ریاست جمهوری
معاونت علمی و فناوری
ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

سازمان ملی پرورش استعدادهای درخشان

منبع سیزدهمین المپیاد دانش آموزی
علوم و فناوری نانو

| آذر ماه ۱۴۰۰ |

www.nanoclub.ir

فهرست مقالات منتخب

سرفصل مقدمه‌ای برعلوم و فناوری نانو

آشنایی با فناوری نانو، ابعاد نانومتری و نانوساختارها ۶

هسته‌زایی و رشد ۱۴

تاثیر اندازه و شکل ذرات در دمای نقطه ذوب مواد در مقیاس نانو ۲۱

شبکه‌های بلوری ۲۸

نقص‌ها در بلور ۴۳

سرفصل مبانی نانومواد

خواص لایه‌های نازک ۵۲

کاربردهای نانوالیاف ۵۷

نانوذرات فلزی ۶۵

نانومواد کربنی:(نانولوله‌های کربنی و گرافن) ۷۲

نانوکامپوزیت‌ها ۸۴

نانو ساختارهای متخلخل ۹۴

نانومواد هوشمند ۱۰۲

سرفصل خواص نانو مواد

خواص حرارتی نانومواد ۱۱۲

خواص مکانیکی نانومواد ۱۲۱

خواص نوری نانومواد ۱۳۱

سرفصل روش‌های ساخت و تولید نانومواد

تهیه نانومواد با روش سل – ژل ۱۳۸

تولید نانومواد به روش هیدروترمال ۱۴۶

رسوبدهی لایه اتمی ۱۵۳

لایه‌نشانی به روش کندوپاش یونی(اسپاترینگ) ۱۵۷

لیتوگرافی ۱۶۶

معرفی روش انفجار الکتریکی سیم ۱۷۶

فهرست مقالات منتخب

سرفصل روش‌های مشخصه‌یابی نانو مواد

آشنایی با میکروسکوپ الکترونی روبشی ۱۸۴

میکروسکوپ تونلی روبشی (STM) ۱۹۷

روش‌های ایجاد تصویر و الگوی پراش در میکروسکوپ الکترونی عبوری ۲۰۶

دستگاه طیف سنج نور مرئی – فرابنفش (UV-Vis) ابزاری جهت اندازه‌گیری خواص نوری نانو مواد ... ۲۱۹

طیف سنجی ارتعاشی مادون قرمز ۲۲۸

کاربردهای فناوری نانو

روش‌های تصفیه پساب (۱) ۲۳۴

روش‌های تصفیه پساب (۲) ۲۴۵

کاربرد فناوری نانو در تصفیه خاک‌های آلوده ۲۵۷

معرفی حسگرهای زیستی ۲۶۶

نانوژنراتور ۲۷۸

روش‌های دارورسانی هدفمند ۲۸۴

سازوکارهای هدفگیری سرطان ۲۹۴

باتری لیتیم-یون ۳۰۳

ایمنی

اقدامات حفاظت فردی در آزمایشگاه ۳۱۶

روشهای کنترل خطر در آزمایشگاه نانو ۳۲۵

تهیه شده توسط باشگاه نانو

www.nanoclub.ir

مقدمه‌ای برعلوم و فناوری نانو

- آشنایی با فناوری نانو، ابعاد نانومتری و نانوساختارها
- هسته‌زایی و رشد
- تاثیر اندازه و شکل ذرات در دمای نقطه ذوب مواد در مقیاس نانو
- شبکه‌های بلوری
- نقص‌ها در بلور

منبع سیزدهمین المپیاد دانش آموزی علوم و فناوری نانو

آشنایی با فناوری نانو، ابعاد نانومتری و نانوساختارها

۱-۱- مقدمه

مفهوم فناوری نانو اولین بار با سخنرانی آقای فاینمن[1] در سال ۱۹۵۹ در انجمن فیزیک آمریکا آغاز شد. در زمانی که کسی اطلاعات چندانی در زمینه‌ی علوم نانو نداشت، او در یک سخنرانی در انجمن فیزیک آمریکا با عنوان «در پایین دست، فضای زیادی وجود دارد»، سوالاتی در زمینه کار با مواد و اجسام در ابعاد خیلی ریز طرح کرد که ذهن هر شنونده‌ای را به خود مشغول ساخت. او همچنین با ذکرتفاوت‌های علوم نانو و فیزیک بنیادی، پیشنهادهایی مطرح کرد که هرچند برای افراد درآن دهه تعجب برانگیز و غیرممکن تصور می‌شد، اما امروز شاهد اجرائی شدن بسیاری از این پیشنهادها هستیم و با پیشرفت روزافزون بشر در زمینه علوم مختلف و تکنولوژی و همچنین دست‌یابی انسان به ابعاد بسیار ریز ماده، پیش بینی می‌گردد که تمامی پیشنهادهای او روزی به حوزه‌ی واقعیت‌های علم بشر وارد شوند.

فناوری نانو مطالعه پدیده‌ها و دستکاری مواد در مقیاس‌هایی در ابعاد اتمی، مولکولی و ماکرومولکولی است که منجر به تغییر شدید خواص مواد در ابعاد نانو (نسبت به مواد در ابعاد بزرگ) می‌شود. به طور کلی، فناوری نانو می‌تواند به عنوان فناوری طراحی، تولید و کاربرد نانوساختارها شناخته شود. تعریف‌های مختلف فناوری نانو این واقعیت را نشان می‌دهند که این فناوری دامنه وسیعی از حوزه‌های علمی را در بر می‌گیرد و در حقیقت یک علم بین رشته‌ای است.

۱-۲- ابعاد نانو

پیشوند نانو از واژه یونانی نانوس[2] به معنای قدکوتاه[3] استخراج شده است. نانو هم‌اکنون واژه شناخته شده برای بیشتر علوم پیشرفته و بسیاری از نانوواژه‌ها (واژه‌های مربوط به نانو) اخیراً در فرهنگ لغات وارد شده‌اند. واژه‌هایی مانند نانومتر، نانومقیاس، نانوفناوری، نانوساختار، نانولوله، نانوسیم و نانوربات از این قبیل هستند. نانو یک پیشوند اندازه به معنی یک بیلیونیوم یا $۱۰^{-۹}$ است. همان‌طورکه می‌دانید غیر از نانو پیشوندهای بسیار دیگری هم بزرگ‌تر و هم کوچک‌تر از نانو وجود دارد که در جدول (۱) آمده است.

فناوری نانو درباره ساختارها یا موادی با اندازه بسیار کوچک در حد چند نانومتر بحث می‌کند. یک نانومتر ($۱۰^{-۹}$ متر)، تقریباً معادل طول ده اتم هیدروژن یا پنج اتم سیلیکون ردیف شده در یک خط است. قطر تار موی سر انسان حدوداً ۶۰۰۰۰ نانومتر است (شکل ۱).

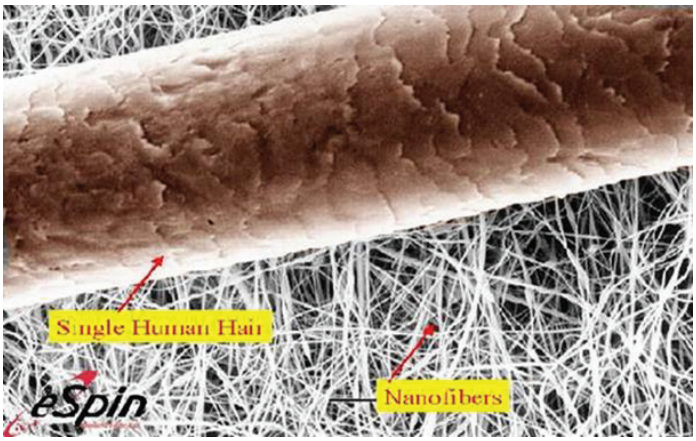
---

[1] R. Feynman
[2] Nanos
[3] Dwarf

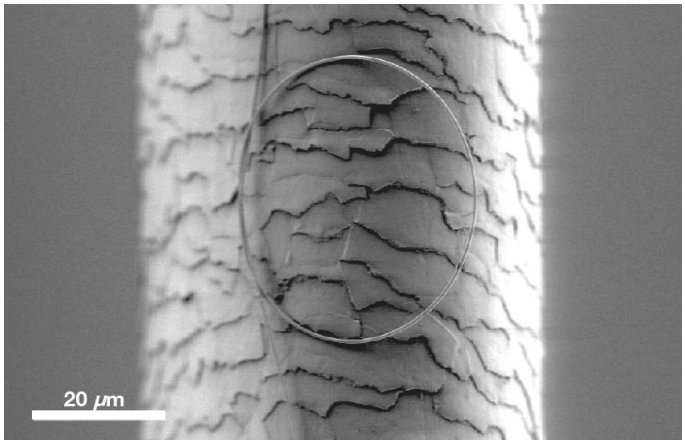
جدول (۱) برخی از پیشوندهای اندازه

پیشوند	علامت اختصاری	اندازه (متر)	پیشوند	علامت اختصاری	اندازه (متر)
گیگا	G	$۱۰^{۹}$	دسی	d	$۱۰^{-۱}$
مگا	M	$۱۰^{۶}$	سانتی	c	$۱۰^{-۲}$
کیلو	k	$۱۰^{۳}$	میلی	m	$۱۰^{-۳}$
هکتو	h	$۱۰^{۲}$	میکرون	μ	$۱۰^{-۶}$
دکا	da	$۱۰^{۱}$	نانو	n	$۱۰^{-۹}$
			آنگسترم	Å	$۱۰^{-۱۰}$
			پیکو	p	$۱۰^{-۱۲}$
			فمتو	f	$۱۰^{-۱۵}$

اهمیت مقیاس نانو در تغییر خواص و ویژگی‌های مواد در این ابعاد است. خواصی که مواد در ابعاد معمولی دارند و مشخصه یک ماده هستند مانند استحکام، انعطاف‌پذیری، رسانایی الکتریکی، خواص مغناطیسی، رنگ، واکنش‌پذیری و غیره، در ابعاد نانو تغییر می‌کنند و ویژگی‌های جدیدی به وجود می‌آید. در نتیجه در مقیاس نانو مواد جدیدی ظهور می‌یابند که خواص قبلی خود را نداشته و دارای خواص جدیدی هستند که باید این خواص مشخص شوند. ابعاد کوچک، اجازه کارآمدی بیشتر در یک فضای معین را می‌دهند. مواد در مقیاس میکرومتر، معمولاً خواص فیزیکی مشابه با حالت ماکروسکوپی (ابعاد معمولی که با چشم غیرمسلح قابل مشاهده هستند) را نشان می‌دهند اما مواد در مقیاس نانو خواص متفاوتی را در مقایسه با ابعاد ماکروسکوپی و معمولی نشان می‌دهند.



(ب)

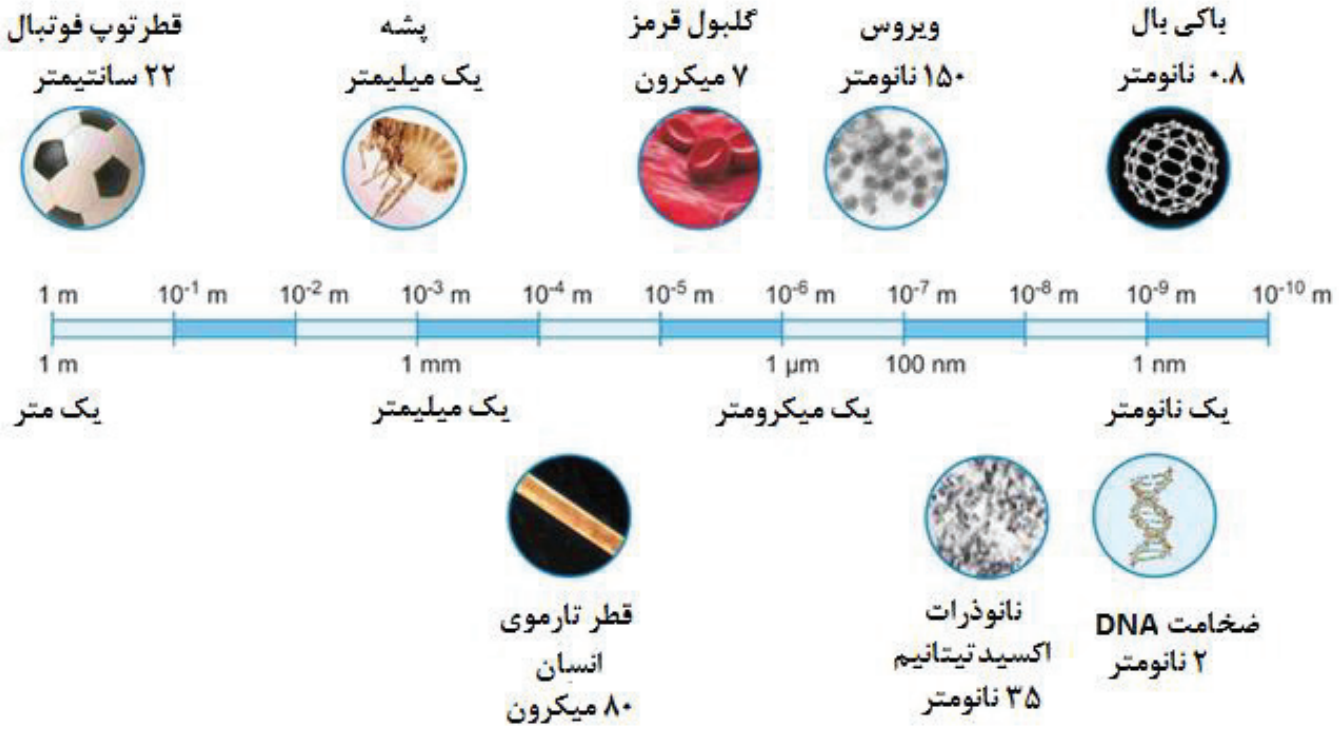


(الف)

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

بسیاری از مواد موجود در طبیعت دارای ساختاری در ابعاد میکرو و نانو هستند. جهان طبیعت پر از سیستم‌هایی با ساختارهای نانومتری مانند شیر (یک کلوئید نانومقیاس)، پروتئین‌ها، سلول‌ها، ویروس‌ها و غیره است که در شکل (۲) برخی از آن‌ها نشان داده شده است. بسیاری از موجودات از ساختارهایی در ابعاد نانو در داخل بدن خود استفاده

می‌کنند. مانند مارمولک که علت چسبندگی بالای آن به سطوح مختلف، داشتن سوزن‌های نانومتری در پنجه‌هایش است. با این موارد در بخش نانودر طبیعت بیشتر آشنا خواهید شد.



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

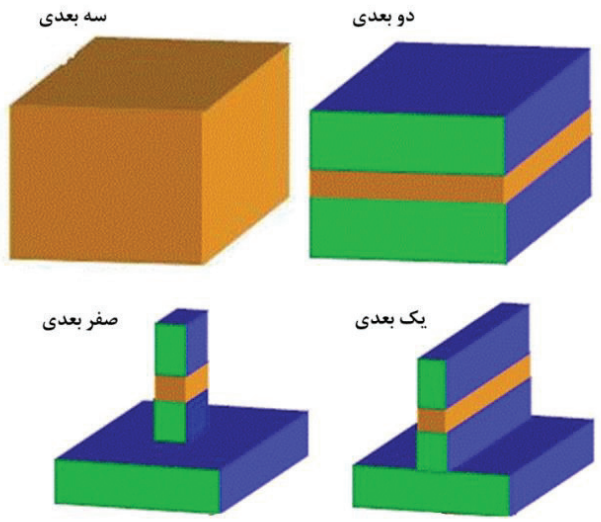
۱-۳- تقسیم‌بندی نانوساختارها براساس ابعاد

۱-۳-۱ به چه موادی نانوساختار می‌گویند؟

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

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

نانوساختارها بر اساس تعداد ابعاد آزاد به چهار دسته، نانومواد صفر بعدی، نانومواد یک بعدی، نانومواد دوبعدی و نانومواد سه بعدی تقسیم می‌شوند. در شکل(۱)، انواع نانوساختارها (با رنگ نارنجی) نشان داده شده‌اند.

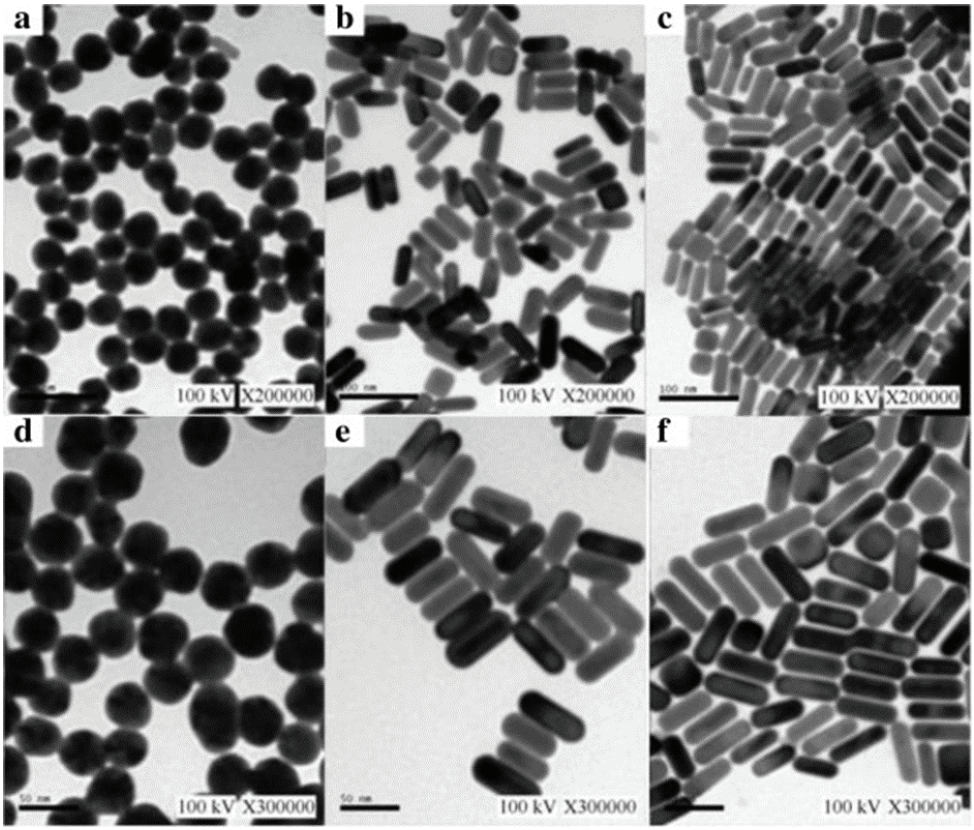


شکل (۱) انواع نانوساختارها بر حسب تعداد ابعاد آزاد [۵]

۱-۳-۲-۱ نانومواد صفر بعدی (0D):

موادی که در هر سه بعد دارای اندازه نانومتری می‌باشند و هیچ بعد آزادی ندارند. بر اساس برخی دسته‌بندی‌ها به این دسته از نانوساختارها، نانوذرات نیز گفته می‌شود. عوامل تاثیرگذار بر خواص نانوذرات، اندازه و جنس ذرات هستند. در شکل (۲) تصاویر نانوذرات بعنوان نانوساختارهای صفر بعدی ارائه شده است. نانوذرات می‌توانند بسته به کاربردشان در اشکال مختلف مانند کروی، بیضوی، مکعبی، منشوری، ستونی و... ساخته شوند. نانوذرات ممکن است از یک جزء تشکیل شده باشند یا اینکه ترکیبی از چند جزء (ماده) باشند. همچنین نانوذرات می‌توانند به صورت خالص و یا ترکیبی از چند ماده مختلف باشند.

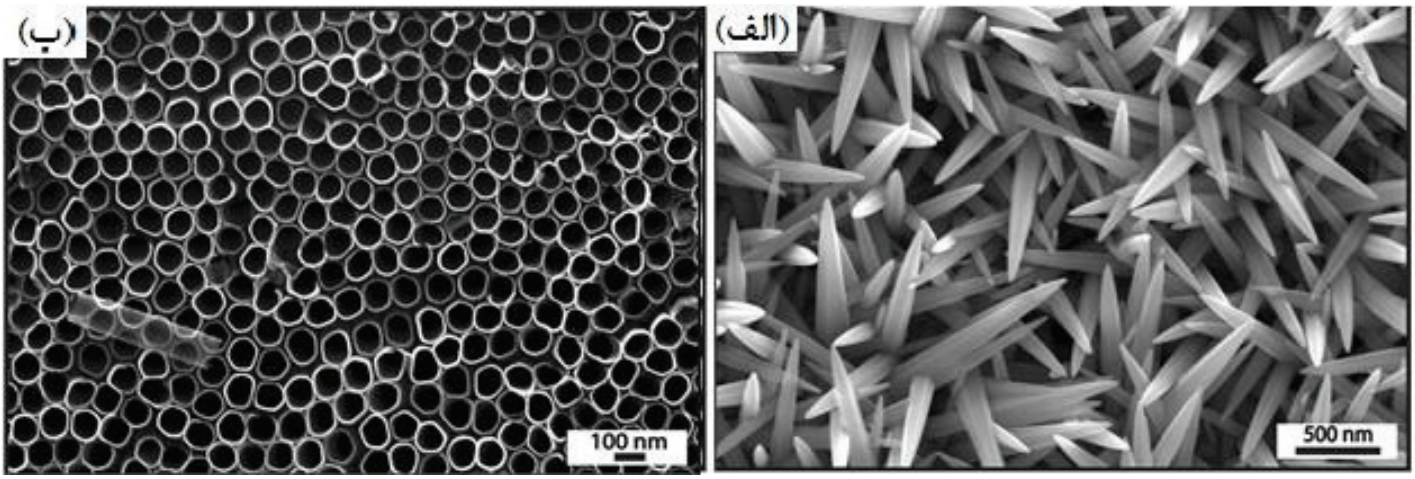
نانوذرات کاربردهای مختلفی در صنایع مختلف مانند اتومبیل (ضد خش کردن بدنه، ضد بخار کردن شیشه‌ها، لاستیک‌های مقاوم و...)، پزشکی (ساخت داروهای جدید، تشخیص علایم بیماری‌ها و ...)، تصفیه آب و فاضلاب، الکترونیک، صنایع نظامی و... دارند.



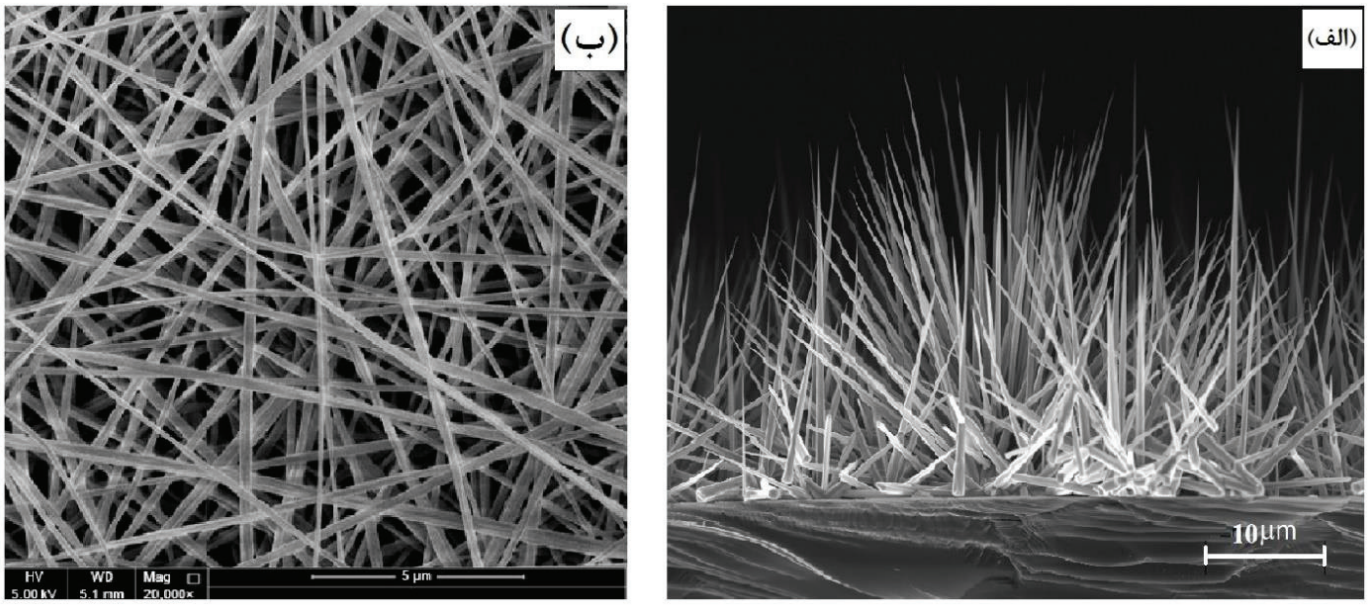
شکل (۲) تصاویر نانوذرات با شکل‌های مختلف، بعنوان نانوساختارهای صفر بعدی

۱-۳-۲-۲ نانومواد تک بعدی (1D) :

نانومواد تک بعدی دارای دو بعد در مقیاس نانو و یک بعد آزاد می‌باشند. نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها، نانولوله‌ها، نانوالیاف همگی جز مواد نانوساختار تک بعدی می‌باشند. در شکل‌های (۳) و (۴) نمونه‌هایی از نانوساختارهای یک بعدی نشان داده شده‌اند. عوامل تاثیرگذار روی خواص نانوساختارهای تک بعدی، جنس و نسبت طول به قطر (L/d) آن می‌باشند. مهم‌ترین ویژگی نانوساختارهای تک بعدی فلزی هدایت الکتریکی آنها در راستای محور سیم است. نانوسیم‌ها کاربردهای زیادی در بخش‌های مختلف مانند ساخت رایانه‌های بسیار کوچک با سرعت بسیار بالا، ساخت لیزرهای بسیار کوچک، تشخیص بیماری‌ها، حافظه‌های منغاطیسی و ... دارند. نانوسیم‌ها نیز می‌توانند به صورت خالص و یا ترکیبی از چند نوع ماده مختلف باشند.



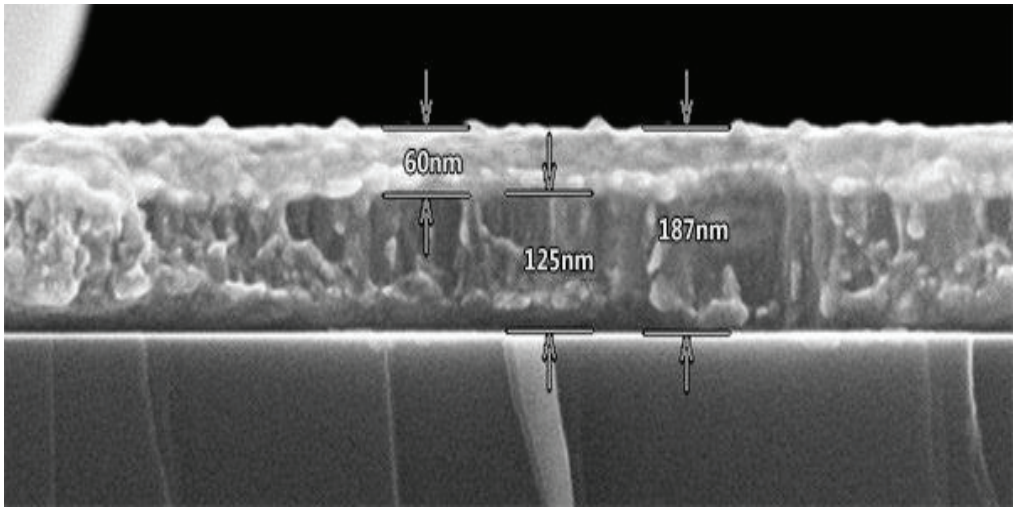
شکل (۳) تصاویری از نانوساختارهای یک بعدی (الف) نانولوله‌های اکسیدتیتانیم و (ب) نانومیله‌های اکسیدروی



شکل (۴) تصاویری از نانوساختارهای یک بعدی (الف) نانوسیم‌های اکسیدروی و (ب) نانوالیاف PVP

۱-۳-۲-۳ نانومواد دو بعدی (2D):

این مواد دارای دو بعد آزاد و یک بعد در مقیاس نانو می‌باشند. مواد با یک بعد در مقیاس نانو عمدتا شامل لایه‌های نازک یا پوشش‌های سطحی می‌باشد. در شکل (۵) نمونه هایی از نانوساختارهای دو بعدی نشان داده شده‌اند. عوامل تاثیرگذار در خواص نانوپوشش‌ها، جنس و ضخامت آنها می‌باشد. برای مثال سلفون‌های نگه دارنده مواد غذایی یک نوع پوشش هستند. حال اگر ضخامت آنها در ابعاد نانو باشد، به آنها نانوپوشش گفته می‌شود. نانوپوشش‌ها لایه‌هایی با ضخامت ۱ تا ۱۰۰ نانومتر هستند که به صورت پوشش روی مواد دیگر قرار می‌گیرند و باعث تغییر خواص و ویژگی‌های آنها می‌شوند. لایه‌های نازک نیز می‌توانند به صورت خالص و یا ترکیبی از چند ماده مختلف باشند.

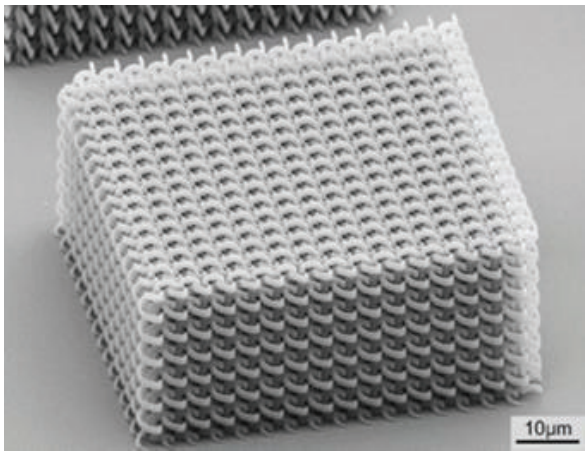


شکل (۵) نمونه هایی از نانوساختارهای دو بعدی

۱-۳-۲-۴ نانومواد سه بعدی (3D):

یعنی هر سه بعد آنها در مقیاس آزاد است. همانطور که مشاهده می‌کنید این تعریف با تعریف مواد نانوساختار در تناقض است، زیرا هیچ یک از سه بعد آن در مقیاس نانو نیست. این دسته شامل نانوکامپوزیت‌ها (مواد مرکبی که شامل چند ماده است) و مواد حجیم نانوساختار (یا مواد توده‌ای نانوساختار) می‌باشد. در شکل (۶) نمونه‌هایی از نانوساختارهای سه بعدی نشان داده شده‌اند.

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



شکل (۶) نمونه هایی از نانوساختارهای سه بعدی

منابع

[i]کتاب آشنایی با علوم و فناوری نانو ۱ - فرزاد حسینی نسب، محسن افسری ولایتی، سید معصومه قاسمی‌نژاد لیچانی- انتشارات کوچک آموز

هسته‌زایی و رشد

نویسنده :محمد فرهادپور

چکیده

یکی از مبانی مهم در فهم و بررسی روش‌های ساخت نانومواد با رویکرد پایین به بالا، مفهوم هسته‌زایی[1] و رشد[2] است. هسته‌زایی و رشد به دو صورت همگن[3] و غیرهمگن[4] می‌توانند صورت پذیرند. در روش همگن سطح خارجی‌ای وجود ندارد ولی در روش غیرهمگن، سطوح خارجی همچون جوانه‌زاها استفاده می‌شوند. هسته‌زایی و رشد به روش غیرهمگن، ساده‌تر و سریع‌تر است و عموما از این روش برای سنتز و تولید نانومواد در بعضی از روش‌های پایین به بالا استفاده می‌شود. در این مقاله مفاهیم فوق اشباع، هسته‌زایی و رشد توضیح داده شده است و در ادامه هسته‌زایی و رشد همگن و غیرهمگن از دید انرژی آزاد مقایسه و بررسی شده‌اند.

کلیدواژه‌ها: فوق اشباع، هسته‌زایی، رشد، رشد همگن، رشد ناهمگن

۱-مقدمه

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

۲- فوق اشباع[5]

اولین مرحله فوق‌اشباع است. برای فهم ساده‌تر فوق‌اشباع، یک لیوان آب گرم را فرض کنید که می‌خواهید به آن شکر اضافه کنید. همان‌طور که می‌دانید تنها تا مقدار مشخصی شکر می‌تواند در آن لیوان حل شود و اگر مقدار شکر اضافه شده خیلی زیاد شود، شکر ته‌نشین می‌شود. در واقع در همین مرحله فوق اشباع رخ داده است. همچنین به خوبی می‌دانید که افزایش دمای آب باعث

[1] Nucleation
[2] Growth
[3] Homogeneous
[4] Heterogeneous
[5] Supersaturation

انحلال مقادیر بیشتری از شکر در آن می‌شود. در سنتز نانومواد نیز این موارد صادق است. با حل مقادیر معین از پیش‌ماده در حلال موردنظر می‌توان فوق‌اشباع ایجاد نمود. برای این‌کار می‌توان دمای حلال را افزایش داد تا مقادیر بیشتری از پیش‌ماده نیز در آن حل شود.

پس از فوق‌اشباع نوبت به هسته‌زایی می‌رسد. برای هسته‌زایی نیاز است تا محلول از حالت فوق‌اشباع خارج شود. خروج از حالت فوق‌اشباع به چند طریق می‌تواند صورت پذیرد. یکی از آنها افزایش غلظت پیش‌ماده فراتر از غلظت فوق‌اشباع و دیگری کاهش دما پس از رسیدن به فوق اشباع هست. چراکه حلالیت در دمای پایین‌تر کمتر است و بدین وسیله با کاهش دما محلول از حالت فوق‌اشباع خارج می‌شود. روش دیگر، انجام واکنش شیمیایی در محلول و تولید فرآورده یا فرآورده‌هایی با حل‌پذیری کمتر است که در نتیجه آن نیز محلول از حالت فوق اشباع خارج شده و هسته‌زایی شروع می‌شود [۱].

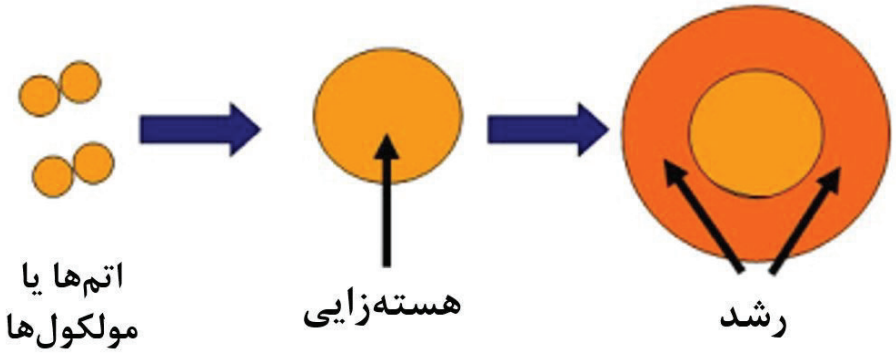
تمرین

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

۳- هسته‌زایی

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

مرحله بعد از هسته‌زایی، رشد است. در این مرحله جوانه‌ها رشد کرده و تبدیل به نانوذرات می‌شوند. این فرآیند در شکل۱ نمایش داده شده است [۲].



شکل۱- نمایش هسته‌زایی و رشد

۴- رشد

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

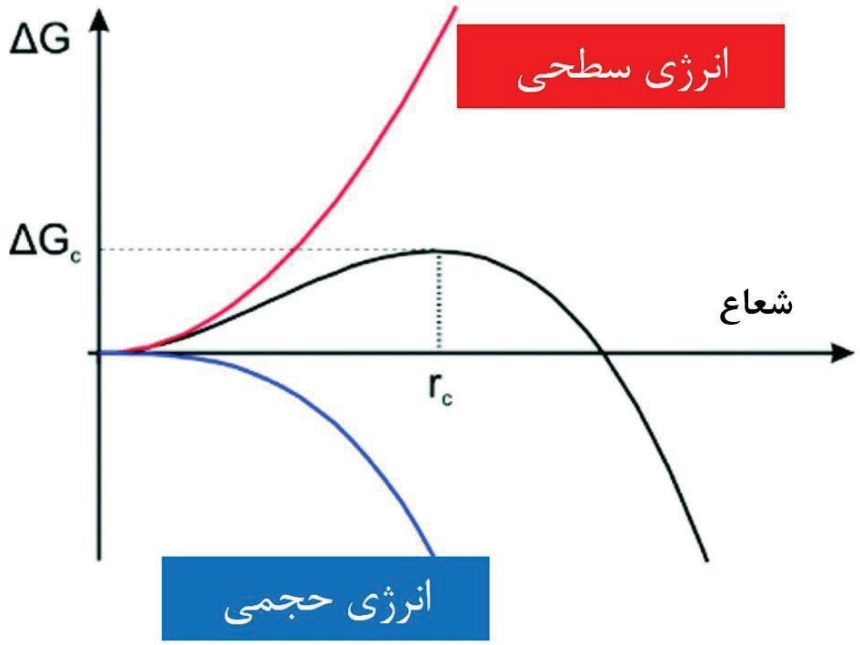
در ادامه به معرفی هسته‌زایی و رشد به دو صورت همگن و غیرهمگن پرداخته و مبانی آنها را بر طبق تغییرات انرژی بررسی خواهیم کرد.

۵- هسته‌زایی و رشد همگن

منظور از هسته‌زایی و رشد همگن یا هموژن، انجام هسته‌زایی و رشد درون یک محلول بدون وجود سطح خارجی است. در صورتی‌که سطح خارجی درون محلول وجود داشته باشد، گفته می‌شود که هسته‌زایی و رشد غیرهمگن یا هتروژن بوده است. هسته‌زایی و رشد غیرهمگن سریع‌تر و ساده‌تر اتفاق می‌افتد. برای فهم بهتر این موضوع می‌توانید به فرآیند تولید نبات دقت کنید. تولید نبات مثال خوبی از تولید به روش غیرهمگن است. چراکه پس از ایجاد فوق اشباع، چوب نبات (یا نخ) وارد محلول می‌شود و نبات اطراف این چوب تشکیل می‌گردد. چوب نبات مصداق سطح خارجی در این فرآیند است و تشکیل نبات در صورت وجود این سطح خارجی سریع‌تر و راحت‌تر صورت می‌پذیرد (شکل۲).

شکل۲- تولید نبات به روش غیرهمگن

در سنتز و تولید نانومواد به روش همگن، هیچ‌گونه سطح خارجی در محلول وجود ندارد. در این صورت باتوجه به تغییرات انرژی آزاد هسته‌زایی و رشد بررسی می‌شود. به این منظور به شکل۳ دقت کنید.



شکل۳- تغییرات انرژی آزاد باتوجه به شعاع هسته ایجاد شده[۲]

در شکل۳ تغییرات انرژی آزاد سطحی با رنگ قرمز، تغییرات انرژی آزاد حجمی با رنگ آبی و تغییرات انرژی آزاد کل (ناشی از برآیند انرژی سطحی و حجمی) با رنگ مشکی نمایش داده شده است. تمایل طبیعت کاهش انرژی آزاد است، درنتیجه افزایش شعاع هسته ایجاد شده در محلول از جهت انرژی سطحی غیر مطلوب و از نظر انرژی حجمی مطلوب است. منظور از غیرمطلوب بودن انرژی سطحی این است که با تشکیل هسته درون محلول، یک سطح بین محلول (مایع) و هسته (جامد) ایجاد می‌شود که سیستم به آن تمایلی ندارد و باعث افزایش انرژی آزاد آن می‌گردد. اما از طرف دیگر با افزایش شعاع هسته درون محلول، انرژی حجمی در حال کم شدن است. انرژی حجمی، انرژی آزادی است که در اثر افزایش حجم هسته کاهش می‌یابد.

در نتیجه مشاهده کردید که بزرگتر شدن هسته مورد تمایل سیستم نیست و حتی برای سیستم غیرمطلوب است. پس باید برآیند هر دو انرژی‌های سطحی و حجمی را با هم حساب نمود. اگر این‌کار انجام شود منحنی مشکی رنگ در شکل۳ رسم می‌شود.

مطابق منحنی مشکی رنگ مشاهده می‌شود که افزایش شعاع جوانه تا یک محدوده بحرانی (به نام شعاع بحرانی که با r_c نمایش داده شده است) باعث افزایش انرژی آزاد شده و درنتیجه مورد تمایل سیستم نیست. ولی اگر شعاع جوانه بیشتر از شعاع بحرانی شود، بعد از آن بزرگتر شدن جوانه مورد تمایل سیستم است.

حال بیایید تا هسته‌زایی و رشد را طبق منحنی مشکی رنگ یکبار دیگر بررسی کنیم. پس از فوق اشباع و هسته‌زایی در محلول جوانه‌هایی تشکیل می‌شود. اگر شعاع این جوانه‌ها کمتر از شعاع بحرانی باشد، جوانه‌ها مجددا در محلول حل شده و از بین می‌روند. ولی اگر شعاع آن بیشتر از شعاع بحرانی باشد، رشد می‌کنند و درنهایت به یک نانوذره تبدیل می‌شوند.

حال سوال دیگر اینجاست که چه اتفاقی می‌افتد تا جوانه‌هایی با شعاع بیشتر از شعاع بحرانی ایجاد می‌شوند؟

این اتفاق زمانی می‌افتد که در اثر برخورد اتفاقی تعدادی جوانه ریز یا تعداد زیادی اتم/مولکول با هم جوانه‌ای با شعاع بحرانی یا بیشتر از آن ایجاد شود. وگرنه ایجاد جوانه‌ای با شعاع کمتر از شعاع بحرانی و رشد به مرور آن امکان‌پذیر نیست. برخورد اتفاقی نیز در اثر حرکت براونی ذرات و همانطور غلظت نسبتا زیاد در محلول اتفاق می‌افتد.

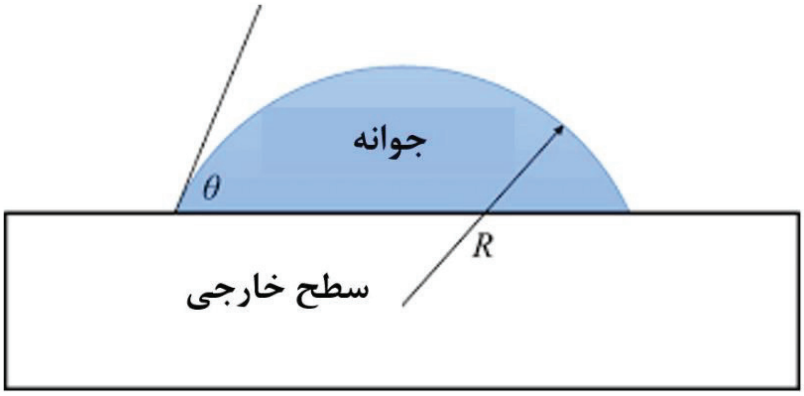
همچنین مورد دیگری که باید به آن توجه کنید تغییرات انرژی آزاد در شعاع بحرانی است. این میزان انرژی آزاد، میزان انرژی‌ای است که سیستم نیاز دارد تا یک جوانه بحرانی تشکیل دهد. هرچه این میزان انرژی کمتر باشد، هسته‌زایی و سپس رشد راحت‌تر و سریع‌تر صورت می‌پذیرد [۱،۲].

۶- هسته‌زایی و رشد غیرهمگن

همان‌طور که گفته شد، در صورتی‌که درون محلول سطح خارجی وجود داشته باشد، هسته‌زایی و رشد غیرهمگن است. این سطح خارجی معمولا یک جوانه‌زا است که به محلول اضافه شده است. قابل ذکر است که اکثرا نانومواد به این روش سنتز و تولید می‌شوند.

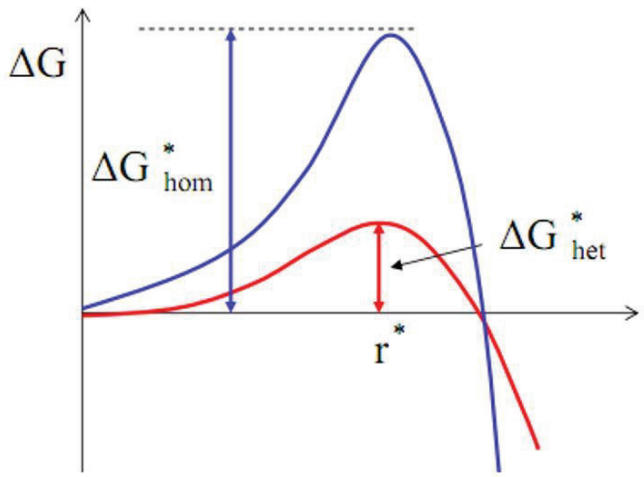
در شکل۴، ایجاد یک جوانه بر روی سطح خارجی نمایش داده شده است.

در شکل۴ منظور از شعاع برای این جوانه که به شکل نیم‌دایره است نیز نمایش داده شده است. قابل ذکر است که در روش همگن، جوانه ایجاد شده به شکل یک کره کامل است چراکه سطح خارجی‌ای وجود ندارد.



شکل۴- ایجاد جوانه بر روی سطح خارجی و شعاع آن[۲]

در شکل۵ مقایسه‌ای بین نمودار انرژی آزاد در روش هسته‌زایی و رشد همگن (هموژن) و غیر همگن (هتروژن) نمایش داده شده است.



شکل۵- مقایسه بین انرژی آزاد در حالت همگن (آبی رنگ) و غیرهمگن (قرمز رنگ)[۱]

از شکل۵ دو نتیجه مهم می‌توان گرفت. اولین نتیجه این است که انرژی آزاد موردنیاز برای شکل‌گیری جوانهٔ بحرانی در حالت غیرهمگن کمتر از حالت همگن است (چراکه منحنی قرمزرنگ پایین‌تر از منحنی آبی رنگ است). درنتیجه این امر می‌توان متوجه شد که در حالت غیرهمگن بسیار راحت‌تر و سریع‌تر جوانه‌ها ایجاد و رشد می‌کنند.

نتیجه مهم دیگر نیز این است که شعاع بحرانی در حالت همگن و غیر همگن با هم تفاوتی نمی‌کنند و در دو حالت یکسان هستند. البته باید توجه نمود که در اینجا فرض بر این است که نوع ماده، حلال، دما و سایر شرایط محلول در دو حالت یکسان است. باتوجه به شکل۴ می‌توان متوجه شد که علی‌رغم یکسان بودن شعاع بحرانی در دو حالت همگن و غیرهمگن، تعداد اتم‌های کمتری در حالت غیرهمگن نیاز است تا جوانه به شعاع بحرانی برسد. چراکه در حالت همگن برای رسیدن به شعاع بحرانی نیاز به تشکیل یک کره کامل بود، ولی در حالت غیرهمگن با تشکیل بخشی از کره نیز می‌توان به شعاع بحرانی رسید که این امر با تعداد اتم‌های کمتر نیز به وقوع می‌پیوندد. درنتیجه مشاهده نمودید که هسته‌زایی و رشد در حالت غیرهمگن ساده‌تر و سریع‌تر است [۱،۲].

تمرین

برای ایجاد نانوذراتی با اندازه یکنواخت چه کاری می‌توان انجام داد؟

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

تمرین

افزایش سرعت هسته‌زایی چه تاثیری بر اندازه نانوذرات نهایی دارد؟

پاسخ: باعث ریزتر شدن نانوذرات نهایی می‌شود. افزایش سرعت هسته‌زایی به معنای ایجاد تعداد هسته‌های بیشتر در محلول است و ایجاد تعداد هسته‌های بیشتر باعث می‌شود تا رشد هرکدام از هسته‌ها محدود شود و نانوذرات نهایی کوچکتر شوند. برای درک این موضوع باید توجه کنید که میزان پیش‌ماده در محلول محدود است؛ حال اگر تعداد هسته‌ها کم باشد تمام پیش‌ماده‌ها به آن تعداد محدود هسته می‌پیوندند و باعث افزایش سایز آنها می‌شوند؛ ولی اگر تعداد هسته‌ها زیاد باشد، پیش‌ماده‌ها بین هسته‌ها پخش می‌شوند و درنتیجه به هرکدام از هسته‌ها پیش‌ماده کمتری می‌رسد و کمتر رشد می‌کنند.

۷- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

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

۸- مراجع

[1].Guozhong, Cao. *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications*. World scientific, 2004.

[2]. Abbaschian, Reza, and Robert E. Reed-Hill. *Physical metallurgy principles*. Cengage Learning, 2008.

تاثیر اندازه و شکل ذرات در دمای نقطه ذوب مواد در مقیاس نانو

نویسندگان: احمدرضا یاسمیان ، افسر آدمیان کاشی

چکیده

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

کلیدواژه‌ها:

نقطه ذوب، اندازه ذرات، شکل ذرات، انرژی همدوسی

۱-مقدمه

بنا به تعریف عمومی، نانوذرات به ذراتی اطلاق می‌شود که از لحاظ اندازه بین یک نانومتر تا ۱۰۰ نانومتر و یا از لحاظ تعداد اتم‌ها بین ۱۰ تا $۱۰^۶$ اتم باشند. وقتی ابعاد یک ماده توده یا حجیم شروع به کوچک شدن می‌کند در ابتدا تغییر خاصی در خواص آن به چشم نمی‌خورد. اگر این روند همچنان ادامه یابد و مدام ابعاد کوچک و کوچک‌تر شود در مقیاس میکرومتر تغییرات نسبی در برخی خواص ماده مشاهده می‌شود که باز در صورت کوچک‌تر کردن ابعاد و رسیدن به مقیاس نانو این تغییرات بسیار شگفت‌انگیز شده و ویژگی‌های به‌دست آمده بسیار منحصر به فرد هستند. بنابراین مواد در گذار از مقیاس بالک(توده یا حجیم) به مقیاس نانو در خواص مختلف خود از قبیل خواص فیزیکی، مکانیکی، شیمیایی، مغناطیسی و ... دستخوش تغییراتی می‌شوند که این تغییر در بعضی از حوزه‌ها مانند حوزه مغناطیسی، عمده و پیچیده‌تر می باشد.

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

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

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

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

$$V = 8\ Cm^3 \rightarrow a = 2cm$$

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

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

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

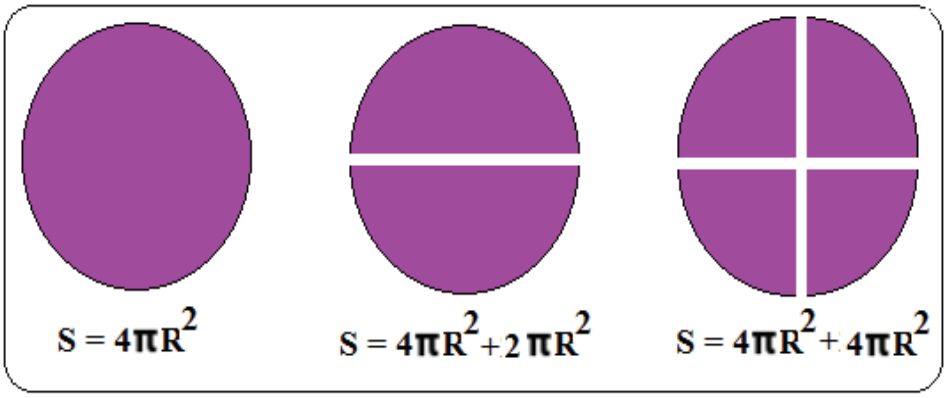
و مجموع سطوح جانبی مکعب‌های ثانویه برابر است با:

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

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

بنابراین با تبدیل صورت گرفته، نتیجه دو میلیون برابر می‌شود.

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



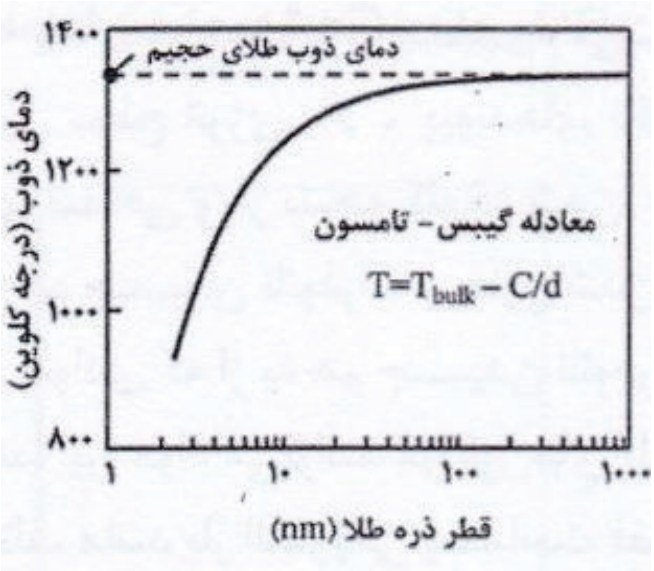
شکل(۱) : تصویری نمادین از افزایش نسبت سطح به حجم در تقسیم یک ذره.

۲- نقطه ذوب

همان‌طور که در مقدمه بحث اشاره شد هر چه اندازه نانوذرات کاهش یابد نسبت سطح موثر به حجم ذرات افزایش می‌یابد. بنابراین در دنیای ماکرومقیاس، مواد با توجه به خواص‌شان دسته‌بندی شده و سپس متناسب با این خواص برای استفاده‌های مختلف انتخاب می‌شوند. به عنوان مثال، طلا در مقیاس حجیم واکنش‌پذیری یاپینی داشته و اکسید نمی‌شود، مس برای انتقال

برق مناسب بوده و یا شیشه شفاف است و نور را از خود عبور می‌دهد. اما در مقیاس نانو دیگر نمی‌توان بدون در نظر گرفتن اندازه ذرات یک ماده آن‌ها را از روی خواص‌شان شناسایی کرد.

به عنوان مثال، اگر شمش‌های بزرگ طلا را به قسمت‌های چند میلی‌متری تقسیم کنیم نقطه ذوب‌شان تغییر نمی‌کند و همچنان به رنگ زرد دیده می‌شود. اما نقطه ذوب ذرات ۵۰ نانومتری طلا با نقطه ذوب ذرات ۱۰ نانومتری طلا متفاوت بوده و نیز دارای رنگ‌های متفاوت می‌باشند. در نتیجه در مورد وابسته بودن خواص ماده به اندازه ذرات آن می‌توان به طلا اشاره کرد که طلا در مقیاس حجیم دارای نقطه ذوب بالا و واکنش‌پذیری پایین بوده اما نانو ذرات طلا دارای نقطه ذوب پایین و واکنش‌پذیری بالا می‌باشند[۲]. شکل(۲) روند کاهش نقطه ذوب ذرات طلا را برحسب کاهش اندازه ذرات ماده نشان می‌دهد.



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

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

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

۱. اتم‌های سطحی نسبت به اتم‌های مشابه در حجم ماده پیوندهای کمتری تشکیل می‌دهند زیرا اتم‌های درون حجم نسبت به اتم‌های سطحی تعداد بیشتری اتم در همسایگی با خود دارند، در نتیجه برای اتم‌های سطحی غلبه بر این پیوندها و گسستن آن‌ها به انرژی کمتری نیاز دارد و این خود باعث تسهیل در فرآیند ذوب می‌شود.

۲. تمام اتم‌های موجود در ماده در هر دمایی مقدار مشخصی از انرژی کل را به دلـیل نوسان‌های مـوجود به خود اخـتصـــاص می‌دهند. میزان دامنه این نوسان در تمام اتم‌های ماده یکسان نیست، بلکه اتم‌های سطحی به دلیل آزادی فضایی بیشتری که در اختیار دارند دامنه نوسان بیشتری دارند، بنابراین با کوچک شدن ابعاد ماده تا حدی که نسبت تعداد اتم‌های سطح به تعداد اتم‌های حجم به مقدار چشمگیری برسد، میانگین دامنه نوسان‌های اتمی افزایش قابل ملاحظه‌ای خواهد یافت و شرط معیارلیندمان زودتر و یعنی دردمای پایین‌تر برآورده خواهد شد.

۳. از نگاهی دیگر، می‌توان گفت که با آمدن از حجم به طرف سطح، معمولا فاصله شبکه‌ای کمتر شده و این نیز دلیلی بر تامین شدن معیار لیندمان در دماهای پایین‌تر است. از مزایای فنی نهفته در دمای ذوب پایین ذرات کوچک می‌توان به دو مورد زیر اشاره کرد :

۱. قابلیت روان شدن و تبدیل به حالت فیلم در دماهای نسبتا پایین

۲. امکان لحیم کاری در دماهای نسبتا پایین با استفاده از نانو ذرات

در بررسی تاثیر اندازه و نیز شکل ذرات در دمای نقطه ذوب تئوری واحدی وجود نداشته و صرفا مدل‌های متفاوتی در این زمینه وجود دارد که دو مدل از آن‌ها را در ادامه مورد بحث و بررسی قرار می‌دهیم.

الف) مدل ذوب همگن (Hemogenous Melting Model)

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

در این مدل:

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

در معادله فوق:

Tmn، دمای ذوب نانو ذرات

Tmb، دمای ذوب ماده در حالت حجیم

d، قطر ذره

H_b، گرمای نهان ذوب ماده حجیم

ρ_s، چگالی فاز جامد

ρ_L، چگالی فاز مایع

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

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

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

۱) هر چه d↓، تفاوت T^{-}_{mn} و T_{mb} بیشتری می‌شود یعنی نرخ کاهش نقطه ذوب در اندازه خیلی کوچک شدیدتر است.

۲) اگر d↑در این صورت $T_{mn}=T_{mb}$ می‌شود که این مورد نیز قابل انتظار است.

۳) به دلیل وجود γ_{SV} و γ_{LV} که به سطح مشترک بستگی دارند و با نانو شدن ذرات این سطح افزایش می یابد T^{-}_{mn} کاهش می‌یابد.

۴) اگر:

$$T_{mn} = T_{mb} \Leftrightarrow \gamma_{SV} - \gamma_{LV}(\frac{\rho_s}{\rho_L})^{\frac{2}{3}} = 0 \rightarrow \frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}} = \frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}} = (\frac{\rho_s}{\rho_L})^{\frac{2}{3}} (۲)$$

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

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

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

انرژی همدوسی (Cohesive or Binding Energy):

انرژی همدوسی یا انرژی چسبندگی یک ماده(مایع یا گاز)، مقدار انرژی است که به ساختار ماده داده می‌شود تا به اتم‌های تشکیل‌دهنده آن تفکیک شود[۴و۳]. در واقع انرژی همدوسی، انرژی لازم برای شکستن تمام پیوندهای ایجاد شده با هر یک از اجزا است. جهت شروع بررسی مدل فوق برای لحاظ کردن فاکتور شکل (∝) از رابطه زیر استفاده می شود [۵]:

$\propto = \frac{S'}{S}$ (∝ بودن بعد است)

در رابطه فوق:

مساحت سطح نانوذرات کروی: $S = 4\pi R^2$

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

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

اگر اتم‌های نانوذرات، کروی ایده‌آل در نظر گرفته شوند، توزیع سطح هر اتم πr^2 خواهد بود(r،شعاع اتمی است).

تعداد اتم‌ها در سطح ذره: $N = \frac{\propto \times 4\pi R^2}{\pi r^2} \longrightarrow N = 4 \propto \frac{R^2}{r^2}$

تعداد کل اتم‌ها در ذره: $n = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{\frac{4}{3}\pi r^3} \longrightarrow n = \frac{R^3}{r^3}$

تعداد اتم‌های داخلی: $n - N = \frac{R^c}{r^3} - 4 \propto \frac{R^2}{r^2}$

پیوندهای هر اتم مجموع برهمکنش‌های بین آن اتم و دیگر اتم‌هاست که معمولا برهمکنش با نزدیک‌ترین اتم‌ها در نظر گرفته می‌شود. اگر تعداد پیوند هر اتم داخلی با اتم‌های اطرافش را β در نظر بگیریم با توجه به اینکه فاصله بین اتم‌های سطحی و نزدیک‌ترین اتم‌های داخلی بزرگ‌تر از فاصله بین اتم‌های داخلی است بنابراین کمتر از نصف حجم هر اتم سطحی در شبکه حضور دارد که این بدین معناست که بیشتر از نصف پیوندهای اتم‌های سطحی آویزان هستند (dangling bond). بنابراین می‌توان به تقریب تعداد پیوندهای یک اتم سطحی را $\beta\frac{1}{4}$ در نظر گرفت.

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

هر پیوند به دو اتم تعلق دارد

$$E = 1/2\left[\frac{1}{4}\beta \times 4 \propto \frac{R^2}{r^2} + \beta\left(\frac{R^3}{r^3} - 4 \propto \frac{R^2}{r^2}\right)\right] E_{bond} \quad (۳)$$

تعداد پیوندهای هر اتم سطحی — تعداد اتم‌های داخلی — انرژی پیوند (هر مولکول)

با کمی محاسبه می‌توان نشان داد:

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

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

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

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

$$\Rightarrow T_{mn} = T_{mb}\left(1 - 6 \propto \frac{r}{D}\right) \quad (۵)$$

در معادله (۵):

Tmn، دمای ذوب وابسته به اندازه و شکل ذره

Tmb، دمای ذوب حجیم

r، شعاع اتم

D، قطره ذره

∝، فاکتور شکل ذره است.

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

Spherical→ ∝=1

Regulartetrahedral→ ∝ =1.49
Regular hexa hedral → ∝ =1.24
Regualar octahedral → ∝ =1.18

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

$$T = T_{bulk} - \frac{c}{d} \quad (۶)$$

در معادله فوق:

T، دمای ذوب وابسته به اندازه و شکل ذرات

T_{bulk} ، دمای ذوب در حالت حجیم

d، قطر ذره

Cتابع تعدادی پارامتر ساختاری است.

۳)جمع‌بندی و نتیجه‌گیری:

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

مراجع :

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

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

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

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

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

شبکه‌های بلوری

نویسنده: محمد فرهادپور

کارشناسی ارشد مهندسی مواد

دانشگاه صنعتی شریف

دارنده مدال طلای چهارمین المپیاد نانو

چکیده

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

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

۱-مقدمه

مطالعات بلورشناسی (مدل‌سازی‌های ریاضی و بررسی‌های آزمایشگاهی) نشان داده است که سیستم‌های بلوری مختلفی را در دو و سه‌بعد می‌توان تعریف و بررسی نمود. اساس این بررسی‌ها وجود تقارن در این ساختارها و نوع آن تقارن‌هاست. در این مقاله هدف بررسی این تقارن‌ها نیست و صرفا سعی می‌شود نتیجه آنها که همان سیستم‌های بلوری در دو و سه‌بعد هستند، توضیح داده شود.

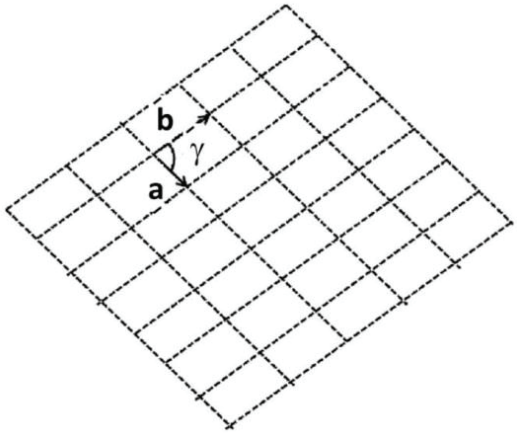
۲- سیستم‌های بلوری

شبکه‌های بلوری

اتم‌ها در ساختارهای بلوری به حالت‌های مختلفی در کنار هم قرار می‌گیرند، قرارگیری اتم‌ها در این ساختارهای بلوری نقش مهمی در تعیین ویژگی‌ها و خواص مواد دارد. سیستم‌های بلوری را می‌توان به دو دسته کلی سیستم‌های بلوری دوبعدی و سه‌بعدی طبقه‌بندی کرد. برای شناخت بیشتر این سیستم‌ها، در این بخش سیستم‌های بلوری دوبعدی و سه‌بعدی که اتم‌ها در یک ساختار منظم می‌توانند در کنار یکدیگر قرار بگیرند معرفی شده و بررسی خواهد شد.

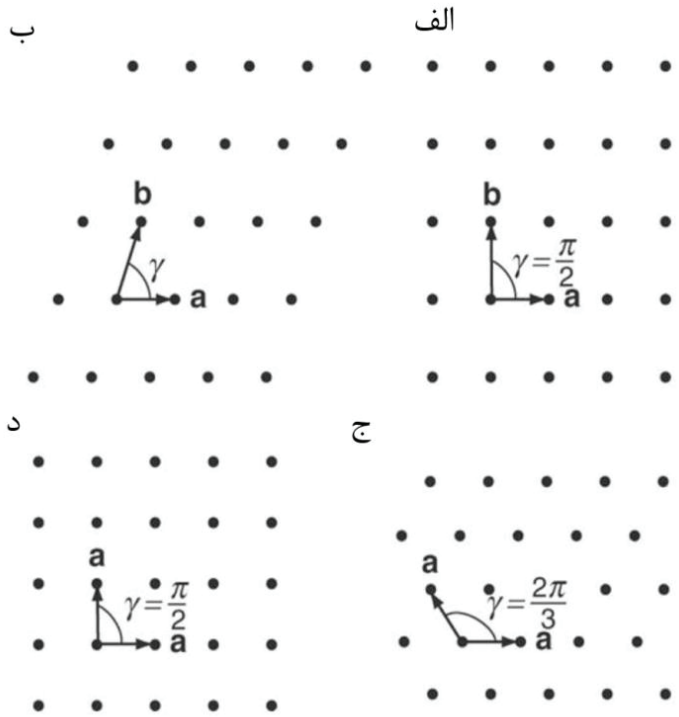
۲-۱- سیستم‌های بلوری در دوبعد

ساده‌ترین شکلی که با آن می‌توان یک صفحه را پر نمود متوازی‌الاضلاع است. برای مشخص نمودن مشخصات یک متوازی‌الاضلاع نیز کافی است دو بردار ضلع آن و زاویه بین آنها را تعیین نمود (شکل۱).



شکل۱- مشخص نمودن یک سیستم دوبعدی با دو بردار و زاویه بین آنها

این دو بردار و زاویه بین‌شان می‌توانند مقادیر مختلفی داشته باشند، حالت‌های مختلف این سه متغیر (دو بردار و زاویه بین آنها) به چهار سیستم دوبعدی می‌انجامد،که در شکل۲ نشان داده شده است [۱]. این چهار سیستم شامل، سیستم مورب، مستطیلی، شش ضلعی و مربعی است.



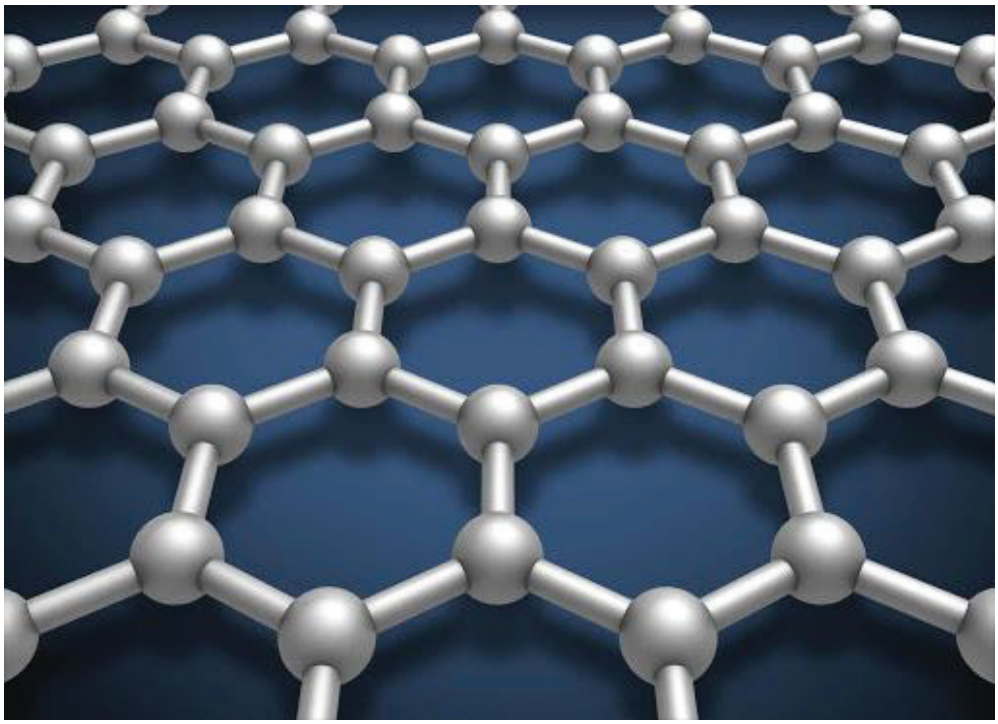
شکل۲- چهار سیستم بلوری مختلف در دوبعد (الف) سیستم مستطیلی(ب) مورب[1] (ج) شش‌ضلعی (د) مربعی[۱]

همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، در سیستم مورب ارتباط خاصی بین اضلاع و زاویه بین آنها وجود ندارد؛ در سیستم مستطیلی زاویه بین دو بردار ۹۰ درجه است؛ در سیستم شش‌ضلعی دو بردار با یکدیگر برابرند و زاویه بین آنها نیز ۱۲۰ درجه است و در سیستم مربعی زاویه بین دو بردار ۹۰ درجه و اندازه دو بردار نیز با یکدیگر برابر است.

همان‌طور که در مقاله مفاهیم اولیه بلورشناسی گفته شد، در این سیستم‌ها می‌توان یک سلول واحد با شرایط گفته شده را تعریف نمود و از آن به عنوان نماینده هر یک از این سیستم‌های بلوری در دوبعد نام برد و با تکرار آنها در دوبعد به این سیستم‌های بلوری رسید.

یکی از نانوساختارهای معروفی که ساختار دوبعدی دارد گرافن است. گرافن ساختاری لانه زنبوری از اتم‌های کربن است، که فاصله بین هر دو اتم در آن حدود ۰/۱۴۲ نانومتر می‌باشد. در شکل۳ ساختار دوبعدی گرافن نمایش داده شده است. همان‌گونه که درشکل‌های ۲ و ۳ مشاهده می‌شود، ساختار بلوری گرافن مطابق سیستم شش‌ضلعی می‌باشد. البته این توضیحات در حالت ایده‌آل که ناخالصی و نقصی وجود نداشته باشد صدق می‌کند.

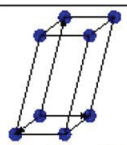
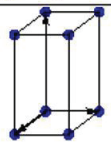
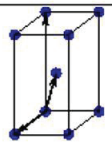
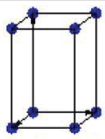
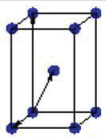
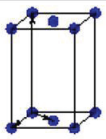
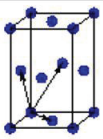
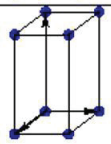
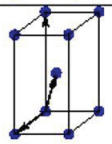
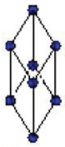
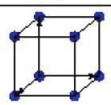
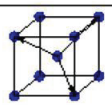
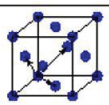
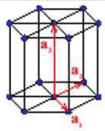
[1]Oblique



شکل ۳- ساختار دوبعدی گرافن

۲-۲- سیستم‌های بلوری در سه‌بعد

در شکل۴ چهارده شبکه براوه نمایش داده شده است.

شبکه براوه	پارامترها	ساده	مرکز پر	قاعده پر	وجوه پر
تری‌کلینیک	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
مونوکلینیک	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$ $\alpha_{12} \neq 90°$				
اورتورومبیک	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$				
چهارضلعی	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$				
مثلثی	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} < 120°$				
مربعی	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$				
شش‌ضلعی	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = 120°$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$				

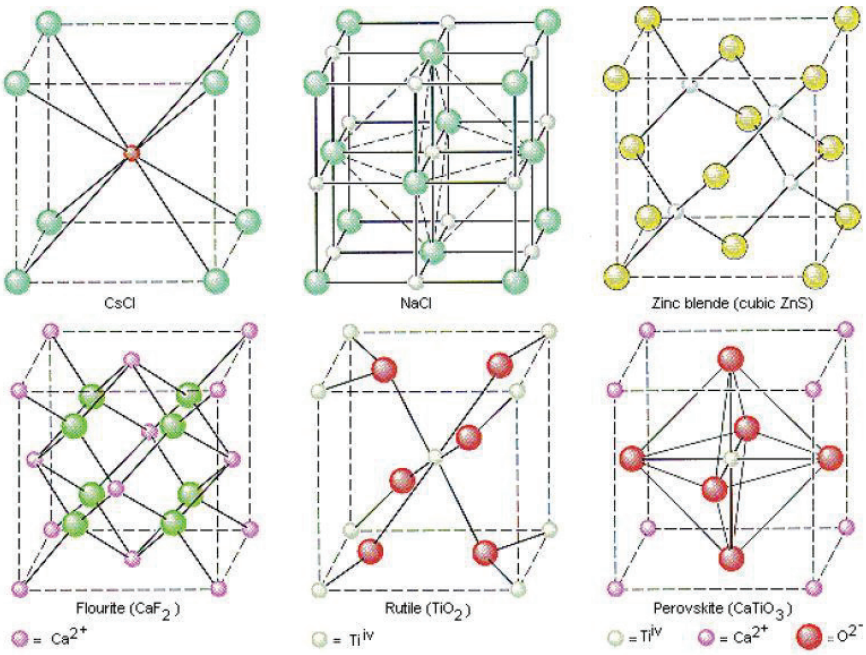
شکل۴- چهارده شبکه براوه [۱]. در بخش پارامترهای نمایش داده شده در شکل، پارامترهای a_1, a_2, a_3 همان a, b, c و $\alpha_{12}, \alpha_{23}, \alpha_{13}$ همان α, β, γ که در مقاله بیان شد، می‌باشند و صرفا از نماد متفاوتی برای نشان دادن آن‌ها استفاده شده است.

چهارده شبکه طبق مدل‌سازی‌های ریاضی و همین‌طور بررسی‌های آزمایشگاهی مشخص شده‌اند و هیچ کدام از آنها با یکدیگر یکسان نیستند. همچنین ساختار دیگری نیست که شرایط لازم را دارا باشد و مشابه این ۱۴ شبکه نباشد؛ برای مثال اگر گفته شود چرا چهارضلعی قاعده پر در این لیست حضور ندارد، دلیلش این است که اگر از جهت دیگری به آن نگاه شود، چهارضلعی قاعده پر دقیقا مشابه چهارضلعی ساده است [۲].

مطابق شکل۴، ۱۴ شبکه براوه از ۷ شبکه اصلی و ۷ شبکه فرعی تشکیل شده‌اند. ۷ شبکه اصلی شامل شبکه‌های مکعبی ساده، تتراهدرال (چهارضلعی)، اورتورومبیک، رمبوهدرال (مثلثی)، هگزاگونال (شش‌ضلعی)، مونوکلینیک و تری‌کلینیک هستند. ۷ شبکه فرعی با توجه به مرکز پر بودن، قاعده پر بودن و یا وجوه پر بودن از ۷ شبکه اصلی تشکیل می‌شوند. برای مشخص نمودن هر یک این ۱۴ شبکه براوه لازم است تا سه بردار تشکیل‌دهنده سلول واحد و همین‌طور زوایای بین آنها (مجموعا سه زاویه) را بیان نمود. در شکل ۴ برای هرکدام از ۷ ساختار پایه، این زوایا و بردارها بیان شده‌اند[۲].

همان‌طور که گفته شد در این ۱۴ شبکه براوه فرض بر یکسان بودن موتیف‌ها است. یعنی این شبکه‌ها صرفا برای مواد بلوری با یک نوع اتم به‌کار می‌روند. برای مواد بلوری با دو یا چند نوع اتم (مثل سرامیک‌ها) شبکه‌های غیربراوه‌ای وجود دارند که از تلفیقی

از چند شبکه براوه حاصل شده‌اند. برای اطلاعات بیشتر در این رابطه می‌توانید به مقاله " نانومواد سرامیکی" مراجعه کنید. در اینجا صرفا به نمایش ساختارهای کریستالی معروف سرامیک‌ها بسنده می‌شود (شکل۵). بسیاری از مواد سرامیکی دیگر نیز ساختار بلوری مشابه دارند و مشابه همین ساختارها نام‌گذاری می‌شود.



شکل۵- ساختارهای کریستالی معروف سرامیک‌ها (شبکه‌های غیر براوه)[۳]

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

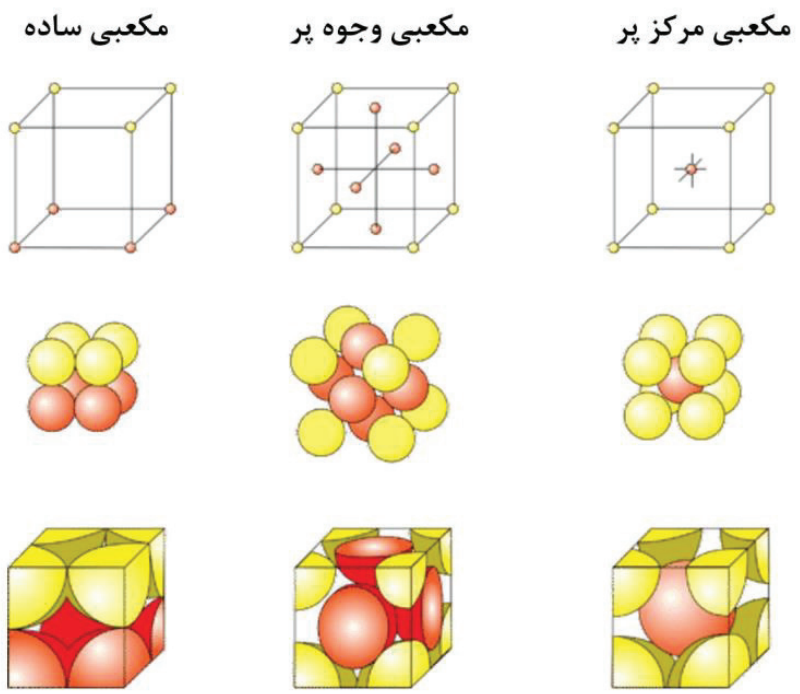
۲-۲-۱- شبکه‌های مکعبی

همانطور که در بالا بیان شد شبکه‌های مکعبی به سه گروه مکعبی ساده [۲](SC)، مکعبی مرکز پر [۳](BCC) و مکعبی وجوه پر [۴](FCC)تقسیم می‌شوند (بیان این شبکه‌ها با حروف اختصاری گفته شده، مرسوم است و به همین دلیل آنها را نیز به خاطر بسپارید). در شکل۶ این سه شبکه آورده شده است.

همانطور که در شکل۶ مشاهده می‌شود، در مکعب مرکز پر یک اتم در وسط مکعب قرار گرفته است و هشت اتم هم در رئوس مکعب؛ در مکعبی وجوه پر ۶ اتم در وجوع مکعب و ۸ اتم هم در رئوس مکعب قرار گرفته‌اند. به‌صورت مرسوم برای نمایش این شبکه‌های مکعبی ردیف اول شکل۶ نمایش داده می‌شود، که علت آن فهم راحت‌تر و نمایش ساده‌تر آن است، ولی باید دقت نمود که در واقعیت این شبکه‌ها به شکل ردیف دوم شکل۶ هستند. ردیف سوم شکل۶ نیز کمک می‌کند تا تعداد اتم‌های خالص هرکدام از شبکه‌ها را محاسبه نمود، که در ادامه به آن می‌پردازیم[۳].

---

[2] Simple Cubic
[3] Body Centered Cubic
[4] Face Centered Cubic



شکل۶- شماتیک سه شبکه مکعبی ساده، مرکز پر و وجوه پر[۳]

۲-۲-۱-۱- شبکه مکعبی ساده

برای بررسی این شبکه‌ها چندین عامل مهم است. این عوامل عبارتند از تعداد اتم‌های خالص در یک سلول واحد، جهت فشرده[5]، فاکتور فشردگی اتمی [6](APF)و عدد همسایگی.

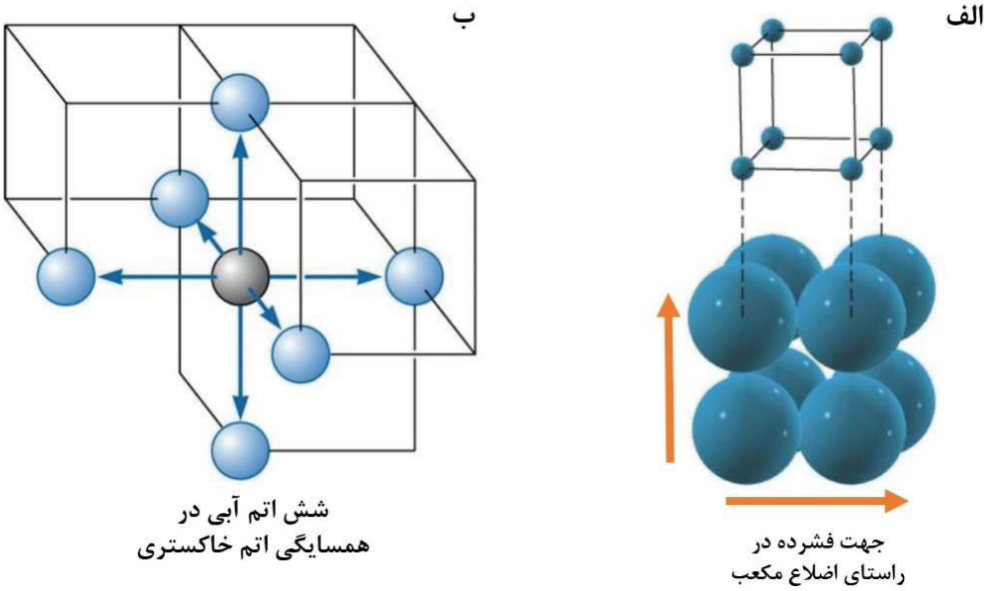
برای مشخص نمودن تعداد اتم‌های خالص سلول واحد یک شبکه مکعبی ساده، به ردیف سوم شکل ۵ نگاه کنید. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود سلول واحد این شبکه از هشت اتم موجود در رئوس مکعب حاصل شده است. هم‌چنین تنها یک هشتم آن اتم به صورت خالص متعلق به آن سلول واحد است (یک اتم به صورت هم‌زمان در هشت سلول واحد مکعبی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

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

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

[5]Packed Vector
[6] Atomic Packing Factor

عدد همسایگی نیز مطابق شکل۷-ب به تعداد اتم‌هایی که در همسایگی هریک از اتم‌ها در شبکه باشد گفته می‌شود. تشخیص عدد همسایگی در بعضی از ساختارهای بلوری به علت پیچیدگی‌های ساختار، دشوار است. عدد همسایگی برای شبکه مکعبی ساده برابر با ۶ است (۲ اتم همسایه در هر سه راستای محور x، y و z).



شکل۷- نمایش الف) جهت فشرده و ب) عدد همسایگی در شبکه مکعبی ساده

یکی دیگر از مشخصه‌های بلور که اهمیت فراوانی دارد، فاکتور فشردگی اتمی است. فاکتور فشردگی اتمی نشان‌دهنده این است که چقدر از حجم یک سلول واحد توسط اتم‌ها اشغال شده است و هرچه بیشتر باشد نشان‌دهنده فشردگی بیشتر اتم‌ها در آن سلول واحد است. محاسبه فاکتور فشردگی در معادله۱ آورده شده است:

معادله۱

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

همان‌طور که گفته شد در شبکه مکعبی ساده هر سلول واحد شامل ۱ اتم است؛ هم‌چنین برای محاسبه حجم اتم‌ها، آنها را کره فرض می‌کنیم؛ در این صورت حجم یک اتم برابر است با: $\frac{4}{3}\pi R^3$

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

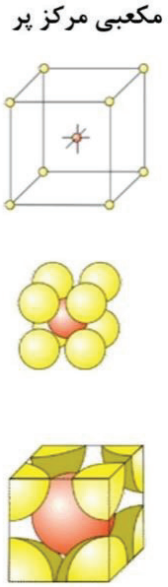
هم‌چنین باتوجه به تعیین جهت فشرده دانستیم که در شبکه کریستالی مکعبی ساده پارامتر شبکه دو برابر شعاع اتم هاست: (a=2R)

درنتیجه داریم:

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

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

۲-۲-۱-۲- شبکه مکعبی مرکز پر (BCC)



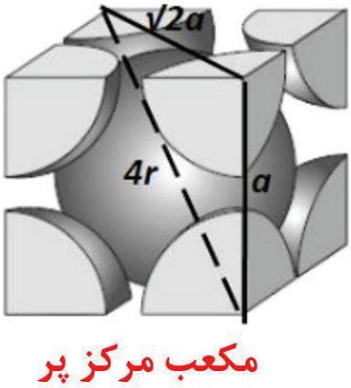
شکل۸- تصویر طرحی از شبکه مکعبی مرکز پر

مشابه شبکه مکعبی ساده، برای شبکه مکعبی مرکز پر نیز عدد همسایگی، جهت فشرده و فاکتور فشردگی اتمی را محاسبه خواهیم کرد. مطابق ردیف سوم شکل۸، مشاهده می‌شود که در سلول واحد این شبکه یک اتم به صورت کامل در وسط قرار دارد و هشت اتم نیز که هرکدام یک هشتم‌شان متعلق به آن سلول واحد است در آن وجود دارند، در نتیجه تعداد اتم‌های خالص در سلول واحد این شبکه برابراست با:

$$۱ + (۸ \times \frac{۱}{۸}) = ۲$$

عدد همسایگی در این ساختار برابر است با ۸. برای درک بهتر این امر می‌توانید اتمی که در مرکز این ساختار قرار گرفته است را در نظر بگیرید که هشت اتم در همسایگی آن قرار گرفته‌اند.

جهت فشرده در این شبکه عبارت است از قطر مکعب. برای فهم بهتر آن به شکل۹ نگاه کنید.



شکل۹- نمایش جهات فشرده و رابطه بین اندازه ضلع مکعبی و شعاع اتم‌ها در شبکه مکعبی مرکز پر[۳]

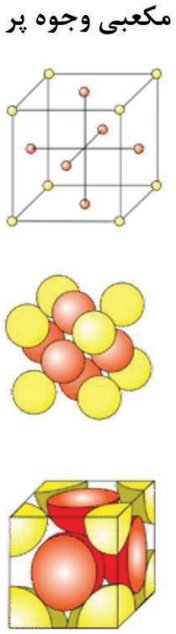
مطابق شکل۹، در شبکه مکعبی مرکز پر رابطه بین پارامتر شبله و شعاع اتم‌ها در راستای قطر مکعب داریم:

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

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

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

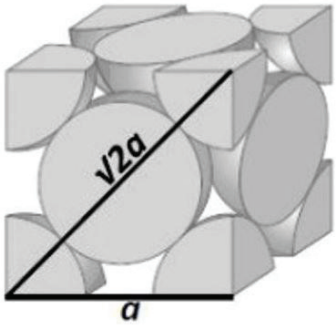
۲-۲-۱-۳- شبکه مکعبی وجوه پر (FCC)



شکل۱۰- تصویر طرحی از شبکه مکعبی وجوه پر

مطابق شکل۱۰، در سلول واحد شبکه مکعبی وجوه پر،۶ اتم در وجوه قرار دارند که نصفی از آنها به صورت خالص مربوط به سلول واحد هستند و هشت اتم که یک هشتم‌شان متعلق به سلول واحد است در رئوس مکعب قرار دارند، بنابراین برای محاسبه تعداد اتم خالص سلول واحد در این شبکه داریم:

$$(۶ \times \frac{۱}{۲}) + (۸ \times \frac{۱}{۸}) = ۴$$



مکعب وجوه پر

شکل۱۱- نمایش جهات فشرده و رابطه بین اندازه ضلع مکعبی و شعاع اتم‌ها در شبکه مکعبی وجوه پر [۳]

عدد همسایگی نیز در این ساختار برابر است با ۱۲. همچنین برای تعیین جهت فشرده باید به شکل۱۱ توجه نمود. مطابق این شکل دیده می‌شود که قطر وجوه (برابر با اندازه ضلع ضربدر رادیکال۲) جهت فشرده در این ساختار است؛ همچنین رابطه بین اندازه ضلع و شعاع اتم‌ها در این ساختار عبارت است از:

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

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

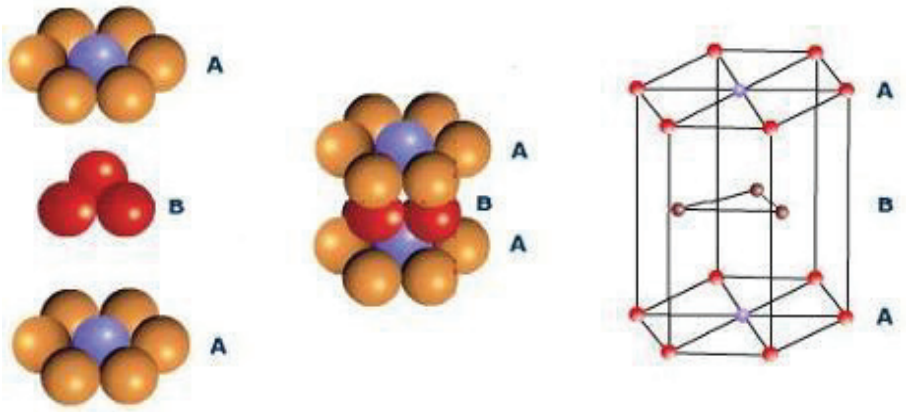
$$\frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{\frac{16}{3}\pi R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{\frac{16}{3}\pi}{\frac{64}{2\sqrt{2}}} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} = 0.74 = 74\%$$

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

۲-۲-۲- شبکه شش‌ضلعی فشرده[۷](HCP)

شبکه شش‌ضلعی فشرده و نحوه قرارگیری اتم‌ها در این شبکه در شکل۷ نمایش داده شده است.

[7]Hexagonal Closed Packed



شکل۷- نمایش شبکه شش‌ضلعی فشرده

مطابق شکل۷، ۳ اتم به‌طور کامل درون سلول واحد وجود دارند؛ دو اتم بر روی قاعده بالا و پایین نصف‌شان متعلق به سلول واحد است و ۱۲ اتم روی رئوس نیز یک ششم‌شان متعلق به سلول واحد است پس داریم:

$$۳ + (۲ \times \frac{۱}{۲}) + (۱۲ \times \frac{۱}{۶}) = ۶$$

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

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

قابل ذکر است که برای این شبکه سلول واحد دیگری نیز می‌توان در نظر گرفت. برای این‌کار سلول واحد نمایش داده شده در شکل۷ را می‌توان به سه مستطیل هم اندازه و یکسان تقسیم کرد و آنها را به عنوان سلول واحد در نظر گرفت. در آن صورت تعداد اتم‌های خالص هر سلول واحد برابر ۲ می‌شود. اما فاکتور فشردگی اتمی و عدد همسایگی تغییری نمی‌کند، چرا که مرتبط با کل شبکه است و تعیین سلول‌های واحد مختلف بر روی آن تاثیری ندارد.

تمرین۱

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

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

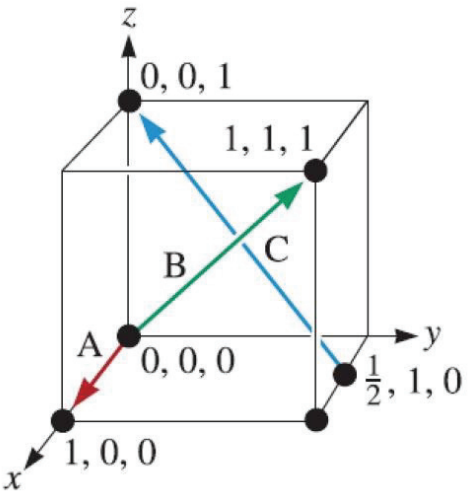
مخرج این عبارت برابر با حجم سلول واحد است. برای محاسبه آن باید ارتباطی بین ارتفاع سلول واحد و اندازه هر ضلع شش‌ضلعی قاعده‌ها پیدا نمود. رابطه‌ای بین آنها پیدا نموده و طبق آن فاکتور فشردگی اتمی شبکه HCP را که در بالا بیان شد را محاسبه نمایید.

۳- جهات و صفحات بلوری

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

۳-۱- جهت‌های میلر

برای مشخص نمودن جهات میلر کافی است تا مختصات نقطه انتهایی در شبکه را از مختصات نقطه ابتدایی در شبکه کم نمود؛ سپس در صورتی که عدد حاصل صحیح نبود آن را در کوچکترین مضرب ممکن جهت صحیح شدن تمام مولفه‌های اندیس جهات ضرب نمود. هم‌چنین در بیان اندیس‌های میلر علامت منفی گذاشته نمی‌شود و به جای آن علامت بار (خط تیره بالای عدد) گذاشته می‌شود. برای فهم بهتر این توضیحات به شکل۸ توجه کنید.



شکل۸- نمایش تعدادی جهت میلر در شبکه مکعبی [۲]

برای مثال در شکل۸ فلش سبز رنگ جهت [111] را نمایش می‌دهد چون این بردار در هر سه جهت x، y و z یک واحد نسبت به نقطه مبدا جلو رفته است. اما فلش آبی رنگ در جهت x نیم واحد عقب رفته است، در جهت y یک واحد عقب رفته است و در جهت z یک واحد جلو رفته است. یعنی می‌توانیم بنویسیم ۱+ , ۱- , ۰/۵- . حال برای صحیح شدن تمام این مولفه‌ها آنها را در ۲ ضرب می‌کنیم و همین‌طور به جای علامت منفی از علامت بار استفاده می‌کنیم؛ در نتیجه اندیس میلر فلش آبی جهت $[\bar{1}\bar{1}2]$ را نشان می‌دهد. فلش قرمز رنگ نیز جهت [100] را نشان می‌دهد چرا که تنها در راستای x حرکت کرده است.

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

تمرین ۳

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

۳-۲- صفحات میلر

منظور از صفحه، تمام صفحات موازی با هم در بلور هستند که با یکدیگر فواصل برابری دارند. هر دسته صفحه در یک بلور، اندیس میلر خاص خود را دارا می‌باشند. تعدادی از صفحات میلر و اندیس آنها در شکل۹ آورده شده است.

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

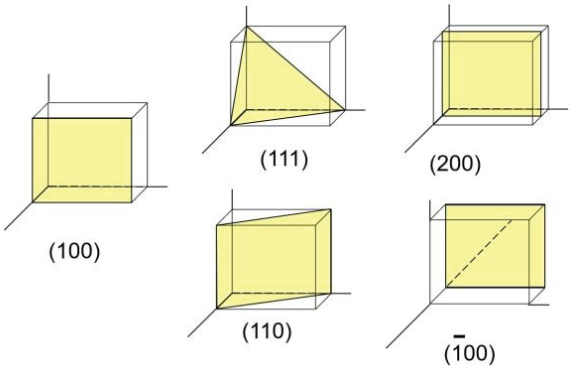
برای این منظور باید ابتدا نقاط برخورد این صفحات را با سه محور مشخص کرد، سپس آنها را معکوس نمود و با کمترین نسبت ممکن آنها را نوشت. برای مثال برای صفحه (100) این‌گونه اندیس میلر صفحه را مشخص می‌کنیم:

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

دقت کنید که منظور از بی‌نهایت این است که این صفحه با محورهای y و z موازی است و درنتیجه آنها را در بی‌نهایت قطع می‌کند. هم‌چنین معکوس بی‌نهایت نیز برابر است با صفر. در اینجا نیز به جای منفی از علامت بار استفاده می‌شود.

اگر مشابه جدول بالا برای صفحه (۱۱۱) نقاط تقاطع با سه محور را مشخص کنیم، نقطه برخورد در هر سه محور ۱ خواهد بود. معکوس ۱ نیز برابر با ۱ است. در نتیجه اندیس میلر این صفحه که در شکل۹ نشان داده شده است برابر با (۱۱۱) است.

می‌توانید به عنوان تمرین سه صفحه دیگری که در شکل۹ نشان شده است را خودتان بیابید.



شکل۹- تعدادی از صفحات میلر شبکه مکعبی و اندیس صفحه میلر آنها [۲]

همان‌طور که در ابتدا گفته شد در این بررسی‌ها ابتدا مختصات مناسب و راست‌گرد انتخاب می‌شود. اگر صفحه موردنظر از مبدا می‌گذشت کافی است تا مبدا را به یک نقطه مناسب دیگر انتقال بدهید.

۳- نتیجه‌گیری

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

۴- مراجع

[1]. Allen, Samuel M., and Edwin L. Thomas. *The structure of materials*. Vol. 44. New York: Wiley, 1999.

[2].Callister, William D., and David G. Rethwisch. *Materials science and engineering: an introduction*. Vol. 7. New York: John wiley& sons, 2007.

[3]. De Graef, Marc, and Michael E. McHenry. *Structure of materials: an introduction to crystallography, diffraction and symmetry*. Cambridge University Press, 2012.

نقص‌ها در بلور

نویسنده : محمدفرهادپور

کارشناسی ارشد مهندسی مواد

دانشگاه صنعتی شریف

دارنده مدال طلای چهارمین المپیاد نانو

چکیده

ساختار یک بلور همیشه ایده‌آل و بی‌نقص نیست بلکه انواع عیوب صفربعدی، یک‌بعدی، دوبعدی و سه‌بعدی می‌تواند در آنها یافت شود. تقسیم‌بندی این عیوب بر مبنای اندازه و شکل‌شان است. بعضی از این عیوب مانند جای‌خالی به صورت ترمودینامیکی در هر صورت در بلور به‌وجود می‌آید اما از تشکیل بعضی از این عیوب مثل حفرات، ترک‌ها و حتی مرزهای دانه می‌توان به روش‌های گوناگون جلوگیری نمود. در این مقاله هر یک از این عیوب معرفی و توضیح داده شده است.

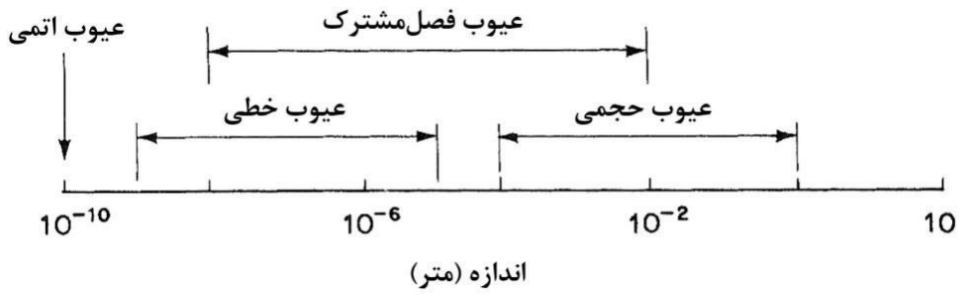
کلیدواژه‌ها: نقص‌های بلوری، جای‌خالی، بین‌نشینی، جانشینی، نابجایی، مرزدانه

۱-مقدمه

مطالبی که در مورد ساختارهای بلوری در مقالات پیشین گفته شد، با فرض کاملا ایده‌آل بیان شده است و عملا در طبیعت چنین ساختارهای ایده‌آلی وجود ندارد. مواد بلوری در حالت طبیعی دارای نقص‌های مختلف همچون نقص‌های نقطه‌ای، خطی، سطحی و حتی حجمی هستند. در ادامه این نقص‌ها توضیح داده خواهد شد.

۲- نقص‌ها در بلور

در ساختارهای بلوری همان‌طور که گفته شد نقص‌های (یا به بیان دیگری عیوب) مختلفی می‌توانند وجود داشته باشند. این نقص‌ها و بازه اندازه آنها در شکل ۱ نمایش داده شده است. در ادامه هرکدام از این نقص‌ها معرفی و بررسی می‌شوند.



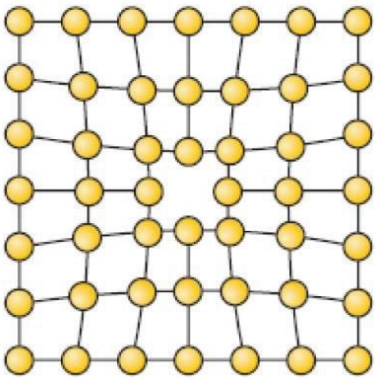
شکل ۱- عیوب مختلف در بلور و بازه اندازه‌ی آن‌ها[۱]

۲-۱- نقص‌های نقطه‌ای (صفر بعدی)

۲-۱-۱- نقص جای‌خالی[1]

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

وجود جاهای خالی بسیار به پدیده نفوذ در ماده بلوری کمک می‌کند. در واقع با کمک جاهای خالی است که اتم‌ها می‌تواند در ماده بلوری از جایی به جای دیگر نفوذ کنند، این اتم های نفوذ کننده می‌توانند از جنس اتم‌های ساختار بلوری باشند و یا از جنس اتم‌های ساختار بلوری نباشند. نقص جای خالی در یک ساختار بلوری، در شکل۳ نمایش داده شده است.



شکل ۲- نمایش جای‌خالی در یک ساختار بلوری[۲]

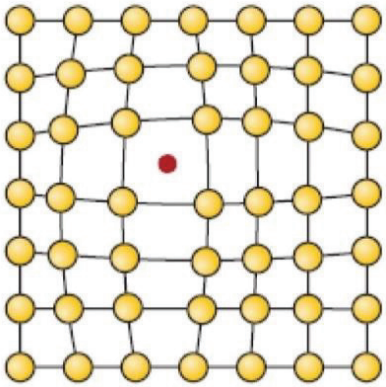
همان‌طور که مشاهده می‌شود ابعاد این نقص در حد اندازه یک اتم است (آنگستروم). با وجود جای‌خالی در ساختار بلوری، همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، اتم‌های همسایه به سمت جای‌خالی متمایل می‌شوند.

۲-۱-۲- نقص بین‌نشین[2]

نقص بین‌نشین در شکل ۳ نمایش داده شده است. در این حالت اتم دیگری وارد شبکه بلوری شده است و در اثر وجود آن اعوجاجی در شبکه بلوری به وجود آمده است. با توجه به فضای خالی بسیار کم بین اتم‌ها، تنها اتم‌هایی که شعاع اتمی کوچکی

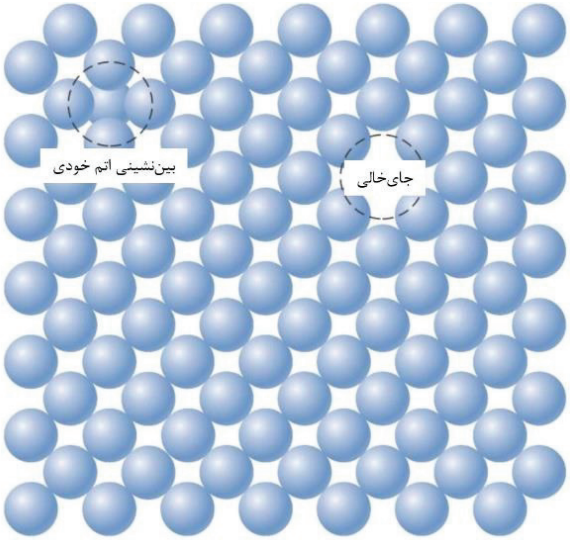
[1]Vacancy Defect
[2]Interstitial Defect

دارند می‌توانند در شبکه کریستالی عنصر میزبان بین‌نشین شوند. از این رو تنها اتم‌های کربن، هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن و فلوئور می‌توانند در نقش عنصر بین نشین (عنصر مهمان) باشند [۲].



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

علاوه بر حالت فوق، بین‌نشینی اتم خودی نیز می‌تواند اتفاق بیفتد. یعنی به جای اینکه اتم دیگری وارد شبکه بلوری بشود، یکی از اتم‌های موجود در ساختار بلوری از جایش جدا شود و یک جای‌خالی ایجاد کند و به صورت اتم بین‌نشین به جای دیگری از شبکه بلوری برود. این حالت در شکل ۴ نمایش داده شده است.



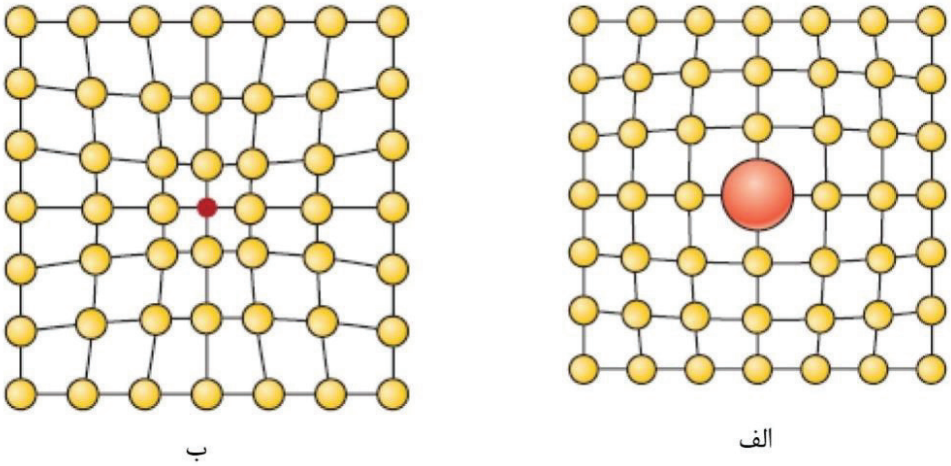
شکل ۴- بین‌نشینی اتم خودی در شبکه بلوری و ایجاد یک جای‌خالی[۲]

اما بین‌نشینی اتم خودی به ندرت در یک شبکه بلوری اتفاق می‌افتد؛ دلیل آن این است که کنده شدن اتم از یک مکان بلوری شبکه و حرکت تا مکان دیگری که به صورت بین‌نشین در آنجا قرار بگیرد و مخصوصا ایجاد اعوجاج بزرگ در مکان بین‌نشینی، انرژی بسیار زیادی می‌خواهد. در نتیجه بین‌نشینی اتم خودی به ندرت و فقط در دماهای بالا و نزدیک نقطه ذوب ماده اتفاق می‌افتد و اگر هم این انرژی فراهم شود باعث ایجاد کرنش موضعی زیادی در نقطه‌ای که بین‌نشین شده است می‌شود [۲].

قابل ذکر است که وجود اتم بین‌نشین از هر حالتی باعث ایجاد تنش‌های موضعی فشاری در آن جایگاه می‌شود.

۲-۱-۳- نقص جانشینی[3]

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



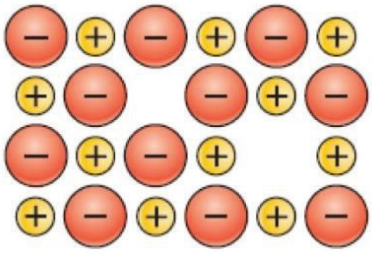
شکل ۵- وجود اتم جانشین شده در دو حالت الف- بزرگتر و ب- کوچکتر از اتم‌های شبکه بلوری میزبان[۲]

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود اتم جانشین شده چه اندازه بزرگتر و چه اندازه کوچکتری از اتم‌های شبکه میزبان داشته باشند، باعث ایجاد اعوجاج در شبکه و درنتیجه تنش موضعی در مکان جانشینی می‌شوند. حال اگر اتم جانشین شده بزرگتر از اتم‌های شبکه بلور باشد باعث ایجاد تنش موضعی فشاری و اگر اندازه اتم جانشین شده کوچکتر باشد باعث ایجاد تنش موضعی کششی در آن نقطه می‌شود.

۲-۱-۴- نقص‌ها در شبکه‌های دارای بار الکتریکی

در شبکه‌هایی مثل نمک طعام که دارای کاتیون‌های سدیم و آنیون‌های کلر است، در صورتی که ایجاد نقص در یکی از دو جزء تعادل بار الکتریکی در شبکه بلوری بر هم می‌خورد و سیستم در صدد جبران آن برمی‌آید.

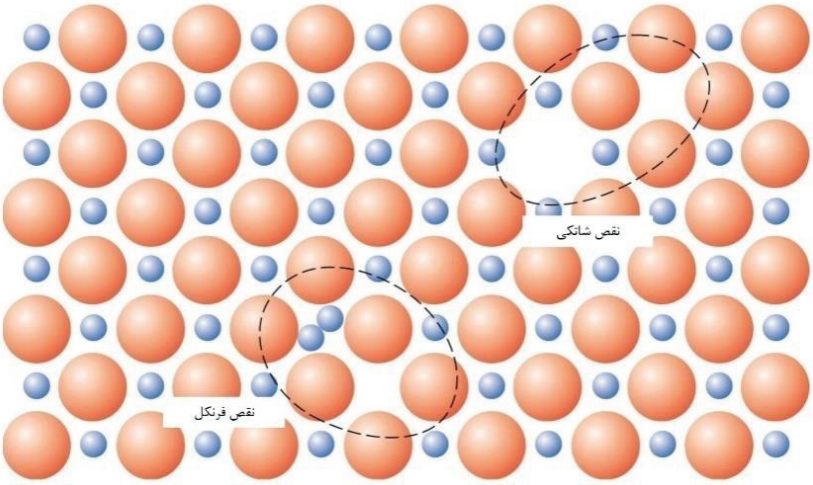
برای مثال فرض کنید در یک سیستم یونی یک جای‌خالی مربوط به کاتیون وجود دارد. در این حالت بار کلی منفی می‌شود و در نتیجه هنگامی تعادل الکتریکی برقرار می‌شود که یک جای‌خالی مربوط به آنیون نیز اطراف آن قرار بگیرد. در این حالت که یک جای‌خالی مربوط به آنیون و یک جای‌خالی مربوط به کاتیون در شبکه بلور به‌وجود می‌آید عیب شاتکی[4] گفته می‌شود که در شکل ۶ نمایش داده شده است [۲].



