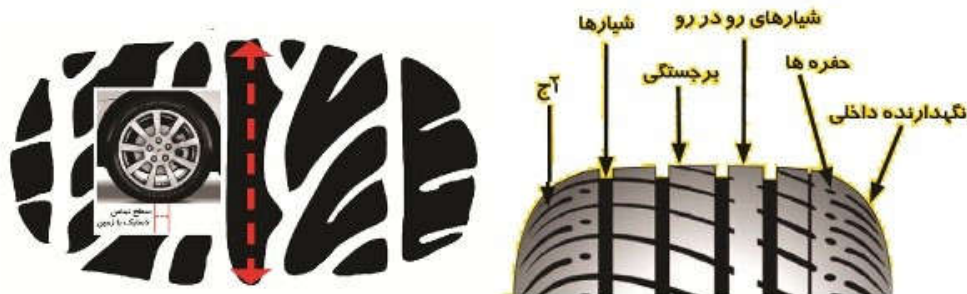
#### کاربرد فناوری نانو در لاستیک خودرو

در سال‌های اخیر، استفاده از نانوفناوری در حوزه خودرو و لوازم جانبی آن به منظور بهبود عملکرد قطعات بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در مقاله پیش رو، به معرفی کاربرد فناوری نانو در ساخت لاستیک خودرو پرداخته شده است. همچنین مرور کوتاهی بر مواد نانومقیاس مورد استفاده در این حوزه صنعتی و مزایای استفاده از آنها در صنعت لاستیک‌سازی انجام شده است. مهم‌ترین نانومواد بکار رفته شامل نانوذرات اکسید روی، نانوالماس، نانو رس، و نانوکامپوزیت‌های سیلیکاتی هستند. براساس آمارهای منتشر شده، صنعت خودروسازی در سال 2004 بازاری حدود 54.2 میلیارد دلار داشته است که این رقم در سال 2015 به 137.4 میلیارد دلار رسیده است. 8.6 میلیارد دلار از این حجم معاملات، به کاربرد فناوری‌های نانو مربوط می‌شود و صنعت لاستیک‌سازی یکی از اصلی‌ترین مصرف‌کنندگان این فناوری‌ها به‌شمار می‌آید. مهم‌ترین موارد استفاده از فناوری نانو در صنعت خودروسازی شامل لاستیک‌ها، نانوفیلرها، نانوپوشش‌ها، و قطعات نانوکامپوزیتی هستند. امروزه صنایع خودروسازی دنیا تمایل زیادی به استفاده از پلیمر پلی‌پروپیلن نانومقیاس دارد و دلیل آن، خواص منحصر به فرد آن نظیر وزن پایین، مقاومت حرارتی بالا و مقاومت به ضربه عالی است.

#### 2- نانوذرات در لاستیک

لاستیک‌ها بسته به نوع کاربرد، انواع مختلفی دارند و هر کدام از خصوصیات خاصی برخوردار هستند. برای نمونه، لاستیک دوچرخه، تراکتور، کامیون، خودروهای سواری، و موتور سیکلت‌ها، ویژگی‌های متفاوتی دارند. با این حال، یک لاستیک از چندین جزء منحصر به فرد تشکیل می‌شود: آج، شیارها، برجستگی‌های میانی، شیارهای مقابل هم و سوراخ‌های کوچک، و نگهدارنده داخلی (شکل 1 را ببینید).





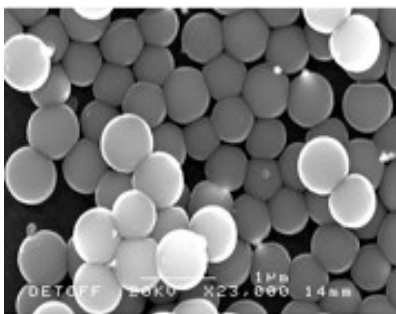
شکل 1- شمایی از اجزای اصلی لاستیک‌ها. هر یک از بخش‌های نشان داده شده، وظیفه خاصی دارند.

در سال‌های اخیر، انواع مختلفی از نانوذرات برای بهبود خواص لاستیک‌ها و به ویژه تایرها، به پیش‌ماده‌های سازنده این قطعات افزوده شده است. از آنجایی که این نانوذرات پیوندهای مستحکمی با ترکیبات لاستیک در مقیاس اتمی برقرار می‌کنند، خواص فیزیکی لاستیک را بهبود داده و منجر به افزایش مقاومت سایشی، افزایش استحکام مکانیکی، بهبود خواص حرارتی، افزایش حد پارگی، بهبود حد شکستگی، زیبایی ظاهری، افزایش یکنواختی و صافی، و ظرافت شکل ظاهری تایر می‌شوند. همه این عوامل موجب ایجاد محصولی مرغوب، با کیفیت عالی، زیبا و بازاریابند می‌شود. براساس تحقیقات به‌عمل آمده، چندین ماده نانومتری در صنایع لاستیک‌سازی کاربرد فراوانی یافته‌اند که از مهم‌ترین آنها می‌توان به نانوذرات اکسید روی ( $ZnO$ )، نانوذرات کربنات کلسیم ( $CaCO_3$ )، نانوذرات آلومینا، نانوذرات الماس، نانورس و فولرین‌ها اشاره کرد. در این میان، نانوذرات کلسیم کربنات به دلیل صرفه اقتصادی، دسترسی فراوان، و نسبت سطح به حجم قابل قبول، توسعه بیشتری یافته‌اند. با توجه به ایجاد پیوندهای مستحکمی که در مقیاس اتمی بین نانوذرات کلسیم کربنات و ترکیبات لاستیک ایجاد می‌شود، حضور این مواد در ترکیبات لاستیک، خواص فیزیکی آن را بهبود می‌دهد. امروزه الاستومرهایی مانند لاستیک‌های طبیعی (NR)، پلی‌ایزوپروپن، لاستیک‌های بوتادین استایرن، لاستیک‌های بوتیل، پلی‌کرلیک، و الاستومرهای فلئوئوری، کاربرد وسیعی در تولید تایرها، لوله‌ها، قطعات خودرو، لوازم خانگی و ساختمانی، تجهیزات کشاورزی و روکش‌های مخازن پیدا کرده‌اند. الاستومرها معمولاً با کربن یا سیلیسیم به عنوان پرکننده، تقویت می‌شوند. این بهبود خواص، عمدتاً بر اساس فعل و انفعالات فیزیکی بین زمینه و فیلرها صورت می‌گیرد. سال‌ها پیش یکی از بزرگ‌ترین تولیدکنندگان تایر به نام Cabot به طور موفقیت‌آمیز نانوذرات سیلیکون کاربید را به بدنه تایرها اضافه کرد و عملکرد آنها را مورد ارزیابی قرار داد. آزمایشات نشان دادند که با افزودن این نانوذرات، میزان سایش تا 50 درصد کاهش پیدا کرد. بعدها شرکت‌های آمریکایی نظیر Nanocor و Inmat از نانوذرات خاک رس در ساختار لاستیک استفاده کردند. براساس ادعای این شرکت‌ها، استفاده از این نانوذرات، مقدار لاستیک بوتیل موردنیاز تایرها را کاهش داد و منجر به ساخت تایرهای سبک‌تر و ارزان‌تر گردید؛ تایرهایی که در حین حرکت، خنک‌تر می‌مانند. به طور مشابه، شرکت Mars Lander از آبروژل‌ها در تولید تایرهای خود بهره برده است. این مواد، ساختار سه‌بعدی بسیار متخلخلی متشکل از میلیون‌ها نانوحباب هوا دارد و بخش اعظم آن (98٪) از هوا تشکیل شده است. با استفاده از این فناوری، لاستیک‌های فوق سبک تولید و به بازار عرضه شدند. کمپانی آمریکایی Good Year نیز در این زمینه از آبروژل‌های سیلیکا در تایرها استفاده کرده است.

### 3- نانوذرات اکسید روی

اکسید روی عمدتاً در صنعت لاستیک‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد و باید میزان ناخالصی‌های مس، منگنز و آهن موجود در آن به حداقل رسیده باشد. دلیل استفاده گسترده از اکسید روی، به عایق بودن آن در مقابل جریان الکتریسیته و هدایت الکتریکی پایین، ظرفیت حرارتی بالا، خاصیت چسبندگی مناسب، مقاومت کافی در برابر اشعه فرودی (به ویژه، اشعه ماوراء بنفش) و داشتن ثابت دی‌الکتریک متوسط آن است. استفاده از اکسید روی در صنعت لاستیک‌سازی به عنوان یکی از معمول‌ترین فعال‌کننده‌ها، سبب کاهش زمان پخت لاستیک و افت مقاومت حرارتی آن می‌شود و از نظر اقتصادی قیمت تمام شده را کاهش می‌دهد. نانوذرات اکسید روی، ماده‌ای غیرآلی بوده و به دلیل سطح موثر بسیار بالا، از لحاظ شیمیایی بسیار فعال هستند. استفاده از این نانوذرات در

ساختار لاستیک‌ها باعث افزایش صافی و همواری شکل ظاهری، بهبود زیبایی و ظرافت، افزایش دوام لاستیک، حفظ استحکام در دمای بالا، بهبود حد پارگی، طول عمر زیاد، و مقاومت سایشی بالا (خاصیت ضد اصطکاکی و سایشی) می‌شود. دلیل بهبود خواص فیزیکی لاستیک در اثر افزودن نانوذرات اکسید روی، ایجاد پیوند ساختاری مستحکم نانوذرات اکسید روی (ZnO) با مولکول‌های لاستیک است که در مقیاس اتمی صورت می‌گیرد (شکل 2 را ببینید). از دیگر مزایای استفاده از فناوری نانو در صنعت لاستیک‌سازی می‌توان به کاهش هزینه‌ها، ولکانیزاسیون (Volcanization) سریع و هوشمند، و افزایش دامنه دمایی ساخت اشاره کرد.

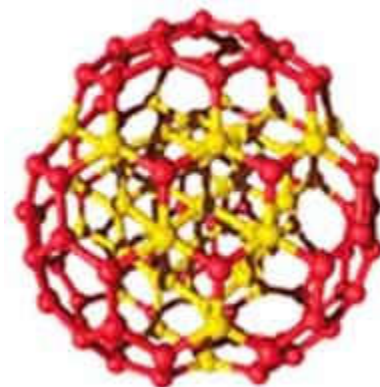


شکل 2- نانوذرات اکسید روی.

#### 4- نانوالماس

##### 4-1- آشنایی با نانو الماس

پودر نانومتری الماس نسل جدیدی از پودرهای سنتزی فوق‌سخت (SuperHard) به شمار می‌آید. براساس نتایج حاصل از بررسی‌های میکروسکوپی انجام شده بر روی این ماده، ذرات تشکیل‌دهنده به صورت خوشه‌های اتمی (Cluster) بوده و اغلب مورفولوژی کروی دارند (شکل 3). در واقع، نانوذرات الماس از یک هسته فشرده کریستالی از جنس الماس و یک لایه سست خارجی حاوی انواع پیوندهای کربن-کربن و پیوندهای غیرهمجنس (Heterobonds) تشکیل شده‌اند.



شکل 3- ذرات کروی نانو الماس.

از آنجایی که 30 درصد از اتم‌های نانو الماس در سطح آن قرار گرفته‌اند، این ماده خواص منحصر به فردی از خود نشان می‌دهد. حداکثر اندازه دانه‌های نانوالماس، 10 نانومتر و متوسط اندازه ذرات بین 4 تا 6 نانومتر است. نتایج آنالیز آزمون XRD بر روی پودر نانو الماس نشان می‌دهد که ذرات موجود در این پودر، از جنس الماس با ساختار مکعبی هستند. از سوی دیگر، مطالعات مربوط به شناسایی کیفیت سطح پودر نشان می‌دهند که سطح این ذرات با گروه‌های عاملی پوشیده شده است به طوری که نوع و مقدار آنها در محصولات مختلف متفاوت هستند. این گروه‌ها اغلب از نوع گروه‌های اکسیژن‌داری هستند که بر روی سطوح ذرات، بار منفی ایجاد می‌کنند.

نانو الماس در هوا تا دمای 500 و در خلاء یا محیط الکلی تا دمای 1000-1100 درجه سانتیگراد مقاوم است. همان طور که می‌دانید، دمای 1100 درجه سانتی‌گراد دمای شروع تبدیل شدن الماس به گرافیت است. نانو الماس از نظر شیمیایی در برابر محیط‌های اسیدی، قلیایی، مواد اکسیدکننده، و حلال‌های آلی، در شرایط محیطی و دمای بالا مقاوم است. میزان ناخالصی‌های موجود در نانو الماس به نوع آن پودر بستگی دارد و بر اساس شرایط فنی تولید بین 1 الی 3 درصد وزنی متغیر است. ناخالصی‌های غیر کربنی (که معمولاً شامل آهن، مس، کلسیم، سیلیکون، کروم، تیتانیوم و مقادیر ناچیزی از سایر فلزات است که به نحوی در فرآیند تولید و تخلیص نانوالماس حضور دارند) معمولاً براساس خاکستر باقیمانده پس از سوزاندن منبع کربنی اولیه تعیین می‌شوند. مواد کربنی غیر از الماس، ناخالصی به شمار نمی‌آید و می‌توانند ترکیبات مفیدی به وجود آورند که برای کاربردهای نانوالماس سودمند باشند. جدول 1 برخی از ویژگی‌های پودر نانو الماس را فهرست کرده است.

جدول 1- ویژگی‌های نانوالماس

اندازه دانه	4-10 نانومتر برای کریستال‌های اولیه 20-30 نانومتر برای توده ذرات
سطح ویژه	300-400 m <sup>2</sup> /g
درصد الماس	80-100٪
درصد کربن آمورف	حداکثر 20 درصد
چگالی بالک	0.1-0.3 g/cm <sup>3</sup>
چگالی پیکنومتری	2.6 g/cm <sup>3</sup>

#### 2-4- کاربرد نانوالماس در لاستیک

نانوالماس در کامپوزیت‌ها، لاستیک‌ها، مواد ضد اصطکاک و روان‌کننده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ساختارهای نانومتری با روش احتراق تولید می‌شوند. نانو الماس خواص ویژه‌ای دارد که از مهم‌ترین آنها می‌توان به ساختار کریستالی، شکل کاملاً کروی، قدرت شیمیایی بسیار بالا (سطح شیمیایی کاملاً ناپایدار)، ساختمان شیمیایی بسیار محکم، و جذب سطحی بسیار بالا اشاره کرد. نانوالماس با درصدهای مختلف به انواع لاستیک‌ها اضافه می‌شود. از این لاستیک‌ها در صنعت خودروسازی و لوله‌های انتقال آب استفاده می‌شود. افزودن ذرات نانوالماس به لاستیک می‌تواند تغییرات زیر را در خواص آن به وجود آورد:

- افزایش 4 الی 5 برابری خاصیت انعطاف‌پذیری لاستیک
- افزایش 2 الی 5/2 برابری استحکام مکانیکی
- افزایش حد شکستگی تا حدود 620\_700 <sup>2</sup>Kg/Cm
- 3 برابر شدن قدرت بریده شدن آنها
- افزایش خاصیت ضد پارگی در دمای بالا و پایین

اخیراً در روسیه، نانوالماس با درصدهای مختلف به لاستیک‌های طبیعی با هدف ساخت تایر خودرو و لوله‌های انتقال آب افزوده شده است.

#### 5- نانو کامپوزیت‌های سیلیکاتی

بکار بردن نانو کامپوزیت‌های سیلیکاتی در لاستیک‌ها، طول عمر آنها را افزایش و وزن لاستیک را به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهد. افزایش استحکام لاستیک از اهمیت ویژه‌ای در صنایع خودروسازی برخوردار است و از دیرباز دوده به عنوان کاربردی‌ترین تقویت‌کننده در لاستیک‌ها مورد استفاده قرار می‌گرفته است. با این حال، افزودن دوده معیبهی را به همراه دارد که از مهم‌ترین آنها

می‌توان به رنگ کاملاً مشکی، وابستگی به منابع نفتی، کاهش فرآیندپذیری لاستیک با افزایش مقدار آن، و افزایش چگالی ماده اشاره کرد. برای جلوگیری از این محدودیت‌ها، تمایل به استفاده از نانوسیلیکات‌های لایه‌ای به عنوان تقویت‌کننده در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری افزایش یافته است. استفاده از نانوسیلیکات لایه‌ای منجر به کاهش مقدار دوده مصرفی در مخلوط لاستیک می‌شود و چگالی آن را کاهش می‌دهد. به این طریق، می‌توان فرآورده‌هایی با وزن کمتر تولید کرد. با کاهش وزن تایرها، مصرف سوخت در وسایل نقلیه کاهش می‌یابد و موجب کاهش آلودگی محیط و صرفه‌جویی در مصرف انرژی می‌شود. سایر ویژگی‌ها و خواص نهایی مخلوط نیز بهبود می‌یابد و موجب افزایش طول عمر تایر می‌شود.

## 6- نانورس

ذرات نانومتری خاک رس یکی از مواد پیشرفته‌ای است که کاربردهای تجاری گسترده‌ای در صنعت لاستیک‌سازی پیدا کرده و اکنون شرکت‌های بزرگ لاستیک‌سازی به طور گسترده از آن در محصولات خود استفاده می‌کنند. افزودن این ماده به لاستیک ویژگی‌های منحصر به فردی به آن می‌دهد که از مهم‌ترین آنها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- افزایش مقاومت لاستیک در برابر سایش
- افزایش استحکام مکانیکی
- افزایش مقاومت حرارتی
- کاهش قابلیت اشتعال
- بهبود اعوجاجات گرمایی
- پایداری ابعادی در برابر گرما

کمپانی ExxonMobil یکی از شرکت‌های پیشگامی است که از خاک رس نانومتری در ساخت لاستیک‌های تولیدی خود در سطح تجاری استفاده می‌کند. این محصول تا 50 درصد بیشتر از لاستیک‌های هالوبوتیل توانایی محبوس نگاه داشتن هوا را دارد و به مرور زمان با نرخ کمتری کم‌باد می‌شود. به طور مشابه، استفاده از خاک رس لایه‌ای Montmorillonite نیز منجر به ایجاد رفتار همگن و یکنواخت طولی و عرضی لاستیک خودرو، افزایش استحکام، افزایش پایداری، ایجاد خاصیت ترموپلاستیک، و کاهش نرخ پوسیدگی لاستیک می‌شود

منابع و مراجع

ابوالقاسم کوچکی، علی عباسی، حامد افشاری، حسین شکی، عمادالدین هراتی فر، امیرحسین میردامادیان، "فناوری نانو در صنعت خودرو و کاربردهای آن"، چاپ دوم، تهران، دبیرخانه ستاد ویژه توسعه فناوری نانو، 35-36 و 92-95.

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

راحل محمدپور، "نوآوری‌های فناوری نانو در لاستیک‌های خودرو"، ماهنامه فناوری نانو، 176، صفحه 29، خرداد 91. گزارش هم‌اندیشی اول با عنوان کاربرد فناوری نانو در صنعت لاستیک، سفارش دهنده: کمیته ترویج ستاد توسعه فناوری نانو، بهمن ماه 83

محسن مرادپور، امیر قاسمی، تاثیر ذرات نانو کربنات کلسیم بر تایر خودرو، ماهنامه صنعت خودرو

<http://www.sanatekhodro.com/sites/144/Pages/nano%20carbonat%20144.aspx>

<http://www.tebyan.net/newindex.aspx?pid=196736>

<http://nano.ir/paper.php?PaperCode=696>

کاربرد فناوری نانو در لاستیک خودرو - 2

در سال‌های اخیر، استفاده از نانوفناوری در حوزه خودرو و لوازم جانبی آن به منظور بهبود عملکرد قطعات بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در یکی از مقالات سایت آموزش نانو با عنوان «کاربرد فناوری نانو در لاستیک خودرو - 1»، به معرفی کاربرد فناوری نانو در ساخت لاستیک خودرو پرداخته و مرور کوتاهی بر مواد نانومقیاس مورد استفاده در این حوزه صنعتی و مزایای استفاده از آنها در صنعت لاستیک‌سازی انجام داده است. این نانومواد عبارتند از نانوذرات اکسید روی، نانوالماس، نانو رس، و

نانوکامپوزیت‌های سیلیکاتی. در مقاله پیش رو، به کاربرد نانوذرات کربنات کلسیم، دوده و نانولوله‌های کربنی در ساخت لاستیک اشاره و ایده‌های مطرح شده در مورد کاربردهای دیگر فناوری نانو در لاستیک خودرو به بحث گذارده می‌شود. در نهایت، لاستیک‌های سبز و ارتباط آن با فناوری نانو و محیط زیست مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. براساس آمارهای منتشر شده، صنعت خودروسازی در سال 2004 بازاری حدود 54.2 بیلیون دلار داشته است که این رقم در سال 2015 به 137.4 بیلیون دلار رسیده است. 8.6 بیلیون دلار از این حجم معاملات، به کاربرد فناوری‌های نانو مربوط می‌شود و صنعت لاستیک‌سازی یکی از اصلی‌ترین مصرف‌کنندگان این فناوری‌ها به‌شمار می‌آید. مهم‌ترین موارد استفاده از فناوری نانو در صنعت خودروسازی شامل لاستیک‌ها، نانوفیلرها، نانوپوشش‌ها، و قطعات نانوکامپوزیتی هستند. امروزه صنایع خودروسازی دنیا تمایل زیادی به استفاده از پلیمر پلی‌پروپیلن نانومقیاس دارد و دلیل آن، خواص منحصره‌فرد آن نظیر وزن پایین، مقاومت حرارتی بالا و مقاومت به ضربه عالی است. در مقاله حاضر به بررسی اثر افزودنی‌هایی نظیر دوده، نانولوله‌های کربنی، و نانوذرات کربنات کلسیم بر خواص لاستیک‌ها پرداخته می‌شود.

### 1-1- دوده

دوده یکی از مهم‌ترین پرکننده‌ها (fillers) در صنعت لاستیک‌سازی است. این ماده به عنوان تقویت‌کننده به لاستیک اضافه می‌شود و اندازه ذرات آن، بر مقاومت لاستیک در برابر سایش و خوردگی اثر می‌گذارد. افزودن نانوذرات کربنی به لاستیک به دلیل انرژی سطحی بالای این مواد باعث چسبیدن ذرات به یکدیگر می‌شود و نتیجه آن، افزایش مقاومت سایشی و طول عمر بیشتر لاستیک است.

### 1-2- نانولوله‌های کربنی

خواص مکانیکی لاستیک‌های خودرو با افزودن نانولوله‌های کربنی ارتقاء می‌یابد. برای نمونه، تحقیقات نشان می‌دهند که خواص مکانیکی لاستیک نظیر استحکام کششی تا 600 درصد، استحکام برشی تا 250 درصد و سختی ترکیب لاستیک تا 70 درصد می‌تواند با افزودن نانولوله‌های کربنی بهبود یابد.

### 1-3- نانوذرات کربنات کلسیم

نانوذرات کربنات کلسیم به‌طور گسترده در صنایع لاستیک‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ زیرا در مقایسه با کربنات معمولی، اثرات مطلوب‌تری بر خواص و کیفیت لاستیک دارد. استفاده از این نانوذرات باعث بهبود کیفیت و خواص ترکیبات لاستیک می‌شود. از مهم‌ترین مزایای استفاده از نانوذرات کربنات کلسیم می‌توان به توانایی تولید در مقیاس بالا، افزایش استحکام لاستیک، بهبود خواص مکانیکی، و افزایش انعطاف‌پذیری ترکیبات لاستیک اشاره کرد. این ذرات علاوه بر بهبود خواص فیزیکی، شکل ظاهری لاستیک را نیز تحت تاثیر قرار می‌دهد و زیبایی و ظرافت خاصی به آن می‌بخشد. این امر در مرغوبیت کالا و بازاریابی آن تاثیر به‌سزایی دارد. برای دستیابی به مزایای یاد شده، نانوذرات کربنات کلسیم به لاستیک‌های طبیعی و مصنوعی نظیر EPDM، SBS، BR، و SBR اضافه می‌شود. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که استحکام لاستیک بسیار افزایش می‌یابد. استحکام‌بخشی نانوذرات کربنات کلسیم ناشی از هم‌دوسی (coherency) بالای این ذرات به پلیمرهای لاستیک و واکنش‌های شیمیایی ناشی از سطح ویژه آن است. نانوذرات کربنات کلسیم، سختی لاستیک و حد گسیختگی پلیمرهای آن را افزایش داده و حداکثر توانی را که لاستیک می‌تواند تحمل کند تا پاره شود بهبود می‌بخشد. از سوی دیگر، این ذرات مقاومت لاستیک را در برابر سایش افزایش می‌دهد. بکار بردن نانوذرات کربنات کلسیم، هزینه‌ها را کاهش داده و رقابت‌پذیری در عرصه جهانی را تقویت می‌کند. به طور کلی، نانوذرات کربنات کلسیم در موارد متعددی با هدف افزایش استحکام ترکیبات لاستیک به آن افزوده می‌شود. استفاده از نانومواد در لاستیک خودرو شامل موارد زیر می‌شود:

• استفاده از ساختار نانومولکولی در انتهای کلاهی قوی لاستیک منجر به بهبود خواص چرخشی و چسبندگی لاستیک شده و مقاومت غلتشی (rolling resistance) و گرمای انتشار یافته را کاهش می‌دهد. از این ماده در تایر Nokian WR A3 استفاده شده است.

می توان از نانوساختارهای جهت یافته برای کنترل خواص لاستیک ها استفاده کرد. پوشش های نانومتری آج لاستیک می توانند جهت کاهش حرارت تولید شده به کار روند. از این محصول در تایرهای مدل جدید Ecopia کمپانی Bridgestone استفاده شده است.

از نانومواد نظیر Polyhedral Oligomeric Silses quioxanes، اکسید آلومینیوم، و اکسید سیلیکون نانوساختار، نانوالیاف کربنی، گرافن و نانوذرات (Poly(alkylbenzene)-Poly(diene) در صنعت لاستیک سازی استفاده می شود.

## 2- ایده های مطرح شده در مورد کاربرد فناوری نانو در لاستیک خودرو

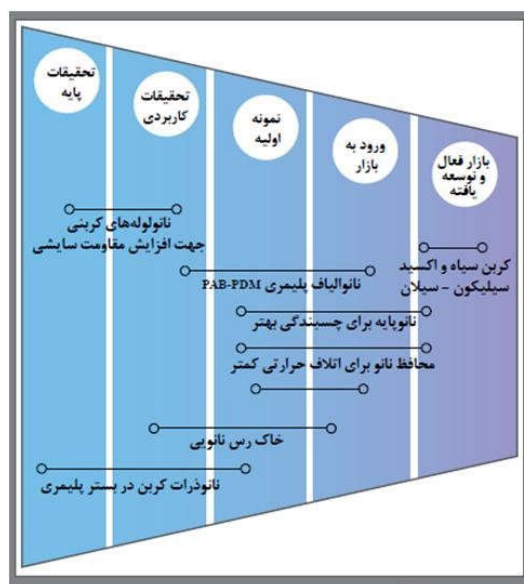
**افزایش دمای اشتعال لاستیک:** تهیه نانوکامپوزیت الاستومری مانند SBR (یا Styrene-butadiene rubber) به عنوان مواد پایه در لاستیک، برخی خواص آن از جمله دمای اشتعال و استحکام مکانیکی را بهبود می دهد و دلیل اصلی آن، حذف مقدار زیادی از دوده است.

**کاهش وزن لاستیک:** تهیه و بهینه سازی نانوکامپوزیت الاستومری با وزن پایین از طریق جایگزین کردن این مواد با دوده در لاستیک، امکان حذف درصد قابل توجهی دوده را فراهم می کند. برای نمونه، افزودن حدود ۳ تا ۵ درصد نانوفیلر می تواند استحکام مکانیکی معادل ۴۰ تا ۴۵ درصد دوده را ایجاد کند. از این رو، با افزودن ۳ تا ۵ درصد نانوفیلر به لاستیک، وزن آن به مقدار قابل توجهی کاهش می یابد.

**افزایش مقاومت در برابر نفوذپذیری گاز:** نانوکامپوزیت های الاستومری به ویژه EPDM به دلیل داشتن ضریب

عبوردهی پایین نسبت به گازها (به ویژه هوا) می توانند در پوشش داخلی تایر و تیوب ها مورد استفاده قرار گیرند. یکی از ویژگی های نانوکامپوزیت های پایه EPDM، مقاومت بسیار بالای آنها در برابر نفوذ و عبور گازها است. این نانوکامپوزیت ها می توانند جایگزین موادی باشند که امروزه با هدف پیشگیری از نشت هوا استفاده می شوند. نانوکامپوزیت های مورد بحث از جمله الاستومرهایی هستند که می توانند با ترموپلاستیک ها کامپوزیت شده و کاربردهای وسیعی را در صنعت خودرو داشته باشند.

**قطعات لاستیکی خودرو:** نانوکامپوزیت های ترموپلاستیک الاستومر می توانند به عنوان ماده ای پرمصرف در صنایع ساخت و تولید قطعات خودرو به کار روند. از ویژگی های این مواد، بالا بودن مدول الاستیک، مقاومت حرارتی، پایداری ابعادی، وزن پایین و مقاومت در برابر شعله است. نانوکامپوزیت ترموپلاستیک الاستومر پایه EPDM و پلی پروپیلن (PP) می توانند تحولی چشمگیر در ساخت قطعات خودرو به وجود آورند. مراحل پیشرفت کاربرد این نانومواد در صنعت لاستیک سازی در شکل 1 نشان داده شده است.





شکل 1- مراحل پیشرفت کاربرد نانومواد در لاستیک خودرو.

### 3- لاستیک سبز

تقاضای روزافزون برای افزایش بازده مصرف سوخت، بالا رفتن سطح استانداردهای تعیین شده برای ایمنی وسایل نقلیه، افزایش طول عمر، و کاهش آلودگی صوتی برای لاستیک خودروها (که با برچسب EU روی لاستیک‌ها نشان داده می‌شود) باعث شده تا تولیدکنندگان خودرو به طور مستمر برای بهبود کیفیت و زیست‌سازگاری محصولات خود تلاش کنند. سال‌هاست که از مواد پرکننده لاستیک نظیر کربن سیاه و سیلیکا به‌عنوان مواد نانوساختار برای بهبود کیفیت لاستیک‌های خودرو استفاده می‌شود. نوآوری‌های جدید در این زمینه، با تولید و تأمین نانومواد و افزودنی‌های جدید به لاستیک‌ها با هدف دستیابی هرچه بیشتر به «مثلث سه‌گانه کیفیت» یعنی «ایمنی»، «طول عمر» و «آلودگی صوتی» در حال توسعه است. امروزه «لاستیک‌های سبز» سهم 30 درصدی بازار فروش را به خود اختصاص داده‌اند و با رشد بازار خودروهای الکتریکی، تقاضا برای تولید لاستیک‌هایی با مقاومت غلتشی و وزن پایین، و عملکرد بهتر رو به افزایش است.

افزایش آگاهی مصرف‌کنندگان لاستیک‌های خودرو از لزوم زیست‌سازگاری آنها، افزایش قیمت بنزین، و توسعه استانداردهای دقیق در زمینه بازده مصرف سوخت باعث شده است تا تولیدکنندگان لاستیک‌های وسایل نقلیه، متوجه بازار پرسود «لاستیک‌های سبز» شوند. استفاده از لاستیک‌های سبز به دلیل افزایش بازده مصرف سوخت می‌تواند سبب بهبود زیست‌سازگاری این محصول شود. از معروف‌ترین مدل‌های لاستیک سبز می‌توان به *Michelin Energy*، *Goodyear UltraGrip Ice*، *ContiEcoContact5*، *Saver* و *Pirelli Cinturato P1* اشاره کرد.

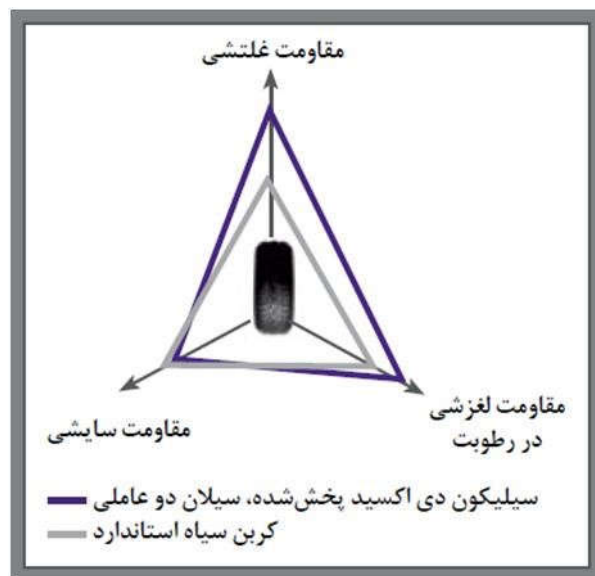
مثلث جادویی در صنعت لاستیک‌سازی به معنای ارتقاء عملکرد لاستیک با سه شاخص اصلی زیر است: (الف) کاهش مقاومت غلتشی لاستیک برای افزایش بازده مصرف سوخت، (ب) افزایش مقاومت سایشی با هدف افزایش طول عمر لاستیک، و (ج) کاهش میزان لغزش لاستیک در رطوبت جهت افزایش ضریب ایمنی (شکل 2 را ببینید). چالش اصلی در این زمینه این است که بهبود بازده مصرف سوخت با کاهش اصطکاک غلتشی عموماً منجر به کاهش ایمنی خودرو می‌شود. فاکتور مهمی که برای کارخانه‌های تولیدکننده لاستیک مهم است، دستیابی به محصولاتی است که برچسب استاندارد EU با بالاترین کیفیت را دارند. لاستیک‌هایی با برچسب «A» و «AA» از لحاظ مقاومت غلتشی، مقاومت لغزشی و آلودگی صوتی، ویژگی‌های بهتری نسبت به بقیه محصولات دارند. قوانین جدید از تاریخ اول نوامبر سال 2012 برای لاستیک خودروهای شخصی، کامیون‌های سبک و خودروهای سنگین که از تاریخ اول ژوئن 2012 ساخته شده‌اند قابل استفاده است. این برچسب‌ها برای نشان دادن کیفیت لاستیک براساس سه معیار اصلی کاهش مصرف سوخت، ایمنی، و کاهش آلودگی صوتی به‌کار می‌روند. با این وجود، هنوز هم عوامل مهم دیگری برای بهبود شرایط عملکرد لاستیک‌ها با درجه استاندارد بالا وجود دارد. از مهم‌ترین این عوامل می‌توان به مقاوم بودن خودرو هنگام رانندگی در آب، ثبات شرایط رانندگی، کاهش نیاز به رسیدگی، خوش فرمان بودن اتومبیل در جاده‌های خشک و مرطوب، دوام خودرو، عملکرد مناسب ترمز در جاده‌های خشک، و قابلیت‌های ویژه خودرو در شرایط بارندگی اشاره کرد.

### 4- ویژگی‌های محصولات نانوساختار در لاستیک سبز

آج لاستیک خودروهای مدرن عموماً از لاستیک طبیعی و یا مصنوعی، پرکننده‌هایی مانند کربن سیاه و سیلیکا، افزودنی‌ها، و تقویت‌کننده‌هایی نظیر استیل، پوشش‌ها و یا الیاف نایلونی تشکیل شده است. هر منطقه از لاستیک باید از جنبه‌های مختلف مورد بررسی قرار گیرد. برای نمونه، در بدنه لاستیک، مقاومت در مقابل پارگی حائز اهمیت است؛ درحالی که در ناحیه آج، مقاومت غلتشی، مقاومت لغزشی و ترمزگرفتن نیاز به نوآوری دارد. استفاده از فناوری نانو به‌طور کاربردی در ساخت لاستیک‌های مصنوعی و مواد شیمیایی ویژه، به وسیله کمپانی LANXESS توسعه یافته و منجر به ساخت نانوذرات لاستیکی با نام تجاری *Nanoprene* شده است. هدف از ساخت نانوذرات لاستیکی، دستیابی به مثلث جادویی با بهینه کردن مقاومت لغزشی در شرایط آب و هوایی مرطوب و افزایش مقاومت سایشی بدون ایجاد تأثیرات منفی بر روی مقاومت غلتشی و افزایش مصرف سوخت است. در حقیقت، *Nanoprene* متشکل از نانوذراتی است که سطح آنها از گروه‌های عاملی هیدروکسیلی پوشیده است. این گروه‌های عاملی

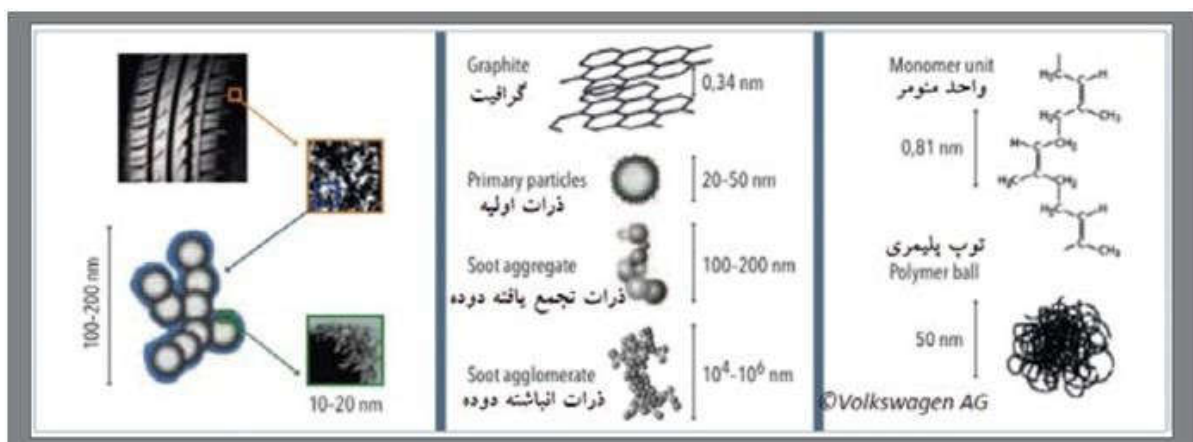


می‌توانند با گروه‌های قطبی در ترکیبات لاستیک نظیر سیلیکا برهم‌کنش‌های دوقطبی و یا پیوندهای هیدروژنی ایجاد کنند. با توجه به اینکه ابعاد نانوذرات پلاستیک بین 40 تا 200 نانومتر است، این ذرات دارای سطح مؤثر بزرگی بوده و منجر به توزیع بهتر و اتصال محکم‌تر پرکننده‌های سیلیکونی به بستر پلیمری لاستیک می‌شوند. نانوذرات Nanoprene طیف وسیعی دارند و می‌توانند برای رفع نیازهای مختلف لاستیک در وسایل نقلیه مورد استفاده قرار گیرند. برای نمونه، در انواع مختلف لاستیک‌ها (نظیر لاستیک تابستانی یا زمستانی، لاستیک سبز یا لاستیک‌هایی با عملکرد ممتاز) و یا در نواحی مختلف یک لاستیک (مانند آج، کناره و یا لوله داخلی آن) و یا در ساخت لاستیک‌هایی با دمای گذار شیشه متفاوت می‌توان از انواع مختلف نانوذرات Nanoprene برای بهبود عملکرد استفاده کرد. دمای گذار دمایی است که در آن، ماده از حالت شکننده و سخت به حالت الاستیک تبدیل می‌شود. کمپانی LANXESS به‌تازگی شروع به تولید و تجاری کردن این ماده نموده است و اولین مشتری آن شرکت تایر و لاستیک Toyo است. این شرکت از این ماده در ساخت تایرهای زمستانی استفاده می‌کند. شکل 3 بخش‌های اصلی یک لاستیک را نشان می‌دهد.



شکل 2- مثلث جادویی لاستیک خودرو.

یکی از عوامل مهم در عملکرد مناسب خودروهای الکتریکی، کاهش مقاومت غلتشی و کاهش مصرف سوخت است. از راهکارهای پیشنهادی برای نیل به این هدف می‌توان به بهبود توزیع پرکننده‌ها در داخل لاستیک و کاهش گرمای تولید در اثر اصطکاک لاستیک با سطح جاده اشاره کرد. موضوع مهم دیگر در این زمینه، تنظیم فشار هوای داخل لاستیک جهت بهینه کردن مصرف سوخت است. محبوس نگه داشتن هوای داخل لاستیک و عدم کم باد شدن آن مسأله مهم دیگری است که می‌تواند برای مصرف‌کنندگان خودرو جالب باشد. چشم انداز سال 2020 نشان‌دهنده این واقعیت است که توسعه خودروهای الکتریکی نیاز به تولید لاستیک‌های خودرو با ویژگی‌های جدید دارد. لاستیک‌های موجود باعث اتلاف 20 درصدی سوخت در خودروهای مرسوم می‌شوند و برای کاهش مصرف سوخت نیاز به جایگزین کردن مواد سنگین با نانومواد سبکتر با مشخصه‌های مشابه با لاستیک‌های توسعه یافته وجود دارد. این مسأله چالشی برای تولیدکنندگان لاستیک به‌شمار می‌رود و هنوز هم موضوعی حل نشده باقی مانده است. تاکنون فقط تعداد محدودی ماده با مقاومت سایشی بالا شناخته شده است. شناخت این مواد می‌تواند بازده انرژی را افزایش و نیاز به رسیدگی به لاستیک خودرو را کاهش دهد. شکل 4 مراحل ساخت لاستیک‌های مورد نیاز برای وسایل نقلیه را نشان می‌دهد.



شکل 3- طرحواره‌ای از سطح لاستیک در مقایسه با اجزای جزئی آن.

لاستیک‌های سبز اولین بار در سال 1990 در صنعت لاستیک‌سازی توسعه یافتند. در آن زمان، مهندسان خودرو به این نتیجه رسیدند که اگر اکسید سیلیکون اصلاح شده با سیلان (Silane یا  $\text{SiH}_4$ ) به عنوان پرکننده‌های تقویتی در ترکیبات آج لاستیک به جای پرکننده‌های مرسوم پایه کربن سیاه استفاده شوند، مقاومت غلتشی و چرخش لاستیک کاهش خواهد یافت. ارزیابی طول عمر لاستیک، توسط اتحادیه صنعت لاستیک اروپا در سال‌های 2001 و 2002 بیانگر این مطلب بود که بکارگیری لاستیک سبز اثرات منفی کمتری بر سلامتی انسان و محیط‌زیست خواهد داشت. مطالعات نشان دادند که لاستیک‌های سبز، قابلیت ترمز کردن بهتر در سطوح خیس و سطوح یخ زده را دارند و طول خط ترمز آنها تا 15 درصد کمتر از لاستیک‌های معمولی است. از سوی دیگر، مقاومت غلتشی این لاستیک‌ها در مقایسه با لاستیک‌های استاندارد معمولی، تا 20 درصد کاهش می‌یابد و این اثر موجب کاهش مصرف سوخت خودرو تا 5 درصد می‌شود. بدیهی است که استفاده گسترده از لاستیک‌های سبز می‌تواند باعث صرفه‌جویی سالانه میلیون‌ها بشکه نفت و کاهش قابل توجه نشر گازهای گلخانه‌ای شود. از آنجایی که حدود 25 درصد انتشار گازهای گلخانه‌ای توسط خودروها در ترافیک جاده‌ای تولید می‌شود و چیزی حدود 20 تا 30 درصد مصرف خودرو تنها مربوط به لاستیک‌های خودرو است، پیدا کردن راهکارهای مناسب برای کاهش مقاومت غلتشی می‌تواند در صنعت خودروسازی بسیار حائز اهمیت باشد. علاوه بر مسائل گفته شده، فناوری نانو می‌تواند عملکرد ترمز و فرمان را بهبود دهد و این امر باعث ارتقاء مسأله ایمنی در خودرو خواهد شد. براساس نظر تولیدکنندگان مواد اولیه خودرو نظیر کمپانی Continental، عامل «ایمنی» هنوز هم به‌عنوان مهم‌ترین گزینه مطرح بوده و بر روی محصول انتخابی مصرف‌کنندگان تأثیر عمده‌ای دارد.



شکل 4- مراحل تولید لاستیک خودرو.

### جمع‌بندی

لاستیک سبز خودرو با بکارگیری کربن سیاه و سیلیکون-سیلان سال‌هاست که وارد بازار شده و این محصول با ایجاد مقاومت غلتشی کمتر، امکان افزایش بازده سوخت را فراهم می‌کند. فناوری نانو می‌تواند قابلیت بهبود عملکرد لاستیک‌های خودرو را افزایش دهد و امکان رسیدن به مثلث جادویی کیفیت در سه شاخص «مقاومت غلتشی»، «طول عمر» و «مقاومت لغزشی در رطوبت» را فراهم کند. برچسب استاندارد جدید اروپا، محرک اصلی نوآوری بوده و به مشتریان این اجازه را می‌دهد تا محصولاتی با کارایی بهتر از نظر بهره‌وری، ایمنی، و آلودگی صوتی را خریداری کنند و در عین حال، تحقیقات را در تولید محصولات کارآمدتر هدایت کنند. بسیاری از تولیدکنندگان محصولات اولیه خودرو نظیر کمپانی *Continental*، *Pirelli*، *Bridgestone* و *Toyo*

هم‌اکنون از محصولات مختلف مبتنی بر فناوری نانو برای بهبود عملکرد لاستیک‌ها استفاده می‌کنند. آنچه فناوری نانو را قادر به بهبود کیفیت عملکرد لاستیک‌ها می‌کند شامل موارد زیر هستند:

- (1) بهبود توزیع پرکننده‌ها (fillers) در ماتریس پلیمری، بر مقاومت غلتشی لاستیک تأثیر می‌گذارد، اصطکاک را کاهش می‌دهد و از گرم شدن لاستیک و اتلاف انرژی توسط آن جلوگیری می‌کند.
- (2) پوشش‌های مبتنی بر فناوری نانو می‌توانند هوا را بهتر حبس کرده و از کم شدن لاستیک‌ها جلوگیری نمایند.
- (3) با به کار بردن نانومواد سبک‌تر امکان تولید لاستیک‌هایی با وزن کمتر وجود دارد.
- (4) فناوری نانو امکان آبریز کردن سطح لاستیک و بهبود عملکرد آن در سطوح مرطوب را فراهم می‌کند. از این رو، امکان دستیابی به لاستیک‌هایی با طول عمر موثر بیشتر وجود دارد.

منابع و مراجع

ابوالقاسم کوچکی، علی عباسی، حامد افشاری، حسین شکی، عمادالدین هراتی فر، امیرحسین میردامادیان، "فناوری نانو در صنعت خودرو و کاربردهای آن"، چاپ دوم، تهران، دبیرخانه ستاد ویژه توسعه فناوری نانو، 35-36 و 92-95.

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

راحله محمدپور، "نوآوری‌های فناوری نانو در لاستیک‌های خودرو"، ماهنامه فناوری نانو، 176، صفحه 29، خرداد 91. گزارش هم‌اندیشی اول با عنوان کاربرد فناوری نانو در صنعت لاستیک، سفارش دهنده: کمیته ترویج ستاد توسعه فناوری نانو، بهمن ماه 83

محسن مرادپور، امیر قاسمی، تاثیر ذرات نانو کربنات کلسیم بر تایر خودرو، ماهنامه صنعت خودرو

[http://www.sanatekhodro.com/sites/144/Pages/nano carbonat 144.aspx](http://www.sanatekhodro.com/sites/144/Pages/nano%20carbonat%20144.aspx)

<http://www.tebyan.net/newindex.aspx?pid=196736>

<http://nano.ir/paper.php?PaperCode=696>

کاربرد نانو فناوری در بتن (2)

افزودنی‌ها موجود برای بتن همیشه تمامی مشخصات بتن را بهبود نمی‌بخشد. نانو فناوری نشان داده است که قابلیت بهبود عملکرد بتن را به صورت همه‌جانبه دارد. در این جا با تعدادی از کاربرد های نانو فناوری در بتن آشنا می‌شویم. ذرات نانو با توجه به ابعادشان می‌توانند نقش پرکننده حفرات را بازی کنند. همچنین می‌توانند با تشکیل نانو کریستال‌ها مشخصات بتن را ارتقا بخشند. میکرو سیلیس از جمله افزودنی‌های پر مصرف امروزی است با این حال مشاهده شده که استفاده از نانو سیلیس تأثیر بهتری روی رفتار بتن دارد. در ادامه بتن خود تمیز شونده، خود پایش، نانو مسلح کننده های بتن و نانو پوشش های بتنی معرفی می‌شوند.

نانو ذرات سیمان:

یکی از فواید کریستال های نانو مقیاس که با استفاده از نانو ذرات تشکیل شده است، پر شدن فضاها و حفرات خالی ماتریس سیمان است. اضافه کردن نانو ذرات که منجر به تشکیل نانو کریستال‌ها می‌شود، باعث افزایش مقاومت فشاری، کششی و برشی می‌شود سیمان در صنعت به صورت پودر تولید و مصرف می‌شود. ابعاد ذرات سیمان معمولی عموماً در حد میلی و میکرو هستند. اخیراً نانو ذرات سیمان برای بهبود عملکرد سیمان پیشنهاد شده است. دو روش برای ساخت نانو ذرات سیمان پیشنهاد شده است:

(1) خرد کردن ذرات سیمان معمولی به وسیله آسیاب‌های پر قدرت (کل به جزء و 2) ترکیبات شیمیایی (جزء به کل). چسب های سیمانی که با استفاده از نانو ذرات سیمان به وجود می‌آیند، زمان عمل‌آوری کمتر و مقاومت فشاری اولیه بالاتری نسبت به سیمان‌های معمولی دارند

نانو رس‌ها:

استفاده از ذرات نانو رس باعث بهبود رفتار مکانیکی مثل مقاومت در مقابل نفوذ کلریدها، ایجاد بتن خود متراکم، کاهش نفوذ

پذیری و کاهش افت در بتن می شود. رس و مشخصات رس که در ترکیب با سیمان تاثیر گذار می باشد در مقیاس نانو وجود دارد. ابعاد ذرات رس در طبیعت در حد میکرو و ریز تر از میکرو است. ساختار رس شامل لایه های کریستالی فیلوسیلیکات آلومینیوم با ضخامت تقریبی در حد یک نانو متر است. تاثیر رس بر روی سیمان موضوع جدیدی نیست و در اکثر کاربردها از رس کلسینه (Calcined clay) شده استفاده می شود. با این حال در بازبینی های اخیر تمرکز بر روی امکانات مهندسی نانو در رس قرار گرفته است. اکثر این تحقیقات بر روی رس طبیعی (کلسینه نشده) انجام می شود. به دلیل آب دوست بودن (Hydrophilic) ذرات رس، کنترل مقدار آب مورد نیاز در کامپوزیت های رس-سیمان با اهمیت است نانو سیلیس:

میکروسیلیس یکی از موادی است که در دهه های اخیر استفاده از آن در بتن به طور جدی مورد توجه مهندسی ساختمان قرار گرفته است. به دلیل خصوصیات بارز پوزولانی میکروسیلیس، استفاده از آن جهت بهبود خواص مکانیکی و افزایش دوام بتن در کشور های پیشرفته رو به افزایش است. استفاده از آن در بتن دارای فواید بسیار زیادی از جمله: کاهش ترکهای ناشی از هیدراتاسیون سیمان، دوام بهتر در مقابل آسیب های سولفات ها و آب های اسیدی و دست یافتن به مقاومت های نهایی بالا با استفاده از انواع سوپر روان کننده های بتن می باشد. از دیگر مزایای مصرف میکروسیلیس کاهش تحرک یون های کلر و در نتیجه کاهش عمق نفوذ کلر در بتن بویژه در نواحی ساحلی جنوب ایران می باشد. از موارد مصرف آن می توان در بتن ریزی های مربوط به ساخت اسکله های دریایی، شمع ها، ستون ها و قطعات پیش ساخته، فونداسیون ماشین آلات و کلیه سازه های بتنی که در معرض حملات شیمیایی بویژه یون کلر و سولفات ها قرار دارند نام برد.

در سال های اخیر مطالعات بر روی نانو ذرات سیلیس متمرکز شده، با این هدف که بتوان با استفاده از این ماده، مشخصات بتن را بیش از پیش افزایش داد. افزودن نانو سیلیس به بتن موجب افزایش مقاومت فشاری، کششی و خمشی، کاهش زمان گیرش و کاهش نفوذ پذیری آب درون بتن و همچنین مقاومت بالاتر در برابر حمله های شیمیایی می شود. آزمایشاتی که بر روی نانو سیلیس انجام شده، نشان داده اند که این ذرات تنها برای محیط زیست مشکل ساز نیستند بلکه نتایج بهتری در مقایسه با میکرو سیلیس ارائه می کنند. تحقیقات نشان داده است که اضافه کردن نانو سیلیس بیشتر از میکرو سیلیس باعث افزایش مقاومت در بتن می شود. نانو سیلیس مخلوط شده با بتن در دراز مدت باعث حفظ سلامت کارگران، بتن و محیط زیست می شود. نانو سیلیس همچنین می تواند باعث کاهش مصرف سیمان، بهبود کیفیت بتن و افزایش کارایی آن شود. اضافه کردن 10 درصد نانو سیلیس باعث افزایش 26 درصدی مقاومت فشاری بتن گردید در حالی که همین مقدار میکروسیلیس افزایش 15 درصدی مقاومت فشاری بتن در را در بر داشت حتی اضافه کردن مقدار اندک 0/25 درصدی نانو سیلیس باعث 10 درصد افزایش مقاومت فشاری و 25 درصد افزایش مقاومت خمشی می گردد نانو ذرات اکسید آهن:

مشاهده شده است که استفاده از نانو ذرات اکسید آهن در ملات سیمان باعث افزایش مقاومت فشاری و خمشی و همچنین عامل ایجاد قابلیت خود-پایش (هوشمند بودن) (Self-sensing capabilities) بتن می گردد [6]. توده ملات سیمان که با نانو ذرات اکسید آهن مخلوط گردیده است، تحت اثر بارگذاری های مختلف، مقاومت الکتریکی متفاوتی نشان می دهد. وجود این قابلیت فوق العاده گرانبه است و به خصوص برای سازه هایی که از حس گر های مدفون داخل سازه بهره مند نیستند قابل استفاده است. با توجه به این خاصیت منحصر به فرد همچنین می توان عملکرد حس گر های سنجش تنش را بهینه سازی کرد. دی اکسید تیتانیوم:

خود تمیز شونده گی فوتو کاتالیتیک، یکی از مهم ترین موارد استفاده از نانو تکنولوژی در صنعت ساختمان است. آلودگی های طبیعی و صنعتی مثل NOx، مونوکسید کربن، VOCها، کلروفنول ها و آلدئید های ناشی از اتومبیل ها و پساب های صنعتی، در اثر فوتوکاتالیزر و به کمک کاتالیزر بسیار فعال نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تجزیه می شوند [9]. برای فعال شدن اثر خود تمیز شونده گی در اکسید تیتانیوم، نور طبیعی روز، رطوبت هوا و اکسیژن مورد نیاز است. نحوه فعالیت فوتو کاتالیتیک های بر پایه دی

اکسید تیتانیوم را به صورت جامع می توان در مقاله [10] مطالعه نمود. هم اکنون محصولات خود تمیز کننده و ضد آلاینده بتنی توسط شرکت های مختلف برای استفاده در نمای ساختمان ها و کف پوش های جاده ها تولید می شود و در اروپا و ژاپن بسیار استفاده شده اند که برای مثال می توان از کلیسای جوبلی در رم ایتالیا نام برد. محققان همچنین نشان داده اند که استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم علاوه بر خاصیت خود تمیز کنندگی، باعث افزایش سرعت هیدارسیون و کاهش زمان گیرش و همچنین باعث افزایش مقاومت خمشی و فشاری بتن نیز می شوند. یکی از معایب این روش کاهش کارایی تجزیه کنندگی آن با گذشت زمان است



شکل 1- کلیسای جوبلی، رم، ایتالیا.

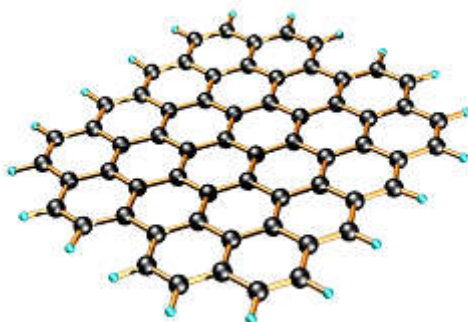
در نمای این سازه از بتن با ترکیب نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم استفاده شده است.

نانو ذرات اکسید آلومینیوم:

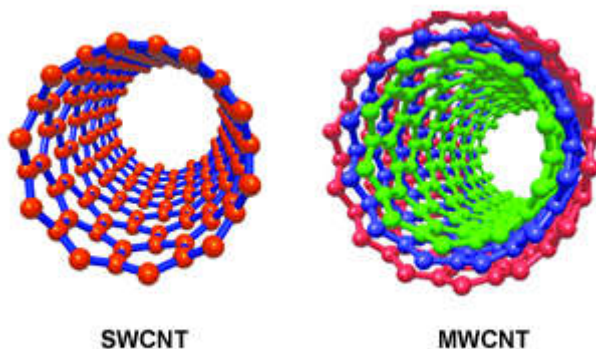
اضافه کردن نانو ذرات اکسید آلومینیوم به مخلوط بتن باعث افزایش قابل ملاحظه در مدول الاستیسیته بتن می گردد. مشاهده شده است که با افزودن 5 درصد نانو اکسید آلومینیوم، مدول الاستیسیته بتن تا 143 درصد افزایش پیدا کرده است ولی تاثیر قابل ملاحظه ای روی مقاومت بتن نداشته است تاکنون ویژگی خاص دیگری از این ماده در بتن گزارش نشده است. نانو الیاف ها:

نانو لوله های کربنی (CNTs) و نانو رشته های کربنی (CNFs) به عنوان گزینه های اصلی نانو تکنولوژی برای مسلح کردن مصالح پایه سیمانی معرفی می شوند. مدول الاستیسیته و مقاومت بسیار بالای این نانو مواد ها ( در حدود ترا پاسکال TPa) در کنار مقاومت کششی عالی (در حدود گیگا پاسکال GPa) و مشخصات منحصر به فرد الکتریکی و شیمیایی، پتانسیل بالای نانو لوله ها/رشته های کربنی را در ایجاد نسل جدید مصالح پایه سیمانی نشان می دهد. استفاده از این نانو مواد ها باعث بهبود مشخصات مکانیکی، مقاومت در برابر پخش ترک ها، محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس و ایجاد قابلیت خود-پایش در مصالح پایه سیمانی می گردد. نسبت طول به عرض این نانو مواد ها بسیار زیاد است (1000 و بیش تر) و می توان آن ها را به مانند یک

زنجیر طولانی فرض نمود. نانو لوله های کربنی تک جداره (SWCNTs) و چند جداره (MWCNTs) و نانو رشته های کربنی از گرافین های زنجیر وار با ساختارهای بسیار منظم و با مساحت بسیار زیاد تشکیل شده اند.



شکل 2- نمای شماتیک گرافین



شکل 3- نمای شماتیک نانو لوله های کربنی تک جداره و چند جداره

نانو رشته های کربنی برخلاف نانو لوله ها بسیار راحت تر در مخلوط سیمان توزیع می شوند، همچنین فرآوری آن ها راحت تر است، به طور هم زمان هم مشخصات مکانیکی و هم مشخصات الکتریکی را بهبود می بخشد، به کار گیری آن ها راحت تر و هزینه نهایی آن ها برخلاف نانو لوله ها بسیار پایین تر (تا 100 برابر ارزان تر) و برای تولید انبوه بتن مفید است [3]. در تحقیقاتی که تاکنون انجام شده، استفاده از نانو لوله ها/رشته های کربنی در کامپوزیت های پلیمری به صورت گسترده ای مطالعه شده اند ولی درباره استفاده آن ها در بتن و سیمان، مطالعات محدودی انجام شده است. بیش تر تحقیقات انجام شده، بر روی مقایسه تاثیر CNTs و CNFs بر ملات سیمان متمرکز شده است. یکی از اشکالات اصلی این افزودنی ها، عدم توزیع یکنواخت آن ها در مخلوط سیمان است و یک دلیل عمده این مسئله، آب گریزی بسیار بالای آن ها و دلیل دیگر آن جاذبه درونی بالای این نانو مواد است. یکی دیگر از مشکلات این نانو لوله ها/رشته ها عدم چسبندگی مناسب بین CNTs/CNFs با خمیر سیمان است [16]. برای ایجاد یک مخلوط همگن و هم زمان چسبندگی عالی بین CNTs/CNFs و ملات سیمان تحقیقاتی انجام شده است. یکی از روش های مطرح شده، اضافه کردن CNTs/CNFs به صمغ عربی ( یک صمغ با قابلیت حل شدن در آب که به عنوان عامل پراکنده ساز استفاده شده است) و بعد، اضافه کردن آن به سیمان است. در یک تحقیق نشان داده شد که اضافه کردن SWCNTs و یا MWCNTs به بتن با استفاده از پیش پراکنش با صمغ عربی، می تواند سختی و مدول الاستیسته سیمان را افزایش دهد در حالی که اضافه کردن آن ها بدون استفاده از صمغ عربی باعث تضعیف مشخصات مکانیکی سیمان می شود [16]. یک روش دیگر برای توزیع یکنواخت نانو لوله های کربنی در خمیر سیمان، استفاده از انرژی فرا صوت و همچنین استفاده از سورفاکتنت ها ( موادی که اثر کشش سطحی را کاهش می دهند) است، در این حالت مشاهده شد که مقدار اندکی CNTs (048/0 و 0/08 درصد وزنی) تا



50٪ باعث افزایش مدول الاستیسیته سیمان می شود

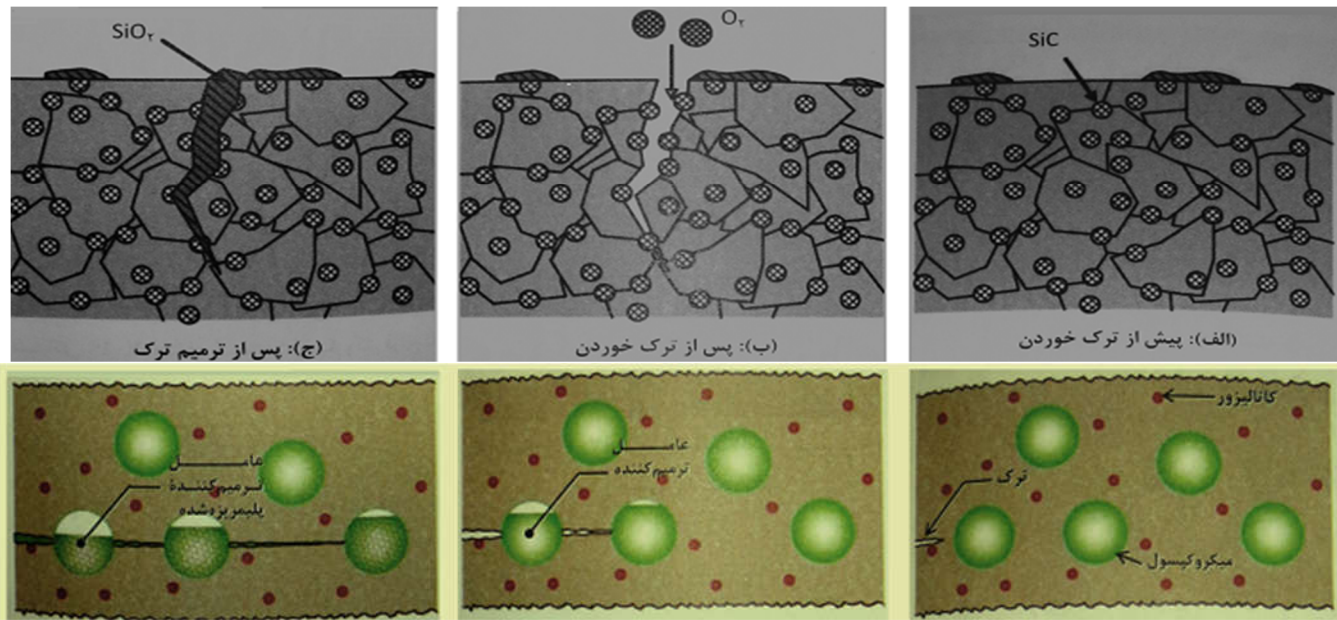
در زمینه مسلح کردن بتن با نانو الیاف بحث بسیار گسترده ای وجود دارد که از حوصله این مبحث خارج است، روش های اضافه کردن این مواد به بتن، مزایا و معایب هر روش، نتایج بدست آمده از تغییر در مقاومت و کارایی بتن، صرفه اقتصادی، نحوه پراکنش نانو مواد در بتن، اتفاقاتی که در مقیاس نانو در پیوندهای بین نانو مواد و ذرات سیمان می افتد و بسیاری مباحث دیگر همچنان در حال بررسی هستند

چندرسانه ای 1: تولید الیاف نانولوله کربنی به روش ریسندهی مستقیم از سنتز CVD در مهندسی عمران نانو پوشش ها:

محافظت و یا تقویت ساختمان های موجود و یا جدید به وسیله اصلاح پلیمری سطح و یا پوشش دهی با سطوح نفوذ ناپذیر و آب گریز امکان پذیر است. جلوگیری از نفوذ آب و آلودگی به بتن باعث افزایش کارایی سازه ای بتن می شود. این عمل از نفوذ مواد مضر برای بتن و فولاد به درون بتن جلوگیری می کند. همچنین باعث افزایش مقاومت در برابر یخ زدگی می شود. با این حال همچنان می بایست دوام دراز مدت این مصالح و سازگار بودن آن ها با پوشش زیرین و تاثیر آن ها روی بقیه مشخصات مکانیکی بررسی شود. بر اساس فرمول بندی این مواد، این اصلاح ها مکانیزم های متفاوتی دارند. الف) پوشش دهی و عایق بندی روی سطح بتن که باعث ایجاد یک سد غیر قابل نفوذ می شود. (پلی اورتان، اکریلیک و رزین های اپوکسی) (Polyurethane, acrylic and epoxy resins). ب) مواد آب-گریزی که روی سطح حفرات بتن کشیده می شوند و مانع از نفوذ آب می شوند. (سیلان، سیلوگسان، پلیمر های فلئوریناته) (Silane, siloxane and fluorinated polymers). ج) پر کننده حفرات که درون بتن نفوذ می کند و حفرات را می بندد. (سیلیکات مایع و سیلیکو فلوراید های مایع) (Liquid silicates and liquid silicofluorides)

بتن های خود ترمیم شونده:

یکی از نگرانی های مهندسی در مورد بتن، ترک خوردن آن است. ترک ها باعث نفوذ مواد مضر، کاهش عمر بتن و کاهش عملکرد سازه ای آن می گردد. اخیرا تحقیقاتی انجام شده که در آن ریز کپسول های حاوی پر کننده های ترک در مخلوط بتن قرار داده می شود. زمانی که در بتن ترک ایجاد می شود این کپسول ها شکسته شده و مواد داخل آن فضای ترک را پر می کند. برای آشنایی کامل در مورد این مواد می توانید [1] را مطالعه کنید.



شکل 4- نمونه هایی از فرایندهای خود ترمیم شونده



1. "نانو فناوری در معماری و مهندسی ساختمان"، دکتر محمود گلابچی، دکتر کتایون تقی زاده، احسان سروش نیا، انتشارات دانشگاه تهران

2. "Synthesis and hydration study of Portland cement components prepared by the organic steric entrapment method" Lee SJ, Kriven WM.. *Mater Struct* 2005;38(1):87–92.
3. "Nanotechnology in concrete – A review" Florence Sanchez , Konstantin Sobolev; *Const. and Building Mat. J.* 2010, 24 2060–2071
4. Sobolev K, Ferrada-Gutiérrez M. How nanotechnology can change the concrete world: Part 1. *Am Ceram Soc Bull* 2005;84(10):14–7.
5. Qing Y, Zenan Z, Deyu K, Rongshen C. Influence of nano-SiO<sub>2</sub> addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construct Build Mater* 2007;21(3):539–45.
6. Li H, Xiao H-g, Yuan J, Ou J. Microstructure of cement mortar with nanoparticles. *Compos B Eng* 2004;35(2):185–9.
7. Gaitero JJ, Campillo I, Guerrero A. Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. *Cem Concr Res* 2008;38(8–9):1112–8.
8. Sobolev K, Flores I, Torres-Martinez LM, Valdez PL, Zarazua E, Cuellar EL. Engineering of SiO<sub>2</sub> nanoparticles for optimal performance in nano cementbased materials. In: Bittnar Z, Bartos PJM, Nemecek J, Smilauer V, Zeman J, editors. *Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction)*. Prague, Czech Republic; 2009. p. 139–48.
9. Murata Y, Obara T, Takeuchi K. Air purifying pavement: development of photocatalytic concrete blocks. *J Adv Oxidat Technol* 1999;4(2):227–30.
10. Chen J, Poon C-s. Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications. *Build Environ* 2009;44(9):1899–906.
11. Jayapalan AR, Kurtis KE. Effect of nano-sized titanium dioxide on early age hydration of Portland cement. In: Bittnar Z, Bartos PJM, Nemecek J, Smilauer V, Zeman J, editors. *Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction)*. Prague, Czech Republic; 2009. p. 267–73.
12. Li H, Zhang M-h, Ou J-p. Abrasion resistance of concrete containing nanoparticles for pavement. *Wear* 2006;260(11–12):1262–6.
13. Li H, Zhang M-h, Ou J-p. Flexural fatigue performance of concrete containing nano-particles for pavement. *Int J Fatig* 2007;29(7):1292–301
14. Lackhoff M, Prieto X, Nestle N, Dehn F, Niessner R. Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement–influence of semiconductor type and cement ageing. *Appl Catal B Environ* 2003;43(3):205–16
15. Li Z, Wang H, He S, Lu Y, Wang M. Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. *Mater Lett* 2006;60(3):356–9.
16. Makar JM, Margeson J, Luh J. Carbon nanotube/cement composites – early results and potential applications. In: Banthia N, Uomoto T, Bentur A, Shah SP, editors. *Proceedings of 3rd international conference on construction materials: performance, innovations and structural implications*. Vancouver, BC August 22–24, 2005. p. 1–10

17. Shah SP, Konsta-Gdoutos MS, Metaxa ZS, Mondal P. Nanoscale modification of cementitious materials In: Bittnar Z, Bartos PJM, Nemecek J, Smilauer V, Zeman J, editors. Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction). Prague, Czech Republic; 2009. p. 125–30.

معرفی فرآیندهای لومینسانس و فوتولومینسانس

لومینسانس فرایند نشر نور از حالت‌های برانگیخته الکترونی است. بسته به اینکه برانگیختگی توسط چه منبع انرژی صورت گرفته باشد، لومینسانس انواع مختلفی دارد. در فوتولومینسانس که یکی از پرکاربردترین انواع لومینسانس است، برانگیختگی توسط فوتون نور انجام می‌شود. فلورسانس و فسفرسانس از انواع فوتولومینسانس هستند. یکی از مهم‌ترین قابلیت‌های فلورسانس به عنوان یک روش تجزیه‌ای برای بررسی‌های تجزیه کمی ترکیبات شیمیایی، حساسیت بسیار خوب و گستره خطی نسبتاً زیاد آن در مقایسه با روش‌های جذبی است. نور یکی از صورت‌های انرژی است. از آنجا که برای تولید نور، شکل دیگری از انرژی باید صرف شود، دو راه عمده برای آن وجود دارد: فرآیند التهاب (Incandescence) و فرآیند لومینسانس (Luminescence). در فرایند التهاب، نور از انرژی گرمایی تولید می‌شود. زمانی که جسمی تا دماهای بالا حرارت داده می‌شود، شروع به درخشیدن می‌کند. التهاب، نور قرمز ساطع‌شونده از فلزی است که در کوره یا شعله قرار داده شده است. نور سفید حاصل از لامپ‌های معمولی، نتیجه حرارت دادن رشته تنگستن درون آن‌هاست. نور حاصل از خورشید و ستارگان نیز به دلیل فرایند التهاب ساطع می‌شود. در فرایند لومینسانس، الکترون‌های ماده هدف که در شرایط معمول در حالت یا تراز انرژی پایه (Ground State) به سر می‌برند، با گرفتن انرژی از یک منبع مشخص به حالت‌های پرنرژی‌تر برانگیخته می‌شوند (Excited States). در بازگشت الکترون‌های ماده از حالت برانگیخته به حالت پایه، انرژی برانگیختگی به صورت نور (انرژی فوتون‌ها) نشر می‌شود. به طور معمول (به جز در موارد خاص) انرژی برانگیختگی به دلیل دخالت برخی از انتقالات درون مولکولی (یا اتمی) از جمله اتلاف انرژی به صورت گرمایی، از انرژی نور نشر شده بیشتر است. از آن جهت که فرآیند لومینسانس نیازمند دماهای بالا نبوده و در دماهای معمول و نسبتاً پایین اتفاق می‌افتد، به نور ساطع شده، نور سرد هم گفته می‌شود.

### 1- انواع لومینسانس

از یک دیدگاه، لومینسانس به دو دسته مولکولی و اتمی تقسیم‌بندی می‌شود. در لومینسانس اتمی، نشر نور از اتم‌ها و در لومینسانس مولکولی از ملکول‌ها صورت می‌گیرد. لومینسانس مولکولی به دو دسته طبقه‌بندی می‌شود:

الف) بر اساس نوع منبع انرژی مورد استفاده برای برانگیخته کردن مولکول

و ب) نوع حالت برانگیخته.

انواع مختلف لومینسانس در جدول 1 خلاصه شده است.

جدول 1- طبقه‌بندی انواع لومینسانس

نوع لومینسانس	انرژی تحریک
فوتولومینسانس	جذب نور مرئی-فرابنفش
شیمی لومینسانس، بیولومینسانس	انرژی واکنش شیمیایی
ترمولومینسانس	باز ترکیب یون فعال شده به شیوه گرمایی
الکترو لومینسانس	تزریق بار
رادیولومینسانس، کاتدولومینسانس	انرژی نور یا ذرات پرنرژی
تریبولومینسانس	اصطکاک
سونولومینسانس	انرژی امواج صوتی

**شیمی لومینسانس (Chemiluminescence):** نشر نور در نتیجه انجام یک واکنش شیمیایی است. انرژی واکنش شیمیایی منجر به تولید محصولی در حالت برانگیخته می‌شود که بعد از بازگشت به حالت پایه، نور نشر می‌کند

**بیولومینسانس (Bioluminescence):** یکی از انواع شیمی لومینسانس است که در آن تولید نور توسط ارگانیسم‌های زنده صورت می‌گیرد. دو ترکیب شیمیایی به نام‌های لوسیفیرین (luciferin) که یک رنگدانه است و لوسیفراز (luciferase) که یک آنزیم است، در این فرایند دخیل هستند. واکنش لوسیفیرین با اکسیژن توسط لوسیفراز کاتالیز شده و در نهایت منجر به تولید نور می‌شود

**الکترو لومینسانس (Electroluminescence):** باز ترکیب ناگهانی الکترون و حفره در جامداتی مثل ترکیبات نیمه‌هادی و عایق که منجر به عبور جریان ناگهانی شده، شکست دی الکتریک (Dielectric Breakdown) نامیده می‌شود که در نتیجه اعمال میدان الکتریکی بالا اتفاق می‌افتد. در الکترو لومینسانس، فرآیند شکست دی الکتریک منتهی به نشر نور از جامد می‌شود

**کاتدولومینسانس (Cathodoluminescence):** در نتیجه برخورد اشعه کاتدی (پرتو الکترونی تولید شده به وسیله تفنگ الکترونی) به مواد لومینسانس کننده (که اصطلاحاً به آن‌ها Phosphor گفته می‌شود) در حالت جامد صورت می‌گیرد.

الکترون‌های پراثری در این حالت همانند یک منبع انرژی عمل کرده و موجب تحریک از طریق انتقالات الکترونی و در نتیجه انتشار فوتون می‌شوند [3]. کاتدولومینسانس روشی شناخته شده و مؤثر و ابزاری حساس برای تعیین مشخصات توصیفی به ویژه در محدوده مواد نیمه‌رسانا و زمین‌شناسی است [9]. برخورد پرتو الکترونی پراثری به نیمه‌رسانا موجب انتقال الکترون از لایه ظرفیت (Valance Band) به لایه هدایت (Conduction Band) شده و یک زوج الکترون-حفره تشکیل می‌شود. باز ترکیب زوج الکترون-حفره تولید فوتون نور می‌کند.

**الکتروشیمی لومینسانس (Electrochemiluminescence):** واکنش‌های الکتروشیمیایی در اصل، واکنش‌های اکسایش/کاهش ناهمگن هستند که بر اثر انتقال الکترون در سطح مشترک الکتروود و محلول صورت می‌پذیرند. در الکتروشیمی لومینسانس، عامل تحریک انرژی واکنش الکتروشیمیایی است. گونه‌های تولید شده در فرایند اکسایش/کاهش روی سطح الکتروود، خود واکنش پذیر بوده و یک واکنش پراثری انتقال الکترونی در محلول انجام می‌دهند. انرژی حاصل از این واکنش و سرعت تولید آن به قدری زیاد است که فرصت انتقال آن به محیط (اتلاف به صورت انرژی گرمایی) کم است. لذا انرژی آزاد شده از این واکنش، صرف برانگیختگی محصول واکنش می‌شود. بازگشت محصول به حالت الکترونی پایه نور تولید می‌کند

**تریبولومینسانس (Triboluminescence):** نشر نور در نتیجه اعمال تنش مکانیکی (Mechanical Stress) بر ترکیبات کریستالی یا شکست کریستال (Crystal Fracture) است. این فرایند با اسامی دیگری نیز شناخته می‌شود (Mechanoluminescence, Fractoluminescence, Piezoluminescence). هر چند از شناسایی ترکیباتی که این خاصیت را دارند بیش از 400 سال می‌گذرد، هنوز تئوری مشخصی برای توصیف این پدیده وجود ندارد. مکانیزم این پدیده به طور کامل شناخته شده نیست ولی به نظر می‌رسد که علت آن جدایی و باز ترکیب (Recombination) مجدد بارها در ماده است

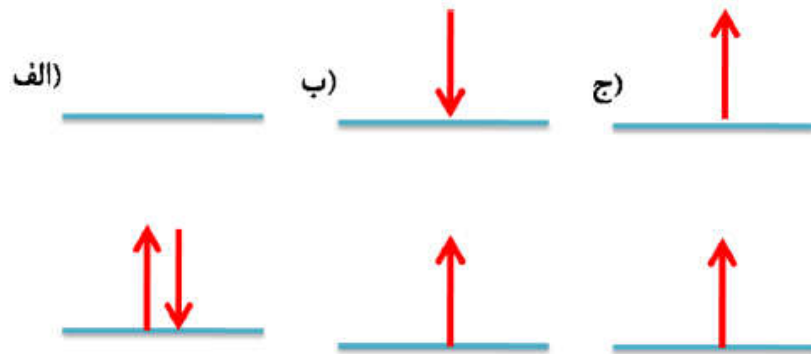
**سونولومینسانس (Sonoluminescence):** منبع تحریک، امواج ماوراء صوت است

**فوتولومینسانس (Photoluminescence):** یکی از معروف‌ترین انواع لومینسانس است که در آن تحریک به وسیله فوتون‌ها صورت می‌گیرد. به لحاظ مکانیک کوانتوم، در این فرایند برانگیختگی به سطوح انرژی بالاتر و سپس بازگشت به سطح انرژی پایین‌تر با جذب و نشر فوتون همراه است.

## 2- حالت‌های برانگیخته الکترونی

الکترون مثل هر ذره بارداری که حول یک محور می‌چرخد، به دور خود یک میدان مغناطیسی ایجاد می‌کند. بر این اساس یک اسپین ظاهری برای الکترون تعریف می‌شود که صرفاً یک مفهوم کوانتوم مکانیکی بوده و می‌تواند یکی از دو مقدار  $1/2$  یا  $-1/2$  باشد. براساس اصل طرد پاولی (Pauli Exclusion principle) در شیمی، دو الکترون تنها هنگامی می‌توانند در یک اوربیتال

قرار گیرند که اسپین مخالف با یکدیگر داشته باشند. حالت‌های برانگیخته الکترونی (شکل 1) به دو دسته یکتایی (Singlet) و سه تایی (Triplet) تقسیم‌بندی می‌شوند. شکل 1-الف حالت یکتایی پایه و شکل 1-ب حالت یکتایی برانگیخته را نشان می‌دهد. در حالت‌های یکتایی اسپین الکترون‌ها (Electron Spin) جفت شده است (هر دو الکترون اسپین مخالف یکدیگر دارند) به طوری که در مورد حالت یکتایی برانگیخته، جفت بودن اسپین الکترون برانگیخته با اسپین الکترون در حالت پایه حفظ می‌شود. در این حالت‌ها اسپین کل با توجه به مخالف بودن جهت اسپین الکترون‌ها، صفر است. شکل 1-ج حالت برانگیخته سه تایی را نشان می‌دهد. در این حالت اسپین الکترون برانگیخته هم جهت با اسپین الکترون پایه است و به دلیل خنثی نشدن اسپین‌ها، اسپین کل صفر نخواهد بود.



شکل 1 - انواع حالت‌های الکترونی؛ الف) حالت یکتایی پایه، ب) حالت یکتایی برانگیخته، ج) حالت برانگیخته سه تایی

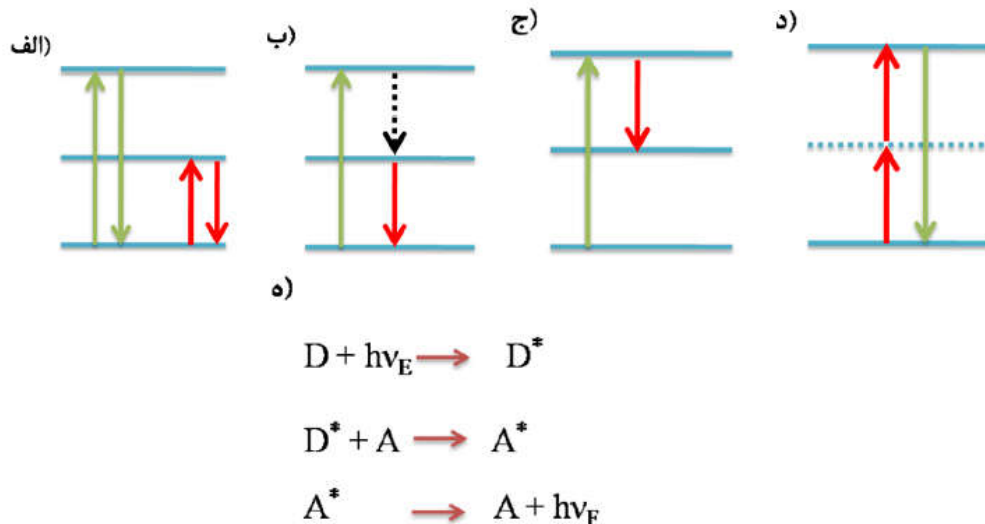
### 3- مقدمه‌ای بر فوتولومینسانس

فلورسانس (Fluorescence) یکی از انواع فوتولومینسانس است که در آن اتم‌ها یا مولکول‌ها امواج الکترومغناطیس (یا همان انرژی فوتون‌ها) را جذب کرده، برانگیخته می‌شوند و در بازگشت به حالت پایه نیز، انرژی اضافی خود را در قالب فوتون از دست می‌دهند. فلورسانس اتمی شامل نشر نور از توده‌ای بخاری شکل شامل ماده به صورت اتمی است که به وسیله جذب فوتون تحریک شده است. طول موج نشر شده از ویژگی‌های مشخصه اتم مورد نظر است. در مورد فلورسانس، مدت زمانی که گونه در حالت برانگیخته است، بسیار کوتاه است و نشر نور بلافاصله بعد از برانگیختگی اتفاق می‌افتد. در صورتی که مدت زمان نشر نور بعد از برانگیختگی طولانی‌تر شود، به این نوع لومینسانس، فسفرسانس (Phosphorescence) گفته می‌شود. در فسفرسانس نشر نور بین دو تراز با چندگانگی اسپین متفاوت مثلاً از حالت سه تایی به یکتایی ( $T1 \rightarrow S0$ ) اتفاق می‌افتد. با توجه به این که تغییر اسپین مستلزم صرف زمان است، بنابراین فسفرسانس طول عمر بیشتری دارد.

### 3-1- انواع فلوروسانس

فلورسانس به دو دسته اتمی و مولکولی تقسیم می‌شود. در فلورسانس اتمی، نشر نور از اتم‌های برانگیخته و در فلورسانس مولکولی از مولکول‌های برانگیخته صورت می‌گیرد. فلورسانس اتمی به پنج دسته تقسی بندی می‌شود: فلورسانس رزونانسی (Resonance Fluorescence)، فلورسانس خطی مستقیم (Direct-line Fluorescence)، فلورسانس خطی گام به گام (Stepwise-line Fluorescence)، فلورسانس حساس شده (Sensitized Fluorescence) و فلورسانس با فوتون‌های چندگانه (Multiphoton Fluorescence). در فلورسانس رزونانسی، الکترون پس از نشر نور، به همان تراز اولیه‌ای باز می‌گردد که در ابتدا از آن برانگیخته شده است. از آنجا که در این حالت سطوح پایه و برانگیخته هنگام جذب و نشر فوتون یکسان است، طول موج فوتون‌های جذب و نشر شده با یکدیگر برابر است. این فرایند ساده‌ترین نوع فلورسانس است که در آن هیچ گونه انتقال انرژی درونی (هدر رفت انرژی از طریق گرمایی یا طرق دیگر) اتفاق نمی‌افتد. در انواع دیگر فلورسانس اتمی، قبل از بازگشت الکترون از حالت برانگیخته به حالت پایه، درون اتم انتقالات انرژی صورت می‌گیرد. در فلورسانس خطی تدریجی، سطح برانگیخته درگیر در فرایند تحریک (انتقال الکترون به تراز انرژی بالاتر) و نشر (بازگشت الکترون به حالات پایه) متفاوت است (شکل 2-ب).

این به آن معنی است که در یک مرحله غیرتابشی، الکترون تهییج شده با اتلاف گرمایی مقداری از انرژی خود، به ترازهای پایین تر منتقل شده و از آنجا انتقال تابشی خود را به حالت پایه انجام می دهند. در صورتی که در فلورسانس خطی مستقیم، سطح برانگیخته درگیر در تحریک و نشر، یکسان است (شکل 2-ج). می توان گفت که الکترون، بدون گذشتن از مراحل اتلاف گرمایی (غیرتابشی)، مستقیماً انتقالات تابشی خود را انجام می دهد، اما از آنجا که انتقالات از نوع غیررزونانسی است، بازگشت به تراز پایه اولیه صورت نمی گیرد. فلورسانس با فوتون های چندگانه (شکل 2-د) نتیجه برانگیختگی توسط دو یا چند فوتون با طول موج بلند و بازگشت به حالت پایه با نشر یک فوتون با طول موج کوتاه تر است. فلورسانس حساس شده زمانی رخ می دهد که یک گونه با جذب یک فوتون برانگیخته شده و انرژی خود را به مولکول دیگری (مولکول پذیرنده) منتقل می کند و در نهایت مولکول پذیرنده با نشر فوتون به حالت پایه باز می گردد (شکل 2-ه).



شکل 2 - الف) فلورسانس رزونانسی، ب) فلورسانس خطی تدریجی، ج) فلورسانس خطی مستقیم، د) فلورسانس با فوتون های چندگانه و ه) فلورسانس حساس شده (D: مولکول دهنده یا (Donor molecule) و  $D^*$ : مولکول دهنده در حالت برانگیخته، A: مولکول پذیرنده یا (Acceptor molecule) و  $A^*$ : مولکول پذیرنده در حالت برانگیخته،  $h\nu_E$ : انرژی جذب،  $h\nu_F$ : انرژی فلورسانس.

### 2-3- قابلیت های روش فلوروسانس به عنوان یک روش تجزیه کمی

در فلورسانس مولکولی نمونه توسط یک طول موج جذبی که به آن طول موج تحریک گفته می شود، برانگیخته می شود. نشر فوتون در طول موج های بالاتر انجام می شود، که به این طول موج، طول موج فلورسانس یا نشر گفته می شود. شدت نور نشری حاصل از تحریک ماده با منبع نور، به طور کمی با تعداد ذرات فلوروسانس کننده موجود در نمونه متناسب است. یکی از مهم ترین ویژگی های فلورسانس مولکولی به عنوان یک روش تجزیه ای برای بررسی های تجزیه کمی ترکیبات شیمیایی، حساسیت بسیار خوب آن است که به طور معمول دو تا سه برابر از روش های جذبی (Absorption Techniques) بهتر است. به وسیله این روش می توان در موارد خاص و تحت شرایط کنترل شده حتی یک تک مولکول (Single Molecule) را نیز بررسی کرد. مزیت دیگر این روش زیاد بودن گستره خطی (محدوده ای که شدت نور به صورت خطی با غلظت نمونه تجزیه ای تغییر می کند) نسبت به روش های جذبی است. در مقابل، فلورسانس در برابر مزاحمت های محیطی نسبت به روش های جذبی حساس تر است (کارایی آن بر اثر مزاحمت های محیطی بیشتر مختل می شود).

## نتیجه‌گیری

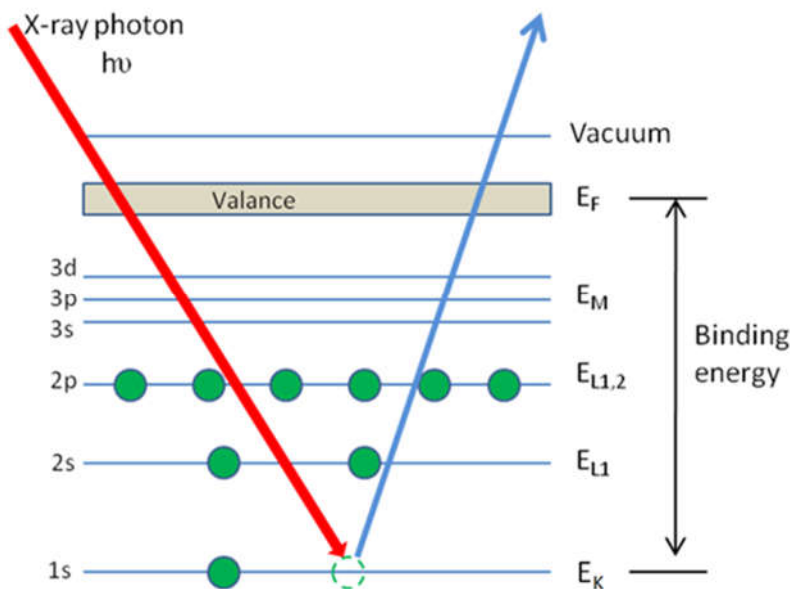
در مقاله حاضر، پدیده لومینسانس به عنوان یک راه برای تولید انرژی نورانی به خوبی توضیح داده شده و تفاوت‌های آن با فرآیند التهاب بیان شده است. پدیده فوق بر اثر تهییج اتم یا مولکول لومینسانس‌کننده تا حد برانگیختگی و سپس آسایش نورانی گونه به وجود می‌آید. یکی از اصلی‌ترین انواع لومینسانس تحت عنوان فوتولومینسانس است که در آن ماده با انرژی نورانی (فوتونی) تهییج می‌شود. حالت‌های متفاوت برانگیختگی الکترونی و حالت‌های مختلف فوتولومینسانس (فلورسانس و فسفرسانس) توضیح داده شده است. انواع فلورسانس نیز در آخر آمده و مقدمه‌ای بر کاربردهای روش‌های تجزیه‌ای بر پایه این پدیده بیان شده است. در مقالات آینده به بحث در خصوص روش و دستگاه‌وری (Instrumentation) روش‌های تجزیه‌ای فوتولومینسانس پرداخته خواهد شد.

منابع و مراجع

1. <http://en.wikipedia.org/wiki/Chemiluminescence>
2. <http://en.wikipedia.org/wiki/Bioluminescence>
3. Bard A. J., "Electrogenerated chemiluminescence", USA: Marcel Dekker Inc, (2004).
4. Bard A. J., Faulkner L. R., "Electrochemical methods fundamentals and applications", USA: John Wiley & Sons Inc, (2001).
5. Gschneidner K. A., Bünzli J. -C. G. and Pecharsky V. K., " Handbook on the Physics And Chemistry of Rare Earths", USA: Elsevier Inc, (2005).
6. <http://en.wikipedia.org/wiki/Sonoluminescence>
7. Skoog D. A., West D. M., Holler F. J., Crouch S. R., "Fundamentals of analytical chemistry", 8th edition, Thomson learning Inc, (2004).
8. Ingle J. D., JR., Crouch S. R., "Spectrochemical analysis", USA: Prentice-Hall Inc, (1988).
9. محسن بهپور، مهشید گلستانه، ابراهیم هنرمند، "طیف سنجی لومینسانس"، چاپ اول. تهران: انتشارات جاودانه، جنگل، (1387).

طیف‌نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS)، روش آنالیزی برای بررسی سطح مواد از نقطه نظر آنالیز عنصری، ترکیب شیمیایی و تعیین حالت پیوندی است. در این روش، سطح نمونه با اشعه ایکس تک انرژی بمباران می‌شود و فوتوالکترون‌های پرانرژی‌تر تولید شده، موفق به فرار از ماده می‌شوند. این فوتوالکترون‌ها پس از ارسال به تحلیل‌گر انرژی و تعیین انرژی جنبشی آن‌ها، به آشکارساز هدایت می‌شوند تا تعداد فوتوالکترون‌های تولیدی با انرژی جنبشی مشخص شمارش شوند. در نهایت این اطلاعات به صورت تعداد فوتوالکترون‌ها بر حسب انرژی پیوندی رسم می‌شوند. از آن جایی که انرژی فوتوالکترون‌های داخلی، مشخصه هر اتم است؛ تعیین عناصر موجود در نمونه، با اندازه‌گیری انرژی‌های جنبشی فوتوالکترون‌های خارج شده از نمونه، امکان‌پذیر است. حالت شیمیایی عناصر موجود در نمونه، از انحرافات مختصر در انرژی‌های جنبشی و غلظت‌های نسبی آن عناصر با توجه به شدت‌های فوتوالکترون‌های مربوط به هر عنصر قابل اندازه‌گیری است. الکترون‌هایی که در مدارهای داخلی اتم‌ها قرار گرفته‌اند؛ با انرژی برابر با انرژی فوتون‌های پرتو اشعه ایکس، به هسته مقید شده‌اند. وقتی ماده جامدی انرژی برابر با انرژی اتصال یک الکترون جذب می‌کند؛ یک فوتوالکترون ساطع می‌کند که انرژی جنبشی آن وابسته به انرژی فوتون تابیده شده است؛ انرژی الکترون‌های داخلی که از اتم‌ها جدا می‌شوند، مشخصه آن اتم محسوب می‌شود. طیف‌نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS=X-ray Photoelectron Spectroscopy)، به معنای طیف‌نگاری الکترون‌های جدا شده از ماده در اثر تابش فوتون‌های اشعه ایکس است. این تکنیک در میان شیمی‌دان‌ها به نام (ESCA =Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) شناخته می‌شود. در این روش، فوتون‌های تک انرژی اشعه ایکس به اتم‌های ماده برخورد می‌کنند و الکترون‌ها از سطوح مختلف انرژی ماده کنده می‌شوند. بنابراین، طیفی از الکترون‌ها با انرژی‌های گوناگون خواهیم داشت. به علت تک‌فام بودن اشعه ایکس و قرار داشتن الکترون‌ها در سطوح گسسته انرژی، انرژی الکترون‌های جدا شده نیز مقادیر گسسته‌ای دارند. الکترون‌هایی که از سطح ماده خارج می‌شوند؛ در برخورد‌های متوالی بخشی از انرژی خود را از دست می‌دهند و طیف کلی این آنالیز، مجموعه‌ای از پیک‌هاست که روی یک زمینه قرار گرفته‌اند. معمولاً انرژی فوتون‌های اشعه ایکس 1-1.5 کیلو الکترون ولت است. این فوتون‌ها

تک انرژی نیستند و پهنای انرژی آن‌ها بین 0.5 تا 1 الکترون ولت است. شکل 1 طرح واره‌ای است که نشان می‌دهد با برخورد اشعه ایکس با انرژی کافی به سطح نمونه، الکترون از مدارهای داخلی (مدار K) خارج می‌شوند.



شکل 1- طرح‌واره مکانیزم تولید فوتوالکترون در اثر تابش اشعه ایکس در XPS

انرژی فوتوالکترون‌های خارج شده در اثر برخورد فوتون اشعه ایکس با انرژی  $h\nu$  برابر با  $h\nu - E_{\text{binding}} = E_{\text{kin}}$  است که  $E_{\text{kin}}$  انرژی جنبشی فوتوالکترون خروجی و  $E_{\text{binding}}$  انرژی پیوندی الکترون در مدار مربوط است. اگرچه عمق نفوذ اشعه ایکس حدود 0.5 میکرومتر است؛ فوتوالکترون‌های تولید شده در عمق‌های بیشتر به دلیل برهمکنش‌های متوالی انرژی خود را از دست می‌دهند و فقط فوتوالکترون‌هایی که تا 50 آنگسترومی سطح نمونه تولید شده‌اند؛ شانس خروج از نمونه را پیدا می‌کنند؛ اگرچه این فوتوالکترون‌ها نیز در برخوردها، مقداری از انرژی خود را از دست داده‌اند. پس می‌توان گفت که پیک‌ها در آنالیز XPS فقط حاوی اطلاعاتی از حدود 10 لایه سطحی‌اند و بنابراین از موقعیت و شکل آن‌ها می‌توان اطلاعات دقیقی از سطح نمونه به دست آورد. علاوه بر اندازه‌گیری طیف انرژی فوتوالکترون، به دو گونه دیگر نیز می‌توان از آنالیز XPS اطلاعات به دست آورد. آنالیز زاویه‌ای که در آن طیف جامدهای بلوری در زاویه‌های مختلف اندازه‌گیری می‌شود و (2) بررسی قطبش اسپینی الکترون. گرچه این نوع تحلیل‌ها کم و بیش مورد استفاده قرار گرفته‌اند اما معمولاً منظور از طیف‌نگاری فوتوالکترون اشعه ایکس، همان اندازه‌گیری طیف انرژی فوتوالکترون‌هاست که به تنهایی اطلاعات وسیعی در مورد سطح مواد می‌دهد. از طرفی انرژی فوتوالکترون‌ها به حالت پیوند اتمی که از آن ساطع شده‌اند؛ بستگی دارد که حالت‌های پیوندی مانند حالت‌های اکسیدی عناصر قابل تشخیص است. بنابراین، با استفاده از XPS می‌توان اطلاعاتی در مورد نوع اتم‌ها، میزان آن‌ها و این که اتم‌ها در چه حالت شیمیایی قرار دارند؛ به دست آورد. اگرچه این تکنیک برای تعیین ترکیبات شیمیایی و حالت پیوندی لایه‌های نزدیک سطح نمونه نیز مناسب است اما از آن جایی که پرتو ایکس منطقه وسیعی را می‌پوشاند، قدرت تفکیک جانبی مناسبی ندارد.

## 2- اجزای تشکیل دهنده طیف‌نگار فوتوالکترونی اشعه ایکس

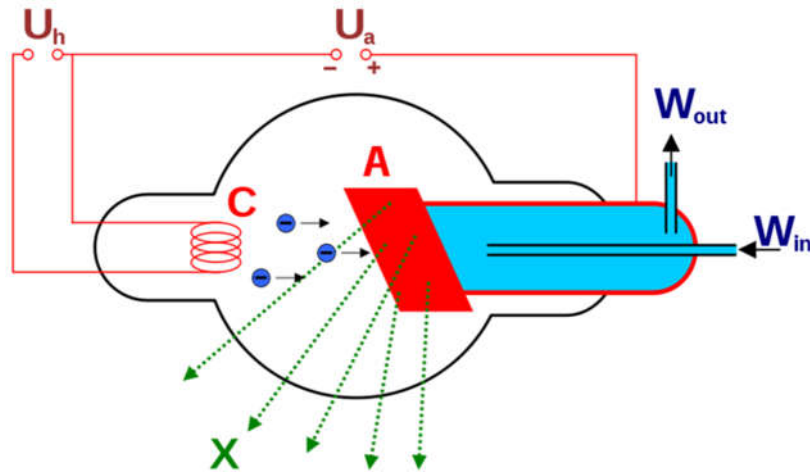
در این بخش، قسمت‌های مختلف دستگاه طیف‌نگار فوتوالکترونی اشعه ایکس توضیح داده می‌شود که شامل منبع تولید اشعه ایکس، تحلیلگر انرژی و آشکارساز است.

### 1-2- منابع اشعه ایکس

اشعه ایکس با بمباران یک جامد به وسیله الکترون‌هایی با انرژی 5-4 کیلوالکترون ولت تولید می‌شود. تولید اشعه ایکس، بر اساس مکانیزم تابشی ترمزی باعث تابش طیف پیوسته‌ای از فوتون‌های اشعه ایکس می‌شود. اشعه ایکس مشخصه نیز در اثر کندن شدن



یک الکترون از لایه‌های پایین اتم و پر شدن آن به وسیله الکترون‌های لایه‌های بالاتر تولید می‌شود. اشعه ایکس مشخصه نسبت به طیف پیوسته معمولاً شدت بیشتری دارد و تقریباً تک‌فام است. به طور کلی اشعه ایکس پس از خروج از لوله پدیدآورنده و پراش از یک بلور، به صورت تک طول موج به سطح نمونه می‌تابد و الکترون مدار داخلی اتم‌های نمونه را جدا می‌کند و به داخل طیف‌نگار الکترونی هدایت می‌کند. شکل 2 طرح‌واره‌ای از چگونگی تولید اشعه ایکس است که الکترون‌ها (دایره‌های آبی با بار منفی) از منبع تولید الکترون (کاتد) که با حرف C نشان داده شده است؛ گسیل می‌شوند و به آند (A) که معمولاً آلومینیوم و منیزیم است و گاهی از سدیم و سیلیکون نیز استفاده می‌شود، برخورد می‌کنند.

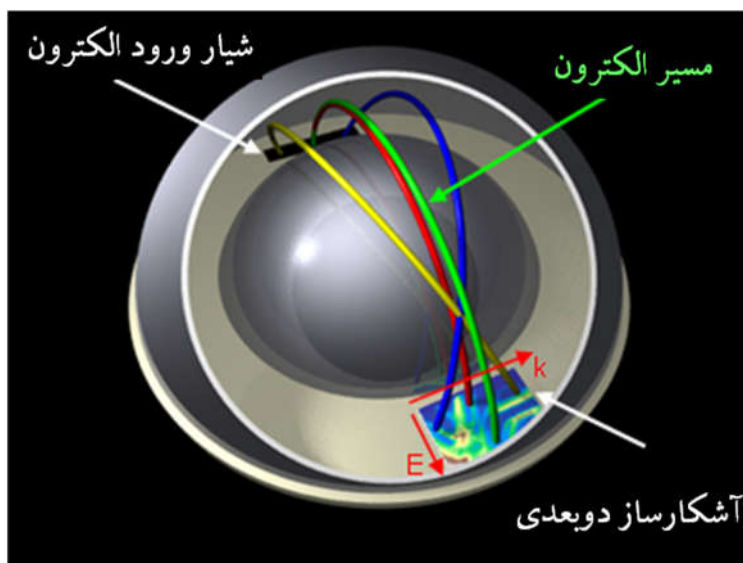


شکل 2- طرح‌واره تولید اشعه ایکس  $\alpha$

در همه این مواد، پیک  $1k\alpha$  و  $2k\alpha$  (اشعه ایکس مشخصه ناشی از سقوط الکترون‌ها به لایه k) بر هم منطبق‌اند و به صورت  $1,2k\alpha$  نمایش داده می‌شوند که انرژی آن‌ها برای الف ( $1,2Al K\alpha$ ، ب ( $1,2Mg K\alpha$ ، ج ( $1,2Na K\alpha$ ، د ( $1,2Si K\alpha$ ) به ترتیب برابر با 1486.6، 1253.6، 1041.0 و 1739.5 الکترون ولت است. محفظه پیرامون این مجموعه نیز معمولاً از جنس آلومینیوم است تا مانع از خروج الکترون‌ها شود، در حالی که این محفظه اشعه ایکس را به خوبی از خود عبور می‌دهد.

## 2-2- تحلیلگر انرژی

یک تحلیلگر انرژی، الکترون‌ها را بر اساس انرژی آن‌ها با قدرت تفکیک مناسب ( $\Delta E/E \cong 0.01\%$ ) جدا می‌کند یعنی یک تحلیلگر انرژی مانند فیلتری عمل می‌کند که فقط الکترون‌ها با انرژی خاص را از خود عبور می‌دهد. با افزایش تعداد الکترون‌های تحلیل شده، میزان حساسیت نیز افزایش می‌یابد. از آن جایی که تفکیک انرژی‌ها در میدان الکتریکی انجام می‌شود؛ یک تحلیلگر خوب تحلیلگری است که کمترین حساسیت را به میدان‌های خارجی مانند میدان مغناطیسی زمین یا سایر میدان‌های مغناطیسی موجود در آزمایشگاه داشته باشد. معمولاً تحلیلگرهای انرژی مانند (CHA=Concentric Hemispherical Analyzer) و (CMA=Cylindrical Mirror Analyzer) در XPS استفاده می‌شود. شکل 3 تحلیلگر CHA را نشان می‌دهد که متشکل از دو نیم‌کره هم مرکز است که با استفاده از لنزهای الکتروستاتیکی باریکه الکترونی به داخل آن هدایت می‌شود. با اعمال پتانسیل مثبت و منفی به ترتیب به سطح پایینی و بالایی نیم کره‌ها و تولید میدان الکتریکی، الکترون‌ها با انرژی‌های جنبشی متفاوت، مسیرهای حرکت مختلفی خواهند داشت که الکترون‌ها با انرژی کمتر مسیر کوتاه‌تر و الکترون‌ها با انرژی بیشتر مسیر بلندتری را طی می‌کنند، به گونه‌ای که با دیواره نیم کره‌ها برخورد نداشته باشند، که به این ترتیب قبل از رسیدن به آشکارساز، مقدار انرژی هر فوتوالکترون بر اساس شدت میدان الکتروستاتیکی اعمالی برای گذر از مسیر نیم کره، محاسبه می‌شود و فوتوالکترون‌ها از نظر انرژی تفکیک می‌شوند.



شکل 3- تحلیلگر نیم کره ای هم مرکز (CHA). الکترون‌هایی که مسیر قرمز و سبز را می‌پیمایند تکانه یکسان و انرژی‌های متفاوتی دارند. محور  $k$  نماد تکانه و محور  $E$  نماد انرژی است.

### 3-2- آشکارساز

الکترون‌هایی که از تحلیلگر انرژی عبور می‌کنند، در نهایت به آشکارساز برخورد می‌کنند. به علت تعداد کم الکترون‌ها، برای تقویت و افزایش تعداد آن‌ها، از تقویت‌کننده‌ها (ضرب‌کننده‌ها) استفاده می‌شود. یک نوع از ضرب‌کننده‌ها، فوتوضرب‌کننده‌های (Photo Multiplier) معمولی است که به صورت صفحه‌های متوالی یا به صورت شیپوری ساخته می‌شود. هر الکترون پس از برخورد، چند الکترون تولید می‌کند و هر یک از الکترون‌های تولید شده نیز به نوبه خود الکترون‌های بیشتری را تولید می‌کنند و به این ترتیب جریان قابل ملاحظه‌ای از الکترون‌ها ایجاد می‌شود. گاهی نیز برای شمارش الکترون‌ها، صفحات فلوئورسان استفاده می‌شود که برخورد الکترون‌ها را به تابش نور تبدیل می‌کند و یک دوربین در پشت این صفحات، تعداد الکترون‌ها را در هر انرژی ثبت می‌کند.

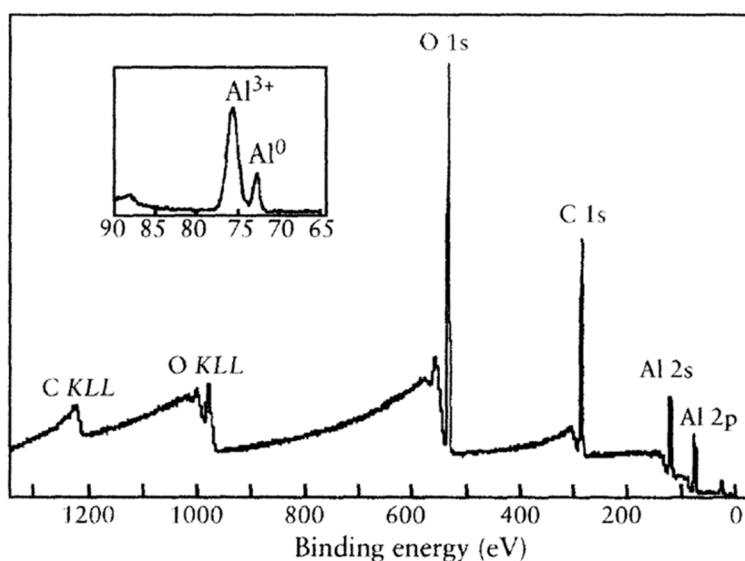
### 3- آماده‌سازی نمونه

مقدار نمونه مورد نیاز در حدود 1 میلی گرم است و موقعیت قرار گرفتن نمونه در نزدیکی ورودی تحلیلگر انرژی است تا الکترون‌های خروجی از سطح، در ابتدای ورود به تحلیلگر در اثر اعمال میدان الکتریکی به درون نیم کره الکتروستاتیکی جمع شوند و پیش از رسیدن به آشکارساز از نظر مقدار انرژی تفکیک شوند. کمینه فشار مورد نیاز برای آنالیز XPS، حدود  $10^{-4}$  تور است که در این فشار پویش آزاد میانگین برای الکترون‌ها حدود 1 متر است و الکترون‌ها تقریباً بدون برخورد با یکدیگر آنالیز می‌شوند اما در این فشار سطح به سرعت با لایه‌ای از مولکول‌های آب و مولکول‌های دیگر پوشیده می‌شود و این آنالیز سطح را مشکل می‌سازد. بنابراین استفاده از خلأ بسیار بالا (Ultra High Vacuum UHV) نیاز است. نمونه‌ها می‌توانند جامد، مایع و گاز باشند که در تمامی آن‌ها مشکل باردار شدن نمونه بر اثر خروج فوتوالکترون وجود دارد. در بعضی موارد می‌توان با پرتاب الکترون، بار مثبت نمونه را جبران کرد. اما این کار می‌تواند منجر به باردار شدن نمونه به صورت منفی نیز شود. در مواد جامد با اتصال مناسب نمونه به زمین می‌توان بر مشکل باردار شدن نمونه فائق آمد. روش دیگر نیز بمباران یونی سطح نمونه است. در مواد گازی شکل و مایعات، گاز و مایع در یک محفظه قرار دارند و اشعه ایکس از یک پنجره شفاف در برابر اشعه ایکس، به آن می‌تابد. برای خروج الکترون، سوراخ بسیار کوچکی تعبیه شده است و فشار داخل محفظه برای گازها بین  $10^{-2}$  تا  $10^{-3}$  تور است. مشکلی که در آنالیز مواد مایع وجود دارد فشار بخار نسبتاً بالای مایعات است که نیاز به پمپ کردن چندمرحله‌ای است. اما در عمل بیشتر نمونه‌ها

جامدند که می‌توانند به صورت پودری یا غیرپودری باشند. در مورد نمونه‌های پودری، می‌توان آن‌ها را تحت فشار به صورت قرص درست کرد یا بر روی یک سطح آغشته به یک ماده چسبنده (مانند چسب کربن) ثابت نگه داشت. تکنیک XPS جز روش‌های غیرمخرب محسوب می‌شود که آسیبی به نمونه وارد نمی‌کند و برای آنالیز مواد مختلف از مواد بیولوژیکی تا متالورژیکی قابل استفاده است. در دستگاه XPS امکان بمباران سطح نمونه و لایه‌برداری به کمک تاباندن پرتوی از یون‌های یک گاز مثل آرگون وجود دارد. در این حالت با لایه‌برداری از سطح، آنالیز در عمق نمونه انجام‌پذیر خواهد شد و تغییر ترکیب شیمیایی از سطح به عمق را می‌توان بررسی کرد.

#### 4- طیف فوتوالکترون اشعه ایکس

الگو یا طیفی که به وسیله قسمت ثبت‌کننده دستگاه رسم می‌شود، تغییر شدت (تعداد فوتوالکترون) برحسب انرژی جنبشی یا انرژی پیوندی است که در آن پیک‌های مربوط به حضور فوتوالکترون‌هایی که انرژی ویژه دارند؛ مشاهده می‌شود. شکل 4، طیف فوتوالکترون اشعه ایکس سطح آلومینیوم را نشان می‌دهد که با فوتون‌های 1487 الکترون ولت بمباران شده است.



شکل 4- طیف XPS ضبط شده با تابش تکفام Al K $\alpha$  به فویل آلومینیومی اکسید شده

همان طور که دیده می‌شود علاوه بر پیک‌های آلومینیوم، پیک‌های متعلق به کربن و اکسیژن نیز مشاهده می‌شود. از آن جایی که کربن بسیار سطحی است و الکترون‌های آزاد شده از آن به سادگی از سطح جامد فرار می‌کنند؛ پیک کربن ساده و بدون ساختار است. در آنالیز XPS، پیک‌های اوژه نیز ظاهر می‌شوند (اتمی که در اثر تابش اشعه ایکس یا تابش الکترون‌های پراثری، الکترون لایه داخلی آن از قید هسته جدا شده است، تمایل دارد تا به حالت پایدارتری برسد. بنابراین، الکترون از لایه‌های بالاتر اتم به این لایه داخلی منتقل می‌شود و همراه با این انتقال، انرژی آزاد می‌شود که می‌تواند الکترون‌های بیرونی را از قید اتم رها کند. این الکترون و پیکی که نماینده انرژی آن است را اوژه نامند) که اگرچه حاوی اطلاعات زیادی هستند اما ممکن است که با پیک‌های XPS، اشتباه گرفته شوند که برای تمایز آن‌ها از یکدیگر می‌توان انرژی فوتون فرودی را تغییر داد؛ با تغییر انرژی فوتون فرودی، محل پیک اوژه تغییر نمی‌کند اما محل پیک XPS جابه‌جا می‌شود؛ از نظر عملی این کار میسر نیست بنابراین مناسب‌ترین کار برای تمایز این دو نوع پیک، مقایسه موقعیت پیک‌ها با موقعیت استاندارد آن‌هاست. در طیف نشان داده شده پیک‌های آلومینیوم مربوط به لایه‌های 2s و 2p نیز دیده می‌شوند. پیک‌های بسیار کوچکی پشت این پیک‌ها در انرژی‌های کمتر وجود دارد که ناشی از جذب انرژی به وسیله پلاسماست که انرژی آن‌ها حدود چند الکترون ولت است. در کنار پیک‌های Al (2s) و Al (2p)، پیک‌های کوچکی وجود دارند که مربوط به آلومینیوم اکسید شده است که موقعیت مربوط به Al<sup>0</sup> و Al<sup>3+</sup> در داخل شکل 4 مشاهده می‌شود.

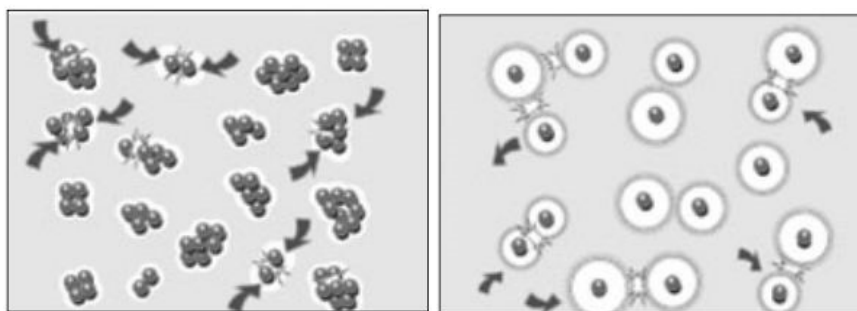
انرژی پیوندی الکترون مدارهای داخلی یک اتم بستگی به محیط شیمیایی اطراف آن یا پیوند اتمی دارد. در کنار آنالیز سطح و آنالیز عنصری مواد به کمک XPS، با استفاده از اثر جابه‌جایی شیمیایی می‌توان اطلاعاتی در مورد محیط شیمیایی اطراف اتم به دست آورد. مقدار جابه‌جایی شیمیایی در مواد گوناگون متفاوت است و می‌تواند از 0.5-15 الکترون ولت تغییر کند.

منابع و مراجع

1. Watts, J. F., Wolstenholme, J. "An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES", 2nd Edition, New York, Wiley (2003).
2. Crist, B.V. "Handbooks of Monochromatic XPS Spectra", USA, published by XPS International LLC (2004) .

زتامتر و کاربردهای آن

پتانسیل زتا برای درک و کنترل خواص سوسپانسیون‌های کلوئیدی بسیار حائز اهمیت است. عموماً می‌توان خصوصیات یک سوسپانسیون را با درک چگونگی برهم‌کنش کلوئیدها با یکدیگر شناسایی کرد. در برخی موارد لازم است برای جدا نگه داشتن ذرات از یکدیگر و ممانعت از تجمع آن‌ها، دافعه بین ذرات به حداکثر مقدار ممکن برسد، گاهی نیز هدفی کاملاً متفاوت دنبال می‌شود و با حذف یا کاهش نیروهای دافعه، تشکیل توده‌های بزرگ، تسریع شده و عمل صاف شدن آسان‌تر می‌شود (شکل‌های 1 و 2). لازم به ذکر است با ایجاد تغییر در تعادل بین نیروهای دافعه و جاذبه بین ذرات، می‌توان ویسکوزیته محلول را تغییر داده و آن را تعدیل کرد.



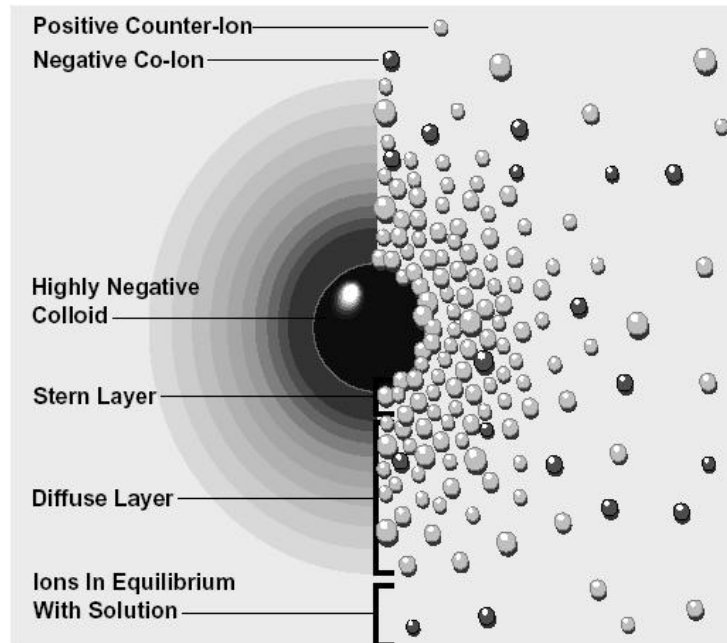
شکل 1- نیروهای دافعه بین ذرات      شکل 2- نیروهای جاذبه بین ذرات

به دلیل اندازه بسیار کوچک کلوئید، نیروهای سطحی در مرز بین ذره و مایع بسیار مهم هستند. یکی از مهم‌ترین اثرات سطحی، الکتروسینتیک است ذرات کلوئید بار الکتریکی یکسانی داشته لذا نیروی دافعه الکتروستاتیک بین دو ذره مجاور ایجاد می‌شود. اگر بار به اندازه کافی بزرگ باشد، کلوئیدها به صورت جدا از هم و پراکنده در سوسپانسیون باقی می‌مانند. کاهش یا حذف این بارها اثر معکوس دارد. بنابراین ذرات کلوئیدی به راحتی تجمع کرده و از سوسپانسیون خارج می‌شوند. این تجمع باعث تغییر در خواص سوسپانسیون نیز می‌شود. بار الکتریکی ذرات با ایجاد تغییر در مایع سوسپانسیون قابل کنترل است. این تغییر و تعدیل شامل کاهش یا افزایش pH، تغییر در گونه‌های یونی درون محلول و استفاده از یک گونه فعال سطحی که به طور مستقیم به ذرات کلوئیدی اتصال یافته و خواص آن‌ها را دستخوش تغییر می‌کند، است.

## 2- لایه مضاعف (Double layer)

جدایش بار در فصل مشترک بین دو فاز، لایه مضاعف الکتریکی نامیده می‌شود. این دو فاز در حالت ایده‌آل، دو منطقه با بارهای مخالف هستند. برای به تصویر در آوردن محیط یونی در نزدیکی یک کلوئید باردار و توضیح چگونگی عمل نیروهای دافعه الکتریکی، از مدل لایه مضاعف استفاده می‌شود. می‌توان این مدل را به صورت لایه‌های متوالی از یون‌ها در اطراف یک کلوئید با بار منفی تصور کرد. ابتدا تأثیر کلوئید بر روی یون‌های مثبت (یون‌های با بار مخالف یا Counter-ion) مورد توجه قرار می‌گیرد. در این حالت، نیروی جاذبه از طرف کلوئید با بار منفی، باعث جذب یون‌های مثبت و تشکیل یک لایه در اطراف سطح کلوئید می‌شود. این لایه با بار مخالف، لایه استرن نامیده می‌شود. سپس یون‌های مثبت اضافی باز هم به وسیله کلوئید جذب شده ولی به وسیله

لایه استرن (Stern layer) و سایر یون‌های مثبت که سعی در نزدیک شدن به کلئوئید را دارند، دفع می‌شوند. این تعادل دینامیکی منجر به تشکیل لایه نفوذی (Diffused layer) یون‌های با بار مخالف می‌شود (شکل 3).