[3]Substitutional Defect
[4] Schottky

شکل ۶- نمایش عیب شاتکی

در حالت دیگر مثلا وقتی که یک جای‌خالی مربوط به کاتیون وجود داشته باشد، برای برقراری تعادل الکتریکی می‌تواند یک کاتیون به صورت بین‌نشین وارد شبکه بلوری شود تا بار الکتریکی نهایی خنثی شود. در این حالت عیب فرنکل [5]به‌وجود می‌آید. این عیب در شکل ۷ نمایش داده شده است. هم‌چنین در شکل ۷ این عیب و عیب شاتکی را با یکدیگر می‌توانید مقایسه کنید [۲].

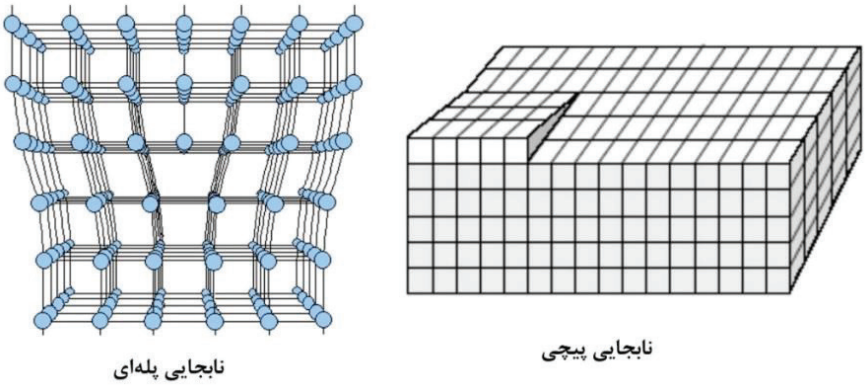


شکل ۷- نمایش عیب فرنکل و عیب شاتکی به صورت هم‌زمان در یک ترکیب یونی[۲]

۲-۲- نقص‌های خطی (یک‌بعدی)

به نقص‌های خطی در شبکه بلوری، نابجایی[6] گفته می‌شود که تاثیر قابل توجهی روی خواص مواد به ویژه خواص مکانیکی آن‌ها دارد. در بسیاری از مواد به ویژه فلزات، تغییرشکل پلاستیک و نقاط تسلیم مستقیما تحت تاثیر خواص نابجایی‌ها می‌باشد. درنتیجه آشنایی با آن‌ها و ویژگی‌های آن‌ها در خواص مکانیکی مواد اهمیت فراوانی دارد [۱].

نابجایی‌ها می‌توانند به صورت پله‌ای، پیچی و یا مخلوطی از آن دو باشد. نابجایی‌های پله‌ای[7] و پیچی[8] در شکل ۸ نمایش داده شده‌اند.



[5]Frenkel
[6] Dislocation
[7] Edge
[8] Screw

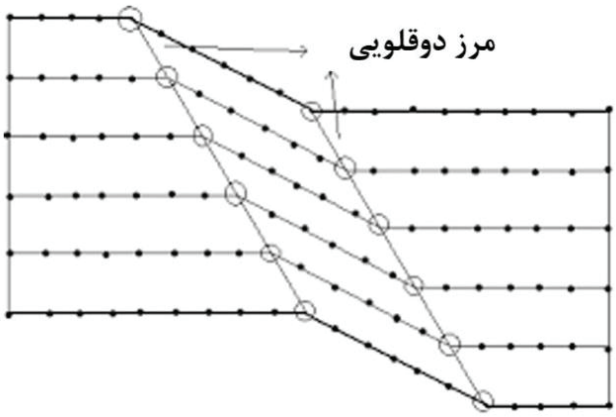
شکل ۸- نمایش نابجایی پله‌ای و پیچی

نابجایی پله‌ای در اثر وجود یک نیم‌صفحه اضافی در ساختار بلوری ایجاد می‌شود؛ نابجایی پیچی نیز در اثر وارد نمودن تنش برشی به شبکه مشابه شکل ۸ ایجاد می‌شود؛ در این شکل دیده می‌شود که سمت راست به اندازه یک فاصله اتمی نسبت به سمت چپ به پایین حرکت کرده است و یک نابجایی پیچی به وجود آورده است.

نابجایی‌های را به دلیل اندازه بسیار کوچک آنها با میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری مشاهده می‌کنند.

۲-۳- نقص‌های سطحی (دوبعدی)

با بزرگتر شدن اندازه نقص، به عیوب دو بعدی می‌رسیم که اندازه آنها می‌تواند نسبت به عیوب صفربعدی و یک‌بعدی که در حد فواصل اتمی بودند بسیار بزرگتر باشد و حتی به سانتی‌متر برسد. از جمله عیوب دوبعدی که به صورت سطح یا فصل مشترک می‌توانند باشند، به سطح آزاد بلور، مرزدانه‌ها در بلور، مرز بین دو فاز مختلف در بلور و مرز دوقلویی[9] می‌توان اشاره کرد. منظور از مرز دوقلویی مرزی است که در دو طرف آن بین اتم‌های بلور تقارن آینه‌ای وجود داشته باشد. این مورد در شکل ۹ نمایش داده شده است [۳].

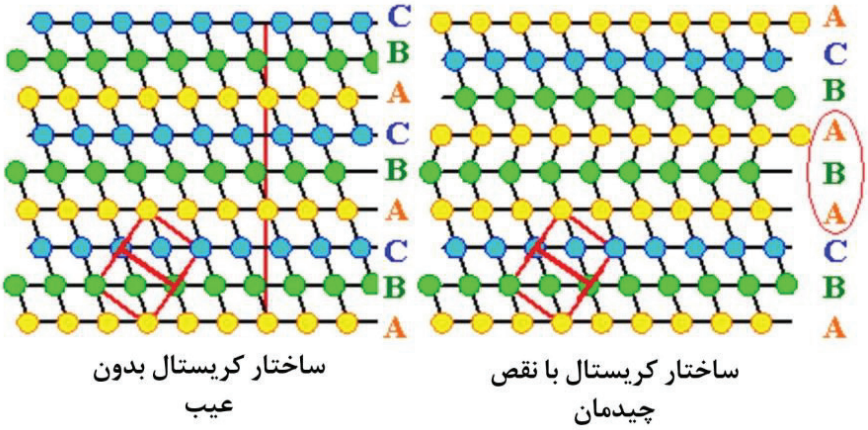


شکل ۹- نمایش مرز دوقلویی در یک بلور و وجود تقارن آینه‌ای در دو طرف آن

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

[9] Twin boundary

یکی دیگر از عیوب دوبعدی، نقص چیدمان[10] است که در شکل ۱۱ نمایش داده شده است.

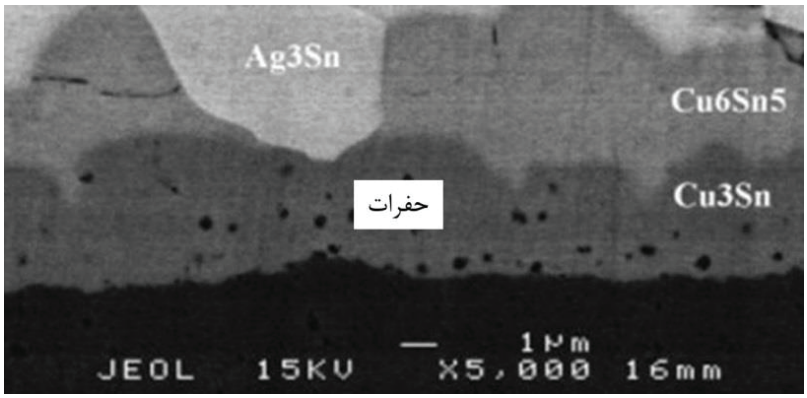


شکل ۱۰- نمایش ساختار کریستال FCC بدون عیب و ساختار FCC دارای نقص چیدمان

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

۲-۴- نقص‌های حجمی (سه‌بعدی)

این نقص‌ها ابعاد بزرگی دارند و نسبت به عیوب دیگر راحت‌تر می‌توان با کنترل شرایط تولید بلور از تشکیل آن‌ها جلوگیری نمود. از جمله این عیوب، می‌توان به وجود حفره یا ترک در ماده بلوری و یا ناخالصی اشاره کرد. دقت کنید که ناخالصی مذکور در اینجا ابعاد بزرگی دارند و قابل مقایسه با اتم ناخالصی‌ای که مثلا می‌تواند بین‌نشین یا جانشین شود نیست، بلکه به‌صورت توده‌ای ناخالصی متشکل از تعداد بسیار زیادی اتم است [۳].



شکل ۱۱- نمایش حفرات (عیب سه‌بعدی) در تصویر SEM

[10]Stacking Fault

شکل۱۱ حفراتی را درون ساختار ماده نشان داده است. همان‌طور که مشاهده می‌کنید با توجه به مقیاس تصویر، اندازه حفرات حدودا نیم میکرومتر است. برای مقایسه حفره با جای‌خالی باید گفت که اندازه جای‌خالی در حد و اندازه اتم‌هاست و نسبت به این حفراتی که نمایش داده شده است حدودا هزار برابر کوچکتر است.

۳- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در درون یک شبکه بلوری نقص‌های مختلفی می‌تواند وجود داشته باشد. این نقص‌ها باتوجه به اندازه و هندسه‌شان به نقص‌های صفربعدی، یک‌بعدی، دوبعدی و سه‌بعدی تقسیم می‌شوند. حضور هر یک از این نقص‌ها در بلور، تاثیر خاص خود را بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی می‌تواند بگذارد. از جمله عیوب صفربعدی می‌توان به عیب جای‌خالی، بین‌نشینی و جانشینی اشاره نمود. عیب نابجایی پله‌ای و پیچی را نیز می‌توان به عنوان عیب یک‌بعدی نام برد. هم‌چنین از جمله عیوب دوبعدی نیز می‌توان به سطوح آزاد، مرزدانه‌ها و مرز دوقلویی اشاره نمود. عیب‌های سه‌بعدی نیز عبارتند از ناخالصی‌ها، حفرات و ترک‌ها در بلور ماده.

۴- مراجع

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

مبانی نانومواد

- خواص لایه‌های نازک
- کاربردهای نانوالیاف
- نانوذرات فلزی
- نانومواد کربنی : (نانولوله‌های کربنی و گرافن)
- نانوکامپوزیت‌ها
- نانو ساختارهای متخلخل
- نانومواد هوشمند

خواص لایه‌های نازک

لایه‌های نازک خواص بسیار جالبی دارند که متفاوت از خواص توده‌ای مواد تشکیل‌دهنده آنها می‌باشد. 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 می‌باشد.

۱- 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 ماده‌ی زیرلایه خواهند بود. در مورد روش‌های لایه‌نشانی از پارامترهای مربوط به روش تولید می‌توان به میزان خلا، جریان گاز عبوری حین فرایند رشد لایه، سرعت لایه‌نشانی و خلوص مواد پوشش اشاره کرد [۱]. در این مقاله در مورد خواص برجسته لایه‌های نازک بحث خواهد شد.

۱-۱- خواص مکانیکی

یکی از خواص مهم لایه‌های نازک خواص مکانیکی می‌باشد. 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 معمولا 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 می‌باشد [۶-۲].

رفتار مکانیکی لایه‌های نازک مانند استحکام و چسبندگی آن‌ها سهم بسزایی در کارایی لایه‌های نازک دارد. عوامل موثر بر خواص مکانیکی شامل اندازه و شکل دانه‌های تشکیل شده درون لایه‌ها؛ حضور تهی جاها، نا بجایی‌ها، خلل و فرج و ... می‌باشد. 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 غیر تعادلی می‌شود. از دیگر خواص مکانیکی لایه‌های نازک، استقامت کششی لایه‌های نازک می‌باشد. 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 گردد [۷].

۱-۲- خواص الکتریکی

بررسی خواص الکتریکی مواد عمدتا براساس نظریه نواری صورت می‌گیرد که در آن ترازهای انرژی الکترونی و چگالی حالت‌ها، فلز یا نیمه‌رسانا ویا 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 دیگری را تحت تاثیر قرار می‌دهند. کاربرد این مباحث در اتصالات بین قسمت‌های مختلف مدارهای مجتمع، وسایل میکروالکترونیک، الکترونیک و... با استفاده از لایه‌های نازک می‌باشد [۷].

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 جاییکه μ موبیلیته الکترون‌هاست؛

$$V = \mu e$$

$$j = \sigma e$$

بنابراین رسانایی مواد (σ) برابر می‌شود با:

$$\sigma = nq\mu$$

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

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

۱- لایه، ساختار کاملا منسجم داشته باشد.

۲- لایه دارای تخلخل باشد.

۳- لایه بصورت ذرات جدا از هم تشکیل شود.

خواص الکتریکی لایه‌های نازک شدیدا به مورفولوژی آن بستگی دارد. در این میان، بهترین رسانایی مربوط به لایه‌های نازک

منسجم و کمترین میزان رسانایی درلایه‌های با ذرات جدا از هم می‌باشد. در لایه‌های فلزی منسجم نیز، رسانایی بسیار بیشتر از لایه‌های فلزی غیر منسجم می‌باشد. اما برخلاف لایه‌های فلزی منسجم، با افزایش دما رسانایی لایه‌های فلزی غیر منسجم افزایش می‌یابد.

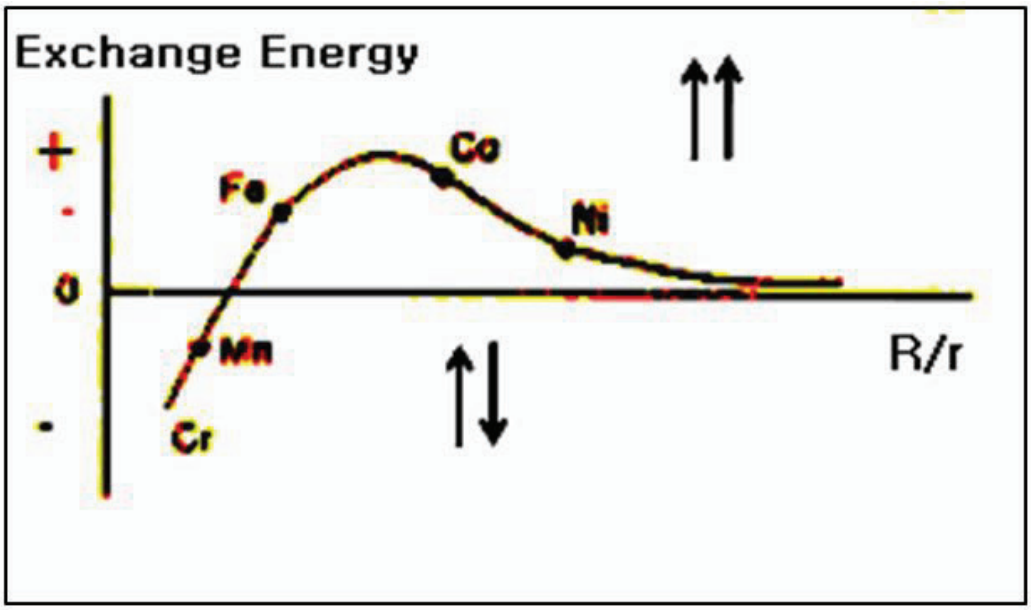
رسانایی لایه نازک منسجم (σ) از رابطه زیر به دست می‌آید:

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

در جاییکه l طول پویش آزاد الکترون، n تعداد حامل‌های بار، eبار الکترون، mجرم الکترون و V سرعت میانگین الکترون‌ها در ناحیه فرمی است [۶-۲].

۱-۳- خواص مغناطیسی

اساس خاصیت مغناطیسی مواد به چرخش الکترون به دور خود یا اسپین الکترون (Spin) مربوط است. مطابق شکل ۱، اگر نسبت R/r (شعاع اتم به شعاع اوربیتال تک الکترونی) به گونه‌ای باشد که میزان انرژی تبادلی (Exchange Energy) در ناحیه مثبت قرار گیرد، ماده می‌تواند خاصیت مغناطیسی از خود نشان بدهد [۸].



شکل ۱-نمودار تعیین فرومغناطیس وآنتی فرومغناطیسی مواد[۸]

انرژی تبادلی در واقع انرژی است که موجب موازی شدن اسپین الکترون‌ها می‌شود. فلزات واسطه نظیر Fe و Co وNi و Gd جز مواد مغناطیسی طبیعی هستند. به منطقه‌ای که در آن اسپین الکترون‌ها موازی و هم‌جهت است، ناحیه مغناطیسی (Magnetic Domain)گفته می‌شود. اندازه این دومین‌ها در حدود ۵۰ میکرومتر می‌باشد. 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 نمود. کاهش بیشتر ضخامت لایه‌های نازک به کمتر از اندازه دومین مغناطیسی می‌تواند آنها را به لایه‌های پارا مغناطیس تبدیل کند. اما در لایه‌های نازک، آثار پارا مغناطیس و دیا مغناطیس به قدری ضعیف است که به سختی آشکار می‌شود. خواص فرو مغناطیس به دمای زیرلایه، آهنگ لایه‌نشانی و اجزای سازنده بستگی دارد. با استفاده از فلزات مغناطیسی Fe)و Co و (Niمی‌توان لایه‌های نازک فرومغناطیس تولید نمود 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 [۷-۲].

۱-۴-خواص نوری

پدیده‌های مختلف نوری در مواد شامل بازتاب (Reflection)، جذب (Absorption)، عبور (Transmition) و پراکندگی (Scattering) نور می‌باشد:

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

به طوری که R_λ درصد بازتاب، A_λ درصد جذب، T_λ درصد عبور و S_λ درصد پراکندگی نور می‌باشد. پارامترهای اصلی واکنش نور با لایه‌های نازک شامل ضریب شکست (n:Refraction Index) و ثابت جذب (k:Index of Absorption) می‌باشد. به طور کلی هیچ ماده‌ای وجود ندارد که نور را کاملا 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، $k>>n$ باشد یعنی در آن ماده جذب بالا اتفاق می‌افتد مانند مواد عایق و دی‌الکتریک‌ها و اگر $k<n$ در لایه‌های نازک در محدوده نانومتری با ضخامت بالاتر از ۱۰ 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 دارند.

درجه افزایش k و کاهش n تابع پارامترهای لایه‌نشانی نظیر نحوه لایه‌نشانی، تخلخل لایه و ضخامت آن می‌باشد. معمولا 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 نمود. 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 نمود [۶-۲].

۱-۵- 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 نمود.

۱-۶-خواص حرارتی

لایه‌های نازک از آنجا که نسبت سطح به حجم بالایی دارند لذا تعداد اتم‌های سطحی آنها 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 می‌باشد [۴-۲].

۲- جمع‌بندی 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.

۳- منابع

[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, “Yhe Materials Science of thin Films”, Academic press. 1992.
[3] K. N. Chopra & I. Kuar, " Thin Film Device Applications ", Technology and Engineering, 1983.
[4] 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.
[۷] ع. رازقی زاده، "فیزیک لایه‌های نازک "، دانشگاه پیام نور:تهران، ۱۳۸۸.
[8]http://www.nitt.edu/home/academics/departments/physics/faculty/lecturers/justin/students/magnetic/exchange/

منابـــع و مراجـــع

کاربردهای نانوالیاف

نویسنده: مینا شریفی

چکیده :

اگر نانو مواد را بر اساس ابعاد آزادشان دسته‌بندی کنیم، نانوالیاف در دسته نانو مواد تک‌بعدی قرار می‌گیرند که دو بعد آن‌ها در مقیاس نانومتری محدود شده و یک بعد آزاد دارند. همین ویژگی ساختاری، سطح ویژه‌ی بالایی فراهم کرده که امروزه کاربردهای بسیار متعددی پیدا کرده است. نانوالیاف می‌تواند ساختاری متخلل ایجاد کند که برای صنایع تولید و ذخیره انرژی به ویژه در ابرخازن‌ها، باتری‌ها، سلول‌های خورشیدی و پیزوالکتریک‌ها به کار می‌رود. علاوه بر این، نانوالیاف در تصفیه آب و حذف آلاینده‌ها، گزینه نسبتا جدیدی است که با انجام برخی عملیات ویژه روی آن‌ها به سنسورهای گازی و شیمیایی حساس و دقیقی تبدیل خواهند شد. در مهندسی بافت و پزشکی، نانوالیاف بهترین گزینه برای ساخت بافت‌های مصنوعی مطرح شده‌اند، ضمن این که ترکیباتی زیست سازگار هستند، مقاومت و استحکام لازم را نیز فراهم می‌کنند. نانوالیاف هم به صورت مصنوعی و هم طبیعی در دسترس هستند. سلولز یکی از انواع طبیعی نانوالیاف است که در چند دهه اخیر به دلیل زیست تخریب‌پذیر بودن و نداشتن آلودگی‌های الیاف سنتزی، بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته‌اند و در ساخت بسیاری از بسته‌بندی‌ها کاربرد دارند. در این مقاله ضمن معرفی نانوالیاف، به برخی کاربردهای آن در صنایع بسته‌بندی، تولید و ذخیره انرژی، تصفیه آب، پاکسازی محیط زیست و مهندسی پزشکی پرداخته شده است.

کلمات کلیدی: نانوالیاف، ذخیره انرژی، تصفیه آب، مهندسی بافت، نانوالیاف سلولز

۱- مقدمه

نانوالیاف نانو موادی تک‌بعدی هستند که به دلیل خواص منحصر به فرد فیزیکی شیمیایی در بسیاری از کاربردهای صنعتی مورد توجه قرار گرفته‌اند. قطر مقطع عرضی نانوالیاف از ده‌ها تا صدها نانومتر می‌تواند متغیر باشد و به همین دلیل مساحت سطح ویژه و نسبت سطح به حجم بالایی را ایجاد کرده است. نانوالیاف برای ساخت شبکه‌های بسیار متخلخل گزینه مناسبی هستند. از این ساختار می‌توان به عنوان میزبان به منظور کاربردهای متنوعی استفاده کرد. موادی مانند پلیمرهای طبیعی و مصنوعی، مواد کربنی، مواد نیمه رسانا و مواد کامپوزیتی را می‌توان برای سنتز نانوالیاف استفاده کرد.

همزمان با پیشرفت سریع در سنتز و مشخصه‌یابی نانوالیاف در طی چند دهه اخیر، تلاش‌های زیادی بر یافتن پتانسیل‌های نانوالیاف در کاربردهای متنوع صورت گرفته است. این نوع از نانو مواد در زمینه‌های بسیار متنوعی قابلیت استفاده دارند و می‌توانند باعث بهبود عملکرد دستگاه شوند. منابع تولید و ذخیره انرژی، تصفیه آب و محیط زیست، مراقبت‌های بهداشتی و پزشکی، حوزه‌های متنوعی هستند که نانوالیاف می‌توانند بسیار موثر عمل‌کنند.

در این مقاله سعی شده تا کاربردهای اخیر نانوالیاف در صنایع گوناگون بیان شده و در ادامه کاربرد اختصاصی نانوالیاف سلولزی در بسته‌بندی‌های مختلف به عنوان یکی از انواع نانوالیاف طبیعی و دوستدار محیط زیست معرفی شده است.

۲- کاربرد نانوالیاف در تولید و ذخیره انرژی

۲-۱. باتری و سلول‌های سوختی

باتری‌های یون-لیتیومی یکی از فناوری‌های مطرح ذخیره‌سازی انرژی در وسایل الکترونیکی شخصی و قابل حمل است که علی رغم استفاده گسترده این نوع باتری‌ها، همچنان برای ذخیره انرژی در مقیاس بالا با محدودیت ظرفیت و کارآیی مواد آند و کاتد رو به رو هستیم و نیاز به مواد فعال الکتروشیمیایی با ظرفیت و چگالی انرژی بالا، چرخه حیات طولانی‌تر و قیمت پایین‌تر رو به افزایش است. نانوالیاف به دلیل سطح ویژه و تخلخل بالایی که دارند می‌توانند برای ذخیره الکترولیت، آزادسازی و حمل سریع یون در دراز مدت استفاده شوند. از این رو نانوالیاف به عنوان الکترودهایی با پتاسیل بالا برای دستگاه‌های تولید انرژی مانند باتری‌ها و سلول‌های سوختی مورد بررسی قرار گرفته است. به‌طور مثال نانوالیاف کامپوزیتی Si/C برای بهبود چرخه عمر باتری‌های یون-لیتیوم و افزایش بازده آن‌ها سنتز شده‌اند. هم‌چنین نانوالیاف کامپوزیتی $Si/C/TiO_2$ و $ZnMn_2O_4$ برای افزایش ظرفیت ویژه باتری یون لیتیوم به کار رفته‌اند. به جز باتری‌های یون لیتیومی، باتری‌های لیتیوم سولفور نیز عملکرد الکتروشیمیایی‌شان با نانوالیاف کربن به عنوان الکترود مورد بحث بهبود یافته است[۱].

۲-۲. ابرخازن‌ها

در سال‌های اخیر، ابرخازن‌های حالت جامد و انعطاف‌پذیر برای ذخیره انرژی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. ابرخازن‌ها در مقایسه باتری‌ها سریع‌تر شارژ و دشارژ شده، طول عمر بالاتری داشته و ایمنی بیشتری دارند. کامپوزیت‌های پایه نانوالیاف سلولز ساختمان انعطاف پذیری برای ابرخازن‌ها ایجاد می‌کند. به‌طور مثال هیبرید گرافن نانوالیاف سلولز، ابر خازنی انعطاف‌پذیر است که ظرفیت و توان بالایی دارد[۱].

۲-۳. سلول خورشیدی

اولین بار در سال ۱۹۹۱ اراگان[۱] و گرتزل[۲] گزارش کردند سلول خورشیدی حساس شده به رنگ به دلیل بهره‌وری بالاتر، فرآیند تولید ساده‌تر، هزینه کمتر و دوستدار محیط زیست بودن، جایگزین مناسبی برای سلول‌های خورشیدی تک کریستال سیلیسیمی است. نانوالیاف تک‌بعدی به عنوان فوتو الکترود در سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگ کاربرد دارند. این نانوالیاف مسیری کوتاه و مستقیم برای انتقال الکترون فراهم می‌کنند که به خاصیت منحصر به فردی تبدیل شده است. در میان نانوالیاف اکسیدهای فلزی نیمه رسانا، اکسید تیتانیوم با خواص ویژه فوتوالکتروشیمیایی، به عنوان ماده‌ای مناسب برای

---

[۱] O'Reagan

[۲] Gratzel

ساخت الکترود سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ انتخاب شده است. بازده تبدیل انرژی و فعالیت فوتوکاتالیستی فوتوالکترودهای ساخته شده بر پایه نانوالیافTiO_2 می‌تواند با افزودن سایر نانومواد مانند نانوذرات ZnO و CNT به دلیل افزایش سطح ویژه و افزایش بهره‌وری الکترون و جذب نور، بهبود چشمگیری داشته باشد[۱].

۲-۴. تولید و ذخیره هیدروژن

از آنجایی که هیدروژن منبعی پاک برای تولید انرژی است و علی‌رغم داشتن انرژی زیاد، کربن دی‌اکسیدی تولید نمی‌شود، یکی از منابع کارا و اقتصادی برای تولید انرژی است. در طی سال‌های اخیر مواد نانوساختار برای ذخیره هیدروژن مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نانوالیاف طول مسیر نفوذ هیدروژن و گونه‌های فعال را کاهش می‌دهد. یکی از نمونه‌های جذاب ذخیره هیدروژن نانوالیاف Li_3N پوشش داده شده با کربن است که با روش الکتروریسی بدون الگو سنتز شده و بسیار متخلل می‌باشد. نفوذ هیدروژن برای واکنش با گونه‌های فعال به دلیل وجود میکرو، مزو و ماکرو حفرات موجود روی دیواره کربنی نانوالیاف تسهیل می‌یابد[۱].

۲-۵. پیزوالکتریک

مواد پیزوالکتریک یکی از منابع مهم انرژی هستند. به‌طور کلی پیزوالکتریک‌ها با به دام انداختن نیروهای کوچک مکانیکی و استفاده از آن‌ها، انرژی تولید می‌کنند. به‌طور مثال نیروهای فشاری، کششی، لرزشی و خمشی محیط توسط مواد پیزوالکتریک به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شوند. برای ساخت چنین دستگاه‌هایی مواد پلیمری با خاصیت پیزوالکتریک پیشنهاد می‌شود. علاوه بر آن، پلیمرها انعطاف پذیری بالایی دارند، در برابر بسیاری از مواد شیمیایی مقاوم اند، طراحی‌شان ساده‌تر و در نهایت قیمت ارزان‌تری دارند. از آن جایی که پلیمرها با نیروهای کوچک مکانیکی تغییر فرم می‌دهند و هم‌چنین در برابر تغییر شکل‌های شدید به دلیل سطح کرنش بالایشان، مقاومت می‌کنند، موادی بسیار مفید برای ساخت منابع تولید انرژی انعطاف‌پذیر هستند[۱].

از میان پلیمرها، پلیمر پلی‌وینیلیدن‌فلوراید (PVDF[۳]) و کوپلیمرهای آن عملکرد بسیار خوبی در تبدیل انرژی مکانیکی به الکتریکی داشته و بسیار پایدار است. در حقیقت مواد نانو ساختار به ویژه نانوالیاف از نظر ایجاد خاصیت پیزوالکتریک، بسیار کارآمد ظاهر شده‌اند. این نانوالیاف از روش الکترویسی PVDF سنتز شده‌اند. افزودن برخی نانوذرات خاص به نانوالیاف می‌توان باعث بهبود عملکرد خاصیت پیزوالکتریک شد. به‌طور مثال اخیرا در پژوهشی نانوذرات باریم‌تیتانات به نانوالیاف PVDF به قطر ۲۰۰ نانومتر افزوده شدند. سپس خاصیت پیزوالکتریک نانوالیاف که هم‌راستا با یکدیگر قرار گرفتند، اندازه‌گیری شد. ولتاژ خروجی ایجاد شده در این حالت در مقایسه با نانوالیاف خالص، هنگامی که در معرض تغییر شکل یکسانی قرار گرفتند، به‌طور چشمگیری افزایش یافت. هم‌چنین می توان گفت این خاصیت با افزایش درصد نانو ذرات، افزایش می یابد[۱].

[۳] poly vinylidene fluoride

۳. کاربرد نانوالیاف در تصفیه آب و پاکسازی محیط زیست

۳-۱. تصفیه آب

نانوالیاف یکی از ایمن‌ترین نانو مواد برای کاربردهای محیط زیستی به ویژه فیلتراسیون می‌باشد. نانوالیاف بلند و طولانی برای تصفیه آب و هوا و جداسازی ذرات معلق در آن بسیار مناسب است. نانوالیاف گزینه مناسبی برای جداسازی یا از بین بردن آلاینده‌های زیرمیکرون از محیط‌های مایع و گازی با استفاده از تکنیک‌های فیزیکی و شیمیایی مختلف به ویژه جذب و الترافیلتراسیون[۴] هستند. این نانوالیاف باعث افزایش چشمگیر ظرفیت جذب و بازده فیلتراسیون می‌شوند. این نوع ساختار ماده با داشتن نسبت سطح به حجم بالا، سطح ویژه زیاد و تخلخل فراوان باعث آسان شدن فرآیند جداسازی به ویژه زمانی که نیرو محرکه تصفیه واکنش‌های مبتنی بر سطح هستند، می‌شود. اخیرا مطالعات بسیار زیادی مبنی بر پتانسیل بالای نانوالیاف در تصفیه و فیلتراسیون به عنوان ساختار اصلی فیلتر صورت گرفته است[۱].

نانوالیاف سلولزی یکی از انواع رایج نانوالیاف است که در فیلتراسیون نیز کاربرد دارد. نانوالیاف سلولز پوشش داده شده با اکسیدمنگنز برای حذف متیلن‌بلو به عنوان ترکیبی با راندمان بالا برای تجزیه متیلن‌بلو معرفی شده است. هم‌چنین شبکه‌ای از نانوالیاف سلولز عامل‌دار شده با NH_3 برای جذب سریع برخی فلزات سنگین مانند کروم از آب مورد مطالعه قرار گرفته است. برای حذف آرسنیک و کروم از آب نیز می‌توان از نانوالیاف کامپوزیتی پلی‌آنیلین و نانو ذرات آهن استفاده کرد. هم‌چنین نانوالیاف پلی‌بنزیمیدازول (PBI) عملکرد بسیار خوبی در برابر حذف گوگرد از خود نشان داده است[۱].

۳-۲. فرآیند فوتوکاتالیست

دراین فرآیند آلاینده‌های موجود در محیط به کمک مواد فوتوکاتالیستی از بین می‌روند. دی‌اکسید تیتانیوم یکی از مهم‌ترین مواد فوتوکاتالیستی است که علاوه بر فعالیت بسیار مناسب آن، پایداری فوتوشیمیایی بالا و سمیت بسیار کمی دارد. نانوالیاف بلند دی‌اکسید تیتانیوم و نسبت سطح به حجم بالای‌شان باعث افزایش فرآیند فوتوکاتالیستی و راندمان تخریب آلاینده‌هایی مانند رودامین و یا فنل می‌شود. نانوالیاف کامپوزیتی دی‌اکسید تیتانیوم/ دی‌اکسید قلع با تخلخل بالا، عملکرد بهتری در مقایسه با نانوالیاف دی‌اکسید تیتانوم خالص در برابر نور ماورا بنفش از خود نشان می‌دهند. هم‌چنین غشاهای ساخته شده از نانوالیاف پلی آنیلین پوشش داده شده با دی‌اکسید تیتانیوم/ دی‌اکسید قلع به روش الکتروریسی، برای تخریب متیل نارنجی در برابر نور مرئی بسیار مناسب گزارش شده است[۱].

۳-۳. سنسورهای گازی و مواد شیمیایی

در طی سال‌های اخیر، نانوالیاف سنتز شده با نیمه‌رساناهای اکسید فلزی، در تعداد زیادی از کاربردهای سنجش گاز و مواد شیمیایی مثلا بررسی کیفیت هوا، گازهای سمی و آتش‌گیر در فضا، مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. این نانوالیاف قادر به شناسایی

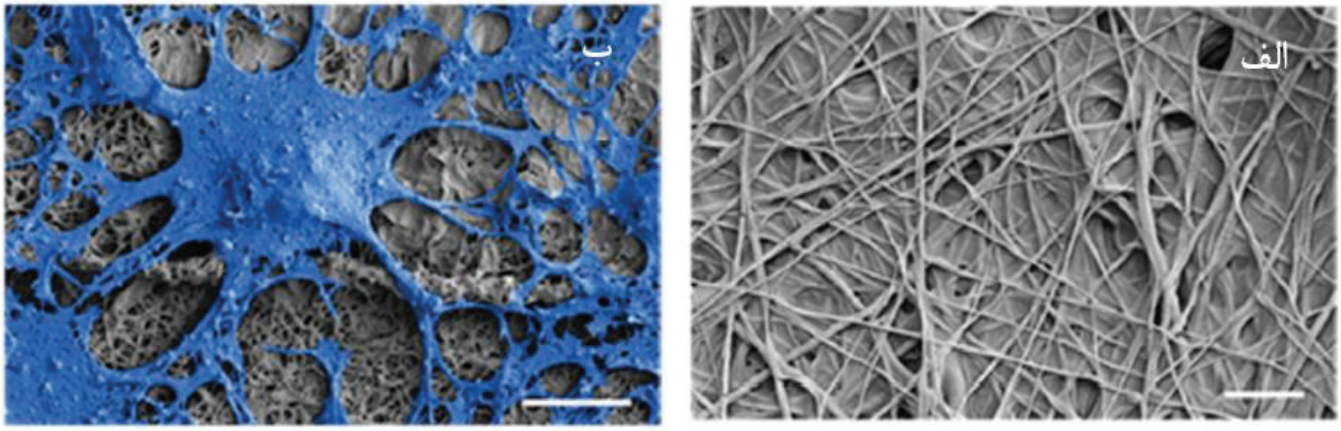
[۴] Ultra filtration

گاز با حساسیت بالا و پایداری مناسب هستند. نسبت سطح به حجم بالا و تخلخل فراوان این گونه نانوساختارهای یک‌بعدی، نفوذ و انتقال گونه‌های گازی را افزایش داده و حساسیت تشخیص را بالا می‌برد. برای افزایش حساسیت نانوالیاف و بهبود عملکردشان رویکردهای مختلفی وجود دارد. به‌طور مثال می‌توان با عامل‌دار کردن یا دوپ کردن با نانو ذرات طلا، نقره، پلاتین و یا انواع کاتالیست، باعث افزایش حساسیت سنسور شد. نانوالیاف نیمه‌رسانای پایه اکسید فلزی، غالبا برای سنجش گازها مناسب‌اند. نانوالیاف GaN توانایی تشخیص گاز اتانول را دارند که علاوه بر دقت، سرعت بالایی نیز در تشخیص دارند. نانوالیاف پلیمری کیتوسان/پلی آنیلین تهیه شده از روش پلیمریزاسیون درجا، برای تشخیص الکل‌ها و آمین‌ها مورد مطالعه قرار گرفته‌اند[۱].

۴. کاربرد نانوالیاف در مهندسی پزشکی و مراقبت‌های بهداشتی

۴-۱.مهندسی بافت و پزشکی نوین

مهندسان بافت و پزشکی در حال جستجو برای تولید یک بافت ساده برای اعضای بدن هستند که از سه قسمت اصلی سلول، مولکول‌های زیستی و مواد زیستی تشکیل شده است. با استفاده از نانوالیاف می‌توان داربست‌هایی ساخت که جایگزین مناسبی برای بافت‌های مختلف بدن باشد. این گونه داربست‌های نانو متخلخل مکان‌هایی برای رشد، تکثیر و تفکیک سلول‌ها در اختیارمان قرار می‌دهد. به‌طور مثال نانوالیاف کیتین سنتز شده برای تهیه ساختار های سلولی و زیست تخریب‌پذیر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نانوالیاف کامپوزیتی ژلاتین/ CNT[۵] سنتز شده به روش الکتروریسی به عنوان داربست‌هایی برای رشد میوبلاست[۶]، به کار رفته است[۱].



شکل۱) الف: داربست ساخته شده با نانوالیاف هیبریدی پلی‌کربنات-گرافن اکساید ب) سلول‌های رشد یافته بر روی داربست[۱].

[۵]Carbon Nano Tube
[6]Myoblast

۴-۲. درمان و دارو رسانی

نانوالیاف و یا داربست‌های آن‌ها ساختاری جذاب برای قرار گرفتن دارو و انتقال آن به هدف هستند. سطح ویژه و تخلخل بالا در شبکه‌ی نانوالیاف برای در برگرفتن دارو و برهمکنش فعال با سلول‌ها بسیار مناسب بوده و باعث جلب توجه دانشمندان برای به کارگیری نانوالیاف در درمان بیماری‌ها شده است[۱].

یکی از آخرین نمونه‌های ساخته شده از نانوالیاف در دارورسانی، برای رساندن پپتیدهای درمانی به مغز و عبور از سد خونی آن مورد استفاده قرارگرفت. بدین منظور نانوالیاف پپتیدی به روش خودآرایی پپتیدهای آمفیفیلیک سنتز شدند، به صورتی که پپتیدهای فعال اطراف هسته نانوالیاف را در برگرفته است. آرایش خاص نانوالیاف مانع از تجزیه آن می‌شود، هم‌چنین طبیعت آمفیفیلیک پپتید باعث می‌شود تا راحت‌تر از سد بین خون و مغز عبور کند[۱].

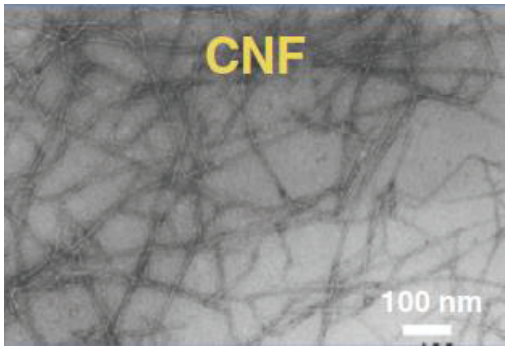
۴-۳. سنجش بیولوژیکی

همانند تشخیص گونه‌های شیمیایی، می‌توان از نانوالیاف به دلیل خواص ویژه‌شان در تشخیص گونه‌های زیستی و بایومولکول‌ها استفاده کرد. نانوالیاف فعالیت الکتروکاتالیستی بسیار خوبی داشته و الکترون‌ها به سرعت می‌توانند منتقل شوند و باعث افزایش نفوذ گونه‌های کاهشی شوند. به کارگیری نانوالیاف در تشخیص‌های بیولوژیکی، برای گونه‌های خاص قابل انجام است و از سرعت و دقت بالایی برخوردار می‌باشد. به‌طور مثال نانوالیاف دی‌اکسید تیتانیوم سنتز شده به روش الکتروریسی برای تشخیص کلسترول به کار رفته است[۱].

۵. نانوالیاف سلولزی(CNF[۷])

نانوالیاف سلولز مولکول‌هایی دراز و انعطاف‌پذیر هستند که قطر زیر ۱۰۰نانومتر و طول چند میکرونی دارند و شامل بخش‌های کریستالی و آمورف هستند. این نانوالیاف معمولا از روش‌های مکانیکی با اعمال فشار و نیروی برشی بر سلولز تهیه می‌شوند که نیاز به انرژی زیادی (در حدود ۳۰۰۰۰ کیلووات ساعت بر تن) دارد. این نانوالیاف آب‌دوست هستند و سوسپانسیون آن در آب شبکه سه‌بعدی و ژل مانندی ایجاد می‌کند[۲].

[۷] Cellulose Nano fiber



شکل۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف سلولز[۲].

۶. کاربرد نانوالیاف سلولز در انواع بسته‌بندی

امروزه بسته‌بندی‌هایی که درکاربردهای غذایی، پزشکی و داروسازی استفاده می‌شود غیر قابل تجزیه هستند و با باقی‌ماندن در محیط، باعث افزایش آلودگی‌های محیط زیستی می‌شوند. در چند دهه اخیر تحقیقات فراوانی بر استفاده از موادی طبیعی و تجزیه‌پذیر جهت توسعه صنعت بسته‌بندی صورت گرفته است. در صنعت بسته‌بندی تلاش بر این است که ماده علاوه بر داشتن خواص لازم و قابلیت شکل‌پذیری، توجیه اقتصادی و محیط زیستی نیز داشته باشد. نانوالیاف زیست تخریب‌پذیر سلولز، از عبور گاز جلوگیری کرده و سمیتی برای مواد غذایی ندارند. هم‌چنین قیمت ارزان آن باعث شده تا به گزینه بسیار مناسبی برای کاربردهای متنوع بسته‌بندی تبدیل شود[۳].

الیاف سلولزی از گذشته برای بسته‌بندی انواع مختلفی از مواد غذایی خشک، یخ زده، مایع و یا تازه، استفاده شده است. اولین موضوع مهم در بسته‌بندی مواد غذایی، محافظت و نگهداری آن برای حفظ کیفیت و کاهش دور ریز مواد غذایی است. انواع مختلفی از سلولز مانند کربوکسی‌متیل‌سلولز، متیل‌سلولز، اتیل‌سلولز، هیدروکسی‌پروپیل‌سلولز، هیدروکسیل‌سلولز و سلولزاستات در فرایند آماده‌سازی فیلم‌های سلولزی استفاده می‌شود. ساخت بسته‌بندی با الیاف سلولز خواصی همچون الاستیسیته و استحکام و خلوص بالا را فراهم می‌کند که بتواند در تماس مستقیم با مواد غذایی قرار بگیرد. در نتیجه می‌توان سطح آن را برای حفاظت از مواد غذایی در برابر نور، تخلخل، باکتری‌ها و شرایط بد آب و هوایی پوشش داد[۳].

نوع دیگری از بسته‌بندی‌های سلولزی برای محصولات پزشکی و دارویی به کار می‌رود. در طی سال‌های اخیر بازار بسته‌بندی مواد دارویی با توجه به روند زندگی شخصی افراد، افزایش بیماری‌های عفونی و ازدیاد آلودگی‌ها در حال افزایش می‌باشد. بسته‌بندی مواد دارویی یک راه‌حل مناسب برای حفظ کیفیت، انتقال اطلاعات دارویی و امنیت دارویی می‌باشد. انواع بسته‌بندی‌های دارویی باید ضمن حفاظت فیزیکی از دارو، قبل از استفاده سالم بماند و باز نشود[۳].

مهم ترین و شاخص‌ترین موضوع بسته‌بندی می‌تواند زیست تخریب‌پذیر بودن آن باشد که از نظر اقتصادی جایگزین مناسبی برای مواد پلاستیکی نفتی است و هم‌چنین باعث کاهش آلودگی‌های زیست محیطی می‌شود. به‌طور کلی بسته‌بندی بر پایه پلیمرهای زیستی به‌طور نسبی خواص مکانیکی ضعیف‌تری به نسبت مواد تجدید ناپذیر دارد که خود باعث کاهش استفاده آن در صنعت می‌شود. برای رفع این معضل ساخت نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمر طبیعی حاوی نانو مواد پیشنهاد می‌شود. امروزه نانو فناوری در کاربرد بسته‌بندی پیشرفت چشمگیری داشته است و هدف اصلی آن کامل کردن چرخه حیات بسته‌بندی

(انتخاب نوع ماده غذایی، تولید، آنالیز واکنش آن با ماده غذایی، استفاده از آن و دسترسی راحت به آن) و هم‌چنین ایجاد تعادل بین هزینه، کارایی و تاثیر آن بر سلامتی و محیط زیست می‌باشد[۳].

۷. جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

نانوالیاف رشته‌هایی نانومتری هستند که قطرشان کمتر از یک میکرون و طولی چند میکرونی دارند. این نانو مواد تک‌بعدی به دلیل نسبت طول به قطر بالا و سطح ویژه بسیار زیاد خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه‌ای از خود بروز می‌دهند که منجر به ایجاد کاربردهای بسیار زیاد و متنوعی در صنایع مختلف می‌شود. در این مقاله به جدیدترین کاربردهای نانوالیاف در زمینه‌های گوناگون اشاره شد. هم‌چنین به اهمیت نانوالیاف طبیعی و خاصیت زیست تخریب‌پذیری‌شان مانند سلولز پرداخته شد و کاربرد آن در صنعت بسته‌بندی به‌طور مختصر معرفی شد.

۸. منابع

[1]. Lim, Chwee Teck. "Nanofiber technology: current status and emerging developments." *Progress in Polymer Science* 70 (2017): 1-17.

[2]. Abitbol, Tiffany, et al. "Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications." *Current opinion in biotechnology* 39 (2016): 76-88.

[3]. Khalil, HPS Abdul, et al. "A review on nanocellulosicfibres as new material for sustainable packaging: Process and applications." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 64 (2016): 823-836.

نانوذرات فلزی

نویسنده : محمد فرهادپور

چکیده

نانوذرات فلزی همچون طلا و نقره دارای خواص ویژه نوری، الکتریکی و مغناطیسی هستند که باعث کاربردهای گسترده آنها در فعالیت‌های تحقیقاتی و صنعتی شده است. از بین خواص مختلف نانوذرات فلزی، خاصیت نوری آن بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. خواص نوری نانوذرات فلزی به علت پدیده‌ای به نام تشدید پلاسمونیک سطحی است. با استفاده از این پدیده می‌توان رنگ دیده شده از نانوذرات فلزی را با توجه به اندازه آنها تعیین نمود. البته رنگ دیده شده از نانوذرات فلزی علاوه بر اندازه به شکل و همینطور گروه‌های سطحی موجود بر روی نانوذرات فلزی نیز بستگی دارد. از جمله کاربردهای نانوذرات فلزی می‌توان به کاربرد آنها در حوزه رساناهای الکتریکی و حرارتی، سنسورها و آشکارسازهای نوری و الکتروشیمیایی، مواد آنتی‌باکتریال، مواد سوپرپارامغناطیس، افزودنی رنگی به شیشه‌ها و نانوکاتالیزورها اشاره نمود. در این مقاله به خواص ویژه نانوذرات فلزی، دلیل بروز این خواص و کاربردهای این نانوذرات پرداخته می‌شود.

کلیدواژه‌ها: نانوذرات فلزی، پلاسمون سطحی، تشدید پلاسمون سطحی، خواص نوری، نانوذرات طلا

۱-مقدمه

نانوذرات فلزی امروزه در کاربردهای مختلفی مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانوذراتی همچون طلا، نقره، مس و آلومینیوم با دارا بودن خواص ویژه، در زمینه‌های متفاوتی توانسته‌اند بهبود قابل توجهی ایجاد کنند. از مهم‌ترین ویژگی‌های نانوذرات فلزی خواص نوری آنهاست که طبق پدیده‌ای به نام تشدید پلاسمونیک سطحی[1] حاصل می‌شود. این تشدید پلاسمونیک سطحی به‌ویژه برای فلزات نجیبی همچون طلا و نقره که فرکانس تشدید آنها در فرکانس نور مرئی است اهمیت می‌یابد. در ادامه بیشتر راجع به این پدیده صحبت می‌شود وکاربردهای مختلف نانوذرات فلزی بیان می‌شوند.

[1] Resonance surface plasmon

۲- تشدید پلاسمونیک سطحی

همانطور که می‌دانید الکترون‌های آزاد در سطح فلزات می‌توانند به صورت آزادانه حرکت کنند و علت بسیاری از خواص ویژه آنها همچون رسانایی الکتریکی و حرارتی بالا همین الکترون‌ها هستند.

پلاسمون به نوسان جمعی الکترون‌های رسانش فلزات در اثر پدیده‌های مختلف همچون عبور جریان الکتریکی گفته می‌شود. حال اگر این پلاسمون در سطح ذرات یا سطح فصل مشترک اتفاق بیفتد به آن پلاسمونیک سطحی گفته می‌شود.

اما در نانوذرات فلزی به علت نسبت سطح به حجم بسیار بالا (مخصوصاً در ابعادی مثل زیر ۲۰ نانومتر) نوسان جمعی الکترون‌ها بیشتر خودنمایی می‌کند و در فرکانس‌های خاصی پدیده‌ای به نام تشدید (رزونانس) پلاسمونیک سطحی مشاهده می‌شود. این فرکانس‌ها برای نانوذرات فلزی نجیبی همچون طلا و نقره در محدوده فرکانس نور مرئی است و همین امر باعث جذابیت مضاعف این پدیده می‌شود.

در این نانوذرات فلزی، الکترون‌ها به صورت دسته‌جمعی در سطح در حال نوسان هستند. در هنگام برخورد نور (پرتو الکترومغناطیسی) با فرکانسی مشابه با فرکانس نوسان این الکترون‌ها، حرکت همدوسی[۲] در اثر برهمکنش با آن نور شکل می‌گیرد و تشدیدی (رزونانسی) در نوسانشان رخ می‌دهد. در این هنگام گفته می‌شود که تشدید پلاسمونیک سطحی رخ داده است.

اما تشدید پلاسمونیک سطحی چه ارتباطی با خواص نوری فلزاتی همچون طلا و نقره دارد؟

رنگ حاصل از نانو ذرات فلزی همچون بسیاری از مواد دیگر، بر اساس برهمکنش نور با آنها (عبور، جذب و بازتاب) تعیین می‌شود. برای مثال در صورتیکه به این نانوذرات نور سفید که مجموعه‌ای از تمام طول‌موج‌هاست بتابد و نور قرمز و نارنجی جذب شود، این نانوذرات به رنگی متمایل به آبی دیده می‌شوند. دلیل این امر عدم وجود طول‌موج‌های مربوط به نارنجی و قرمز در نور بازتاب شده می‌باشد.

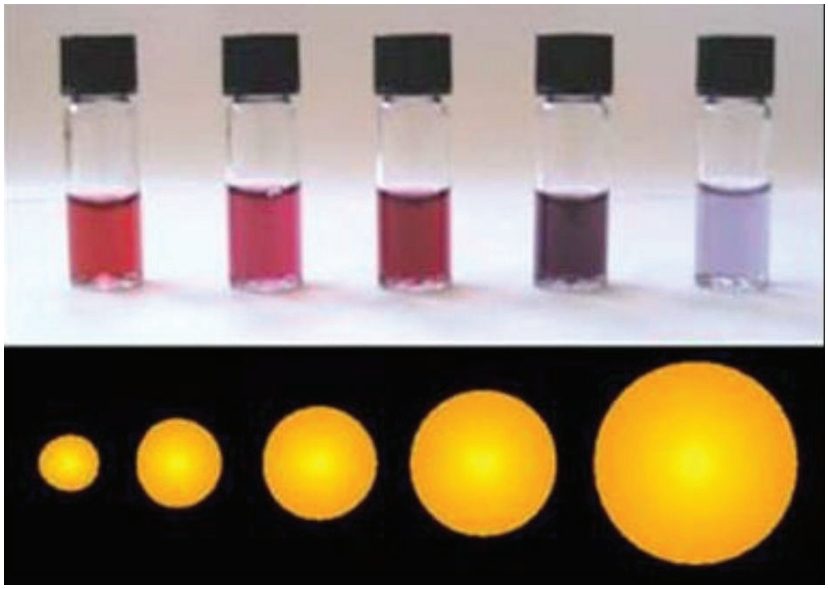
در جدول۱ نمایش داده شده است که در صورت جذب هر طول‌موج، جسم به چه رنگی دیده می‌شود[۲و۱].

جدول۱: رنگ دیده شده از اجسام در اثر بازتاب بعد از جذب طول‌موج‌های خاص توسط آن جسم

طول موج جذب شده	رنگ مشاهده شده
جذب در ۴۰۰ نانومتر، جذب بنفش	مشاهده رنگ سبز – زرد، طول موج ۵۶۰ نانومتر
جذب در ۴۵۰ نانومتر، جذب آبی	مشاهده رنگ زرد، طول موج ۶۰۰ نانومتر
جذب در ۴۹۰ نانومتر، جذب آبی- سبز	مشاهده رنگ قرمز، طول موج ۶۲۰ نانومتر
جذب در ۵۷۰ نانومتر، جذب زرد - سبز	مشاهده رنگ بنفش، طول موج ۴۱۰ نانومتر
جذب در ۵۸۰ نانومتر، جذب زرد	مشاهده رنگ آبی تیره، طول موج ۴۳۰ نانومتر
جذب در ۶۰۰ نانومتر، جذب نارنجی	مشاهده رنگ آبی، طول موج ۴۵۰ نانومتر
جذب در ۶۵۰ نانومتر، جذب قرمز	مشاهده رنگ سبز، طول موج ۵۲۰ نانومتر

در شکل۱ رنگ کلویید نانوذرات طلا در اثر افزایش اندازه آنها نمایش داده شده است.

[2] Coherent

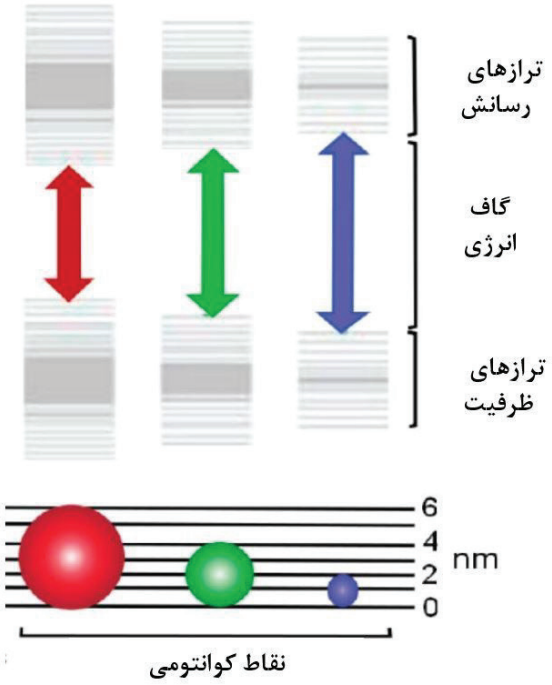


شکل۱: تغییر رنگ کلویید نانوذرات طلا در اثر افزایش اندازه نانوذرات طلا

مطابق شکل۱ مشاهده می‌شود که با افزایش اندازه نانوذرات طلا، رنگ نانوکلویید طلا از قرمز به سمت آبی میل می‌کند (سایز همه این نانوذرات در محدوده زیر ۵۰ نانومتر است). دلیل این امر جذب و بازتاب نورهای مرئی است که هرچه اندازه نانوذرات طلا افزایش یابد، فرکانس نور جذب شده توسط آنها کاهش می‌یابد (فرکانس رابطه عکس با طول‌موج دارد)، در نتیجه این امر فرکانس نورهای بازتاب شده توسط آن دارای امواجی با فرکانس‌های بیشتر خواهند بود و رنگ دیده شده از فرکانس‌های کمتر(قرمز) به فرکانس‌های بیشتر(آبی) حرکت خواهد کرد.

نور جذب شده در این نانوذرات مربوط به پرتو الکترومغناطیسی با فرکانس مشخص است که باعث ایجاد پدیده تشدید پلاسمونیک سطحی می‌شود. در واقع در این نانوذرات فلزی با افزایش اندازه، فرکانس تشدید پلاسمونیک سطحی کاهش می‌یابد و درنتیجه امواجی با فرکانس کمتر جذب می‌شود. در اثر جذب امواج با فرکانس کمتر نیز رنگ دیده شده دارای امواجی با فرکانس بیشتر خواهد بود. این امر، تغییر رنگ این نانوذرات از قرمز به آبی با بزرگتر شدن آنها را توضیح می‌دهد.

قابل ذکر است که سازوکار مشاهده رنگ در این نانوذرات فلزی کاملاً متفاوت با نقاط کوانتومی نیمه‌هادی است و باید به این اختلاف توجه نمود. همانطور که در شکل۲ نمایش داده شده است، رنگ دیده شده از نقاط کوانتومی بر اساس نشر نور توسط آنها با توجه به گاف انرژی آنها است نه بر اساس بازتاب نور.



شکل۲: رنگ دیده شده از نقاط کوانتومی نیمه‌هادی بر اساس گاف انرژی آنها[۱]

بنابراین برخلاف نانوذرات فلزی که با کوچکتر شدن رنگشان از آبی به سمت قرمز تغییر می‌کند، نقاط کوانتومی نیمه‌هادی رنگشان از قرمز به سمت آبی تغییر می‌کند. دلیل این امر افزایش گاف انرژی در اثر کوچکتر شدن آنهاست.

دلیل این سازوکار متفاوت در مشاهده رنگ از نانوذرات فلزی و نقاط کوانتومی نیمه‌هادی پیوسته بودن نوار انرژی در نانوذرات فلزی و گسسته بودن ترازهای انرژی در نقاط کوانتومی نیمه‌هادی است (این امر در مقاله مربوط به نقاط کوانتومی توضیح داده شده است).

اما اگر همین نانوذرات فلزی ابعادشان همچنان کاهش یابد (با رسیدن به ابعاد تقریبی ۱ نانومتری) گسستگی ترازهای انرژی در آنها دیده می‌شود و با دارا شدن گاف انرژی به یک نیمه‌هادی تبدیل می‌شوند. در این حالت رنگ دیده شده از آنها مشابه توضیحات مربوط به نقاط کوانتومی خواهدشد[۱].

۳- کاربردهای نانوذرات فلزی

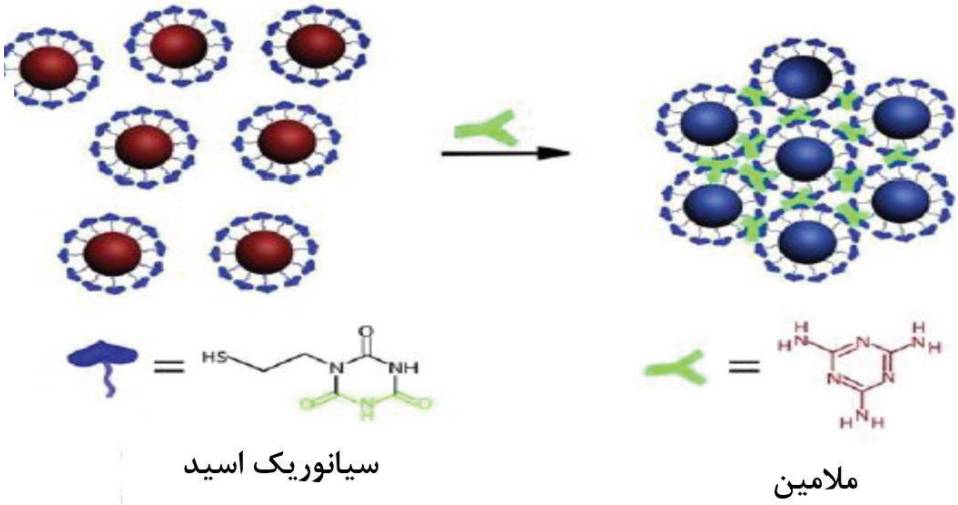
نانوذرات فلزی با توجه به خواص نوری، الکتریکی و مغناطیسی ویژه‌ای که دارند کاربردهای بسیار زیادی را در کارهای تحقیقاتی و حتی صنعتی یافته‌اند که در ادامه به بعضی از آنها اشاره می‌شود.

۳-۱- کاربردهایی بر اساس خواص نوری آنها

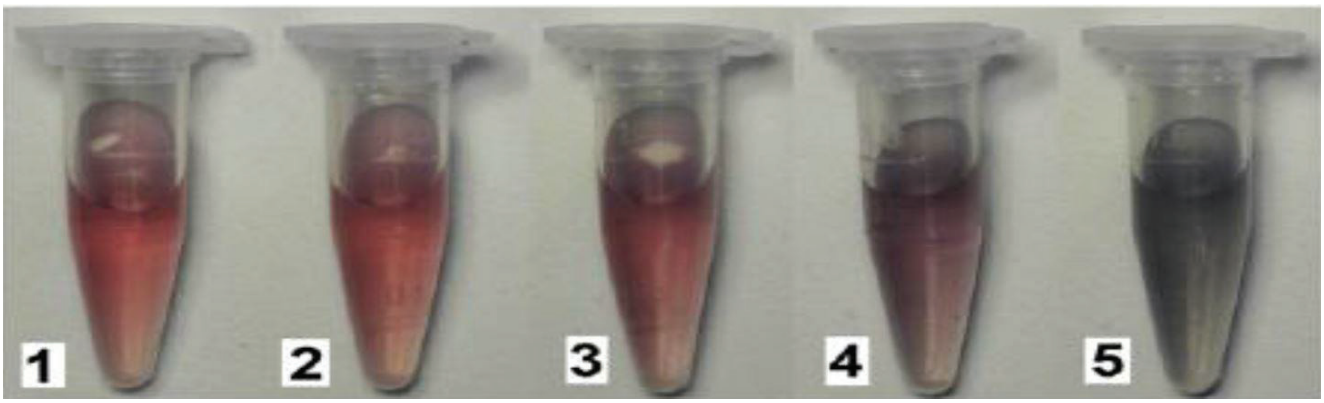
بسیاری از کاربردهای نانوذرات فلزی به علت خواص نوری آنهاست. در این بین بیشتر از نانوذرات فلزی نجیب طلا و نقره استفاده شده است چرا که محدوده تشدید پلاسمون سطحی آنها در محدوده نور مرئی است.

۳-۱-۱- آشکارسازها و سنسورها

با استفاده از قابلیت تغییر رنگ نانوذرات فلزی در اثر تغییر اندازه، آشکارسازهایی توسعه داده شده‌اند. به‌طور مثال اثبات وجود ملامین در شیر فرآیندی زمان‌بر و هزینه‌بر است. با استفاده از نانوذرات کلویید طلا می‌توان حضور ملامین را در زمان کوتاه و بدون نیاز به تجهیزات خاصی مشخص کرد. برای این امر مطابق شکل۳ نانوذرات طلا با سیانوریک اسید عاملدار می‌شوند، در ادامه نانوذرات کلویید طلای عاملدارشده با سیانوریک اسید که به رنگ قرمز است وارد شیر می‌شود. اگر ملامین در شیر وجود نداشته باشد، رنگ نانوکلویید قرمز باقی می‌ماند ولی اگر ملامینی در شیر وجود داشته باشد، در اثر پیوند هیدروژنی با سیانوریک اسید باعث به هم پیوستن نانوذرات طلا به یکدیگر می‌شوند. در اثر این به هم چسبیدن اندازه نانوذرات طلا افزایش می‌یابد و تغییر رنگ می‌دهند. درنتیجه در اثر تغییر رنگ نانوذرات طلا در شیر می‌توان به وجود یا عدم وجود ملامین پی برد. تغییر رنگ از قرمز به مشکی در حضور ملامین در شکل ۴ نمایش داده شده است[۳].



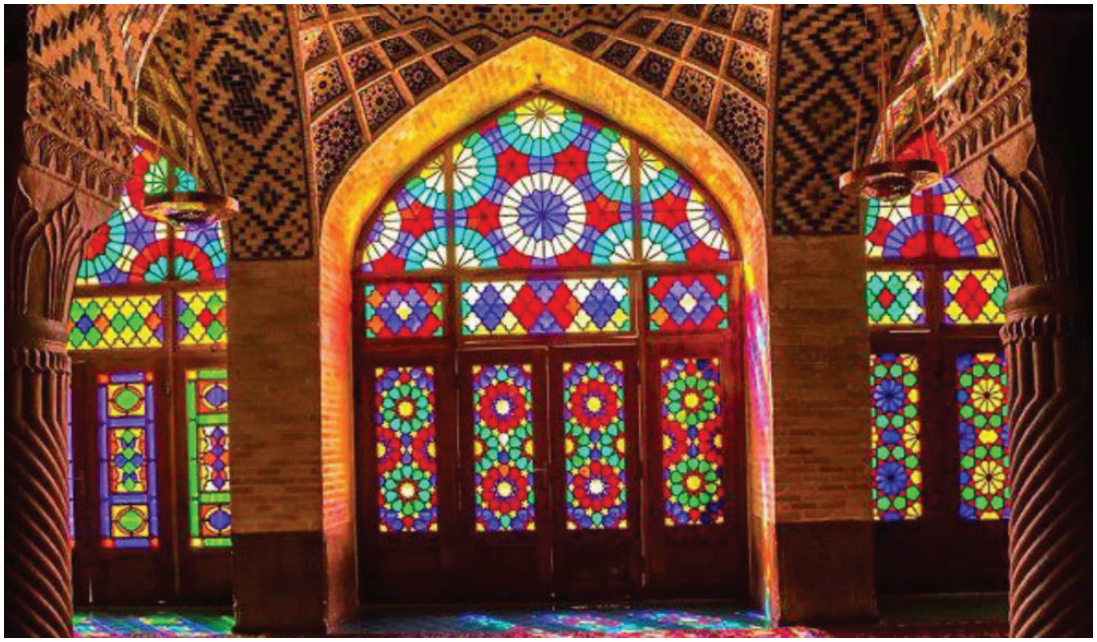
شکل۳: عامدارسازی نانوذرات طلا با سیانوریک اسید و سپس به هم چسبیدن آنها به علت برهمکنش بین سیانوریک اسید و ملامین[۳]



شکل۴: تغییر رنگ نانوکلویید طلا از قرمز به رنگ‌های تیره در حضور ملامین در شیر[۳]

۳-۱-۲- تغییر رنگ شیشه‌های بناهای مختلف

با مطالعه ترکیبات شیشه‌های قدیمی در کلیساها، مساجد، سایر ابنیای تاریخی و جام‌های شیشه‌ای مشاهده شده است که رنگ‌های مختلف در اکثر آنها در اثر افزودن نانوذرات فلزی همچون طلا و نقره بوده است.



شکل۵: رنگ‌های مختلف در بسیاری از شیشه‌های قدیمی به دلیل افزودن نانوذرات فلزی همچون طلا و نقره بوده است.

۳-۲- کاربردهای الکتریکی نانوذرات فلزی

همانطور که می‌دانید فلزات رسانایی الکتریکی و حرارتی بسیار بالایی دارند. در ابعاد نانو نیز در اشکال خاصی همچون نانومواد یک‌بعدی با قطرهای خاصی رسانایی الکتریکی و حرارتی بسیار بالایی نسبت به حالت بالک آنها گزارش شده است. (البته لزوماً همیشه به این صورت نیست و گاهی اوقات رسانایی نیز کاهش می‌یابد). از جمله این مواد می‌توان به نانوسیم‌های نقره اشاره نمود [۴].

۳-۳- خواص آنتی‌باکتریالی

برای نانوذرات فلزی همچون نقره قدرت آنتی باکتریالی بسیار قوی مشاهده شده است. نانوذرات نقره به وسیله دو مکانیزم مختلف باعث از بین رفتن باکتری‌ها می‌شوند (و البته سایر میکروارگانیزم‌ها). توضیحات بیشتر در این باره در بخش کاربردها داده شده است. نکته‌ای که در این زمینه باید رعایت شود، بحث ایمنی این نانوذرات است. چراکه این نانوذرات برای بدن انسان و سایر موجودات زنده مضر هستند و می‌توانند باعث آسیب به سلول‌ها شوند و نیاز است تا با توجه به کاربرد، تدابیر لازم در استفاده از آنها اندیشیده شود. همین امر استفاده از آنها را در بسیاری از کاربردها محدود ساخته است.

۳-۴- کاربردهای مغناطیسی نانوذرات فلزی

در نانوذرات فلزی مشاهده شده است که به دلیل نسبت سطح به حجم بالا در آنها و وجود پیوندهای شکسته شده فراوان در سطح خاصیت مغناطیسی از خود نشان می‌دهند. این در حالی است که بسیاری از این نانوذرات فلزی در حالت بالک از خود خاصیت مغناطیسی نشان نمی‌دهند. دلیل این امر عدم جفت‌شدگی اسپین‌های الکترونی در حالت نانو به دلیل وجود پیوندهای شکسته

شده فراوان است. علاوه بر این امر در نانوذرات فلزی در صورت رسیدن به اندازه‌های بحرانی (تک‌حوزه شدن و سپس سوپرپارامغناطیس شدن)، می‌توان به یک سوپرپارامغناطیس رسید. توضیحات مربوط به سوپرپارامغناطیس‌ها در بخش خواص مغناطیسی داده شده است [۵].

۳-۵- نانوکاتالیزورها

نانوذرات فلزی کاتالیزورهای بسیار مناسبی برای بسیاری از صنایع هستند. برای مثال می‌توان به نانوذرات پلاتین در پیل‌های سوختی اشاره کرد که باعث افزایش کارایی قابل توجهی می‌شوند. این نانوذرات فلزی با دارا بودن سطح به حجم بسیار بالا، باعث تسریع قابل توجهی در واکنش‌ها می‌شوند [۶].

۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

همانطور که بیان شد نانوذرات فلزی با توجه به نسبت سطح به حجم بسیار بالا و خواص ذاتی که دارند از خود ویژگی‌های منحصربه‌فرد نوری، الکتریکی و مغناطیسی نشان می‌دهند. خواص نوری این نانوذرات به دلیل پدیده پلاسمونیک سطحی است که تعیین‌کننده رنگ نانوذرات می‌باشد. با استفاده از ارتباط رنگ نانوذرات فلزی و اندازه‌شان می‌توان از خواص سنسوری آنها در موارد مختلفی استفاده نمود. هم‌چنین از این نانوذرات فلزی مثل نانوپلاتین به عنوان یک نانوکاتالیست بسیار قوی یاد می‌شود. هم‌چنین از دیگر کاربردهای نانوذرات فلزی می‌توان به خواص سوپرپارامغناطیس، افزودنی رنگی به شیشه، آنتی باکتریال و رسانای الکتریکی و حرارتی بسیار قوی یاد کرد.

۵- مراجع

[1].Guozhong, Cao. *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications*. World scientific, 2004.

[2]. Sun, Jie, et al. "Large-scale nanophotonic phased array." *Nature* 493.7431 (2013): 195.

[3]. Ai, Kelong, Yanlan Liu, and Lehui Lu. "Hydrogen-bonding recognition-induced color change of gold nanoparticles for visual detection of melamine in raw milk and infant formula." *Journal of the American Chemical Society* 131.27 (2009): 9496-9497.

[4]. Lee, Jinhwan, et al. "Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel." *Nanoscale* 4.20 (2012): 6408-6414.

[5]. Chen, Hao Ming, and Ru-Shi Liu. "Architecture of metallic nanostructures: synthesis strategy and specific applications." *The Journal of Physical Chemistry C* 115.9 (2011): 3513-3527.

[6]. Shao-Horn, Y., et al. "Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells." *Topics in catalysis* 46.3-4 (2007): 285-305.

نانومواد کربنی۲: (نانولوله‌های کربنی و گرافن)

نویسنده :محمد فرهادپور

چکیده

نانولوله‌های کربنی و گرافن از مهم‌ترین دگرشکل‌های کربن هستند. از این دو نانوساختار به‌عنوان گزینه‌های مناسبی جهت تحول در بسیاری از صنایع نام برده می‌شود. دلیل این امر خواص ویژه مکانیکی، الکتریکی، حرارتی و نوری آنهاست. در صورت تولید و ساخت این نانوساختارها با روش‌هایی که قابلیت تولید انبوه و اقتصادی دارند، می‌توان از آنها در زمینه‌های فراوانی استفاده نمود. البته شرط دیگر این امر کیفیت مطلوب ساخت و کنترل بر خواص و تکرارپذیری آنهاست. در این مقاله به مطالعه و بررسی هرکدام از این دو نانوساختار کربنی پرداخته می‌شود. در ادامه ویژگی‌های مهم هرکدام از این دو نانوساختار، روش‌های تولید و ساخت آنها و کاربردهای آنها بیان شده است.

کلیدواژه‌ها:نانوساختارهای کربنی، نانولوله کربنی، گرافن، اکسید گرافن، اکسید گرافن احیاشده

۱-مقدمه

امروزه نانولوله‌کربنی و گرافن به دلیل خواص مکانیکی ویژه، خواص حرارتی، الکتریکی و نوری مطلوبی که دارند کاربردهای متنوعی در صنایع مختلف از جمله ساخت نانوکامپوزیت‌هایی با خواص ویژه بالا و ادوات الکترونیکی پیداکرده‌اند. در ادامه ویژگی‌ها، خواص، روش‌های تولید و کاربردهای هرکدام از این دو نانوساختار، بیان و بررسی شده است.

۲- نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی یکی از معروف‌ترین و پرکاربردترین نانوساختارها هستند. نانولوله‌های کربنی دارای خواص ویژه مکانیکی بسیار بالایی هستند. یعنی با وزن خیلی کم، خواص مکانیکی بسیار مطلوبی دارند. مدول الاستیک نانولوله‌های کربنی تا ۱Tpa گزارش شده است. این مقدار در حالی است که مدول الاستیک الماس حدود ۱/۲TPa است [۱].

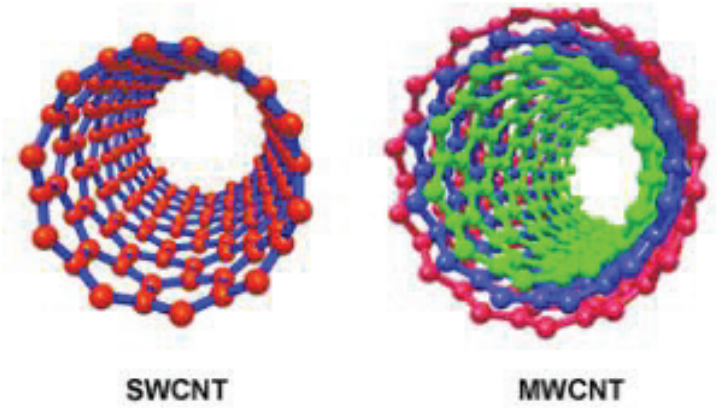
از نظر خواص حرارتی و الکتریکی، طبق گزارشات، این نانولوله‌ها تا دمای ۲۸۰۰ درجه سانتی‌گراد در خلاء دارای پایداری حرارتی بوده، همچنین هدایت حرارتی دو برابر الماس دارند و حامل جریان الکتریکی تا ۱۰۰۰ برابر بالاتر از مس هستند [۱].

نانومواد کربنی۲: (نانولوله‌های کربنی و گرافن)

نانولوله‌کربنی برای اولین بار توسط ایجیما[1][۲] در سال ۱۹۹۱ کشف شد و اولین پلیمر نانوکامپوزیتی که نانولوله‌کربنی به عنوان پرکننده در آن استفاده شده بود در سال ۱۹۹۴ توسط آجایان[2][۳] گزارش شد. نانولوله‌های کربنی دارای انعطاف‌پذیری بالا، چگالی جرمی کم و نسبت ابعادی بزرگ (معمولا۱۰۰۰-۱۰۰) می‌باشند. ترکیب منحصر به فرد خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی؛ آنها را گزینه مناسبی جهت جایگزینی و یا استفاده در کنار نانوپرکننده‌های معمول در نانوکامپوزیت‌های پلیمری جهت دستیابی به خواص چندمنظوره می‌کند. بعضی از این نانولوله‌های کربنی مستحکم‌تر از فولاد، سبک‌تر از آلومینیوم و رساناتر از مس هستند [۴].

به خاطر ساختارهای الکترونی تقریبا یک بعدی در آنها، این نانولوله‌ها می‌توانند الکترون‌ها را در راستای طولشان بدون پراکندگی قابل توجهی منتقل کنند. برای مثال طول پویش آزاد نانولوله‌کربنی تک‌لایه و رسانا در حدود چندین میکرون می‌باشد؛ درنتیجه طول پویش آزاد میانگین بالاتر از طول نانولوله‌های کربنی می‌تواند باشد. این به معنای انتقال بالستیک الکترون است. این عامل باعث رسانش الکتریکی بسیار بالا در آنها شده است [۵].

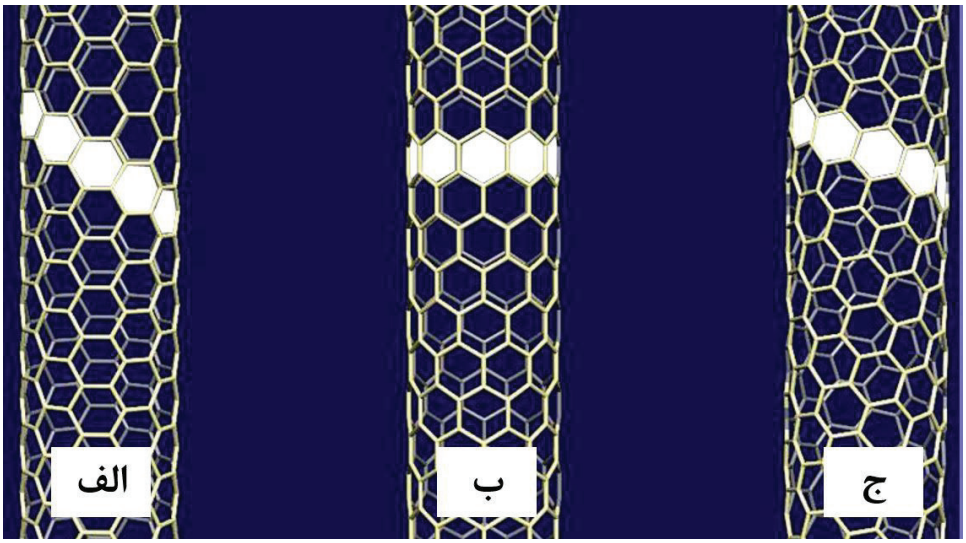
در یک نوع دسته‌بندی نانولوله‌های کربنی را می‌شود به دو دسته نانولوله‌های کربنی تک دیواره یا SWCNT[3] و نانو لوله‌های کربنی چند دیواره یا MWCNT[4] تقسیم‌بندی کرد. در شکل۱ این دو نوع ساختار نشان داده شده است. نانولوله‌های کربنی تک دیواره شامل تک لایه گرافنی است که به شکل لوله در آمده و معمولا قطری در حدود ۲-۱نانومتر دارد. ساخت این نوع از نانولوله‌های کربنی بسیار سخت است و قیمتشان نیز بسیار گران است؛ ولی رسانایی الکتریکی و حرارتی آنها بسیار بالاست. نانولوله‌های کربنی چند دیواره، شامل چندین لایه گرافن استوانه‌ای شکل به صورت هم‌محور با هم هستند که فاصله بین لایه‌های آنها در حدود ۰/۳۴nm است. قطر خارجی نانولوله‌های کربنی چنددیواره بین ۲/۵-۵۰nm و قطرداخلی آنها نیز بین ۱/۵-۱۵nm می‌باشد [۶].



شکل ۱- دو نوع ساختار نانولوله‌های کربنی تک دیواره و نانولوله‌های کربنی چند دیواره[۶]

[1] Iijima
[2] Ajayan
[3] Single walled carbon nanotube
[4] Multi walled carbon nanotube

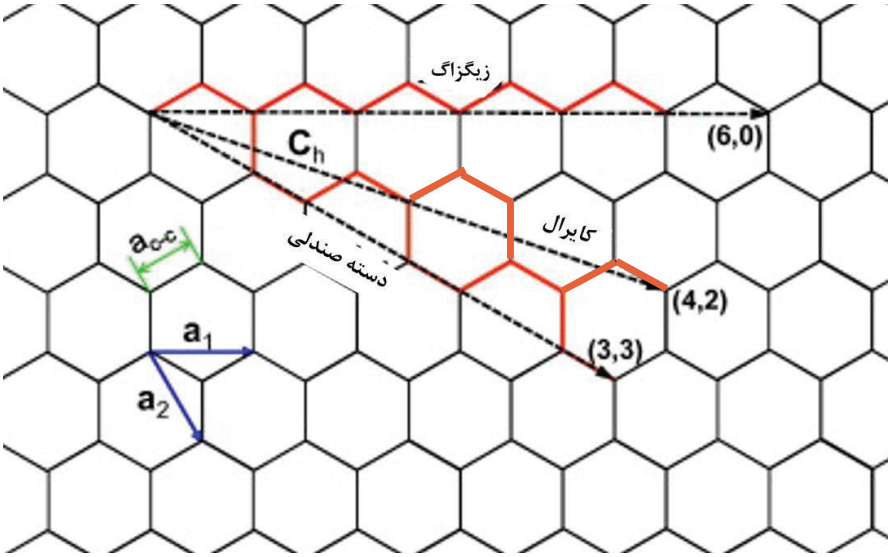
نانولوله‌های کربنی بر اساس زاویه لوله شدن یک صفحه گرافنی به سه دسته زیگزاگ، دسته صندلی و کایرال تقسیم‌بندی می‌شوند [۱]. این سه دسته در شکل۲ نشان داده شده است.



شکل۲- نمایش دسته نانولوله‌های کربنی الف) دسته صندلی ب) زیگزاگ و ج) کایرال (نامتقارن)[۱]

مطابق شکل۲ مشاهده می‌کنید که با دیدن نانولوله‌های کربنی می‌توان نوع آنها را متوجه شد. نانولوله‌های کربنی زیگزاگ دارای طرح زیگزاگی در راستای عرضشان هستند. نانولوله‌های کربنی دسته صندلی نیز دارای طرح منظم در طول عرضشان یا به صورت مورب هستند. نانولوله‌های کربنی که هیچ کدام از نظم‌های مذکور را نداشته باشند از نوع کایرال هستند.

طبق زاویه تا کردن یک صفحه گرافنی و مولفه‌های کایرال می‌توان مشخص کرد که نانولوله کربنی حاصل جزو کدام یک از دسته‌های مذکور جای می‌گیرد. این مورد در شکل۳ نمایش داده شده است.



شکل۳- دسته‌های مختلف نانولوله کربنی طبق زاویه و مولفه‌های کایرال تا کردن یک صفحه گرافنی

همانطور که در شکل۳ مشاهده می‌کنید، ابتدا باید یک نقطه را به عنوان مبدا در نظر گرفت؛ سپس نقطه دومی را در نظر گرفت و صفحه را از نقطه اول روی نقطه دوم گذاشت و بدین ترتیب از یک صفحه، یک لوله ساخت. حال باتوجه به اینکه مختصات نقطه مقصد کجا باشد، سه نوع مختلف نانولوله کربنی به دست می‌آید.

در صورتیکه مولفه دوم بردارکایرال نقطه مقصد صفر باشد، نانولوله کربنی زیگزاگ به دست می‌آید. در صورتیکه دو مولفه بردار کایرال نقطه مقصد مشابه هم باشند، نانولوله کربنی دسته صندلی به دست می‌آید و در صورتیکه هیچ کدام از دو شرط بالا برقرار نباشد، نانولوله کربنی کایرال حاصل می‌شود.

اگر زاویه‌ای که در شکل۳ برای هرکدام از نانولوله‌های کربنی، بین بردار رسم شده از مبدا به مقصد و خط افقی رسم شده است را ببینید، زاویه کایرال برای نانولوله کربنی زیگزاگ برابر است با صفر، برای نانولوله کربنی دسته صندلی برابر است با ۳۰ درجه و برای نانولوله کربنی کایرال برابر است با بازه صفر تا ۳۰ درجه (نه خود ۰ یا ۳۰ درجه).

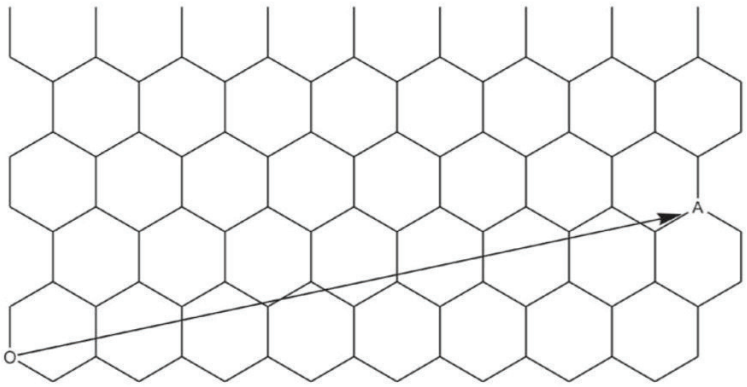
یکی از نقاط بسیار مهم برای نانولوله‌های کربنی این است که آیا آنها رسانا هستند یا نیمه رسانا؟ دانستن این امر کاربرد آنها را مشخص می‌کند. از روی مولفه‌های کایرال نانولوله‌های کربنی می‌توان این امر را فهمید.

شرط رسانایی نانولوله‌های کربنی این است که حاصل تفریق مولفه‌های کایرال مضربی از ۳ باشد، یعنی:

$$\frac{m-n}{3} = 1,2,3,\ldots$$

اگر شرط بالا وجود نداشته باشد، نانولوله کربنی نیمه‌رسانا است. برای مثال نانولوله کربنی با مولفه‌های کایرال (۶, ۶) رسانا است چراکه حاصل تفریق مولفه‌های کایرالش برابر با صفر است و صفر نیز مضرب ۳ است. همچنین نانولوله کربنی با مولفه‌های کایرال (۴, ۱۰) نیز رسانا است چراکه حاصل تفریق مولفه‌های کایرالش برابر است با ۶ که مضرب ۳ است. ولی اگر مولفه‌های کایرالش (۵, ۱۰) بود نیمه‌رسانا بود چراکه حاصل تفریق برابر با ۵ می‌شد. مطابق این توضیحات می‌شود نتیجه گرفت باتوجه به یکسان بودن دو مولفه نانولوله‌های دسته صندلی، همیشه آنها رسانا هستند ولی دو دسته دیگر در مواردی رسانا و در موارد دیگری نیمه‌رسانا هستند.

تمرین



فرض کنید نحوه تا کردن صفحه کربنی جهت ساخت نانولوله کربنی به صورت بالا باشد، ابتدا مولفه‌های کایرال آن را مشخص کنید و سپس بگویید نانولوله کربنی حاصله رسانا است یا نیمه رسانا؟ چرا؟

تمرین

فرض کنید به صورت رندوم ۱۰۰ میلیارد نانولوله‌های کربنی ساخته‌ایم که هر دو مولفه آن می‌توانند اعدادی بین ۰ تا ۹ را داشته باشند. چند درصد از نانولوله‌های کربنی به دست آمده رساناااند و چند درصد نیمه‌رسانا هستند؟

راهنمایی: به نتایج مختلفی که از تفریق مولفه‌ها می‌تواند به دست آید توجه کنید و اینکه از بین تمام نتایج ممکن چند درصد از آنها مضرب ۳ هستند و چند درصد نیستند.

۲-۱- کاربرد نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی دارای کاربردهای بسیار وسیعی هستند. برخی از کاربردهای با اهمیت‌تر آنها عبارتند از:

حمل و نقل: در بدنه و تقویت خواص اجزا خودرو، هواپیما و قایق

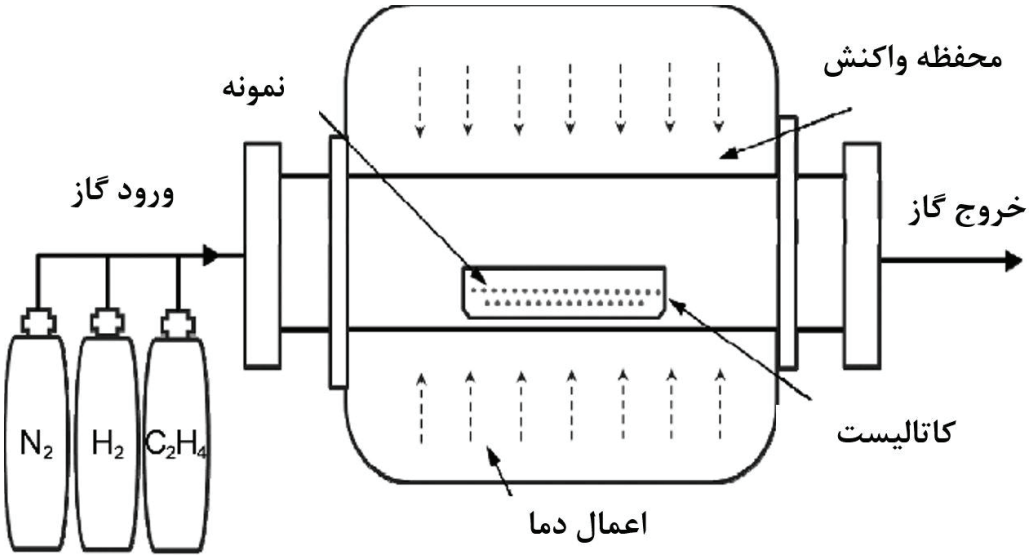
الکترونیک: بسته‌بندی الکترونیکی، محافظ از تداخل‌های الکترومغناطیسی و سنسورها

انرژی: باتری‌های لیتیوم-یون

کاربردهای صنعتی: نفت و گاز، قطعات لاستیکی دینامیک، پوشش‌ها، وسایل ورزشی و تجهیزات حرارتی که الکتریسیته را به گرما تبدیل می‌کنند [۱،۴].

۲-۲- روش‌های تولید و ساخت نانولوله‌های کربنی

برای ساخت نانولوله‌های کربنی از روش‌های مختلفی مانند رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار (CVD)، تخلیه قوس الکتریکی، پیرولیز هیدروکربن‌ها در مجاورت کاتالیست و تبخیر لیزری می‌توان استفاده نمود. در این بین یکی از بهترین و مرسوم‌ترین روش‌ها رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار است. در این روش گاز هیدروکربنی موردنظر وارد محفظه واکنش (در دماهای بین ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) می‌شود. درون محفظه بر روی سطح کاتالیزورهایی همچون آهن، نیکل و کبالت وجود دارند که اندازه‌های نانومتری دارند. در صورت وجود شرایط ایده‌آل، نانولوله‌های کربنی بر روی سطح نانوذرات کاتالیستی رشد می‌کنند. در این روش تا حد بالایی تنها نانولوله کربنی ساخته می‌شود و سایر دگرشکل‌های کربنی در مقادیر کم ایجاد می‌شوند (شکل۴).



شکل۴- تصویر شماتیک از فرآیند CVD

اما در روشی مثل تخلیه قوس الکتریکی مجموعه‌ای از دگرشکل‌های کربنی به دست می‌آید که در میان آنها فولرین، نانولوله کربنی، گرافن و کربن‌های بی‌شکل دیده می‌شود و عملا خلوص روش بسیار پایین است.

در تمام این روش‌ها یکی از چالش‌های مهم این است که محصول نهایی اگر نانولوله کربنی خالص هم باشد، مجموعه‌ای از انواع ساختارهای زیگزاگ، دسته صندلی و کایرال است و درنتیجه بخشی از آنها رسانا و بخش دیگری نیمه‌رسانا هستند. این امر مشکلاتی را در بکارگیری نانولوله‌های کربنی در کاربردهای عملی پیش می‌آورد، چراکه در کاربردهایی نیاز به نانولوله‌های کربنی تماما رسانا و در کاربردهای دیگر به نانولوله‌های کربنی تماما نیمه‌رسانا نیاز است. برای حل این مشکل لازم است نانولوله‌های مختلف از هم جدا شوند، برای این جداسازی می‌توان از روش‌هایی همچون الکتروفورز با جریان متناوب و اکسیداسیون ناشی از جریان الکتریکی جهت غنی‌سازی هر دسته از نانولوله‌های کربنی استفاده نمود. همچنین می‌توان از روش‌های مختلف شیمیایی نانولوله‌های کربنی را براساس اختلاف ساختاری و هدایت الکتریکی نیز جداسازی نمود، ولی تمام روش‌ها هزینه‌بر و زمانبر هستند. علاوه بر مشکل جداسازی نانولوله‌های کربنی، کنترل سنتز آنها نیز چالش دیگری است؛ چراکه تولید تعداد زیادی نانولوله کربنی مشابه و یکسان و صرفا از یک دسته خاص عملا غیرممکن است.

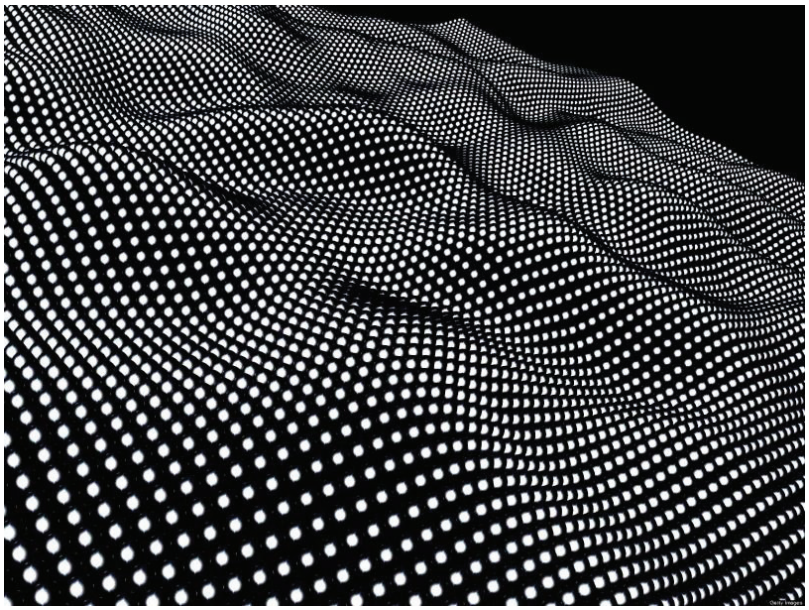
در انتها نیز می‌توانید در شکل ۵ تصویر واقعی نانولوله‌های کربنی ساخته شده به روش CVD را ببینید. همانطور که مشاهده می‌کنید در عمل نانولوله‌های کربنی ساختارهایی در هم پیچیده و گره خورده‌اند و شامل لوله‌های کاملا منظم و هم‌راستا نیستند[۱].

شکل۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نانولوله‌های کربنی چند دیواره[۴]

۳- گرافن

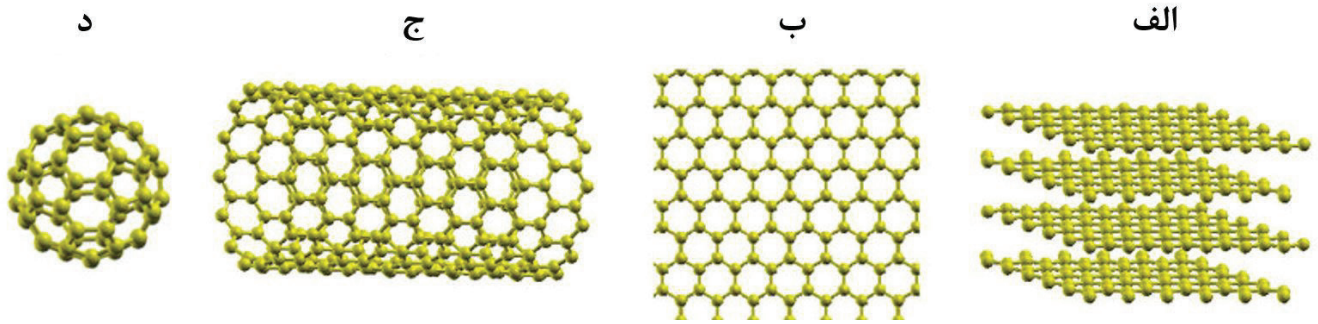
همانطور که در مقاله قبل گفته شد. گرافن یک تک‌لایه از ساختار گرافیت است. در یک صفحه گرافنی هر اتم کربن سه پیوند کووالانسی با اتم‌های کربن اطرافش درون صفحه دارد و یک پیوند ضعیف واندروالسی نیز در خارج از صفحه‌اش می‌تواند برقرار کند. هیبریداسیون اتم‌ها در این ساختار sp^2 است. گرافن آخرین دسته از دگرشکل‌های گرافن است که کشف شده است (سال۲۰۰۴). همچنین نوبل فیزیک سال ۲۰۱۰ نیز به کشف‌کنندگان این نانوساختار با اهمیت تعلق گرفت.

دلیل کشف دیرهنگام این ساختار این بود که محققان براساس تحقیقات علمی تئوری و شبیه‌سازی‌های دقیق اعلام کرده بودند که ساختاری از کربن که دارای یک صفحه صاف و مسطح باشد از لحاظ انرژی اصلا پایدار نخواهد بود و ایجاد نخواهد شد. به همین دلیل تلاش‌های زیادی جهت رسیدن به این ساختار انجام نمی‌شد. اما بعدا دیده شد که در سطح گرافن اعوجاج‌های فراوانی (در اثر نوسانات دمایی) وجود دارد و وجود این اعوجاج‌ها مشکل عدم پایداری را که نتایج شبیه‌سازی‌ها بیان کرده بودند را رفع می‌کند. این اعوجاجات در شکل۶ نمایش داده شده است [۷].



شکل۶- وجود اعوجاج ذاتی بر روی صفحه گرافنی

در شکل۷، چهار نانوساختار کربنی گرافیت، گرافن، نانولوله کربنی وفلورین را می‌توانید مشاهده کنید.



شکل۷- نمایش نانوساختارهای کربنی الف) گرافیت ب)گرافن ج)نانولوله کربنی و د)فولرین

گرافن نیز همانند نانولوله کربنی دارای خواص مکانیکی ویژه بسیار بالایی است. همچنین گرافن رسانایی الکتریکی و رسانایی حرارتی بسیار بالایی دارد. گرافن طبیعی یک نیمه‌رسانا با گاف انرژی صفر محسوب می‌شود. تک‌لایه یا دولایه‌های گرافنی، شفافیت بسیار بالایی در محدوده‌ای وسیعی از ماورابنفش تا مادون قرمز دارد و به همین دلیل در ساخت الکترودهای شفاف سلول‌های خورشیدی استفاده می‌شوند. تک‌لایه گرافنی تنها حدود ۲/۳ درصد نور سفید را جذب می‌کند و بقیه آن را از خود عبور می‌دهد.
عموما به ساختارهای گرافنی بین ۳ تا ۱۰ لایه، گرافن کم‌لایه و ساختارهای ۱۰ تا ۳۰ لایه گرافن چندلایه و ضخیم گفته می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌کنید، ساختارهای گرافنی لزوما تک‌لایه نیستند و می‌توانند از قرارگیری تعدادی محدود تک صفحه بر روی هم تشکیل شوند. اما در مواردی که هدف خواص الکتریکی یا حرارتی است و کاربرد با تکنولوژی بالا مدنظر است، معمولا گرافن‌های تک‌لایه یا تعداد لایه‌های بسیار محدود استفاده می‌شود [۷].

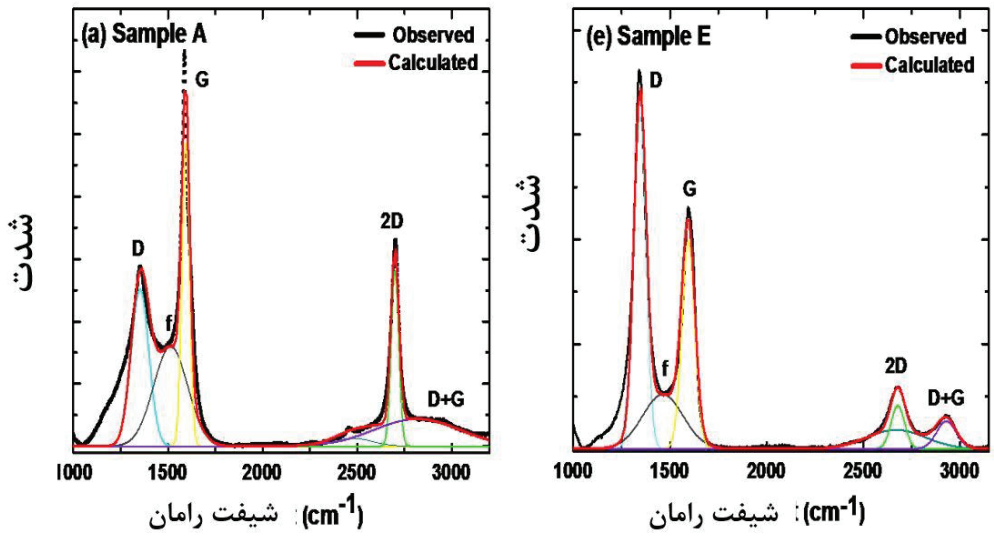
۳-۱- روش‌های شناسایی خواص گرافن

برای مشخص نمودن خواص گرافن از آنالیزهای مختلفی می‌توان استفاده نمود. هدف از انجام این آنالیزها مشخص نمودن موارد مختلفی از جمله تعداد لایه‌ها، شیمی سطح از جهت وجود یا عدم وجود گروه‌های عاملی و نوع آنها، میزان نقوص موجود بر سطح گرافن، اندازه آن، مورفولوژی و ساختار بلوری آن است. برای موارد گفته شده از آنالیزهای تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، طیف‌سنجی رامان، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) یا میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM)، میکروسکوپ تونلی روبشی (STM) یا نیروی اتمی (AFM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) می‌توان استفاده نمود [۸].

تمرین

با جستجو در اینترنت در مورد استفاده از نتایج طیف‌سنجی رامان در بررسی گرافن و اکسید گرافن تحقیق کنید. با استفاده از پیک‌های D، G و 2D چگونه می‌توان تخمینی از جهت کم‌لایه بودن یا پرلایه بودن گرافن به دست آورد؟ نسبت شدت کدام پیک‌ها اطلاعاتی در زمینه میزان وجود نقوص در گرافن می‌دهد؟ از این اطلاعات چگونه می‌توان فهمید نمونه گرافن است یا اکسید گرافن؟

راهنمایی: مثال‌هایی از دو نتیجه طیف‌سنجی رامان در دو نمونه متفاوت



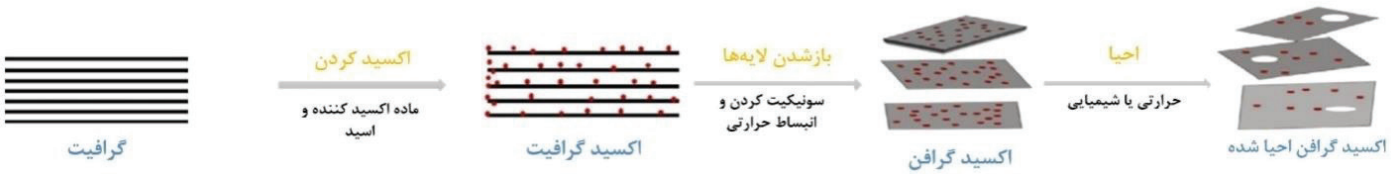
۳-۲- کاربردهای گرافن

بسیاری از کاربردهایی که برای نانولوله‌های کربنی مطرح شد، برای گرافن نیز صدق می‌کند. دلیل آن نیز همان‌طور که گفته شد، خواص ویژه مکانیکی عالی (استحکام، سفتی و انعطاف پذیری بالا)، خواص حرارتی، الکتریکی و نوری مطلوب گرافن است. به خاطر خواص مکانیکی ویژه گرافن، از آن در ساخت کامپوزیت‌های سبک ولی مستحکم به وفور استفاده می‌شود. همچنین همانطور که گفته شد به خاطر خواص نوری گرافن از آن در ساخت الکترودهای شفاف سلول‌های خورشیدی استفاده می‌شود. از آن می‌توان در کاربردهایی به جای سیلیکون نیمه‌رسانا در ترانزیستورها و سایر ادوات الکترونیکی استفاده نمود. با ساخت کامپوزیت حاوی تقویت کننده گرافنی می‌توان پلیمرهای رسانای الکتریکی و به ویژه رسانای حرارتی تولید نمود. با استفاده از گرافن می‌توان ابرخازن‌های بسیار کارآمدی ساخت. همچنین ساخت جوهر رسانا جهت ساخت مدار یا پوشش‌دهی نیز از کاربردهای دیگر گرافن است. در اینجا صرفا تعدادی از کاربردهای مهم‌تر گرافن عنوان شد و امروزه گرافن کاربردهای گسترده‌ای در حوزه‌های مختلف پیدا کرده است[۷].

۳-۳- روش‌های تولید و ساخت گرافن

برای تولید و ساخت گرافن نیز روش‌های مختلفی مطرح است که در اینجا به دو روش اصلی‌تر آن پرداخته می‌شود. یکی از این روش‌ها ترسیب شیمیایی فاز بخار (CVD) است. این روش مشابه روش ساخت نانولوله‌های کربنی است و توضیحات داده شده در بخش قبل برای آن نیز صدق می‌کند (به شکل۴ مراجعه کنید). در این روش برای ساخت گرافن، صرفا چند پارامتر فرق می‌کند. برای مثال کاتالیزگری که برای ساخت گرافن استفاده می‌شود عموما مس است.

روش دیگر ساخت اکسیدگرافن به روش هامرز و سپس احیا اکسیدگرافن جهت رسیدن به گرافن است. این روش نسبت به روش CVD بسیار ارزانتر است و قابلیت تولید انبوه بالاتری دارد. مشکل این روش این است که معمولا نقوص بیشتری بر روی سطح گرافن نهایی وجود دارد که رسانایی الکتریکی آن را کاهش می‌دهد و در کاربردهایی که عدم وجود نقص یا رسانایی الکتریکی مهم است، استفاده از آنها را محدود می‌کند. مراحل روش اصلاح شده هامرز در شکل۷ نمایش داده شده است [۸].



شکل۸- روش اصلاح شده هامرز[۸]

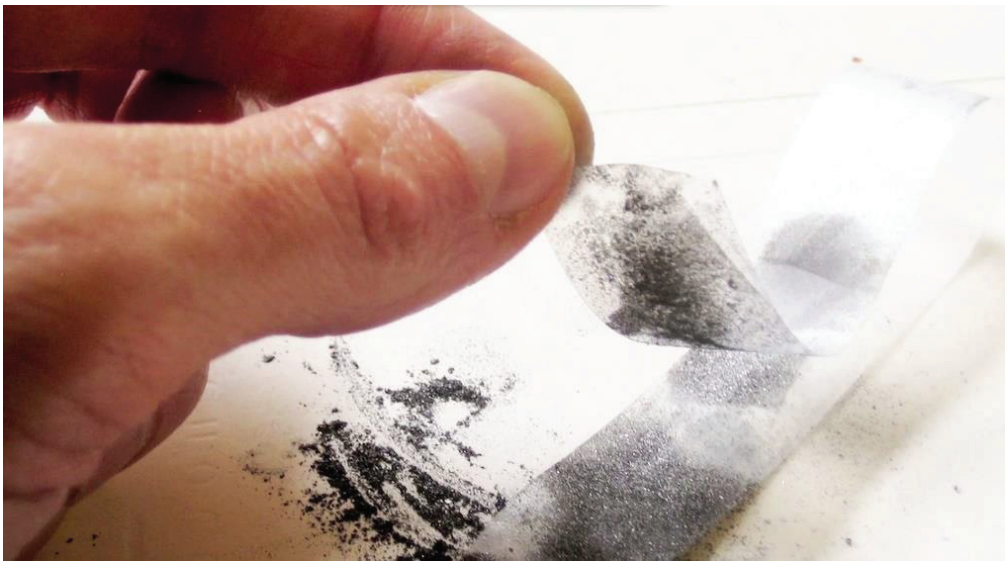
همانطور که در شکل۸ مشاهده می‌کنید، در این روش ابتدا گرافیت در معرض مواد اکسیدکننده و اسید قرار می‌گیرد. در اثر این کار گروه‌های اکسیدی بین لایه‌های گرافیت ایجاد می‌شود و فاصله بین صفحات افزایش می‌یابد. در ادامه در اثر قرار دادن ماده درون الکتراسونیک و یا انبساط حرارتی، نیرویی به صفحات وارد می‌شود و صفحات از یکدیگر جدا می‌شوند. جداشدن صفحات از هم در اثر افزایش فاصله بین آنها در اثر نفوذ گروه‌های اکسیدی در بین صفحات اتفاق می‌افتد. همچنین این گروه‌ها در انبساط حرارتی، در اثر خروجشان به صفحات مجاور نیرو وارد می‌کنند و کمک می‌کنند تا صفحات از یکدیگر فاصله بگیرند.

پس از بازشدن لایه‌ها، اکسید گرافن (GO[۵]) به دست می‌آید. اکسید گرافن دارای هیبریداسیون sp^3 است چراکه علاوه بر سه پیوند کووالانسی درون صفحه، یک پیوند کووالانسی در خارج از صفحه با گروه‌های اکسیدی داده است. به این دلیل، اکسید گرافن رسانایی الکتریکی از خود نشان نمی‌دهد. همچنین به خاطر وجود گروه‌های اکسیدی فراوان بر روی سطحش، یک ماده قطبی است.

در ادامه می‌توان برای کم کردن گروه‌های اکسیدی، به صورت حرارتی یا شیمیایی، اکسید گرافن را احیا نمود. در اثر احیا نمودن، بخش قابل توجهی از گروه‌های اکسیدی از روی سطح اکسید گرافن حذف می‌شوند و مجددا هیبریداسیون sp^2 برقرار می‌شود. در این حالت به محصول به دست آمده اکسید گرافن احیا شده (RGO)[۶] گفته می‌شود که رسانایی الکتریکی از خود نشان می‌دهد. در اینجا به علت حذف بخش قابل توجهی از گروه‌های اکسیدی از روی سطح، قطبیت کاهش می‌یابد و RGO را غیرقطبی محسوب می‌کنند. قابل ذکر است که RGO نسبت به گرافنی که در روش CVD ساخته می‌شود نقوص بیشتری دارد.

قابل ذکر است که اولین بار گرافن با استفاده از برداشتن چسب از روی گرافیت با نظم بالا به دست آمد (روش لایه برداری مکانیکی[۷]) و عملا کشف شد. در این روش، چسبی بر روی سطح گرافیت قرار می‌گیرد و سپس از روی سطح برداشته می‌شود. با اینکار تعدادی لایه گرافن از سطح گرافیت کنده شده و بر روی چسب قرار می‌گیرد. در ادامه مجددا چسب دیگری بر روی چسب قبلی قرار می‌گیرد و با برداشته شدنش تعداد لایه کمتری گرافن نسبت به چسب اول بر روی آن قرار می‌گیرد. با تکرار چندباره این کار می‌توان گرافن با تعداد لایه‌های کم به دست آورد [۸] (شکل۸).

[5]Graphene Oxide
[6] Reduced Graphene Oxide
[7]Mechanical exfoliation



شکل۸- روش لایه برداری مکانیکی، در این روش چندین بار با استفاده از چسب لایه برداری انجام می‌شود.

روش‌های متفاوت دیگری نیز جهت تولید و ساخت گرافن وجود دارد؛ اما در این مقاله صرفا به بیان مختصر این سه روش بسنده شد. در مقایسه این سه روش از جهت کیفیت و قیمت باید گفت که روش لایه برداری مکانیکی بیشترین کیفیت (از جهت نبود نقوص) و بیشترین قیمت را دارد و عملا یک روش آزمایشگاهی است و قابلیت تولید انبوه ندارد. روش CVD نیز کیفیت بالایی دارد و قیمت تمام شده آن نیز برای یک کار صنعتی تقریبا بهینه محسوب می‌شود. اما روش‌های تولید از فاز مایع (مثل روش اصلاح شده هامرز) کم‌ترین قیمت را دارند. البته از طرف دیگر کیفیت در این روش کمتر از دو روش دیگر است و محصول به دست آمده نیز اکسید گرافن است نه گرافن؛ در این روش همانطور که دیدید در صورت لزوم، مرحله دیگری نیاز است تا اکسید گرافن را احیا نمود.

۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

نانولوله‌های کربنی و گرافن از مهم‌ترین نانوساختارهای مورد استفاده در صنعت هستند. دلیل این امر خواص فوق‌العاده مکانیکی، الکتریکی، حرارتی و نوری آنهاست. از این دو نانوساختار به وفور در ساخت مواردی همچون نانوکامپوزیت‌هایی با خواص ویژه بالا و ادوات الکترونیکی استفاده می‌شود. برای هردو این نانوساختارها چالش‌های فراوانی در سنتز کنترل شده و اقتصادی نمودن تولید صنعتی مطرح است و به مرور زمان پیشرفت‌های چشم‌گیری در این زمینه به وجود آمده است. در صورت تولید نمونه‌های کنترل شده، با کیفیت و ارزان‌تر، این دو نانوساختار پتانسیل‌های فراوانی در جهت تحول بسیاری از صنایع را دارا هستند.

۵- مراجع

[1].Thostenson, E. T., Ren, Z., & Chou, T. W. (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. Composites science and technology, 61(13), 1899-1912.
[2]. Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. nature, 354(6348), 56.
[3]. Ajayan, P. M., Stephan, O., Colliex, C., &Trauth, D. (1994). Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin—nanotube composite. Science, 265(5176), 1212-1214.

[4]. Moniruzzaman, M., & Winey, K. I. (2006). Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. Macromolecules, 39(16), 5194-5205.

[5]. McEuen, P. L., Bockrath, M., Cobden, D. H., Yoon, Y. G., & Louie, S. G. (1999). Disorder, pseudospins, and backscattering in carbon nanotubes. Physical Review Letters, 83(24), 5098.

[6]. Charlier, J. C., Ijima, S., Growth Mechanisms of Carbon Nanotubes, 391-425, Avouris, P., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., editors. Carbon Nanotubes. Appl. Phys., 80(1), (2001).

[7]. Allen, Matthew J., Vincent C. Tung, and Richard B. Kaner. "Honeycomb carbon: a review of graphene." *Chemical reviews* 110.1 (2010): 132-145.

[8]. Choi, Wonbong, et al. "Synthesis of graphene and its applications: a review." *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 35.1 (2010): 52-71.

نانوکامپوزیت‌ها ۲

نویسنده : محمد فرهادپور

چکیده

تمام مزایای مذکور (در مقاله قبل) برای نانوکامپوزیت‌ها و کاربردهای جذاب آنها با فرض ایده‌آل بودن شرایط است. اما شرایط در اکثر موارد ایده‌آل نیست و باید با راهکارهایی شرایط را بهبود بخشید. از مهم‌ترین مواردی که در نانوکامپوزیت‌سازی باید به آن اشاره کرد می‌توان به توزیع و پخش یکنواخت تقویت‌کننده نانویی در زمینه، سازگاری و عدم رخداد واکنش ناخواسته بین آنها اشاره کرد. برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها روش‌های مختلفی وجود دارد که با توجه به نوع فاز زمینه متفاوت هستند. اگر فاز زمینه پلیمری باشد، روش‌های عمده عبارتند از روش حلالی، اختلاط مذاب و پلیمریزاسیون درجا و اگر زمینه فلزی باشد، دو روش عمده عبارتند از هم‌زدن مذاب و نفوذ مذاب. در این مقاله در مورد روش‌های ساخت نانوکامپوزیت‌ها، خواص مهم در آنها و کاربردهای آنها بحث شده است.

کلیدواژه‌ها: توزیع و پخش یکنواخت، روش‌های ساخت نانوکامپوزیت، کاربردهای نانوکامپوزیت‌ها

۱-مقدمه

در نانوکامپوزیت‌سازی باید به موارد مختلفی توجه شود. از جمله این موارد شرایطی است که در آن نانوکامپوزیت تولید می‌شود. باید شرایط به گونه‌ای فراهم شود که در طی آن نانومواد مورد استفاده به عنوان سازگارکننده بتوانند خاصیت تقویت‌کنندگی خودشان را به بهترین شکل ممکن نشان دهند. شرایط مورد نیاز تحت عنوان موارد مهم در نانوکامپوزیت‌سازی در ادامه آورده شده است. هم‌چنین روش‌های مختلف ساخت نانوکامپوزیت‌ها با توجه به نوع زمینه آنها توضیح داده شده است و در انتها نیز برخی از کاربردهای مهم نانوکامپوزیت‌ها ذکر شده‌اند.

۲- موارد مهم در ساخت نانوکامپوزیت

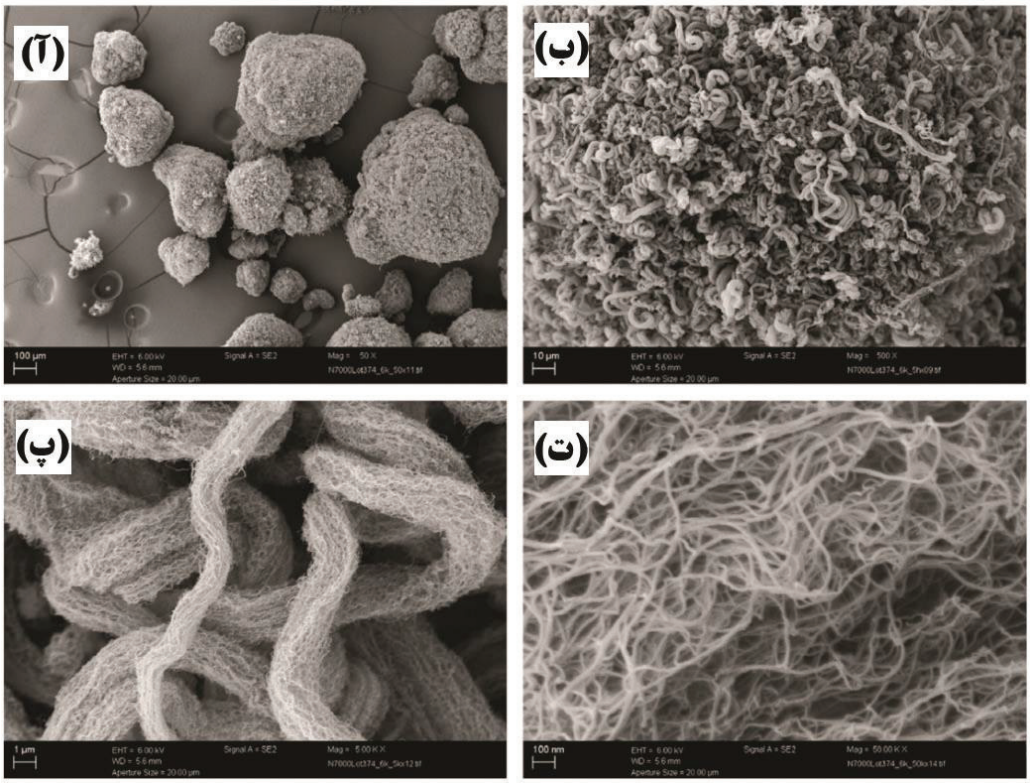
تمام موارد مذکور در بالا از مزیت‌های ساخت نانوکامپوزیت و بهبودهایی که در هر یک از زمینه‌ها ایجاد می‌شود، تنها در صورتی است که به معنای واقعی یک نانوکامپوزیت تولید بشود. که این کار بسیار دشواری است و در اکثر مواقع این اتفاق نمی‌افتد!

سه نکته بسیار مهم در نانوکامپوزیت‌سازی مطرح است که در ادامه توضیح داده شده است.

۲-۱- توزیع [1] و پخش [2] یکنواخت تقویت‌کننده نانویی در زمینه

مهم‌ترین عامل در نانوکامپوزیت‌سازی توزیع و پخش یکنواخت تقویت‌کننده نانویی در زمینه است. این کار بسیار دشوار است. معمولا نانومواد تمایل دارند به شکل یک کلوخه به یکدیگر بچسبند چرا که انرژی سطحی آنها بسیار بالاست. در صورتی‌که نتوان کلوخه‌های نانومواد را از یکدیگر باز نمود و در ادامه نیز آنها را به صورتی که یکنواخت پخش شده باشند باقی نگه داشت، در واقع نانوکامپوزیتی ساخته نشده است بلکه صرفا کلوخه‌ای از نانومواد به هم چسبیده در یک زمینه اضافه شده است. در این حالت هیچ یک از بهبودهایی که در بخش قبل گفت حاصل نمی‌شود.

برای پخش یکنواخت پرکننده دو کار باید انجام داد. ابتدا باید نانومواد‌ی که به شکل کلوخه‌ای وجود دارند را به طریقی از یکدیگر باز نمود. به این کلوخه‌ها، کلوخه اولیه گفته می‌شود. برای مثال در شکل۱ کلوخه‌های اولیه نانولوله کربنی دیده می‌شود [۱].

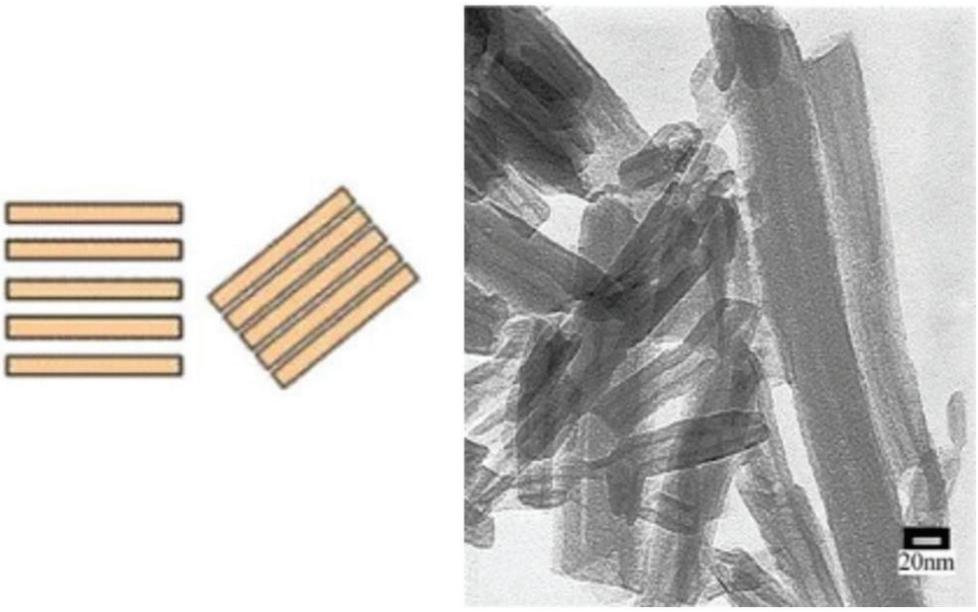


شکل۱: تصویر SEM از کلوخه‌های نانولوله کربنی در بزرگنمایی‌های مختلف (به ترتیب از (آ) به (ت) بزرگنمایی بیشتر می‌شود)[۲]

مطابق شکل۱ مشاهده می‌شود که نانولوله‌های کربنی به شدت در یکدیگر پیچیده‌اند و یک ساختار طناب‌مانند را ایجاد کرده‌اند و خود این ساختارهای طناب‌مانند نیز در یکدیگر فرو رفته‌اند و یک ذره کلوخه بزرگ را ساخته‌اند. اولین مرحله در نانوکامپوزیت‌سازی باز کردن این کلوخه‌ها و سپس باز کردن این طناب‌ها برای رسیدن به نانولوله‌های‌کربنی جدا از یکدیگر در زمینه است. این فرو رفتن نانوساختارهای‌کربنی در گرافن نیز به چشم می‌خورد که در آنجا نیز صفحات گرافنی به شدت در هم فرو می‌روند و یک کلوخه بزرگ را ایجاد می‌کنند [۲].

[1] Distribution
[2] Dispersion

هم‌چنین در شکل۲ شکل شماتیک و تصویر SEM از نانوصفحات رسی آورده شده است. در نانوصفحات رسی نیز نیاز است تا برای رسیدن به یک نانوکامپوزیت، فاصله صفحات از هم به مقدار کافی افزایش یابد یا ترجیحا صفحات از هم باز بشوند. در اینجا نیز در صورتی که نتوان فاصله بین صفحات را به مقدار کافی افزایش داد عملا نانوکامپوزیتی ساخته نمی‌شود.

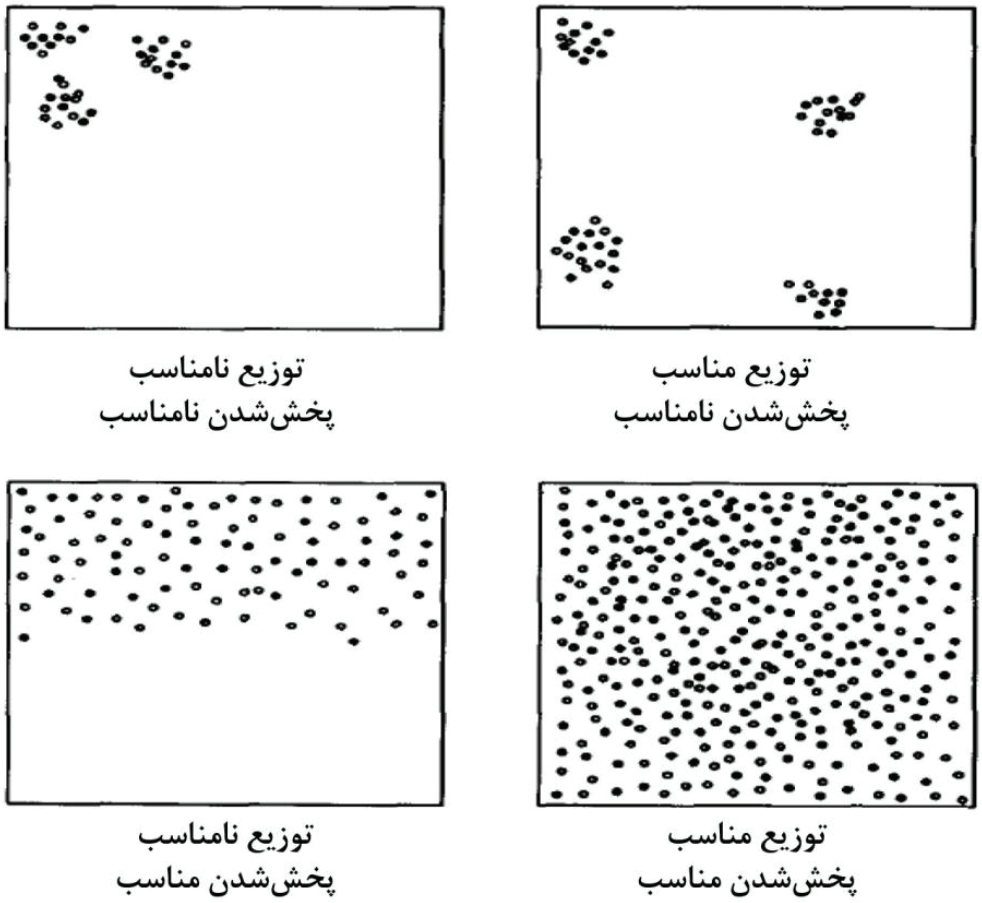


شکل۲: تصویر SEM و شماتیکی از نانوصفحات رسی[۱]

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

۲-۱-۱- منظور از توزیع و پخش چیست؟

همان‌طور که گفته شد در نانوکامپوزیت‌سازی هم نیاز به توزیع یکنواخت و هم پخش یکنواخت است. ولی تفاوت توزیع و پخش در چیست؟ این تفاوت در شکل ۵ نمایش داده شده است. مطابق شکل مشاهده می‌شود در صورتی‌که اجزا تقویت‌کننده در اکثر قسمت‌های زمینه قرار گیرند، گفته می‌شود توزیع (Distribution) مناسب است، خواه اجزا تقویت‌شونده به صورت نانوساختارهای جدا از هم باشند و خواه به صورت کلوخه باشند. اما معنی پخش شدن (Dispersion) جدا شدن نانوساختارهای کربنی از هم و تبدیل کلوخه آنها به نانوساختارهای منفرد است، خواه در تمام زمینه توزیع شود و خواه نشود. مطابق شکل۳ مشاهده می‌شود که حالت ایده‌آل این است که هم نانوساختار ها خوب توزیع شوند و هم خوب پخش شوند. در این حالت بهترین نتیجه حاصل می‌شود.



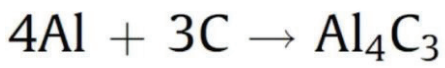
شکل۳: نمایش مفهوم توزیع و پخش جزء تقویت‌کننده درون فاز زمینه

۲-۲- سازگاری بین نانومواد و زمینه

موضوع مهم بعدی در نانوکامپوزیت‌سازی لزوم سازگاری بین زمینه و نانومواد مورد استفاده است. همان‌طور که گفته شد نیاز است تا با وجود سازگاری بین نانومواد مورد استفاده و زمینه، از لحاظ ترمودینامیکی نانومواد به صورت یکنواخت پخش شده باقی بمانند و مجددا کلوخه‌ای نشوند. برای این امر شیمی سطح نانومواد و همین‌طور جنس و ساختار زمینه اهمیت دارد. برای سازگاری نیاز است تا نانوماده و زمینه هر دو از لحاظ شیمیایی با هم سازگار باشند یعنی هر دو قطبی یا هر دو ناقطبی باشند. برای مثال، نانولوله کربنی و گرافن که بسیار در نانوکامپوزیت‌سازی استفاده می‌شوند به صورت خالص غیرقطبی هستند. در صورتی‌که زمینه هم غیرقطبی باشد (برای مثال پلی‌اتیلن باشد)، از لحاظ سازگاری برای یکدیگر مطلوب هستند. ولی اگر برای مثال زمینه پلی‌آمید بود که یک پلیمر قطبی است، نیاز است تا بر روی نانولوله کربنی یا گرافن اصلاح سطحی انجام بگیرد تا آنها نیز قطبی شوند. برای اینکار می‌توان بر روی نانولوله‌کربنی به روش‌های مختلفی مثل اصلاح با اسید یا پلاسما، گروه‌های عاملی همچون کربوکسیل یا هیدروکسیل قرار داد. در این حالت نانولوله‌کربنی یا گرافن اصلاح شده با گروه‌های عاملی با زمینه قطبی سازگار می‌شود. هم‌چنین به منظور سازگارکنندگی می‌توان از عوامل پخش نیز استفاده کرد. عوامل پخش می‌توانند سورفکتانت یا کوپلیمرهایی با یک سمت آبدوست و یک سمت آبگریز باشند که از یک طرف به جزء قطبی و از سمت دیگر به جزء غیرقطبی متصل شوند و باعث سازگاری آنها شوند [۱].

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

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



$$4Al + 3C \rightarrow Al_4C_3$$

مشابه این واکنش ساختار نانولوله کربنی تخریب می‌شود و به جای آن کاربید آلومینیوم ایجاد می‌شود. به علت اینکه نانولوله‌کربنی تک‌دیواره بوده است، عملا در اثر انجام واکنش نانولوله‌کربنی تقریبا از بین می‌رود. اما اگر نانولوله‌کربنی چند دیواره بود صرفا دیواره‌های انتهایی از بین می‌رفتند و دیواره‌های داخلی باقی می‌ماندند. اما در این حالت نیز (نانولوله کربنی چند دیواره) در اثر ایجاد کاربید آلومینیوم، تغییر شکل و ضربه‌پذیری نانوکامپوزیت حاصله به شدت کاهش می‌یابد که کاربردهای آن را محدود می‌کند. تنها مزیت رخ دادن این واکنش ناخواسته، ایجاد فصل مشترکی از کاربید آلومینیوم بین آلومینیوم و نانوساختار کربنی است که باعث ایجاد سازگاری بین آنها و افزایش استحکام تسلیم و کششی می‌شود. اما کاهش قابلیت تغییرشکل پلاستیک در این حالت به قدری قابل توجه است که به ندرت رخ دادن این واکنش مورد نظر است.

در مطالب بالا از نانوساختارهای کربنی به ویژه نانولوله کربنی صحبت شد ولی این حالت برای سایر نانوساختارها نیز ممکن است رخ دهد.

هم‌چنین عامل مهم دیگری که ممکن است به تخریب ساختار نانوماده مورد استفاده بیانجامد، شرایط فرآیندی شدید در حین نانوکامپوزیت‌سازی است. این حالت مخصوصا برای نانوساختارهایی با اشکال ویژه مثل نانولوله یا نانوصفحات تاثیرگذار است. برای مثال در صورتی‌که در حین ساختن نانوکامپوزیت تنش‌های برشی بالایی به نانولوله‌های‌کربنی یا گرافن وارد شود باعث تخریب ساختار آنها و قطعه‌قطعه شدن آنها می‌شود. در این صورت نسبت منظر[3] (نسبت بزرگترین بعد به کوچکترین بعد) در آنها به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. در اثر کاهش نسبت منظر در این نانوساختارها بهبود خواصی همچون رسانایی حرارتی، رسانایی الکتریکی و بهبود خواص مکانیکی به شدت کاهش پیدا می‌کند. در نتیجه نیاز است تا در حین ساخت نانوکامپوزیت‌ها به کنترل شرایط ساخت و عدم وارد شدن آسیب به نانوساختارها نیز توجه شود [۱].

[3] Aspect Ratio

۳- روش‌های ساخت نانوکامپوزیت

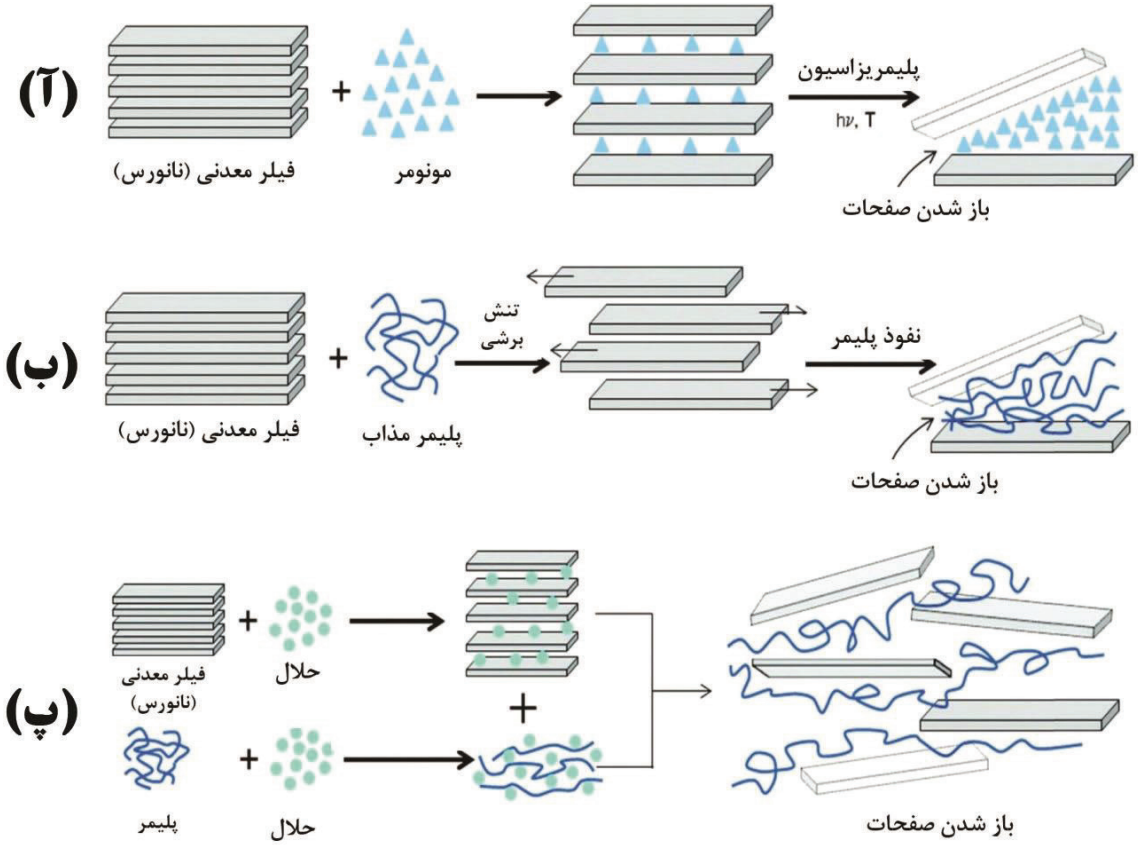
روش‌های ساخت نانوکامپوزیت‌ها با توجه به زمینه مشخص می‌شود. در زمینه پلیمری سه روش ساخت عمده وجود دارد که عبارتند از روش حلالی، روش پلیمریزاسیون درجا و روش اختلاط مذاب.

در روش حلالی، نانوماده و پلیمر در یک حلال مناسب حل می‌شوند و سپس با یکدیگر مخلوط می‌شوند، در ادامه با تبخیر حلال نانوکامپوزیت زمینه پلیمری حاصل می‌شود. از مزایای این روش، راحتی پراکندگی نانومواد در زمینه پلیمری به علت وجود حلال است ولی روشی آزمایشگاهی است. در این روش انتخاب حلال با توجه به نوع پلیمر و نانوماده تقویت‌کننده مشخص می‌شود.

در روش پلیمریزاسیون درجا، نانوماده و مونومر با یکدیگر مخلوط می‌شوند و در ادامه با افزودن فعال‌کننده و اعمال دمای مناسب، مونومر تبدیل به پلیمر می‌شود و نانومواد نیز درون آن پخش می‌شوند. این روش نیز روشی صنعتی محسوب نمی‌شود و بیشتر برای پلیمرهایی مناسب است که در حلال مناسبی حل نمی‌شوند یا پایداری حرارتی خوبی ندارند.

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

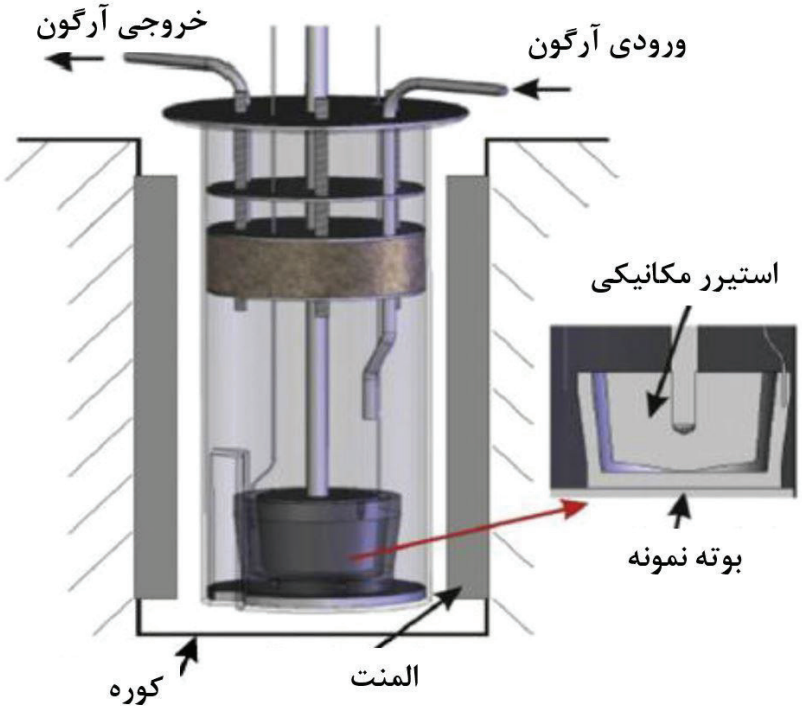
در شکل ۴ به صورت شماتیک روش‌های تولید نانوکامپوزیت زمینه پلیمری با تقویت‌کننده نانوصفحات رسی نمایش داده شده است.



شکل۴: تصویر شماتیک از روش‌های ساخت نانوکامپوزیت زمینه پلیمری و نانوصفحات رسی (آ) روش پلیمریزاسیون درجا. (ب) روش اختلاط مذاب. (پ) روش حلالی[۳]

مطابق شکل ۴ مشاهده می‌شود که در هر کدام از این روش‌ها از راهکاری برای بازکردن صفحات رسی از هم استفاده می‌شود که به ترتیب عبارتند از نفوذ مونومر بین صفحات رسی و افزایش فاصله آنها در اثر پلیمریزه شدن، تنش برشی به صفحات رسی توسط اکسترودر و افزایش فاصله بین صفحات در اثر نفوذ حلال حاوی پلیمری بین صفحات نانورس.

برای ساخت نانوکامپوزیت‌های زمینه فلزی نیز روش‌های مختلفی وجود دارد. از جمله این روش‌ها می‌توان به هم‌زدن مذاب اشاره کرد. در این روش که در شکل۵ نمایش داده شده است، در حالی که فلز به صورت مذاب در آمده است، نانوماده به محفظه اضافه می‌شود و در اثر همزنی که در محفظه قرار دارد، پخش شدن نانوماده درون فاز مذاب فلزی اتفاق می‌افتد. هم‌چنین همزن با ایجاد تنش برشی باعث باز شدن کلوخه‌های اولیه نانومواد اضافه شده می‌شود. در این روش برای هم‌خوردن بهتر مذاب از گاز خنثی آرگون نیز استفاده می‌شود که به درون محفظه دمیده می‌شود. منتها در این روش به علت احتمال وجود اختلاف چگالی بین نانوماده و مذاب فلزی، معمولا نانوماده اکثرا یا روی مذاب قرار می‌گیرد و یا در انتهای محفظه قرار می‌گیرد و پخش یکنواختی حاصل نمی‌شود. اما این روش یک روش ساده و سریع است که برای کاربردهای صنعتی معقول به نظر می‌رسد [۴].

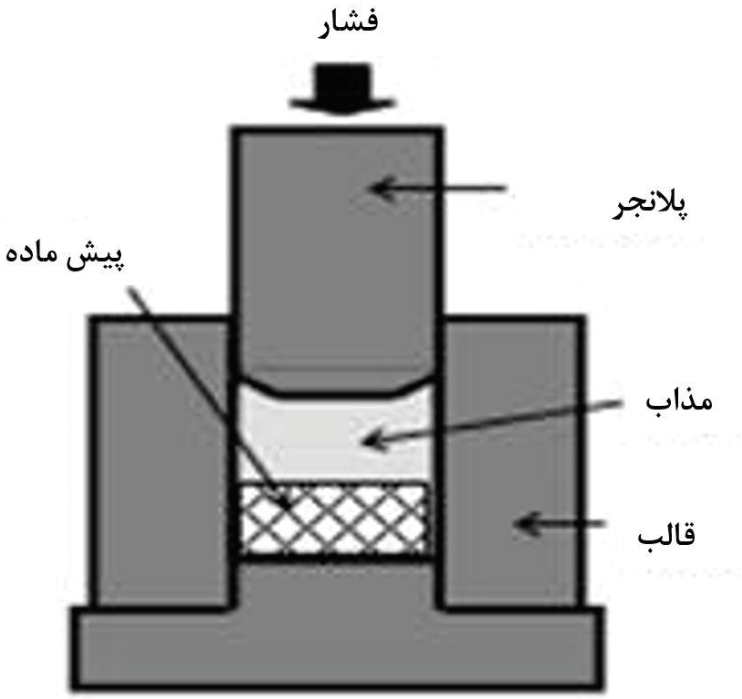


شکل۵: تولید نانوکامپوزیت زمینه فلزی به روش هم‌زدن مذاب

روش مرسوم دیگر، روش نفوذ مذاب است. در این روش نانوماده به صورت یک ساختار از پیش شکل گرفته[4] که متخلخل است در می‌آید. برای تولید این ساختار از پیش شکل گرفته می‌توان از اضافه کردن یک چسب آلی به نانوساختارهای‌کربنی و سپس سینتر یا پرس آنها استفاده کرد. در ادامه این ساختار از پیش شکل گرفته درون یک محفظه قرار می‌گیرد و مذاب فلزی بر روی آن ریخته می‌شود. در ادامه به روش‌های مختلف بر روی مذاب فلز فشار وارد می‌شود تا مذاب به خوبی به تمام ساختار از پیش شکل

[4]Preform

گرفته نفوذ کند و یک قطعه یکنواخت ساخته بشود. در این حالت چون از قبل ساختار از پیش شکل گرفته کاملا پخش شده و یکنواخت بوده است و مذاب صرفا به درون آن نفوذ کرده است (در اثر نفوذ مذاب چسب تبخیر می‌شود) یک ساختار با پخش یکنواخت حاصل می‌شود که برای کاربردهای ویژه نانوکامپوزیت‌های زمینه فلزی مناسب است. در شکل۶ این فرآیند نمایش داده شده است [۵-۴].



شکل۶: نمایش فرآیند نفوذ مذاب برای ساخت نانوکامپوزیت‌های زمینه فلزی

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

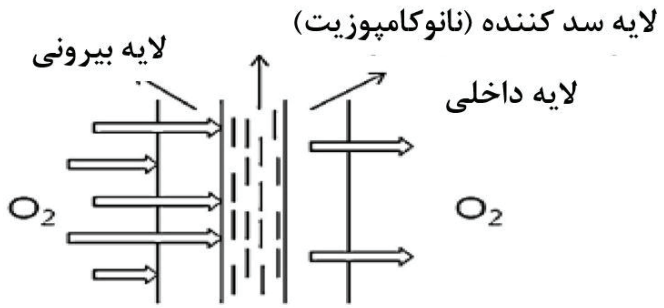
۴- کاربردهای نانوکامپوزیت‌ها

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

۴-۱- بسته‌بندی هوشمند مواد غذایی

با استفاده از نانوساختارهایی همچون نانوصفحات رسی در زمینه پلیمری بسته‌بندی مواد غذایی، می‌توان مدت ماندگاری ماده غذایی مورد نظر را به میزان قابل توجهی افزایش داد. در واقع نانوصفحات رسی با خاصیت سدکنندگی خودشان، مانع از ورود مقادیر بالای اکسیژن به داخل بسته‌بندی مواد غذایی و به تعویق انداختن فساد آن می‌شوند. در شکل ۷ نمونه‌ای از این عملکرد

نشان داده شده است. در این شکل مشاهده می‌شود که نانوصفحات رسی درون لایه میانی بسته‌بندی قرار گرفته‌اند تا با مواد غذایی و محیط در تماس مستقیم نباشند[۶].



شکل۷: استفاده از نانوصفحات رسی به عنوان مانعی در برابر ورود اکسیژن به داخل بسته‌بندی مواد غذایی

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

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

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

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

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

با استفاده از نانوساختارهایی همچون سیلیکا در زمینه سرامیکی می‌توان چقرمگی یا تافنس آنرا بهبود بخشید تا تغییر شکل پلاستیک کافی در آنها رخ دهد. در این صورت می‌توان قطعات زمینه سرامیکی را شکل‌دهی کرد. یکی از مفیدترین مثال‌های این

کار تولید چاقوهای سرامیکی است که به خاطر امکان تغییر شکل پلاستیک قابلیت ماشین‌کاری را پیدا کرده‌اند. هم‌چنین با اینکار می‌توان اشکال پیچیده‌ای در اثر ماشین‌کاری نانوکامپوزیت‌های زمینه سرامیکی برای کاربردهایی همچون آستر کوره‌ها یا موتور خودروها تولید نمود[۸].

۴-۵- سایر کاربردها

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

۵-جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

مطابق توضیحات مشاهده شد که برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها باید حتما به مواردی همچون توزیع و پخش یکنواخت نانوماده تقویت‌کننده، سازگاری بین نانوماده و زمینه و هم‌چنین کنترل برای عدم واکنش ناخواسته بین نانوماده و زمینه توجه نمود. هم‌چنین روش‌های مختلف ساخت نانوکامپوزیت‌ها بیان شد. با توجه به مقیاس کار (صنعتی یا آزمایشگاهی)، کیفیت موردانتظار و هزینه مورد نظر می‌توان از بین روش‌های مختلف ساخت نانوکامپوزیت‌ها یکی از آنها را انتخاب نمود. هم‌چنین کاربردهای مهم نانوکامپوزیت‌ها در صنعت توضیح یا ذکر شد.

۶- مراجع

[1]. Ajayan, Pulickel M., Linda S. Schadler, and Paul V. Braun. Nanocomposite science and technology. John Wiley & Sons, 2006.

[2]. Villmow, T., Kretzschmar, B., & Pötschke, P. (2010). Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites. Composites Science and Technology, 70(14), 2045-2055.

[3]. M Shojaei, A., Nourbakhsh, P., & Faghihi, M. (2014). An investigation on the structural characteristics and reinforcement of melt processed polyamide 66/multiwalled carbon nanotube composites. Polymers for Advanced Technologies, 25(4), 406-417.

[4]. Casati, Riccardo, and Maurizio Vedani. "Metal matrix composites reinforced by nano-particles—a review." Metals4.1 (2014): 65-83.

[5]. Astrom, B. Tomas. Manufacturing of polymer composites. Routledge, 2018.

[6]. Arora, Amit, and Graciela Wild Padua. "Nanocomposites in food packaging." Journal of Food science 75.1 (2010): R43-R49.

[7]. Chen, J., Du, X. C., Zhang, W. B., Yang, J. H., Zhang, N., Huang, T., & Wang, Y. (2013). Synergistic effect of carbon nanotubes and carbon black on electrical conductivity of PA6/ABS blend. Composites science and technology, 81, 1-8.

[8]. Zgalat-Lozynskyy, O., et al. "Superplastic deformation of Si3N4 based nanocomposites reinforced by nanowhiskers." *Materials Science and Engineering: A* 606 (2014): 144-149.

نانو ساختارهای متخلخل

نویسنده : سید محمد امین هاشمی

چکیده

نانوذرات متخلخل با توجه به اندازه تخلخل‌های خود به سه دسته میکرو، مزو و ماکرو متخلخل‌ها تقسیم‌بندی می‌شوند. که هر کدام برای کاربردی قابل استفاده است. متخلخل‌ها با انواع جنس‌ها و ساختارها دسته‌بندی‌هایی از قبیل نفوذپذیر و نفوذ ناپذیر، متخلخل‌های پلیمری، کربنی و معدنی، متخلخل‌های منظم و آمورف، و... را دارا می‌باشند که در این مطلب به توضیح هر کدام از این موارد با ارائه جزئیات می‌پردازیم. نحوه تخلخل‌سنجی و محاسبه میزان تخلخل‌ها، شکل و اندازه آن‌ها نیز برای کاربرد این نانو متخلخل‌ها دارای اهمیت فراوان است که تعیین می‌نماید در کدام دسته از کاربردهای مرسوم (مانند حوزه‌های فیلتراسیون، آب و پساب، حسگرها، دارورسانی، کاتالیست‌ها و...) می‌تواند کارایی داشته باشد.

کلید واژه‌ها: نانو متخلخل، porometry، BET، حفره‌های نانومتری، زئولیت، کربن فعال، آیروژل، دندریمر

۱-مقدمه

مواد نانومتخلخل به موادی گفته می‌شود که دارای تخلخل‌های نانومقیاس می‌باشند که عموما در مواد سه بعدی (3D) دسته‌بندی می‌شوند. این مواد با سطح ویژه بسیار بالا، نفوذپذیری متفاوت، گزینش‌پذیری و سطوح تخلخل‌های خود باعث ایجاد خواص متفاوت و گسترده‌ای می‌شوند. که در صنایعی مانند تولید نانو کاتالیست‌ها، حسگرها، نانوپوشش با ویژگی‌های منحصر به فرد، عایق‌ها و... دارای کاربرد می‌باشند. تنوع بسیار بالای مواد نانومتخلخل در گروه‌های مواد متخلخل با اندازه‌های تخلخل متفاوت و انواع تخلخل‌ها و نفوذ ناپذیر یا نفوذپذیر دسته‌بندی می‌شوند. از اصلی‌ترین مواد نانومتخلخل که در حال حاضر کاربردهای گسترده‌ای نیز دارا می‌باشند، می‌توان به زئولیت‌ها[1]، هیدروژل‌ها یا ایروژل‌ها، متخلخل‌های کربنی و سیلیکایی اشاره نمود. در این مقاله انواع نانو متخلخل‌ها، روش‌های تخلخل‌سنجی، کاربردها و روش‌های تهیه این مواد مورد بررسی قرار می‌گیرند.

[1] zeolites

۲- نانوساختارهای متخلخل

۲-۱ درباره تخلخل‌ها

در مرحله اول با بررسی معنی تخلخل در تعریف مواد متخلخل و نانومتخلخل‌ها آغاز می‌کنیم. مواد متخلخل دارای فضاهایی می‌باشند که از ماده زمینه‌ای تشکیل نشده و به صورت جاهای خالی از ماده زمینه اصلی در آن وجود دارند. این فضاهای خالی بسته به جنس و حالت ماده زمینه، ارتباط این حفرات و مواد پرکننده آن‌ها، می‌توانند رفتارهای متفاوتی از خود داشته باشند، این حفرات به صورت عمومی تخلخل نامیده می‌شوند.

تخلخل‌های نام برده شده در ساختارهای متلخل می‌توانند با پرکننده‌های متفاوتی پر شده، حالات مختلفی از مواد متخلخل را ایجاد نمایند، این امر در کنار در نظرگیری جنس ماده زمینه بسیار حائز اهیت می‌شود. برای مثال موادی وجود دارند که تخلخل‌های آن‌ها با فاز مایع پر شده و دارای ماده زمینه‌ای با انعطاف‌پذیری و تخلخل‌های شبکه‌ای باز که می‌توانند با یکدیگر تبادل مواد داشته باشند هستند. این مواد متخلخل اصطلاحا دارای تخلخل‌های نفوذپذیر می‌باشند، در صورتی که فاز مایع آب باشد و ماده زمینه‌ای ماده جاذب آب ژلاتینی و یا ایجاد کننده ساختار ژلی باشد، ماده به دست آمده هیدروژل شناخته می‌شود (نکته مهم این است که هیدروژل انواع مختلفی دارد که مورد معمول‌تر به عنوان مثال مطرح شده و در ادامه بیشتر به معرفی این مواد می‌پردازیم). مثال دیگری که برای این قسمت می‌توان مطرح نمود با نامی مشابه مربوط به آیروژل‌ها می‌باشند. آیروژل‌ها دارای فاز زمینه‌ای با الاستیسیته پایین و نرمی کم می‌باشند و عموما ساختاری پلیمری هستند که آب خود را از دست داده‌اند و به شکل یک ماده ترد و شکننده در آمده‌اند، به علاوه حفرات آنها نیز پر شده از هوا می‌باشند و به صورت کلی دارای نفوذپذیری نمی‌باشند.[۱]

سطح موثر مواد متخلخل با توجه به گسترش سطح ذره‌ای، به فضای درون ذره‌ای، یا درون ساختاری به غایت بیشتر از ساختارهای غیرمتخلخل در نظر گرفته می‌شود. این افزایش سطح باعث قرارگیری حجم بیشتری از مواد تشکیل‌دهنده ساختار در مجاورت محیط بیرون می‌باشند که این ارتباط به منزله‌ی افزایش سطح با احتساب حجم ثابت می‌باشند. با توجه به فرمول سطح ویژه می‌توان گفت که این فاکتور برای متخلخل‌ها افزایش پیدا می‌کند و به واسطه این افزایش انرژی سطحی آن‌ها نیز به میزانی بیشتر در نظر گرفته می‌شود. پایدارسازی این مواد و سطح این مواد می‌تواند به واسطه المان‌ها و گروه‌های سطحی هر کدام از این انواع متخلخل‌ها باشد که در محل عملکرد متخلخل‌ها کارایی فراوان دارند. برای مثال عوامل حساس به گروه‌های فنولی در متخلخل‌های زیستی می‌توانند با تجزیه این ساختارها عملکرد داشته و به صورت یک عامل تخریب‌کننده شناسایی شوند.[۱و۲]

مباحث بالا در وصف اهمیت تخلخل‌ها و مطرح کردن مفهوم کلی مطرح شد که در ادامه به توضیحات تکمیلی‌تر می‌پردازیم.

۲-۲ محاسبه میزان تخلخل

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

در صورتی که ماده متخلخل دارای تخلخل‌های نفوذپذیر (با کانال‌های پیوسته بین حفرات و خلل و فرج باشند)، به راحتی با فرمولاسیون‌های متفاوتی مانند نسبت فضای خالی به حجم کل و یا نسبت فضای خالی به جرم وجود دارد. در صورت شناسایی

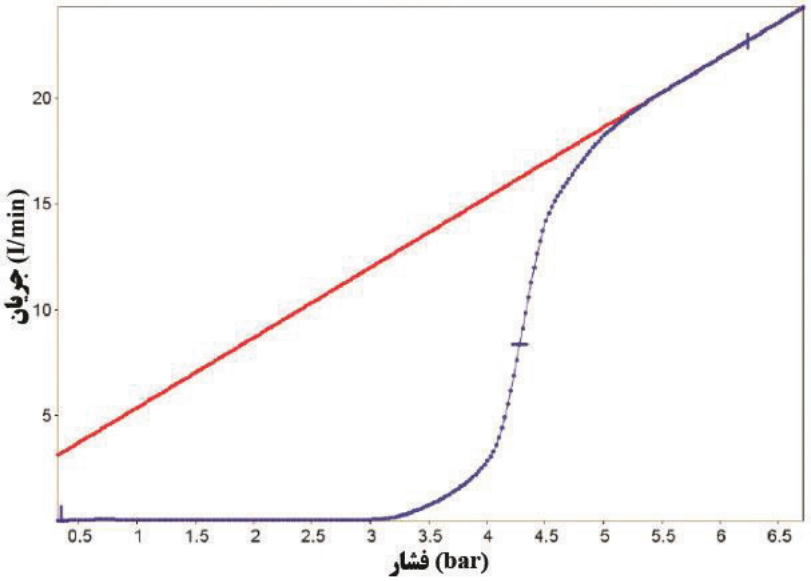
شده بودن ساختار ماده و فاز آن می‌توان حتی از نسبت جرم به حجم نیز تحلیلی از تخلخل ایجاد شده در ساختار جامد به دست آورد. هر سه مورد مطرح شده با منطق سنجش حجم تخلخل به حجم ماده مورد بررسی مطرح شده‌اند. محاسبه میزان درصد تخلخل نیز از فرمول زیر انجام می‌پذیرد:

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

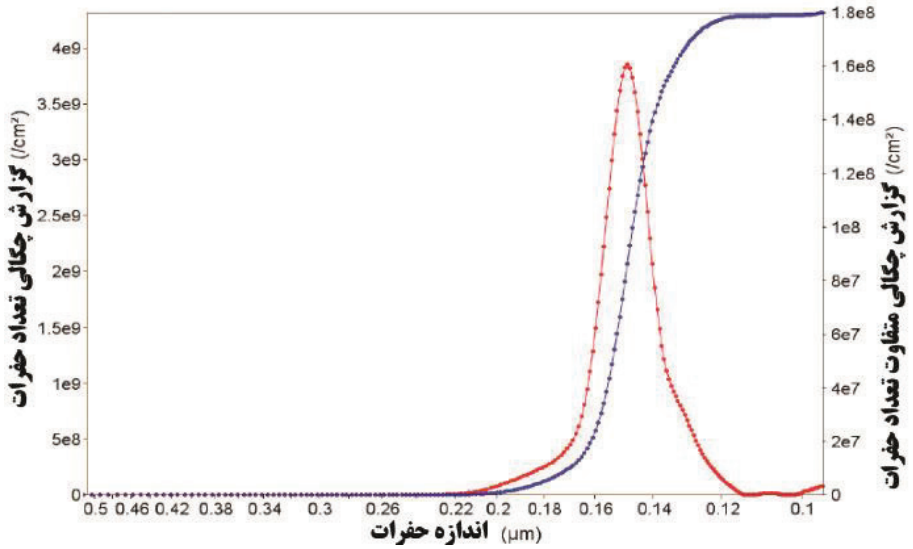
روش اصلی سنجش تخلخل‌ها با استفاده از روش BET می‌باشد که در این روش تخلخل‌سنجی نسبت جذب سطحی ماده متخلخل به حجم ماده مورد بررسی قرار می‌گیرد که جزئیات در بخش مشخصه‌یابی تشریح گردیده است.

روش سوم محاسبه میزان تخلخل‌ها محاسبه بر اساس اختلاف تخلخل‌سنجی تر و خشک می‌باشد. در این روش سنجش حجم متخلخل موجود با توجه به قدرت جذب دو فاز مایع و جامد مورد بررسی قرار می‌گیرد که به شرح زیر است:

در ابتدا نمونه متخلخل با محیط آبی به صورت کامل خیس و اشباع می‌گردد که در حقیقت باعث می‌شود حفرات و منافذ با آب پوشش‌دهی شوند. این پوشش‌دهی حفرات به واسطه تر کردن ساختار متخلخل در شرایط تنش سطحی پایین و فشار گاز خارجی پایین ایجاد می‌شود. در مرحله بعد فرایند با افزایش تدریجی فشار گاز خارجی سعی در جداسازی و خروج مایع پوشاننده سطوح داخلی باعث شناسایی رابطه فشار ایجاد شده و حجم مایع خارج شده تا میزان خشک‌شدگی متخلخل پیش می‌رود. تناسب و مقایسه میزان عبوردهی گاز در حالت خشک و در حالت مرطوب تا خشک‌شدگی به تحلیل رابطه با کشش سطحی و فعالیت سطحی و میزان سطح داخلی متخلخل منجر شده و میزان تخلخل‌سنجی انجام می‌شود که به صورت عرفی به آن porometry می‌گویند. نتیجه انجام این تست به صورت نمودارهای ۱ و ۲ قابل نمایش است و با فرمول ۱ منجر به محاسبه میانگین شعاع حفرات متخلخل انجام می‌شود.[۴]



شکل ۱: نمودار جریان فاز گاز برحسب فشار در تخلخل‌سنجی تر و خشک[۴]



شکل ۲ : نمودار الگو اندازه حفرات بر حسب تعداد در واحد سانتی‌متر مربع در آزمون تخلخل‌سنجی تر و خشک[۴]

$$P_L - P_G = \frac{4\sigma \cos\theta}{D_P} \qquad (۱)$$

در نمودارها و فرمول بالا می‌توان تاثیر فشار وارده بر هر کدام از نمونه‌های اندازه‌گیری حفرات و اهنگ عبور گاز در فشار وارده بر آنها را مشاهده نمود. هر چه میزان اندازه حفرات بزرگ‌تر باشد نمونه‌ی تر زودتر و در فشار پایین‌تری با نمونه خشک هماهنگ شده و به میزان عبور آن دست پیدا می‌کند. نمودار آبی که مربوط به اندازه‌گیری تر می‌باشد به وضوح می‌تواند داده‌های غیرواقعی تر و متکی به سیر را در اختیار قرار دهد که مطابقت آن با نمودار قرمز (مربوط به نمونه خشک) یکی از معیارهای محاسبه در این آزمون می‌باشد.

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

$$r = \frac{2\gamma \cos\theta}{p} \qquad (۲)$$

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

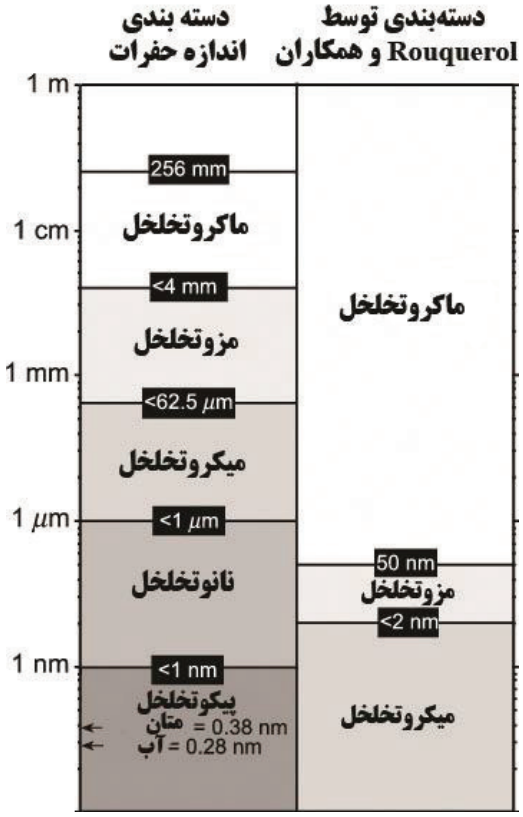
۳-۲ انواع متخلخل‌ها و دسته‌بندی آن‌ها

۱-۳-۲-دسته‌بندی بر اساس تعریف نفوذپذیری

مواد نانومتخلخل با کاربردهای متفاوت دارای ساختارهای درونی مربوط به حفرات و تخلخل‌های خود هستند که با ارتباط حفرات به یکدیگر دسته‌بندی می‌شود. در این دسته‌بندی مواد نانو متخلخل به دو دسته نفوذپذیر و نفوذ ناپذیر، دسته‌بندی می‌شوند. که به صورت عمومی نانو متخلخل‌هایی که دارای حفرات مرتبط و شبکه‌ای از حفرات هستند با توان عبوردهی و نفوذپذیری به عنوان نفوذپذیر و عکس این موارد به عنوان نفوذ ناپذیر شناخته می‌شوند. از مثال‌های آن‌ها می‌توان به نانوفیلترها اشاره نمود که از نانو مواد متخلخل شناخته می‌شوند و در مقابل آیروژل‌ها که دارای ساختار نفوذ ناپذیر هستند.

۲-۳-۲ دسته‌بندی بر اساس اندازه تخلخل‌ها

نانومتخلخل‌ها بسته به اندازه‌های متفاوت حفره‌های خود به سه دسته مواد میکرومتخلخل[۲]، مزومتخلخل[۳] و ماکرومتخلخل[۴] تقسیم می‌شوند. دو روش برای نام‌گذاری نتایج اندازه‌گیری اندازه حفرات مطرح شده است که یکی نام‌گذاری کلی و دیگری روش دانشمندی به نام Rouquerol و همکارانش می‌باشد که تفاوت این دو روش در شکل زیر مطرح شده است.



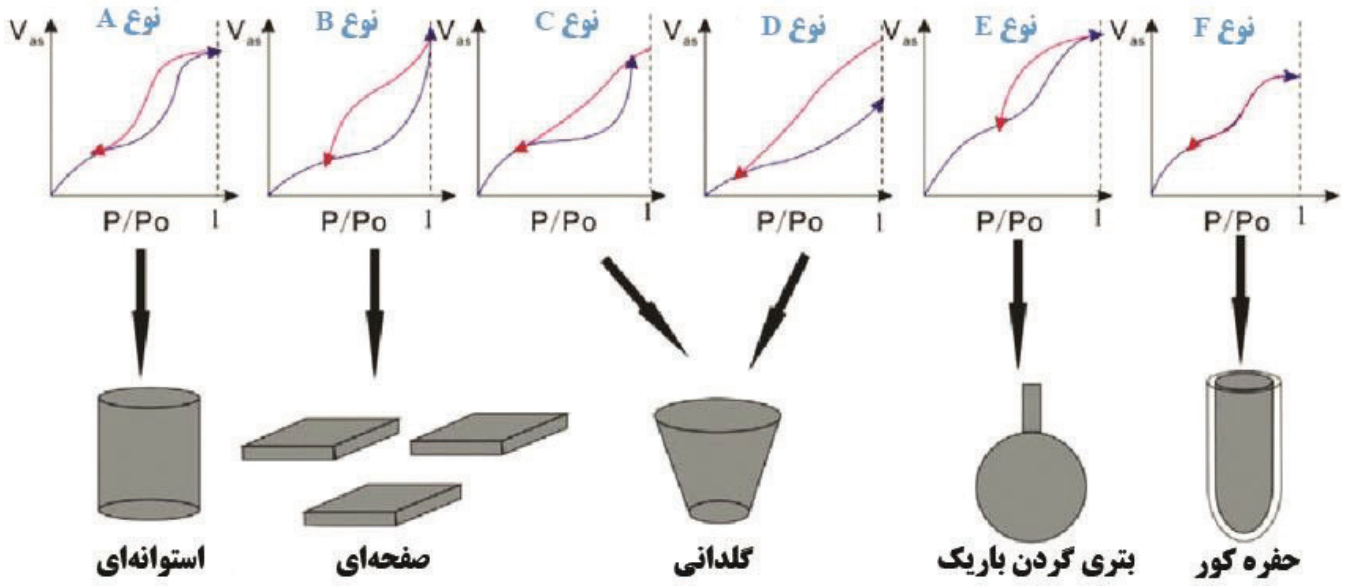
شکل ۳: دسته‌بندی اندازه حفرات بر اساس اندازه و سایز آنها[۱]

[2]microporous
[3]mesoporous
[4]macroporous

بر اساس روش دسته‌بندی Rouquerol و همکارانش، ساختارهای نانومتخلخلی که اندازه حفرات آن‌ها کمتر از ۲ نانومتر شناخته می‌شوند. به میکرومتخلخل‌های نانویی منصوب می‌شوند، موادی که دارای حفرات ۲ تا ۵۰ نانومتری می‌باشند به عنوان مزومتخلخل‌ها شناسایی شده و حفرات ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر و یا در مواردی بیشتر از ۱۰۰ نانومتر به ماکرومتخلخل‌های نانویی منصوب می‌شوند.[۲]

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

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

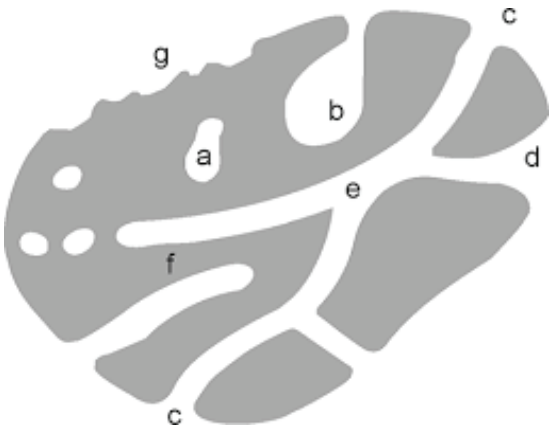


شکل ۴: اشکال حفرات موجود در نانومتخلخل‌ها[۵]

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

نوع دیگر دسته‌بندی بسته به میزان محدودشدگی تخلخل‌ها بستگی دارد که در شکل زیر نیز قابل مشاهده است. در این شکل دسته‌بندی می‌تواند به موارد مختلفی مانند راه به در (b)، کور (f)، بسته (a)، متصل به هم یا شبکه (e)، سطحی (c , d , g) و... تقسیم‌بندی شود. البته که این تقسیم‌بندی‌ها غیررسمی‌تر از تقسیم‌بندی‌های دیگر در نظر گرفته شده و برای توصیف شرایط ماده، در کنار شکل[۵] حفرات با معنی‌تر می‌شود.

[5]shape



شکل ۵– انواع محدودشدگی حفرات متخلخل‌ها[۵]

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

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

و اما در خصوص حفرات نیز می‌توان دسته‌بندی ابعادی را مطرح نمود که برای مثال عموما حفرات یک بعدی دارای ساختارهای سیلندری[۶] و یا حفره کور[۷] می‌باشند ولی با ارتفاع هندسی یا همان طول بسیار زیاد.

در صورتی که هر دو المان اندازه حفرات و ابعاد آن و خود ماده و ساختار کلی هر دو، دارای سه بعد خارج از ابعاد نانو باشند، عموما ماده و ساختار متخلخل به جای یک ماده نانو متخلخل به عنوان یک متخلخل میکرومتری شناخته می‌شود.

۲-۳-۵ دسته‌بندی بر اساس انواع جنس‌ها

در دسته‌بندی جنس مواد تشکیل‌دهنده متخلخل‌ها دو دسته اصلی متخلخل‌های آلی و معدنی وجود دارند که در هر دو دسته این مواد تخلخل‌ها و عوامل سطحی آن‌ها دارای اهمیت می‌باشند. متخلخل‌های آلی خود دارای دو دسته کربنی و پلیمری می‌باشند که از مثال‌های آن‌ها می‌توان به کربن فعال برای متخلخل آلی کربنی و دندریمرها برای ساختارهای متخلخل آلی پلیمری مطرح نمود. توضیحات تکمیلی مربوط به هر کدام از متخلخل‌ها در ادامه و در بخش کاربرد هر کدام مطرح می‌گردد.[۳]

۲-۳-۶ دسته‌بندی بر اساس انواع نظم‌های درونی

نظم درونی ساختارها را در دو حوزه نظم بلندبرد و کوتاه‌برد مورد بررسی قرار می‌دهیم:

در مورد نظم بلند بردی که ساختارهای متخلخل می‌توانند داشته باشند دو دسته از مواد متخلخل نانویی را داریم که به صورت عمده مواد دارای نظم یا منظم[۸] و مواد بی نظم یا آمورف می‌باشند.

---

[6] cylindrical
[7] blind hole
[8] ordinary

در بررسی نظم کوتاه برد بایستی اشاره کرد که ساختارهای دارای نظم بلند برد، نظم کوتاه برد را نیز شامل شده‌اند ولی نظم کوتاه برد در ساختارهای آمورف در ساختار اول می‌تواند به صورت حوزه‌ای موجود بوده و حوزه‌های منظم را ساخته باشد.

۳-جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

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

۴- مراجع

1- “Nano/micro Pore Size and Pore Size Distribution Measurement”, Exponential Business and Technologies Company Bridge You and Nano, ebatco

2- Gor, Gennady Y., Patrick Huber, and Noam Bernstein. "Adsorption-induced deformation of nanoporous materials—A review." Applied Physics Reviews 4, no. 1 (2017): 011303.

3- Rouquerol j., Llewellyn P., Rouquerol F., "Is the bet equation applicable to microporous adsorbents?", Studies in Surface Science and Catalysis, (2007), Elsevier, 160, pp. 49–56

4- MajidNaderi, “Chapter Fourteen - Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET)”, Progress in Filtration and Separation, 2015, Pages 585-608

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

۶- میثم هادیان پزوه ، امیر لندرانی اصفهانی، امیر آذرنیا ، مواد نانو متخلخل ۱، منابع دومین مرحله مسابقه ملی نانو، سایت سیستم جامع آموزش فناوری نانو، شماره ۸۴۲

نانومواد هوشمند

نویسنده :محمد فرهادپور

چکیده

استفاده از فناوری نانو در مواد هوشمند باعث بهبود قابل توجه برخی از خواص و همینطور ایجاد ویژگی‌های جدید شده است. نانومواد به وفور در مواد هوشمندی همچون مواد کرومیک (فتوکرومیک، الکتروکرومیک و ...)، پیزوالکتریک، ترموالکتریک، مواد نورتاب، فلزات حافظه‌دار، فتوولتائیک و... به کار می‌روند. در این مقاله ضمن معرفی مواد هوشمند، به دسته‌بندی آنها پرداخته شده است و هریک از مواد هوشمند توضیح داده شده‌اند. همچنین برخی از نانومواد‌ی که در هریک از نانومواد هوشمند به کار می‌روند نیز توضیح داده شده است.

کلیدواژه‌ها: نانومواد هوشمند، مواد کرومیک، فتوولتائیک، ترموالکتریک، پیزوالکتریک

۱-مقدمه

مواد هوشمند موادی هستند که می‌توانند در اثر تغییر شرایط محیطی، تغییر شرایط را حس و پردازش کنند و نسبت به آن واکنش نشان دهند. به علت این خاصیت، از این مواد در کاربردهای گوناگونی استفاده می‌شود؛ از جمله آنها می‌توان به مواد کرومیک (فتوکرومیک، الکتروکرمیک و ...)، پیزوالکتریک، ترموالکتریک، فتوولتائیک، فلزات حافظه‌دار و نورتاب اشاره نمود. البته دایره این مواد بسیار وسیع‌تر است و شامل موارد دیگری همچون سطوح خودتمیزشونده یا مواد تغییرفازدهنده هم می‌شود. استفاده از نانومواد در مواد هوشمند باعث بهبود قابل توجه برخی از ویژگی‌های آنها و همین‌طور ایجاد ویژگی‌های جدید در آنها شده است. دسته‌بندی مواد هوشمند طبق مولفه‌های مختلفی می‌تواند باشد؛ در ادامه یکی از دسته‌بندی‌های مرسوم بیان شده است [۱].

۲- انواع مواد هوشمند و معرفی

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

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

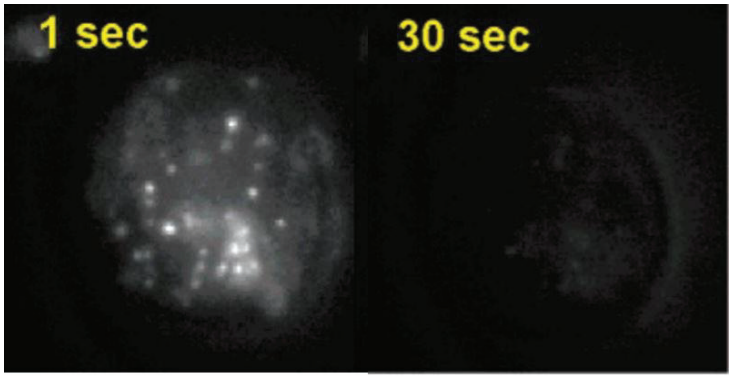
۲-۱- مواد کرومیک

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

۲-۱-۱- فتوکرومیک

این مواد در اثر تابش نور (که معمولا نور ماوراء بنفش است)، ساختار شیمیایی‌شان تغییر می‌کند و به ساختاری با جذب بیشتر تبدیل می‌شوند. در نتیجه این امر تیره‌تر دیده می‌شوند. نکته مهم در آنها این است که در صورتی‌که به آنها نور تابیده نشود، مجددا می‌توانند به حالت اول بازگردند و دوباره بی‌رنگ دیده شوند. همچنین این تغییر ساختار نباید به آهستگی انجام شود. یکی از کاربردهای رایج این مواد که احتمالا آن را مشاهده کردید، در عینک‌های فتوکرومیک است که در اثر تابش نور خورشید رنگشان تیره می‌شود. همچنین از آنها در پنجره‌های هوشمند برخی ساختمان‌ها استفاده می‌شود [۱].

از جمله نانومواد فتوکرومیک می‌توان به نانوبلورهای دی‌آریل اتن [1] اشاره نمود.



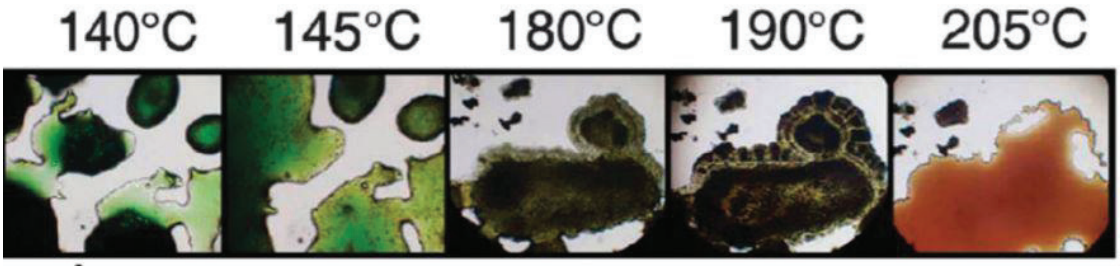
شکل۱- نمایش خاصیت فتوکرومیک؛ تغییر رنگ پس از ۱ ثانیه و بازگشت به حالت اول پس از ۳۰ ثانیه[۲]

۲-۱-۲- ترموکرومیک

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

برای مثال می‌توان به نانوذرات نقره با پوشش دودسیل تیول یا شبکه نانوذرات ایمیدازولیومی [2]کلرید مس اشاره نمود (شکل۲).

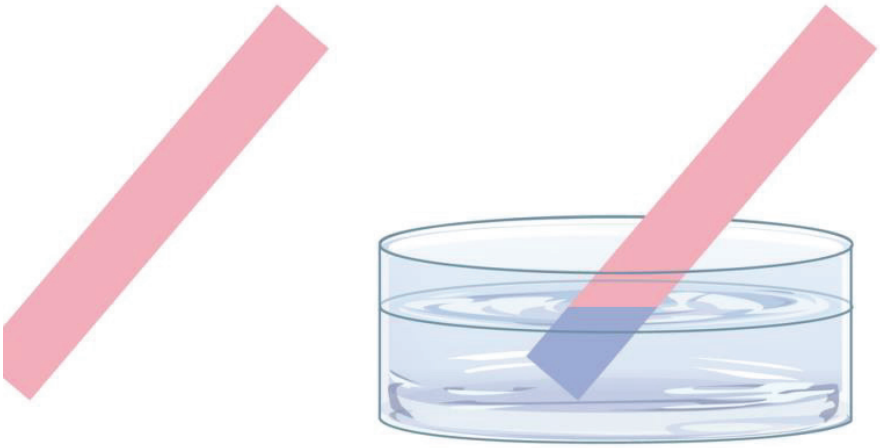
[1]Diarylethene



شکل۲- خاصیت ترموکرومیک شبکه نانوذرات ایمیدازولیومی کلرید مس [۴]

۲-۱-۳- کموکرومیک

در این مواد در اثر واکنش شیمیایی ساختارهایی با رنگ‌های متفاوت می‌تواند ایجاد شود. از جمله آنها می‌توان به کاغذ تورنسل اشاره نمود که باتوجه به اسیدی یا بازی بودن محیط از خود رنگ‌های متفاوتی را نشان می‌دهد (شکل۳).

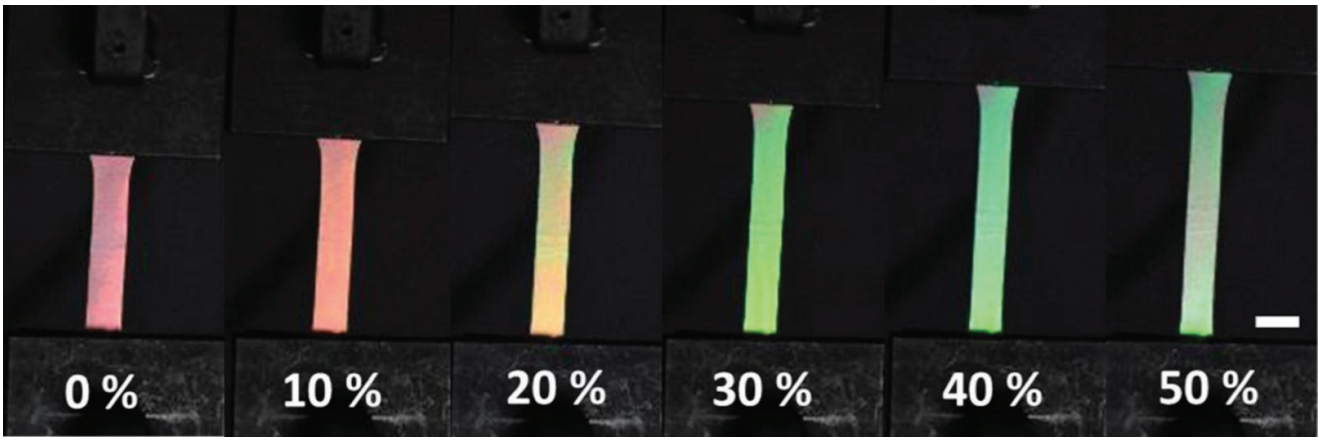


شکل۳- خاصیت ترموکرومیک کاغذ تورنسل

۲-۱-۴- مکانوکرومیک

در این مواد در اثر فشار یا تغییرشکل مکانیکی، خصوصیات بازتابی یا جذبی تغییر می‌کند و ماده از خود رنگ‌های متفاوتی را نشان می‌دهد. از جمله آن می‌توان به موادی اشاره نمود که در اثر فشار یا کشش، متن پنهانی که بر روی آن نوشته شده بود را نشان می‌دهد. در شکل۴ این خاصیت نمایش داده شده است. همان طور که مشاهده می‌کنید، با افزایش کرنش اعمالی از ۰٪ تا ۵۰٪ تغییر رنگ صورت پذیرفته است.

[2]Imidazolium



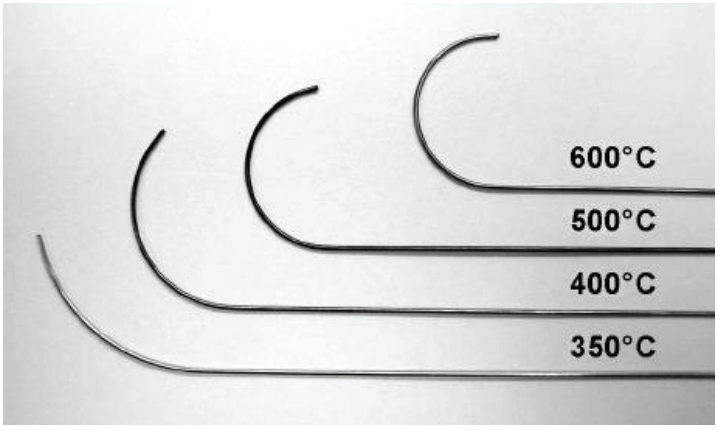
شکل۴- خاصیت مکانوکرومیک؛ تغییر رنگ در اثر وارد شدن کرنش‌های ۰ الی ۵۰ درصد به ماده [۵]

۲-۱-۵- الکتروکرومیک

در این مواد در اثر تغییر جریان الکتریکی، خصوصیات جذب و بازتاب ماده تغییر می‌کند و در اثر آن ماده می‌تواند به صورت بازگشت‌پذیر شفاف و یا تیره شود. یکی از کاربردهای مهم این مواد در پنجره‌های الکتروکرومیک است. در این پنجره‌ها می‌توان با تغییر ولتاژ، میزان تیره بودن پنجره و در اثر آن میزان عبور نور از خارج به داخل محیط را تنظیم نمود.برای مثال می‌توان به نانوذرات اکسید قلع ایندیوم و ۱، ۱- دی دودسیل- ۴-۴- بای پیریدینیوم دی برمید [۳] اشاره نمود [۶].

۲-۲- مواد حافظه دار

این مواد نیز جزو مواد هوشمند دسته اول محسوب می‌شوند. این مواد می‌توانند شکل اولیه خود را به خاطر بسپارند و در صورت تغییر آن، در شرایط خاصی به حالت اول خود برگردند. یکی از معروف‌ترین دسته آنها سیم‌های حافظه‌دار (مثل نایتینول که از نیکل و تیتانیوم ساخته شده است) هستند. این سیم‌ها را می‌توان به شکل دلخواه درآورد و سپس با گرم کردن آنها تا یک دمای مشخص، مجددا آنها را به شکل اولیه خود بازگرداند (شکل۵). مثال دیگر مربوط به سیم‌های ماهیچه‌ای است که در اثر عبور جریان الکتریکی می‌توانند تغییر طول بدهند و به اندازه قبلی خود برگردند. این سیم‌های حافظه‌دار کاربردهای مختلفی در سنسورها (حرکت و دما)، دستگاه‌های بالابر، اسباب‌بازی‌ها، کوپلینگ‌ها، موتورهای حرارتی و ایمپلنت‌ها و وسایل پزشکی (مثل استنت‌ها، کاترها، سیم‌های اتصال دندان و سوزن‌ها) به دلیل زیست‌سازگاری مناسب آنها با بدن انسان دارند[۱].



[3] 1,1′-didodecyl-4,4′-bipyridinium dibromide

شکل۵- سیم‌های فلزی حافظه دار؛ تغییر شکل در اثر افزایش دما و برگشت به شکل اولیه

۲-۳- مواد نورتاب (فتولومینسانس[۴])

این مواد جزو نوع دوم مواد هوشمند محسوب می‌شوند. این مواد در اثر دریافت انرژی از خود نور ساطع می‌کنند. منبع انرژی آنها می‌تواند موارد مختلفی همچون واکنش شیمیایی، الکتریسیته یا اصطکاک باشد. در این مواد، در اثر دریافت انرژی، اتم‌ها تحریک می‌شوند و به حالت برانگیخته قرار می‌گیرند. با بازگشت اتم‌ها به حالت اولیه‌شان نور ساطع می‌شود. از جمله آنها می‌توان به کرم شب‌تاب (شکل۶) اشاره نمود که در اثر واکنش شیمیایی از خود نور ساطع می‌کند. یا می‌توان به دیودهای نشرکننده نور (شکل۷) اشاره نمود که در اثر انرژی الکتریسیته از خود نور ساطع می‌کند [۷].

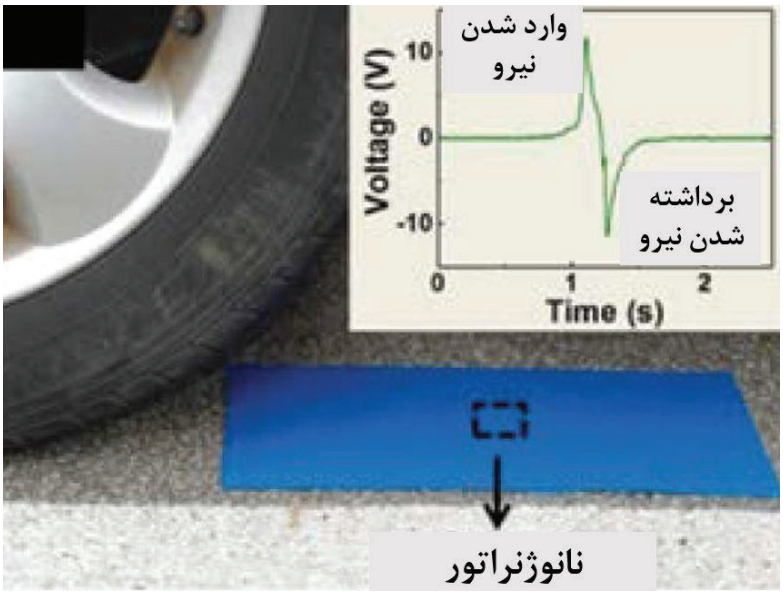
شکل۶- نورتابی کرم شب‌تاب در اثر فعل و انفعالات شیمیایی

شکل۷- خاصیت نورتابی در دیودهای منتشر کننده نور

۲-۴- مواد پیزوالکتریک[۵]

[4]Photoluminescence
[5] Piezoelectric

این مواد نیز از نوع دوم مواد هوشمند محسوب می‌شوند. مواد پیزوالکتریک، حرکت مکانیکی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند یا بالعکس. نانوسیم‌های روی (Zn) از معرف‌ترین نانومواد پیزوالکتریک است که به عنوان یک نانوژنراتور استفاده می‌شود. برای مثال با استفاده از این نانوسیم‌ها می‌توان انرژی الکتریکی موردنیاز برای حرکت یک نانوابزار در بدن انسان را تامین کرد. منبع ایجاد حرکت مکانیکی می‌تواند ضربان قلب، حرکت خون یا تنفس فرد باشد. همچنین از مواد پیزوالکتریک می‌توان در دست‌اندازها یا موارد این چنین استفاده نمود تا از حرکت مکانیکی ایجاد شده الکتریسیته تولید نمود (شکل۸). کاربرد معروف دیگر مواد پیزوالکتریک در میکروسکوپ‌های تونلی روبشی (STM) است (به مقاله مربوطه مراجعه کنید). علاوه بر کاربردهای مذکور، پیزوالکتریک‌ها در مواردی همچون بلندگوها، چاقوهای جراحی، سنسورها (فشار، صوت، ضخامت و غیره) و فندک‌ها نیز کاربرد دارند. علاوه بر نانوسیم‌های اکسید روی، ساختارهای دیگری همچون تیتانات زیرکونات سرب (PZT[۶])، سولفید کادمیم، نیترید گالیوم، پلی‌وینیلیدن فلورید(PVDF[۷]) ، کوارتز و غیره نیز از خود خاصیت پیزوالکتریکی نشان می‌دهند [۸].



شکل۸- استفاده از نانوسیم‌های اکسید روی به عنوان نانوژنراتور برای تولید الکتریسیته از حرکت خودروها بر روی صفحه نانوژنراتور [۸]

۲-۵- مواد فتوولتائیک[۸]

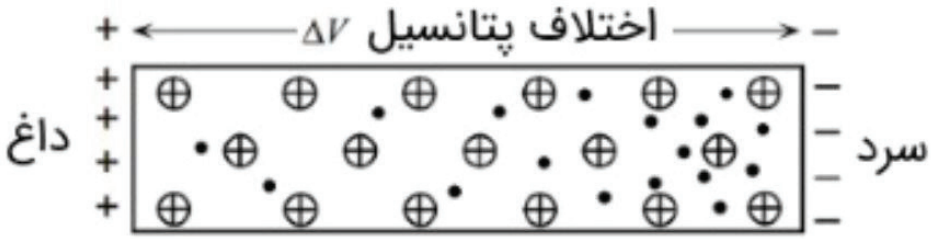
مواد فتوولتائیک، در اثر تابش نور جریان الکتریکی تولید می‌کنند. از این مواد در سلول‌های خورشیدی فتوولتائیکی استفاده می‌شود (شکل۹). از جمله این مواد می‌توان به نانومواد اکسیدی نیمه‌رسانا همچون دی اکسید تیتانیوم اشاره نمود. برای آشنایی بیشتر با این مواد به مقاله سلول‌های خورشیدی فتوولتائیک مراجعه کنید.

[6] Lead zirconatetitanate
[7] Polyvinylidene fluoride
[8] Photovoltaic

شکل۹- صفحات سلول‌های خورشیدی فتوولتائیک

۲-۶- مواد ترموالکتریک[9]

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



شکل۱۰- حرکت الکترون‌ها در اثر اختلاف دما از قیمت داغ به قسمت سرد و ایجاد اختلاف پتانسیل الکتریکی

همان‌طور که در شکل۱۰ نمایش داده شده است، در اثر اختلاف دما، الکترون‌ها از سمت داغ‌تر به سمت سردتر می‌روند. در نتیجه این امر، تمرکز بار منفی در قسمت راست بیشتر می‌شود و عملا سمت راست به صورت خالص منفی و سمت چپ به صورت مثبت دیده می‌شود. در نتیجه این امر یک اختلاف پتانسیل الکتریکی ایجاد می‌شود که به معنای امکان تولید انرژی الکتریکی است.

در مواد ترموالکتریک هم می‌توان از مواد فلزی استفاده نمود و هم از مواد نیمه‌هادی. در یک ماده ترموالکتریک خوب، هدایت الکتریکی باید بالا باشد تا الکتریسیته تولیدی به خوبی جمع آوری شود. از طرف دیگر رسانایی حرارتی باید پایین باشد تا از اتلاف انرژی حرارتی جلوگیری شود. به همین دلیل تحقیقات فراوانی در زمینه استفاده از نانوذرات نیمه‌هادی در حال انجام است (چراکه

[9] Thermoelectric

فلزات در این زمینه محدودیت دارند). قابل ذکر است که در حال حاضر بازده مواد ترموالکتریک پایین است و توجیه اقتصادی ندارند. از جمله نانومواد مورد استفاده در این حوزه می‌توان به ترکیب نانولوله‌کربنی و پلی‌آنیلین اشاره نمود [۹].

۲-۷- مواد تغییر فاز دهنده

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

۳- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

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

۴- مراجع

[1].Gandhi, Mukesh V., and B. D. Thompson. *Smart materials and structures*. Springer Science & Business Media, 1992.

[2] Zhu, Ming-Qiang, et al. "Spiropyran-based photochromic polymer nanoparticles with optically switchable luminescence." *Journal of the American Chemical Society* 128.13 (2006): 4303-4309.

[3] Carotenuto, Gianfranco, and Francesca Nicolais. "Reversible thermochromicnanocomposites based on thiolate-capped silver nanoparticles embedded in amorphous polystyrene." *Materials* 2.3 (2009): 1323-1340.

[4] Kronstein, Martin, et al. "Irreversible thermochromism in copper chloride Imidazolium Nanoparticle Networks." *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.30 (2013): 12717-12723.

[5] Wu, Pan, et al. "Mechanochromic and thermochromic shape memory photonic crystal films based on core/shell nanoparticles for smart monitoring." *Nanoscale* 11.42 (2019): 20015-20023.

[6] Nakajima, Ryota, et al. "Electrochromic properties of ITO nanoparticles/viologen composite film electrodes." *RSC advances* 2.10 (2012): 4377-4381.

[10]Phase change materials

[7] Wang, Shaopeng, Sarah Westcott, and Wei Chen. "Nanoparticle luminescence thermometry." *The Journal of Physical Chemistry B* 106.43 (2002): 11203-11209.

[8] Wang, Sihong, Long Lin, and Zhong Lin Wang. "Nanoscale triboelectric-effect-enabled energy conversion for sustainably powering portable electronics." *Nano letters* 12.12 (2012): 6339-6346.

[9] Liu, Weishu, et al. "Recent advances in thermoelectric nanocomposites." *Nano Energy* 1.1 (2012): 42-56.

[10] Ho, ChingJenq, and J. Y. Gao. "Preparation and thermophysical properties of nanoparticle-in-paraffin emulsion as phase change material." *International Communications in Heat and Mass Transfer* 36.5 (2009): 467-470.

خواص نانو مواد

- خواص حرارتی نانومواد
- خواص مکانیکی نانومواد
- خواص نوری نانومواد

خواص حرارتی نانومواد

نویسنده :محمد فرهادپور

چکیده

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

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

۱-مقدمه

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

۲- علت اختلاف خواص حرارتی در مواد مختلف

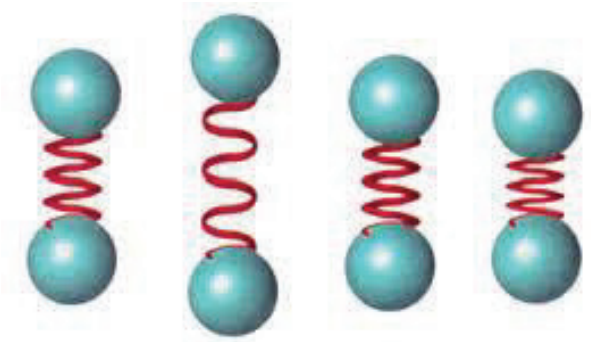
همان‌طور که می‌دانید خواص حرارتی فلزات، پلیمرها، سرامیک‌ها و کامپوزیت‌ها تفاوت‌های فراوانی با یکدیگر دارند. اما علت این اختلاف‌ها را در چه عواملی باید جستجو نمود؟ عوامل بسیار زیادی روی خواص حرارتی مواد تاثیر دارند که از مهم‌ترین آنها می‌توان به ساختار اتمی، ساختار الکترونی و پیوندهای شیمیایی اشاره کرد. علت اصلی تفاوت در خواص حرارتی مواد مختلف، تفاوت در این موارد است. با ورود هر یک از این دسته مواد به دنیای نانو خواص حرارتی آنها دستخوش تغییرات فراوانی می‌شود. قابل ذکر است که بررسی این تغییرات به دلیل فراوانی عوامل تاثیرگذار و پیچیدگی آنها، کار دشواری است. از جمله مواردی که در

نانومواد نسبت به مواد بالک تغییر قابل توجهی می‌یابند و روی خواص حرارتی تاثیر فراوان دارند، می‌توان به نقش عیوب و جاهای خالی اشاره نمود که به خوبی بررسی نشده‌اند. در ادامه هر کدام از خواص حرارتی به صورت جزئی‌تر بررسی می‌شود[۱،۲].

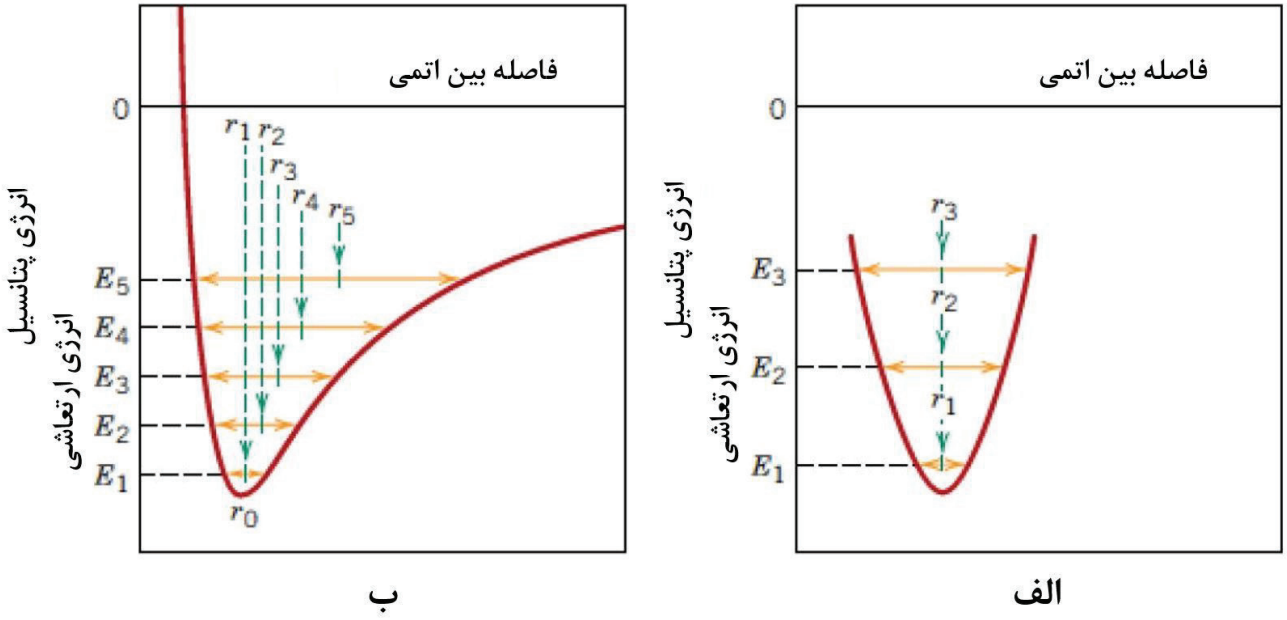
۳- انبساط حرارتی در نانومواد

مواد بالک یا حجیم در حالت کلی در اثر اعمال حرارت به دو دلیل دچار انبساط می‌شوند: ارتعاش حرارتی و افزایش غلظت تخلخل‌ها.

اتم‌ها در کنار هم همواره در حال ارتعاش هستند، میزان این ارتعاش به ساختار و انرژی آنها وابسته است، در اثر ارتعاش اتم‌ها، در لحظاتی پیوندها جمع‌تر می‌شود و اتم‌ها به هم نزدیکتر می‌شوند و در لحظات دیگری نیز اتم‌ها از هم دورتر می‌شوند. برای درک این مورد می‌توانید فرض کنید که بین دو اتم یک فنر قرار دارد و اتم‌ها مداوم در حال باز و بسته‌شدن هستند (شکل۱).



شکل۱- نمایش تغییر فواصل بین اتمی با فرض کردن وجود فنر بین دو اتم (جمع شدن و باز شدن مکرر فنر)



شکل۲- نمودارانرژی پتانسیل (محورعمودی) برحسب فاصله بین اتمی (محورافقی) درانرژی‌های ارتعاشی مختلف ماده (در اثر افزایش دما).
الف) برای ماده‌ای با چاه پتانسیل متقارن و ب) برای ماده‌ای با چاه پتانسیل نامتقارن [۱]

در اثر افزایش دما، انرژی ارتعاشی اتم‌ها بیشتر می‌شود و این ارتعاش با قدرت بیشتری انجام می‌شود. در شکل۲ تغییرات فاصله بین اتمی در اثر افزایش انرژی ارتعاشی نمایش داده شده است. مطابق شکل۱ مشاهده می‌کنید که با افزایش انرژی ارتعاشی هم جمع شدن اتم‌ها بیشتر می‌شود و هم باز شدن آنها. اما همه مواد در این مورد واکنش یکسانی ندارند.

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

در شکل ۲-ب چاه پتانسیل نامتقارن نمایش داده شده است. اکثر مواد این رفتار را از خود نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در این مواد در اثر افزایش انرژی ارتعاشی، میزان افزایش فاصله بین اتمی در اثر باز شدن پیوندها بیشتر از کاهش فاصله بین اتمی در اثر جمع شدن پیوندهاست. در نتیجه، به صورت متوسط دیده می‌شود که افزایش دما باعث افزایش فاصله متوسط بین اتمی می‌شود. این افزایش فاصله بین اتمی در اثر افزایش دما نیز به معنای انبساط حرارتی است.

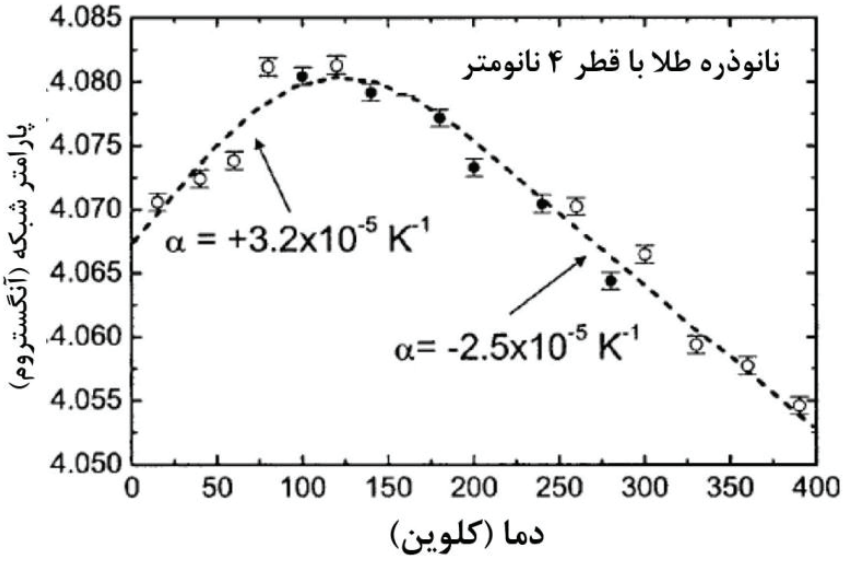
انبساط حرارتی طولی مطابق رابطه۱ بدست می‌آید:

$$\Delta L = L_0 \alpha \Delta T$$ رابطه۱

در رابطه۱، L_0 طول اولیه، α ضریب انبساط طولی، ΔL تغییرات طولی و ΔT تغییرات دما است. هم‌چنین β نیز ضریب انبساط حجمی است و مقدار آن تقریبا سه برابر ضریب انبساط طولی می‌باشد.

اما در نانومواد ضریب انبساط حرارتی تفاوت‌هایی را نسبت به حالت بالک از خود نشان می‌دهد. این مورد می‌تواند به دلایل مختلفی از جمله تغییرات ارتعاشات حرارتی در حالت نانو، کاهش ثابت شبکه در نانومواد، افزایش نقص‌ها و جاهای خالی در نانومواد و افزایش نسبت درصد اتم‌های سطحی باشد [۱].

برای مثال در شکل۳ تغییرات پارامتر شبکه و همین‌طور ضریب انبساط حرارتی با تغییر دما نمایش داده شده است.



شکل۳- تغییرات پارامتر شبکه و ضریب انبساط حرارتی با تغییرات دما در نانوذره طلا[۳]

همان‌طور که در شکل۳ نمایش داده شده است، در دماهای بسیار کم (حدود کمتر از ۱۲۵ درجه کلوین) رفتار نانوذره تقریبا مشابه بالک است و ضریب انبساط حرارتی مثبت است. اما در دماهای بالاتر از آن ضریب انبساط حرارتی منفی است. علت فیزیکی دقیق این امر به صورت قطعی مشخص نیست و برخی بر این باور هستند که این امر به دلیل تاثیر پتانسیل الکترون‌های لایه والانس روی تغییرات ثابت شبکه است.

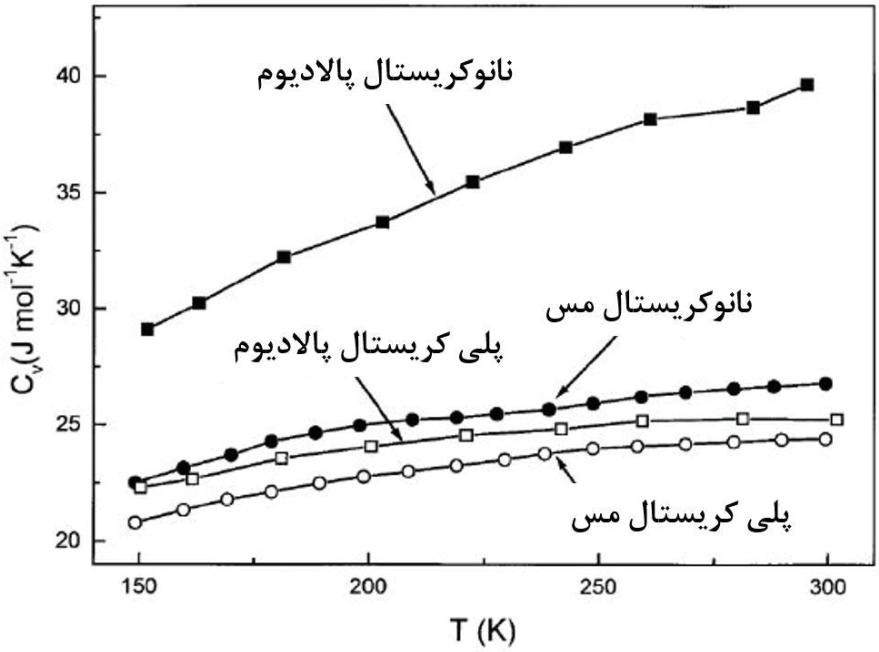
کاهش ضریب انبساط حرارتی در نانومواد در مواردی باعث بهبود عملکرد ماده می‌شوند. به عنوان مثال می‌توان به کاربرد مواد سرامیکی نانوساختار به عنوان یک سپر حرارتی اشاره نمود که ضریب انبساط حرارتی کمتری نسبت به ماده بالک خود دارد.

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

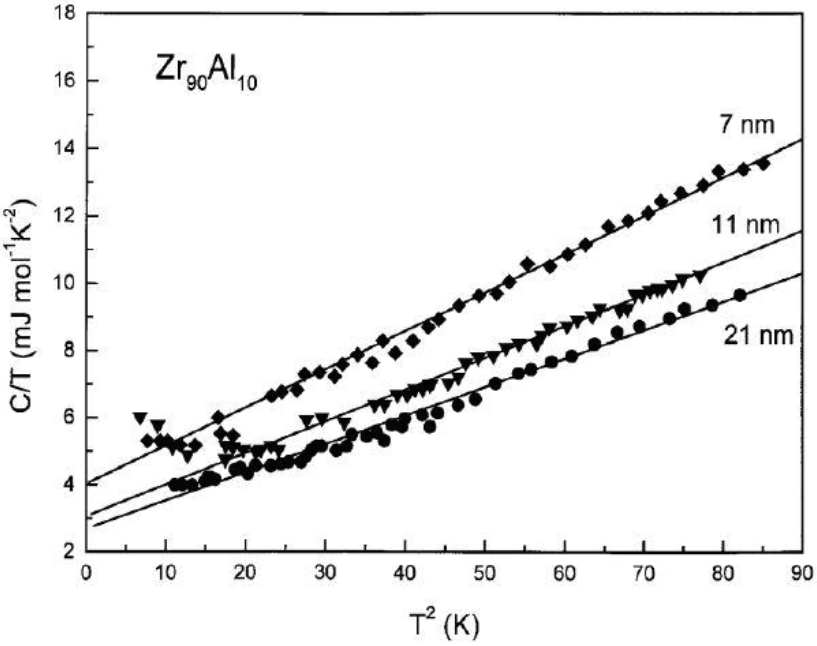
۴- ظرفیت حرارتی نانومواد

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

در شکل۴ و ۵ و جدول۱ تاثیر تبدیل ماده بالک به نانو بر روی ظرفیت گرمایی نمایش داده شده است.



شکل۴- تاثیر دما بر روی ظرفیت حرارتی در نانوکریستال‌ها و پلی‌کریستال‌ها (بالک) در پالادیوم و مس[۴]



شکل۵- تاثیر دما بر روی ظرفیت حرارتی در نانوذرات سرامیکی با اندازه‌های مختلف[۴]

جدول۱- تاثیر تبدیل بالک به نانو بر روی ظرفیت حرارتی مواد مختلف[۴]

ماده	C_p $(J\,mol^{-1}\,K^{-1})$ پلی کریستال	نانو کریستال	درصد افزایش ظرفیت حرارتی	اندازه نانوکریستالیت (نانومتر)
Pd	۲۵	۳۷	۴۸	۶
Cu	۲۴	۲۶	۸/۳	۸
Ru	۲۳	۲۸	۲۲	۱۵
$Ni_{80}P_{20}$	۲۳/۲	۲۳/۴	۰/۹	۶
Se	۲۴/۱	۲۴/۵	۱/۷	۱۰
Diamond	۷/۱	۸/۲	۱۵	۲۰

مطابق شکل۴ و جدول۱ مشاهده می‌شود که ظرفیت حرارتی در نانومواد نسبت به حالت بالک آنها بیشتر است. هم‌چنین مشاهده می‌شود که افزایش ظرفیت حرارتی در اثر تبدیل بالک به نانو، برای مواد مختلف متفاوت است و در بعضی مواد قابل توجه و برای برخی مواد دیگر ناچیز است [۲،۴].

مطابق شکل۵ نیز مشاهده می‌شود که برای $Zr_{90}Al_{10}$ هرچه اندازه نانوذره کوچکتر باشد ظرفیت حرارتی آن بیشتر می‌شود. هم‌چنین افزایش ظرفیت حرارتی در اثر افزایش دما در این ماده در نانوذراتی با اندازه کوچکتر چشم‌گیرتر است. قابل ذکر است که باتوجه به عوامل دخیل فراوان و پیچیده، همان‌طور که قبلا اشاره شد، دلیل واضح و مشخصی برای این تغییرات بیان نشده است.

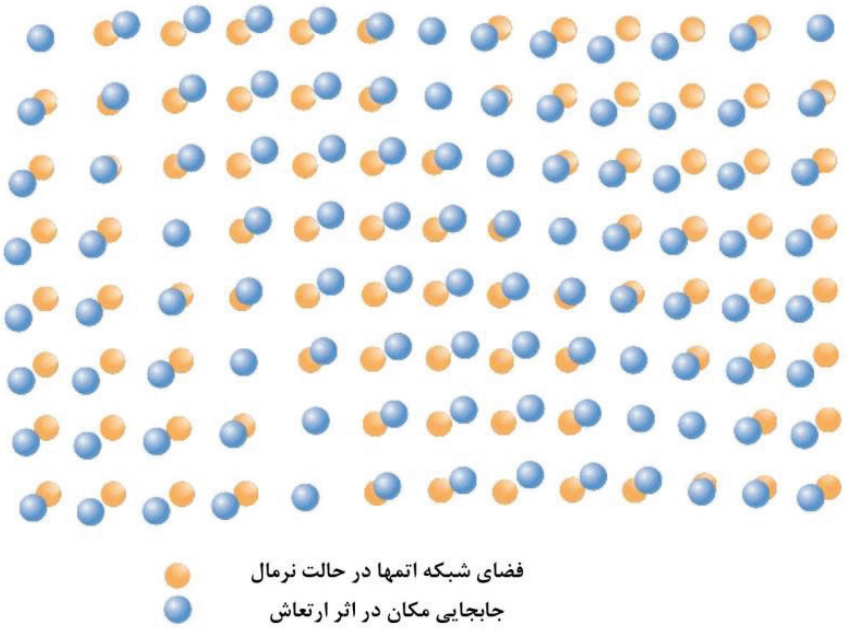
۵- رسانایی حرارتی

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

- الکترون‌ها: ناقل اصلی حرارت در فلزات و هادی‌های الکترونی، الکترون‌ها می‌باشند.
- فونون‌ها: ناقل اصلی حرارت در سرامیک‌ها و پلیمرها می‌باشند. قابل ذکر است که منظور از فونون نوسانات الاستیکی شبکه اتمی می‌باشد. این مورد در شکل۶ نمایش داده شده است.
- فوتون‌ها: هم در فلزات و هم در سرامیک‌ها در دماهای بالا ناقل حرارت می‌باشند. این نوع انتقال حرارت به وسیله تشعشع از ماده‌ای که در اثر حرارت سرخ شده است اتفاق می‌افتد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود با توجه به جنس ماده ناقل‌های حرارت اصلی می‌تواند متفاوت باشد. برای مثال در فلزات، هم الکترون‌ها و هم فونون‌ها ناقل حرارت هستند ولی سهم الکترون‌ها بسیار چشم‌گیرتر می‌باشد.

عوامل مختلفی بر روی رسانایی حرارتی نقش دارند که از جمله مهم‌ترین آنها می‌توان به ظرفیت حرارتی ماده، نوع ناقل حرارتی، سرعت ناقل حرارتی و طول پویش آزاد میانگین ناقل‌های حرارتی اشاره کرد.