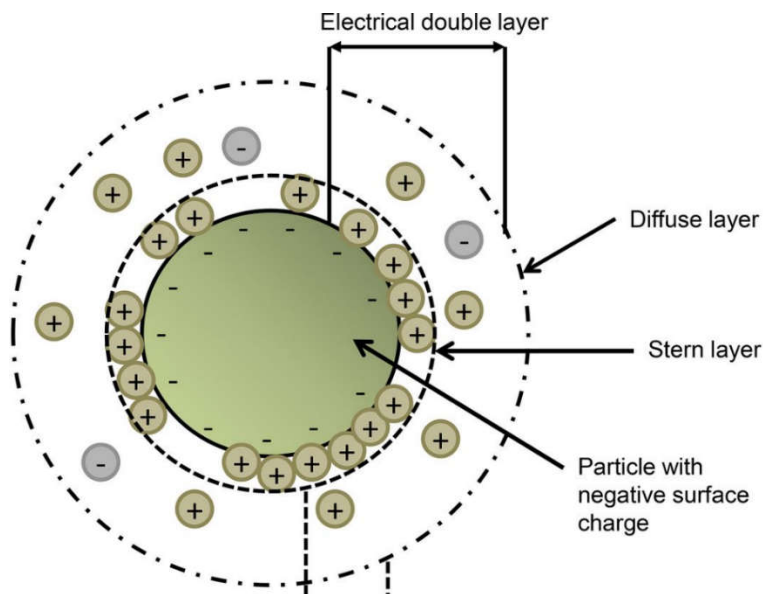


شکل 3- نمایش ساختار لایه مضاعف تغییر چگالی بار اطراف کلئوئید در سمت چپ و توزیع یون‌های منفی و مثبت اطراف کلئوئید بردار در سمت راست.

غلظت بالای یون‌های موجود در نزدیکی سطح به تدریج و با دور شدن از سطح کلئوئید، کاهش یافته و این عمل تا ایجاد تعادل با یون‌های با بار مخالف در محلول ادامه می‌یابد. به طور مشابه و به دلیل نیروی دافعه کلئوئید منفی، کاهش غلظت یون‌های منفی نیز در نزدیکی سطح ایجاد شده و غلظت این یون‌ها با افزایش فاصله زیاد می‌شود. لایه نفوذ به عنوان یک محیط بردار در اطراف ذره مجسم می‌شود. چگالی بار در هر نقطه از سطح برابر با اختلاف بین غلظت یون‌های مثبت و منفی در آن نقطه است. چگالی بار در نزدیکی کلئوئید دارای بیشترین مقدار بوده و با افزایش فاصله به صورت تدریجی حذف می‌شود که در این منطقه غلظت یون‌های مثبت و منفی تقریباً با هم برابر می‌شود. لایه استرن مربوط به یون‌های با بار مخالف و اتمسفر بردار در لایه نفوذ به نام لایه مضاعف نامیده می‌شوند. ضخامت این لایه به نوع و غلظت یون‌های محلول بستگی دارد.

### 3- پتانسیل زتا

اکثر مایعات، حاوی کاتیون‌ها و آنیون‌ها یعنی اتم‌های با بارهای مثبت و منفی هستند. موقعی که ذرات بردار در یک مایع معلق شوند، یون‌های با بار مخالف به سمت ذرات معلق جذب می‌شوند. یعنی نمونه با بار منفی، یون‌های مثبت را از مایع به سمت خود جذب کرده و برعکس نمونه با بار مثبت، یون‌های منفی را از مایع به سمت خود جذب می‌کند. یون‌های نزدیک سطح ذره، شدیداً جذب شده در حالی که یون‌های دورتر، پیوند سستی خواهند داشت که لایه نفوذ نامیده می‌شود (شکل 4).



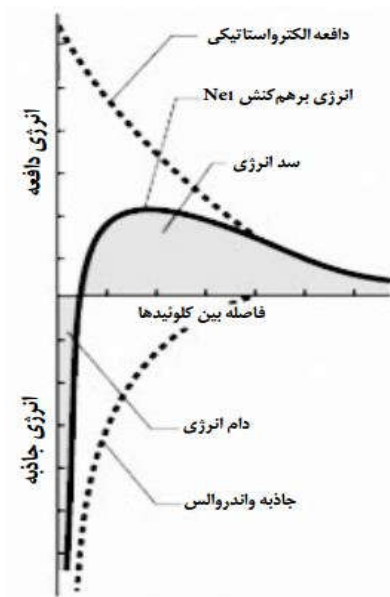
شکل 4. وجود نواحی مختلف اطراف یک ذره باردار

درون لایه نفوذ، مرزی وجود دارد که یون‌های درون این مرز با حرکت ذره در مایع، حرکت خواهند کرد و اما یون‌های بیرون مرز، ساکن باقی می‌مانند. این مرز صفحه لغزش (Slipping plane) نامیده می‌شود. از طرفی، پتانسیلی که بین سطح ذره و مایع وجود دارد، با فاصله از سطح ذره تغییر می‌کند. این پتانسیل در صفحه لغزش، پتانسیل زتا نامیده می‌شود. لایه مضاعف، جهت خنثی کردن بار کلئوئید باردار تشکیل می‌شود. در عوض، باعث ایجاد یک پتانسیل الکتروستاتیکی بین سطح کلئوئید و هر نقطه از توده مایع می‌شود. این اختلاف ولتاژ در حد چند میلی‌ولت بوده و به عنوان پتانسیل سطح شناخته می‌شود. پتانسیل  $\psi$  به عنوان پتانسیل سطحی نیز نامیده می‌شود؛ بزرگی پتانسیل سطح، وابسته به بار سطح و ضخامت لایه مضاعف است.

### 1-3- پتانسیل زتا و پایداری کلئوئیدی

پایداری سل‌های کلئوئیدی، بر طبق تئوری DLVO و براساس تعادل بین نیروهای جاذبه و دافعه تعیین می‌شود. این تئوری یک توضیح کلاسیک برای بیان پایداری کلئوئید در یک سوسپانسیون است. به نظر می‌رسد که تعادل میان نیروهای متضاد دافعه الکتروستاتیک و جاذبه به منظور توضیح وقوع یا عدم وقوع آگلومریزاسیون سیستم‌های کلئوئیدی استفاده می‌شود. دافعه الکتروستاتیک (Urepulsion) وقتی ایجاد می‌شود که لایه‌های مضاعف دو ذره کلئوئید با هم برهم‌کنش داشته باشند. برای غلبه بر این نیرو، انرژی لازم است دافعه الکتروستاتیک نشان‌دهنده انرژی لازم جهت غلبه بر نیروی ما بین دو ذره است. این نیرو زمانی ماکزیمم است که لایه‌های مضاعف همدیگر را لمس می‌کنند. در خارج از لایه مضاعف این نیرو به صفر می‌رسد. نیروی جاذبه و اندروالس (Uattractive) حاصل نیروی بین مولکول‌های منفرد (Individual) در هر کلئوئید است، هر مولکول کلئوئید اول با تک تک مولکول‌های کلئوئید دوم؛ جاذبه و اندروالس شامل این نیروها است و نیروی کل مجموعه‌ای از همه این نیروها است. تئوری DLVO، تمایل ذرات به آگلومریزاسیون یا باقی ماندن به صورت ذرات مجزا را به وسیله برآیند منحنی‌های جاذبه و اندروالس و دافعه الکتروستاتیک نشان می‌دهد که حاصل آن منحنی انرژی برهم‌کنش کل (Utotal) است (شکل 5).

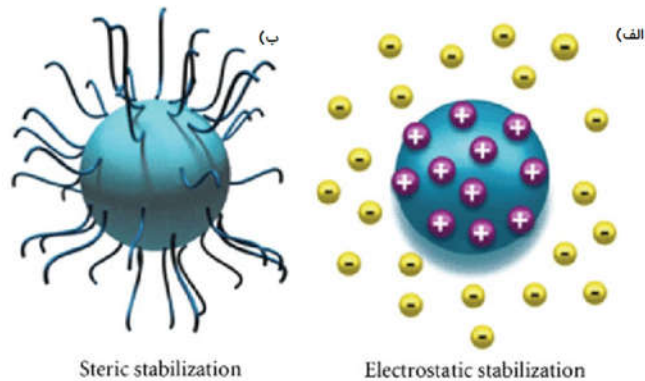
$$U_{\text{attractive}} + U_{\text{repulsion}} = U_{\text{total}}$$



شکل 5- منحنی برهم کنش خالص، حاصل از تفاضل منحنی‌های جاذبه و دافعه

در هر فاصله، مقادیر کوچک‌تر از مقادیر بزرگ‌تر کم می‌شود تا انرژی کل به دست آمده و نمودار آن رسم می‌شود. اگر منحنی دارای بخش دافعه باشد، نقطه ماکزیمم انرژی دافعه، سد انرژی نامیده می‌شود که ارتفاع این سد نشان‌دهنده میزان پایداری سیستم است. بنابراین برای اگلومریزاسیون باید انرژی سینتیکی کافی (از نظر جرم و سرعت) برای غلبه بر این سد وجود داشته باشد. اگر این سد برداشته شود، برهم کنش کل، جاذبه است و در نتیجه ذرات اگلومره می‌شوند که از این منطقه به عنوان دام (Trapp) انرژی یاد می‌شود. اما به هر حال، به جز نیروهای دافعه و جاذبه ذکر شده، اثرات دیگری نیز وجود دارند که باید در نظر گرفته شوند. برای مثال اثر ممانعت فضایی (Steric hindrance) از این دسته است.

این اثر معمولاً به وسیله جذب مواد پلیمری بر روی سطح کلونید ایجاد می‌شود. می‌توان تصور کرد که لایه جذب شده در اطراف هر ذره، مانند سدی از نزدیک شدن ذرات به یکدیگر و انجام عمل انعقاد جلوگیری می‌کند، برخلاف پایداری الکترواستاتیک، در این مورد نیروی دافعه با محدوده طولانی وجود نداشته و هنگام تماس مولکول‌ها با یکدیگر، ذرات در معرض نیروهای جاذبه قرار می‌گیرند. به عبارت دیگر، برخی از پلیمرهای بلندزنجیر، چندین ذره را هم‌زمان روی سطح خود جذب کرده و باعث اتصال آن‌ها به یکدیگر می‌شود. در حالی که در حالت عادی، نیروی دافعه الکترواستاتیک باعث دفع آن‌ها به وسیله یکدیگر می‌شود. در عمل ترکیبی از دافعه الکترواستاتیک و ممانعت فضایی باعث ایجاد یک حالت پایدار می‌شود (شکل 6).



شکل 6- الف) پایداری الکترواستاتیک، ب) پایداری به واسطه ممانعت‌های فضایی



در بسیاری از موارد، باتوجه به هدف موردنظر، می‌توان محیط را برای کاهش یا افزایش سد انرژی تغییر داد. برای این منظور از روش‌های مختلفی مانند تغییر محیط یونی، pH و افزودن موادی با سطح فعال برای تغییر بار کلونیدها، استفاده می‌شود. در هر مورد، اندازه‌گیری پتانسیل زتا می‌تواند شدت اثر تغییر را بر روی پایداری کل نشان دهد.

### 2-3- اندازه‌گیری پتانسیل زتا

پتانسیل زتای یک ذره را می‌توان به وسیله معادله هنری (در صورت معلوم بودن قابلیت تحرک الکتروفوریتیک نمونه) به دست آورد:

$$U_e = \frac{2 \varepsilon \xi f (ka)}{3 \eta}$$

که در آن  $U_e$  قابلیت تحرک الکتروفوریتیک،  $\varepsilon$  ثابت دی‌الکتریک نمونه،  $\xi$  پتانسیل زتا و  $f(ka)$  تابع هنری هستند. معمولاً تابع هنری با استفاده از تقریب‌های هوکل و اسمولوچفسکی، به ترتیب مقادیر 1 و 5/1 است. پتانسیل زتا، با تلفیق تکنیک‌های اندازه‌گیری دیگر، مانند تلفیق دو روش الکتروفورز و روش LDV (Laser Doppler Velocimetry) تعیین می‌شود. این تکنیک LDE (Laser Doppler Electrophoresis) نامیده شده و چگونگی حرکت یک ذره سریع در مایع (سرعت ذره) را هنگام اعمال میدان الکتریکی اندازه‌گیری می‌کند. برای این منظور یک میدان الکتریکی با قدرت مشخص، روی نمونه‌ای که لیزر از آن عبور می‌کند، به کار برده می‌شود.

قابلیت تحرک الکتروفوریتیک کلونید، تعیین‌کننده سرعتی است که ذرات باردار با آن حرکت می‌کنند. این موضوع سبب القای یک جابه‌جایی فرکانس در پرتو لیزر می‌شود. با استفاده از تقریب‌های هوکل و اسمولوچفسکی برای تابع هنری، ثابت دی‌الکتریک نمونه، ویسکوزیته فاز مایع و در نهایت تحرک الکتروفوریتیک، پتانسیل زتای ذرات در کلویید قابل محاسبه است. برای تعیین اندازه ذرات از روش DLS (Dynamic Light Scattering) استفاده می‌شود.

### 3-3- کاربردهای پتانسیل زتا

از پتانسیل زتا می‌توان به عنوان ابزاری برای مطالعه دقیق توزیع پتانسیل در فصل مشترک استفاده کرد. این بررسی در حضور یون‌های ساده و سیستم‌های پیچیده‌تر مانند مواد فعال سطحی، یون‌های چند ظرفیتی، پلیمرها و حتی پروتئین‌ها نیز قابل انجام است. همچنین پتانسیل زتای نمونه، در تعیین تمایل ذرات درون مایع برای اتصال به یکدیگر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

#### • کانی‌ها و سنگ‌های معدن

بسیاری از مواد معدنی خام نظیر سنگ معدن مس، قلع، روی و تنگستن با غربال کردن، مخلوط کردن به کمک یک جمع‌کننده (Collector) و سپس معلق کردن در آب، جدا می‌شوند. در مرحله بعدی که شناورسازی نام دارد، درون مخلوط، هوا دمیده شده و جمع‌کننده باعث چسبیدن مواد معدنی جمع‌آوری شده می‌شود که می‌توان آن را به کمک پتانسیل زتای ذرات کنترل کرد.

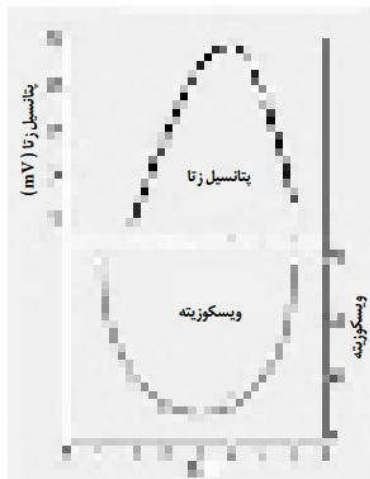
#### • رس و گل حفاری

رس به عنوان گل حفاری چاه‌های آب و چاه‌های نفت مورد استفاده قرار می‌گیرد و از نظر شیمیایی این ویژگی را دارد که در طول عمل حفر، خواص آن تغییر می‌کند. برای مراحل ابتدایی حفر، یک سوسپانسیون به شدت باردار مناسب است. در این حالت، آن‌ها به صورت کلونیدهای جدا از هم بوده و می‌توانند در دیواره متخلخل چاه حفر شده نفوذ کرده و با مسدود کردن رخنه‌های درون خاک، یک لایه نازک نشت‌ناپذیر تولید کنند. با این عمل از هدر رفتن گل حفاری جلوگیری می‌شود. در ادامه، بار الکتریکی ذرات کاهش یافته و یک سوسپانسیون توده‌ای به وجود می‌آید که در حال حفر از انسداد در مناطق زیرین جلوگیری می‌کند.

#### • سرامیک

برای اطمینان از فشرده و متراکم بودن ذرات سرامیک، پتانسیل زتای بالایی مورد نیاز است و در این حالت، نمونه دوام زیادی دارد. برای تولید ابزارآلات و وسایل سرامیکی در حجم‌های بالا از روش ریخته‌گری دوغابی استفاده می‌شود. یک سوسپانسیون رسی تهیه شده و داخل قالب‌های منفذدار ریخته می‌شود و آب را به کمک خاصیت مویبندی از ذرات رس جذب می‌کنند. هنگامی که آب

کاملاً خارج شد لایه مورد نظر تشکیل می‌شود. ساختار لایه رس بستگی به درجه پراکندگی سوسپانسیون رس دارد. در روش ریخته‌گری دوغابی، سوسپانسیون‌های رسی برای قالب‌گیری باید دارای کمترین ویسکوزیته باشند تا به راحتی حباب‌های هوای داخل خود را رها کنند. شکل (7) تأثیر pH را بر روی ویسکوزیته و پتانسیل زتای توریا ( $\text{ThO}_3$ ) نشان می‌دهد. بیشترین مقدار پتانسیل زتا مربوط به مقادیر کم ویسکوزیته است.



شکل 7- تأثیر pH بر روی ویسکوزیته و پتانسیل زتای توریا

#### • رنگ‌ها

رنگ‌دانه‌های درون رنگ باید به اندازه کافی پراکنده و جدا از هم باشند تا رنگ عملکرد مطلوبی داشته باشد. اگر رنگ‌دانه‌ها تجمع یافته و به صورت توده در آیند، از کیفیت رنگ کاسته می‌شود. نرمی، صافی و بافت رنگ نیز بر روی درجه پراکندگی ذرات مؤثر است. اندازه‌گیری پتانسیل زتا در این مورد، می‌تواند برای کنترل کیفیت رنگ و مقدار ماده افزودنی برای بهینه‌کردن میزان پراکندگی به کار رود.

#### • لخته‌سازی در فرایند تصفیه آب و فاضلاب

عمل انعقاد و لخته‌سازی در تصفیه آب و فاضلاب به تغییر pH، افزایش مواد لخته‌کننده (نظیر پلیمرها) و حضور آلومنیوم کلرید یا نمک‌های با بار زیاد وابسته است. اندازه‌گیری پتانسیل زتا، با در نظر گرفتن این پارامترها، برای تصفیه بهینه فاضلاب مورد توجه است. استفاده از پتانسیل زتا یک روش سهل و راحت برای بهینه‌کردن میزان ماده لخته‌کننده در فرایند تصفیه آب و فاضلاب است. کلوئیدها به خاطر اندازه کوچک‌شان به راحتی از صافی فرار می‌کنند. کلوئیدها دشوارترین جامدات معلق، برای جداکردن از آب هستند. نکته کلیدی برای حذف مؤثر کلوئیدها، کاهش پتانسیل زتا با لخته‌کردن توسط آلوم، آهن کلرید (III) یا پلیمرها کاتیونی است. با به کارگیری مواد ذکر شده، لخته‌های بسیار ریز شروع به تجمع کرده و رشد می‌کنند. در این حالت به راحتی رسوب کرده و قابل صاف کردن هستند.

#### • داروها

خواص فیزیکی یک سوسپانسیون دارویی، اثر بخشی دارو را در فرد استفاده‌کننده تحت تأثیر قرار می‌دهد. یک سوسپانسیون خوب به صورت لخته در نیامده و برای مدت طولانی شکل خود را حفظ می‌کند. در مورد کلوئیدهای ریز، این موضوع با اضافه‌کردن یک گونه تعلیق‌کننده برای افزایش پتانسیل زتا و تولید بیشترین مقدار دافعه بین ذرات قابل دسترسی است. چنین سیستمی، با سرعت بسیار کم رسوب می‌کند. راه دیگر، که گاه مطلوب‌تر است، تولید یک سوسپانسیون لخته‌شده ضعیف است. ذرات لخته شده به سرعت ته‌نشین شده و یک توده چسبنده سست را پدید می‌آورند که با یک تحریک آرام به سادگی به

صورت معلق در می‌آید. این لختگی سست و ضعیف نیاز به پتانسیل زتا در حد صفر دارد. به هر حال پتانسیل زتا دارای کاربردهای متعددی بوده و شناخت و نحوه به کارگیری و تنظیم آن، در بسیاری از صنایع مفید است. منابع و مراجع

- 1- Jennifer A. Lewis, "Colloidal Processing of Ceramics", J. Am. Ceram. Soc. , 83 [10] 2341-59 (2000)
- 2- Brinker, C. Jeffrey, "Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press, 1990.
- 3- Verwey E. J. W. , Overbeek J. Th. J, "Theory of stability of lyophobic colloids", Elsevier, Amsterdam- New York, 1948.
- 4- Shaw D. J, "Colloid and surface chemistry", 4th Ed. , Reed Educational and Professional Publishing Ltd. , Great Britain, 1992.
- 5- I. A. Aksay, "Microstructure Control through Colloidal Consolidation"; pp. 94-104 in Advances in Ceramics, Vol. 9, Forming of Ceramics. Edited by J. A. Mangels and G. L. Messing. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
- 6- B. V. Derjaguin and L. D. Landau, "Theory of Stability of Highly Charged Lyophobic Sols and Adhesion of Highly Charged Particles in Solutions of Electrolytes," Acta Physicochim. URSS, 14, 633-52 (1941) .
- 7- S. Asakura and F. Oosawa, "Interactions between Particles Suspended in Solutions of Macromolecules," J. Polym. Sci. , 33, 183 (1958) .
- 8- Israelachvili, J. N, "Intermolecular and Surface Forces", Academic Press: San Diego, CA, 1992
- 9- Robert J. Hunter, "Foundations of colloid science", Oxford university press, USA, 2edition, 2001.

روش‌های اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطوح مؤثر (BET)

اندازه‌گیری دقیق مساحت سطح و تخلخل در بسیاری از کاربردها مانند کاتالیست‌ها، نانو جاذب‌ها، ترکیبات و افزودنی‌ها، مواد دارویی و صنایع غذایی و همچنین در نانو ساختارهایی نظیر نانوذرات فلزی، نانولوله‌ها، نانوالیاف و غیره از اهمیت بالایی برخوردار است. از بین روش‌های مورد استفاده در تعیین میزان تخلخل، روش BET که مبتنی بر جذب است، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این روش یک لایه کامل از مولکول‌های ماده جذب‌شونده روی سطح به وجود می‌آید. با دانستن ضخامت متوسط یک مولکول می‌توان سطحی که یک مولکول اشغال می‌کند را محاسبه کرد و براساس میزان ماده جذب شده، مساحت سطح کل نمونه را اندازه‌گیری کرد. اندازه‌گیری مساحت سطح، حجم و توزیع منافذ، دارای کاربردهای متعددی در مطالعه کاتالیست‌ها، کربن فعال، مواد دارویی، سرامیک‌ها، پلیمرها، رنگ‌ها، پوشش‌ها و نانولوله‌ها است. از این‌رو روش‌های مختلفی جهت اندازه‌گیری مساحت سطح و تخلخل، مورد توجه قرار گرفته است که می‌توان به روش‌های میکروسکوپی و روش‌های مبتنی بر جذب اشاره کرد. اگر یک ماده جامد غیرقابل نفوذ بوده و شکل کاملاً پایداری داشته باشد، مساحت سطح کل آن به صورت تقریبی قابل اندازه‌گیری است. اما در مورد نمونه‌هایی با ساختار متخلخل، جهت تعیین میزان تخلخل و همچنین مساحت سطح کل آن دشواری‌هایی وجود دارد. یکی از مهم‌ترین روش‌ها جهت اندازه‌گیری دقیق مساحت کل نمونه‌های متخلخل روش BET است که بر اساس جذب برخی گونه‌های مولکولی خاص در حالت گاز روی سطح آن‌ها استوار است. با توجه به اهمیت تعیین میزان مساحت کل و تخلخل در نانو مواد، ابتدا لازم است تا با مفاهیم اولیه نظیر تخلخل، اندازه تخلخل، سطح ویژه و حجم ویژه تخلخل آشنا شد.

### 1-1- مفهوم تخلخل

اکثر مواد جامد در داخل ساختار خود دارای حفراتی هستند که تحت عنوان تخلخل شناخته شده و بر اساس اندازه، نوع و شکل خود تقسیم‌بندی می‌شوند.

## اندازه تخلخل

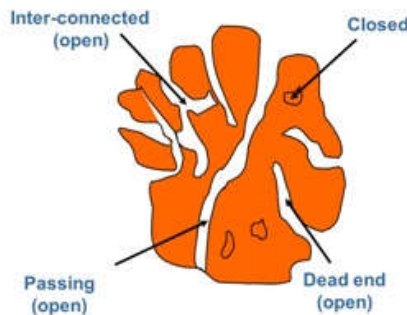
بر اساس دسته‌بندی که توسط آیوپاک (IUPAC) صورت گرفته است، ساختار محیط متخلخل با توجه به میانگین ابعاد حفره‌ها، می‌تواند حاوی حفره‌هایی کوچک‌تر از 2 نانومتر با نام میکروحفره، حفره‌هایی بین 2 تا 50 نانومتر با نام مزوحفره و حفره‌هایی بزرگ‌تر از 50 نانومتر با نام ماکروحفره باشد



شکل 1- دسته‌بندی آیوپاک بر اساس اندازه حفره

## نوع تخلخل

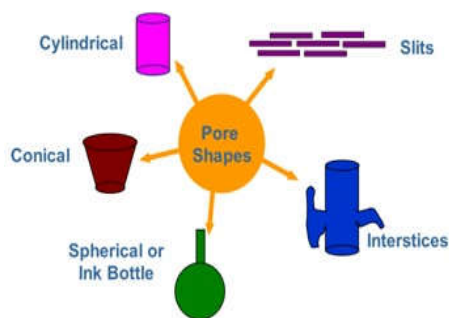
بر اساس شکل و موقعیت حفره‌ها نسبت به یکدیگر در داخل مواد متخلخل، حفره‌ها به چهار دسته زیر تقسیم می‌شوند: حفره‌های راه به در (passing pores)، حفره‌های کور (dead end pores)، حفره‌های بسته (closed pores)، حفره‌های متصل به هم (inter-connected pores). در شکل زیر به صورت شماتیک این حفره‌ها نشان داده شده‌اند.



شکل 2- نوع تخلخل‌ها بر اساس شکل و موقعیت

## شکل تخلخل

شکل تخلخل بر اساس هندسه آن به 6 دسته استوانه‌ای، مخروط ناقص، لایه‌ای، قطره‌ای و چاهکی شکل طبقه‌بندی می‌شود که در شکل زیر به صورت شماتیک نشان داده شده است.



شکل 3- شکل تخلخل بر اساس هندسه

## 2-1- اندازه‌گیری تخلخل

در تعریف و بررسی تخلخل سه پارامتر سطح ویژه، حجم ویژه تخلخل و درصد تخلخل مطرح می‌شود که به صورت زیر تعریف می‌شوند:

### سطح ویژه

عبارت است از مساحت کل جسم متخلخل تقسیم بر جرم آن:

$$m^2/g = \frac{\text{سطح کل}, m^2}{\text{جرم جسم}, g}$$

### درصد تخلخل

عبارت است از درصد حجم مجموع حفرات تقسیم بر حجم کل جسم:

$$\% \text{ تخلخل} = \frac{\text{حجم حفرات}}{\text{حجم کل جسم (شامل حفرات)}} \times 100$$

## 2- روش‌های اندازه‌گیری مبتنی بر تصویر

پس از آشنایی با مفاهیم اولیه، به معرفی روش‌های مورد نظر جهت تعیین سطح ویژه و تخلخل پرداخته می‌شود. روش‌های مختلفی جهت تعیین میزان تخلخل و سطح ویژه وجود دارد که هر یک بر اساس یک خاصیت فیزیکی خاص استوار است. در این میان می‌توان به روش‌های مبتنی بر جذب، تفرق و روش‌های تصویری اشاره کرد. در ادامه به معرفی مختصر هر یک از این روش‌ها پرداخته می‌شود.

### 2-1- میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope)

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) یکی از ابزارهای مورد استفاده در فناوری نانو است که با کمک پرتوهای الکترونی تصاویر اجسامی به کوچکی 10 نانومتر را برای مطالعه تهیه می‌کند. SEM اطلاعاتی از جمله توپوگرافی نمونه شامل خصوصیات سطح؛ مورفولوژی شامل شکل، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم؛ و ترکیب شامل اجزایی که نمونه را می‌سازند در خصوص نمونه در اختیار می‌گذارد. با توجه به موارد اشاره شده، مشاهده سطح به وسیله میکروسکوپ یک روش وقت‌گیر محسوب می‌شود. اگر یک ماده جامد، غیرقابل نفوذ باشد، شکل پایداری دارد و مساحت سطح آن به صورت تقریبی قابل اندازه‌گیری است، ولی بسیاری از نمونه‌ها دارای ساختار متخلخل هستند و تعیین دقیق سطح و میزان تخلخل در آن‌ها با این روش ممکن نیست.

### 2-2- میکروسکوپ الکترونی عبوری (Transmission Electron Microscope)

این روش به ندرت جهت اندازه‌گیری تخلخل مورد استفاده قرار می‌گیرد و در اندازه‌گیری تخلخل‌های متصل به هم محدودیت دارد. این روش تنها در مورد تعیین میزان تخلخل مواد با حفرات منظم و هم‌جهت، کارایی دارد

## 3- روش‌های اندازه‌گیری مبتنی بر پراش

تفرق نوترون زاویه کوچک (Small Angle Neutron Scattering) و تفرق پرتو X زاویه کوچک (Small Angle X-ray Scattering) از جمله آنالیزهای غیرمخرب هستند که اطلاعاتی پیرامون پارامترهای ساختاری نظیر توزیع اندازه دانه (یا تخلخل)، سطح ویژه و درجه پراکندگی (degree of dispersion) در نانوپودرها، نانوکامپوزیت‌ها و سیستم‌های متخلخل در محدوده 1-100 nm ارائه می‌دهند. چون این روش‌ها قادر به آنالیز حفرات باز و حفرات بسته هستند، اندازه‌گیری تخلخل مواد با نفوذپذیری ضعیف هم از جمله کاربردهای آن‌ها به حساب می‌آید. البته وقتی SAXS جهت مواد نانومتخلخل به کار رود، دقت پایینی خواهد داشت. از جمله محدودیت‌های این دو روش می‌توان به قیمت بالا و همچنین دشواری تحلیل نتایج اشاره کرد که استفاده از آن‌ها جهت تعیین میزان تخلخل را محدود ساخته است

#### 4- تخلخل سنجی جیوه‌ای (Mercury Porosimetry)

این تکنیک یک روش بررسی تخلخل مواد مانند اندازه تخلخل‌ها، حجم تخلخل در سطح و حجم ماده و چگالی مطلق ماده است. اساس اندازه‌گیری تخلخل با این روش به این صورت است که جیوه با فشار بالا وارد تخلخل‌های نمونه شده و با اندازه‌گیری میزان فشار لازم برای مقابله با کشش سطحی مایع و ورود آن به تخلخل می‌توان اندازه تخلخل را محاسبه کرد. به کمک این روش نه تنها میزان تخلخل بلکه توزیع خلل و فرج‌ها را نیز می‌توان تعیین کرد

#### 5- روش‌های مبتنی بر جذب

اساس کار اندازه‌گیری تخلخل و سطح در این روش‌ها بر پایه جذب سطحی ماده جذب شده است. اگر شرایط به گونه‌ای اتخاذ شود که در آن یک لایه کامل از مولکول‌های ماده جذب‌شونده روی سطح به وجود آید، با تعیین ضخامت متوسط یک مولکول، می‌توان سطحی که یک مولکول اشغال می‌کند را محاسبه کرد و بنابراین براساس میزان ماده جذب‌شده، می‌توان مساحت سطح کل نمونه را اندازه‌گیری کرد. مناسب‌ترین مواد برای این منظور، گازها یا بخار برخی از مواد هستند که ابعاد مولکولی کوچک دارند و می‌توانند به داخل منافذی با ابعاد چند ده نانومتر نفوذ کنند. از مزایای این روش‌ها می‌توان به اندازه‌گیری تخلخل‌های باز در اندازه 0.4-50 nm و همچنین سهولت اندازه‌گیری و قیمت پایین آن اشاره کرد جذب (Adsorption) بنا به تعریف عبارت است از چسبیدن اتم، یون یا مولکول‌های گاز، مایع یا جامد حل شده به سطح یک جامد که در اثر آن یک لایه از ماده جذب‌شونده (Adsorbate) بر روی سطح ماده جاذب (Adsorbent) شکل می‌گیرد. این واژه اولین بار توسط Heinrich Kayser فیزیکدان آلمانی و در سال 1881 بیان شد مشابه تنش سطحی، جذب نیز ناشی از انرژی سطحی است. به طور کلی در یک حجم از جسم، اتم‌های سازنده به وسیله پیوندهای مختلف به یکدیگر مربوط هستند. اما اتم‌های واقع در سطح از آنجا که به طور کامل با اتم‌های دیگر احاطه نشده‌اند، قادرند تا مواد جذب‌شونده را جذب کنند. ماهیت دقیق این پیوند بستگی به مواد جاذب و جذب‌شونده دارد، ولی به طور کلی فرآیند جذب به دو دسته کلی جذب فیزیکی (physisorption) و جذب شیمیایی (chemisorption) تقسیم می‌شود. نیروی پیوند در جذب فیزیکی از نوع واندروالس و در جذب شیمیایی از نوع پیوند قوی کووالانسی است با توجه به کاربرد و مزایای بالای روش‌های مبتنی بر جذب در تعیین میزان تخلخل، در ادامه به معرفی بیشتر این روش‌ها و همچنین اصول حاکم بر آن پرداخته می‌شود.

#### 6- تئوری جذب لانگمیر

تئوری لانگمیر توسط Irvin Langmuir در سال 1916 در ارتباط با جذب تک لایه‌ای مولکول‌های گاز بر روی سطح یک جامد بیان شده است که به نام خود او شناخته می‌شود [8-9]. این تئوری از قانون جذب فیزیکی مولکول گاز روی سطح جامد به دست آمده است که فرضیات زیر در رابطه با آن لحاظ شده است:

1- سطح جسم جامد یک سطح کاملاً یکنواخت و همگن است، یعنی از یک نوع ماده تشکیل شده و مکان ترجیحی برای جذب در سطح آن وجود نداشته و تمام مکان‌ها اولویت یکسان برای جذب دارند.

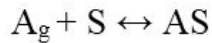
2- هر مکان بیشتر از یک مولکول جذب نمی‌کند، در چنین شرایطی یک تک لایه از مولکول‌ها بر روی سطح جسم جامد جذب خواهد شد.

3- مولکول‌های گاز جذب شده در فاز بخار یک رفتار ایده‌آل دارند، یعنی هیچ برهمکنشی بین مولکول‌های گاز باهم و با سطح جاذب وجود ندارد.

4- تمام مولکول‌ها با مکانیزمی مشابه هم جذب سطح می‌شوند.

باید توجه داشت که در عمل این چهار شرط به ندرت عملی شده و در واقع سطحی که جذب در آن رخ می‌دهد پر از نقایص و غیریکنواختی است، دیگر این که مولکول‌های جذب‌شونده خنثی نبوده و با یکدیگر و با سطح واکنش می‌دهند، مکانیزم جذب برای مولکول‌هایی که در ابتدای فرآیند جذب سطح می‌شوند با مولکول‌هایی که در انتها جذب می‌شوند متفاوت هستند؛ و در نهایت اینکه در عمل شرایط تشکیل تک لایه از اتم‌های جذب شده مشکل بوده و معمولاً جذب به صورت چند لایه صورت می‌گیرد.

از این رو تئوری جذب BET برای شرایط جذب چند لایه جهت رفع نقص تئوری لانگمیر ارائه شد که در ادامه توضیح داده می‌شود. لانگمیر در تئوری جذب خود پیشنهاد کرد که جذب از طریق واکنش زیر انجام می‌شود:



که در آن  $A_g$  مولکول‌های گاز و  $S$  مکان‌های جذب هستند. ثابت تعادل مربوط به واکنش رفت و برگشت نیز به صورت  $K$  و  $K^{-1}$  بیان می‌شود. اگر میزان سطح پر شده با  $\theta$  نشان داده شود که بیانگر درصد مکان‌های جذب پر شده است، در آن صورت:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}$$

که در این رابطه  $P$  بیانگر فشار جزئی گاز است.

محاسبه و اندازه‌گیری در شرایط آزمایشگاهی مشکل است و در عمل برای فشار گاز بسیار کم  $\theta \approx KP$  و برای فشار گاز بالا  $\theta \approx 1$  است.

اگر میزان حجم گاز مصرفی برای تشکیل یک لایه در شرایط استاندارد از لحاظ دما و فشار (STP) را با  $V_{mon}$ ، و حجم گاز جذب شده در فشار  $P$  با  $V$  نشان داده شود، میزان سطح پر شده  $\theta$  برابر است با:

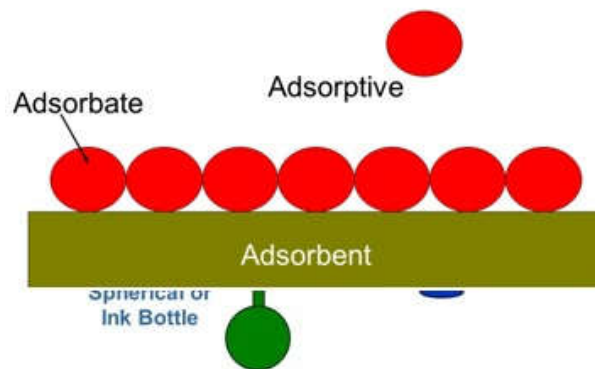
$$\theta = \frac{V}{V_{mon}}$$

که در این حالت رابطه خطی لانگمیر به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{K V_{mon} P} + \frac{1}{V_{mon}}$$

از طریق مقادیر مربوط به شیب و عرض از مبدأ خط حاصل از رابطه فوق می‌توان  $K$  و  $V_{mon}$  را به دست آورد.

مقدار محاسبه شده  $V_{mon}$  مربوط به میزان مکان‌های پر شده توسط گاز است. به این صورت که با دانستن تعداد مولکول‌های جذب شده و دانستن سطح اشغال شده توسط هر مولکول می‌توان به راحتی سطح کل را محاسبه کرد [8-9].



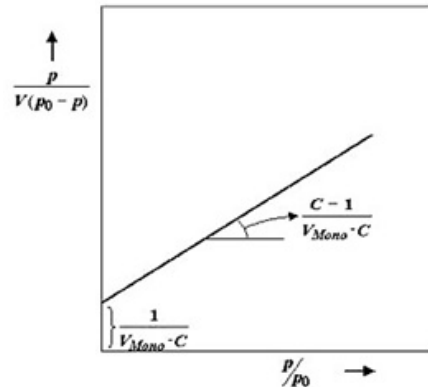
شکل 4- جذب تک لایه

### 7- تئوری جذب BET

BET از حرف اول نام سه دانشمند به نام هایبرونر (Stephen Brunauer)، امت (Paul Hug Emmett) و تالر (Edward Teller) که این تئوری را در سال 1938 ارائه کرده بودند، گرفته شده است. این تئوری که گسترده شده تئوری لانگمیر است، بر اساس جذب چندلایه‌ای مولکول‌های گاز توسط ماده استوار است. سیستم BET بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (77 درجه کلوین) کار می‌کند. پس از قرار گرفتن سلول حاوی نمونه



موردنظر در مخزن نیتروژن مایع، با افزایش تدریجی فشار گاز نیتروژن در هر مرحله میزان حجم جذب شده توسط ماده محاسبه می‌شود. سپس با کاهش تدریجی فشار گاز، میزان واجذب ماده اندازه‌گیری می‌شود و در نهایت نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط ماده براساس فشار نسبی در دمای ثابت رسم می‌شود. نمودار BET که نمودار جذب و واجذب همدم (Adsorption/Desorption Isotherm) نیز نامیده می‌شود یک نمودار خطی است که میزان سطح مؤثر ماده از آن استخراج می‌شود.



شکل 5- نمودار BET

معادله BET به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\frac{1}{V_a \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C}$$

$P$  = فشار جزئی گاز جذب شده در حالت تعادل در دمای  $273.15/4$  ک بر حسب پاسکال

$P_0$  = فشار جزئی گاز جذب شده بر حسب پاسکال

$V_a$  = حجم گاز جذب شده در شرایط استاندارد ( $T=273.15K$ ,  $P=1.013 \times 10^5$ ) بر حسب میلی لیتر

$V_m$  = حجم گاز جذب شده در حالت استاندارد برای تولید یک تک لایه روی سطح نمونه بر حسب میلی لیتر

$C$  = مقداری ثابت که به آنتالپی جذب گاز جذب شده روی نمونه پودری بستگی دارد

مقدار پارامتر  $C$  بر اساس رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

در این رابطه  $E_1$  گرمای جذب برای تشکیل تک لایه اول و  $E_L$  گرمای جذب برای ایجاد لایه دوم و لایه‌های بالاتر است و معادل گرمای مایع شدن گاز جذب‌شونده، در دیگر لایه‌ها است. مقدار ثابت  $C$  برای گاز نیتروژن بین 100-200 قرار دارد. رابطه BET در بازه 0.05 برای به دست آوردن حجم گاز نیتروژن که به صورت تک مولکولی در شرایط استاندارد جذب سطحی شده است، از معادله زیر استفاده می‌شود:

$$V_m = \frac{1}{A + I}$$

$$c = 1 + \frac{A}{I}$$

= عرض از مبدأ نمودار BET

A = شیب نمودار BET

$V_m$  به دست آمده از رابطه بالا را روش چند نقطه‌ای (Multi Point BET) می‌نامند.

می‌توان طبق معادله زیر به شیوه‌ای ساده‌تر که روش تک نقطه‌ای (Single Point BET) نامیده می‌شود،  $V_m$  را به دست آورد اما دقت کمی کاهش می‌یابد.

$$V_m = V_a(1 - p/p^0) \quad i.e. \quad V_m = 1/slope$$

اگر فشار نسبی 3/0 باشد، نتیجه به دست آمده از روش تک نقطه‌ای و روش چند نقطه‌ای تطابق خوبی خواهند داشت.

سطح ویژه ماده (SBET) توسط معادله زیر تعریف می‌شود

$$S = \frac{V_m N a}{m \times 22400}$$

N = عدد آووگادرو  $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

a = سطح مقطع مؤثر یک مولکول جذب شده بر حسب میلی‌متر مربع

m = جرم نمونه تست شده بر حسب گرم

22400 = حجم اشغال شده توسط 1 مول گاز جذب شده در حالت استاندارد بر حسب میلی لیتر

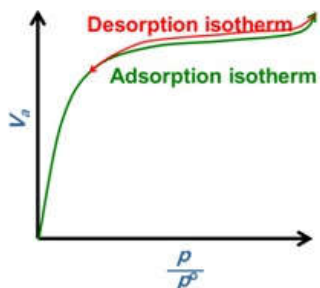
مقدار a برای گازهای مختلف در جدول زیر آمده است:

جدول 1- گازهای مختلف در فرایند جذب

Gas	Temperature	Cross sectional area (nm <sup>2</sup> )
N <sub>2</sub>	>-195.8 °C (liquid nitrogen) >-183 °C (liquid argon).	0.162
Ar	>-183 °C (liquid argon). >-195.8 °C (liquid nitrogen)	0.142
CO <sub>2</sub>	>-78 °C, -25 °C, 0 °C	0.195
CO	>-183 °C (liquid argon)	0.163
Kr	>-195.8 °C (liquid nitrogen)	0.205
O <sub>2</sub>	>-183 °C (liquid argon)	0.141
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	>0 °C, 25 °C	0.469

### 7-1- ایزوترم جذب

جذب معمولاً از طریق ایزوترم‌هایی بیان می‌شود که معادل میزان ماده جذب‌شونده بر روی سطح جاذب است که تابعی از میزان فشار (در مورد گازها) یا غلظت (در مورد مایعات) ماده جذب‌شونده در شرایط دمای ثابت است. بالعکس ایزوترم واجذب به وسیله اندازه‌گیری مقدار گاز واجذب شده حاصل می‌شود. در شکل زیر به صورت شماتیک یک نمودار ایزوترم نشان داده شده است.

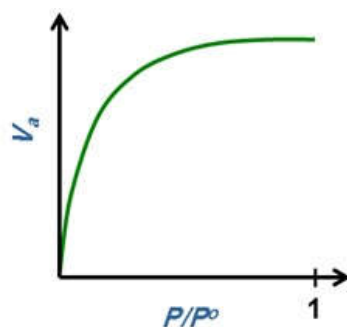


شکل 6- ایزوترم جذب و واجذب

ایزوترم‌های جذب را می‌توان به شش گروه طبقه‌بندی کرد. در همه انواع ایزوترم‌های جذب، با افزایش فشار جزئی بخار ماده جذب‌شونده، مقدار ماده‌ای که جذب می‌شود افزایش می‌یابد تا زمانی که یک تک لایه روی سطح به وجود آید. افزایش فشار پس از این نقطه باعث به وجود آمدن بیش از یک لایه روی سطح می‌شود.

### 7-2- ایزوترم جذب نوع I

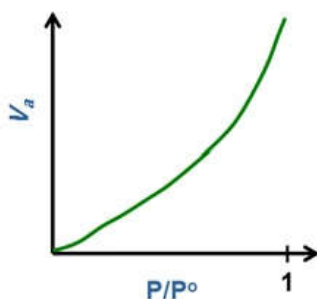
این نوع ایزوترم که اغلب با نام لانگمیر خوانده می‌شود، به ندرت در مواد غیرمتخلخل دیده می‌شود و برای ترکیباتی که دارای حفره‌های بسیار ریزی هستند ( $< 2 \text{ nm}$ )، مناسب است.



شکل 7- ایزوترم ایزوترم جذب نوع 1

### 7-3- ایزوترم جذب نوع II

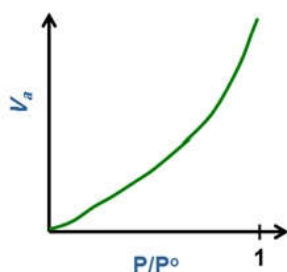
این نوع ایزوترم برای ترکیبات غیرمتخلخل قابل استفاده است. در نقطه‌ای که با حرف B مشخص شده است، تشکیل تک لایه روی سطح، کامل می‌شود.



شکل 8- ایزوترم جذب نوع II

### 7-4- ایزوترم جذب نوع III

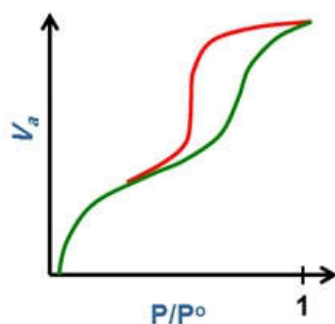
نوع نمایش داده شده در شکل زیر همواره یک خمیدگی رو به بیرون دارد و نقطه‌ای نظیر B در آن دیده نمی‌شود. این نوع ایزوترم بسیار کم مشاهده می‌شود و متعلق به سامانه‌هایی است که متخلخل نبوده و نیروی جذب در آن‌ها خیلی ضعیف است. هنگامی که سطح جذب با ماده جذب شونده مرطوب نمی‌شود، این نوع ایزوترم را می‌توان مشاهده کرد.



شکل 9- ایزوترم جذب نوع III

#### 5-7- ایزوترم جذب نوع IV

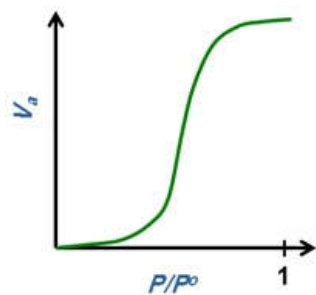
این نوع ایزوترم برای مواد متخلخل به کار برده می‌شود. در صورت کم بودن نسبت  $P/P^0$ ، شبیه ایزوترم نوع II است ولی هنگامی که این نسبت خیلی بزرگ باشد، ماده دارای منافذ بسیار باریک و به صورت مویین است که در این حالت میزان جذب به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد و ماده جذب‌شونده روی سطح متراکم می‌شود. این نوع ایزوترم اغلب برای کاتالیست‌های صنعتی مشاهده می‌شود و منحنی مربوط برای تعیین توزیع اندازه منافذ استفاده می‌شود.



شکل 10- ایزوترم جذب نوع IV

#### 4-7- ایزوترم جذب نوع V

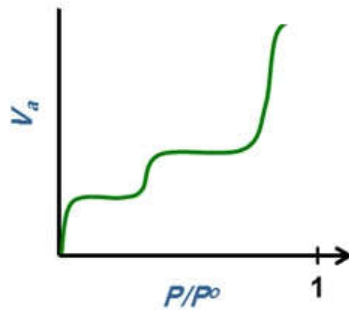
این نوع ایزوترم بسیار شبیه نوع III است، با این تفاوت که در مواد متخلخل حاوی مزوحفره دیده می‌شود و جهش منحنی در مقادیر  $P/P^0$  بسیار بالاتر روی می‌دهد. این حالت به ندرت مشاهده می‌شود.



شکل 11- ایزوترم جذب نوع V

### 7-7- ایزوترم جذب نوع VI

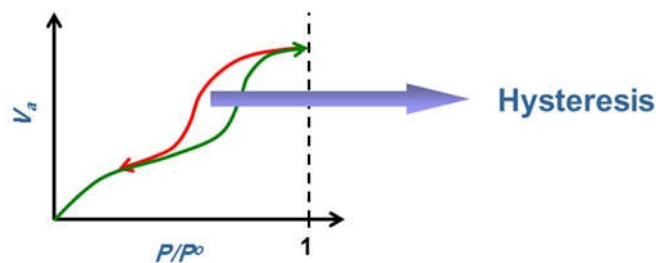
این نوع ایزوترم پله‌ای است که در مواد غیرمتخلخل با سطح کاملاً یکنواخت دیده می‌شود و شکل منحنی نشان‌دهنده جذب چندلایه روی سطح است.



شکل 12- ایزوترم جذب نوع V

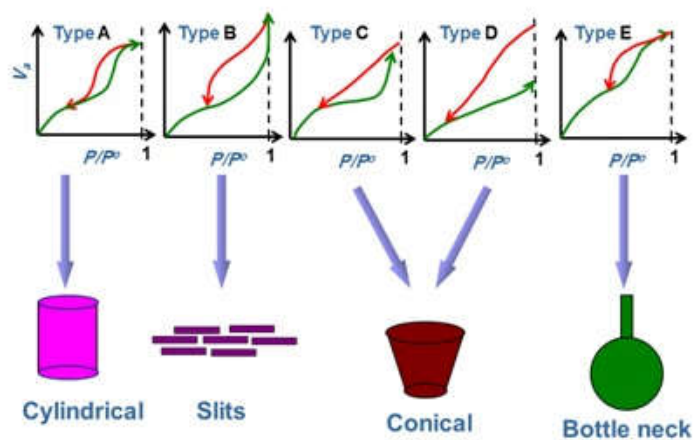
### 7-8- هیستریسیس جذب و واجذب

ایزوترم‌های نوع I، II، III معمولاً برگشت‌پذیر هستند اما نوع IV می‌تواند یک هیستریسیس داشته باشد. در نوع VI و V نیز هیستریسیس دیده می‌شود.



شکل 13- هیستریسیس جذب و واجذب

هیستریسیس نشان‌دهنده حضور مزوحفره در ماده است و با استفاده از آن می‌توان اطلاعاتی در رابطه با هندسه حفره‌ها به دست آورد. در شکل زیر 5 نوع هیستریسیس با توجه به شکل حفره نشان داده شده است.

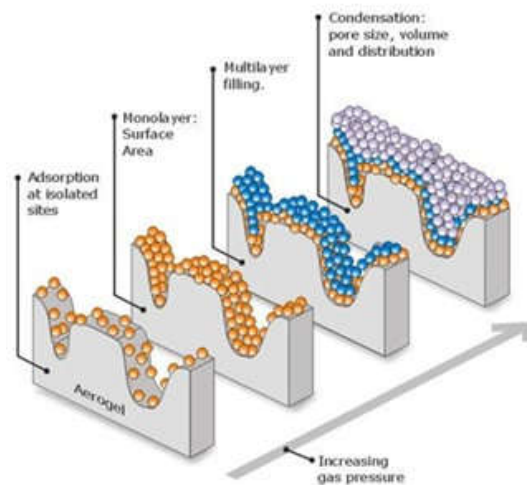


شکل 14- انواع هیستریسیس با توجه به هندسه حفره [2].

## 8- آماده‌سازی نمونه

نمونه‌ها جهت آنالیز معمولاً به صورت پودر با ابعاد نانومتری بوده و این روش قادر به اندازه‌گیری ابعاد حفره 200-5/0 نانومتر و سطوح ویژه حداقل 1 مترمربع برگرم است. مقدار ماده مورد نیاز به اندازه‌ای است که سطح کل آن بیش از 1 متر مربع شود. به طور معمول 1/0 گرم از ماده جهت آنالیز استفاده شده و برای نمونه‌های با سطح کم در حدود 2/0 گرم از ماده مورد نیاز است. آماده‌سازی نمونه‌ها شامل خشک کردن و گاززدایی بوده که برای این منظور می‌بایست نمونه‌ها در دمای  $180^{\circ}\text{C}$ - $190^{\circ}\text{C}$  و به مدت 10 تا 15 دقیقه در خلأ حرارت داده شوند تا بخار آب، دی‌اکسید کربن یا سایر مولکول‌هایی که ممکن است حجم حفره‌های ماده را اشغال کرده باشند، حذف شوند. سپس نمونه‌ها تا دمای مایع شدن گاز نیتروژن خنک می‌شوند. البته میزان دما و زمان لازم جهت آماده‌سازی، به نوع و مشخصات نمونه بستگی دارد. در مرحله بعد، نمونه در معرض مقدار مشخصی از گاز نیتروژن قرار می‌گیرد و فرصت برقراری تعادل ایجاد می‌شود. با توجه به فشار گاز به هنگام تعادل و با استفاده از رابطه گازها، مقدار گاز جذب شده محاسبه می‌شود. این فرایند چندین بار تکرار می‌شود تا مجموعه‌ای از داده‌های مربوط به حجم گاز جذب شده در فشارهای تعادلی مختلف به دست آید. سطح مقطع مولکول گاز جذب شده ( $A_m$ ) را می‌توان از چگالی مایع آن گاز تخمین زد. با شروع آزمایش، در مرحله اول، ابتدا گاز بر روی ماده جامد به صورت تک لایه می‌نشیند که در این مرحله ماده به 30٪ حالت اشباع می‌رسد. در مرحله دوم گازها به صورت چند لایه بر روی هم رسوب می‌کنند. همچنین بعضی از تخلخل‌ها در این مرحله شروع به پر شدن می‌کنند که در این حالت 70٪ حجم ماده پر شده است. در مرحله آخر گاز به طور کامل سطح ماده را پوشانده و همچنین تمامی تخلخل‌ها پر می‌شوند. در اینجا 100٪ ماده به حالت اشباع رسیده و پر می‌شود.

## Pore filling



شکل 15- شماتیکی از فرایند جذب با افزایش فشار گاز.

در مرحله آماده‌سازی نمونه، برای محاسبه سطح ویژه جسم لازم است وزن نمونه اندازه‌گیری شود. به این منظور مراحل زیر انجام می‌گیرد:

- یکی از لوله‌های آزمایش را همراه با قفسه و چوب پنبه آن وزن کرده و وزن آن یادداشت می‌شود ( $W_T$ ).
- مقداری پودر به لوله آزمایش اضافه می‌شود و لوله آزمایش حاوی پودر وزن می‌شود ( $W_B$ ).
- لوله آزمایش بعد از گاززدایی و خنک شدن دوباره وزن می‌شود ( $W_C$ ).

وزن پودر وارد شده به سیستم از رابطه زیر محاسبه می‌شود:  $W_T - W_C = W_P$

## 9- روش انجام آنالیز

ابتدا سه لوله آزمایش به مدت 1 ساعت تحت گاز نیتروژن قرار داده می‌شوند تا خشک شوند. سپس لوله‌های آزمایش از آون خارج شده و به مدت 5 دقیقه در هوای آزاد قرار داده می‌شوند. یکی از لوله‌ها برای آنالیز و دو لوله دیگر برای کالیبره کردن فشار  $0P$  به کار برده می‌شوند. لوله آزمایش حاوی نمونه در محفظه گاززدایی قرار داده می‌شود. سپس با گذشت 5 دقیقه و خنک شدن، نمونه از محفظه خارج می‌شود. دو لوله آزمایش دیگر با قرارگیری در دستگاه تحت گاز  $0P$  قرار می‌گیرند. محفظه‌ای که عایق شده است، از گاز نیتروژن پر می‌شود و لوله آزمایش حاوی نمونه و لوله دیگر در آن قرار داده می‌شود. سطح نیتروژن باید به طور مرتب چک شود و در صورت نیاز نیتروژن مایع اضافه شود. قبل از شروع آزمایش لازم است نوع ماده، فشار اشباع ( $738.52 \text{ mmHg}$ ) و نرخ خلأ به دستگاه داده شود. بعد از اتمام تست، پودر داخل لوله آزمایش خارج می‌شود. سپس لوله با آب و حمام اولتراسونیک شستشو داده شده و در آون با دمای  $60^\circ\text{C}$  خشک می‌شود. در شکل زیر دستگاه نشان داده شده است.



شکل 16- دستگاه آنالیز تخلخل

در روش BET می‌توان از هر نوع گاز خنثی که قابلیت متراکم شدن دارد، استفاده کرد ولی برای انجام یک اندازه‌گیری قابل اطمینان، باید از گازهایی استفاده کرد که اندازه مولکول‌های آن کوچک و کروی شکل باشد و در دمای آزمایش به راحتی کنترل شود گازهای کریپتون، آرگون و نیتروژن انتخاب‌های مناسبی برای این منظور هستند. گاز نیتروژن متداول‌ترین گاز مورد استفاده است زیرا دسترسی به آن معمولاً راحت است، در صورتی که آرگون و کریپتون گران‌قیمت هستند، همچنین میزان خلوص نیتروژن بیشتر از آرگون و کریپتون است [6]. در مواردی که ماده حفرات ریزتری دارد از گاز آرگون استفاده می‌شود زیرا نفوذ آن بهتر است و دقت اندازه‌گیری میکروحفره‌ها افزایش می‌یابد. اگر ماده مورد آزمایش کربن فعال باشد، از گاز دی اکسید کربن استفاده می‌شود. آنالیز توسط گاز دی اکسید کربن زمان کمتری می‌برد و محدود به میکروحفره است.

## 10- محدودیت‌های روش BET

روش BET یک روش تخمینی است و از این جهت که در آن فرض می‌شود جذب در لایه  $n$ ام، هنگامی روی می‌دهد که لایه  $n-1$  کاملاً پر شده باشد، مورد انتقاد جدی است. از این رو برای رفع این ایراد، لازم است ثابت  $C$  با توجه به برخی از پارامترهای تجربی، تصحیح شود. البته انجام این اصلاحات، میزان مساحت سطح محاسبه شده را چندان دچار تغییر نمی‌کند، زیرا هنگامی که نسبت  $0.05/p/p$  در محدوده  $0.05$  و  $0.3$  قرار دارد، در بیشتر موارد، جذب چند لایه‌ای اتفاق نمی‌افتد. هنگامی که فشار نسبی  $0p/p$  بین  $0.05$  و  $0.3$  است، داده‌های جذب، تطابق خوبی با معادله BET نشان می‌دهند و در این هنگام معمولاً می‌توان اندازه‌گیری مساحت سطح را با دقت انجام داد. ولی هنگامی که مقدار  $0p/p$  بالاتر از حد فوق باشد، پیچیدگی‌هایی ناشی از انجام جذب در بیش از یک لایه یا انجام تراکم مشاهده می‌شود. هنگامی که نسبت  $0p/p$  کمتر از حد فوق باشد، در بیشتر موارد، مقدار جذب



آن قدر کم می‌شود که نمی‌توان اندازه‌گیری را با دقت انجام داد در مواد متخلخل فقط حفره‌های راه به در اجازه عبور گاز را می‌دهند. اما روش BET سطح حفره‌های راه به در و حفره‌های بسته را اندازه‌گیری می‌کند. اگر نمونه حاوی مقادیر قابل توجهی حفره بسته باشد، روش BET مقدار سطح بیشتری اندازه‌گیری می‌کند که عملاً از مقداری از آن گاز عبور نمی‌کند. پس خطای اندازه‌گیری در این روش بالا است همچنین این روش، یک روش زمان بر است و به اندازه کافی برای اندازه‌گیری سطوح کم، دقیق نیست و این تکنیک برای نمونه‌های پودری با سایز ذره میکرومتری مناسب نیست.

### نتیجه‌گیری

از بین روش‌های مورد استفاده در تعیین میزان تخلخل و سطح، روش‌های مبتنی بر جذب به‌ویژه روش BET قابلیت اندازه‌گیری تخلخل‌های باز در اندازه 4/0 تا 50 نانومتر را داشته و همچنین سهولت اندازه‌گیری و قیمت پایین آن از مزایای آن محسوب می‌شود. همچنین این روش این امکان را می‌دهد که از روی نوع ایزوترم جذب حاصل، به نوع، میزان و شکل تخلخل موجود در ماده پی برد. از محدودیت‌های این روش می‌توان به زمان‌بر بودن، دقت پایین این روش برای سطوح کم و نیاز به نمونه‌های پودری اشاره کرد.

منابع و مراجع

- 1.- Sing, K. S. W. et al. "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid System", Pure & Appl. Chem. 57, 603-619(1985).
- 2.F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, "Adsorption by Powder and Porous Solids", Academic press, 1-25, (1999).
- 3.F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, "Adsorption by Powder and Porous Solids", Academic press, 1-25, (1999).
- 4.Langmuir, The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, Journal of the American Chemical Society, Vol. 40 p 1361-1403(1918).
- 5.International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Physical Chemistry Division: Commission on Colloid and Surface Chemistry, Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units - Appendix II. Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part II: Heterogeneous Catalysis, Pure and Applied Chemistry, Vol. 46, pp. 71—90(1976).
- 6.Seminar and Practical Training Short Course, "BET Surface Area Analyzer", Rice University, Houston TX, October 18-19, (2006). 11-S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309(1938).
- 7.-<http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet/surface-area-bet-theory/>
- 8.S. Lowell & J. E. Shields, "Powder Surface Area and Porosity", 3rd Ed. Chapman & Hall, New York, (1991).

9.فاطمه اهری هاشمی، سعید فتوره چپان "بررسی و مطالعه غیر مستقیم تعیین درصد تخلخل با استفاده از انواع چگالی‌ها در ساختار گرافیت"، مجله علوم و فنون مهندسی، شماره 38، صفحات 42-48، (1385).

10.صدیقه صادق حسنی، مجتبی نسب "اندازه‌گیری سطح فعال و حجم منافذ در نانو مواد"، ماهنامه فناوری نانو، سال دهم، اردیبهشت 90، شماره 2، پیاپی 163.

11.مهدی مشرف جوادی، محمد هادی مقیم. "مقدمه ای بر SEM و بر هم کنش پرتوی الکترونی با نمونه"

### معرفی طیف‌نگار الکترونی افت انرژی (EELS)

طیف‌نگاری الکترونی افت انرژی (Electron energy loss spectroscopy) به عنوان تکنیکی با کیفیت بالا محسوب می‌شود که برای آنالیز نمونه‌های نازک مورد استفاده قرار می‌گیرد. اساس این روش بر مبنای برخوردهای غیرالاستیکی است که در طی

برخورد الکترون‌ها به نمونه ایجاد می‌شود. بعضی از الکترون‌هایی که متحمل پراکنش غیرالاستیک می‌شوند، بدون اینکه در مسیر حرکت آن‌ها تغییر قابل توجهی به وجود آید، مقداری از انرژی خود را از دست می‌دهند. بنابراین آن‌ها در باریکه الکترونی عبوری به همراه الکترون‌های پراکنش نیافته حضور خواهند داشت. مقدار افت انرژی که الکترون‌ها در طی پراکنش غیرالاستیک دارند، تابعی از عمل پراکنش تحمیلی است. این الکترون‌ها اصطلاحاً الکترون‌های افت انرژی EELS نامیده شده و جهت تصویر یا میکروآنالیز شیمیایی می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند. بنابراین الکترون‌های ورودی که مقداری از انرژی خود را در طی این فرایند از دست می‌دهند، منبع اطلاعات EELS هستند. برای هر نوع اتمی که برهمکنش می‌دهد، مقدار مشخصی انرژی از دست می‌رود. با اندازه‌گیری انرژی الکترون پراکنش یافته و کسر آن از انرژی الکترون ورودی، مقدار انرژی از دست رفته قابل محاسبه است. این افت انرژی مشخص‌کننده این است که چه نوع اتمی با الکترون ورودی برهمکنش داده، که در نهایت امکان شناسایی نمونه فراهم می‌شود زمانی که الکترون‌ها به نمونه برخورد می‌کنند، با اجزای تشکیل‌دهنده نمونه از طریق نیروهای الکترواستاتیک کولمبی برهمکنش می‌کنند. در نتیجه این نیروها، برخی از الکترون‌ها پراکنده شده، جهت حرکت آن‌ها تغییر کرده یا در بسیاری موارد مقداری از انرژی خود را به نمونه انتقال می‌دهند. بر این اساس می‌توان پراکندگی الکترون‌ها را در برخورد به نمونه به دو دسته الاستیک و غیرالاستیک طبقه بندی کرد. پراکندگی الاستیک شامل برهمکنش کولمبی الکترون با هسته اتم است. هر هسته تمرکز بالایی از بار را نشان می‌دهد و میدان الکتریکی در نزدیکی آن از شدت بالایی برخوردار است، در نتیجه زمانی که الکترون برخوردی به آن نزدیک می‌شود، با زاویه زیاد منحرف می‌شود. این نوع پراکندگی به پراکندگی رادفورد معروف است زیرا توزیع زاویه‌ای این پراکندگی مشابه با محاسبات انجام گرفته توسط رادفورد برای پراکندگی ذرات آلفا است. اکثر الکترون‌ها در فاصله بیشتری از هسته یک اتم حرکت می‌کنند، جایی که میدان هسته ضعیف‌تر است و در حقیقت هسته توسط الکترون‌های اتم مورد محافظت قرار می‌گیرد. در نتیجه بیشتر الکترون‌های برخوردی در زوایای کوچک‌تری پراکنده می‌شوند، که عمدتاً در مورد انرژی برخوردی 100 KeV در حد چند درجه (10-100 میلی رادیان) است. در گاز یا جامد آمورف، اتم‌ها یا مولکول‌ها به طور مستقل از یکدیگر در پراکندگی نقش دارند، اما در جامد بلوری ماهیت موجی الکترون‌های برخوردی نمی‌تواند نادیده گرفته شود و تداخل بین امواج الکترونی پراکنده شده، پیوستگی توزیع شدت پراکندگی را تغییر می‌دهد و در زوایایی که مشخصه فاصله اتمی است، پیک‌های تیزی ایجاد می‌شود چندرسانه‌ای 1: طیف‌نگار الکترونی افت انرژی (EELS) - اساس روش طیف‌نگار الکترونی افت انرژی، برخوردهای غیرالاستیکی است که در اثر برخورد الکترون‌ها با نمونه ایجاد می‌شود. در این روش، انرژی سینتیکی الکترون‌ها پس از اینکه در برخورد غیرالاستیک بخشی از انرژی‌شان را از دست دادند، تجزیه و تحلیل می‌شود و از این طریق طیفی از اطلاعات نمونه نظیر ترکیبات عنصری، حالت پیوند اتمی و ضخامت بلور ... به دست می‌آید.

### 1- پراکندگی غیرالاستیک

پراکندگی غیرالاستیک ناشی از برخورد بین الکترون برخوردی با الکترون‌های اتمی اطراف هر اتم است. پراکندگی غیرالاستیک یک عبارت کلی است که به هر فرآیندی که باعث می‌شود الکترون اولیه مقدار محسوسی از انرژی خود  $\Delta E$  را از دست بدهد، اطلاق می‌شود. برای تجهیزاتی که معمولاً در میکروسکوپ‌های الکترونی به کار می‌رود،  $\Delta E$  باید بسیار بیشتر از  $eV0.1$  باشد تا قابل مشاهده شود. فرایندهای بسیاری وجود دارد که باعث از دست رفتن انرژی الکترون اولیه و انتقال آن به الکترون‌ها یا اتم‌های نمونه می‌شوند. فرایندهای تفرق غیرالاستیکی (احتمالاً به صورت ترکیبی) باعث توقف یک الکترون توسط یک جامد می‌شوند. تقریباً تمام انرژی سینتیک الکترون اولیه، در نمونه به حرارت تبدیل می‌شود. بخش کوچکی از انرژی ممکن است به صورت پرتو  $X$ ، نور یا الکترون‌های ثانویه فرار کند.

### 1-1- پراکندگی فونون

فونون‌ها کوانتای ارتعاشات اتمی در جسم جامد هستند. یک الکترون اولیه می‌تواند با تولید یک فونون، انرژی از دست داده و انرژی حرارتی به جسم وارد کند. مقدار افت انرژی در این تفرق (معمولاً کمتر از  $eV1$ ) و پویش آزاد میانگین برای الکترون‌ها (معمولاً در محدوده میکرومتر) بسیار کوچک هستند. این حقیقت بدین معناست که تفرق فونون بی‌اهمیت بوده و قابل اندازه‌گیری نیست. باید

به این نکته توجه شود که تمام الکترون‌هایی که در جسم باقی می‌مانند، احتمال دارد که بعد از این که مقادیر بیشتری از انرژی را به روش‌های دیگر از دست دادند، نهایتاً فونون ایجاد کنند. همچنین وقتی تفرق اتفاق می‌افتد، الکترون متفرق شده معمولاً تحت زاویه نسبتاً بزرگی (بیش از 10 درجه) منحرف می‌شود.

### 1-2- پراکندگی پلاسمون

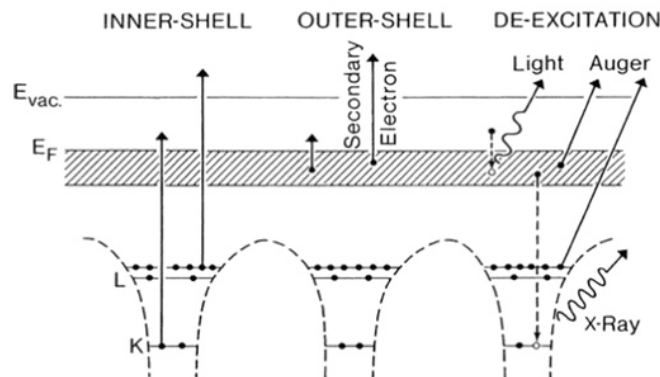
پلاسمون یک موج ایجاد شده توسط دریای الکترون‌های باند هدایت فلزات است. در غیرفلزات نیز اثرات مشابهی در الکترون‌های پیوندهای اتمی به وجود می‌آید. در پراکندگی پلاسمون، پرتو اولیه 5 تا 30 الکترون ولت از دست داده و پویش آزاد میانگین کوچکی (برای اغلب مواد حدود چند صد نانومتر) برای الکترون ثانویه ایجاد می‌کند. این نوع تفرق، در واکنش الکترون-جسم جامد بسیار اتفاق می‌افتد.

### 1-3- برانگیختگی تک الکترون ظرفیت

احتمال کمی وجود دارد که یک الکترون اولیه به جای دریای الکترون، مقداری انرژی به یک تک الکترون ظرفیت منتقل کند. پویش آزاد میانگین برای این فرایند بزرگ (در حد میکرومتر) و افت انرژی کوچک (حدود 1 الکترون ولت) و زاویه تفرق هم کوچک است. این فرایند در میکروسکوپ الکترونی اهمیت زیادی ندارد.

### 1-4- برانگیختگی مدار داخلی

یک شکل نادر ولی با ارزش تفرق غیرالاستیک، بیرون کردن یکی از الکترون‌های مدار داخلی است. از آنجا که انرژی پیوند الکترون‌های مدار K و L بزرگ است، افت انرژی الکترون اولیه هم بسیار بزرگ خواهد بود. به عنوان مثال، 508.69 الکترون ولت برای بیرون کردن یک الکترون تنگستن K و 1100 الکترون ولت برای بیرون کردن یک الکترون مس L لازم است [2].



شکل 1- دیگرام سطح انرژی یک جامد، شامل لایه K و L و باندهای ظرفیت حالات غیرمستقر،  $E_F$  سطح فرمی و  $E_{vac}$  سطح خلأ است.

### 2- طیف‌نگار

طیف‌نگار الکترونی بعد از نمونه نصب می‌شود و معمولاً آخرین قسمت میکروسکوپ را تشکیل می‌دهد. اصول کار دستگاه این است که از یک میدان مغناطیسی برای انحراف تمام الکترون‌ها در زاویه حدود 90 درجه استفاده می‌شود. هرچه انرژی الکترون‌ها بیشتر باشد، میزان انحراف آن‌ها کمتر است و بنابراین پرتو الکترونی به طیفی از انرژی‌های مختلف تقسیم می‌شود.

چندرسانه‌ای 2: فیلتر کردن انرژی با استفاده از روش طیف‌نگار الکترونی افت انرژی (EELS)

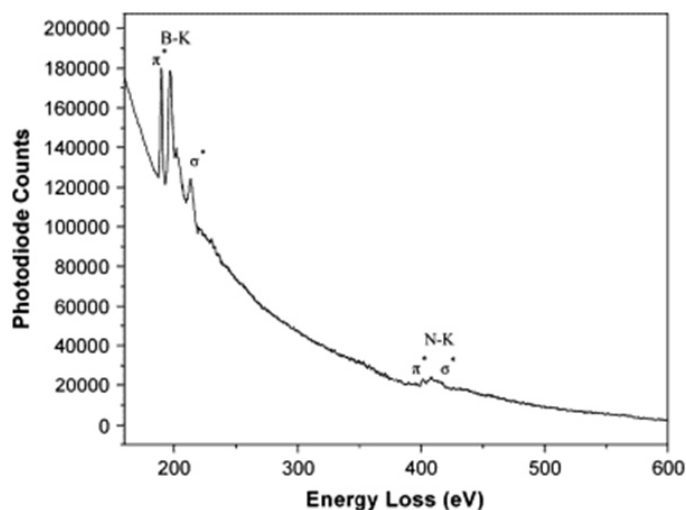
دو راه برای آشکارسازی طیف وجود دارد. اگر فقط یک آشکارساز وجود داشته باشد، می‌توان با تغییر دادن قدرت میدان، طیف را در مقابل شکاف آشکارساز، اسکن کرده و به این ترتیب هر انرژی به نوبت آشکار می‌شود. اما با استفاده از آشکارساز حساس به موقعیت می‌توان تمام طیف را به صورت همزمان آشکار کرد. این را طیف نگار موازی می‌نامند و این تکنیک به عنوان طیف‌نگاری موازی افت انرژی الکترون نامیده می‌شود. اغلب طیف‌نگارهای اولیه از نوع سری بودند. اگرچه امروزه طیف‌نگارهای موازی به دلیل راندمان بالا بسیار متداول شده‌اند. فرض کنید برای طیفی شامل یک هزار نقطه، شمارش الکترون‌هایی با یک هزار انرژی متفاوت

لازم باشد. یک طیف‌نگار سری یک هزارم وقت آنالیز را صرف شمارش یک انرژی می‌کند، در حال که یک طیف‌نگار موازی تمام انرژی‌ها را در تمام طول زمان آنالیز می‌شمارد. بعضی عدم کارایی‌ها در آشکارساز موازی باعث می‌شود که مزیت آن کاملاً هزار به یک نباشد ولی به هر حال سیستم‌های آشکارساز موازی در حال حاضر اکثریت طیف‌نگارها را تشکیل می‌دهند [3].

### 3- طیف آنالیز کمی

معمولاً طیف EEL از سه ناحیه تشکیل می‌شود:

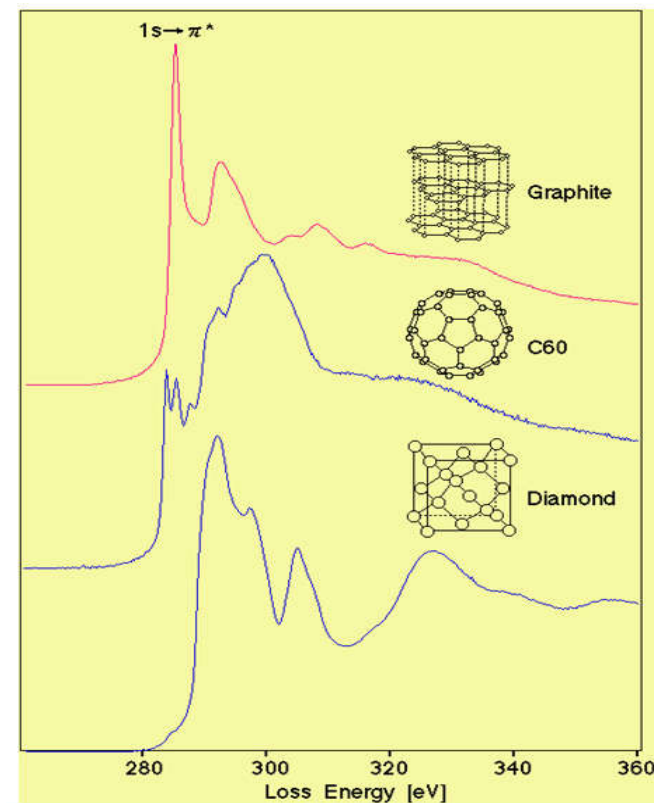
- الکترون‌هایی که تفرق غیرالاستیک قابل توجهی ندارند؛ این الکترون‌ها که معمولاً اکثریت الکترون‌ها را تشکیل می‌دهند، پیک صفر را تشکیل می‌دهند. ناحیه با افت انرژی کم که شامل الکترون‌هایی است که تا 50 eV انرژی از دست داده‌اند. این ناحیه معمولاً در اثر تفرق پلاسمون پدیدار می‌شود. همچنین ممکن است چند پیک مربوط به افت پلاسمون در طیف وجود داشته باشد. اولین پیک، مربوط به الکترون‌هایی است که در طی عبور از نمونه، یک پلاسمون به وجود آورده‌اند. این در حالی است که دومین پیک پلاسمون و پیک‌های بعدی مربوط به الکترون‌هایی است که دو پلاسمون یا بیشتر را ایجاد کرده‌اند. پیک‌های پلاسمون چندان برای آنالیز مناسب نیستند. - برای مقاصد مشخصه‌یابی مواد، مطالعه لبه‌های مشخصه در مقادیر بیشتر افت انرژی مفیدتر است. تعداد الکترون‌هایی که لبه‌های مشخصه را می‌سازد، الکترون‌هایی که انرژی زیادی از دست می‌دهند، کم است. اما انرژی‌های لبه‌های مربوط به تحریک لایه‌های داخلی، به اندازه پیک‌های پرتو X مشخصه، عناصر مورد بررسی هستند. این لبه‌ها هستند که معمولاً برای آنالیز EELS استفاده می‌شوند. آنالیز کیفی با تعیین انرژی هر لبه قابل مشاهده، معمولاً 100-2000 الکترون ولت، و مقایسه آن‌ها با جداول مربوط به عناصر انجام می‌شود. شکل 2 قسمتی از طیف EEL نیتريت بور را نشان می‌دهد. در این شکل لبه 188 eV از انتقال K مربوط به عنصر بور ناشی می‌شود. این در حالی است که لبه 399 eV مربوط به نیتروژن است.



شکل 2- قسمتی از طیف EEL از نیتريت بور که لبه‌های K مربوط به بور و نیتروژن را نشان می‌دهد.

لبه‌های انرژی EELS و پرتو X مشخصه، به دلیل منشأ مشترک دارای انرژی‌های تقریباً مشابه هستند. البته اصولاً لبه‌های انرژی (جذب) EELS باید کمی بالاتر از پیک‌های (انتشار) پرتوهای X مربوطه باشند. یکی از نقاط قوت EELS آن است که می‌توان از آن برای آشکارسازی لبه‌های عنصری که پرتو X نمی‌توانند آن را آشکار کند (هلیوم، لیتیم و بریلیم)، استفاده کرد. در اصل استنتاج ترکیب شیمیایی یک نمونه از روی طیف EEL انجام می‌پذیرد. اندازه هر لبه با تعداد اتم‌های آن عنصر در ناحیه آنالیز شده نمونه، متناسب است. اگر بتوان لبه هر عنصر در نمونه را شناسایی و اندازه هر لبه را اندازه‌گیری کرد، می‌توان ترکیب شیمیایی نمونه را محاسبه کرد. این اساس آنالیز کمی است اما انجام آنالیز مقداری نیز پیچیده است. چندرسانه‌ای 3: کاربرد طیف‌نگار الکترونی افت انرژی (EELS) در شناسایی ترکیب شیمیایی نمونه

باید ابتدا احتمال این که الکترون‌هایی با انرژی مشخص، یک اتم را تحریک کنند در نظر گرفته شود. این احتمال با استفاده از یک سطح مقطع احتمالی برای تحریک مدار داخلی استنتاج می‌شود. سطح مقطع لازم برای تحریک یک لایه به خصوص (معمولاً از لایه K به عنوان مثال در نظر گرفته می‌شود)، به نوع عنصر، محدوده زوایایی که الکترون‌هایی به درون طیف سنج پذیرفته می‌شوند  $\beta$ ، و محدوده انرژی  $\Delta$  که در نظر گرفته می‌شود، بستگی دارد. سطح مقطع برای عناصر با عدد اتمی بالا کاهش می‌یابد. این در حالی است که با افزایش  $\beta$  یا  $\Delta$  سطح مقطع افزایش می‌یابد. طیف‌نگاری با  $\beta$  ثابت، لبه‌های عناصر سبک را با شدت بسیار بیشتری از عناصر حتی با عدد اتمی متوسط نشان می‌دهد. از آنجا که لبه‌های عناصر با جرم اتمی متوسط، بسیار کوچک هستند، تکنیک EELS خصوصاً برای آنالیز عناصر سبک، ابزاری قدرتمند است. یکی از محدودیت‌های عمده آنالیز EELS این است که هر لبه همانند ناحیه با افت انرژی کم، پهن می‌شود. به عبارت دیگر هر الکترونی که یک مدار داخلی را تحریک می‌کند، می‌تواند یک یا چند پلاسما نیز ایجاد کند. این باعث می‌شود که لبه در طیف حاصله در افت انرژی بالاتری ظاهر شود و در نتیجه شکل ایده‌آل لبه از دست می‌رود و پهن شود. با ضخیم‌تر شدن نمونه این اثر شدیدتر می‌شود. تیزترین لبه‌ها توسط نواحی بسیار نازک نمونه تولید می‌شوند. اما معمولاً آنالیز مناطقی که آنقدر نازک باشند که پلاسماهای کمی را ایجاد کند، عملی نیست. همچنین در این موارد سیگنال (یعنی تعداد شمارش‌های طیف) بسیار کوچک و صحت آماری هم بسیار پایین است. بنابراین در اغلب موارد آنالیز، باید شرایط بهینه‌ای بین قدرت و سیگنال و عدم وضوح لبه، برقرار شود. مثالی از آنالیز EELS در شکل 3 از الماس، گرافیت و C60 نشان داده شده است. این مواد از نظر ترکیب شیمیایی تنها از کربن ساخته شده‌اند و به دلیل وجود کربن در ساختار آن‌ها، همگی آن‌ها با پیک‌های جذبی در حدود 248 eV در EELS مشخص شده‌اند. از آنالیز شکل پیک‌های جذب، اختلاف پیوند و وضعیت الکترونی آن‌ها می‌تواند آشکار شود



شکل 3- مقایسه پیک‌های جذب (EELS) الماس، گرافیت و C60.

#### 4- اطلاعات مورد استفاده از روش EELS

##### 1- آنالیز ترکیب عنصری

چندرسانه‌ای 4: کاربرد طیف‌نگار الکترونی افت انرژی (EELS) در EDXS - طیف‌نگار الکترونی افت انرژی به عنوان تکنیکی با کیفیت بالا جهت آنالیز نمونه‌های نازک به کار می‌رود که یکی از کاربردهای آن در روش EDXS است. در EDXS، از برهمکنش الکترون‌های لایه داخلی اتم‌های نمونه و پرتو الکترونی، فوتون‌های اشعه ایکس تحریک می‌شوند، که از مقایسه شدت پیک‌های اشعه ایکس غلظت نسبی هر عنصر در نمونه مشخص می‌شود.

2- اطلاعات در مورد پیوندهای شیمیایی

3- پراکندگی اتم‌های مجاور

4- ضخامت بلور

5- اطلاعات مربوط به ظرفیت

6- تابع دی‌الکتریک کمپلکس

5- معایب روش EELS

1- همراه با دستگاه TEM ساخته می‌شود، بنابراین تکنیک پرهزینه‌ای است که با تخریب نمونه نیز همراه است.

2- آماده‌سازی نمونه خیلی وقت‌گیر است.

3- ابعاد نمونه کوچک است.

4- گرچه EELS قادر به استخراج اطلاعات به کمک انرژی است، اما تفکیک مکانی آن توسط دستگاه TEM محدود می‌شود [2].

### نتیجه‌گیری

طیف‌نگاری الکترونی افت انرژی به عنوان تکنیکی با کیفیت بالا محسوب می‌شود که برای آنالیز نمونه‌های نازک مورد استفاده قرار می‌گیرد. از این تکنیک جهت دستیابی به اطلاعاتی نظیر آنالیز ترکیب عنصری، پیوندهای شیمیایی، پراکندگی اتم‌های مجاور، ضخامت بلور، ظرفیت اتم و تابع دی‌الکتریک کمپلکس استفاده می‌شود.

منابع و مراجع

1. پیروز مرعشی، سعید کاویانی، حسین سرپولکی و علیرضا ذوالفقاری، اصول و کاربرد میکروسکوپ‌های الکترونی و روش‌های نوین آنالیز ابزار شناسایی دنیای نانو، چاپ اول، دانشگاه علم و صنعت ایران، 1383.

2. مرتضی رزم آرا، مبانی و کاربرد میکروسکوپ‌های الکترونی و روش‌های آنالیز پیشرفته، مشهد، ارسلان، 1384.

3. R. F. Egerton, "Electron Loss Energy Spectroscopy in Electron Microscope", 2nd Edition, plenum press, (1996).

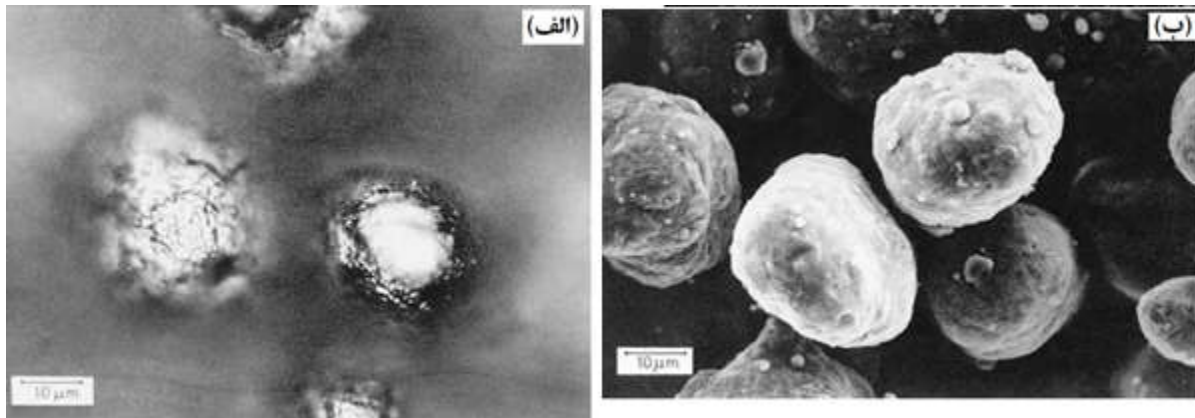
### شاخص‌های کلیدی، آماده‌سازی نمونه؛ مزایا، محدودیت‌ها و کاربردها در SEM

نمونه مورد مطالعه در SEM، مانند تمامی روش‌های میکروسکوپی دیگر باید ویژگی‌هایی داشته باشد که مهم‌ترین آن‌ها ابعاد محدود و صلب بودن نمونه است. برای بررسی نمونه‌ها با میکروسکوپ SEM باید آن‌ها را آماده‌سازی کرد. رسانا بودن سطح نمونه، شرط لازم نمونه است تا بتوان آن را مورد بررسی قرار داد. به همین جهت برای نمونه‌های نارسانا، از یک پوشش نازک رسانا بر روی نمونه استفاده می‌شود. انجام مطالعات میکروسکوپی با SEM مزایای بسیاری چون عمق میدان بالا، بزرگنمایی و حد تفکیک زیاد، متنوع بودن نتایج، دستیابی به تصاویر سه بعدی و ... را به همراه دارد که باعث شده کاربردهای گسترده‌ای در علوم مختلف فیزیک، شیمی، زمین‌شناسی، کشاورزی، صنایع غذایی، پزشکی و مهندسی مواد، نساجی، عمران، مکانیک، بیوفناوری و نانو فناوری داشته باشد.

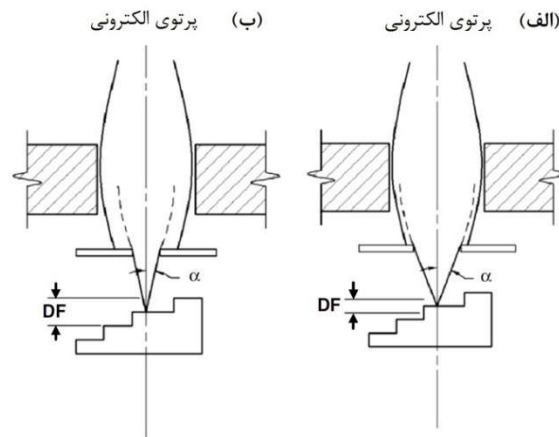
### شاخص‌های کلیدی در SEM

1-1- عمق میدان (Depth of Field)

عمق میدان بزرگ یکی از مزایای SEM است. عمق میدان فاصله‌ای است که می‌توان جسم را درون آن جابه‌جا کرد، بدون آن که چشم، تغییری در کیفیت تصویر آن تشخیص دهد و بتوان به طور همزمان تصویر واضحی از آن تهیه کرد. عمق میدان در SEMها، در بزرگنمایی‌های کمتر، بسیار بیشتر است. به طور مثال، عمق میدان در بزرگنمایی‌های زیر 20، حدود 2 میلیمتر است. به علاوه، در یک بزرگنمایی ثابت، عمق میدان یک SEM بیش از 100 برابر عمق میدان میکروسکوپ نوری است. شکل 2 به خوبی اثر عمق میدان بالای یک SEM را در تهیه تصویر نشان می‌دهد. جهت افزایش عمق میدان می‌توان از دو روش استفاده کرد: (1) کاهش اندازه روزنه نهایی با استفاده از روزنه‌های ریزتر (شکل 3) و (2) افزایش فاصله سطح نمونه با لنز نهایی که منجر به کاهش زاویه تصویرسازی می‌شود (شکل 4) [1]. چندرسانه‌ای 1 نیز تأثیر کاهش اندازه روزنه نهایی بر عمق میدان را نمایش می‌دهد.

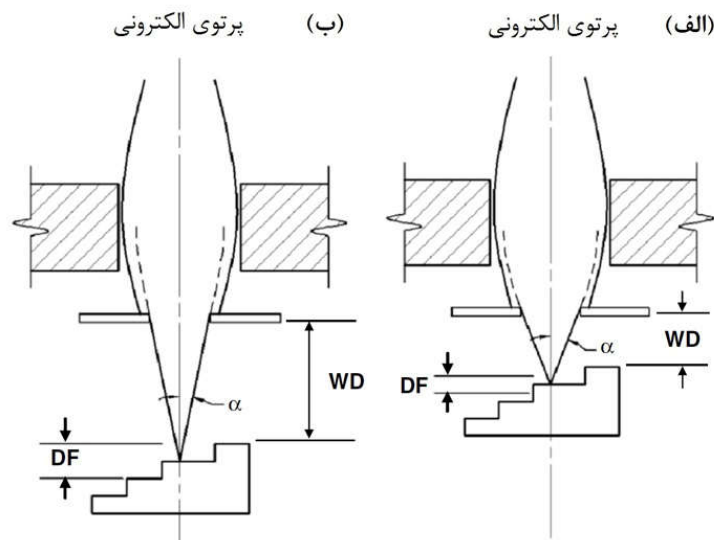


شکل 2- اثر عمق میدان در تهیه تصاویر در (الف) میکروسکوپ نوری و (ب) SEM. ملاحظه می‌شود که در SEM به دلیل عمق میدان بالاتر به تصاویر بسیار بهتری می‌توان دست یافت. ذرات از جنس آلایژ آلومینیوم هستند که به روش انجماد سریع تولید شده‌اند



شکل 3- اثر اندازه روزنه نهایی بر عمق میدان: روزنه کوچک‌تر (ب) عمق میدان بیشتری را نسبت به روزنه بزرگ‌تر (الف) فراهم می‌کند





شکل 4- اثر فاصله سطح نمونه با لنز نهایی بر عمق میدان: فاصله کاری کمتر (الف) عمق میدان کمتری را نسبت به فاصله کاری بزرگتر (ب) فراهم می‌کند

### 1-2- قدرت تفکیک (Resolution)

طبق تعریف، قدرت تفکیک عبارت است از حداقل فاصله دو نقطه غیرمشابه (با خصوصیت تصویری متفاوت (Separate Features)) از نمونه که به صورت دو نقطه متفاوت (قابل تشخیص) بر روی تصویر دیده می‌شود. قدرت تفکیک در میکروسکوپها با رابطه زیر بیان می‌شود:

$$r = \frac{0.61\lambda}{\mu \sin\alpha}$$

که در آن  $\lambda$  طول موج پرتوی تصویرساز،  $\mu$  ضریب شکست محیط تصویر و  $\alpha$  زاویه تصویرسازی است. به کمک این رابطه به خوبی می‌توان قدرت تفکیک میکروسکوپهای نوری و الکترونی را مقایسه کرد. زاویه تصویرگیری در میکروسکوپهای الکترونی بسیار کمتر از میکروسکوپهای نوری است و از همه مهم‌تر طول موج پرتوهای الکترونی بسیار کمتر از پرتوهای نور مرئی است (طول موج فوتونهای نور مرئی 390 تا 750 نانومتر و طول موج رایج در میکروسکوپهای الکترونی رایج کمتر از 0.06 نانومتر است. این مقدار با افزایش ولتاژ شتاب‌دهنده میکروسکوپ الکترونی کاهش پیدا می‌کند). با توجه به اثر بسیار بزرگ تفاوت طول موج پرتوهای نوری و الکترونی، اثر تغییرات ضریب شکست ناچیز خواهد بود. بنابراین قدرت تفکیک میکروسکوپ الکترونی بسیار بهتر از میکروسکوپ نوری است. لازم به ذکر است که قدرت تفکیک همواره از قطر پرتوی الکترونی ورودی بزرگتر است ثانویه دارای حد تفکیک بسیار بالایی هستند؛ علت این ویژگی این است فضایی که الکترونهای ثانویه از آن خارج می‌شوند، تقریباً برابر با قطر پرتوی الکترونی اولیه است. به علت حد تفکیک کوچکتر الکترونهای ثانویه، در بزرگنماییهای بسیار بالا تنها از تصاویر الکترونهای ثانویه استفاده می‌شود

### 1-3- بزرگنمایی (Magnification)

در میکروسکوپهای نوری، لنزها در مسیر پرتوهای عبور یافته یا منعکس شده از سطح نمونه قرار گرفته و با تغییر زاویه حرکت پرتو و به دنبال آن تغییر محل تقاطع پرتوها، منجر به بزرگنمایی می‌شوند. این موضوع در مورد لنز شیئی در میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نیز صادق است. اما در SEM این طور نیست. نکته بسیار مهم و جالب در رابطه با مکانیزم بزرگنمایی در SEM این است که لنزها تنها مشخصات پرتوی الکترونی اولیه را تنظیم می‌کنند و بر مشخصات پرتوهای ساطع شده از نمونه تأثیری ندارند. از این رو می‌توان گفت که لنزها در بزرگنمایی تصاویر SEM تأثیر مستقیمی ندارند. با این وجود باید به خاطر داشت که قطر و سایر

مشخصات پرتوهای ساطع شده از نمونه متأثر از پرتوی الکترونی اولیه است که توسط لنزهای تعبیه شده در ستون اپتیکی آماده‌سازی شده است. مکانیزم بزرگنمایی در میکروسکوپ الکترونی، در واقع نتیجه یک نسبت هندسی بوده و بر اساس رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$M = \frac{L_{\text{CRT-Raster}}}{L_{\text{Sample-Raster}}}$$

که در آن، بزرگنمایی عبارت است از نسبت طول خط تصویری CRT به طول خط تصویری روی نمونه (یا نسبت ضلع مربع تحت اثر پرتو (روی نمونه) به ضلع مربع CRT). با توجه به ثابت بودن مشخصات CRT به عنوان یک عامل سخت‌افزاری، با کاهش اندازه مربع تحت اثر پرتو (که به آن قاب تصویر (Frame Store) می‌گویند)، می‌توان بزرگنمایی را افزایش داد. بنابراین بزرگنمایی در SEM به وسیله جریان سیم پیچ‌های روبش X و Y مشخص می‌شود. به عنوان مثال اگر پرتوی الکترونی، سطحی به اندازه 10 در 10 میکرومتر مربع را روی نمونه روبش کند و تصویر روی CRT، صد در 100 میلیمتر مربع باشد، بزرگنمایی خطی 10 هزار برابر خواهد بود. حال اگر بخواهیم بزرگنمایی خطی را به 100 هزار برابر برسانیم، با توجه به ثابت بودن سخت‌افزاری ابعاد CRT، باید سطح روبش شده توسط پرتوی الکترونی را به مربعی با اضلاعی به اندازه 0.1 میکرومتر کاهش دهیم. ممکن است به جای بزرگنمایی خطی از بزرگنمایی سطح و به جای استفاده از نسبت طول‌ها از نسبت مساحت 1 استفاده شود [1]

## 2- خصوصیات نمونه‌های SEM

در اکثر SEMها، نمونه‌ها بر روی یک نمونه‌گیر متصل به یک پایه نصب می‌شوند و به طور مستقیم یا پس از عبور از یک محفظه میانی، وارد محفظه اصلی می‌شوند. ابعاد نمونه با توجه به ابعاد هندسی محفظه و تجهیزات سخت‌افزاری عملیات روبش و آشکارسازی محدود می‌شود. این محدودیت ابعادی از جهت X، Y و Z وجود دارد که البته میزان این محدودیت به مدل دستگاه بستگی دارد. به دلیل محدودیت ابعادی نمونه‌ها معمولاً نیاز به کوچک کردن نمونه‌های اصلی وجود دارد. صلب بودن نمونه مورد مطالعه از دیگر خواص لازم است. جامد بودن شرط لازم برای صلب بودن است، اما شرط کافی نیست. با توجه به مکش بسیار شدیدی که در حین برقراری خلأ در محفظه وجود دارد، علاوه بر جامد بودن نمونه، خشک بودن و عدم خروج مواد فرار، رطوبت و انواع چربی از نمونه بسیار حائز اهمیت است. خروج این مواد از نمونه می‌تواند باعث آلوده شدن محفظه، منافذ و مجاری سیستم خلأ و تداخل در مسیر و پراکندگی پرتوهای الکترونی شود [1].

## 3- آماده‌سازی نمونه‌های SEM

### 1-3- تمیز کردن

هرگونه آلودگی و ماده اضافی موجود روی نمونه بر پردازش با اشعه ایکس و الکترون و حصول تصویر مناسب تأثیر می‌گذارد. این لایه‌ها و ذرات مزاحم، علایم جعلی تولید کرده و نتایج را تغییر می‌دهند. برای تمیز کردن نمونه از حلال‌های آلی چون استون، اتانول و متانول یا مخلوطی از آن‌ها استفاده می‌شود.

### 2-3- ثابت کردن نمونه

برخی از نمونه‌ها به صورت پودری یا به صورت ترد (مانند دوده) هستند. اگر این نمونه‌ها در هنگام کار با SEM در محل نمونه‌گیر محکم نشوند، صدمات جدی به دستگاه و سیستم خلأ وارد می‌کنند. نمونه‌گیری از نمونه‌های پودری باید با دقت زیادی انجام شود. نمونه‌سازی با پودر معمولاً با استفاده از چسب‌های دوطرفه انجام می‌شود. این چسب‌ها از یک طرف به سطح نمونه‌گیر واسطه و از طرف دیگر با پودر تماس داده می‌شوند. برای پراکنده‌سازی خوب پودرها می‌توان از روش اولتراسونیک استفاده کرد. نمونه‌ها در هنگام کار با میکروسکوپ باید کاملاً ثابت باشند که برای این منظور نمونه‌گیرهایی اختصاص داده شده است. اگر نتوان نمونه را در نمونه‌گیر جای داد، از انواع چسب‌های هادی مقاوم در برابر خلأ استفاده می‌شود.

### 3-3- برقراری اتصال الکتریکی

به دو علت نمونه یا حداقل سطح نمونه باید رسانای الکتریسیته باشد: (1) عملیات روبش الکترونی انجام گیرد و امکان حرکت الکترون‌های پرتوی الکترونی روی سطح فراهم شود و (2) پرتوهای الکترونی بازگشتی از نمونه در یک ناحیه تجمع نکنند. بدین ترتیب، باید سطح نمونه‌های SEM با نمونه‌گیر، پایه و ... یک مدار الکتریکی تشکیل دهند. پس اولاً سطح نمونه‌ها باید رسانا باشد و دوماً اتصال الکتریکی آن با نمونه‌گیر برقرار باشد. اگر رسانایی سطح نمونه به طور کامل برقرار نشود، الکترون‌ها تجمع کرده و این باعث شکسته شدن پرتوی الکترونی و تغییر مسیر الکترون‌ها می‌شود. پیامد نامطلوب این پدیده، سفید شدن قسمت‌هایی از تصویر است که در این صورت امکان تشخیص جزئیات تصویر در منطقه سفید شده وجود نخواهد داشت. پدیده شارژ سطحی الکترون (Electron Surface Charging) نام دارد. نمونه‌هایی که در مانت غیرهادی (Mount) قرار گرفته‌اند نیز باید با محل نمونه‌گیر اتصال الکتریکی برقرار کنند. این کار با اتصال چسب رسانا، از نمونه داخل مانت به سطح زیرین انجام می‌شود. چندرسانه‌ای 2 تأثیر وجود لایه رسانا بر روی نمونه نارسانا را نمایش می‌دهد.

برای رسانا کردن سطح نمونه‌های نارسانا معمولاً از بخار فلزاتی چون طلا، نقره، پالادیم، پلاتین، اوسمیم، ایریدیم، تنگستن، کروم یا پوشش‌های کربنی استفاده می‌شود که به روش رسوب فیزیکی از فاز بخار (Physical Vapor Deposition) یا کندوپاش (Sputtering) بر سطح اعمال می‌شود. نمونه این دستگاه در شکل 5 مشاهده می‌شود. ضخامت پوشش ایجاد شده بسیار کم است و تأثیری بر موفولوژی سطحی نمونه ندارد. حداقل ضخامت پوشش به ناهمواری سطح بستگی داشته و از 5 آنگستروم برای سطوح میکروسکوپی تا 100 آنگستروم برای سطوح صاف و 1000 آنگستروم برای سطوح زبر و خشن متغیر است [9 7 4 1]. شکل 6 یک عنکبوت را نشان می‌دهد که با طلا پوشش داده شده تا برای بررسی با SEM آماده شود [7].



شکل 5- شمایی از دستگاه کندوپاش جهت پوشش‌دهی نمونه SEM



شکل 6- عنکبوت پوشش داده شده با طلا جهت بررسی با SEM

#### 4-3- اچ کردن

هنگامی که از کانتراست عدد اتمی استفاده می‌شود، اچ کردن نیاز نیست چرا که اختلاف عدد اتمی خود باعث مشخص شدن فازها می‌شود. بدین صورت که فاز با عدد اتمی کمتر، تیره‌تر و فاز حاوی عناصر سنگین‌تر روشن‌تر ظاهر می‌شود. اچ کردن در هنگام استفاده از کانتراست توپوگرافی نیاز است تا بتوان پستی‌ها و بلندی‌های سطح را با اچ کردن نمایان کرد. برای این منظور می‌توان از اچ یونی یا الکترولیتی استفاده کرد

#### 4- کاربردها

SEM در مطالعات بسیاری از مواد نظیر فلزات، آلیاژها، مواد مغناطیسی، ابررساناها، نیمه‌رساناها، سرامیک‌ها، کامپوزیت‌ها، دوفلزی‌ها، پودرها، بلورهای یونی، پلیمرها، عایق‌ها، لاستیک‌ها و پلاستیک‌ها به کار برده می‌شود. این تحقیقات در شاخه‌های گوناگونی چون رشد بلور و دانه، انجماد، جهات دوقلویی و بلوری، شکست، بازیابی، تبلور مجدد، خستگی، خوردگی، اکسیداسیون، سایش، فرسایش، تغییر شکل مکانیکی، اتصالات الکتریکی، مغناطیس‌ها، اجزای نیمه‌رسانا، مدارهای الکترونی و پوشش‌دهی صورت می‌گیرد. با بررسی با SEM می‌توان اطلاعاتی در حوزه‌های مورفولوژی، توپوگرافی، ترکیب و کریستالوگرافی به دست آورد

چندین نمونه از کاربردهای SEM عبارتند از

#### • شکست‌نگاری (Fractography)

- 1) ارزیابی کلی سطح شکست و تعیین عامل شروع شکست
- 2) تعیین مکانیزم شکست
- 3) بررسی شکست‌های ناشی از خستگی (Fatigue)

#### • متالوگرافی (در بزرگنمایی‌های بالا)

- 1) تعیین اندازه دانه
- 2) تعیین ساختار متالوگرافی در نمونه‌های مختلف
- 3) بررسی مرزدانه‌ها حتی در حالت اچ نشده
- 4) ارزیابی چگونگی حضور فازهای مختلف در ساختار، خصوصاً فازهای رسوبی
- 5) ارزیابی گرادیان ترکیب شیمیایی روی سطح نمونه‌ها در فواصل میکرو و نانومتری

6) بررسی گسترش و مسیر انتشار ترک‌ها نسبت به اجزای ساختاری (مرزدانه‌ها، درون دانه، رسوبات، آخال‌ها و ...) در نمونه پولیش و اچ شده

#### • ریخته‌گری و انجماد

1) بررسی ساختار دندردیتی حاصل از انجماد

2) بررسی پدیده جدایش فازی در حین انجماد

3) بررسی ساختار کامپوزیت‌های ریخته‌گری

#### • مهندسی سطح

1) شناسایی حفره‌ها

2) بررسی ساختار پوشش‌ها

3) تریبولوژی و بررسی سایش

#### • خوردگی

1) تشخیص نوع و مکانیزم خوردگی

علاوه بر موارد ذکر شده، SEM کاربردهای بسیاری نیز در فناوری نانو دارد که از این جمله می‌توان اندازه‌گیری محدوده اندازه نانوذرات و بررسی مورفولوژی آن‌ها، بررسی ساختار نانو کامپوزیت‌ها، ساختار نانولوله‌ها، تغییرات نانو ساختارها در عملیات مختلف، نانوالیاف، پوشش‌های نانو ساختار، نانو ساختارهای دارویی، نانوفیلترها، ساختار نانوفلوراها (Nano Flowers)، نمونه‌های بیولوژیک و بررسی پدیده‌ها و استحاله‌ها در مقیاس نانو را نام برد

#### 5- مزایا [6 11 12]

• امکان بررسی تقریباً تمامی انواع نمونه‌ها چه هادی و چه غیرهادی

• عدم نیاز به نمونه‌های شفاف (به دلیل مکانیزم عمل که بر اساس برهم‌کنش پرتوی الکترونی با نمونه است)

• امکان تصویربرداری در سه بعد X, Y و Z

• امکان برقراری ارتباط و تنوع نتایج با استفاده از آشکارسازهای مختلف

• راحت بودن کار با دستگاه با وجود آموزش‌های مناسب و پیشرفت‌های کامپیوتری همراه با نرم‌افزارهای ویژه

• سریع بودن کار با دستگاه

• نیاز به آماده‌سازی اولیه کم برای اغلب نمونه‌ها

#### 6- محدودیت‌ها

• گران، بزرگ و نیاز به محیطی عاری از تداخل‌های الکتریکی، مغناطیسی و ارتعاشی

• وضوح پایین، معمولاً در بیشتر از چند ده نانومتر

• سیاه-سفید بودن تصاویر به دلیل استفاده از پرتوی الکترونی (با این حال در سیستم‌های مدرن که مجهز به نرم‌افزار آنالیز تصویر

هستند، می‌توان با ایجاد رنگ‌های مصنوعی (Pseudo-color) تصاویر نسبتاً رنگی به دست آورد)

• نیاز به خلأ بالا در سیستم

• نیاز به آموزش ویژه و تجربه جهت دستیابی به نتایج عالی و تشخیص نتایج گمراه‌کننده (Artifacts)

#### 7- بحث و نتیجه‌گیری

عمق میدان بالا، حد تفکیک و بزرگنمایی زیاد، از مزایای SEM محسوب می‌شود. عمق میدان در SEM بیش از 100 برابر میکروسکوپ نوری است که می‌توان با کاهش اندازه روزنه نهایی و افزایش فاصله کاری آن را افزایش داد. حد تفکیک و بزرگنمایی بالای دستگاه نیز به علت استفاده از پرتوی الکترونی با قطر کم و طول موج کم است. نمونه‌های مورد مطالعه در دستگاه باید ابعاد مشخصی داشته باشند و صلب باشند. مهم‌ترین مراحل آماده‌سازی، تمیز کردن، ثابت کردن، برقراری اتصال الکتریکی و اچ کردن

است. برقراری اتصال الکتریکی برای نمونه‌های نارسانا با ایجاد یک لایه پوشش نازک رسانا بر روی آن‌ها حاصل می‌شود. امروزه SEM با مزایای بسیاری که دارد به یکی از مهم‌ترین و رایج‌ترین دستگاه‌های شناسایی مواد تبدیل شده است. در فیلم زیر مطالبی درباره عمق میدان، قدرت تفکیک، بزرگنمایی و مکانیزم تصویرسازی در SEM بیان شده است. بعد از آن، درباره مشخصات نمونه‌های مورد استفاده در SEM و اصول نمونه‌سازی در این میکروسکوپ توضیحاتی ارائه شده است.

منابع و مراجع

1. م. کرباسی، "میکروسکوپ الکترونی روبشی و کاربردهای آن در علوم مختلف و فناوری نانو"، چاپ اول، اصفهان: جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، (1388).
2. Goodhew, P. J., Humphreys, J., Beanland, R., "Electron Microscopy and Analysis", 3rd Edition. London: Taylor & Francis, (2001).
3. Zhou, W., Wang, Z. L. (Editors), "Scanning Microscopy for Nanotechnology - Techniques and Applications", New York: Springer, (2006).
4. ی. خرازی و ا. ش. غفور، "ابزار شناسایی ساختار مواد"، چاپ اول، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران، (1380).
5. [http://en.wikipedia.org/wiki/Visible\\_spectrum](http://en.wikipedia.org/wiki/Visible_spectrum).
6. Goldstein, J. I., Newbury, D., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J. R., "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", 3rd Edition. New York: Kluwer Academic/Plenum, (2003).
7. [http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\\_electron\\_microscope](http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope).
8. پ. مرعشی، س. کاویانی، ح. سرپولکی و ع. ذوالفقاری، "اصول و کاربرد میکروسکوپ‌های الکترونی و روش‌های نوین آنالیز - ابزار شناسایی دنیای نانو"، ویرایش دوم. چاپ دوم، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران، (1389).
9. Echlin, P., "Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", New York: Springer, (2009).
10. [http://www.theanchorsite.com/wp-content/uploads/2009/06/carbon\\_coating.jpg](http://www.theanchorsite.com/wp-content/uploads/2009/06/carbon_coating.jpg).
11. [www.eng.utah.edu/~ljang](http://www.eng.utah.edu/~ljang).
12. <http://www.microscopemaster.com/scanning-electron-microscope.html>.

### نانوساختارهای صفر، یک و دو بعدی

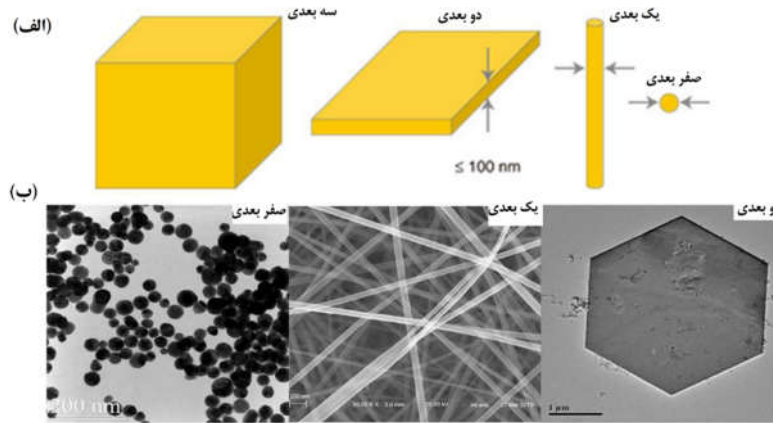
تقسیم‌بندی مواد مختلف می‌تواند بر اساس ساختار، خواص، کاربردها و حتی ابعاد آن‌ها انجام گیرد. دسته‌بندی نانومواد بر مبنای ابعاد آن‌ها یکی از جالب‌ترین تقسیم‌بندی‌ها به‌شمار می‌رود. در این مقاله، به طور اجمالی و بدون بررسی مفصل جزئیاتی مانند خواص، کاربردها و روش‌های سنتز، به معرفی انواع نانوساختارها بر 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

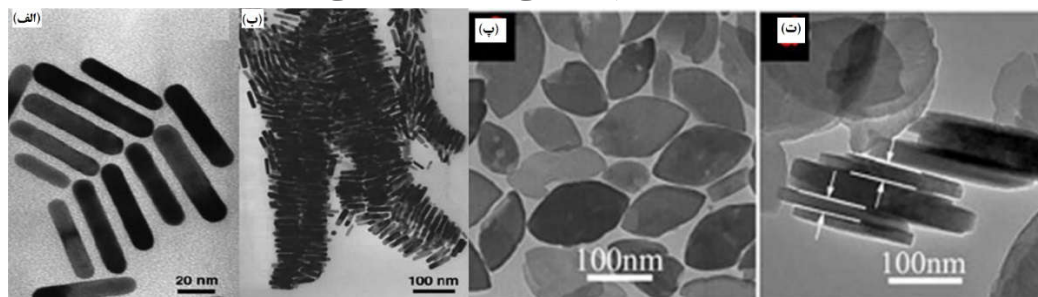
هر ماده‌ای در فضا دارای سه بعد طول، عرض و ارتفاع است. اگر حداقل یکی از این سه بعد یک ماده در مقیاس نانومتری باشد، به آن ماده نانوساختار گفته می‌شود. تاکنون یک تعریف جامع برای نانوماده که مورد قبول همگان قرار گرفته باشد، ارائه نشده است. با این وجود، مقبول‌ترین تعریف برای نانوماده توسط موسسه ملی ابتکارات 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.



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 منحصربه‌فردی 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.

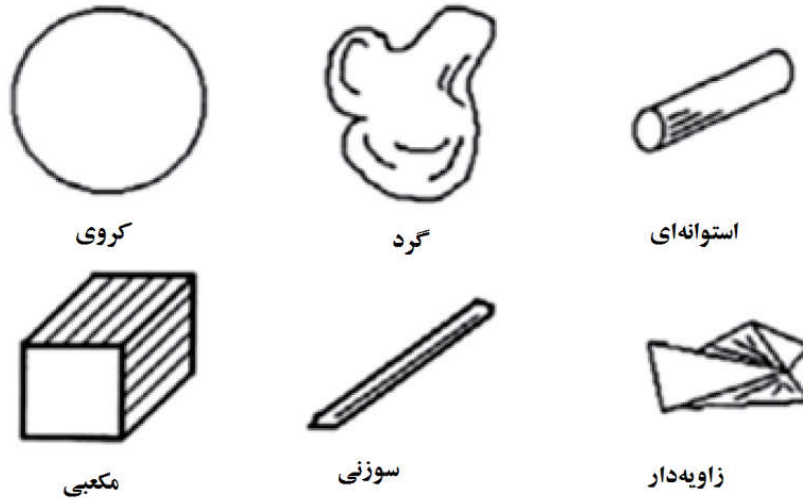


شکل 2 - تصاویر نانوساختارهای (الف و ب) یک بعدی و (پ و ت) دو بعدی گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی عبوری.

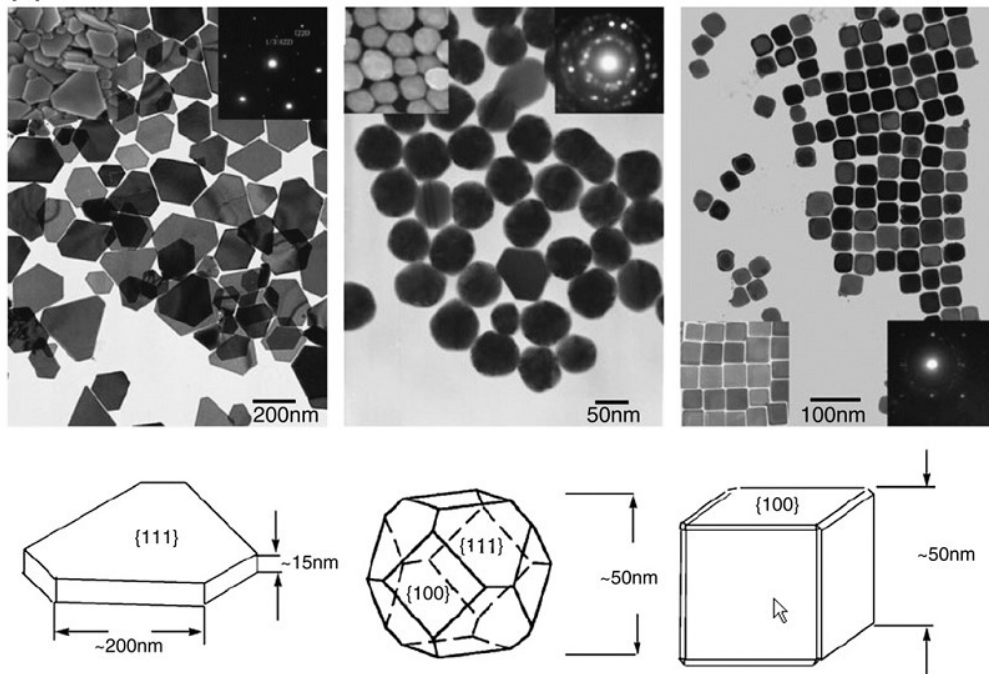
## 2- نانوساختارهای صفر بعدی

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.





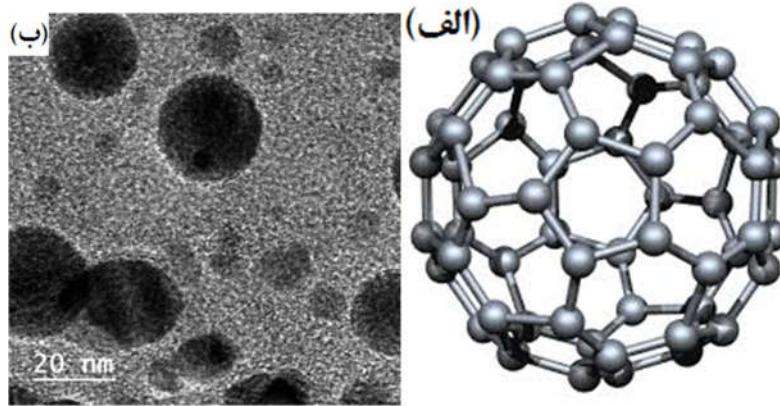
شکل 3- تعدادی از شکل‌های متداول نانوذرات. از آنجایی که هدف مقاله حاضر بررسی اشکال مختلف نانوساختارها نیست، در این جا فقط چند تصویر TEM از آن‌ها آورده شده است. شکل 4 تصاویر TEM از نانوذرات (نانوساختارهای صفر بعدی) کروی و چند وجهی را نشان می‌دهد.



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.

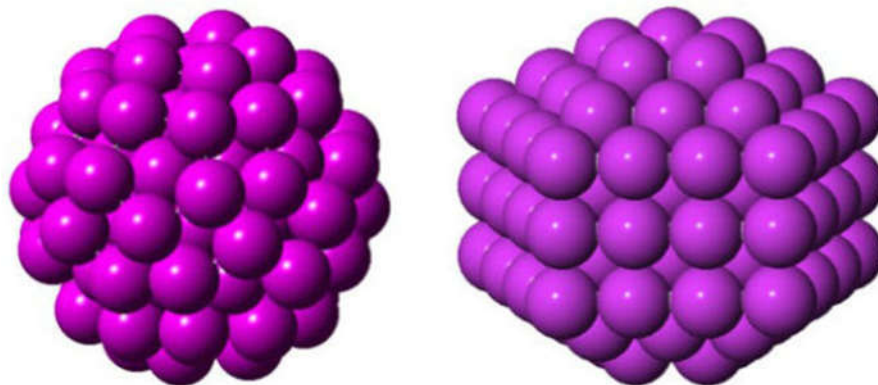


شکل 5- (الف) شمایی از ساختار اتمی فولرن و (ب) تصویر TEM فولرن 60C.