شکل۶- شماتیک انتقال نوسانات اتمی در ماده در اثر ارتعاش اتمی ناشی از اعمال حرارت[۱]

در بعضی از نانومواد خاص شاهد رسانایی حرارتی بسیار بالایی هستیم. از جمله این نانومواد می‌توان به گرافن اشاره نمود. اصطلاحا برای گرافن گفته می‌شود که در آن انتقال بالستیک ناقل‌های حرارتی رخ می‌دهد. منظور از انتقال بالستیک ناقل‌های حرارتی این است که ناقل‌های حرارتی بدون مانعی می‌توانند در طول گرافن حرکت کنند و طول پویش آزاد میانگین این ناقل‌های حرارتی بزرگتر یا مساوی اندازه صفحه گرافن است. منظور از طول پویش آزاد میانگین، میانگین فاصله‌هایی است که ناقل حرارتی بین دو مانع در گرافن طی نموده‌اند بدون اینکه به مانعی برخورد کنند.

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

۵-۱- نانوسیالات

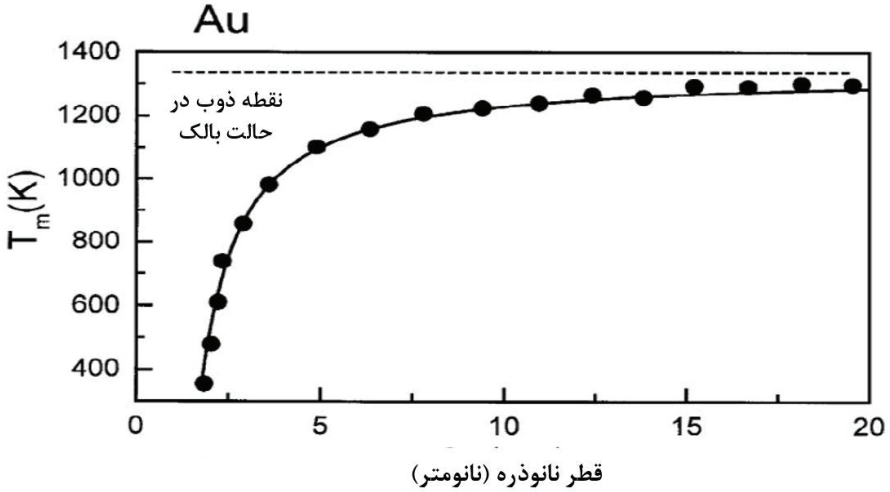
با استفاده از نانوذرات در سیالات متداول منتقل‌کننده گرما، می‌توان نانوسیالاتی با هدایت حرارتی بیشتر ساخت. هم‌چنین علاوه بر رسانایی حرارتی بالاتر، مزایای دیگری همچون پایداری بیشتر و عدم ته‌نشینی، کاهش خوردگی و مشکل افت فشار نیز بهبود می‌یابد. در نتیجه یکی از نتایج رسانایی حرارتی بالاتر بعضی از نانومواد نسبت به حالت بالک خودشان، ساخت نانوسیالات با ویژگی‌های بهبود یافته نسبت به سیالات مرسوم است. افزایش انتقال حرارت در نانوسیالات در اثر چسبیدن نانوذرات به یکدیگر و ایجاد مسیرهایی جهت انتقال حرارت صورت می‌گیرد، چراکه نانومواد مورد استفاده رسانایی حرارتی بالاتری را نسبت به سیال مورد استفاده دارند. البته در این حالت صرفا باید یک مسیر رسانا در سیال ایجاد شود و چسبیدن نانوذرات به یکدیگر باعث کلوخه‌ای شدن آنها نشود. هم‌چنین علاوه بر مورد قبل، در اثر حرکت براونی نانوذرات داخل سیال و افزایش اختلاط، انتقال حرارت بهبود می‌یابد[۵].

کاربرد نانوسیالات صرفا در انتقال حرارت نیست و در موارد مهم دیگری همچون پزشکی نیز کاربرد دارند ولی عمده توجه به آنها در جهت ساخت نانوسیالاتی با انتقال حرارتی بالا است.

قابل ذکر است که همان‌طور که گفته شد، استفاده از نانومواد در این سیالات صرفا به دلیل بهبود رسانایی حرارتی نیست و مزایای مذکور دیگر (به خصوص پایداری بالاتر) نیز اهمیت فراوانی دارند.

۶- نقطه ذوب نانومواد

در مواد بالک نقطه ذوب دمایی است که در حین گرمایش ماده، چیدمان ساختاری در ماده به هم می‌ریزد و نظم بلندبرد به نظم کوتاه‌برد تبدیل می‌شود و ماده جامد تبدیل به مذاب/مایع می‌شود. هم‌چنین باید دقت نمود که ذوب از سطح ماده شروع می‌شود و به تدریج به داخل ذره سرایت می‌کند. در نانومواد به علت بالا بودن نسبت سطح به حجم، درصد زیادی از اتم‌ها در سطح قرار دارند. هم‌چنین این اتم‌های سطحی دارای سطح انرژی بالاتری هستند؛ بنابراین آزادی ارتعاش بالاتری نسبت به اتم‌های داخل حجم دارند و دامنه نوسان آنها بیشتر از اتم‌های حجم است. این عامل باعث می‌شود که نانومواد با دریافت مقدار انرژی حرارتی کمتری بتوانند دامنه نوسان خود را به قدر کافی افزایش دهند و ذوب/مایع شوند. در نتیجه این امر مشاهده شده است که نقطه ذوب در نانومواد نسبت به ماده بالک کاهش پیدا می‌کند و این کاهش حجم در اندازه‌های بسیار ریز (حدود زیر ۱۰ نانومتر) چشم‌گیر است؛ دلیل این امر افزایش قابل توجه نسبت سطح به حجم در این ابعاد است. در شکل۷ کاهش نقطه ذوب برای نانوذره طلا نمایش داده شده است [۲،۶].



شکل۷- تاثیر کاهش اندازه نانوذره بر کاهش نقطه ذوب برای نانوذرات طلا، نقطه ذوب در حالت بالک با خط‌چین نمایش داده شده است؛ به اندازه‌ها دقت کنید[۶]

۷- ناپایداری حرارتی

مواد با قرارگیری در یک محیط، در اثر گرمای آن محیط می‌توانند انرژی دریافت کنند. مقدار این انرژی برابر با K_BT است که در آن پارامتر اول ثابت بولتزمن با مقدار $۱/۳۸\times ۱۰^{-۲۳}\ \frac{J}{K}$ است و پارامتر دوم نیز دما (به کلوین) است. اگر دما خیلی بالا نباشد، این میزان انرژی که در اثر دمای محیط به اجسام بالک منتقل می‌شوند ناچیز است. اما برای نانومواد به دلیل حجم بسیار کوچک آنها

این انرژی قابل توجه می‌شود. برای مثال، اگر این انرژی را به انرژی پتانسیل ناشی از افزایش ارتفاع نانوذره تبدیل کنیم، نانوذره می‌تواند تا اندازه‌هایی در اندازه متر بالا رود. به دلیل قابل توجه بودن انرژی حرارتی محیط برای نانوذرات، همواره یک ناپایداری حرارتی در آنها وجود دارد و باعث می‌شود که نانوذرات همواره در حال حرکت باشند و یکجا ساکن نباشند [۶].

تمرین

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

چگالی نانوذره : $۵/۶ \frac{gr}{cm^3}$

ثابت بولتزمن نیز در بالا داده شده است.

۸- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

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

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

۹- مراجع

[1].Callister, William D., and David G. Rethwisch. *Materials science and engineering: an introduction*. Vol. 7. New York: John wiley& sons, 2007.

[2]. دکتر رضا نعمتی، علم و مهندسی سرامیک‌ها، انتشارات دانشگاه صنعتی شریف، سال۱۳۹۴

[3]. Li, W-H., et al. "Thermal contraction of Au nanoparticles." *Physical review letters* 89.13 (2002): 135504.

[4]. Rupp, J., and R. Birringer. "Enhanced specific-heat-capacity (c p) measurements (150–300 K) of nanometer-sized crystalline materials." *Physical Review B* 36.15 (1987): 7888.

[5].Suresh, S., et al. "Synthesis of Al2O3–Cu/water hybrid nanofluids using two step method and its thermo physical properties." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 388.1-3 (2011): 41-48.

[6]. Vollath, Dieter, and WILEY-VCH VerlagGmbH&CoKGaA. "An introduction to synthesis, properties and application." *and Management* 7.6 (2008): 865-870.

خواص مکانیکی نانومواد

چکیده

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

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

۱- مقدمه

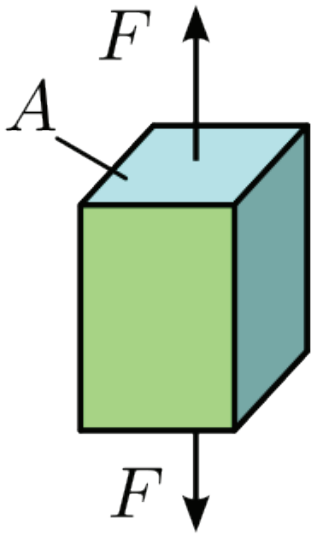
تولید فلزات و آلیاژهایی با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر باعث دستیابی به موادی با استحکام بسیار بالا شده است. در واقع کوچک کردن دانه‌ها در مواد، ابزار قدرتمندی است تا ساختارهایی با خواص مکانیکی عالی تولید گردد. برای درک بهتر خواص مکانیکی نانومواد ابتدا لازم است با برخی مفاهیم و تعریف‌های اولیه رفتار مکانیکی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

۲- تنش

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

$$\sigma = \frac{P}{A}$$ رابطه ۱

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



شکل۱: تنش حاصل از اعمال نیرو بر سطح

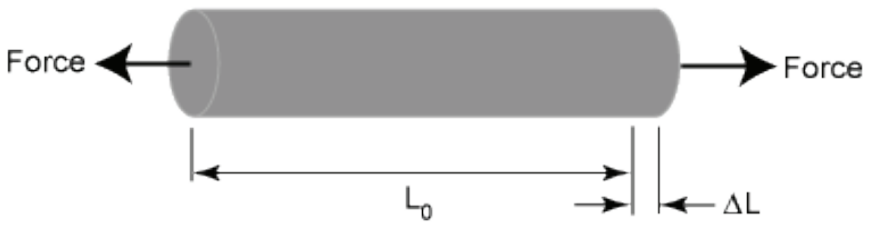
هر چه سطح اعمال نیرو در یک جسم بیشتر باشد، تنش کمتری به آن وارد می‌شود، چرا که نیروی اعمال شده در این سطح بزرگ توزیع می‌شود. تنش را عموما با یکی از واحدهای N/cm^2، N/mm^2 یا kg/cm^2 نشان می‌دهند.

۳- کرنش

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

$$\varepsilon=\Delta L /L \quad \Delta l= L'-L$$ رابطه ۲

در رابطه فوق ε (خوانده می‌شود :اپسیلون) کرنش، L طول اولیه جسم، L' طول جسم پس از اعمال تنش و Δl تغییر طول ناشی از تنش در جسم است (شکل۲) در واقع، کرنش درصد تغییر طول ماده به ازای تنش وارد شده است و ارتباطی مستقیم با طول نهایی جسم ندارد. کرنش، عکس‌العمل مواد به تنش اعمال شده است. هر چه این کرنش کوچکتر باشد، آن ماده سختی بیشتری دارد و انفطاف‌پذیری کمتری از خود نشان می‌دهد. از آنجا که کرنش حاصل تقسیم دو عدد با واحد طول بر یکدیگر است، در عمل کرنش بدون واحد محسوب می‌شود.

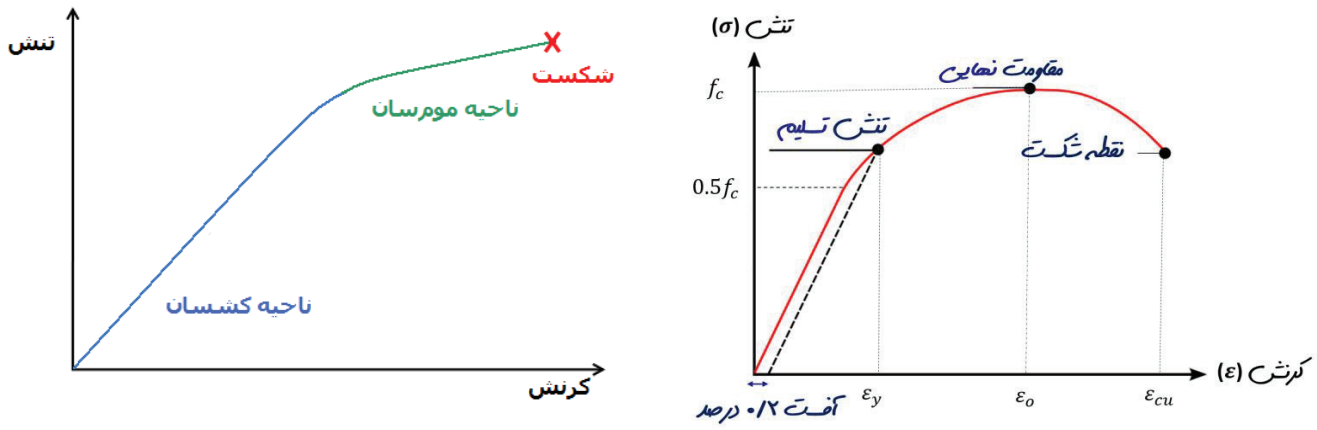


شکل۲: کرنش جسم حاصل از تنش اعمال شده

۴- قانون هوک

مقادیر تنش و کرنش وارد شده بر یک جسم همیشه رابطه‌ای مستقیم با یکدیگر دارند، یعنی به ازای افزایش تنش میزان کرنش نیز افزایش می‌یابد.

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



شکل۳: نمودارتنش-کرنش مواد. رابطه مستقیم تنش و کرنش در ناحیه خطی نشان داده شده است.

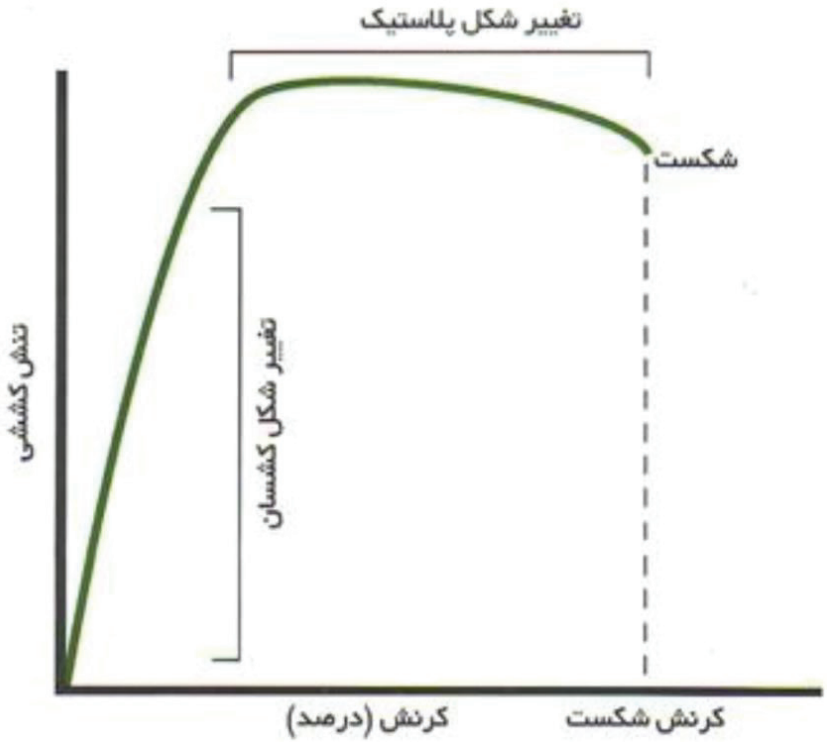
در نمودار تنش-کرنش، غالبا بخش اول منحنی ترسیم شده، نموداری خطی است. یعنی در این بخش نوع تغییرات کرنش به ازای تغییر تنش به صورت خطی عمل می‌کند. تغییر شکل در این ناحیه به صورت ارتجاعی (یا الاستیک یا کشسان) و برگشت‌پذیر است. این بدان معنا است که اگر نیرو به مقدار محدود به یک جامد وارد شود، آن جامد بعد از بار برداری، ابعاد اولیه خود را باز می‌یابد. حد نیرویی که در بیش از آن ماده رفتار کشسان ندارد، حد کشسان نامیده می‌شود. ضریب زاویه این ناحیه خطی برابر تانژانت زاویه ایجاد

شده «مدولیانگ» یا «ضریب ارتجاعی یا الاستیک» نمودار تنش–کرنش بین نمودار خطی و محور افقی است. واحد پارامتر E یا ضریب ارتجاعی با واحد تنش، یعنی N/cm^2، N/mm^2، یا kg/cm^2 یکی است.

اگر با استفاده از ضریب ارتجاعی، معادله ناحیه خطی نمودار تنش-کرنش نوشته شود، ملاحظه می‌شود که ضریب ارتجاعی با تنش رابطه مستقیم و با کرنش رابطه معکوس دارد. نسبت تنش به کرنش برابر با ضریب ارتجاعی است که به آن «قانون هوک» می‌گویند و به صورت زیر (رابطه۳) نمایش داده می‌شود:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$ رابطه۳

مقدار تغییر شکل ارتجاعی فلزات بسیار کم است و برای اندازه‌گیری آن باید از دستگاه‌های بسیار دقیقی استفاده کرد. در صورتی که نیروی وارد به جسم از حد کشسان تجاوز کند تغییر شکل به وجود آمده در جسم، بر اثر بار برداری از بین نمی‌رود. ایجاد تغییر شکل دائم در یک ماده را تغییر شکل پلاستیک یا مومسان می‌گویند. برای بدست آوردن خواص مکانیکی مواد آنها را تحت نیروهای کششی یا فشاری قرار می‌دهند و نمودار تنش-کرنش آن را بدست می‌آورند. در شکل 4 نمودار مرسوم تنش-کرنش بدست آمده از آزمون کشش تا شکست جسم را نشان داده است.



شکل۴ : نمودارتنش-کرنش بدست آمده از آزمون کشش یک نمونه

خواص مکانیکی مهمی که جهت مطالعه خواص نانوساختارها باید با آنها آشنا شوید به صورت زیر هستند:

۱- حدتناسب: نقطه‌ای است که در آن منحنی تنش-کرنش از حالت خطی خارج می‌شود. این مقدار بسیار نزدیک به حد کشسان یا تنش تسلیم است ولی چون بدست آوردن حد کشسان بسیار دشوار است، عموما حد تناسب را محاسبه می‌کنند.

۲- مدول یانگ یا کشسانی: نسبت تنش به کرنش یک ماده را با ضریب مدول یانگ مشخص می‌کنند.

۳- استحکام تسلیم: تنشی است که مقدار تغییر شکل دائم در آن بسیار کم و برابر با کرنشی به مقدار ۰/۰۰۲ است.

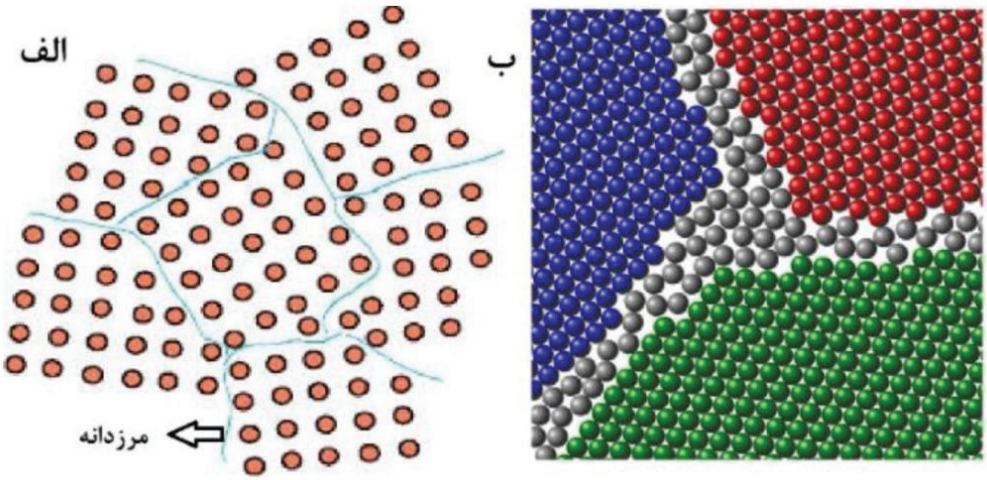
۴- استحکام کششی: بیان گردید که اگر تنش بیشتر از حد کشسان شود، تغییر شکل مومسان پدید می‌آید. با ازدیاد تغییر شکل مومسان، استحکام جسم (عموما فلزات) افزایش می‌یابد، به حدی که نیروی لازم برای ادامه تغییر شکل مرتبا زیاد می‌شود. در یک لحظه میزان بار به میزان حداکثر می‌رسد. حداکثر باری که هر فلز می‌تواند در برابر آن پایداری کند، تقسیم بر سطح مقطع اولیه جسم، استحکام کششی نام دارد.

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

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

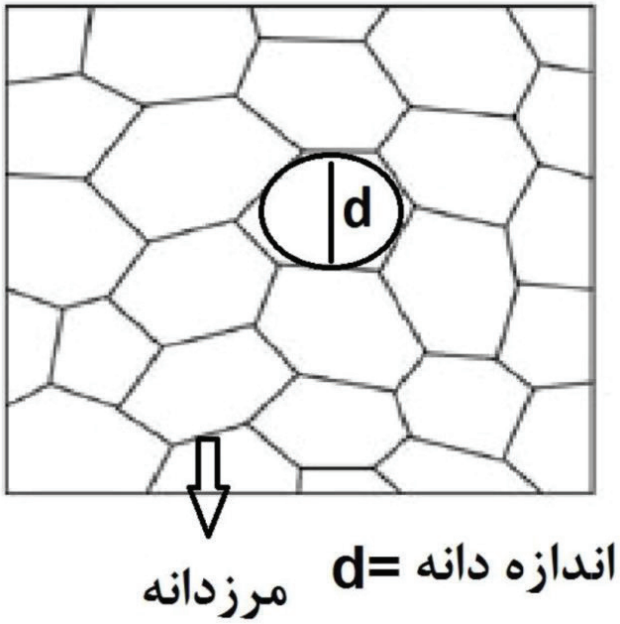
۵- مواد توده‌ای نانوساختار و خواص مکانیکی آن‌ها

با آشنایی کلی نسبت به اینکه چه چیزی خواص مواد را مشخص می‌کند و مفاهیم ریزساختار، دانه و نقص‌های بلوری به ادامه مطالب میپردازیم. در شکل ۵-الف ریزساختار ماده‌ای (برای سادگی دوبعدی در نظر گرفته شده است) را متشکل از ۶دانه مشاهده می‌کنید، که هر کدام از دانه‌ها نظم مخصوص به خود را دارد. جهت‌گیری و نظم اتم‌ها با عبور از یک دانه به دانه دیگر ناگهان تغییر می‌کند. در میان نواحی جدا کننده دانه‌ها (محل تلاقی دانه‌ها) نیز تعداد بسیار کمی اتم وجود دارد که نظم مشخصی نداشته و متعلق به هیچکدام از دانه‌های همسایه نیستند (شکل ۵-ب) به این ناحیه آشفته در شبکه بلوری و با عرض تنها چند قطر اتمی، مرزدانه می‌گویند. مرزدانه‌ها که جزء نقصهای بلوری تلقی می‌شوند، به طور قابل توجهی ویژگی‌های مکانیکی مواد بلوری و به خصوص مواد نانوبلوری را تحت تاثیر قرار می‌دهند.



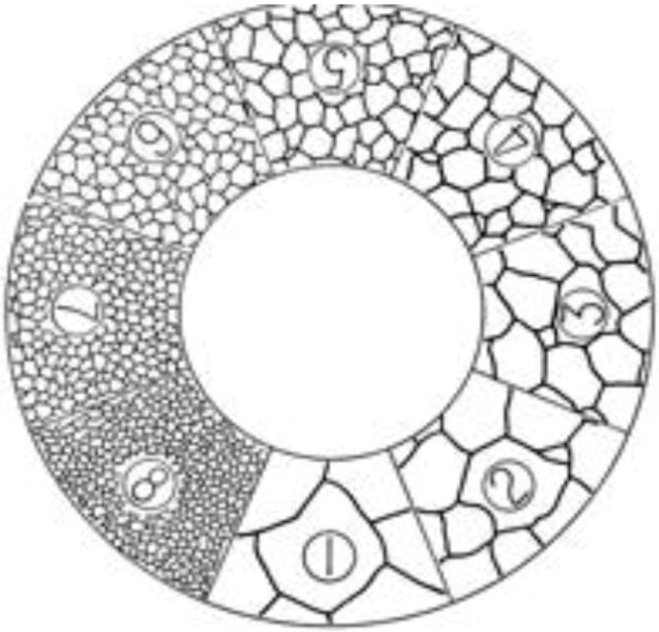
شکل ۵- الف) مرزدانه‌ها به عنوان نواحی نامنظم جدا کننده دانه‌ها در یک ماده چند دانه‌ای نشان داده شده است. ب) چینش نامنظم و بدون نظم

اتم‌های ناحیه مرزدانه در میان سه دانه نشان داده شده است. اما به چه موادی مواد نانوبلوری یا نانوکریستال می‌گوییم؟ ماده‌ای توده‌ای و چندبلوری (ماده‌ای که تک بلوری یا تک دانه‌ای نیست) را همانند شکل۶ در نظر بگیرید. هر کدام از چندوجهی‌ها در حقیقت نمایانگر یک دانه هستند (اتم‌های داخل دانه‌ها نشان داده نشده‌اند) و خطوطی که در شکل مشاهده می‌کنید همان مرزدانه‌ها می‌باشند. اگر هر کدام از دانه‌ها (یا بلورک‌ها) را به صورت تقریبی دایره‌ای شکل در نظر بگیریم، آنگاه می‌توانیم اندازه حدودی هر دانه را به صورت قطر آن دایره در نظر بگیریم. هر کدام از دانه‌ها اندازه‌ی متفاوتی دارد. با این حال می‌توانیم میانگین اندازه آن‌ها را بدست آورده و به عنوان اندازه دانه ماده در نظر بگیریم.



شکل۶تصویر یک ماده چندبلوری. تمامی خطوط داخل مربع نشان دهنده مرزدانه‌ها است. هم‌چنین اندازه تقریبی یک دانه که برابر قطر دایره فرضی در داخل دانه است، نشان داده شده است.

فرض کنید از طریق روش‌های فیزیکی، ماده فوق را تحت نیروهایی قرار دهیم که منجر به خرد شدن دانه‌ها و تبدیل هرکدام از آنها به چند دانه گردد. در این حالت تعداد دانه‌ها نسبت به حالت اول بیشتر می‌شود. هم‌چنین اندازه میانگین دانه‌ها نیز کاهش می‌یابد. اگر این فرآیند را آنقدر ادامه دهیم (همانند شکل۷، به عنوان مثال ۸مرتبه) تا تعداد دانه‌ها بسیار زیاد و میانگین اندازه دانه‌ها به ابعاد نانومتری برسد، ماده حاصله را یک ماده نانوبلوری یا نانوکریستال می‌نامیم. به این مواد هم‌چنین مواد توده‌ای نانوساختار (مواد بالک نانوساختار) و یا نانومواد سه بعدی نیز می‌گویند. در بخش معرفی انواع نانومواد بر اساس تعداد ابعاد آزاد به صورت مختصر به این دسته از نانوساختارها اشاره شده است.



شکل۷:هشت مرحله خرد کردن دانه‌ها بر اثر وارد کردن نیروهای مکانیکی بر جسم. تعداد دانه‌ها و اندازه آنها با پیشرفت فرآیند به ترتیب افزایش و کاهش یافته است.

یکبار دیگر شکل۷ را مشاهده کنید. با کوچک شدن دانه‌ها، میزان مرزدانه‌ها (طول کلی آنها) چه تغییری کرده است؟ همان گونه که مطمئنا به درستی بیان کرده‌اید، میزان مرزدانه‌ها به طرز محسوسی افزایش یافته است. همان‌طور که بیان شد، مرزدانه‌ها به طور قابل توجهی ویژگی‌های مکانیکی مواد نانوبلوری را تحت تاثیر قرار می‌دهند. این ویژگی‌ها از مواد با دانه‌های معمولی و با ترکیب شیمیایی یکسان، متفاوت هستند. اگرچه تمامی شکل‌های نشان داده شده به منظور سادگی در درک آنها به صورت دوبعدی هستند ولی در اجسام حقیقی و سه‌بعدی نیز تغییر میزان مرزدانه‌ها با کاهش اندازه دانه به همین منوال است. اثر مرزدانه‌ها در مواد نانوبلوری بیشتر خودنمایی می‌کند، زیرا درصد بالایی از اتم‌ها در مواد نانوکریستالی در مرزدانه‌ها قرار گرفته‌اند. عموما مواد نانوبلوری دارای سختی قابل توجه، استحکام بالا و مقاومت بالا در برابر سایش هستند که این ویژگی‌ها برای کاربردهای گوناگون، مفید است. جدای از خواص مکانیکی، افزایش مرزدانه‌ها در مواد

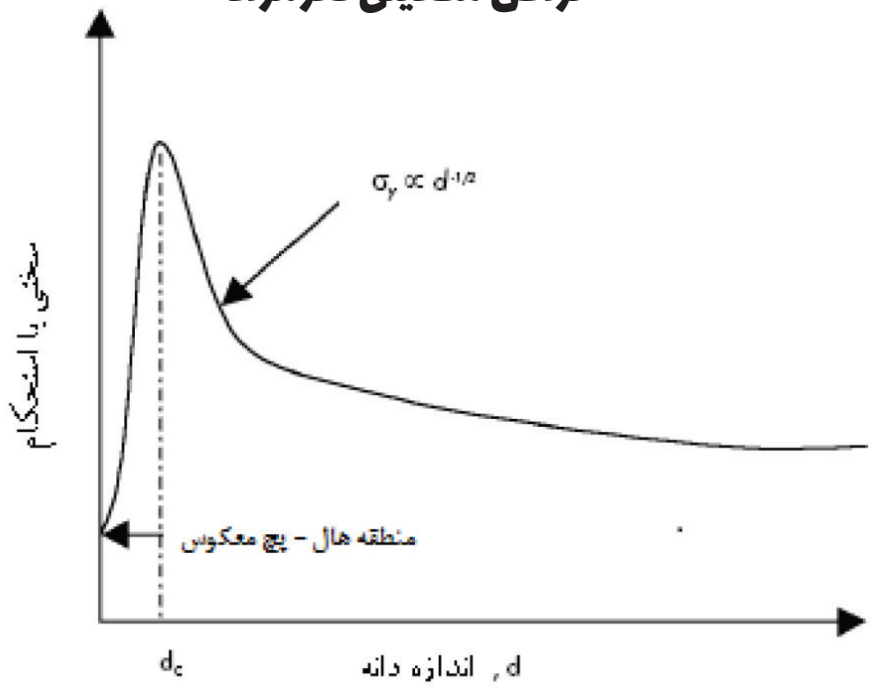
نانوبلوری منجر به تغییر برخی دیگر از خواص نانومواد همچون خواص مغناطیسی و مقاومت در برابر خوردگی نیز می‌گردد. در بسیاری از موارد، سختی بسیار بالا، استحکام بالا و ویژگی مقاومت به سایش مواد نانوبلوری به مرزدانه‌ها وابسته است. چگونگی تغییر شکل مواد و فلزات خارج از مبحث ما است، با این حال به صورت مختصر اثر مرزدانه‌ها را اینگونه می‌توان بیان کرد که مرزدانه‌ها سدهای محکمی در برابر لغزش و حرکت برخی از نقص‌های بلوری (نابجایی‌ها) بوده که تغییر شکل و شکست مواد عموما ناشی از حرکت آنها است.

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

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

در این رابطه σ_0 تنش تسلیم و σ_i تنش اصطکاکی است که معرف مقاومت کلی شبکه بلوری در برابر حرکت نقص‌های بلوری و مسئول تغییر شکل مواد، K ثابت بوده و D نشان‌دهنده اندازه دانه است. این رابطه به روشنی نشان می‌دهد که با کاهش اندازه دانه، استحکام و تنش تسلیم مواد افزایش می‌یابد. به عنوان مثال، محققان استحکام تسلیم پالادیوم را در اندازه‌های ۵۰ میکرومتر و ۱۴ نانومتر مقایسه کرده‌اند. استحکام تسلیم نانوبلور ۱۴ نانومتری ۲۵۹ گیگاپاسکال بوده که بسیار بیشتر از استحکام تسلیم ۵۲ مگاپاسکالی پالادیوم با اندازه دانه ۵۰ میکرومتر بوده است. البته ذکر این نکته حائز اهمیت است که عموما با افزایش استحکام مواد، قابلیت شکل‌پذیری و نرمی مواد کاهش می‌یابد.

به جای تنش تسلیم می‌توان سختی (مقاومت در برابر یک فرو رونده یا خراشنده) و مقاومت به سایش مواد را نیز در نظر گرفت. بنابراین همانند استحکام، سختی و مقاومت به سایش مواد نیز با کاهش اندازه دانه افزایش می‌یابد. البته افزایش استحکام با کاهش اندازه دانه تا یک اندازه بحرانی (تقریبا در حدود ۱۰ نانومتر) ادامه پیدا می‌کند و پس از آن با کاهش اندازه دانه، استحکام یا سختی ماده کاهش پیدا می‌کند. دلیل این امر تغییر شیوه‌ها یا مکانیزم‌های تغییر شکل مواد است (شرح مکانیزم‌های تغییر شکل خارج از حیطه دانش مورد نیاز دانش‌آموزان است). در شکل۸ نمودار تغییرات استحکام و یا سختی مواد با تغییر اندازه دانه نشان داده شده است.



شکل۸ : نمودار تغییرات استحکام و یا سختی مواد با تغییر اندازه دانه. به صورت کلی با کاهش اندازه دانه و بر اساس رابطه هال-پچ، استحکام و سختی مواد با کاهش اندازه دانه افزایش می‌یابد. ولی هنگامی که اندازه دانه از حدی بحرانی (d_c) کمتر گردید، استحکام و یا سختی به صورت ناگهانی کاهش می‌یابد. به این ناحیه منطقه هال-پچ معکوس نیز می‌گویند.

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

۶- نانوساختارهای با خواص مکانیکی فوق‌العاده ذاتی

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

موادی که خواص مکانیکی مناسبی ندارند (همچون اکثر پلیمرها) را می‌توان از طریق کامپوزیت‌سازی با نانوساختارها تقویت کرد. این نانوساختارها می‌توانند انواع نانوذرات همچون نانولوله‌های کربنی باشند. پرکردن پلیمرها با نانوذرات، نانومیله‌ها یا نانولوله‌ها باعث بهبود چشم‌گیر خواص مکانیکی آنها می‌شود. نانومواد خواص مکانیکی جالب توجه دیگری نیز دارند. از جمله آنها می‌توان به رفتار ابرپلاستیسیته ویژه‌ی

نانومواد اشاره کرد. هم‌چنین این مواد دارای خواص خزش و خستگی (انواع دیگری از خواص مکانیکی مواد) متفاوتی از مواد درشت معمول هستند.

۷- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

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

۸- مراجع

۱- مجموعه مقالات سایت باشگاه نانو

خواص نوری نانومواد

چکیده: رفتار نانوذرات در مواجهه با امواج نور با مواد توده‌ای متفاوت است و این ویژگی یکی دیگر از تفاوت خواص بین مواد توده‌ای و نانوذرات است. در نانوذرات با تغییر در اندازه آن‌ها، فاصله بین ترازهای انرژی تغییر کرده و بنابراین میزان جذب نور در آن‌ها تغییر می‌کند. در نتیجه نانوذرات از یک جنس مشخص با تغییر در اندازه، می‌توانند به رنگ‌های متفاوتی مشاهده شوند. در این مقاله به مطالعه مباحثی همچون برهمکنش نور با ماده و خواص نوری نانوذرات و نقاط کوانتومی خواهیم پرداخت.

کلیدواژه ها: نانوذرات، خواص نوری، ترازهای انرژی

۱- مقدمه

برخی از نانومواد خواص نوری متفاوتی را مانند رنگ یا شفافیت در مقیاسه با مواد توده‌ای نمایش می‌دهند. از دیدگاه کاربردهای صنعتی، خواص نوری نانوذرات و نانوکامپوزیت‌ها بسیار مورد توجه هستند. برای درک بهتر خواص نوری نانومواد ابتدا در این بخش چند اصل مهم مربوط به نور را با هم مرور کرده و سپس خواص نوری مواد نانومقیاس را بررسی می‌کنیم.

۲- برهمکنش نور با ماده

رنگ ماده به علت برهمکنش بین نور و شیء است. دیده شدن اشیای درون اتاق هنگامیکه چراغ روشن می‌شود، به سبب انتشار نور در اتاق و بازگشت نور از سطح اشیاء و رسیدن آن به چشم است. در واقع نور با طول‌موج معین از محیط اطراف جسم به آن برخورد می‌کند، سپس بخشی از این نور با طول‌موج مشخص در محدوده نور مرئی به چشم منعکس می‌شود. این فرآیند، جسم را به رنگ خاصی نمایش می‌دهد. برای مثال برگ‌ها که به دلیل کلروفیل (نوعی رنگدانه) به رنگ سبز نمایش داده می‌شوند، طیف‌هایی با رنگ قرمز و آبی را جذب کرده و رنگ سبز را منعکس می‌کنند.

به‌طورکلی، نور برخوردکننده به ماده می‌تواند عبور کند (T) جذب شود (A) و یا منعکس گردد (R) و همواره داریم:

$$1=T+A+R$$

که در رابطه بالا T میزان عبور، R میزان انعکاس و A میزان جذب هستند که همگی بر حسب درصد بیان می‌شوند.

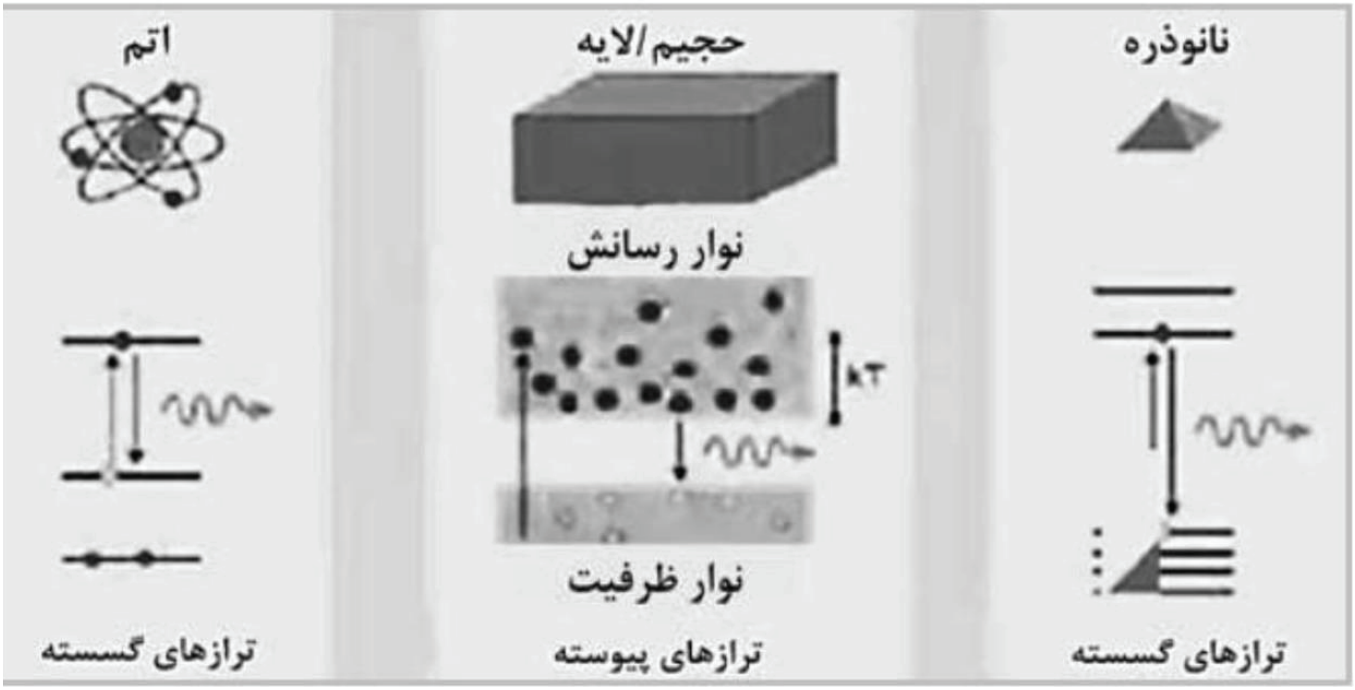
بازتاب (R) زمانی اتفاق می‌افتد که نور به سطح صافی برخورد کرده و امواج برخوردکننده بدون انحراف و مستقیما به محیط اولیه برگردد. امواج منعکس شده یا امواج برخوردکننده ساختار هندسی یکسانی دارند. سطح‌های صیقلی نظیر ورقه‌های تمیز نیکلی یا نقره‌اندود، یا شیشه‌هایی که یکطرف آن‌ها جیوه‌اندود شده است، نظیر آینه‌ها، پدیده بازتاب را به خوبی نشان می‌دهد. جذب (A) فرآیندی است که با انتقال انرژی

همراه است. سطوح انرژی مواد که از تجمع ترازهای انرژی اتمی به‌وجود آمده است، امواج نوری معینی را جذب می‌کنند. این فرآیند، یک پدیده مولکولی است که به ماهیت شیمیایی و ساختار مواد(نه به اندازه مولکولی یا خوشه‌ها) وابسته است و با انتقال، ارتعاش و چرخش الکترون‌ها همراه است. فلئورسانس‌ها نمونه‌ای از موادی هستند که امواج با طول‌موج مشخصی را جذب می‌کنند. در شیمی سال دوم با لوله پرتو کاتدی آشنا شدیم که با ایجاد ولتاژ قوی بین دو الکترود، پرتوهایی از الکترود منفی به الکترود مثبت جریان می‌یابد. این پرتو در اثر برخورد با یک ماده فلوئورسانس، نور سبز رنگی ایجاد می‌کند. در واقع فلوئورسانس از جمله خواص فیزیکی برخی مواد شیمیایی (مانند روی‌سولفید) است که نور با طول‌موج معینی را جذب می‌کنند و به جای آن نور با طول‌موج بلندتری را منتشر می‌سازند. عبور(T) به قابلیت نور برای عبور از یک ماده گفته می‌شود. این پدیده مکمل جذب است. انتقال نور بعد از بازتاب، تفرق و جذب اتفاق می‌افتد. مواد بسته به جنس و ساختارشان امواج مختلفی را از خود عبور داده و هم‌چنین برخی از آن‌ها را جذب می‌کنند.

تفرق (S) زمانی رخ می‌دهد که پرتو به ساختاری در مقیاس طول‌موج خود برخورد کند. بنابراین، این پدیده فرآیند فیزیکی است که به اندازه خوشه، ضریب شکست خوشه و ضریب شکست محیط سوسپانسیون بستگی دارد. همان‌طور که گفتیم، این فرآیند برهمکنش فیزیکی است (یعنی هیچ انتقال انرژی برخلاف جذب در حین تفرق اتفاق نمی‌افتد) و انرژی مجددا در مسیرهای معینی جهت‌گیری می‌کند. طول‌موج نور ورودی و نور خروجی یکسان است. نور پس از برخورد به خوشه‌ها در محیط کلوئیدی تغییر مسیر می‌دهد، پس از تغییر مسیر اولیه به خوشه‌های دیگری برخورد کرده و مجددا تغییر مسیر می‌دهد. این پدیده تفرق چندگانه نامیده می‌شود. این پرتو می‌تواند در مسیری که آمده، برگردانده شود (تفرق برگشتی) یا در مسیری که از ابتدا در حال حرکت بود به سمت جلو رانده شود (تفرق جلو). بیشینه تفرق در طول‌موج‌های دو برابر اندازه خوشه اتفاق می‌افتد. بنابراین، اگر خوشه‌ای حدودا۲۰۰ نانومتر باشد، بیشینه تفرق در۴۰۰ نانومتر (در محدوده طول‌موج مرئی) مشاهده می‌شود. تفرق به بخش‌های بازتاب(تفرق برگشتی) و عبور (تفرق جلو) در معادله تقسیم می‌شود. نوری که جذب شده است نمی‌تواند متفرق شود.

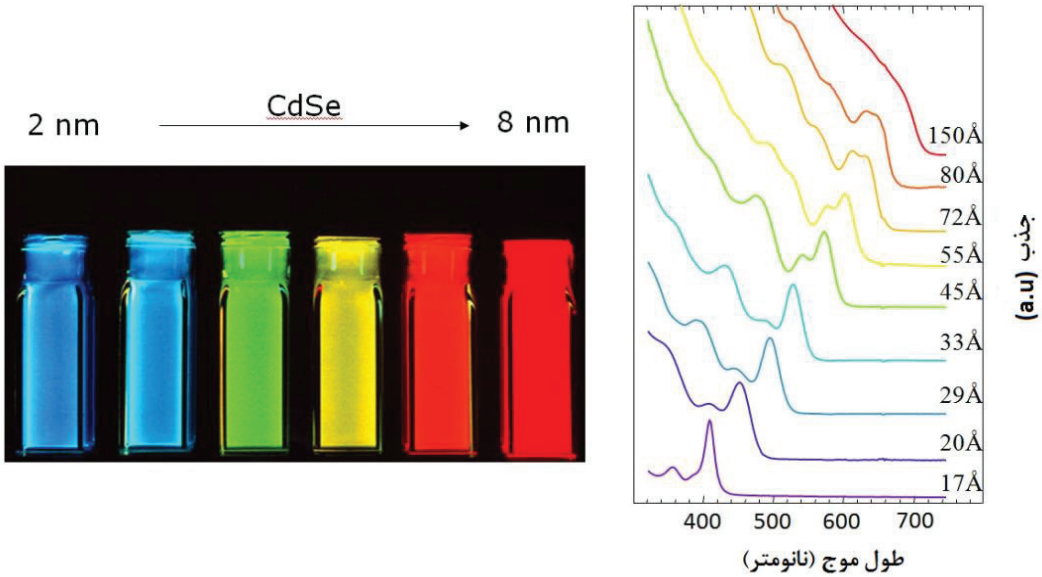
۳- خواص نوری نانوذرات و نقاط کوانتومی

همان‌طور که می‌دانید با کوچکتر شدن اندازه ذرات تا ابعاد نانو ترازهای انرژی آنها از حالت پیوسته به گسسته تغییر می‌کند. در صورتیکه انرژی فوتون نور (امواج الکترومغناطیس) فرودی برابر با فاصله با ترازهای انرژی اتم باشند، الکترون‌های موجود در ترازهای انرژی اتم، انرژی نور را جذب و به ترازهای انرژی بالاتر برانگیخته می‌شوند. در سمت چپ شکل۱ برانگیختگی الکترون‌ها در اتم نشان داده شده است.



شکل۱: برانگیختگی الکترون‌ها به ترتیب از چپ در اتم‌ها، در مواد معمولی و در نانوذرات

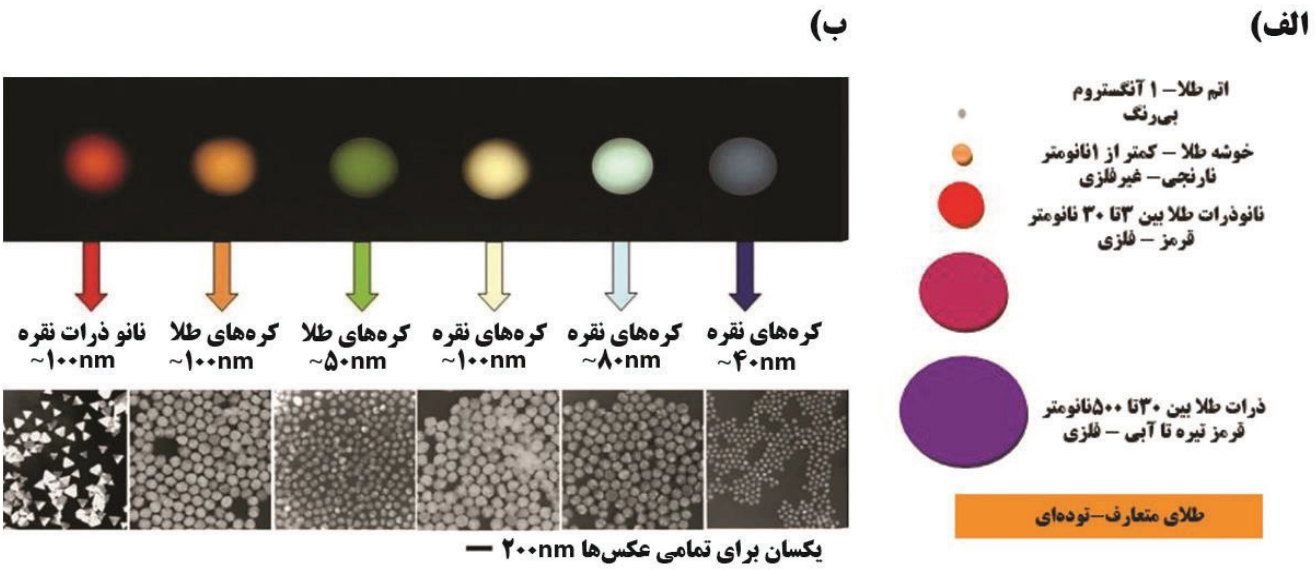
همان‌طور که در قسمت وسط شکل۱ هم مشخص است، جذب نور در مواد معمولی که نوار انرژی پیوسته دارند هم اتفاق می‌افتد و الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش منتقل می‌شوند (البته در اینجا انرژی گرمایی هم می‌تواند باعث برانگیختگی الکترون‌ها به نوار رسانش شود). در قسمت راست شکل نیز سازوکار جذب نور توسط نانوذرات نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل نیز مشخص است، نانوذرات هم مانند اتم‌ها دارای ترازهای انرژی گسسته هستند. از این رو به نانوذرات اتم‌های مصنوعی هم گفته می‌شود. هم‌چنین به نانوذرات زیر۱۰ نانومتر و خصوصا نانوذرات نیمه‌رسانا، نقطه کوانتومی گفته می‌شود، با تغییر اندازه‌ی نانوذرات نیمه‌رسانا، فاصله ترازهای انرژی در آن‌ها تغییر می‌کند. هرچه اندازه نانوذرات کوچکتر شود، فاصله بین ترازهای انرژی و باند ممنوعه بیشتر می‌شود و هرچه اندازه نانوذرات بزرگتر باشد، فاصله بین ترازهای انرژی کمتر می‌شود. این نکته باعث می‌شود که بتوان با تغییر اندازه نانوذرات، فاصله بین ترازهای انرژی آن‌ها را طوری تنظیم کرد که امواج خاصی را جذب کنند. به عنوان مثال می‌توان ابعاد نانوذرات از جنس مشخص را طوری تنظیم کرد که امواج فروسرخ، فرابنفش، رادیویی و غیره را جذب کنند. از این خاصیت در صنایع نظامی و الکترونیک استفاده‌های زیادی می‌شود. رنگ‌های مختلف نانوذرات CdSe در ابعاد مختلف (درشکل ۲)، نشان از تفاوت در فاصله بین ترازهای انرژی آن‌ها دارد.



شکل۲: رنگ و نمودار جذب نانوذرات CdSe در ابعاد مختلف

حتما بارها خرده‌های یک شیشه شکسته شده را دیده‌اید. ذرات حاصل از شکست یک شیشه هرچقدر هم که کوچک باشند، باز به بی‌رنگی و شفافیت شیشه اولیه هستند. اما این قاعده در مقیاس نانو صادق نیست. یعنی موادی وجود دارند که رنگ ذرات چند نانومتری آن‌ها، با رنگ ذرات بزرگترشان متفاوت است. طلا و نقره شناخته شده‌ترین نمونه‌های این مواد هستند. شکل (۳ –الف) نمودار تغییرات رنگ ذرات طلا را بر حسب اندازه آن‌ها نشان می‌دهد. این پدیده در دنیای ماکرومقیاس ما یک اتفاق غیرمعمول است اما از آن غیرعادی‌تر این است که نانوذرات نقره با تغییر شکل هندسی هم تغییر رنگ می‌دهند. شکل (۳-ب) رنگ ذرات نقره و طلا را در شکل‌های هندسی مختلف نشان می‌دهد. علت تغییر رنگ در نانوذرات فلزی پدیده‌ای موسوم به رزونانس پلاسمون سطحی موضعی (LSPR)[1] است که دربخش بعدی در مورد آن صحبت خواهیم کرد.

[1]Local Surface Plasmon Resonance



شکل۳: الف) رنگ نانوذرات طلا در اندازه‌های مختلف، ب)رنگ نانوذرات طلا و نقره در شکل و اندازه‌های مختلف

یکی از ویژگی‌های پرکاربرد برخی از نانومواد شفافیت آن‌ها است. تفرق نور مرئی دلیل ظاهر شدن رنگ سفید در کرم‌های ضدآفتاب است. این کرم‌های ضدآفتاب حاوی خوشه‌های اکسیدروی و دی‌اکسیدتیتانیوم با اندازه حدودا ۲۰۰نانومتر است. نور مرئی با این خوشه‌ها برهمکنش داده و همه امواجش متفرق می‌شوند. ترکیب طیف مرئی، سفید است بنابراین ضدآفتاب سفید به نظر می‌رسد. اگر ابعاد خوشه کاهش یابد برای مثال از ۲۰۰نانومتر به ۱۰۰نانومتر تغییر کند، بیشینه تفرق در طول‌موج ۲۰۰نانومتر اتفاق می‌افتد و منحنی به امواج کوتاه‌تر که در محدوده نور مرئی نیستند، انتقال می‌یابد. این امر باعث می‌شود که این ماده با اندازه کوچکتر (۱۰۰نانومتر) سفید نباشند بلکه شفاف به نظر برسند (شکل۴ را ببینید).

شکل۴: تغییر رنگ ذرات اکسیدتیتانیوم بر حسب اندازه

۴- رنگ در کلوئیدهای فلزی (پلاسمون سطحی)

به‌طور کلی، یکی از خواص متمایزکننده نانوذرات فلزی در مقایسه با مواد در مقیاس بزرگ، خواص نوری‌شان است. این امر به دلیل رزونانس پلاسمون سطحی موضعی است. به عبارت ساده‌تر، زمانی که نور به سطوح فلزی (با هر اندازه‌ای) برخورد می‌کند، برخی از امواج نوری در طول سطوح فلزی با ایجاد پلاسمون

سطحی (در واقع این امواج بخشی از انرژی خود را به الکترون‌های سطحی داده و منجر به ارتعاش آن‌ها می‌شوند) پراکنده می‌شوند. زمانی که پلاسمون در فلزات توده‌ای تولید می‌شود، الکترون‌ها می‌توانند آزادانه در مواد بدون ثبت هیچ اثری جابه‌جا گردند. در نانوذرات، پلاسمون سطحی در فضای محدودی قرار می‌گیرد، به گونه‌ای که الکترون‌ها در این فضای کوچک و در مسیر یکسان به سمت عقب و جلو نوسان می‌کنند. این اثر رزونانس پلاسمون سطحی موضعی نامیده می‌شود (LSPR). زمانی که فرکانس این نوسانات با فرکانس نور به‌وجود آورنده پلاسمون یکسان باشد، گفته می‌شود که پلاسمون در رزونانس با نور برخوردی است.

انرژیLSPR به عملکرد دی‌الکتریک ماده و محیط اطراف، شکل و اندازه نانوذرات حساس است. یعنی اگر لیگاندی مانند پروتئین به سطح نانوذرات فلزی متصل شود، انرژی LSPR آن تغییر می‌کند. به‌طور مشابه، اثرات LSPR به سایر تغییرات نیز مانند فاصله بین نانوذرات که می‌تواند با حضور سورفکتانت‌ها یا یون‌ها تغییر کنند، حساس است. یکی از عواقب اثر LSPR در نانوذرات فلزی، قابلیت جذب فوق‌العاده امواج مرئی به دلیل نوسانات منسجم پلاسمون‌ها است. نتایج نشان می‌دهد که کلوئیدهای نانوذرات فلزی مانند نقره یا طلا می‌توانند رنگ‌هایی مانند قرمز، بنفش یا نارنجی را نمایش دهند که در ابعاد معمولی دیده نمی‌شود. این تغییر رنگ به شکل، اندازه و محیط اطراف نانوذرات نقره بستگی دارد.

۵- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

رنگ یک ماده در نتیجه برهمکنش نور با ماده می‌باشد. با وجود این که رنگ ویژگی ذاتی یک ماده است اما در مقیاس نانومتری رنگ نانوذرات به شکل و اندازه نانوذرات بستگی دارد. در نانوذرات فلزی با کاهش اندازه ذره دامنه ارتعاشات الکترون‌های موجود در سطح نانوذره تغییر کرده و در نتیجه رنگ نانوذره تغییر می‌کند. هم‌چنین در سایر نانوذرات با تغییر اندازه ذره فاصله بین ترازهای انرژی در نانوذره تغییر کرده که به تبع آن میزان جذب نور به وسیله نانوذره تغییر کرده و رنگ آن تغییر می‌کند.

۶- مرجع:

۱- کتاب علوم و فناوری نانو ۱

روش‌های ساخت و تولید نانومواد

- تهیه نانومواد با روش سل - ژل
- تولید نانومواد به روش هیدروترمال
- رسوبدهی لایه اتمی
- لایه‌نشانی به روش کندوپاش یونی(اسپاترینگ)
- لیتوگرافی
- معرفی روش انفجار الکتریکی سیم

تهیه نانومواد با روش سل – ژل

چکیده:

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

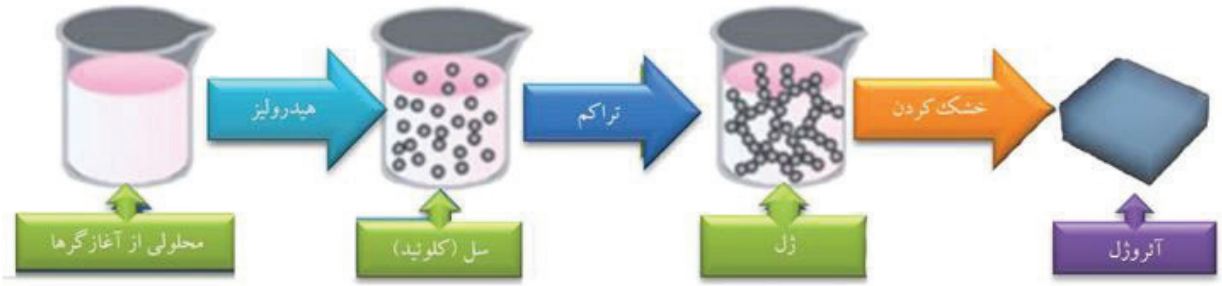
کلمات کلیدی: سنتز نانومواد، سل- ژل، پارامترهای موثر بر فرآیند سل-ژل، آئروژل

۱- مقدمه

روش سل- ژل یکی از روش‌های ساده و ارزانی است که با استفاده از آن می‌توان نانوذرات مختلف را سنتز نمود. این روش با ساخت یک سل همگن از پیش‌ماده‌ها شروع می‌شود و سپس با تحریک شیمیایی سل به ژل تبدیل می‌شود. بعد از آن با یکی از روش‌های معمول، حلال را از ساختار ژل بیرون کشیده و آن را خشک می‌کنند. بسته به نوع روش خشک کردن، محصول به‌دست آمده مورفولوژی و خواص متفاوتی خواهد داشت. محصولات بدست آمده کاربردهای متنوعی در پوشش‌دهی سطوح، عایق‌کاری ساختمان، ابزارهای اپتیکی و ... دارد. در این بخش روش سل –ژل و عوامل موثر در آن معرفی خواهند شد.

۲- فرآیند سل- ژل

فرآیند سل-ژل یک روش سنتز پایین به بالا است. در این فرآیند، محصول حاصل از تعدادی واکنش‌های شیمیایی برگشت ناپذیر است. در حقیقت این واکنش‌ها باعث تبدیل مولکول‌های محلول همگن اولیه به عنوان سل، به یک مولکول نامحدود، سنگین و سه بعدی پلیمری به عنوان ژل می‌شوند. بطور نمونه می‌توان واکنش هیدرولیزی که در پی آن واکنش تراکم رخ می‌دهد و محصول نهایی بدست می‌آید را به صورت زیر خلاصه کرد (شکل ۱).



شکل ۱- نمای کلی مراحل مختلف واکنش سل- ژل

۳- مراحل فرآیند سل- ژل

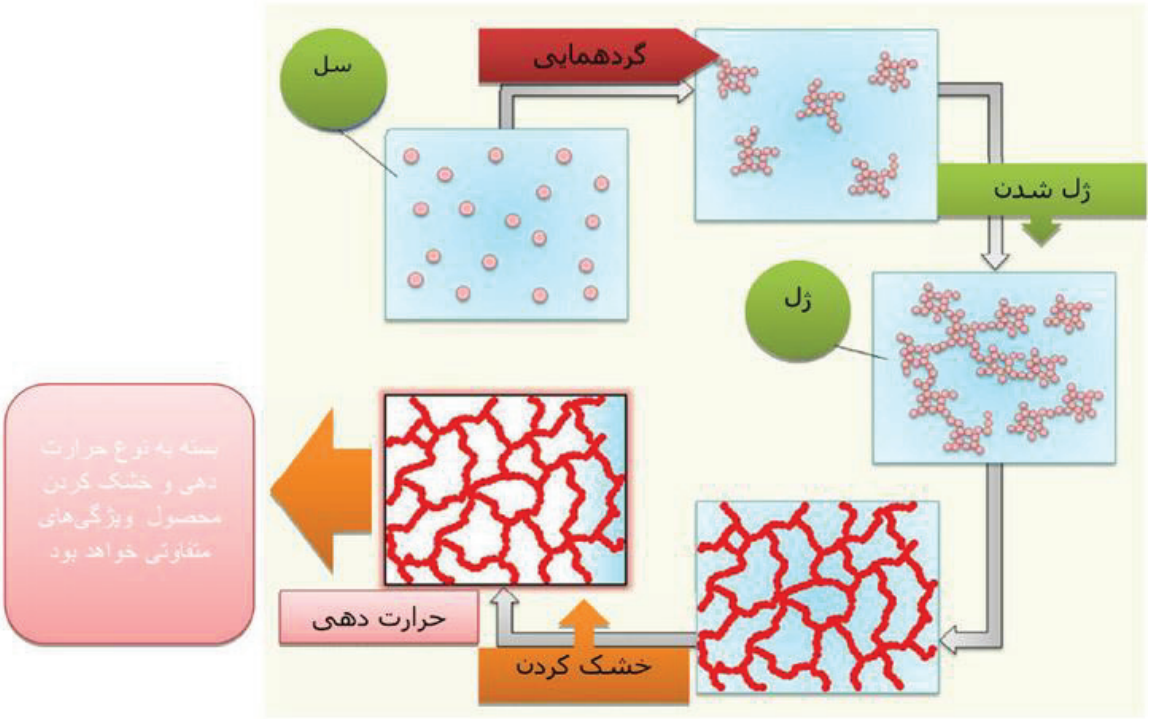
برای تولید محصول به روش سل- ژل لازم است ابتدا مقدمات و شرایط لازم برای واکنش‌ها را فراهم نمود. مراحل روش سل ژل به طور شماتیک در شکل (۲) نمایش داده شده است. این مراحل به ترتیب عبارتند از:

۱- تهیه محلول همگن

۲- تشکیل سل

۳- تشکیل ژل

۴- خشک کردن



شکل (۲) نمای کلی از تمامی مراحل سل-ژل

۳-۱- تهیه محلول همگن

لازم است تا در ابتدا یک محلول همگن شامل حلال و پیش‌ماده‌هایی که قرار است در طول فرآیند، محصول نهایی را شکل دهند آماده گردد. برای این کار ابتدا حلال (آب، الکل، حلال‌های آلی یا نسبتی از آنها) و پیش‌ماده[1] را در یک ظرف حل می‌کنیم تا محلول همگن حاصل شود. گاهی لازم است تا از ترکیب دو حلال با نسبت‌های معین استفاده شود تا پیش‌ماده‌ها به طور کامل در آن حل شود و محلول همگن حاصل شود. به عنوان مثال برخی از پیش‌ماده‌های آلی فلزی را ابتدا باید در یک حلال آلی قابل حل در آب حل کرد و سپس محلول حاصل را در آب حل نمود. اما در مواردی که پیش‌ماده مورد نظر نمک فلزی باشد به طور مستقیم در آب قابل حل بوده و نیازی به حلال آلی وجود ندارد.

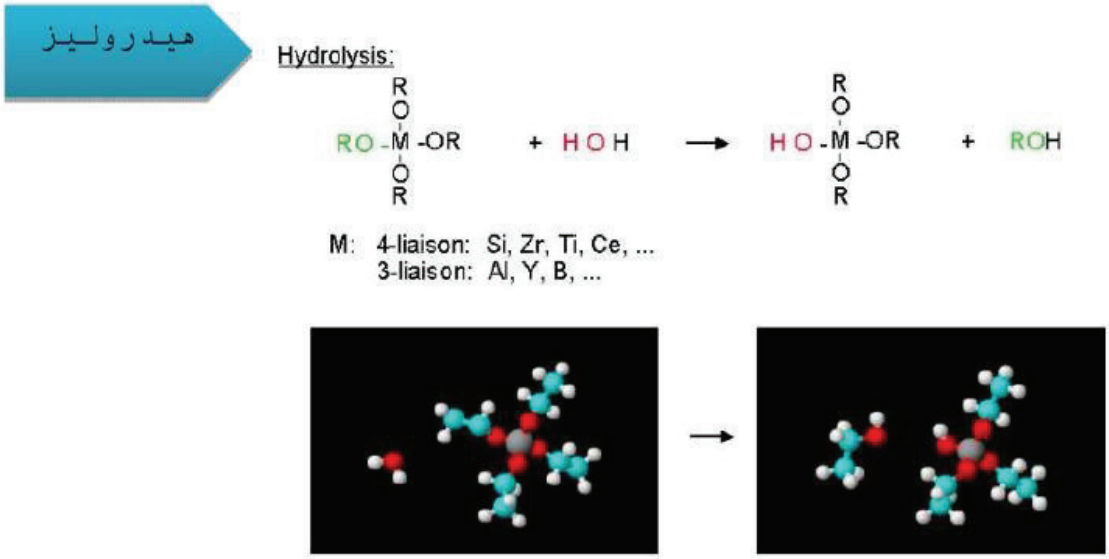
پیش‌ماده‌های آلکوکسیدی بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند اما می‌توان به طریق دیگری غیر از مسیر آلکوکسیدی نیز روش سل – ژل را پیش برد که به آن مسیر کلوئیدی گفته می‌شود.

۳-۲- تشکیل سل

پس از ساخت یک محلول همگن باید آن را به سل تبدیل کرد، واکنش هیدرولیز[2] پایه این مرحله است. اصولا کلمه هیدرولیز از ترکیب دو کلمه هیدرو و لیز تشکیل شده و مفهوم آن تجزیه بوسیله آب است. در شیمی گاهی آب می‌تواند مولکولی را شکسته و به مولکول‌های ساده‌تری تبدیل کند. به طور خلاصه به دسته‌ای از واکنش‌ها که در آن آب مولکولی را شکسته (بر اثر یک واکنش شیمیایی) و به مولکول‌های ساده‌تر تبدیل می‌کند اصطلاحا هیدرولیز می‌گوییم.

[1] Precursor
[2] Hydrolysis

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



شکل (۳) نمای کلی از واکنش هیدرولیز

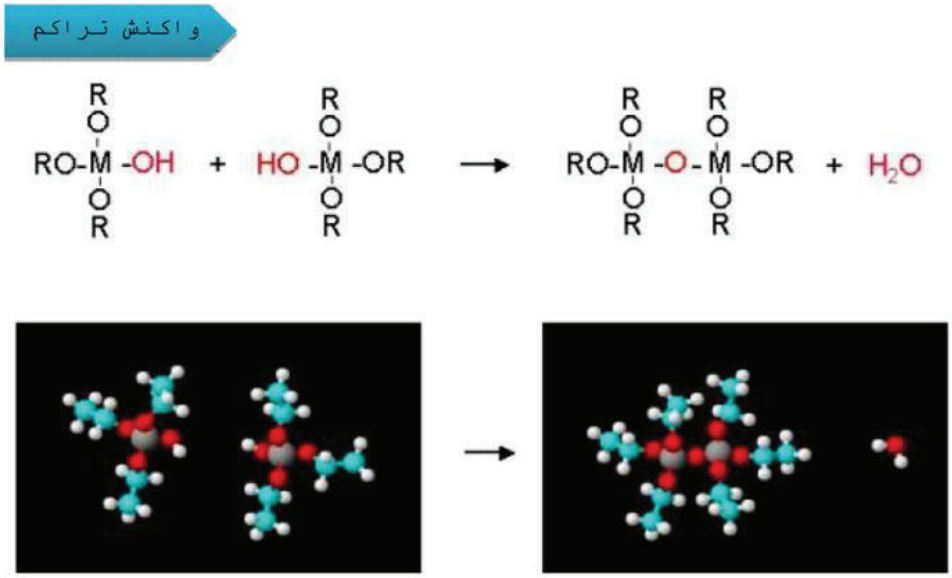
سل از کلمه انگلیسی Solution به معنای محلول گرفته شده و لذا محلولی است کلوئیدی از واکنش‌دهنده‌های مختلف، (مثل پیش‌ماده‌ها، حلال، کاتالیزورهای اسیدی یا بازی و سایر افزودنی‌های مورد نیاز) که قرار است در ادامه واکنش طی مراحل هیدرولیز و تراکم به ژل تبدیل شود. البته لازم است که به این نکته اشاره گردد که سل‌ها کمی با محلول‌های حقیقی متفاوت هستند. در محلول حقیقی جسم حل شونده به صورت اتم، مولکول و یا یون درحلال به طور یکنواخت پراکنده شده و اندازه ذرات از nm ۱ تجاوز نمی‌کند. اما اگر اندازه ذرات بزرگتر از ۱۰۰nm باشد، به تدریج ته‌نشین می‌شوند (مخلوط سوسپانسیونی). اگر اندازه ذرات بین ۱ تا حدود ۱۰۰ متغیر باشد، معمولا به صورت پراکنده درهمه جای مخلوط باقی می‌ماند که به این گونه مخلوط‌ها کلویید می‌گویند. سل‌ها شامل ذرات بسیار ریز (کمتر از nm ۱۰۰) پراکنده شده در فاز حلال هستند و در واقع یک محلول یا به اصطلاح درست‌تر مخلوط کلوییدی را تشکیل می‌دهد. پس با توجه به همه توضیحات بالا می‌توان سل را اینگونه تعریف کرد که: "سل عبارتست از مخلوط جامد پراکنده شده در مایع که به علت کوچکی ذرات جامد قادر است برای مدت بسیار طولانی (ماه‌ها) پایدار بماند و ته‌نشین نشود".

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

۳-۳- تشکیل ژل

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

این مولکول غول‌پیکر که دارای خلل و فرج بسیار فراوانی است تمام حلال را در درون خود به دام می‌اندازد، و ژل خیس[3] نام دارد. برای تولید ژل خیس نیاز به تحریک محلول سل داریم تا به ژل برسیم. این تحریک می‌تواند با استفاده از معرف مناسب (آب خالص یا آب به همراه NaOH , HCl) انجام شود. در واقع در مرحله تبدیل سل به ژل که توسط واکنش‌هایی موسوم به تراکم[4] کنترل می‌شوند، یک واکنش بسپارش معدنی[5] به شمار می‌رود که محصول نهایی آن شبکه اکسیدی حاوی خوشه‌های اکسید فلزی M-O-M است. در شکل(۴) نمای کلی از واکنش تراکم نمایش داده شده است.



شکل (۴) تصویر مدل سه بعدی مربوط به واکنش تراکم

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

---

3 Wet Gel
4 Condensation
5 Inorganic Polymerization

با مخلوط کردن نمک‌های اولیه متفاوت می‌توان سامانه‌های دوتایی یا سه تایی تولید نمود. هر کدام از نمک‌های اولیه دارای سرعت واکنش مربوط به خودش است که این سرعت واکنش، بستگی به شرایطی چون pH، غلظت، حلال و دما دارد. ژل پلیمری ایجاد شده به صورت یک اسکلت سه بعدی شکل می‌گیرد که این امر باعث بهم پیوستن حفرات شده و پس از خشک شدن با جمع شدن و انقباض، ایجاد یک جامد صلب محکم می‌کنند. می‌توان گفت که مواد نهایی و محصولات را می‌توان به صورتی طراحی کرد، که باعث بوجود آمدن تخلخل‌های نانو شود که در نتیجه آن، سطح ویژه بسیار بالاتری بدست خواهد آمد.

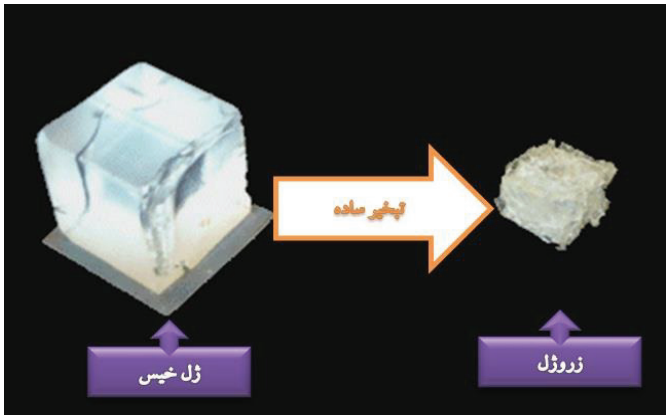
۳-۴- خشک کردن

از ویژگی ژل‌ها این است که می‌توانند شکل ظرفی که در آن تولید شده‌اند را به خود بگیرند. بسته به استحکام ساختار ژل، می‌توان یک تکه مستقل با حفره‌های بزرگ به دست آورد. از آنجا که در این وضعیت حلال یکی از اجزاء داخلی ژل محسوب می‌شود (شبکه را پابرجا نگه می‌دارد). حفظ ثبات ساختار حفره‌ها با برداشتن حلال بسیار دشوار است. معمولاً باید اجازه داد ساختار ژل قبل از خشک کردن، رسیده شود (کمی بماند) تا پیوندهای بین ذرات استوارتر گردد. این مرحله بین چند ساعت تا چند روز طول می‌کشد. به این فرآیند در اصطلاح پیرسازی[6] گفته می‌شود. طی فرآیند پیرسازی، ژل به تغییرات خود ادامه می دهد تا پیوندهای جدید شکل گرفته و استحکام اسکلت ژل بیش از پیش گردد.

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

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

۱- ماده را در محیط قرار دهیم تا خودبه خود خشک شود. در این حالت، ماده حاصله زیروژل[7] نام می‌گیرد و حفره‌های کمتری دارد و متراکم است. زیروژل به ژلی گفته می‌شود که تمام مایع داخل حفرات ژل خارج شده است، به گونه‌ای که ساختار کمی متراکم‌تر و فشرده‌تر شده است و چروکیدگی نسبت به وضعیت ژل خیس در آن کاملاً مشهود است (شکل ۶ را ببینید).



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

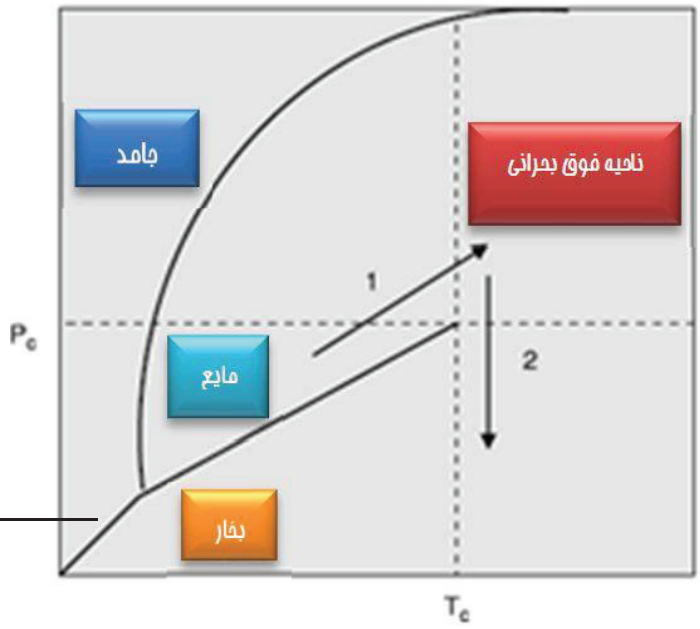
[6] Aging
[7] Xerogel

۲- راه دیگر روش فوق بحرانی است که در آن تغییرات شبکه جامد به حداقل می‌رسد. ماده حاصل دارای شبکه متخلخل و پوکی است که آئروژل[8] نامیده می‌شود. آئروژل (ژل هوادار) نیز نوعی ژل خشک است. لذا حلال از داخل ژل خارج شده است. در این‌جا خروج حلال به گونه‌ای بوده که هیچ فشردگی[9] یا تغییری در ساختار ژل ایجاد نشده است. این نوع ژل عموماً به این صورت تهیه می‌شود که ژل را تا دمای بحرانی حلال حرارت می‌دهند. بنابراین هیچ تعادلی بین مایع و بخار وجود ندارد و ژل با سطح ویژه بالا، با حفظ ساختار، در مقایسه با حالت ژل خیس بدست می‌آید. بر خلاف زروژل، در آئروژل تمامی خلل و فرج و ساختار حفظ شده و متراکم نمی‌شود.

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

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

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



[8] Aerogel
[9] Contraction

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

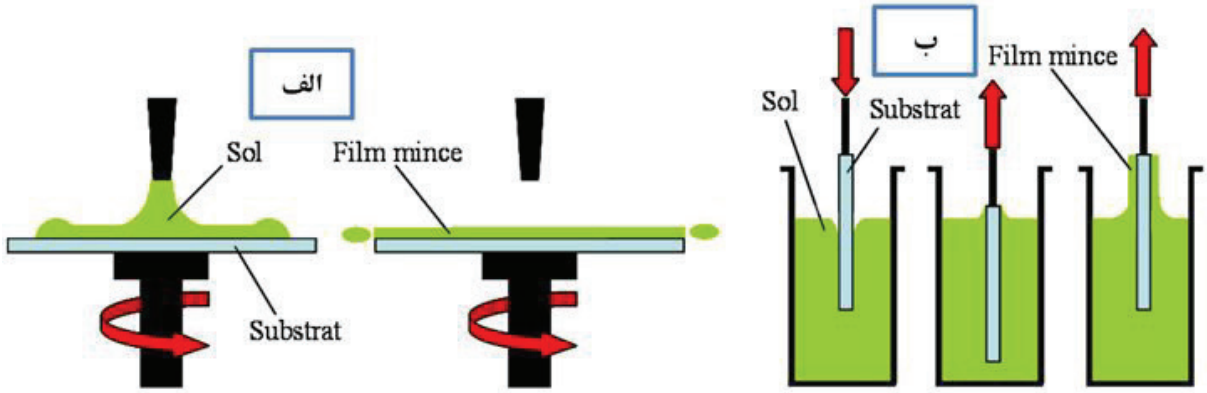
در ادامه در عین حال که دما بالاتر از دمای بحرانی است، فشار کم می‌شود و به این ترتیب سیال فوق بحرانی مستقیماً به فاز بخار می‌رود و از داخل اتاقک آزاد می‌شود. چون فشار لازم برای این کار برای حلال‌های معمولی بالاتر از ۶ مگاپاسکال است، به یک اتوکلاو [10] نیاز است. در حالی که الکل به دماهای بالایی برای رسیدن به حالت بحرانی نیاز دارد، (اتانول حدود ^{o}C ۲۳۴) CO_2 در دمایی حدود دمای اتاق (حدود ^{o}C ۳۱) بحرانی می‌شود.

۴- ویژگی‌های محصولات روش سل – ژل

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

فرآیند سل- ژل شامل تغییر حالت سل به ژل با استفاده از تکنیک‌های مختلف و متفاوت است که در اکثر آن‌ها از خشک نمودن آهسته و ملایم برای حذف حلال استفاده می‌شود. باید توجه داشت که به دلیل وجود پدیده انقباض در هنگام خشک شدن ژل، باید در طول فرآیند خشک کردن، نکات لازم برای جلوگیری از به وجود آمدن ترک را رعایت نمود. ژل تولید شده قابلیت قالب‌ریزی[11] دارد و با استفاده از آن می‌توان قطعات قالب‌گیری شده را ساخته و با خشک کردن آنها به یک قطعه یکپارچه دست یافت. قطعات که به این ترتیب بدست می‌آیند می‌توانند به عنوان صافی یا غشا مورد استفاده قرار گیرند.

همان‌طور که در شکل (۸) نشان داده شده است، می‌توان با انجام فرآیندهای پوشش‌دهی چرخشی[12] و یا غوطه‌وری فیلم‌های نازکی به ضخامت nm ۵۰۰-۵۰ را بر روی یک زیرلایه تولید نمود. این فیلم‌های نازک تولیدشده کاربردهای وسیعی از لحاظ الکترونیکی، کاربردهای سایشی یا شیمیایی دارند و علاوه بر این بر روی خواص اپتیکی نیز می‌تواند تأثیرگذار باشند.



شکل (۸) نمای کلی روش پوشش دهی الف) چرخشی ب) غوطه وری

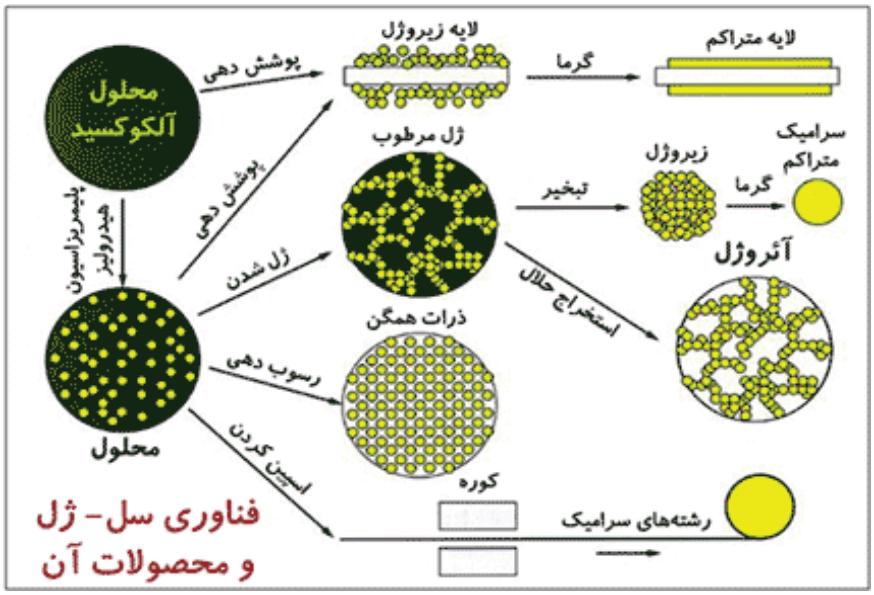
تخلخل‌های پیوسته در مقیاس نانو می‌توانند به عنوان محلی جهت پرشدن مواد ثانویه باشند. این عمل با استفاده از روش‌هایی نظیر تصفیه در فاز مذاب و یا واکنش‌های شیمیایی صورت می‌گیرد. این گونه مواد را در دسته نانوکامپوزیت‌ها طبقه‌بندی

---

10 Autoclave
11 Casting
12 Spin Coating

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

برای ایجاد قطعات نسبتا متراکم باید از عملیات حرارتی[۱۳] استفاده نمود. سطح ویژه زیاد، باعث افزایش سرعت فشرده شدن ساختار (تراکم) می‌شود، ولی باید توجه داشت که افزایش دما جهت انجام فرآیند سینترینگ درعین حال مشکل رشد دانه‌ها را نیز به همراه خواهد داشت. در شکل (۹) بطور خلاصه انواع فرآیندهای قابل انجام در سل- ژل و محصولات حاصل از هر فرآیند نمایش داده شده است.



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

۵- نتیجه‌گیری

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

۶- مرجع

http://edu.nano.ir/

[13] Sintering

تولید نانومواد به روش هیدروترمال

نویسندگان: صهبا خرمی، معصومه قاسمی نژاد

چکیده:

روش هیدروترمال یکی از روش‌های پایین به بالا در ساخت نانوساختارهاست. در این روش در ابتدا مواد اولیه در داخل یک محلول آبی یا آلی حل شده و سپس وارد دستگاه اتوکلاو می‌شوند. در دستگاه اتوکلاو با افزایش دما و فشار، محلول موردنظر وارد ناحیه بحرانی شده و مواد اولیه موجود در محلول با یکدیگر واکنش داده و با ایجاد فوق اشباع در محلول رسوب کرده و تشکیل نانوذرات را می‌دهند.

کلمات کلیدی: سنتز نانوذرات، هیدروترمال، اتوکلاو

۱- مقدمه

روش هیدروترمال یکی از قویترین و پرکاربردترین روش‌های پائین به بالا برای تولید نانوساختارهاست که به خاطر ساده و مقرون به صرفه اقتصادی بودن امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این بخش به بررسی مختصر مکانیسم کلی این فرآیند و پارامترهای تاثیرگذار بر آن می‌پردازیم.

۲- روش هیدروترمال

از میان تمامی روش‌های پیشرفته تولید نانوذرات، روش هیدروترمال توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده است. واژه هیدروترمال دارای منشاء زمین شناختی است (از این واژه برای اولین بار یک زمین شناس انگلیسی در توصیف عمل آب در دما و فشارهای بالا، که باعث ایجاد صخره‌ها و کانی‌های گوناگون می‌شود، استفاده کرد.)

منشاء تولید بزرگترین تک بلورهای موجود در طبیعت و مقدار بسیار زیادی از تک بلورهای مصنوعی ساخته شده در آزمایشگاه‌ها، هیدروترمال است. در ابتدا فرآیند هیدرترمال به واکنش‌های شیمیایی(همگن یا ناهمگن) در حضور حلال در دما و فشار بالا اطلاق می‌شد. در اواخر قرن بیستم، همایشی بین المللی بین رشته‌ای با عنوان فرآیند هیدروترمال برگزار گردید. دستاورد این همایش گسترش اطلاعات در مورد ترمودینامیک این فرآیند بود و منجر به کاهش چشمگیر شرایط دما و فشار این فرآیند و سوق یافتن آن به سمت شیمی سبز گردید. امروزه روش تولید هیدروترمال سهمی تقریبا معادل ۶ درصد را در تولید مواد پیشرفته دارد. گستره وسیعی از اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدها، سیلیکات‌ها، کربنات‌ها، فسفات ها، سولفیدها، نیتریدها با نانوساختارهایی همچون نانولوله، نانوسیم، نانومیله و ... با استفاده از این روش تهیه می‌شوند.

۳- مکانیسم کلی روش هیدروترمال

هیدروترمال به عنوان روشی بر پایه شکل‌گیری و رشد کریستال‌ها در اثر واکنش‌های شیمیایی و تغییرات قابلیت انحلال مواد در یک محلول آبی تحت دما و فشار مناسب شناخته می‌شود. در گذشته سنتز هیدروترمال در دما و فشار بالا و بیشتر در حالت بحرانی صورت می‌گرفت، اما امروزه با شناخت حلال‌های مناسب برای هر واکنش و با کمک روش‌های جدید انرژی‌دهی به سیستم (مانند استفاده از امواج ماکروویو و یا میدان‌های مغناطیسی) این روش در دما و فشارهای پایین‌تر نیز استفاده می‌شود.

به طور کلی، در این روش ابتدا واکنش دهنده‌ها در حلال مناسب حل می‌شوند. در صورت نیاز برای حل شدن یا توزیع بهتر پیش ماده‌ها در محلول، از امواج اولتراسونیک استفاده می‌شود. سپس محلول مواد اولیه درون اتوکلاو ریخته شده و اصطلاحا مهر و موم می‌شود. سپس اتوکلاو حاوی محلول واکنش دهنده‌ها، تا دمای مناسب حرارت‌دهی می‌شود. در اثر این حرارت‌دهی

فشار درون اتوکلاو بالا رفته و شرایط مناسب برای واکنش پیش ماده‌ها فراهم می‌شود. پس از گذشت زمان کافی برای انجام واکنش شیمیایی درون اتو کلاو، حرارت‌دهی متوقف شده، محصولات از درون آن بیرون آمده و در صورت نیاز برای خشک یا کلسینه شدن حرارت‌دهی می‌شوند.

دمای بحرانی: دمایی است که در بالاتر از آن دما نمی‌توان در ماده با افزایش فشار یا کاهش حجم تغییر فاز ایجاد کرد.

اتوکلاو:

از این وسیله برای ایجاد دما و فشار بالا جهت استریل کردن ابزارهای پزشکی و آزمایشگاهی و انجام برخی از واکنش‌ها که نیاز به دما و فشار بالا است، مورد استفاده قرار می‌گیرد. ابعاد این وسیله از اندازه آزمایشگاهی که معمولا به شکل یک استوانه دردار است تا ابعاد صنعتی متغیر است.

شکل ۱- اتوکلاو

۴- انواع روش‌های هیدروترمال

شرایط سیستم واکنش و همچنین شرایط محیطی، بر روند پیشرفت واکنش و محصولات تولیدی آن بسیار تاثیرگذارند. برای کنترل ابعاد و مورفولوژی (ریخت شناسی) محصولات تولیدی از مواد مختلفی به عنوان افزودنی، قالب و یا زیرلایه می‌توان کمک گرفت. برمبنای این مواد و حالات مختلف شرایط سیستم و محیط، چند روش کلی سنتز هیدروترمال در مقالات گزارش شده است. در ادامه به بررسی تاثیر استفاده از مواد مختلف و شیوه‌های حرارت‌دهی متفاوت در روش تولید هیدروترمال می‌پردازیم.

کلسینه کردن به عملیات حرارتی‌ای گفته می‌شود که در غیاب هوا و اکسیژن، بر روی مواد جامد برای تجزیه حرارتی، انتقال فاز و یا حذف مواد فرار اعمال می‌شود. در بعضی موارد برای بلوری کردن ذرات تولیدی آن‌ها را حرارت داده و کلسینه می‌کنند. با افزایش زمان کلسینه کردن، همراه با بلوری شدن ذرات، به هم چسبیدگی و کلوخه شدن آن‌ها نیز اتفاق می افتد. از این رو زمان و دمای کلسینه کردن در ساختار بلوری و ابعاد ذرات تولیدی موثر است.

برخی از پارامترهای تعیین کننده شرایط سیستم واکنش؛ غلظت پیش ماده‌ها، pH ، زمان، فشار، افزودنی‌های آلی و نوع قالب هستند.

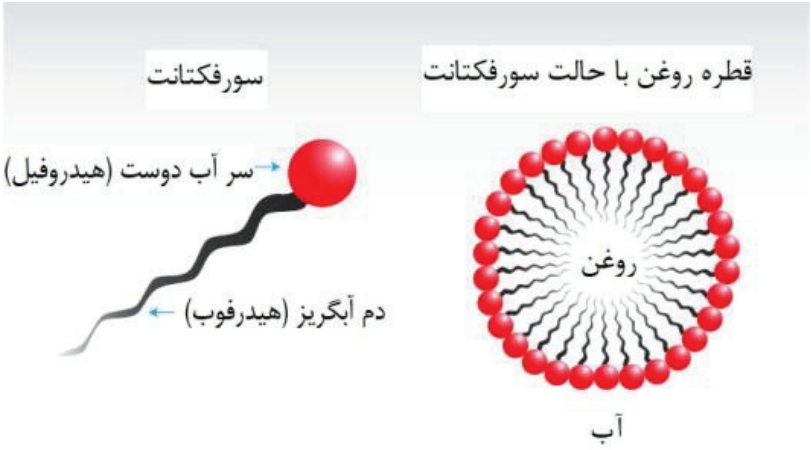
یکی از معیارهای سنجش مناسب بودن یک روش تولید، دامنه ابعادی ذرات تولیدی است. با فرض یکسان بودن ماده اولیه، روش تولید و شرایط یکسان (سیستم/محیطی)، بازهم همه ذرات تولید شده دارای ابعاد یکسانی نیستند. هر چه ابعاد ذرات به یکدیگر نزدیکتر باشد (اصطلاحا دامنه ابعادی محصول محدودتر باشد) برای ما مطلوب‌تر است.

تولید نانومواد به روش هیدروترمال

۴-۱- روش‌های مبتنی بر استفاده از افزودنی‌های آلی

برای کنترل مورفولوژی ذرات تولیدی و کنترل روند پیشرفت واکنش در فرآیند هیدروترمال می‌توان از افزودنی‌های آلی استفاده کرد. بسته به ماهیت شیمیایی افزودنی‌ها و محلول، این افزودنی‌ها می‌توانند به عنوان عامل احیا کننده و یا عامل جذب و ... را در واکنش شیمیایی بین واکنش‌دهنده‌ها شرکت کنند. از جمله افزودنی‌های آلی پرکاربرد در این فرآیند می‌توان به سورفکتانت‌ها، زیست مولکول‌ها، مایعات یونی، اسیدهای آلی و حلال‌های آلی اشاره کرد.

به عنوان مثال در روش‌های SA[1] از سورفکتانت‌ها برای کنترل مورفولوژی نانوذرات تولیدی استفاده می‌کنند. سورفکتانت‌ها ترکیباتی آلی هستند که دو سر آبدوست و آبگریز دارند. آن‌ها در محلول جهت‌گیری می‌کنند. بدین ترتیب که سر آبدوست آن‌ها در تماس با محلول قرار گرفته و سر آبگریز آن‌ها به دور واکنش‌دهنده‌ها قرارگرفته و تجمعاتی از واکنش دهنده‌ها درون محلول ایجاد می‌کند که اصطلاحا به آن‌ها مایسل گفته می‌شود. بسته به غلظت سورفکتانت، مایسل‌های شکل گرفته می‌توانند به شکل‌های مختلف مانند کروی، استوانه‌ای و ... باشند.



شکل ۲- قرارگیری سورفکتانت‌ها در محلول

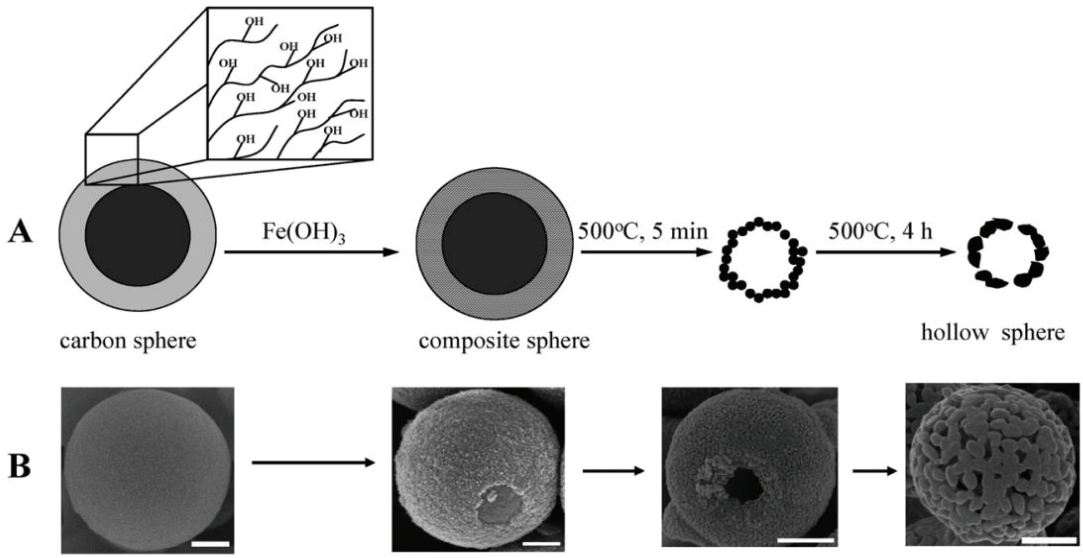
۴-۲- روش‌های مبتنی بر استفاده از قالب

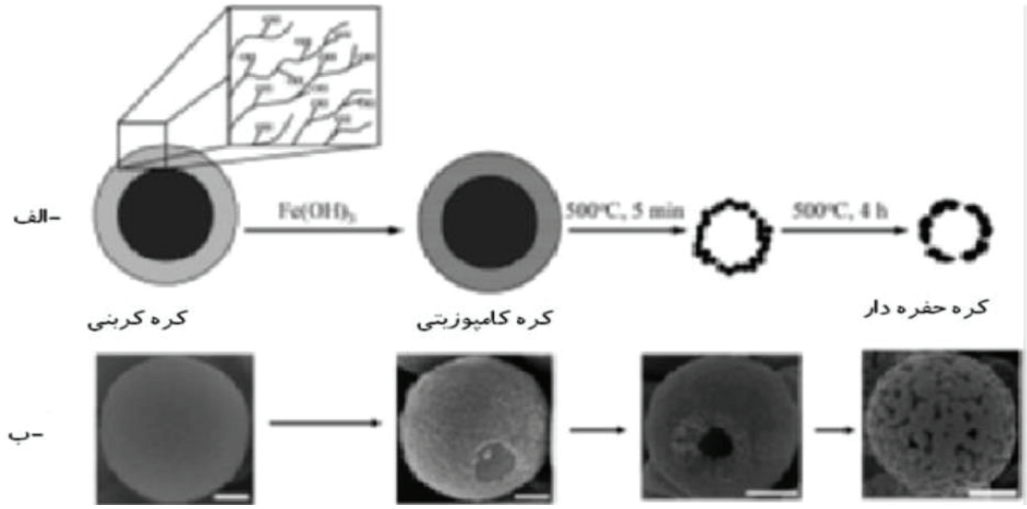
در بعضی روش‌های هیدروترمال، ذراتی در نقش قالب برای کنترل دقیق ابعاد و شکل نانوذرات تولیدی به سیستم واکنش اضافه می‌شوند. از لحاظ تئوری با کمک قالب‌ها می‌توان به طور دقیقی نانوذرات مطلوب را به اصطلاح پرینت کرد. اما انجام این کار به طور عملی با چالش‌هایی روبروست. قالب‌ها باید طوری انتخاب شوند تا علاوه بر فراهم کردن بستر مناسب برای شکل‌گیری نانوذرات، با مواد سازگاری داشته باشند و در عین حال پس از اتمام واکنش به سادگی قابل جداسازی از نانوذرات تولیدی باشند. بسته به شیوه جدا کردن قالب از محصول تولیدی و نیز شیوه استفاده از قالب در واکنش، روش‌های هیدروترمال مبتنی بر استفاده از قالب به ۴ دسته تقسیم می‌شوند:

- افزودن و حذف قالب یا (A & RT)[2]: در این روش قالب در شروع واکنش، مانند واکنش دهنده‌ها، وارد محفظه واکنش شده و پس از اتمام فرآیند هیدروترمال از طریق کلسینه کردن و یا با محلول‌سازی از فرآورده‌ها جدا می‌گردد.
- افزودن و خود حذف شدن قالب یا (A & SRT)[3]: دراین روش هم قالب قبل از شروع واکنش وارد محفظه می شود، اما در حین فرآیند هیدروترمال با واکنش دهنده‌ها، برای تولید فرآورده، واکنش داده و از بین می‌رود.

[1] Surfactant Assisted
[2] Add & Remove Template
[3] Add & Self Removed Template

- خود افزودن و حذف قالب یا (SA & RT)[4]: در این روش، قالب در حین فرآیند هیدروترمال تولید شده و پس از اتمام فرآیند از طریق کلیسنه کردن از فرآورده جدا می‌گردد.
- خود افزودن و خود حذف شدن قالب یا (SA & SRT)[5]: در این روش قالب در حین فرآیند تولید شده، با سایر واکنش دهنده‌ها واکنش می‌دهد واز بین می‌رود.





شکل ۳- تولید نانوقفس‌های اکسید آهن الف- شماتیک مراحل ب- تصویر SEM مراحل

به عنوان مثال می‌توان از کره‌های کربنی به عنوان قالبی برای ساخت نانوقفس های اکسید آهن استفاده کرد (شکل۳) کره‌های کربنی ابتدا به محلول واکنش افزوده می‌شوند. گروه‌های عاملی موجود در سطح کره‌های کربنی باعث جذب و شکل‌گیری اکسید آهن در سطح می‌شوند. پس از پایان واکنش، کره‌های کربنی با کلسینه کردن از درون نانوقفس‌های اکسید آهن شکل گرفته، خارج می‌شوند.

۴-۳- روش‌های مبتنی بر استفاده از زیرلایه

[4] Self Added & Remove Template
[5] Self Added & Self Removed Template

تولید نانومواد به روش هیدروترمال

از روش هیدروترمال همچنین می‌توان به عنوان جایگزینی با هزینه کمتر برای روش‌های لایه‌نشانی CVD و یا PVD استفاده کرد. برای تولید آرایه‌های نانوساختار به این روش کافیست زیرلایه مناسبی انتخاب کرده و درون محفظه واکنش قرار دهیم. بسته به جنس و نقش زیرلایه می توانیم ۳ روش هیدروترمال متفاوت داشته باشیم:

- زیرلایه به عنوان بستر رشد یاSARG[6]: در این روش زیرلایه فویلی فلزی است و علاوه بر ایفای نقش به عنوان بستر برای رشد آرایه‌های نانو، به عنوان یکی از واکنش دهنده‌ها نیز عمل می‌کند.
- رشد اپیتکسی یا HoEG[7]: در این روش واکنش شیمیایی‌ای بین زیرلایه و پیش ماده‌های واکنش صورت نمی‌گیرد. ابتدا ذراتی از پیش ماده روی زیرلایه پاشیده می‌شوند. این ذرات به عنوان جوانه رشد نانوساختار مورد نظر عمل می‌کنند و آرایه‌های نانوساختار بر روی این جوانه‌ها شکل می‌گیرند.
- رشد غیراپیتکسی یا HeEG[8]: کلیات این روش مانند روش قبل است با این تفاوت که آرایه‌های نانوساختار مستقیما روی زیرلایه نشسته و از جوانه استفاده نمی‌گردد.
-

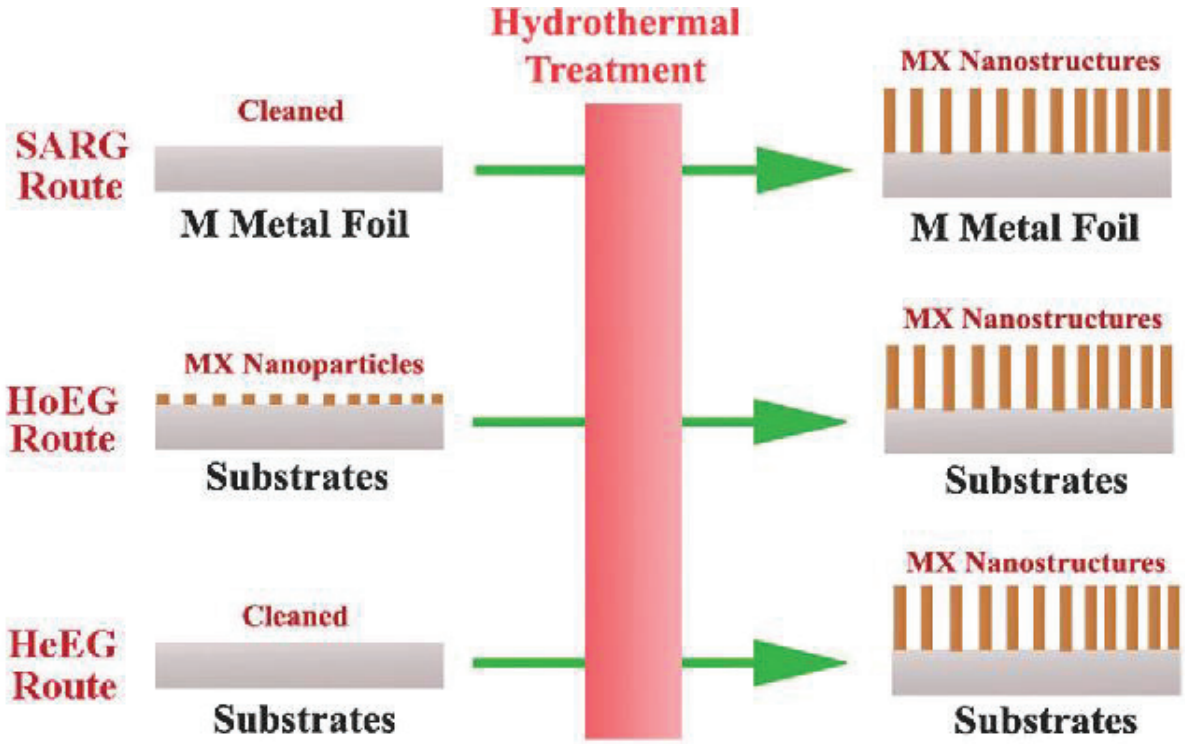
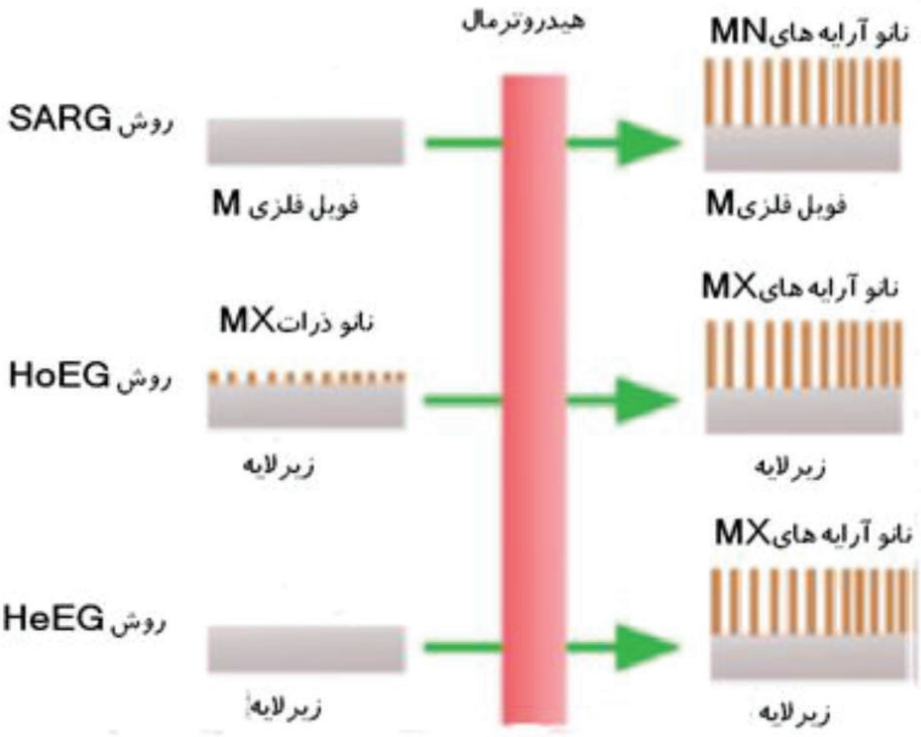


Fig. 24 The synthetic process of nanostructure arrays in three basic hydro-

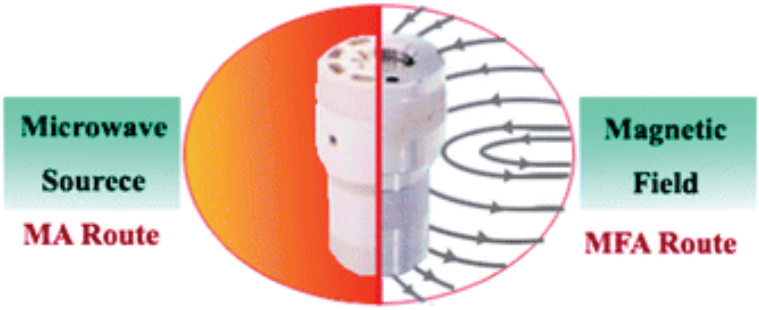
[6] Substrate As Reactant Growth
[7] Homo-Epitaxy Growth
[8] Hetero-Epitaxy Growth

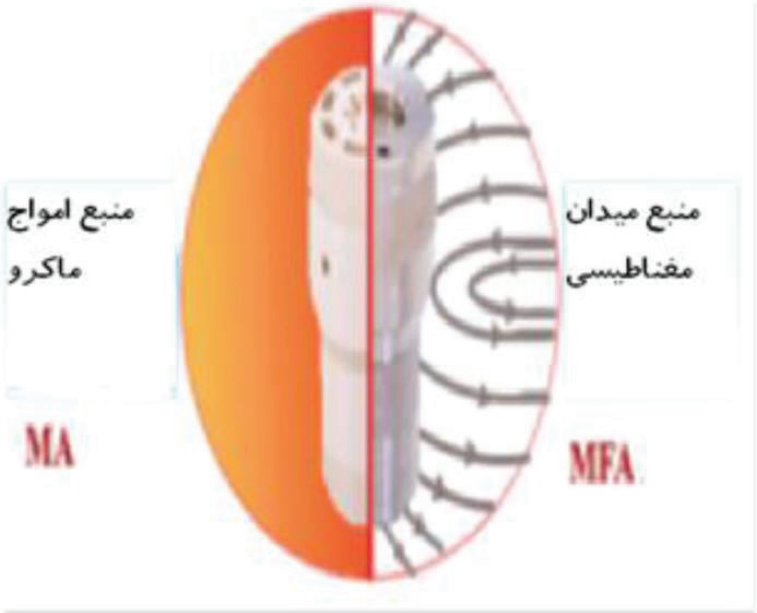


شکل ۴- تولید آرایه‌های نانوساختار به روش الف- SARG ب- HoEG ج- HeEG

۵- شیوه‌های حرارت‌دهی در روش هیدروترمال

یکی از اصلی‌ترین شرایط محیطی واکنش، شیوه انرژی‌دهی به سیستم است. به طور معمول در روش هیدروترمال از کوره برای حرارت‌دهی به سیستم استفاده می‌شد. استفاده از کوره و انتقال حرارت رسانشی باعث ایجاد شیب دمایی زیاد در قسمت‌های مختلف محفظه واکنش، شرایط واکنش غیریکنواخت و در نتیجه تولید ذرات در دامنه ابعادی بسیار وسیعی می‌شود. از این رو امروزه از روش‌های دیگری نیز برای حرارت‌دهی یکنواخت‌تر استفاده می‌شود. از جمله این روش‌ها می‌توان به حرارت‌دهی به کمک امواج ماکرو و حرارت‌دهی به کمک میدان مغناطیسی اشاره کرد.





شکل ۵- شیوه های حرارت دهی جدید در روش هیدروترمال. الف- میدان مغناطیسی (MFA) ب- امواج ماکروویو (MA)

۶- نتیجه گیری

فناوری هیدروترمال روش قدرتمندی در تولید نانومواد به حساب می‌آید. بازدهی بالا و کنترل پذیری مطلوب و زیست سازگاری از جمله ویژگی‌های ممتاز این روش به حساب می‌آیند. با تغییر در شرایط واکنش و استفاده از محلول‌ها، افزودنی‌ها، قالب‌ها و زیرلایه‌های مناسب و همچنین با انرژی‌دهی مناسب به سیستم می‌توان دامنه وسیعی از نانوساختارها را با کیفیت و ابعاد مطلوب با این روش تولید کرد.

۷- مراجع

1-Weidong Shi, Shuyan Song and Hongjie Zhang, **"Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures." Chemical Society reviews 42 13 (2013): 5714-43**.

۲- فرآیند هیدروترمال برای تولید مواد گذشته، حال و آینده، محمدرضا لقمان استرسکی، مسعود صلواتی نیاسر، ماهنامه فناوری نانو، سال هفتم، آذرماه ۱۳۷۸، شماره ۱۳۴

3-Qiu Yang, Zhiyi Lu, Junfeng Liun, Xiaodong Lei, Zheng Chang, Liang Luo, Xiaoming Sunn, Metal oxide and hydroxide nanoarrays: Hydrothermal synthesis and applications as supercapacitors and nanocatalysts, Progress in Natural Science: Materials International, 2013; 23(4) : 351–366

۴- فرآیند هیدروترمال برای تولید مواد پیشرفته فناوری نانو، جواد کریمی ثابت، سیروس قطبی ، ماهنامه فناوری نانو

رسوب‌دهی لایه اتمی

نویسنده: مینا شریفی

چکیده

روش رسوب‌دهی لایه اتمی، روشی برای تشکیل لایه‌های نازک و یکنواخت است که سال‌هاست مورد استفاده قرار گرفته است. این روش می‌تواند نوع خاصی از رسوب‌دهی شیمیایی بخار در نظر گرفته شود. به عبارتی دیگر، یک روش فاز بخار است که بر اساس یکسری واکنش‌های متوالی و محدود کننده، می‌تواند لایه‌های نازک از مواد مختلف را تولید کند. کنترل ضخامت در حد آنگستروم، تنظیم ترکیب لایه‌ها و پوشش‌دهی یکنواخت، رسوب‌دهی لایه اتمی را به روشی قدرتمند برای بسیاری از کاربردهای صنعتی و تحقیقاتی تبدیل کرده است. در این مقاله سعی شده تا ابتدا با اصول اولیه روش رسوب‌دهی لایه اتمی آشنا شده و سپس مکانیزم تهیه لایه دی‌اکسید تیتانیوم روی بستر را فراگیرید.

کلمات کلیدی : رسوب‌دهی لایه اتمی، کنترل ضخامت، لایه دی‌اکسید تیتانیوم، لایه نازک

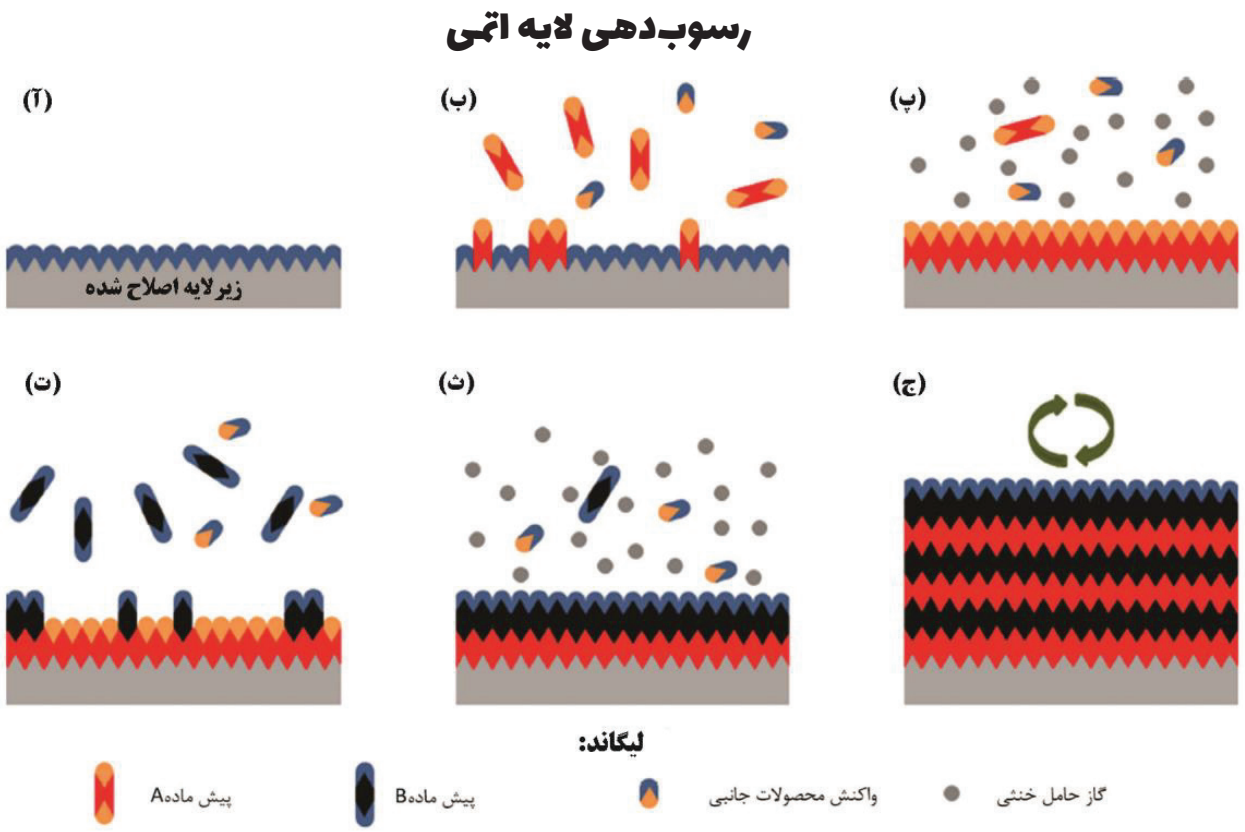
۱- مقدمه

رسوب‌دهی لایه اتمی (ALD)[1] یک روش منحصر به فرد برای رشد لایه‌های نازک به شمار می‌رود که با سایر روش‌های رایج تشکیل فیلم‌های نازک، تفاوت قابل توجهی دارد. روش رسوب‌دهی لایه اتمی ذاتا ماهیت رشد محدود کننده‌ای دارد و هر بار تنها یک لایه اتمی یا مولکولی می‌تواند روی سطح رشد یابد. بنابراین، به کمک این روش بهترین کنترل را بر ضخامت فیلم و صافی سطح در ابعاد نانومتری و یا کمتر، خواهیم داشت. در مقایسه با سایر روش‌های تشکیل فیلم، رسوب لایه اتمی روشی نسبتا جدید است که اولین بار برای رشد فیلم ZnS استفاده شد. ALD را می‌توان به عنوان اصلاح کننده روش‌های رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار (CVD)، یا ترکیبی از خودآرایی فاز گازی و واکنش‌های سطحی در نظر گرفت.

۲- شرح فرآیند رسوب دهی لایه اتمی

در فرآیند معمول رسوب‌دهی لایه اتمی (ALD) ابتدا سطح توسط واکنش شیمیایی فعال می‌شود. هنگامی که مولکول‌های پیش‌ماده به محفظه رسوب‌دهی وارد می‌شوند با گونه‌های سطح فعال واکنش می‌دهند و پیوند شیمیایی ایجاد می‌کنند. از آنجایی که مولکول‌های پیش‌ماده با یکدیگر واکنش نمی‌دهند، بیش از یک لایه مولکولی نمی‌تواند در این مرحله رسوب‌گذاری شود. در مرحله بعد، تک‌لایه رسوب داده شده دوباره از طریق واکنش شیمیایی سطح فعال شده و مولکول‌های پیش‌ماده وارد محفظه می‌شوند. در این مرحله با توجه به نوع لایه می‌توان از پیش‌ماده متفاوتی هم استفاده کرد. با تکرار این مراحل، لایه‌های اتمی و یا مولکولی را در هر مرحله می‌توان رسوب داد. شماتیک روش رسوب‌دهی لایه اتمی در شکل زیر نشان داده شده است[۲و۱].

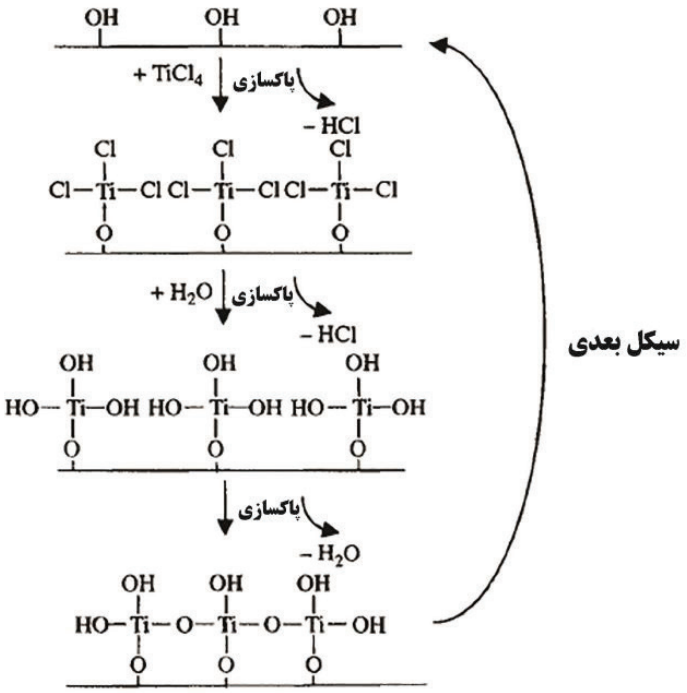
[1] Atomic Layer Deposition (ALD)



شکل۱) نمای کلی فرآیند رسوب‌دهی لایه اتمی. آ) سطح زیرلایه اصلاح شده. ب) واکنش پیش‌ماده A با سطح. پ) خروج پیش‌ماده اضافه و محصولات جانبی تولید شده. ت) واکنش پیش‌ماده B با سطح. ث) خروج پیش‌ماده اضافه و محصولات جانبی تولید شده. ج) تکرار مراحل ۲ الی ۵ تا هنگامی که به ضخامت دلخواه برسد [۲]

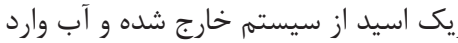
۱-۲-رشد لایه دی‌اکسید تیتانیوم

شکل۲ شماتیک فرآیند رشد لایه دی‌اکسید تیتانیوم را به روش ALD نمایش می‌دهد.



شکل۲) شماتیک فرآیند ALD برای تشکیل فیلم دی‌اکسید تیتانیوم [۱]

ابتدا سطح بستر هیدروکسیله می‌شود، سپس قبل از ورود پیش‌ماده‌ها، تیتانیوم تتراکلراید با گروه‌های هیدروکسیل سطح واکنش می‌دهند که نوعی واکنش تراکمی روی سطح است:

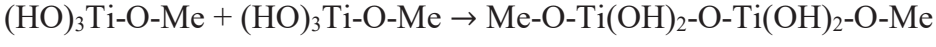


$$TiCl_4 + HOMe \rightarrow Cl_3Ti\text{-}O\text{-}Me + HCL$$

Me بیانگر بستر فلزی و یا اکسید فلزی است. واکنش بالا تا زمانی که تمامی گروه‌های هیدروکسیل سطح با تتراکلرید تیتانیوم واکنش دهند، ادامه می‌یابد. محصولات جانبی تولید شده مانند هیدروکلریک اسید از سیستم خارج شده و آب وارد می‌شود. تری‌کلرید تیتانیوم به صورت شیمیایی با سطح پیوند داده و در حضور آب هیدرولیز می‌شود.

$$Cl_3Ti\text{-}O\text{-}Me + H_2O \rightarrow (HO)_3Ti\text{-}O\text{-}Me + HCl$$

$(HO)_3Ti$ های مجاور یکدیگر آماده واکنش تراکم هستند تا پیوند Ti-O-Ti را ایجاد کنند:



$$(HO)_3Ti\text{-}O\text{-}Me + (HO)_3Ti\text{-}O\text{-}Me \rightarrow Me\text{-}O\text{-}Ti(OH)_2\text{-}O\text{-}Ti(OH)_2\text{-}O\text{-}Me + H_2O$$

هیدروکلریک‌اسید تولید شده و آب اضافی از محفظه خارج شده و یک‌لایه دی‌اکسید، طی یک سیکل کامل روی زیرلایه تشکیل می‌شود. گروه‌های هیدروکسیل موجود روی سطح آماده هستند تا با مولکول‌های پیش‌ماده تیتانیوم در چرخه بعدی واکنش دهند. با تکرار مراحل بالا، لایه‌های بعدی دی‌اکسیدتیتانیوم و یا بسیاری از مواد دیگر را می‌توان به صورت کاملا کنترل شده روی سطح لایه‌نشانی کرد [۲و۱].

رشد لایه‌های ZnS مثال کاربردی دیگری از فرآیند ALD است. در این فرآیند $ZnCl_2$و H_2S به عنوان پیش‌ماده‌های واکنش استفاده می‌شوند. ابتدا $ZnCl_2$ روی زیرلایه جذب شیمیایی شده و سپس H_2S وارد شده تا با $ZnCl_2$ واکنش دهد. تک‌لایه ZnS روی زیرلایه تشکیل شده و همواره محصولات جانبی دیگری نیز خواهیم داشت که در نهایت از سیستم حذف می‌شوند. طیف گسترده‌ای از مواد به عنوان پیش‌ماده‌های واکنش‌های شیمیایی برای تهیه لایه نازک به روش ALD مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. انتخاب پیش‌ماده‌های مناسب، مسئله اساسی در طراحی موفق یک فرآیند ALD است. به طور مثال در اولین آزمایشات تولید ZnS از روی و سولفور عنصری استفاده شد. کلریدهای فلزی اندکی بعد مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین ترکیبات آلی-فلزی نیز کاربرد دارند. ویژگی‌هایی که برای انتخاب پیش‌ماده در روش ALD باید مد نظر داشت را می‌توان به طور خلاصه به صورت زیر بیان کرد:

- فراریت
- تجزیه‌پذیری
- واکنش‌پذیری
- عدم اچ شدن
- عدم انحلال در لایه
- محصولات جانبی غیرفعال
- خلوص مناسب
- قیمت به‌صرفه
- سنتز آسان

www.nanoclub.ir

- عدم سمیت
- دوست‌دار محیط زیست

در مقایسه با سایر روش‌های رسوب‌دهی فاز بخار، روش ALD مزایای خاصی همچون کنترل دقیق ضخامت و ایجاد پوششی یکنواخت و همدیس[۲] را به همراه دارد. کنترل دقیق ضخامت فیلم به دلیل ماهیت محدودکننده واکنش است که می‌توان با شمارش تعداد چرخه‌های واکنش، ضخامت لایه را کنترل کرد. این روش در برابر تغییرات درجه حرارت و توزیع غیر یکنواخت بخار در ناحیه واکنش بی‌اثر باقی می‌ماند. با این حال باید توجه داشت که ایجاد چنین لایه‌ای در صورتی که پیش‌ماده به میزان لازم وجود داشته و زمان لازم برای رسیدن به حالت اشباع در هر مرحله داده شود، می‌تواند ایجاد شود. با این حال بسیاری از کاربردهای این روش به دلیل زمان‌بر بودن رسوب لایه اتمی که معمولا کمتر از ۰/۲ nm در هر چرخه است، با محدودیت مواجه می‌شوند [۲و۱].

۳- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

تهیه لایه‌نازک به روش رسوب‌دهی لایه اتمی یک روش خاص و کاربردی است که با سایر روش‌های موجود بسیار متفاوت است. در این روش در هر مرحله با توجه به واکنش‌های امکان‌پذیر در سطح که خود محدودکننده نیز به شمار می‌روند، تنها یک‌لایه اتمی یا مولکولی می‌تواند روی سطح رشد یابد و بهترین کنترل ضخامت و صافی سطح را ایجاد می‌کند. نکته حائز اهمیت در این روش انتخاب درست پیش ماده‌ها و کنترل شرایط واکنش است تا رسوب‌دهی به طور کامل و صحیح صورت گیرد.

۴- مراجع

[1]. Guozhong, Cao. *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications*. World scientific, 2004.

[2]. Johnson, Richard W., Adam Hultqvist, and Stacey F. Bent. "A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications." *Materials today* 17.5 (2014): 236-246.

[۲] Conformal

لایه‌نشانی به روش کندوپاش یونی (اسپاترینگ)

چکیده:

روش‌های تشکیل لایه‌های نازک را به دو دسته روش رسوب بخار فیزیکی (PVD) و رسوب بخار شیمیایی (CVD) تقسیم‌بندی می‌کنند. کندوپاش یونی یا اسپاترینگ یکی از روش‌های رسوب بخار فیزیکی در ساخت لایه‌های نازک محسوب می‌شود. در این روش با اعمال یک اختلاف پتانسیل بین قطب منفی (کاتد دستگاه) و قطب مثبت (آند دستگاه) گاز آرگون موجود در محفظه دستگاه یونیزه شده و تشکیل محیط پلاسمای Ar^+ را می‌دهد. یون‌های Ar^+ به سمت کاتد (فلز هدف) که در قطب منفی قرار دارد حرکت کرده و با برخورد به کاتد منجر به کنده شدن اتم‌های ماده هدف و انتقال آن‌ها به سطح زیرلایه شده و لایه نازک تشکیل می‌شود.

کلمات کلیدی: لایه‌نشانی به روش PVD، کندوپاش یونی، پارامترهای موثر بر کندوپاش یونی، انواع کندوپاش یونی

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، علم لایه‌های نازک رشد قابل ملاحظه‌ای داشته و حجم وسیعی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است. بی‌شک رشد چشمگیر ارتباطات، پردازش اطلاعات، ذخیره‌سازی، صفحه‌های نمایش، صنایع تزئینی، ابزارآلات نوری، مواد سخت و عایق‌ها نتیجه تولید لایه‌های نازک براساس فناوری‌های نوین می‌باشد. در ساخت لایه‌های نازک نیز در سال‌های اخیر تحولات وسیعی صورت گرفته است که خود ناشی از پیشرفت در فناوری خلاء، تولید میکروسکوپ‌های الکترونی و ساخت وسایل دقیق و پیچیده‌ی شناسایی مواد است. همچنین باز شدن مباحثی نظیر میکروالکترونیک، اپتیک و نانوتکنولوژی مدیون اهمیت پوشش‌های لایه‌نازک می‌باشد.

تا به امروز روش‌های مختلفی برای ساخت لایه‌های نازک معرفی شده است که روش کندوپاش[1] یکی از انواع روش‌های لایه‌نشانی فیزیکی بخار (PVD)[2] محسوب می‌شود. در این مقاله به معرفی روش کندوپاش یونی (اسپاترینگ) به‌عنوان روشی برای تولید لایه‌های نازک خواهیم پرداخت.

۲- روش کندوپاش

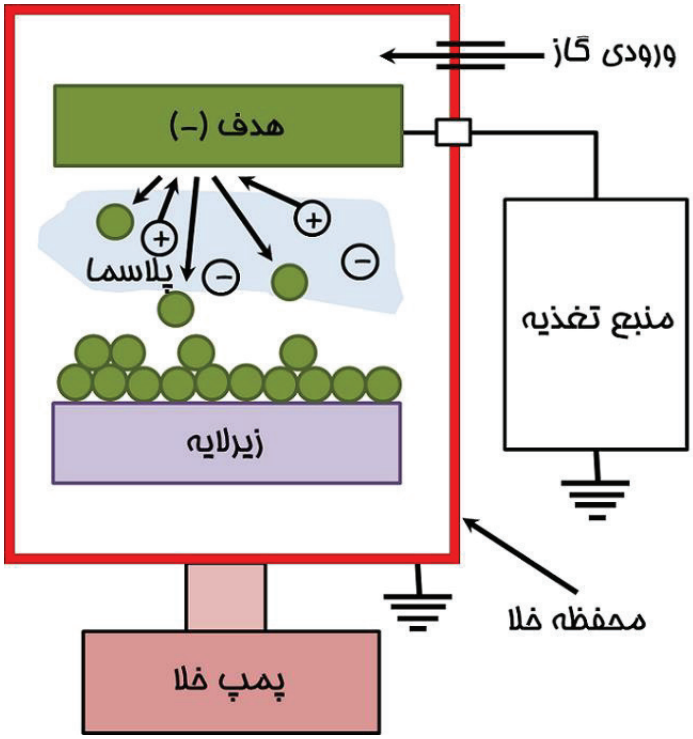
مانند سایر روش‌های لایه‌نشانی فیزیکی تحت شرایط خلا، روش کندوپاش نیز شامل سه مرحله است: (الف) تبخیر ماده از منبع؛ (ب) انتقال بخار از منبع به زیرلایه و (ج) تشکیل لایه نازک روی زیرلایه با انباشت بخار منبع. در روش کندوپاش، برای این که ماده منبع به فاز بخار خود منتقل شود، از برهمکنش فیزیکی ذره‌هایی که به ماده منبع یا هدف[3] برخورد می‌کنند استفاده می‌شود. ماده هدف که به ولتاژ منفی متصل است، نقش کاتد را دارد. با بمباران و برخورد ذرات پر انرژی به سطح هدف، اتم‌ها یا مولکول‌های آن از سطح جدا شده و به بیرون پرتاب می‌شوند و در میدان ایجاد کننده پلاسما شتاب می‌گیرند. زیرلایه به ولتاژ مثبت متصل است و در واقع آند است و لایه‌ای از جنس هدف روی آن انباشت می‌شود.

---

[1] Sputtering
[2] Physical Vapor Deposition
[3] target

لایه‌نشانی به روش کندوپاش یونی (اسپاترینگ)

به‌عبارت دیگر فرآیند کندوپاش (اسپاترینگ) عبارت است از ایجاد یک پلاسما گازی (معمولاً گاز آرگون) بین زیرلایه و هدف. بمباران ماده هدف توسط یون‌های پرانرژی باعث کنده شدن اتم‌ها از سطح ماده هدف و رسوب آن‌ها روی زیرلایه و تشکیل لایه نازک می‌شود. شکل (۱) طرح ساده‌ای از فرآیند کندوپاش را نشان می‌دهد.



شکل ۱- طرح ساده‌ای از فرآیند کندوپاش

در روش کندوپاش ابتدا محفظه لایه‌نشانی توسط پمپ خلاء، تخلیه شده و سپس گاز آرگون وارد محفظه می‌شود. بعد از آن با روشن کردن منبع تغذیه، میدان الکتریکی بین زیرلایه و هدف اعمال می‌شود. اتم‌های گاز آرگون موجود در محفظه تحت تاثیر میدان الکتریکی یونیزه شده و به سمت ماده هدف شتاب می‌گیرند و سطح ماده هدف را بمباران می‌کنند. در اثر برخورد این ذرات پر انرژی با هدف، اتم‌های هدف به بیرون از آن پرتاب می‌شوند. این اتم‌های کنده شده روی سطح زیرلایه می‌نشینند. به این ترتیب یک لایه نازک از ماده هدف روی سطح زیرلایه تشکیل می‌شود. این فرایند، کندوپاش نامیده می‌شود.

روش کندوپاش در محیط خلا انجام می‌شود، برای این منظور ابتدا فشار اولیه محفظه کندوپاش به 10^{-6} تا 10^{-10} تور می‌رسد و از آن جایی که متداول‌ترین شیوه برای فراهم کردن یون و تولید پلاسما، عبور مداوم گازی مانند آرگون است، با ورود این گاز به محفظه، فشار به ۱ تا ۱۰۰ تور افزایش می‌یابد. با برقراری ولتاژ بین کاتد و آند و تولید میدان الکتریکی بین آن‌ها، پلاسما تشکیل شده و فرآیند کندوپاش آغاز می‌شود.

از آن جایی که آرگون نسبت به سایر مواد کندوپاش کننده نسبتا سنگین‌تر است ضریب نشر ثانویه بزرگ‌تری دارد (می‌تواند اتم‌ها یا مولکول‌های بیشتری را از سطح هدف جدا کند)، متداول‌ترین گازی است که برای تولید پلاسما در روش کندوپاش به کار برده می‌شود. در این روش استفاده از سایر گازهای نجیب مانند هلیوم یا نئون نیز امکان پذیر است. در صورت نیاز به واکنش حین کندوپاش، می‌توان از گازهای اکسیژن و نیتروژن با نسبت‌های مشخص نسبت به گاز خنثی نیز استفاده کرد. از

لایه‌نشانی به روش کندوپاش یونی (اسپاترینگ)

این روش می‌توان برای تولید لایه‌های اکسیدی یا نیتریدی استفاده نمود. این روش به روش کندوپاش فعال یا کندوپاش واکنشی[4] معروف است.

از مزایای روش کندوپاش می‌توان به یکنواختی ضخامت، پوشش‌دهی مواد سخت، پوشش‌دهی مواد نارسانا، رسانا و نیمه‌رسانا، چسبندگی خوب لایه به زیر لایه، خلوص بالای لایه و تکرارپذیری آن و امکان لایه نشانی بر روی زیر لایه‌ها با ابعاد بالا اشاره نمود.

مقدار ماده کندوپاش شده Q در واحد زمان، طبق رابطه (۱-۱)، تحت شرایط ثابت به طور معکوس با فشار گاز P و فاصله آند تا کاتد d، متناسب است .

$$Q = \frac{K.V.I}{P.d} \qquad (۱-۱)$$

در رابطه (۱-۱) ، I جریان تخلیه ، V ، ولتاژ و K ، ثابت تناسب می‌باشد. با افزایش فشار یا فاصله، تعداد ذره‌هایی که به علت برخورد با ذرات دیگر به زیرلایه نمی‌رسند، افزایش می‌یابد. مقدار ماده کندوپاش شده با جریان (I) و ولتاژ (V) افزایش می‌یابد،که می‌توان این فرآیند را بصورت زیر توضیح داد:

مقدارحداقل مشخصی از افت کاتدی وجود دارد که در کمتر از آن کندوپاش اتفاق نمی‌افتد، اما در بالاتر از این حداقل، مقدار کندوپاش با اختلاف بین افت حقیقی و افت بحرانی متناسب است. آهنگ کندوپاش با جرم اتمی یون‌هایی که روی کاتد برخورد می‌کنند، افزایش می‌یابد و همچنین آهنگ کندوپاش به نوع ماده هم بستگی دارد. بازده کندوپاش کاتدی با ضریب کندوپاش کاتدی (S) داده می‌شود.

$$S = \frac{N_a}{N_I} = 10^5.\frac{\Delta W}{i.t.A} \qquad (۱-۲)$$

که در رابطه (۱-۲)، N_a: تعداد اتم‌های کندوپاش شده ، N_i: تعداد یون‌های فرودی، ΔW : کاهش جرم هدف، A: جرم اتمی ماده مورد نظر برای کندوپاش، t: زمان بمباران و i: جریان یونی می‌باشد.

انرژی حداقل (آستانه) که در آن هنوز هم کندوپاش اتفاق می‌افتد برای فلزها و یون‌های مختلف متغیر و در حدود ده‌ها الکترون ولت است. در انرژی‌های بیشتر از انرژی آستانه کندوپاش، راندمان کندوپاش با افزایش انرژی یون، ابتدا به طور نمایی افزایش می‌یابد و به ماکزیمم تختی می‌رسد. با افزایش بیشتر انرژی یون‌ها راندمان کندوپاش مجدداً کاهش می‌یابد. راندمان کندوپاش بر خلاف آستانه کندوپاش به جرم یون (به ویژه دربازه ماکزیم) بستگی دارد. راندمان‌های نسبی کندوپاش در تعیین درجه راحتی انجام فرآیند کندوپاش مفید هستند، به عنوان مثال می‌توان گفت که برلیوم به راحتی نقره کندوپاش نمی‌شود. در جدول(۱-۱) راندمان‌های کندوپاش چند عنصر که از یون‌های گازهای خنثی در ۵۰۰ الکترون ولت بدست آمده اند، ارائه شده است:

جدول ۱- راندمان‌های کندوپاش چند عنصر که از یون‌های گازهای خنثی در ۵۰۰ الکترون ولت به دست آمده‌اند.

عنصر/گاز	He	Ne	Ar	Kr	Xr
Si	۰/۱۳	۰/۴۸	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۴۲

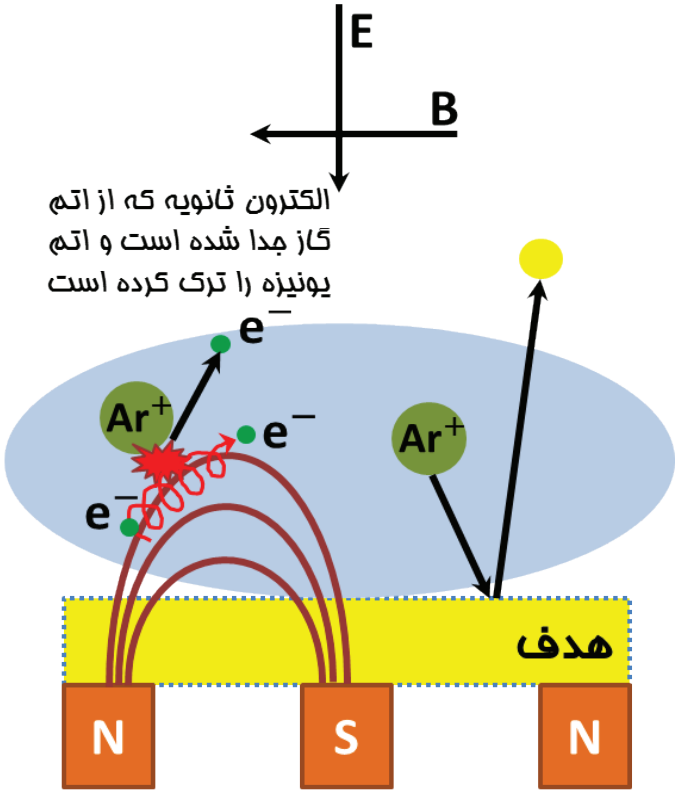
[4] Reactive Sputtering

Ti	۰/۰۷	۰/۴۳	۰/۵۱	۰/۴۸	۰/۴۳
Al	۰/۱۶	۰/۷۳	۱/۰۵	۰/۹۶	۰/۸۲

۳- انواع روش‌های کندوپاش

در حال حاضر روش‌های مختلفی برای تولید لایه‌های نازک به روش کندوپاش وجود دارد، روش‌های کندوپاش بر اساس نوع منبع تغذیه مورد استفاده، به روش کندوپاش دیودی، کندوپاش RF مگنترون، کندوپاش DC مگنترون تقسیم می‌شوند. کندوپاش دیودی ساده‌ترین روش کندوپاش است که پلاسما گاز آرگون بین کاتد (ماده هدف) و آند (زیرلایه) برقرار می‌شود. به منظور افزایش چگالی پلاسما و بالا رفتن احتمال یونیزاسیون از میدان مغناطیسی برای محدود کردن پلاسما در نزدیکی ماده هدف استفاده می‌شود. این روش که به روش کندوپاش مغناطیسی معروف است، میدان مغناطیسی به موازات سطح کاتد اعمال می‌شود که باعث می‌گردد الکترون‌ها در پلاسما به جای طی مسیر به صورت مستقیم به صورت مارپیچی حرکت کنند و علاوه بر اینکه الکترون‌ها پرانرژی‌تر می‌شوند مسیر بیشتری را طی کرده و اتم‌های بیشتری را یونیزه می‌کنند (شکل ۲). بنابراین میدان مغناطیسی، پلاسما را در اطراف سطح هدف محدود می‌کند که این دام الکترونی آهنگ برخورد بین الکترون‌ها و مولکول‌های گاز که کندوپاش را به عهده دارند افزایش می‌دهد و سبب می‌شود که لایه‌نشانی در فشارهای پایین‌تر قابل انجام شود.

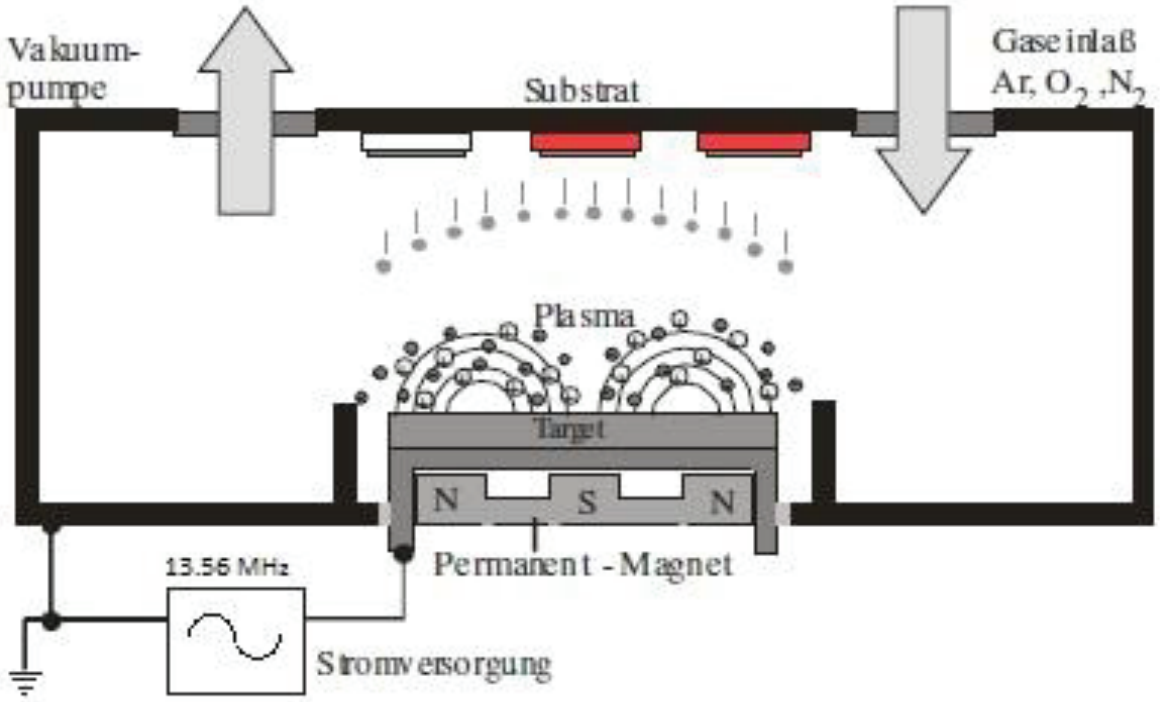
به دلیل پایین بودن فشار گاز، ذرات کنده شده فضای محفظه را بدون برخورد طی می‌کنند که منجر به افزایش آهنگ لایه‌نشانی می‌شود. این روش در مقایسه با سایر روش‌ها، قابلیت لایه‌نشانی درمقیاس بزرگ را داراست. بنابراین برای کاربردهای صنعتی به طورگسترده استفاده می‌شود. این روش در تهیه لایه‌های با کیفیت بالا و ناخالصی کم و آهنگ پوشش‌دهی بالا کاملاً موفق بوده است.



شکل ۲- نمایی از روش کندوپاش مغناطیسی

لایه‌نشانی به روش کندوپاش یونی (اسپاترینگ)

چنانچه ولتاژ منبع تغذیه DC باشد کندوپاش مستقیم نام دارد. درکندوپاش مگنترون DC از یک منبع تغذیه جریان مستقیم برای ایجاد پلاسما و فرآیند لایه نشانی استفاده می‌شود. در این روش امکان پوشش‌دهی مواد نیمه‌رسانا و عایق وجود ندارد و فقط مواد رسانا را می‌توان به کمک روش کندوپاش DC روی سطوح لایه‌نشانی کرد. برای لایه‌نشانی مواد عایق و نیمه‌رسانا از پتانسیل فرکانس رادیویی (RF)[5] استفاده می‌شود، که به این روش کندوپاش RF می‌گویند. هر فرکانس بالای MHz ۱۰ می‌تواند به طور موثر برای کندوپاش استفاده شود. متداول‌ترین فرکانس‌های مورد استفاده MHz ۱۳/۵۶و MHz ۲۷ فرکانس‌های مجاز برای کاربردهای طبی و صنعتی هستند. در شکل (۳) شماتیکی از روش کندوپاش RF نشان داده شده است.



شکل ۳- شماتیک کلی از روش کندوپاش مگنترون RF

دو مزیت اصلی کندوپاش RF عبارتند از: توانایی کندوپاش مواد نارسانا و کارآیی در فشارهای پایین .

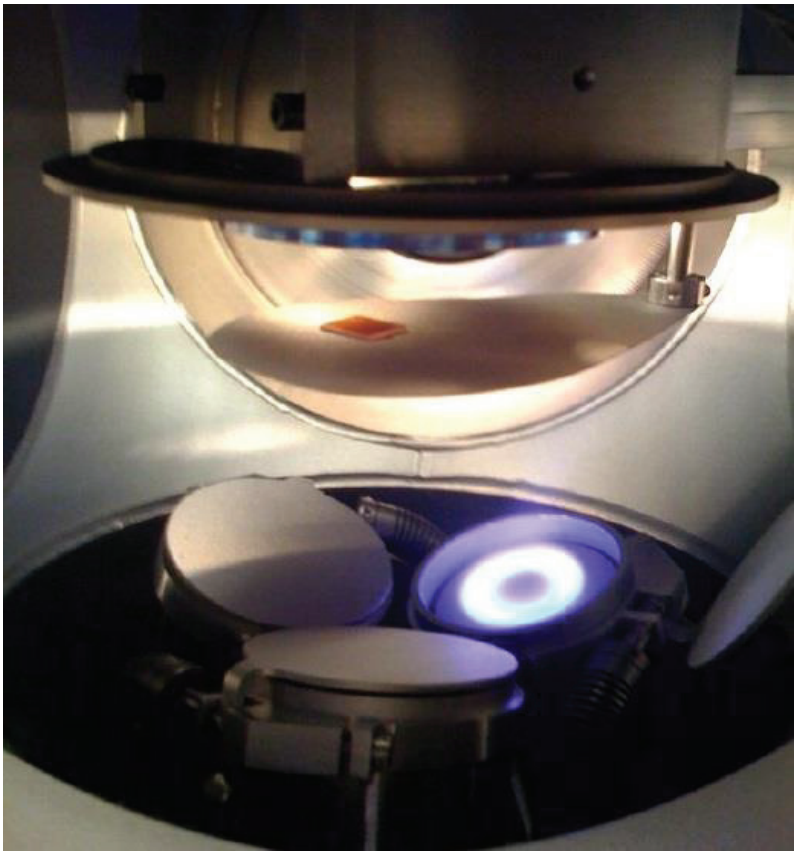
متاسفانه، آهنگ کندوپاش در RF به دلیل هدایت گرمایی ناچیز هدف‌های نارسانا محدود است. تقریباً هر ماده‌ای، در تخلیه الکتریکی RF به طور واکنشی و غیرواکنشی، قابل کندوپاش است اما لایه‌های بدست آمده ممکن است همان ترکیب اولیه هدف را نداشته باشند. از موارد کاربرد کندوپاش RF می‌توان پوشش دهی فلزات، آلیاژهای فلزی، اکسیدها، نیتریدها و کاربیدها را نام برد.

در کندوپاش واکنشی از گازهایی مانند O_2 و N_2 در کنار گاز بی‌اثر آرگون استفاده می‌شود. به عنوان مثال برای تولید کربن شبه الماسی از کندوپاش واکنشی استفاده می‌شود که با وارد کردن منابع گازی هیدروکربنی مانند متان، استیلن و یا هیدروژن همراه با گاز آرگون به داخل محفظه خلا، کندوپاش در حضورگازهای فعال متان و ... انجام می‌شود.

علاوه بر این برای ساخت بسیاری از ابزارهای الکترواپتیکی، سنسورها، پوشش‌های ضدخوردگی و سلول‌های خورشیدی لایه نازک به بیش از یک ماده برای لایه‌نشانی نیازاست که این مواد به صورت همزمان و یا مرحله‌ای بر روی زیرلایه نشانی می‌شوند. از این رو محققین دستگاه‌های کندوپاش مگنترون را با چند منبع کندپاش می‌سازند، که این دستگاه‌ها قادر به لایه‌نشانی بصورت مولتی‌لایه و یا آلیاژی بر روی سطح می‌باشند. مهمترین مزیت این روش این است که دیگر مانند روش‌های

[5] Radio Frequency

سنتی پیشین نیاز به شکستن خلا محفظه و تعویض تارگت نیست، که این امر به شدت در کاهش میزان ناخالصی‌های موجود درلایه تاثیر دارد. از سویی دیگر همان گونه که در شکل (۴) ملاحظه می‌گردد، این هدف‌ها می‌توانند در ابعاد مختلف ساخته شوند و هیچ محدودیتی در انتخاب منبع تغذیه و نوع زیرلایه وجود ندارد. به‌عنوان مثال می‌توان از هدف‌های رسانا و نارسانا در کنارهم استفاده کرد و هدف‌های رسانا را به منبع تغذیه DC و هدف‌های نارسانا را به منبع تغذیه RF متصل نمود.



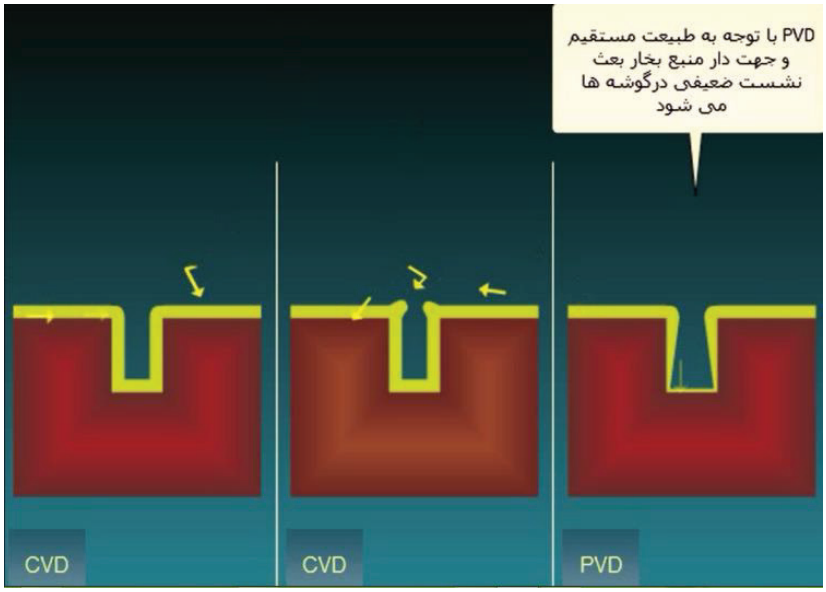
شکل ۴- در لایه‌نشانی با چند منبع کندوپاش، به صورت مولتی لایه

۴- مزایا و معایب روش کندوپاش

از آن جایی که در روش کندوپاش، ماده‌ای که به‌عنوان منبع لایه‌نشانی می‌باشد به‌جای فرآیند شیمیایی یا تبخیر حرارتی، با استفاده از تغییر تکانه از سطح هدف به فاز گاز وارد می‌شود، هر ماده‌ای می‌تواند با این روش لایه‌نشانی شود. بنابراین بسیاری از مواد که طی یک فرایند شیمیایی قابل تولید نیستند و یا برای تبخیر حرارتی به حرارت زیادی نیاز دارند با استفاده از روش کندوپاش می‌توانند لایه‌نشانی شوند. برای مثال فلز تنگستن برای تبخیر به قدری حرارت نیاز دارد که به تجهیزات خلاء دمای بالا نیاز است، اما با روش کندوپاش به راحتی لایه‌نشانی می‌شود. بنابراین مهمترین ویژگی و مزیت فرآیند کندوپاش این است که برای گستره‌ای از مواد قابل استفاده است.

یکی از معایب لایه‌نشانی به روش کندوپاش این است که رسوب‌گذاری در آن مانند سایر روش‌های PVD، به صورت جهت‌دار صورت می‌پذیرد، بنابراین برای پوشش دادن شکل‌های پیچیده چندان مناسب نیست. همانگونه که در شکل (۵) بطور شماتیک نشان داده شده رسوب‌گذاری در گودی‌های عمیق، سوراخ‌ها و گوشه‌های شکل‌های سه بعدی پیچیده بخوبی صورت نمی‌گیرد. برای لایه‌نشانی روی شکل‌های پیچیده روش لایه‌نشانی بخار شیمیایی (CVD) مناسب‌تر است.

لایه‌نشانی به روش کندوپاش یونی (اسپاترینگ)

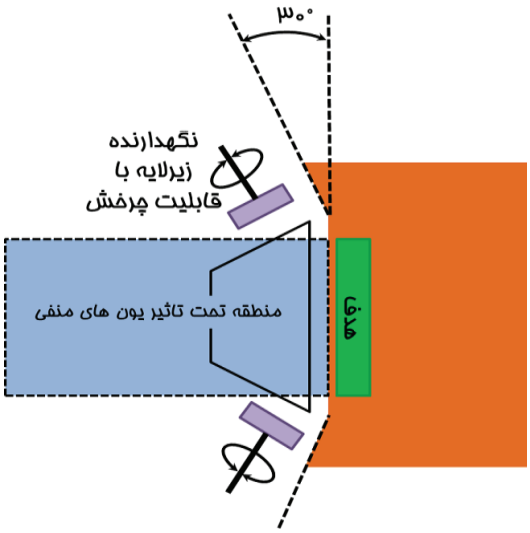


شکل ۵- مقایسه شماتیک لایه‌نشانی زیرلایه‌ها با شکل‌های پیچیده به روش PVD و CVD

در حین لایه‌نشانی به روش کندوپاش، سطح لایه می‌تواند به وسیله یون‌های پرانرژی بمباران شود که به خاطر صدمه رساندن و یا کنده‌شدن اتم‌های سطحِ لایه تشکیل شده روی زیرلایه، اتفاق خوشایندی محسوب نمی‌شود. به منظور کاهش برخورد یون‌های منفی و کاهش اثر آن‌ها دو رهیافت وجود دارد (از آن جایی که زیرلایه به عنوان آند می‌باشد یون‌های منفی به سمت آن شتاب می‌گیرند)

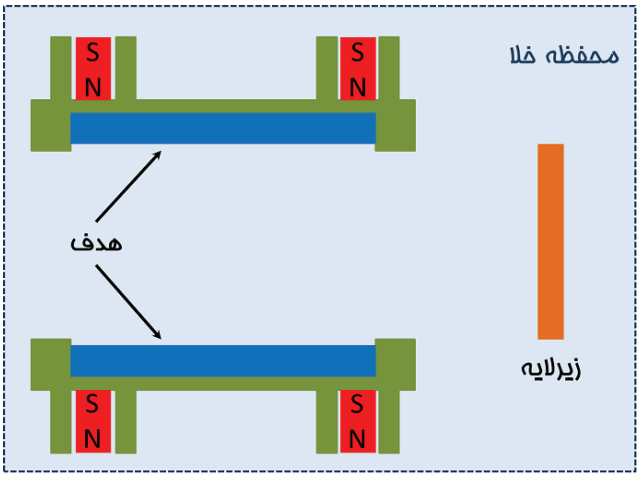
الف) استفاده از فشار بالای گاز، در اینصورت در اثر برخوردهای ناخواسته یون‌های منفی با اتم‌ها و یون‌های محیط پلاسما، انرژی آن‌ها کاهش می‌یابد و **ب)** کندوپاش بدون محور که درآن زیرلایه در راستای ماده هدف قرار ندارد.

طرح‌واره این چیدمان درشکل (۶) مشاهده می‌شود. این روش برای ایجاد لایه‌های نازک ابر رسانا در دماهای بالا به کار گرفته می‌شود. از معایب آن کاهش سرعت لایه‌نشانی و محدودیت در استفاده برای زیرلایه‌های بزرگ است.



شکل۶- طرح واره سیستم کندوپاش برای کاهش میزان برخورد یون‌های منفی به لایه که این سیستم به منظور کاهش آسیب وارد شده به لایه، طراحی شده است.

از آن‌جایی که مواد فرومغناطیس قابلیت نفوذپذیری مغناطیسی بالایی دارند برای لایه‌نشانی آن‌ها به روش کندوپاش نمی‌توان از کندوپاش مغناطیسی متداول استفاده کرد که از کندوپاش هدف نما[6] استفاده می شود. شکل (۷) طرح واره این سیستم را نشان می‌دهد. در این سیستم کندوپاش، از دو هدف استفاده می‌شود که به موازات یکدیگر قرار دارند و زیرلایه در بیرون منطقه پلاسما می‌باشد. این چیدمان نه تنها مزایای کندوپاش مغناطیسی متداول را دارد، بلکه باعث می‌شود که میزان بمباران سطح لایه تشکیل شده روی زیرلایه به وسیله یون‌ها کاهش یابد.



شکل۷- طرح واره سیستم کندوپاش هدف نما

۵- کاربردهای روش کندوپاش

محصولات زیادی با استفاده از کندوپاش به طور صنعتی تولید می‌شود که از آن جمله می‌توان به لایه‌های اپتیکی آمورف برای ادوات نوری مجتمع، نورتاب‌ها در نمایشگرها، ادوات حافظه نوری، ادوات حافظه آمورف، خازن و مقاومت‌های لایه نازک، دیسک‌های ویدئویی، الکترولیت‌های جامد، لیزرهای لایه نازک، تفلون در صنایع خانگی، آلومینیم و فلزات دیرگداز به عنوان رسانا و انواع عایق در صنایع الکترونیکی و الکترودهای شفاف روی زیرلایه های شفاف اشاره کرد.

کاربردهای کندوپاش را می توان به چهار کاربرد عمده دسته بندی کرد:

۱- لایه‌نشانی: تمامی موادی که قابلیت لایه‌نشانی به روش فیزیکی را دارا هستند می‌توان با روش کندوپاش لایه‌نشانی کرد. این مواد شامل مواد رسانا ، نیمه رسانا و عایق هستند. امکان لایه نشانی روی زیرلایه ها با ابعاد بزرگ در این روش وجود دارد. درصورت استفاده از خنک کننده، از زیر لایه‌ها با دمای ذوب پایین مانند پلیمرها و پلاستیک‌ها می‌توان استفاده نمود.

۲-حکاکی (Etching): در صنعت نیمه‌رساناها برای حکاکی هدف از روش کندوپاش استفاده می‌شود. این روش زمانی استفاده می‌شود که می‌خواهیم حکاکی‌ها نامنظم و در راستای عمود بر هدف باشند.

۳-تمیزکردن سطوح و زیر لایه‌ها: از آنجا که در روش کندوپاش اتم‌های سطح توسط بمباران یون‌های پرانرژی آرگون کنده می‌شوند، می‌توان از روش کندوپاش برای حذف آلودگی‌های سطوح استفاده نمود.

۴-هر چند روش کندوپاش برای ساخت لایه در مقیاس‌های نانو تا میکرومتر استفاده می‌شود، تحت شرایط کنترل شده می‌توان با به کارگیری آن نانوذرات فلزی و یا نانوذرات نیمه رسانا تولید کرد.

[6] Facing Target Sputtering

۶- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

کندوپاش یکی از روش‌های لایه‌نشانی بوده که در بخش‌های مختلف صنعت، کاربرد گسترده‌ای دارد. در این روش با استفاده از تخلیه الکتریکی و یونیزه‌شدن گاز درون محفظه، یون‌ها با بار مثبت به سطح ماده هدف برخورد کرده و اتم‌هایی را از سطح آن می‌کَنَد. این اتم‌ها به سمت زیرلایه حرکت کرده و به صورت یک لایه نازک روی آن می‌نشینند. فرایند کندوپاش دارای انواع مختلفی مانند کندوپاش مغناطیسی، کندوپاش واکنشی و کندوپاش رادیویی است که از میان آن‌ها، روش مغناطیسی متداول‌ترین روش کندوپاش است. کندوپاش کاربردهای مهمی در صنایع هوا- فضا، انرژی، پزشکی و الکترونیکی دارد و در شرایط کنترل‌شده برای تولید نانوذرات فلزی و نانوذرات نیمه‌رسانا استفاده می‌شود.

۷- مرجع

/http://edu.nano.ir

لیتوگرافی

نویسنده: مرتضی صفاری

چکیده

لیتوگرافی، حکاکی در ابعاد نانو است. این روش ساخت، روشی بالا به پایین است که در صنایع الکترونیک کاربرد گسترده‌ای دارد. با استفاده لیتوگرافی الگوهای هندسی مشخصی بر روی یک زیرلایه ایجاد می‌شود. برای ایجاد این الگوها می‌توان از نور، باریکه الکترونی، تکنیک‌های مهرزنی در ابعاد نانو و... استفاده کرد و با استفاده از ماسک یا بدون آن، طرح مورد نظر را ایجاد نمود. لیتوگرافی به طور گسترده برای تولید ترانزیستورها، مدارهای مجتمع و قطعات الکترونیکی استفاده می‌شود. در این مقاله انواع روش‌های لیتوگرافی و کاربردهای آنها مورد بحث قرار گرفته‌اند.

کلمات کلیدی: لیتوگرافی، لیتوگرافی نوری، لیتوگرافی نرم، لیتوگرافی باریکه الکترونی، لیتوگرافی باریکه یونی

۱-مقدمه

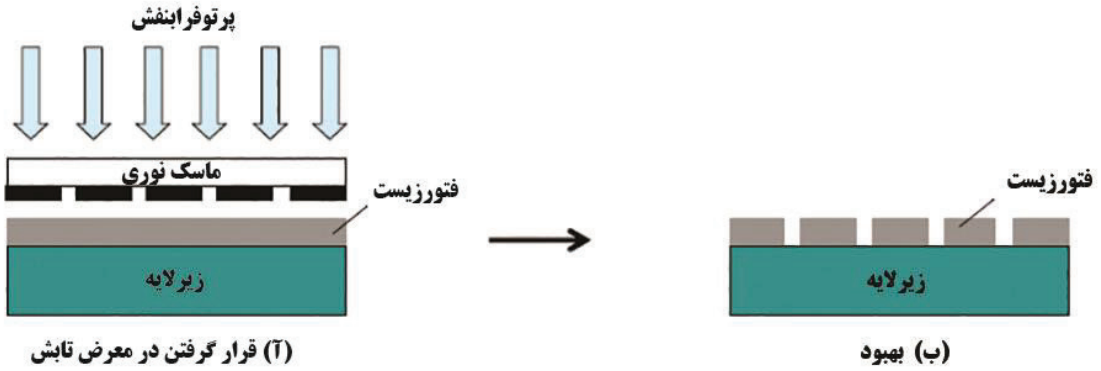
لیتوگرافی[۱] به طورکلی عملیات انتقال الگوهای هندسی روی یک زیرلایه است. لیتوگرافی به طور گسترده برای تولید ترانزیستورها، مدارهای مجتمع و قطعات الکترونیکی استفاده می‌شود. روش‌های لیتوگرافی به دو دسته تقسیم می‌شوند؛ لیتوگرافی با استفاده از ماسک[۲] و لیتوگرافی بدون ماسک[۳]. در لیتوگرافی با استفاده از ماسک، از یک قالب یا ماسک برای انتقال الگوها در یک سطح گسترده استفاده می‌شود و توان تولید چند ده ویفر در ساعت را مهیا می‌کند. انواع لیتوگرافی با ماسک شامل لیتوگرافی نوری[۴]، لیتوگرافی نرم[۵] و لیتوگرافی با مُهرزدن در ابعاد نانو[۶] می‌شود. از طرف دیگر لیتوگرافی بدون ماسک مانند لیتوگرافی باریکه الکترونی[۷]، لیتوگرافی باریکه یونی متمرکز[۸] و لیتوگرافی پروبی روبشی[۹]، الگوهای دلخواه را بدون استفاده از ماسک تولید می‌کنند. این روش‌ها الگوهایی به صورت سریالی ایجاد می‌کنند که اجازه می‌دهند قابلیت ایجاد طرح‌های دلخواه در ابعاد نانو را داشته باشیم. با این حال توان عملیاتی این نوع محدود است زیرا توالی آن کُند است و برای تولید انبوه نامناسب می‌باشد.

---

[1] Lithography
[2] Masked lithography
[3] Maskless lithography
[4] photolithography
[5] Soft lithography
[6] Nanoimprint lithography
[7] Electron beam lithography
[8] Focused ion beam lithography
[9] Scanning probe lithography

۲- لیتوگرافی نوری

لیتوگرافی نوری روش اصلی تولید در صنایع نیمه هادی‌ها و مدارهای مجتمع می‌باشد[۱و۲]. این روش در ایجاد الگو برای ساخت مدارهای مجتمع، میکروچیپ‌ها و میکروسیستم‌های الکترومکانیکی[۱۰] استفاده می‌شود. در این روش یک ماده پلیمری حساس به نور (فوتورزیست[۱۱]) در برابر نور فرابنفش قرار می‌گیرد و الگوهای مورد نظر ایجاد می‌گردد. در ابتدا، نور فرابنفش با طول موج در محدوده ۴۳۶-۱۹۳ نانومتر از طریق یک فوتوماسک تابیده می‌شود. فوتوماسک از یک سطح شفاف مانند شیشه یا کوارتز تشکیل شده است که الگوهایی مات برروی آن لایه نشانی می‌شود[۳]. در سطحی از فوتورزیست که در معرض تابش قرار می‌گیرد، زنجیره‌های پلیمری تجزیه می‌شوند و انحلال‌پذیری آن در یک محلول شیمیایی به نام بهبوددهنده[۱۲] افزایش می‌یابد. سپس زیرلایه در بهبوددهنده غوطه‌ور شده و بخشی که در معرض تابش بوده حذف می‌شود. شکل۱ مراحل لیتوگرافی نوری را نشان می‌دهد.



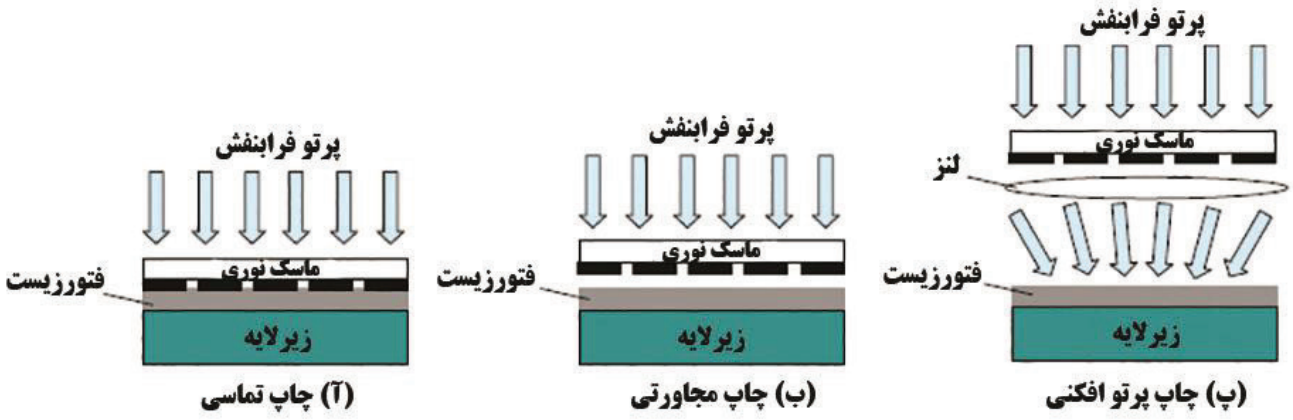
شکل ۱: فرایند لیتوگرافی نوری. آ)فوتورزیست پوشش داده شده برروی زیرلایه در معرض نور فرابنفش قرار می‌گیرد. ب) بخشی از فوتورزیست که در معرض تابش قرار گرفته پس از غوطه‌وری در بهبوددهنده حذف می‌شود.

فوتورزیست حکاکی شده می‌تواند به عنوان لایه محافظ در فرایندهای اچ کردن یا رسوبدهی استفاده شود. اچ کردن[۱۳] فرایندی است که در آن نمونه مورد نظر در معرض خورگی شدید (معمولا با استفاده از اسیدهای قوی) قرار می‌گیرد و بخش‌هایی از نمونه که در برابر خوردگی مقاوم‌تر هستند، کمتر واکنش می‌دهند و بر اساس این تفاوت در میزان خوردگی کنتراست قابل مشاهده‌ای در سطح نمونه پدیدار می شود.

بطور کلی سه نوع لیتوگرافی وجود دارد. چاپ تماسی[۱۴]، چاپ مجاورتی[۱۵] و چاپ پرتوافکنی[۱۶]. انواع لیتوگرافی در شکل۲ نشان داده شده است. در روش‌های تماسی و مجاورتی، فوتوماسک در تماس یا نزدیک به فوتورزیست قرار می‌گیرد. این دو روش قادر به ایجاد طرح‌هایی در ابعاد چند میکرومتر هستند؛ بنابراین این دو روش در ایجاد طرح‌هایی با رزولوشن متوسط در آزمایشگاه و صنایع کوچک کاربرد دارند. همچنین اغلب پژوهش‌های آزمایشگاهی از چاپ مجاورتی و تماسی استفاده می‌کنند. در مقابل، چاپ

[10]Micro electro mechanical systems(MEMS)
[11]Photoresist
[12] Developer
[13]Etching
[14]Contact printing
[15] Proximity printing
[16] Projection printing

پرتوافکنی از یک سیستم لنز نوری استفاده می‌کند و الگوی مورد نظر را از طریق یک لیزر اگزایمر[17] (طول موج ۱۹۳ تا ۲۴۸ نانومتر) روی فوتورزیست ایجاد می‌کند که قابلیت کاهش ابعاد الگو از ۲ تا ۱۰ برابر می‌شود. این روش توانایی تولید طرح‌هایی با رزولوشن بالا به ابعاد چند ده نانومتر را دارد[۴]. با این حال این روش نیازمند سیستم لنز نوری پیچیده وکنترل دقیق دما و موقعیت اجزای سیستم است و منجر به افزایش هزینه‌ها می‌شود؛ اما در تولید مدارهای مجتمع پیشرفته و اجزای CPU به کار می‌رود. در سال‌های اخیر لیتوگرافی غوطه‌وری[18]، فناوری افزایش رزولوشن[19] و لیتوگرافی فرابنفش با انرژی بالا[20] برای بهبود قدرت تفکیک لیتوگرافی چاپ پرتو افکنی استفاده شده‌اند.

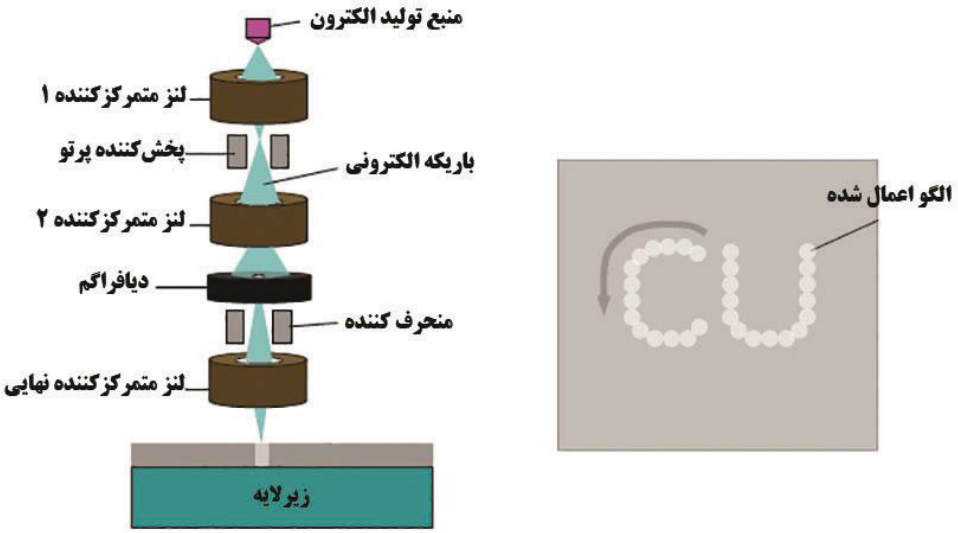


شکل ۲: انواع لیتوگرافی نوری. آ) لیتوگرافی تماسی. ب) لیتوگرافی مجاورتی. پ) لیتوگرافی پرتوافکنی

۳- لیتوگرافی باریکه الکترونی و لیتوگرافی باریکه یونی متمرکز

لیتوگرافی باریکه الکترونی و باریکه یونی متمرکز روش‌های اصلی برای تولید الگوهای نانومتری هستند. در لیتوگرافی باریکه الکترونی از الکترون‌های شتاب‌دار که بر روی یک رزیست حساس به الکترون[21] فرود می‌آیند، استفاده می‌شود[۵-۷]. باریکه الکترونی با قطر چند نانومتر، سطح رزیست را با استفاده از روش نقطه به نقطه اسکن می‌کند و طرح مورد نظر را روی آن به وجود می‌آورد (شکل ۳). به طور مشابه، لیتوگرافی باریکه یونی متمرکز از یون‌های شتاب‌دار (مانند یون گالیم) به جای الکترون استفاده می‌کند تا لایه فلزی را به طور مستقیم به زیرلایه منتقل کند [۸-۱۰] که این عمل به دلیل بالا بودن جرم یون‌ها نسبت به الکترون‌ها ممکن است. همچنین سیستم‌های باریکه یونی متمرکز برای رسوب‌دهی موادی مانند تنگستن، پلاتین و کربن استفاده می‌شوند. برای مثال هنگامی که پیش‌ماده گازی مانند تنگستن هگزاکربونیل $(W(CO_6))$ به محفظه اضافه می‌شود، با پرتو پرانرژی یونی برخورد کرده و گاز تجزیه می‌شود که نتیجه آن رسوب تنگستن روی زیرلایه است[۱۰].

[17] Excimer laser
[18] Immersion lithography
[19] Resolution enhancement technology
[20] Extreme-UV lithography
[21] Electron-sensitive resist



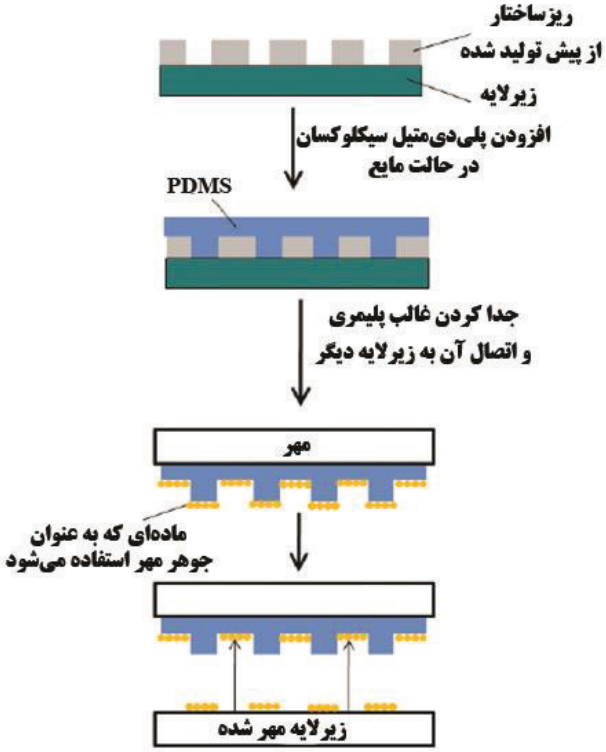
شکل ۳: شماتیک فرایند لیتوگرافی باریکه الکترونی

رزولوشن لیتوگرافی باریکه الکترونی و باریکه یونی متمرکز بین ۵ تا ۲۰ نانومتر است. این رزولوشن بالا نتیجه‌ی طول موج کم الکترون و پرتو یونی می‌باشد. با این وجود، توان عملیاتی پایین این روش‌ها، کاربرد آنها در صنعت را محدود می‌کند و این دو روش بیشتر برای تهیه نمونه‌های نیمه صنعتی استفاده می‌شوند. جهت بالا بردن توان عملیاتی، از لیتوگرافی باریکه الکترونی چند محوره[۲۲] استفاده می‌شود[۱۱و۱۲]. محدودیت استفاده از این روش، سخت بودن تولید عملی منبع باریکه الکترونی است. به تازگی، میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی با ژنراتورهایی تجهیز شده‌اند که می‌توانند الگوی مشخصی را با استفاده از باریکه الکترونی ایجاد کنند. این دستگاه‌ها می‌توانند به عنوان سیستم‌های لیتوگرافی باریکه الکترونی مورد استفاده قرار گیرند. در نتیجه این روش موجب افزایش توان عملیاتی و کاربردهای این روش لیتوگرافی می‌گردد.

۴- لیتوگرافی نرم و لیتوگرافی با مهر زدن در ابعاد نانو

در لیتوگرافی نرم، از یک قالب پلیمری نرم برای مهر زدن محلولی از مولکول‌ها(جوهر) روی یک زیرلایه استفاده می‌شود. در این روش از مواد ارزان قیمت استفاده می‌شود و به دستگاه‌های پیشرفته‌ای نیاز ندارد. لیتوگرافی نرم در دو مرحله انجام می‌شود. در ابتدا الگوی مهر پلیمری تشکیل می‌شود و سپس مولکول‌های مورد نظر به زیرلایه انتقال داده می‌شوند. شکل۴ طرحی از لیتوگرافی نرم را نشان می‌دهد. در ابتدا پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان[۲۳]در حالت مذاب به یک قالب از پیش آماده شده اضافه می‌شود تا پلیمر شکل قالب را به خود بگیرد. سپس الگوی پلیمری تشکیل شده از قالب جدا می‌شود. پس از آن، ماده‌ای قرار است نقش جوهر مهر را ایفا کند، بر روی الگوی پلیمری لایه نشانی می‌شود و سپس عملیات مهرزنی انجام می‌شود. منحصربه‌فرد بودن این روش در استفاده از مهر نرم برای انتقال الگوها است که قابلیت الگوبرداری از سطوح انعطاف‌پذیر و منحنی را فراهم می‌کند.

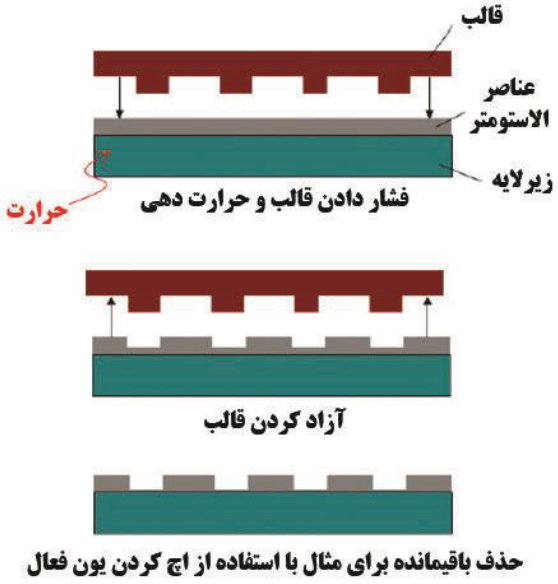
[22]Multiaxis electron beam lithography
[23]Polydimethylsiloxane(PDMS)



شکل ۴: طرحی ازلیتوگرافی نرم

لیتوگرافی مُهرزنی در سال ۱۹۸۹ ابداع شد. در این روش از یک مُهر سخت برای ایجاد طرح روی یک فیلم پلیمری در ابعاد نانو استفاده می‌شود. لیتوگرافی مُهرزنی توان عملیاتی بالا، رزولوشن قوی و هزینه کم دارد و به فناوری امید بخش برای تولید در مقیاس صنعتی تبدیل شده است. فرایند لیتوگرافی مُهرزنی در شکل۵ نشان داده شده است. در این روش پلیمر ترموپلاست تا بالای دمای انتقال شیشه‌ای[۲۴]حرارت‌دهی می‌شود و ساختار قالب را پر می‌کند. دمای انتقال شیشه‌ای دمایی است که در آن زنجیره‌های‌کربنی شروع به حرکت می‌کنند و ماده از حالت سخت و صلب به حالت منعطف درآمده و قابلیت جاری شدن پیدا می‌کند. سپس دما کاهش می‌یابد و الگوهای تکثیر شده پس از حذف قالب، در مکان خود تثبیت می‌شوند. متداول‌ترین موادی که به عنوان قالب از آنها استفاده می‌شود، کوارتز و سیلیکون هستند زیرا سختی این مواد بالاست. معمولا قالب به وسیله روش‌های لیتوگرافی نوری و باریکه الکترونی طراحی می‌شوند. مزایای استفاده از یک ماده سخت به عنوان قالب عبارتند از حداقل کردن تغییر شکل موضعی و افزایش پایداری حرارتی. مهم‌ترین مشکلی که درباره لیتوگرافی مهرزنی وجود دارد، طول عمر قالب می‌باشد. چرخه‌های گرم و سرد کردن و فشار بالای عملیات منجر به ایجاد تنش‌هایی بر روی قالب می‌شود. این تنش همچنین هم ترازی تولید پوشش‌های چند لایه را دچار مشکل می‌کند. ویسکوزیته ماده نیز پارامتر مهمی در مهرزنی است و می‌تواند عامل محدود کننده در کاهش سایز الگو باشد. برای مثال اگر ویسکوزیته ماده بیش از اندازه کم باشد، قبل از اینکه بتواند شکل قالب را به خود بگیرد، جاری می‌شود.

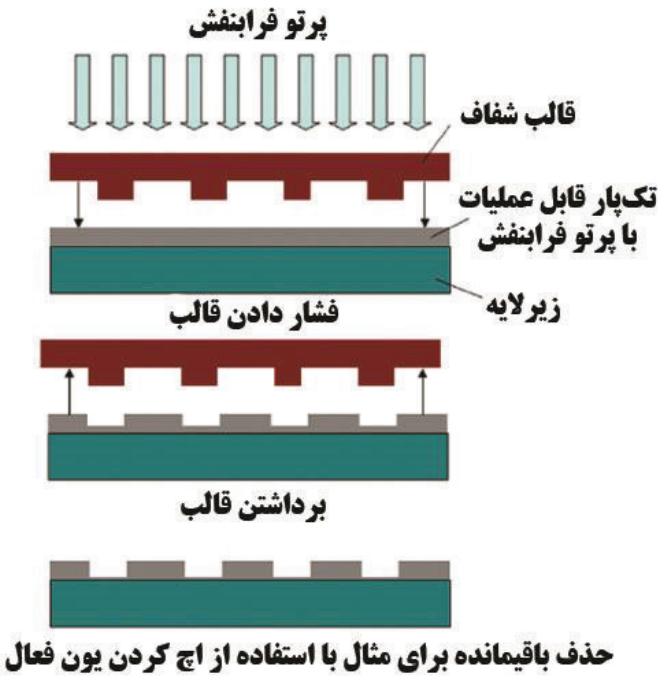
[24]Glass transition temperature



شکل ۵: فرایند لیتوگرافی مهرزنی

روش مهرزنی دیگری به نام مهرزنی فرابنفش[۲۵] وجود دارد که در آن از یک تک‌پار[۲۶] قابل عملیات توسط نور فرابنفش[۲۷] استفاده می‌شود[۱۳]. منظور از تک‌پارهای قابل عملیات توسط نور فرابنفش، تک‌پارهایی است که درصورت تابش فرابنفش به آنها، می‌توان اتصالات عرضی در آنها ایجاد کرده و تشکیل پلیمر داد. پس از مهرزدن روی تک‌پار، پرتو فرابنفش با فرکانس‌های مختلف به طور مستقیم به پشت قالب شفاف می‌تابد و باعث اتصال عرضی تک‌پارها می‌شود و پلیمر سخت تشکیل می‌شود. استفاده از این روش می‌تواند فشار مهرزنی را به طور قابل توجهی کاهش دهد و همچنین از تنش ایجاد شده در اثر چرخه دمایی جلوگیری کند. در بسیاری از پژوهش‌ها از آمونیل به عنوان تک‌پار استفاده شده است[۱۴-۱۷]. طرحی از این نوع لیتوگرافی در شکل۶ نشان داده شده است. در ابتدا پرتو فرابنفش به پشت قالب شفاف تابیده و به تک‌پارها می رسد. بر اساس ضخامت قالب، میزان پلیمریزاسیونی که در تک‌پار ایجاد می شود، متغیر است.

[25] UV-imprint nanoloithography
[26] Monomer
[27] UV-curable

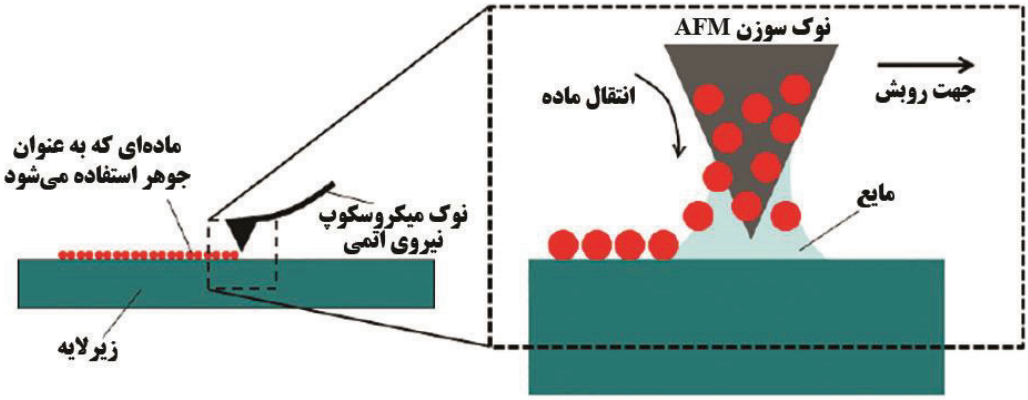


شکل ۶: شماتیک لیتوگرافی مهرزنی فرابنفش

۵- لیتوگرافی پروبی روبشی

لیتوگرافی پروبی روبشی از نوک تیز میکروسکوپ نیروی اتمی[۲۸] برای گرم کردن، خراش دادن، اکسید کردن و انتقال مواد به سطح زیرلایه استفاده می‌کند[۱۸-۲۰]. از میان این روش‌ها، روش رسوبدهی انتخابی نانوذرات یا مولکول‌ها که با عنوان نانولیتوگرافی قلم آغشته[۲۹]شناخته می‌شود بیشترین کاربرد را دارد. لیتوگرافی قلم آغشته را می‌توان در محیط انجام داد و به میدان الکترومغناطیسی قوی یا نیروی برشی زیاد احتیاج ندارد. این روش اولین بار برای انتقال مولکول‌های تیول به سطح طلا مورد استفاده قرار گرفت. نوک میکروسکوپ توسط مواد شیمیایی پوشانده می‌شود و مولکول‌ها هنگام تماس نوک پوشش داده شده و زیرلایه، رسوبدهی می‌شوند. طرحی از این فرایند در شکل۷ نشان داده شده است. محدودیت این روش استفاده آن در مقیاس صنعتی است. با این روش می‌توان الگوهای دلخواه و دقیق بدون نیاز به ماسک را طراحی کرد. از دیدگاه تولید، لیتوگرافی قلم آغشته به عواملی همچون نرخ فرایند، عمر ابزار و جنس آنها بستگی دارد[۲۱].

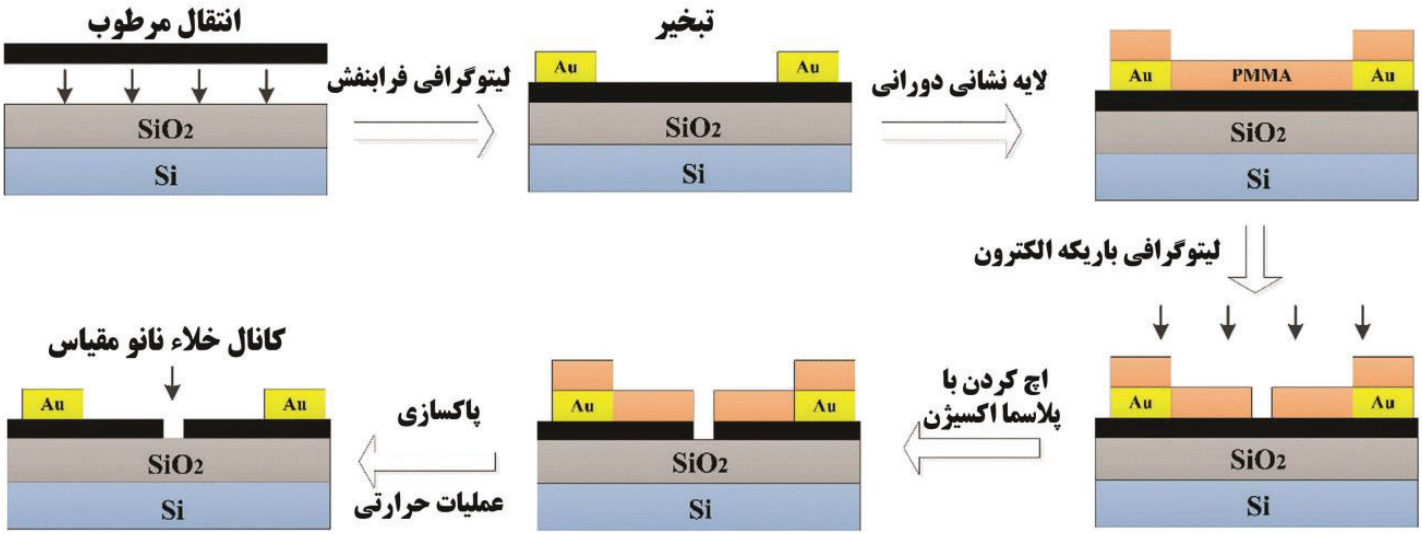
[28]Atomic force microscope
[29]Dip-pen nanolithography



شکل ۷: شماتیک فرایند نانولیتوگرافی قلم آغشته

۶- کاربردهای لیتوگرافی

طی دهه‌های گذشته ابعاد ترانزیستورها از چندین میکرومتر به چند نانومتر کاهش یافته است. این پیشرفت موجب بهبود کامپیوترها و سایر وسایل الکترونیکی شده است. چنین موفقیتی‌هایی مدیون پیشرفت‌های لیتوگرافی به ویژه لیتوگرافی نوری پرتوافکنی است. کاربرد لیتوگرافی به فناوری ترانزیستورها و مدارهای مجتمع محدود نمی‌شود. از دیگر کاربردهای لیتوگرافی در میکروسیستم‌های الکترومکانیکی(MEMS) می‌باشد. این سیستم‌ها ابزارهایی هستند که ورودی‌های فیزیکی مانند شتاب، فشار و دما را به خروجی الکتریکی و یا انرژی الکتریکی را به حرکت مکانیکی تبدیل می‌کنند. مزیت MEMSها نسبت به ابزارهای مشابه قدیمی پاسخ سریع، رزولوشن بالا و حساسیت بیشتر است و علت آن نیز کوچک بودن سایز این سیستم‌ها می‌باشد. پیشرفت‌های لیتوگرافی به تکرارپذیری تولید MEMSها و کاهش هزینه آن کمک می‌کند. MEMSها کاربردهای زیادی دارند مانند میکرو شتاب‌سنج‌ها[۲۲] که در سیستم‌های ایمنی کیسه هوای خودروها یا سیستم‌های تشخیص حرکت در گوشی‌های هوشمند کاربرد دارند؛ حسگرهای فشار[۲۳] که در فشارسنج تایر خودرو و سنجش فشارخون استفاده می‌شوند؛ میکروپمپ‌ها [۲۴]، سوئیچ‌های نوری[۲۵]، میکروپیل‌های سوختی به عنوان منابع تامین انرژی لوازم الکترونیکی قابل حمل[۲۶] و میکروسوزن‌ها برای انتقال دارو از طریق پوست[۲۷]. امروزه لیتوگرافی توانسته کمک شایانی به تولید این سیستم‌ها در ابعاد ریزتر یعنی نانوسیستم‌های الکترومکانیکی کند[۲۸]. این سیستم‌ها دریچه تازه‌ای به فناوری‌های مدارهای مجتمع، ذخیره‌سازی مغناطیسی اطلاعات، صفحه‌های نمایش و حسگرها باز کرده‌اند. شکل ۸ کاربرد لیتوگرافی در تولید ترانزیستور را نشان می دهد. در تولید این ترانزیستور از لیتوگرافی‌های نوری و باریکه الکترونی به ترتیب برای قراردادن طلا بر روی زیرلایه و حکاکی کانال استفاده شده است.



شکل ۸: کاربرد لیتوگرافی در الکترونیک – تولید ترانزیستور

۷- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

لیتوگرافی روش حکاکی در ابعاد نانو است. این روش ساخت، روشی بالا به پایین است که در صنایع الکترونیک کاربرد گسترده‌ای دارد. متداول‌ترین لیتوگرافی، لیتوگرافی نوری است که سه حالت کاری دارد. لیتوگرافی‌های باریکه الکترونی و باریکه یونی متمرکز برای ایجاد الگوهای نانومتری مورد استفاده قرار می‌گیرند. لیتوگرافی‌های نرم و مهرزنی از یک سری مهر و قالب برای انتقال الگوها و رسوب‌دهی مواد استفاده می‌شود. در لیتوگرافی قلم آغشته از یک نوک برای انتقال مواد به سطح زیرلایه استفاده می‌شود.

۸- منابع

[1] R. F. Pease and S. Y. Chou, “Lithography and other patterning techniques for future electronics,” *Proc. IEEE*, vol. 96, pp. 248-270, 2008.
[2] C. Wagner and N. Harned, “EUV lithography: Lithography gets extreme,” *Nat. Photon.*, vol. 4, pp. 24-26, 2010.
[3] M. J. Madou, Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization, 2nd ed. NewYork: CRC, 2002
[4] B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, and G. M. Whitesides, “New approaches to nanofabrication: Molding, printing, and other techniques,” *Chem. Rev.*, vol. 105, pp. 1171-96, 2005.
[5] M. J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization*, 2nd ed. New York: CRC, 2002.
[6] M. Altissimo, “E-beam lithography for micro-/nanofabrication,” *Biomicrofluidics*, vol. 4, pp. 3-6, 2010.
[7] C. Vieu, F. Carcenac, A. Pepin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud, and H. Launois, “Electron beam lithography: resolution limits and applications,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 164, pp. 111–117, 2000.
[8] S. Reyntjens and R. Puers, “A review of focused ion beam applications in microsystem technology,” *J. Micromech. Microeng.*, vol. 11, pp. 287-300, 2001.
[9] A. A. Tseng, “Recent developments in micromilling using focused ion beam technology,” *J. Micromech. Microeng.*, vol. 14, pp. R15–R34, 2004.
[10] J. Orloff, M. Utlaut, and L. Swanson, *High resolution focused ion beams: FIB and its applications*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
[11] T. R. Groves and R. A. Kendall, “Distributed, multiple variable shaped electron beam column for high throughput maskless lithography,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 16, pp. 3168-3173, 1998.

[12] D. S. Pickard, T. R. Groves, W. D. Meisburger, T. Crane, and R. F. Pease, “Distributed axis electron beam technology for maskless lithography and defect inspection,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 21, pp. 2834-2838, 2003.
[13] J. Haisma, M. Verheijen, K. vandenHeuvel, and J. vanden Berg, “Mold-assisted nanolithography: A process for reliable pattern replication,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 14, no. 6, pp. 4124-4128, 1996.
[14] J. Chen, J. Shi, D. Decanini, E. Cambril, Y. Chen, and A. M. Haghiri-Gosnet, “Gold nanohole arrays for biochemical sensing fabricated by soft UV nanoimprint lithography,” *Microelectron. Eng.*, vol. 86, pp. 632-635, 2009.
[15] A. Cattoni, E. Cambril, D. Decanini, G. Faini, and A. M. Haghiri-Gosnet, “Soft UV-NIL at 20 nm scale using flexible bi-layer stamp casted on HSQ master mold,” *Microelectron. Eng.*, vol. 87, pp. 1015-1018, 2010.
[16] J. Chen, J. Shi, A. Cattoni, D. Decanini, Z. Liu, Y. Chen, and A. M. Haghiri-Gosnet, “A versatile pattern inversion process based on thermal and soft UV nanoimprint lithography techniques,” *Microelectron. Eng.*, vol. 87, pp. 899-903, 2010.
[17] X. Li, Q. Wang, J. Zhang, W. Zhou, Y. Liu, Y. Wan, and X. Niu, “Large area nanosize array stamp UV-based nanoimprint lithography fabricated by size reduction process,” *Microelectron. Eng.*, vol. 86, pp. 2015-2019, 2009.
[18] A. A. Tseng, A. Notargiacomo, and T. P. Chen, “Nanofabrication by scanning probe microscope lithography: A review,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 23, pp. 877-894, 2005.
[19] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, and C. A. Mirkin, ““Dip-pen” nanolithography,” *Science*, vol. 283, pp. 661-663, 1999.
[20] D. S. Ginger, H. Zhang, and C. A. Mirkin, “The evolution of dip-pen nanolithography” *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 43, pp. 30-45, 2004.
[21] S. K. Sourabh and M. L. Culpepper, “Characterization of the dip pen nanolithography process for nanomanufacturing,” *J. Manuf. Sci. Eng.*, vol. 133, 2011.
[22] W. H. Ko, “Trends and frontiers of MEMS,” *Sens Actuators A*, vol. 136, pp. 62–67, 2007.
[23] A. V. Chavan and K. D. Wise, “Batch-processed vacuum-sealed capacitive pressure sensors,” *J. MicroElectroMech. Syst.*, vol. 10, pp. 580–588, 2001.
[24] A. Nisar, N. AftuIpurkar, B. Mahaisavariya, and A. Tuantranont, “MEMS based micropumps in drug delivery and biomedical applications,” *Sens. Actuators B*, vol. 130, pp. 917-42, 2008.
[25] T-W. Yeow, K. L. Eddie Law, and A. Goldenberg, “MEMS optical switches,” *IEEE Commun. Mag.*, vol. 39, pp. 158-163, 2001.
[26] A. Kundu, J. H. Jang, J. H. Gil, C. R. Jung, H. R. Lee, S. H. Kim, B. Ku, and Y. S. Oh, “Micro-fuel cells - Current development and applications,” *J. Power Sourc.*, vol. 170, pp. 67-78, 2007.
[27] M. R. Prausnitz and R. Langer “Transdermal drug delivery,” *Nat. Biotechnol.*, vol. 26, pp. 1261-1268, 2008.
[28] K. L. Ekinci and M. L. Roukes, “Nanoelectromechanical systems,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 76, pp. 061101, 2005.

معرفی روش انفجار الکتریکی سیم

نویسنده: مرتضی صفاری

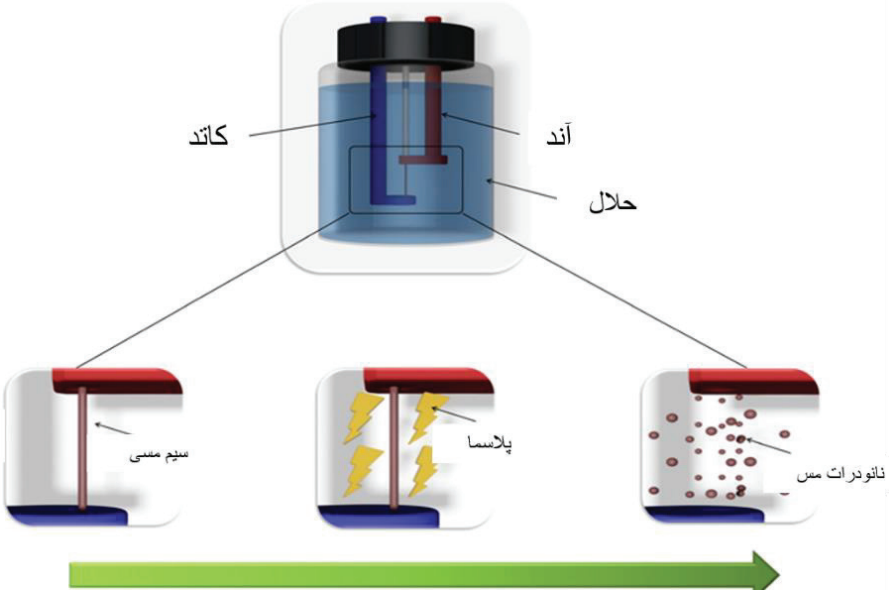
چکیده:

امروزه نانوذرات فلزی کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف دارند. از این رو تولید آسان و به صرفه آنها امری مهم محسوب می‌شود. یکی از روش‌های آسان و صنعتی برای تولید این نانوساختارها، روش انفجار الکتریکی سیم است. در این روش جریان الکتریکی زیادی از مقطع سیم گذشته و باعث تولید نانوذرات فلزی می‌شود. در این مقاله به مکانیزم این روش، پارامترهای موثر بر آن و انواع نانوذرات تولیدی به این روش پرداخته شده‌است.

کلمات کلیدی: انفجار الکتریکی سیم، نانوذرات فلزی، نانوپودرها

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، نانوذرات فلزی توجه دانشمندان و پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. این نانوذرات به دلیل داشتن سطح در دسترس زیاد و درصد بالایی از اتم‌های سطحی، خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر بفردی از خود نشان می‌دهند[۱]. وجود این خواص باعث شده تا نانوذرات فلزی کاربردهای جذابی در زمینه‌های مختلف از جمله خواص کاتالیزوری، نوری، مغناطیسی، تصفیه آلاینده ها و ... داشته باشند. اندازه، شکل هندسی، سطح در دسترس و در نتیجه خواص نانوذرات فلزی تابع روش تولید آنها می‌باشد. از میان روش‌های گوناگون فیزیکی و شیمیایی، روش انفجار الکتریکی سیم[1] یکی از ساده‌ترین روش‌های تولید نانوذرات فلزی و حتی برخی نانوذرات اکسیدی و کاربیدی می‌باشد. این روش بر مبنای تغییر فاز فیزیکی سیم‌های هادی است و با شرایط شدید مانند دمای بالا، فشار بالا، موج شوک قوی و تابش نور همراه است[۲].



شکل ۱. نمای کلی دستگاه انفجار الکتریکی سیم[۲]

[1]Electric explosion of wire(EEW)

در این روش، جریان الکتریکی بسیار زیادی از سیم نازک فلزی می‌گذرد و با توجه به مقاومت الکتریکی فلز، باعث انفجار آن می‌شود. شماتیک ساده‌ای از این روش را می توانید در شکل ۱ مشاهده کنید.

۲- نحوه عملکرد و اجزای دستگاه

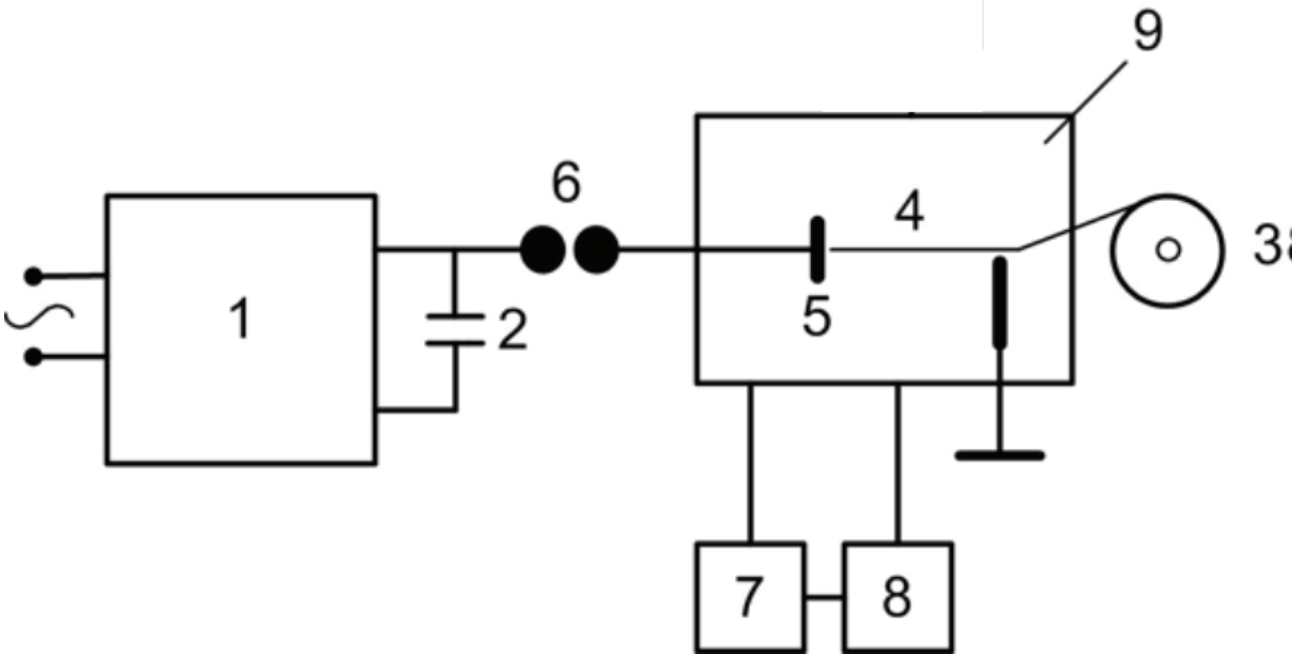
به دلیل جریان بالای عبوری از سطح مقطع سیم، در وهله اول، سیم ذوب شده و اجزای آن از هم جدا می‌شوند و طی چند میکروثانیه به حالت قطرات کوچک یا اتم‌های تبخیر شده در می‌آیند. چگالی جریان اعمالی معمولا بیشتر از ۱۰۰۰ آمپر بر مترمربع است. این جریان موجب اعمال انرژی حدود ۶ الکترون ولت به ازای هر اتم می‌شود که انرژی برابر یا بیشتر از گرمای ویژه تبخیر فلز می‌باشد. پس از ذوب و تبخیر فلز مورد نظر، پلاسما تشکیل می‌شود[۳]. هنگامی که بخارات یک اتم خنثی به الکترون و یون‌های آن تجزیه می‌شوند و حالتی پایدار می‌سازند، به این حالت پلاسما گفته می‌شود که می‌تواند هادی الکتریسیته باشد. در اینجا، طول عمر پلاسما بیشتر از زمان انفجار سیم خواهد بود زیرا یون‌ها و الکترون‌های تشکیل شده می‌توانند پس از مدت کوتاهی از تبخیر شدن، رسانش الکتریکی خود را حفظ کنند[۴]. توزیع اندازه ذرات تشکیل شده معمولا گسترده است. در ابتدای انفجار الکتریکی سیم، سه فرآیند به‌طور همزمان رخ می‌دهند: ذوب شدن سیم فلزی، تشکیل پلاسما و تجزیه‌ی محیط خنک کننده. در مرحله اول، بخش اصلی جریان از تمام سطح مقطع سیم می‌گذرد و پس از ذوب شدن، قطرات از بخشی از سیم تشکیل می‌شوند؛ هم‌چنین، بخش دیگر سیم به حالت اتم‌های منفرد تبخیر می‌شود. به علت وجود انرژی زیاد در پالس الکتریکی، اتم‌ها می‌توانند برانگیخته شوند و بارهای جزئی یا کامل دریافت کنند. از اجزای فرایند، یک حباب پلاسمای گازی بلافاصله در زمان بسیار کوتاهی(۲۰-۴۰ نانوثانیه) تشکیل می‌شود. در این زمان کوتاه، اجزای پخش شده[۲] اتمی با یکدیگر واکنش می‌دهند و حباب فرو می‌ریزد. مولکول‌های محصولات تشکیل شده متراکم می‌شوند؛ به جز محصولات گازی مانند کربن‌دی‌اکسید و متان. مرحله تراکم بسیار سریع اتفاق می‌افتد و محصولات، مورفولوژی‌های متفاوتی را نشان می‌دهند. دمای انفجار سیم حدود ۱۰۰۰۰ درجه کلوین و فشار فرایند $۱۰^{۹}$ پاسکال می‌باشد[۵].

مزایای اصلی روش انفجار الکتریکی سیم نسبت به سایر روش‌های فیزیکی عبارتند از:

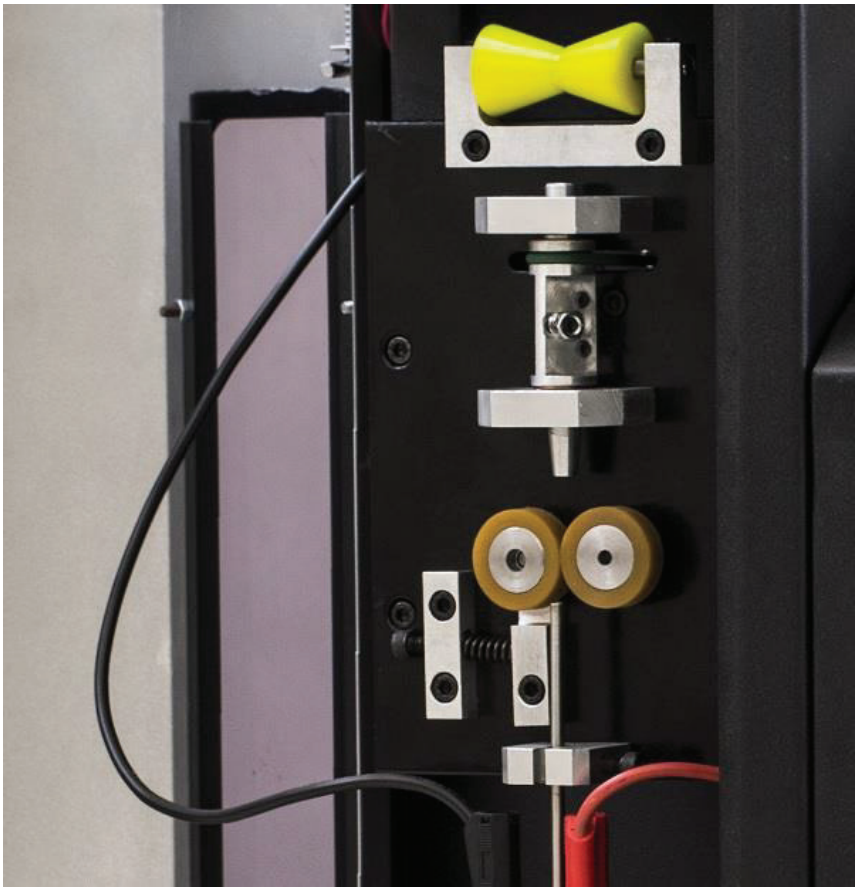
- بازده بالای انتقال انرژی؛ هنگامی که از روش انفجار الکتریکی سیم استفاده می‌شود، انرژی به‌طور ضربه‌ای و ناگهانی به سیم وارد می‌شود و هدررفت انرژی بسیار پایین می‌آید.
- قابلیت تنظیم اندازه و ریخت شناسی ذرات با استفاده از پارامترهای موجود
- قابلیت تولید انواع نانوذرات فلزی و غیرفلزی با توجه به جنس سیم و محیط واکنش
- هزینه پایین و ساده بودن فرایند

شماتیکی از دستگاه و اجزای آن در شکل ۲ نشان داده شده است.

[2]dispersed



شکل ۲. نمای کلی از دستگاه و اجزای آن: ۱- منبع ولتاژ، ۲- خازن، ۳- تامین کننده سیم، ۴- سیم درحال انفجار، ۵- الکترود، ۶- سوئیچ، ۷- جمع کننده پودر، ۸- تهویه، ۹- محفظه انفجار[۵]



شکل ۳. دستگاه انفجار الکتریکی سیم

۳- پارامترهای تاثیرگذار در فرایند انفجار الکتریکی سیم

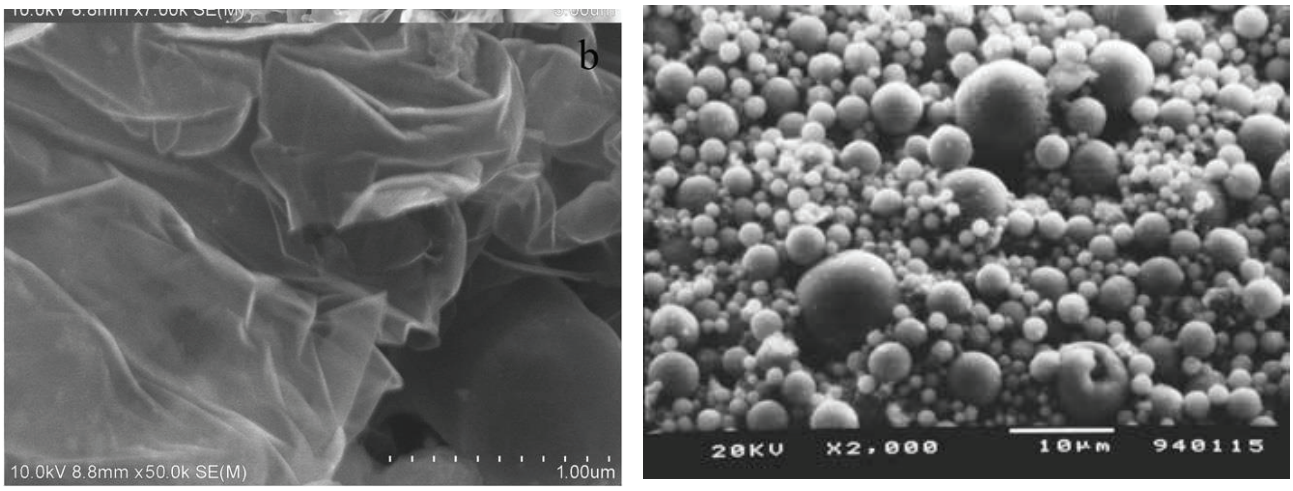
خصوصیات نانوذرات تولیدی به روش انفجار الکتریکی سیم، به پارامترهای مختلفی وابسته هستند؛ از جمله پارامترهای جریان، طول و قطر سیم فلزی و محیط واکنش. درسال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی برای مشخص کردن تاثیر هرکدام از پارامترها انجام شده است؛ مهم‌ترین آنها تاثیرات جریان و محیط واکنش هستند. با افزایش ولتاژ ورودی به سیم، جریان عبوری از آن افزایش خواهد یافت و در نتیجه آن، انرژی بیشتری بر واحد حجم سیم جابجا خواهد شد. انرژی(توان) عبوری بر واحد حجم سیم، چگالی توانی[3] نام دارد. هر چه چگالی توانی اعمالی بیشتر باشد یا به عبارتی توان ورودی به سیم مقدار بیشتری داشته باشد، فلز به‌طور کامل‌تری تبخیر می‌شود و بنابراین اندازه ذرات کوچکتر خواهد شد[۶]. انفجار الکتریکی سیم می‌تواند در محیط‌های گاز یا مایع انجام شود. شتاب‌دهی به تراکم بخار فلز و سرد کردن آن و افزایش طول عمر پلاسما منجر به جلوگیری از رشد کریستال‌ها شده و در نتیجه آن ذرات کوچکتری تولید خواهد شد [۷،۸]. به همین دلیل آب دیونیزه انتخاب مناسب‌تری نسبت به گاز برای محیط می‌باشد؛ زیرا تراکم پذیری آن پایین است، در ولتاژهای بالا پایدار بوده و گرمای ویژه بالایی دارد. در پژوهشی نشان داده شده که در محیط آب نسبت به گاز انتقال انرژی بالاتر و در نتیجه ذرات کوچکتری حاصل می‌شوند[۹]. هم‌چنین کاهش قطر سیم منجر به کاهش اندازه ذرات می‌شود؛ زیرا با کاهش قطر سیم مقاومت آن افزایش می‌یابد و بنابراین توان عبوری از آن بیشتر می‌شود.