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 سولفید (CdSe) و سولفید کادمیوم (CdS) اشاره کرد. کاربردهای نوین و اصلی نقاط کوانتومی عبارتند از:

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

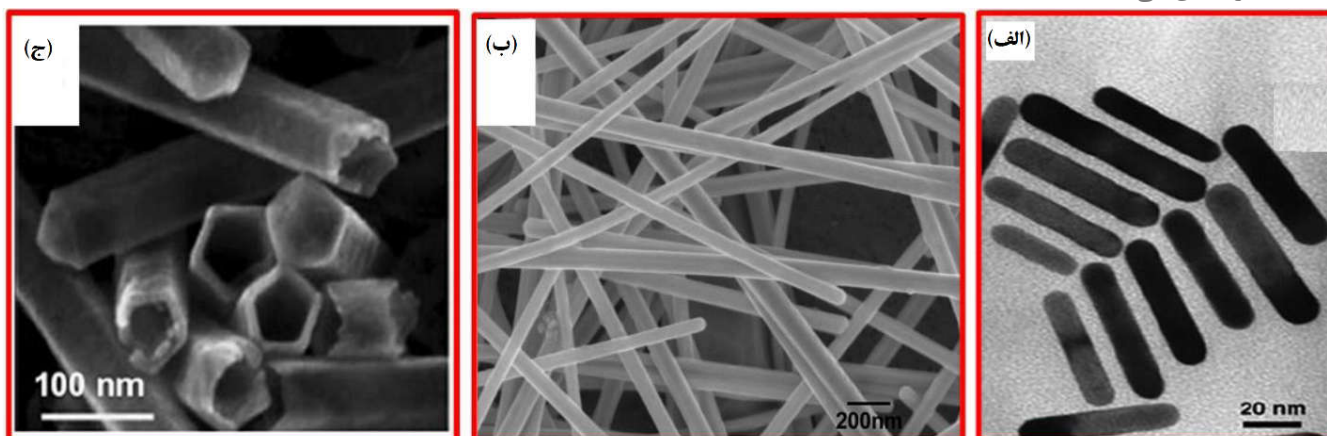
به‌طور کلی، خواص مختلف نقاط کوانتومی مانند خواص اپتیکی آن‌ها به‌شدت وابسته به اندازه آن‌ها است. به‌عنوان مثال، پژوهش‌ها نشان می‌دهند که مقدار انرژی لازم برای انتقال الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت با اندازه نقاط کوانتومی تغییر کرده و این نقاط بسته به اندازه خود رنگ‌های مختلفی ساطع می‌کنند. نقاط کوانتومی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

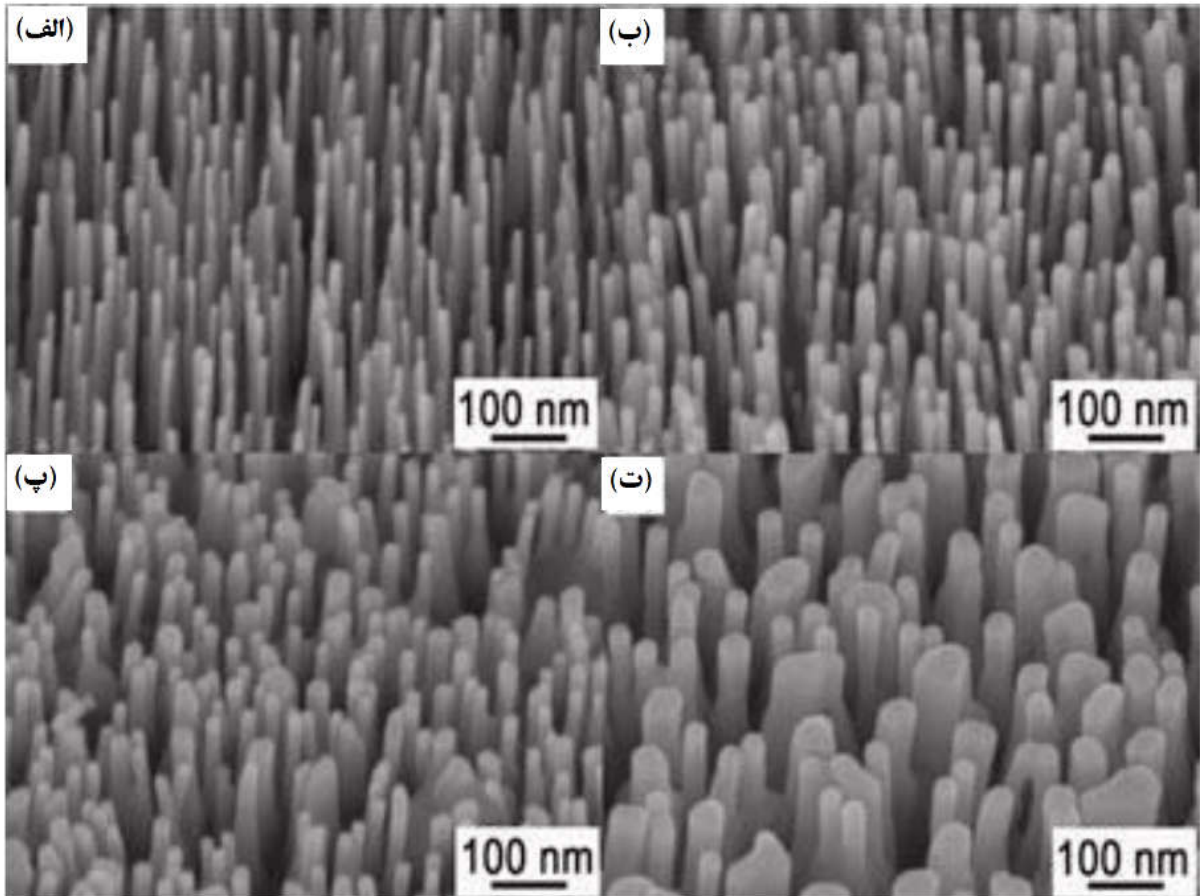
### 3- نانوساختارهای یک بعدی

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 دو 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 به خصوص 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. به عنوان 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.

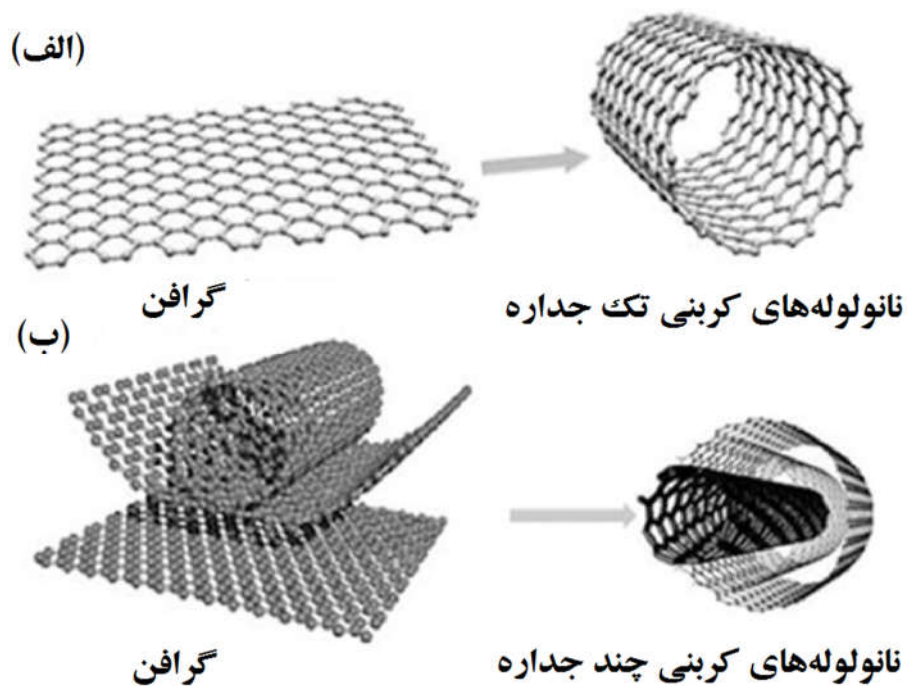


شکل 8- نانوسیم‌های رشد یافته به‌طور عمودی روی سطح یک زیرلایه.

مشابه نانوساختارهای صفر بعدی، اگر سطح مقطع نانوسیم‌های نیمه‌هادی، به‌قدری 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 نانوالکترونیکی 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، به‌طور گسترده در ذخیره‌سازی انرژی، مواد نانوکامپوزیتی و ساخت ادوات نانوالکترونیکی نظیر نانوحسگرها به کار می‌رود. از نظر بلورشناختی، نانولوله‌های کربنی، لوله‌های‌هایی 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



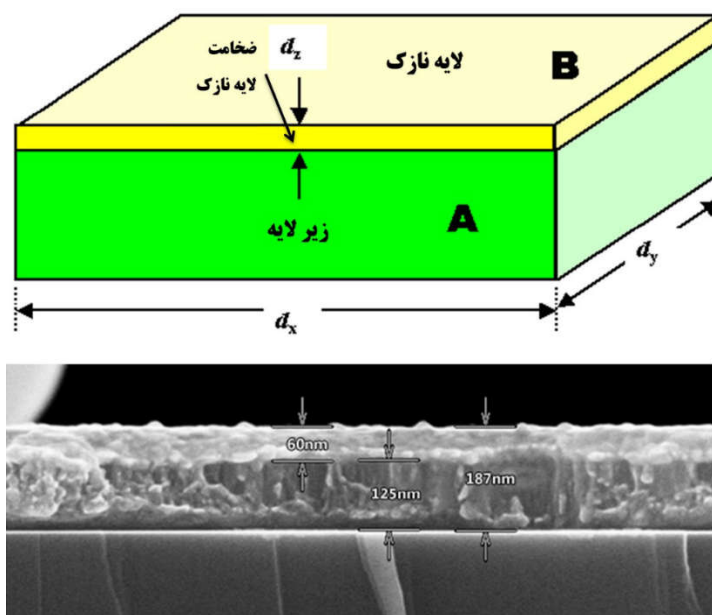
شده (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWNTs) ساخته شوند. شکل 9 شمایی از نانولوله‌های کربنی تک جداره و چند جداره را نشان می‌دهد.



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

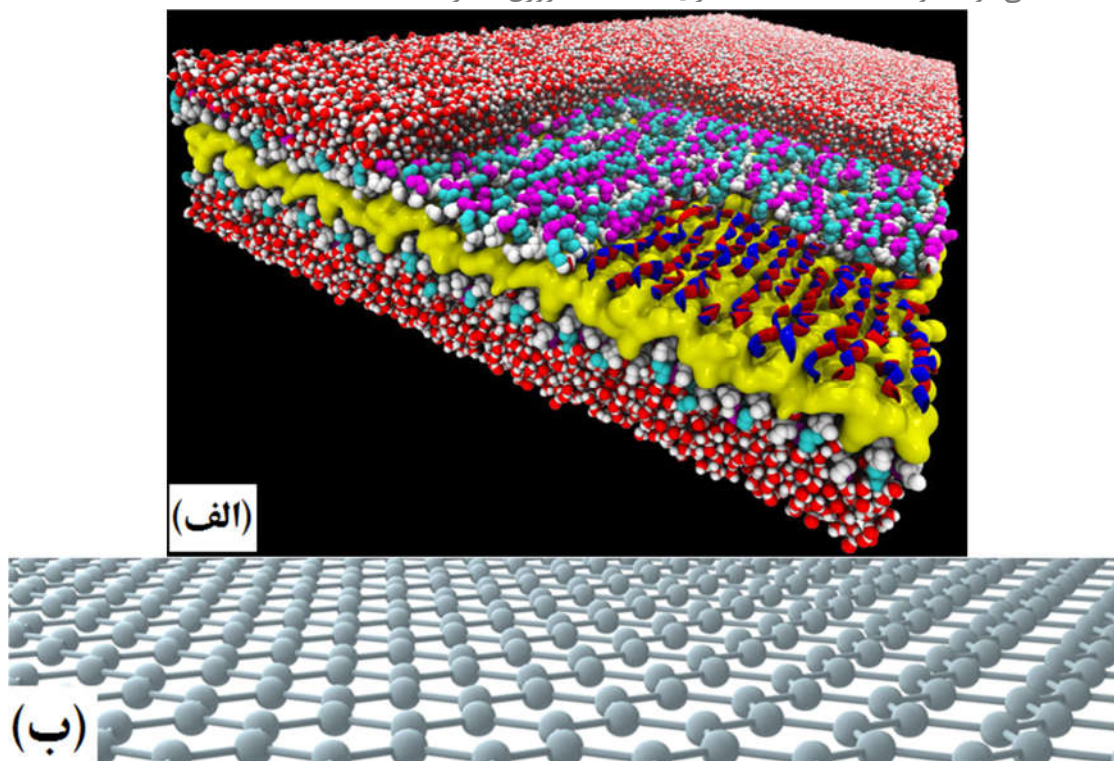
#### 4- نانوساختارهای دو بعدی

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.



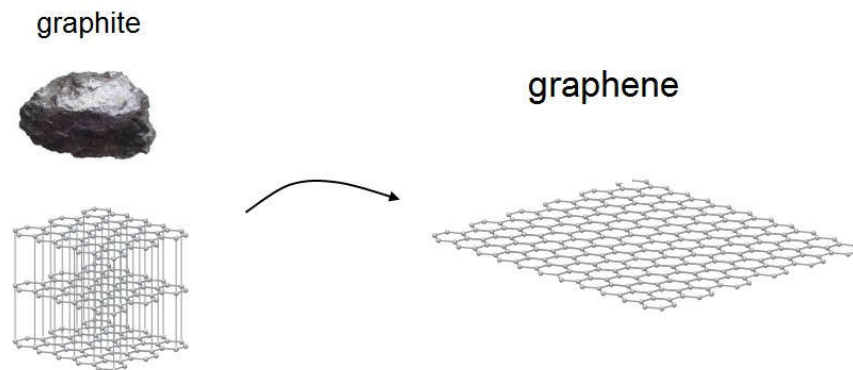
شکل 10- شمایی از (الف) لایه نازک‌ها همراه با (ب) تصویر SEM آن‌ها.

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 آن‌چه 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 نانوالکترونیکی و نانوفناوری زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از مهم‌ترین این کاربردها می‌توان به کاربردهای الکترونیکی، کاربردهای استحکام‌بخشی در کامپوزیت‌ها، کاربردهای الکترواپتیکی، مهندسی پزشکی، دارورسانی هدفمند و ذخیره انرژی اشاره کرد. در یک صفحه گرافنی، هر اتم کربن با سه اتم 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 نانوساختار گفته می‌شود. دسته‌بندی نانومواد بر مبنای ابعاد آن‌ها یکی از جالب‌ترین تقسیم‌بندی‌ها به‌شمار می‌رود. در این مقاله به معرفی نانوساختارهای صفر، یک و دو بعدی و همچنین نانوساختارهای با ساختار اتمی جدید مثل فولرین، نانولوله‌های کربنی و گرافن پرداخته شد. گفته شد که نانوساختارهای 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، 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. اشاره شد که نانومواد صفر بعدی که با نام نانوذرات هم شناخته می‌شوند، معروف‌ترین نانوساختارها محسوب می‌شوند. 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. فولرین، نقاط کوانتومی و نانوخوشه‌ها به‌عنوان نانومواد صفر بعدی معروف معرفی شدند. اشاره شد که نانوساختارهای 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 نانوساختارهای یک بعدی معرفی شدند. گفته شد که نانوساختارهای دو بعدی به سه دسته لایه نازک، ورق نازک و نانوصفحه تقسیم‌بندی می‌شوند. چاه‌های کوانتومی و گرافن به‌عنوان نانوساختارهای دو بعدی معروف معرفی شدند.

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.

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.

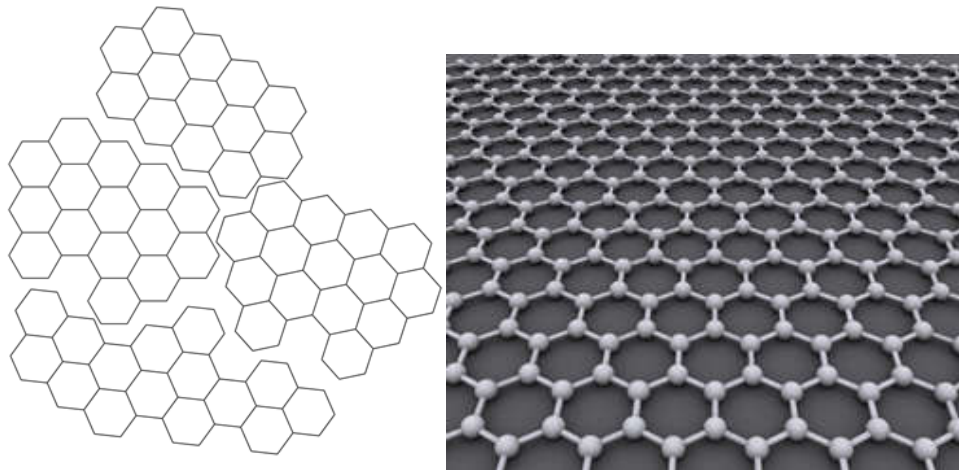
### ریزساختارها و نقص‌های بلوری - 1

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 مدام، متفاوت و متناقض است زیرا به تجربه مشاهده شده است که مدام در تمامی جهات و زوایا می‌نویسد.

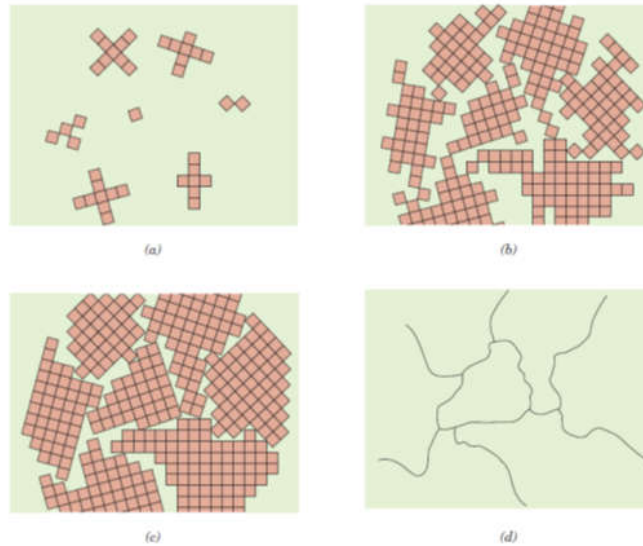


شکل 1 - طرحی ساده از ریزساختار ایده‌آل گرافیت شکل 2 - طرحی ساده از ریزساختار واقعی گرافیت

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 مدام 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 مرز دانه 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 این‌جا 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

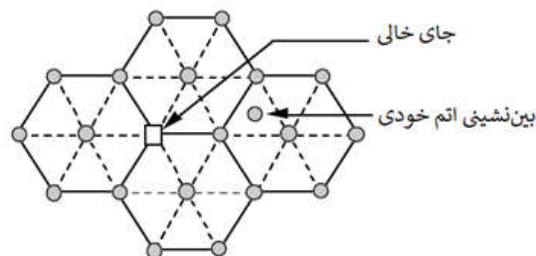
به طور کلی نقص بلوری عبارت است از اختلال در نظم اتم‌ها و یون‌ها در بخشی از شبکه بلوری مواد. این بی‌نظمی به صورت فقدان اتم‌ها و یون‌ها در محل و موقعیت خود یا به صورت قرار گرفتن اتم‌ها و یون‌ها در مکانی غیر از جایگاه اصلی خود، دیده می‌شود. به عبارت ساده‌تر، گاهی اتم‌ها و یون‌ها در جایی که باید باشند، نیستند 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 ضروری 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 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 Na زمانی می‌تواند به تعادل برسد که یک جای خالی یون 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 Na با بین‌نشینی یک 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 آن جایی 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 جای خالی‌ها 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 جای خالی 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- نابعیوبی‌ها (عیوب خطی)

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

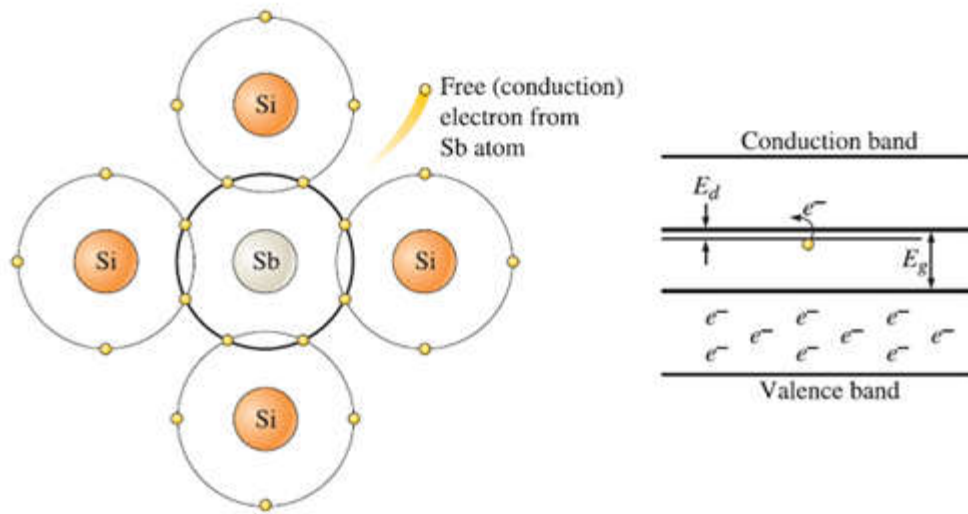
همان‌طور که در قسمت‌های گذشته اشاره شد، رسانایی مواد نیمه‌رسانا بین مواد هادی و مواد عایق است. ویژگی‌های مهمی که این دسته از مواد دارند، باعث مطرح شدن آن‌ها به عنوان یکی از پرکاربردترین مواد در الکترونیک شده است. رسانایی این دسته از مواد بسیار حساس به حضور عناصر ناخالصی است و بر این اساس نیمه‌رساناها 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

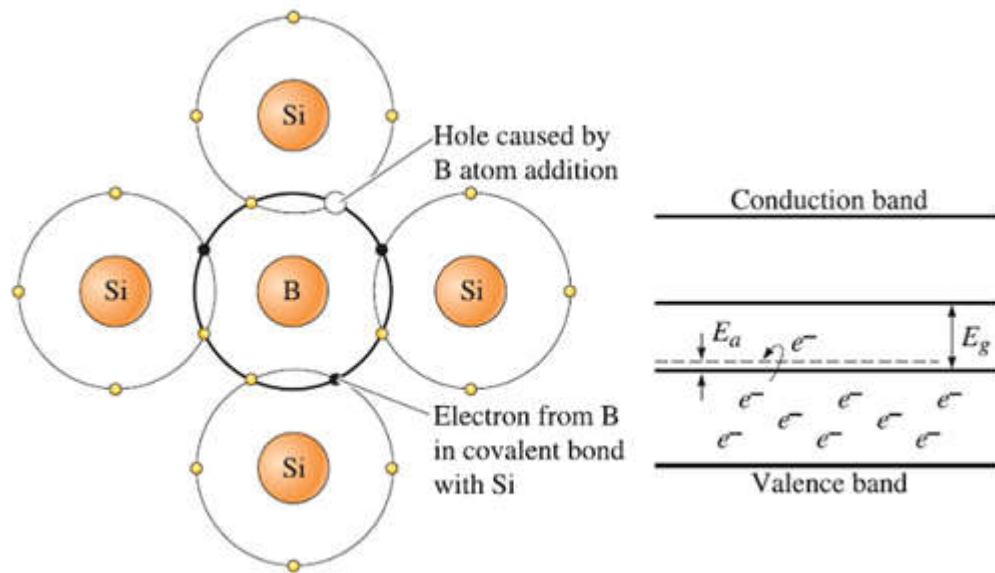
- نیمه‌رساناهای ترکیبی مانند آرسنید گالیوم و سولفید کادمیوم

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

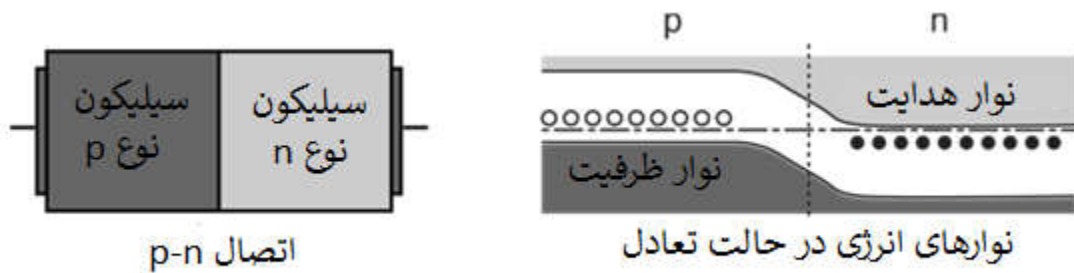


شکل 2- ساختار اتمی نیمه‌رسانای نوع p و نحوه حرکت حامل‌های بار

### 2-1- 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 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

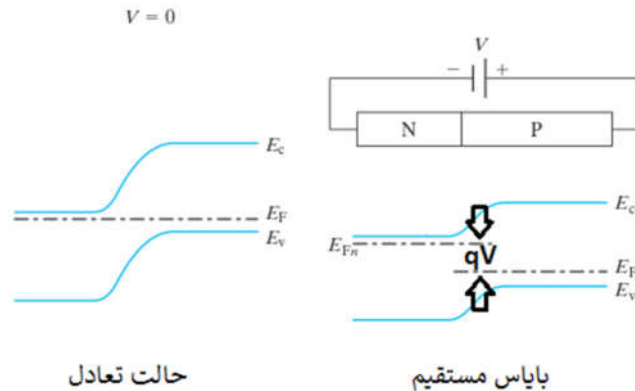
دایره‌های توخالی در سمت چپ اتصال نشان داده شده در شکل 3، نشان‌دهنده حفرات یا جای خالی الکترون‌ها در شبکه هستند که می‌توانند به عنوان حامل‌های بار مثبت عمل کنند. دایره‌های توپر در سمت راست اتصال نیز نشان‌دهنده الکترون‌های در دسترس از نیمه‌هادی نوع n هستند. در نزدیکی محل اتصال، الکترون‌ها به سمت مقابل 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 آلاینده شده به وجود می‌آید. دلیل به وجود آمدن این ناحیه این است که یا 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 نیمه‌هادی 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.

منابع و مراجع

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 براساس 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.

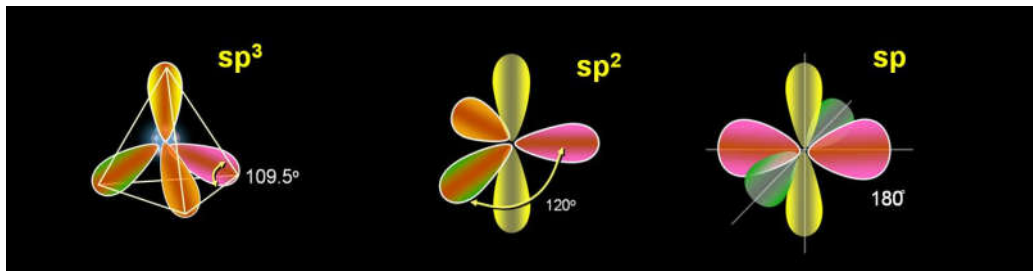
منابع و مراجع

- 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.

کربن (C) را می‌توان یک عنصر استثنائی در جدول تناوبی دانست. شیمی گسترده ترکیبات کربنی تا به آن حد است که یکی از گرایش‌های رشته شیمی با عنوان شیمی آلی (Organic Chemistry) به‌طور کامل به بررسی ترکیبات این عنصر از جدول تناوبی می‌پردازد. پیوند کوالانسی هر اتم کربن با انواع دیگر اتم‌ها یا اتم‌های کربن دیگر، ساختارهای نامحدود و بسیار متنوعی را ایجاد می‌کند. از جهت دیگر بسیاری از ترکیباتی که در طبیعت طی روش‌های طبیعی سنتز، ساخته می‌شوند نیز از خانواده ترکیبات آلی (کربنی) هستند. گستره وسیعی از ترکیبات شامل ترکیبات متنوع نفتی تا مواد دارویی و بسپارهای آلی (Polymers) زیرمجموعه ترکیبات کربن قرار می‌گیرند. در نانوفناوری نیز، ترکیبات کربنی دسته مهم و مشخصی را به خود اختصاص می‌دهند که با عنوان نانوساختارهای کربنی (Carbon Nanostructures) خوانده می‌شوند. نانوساختارهای کربنی خصوصیات فیزیکی-شیمیایی منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند و نقش گسترده‌ای در زمینه فناوری‌های نوین و پیشرفته دارند. مطالعه شیمی پایه ترکیبات کربنی (شیمی آلی) می‌تواند راهگشای درک بسیاری از خصوصیات نانوساختارهای کربنی و همچنین اصلاح (Modification) ساختاری آنها باشد. دو ایزوتوپ (Isotope) عمده کربن شامل C12 و C13 می‌باشد که به‌صورت طبیعی وجود ندارد. C14 ناپایدار است و جزء ترکیبات رادیواکتیو محسوب می‌شود. C13 در مقایسه با C12 فراوانی بسیار کمتری دارد اما یک هسته فعال در طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته (Nuclear Magnetic Resonance-NMR) محسوب می‌شود. CNMR13 یک تکنیک بسیار خوب و دقیق در بررسی ساختار مولکولی است.

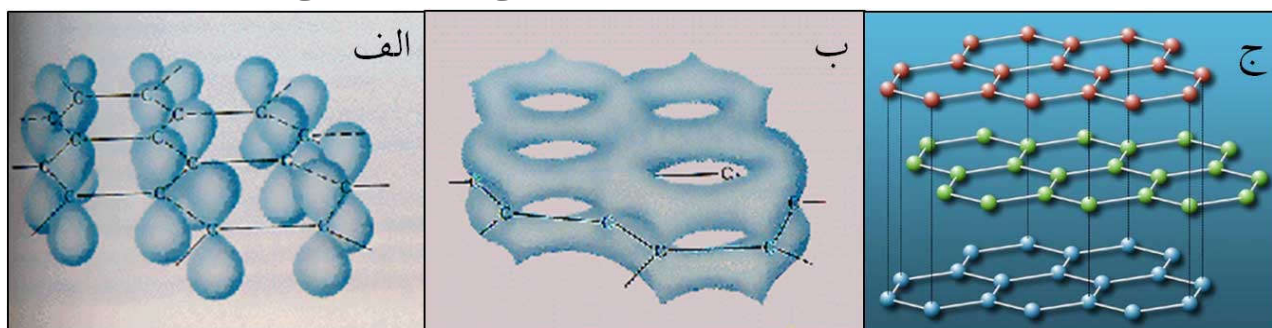
## 2- هیبریدهای اتم کربن و پیوند کوالانسی

تشکیل ترکیبات آلی بر پایه پیوندهای کوالانسی (Covalent Bonding) است. مدل اوربیتال‌های هیبریدی، یک الگوی توصیفی از تشکیل پیوندهای کوالانسی بین اتم‌هاست. در این مدل اوربیتال‌های هر اتم (که دربرگیرنده الکترون‌های پیوندی است) با یکدیگر ترکیب شده و اوربیتال‌های هیبریدی را تولید می‌کند. اوربیتال‌های هیبریدی ایجاد شده، دارای ساختار و انرژی مشابه بوده و در تشکیل پیوند با اتم‌های دیگر مشارکت می‌کنند. این پیوند با نام پیوند سیگما ( $\sigma$ ) شناخته می‌شود. برای مثال در تشکیل مولکول متان ( $CH_4$ ) سه اوربیتال p و یک اوربیتال s از اتم کربن وارد واکنش می‌شود. از آن‌جا که هر چهار پیوند کربن-هیدروژن در متان کاملاً مشابهند، می‌توان تصور کرد که ترکیب (هیبرید) این چهار اوربیتال در ساخت مولکول به‌کار گرفته شده است. به عبارت دیگر، به جای سه اوربیتال p و یک s (جمعاً چهار اوربیتال)، چهار اوربیتال مشابه  $sp^3$  در واکنش شرکت نموده‌اند. در ترکیبات آلکان (Alkane) پیوندهای یگانه دارای هیبرید  $sp^3$ ، پیوندهای دوگانه در ترکیبات آلکن (Alkene) دارای هیبرید  $sp^2$ ، و پیوندهای سه‌گانه در ترکیبات آلکین (Alkyne) دارای هیبرید  $sp$  هستند. اوربیتال‌هایی از کربن که در پیوند شرکت نمی‌کنند به‌صورت غیرهیبریدی (عمود بر صفحه پیوند) باقی می‌مانند. شکل 1 ساختار هیبریدی متفاوت اتم‌های کربن را نشان می‌دهد. در ساختار  $sp^3$ ، سه اوربیتال هیبریدی با زاویه  $120^\circ$  در یک صفحه قرار می‌گیرند که از ترکیب یک اوربیتال اتمی s کربن با دو اوربیتال p آن به‌دست آمده‌اند. اوربیتال p هیبرید نشده به‌صورت عمود بر صفحه سه اوربیتال هیبریدی قرار می‌گیرد. در ساختار  $sp^2$ ، اوربیتال‌های اتمی s و p از کربن با یکدیگر ترکیب شده و دو اوربیتال هیبریدی  $sp^2$  می‌سازند که با زاویه  $180^\circ$  نسبت به یکدیگر قرار می‌گیرند. دو اوربیتال p غیرهیبریدی در صفحاتی عمود بر اوربیتال‌های هیبریدی واقع می‌شوند. دو اوربیتال  $sp$  هیبریدی در تشکیل پیوند اصلی (سیگما  $\sigma$ ) و دو اوربیتال p عمود برهم در تشکیل پیوندهای  $\pi$  دخالت می‌کنند.

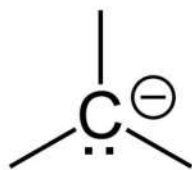


شکل 1- اوربیتال‌های مولکولی هیبریدی اتم‌های کربن در آلکان ( $sp^3$ )، آلکن ( $sp^2$ ) و آلکین ( $sp$ )

در اصل این هیبرید اتم کربن است که تفاوت‌های ساختاری و خصوصیات ترکیبات کربنی مختلف را باعث می‌شود. الماس یک ساختار بلوری کربنی با هیبرید  $sp^3$  می‌باشد. در مورد گرافن (صفحات گرافیتی) هیبرید کربن،  $sp^2$  می‌باشد. اوربیتال p باقیمانده (که در هیبرید  $sp^2$  شرکت نمی‌کند) عمود بر صفحه گرافیتی باقی می‌ماند و پیوندهای  $\pi$  را بین صفحات تشکیل می‌دهد (شکل 2). استحکام پیوند میان اتم‌های کربن (پیوندهای سیگما  $\sigma$ ) در صفحه گرافیتی در مقایسه با پیوندهای ضعیف‌تر  $\pi$  در میان صفحات، باعث خصوصیت ورقه‌ای بودن گرافیت می‌شود. وجود الکترون‌های  $\pi$  در ساختار گرافیت، رسانش الکتریکی بالا را سبب می‌شود که در ساختار الماس با کربن هیبریدی  $sp^3$  دیده نمی‌شود. از جهتی بالاترین میزان سختی (Hardness) در میان مواد توده‌ای رسانش گرمایی (Thermal Conductivity) بسیار بالا و از جهتی بالاترین میزان سختی (Hardness) در میان مواد توده‌ای (Bulk Material) است. در مقابل به دلیل فقدان الکترون‌های  $\pi$ ، رسانش الکتریکی در الماس دیده نمی‌شود.

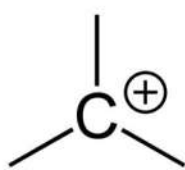


شکل 2 - ساختار صفحات گرافیتی، از چپ به راست: اوربیتال‌های p عمود بر صفحه، بر  $\pi$  دربرگیرنده صفحات، شمای پیوندهای  $\pi$  در میان صفحات شکل 3 ساختارهای حدواسط (Intermediate) از کربن را نشان می‌دهد. این ترکیبات کربنی پایدار نیستند و از این رو واکنش‌پذیری بالایی از خود نشان می‌دهند. بسیاری از واکنش‌های ترکیبات آلی از مسیر یکی از این حد واسط‌ها می‌گذرد (حدواسط در مسیر واکنش تولید و سپس مجدداً مصرف می‌شود). هرچند در شکل 3 حدواسط‌های کربنی با ساختار مسطح نشان داده شده‌اند، برخی از این ترکیبات می‌توانند ساختارهای دیگر (مثلاً هرمی) نیز داشته باشند.



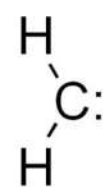
کربانیون

Carbanion



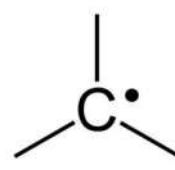
کربوکاتیون

Carbocation



کاربِن

Carbene



رادیکال کربن

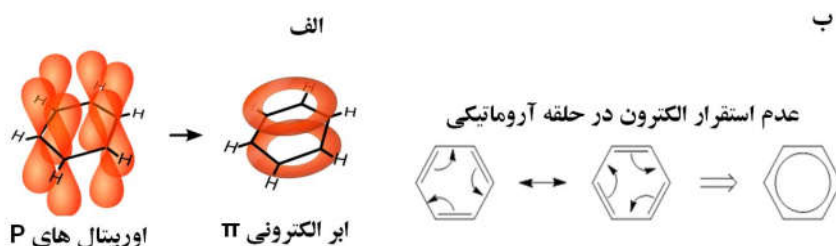
Carbon Radical

شکل 3 - حدواسط‌های کربنی واکنش‌پذیر

کربوکاتیون (Carbocation) گونه‌ای با ساختار هندسی مسطح مثلثی (Trigonal Planar) است که تنها دارای 6 الکترون می‌باشد (Sixtet). کربوکاتیون به‌عنوان یک مرکز مثبت عامل واکنش با ترکیبات دارای الکترون (یا بار منفی) است که اصطلاحاً ترکیبات هسته‌دوست (Nucleophile) نامیده می‌شوند. برخلاف کربوکاتیون، کربانیون (Carbanion) هشت الکترونی است (Octet) و یک مرکز منفی در مسیر واکنش ایجاد می‌کند که به ترکیبات الکترون‌دوست (Electrophile) تمایل دارد.

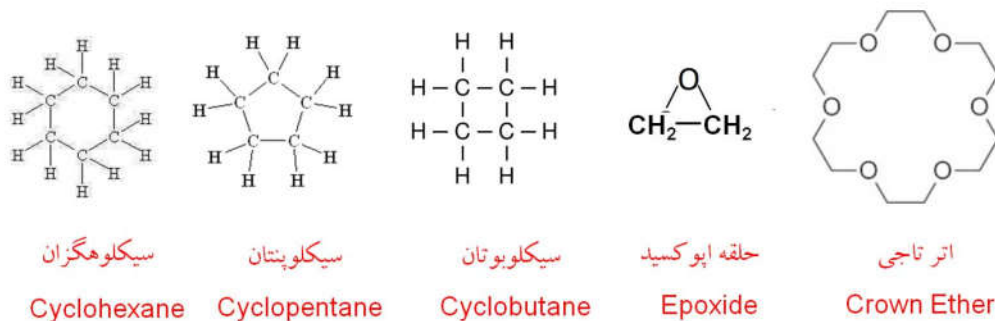
### 3- هیدروکربن‌های آروماتیک و آلیفاتیک

در شیمی آلی، به ترکیباتی که تا درصد بالایی از فرمول مولکولی خود از کربن و هیدروژن ساخته شده‌اند، ترکیبات هیدروکربنی (Hydrocarbons) گفته می‌شود. ترکیبات هیدروکربنی در دو دسته آلیفاتیک (Aliphatic) و آروماتیک (Aromatic) قرار می‌گیرند. ترکیبات آروماتیک ساختاری ویژه دارند؛ در این ترکیبات، پیوندهای دوگانه (پیوندهای  $\pi$ ) به صورت یکی در میان قرار گرفته‌اند. از آنجا که ساختار این ترکیبات حلقوی بوده و حالتی مسطح (Planar) دارند، الکترون‌های  $\pi$  (پای) غیرمستقر (Delocalized) می‌توانند درون مولکول جریان یابند. به بیان دیگر، چنین مولکول‌هایی دارای یک سامانه جفت شده (Conjugate) بین اوربیتال‌های p اتم‌های کربن هستند (اتم‌های کربن هیبرید  $sp^2$  داشته و اوربیتال‌های p عمود بر صفحه مولکولی آزاد بوده و در تشکیل ابر الکترونی  $\pi$  مشارکت می‌کنند). به دلیل وجود همین جریان غیرمستقر الکترونی است که حلقه‌های آروماتیک پایداری شیمیایی خاصی را از خود نشان می‌دهند. باید ذکر کرد که ترکیبات آروماتیک حاوی تعداد مشخصی از الکترون‌های  $\pi$  هستند. معروف‌ترین ترکیب از این دسته، مولکول بنزن (Benzene) با فرمول مولکولی  $C_6H_6$  و با 6 الکترون  $\pi$  است. ساختار اوربیتالی مولکول بنزن و ابر غیرمستقر الکترون‌های  $\pi$  در شکل 4 نشان داده شده است.



شکل 4 - ساختار اوربیتالی مولکول آروماتیک بنزن، الف) اوربیتال‌های p عمود بر صفحه مولکولی و ابر  $\pi$  حاصل از جفت‌شدگی الکترون‌ها، ب) نمای شماتیک گردش الکترون‌ها در مولکول بنزن

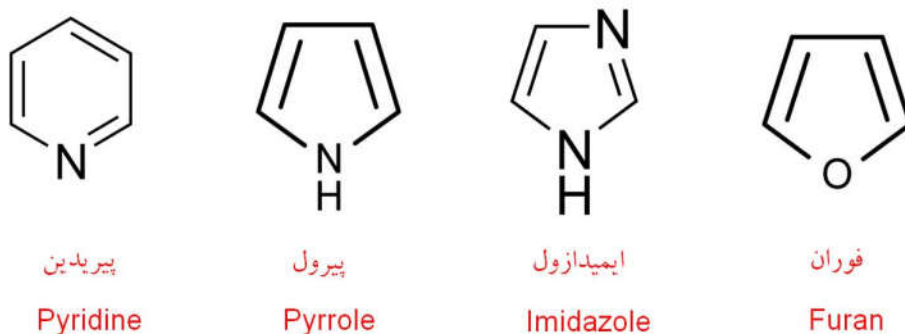
ترکیبات آروماتیک معمولاً واکنش‌هایی از نوع جانشینی (Substitution) و به‌خصوص واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی (Electrophilic Substitution) را انجام می‌دهند. برخلاف واکنش‌های افزایشی (Addition)، در واکنش‌های جانشینی ساختار (و در نتیجه پایداری) آروماتیکی حفظ می‌شود و تنها گروه‌های هیدروژن روی حلقه با گروه‌های دیگر (مثل متیل، نیترو، هالید ...) جایگزین می‌شوند. دسته دیگر، ترکیبات آلیفاتیک هستند. هرچند این ترکیبات به صورت زنجیره‌ای (Chain) یا حلقوی (Cyclic) وجود دارند و می‌توانند حاوی پیوندهای  $\pi$  غیرمستقر (پیوندهای دوگانه و سه گانه) باشند، گردش الکترون در این ساختارها مشاهده نمی‌شود. از همین‌روست که ترکیبات آلیفاتیک پایداری خاص ترکیبات آروماتیک را ندارند و از این‌رو واکنش‌های شیمیایی گسترده‌تری را انجام می‌دهند. یک درشت مولکول (Macromolecule) می‌تواند دارای بخش‌های متفاوت آلیفاتیک و آروماتیک باشد. برخی از ترکیبات آلیفاتیک حلقوی (که می‌توانند شامل اتم‌هایی به‌غیر از هیدروژن و کربن نیز باشند) در شکل 5 آورده شده است.





## شکل 5- برخی ترکیبات آلیفاتیک حلقوی

به طور کلی در ترکیبات حلقوی، پایدارترین حلقه‌ها شش عضوی هستند (مثل سیکلوهگزان). حلقه‌های کوچک‌تر معمولاً دارای فشار بوده (Strain) و از این جهت ناپایدارتر هستند (مثل سیکلوبوتان). این ترکیبات حلقوی مسطح نیستند (Planar) و در فضا ساختارهای متفاوت سه بعدی به خود می‌گیرند. معمولاً در رسم ساختارها در شیمی آلی، اتم‌های کربن در نقاط شکست خط‌ها در نظر گرفته می‌شوند. حلقه‌هایی که حداقل از دو نوع اتم ساخته شده‌اند (مثل اتر تاجی و اپوکسید) با نام هتروسیکل (Heterocyclic) خوانده می‌شوند. شکل 6 تعدادی از معروف‌ترین ترکیبات هتروسیکل آروماتیک (Heteroaromatic) را نمایش می‌دهد:

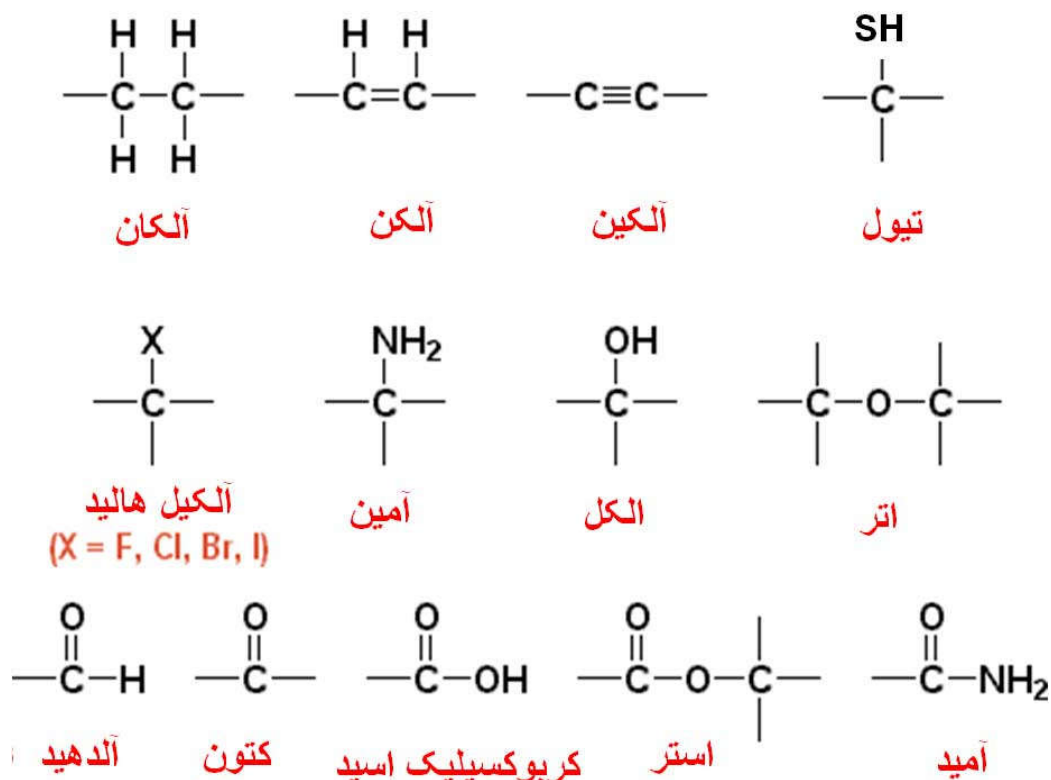


## شکل 6- برخی ترکیبات هتروسیکل آروماتیک

### 4- وجود هترواتم‌ها (Heteroatoms) و گروه‌های عاملی

هر چند پیکره اصلی ترکیبات هیدروکربنی از کربن و هیدروژن تشکیل شده است، وجود عناصر دیگری همچون هالوژن‌ها و یا نیتروژن، اکسیژن، گوگرد و ... (هترواتم‌ها) نیز ممکن است. معمولاً هترواتم‌ها خواص الکترونگاتیویته (Electronegativity) متفاوتی در مقایسه با اتم کربن دارند و از این جهت بر خصوصیات مولکول تاثیر به‌سزایی دارند. معمولاً هترواتم‌ها نسبت به کربن الکترونگاتیویته بالاتری دارند، از این رو در هنگام پیوند با کربن، ابر الکترونی مشترک را بیشتر به سمت خود کشیده و اندکی بار منفی می‌گیرند. در مقابل، کربن نیز در پیوند با چنین اتم‌هایی اندکی بار مثبت می‌گیرد. معمولاً هترواتم‌ها نقش خود را در قالب گروه‌های عاملی (Functional Groups) اعمال می‌کنند. گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار نظیر هیدروکسیل ( $\text{OH}^-$ ) و کربوکسیل ( $\text{COOH}$ ) به ترتیب خاصیت الکلی و اسیدی به مولکول می‌بخشند. گروه  $\text{CO}$  (پیوند دوگانه کربن و اکسیژن) نیز گروه کربونیل خوانده می‌شود و بسته به آنکه در چه بخشی از مولکول واقع شود، خصوصیات آلدهیدی (Aldehyde) یا کتونی (Ketone) را ایجاد می‌کند. نیتروژن بیشتر در ساختار ترکیبات آمین و آمید شرکت می‌کند و گوگرد، گاه به صورت گروه عاملی تیول ( $\text{SH}^-$ ) حضور دارد. مکان قرار گرفتن هترواتم‌ها در ساختمان مولکولی نیز حائز اهمیت است. برای مثال، اگر اکسیژن در میان زنجیره هیدروکربنی قرار گیرد (C-O-C) ساختار اتر (Ether) خوانده می‌شود، اما اگر همین اکسیژن از یک طرف به گروه عاملی کربونیل (CO) متصل باشد (C-O-(CO)-)، ساختار و خصوصیات به کل متفاوت خواهد بود. نوع اتم‌های سازنده به همراه هندسه مولکولی نقشی اساسی در قطبیت مولکول آلی خواهد داشت. شمایی از گروه‌های عاملی مهم در شکل 8 آمده است.





شکل 7- تعدادی از گروه‌های عاملی مهم

### 5- نتیجه‌گیری

مطالعه شیمی آلی در شناخت خصوصیات و اصلاح نانو ساختارهای کربنی حائز اهمیت است. کربن با اوربیتال‌های هیبریدی مختلف در ترکیبات متنوع شرکت می‌کند. اوربیتال‌های p که در هیبریداسیون شرکت نمی‌کنند، می‌توانند در تشکیل پیوندهای  $\pi$  مداخله کنند. جفت‌شدگی پیوندهای  $\pi$  در ساختارهای حلقوی پایداری خاص آروماتیکی را ایجاد می‌کند. حضور اتم‌هایی همچون نیتروژن و اکسیژن (هترواتم‌ها) در ساختار مولکول آلی، ویژگی‌های خاص را باعث می‌شود. وجود پیوندهای دوگانه، سه گانه و یا گروه‌های عاملی مختلف و همچنین هندسه متنوع اتصال اتم‌های کربن به یکدیگر منجر به گستردگی و واکنش‌پذیری ترکیبات آلی می‌شود. منابع و مراجع

1. رابرت تورنتون موریسون، رابرت نیلسون بوید، شیمی آلی، عیسی یاوری، سیداحمد میرشکرایی، علی سیدی اصفهانی، علوم دانشگاهی، جلد اول، دوم، سوم (1388-1390).

2. K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, Organic chemistry, Structure and function, 5th edition, USA, W. H. Freeman and Company (2007).

3. T. W. G. Solomons, C. B. Fryhle, Organic chemistry, 10th edition, USA, John Wiley & Sons (2011).

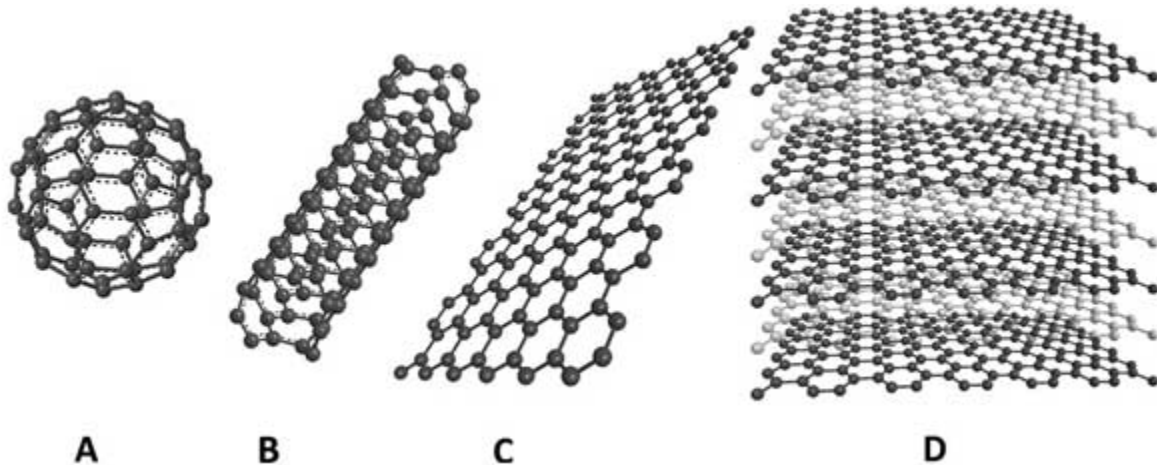
### معرفی انواع صورت‌های کربن (1)

در این مختصر، انواع مختلف ساختارهای کربنی معرفی شده‌اند. ساختارهای بسیار متنوع گرافیت، گرافیت پیرولیتی با نظم بسیار بالا، فولرن، نانوالیاف کربنی، نانولوله‌های کربنی و گرافن از این دسته‌اند. همچنین خصوصیات و ویژگی‌های هریک، مورد بررسی قرار گرفته و روش‌های تهیه آنها به اختصار شرح داده شده است.

### 1-1- انواع گونه‌های کربن

ساختارهای کربنی گستره وسیعی از تنوع و کاربرد را در شیمی به خود اختصاص داده‌اند. این گستردگی به دلیل شیمی خاص اتم‌های کربن است. خلاصه‌ای از شیمی اتم کربن در مقاله‌ای تحت همین نام آورده شده است تا آشنایی بیشتری برای مخاطب ایجاد شود.

کربن در انواع میکروسکوپی مختلفی وجود دارد. ترکیباتی همچون گرافیت، الماس، کربن‌های بی‌شکل (آمورف)، فولرن (Fullerene)، نانوالیاف کربنی (Carbon Nanofibers, CNFs)، نانولوله‌های کربنی (Carbon Nanotubes, CNTs) و گرافن (Graphene) از این دسته‌اند. گرافن جدیدترین عضو خانواده مواد کربنی گرافیتی چند بعدی است. فولرن به‌عنوان یک نانوماده صفر بعدی (D-0)، نانولوله‌های کربنی به‌عنوان نانوماده یک بعدی (D-1) و گرافیت به‌عنوان یک ماده سه بعدی (D-3) در نظر گرفته می‌شوند (شکل 1) [2 1]. در زیر خصوصیات و شاخصه فرم‌های مختلف کربن آورده شده است.



شکل 1- انواع فرم‌های کربنی، (A) فولرن، (B) نانولوله‌های کربنی، (C) گرافن و (D) گرافیت

چند رسانه‌ای 1: انواع ساختارهای هندسی در نانولوله‌های کربنی

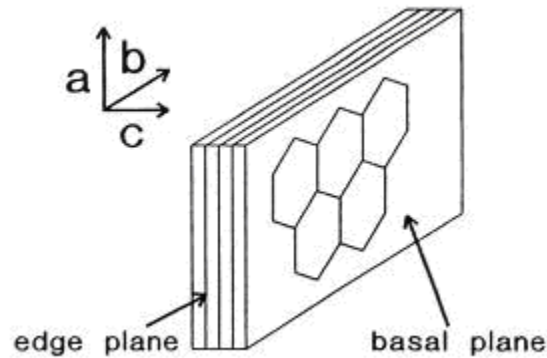
## 2-1- گرافیت

گرافیت از یک ساختار شش وجهی با اتم‌های کربنی که در یک پیکربندی با پیوندهای هیبرید شده  $2sp$  منظم شده‌اند، تشکیل شده است. این ترتیب اتمی منجر به تشکیل صفحات لایه‌ای یا ورقه‌های (Sheet) گرافن با فاصله  $3.354$  آنگستروم شده است. پیوند کووالانسی قوی بین اتم‌ها در ورقه گرافن وجود دارد. برخلاف الماس، نیروهای ضعیف واندروالس بین صفحات لایه‌ای وجود دارد تا آنها را کنار هم نگه دارد. به دلیل این برهم‌کنش‌های ضعیف است که ورقه‌های گرافن (یک تک لایه از گرافیت) می‌توانند در سراسر هر لایه هم بلغزند و خصوصیت یک روان‌کننده خوب را به این ماده می‌دهد. انواع دیگری از مواد کربنی با هیبرید  $2sp$  وجود دارند. به‌عنوان مثال، زمانی که ابعاد صفحه‌ای ورقه‌های گرافن کوچک و فاصله بین آنها بزرگ باشد، این کربن به‌عنوان غیرمتبلور (آمورف) طبقه‌بندی می‌شود (به‌عنوان مثال، پودرها، کربن شیشه‌ای، و غیره)

## 3-1- گرافیت پیرولیتی با نظم بسیار بالا (Highly Oriented Pyrolytic Graphite-HOPG)

گرافیت پیرولیتی با نظم بسیار بالا یک نوع ویژه از کربن است که مشابه با یک فلز تک بلور (Single Crystal) می‌باشد [5]. این نوع کربن با در معرض قرار دادن گرافیت پیرولیتی، ماده‌ای که از تخریب گازهای هیدروکربنی روی یک سطح داغ تشکیل می‌شود، در فشار و دمای بالا به‌دست می‌آید [4 6 7]. این فرم از یک آرایش لایه‌ای از صفحات پلی‌آروماتیک به هم چسبیده (ورقه‌های گرافنی) با یک سبک نسبتاً شطرنجی که روی هم انباشته شده‌اند، تشکیل شده است. این ماده Turbostratic است یعنی ورقه‌های گرافنی جهت‌گیری زاویه‌ای اتفاقی نسبت به یکدیگر دارند. فاصله بین این صفحات به‌طور کلی در گستره بین  $3.39$ - $3.35$  آنگستروم است. ترتیب‌های سازمان‌یافته از این ورقه‌های گرافنی، بلورهایی با پارامترهای ابعادی L (ارتفاع انباشته)  $a$  (عرض

صفحه لایه‌ای) و  $d$  (فاصله بین صفحه‌ای) نامیده می‌شوند.  $L$  اندازه میانگین از میکروکریستالیت گرافنی در طول محور  $X$  است که همیشه در صفحه شبکه شش وجهی قرار گرفته است.  $LCA$  به طول پیوسته ورقه گرافن انباشته شده در جهت عمود بر  $L$  اشاره دارد. این پارامترها توسط اندازه‌گیری‌های پراش پرتو  $X$  (X-ray Diffraction, XRD) به دست می‌آیند که معمولاً برای پیشگویی بسیاری از خصوصیات مواد کافی هستند. سطح شش وجهی که عمود بر محور  $C$  است به عنوان بنیان صفحه "Basal Plane" در نظر گرفته می‌شود و در مقابل سطح برشی که به موازات محور  $C$  است، لبه صفحه "Edge Plane" نامیده می‌شود (شکل 2)

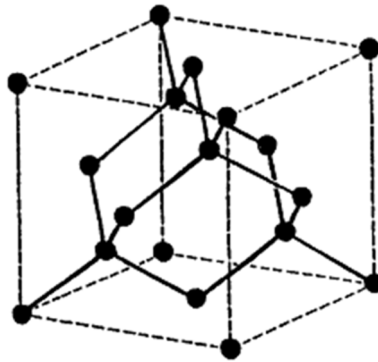


شکل 2- ساختار HOPEG

تکنیک طیف‌سنجی رامان (Raman Spectroscopy) ابزار مناسبی برای شناسایی و بررسی خصوصیات میکروساختارهای مواد کربنی است. دلیل این که (HOPG) شبیه یک فلز تک بلور است، آرایش منظم اتم‌های کربن در صفحات گرافنی است. در یک صفحه لایه‌ای، هر اتم کربن به سه اتم دیگر پیوند شده است. فاصله بین اتم‌های کربن همسایه  $1.42$  است که این مقدار بسیار نزدیک به فاصله پیوندی  $C-C$  در بنزن است. علاوه بر نظم بسیار بالا سطح نیز بسیار صاف و با ابعاد نسبتاً بالا (میکرومتری) است

#### 1-4-1 الماس (Diamond)

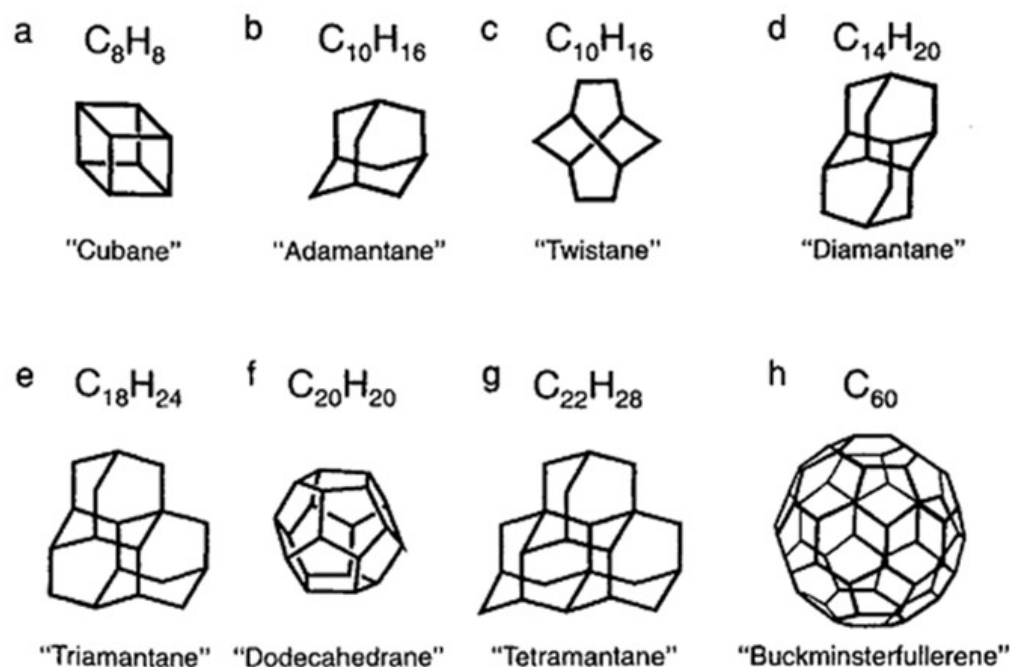
بلور الماس مکعبی است و اتم‌های کربن در یک پیکربندی چهار وجهی با پیوندهای هیبریدی  $sp^3$  مرتب شده‌اند (شکل 3) این پیوند قوی کووالانسی باعث شده تا الماس سخت‌ترین ماده شناخته شده، محسوب شود. به همین دلیل از جمله کاربردهای مهم تجاری الماس می‌توان به عنوان سنباده برای سایش و پرداخت فلزات و به عنوان یک پوشش برای ابزارهای برش نام برد. همچنین فیلم‌های آمورف از الماس با مخلوطی از کربن‌های پیوند شده با هیبرید  $sp^2$  و  $sp^3$  نیز وجود دارند، مثل Ta-C.



شکل 3- ساختار الماس ایده‌آل

#### 1-4-1-1 الماس‌واره (Diamondoid)

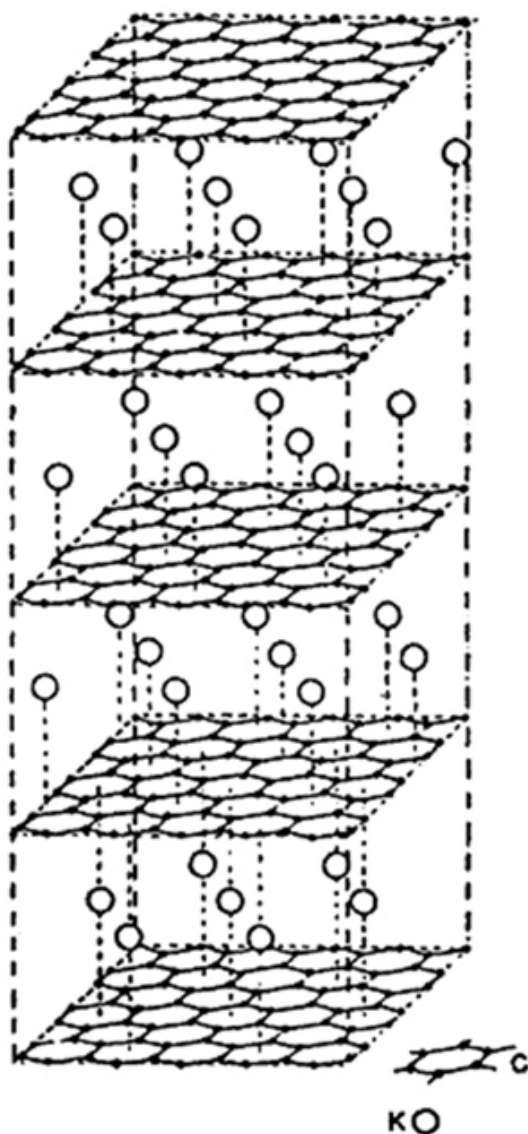
الماس‌واره اشاره به ساختاری دارد که در یک مفهوم وسیع شبیه الماس است، بدین معنی که ساختاری قوی شامل شبکه‌های متراکم سه بعدی از پیوندهای کووالانسی است و عمدتاً از اتم‌های ردیف اول و دوم با ظرفیت‌های سه یا بیشتر تشکیل شده است. امثال‌هایی از این ساختارها یا قوت کبود و دیگر ساختارهای محکم مشابه الماس با جایگزینی اتم‌های دیگر مثل N، Si، S و غیره می‌باشند. در محتوای شیمی کلاسیک، الماس‌واره اشاره به نوعی از مولکول قفس کربن دارد که به‌عنوان کوچک‌ترین واحد ساختار قفس یک شبکه کریستال الماس شناخته شده است (شکل 4).



شکل 4- امثال‌هایی از هیدروکربن‌های قفسی؛ a)  $C_8H_8$  Cubane و b)  $C_{10}H_{16}$  adamantane و c) twistane یک ایزومر از adamantane و  $C_{10}H_{16}$  و d)  $C_{14}H_{20}$  diamantine که در آن دو قفسه adamantane یافت می‌شود و e)  $C_{18}H_{24}$  triamantane شامل سه قفس adamantane و f)  $C_{20}H_{20}$  dodecahedrane و g)  $C_{22}H_{28}$  tetramantane مولکول h)  $C_{60}$  buckminsterfullerene با چهار قفس adamantane و مولکول  $C_{60}$  است.

### 5-1- ترکیبات بین لایه‌ای گرافیت (Graphite Intercalated Compounds, GICs)

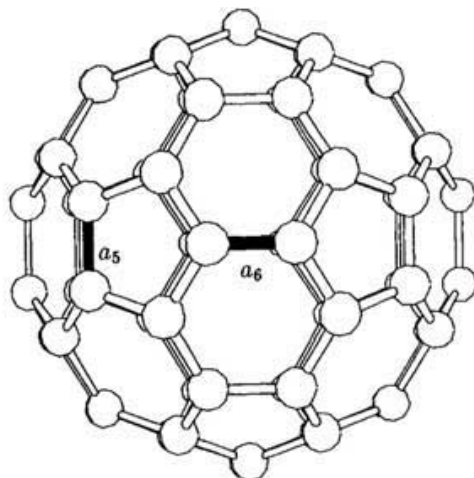
به دلیل نیروهای بین لایه‌ای ضعیف و اندروالسی مربوط به پیوندهای  $2sp^2$  در گرافیت، GICs ممکن است به‌وسیله وارد شدن لایه‌ای از گونه‌های میهمان بین لایه‌های گرافیت به‌عنوان میزبان شکل گیرند (شکل 5). شیمی میهمان-میزبان در مقاله شیمی ابرمولکولی به خوبی توضیح داده شده است. گونه‌های میهمان ممکن است اتمی یا مولکولی باشند، مانند فلز قلیایی پتاسیم. در ساختار الماس، پیوندهای بسیار قوی  $3sp^3$  و isotropic اجازه ورود لایه‌های گونه‌های میهمان را نمی‌دهند.



شکل 5- مدل شماتیک برای ترکیبات بین لایه‌ای گرافیت

### 1-6- فولرن (Fullerene)

یک فرم مرموز از کربن که به‌عنوان "Bucky Ball" یا فولرن شناخته شده است، وجود دارد که در سال ۱۹۸۵ کشف شده است [14]. "Bucky Ball" شبیه یک توپ فوتبال است و شامل ۶۰ اتم کربن (C) در یک ساختار کروی است که ۲۰ شش‌وجهی و ۱۲ پنج‌وجهی روی سطح منظم شده‌اند. هر کربن فولرن، دارای هیبرید  $sp^2$  است و با سه اتم دیگر، پیوندهای سیگما تشکیل می‌دهد (شکل 6). این کشف منجر به گسترش تحقیقات روی  $C_{60}$  و تنوعات این ساختار (مثل نانولوله‌ها) گردید [15]. این مولکول‌های قفس مانند با فرمول‌های  $C_{60}$ ،  $C_{70}$  و  $C_{78}$  شناخته شده‌اند.

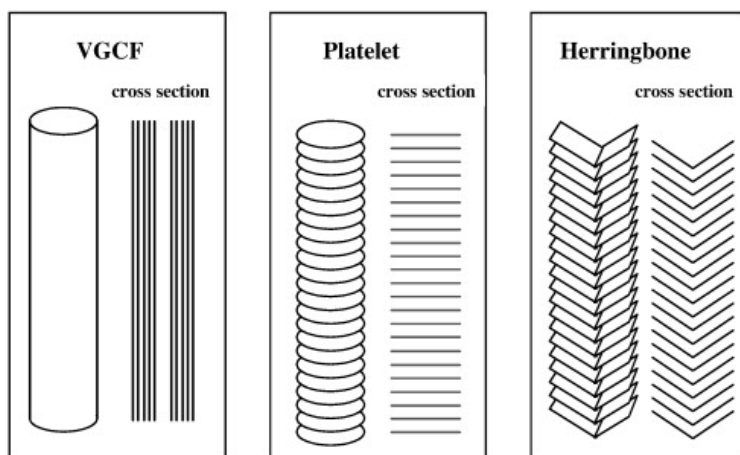


شکل 6- قرارگیری باندهای یگانه (5a) و دوگانه (6a) را ملکول 60C نشان می‌دهد

فولرن توسط روش‌های متنوعی در آزمایشگاه می‌تواند سنتز شود که همگی شامل تولید یک بخار یا پلاسمای غنی شده از کربن می‌باشند. در تمامی روش‌های رایج برای سنتز فولرن در ابتدا 60C و 70C تولید می‌شوند و امروزه این مولکول‌ها در مقادیر گرمی در آزمایشگاه تهیه می‌شوند و به‌طور تجاری در دسترس هستند.

### 1-7- نانوالیاف کربنی (Carbon Nano-Fibers-CNFs)

نانوالیاف کربنی، نانو ساختارهای استوانه‌ای با لایه‌های گرافن می‌باشند که به صورت‌های مخروط انباشته (Stacked Cones)، فنجان (Cups)، یا صفحات (Plates) و بدون هسته توخالی (No Hollow Core)، اما با سایت‌های لبه‌ای بسیار در دیوار بیرونی مرتب شده‌اند (شکل 7) VGCFs (فیبر کربن رشد یافته از بخار) و انواع کوچک‌تر آنها از نظر اندازه، VGCFNs (نانوالیاف کربن رشد یافته از بخار)، از جمله فیبرهای کربنی کوتاه می‌باشند که به‌علت پتانسیل آنها برای پیشرفت خواص حرارتی، الکتریکی، محافظ فرکانس و مکانیکی توجه زیادی را به خود معطوف کرده‌اند. این مواد به‌طور گسترده در سیستم‌های مختلف مانند کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند که به‌دلیل خواص استثنایی و قیمت پائین آنها می‌باشد.



شکل 7- ساختار انواع نانوالیاف کربنی.

چند رسانه‌ای 2: تولید نانوالیاف

### 1-8- نانولوله‌های کربنی (Carbon Nanotubes)



چندرسانه‌ای 3: ساختار و نوع پیوندها در نانولوله‌های کربنی

از زمان کشف نانولوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۱، این ساختارها به دلیل خصوصیات منحصر به فرد در زمینه‌های بسیار متنوعی مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانولوله‌های کربنی از واحدهای کربنی  $sp^2$  تشکیل شده‌اند. آنها یک ساختار یکپارچه با شبکه‌های شش وجهی لانه زنبوری با قطر چند نانومتر و طول چند میکرومتر دارند. دو گروه از نانولوله‌های کربنی وجود دارند: نانولوله‌های کربنی چند دیواره (Multi-Walled Carbon Nanotubes) و نانولوله‌های کربنی تک دیواره (Single-Walled Carbon Nanotubes) [20]. نانولوله‌های کربنی چند دیواره را می‌توان به صورت لوله‌های گرافنی متراکم و نزدیک به هم با لایه‌های متعددی از ورقه‌های گرافنی تعریف کرد که با حفره‌ای با قطر به طور معمول 2 تا 25 نانومتر به صورت متحدالمرکز با فاصله 0.34 نانومتر از هم جدا شده‌اند. نانولوله کربنی تک دیواره از یک ورقه گرافیتی تک که به طور یکپارچه پیچیده شده است تشکیل شده و یک استوانه با قطر 1-2 نانومتر را ایجاد کرده است. نانولوله‌های کربنی می‌توانند مانند فلزات یا نیمه‌رسانه‌ها عمل کنند و با توجه به ساختار، قطر و چرخش خواص فلزی یا نیمه‌رسانا داشته باشند. مجموعه اندازه، ساختار و توپولوژی نانولوله‌ها باعث ایجاد خصوصیات مکانیکی و سطحی مهم در این ترکیبات می‌شود ساختار نانولوله‌های کربنی سراسر از کربن‌های هیبرید شده  $sp^2$  تشکیل شده است که به طور قابل توجهی از کربن‌های هیبرید شده  $sp^3$  در الماس قوی‌تر هستند. در واقع نانولوله‌های کربنی پایداری شیمیایی خوبی دارند و دارای استحکام کششی منحصر به فرد (۱۰۰ برابر بیشتر از استیل و ۱۰ برابر قوی‌تر از Kelvar (مارک تجاری برای فیبرهای سنتزی پلی‌آمید)) و مدول ینگ بالا (۷ برابر استیل، مدول الاستیسیته: نسبت تنش به کرنش مواد جامد خطی در پایین‌تر از استحکام تسلیم، استحکام تسلیم: میزان تنشی که باعث آغاز تغییر فرم پلاستیک یا شارش ماده می‌شود) می‌باشند [22]. علاوه بر این نانولوله‌های کربنی با مساحت سطح تا  $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  از آلومینوم سبک‌تر است و تا دماهای بالای 1000 درجه سانتیگراد پایداری حرارتی دارد و هدایت حرارتی آن  $6000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  است که دو برابر الماس می‌باشد. مهم این است که الکترون‌ها بسته به نحوه آرایش نانولوله‌های کربنی به طور متفاوتی در طول نانولوله حرکت می‌کنند که باعث ایجاد خصوصیات نیمه‌رسانا یا فلزی در این مواد می‌شود.

چند رسانه‌ای 4: ویژگی‌های نوری نانولوله‌های کربنی

چند رسانه‌ای 5: پایداری حرارتی نانولوله‌ها

چند رسانه‌ای 6: ویژگی‌های الکتریکی نانولوله‌های کربنی

چند رسانه‌ای 7: استحکام مکانیکی نانولوله‌های کربنی

### 1-8-1- روش‌های شناخته شده برای تهیه نانولوله‌های کربنی

فرسایش یا قطع لیزری (Laser ablation)

تخلیه قوس الکتریک (Electric ARC discharge)

تجزیه کاتالیزوری هیدروکربن‌ها

تبدیل CO با فشار بالا (HIPCO)

لایه‌نشانی بخار شیمیایی مواد آلی فلزی [22] (MOCVD)

چند رسانه‌ای 8: معرفی CVD آلی فلزی (MOCVD)

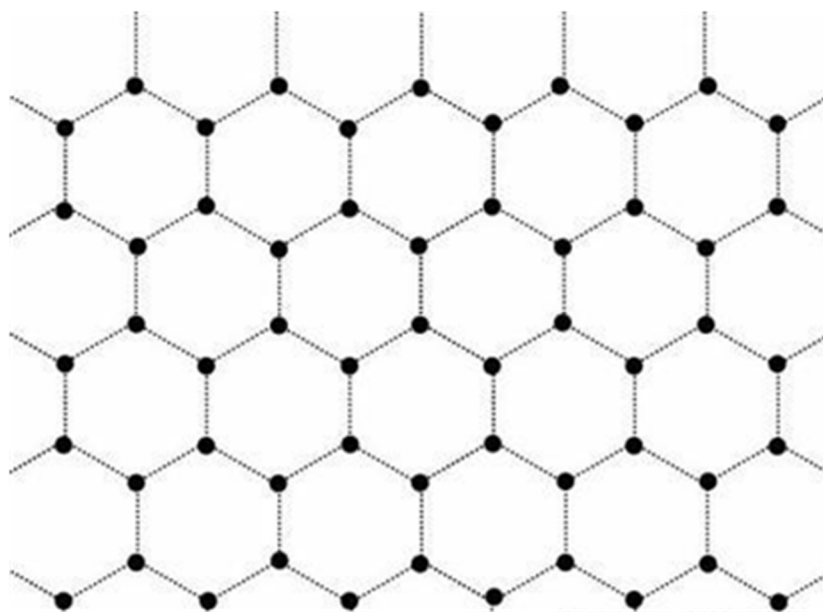
چند رسانه‌ای 9: طرز ساخت نانولوله‌های کربنی تک دیواره و چند دیواره

در این روش CNT با کایرالیت، قطر و طول متفاوت سنتز می‌شود. به علاوه، کربن‌هایی که در ساختار CNT شرکت نکرده‌اند و باقیمانده کاتالیست‌های فلزی در محصول نهایی وجود دارند. ذکر این نکته حائز اهمیت است که خارج کردن محصولات فرعی و ناخالصی‌ها نسبت به تهیه این ترکیبات بسیار پرهزینه‌تر می‌باشد.

### 1-9- گرافن (Graphene)



گرافن ورقه‌ای دو بعدی (D-2) از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی می‌باشد که اتم‌ها با هیبرید  $sp^2$  به هم متصل شده‌اند [23-25]. صفحات گرافن با کنار هم قرار گرفتن اتم‌های کربن تشکیل می‌شوند. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن با 3 اتم کربن دیگر پیوند داده است (شکل 8). این سه پیوند در یک صفحه قرار دارند و زوایای بین آن‌ها با یکدیگر مساوی و برابر با  $120^\circ$  است. در این حالت، اتم‌های کربن در وضعیتی قرار می‌گیرند که شبکه‌ای از شش ضلعی‌های منظم را ایجاد می‌کنند (شکل 8). البته این ایده‌آل‌ترین حالت یک صفحه گرافن است. در برخی مواقع، شکل این صفحه به گونه‌ای تغییر می‌کند که در آن پنج ضلعی‌ها و هفت ضلعی‌هایی نیز ایجاد می‌شود. طول پیوند کربن - کربن در گرافن در حدود 0.142 نانومتر است [26-27]. گرافن تک لایه ساختار زیربنایی برای ساخت ساختارهای کربنی می‌باشد که اگر بر روی هم قرار بگیرند، توده سه بعدی گرافیت را تشکیل می‌دهند. برهم کنش بین این صفحات از نوع واندروالسی با فاصله بین صفحه‌ای 0.335 نانومتر می‌باشد. اگر تک لایه گرافنی حول محوری لوله شود، نانولوله کربنی شبه یک بعدی و اگر به صورت کروی پیچانده شود، فولرین شبه صفر بعدی را شکل می‌دهد



شکل 8- ساختار اتمی صفحه گرافن: در این شکل اتم‌های کربن با نقاط سیاه و پیوندها با نقطه‌چین نمایش داده شده‌اند لازم به ذکر است که انواع دیگر کربن شامل کربن‌های آمورف، کربن شیشه‌ای (Glassy Carbon)، کربن سیاه (Carbon Black)، کربن‌های متخلخل (Porous Carbon) و غیره به‌طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

## 2 - نتیجه‌گیری

فرم‌های مختلف کربنی می‌توانند از نظر ساختار و خصوصیات بسیار متفاوت باشند. ساختارهای گرافن به‌عنوان یکی از اصلی‌ترین فرم‌های کربن معرفی شد. گرافن پایه بسیاری ترکیب‌های دیگر نظیر گرافیت، نانولوله کربنی و فولرین است.

منابع و مراجع

1. Geim, a K.; Novoselov, K. S., "The rise of graphene", Nature Material, Vol.6, pp.183-191, (2007).
2. Pumera, M.; Ambrosi, A.; Bonanni, A.; Chng, E. L. K.; Poh, H. L., "Graphene for Electrochemical Sensing and Bio Sensing", Trends in Analytical Chemistry, Vol.29, pp.954-965, (2010).
3. Zoski, C. G. Handbook of Electrochemistry; First Edition.; Elsevier: Amsterdam, (2007).

4. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. P., EKLUND, C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Elsevier Science, (1996).
5. Fischer, A., Show, Y., Swain, G. M. "Electrochemical Performance of Diamond Thin-Film Electrodes from Different Commercial Sources", *Analytical Chemistry*, Vol.76, pp.2553-2560. (2004).
6. Moore, A.W., Jr. Walker, P. L., Thrower, E A. (eds.), *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 17, p. 233. Marcel Dekker, Inc., New York (1981).
7. Moore., A.W., Jr. Walker, P. L., Thrower, P. A. (eds.), *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 11, p. 69. Marcel Dekker, Inc., New York (1973).
8. Dennison, J. R., Holtz, M., Swain, G. M., "Raman Spectroscopy of Carbon Materials", *Spectroscopy* Vol.11, pp.38-45, (1996).
9. Wang, Y. D., Alsmeyer, C., McCreery, R. L., "Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra", *Chemistry of Material*, Vol.2, PP.557-563, (1990).
10. Tunistra, F., Koenig, J. L., "Raman Spectrum of Graphite", *Journal of Chemical Physics*, Vol.53, PP.1126-1130, (1970).
11. Fort, R.C., Adamantane, Jr. *the Chemistry of Diamond Molecules*. Marcel-Dekker, New York, (1976).
12. Zabel, H., Solin, S. A. (eds.), *Graphite Intercalation Compounds I: Structure and Dynamics*, Springer Series in Materials Science, vol.14. Springer-Verlag, Berlin, (1990).
13. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., "Intercalation compounds of graphite", *Advances in Physics*, Vol.30, pp.139-326, (1981).
14. Harris, P. J. F., "Fullerene-related structure of commercial glassy carbons", *Philosophical Magazine*, Vol.84, pp.3159-3167, (2004).
15. Curl, R. F., Smalley, R. E., "Probing C-60", *Science*, Vol.242, pp.1017-1022, (1988).
16. Wikipedia®, Carbon nanofiber: [http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon\\_nanofiber](http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanofiber).
17. Banks C. E., Compton, R. G., "New Electrode for Old from Carbon Nanotubes to Edge Plan Pyrolytic Graphite", *Analyst*, Vol.131, pp.15-21, (2006).
18. Iijima, S., "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, Vol.354, pp.56-58, (1991).
19. Dai, H "Carbon nanotubes: Synthesis, integration, and properties", *Accounts of Chemical Research*, Vol.35, pp.1035-1044, (2002).
20. Ajayan, P. M., "Nanotubes from carbon", *Chemical Review*, Vol.99, pp.1787-1799, (1999).
21. Rivas, G. A.; Rubianes, M. D.; Pedano, M. L.; Ferreyra, N. F.; Luque, G. L.; Rodríguez, M. C.; Miscoria, S. A., "Carbon Nanotubes Paste Electrodes. A New Alternative for the Development of Electrochemical Sensors", *Electroanalysis*, Vol.19, pp.823-831, (2007).
22. Sgobba, V., Guldi, D. M., "Carbon nanotubes—electronic/electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics", *Chemical Society Review*, , Vol.38, pp.165–184, (2009)
23. Geim, A. K., "Graphene: Status and Prospects", *Science*, Vol.324, pp.1530–1534 )2009).
24. Katsnelson, M., "Graphene: carbon in two dimensions", *Mater .Today*, Vol.10, pp.20–27 )2007).
25. Rao, C. N. R.; Biswas, K.; Subrahmanyam, K. S.; Govindaraj, A., "Graphene, the new nanocarbon", *J. Mater. Chem.*, Vol.19, pp.2457–2469 )2009).
26. Wikipedia®, Graphene <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>

27. Heyrovska, R.; Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond Lengths as Sums of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon, (2008).

### معرفی انواع صورت‌های کربن (2)

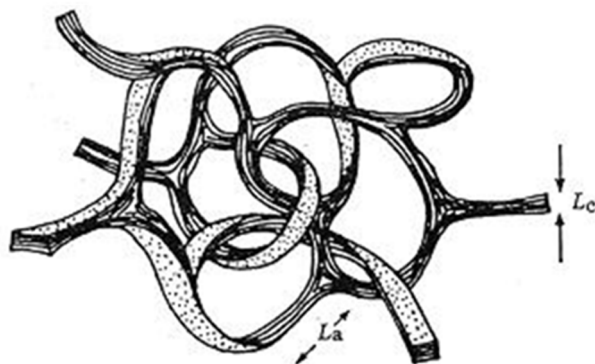
در این معرفی کوتاه، انواع دیگر کربن شامل کربن‌های آمورف، کربن شیشه‌ای، کربن سیاه و کربن‌های متخلخل مورد بررسی قرار گرفته‌اند. همچنین خصوصیات و ویژگی‌های هر یک و روش‌های تهیه آنها به اختصار شرح داده شده است.

#### 1-1- کربن آمورف (Amorphous Carbon)

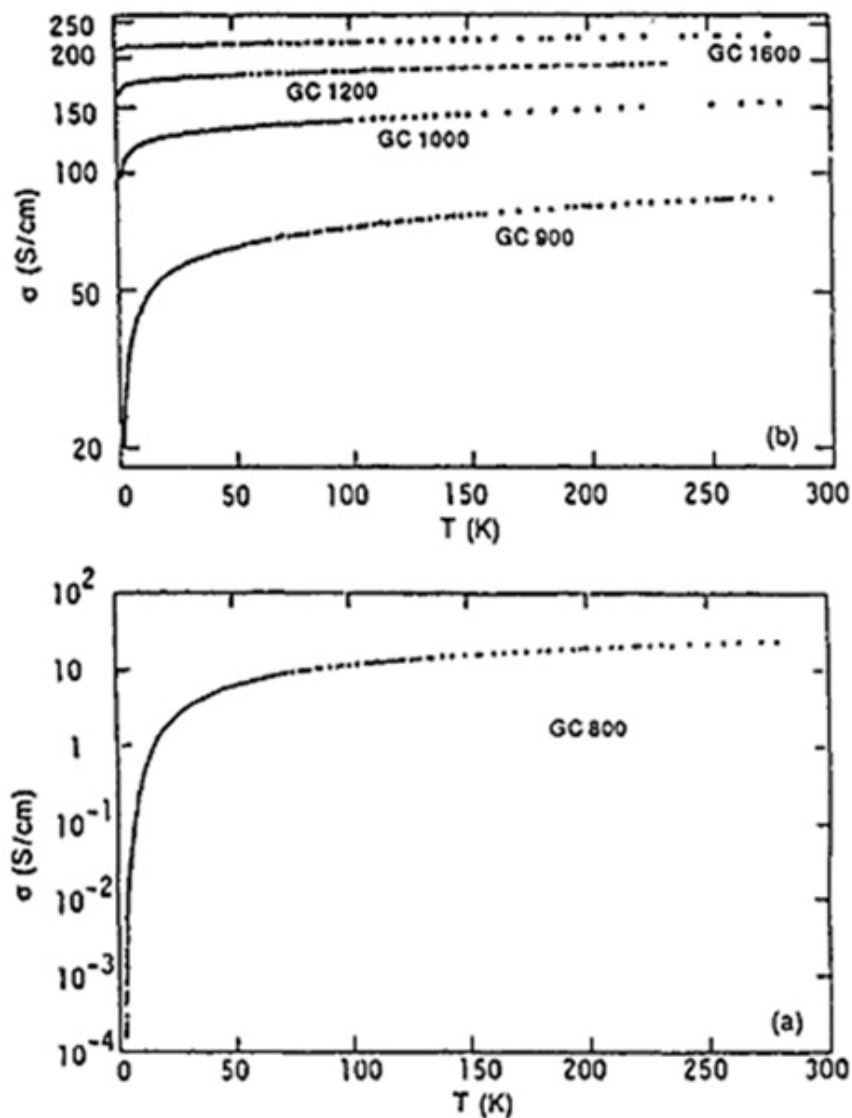
کربن آمورف اشاره به شبکه بسیار نامنظم اتم‌های کربن دارد که به‌طور قابل توجهی دارای پیوندهای  $sp^2$  و 10٪ پیوندهای  $sp^3$  هستند. تقریباً هیچ پیوند  $sp$  در این ساختار وجود ندارد. اگرچه کربن آمورف در محدوده وسیع نظمی ندارد ولی برخی نظم‌ها در محدوده کوچک دیده می‌شود. از آنجا که ماهیت این نظم‌های کوچک به‌طور معین با توجه به روش تهیه تغییر می‌کند، خصوصیات فیلم‌های کربن آمورف وابسته به روش‌های تهیه آنها می‌باشد دو پارامتر پیوند کربنی (نسبت پیوندهای  $sp^2/sp^3$ ) و میزان هیدروژن، برای شناسایی نظم‌ها در محدوده کوچک که ممکن است در مقیاس  $10 \text{ \AA}$  وجود داشته باشد، پارامترهای بسیار مهمی هستند.

#### 1-2- کربن شیشه‌ای (Glassy Carbon)

کربن شیشه‌ای یک نوع کربن دیگر است که به‌طور تجاری با تخریب کنترل‌شده پلیمرهای مشخص در دماهای 900-1000 درجه سانتیگراد تهیه می‌شود. بنابراین نام کربن شیشه‌ای به یک خانواده از مواد کربنی بی‌نظم که شبیه شیشه هستند، گفته می‌شود که به راحتی قابل پرداخت هستند و ظاهری سیاه و براق دارند. به دلیل اینکه این دسته از کربن‌ها در شرایط مختلفی تهیه می‌شوند، خصوصیات متنوع نیز دارند و خصوصیات آنها به نوع پیش‌ماده پلیمری و به‌طور ویژه به شرایط تهیه آنها بستگی دارد. کربن‌های شیشه‌ای ساختار دانه‌ای دارند، نسبتاً سخت هستند، هادی حرارتی هستند، نفوذناپذیرند، با ترکیبات زیستی سازگاری دارند و در دماهای بالا پایدارند. چگالی ظاهری کربن شیشه‌ای صرف‌نظر از دمای اعمال شده، در گستره‌ای بین 1.46-1.50 گرم بر سانتی‌متر مکعب است که نشان‌دهنده حضور یک سری حفرات در زمینه آن است. مطابق با یک مدل ارائه شده، میکروساختار کربن شیشه‌ای از یک سری نوارها یا میکروفیبرهای شبیه گرافیت درهم پیچیده با طول 100 و 300 در برش عرضی تشکیل شده است و مشابه ساختار زنجیره پلیمری است که کربن شیشه‌ای از آن تهیه شده است. به‌خاطر میکروساختار نواری درهم پیچیده (شکل 1) Jenkins و Kawamura استدلال کردند که کربن شیشه‌ای حتی در دماهای بالای 3000 درجه سانتیگراد به‌طور کامل گرافیتی نیست [2]. مطالعات پراش پرتو ایکس (X-ray Diffraction, XRD) نشان می‌دهد که مابین نوارهای گرافیت شکل، اتم‌های کربن در یک ساختار لانه زنبوری از لایه‌های گرافن منظم شده‌اند. مطالعه دقیق و جزئی ساختاری نشان داده است که کربن شیشه‌ای یک شبکه از ساختارهای حفره‌دار به هم چسبیده دارد. شکل 2 وابستگی دمای هدایت الکتریکی کربن شیشه‌ای را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. رفتار کلی در بسیاری از کربن‌های بی‌نظم دیده می‌شود



شکل 1- مدل Jenkins-Kawamura کربن شیشه‌ای.  $L_a$  و  $L_b$  طول‌های ابعاد افقی و عمودی گرافیتی نسبت به محور  $C$  گرافیت

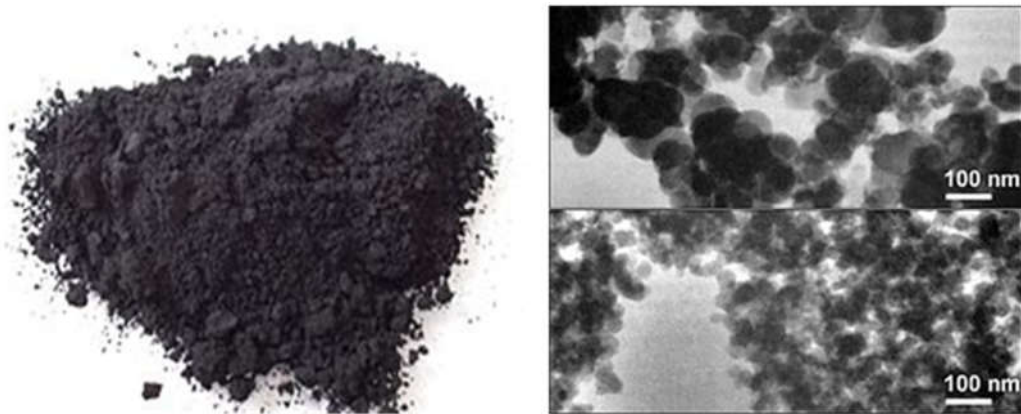


شکل 2- وابستگی دمایی هدایت الکتریکی نمونه‌های کربن شیشه‌ای گرما دیده در دماهای مختلف

### 3-1- کربن سیاه (Carbon black)

کربن سیاه شکل آمورف کربن است که به صورت تجاری از تجزیه حرارتی یا اکسایشی هیدروکربن‌ها حاصل می‌شود. از کربن سیاه در صنعت به عنوان ماده پرکننده (Filler) برای اصلاح خصوصیات الکتریکی و نوری موادی که در آن‌ها پراکنده شده‌اند (ماده زمینه)، به طور وسیعی استفاده می‌شود (شکل 3) انواع مختلفی از کربن‌های سیاه صنعتی، با توجه به فرایند ساخت‌شان نامگذاری می‌شوند. به عنوان مثال کربن‌های سیاه حرارتی (Thermal Black) توسط تخریب حرارتی گاز طبیعی، Channel Blacks توسط احتراق جزئی گاز طبیعی و Acetylene Blacks توسط تخریب گرمازای اتیلن، به دست می‌آیند. انواع دیگر کربن سیاه با روش‌های ویژه‌ای شامل فرساب لیزر گرافیت، پیرولیز استیلن و اتیلن با لیزر  $CO_2$  که توسط مقادیر جزئی  $Fe(CO)_5$  کاتالیز می‌شود و روش آماده‌سازی حرارتی زغال به دست می‌آیند. با این روش‌های سنتز، انواع مختلفی از کربن با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مختلف تولید می‌شوند ساختار میکروبولوری چندین نوع از کربن‌های سیاه (در اندازه‌های  $1000 \text{ \AA}$  و بالاتر) به فرم‌های محصول تازه سنتز شده و هم بعد از اعمال حرارت (بالاتر از  $3000$  درجه سانتیگراد)، توسط تکنیک‌های پراش پرتو X (XRD)،

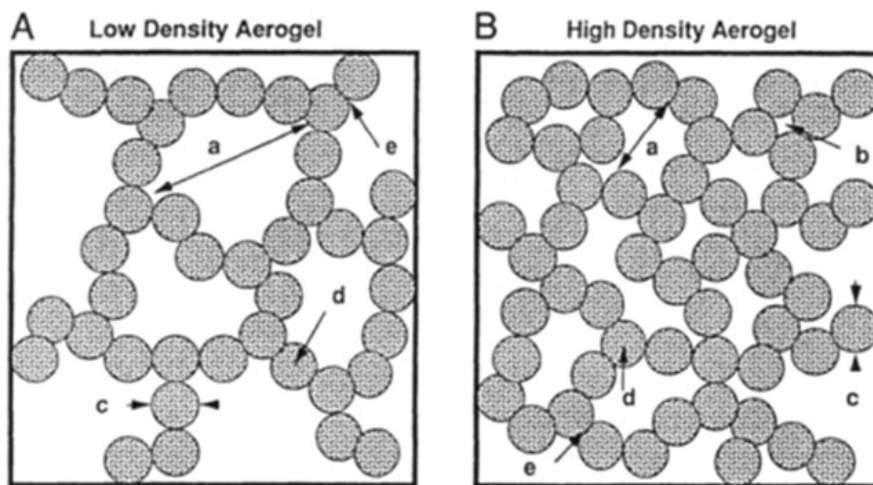
میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرات تفکیک بالا (HRTEM) و پراکندگی رامان، اثبات شده است. مطالعات XRD بر روی کربن‌های سیاه نشان می‌دهد که کربن‌های سیاه سنتز شده، از لایه‌های شبه گرافیت تشکیل شده است که در آن اتم‌های کربن، موقعیت‌های نسبتاً یکسانی با آنچه در گرافیت مشاهده می‌شوند، دارند



شکل 3- عکس و تصویر میکروسکوپ نوری از کربن سیاه

#### 4-1- کربن‌های متخلخل (Porous Carbons)

کربن‌های متخلخل یک دسته از ساختارهای کربن‌ها هستند که تخلخل زیاد دارند. مساحت سطح آنها بالاست و دارای حفراتی با ابعاد نانومتری مشابه با ابعاد فولرن هستند این دسته شامل کربن‌های فعال (Activated Carbon)، گرافیت ورقه ورقه شده (Exfoliated Graphite) و ایروژل‌های کربن (Carbon Aerogels) می‌باشند. نانوحفرات ممکن است به شکل‌های قفسه‌ای یا تونلی باشند. در تهیه کربن متخلخل Isotropic Pitch و فنول به‌عنوان پیش‌ماده استفاده می‌شوند. گرافیت ورقه ورقه شده فرم دیگری از کربن با مساحت سطح بالاست که با حرارت دادن ترکیب بین لایه‌ای (Intercalated Compound) تهیه می‌شود. کربن ایروژل یک فرم نامنظم از کربن پیوند شده  $2sp$  با دانسیته بالکی پایین است و به‌وسیله فرآیند فوق سرماایش (Supercooling) تهیه می‌شود. این مواد مثال‌هایی از مواد با چگالی کم و ساختار خوشه‌مانند هستند که از ذرات کربنی متصل شده به هم با قطر نزدیک به  $12\text{nm}$  تشکیل شده‌اند. بین هر ذره یک نانوساختار مشابه کربن شیشه‌ای شامل یک شبکه از نوارهای گرافیتی با عرض  $2.5\text{nm}$  مشاهده می‌شود (شکل 4). مساحت سطح این ساختار بین  $600$  تا  $800\text{m}^2\text{g}^{-1}$  است.



شکل 4- شماتیک دیگرام میکروساختار ایروژل کربن. هر دایره حاشور خورده نشان‌دهنده یک ذره کربن آمورف است.

میکروساختار نشان داده شده برای فرم‌های (A) دانسیته کم (حدود 0.1 گرم بر سانتیمتر مکعب) و (B) زیاد ( $3\text{g/cm}^3 \sim 6/0$ ) میکروساختار نشان می‌دهد و (a) حالت mesopores که در فاصله مابین زنجیره‌های ذرات وصل شده، پل زده‌اند، و (b) حالت micropores ساندویچ شده بین ذرات، (c) ذرات جدا (قطر حدود 12 نانومتر) و (d) حالت micropores درون ذرات و (e) حالت micropores مابین ذرات همجوار.

### 1-5-1- کربن فعال شده (Activated carbon)

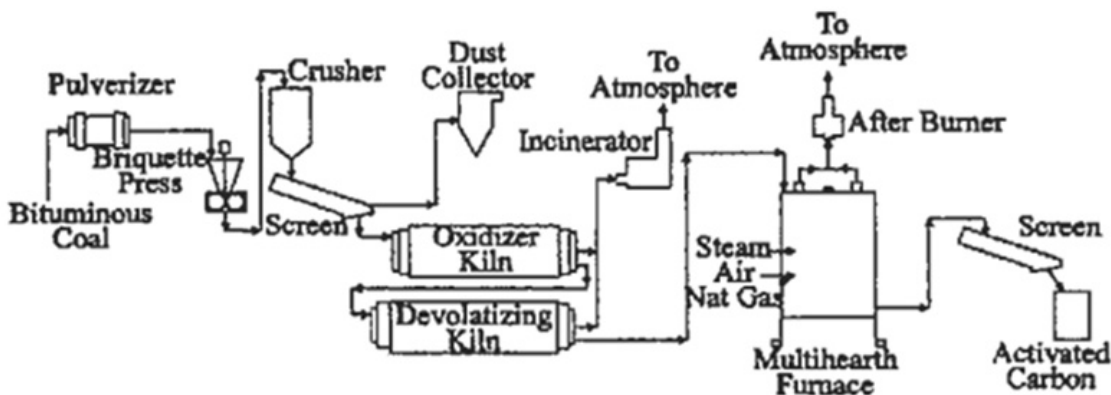
کربن فعال شده به صورت جامد آمورف دارای ساختاری با مساحت سطح داخلی بالا می‌باشد که می‌تواند مولکول‌های مختلف را از فاز مایع یا گاز جذب کند [6]. این ترکیب از تعدادی مواد ناخالص شامل چوب، پوست نارگیل، و زغال سنگ تولید می‌شود. فرایندهای ویژه‌ای برای تهیه کربن‌های فعال به فرم‌های پودری، گرانول و کروی تاکنون گسترش یافته است.

#### 1-5-1-1 روش‌های تهیه

تولید کربن فعال بر پایه ماده اولیه و کاربرد مد نظر، به دو دسته طبقه‌بندی می‌شود: فعال‌سازی حرارتی و فعال‌سازی شیمیایی. به‌طور کلی، فعال‌سازی حرارتی شامل حرارت دادن و تبدیل کردن کربن به گاز در دماهای بالا می‌باشد، در حالی که فعال‌سازی شیمیایی به وسیله آب‌گیری شیمیایی از ماده خام اولیه در دماهای بسیار پایین‌تر صورت می‌گیرد.

#### 1-5-1-1-1 فرایند فعال‌سازی حرارتی

فعال‌سازی حرارتی در دو مرحله صورت می‌گیرد: تخریب حرارتی یا زغالی کردن (carbonization) پیش‌ماده و تبدیل به گاز کردن یا فعال‌سازی ماده زغالی شده. در مرحله زغالی شدن، هیدروژن و اکسیژن از پیش‌ماده خارج می‌شوند تا ساختار متخلخل اولیه کربنی تشکیل شود. در طول فعال‌سازی، برای افزایش حجم خلل و فرج و مساحت سطح ذره از طریق حذف محصولات فرار و تخلیه کربن (Carbon burn-off)، اتمسفر اکسیدکننده‌ای مانند بخار آب استفاده می‌شود. فعال‌سازی حرارتی اغلب در کوره‌هایی با دماهای بالا تر از 1000 درجه سانتیگراد انجام می‌شود. یک فرایند فعال‌سازی حرارتی برای تولید کربن فعال شده از زغال در شکل 5 نشان داده شده است.

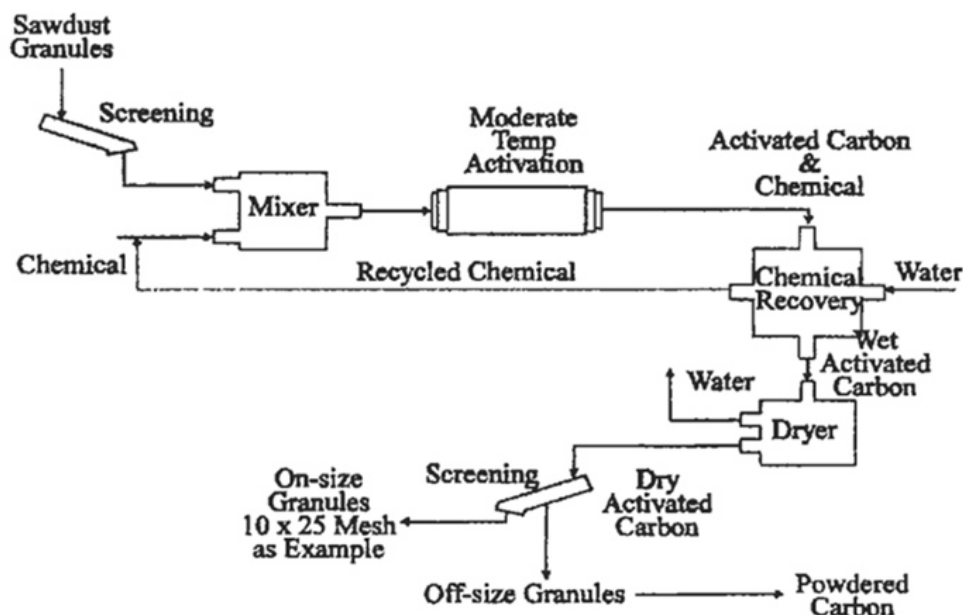


شکل 5- فرایند فعال‌سازی حرارتی برای تولید کربن فعال شده

#### 1-5-1-2 فرایند فعال‌سازی شیمیایی

در فرایند فعال‌سازی شیمیایی، ابتدا پیش‌ماده با یک عامل فعال شیمیایی که اغلب فسفریک اسید است، آماده‌سازی می‌شود و سپس تا دمای 450-700 درجه سانتیگراد حرارت داده می‌شود. سپس زغال حاصل با آب شسته می‌شود تا اسید از کربن خارج شود و خشک می‌شود. شکل 6 نمودار شماتیک فرایند فعال‌سازی شیمیایی چوب را نشان می‌دهد.





شکل 6- فرایند فعال سازی شیمیایی برای تولید کربن فعال شده

#### 6-1- کربن مایع (Liquid carbon)

کربن مایع به فاز مایع از کربن اشاره دارد که نتیجه ذوب کربن خالص در فاز جامد (گرافیت، الماس، ...) است [1]. کربن مایع در فشار اتمسفر تنها در دماهای بسیار بالا پایدار است (نقطه ذوب گرافیت 4450 درجه کلوین). از آنجا که کربن دارای بالاترین نقطه ذوب نسبت به هر جامد فلزی دیگری است، برای جلوگیری از آلوده شدن مذاب، جنس بوته استفاده شده برای تهیه کربن مذاب نیز باید از کربن باشد. کربن مایع به طور آزمایشگاهی با روش ذوب گرافیت توسط لیزر تهیه شده است. نکته جالب این است که با وجود تفاوت دماهای ذوب الماس و گرافیت، اعتقاد بر این است که کربن مایع یکسانی از این دو ماده تولید می شود. در فیلم زیر در رابطه با نوع ساختار کربنی تولید شده با توجه به نوع پیش ماده استفاده شده توضیحاتی ارائه شده است.

منابع و مراجع

1. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. P., EKLUND, C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Elsevier Science, (1996).
2. Zabel, H., Solin, S. A. (eds.), Graphite Intercalation Compounds I: Structure and Dynamics, Springer Series in Materials Science, vol.14. Springer-Verlag, Berlin, (1990).
3. Pumera, M.; Ambrosi, A.; Bonanni, A.; Chng, E. L. K.; Poh, H. L., "Graphene for Electrochemical Sensing and Bio Sensing", Trends in Analytical Chemistry, Vol.29, pp.954-965, (2010).
4. Pekala, R. W., Alviso, C. T., Renschler, C. L., Pouch, J. J., Cox, D. M. (eds.), Novel Forms of Carbon, vol.270, pp.3-14. Materials Research Society, Pittsburgh, PA, (1992).
5. Fung, A.W.P., Wang, Z. H., Lu, K., Dresselhaus, M. S., Pekala, R. W. Journal of Material Research, Vol.8, pp.1875-1885, (1993).
6. Burchell, T. D., Carbon Materials for Advanced Technologies, Elsevier Science (1999).

#### انواع مواد توده ای نانوساختار

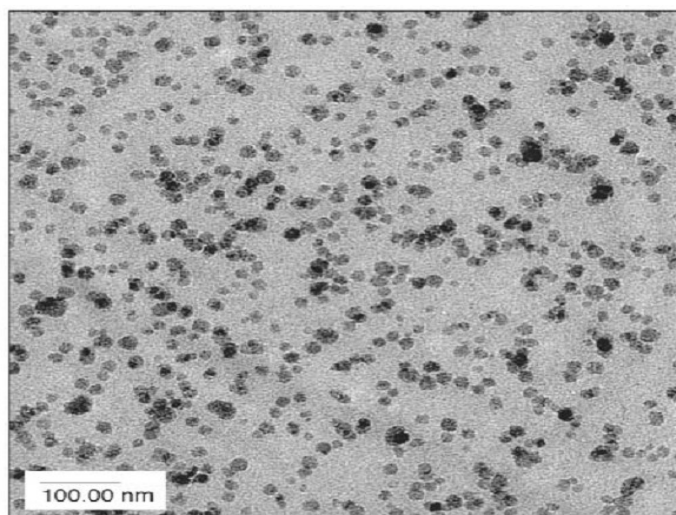
در مقاله قبلی نانوساختارهای صفر، یک و دو بعدی معرفی شد در این مقاله نانوساختارهای توده ای (بالک) یا با نام دیگر نانوساختارهای سه بعدی معرفی می شود. این نانوساختارها شامل مواد نانوکریستالین، مواد مزومتخلخل و نانوکامپوزیت ها،



آرایه‌های روی سطح و نانوساختارهای منظم کریستالی هستند. هدف این مقاله معرفی اجمالی و دسته‌بندی شده مرتب انواع نانوساختارهای توده‌ای است. بحث‌های مفصل درباره سنتز، خواص و کاربردهای هر کدام در مقالات مربوطه خواهد آمد. در مقاله قبلی سه نوع نانوساختارهای صفر، یک و دو بعدی مشخص شدند. اما غیر از آن‌ها موارد دیگری نیز وجود دارند که گرچه ماده بالک (منظور از بالک ماده توده‌ای یعنی ابعاد میکرون و بزرگ تر می باشد) و حتی قابل دیدن است ولی ساختارش به نوعی با نانو مرتبط است و این تفاوت آن با مواد بالک غیر نانویی است ما این موارد جدید را مواد نانوساختار بالک، مواد سه بعدی نانوساختار می نامیم. به طور مثال در مواد مزومتخلخل ابعاد ماده غالباً خیلی بزرگ تر از نانوست ولی دارای تخلخل های در محدوده نانو است. ذکر این نکته لازم است که حتی بعضی محققان نظرشان بر اینست که فقط برای مواد سه بعدی نانوساختار نام "نانوساختار" استفاده شود و برای مواد 0 و 1 و 2 بعدی فقط کلمه نانومواد استفاده شود چون در این موارد اخیر خیلی ساختار معنی ندارد و خود ماده ابعادش نانومتری است ولی به هر حال کلمه نانوساختار به طور گسترده برای همه نوع نانومواد استفاده می شود و ما نیز در این مقالات کلمه نانوساختار را برای همه ابعادی ها استفاده کرده ایم.

## 2- نانوکامپوزیت ها

نانومواد ابعادی (0 و 1 و 2) در هنگام کاربرد از چند حالت خارج نیستند یا درون محیطی (مایع یا جامد) پراکنده شده اند و یا بر روی سطحی قرار گرفته اند و یا با نانوماده دیگری ترکیب شده اند. در حالتی که در محیط مایع پراکنده شده باشند به مجموعه نانومواد و مایع کلویید گفته می شود. کلوییدها به طور گسترده برای سنتز نانومواد استفاده می شود و بیشترین استفاده مستقیم را در پزشکی دارند و استفاده مستقیم آن در مهندسی کمتر است. کلوییدها در حالات خاصی می توانند یک ساختار سه بعدی منظم ایجاد کنند ولی اهمیت آن در مقایسه با دیگر نانو ساختارهای سه بعدی به مراتب کمتر است بنابراین در اینجا پوشش داده نمی شود. کریستال های مایع و بعضی مایسل ها نیز گروه دیگری از سه بعدی ها در مایع هستند که در صفحات نمایشگر LCD کاربرد دارند. به طور کلی تنوع و اهمیت ساختارهای سه بعدی در مایعات کمتر از جامدات است. در حالتی که نانومواد ابعادی در یک جامد پراکنده شده باشند نانوکامپوزیت ها را می سازند که یکی از نانوساختارهای پر اهمیت بوده و حتی امروزه کاربردهای صنعتی فراوانی دارد. محیط پراکندگی می تواند پلیمر، سرامیک یا فلزات باشند و جنس نانومواد نیز می تواند هر کدام از این موارد باشد. شکل 1 یک نمونه نانوکامپوزیت را نشان می دهد.



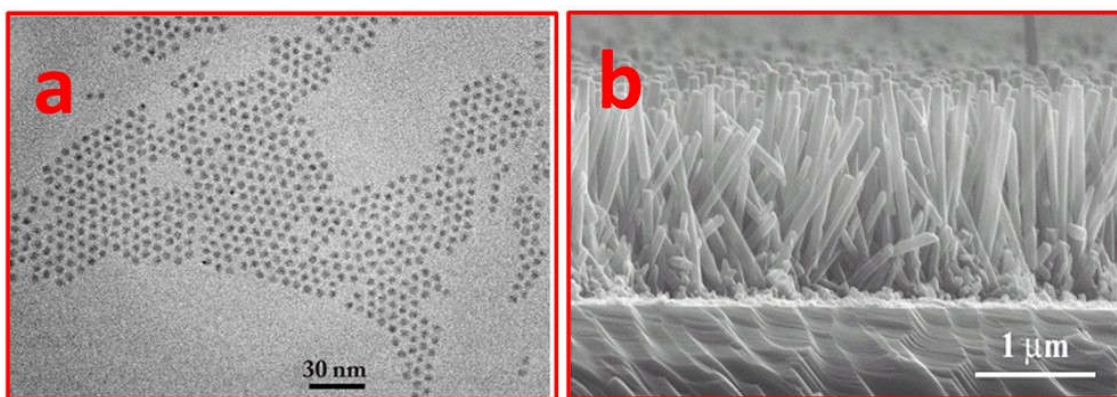
**Figure 2.37** TEM micrographs showing Hanse Chemie's homogeneous dispersion of nanosilica in polymer. (Courtesy of Hanse Chemie.)

شکل 1- تصویر میکروسکوپ الکترونی یک نانوکامپوزیت ساخته شده از نانوذرات پراکنده شده در یک زمینه

نانوکامپوزیت های با زمینه پلیمری پیشتازترین نانوکامپوزیت ها در زمینه کاربردها و صنعت است. نانوکامپوزیت ها در واقع خواص ماده زمینه را بهینه می کنند. این خواص می تواند الکتریکی، مغناطیسی، مکانیکی، پزشکی و ... باشد. البته کاربردهای مکانیکی و خواص شیمی-فیزیکی مثل نفوذپذیری و ... در نانوکامپوزیت ها اهمیت بیشتری دارد و اهمیت دیگر خواص در درجه بعدی قرار می گیرد. اهمیت نانوکامپوزیت ها به حدی است که بیان مطالب مربوط به آن در این مقاله امکان پذیر نیست و برای اطلاعات بیشتر به مقالات مربوطه مراجعه شود.

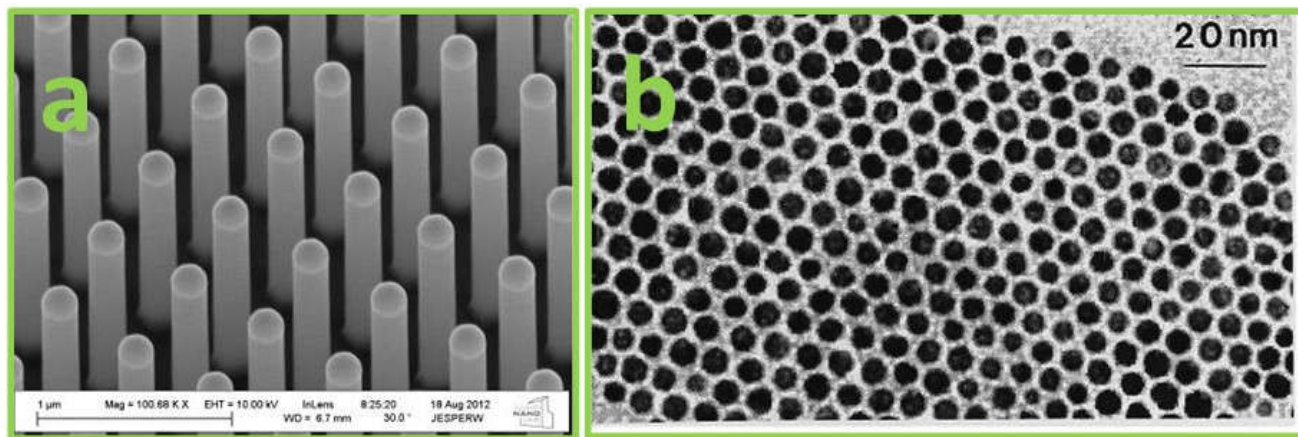
### 3- نانساختارها بر روی سطح

نانوساختارها در حالتی دیگر می توانند روی سطحی قرار بگیرند. این نانساختارها تقریباً نام خاصی ندارند. شکل 2 قرارگیری نانساختارهای صفر و یک بعدی را بر روی سطح نشان می دهد. نانساختارهای دو بعدی غالباً فقط به شکل لایه نازک (گفته شده در مقاله قبلی) بر روی سطح قرار می گیرند و تا جایی که نگارنده می داند نانوصفحات و نانورق ها به شکل دیگری بر روی سطح قرار نمی گیرند.



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

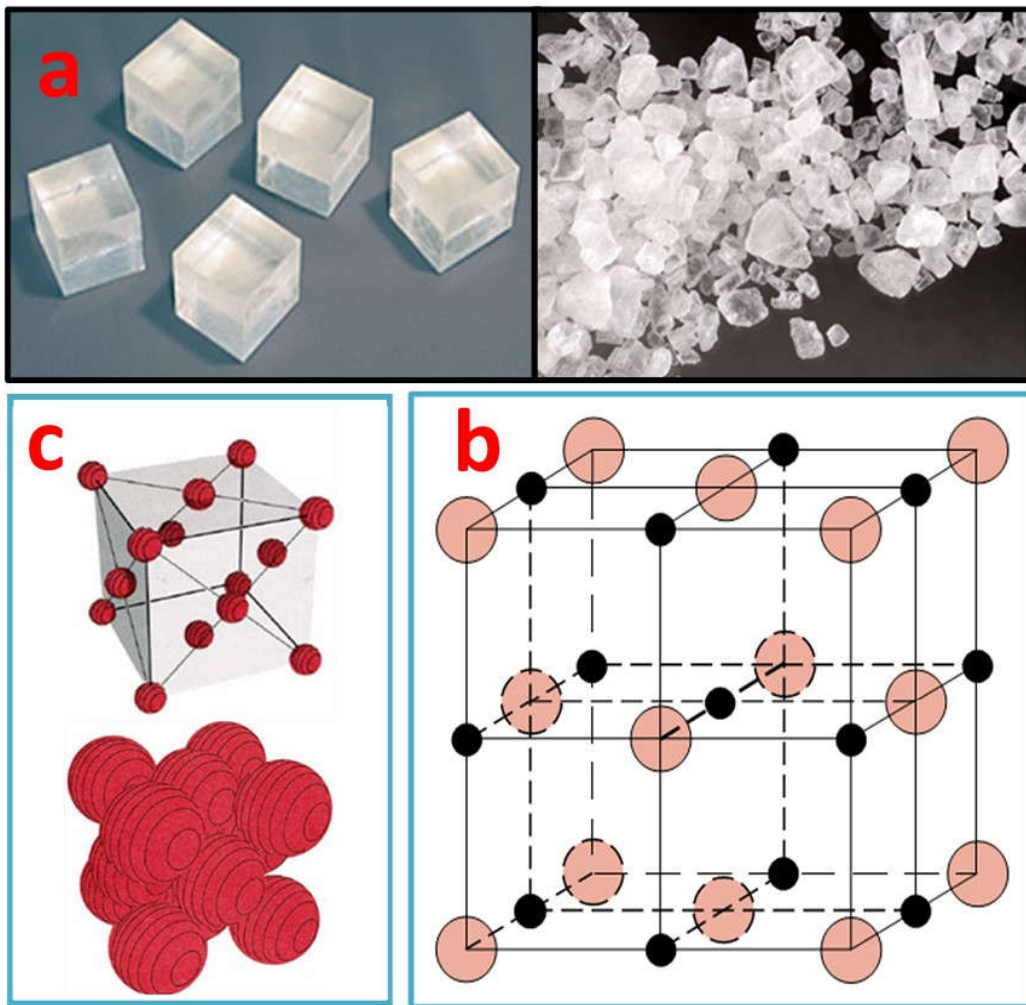
اگر نانساختارهایی که بر روی سطح قرار می گیرند منظم باشند آرایه ها (Arrays) را می سازند. آرایه ها را می توان به نوعی یک گروه دیگری از سه بعدی ها دانست در حالی که حالت بی نظم موجود در شکل قبلی هیچ نامی ندارد و در دسته بندی سه بعدی نمی گنجد. در شکل 3 دو نمونه از آرایه ها یکی برای نانوذرات و دیگری نانوسیم ها آورده شده است. مطالب مفصل تری درباره آرایه ها مانند ابر شبکه ها، ارتباط با خود آرایه در مقالات دیگر آورده می شود



شکل 3- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از آرایه ها، a برای نانوسیم های منظم، b برای نانوذرات منظم

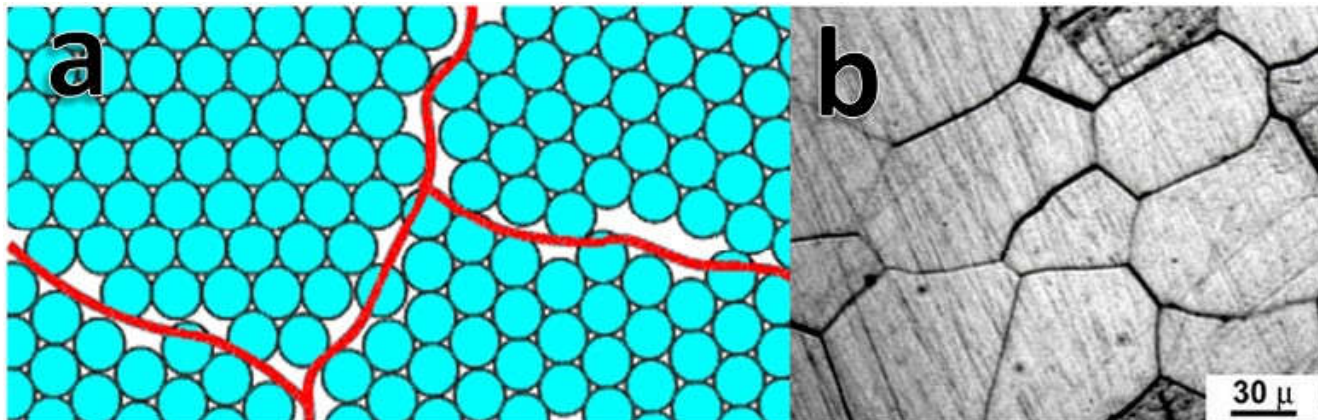
#### 4- مواد نانوکریستالین

گروه دیگری از نانومواد سه بعدی مواد نانوکریستالین یا مواد نانودانه ای است. در این مواد ابعاد دانه ها در محدوده نانومتری است. منظور از دانه چیست؟ در این باره در مقاله کریستالوگرافی در بخش حالت جامد توضیحاتی ارائه شده است اما بدلیل اینکه برای همه افراد قابل درک باشد توضیح مختصری داده می شود. می دانیم تمامی مواد از اتم ها و یون ها تشکیل شده اند و همه مواد (غیر از مواد آمورف) نظم اتمی (نظم کریستالی) مشخصی دارند مثال ساده اش نمک طعام با فرمول  $\text{NaCl}$  است که وقتی مشاهده می شود شکل بلوری آن (همانند شکل 4 قسمت a) مشخص است، البته ممکن است بلورها ریز باشند 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 می دهد و شکل های b و c به ترتیب ساختار یونی نمک و ساختار اتمی یک فلز مثل طلا، نقره و مس را نمایش می دهد.



شکل 4- a: نمایش بلورهای  $\text{NaCl}$ ، b: نمایش ساختار اتمی  $\text{NaCl}$ ، 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 مثلا فلزات دیده نمی شود. دلیل این اتفاق تغییر جهت نظم میکروسکوپی (نظم اتمی یا یونی) در طول یک قطعه ماده است. به این ترتیب که نظم میکروسکوپی در حوزه هایی به نام دانه (Grain) یا کریستالیت وجود دارد ولی وقتی از یک دانه به دانه مجاور می رویم جهت نظم تغییر می کند. توجه شود که نوع نظم در هنگام تغییر دانه ها عوض نمی شود فقط جهتش تغییر می کند. شکل 5 در این رابطه آورده شده است تا مطلب به خوبی روشن شود.



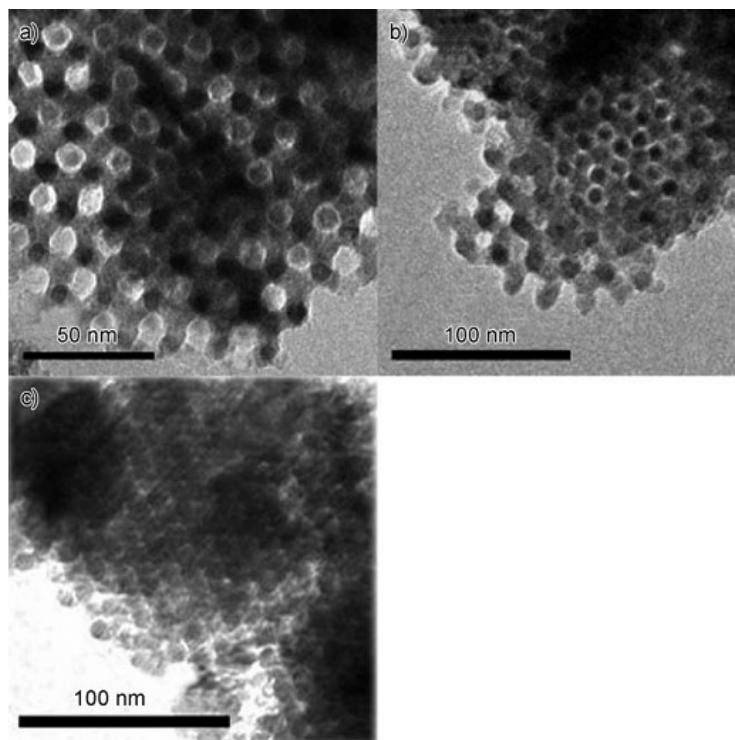


شکل 5- نمایش دانه بندی در مواد a: نمایش شماتیک نظم در اتم ها، b: نمایش تصویر میکروسکوپی از دانه ها اصطلاحاً به موادی که فقط از یک دانه تشکیل شده باشند تک کریستال گویند. مواد تک کریستال اهمیت بیشتری در الکترونیک و اپتیک و مباحث تحقیقاتی علم مواد و شیمی-فیزیک دارند و کمتر در کاربردهایی که خواص مکانیکی و مانند آن مطرح است کاربرد دارند. مثال خیلی کاربردی الکترونیک و اپتیک، سیلیکون (سیلیسیوم) تک کریستال است که برای ادوات الکترونیکی و سلول های خورشیدی کاربرد دارد. اگر مواد دارای دانه باشند به آن ها مواد پلی کریستالین گویند. اگر در مواد پلی کریستال ابعاد دانه ها در محدوده نانومتری قرار داشته باشد به آن ها مواد نانوکریستالین گفته می شود. مواد نانوکریستال در شکل بالک آن بیشتر بدلیل خواص مکانیکی و تا حدودی شیمی فیزیکی و ساخت قطعه کاربرد دارند. دانه بندی نه تنها در مواد با ابعاد بزرگ (بالک)، بلکه در نانومواد ابعادی (صفر، یک و دو بعدی) هم وجود دارد. مثلاً در صفر بعدی ها هر نانوذره خود از تعدادی دانه تشکیل شده باشد. درباره علت و چگونگی تشکیل دانه ها، مشابهت ها، ارتباطات و تفاوت های ابعاد دانه و ابعاد ذره در سنتز و آنالیز XRD، تعریف و اهمیت مرز دانه ها و ... مطالب مهمی در مقالات مواد نانوکریستالین و ... آورده می شود.

سنتز نانومواد ابعادی تک دانه (تک کریستال) اگر چه از سنتز تک کریستال مواد توده ای بدلیل ابعاد کوچک تر راحت تر است ولی باز هم از سنتز نانومواد ابعادی پلی کریستال سخت تر است. به عنوان یک اصل برای استفاده از صفر بعدی ها، یک بعدی ها و دو بعدی هایی (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 باره وجود دارد. برای لایه های نازک (یک نوع دیگر از دو بعدی ها) نیز همان مطالب بین شده در بالا صدق می کند 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 الکتریک ها و خیلی خواص مکانیکی و ... لازم است که لایه نازک نانوکریستالین باشد. لایه های 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 آن هایی هستند که خود ماده توده ای است ولی دارای تخلخل هایی در محدوده نانومتری است. مواد متخلخل تنوع ساختاری فراوان و اهمیت و کاربرد گسترده ای دارند. اندازه حفرات در مواد متخلخل بسیار مهم است بر اساس تعریف آیوپاک به موادی که ابعاد تخلخل ها بین 2 تا 50 نانومتر باشد مواد مزومتخلخل (Mesoporous) گفته می شود. شکل 6 تصویر میکروسکوپی یک ماده متخلخل را نشان می دهد. اگر تخلخل ها زیر 2 نانومتر باشد ماده میکرومتخلخل و اگر بزرگ تر از 50 نانومتر باشد ماده را ماکرومتخلخل می نامند. با توجه به این تعریف مواد نانومتخلخل بیشتر به مزومتخلخل ها نزدیک هستند ولی تا حدودی دو نوع دیگر را هم شامل می شوند. در این بخش یک مختصری به شکل آموزشی درباره مواد متخلخل وجود دارد و مباحث کامل تر در این باره در مجموعه مقالات نانوساختارهای متخلخل در سایت آموزش وجود دارد.

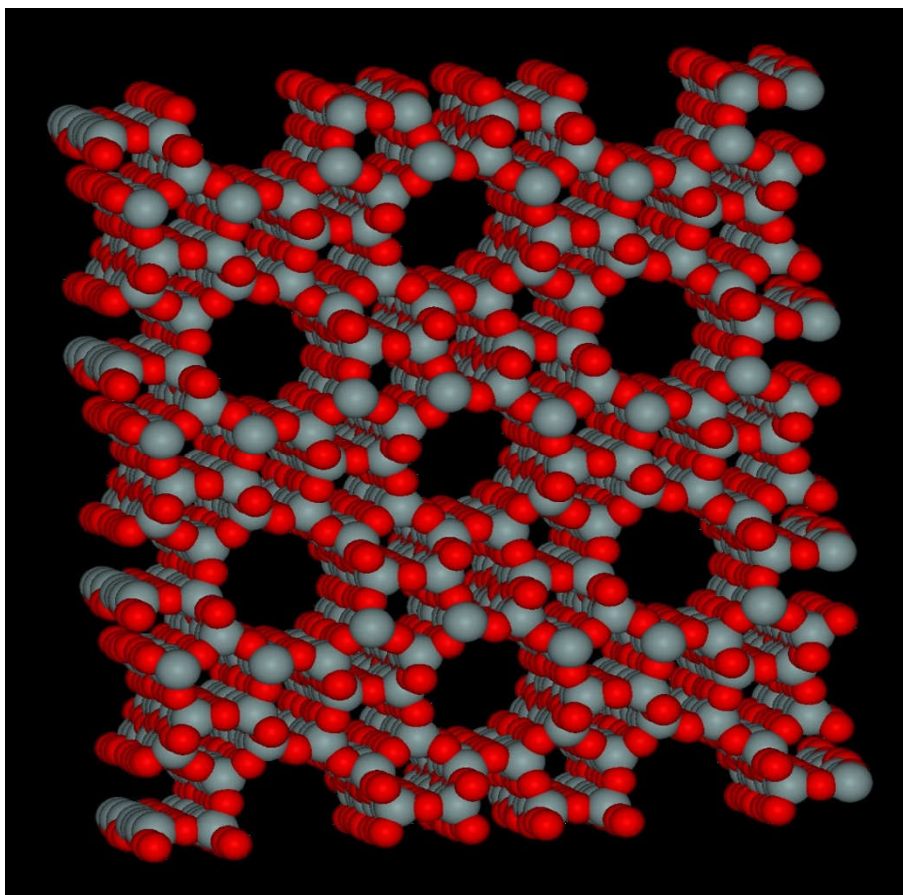


**Figure 26.** TEM images of (a) as-prepared mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (b) mesoporous LT-  $\text{LiCoO}_2$ , and (c) mesoporous LT- $\text{LiCoO}_2$  after 200 cycles.

شکل 6- تصویر میکروسکوپ الکترونی از یک ماده مزومتخلخل

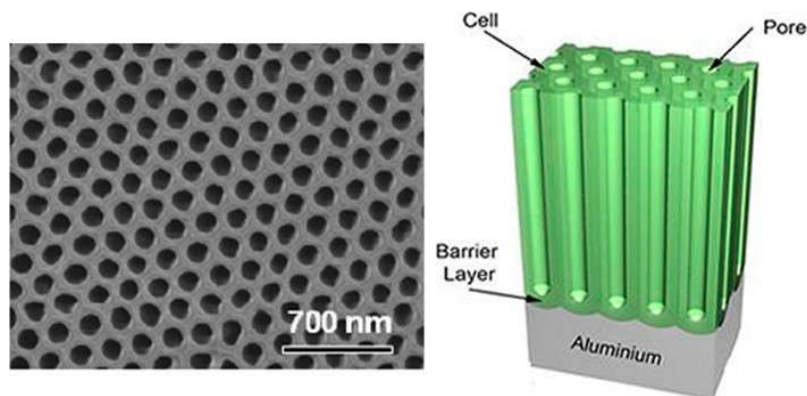
انواع گوناگونی از مواد متخلخل با ترکیبات و ساختارهای مختلف وجود دارند بعضی از معروف ترین آن ها عبارتند از: زئولیت ها، کربن فعال، چهارچوب های الی-فلزی، آئروژل ها، مواد نانوحفره ای اکسید آلومینیوم. کاربردهای گوناگونی نیز برای مواد متخلخل وجود دارد به صورت فهرست وار این کاربردها عبارتند از: کاهش مقدار ماده و سبک شدن آن، عایق حرارتی و صوتی، نقش کاتالیستی و پایه کاتالیست، مبادله گر یونی، به عنوان ماده جاذب، جداسازی و نقش فیلتر در تصفیه آب و مانند آن، به عنوان ذخیره ساز و حامل برای مواد دارویی و کودها و گاز هیدروژن از جمله مهم ترین کاربردهای آن هاست.

زئولیت ها دسته مهمی از مهم ترین مواد متخلخل با ترکیب آلومینوسیلیکاته (ترکیب اکسید سیلیسیوم-آلمینیوم) هستند که در طبیعت نیز انواع مختلفی از آن بفور یافت می شوند این مواد در دسته میکرومتخلخل ها قرار می گیرند ولی تحقیقات فراوانی برای ساخت مواد مزومتخلخل از آن ها نیز وجود دارد. تخلخل در این مواد همان گونه که در شکل 7 دیده می شود بدلیل ساختار اتمی (ساختار کریستالوگرافی) است. دسته دیگری از مواد میکرومتخلخل چهارچوب های الی-فلزی است که به نسبت زئولیت ها جدیدترند. در این مواد می توان سایز تخلخل را بهتر از زئولیت ها تنظیم کرد. البته هر کدام از این دو کاربردهای خاص خود را دارند. هر دو گرچه در گروه میکرومتخلخل ها هستند ولی در حوزه فناوری نانو قرار می گیرند.



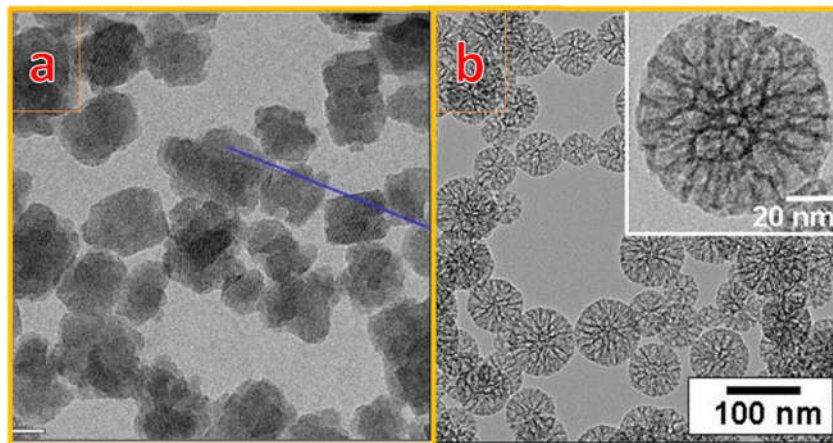
شکل 7- نمایش ساختار اتمی زئولیت ها وجود حفراتی که تخلخل را می سازند کاملا مشخص است.

یکی از مزو متخلخل های معروف سیلیکاهای متخلخل با نام MCM است. در این مواد تخلخل ها منظم هستند و توسط سورفکتانت ها ایجاد می شود. آئروژل ها نوع دیگری از مواد متخلخل هستند که توسط خشک کردن ژل در روش سل ژل در شرایط فوق بحرانی بدست می آیند (به مقاله به مقاله سل ژل مراجعه شود) آئروژل ها بسیار سبک و عایق صوتی و حرارتی بسیار عالی هستند بنابراین اهمیت زیادی دارند. آلومینیوم آندایز شده که با نام های AAO و AAM شناخته می شود نیز زیر یکی دیگر از مواد متخلخل است. این ماده از آندایز آلومینیوم تهیه شده و بیشتر به عنوان یک قالب برای ساخت نانو ساختارهای یک بعدی (نانوسیم ها و نانولوله ها) استفاده می شود. شکل 8 یک نمونه AAO را نشان می دهد.



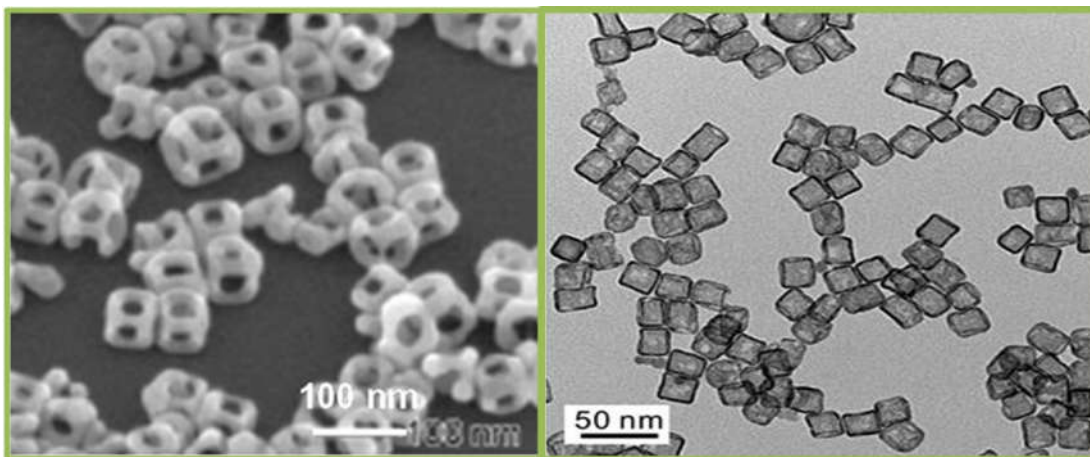
شکل 8- نمایش شماتیک از مقطع و تصویر میکروسکوپ الکترونی از بالا از AAO

کاربردهای مواد نانومتخلخل به نوع تخلخل ها هندسه آن ها و ترکیب ماده بستگی دارد. مواد مزومتخلخل بدلیل سطح ویژه بالا (مقدار سطح به ازای جرم) برای کاربردهایی که به سطح مرتبط هستند اهمیت فراوانی دارند. مثلا بدلیل سطح فراوانشان جاذب های خوبی برای رطوبت و گازهای سمی و ... هستند یا چون اثر کاتالیست به سطح ارتباط دارد مواد متخلخل بدلیل سطح فراوان به عنوان کاتالیست یا پایه کاتالیست استفاده می شوند. یکی دیگر از کاربردها نانومتخلخل ها مربوط به ذخیره سازی مواد و یا نقش حمل کننده آن ها بدلیل حفره هاست. مثلا زئولیت ها مواد شیمیایی مرتبط با کود را در حفرات خود ذخیره می کنند و بتدریج و متناظر با نیاز گیاه آزاد می کنند 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 اینست 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 می رسانند و از این طریق دارو از تاثیرات محیط بدن در امان می ماند. یا بدلیل وجود حفرات و سطح ویژه بالا در چهارچوب های آلی-فلزی می توان هیدروژن را که سوخت آینده است ذخیره کرد. بعضی کاربردها به سایز حفرات و نقش آن ها در جداسازی ارتباط دارد. در این حالت می توان برای مواد نانومتخلخل نقشی مشابه غربال یا الک را قائل شد. بسته به سایز تخلخل ها در مراحل مختلف فیلتراسیون آب و استفاده شوند یا در جداسازی گازها و دیگر مواد از مواد متخلخل استفاده کرد. یا در کاتالیست ها نیاز است که انتخاب پذیری وجود داشته باشد و در این مورد سایز حفرات به بعضی مولکول ها اجازه عبور و انجام واکنش کاتالیستی را فراهم می کند در حالی که بعضی را از حفرات عبور نمی دهد. تخلخل ها به دو دسته باز و بسته تقسیم بندی می شوند. تخلخل های باز به سطح ماده راه دارند در حالی که در تخلخل های بسته چنین نیست. تخلخل های بسته کاربردهای کمتری دارند و گرچه خیلی کاربردهای قبلی را ندارند ولی مثلا می توانند موجب سبکی ماده و کاهش وزن آن شوند یا در تغییر انتقال هدایت و صوت و نور نقش داشته باشند. آئروژل ها موادی هستند که بدلیل این کاربردها همچون سبکی، عایق حرارتی و صوتی و ... مورد استفاده قرار می گیرند. تا بحال فرضمان بود که مواد متخلخل بالک بوده ولی دارای تخلخل های نانومتری (نانومتری یعنی 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 مثلا در شکل 9 نانومواد زئولیتی و سیلیکای متخلخل نمایش داده شده که علاوه بر تخلخل نانومتری، ابعادشان نیز نانومتری است. حسن این حالت اینست که سطح افزایش و مسافت نفوذ کمتر می شود.

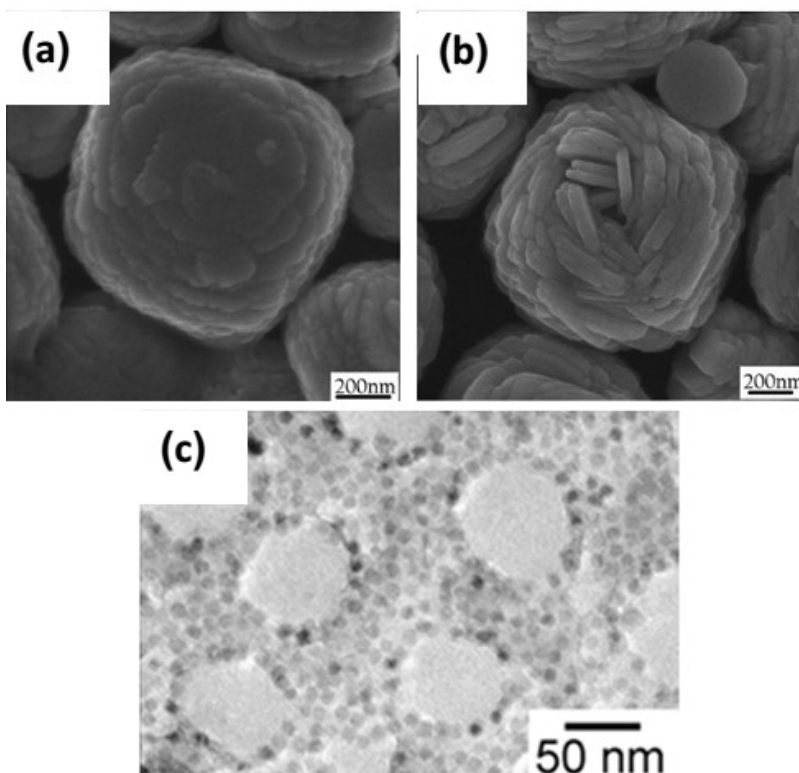


شکل 9- نمایش مواد متخلخل نانومتری، a: نانوذراتی از زئولیت ها ، b: نانوذراتی از سیلیکای متخلخل  
حالت دیگر وقتی است که که نانومواد ابعادی معمولی را بدلیل اهداف خاصی متخلخل می سازیم شکل 10 دو نمونه از این نوع را نشان می دهد. در شکل سمت چپ نانوساختار صفر بعدی توخالی است و در دیگری نانوساختار صفر بعدی متخلخل است.





شکل 10- نمایش نانوساختارهای توخالی و متخلخل از مواد ابعادی معمول  
 حالت دیگر اینست که اجتماع نانومواد ابعادی به شکل یک ماده متخلخل باشند در این حالت تنوع فراوان تری وجود دارد. شکل  
 11 سه نوع از این ها را نشان می دهد.

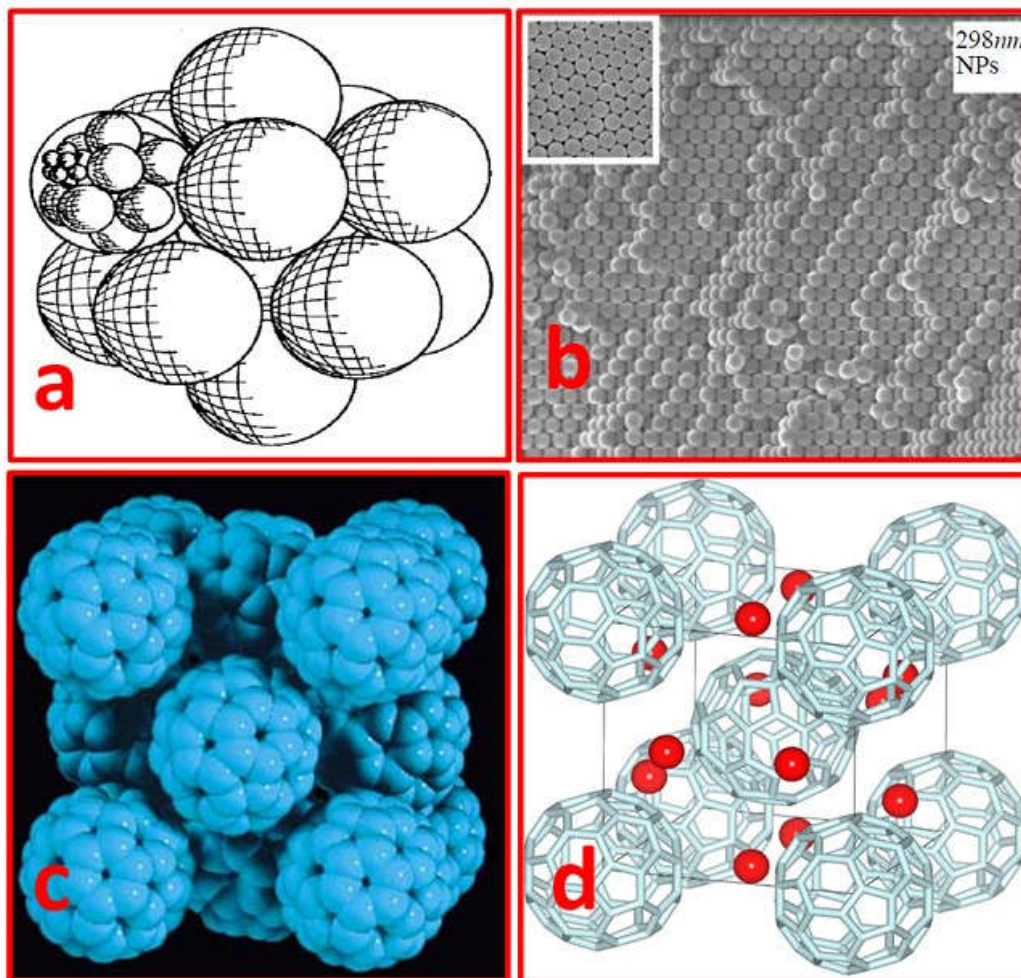


شکل 11- نمایش ساختارهای متخلخل ساخته شده از نانومواد ابعادی، a: مزوکریستال ساخته شده از نانوصفحات، b: مزوکریستال ساخته شده از نانوذرات

### 6- نانو ساختارهای منظم کریستالی

یک حالت دیگر از نانوساختارهای بالک، حالتی است که این نانوساختارها با اجزای سازنده ای از نانومواد ابعادی (خصوصاً صفر بعدی ها) به شکل منظم تشکیل می شوند. در این حالت منظم ساختار مشابه یکی از شبکه های کریستالی (مطرح شده در مقاله کریستالوگرافی) است. شکل 12 برای مشخص کردن این مطلب آورده شده است. شکل a، یک شماتیک از این نوع ساختارها را نشان می دهد شکل b اجتماع منظم نانوذرات به فرم ساختار کریستالی FCC را نشان می دهد به این نوع ساختارها کریستال های

کلوییدی می گویند و در فوتونیک ( نور) کاربرد زیادی دارند. در C و d دو نوع ساختار کریستالی تشکیل شده از فولرین نشان داده شده است. مشاهده می شود که در C فولرین ها یک ساختار FCC و در d یک ساختار BCC همراه با اتم سزیم ساخته اند. 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، c: ساختار کریستالی از فولرین به شکل FCC، d: نمایش ساختار  $C_{60}Cs$  ساخته شده از یون سزیم و مولکول  $C_{60}$  به شکل یک ساختار کریستالی

### جمع بندی و نتیجه گیری

در این مقاله به صورت کلی مواد نانوساختار معروف مثل مواد نانوکریستالین، مواد نانومتخلخل، نانوکامپوزیت ها، معرفی شد همچنین نانوساختارهای دیگری همچون آرایه های زوی سطح و ساختارهای منظم کریستالی نیز بیان شد. مشخص شد که خیلی از این موارد می توانند با هم و با نانومواد ابعادی ترکیب شوند و نانوساختارهای پیچیده تر را متناظر با کاربرد مورد نظر ایجاد کنند. یا اینکه یک نانوساختار توده ای یا ابعادی به طور هم زمان 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

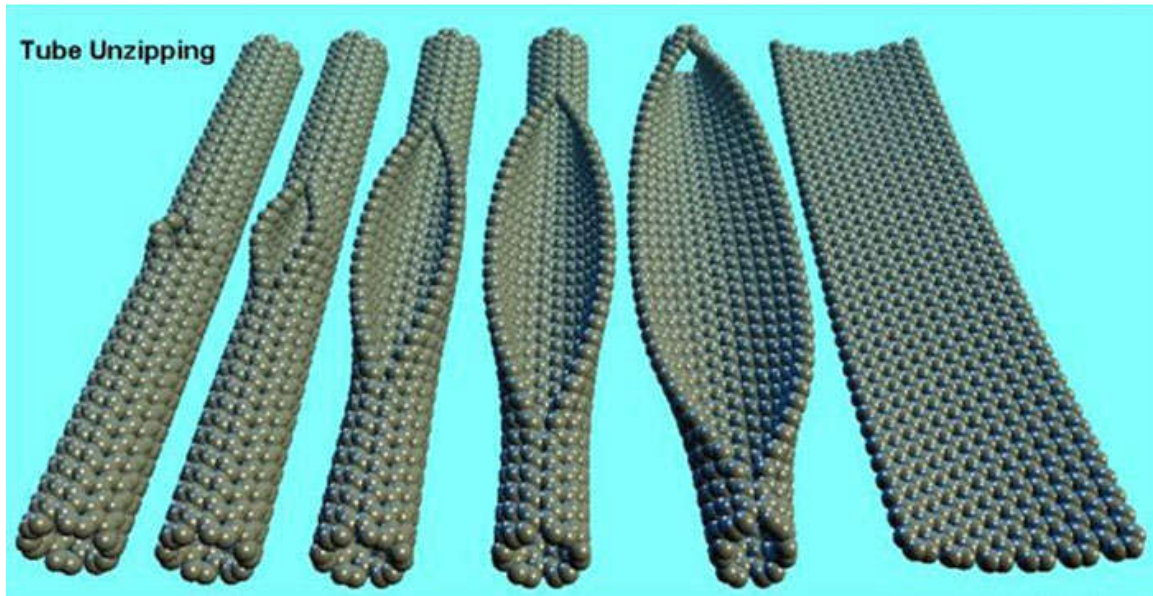
Cao, Guozhong. Synthesis, Properties and Applications. Imperial college press, London, 2004.

### ساختارهای کربنی

همانطور که می دانید، اتم‌های کربن در ساخت ترکیبات مهم شیمیایی بسیاری شرکت دارند. از این رو پایه و اساس فناوری‌های مختلفی هستند. این اتم‌ها علاوه بر ترکیب شدن با عناصر دیگر، می توانند با اتم‌های کربن نیز پیوند دهند. اتم‌های کربن از نظر ترتیب پر شدن اوربیتال‌ها، دارای ساختار الکترونی  $2p^2 2s^2 2s^1$  هستند. بنابراین چهار الکترون آزاد دارند که امکان تشکیل چهار پیوند را برای این اتم‌ها مهیا می سازد. پیوندهایی که این اتم‌ها تشکیل می دهند، در ترکیبات گوناگون به شکل‌های متفاوتی دیده می شود و بنابراین خواص متفاوتی نیز ایجاد می کند. این اتم‌ها در ساختار الماس چهار پیوند یگانه ی کوالانسی (Single Covalent Bond) ایجاد می کنند. یعنی هر اتم کربن با چهار اتم کربن دیگر پیوند می دهد. بنابراین از تمام 4 ظرفیت خود برای تشکیل پیوند استفاده کرده است. در ساختار گرافیت، نانولوله، فولرن و گرافن نیز پیوندهای یگانه ای بین اتم‌های کربن وجود دارد. با این تفاوت که هر اتم تنها با 3 اتم دیگر پیوند می دهد و در نتیجه سه پیوند یگانه کوالانسی دارد. در این ساختارها اتم کربن یکی از ظرفیت‌های خود را مصرف نمی کند. این ظرفیت خالی که در واقع یک الکترون اضافی است، می تواند به صورت خارج از صفحه ای با دیگر اتم‌ها تشکیل پیوند دهد. این ظرفیت آزاد یا معلق می تواند در شرایطی با گروه‌های عاملی یا دیگر اتم‌های رادیکالی موجود در محیط پیوند دهد [1].

در ابعاد نانومتر، چند پارامتر مهم وجود دارد که تاثیر بسیاری بر خواص مواد می گذارد. اندازه و شکل فیزیکی نانومواد و چگونگی پیوندهای بین اتمی آنها از این قبیل پارامترها هستند. در مورد نانولوله‌های کربنی، پارامترهایی مانند طول، قطر، نحوه‌ی چینش اتم‌ها در ساختار نانولوله، تعداد دیواره‌ها، نقص‌های ساختاری و گروه‌های عاملی موجود بر روی نانولوله از جمله خواص فیزیکی و شیمیایی هستند که در تعیین خواص نقش دارند. یک نانولوله، همانطور که از نامش برمی آید، یک استوانه ی تو خالی با قطری در حد نانومتر است. طول هر نانولوله می تواند از چند نانومتر تا چند میکرومتر باشد. اگر یک نانولوله تک دیواره را در نظر بگیریم، با برش دادن دیواره آن در راستای طول نانولوله، یک صفحه از اتم‌های کربن به نام گرافن به دست می آید

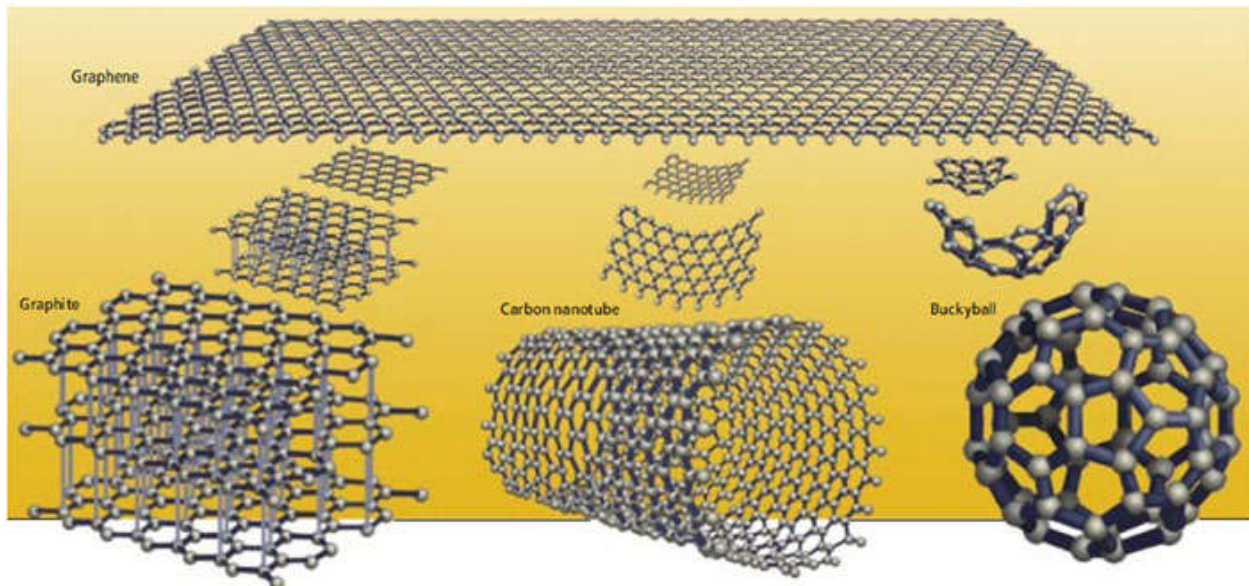




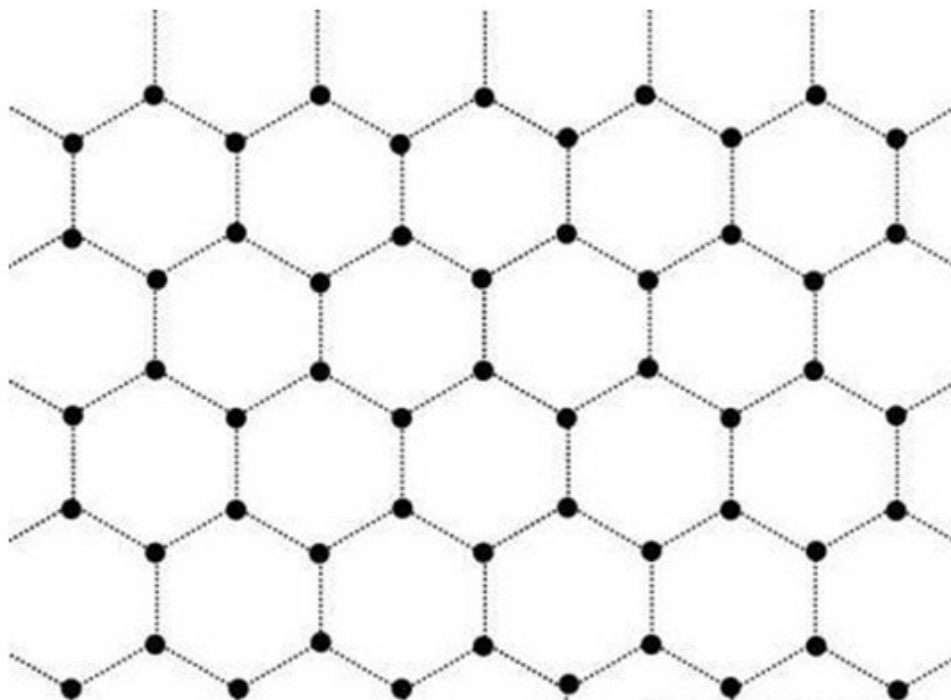
شکل 1- برش دادن دیواره نانولوله‌های کربنی در راستای طول نانولوله

## 2 - گرافن

گرافن ورقه‌ای دو بعدی (D2) از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی (لانه زنبوری) می‌باشد که اتم‌ها با هیبرید  $2SP$  به هم متصل شده‌اند. گرافن جدیدترین عضو خانواده مواد کربنی گرافیتی چند بعدی می‌باشد، که شامل فولرن به عنوان نانوماده‌ی صفر بعدی (D0)، نانولوله‌های کربنی به عنوان نانوماده‌ی یک بعدی (D1) و گرافیت به عنوان یک ماده سه بعدی (D3) می‌باشد (شکل 1). صفحات گرافن با کنار هم قرار گرفتن اتم‌های کربن تشکیل می‌شوند. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن با 3 اتم کربن دیگر پیوند داده است (شکل 3). این سه پیوند در یک صفحه قرار دارند و زوایای بین آن‌ها با یکدیگر مساوی و برابر با  $120^\circ$  است. در این حالت، اتم‌های کربن در وضعیتی قرار می‌گیرند که شبکه‌ای از شش ضلعی‌های منتظم را در حالت ایده آل ایجاد می‌کنند (شکل 3). طول پیوند کربن-کربن در گرافن در حدود 0.142 نانومتر است.



شکل 2- فرم‌های مختلف کربن گرافیتی

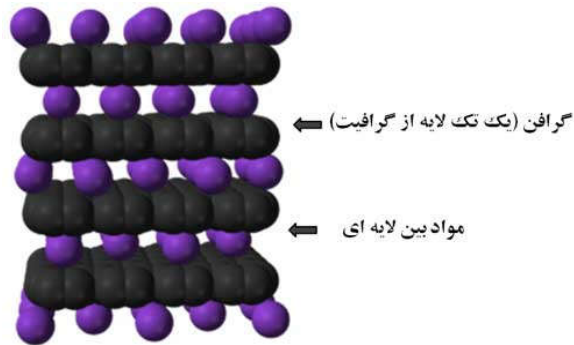


شکل 3- ساختار اتمی صفحه گرافن: در این شکل اتم های کربن با نقاط سیاه و پیوندها با نقطه چین نمایش داده شده اند. گرافن تک لایه ساختار زیر بنایی برای ساخت ساختارهای کربنی می باشد که اگر بر روی هم قرار بگیرند توده سه بعدی گرافیت را تشکیل می دهند. بر هم کنش بین این صفحات از نوع واندروالسی با فاصله ی بین صفحه ای 0.335 نانومتر می باشد (شکل 2). اگر تک لایه گرافنی حول محوری لوله شود، نانو لوله کربنی شبه یک بعدی و اگر به صورت کروی پیچانده شود فلورن شبه صفر بعدی را شکل می دهد (شکل 2) در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن یک اوربیتال در خارج از صفحه دارد. این اوربیتال مکان مناسبی برای پیوند با برخی گروه های عاملی و همچنین اتم های هیدروژن است. پیوند بین اتم های کربن در صفحه کوالانسی بوده و بسیار محکم است. بنابراین گرافن استحکام بسیار زیادی دارد و انتظار می رود که نانولوله های کربنی نیز استحکام زیادی داشته باشند. گرافیت نیز که یک ماده کربنی پر مصرف و شناخته شده است، از روی هم قرار گرفتن لایه های گرافن و تشکیل یک ساختار منظم تشکیل می شود. همانطور که می دانیم، گرافیت بسیار نرم است. آنچه لایه های گرافن را روی یکدیگر نگه می دارد، پیوندهای واندروالسی بین آنهاست. این پیوند بسیار ضعیف است. بنابراین لایه های گرافن به راحتی می توانند روی هم بلغزند و به همین دلیل گرافیت (نوک مداد سیاه) نرم است لایه های گرافنی از 3 تا 10 لایه را به نام گرافن کم لایه ( Few Layer Graphene) و بین 10 تا 30 لایه را به نام گرافن چند لایه ، گرافن ضخیم (Thick Graphene) و یا نانو بلور های نازک گرافیتی می نامند

### 3 - تاریخچه ی کشف گرافن

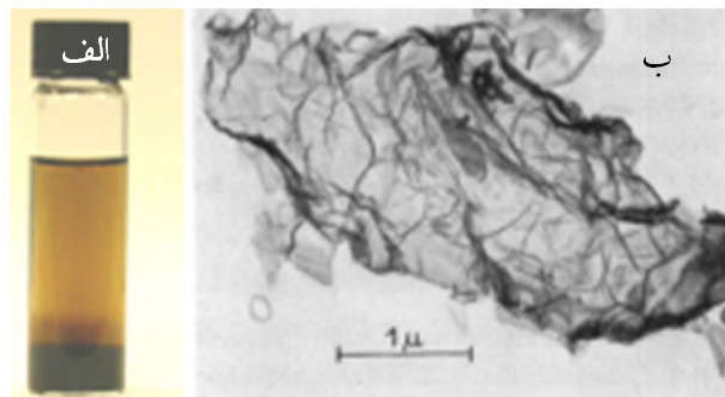
اصطلاح گرافن برای اولین بار در سال 1986 معرفی شد که از ترکیب کلمه ی گرافیت و یک پسوند (ان) که به هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای (Polycyclic) اشاره دارد ایجاد شد. این نام برای توصیف یک تک لایه از گرافیت در یک ساختار بزرگتر مانند ترکیبات بین لایه ای گرافیت (Graphite Intercalation Compounds) مورد استفاده قرار گرفت (شکل 4) هر چند که این مفهوم به طور تئوری نخستین بار در سال 1947 توسط فیلیپ والاس به عنوان یک نقطه شروع برای درک خواص الکترونیکی گرافیت سه بعدی مطرح شد [4 15]. پس از آن زمان تلاش های زیادی برای ساخت آن صورت گرفت اما قضیه ای به

نام قضیه ی مرمین-واگنر در مکانیک آماری و نظریه ی میدان‌های کوانتومی (بر اساس علم فیزیک) وجود داشت که ساخت یک ماده ی دوبعدی را غیرممکن و چنین ماده‌ای را غیرپایدار و صرفاً یک ماده نظری می‌دانست



شکل 4- ترکیبات بین لایه ای گرافیت (graphite intercalation compounds).

همین مسئله باعث شد با وجود اینکه این ماده توسط افرادی ساخته شده بود در طی سال‌ها همچنان ناشناخته باقی بماند و تا سال 2004 هیچگونه توجهی به بررسی خصوصیات گرافن نشود. در طی سال‌ها تک لایه‌هایی از گرافیت در یک ساختار بزرگتر مانند ترکیبات بین لایه ای گرافیت با میکروسکوپ الکترونی عبوری دیده شدند. ساختارهایی که در واقع اکسید گرافن (ورقه ی از گرافن که با گروه های هیدروکسیل و اپوکسید پوشیده شده است) یا اکسید گرافن کاهش یافته (Reduced Graphene Oxide) بودند که با میکروسکوپ الکترونی عبوری (اکسید گرافن توسط روئس و ووگت، 1948 و اکسید گرافن کاهش یافته توسط بوئم و هوفمن، 1962) دیده شدند. ساخت گرافن اکسید به سال 1859 برمی گردد. با قرار دادن گرافیت در اسیدهای قوی، ماده ای بدست آمد که در آن زمان کربونیک اسید نام گرفت. برودی تصور می کرد که فرم جدیدی از کربن با وزن مولکولی 33 به نام گرافون کشف کرده است. ولی در واقع بعدها مشخص شد که او یک سوسپانسیون از بلورهای کوچک گرافن اکسید ساخته است (شکل 5 الف). در سال 1948، روئس و ووگت میکروسکوپ الکترونی عبوری را به کار بردند و بعد از خشک کردن یک قطره از سوسپانسیون گرافن اکسید بر روی گرید TEM، تکه‌هایی با ضخامت کمتر از چند نانومتر مشاهده کردند در سال 1962 بوئم و هوفمن جستجوی زیادی برای پیدا کردن نازکترین قطعه از گرافن اکسید کاهش یافته انجام دادند و تعدادی تک لایه پیدا کردند (شکل 5 ب). ولی این مشاهدات تا سال‌های 2009 الی 2010 توجه زیادی به خود معطوف نکرد. در واقع بوئم و هوفمن در تشخیص سال 1962 به کانتراست نسبی TEM استناد کرده بودند که روشی است که پایه ی تحقیقات دقیق امروز نمی باشد (زیرا کانتراست به شدت به شرایط Focusing وابسته می باشد). با این وجود، امروزه کار بوئم و هوفمن (1962) به عنوان اولین مشاهده ی ورقه های گرافن با میکروسکوپ الکترونی عبوری در نظر گرفته می شود.



شکل 5- الف) سوسپانسیون ساخته شده به وسیله ی برودی و ب) تصویر از تکه ی خیلی نازکی از گرافیت اکسید کاهش یافته در سال 1962.

با شروع دهه ی 1970، گرافن تک لایه برای اولین بار بر روی سطح مواد دیگر با استفاده از روش رشد همبافته ( Epitaxial Growth) تولید شد [21]. این گرافن ایجاد شده شامل یک شبکه شش ضلعی از اتم های کربن پیوند شده با هیبرید<sup>2</sup>Sp با ضخامت یک اتم بود. فیلم رشد یافته معمولا با استفاده از روش های علمی سطح، تجزیه و تحلیل می شد که در واقع در ناحیه ی بزرگی متوسط گیری می شد و هیچگونه بحثی در مورد کیفیت و پیوستگی این لایه ها نمی شد. با این حال، در بعضی موارد انتقال بار قابل توجه از بستر به گرافن رشد یافته و در برخی موارد، هیبریداسیون بین اوربیتال d از اتم بستر و اوربیتال  $\pi$  از گرافن اتفاق می افتاد. این به طور قابل توجهی منجر به تغییر ساختار الکترونیکی گرافن رشد یافته می شد همچنین با شروع سال 1990 تلاش های بسیاری برای ایجاد فیلم های بسیار نازک از گرافیت با خراش دادن و یا مالش گرافیت در برابر یک سطح دیگر (ورقه شدن میکرومکانیکی) انجام شد. اما در طول این سال ها (تا سال 2004) هیچ ماده ی کربنی نازک تر از 50 تا 100 لایه تولید نشد در سال 2000، کیم و همکارانش روش ورقه شدن میکرومکانیکی را تا حدی اصلاح کردند و یک مداد با تکنولوژی بالا (Nanopencil) ایجاد کردند. آنها یک میکروکریستال از گرافیت را به بازوی تیرک یک میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) متصل کردند و نوک این میکروکریستال را در طول یک ویفر سیلیکون (شبیبه به نوشتن با یک مداد) خراش دادند. با این روش ماده ای به ضخامت چند ده لایه ی اتمی بدست آمد و مواد بدست آمده در واقع گرافیت نازک بود، نه گرافن (شکل 6). به این ترتیب کسی واقعا انتظار نداشت که چنین ماده ای (گرافن) در طبیعت وجود داشته باشد.

چندرسانه ای 2: آشنایی کلی با میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)



شکل 6- الف) نانومداد (Nanopencil) ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از گرافن ضخیم

این فرض بدبینانه تا سال 2004 باقی ماند. در سال 2004، یک گروه از فیزیکدانان از دانشگاه منچستر بریتانیا به رهبری آندره گایم و کنستانتین نووسلف تغییری در مورد فرضیه ی بی ثباتی گرافن ایجاد کردند و نشان دادند که قضیه ی مرمین-واگنر نمی تواند کاملاً درست باشد. آنها یک روش متفاوت و در نگاه اول ساده لوحانه برای بدست آوردن گرافن ارائه دادند که منجر به تحولی عظیم در این رشته شدند. آنها با استفاده از چسب نواری یک تک ورقه ی گرافن (یک مونو لایه از اتمهای کربن) را از گرافیت با روش ورقه ورقه شدن میکرومکانیکی (Scotch® tape technique) جدا کردند و سپس آن را به یک ویفر سیلیکون که با ورقه ی نازکی از  $SiO_2$  پوشیده شده بود منتقل کردند که می تواند به این شکل در زمینه های مختلف مورد استفاده قرار گیرد (شکل 7). جایزه ی نوبل فیزیک 2010 نیز به خاطر ساخت ماده ای دوبعدی به این دو دانشمند تعلق گرفت





شکل 7- الف) یک کلوخه از گرافیت، ب) چسب و ج) یک ترانزیستور گرافن .

کشف گرافن به سیل عظیمی از تحقیقاتی بین المللی منجر شده است. با این حال، مانند دیگر فرم های دیگر تازه کشف شده از کربن، مانند فولرن ها و نانولوله های کربنی (CNTs)، در دسترس بودن مواد و فرآیندپذیری، عوامل محدود کننده سرعت در مراحل ارزیابی کاربرد گرافن می باشد. برای گرافن، یک چالش مهم، سنتز و تولید گرافن خالص با کیفیت و در مقیاس بالا می باشد. با در نظر گرفتن توجه دانشمندان به گرافن و امید به کاربردهای مختلف آن در آینده ی نزدیک، تلاش های تحقیقاتی زیادی به روش های تولید، درک ساختار و خواص گرافن اختصاص داده شده است که در مقاله بعد به طور مختصر به این موارد پرداخته می شود.

منابع و مراجع

1. <http://www.nanoclub.ir/index.php/articles/show/197>.
2. Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., Tour, J. M., "Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to form Graphene Nanoribbons", *Nature*, Vol.458, pp.872–876 (2009).
3. Geim, A. K., "Graphene: Status and Prospects", *Science*, Vol.324, pp.1530–1534 (2009).
4. Katsnelson, M., "Graphene: Carbon in Two Dimensions", *Materialstoday*, Vol.10, pp.20–27 (2007).
5. Rao, C. N. R., Biswas, K., Subrahmanyam, K. S., Govindaraj, A., "Graphene, the New Nanocarbon", *Journal of Material Chemistry*, Vol.19, pp.2457–2469 (2009).
6. Geim, a K., Novoselov, K. S., "The Rise of Graphene", *Nature Materials*, Vol.6, pp.183–191 (2007).
7. Pumera, M., Ambrosi, A., Bonanni, A., Chng, E. L. K., Poh, H. L., "Graphene for Electrochemical. Sensing and Biosensing", *TrAC, Trends in Analytical Chemistry*, Vol.29, pp.954–965 (2010).
8. Wikipedia®, Graphene <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>
9. Heyrovská, R., "Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond Lengths as Sums of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon", (2008).
10. Geim, A. K., Kim, P., "Carbon Wonderland", *Scientific American*, pp. pp.90–97 (2008).
11. Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y. S., "Synthesis of Graphene and its Applications: a Review", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Vol.35, pp.52–71 (2010).

12. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., Firsov, A. A., "Two-dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene", *Nature*, Vol.438, pp.197–200 (2005).
13. Boehm, H. P., Setton, R., Stumpp, E., "Nomenclature and Terminology of Graphite Intercalation Compounds II", *Carbon*, Vol.24, pp.241-245 (1986).
14. Mouras, S., Hamwi, A., Djurado, D., Cousseins, J. C., "Synthesis of First Stage Graphite Intercalation Compounds with Fluorides", *Revue de Chimie Minerale*, Vol.24, pp.572–582 (1987).
15. Chandler, D., "A New Approach to Water Desalination", MIT Tech Talk, Vol.53, pp.1–4 (2009).
16. Wikipedia®, Graphite Intercalation Compound  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Graphite\\_intercalation\\_compound](http://en.wikipedia.org/wiki/Graphite_intercalation_compound)
17. Brodie, B. C., "On the Atomic Weight of Graphite", *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, Vol.149, pp.249–259 (1859).
18. Ruess, G. Vogt, F., "Höchstlamellarer Kohlenstoff aus. Graphitoxhydroxyd", *Monatshefte für Chemie*, Vol.78, pp.222–242 (1948).
19. Boehm, H. P., Clauss, A., Fischer, G. O., Hofmann, U., "Das Adsorptionsverhalten Sehr Dunner Kohlenstoff-Folien", *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, Vol.316, pp.119–127 (1962).
20. Geim, A. K., "Graphene prehistory", *Physica Scripta*, T, Vol.146, 014003 (4pp) (2012).
21. Oshima, C., Nagashima, A., "Ultra-Thin Epitaxial Films of Graphite and Hexagonal Boron Nitride on Solid Surfaces", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol.9, pp.1–20 (1997).
22. Seibert, K., Cho, G. C., Kütt, W., Kurz, H., Reitze, D. H., Dadap, J. I., Ahn, H., Downer, M. C., Malvezzi, A. M., "Femtosecond Carrier Dynamics in Graphite", *Physical Review B*, Vol.42, pp.2842–2851 (1990).
23. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, Vol.306, pp.666–669 (2004).
24. Chen, D., Tang, L., Li, J., "Graphene-Based Materials in Electrochemistry", *Chemical Society Review*, Vol.39, pp.3157–3180 (2010).

## گرافن؛ پایه ساختارهای مهم کربنی (2)

با در نظر گرفتن توجه دانشمندان به گرافن و امید به کاربردهای مختلف آن در آینده نزدیک، تلاش‌های تحقیقاتی زیادی به روش‌های تولید، درک ساختار و خواص گرافن اختصاص داده شده است. به طور کلی انتظار می‌رود که گرافن تنها از یک لایه تشکیل شده باشد، اما علاقه قابل توجهی برای تحقیق در مورد گرافن دو لایه و کم لایه نیز وجود دارد. روش‌های مختلفی برای تولید گرافن وجود دارد که هر کدام معایب و مزایای خود را دارد. روش‌های سنتز گرافن کلاً به چهار روش کلی تقسیم شده است:

- 1) رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD) و رشد‌های همبافته ((Epitaxial Growth, 2) لایه‌برداری میکرومکانیکی از گرافیت، 3) رشد همبافته در سطوح الکتریکی عایق مانند SiC و 4) ایجاد تعلیق کلئیدی از گرافن ساخته شده از گرافیت، مشتقات گرافیت (مانند اکسید گرافیت) و ترکیبات بین لایه‌ای گرافیت. انواع مختلف گرافن شامل تک لایه، دو لایه و چند لایه، دارای کاربردهای بالقوه در زمینه‌های مختلف هستند. در ادامه به ذکر روش‌های سنتز، خصوصیات، روش‌های تعیین خصوصیات و کاربردهای گرافن می‌پردازیم.

مقدمه: روش‌های ساخت انواع مختلف گرافن

تاکنون روش‌های متعدد شیمیایی و فیزیکی برای تولید انواع مختلف گرافن (از تک لایه تا چند لایه) مطرح شده است که برخی از این روش‌ها در ذیل آورده شده است:

### از پایین به بالا

رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار (CVD) و رشد همبافته [2] (Epitaxial growth) [1]

رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار با پلاسما غنی شده [1]

گرمایی [2]

در حضور بستر فلزی (مانند روتنیوم، نیکل و مس) [3-6]

در عدم حضور بستر [7]

رشد همبافته بر روی بستر SiC عایق [8] [9]

گرماکافت [10,11]

### از بالا به پایین

لایه‌برداری مکانیکی [12,13]

چسب نواری (Scotch® tape technique) [13]

سوزن میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM Tip) [14]

سنتز شیمیایی [15]

با امواج فرا صوتی [16]

کاهش [17]

روش الکتروشیمیایی [18,19]

باز کردن نانولوله‌های کربنی [20] [21]

تبدیل نانوالماس [22]

تبخیر قوس الکتریکی گرافیت در حضور مخلوط  $He/2H$  گازی

هریک از این روش‌ها مزایا و معایب خاص خود را دارند.

روش لایه‌برداری مکانیکی با استفاده از چسب نواری، برای تولید گرافن تک لایه و کم لایه مناسب است اما راندمان تولید پائین است. روش CVD با وجود این که پتانسیل زیادی برای تولید گرافن با سطح بزرگ از خود نشان می‌دهد، اما نیاز به انتقال نمونه به

بسترهای دیگر از طریق انتقال مکانیکی یا از طریق فرآوری محلول به منظور ایجاد وسایل سودمند را دارد. این روش پتانسیل زیادی برای تولید مقدار زیادی از گرافن با هدف استفاده برای کاربردهای الکترونیکی را داراست تجزیه حرارتی ویفر SiC تحت خلأ

بالا روش دیگری برای تهیه گرافن است. این روش نیاز به درجه حرارت بالا بیش از 1100 درجه سانتیگراد برای تصعید سیلیکون دارد و کربن‌های باقی‌مانده به شکل گرافن مرتب می‌شوند. این روش می‌تواند برای الگودهی گرافن (Patterned Graphene)

مورد استفاده قرار گیرد که برای کاربردهای الکترونیکی مناسب است. نقطه ضعف این روش بسیاری نقص ساختاری در لایه‌هاست. علاوه بر آن انتقال به بسترهای دیگر دشوار است. همچنین، نیاز به شرایط خلأ بالا دارد و در نتیجه گران است تبدیل نانوالماس،

تبخیر قوس الکتریکی گرافیت در حضور مخلوط  $He/2H$  و رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار با پلاسما غنی شده با میکروویو نیز برای تولید گرافن استفاده شده است. این روش باعث تولید مقادیری از سایر مواد ناخواسته کربنی می‌شود

ایجاد تعلیق کلئیدی از گرافیت و مشتقات گرافیت (مانند اکسیدهای گرافیت، ترکیبات بین لایه‌ای گرافیت (Graphite Intercalation Compounds) و گرافیت بسط‌پذیر (Expandable Graphite)) روش دیگری برای سنتز گرافن است.

اگر ماده شروع‌کننده گرافیت باشد، تعلیق کلئیدی از گرافن می‌تواند در حلال‌های مختلف به دست آید اما گرافن به دست آمده با غلظت کم در اندازه کوچک است. همچنین باقی‌مانده حلال‌ها ممکن است بر روی سطح گرافن باقی بماند و کاربردهای آن را

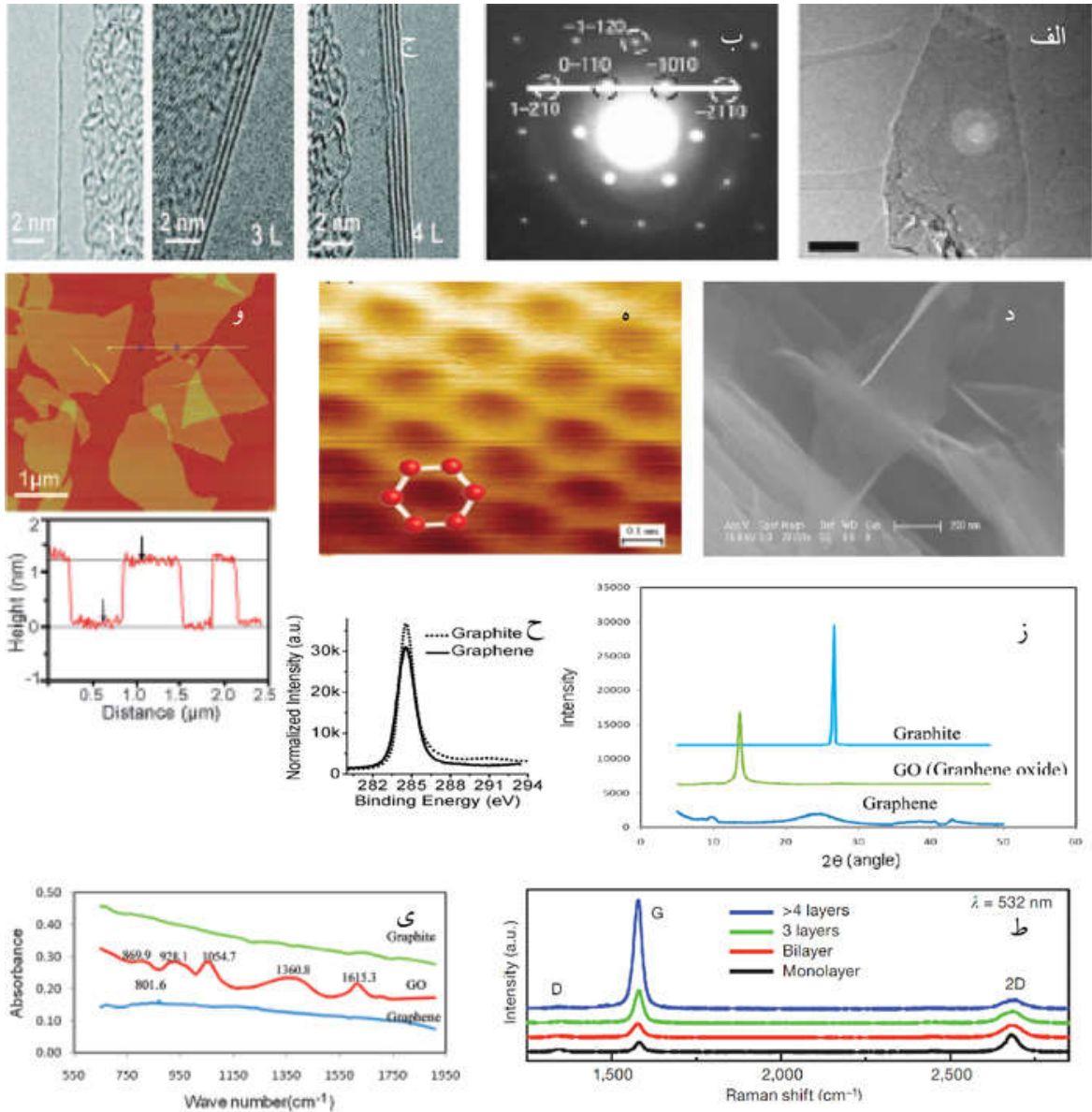
محدود کند در مورد اکسید گرافیت، روش شامل اکسیداسیون اولیه گرافیت به اکسید گرافیت است. پس از آن اکسید گرافیت به صورت مکانوشیمیایی یا حرارتی به اکسید گرافن ( $GO_x$ ) تبدیل می‌شود و به دنبال آن با کاهش اکسید گرافن، گرافن ایجاد می‌شود. این روش برای تولید گرافن در مقیاس و راندمان بالا مناسب است، اما با این وجود روشی وقت‌گیر است و از واکنشگرهای اکسیدکننده و کاهش‌دهنده خطرناک و سمی استفاده می‌شود. در واقع، اکسید گرافن عایق است و از لحاظ هدایت، تفاوت زیادی با گرافن دارد. با وجودی که این گروه‌های عاملی اکسیدی را می‌توان با کاهش دادن (Reduction) تا حدی از بین برد، اما مقدار قابل توجهی نقص ساختاری ایجاد می‌شود که خواص الکترونیکی را تحت تأثیر قرار می‌دهد [برای تهیه گرافن همچنین می‌توان از روش‌های ورقه ورقه شدن گرافیت توسط واکنش‌های شامل مواد بین لایه‌ای (Intercalant)، یا از طریق شوک حرارتی بعد از در معرض قرار دادن گرافیت طبیعی یا بسط‌پذیر (Expandable Graphite) با اسید نیز استفاده کرد. با این حال، این روش‌ها وقت‌گیر هستند لایه‌برداری الکتروشیمیایی از گرافیت، روش دیگری برای تولید گرافن است. اما این روش‌ها نیز نیاز به ولتاژ بالا دارد و معمولاً چند مرحله‌ای و زمان‌گیر هستند [23]. بنابراین، ارائه یک روش آسان، ساده و مستقیم برای تولید گرافن در مقیاس بالا و بدون نقص با مساحت بزرگ یک چالش بزرگ است.

## 2 - خصوصیات گرافن

با در نظر گرفتن توجه دانشمندان به گرافن و امید به کاربردهای مختلف آن در آینده نزدیک، تلاش‌های تحقیقاتی زیادی به درک ساختار و خواص گرافن اختصاص داده شده است. به طور کلی انتظار می‌رود که گرافن تنها از یک لایه تشکیل شده باشد، اما علاقه قابل توجهی برای تحقیق در مورد گرافن دو لایه و کم لایه نیز وجود دارد. گرافن‌های دو لایه و کم لایه به ترتیب شامل 2 و 3 تا 10 لایه از این ورقه‌های دو بعدی هستند. ساختار گرافن شامل بیش از 10 عدد از این ورقه‌های دوبعدی به عنوان گرافن ضخیم در نظر گرفته شده و کمتر مورد علاقه دانشمندان است [24]. گرافن وضعیت خود را از یک ماده ناشناخته به یک ستاره پرفروغ در زمینه‌های مختلف علم و فناوری تغییر داده است [24]. این به دلیل خصوصیات استثنایی گرافن شامل چگالی بالای جریان، حمل و نقل بالستیک، بی‌اثر بودن شیمیایی، هدایت حرارتی بالا، عبور نوری و آب‌گریزی فوق‌العاده در مقیاس نانومتر است [12 25]. همان‌طور که قبلاً گفته شد گرافن تک لایه به عنوان یک ورقه دو بعدی از اتم‌های کربن که به صورت شبکه‌ای شش ضلعی کنار هم قرار گرفته‌اند، تعریف شده است گرافن دارای هیبرید  $sp^2$  است و اتم‌های کربن سه پیوند قوی کووالانسی ( $\sigma$ ) در صفحه تشکیل می‌دهند که ساختار شش ضلعی را تشکیل می‌دهند و همچنین دارای یک اوربیتال عمود بر صفحه هستند که تشکیل پیوندهای  $\pi$  خارج از صفحه را می‌دهند. این پیوندها می‌توانند برهم‌کنش بین لایه‌های مختلف گرافن را در گرافن چندلایه کنترل کنند گرافن طبیعی یک شبه فلز یا یک نیمه‌رسانا با گاف نواری صفر است و همچنین دارای تحرک‌پذیری الکترونی بسیار بالا در دمای اتاق است. خواص نوری منحصر به فرد گرافن، موجب بروز یک شفافیت بالای غیرمنتظره برای یک تک لایه اتمی شده است. یک تک لایه گرافن  $2.3\% \approx \pi\alpha$  از نور سفید فرودی بر روی خود را جذب می‌کند که در آن  $\alpha$  ثابت ساختار ریز شبکه است. گرافن تک لایه همچنین به عنوان یکی از قوی‌ترین مواد در نظر گرفته می‌شود. با در نظر گرفتن این خواص جالب جدید گرافن انتظار می‌رود که مرزهای جدیدی در زمینه کاربردهای گرافن باز شود گرافن دو لایه به عنوان نیمه‌رسانای بدون گاف در نظر گرفته شده است. گرافن تک لایه و دو لایه شفافیت بسیار بالا برای امواج نور در محدوده ماوراء بنفش تا مادون قرمز از خود نشان می‌دهند و می‌توانند در ساخت الکترودهای شفاف در سلول‌های خورشیدی کاربرد داشته باشند تجزیه و تحلیل ساختار باند (گاف انرژی) گرافن کم لایه، گافی را نشان نمی‌دهد. این ساختار به طور فزاینده‌ای با افزایش تعداد لایه‌ها فزونی می‌شود. چند لایه گرافن، مساحت سطح بسیار بالا، تقریباً قابل مقایسه با تک لایه گرافن را نشان می‌دهد [29]. چند لایه گرافن همچنین قابلیت خوبی برای عامل‌دار شدن با مواد مختلف را به صورت کووالانسی و غیر کووالانسی از خود نشان می‌دهد که منجر به حل شدن آن در حلال‌های مختلف می‌شود

## 3 - تعیین خصوصیات گرافن

تکنیک‌های مختلفی می‌تواند برای تعیین خصوصیات گرافن و مشتقات آن به کار گرفته شوند (شکل 1). از جمله تکنیک‌های متداول مورد استفاده میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، پراش الکترونی (ED)، میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM)، میکروسکوپ تونل‌زنی روبشی (STM)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS)، طیف‌سنجی رامان و تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) هستند (شکل 1). به طور کلی، از این تکنیک‌ها می‌توان برای تعیین خصوصیات مانند مورفولوژی، تعداد لایه‌ها، کیفیت ساختارها، ساختار بلوری و خواص ذاتی مواد مبتنی بر گرافن استفاده کرد.



شکل 1- الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، ب) پراش الکترونی (ED)، ج) میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM)، د) میکروسکوپ تونل‌زنی روبشی (STM)، ه) میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، و) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، ز) پراش اشعه ایکس [XRD]، ح) طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس [XPS]، ط) طیف‌سنجی رامان و تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) از گرافن

#### 4- کاربردهای گرافن

انواع مختلف گرافن شامل تک لایه، دو لایه و چند لایه، دارای کاربردهای بالقوه در زمینه‌های مختلف هستند. همان‌طور که در بالا گفته شد گرافن سخت‌ترین و نازک‌ترین ماده‌ای است که بشر تاکنون به آن دست یافته است. این ماده با وجود این‌که ساختار متراکمی دارد، به علت ضخامت بسیار اندکش که برابر با ضخامت یک اتم کربن است، نور را از خود عبور می‌دهد و از شفافیت بالایی برخوردار است؛ همچنین آسانی تهیه و رسانا بودن این ماده که حتی رساناتر از مس است و قابلیت آن در عبور دادن گرما و جریان الکتریسیته آن را به گزینه‌ای جدید برای استفاده در صفحه‌های نوری و کامپیوترها تبدیل کرده است. تحمل این ماده در برابر فشاری که موجب از هم گسیختگی شود، 200 تا 300 برابر فولاد است و حتی سخت‌تر از الماس است. گرافن بسیار سبک و انعطاف‌پذیر است؛ با این ویژگی‌ها بی‌جهت نیست که گرافن را یک ابر ماده می‌نامند و پیش‌بینی می‌شود که این ماده در آینده انقلابی را در صنعت الکترونیک پدید بیاورد. این ماده جایگزین سیلیکون در محصولات الکترونیکی محسوب می‌شود. گرافن دارای چندین ویژگی است که آن را برای کاربردهای الکترونیک مطلوب می‌سازد. یکی از این خواص، قابلیت حرکت بسیار بالای حامل‌های بار در آن است. الکترون‌ها در گرافن نسبتاً آزادانه حرکت می‌کنند. همچنین گرافن می‌تواند با یک تک مولکول گاز واکنش نشان بدهد و در نتیجه برای ساخت ماده ردیاب در حسگرها از جذابیت زیادی برخوردار است. بنابراین گرافن می‌تواند کاربردهای مختلفی داشته باشد (شکل 2). برخی از کاربردهای گرافن می‌تواند موارد زیر باشد • استفاده شدن به‌جای فیبرهای کربن در کامپوزیت‌ها که نتیجتاً باعث ایجاد هواپیماها و ماهواره‌های سبک‌تر می‌گردد. • استفاده شدن به‌جای سیلیکون‌های نیمه‌رسانا در ترانزیستورها به دلیل خواص رسانشی فوق‌العاده گرافن. در این ماده الکترون‌ها می‌توانند 100 برابر سریع‌تر از الکترون‌های حاضر در سیلیکون حرکت کنند به همین علت به طور بالقوه گرافن می‌تواند کاربردهای زیادی در صنایع الکترونیک داشته باشد. این ماده در حال حاضر اصلی‌ترین رقیب سیلیکون به شمار می‌رود.

- جاسازی کردن گرافن در پلاستیک که می‌تواند پلاستیک مذکور را رسانا کند.

- امکان بالا بردن دوام باتری‌ها با استفاده از غبار گرافنی

- کاربرد در الکترونیک نوری

- ایجاد پلاستیک‌هایی سخت‌تر، مستحکم‌تر و سبک‌تر

- کاربرد به‌عنوان پوشش شفاف رسانا برای سلول‌های خورشیدی و نمایشگرها. مزیت اصلی گرافن در این است که می‌تواند نور و الکتریسیته را از خود عبور دهد.

- ایجاد توربین‌های بادی کارآمدتر

- ایجاد ایمپلنت‌های مستحکم‌تر (پزشکی)

- کاربرد در تجهیزات ورزشی

- ایجاد ابرخازن‌ها

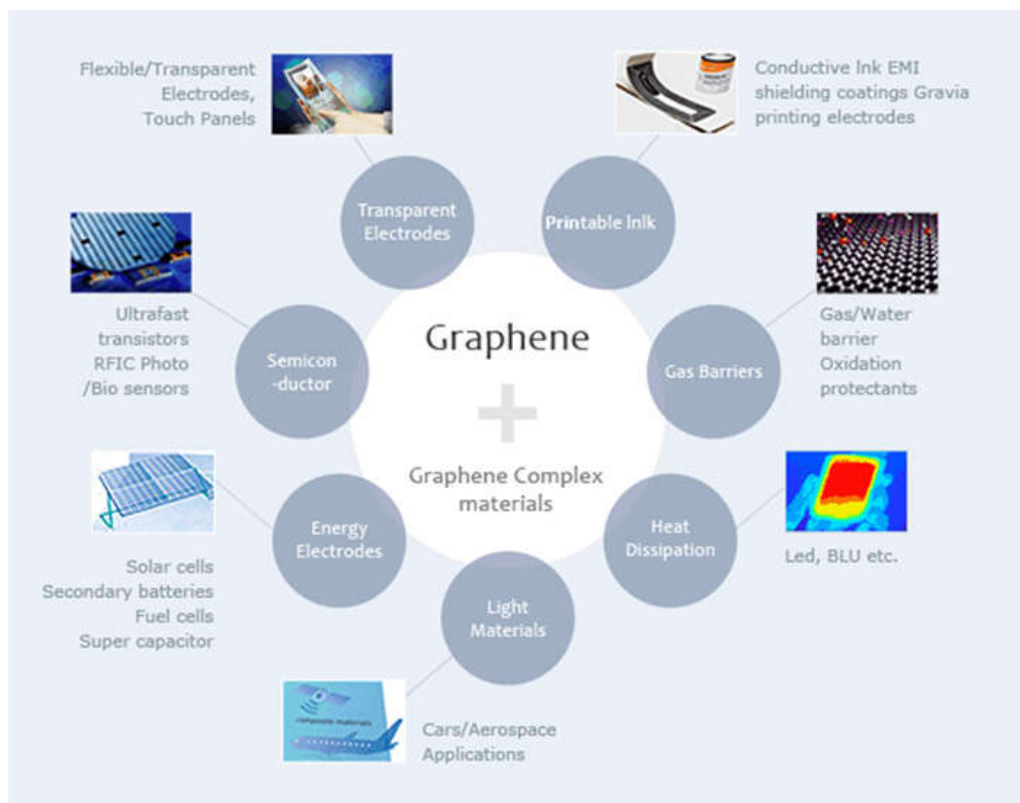
- کاربرد برای پیشرفت صفحات و نمایشگرهای لمسی و انعطاف‌پذیر

- کاربرد در نمایشگرهای کریستال مایع (LCD)

- کاربرد در دیودهای گسیل نور (LED) و دیودهای ارگانیک گسیل نور (OLED)

- ساخت جوهرهای رسانا برای پوشش





شکل 2- کاربردهای مختلف گرافن

منابع و مراجع

1. Rao, C. N. R., Sood, A. K., Subrahmanyam, K. S., Govindaraj, A., "Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial", *Angewandte Chemie, International Edition*, Vol.48, pp.7752–7777 (2009).
2. Shao, Y., Wang, J., Wu, H., Liu, J., Aksay, I. A., Lin, Y., "Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review", *Electroanalysis*, Vol.22, pp.1027–1036 (2010).
3. Sutter, P. W., Flege, J. I., Sutter, E. A., "Epitaxial Graphene on Ruthenium", *Nature Materials*, Vol.7, pp.406–411 (2008).
4. Dedkov, Y. S., Fonin, M., Rüdiger, U., Laubschat, C., "Rashba Effect in the Graphene/Ni(111) System", *Physical Review Letters*, Vol.100, pp.107602–107605 (2008).
5. Li, X. S., Cai, W. W., An, J. H., Kim, S., Nah, J., Yang, D. X., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L., Ruoff, R. S., "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils", *Science*, Vol.324, pp.1312–1314 (2009).
6. Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J. H., Kim, P., Choi J. Y., Hong, B. H., "Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes", *Nature*, Vol.457, pp.706–710 (2009).
7. Dato, A., Radmilovic, V., Lee, Z. H., Phillips, J., Frenklach, M., "Substrate-Free Gas-Phase Synthesis of Graphene Sheets", *Nano Letters*, Vol.8, pp.2012–2016 (2008).
8. Ohta, T., Bostwick, A., Seyller, T., Horn, K., Rotenberg, E., "Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene", *Science*, Vol.313, pp.951–954 (2006).



9. Heera, W. A. de, Berger, C., Wu, X., First, P. N., Conrad, E. H., Li, X., Li, T., Sprinkle, M., Hass, J., Sadowski, M. L., Potemski, M., Martinez, G., "Epitaxial Graphene", *Solid State Communications*, Vol.143, pp.92–100 (2007).
10. Wang, X., Zhi, L. J., Tsao, N., Tomovic, Z., Li, J., Müllen, K., "Transparent Carbon Films as Electrodes in Organic Solar Cells", *Angewandte Chemie, International Edition*, Vol.47, pp.2990–2992 (2008).
11. Choucair, M., Thordarson, P., Stride, J. A., "Gram-Scale Production of graphene based on solvothermal", *Nature Nanotechnology*, Vol.4, pp.30–33 (2009).
12. Geim, A. K., Kim, P., "Carbon Wonderland", *Scientific American*, pp. pp.90–97 (2008).
13. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, Vol.306, pp.666–669 (2004).
14. Seibert, K., Cho, G. C., Kütt, W., Kurz, H., Reitze, D. H., Dadap, J. I., Ahn, H., Downer, M. C., Malvezzi, A. M., "Femtosecond Carrier Dynamics in Graphite", *Physical Review B*, Vol.42, pp.2842–2851 (1990).
15. Park, S., Ruoff, R. S., "Chemical Methods for the Production of Graphenes", *Nature Nanotechnology*, Vol.4, pp.217–224 (2009).
16. Boukhvalov, D. W. & Katsnelson, M. I., "Modeling of Graphite Oxide", *Journal of American Chemical Society*, Vol.130, pp.10697–10701 (2008).
17. Chen, D., Tang, L., Li, J., "Graphene-Based Materials in Electrochemistry", *Chemical Society Review*, Vol.39, pp.3157–3180 (2010).
18. Su, C. Y., Lu, A. Y., Xu, Y., Chen, F. R., Khlobystov, A. N., Li, L. J., "High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation", *ACS Nano*, Vol.5, pp.2332–2339 (2011).
19. Wang, J., Manga, K. K., Bao, Q., Loh, K. P., "High-yield Synthesis of Few-Layer Graphene Flakes through Electrochemical Expansion of Graphite in Propylene Carbonate Electrolyte", *Journal of American Chemical Society*, Vol.133, pp.8888–8891 (2011).
20. Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., Tour, J. M., "Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to form Graphene Nanoribbons", *Nature*, Vol.458, pp.872–876 (2009).
21. Jiao, L. Y., Zhang, L., Wang, X. R., Diankov, G., Dai, H. J., "Narrow Graphene Nanoribbons from Carbon Nanotubes", *Nature*, Vol.458, pp.877–880 (2009).
22. Subrahmanyam, K. S., Vivekchand, S. R. C., Govindaraj, A., Rao, C. N. R., "A study of Graphenes Prepared by Different Methods: Characterization, Properties and Solubilization", *Journal of Material Chemistry*, Vol.18, pp.1517–1523 (2008).
23. Safavi, A., Tohidi, M., Aghakhani Mahyari, F., Shahbaazi, H., "One -pot synthesis of large scale graphene nanosheets from graphite–liquid crystal composite via thermal treatment", *J. Mater. Chem.*, Vol.22, pp.3825–3831 (2012).
24. Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y. S., "Synthesis of Graphene and its Applications: a Review", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Vol.35, pp.52–71 (2010).
25. Chen, J. H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M., Fuhrer, M. S., "Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene Devices on SiO<sub>2</sub>", *Nature Nanotechnology*, Vol.3, pp.206–209 (2008).
26. Wikipedia®, Graphene <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>
27. Kuzmenko, A., Heumen, E. V., Carbone, F., Marel, D. V., "Universal Optical Conductance of Graphite", *Physical Review Letter*, Vol.100, pp.117401–117404 (2008).

28. Peres, N. M. R., "The Electronic Properties of Graphene and its Bilayer", *Vacuum*, Vol.83, pp.1248–1252 (2009).
29. Morozov, S. V., Novoselov, K. S., Schedin, F., Jiang, D., Firsov, A. A., Geim, A. K., "Two-Dimensional Electron and Hole Gases at the Surface of Graphite", *Physical Review B*, Vol.72, 201401 (4 pp.) (2005).
30. Niyogi, S., Bekyarova, E., Itkis, M. E., McWilliams, J. L., Hamon, M. A., Haddon, R. C., "Solution Properties of Graphite and Graphene", *Journal of American Chemical Society*, Vol.128, pp.7720–7721 (2006).
31. Chen, D., Tang, L., Li, J., "Graphene-Based Materials in Electrochemistry", *Chemical Society Review*, Vol.39, pp.3157–3180 (2010).
32. Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z. Y., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gun'ko, Y. K., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C., Coleman, J. N., "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite", *Nat. Nanotechnol.*, Vol.3, pp.563-568 (2008).
33. Reina, A., Jia, X. T., Ho, J., Nezich, D., Son, H. B., Bulovic, V., Dresselhaus, M. S., Kong, J., "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition", *Nano Lett.*, Vol.9, pp.30- 35 (2009).
34. Allen, M. J., Tung, V. C., Kaner, R. B., "Honeycomb carbon: a review of graphene", *Chem. Rev.*, Vol.110, pp.132–145 (2010).
35. Zhang, J., Yang, H., Shen, G., Cheng, P., Zhang, J., Gu, S., "Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid", *Chem. Commun.*, Vol.46, pp.1112–1114 (2010).
36. Liu, N., Luo, F., Wu, H., Liu, Y., Zhang, C., Chen, J., "One-Step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid- Functionalized Graphene Sheets", *Adv. Funct. Mater.*, Vol.18, pp.1518–1525 (2008).
37. Wang, S., Zhang, Y., Abidi, N., Cabrales, L., "Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films", *Langmuir*, Vol.25, pp.11078–11081 (2009).
38. Wang, J., Manga, K. K., Bao, Q., Loh, K. P., "High-yield synthesis of few-layer graphene flakes through electrochemical expansion of graphite in propylene carbonate electrolyte", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.133, pp.8888–8891 (2011).
39. Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J. H., Kim, P., Choi, J. Y., Hong, B. H., "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", *Nature* Vol 457, pp.706-710 (2009).
40. <http://shimisara.blogfa.com/post/101>.
41. Castro Neto, A. H., Novoselov, K., "Two-Dimensional Crystals: Beyond Graphene", *Materials Express*, Vol.1, pp.10–17 (2011).

#### روش‌های شیمیایی تولید گرافن

گرافن به دلیل داشتن ویژگی‌های عالی مکانیکی، الکتریکی، دمایی، اپتیکی، مساحت سطحی بسیار بالا، و امکان کنترل تمام این ویژگی‌ها از طریق عامل دار کردن شیمیایی، مورد توجه دانشمندان قرار دارد. روش‌های مختلفی برای تولید گرافن و مشتقات شیمیایی آن از گرافیت و مشتقاتش وجود دارد که هر یک مزایا و معایبی دارند. در این مقاله، استفاده از سوسپانسیون‌های کلوئیدی برای تولید مواد جدید متشکل از گرافن و مشتقات شیمیایی آن‌ها را مرور خواهیم کرد. این راهکار، مقیاس پذیر و انطباق پذیر بوده، در محدوده‌ی وسیعی از کاربردها قابل استفاده است.

در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی برای توسعه‌ی روش‌های مختلف تولید گرافن صورت پذیرفته است. گرافن یک ماده‌ی تک لایه از اتم‌های کربن است که در شبکه‌ای شش ضلعی به هم متصل شده‌اند. ویژگی‌های برجسته‌ی گرافن که تاکنون گزارش شده‌اند عبارتند از: مدول یانگ بالا (حدود 1100 گیگا پاسکال)، مقاومت بالا در برابر شکست (125 گیگاپاسکال)، رسانایی حرارتی خوب (حدود 5000 W/mK)، تحرک پذیری بالای حاملان بار یا به عبارت دیگر رسانایی الکتریکی بالا ( $200000 \text{ }^2\text{Vs/cm}$ ) مساحت سطحی ویژه بالا (مقدار محاسبه شده: 2630 متر مربع بر گرم)، و پدیده‌های انتقالی شگفت انگیزی همچون اثر کوانتومی هال. گرافن و گرافن تغییر یافته‌ی شیمیایی یا به عبارت دیگر مشتقات شیمیایی گرافن (CMG) گزینه‌های بسیار مناسبی برای کاربردهای مختلفی همچون مواد ذخیره‌کننده‌ی انرژی، مواد شبه کاغذ، کامپوزیت‌های پلیمری، ابزارهای بلور مایع، و نوسان‌گرهای مکانیکی به شمار می‌روند. تاکنون در تولید گرافن از چهار روش مختلف استفاده می‌شد:

- رسوبدهی شیمیایی بخار (CVD) و رشد هم‌بافته؛ مثالی از این روش تجزیه‌ی اتیلن روی سطوحی از جنس نیکل است. پس از این تلاش‌های اولیه (که در سال 1970 آغاز شد)، جوامع علمی فعال در زمینه‌ی علم سطح، کارهای زیادی روی «گرافیت تک لایه» انجام دادند؛

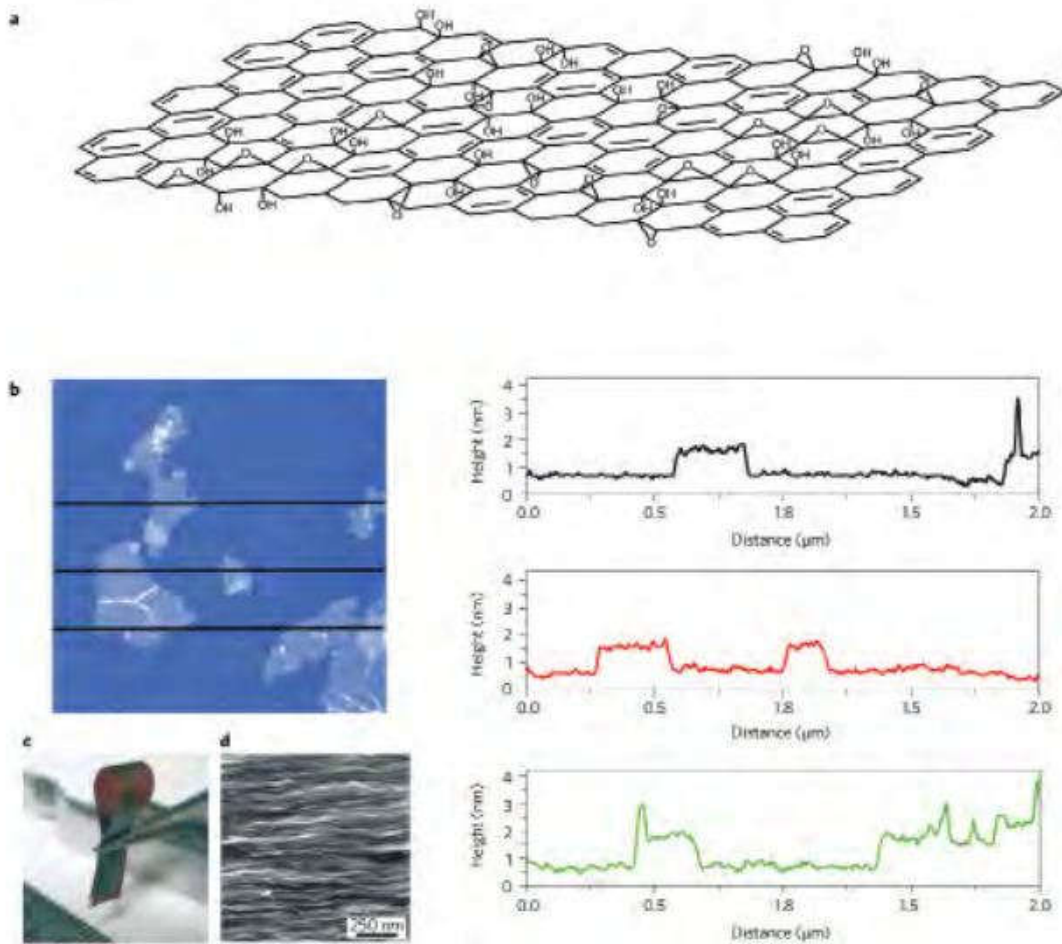
- لایه لایه کردن میکرومکانیکی گرافیت؛ این روش که به نام «نوار اسکاتلندی» یا روش پوست کنی نیز معروف است، ادامه‌ی کارهای قبلی در زمینه‌ی لایه‌لایه کردن میکرومکانیکی گرافیت الگودهی شده بود؛
- رشد همبافت هروری سطوح عایق الکتریکی؛
- ایجاد سوسپانسیون‌های کلئیدی.

لایه لایه کردن الکترومکانیکی منجر به تولید مقادیر اندکی گرافن می‌شود که می‌توانند در مطالعات بنیادی مورد استفاده قرار بگیرند. به رغم آن که استفاده از رسوبدهی شیمیایی بخار روی بسترهای فلزی به تولید فیلم‌های گرافنی بزرگ (تا مساحت 1 سانتیمتر مربع) یک یا چندلایه می‌انجامد و امکان تولید مواد کربنی از نوع گرافن با استفاده از CVD بدون بستر، CVD بهبود یافته‌ی پلاسمایی با استفاده از فرکانس رادیویی، پیرولیز آئروسولی، و سنتز دما حلالی را فراهم می‌آورد؛ اما رشد تک لایه‌های گرافنی یکنواخت همچنان یک چالش در این زمینه محسوب می‌شود. در این مقاله‌ی مروری تولید گرافن و CMG از سوسپانسیون‌های کلئیدی ساخته شده از گرافیت، مشتقات گرافیت (همچون اکسید گرافیت) و ترکیبات حاوی گرافیت مورد بحث و بررسی قرار خواهد گرفت. از جمله ویژگی‌های این روش می‌توان به مقیاس پذیری، انطباق پذیری و سازگاری آن با روش‌های عامل دار کردن شیمیایی اشاره کرد، همچنین استفاده از آن، امکان تولید در مقیاس‌های بالا را نیز فراهم می‌آورد. همه‌ی این ویژگی‌ها بدین معناست که می‌توان از روش سوسپانسیون کلئیدی در تولید گرافن و CMG در محدوده‌ی وسیعی از کاربردها بهره برد.

## 2. تولید گرافن از اکسید گرافیت

از قرن نوزدهم که اکسید گرافیت برای اولین بار تهیه شد برای تولید این ماده عمدتاً از روش‌های Brodie, Staudenmeier، و hummers استفاده شده است. هر سه روش مذکور شامل اکسید کردن گرافیت در حضور اسیدها و اکسید کننده‌های قوی است. سطح اکسیداسیون متناسب با روش مورد استفاده، می‌تواند شرایط واکنش، و گرافیت استفاده شده متفاوتی را داشته باشد. به رغم تحقیقات زیادی که برای روشن کردن ساختار اکسید گرافیت انجام شده است، همچنان چندین مدل در مقالات مورد بحث قرار می‌گیرند. طیف سنجی حالت جامد  $^{13}\text{C NMR}$  اکسید گرافیت و اکسید گرافیت برچسب دار با  $^{13}\text{C}$ ، مدل نشان داده شده در شکل 1a را ثابت می‌کند؛ به این صورت که شبکه‌ی کربنی گرافیت با هیبریداسیون  $^2\text{sp}$  به شدت برهم خورده، بخش عمده‌ای از این شبکه به گروه‌های هیدروکسیل پیوند یافته و یا به صورت بخشی از گروه‌های اپوکسید درآمده‌اند. تصور بر این است که در لبه‌های تک لایه‌های این ساختار جدید، قطعات کوچکی از گروه‌های کربوکسیل یا کربونیل نیز ایجاد شده‌اند. این‌ها نشان می‌دهند که باید با استفاده از طیف سنجی NMR حالت جامد اکسید گرافیت برچسب دار با  $^{13}\text{C}$  همراه با (به عنوان مثال) تیتراسیون با نشانگرهای فلورسانس کربوکسیلی و گروه‌های دیگر، کار بیشتری در این زمینه صورت گیرد تا توزیع فضایی این گروه‌ها روی

صفحات منفرد اکسید گرافن مشتق شده از اکسیدگرافیت، روشن شود. در ادامه بحث بیشتری در این مورد خواهیم داشت. بنابراین اکسید گرافیت متشکل از ساختار لایه‌ای شکلی از جنس ورقه‌های اکسید گرافن است که بسیار آب‌دوست بوده، مولکول‌های آب به راحتی می‌توانند در بین این صفحات وارد شوند. با افزایش رطوبت نسبی، فاصله‌ی میان صفحات اکسید گرافن به صورت برگشت پذیر از 6 تا 12 آنگستروم افزایش می‌یابد. شایان ذکر است که می‌توان با استفاده از امواج ماورای صوت (شکل b1) و به هم زدن شدید مخلوطی از اکسید گرافیت و آب به مدت طولانی، این ماده را کاملاً لایه لایه و یک مخلوط معلق کلوئیدی آبی از ورقه‌های اکسید گرافن تولید کرد. اندازه گیری بار سطحی (پتانسیل زتا) و ورقه‌های اکسید گرافن نشان می‌دهد که این صفحات درون آب دارای بار منفی هستند و به همین دلیل ممکن است دافعه‌ی الکتروستاتیک میان صفحات اکسیدگرافنی که دارای بار منفی است، موجب ایجاد سوسپانسیون آبی پایداری از آن‌ها شود. در دهه‌ی 1950 و 1960 کار بسیار زیادی روی این سوسپانسیون‌های کلوئیدی آبی صورت گرفت. احتمالاً این ورقه‌های اکسید گرافنی ساختاری شبیه تک صفحات اکسید گرافیت داشته و می‌توان با استفاده از واکنش‌های شیمیایی مطلوب، مشتقات شیمیایی دیگر گرافن (CMG) را از آن‌ها به دست آورد. فیلتر کردن سوسپانسیون‌های CMG موجب ایجاد مواد کاغذ مانند پایداری شده است که ساختار لایه‌ای دارند (شکل c, 1d1) همچنین پیشرفت‌های زیادی در زمینه‌ی استفاده از سوسپانسیون همگن ورقه‌های CMG برای تولید فیلم‌های نازک شفاف و رسانا صورت گرفته است.



شکل 1: اکسید گرافیت و گرافن

ساختار شیمیایی اکسید گرافیت؛ برای جلوگیری از پیچیدگی تصویر، گروه‌های عاملی کوچک، گروه‌های کربوکسیلی و کربونیلی از لبه‌های این ساختار حذف شده‌اند؛ تصویر AFM از ورقه‌های اکسید گرافن لایه لایه؛ ضخامت هر یک از این لایه‌ها حدود 1 نانومتر است. خطوط افقی بخش‌هایی را نشان می‌دهند که در سمت راست به تصویر کشیده شده‌اند. تصویری از کاغذ اکسید گرافنی تاخوردگی را نشان می‌دهد؛ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع عرضی کاغذ اکسید گرافنی که یک ساختار لایه‌ای را نشان می‌دهد.

### 3. ورقه‌های اکسید گرافن احیا نشده

نویسندگان زیادی بیان کرده‌اند که تنها با استفاده از تابش امواج ماورای صوت اکسید گرافیت می‌توان سوسپانسیون کلئیدی همگنی از اکسید گرافن در آب یا حلال‌های آلی مختلف ایجاد کرد. اکسید گرافن آب‌دوست به راحتی در آب پخش شده، سوسپانسیونی قهوه‌ای رنگ قهوه‌ای یا قهوه‌ای تیره‌ای را ایجاد می‌کند (در جدول 1 فهرستی از حلال‌های مورد استفاده، غلظت سوسپانسیون‌های کلئیدی، ابعاد افقی و عمودی ورقه‌های اکسید گرافن، و نوع ماده‌ی اولیه‌ی استفاده شده آورده شده است). پوسته‌پوسته‌شدن اکسیدگرافیت برای دستیابی به اکسید گرافن با استناد به ضخامت تک ورقه‌های گرافن (ضخامت حدود 1 نانومتر روی بستری مانند میکا) مورد تأیید قرار گرفته است. ضخامت این ورقه‌ها با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی اندازه‌گیری شده است. اکسید گرافن را می‌توان با غلظتی حدود 0.5 میلی گرم بر میلی لیتر به طور مستقیم در حلال‌های قطبی همانند اتیلن گلیکول، DMF، NMP، THF پخش کرد، همچنین نشان داده شده است که تغییر شیمیایی ورقه‌های اکسید گرافن با مولکول‌های آلی منجر به تولید سوسپانسیون‌های همگن در حلال‌های آلی می‌شود. واکنش اکسید گرافن با گروه‌های ایزوسیانات نیز ورقه‌های اکسید گرافن تغییر یافته با ایزوسیانات را ایجاد می‌کند که در حلال‌های آلی قطبی به خوبی پخش می‌شوند. تصور بر این است که طی واکنش ایزوسیانات با گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل، گروه‌های عاملی کاربامات و آمید تولید می‌شوند. واکنش کوپل شدن آمیدی میان گروه کربوکسیلیک اسید اکسیدهای گرافن و اکتادسیل آمین (پس از فعال کردن گروه‌های COOH از طریق تبدیل آن‌ها به COCl<sub>2</sub>) برای اتصال زنجیره‌های آلکیلی بلند به اکسید گرافن با بهره 20 درصد وزنی مورد استفاده قرار گرفته است. جالب این است که استفاده از فلوئوریدگرافیت به عنوان ماده‌ی اولیه‌ی واکنش (به جای اکسید گرافن) و تغییر دادن آن با استفاده از واکنش گرهای آلکیل لیتیوم، منجر به تولید ورقه‌های گرافن تغییر یافته با گروه آلکیل شد که می‌توانستند با استفاده از ماورای صوت در حلال‌های آلی پخش شوند.

جدول 1: مقایسه‌ی یکسری از راهکارهای شیمیایی برای تولید سوسپانسیون کلئیدی از ورقه‌های CMG

GO: اکسید گرافیت؛ MH: روش تغییر یافته هومرز؛ H: روش هومرز؛ O: روش خود گروه پژوهشی؛ S: روش EG Staudenmaier؛ گرافیت بسط پذیر؛ GIC: ترکیبات گرافیتی لایه‌دار؛ DMF: دی متیل فرمامید؛ DMAC: NN - دی متیل استامید؛ DMSO: دی متیل سولفوکساید؛ NMP: N-متیل پیرولیدون؛ THF: تترا هیدروفوران؛ MC: دی کلرو متان؛ 1: DCE و 2- دی کلرو اتان؛ 1: DCB و 2- دی کلرو بنزن؛ HMPA: هگزا متیل فسفرآمید؛ GBL: گاما بوتیرولاکتون؛ 1: DMEU و 3- دیمتیل-2-ایمیدازولیدینون.



شماره مرجع	ماده اولیه	حلال قابل بخشش	غلظت (میلی گرم بر میلی لیتر)	اندازه‌ی طول و عرض	ضخامت (نانومتر)
۳۴	GO/MH	آب	۱	-	-
۳۶	GO/MH	آب	۰/۵	چند صد نانومتر	حدود ۱
۳۹	GO/MH	آب	۰/۱	-	حدود ۱/۷
۴۰	GO/MH	آب	۷	چند صد نانومتر	حدود ۱
۴۲	GO/H	آب/متانول، استون، استونیتریل، حلال‌های مخلوط	۳-۴	چند صد نانومتر	حدود ۱/۲
۴۵	GO/MH	DMF, NMP, DMSO, HMPA	۱	حدود ۵۶۰ نانومتر	حدود ۱
۴۶	GO/H	آب، استون، اتانول، ۱-پروپانول، اتیلن گلیکول، DMSO, DMF, NMP پیریدین، THF	۰/۵	۱۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر	۱/۰-۱/۴
۴۹	GO/O	DMF, THF, CCl <sub>4</sub> , DCE	۰/۵	-	۰/۵-۲/۵
۵۰	فلوئورید گرافیت	DCB, MC, THF	۰/۰۰۲-۰/۵۴	۱۶۰۰ نانومتر	حدود ۰/۹۵
۵۱	GO/S	DMF, DMAc, NMP	۱	چند صد نانومتر	۱/۸-۲/۲
۵۲	GO/MH	هیدرازین	۱/۵	حدود ۲۰ در ۴۰ میکرومتر	حدود ۰/۶
۵۴	GO/S	THF	<۰/۴۸	-	۲ تا ۱
۱۰، ۵۶، ۵۵	GO/S	NMP, DMF, DCB, THF نیترومتان	۰/۱	۱۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر	۱/۱ تا ۳/۵ (میانگین ۱/۷۵)
۵۷	GO/H	اتانول	۱	چند صد نانومتر	حدود ۲
۵۹	پودر گرافیت	NMP, DMAc, GBL, DMEU	۰/۰۱	چندین میکرومتر	۵ تا ۱
۶۰	GIC	NMP	۰/۱۵	چند صد نانومتر	حدود ۰/۳۵
۶۱	EG	DCE	۰/۰۰۵	نانوریان با عرض کمتر از ۱۰ نانومتر	۱ تا ۱/۸
۶۲	EG	DMF	-	تا ۲۵۰ نانومتر	حدود ۱
۶۳	EG	DMF, DMSO, آب	۰/۰۱۵-۰/۰۲۰	چند صد نانومتر تا چند میکرومتر	۳ تا ۲ (۳ تا ۳ لایه‌ی گرافین)
۶۴	میله‌ی گرافیتی	DMF, DMSO, NMP	۱	۵۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر	حدود ۱/۱

#### 4. اکسید گرافن احیا شده

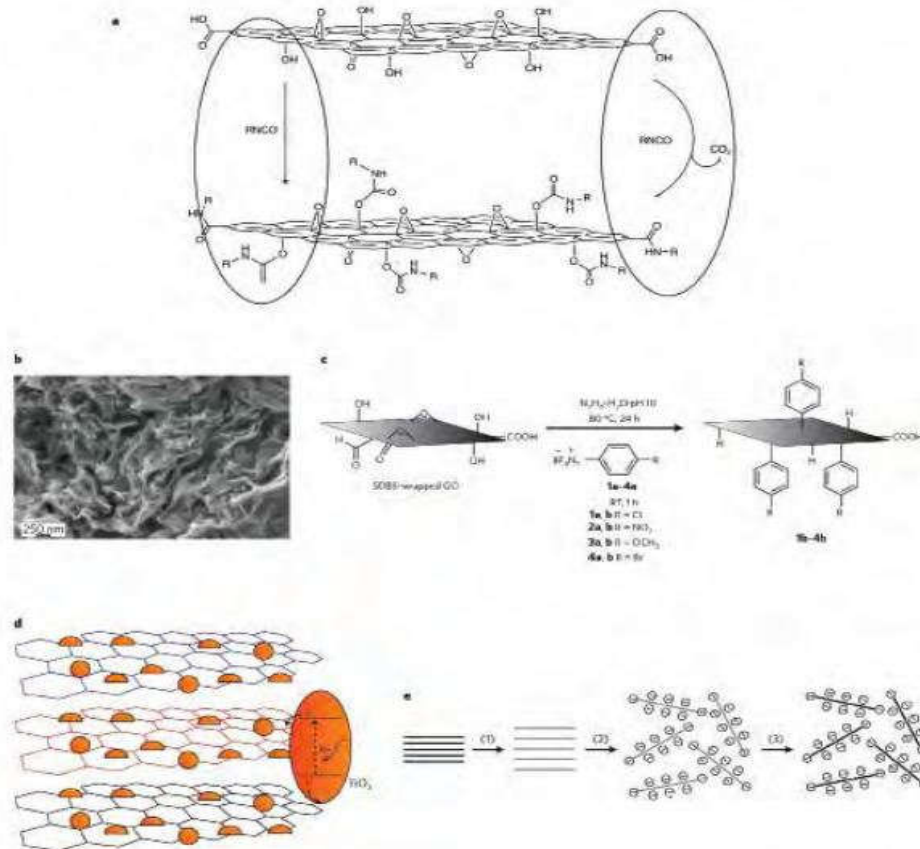
به رغم آن که تغییر شیمیایی اکسید گرافن/گرافیت یا فلوئورید گرافیت، منجر به تولید سوسپانسیون‌های کلئیدی همگن می‌شود؛ ترکیبات به دست آمده به دلیل بر هم خوردن شبکه‌ی گرافیتی، از نظر الکتریکی نارسا هستند، همچنین احیای اکسید گرافن با استفاده از روش‌های شیمیایی (استفاده از ترکیبات احیا کننده‌ی همچون هیدرازین، دی متیل هیدرازین، هیدروکینون، و  $\text{NaBH}_4$ )، روش‌های حرارتی، و روش‌هایی که در آن‌ها از تابش ماورای بنفش استفاده می‌شود، منجر به تولید CMG‌های رسانای الکتریکی می‌شود (فهرستی از ویژگی‌های الکتریکی مواد مبتنی بر گرافن که با استفاده از این سوسپانسیون‌ها تولید شده‌اند، در جدول 2 آورده شده است).

جدول 2. ویژگی‌های الکتریکی مواد رسانای مبتنی بر CMG

شکل	ویژگی‌های الکتریکی
کاغذ ایستا	رسانایی (در مقیاس $10^2 \text{Sm}^{-1}$ ): ۷۲ (خشک‌شده در معرض هوا)، ۱۲۰ (خشک‌شده در دمای ۲۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد)، ۳۵۰ (خشک‌شده در دمای ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد)
کاغذ ایستا	رسانایی: $2 \times 10^2 \text{Sm}^{-1}$
کاغذ ایستا	رسانایی: $6/9 \times 10^2 \text{Sm}^{-1}$
فیلم نازک تخییری (با ضخامت حدود ۳ میکرومتر) روی یک اسلاید شیشه‌ای	رسانایی: $12/5 \times 10^2 \text{Sm}^{-1}$
پودر	رسانایی: $2 \times 10^2 \text{Sm}^{-1}$
پودر	رسانایی: $10^{-23} \times 10^2 \text{Sm}^{-1}$
فیلم چکانده‌شده روی یک بستر	مقاومت: ۳۰/۵ کیل. اهم
فیلم نازک (با ضخامت حدود ۳ نانومتر) روی غشای آلومینا	رسانایی: $65 \times 10^2 \text{Sm}^{-1}$
ورقه‌ی نانوریان گرافیتی منفرد	رفتار نیمه‌رسانایی
فیلم لانگمیر بلاجت چندلایه	مقاومت: ۸ تا ۱۵۰ کیلو اهم



احیای سوسپانسیون آبی اکسید گرافن با استفاده از هیدرازین در pH حالت سوسپانسیونی، منجر به تولید ورقه‌های مجتمع گرافنی شده، پس از خشک شدن، پودر سیاهی را ایجاد می‌کند که از نظر الکتریکی رساناست (رسانایی حدود 200 S/m). تجزیه عنصری (نسبت C/O حدود 10). اکسید گرافن احیا شده با استفاده از روش احتراق، حضور مقادیر زیادی از اکسیژن را آشکار کرد که نشان می‌دهد اکسید گرافن احیا شده شبیه گرافن خالص نیست. محاسبات نظری احیای اکسید گرافن (مدل مورد استفاده برای اکسید گرافن، حاوی گروه‌های هیدروکسیل و اپوکسید بود) نشان داد که احیای سطح اکسید گرافن به میزان کمتر از 25/6 درصد (نسبت اتمی 16 برای C/O) می‌تواند از نظر حذف گروه‌های هیدروکسیل مشکل باشد. احیای شیمیایی با استفاده از دی متیل هیدرازین یا هیدرازین در حضور پلیمر یا ماده‌ی فعال سطحی، منجر به تولید سوسپانسیون‌های کلئیدی از CMG‌های رسانای الکتریکی می‌شود. احیای سوسپانسیون آبی حاوی مخلوطی از ورقه‌های اکسید گرافن و پلی (سدیم 4-استایرن سولفونات) سوسپانسیون آبی سیاه رنگی از ورقه‌های اکسید گرافن پوشیده شده با پلیمر را تولید می‌کند. احیای اکسید گرافن تغییر یافته با ایزوسیانات در حضور پلی استایرن، سوسپانسیونی از ورقه‌های اکسید گرافن را در DMF ایجاد کرد که می‌توان آن‌ها را با متانول شکسته و کامپوزیتی حاوی ورقه‌های رسانای CMG تولید کرد که به خوبی در آن پخش شده‌اند. احیای اکسید گرافن پوشیده شده با سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS) با استفاده از هیدرازین، و پس از آن، تغییر شیمیایی آن با استفاده از نمک آرل دی آزونیوم، منجر به تولید CMG‌های پوشیده شده با SDBS شد که تا غلظت 1 میلی گرم در میلی لیتر در DMF، N,N - دی متیل استامید، و NMP قابل پخش هستند. تولید سوسپانسیون‌های کلئیدی گرافن حاوی مولکول‌های آلی کوچک یا نانو ذرات نیز گزارش شده است. پژوهش‌گران توانسته‌اند ورقه‌های اکسید گرافن احیا شده را با استفاده از پیرن بوتیریک اسید (یک مولکول آلی کوچک معروف با تمایل جذبی قوی به صفحه‌ی گرافیتی از طریق الکترون‌های  $\pi$ ) عامل‌دار نمایند. سوسپانسیون آبی اکسید گرافن با استفاده از هیدرازین و در حضور پیرن بوتیریک اسید احیا و منجر به تولید نوعی از سوسپانسیون کلئیدی سیاه رنگی از CMG می‌شود که به وسیله‌ی پیرن بوتیریک اسید جذب می‌گردد (1/0 میلی گرم بر میلی لیتر). با فیلتر کردن این سوسپانسیون، ماده‌ی کاغذ ماندی به دست آمد که رسانایی الکتریکی متوسطی داشت (200 S/m)، واکنش  $\text{NaBH}_4$  و اکسید گرافن تغییر یافته با اکتادسیل آمین در THF، و پس از آن اضافه  $\text{AuCl}_4$ ، سوسپانسیونی از ورقه‌های اکسید گرافن تغییر یافته با نانوذرات طلا را ایجاد کرد (غلظت کمتر از 0.48 میلی گرم بر میلی لیتر). نانو ذرات طلا (با قطر 5 تا 11 نانومتر) به ورقه‌های گرافن تغییر یافته وصل شدند. گرافن تغییر یافته با نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم نیز مطالعه شده‌اند؛ از تابش ماورای بنفش روی هیبرید اکسید گرافن/دی اکسید تیتانیوم در اتانول، برای احیای ورقه‌های اکسید گرافن استفاده می‌شود و سوسپانسیونی سیاه رنگ از ورقه‌های CMG در اتانول ایجاد می‌شود که نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به آن‌ها وصل شده بودند. فرض بر این است که  $\text{TiO}_2$  به عنوان یک فتوکاتالیزور عمل کرده، فتوالکترون‌ها را از  $\text{TiO}_2$  به ورقه‌های اکسید گرافن منتقل می‌کند. روش‌های اندکی برای ایجاد سوسپانسیون‌های کلئیدی از ورقه‌های گرافن بدون استفاده از پایدارکننده‌ها یا مواد فعال سطحی گزارش شده است. تولید یک سوسپانسیون آبی (5/0 میلی گرم بر میلی لیتر) از ورقه‌های اکسید گرافن احیا شده تحت شرایط بازی (pH=10) نیز به وسیله‌ی محققان توصیف شده است. اکسید گرافن با استفاده از هیدرازین احیا و پس از آن هیدرازین اضافی با استفاده از دیالیز جدا شد. باور بر این است که در pH=10، گروه‌های کربوکسیلیک خنثی به گروه‌های کربوکسیلاتی که دارای بار منفی هستند تبدیل شده‌اند، بنابراین زمانی که بخش‌های داخلی ورقه‌های اکسید گرافن با استفاده از هیدرازین احیا می‌شوند، صفحاتی که دارای بار منفی هستند به صورت توده‌ای در نمی‌آیند (آگلومره نمی‌شوند) (شکل e2). با فیلتر کردن این سوسپانسیون، مواد کاغذ ماندی حاصل شدند که پس از خشک شدن، رسانایی الکتریکی خوبی را از خود نشان دادند (7200 S/M).



شکل 2: ورقه‌های اکسید گرافن تغییر یافته شیمیایی (CMG)

a. واکنش ورقه‌های اکسید گرافن با ایزوسیانات منجر به تشکیل گروه‌های عاملی کاربامات (بیضی سمت چپ) و آمید (بیضی سمت راست) می‌شود؛ b. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ورقه‌های مجتمع اکسید گرافن که با استفاده از مونوهیدرات هیدرازین احیا شده اند؛ c. انجام واکنش روی گرافن پیچیده شده در SDBS، احیا و عامل‌دار کردن حد واسط گرافن تغییر یافته شیمیایی پیچیده شده در SDBS با نمک‌های دی‌آزونیوم در دمای اتاق؛ d. هیبرید گرافن-TiO<sub>2</sub> و پاسخ آن به تهیج با استفاده از نور ماورای بنفش. e. مسیر شیمیایی تولید سوسپانسیون آبی از اکسید گرافن احیاشده. (1) اکسیداسیون گرافیت برای تولید اکسید گرافیت؛ (2) تولید اکسید گرافن از اکسید گرافیت در آب با استفاده از امواج ماورای صوت؛ (3) احیای کنترل‌شده اکسید گرافن با استفاده از هیدرازین که منجر به تولید سوسپانسیون کلئیدی از ورقه‌های گرافن تغییر یافته‌ی شیمیایی رسانا شده و به وسیله‌ی نیروی دافعه‌ی الکتروستاتیکی پایدار می‌شوند. در یک کار پژوهشی دیگر، یک سوسپانسیون آبی (7 میلی گرم بر میلی لیتر) از اکسیدهای گرافن احیا شده‌ی جزئی، تولید شدند. این کار با احیای اکسید گرافن تغییر یافته با KOH به وسیله‌ی هیدرازین در شرایط بازی صورت گرفت. دانشمندان بر این باورند که یون‌های K<sup>+</sup> و آنیون‌های کربوکسیلات در لبه‌های صفحات CMG یک جفت یون تشکیل می‌دهند. رسانایی الکتریکی ماده‌ی کاغذ ماندنی که از خشک کردن این سوسپانسیون حاصل می‌شود، حدود S/M 690 است. در راهکار سوم، سوسپانسیون‌های مبتنی بر گرافن با استفاده از یک واکنش سه مرحله‌ای تولید شدند:

(1) پیش احیای اکسید گرافن با استفاده از NaBH<sub>4</sub>

(2) سولفوناسیون به وسیله‌ی نمک آریل دی‌آزونیوم حاصل شده از سولفانلیک اسید؛

(3) احیای محلول گرافن سولفوناته (2 میلی گرم بر میلی لیتر در pH میان 3 تا 10) با استفاده از هیدرازین.

پس از مرحله احیای نهایی، می‌توان صفحات CMG را در مخلوطی از آب و حلال‌های آلی مشخص پخش کرد. پیشنهاد شده است که ورقه‌های CMG با استفاده از گروه‌های سولفونیل به صورت کوالانسی عامل دار می‌شوند. رسانایی الکتریکی فیلم‌های نازک

ساخته شده از این سوسپانسیون روی یک اسلاید شیشه‌ای (پس از خشک شدن در دمای 120 درجه‌ی سانتی‌گراد) s/m 1250 گزارش شده است. به هم زدن ورقه‌های اکسید گرافن در هیدرازین بی‌آب (10 میلی‌لیتر به ازای 15 میلی‌گرم اکسید گرافیت) به مدت یک هفته و در ظرف خشکی که پرنیتروژن است، منجر به تولید سوسپانسیونی از ورقه‌های اکسید گرافن احیا شده در هیدرازین بی‌آب می‌شود. ابعاد افقی برخی از این ورقه‌ها می‌تواند به بزرگی 20 در 40 میلی‌متر باشد. بر اساس اندازه‌گیری‌های AFM، ضخامت این ورقه‌های CMG روی  $2\text{SiO}_2$  به اندازه‌ی 6/0 نانومتر است؛ بنابراین در این راهکار هیدرازین بی‌آب هم به عنوان عامل احیاکننده‌ی اکسید گرافن، و هم به عنوان حلال پخش‌کننده عمل می‌کند. ورقه‌های منفرد CMG به عنوان ترانزیستورهای اثر زمینه مورد بررسی قرار گرفته، رفتار نوع p را از خود نشان دادند. عملیات حرارتی اکسید گرافیت روش دیگری برای دستیابی به صفحات احیا شده‌ی این ماده است. گرم کردن سریع اکسید گرافیت (بیش از 2000 درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه) تا 1050 درجه‌ی سانتی‌گراد ضمن احیای آن، باعث پوسته‌پوسته شدنش و ایجاد یک پودر سیاه رنگ می‌شود. محتوای اکسیژن پودر حاصله معادل محتوای اکسیژن اکسید گرافن احیا شده با هیدرازین است و رسانایی الکتریکی آن در محدوده‌ی 1000-2300 s/m گزارش شده است. ورقه‌های گرافن احیا شده‌ی حرارتی را می‌توان در حلال‌های آلی مختلف پخش کرده، از سوسپانسیون کلئیدی آن‌ها در ساخت کامپوزیت‌های متشکل از اکسید گرافن احیا شده و پلیمر بهره برد. میزان کل گرافیت طبیعی در دنیا، 800 میلیون تن تخمین زده می‌شود. اگر بتوان گرافن یا صفحات بسیار نازکی از گرافن چند لایه را در مقیاس وسیع تولید کرد، شاید بتوان مسیرهای جدیدی را نیز برای ایجاد سوسپانسیون‌های کلئیدی یافت و منبع تهی‌ی گرافن/گرافن چند لایه تا حد بسیار زیادی افزایش یابد.

### 5. تولید گرافن از مشتقات دیگر گرافیت

گرافیت، ترکیبات لایه دار گرافیت (graphite intercalation compound) و گرافیت‌های بسط پذیر: expandable graphite نوع خاصی از ترکیبات لایه‌دار گرافیتی) به عنوان ماده‌ی اولیه در ساخت سوسپانسیون‌های کلئیدی از ورقه‌های گرافن تک لایه‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند. به شکل ایده‌آل، استفاده از گرافیت، ترکیبات لایه دار گرافیت و گرافیت‌های بسط پذیر، امکان تولید سوسپانسیونی از ورقه‌های گرافنی با کیفیت بالا (تقریباً گرافن خالص) را ایجاد می‌کند. با استفاده از تابش ماورای صوت پودر گرافیت، سوسپانسیون‌های کلئیدی از ورقه‌های گرافن در حلال‌های آلی همچون NM، حاصل شده‌اند. اگر چه غلظت سوسپانسیون (0/01 میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) و بهره‌ی تولید تک لایه‌های گرافنی (1 تا 12 درصد) بالا نیست؛ استفاده از این روش تولید، منجر به تولید گرافن‌هایی با کیفیت بالا شده‌اند. با استفاده از مدلی که شامل انرژی سطحی گرافن و انرژی پیوستگی حلال بود، حلال‌های خوب برای ایجاد یک سوسپانسیون کلئیدی همگن دسته‌بندی شده‌اند. اندازه‌گیری ویژگی‌های فیلم‌های نازک تولید شده با استفاده از این ورقه‌ها (به عنوان مثال) رسانایی حدود s/m 6500 با شفافیت نوری 42 درصد را نشان می‌دهد. پس از خشک کردن کامل فیلم‌ها در 400 درجه‌ی سانتی‌گراد، حلال NMP کاملاً حذف نشده، به میزان 7 درصد وزنی در فیلم باقی می‌ماند. در کار تحقیقاتی دیگری، با به هم زدن نمک پتاسیم سه تایی  $\text{K}(\text{THF})_x\text{C}_{24}$  (که یک ترکیب گرافیتی لایه دار است) در NMP، یک سوسپانسیون کلئیدی همگن از ورقه‌ها یا روبان‌های گرافن تولید شد. ضخامت اندازه‌گیری شده برای این ورقه‌ها یا روبان‌های گرافنی (به طول تقریبی 40 میلی‌متر)، 0/35 تا 0/4 نانومتر بود که به فاصله‌ی میان صفحات گرافیتی لایه دار که 0/335 نانومتر است، نزدیک‌تر بود. این اندازه‌گیری‌ها با استفاده از میکروسکوپ تونل زنی روبشی روی یک بستر گرافیت پیرولیتی جهت دار و با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی روی یک بستر از جنس میکا انجام شدند. این سوسپانسیون‌ها نسبت به هوا حساس بودند؛ اما پس از خشکاندن از طریق چکاندن آن‌ها روی یک سطح، فیلم ایجاد شده در معرض هوا پایدار بود.