۴- انواع نانومواد تولید شده به روش انفجار الکتریکی سیم

با توجه به جنس سیم و محیط واکنش، می‌توان نانوذرات مختلفی را تولید کرد. استفاده از فلزات نجیب در محیط‌های مختلف معمولا منجر به تولید نانوذرات فلزی می‌شود؛ درحالیکه سایر فلزات در محیط اکسیژن یا هوا نانوپودرهای اکسید فلزی تولید می‌کنند و در محیط گاز بی‌اثر می‌توانند نانوذرات فلزی تولید کنند. هم‌چنین نانوذرات مغناطیسی هسته پوسته آهن-نیکل را می‌توان از طریق کنترل میزان اکسیژن محیط و تغییر آن تولید کرد [۱۰]. کاربید فلزات مانند Al_4C_3, LaC_2, TiC, ZrC, NbC, Nb_2C, Ta_2C, MoC با استفاده از انفجار سیم‌های فلزی در محیط‌های اتان، استیلن و ترکیبی از آرگون و استیلن تولید شده‌اند[۱۱،۱۲]. در پژوهشی نانوذرات یک‌بعدی اکسیدمس در محیط آب مقطر سنتز شده است[۱۳]. هم‌چنین نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید توسط انفجار سیم تیتانیوم در محیط اکسیژن تولید شده‌اند[۱۴]. نانوذرات تیتانیوم‌نیترید نیز توسط انفجار سیم تیتانیوم در محیط نیتروژن مایع تولید شده‌اند[۱۵]. طی پژوهشی جدید محققان توانسته‌اند گرافن تک‌لایه را با استفاده از این روش تولید کنند[۱۶].

به دلیل سطح زیاد و ناپایداری نانومواد، تمایل زیادی برای تجمع و کلوخه‌ای شدن در آنها وجود دارد. به همین دلیل برای جلوگیری از تجمع آنها می‌توان نانوذرات تولیدی را از طریق سورفکتانت‌ها از یکدیگر جدا کرد. برای این کار می‌توان به محیط آبی واکنش مقداری سورفکتانت مانند PVA[4]، PVP[5]، گلیسرول یا سایر سورفکتانت‌ها را اضافه نمود.

[3]Power density
[4]Polyvinyl alcohol
[5]Polyvinylpyrrolidone



شکل۴ .نانوذرات تیتانیوم در اکسید تولیدشده به روش انفجار الکتریکی سیم (سمت راست). و گرافن تولید شده به همان روش [۱۵،۱۷]

۵- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

انفجار الکتریکی سیم، یک روش‌ساده بالابه‌پایین برای تولید نانوذرات فلزی و نانوپودرها می‌باشد. در این روش، براثر عبور جریان‌الکتریکی زیاد از سیم فلزی، می‌توان نانوساختارهای موردنظر را تولید کرد. عوامل موثر در فرایند انفجار الکتریکی سیم عبارتند از جریان عبوری، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی فلز و محیط واکنش. از مهم‌ترین مزایای این روش می‌توان به بازده بالا، ارزان بودن و ساده بودن فرایند اشاره کرد.

۶- مراجع

[1] Lázár, Károly, et al. “Electric Explosion of Steel Wires for Production of Nanoparticles: Reactions with the Liquid Media.” Journal of Alloys and Compounds, vol. 763, 2018, pp. 759–70, doi:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.326.
[2] O. Antonov, S. Efimov, D. Yanuka, M. Kozlov, V. Gurovich, and Y. Krasik, “Generation of converging strong shock wave formed by microsecond timescale underwater electrical explosion of spherical wire array,” Appl. Phys. Lett., vol. 102, Mar. 2013.
[3] Gurovich, V., et al. “Simplified Model of Underwater Electrical Discharge.” Physical Review.E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics, vol. 69, Apr. 2004, p. 36402, doi:10.1103/PhysRevE.69.036402.
[4]O. Nazarenko, “Nanopowders produced by electrical explosion of wires,” no. September, pp. 16–20, 2007.

[5] Liu, Longchen, et al. “Influence of Energy Deposition on Characteristics of Nanopowders Synthesized by Electrical Explosion of Aluminum Wire in the Argon Gas.” Nanotechnology, IEEE Transactions On, vol. 13, July 2014, pp. 842–49, doi:10.1109/TNANO.2014.2325212.
[6]Wong, C., et al. “Effect of Ambient Gas Species on the Formation of Cu Nanoparticles in Wire Explosion Process.” Current Applied Physics, vol. 12, Sept. 2012, p. 1345, doi:10.1016/j.cap.2012.03.024.
[7]Bora, B., et al. “Understanding the Mechanism of Nanoparticle Formation in Wire Explosion Process.” Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 117, 2013, pp. 1–6, doi:https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2012.11.018.
[8]Cho, C. H., et al. “Effects of the Medium on Synthesis of Nanopowders by Wire Explosion Process.” Applied Physics Letters, vol. 91, Oct. 2007, p. 141501, doi:10.1063/1.2794724.
[9] Kurlyandskaya, G. V, et al. “Structure, Magnetic and Microwave Properties of FeNi Nanoparticles Obtained by Electric Explosion of Wire.” Journal of Alloys and Compounds, vol. 615, 2014, pp. S231–35, doi:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.164.

[10]Cook, Eileen, and Bernard Siegel. “Carbide Synthesis by Metal Explosions in Acetylene.” Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, vol. 30, no. 7, 1968, pp. 1699–706, doi:https://doi.org/10.1016/0022-1902(68)80341-0.

[11] Krishnan, Shutesh, et al. “One Dimensional CuO Nanocrystals Synthesis by Electrical Explosion: A Study on Structural, Optical and Electronic Properties.” Journal of Alloys and Compounds, vol. 586, 2014, pp. 360–67, doi:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.014.

[12]Wada, Naoyuki, et al. “Reaction Synthesis of Several Titanium Oxides through Electrical Wire Explosion in Air and in Water.” Ceramics International, vol. 39, no. 7, 2013, pp. 7927–33, doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.056.

[13] Kim, Wonbaek, et al. “Synthesis of TiN Nanoparticles by Explosion of Ti Wire in Nitrogen Gas.” Materials Transactions - MATER TRANS, vol. 50, Dec. 2009, pp. 2897–99, doi:10.2320/matertrans.M2009297.

[14] Gao, Xin, et al. “Preparation of Graphene by Electrical Explosion of Graphite Sticks.” Nanoscale, vol. 9, no. 30, The Royal Society of Chemistry, 2017, pp. 10639–46, doi:10.1039/C7NR01647F.

www.nanoclub.ir

روش‌های مشخصه‌یابی نانو مواد

- آشنایی با میکروسکوپ الکترونی روبشی
- میکروسکوپ تونلی روبشی (STM)
- روش‌های ایجاد تصویر و الگوی پراش در میکروسکوپ الکترونی عبوری
- دستگاه طیف سنج نور مرئی - فرابنفش (UV-Vis) ابزاری جهت اندازه‌گیری خواص نوری نانو مواد
- طیف سنجی ارتعاشی مادون قرمز

منبع سیزدهمین المپیاد دانش آموزی علوم و فناوری نانو

آشنایی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (۲)

گردآورنده: مرضیه شیرازی، محمد فرهادپور

چکیده

در روش‌های میکروسکوپی برای مشاهده ریزساختار نانومواد، سه موضوع کلی وجود دارد که باید بررسی شود. یکی منبع و روش تولید الکترون است؛ تولید الکترون از تفنگ الکترونی توسط روش‌های گرمایونی و نشر میدانی قابل انجام است که هرکدام کیفیت و ویژگی‌های خاصی را دارا می‌باشند. مورد بعدی انحراف باریکه الکترونی تولید شده توسط عدسی‌های الکترومغناطیسی است. با استفاده از میدان مغناطیسی می‌توان باریکه الکترونی را متمرکز و منحرف نمود تا به مکان مورد نظر بر روی نمونه تابیده شود. مورد سوم نحوه برهمکنش باریکه الکترونی با نمونه است. در این مقاله روش‌های تولید الکترون، متمرکزسازی و انحراف الکترون‌های تولید شده و درنهایت برهمکنش الکترون با نمونه توضیح داده شده است.

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

۱- مقدمه

امروزه روش‌های مختلفی جهت شناسایی و آنالیز مواد وجود دارد که یکی از معروف‌ترین آن‌ها، روش‌های میکروسکوپی می‌باشد. در این روش‌ها می‌توان تصاویر بزرگنمایی شده از نمونه به دست آورد. میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM که از گروه میکروسکوپ‌های الکترونی است، از معروف‌ترین روش‌های میکروسکوپی به شمار می‌رود که علاوه بر تهیه تصاویر بزرگنمایی شده، در صورتی که به تجهیزات اضافی مجهز شود می‌تواند برای آنالیز شیمیایی و دیگر بررسی‌ها نیز به کار گرفته شود.

میکروسکوپ الکترونی روبشی که به اختصار به آن SEM[1] می‌گویند، یکی از انواع بسیار معروف میکروسکوپ‌های الکترونی است که امروزه کاربردهای بسیاری در فناوری نانو پیدا کرده است. نخستین تلاش‌ها در زمینه توسعه میکروسکوپ‌های روبشی به سال ۱۹۳۵ باز می‌گردد، که ماکس نول[2] در آلمان پژوهش‌هایی در زمینه پدیده‌های الکترونیک نوری انجام داد و تصویری را از فولاد سیلیسیمی به دست آورد. توسعه بیشتر SEM توسط پروفسور چارلز اُتلی[3] و همکارش گَری استوارت[4] در دانشگاه کمبریج بریتانیا انجام شد و در سال ۱۹۶۵ برای اولین‌بار میکروسکوپ الکترونی SEM به صورت تجاری روانه بازار شد.

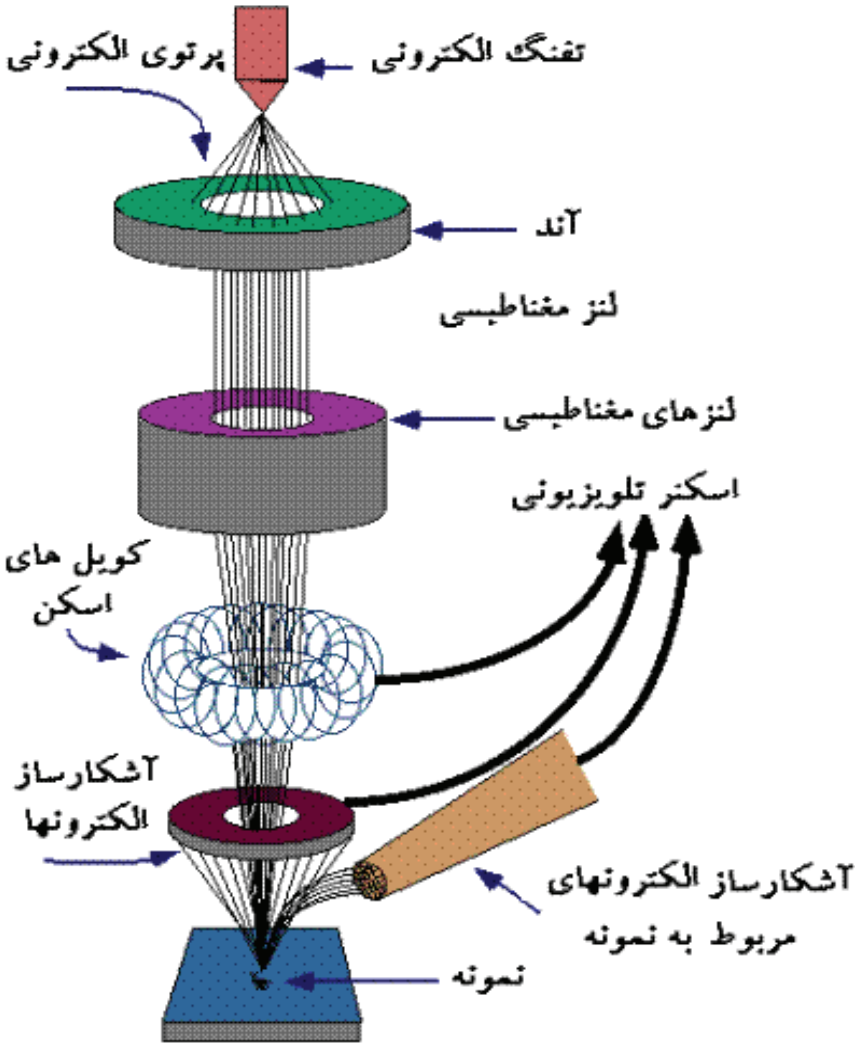
۲- اجزاء و عملکرد میکروسکوپ الکترونی روبشی

برای کار با میکروسکوپ الکترونی به محیط خلأ نیاز است. به همین دلیل پس از قرار دادن نمونه در محفظه، اتمسفر داخل ستون میکروسکوپ به کمک پمپ‌های موجود به خلأ مناسب می‌رسد. وقتی که خلأ مورد نیاز حاصل شد، پرتو الکترونی تولید و توسط لنزهای الکترومغناطیسی باریک و روی نمونه متمرکز می‌شود. در حقیقت پرتوی الکترونی بر روی نمونه روبش

[1]Scanning Elecron Microscope
[2]Max Knoll
[3]CharlesOatley
[4]GaryStewart

می‌شود تا از نقاط مختلف آن اطلاعات به دست آید. در نتیجه برخورد پرتوی الکترونی با نمونه، سیگنال‌های مناسب تولید می‌شوند که توسط آشکارسازها دریافت و در نهایت به تصویر یا دیگر اطلاعات موردنظر تبدیل می‌شوند.

میکروسکوپ SEM دارای شش جزء اصلی است که عبارتند از: تفنگ الکترونی، لنزهای الکترومغناطیسی، سیستم روبش، آشکارسازها، سیستم نمایش تصویر و سیستم خلأ. شکل ۱اجزای یک SEM را نشان می‌دهد.



شکل ۱- طرح کلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشیSEM

۳- تولید پرتو الکترونی

در بعضی از روش‌های میکروسکوپی مشاهده نانومواد همچون SEM یا TEM نیاز به تولید الکترون توسط تفنگ الکترونی[5] است. همان‌طور که گفته شد در این روش‌ها از الکترون به منظور مشاهده و بررسی نانومواد استفاده می‌شود. پس اولین کار در این دستگاه‌ها، تولید الکترون مناسب است. بدین منظور دو روش اصلی وجود دارد.

[5] Electron gun

۳-۱- تفنگ انتشار حرارتی یا گرمایونی[6]

در این تفنگ الکترونی، از یک سیم (تنگستن یا هگزابورید لانتانم LaB_6) جریان الکتریکی عبور می‌کند؛ در اثر عبور جریان الکتریکی و وجود مقاومت الکتریکی در سیم، سیم گرم می‌شود. با گرم شدن سیم به مقدار کافی و تامین تابع کار[7] لازم جهت خروج الکترون، الکترون از سیم خارج می‌شود و توسط اختلاف پتانسیل اعمالی بین سیم (به عنوان کاتد) و آند مثبت شتاب می‌گیرد و به سمت نمونه حرکت می‌کند.

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

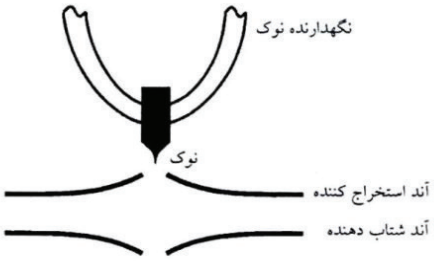
تابع کار فلز

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

۳-۲- تفنگ انتشار میدانی (FEG)[8]

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

مطابق شکل۲، مشاهده می‌کنید که الکترون پس از خروج از نوک فلز، توسط آند استخراج کننده به مسیر مورد نظر کشیده می‌شود. اختلاف پتانسیل بین نوک فلز (کاتد) و آند استخراج کننده خیلی زیاد نیست و هدف صرفا هدایت الکترون به مسیر مورد نظر است. ولی بعد از آند استخراج کننده، آند شتاب‌دهنده وجود دارد که اختلاف پتانسیل بسیار بیشتری ایجاد می‌کند تا الکترون را با شتاب به سمت نمونه بفرستند.



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

[6] Thermionic
[7] Work function
[8] Field emission gun

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

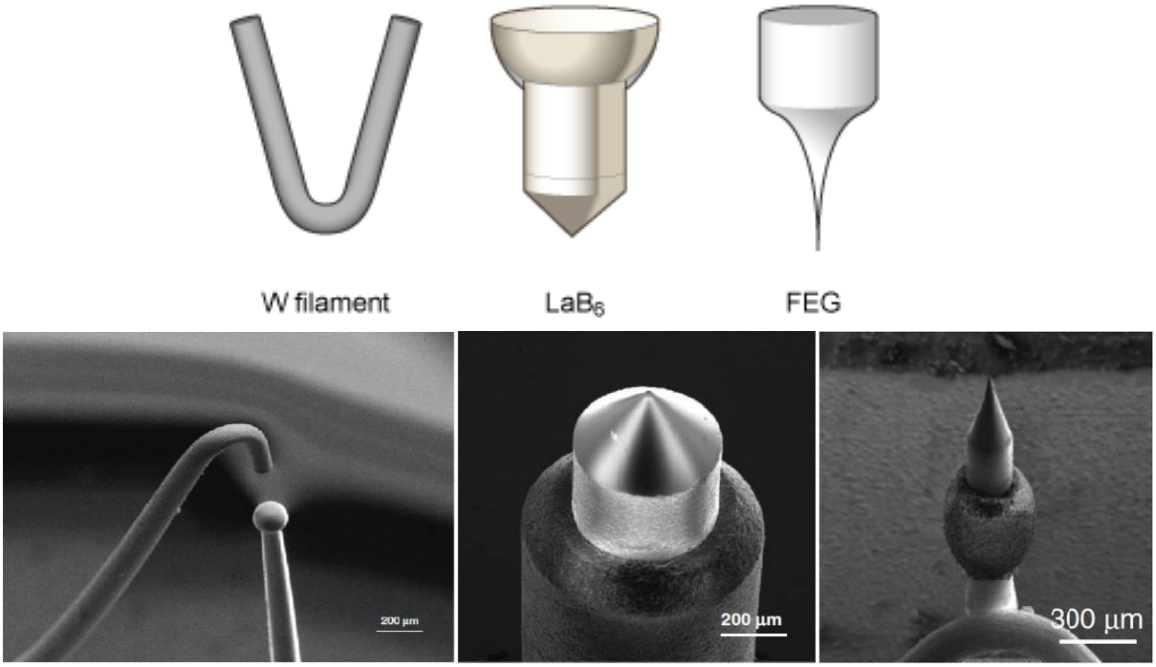
از جمله موارد مهمی که در بین تفنگ‌های الکترونی مختلف مقایسه می‌شود می‌توان به دمای کاری، دانسیته جریان ایجادی، گستره انرژی الکترون‌های تولیدی، خلاء موردنیاز و طول عمر آنها اشاره نمود. این موارد در جدول۱ آورده شده است.

جدول۱- مقایسه مشخصه‌های مهم انواع تفنگ‌های الکترونی

مشخصه	واحد	تفنگ گرمایونی	تفنگ گرمایونی	تفنگ انتشار میدانی	تفنگ انتشار میدانی
		نوع فلز: تنگستن	نوع فلز: LaB_6	تنگستن حالت: سرد	تنگستن حالت: گرم (شاتکی)
تابع کار فلز	الکترون ولت	۴/۵	۲/۴	۴/۵	۳
دمای کاری	کلوین	۲۷۰۰	۱۷۰۰	۳۰۰	۱۷۰۰
دانسیته جریان	آمپر بر متر مربع	۵	$۱۰^{۲}$	$۱۰^{۶}$	$۱۰^{۵}$
گستره انرژی الکترون	الکترون ولت	۳	۱/۵	۰/۳	۰/۷
خلاء مورد نیاز	پاسکال	$۱۰^{-۲}$	$۱۰^{-۴}$	$۱۰^{-۹}$	$۱۰^{-۶}$
طول عمر	ساعت	۱۰۰	۱۰۰۰	بیشتر از ۵۰۰۰	بیشتر از ۵۰۰۰

همان‌طور که در جدول۱ مشاهده می‌کنید، تفنگ‌های الکترونی مختلف با هم تفاوت‌های گسترده‌ای دارند. انتخاب این که از کدام تفنگ الکترونی در میکروسکوپ استفاده شود به کیفیت موردانتظار، قیمت موردنظر و شرایط کاری میکروسکوپ برمی‌گردد. برای مثال تفنگ‌های انتشار میدانی قیمت بالاتری دارند ولی کیفیت تصویر نهایی آنها نیز بهتر است. برای مثال می‌بینید که دانسیته جریان تفنگ‌های انتشار میدانی بسیار بیشتر از تفنگ‌های گرمایونی است و درنتیجه در یک زمان یکسان تعداد الکترون‌های بیشتری تولید می‌کنند. هم‌چنین گستره انرژی الکترون آنها نیز باریک‌تر است پس می‌توانند الکترون‌های تقریبا هم انرژی تولید کنند. این مورد در کیفیت تصویر نهایی تاثیر زیادی دارد. اما همان‌طور که مشاهده می‌کنید تفنگ‌های انتشار میدانی نیاز به خلاءهای بالا دارند و درنتیجه از این جهت تجهیزات خلاء قوی‌تر و گران قیمت‌تری نیاز دارند.

در بین تفنگ‌های گرمایونی نیز باتوجه به اینکه از چه فلزی استفاده شود، شرایط متفاوتی موردنیاز است و کیفیت متمایزی نیز به وجود می‌آید. در شکل۳ تصویر هرکدام از این تفنگ‌های الکترونی آورده شده است.



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

۴- لنزهای الکترومغناطیس[۹]

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

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

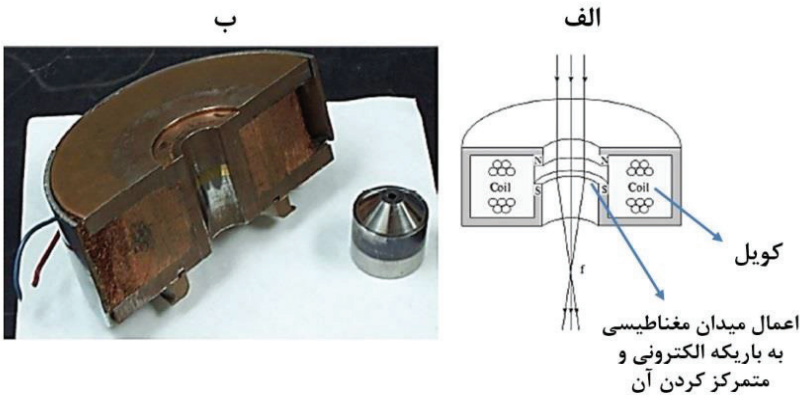
[9] Electron deflection

پیچه‌های الکتریکی به نام آستیگماتور در انتهای ستون نوری قرار گرفته است. وظیفه آستیگماتور تنظیم شکل نهایی باریکه الکترونی به شکل یک دایره بر روی نمونه است. در صورتی که باریکه الکترونی در امتداد یک محور کانونی دایره‌ای شکل و در امتداد عمود بر محور کانونی اولیه کشیده باشد تصویر نهایی مبهم خواهد بود که این پدیده را آستیگماتیسم می‌نامند. دستگاه آستیگماتور با ایجاد میدان مغناطیسی در اطراف باریکه الکترونی، باریکه نهایی را کاملا به شکل دایره‌ای شکل بر روی نمونه اعمال می‌کند. معمولا دو نوع لنز در ستون وجود دارد که هر یک خود می‌تواند شامل مجموعه‌ای از لنزها باشد. این لنزها عبارتند از:

- لنزهای متمرکز کننده

- لنز نهایی

جزء بعدی SEM سیستم روبشگر است. پس از اینکه یک پرتوی موازی با قطر مناسب تولید شد، نوبت به مرحله‌ی روبش می‌رسد. عملی که در این مرحله صورت می‌گیرد، زاویه گرفتن یا همان کج کردن پرتوی ساطع شده از لنزها است تا بدین ترتیب امکان انجام فرآیند روبش سطح فراهم گردد. این روبش به صورت نقطه به نقطه انجام می‌شود تا یک خط روبش شکل گیرد و این فرایند خط به خط ادامه پیدا می‌کند. علاوه بر امکان کج کردن پرتو در دو جهت، یک سیستم روبش باید از قابلیت‌های کنترلی مناسبی برخوردار باشد تا امکان پردازش نتایج حاصل از روبش پرتو امکان‌پذیر باشد. پردازش موفق نتایج روبش الکترونی، تنها در سایه نظم در روبش امکان‌پذیر است که خود نتیجه‌ی کنترل مناسب سیستم روبش بر زوایای کج شدن پرتو می‌باشد. به منظور کج کردن پرتوی الکترونی از دو سیم پیچ روبشی[10] استفاده می‌شود که هر دو با اعمال میدان‌های مغناطیسی عمود بر محور اپتیکی، پرتوی الکترونی را به سمت مناسب کج می‌کنند. اولین سیم‌پیچ، زاویه‌ی مناسب با محور اپتیکی را ایجاد می‌کند و دومی آن را به سمت محور اپتیکی برمی‌گرداند. این عمل به نحوی انجام می‌شود که پرتو بتواند از روزنه‌ی ورودی لنز نهایی وارد منطقه‌ی داخلی لنز نهایی شود (سیستم پیمایشگر قبل از لنز نهایی قرار دارد). در این منطقه، قطر پرتو به طور مؤثر کاهش یافته و با ادامه دادن به مسیر خود، از محور اپتیکی زاویه می‌گیرد.

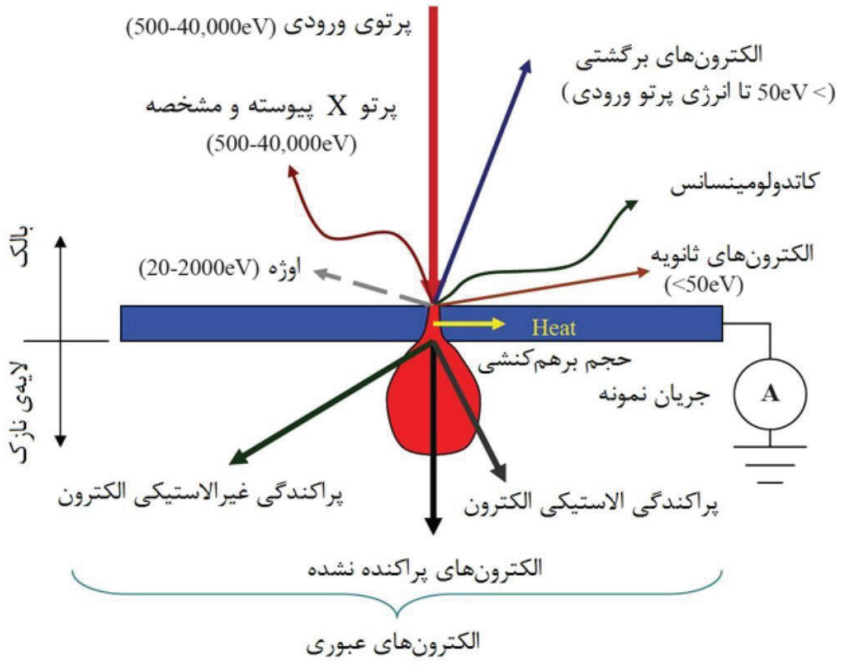


شکل ۴- الف) تصویر نحوه عملکرد عدسی الکترومغناطیسی و ب)تصویر واقعی یک عدسی الکترومغناطیسی

[10]scan coil

۵- برهمکنش الکترون با نمونه

یکی دیگر از موارد با اهمیت در روش‌های میکروسکوپی، نحوه برهمکنش الکترون و نمونه است. با دانستن نحوه این برهمکنش و انواع پرتوها یا الکترون‌های تولیدی می‌توان مبنای تشکیل تصویر در میکروسکوپ‌های SEM و TEM در حالت‌های کاری مختلف را فهمید. هم‌چنین برخی از پرتوها یا الکترون‌های تولیدی در این برهمکنش در سایر روش‌های غیرمیکروسکوپی مشخصه‌یابی نانومواد کاربرد دارند. در شکل ۵، نحوه برهمکنش الکترون و نمونه نمایش داده شده است.



شکل ۵- برهمکنش الکترون و نمونه

مطابق شکل۵ مشاهده می‌کنید که در برخورد پرتو الکترونی به نمونه به صورت کلی دو اتفاق مختلف می‌تواند رخ دهد. یکی عبور الکترون از نمونه است که برای لایه‌های نازک اتفاق می‌افتد. دیگری هم برهمکنش الکترون با نمونه و برگشت الکترون یا پرتو دیگر از نمونه است که برای مواد بالک اتفاق می‌افتد.

اگر نمونه بالک (حجیم) باشد، الکترون‌ها نمی‌توانند از آن عبور کنند. در این حالت چندین اتفاق متفاوت می‌تواند روی دهد. یکی این است که الکترون شلیک شده از تفنگ الکترونی با هسته اتم‌های نمونه برهمکنش کند و مجددا برگردد. به این الکترون‌ها الکترون‌های برگشتی (BSE[11]) گفته می‌شود که همان الکترون‌های تابیده شده از تفنگ الکترونی هستند. از این الکترون‌ها در میکروسکوپ SEM در حالت مود برگشتی استفاده می‌شود. بیشتر الکترون‌های بازگشتی حداقل ۵۰ درصد انرژی الکترون‌های ورودی را دارند (شکل ۶). به علت انرژی بالای الکترون‌های برگشتی این الکترون‌ها می‌توانند از عمق ماده خارج شوند. جالب است که تغییر زاویه در پراکندگی الاستیکی پرتوی الکترونی در برخورد با هسته اتم‌های سنگین، بیشتر از اتم‌های سبک است. با توجه به تغییر زاویه کمتر پرتوی الکترونی در پراکندگی الاستیکی از هسته با عدد اتمی کمتر، احتمال (یا فراوانی) خروج الکترون‌های بازگشتی از مواد دارای عدد اتمی کمتر (اتم‌های با هسته سبک‌تر) کمتر خواهد بود. به بیان دیگر، در اتم‌های با عدد اتمی کمتر، قبل از اینکه پرتوی الکترونی با زوایای بیشتر از ۹۰ درجه پراکنده شود و فرصت بازگشت بیابد، به اعماق ماده نفوذ نموده و بخش عمده‌ای از آن جذب می‌شود. اما در اتم‌های با عدد اتمی بیشتر، امکان تغییر زاویه

[11]Back-scattered electrons

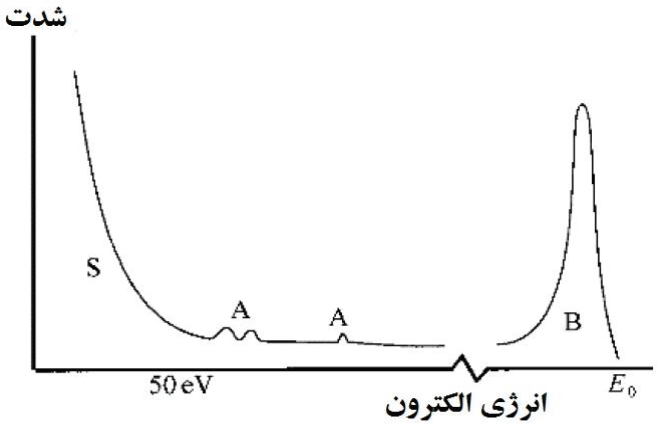
بیش از ۹۰ درجه بیشتر است. در این شرایط، مقدار الکترون‌های بازگشتی بسیار بیشتر از زمانی است که پرتوی الکترونی با یک هسته سبک، به صورت الاستیک برخورد می‌کند. بنابراین مقدار الکترون‌های بازگشتی خارج شده از یک ماده به شدت متأثر از عدد اتمی ماده‌ای است که پرتوی الکترونی به آن وارد شده است. به بیان دقیق‌تر، در تصویر الکترون‌های برگشتی، فازهای حاوی عناصر سنگین، روشن‌تر و فازهای سبک‌تر تیره‌تر دیده می‌شوند (شکل ۷). شکل ۵ نمونه‌ای از تصویر BSE از سطح مقطع یک ذره را نشان می‌دهد.

اگر پرتو الکترونی تابیده شده با نمونه برهمکنش کند می‌تواند باعث افزایش انرژی برخی از الکترون‌های نمونه شود. در این صورت الکترون‌های لایه خارجی اتم‌های نمونه می‌توانند برانگیخته شده و از سطح ماده خارج شوند. به این الکترون‌ها که متعلق به نمونه است، الکترون‌های ثانویه گفته می‌شود. از این الکترون‌ها در میکروسکوپ SEM استفاده می‌شود تا تصویر سطح نمونه مشاهده شود. انرژی الکترون‌های ثانویه معمولا حدود ۵۰ الکترون ولت است. با این حال ۹۰ درصد این الکترون‌ها انرژی کمتر از ۱۵ الکترون ولت دارند (شکل ۶). اگر عمق ایجاد الکترون‌های ثانویه کمتر از ۱۰ نانومتر از سطح نمونه باشد، با توجه به اینکه انرژی سطحی جامدات حدود ۲ تا ۶ الکترون ولت است، عملا خروج آنها به عنوان پرتو الکترون‌های ثانویه (SE)[۱۲] از سطح امکان پذیر خواهد بود. اما اگر الکترون‌های ثانویه در عمقی بیش از ۱۰ نانومتر از سطح ماده ایجاد شده باشند، با توجه به برخوردهای بی نهایتی که ممکن است در راه رسیدن به سطح، با الکترون‌ها و هسته‌های اتم‌ها داشته باشند، شانس بسیار ناچیزی برای خروج از سطح خواهند داشت. کنتراست موجود در تصاویر حاصل از الکترون‌های ثانویه ناشی از اختلاف در انرژی، تعداد و مسیر آنها می‌باشد.

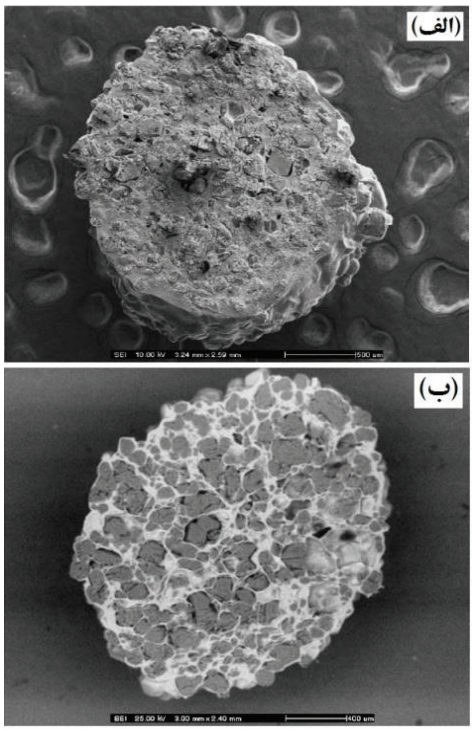
هم‌چنین حالت دیگر، برهمکنش الکترون تفنگ الکترونی با الکترون‌های نمونه و برانگیخته کردن الکترون‌های اتم‌های نمونه است. در چنین شرایطی در اثر انتقال انرژی پرتو الکترونی به الکترون‌های نمونه، الکترون مدار داخلی از نمونه خارج شده و ماده برانگیخته می‌شود. ماده به منظور دستیابی به پایداری اولیه یک الکترون از مدارهای بالاتر جایگزین جای خالی الکترون در مدار پایین‌تر می‌کند. با توجه به این که مدارهای بالاتر دارای انرژی بالاتری هستند، اختلاف انرژی بین دو مدار سبب خروج پرتوی X با طول‌موج مشخص و متناسب با اختلاف انرژی دو مدار اتمی می‌شود. پرتو X خروجی را پرتو مشخصه X می‌نامند که انرژی آن برای هر عنصر مقدار منحصر به‌فردی است. با اندازه‌گیری انرژی پرتو X مشخصه می‌توان به ترکیب شیمیایی نمونه پی برد. در میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی از طیف‌سنج تفکیک انرژی (EDS)[۱۳] به منظور اندازه‌گیری انرژی طیف‌های مشخصه خارج شده از نمونه و شناسایی عناصر تشکیل‌دهنده نمونه استفاده می‌کنند. جهت آشنایی بیشتر با طیف‌سنج‌های تفکیک انرژی به مقاله طیف‌سنجی فلوئوروسانس پرتو X (XRF[۱۴]) مراجعه کنید. مورد دیگر، الکترون‌های اوژه هستند. از این الکترون‌ها برای آنالیز سطح در روش طیف‌سنجی الکترون اوژه (AES)[۱۵] استفاده می‌شود. از این روش نیز برای تعیین عناصر موجود در سطح نمونه استفاده می‌شود. الکترون‌های اوژه که از سطح نمونه خارج می‌شوند، الکترون‌های مشخصه ماده هستند. یعنی با بررسی انرژی آنها می‌توان نوع عنصرهای موجود در سطح نمونه را مشخص نمود. باتوجه به هدف مقاله که بررسی روش‌های میکروسکوپی است، راجع به روش AES توضیح بیشتری داده نمی‌شود. برای مطالعه بیشتر می‌توانید به مقاله مربوط به این روش مراجعه نمایید.

---

[12] Secondary Electrons
[13] Energy dispersive X-ray spectroscopy
[14] X-ray fluorescence
[15] Auger electron spectroscopy



شکل ۶-طیف الکترونی که نشان‌دهنده فراوانی نسبی الکترون‌های ثانویه(S) ، اوژه (A) و برگشتی (B) بر حسب انرژی الکترون است. توجه شود که مقیاس انرژی، پیوسته نیست؛ E_0 به طور نمونه بسیار بیشتر از ۵۰ الکترون ولت



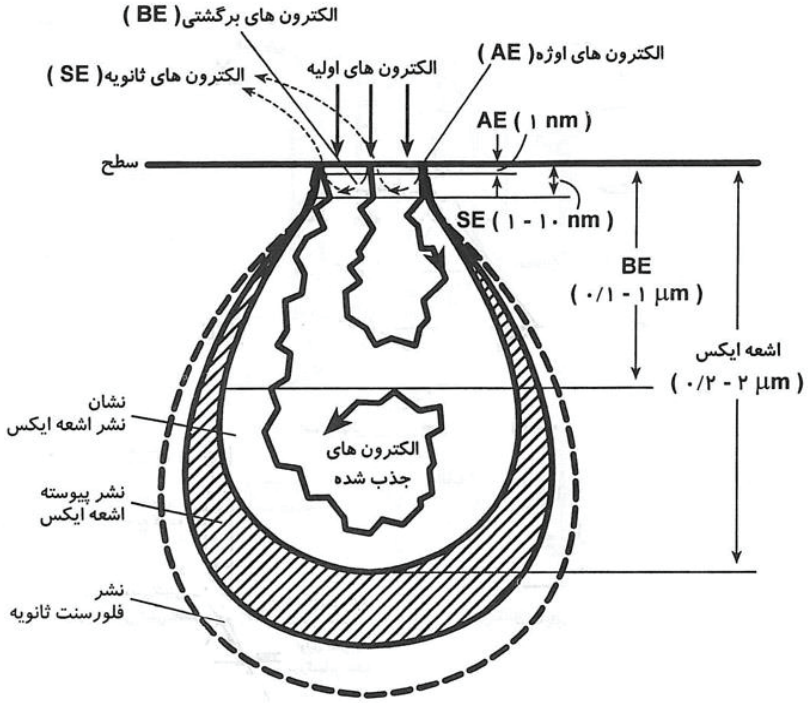
شکل ۷-تصویر الف-SEو ب- BSE از سطح مقطع یک ذره. SE برای تصویربردای در حالت توپوگرافی و مورفولوژی و BSE برای کنتراست توزیع فازی مناسب است

۵-۱- حجم اندرکنش[۱۶]

با توجه به مکانیزم‌های پراکندگی، می‌توان انتظار داشت که خروج پرتوی الکترون‌های ثانویه از عمق ۱۰ نانومتری و پرتو الکترون‌های برگشتی از عمق ۲ میکرومتری اتفاق بیفتد. البته این اعداد بسته به شرایط پرتوی الکترونی ورودی و ماده متغیر است. به سادگی می‌توان تصور کرد که پرتوی الکترونی ورودی، به سطح ماده برخورد می‌کند و عمقی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بیان سطح و عمق در جمله قبل به وضوح حاکی از وجود یک حجم اندرکنشی است.

[16]interaction volume

شناخت حجم اندرکنشی کار پیچیده‌ای است که علت این پیچیدگی، تنوع و کثرت برخوردهایی است که ممکن است به وقوع بپیوندد. بهترین راه بررسی این حجم، استفاده از اصول ریاضی و آمار است. بر اساس محاسباتی که محققین انجام داده‌اند، مشخص شده است که حجم اندرکنشی به صورت گلابی شکل است که در منطقه ورود پرتو به داخل ماده قابل تصور می‌باشد. این حجم در شکل ۸ به صورت شماتیکی نشان داده شده است. خاطر نشان می‌شود که عمق و گستردگی برهمکنش به شرایط پرتوی الکترونی و ماده بستگی دارد.



شکل ۸- عمق نفوذ پدیده‌های مختلف ناشی از برهمکنش پرتوی الکترونی و نمونه

۶- آماده‌سازی نمونه‌های SEM

۶-۱- تمیزکردن نمونه

هرگونه آلودگی و ماده اضافی موجود روی نمونه بر تشکیل تصویر مناسب تأثیر می‌گذارد. این لایه‌ها و ذرات مزاحم، علائم ناخواسته تولید نموده و نتایج را تغییر می‌دهند. برای تمیز کردن نمونه از حلال‌های آلی چون استون، اتانول و متانول یا مخلوطی از آنها استفاده می‌شود.

۶-۲- ثابت کردن نمونه

برخی از نمونه‌ها به صورت پودری یا به صورت ترد (مانند دوده) هستند. اگر این نمونه‌ها در هنگام کار با SEM در محل نمونه‌گیر محکم نشوند، صدمات جدی به دستگاه و سیستم خلأ وارد می‌آورند. نمونه‌گیری از نمونه‌های پودری باید با دقت زیادی انجام شود. نمونه‌سازی با پودر معمولا با استفاده از چسب‌های دوطرفه انجام می‌گیرد. این چسب‌ها از یک طرف به سطح نمونه‌گیر واسطه و از یک طرف با پودر تماس داده می‌شوند. برای پراکنده‌سازی خوب پودرها می‌توان از روش آلتراسونیک استفاده نمود.نمونه‌ها در هنگام کار با میکروسکوپ باید کاملا 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.

۶-۳- برقراری اتصال الکتریکی

به دو علت نمونه یا حداقل سطح نمونه باید رسانای الکتریسیته باشد: (۱) عملیات روبش الکترونی انجام گیرد و امکان حرکت الکترون‌های پرتوی الکترونی روی سطح فراهم شود و (۲) 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 اولا سطح نمونه‌ها باید رسانا باشد و دوما اتصال الکتریکی آن با نمونه‌گیر برقرار باشد. اگر رسانایی سطح نمونه به طور کامل برقرار نشود، الکترون‌ها تجمع نموده و این باعث شکسته شدن پرتو 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 منطقه‌ی سفید شده وجود نخواهد داشت. این پدیده شارژ سطحی الکترون[۱۷] نام دارد.

برای رسانا کردن سطح نمونه‌های نارسانا معمولا از بخار فلزاتی چون طلا، نقره، پالادیم، پلاتین و یا پوشش‌های کربنی استفاده می‌شود که به روش رسوب فیزیکی بخار[۱۸] یا کندوپاش[۱۹] بر سطح اعمال می‌شود. نمونه این دستگاه در شکل ۹-الف 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 ۵ آنگستروم برای سطوح میکروسکوپی تا ۱۰۰ آنگستروم برای سطوح صاف و ۱۰۰۰ آنگستروم برای سطوح زبر و خشن متغیر است. شکل ۹-ب یک عنکبوت را نشان می‌دهد که با طلا پوشش داده شده تا برای بررسی باSEM آماده شود.

الف

ب

شکل ۹- الف) شمایی از دستگاه کندوپاش جهت پوشش‌دهی نمونه SEM ب) عنکبوت پوشش داده شده با طلا جهت بررسی با SEM

[17]Electron Surface Cahrging
[18]Physical Vapor Deposition
[19]Sputtering

۷- سیستم خلاء

در میکروسکوپ‌هایی که ابعاد جانمونه‌ای بزرگ است از یک پمپ خلاء چرخشی[۲۰] و پمپ توربو[۲۱] به منظور ایجاد خلاء مناسب استفاده می‌شود. برای میکروسکوپ‌هایی که توان تفکیک بالایی دارند از پمپ‌های خلاء توربو به دلیل لرزشی که در ستون میکروسکوپ ایجاد می‌کنند نمی‌توان استفاده کرد. لذا در این میکروسکوپ‌ها پمپ‌های خلاء نفوذی[۲۲] جایگزین پمپ‌های توربو می‌شوند. در SEMهایی که از تفنگ‌های LaB_6 و FEG بهره می‌برند، پمپ‌های خلاء دیگری نظیر پمپ‌های یونی، ستون و تفنگ الکترونی را بصورت مجزا خلاء می‌کنند.

۸- آشکارسازها

در میکروسکوپ الکترونی روبشی برای آشکارسازی الکترون‌های ثانویه از آشکارسازهای E-T[۲۳] استفاده می‌شود. البته این آشکارساز برای الکترون‌های برگشتی نیز قابل بکارگیری است. جهت آشکارسازی الکترون‌های برگشتی از آشکارسازهای متنوعی نظیر آشکارسازهای تهییجی، مسطح کانالی و آشکارسازهای حالت جامد دیودی می‌توان استفاده کرد. به دلیل پیچیدگی مطالب مربوط به آشکارسازها از ادامه بحث در مورد مکانیزم عملکرد آنها خودداری می‌شود.

۹- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

میکروسکوپ SEM ابزار مفیدی برای تشکیل تصاویر سه بعدی و با بزرگنمایی بالا از سطح نمونه می‌باشد. در این میکروسکوپ‌ها از برهمکنش الکترون‌های تولید شده به وسیله تفنگ الکترونی با سطح نمونه برای تشکیل تصویر استفاده می‌شود. وظیفه تفنگ الکترونی تولید جریان الکترونی پایدار برای برهمکنش با سطح نمونه است. تفنگ‌های الکترونی به دو دسته گرمایونی و متاثر از میدان دسته‌بندی می‌شوند. در نوع اول با افزایش دمای تفنگ الکترونی، الکترون‌ها از نوک فیلامان تنگستنی یا هگزا بوراید لانتانیوم خارج می‌شوند و در دومی با اعمال ولتاژ به یک قطعه تنگستنی که نوک آن تا ۱۰۰ نانومتر تیز شده است و با استفاده از پدیده تونل زنی، جریان الکترونی تشکیل می‌شود. سپس الکترون‌ها از میان سیم‌پیچ‌های مغناطیسی عبور می‌کنند. با تغییر جریان الکتریکی عبوری از سیم‌پیچ‌های مغناطیسی، میدان مغناطیسی اعمالی به الکترون‌های عبوری تغییر کرده و قطر باریکه الکترونی کاهش یافته و جهت حرکت آنها عوض شده و نقاط موردنظر از سطح نمونه روبش می‌شود. الکترون‌ها با سطح نمونه همراه با برهمکنش پرتو الکترونی و الکترون‌ها و اتم‌های نمونه است. دو دسته از الکترون‌هایی که در تهیه تصاویر در میکروسکوپ SEM نقش دارند، الکترون‌های برگشتی و الکترون‌های ثانویه هستند. الکترون‌های برگشتی، الکترون‌های پرتو الکترونی برخورد کرده به ماده هستند که در اثر برخورد به هسته اتم‌های ماده از سطح نمونه خارج می‌شوند و دارای انرژی بالایی بوده و می‌توانند از عمق نمونه خارج شوند. هم‌چنین در صورتی که پرتو الکترونی در اثر برخورد با الکترون‌های نمونه، سبب خروج الکترون‌های اتم‌های نمونه شود، الکترون خروجی را الکترون ثانویه می‌نامند. الکترون‌های ثانویه اطلاعات خوبی در مورد پستی و بلندی‌های نمونه ارائه می‌دهند. در نهایت با انتقال الکترون‌های برگشتی و ثانویه به آشکارساز، از این الکترون‌ها جهت تشکیل تصویر استفاده می‌شود.

---

[20] Rotary Vacuum Pump
[21] Turbomolecular Vacuum Pump
[22] Diffiusion Vacuum Pump
[23] Everhart-Thornley

۱۰- منابع

[1]. Kaufmann, Elton N. "Characterization of Materials, 2 Volume Set." *Characterization of Materials, 2 Volume Set, by Elton N. Kaufmann (Editor), pp. 1392. ISBN 0-471-26882-8. Wiley-VCH, January 2003.* (2003): 1392.

[2]. Goldstein, Joseph I., et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.

[3] http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope

[۴]م. کرباسی،"میکروسکوپ الکترونی روبشی و کاربردهای آن در علوم مختلف و فناوری نانو"،چاپ اول، اصفهان: جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان،(۱۳۸۸)

[۵]ی. خرازی و ا. ش. غفور،"ابزار شناسایی ساختار مواد"،چاپ اول، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران،(۱۳۸۰)

[6] Sriamornsak, P., Thirawong, N., "Use of back-scattered electron imaging as a tool for examining matrix structure of calcium pectinate", International Journal of Pharmaceutics, Vol. 267, pp. 151–156, (2003).

[7] Goldstein, J. I., Newbury, D., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J. R., "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", 3rd Edition. New York: Kluwer Academic/Plenum, (2003).

میکروسکوپ تونلی روبشی(STM)

چکیده

میکروسکوپ تونلی روبشی (STM) جزو اولین میکروسکوپ‌هایی است که توانست تصاویری با دقت اتمی از سطوح مواد تهیه نماید و سازندگان آن به واسطه این اختراع خود موفق به دریافت جایزن نوبل شدند. اساس تشکیل تصویر از سطح نمونه در میکروسکوپ تونلی روبشی مبتنی بر برقراری جریان تونلی بین نوک پروب میکروسکوپ و سطح نمونه است. با برقراری جریان تونلی بین نوک پروب میکروسکوپ و سطح نمونه و تغییرات جریان تونلی تصویری از توپوگرافی اتم‌ها در سطح نمونه بدست می‌آید. علاوه براین امکان بررسی برخی از خواص سطح نمونه نظیر خواص مغناطیسی، ابررسانایی و جذب مولکولی و همچنین جداسازی یا جابجایی اتم‌ها در این میکروسکوپ وجود دارد. در این مقاله اساس کار میکروسکوپ تونلی روبشی، اجزای مختلف و حالت‌های کاری آن مطالعه و بررسی خواهد شد.

کلمات کلیدی:جریان تونلی، میکروسکوپ تونلی روبشی، حالت‌های عملیاتی در میکروسکوپ تونلی روبشی

۱- مقدمه

تهیه تصاویر با دقت و قدرت تفکیک بالا تاثیر بسزایی در بررسی دقیق خواص مواد دارد، از همین رو تلاش‌های بسیاری جهت ساخت ابزارهای مفیدی که به کمک آنها بتوان این تصاویر را تهیه نمود، صورت گرفته است. میکروسکوپ تونلی روبشی (STM) یکی از اولین میکروسکوپ‌هایی است که قادر به تهیه تصاویری با دقت اتمی از مواد بودند. در این میکروسکوپ سطح نمونه بوسیله سوزنی نوک تیز، به نام تیپ یا پروب روبش می‌شود. اساس تهیه تصویر در این میکروسکوپ براساس پدیده‌ای کوانتومی به نام تونل‌زنی الکترونی است. در این میکروسکوپ نوک یک پروب سالم و ایده‌آل، بسیار تیز بوده، بطوری‌که در نوک آن تنها یک اتم جای می‌گیرد؛ بنابراین از حساسیت بسیار بالایی برخوردار است و به دلیل ابعاد بسیار کوچک خود می‌تواند در حد نانومتر، کوچکترین پستی یا بلندی‌ها را در سطح نمونه آنالیز نماید و با استفاده از تجهیزات و نرم افزارهای موجود در دستگاه، داده‌های بدست آمده را بصورت تصویر در نمایشگر نمایش دهد [۲و۱].

۲- تاریخچه

میکروسکوپ تونلی روبشی (STM)[1]، اولین عضو در خانواده میکروسکوپ‌های پروبی روبشی بشمار می‌آید. این میکروسکوپ در سال ۱۹۸۱ میلادی بوسیله دو تن از محققین سوئیسی بنام‌های گرد کارل بینیگ[2]و هاینرک رورر[3]در آزمایشگاه تحقیقاتی شرکت IBM شهر زوریخ سوئیس اختراع شد. آنها توانستند با مهار نوسانات خارجی و فراهم آوردن امکان حرکت سوزن، در فاصله

[1]scanning tunneling microscope
[2]GerdKarl Binnig
[3]Heinrich Rohrer

بسیار نزدیک از سطح نمونه، دو مشکل کلیدی در تصویرسازی مقیاس نانو با پروب را حذف نموده و نشان دهند که این وسیله، راهکار تقریبا ساده و مؤثری جهت مطالعه سطوح ارائه می‌دهد [۳].

تکنیک ارائه شده توسط آن‌ها پس از به تصویر کشیدن ساختار اتمی تعدادی از مواد، از جمله سطح احیاء شده سیلیکون، مورد تأیید و تصدیق قرار گرفت، بطوریکه در سال ۱۹۸۶ میلادی، به جهت اختراع میکروسکوپ تونلی روبشی، هر دو محقق، موفق به کسب جایزه نوبل فیزیک گردیدند. میکروسکوپ تونلی روبشی در آن زمان، اولین ابزاری بود که قادر به ایجاد تصاویر سه بعدی از سطوح جامد با تفکیک‌پذیری و دقت اتمی بود[۳].

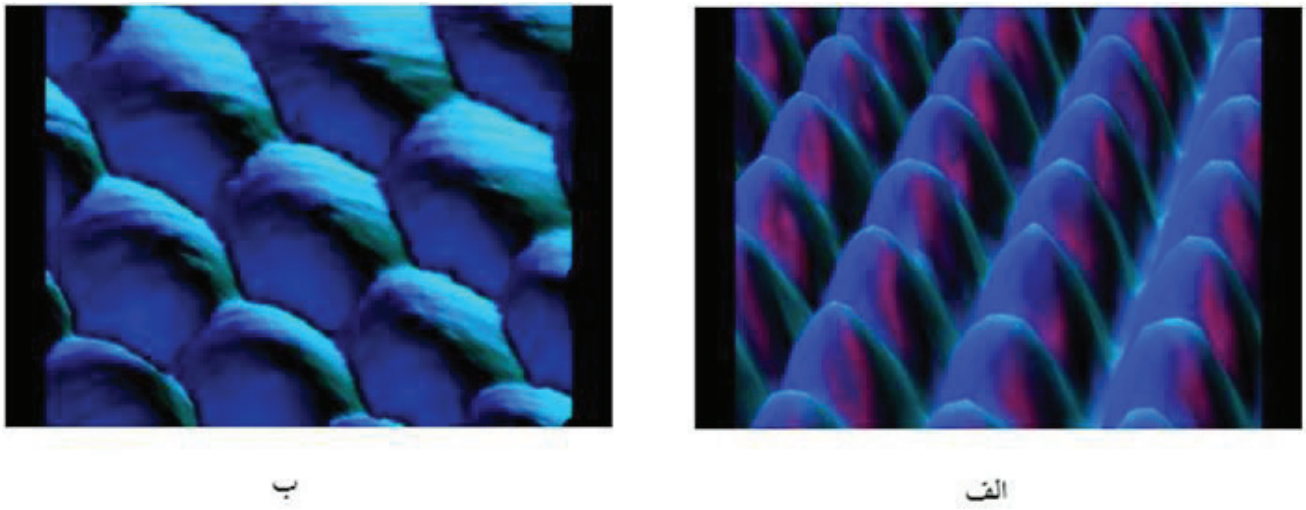
۳-دامنه کاربرد میکروسکوپ تونلی روبشی

میکروسکوپ تونلی روبشی، تنها می‌تواند جهت مطالعه سطوحی که از لحاظ الکتریکی رسانایی قابل قبولی دارند، مورد استفاده واقع شود[۴]. این میکروسکوپ‌ها در بازه وسیعی از بزرگنمایی‌ها از $۱۰^{-۳}$تا $۱۰^{۹}$در جهات X، Y و Z، جهت تصویربرداری و ایجاد تصویر از مقیاس میکرو تا ابعاد اتمی با رزولوشن[1] (قدرت تفکیک) بالا و یا به‌عنوان ابزار طیف‌نگاری (طیف‌نگاری روبشی جریان تونلی)[2]استفاده شده‌اند[۵]. همچنین این ابزارها می‌توانند در هر محیطی، از قبیل محیط‌های با فشار اتمسفر[۶]، در حضورگازهای گوناگون[۷]، در مایعات[۸]، درخلاء بالا[۹]، در دماهای پایین (پایین‌تر از ۱۰۰ کلوین) [۱۱و۱۰] و نیز در دماهای بالا[۱۲] مورد استفاده واقع شوند.

تصویربرداری در مایعات امکان مطالعه نمونه‌های زنده زیستی را فراهم می‌آورد و زمانیکه تصویربرداری نمونه‌های آبی در اتمسفر معمولی انجام می‌گیرد، نیروهای موئینگی موجود در فصل مشترک نمونه و سوزن را حذف می‌کند. زمانیکه نمونه‌های زیستی یا آلی یا پدیده‌های دمای پایین از قبیل ابررسانایی یا چگالی بار الکتریکی مطالعه می‌شوند، تصویربرداری دمای پائین (دماهای محدوده هلیوم مایع)، مفید خواهد بود. همچنین تصویر برداری در دمای پایین، بدلیل کاهش نوسانات دمایی، جهت به تصویر کشیدن نیروها، با حساسیت بالا، سودمند می‌باشد.

به علاوه جهت تصویربرداری سیالاتی از قبیل کریستال‌های مایع و مولکول‌های روانساز روی سطوح گرافیتی، از این روش استفاده شده است[۱۳]. شکل ۱ تصویر میکروسکوپ تونلی روبشی سطوح دو نمونه نیکلی و پلاتینی را به خوبی نشان می‌دهد.

[1]resolution
[2]scanning tunneling spectroscopy



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ تونلی روبشی الف) سطح نیکل، ب)سطح پلاتین[۱۵و۱۴]

همچنین در ایجاد خصیصه‌های ویژه در مقیاس نانو از طریق گرم کردن موضعی یا القای واکنش‌های شیمیایی در زیر سوزن از طریق نانوماشین‌کاری، از میکروسکوپ STM بهره گرفته شده است[۱۶]. در جدول۱، برخی مواد بررسی شده توسط STM تحت شرایط مختلف به عنوان نمونه معرفی شده است[۱۷].

جدول ۱- برخی مواد بررسی شده توسطSTMتحت شرایط مختلف [۱۷ و۱۴].

هوا	خلاء	زیر سیالات
Fe	**Cu**	**Pt**
Ag	**GaAs**	**Ni**
Rh	**HgCdTe**	**Au**
PbS	**Al**	**گرافیت**
$PbO_2Co_3O_4$	سیلیکون	**فولاد زنگ نزن**

قدرت تفکیک جانبی و عمودی و به خصوص قدرت تفکیک جانبی، می‌تواند بهتر از ۰/۱ نانومتر باشد. محدوده جانبی و عمودی اندازه‌گیری در میکروسکوپ پروبی روبشی به ترتیب تا ۱۰۰ و ۱۰ میکرومتر هستند. میکروسکوپ پروبی روبشی باید در محیطی عاری از لرزش کار کند، زیرا فاصله پروب تا سطح تنها در حدفاصله اتمی است. جدول۲ مقایسه مختصری بین میکروسکوپ پروبی روبشی و میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی را فراهم کرده است.

جدول ۲- مقایسه عملکرد میکروسکوپ‌های پروبی روبشی در مقابل میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی

	نوری	الکترونی روبشی	پروبی روبشی
محیط عملیات	محیط، مایع، خلاء	خلاء	محیط، مایع، خلاء
عمق میدان	کوچک	بزرگ	متوسط
عمق تمرکز	متوسط	کوچک	کوچک
قدرت تفکیک عرضی	۱ میکرومتر	۱۰-۱ نانومتر	۳-۰/۱ نانومتر
قدرت تفکیک عمودی	----	----	۰/۰۱ نانومتر
محدوده بزرگ-نمایی	۲×۱۰^{۳}- ۱ برابر	$۱۰^{۶}$-۱۰ برابر	۵×۱۰^{۲}-$۱۰^{۸}$ برابر
آماده سازی نمونه	صیقل، حکاکی	آب‌زدایی، اغلب پوشش هادی	----
ملزومات نمونه	عدم شفافیت کامل	عدم بار سطحی	عدم تغییرات

۴- سیستم دستگاهی میکروسکوپ تونلی روبشی

بطور کلی لوازم دستگاهی درSTM، شامل موارد زیر می‌شوند:

-نگهدارنده نمونه

-پروب و مجموعه مرتبط با آن

-کنترل‌کننده الکترونیکی

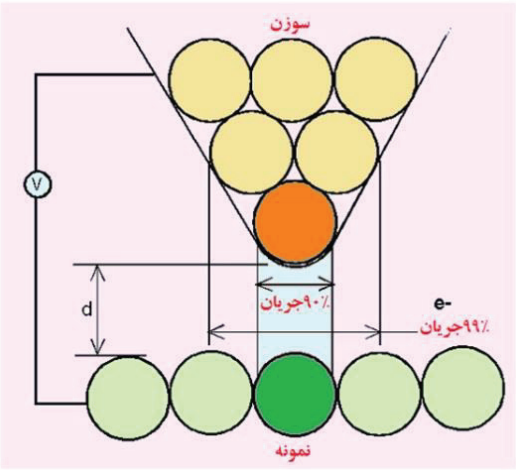
-رایانه جهت کنترل‌کننده الکترونیکی

-نرم افزار جهت پردازش تصویر

میکروسکوپ‌های تونلی روبشی معمولا از یک سوزن (پروب) تیز از جنس تنگستن یا آلیاژ پلاتین- ایریدیوم برای روبش سطح نمونه استفاده می‌کنند. یک ولتاژ بایاس مناسب (۱۰ میلی‌ولت تا یک ولت)، بین سوزن (به‌عنوان قسمتی از مدار الکتریکی) و سطح نمونه (قسمت دیگر مدار الکتریکی) اعمال می‌شود. وقتی که سوزن به فاصله کمتر از ۱۰ آنگستروم (معمولا حدود ۰/۳ تا ۱ نانومتر) از سطح نمونه قرار داده شد، الکترون‌ها بر اساس پدیده‌ای کوانتومی، به نام تونل‌زنی[1]، از نمونه به اتم‌های سوزن یا بالعکس (بسته به جهت ولتاژ بایاس) جریان می‌یابند، بطوری‌که بیش از ۹۰٪ جریان تونلی از انتهایی‌ترین اتم سوزن به نمونه(ویا بالعکس) جاری می‌گردد (شکل۲).

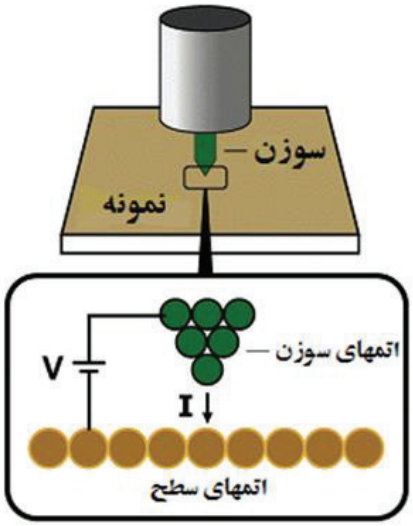
در این حالت جریان تونلی از ۰/۲ nA تا ۱۰ nAتغییر کرده و سوزن روی سطح، عملیات روبش را انجام می‌دهد.شکل۲ شماتیک برهمکنش سوزن و نمونه و برقراری جریان تونلی در فاصله آنگستروی سوزن از سطح نمونه را نشان می‌دهد.

[1]tunneling



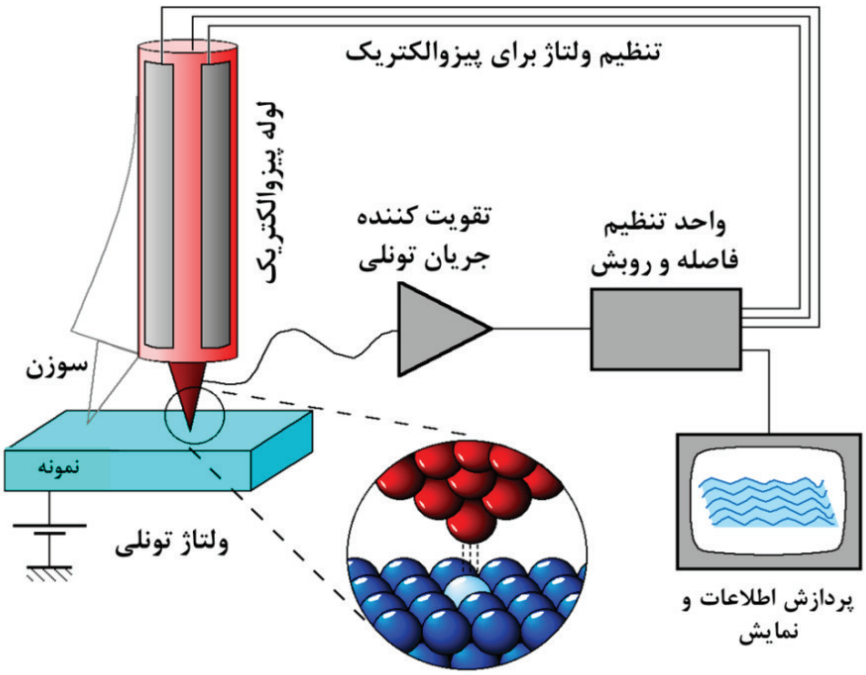
شکل ۲-شماتیک برهمکنش سوزن و نمونه و برقراری جریان تونلی در فاصله آنگستروموی سوزن از سطح نمونه. بیش از ٪۹۰ جریان الکترون از انتهایی‌ترین اتم سوزن جاری می‌گردد [۱۸].

از آنجا که جریان تونلی یک تابع حساس به پهنای شکاف d می‌باشد، با تغییر فاصله سوزن تا نمونه تغییر می‌کند و به عنوان سیگنالی برای تصویرسازی STM استفاده می‌شود.



شکل ۳- برقراری جریان تونلی در فاصله و ولتاژ مناسب[۱۷].

برای کنترل فاصله بین سطح نمونه و نوک پروب از یک قطعه پیزوالکتریک استفاده می‌شود. پیزوالکتریک ماده است که در اثر اعمال جریان الکتریکی، کار مکانیکی انجام می‌دهد و در صورت اعمال کار مکانیکی بر روی آن قادر به تولید جریان الکتریکی متناسب با کار مکانیکی اعمال شده است. شکل ۴ شماتیک میکروسکوپ STM را نشان می‌دهد.



شکل ۴- اجزای مختلف میکروسکوپ تونلی روبشی

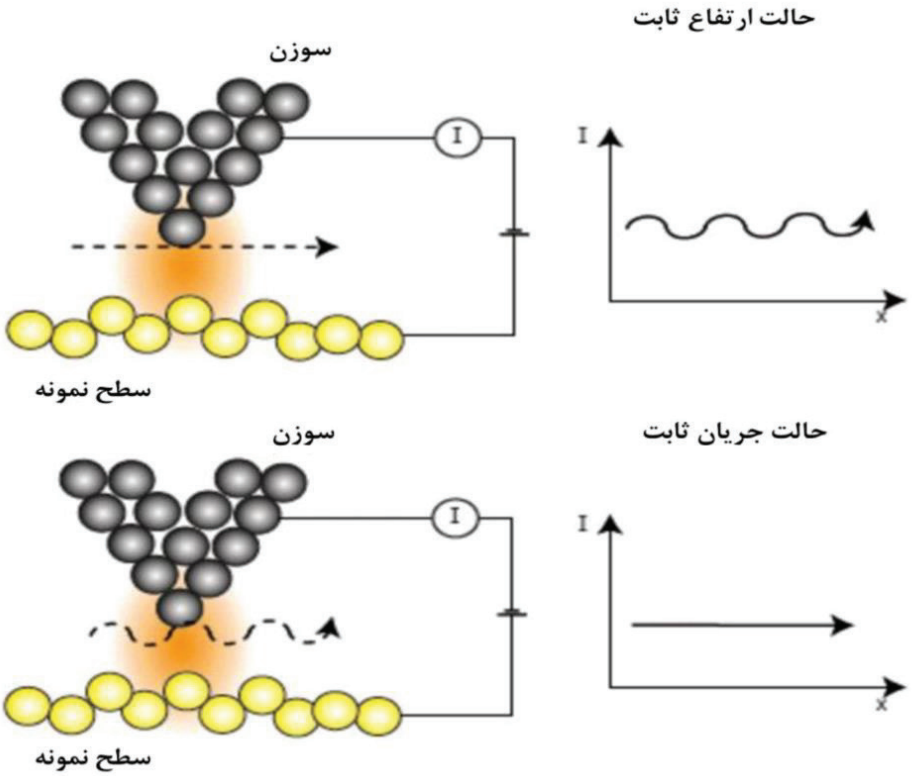
۵- حالت‌های عملیاتی

میکروسکوپ‌های تونلی روبشی در چهار مد کاری جریان ثابت، ارتفاع ثابت، طیف‌سنجی و دستکاری اتمی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

در مد کاری جریان ثابت که متداول‌ترین مد کاری در این میکروسکوپ به شمار می‌رود، همواره جریان ثابتی بین نوک پروب و سطح نمونه برقرار است و از حرکت‌های عمودی پروب به سمت بالا و پایین تصویر ثبت می‌شود. به طور مثال هنگامی که نوک پروب به یک برآمدگی در سطح نمونه برسد، جریان تونلی افزایش می‌یابد و چون در این مد کاری جریان بین سطح نمونه و پروب باید ثابت بماند، بنابراین پروب با حرکت به سمت بالا جریان را همچنان ثابت نگه می‌دارد. هنگامی که پروب به یک فرورفتگی در سطح نمونه برسد، افت جریان سبب می‌شود پروب به سمت پایین حرکت کرده تا همچنان جریان الکتریکی برقرار شده بین سطح نمونه و پروب ثابت باقی بماند. حرکت پروب به سمت بالا و پایین منجر به کار مکانیکی بر روی قطعه پیزو الکتریک شده و متناسب با کار انجام شده جریان الکتریکی جهت ثبت تصویر ایجاد می‌شود. این مد کاری برای ثبت تصویر از سطوح ناصاف متداول‌تر بوده اما زمان روبش سطح نمونه طولانی است.

در مد کاری ارتفاع ثابت، پروب در فاصله ثابتی از سطح نمونه عملیات روبش را انجام می‌دهد. در نتیجه با رسیدن پروب به برآمدگی‌ها و فرورفتگی‌های سطح نمونه به ترتیب جریان برقرار شده بین نوک پروب و سطح نمونه افزایش و کاهش می‌یابد. از تغییرات بوجود آمده در جریان الکتریکی بین سطح نمونه و پروب برای تشکیل تصویر استفاده می‌شود. این مد کاری بیشتر برای

سطوح صاف بکار گرفته می‌شود و سرعت روبش سطح در این مد کاری از مد جریان ثابت به مراتب بالاتر است. شکل ۵ مدهای کاری میکروسکوپ تونلی روبشی برای ثبت تصویر از توپوگرافی سطح نمونه را نشان می‌دهد.



شکل ۵- مدهای کاری میکروسکوپ تونلی روبشی برای ثبت توپوگرافی‌های سطح نمونه

در مد طیف‌سنجی از تغییرات جریان تونلی بین نوک پروب و سطح نمونه برای بررسی برخی از خواص سطح نمونه نظیر خواص مغناطیسی، ابررسانایی و جذب مولکولی استفاده می‌شود.

در مد دستکاری اتمی از پروب برای جداسازی یا جابجایی اتم‌ها در سطح نمونه استفاده می‌شود. در جابجایی عمودی با تغییر ناگهانی جریان تونلی یک اتم از سطح ماده برداشته شده و در جای دیگری از سطح قرار داده می‌شود. در جابجایی عرضی اتمی، اتم‌هایی که دارای پیوند ضعیف با ماده هستند، با استفاده از پروب در جهت عرضی بر روی سطح جابجا می‌شوند. شکل ۶ جابجایی عمودی و عرضی اتم‌ها در سطح نمونه را نشان می‌دهد.

باید توجه داشت، از آنجا که پایداری مکانیکی زیاد دستگاه، پیش شرط اندازه‌گیری موفقیت آمیز در مقیاس اتمی است، بنابراین ضروری است دستگاه STM دارای ساختاری صلب و از نظر ارتعاشات ایزوله باشد تا بتواند محل قرارگرفتن سوزن روی سطح نمونه را با دقت اتمی و بصورت تکرارپذیر تعیین نماید[۱۹].

۶- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

میکروسکوپ تونلی روبشی، اولین اختراع از مجموعه میکروسکوپ‌های پروبی روبشی می‌باشد که برای ایجاد تصاویر سه بعدی از سطوح مواد با دقت اتمی و تفکیک‌پذیری بالا استفاده می‌شود. اساس این میکروسکوپ مبتنی بر پدیده کوانتومی به نام تونل زنی

است. تجهیزات این میکروسکوپ شامل نگهدارنده نمونه، سوزن و مجموعه مرتبط با آن، کنترل کننده الکترونیکی، رایانه جهت کنترل کننده الکترونیکی و نرم افزار پردازش تصویر می‌باشد. این تصاویر سه بعدی که دارای دقت اتمی و قدرت تفکیک بالا هستند به ما در بررسی توپوگرافی سطوح کمک می‌کنند. همچنین می‌توان در مد طیف‌سنجی از تغییرات جریان تونلی بین نوک پروب و سطح نمونه برای بررسی برخی از خواص سطح نمونه نظیر خواص مغناطیسی، ابررسانایی و جذب مولکولی و در مد دستکاری اتمی از پروب برای جداسازی یا جابجایی اتم‌ها در سطح نمونه استفاده کرد.

۷- منابـــــع

۱- علیرضاذوالفقاری، محمدالماسی،پیروزمرعشی،مهردادنجبا،امیدسیفی،"میکروسکوپ پروبی روبشی آزمایشگاهی روی نوک سوزن"،تهران،پیکنور، (۱۳۸۵).

2-Bharat Bhushan, "Springer Handbook of Nanotechnology", USA, Springer, (2004).

3- B. Bhushan, O. Marti, "Scanning Probe Microscopy – Principle of Operation, Instrumentation, and Probes" , Nanotribology and Nanomechanics, Springer, (2011).

4-G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic force microscope, Phys. Rev. Lett. 56, 930–933(1986).

5-K. Yamanaka, H. Ogisco, O. Kolosov, Ultrasonic force microscopy for nanometer resolution subsurface imaging, Appl. Phys. Lett. 64, 178–180 (1994).

6- H.J. Guntherodt, D. Anselmetti, E. Meyer (Eds.), Forces in Scanning Probe Methods (Kluwer, Dordrecht 1995).

7-V.N. Koinkar, B. Bhushan, Microtribological studies of unlubricated and lubricated surfaces using atomic force/friction force microscopy, J. Vac. Sci. Technol. A 14, 2378–2391 (1996).

8-C. Basire, D.A. Ivanov, Evolution of the lamellar structure during crystallization of a semicrystalline-amorphous polymer blend: Time-resolved hot-stage SPM study, Phys. Rev. Lett. 85, 5587–5590 (2000).

9-D. Smith, H. Horber, C. Gerber, G. Binnig, Smectic liquid crystal monolayers on graphite observed by scanning tunneling microscopy, Science 245, 43–45 (1989).

10-F.J. Giessibl, C. Gerber, G. Binnig, A low-temperature atomic force/scanning tunneling microscope for ultrahigh vacuum, J. Vac. Sci. Technol. B 9, 984–988 (1991).

11-Paolo Samori, "Scanning Probe Microscopies Beyond Imaging", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2006).

12- H. Liu, B. Bhushan, Investigation of nanotribological properties of self-assembled monolayers with alkyl and biphenyl spacer chains, Ultramicroscopy 91, 185–202 (2002).

13-J. Foster, J. Frommer, Imaging of liquid crystal using a tunneling microscope, Nature 333, 542–547 (1988).

14-http://edu.nano.ir/paper/104

15-Paolo Samori, "Scanning Probe Microscopies Beyond Imaging", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2006).

16-O. Marti, B. Drake, P.K. Hansma, Atomic force microscopy of liquid-covered surfaces: atomic resolution images, Appl. Phys. Lett. 51, 484–486 (1987).

17- K.S. Birdi, "Scanningprobe microscopes : applications in science and technology",USA, (2003).

۱۸- علیرضاذوالفقاری،محمدالماسی،پیروزمرعشی،مهردادنجبا،امیدسیفی،"میکروسکوپ پروبی روبشی آزمایشگاهی روی نوک سوزن"،تهران،پیکنور، (۱۳۸۵).

19- G. Binnig, H. Rohrer, Scanning tunnelling microscopy, Surf. Sci. 126, 236–244 (1983).

روش‌های ایجاد تصویر و الگوی پراش در میکروسکوپ الکترونی عبوری

چکیده

امروزه از میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری (TEM) برای تهیه تصاویر از میکروساختار و ساختار بلوری ماده با قدرت تفکیک بالا و بزرگنمایی خیلی زیاد استفاده می‌شود. میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری از الکترون‌های عبور یافته از ماده جهت تشکیل تصویر استفاده می‌کنند. تصویر زمینه روشن را می‌توان از الکترون‌هایی که بدون هیچ برخوردی از نمونه مستقیما عبور می‌کنند بدست آورد. در حالی که تصاویر زمینه تاریک از الکترون‌های که بعد از عبور از نمونه از مسیر اصلی منحرف شده‌اند، تشکیل می‌شود. علاوه بر این دو نوع تصویر، تصاویر پراش بدست آمده از میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری اطلاعات مفیدی از ساختار بلوری ماده در اختیار ما قرار می‌دهد. محققین در حوزه‌های مختلف فیزیک، شیمی، نانوفناوری، علم مواد و زیست شناسی برای بررسی ساختارهای بلوری، تقارن، جهت‌گیری و نقائص بلوری از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده می‌کنند. با توجه به کاربردهای مهم این میکروسکوپ شناخت اصول، کارکرد، نحوه تشکیل تصویر در آنها از اهمیت خاصی برخوردار است. اصول و کارکرد میکروسکوپ الکترونی عبوری و اجزای مختلف آن در مقاله "آشنایی با میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری (TEM)" بررسی شده است و روش‌های ایجاد تصویر و الگوی پراش در این میکروسکوپ در این مقاله مطالعه و بررسی می‌گردد.

کلمات کلیدی: میکروسکوپ الکترونی عبوری، تصویر زمینه روشن، تصویر زمینه تاریک، تصویر پراش

۱- مقدمه

با توجه به گوناگونی مفاهیم مرتبط با رفتار بین نمونه و الکترون، تکنیک‌های متعددی مرتبط با کار میکروسکوپ الکترونی عبوری وجود دارد. بر این اساس و جهت تصویرسازی درTEM، در ابتدا یک الگو با استفاده از پرتوهای عبوری و یا پراکنده شده، که با استفاده از دریچه‌ها انتخاب می‌شوند، تهیه شده و سپس تحت تاثیر عدسی‌های مناسب به منظور به دست آوردن تصویری با کنتراست بالا قرار می‌گیرد. این فرایند انتخاب پرتو، تکنیک‌هایی مانند اندازه‌گیری‌های میدان روشن و میدان تاریک و تصویربرداری با رزلوشن بالا (HR-TEM) را از یکدیگر تفکیک می‌کند. در این بین پراش الکترون یکی از مهم‌ترین پدیده‌های است که در میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری و در هنگام بررسی نمونه‌های بلوری اتفاق می‌افتد، که با بررسی آن طیف وسیعی از داده‌ها در مورد ویژگی‌های ساختاری مواد نشان داده خواهد شد.

۲- تصاویر ایجاد شده در میکروسکوپ الکترونی عبوری

۲-۱- تصاویر زمینه روشن

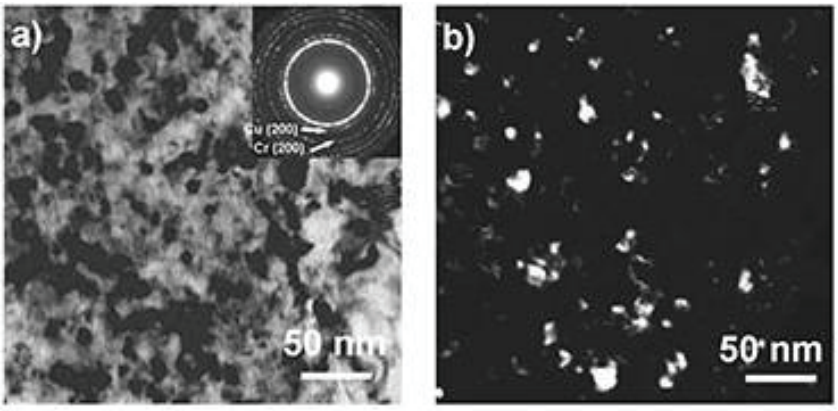
در یک نمونه نازک در آزمون TEM، تعدادی از الکترون‌های اولیه‌ای که به نمونه برخورد می‌کنند، از آن عبور کرده، ولی با این وجود محدوده زاویه‌ای انتشار برخی از آنها به گونه‌ای است که تحت تاثیر پراکنش الاستیک و غیر الاستیک قرار دارد.

تاثیر دریچه (apreture) جهت دستیابی به تصاویر زمینه روشن این است که الکترون‌هایی که با هر نوع مکانیزمی تحت زاویه‌های بزرگتر پراکنش یافته‌اند را متوقف می‌نمایند. هنگامی که دریچه در محور کانونی قرار گرفته و نمونه برداشته شود (در غیاب نمونه)، یک زمینه روشن دیده می‌شود که به عنوان زمینه روشن معروف است. نواحی ضخیم‌تر یا چگال‌تر نمونه نیز پراکنش قوی‌تری داشته و در تصویر به صورت تاریک، به این دلیل که روزنه اجازه عبور اینگونه پرتوها را نمی‌دهد، ظاهر می‌شوند. با این نوع تصاویر، کنتراست جرم و پراش در تصاویر ریزساختارهای داخلی به خوبی نمایان می‌شوند. حد خصوصیاتی که توسط این نوع تصاویر قابل تفکیک می‌باشد، ممکن است تا یک نانومتر هم برسد. لازم به ذکر است که نمونه‌های آمورف، بلورین، بیولوژیک یا فلزی، کنتراست جرم-ضخامت را به گونه‌های مختلف نشان می‌دهند، بنابراین از این نوع تصاویر معمولاً در بررسی حالت‌های بلوری، وضعیت دانه‌ها و نقایص بلوری استفاده می‌شود[۲].

مکانیزم کنتراست ناشی از ضخامت-جرم در اغلب میکروسکوپ‌های مورد مصرف در بیولوژی به کار گرفته شده است. در این میکروسکوپ‌ها نمونه نازک توسط یک فلز سنگین مانند اسمیوم (osmium) آغشته می‌شود تا بخش‌های خاصی از نمونه که مورد نظر می‌باشند از جرم بالاتری برخوردار گردیده و در تصویر از بخش‌های دیگر متمایز شوند[۱].

۲-۲-تصاویر زمینه تاریک

همان‌طور که ذکر شد در تصاویر زمینه روشن، دریچه شیئی برای متوقف کردن تمامی پرتوهای پراش یافته مورد استفاده قرار می‌گرفت و تنها به الکترون‌های انحراف نیافته اجازه می‌داد تا در ایجاد تصویر مشارکت نمایند. در حالت جدید اگر دهانه به گونه‌ای جابجا شود تا برای انتخاب پرتوهای پراش یافته خاص مورد استفاده قرار گیرد، تصویری حاصل می‌شود که به دلیل آنکه در غیاب نمونه، زمینه تاریک باقی می‌ماند تصویر زمینه تاریک گفته می‌شود. در تصاویر زمینه تاریک از الکترون‌های خاص پراش یافته براگ، برای تشکیل تصویر استفاده می‌شود. در این صورت امکان مرتبط شدن اطلاعات پراش با فازها و یا نواحی خاصی از نمونه، امکان‌پذیر می‌شود. مهم‌ترین موارد کاربرد این تصاویر در کنتراست پراش و مشخص نمودن نقایص بلوری می‌باشد[۳]. شکل۱، تصویر زمینه روشن و زمینه تاریک میکروسکوپ الکترونی کامپوزیت CuCr را نشان می‌دهد.



شکل ۱- الف)زمینه روشن ب) زمینه تاریک کامپوزیت CuCr [۳].

۳- پراش الکترون توسط ماده

تکنیک‌های پراش الکترون، مبنای بسیاری از تحقیقات ماده محسوب می‌شوند. تهیه الگوی پراش و تصاویر از الکترون‌های عبوری با انرژی بالا نیز از اهمیت زیادی در تعیین ساختار مواد بلوری مواد ناشناخته برخوردار است. یک پرتو الکترونی که از میان یک نمونه نازک عبور می‌نماید دارای سه مولفه زیر می باشد:

۱- پراکنش الاستیک (کشسان) الکترون‌ها

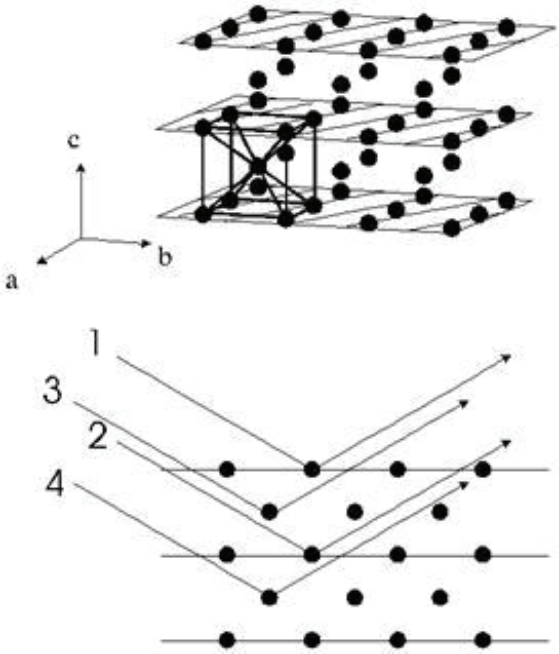
۲- پراکنش غیرالاستیک (غیرکشسان) الکترون‌ها

۳- الکترون‌هایی که وارد هیچ برهمکنشی با نمونه نمی‌شوند.

از آنالیز توزیع فضایی الکترون‌های پراش یافته که به عنوان الگوی پراش الکترون معروف است می‌توان اطلاعات با ارزشی در مورد نحوه قرارگیری اتم‌ها در نمونه بدست آورد.

معادله احتمال پراکنش کشسان نشان می‌دهد که شدت پراکنش کشسان یک اتم خاص، زمانی بیشتر است که زاویه پراکنش (θ) برابر صفر باشد و با افزایش θ، به صورت یکنواخت، شدت پراکنش کاهش می‌یابد. بنابراین انتظار می‌رود که الگوهای پراش مواد جامد با یکدیگر مشابهت‌هایی نشان دهد. البته الگوهای پراش مواد بلورین مختلف با یکدیگر تفاوت‌های زیادی را نیز نشان می‌دهند که به اختصار در مورد آنها بحث خواهد شد.

مقطعی از نمونه بسیار نازکی از این ماده در شکل ۲ نشان داده شده است. برهمکنشی بین یک پرتو الکترونی با یک بلور کامل، که همه اتم‌های آن در شبکه سیستم مکعبی قرار دارند، را در نظر می‌گیریم. اکنون اگر پرتو الکترونی به این نمونه بتابد، توسط برخی از اتم‌های تشکیل‌دهنده به طور کشسان پراکنش می‌یابد.



شکل ۲- پراش از صفحه [۰۰۱] یک شبکه مکعبی مرکزدار

همان‌طوری که در شکل ۳ نشان داده شده است، هر موج پراکنش یافته‌ای که هم‌فاز باشد با امواج دیگر تقویت و پرتو قوی‌تری از الکترون‌ها را ایجاد می‌نماید، در صورتی که هر موج پراکنش یافته ناهم‌فاز، تقویت نخواهد شد. اگر طول مسیر برای هر دو موج پراکنش یافته یکسان و یا طول مسیر با عدد صحیحی از طول موج تفاوت پیدا نماید، امواج پراکنش یافته هم‌فاز خواهند بود. بنابراین اگر تفاوت مسیر (xy+yz) برابر $n\lambda$ و n هم یک عدد صحیح باشد، مشخص است که $xy+yz=2d\sin\theta$ و بنابراین شرایط برای تقویت به صورت زیر است:

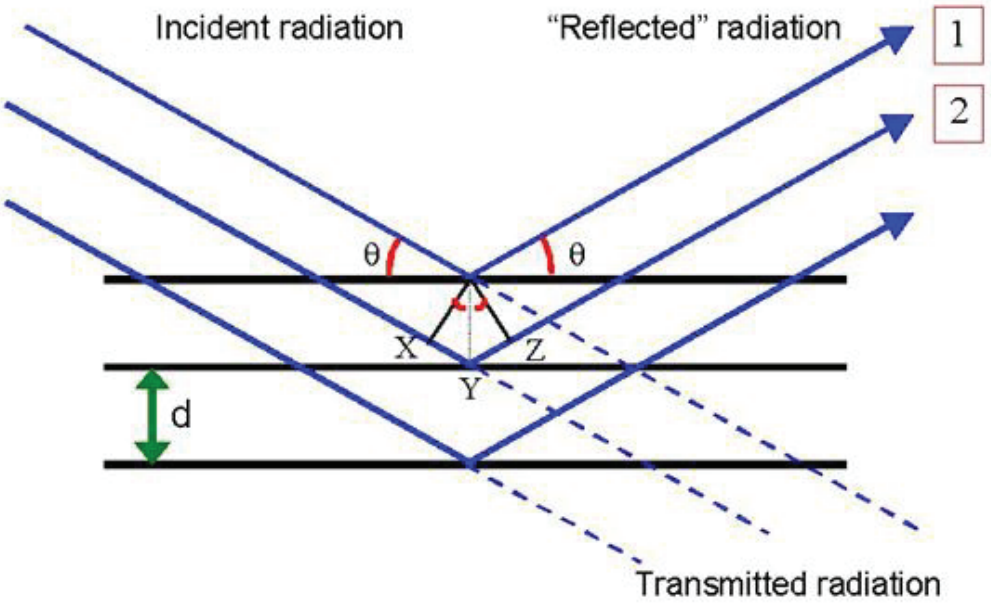
رابطه(۱)

$$n\lambda=2d\sin\theta$$

به رابطه (۱)، قانون براگ گفته می‌شود. در این رابطه d فاصله بین اتم‌هایی است که موجب پراکنش الکترون‌ها می‌شوند و در یک بلور سه بعدی فاصله بین صفحات اتمی است. عدد صحیح n در معادله براگ، نظم پراش می‌باشد و در یک صفحه بخصوص پراش زمانی رخ می‌دهد که n=۱،۲،۳... باشد. در پراش الکترون مرسوم است که مرتبه اول پراش یا n=1 مورد استفاده قرار می‌گیرد:

رابطه(۲)

$$\lambda=2d\sin\theta$$



شکل ۳- شماتیکی از برهمکنش تشعشع و بلور با استفاده از قانون براگ[۴].

با توجه به اینکه پراش الکترون‌ها در زوایای کوچکی اتفاق می‌افتد، رابطه $\sin\theta=\theta$ را می‌توان بیان نمود و بنابراین معادله بالا به صورت زیر تبدیل می‌شود:

رابطه (۳) $\lambda=2d\theta$

به دلیل اینکه θ خیلی کوچک می‌باشد در عمل یک پرتو الکترونی فقط زمانی پراش شدید از صفحات اتمی خواهد داشت که تقریباً موازی با صفحات اتمی حرکت کند. این فاکتور سبب می‌شود که الگوی پراش الکترون‌ها از الگوی پراش پرتوهای ایکس که در آنها θ بزرگ است ساده‌تر باشد.

برای فهم پراش الکترون‌ها، سیستم عدسی‌هایی که الگوی پراش را بزرگ می‌نمایند نادیده گرفته شده است. هنگامی که پرتویی از الکترون‌ها بر روی یک نمونه بلوری برخورد می‌کند، بعضی از الکترون‌ها بدون برهمکنش از نمونه عبور می‌نمایند و به صفحه یا فیلمی که در فاصله L از نمونه در نقطه O قرار دارد برخورد می‌نماید. دیگر الکترون‌ها با زاویه θ توسط سطح بلوری با فاصله d پراش پیدا کرده و این الکترون‌ها در نقطه A به فیلمی که به فاصله r از O قرار دارد برخورد می‌نماید. با استفاده از قواعد هندسی برای زاویه کوچک پراش می‌توان نوشت:

رابطه(۴) $r/l=2\theta$

با ترکیب این رابطه با رابطه (۳) رابطه زیر بدست می‌آید:

رابطه(۵) $rd=L\lambda$ یا $r/L=\lambda/d$

از آنجا که طول دوربین و طول‌موج پرتوی الکترونی λ مستقل از نمونه می‌باشد و برای دستگاه ثابت است، $L\lambda$ ثابت بوده و ثابت دوربین نامیده می‌شود. می‌توان دید که فاصله نقطه‌ای که توسط پرتو پراشیده بر روی صفحه ایجاد می‌شود تا نقطه‌ای که توسط پرتویی که پراش نکرده است بوجود آمده است، r؛ با فاصله صفحاتی که باعث ایجاد پراش شده اند، d؛ نسبت معکوس دارد.

۴- تکنیک‌های پراش

از جمله تکنیک‌های پراش که در TEM معمول‌تر است می‌توان به روش‌های زیر اشاره نمود.

۱- الگوهای پراش حلقه‌ای

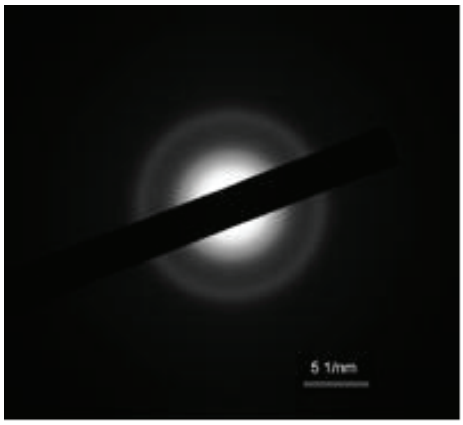
۲-الگوهای پراش نقطه‌ای

۳-پراش الکترونی پرتوهای همگرا

۴- الگوهای کیکوچی

۳-۱-الگوهای پراش مواد آمورف و بی نظم

الگوهای پراش الکترونی برای گازها، مایعات و مواد جامد آمورف به صورت هاله‌های پخشیده می‌باشد. برای فازهـایی بـا چگـالی بیشتر نیز نظم اتمی اندکی به صورت آرایه بلوری در نواحی با ابعاد ۱۰-۲۰A° ممکن است وجود داشته باشد. در این حالت بخشی از الگوی پراش به صورت حلقه‌ای ظاهر می‌شود. حلقه‌های منفرد ممکن است به حدی پهن شوند که همپوشانی پیـدا نمـوده و ظـاهر الگو تقریباً همانند نظم و ترتیب تصادفی اتم‌ها شود. در این حالت الگوهای پراش نه به عنوان ساختار بلوری بلکه به عنوان احتمـال رخداد فواصل بین اتمی خاص تفسیر می‌شوند [۲].



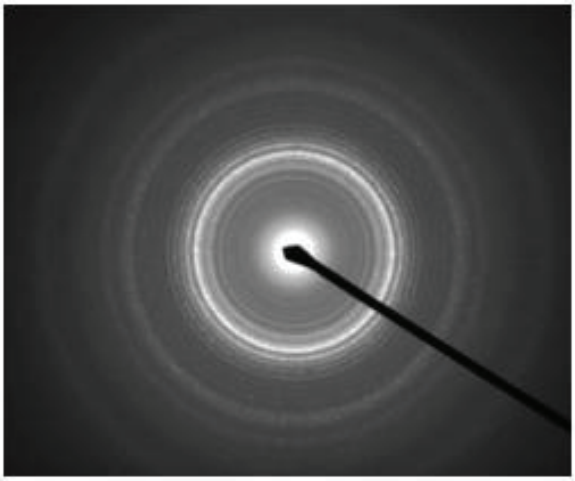
شکل ۴- الگوی پراش الکترونی از یک لایه نازک SiN آمورف[۵].

۳-۲-الگوهای پراش حلقه‌ای مواد پلی‌کریستال

الگوهای پراش حلقه‌ای زمانی ایجاد می‌شوند که تعداد زیادی بلور با جهت‌گیری متفاوت نسبت به باریکه الکترونی تابیده شده قرار داشته باشند و پراش الکترونی نیز به طور همزمان رخ دهد که در بلورشناسی و مشخص کردن مواد ناشناخته کاربرد پیدا می‌کند. در شکل۵ پراش حلقه‌ای نشان داده شده است. شعاع و فاصله حلقه‌ها از یکدیگر در این حالت از فرمول مقابل تبعیت می‌نماید[۲].

رابطه (۶)

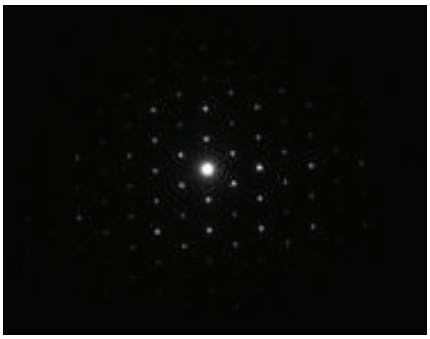
$$Rd=\lambda L$$



شکل ۵- الگوی پراش یک ماده پلی‌کریستال

۳-۳- الگوی پراش نقطه‌ای: الگوی پراش تک بلورها

اگر صفحات یک بلور تقریباً موازی با پرتو الکترونی قرار گیرند الکترون‌ها پراش خواهند یافت. بنابراین اگر یک بلور بـه صـورتی جهت‌گیری پیدا نماید که چندین مجموعه از سطوح آن موازی با پرتو الکترونی قرار گیرند، الگوی پراشی متشکل از آرایـش مـنظم نقاط نورانی ایجاد خواهد کرد (شکل ۶).



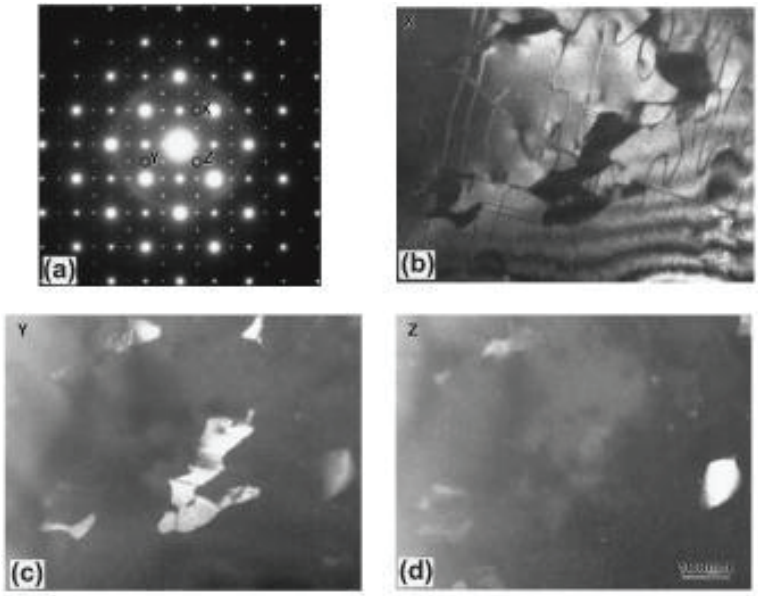
شکل ۶- الگوی پراش تک کریستال Si

اگر نمونه حاوی چندین بلور با جهت‌گیری متفاوت باشد، الگوی پراش پیچیدگی بیشتری خواهد داشت. به دلیل اینکه پراش فقط در صفحات بلوری خاص می‌تواند صورت گیرد، تعداد فواصل d ممکن و بنابراین فواصل r در الگوی پراش محدود بوده و نقاط نورانی به طور تصادفی پراکنده می‌شوند، اما در عوض در حلقه‌هایی با r ثابت قرار می‌گیرند. در این حالت، نقاط نورانی در روی حلقه‌ها به قدری نزدیک به یکدیگرند که حلقه‌ها به صورت پیوسته است. قابل ذکر است که در بحث فوق فرض بر این بوده است که الگوی پراش از کل نمونه بدست آمده اما در عمل بدست آوردن الگوی پراش از بخش کوچکی از نمونه نیز امکان‌پذیر می‌باشد. این الگو زمانی ایجاد می‌شود که الکترون‌ها از ناحیه‌ای از تک بلور در نمونه مورد نظر پراش حاصل نمایند. نقطه مرکزی مربوط به

باریکه الکترونی عبوری و دیگر نقاط مربوط به پراش بخش‌هایی از باریکه الکترونی اولیه می‌باشند. از الگوی پراش نقطه‌ای در تعیین ساختار های بلوری، جهت‌گیری و نیز شناسایی فازهای ناشناخته استفاده می‌شود[۲].

۳-۴-پراش الکترونی ناحیه گزینشی(Selected Area Electron Diffraction)

پراش الکترونی منبع با ارزشی از داده‌های دقیق می‌باشد که برای استنتاج اطلاعات قابل اعتماد در بلورشناسی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. البته کیفیت داده‌ها بستگی به نوع نمونه تحت مطالعه، تکنیک های آماده‌سازی و افت انرژی پرتوها دارد. پراش الکترونی ناحیه گزینشی از سال ۱۹۶۰ به طور وسیعی مورد استفاده قرار گرفت. در پراش الکترونی ناحیه گزینشی، بررسی نمونه با سیستم تابشی تقریباً موازی انجام می‌شود. با قرار دادن دهانه کوچکی در سیستم عدسی میکروسکوپ، در ناحیه‌ای که پراش رخ می دهد، الگوی پراش SAED ایجاد می‌شود[۲].

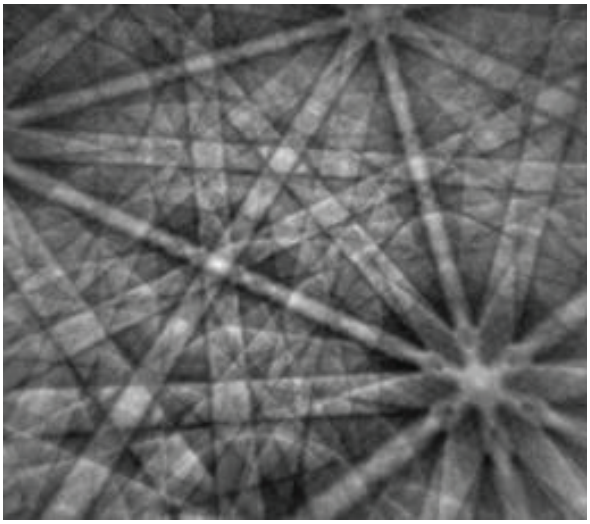


شکل ۷- الف) الگوهای پراش الکترونی ناحیه گزینشی از $SrRuO_3$ نشان دهنده منطقه [۱۱۰] و نیز ب، ج و د به ترتیب با استفاده از بازتاب‌های X، Y و Z تصاویر زمینه تاریک گرفته شده است.

۳-۵-الگوهای خطوط کیکوچی

با افزایش ضخامت کریستال، زمینه الگوی پراش حالتی پیدا می‌کند که مربوط به پراش الکترون‌ها به صورت غیرالاستیک است. شدت الکترون‌هایی که به صورت غیرالاستیک متفرق شده‌اند وابسته به زاویه تفرق می‌گردد و حداکثر آن در جهت مستقیم می‌باشد. در نمونه‌های بلورین برخی از الکترون‌هایی که به صورت غیرالاستیک متفرق شده‌اند، ممکن است دوباره به صورت الاستیک تفرق حاصل کنند و همین باعث می‌شود که خطوط کیکوچی به وجود آیند. بنابراین نقش خطوط کیکوچی و باندهای کیکوچی بیشتر در زمینه الگوهای پراش الکترونی تک بلورها دیده می‌شوند و این خطوط نقش‌های غالب در بلورهای نسبتاً ضخیم می باشند. نقاط نورانی پراش یافته و خطوط کیکوچی به خوبی در یک الگوی پراش ممکن است دیده شوند. البته شدت خطوط

کیکوچی با زیاد شدن ضخامت نمونه افزایش می‌یابد ولی برعکس، شدت نقاط نورانی پراش یافته با زیاد شدن ضخامت نمونه کاهش می‌یابد (شکل ۸)[۲].



شکل ۸- الگوی پراش الکترون‌های برگشتی کیکوچی

خطوط کیکوچی به صورت قرینه در دوطرف صفحاتی که موجب پراش شده‌اند قرار گرفته‌اند و اگر نمونه چرخانده شود، خطوط حرکت می‌کنند به طوری که به نظر می‌رسد به صورت ثابت به نمونه متصل شده‌اند. اگرچه خطوط کیکوچی بر اثر چرخش نمونه در عرض الگوی پراش حرکت می‌کنند ولی محل قرارگیری نقاط پراش ثابت باقی می‌ماند. از این خطوط برای تعیین جهت دانه در دوطرف مرز دانه‌های فرعی استفاده می‌شود[۱].

۴-آماده‌سازی نمونه برای TEM

جهت انجام مطالعات ریزساختاری با میکروسکوپ الکترونی عبوری باید ابتدا آماده‌سازی‌های لازم بر روی نمونه انجام گیرد. در این راستا باید نمونه به اندازه کافی نازک شود (با ضخامت چند ده نانو) که این امرکار دشواری است.

از دشواری‌های موجود می‌توان به لزوم بدست آوردن یک ناحیه نماینده نمونه (یا گاهی یک ناحیه ویژه) با خواص استحکام و دوام کافی برای جابجایی نمونه، حداقل برای بررسی در میکروسکوپ اشاره نمود. تکنیک‌های آماده‌سازی نمونه را می‌توان به دو دسته تقسیم‌بندی نمود. تکنیک‌های دسته اول شامل کاهش ضخامت نمونه توسط روش‌های شیمیایی یا مکانیکی تا باقی ماندن یک نمونه نازک است. تکنیک‌های دسته دوم شامل برش نمونه در امتداد صفحات کریستالوگرافی به گونه‌ای که یک نمونه بسیار نازک تا بخش بسیار نازکی از نمونه حاصل شود[۱].

۴-۱- الکتروپولیش و پولیش شیمیایی

متداول‌ترین تکنیک برای نازک کردن مواد هادی الکتریسیته نظیر فلزات وآلیاژها، الکتروپولیش است. اساس این روش قرار دادن نمونه به صورت آند در سلول الکترولیت است. با عبور جریان، نمونه به صورت آند عمل کرده و ضخامت آن کاهش می‌یابد. چناچه ترکیب شیمیایی الکترولیت و ولتاژ کاری مناسب انتخاب شود نمونه نه تنها نازک‌تر بلکه صاف‌تر هم می‌شود. نهایتاً سوراخی در نمونه به وجود می‌آید و چنانچه نواحی اطراف آن به اندازه کافی صاف باشند (یعنی خوب پولیش شده باشند) برای مشاهده در TEM به اندازه کافی نازک خواهند بود. در دستگاه‌های الکتروپولیش اتوماتیک معمولا از نمونه‌های دیسکی شکل به قطر ۳ mm که لبه‌های ضخیم‌تر آن‌ها منطقه نازک‌تر مرکزی را تقویت می‌کند، استفاده می‌شود. این دیسک‌ها مستقیماً در نمونه‌گیر میکروسکوپ قرار می‌گیرند. معمولا لازم است که نمونه‌های نازکی که تهیه شده‌اند با دیسک‌های مشبک ۳ mm ساخته شده از مس یا سایر موادی که با آنالیز تداخل نمی‌کنند، تقویت شوند. اصلی‌ترین محدودیت الکتروپولیش عدم توانایی آن در مقابل مواد غیرهادی است. بنابراین نازک کردن شیمیایی با استفاده از مخلوط اسیدها بدون اعمال پتانسیل غالباً برای سرامیک‌ها، شیشه‌ها و نیمه هادی‌ها به کار می‌رود[۱].

۴-۲-پولیش مکانیکی

اغلب نمونه‌های TEM، در اولین مرحله فرایند نمونه‌سازی به صورت مکانیکی ساییده یا پولیش می‌شوند. ساییدن معمولا با استفاده از کاغذهایی که لایه‌ای از ذرات سخت (غالباSiC) روی یک طرف آنها چسبانده شده است صورت می‌گیرد.