استفاده از گرافیت بسط پذیر، منجر به ایجاد نوعی از ورقه‌های گرافن در یک حلال آلی می‌شود که با پلیمر پوشیده شده‌اند. گرافیت بسط‌پذیر تجاری در دمای بالا (هزار درجه‌ی سانتی‌گراد) و برای مدت کوتاهی (یک دقیقه) تحت عملیات حرارتی قرار گرفت، سپس ماده‌ی منبسط شده در محلولی از پلی (m-فنیل وینیلن-کو-2و5-دیوکتوکسی-p-فنیل وینیلن) (PmPV) در دی

کلرومتان در معرض تابش ماورای صوت قرار گرفت و سوسپانسیونی (0/1 میلی گرم بر میلی لیتر) از نانو روبان‌های CMG (با ضخامت کمتر از 10 نانومتر) تک یا چند لایه‌ی نیمه رسانا با پلیمر جذب‌شده ایجاد شد. راهکار دیگر، شامل مراحل زیر بود:

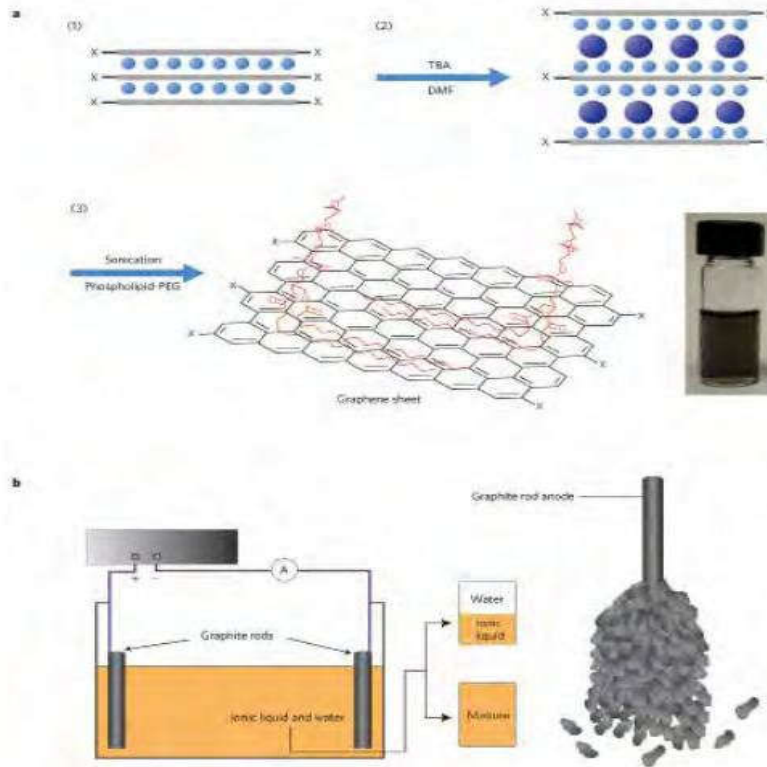
(1) لایه لایه کردن از طریق حرارت دهی در هزار درجه‌ی سانتی گراد به مدت یک دقیقه؛

(2) پر کردن مجدد میان لایه‌ها با اولئوم؛

(3) انبساط با تترا بوتیل آلومینیوم هیدروکسید (شکل 3a).

(4) تابش ماورای صوت در DMF.

سوسپانسیون نهایی شامل ورقه‌های گرافن پوشیده شده با 1 و 2-دی استاروئیل-sn-گلیسر-3-فسفواتانول آمین [N- متوکسی (پلی اتیلن گلیکول) -5000] یا به عبارتی دیگر، -DSPE mPEG بود که بنا بر اندازه‌گیری‌های انجام شده به وسیله‌ی AFM 90 درصد ورقه‌های این سوسپانسیون به صورت ورقه‌های منفرد CMG بودند. تولید سوسپانسیونی از ورقه‌های گرافنی پوشیده شده با مولکول آلی با استفاده از گرافیت بسط‌پذیر گزارش شده است. گرافیت بسط پذیر سریعاً تا دمای هزار درجه‌ی سانتی گراد به مدت یک دقیقه حرارت داده می‌شود و گرافیت منبسط شده‌ی به دست آمده با 7 و 8 و 8 و 8 تتراسیانوکوئینو دی متان (TCNQ) در حضور چندین قطره دی متیل سولفوکساید (DMSO) مخلوط شد. پس از آن از طریق تابش ماورای صوت به مخلوط خشک شده، سوسپانسیون (15 تا 20 میلی گرم بر میلی لیتر) سیاه رنگی از ورقه‌های گرافن یک یا چند لایه پوشیده شده با TCNQ در آب حاصل شد. محققان براین باورند که آنیون‌های TCNQ روی ورقه‌های گرافن جذب شده، آن‌ها را در آب پایدار می‌کنند. ورقه‌های گرافن پایدار شده با استفاده از TCNQ در حلال‌های بسیار قطبی (DMF) و (DMSO) نیز پخش می‌شوند.



شکل 3: ورقه‌های گرافن تولید شده از مشتقات گرافیت

a. تولید سوسپانسیون کلئیدی از ورقه‌های CMG پوشیده شده با پلیمر از ترکیبات لایه دار گرافیتی:

(1) گرافیت لایه لایه شده که میان لایه‌های آن با اسیدسولفوریک پر شده است؛ (2) وارد کردن تترابوتیل آمونیوم هیدروکسید (TBA) به گرافیت لایه‌دار. PEG، پلی اتیلن گلیکول؛ (3) ورقه‌های CMG پوشیده شده با مولکول‌های پلیمر و عکسی از سوسپانسیون آن‌ها در دی متیل فرمامید. b. ورقه‌های گرافنی عامل‌دار شده با مایع یونی که به وسیله‌ی الکتروشیمی و با استفاده از الکترودهای گرافیتی به دست آمده‌اند. سمت چپ، سیستم آزمایشی مربوط، و سمت راست، لایه لایه شدن ورقه‌های CMG از آند گرافیتی.

از عملیات الکتروشیمیایی گرافیت نیز در تولید سوسپانسیون کلئیدی از ورقه‌های CMG استفاده شده است. میله‌های تجاری گرافیتی به عنوان الکتروآند و کاتد در مخلوط دوفازی از آب و مایع یونی مبتنی بر ایمیدازولیوم غوطه ور شدند (شکل b3). پس از اعمال اختلاف پتانسیتی معادل 10 تا 20 ولت، ورقه‌های گرافنی عامل‌دار شده به وسیله‌ی مایع یونی که از اند گرافیتی نشأت گرفته‌اند در ظرف رسوب می‌کنند. پس از تابش ماورای صوت می‌توان CMG خشک شده را دوباره در حلال‌های قطبی غیر پروتونی به حالت سوسپانسیونی درآورد (1 میلی‌گرم بر میلی‌لیتر). ضخامت متوسط ورقه‌های CMG ایجاد شده از یک سوسپانسیون DMF، با استفاده از AFM قابل اندازه‌گیری است و عدد 1.1 نانومتر را نشان می‌دهد. پیشنهاد شده است که رادیکال‌های ایمیدازولیوم که به صورت الکتروشیمیایی ایجاد شده‌اند با پیوندهای کووالانسی و از طریق شکستن پیوندهای  $\pi$  به ورقه‌های گرافن متصل می‌شوند.

## 6. چالش‌های موجود و چشم‌انداز پیش‌رو

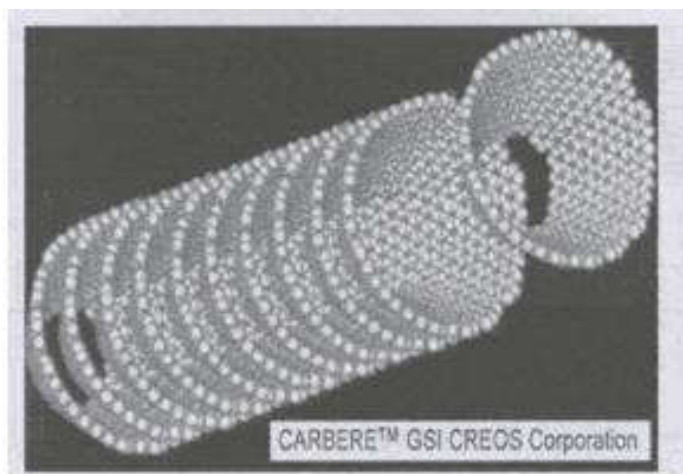
سوسپانسیون‌های کلئیدی درتهیه‌ی بسیاری از مواد اهمیت بالایی دارند، سوسپانسیون‌های CMG نیز از این منظر بسیار نوید بخش هستند. مشکلات موجود در زمینه‌ی استفاده‌ی وسیع از این سوسپانسیون‌ها عبارتند از: مقیاس‌پذیری (بهره، کمیت، هزینه، ...)، بی‌خطر بودن حلال‌های مورد استفاده و جدا کردن باقی مانده‌ی حلال‌ها و پایدارسازهای مورد استفاده در کلئید از محصول نهایی. تأکید بر این نکته ضروری است که اگر چه سوسپانسیون‌های کلئیدی را زمانی می‌توان پایدار دانست که به مدت بسیار طولانی مقاوم بوده، از بین نروند، سوسپانسیون CMG‌ها تا زمانی ممکن است پایدار به حساب آیند که فرآوری و به چیز دیگری تبدیل شوند. مشکل اصلی دیگر به درک ما از ساختار شیمیایی ورقه‌های CMG و ساز و کار واکنش‌های آن‌ها مربوط است. هر قدر دانش ما از شیمی این مواد بیشتر باشد، ساخت کامپوزیت‌ها، فیلم‌های نازک، مواد کاغذ مانند و دیگر ساختارهای مبتنی بر این مواد، بهتر صورت می‌گیرد؛ مثلاً ساخت حسگرهای مبتنی بر CMG‌ها، به توانایی ما در تنظیم شیمیایی این مواد برای حسگری‌های مختلف بستگی دارد. تاکنون گرافن‌هایی که از طریق احیای اکسید گرافن ساخته می‌شوند، حاوی مقادیر بالایی اکسیژن و احتمالاً نقایص ساختاری بوده‌اند. آنیلینگ حرارتی ورقه‌های اکسید گرافن، نتایج امیدوارکننده‌ای داشته است و دانشمندان علاقه‌ی زیادی به یافتن راه‌هایی برای بازیابی شبکه‌ی کربنی sp<sup>2</sup> گرافن خالص دارند (شاید گرافن‌های تولید شده از گرافیت‌های میان لایه‌ای و بسط‌پذیر دارای نقایص ساختاری کمتری باشند؛ اما بهره‌ی تولید پایین‌تری داشته، نسبت به گرافن‌های ساخته شده از اکسیدگرافن، قابلیت کمتری را برای عامل دار شدن دارند). ما در نهایت توسعه مسیرهای واکنشی و مواد اولیه‌ی دیگری را پیشنهاد می‌کنیم. میزان کل گرافیت طبیعی در دنیا، 800 میلیون تن تخمین زده می‌شود. اگر بتوان گرافن یا صفحات بسیار نازکی از گرافن چند لایه را در مقیاس وسیع و با استفاده از روش CVD و مواد اولیه مختلف تولید کرد، شاید بتوان مسیرهای جدیدی را نیز برای ایجاد سوسپانسیون‌های کلئیدی یافت و منبع تهیه گرافن/گرافن چند لایه تا حد بسیار زیادی افزایش یابد.

## معرفی نانوالیاف کربنی

کربن بلوک ساختمانی تعداد بیشماری از مواد آلی و معدنی در اطراف ما می‌باشد. این اتم چند منظوره قادر به پیوستن به اتمهای دیگر در ساختارهای هیبریدی SP، SP<sup>2</sup>، SP<sup>3</sup> می‌باشد که منجر به میلیون‌ها مولکول پایدار می‌شود. این عنصر می‌تواند شکل‌های (پلی مورف) مانند الماس، گرافیت، و فولرن را با خواص مختلف اعم از بسیار سخت تا بسیار نرم تشکیل دهد. همچنین به شکل ساختار لوله‌ای شکل بنام رشته (Filament) و یا الیاف می‌تواند درآید. VGCFs (الیاف کربن رشد یافته از بخار) و انواع کوچکتر

آنها از نظر اندازه، VGCFs (نانوالیاف کربن رشد یافته از بخار)، از جمله الیاف های کربنی کوتاه می باشند که به علت پتانسیل آنها برای پیشرفت خواص حرارتی، الکتریکی، محافظ فرکانس و مکانیکی توجه زیادی را به خود معطوف کرده اند. خواص منحصر به فرد الیاف های کربن، باعث گسترش علم و فن آوری در زمینه های مختلف مخصوصا تولید مواد کامپوزیت منحصر به فرد در دهه های اخیر شده است.

نانوالیاف کربنی، نانو ساختارهای استوانه ای با لایه های گرافن می باشند که به صورت های مخروط انباشته (Stacked Cones)، فنجان (Cups) و (شکل 1)، و یا صفحات (Plates) و بدون هسته ی توخالی (No Hollow Core)، اما با سایت های لبه ای بسیار در دیوار بیرونی مرتب شده اند [1].



شکل 1- ساختار نانوالیاف های کربنی نوع (CSNF =Cup-stacked Carbon Nanofiber)

VGCFs (الیاف کربن رشد یافته از بخار) و انواع کوچکتر آنها از نظر اندازه، VGCFs (نانوالیاف کربن رشد یافته از بخار)، از جمله الیاف های کربنی کوتاه می باشند که به علت پتانسیل آنها برای پیشرفت خواص حرارتی، الکتریکی، محافظ فرکانس و مکانیکی توجه زیادی را به خود معطوف کرده اند. این مواد به طور گسترده در سیستم های مختلف مانند کامپوزیت ها مورد استفاده قرار می گیرند که به دلیل خواص استثنایی و قیمت پائین آنها می باشد

## 2- تاریخچه

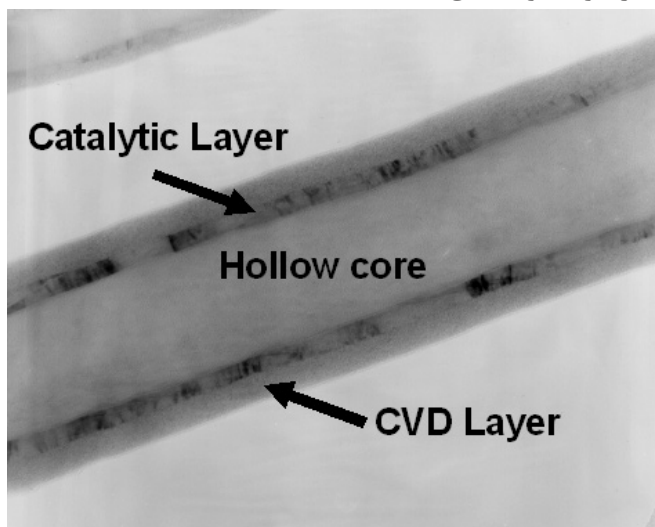
اولین گزارش در مورد نانوالیاف کربن که به سال 1889 بر می گردد سنتز کربن رشته ای توسط Hughes و همکارانش انجام گرفته است آنها از مخلوط گازی متان/هیدروژن استفاده کردند و رشته های کربن را از طریق پیرولیز گاز، رسوب کربن و رشد رشته ایجاد کردند. درک واقعی این الیاف، با این حال، خیلی بعد هنگامی که ساختار آنها توسط میکروسکوپ الکترونی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت انجام شد. اولین مشاهدات نانوالیاف کربنی با میکروسکوپ الکترونی در اوایل دهه ی 1950 توسط دانشمندان اتحاد جماهیر شوروی Radushkevich و Lukyanovich انجام شده است، که الیاف های کربنی گرافیتی توخالی با قطر 50 نانومتر را شناسایی در اوایل دهه ی 1970، محققان ژاپنی Koyama و Endo، موفق به ساخت VGCF با قطر 1 میکرومتر و طول بالاتر از 1 میلی متر شدند [1]. بعدها، در اوایل دهه ی 1980 Tibbetts در ایالات متحده آمریکا و Benissad در فرانسه [5] روند ساخت VGCF را کامل کردند. در ایالات متحده آمریکا، مطالعات عمیق تر با تمرکز بر سنتز و خواص این مواد برای کاربردهای پیشرفته توسط R. Terry K. Baker انجام شد و با نیاز به مهار رشد نانوالیاف کربنی به علت مشکلات مداوم ناشی از تجمع مواد در انواع فرآیندهای تجاری به ویژه در زمینه ی خاص پردازش نفت، ترغیب شد اولین بار تجاری شدن VGCF توسط شرکت ژاپنی Nikosso در سال 1991 تحت نام تجاری Grasker انجام شد



VGCF از طریق فرایندی مشابه VGCF تولید می شود، فقط قطر به طور معمول کمتر از 200 نانومتر است. شرکت های متعددی در سراسر جهان به طور جدی در تولید در مقیاس تجاری از نانوالیاف کربن و برنامه های کاربردی مهندسی جدید در تلاش می باشند.

### 3- روش های سنتز

نانوالیاف های کربنی عمدتاً بر اساس روش های تولید نانولوله های کربنی تولید می شوند. با این توضیح که در برخی روش ها نانولوله ها و در برخی روش های دیگر نانوالیاف کربنی درصد بیشتری از محصول را شامل می شوند. به عنوان مثال در روش های تخلیه قوس الکتریکی و سایش لیزری، عمدتاً نانولوله های کربنی تولید می شوند، این در حالی است که در روش رسوب شیمیایی بخار (CVD) این درصد خیلی کمتر خواهد بود (شکل 2).



شکل 2 - تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوالیاف کربنی .

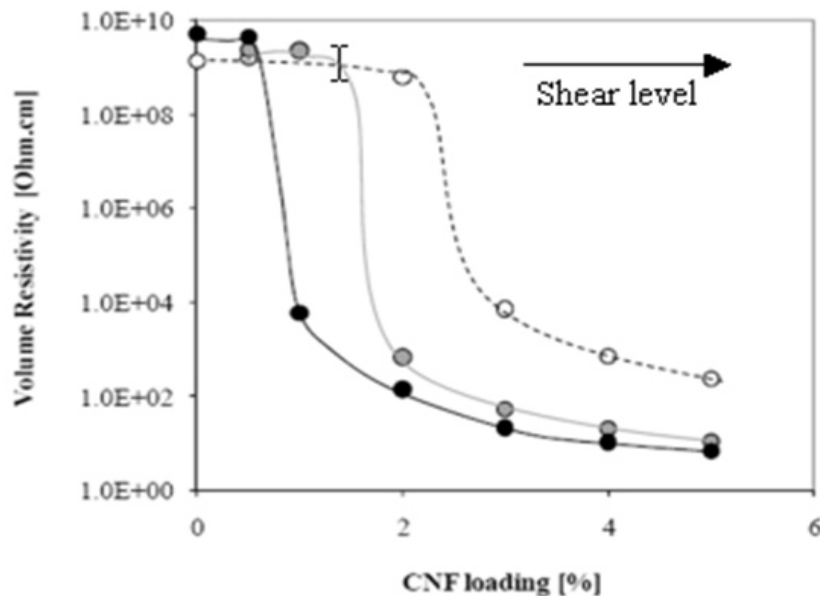
رسوب شیمیایی بخار کاتالیستی (CCVD) و یا به سادگی رسوب شیمیایی بخار (CVD) شامل انواع مختلف حرارتی و همچنین به کمک پلاسما، روش غالب تجاری برای ساخت VGCF و VGCF می باشد. در اینجا، مولکول ها در فاز گاز در دمای بالا تجزیه می شوند و کربن در حضور یک کاتالیزور فلز واسطه بر روی یک بستر رسوب می دهد که در آن رشد الیاف ها در اطراف ذرات کاتالیزور انجام می شود. به طور کلی، این فرآیند شامل مراحل مجزا مانند تجزیه گاز، رسوب کربن، رشد الیاف، افزایش ضخامت الیاف، گرافیتی شدن (Graphitization)، و خالص سازی می باشد و منجر به الیاف توخالی (Hollow Fibers) می شود. قطر نانوفیبر بستگی به اندازه ی کاتالیزور دارد. فرآیند CVD برای ساخت VGCF به طور کلی به دو دسته طبقه بندی می شود:

- 1) فرایند کاتالیزور ثابت (Fixed-catalyst Process or Batch)، و 2) فرایند کاتالیزور شناور (پیوسته) (-Floating catalyst Process) است در فرایند Batch که توسط Tibbetts ارائه شده [8]، مخلوطی از هیدروکربن/هیدروژن/هلیوم که از روی Mullite (سیلیکات آلومینیوم بلورین) عبور داده می شود همراه با ذرات رسوبات ریز آهن به عنوان کاتالیست در 1000 درجه سانتیگراد استفاده می شوند. هیدروکربن مورد استفاده متان در غلظت 15٪ حجمی می باشد. رشد الیاف در چند سانتی متر فقط در 10 دقیقه با زمان اقامت گاز 20 ثانیه به دست می آید. به طور کلی، طول الیاف را می توان با زمان اقامت گاز در راکتور کنترل کرد. گرانش و جهت جریان گاز به طور معمول بر جهت رشد الیاف تاثیر می گذارد فرایند کاتالیزور پیوسته یا شناور در اوایل توسط Koyama و Endo ارائه شد [9] و بعد از آن توسط Hatano و همکاران تغییر یافته است [10]. این فرآیند به طور معمول، VGCF را با قطر زیرمیکرونی و طول از چند تا 100 میکرون ایجاد می کند، که مطابق تعریف نانوالیاف کربنی می باشد. در این روش ترکیبات آلی فلزی محلول در یک حلال فرار مانند بنزن استفاده می شود که مخلوطی از ذرات بسیار ریز کاتالیست (5-25 نانومتر در قطر) در گاز هیدروکربنی را وقتی که درجه حرارت تا 1100 درجه سانتیگراد افزایش می یابد ایجاد می کند. در

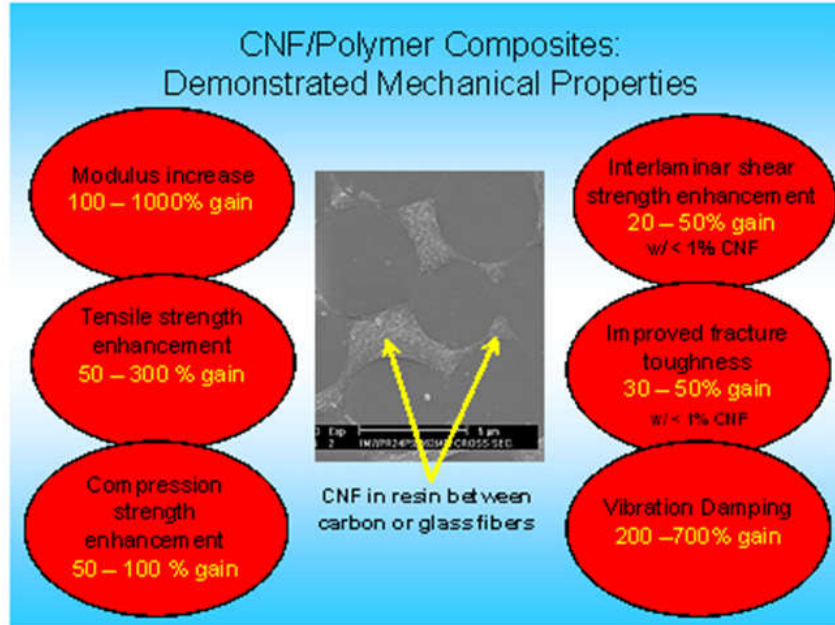
کوره، رشد الیاف بر روی سطح ذرات کاتالیزور آغاز می شود و ادامه می دهد تا زمانی که مسمومیت کاتالیزور با ناخالصی های موجود در سیستم رخ می دهد. در مکانیزم رشد الیاف شرح داده شده توسط بیکر و همکاران فقط بخشی از ذرات کاتالیزور که در معرض مخلوط گاز قرار می گیرند منجر به رشد الیاف می شوند. به محض اینکه بخشی که در معرض مخلوط گاز قرار می گیرد پوشیده شود رشد متوقف می شود، که در واقع کاتالیزور مسموم شده است. ذرات کاتالیزور در نوک رشد یافته ی الیاف در غلظت نهایی در حدود چند قسمت در میلیون باقی مانده است. در این مرحله، افزایش ضخامت الیاف اتفاق می افتد شایع ترین کاتالیزور استفاده شده آهن می باشد، که اغلب با گوگرد، سولفید هیدروژن و غیره تحت عمل قرار می گیرند که باعث کاهش نقطه ذوب و تسهیل نفوذ آن به منافذ کربن می شود و در نتیجه، باعث تولید سایت های رشد بیشتر می شود آهن/نیکل، نیکل، کبالت، منگنز، مس، وانادیم، کروم، مولیبدن و پالادیم نیز به عنوان کاتالیزور استفاده می شوند. استیلن، اتیلن، گاز متان، گاز طبیعی، و بنزن، شایع ترین گازهای کربنی استفاده شده می باشند. اغلب مونواکسید کربن (CO) در جریان گاز برای افزایش بازدهی کربن از طریق کاهش اکسیدهای آهن موجود در سیستم، اضافه می شود

#### 4- کاربردها

نانوالیاف کربنی کاربردهای بسیاری دارند که قطر آنها تاثیر زیادی روی کاربردها دارد، اما کنترل قطر نانوالیاف بسیار زمان بر و پرهزینه است. نانوالیاف کربنی نیز مانند نانو لوله های کربنی یکی از گزینه های امیدبخش جهت تقویت انواع مختلف زمینه های پلیمری می باشند. قطر این نانو ذرات در حدود 10 تا 500 نانومتر می باشد. نانوالیاف کربنی نیز خواص حرارتی، الکتریکی (شکل 3) و مکانیکی (شکل 4) خوبی از خود نشان می دهند. جهت افزایش خواص نانوالیاف کربنی آنها را تحت عملیات های خالص سازی، آسیاب گلوله ای و عملیات سطحی قرار می دهند



شکل 3- مقاومت الکتریکی حجمی یک کامپوزیت ساخته شده از نانوالیاف کربنی به عنوان تابعی از وزن نانوفیبر استفاده شده



شکل 4- مروری بر خواص مکانیکی مواد کامپوزیت مبتنی بر نانوالیاف کربنی.

از جمله کاربردهای نانوالیاف کربنی شامل منابع نشر الکترونی زمينه، مواد کامپوزیت، نوک‌های (Tips) میکروسکوپ پروبی روبشی، مواد حامل برای کاتالیست‌های مختلف در پتروشیمی، به صورت آرایه‌های مرتب شده به صورت عمودی (یک سکو برای حمل ژن)، به عنوان مواد الکتروود و رفع نشت نفت می باشد

منابع و مراجع

1. Wikipedia®, Carbon nanofiber: [http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon\\_nanofiber](http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanofiber).
2. Iwahori, Y. Ishiwata, S., Sumizawa, T., Ishikawa, T., "Iwahori Mechanical properties improvements in two-phase and three-phase composites using carbon nano-fiber dispersed resin", Composites, Part A, Vol. 36, pp.1430-1439 (2005).
3. Hughes, T.V., Chambers, C.R. "Manufacture of Carbon Filaments" U.S. Patent US405480, 1892-10-11.
4. Morgan, P. "Carbon Fibers and Their Composites" Taylor & Francis Group, CRC Press, Boca Raton, FL (2005).
5. Benissad, F., Gadelle, P., Coulon, M., and Bonnetain, L. "Formation de Fibres de Carbone a Partir du Methane: I Croissance Catalytique et Epaisseurissement Pyrolytique", Carbon, Vol.26, pp.61-69 (1988).
6. <http://pyrografproducts.com/nanofiber.html>.
7. Burchell, T.D. "Carbon Materials for Advanced Technologies", Pergamon (Elsevier Science Ltd.), Oxford, UK (1999).
8. Tibbetts, G.G. "Lengths of Carbon Fibers Grown from Iron Catalyst Particles in Natural Gas", Journal of Crystal Growth, Vol.73, pp.431-438 (1985).
9. Koyama, T., Endo, M.T. "Method for Manufacturing Carbon Fibers by a Vapor Phase Process", Japanese Patent, 1982-58, 966, 1983.
10. Hatano, M., Ohsaki, T., Arakawa, K. "Graphite Whiskers by New Process and Their Composites, Advancing technology in Materials and Processes", Science of Advanced Materials and Processes, National SAMPE Symposium, Vol.30, pp.1467-1476 (1985).

11. Baker, R.T.K., Barber, M.A., Harris, P.S., Feates, F.S., and Waite, R. J. "Nucleation and Growth of Carbon Deposits from the Nickel Catalyzed Decomposition of Acetylene," *Journal of Catalysis*, Vol.26, pp.51-62 (1972).
12. De Jong, K.P., Dixie Ferrington, and Geus, J.W. "Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications," *Catalysis Review*, Vol.42, pp.481-510 (2000).
13. Serp, P., Corrias, M., Kalck, P. "Carbon nanotubes and nanofibres in catalysis", *Applied Catalysis A: General*, Vol.253, pp.337-358 (2003).
14. <http://vista.ir/article/337403>.
15. <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/carbon-nanofibers.html>.
16. Rassaei, L., Sillanpaa, M., Bonn, M.J., Marken. "Carbon nanoriber-polystyrene composite electrodes for electroanalytical processes", *Electroanalysis* Vol.19, pp.1461-1466 (2007).

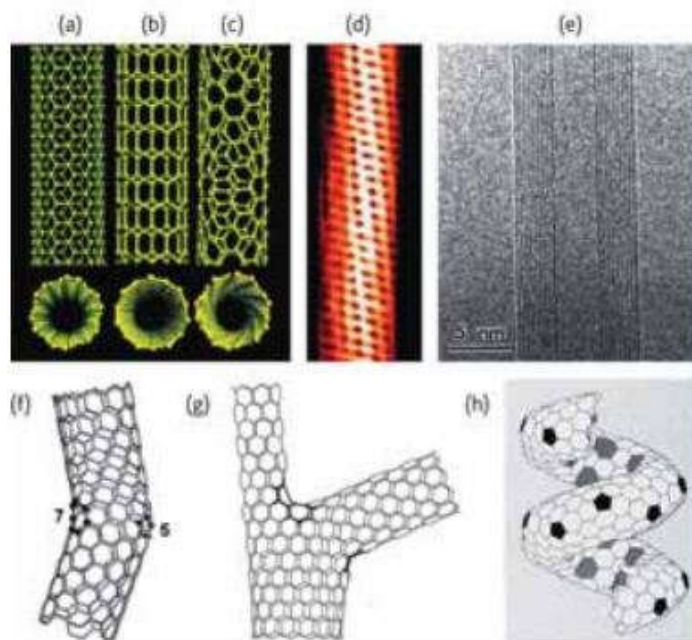
### شکل‌های مختلف نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی تاکنون به طور گسترده مورد مطالعه‌ی 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 شاخه دار، پیش‌بینی، مشاهده و تولید شده‌اند. مقاله‌ی حاضر، شکل‌های مختلف نانولوله‌های کربنی و کاربردهای محتمل آن‌ها را مورد بررسی قرار می‌دهد.

نانولوله‌های کربنی ساختارهایی 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 صفحه‌ی گرافنی تشکیل می‌شود که به صورت آرایه‌ی مسطح از مولکول‌های بنزن با پیوندهای منفرد و دوگانه است. نحوه‌ی پیچش صفحه‌ی 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) و 1(c) سه گونه‌ی متفاوت نانولوله‌های تک دیواره را نشان می‌دهند؛ دسته‌ی صندلی، زیگزاگ، و کایرال. پیچش نانولوله‌ی کایرال در شکل 1(c) به نحوی نمایان است. شکل 1(b) نیز تصویر میکروسکوپ پروب پیمایشگر (SPM) یک نانولوله‌ی تک دیواره کایرال را نشان می‌دهد. نانولوله‌های چند دیواره از آرایه‌ای از نانولوله‌های هم مرکز 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 فاصله‌ی کوتاهی از این کشف، گونه‌های دیگری از این نانولوله‌ها (مارپیچ، فنری و شاخه دار) به صورت تئوری پیش‌بینی شدند. شکل‌های 1(f) تا 1(h) گونه‌های خمیده، شاخه‌دار و فنری ساختارهای نانولوله‌های تک دیواره را نشان می‌دهند. تمامی این ساختارها، حاصل ایجاد یک نقص در شبکه شش وجهی یکپارچه‌ی نانولوله هستند. به طور خاص نانولوله‌های فنری از آرایش بسیار ویژه‌ی هفت ضلعی‌ها و پنج ضلعی‌ها در شبکه‌ی گرافنی ایجاد می‌شوند، به طوری که اگر یکی از این نقص‌های ساختاری از جای خود خارج شود آرایش فنری 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 ناحیه‌ی تماس بین کاتالیست و لوله‌های تشکیل شده، رشد می‌یابند. تا به امروز گونه‌های مختلفی از نانولوله‌ها تولید شده‌اند. این ساختارها به صورت مستقیم، موج دار، فنری، خمیده، شاخه دار و مهره‌دار وجود دارند.

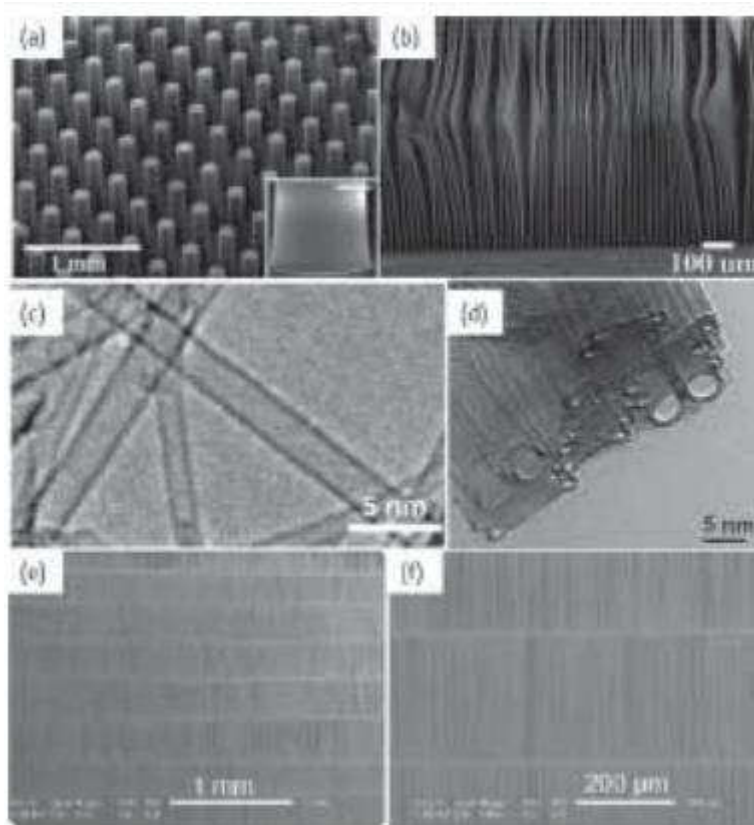


شکل 1- شرح شماتیکی از نانولوله‌های تک دیواره با ساختارهای (a) دسته‌صندلی (b) زیگزاگ و (c) کایرال. تصاویر بالا تصویر عمود بر محور داخلی نانولوله و تصاویر پایین تصویر داخلی لوله‌هاست. (d) تصویر SPM یک SWNT کایرال به قطر 3/1 نانومتر. (e) تصویر TEM یک MWNT شامل 9 آرایه SWNT. (f) تصویر نانولوله‌ی دسته‌صندلی متصل شده به زیگزاگ همراه با یک 5 ضلعی و 7 ضلعی با علامات 5 و 7. صورت تیره‌تر قابل مشاهده‌اند. (g) اتصال Y زیگزاگی در یک SWNT (h) تصویر یک SWNT فبری (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 وسیله‌ی مونواکسید کربن و نشانیدن بخار شیمیایی (CVD) هیدرو کربن‌هاست. روش‌های تخلیه قوس الکتریکی، تبخیر لیزری و روش‌های معینی از CVD منجر به تولید نانولوله‌های غیر هم راستا و کلاف گونه می‌شود. قطر نانولوله‌ها در حد نانومتر است در حالی که طول آن‌ها به چندین میلی‌متر می‌رسد. هم راستایی نانولوله‌ها به صورت عمودی بدین معناست که نانولوله‌ها روی زیرلایه جهت گرفته‌اند. روش‌های متعددی در تکنیک CVD برای تولید نانولوله‌ها به صورت آرایه‌های هم راستا 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 طول 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  $Al, Mg, Au, Cu, Ni, Co, Mn, Pd, Pt, Cr, Mo, Su$  می‌توانند رشد نانولوله‌های تک دیواره را کاتالیز کنند. مطابق تئوری‌های ارائه شده، پوسته‌ی کربنی رسوب داده شده روی سطح خارجی کاتالیست موازی بودن آرایه‌ها را تعیین می‌کند و نه خود ذرات کاتالیست.

اخيراً آرایه‌های بسیار متراکم از نانولوله‌های تک دیواره نیمه‌هادی روی کریستال‌های کوارتز رشد داده شده‌اند. همانطور که در شکل‌های 2(e) و 2(f) مشاهده می‌شود میزان هم راستایی و صاف بودن نانولوله‌ها بسیار بالا است.



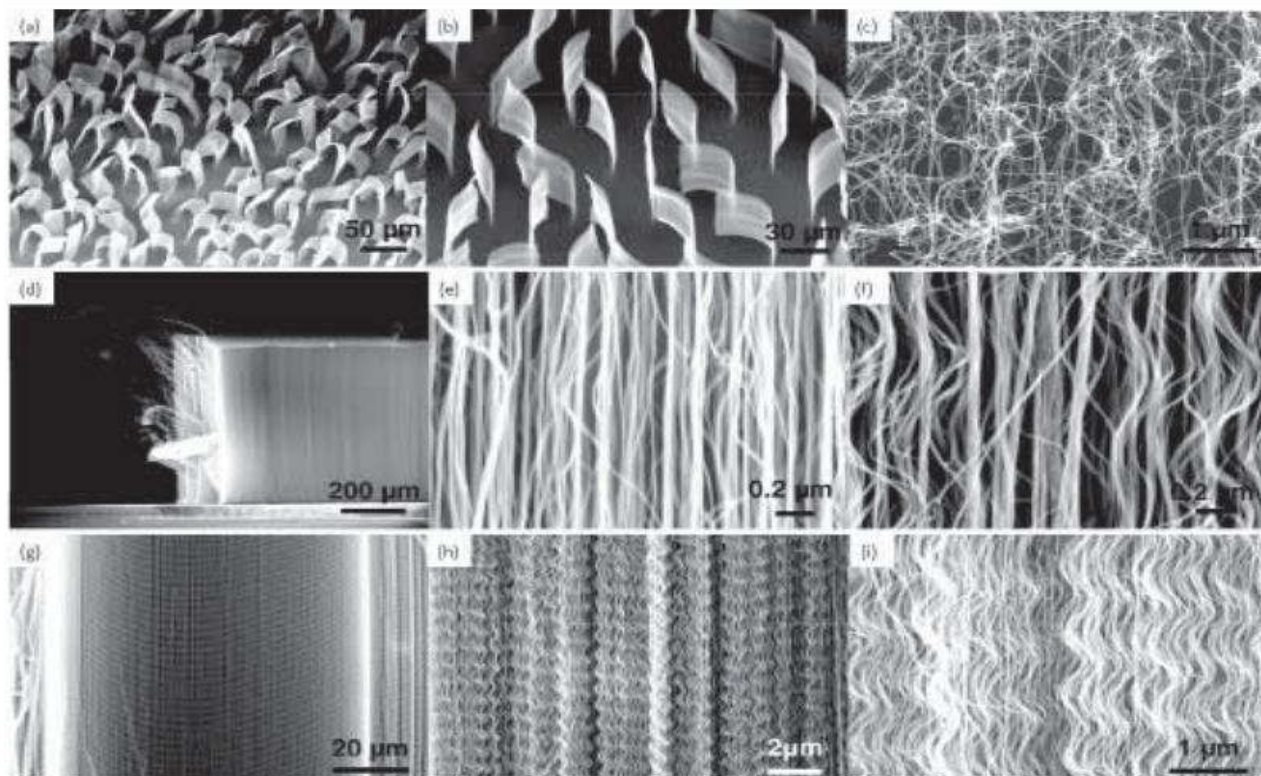
شکل 2- (a) تصویر SEM ستون‌های استوانه‌ای SWNT به شعاع 051 میکرومتر و فاصله‌ی ستون‌های 052 میکرومتر و ارتفاع 1 میلی‌متر. (b) تصویر SEM ورقه‌های SWNT به ضخامت 01 میکرومتر. (c) تصویر HRTEM از SWNT. (d) تصویر TEM از دسته لوله‌ها شامل نانولوله‌های تک دیواره، دو دیواره و سه دیواره روی هم قرار گرفته (e) و (f) تصاویر SEM آرایه‌های نیمه هادی SWNT با بزرگ‌نمایی متفاوت. خطوط شفاف و موازی در عکس خطوط کاتالیست می‌باشند.

### 3. نانولوله‌های موج دار

یک نانولوله به تنهایی در حین رشد در صورت نبود نیروی خارجی خمیده می‌شود. اصولاً این خمیدگی ناشی از وجود نقص‌های حاصل 5 ضلعی‌ها و 7 ضلعی‌ها در ساختار نانولوله هاست (شکل 1(f)). 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 و یا فضای محدود رشد باشد. یک گروه از نانولوله‌ها بسته به شرایط چگالی کاتالیست و میزان فعالیت آن‌ها می‌توانند به شکل آرایه‌های بسیار موازی و یا رشته‌های درهم رشد کنند. شکل‌های 3(a) و 3(b) یک ورقه‌ی نازک از آرایه‌ی نانولوله‌های چند دیواره را نشان می‌دهند. این ورقه‌ها با ارتفاع 100 میکرومتری روی لایه‌های کاتالیستی به عرض 0/2 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 زاویه‌ی آن به مورفولوژی هر ورقه بستگی دارد. نانولوله‌ها در هر ورقه نزدیک‌ترین آرایه‌ی 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 احاطه‌ی ضعیف آن‌ها در راستای ضخامتشان است. با افزایش ضخامت ورقه‌ها همسوئی آرایه‌ها با توجه به اثر ازدحام نانولوله‌ها افزایش می‌یابد. شکل 3(b) آرایه‌ی از MW نانولوله با آرایشی



بسیار هم راستا 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. دوره‌ی 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.

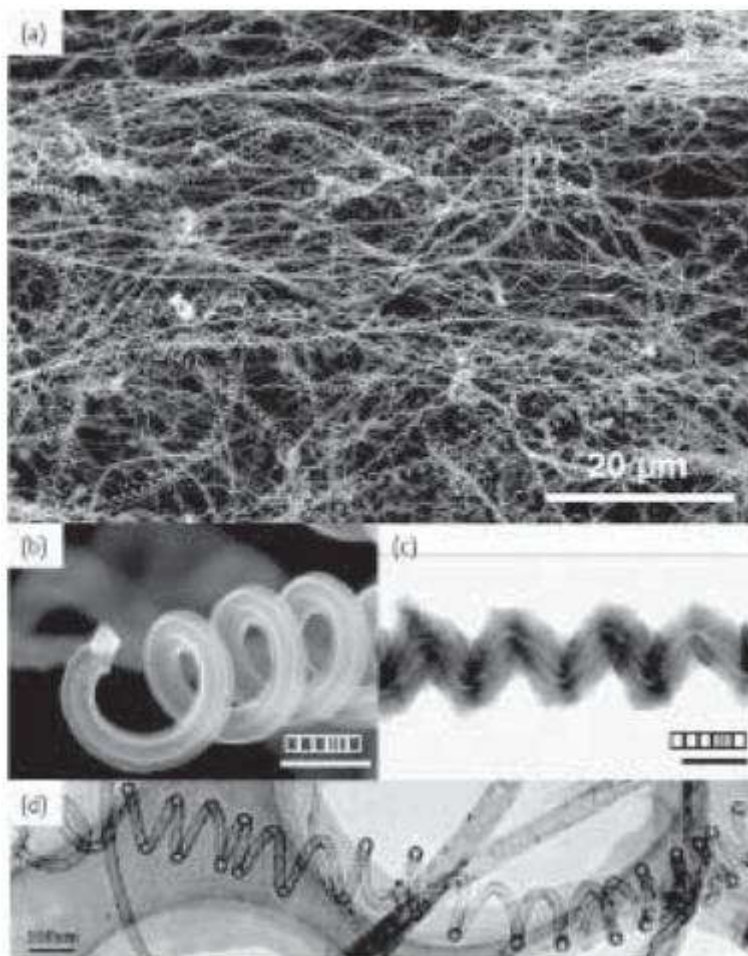


شکل 3 (a) و (b) تصاویر SEM آرایه‌هایی از ورقه‌های نازک CNT. ورقه‌های به طول 001 میکرومتر روی لایه‌ی نازک کاتالیست به طول 4/0 میکرومتر و پهنای 2/0 میکرومتر رشد داده شده‌اند. (c) CNT در ورقه‌های نازک. (d) و (e) آرایه‌های بسیار هم راستای MWNT (f). MWNT به شکل موج و مستقیم در یک آرایه (g) تا (i) تصاویر SEM از آرایه‌ی MWNT و ساختار موج با بزرگ‌نمایی متفاوت.

#### 4. نانولوله‌های فبری

نانولوله‌های فبری در اوایل دهه‌ی 90 پیش بینی 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 فبری به صورت تجربی در سال 1994 مشاهده شدند. شکل 4(a)، نانولوله‌های کربنی فبری 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 حلقه‌ی فبری 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 فبری گزارش نشده‌اند.



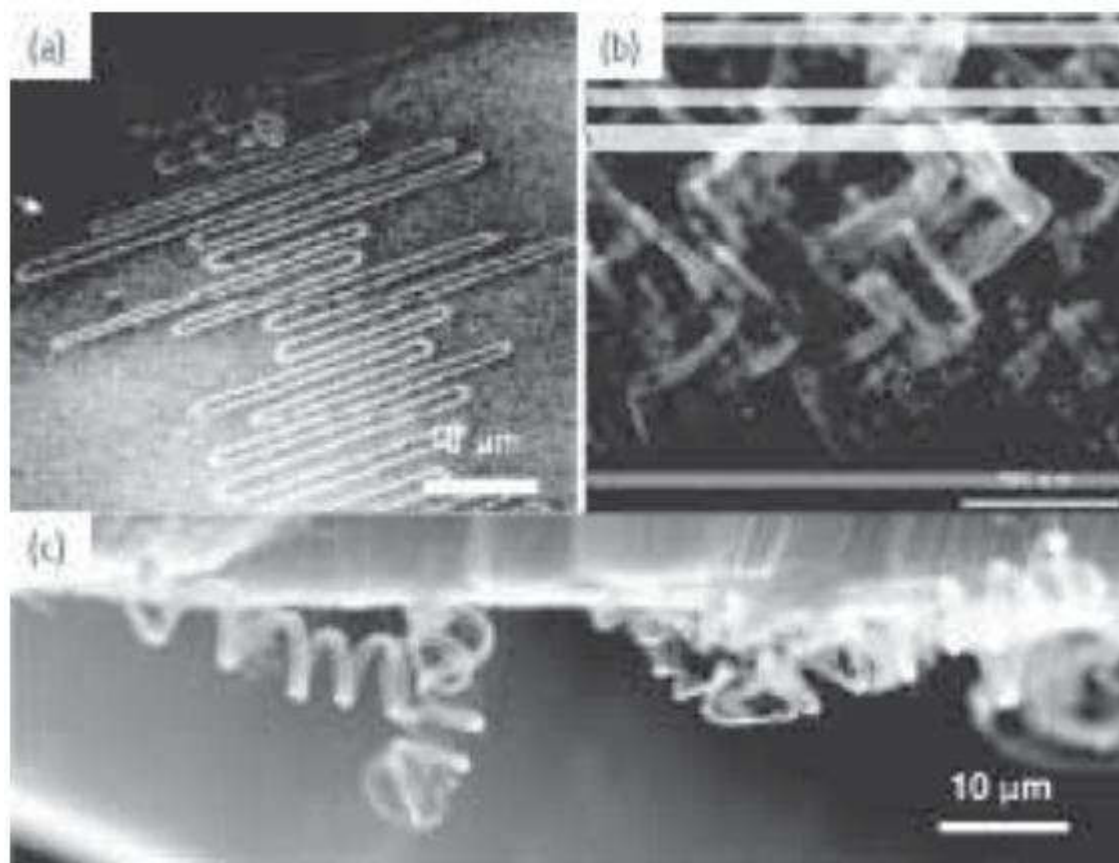
شکل 4- CNTهای فبری (a). تصویر SEM مقادیر انبوه نانولوله‌های فبری. هر رشته‌ی با قطر و فاصله‌ی دواپس خود رشد می‌کند (b). لبه‌ی انتهایی یک فبر. (c) تصویر TEM یک فبر تشکیل شده از دو لوله با فاصله‌ی دواپس یکسان اما قطرهای متفاوت و اختلاف فاز ناچیز (d). تصویر TEM یک CNT فبر نمونه.

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 غیر همسان نشست کربن روی ذرات کاتالیست بیشتر مورد پذیرش واقع شده‌اند. نانولوله‌های کربنی فبری با بازدهی بالا به وسیله‌ی روش CVD قابل تولید هستند. این ساختارها از این نظر مورد توجه هستند که مورفولوژی ویژه‌ی آن‌ها استفاده‌شان را در حسگرها، تشدید کننده‌ها، فترهای مکانیکی در ابعاد نانو، القا کننده‌های الکتریکی و ژنراتورهای اشعه مغناطیسی امکان‌پذیر می‌سازد. جهت این کاربردها کنترل روی مورفولوژی این نانولوله‌ها (قطر - فاصله‌ی حلقه‌ها طول و جهت پیچش) ضروری است.

### 5. نانولوله‌های خمیده منظم

نانولوله‌های خمیده در نانو فترهای 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، SWNT به شکل زیگزاگی که در اثر برهمکنش شبکه‌ی زیر لایه-نانولوله و جریان گاز تشکیل شده است، را نشان می‌دهد.

آرایه‌های نانولوله با مورفولوژی زیگزاگی، در شکل b5 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 ناحیه‌ی رشد انجام می‌شود. پیش‌بینی می‌شود که چنین خمش شدیدی باعث ایجاد نقص‌های بسیار زیادی در ساختار نانولوله‌ها شود.



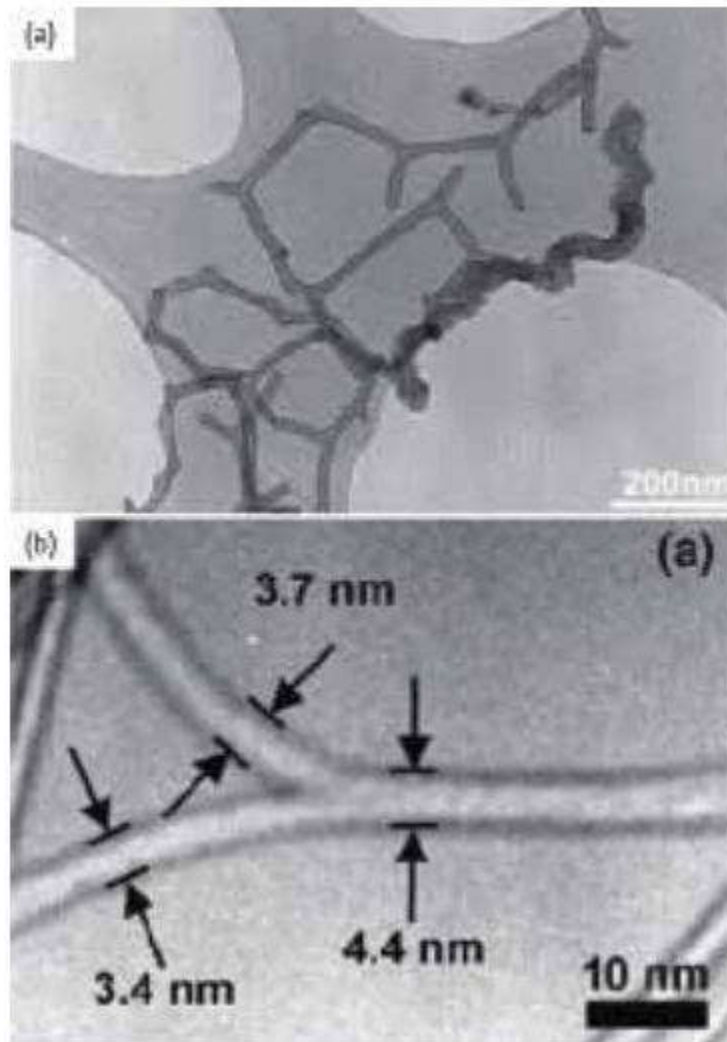
شکل 5- (a) تصویر SEM از SWNT مارپیچ که با اثر جریان گاز و زیرلایه‌ی کوارتز شکل گرفته‌اند. (b) آرایه‌ای از CNT های رشد داده شده با مورفولوژی زیگزاگی با استفاده از رشد سه مرحله‌ای. (c) دسته‌ی کوچکی از MWCNTs که ساختاری شبه فبری را تشکیل داده‌اند.

## 6. نانولوله‌های شاخه دار

اولین مدل‌های ساختاری برای نانولوله‌های متصل شده به شکل Y بر پایه‌ی درج یک حلقه‌ی غیر شش ضلعی در شبکه‌ی شش ضلعی و اتصال دو نانولوله‌ی دیگر به این حلقه است. سایر مدل‌ها نیز بر این پایه استوارند که هیبراسیون  $2sp^2$  در شبکه‌ی کربنی حفظ شده اما در نوع و تعداد و مکان نقص‌ها اختلاف دارند. این تفاوت‌ها ساخت مدل‌های اتصال متقارن و غیر متقارن را ممکن ساخته و زوایای گوناگون از شکل‌های Y تا T امکان پذیر 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 تغذیه‌ی کربنی نسبت داده می‌شود. این تغییرات سبب تغییر توزیع اتم‌های کربن روی ذرات کاتالیستی شده و جهت رشد را برای تولید نانولوله‌ی 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 ذره‌ی بزرگ‌تر کاتالیست را پدید می‌آورند که منجر به رشد شاخه‌ی سوم نانولوله می‌شود. ذرات کاتالیست متصل به دیواره‌ی نانولوله نیز می‌توانند منجر به تولید شاخه شوند. SWNT‌های شاخه دار از آنجایی که پتانسیل استفاده در افزاره‌های نانوالکترونیک از قبیل نانو دیودها، نانو ترانزیستورها و نانو اتصال دهنده‌ها، را دارند؛ سهم به سزایی در آینده‌ی 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 آلائیده با مولیبدن روی پایه‌ی آلومینا تهیه شده‌اند. مطالعات نشان می‌دهد که توزیع ذرات مولیبدن در آهن نقش مهمی در تشکیل اتصالات Y ایفا می‌کند. شکل (b) تصویر TEM اتصال SWNT-Y با قطر 2 تا 5 نانومتر را نشان می‌دهد.



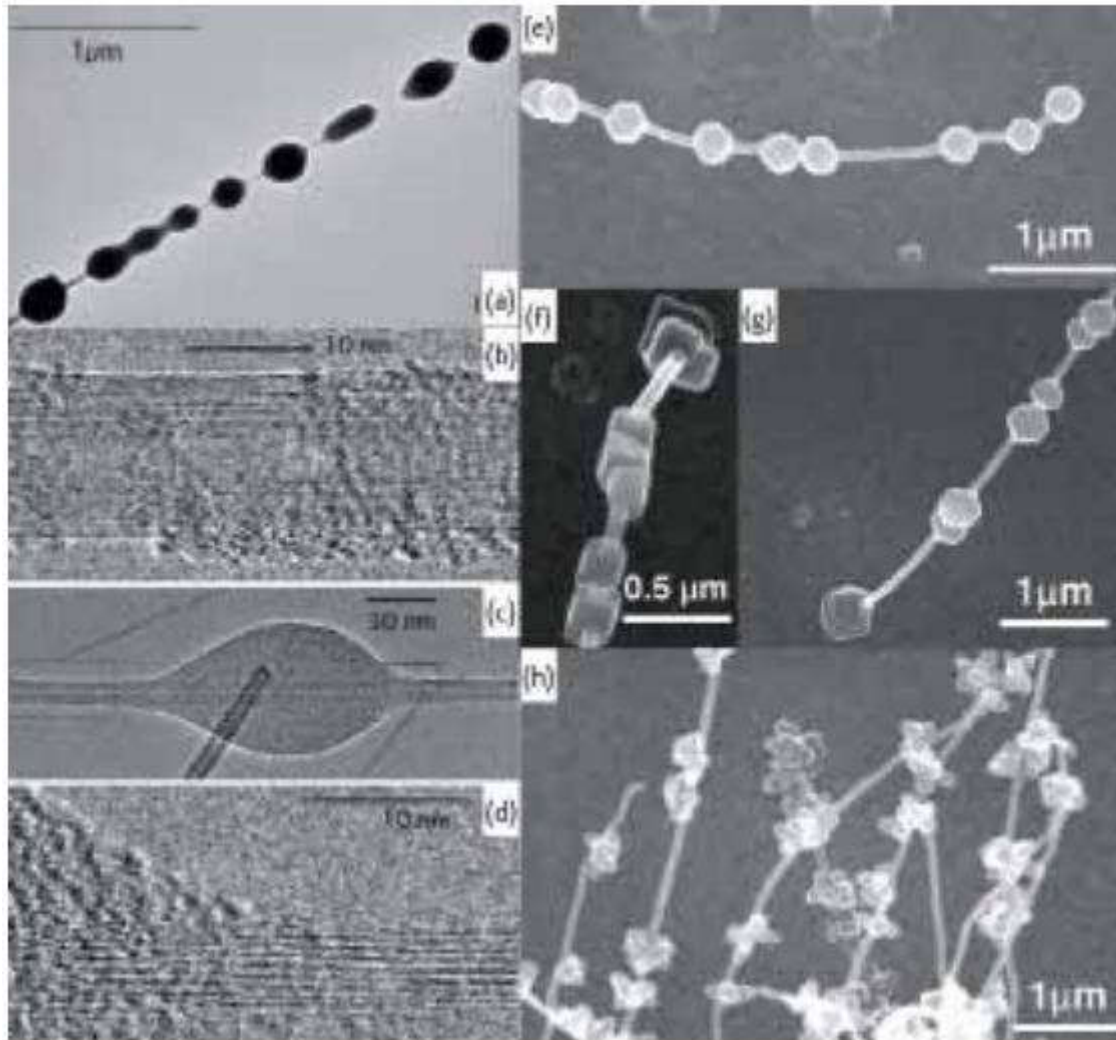
شکل 6- (a) تصویر SEM از CNT‌های شاخه دار (b). تصویر TEM یک SWNT با اتصال Y.

## 7. نانولوله‌های مهره‌دار

نانولوله‌های مهره‌دار در فرآیندهای مختلفی مشاهده شده‌اند. مهره‌ها در الگوهای مختلفی ظاهر می‌شوند و ساختارشان می‌توانند 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. (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 نانو مهره‌ها



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 و 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 مهره‌دار. (a) تصویر TEM یک MWNT با مهره‌های متعدد. (c) تصویر TEM از یک مهره‌ی کشیده شده روی یک MWNT با 51 لایه (b) و (d) تصویر TEM گوشه‌های سمت راست و چپ هلال گونه‌ی مهره (h-e) تصاویر SEM از مهره‌ها در شکل‌های گوناگون کروی (e) مکعبی (f) چند وجهی (g) شکوفه مانند.

### 8. نتیجه‌گیری

نانولوله‌ها شکل‌های مختلفی داشته، هر شکل خواص مخصوص و کاربرد به خصوصی دارد. نانولوله‌ها با شکل‌های مختلف زمانی که در مقیاس بالا با ویژگی‌های 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

## 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 کایرالیته‌ی نانولوله‌های 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.

ساختار نانولوله‌های کربنی (Carban Nanatubes (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، نانوالکترونیک 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، فرمانند، مستقیم، نیمه‌حلقوی خمیده و مارپیچ را در برمی‌گیرند. نانولوله‌های کربنی از لوله‌شدن صفحات گرافیتی با هیبریداسیون  $2sp$  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 تک‌دیواره 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 قابل‌ملاحظه‌ای در جداسازی SWCNTs بر اساس 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



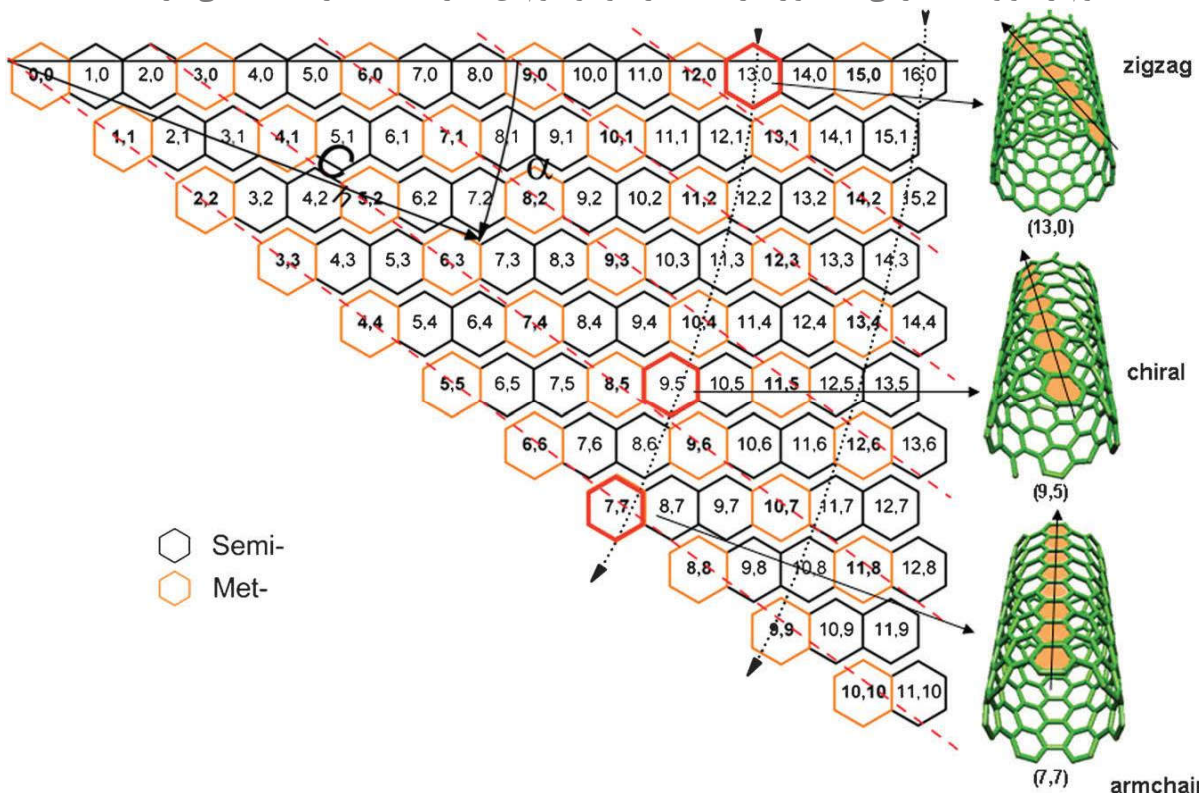
فلزی/نیمه‌رسانا (2)، انواع روش‌های جداسازی آن‌ها حین فرآیند سنتز و پس از آن مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرند، اما تمرکز روی روش‌های جداسازی شیمیایی است.

## 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:

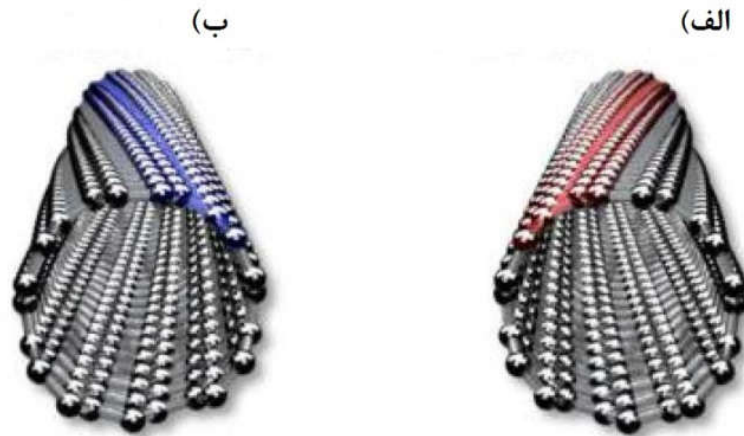
$$Ch = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (1)$$

در رابطه (1)،  $a_1$  و  $a_2$  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 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

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

طیف‌سنجی رامان روشی غیرمخرب و کارآمد برای مشخصه‌یابی نانوساختارهای کربنی است. در این نوع طیف‌سنجی امکان SWCNTs شناسایی یک نانولوله کربنی منفرد نیز وجود دارد. با استفاده از طیف رامان یک نانولوله منفرد، می‌توان خواص فونون می‌توان ساختار الکترونی هر نانولوله کربنی را تعیین کرد. با مطالعه طیف رامان RRS با دقت بالایی برآورد کرد. با استفاده از اطلاعاتی در مورد مشخصات D band و G band، RBM (Radial Breathing Mode) و مدهای مربوط به آن شامل CNT (نانولوله n,m، ابزاری متداول برای تعیین قطر یا اندیس‌های کایرالیته RBM ساختاری نانولوله‌های کربنی به دست می‌آید. مد cm-کربنی تک‌دیواره است. در این مد تمامی اتم‌های کربن در جهت دایره‌وار حرکت می‌کنند. این پیک در محدوده فرکانسی ( رابطه معکوس دارد. برای یک نانولوله کربنی تک‌دیواره dt)، با قطر نانولوله RBM (wr) ظاهر می‌شود. فرکانس مد 1100-250

$$\omega_r = 224/d_t$$

(2) منفرد رابطه زیر برقرار است:

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  $2sp^2$  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 به دست آورد و در نهایت با دقت بیشتری نوع فلزی/نیمه‌رسانا SWCNT را تعیین کرد.

### 2-3- 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  $2SP^2$  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 طول‌موج‌های 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  $2SP^2$  به هیبریداسیون  $3SP^3$  تغییر می‌یابد. آلیاژ کردن 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. آلیاژ کردن با عناصر الکترون‌دهنده (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 دی‌سپیرانت 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 مشکل‌آفرین 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 گونه‌های 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 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 به وسیله 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 به کار 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.

#### ارزیابی روش‌های شناسایی نانولوله‌های کربنی چند دیواره

نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNTs) در بیست سال گذشته به یک ماده صنعتی بسیار مهم تبدیل شده‌اند. هر سال صدها تن از این ماده تولید می‌شود. در این مقاله‌ی مروری، نشریات علمی مورد بررسی قرار گرفته است تا شاید با توجه به آن‌ها

رهنمون‌هایی برای نیازمندی‌های زیست‌محیطی، سلامتی و ایمنی ارائه شود. نمونه‌برداری، اندازه، مساحت سطحی، چگالی، رنگ، میزان بلورینگی و خلوص این نانوساختارها در مقایسه با کاتالیزورهای فلزی و مواد کربنی غیر از نانولوله‌های کربنی چنددیواره مورد مطالعه قرار گرفته است. هیچ‌یک از ابزارهای اندازه‌گیری به تنهایی نمی‌توانند اطلاعات کاملی درباره نانولوله‌ها ارائه نمایند. بنابراین در این مقاله روش‌های مختلفی همچون میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)، تبدیل فوری سریع TEM با تفکیک‌پذیری بالا (HRTEM) طیف‌سنجی رامان، میزان انعکاس و آنالیز ترموگراویمتری به‌صورت خلاصه معرفی شده‌اند. همچنین با استفاده از FTIR می‌توان اطلاعاتی درباره گروه‌های عاملی روی سطح نانولوله‌ها به دست آورد. آنالیز BET نیز برای تعیین مساحت سطحی ویژه مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین نواقص موجود در نانولوله‌های کربنی چنددیواره به صورت طبقه‌بندی شده توضیح داده شده‌اند. بیست سال پیش ایجیما مورفولوژی نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNTs) را با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری با تفکیک‌پذیری بالا (HRTEM) و پراش الکترونی تعیین کرد. در سالگرد این رویداد، مروری خواهیم داشت بر روش‌های اندازه‌گیری و آنالیز نانولوله‌های کربنی چنددیواره که در این دو دهه برای تعیین مشخصات این نانوساختارها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. تأکید این مقاله بر اندازه‌گیری‌های توده‌ای و نتایج تعیین مشخصاتی است که تفاوت میان نانولوله‌های کربنی چنددیواره مختلف را نشان می‌دهند. به عنوان مثال چگونه می‌توان حضور نانولوله‌های کربنی چنددیواره را در خاکستر حاصل از فرایند رسوب‌دهی شیمیایی (CVD) بخار یک ماده شیمیایی (مثل اتان) مشخص کرد؟ یا اینکه چگونه می‌توان بدون هیچ دانش قبلی، نانولوله‌های کربنی چنددیواره را از نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره (SWCNTs) تشخیص داد؟ شناخت این روش‌ها برای تعیین مشخصات ذاتی فنی این نانولوله‌ها ضروری است؛ از این مشخصات ذاتی نه تنها در تصمیم‌گیری‌های اقتصادی و مهندسی استفاده می‌شود، بلکه نیازمندی‌های احتمالی زیست‌محیطی، سلامتی و ایمنی (S&EH) این نانوساختارها نیز از آن‌ها استخراج می‌شود. ویژگی‌هایی که اندازه‌گیری آن‌ها اهمیت دارند عبارتند از رنگ، اندازه (قطر داخلی، قطر خارجی، طول و تعداد دیواره‌ها)، خلوص (حضور نانولوله‌های غیرکربنی، خاکستر و کاتالیزور)، انواع نواقص موجود، توپولوژی و مساحت سطحی. هیچ‌یک از ابزارهای اندازه‌گیری، تمام مشخصات نانولوله‌ها را تعیین نکرده و هیچ‌یک از آن‌ها به طور کامل کمی نیستند. بنابراین باید از مجموع‌های از روش‌های مختلف شامل طیف‌سنجی نوری، طیف‌سنجی رامان، میکروسکوپی الکترونی، جرم، حجم و جذب گاز استفاده کرد. به علاوه، از آنالیزهای اندازه‌گیری همچون تبدیل فوری سریع (FFT) مربوط به میکروسکوپی الکترونی عبوری با تفکیک‌پذیری بالا، پهنای خط در برابر شدت پراش رامان، و آنالیز BET مربوط به جذب گاز به عنوان مکمل این ابزارها بهره برده می‌شود. نانولوله‌های کربنی چنددیواره که به‌وسیله ایجیما مشاهده شدند، در دمای بسیار بالا (نزدیک 3500 درجه سانتی‌گراد) و با استفاده از یک جرعه میان الکترودهای گرافیتی تولید شده بودند. امروزه این نانولوله‌ها به صورت صنعتی در دمای بسیار پایین‌تر (700 تا 950 درجه سانتی‌گراد) و با استفاده از فرایند رسوب‌دهی شیمیایی بخار (CVD) تولید می‌شوند که به‌وسیله ای‌ندو و همکارانش در دهه 1970 ابداع شد. در سال 2011 استفاده تجاری از نانولوله‌ها چشم‌انداز روشنی دارد. هر سال صدها تن نانولوله کربنی چنددیواره تولید می‌شوند که بسیار بیشتر از تولید نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره است. با این حال تعداد مقالات تحقیقی چاپ شده در زمینه تشخیص نانولوله‌های کربنی چنددیواره از آلوتروپ‌های دیگر کربن، پایین‌تر از تعداد مقالات مربوط به تشخیص نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره است. اخیراً «ما-هوک» و همکارانش گزارش کرده‌اند که تنفس نانولوله‌های کربنی چنددیواره به‌وسیله موش‌ها در مدت 3 ماه هیچ اثر سمیت سیستمی نشان نداده است؛ با این حال این تنها یک مقاله از میان مقالات دیگری است که در این زمینه منتشر شده‌اند. به علاوه، قوانین به صورت دائمی در حال تغییر هستند. بر اساس مطالعه‌ای که در زمینه نیازمندی‌های قانونی در آمریکا و کشورهای دیگر داشته‌ایم، ویژگی‌های زیر در زمینه نانولوله‌های کربنی چنددیواره مورد نظر هستند:

1. نوع نانولوله کربنی چنددیواره (استوانه‌های هم‌مرکز، فنجان‌های فشرده شده یا لوله‌های پیچیده‌شده؛ تعداد دیواره‌ها و لوله‌ها)
2. شکل انتهایی نانولوله‌ها (باز، بسته)
3. توصیف هر نوع شاخه یا انشعاب



4. عرض یا قطر درونیتترین دیواره (میانگین و محدوده)
5. اندازه حلقه سلول واحد کربنی و اتصال آن
6. مورفولوژی نانولوله در امتداد محور طولی (مستقیم، خمیده، قلابی)
7. جهتگیری ترجیحی آرایه‌های ششضلعی درون نانولوله‌ها و در طول محور آنها
8. اندازه ذرات کاتالیزور مورد استفاده در تولید نانولوله
9. وزن مولکولی (میانگین و محدوده)
10. ویژگی‌های ذرات: شکل، اندازه (میانگین و توزیع اندازه) وزن (میانگین و توزیع)، تعداد، مساحت سطحی (میانگین و توزیع)، نسبت سطح به حجم، میزان تجمع/توده‌ای شدن.

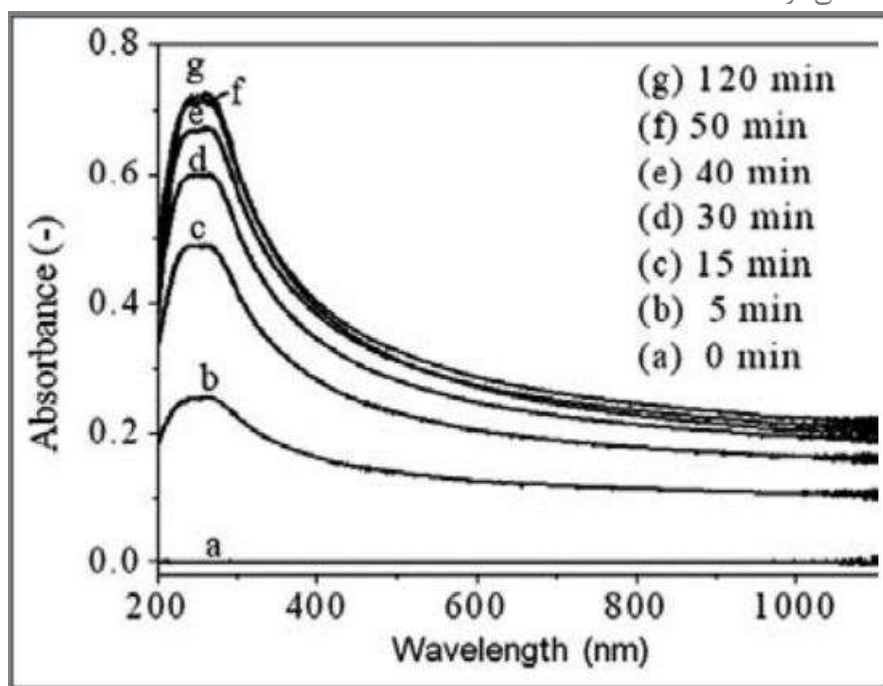
11. میزان نقایص ساختاری (ناخالصی‌های غیر کربنی، نقایص شبکه‌ای، مولکول‌های جذب سطحی شده و غیره). مطالبی وجود دارند که در این مقاله مورد بحث قرار نگرفته‌اند. ما در این مقاله مباحث تئوری را به صورت کامل بررسی نمی‌کنیم، اما در حد ضرورت اشاره‌ای به آن‌ها خواهیم داشت. همچنین ویژگی‌های انتقال الکتریکی، الکترونیکی یا حرارتی و تئوری ترمودینامیکی رشد و تشکیل نانولوله‌های کربنی چنددیواره آورده نشده‌اند. تأکید ما روی ویژگی‌های توده‌ای است، اما می‌توان رفتار یک نانولوله کربنی چنددیواره بزرگ را به عنوان رفتار یک ماده توده‌ای در نظر گرفت. این مقاله‌ی مروری شامل بخش‌های نمونه‌برداری، اندازه، شکل، نواقص، ویژگی‌های اِپتیکی، مساحت سطحی، چگالی و خلوص است. این بخش‌ها انحصاری نیستند، به عنوان مثال نمی‌توان خلوص را بدون بحث کردن درباره رامن توضیح داد، اما TGA عمومی‌ترین ابزار برای تعیین خلوص نانولوله‌های کربنی چنددیواره توده‌ای به صورت بچی است.

## 2. نمونه‌برداری

نانولوله‌های کربنی چنددیواره می‌توانند به عنوان محصول جانبی فرایندهای طبیعی یا صنعتی تولید شوند. به عنوان مثال در باقی‌مانده‌های حاصل از آتش‌سوزی در جنگل یا در اجاق‌های منازل که در آن از پروپان یا گاز طبیعی استفاده می‌شود، نانولوله‌های کربنی چنددیواره یافت شده است. این مشاهدات با استفاده از TEM و در حین بررسی نمونه‌های کوچکی که از حجم انبوه دوده برداشته شده بودند، انجام شده است. با وجودی که نانولوله‌های کربنی چنددیواره به صورت طبیعی نیز تولید می‌شوند، ما بر این باوریم که امکان آلوده‌شدن نمونه‌های آزمایشگاهی به وسیله‌ی منابع طبیعی وجود ندارد. همچنین نمونه‌برداری برای بررسی ایمنی محیط‌های کار و جابه‌جایی بی‌خطر این ماده در این مطالعه گنجانده نشده‌اند. دشواری نمونه‌برداری تکرارپذیر و معتبر از نظر آماری در بهترین شرایط آزمایشگاهی نشان می‌دهد که کار قانون‌گذار یا مأمور بررسی بسیار چالش‌برانگیز است. از نقطه‌نظر مطالعات آزمایشگاهی و کاربردهای صنعتی، روش نمونه‌برداری به نوع اندازه‌گیری مورد نظر بستگی دارد. از آنجایی که هیچ اندازه‌گیری منفردی برای نانولوله‌های کربنی چنددیواره کافی نیست، بنابراین هیچ روشی برای تهیه نمونه وجود ندارد که برای اندازه‌گیری‌های مختلف مناسب باشد. به طور معمول نانولوله‌های کربنی چنددیواره آب‌گریز هستند، بنابراین به سادگی در آب پخش نمی‌شوند. استفاده از امواج ماورای صوت (اولتراسونیک) برای این کار مفید است، اما بدون وجود ماده فعال سطحی، نانولوله‌های کربنی چنددیواره در عرض چند دقیقه از سوسپانسیون آب جدا خواهند شد. متأسفانه باید ویژگی‌های ماده فعال سطحی را نیز همراه با ویژگی‌های ذاتی نانولوله‌های کربنی چنددیواره در نظر گرفت. حلال‌های آلی (مثل تولوئن، کلروفرم، استون، متانول و اتانول) به طور معمول به کار می‌روند، اما تا جایی که ما می‌دانیم هیچ روش استاندارد برای پخش کردن نانولوله‌های کربنی چنددیواره در حلال وجود ندارد. معمولاً چند میکروگرم از نانولوله‌های کربنی چنددیواره در هر میلی‌لیتر مایع پخش می‌شود. برای مطالعات طیف‌سنجی به جای پخش کردن در Cuvette، نانولوله‌ها را می‌توان به وسیله‌ی هوا پاشیده (Airbrushed)، به صورت قطرهای قالب‌گیری کرده (Drop cast) و یا روی یک اسلاید شفاف به شکل چرخشی نشانند. در این حالت مواد فرار تبخیر می‌شوند، اما اگر از ماده فعال سطحی استفاده شده باشد، باید در آنالیز نهایی حضور این ماده را نیز مد نظر قرار داد. می‌توان فیلم‌های نانولوله‌ای یا همان کاغذ باکی را با گذراندن یک محلول نانولوله‌ای از فیلترهای سلولزی یا تفلونی تولید کرد. این کاغذ باکی برای طیف‌سنجی



رامان در حالت پراش برگشتی (back scattering)، طیف‌سنجی انعکاسی و SEM مناسب است. کراس و همکارانش رفتار ترسیبی نانولوله‌های تولید شده در شرایط سنتزی مختلف را با استفاده از نیروی گریز از مرکز (سانتریفیوژ) مطالعه کردند. ماده نانولوله‌ای در محلول آبی حاوی ماده فعال سطحی پخش شده و مقدار پخش شدن آن در محلول با استفاده از طیف‌سنجی نوری بررسی شد (شکل 1). گروسیورد و همکارانش با استفاده از طیف جذبی ماورای بنفش و مرئی نتایج مشابهی را برای نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره گزارش کرده‌اند. در آغاز استفاده از امواج ماورای صوت، نانولوله‌های کربنی چنددیواره به صورت توده‌ها و خوشه‌های متمرکز در سوسپانسیون وجود داشته و در این حالت هیچ باند جذبی خاصی در طیف ماورای بنفش یا مرئی مشاهده نمی‌شود. استفاده از امواج ماورای صوت با انرژی کافی، موجب غلبه بر نیروهای واندروالسی میان لوله‌های مجاور شده و این لوله‌ها از هم جدا شده و در محلول پخش می‌شوند. در این حالت باندهای جذبی مشخصی همچون پیک پلاسمون  $\pi$  به تدریج در طیف مشاهده می‌شوند.



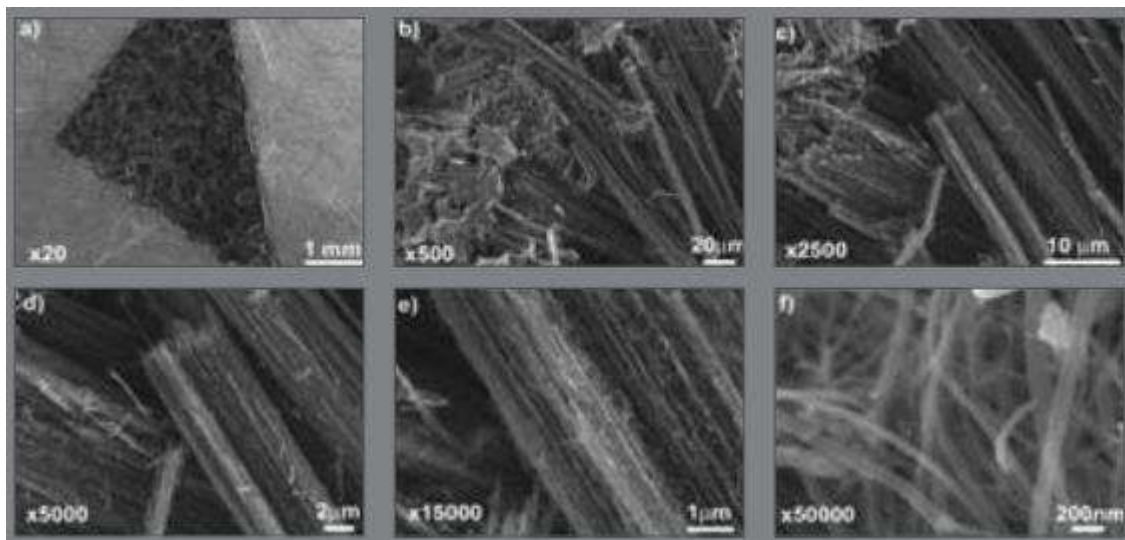
شکل 1. تغییر ویژگی آپتیکی نانولوله‌های کربنی چنددیواره با تغییر زمان تابش امواج فراصوت که موجب باز شدن خوشه‌ها و توده‌های ماده توده‌ای می‌شود. طیف‌سنجی FTIR به طور معمول با استفاده از مخلوط نانولوله‌های کربنی چنددیواره و برومید پتاسیوم که به صورت قرص فشرده شده‌اند، انجام می‌شود. در این حالت ممکن است مقداری مولکول آب و گروه عاملی کربوکسیل در نمونه باقی بماند. اسوالد و همکارانش قرص تولید شده را در دمای نزدیک نقطه جوش آب به مدت 24 ساعت حرارت داده و فرض کردند که ارتعاشات O-H به جای اینکه از گروه‌های عاملی متصل شده به نانولوله‌ها نشأت بگیرد، ناشی از حضور مولکول‌های آب است. آماده‌سازی نمونه برای هر اندازه‌گیری TGA نیاز به 3 تا 10 میلی‌گرم پودر خشک دارد. وقتی اندازه‌گیری روی چندین نمونه مستقل و یا روی نمونه‌های بزرگتر صورت می‌گیرد، نتایج حاصل باید از نظر آماری (به خصوص با توجه به مقدار ناخالصی فلز) اعتبارسنجی شوند. استفاده از نمونه‌های هواپاشیده، قالب‌گیری قطره‌ای شده و یا به صورت چرخشی روی یک میکروبالانس بلوری کوارتز نشانده شده نیز به عنوان یک اندازه‌گیری شبه TGA معرفی شده است. کاپلویکوا چندین روش معمول آماده‌سازی نمونه برای TEM را به صورت مروری معرفی کرده است که از آن جمله می‌توان به روش اولتراسونیک، روش برشی و روش نازک‌سازی یونی اشاره کرد. هدف روش کاپلویکوا که به نام روش المثنی نامیده می‌شود، تهیه بهترین نمونه از ماده تولید شده بدون ایجاد هرگونه تغییری در آن است. معمول‌ترین روشی که تاکنون مورد استفاده قرار گرفته است، روش اولتراسونیک است که در آن نانولوله‌های کربنی چنددیواره روی یک حلال آلی (اتانول، متانول یا استون) تراشیده شده و پس از اولتراسونیک، روی یک شبکه کربنی یا مسی

چکانده می‌شود. مشکلی که در این روش وجود دارد این است که استفاده از حلال آلی همراه با اولتراسونیک می‌تواند طبیعت نمونه را از طریق جدا کردن ذرات کاتالیزور چسبیده به آن و یا آسیب رساندن به ساختار خود نانولوله‌ها تغییر دهد.

برای تعیین چگالی ظاهری نانولوله‌ها یک روش استاندارد یافته‌ایم که به طور وسیعی در مورد پلیمرها یا پودرهای آلی به کار می‌رود. در این روش استاندارد (EN ISO 60) نمونه با استفاده از یک قیف درون یک استوانه با حجم 100 سانتی‌متر مکعب ریخته شده و پس از برداشتن مقادیر اضافی، وزن نمونه اندازه‌گیری می‌گردد. چگالی ظاهری با واحد گرم بر میلی‌لیتر بیان می‌شود.

### 3. اندازه و شکل

میان روش‌هایی که برای تعیین مورفولوژی و ابعاد نانولوله‌های کربنی چنددیواره (به شکل پودر) مورد استفاده قرار می‌گیرند، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) معمول‌ترین روش به شمار می‌رود. مزیت SEM نسبت به روش‌های میکروسکوپی دیگر این است که ساده بوده و می‌تواند به صورت روزمره استفاده شود. در حال حاضر از تصویربرداری SEM برای تعیین مورفولوژی کلی نمونه‌های نانولوله‌ای کربنی چنددیواره، تعیین کمی درجه خلوص نمونه‌ها و مشخص کردن ابعاد نانولوله‌ها بهره برده می‌شود (شکل 2).



شکل 2. تصاویر SEM نمونه نانولوله‌ای تولید شده با استفاده از فرایند CVD تصویر (a) ناحیه نانولوله‌ای محدود شده به وسیله نوار کربنی را نشان می‌دهد. این تصاویر با بزرگ‌نمایی‌های مختلفی گرفته شده‌اند تا کل نمونه و مورفولوژی لوله‌ها و نحوه آرایش آن‌ها مشاهده شوند. نمونه مورد مطالعه حاوی خوشه‌هایی از نانولوله‌ها (یا نانوالیاف) مرتب است و مقدار ذرات ناخواسته در آن نسبتاً پایین است.

### 1.3. خلوص نانولوله‌های کربنی چنددیواره

با تشخیص کمی میزان مواد ناخواسته بر واحد سطحی نمونه‌های SEM می‌توان تخمینی از درصد خلوص این نمونه‌ها ارائه داد (به عنوان مثال 90 درصد ماده لوله‌ای، 5 درصد ذرات کروی، و 5 درصد اشیای با شکل نامنظم). بسیاری از دستگاه‌های SEM می‌توانند با تفکیک‌پذیری 5 نانومتر از نمونه‌ها تصویربرداری کنند (رشته‌های تنگستن) و دستگاه‌های پیشرفته امکان تصویربرداری حتی تا تفکیک‌پذیری نقطه‌ای 1 نانومتر را نیز فراهم می‌کنند (میکروسکوپ‌های نشر میدانی با تک رنگ‌ساز یا مونوکروماتور). با این حال از آنجایی که بیشتر نانولوله‌هایی که در حال حاضر سنتز می‌شوند، دارای قطر بیش از 5 نانومتر هستند، میکروسکوپ‌های دارای نوک تنگستنی برای تصویربرداری از آن‌ها کافی هستند. برای داشتن استانداردهایی در زمینه تعیین مشخصات کلی نانولوله‌های کربنی چنددیواره، پیشنهاد می‌کنیم چندین تصویربرداری SEM با بزرگ‌نمایی افزایشی انجام گیرند: 20 برابر، 500 برابر، 2500 برابر، 5000 برابر و پنجاه‌هزار برابر. با این روش امکان تعیین مورفولوژی کلی نمونه‌ها فراهم می‌شود. به عنوان مثال

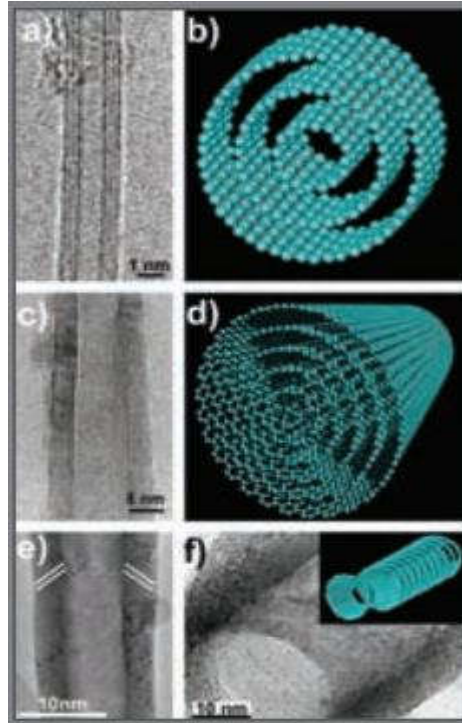
می‌توان با تصویربرداری 20 برابری و 500 برابری حضور خوشه‌های نانولوله‌ای، توده‌های کروی، توده‌های لوله‌ای و ذره‌ای و توده‌های بی‌شکل را تشخیص داد. با تصویربرداری 2500 برابری و 5000 برابری می‌توان سطح کلی اشغال شده به وسیله‌ی اشیای نانولوله‌ای را تعیین کرده و از آنجا خلوص نمونه‌ها را تخمین زد. می‌توان با 5 بار تصویربرداری SEM با بزرگ‌نمایی یکسان و آنالیز و کمی‌سازی نتایج حاصل، میزان عدم قطعیت را کاهش داد. شاید بهتر باشد از الگوریتم‌های تصویربرداری برای تشخیص اشیای لوله‌ای از اشیای بی‌شکل و کمی‌سازی آن‌ها استفاده کرد. انرژی تابشی در SEM رشته تنگستنی یا نشر زمینه نیز از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است، با این حال ما هیچ استاندارد در این زمینه پیدا نکردیم. ولتاژ پیشنهادی برای دوری از ایجاد اثر شارژی (charging effect) و به دست آوردن تصاویری با بهترین تباین برای SEM با رشته تنگستنی و SEM نشر زمینه به ترتیب 10 و 2 کیلوالکترون ولت (یا کمتر) است. باید در نظر داشت که ولتاژ مورد استفاده برای SEM با رشته تنگستنی و SEM نشر زمینه معمولاً بین 1 و 30 کیلوالکترون‌ولت متغیر است؛ نویسندگان این مقاله بر مبنای تجربه خود در زمینه استفاده از SEM برای تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی چنددیواره این اعداد را پیشنهاد داده‌اند. همچنین می‌توان از تصاویر TEM با بزرگ‌نمایی کم (20000 تا 50000 برابر) برای تعیین خلوص نمونه‌ها استفاده کرد. در اینجا نیز همانند SEM با شمردن تعداد نانولوله‌ها و اشیای بی‌شکل در واحد سطح می‌توان به این خلوص دست یافت.

### 2.3. قطر و طول نانولوله‌های کربنی چنددیواره

قطر نانولوله‌ها را می‌توان با استفاده از تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی بیشتر از 20000 برابر تخمین زد. همچنین با استفاده از چندین تصویر مستقل SEM امکان تعیین قطر میانگین و توزیع قطر نانولوله‌ها وجود دارد (پیشنهاد ما استفاده از قطر حداقل 250 نانولوله است). نانولوله‌های کوچکتر با استفاده از تصاویر SEM با تفکیک‌پذیری بالاتر مشاهده می‌شوند که قطری مابین 1 تا 20 نانومتر دارند. بنابراین تخمین قطر میانگین نانولوله‌ها و توزیع قطر آن‌ها به SEM وابسته است. پیشنهاد می‌شود نتایج به دست آمده با استفاده از TEM تأیید شوند. همچنین با استفاده از SEM مورفولوژی سطح خارجی نانولوله‌های کربنی چنددیواره نیز قابل تعیین است و این روش را می‌توان با آنالیز TEM ترکیب کرد. برای تعیین مورفولوژی سطح داخلی نانولوله‌های کربنی چنددیواره استفاده از TEM و HRTEM ضروری است. اگر نانولوله‌ها خطی و قابل تشخیص باشند، طول آن‌ها را می‌توان تخمین زد. با این حال اگر نانولوله‌ها درهم تنیده باشند، باید کارهای بیشتری برای آماده‌سازی نمونه انجام داد (مثل پخش کردن بیشتر). همچنین امکان تخمین قطر کلی نانولوله‌ها با استفاده از تصاویر TEM با بزرگ‌نمایی کم وجود دارد. نمونه‌ای از این تصاویر در شکل 8 نشان داده شده‌اند.

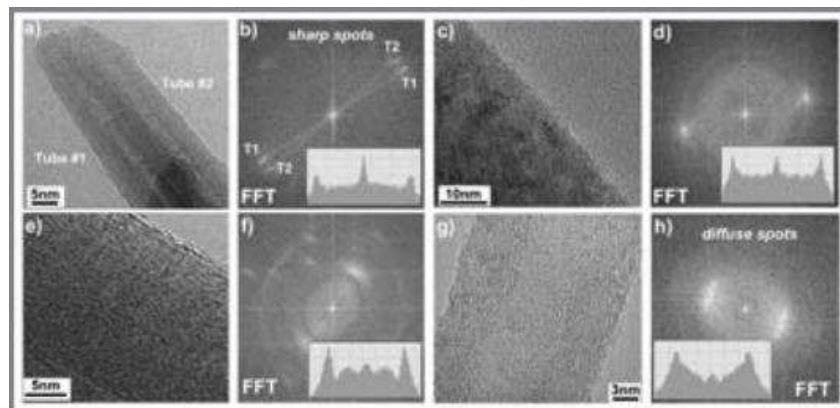
### 3.3. بی‌نظمی و بلورینگی

HRTEM یک ابزار مکمل است که در شرایط خاص می‌تواند برای تعیین چگونگی آرایش ساختارهای لوله‌ای (به عنوان مثال لوله‌های هم‌مرکز یا آشیانه‌ای، آرایه‌های فنجانی فشرده و غیره) به کار رود (شکل 3). به علاوه با استفاده از HRTEM می‌توان توزیع قطر داخلی و خارجی لوله‌های هم‌مرکز را تعیین کرد. در این مورد پیشنهاد ما این است که حداقل 520 نانولوله مستقل از یک نمونه همگن مورد ارزیابی قرار گیرند. همچنین تشخیص تفاوت میان نانولوله‌ها و نانوالیاف از اهمیت بالایی برخوردار است. تعریف ما از یک نانولوله ساختار استوانه‌ای با حفره مرکزی کاملاً باز است و نانوالیاف به عنوان ساختارهای لوله‌ای دارای حفره مرکزی کاملاً بسته و یا تا حدی بسته (شکل بامبو) تعریف می‌شود. یک ساختار زیگزاگی یا چپ و راستی از نوارهای گرافنی تشکیل می‌شود که مخروط‌های پیچ‌خورده مارپیچی را شکل می‌دهند. درون این ساختار یک حفره خالی باقی می‌ماند که در سرتاسر لوله امتداد دارد.



شکل 3. تصاویری از مواد کربنی لوله‌ای و مدل‌های مولکولی که نشان‌دهنده مورفولوژی آن‌هاست. (a) نانولوله کربنی سه دیواره (b) مدل مولکولی یک نانولوله کربنی سه دیواره (c) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با تفکیک‌پذیری بالا (HRTEM) از یک نانولوله کربنی چنددیواره حاوی 10 نانولوله تودرتو (d) مدل مولکولی یک نانولوله کربنی شش دیواره (e) تصویر TEM از یک نانوالیاف متشکل از مخروط‌های باز که روی هم انباشته شده‌اند (f) تصویری از مقطع عرضی یک نانوالیاف کربنی متشکل از مخروط‌های باز فشرده همراه با مدل مولکولی این الیاف. توجه داشته باشید که نانوالیاف زیگزاگی یا چپ و راستی شبیه نانوالیاف فنجان‌ی فشرده است، اما نانولوله‌های زیگزاگی از نوارهای گرافنی پیچ‌خورده تشکیل می‌شود. بنابر گفته اندو و همکارانش (e) و (f) از مخروط‌های به هم فشرده تشکیل شده‌اند، اما مطالعات زیادی باید صورت گیرد.

HRTEM می‌تواند ابزار بسیار مفیدی برای تعیین میزان بلورینگی مواد نانولوله‌ای و همچنین تشخیص وجود روکش بی‌شکل کربنی روی لایه‌های خارجی نانولوله‌ها باشد. پیشنهاد ما برای تعیین درجه بلورینگی، استفاده از محاسبه تبدیل فوریه سریع (FFT) بخشی از یک لوله تحت HRTEM است. اگر FFT از نقاط تیز یا به عبارت دیگر پیک‌های باریک تشکیل شده باشد (همانند شکل 4) ماده مورد مطالعه بسیار بلورین است. از سوی دیگر اگر FFT از پیک‌های پهن تشکیل شده باشد، میزان بلورینگی ماده پایین است. البته این راهکار ابتدا نیازمند توافق روی نقطه تمرکز تصویر HRTEM است.



شکل 4. تصویر HRTEM نانولوله‌های کربنی مختلف و تبدیل فوریه سریع (FET) مربوط به آن‌ها. این لوله‌های درجه بلورینگی مختلفی دارند و این درجه بلورینگی را می‌توان با بررسی نقاط تباین (کنتراست) در تصویر FFT بررسی کرد (a) تصویر HRTEM دو نانولوله کربنی چنددیواره که از طریق تخلیه الکتریکی تولید شده‌اند و درجه بلورینگی بسیار بالایی دارند (b) در این FFT دو جفت نقطه تیز و یک خط روبش در طول یکی از این جفت‌ها دیده می‌شود که نشان می‌دهد نقاط تیز، مربوط به کربن بسیار منظم هستند (پیک‌های باریک) (c) تصویر HRTEM یک الیاف کربنی با ساختار فنجان فشرده که درجه بالایی از بلورینگی را نشان می‌دهد (d) در این FFT پیک‌های باریک‌تر مشاهده می‌شوند و خط روبش حضور کربن بسیار منظم را تأیید می‌کند (e) تصویر HRTEM یک نانولوله کربنی چنددیواره که به روش CVD تولید شده است و FFT مربوط به آن که درجه متوسطی از بلورینگی را نشان می‌دهد. توجه داشته باشید که در FFT مربوط به این نانولوله (f) نقاط پراکنده‌تری دیده می‌شوند که مربوط به صفحات (001) هستند (g) تصویر HRTEM یک نانولوله کربنی با درجه بلورینگی پایین که نواقص زیادی را نشان می‌دهد. خط روبش میزان بلورینگی پایین را که از حضور پیک‌های پهن و شدت پایین نقطه مرکزی ناشی می‌شود، آشکار می‌سازد. این مشخصه‌ی نانولوله‌های کربنی دارای نقص است که لایه‌های نامنظم تشکیل‌دهنده نانولوله‌های هم مرکز را نشان می‌دهد. علاوه بر استفاده از FFT روی TEM یا HRTEM، می‌توان از آنالیز الگوهای پراش الکترونی ناحیه منتخب (SAED) با استفاده از یک TEM نیز بهره برد. با استفاده از این روش امکان تعیین میزان بلورینگی و همچنین کایرالیته لوله‌ها درون ساختار آشیانه‌ای وجود دارد. با این حال الگوهای SAED می‌توانند بسیار زمان‌بر باشند. به طور خلاصه می‌توان از هر دو روش برای تخمین میزان بلورینگی کلی نانولوله‌های کربنی چنددیواره استفاده کرد.

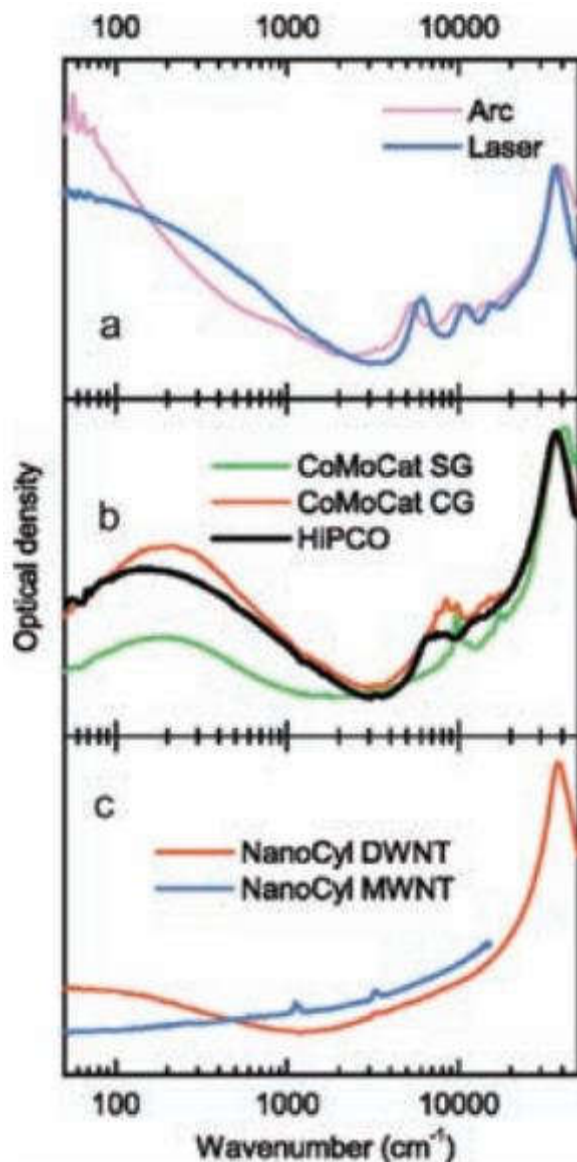
#### 4. تعیین مشخصات اپتیکی

تعیین مشخصات اپتیکی نانولوله‌های کربنی چنددیواره اطلاعاتی در زمینه رنگ، خلوص، نواقص و ویژگی‌های دیگر آن‌ها را آشکار می‌سازد که تمام آن‌ها با بخش‌های دیگر این مقاله مروری هم‌پوشانی دارند. ما در دو بخش رنگ و طیف‌سنجی رامان تعیین مشخصات اپتیکی نانولوله‌های کربنی چنددیواره را بررسی می‌کنیم.

#### 1.4. رنگ

رنگ ظاهری نانولوله‌های کربنی چنددیواره سیاه است. اما کیفیت رنگ یا به عبارت دیگر میزان انعکاس طول موج‌ها به توپولوژی و ساختار الکترونیکی آن‌ها بستگی دارد. این ویژگی نانولوله‌های کربنی چنددیواره با ویژگی مربوط به نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره و همچنین گرافیت و کربن بی‌شکل فرق دارد. قابل ذکر است که نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره در طیف مرئی و مادون قرمز دارای ساختاری هستند که ما آن را به انتقالات اکسیتونی و انعکاس زیاد در منطقه ماون قرمز با طول موج بزرگتر از 4 میکرومتر نسبت می‌دهیم. کاماراس و همکارانش در مورد ویژگی‌های اپتیکی نانولوله‌ها مقالات زیادی منتشر کرده‌اند و همانگونه که در شکل 5 دیده می‌شود، نشان داده‌اند که طیف نانولوله‌های کربنی چنددیواره، نانولوله‌های کربنی دودیواره و نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره که با استفاده از فرایندهای مختلف تولید شده‌اند، با یکدیگر متفاوت است.





شکل 5. مقایسه چگالی اُپتیکی چند نوع ماده کربنی مختلف با نانولوله‌های کربنی چنددیواره؛ (a) نانولوله کربنی تک‌دیواره تولید شده به روش جرقه (تخلیه الکتریکی) و لیزر؛ (b) نانولوله کربنی تک‌دیواره تجاری که به روش CVD احتراقی (CoMoCat) و disproportionation مونوکسید کربن (HiPCO) تولید شده‌اند؛ (c) مقایسه نانولوله کربنی دودیواره با نانولوله کربنی چنددیواره.

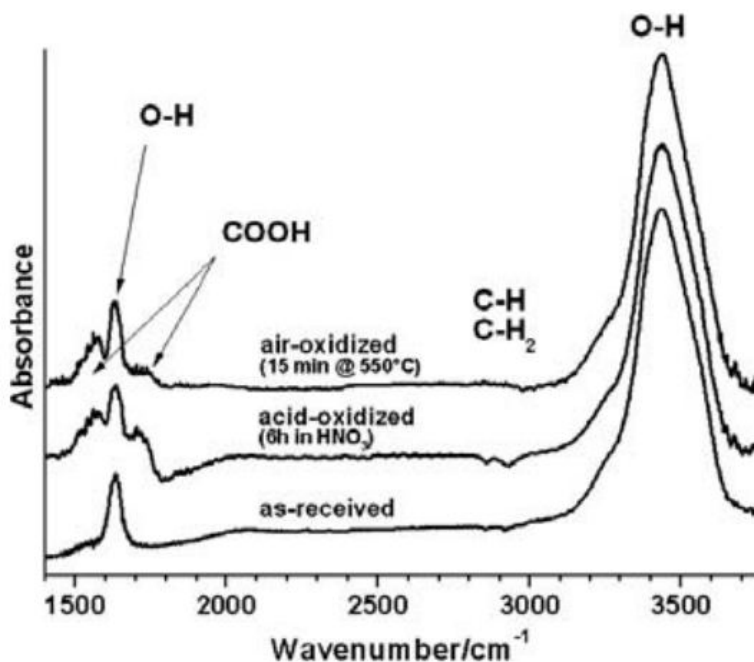
نانولوله‌های کربنی چنددیواره در ناحیه نزدیک 5 الکترونولت (248 نانومتر) یک پیک جذبیه مربوط به پلاسمون  $\pi$  از خود نشان می‌دهند. این پیک مختص نانولوله‌های کربنی چنددیواره نبوده و در طیف مربوط به نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره و گرافیت نیز دیده می‌شود. میزان انعکاس مشاهده شده در این طیف در ناحیه مرئی تا مادون قرمز منحصربه‌فرد است. بر خلاف نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره، طیف جذبیه نانولوله‌های کربنی چنددیواره در ناحیه مرئی و مادون قرمز نشان دهنده زاویه کایرال پوسته خارجی یا شعاع یا طول نانولوله‌های کربنی نیست. همان‌گونه که از طیف سنجی رامان انتظار داشتیم، ویژگی‌های اُپتیکی نانولوله‌ها وابستگی شدیدی به جهت‌گیری قطبش نانولوله‌ها در ارتباط با میدان اعمال شده یا موقعیت نانولوله دارد که این امر به دلیل ساختار آنیزوتروپی نانولوله‌ها است. سایتو و همکارانش در توصیف نانولوله‌های هم مرکز دریافتند که برخی از باندهای انرژی



پوسته‌های داخلی و خارجی با یکدیگر کوپل می‌شوند، اما به دلیل تقارن، باندهای انرژی لوله‌های تشکیل‌دهنده تک لایه‌های فلزی، همچنان فلزی باقی می‌ماند. این پدیده نشان‌دهنده برهم‌کنش نانولوله-نانولوله بوده و حاکی از این است که در برخی موارد ویژگی‌های اپتیکی نانولوله‌ها به صورت فلزی ظاهر می‌شود. برنان و همکارانش شاهد نشر فتولومینسانس از نانولوله‌های کربنی چنددیواره بودند، در حالی که انتظار داشتند نشر حاصل از تحریک نوری لایه‌های نیمه‌رسانا در حضور لایه‌های فلزی مجاور به شکل غیرتابشی تضعیف‌شده و از بین برود. طیف‌سنجی مادون قرمز و رامان از این جهت که یکی به ممان دوقطبی و دیگری به قطبش‌پذیری مربوط است، مکمل یکدیگر به شمار می‌روند. با این حال طیف‌سنجی مادون قرمز نسبت به طیف‌سنجی رامان اطلاعات کمتری در اختیار ما قرار می‌دهد. موسو و همکارانش در یک مقاله بسیار جامع اندازه‌گیری‌هایی را که پس از عامل‌دار کردن نانولوله‌ها انجام داده‌اند، آنالیز کرده‌اند. در این کار از EDX، XPS، RAMAN، FTIR، BET، TGA، SEM و TEM استفاده شده است. با استفاده از FTIR اطلاعات زیادی در زمینه تشخیص گروه‌های عاملی غیر از گروه کربوکسیلی به دست نمی‌آید.

#### 2.4. طیف‌سنجی FTIR

از FTIR به طور معمول برای مطالعه عامل‌دار شدن استفاده می‌شود. میزان عامل‌دار شدن نانولوله‌های کربنی ترشدگی آن‌ها در مواد مختلف فعال سطحی را تغییر داده و بنابراین ممکن است سمیت آن‌ها را عوض کند. اسوالد و همکارانش دو پیک بزرگ در  $111600\text{-cm}^{-1}$  و  $13450\text{-cm}^{-1}$  (مربوط به O-H) و همچنین یک پیک دیگر در  $1445\text{-cm}^{-1}$  مشاهده کردند. بنابر گفته میسرا و گروه وی پیک مشاهده شده در  $1445\text{-cm}^{-1}$  مختص نانولوله‌های کربنی چنددیواره است. کوکلین و همکارانش نیز نانولوله‌های کربنی چنددیواره با قطر 60 نانومتر را مطالعه کرده و یک طیف IR یکنواخت با شکاف باندی  $100\text{meV}$  به دست آوردند که دارای پیک‌هایی در  $1725\text{-cm}^{-1}$  (گروه COOH)،  $1584\text{-cm}^{-1}$  باند G (باند D)،  $1200\text{-cm}^{-1}$  و چندین پیک دیگر در محدوده  $13000\text{-cm}^{-1}$  بود که این پیک‌های آخر به گروه‌های CHX نسبت داده می‌شوند. گارسیا ویدال و همکارانش با استفاده از ویژگی‌های ذاتی وابسته به قطبش گرافیت، یک مدل قوی برای عملکرد دی‌الکتریکی نانولوله‌ها در دو شکل مجزای استوانه‌ای و استوانه‌ای توخالی ارائه کرده‌اند. مطالعات زیادی روی ویژگی‌های اپتیکی نانولوله‌ها صورت گرفته است و شاید آن را بتوان به عنوان یک ماده دو انکساری (birefringent) طبقه‌بندی کرد. بنابراین ویژگی‌های اپتیکی نانولوله‌های کربنی چنددیواره به جهت‌گیری نانولوله‌ها نسبت به جهت تابش نور وابسته است. گارسیا ویدال با استفاده از معادله ماکسول یک بنیان تئوری برای این بحث ایجاد کرده است. به شکل کیفی رنگ یک صفحه نانولوله‌ای شبیه رنگ گرافیت است. یک صفحه متشکل از نانولوله‌های آرایش‌یافته به صورت عمودی می‌تواند کاملاً سیاه باشد؛ یانگ و همکارانش چنین صفحه‌ای را به عنوان ماده‌ای با بالاترین میزان جذب معرفی کرده‌اند. میزونو و گروهش این نتایج را از طول موج‌های مرئی تا طول موج 200 میکرومتر تعمیم دادند. توده‌ای از مخلوط نانولوله‌ها رنگی مابین رنگ گرافیت و سیاه کامل دارد. لِمَن، تئوچاروس و همکارانشان گزارش داده‌اند که یک صفحه نانولوله‌ای از نظر طیفی جذب یکنواختی در محدوده 85/80 تا 95/0 در نور مرئی و مادون قرمز دارد. جدای از طیف IR گرافیت، ظاهر یک ماده نانولوله‌ای به مورفولوژی یک مخلوط نسبت داده می‌شود که به طول، راست بودن، خوشه‌ای بودن و حضور ناخالصی‌های کربنی و غیرکربنی وابسته است (شکل 6).



شکل 6. طیف FTIR سه نوع نانولوله کربنی چنددیواره با گروه‌های عاملی مختلف.

### 3.4. طیف‌سنجی رامان

طیف‌سنجی رامان اطلاعاتی در زمینه خلوص، وجود نواقص و جهت‌گیری و نظم نانولوله‌ها در اختیار ما قرار داده و می‌تواند در تشخیص حضور نانولوله‌های کربنی چنددیواره در میان سایر آلوتروپ‌های کربن به ما کمک کند. این روش در توصیف ویژگی‌های ساختاری نانولوله‌های کربنی چنددیواره بسیار موفق بوده است. متأسفانه تفسیر طیف حاصل از یک نانولوله‌های کربنی چنددیواره بسیار پیچیده بوده و هنوز در آن حدی که طیف‌سنجی رامان برای بررسی نانولوله‌های کربنی تک دیواره به کار می‌رود، کاربرد پیدا نکرده است. در پراکندگی رامان، نانولوله‌های کربنی چنددیواره به عنوان مجموعه‌ای از نانولوله‌های کربنی با قطرهای مختلف از کوچک تا بسیار بزرگ دیده می‌شود. با این حال برخی مطالعات نشان داده‌اند که از طیف‌سنجی رامان می‌توان برای مطالعه کیفی و حتی در برخی موارد کمی نانولوله‌ها بهره برد. از آنجایی که کار تئوری بسیار کمی در زمینه درک طیف رامان نانولوله‌های کربنی چنددیواره انجام شده است، تفاسیر مربوط به طیف‌های تجربی به طور معمول روی نتایج جا افتاده‌ی حاصل از نانولوله‌های کربنی تک دیواره مبتنی است. با وجودی که این راهکار مفید بوده است، اما محدودیت‌هایی نیز دارد، چرا که برخی از اثراتی که در نانولوله‌های کربنی تک دیواره دیده نمی‌شوند، در طیف نانولوله‌های کربنی چنددیواره مشاهده می‌شوند.

یک طیف رامان معمول از نانولوله‌های کربنی تک دیواره حاوی بخش‌های زیر است:

1. یک پیک فرکانس پایین (کمتر از  $1200\text{-cm}^{-1}$ ) که متعلق به تقارن  $A_{1g}$  حالت تنفسی شعاعی (RBM: Radial Breathing Mode) است. این پیک در طیف گرافیت دیده نشده و مشخصه اصلی یک نانولوله کربنی تک دیواره است. فرکانس این حالت تنها به قطر نانولوله بستگی دارد، اما می‌توان توصیف کاملی از شاخص‌های کایرال نانولوله‌ها را از اندازه‌گیری‌های رامان و با استفاده از اطلاعاتی که در جدول Kataura برای تهیه‌های مجاز آورده شده است، استخراج کرد. از آنجایی که فرکانس RBM با قطر نانولوله‌ها نسبت عکس دارد، RBM را نمی‌توان برای قطرهای بزرگ‌تر از 2 نانومتر تشخیص داد.
2. گروهی از پیک‌ها در محدوده  $1340\text{-cm}^{-1}$  که «باند D» نامیده می‌شوند و به حضور بی‌نظمی در ماده گرافیتی نسبت داده می‌شوند. همانند گرافیت در نانولوله‌های کربنی تک دیواره نیز منشأ باند D بی‌نظمی‌های ساختاری موجود به شمار می‌رود. همچنین نشان داده شده است که به دلیل وضعیت رزونانس دوگانه در نانولوله‌هایی با کایرالیته مشخص، این باند ایجاد می‌شود. به علاوه، باند D در نانولوله‌های کربنی تک دیواره منفرد می‌تواند به دو باند مجزا تفکیک شود که میزان جدایش این دو باند به انرژی

لیزر فرودی بستگی دارد.

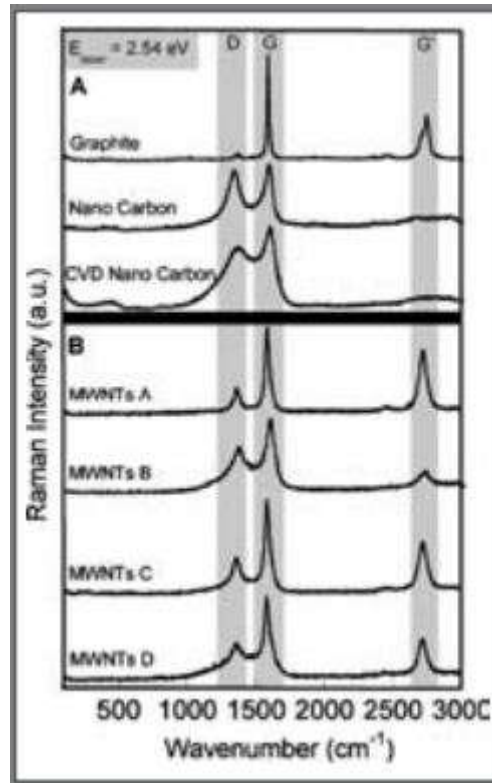
3. گروهی از پیک‌ها در محدوده  $1550-1600\text{ cm}^{-1}$  که «باند G» را تشکیل می‌دهند. در گرافیت یک پیک منفرد در  $1582\text{ cm}^{-1}$  وجود دارد که به ارتعاشات مماسی اتم‌های کربن مربوط است. این پیک معیار خوبی برای تعیین میزان گرافیتی بودن نمونه است. در نانولوله‌ها باند G از دو بخش  $G^+$  و  $G^-$  تشکیل می‌شود که این امر به دلیل محدود شدن امواج ارتعاشی در جهت‌های پیرامونی است. باند  $G^+$  به جابه‌جایی‌های اتمی در طول محور نانولوله مربوط بوده و در نتیجه مستقل از قطر نانولوله است، اما باند  $G^-$  به جابه‌جایی‌های اتمی پیرامونی مرتبط است. شکل خط باند  $G^-$  برای مواد نیمه رسانا و فلزی با یکدیگر متفاوت است.
4. یک خط در محدوده  $12600\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که اورتون یا هارمونیک درجه دوم باند D است و به نام  $G'$  یا  $D^*$  یا  $D_2$  نامیده می‌شود. باند  $G'$  نشان‌دهنده وجود نظم در محدوده وسیعی از ماده است و از یک فرایند پراکنش دوفونونی درجه دوم نشأت می‌گیرد که این پراکنش منجر به ایجاد یک فونون الاستیک می‌شود.
5. برخی پیک‌های جذبی درجه دوم نیز در محدوده  $1700-1800\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند که به دلیل شدت نسبتاً پایین آن‌ها، اهمیت زیادی ندارند.

استفاده از طیف‌سنجی رامان برای آنالیز نانولوله‌های کربنی چنددیواره روی بهره‌گیری از حضور یا غیاب این باندها در طیف مربوطه برای جمع‌آوری اطلاعات الکترونیکی یا ساختاری از این لوله‌ها متمرکز بوده است. در بسیاری از نمونه‌های نانولوله‌ای کربنی چنددیواره، فرکانس و شکل خط باند G مشابه فرکانس و شکل خط فونون  $g_2E$  گرافیت است، اما پهنای خط مربوط به گرافیت کمتر از پهنای خط مربوط به نانولوله‌های کربنی چنددیواره است. با این حال پهنای خط معیار مطمئنی برای ایجاد تمایز میان گرافیت و نانولوله‌های کربنی چنددیواره نیست، زیرا عوامل مختلفی همچون قطر نانولوله‌ها روی این پهنای اثر می‌گذارند. وجود یک RBM فرکانس پایین و شکافته شدن باند G نشان‌دهنده حضور یک ارتعاش تک پوسته‌ای است. در بسیاری از موارد این دو اثر حتی در نمونه‌های بسیار منظم نانولوله‌های کربنی چنددیواره مشاهده نمی‌شوند. دلیل اصلی این قضیه این است که اغلب قطر درونی‌ترین لوله یک نانولوله کربنی چنددیواره بیشتر از 2 نانومتر است. قوانین پیمایش RBM که در مطالعه نانولوله‌های کربنی تک دیواره به کار می‌روند، نشان می‌دهند که در این مقیاس فرکانس و شدت RBM قابل اندازه‌گیری نیست. همین امر در مورد قوانین پیمایش باند G نیز صدق می‌کند. به عبارت دیگر، ویژگی‌های الکترونیکی پوسته‌های با انحنای کم با ویژگی‌های الکترونیکی گرافیت تا حدی متفاوت است. به همین دلیل طیف یک نانولوله کربنی چنددیواره شبیه طیف گرافیت بوده و هیچ اثری از شکل استوانه‌ای در آن دیده نمی‌شود (یا اثر بسیار ضعیفی مشاهده می‌شود). این امر همچنین نشان می‌دهد که از ویژگی‌های باند G در یک طیف می‌توان برای تشخیص میان نانولوله‌های کربنی چنددیواره و نانولوله‌های کربنی تک دیواره بهره برد: در طیف مربوط به نانولوله‌های کربنی تک دیواره باند G به دو باند مجزا شکافته می‌شود، در حالی که در طیف نانولوله‌های کربنی چنددیواره باند G به شکل یک باند پهن متقارن در می‌آید. این توضیح کوتاه مشخص می‌کند که موفقیت طیف‌سنجی رامان در تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی چنددیواره به اندازه کارایی این ابزار در تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی تک دیواره نیست. با این حال این ابزار چندان هم در آنالیز نانولوله‌های کربنی چنددیواره ناکارآمد نیست. در ادامه برخی از مشاهدات کلیدی برای هر ناحیه از طیف رامان مربوط به نانولوله‌های کربنی چنددیواره را توضیح خواهیم داد.

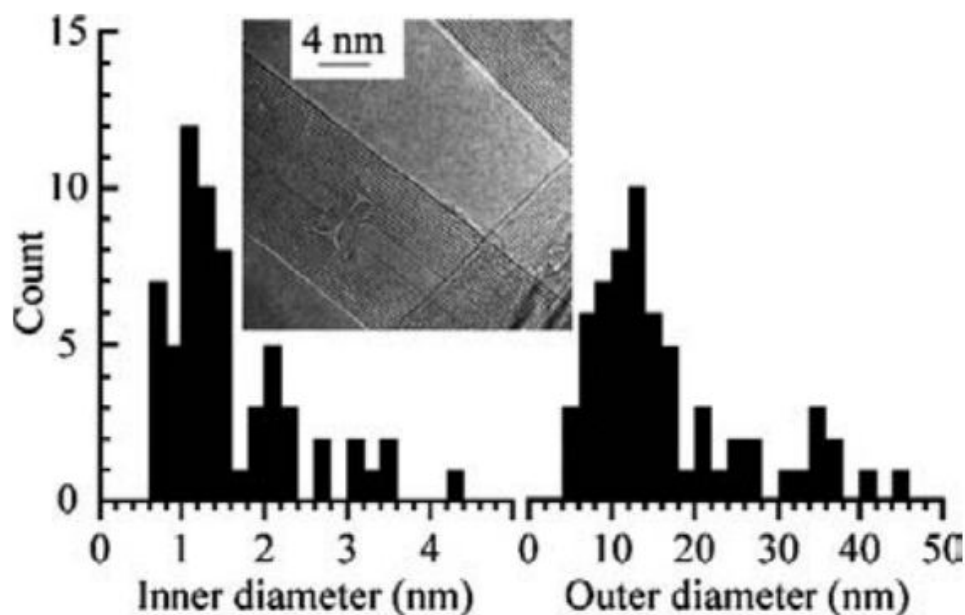
### 1.3.4. حالت تنفسی شعاعی

با وجودی که انحنای شعاع خارجی یک نانولوله کربنی چنددیواره شبیه انحنای گرافن است، لایه‌های داخلی این نانوساختار به نانولوله‌های کربنی تک دیواره شباهت دارند. با این حال قطر درونی‌ترین لوله وابستگی بسیار زیادی به روش رشد نانولوله دارد. جانتولجاک و همکارانش حالت‌های تنفس شعاعی را برای نانولوله‌های کربنی چنددیواره با لایه‌های درونی باریک به خوبی مشاهده کردند. ژائو و همکارانش نیز حضور تعدادی پیک فعال رامان در ناحیه فرکانس پایین ( $100-1600\text{ cm}^{-1}$ ) را برای نانولوله‌های کربنی چنددیواره گزارش کرده‌اند. طیف رامان قطبیده آن‌ها تأیید کرد که این پیک‌ها مربوط به RBM‌هایی است که از لوله‌های درونی باریک نشأت می‌گیرند. بر اساس قانون پیمایش نانولوله‌های کربنی تک دیواره می‌توان این پیک‌ها را به دو لوله درونی نانولوله‌های

کربنی چنددیواره نسبت داد که این امر با نتایج حاصل از میکروسکوپی الکترونی عبوری با تفکیک پذیری بالا (HRTEM) همخوانی دارند. توجه داشته باشید که این روش امکان شناسایی مطمئن کوچکترین نانولوله‌ای را که تاکنون شناخته شده است (قطر 6/0 نانومتر)، فراهم نموده است (فرکانس  $1\text{-RBM: cm}^{-1}$  787). قابل ذکر است آنالیز RBMها در نانولوله‌های کربنی چنددیواره اغلب محدود به تئوری است که برای نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره منفرد ارائه شده است. لفرانت و همکارانش با ارائه یک مدل نشان داده‌اند که برهم‌کنش‌های وان دروالس میان لوله‌های مجاور تا حد زیادی موجب کوپل شدن پیک‌های مربوط به دیواره‌های مجاور هم می‌شود. آن‌ها در تئوری قطبش پیوند خود دریافتند که در نانولوله‌های کربنی چنددیواره با پوسته (N-shelled N)، حالت‌های تنفس شعاعی N مربوط به پوسته‌های جدا از هم منجر به ایجاد پیک‌های جدیدی برای N می‌شوند که این پیک‌ها در مقایسه با ارتعاشات تنفسی لوله‌های منفرد به سمت بالا شیفت پیدا کرده‌اند. این مدل همچنین نشان می‌دهد که شدت این پیک‌ها با افزایش قطر لوله‌ها به سرعت کاهش یافته و زمانی که قطر داخلی از 2 نانومتر بیشتر می‌شود، از بین می‌روند که این امر تأییدکننده مشاهدات تجربی است. بنویت و همکارانش با استفاده از آنالیز رامان، هیستوگرامی از اندازه لوله‌ها رسم کرده و آن را با تصاویر TEM تأیید کردند (شکل 8). دوناتو و همکارانش مطالعات وسیعی روی پیک‌های مشاهده شده در ناحیه زیر 1-500  $\text{cm}^{-1}$  انجام داده‌اند. پیک‌های مشاهده شده در این محدوده به RBMهای لوله‌های درونی مربوط نیستند، بلکه حضور نواقص ساختاری و کاتالیزور آهن را در نانولوله‌های کربنی چنددیواره نشان می‌دهند.



شکل 7. بخش‌های مهم طیف نانولوله‌های کربنی چنددیواره در ارتباط با خلوص و مقایسه آن با ساختارهای کربنی دیگر



شکل 8. خلاصه‌ای از توزیع قطر نانولوله‌های کربنی چنددیواره استخراج‌شده از آنالیز رامان و تأیید آن به‌وسیله‌ی TEM

### 2.3.4 شکافندگی باند G

در طیف پراکنش رامان بهبودیافته سطحی (SERS) یک نانولوله کربنی چنددیواره منفرد که با استفاده از جرقه هیدروژن تولید شده بود، یک پیک منفرد برای حالت RBM و شکافتگی‌های چندگانه برای حالت‌های باند G کششی مماسی مشاهده می‌شوند. حضور RBM نشان‌دهنده لوله داخلی بسیار باریک با قطر حدود 1 نانومتر است. در این طیف پیک‌های باند G (عرض پیک 1- cm4) مربوط به نانولوله درونی و پیک شبه‌گرافیتی (عرض پیک حدود 1-20 cm) مربوط به نانولوله‌های خارجی نانولوله کربنی چنددیواره است. این نتایج در تقابل با نتایج حاصل از مطالعات دیگر قرار دارند که در آن‌ها یک باند G پهن و متقارن مشاهده شده است. بنابراین تا زمانی که قطر داخلی‌ترین نانولوله یک نانولوله کربنی چنددیواره کمتر از 2 نانومتر باشد، طیف رامان آن مشخص بوده و با طیف رامان سایر آلوتروپ‌های کربن 2sp تفاوت دارد. اخیراً نانوت و همکارانش دوپیک تیز مربوط به باند G یک نانولوله کربنی چنددیواره منفرد را مطالعه کرده‌اند (در 1555-cm<sup>-1</sup> و 1574-cm<sup>-1</sup>). آن‌ها دریافتند که باند G در حقیقت از چهار حالت مجزا تشکیل می‌شود. به احتمال زیاد برهم‌کنش‌های میان لایه‌ای به جای القای حالت شبه‌گرافنی در باند G<sup>+</sup>، حالت شبه‌گرافیتی را القا می‌کنند. با وجودی که مشخص است این پیک‌ها به دلیل فرایندهای درجه اول فنون‌های اِپتیکی ایجاد می‌شوند، اما شکل آن‌ها را نمی‌توان فقط با توجه به پیک‌های منحصربه‌فرد گرافن یا گرافیت درک کرد. به عنوان مثال پیک G گرافیت در 1- cm1582 و پیک G تک لایه گرافن در 1591-cm<sup>-1</sup> دیده نمی‌شوند که به دلیل برهم‌کنش‌های ضعیف میان لایه‌های مختلف است. شناسایی پیک‌های مختلف هنوز هم یک کار دشوار به شمار می‌آید، زیرا بسیاری از مطالعات تئوری روی نانولوله‌های تک‌دیواره تمرکز داشته‌اند. به عنوان مثال می‌توان با دلایل منطقی حضور این پیک‌ها را به لایه‌های خارجی و یا برعکس به لایه‌های داخلی نسبت داد. به علاوه، برهم‌کنش‌های میان لایه‌های مختلف موجب پهن‌شدن تک‌پیک‌های ونهوف می‌شوند؛ تعداد زیاد این لایه‌ها بر این دلالت دارند که این تک‌پیک‌ها بسیار به هم نزدیک بوده و بنابراین نشان‌دهنده هزاران حالت ارتعاشی ضعیف است که برای لایه‌های مختلف امکان‌پذیر هستند.

### 3.3.4 شکافندگی باند D

گهیل و گُش از نانولوله‌های کربنی چنددیواره که روی یک بستر فعال SERS رسوب داده شده بودند، طیف‌سنجی رامان انجام داده و مشاهده کردند که پیک حالت مماسی (باند G) شکافتگی‌های چندگانه یافته و همچنین پیک باند D نیز در اثر وجود بی‌نظمی‌ها

به دو پیک مجزا شکافته می‌شود. این شکافتگی در دمای اتاق و در غیر از این شرایط دیده نمی‌شود. وجود شکافتگی در باند D نشان می‌دهد که حالت‌های رزونانس دوگانه برای نانولوله‌های رسوب‌داده شده روی یک بستر فعال SERS در دماهای پایین امکان‌پذیر است.

#### 4.3.4. استفاده از باند G' برای تعیین خلوص نانولوله‌های کربنی چنددیواره

در روش‌های معمول استفاده از طیف‌سنجی رامان برای تعیین خلوص نانولوله‌ها از نسبت شدت پیک‌های باند D و باند G استفاده می‌شود. متأسفانه به دلیل تأثیری که وجود ناخالصی‌های کربنی روی شدت این پیک‌ها دارند، تفسیر اطلاعات مربوط به ID/IG ساده نیست. اخیراً دیلتو گزارشی منتشر کرده است که نشان می‌دهد استفاده از شدت پیک G' برای اندازه‌گیری خلوص و کیفیت نانولوله‌ها از دقت بیشتری برخوردار است. از آنجایی که پیک G' از یک فرایند دوفونونی نشأت می‌گیرد، شدت آن تنها به خلوص نمونه بستگی دارد، زیرا بینظمی‌ها اجازه ظهور اثر کوپلینگ را که برای فرایند دوفونونی مورد نیاز است، نمی‌دهند. طیف دیلتو در شکل 7 بازتولید شده است.

#### 4.4. خلاصه

در صورتی که نانولوله‌های کربنی چنددیواره خلوص بالایی داشته و قطر درونی‌ترین لوله آن‌ها از 2 نانومتر کمتر باشد، می‌توان از پیک‌های رامان فرکانس پایین برای شناسایی آن‌ها استفاده کرد. این پیک‌ها از حالت‌های تنفس شعاعی دیواره‌های منفرد نشأت گرفته و به وسیله‌ی برهم‌کنش‌های واندروالسی به شدت کوپل می‌شوند. اندازه‌گیری‌های SERS نیز حضور شکافتگی‌های چندگانه در پیک G یک نانولوله کربنی چنددیواره را نشان می‌دهد که از چهار حالت مجزا تشکیل شده است. فرکانس نسبی این حالت‌ها به شدت به انتقال بار میان دیواره‌ها وابسته است (به عنوان مثال در حضور یک آلاینده یا یک گیت خارجی). به علاوه با استفاده از SERS در دمای پایین می‌توان پیک‌هایی را مشاهده کرد که در دمای عادی مشاهده آن‌ها دشوار است. در نهایت کارهای اندو و همکارانش و همچنین مطالعات فانتینی و گروهش نشان‌دهنده وجود یک حالت ارتعاشی جدید در  $1850\text{-cm}^{-1}$  است که به وسیله ی انعقاد (coalescence) القا شده است. مطالعه این دو گروه روی نانولوله‌های خطی دودیواره صورت گرفته است. این حالت ارتعاشی از اهمیت بالایی برخوردار است، زیرا نشان می‌دهد چگونه نانولوله‌های تهییج شده به نانومورفولوژی‌های مختلفی تغییر ساختار می‌دهند (برای کاربردهای مختلف).

بنابر گفته چاکراپانی، ایجاد نواقص ساختاری در نانولوله‌ها بر حالت‌های ارتعاشی رامان آن‌ها تأثیر می‌گذارد. وی با استفاده از حکاکی پلاسما چنین نواقصی را در نانولوله‌های کربنی چنددیواره منظم ایجاد کرد. طیف‌سنجی فتوالکترونی اشعه ایکس (XPS) تغییرات مورفولوژیکی مشاهده شده به وسیله‌ی طیف‌سنجی رامان را تأیید می‌کند. با این حال چاکراپانی روابط میان حالت‌های D، D' و G را آنالیز کرده و نشان داد که از هیچ پیک منفردی نمی‌توان به تنهایی به عنوان یک استاندارد دقیق برای تخمین نواقص استفاده کرد.

پیک مشاهده شده در  $12450\text{-cm}^{-1}$  پیک درجه دوم  $1230\text{-cm}^{-1}$  بوده و به شدت به یکپارچگی ساختاری نانولوله بستگی دارد. رامادوری و همکارانش پس از تابش لیزری قوی در 1064 نانومتر، یک پیک در ناحیه  $1650\text{-cm}^{-1}$  مشاهده کردند. در این حالت با وجودی که ارتفاع نسبی پیک‌های D و G ثابت می‌ماند، ارتفاع پیک D تغییر می‌کند. (جدول 1).

جدول 1. خلاصه‌ای از پیک‌های مشاهده شده در طیف‌سنجی رامان



محدوده	عنوان	توضیحات
زیر $500 \text{ cm}^{-1}$		حضور کاتالیزور Fe
زیر $500 \text{ cm}^{-1}$		حالت‌های تنفس شعاعی. دال بر وجود نانولوله‌های کربنی چنددیواره با خلوص بالا، نقص پایین و لایه‌های داخلی بسیار باریک
زیر $650 \text{ cm}^{-1}$		پس از تابش لیزری شدید ظاهر می‌شوند.
$1350 \text{ cm}^{-1}$	D	می‌توان این پیک را به حضور کربن بی‌شکل بی‌نظم نسبت داد؛ اثر رزونانس دوگانه در کربن $sp^2$ فرکانس پیک باند D با افزایش انرژی لیزر افزایش می‌یابد. توجه داشته باشید که این پیک ناشی از حضور کربن بی‌شکل است و ربطی به نواقص دیواره نانولوله ندارد.
$1950 \text{ cm}^{-1}$	G	این پیک به ارتعاشات مماسی اتم‌های کربن گرافیتی مربوط است. در گرافیت یک پیک منفرد در $1852 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود.
$1617-1625 \text{ cm}^{-1}$	D'	این پیک‌ها به ترکیبات میان‌لایه‌ای گرافیت (نه خود گرافیت)، بی‌نظمی افزایش یافته در اثر عامل دار شدن و کرنش در ارتعاشات پیوند کربن-کربن مربوط است.
$1850 \text{ cm}^{-1}$		اندو و همکارانش و همچنین فانتینی و گروهش پیشنهاد کرده‌اند که این پیک مربوط به حالت القاشده به وسیله‌ی انعقاد (coalescence) است که به زنجیره‌های کربنی کوتاه با تعداد اتم‌های فرد مربوط است. این زنجیره‌ها سطوح نانولوله‌ای را به هم متصل می‌کنند.
$1855 \text{ cm}^{-1}$		بنابر گفته جینو، این پیک به مواد کربنی زنجیرمانند درون نانولوله‌ها مربوط است.
$2700 \text{ cm}^{-1}$	G'	بند $G'$ به وسیله‌ی پراش دوفونونی در اطراف نقطه K ناحیه Brillouin ایجاد می‌شود. این پیک به چگالی نواقص در ساختار نانولوله حساس است، البته حساسیت آن به اندازه حالت درجه اول نیست. شدت این پیک شدیداً به میزان فلزی بودن نانولوله وابسته است.
$2240 \text{ cm}^{-1}$		حالت درجه دوم $D'$ همانند پیک ناحیه $1617 \text{ cm}^{-1}$ ، شدت این پیک نیز با افزایش نواقص افزایش می‌یابد.

## 5. مساحت سطحی

بسیاری از پدیده‌های منحصر به فرد نانولوله‌های کربنی چنددیواره را می‌توان به برهم‌کنش‌هایی که در سطح آن‌ها اتفاق می‌افتد، نسبت داد. به عنوان مثال میزان پخش شدن این نانولوله‌ها در یک ماده کامپوزیتی به برهم‌کنش‌های سطحی نانولوله‌ها با مواد یا محلول اطراف بستگی دارد. میزان سمیت، جذب گاز و فعالیت کاتالیزوری نیز به وسیله‌ی ویژگی‌های سطحی تحت تأثیر قرار می‌گیرند. تغییراتی همچون خالص‌سازی، تغییر میزان خوشه‌ای شدن نانولوله‌ها و عامل‌دار کردن آن‌ها مساحت سطحی نمونه‌ها را تغییر می‌دهد. تعیین مساحت سطحی نانولوله‌ها به روشن شدن این برهم‌کنش‌ها و میزان فعالیت ماده مورد مطالعه کمک می‌کند.

تعیین مساحت سطحی نانولوله‌ها به طور معمول با استفاده از جذب گاز  $N_2$  صورت می‌گیرد. مدل BET یا Brunauer-Emmett-Teller که در سال 1938 ارائه شده است، برای جذب ایزوترمال  $N_2$  که در 77 کلوین (دمای نیتروژن مایع) انجام شده است، به کار می‌رود. این مدل تئوری جذب لانگمیر را توسعه می‌دهد تا بتوان از آن برای جذب چندلایه‌ای  $N_2$  روی سطح یک ماده استفاده کرد. معادله BET در پایین آورده شده است (معادله شماره 1) که در آن  $n$  تعدادگاز جذب شده و  $p$  فشار است

که هر دو اندازه‌گیری می‌شود، اما  $p_0$  فشار بخار ماده جذب شده،  $nm$  پوشش تک‌لایه و  $C$  پارامترهای  $fitting$  است. معادله شماره 1 را می‌توان به شکل «معادله خطی BET» (معادله شماره 2) بیان کرد.

$$\frac{n}{n_m} = \frac{CP}{(p-p_0) [1+(C-1)(\frac{p}{p_0})]} \quad (1)$$

$$\frac{(\frac{p}{p_0})}{n(1-\frac{p}{p_0})} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)}{n_m C} (\frac{p}{p_0}) \quad (2)$$

با رسم نمودار مربوط به جذب، می‌توان شیب خط  $S = (C-1) / (n_m C)$  و نقطه تلاقی نمودار با محور  $y$  ( $i=1/n_m C$ ) را بر اساس معادله نمودار خطی BET تعیین کرد. این رابطه تنها در محدوده خطی نمودار BET که معمولاً در ناحیه  $0.05 = P/P_0 - 0.035$  قرار دارد، معتبر است.

معمولاً جذب‌هایی که در فشارهای پایین یا بالا صورت می‌گیرند، به ترتیب به دلیل پرشدن میکروحفرات و تقطیر موئین نشان‌دهنده میزان پوشش تک‌لایه نیستند. مقدار  $C$  همیشه باید مثبت باشد و به طور معمول قدرت برهم‌کنش میان ماده جذب شده و جاذب را نشان می‌دهد. برای آنالیز بسیار سریع و با دقت پایین می‌توان اندازه‌گیری‌ها را تنها در یک نقطه انجام داد. با این فرض که نقطه‌ای که اندازه‌گیری در آن انجام شده است، در محدوده خطی قرار دارد، می‌توان میزان پوشش تک‌لایه را با استفاده از معادله 3 تعیین کرد:

$$3) \quad n(1-p/p_0) = n_m$$

در این حالت می‌توان با استفاده از معادله 4 و بر اساس پوشش جذبی تک‌لایه ( $nm$ )، عدد آووگادرو ( $N_A$ ) و سطح مقطع عرضی مولکولی مربوط به مولکول‌های ماده جذب شده ( $\sigma$ ) مساحت سطحی را محاسبه کرد. مقدار معمول برای مساحت مقطع عرضی  $N_2$  معادل  $0/162$  نانومتر مربع است.

$$\sigma \quad (4) \quad N_A A = n_m$$

مولکول نیتروژن معمول‌ترین ماده‌ای است که برای محاسبه مساحت سطحی مورد استفاده قرار می‌گیرد، با این حال این مولکول دارای کوادروپل ثابتی است که از جذب آن روی برخی ساختارها جلوگیری می‌کند. به جای  $2N$  می‌توان از مولکول‌های کوچک‌تر و کروی‌تر همچون  $Ar$ ،  $CO_2$ ،  $He$  یا  $H_2$  استفاده کرده و مساحت سطحی را با دقت بیشتری محاسبه کرد. اندازه‌گیری‌های مربوط به مساحت سطحی باید در نقطه جوش ماده جذب شده صورت گیرد، به عنوان مثال اگر بخواهیم از آرگون به عنوان ماده قابل جذب استفاده کنیم، باید اندازه‌گیری مربوط به مساحت سطحی در دمای آرگون مایع صورت پذیرد. به همین دلیل معمولاً از  $2N$  برای انجام محاسبات مربوط به مساحت سطحی استفاده می‌شود، زیرا دسترسی بیشتری به نیتروژن مایع وجود دارد. چندین نقد برای مدل BET ارائه شده است. این تئوری بر وجود نقاط جذب همگن روی سطح ماده استوار است. با این حال نقاط جذب روی نانولوله‌های کربنی چنددیواره به دلیل خوشه‌ای شدن/تجمع نانولوله‌ها و یا وجود نواقص ساختاری همگن نیستند. همچنین شده را با دقت توصیف نمی‌کند، در حالی که ممکن است مساحت مقطع عرضی این مولکول‌ها به دلیل برهم‌کنش میان مولکول‌های جذب شده با یکدیگر و یا برهم‌کنش میان مولکول‌های جذب شده و جاذب تغییر کند. برای مواد میکروحفره‌ای، پرشدن حفره‌ها قبل از پوشش کامل تک‌لایه‌ای مولکول‌ها گاز روی سطح جاذب اتفاق می‌افتد و این امر ممکن است مساحت سطحی را بیشتر از مقدار واقعی نشان دهد. از سوی دیگر اگر نیتروژن نتواند به حفرات مواد ابرمیکروحفره‌ای دسترسی یابد، امکان محاسبه مساحت سطحی پایین‌تر از مقدار واقعی وجود دارد. بنابراین پیشنهاد می‌شود کنار عدد به دست آمده با استفاده از این روش عنوان  $SA (BET)$  آورده شود.

تغییرات زیادی در معادله BET اعمال شده است. با این حال با وجود تمام محدودیت‌هایی که این روش دارد، همچنان به عنوان روش استاندارد برای محاسبه مساحت سطحی نانولوله‌های کربنی چنددیواره مطرح است. پیگنی و همکارانش به صورت تئوری معادله‌ای برای محاسبه مساحت سطحی خارجی نانولوله‌های کربنی با استفاده از تعداد دیواره‌ها و قطر آن‌ها در محدوده 50 تا 1315 متر مربع بر گرم ارائه کرده‌اند. این معادله وابستگی بسیار زیادی به تعداد دیواره‌های نانولوله‌ها دارد. مساحت سطحی اندازه‌گیری شده (به صورت تجربی) برای نانولوله‌های کربنی چنددیواره به طور معمول بین 10 تا 500 متر مربع بر گرم است. فعال‌سازی یا تغییرات شیمیایی که در طول فرایند خالص‌سازی یا فراوری نانولوله‌ها روی می‌دهند، ممکن است باعث باز شدن انتهای بسته نانولوله‌ها شوند. در این حالت ممکن است مولکول‌های گاز بتوانند روی دیواره داخلی نانولوله نیز جذب شوند. در چنین شرایطی مساحت سطحی محاسبه شده فقط مربوط به سطح خارجی نانولوله‌ها نبوده و سطح داخلی آن‌ها را نیز شامل می‌شود. می‌توان با استفاده از روش‌های فعال‌سازی شیمیایی یا حرارتی مختلف، انتهای نانولوله‌ها را باز کرد؛ گزارش شده است که این کار موجب افزایش 50 تا 380 درصدی مساحت سطحی آن‌ها می‌شود. همچنین می‌توان از اندازه‌گیری‌های مربوط به جذب گاز 2N برای محاسبه توزیع اندازه حفراتی (PSD) که در اثر باز کردن انتهای نانولوله‌ها ایجاد شده‌اند، بهره برد. از مدل‌ها و روش‌های مختلفی برای آنالیز این اندازه‌گیری‌ها و محاسبه PSD استفاده شده است که ذکر آن‌ها در این مبحث نمی‌گنجد.

## 6. چگالی

چگالی مواد متخلخلی همچون نانولوله‌های کربنی چنددیواره تعاریف متفاوتی دارد که از تعریف مربوط به حجم این مواد ناشی می‌شود. در اولین تعریف که چگالی توده‌ای نامیده می‌شود، حجم ماده شامل حجم حفرات و فضاهای خالی نیز می‌شود. برای نانولوله‌های کربنی این حجم شامل فضاهای خالی میان خوشه‌های نانولوله‌ای بوده و به پیکربندی یا توده‌ای شدن نانولوله‌ها بستگی دارد. چگالی دوم که چگالی اسکلتی نام دارد، حجم فضاهای خالی را در حجم ماده به شمار نمی‌آورد. چگالی اسکلتی که به نام چگالی صحیح، ظاهری یا واقعی نیز شناخته می‌شود، ویژگی ذاتی یک ماده به شمار می‌رود. چگالی بسته‌ای یا فشرده‌ای (packing) سومین نوع چگالی است که بر حجم ظرفی که ماده در آن قرار دارد، استوار است. این چگالی ویژگی ذاتی یک ماده نبوده، بلکه ممکن است برای مصرف‌کنندگان یا تولیدکنندگان اهمیت داشته باشد. چگالی نانولوله‌های کربنی به طور معمول با استفاده از چگالی سنجی گاز تعیین می‌شود. در این روش مقداری از ماد مورد نظر با وزن مشخص درون یک محفظه جای گرفته و سپس این محفظه تحت فشار قرار می‌گیرد. سپس شیر میان این محفظه و یک محفظه خلأ (محفظه مرجع) باز می‌شود. تغییر فشاری که در این حالت اتفاق می‌افتد با تغییر فشار مربوط به حالتی که محفظه نمونه خالی است، مقایسه می‌شود. می‌توان با استفاده از روش‌های چگالی سنجی هر دو نوع چگالی توده‌ای و اسکلتی را اندازه گرفت. چگالی توده‌ای با استفاده از یک مولکول جذب‌شونده که درون حفرات ماده جذب نمی‌شود، اندازه‌گیری می‌شود. برای اندازه‌گیری چگالی اسکلتی نانولوله‌های کربنی نیز به طور معمول از چگالی سنجی استفاده می‌شود. روش دیگری که برای این کار مورد استفاده قرار می‌گیرد، محاسبه این چگالی بر اساس فاصله اتمی درون یک سلول واحد است که به وسیله‌ی پراش اشعه ایکس (XRD) به دست می‌آید. اولین مطالعه تجربی در زمینه اندازه‌گیری مستقیم چگالی نانولوله‌های کربنی چنددیواره در سال 2009 انجام شده است. در این کار از نانولوله‌هایی استفاده شد که طول و قطر یکسانی داشتند. محققان از یک آنالیزور تحرک‌پذیری دیفرانسیلی ( differential mobility analyzer) و یک آنالیزور جرمی ذرات آئروسول به صورت سری برای تعیین جرم و حجم نانولوله‌ها استفاده کردند. چگالی نانولوله‌ها با تقسیم کردن جرم به حجم آن‌ها محاسبه شد که مقدار آن 74/1 گرم بر سانتی‌متر مکعب بود. چگالی توده‌ای نانولوله‌های کربنی چنددیواره تجاری از 03/0 تا 22/0 گرم بر سانتی‌متر مکعب متغیر است، اما چگالی اسکلتی آن‌ها به طور معمول حدود 1/2 گرم بر سانتی‌متر مکعب است.

## 7. آنالیز ترموگرافیتی و خلوص

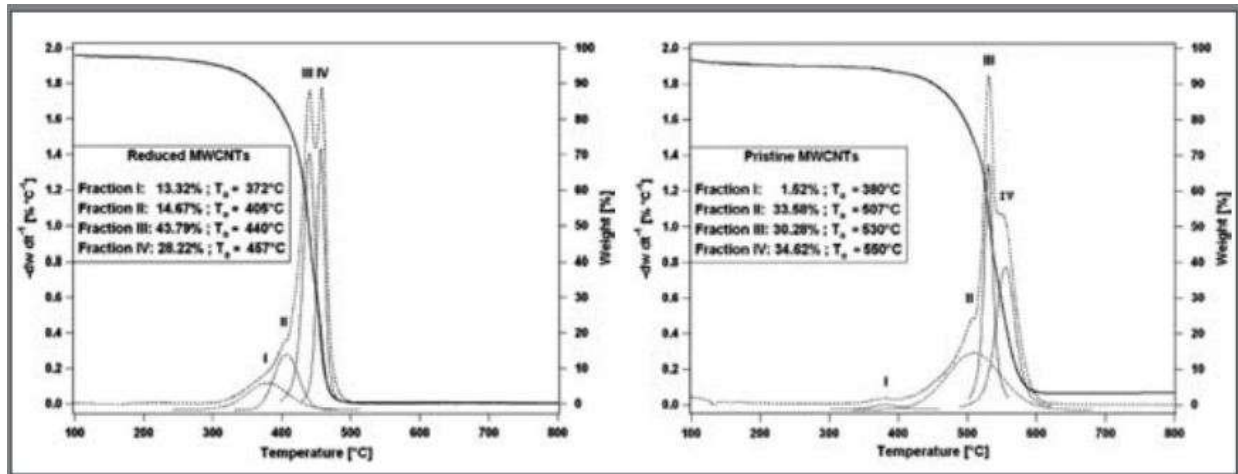
هیچ معیار منفردی خلوص نانولوله‌ها را تعریف نمی‌کند. نانولوله‌های کربنی چنددیواره خالص به شکل توده‌ای به چندین نانولوله کربنی چنددیواره اطلاق می‌شود که تمام آن‌ها یکسان بوده و از تعداد اتم‌های کربن یکسانی تشکیل شده باشند. تا جایی که ما

می‌دانیم هیچ کس دو نانولوله کربنی چنددیواره دقیقاً یکسان پیدا نکرده است. ایده نمونه‌برداری از چنین نانولوله‌های خالصی در حد گرم، واقع‌گرایانه نیست. در این مقاله، خلوص به طبیعت محتوای نانولوله‌های کربنی چنددیواره اطلاق خواهد شد. ناخالصی‌ها به مواد کربنی غیرنانولوله‌ای (مثل کربن بی‌شکل یا گرافیتی یا ساختارهای کربنی دیگری همچون فولرین یا نانولوله‌های کربنی تک دیواره)، ناخالصی‌های فلزی یا اجزای شیمیایی دیگری (مثل نیتروژن یا بور) که به نانولوله‌ها متصل شده‌اند، گفته خواهد شد.

می‌توان از روش‌های مختلفی همچون طیف‌سنجی رامان، تصویربرداری، آنالیز ترموگراویمتری (TGA) و میکروآنالیز اشعه ایکس برای ارزیابی کیفیت نمونه‌ها استفاده کرد. در این مقاله‌ی مروری میکروآنالیز اشعه ایکس بحث نخواهد شد. طیف‌سنجی رامان و تصویربرداری نیز قبلاً به صورت کامل شرح داده شده‌اند. برای اندازه‌گیری‌های صنعتی و بررسی کیفیت سری‌های مختلف تولید، TGA معمول‌ترین و کاربردی‌ترین ابزار است که البته بحث‌های زیادی در مورد آن وجود دارد. امکان کنترل کیفیت نمونه‌های توده‌ای نانولوله‌های کربنی چنددیواره با استفاده از TGA وجود دارد تا بدین طریق از یکسان بوده کیفیت سری‌های مختلف تولید اطمینان حاصل شود. در صورتی که از حضور نانولوله‌های کربنی چنددیواره در نمونه‌های برداشته شده مطمئن باشیم، می‌توان از نتایج به دست آمده از TGA کیفیت نانولوله‌ها را نتیجه گرفت. همچنین می‌توان از TGA برای ارزیابی پایداری حرارتی یک ماده و میزان خلوص آن بهره برد. پارامترهای مهمی که در منحنی کاهش وزن اندازه‌گیری می‌شوند، عبارتند از دمای اولیه، دمای اکسیدشدن و جرم باقی‌مانده. دمایی که در آن تجزیه ماده آغاز می‌شود، دمای اولیه نامیده می‌شود. دمای اکسید شدن دمایی است که بیشترین کاهش وزن در آن اتفاق می‌افتد و به عنوان یک پیک در مشتق کاهش وزن به عنوان تابعی از دما مشاهده می‌شود. این دما به طور معمول به عنوان پایداری حرارتی ماده شناخته می‌شود. جرم باقی‌مانده در منحنی TGA نانولوله‌های کربنی به کاتالیزور فلزی مورد استفاده در تولید نانولوله و محصولات حاصل از اکسیداسیون این کاتالیزور نسبت داده می‌شود. جرم باقی‌مانده بسته به کیفیت و همگنی ماده از نزدیک صفر تا 50 درصد متغیر است. وابستگی کیفیت ماده به جرم باقی‌مانده با توجه به محتوای خاکستر باقی‌مانده در منابع استاندارد مورد بحث قرار گرفته است (اصطلاح خاکستر به باقی‌مانده‌های غیرمحلول گفته می‌شود که پس از سوزاندن ماده به جای می‌ماند و عمدتاً از اکسیدهای فلزی تشکیل می‌شود. مراجعه کنید به ASTM D2584, D5630, ISO 3451). نانولوله‌های کربنی چنددیواره با میزان بلورینگی بالا مقاومت بیشتری نسبت به سایر فرم‌های کربن همچون الماس، دوده، گرافیت و C60 در برابر اکسید شدن از خود نشان می‌دهند. پایداری حرارتی نانولوله‌ها به طور مستقیم به پیوندهای آروماتیک درون ساختار آن‌ها نسبت داده می‌شود، اما عوامل دیگری همچون تعداد دیواره‌ها، وجود ترکیب کاتالیزور در ساختار نانولوله، نواقص درون نانولوله و وجود ناخالصی‌های دیگر (هم‌چون کربن بی‌شکل و ذرات گرافیتی) بر این پایداری تأثیر می‌گذارند. اغلب می‌توان از مشتق منحنی کاهش وزن و با توجه به پیک اکسیداسیون، اطلاعات مفیدی درباره کیفیت ماده به دست آورد.

عرض این پیک نشان‌دهنده میزان خلوص ماده است و هر چه این پیک باریک‌تر باشد، نشان می‌دهد که ماده تمیزتر است. کربن بی‌شکل در دمای پایین تری تجزیه می‌شود و پس از آن به ترتیب نوبت به نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره، نانولوله‌های کربنی چنددیواره و ذرات گرافیتی می‌رسد، اما محدوده دمای اکسیداسیون برای شکل‌های مختلف کربن به طور دقیق شناخته شده نیست. دمای اکسیداسیون نانولوله‌های کربنی چنددیواره از یک نمونه به نمونه دیگر فرق می‌کند، اما به طور معمول بین 400 تا 650 درجه سانتی‌گراد قرار دارد. کربن بی‌شکل و نانولوله‌های کربنی تک دیواره دمای اکسیداسیون پایین تری دارند (به ترتیب بین 200 تا 300 درجه و 350 تا 500 درجه سانتی‌گراد). محققان تلاش کرده‌اند ارتباطی بین پیک ترموگراویمتری و پیک‌های گوسین پیدا کنند تا بتوانند از این طریق انواع مختلف مواد حاضر در نمونه را تشخیص دهند. شیب و همکارانش از TGA برای آنالیز یک نمونه نانولوله کربنی چنددیواره که اکسید و احیا شده بود، استفاده کردند (شکل 9). دمای اکسیداسیون برای لوله اولیه (350 درجه سانتی‌گراد)، اکسید شده (300 درجه سانتی‌گراد) و احیا شده (250 درجه سانتی‌گراد) نشان می‌دهد که لوله اکسید شده شباهت بیشتری به لوله اولیه دارد، اما لوله احیا شده نواقص زیادی پیدا کرده و گروه‌های عاملی زیادی روی سطح آن اضافه شده‌اند. زمانی که شیب و گروهش منحنی مشتق TGA را روی منحنی کاهش وزن قرار دادند، یک جزء مربوط به کربن بی‌شکل (جزء 1 در شکل 9) و سه جزء مربوط به نانولوله اولیه (جزء 2، 3 و 4 در شکل 9) را در آن مشاهده کردند، در حالی که

در منحنی مربوط به نمونه احیاشده، چهار نوع نانولوله کربنی مشاهده می‌شود (کربن بی شکل در طول فرایند رفلکس اسیدی از بین رفته است. شکل 9).



شکل 9. منحنی‌های TGA مربوط به نانولوله کربنی چنددیواره اولیه (راست) و احیاشده (چپ)

این پژوهشگران نشان دادند TGA مربوط به یک سامانه نانولوله‌ای کنترل شده بسیار پیچیده است. با وجود چنین ماتریکس پیچیده‌ای، محققان تلاش زیادی کرده‌اند تا ارتباطی میان متغیرهای مختلف و دمای اکسیداسیون پیدا کنند. تلاش بسیاری از مطالعات مربوط به نانولوله‌های کربنی چنددیواره روی نشان دادن تفاوت میان نمونه‌های نانولوله‌ای قبل و بعد از آنیلینگ، اکسیداسیون، خالص‌سازی و برش پس از اولتراسونیک (post-ultrasonic cutting) متمرکز بوده است. آنیلینگ به طور معمول میزان بلورینگی نمونه را بالا برده و با افزایش مقاومت نانولوله در برابر اکسیدشدن، دمای اکسیداسیون را زیاد می‌کند. هر گونه تغییر ناشی از افزودن گروه‌های عاملی به سطح نانولوله و یا ایجاد نواقص در آن، موجب کاهش دمای اکسیداسیون می‌شود. مطالعات زیادی نیز روی تأثیر اندازه روی نانولوله‌های کربنی چنددیواره صورت گرفته است. اثر قطر نانولوله‌های کربنی روی اکسیداسیون به وسیله‌ی کیم و همکارانش مطالعه شده است. آن‌ها دریافته‌اند که نانولوله‌های چنددیواره‌ی باریک تر نسبت به نانولوله‌های با قطر بیشتر در دمای پایین‌تری تجزیه می‌شوند. طول نانولوله‌ها نیز می‌تواند بر دمای تجزیه شدن اثرگذار باشد. تأثیر قطر نانولوله‌ها بر دمای تجزیه شدن آن‌ها قبلاً نیز در مواد دیگر مشاهده شده بود. تشخیص اثر طول نانولوله‌ها بر دمای تجزیه شدن دشوار است، اما این پدیده نیز قبلاً در مواد دیگری مشاهده شده است. انتظار می‌رود ارتباطی میان طبیعت کاتالیزور (عنصر و اندازه) و حضور نانولوله‌ها وجود داشته باشد. همه محققان روی این قضیه توافق ندارند. به عنوان مثال بنابر گفته مودلی و همکارانش هیچ ارتباطی میان اندازه ذرات کاتالیزور و قطر نانولوله‌ها وجود ندارد. همچنین بنابر تحقیقی که دینگ و همکارانش انجام داده‌اند، همه ذرات کاتالیزور کپسوله نمی‌شوند (ذراتی با قطر کوچک تر از 2 نانومتر). نسبت تعداد لایه‌های گرافیتی به قطر کاتالیزور برای ذراتی که کپسوله می‌شوند، حدود 1 به 25/0 نانومتر است. حضور ذرات کاتالیزور در نانولوله‌های کربنی چنددیواره نقش مهمی در منحنی TGA دارد؛ مقالات زیادی در زمینه تأثیر غلظت و ترکیب کاتالیزور روی کیفیت نانولوله‌ها منتشر شده‌اند. در یکی از این مطالعات اثر یک کاتالیزور حاوی درصد‌های متفاوتی از نیکل روی دمای اکسیداسیون بررسی شده است. در تمام موارد تجزیه حرارتی در یک مرحله صورت می‌گیرد و اصلی‌ترین کاهش وزن به نانولوله‌های کربنی چنددیواره نسبت داده شده است. با افزایش مقدار نیکل در کاتالیزور، دمای شروع اکسیداسیون کاهش می‌یابد. دمای اکسیداسیون در این مطالعه از 540 تا 600 درجه سانتی‌گراد متغیر بود. در یک مطالعه دیگر تأثیر مقدار آهن کاتالیزور روی دمای اکسیداسیون و تجزیه شدن در TGA برای نانولوله‌های کربنی چنددیواره مطالعه شده است. در اینجا نیز با افزایش مقدار آهن، دمای اکسیداسیون کاهش می‌یابد. ژانگ و همکارانش اثر اندازه کاتالیزور روی دمای اکسیداسیون و دمای اولیه را بررسی کردند. آن‌ها دریافته‌اند که با افزایش اندازه ذرات کاتالیزور، قطر میانگین نانولوله‌ها نیز افزایش می‌یابد. با افزایش قطر ذرات کاتالیزور و قطر نانولوله‌ها، دمای اکسیداسیون و دمای



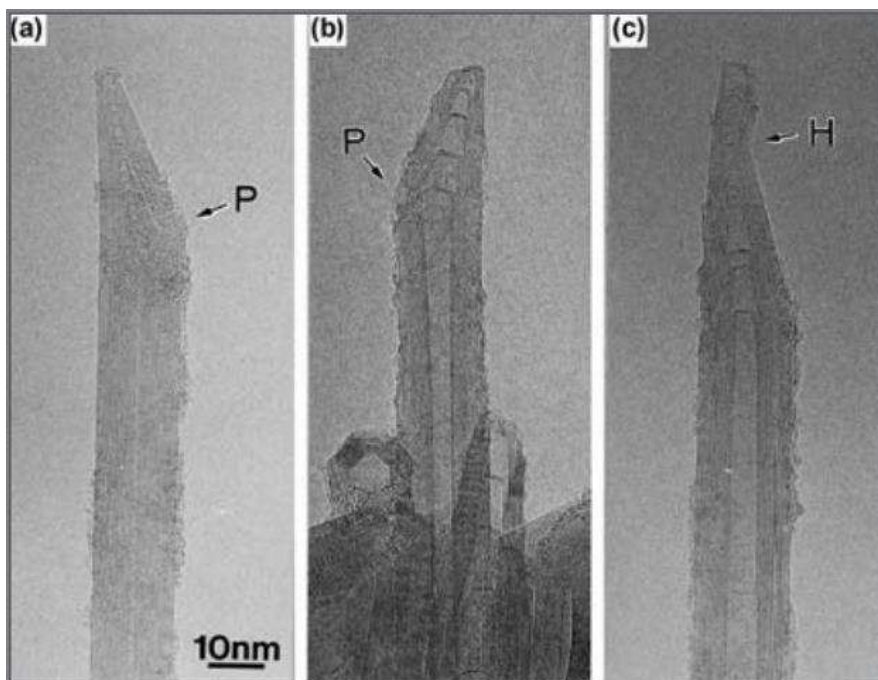
اولیه نیز بالا می‌رود (جدول 2). در این مطالعه از کاتالیزور آلیاژی AB<sub>5</sub> استفاده شده است که به طور معمول در ذخیره سازی هیدروژن به کار می‌رود.

جدول 2. قطر کاتالیزور، دمای اولیه و دمای اکسیداسیون

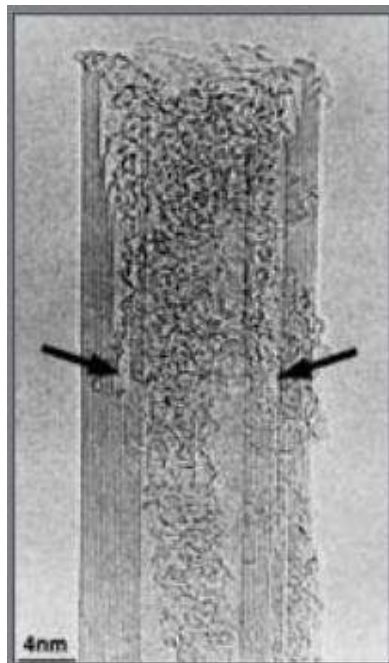
دمای پیک حرارتی دیفرانسیلی (درجه سانتی‌گراد)	دمای اولیه کاهش وزن (درجه سانتی‌گراد)	قطر کاتالیزور آلیاژی AB <sub>5</sub> (میکرومتر)
۶۱۵	۵۴۴	۳۸-۴۱
۶۲۱	۵۵۱	۴۰-۵۰
۶۲۸	۵۵۴	۵۰-۶۰
۶۴۲	۶۱۸	۷۴-۱۰۰
۶۳۸	۶۰۷	۱۰۰-۱۵۰

نانولوله‌های کربنی چنددیواره هنگام گرم شدن متحمل یک سری تغییرات ساختاری می‌شوند. مطالعات زیادی روی این تغییرات صورت گرفته است تا سازوکار تجزیه این نانوساختارها روشن شود. آجایان و همکارانش تأثیر گرم کردن را بررسی کرده‌اند. آن‌ها فرایند اکسیداسیون نانولوله‌ها را شروع کرده و در میانه راه آن را متوقف کردند تا با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری ساختار این ماده را مطالعه کنند. زمانی که نانولوله‌های کربنی چنددیواره به مدت 10 دقیقه در دمای 800 درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شوند، انتهای 20 درصد آن‌ها باز می‌شود. در نانولوله‌هایی که انتهای آن‌ها باز نمی‌شود، کنده شدن لایه بیرونی مشاهده می‌شود. مطالعه TEM که به وسیله‌ی یائو و همکارانش صورت گرفته است، تایید می‌کند که اکسیداسیون در نواقص ساختاری پنج‌ضلعی روی نانولوله آغاز می‌شود. واکنش‌پذیری بالای این نقاط به دلیل کششی است که در اثر خمیدگی بیرون از صفحه (به دلیل پنج‌ضلعی یا هفت‌ضلعی بودن) روی می‌دهد. آجایان و همکارانش نازک شدن نانولوله‌ها به شکل لایه به لایه را مشاهده کردند که دقیقاً برعکس اتفاقی است که هنگام رشد نانولوله‌ها اتفاق می‌افتد. یائو دریافت که سرعت تجزیه لوله‌های هم‌مرکز مستقل از زمانی است که این لایه‌ها آشکار می‌شوند و نشان داد که لایه‌های درونی ساختار یک نانولوله می‌توانند سرعت تجزیه بالاتری داشته باشد (شکل 10). تجزیه طولی نانولوله‌ها نیز مشاهده شده است که نشان می‌دهد نواقص طولی نانولوله‌ها نیز می‌توانند از طریق ایجاد نقاط آغازین برای تجزیه شدن در این فرایند مشارکت داشته باشند. تجزیه لایه‌های میانی سریعتر از لایه‌های بیرونی یا لایه‌های درونی اتفاق می‌افتد. محققان بر این باورند که این اثر به دلیل پیچ‌خوردگی نانولوله‌ها یا مهاجرت اتم‌های اکسیژن به نقاط دارای نقص برای آغاز فرایند اکسیداسیون است. توجه داشته باشید که نانولوله‌های مورد استفاده به وسیله‌ی آجایان، یائو و همکارانشان هیچ کاتالیزوری نداشتند، زیرا با استفاده از روش جرقه میان دو الکتروود گرافیتی تولید شده بودند.





شکل 10. تصاویر HRTEM نانولوله کربنی چنددیواره با نواقص پنج‌ضلعی (P) و هفت‌ضلعی (H) نانولوله‌های کربنی پس از باز شدن با ذرات کربنی پرمی‌شوند (شکل 11). این فرایند به کنده شدن لایه‌های داخلی نسبت داده شده است که در اثر آن ذرات کربنی به شکلی غیرفعال به درون نانولوله کشیده می‌شوند. می‌توان از این فرایند برای پرکردن درون نانولوله‌ها با فلزات بهره برد.



شکل 11. تصویر HRTEM یک نانولوله کربنی چنددیواره اکسید شده که نشان می‌دهد چندین لایه میانی بسیار سریع‌تر از لایه‌های خارجی و داخلی اکسید شده‌اند.

## 8. نواقص

وجود نواقص در تعیین ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی بلورها و نانوساختارها از اهمیت بالایی برخوردار است. این نواقص به طور خاص

می‌توانند بر مورفولوژی و عملکرد نانولوله‌های کربنی چنددیواره تأثیر بگذارند. متأسفانه تعیین دقیق و کمی انواع نواقص موجود در ساختارهای شبه‌گرافنی بسیار دشوار است. تاکنون محققان نتوانسته‌اند استانداردهایی برای تشخیص سیستماتیک آن‌ها ارائه نمایند. معمول‌ترین نواقصی که در نانولوله‌های کربنی مشاهده می‌شوند، عبارتند از:

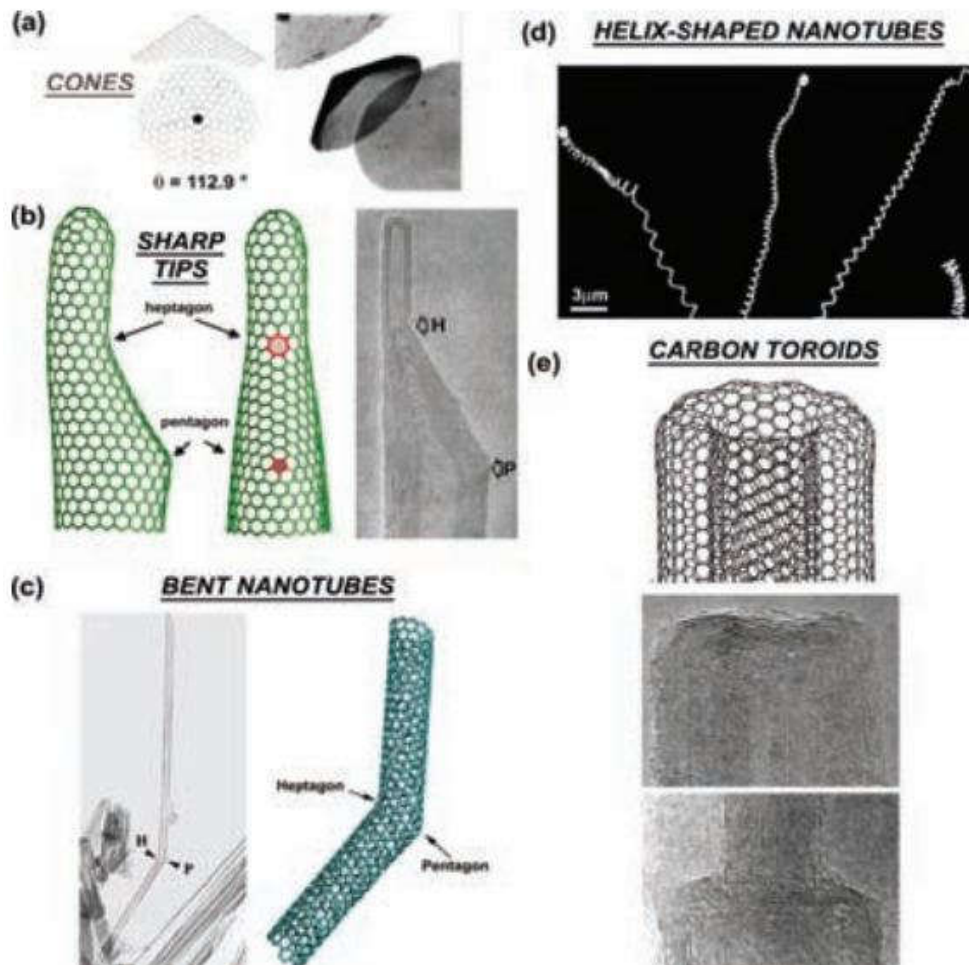
الف) نقاط خالی

ب) تغییر شکل ناشی از حضور زوج پنج‌ضلعی - هفت‌ضلعی (Thrower-Stone-Wales)

پ) ناخالصی‌های وارد شده در ساختار نانولوله‌ها (دُپ‌شدگی)

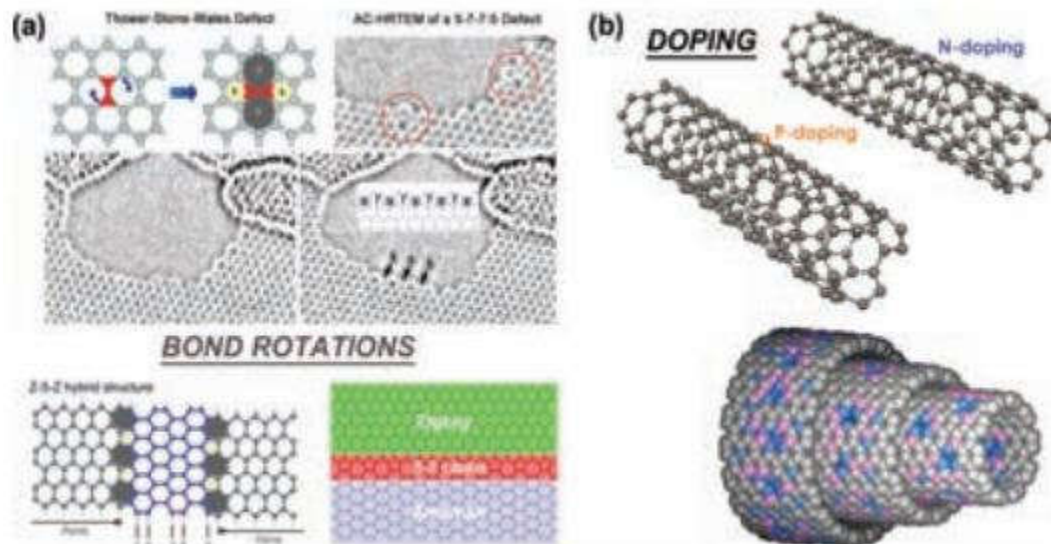
ت) میان‌لایه‌ای‌ها، لبه‌ها، و adatomها (اتم‌های اضافی روی سطح نانولوله) (شکل 12 تا 14)

زوج‌های پنج‌ضلعی - هفت‌ضلعی ارتباط میان شبکه هیبریدی  $sp^2$  را حفظ می‌کنند، اما میان لایه‌ای‌ها و نقاط خالی این کار را نمی‌کنند. چالشی که در آینده وجود خواهد داشت، استفاده از این نواقص برای طراحی ساختارهای نانولوله‌ای خاصی همچون نانولوله‌های حلزونی یا hemitoroidal است که می‌توانند در حسگری مولکول‌های مشخص یا گرفتن زنجیره‌های پلیمری خاص مورد استفاده قرار بگیرند.

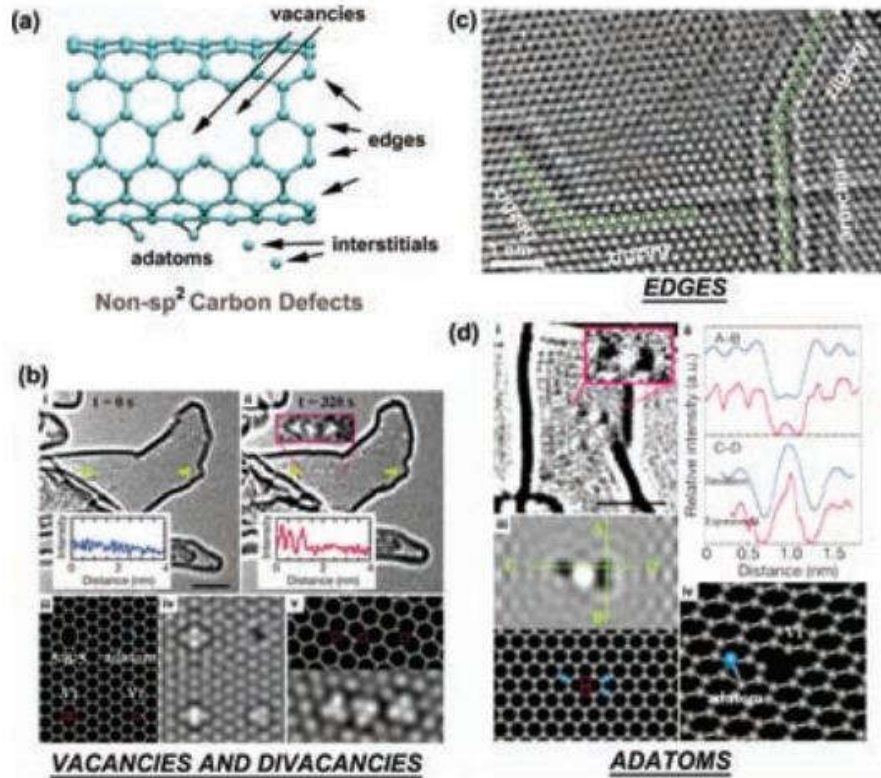


شکل 12. تصویر TEM و مدل مولکولی انواع مختلفی از نواقص ساختاری: (a) مخروط‌های گرافیتی چندلایه که با افزودن یک پنج‌ضلعی در شبکه شش‌ضلعی کربن ایجاد شده‌اند؛ برای توضیح بیشتر یک مدل مولکولی و یک تصویر TEM مربوط به این مخروط‌ها آورده شده است؛ (b) نوک نانولوله کربنی که نشان‌دهنده حضور یک پنج‌ضلعی و یک هفت‌ضلعی است. در این تصویر مدل‌های مولکولی و تصویر TEM این ساختار آورده شده است؛ (c) تصویر TEM و مدل مولکولی یک نانولوله کربنی چنددیواره

خمیده با زاویه 30 درجه. حضور یک زوج پنج‌ضلعی- هفت‌ضلعی موجب ایجاد این خمش شده است؛ (d) تصویری از مارپیچ‌های کربنی تولید شده به‌وسیله‌ی فرایند CVD و با استفاده از تری‌آزین روی یک بستر از جنس اکسید کبالت؛ (e) مدل مولکولی و تصویر یک کلاهک نانولوله‌ای hemitoroidal که از دو نانولوله هم‌محور که در انتهای خود به یکدیگر متصل شده‌اند، تشکیل شده است. این کلاهک دارای حلقه‌های پنج‌ضلعی و هفت‌ضلعی بوده و در رسوب کاتدی یافت شده‌اند.



شکل 13. مدل مولکولی یک نقص Throrer-Stone-Wales که چهار شش‌ضلعی را به دو پنج‌ضلعی و دو هفت‌ضلعی تبدیل کرده است. کنار این مدل یک تصویر HRTEM آورده شده است که نقصهای 5-7-7-5 و خطوط 57575757 را نشان می‌دهد. در پایین این تصویر یک نوار گرافنی هیبریدی آورده شده است که نوارهای زیگزاگ را با یک نوار با ساختار صندلی دسته‌دار به یکدیگر متصل کرده است؛ (b) مدل‌های مولکولی نانولوله‌های کربنی دپ‌شده با نیتروژن و فسفر و آرایش تصادفی از ماده BCN با لوله‌های هم‌محور.



شکل 14. (a) مدل مولکولی انواع مختلفی از نقص‌های غیر  $sp^2$  نقاط خالی، نقاط خالی دوگانه، میان‌لایه‌ای‌ها، adatom و لبه‌ها؛ (b) تصاویر تجربی نشان‌دهنده نقاط خالی در مواد گرافیتی (i، ii)؛ برای توضیح بیشتر مدل‌های مولکولی این نقاط و تصاویر HRTEM مربوط به آن‌ها آورده شده است (iii-v)؛ (c) تصویر HRTEM لبه‌های گرافنی زیگزاگ و صندلی دسته‌دار. این تصاویر از حرارت‌دهی ژول یک نانوروبان گرافنی در HRTEM به دست آمده‌اند؛ (di, dii) تصویر HRTEM مربوط به adatom‌های یک سطح گرافیتی (نقاط تاریک‌تر)؛ (diii, div) شبیه‌سازی‌ها و مدل‌های HRTEM مربوط به آرایش‌های مختلف adatom‌ها روی سطح گرافن که معادل مشاهدات تجربی است.

### 1.8. نواقص ساختاری

نواقص ساختاری نواقصی هستند که شکل و انحناى نانولوله‌ها را تغییر می‌دهند. این نواقص به وسیله‌ی پنج‌ضلعی‌ها، هفت‌ضلعی‌ها یا هشت‌ضلعی‌هایی ایجاد می‌شوند که درون شبکه‌ای از کربن‌های  $sp^2$  قرار گرفته‌اند. به عنوان مثال اگر یک یا چند پنج‌ضلعی درون یک شبکه گرافیتی وارد شوند، نانومخروط‌های چندلایه با زاویه نوک مختلف تشکیل می‌دهند. همچنین اگر در یک سمت یک نانولوله یک پنج‌ضلعی و در سمت مقابل آن یک هفت‌ضلعی وجود داشته باشد، نانولوله خم شده و یک زاویه 30 درجه ایجاد می‌شود (شکل 12). به همین شکل می‌توان در دمای بالا کلاهک‌های hemitoroidal را در نانولوله‌های کربنی چنددیواره مشاهده کرد. واکنش‌پذیری پنج‌ضلعی‌ها، هفت‌ضلعی‌ها یا هشت‌ضلعی‌هایی که دارای مولکول‌های گیرنده یا دهنده خاص هستند، از منظر تئوری و تجربی باید مطالعه شود؛ البته می‌توان با استفاده از AC-HRTEM یا aberration corrected HRTEM تخمینی از این واکنش‌پذیری به دست آورد (شکل 13 و 14).

### 2.8. چرخش پیوند

چرخش پیوند در سطح نانولوله اتفاق می‌افتد و زیاد موجب برهم‌خوردن شکل و انحناى لوله‌ها نمی‌شود (شکل 13a). این نواقص می‌توانند زوج‌های 5-7-7-5 درون شبکه شش‌ضلعی یا نواقص Thrower-Stone-Wales (TSW-type) باشند که از طریق چرخش نود درجه‌ای پیوند کربن-کربن درون چهار شش‌ضلعی مجاور ایجاد شده و در نتیجه موجب شکل‌گیری دو پنج‌ضلعی و دو



هفت‌ضلعی می‌شوند. پیتز ترور (Thrower) اولین کسی بود که حضور یک یا دو زوج حلقه 5-7 را در گرافیت کشف کرد؛ استون و والز (Stone and Wales) نیز اولین کسانی بودند که امکان چرخش پیوند 90 درجه‌ای را در فولرین ارائه کردند. ترکیب این دو اثر موجب ایجاد نواقص 5-7-7-5 می‌شود. لازم به ذکر است که ویژگی‌های الکترونیکی و شیمیایی این زوج‌های 5-7 یا 7-5 با ویژگی‌های نواقص ساختاری فرق دارد و در نتیجه باید تحقیقات تئوری و تجربی روی واکنش‌پذیری و نحوه شناسایی آن‌ها صورت پذیرد. اخیراً زتل و همکارانش توانسته‌اند با استفاده از AC-HRTEM به طور مستقیم نواقص 7-5 و TSW را در سطوح گرافنی مجزا مشاهده کنند (شکل a13).

### 3.8. نواقص ناشی از حضور عوامل دپ‌کننده

نواقص ناشی از حضور عوامل دپ‌کننده از جایگزینی اتم‌های کربن شبکه نانولوله‌های کربنی چنددیواره با اتم‌های غیر کربنی ناشی می‌شوند (شکل b13). به عنوان مثال نشان داده شده است که می‌توان اتم‌های نیتروژن یا بور را وارد نانولوله‌های کربنی چنددیواره کرد. با هر دو عامل دپ‌کننده واکنش‌پذیری سطحی نانولوله‌ها افزایش می‌یابد. در مورد نیتروژن این امر به دلیل زیاد بودن تعداد الکترون‌ها (یک الکترون)، و در مورد اتم بور به دلیل کم بودن تعداد الکترون‌ها (یک الکترون) نسبت به اتم کربن است. بنابراین از این پدیده می‌توان برای تغییر نوع رسانایی در نانولوله‌های کربنی استفاده کرد. برای ایجاد رسانایی نوع n تعدادی از اتم‌های کربن باید با نیتروژن جایگزین شوند و در مورد رسانایی نوع p باید تعدادی اتم بور به شبکه کربنی نانولوله‌ها وارد کرد. تحقیقات اخیر نشان داده است که می‌توان عناصر دیگری هم‌چون فسفر، گوگرد، سیلیکون و همچنین ترکیبی از این عناصر هم‌چون فسفر-نیتروژن را به شبکه شش‌ضلعی نانولوله‌های کربنی یک و چنددیواره وارد کرد.

### 4.8. نقص ناشی از وجود کربن‌های غیر sp<sup>2</sup>

وجود اتم‌های کربن غیر sp<sup>2</sup> فعالی هم‌چون پیوندهای آویزان، زنجیره‌های کربنی، میان‌لایه‌ای‌ها (اتم‌های آزاد به دام افتاده میان ورقه‌های گرافیتی) لبه‌ها (نانولوله‌های باز)، adatomها و نقاط خالی می‌تواند موجب ایجاد نقص ناشی از وجود کربن‌های غیر sp<sup>2</sup> در نانولوله‌های کربنی چنددیواره شود. اگر اتم‌های جذب شده روی این نقاط فعال با استفاده از انرژی تابش الکترونی از سطح جدا شوند، می‌توان با استفاده از HRTEM این نواقص را مشاهده کرد.

### 9. نتیجه گیری

میکروسکوپ الکترونی عبوری همچنان مهم‌ترین ابزار تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی چنددیواره به شمار می‌رود. از نظر پژوهشگران محافظه‌کار گفتن این جمله که شناسایی دیواره‌های لوله‌ای چندگانه تنها راه تشخیص حضور نانولوله‌های کربنی چنددیواره در یک نمونه است، باید با احتیاط صورت گیرد. برای تخمین قطر نانولوله‌ها SEM ابزار مناسبی است و بنابراین به جای مثلاً حضور الیاف کربنی یا نانولوله‌های کربنی تک دیواره، می‌توان حضور نانولوله‌های کربنی چنددیواره را با آن تشخیص داد. با این حال نانولوله‌های کربنی چنددیواره در حجم چند هزار تن تولید می‌شوند و نمونه‌برداری از آن‌ها با استفاده از TEM یا SEM عملی به نظر نمی‌رسد. ابزارهای دیگری نیز وجود دارند که اطلاعات مشابهی در اختیار ما قرار می‌دهند. پس از تعیین حضور نانولوله‌های کربنی چنددیواره در یک نمونه توده‌ای، می‌توان از طیف‌سنجی رامان، TGA و رنگ نمونه برای تشخیص کیفیت محصول بهره برد. تحقیقات زیادی روی تأثیر نواقص موجود در نانولوله‌های کربنی چنددیواره روی طیف رامان آن‌ها صورت گرفته است. این تحقیقات نشان می‌دهند که طیف‌سنجی رامان ابزار ارزشمندی برای بررسی معمولی نانولوله‌هاست، با این حال باید مطالعات بیشتری در این زمینه صورت پذیرد. چگالی و مساحت سطحی اطلاعات کمی هستند که در تصمیم‌گیری‌های اقتصادی و مهندسی برای یک کاربرد خاص اهمیت بالایی دارند. به طور کلی بهترین روش برای تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی چنددیواره استفاده از ترکیب 3 یا چند روش است. بدین ترتیب می‌توان مبنایی برای کنترل کیفیت نانولوله‌هایی که به صورت انبوه تولید می‌شوند، ایجاد کرد. روشن است که به نمونه‌های مرجع که مشخصات آن‌ها با استفاده از روش‌های استاندارد تعیین شده است، نیاز داریم. تولید انبوه نانولوله‌های چنددیواره و علاقه تجاری روزافزونی که به این نانوساختارها وجود دارد، الهام بخش تحقیقات بیشتر در این زمینه است.

John H. Lehman, Mauricio Terrones, Elisabeth Mansfield, Katherine E. Hurst, Vincent Meunier, CARBON, 49 ( 2011 ) 2581–2602

نانوبلور نیمه‌هادی کارایی پنل‌های خورشیدی را افزایش می‌دهد

در یک پروژه مشترک میان محققان استرالیایی و آمریکایی، کارایی پنل‌های خورشیدی با استفاده از نانوبلورهای نیمه‌هادی ارتقاء یافته است. بخشی از طیف نور خورشید در پنل‌های خورشیدی قابل استفاده نیست، اما دانشمندی از استرالیا و آمریکا موفق به جابه‌جایی مرزهای دانش در این حوزه شدند به طوری که حساسیت پیل‌های فتولتائیک تغییر کرده و می‌توان با تابش‌های کم انرژی نیز الکتریسیته تولید کرد. با این روش نور کم انرژی به پرتوهای پرانرژی تبدیل شده و مورد استفاده در پیل فتولتائیک قرار می‌گیرد. این سامانه برای بالابردن انرژی نور از مادون قرمز نزدیک به سمت پرتوهای پرانرژی طراحی شده است. پژوهشگران دانشگاه نیوسوتولز به همراه محققانی از دانشگاه RMIT و دانشگاه کنتاکی به تازگی مقاله‌ای در نشریه *Nature Photonics* منتشر کردند و در آن نشان دادند که چگونه با استفاده از نقاط کوانتومی نیمه‌هادی می‌توان نور کم انرژی را جذب کرد و آن را به مولکول‌های آلی انتقال داد. تیم اشمیت، استاد دانشگاه نیوسوتولز می‌گوید که یک راه برای بالا بردن کارایی پیل‌های فتولتائیک این است که نورهای کم انرژی را جذب کرده و با هم ترکیب کرد. وی می‌افزاید: «این می‌تواند با برهم‌کنش اگزایتون‌ها در مولکول‌های آلی انجام شود، اگزایتون‌ها حالت‌هایی از الکترون و حفره هستند که بدون انتقال بار الکتریکی امکان انتقال انرژی را فراهم می‌کنند.»

برای گسترش دامنه حساسیت پیل‌های خورشیدی، محققان از اکسیژن استفاده کردند که معمولاً اگزایتون‌های مولکولی را از بین می‌برد. با این حال آنها نشان دادند که اکسیژن می‌تواند واسطه انتقال انرژی باشد و به مولکول‌های آلی اجازه دهد تا نور مرئی را به بالای باند سیلیکون منتقل کنند. وی می‌گوید: «جالب اینجا است که اغلب بدون اکسیژن، کارها به خوبی انجام می‌شود اما با ورود اکسیژن کار متوقف می‌شود. ما راهی یافتیم تا این مشکل را حل کنیم.»

محققان از حساس کننده نانوبلور نیمه‌هادی از جنس سولفید سرب برای جذب فوتون‌ها استفاده کردند. از آنجایی که هنوز بازده این فرآیند کم است، دانشمندان می‌گویند که برای استفاده از این فناوری در پیل‌های خورشیدی نیاز به مواد زیادی است. آنها امیدوارند به سرعت کارایی را افزایش دهند. سنتز نانوساختار ویژه‌ای از دی‌اکسید منگنز به منظور استفاده در کاتالیست‌ها محققان روشی را برای سنتز دی‌اکسید منگنز به منظور استفاده از آن در کاتالیست‌ها ارائه نمودند. با این روش می‌توان دی‌اکسید منگنز با ساختار متخلخل ایجاد کرد که در تولید زیست‌پلاستیک‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است.

پژوهشگران موسسه فناوری توکیو موفق به ارائه روشی ساده برای سنتز دی‌اکسید منگنز شدند. با این روش می‌توان ساختارهای بلوری ویژه‌ای موسوم به  $\beta\text{-MnO}$  تولید کرد. مزیت این روش آن است که به محققان نشان می‌دهد چگونه می‌توان از شرایط سنتز مختلف برای تولید دی‌اکسید منگنز با ساختار متخلخل استفاده کرد.

نتایج این پروژه می‌تواند برای توسعه نانومواد  $\beta\text{-MnO}$  به منظور استفاده در کاتالیست‌ها به کار رود؛ کاتالیست‌هایی که برای تولید زیست‌پلاستیک‌ها قابل استفاده هستند. مهندسی مواد در حال توسعه به سمت وسویی هستند که با استفاده از آن نه تنها می‌توان ساختار شیمیایی یک ماده را تعیین کرد بلکه امکان تعیین ساختار آن در مقیاس نانومتری نیز مقدور است. مواد نانوساختار به تازگی مورد توجه گروه‌های مختلف تحقیقاتی در جهان قرار گرفته است.

این نانومواد به دلیل خواص نوری، فیزیکی و الکتریکی منحصر به فردی که دارند می‌توانند محدودیت‌های موجود را تغییر دهند. دی‌اکسید منگنز نانوساختار، از جمله اکسیدهای فلزی است که می‌تواند ساختارهای بلوری مختلفی داشته باشد و این ساختارها کاربردهای متنوعی داشته باشند. یکی از مهمترین کاربردهای دی‌اکسید منگنز، تولید کاتالیست‌ها برای استفاده در واکنش‌های شیمیایی است که در این بین  $\beta\text{-MnO}$  اهمیت بسیاری دارد.



این کاتالیست می‌تواند برای اکسیداسیون FDCA استفاده شود، ماده‌ای که در تولید زیست‌پلاستیک‌ها اهمیت زیادی دارد. بنابراین، یافتن روشی به‌منظور تنظیم نانوساختارهای  $\beta\text{-MnO}_2$  برای افزایش و بهینه‌سازی خواص کاتالیستی آن اهمیت زیادی دارد. این در حالی است که تولید  $\beta\text{-MnO}_2$  نسبت به دیگر ساختارهای بلوری  $\gamma\text{-MnO}_2$  دشوارتر است.

روش‌هایی که در حال حاضر برای تولید این ماده به کار گرفته می‌شود بسیار پیچیده بوده و در آن‌ها از مواد الگودار استفاده می‌شود. نتایج این پروژه چشم‌اندازهای تازه‌ای به سوی درک بهتر فرآیند تولید ساختارهای متخلخل از جنس دی‌اکسید منگنز ایجاد کرده است.

تولید نانوغشاء سه بعدی برای استفاده در دیالیز و تصفیه آب

محققان با الهام از طبیعت و با کمک فناوری نانو، غشائی ساختند که انتخاب‌پذیری بالایی داشته و می‌تواند در بخش دیالیز یا تصفیه آب مورد استفاده قرار گیرد. یک گروه تحقیقاتی از آزمایشگاه ملی لارنس، با همکاری محققانی از دانشگاه ایلینویز در شیکاگو، موفق به ساخت نانوغشاء سه بعدی شدند که می‌تواند مواد را به‌صورت انتخابی از خود عبور دهد. این غشاء که نفوذپذیری بالایی دارد، می‌تواند برای کاربردهای مختلف نظیر دیالیز، تصفیه آب و ذخیره انرژی استفاده شود. در حال حاضر، از غشاهای سنتزی استفاده می‌شود که ساختار دو بعدی داشته و این ساختارها از نظر نفوذپذیری و انتخابگری دارای محدودیت‌هایی هستند که این محدودیت‌ها به شکل هندسی حفره‌ها و همچنین مساحت سطحی محدود ذاتی غشاء مربوط می‌شود.

برای حل این مشکل، محققان از سیستم‌های زیستی تقلید کردند تا بتوانند غشایی تولید کنند که انتخاب‌پذیری بالایی داشته و در عین حال، ساختار سه بعدی داشته باشد. محققان این پروژه با استفاده از لایه‌های نازک اکسید تیتانیوم که کاملاً متخلخل است، اقدام به تولید غشاهای سه بعدی کردند. این غشاء سه بعدی که با تقلید از سیستم‌های زیستی تولید و مهندسی شده‌است، از مساحت سطحی بالایی برخوردار است. نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که این غشاء می‌تواند، عملکرد بالایی در انتقال مواد داشته باشد.

جیانکو بی یکی از محققان این پروژه می‌گوید: «نتایج یافته‌های ما نشان می‌دهد غشاء سه بعدی که ما ساختیم می‌تواند بر محدودیت‌های موجود در غشاهای سنتزی رایج غلبه کند. با استفاده از این راهبرد می‌توان غشاهای نانومتخلخلی تولید کرد که عملکرد بالایی داشته باشند.» این غشاء سه بعدی که توسط محققان تولید شده‌است، در بخش مهندسی، زیست پزشکی و ذخیره انرژی کاربرد دارد. همچنین می‌توان از آن برای تولید باتری اکسید لیتیم و سولفید لیتیم استفاده کرد.

جورگن بینر از محققان این پروژه می‌گوید: «این غشاء سه بعدی را می‌توان برای تولید سیستم‌های دیالیز خون با قابلیت کاشت در بدن مورد استفاده قرار داد و هم می‌توان از آن برای تولید غشاء مصنوعی مورد استفاده در ریه استفاده کرد. بنابراین، با این غشاء به بیمارانی که از نارسایی کلیه رنج می‌برند یا دچار مشکل و نارسایی ریوی هستند، می‌توان کمک نمود.»

این گروه تحقیقاتی معتقدند که با استفاده از روش‌های یادگیری ماشینی و چاپ سه بعدی می‌توان این غشاء را از نظر شکل هندسی بهبود داد تا عملکرد آن ارتقاء یابد.

تسهیل تولید میکروحباب برای تولید زیست‌حسگر

در راستای ارتقاء زیست‌حسگری، محققان با کاهش دمای تولید میکروحباب‌ها امکان مطالعه پروتئین‌ها در دمای پایین را فراهم کردند. بسیاری از اندازه‌گیری‌ها در فناوری نانو و علوم زیستی به آنالیت‌ها در محلول نیاز دارند تا با گیرنده‌های تثبیت شده روی سطح برهم‌کنش ایجاد کنند. یکی از عواملی که بر زیست‌حسگری اثرگذار است، میزان انتقال زیست‌مولکول‌ها به سطح حسگر است.

در تلاش برای کوچکتر کردن حسگرها و حجم آنالیت‌ها و در نهایت، رسیدن به مقیاس نانو و همچنین افزایش سرعت و حساسیت تست‌ها، پژوهش‌های مختلفی انجام شده‌است. یکی از پلتفرم‌هایی که در این حوزه مورد استفاده قرار گرفته‌است، پلتفرم زیست‌حسگری مبتنی بر میکروحباب اپتوترمال است. برای غلبه بر محدودیت نفوذ در زیست‌حسگری مبتنی بر سطح می‌توان از جریان سیال همرفتی استفاده کرد؛ جریانی که توسط میکروحباب‌های سطحی ایجاد می‌شوند.

با استفاده از تابش لیزر متمرکز می‌توان میکروحباب‌ها را در اینترفیس بین زیرلایه و سیال ایجاد کرد. این میکروحباب‌ها می‌توانند به سرعت در اینترفیس میان زیر لایه و سیال جمع شوند. اما از آنجایی که برای تولید میکروحباب‌های آبی نیاز به دمای بالای ۱۰۰

درجه سانتیگراد است، این روش حسگری تنها برای برخی از زیست‌مولکول‌ها قابل استفاده است. برای مثال، این روش را نمی‌توان برای پروتئین‌هایی که در اثر حرارت تغییر ساختار می‌دهند، به کار برد.

یک گروه تحقیقاتی از دانشگاه تگزاس تنها با افزودن یک ماده فرار به محلول آبی موفق شدند تا دمای تولید میکروحباب‌ها را کاهش دهند. نتایج این پروژه در نشریه Nano Letters به چاپ رسیده است.

یونگ‌سون کیم از محققان این پروژه می‌گوید: «ما در این پروژه یک سیستم دو بخشی را ارائه کردیم که در آن با توان و دمای پایین می‌توان میکروحباب‌ها را تولید کرد. چنین فناوری برای حسگری پروتئینی بسیار مفید و قابل استفاده است. ما با وارد کردن پرفلئورو پنتان (perfluoropentane (PFP)) در سیستم دو بخشی آب موفق به این کار شدیم.» پژوهشگران این پروژه با استفاده از سیستم مایع دو بخشی و افزودن PFP به آن موفق شدند میکروحباب‌ها را در دمای تقریباً ۳۰ درجه سانتی‌گراد تولید کنند. این در حالی است که پیش از این برای تولید میکروحباب‌ها نیاز به دمای ۱۰۰ درجه بود.

یکی از مزایای این پروژه آن است که تنها با تغییر یکی از اجزاء سیستم دو بخشی می‌توان دمای کار را تنظیم کرد. این فناوری با سامانه‌های رایج حسگری قابل انطباق است. پژوهشگران این پروژه در صدد هستند تا این سامانه میکروحبابی دو بخشی را با روش حسگری مبتنی بر سطح، نظیر الیزا (ELISA) ادغام کنند.

جوهر گرافنی تجهیزات محافظت شخصی را ضد کرونا می‌کند

با انتشار نتایج مثبت ارزیابی استفاده از جوهر گرافن در تجهیزات محافظت شخصی، شرکت زنگرافن به دنبال استفاده از این جوهر در وسایل محافظت شخصی ماسک، دستکش و لباس کار است.

زنگرافن (Zen Graphene) به دنبال استفاده از جوهرهای گرافنی برای استفاده در تجهیزات محافظت شخصی است تا از خاصیت ضدویروسی گرافن در این تجهیزات استفاده شود.

این شرکت به تازگی اعلام کرده که با تعدادی از تولیدکنندگان ادوات محافظت شخصی همکاری کرده است تا جوهر گرافنی ضدویروس شرکت زنگرافن در محصولات نظیر ماسک، دستکش، لباس کار و دیگر منسوجات استفاده شود.

این کار به دنبال نتایج اخیر این شرکت انجام شد، نتایجی که در آن بخش ایمنی‌سنجی دانشگاه اونتاریو غربی اعلام کرد که فرمولاسیون نانوجوهر گرافنی این شرکت از خواص ضدویروسی برخوردار است.

این شرکت همچنان به بهینه‌سازی فرمولاسیون خود و بهبود ساز و کار خواص ضدویروسی این جوهر ادامه می‌دهد. فاز بعدی این آزمایش در دانشگاه اونتاریو غربی در حال انجام است که در آن روی سطح ماسک‌ها از جوهر گرافنی شرکت زنگرافن پوشانده شده و خواص ضدویروس کرونای این ماسک مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

دکتر فرانسویس دوب مدیرعامل این شرکت می‌گوید: «براساس نتایج به‌دست آمده و بحث‌ها با تیم مستقر در بخش ایمنی‌سنجی دانشگاه، ما به سرعت در حال ادغام این جوهر در محصولات تجاری شرکاء خود هستیم. شرکت‌هایی که تمایل به افزایش سطح محافظت محصولات خود در برابر ویروس کووید ۱۹ هستند.»

آزمایش اثربخشی این جوهر برای از بین بردن ویروس کرونا در آزمایشگاه ایمنی زیستی سطح سه دانشگاه وسترن اونتاریو کانادا انجام شده است. علاوه بر این، جوهر گرافنی برای از بین بردن ویروس‌های نوع A و B آنفلانزا در آزمایشگاه سطح دو ایمنی در بریتانیا و آمریکا مورد بررسی قرار خواهد گرفت. براساس گزارشی که دانشگاه وسترن منتشر کرده، نمونه‌های حاوی این جوهر با غلظت‌های مختلف و رقیق شده توانسته است تا تکثیر ویروس‌های کووید ۱۹ را کم کند به طوری که این کاهش میزان ویروس در حد ۲۵ تا ۵۰ درصد بوده است. شرکت زنگرافن شروع به طراحی و آماده‌سازی فرمولاسیون جدیدی کرده که قابلیت استفاده مستقیم روی پارچه‌ها نظیر ماسک را دارد. قرار است این فرمولاسیون جدید نیز توسط دانشگاه وسترن مورد آزمایش قرار گیرد.

کاتالیست نانواسفنجی برای تجزیه پلاستیک و تولید سوخت

محققان، کاتالیست نانواسفنجی ساختند که می‌تواند پلاستیک را به هیدروکربن‌ها تجزیه کند و همچنین قادر است دی‌اکسیدکربن موجود در هوا را به سوخت تبدیل کند.

اسیدهای جامد از جمله مهمترین کاتالیزورهای ناهمگن هستند که پتانسیل جایگزینی اسیدهای مضر برای محیط زیست را دارند. در برخی از مهمترین فرآیندها نظیر کرکینگ هیدروکربن‌ها، آلکیلاسیون و تخریب پسماندهای پلاستیک و همچنین تبدیل دی‌اکسیدکربن به سوخت می‌توان اسیدهای جامد را جایگزین اسیدهای مایع مضر کرد. دو اسید جامد شناخته شده، زئولیت‌های بلوری و آلومینوسیلیکات آمورف هستند. اگر چه زئولیت‌ها به شدت اسیدی هستند، اما به دلیل ذات متخلخلی که دارند، از محدودیت‌هایی نیز برخوردار هستند. چراکه این تخلخل موجب محدودیت در نفوذ شده در حالی که در آلومینوسیلیکات که دارای مزوحفره است، پایداری نسبی وجود داشته و اسیدیته کمتر است. بنابراین، طراحی و سنتز اسید جامد که هم مانند زئولیت‌ها اسیدیته بالایی داشته و هم از نظر خواص ساختاری شبیه به آلومینوسیلیکات باشد، چالش برانگیز است، چیزی که می‌توان آن را زئولیت آمورف نامید.

انتشار گاز دی‌اکسیدکربن یکی از عوامل تاثیرگذار بر شرایط اقلیمی جهان بوده که به سرعت نیز در حال افزایش است و باید راهی به‌منظور تبدیل دی‌اکسیدکربن به سوخت پیدا کرد. زباله‌های پلاستیکی نیز به‌عنوان یکی از معضلات جهانی شناخته می‌شوند که موجب تهدید جدی برای محیط زیست هستند. در این پروژه، محققان با ایجاد یک نانواسید تلاش کردند که این دو مشکل را حل کنند، نانواسیدی که هم قادر است دی‌اکسیدکربن را مستقیم به سوخت (دی‌متیل اتر) تبدیل کند و هم پسماندهای پلاستیک را به مواد شیمیایی (هیدروکربن) تبدیل کند. با استفاده از روش قطرات میکروآمولسیون مستمر به‌عنوان الگو، محققان این پروژه آلومینوسیلیکات آمورف اسیدی ساختند که دارای مورفولوژی نانواسفنجی است. این ماده هم مانند زئولیت‌ها از اسیدیته بالایی برخوردار بوده و هم مانند آلومینوسیلیکات دارای مساحت سطحی بالایی است. این رویکرد ممکن است به محققان اجازه دهد تا بتوانند کاتالیست‌های اسیدی جامد را برای تجزیه پلاستیک‌ها و تولید سوخت از دی‌اکسیدکربن در مقیاس‌های صنعتی و با قیمتی رقابت‌پذیر تولید کنند. نتایج این پروژه در نشریه *Nature Communications* به چاپ رسیده است.

توسعه و تجاری‌سازی حسگر تصویری حاوی نقاط کوانتومی

یکی از شرکت‌های نوپا در اسپانیا موفق به توسعه حسگری شده که در آن از نقاط کوانتومی و گرافن استفاده شده است. این شرکت در حال تجاری‌سازی این حسگر تصویری است.

شرکت کورو تکنولوژی (Qurv Technologies) از موسسه علوم فتونیک بارسلونا منشعب شده است. این شرکت به دنبال توسعه حسگرهای تصویری با استفاده از نقاط کوانتومی و گرافن است. چنین حسگرهایی که طیف گسترده‌ای از طول موج را پشتیبانی می‌کنند برای برنامه‌های بصری کامپیوتری مناسب هستند.

با استفاده از این پلتفرم فناوری می‌توان از طول موج مرئی تا مادون قرمز کوتاه را پشتیبانی کرد، پلتفرمی که در آن حسگر از مزیت‌های نقاط کوانتومی/گرافن بهره‌مند است. این حسگرها را می‌توان با هزینه کم تولید کرد و با فرآیندهای CMOS ادغام نمود. هدف این شرکت آن است که حسگری به بازار عرضه کند که به سادگی قابل استفاده بوده و نیاز به تخصص و مهارت بالایی نداشته باشد، چیزی که در حال حاضر میان محصولات حسگری SWIR موجود در بازار جای آن خالی است.

آنتونیوس ایکونومو، مدیرعامل شرکت کورو می‌گوید: «طبیعت مقدار زیادی از اطلاعات را در محدوده‌های طول موجی که برای ما قابل مشاهده نیست، پنهان می‌کند. با مهار و پردازش کارآمد این اطلاعات، دوره جدیدی در زمینه سلامت، امنیت و تصمیم‌گیری پدیدار خواهد شد. رهیافت‌هایی وجود دارد که به محققان امکان می‌دهد تا چنین فناوری را برای همه فراهم کنند. ما اکنون آماده هستیم تا به این هدف دست پیدا کنیم و فناوری را که در حال حاضر در آزمایشگاه است به جهانیان عرضه کنیم.»

استیجن گوسنز می‌گوید: «تخصص منحصر به فرد ما در حوزه نقاط کوانتومی/گرافن، ما را در موقعیت مطلوبی قرار می‌دهد تا از مزایای CMOS سیلیکون نیز برای این کار استفاده کنیم. فرانک کوپن که در حوزه گرافن در جهان مشهور است و ژراسیموس کونستانوس که در بخش نقاط کوانتومی تخصص دارد در توسعه این فناوری نقش بسیار اساسی داشته‌اند و ما خوشحالیم که در توسعه و بلوغ این فناوری از مشاورانی این چنینی بهره‌مند هستیم.»

شرکت کورو به مدت شش سال در یک انکوباتور مستقر بوده و بیش از ۱۰ پتنت را به ثبت رسانده است.

زیست‌حسگر الکتروکرومی برای تشخیص چشمی باکتری‌های بیماری‌زا

پژوهشگران دانشگاه صنعتی شریف با همکاری محققان دانشگاه UAB بارسلونا با استفاده از طراحی و توسعه زیست‌حسگر الکتروکروم که به گفته آن‌ها یک ابزار قابل‌حمل، ساده، ارزان‌قیمت، حساس و سریع برای شناسایی و تشخیص چشمی باکتری‌های بیماری‌زا است توانستند به حوزه‌های مختلفی مانند بهداشت و درمان، صنایع غذایی و کنترل کیفیت محصولات و همچنین کنترل آلاینده‌های میکروبی زیست‌محیطی کمک شایانی کنند.

صبا رنجبر دانش‌آموخته مقطع دکتری رشته شیمی تجزیه از دانشگاه صنعتی شریف درباره این طرح گفت: «هدف از انجام طرح حاضر دستیابی به یک ابزار قابل‌حمل، ساده، سریع و بدون نیاز به تجهیزات گران‌قیمت و پیچیده برای شناسایی چشمی باکتری‌های بیماری‌زا در نمونه‌های زیست‌محیطی است تا بتواند با دقت و درستی بالا نمونه‌های زیست‌محیطی حاوی باکتری را در گستره وسیعی از غلظت‌ها مورد سنجش قرار دهد. در این پژوهش از نمونه‌های مختلف آب جمع‌آوری شده، برای بررسی عملکرد زیست‌حسگر استفاده شده است. با بهره‌گیری از فناوری پیشنهادشده، امکان تشخیص آب سالم از آب آلوده شده توسط باکتری‌ها به صورت آنلاین و در محل به وجود آمده است که می‌تواند به‌عنوان یک روش کارآمد و مؤثر در حوزه‌های مختلف زیست‌محیطی به‌کار گرفته شود. زیست‌حسگر پیشنهادی مانند یک سنجه هوشمند عمل می‌کند که نمایش هر رنگی توسط آن نشان‌دهنده غلظت مشخصی از باکتری است. به‌طور مثال، رنگ بنفش نشان‌دهنده آب فاقد باکتری است. در صورتی که، رنگ آبی غلظت کم باکتری و رنگ زرد به معنای میزان بالای باکتری در نمونه آب است. در شرایط بهینه، زیست‌حسگر موردنظر می‌تواند در گستره وسیع غلظتی  $10^6$ -CFU/mL تا  $10^1$  با حساسیت بالا باکتری هدف را مورد سنجش قرار دهد. حد تشخیص چشمی برای سنجش باکتری  $10^2$ CFU/mL ثبت شد که با استفاده از نرم افزار ImageJ این پارامتر به  $10^1$ CFU/mL کاهش یافت که نشان‌دهنده عملکرد مناسب زیست‌حسگر در زمینه تشخیص مقادیر ناچیز باکتری است. از طرفی، زیست‌حسگر موردنظر امکان تشخیص نمونه‌های آب سالم از آب آلوده به باکتری را به‌خوبی فراهم می‌سازد که می‌تواند به‌عنوان یک روش تشخیصی سریع در اختیار کاربران قرار گیرد.»

وی درباره ضرورت انجام طرح گفت: «نظر به اینکه حوزه سلامت و بهداشت از جمله حوزه‌های بسیار اساسی و چالش‌برانگیز در هر کشوری به‌شمار می‌آید، لذا لزوم تحقیقات در این زمینه در همان مراحل آغازین، یعنی شناسایی و تشخیص عوامل بیماری‌زا بسیار ضروری و حائز اهمیت است. یکی از مهم‌ترین و پیچیده‌ترین عوامل بیماری‌زا باکتری‌ها هستند که دسته وسیع و متنوعی از میکروارگانیسم‌ها را شامل می‌شوند و بر بخش‌ها و جنبه‌های مختلف زندگی بشر چون بهداشت و درمان، صنایع غذایی و کنترل کیفیت محصولات، همچنین کنترل آلاینده‌های میکروبی زیست‌محیطی اثرگذارند. از این رو دستیابی به روش‌هایی که قادر باشند با دقت و درستی بالا و همچنین هزینه پایین و زمان آنالیز کوتاه به بررسی این عوامل بپردازند، حائز اهمیت است. در این راستا، طراحی و ساخت زیست‌حسگرها با امکان ایجاد پاسخ‌های گزینش‌پذیر و سریع بسیار راه‌گشا است.»

پژوهشگر دانشگاه صنعتی شریف در ادامه گفت: «در سال‌های اخیر روش‌های الکتروشیمیایی و نوری به‌طور گسترده‌ای در توسعه زیست‌حسگرها به منظور شناسایی و تشخیص باکتری‌های بیماری‌زا به‌کار گرفته شده‌اند که نتایج ارزشمندی توسط آن‌ها حاصل شده است. حساسیت بالا و قابلیت مینیاتوری‌شدن، زیست‌حسگرهای الکتروشیمیایی را به‌عنوان ابزاری قدرتمند در این زمینه بدل کرده است، درحالی‌که فناوری‌های نوری با توجه به سادگی تشخیص و هزینه پایین بسیار حائز اهمیت هستند. از این رو، توسعه حسگرهایی که به‌طور هم‌زمان قادر به بهره‌گیری از تمامی این ویژگی‌ها باشند و بتوانند به‌عنوان یک ابزار قابل‌حمل و دقیق برای شناسایی عوامل بیماری‌زا (پاتوژن‌ها) به‌کار روند، بسیار موردتوجه بوده و مطالعات و تحقیقات در این زمینه همچنان ادامه دارد. در این پروژه تحقیقاتی دسته‌جدیدی از زیست‌حسگرها تحت عنوان زیست‌حسگرهای الکتروکروم معرفی و برای تشخیص و اندازه‌گیری باکتری‌ها به‌عنوان یک خانواده وسیع و پیچیده از میکروارگانیسم‌ها در نمونه‌های زیست‌محیطی به‌کار گرفته شده است. در یک تعریف کلی، مواد الکتروکروم به موادی اطلاق می‌شود که خواص نوری آن‌ها تحت تأثیر یک اغتشاش الکتریکی (اعمال پتانسیل یا جریان) قرار می‌گیرد، به عبارت دقیق‌تر با اعمال اغتشاش الکتریکی به این مواد می‌توان حالت‌های اکسایش مختلفی را ایجاد کرد که

هرکدام از این حالت‌های اکسایش منجر به تشکیل رنگ‌های مختلفی می‌شود. در زیست‌حسگر معرفی شده، فیلم نازک پلی‌آنیلین با ضخامت چند ده نانومتر که قادر به فراهم آوردن طیف وسیعی از رنگ‌ها در پتانسیل‌های نزدیک به هم است، به عنوان ماده الکتروکروم برای شناسایی و تشخیص چشمی باکتری هدف به کار برده شد. حضور گروه‌های آمینی کافی در ساختار فیلم پلی‌آنیلین تهیه شده نیز موجب تثبیت مناسب آنتی‌بادی‌های ویژه باکتری هدف به عنوان گیرنده‌های اختصاصی شده است. تشخیص چشمی باکتری هدف از طریق اعمال پتانسیل ثابت در مدت زمان مشخص (شرایط بهینه) به ایمونوحسگر الکتروکروم و دنبال کردن تغییرات رنگ فیلم پلی‌آنیلین در حضور غلظت‌های مختلف باکتری انجام می‌پذیرد. تشکیل ترکیب آنتی‌بادی-باکتری و ایجاد ممانعت فضایی ناشی از این برهم‌کنش، خاصیت الکتروکرومیته پلی‌آنیلین را به سبب تغییر در مقاومت سطح الکتروود، تحت تأثیر قرار می‌دهد که در این پژوهش از این ویژگی پلی‌آنیلین برای شناسایی و تشخیص باکتری هدف استفاده شد.»

وی با اشاره به سادگی مراحل ساخت این زیست‌حسگر گفت: «با توجه به عدم نیاز به دستگاه‌های پیچیده برای تفسیر نتایج حاصل و سادگی مراحل ساخت، فناوری معرفی شده در این پژوهش به سادگی امکان تجاری شدن و استفاده توسط کاربران را بدون نیاز به دانش فنی بالا و تنها بر مبنای روش رنگ‌سنجی دارد. به همین خاطر توسعه حسگرها و زیست‌حسگرهای برپایه مواد الکتروکروم در چند سال اخیر مورد توجه چند تیم تحقیقاتی در دنیا قرار گرفته است. به عنوان مثال، یک گروه تحقیقاتی در بارسلونای اسپانیا در سال ۲۰۱۸، یک حسگر الکتروکروم را بر پایه استفاده از نانوذرات اکسید ایریدیوم و پلیمرهای قالب مولکولی (MIP) به منظور تشخیص آفت‌کش کلروپریفوس طراحی کردند. زیست‌حسگر معرفی شده در این پژوهش یک نمونه جدید از زیست‌حسگرهای الکتروکروم برپایه آنتی‌بادی‌ها به عنوان گیرنده‌های اختصاصی است که با بهره‌گیری از برهم‌کنش آنتی‌بادی-آنتی‌ژن تشخیص و اندازه‌گیری باکتری را امکان‌پذیر می‌سازد.»

محقق دانشگاه صنعتی شریف درباره لزوم ادامه این طرح گفت: «با توجه به طیف وسیعی از مواد نانوساختار با خاصیت الکتروکرومیته و امکان تهیه نانوکامپوزیت‌های دو یا چند جزئی از آن‌ها، امکان فراهم کردن بسترهایی با طیف رنگی وسیع‌تر ایجاد می‌شود که طبیعتاً در چنین شرایطی حساسیت حسگرهای الکتروکروم برای تشخیص‌های چشمی افزایش می‌یابد.»

این پژوهشگر معتقد است انجام چنین پروژه‌هایی در داخل کشور قطعاً نیاز به حمایت سازمان‌های مرتبط با این موضوعات دارد که ستاد ویژه توسعه فناوری نانو و ستاد توسعه زیست‌فناوری، بسترهای مناسبی را در راستای تحقق این امر ایجاد کرده‌اند.

پژوهش حاصل در دوره فرصت مطالعاتی دکتری صبا رنجبر در مؤسسه (ICN) Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology) واقع در دانشگاه UAB شهر بارسلونا در کشور اسپانیا به سرپرستی پروفیسور آرن مرقوچی و با همکاری دکتر محمدمامین فرهمندنژاد دانش‌آموخته مقطع دکتری رشته شیمی تجزیه از دانشگاه صنعتی شریف و دکتر سعید شاهرخیان عضو هیئت علمی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شریف انجام شده است. این مقاله با عنوان *Smart Chip for Visual Detection of Bacteria Using the Electrochromic Properties of Polyaniline* در مجله *Analytical Chemistry* با ضریب تأثیر ۶٫۳۵ در سال ۲۰۲۰ به چاپ رسیده است.

استفاده از گرافن در تبلت‌ها توسط هواوی

شرکت هواوی که پیش از این در تلفن‌های همراه از گرافن برای دفع حرارت استفاده کرده بود، به تازگی در جدیدترین تبلت‌های خود از فناوری گرافنی استفاده کرده است. هواوی اولین تبلت مجهز به فناوری G5 را به بازار عرضه کرد که در آن از فناوری پخش حرارتی گرافنی استفاده شده است. این شرکت از گرافن برای توزیع حرارت در محصولات خود استفاده می‌کند که این کار برای محصول جدید این شرکت که پشتیبان فناوری G5 است نیز به کار گرفته شده است.

هواوی پیش از این، از گرافن در X۲۰Huawei Mate استفاده کرده بود که در اوایل سال جاری میلادی این محصول به بازار آمد. در این تبلت جدید شرکت هواوی از فناوری پخش گرمای گرافنی سه بعدی بسیاری نازک استفاده شده است.

در این فناوری از گرافن به عنوان ماده اولیه استفاده شده است، گرافن در قالب فیلم‌های رسانای گرمایی جهت‌دار به کار گرفته شده به طوری که گرافن داخل این فیلم‌ها قرار داده شده تا خواص مکانیکی و هدایت گرمایی بالایی ایجاد کند و در عین حال وزن را

کاهش داده و انعطاف پذیری را با کاهش ضخامت افزایش دهد. اتلاف گرما برای تعیین عملکرد دستگاه‌های هوشمند بسیار اساسی است و با افزایش تعداد تلفن‌های مجهز به فناوری G5 پیش‌بینی می‌شود که استفاده از گرافن نیز فزونی یابد و در بخش سیستم‌های خنک کننده از این ماده استفاده شود، ماده‌ای که هدایت گرمایی بالایی داشته و از ضریب تابش حرارتی بالایی برخوردار است. استفاده از فناوری اتلاف حرارتی گرافنی توسط هوای و مزایای آن برای خنک کردن ادوات الکترونیکی توسط وزارت صنعت و فناوری اطلاعات چین تصدیق شده است. پیشینه استفاده از گرافن در تلفن‌های همراه به سال ۲۰۱۶ باز می‌گردد. در آن سال، هوای اعلام کرد که به فناوری باتری یون لیتیم مقاوم در برابر گرما دست یافته است که در تولید این باتری از گرافن استفاده شده است. این خبر در سمپوزیم باتری ژاپن اعلام شد. آنچه هوای به آن دست یافته بود، سامانه‌ای بود که به باتری یون لیتیم اجازه می‌داد تا در دمای بالاتر کار کند. در باتری‌های رایج، دمای ۵۰ درجه قابل تحمل است، اما زمانی که هوای از گرافن در باتری استفاده کرد، دمای کارکرد تا ۶۰ درجه بالا رفت. این شرکت اعلام کرد که گرافن موجب افزایش طول عمر باتری تا دو برابر می‌شود.

عرضه ماسک صورت ضد ویروس حاوی کامپوزیت گرافنی

ورسارین که با ترکیب گرافن و پلیمر نوعی کامپوزیت با خواص ضد ویروس تولید کرده است که از این کامپوزیت برای تولید ماسک استفاده نموده و در حال حاضر این ماسک‌ها به بازار عرضه شده است.

شرکت ورسارین (Versarien) اولین ماسک محافظ صورت گرافنی خود را به بازار عرضه کرد. این شرکت به تازگی اعلام کرد که از پلیمر حاوی گرافن خود موسوم به پلی‌گرین برای تولید این ماسک‌های محافظ صورت استفاده کرده است.

گروه مهندسی مواد پیشرفته این شرکت به تازگی پیش فروش این ماسک را آغاز کرده و ۱۰۰ هزار ماسک نیز به یکی از دانشگاه‌های بریتانیا تحویل داده و سفارش ۲۰ هزار ماسک نیز توسط بخش خدمات الکترونیک بریتانیا داده شده است.

این ماسک از فیلتری برخوردار است که می‌تواند عوامل بیماری‌زا را حذف کرده و به جلوگیری از شیوع ویروس کمک کند. در تولید این ماسک‌ها از همکاری یک شرکت چینی نیز استفاده شده که نام این شرکت ذکر نشده است.

افزوده شدن گرافن به پلیمر مزایای متعددی را به ارمغان می‌آورد که از آن جمله می‌توان به ارتقاء خواص محصولات اشاره کرد که با همین فرآیندهای تولید فعلی قابل انجام است. این گروه تحقیقاتی می‌گوید که پلی‌گرین با مواد ویسکوز سلولزی تجدیدپذیر ترکیب شده است.

این شرکت اعلام کرده که این ماسک از استاندارد BS EN ۱۴۹:۲۰۰۱+A۱۴۹:۲۰۰۹ S برخوردار است، استاندارد که برای ادوات محافظت شخصی تنفسی تعریف شده است و عملکرد ضد باکتریایی آن مطابق با GB/T ۲۰۰۷، ۲۰۹۴۴ و عملکرد ضد ویروسی آن مطابق با استاندارد ISO ۱۴۱۸۴:۲۰۱۴ (E ۱۸۱۸۴) مورد تایید قرار گرفته است. بنابراین، این ماسک عملکردی مطابق دستورالعمل سازمان بهداشت جهانی دارد.

شرکت ورسارین می‌گوید که این ماسک محافظ صورت با استفاده از پلی‌گرین تقویت شده است، ماده‌ای که مبتنی بر گرافن بوده و از جنس نوعی نایلون است. نیل ریکت، مدیرعامل شرکت ورسارین می‌گوید: «ماسک جدید گرافنی ما نمونه‌ای از تطبیق پذیری پلی‌گرین است که می‌توان با استفاده از آن محصولات با کیفیت بالا تولید کرد.»

عرضه ماسک صورت ضد ویروس حاوی کامپوزیت گرافنی

ورسارین که با ترکیب گرافن و پلیمر نوعی کامپوزیت با خواص ضد ویروس تولید کرده است که از این کامپوزیت برای تولید ماسک استفاده نموده و در حال حاضر این ماسک‌ها به بازار عرضه شده است. شرکت ورسارین (Versarien) اولین ماسک محافظ صورت

گرافنی خود را به بازار عرضه کرد. این شرکت به تازگی اعلام کرد که از پلیمر حاوی گرافن خود موسوم به پلی‌گرین برای تولید این ماسک‌های محافظ صورت استفاده کرده است. گروه مهندسی مواد پیشرفته این شرکت به تازگی پیش فروش این ماسک را آغاز کرده

و ۱۰۰ هزار ماسک نیز به یکی از دانشگاه‌های بریتانیا تحویل داده و سفارش ۲۰ هزار ماسک نیز توسط بخش خدمات الکترونیک بریتانیا داده شده است. این ماسک از فیلتری برخوردار است که می‌تواند عوامل بیماری‌زا را حذف کرده و به جلوگیری از شیوع ویروس

کمک کند. در تولید این ماسک‌ها از همکاری یک شرکت چینی نیز استفاده شده که نام این شرکت ذکر نشده است.

افزوده شدن گرافن به پلیمر مزایای متعددی را به ارمغان می‌آورد که از آن جمله می‌توان به ارتقاء خواص محصولات اشاره کرد که با همین فرآیندهای تولید فعلی قابل انجام است.



این گروه تحقیقاتی می‌گوید که پلی‌گرین با مواد ویسکوز سلولزی تجدیدپذیر ترکیب شده‌است. این شرکت اعلام کرده که این ماسک از استاندارد BS EN ۱۴۹:۲۰۰۱+A۱۴۹:۲۰۰۹ S۱ برخوردار است، استاندارد که برای ادوات محافظت شخصی تنفسی تعریف شده‌است و عملکرد ضدباکتریایی آن مطابق با ۲۰۹۴۴،۲،۲۰۰۷GB/T و عملکرد ضدویروسی آن مطابق با استاندارد ISO ۱۴۱۸۴:۲۰۱۴ (E) مورد تایید قرار گرفته‌است. بنابراین، این ماسک عملکردی مطابق دستورالعمل سازمان بهداشت جهانی دارد. شرکت ورسارین می‌گوید که این ماسک محافظ صورت با استفاده از پلی‌گرین تقویت شده‌است، ماده‌ای که مبتنی بر گرافن بوده و از جنس نوعی نایلون است. نیل ریکت، مدیرعامل شرکت ورسارین می‌گوید: «ماسک جدید گرافنی ما نمونه‌ای از تطبیق‌پذیری پلی‌گرین است که می‌توان با استفاده از آن محصولاتی با کیفیت بالا تولید کرد.»

ترکیب موز، نانولوله کربنی و پلیمر، کامپوزیتی برای صنعت خودروسازی

با ترکیب الیاف طبیعی نوعی موز موسوم به پلاننتین و نانولوله‌های کربنی و افزودن آن به رزین اپوکسی، محققان آفریقای جنوبی نانوکامپوزیتی ساختند که برای استفاده در صنعت خودروسازی مناسب است. یافته‌های محققان دانشگاه یوهانسبورگ نشان می‌دهد که با ترکیب الیاف طبیعی به‌دست آمده از پلاننتین (میوه‌ای از خانواده موز) با نانولوله‌های کربنی و رزین اپوکسی می‌توان مواد کامپوزیتی تولید کرد که برای استفاده در صنعت خودروسازی مناسب باشد. خودروسازان چند دهه است که از الیاف طبیعی برای تولید بخشی از قطعات خودرو استفاده می‌کنند، برای مثال، کف، سیزال و چوب در تولید عایق، پوشش داخلی موتور در خودروهای لوکس استفاده می‌شود. به گفته دکتر گاتریک احی ایموسیلی، از محققان این پروژه، برای تولید قطعات خودرو از منابع تجدیدپذیر مانند پلاننتین، مزایای متعددی دارد. ایموسیلی می‌گوید: «استفاده از الیاف طبیعی در وسایل نقلیه در حال حاضر در صنعت خودروسازی انجام می‌شود. دلیل این امر آن است که کامپوزیت‌های حاوی الیاف طبیعی، تجدیدپذیر و ارزان بوده و از دانسیته پایینی برخوردار هستند. مزیت دیگر این مواد آن است که استحکام بالایی دارند و در فرآیندهای نسبتاً بی‌خطر تولید می‌شوند. استفاده از این کامپوزیت‌ها در قطعات خودرو موجب کاهش وزن خودرو می‌شود که این کار ایمنی را افزایش داده و مصرف سوخت را کم می‌کند. این قطعات همانند فلزات به‌سرعت خورده نمی‌شوند و دوام بالایی دارند. مزیت دیگر این کامپوزیت‌ها، قالب‌گیری ساده آن‌ها است.»

در این پروژه، محققان از نشاسته به‌دست آمده از پلاننتین برای تولید کامپوزیت استفاده کردند، نشاسته‌ای که در منطقه نیم‌کره جنوبی به‌عنوان بخشی از مواد غذایی اصلی مردم استفاده می‌شود. برای تولید این کامپوزیت، محققان الیاف پلاننتین را به رزین اپوکسی اضافه کردند و در نهایت استحکام رزین را بهبود دادند. البته مقداری نیز نانولوله کربنی به این ساختار اضافه شد. این مواد در قالب ریخته شده و ۲۴ ساعت در دمای اتاق فشرده می‌شوند تا یک پلیمر تقویت شده با الیاف طبیعی به‌دست آید. آزمایش‌های صنعتی نشان می‌دهد که مقدار بهینه نانولوله‌های کربنی یک درصد وزنی است. افزودنی نانولوله‌های کربنی موجب بهبود ۳۱ درصدی استحکام خمشی، افزایش ۵۲ درصدی مدول کششی و ارتقاء ۲۹ درصدی مدول خمشی می‌شود.

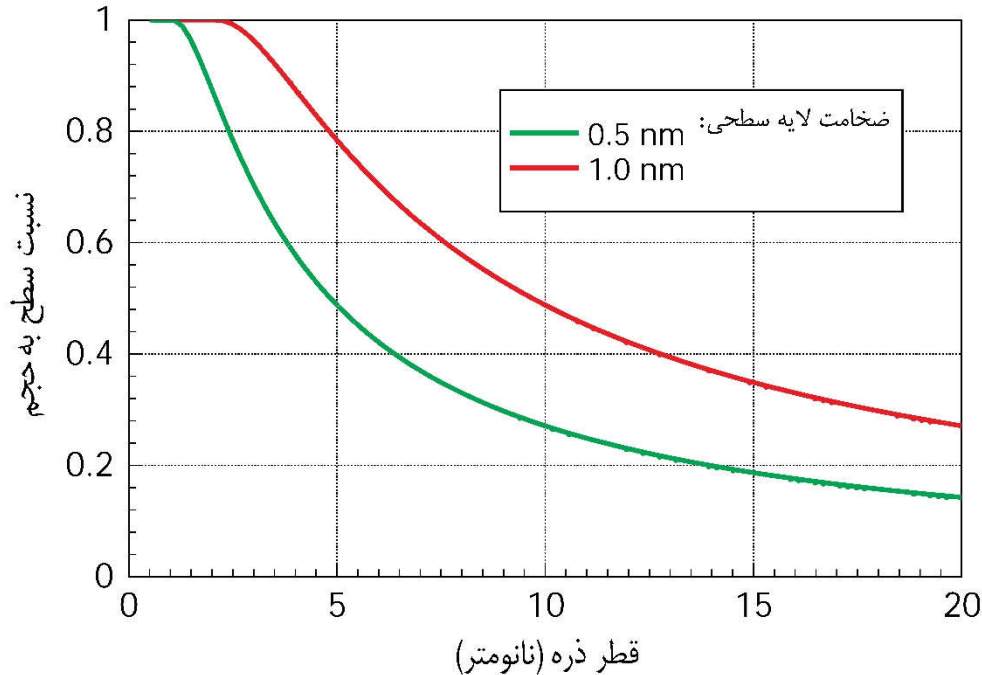
مفاهیم مربوط به سطح در نانومواد

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 به‌واسطه 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. 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 به‌صورت سطوح آزاد و در مواد توده‌ای به‌صورت 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 ( $R' = d$ ) 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  $(\delta) 0/5$  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  $(\delta)$  مفروض برابر  $5/0$  و  $1$  نانومتر در شکل (1) آمده است.

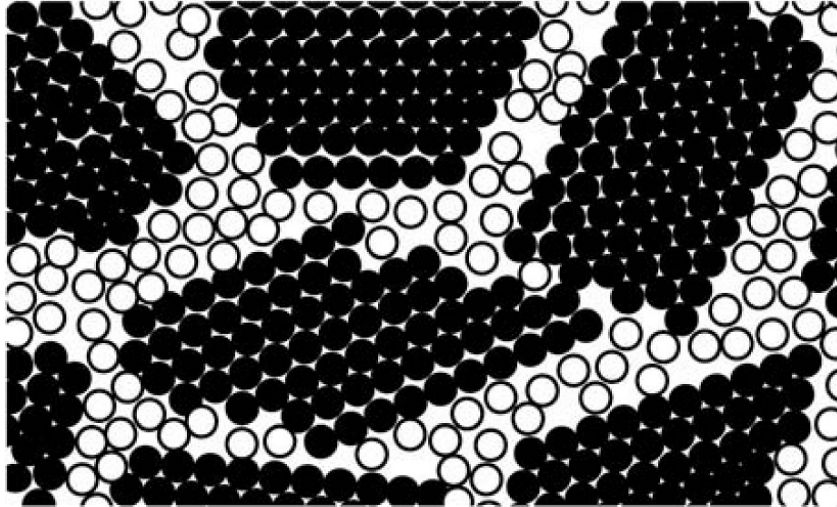


شکل 1- نمودار تغییرات نسبت حجم لایه سطحی به حجم کل ذره با قطر ذره. ضخامت لایه سطحی برابر  $5/0$  و  $1$  در نظر گرفته شده است. به وضوح مشاهده می‌شود که برای یک ذره به قطر  $5$  نانومتر، به ترتیب  $49\%$  و  $78\%$  از حجم ذره به سطح یا به طور دقیق تر به حجمی از ذره که تحت تاثیر سطح آن قرار دارد، تعلق 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:

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

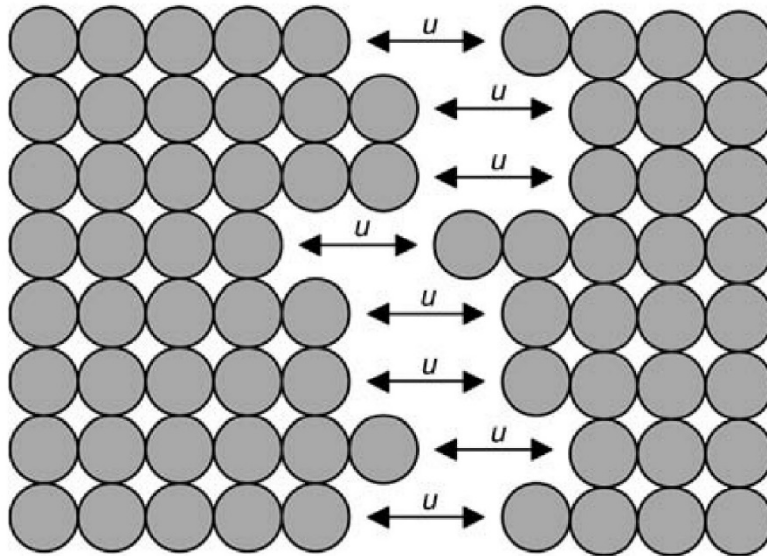
معادله (2) نشان می‌دهد که با کاهش قطر ذرات، انرژی سطحی افزایش می‌یابد. به ویژه در مورد ذرات بسیار کوچک، این امر بسیار مشهودتر است به طوری که شیب تغییرات انرژی سطحی با کاهش قطر ذرات، شدیدتر می‌شود. ملاحظات فوق برای مواد چندبلوری نیز معتبر است، به طوری که حجم مربوط به مرزدانه‌ها با کاهش اندازه دانه، افزایش می‌یابد. بر خلاف مناطق بلوری منظم، اتم‌ها یا یون‌های واقع در مرزدانه‌ها تقریباً به صورت 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 شکسته شدن هر پیوند بین‌اتمی. شکستن یک پیوند مستلزم صرف انرژی  $u$  (که به شکل پیکان در شکل 3 نشان داده شده است) می‌باشد؛ بنابراین، شکسته شدن یک قطعه بزرگ به قطعات کوچک‌تر نیازمند صرف انرژی برابر با  $nu$  دارد که در آن،  $n$  بیان‌گر تعداد پیوندهای شکسته شده در سطح می‌باشد. با شکسته شدن یک ذره به دو ذره کوچک‌تر، دو سطح جدید به وجود می‌آید و لذا هر پیوند شکسته شده در سطح جدید،  $u/2$  انرژی نیاز دارد. بنابراین، اگر  $ns$  تعداد اتم‌های موجود در سطح ذره باشد، انرژی کل مورد نیاز برای جدا کردن یک ذره از یک قطعه بزرگ‌تر برابر با  $n_s u/2$  خواهد بود. برای تخمین سهم انرژی پیوندهای شکسته ( $u$ ) 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. به‌دلیل 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  $a$  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 به‌صورت پوسته‌ای از یک ماده الاستیک در نظر گرفت. این کشش سطحی به عنوان یک مؤلفه اضافی در محاسبه انرژی سطحی  $\gamma$  به‌صورت 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 تماس 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 فصل‌مشرکی ناکافی است، چرا که این روش‌ها تنها  $\gamma_s$  را مشخص می‌کند و اندازه‌گیری‌های گرماسنجی در ارتباط با رشد دانه به مقدار  $\gamma = \gamma_s + \sigma \gamma$  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 مدل‌سازی 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 کمینه‌کردن 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 ( $\text{CeO}_2$ ) می‌باشد که در شکل (7) نشان داده شده است.

شکل 7- نانوذرات اکسید سریم ( $\text{CeO}_2$ ) 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  $d^{3/2}$  برابر است با:

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

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:

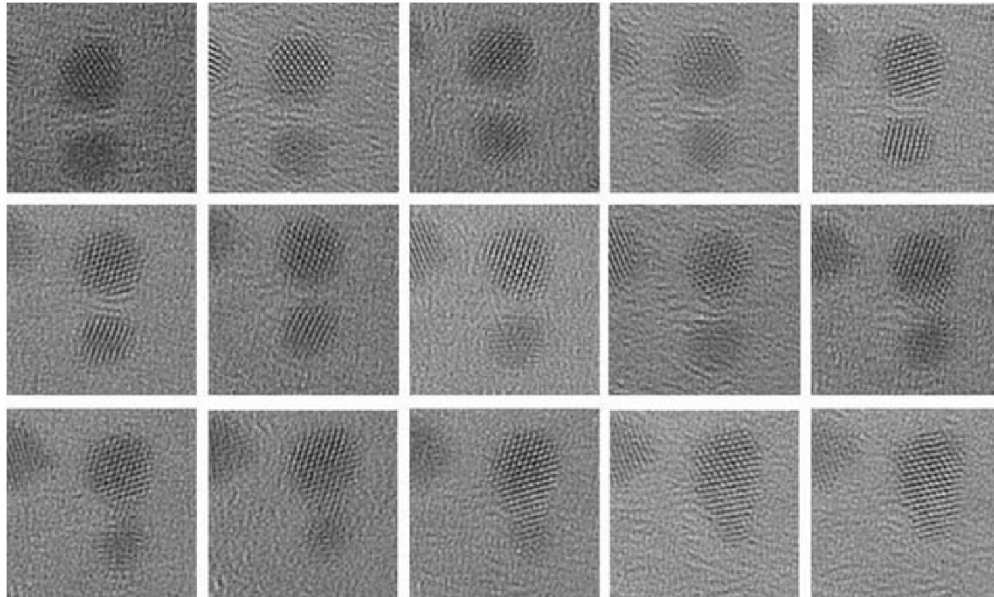
$$\Delta T = \frac{\Delta u_{surface}}{\rho c_p} \frac{6}{\pi d^3} = \frac{\gamma}{\rho c_p} \frac{(2 - 2^{2/3})}{d} \quad (9)$$

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  $56 \text{ J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  باشد، میزان افزایش دما طی فرایند ادغام آدیباتیک در شکل (8) آورده شده است.

شکل 8- افزایش دما طی ادغام آدیباتیک دو نانوذره  $\text{ZrO}_2$  با اندازه یکسان.