این ورق‌های سمباده بر مبنای اندازه ذرات، از کسری از میلی‌متر تا چند میکرون درجه بندی شده‌اند. این کاغذهای سمباده روی صفحه چرخانی که آب کمی جهت روانسازی بر روی آن جریان دارد، نصب می‌شود. نمونه می‌تواند با چسب یا موم ترموپلاستیک روی پایه مخصوصی نصب شود تا نرخ نازک کردن آن، کنترل شود. نمونه ابتدا با کاغذ سمباده خشن، صاف شده و در مراحل بعدی با کاغذ سمباده‌های نرم‌تر خسارت وارد شده بر نمونه توسط مرحله قبل برطرف می‌شود. برای آخرین مرحله پولیش از پودر الماسه با اندازه یک میکرون یا کمتر به صورت معلق در روغن یا آب نصب شده بر روی فیلم پلاستیکی، استفاده می‌شود. می‌توان با روش‌های مکانیکی-شیمیایی پولیش ظریف‌تری هم انجام داد. برای این کار غالبا از مخلوط کلوئیدی ذرات معلق سیلیکا در مایع قلیایی استفاده می‌شود.

روش‌های مختلفی بر پایه این فرآیند وجود دارد. این تکنیک به طور گسترده‌ای برای تهیه نمونه‌هایی از مقاطع نیمه هادی‌ها به کار می‌رود[۱].

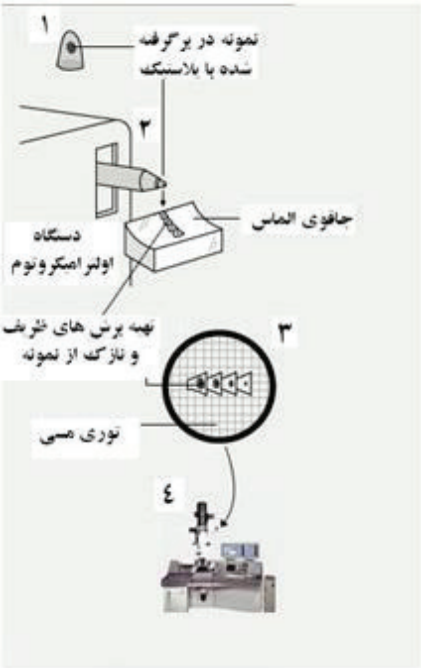
۴-۳-سایش یونی و اتمی

چنانچه پرتویی از یون‌ها یا اتم‌های پرانرژی به یک نمونه تابانده شود، احتمال بیرون انداختن اتم‌های نمونه وجود دارد. این فرایند که کند و پاش (sputtering) نامیده می‌شود، می‌تواند برای نازک کردن نمونه به کار رود. معمولا از دو نوع تفنگ برای نازک کردن نمونه‌های TEM استفاده می‌شود، تعدادی ازاین تفنگ‌ها از گاز (معمولا آرگون) استفاده می‌کنند و در برخی از تفنگ‌های یونی انتشار میدان از گالیم مایع استفاده می‌شود.

۴-۴-اولترامیکروتومی

اولترامیکروتومی، دستگاه برش زنی ظریفی است که از دستگاه‌های مورد استفاده برای مقاطع بافت‌ها جهت بررسی در میکروسکوپ بیولوژیکی، توسعه یافته است. در اولترامیکروتومی نمونه‌ای با سطح کمتر از $1\times1\ mm^2$ که کاملا ثابت شده است از مقابل یک کارد با شیشه یا الماس ثابت عبور می‌کند (شکل ۹).

این روش را می‌توان علاوه بر مقاطع بافت، برای بسیاری دیگری از نمونه‌ها نیز به کار برد. این روش به صورت گسترده‌ای برای تهیه نمونه‌های پلیمری برای TEM به کار می‌رود و استفاده از آن برای نمونه‌های فلزی رو به افزایش است. به منظور تثبیت نمونه در حین برش، در بسیاری از موارد لازم است تا نمونه در رزین قرار داده شود. بنابراین ممکن است تهیه یک مقطع نازک زمان نسبتاً زیادی بگیرد[۱].



شکل ۹- آماده‌سازی نمونه با استفاده از اولترامیکروتوم[۶].

۴-۵- استفاده از رپلیکا

روش دیگری که برای بررسی نمونه‌های بیولوژیکی و غیربیولوژیکی در TEM وجود دارد شامل تهیه رپلیکا از سطح نمونه است. به جای اینکه تمام نمونه تا حد شفافیت در مقابل الکترون، نازک شود می‌توان اینکار را با نشاندن یک لایه نازک از کربن یا چند ماده دیگر در خلاء انجام داد. کربن اتمی را می‌توان از بوجود آوردن قوس الکتریکی بین دو میله کربنی یا کندوپاشی از یک بلوک کربنی، به دست آورد. کربن اتمی که به این صورت تولید شده روی تمام سطوح محفظه خلاء که در دید مستقیم منبع باشد، از جمله نمونه، نشانده می‌شود. پس از تشکیل یک لایه نازک، این فرآیند متوقف می‌شود. می‌توان با تقسیم این لایه به قطعات حدود ۱ میلی‌متر مربع یا بزرگ‌تر و شناور کردن آن در مایع، آن را از سطح نمونه جدا کرده و برای بررسی در یک میکروسکوپ روی نگهدارنده قرار دارد. با اختلاف ضخامت کربن نشانده شده روی سطوح مختلف یا با لایه نشانی مجدد یک فلز سنگین (نظیر پلاتین) تحت زاویه نسبت به سطح، می‌توان ساختار نمونه را آشکار نمود. این تکنیک تقریبا به صورت کامل توسط میکروسکوپ پروبی روبشی که سطوح را سریع‌تر، دقیق‌تر و مستقیما بررسی می‌کند، کنار گذاشته شده است؛ اما رپلیکای استخراجی که از مشتقات این روش است هنوز به صورت گسترده‌ای استفاده می‌شود. اگر نمونه حاوی ذرات ریز فاز ثانویه قابل آشکار شدن توسط آن باشد، می‌توان این ذرات را با استفاده از نمونه بر روی رپلیکا استخراج نمود. بنابراین رپلیکای استخراجی حاوی اطلاعاتی درباره اندازه، شکل و توزیع ذرات در نمونه اصلی خواهد بود [۱].

۵- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در مقاله حاضر به بررسی نحوه تصویرسازی و استنتاج نتایج در میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری پرداخته شده است. بر این اساس جهت تصویرسازی از روش‌های تصاویر زمینه روشن و تصاویر زمینه تاریک استفاده می‌شود. هم‌چنین جهت بررسی نتایج مربوط به الکترون‌های پراش یافته از الگوهای پراش استفاده می‌شود. از سوی دیگر نیز باید برای دستیابی به نتایج مطلوب نمونه مورد بررسی تحت شرایط آماده‌سازی اولیه قرار گیرد که این تکنیک‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند. تکنیک‌های دسته اول شامل کاهش ضخامت نمونه توسط روش‌های شیمیایی یا مکانیکی تا باقی ماندن یک نمونه نازک است. تکنیک‌های دسته دوم شامل برش نمونه در امتداد صفحات کریستالوگرافی به گونه‌ای که یک نمونه بسیار نازک تا بخش بسیار نازکی از نمونه حاصل شود .

۶- منابع و مراجع

۱. 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، ۱۳۸۳.

۲. مرتضی رزم آرا، مبانی و کاربرد میکروسکوپ‌های الکترونی و روش‌های آنالیز پیشرفته، مشهد، ارسلان، ۱۳۸۴.

3. X. Sauvage, P. Jessner, F. Vurpillot, R. Pippan, Scripta Mater 58 (2008) 1125-1128.

4. http://homepages.abdn.ac.uk/j.skakle/pages/cdiff/indexx.htm.

5.http://www.ammrf.org.au/myscope/tem/background/concepts/imagegeneration/diffractionimages.php.

6. http://www.nanoclub.ir/index.php/articles/show/133.

دستگاه طیف‌سنج نور مرئی – فرابنفش (UV-Vis) ابزاری جهت اندازه‌گیری خواص نوری نانو مواد

نویسنده: مرضیه شیرازی

چکیده

اسپکتروفتومتر یا طیف‌سنج مرئی و ماوراء بنفش و یا دستگاه UV-Vis Spectrometer که گاهی یو وی هم نامیده می‌شود، دستگاهی برای اندازه‌گیری مقدار یک ماده بر اساس میزان جذب الکترومغناطیسی آن ماده می‌باشد. اساساً این دستگاه برای اسپکتروفتومتری مایعات طراحی شده ولی نمونه‌های جامد را نیز می‌توان مورد آنالیز و بررسی قرار داد. در این مقاله به بررسی عملکرد بخش‌های مختلف دستگاه UV-Vis در اندازه‌گیری طیف جذبی و عبوری از مواد می‌پردازیم. دستگاه‌های اسپکتروفتومتر ماوراء بنفش/مرئی به عنوان پرمصرف‌ترین دستگاه‌های اسپکتروفتومتر در آزمایشگاه بوده که در آن با توجه به میزان عبور و جذب، غلظت مواد در یک نمونه تعیین می‌گردد. یکی دیگر از مهم‌ترین کاربردهای دستگاه UV-Vis اندازه‌گیری گاف انرژی در مواد نیمه‌رساناست.

کلمات کلیدی: امواج الکترومغناطیس، طیف‌سنجی، UV-Vis، نیمه‌رسانا

۱- مقدمه

هنگامی که ابعاد مواد تا حد نانو کاهش یابد، خواصشان نسبت به حالت توده‌ای متفاوت می‌شود. از جمله این خواص می‌توان به خواص نوری اشاره نمود. به‌عنوان نمونه خواص نوری نانوذرات طلا با تغییر اندازه نانوذرات به شدت تغییر می‌کند به گونه‌ای که دامنه جذب نور در بازه معینی از طول موج افزایش می‌یابد. دستگاه اسپکتروفتومتر برای اندازه‌گیری کیفی و کمی خواص اپتیکی طیف وسیعی از مواد در زمینه‌های مختلف علمی و تحقیقاتی مانند شیمی، بیوشیمی، داروسازی، مواد و محیط زیست بکار می‌رود. در این مقاله به معرفی روش طیف‌سنجی نور مرئی و فرابنفش (UV-Vis) جهت اندازه‌گیری پارامترهای اپتیکی نانومواد مانند جذب، عبوردهی، بازتاب و گاف انرژی خواهیم پرداخت.

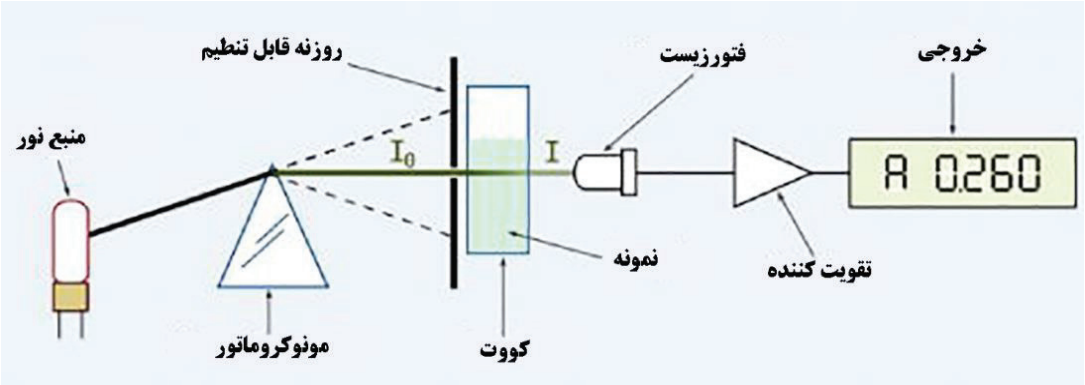
۲- اساس کار دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS

اسپکتروفتومتر یا طیف‌سنج مرئی و ماوراء بنفش دستگاهی است که مستقیما برای اندازه‌گیری شدت نور در طول‌موج‌های مختلف استفاده می‌شود و می‌تواند درصد نور عبور یافته، جذب شده و یا بازتاب شده را به صورت تابعی از طول‌موج اندازه‌گیری نماید. در این دستگاه نور توسط یک منبع نور تولید شده و پس از گذشتن از میان نمونه مورد نظر، نور به صورت طیفی منتشر می‌شود سپس به وسیله سنسورها آشکارسازی می‌شود. خروجی اسپکتروفتومتر همیشه نموداری از شدت نور نسبت به طول‌موج است [۱].

بخش‌های اصلی اسپکتروفتومتر عبارتند از:

- منبع نور
- منشور یا آینه گریتینگ
- مونوکروماتور
- آشکارساز
- پردازشگر

در شکل ۱ تصویر کلی از نحوه کار دستگاه اسپکتروفتومتر و اجزای آن نمایش داده شده است.



شکل ۱- تصویر کلی از نحوه کار دستگاه اسپکتروفتومتر و اجزای آن

منبع نور می‌تواند نور مرئی، مادون قرمز یا ماورا بنفش باشد در دستگاه اسپکتروفتومتر یا طیف‌سنج از لامپ تنگستن برای تولید نور مرئی و از لامپ دوتریم برای تولید نور ماوراء بنفش یا UV استفاده می‌شود. بازه طول‌موجی قابل اندازه‌گیری به صورت معمول در این دستگاه از ۲۰۰ نانومتر تا ۱۱۰۰ نانومتر می‌باشد. برای اندازه‌گیری نواحی خارج این بازه معمولاً از دستگاه‌های مجهزتری استفاده می‌شود. جهت تکفام نمودن نور در دستگاه اسپکتروفتومتر از منشور یا آینه گریتینگ[1] استفاده می‌شود. این قسمت دستگاه نور مخلوط را به پرتوهای تک رنگ تجزیه می‌کند، نور تکفام شده از نمونه می‌گذرد و پس از جذب بخشی از آن و گذشتن از مجموعه‌ای از لنزها، شکاف‌ها، آینه‌ها و فیلترها به آشکارساز رسیده و پس از تفسیر شدن به صورت نموداری در خروجی قرار می‌گیرد. در انتهای مسیر نور، آشکارساز وجود دارد که وظیفه آن اندازه‌گیری شدت نور تابیده شده و انتقال اطلاعات به کنتوری است که آن‌ها را ثبت و مقدار را برروی LCD به اپراتور نمایش دهد.

وظیفه اسپکتروفوتومتر در دستگاه تبدیل انرژی فوتون به انرژی الکتریکی می باشد. قابل ذکر است که میزان جریان الکتریکی متناسب با انرژی فوتون خارج شده از نمونه می باشد.استفاده ازدونوعآشکارسازدراسپکتروفتومتر UV / VIS متداولاست : فتوتیوبوفتومالتیپلایر[2]تیوب.

فتوتیوب یا فتوسل با تولید یک جریان الکتریکی عمل می‌کند. وقتی یک فوتون به کاتد سلول ضربه بزند، الکترون به سمت آند رانده شده و بدین ترتیب جریان الکترونی به وجود می‌آید که مقدار آن به میزان انرژی فوتون بستگی دارد. تیوب فتومالتی پلایر که بسیار حساستر است بر اساس قانون اثر فتوالکتریک پلانک عمل می‌کند. فوتون‌ها به سطح حساس تیوب ضربه زده و الکترون‌های اولیه را به حرکت در می‌آورند، با برخورد این الکترون‌ها با سطح بعدی الکترون‌های ثانویه نیز رها

[1]Grating Mirror

[2]Photomultiplier

می‌شوند. این روال به همین ترتیب ادامه پیدا می‌کند تا به آند برسند و جریان الکتریکی راه بیفتد. جریان تولید شده چندین بار تقویت می‌شود تا بتواند انرژی بسیار پایین یک فوتون را آشکارسازی و ثبت کند.

اسپکتروفتومترها می‌توانند خروجی خود را به صورت‌های مختلف نمایش دهند، اما متداولتر است که آن را به کامپیوتر وصل کرده و برای آنالیز داده‌ها از نرم‌افزار استفاده کنند و آن را به صورت قابل کاربردی مانند نموداری از مقدار عبور یا مقدار جذب بر حسب طول‌موج نمایش می‌دهند.

محل نمونه قسمتی از دستگاه است که نمونه مورد نظر یا بلانک در آن قرار می‌گیرد. این بخش معمولا به صورت استوانه یا مستطیل بوده و از شیشه کوارتز یا پلاستیک ساخته می‌شود که به آن کووت می‌گویند. پلاستیک و شیشه UV را جذب می‌کنند از این رو تنها می‌توان از آنها را برای اندازه‌گیری در ناحیه مرئی استفاده کرد. برای اندازه‌گیری در ناحیه UV کووت‌های کوارتز استفاده می‌شود. در شکل ۲ تصویری از یک کووت کوارتز نشان داده شده است.

شکل ۲- تصویری از یک کووت کوارتز

طیف‌سنج و یا اسپکتروفتومتر در دو نوع تک پرتوئی[3] و دو پرتوئی[4] موجود است. سیستم تک پرتوئی نور جذب شده بعد از گذاشتن نمونه در دستگاه را با نور اصلی قبل از گذاشتن نمونه در دستگاه مقایسه می‌کند. از محاسن این سیستم سادگی، کوچکی و ارزانی آن است و از معایب آن خطای جزئی به دلیل عدم ثبات محیط اندازه‌گیری می‌باشد.

اما سیستم دو پرتوئی دارای دو پرتو تابیده شده است که همزمان یکی به سمت آشکارساز می‌رود و دیگری از داخل نمونه می‌گذرد و اختلاف بین این دو محاسبه می‌شود. از محاسن این سیستم دقت بیشتر در مقایسه با سیستم تک پرتوئی است و از معایب آن پیچیده بودن و قیمت گرانتر است.

[3]Single beam

[4]Double Beam

با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نورمرئی-فرابنفش، می‌توان موارد زیر را برای آنالیزهای کمی بررسی کرد:

- بررسی خواص جذبی و عبوری یک ماده در یک بازه طول‌موجی
- بررسی تغییرات جذب و عبور در یک طول‌موج مشخص در یک بازه زمانی
- بررسی میزان جذب در چند طول موج مشخص
- اندازه‌گیری گاف انرژی
- شناسایی کیفی و کمی یک یا چند گونه خاص در یک مخلوط
- اندازه‌گیری غلظت محلول

۳- اندازه‌گیری غلظت محلول

به طور کلی میزان نور جذب شده در یک ماده در حالت مایع بستگی مستقیم با غلظت آن ماده در مایع دارد. در صورتیکه نمونه آنالیز جامد باشد ابتدا باید در یک حلال شفاف حل شود تا قابل اندازه‌گیری باشد. حلال نمونه (معروف به شاهد) معمولاً بدون جذب در نظر گرفته می‌شود و یا در عمل جذب جزئی آن از جذب کلی (نمونه همراه با حلال) کم می‌شود.

محاسبات جذب یا عبور نور از قانون بیر-لامبرت پیروی می‌کند. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده ، از نظر ریاضی اگر I_0 مقدار نوری باشد که از محیطی با طول L و غلظت C می‌گذرد، شدت نور باقیمانده I پس از گذشت از محیط عبارتست از [۲]:

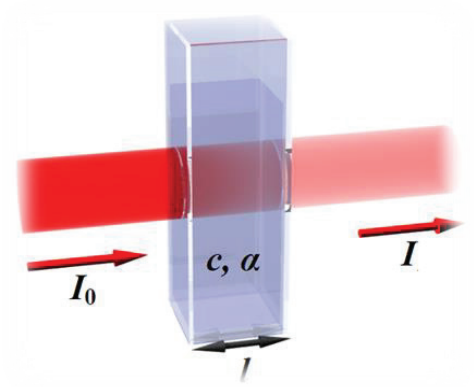
رابطه ۱

$$I=I_0e^{-\alpha CX}$$

در این رابطه α ثابت نسبی (ضریب جذب)[5] خواهد بود. لذا جذب محیط یا همان A اینگونه حاصل می‌شود:

رابطه ۲

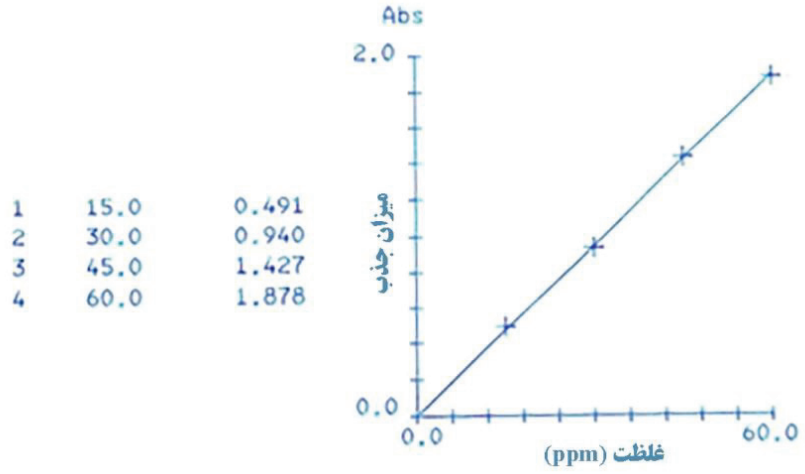
$$A=\log (I_0/I) =\alpha CX$$



شکل ۳- طرح شماتیکی از قانون بیر- لامبرت در اجسام

[5]Absorption or Extinction Coefficient

طبق قانون بیر-لامبرت هرگاه یک اشعه نور تک رنگ از دورن محلولی با رنگ مکمل عبور کند، مقدار نور جذب شده توسط محلول با غلظت آن نسبت مستقیم دارد. براساس قوانین بیر-لامبرت رابطه بین غلظت محلول و نور جذب شده به صورت خطی است و معمولا در محدوده‌ای که جذب با غلظت رابطه خطی دارد، تعیین غلظت مواد انجام می‌شود. اگر غلظت نمونه و استاندارد به هم نزدیک باشد و غلظت‌ها هم در محدوده خطی باشند می‌توان با استفاده از تناسب محاسبات را انجام داد. در شکل ۴ رابطه خطی بین میزان جذب و غلظت برای یک نمونه پتاسیم دی‌کرومات رسم شده است.



شکل ۴- رابطه خطی بین میزان جذب و غلظت برای نمونه پتاسیم دی‌کرومات

در صورتی که خروجی یک طیف نورسنج هم بر حسب عبور و هم بر حسب جذب درجه‌بندی شود، بر طبق معادله (۲) مقیاس جذب باید لگاریتمی باشد. جذب کمیّتی بدون واحد است.

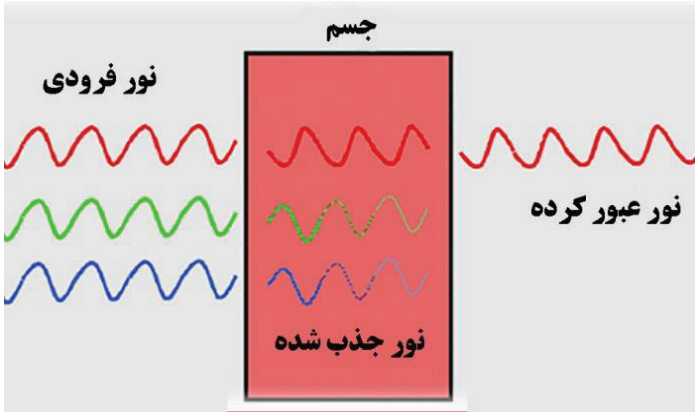
چنانچه غلظت در معادله (۲) بر حسب مولاریته (مول بر لیتر) و L برحسب cm بیان شود، ثابت تناسب ضریب جذب مولی نام دارد و با نماد e مشخص می‌گردد. در این صورت واحد e برابر است با $L\ cm^{-1}\ mol^{-1}$.

$$A = eLC \qquad (۳)$$

e مقدار تابش جذب شده در واحد غلظت است. e برای یک ماده مشخص ثابت است و به ماهیت ماده، نوع حلال، طول‌موج پرتو عبوری بستگی دارد. با کاهش غلظت، جذب کاهش می‌یابد تا ضریب جذب مولی ثابت بماند.

۴- اندازه‌گیری شدت جذب، عبوردهی و بازتاب با استفاده از طیف‌سنج نور مرئی وفرابنفش

خواص اپتیکی مواد از برهمکنش تابش الکترومغناطیس با مواد حاصل می‌گردد. از تأثیر متقابل پرتوهای الکترومغناطیس با ماده پدیده‌هایی مانند بازتاب، جذب، عبور، شکست و خاصیت الکترونیکی حاصل می‌شود که این پدیده‌ها ، ویژگی‌های نوری اجسام را مشخص می‌کنند. در واقع مانند آنچه که در شکل ۵ به طورشماتیک نشان داده شده است، وقتی پرتو نور با طول‌موج‌های مختلف به یک ماده می‌تابد، بخشی ازآن توسط ماده جذب شده و بخشی نیز از سطح ماده بازتاب می‌کند و قسمتی نیز از ماده عبور می‌کند.



شکل ۵- طرح شماتیکی از برهمکنش نور با ماده

مقدار شدت نور تابشی با مجموع شدت پرتوهای بازتابی و جذبی در همه طول‌موج‌ها برابر است، بنابراین در تابش نور به ماده رابطه زیر را خواهیم داشت :

$$T + R + A = 1 \qquad (۴)$$

که T شدت نور عبور یافته، R شدت نور بازتابی و A شدت نورجذب شده توسط ماده می‌باشد. شدت پرتو نور نیز به صورت تعداد پرتوها در واحد سطح در واحد زمان تعریف می‌گردد.

همان گونه که در شکل ۴ نیز ارائه شده است، اگر ضخامت جسم x باشد، شدت نورجذب شده برابراست با:

$$(1-R)I_0 Exp(-\alpha x) \qquad (۵)$$

وشدت نور عبور یافته از جسم برابر است با:

$$(1-R)^2 I_0 Exp(-\alpha x) \qquad (۶)$$

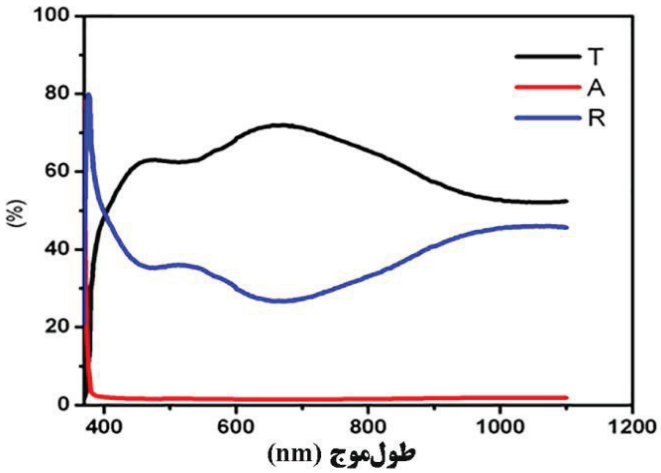
که در روابط (۵) و (۶) پارامتر α ضریب جذب جسم است، که از رابطه بیر- لامبرت بدست می‌آید. طبق قانون بیر-لامبرت وقتی پرتو نور با شدت I_0 به جسمی با ضخامت x می‌تابد، شدت نور عبوری از جسم برابر با:

$$I = I_0 Exp(-\alpha x) \qquad (۷)$$

که α ضریب جذب ماده است که به جنس آن بستگی دارد.

اندازه‌گیری‌های تجربی A، R و T با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (طیف‌سنج) انجام می‌گیرد. در یک دستگاه اسپکتروفوتومتر با تابش نور با طول‌موج‌های گوناگون به ماده شدت نور عبوری، جذبی و بازتابی توسط آشکارساز اندازه‌گیری شده و براساس طول‌موج نور گزارش می‌شود. از روی مقدار داده‌های خروجی دستگاه اسپکتروفوتومتر (A,R,T) می‌توان برای محاسبه پارامترهای اپتیکی مثل ضریب جذب (α) و گاف انرژی (E_g) استفاده نمود .

اسپکتروفوتومترها مستقیما برای اندازه‌گیری شدت نور در طول‌موج‌های مختلف استفاده می‌شوند و می‌تواند نماینده درصد نور تابشی، جذب شده و یا بازتابی باشند. با استفاده از این اطلاعات و مقایسه تغییرات آنها با پارامترهای مختلف می‌توان خواص اپتیکی مواد را بررسی نمود و آن را برای اهداف به کار گرفت. درشکل ۶ میزان عبور، بازتاب و جذب از لایه نازک اکسیدروی با ضخامت ۲۰۰ نانومتر برحسب طول‌موج نشان داده شده است. این داده‌ها از طریق یک دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-VIS اندازه‌گیری شده است.



شکل ۶- میزان عبور، بازتاب و جذب از لایه نازک اکسیدروی

۵- روش‌های تجربی برای بدست آوردن مقدار انرژی گاف نیمه‌رساناها

مواد بلوری بسته به این که دردماهای پایین حالت انرژی پایه آنها به وسیله نوارهای ظرفیت پر و نوارهای رسانش خالی مشخص شده باشند، به‌عنوان عایق، نیمه‌رسانا و یا رسانا دسته‌بندی می‌شوند. حالت پایه به‌عنوان حالتی از ماده، وقتی که آن ماده با ساز و کارهای نوری، الکتریکی و حرارتی و یا دیگر فرآیندهای تحریک برانگیخته نشده باشد، معین می‌شود. فاصله بین نوار ظرفیت و نوار رسانش در یک بلور را گاف انرژی یا همان E_g می‌گویند، که مقدارگاف انرژی در مواد عایق بیش از ۴ الکترون ولت می‌باشد، اما برای مواد نیمه‌رسانا بین ۴-۱ الکترون ولت و برای مواد رسانا کمتر از ۱ الکترون ولت می‌باشد،[۳].

نیمه‌رساناها براساس نوع گاف انرژی خود به دو دسته نیمه‌رسانا با گاف انرژی مستقیم و غیرمستقیم تقسیم‌بندی می‌شوند[۴]. همانگونه که پیش از این اشاره شد، ضریب جذب اپتیکی (α) از رابطه بیر-لامبرت بدست می‌آید، که می‌توان آن را به شکل زیر بازنویسی نمود:

$$\alpha = \frac{1}{t} Ln(\frac{T_o}{T}) \qquad (۸)$$

که t ضخامت ماده، T_o توان پرتو نور فرودی و T توان پرتو عبوری می‌باشد. از سویی دیگر ضریب جذب اپتیکی توسط رابطه زیر که به رابطه Tauc معروف می‌باشد، با انرژی فوتون و گاف انرژی بستگی دارد [۴].

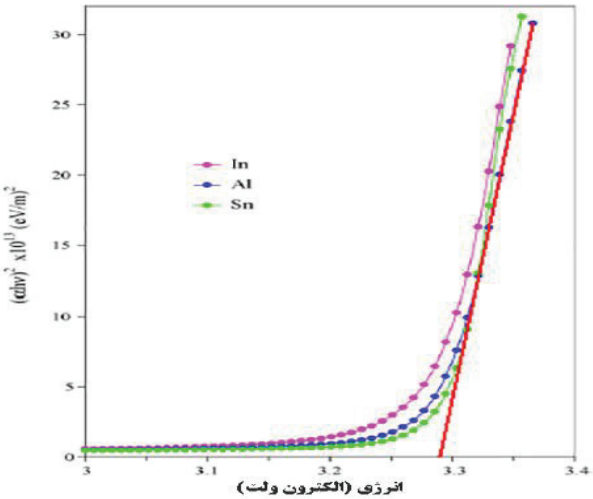
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \qquad (۹)$$

که α ضریب جذب اپتیکی ماده، hν انرژی فوتون تابشی و E_g گاف انرژی می‌باشد. در رابطه Tauc (رابطه ۹)، A یک عدد ثابت و n به نوع گذار اپتیکی بستگی دارد، که به ترتیب برای گذارهای مستقیم مجاز و غیرمجاز 1/3 , n=1/2 و برای گذارهای غیرمستقیم مجاز و غیرمجاز n=2,3 می‌باشد. به‌عنوان مثال برای اکسیدروی با گذار مستقیم مجاز n=1/2 است. که در این صورت رابطه (۹) به شکل زیر می‌باشد:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \qquad (۱۰)$$

برای به دست آوردن گاف انرژی کافی است نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ را بر حسب hν رسم نموده و با برون‌یابی قسمت خطی نمودار از روی محل تقاطع خط مماس بر منحنی با محور انرژی مقدار E_g به دست می‌آید. در شکل ۷ نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$

را بر حسب hν برای اکسیدروی آلاییده شده با ایندیم، آلومینیوم و قلع ارائه شده است، که مقدار گاف انرژی آن درحدود ۳٫۲ الکترون ولت به دست می‌آید [۳]. در واقع می‌توان از این روش مقدار گاف انرژی را با اندازه‌گیری طیف عبوری با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر به دست آورد.



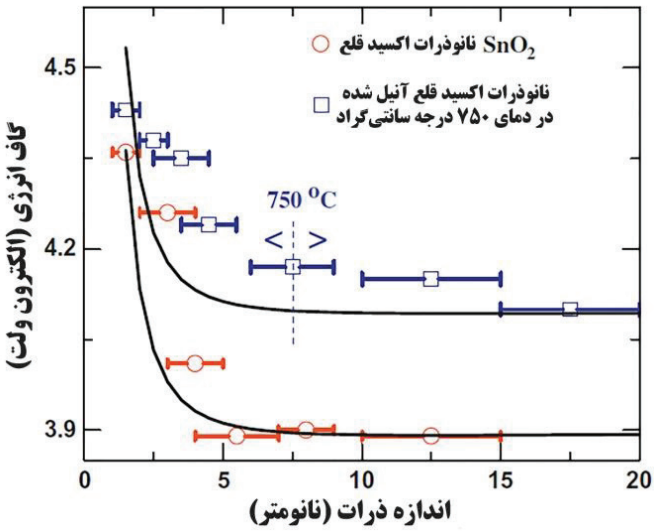
شکل ۷ نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ را بر حسب hν برای اکسیدروی آلاییده شده با ایندیم، آلومینیوم و قلع [۵]

۶- وابستگی گاف انرژی به اندازه نانوذرات

یکی ازپارامترهای مهمی که گاف انرژی نانوذرات را تحت تاثیر قرار می‌دهد، اندازه یا قطر نانوذرات می‌باشد. در واقع وقتی اندازه نانوذرات خیلی کوچک می‌شود (کمتر از ۱۵ نانومتر) ابعاد نانوذرات از مرتبه طول موج فوتون می‌گردد و پدیده حبس کوانتومی رخ می‌دهد. بر اساس پدیده حبس کوانتومی فوتون‌ها در فضای بین نانوذرات محبوس شده و مقدار گاف انرژی بیشتر می‌شود. در این صورت گاف انرژی به اندازه $(h^2\Pi^2/2\mu r^2)$ از گاف انرژی ماده بزرگتر است. که r شعاع اندازه نانوذره و μ جرم کاهش یافته الکترون و حفره است.

$$E = E_g + \frac{h^2\pi^2}{2\mu r^2} \qquad (۱۱)$$

درواقع همان گونه که در شکل ۸ ارائه گردیده است با کوچک شدن اندازه نانوذرات اکسیدقلع به کمتر از ۵ نانومتر انرژی گاف افزایش می‌یابد، اما در مورد اندازه ذرات بزرگتر اثر جمله دوم در رابطه (۱۱) ناچیز شده و گاف انرژی تغییر چندانی نمی‌کند [۶].



شکل ۸- تغییرات گاف انرژی اکسیدقلع با اندازه نانوذرات[۶]

۷- منابع

[1]Skoog, D. A. , Holler, F. J. , Crontch, S. R. “Principles of Instrumental Analysis”, 6th edition, Canada:David Harris, (2007).

۲-سگوگ، وست، هالر،" مبانی شیمی تجزیه، جلد دوم." ترجمه: عبدالرضا سلاجقه، ابوالقاسم نجفی. چاپ دوم. تهران: مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۸۰.

[3]K.Takahashi, A.Yoshikawa, A.Sandhu, Wide Bandgap Semiconductors Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices", © Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.

۴- ناصرپیغمبریان، استفان کخ، آندره میریرووچ ، مقدمه ای برنورشناخت نیمه رساناها، ترجمه دکترتجلی، انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد.

[5]Y. Caglar, S.Ilican, M.Caglar, F.Yakuphanoglu, Spectrochimica Acta Part A,Vol.67,pp. 1113–1119, 2007.

[6] M.B.Sahana,C.Sudakar,A.Dixit,J.S.Thakur,R.Naik,V.M.Naik, Acta Materilia 60 (2012) 1072-1078.

طیف سنجی ارتعاشی مادون قرمز

نویسنده: مینا شریفی

چکیده

هر ماده‌ای، طیف مادون قرمز مخصوص به خود را دارد و همانند اثر انگشت، مختص همان مولکول می‌باشد. ما توسط این روش طیف‌سنجی نمی‌توانیم ساختار گسترده یک ترکیب را رسم کنیم ولی می‌توانیم از ماهیت پیوندها مانند پیوند یگانه، دوگانه یا سه‌گانه آگاه شویم. از جمله مزایای این روش طیف‌سنجی، غیرتخریبی بودن آن می‌باشد که بر خلاف طیف‌سنجی جرمی پس از استفاده از نمونه در دستگاه IR می‌توان دوباره از آن استفاده کرد. طیف‌سنجی مادون قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. این روش به عنوان روشی پرقدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی به کار می‌رود. هم‌چنین این روش عمدتاً برای شناسایی ترکیب‌های آلی به کار می‌رود، زیرا طیف‌های این ترکیب‌ها معمولاً پیچیده هستند و تعداد زیادی پیک‌های بیشینه (ماکسیمم) و کمینه (مینیمم) دارند که می‌توانند برای اهداف مقایسه‌ای به کار گرفته شوند.

کلمات کلیدی: طیف سنجی، مادون قرمز، فرکانس نوسان اتم، گشتاور دوقطبی اتم

۱- مقدمه

با بررسی برهمکنش موج الکترومغناطیس در محدوده مادون قرمز با نمونه، می‌توان به ساختار مولکول‌ها، گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در نمونه پی برد. انرژی نور مادون قرمز باعث ارتعاش مولکول‌ها شده و با اندازه‌گیری فرکانس ارتعاش، ساختار ماده شناسایی می‌شود. از این روش برای بررسی نمونه‌های گاز، مایع و جامد و هم‌چنین مواد آلی و غیرآلی می‌توان استفاده کرد.

۲- مفاهیم پایه

تمایل نسبی اتم به جذب الکترون‌های پیوندی به سمت هسته خود، الکترونگاتیویته نامیده می‌شود. بنابراین هرچه الکترونگاتیویته دو اتم درگیر پیوند متفاوت‌تر باشد، ابر الکترونی به صورت نامتقارن بین دو اتم پخش شده و مولکول را قطبی می‌نامند. مولکول‌های قطبی دارای جزئی بار مثبت در اطراف اتم با الکترونگاتیویته کمتر و جزئی بار منفی در اطراف اتم الکترونگاتیوتر هستند. گشتاور دو قطبی کمیتی برداری است که از حاصل‌ضرب بار (q) در فاصله (d) دو قطبی بدست می‌آید. جهت بردار گشتاور دو قطبی از بار منفی به سمت مثبت دو قطبی در نظر گرفته می‌شود. شرط جذب انرژی امواج مادون قرمز توسط مولکول‌ها این است که گشتاور دو قطبی مولکول در حین ارتعاش تغییر کند. به عبارتی دیگر، مولکول‌هایی که گشتاور دو قطبی داشته باشند می‌توانند مقادیر خاصی انرژی جذب کنند تا بردار گشتاور دو قطبیشان تغییر کرده و پیک‌های خاصی در طیف آنالیز مادون قرمز تولید کنند.

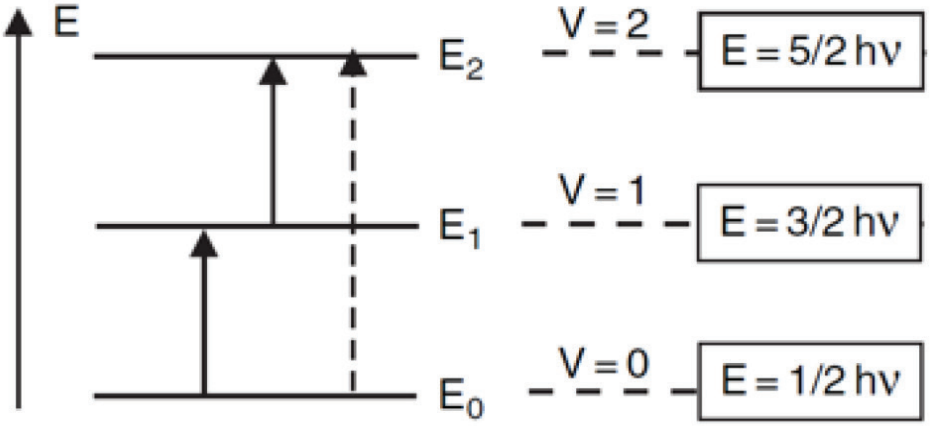
همه مولکول‌های مواد جامد پیرامون ما در حال ارتعاش هستند به جز زمانی که به دمای صفرمطلق برده شوند. این ارتعاشات از نوسان‌های پیوندهای اتمی ناشی می‌شود که برای مطالعه راحت‌تر آن‌ها، می‌توان اتم‌های درگیر پیوند را همانند گلوله و فنر مدلسازی کرد. ساده‌ترین مدل ارتعاشی مولکول‌ها همانند باز و بسته شدن فنر متصل به گلوله‌هاست. نیروی فنر طبق رابطه زیر متناسب با میزان جابه‌جایی فنر از فاصله تعادلی‌اش است:

$$F= -K(r-r_e)$$ رابطه ۱

در این رابطه K ثابت فنر بوده و نشان دهنده قدرت پیوند است. انرژی ارتعاشی در حالتی که ارتعاش همساز باشد، از رابطه ۲ محاسبه می‌شودکه از حل معادله شرودینگر بدست آمده است.

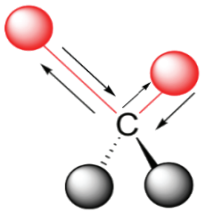
رابطه ۲ $E_{vib}= hv_{vib}(n+1/2)$, $n=0,1,2,...2$

در این رابطه n عدد کوانتومی ارتعاشی و v_{vib} فرکانس ارتعاشی مولکول‌ها در محدوده فرکانس‌های مادون قرمز است. با توجه به رابطه بالا، انرژی ارتعاشی مولکولی اولین سطح تحریک شده برابر با $3/2hv_{vib}$ است.

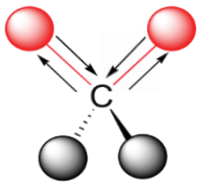


شکل۱: دیاگرام سطوح انرژی ارتعاشی یک پیوند و انتقالات مجاز

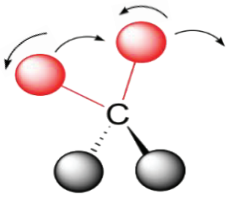
به طور کلی ارتعاشات مولکولی به دو دسته کششی و خمشی تقسیم می‌شوند. هر نوع مولکول تعداد معینی شیوه ارتعاشی با فرکانس مشخص دارد. ساده‌ترین مدل ارتعاشات اتمی، ارتعاش مولکول‌های دو اتمی است که تنها یک حالت کششی دارد. مولکول‌های چند اتمی ارتعاشات کششی و خمشی پیچیده‌تری دارند که در شکل ۲ حالات مختلف ارتعاشات مولکول‌های غیر خطی نشان داده شده است.



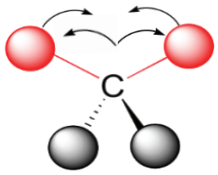
کششی نامتقارن



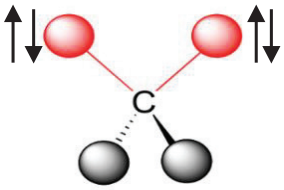
کششی متقارن



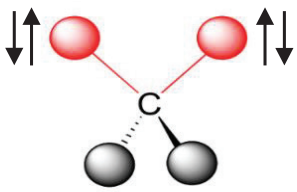
جنبانه‌ای (خمشی نامتقارن)



قیچی (خمشی متقارن)



خمشی (حرکت یک در میان اتم ها به سمت جلو و عقب،



خمشی (حرکت همزمان اتم ها به سمت جلو و عقب،

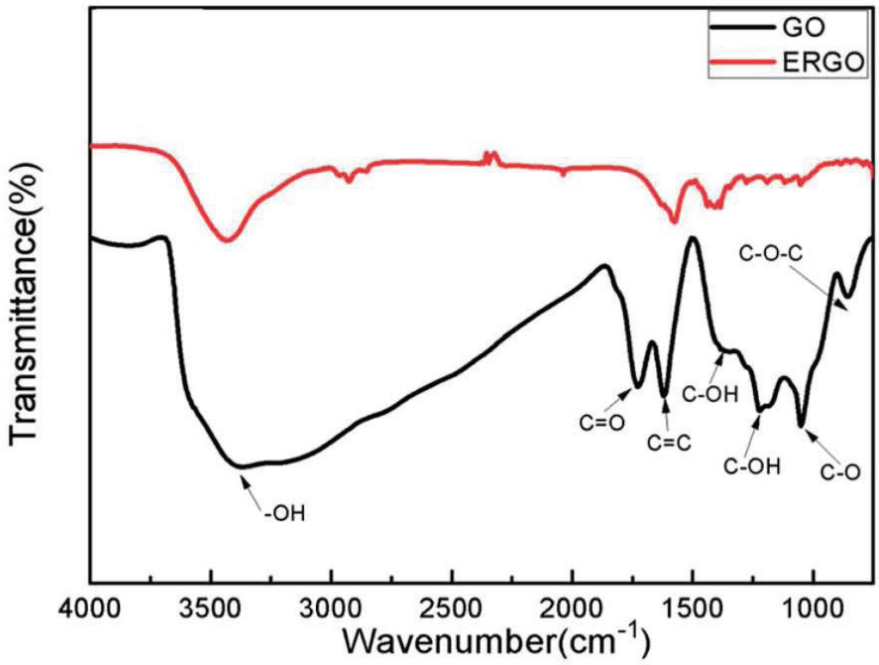
متقارن)　　نامتقارن)

شکل ۲- انواع ارتعاشات مولکولی در مولکول‌های غیرخطی

۳- اصول کلی طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

همان طور که در بالا ذکر شد، مولکول‌ها دو نوع ارتعاش کششی و خمشی می‌توانند داشته باشند. ارتعاش کششی خود به دو صورت متقارن و نامتقارن رخ می‌دهد. اگر در یک نیم تناوب ارتعاشی، کشش نامتقارن رخ دهد، گشتاور دو قطبی در یک جهت تغییر کرده و در نیم تناوب دیگر جهت گشتاور تغییر می‌کند. بنابراین گشتاور دو قطبی با فرکانس ارتعاشی مولکول، نوسان کرده و باعث ارتقای مولکول به نوار جذبی مادون قرمز شده و فعال مادون قرمز نامیده می‌شود. اگر ارتعاش کششی متقارن رخ دهد، تغییر نهایی در گشتاور دو قطبی مولکول ایجاد نشده و غیرفعال مادون قرمز گفته می‌شود. برای آن که انرژی مادون قرمز توسط مولکول جذب شود، بایستی گشتاور دو قطبی در حین ارتعاش تغییر کند. به عبارتی دیگر، تغییر انرژی ارتعاشی پیوند در مولکول‌ها در اثر تابش نور مادون قرمز، روشی کارآمد برای تشخیص گروه‌های عاملی و ساختار مولکولی محسوب می‌شود. هر ماده‌ای در ناحیه ۲۵-۸ میکرومتر که به ناحیه اثر انگشت معروف است، طیف مخصوص به خود را دارد که برای شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای تشکیل شده به کار می‌رود. بنابراین وقتی مولکول‌ها در معرض تابش نور مادون قرمز قرار می‌گیرند، تابش را در فرکانس‌های حالت‌های ارتعاشی خود جذب می‌کنند. اندازه‌گیری جذب تابش مادون قرمز در نمونه‌ها به عنوان تابعی از فرکانس، طیفی تولید می‌کند که در شناسایی گروه‌های عاملی و ساختار مواد به کار می‌رود.

البته تمام ارتعاشات ممکن در طیفسنجی IR برانگیخته نمی‌شوند زیرا باید حین ارتعاش گشتاور دو قطبی ایجاد شود. مولکول‌هایی که دارای مرکز تقارن هستند، ارتعاشات متقارنشان نسبت به مرکز تقارن، در طیف سنجی IR غیرفعال است. به طور مثال، نمونه O_2 تابش IR را جذب نمی‌کند.

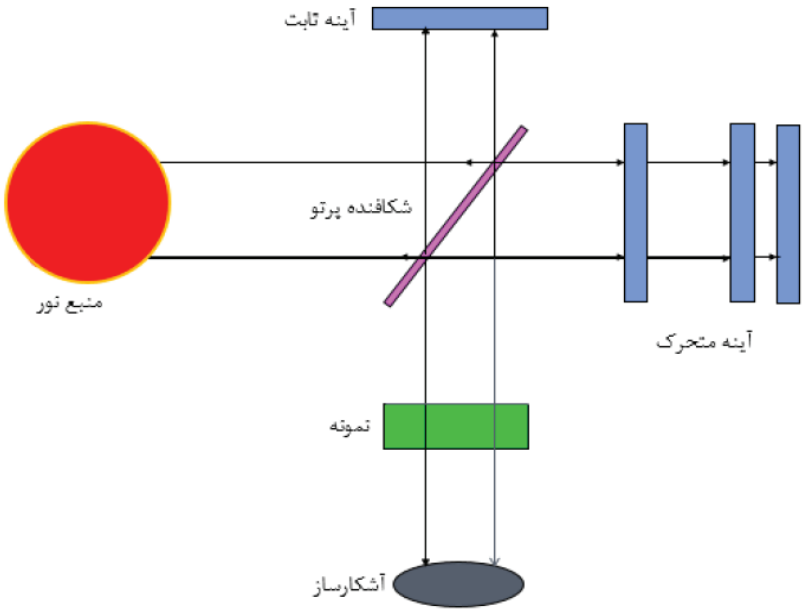


شکل ۳- طیف مادون قرمز اکسید گرافن و اکسید گرافن احیا شده

شکل۳ طیف مادون قرمز اکسید گرافن (GO[1]) و اکسید گرافن احیا شده (RGO[2]) را نشان می‌دهد که میزان جذب برحسب عدد موج برای پیوندهای شیمیایی مشخص شده است. عددموج هر پیک معرف یک گروه عاملی خاص است که با مراجعه به مراجع گردآوری شده، نوع ماده و پیوند تشکیل شده مشخص خواهد شد. هم‌چنین شدت پیک‌ها متناسب با میزان جذب نور توسط پیوندهاست که هرچه پیوند قطبی‌تر باشد، ارتفاع پیک‌ها بلندتر خواهد بود. این نوع طیف سنجی عموما برای کاربردهای کیفی مناسب است. به ویژه برای اثبات عامل‌دار شدن یا نشدن یک گونه خاص، صحت پوشش ایجاد شده بر سطح با ترکیبی خاص و آلودگی‌های سطحی به صورت مقایسه طیف ترکیب اولیه و ترکیب عامل‌دار شده انجام می‌شود و تغییرات ظاهر شده مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۴- روش کار دستگاه تبدیل فوریه مادون قرمز

اجزای اصلی دستگاه تبدیل فوریه منبع پرتو مادون قرمز، تداخل‌سنج، پردازشگر و نمونه است. تداخل‌سنج شامل ۲ آینه عمود بر هم است که یکی ثابت و دیگری با سرعت ثابت حرکت می‌کند. بین این آینه‌ها یک شکافنده پرتو وجود دارد که نیمی از پرتو را به سمت آینه ثابت منعکس می‌کند و نیمی را به سمت آینه متحرک می‌فرستد. آینه متحرک با چرخش خود باعث ایجاد اختلاف الگو و درنتیجه تداخل پرتوها با یکدیگر می‌شود. شکل ۴ شماتیک دستگاه FT-IR را نشان می‌دهد. برای بدست آوردن طیف توسط دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ، باید تابش را در زمان‌های مختلف داشته باشیم. یعنی باید از تمام نقاط نمونه تصویر برداری شود اما در این صورت تغییرات فرکانس خیلی زیاد می‌شود و هیچ آشکارسازی نمی‌تواند آن را دنبال کند. تداخل طیف‌ها در این دو آینه متحرک و ثابت باعث می‌شود تا فرکانس خروجی نسبت به فرکانس اولیه نور کاهش بیابد. سپس این پرتوها به نمونه برخورد کرده و شدت نور خروجی محاسبه می‌شود. توجه داشته باشید که دستگاه تبدیل فوریه فروسرخ نمودار شدت بر حسب زمان را به ما می‌دهد. اما ما بیشتر علاقمند به نمودار شدت برحسب عددموج (فرکانس) هستیم به همین دلیل یک عمل ریاضی به نام تبدیل فوریه قادر است تا فرکانس‌های جذب شده را جداکرده و طیف شدت بر حسب زمان را به طیف شدت بر حسب فرکانس تبدیل کند. نمودار نهایی می‌تواند برحسب شدت جذب و یا عبور ترسیم شود.



شکل ۴- شماتیک اجزای دستگاه FT-IR

[1]Graphene Oxide
[2]Reduced Graphene Oxide

۵- آماده سازی نمونه

نمونه‌های جامد به دو شکل پودری و یا ورق مورد استفاده قرار می‌گیرند. نمونه‌های ورقه‌ای شکل بیشتر برای نمونه‌های پلیمری به کار می‌رود. نمونه‌های دیگر نیز باید در ابتدا به شکل پودر درآمده و با پتاسیم برومید مخلوط شده و با توجه به نوع دستگاه، به شکل قرص یا گلوله درآید. پتاسیم برومید در برابر نور مادون قرمز شفاف است و به همین دلیل در این فرآیند کاربرد دارد. نمونه‌های مایع و گازی نیاز به آماده‌سازی خاصی نداشته اما باید در سل‌های خاصی نگهداری شوند. یک قطره از نمونه مایع بین دو صفحه صیقلی سدیم کلرید یا پتاسیم برمید ریخته فشار کمی اعمال می‌شود تا لایه نازکی از مایع بین دو صفحه تشکیل شود. از حلال آب و الکل به دلیل آن که دارای جذب قوی هستند و به سل‌ها آسیب می‌زنند نمی‌توان استفاده کرد. نمونه‌های گازی به دلیل دانسیته پایین و فاصله مولکولی زیادشان در داخل یک سلول با طول زیاد و تخلیه شده از هوا منبسط می‌شوند.

۶- منابع

۱- عبدالرضا سیمچی، خدیجه خدرلو، مسعود وصالی ناصح "روش‌های شناسایی و مشخصه‌یابی مواد"، چاپ اول،۱۳۹۲ ، نشر دانشگاهی کیان

۲- فرزاد حسینی نسب، محسن افسری ولایتی "علوم و فناوری نانو ۲ (روش‌های مشخصه‌یابی)" چاپ اول، تابستان ۱۳۹۴، نشر کوچک آموز

3. edu.nano.ir

کاربردهای فناوری نانو

- روش‌های تصفیه پساب (۱)
- روش‌های تصفیه پساب (۲)
- کاربرد فناوری نانو در تصفیه خاک‌های آلوده
- معرفی حسگرهای زیستی
- نانوژنراتور
- روش‌های دارورسانی هدفمند
- سازوکارهای هدفگیری سرطان
- باتری لیتیم-یون

روش‌های تصفیه پساب (۱)

نویسنده: مرتضی صفاری

چکیده

امروزه در دست نبودن آب پاکیزه کافی، تبدیل به یکی از مهم‌ترین معضلات جوامع بشری شده است. از سوی دیگر رشد جمعیت و گسترش صنایع، چرخه‌های طبیعی تصفیه آب را دچار اختلال کرده است. بنابراین استفاده از روش‌های غیر طبیعی برای تصفیه پساب‌ها، به منظور حفظ سلامت انسان و محیط‌زیست امری ضروری است. روش‌های متعددی برای تصفیه انواع پساب وجود دارد؛ از روش‌های سنتی و تصفیه‌خانه‌ها گرفته تا روش‌های نوین تصفیه. روش‌های قدیمی تصفیه پساب محدودیت‌های فراوانی دارد. از اینرو روش‌های نوین مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند. فناوری نانو نیز با استفاده از خواص منحصربفرد نانوساختارها، راهکارهای کارامدی در این زمینه ارائه می‌دهد. در این مقاله انواع پساب‌ها، روش‌های قدیمی تصفیه و استفاده از نانومواد فوتوکاتالیست برای تصفیه پساب مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

کلمات کلیدی: تصفیه پساب- تصفیه خانه- فوتوکاتالیست- آلاینده آلی- آلاینده معدنی- فلزات سنگین

۱-مقدمه

حدود دوسوم سطح زمین را آب پوشش می‌دهد. با این وجود، سالهاست بشر با معضل کمبود آب پاکیزه روبرو است. طبیعت به طور خودکار آب را تصفیه کرده و آب پاکیزه را در اختیار انسان قرار می‌دهد؛ اما رشد بی وقفه جمعیت و گسترش صنایع، منجربه مختل‌شدن چرخه طبیعی تصفیه آب شده که کمبود آب پاکیزه در دسترس را به دنبال داشته است. حدود ۹۰ درصد بیماری‌های کشورهای درحال توسعه، بر اثر آب‌های آلوده ایجاد می‌شوند[۱]. بنابراین تصفیه پساب به منظور حفظ محیط‌زیست و سلامت انسان، موضوع بسیار مهمی است. روش‌های سنتی تصفیه پساب، نیاز به سرمایه‌گذاری کلان، انرژی زیاد و زیرساخت وسیع دارد. به همین دلیل پیدا کردن فناوری‌های ارزان و با بازده بالا از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. فناوری‌نانو، راهکارهای موثری برای حل این چالش‌ها پیشنهاد می‌دهد. این فناوری شامل استفاده از مواد در ابعاد نانومتر برای حل مشکلات می‌شود. نانومواد انرژی سطحی بالا، سطح ویژه زیاد و خواص وابسته به سطح دارند. در این مقاله به بررسی انواع پساب، روش‌های سنتی تصفیه پساب و تصفیه پساب با استفاده از فوتوکاتالیست‌ها خواهیم پرداخت.

۲-پساب‌ها و روش‌های تصفیه آنها

۲-۱ انواع پساب‌ها و ترکیبات آنها

پساب‌ها را می‌توان به دودسته تقسیم کرد؛ پساب‌های خانگی و پساب‌های صنعتی. پساب‌های خانگی که با عنوان فاضلاب شهری نیز شناخته می‌شوند، رقیق‌تر از پساب‌های صنعتی بوده و بیش از ۹۹ درصد آن را آب تشکیل می‌دهد و مابقی آن شامل جامدات معلق، ترکیبات آلی زیست تخریب‌پذیر، جامدات معدنی، ترکیبات مغذی، فلزات و میکروارگانیسم‌های پاتوژنیک[1] می‌باشند[۲].

[1]Pathogenic micro organisms

ترکیبات آلی زیست تخریب‌پذیر متشکل از مواد کربنی مانند پروتئین‌ها، کربوهیدرات‌ها و چربی‌ها می‌باشد که قابلیت تبدیل به کربن دی‌اکسید را دارند. فاضلاب شهری همچنین شامل مواد مغذی مانند نیتروژن و فسفر است که برای جلوگیری از ایجاد سمیت در محیط زیست لازم است تصفیه شوند.

پساب‌های صنعتی محصول شرکت‌ها، مزارع کشاورزی و فعالیت‌های عمومی (بیمارستان‌ها، فروشگاه‌ها، رستوران‌ها و...) است. ترکیبات پساب‌های صنعتی وابسته به منبعی است که پساب از آن حاصل می‌شود. برای مثال پساب صنایع نساجی، بیشتر شامل رنگ‌های آلی می‌شود در حالیکه پساب رستوران‌ها عمدتا شامل چربی‌ها است. بعلاوه، پسابی که از صنایع مختلف و زمین‌های کشاورزی به وجود می‌آید، شامل مقادیر زیاد مواد شیمیایی مضر و آلاینده‌های آلی است. یون‌های فلزات سنگین یکی دیگر از مواد درون پساب‌های صنعتی هستند که برای ارگانیسم‌های زنده، سمی درنظر گرفته می‌شوند.

۲-۲ تصفیه پساب

تصفیه پساب، فرایندی است که در آن آلاینده‌ها پیش از آنکه وارد محیط‌زیست شوند، با استفاده از پروسه‌های فیزیکی یا شیمیایی از فاز آبی جدا می‌شوند. روش‌های زیادی برای تصفیه پساب‌های خانگی و صنعتی وجود دارد. متداول‌ترین روش آن، تصفیه‌خانه‌های شهری هستند که درصورت استفاده بهینه می‌توانند بخش زیادی از آلاینده‌ها را از آب حذف کنند. این روش تصفیه از سه مرحله پیشین، اولیه و ثانویه تشکیل می‌شود[۲].

مرحله پیشین شامل حذف تکه‌های بزرگ یا سنگین از فاضلاب می‌شود. مراحل غربال و حذف ریگ و ماسه در این مرحله انجام می‌شود. در فرایند غربالگری، تکه‌های بزرگ شناور مانند سنگ، کاغذ و پلاستیک با استفاده از صافی‌ها جدا می‌شوند. مواد جدا شده توسط صافی‌ها، معمولا دفن یا سوزانده می‌شوند. حذف شن و ماسه مرحله بعدی پس از غربالگری است که از طریق ته‌نشینی انجام می‌شود.

پس از عبور از مرحله پیشین، پساب باقی‌مانده وارد مرحله اولیه می‌شود. این مرحله شامل جدا کردن بخش زیادی از جامدات معلق در پساب به روش رسوب‌گذاری است. پساب وارد تانکرهای رسوب‌گذاری می‌شود؛ جایی که زمان کافی برای ته نشینی جامدات(لجن) وجود دارد. پساب چند ساعت درون تانکر باقی می‌ماند تا لجن‌ها ته‌نشین شده و لایه‌ای از کف روی سطح پساب ایجاد شود. سپس کف از بالا سرریز و لجن از پایین جدا می‌شوند و پساب وارد مرحله ثانویه می‌شود. در مرحله تصفیه اولیه، تا ٪۴۰ اکسیژن مورد نیاز بیولوژیکی (BOD)[۲] کاهش می‌یابد. (BOD فاضلاب در واقع میزان اکسیژن مورد نیاز فاضلاب است تا میکروارگانیسم‌ها بتوانند مواد آلی موجود در آن را اکسید نمایند. کاهش این مقدار به معنای کاهش میزان اکسیژن مورد نیاز برای تصفیه پساب و در نتیجه از بین رفتن برخی آلاینده‌های آلی می‌باشد.) همچنین در این مرحله ٪۸۰ تا ٪۹۰ جامدات معلق از پساب حذف می‌شوند. با وجود این که تصفیه اولیه مقدار زیادی از آلاینده‌های موجود در پساب را از بین می‌برد، اطمینان کافی برای حذف تمام آلاینده های مضر را نمی‌دهد.

پساب باقی‌مانده از مرحله اولیه حاوی مقدار قابل توجهی آلاینده‌های آلی و اندکی جامدات معلق است. برای حذف آلاینده‌های باقی‌مانده، پساب وارد مرحله تصفیه ثانویه می‌شود. این مرحله شامل فرایندهای بیولوژیکی است که می‌تواند سطح BOD پساب را کاهش داده و همچنین مقدار کمی از فلزات معلق را نیز حذف نماید. در این مرحله، به منظور رشد باکتری‌های هوازی و سایر

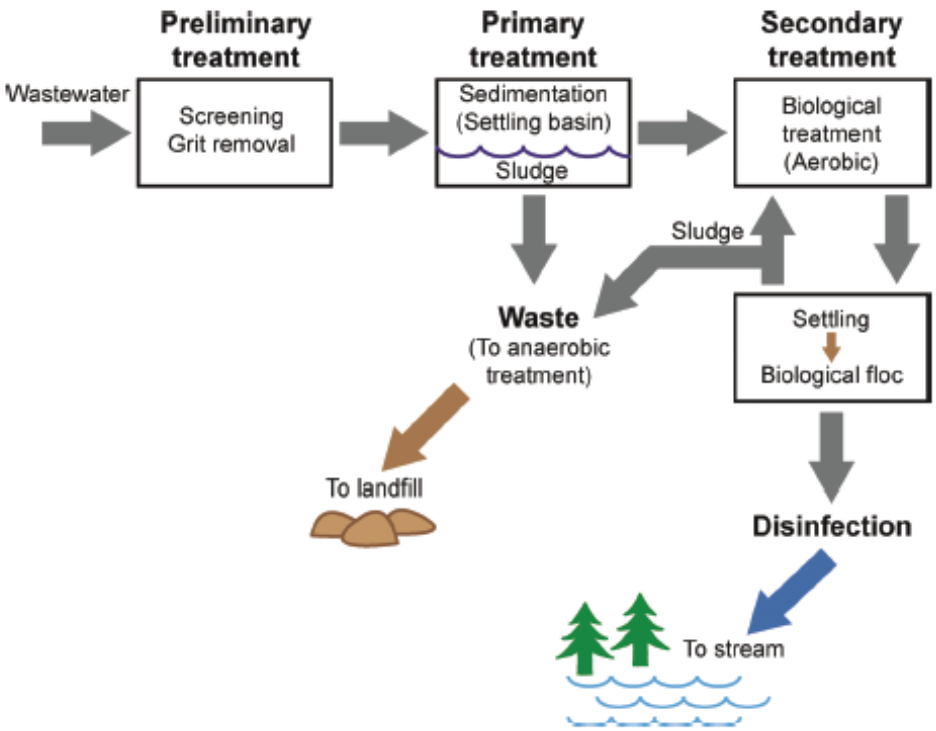
[2]Biological Oxygen Demand (BOD)

روش‌های تصفیه پساب (۱)

میکروارگانیسم‌هایی که آلاینده‌های آلی را به آب و کربن دی‌اکسید تجزیه می‌کنند، پساب تحت هوادهی شدید قرار می‌گیرد. علاوه بر حذف آلاینده‌های آلی، برخی مواد مغذی مانند نیتروژن و فسفر نیز در این مرحله حذف می‌شوند. شکل ۱ نمایی از فرایند کامل تصفیه خانه که شامل سه مرحله است را نشان می‌دهد.

پس از اینکه مراحل تصفیه پساب انجام شد، باید توجه داشت که آب باقی‌مانده برای ورود به محیط زیست به اندازه کافی پاک باشد. بعلاوه لجن به دست آمده در فرایند تصفیه حاوی آلاینده‌های مضر فراوانی است؛ از این رو کنترل کردن لجن باقی‌مانده از اهمیت به سزایی برخوردار است. معمولا پیش از دفع پساب به محیط زیست، فرایندهای کلریناسیون[۳] یا ضدعفونی‌سازی با استفاده از تابش‌فرابنفش[۴] بر روی آنها انجام می‌شود. بر روی لجن نیز فرایندی غیرهوازی انجام می‌شود که در آن باکتری‌های بی‌هوازی در لجن رشد می‌کنند. این باکتری‌های بی‌هوازی با تجزیه جامدات آلی موجود در لجن به محصولات جانبی قابل انحلال در آب یا گازها (غالبا متان و کربن دی‌اکسید)، میزان این جامدات آلی در لجن را کاهش می‌دهند. گاز متان تولید شده در این فرایند می‌تواند بعنوان سوخت در سایر بخش‌های تصفیه خانه مورد استفاده قرار بگیرد. سپس لجن باقی‌مانده برای پرکردن زمین به کار برده می‌شود.

پس از این مراحل متداول، برخی تصفیه خانه‌ها مرحله سوم تصفیه پساب را نیز به فرایند گندزدایی اضافه می‌کنند که در آن آلاینده‌های آلی و معدنی باقی‌مانده و همچنین میکروارگانیسم‌هایی که از مرحله ثانویه باقی‌مانده‌اند توسط روش‌های فیزیکی و شیمیایی حذف می‌شوند.[۳]. پساب پس از گذشتن از مرحله سوم تصفیه به استانداردهای مورد نظر برای آب آشامیدنی خواهد رسید. با این وجود، این مرحله بسیار هزینه بر است و به ندرت توسط صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد.



شکل ۱. نمایی از فرایند تصفیه پساب در تصفیه خانه [۲]

[3] Chlorination
[4] UV disinfection process

۳- استفاده از فناوری نانو برای تصفیه پساب

علوم و فناوری نانو به مطالعه مواد در ابعاد نانومتر می‌پردازد. در این ابعاد، مواد ویژگی‌ها و خواص جالب توجهی از خود نشان می‌دهند. علت بروز این خواص، اندازه کوچک این ذرات است. فناوری نانو بر اساس دستکاری، کنترل و ترکیب اتم‌ها و مولکول‌ها به منظور رسیدن به مواد، ترکیبات و ساختارهایی است که در ابعاد نانومتر باشند. در سال‌های اخیر، توسعه ابزارها و روش‌هایی که مبتنی بر فناوری نانو بوده‌اند، کمک شایانی به حل معضلات موجود در زمینه تصفیه پساب کرده‌اند[۴و۵]. علت اهمیت این روش‌ها، کوچک بودن نانوذرات، واکنش‌پذیری بالای آنها و قابلیت تولید آنها با استفاده از روش‌های دوستدار محیط‌زیست می‌باشد. مهم‌ترین روش‌های کارآمد برای تصفیه پساب بدین شرح می‌باشند:

- فرایندهای فوتوکاتالیسیتی[۵]
- فناوری‌های مبتنی بر نانوجاذب‌ها[۶]
- فرایندهای نانوفیلتراسیون[۷]

در این مقاله فرایندهای فوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار می‌گیرند و دو روش دیگر در مقاله بعدی بررسی خواهند شد.

۴- فرایندهای فوتوکاتالیستی

استفاده از فوتوکاتالیست‌ها روشی کارآمد برای تصفیه پساب است که در آن از نانوساختارهای کاتالیست استفاده می‌شود که با تابش نور فعال می‌شوند و قادر به حذف آلاینده‌های مختلفی هستند که در آب وجود دارد. تعریف فرایند فوتوکاتالیز بدین شرح است: تغییرات در نرخ انجام یک واکنش شیمیایی یا شروع آن واکنش که در اثر تابش فرابنفش، مرئی یا فروسرخ در حضورماده‌ای به نام "فوتوکاتالیست" که نور را جذب کرده و در تغییرات شیمیایی ایجاد شده شرکت می‌کند[۶]. در فرایند معمول فوتوکاتالیست، یک ماده نیمه‌رسانا بعنوان کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرد که در معرض نور قرار گرفته تا با جذب انرژی نور که لازم است برابر یا بیشتر از گاف انرژی[۸] آن باشد، زوج الکترون- حفره[۹] (اکسایتون) را تولید کند. زوج الکترون حفره حاصل، قادر هستند رادیکال‌های فعال اکسنده یا کاهنده مانند سوپراکسید O_2^- و یون هیدروکسیل $OH^{\cdot}$ را در آب تولید نمایند. سپس این رادیکال‌ها از طریق یک سری واکنش ثانویه، آلاینده‌های آلی و معدنی موجود در پساب را حذف می‌کنند. حذف آلاینده‌های موجود در آب همچنین از طریق انتقال مستقیم الکترون‌ها یا حفره‌هایی که توسط نور تولید شده‌اند، از سطح کاتالیست به مولکول‌های آلاینده نیز ممکن است. شکل۲ نمایی از فرایند فوتوکاتالیستی که در سطح نانوساختارهای نیمه‌هادی اتفاق می‌افتد را نشان می‌دهد.

فرایند فوتوکاتالیستی فرایندی است که مکانیزم کلی آن پیچیده بوده و از پنج مرحله اصلی تشکیل شده است[۷]:

---

[5]Photocatalysis
[6]Nanosorbents
[7]Nanofiltration
[8]Band gap
[9]Electron- hole pair (Exciton)

- نفوذ[۱۰] واکنش‌دهنده‌ها به سطح کاتالیست
- جذب[۱۱] واکنش‌دهنده‌ها به سطح کاتالیست
- واکنش در سطح کاتالیست
- واجذب[۱۲] فراورده‌ها از سطح کاتالیست
- نفوذ فراورده‌ها به خارج از سطح کاتالیست

مجموعه واکنش‌های فوتوکاتالیستی ممکن برای تجزیه و حذف آلاینده‌ها در ادامه آمده است[۸].

واکنش تولید زوج الکترون- حفره $\rightarrow h_{VB}^{+} + e_{CB}^{-}$ کاتالیست

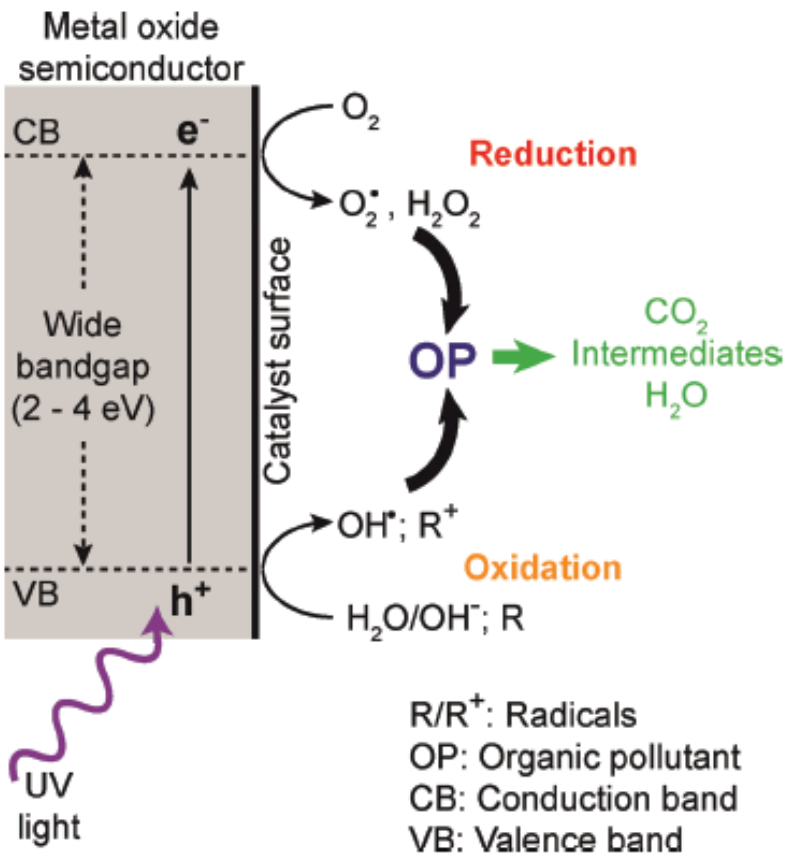
$$H_2O + h_{VB}^{+} \rightarrow OH^{\cdot} + H^{+}$$

$$O_2 + e_{CB}^{-} \rightarrow O_2^{-}$$

$$H^{+} + O_2^{-} \rightarrow HO_2^{\cdot}$$

به دنبال تولید گونه‌های رادیکالی، آلاینده‌ها با آنها واکنش داده و کربن دی‌اکسید، اسیدهای معدنی و فراورده‌های هیدروکسیلاته تولید می‌کنند. شکل ۲ شماتیکی از فرایند تصفیه فوتوکاتالیستی را نشان می‌دهد[۸].

[10] Diffusion
[11] Adsorption
[12] Desorption



شکل۲. فرایند تصفیه فوتوکاتالیستی[۸]

فعالیت فوتوکاتالیستی شدیدا وابسته به توانایی فوتوکاتالیست در تولید زوج الکترون- حفره با دریافت نور است. اکسایتون‌های تولید شده ناپایدار هستند و عمر آنها کوتاه است و پایدارسازی آنها برای واکنش‌های ثانویه ضروری می‌باشد.

کاربرد نیمه‌رساناهای نانوساختار در فرایندهای فوتوکاتالیستی بیشتر از نیمه‌رساناهای بالک است؛ زیرا سطح ویژه زیاد نانوذرات قابلیت تجمع الکترون‌ها و حفره‌ها روی سطح را فراهم می‌آورد. برای یک فوتوکاتالیست کارآمد، نیمه‌رسانا باید گاف نواری بزرگی داشته باشد تا بتواند انرژی کافی برای انجام واکنش‌های ثانویه را فراهم کند و همچنین بازترکیب اکسایتون به حداقل برسد. یک فوتوکاتالیست ایده‌آل باید خواص زیر را داشته باشد[۹]:

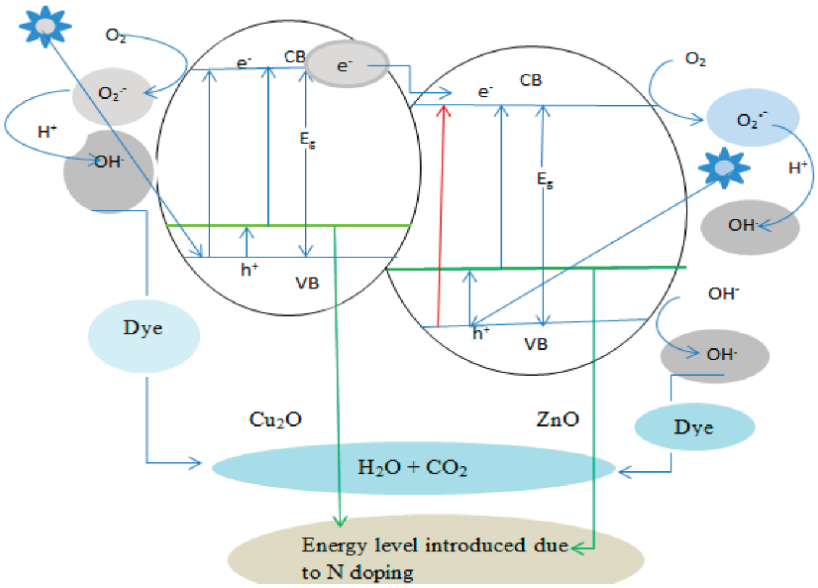
- فعالیت نوری بالا
- فعالیت شیمیایی و بیولوژیکی پایین
- پایداری نوری
- سمیت پایین
- صرفه اقتصادی

متداول‌ترین فوتوکاتالیست‌های نانوساختار مورد استفاده عبارتند از تیتانیوم دی‌اکسید، اکسید روی، فریک اکسید، سولفید روی و سولفید کادمیوم[۱۰].

نیمه‌رساناهایی که گاف نواری بزرگ دارند، نور را در محدوده فرابنفش جذب می‌کنند؛ در حالیکه استفاده از نور پر انرژی فرابنفش برای برانگیخته کردن اکسایتون‌ها صرفه اقتصادی ندارد. از این رو تحقیقات زیادی بر روی استفاده از نور مرئی برای این فوتوکاتالیست‌ها انجام شده است. نور خورشید که به سطح زمین می‌رسد از ۴۶ درصد نور مرئی، ۴۷ درصد تابش فروسرخ و تنها ۷ درصد نور فرابنفش تشکیل شده است. برای استفاده از نور خورشید جهت برانگیختن الکترون در فوتوکاتالیست‌های با گاف نواری بزرگ روش‌های زیر پیشنهاد شده‌اند

- دوپ کردن کاتالیست نیمه‌رسانا با فلزات واسطه مانند منگنز، مس، نیکل، روی و... [۱۱].
- دوپ کردن با غیر فلزات مانند نیتروژن، گوگرد، بور ، هالوژن‌ها و... [۱۲].
- کوپل کردن با نیمه‌رساناهایی که گاف نواری کوچک دارند[۱۳].
- حساس کردن سطح کاتالیست نانوساختار با پلیمرها و رنگ‌های آلی فعال در برابر نور مرئی[۱۴].
- استفاده از نانوذرات فلزی برای کمک گرفتن از خاصیت پلاسمون سطحی [۱۵].

دوپ کردن به معنای وارد کردن عناصر مهمان در ساختار کریستالی میزبان به عنوان یک نقص بلوری است که می‌تواند ساختار نواری ماده را دچار تغییر کند. در شکل ۳ شماتیک گاف نواری کوپل اکسیدروی- اکسید مس که نیتروژن در آنها دوپ شده است



شکل ۳. گاف نواری کوپل اکسید روی – اکسید مس که نیتروژن در آنها دوپ شده است.[۲۹]

نشان داده شده است[۲۹].

۴-۱ حذف آلاینده‌های آلی

فرایند فوتوکاتالیستی برای تصفیه آلاینده‌های آلی خطرناک به مواد بی خطری مانند کربن دی‌اکسید و آب استفاده فراوانی دارد. با استفاده از این تکنیک تصفیه، انواع مختلفی از الکل‌ها، کربوکسیلیک اسیدها، مشتقات فنولی و ترکیبات آروماتیک کلردار حذف

می‌شوند. انتشار رنگ‌های آلی ناشی از صنایع نساجی به رودخانه‌ها تبدیل به یکی از مهم‌ترین نگرانی‌ها در کشورهای درحال توسعه شده است. برای تصفیه این آلاینده‌ها از نانوذرات نیمه‌رسانا تیتانیوم دی‌اکسید و اکسیدروی استفاده می‌شود[۱۶].

۴-۲ حذف آلاینده‌های معدنی

با استفاده از واکنش فوتوکاتالیستی، آلاینده‌های معدنی شامل یون‌های هالید، سیانید، تیوسیانات، آمونیاک، نیترات‌ها و نیتریدها را می‌توان به خوبی از آب حذف کرد[۱۷]. طی پژوهش‌های انجام شده نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید توانسته‌اند آلاینده‌های نیترات نقره[۱۸] و جیوه(II)کلرید[۱۹] را با فرایند فوتوکاتالیستی از آب حذف کنند. همچنین نانوذرات اکسیدروی با نور مرئی توانسته‌اند آلاینده‌های پتاسیم سیانید[۲۰] و کروم شش ظرفیتی[۲۱] را تصفیه کنند. در پژوهشی با استفاده از کامپوزیت نانولوله کادمیوم سولفید/ تیتانات اکسیداسیون فوتوکاتالیستی آمونیاک در آب مشاهده شده است[۲۲].

۴-۳ حذف فلزات سنگین

حذف فلزات سنگین از پساب، یکی دیگر از چالش‌های موجود در تصفیه‌خانه‌ها می‌باشد؛ زیرا مقدار آن در پساب با توجه به نوع پساب می‌تواند متغیر باشد. برای حفظ سلامت انسان و افزایش کیفیت آب، حذف این آلاینده‌ها از پساب اهمیت ویژه‌ای دارد. با این وجود، با توجه به کمیاب بودن و ارزش بالای برخی از این فلزات، بازیابی آنها نسبت به حذف آنها ترجیح داده می‌شود. با استفاده از فرایند فوتوکاتالیستی، فلزات سنگین متنوعی قابل بازیابی هستند[۲۳]. بازیابی طلای سه ظرفیتی، پلاتین چهارظرفیتی و رودیوم سه ظرفیتی با استفاده از نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید نشان داده شده است؛ در این پژوهش ۹۰ درصد طلا در pH صفر تحت تابش مرئی بازیابی شدند[۲۴].در پژوهشی دیگر با استفاده از نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، کادمیوم از پساب حذف شد. در این پژوهش با استفاده از تابش نور با طول‌موج ۲۵۳,۷ نانومتر، بیش از ۹۰ درصد کادمیوم موجود در پساب حذف شده و روی سطح نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید جذب شدند[۲۵]. به منظور بازیابی فلز جیوه از پساب حاوی یون‌های این فلز، گروهی از محققان از کربن فعال و نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید استفاده‌کردند. با تلفیق این دو ماده، پس از تابش نور و انجام فرایند فوتوکاتالیستی، ۷۰ درصد جیوه موجود در پساب بر روی کربن فعال و نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید بازیابی شدند[۲۶]. در پژوهشی فرایند حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانوکامپوزیت تیتانیوم دی اکسید/ طلا بررسی شده و با تیتانیوم دی‌اکسید به تنهایی مقایسه شده است. تحت تابش نور فرابنفش، کامپوزیت ۹۱ درصد حذف کروم و نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید ۸۷ درصد حذف کروم را نشان دادند. علت موثرتر بودن حذف با استفاده از کامپوزیت، جذب نور در محدوده وسیع‌تر به دلیل پدیده پلاسمون سطحی است که در نانوذرات طلا اتفاق می‌افتد بعلاوه کاهش آهنگ بازترکیب زوج اکسایتون به دلیل حضور نانوذرات طلا[۲۷].

۴-۴ حذف میکروب‌ها

اکثر فوتوکاتالیست‌ها اثر ضدمیکروبی نیز از خود نشان می‌دهند و در برابر رشد میکروارگانیسم‌ها مقاومت می‌کنند. فرایند حذف میکروب‌ها اساسا شامل تخریب دیواره سلولی با استفاده از رادیکال‌های فعالی است که طی واکنش‌های فوتوکاتالیستی تولید می‌شوند؛ که درنهایت منجر به تخریب میکروب می‌شود. باکتری‌های متنوعی مانند اشرشیا کلای (گرم منفی) و استافیلوکوکوس اورئوس(گرم مثبت) را می‌توان با استفاده از فرایند فوتوکاتالیستی از پساب حذف کرد[۲۸].

۵- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

تصفیه پساب، فرایندی است که در آن آلاینده‌ها با استفاده از فرایندهای فیزیکی یا شیمیایی از فاز آبی جدا می‌شوند. پساب‌های شهری عمدتا از آب تشکیل شده‌اند اما پساب‌های صنعتی بسته به منبع آنها می‌توانند غنی از رنگ‌های آلی، چربی‌ها، فلزات و... باشند. تصفیه‌خانه‌ها معمولا پساب را در سه مرحله پاکسازی می‌کنند. اما این مراحل قادر به جداسازی تمام آلاینده‌ها مانند رنگ‌های آلی و فلزات سنگین نمی‌باشند. بعلاوه اینکه هزینه تمام شده این نوع از تصفیه به دلیل احتیاج به زیرساخت فراوان زیاد است. نانوذرات به دلیل سطح ویژه بالا و همچنین واکنش‌پذیری زیاد، می‌توانند در فرایندهای تصفیه پساب مورد استفاده قرار گیرند. فوتوکاتالیست‌ها دسته‌ای نانوذرات هستند که با دریافت تابش، در صورتی که انرژی تابش بیشتر یا برابر با گاف نواری آنها باشد، زوج الکترون-حفره(اکسایتون) تولید می‌کنند. اکسایتون‌های تولیدی در محیط مرطوب توانایی تولید رادیکال‌های هیدروکسیل دارند که این رادیکال‌ها می‌توانند آلاینده‌ها را اکسید کرده و آنها را از پساب حذف کنند. با استفاه از فوتوکاتالیست‌ها می‌توان آلاینده‌های آلی، معدنی، فلزات سنگین و میکروب‌ها را از پساب حذف کرد.

۶- منابع

[1] C. Fishman, The Big Thirst: The Secret Life and Turbulent Future of Water, Free Press, New York (2011).

[2] M. R. Templeton and P. D. Butler, Introduction to Wastewater Treatment, Bookboon, London (2011)

[3] G. Tchobanoglous, F. L. Burton, and H. D. Stensel, Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, McGraw-Hill Education, Whitby, Canada (2003).

[4] Baruah, Sunandan, and Samir K. Pal and Joydeep Dutta. "Nanostructured Zinc Oxide for Water Treatment." *Nanoscience& Nanotechnology-Asia*, vol. 2, no. 2, 2012, pp. 90–102, doi:http://dx.doi.org/10.2174/2210681211202020090.

[5] Baruah, Sunandan, and Joydeep Dutta. "Hydrothermal Growth of ZnO Nanostructures." *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 10, no. 1, Taylor & Francis, Jan. 2009, p. 13001, doi:10.1088/1468-6996/10/1/013001.

[6] A. D. McNaught and A. Wilkinson, IUPAC Gold Book, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).

[7]Pirkanniemi, Kari, and Mika Sillanpää. "Heterogeneous Water Phase Catalysis as an Environmental Application: A Review." *Chemosphere*, vol. 48, no. 10, 2002, pp. 1047–60, doi:https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00168-6.

[8] V. Pareek and A. A. Adesina, Handbook of Photochemistry and Photobiology: Inorganic Photochemistry, edited by H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, Los Angeles (2003).

[9] Bhatkhande, Dhananjay S., et al. "Photocatalytic Degradation for Environmental Applications – a Review." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 77, no. 1, John Wiley & Sons, Ltd, Jan. 2002, pp. 102–16, doi:10.1002/jctb.532.

[10] Hagfeldt, Anders., and Michael. Graetzel. "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems." *Chemical Reviews*, vol. 95, no. 1, American Chemical Society, Jan. 1995, pp. 49–68, doi:10.1021/cr00033a003.

[11] KG, Kanade, et al. "Self-assembled aligned Cu doped ZnO nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation." *Materials Chemistry and Physics*, vol. 102, no. 1, 2007, pp. 98–104, doi:10.1016/j.matchemphys.2006.11.012.

[12] Graciani, Jesús, et al. "A Theoretical Insight into the Catalytic Effect of a Mixed-Metal Oxide at the Nanometer Level: The Case of the Highly Active Metal/CeOx/TiO2(110) Catalysts." *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 10, American Institute of Physics, Mar. 2010, p. 104703, doi:10.1063/1.3337918.

[13] Wu, Ling, et al. “Characterization and Photocatalytic Mechanism of NanosizedCdS Coupled TiO2 Nanocrystals under Visible Light Irradiation.” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 244, no. 1, 2006, pp. 25–32, doi:https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.08.047.

[14] Cheng, Mingming, et al. “Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Catalyzed by Layered Iron(II) Bipyridine Complex–Clay Hybrid under Visible Irradiation.” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 65, no. 3, 2006, pp. 217–26, doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.01.010.

[15] Kochuveedu, Saji Thomas, et al. “Surface-Plasmon-Induced Visible Light Photocatalytic Activity of TiO2 Nanospheres Decorated by Au Nanoparticles with Controlled Configuration.” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 3, American Chemical Society, Jan. 2012, pp. 2500–06, doi:10.1021/jp209520m.

[16] Danwittayakul, Supamas, et al. “Enhancement of Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Supported Zinc Oxide Nanorods/Zinc Stannate (ZnO/ZTO) on Porous Substrates.” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 38, American Chemical Society, Sept. 2013, pp. 13629–36, doi:10.1021/ie4019726.

[17] Hoffmann, Michael R., et al. “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis.” *Chemical Reviews*, vol. 95, no. 1, American Chemical Society, Jan. 1995, pp. 69–96, doi:10.1021/cr00033a004.

[18] Ohtani, Bunsho., et al. “Photocatalytic Activity of Titania Powders Suspended in Aqueous Silver Nitrate Solution: Correlation with PH-Dependent Surface Structures.” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, no. 13, American Chemical Society, June 1987, pp. 3550–55, doi:10.1021/j100297a017.

[19] Serpone, N., et al. “AM1 Simulated Sunlight Photoreduction and Elimination of Hg(II) and CH3Hg(II) Chloride Salts from Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide.” *Solar Energy*, vol. 39, no. 6, 1987, pp. 491–98, doi:https://doi.org/10.1016/0038-092X(87)90056-9.

[20] Doménech, J., and J. Peral. “Removal of Toxic Cyanide from Water by Heterogeneous Photocatalytic Oxidation over ZnO.” *Solar Energy*, vol. 41, no. 1, 1988, pp. 55–59, doi:https://doi.org/10.1016/0038-092X(88)90115-6.

[21] Yoon, Jaekyung, et al. “Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium (Cr(VI)) Using Rotating TiO2 Mesh.” *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 26, no. 5, 2009, pp. 1296–300, doi:10.1007/s11814-009-0228-1.

[22] Chen, Y. C., et al. “Photocatalytic Oxidation of Ammonia by Cadmium Sulfide/Titanate Nanotubes Synthesised by Microwave Hydrothermal Method.” *Water Science and Technology*, vol. 63, no. 3, Feb. 2011, pp. 550–57, doi:10.2166/wst.2011.256.

[23] Joshi, Kamlesh M., et al. "Photocatalytic removal of Ni (II) and Cu (II) by using different Semiconducting materials." *Advances in Applied Science Research* 2.3 (2011): 445-54.

[24] Borgarello, Enrico, et al. “Light-Induced Reduction of Rhodium(III) and Palladium(II) on Titanium Dioxide Dispersions and the Selective Photochemical Separation and Recovery of Gold(III), Platinum(IV), and Rhodium(III) in Chloride Media.” *Inorganic Chemistry*, vol. 25, no. 25, American Chemical Society, Dec. 1986, pp. 4499–503, doi:10.1021/ic00245a010.

[25] Skubal, L., et al. “Cadmium Removal from Water Using Thiolactic Acid-Modified Titanium Dioxide Nanoparticles.” *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry - J PHOTOCHEM PHOTOBIOL A-CHEM*, vol. 148, May 2002, pp. 393–97, doi:10.1016/S1010-6030(02)00069-2.

[26] Zhang, Fu-Shen, Jerome O. Nriagu, and Hideaki Itoh. "Photocatalytic removal and recovery of mercury from water using TiO2-modified sewage sludge carbon." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 167.2-3 (2004): 223-228.

[27] Liu, Xinjuan, et al. “TiO2–Au Composite for Efficient UV Photocatalytic Reduction of Cr(VI).” *Desalination and Water Treatment*, vol. 51, no. 19–21, Taylor & Francis, May 2013, pp. 3889–95, doi:10.1080/19443994.2013.781739.

[28] Mills, Andrew, and Stephen Le Hunte. “An Overview of Semiconductor Photocatalysis.” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 108, no. 1, 1997, pp. 1–35, doi:https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4.

[29] Gaim, YohannesTeklemariam, et al. "Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of N-doped Cu2O/ZnONanocomposite on Degradation of Methyl Red." *Journal of Composites Science* 3.4 (2019): 93.

روش‌های تصفیه پساب (۲)

نویسنده: مرتضی صفاری

چکیده

در دهه‌های اخیر، دسترسی به آب پاکیزه و همینطور جلوگیری از آلوده شدن محیط زیست توسط پساب‌های صنعتی، تبدیل به معضلات مهم بشر شده است. روش‌های سنتی تصفیه آب و پساب توانایی حذف برخی آلاینده‌ها را نداشته و همچنین هزینه زیادی دارد. فناوری نانو با بهره‌گیری از خواص ویژه نانوساختارها، روش‌های نوینی برای تصفیه پساب‌ها ارائه می‌دهد؛ روش‌هایی که در عین توانمندی، هزینه پایینی دارند. در این مقاله به بررسی دو روش متداول در فناوری نانو برای تصفیه پساب پرداخته شده است؛ نانوجاذب‌ها و نانوفیلتراسیون.

کلمات کلیدی: نانو جاذب – نانوفیلتراسیون- تصفیه پساب

۱-مقدمه

روش‌های سنتی تصفیه پساب، توانایی حذف برخی آلاینده‌های آلی، معدنی و فلزات سنگین را ندارند. همچنین این روش‌ها نیاز به فضای زیادی دارند و هزینه‌های بالایی را به دنبال خواهند داشت. نانوساختارها به دلیل سطح ویژه بالا که ناشی از اندازه کوچک آنهاست، قابلیت زیادی در جذب آلاینده‌ها دارند. بعلاوه فیلترهای تولید شده با منافذ در ابعاد نانو، توانایی ممانعت از عبور کوچکترین آلاینده‌ها را دارند. در مقاله قبل، روش تصفیه پساب با استفاده از فوتوکاتالیست‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در این مقاله به بررسی نانوجاذب‌ها و روش‌های نانوفیلتراسیون پرداخته خواهد شد.

۲- نانوجاذب‌ها[1]

جذب[2] فرایندی است که در آن یک ماده طی برهمکنش‌های فیزیکی یا شیمیایی به ماده دیگری به نام جاذب، جذب می‌شود. جاذب‌ها معمولا در تصفیه و خالص‌سازی آب برای حذف آلاینده‌های آلی و معدنی از پساب مورد استفاده قرار می‌گیرند. به طورکلی فرایند جذب آلاینده‌ها بر روی سطح جاذب در سه مرحله اتفاق می‌افتد.

- انتقال آلاینده از پساب به سطح جاذب
- جذب‌شدن بر روی سطح جاذب
- انتقال آلاینده به درون جاذب

نانوذرات دو خاصیت مهم دارند که آنها را به جاذب‌های مفیدی تبدیل می‌کند. نانومواد سطح ویژه‌ی بیشتری نسبت به مواد بالک دارند و می‌توان آنها را با گروه‌های عاملی متنوع عامل‌دار نمود تا به طور انتخابی آلاینده‌های موردنظر را جذب کنند. بعلاوه،

[1] nanosorbents
[2] sorption

نانوجاذب‌ها تخلخل‌های نانومقیاس دارند که به جذب آلاینده‌ها کمک شایانی می‌کند. همچنین می‌توان آلاینده‌ها را از نانوجاذب‌ها جداکرده و مجددا از آنها استفاده کرد یا به عبارتی دیگر آنها را بازیابی نمود. برای مثال مشاهده شده است که نانوساختارهای خودآرایی شده اکسید آهن توانایی جذب یون‌های فلزات سنگین و رنگ‌های آلی موجود در پساب را دارند[۱]. از آنجا که نانوذرات می‌توانند خاصیت مغناطیسی داشته باشند، می‌توان به راحتی آنها را با استفاده از روش جداسازی مغناطیسی از آب خارج کرد و با استفاده از احتراق کاتالیستی[۳] در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس جاذب مغناطیسی را بازیابی کرد. احتراق کاتالیستی فرایندی است که طی آن با دادن حرارت کافی به سیستم، کاتالیست قادر است ماده مورد نظر را اکسید کند.

در ادامه به برخی از جاذب‌های متداول اشاره شده است.

۲-۱ نانوجاذب‌های کربنی

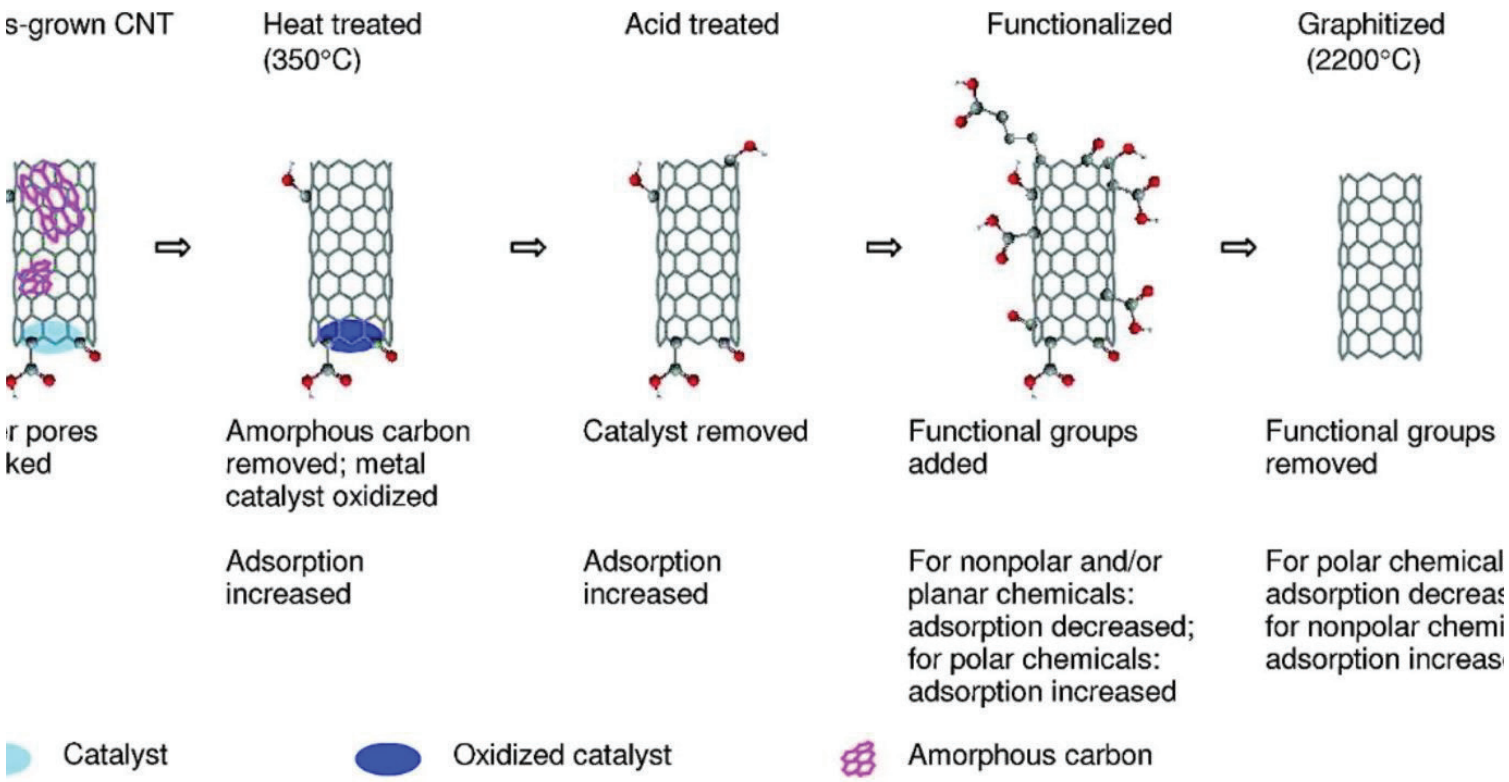
نانومواد کربنی به طور گسترده برای جذب آلاینده‌های آلی و معدنی موجود در پساب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. جدا از این نانومواد، کربن فعال[۴] به دلیل ظرفیت جذب بالا، پایداری حرارتی بالا، مقاومت بالا نسبت به هدررفت سایشی و هزینه کم معروف‌ترین ماده برای جذب آلاینده‌هاست. از کربن فعال گرانولی برای حذف آلاینده‌های آلی متنوع و مواد متعفن از آب استفاده شده است[۲]. در پژوهشی جذب بنزن و تولوئن از پساب صنعتی با استفاده از کربن فعال مورد بررسی قرار گرفته و ظرفیت جذب ۴۵۰ میلی‌گرم بنزن بر گرم آب و ۷۰۰ میلی‌گرم تولوئن بر گرم آب گزارش شده است[۳]. همچنین مشاهده شده است که کربن فعال توانایی جذب یون فلزات سنگین مانند جیوه، نیکل، کبالت، کادمیوم، مس، سرب و کروم ۳و۴ ظرفیتی را نیز دارد[۴].

نانولوله‌های کربنی گروه دیگری از نانوجاذب‌های کربنی هستند. به دلیل سطح ویژه‌ی زیاد و پایداری شیمیایی و حرارتی بالا و به طور خاص، قابلیت عاملدارکردن سطح نانولوله‌های کربنی، این نانوساختارها یکی از قوی‌ترین جاذب‌ها به شمار می‌روند[۵]. در پژوهشی جذب ۲-دی‌کلرو بنزن به همراه سرب و کادمیوم از آب مورد بررسی قرار گرفت. جذب این آلاینده‌ها وابسته به مورفولوژی و وضعیت سطح نانولوله‌های کربنی است[۶]. نقص‌ها و پستی بلندی‌های سطح نانولوله‌های کربنی برای جذب بهتر آلاینده‌ها لازم است[۷]. در شکل ۱ تاثیر عملیات‌های مختلف و عاملدار شدن بر روی میزان جذب نانولوله نشان داده شده است. هنگامی که عوامل سطحی قطبی بر روی نانولوله قرار می‌گیرند، آلاینده‌های آلی دوقطبی با بازده بیشتری جذب می‌شوند. در صورتی که از نانولوله عاملدار نشده برای جذب استفاده شود، آلاینده‌های دوقطبی با بازده کمتری جذب می‌شوند اما بازده جذب آلاینده‌های غیرقطبی افزایش می‌یابد.

نرخ جذب و ظرفیت جذب نانولوله‌های کربنی و کربن فعال بالاست و هردو از پایداری شیمیایی و حرارتی بالایی برخوردارند که آنها را برای تصفیه پساب مناسب می‌سازد. با این وجود، جدایش کامل نانولوله‌های کربنی و پودر کربن فعال از آب به دلیل اندازه بسیار کوچک آنها دشوار است. برای حل این مشکل می‌توان از نانوذرات مغناطیسی با نانولوله‌های کربنی یا کربن فعال استفاده کرد و آنها را به سادگی با استفاده از میدان مغناطیسی از آب خارج نمود[۸].

---

[3] Catalytic combustion
[4] Activated carbon



تاثیر عملیات‌های مختلف و عاملدارکردن نانولوله بر روی جذب آن[۴۳]

۲-۲ جاذب‌های زیستی

در برخی پساب‌ها مشاهده می‌شود که آلاینده‌های آلی با غلظت پایین در حد پیکوگرم یا نانوگرم بر لیتر را نمی‌توان به طور کامل از آب حذف کرد[۹]. برای حذف این آلاینده‌ها، جاذب‌های زیستی که از مواد بیولوژیک مشتق می‌شوند موثر هستند. جاذب‌های زیستی خواص مفیدی دارند ازجمله هزینه پایین، بازده بالا، عدم نیاز به افزودن ماده مغذی و قابلیت بازیابی. درپژوهشی از یک زمینه دی‌ان‌ای (DNA) برای حذف انتخابی مشتقات دیوکسین استفاده شد. بازیابی زمینه دی‌ان‌ای به سادگی و با شستشو توسط هگزان انجام می‌شود[۱۰]. تحقیقات متعددی بر روی زیست‌جاذب‌های حاوی تریولین[۵] برای حذف آلاینده‌های آلی انجام شده است[۱۱]. مزیت استفاده از جاذب‌های حاوی تریولین ظرفیت جذب بالای آن و انحلال و نفوذپذیری پایین به دلیل جرم مولکولی بالای آن است.

جاذب‌های زیستی برای حذف یون‌های فلزات سنگین نیز استفاده می‌شوند. جاذب‌های پایه کیتوسان[۶] بازده بالایی در جذب فلزات سنگین از خود نشان داده‌اند. جذب فلزات در کیتوسان از طریق واکنش کِی‌لِیت[۷] شدن روی گروه‌های آمینواسید کیتوسان انجام می‌شود[۱۲]. کی‌لیت شدن واکنشی است که در آن مولکول‌ها با یون‌های فلزی پیوند برقرار می‌کنند. این واکنش شامل تشکیل دو یا چند پیوند داتیو مجزا بین یک لیگاند و یک اتم است. به این لیگاندها کی‌لیت یا عوامل کی‌لیت شدن[۸] می‌گویند.

---

[5]Triolein
[6]Chitosan
[7]Chelation
[8]Chelating agent

۲-۳ نانوجاذب‌های اکسیدفلزی

اکسیدهای متداولی که به عنوان جاذب استفاده می‌شوند عبارتند از اکسیدهای آهن، منگنز، سیلیسیم، تیتانیوم و تنگستن. مانند سایر جاذب‌ها از مزایای کم هزینه بودن و قابلیت عاملدار شدن برای جذب هدفمند برخوردارند. نانوجاذب‌های پایه اکسیدآهن می‌توانند برای حذف آلاینده‌های متعدد آلی از پساب مورد استفاده قرار گیرند[۱۳]. به دلیل خواص مغناطیسی نانوذرات اکسیدآهن، نانوجاذب‌های برپایه آن را می‌توان به راحتی با استفاده از میدان مغناطیسی از فاز مایع جداسازی کرد[۱۴].

از نانوجاذب لایه‌ای (هیدروکسید آلومنیوم-روی) برای حذف آلاینده‌های آلی از پساب شرکت‌های نساجی که عمدتا شامل رنگ‌های آلی هستند می‌توان استفاده کرد[۱۵].بازده جذب یون‌های سرب بیش از آنکه تابع رفتار الکترواستاتیک نانوجاذب‌ها باشد، متاثر از فعل و انفعالات شیمیایی است. از این رو اکسیدهای منگنز درمقایسه با اکسیدهای آهن، بازده جذب بالاتری از سرب را نشان می‌دهند.[۱۶]. همینطور درباره جذب یوروپیوم توسط نانوذرات اکسید آلومینیوم، جذب این نانوذرات شدیدا وابسته به مقدار pH بوده و مستقل از قدرت یونی است.[۱۷].

۲-۴ زئولیت‌ها[9]

زئولیت‌ها سطح ویژه بالا و ظرفیت تبادل یونی بالایی دارند که آنها را به جاذبی قوی برای تصفیه آب تبدیل می‌کند. اکثر زئولیت‌ها طبیعی هستند و همچنین می‌توان آنها را بصورت تجاری نیز تولید نمود. در پژوهشی از زئولیت اصلاح شده با هگزادسیل‌تری‌متیل‌آمونیوم[10] برای جذب مشتقات فنولی در آب استفاده شد. مولکول‌های HDTMA در سطح زئولیت تشکیل یک لایه دوگانه مایسلی می‌دهند و منجربه افزایش ظرفیت جذب زئولیت می‌شوند[۱۸]. در پژوهشی دیگر از زئولیت اصلاح شده با آمیزه‌ای از باکتری‌ها برای تجزیه‌ی پیریدین[11] و کوئینولین[12] استفاده شد. تجزیه زیستی این دو ماده منجر به تولید یون آمونیوم در آب می‌شود که توسط زئولیت جذب می‌شود. بنابراین تجزیه‌ی پیریدین و کوئینولین و به طور همزمان جذب آمونیوم در زئولیت‌های اصلاح شده با باکتری‌ها رخ می‌دهد[۱۹].