همان‌طوری که در شکل (8) مشاهده می‌شود، با کاهش انرژی سطحی طی ادغام دو ذره هم‌اندازه، دمای سیستم به‌طور قابل‌توجهی 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 به‌محض اینکه در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند، تمایل زیادی به

تجمع و کلوخه شدن دارند. فرایند کلوخه شدن ذرات را می توان زیر میکروسکوپ الکترونی مشاهده کرد. برای نمونه، شکل (9) تصاویر میکروسکوپی الکترونی از مراحل فرایند ادغام دو ذره طلا را نشان می دهد.



شکل 9- مجموعه ای از تصاویر میکروسکوپی الکترونی نشان دهنده فرایند ادغام دو ذره طلا. جهت گیری لبه های شبکه بلوری تصویر به تصویر به تدریج تغییر می کند که این امر نشان دهنده حرکت ذرات است. طی فرایند ادغام ذرات، مرز دانه تشکیل نمی شود و بالعکس، دو ذره راستای جهت گیری یکسانی یافته و هم محور می شوند.

همان طوری که مشاهده می شود، در ابتدا جهت گیری یکی از دو ذره به گونه ای است که لبه های شبکه بلوری قابل رؤیت است. چنانچه از تغییر موقعیت لبه های شبکه بلوری مشخص است، ذرات پیوسته در حال حرکت هستند. زمانی که ذرات در تماس با یکدیگر قرار می گیرند، تا رسیدن به یک جهت گیری یکسان نسبت به یکدیگر می چرخند. با رسیدن دو ذره به یک جهت گیری هم محور، فرایند ادغام با احاطه شدن ذرات کوچک تر توسط ذرات بزرگ تر آغاز می شود. وقوع چنین پدیده ای مستلزم تحرک حرارتی قابل توجه است. انرژی لازم برای افزایش تحرک اتم ها از طریق کاهش انرژی سطحی تامین می شود. 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 می شود. انرژی آزاد شده با رشد دانه طی تفجوشی نانوذرات قابل تخمین 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 به ازای 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 ساده سازی 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) به ازای 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 اندازه دانه‌های 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 دست کم برای اندازه دانه‌های 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. علاوه بر این، 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 استحاله 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 استحاله مونوکلینیک-تتراگونال به طور قابل ملاحظه ای کمتر از انرژی سطحی ذرات است، هر چند تنها تغییر سطح طی استحاله فازی بایستی در نظر گرفته شود. تغییر اندک مساحت سطح به دلیل تغییر حجم (حدود 4٪) طی استحاله فازی منجر به تغییر انرژی سطحی می شود که با آنتالپی آزاد استحاله قابل مقایسه است. بنابراین، واضح است که اندازه ذره تاثیر شگرفی روی استحاله فازی دارد. تاکنون، مهمترین مطالعات در زمینه بررسی تاثیر اندازه ذره روی استحاله های فازی، عبارت از ذوب فلزات و استحاله 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  $\epsilon^* = \sigma^*/K$  و  $p = 4\sigma/d$  مدول حجمی و  $K = E/(3(1-2\nu))$  مدول یانگ و  $U$  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.

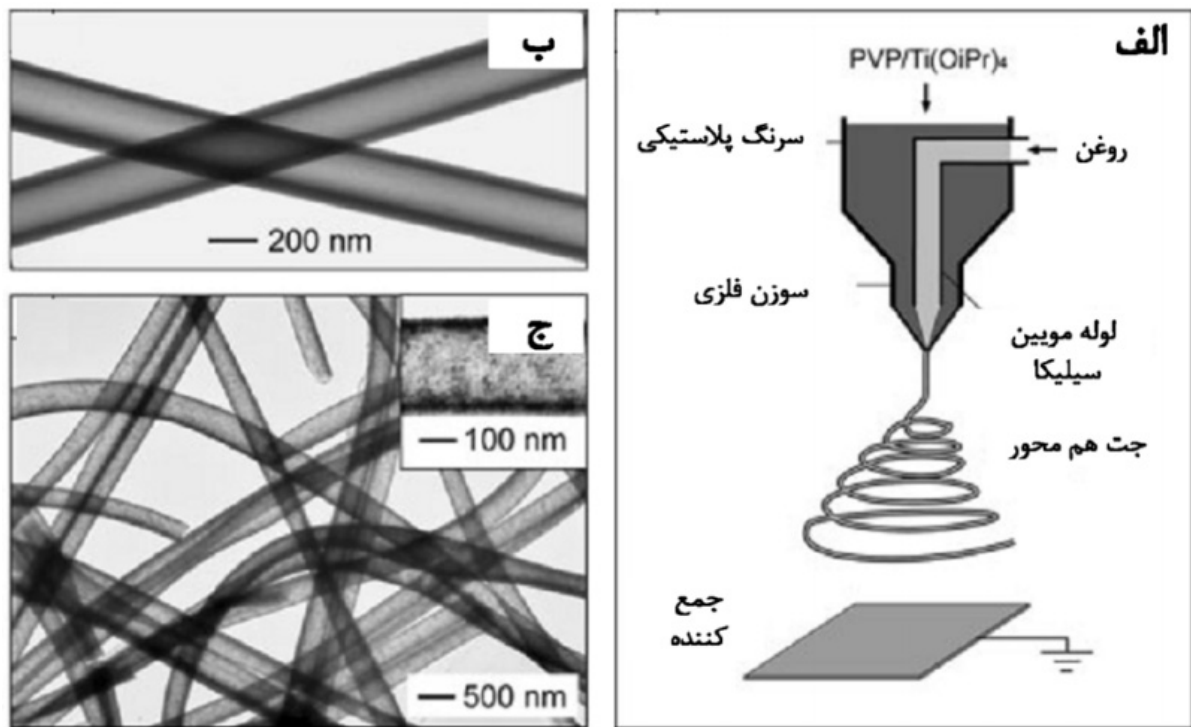
خواص و کاربردهای نانوالیاف الکترورسی شده

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. 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 کنترل شده 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 ریسندگی مکانیکی است. در مقایسه با ریسندگی مکانیکی، ریسندگی 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 الکترورسی، 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 الکتروریسی مستقیماً برای تولید نانوالیاف توخالی قابل استفاده است. شمایی از فرایند الکتروریسی 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 ( $\text{Ti}_4\text{O}_{28}\text{H}_{12}\text{C}$ )، پیش ماده برای تولید  $\text{TiO}_2$ ، به عنوان محلول های الکتروریسی به ترتیب برای هسته و پوسته مورد استفاده قرار می گیرد. لوله های موئین داخلی و خارجی به عنوان نازل برای تشکیل جت ترکیبی پایدار به کار می رود (شکل 1-الف). نانوالیاف هسته-پوسته الکتروریسی شده متشکل از روغن معدنی در هسته و  $\text{PVP}/\text{TiO}_2$  در پوسته به عنوان محصول نهایی به دست می آید. حذف انتخابی فاز روغن به وسیله یک حلال معین، به تشکیل الیاف توخالی  $\text{PVP}/\text{TiO}_2$  می انجامد (شکل 1-ب). علاوه بر این، می توان 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 الکتروریسی از قبیل ولتاژ الکتریکی، غلظت محلول پوسته و نرخ تغذیه محلول ها، در 10 تا چند صد نانومتر قابل تغییر است. مشکل ناپایداری نانو ساختارهای توخالی پلیمری با تزریق پیش ماده سل-ژل غیر آلی به محلول الکتروریسی بر طرف می شود. می توان استحکام و پایداری نانو ساختارهای توخالی به دست آمده را با تشکیل شبکه ژل در پوسته پلیمری در طی فرایند الکتروریسی بهبود بخشید. همچنین، می توان انواع مولکول ها و نانوذرات مختلف را از طریق حل کردن آن ها در محلول هسته، در درون نانوالیاف توخالی جای داد. تولید نانوالیاف توخالی چند دیواره با به کارگیری بیش از دو لوله موئین هم محور امکان پذیر است. تاکنون، نانوالیاف توخالی  $\text{ZnO}$  و  $\text{CuO}$ ،  $\text{SnO}_2$  با روش الکتروریسی هم محور تولید شده است.



شکل 1- (الف) شمایی از سیستم الکتروریسی برای تولید نانوالیاف توخالی. این دستگاه از سرنگ با دو لوله موئین هم محور ساخته شده است. روغن معدنی و محلول اتانول حاوی PVP و تیتانیوم ایزوپروپوکساید به طور همزمان برای تشکیل جت ترکیبی به سرنگ تزریق می شوند. (ب) تصویر TEM از نانوالیاف متشکل از کامپوزیت PVP و  $\text{TiO}_2$  تشکیل شده است. (ج) تصویر TEM نانوالیاف توخالی  $\text{TiO}_2$  آنا تاژ.

در روش دیگری، از الیاف پلیمری الکترورسی شده به عنوان قالب برای تولید نانوالیاف توخالی استفاده می شود. ابتدا این الیاف پلیمری با استفاده از الکترورسی تولید شده و سپس لایه نازکی از ماده مورد نظر روی این الیاف قرار می گیرد. در ادامه، از مواد خاصی برای حذف الیاف پلیمری درونی استفاده می شود تا نانوالیاف توخالی به دست آید. به طور کلی، این روش شامل سه مرحله است: 1- الکترورسی الیاف پلیمری به عنوان قالب، 2- پوشش دهی الیاف، 3- حذف قالب با فرایندهای گرمایی برای تولید نانوالیاف توخالی.

### 3- خواص نانوالیاف الکترورسی شده

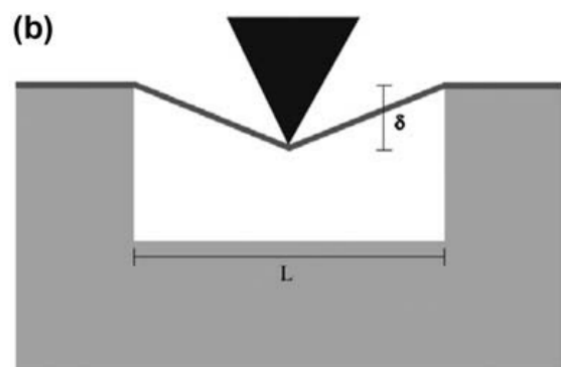
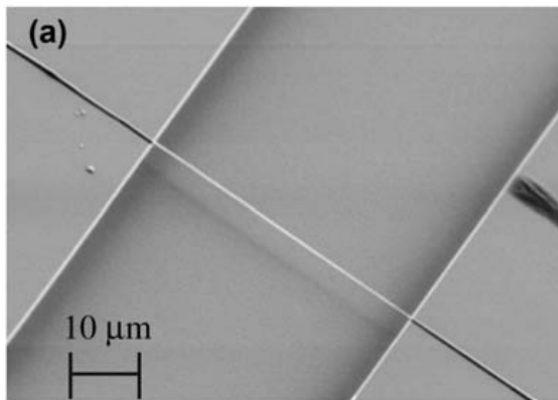
#### 3-1- ویژگی های ساختاری و فیزیکی نانوالیاف

نانوالیاف الکترورسی شده در مقایسه با نانوساختارهای یک بعدی حاصل از روش های فیزیکی و شیمیایی دیگر، دارای طول بسیار زیادی هستند. از آنجایی که الکترورسی فرایندی پیوسته است، لذا طول الیاف می تواند تا چندین کیلومتر ادامه پیدا کند. در فرایند الکترورسی، این الیاف طویل می توانند در سه بعد انباشته شده و بافته های 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 بزرگ تری برخوردارند. این ویژگی در واکنش های شیمیایی و به ویژه در واکنش های 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 می شود. این نیروی برشی موجب چینش منظم بخشی از زنجیره های پلیمری و قرارگیری آنها به صورت موازی در کنار یکدیگر می شود. انجماد سریع جت پلیمری از برگشت زنجیره های منظم به حالت تعادلی اولیه جلوگیری می کند. تشکیل مناطق منظم در قسمت های مختلف نانوالیاف باعث افزایش بلورینگی ساختار نانوالیاف خواهد شد. افزایش بلورینگی نانوالیاف پلیمری طی فرایند الکترورسی تأثیر قابل ملاحظه ای روی سایر خواص فیزیکی و مکانیکی داربست تولیدی می گذارد.

#### 3-2- خواص مکانیکی نانوالیاف

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



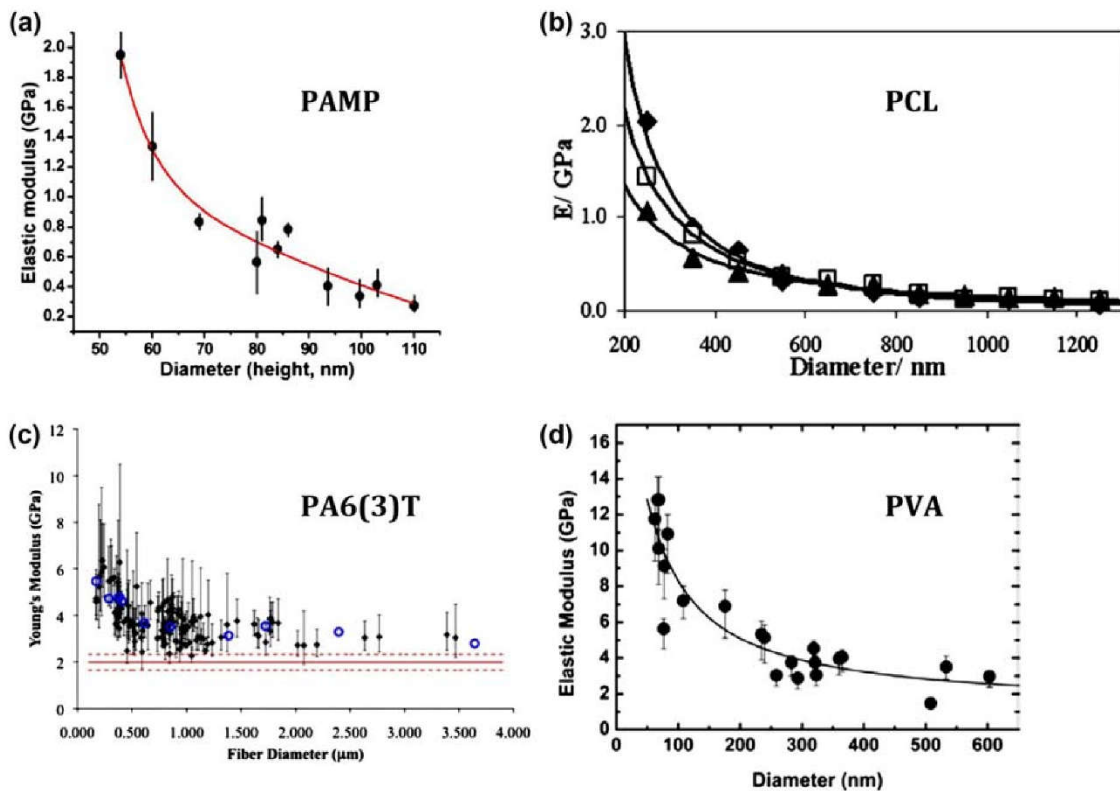
شکل 2- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از یک تکرشته الکترونیسی شده روی شیاری از زیرلایه سیلیکونی به همراه شمایی از سطح مقطع پروب هر می شکل AFM در حال خم کردن رشته برای تعیین نیروی لازم برای خمش آن (خمش مکانیکی).

در روش فوق، مدول الاستیک الیاف الکترونیسی 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  $I = \frac{\pi D^4}{64}$  قابل محاسبه است.

مشاهده شده است که الیاف الکترونیسی 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 الکترونیسی 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- منحنی های مربوط به تغییرات مدول الاستیک الیاف الکترونیسی شده با قطر الیاف برای پلیمرهای مختلف. دلیل بهبود خواص مکانیکی با کاهش قطر نانوالیاف به افزایش اندک اما قابل اندازه گیری در میزان بلورینگی الیاف پلیمری بر می گردد. تحقیقات نشان دهنده این واقعیت است که کشیده شدن زنجیره های پلیمری طی فرایند الکترونیسی منجر به افزایش بلورینگی الیاف می شود. با جهت گیری زنجیره ها در راستای طول الیاف، خواص مکانیکی حین کشش بهبود می یابد. کاهش قطر الیاف در طی فرایند الکترونیسی با کشش بیشتر جت پلیمری میسر می شود. کشش بیشتر جت پلیمری به جهت گیری مولکول ها

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 انیزوتروپ زنجیره‌های پلیمری در داخل جت مایع در طول الکتروریسی از نظر ترمودینامیکی ناپایدار است، این سوال پیش می‌آید که آیا امکان رهائش زنجیره پلیمری حین الکتروریسی 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 الکتروریسی شده حین فرایند الکتروریسی و پس از نشست آن‌ها روی جمع‌کننده است. برای مثال، الکتروریسی الیاف با استفاده از یک حلال با فشار بخار پایین منجر به تبخیر جزئی حلال در طی الکتروریسی و باقی ماندن مقدار نسبتاً زیادی از حلال در ساختار الیاف الکتروریسی 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 الکتروریسی شده، بلورینگی و خواص مکانیکی افزایش خواهد یافت.

#### **4- کاربرد نانوالیاف الکتروریسی شده**

کاربرد عمده نانو ساختارهای حاصل از فرایند الکتروریسی 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 الکتروریسی 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 الکتروریسی 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 الکتروریسی شده، بازده فیلتراسیون بالایی به دست می‌آید. استفاده از پارچه‌های متخلخل و سبک متشکل از نانوالیاف الکتروریسی شده، برای ساخت لباس‌های محافظ بسیار مناسب است. در طی سالیان اخیر، عملکرد منحصر به فرد غشای الکتروریسی شده در صنایع جداسازی و فیلتراسیون شناخته شده است. کاربرد فیلترهای تجاری بر پایه الیاف الکتروریسی 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 زیست‌پزشکی**

داربست‌های نانوالیافی الکتروریسی شده به دلیل ساختار منحصر به فردشان در مهندسی بافت بسیار مورد توجه قرار دارند شبکه‌های سه‌بعدی نانوالیافی حاوی پروتئین به‌عنوان 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 الکتروریسی 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 تخریب‌شده بدن انسان به شمار می‌روند. از دیگر کاربردهای داربست‌های نانوالیافی می‌توان به استفاده از آن‌ها به‌عنوان 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 زیست‌تخریب‌پذیر با قطر کوچک به‌طور مستقیم و به کمک میدان الکتریکی روی موضع آسیب‌دیده 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 ذره‌ربایی 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 جداشدن آسان از زخم بدون آسیب‌زدن به آن، فراهم کردن امکان حذف بافت مرده یا آسیب‌دیده و ذرات خارجی، غیرسمی، غیرحساسیت‌زا، استریل بودن و عدم باقی‌ماندن 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 محافظت‌شده با نانوذرات، لیاف حامل آنزیم می‌تواند به راحتی از سیستم‌های واکنش بازبایی شود. همچنین در برخی از موارد، واکنش‌پذیری آنزیم‌ها و کاتالیزورها با قرارگیری در درون لیاف الکترورسی شده نسبت به حالتی که در داخل نانوذرات قرار دارند، چندین برابر افزایش می‌یابد.

### **4-4- حسگرهای نانوالیافی**

از نانوالیاف الکترورسی شده حاوی مواد فلئوئورسانس می‌توان به عنوان 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.

### **5-4- الکترودهای نانوالیافی**

نانوالیاف متخلخل، بستر مناسبی برای ذخیره‌سازی الکترولیت‌های پلیمری بوده و به طور 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.

### **6-4- الگوهای پیش ساخته نانوالیافی به عنوان قالب**

نانوالیاف الکترورسی شده همانند سایر نانوساختارهای یک‌بعدی به عنوان الگوهای پیش ساخته برای تولید نانوساختارهای یک‌بعدی توخالی مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای این منظور، ابتدا نانوالیاف پلیمری الکترورسی شده با مواد مورد نظر پوشش داده می‌شود. سپس، الگوی نانوالیافی به صورت انتخابی حذف می‌شود. اخیراً از نانوالیاف الکترورسی شده به عنوان 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 بیضی شکل و گوشه‌های تیز در کانال‌های تولیدی با استفاده از قالب‌های نانوالیاف الکترورسی شده مشاهده نمی‌شود.

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

در سال‌های اخیر، نانوالیاف الکترورسی شده با عملکرد الکتریکی و الکتریکی-نوری مشابه نانوسیم‌های فلزی یا نیمه‌رسانای تولیدی

به روش‌های دیگر، به دلیل قابلیت بالای آن‌ها در ساخت نانودستگاه‌های الکترونیکی و الکتريکی-نوری مورد توجه قرار گرفته است. خواص الکتريکی 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 نانساختارهای یک‌بعدی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در فیلم زیر توضیحات مختصری درباره تولید نانوالیاف دوجداره و توخالی، عامل‌دار 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.

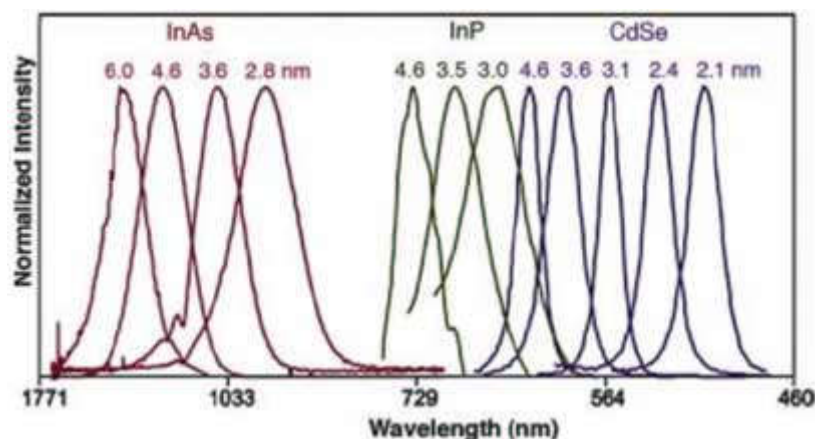
Li, Zhenyu, and Ce Wang. *One-dimensional nanostructures: electrospinning technique and unique nanofibers*. Springer, 2013.

## 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.

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 الکتريکی این مواد را می‌توان با محرک‌های خارجی مانند میدان الکتريکی یا تابش نور تغییر داد، تا حدی که از نارسانا به رسانا تبدیل شوند و مانند یک کلید عمل کنند. این خاصیت، نیمه‌رساناها را به یکی از اجزای حیاتی انواع مدارهای الکتريکی و ابزارهای نوری تبدیل کرده است.

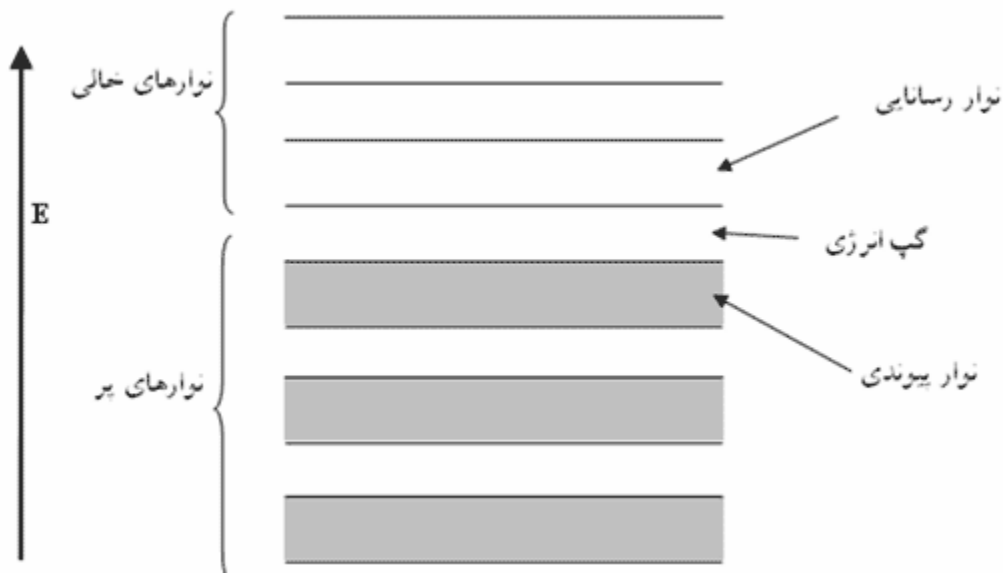
نقاط کوانتومی، به خاطر کوچک بودنشان، دسته منحصر به فردی از نیمه رساناها به شمار می‌روند. اندازه آنها، معمولاً بین 2 تا 10 نانومتر، یعنی معادل کنار هم قرار گرفتن 10 تا 50 اتم است. در این ابعاد کوچک، مواد رفتار متفاوتی دارند و این رفتار متفاوت قابلیت‌های بی‌سابقه‌ای در کاربردهای علمی و فنی به نقاط کوانتومی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



شکل 1. نقاط کوانتومی مواد مختلف رنگ‌های متفاوتی دارند.

کارایی 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 بالا رفتن 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 کلوئیدی است. در این روش، نمک‌های فلزی به صورت محلول تحت شرایط کنترل شده، 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 نشانیدن 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.

### 3-2- 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 (ارلن‌های 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.

### 3-3- 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 خواص 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.

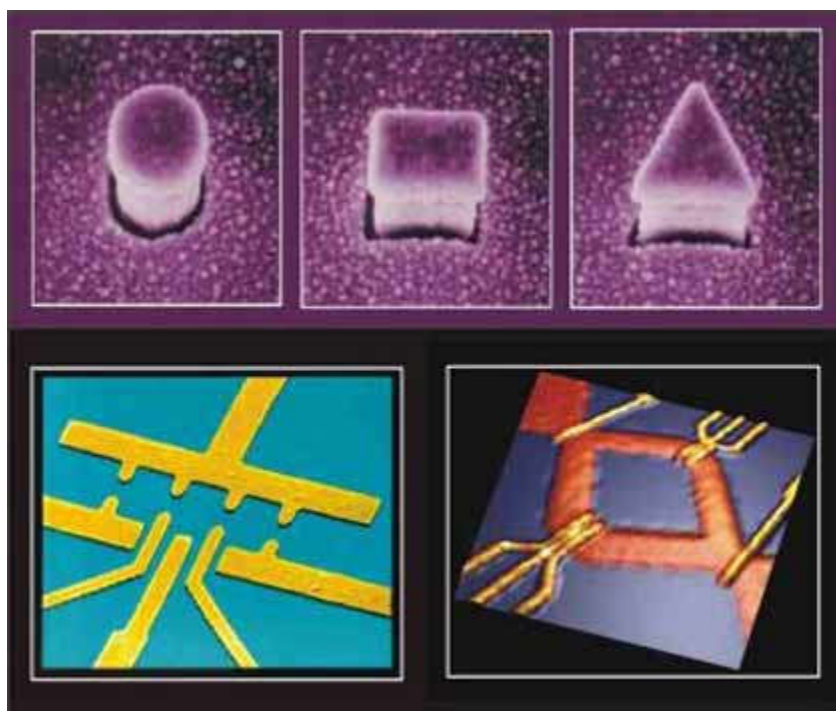
### 3-4- عناصر مدارهای نوری

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.

### 3-5- 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.



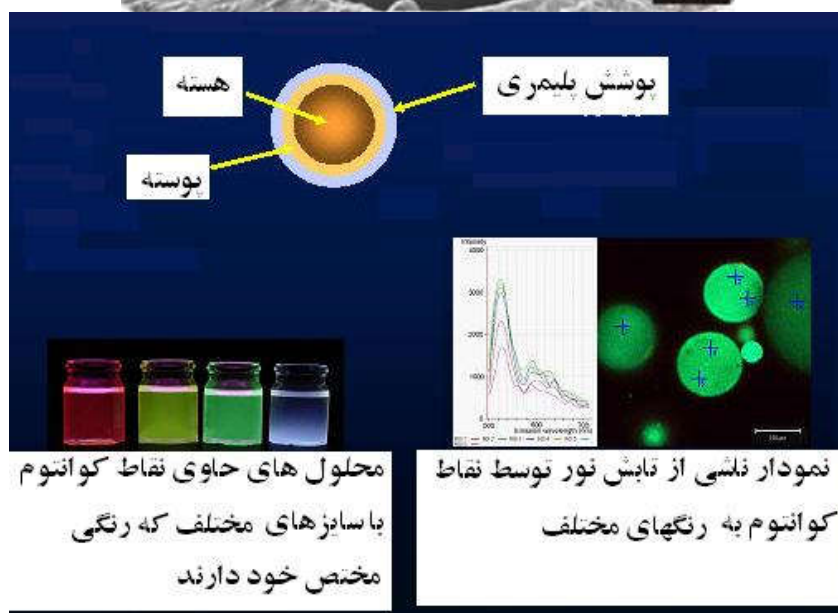
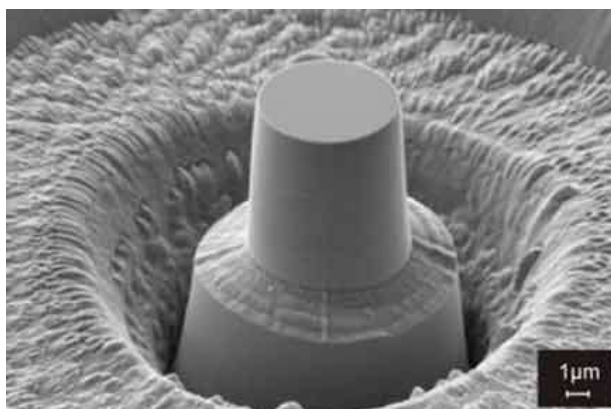


شکل 4. نقاط کوانتومی با طراحی‌های مختلف

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 برچسب 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.

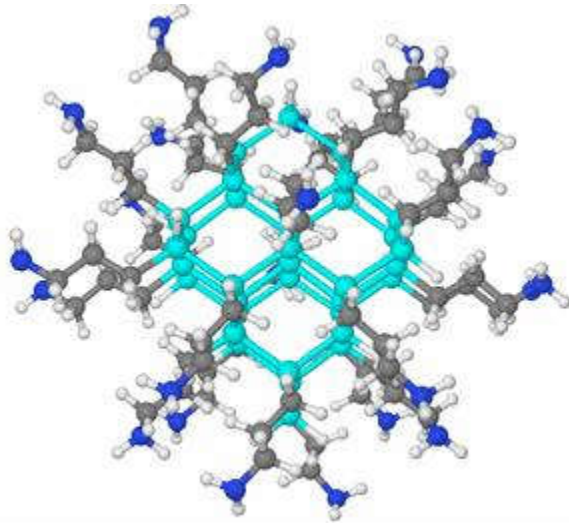


شکل 5. استفاده از نقاط کوانتومی برای تشخیص سرطان

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، نانو کریستال‌های 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 تخم مرغ‌ها!

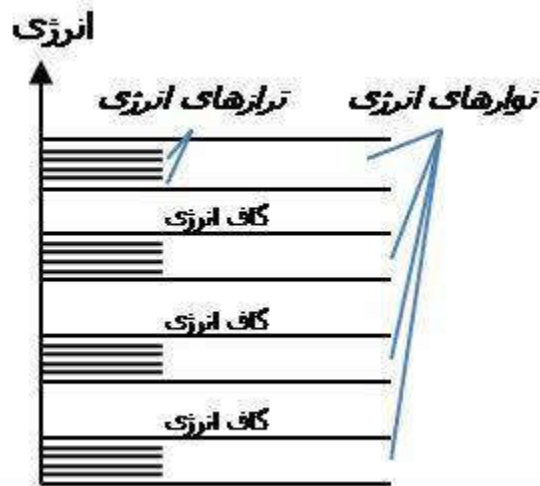
هنگامی که ابعاد یک ماده به صورت پیوسته از مقیاس بزرگ به مقیاس کوچک کاهش یابد، خواص ماده در ابتدا ثابت می‌ماند، اما به تدریج با نزدیک شدن این ابعاد به محدوده فناوری نانو (محدوده بین 1 تا 100 نانومتر) خواص ماده تغییرات چشم‌گیری می‌یابد. این تغییرات شدید در خواص ماده دلایل گوناگونی دارد که تا کنون در تعدادی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

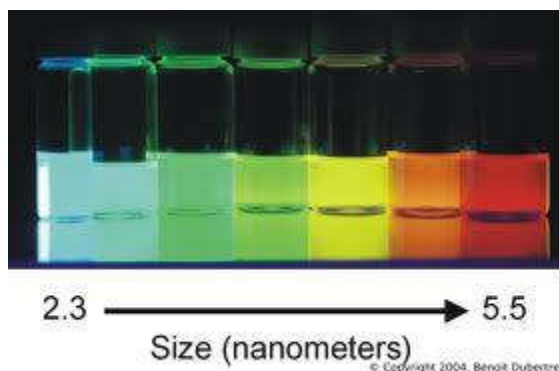
بر اساس نظریه نواری، همه جامدات شامل تعدادی نوار انرژی هستند. هر نوار انرژی نیز دارای تعدادی تراز انرژی است و در هر تراز انرژی، فقط دو الکترون می‌تواند قرار گیرد. بین نوارهای انرژی، فاصله‌ای وجود دارد که هیچ الکترونی نمی‌تواند درون آن قرار گیرد. این فاصله را گاف انرژی می‌گوییم.



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 متمایل 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 متمایل می‌یابند.

#### 2-4- رفتار نوری نقاط کوانتومی

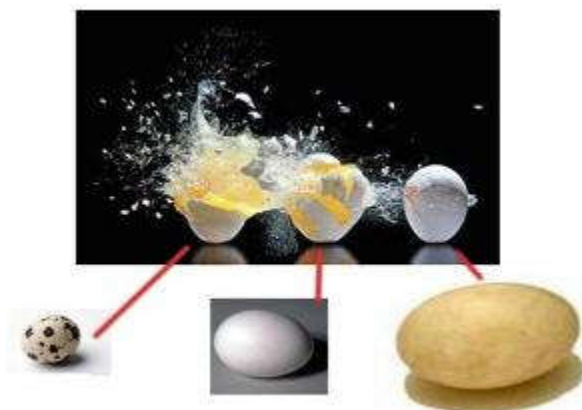
نقاط کوانتومی شامل موادی از قبیل سولفید سرب، سولفید روی، سلنید کادمیوم و فسفات ایندیوم هستند. رفتار نوری نقاط کوانتومی بدین ترتیب است که با تاباندن پرتوی فرابنفش به آن‌ها، نور مرئی با طول موج‌های گوناگون از آن‌ها ساطع می‌شود. نکته مورد توجه این است که طول موج نوری که از نقاط کوانتومی ساطع می‌شود به اندازه نقاط کوانتومی بستگی دارد. هر چه نقاط کوانتومی کوچک‌تر باشند، ساختار باندی آن به گونه‌ای است که فاصله بین نوارهای انرژی در آن بیشتر است و هر چه نقاط کوانتومی بزرگ‌تر باشند، ساختار باندی 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 می کند.

### 3-4- آزمایش رها کردن تخم مرغ ها

به منظور بهتر به خاطر سپردن رفتار نوری نقاط کوانتومی می توانید آزمایش زیر را انجام دهید. (البته تبعات آن با شماست!) 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 سانتی متر، 5 سانتی متر و 8 سانتی متر است). هر سه را در ارتفاع تقریباً 25 سانتی متری سطح زمین بگیرید و هم زمان رها کنید. بهتر است از شخص دیگری هم کمک بخواهید. نتیجه را به دقت مشاهده کنید (برای مشاهده دقیق تر می توانید با دوربین گوشی تلفن همراه خود از صحنه فیلم بگیرید و آن را چند بار مشاهده کنید). تخم غاز که از همه بزرگ تر است می شکند، اما شکنندگی آن زیاد نیست. تخم غاز مانند نقطه کوانتومی بزرگ است که نور مرئی که از آن ساطع می شود در محدوده طیف نور کم انرژی است (متمایل به قرمز). تخم مرغ که اندازه متوسطی دارد نیز می شکند، و مانند نقطه کوانتومی متوسطی رفتار می کند که نور مرئی در محدوده طیف نوری با انرژی متوسط ساطع می کند، در نهایت تخم بلدرچین بیش از دیگران می شکند و آسیب می بیند. تخم بلدرچین مانند نقطه کوانتومی کوچک است که نور مرئی که از آن ساطع می شود در محدوده طیف نوری پر انرژی است (متمایل به آبی).



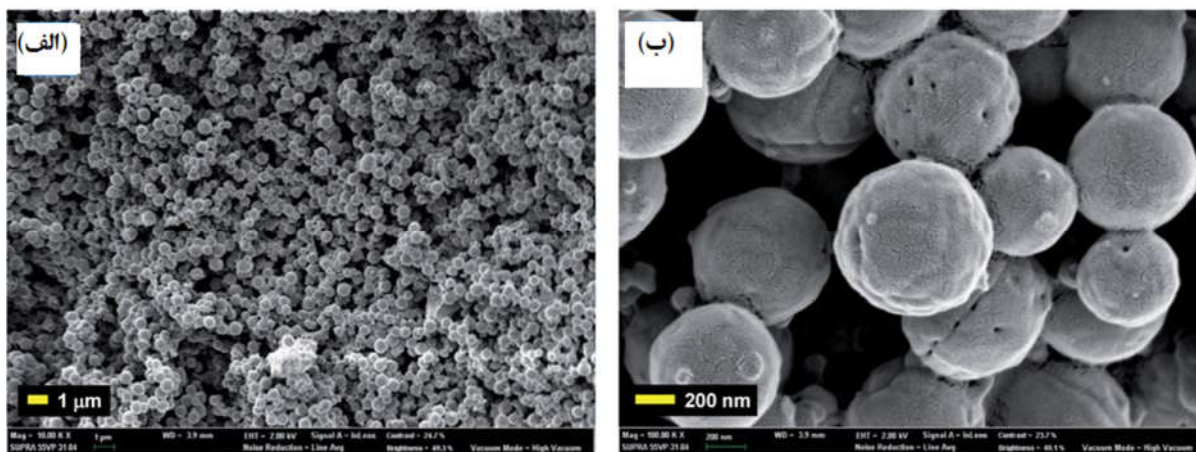
شکل 9- آزمایش رها کردن تخم غاز، تخم مرغ و تخم بلدرچین

### 5- نتیجه

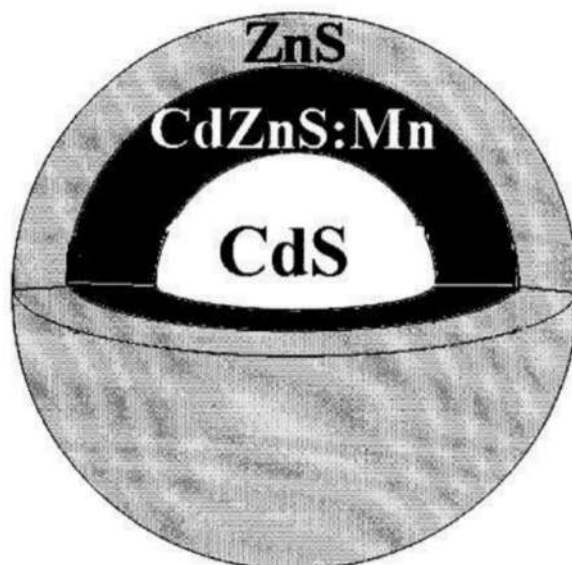
نقاط کوانتومی به عنوان یک ساختار پر کاربرد در فناوری نانو بسیار مورد توجه است. کاربردهای گوناگون آن از علوم پزشکی، علوم زیستی و فناوری زیستی گرفته تا الکترونیک، لیزر، آشکارساز و غیره موجب اهمیت زیاد این ساختارها در فناوری نانو شده است. معرفی نقاط کوانتومی (Quantum dots)



نقاط کوانتومی به نانوبلورهای نیمه‌هادی (در حدود 10-1 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.



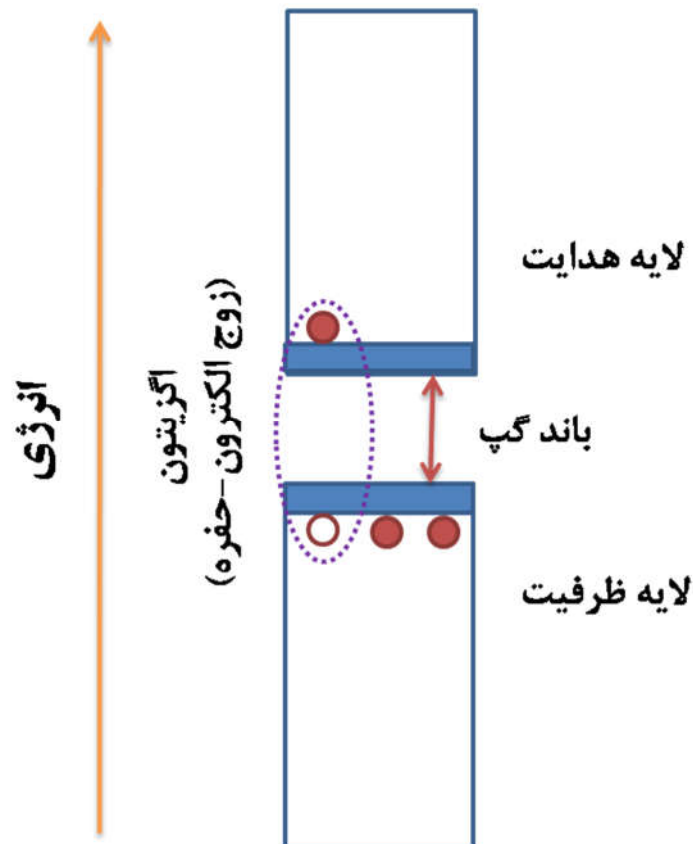
شکل 1- تصویر SEM از کامپوزیت مزوپوروس هماتیت-نقاط کوانتومی کربنی. ساختار نقاط کوانتومی معمولاً به صورت پوسته-هسته است که در آن، هسته از عناصر گروه‌های دو تا شش (II-VI) یا سه تا پنج (III-V) جدول تناوبی تشکیل شده و توسط پوسته‌ای از جنس ترکیبات نیمه‌هادی پوشانیده می‌شود. بنابراین، پوسته و هسته هر دو نیمه‌هادی هستند. شکل 2 شمایی از ساختار پوسته-هسته نقاط کوانتومی را نشان می‌دهد.



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

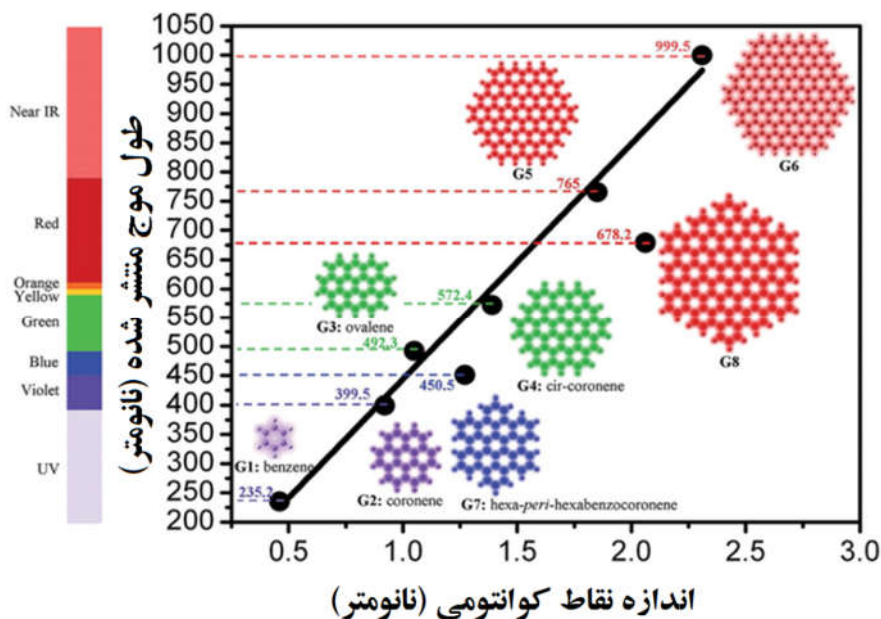


طبق تعریف، مواد نیمه‌هادی به موادی گفته می‌شود که هدایت الکتریکی آن‌ها بین هدایت الکتریکی مواد رسانا و عایق باشد. مکانیزم هدایت در مواد نیمه‌هادی به این صورت است که الکترون‌های موجود در لایه ظرفیت، با جذب انرژی به لایه هدایت منتقل می‌شوند. در این شرایط یک حفره در لایه ظرفیت (به‌جای الکترون کنده شده) و یک الکترون در لایه هدایت به‌وجود 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 برحسب 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:

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

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).

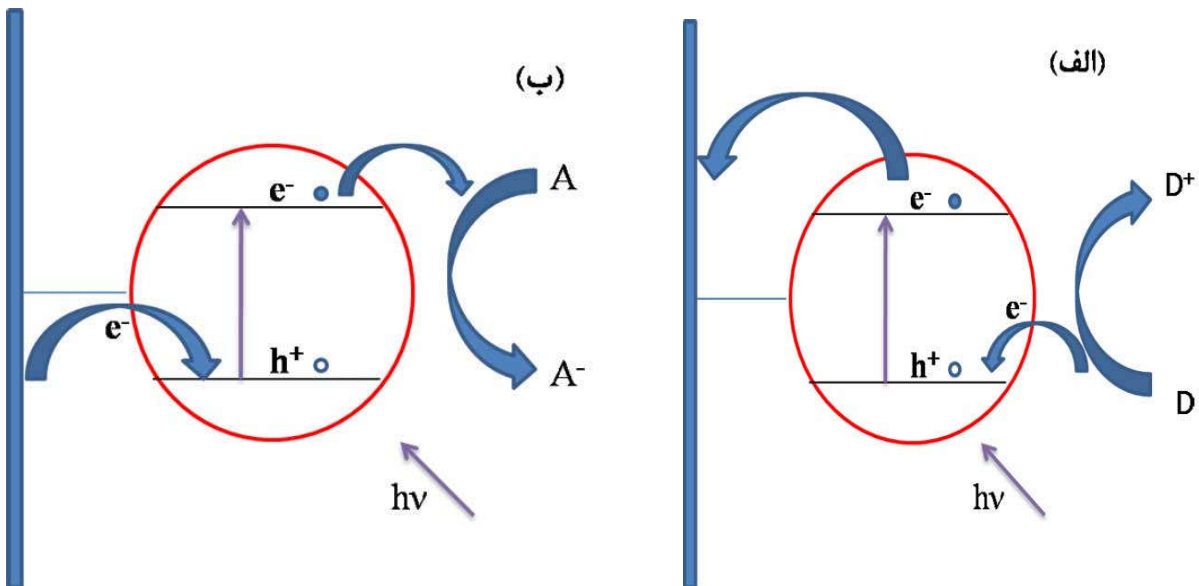
## 2- خواص نوری نقاط کوانتومی

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 پهنای طیف تحریک، پهنای 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 پهنای 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، پهنای 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، 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 (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 عکس‌برداری از بافت‌های بدن استفاده کرد. از آنجایی 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 الکترون گیرنده (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*: برون تن) 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:

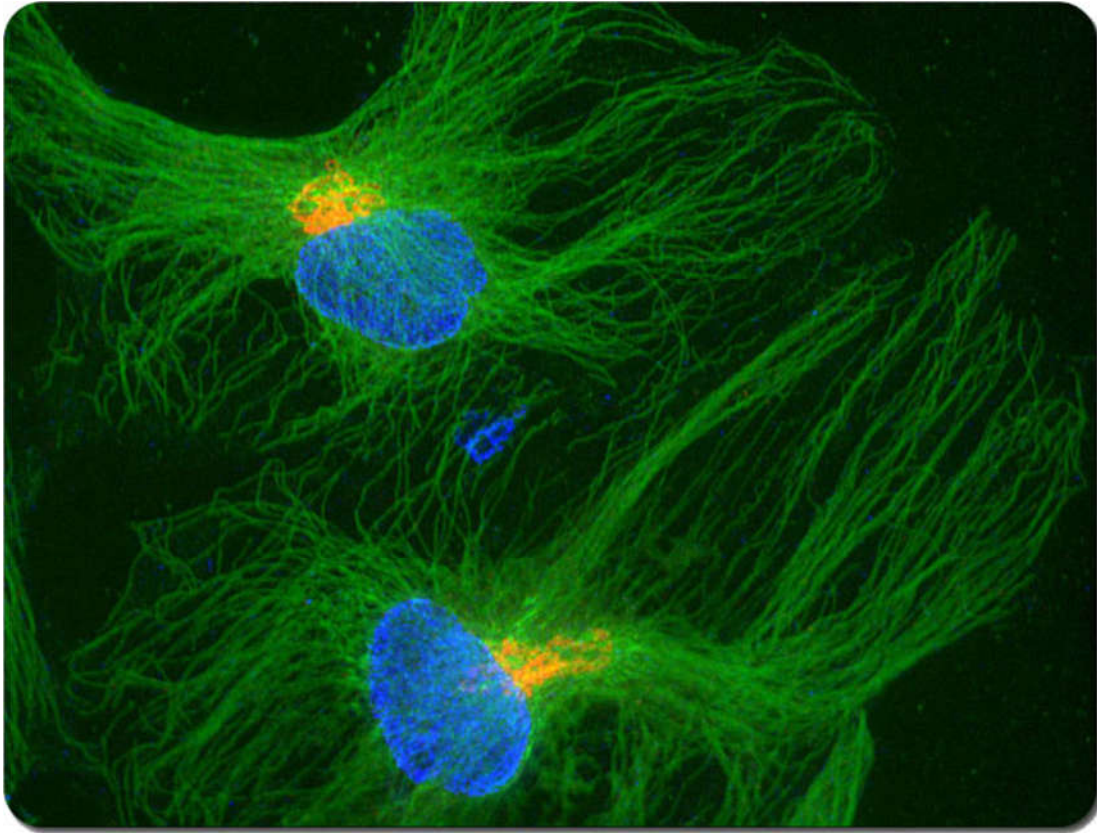
- کاربردهای بیولوژیکی
- سلول‌های خورشیدی



- ابزارهای اپتوالکترونیک
- کاربردهای فوتوکاتالیستی.

### 1-5- کاربردهای بیولوژیکی

امروزه عکس برداری و تجزیه ترکیبات زیستی از اصلی ترین کاربردهای نقاط کوانتومی و یکی از برجسته ترین پیشرفت های دهه اخیر علم به شمار می رود. مهم ترین دلایل برتری استفاده از نقاط کوانتومی نسبت به رنگ های متداول آلی (درخشندگی بالاتر و پایداری بیشتر)، در بخش های قبلی مورد بررسی قرار گرفت. نقاط کوانتومی 20 برابر درخشنده تر و 100 برابر پایداری از رنگ های آلی هستند. شکل 7 تصویر گرفته شده از بافت بدن موجود زنده با استفاده از نقاط کوانتومی را نشان می دهد.



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

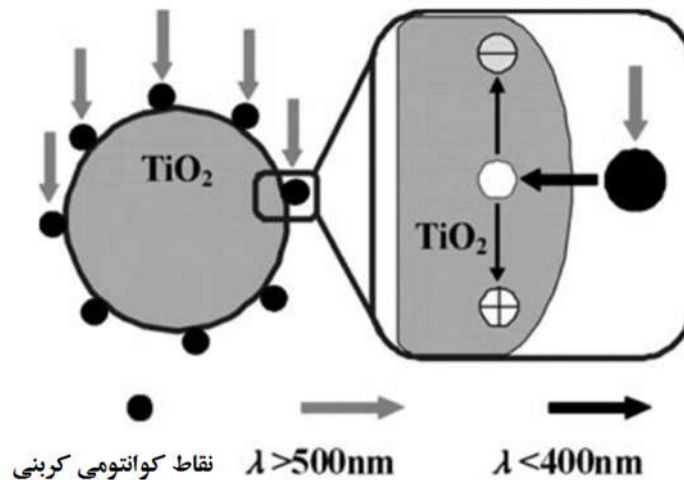
ردیابی سلول ها یا مولکول های زیستی، یکی دیگر از کاربردهای بیولوژیکی نقاط کوانتومی به شمار می رود. برای ردیابی سلول ها، آن ها را با استفاده از نقاط کوانتومی نشانه گذاری می کنند. در چنین شرایطی، سلول ها یا مولکول های زیستی هم چون پادتن (آنتی بادی) به نقاط کوانتومی متصل می شوند. اتصال پادتن های چسبیده به سطح نقاط کوانتومی با آنتی ژن های (antigen) متصل به سطح سلول ها یا پروتئین های مورد نظر باعث انتشار نور از نقاط کوانتومی می شود. بنابراین، در صورتی که سلول یا پروتئین هدف حضور نداشته باشد، انتشاری هم رخ نمی دهد. استفاده از نقاط کوانتومی امکان ردیابی نوری سلول ها یا مولکول های زیستی مورد نظر را در مدت زمان های طولانی فراهم می کند. بنابراین، از نقاط کوانتومی در شناسایی تومورهای سرطانی استفاده می شود. سمیت نقاط کوانتومی با قرار گرفتن در معرض تابش پرتو فرابنفش شدیدتر می شود که این موضوع باعث محدودیت کاربرد این ترکیبات در محیط های بیولوژیکی می شود. به عنوان 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 (به‌جای الکترون کنده شده) و یک الکترون در لایه هدایت به‌وجود 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 نوری در نقاط کوانتومی باریک است. بنابراین می‌توان تنها با کنترل اندازه و ترکیب نانوذره و پوشش سطحی آن، طول موج طیف نوری 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؛ به‌طوری‌که 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؛ به‌این 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. فلوروفور یک ترکیب شیمیایی فلورسانس است که توانایی تابش مجدد نور، به‌محض 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.

## معرفی فرایندهای الکتروریسی و سایر روش‌های تولید نانوالیاف

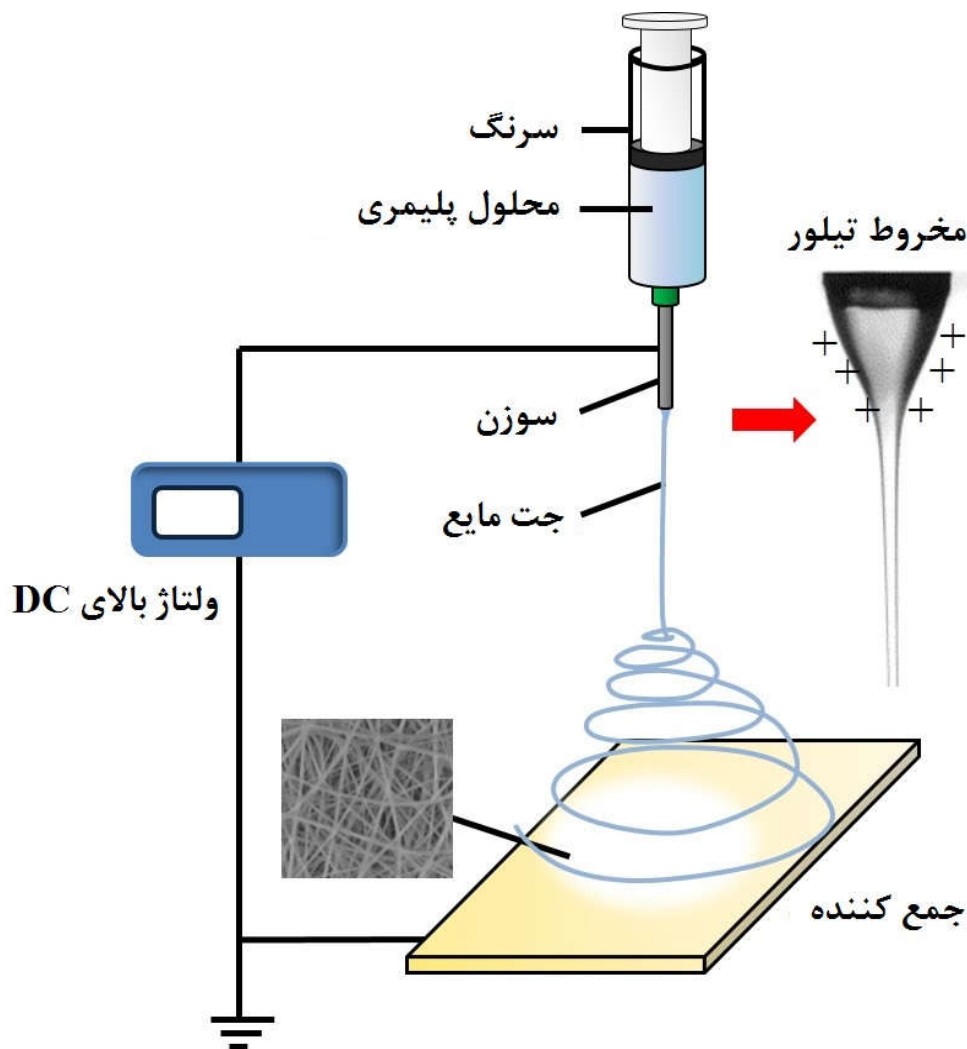
فناوری تولید نانوالیاف به دلیل وجود روش‌های متنوع و انعطاف‌پذیر برای تولید نانومواد یک‌بعدی آلی، غیرآلی و کامپوزیتی با ابعاد قابل کنترل همواره مورد توجه بوده است. نانوالیاف به صورت تصادفی یا نظم‌یافته با مورفولوژی‌های متنوعی از قبیل هسته-پوسته، توخالی، متخلخل یا اشکالی با چند کانال توخالی تولید می‌شود. روش الکتروریسی یکی از مهم‌ترین روش‌های تولید نانوالیاف بوده و دارای انواع متنوعی از قبیل الکتروریسی حبابی، الکتروریسی به کمک گاز، الکتروریسی مذاب، الکتروریسی به کمک میدان مغناطیسی، الکتروریسی چندنازله، الکتروریسی دوجزیی، الکتروریسی بدون سوزن و الکتروریسی گریز از مرکز است. فرایندهای الکتروریسی بدون شک مناسب‌ترین و قابل کنترل‌ترین روش برای تولید نانوالیاف با میانگین قطر همگن‌تری نسبت به روش‌های دیگر است. این روش به دلیل 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، به عنوان یکی از بهترین روش‌های تولید نانوالیاف شناخته شده است. این مقاله به مرور اجمالی روش‌های مهم تولید نانوالیاف به ویژه روش الکتروریسی می‌پردازد 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 منحصر به فرد 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 فصل مشترکی، پلیمریزاسیون با شروع سریع، رشد به کمک الگو، رشد بخار-مایع-جامد، کشیدن و سنتز هیدروترمال اشاره کرد. روش الکتروریسی شناخته شده‌ترین 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 دوجزیی، الکتروریسی بدون سوزن و الکتروریسی گریز از مرکز است. در ادامه به تشریح این روش‌ها می‌پردازیم.

## 2- الکتروریسی

### 2-1- 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 به عنوان 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 تبلور 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 آنجماد جت نام دارد. حرکت الیاف پس از جدا شدن از نوک سرنگ عمده‌تاً وابسته به نیروهای الکترواستاتیکی ناشی از میدان الکتریکی خارجی و بار سطحی جمع‌شده روی نانوالیاف الکتروریسی شده است. علاوه بر این، وجود بارهای الکترواستاتیکی روی الیاف باعث افزایش بارهای

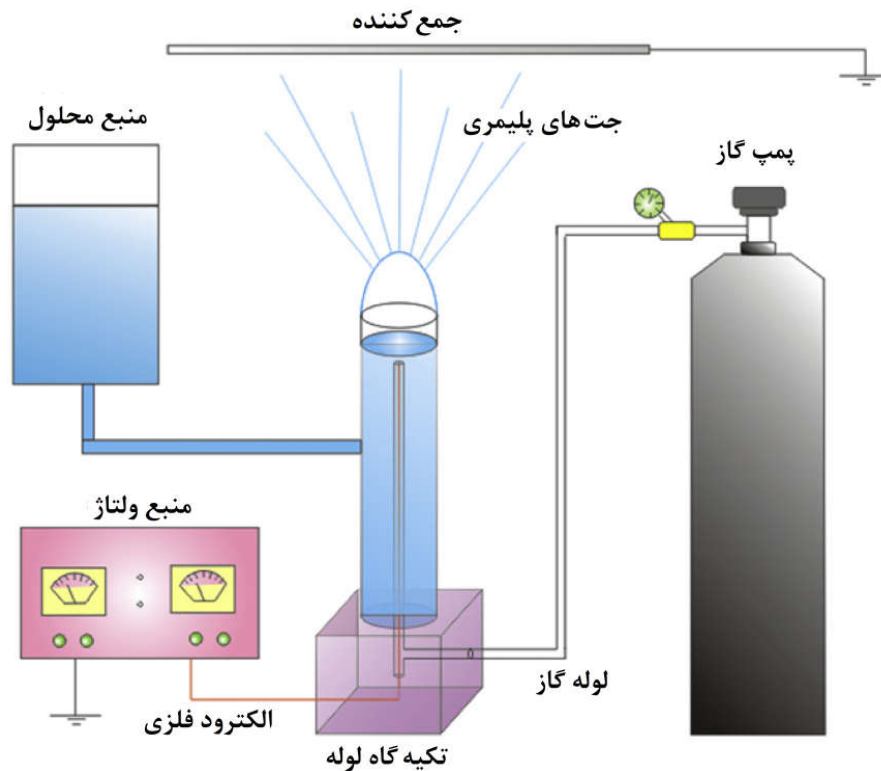
ناهم‌نام روی جمع‌کننده شده و در نتیجه، به جذب الیاف توسط جمع‌کننده کمک می‌کند. همان‌طوری که در شکل 1 مشاهده می‌شود، هنگامی که جت باردار در طی فرایند الکترورسی از مخروط تیلور فوران می‌کند، ابتدا در مسیر خط مستقیم حرکت می‌کند. جت سیال در ادامه حرکت خود به‌علت پدیده ناپایداری خمشی [1] در یک مسیر پیچیده 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 الکترورسی 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 الکترورسی متداول.

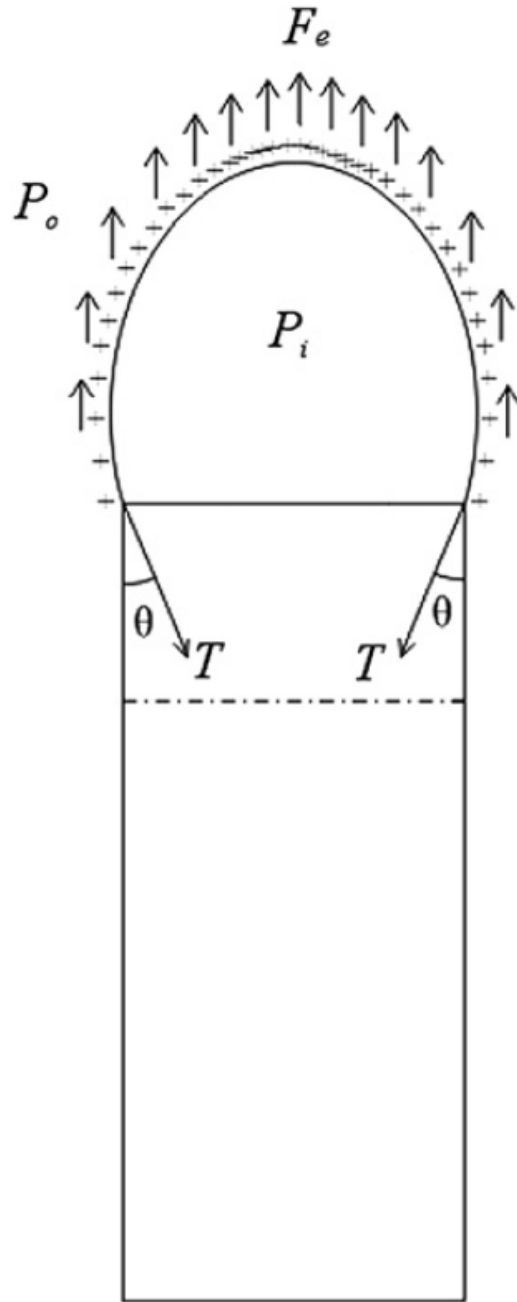
## 2-2- الکتروریسی حبابی

روش الکتروریسی حبابی از تارتنی عنکبوت الهام گرفته شده است و در آن کشش سطحی محلول با استفاده از حباب‌های هوا کاهش می‌یابد. شمایی از دستگاه الکتروریسی 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 تثبیت‌شده در وسط لوله تولید می‌شود. جمع‌کننده بالای منبع محلول قرار دارد.



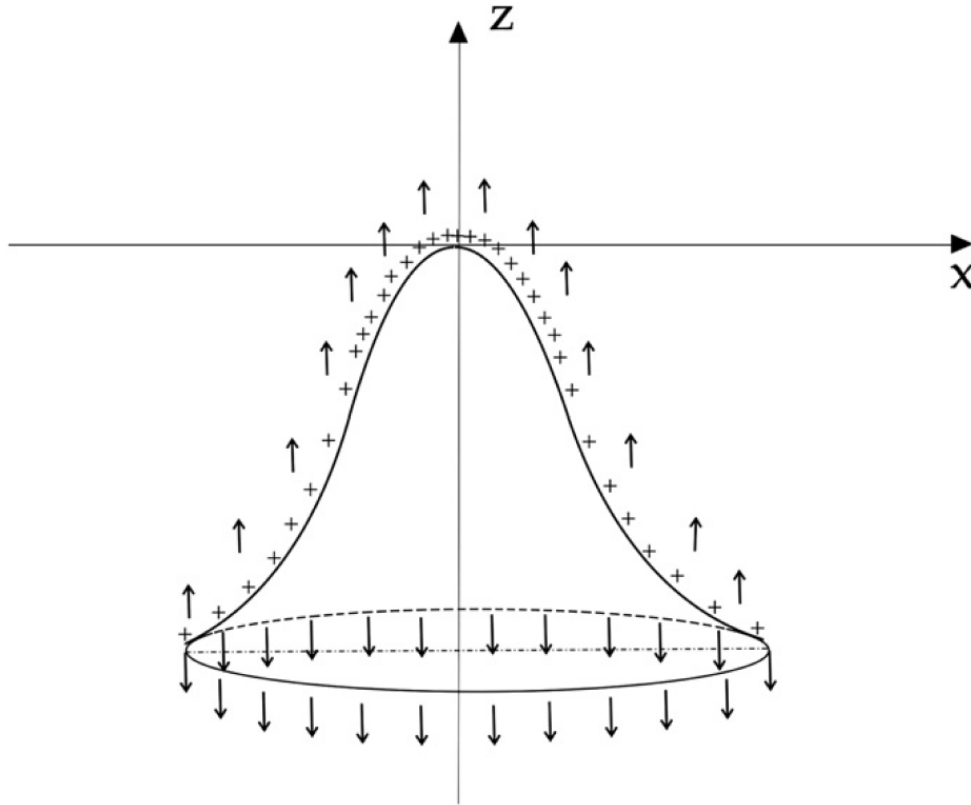
شکل 2- شمایی از فرایند الکتروریسی حبابی.

روش الکتروریسی 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 الکتروریسی متداول که در آن قابلیت الکتروریسی نانوالیاف عمدتاً به خواص محلول به‌ویژه ویسکوزیته آن بستگی دارد، قابلیت الکتروریسی در روش الکتروریسی 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 الکترورسی 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.

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

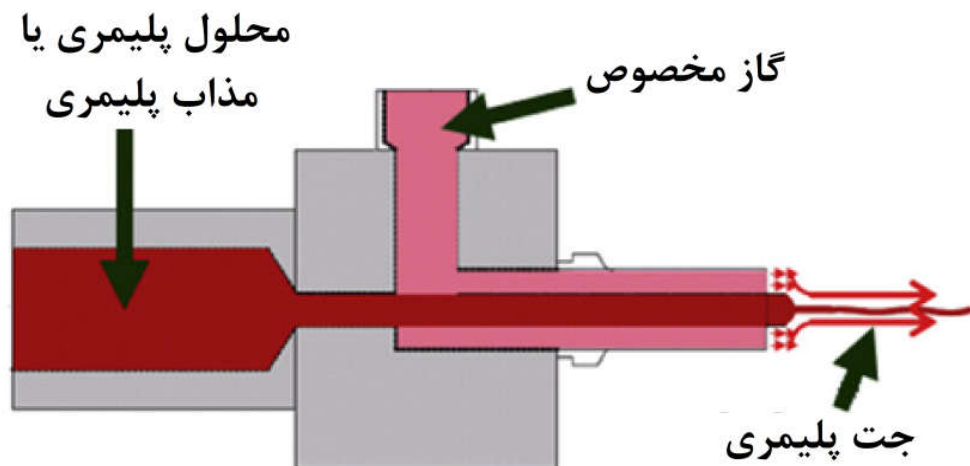
طبق اصل موازنه نیرو، خواهیم داشت:

در غیاب اعمال ولتاژ، کشش سطحی به صورت هندسی به اندازه حباب بستگی دارد. با اعمال میدان 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.



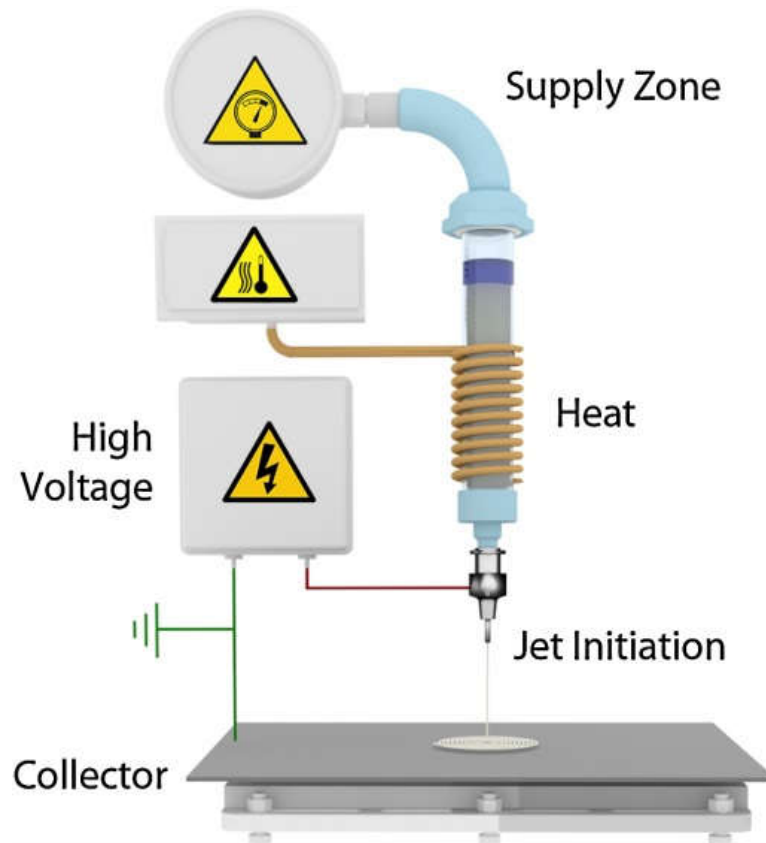
شکل 5- شمایی از نازل دستگاه الکتروریسی به کمک گاز.

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 بیاندازد. همچنین، نرخ بالای جریان گاز قادر است نیروی درگ یا بازدارنده اضافه‌ای بر سطح جت ایجاد کند که منجر به نازک 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 محیط‌زیست 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. نارسانایی و ویسکوزیته بالای مذاب پلیمرها از جمله مهم‌ترین عواملی است که قابلیت الکتروریسی آن‌ها را محدود می‌کند. در روش الکتروریسی مذاب، برخلاف 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

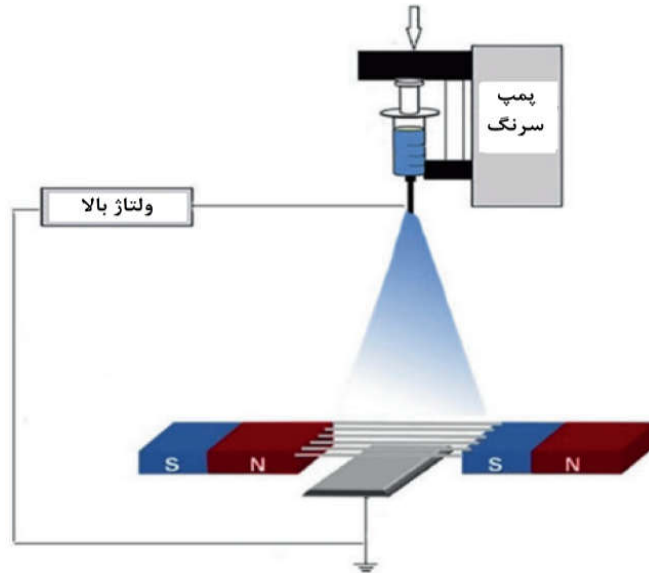
سریع مذاب دارای سطحی کاملاً صاف و همگن است، در حالی که سطح الیاف در روش الکترورسی محلول، به علت تبخیر حلال از سطح آن‌ها معمولاً صاف و هموار نیست. با این وجود، قطر الیاف حاصل از روش مذاب به دلیل وجود درهم‌تنیدگی‌های بسیار زیاد بین زنجیره‌های پلیمری، پایداری بیشتر جت پلیمری و عدم وجود حلال در حالت عادی 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 الکترورسی 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 الکترورسی 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 الکترورسی محلول است.



شکل 6- شمایی از دستگاه الکترورسی مذاب.

#### 5-2- الکترورسی به کمک میدان مغناطیسی

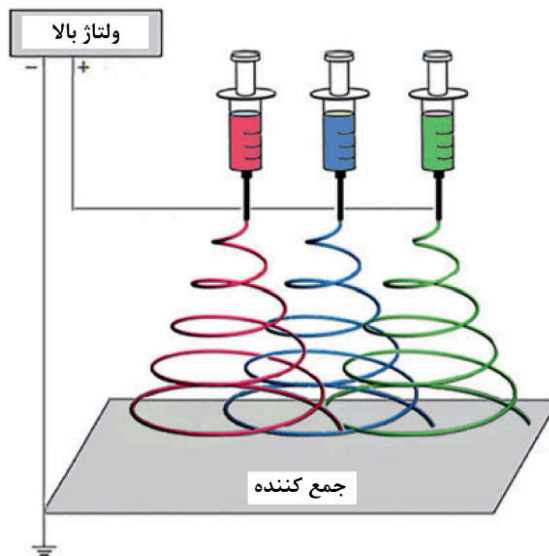
می‌توان با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی پیرامون جمع‌کننده آرایه‌های منظمی از نانوالیاف هم‌راستا به دست آورد. الکترورسی به کمک میدان مغناطیسی با اضافه کردن دو آهنربا به دستگاه الکترورسی متداول حاصل می‌شود. شمایی از این روش در شکل 7 نشان داده شده است. الیاف تولیدی در حضور میدان مغناطیسی اساساً دارای یکنواختی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



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

### 6-2- الکتروریسی چندنازله

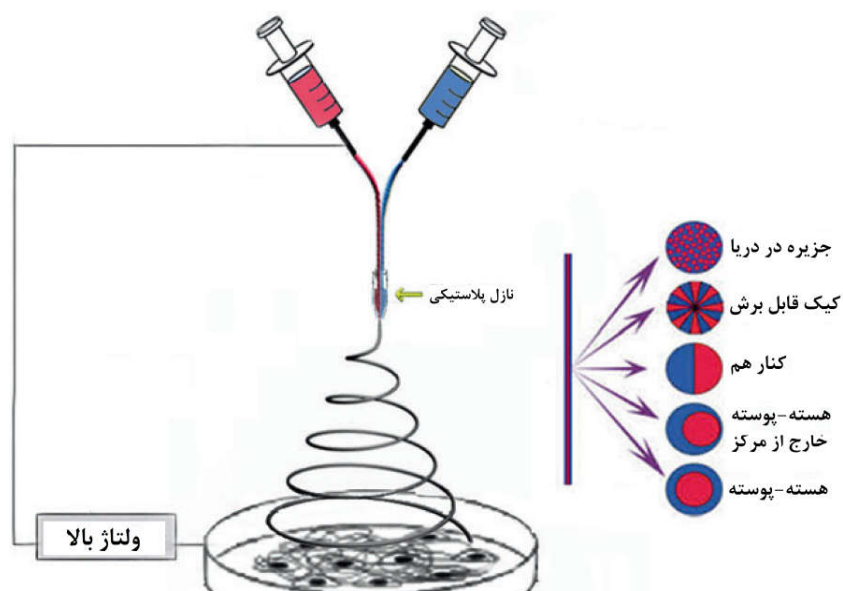
در حالت کلی، فرایند الکتروریسی متداول دارای ظرفیت تولید پایینی در حدود  $g/h0.02$  است. تاکنون روش‌های متعددی برای بهبود نرخ تولید الیاف با استفاده از روش الکتروریسی گزارش شده است که روش الکتروریسی چندنازله در رأس آن‌ها قرار دارد. در این روش، چندین جت به صورت همزمان از چندین نازل تولید می‌شود. شمایی از روش الکتروریسی چندنازله در شکل 8 نشان داده شده است. این روش علاوه بر افزایش نرخ الکتروریسی و امکان الکتروریسی 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 الکتروریسی چند نازله.

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

الیاف دوجزیبی، الیاف هتروفیل یا بای کامپوننت نیز نامیده می‌شوند. در روش الکتروریسی دوجزیبی، حداقل دو پلیمر مختلف از مسیرهای معین طراحی شده در نازل خارج می‌شوند. شمایی از فرایند الکتروریسی دوجزیبی 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 قابل برش، 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. الکتروریسی دوجزیبی روش مناسبی برای تولید نانولوله‌های پلیمری است که خود می‌تواند به عنوان قالبی برای تولید نانولوله‌های سرامیکی مورد استفاده قرار گیرد.

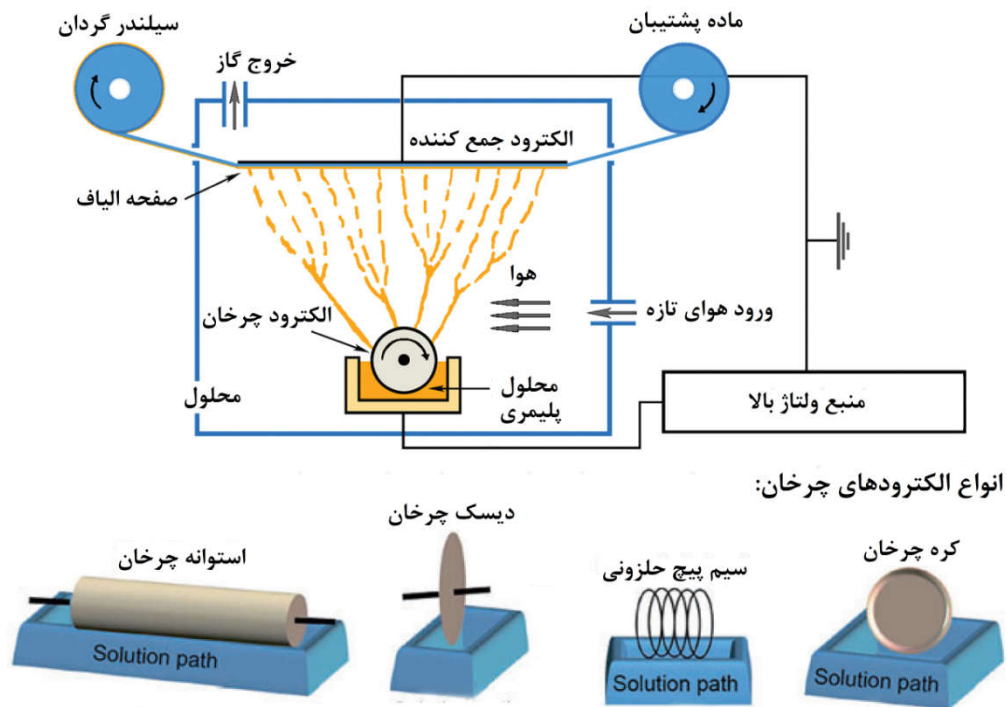


شکل 9- شمایی از فرایند الکتروریسی دوجزیبی به همراه سطح مقطع الیاف حاصل از آن.

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 روزنه‌های آن روی قطر، سطح مقطع و تعداد جزایر تأثیر می‌گذارد. ویسکوزیته دو پلیمر مهم‌ترین عامل تعیین‌کننده قابلیت الکتروریسی 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. مدت زمان 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 مدت زمان طولانی برای انتقال پلیمر جامد به غشای نانومتخلخل است.

## 8-2- الکتروریسی بدون سوزن

برای پرهیز از استفاده از سوزن و لوله موئین به‌عنوان نازل و جلوگیری از محدودیت‌های مرتبط با آن‌ها، از روش الکتروریسی بدون سوزن استفاده می‌شود که در آن‌ها از اشکال جدیدی از نازل استفاده می‌شود. فرایند الکتروریسی 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 به‌صورت کنترل‌شده روی سطح آزاد یک پشتواره مناسب اعمال می‌شود. این پشتواره می‌تواند به‌شکل استوانه یا سیم در سیستم با تغذیه نامحدود، یا به‌صورت یک سطح آزاد در سیستم با تغذیه محدود باشد. شمایی از دستگاه الکتروریسی بدون سوزن در شکل 10 نشان داده شده است.



شکل 10- شمایی از دستگاه الکتروریسی بدون سوزن به‌همراه انواع الکترودهای چرخان.

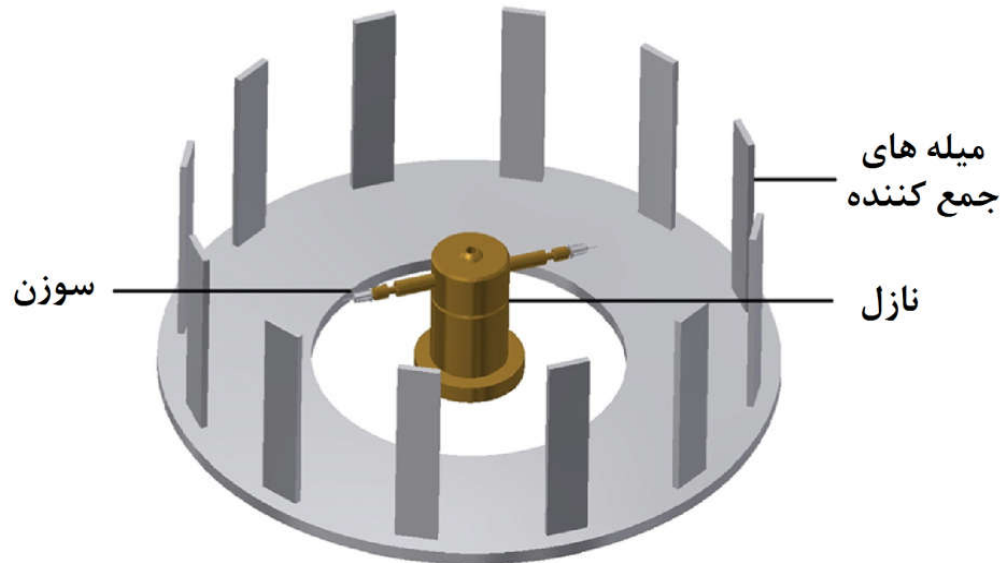
با استفاده از سیستم الکتروریسی بدون سوزن، نرخ تولید نانوالیاف به‌دلیل استفاده از چندین جت پلیمری نسبت به روش الکتروریسی تک‌سوزنه به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد، اما توزیع قطر الیاف پهن‌تر است.

## 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، به‌طور 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.

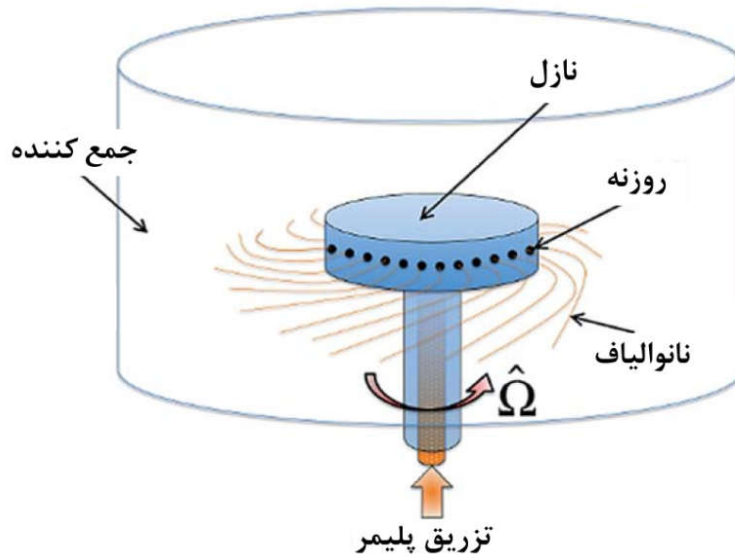


شکل 11- شمایی از دستگاه الکتروریسی گریز از مرکز.

سرعت چرخش نازل، ساختمان نازل، فاصله جمع‌کننده از نازل و دما از جمله عوامل مؤثر بر روی هندسه و مورفولوژی نانوالیاف تولیدی به روش الکتروریسی گریز از مرکز است. با بهینه‌سازی سرعت چرخش نازل و دمای مذاب پلیمری می‌توان 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 می‌کند.

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

روش ریسندگی گریز از مرکز مشابه دستگاه‌های پشمک‌ساز عمل می‌کند. در پشمک‌ساز، شکر با گرما ذوب شده و از طریق نیروی گریز از مرکز به سمت نازل‌ها هدایت می‌شود. الیاف ساکاروز به شکل تصادفی در فضای آزاد نزدیک نازل توزیع می‌شود. در روش ریسندگی گریز از مرکز از میدان الکتریکی استفاده نمی‌شود و به جای آن از نیروی گریز از مرکز برای تشکیل الیاف بهره‌برداری می‌شود. 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 جمع‌کننده کشیده می‌شود. شمایی از روش ریسندگی گریز از مرکز در شکل 12 نشان داده شده است.

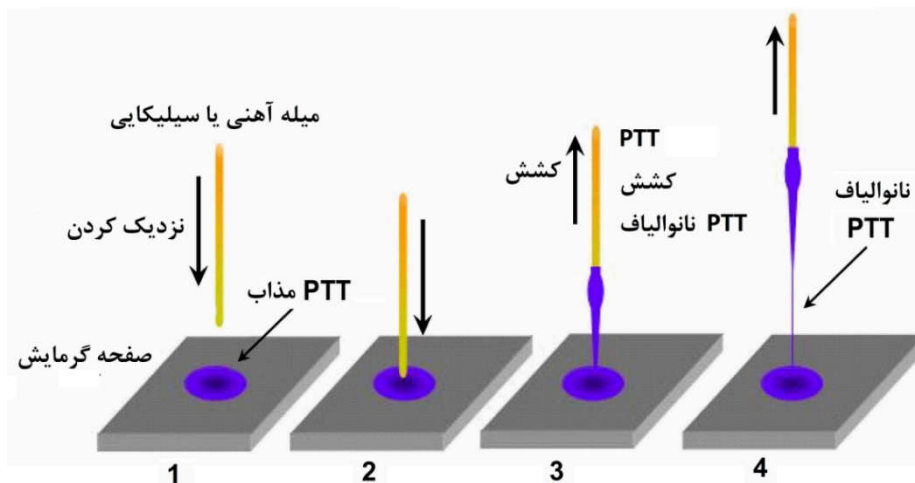


شکل 12- شمایی از روش ریسندگی گریز از مرکز.

در حالت کلی، استفاده از روش فورس اسپینینگ امکان غلبه بر محدودیت‌های موجود در روش الکترورسی 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 ( $SiO_2$ ) 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.

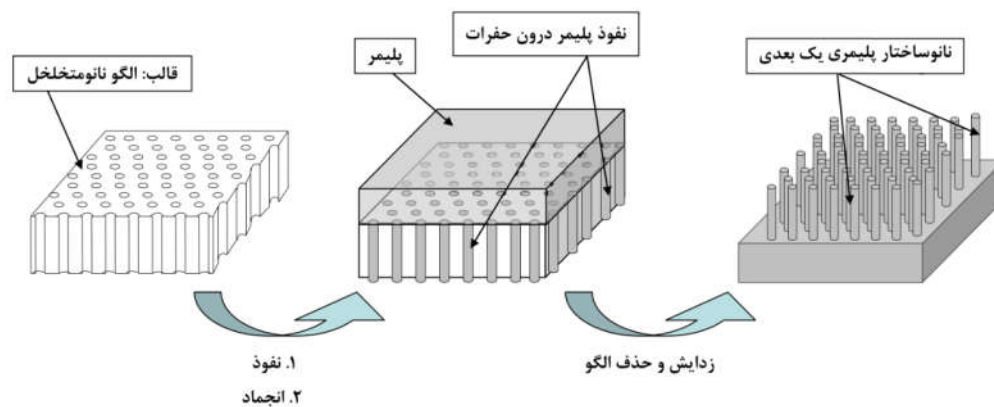


شکل 13- شمایی از فرایند کشش نانوالیاف.

روش کشش فرایندی ساده و کم‌هزینه 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(تری‌متیلن 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 امکان‌پذیر است. هم‌زمان با کشش، انعقاد هم رخ می‌دهد. مرحله انعقاد با خنک کردن یا تبخیر حلال صورت می‌پذیرد. در این فرایند، قطر الیاف تولیدی به عواملی نظیر نرخ کشش، نرخ خنک‌سازی یا تبخیر و غلظت ماده اولیه بستگی دارد. الیاف تولیدی نه تنها اتلاف نوری ندارند، بلکه از انعطاف‌پذیری مناسبی نیز برخوردار هستند.

### 5- تولید نانوالیاف با استفاده از الگو

روش‌های مختلفی برای تولید نانو ساختارهای یک‌بعدی توسعه یافته است. سنتز با استفاده از الگوهای پیش‌ساخته یکی از موفق‌ترین و از نظر صنعتی آینده‌دارترین روش‌های تولید این ساختارهاست. با استفاده از این روش، امکان سنتز نانولوله‌های توخالی و نانومیله‌های توپر یا نانوالیاف با هزینه نسبتاً پایین وجود دارد. در این روش، از یک قالب نانو ساختار متخلخل به‌عنوان الگو استفاده می‌شود. 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. قالب‌های مورد استفاده در این روش، مواد متخلخل مانند اکسید آلومینیوم آندایز شده (AAO) یا اکسید سیلیسیم آندایز شده هستند که حفرات موازی دارند. می‌توان بسته به اندازه تخلخل قالب، نانوالیاف با قطر و چگالی متفاوت تولید کرد. این روش طی دو مرحله (1) تهیه الگو و (2) نانوقالب‌گیری پلیمر موردنظر که از نظر عملی شامل نفوذ پلیمر به داخل حفرات نانومتری است، انجام می‌شود. شمای از فرایند نانوقالب‌گیری در شکل 14 نشان داده شده است. از مهم‌ترین ویژگی‌های این روش می‌توان به امکان تولید نانوالیاف از جنس پلیمرهای رسانا، فلزات، نیمه‌رساناها و کربن اشاره کرد. با این وجود، تاکنون تولید پیوسته نانوالیاف با استفاده از این روش امکان‌پذیر 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.

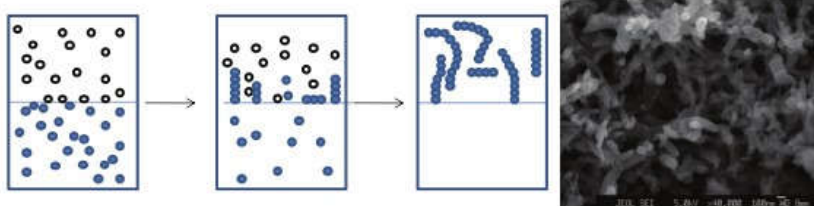
### 7- ریسندگی سریع (فلش-اسپینینگ)

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.

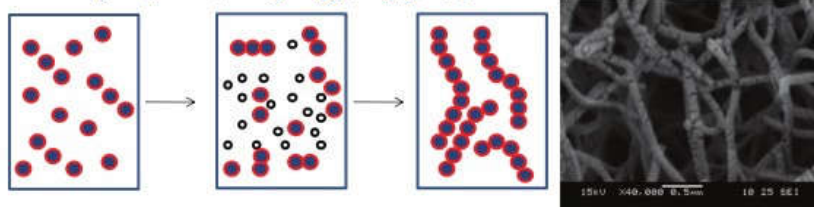
## 8- پلیمریزاسیون فصل مشترکی

پلیمریزاسیون فصل مشترکی به عنوان روشی مؤثر برای تولید نانوالیاف پلیمرهای رسانا شناخته می‌شود. در حالت کلی، پلیمرهای رسانایی مانند پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول و پلی (4,3- 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 فصل مشترک دو محلول اکسید می‌شوند و الیگومرهایی را ایجاد می‌کنند که به تدریج رشد می‌کنند. بنابراین، پلیمریزاسیون فصل مشترکی یک روش بدون قالب است که در آن غلظت موضعی بالای مونومر و آنیون‌های دوپ‌کننده در فصل مشترک مایع-مایع، تشکیل توده‌های مونومری و آنیون یا الیگومر-آنیون را افزایش می‌دهد. این توده‌های مولکولی به عنوان 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 فصل مشترکی 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 ظرفی یا کیسه‌های دیالیز انجام می‌شود. برای درک بهتر این فرایند، مقاله "روش‌های میکروامولسیون و مایسل معکوس" را مطالعه کنید.

### پلیمریزاسیون فصل مشترکی



### پلیمریزاسیون در محیط مایسلی



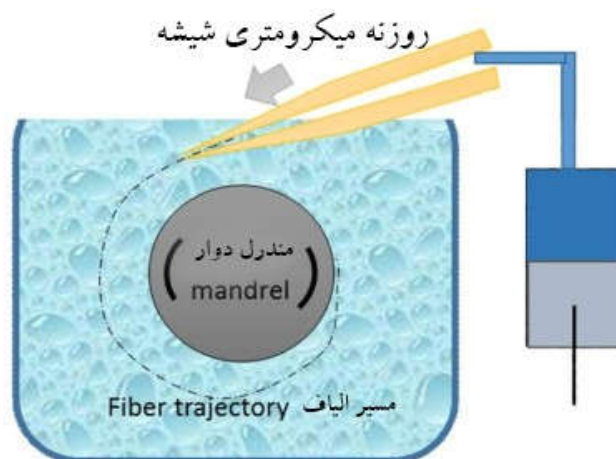
● ماده اکسند مانند  $(NH_4)_2S_2O_8$   
● مونومر

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

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

## 9- تریبسی یا ریسندگی تر

روش ریسندگی تر یکی از فرایندهای مرسوم و تجاری بوده و قادر به تولید نانوالیاف با قطر 10 میکرومتر تا چندصد نانومتر است. پیش‌ماده 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 قابلیت تغییر ترکیب شیمیایی	بازده پایین برای یک سرنگ مشکلات مربوط به بازیافت و سمیت حلال
الکتروریسی مذاب	دارد	عدم استفاده از حلال هزینه اندک امکان کنترل نحوه چینش الیاف	بازده پایین امکان استفاده برای انواع محدودی از پلیمرها سهولت در گرفتگی سوزن پیچیدگی ابزاری

کشش	ندارد	فرایند ساده و تک مرحله‌ای تولید الیاف با طول زیاد	نرخ تولید پایین غیریکنواختی در اندازه قطر
تولید به کمک الگو	ندارد	سهولت کنترل قطر الیاف با تغییر الگو	پیچیدگی فرایند
خودآرایی	ندارد	سهولت تولید نانوالیاف کوچک‌تر	پیچیدگی فرایند
جدایش فازی	ندارد	تجهیزات ساده	قابل استفاده برای پلیمرهای خاص

### 11- جمع‌بندی

سادگی و سهولت فرایند الکترورسی منجر به نوآوری‌های فراوان و توسعه روش‌های مختلف الکترورسی شده است. در این مقاله، برخی از انواع روش‌های الکترورسی از قبیل الکترورسی حبابی، الکترورسی مذاب، الکترورسی 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 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

### 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 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 می شود با:

$$\sigma = nq\mu$$

در مورد لایه نازک علاوه بر اینکه تعداد حامل های بار کاهش می یابد، به علت کاهش ضخامت لایه، حرکت الکترون ها نیز محدود می شود. به همین علت الکترون ها با اندک انحراف از مسیر حرکتشان (Surface Scattering)، باعث کاهش رسانایی می شوند. فاصله یک انحراف از مسیر حرکت تا انحراف دیگر را طول پویس آزاد میانگین (Mean Free Path) می نامند که رسانایی ماده تابع این پارامتر است. ضخامت لایه نازک می تواند کمتر از طول پویس آزاد آن شود، در این حالت، الکترون ها دائماً با دیواره لایه نازک برخورد می کنند و رسانایی ماده بسیار کاهش می یابد و این به معنی افزایش شدید مقاومت الکتریکی لایه نازک خواهد بود. در لایه های نازک فلزی، مقاومت الکتریکی بیشتر از بالک ماده است که این میزان با افزایش ضخامت لایه نازک، کاهش پیدا می کند. در ساخت لایه های نازک، سه نوع مورفولوژی می تواند ایجاد شود:

1. لایه، ساختار کاملاً منسجم داشته باشد.

2. لایه دارای تخلخل باشد.

3. لایه به صورت ذرات جدا از هم تشکیل شود.

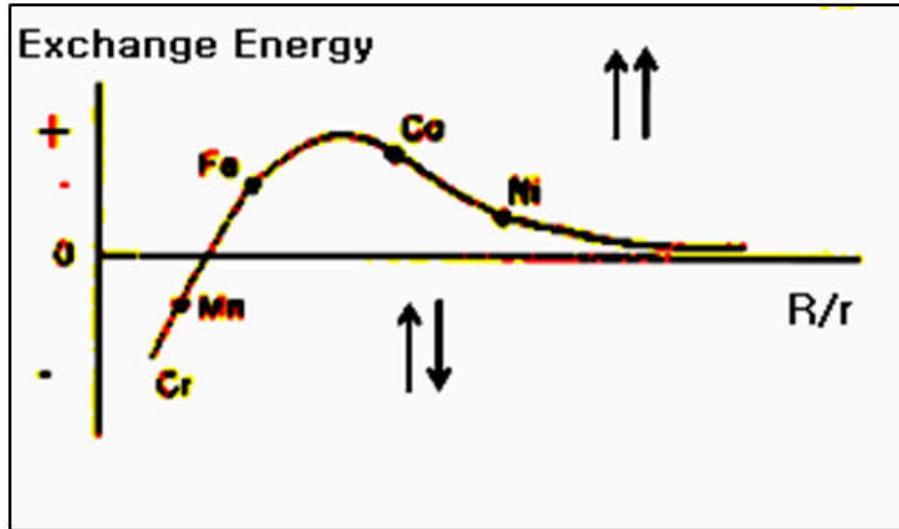
خواص الکتریکی لایه های نازک شدیداً به مورفولوژی آن بستگی دارد. در این میان، بهترین رسانایی مربوط به لایه های نازک منسجم و کمترین میزان رسانایی در لایه های با ذرات جدا از هم است. در لایه های فلزی منسجم نیز، رسانایی بسیار بیشتر از لایه های فلزی غیرمنسجم است. اما برخلاف لایه های فلزی منسجم، با افزایش دما رسانایی لایه های فلزی غیرمنسجم افزایش می یابد. رسانایی لایه نازک منسجم ( $\sigma$ ) از رابطه زیر به دست می آید:

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

که  $l$  طول پویس آزاد الکترون،  $n$  تعداد حامل های بار،  $e$  بار الکترون،  $m$  جرم الکترون و  $v$  سرعت میانگین الکترون ها در ناحیه فرمی است

### 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 گونه ای باشد که میزان انرژی تبدالی (Exchange Energy) در ناحیه مثبت قرار گیرد، ماده می تواند خاصیت مغناطیسی از خود نشان بدهد [8].



شکل 1- نمودار تعیین فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیسی مواد.

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.

#### 4-1- 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

### 5-1- 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.

### 6-1- 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

### 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 لایه‌های نازک"، دانشگاه پیام نور: تهران، 1388.

[8]

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

### روش‌های سنتز، آنالیز و کاربردهای لایه‌های نازک

لایه نازک (Thin film) به لایه‌ای از مواد گفته می‌شود که دارای ضخامت نانومتری تا میکرومتری است. قرار گرفتن این لایه روی سطح قطعات باعث ایجاد خواص جدید و متفاوت در آن‌ها می‌شود. لایه نازک‌ها در گستره وسیعی از کاربردها مانند کاربردهای الکترونیکی، انرژی‌های نو و پوشش‌های سخت مقاوم در برابر خوردگی و سایش مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این مقاله، به طور اجمالی به معرفی لایه نازک پرداخته می‌شود و سپس انواع روش‌های سنتز لایه‌های نازک مانند روش‌های فیزیکی و شیمیایی مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. همچنین روش‌های آنالیز و کاربردهای لایه‌های نازک به طور مفصل مورد مطالعه قرار خواهند گرفت. استفاده از لایه‌های نازک در صنایع مختلف باعث بهبود خواص مکانیکی، خوردگی و تریبولوژیکی زیرلایه‌ها می‌شود. سنتز کنترل شده لایه‌های نازک یک مرحله اساسی در آماده‌سازی آن‌ها برای کاربردهای مختلف به‌شمار می‌رود. جهت آشنایی بیشتر با لایه‌های

نازک به مقاله "مقدمه‌ای بر لایه‌های نازک" در سایت آموزش نانو مراجعه کنید. روش‌های سنتز لایه نازک‌ها به دو دسته تقسیم‌بندی می‌شوند که عبارتند از: روش‌های فیزیکی و روش‌های شیمیایی. هر کدام از این روش‌ها باعث ایجاد خواص متفاوت در ماده می‌شوند. بنابراین، با در نظر گرفتن خواص و کاربردهای مورد انتظار، روش مناسب برای سنتز لایه نازک انتخاب می‌شود. برای آنالیز و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک از روش‌های مبتنی بر الکترون مانند روش طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS)، طیف‌سنجی الکترون اوژه (AES) و طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه (SIMS) استفاده می‌شود. از کاربردهای مهم لایه‌های نازک می‌توان به ساخت ترانزیستورهای مبتنی بر لایه نازک، مغناطیس‌های غول‌پیکر (Giant Magnetoresistance; GMR) و سلول‌های خورشیدی اشاره کرد.

## 2- روش‌های سنتز لایه‌های نازک

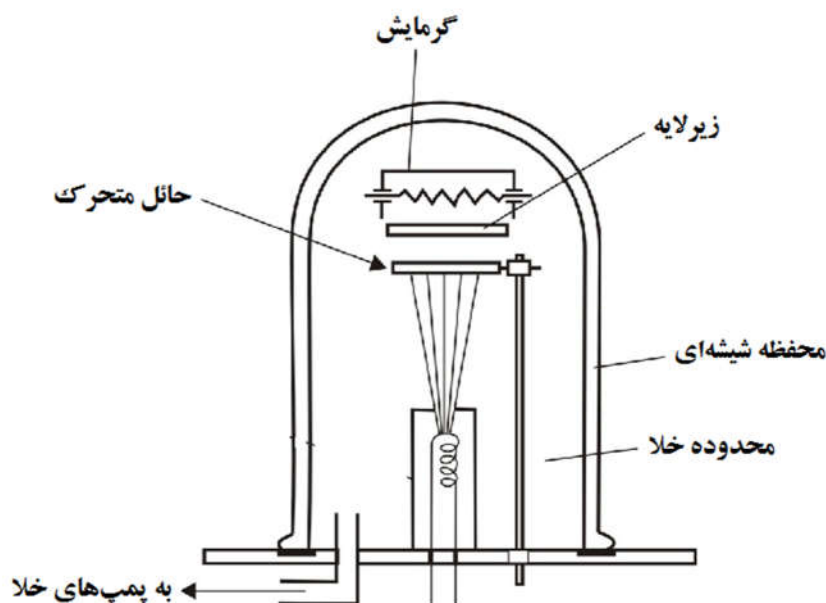
همان‌طور که در بخش قبلی اشاره شد، روش‌های سنتز لایه‌های نازک بسته به فرآیند لایه‌نشانی، منبع انرژی و محیط لایه‌نشانی به دو دسته عمده فیزیکی و شیمیایی تقسیم‌بندی می‌شوند. در ادامه به معرفی این روش‌ها پرداخته خواهد شد.

### 1-2- روش‌های فیزیکی (Physical methods)

روش‌های فیزیکی قدیمی‌ترین روش سنتز فیلم‌های نازک به‌شمار می‌روند که در سال 1857 میلادی توسط فارادی با تبخیر یک فیلامان فلزی معرفی شدند. در رسوب‌دهی فیزیکی از ابزارهای مکانیکی، الکتروشیمیایی یا ترمودینامیکی برای تولید لایه نازک استفاده می‌شود. از آنجایی که بیشتر مواد مهندسی با انرژی‌های نسبتاً زیادی در کنار هم قرار می‌گیرند و نیازی به واکنش‌های شیمیایی برای ذخیره‌سازی این انرژی‌ها وجود ندارد، سیستم‌های رسوب‌دهی فیزیکی به‌خوبی در محیط خلأ با فشار پایین عمل می‌کنند. روش‌های فیزیکی به دو دسته تبخیری (Evaporation) و کندوپاش (Sputtering) تقسیم‌بندی می‌شوند.

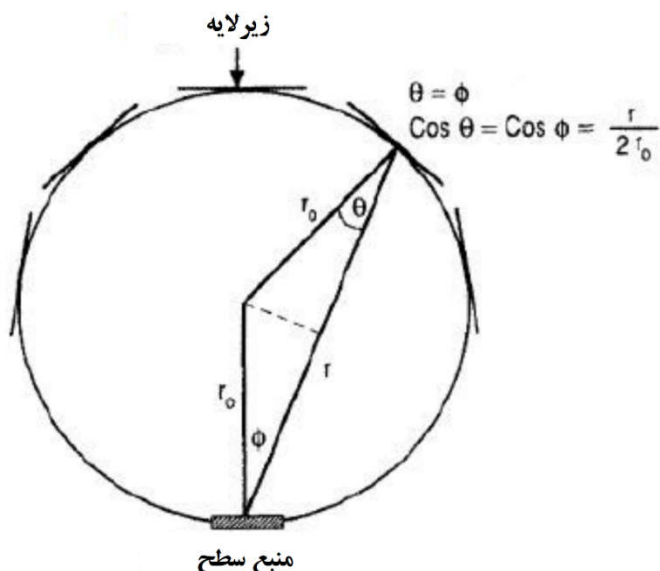
#### 1-1-2- روش تبخیری

در این روش ماده‌ای که قرار است به‌صورت لایه نازک روی زیرلایه راسب شود، درون محفظه‌ای با فشار معین (معمولاً کمتر از یک اتمسفر) قرار می‌گیرد. سپس این ماده با اعمال حرارت تبخیر شده و بخار حاصل از آن روی زیر لایه قرار گرفته و به‌دلیل سردتر بودن زیرلایه، چگالش یافته و به‌صورت لایه نازک روی سطح تشکیل می‌شود. شکل 1 شمایی از دستگاه مورد استفاده در روش تبخیری در خلأ برای ترسیب لایه‌های نازک را نشان می‌دهد.

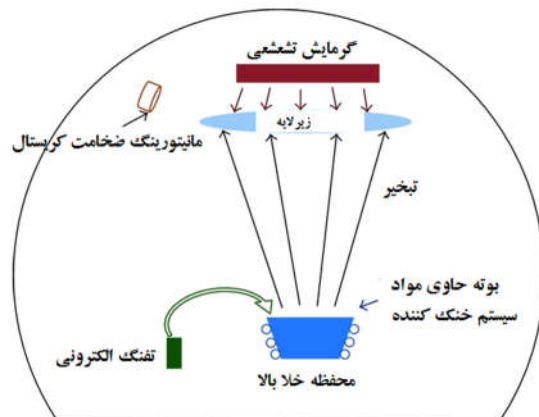


شکل 1- شمایی از دستگاه مورد استفاده در روش تبخیری در خلأ برای ترسیب لایه‌های نازک.

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 زیرلایه 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 به‌منظور 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 پرانرژی را نشان می‌دهد.



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



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

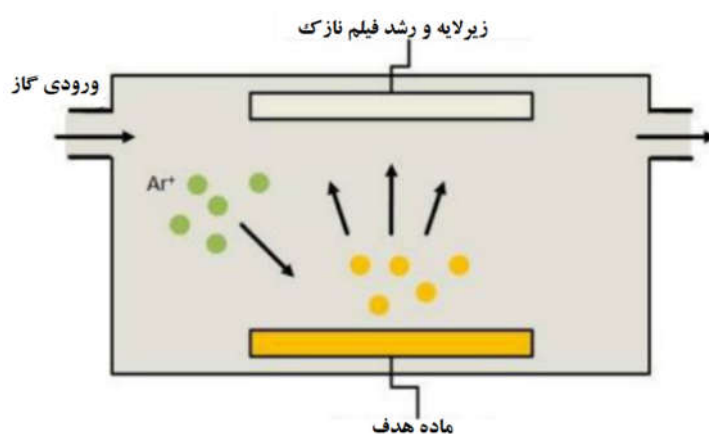
• بزرگی جریان عبوری

• 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.

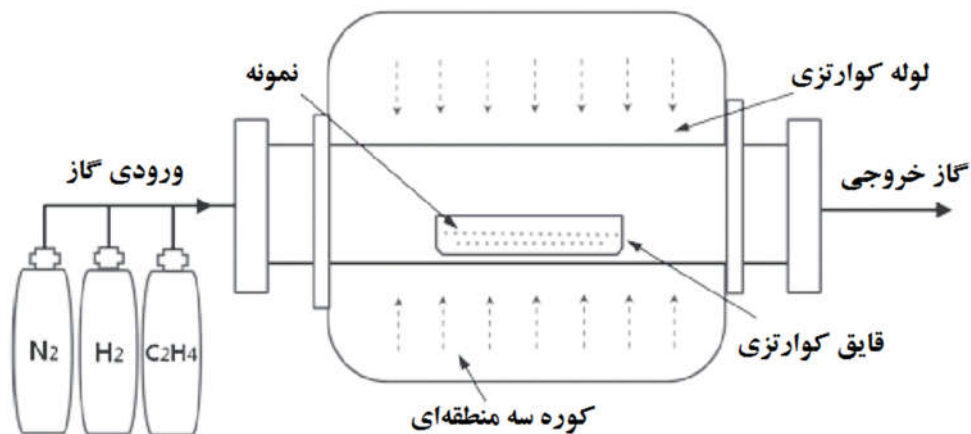
• توانایی سنتز لایه‌هایی حاوی ترکیبات اکسیدی، نیتریدی و سولفیدی؛ برای تولید لایه‌های با ترکیبات اکسیدی، نیتریدی و سولفیدی می‌توان مقادیری اکسیژن، نیتروژن و گوگرد همراه با گاز آرگون وارد محفظه کرد.

## 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،

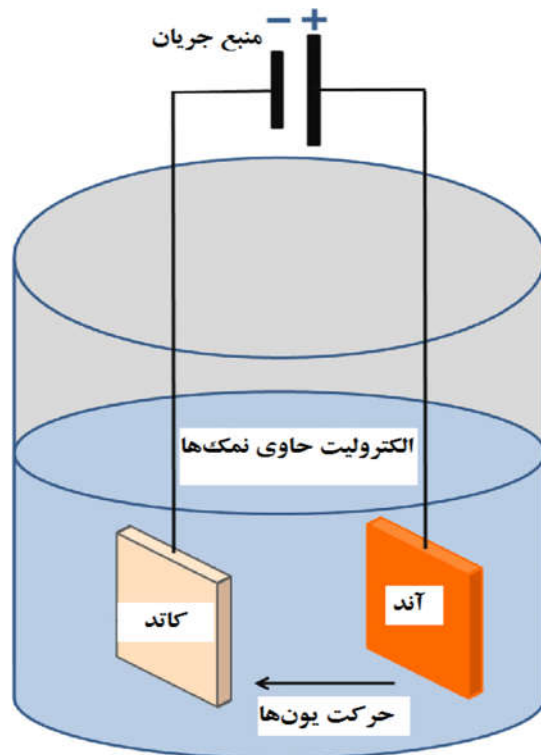
پوشش‌های موردنظر روی آن‌ها راسب می‌شوند. در نتیجه، پوشش به‌صورت یک فیلم نازک روی سطح داغ تشکیل می‌شود. پس از اتمام واکنش شیمیایی، مقداری محصول جانبی هم در کنار پوشش راسب شده روی سطح داغ، تشکیل می‌شوند. این محصولات جانبی تشکیل شده در محفظه، همراه با گازهای پیش‌ماده که در حین واکنش مصرف نشده‌اند، از محفظه 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، نیتrideها، 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.

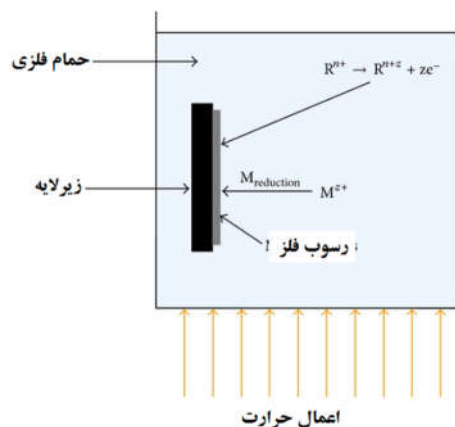


شکل 6- شمایی از تجهیزات مورد استفاده در آبکاری الکتریکی.

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.

### 2-2-3- 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 آباری 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 اوزۀ (Auger electron Spectroscopy; AES)
- طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه (Secondary Ion Mass Spectroscopy; SIMS)

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

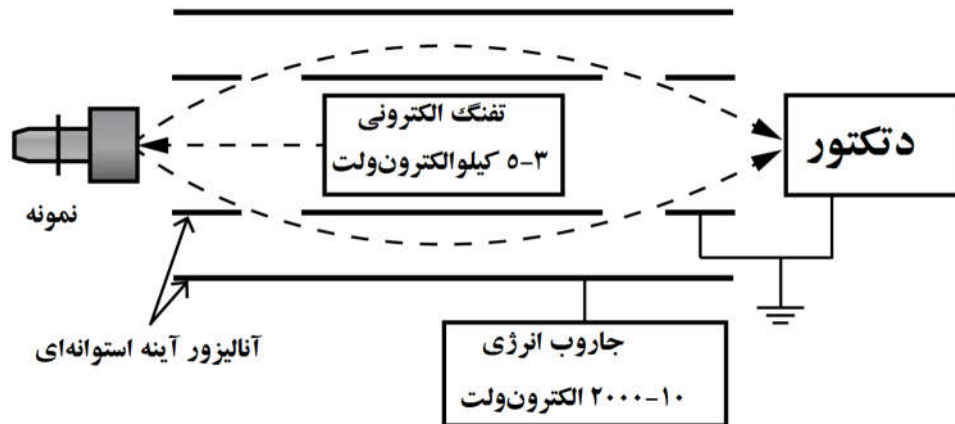
طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس که به‌عنوان طیف‌سنجی الکترونی برای آنالیز شیمیایی هم شناخته می‌شود، یک روش پرکاربرد و قدرتمند برای آنالیز سطوح و بررسی ترکیب شیمیایی سطوح مواد معدنی و آلی است. اساس این روش آنالیز حساس به سطح، برانگیختن اتم‌های سطح نمونه به کمک یک پرتو فوتونی و اندازه‌گیری انرژی فوتوالکترون‌های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

### 2-3- 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 به طور 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.



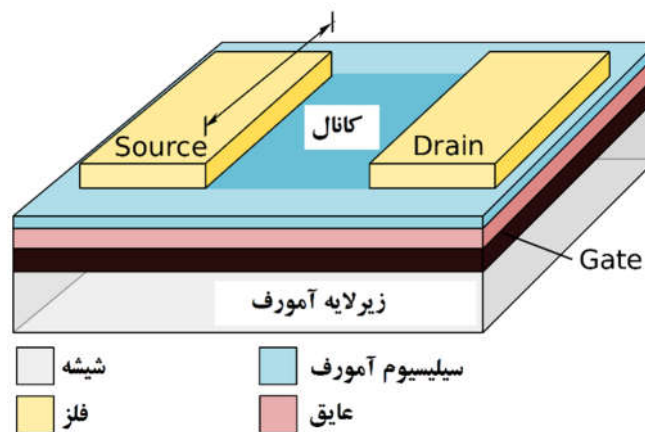
شکل 10- تصویری از دستگاه SIMS.

#### 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 بر پایه 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.

به‌عنوان 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 می‌شود. کارایی این ترانزیستورها بستگی شدیدی به کیفیت فصل مشترک بین لایه نازک و لایه دی‌الکتریک دارد.

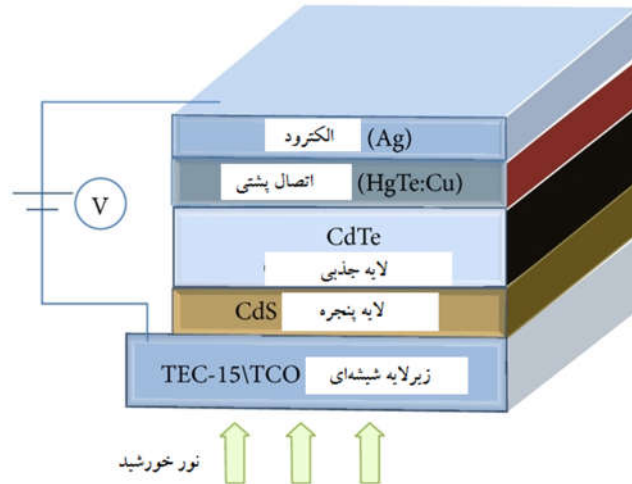
#### 4-2- مغناطیس‌های غول‌پیکر

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

#### 4-3- سلول‌های خورشیدی

سلول خورشیدی یک قطعه الکترونیکی حالت جامد است که درصدی از انرژی خورشید را توسط اثر فوتولتائیک به الکترونیک تبدیل می‌کند. شکل 12 شمایی از ساختار سلول خورشیدی لایه نازک را نشان می‌دهد.





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  $\text{NiAlO}_3$  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 سنتز 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، آبرکاری الکتریکی و آبرکاری 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: ترانزیستور، 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. Alsali, 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 نانوپوشش‌ها

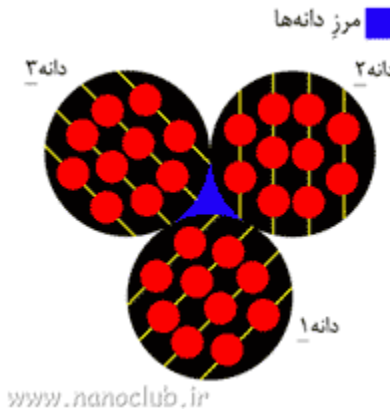
یکی از مهم‌ترین عواملی که باعث شد بشر اقدام به پوشش برخی از مواد به وسیله مواد دیگر کند، نیاز به بهبود خواص مهندسی این مواد بود. در این قسمت، ابتدا خواص مهندسی مواد را در سه دسته خواص شیمیایی، خواص مکانیکی و خواص فیزیکی توضیح می‌دهیم و سپس خواص مهندسی پوشش‌های معمولی و نانوپوشش‌ها را مقایسه می‌کنیم.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

### 1- خواص فیزیکی و شیمیایی نانوپوشش‌ها

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 نانوپوشش‌ها را مقایسه می‌کنیم. اختلاف نانوپوشش‌ها با پوشش‌های معمولی در ساختار و خواص‌شان است. پس با شناختن خواص و ساختار نانوپوشش‌ها 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 نانوپوشش‌ها 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 نانوپوشش‌ها و پوشش‌های معمولی، مقاومت بالای نانوپوشش‌ها 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 هلیوم است 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 زیادی 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 آنقدر 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 نانوساختار کردن سطح و ریزدانه کردن و البته کم کردن نقایص سطحی، مثل ترک، می‌توان این خواص را بهبود بخشید.

### 4-1- خواص فیزیکی

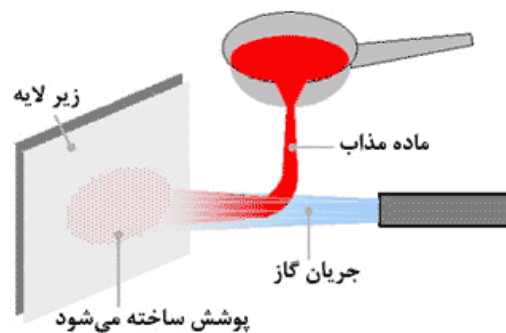
یکی از مهم‌ترین مزیت‌های پوشش‌دهی، بهبود خواص فیزیکی مثل هدایت الکتریکی است. همان‌طور که می‌دانید هدایت بارهای الکتریکی به وسیله ارتعاش اتم‌ها و برخورد آنها با هم انجام می‌شود. وقتی یک بار الکتریکی وارد مجموعه‌ای از اتم‌ها می‌شود، اتم‌ها سر جای خود می‌لرزند و ارتعاش می‌کنند. این ارتعاش باعث می‌شود بارهای 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).

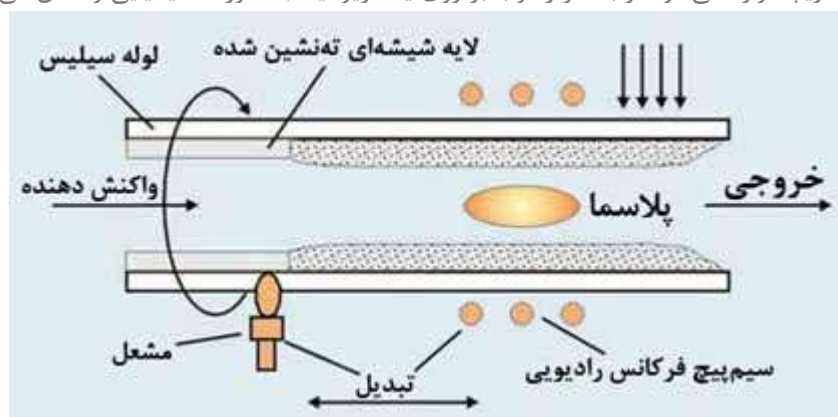


شکل 2- شماتیکی از روش پاشش حرارتی

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 نشاندن 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 سترات 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.

#### 2-4- 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.

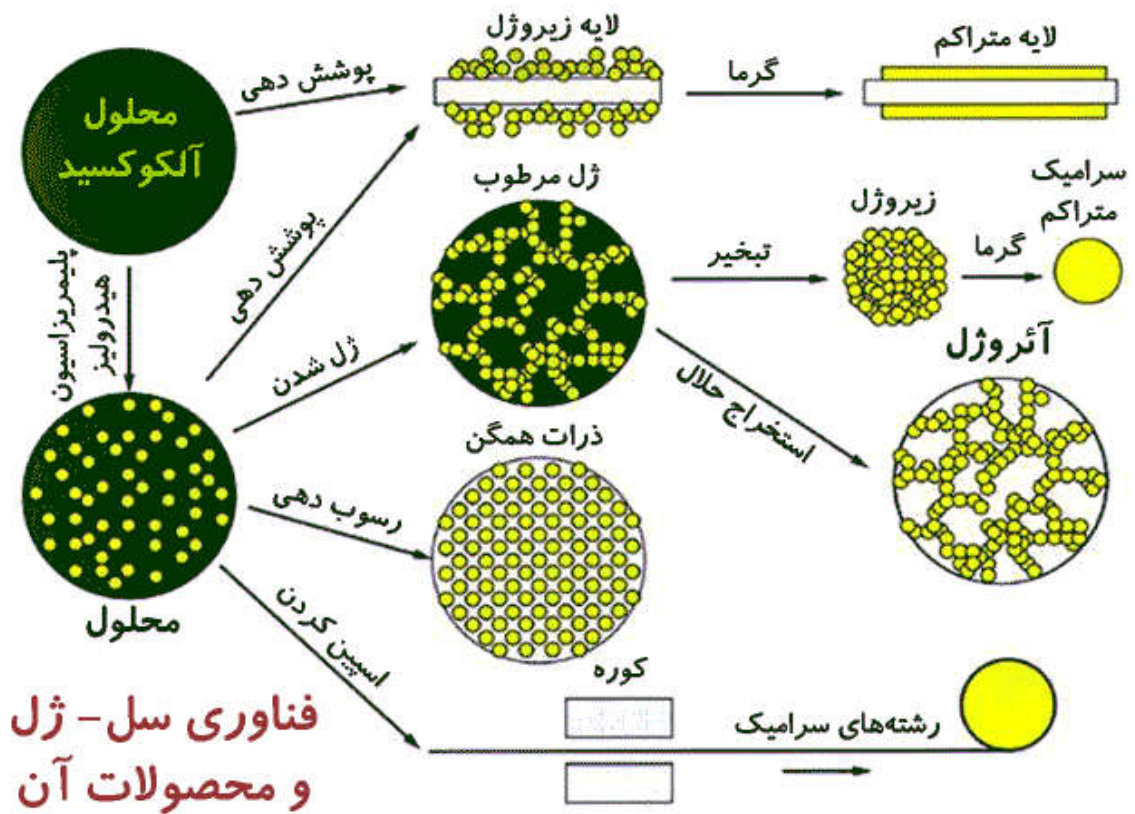
#### 2-5- روش رسوبدهی فیزیکی از فاز بخار

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.

#### 2-6- روش سل - ژل

در این روش در واقع از اصل محلول‌سازی و رسوبدهی 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 نانو ساختار است. اما باید دقت کرد که دما و سرعت حرارت‌دهی و ... ممکن است باعث شود که به جای یک لایه پیوسته، مجموعه‌ای از ذرات تشکیل‌دهنده 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.





## فناوری سل-ژل و محصولات آن

شکل 4- محصولات قابل تولید با فرایند سل ژل

### مواد نانومتخلخل-1

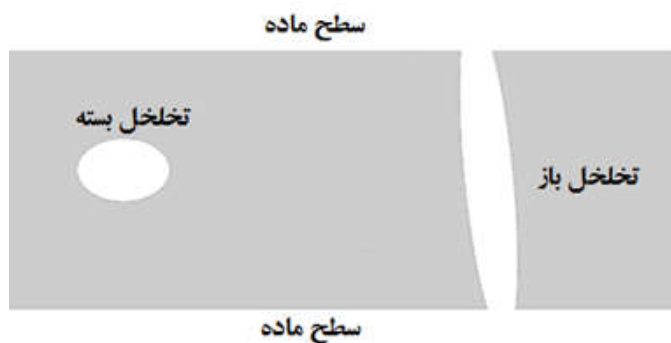
مواد نانومتخلخل (Nanoporous Materials) دارای حفره‌هایی در ابعاد نانو هستند. سطح ویژه بالا و گزینش‌پذیری شکل و اندازه (Size and Shape Selectivity) از مهم‌ترین ویژگی‌های این مواد به‌شمار می‌رود که باعث کاربرد گسترده آن‌ها در صنایع مختلف مانند کاتالیست‌ها، تصفیه آب و جداسازی آلاینده‌ها شده است. پیشرفت خواص 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.

مواد نانومتخلخل دارای حفره‌هایی در ابعاد نانو هستند؛ به‌طوری‌که 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. به‌دلیل 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: ژئولیت، کربن و سیلیکای نانومتخلخل.

### 2- تعریف تخلخل

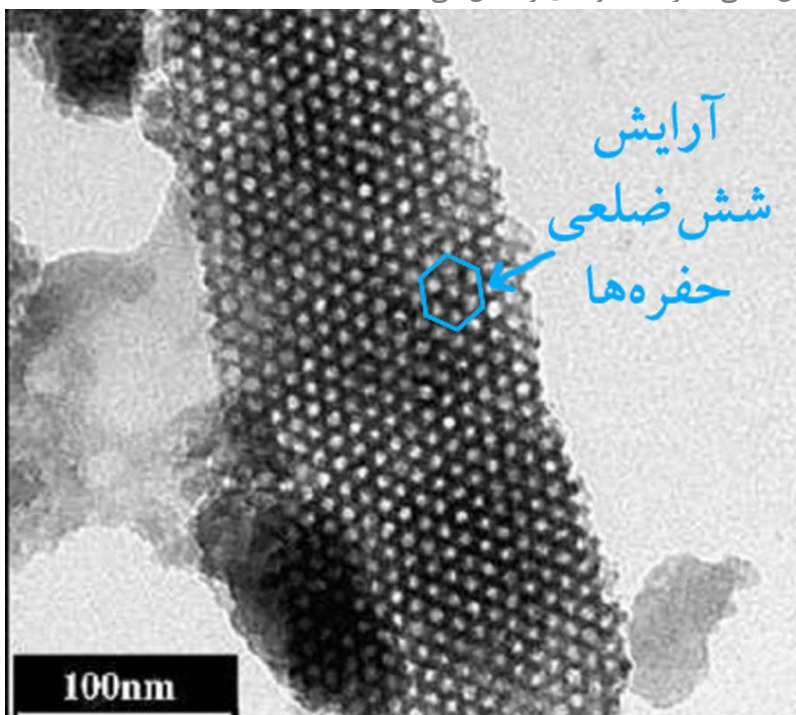
به نسبت حجمی فضای خالی ماده به حجم کل آن، تخلخل (Porosity) گفته می‌شود. تخلخل به‌صورت عددی در محدوده 0-1 و به‌صورت درصدی در محدوده 0-100 گزارش می‌شود. به‌موادی که مقدار تخلخل آن‌ها بین 2/0 تا 95/0 باشد، مواد متخلخل گفته می‌شود. تخلخل یا حفره خود به دو دسته باز (open pore) و بسته (close pore) تقسیم‌بندی 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، شیاری، قیفی شکل و یا آرایش شش ضلعی (hexagonal) هستند. همچنین حفره‌ها می‌توانند صاف، خمیده و همراه با چرخش و پیچش باشند. شکل 2 تصویر میکروسکوپ الکترونی از ماده نانومتخلخل با آرایش شش ضلعی حفرات استوانه‌ای را نشان می‌دهد.



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

### 3- دسته‌بندی مواد نانومتخلخل

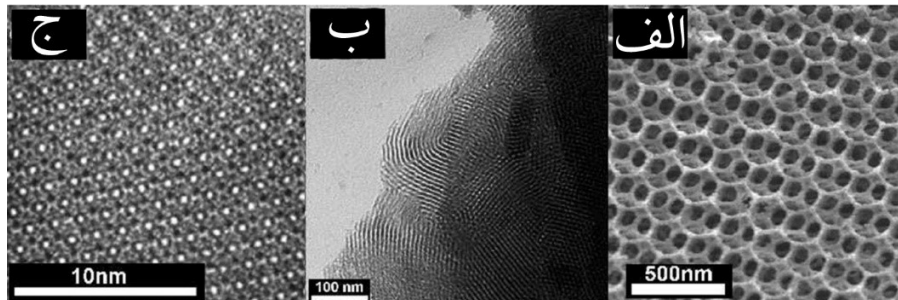
مواد نانومتخلخل را می‌توان بر حسب اندازه حفره‌ها، مواد تشکیل‌دهنده و نظم ساختار بلوری تقسیم‌بندی کرد.

### 1-3- 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.

### 2-3- مواد تشکیل‌دهنده

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 (بسپاری) 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.

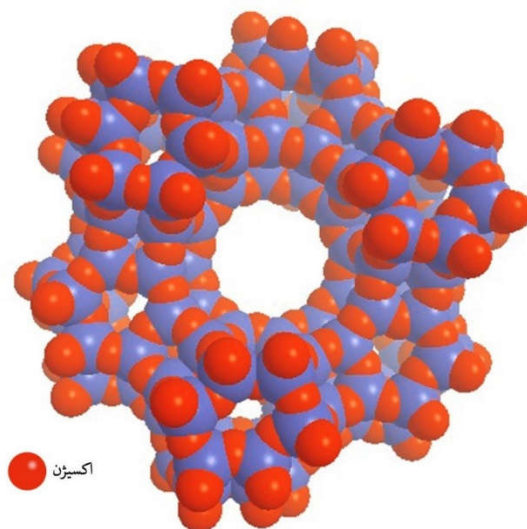
**2) مواد نانومتخلخل پلیمری:** مواد نانومتخلخل پلیمری به دلیل دارا بودن ساختار انعطاف پذیر، دارای حفره‌های پایداری نبوده و تنها چند ترکیب محدود از این نوع مواد نانومتخلخل در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد.

### 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.

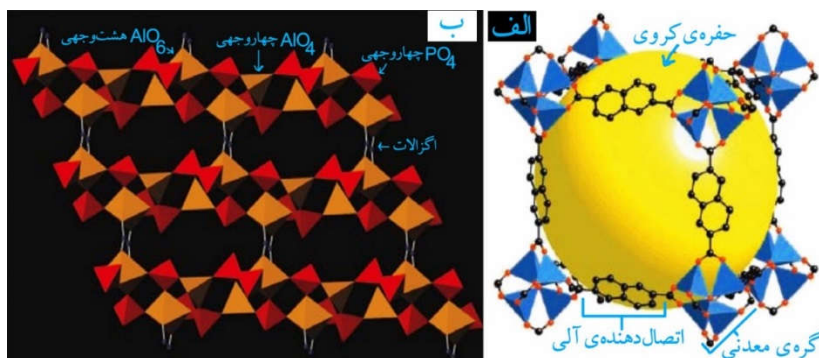


## 2-1-5- چارچوب فلزی-آلی (Metal-Organic Framework; MOF)

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.

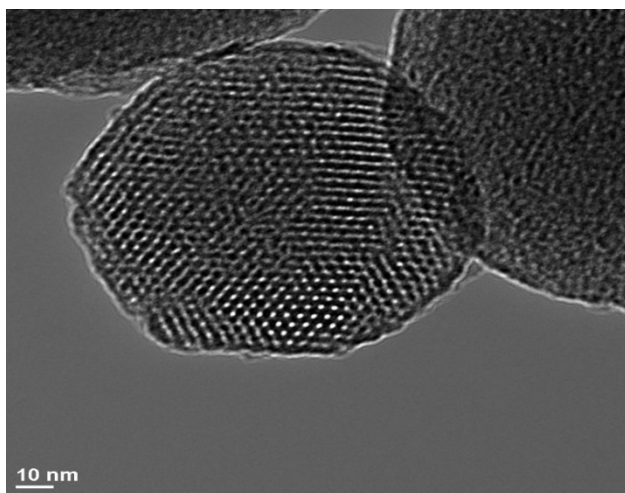


شکل 6 - شمایی از مواد میکرومتخلخل (الف) چارچوب آلی-فلزی و (ب) هیبریدهای آلی-معدنی که شامل لایه‌های معدنی و اتصال‌دهنده آلی (اگزالات) است.

## 2-2-5- 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 (میکرو، مزو و ماکرو) با ترکیب شیمیایی و اندازه حفرات مختلف.

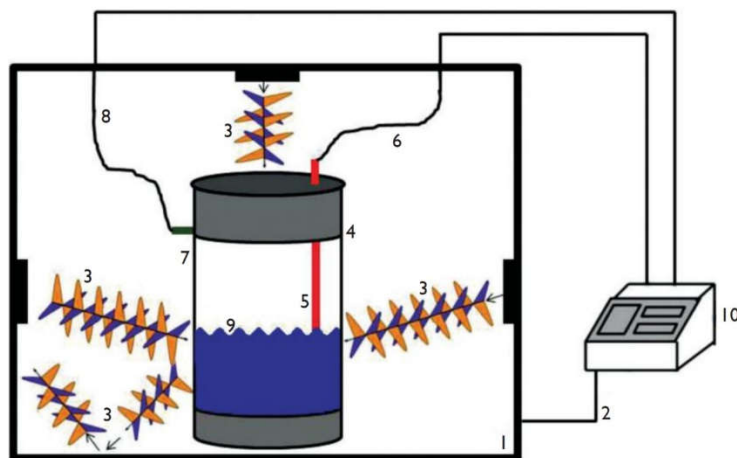
اندازه‌ی حفره	بسیار	کربن	شیشه	ژئولیت‌ها	اکسیدها	فلزی
مزو- ماکرو	مزو- ماکرو	میکرو- مزو	مزو- ماکرو	میکرو- مزو	میکرو- مزو	مزو- ماکرو
تخلخل	بیش از ۰/۶	۰/۳ تا ۰/۶	۰/۳ تا ۰/۶	۰/۳ تا ۰/۷	۰/۳ تا ۰/۶	۰/۱ تا ۰/۷
تراوایی	کم تا متوسط	کم تا متوسط	زیاد	کم	کم تا متوسط	زیاد
استحکام	کم تا متوسط	کم	قوی	ضعیف	ضعیف تا متوسط	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

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

روش سنتز هیدروترمال که با نام روش شیمیایی 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.

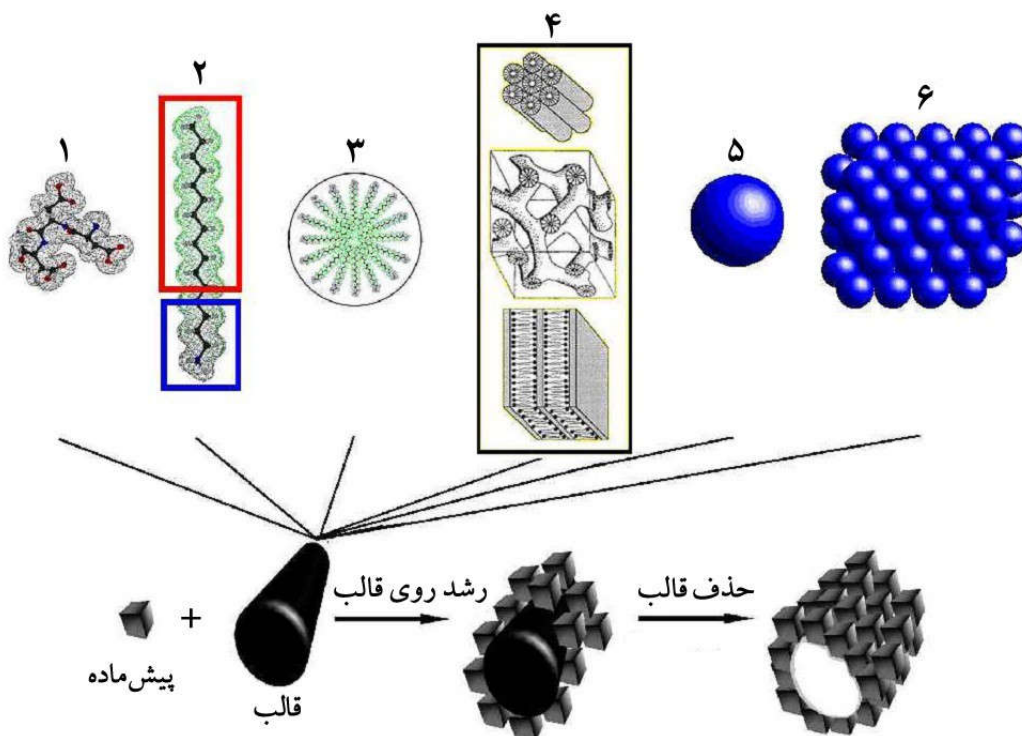




شکل 8- شمایی از اصول سنتز مواد نانومتخلخل با روش هیدروترمال به کمک ریزموج: (1) اجاق ریزموج، (2) خط کنترل نیروی ریزموج، (3) تابش ریزموج ایده آل شده، (4) محفظه واکنش، (5) حسگر دما، (6) خط کنترل دما، (7) مقیاس، (گیج) فشار، (8) خط کنترل فشار، (9) واکنش‌گرهای موجود در محلول و (10) خط کنترل.

### 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 غربال کردن مولکول‌ها. هم‌چنین، امکان بررسی کئوردیناسیون، فعالیت، گزینش‌پذیری و حالت اکسایش و قدرت پیوند مواد نانومتخلخل با روش‌های مشخصه‌یابی وجود دارد.

### 1-7- 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، کریپتون و کربن‌دی‌اکسید 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

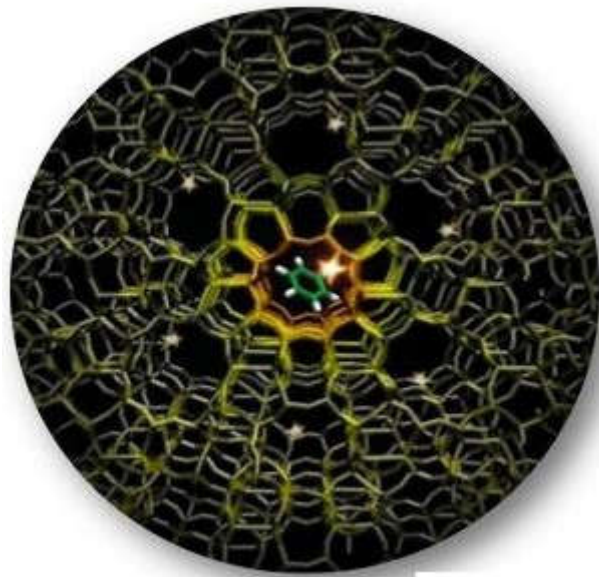
یکی از کاربردهای برجسته مواد نانومتخلخل، غربال مولکولی برای جداسازی گزینشی مولکول‌ها با توجه به شکل و اندازه آن‌ها، و همچنین جداسازی و حذف آلاینده‌هایی مانند سولفور دی‌اکسید و اکسیدهای کربن و نیتروژن است. این جداسازی‌ها با استفاده از حفره‌های مواد نانومتخلخل انجام می‌گیرد.

### 2-8- 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.

### 3-8- 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 زئولیت مورد استفاده در کاربردهای کاتالیستی را نشان می‌دهد.



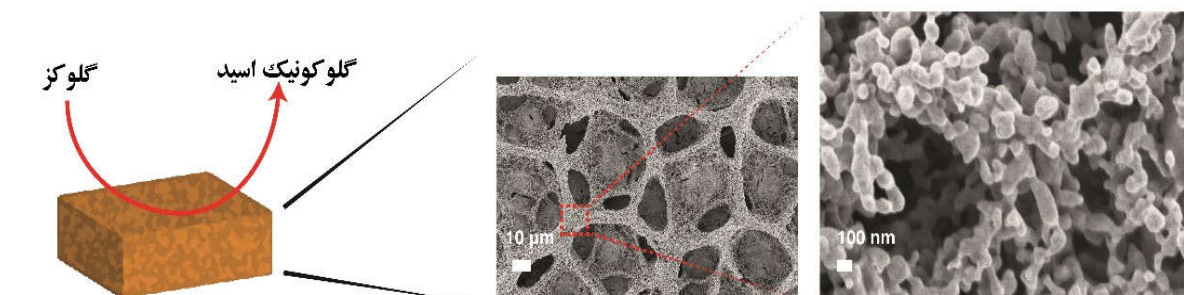
شکل 10- تصویری از ساختار زئولیت مورد استفاده در کاربردهای کاتالیستی.

#### 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.

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

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

ژئولیت	چارچوب فلز-آبی	سیلیکا	اکسید فلزات	بلور کلوییدی	
آلومینوفسفات آلومینوسیلیکات گالوفسفات	MOF-5 IRMOF-6 IRMOF-8	MCM-41 MCM-48 MCM-50	تیتانیوم‌دی‌اکسید وانادیوم‌اکسید آلومینیوم‌اکسید	کرده‌های سیلیکا کرده‌های latex	مثال
آب‌گرمایی (Hydrothermal)	حلال گرمایی (Solvothermal)، امواج ریزموج، امواج فراصوت (Ultrasound)	سل - ژل سنتز با استفاده از الگو سطحی (Surfactant)	سنتز با استفاده از الگو با استفاده از الگو سطحی (Surfactant)	سنتز با استفاده از الگو	روش سنتز
تبادل یون و تصفیه‌ی آب، غربال‌گری مولکولی	ذخیره و جداسازی گازها، آزادسازی دارو، کاتالیزور، الکترونیک	کاتالیزور، عایق	کاتالیزور و کاتالیزور نوری، حس‌گر گاز و رطوبت	صافی، لیزر، تراشه‌ی نوری	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، شیری، قیفی‌شکل 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 به‌کمک 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. 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.

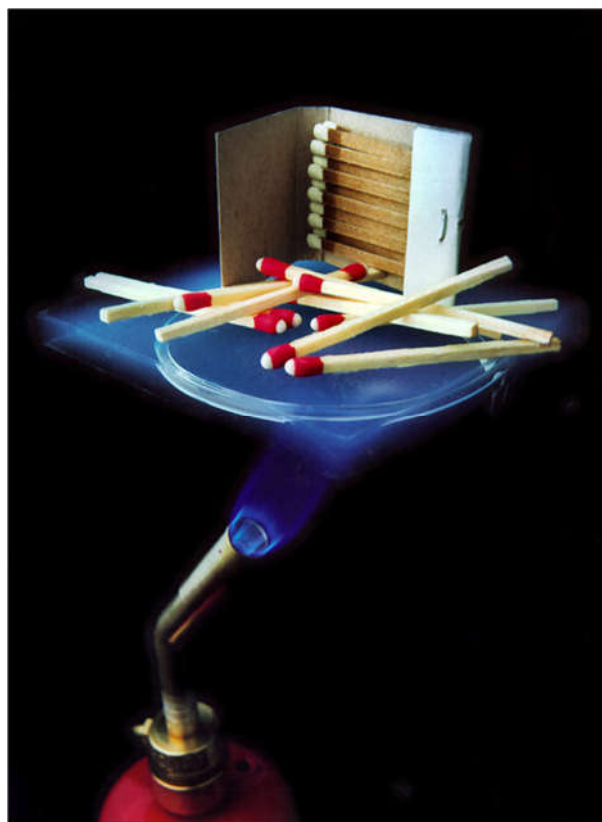
### معرفی آئروژل‌ها (Aerogels)

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، به‌طور 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. 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 به‌صورت جامدی متخلخل با شبکه‌ای از تخلخل‌ها به‌صورت بسته‌های گازی است که باعث می‌شود آئروژل‌ها تقریباً بی‌وزن باشند.

آئروژل سبک‌ترین و کم‌دانسیته‌ترین جامد شناخته شده است، به‌طوری که حدود 99.5-50 درصد حجم آن را هوا تشکیل می‌دهد. این ژل‌ها سطحی حدود 250-3000 مترمربع در هر گرم دارند، به‌طوری 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 به‌عنوان بهترین ماده عایق حرارتی شناخته می‌شوند. دلیل اصلی هدایت حرارتی کم این نانومواد، ساختار متخلخل آن‌ها است؛ به‌طوری 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. به‌طور 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 فرسرخ (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

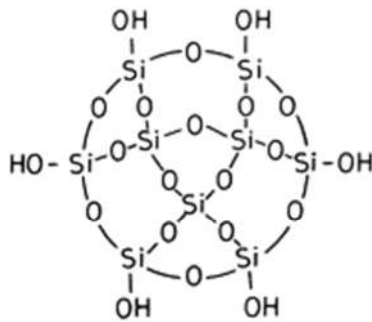
به‌طور کلی، آئروژل‌ها از ذراتی با قطر 2-5 نانومتر تشکیل می‌شوند. پس از فرآیند سنتز آئروژل، مقادیر زیادی از گروه‌های هیدروکسیل روی سطح آن تشکیل می‌شود. این گروه‌ها باعث واکنش آئروژل با آب شده و باعث حل شدن شدید آن در آب می‌شوند. یکی از راه‌های آب‌گریزی کردن آئروژل‌های آب‌دوست، جایگزینی گروه هیدروکسیل ( $\text{OH}^-$ ) 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 آب‌گریزی 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 آب‌گریزی 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.

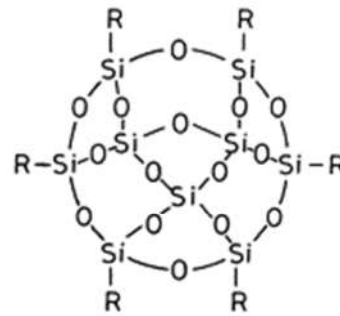
آئروژل‌هایی که حداقل دارای 20 درصد متیل‌تری‌متوکسی سیلان باشند، روی آب شناور می‌مانند، بنابراین آب‌گریز به‌شمار می‌روند. شکل 3 تفاوت ساختاری آئروژل سیلیکایی آب‌گریز و آب‌دوست را نشان می‌دهد.

### 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.

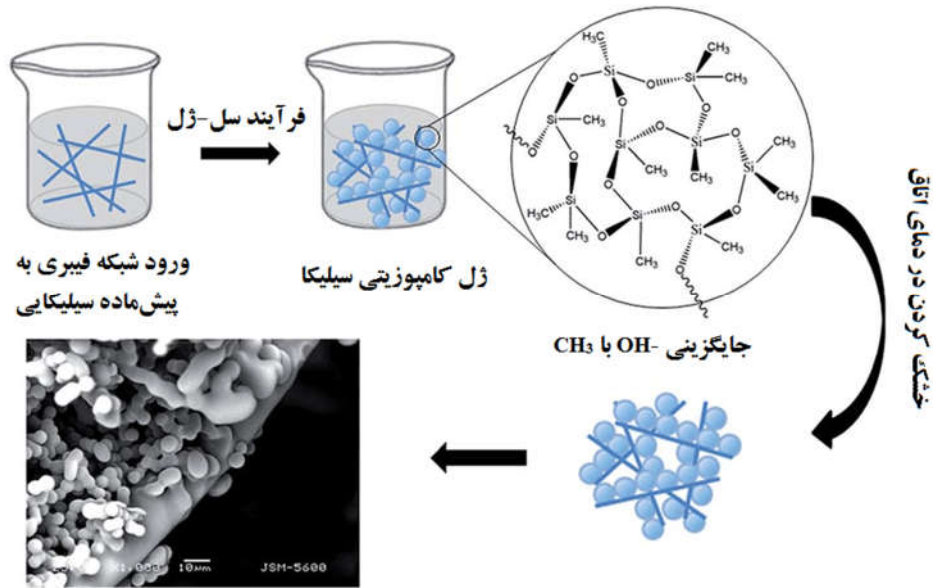
### 3- روش‌های سنتز آئروژل‌ها

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 کلئیدی جدا از هم با ابعاد نانومتری است. \* مرحله دوم شامل به‌هم‌پیوستن ذرات کلئیدی 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.

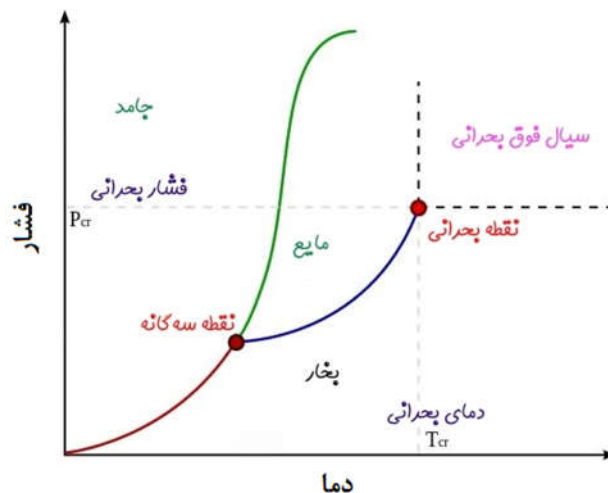


شکل 4- شمایی از فرآیند سنتز آئروژل سیلیکایی با استفاده از فرآیند سل-ژل.

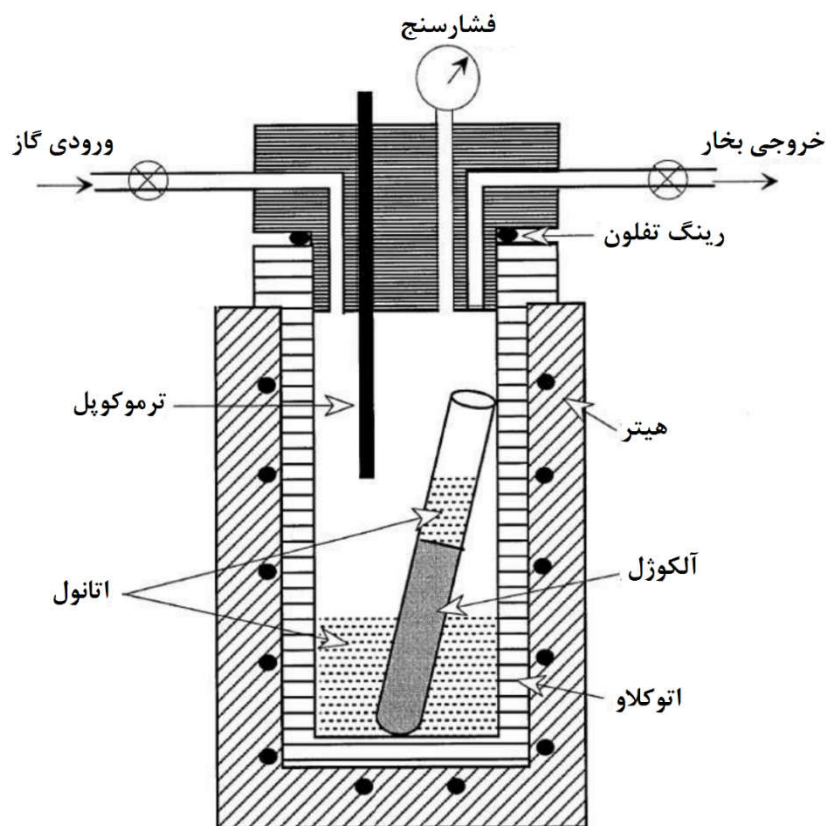
### 3-2- روش‌های تبدیل ژل مرطوب به آئروژل

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

این روش شامل حرارت‌دهی ژل‌های مرطوب در یک فضای بسته با فشار کنترل شده 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 به صورت 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 فوق بحرانی 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 آنروژل‌ها 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 سانتی‌گراد)	فشار بحرانی (مگاپاسکال)
آب	۳۷۴/۱	۲۲/۰۴
دی‌اکسید 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

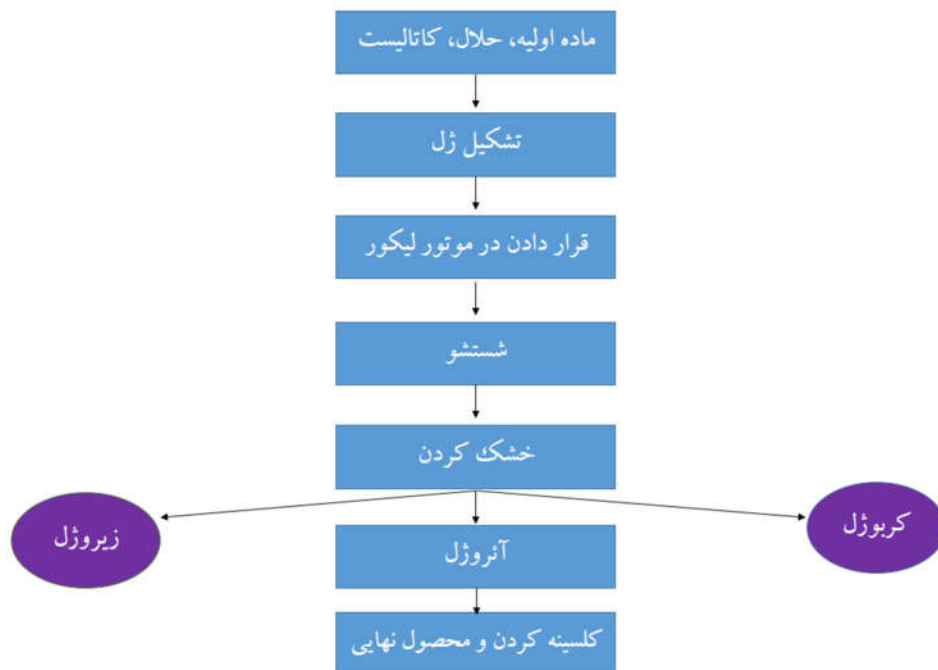
امکان خشک کردن ژل‌های آلی تولید شده در حلال‌های آلی با استفاده از تبخیر حلال در فشار محیط (بدون انقباض شدید) وجود دارد. همچنین، در این شرایط می‌توان از سورفکتانت‌ها برای کاهش فشار موئینگی بهره برد. سایر روش‌های خشک کردن مرسوم عبارتند از:

• استفاده از افزودنی‌های شیمیایی کنترل‌کننده فرآیند خشک کردن مانند گلیسرول، فرمالدهید، اگزالیک اسید و تترامیل 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، کریوژل 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

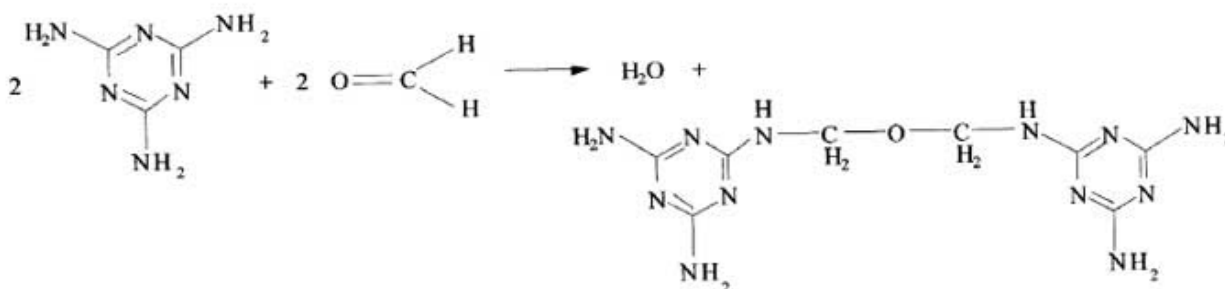
سیلیکا ژل‌ها، اولین ژل‌های معدنی سنتز شده در شرایط اسیدی سنتز بودند. البته امروزه ژل‌های آلی طبیعی متداول‌تر هستند.



امکان تبدیل همه فلزات یا اکسیدهای نیمه‌های به ژل وجود دارد. متداول‌ترین آئروژل‌های معدنی عبارتند از: آئروژل سیلیکا، آئروژل‌های پایه تیتانیوم، زیرکونیوم، قلع، آلومینیوم، وانادیم، کروم، آهن، تانتالیوم، مولیبدن و نئوبوم. 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)

## 4-3- 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 سانتی‌متر 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 می‌آید و در تولید الکتروود مورد استفاده در پیل سوختی کاربرد دارد. جدول 4 ویژگی‌های کربن آئروژل ساپورت شده روی پلاتین را نشان می‌دهد.

جدول 4 - ویژگی‌های کربن آئروژل ساپورت شده روی پلاتین.

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

#### 4-4- آئروژل‌های هیبریدی

سنتز آئروژل‌هایی با استفاده از ترکیبات آلی - معدنی که با نام آئروژل‌های هیبریدی هم شناخته می‌شوند، باعث افزایش چشم‌گیر کاربردهای آئروژل‌ها می‌شود. به عنوان مثال، با ورود ساختارهای آلی به زمینه سیلیکایی، خواص آب‌گریزی و الاستیکی آن‌ها بهبود می‌یابد. آئروژل‌های هیبریدی معمولاً با روش سل-ژل سنتز می‌شوند. یکی از اصلی‌ترین مزایای آئروژل‌های هیبریدی نسبت به سایر آئروژل‌ها، شکنندگی کمتر آن‌ها است.

#### 5- کاربردهای آئروژل‌ها

آئروژل، به دلیل دارا بودن ساختار نانو و مقدار تخلخل زیاد، خواص بسیار جالب و بی‌نظیری دارند. این خواص باعث می‌شوند تا از آئروژل‌ها در کاربردهای متنوع و گسترده‌ای استفاده شود. در ادامه برخی از این کاربردها معرفی خواهند شد:

#### 5-1- عایق‌های حرارتی

یکی از کاربردهای برجسته آئروژل‌ها، به خصوص آئروژل‌های سیلیکایی، استفاده از آن‌ها به عنوان عایق‌های حرارتی است که نسبت به سایر عایق‌ها مانند پلی‌استایرن منبسط شده (Expanded Polystyrene; EPS)، بازدهی و کارایی بهتری دارند.

#### -عایق‌های صوتی

به‌طور کلی، آئروژل‌ها به عنوان عایق‌های صوتی مناسب شناخته می‌شوند. البته، مقدار انتقال صوت در آئروژل‌ها بستگی به دانسیته، بافت ماده اولیه و نوع گاز درون شبکه آن‌ها دارد.

### 3-5- الکترونیک و تجهیزات انرژی

#### 1-3-5- باتری‌ها

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

#### 2-3-5- الکتروود خازن

از آئروژل‌ها به‌عنوان الکتروود دولایه (Double Layer) در آبرخازن‌ها استفاده می‌شود. مقاومت الکتریکی آئروژل‌ها پایین و در حدود 10-3 اهم است. همچنین، ظرفیت ویژه آئروژل‌های کربنی مشتق شده از آئروژل‌های رزورسینول - فرمالدهید حدود 45 فراد بر گرم در هر الکتروولت آبی است.

#### 3-3-5- مواد دی‌الکتریک

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

#### 4-3-5- ذخیره‌کننده انرژی

آئروژل‌ها 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 آئروژل‌هایی 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

آئروژل‌های کامپوزیتی فلزی-کالکوزیت در صنایع نیمه‌هادی کاربرد دارند.

#### 4-5- حامل مواد مختلف

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

#### 5-5- کاتالیست‌ها

مشهورترین آئروژل مورد استفاده در کاربردهای کاتالیستی، آئروژل 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 آئروژل‌ها در ساخت سنسورهای شیمیایی - زیستی استفاده می‌شود. سنسورهای ساخته شده با آئروژل‌ها 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 کم‌دانسیتیه‌ترین جامد شناخته شده است؛ به طوری که حدود 50-99.5 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، به طوری که 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 دانسیته 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. در علم فیزیک، پوشش 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.

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.

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

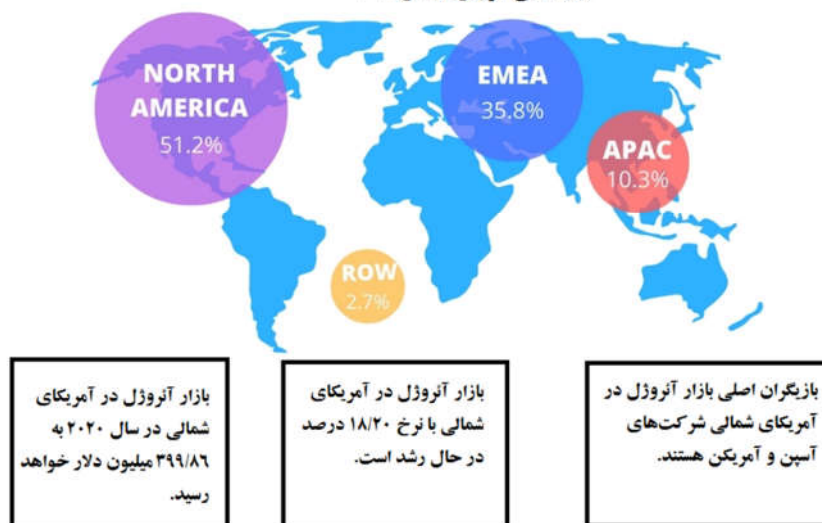
آئروژل‌ها، موادی بسیار متخلخل با حفره‌های نانومتری و چگالی پایین هستند که به‌طور گسترده‌ای در کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. محدوده کاربردهای این نانومواد بسیار گسترده بوده و شامل معماری، نساجی، کاربردهای خانگی، محیط زیست، انرژی، صنعت خودروسازی و کاربردهای هوافضا می‌شود. همچنین، آئروژل‌ها 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.

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 منحصر به فرد آئروژل‌ها، از آن‌ها در کاربردهای متنوعی استفاده می‌شود. به عنوان 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. به‌دلیل قیمت پایین آئروژل‌ها، از آن‌ها به‌عنوان 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.

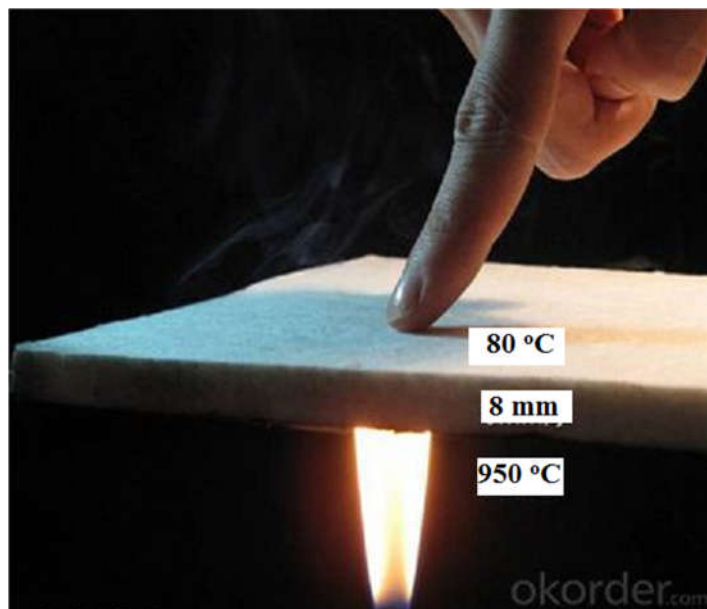
## 2- کاربرد آئروژل‌ها

### 1-2- 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.

#### 1-1-2- 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، به طوری که با افزایش همگنی، شفافیت آن‌ها افزایش یافته و می‌توانند در کاربردهای اپتیکی مورد استفاده قرار بگیرند. غیرهمگنی آئروژل‌ها حتی در محدوده نانومتری، باعث تفرق تابش‌های برخوردی با آن‌ها شده و باعث می‌شود تا نور عبوری از نمونه زرد رنگ به نظر برسد. آئروژل‌های سیلیکایی و هم‌چنین آئروژل‌های سنتز شده از تترامتوکسی سیلان در متانول از جمله نانومواد شفاف قابل استفاده در کاربردهای نوری و اپتیکی هستند. آئروژل 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.

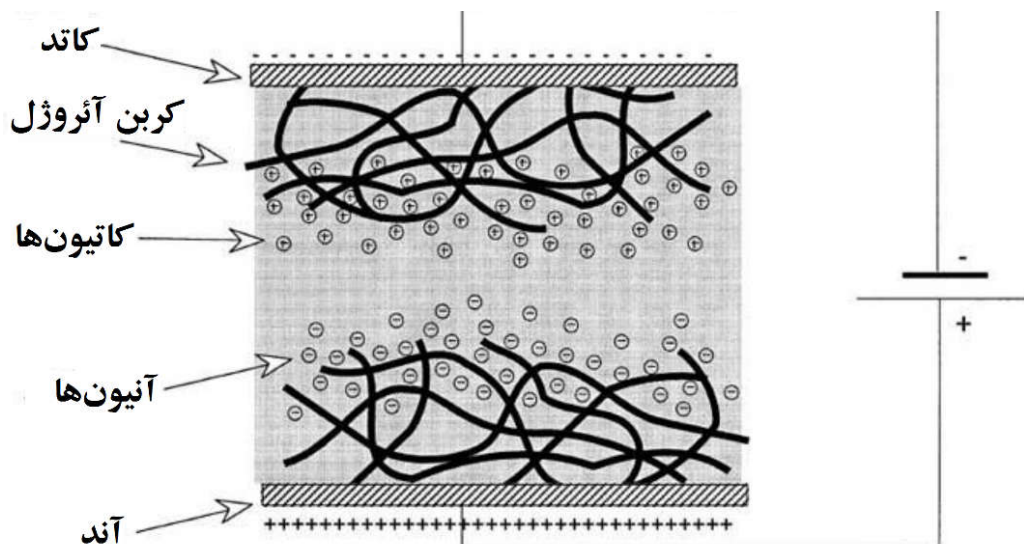
## 2-3- کاربرد الکتریکی

### 2-3-1- باتری

تخلخل بالای آئروژل‌ها این امکان را فراهم می‌کند تا بسیاری از یون‌های کوچک در شبکه آن‌ها قرار گیرند. از آئروژل‌های اکسیدی به دلیل دارا بودن تخلخل بالا و انتقال حرارت ضعیف، در باتری‌های الکتریکی که حرارت بالایی دارند، استفاده می‌شود. چالش اصلی در کاربرد آئروژل‌ها به‌عنوان باتری، ایجاد شرایطی برای قرار دادن یون‌ها به‌صورت برگشت‌پذیر در شبکه آئروژل است. آئروژل‌هایی از جنس وانادیم اکسید، منگنز اکسید و مولیبدن اکسید از جمله آئروژل‌هایی هستند که کاربرد آن‌ها به‌عنوان باتری مورد مطالعه قرار گرفته است. آئروژل 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 2-3 سانتی‌متر مکعب بر گرم است. مطالعات نشان می‌دهند که می‌توان بیش از 5.8 اکی‌والان لیتیم آئروژل 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 پراورزی در باتری‌های لیتیم استفاده می‌شود. هم‌چنین، همانند لیتیم، امکان جایگزینی برگشت‌پذیر یون‌های منگنز (Mn)، روی (Zn) و آلومینیوم (Al) وجود دارد. آئروژل‌های هیبریدی وانادیم پنتوکسید و پلی‌پیرول که با پلیمریزه شدن پیرول و وانادیم آلکوکسید در مخلوط استون و آب و پیرول تولید می‌شوند، از دیگر آئروژل‌های مناسب جهت استفاده به‌عنوان باتری هستند. این آئروژل‌ها بسیار یک‌پارچه بوده و رنگ سبز تیره‌ای دارند. مساحت سطح این آئروژل‌ها حدود 150 تا 275 متر مربع بر گرم و دانسیته آن‌ها 0.2-0.1 گرم بر سانتی‌متر مکعب است. هم‌چنین، خواص مکانیکی این آئروژل‌ها مناسب بوده و امکان بریدن آن‌ها بدون این‌که خرد شوند، وجود دارد. مقدار هدایت الکتریکی این آئروژل‌ها وابستگی شدیدی به ترکیب شیمیایی آن‌ها داشته و با افزایش مقدار پیرول، کاهش می‌یابد. از دیگر آئروژل‌های مناسب جهت استفاده در باتری می‌توان به آئروژل نقره دید-آلومینا ( $3O_2AgI-Al$ ) اشاره کرد.

### 2-3-2- الکترود خازن

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



شکل 3- شمایی از دولایه‌های کربن آنروژل در ابرخازن.

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

فیلم نازک آنروژل 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 سولفو کسید استفاده می‌شود و پس از پوشش‌دهی آن‌ها با کربن دی‌اکسید، به صورت فوق بحرانی خشک می‌شوند. ثابت دی‌الکتریک سیلیکا آنروژل حدود 1/1 است. از خواص دی‌الکتریک آنروژل‌های آلی در بخش خازنی فیلترها استفاده می‌شود.

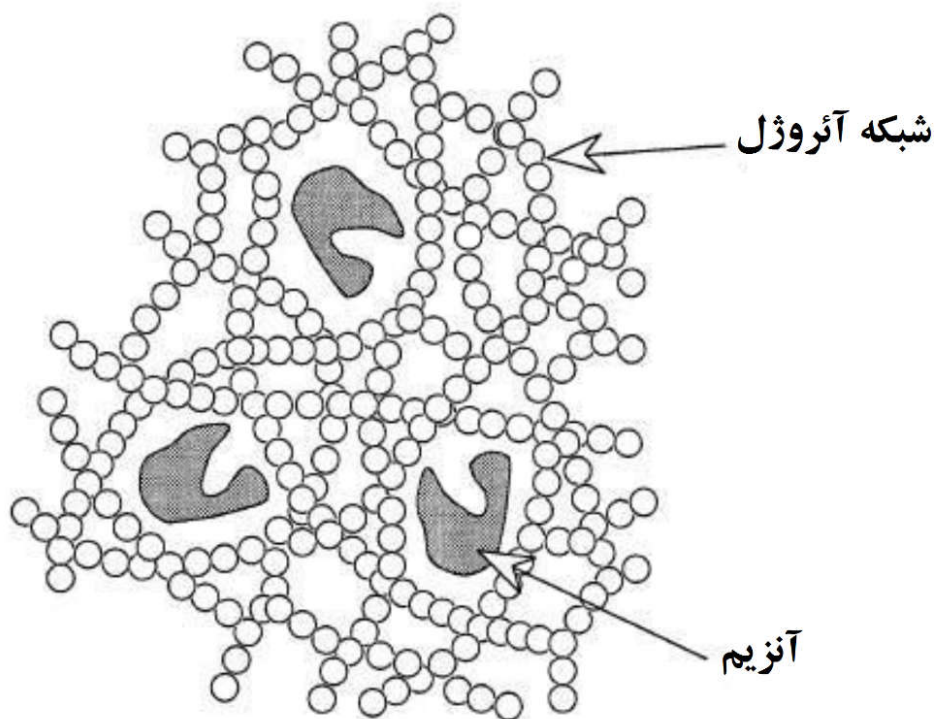
### 4-2- حامل (Carrier) مواد مختلف

از آنروژل‌ها 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، آنروژل‌ها می‌توانند مانند یک هدایت‌کننده در انتقال مواد مختلف عمل کنند. به دلیل مقاوم بودن آنروژل‌ها در برابر فشار موئینگی، از آن‌ها برای نگهداری یا حمل مایعات پرخطر مانند دی‌متیل هیدرازین نامتقارن ( $8\text{H}_2\text{N}_2\text{C}$ ) مورد استفاده در سوخت موشک‌ها، استفاده می‌شود. هم‌چنین، از آنروژل‌ها برای محبوس کردن ضایعات رادیواکتیو یا فیلترهای گازی استفاده می‌شود. سیلیکا، آلومینا و کربن آنروژل‌ها 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. آنروژل‌ها به دلیل مساحت بالای خود، یک کاتالیست مناسب به شمار می‌روند. با استفاده از این نانومواد تعداد مکان‌های فعال برای انجام واکنش‌ها افزایش می‌یابد. آنروژل‌ها نسبت به زیروژل‌ها بازدهی کاتالیستی بهتری دارند. یکی از مهم‌ترین کاربردهای کاتالیستی آنروژل‌ها در آگروز خودروها است. برای احتراق کامل سوخت خودرو نیاز به یک کاتالیست وجود دارد. در صورت استفاده از کاتالیست در آگروز 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 آگروز حاوی مونوکسید کربن، هیدروکربن‌های پسماند و اکسید نیتروژن خواهد بود. بنابراین، استفاده از کاتالیست‌های آنروژلی به حفاظت از محیط زیست کمک شایان توجهی می‌کند. چالش مهم در استفاده از آنروژل‌ها به عنوان کاتالیست این است که شرایط کاری کاتالیست‌ها در محدود دمای 900-1200 درجه سانتی‌گراد بوده و قرارگیری اکثر آنروژل‌ها در این دماهای بالا

باعث کاهش سطح آن‌ها می‌شود. با این وجود، از آئروژل‌های مشتق شده از هگزا آلومینات ( $19\text{O}_{12}\text{Al}$ ) 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 دمایی 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 ( $2\text{ZnCl}$ ) به‌عنوان کاتالیست در واکنش‌های آلکیل‌ه‌کس‌کرافتس (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 ( $3\text{BF}$ )، آلومینیوم کلرید ( $3\text{AlCl}$ )، اسیدسولفوریک ( $4\text{SO}_2\text{H}$ ) و هیدروفلوریک‌اسید ( $\text{HF}$ ) 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 به‌دلیل 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- پوشش دهی

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 تتراآلکوکسید 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 کِهکشانی

جمع‌آوری غبارهای کِهکشانی یکی از مباحث پیشرفته و نوین در علم ستاره‌شناسی است، به‌طوری‌که در سال‌های گذشته پژوهش‌های گسترده‌ای در این حوزه صورت گرفته است. غبارهای کِهکشانی 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 کِهکشانی 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 کِهکشانی 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

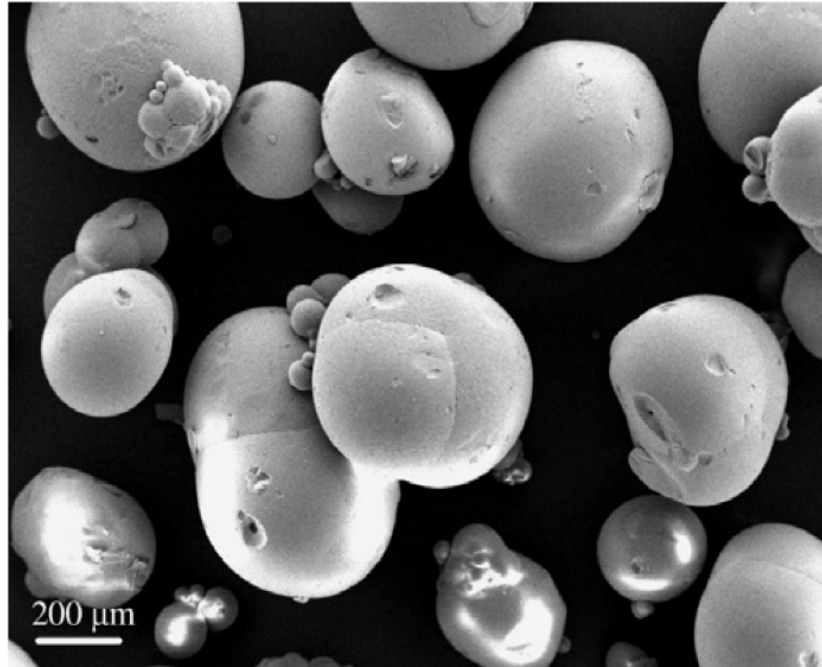
• مقاومت در برابر امواج مغناطیسی، رادیویی و تشعشعات یونی

• 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 به‌کار 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؛ به طوری که 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. به دلیل مقاوم بودن آئروژل‌ها در برابر فشار مؤینگی، از آن‌ها برای نگهداری یا حمل مایعات پرخطر مانند سوخت موشک‌ها استفاده می‌شود. تأکید شد که آئروژل‌ها به دلیل 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.

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.

Stergar, 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 به دلیل 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 لیگاندهای آلی به‌عنوان اتصال‌دهنده این مراکز تشکیل می‌شوند. در این مقاله، به طور 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.

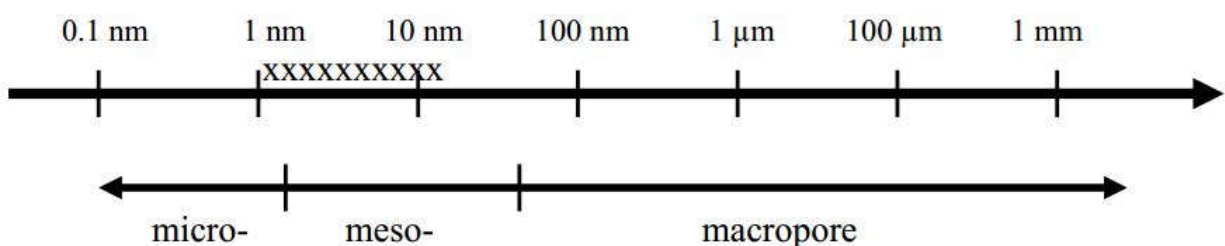
چارچوب‌های فلزی-آلی ترکیباتی بلوری با چگالی پایین هستند که از دو واحد یون یا خوشه فلزی به‌عنوان گره و لیگاندهای آلی به‌عنوان اتصال‌دهنده تشکیل می‌شوند. سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی معمولاً در محدوده دمایی 25-220 درجه سانتی‌گراد، فشار بین صفر تا 20 اتمسفر و PH در محدوده 1-10 انجام می‌گیرد. حفره‌های تشکیل 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.

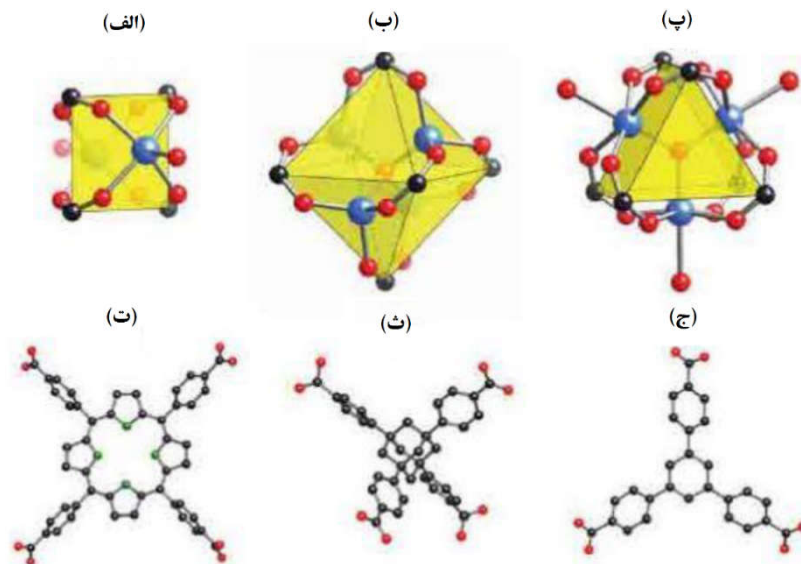
بیشتر چارچوب‌های فلزی-آلی دارای حفرات نانومتری بوده و در دسته مواد ماکرو و مزومتخلخل قرار می‌گیرند. شکل 1 مقیاس اندازه مواد ماکرو، مزو و میکرومتخلخل را نشان می‌دهد. در صورتی که اندازه حفرات این چارچوب‌ها در محدوده نشان داده شده با حرف X در شکل قرار بگیرد، به آن‌ها نانومتخلخل هم اطلاق می‌شود.



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.

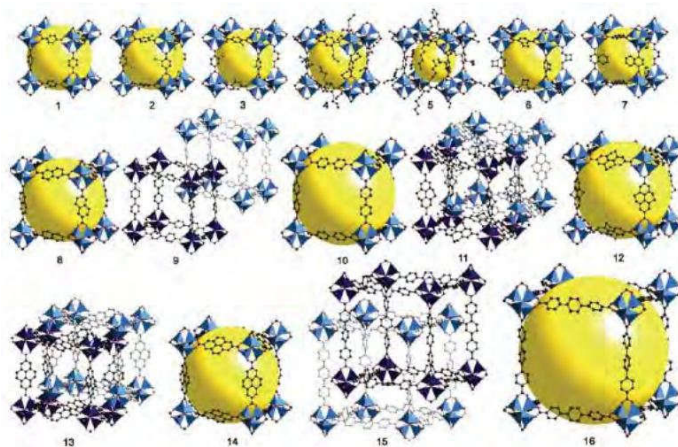
## 2- طراحی و سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی

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 چرخشی 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 ( Isorecticular 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 حلقه‌های آروماتیک تفاوت داشته و چارچوب‌های 8-16 از لحاظ اتصال‌دهنده‌های آلی (لیگاندها) با یکدیگر تفاوت دارند. با این که 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: متراکم‌کردن 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 فلز-آلی متخلخل. میان مواد متخلخل شناخته شده، چارچوب‌های فلز-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.

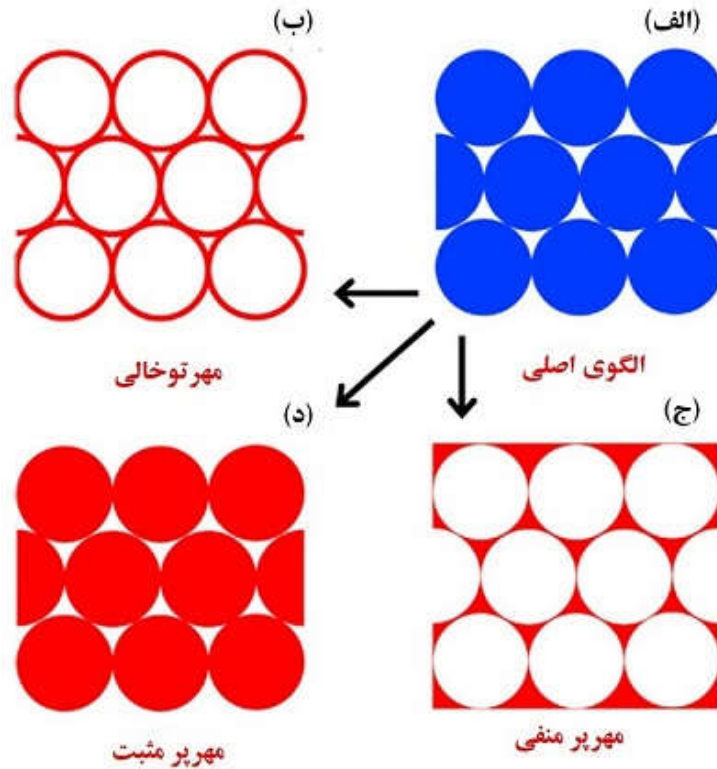
شش عامل مهم در فرآیند جداسازی مولکول مهمان در چارچوب‌های فلز-آلی عبارتند از: 1- دمای جذب، 2- فشار جذب، 3- اندازه، شکل و انعطاف‌پذیری حفرات موجود در چارچوب، 4- نیروهای وان‌دروالس و ابعاد مولکول‌های مهمان، 5- انرژی پتانسیل دیواره‌های حفره‌ها یا کانال‌ها، 6- اتصال ضعیف بین مولکول‌های مهمان و چارچوب میزبان مانند پیوندهای هیدروژنی. با بررسی آنتالپی جذب موادی که قابلیت ذخیره‌سازی مولکول‌های گازی را دارند 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

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 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 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 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 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 نانو ساختار 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 در الگوبرداری واژه‌هایی مانند مَهرهای توخالی (hollow) و جامد، معکوس، صحیح، منفی، و مثبت معمولاً استفاده می‌شوند تا ویژگی‌های ساختاری نمونه‌های الگوبرداری شده را توضیح دهند

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 پر 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 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 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

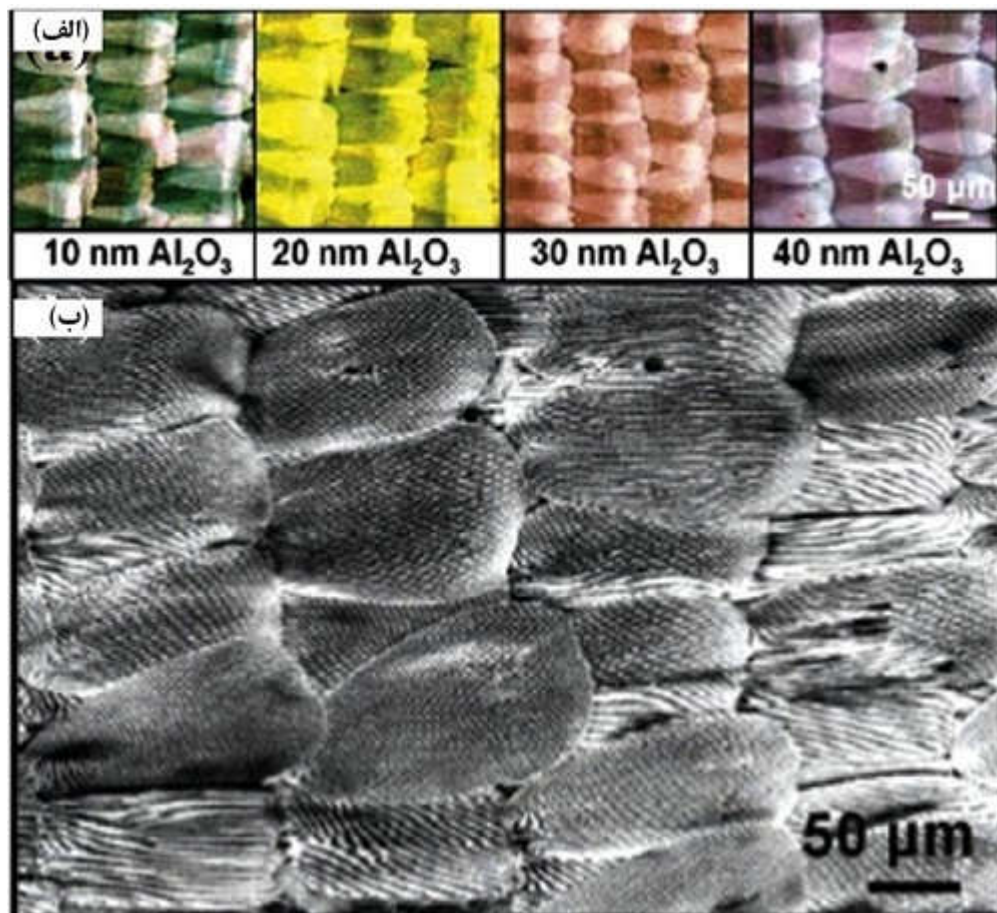


شکل 1: ساختار یک الگوی معین (الف) می‌تواند سه نوع مختلف مهر را از روش‌های نفوذدهی و برداشت الگوی مختلف ایجاد کند (ب-د). بسته به خواص ساختاری، این کار می‌تواند با چاپ، ریخته‌گری، قالب‌گیری، نفوذ گاز، پوشش و تکنیک‌های متعدد دیگر انجام شود. قالب‌گیری و چاپ راه‌های سریع و قدرتمندی برای انتقال ویژگی‌های سطوح 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 انتقال چارچوب‌های سه بعدی پیچیده‌تر مانند آن‌هایی که در بال‌های پروانه، پره‌های 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.

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 جدا از تولید مهرهای زیستی با ویژگی‌های ساختاری متفاوت (شبیه به پوسته و چارچوب‌های جامد)، روش‌های پرسی 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 این‌رو 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)



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

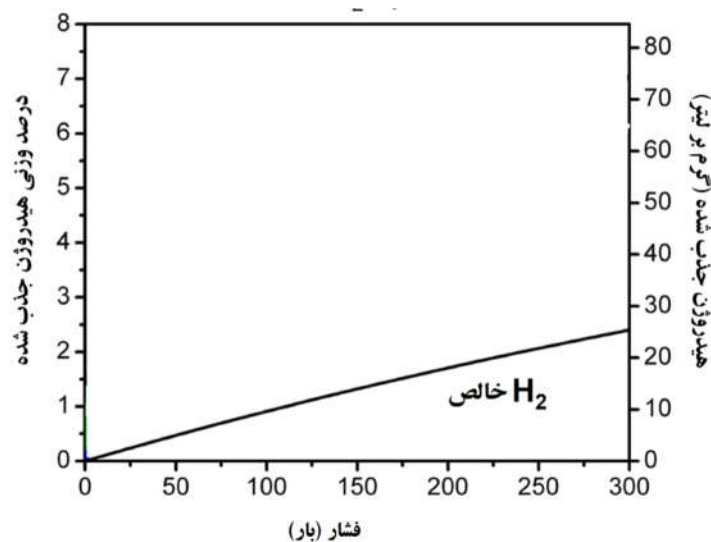


الزام اول الگوبرداری همزمان اشکال کوچک و بزرگ، اهمیت بالایی در الگوبرداری زیستی دارد زیرا یک مفهوم جذاب بسیاری از ساختارهای زیستی، ساختار سلسله‌مراتبی و ویژگی‌های ابعادی آن‌هاست که اغلب چند سطح از سطوح ابعادی را در بر گرفته‌اند. به طور ویژه در روش‌های پایه محلولی این حفظ شکل‌های ریز اغلب مشکل‌آفرین است 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 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 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 برای رفع این تخریب ساختاری و از دست رفتن ویژگی‌های ظریف نمونه‌های الگوبرداری شده، تنظیم دقیق فرایند الگوبرداری زیستی ضروری است ویژگی‌های معمول روش‌های پایه محلولی، سادگی آن‌هاست؛ 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 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 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 سبب ساختارهای مصنوعی موجود ما خواص جذابی را اضافه کنند 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 پیش‌سازی اولیه مانند برداشتن اجزای مطلوب از ارگانسیم با ترک دادن، صاف کردن، یا بریدن برای فراهم کردن دسترس 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 ترشیدن 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 فضای 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 استدر 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 سل، نانوذرات کلوییدی معمول در

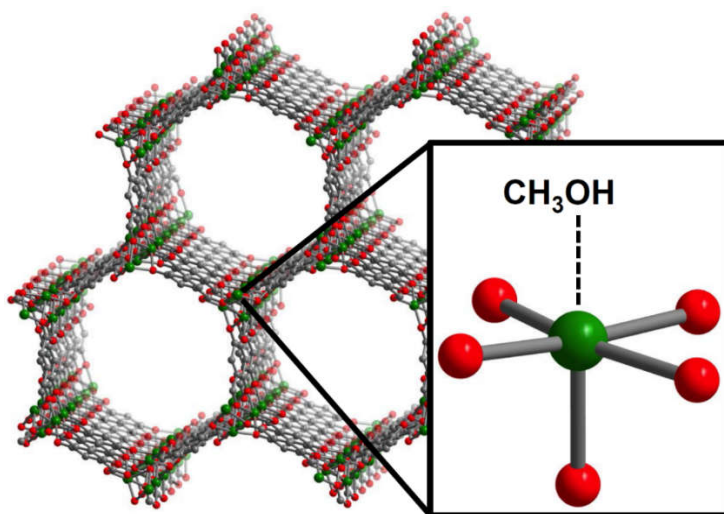
محلول‌های یا سوسپانسیون‌های آبی یا الکلی است که از نانوذرات اکسیدی با اندازه‌هایی در محدوده چند نانومتر تا ده‌ها نانومتر تشکیل شده است. یکی از پارامترهای مهم این تکنیک فشردگی سل نانوذرات است. از یک سو این فشردگی می‌بایست به قدری بالا باشد که بتواند یک چارچوب جامد فشرده را بعد از تبخیر حلال ایجاد کند، 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 موئینگی 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. 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 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 الکتروود الگو در یک محلول الکتروولیت حاوی نمک فلز مطلوب فرو می‌رود و کنار آن یک الکتروود 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 الکتروود هادی بنشیند 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 پر کردن فلزات درون الگو تعیین شود 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.

#### 1-4- ذخیره گاز هیدروژن

تلاش‌های صورت گرفته برای ذخیره‌سازی گاز هیدروژن نشان‌دهنده کارآیی 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 وان‌دروالسی و هیدروژنی باشد (قوی‌تر از وان‌دروالسی و ضعیف‌تر از هیدروژنی). به‌طور کلی، برهم‌کنش 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، برهم‌کنش 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 برهم‌کنش‌های زیاد با مولکول‌های هیدروژن می‌شود، نشان می‌دهد.

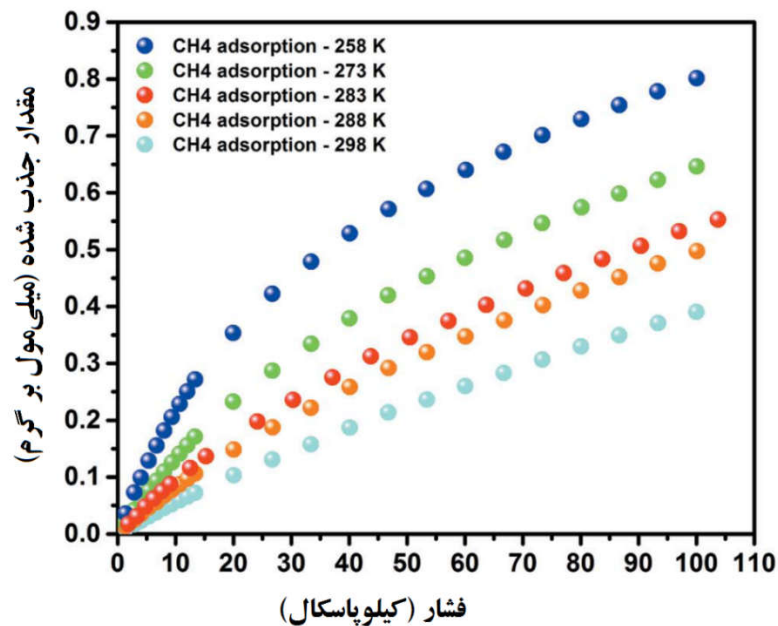


شکل 5- شمایی از چارچوب فلزی-آلی با سایت‌های فعال، که باعث وقوع برهم‌کنش‌های زیاد با مولکول‌های هیدروژن می‌شود.

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 به‌عنوان 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 برهم‌کنش‌های 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 جذب‌شده به دما و فشار فرآیند جذب با چارچوب‌های فلزی-آلی متخلخل.

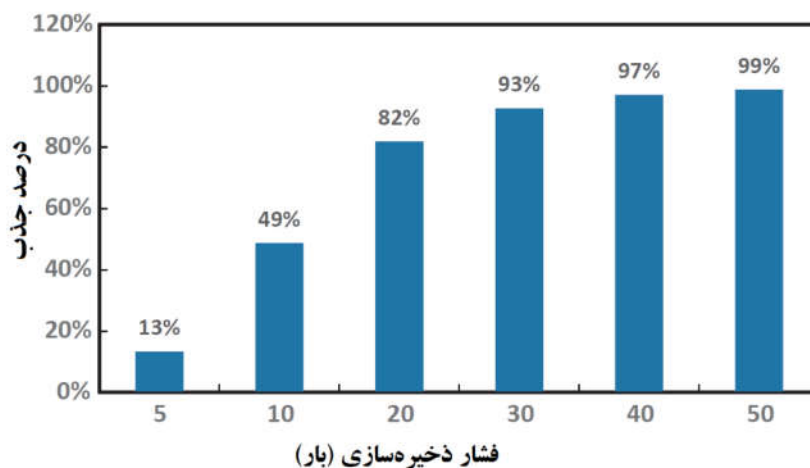
## 3-4- ذخیره و جداسازی گاز اتیلن

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 (2Bipah) $5$  به‌عنوان لیگاند آلی است. پژوهش‌ها نشان‌دهنده افزایش مقدار جذب گاز اتیلن با کاهش دما و افزایش فشار هستند.

## 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 چارچوب‌های 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

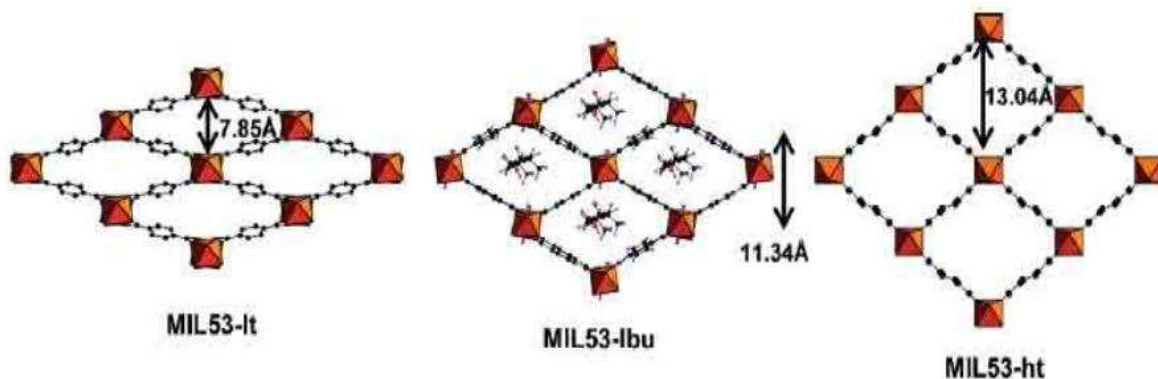
چارچوب‌ها، استفاده از مکان‌های کئوردیناسیون فلز مرکزی برای جذب مولکول‌های دی‌اکسید کربن است. MOF-5 و MOF-17 از جمله جاذب‌های مناسب برای ذخیره‌سازی گاز دی‌اکسید کربن به‌شمار می‌روند. شکل 7 ارتباط بین دمای جذب و مقدار گاز دی‌اکسید کربن ذخیره شده توسط MOF-5 را نشان می‌دهد.



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-benzodicarboxylic 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 رهائش 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 رهائش 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.

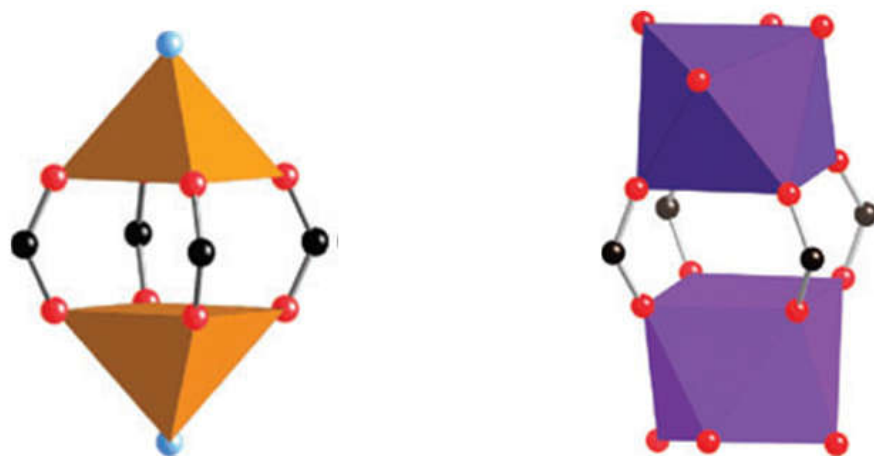
### چارچوب‌های فلزی-آلی (Metal Organic Frameworks)

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. 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 در 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 مربعی شکل که در آن‌ها رنگ مشکی نشان‌گر اتم کربن، رنگ قرمز نشان‌گر اتم اکسیژن و فضای ارغوانی و طلایی رنگ نشان دهنده 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  $COO^-$  است. جهت آشنایی بیشتر با بی‌پیریدین‌ها به مقاله "شیمی ترکیبات کربن" در سایت آموزش نانو مراجعه کنید. شکل 2 تعدادی از لیگاندهای (رابط‌های) متداول مورد استفاده در چارچوب‌های فلزی-آلی را نشان می‌دهد.

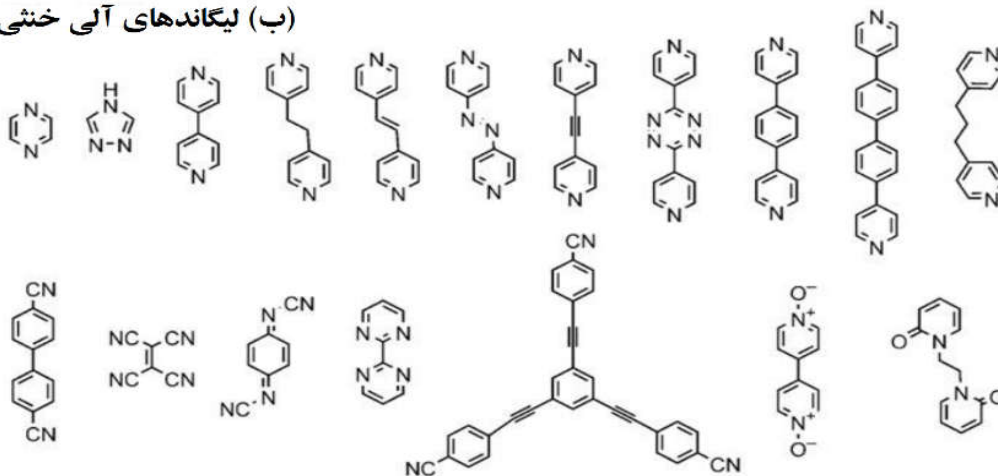
### (الف) لیگاندهای معدنی

Halides (F, Cl, Br, and I)

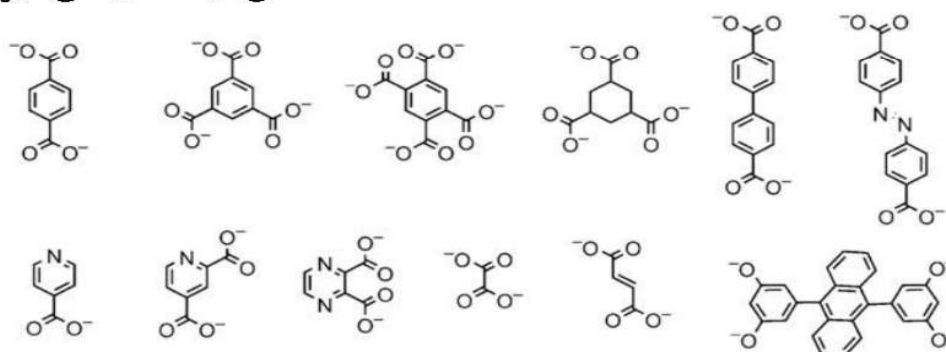
Cyanometallate ( $[M(CN)_x]^{n-}$ )

$CN^-$   $SCN^-$

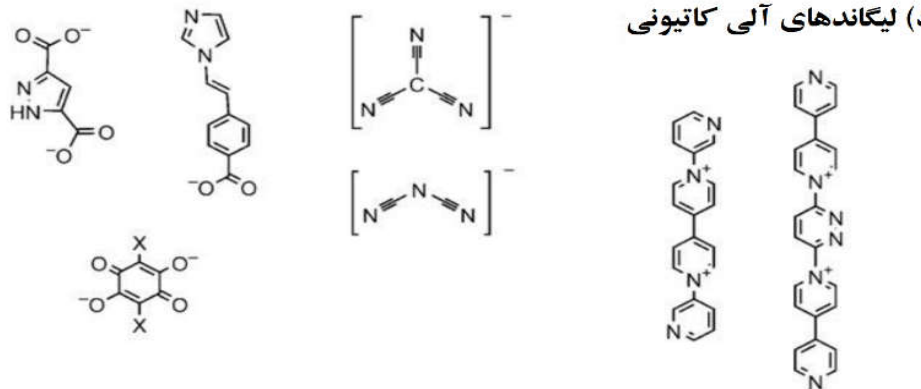
### (ب) لیگاندهای آلی خنثی



### (ج) لیگاندهای آلی آنیونی



### (د) لیگاندهای 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 ژئولیت‌ها است.

### 3- ویژگی‌های چارچوب‌های فلزی-آلی

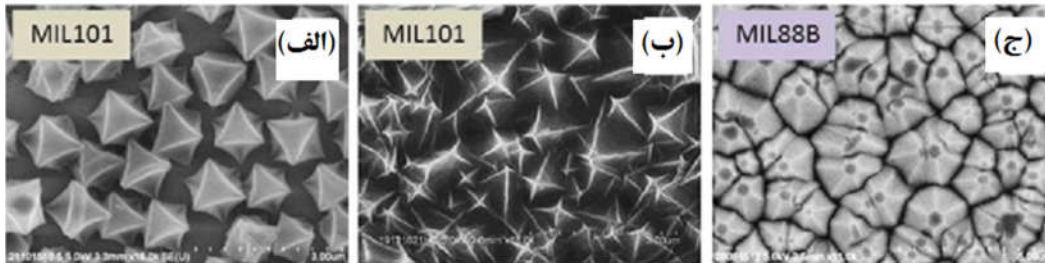
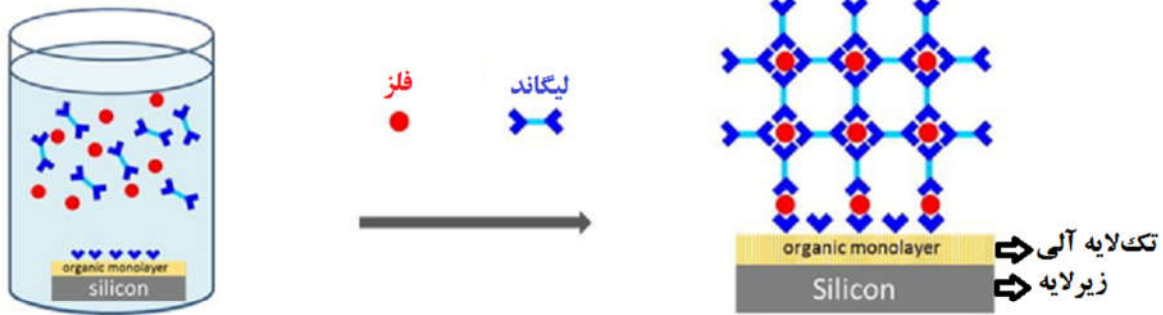
چارچوب‌های فلزی-آلی دارای سه ویژگی بارز هستند که عبارتند از:

**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.

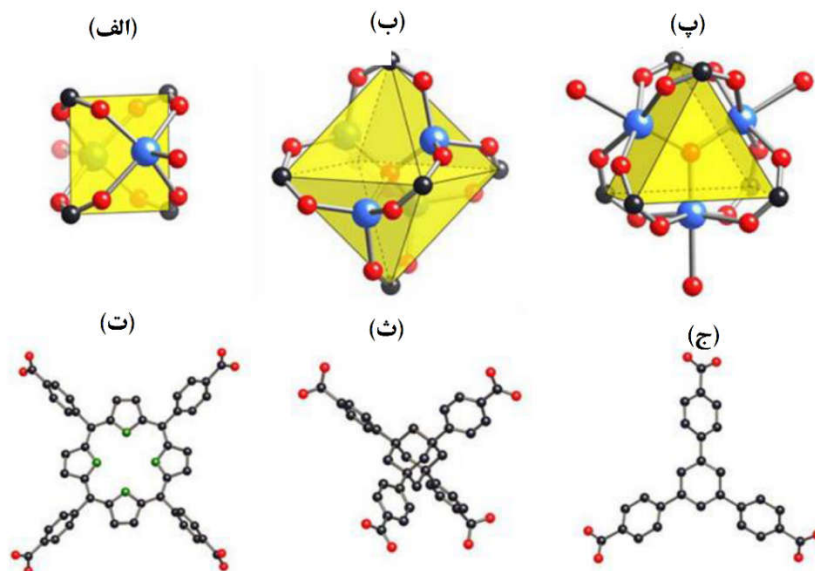
**2) نظم و قاعده:** منظم بودن حفرات موجود در جامد متخلخل با تخلخل‌های ریز، امری ضروری برای افزایش بازدهی پدیده جذب است. هنگامی که اندازه حفرات ریز تقریباً برابر با مولکول‌های مهمان باشد، دیواره حفرات به‌عنوان عاملی مهم باعث تغییر در جهت‌گیری مولکول‌های مهمان می‌شوند. همانند مواد معدنی، توزیع منظم حفره‌ها 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 نانوکنال‌ها 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 عامل دار همراه با تصاویر SEM از مورفولوژی‌های مختلف آن: (الف) تک کریستال، (ب) چند کریستال و (ج) ساختار چگال با کریستال‌های هرمی شش ضلعی. 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 تعیین کننده 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 عامل دار 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 به قسمت معدنی یک چارچوب فلزی-آلی اطلاق می‌شود که به‌صورت کمپلکس فلزی بوده و با اتصال به انواع لیگندهای 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- شمایی 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.

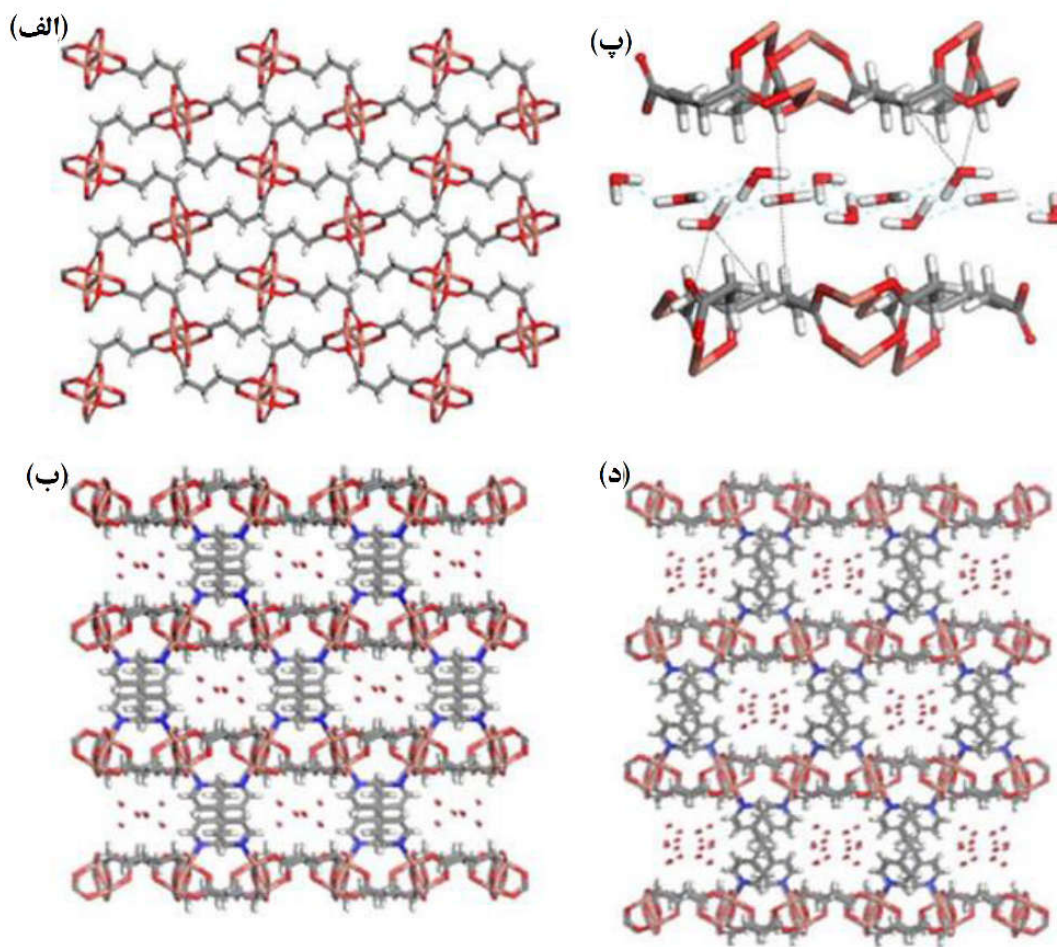
شکل 4 نشان‌دهنده شکل‌های ساختاری ساده‌ای است که خوشه‌های معدنی یا کره‌های کئوردیناسیونی موجود در آن، همراه با گونه‌های آلی (عموماً خطی)، چارچوب‌های محصول را تشکیل می‌دهند. با این‌که بسیاری از واحدهای ساختاری ثانویه به‌شکل گونه‌های مولکولی دیده می‌شوند، اما به‌صورت مستقیم وارد واکنش نشده و تحت شرایط ویژه‌ای 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، به‌صورت کلیت 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.

سنتر 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 سنتر 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 سنتر چارچوب‌های فلزی-آلی محسوب شده و هم منجر به تقویت متقابل شبکه‌ها شوند. این‌که فرورفتگی و در هم‌تنیدگی‌ها تأثیر مثبت داشته باشند یا منفی، به‌طور 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 این‌که بهینه‌سازی شیمیایی این چارچوب‌ها دشوار است، اما به‌دلیل 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 تخلخل‌های 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 واجد 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, 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

### 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

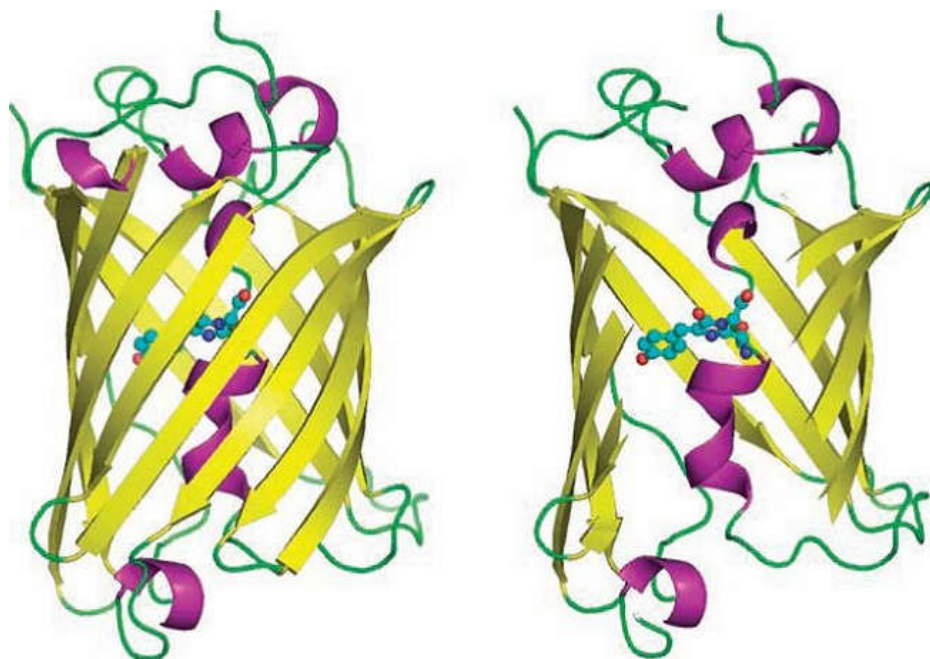
بیولومینسانس در شب تاب‌ها پدیده‌ای نانومتری است که نور سبز و زرد را در انتهای شکم آنها ایجاد می‌کند. این نور در سلول‌هایی ایجاد شده که ماده‌ای شیمیایی به نام لوسیفیرین را در بردارند. لوسیفیرین (ترکیب نوردهنده) با اکسیژن و آنزیمی به نام لوسیفراز واکنش می‌دهد و نور می‌سازند. این حشره قادر است شدت نور را با تغییر جریان و حجم هوایی که از مجاری تنفسی‌اش وارد سلول می‌شود، تغییر دهد. نور از تحریک الکترون‌ها با آنزیم شب تاب ایجاد می‌شود. وقتی الکترون‌ها از حالت برانگیخته خود به وضعیت عادی برمی‌گردند، نور تابیده می‌شود. بازده لامپ‌های خانگی 10 درصد است اما کرم شب تاب با بازده 100 درصد نور تولید می‌کند



شکل 1: کرم شب تاب

ماهی انگلی نیز از بیولومینسانس برای جذب شکار استفاده می‌کند. کروستاسیان‌ها و استراکاداها هم با عنوان میگوهای دانه‌ای یا شب تاب‌های دریایی شناخته می‌شوند و آن‌ها نیز از آنزیم برای تولید بیولومینسانس استفاده می‌کنند. بی‌مهره‌های دیگر مانند نوعی ستاره دریایی که "سیفونوفور" 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 لوسیفیرین 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 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 آنزیمی است. GFP می‌تواند در هر ارگانیزم دیگری نیز ایجاد تابش کند.

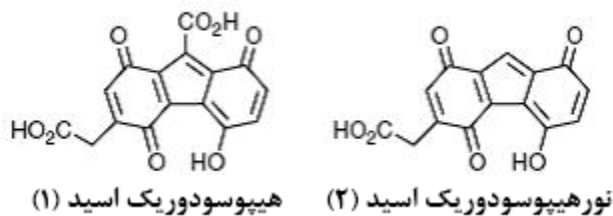


شکل 2: ساختار پایه نوعی پروتئین فلورسانس سبز (GFP)

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

## 2- عملکرد ضدآفتاب

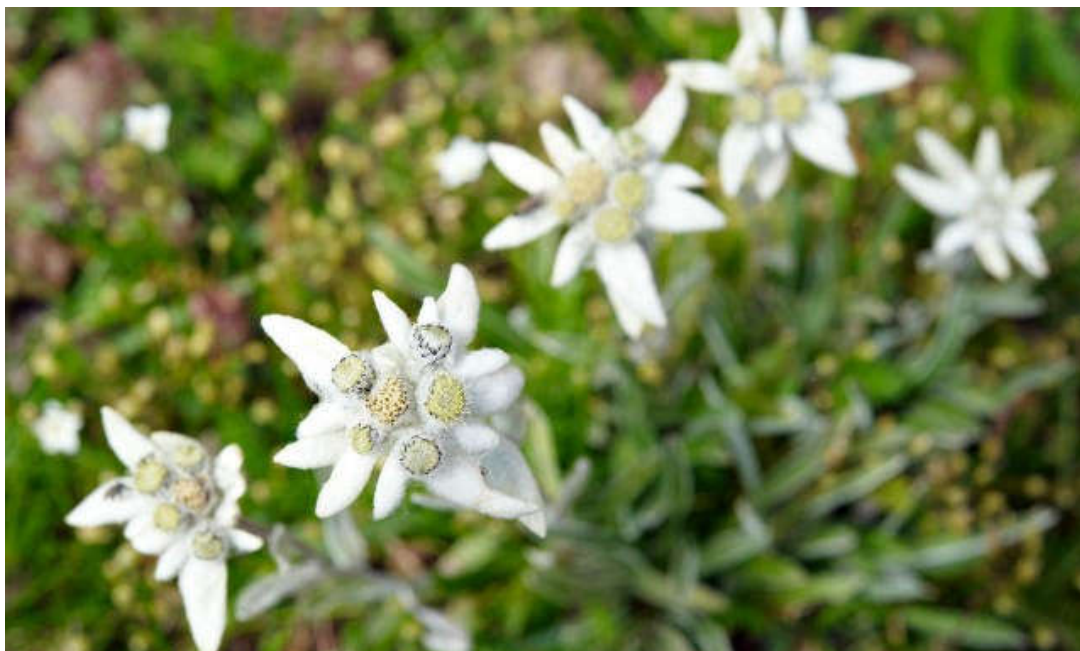
در بین ترکیب‌های شیمیایی، عرق اسب‌های آبی به عنوان یک ماده ضدآفتاب، آب‌دوست و ضدباکتری شناخته می‌شود. در عرق این حیوان هیپوسودوریک اسید وجود دارد، که این عرق، نور را در محدوده طول موج 200 تا 600 نانومتر جذب می‌کند و پوست حساس و نازک اسب آبی را مانند کرم ضدآفتاب حفاظت می‌کند



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





شکل 4: گیاه ادل ویز که نانساختار 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 صفحه‌صفحه 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 بابتیل‌هاوایی که از یک فرایند دو جزئی 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 نانوصفحات 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



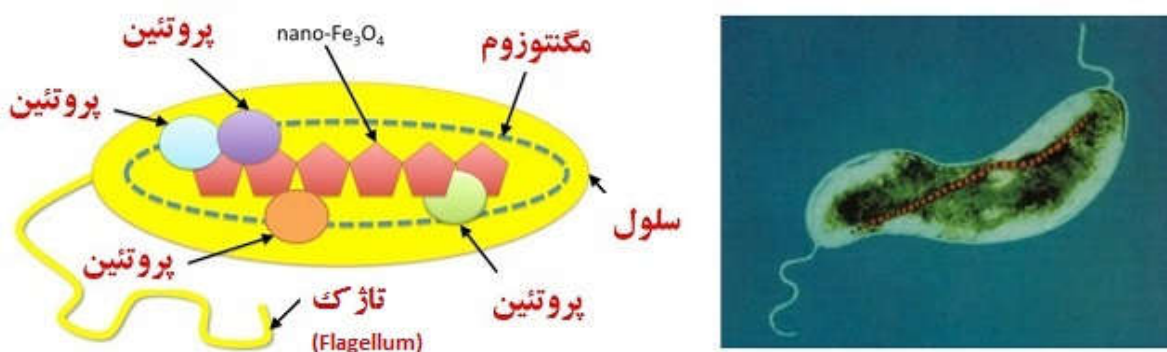
شکل 5: اختاپوس‌ها

### 4- نانوذرات مغناطیسی

میدان مغناطیسی زمین مرجع مهمی برای مسیریابی در خیلی از ارگانیسم‌های زنده به خصوص پرندگان 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  $4\text{Fe}_3\text{O}_4$  یا آهن به صورت مکعبی، گلوله‌ای شکل یا شش وجهی هستند



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>
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

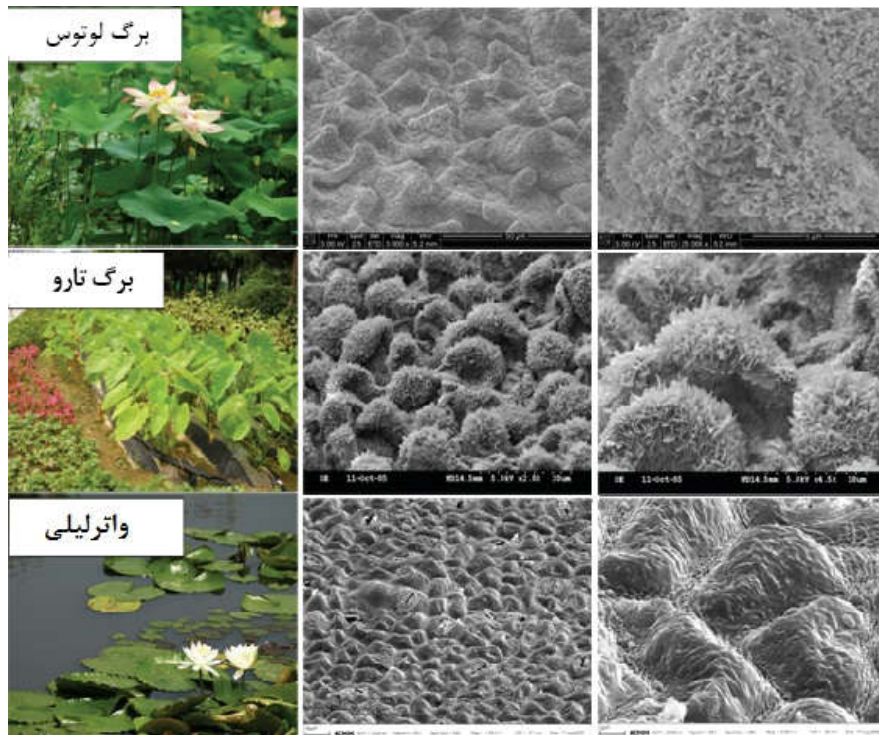
سیستم‌های طبیعی و پدیده‌های رفتاری با آب، اهمیت بالایی دارند. ساختارهایی مثل سلولز در پنبه به دلیل گروه‌های فعال OH علاقه زیادی به جذب آب دارند. همچنین ساختارهایی نیز وجود دارند که آب‌گریز هستند. ترش‌دگی سطوح جامد با مایعات یک پدیده معمول بین سطحی است. در یک سطح جامد، هر چه انرژی آزاد سطحی یا همان کشش 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 پلی‌پپتیدی 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 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 لیه‌ای در حدود 150 درجه دارد و در ادامه با غلتیدن قطره روی سطح کمی شیبدار، قطره غبار را از روی برگ برمی‌دارد. 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

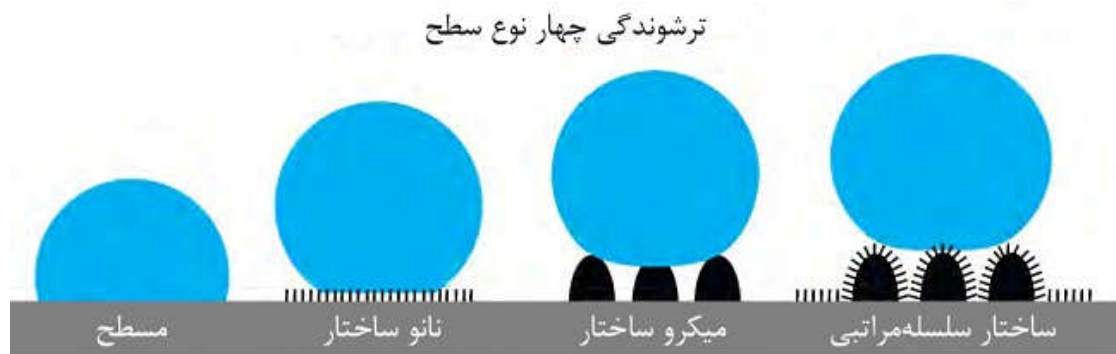


قطره‌ای روی برگ نیلوفر آبی



شکل 2: ساختار برگ لوتوس (زبانه‌های میکرومتری و پرزهای نانومتری)

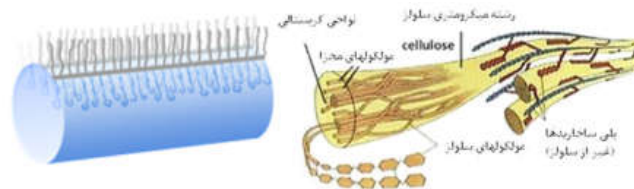
برای اطمینان از این عملکردها آزمایش‌هایی ترتیب داده شد، آب‌گریزی در سطوح مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت و اطمینان حاصل شد که محبوس شدن حباب‌های هوا در این ریزساختارها علت اصلی این پدیده بوده است. نمونه‌های دیگری نیز در طبیعت وجود دارد که همین ویژگی دفع آب را از خود نشان می‌دهد. آب‌دزدک‌ها و چشم پشه‌ها ساختاری دارند که باعث فوق آب‌گریزی آن‌ها شده است؛ پر اردک و پروانه نیز از این ویژگی برخوردار است [4].



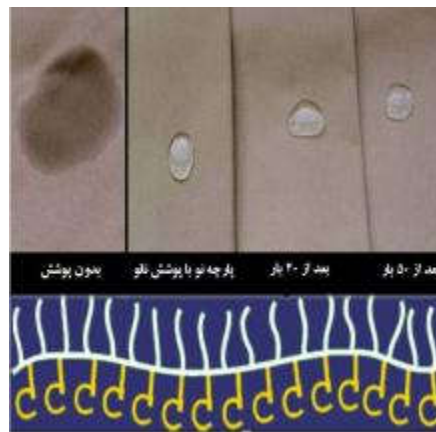
شکل 3: زاویه تماس آب در سه ساختار متفاوت و مقایسه با سطح صاف

پدیده خودتمیزشوندگی به‌وسیله 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 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 زیر 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 استو ای جی در سال 1999 آن را معرفی کرد 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 بگیرد 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 الیاف 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.



شکل 4: شکل ساختار مولکولی پنبه (سلولز) و زنجیره‌های شش ضلعی - نانورشته‌های کربنی متصل به رشته پنبه؛ الیاف 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 نانوتکس، 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. 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.

## 2- قابلیت فوق ترشوندگی

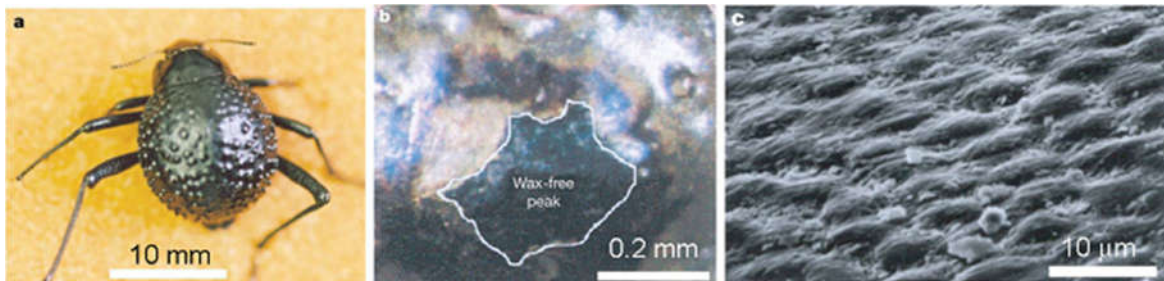
کشف اثر نیلوفر آبی، در ابتدا تلاشی بود که برای فهم توان خودتمیزشوندگی سطوح مومسان با ساختارهای میکروسکوپی و نانویی انجام گرفت. اما هم اکنون با تحقیق در این موضوع، علمی کاملاً جدید در زمینه ترشوندگی، خودتمیزشوندگی و گندزدایی ایجاد شده است. محققان دریافته‌اند که راه‌های بسیاری برای ساخت سطوح مطلوب فوق 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. 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 بوده است؛ 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 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 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



شکل 6: جمع شدن آب پشت سوسک با سطحی که فوق آبگریز و واکس دار 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 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 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 غیریکتواخت، مومسان و فوق آب‌گریز است؛ این در حالی است که نوک برآمدگی‌ها،



مومسان نبوده و آب دوست است. این نقاط آب دوست، آب را از میان مه جذب کرده، قطرات کوچکی را ایجاد می کنند. قطرات مذکور سریعاً بزرگ تر شده، به حدی می رسند که نیروی جاذبه و ناحیه ابرآب گریز اطراف قطره، آن ها را از جای خود حرکت می دهند. پارکر دریافت که چنین ساختاری نسبت به یک سطح هموار و یکنواخت (صرف نظر از آب گریزی یا آب دوستی آن) تا دو برابر کارآمدتر است. محققان در سال 2006 توانستند نقاط فوق آب دوست سیلیسی را بر روی لایه های چندگانه فوق آب گریز بنشانند و این موضوع نیز به یکی از حوزه های تقلید از طبیعت تبدیل شد

### ماشین های مولکولی

DNA و نانوغشاهای زیستی را می توان به عنوان ماشین هایی در ابعاد مولکولی در نظر گرفت. ماشین های مولکولی، دسته ای از مواد بیولوژیکی با اندازه های معمولاً نانومتری هستند که در اثر خودآرایی و کنارهم قرارگیری ذره به ذره مواد به وجود می آیند. خصوصیات همچون دقت بسیار بالا، سرعت، انعطاف، توانایی رفع خطا و دوام در شرایط مختلف این مواد را از ماشین های ساخته دست بشر متمایز می سازد. محققین و دانشمندان با الهام از این ساختارها، به دنبال ساخت ماشین هایی در کاربردهای متفاوت هستند

### ماشین های مولکولی

حیات، یک ایده دهنده بزرگ برای ساخت مواد غیرعادی و ماشین های مولکولی است. بستر حیات از موادی مانند کانی ها، رس های بسیار منظم، کریستال های رنگی، کامپوزیت های صدفی از مواد آلی و غیرآلی، استخوان ها، مروارید، دندان، چوب، ابریشم، شاخ، کلاژن ها، فیبرهای ماهیچه ای، ماتریس های فراسلولی و هزاران چیزهای شناخته و ناشناخته دیگر تشکیل شده است. تمام ماکرومولکول های چندعملکردی شناخته شده در علوم زیستی مانند هموگلوبین، پلیمراس، سینتاس ATP، کانال های غشایی، اسپلیسوزوم، پروتئوزوم، ریبوزوم و سیستم های نوری، ماشین هایی مولکولی هستند که حیات، این نظام پیچیده را با دقتی شگفت انگیز می سازد. این بیومولکول ها دارای خصوصیات هستند که سبب برتری آن ها نسبت به ساخته های بشری شده است. معمولاً ماشین های مولکولی دارای اندازه نانومتری هستند. به طور مثال، قطر ماریچ 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 ژن ها را در سیستم های زیستی دارند که به صورت سلسله مراتبی عمل می کنند؛ به عنوان مثال آن ها بر حسب فعالیت ها و عملکردهایشان می توانند در اندازه های مختلف تجمع پیدا کنند بیومولکول ها دارای خواص متعدد دیگری نیز هستند که سبب اهمیت آن ها در علم نانو شده است. نانوبیوتکنولوژی در واقع فناوری مواد بیومولکولیست که نمادی از مهندسی معکوس است که از سیستم های بیولوژیکی الگوبرداری می کند و در سیستم های کاملاً متفاوت به کار می رود. سؤالی که پیش می آید این است که چه اشتراک هایی بین ماشین های مولکولی با ماشین ها وجود دارد؟ شباهت هایی از عملکرد موتورهای مولکولی همراه با مثال هایی از آن در جدول 1 بیان شده است

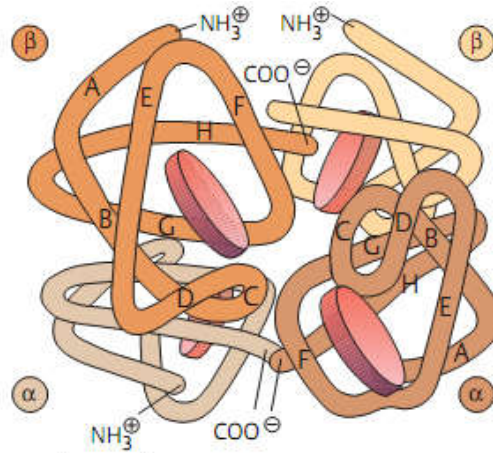
جدول 1 : شباهت ماشین های طبیعی با ماشین های ساخت انسان

ماشین ها (ساخت انسان)	ماشین های مولکولی (ساخته حیات)
ماشین، قطار، هواپیما، سفینه فضایی شاتل	هموگلوبین (10 نانومتر)
خطوط اتصال	ریبوزوم

سینتاس ATP ، سیستم‌های نوری	موتورها یا ژنراتورها
شبکه فیلامنت‌های آکتین یا فیلامنت‌های میانی	سیستم حمل و نقل ریلی
سنتروزوم	مرکز کنترل ریلی
نودوزوم	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؛

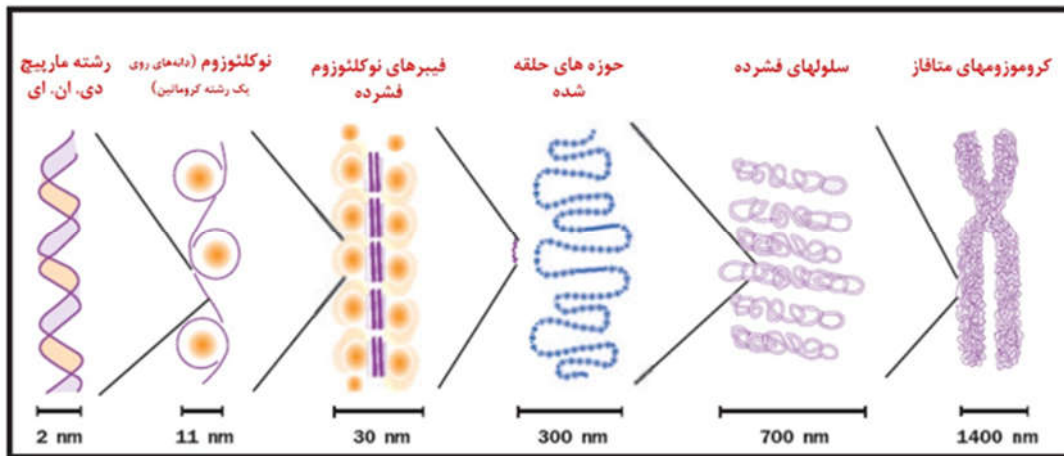
یعنی اتم‌ها در ساختارهای اولیه به هم پیوند می‌خورند و ساختارهای منظم بزرگ‌تر را می‌سازند، این اصطلاح "پایین به بالا" نامیده می‌شود. مثال خیلی خیلی ساده‌ای از آن را می‌توان با دقت در تولید یک تخم مرغ درک کرد؛ مرغ، زرده، لایه سفید تخم مرغ، غشاهای بیرونی و پوسته آهکی آن را در یک فضای محدود و با سرعت بالا 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



A هموگلوبین ( $\alpha_2\beta_2$ ) M: 65 kDa

شکل 1: ساختار هموگلوبین

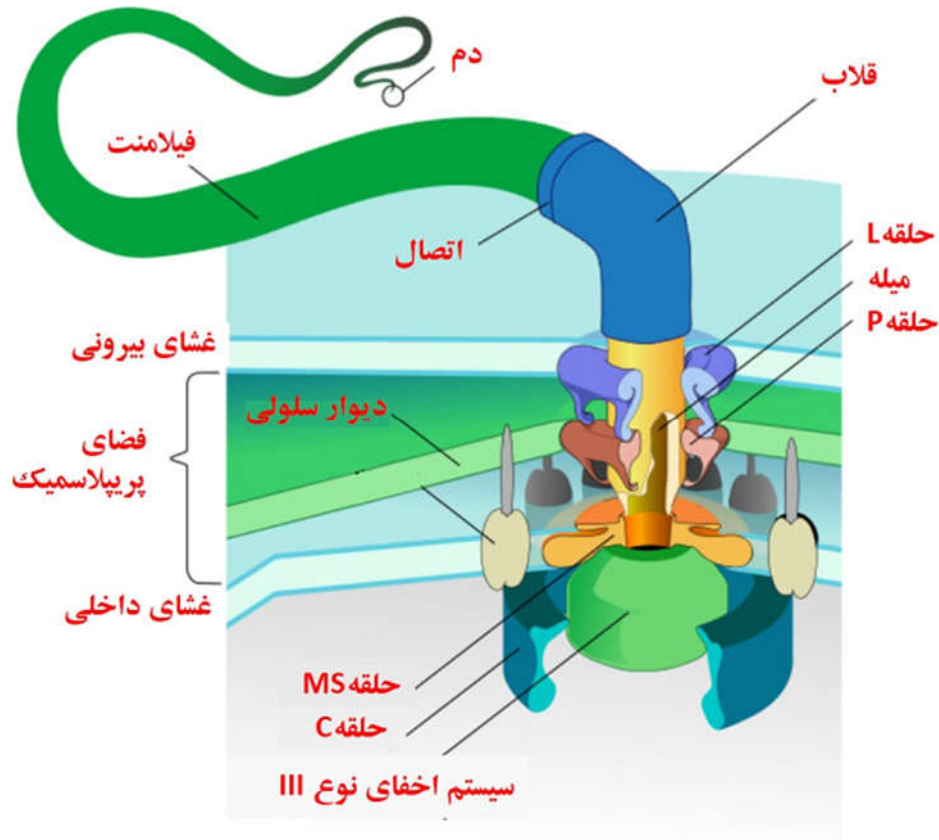
DNA ساختاری مارپیچ در کروموزوم‌هاست که ابعاد نانومتری همراه با ساختاری بسیار منظم دارند که ساختار آن فشردگی بالا داشته و دسترسی به بیان ژنی را ممکن می‌سازد.



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 رمزگذاری 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

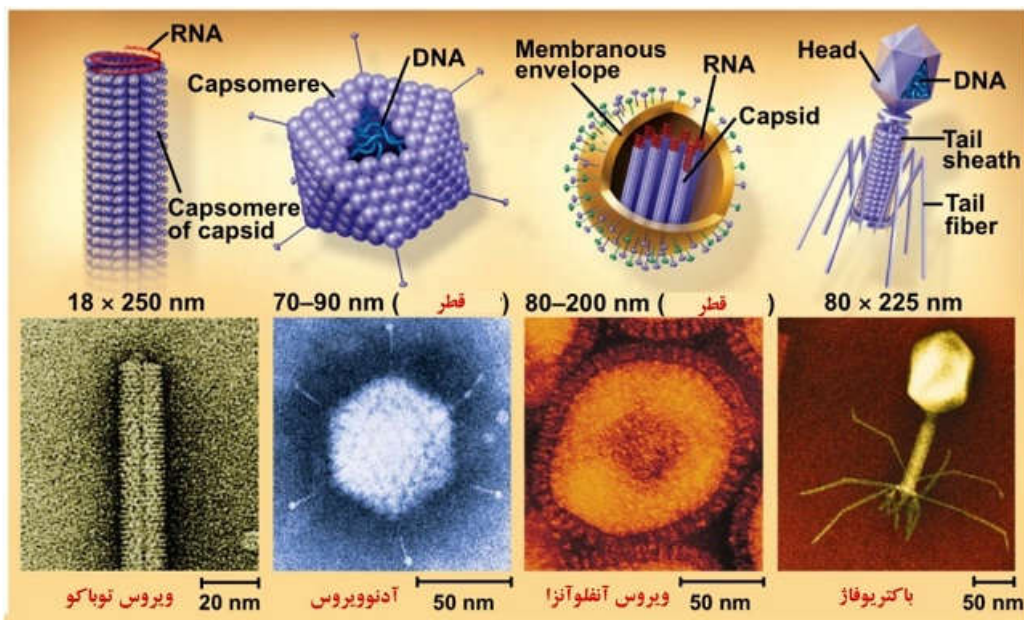
موتورهای پروتئینی حامل‌های ریزی هستند که محموله‌های مولکولی را درون سلول‌ها جابه‌جا می‌کنند. برای مثال کینسین یک نانوموتور بسیار فعال است که می‌تواند چندصد گام را روی یک میکروتوبول بدون قطع اتصال انجام دهد و میوزین یک تک گام انجام می‌دهد و جدا می‌شود باکتری اشرشیا کولای و ارگانیزم‌های مشابه نیز با دسته‌ای 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



شکل 3: باکتری ای. کولای

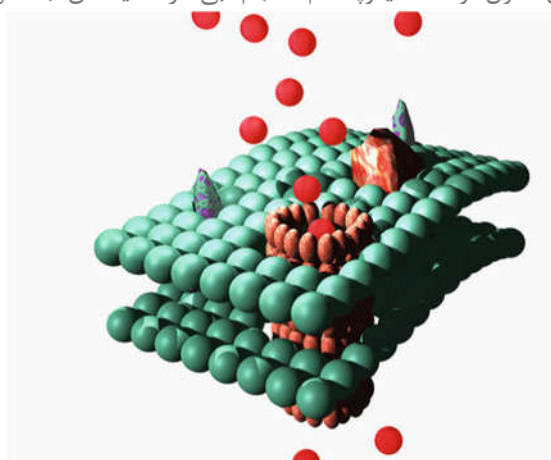
مواد در علوم زیستی می‌توانند به صورت زنجیره‌ای مرتبط با هم شناخته شوند. سطحی از این ساختار زنجیره‌ای را می‌توان در تاندون‌ها مشاهده کرد. قطر فیبرها در (1) پلی پپتیدکلاژن 0.5 nm است، (2) برای هلیکس سه تایی 1.5nm و (3) برای میکروفیبریل‌ها 3.5nm است. (4) برای ریزفیبریل‌ها 10 تا 20 نانومتر، (5) برای فیبریل‌ها 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 در 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



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

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.