از زئولیت‌ها برای جذب یون‌های فلزات سنگین نیز استفاده می‌شود. در پژوهشی جذب سرب و کادمیوم با استفاده از دو زئولیت طبیعی کابازیت[13] و کلینوپتیلولیت[14] مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از این دو زئولیت که قبل از فرایند جذب در محول سدیم هیدروکسید قرار گرفتند، سرب و کادمیوم تا ۹۹ درصد از پساب حذف شدند[۲۰]. تخلخل بالای زئولیت‌ها باعث افزایش ظرفیت جذب آنها می‌شود؛ و خاصیت فوتوکاتالیستی برخی از آنها به کاهش ظرفیت بالای فلزات سنگین و کاهش سمیت آنها کمک می‌کند.

---

[9] Zeolites
[10] Hexadecyltrimethylammonium(HDTMA)
[11] Pyridine
[12] Quinolone
[13] Chabazite
[14] Clinoptilolite

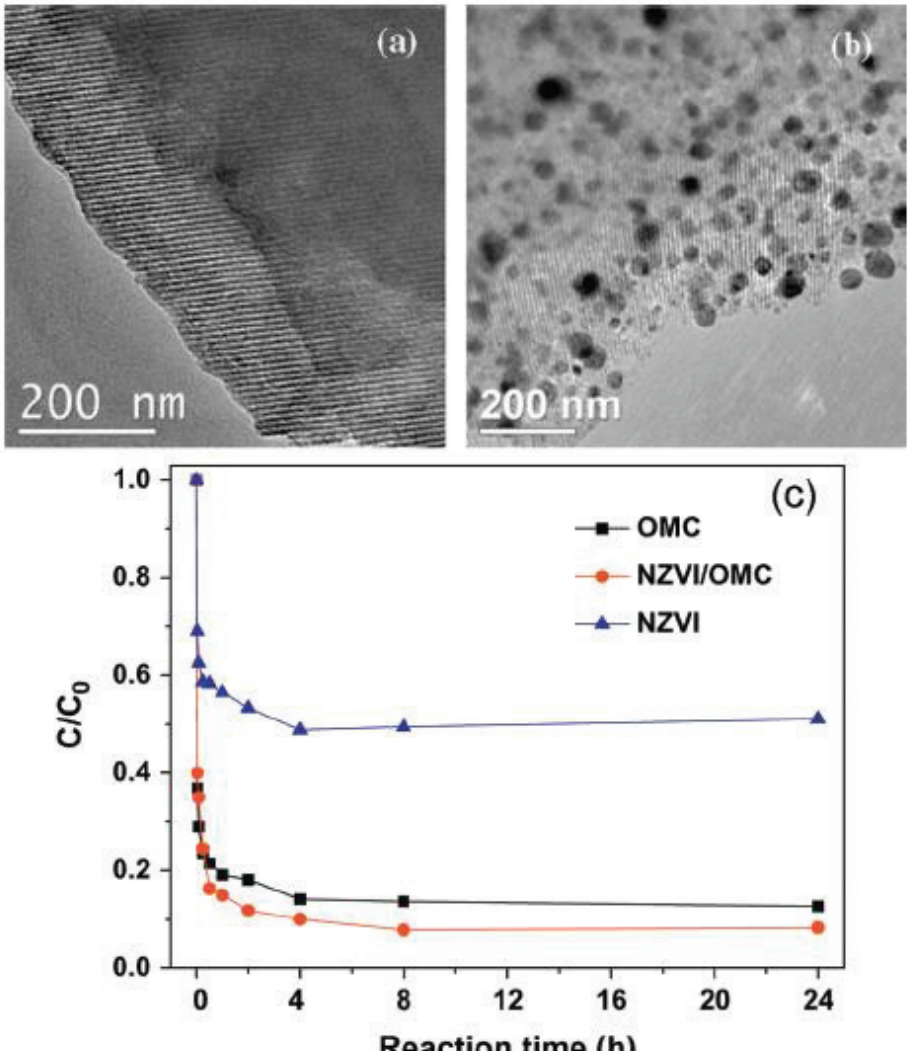
۲-۵ نانوذرات آهن صفرظرفیتی[15]

نانوذرات آهن صفرظرفیتی ماده‌ای است که برای حذف انواع آلاینده‌های آلی و معدنی از آب مورد استفاده است. به دلیل انرژی سطحی بالای این نانوذرات، به شدت واکنش‌پذیر و ناپایدار هستند. به همین دلیل روش‌های متعددی برای افزایش پایداری آنها مورد مطالعه قرار گرفته است؛ مانند اصلاح سطحی این نانوذرات، تشکیل امولسیون از این نانوذرات برای بهبود امتزاج‌پذیری، تشکیل ترکیب بین فلزی برای واکنش‌پذیری بهتر و قرار گرفتن بر روی بستر کربنی برای پخش یکنواخت در مایع. نانوذرات آهن صفرظرفیتی می‌توانند یون فلزات سنگین مانند مس و نقره را احیا کنند و همچنین قادرند برخی از آنان مانند روی و کادمیوم را مستقیما جذب سطحی کرده و تحرک آنها را از بین ببرند. بعلاوه خاصیت مغناطیسی این نانوذرات به جدایش آسان آنها از سیال کمک می‌کند. نانوذرات آهن صفرظرفیتی توانایی بالایی در جذب و رسوب‌دهی یون‌های آرسنیک ۳ و ۵ ظرفیتی از خود نشان می‌دهند. جذب این یون‌ها از طریق برهمکنش ضعیف الکترواستاتیک بین یون‌ها و مکان‌های اتصال روی نانوذره است[۲۱]. در پژوهشی از نانوذرات آهن صفرظرفیتی کپسوله شده در کیتوسان برای حذف آرسنیک از پساب استفاده شده است و مشاهده شده که در طیف وسیعی از pH (از ۲ تا ۹)، آنیون‌هایی مانند سولفات، فسفات و سیلیکات تاثیری در قدرت جذب آرسنیک بر روی نانوذرات آهن صفرظرفیتی ندارند و آرسنیک تقریبا به طور کامل از پساب حذف می‌شود[۲۲]. به جز آرسنیک، نانوذرات آهن صفرظرفیتی برای حذف یون فلزات مختلف از پساب مانند کروم، مس، سرب، باریم و کبالت استفاده می‌شود. بعلاوه این نانوذرات توانایی حذف یا بازیابی یون فلزات حل شده در پساب مانند کروم ۶ظرفیتی یا اورانیوم ۶ظرفیتی را دارند[۲۳] و همچنین در برابر سایر آلاینده‌های آلی و معدنی موثر واقع می‌شوند. در شکل ۲ جذب نیتروبنزن بر روی کربن مزومتخلخل، نانوذرات آهن صفرظرفیتی و کامپوزیت این دو ماده مقایسه شده است. در (پ) مشخص است که کامپوزیت این دو ماده نسبت به هرکدام از آنها عملکرد بهتری در جذب نشان داده است.

۲-۶ هیدروژل‌ها[16]

هیدروژل‌ها جاذب‌های بسیار قوی برای حذف فلزات سنگین از پساب هستند. قدرت جذب بالای آنها به دلیل شبکه سه بعدی و قابلیت قرار گرفتن گروه‌های عاملی متنوع بر روی آنهاست[۲۴]. هیدروژل‌ها توانایی جذب مقدار زیادی آب را دارند؛ به دلیل خواص ذاتی از جمله اتصالات عرضی میان زنجیره‌های شبکه، انعطاف‌پذیری زنجیره‌ها و حجم آزاد بالا. با این وجود مشکل اصلی استفاده عملی از هیدروژل‌ها، استحکام مکانیکی پایین این مواد است. برای حل این مشکل می‌توان از اضافه کردن ترکیبات آبگریز به ساختار هیدروژل استفاده کرد[۲۵].

[15] Nano zero valent iron (nZVI)
[16] Hydrogels



شکل۲. الف) تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری کربن مزومتخلخل و ب) کامپوزیت کربن مزومتخلخل و نانوذرات آهن صفرظرفیتی پ) نسبت غلظت آلاینده به غلظت اولیه بر حسب زمان برای هر کدام از جاذب‌ها[۲۳]

برای حذف یون فلزات سنگین از پساب‌ها می‌توان از نانوکامپوزیت‌های پلیمری در قالب هیدروژل استفاده کرد. این نانوکامپوزیت‌ها توانایی متورم شدن در محیط آبی را دارند و بنابراین ظرفیت جذب بالایی را خواهند داشت[۲۶]. هیدروژل‌های تشکیل شده از آکریلیک، وینیلیک و سایر گروه‌های مونومری مانند آکریلیک اسید، آکریل آمید، هیدروکسیل اتیل متااکریل آمید، وینیل پیریدین و ... برای جذب فلزات سنگین و برخی دیگر از گونه‌های حل شونده، بازده بالایی از خود نشان داده‌اند[۲۷]. در پژوهشی ابرجاذب هیدروژلی (NIPAAm/DAPB/AA) آمفوتری با استفاده از فرایند میکروامولسیون معکوس سنتز شدند و توانستند یون‌های سرب و جیوه دوظرفیتی را از آب حذف کنند. نانوذرات هیدروژل استفاده شده اندازه ۳۰ تا ۴۰ نانومتری داشتند و همچنین مشاهده شده است که بازده جذب یون‌های سرب بیشتر از جذب یون‌های جیوه برای این نوع از هیدروژل است[۲۸].

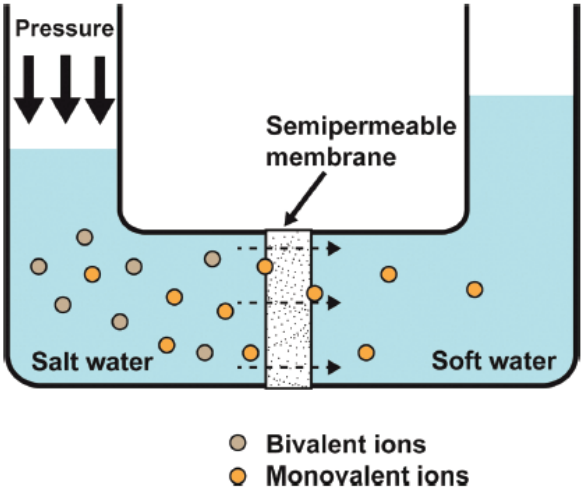
۳- نانوفیلتراسیون[۱۷]

فیلتراسیون یکی از متداول‌ترین و مهم‌ترین گام‌ها در تصفیه آب و پساب است که با استفاده از یک فیلتر یا غشا، بخش جامد را از مایع جدا می‌کند. نانوفیلتراسیون یک تکنیک جداسازی غشایی است که نیروی محرکه آن را فشار تامین می‌کند. این روش درحال گسترش برای تصفیه آب و پساب است؛ زیرا قابلیت دفع مواد براساس بارالکتریکی و نرخ تراوایی بالایی دارد. با توجه به اینکه در

[17]Nanofiltration

مقایسه با فرایند اسمز معکوس(۲۰ تا ۱۰۰ اتمسفر)، فشار کمتری برای نانوفیلتراسیون لازم است(۷ تا ۳۰ اتمسفر)، این روش به دلیل بهینه بودن به لحاظ مصرف انرژی مورد استقبال قرار گرفته است[۲۹].

ویژگی‌های غشای استفاده شده در نانوفیلتراسیون مابین غشای غیرمتخلخل اسمز معکوس و غشای متخلخل اولترافیلتراسیون قرار دارد. همچنین عبور مواد از غشا در فرایند نانوفیلتراسیون از طریق مکانیزم نفوذ محلول صورت می‌گیرد. بعلاوه، برخی غشاهای نانوفیلتراسیون بار سطحی ثابتی دارند که منجر به فیلتراسیون انتخابی ترکیبات، در کنار فیلتراسیون فیزیکی می‌شوند. فرایند کاهش سختی آب با استفاده از نانوفیلتراسیون به‌طور شماتیک در شکل۳ نشان داده شده است. اندازه تخلخل‌های غشای نانوفیلتراسیون بسیار کوچک (معمولا بین ۱ تا ۵ نانومتر) هستند و اکثر حل‌شونده‌ها به طور موثری توسط غشا جداسازی می‌شوند. با این حال، بارسطحی غشا به یون‌های تک ظرفیتی موجود در آب سخت اجازه عبور از فیلتر را می‌دهد در حالیکه یون‌های چندظرفیتی باقی می‌مانند. برای گونه‌های بدون بار الکتریکی، مکانیزم محدودیت اندازه غالب است و ذرات بر اساس اندازه شان می‌تواند از غشا عبور کنند؛ اما در گونه‌های باردار، هردو مکانیزم محدودیت اندازه و برهمکنش الکترواستاتیک وجود دارند[۳۰]. امروزه از تکنیک نانوفیلتراسیون برای تصفیه پساب در صنایع مختلفی همچون نساجی، داروسازی، صنایع لبنی، پتروشیمی و ... استفاده می‌شود. به دلیل مکانیزم منحصربفرد و در دسترس بودن انواع غشاها، نانوفیلتراسیون برای حذف اکثر آلاینده‌های آلی و معدنی می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد. در ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون معمولا از پلیمرها استفاده می‌شود؛ زیرا روش تهیه آنها آسان است، انعطاف‌پذیری آنها بالاست و هزینه آن پایین است. اما غشاهای پلیمری پایداری شیمیایی پایین و عمر کوتاهی دارند[۳۱]. درسوی دیگر، غشاهای ساخته شده از سرامیک‌های معدنی پایداری شیمیایی و حرارتی بالاتر و درنتیجه عمر بیشتری دارند اما عیب آنها هزینه‌ی بالای تولید و کمبود انعطاف است. نانومواد می‌توانند در تولید غشاهای نانوفیلتراسون نقش موثری ایفا کنند؛ به طوریکه هزینه تولید غشا را کاهش داده و انعطاف آن را افزایش دهند. در ادامه کاربرد برخی نانوساختارها در فرایند

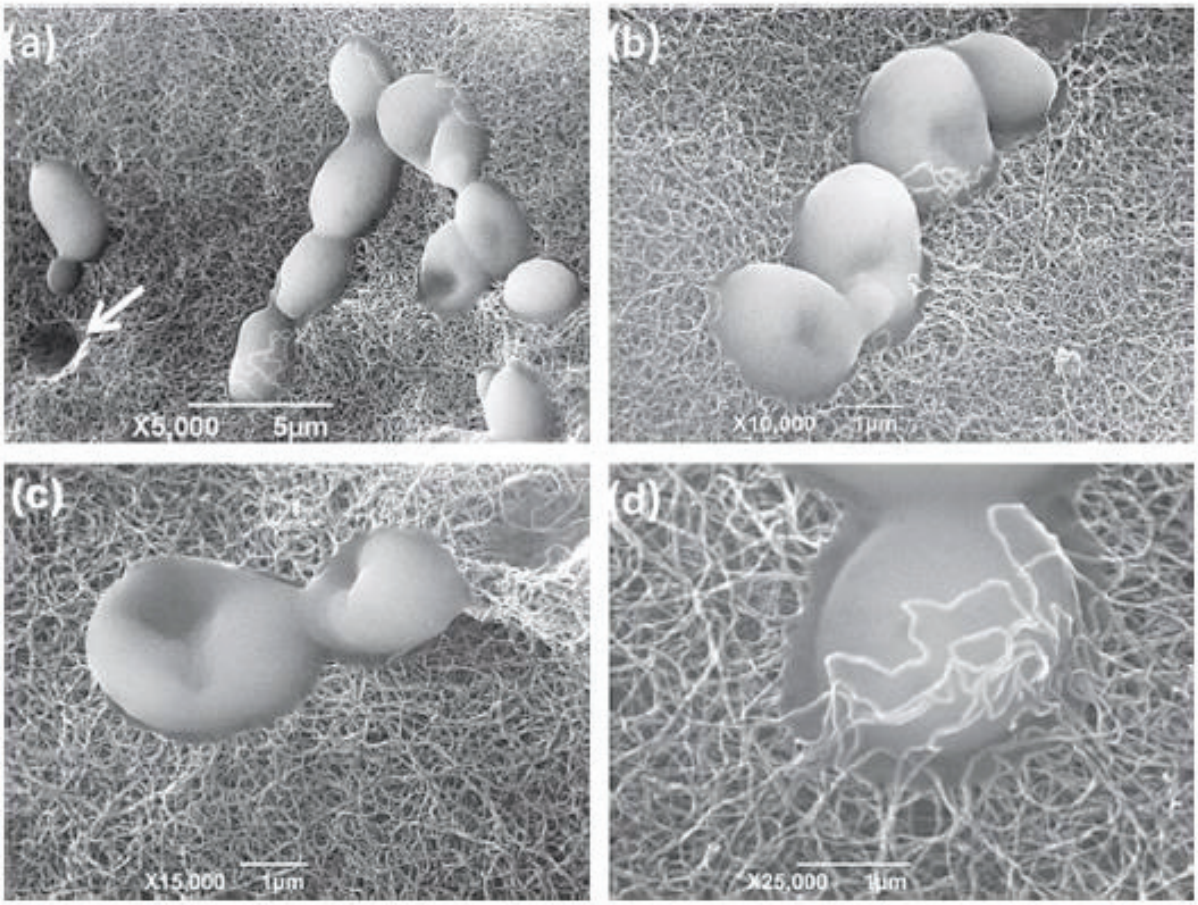


شکل ۳ . فرایند کاهش سختی آب[۴۴]

نانوفیلتراسیون شرح داده شده است.

۳-۱ نانوساختارهای کربنی

نانوساختارهای کربنی به دلیل سادگی تولید، پایداری مکانیکی زیاد و توانایی بالا در جلوگیری از عبور آلاینده‌ها[۱۸]، در بسیاری از غشاها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. غشاهای مبتنی بر نانولوله‌های کربنی تراوایی بالا و همچنین نرخ بالا در جلوگیری از عبور آلاینده‌ها[۱۹] دارند[۳۲]. قطر پایین تخلخل نانولوله‌های کربنی (بین ۱ تا ۱۰ نانومتر) تنها به آب اجازه عبور می‌دهد و از گذشتن سایر آلاینده‌های شیمیایی و زیستی جلوگیری می‌کند. مهم‌ترین مزیت غشاهای مبتنی بر نانولوله این است که آنها مانند سرامیک‌ها مستحکم و همانند پلیمرها انعطاف‌پذیرند. بعلاوه تراوایی آب از طریق نانولوله‌های کربنی بسیار زیاد است[۳۳]. در پژوهشی با استفاده از نانولوله‌های کربنی، غشایی با قطر تخلخل ۱ نانومتر تولیدشده است. در مقایسه با سایر غشاهای تجاری در دسترس، این غشا تا سه برابر قدرت بیشتری در جلوگیری از عبور رنگ‌های آلی از خود نشان داده است[۳۴]. همچنین غشاهای



شکل ۴.تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از فیلتر کامپوزیتی نانولوله / سرامیک[۳۶]

مبتنی بر نانولوله‌ها توانایی فیلتر کردن باکتری‌هایی مانند اشرشیا کلای را نیز دارند[۳۵]. به جز قابلیت فیلتر کردن مواد بر اساس اندازه آنها، نانولوله‌ها توانایی بالایی در جذب آلاینده‌های شیمیایی و زیستی متنوع دارند. در پژوهشی از کامپوزیت نانولوله/ سرامیک برای فیلتراسیون استفاده شد و حذف ۹۸ درصدی قارچ ها و تقریبا ۱۰۰ درصدی یون فلزات سنگین را به دنبال داشت[۳۶]. در شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سلول‌های قارچ به دام انداخته شده در زمینه کامپوزیت نانولوله/ سرامیک نشان داده شده است.

[18]Rejecton ability
[19]Rejection rate of the contaminents

صفحات دوبعدی گرافن با ضخامت تک اتم نیز می‌توانند به عنوان غشای نانوفیلتراسیون استفاده شوند. تولید گرافن نسبت به نانولوله ارزان‌تر است و پایداری شیمیایی و حرارتی مشابه با آن دارد در حالیکه انعطاف بیشتری نسبت به نانولوله از خود نشان می‌دهد. غشاهای ساخته شده از گرافن قادر به فیلتر کردن رنگ‌های آلی و سایر نانوذرات است[۳۷]. غشاهای مبتنی بر گرافن می‌توانند برای خالص‌سازی آب نیز مورد استفاده قرار گیرند. با استفاده از غشایی ساخته شد از گرافن با ضخامت ۲۲ تا ۵۳ نانومتر، درصد بالایی از رنگ‌های آلی موجود در آب فیلتر شدند اما توانایی این غشا در برابر مواد یونی چندان بالانبوده است[۳۸]. در پژوهشی دیگر از اکسید گرافن برای تولید غشا با ضخامت میکرومتری استفاده شده و مشاهده شده این غشا توانایی سد کردن عبور هر نوع مایع، بخار یا گاز به جز آب را دارد[۳۹].

۳-۲ اکسیدهای فلزی

اکسیدهای فلزی دسته دیگری از مواد مقرون به صرفه برای تولید نانوفیلترها هستند. بعلاوه اینکه اکثر آنها در حضور تابش از خود خاصیت فوتوکاتالیستی نشان می‌دهند که این خاصیت منجر می‌شود غشاهای تولید شده از آنها بتوانند انواع آلاینده‌های آلی و معدنی و همچنین میکروب‌ها را از پساب حذف کنند و غشا به جای اینکه صرفا مانعی فیزیکی باشد، نقشی فعال در حذف آلاینده‌ها ایفا کند. در پژوهشی از نانوسیم‌های دی‌اکسید تیتانیوم برای ساخت غشا استفاده شده و حذف اسیدهای هیومیک و مواد آلی در آن مورد بررسی قرار گرفته است. با ترکیب خاصیت فیلتراسیون و فوتوکاتالیستی این نانوذرات، حدود ۱۰۰درصد اسیدهای هیومیک و بیش از ۹۰ درصد مواد آلی موجود تحت تابش فرابنفش حذف شده‌اند[۴۰]. همچنین برای افزایش نرخ ممانعت عبور می‌توان از کامپوزیت این نانوذرات با نانوذرات آلومینا گاما استفاده کرد. برای افزایش مقاومت به خوردگی غشاهای مبتنی بر نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید می‌توان به آنها نانوذرات زیرکونیوم دی‌اکسید را اضافه نمود. با افزودن این نانوذرات، غشا قابلیت پایداری در گستره وسیعی از pH (۱تا ۱۳) را دارد[۴۱]. در پژوهشی پس از افزودن نانوذرات اکسیدروی به غشای ساخته شده از پلی فنیل سولفون، شار آب عبوری از ۷۶ به ۱۰۷ لیتر بر مترمربع ساعت بار رسید. علت اصلی افزایش شار عبوری، افزایش آبدوستی غشا به دلیل حضور نانوذرات اکسیدروی می‌باشد. با این وجود افزودن این نانوذرات تغییری در فرایند فیلتراسیون اعمال نکرده است.

۳-۳ زئولیت‌ها

زئولیت‌ها بلورهای آلومینوسیلیکات هستند که در دسته مواد میکرومتخلخل طبقه‌بندی می‌شوند و قطر تخلخل آنها از مقیاس کمتر از نانومتر تا نانومتر متغیر است. به دلیل ساختار آلومینوسیلیکاتی زئولیت‌ها، این مواد پایداری حرارتی و شیمیایی بالایی دارند. از این رو این مواد بازده بالایی در کاربردهای اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون از خود نشان می‌دهند. غشاهای نانوفیلتراسیون پلی دی‌متیل سیلوکسان که با استفاده از زئولیت پر شده‌اند، غشاهای کارامدی هستند که قادر به جداسازی انواع آلاینده‌های شیمیایی می‌باشند، پایداری شیمیایی بالایی دارند و تورم شبکه پلیمری غشا را کاهش می‌دهند. غشاهای حاوی زئولیت همپنین برای جداسازی ترکیبات فلزی و هیدروکربن‌های اشباع شده و اشباع نشده استفاده می‌شوند[۴۲].

۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این مقاله به بررسی روش‌های جذب و نانوفیلتراسیون برای تصفیه پساب پرداخته شد. در فرایند جذب، یک ماده به طور فیزیکی یا شیمیایی بر روی ماده دیگری جذب می‌شود. از روش جذب می‌توان برای تصفیه آلاینده‌های آلی و معدنی استفاده کرد. نانومواد سطح در دسترس بیشتری نسبت به مواد بالک دارند، می‌توان آنها را عاملدار کرد و تخلخل‌های نانومقیاس دارند که به فرایند جذب کمک می‌کند. نانوساختارهای کربنی، جاذب‌های زیستی، جاذب‌های اکسید فلزی، زئولیت‌ها، نانوذرات آهن صفرظرفیتی و هیدروژل‌ها مواد متداول برای استفاده در فرایند جذب هستند. در نانوفیلتراسیون با استفاده از یک غشا که اندازه حفرات آن در ابعاد نانو است، از عبور آلاینده‌ها جلوگیری می‌شود. در این روش با توجه به بار سطحی غشا می‌توان ذرات را به طور انتخابی جداسازی کرد. در ساخت این غشاها از پلیمر یا سرامیک‌های معدنی استفاده می‌شود که هرکدام مزایا و معایبی دارند. از نانوساختارهای کربنی، اکسیدهای فلزی و زئولیت‌ها می‌توان برای ساخت غشا استفاده کرد.

۵- منابع

[1] Zhong, L. S., et al. “Self-Assembled 3D Flowerlike Iron Oxide Nanostructures and Their Application in Water Treatment.” *Advanced Materials*, vol. 18, no. 18, John Wiley & Sons, Ltd, Sept. 2006, pp. 2426–31, doi:10.1002/adma.200600504.

[2] Fairey, Julian L., et al. “Impact of Natural Organic Matter on Monochloramine Reduction by Granular Activated Carbon: The Role of Porosity and Electrostatic Surface Properties.” *Environmental Science & Technology*, vol. 40, no. 13, American Chemical Society, July 2006, pp. 4268–73, doi:10.1021/es060111j.

[3] Asenjo, Natalia G., et al. “High Performance Activated Carbon for Benzene/Toluene Adsorption from Industrial Wastewater.” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 192, no. 3, 2011, pp. 1525–32, doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.072.

[4] Al-Omair, M. A., and E. A. El-Sharkawy. "Removal of heavy metals via adsorption on activated carbon synthesized from solid wastes." *Environmental technology* 28.4 (2007): 443-451.

[5] Hu, Xiaoge, et al. "In situ synthesis and characterization of multiwalled carbon nanotube/Au nanoparticle composite materials." *The Journal of Physical Chemistry B* 110.2 (2006): 853-857.

[6] Li, Y., et al. “Carbon Nanotubes - The Promising Adsorbent in Wastewater Treatment.” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 61, Apr. 2007, p. 698, doi:10.1088/1742-6596/61/1/140.

[7] Peng, Xianjia, et al. “Adsorption of 1,2-Dichlorobenzene from Water to Carbon Nanotubes.” *Chemical Physics Letters*, vol. 376, no. 1, 2003, pp. 154–58, doi:https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00960-6.

[8] Gorria, Pedro, et al. "Synthesis of magnetically separable adsorbents through the incorporation of protected nickel nanoparticles in an activated carbon." *Carbon* 44.10 (2006): 1954-1957.

[9] Zhang, Z. L., et al. "Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China." *Chemosphere* 52.9 (2003): 1423-1430.

[10] Liu, Xiang Dong, et al. "Preparation and characterization of DNA hydrogel bead as selective adsorbent of dioxins." *International journal of biological macromolecules* 35.3-4 (2005): 193-199.

[11] Ru, Jia, et al. "Removal of dieldrin from aqueous solution by a novel triolein-embedded composite adsorbent." *Journal of hazardous materials* 141.1 (2007): 61-69.

[12] Miretzky, P., and A. Fernandez Cirelli. "Hg (II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: a review." *Journal of hazardous materials* 167.1-3 (2009): 10-23.

[13] Zhang, Shouwei, et al. “Porous Magnetic Carbon Sheets from Biomass as an Adsorbent for the Fast Removal of Organic Pollutants from Aqueous Solution.” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 12, The Royal Society of Chemistry, 2014, pp. 4391–97, doi:10.1039/C3TA14604A.

[14] Iram, Mahmood, et al. “Adsorption and Magnetic Removal of Neutral Red Dye from Aqueous Solution Using Fe3O4 Hollow Nanospheres.” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 181, no. 1, 2010, pp. 1039–50, doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.119.

[15] Abdolmohammad-Zadeh, Hossein, et al. “Zinc–Aluminum Layered Double Hydroxide as a Nano-Sorbent for Removal of Reactive Yellow 84 Dye from Textile Wastewater Effluents.” *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 10, Dec. 2013, doi:10.1007/s13738-013-0255-z.

[16] O’Reilly, S. E., and Michael F. Hochella. “Lead Sorption Efficiencies of Natural and Synthetic Mn and Fe-Oxides.” *Geochimica et CosmochimicaActa*, vol. 67, no. 23, 2003, pp. 4471–87, doi:https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00413-7.

[17] Tan, Xiaoli, et al. “Effect of Soil Humic and Fulvic Acids, PH and Ionic Strength on Th(IV) Sorption to TiO2 Nanoparticles.” *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 65, no. 4, 2007, pp. 375–81, doi:https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2006.10.014.

[18]Dong, Yi, et al. "Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite." *Journal of colloid and interface science* 348.2 (2010): 585-590.

[19] Bai, Yaohui, et al. "Removal of pyridine and quinoline by bio-zeolite composed of mixed degrading bacteria and modified zeolite." *Journal of hazardous materials* 181.1-3 (2010): 916-922.

[20] Kesraoui-Ouki, Sabeha, et al. “Effects of Conditioning and Treatment of Chabazite and Clinoptilolite Prior to Lead and Cadmium Removal.” *Environmental Science & Technology*, vol. 27, no. 6, American Chemical Society, June 1993, pp. 1108–16, doi:10.1021/es00043a009.

[21] Li, Xiao-qin, et al. “Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects.” *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 31, no. 4, Taylor & Francis, Dec. 2006, pp. 111–22, doi:10.1080/10408430601057611.

[22] Gupta, Anjali, M. Yunus, and NaliniSankararamakrishnan. "Zerovalent iron encapsulated chitosan nanospheres–A novel adsorbent for the removal of total inorganic Arsenic from aqueous systems." *Chemosphere* 86.2 (2012): 150-155.

[23] Melitas, Nikos, et al. “Kinetics of Soluble Chromium Removal from Contaminated Water by Zerovalent Iron Media: Corrosion Inhibition and Passive Oxide Effects.” *Environmental Science & Technology*, vol. 35, no. 19, American Chemical Society, Oct. 2001, pp. 3948–53, doi:10.1021/es001923x.

[24] Peng XW, Zhong LX, Ren JL, Sun RC (2012) Highly effective adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by macroporousxylan-rich hemicelluloses-based hydrogel. Journal of Agricultural and Food Chemistry, ACS Publications 60(15): 3909-3916.

[25] Ju XJ, Zhang SB, Zhou MY, Xie R, Yang L, et al. (2009) Novel heavy-metal adsorption material: ion-recognition P (NIPAM-co-BCAm) hydrogels for removal of lead (II) ions. Journal of Hazardous Materials, Elsevier 167: 114-118.

[26] Atta AM, Ismail HS, Mohamed HM, Mohamed ZM (2011) Acrylonitrile/acrylamidoxime/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid-based hydrogels: Synthesis, characterization and their application in the removal of heavy metals. Journal of Applied Polymer Science, Wiley Online Library 122(2): 999-1011.

[27] Ozay O, Ekici S, Aktas N, Sahiner N (2011) P (4-vinyl pyridine) hydrogel use for the removal of UO22+ and Th4+ from aqueous environments. Journal of Environmental Management, Elsevier 92(12): 3121-3129.

[28] Mahida VP, Patel MP (2016) Removal of heavy metal ions from aqueous solution by superabsorbent poly (NIPAAm/DAPB/AA) amphoteric nanohydrogel. Desalination and Water Treatment, Taylor & Francis 57(29): 13733-13746.

[29] J. E. Drewes, C. L. Bellona, and P. Xu, Comparing Nanofiltration and Reverse Osmosis for Treating Recycled Water, IWA Publishing (International Water Assoc), London (2008).

[30] Verliefde, A. R. D., et al. “The Role of Electrostatic Interactions on the Rejection of Organic Solutes in Aqueous Solutions with Nanofiltration.” *Journal of Membrane Science*, vol. 322, no. 1, 2008, pp. 52–66, doi:https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.022.

[31] Van der Bruggen, Bart, Mika Mänttäri, and Marianne Nyström. "Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review." *Separation and purification technology* 63.2 (2008): 251-263.

[32] Noy, A, Park, HG, Fornasiero, F, Holt, JK, Grigoropoulos, CP &Bakajin, O 2007, 'Nanofluidics in carbon nanotubes', *Nano Today*, vol. 2, no. 6, pp. 22-29. https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70170-6

[33] Falk, Kerstin, et al. “Molecular Origin of Fast Water Transport in Carbon Nanotube Membranes: Superlubricity versus Curvature Dependent Friction.” *Nano Letters*, vol. 10, no. 10, American Chemical Society, Oct. 2010, pp. 4067–73, doi:10.1021/nl1021046.

[34] Karan, Santanu, et al. “Ultrafast Viscous Permeation of Organic Solvents Through Diamond-Like Carbon Nanosheets.” *Science*, vol. 335, no. 6067, Jan. 2012, pp. 444 LP – 447, doi:10.1126/science.1212101.

[35] Srivastava, A., et al. "Carbon nanotube filters." *Nature materials* 3.9 (2004): 610-614.

[36] Parham, Hamed, et al. "A highly efficient and versatile carbon nanotube/ceramic composite filter." *Carbon* 54 (2013): 215-223.

[37] Qiu, Ling, et al. “Controllable Corrugation of Chemically Converted Graphene Sheets in Water and Potential Application for Nanofiltration.” *Chemical Communications*, vol. 47, no. 20, The Royal Society of Chemistry, 2011, pp. 5810–12, doi:10.1039/C1CC10720H.

[38] Liu, Zheng, et al. "Wet-spun continuous graphene films." *Chemistry of Materials* 26.23 (2014): 6786-6795.

[39]Nair, R. R., et al. “Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak–Tight Graphene-Based Membranes.” *Science*, vol. 335, no. 6067, Jan. 2012, pp. 442 LP – 444, doi:10.1126/science.1211694.

[40] Zhang, Xiwang, et al. "TiO2 nanowire membrane for concurrent filtration and photocatalytic oxidation of humic acid in water." *Journal of Membrane Science* 313.1-2 (2008): 44-51.

[41] Gestel, Tim, et al. “ZrO2 and TiO2 Membranes for Nanofiltration and Pervaporation: Part 1. Preparation and Characterization of a Corrosion-Resistant ZrO2 Nanofiltration Membrane with a MWCO<300.” *Journal of Membrane Science*, vol. 284, Nov. 2006, pp. 128–36, doi:10.1016/j.memsci.2006.07.020.

[42] Gevers, Lieven EM, Ivo FJ Vankelecom, and Pierre A. Jacobs. "Solvent-resistant nanofiltration with filled polydimethylsiloxane (PDMS) membranes." *Journal of membrane science* 278.1-2 (2006): 199-204.

[43] Wang, Yanqing, et al. "Environmental remediation applications of carbon nanotubes and graphene oxide: Adsorption and catalysis." *Nanomaterials* 9.3 (2019): 439.

[44] Bora, Tanujjal, and Joydeep Dutta. "Applications of nanotechnology in wastewater treatment—a review." *Journal of nanoscience and nanotechnology* 14.1 (2014): 613-626.

کاربرد فناوری نانو در تصفیه خاک‌های آلوده

نویسنده: مرتضی صفاری

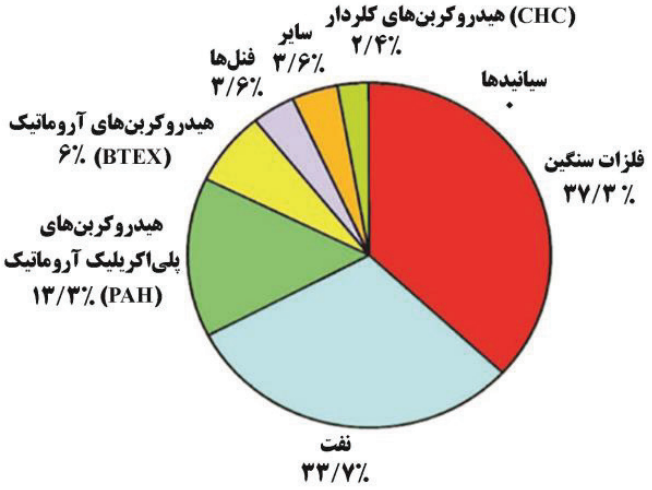
چکیده

خاک، یکی از مهم‌ترین عناصر محیط زیست بوده و آلوده نبودن آن در افزایش بازده محصولات کشاورزی، سلامت محصولات کشاورزی و سلامت محیط اطراف انسان اهمیت دارد. بنابراین تصفیه خاک و پاکسازی آن از آلاینده‌های موجود، مسئله ای مهم وحیاتی است. فناوری نانو همواره ابزاری کارآمد برای کمک به حل چالش‌های زیست محیطی بوده‌است؛ معضل خاک‌های آلوده نیز از این قاعده مستثنی نیست. در این مقاله، بارزترین آلاینده‌های خاک معرفی شده و سپس راه حل‌های پاکسازی آن به وسیله فناوری نانو و نانوذرات مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

کلمات کلیدی: تصفیه خاک، فناوری نانو، فلزات سنگین، نانوذرات آهن صفرظرفیتی

۱-مقدمه

به دلیل فرایند صنعتی شدن در سال‌های اخیر؛ خاک، یکی از با ارزش‌ترین بخش‌های طبیعت، به سرعت در حال آلوده شدن است. دفع مواد شیمیایی زباله‌های صنعتی به خاک، استفاده بدون کنترل از کود، آفت‌کش‌ها و دیگر مواد شیمیایی کشاورزی باعث آلودگی خاک شده‌اند. مهم‌ترین آلاینده‌های خاک عبارتند از فلزات سنگین، شبه‌فلزات، فراورده‌های نفتی و آفت‌کش‌ها[۱]. شکل ۱ آلاینده‌های خاک در سال ۲۰۱۱ در اروپا را نشان می‌دهد که طبق آن ۳۷/۳ درصد آلاینده‌های خاک، فلزات سنگین می‌باشند[۲]. خاک‌های آلوده سلامت انسان، اکوسیستم، کشاورزی و بطور کلی محیط را تحت تاثیر قرار می‌دهد.



شکل۱: آلاینده های موجود در خاک و آب های زیرزمینی[۱]

بنابراین پاکسازی خاک‌های آلوده تبدیل به مسئله مهمی در فناوری‌های زیست محیطی شده‌است.

دراین مقاله به روش‌های پاکسازی این آلاینده‌ها و همچنین نقش فناوری نانو در این حوزه خواهیم پرداخت.

۲-انواع روش‌های تصفیه خاک

در این بخش به طور خلاصه به روش‌های مختلفی که برای پاکسازی خاک وجود دارد خواهیم پرداخت.

۲-۱ تصفیه فیزیکی[1]

تصفیه فیزیکی به طور کلی شامل روش‌های جایگزینی خاک[2] و واجذب حرارتی[3]است. در روش جایگزینی خاک، خاک آلوده یا بخشی از آن با خاک سالم جایگزین می‌شود. در روش واجذب حرارتی، خاک توسط امواج یا حرارت مستقیم گرم می‌شود تا آلاینده‌ها فرّار و ناپایدار شوند. سپس آلاینده‌ها از طریق حامل گازی به بیرون منتقل می‌شوند. این روش عمدتا برای فلزات سنگین مانند جیوه و آرسنیک استفاده می‌شود[۳].

۲-۲ تصفیه شیمیایی[4]

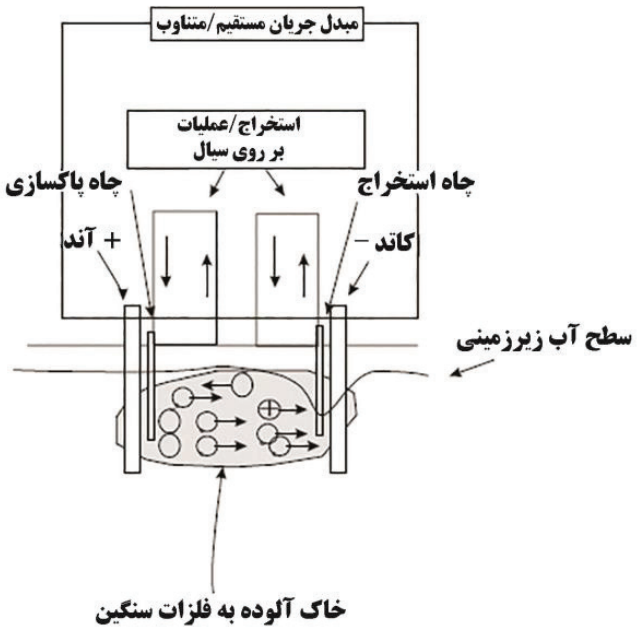
تصفیه شیمیایی شامل شستشوی شیمیایی[5]، پایدارسازی[6] و تصفیه الکتروکینتیک[7] می‌شود. در روش شستشو، خاک آلوده توسط آب، واکنشگرها یا گاز شسته شده و آلاینده از خاک خارج می‌گردد[۴]. در روش پایدارسازی، موادی به خاک افزوده می‌شوند و از طریق واکنش با آلاینده‌ها آنها را به مواد نامحلول یا ثابت و بی‌تحرک تبدیل می‌کنند. همچنین این افزودنی‌ها قابلیت کاهش سمیت و تحرک‌پذیری فلزات سنگین را داشته و مانع ورود آنها به آب، گیاهان و سایر بخش‌های محیط می‌شود[۵]. در روش الکتروکینتیک، دو الکترود به خاک وارد می‌شوند و به آنها اختلاف پتانسیل اعمال می‌شود؛ در نتیجه میدان الکتریکی تشکیل شده باعث حرکت آلاینده‌ها به سمت الکترودها و خنثی شدن بار الکتریکی آنها می‌شود که کاهش سمیت آلاینده‌ها را به دنبال دارد[۶].

۲-۳ تصفیه زیستی

در تصفیه زیستی از گیاهان زنده برای جذب آلاینده‌ها و پاکسازی محیط خاک استفاده می‌شود. همچنین از میکروارگانیسم‌ها برای جلوگیری از حرکت آلاینده‌ها درون خاک استفاده می‌شود.

---

[1] Physical remediation
[2] Soil replacement
[3] Thermal desorption
[4] Chemical remediation
[5] Chemical leaching
[6] Chemical fixation
[7] Electrokinetic remediation



شکل۲ :روش الکتروکینتیک [۴]

۳-فناوری نانو و کاربرد آن در تصفیه خاک

علوم و فناوری نانو با استفاده از مواد در ابعاد ۱ تا۱۰۰ نانومتر به حل چالش‌های فناورانه موجود می‌پردازد. نانومواد با ابعاد کوچک و شکل‌های متنوع، سطح بسیار زیاد و مکان‌های واکنش[1] بسیاری دارند که باعث تمایل بالای آنها برای واکنش، جذب و فعالیت‌های کاتالیستی می‌شود. در سال‌های اخیر، فناوری نانو در حوزه محیط زیست به منظور تصفیه آب و پساب، هوا، خاک و ... توجه دانشمندان را به خود جلب کرده‌است. روش‌های تصفیه برپایه فناوری نانو موثر و کم هزینه بوده و آسیبی به محیط زیست وارد نمی‌کنند. در طول فرایند گندزایی، اغلب برهمکنش‌ها در سطح مشترک مابین نانومواد و آلاینده اتفاق می‌افتد. از آنجایی که سطح ویژه‌ی نانومواد بسیار زیاد است، این برهمکنش‌ها با سرعت بالایی رخ می‌دهند و وجود تعداد زیاد سایت‌های فعال، باعث افزایش نرخ تصفیه و افزایش بازده گندزدایی می‌شود. همچنین اندازه کوچک نانوذرات به نفوذ راحت و سریع آنها به نواحی آلوده شده کمک می‌کند. نانوذرات، با توجه به کاربرد و عملکردشان، می‌توانند اصلاح سطحی یا ساختاری شوند و بازده و کیفیت گندزدایی را بهبود بخشند. این دسته از نانو مواد نه تنها در تصفیه آلاینده‌ها، بلکه در تشخیص آنها کاربرد دارند. تمامی خواص یاد شده، نانومواد را به گزینه مناسبی برای استفاده از آنها در تصفیه آلاینده‌ها تبدیل کرده‌است[۷].

در نواحی مختلف جهان، به منظور تصفیه خاک، از روش‌های در محل[2] و خارج از محل[3] استفاده می‌شود. می‌توان محلول کلوئیدی یا آبی نانوذرات را از طریق اسپری‌کردن یا تزریق به کمک گرانش یا فشار به خاک آلوده وارد کرد. هنگامی که نانومواد به خاک تزریق می‌گردند، یک ناحیه‌ی پاکسازی[1] تشکیل داده و در سوسپانسیون باقی می‌مانند[۸].

---

[1] Reactive sites
[2] In situ
[3] Ex situ

۴- انواع آلاینده‌های خاک و کاربرد فناوری نانو در تصفیه آنها

۴-۱ فلزات سنگین

فلزات سنگین اصلی‌ترین آلاینده‌های خاک هستند و از این رو، پاکسازی آنها از اهمیت بالایی برخوردار است. دسته بزرگی از فلزات و همچنین شبه‌فلزات در گروه فلزات سنگین قرار می‌گیرند. برجسته ترین فلزات سنگین که برای محیط زیست و سلامت انسان تهدید به شمار می‌روند عبارتند از: آرسنیک، سرب، کادمیوم، کروم، مس، جیوه، نیکل و ... . این دسته از آلاینده‌ها را می توان به کمک نانوذرات به طور موثری از خاک پاکسازی کرد[۱۱-۹]. در این بخش به کاربرد فناوری نانو در تصفیه خاک‌های آلوده به فلزات سنگین خواهیم پرداخت.

تکنیک‌های زیست سازگاری که به منظور پاکسازی فلزات سنگین از خاک استفاده می‌شوند، عبارتند از جذب[۲] آلاینده‌ها و پایدارسازی[۳] آنها[۱۲]. بطور کلی مواد مورد استفاده در تصفیه خاک بر اساس تکنیک پاکسازی به دو دسته جاذب[۴] و واکنشگر[۵] تقسیم می‌شوند. مواد جاذب، آلاینده‌ها را از طریق جذب آلاینده بر روی سطح بیرونی یا ساختار درونی از محیط حذف می‌کنند. همچنین تکنیک جذب یکی از بهترین روش‌های پاکسازی فلزات سنگین از خاک می‌باشد زیرا ساده، ارزان و دارای بازده بالا می‌باشد. این روش برای حذف یون‌های فلزاتی مانند مس، جیوه، کادمیوم و کروم استفاده می‌شود. ظرفیت جذب، به ماده مورد استفاده بستگی دارد. اندازه کوچک و مساحت سطح بالای نانومواد باعث شده تا ظرفیت و سرعت جذب آنها بسیار افزایش یابد[۱۳]. از سوی دیگر، مواد واکنشگر از طریق واکنش‌های شیمیایی مانند اسید- باز، ردوکس، رسوب دهی، تبادل یونی و واکنش‌های فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها را از بین می‌برند[۱]. در طی فرایند گندزدایی، مواد سمی به سرعت تبدیل به موادی با سمیت به مراتب کمتر می‌شوند. براساس پژوهش‌های انجام شده، نانوذرات متنوعی برای تصفیه آب‌های آلوده شده با مواد فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرند. اما مواد گزارش شده برای پاکسازی فلزات سنگین از خاک محدود هستند. همچنین اغلب مطالعات انجام شده بر روی خاک های آلوده به فلزات سنگین در مقیاس آزمایشگاهی هستند و پژوهش‌های عملی و میدانی کمتری گزارش شده‌اند. در ادامه، پرکاربردترین نانومواد‌ی که برای تصفیه خاک‌های آلوده به فلزات سنگین استفاده شده اند را بررسی می‌کنیم.

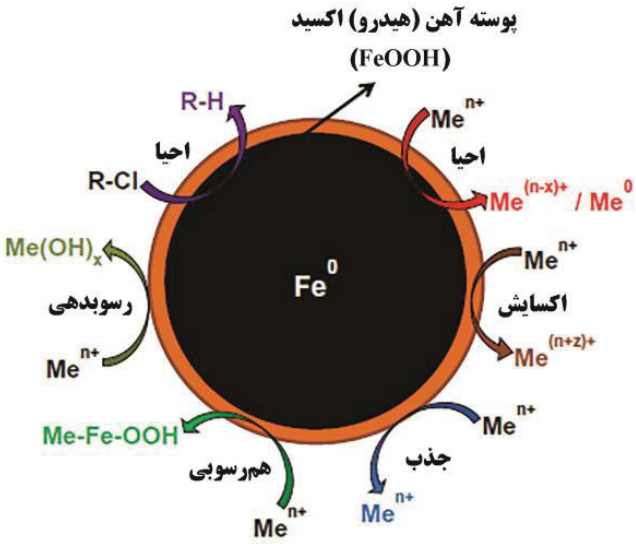
روش‌های تصفیه بر پایه آهن به سرعت در حال رشد بوده و در مقیاس‌های مختلف آزمایشگاهی و صنعتی در حال آزمایش هستند[۱۴]. مزیت اصلی آهن، این است که در دسترس‌ترین فلز موجود بر روی زمین می‌باشد و جاذب‌های تهیه شده از این فلز، بسیار به صرفه می‌باشند. بعلاوه آهن غیرسمی است و از این رو دوستدار محیط زیست است. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی[۶]، اندازه بسیار کوچکی دارند که به آنها کمک می‌کند به مناطق آلوده نفوذ کنند. همانطور که در بخش قبل هم ذکر شد، به دلیل مساحت سطح بالای نانوذرات، سطح تماس آنها با آلاینده‌ها افزایش یافته و بازده گندزدایی نسبت به ماده در حالت توده بهبود می‌یابد. نانوذرات آهن در کلوئیدها پایداری خوبی دارند پس می توان آنها را مستقیما به خاک، رسوبات و سفره‌های آب زیرزمینی تزریق نمود. همچنین این نانوذرات خواص جذب و احیای مناسبی دارند که باعث می شود با فلزات سنگینی از قبیل جیوه، نیکل و کادمیوم واکنش دهند. این نانوذرات در برابر خوردگی مقاوم هستند و در شرایط مختلف قادر به تغییر ظرفیت خود می‌باشند.

---

[1] Treatment zone
[2] Adsorption
[3] Immobilization
[4] adsorptive
[5] reactive
[6] Zero valent iron nanoparticles

خواص ذکر شده، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی را به یکی از بهترین گندزداهای خاک تبدیل کرده‌است[۱، ۱۵]. نانوذرات صفر ظرفیتی آهن به وفور برای حذف جیوه (Hg2+)، نیکل (Ni2+)، کادمیوم(Cd2+)، سرب(Pb2+) و کروم (Cr6+) استفاده می‌شوند[۱، ۱۱]. مکانیزم اصلی تصفیه فلزات سنگین، جذب و احیای آنها به یون‌هایی با ظرفیت و سمیت کمتر و پایدارسازی آنها می‌باشد[۱۵]. واکنش انجام شده بین نانوذرات آهن و فلز سنگین، به پتانسیل استاندارد الکترود (E0) فلز وابسته است. فلزات سنگینی مانند کادمیوم و روی، پتانسیل استاندارد منفی‌تری نسبت به آهن صفرظرفیتی دارند و روی پوسته آهن جذب می‌شوند. از طرفی، برخی فلزات مانند کروم، آرسنیک و مس با پتانسیل استاندارد الکترود مثبت‌تر از آهن، احیا می‌شوند و در خاک رسوب می‌کنند.

فلزات سنگینسرب و نیکل با پتانسیل استاندارد کمی مثبت تر از آهن، احیا می‌شوند و سپس توسط نانوذرات آهن صفرظرفیتی جذب می‌گردند. در شکل ۳ یک ساختار هسته پوسته نانوذره آهن صفر ظرفیتی نشان داده‌شده و مکانیزم تخریب آلاینده را نشان می‌دهد[۳].



شکل۳: نانوذره هسته پوسته آهن صفر ظرفیتی و مکانیزم های تخریب آلاینده [۳]

مهم‌ترین ضعف نانوذرات صفرظرفیتی آهن، این است که به علت سطح زیاد، به سرعت اکسید می‌شوند. بنابراین هر ذره آهن، دارای یک‌لایه نازک اکسیدآهن است که با گذر زمان، ضخامت این لایه افزایش می‌یابد و فعالیت گندزدایی آهن کاهش می‌یابد؛ اگرچه این لایه اجازه عبور الکترون‌ها از هسته به خارج نانوذره را می‌دهد و کمک می‌کند تا نانوذره آهن خاصیت کاهندگی خود را حفظ کند. همچنین وجود این لایه اکسیدی باعث می‌شود نانوذرات آهن صفرظرفیتی بتوانند با ترکیبات آلی نیز واکنش داده و آلاینده‌های آلی را تخریب‌کنند. به منظور کاهش نرخ اکسیدشوندگی، نانوذرات آهن توسط برخی اکسیدهای فلزی یا فلزات نجیب پوشش داده می‌شوند[۱۵]. افزودن مقادیر بسیار کم فلزی دیگر به ساختار نانوذرات آهن(دوپ کردن[1])، باعث افزایش چشمگیری در واکنش‌پذیری آنها می‌شود؛ زیرا فلز ثانویه مانند یک کاتالیست عمل کرده و فعالیت گندزدایی نانوذرات آهن را بهبود می‌بخشد؛ پالادیوم، رایج‌ترین ذره برای این فرایند است. نانوذرات آهن تمایل زیادی برای تجمع و کلوخه‌ای شدن نشان می‌دهند که باعث محدودیت کاربری آنها می‌شود. به منظور جلوگیری از کلوخه‌ای شدن این ذرات و افزایش تحرک و قابلیت انتقال آنها، انواع مختلفی از اصلاح سطحی روی آنها صورت می‌گیرد. این اصلاح سطحی معمولا از طریق افزودن یک ماده پلیمری یا سورفکتانت و

[1]doping

ایجاد دافعه فضایی می‌باشد و این کار باعث افزایش پایداری نانوذرات در محیط می‌شود. در یک پژوهش از نانوذرات صفرظرفیتی آهن پایدارشده با کربوکسی‌متیل‌سلولز برای حذف کادمیوم استفاده شده و مشاهده گردید که پایداری نانوذرات در کلوئید و نفوذ آنها بهبود یافته و این باعث افزایش جذب کادمیوم نسبت به حالت اصلاح نشده می‌گردد[۱۶]. در پژوهشی دیگر با استفاده از روش الکتروکینتیک و سد فعال نفوذپذیر[1] پر شده با نانوذرات صفر ظرفیتی آهن، کروم شش ظرفیتی با بازده ۸۸درصد به کروم سه ظرفیتی تبدیل شد. مکانیزم EK/PBR، شامل واکنش احیا و به طور همزمان فرایند جذب-واجذب می‌باشد. افزودن نانوذرات آهن صفرظرفیتی به این مکانیزم، به جذب و احیای یون‌های کروم کمک می‌کند[۱۷].

نانوذرات آهن صفرظرفیتی برای اولین بار در سال ۱۹۹۷ با استفاده از احیای Fe^{2+} توسط NaBr سنتز شدند [۱۸]. اما این روش تنها برای کاربرد آزمایشگاهی استفاده می‌شود؛ زیرا این روش سنتز، هزینه بالایی دارد (بیش از ۲۰۰ دلار بر کیلوگرم). روش دیگر تهیه نانوذرات آهن صفرظرفیتی احیای پنتاکربونیل آهن($Fe(CO)_5$) در آرگون و آمونیاک می‌باشد[۱۹]. اما به دلیل سمیت بالای فراورده‌های تولید شده، این روش نیز مناسب نمی‌باشد. روش صنعتی تهیه این نانوذرات احیای FeOOH یا Fe_2O_3 توسط گاز هیدروژن در دمای بالا می‌باشد[۲۰].

تزریق مستقیم نانوذرات به خاک و آب‌های زیرزمینی نگرانی‌های مربوط به سمیت نانوذرات و اثر آنها بر روی محیط زیست را مطرح کرده است اگرچه فواید آنها در گندزدایی و از بین بردن انواع آلاینده‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌است[۲۱]. اما درباره نانوذرات آهن صفرظرفیتی، سمیت ناشی از خود ذرات به ندرت گزارش شده‌است. در پژوهشی نشان داده شده است که به هنگام تزریق نانوذرات به خاک یا آب‌های زیرزمینی، سمیت کمتری نسبت به آزمایشگاه مشاهده می‌شود؛ زیرا سرعت اکسید شدن در محیط بالاتر از سرعت اکسیداسیون در آزمایشگاه است[۲۲]. همچنین گزارش شده نانوذرات صفرظرفیتی آهن خود سمیت ندارند؛ اما می توانند ذرات سمی را جذب کرده و کیلومترها با خود حمل کنند[۲۳].

نانوذرات صفرظرفیتی آهن نه تنها در تصفیه خاک‌های آلوده به فلزات سنگین بلکه در تصفیه آلاینده‌های آلی و آنیون‌های غیرآلی نیز نقش مهمی دارند. انواع مواد قابل تصفیه و حذف توسط نانوذرات آهن صفرظرفیتی عبارتند از:

- مواد آلی: حلال‌های آلی کلردار، مواد آلی فسفردار، کلروفنول، آنتی بیوتیک‌ها، رنگ‌های آلی، آفت‌کش‌ها و نیتروآمین‌ها
- فلزات:فلزات قلیایی خاکی، کروم، کبالت، مس، سرب، مولیبدن، نیکل، نقره، تکنسیم، وانادیم، روی، کادمیوم، آرسنیک و سلنیوم.
- آنیون های غیر آلی: نیترات، پرکلرات و برمات

نانوذرات سولفیدآهن گزینه مناسبی برای حذف جیوه از خاک می‌باشند. پژوهش‌ها نشان داده اند نانوذرات سولفید آهن پایدار شده با کربوکسی‌متیل‌سلولز (CMC) توانایی بالایی در حرکت در خاک و همچنین حذف جیوه از طریق جذب، رسوب‌دهی و پایدارسازی از خود نشان می‌دهند[۲۴].

با اینکه تصفیه فلزات سنگین به کمک مواد فسفاته مانند فسفریک‌اسید و سنگ‌های طبیعی فسفات گزارش شده‌اند، خواص فیزیکی و شیمیایی فسفات، کاربرد آنها در عمل را دچار محدودیت کرده‌است. با توجه به اینکه آهن فلزی ارزان و غیرسمی است و

[1]Permeable reactive barrier(PBR)

به وفور درطبیعت یافت می‌شود، می‌تواند محدودیت‌های فسفات را برطرف کند. نانوذرات فسفات آهن خطرات ثانویه محیط زیستی را به دنبال ندارند و بنابراین می‌توانند جایگزین مناسبی برای سایر مواد فسفاته باشند. این نانوذرات معمولا برای حذف مس از خاک استفاده می‌شوند[۲۵].

نانوذرات اکسیدآهن جاذب‌های قوی فلزات سنگین به شمار می‌روند. در صورت دوپ کردن زیرکونیوم در این ماده، پایداری آن افزایش یافته و همچنین قدرت جذب آن بیشتر می‌شود و برای حذف آرسنیک و سرب می توان از آن استفاده کرد[۲۶].

همچنین از آلوفان[۱] که ترکیب آبی آلومینوسیلیکات است برای جذب مس[۲۷] و از کربن بلک[۲] برای جذب روی و مس[۲۸] استفاده می شود.

۴-۲ نفت، فراورده‌های نفتی و مواد آلی

آلودگی‌های خاک ناشی از فراورده‌های نفتی شامل بنزن، تولوئن، اتیل‌بنزن و زایلین (BTEX)[۳]، نگرانی‌های زیادی را به وجود آورده‌اند. از دیگر آلاینده‌های آلی مهم خاک می‌توان به هیدروکربن‌های آروماتیک پلی اکریلیک اشاره نمود[۴](PAH).

رایج‌ترین روش‌های تصفیه این آلاینده‌ها، استفاده از نانوذرات آهن صفرظرفیتی و همچنین مواد فوتوکاتالیست به منظور اشباع پیوندهای دوگانه و سه‌گانه، باز کردن حلقه‌های بنزنی و خنثی‌کردن پیوندهای ناقص می‌باشد. نانوذراتی از قبیل تیتانیوم‌دی‌اکسید، اکسیدروی و اکسیدمس در صورت قرار گرفتن در معرض نور، می‌توانند یک الکترون به لایه رسانش خود منتقل کنند و پیوندهای ناقص آلاینده‌ها را برطرف کرده یا آنها را اشباع سازند[۲۹، ۳۰].

۵- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

با گسترش صنایع و افزایش شهرنشینی، خاک‌ها با سرعت بیشتری در حال آلوده شدن هستند. عمده‌ترین آلاینده‌های خاک فلزات سنگین و آلاینده‌های نفتی می‌باشند. روش‌های قدیمی تصفیه خاک شامل روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی هستند. با ظهور فناوری نانو، از روش‌هایی بهینه برای تصفیه خاک استفاده می‌شود. نانوذرات از طریق جذب و یا بی‌اثر کردن آلاینده‌ها خاک را تصفیه می کنند. بارزترین نانوذرات مورد استفاده در تصفیه خاک نانوذرات آهن صفرظرفیتی، نانوذرات سولفیدآهن، اکسیدآهن و نانوذرات فوتوکاتالیست می باشند.

---

[1] Allophane
[2] Carbon black
[3] Benzene, toluene, ethylbenzene and xylene
[4] polycyclic aromatic hydrocarbons

۶- منابع

[1] Caliman, Florentina, et al. “Soil and Groundwater Cleanup: Benefits and Limits of Emerging Technologies.” Clean Technologies and Environmental Policy, vol. 13, Apr. 2011, pp. 241–68, doi:10.1007/s10098-010-0319-z.
[2] Van Liedekerke, Marc, et al. “Progress in the Management of Contaminated Sites in Europe.” 2014, doi:10.13140/RG.2.1.4213.5444.
[3] Yao, Zhitong, et al. “Review on Remediation Technologies of Soil Contaminated by Heavy Metals.” Procedia Environmental Sciences, vol. 16, 2012, pp. 722–29, doi:https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.099.

[4] Tampouris, S., et al. “Removal of Contaminant Metals from Fine Grained Soils, Using Agglomeration, Chloride Solutions and Pile Leaching Techniques.” Journal of Hazardous Materials, vol. 84, July 2001, pp. 297–319, doi:10.1016/S0304-3894(01)00233-3.

[5] Yao, Zhitong, et al. “Review on Remediation Technologies of Soil Contaminated by Heavy Metals.” Procedia Environmental Sciences, vol. 16, 2012, pp. 722–29, doi:https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.099.
[6] Luo QS, Zhang XH, Wang H, et al. Mobilization of 2,4-dichlorophenol in soils by non-uniform electrokinetics. Acta Scientiae Circumstantiae, 2004; 24(6): 1104-9.
[7]Wei, Qiang, et al. “Applications of Nanomaterial-Based Membranes in Pollution Control.” Critical Reviews in Environmental Science and Technology, vol. 43, Jan. 2013, doi:10.1080/10643389.2012.672066.
[8] Watlington, Katherine. “Emerging Nanotechnologies for Site Remediation and Wastewater Treatment.” Report, US Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, Technology Innovation and Field Services Division, Washington, DC, no. August, 2005, pp. 1–40, doi:10.2147/COPD.S34211 LK
[9] Al-Rashdi, Badriya, et al. “Heavy Metals Removal Using Adsorption and Nanofiltration Techniques.” Separation & Purification Reviews, vol. 40, no. 3, Taylor & Francis, Aug. 2011, pp. 209–59, doi:10.1080/15422119.2011.558165.
[10] Raymond A. Wuana and Felix E. Okieimen, “Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation,” ISRN Ecology, vol. 2011, Article ID 402647, 20 pages, 2011.
[11] Li, Xiao-qin, et al. “Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects.” Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, vol. 31, no. 4, Taylor & Francis, Dec. 2006, pp. 111–22, doi:10.1080/10408430601057611.
[12] Almaroai, Yaser A., et al. “Natural and Synthesised Iron-Rich Amendments for As and Pb Immobilisation in Agricultural Soil.” Chemistry and Ecology, vol. 30, no. 3, Taylor & Francis, Apr. 2014, pp. 267–79, doi:10.1080/02757540.2013.861826.
[13] Shan, G, Yan, S, Tyagi, RD, Surampalli, RY & Zhang, TC 2009, 'Applications of nanomaterials in environmental science and engineering: Review', Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, vol. 13, no. 2, pp. 110-119.
[14] O’Carroll, Denis, et al. “Nanoscale Zero Valent Iron and Bimetallic Particles for Contaminated Site Remediation.” Advances in Water Resources, vol. 51, 2013, pp. 104–22, doi:https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.02.005.
[15] Cundy, Andrew B., et al. “Use of Iron-Based Technologies in Contaminated Land and Groundwater Remediation: A Review.” Science of The Total Environment, vol. 400, no. 1, 2008, pp. 42–51, doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.002.
[16] Nasiri, J., et al. “Removal of Cadmium from Soil Resources Using Stabilized Zero-Valent Iron Nanoparticles.” J. Civ. Eng. Urban., vol. 3, Jan. 2013, pp. 338–41.
[17] Shariatmadari, Nader, et al. “Enhancement of Hexavalent Chromium [Cr(VI)] Remediation from Clayey Soils by Electrokinetics Coupled with a Nano-Sized Zero-Valent Iron Barrier.” Environmental Engineering Science - ENVIRON ENG SCI, vol. 26, June 2009, pp. 1071–79, doi:10.1089/ees.2008.0257.
[18] Wang, Chuan-Bao, and Wei-xian Zhang. “Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs.” Environmental Science & Technology, vol. 31, no. 7, American Chemical Society, July 1997, pp. 2154–56, doi:10.1021/es970039c.
[19] Karlsson, M. N. A., et al. “Size-Controlled Nanoparticles by Thermal Cracking of Iron Pentacarbonyl.” Applied Physics A, vol. 80, Apr. 2005, pp. 1579–83, doi:10.1007/s00339-004-2987-1.

[20] Liu, Haibo, et al. “Nitrate Reduction over Nanoscale Zero-Valent Iron Prepared by Hydrogen Reduction of Goethite.” Materials Chemistry and Physics, vol. 133, Mar. 2012, pp. 205–211, doi:10.1016/j.matchemphys.2012.01.008.
[21] Batley, Graeme E., et al. “Fate and Risks of Nanomaterials in Aquatic and Terrestrial Environments.” Accounts of Chemical Research, vol. 46, no. 3, American Chemical Society, Mar. 2013, pp. 854–62, doi:10.1021/ar2003368.
[22] Crane, R. A., and T. B. Scott. “Nanoscale Zero-Valent Iron: Future Prospects for an Emerging Water Treatment Technology.” Journal of Hazardous Materials, vol. 211–212, 2012, pp. 112–25, doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.073.
[23] KARN, Barbara; KUIKEN, Todd and OTTO, Martha. Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks. Ciênc. saúde coletiva [online]. 2011, vol.16, n.1 [cited 2019-10-01], pp.165-178.
[24] Gong, Yanyan, et al. “Immobilization of Mercury in Field Soil and Sediment Using Carboxymethyl Cellulose Stabilized Iron Sulfide Nanoparticles.” Nanotechnology, vol. 23, July 2012, p. 294007, doi:10.1088/0957-4484/23/29/294007.
[25] Liu, Ruiqiang, and Dongye Zhao. “In Situ Immobilization of Cu(II) in Soils Using a New Class of Iron Phosphate Nanoparticles.” Chemosphere, vol. 68, Sept. 2007, pp. 1867–76, doi:10.1016/j.chemosphere.2007.03.010.
[26] Almaroai, Yaser A., et al. “Natural and Synthesised Iron-Rich Amendments for As and Pb Immobilisation in Agricultural Soil.” Chemistry and Ecology, vol. 30, no. 3, Taylor & Francis, Apr. 2014, pp. 267–79, doi:10.1080/02757540.2013.861826.
[27] Yuan, Guodong. “Natural and Modified Nanomaterials as Sorbents of Environmental Contaminants.” Journal of Environmental Science and Health, Part A, vol. 39, no. 10, Taylor & Francis, Dec. 2004, pp. 2661–70, doi:10.1081/ESE-200027022.
[28] Cheng, Jiemin, et al. “Effects of Surface-Modified Nano-Scale Carbon Black on Cu and Zn Fractionations in Contaminated Soil.” International Journal of Phytoremediation, vol. 16, Jan. 2014, doi:10.1080/15226514.2012.759530.
[29] Matlochova, Adela, et al. “The Application of Nanoscale Materials in Groundwater Remediation.” Polish Journal of Environmental Studies, vol. 22, Jan. 2013, pp. 1401–10.
[30] Asadi, M., et al. “Photocatalytic Degradation of PAHs Contaminated Soil in South Pars Economic and Energy Zone with TiO 2 Nanocatalyst.” Iranian Journal of Chemical Engineering, vol. 4, Jan. 2007.

معرفی حسگرهای زیستی

نویسنده :زهرا علیدوست

چکیده:

حسگرها سامانه‌هایی هستند که از یک بخش تشخیص‌دهنده با قابلیت دریافت سیگنال‌های شیمیایی و فیزیکی تشکیل شده‌اند. قسمت دیگر حسگر، مبدلی است که سیگنال تشخیص داده شده را به شکل تکرارپذیر به یک سیگنال قابل تشخیص و اندازه‌گیری تبدیل می‌کند. در صورتی که بخش تشخیص دهندهٔ حسگر، یک عامل زیستی مانند آنتی‌بادی، گیرندهٔ سلولی، سلول و یا بافت زنده باشد؛ به این نوع حسگرها، زیست‌حسگر گفته می‌شود. در زیست‌حسگرها، بخش زیستی در قسمت خاصی از حسگر تثبیت می‌شود. همچنین می‌توان از نانوذرات برای بهبود ویژگی‌های سطحی و تثبیت بخش زیستی استفاده کرد و هم‌چنین نانوساختارهای مختلف به عنوان مبدل به کار می‌روند. در این صورت، این نوع از حسگرها را نانوزیست‌حسگر (نانوبیوسنسور) می‌نامند. حسگرها کاربردهای بیشماری در حوزه سلامت، کنترل فرآیندهای صنعتی و اندازه‌گیری متغیرهای مختلف محیطی دارند. در این مقاله با انواع زیست‌حسگرها (بیوسنسورها)، اجزای تشکیل‌دهنده و کاربرد آنها آشنا خواهیم شد.

کلیدواژه: حسگر، حسگرزیستی، نانوبیوسنسور، بیوسنسور

۱-مقدمه

درک محرک‌های بیرونی و پاسخ مناسب به آن، کلید بقای تمام موجودات زنده است. بخش‌های مختلف بدن مانند بینی، زبان، گوش‌ها، چشم‌ها و انگشتان، حسگرهایی هستند که در موجودات مختلف، برای درک محیط پیرامونی، کمک به‌سزایی می‌کنند. موجودات ساده‌تر نیز دارای حسگرهای مخصوص خود هستند به عنوان مثال، باکتری‌ها نه تنها قادر به شناسایی و پاسخ به سیگنال‌های شیمیایی پیرامون خود هستند بلکه با نوعی حس لامسه می‌توانند سطوح مختلفی را که با آن تماس دارند، شناسایی کرده و نسبت به آن پاسخ دهند. هر موجودی که بتواند محیط اطراف خود را به میزان بیشتر و بهتری درک کند، در کنترل محیط زیستن و بقای خود، موفق‌تر خواهد بود. به همین دلیل انسان‌ها با طراحی حسگرهای جدید به دنبال درک عواملی هستند که با حواس طبیعی قابل شناسایی نیست. برای مثال در یک آزمایشگاه برای تشخیص حضور یا غیاب مواد اسیدی، از کاغذ لیتموس و یا pH متر استفاده می‌شود. کاغذ لیتموس در مواجهه با اسید، با واکنش رنگی یک علامت کیفی ایجاد می‌کند. در حالی که pH متر یک وسیلهٔ الکتروشیمیایی است و با پاسخ الکتریکی، حضور یا غیاب

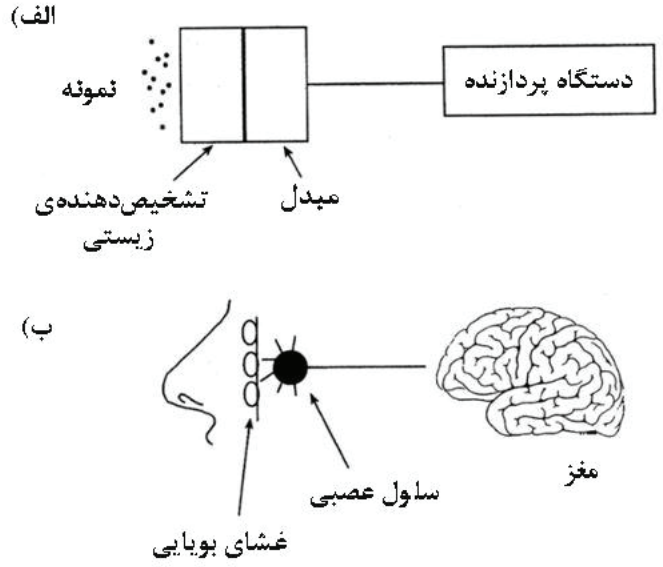
اسید را تعیین می‌کند. در ادامه، پاسخ‌های الکتریکی یا شیمیایی، باید به سیگنالی قابل مشاهده تبدیل شوند. هنگام کار با کاغذ لیتموس، تغییر ساختار شیمیایی معرف در مواجهه با مواد اسیدی، تغییر رنگ قابل توجهی ایجاد می‌شود. در مورد pH متر نیز، پاسخ الکتریکی (تغییر ولتاژ) به نشانه‌ای قابل مشاهده (حرکت عقربه اندازه‌گیر) تبدیل می‌شود. مهم‌ترین قسمت یک حسگر که چنین تبدیلی را انجام می‌دهد مبدل[1] نامیده می‌شود.

حسگرها در سه دسته طبقه‌بندی می‌شوند: الف) حسگرهای فیزیکی برای اندازه‌گیری مسافت، جرم، درجه حرارت، فشار و غیره. ب) حسگرهای شیمیایی که سنجش مواد شیمیایی را با کمک پاسخ‌های شیمیایی و فیزیکی انجام می‌دهند و ج) حسگرهای زیستی یا بیوسنسورها[2] که مواد شیمیایی را با به‌کارگیری یک بخش حس‌کننده یا تشخیص‌دهنده‌ی زیستی[3] اندازه‌گیری می‌کنند[۱].

۲- حسگرهای بدن

گوش‌ها، چشم‌ها و انگشتان حسگرهای فیزیکی هستند و خواص فیزیکی (صدا، نور، گرما و ارتعاش و ...) را ردیابی می‌کنند. بینی با تشخیص مقادیر کمی از مواد شیمیایی، رایحه و بوی ترکیبات را دریافت می‌کند. مواد شیمیایی از بین غشای بویایی عبور می‌کنند و به پیازهای بویایی می‌رسند. پیازهای بویایی دارای گیرنده‌های زیستی هستند و با حس کردن مواد مورد بررسی (آنالیت[4])، یک پاسخ الکتریکی مناسب ایجاد می‌کنند که از طریق اعصاب بویایی به مغز منتقل می‌شود. مغز جایگاهی است که می‌تواند این پاسخ را به احساس بو تبدیل کند. شکل۱، نمایی از سیستم بویایی بینی را در مقایسه با یک سنسور، نشان می‌دهد. غشای بویایی بخش تشخیص‌دهنده است. پاسخ گیرنده‌های بویایی به وسیلهٔ سلول عصبی بویایی، که معادل مبدل است، به سیگنال‌های الکتریکی تبدیل می‌شود. این سیگنال‌ها از طریق رشته‌های عصبی به مغز می‌روند تا تفسیر شوند. بنابراین مغز به عنوان ریز پردازنده[5] عمل می‌کند و سیگنال را به حسی تبدیل می‌کند که به عنوان بو شناخته می‌شود[۱].

[1]Transducer
[2]Biosensors
[3] Biological sensing element
[4]Analyte
[5]Microprossesor



شکل۱- مقایسهٔ یک بیوسنسور و سیستم بویایی[۲].

۳- اجزای سنسورها

۳-۱- بخش تشخیص‌دهنده

بخش تشخیص‌دهنده این امکان را برای سنسور فراهم می‌کند تا فقط به ترکیب خاصی پاسخ دهد، به عبارت دیگر قابلیت انتخاب‌گری به حسگر می‌دهد تا بطور ویژه فقط یک نوع از آنالیت‌ها را شناسایی کند. در بیوسنسورها، رایج‌ترین بخش تشخیص‌دهنده، آنزیم‌ها هستند. آنتی‌بادی‌ها، اسیدهای نوکلئیک و گیرنده‌ها (رسپتورها[۶]) دیگر اجزای زیستی هستند که در بیوسنسورها مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۳-۲- مبدل

بخشی از حسگر است که یک نوع سیگنال (مانند شیمیایی، الکتریکی، نوری، مکانیکی و ...) را به یک فرم قابل مشاهده تبدیل می‌کند. مبدل‌ها را می‌توان براساس نوع تبدیل سیگنالی که انجام می‌دهند به پنج دسته مبدل‌های الکتروشیمیایی، نوری، پیزوالکتریک، حرارتی و الکتروکمی لومینسانس[۷] دسته بندی کرد، که در ادامه هریک آنها معرفی و بررسی خواهند شد.

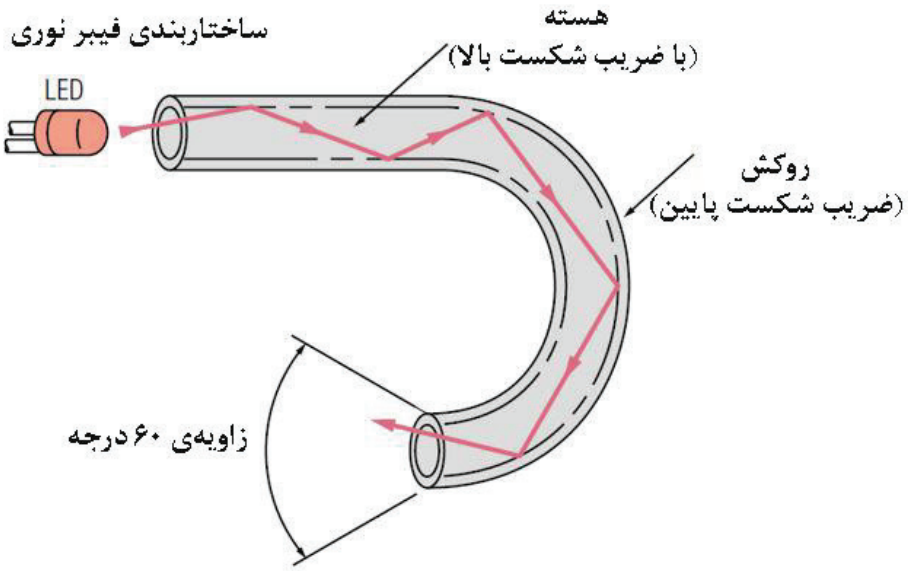
۳-۲-۱- مبدل‌های الکتروشیمیایی

مبدلی که که حضور ترکیبات مختلف شیمیایی را به یک سیگنال الکتریکی قابل اندازه‌گیری تبدیل می‌کند. بینی یکی از مثال‌های مبدل‌های الکتروشیمیایی است که به آن اشاره شد. همچنین دستگاه pH متر نیز دارای مبدل الکتروشیمیایی است.

---
[6]Receptors
[7]Electrochemiluminiscence

۳-۲-۲- مبدل‌های نوری[8]

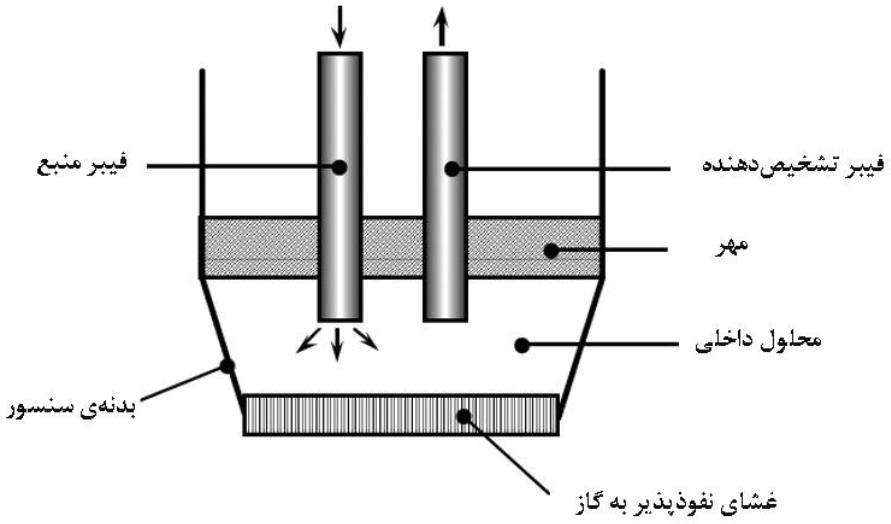
این نوع از مبدل‌ها، اغلب با استفاده از فیبرهای نوری ساخته می‌شوند. مبدل‌های نوری، معمولاً متشکل از دو فیبر نوری، یک منبع نور و یک تشخیص‌دهنده و یک بستر برای قرارگیری، تثبیت و فعالیت بخش زیستی است. در شکل۲، ساختار یک فیبر نوری، شامل یک هسته و یک پوشش نمایش داده‌شده است. پرتو نور بدون اینکه شدت آن کاهش پیدا کند از قسمت مرکزی فیبر با زاویه حدود ۶۰ درجه عبور می‌کند. هسته مرکزی می‌تواند ازجنس شیشه یا پلاستیک باشد. هستهٔ پلاستیکی انعطاف‌پذیری بیشتری دارد در بیشتر مصارف به کار می‌رود. درحالی که نوع شیشه‌ای آن، برای شرایط با دمای بالا طراحی شده‌است.



شکل ۲- ساختار فیبرنوری[۳]

در سنسورهای فیبرنوری (شکل۳)، هر دو فیبر نوری، به محفظهٔ انجام واکنش منتهی می‌شوند. این محفظه شامل مقداری رنگ یا محلول معرف است که بوسیلهٔ یک غشای نفوذپذیر به گاز، از محلول نمونه جدا می‌شود[۴].

[8]Optical transducers



شکل ۳- بیوسنسور فیبر نوری [۳]

۳-۲-۳- مبدل‌های پیزوالکتریک

برخی از کریستال‌ها مثل کوارتز، تورمالین و غیره قابلیت تبدیل تغییرات مکانیکی به اختلاف پتانسیل الکتریکی را دارند و همینطور به شکل معکوس، با اعمال یک اختلاف پتانسیل الکتریکی، به صورت مکانیکی و با فرکانس متناسب با آن شروع به لرزیدن می‌کنند.کریستال‌هایی که دارای چنینی ویژگی باشند، پیزوالکتریک نامیده می‌شوند. با تغییر جرم این کریستال، فرکانس نوسانات آن‌ها نیز تغییر می‌کند. دقت نوسانات این سیستم به حدی بالاست که از آن می‌توان به‌عنوان یک ریزترازوی بسیار حساس(QCM)[۹] استفاده کرد. حال اگر سطح این کریستال با یک ماده زیستی (مانند آنتی‌بادی) پوشانده شود، یک بیوسنسور تمایلی به دست می‌آید که با اتصال آنتی‌ژن هدف و متناسب با غلظت آن، یک پاسخ الکتریکی ایجاد می‌کند. این بیوسنسورها می‌توانند تغییرات جرمی درلایۀزیستی یا تغییرات ویسکوزیته محلول را اندازه‌گیری کنند[۱].

۳-۲-۴- مبدل‌های حرارتی

واکنش‌های زیستی عموماً موجب تغییرات حرارتی می‌شوند، این حرارت به مایع واکنش منتقل شده و یک تغییر دمایی به وجود می‌آورد. سنسورهای حرارتی غالباً از یک جفت ترمیستور[۱۰] یا ترانزیستور تشکیل شده‌است. یکی از آنها دارای لایۀزیستی تثبیت شده و دیگری شامل همان لایه اما بصورت غیرفعال است. اختلاف دمای بین آن دو به عنوان تابعی از زمان ثبت می‌شود. به دلیل اینکه تغییر دمایی برای هر واکنش آنزیمی قابل اندازه‌گیری است، این روش به صورت کاملاً عمومی، برای تعداد گسترده‌ای از آنالیت‌ها قابل انجام است. انتخاب‌گری این سنسورها بسیار بالا و حساسیت آنها پایین و محدود است[۶ و ۵].

[9] Quartz Crystal Microbalance
[10] Thermistor

۳-۲-۵- مبدل‌های الکتروکمی‌لومینسانس[11]

این مبدل برای تمامی آنزیم‌هایی که H_2O_2 تولید می‌کنند و یا آنزیم‌هایی که وابسته به NADP(H) هستند، به کار می‌آید. تحت یک پتانسیل اعمالی[12] در حضور یک کمپلکس لومینانس موسوم به روتنیوم ۲- تریس (بی‌پیریدیل)[13]، فوتونی با طول‌موج ۶۲۰nm ایجاد می‌شود که قابل سنجش می‌باشد. این تکنیک برای اندازه‌گیری گلوکز، اتانل، دی اکسیدکربن، کلسترول و گلوکز ۶ فسفات دهیدروژناز استفاده می‌شود.در حال حاضر مبدل‌های الکتروشیمیایی بیشترین توجهات را به خود جلب کرده‌اند. توسعه سریع ابزارهای نوری (کاربرد فیبرهای نوری)، تقاضا برای این نوع از مبدل‌ها را افزایش خواهد داد. همچنین کاربرد مبدل‌های حساس به جرم که براساس کریستال‌های پیزوالکتریک[14] عمل می‌کنند در آینده‌ای نزدیک افزایش خواهند یافت.

همانگونه که در این بخش توضیح داده شد، مبدل‌ها یکی از اجزای کلیدی در حسگرها محسوب می‌شوند که وظیفه آنها تبدیل پاسخ بخش تشخیص‌دهنده به یک سیگنال قابل تشخیص و تکرارپذیر است. نانومواد به علت داشتن نسبت بالای سطح به حجم، می‌توانند موجب افزایش کارآیی در حسگرها شوند. استفاده از نانومواد و یا نانوساختارها در ساختمان بیوسنسورها، دستهٔدیگری از حسگرها تحت عنوان نانوبیوسنسور[15]ها را به وجود می‌آورد. [۶ و ۵].

۴- تثبیت بخش زیستی بر روی سنسورها

همانطور که قبلا اشاره شده در ساختمان زیست‌حسگرها، یک بخش فعال زیستی به عنوان شناساگر مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرآیند قرارگیری بخش زیستی بر روی یک بستر یا بخشی از کل حسگر را تثبیت[16] می‌گویند. بیشتر آنزیم‌های محلول بسیار ناپایدار هستند و در طول مدت زمان کوتاهی غیرفعال می‌شوند. تثبیت یک آنزیم (یا هر بخش زیستی دیگر) در شرایطی نزدیک به محیط طبیعی آن، باعث ایجاد آنزیم‌هایی کارآمد و پایدار می‌شود. همچنین با انجام فرآیند تثبیت، اجزای بخش زیستی به صورت فشرده در یک محل جمع می‌شوند و کارآیی بیوسنسور به حداکثر می‌رسد. در نهایت، با تثبیت آنزیم، امکان استفادهٔ مجدد از بیوسنسور در دفعات فراهم می‌شود. روش‌های تثبیت به دو گروه فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌شوند[۶ و۵]، که درادامه به معرفی آنها می‌پردازیم.

۴-۱ تثبیت فیزیکی

[11]electrochemiluminescence transducer
[12]Applied potential
[13]Tris(bipyridine)ruthenium(**II**)
[14]Piezo-electric
[15]Nanobiosensor
[16]Immobilization

تثبیت فیزیکی از طریق میان‌کنش‌های توپولوژیک[17]، آبگریزی[18] و یا الکترواستاتیک[19] انجام می‌گیرد و آنـزیم از نظر شیمیایی در این برهمکنش‌های فیزیکی، دست نخورده می‌ماند. نقطه ضعف آن، اتصال ضعیف جزء زیسـتی به بستر است که باعث جدایی لایه زیستی[20] می‌شود[۶ و ۵].روش‌های مختلفی جهـت تثبیـت فیزیکـی بخـش زیستی بر روی بیوسنسورها مورد استفاده قرار می‌گیرد که به دو مورد از آنها اشاره می‌شود.

۴-۱-۱ جذب فیزیکی به سطح الکترود

جذب یک آنزیم روی یک بستر نامحلول (یا الکترود) با میان‌کنش‌های یونی، قطبی، پیوند هیدروژنی، القـای آب گریزی صورت می‌گیرد. الکترود برای مدت زمانی مشخص داخل محلولی از آنزیم غوطه‌ور می‌شـود و یـا اینکـه، قطره‌ای از محلول آنزیمی روی سطح الکترود گذاشته و خشک می‌شود. این روش ساده اسـت امـا نقطـه ضـعف جدی آن این است که آنزیم متصل شده به آسانی با تغییر در دمـا، بسـتر، حـلال، pH و یـا اثـر همرفـت جـدا می‌شود[۶ و ۵].

۴-۱-۲ خمیر کربن

اولین گزارش تثبیت آنزیم در الکترودهای خمیر کـربن (CPE) [21] در سـال ۱۹۸۵بیـان شـد کـه در آن، آنـزیم گلوکزاکسیداز[22] با خمیری متشکل از پودر گرافیت و روغن سیلیکون مخلوط شد. در حال حاضر آنزیم‌های دیگر به ویژه اکسیدوردوکتاز[23]ها داخـل CPE تثبیـت شـده‌اند. در ایـن روش بخـش زیسـتی بـا جـذب سـطحی در قسمت‌های متخلخل خمیرکربن به دام می‌افتد. تثبیت آنزیم با استفاده از الکترودهـای خمیـر کـربن بـه دلیـل سادگی بیش از حد آن بسیار جذاب است. ساخت خمیر با مخلوط کردن ترکیبات مختلف به وسیلهٔ کاردک بـه راحتی قابل انجام است. از مزایـای دیگـر الکتـرود خمیـر کـربن نسـبت بـه دیگـر الکترودهـای جامـد، قابلیـت تجدیدپذیری آن است. بعد از چند آزمایش، سطح الکترود به آسـانی و بـا جابجـا کـردن لایـه اسـتفاده شـده و فرسوده تجدید می‌شود چراکه خمیر می‌تواند به عنوان یک مخزن آنزیم عمل کند[۶ و ۵].

۴-۲ تثبیت شیمیایی

این نوع تثبیت، از واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌کند که گروه‌های عامل موجود در پوستهٔ پروتئین را درگیـر می‌کند. از جملهٔ این گروه‌ها می‌توان گروه‌های آمینوی α، حلقه فنلـی تیـروزین، گروه‌هـای کربوکسـیل β و γ، گروه سولفیدریل سیستئین و گروه ایمیدازول هیستیدین را نام برد[۶ و ۵]. درواقـع در روش تثبیـت شـیمیایی

[17]Topologic
[18]Hydrophobic
[19]Electrostatic
[20]Biological layer
[21]Carbon Paste Electrodes
[22]Glucose oxidase
[23]Oxidoreductase

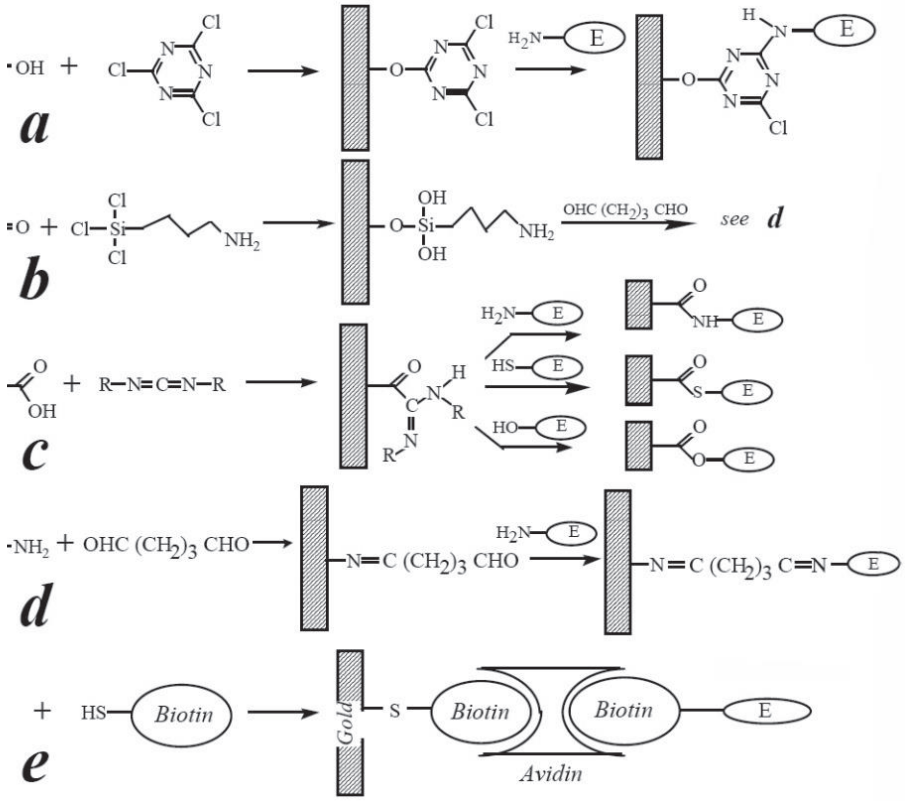
بخش زیستی به صورت کووالان به گروه‌های عامل ایجاد شده در سطح الکترود متصل می‌شوند که به دو نمونه از این روش‌ها اشاره خواهیم کرد.

۴-۲-۱ اتصال متقاطع

پوسته پروتئینی آنزیم شامل گروه‌های آمینی آزاد است که ممکن است با یک ترکیب دو عاملی[۲۴] واکنش دهد. پرکاربردترین عامل اتصال متقاطع، گلوتارآلدهید[۲۵] است که معمولاً به همراه آلبومین سرم گاوی (BSA)[۲۶]، به کار می‌رود و این روش روی هر سطحی قابل انجام است (مثل الکترودهای چاپ اسکرین[۲۷]). مشکل اصلی آن است که بسیاری از آنزیم‌ها به عامل اتصال متقاطع حساس هستند، بنابراین ممکن است فعالیت‌شان را از دست بدهند[۶ و ۵].

۴-۲-۲اتصال شیمیایی به سطح الکترود

اتصال شیمیایی ترکیب زیستی به سطح بستر با استفاده از یک مولکول فاصله دهنده[۲۸] انجام می‌شود تا از تخریب پروتئین جلوگیری شود. مثال‌هایی از فعال‌سازی سطح الکترود برای اتصال به آنزیم در شکل ۴ نشان داده شده‌است. با اکسایش شیمیایی یا با تیمار حرارتی گرافیت در حضور O_2، گروه‌های عاملی سطحی تشکیل می‌شود. با اصلاح شیمیایی[۲۹] سطح، گروه‌های عاملی متنوعی از قبیل: هیدروکسی (شکل ۴- الف)، اکسو (شکل ۴- ب)، انیدرو و کربوکسی (شکل ۴- پ) و کینونی به وجود می‌آید که می‌تواند عامل اتصال به آنزیم باشند. پلاتین باید قبل از سیلان‌دار کردن اکسید شود(شکل ۴- ت). عنصر طلا به طور قوی به مشتقات تیول متصل می‌شود بنابراین برای تثبیت بسیار مناسب است(شکل ۴- ث)[۷].



شکل۴ -فعال‌سازی سطح الکترود برای اتصال به آنزیم[۷]

---

[24]Bifunctional agent
[25]Glutaraldehyde
[26]Bovine Serum Albumin
[27]Screen print electrodes
[28]Spacer molecule
[29]Chemical modification

۵- معیارهای سنجش عملکرد سنسورها

برای ارزیابی و ستجش عملکرد حسگرهای زیستی لازم معیارهای زیر در نظر گرفته شود:

۱. قابلیت انتخاب‌گری: یعنی توانایی برقراری تمایز بین مواد مختلف. قابلیت انتخاب‌گری مربوط به ویژگی عمل و کارکرد بخش انتخاب‌گر است، هرچند گاهی خود مبدل نیز موجب بروز قابلیت انتخاب‌گری می‌شود.
۲. حد تشخیص[۳۰]: معمولاً باید زیر حد میلی‌مولار باشد اما در موارد خاص تا حد فمتومولار هم پایین می‌آید.
۳. دقت[۳۱]: باید بهتر از ٪۵± باشد.
۴. شرایط محلول: شرایطی مثل pH، درجه حرارت و قدرت یونی باید ملاحظه شود.
۵. زمان پاسخ[۳۲]: مدت زمان رسیدن سیگنال سنسور به ٪۹۹,۳ تغییرات صورت گرفته در محیط می‌باشد و هر چه این زمان کوتاهتر باشد، نشان از کارآیی بیشتر سنسور دارد. به عنوان مثال برای یک سنسور دمایی که از یک ظرف یخ (صفر درجه سانتی‌گراد) به یک اتاق با دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد منتقل شود، مدت زمان لازم برای رسیدن به دمای ۹,۹۳ درجه سانتی‌گراد را زمان پاسخ سنسور می‌باشد.
۶. زمان بازیابی[۳۳]: مدت زمان طی شده قبل از آمادگی حسگر برای سنجش نمونه‌ی بعدی است که نباید بیشتر از چند دقیقه طول بکشد.
۷. طول عمر[۳۴]: مدت زمانی که سنسور می‌تواند پاسخ دقیق و صحیح به تغییرات محیطی داشته باشد و معمولاً با پایداری بخش تشخیص‌دهنده مرتبط است[۷].

۶- حوزه‌های کاربرد سنسورها

۶-۱- سلامت

حفظ سلامتی حوزهٔ اصلی کاربرد بیوسنسورها و حسگرهای شیمیایی است. برای نشان دادن وضعیت متابولیک بیمار، اندازه‌گیری منظم خون، گازها، یون‌ها و متابولیت‌ها لازم است. جدول زیر فهرستی از آزمایشات رایج را نشان می‌دهد که برای کار با بیماران و تشخیص بیماری به طور رایج موردنیاز است[۸].

روش سنجش	آنالیت

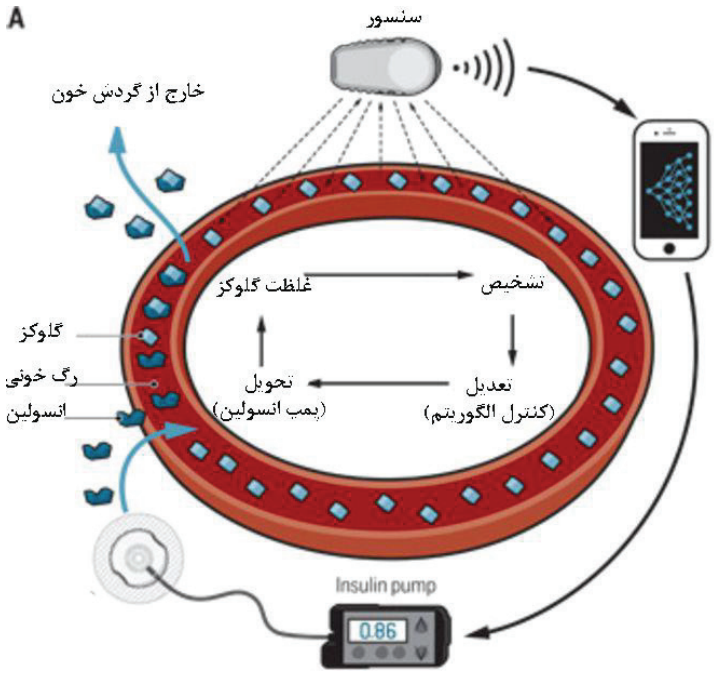
[30] Detection limit
[31] Accuracy
[32] Response time
[33] Recovery time
[34] Lifetime

بیوسنسور آمپرومتری (الکتروشیمیایی)	گلوکز
بیوسنسور پتانسیومتری (الکتروشیمیایی)	اوره
بیوسنسور آمپرومتری (الکتروشیمیایی)	لاکتات
ایمنی‌سنجی لومینسانس شیمیایی	هپاتیت B
ایمنی‌سنجی مبتنی بر پیزوالکتریک	کاندید البیکنس
بیوسنسور آمپرومتری (الکتروشیمیایی)	کلسترول
بیوسنسور پتانسیومتری (الکتروشیمیایی)	پنی سیلین‌ها
الکترود یون گزین شیشه‌ای	سدیم
الکترود تبادل یون انتخابی	پتاسیم
سنسور فلورسانت	اکسیژن
الکترود یون گزین شیشه‌ای	pH

جدول۱- آزمایشات رایج در پزشکی تشخیصی[۷]

یکی از کاربردهای بالقوه، ساخت یک حسگر کاشته شده برای سنجش مداوم یک متابولیت است که می‌تواند از طریق یک ریزپردازنده، به یک سیستم تحویل دارو متصل شود. این وسیله در بیماری‌های مزمن(مثل دیابت) بسیار مفید است. چنین سنسوری، با سنجش مداوم گلوکز خون، مقدار مشخصی از انسولین به طور خودکار به جریان خون بیمار ترشح می‌کند. این سیستم با عنوان «لوزالمعده مصنوعی»[۳۵]، نسبت به ابزارهای رایج آنالیز قند خون که به صورت ناپیوسته عمل می‌کنند مفیدتر است، چرا که در بیوسنسورهای معمولی، انگشت شست با سوزن خراش داده می‌شود و سپس در فواصل زمانی مشخص، دوز زیادی از انسولین را وارد بدن می‌کند ولی دراین روش، رهایش انسولین در داخل بدن به صورت خودکار توسط سنسور پس از اندازه‌گیری میزان قند خون صورت می‌پذیرد و از مشکلات پایش دائمی سطح قند خون بیماران دیابتی می‌کاهد[۹].

[35] Artificial pancreas



شکل۵- شکل شماتیک نشان دهنده نحوه تحویل انسولین به بدن توسط سیستم پانکراس مصنوعی[۹].

۶-۲- کنترل فرایندهای صنعتی

حسگرها در جنبه‌های مختلف فرایندهای تخمیر مانند اندازه‌گیری عوامل مختلفی مثل pH، دما و مقادیر CO_2 و O_2 به کار می‌روند. البته بیوسنسورهایی که تمام یا تعدادی از واکنش‌دهنده‌ها و محصولات را سنجش می‌کنند نیز در دسترس هستند(مثل مواردی که برای قندها، مخمرها، مالت‌ها، الکل‌ها، ترکیبات فنولی و بعضی از محصولات جانبی وجود دارند). سنجش مداوم مواد درگیر در یک فرایند صنعتی، باعث بهتر شدن کیفیت محصول و افزایش بازدهی شده، و نیز قابلیت ایجاد تغییر درکیفیت مواد خام را امکان‌پذیر می‌کند. همچنین با بهبود اتوماسیون کارخانه‌ای، موجب بهینه‌سازی مصرف انرژی می‌شود[۸].

۶-۳- اندازه‌گیری‌های محیطی

ترکیب مواد مختلفی در هوا، آب، خاک و دیگر محیط‌ها وجود دارندکه با روش‌های اندازه‌گیری محیطی سنجیده می‌شوند. بعضی از موادی که در آب نیاز به اندازه‌گیری دارند عبارتند از: اکسیژن، pH، نمک، نیترات، فسفات، کلسیم و فلوراید. اندازه‌گیری مواد خطرناک و سمی مثل حشره‌کش‌ها، کودهای شیمیایی و نیز فاضلاب‌های خانگی و صنعتی، نیاز به تحلیل‌های گسترده‌تری از نظر آلودگی‌های محیطی دارند. نگرانی‌هایی درمورد برهم‌زننده‌های تعادل محیط زیست وجود دارد که در غلظت‌های بسیار پایین ($ng\ l^{-1}$) عمل می‌کنند. این مواد شامل گسترهٔ وسیعی از استروژن‌ها و ترکیبات مشابه هستند. در مورد چنین موادی اندازه‌گیری پیوستهٔ آنها و در مورد دیگر مواد، سنجش تصادفی و گاه به گاه لازم است. به علاوه آلودگی‌های، کشاورزی، باغبانی، دامپزشکی و معدن‌داری از سایر حوزه‌هایی هستند که برای سنجش‌های محیطی از سنسورها استفاده می‌کنند[۸].

۷- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

روش‌های آزمایشگاهی شناسایی و تشخیص نیازمند تجهیزات گران‌قیمت، کارشناسان متخصص و آموزش‌دیده و زمان‌بر است. استفاده از حسگرها روشی برای شناسایی و تشخیص سریع و کم‌هزینه است که از آن‌ها حتی در محلی خارج از آزمایشگاه نیز می‌توان بهره برد. به همین دلیل فناوری حسگرها در طی دهه‌های گذشته توسعه زیادی پیدا کرده‌است و تبدیل به یک زمینه تحقیقاتی و صنعتی بین رشته‌ای شده است. حسگرها از سه بخش اصلی تشکیل شده‌اند: ۱- بخش تشخیص‌دهنده: این بخش باید بتواند به طور انتخابی یک ماده خاص و یا یک نوع خاصی از مواد را شناسایی کند. این بخش محلی است که برهمکنش بین تشخیص‌دهنده و آنالیت هدف در آن اتفاق می‌افتد. ۲- مبدل: این بخش برهمکنش بخش تشخیص دهنده و آنالیت هدف را به یک سیگنال قابل مشاهده تبدیل می‌کند. مبدل‌ها انواع مختلفی دارند. ۳- بخش سوم، سیگنال‌های تولید شده در مبدل را به اطلاعات قابل استفاده تفسیر می‌کند.حسگرها کاربردهای فراوانی در حوزه سلامت مانند تشخیص بیماری‌های مختلف، حوزه صنعت و حوزه محیط زیست دارند.

۸- منابع:

[1] Altintas, Zeynep, ed. Biosensors and nanotechnology: applications in health care diagnostics. John Wiley & Sons, 2017.
[2] Eggins, Brian R.. “Chemical Sensors and Biosensors.” (2002).
[3] "What Is A Fibre Optic Sensor? | Sensor Basics: Principle-Based Guide To Factory Sensors | KEYENCE". Keyence.Co.In, 2020, https://www.keyence.co.in/ss/products/sensor/sensorbasics/fiber/info/. Accessed 23 Apr 2020.
[4] Hisham, Hisham Kadhum. "Optical fiber sensing technology: Basics, classifications and applications." American Journal of Remote Sensing 6.1 (2018): 1-5.
[5] Kurzawa, Christian, Andreas Hengstenberg, and Wolfgang Schuhmann. "Immobilization method for the preparation of biosensors based on pH shift-induced deposition of biomolecule-containing polymer films." Analytical Chemistry 74.2 (2002): 355-361.
[6]Dung, Tran Thi, et al. "Applications and advances in bioelectronic noses for odour sensing." Sensors 18.1 (2018): 103.
[7] جزوه دانشگاهی درس سلولی ملکولی، دانشکده فناوری های نوین، دانشگاه شهید بهشتی – سال ۱۳۹۰
[8]Mehrotra, Parikha. "Biosensors and their applications–A review." Journal of oral biology and craniofacial research 6.2 (2016): 153-159
[9] Boughton, Charlotte K., and Roman Hovorka. "Advances in artificial pancreas systems." Science translational medicine 11.484 (2019): eaaw4949.

نانوژنراتور

نویسنده :محمد فرهادپور

چکیده

با استفاده از نانوژنراتورهایی همچون نانوسیم‌های اکسیدروی می‌توان کار مکانیکی را به انرژی الکتریکی تبدیل نمود. از این نانوژنراتورها می‌توان در مکان‌هایی همچون دست‌انداز جاده‌ها، مسیرحرکت باد یا آب و همینطور در لباس‌ها استفاده نمود. یکی از مهم‌ترین کاربرد نانوژنراتورها استفاده از آنها در تامین انرژی الکتریکی لازم برای نانوربات‌ها یا نانوسنسورهایی است که در بدن کار می‌کنند. بدین صورت که با استفاده از کار مکانیکی ناشی از تنفس، ضربان قلب یا فشار خون انرژی الکتریکی لازم برای کارکرد این نانوربات‌ها یا نانوسنسورها تامین می‌شود. در این مقاله ابتدا پیزوالکتریک‌ها و کاربرد آنها معرفی شده و سپس مبانی نانوژنراتورها، مثال‌ها و کاربردهای آنها بیان شده‌اند.

کلیدواژه‌ها: نانوژنراتور، نانوسیم اکسید روی، پیزوالکتریک

۱-مقدمه

نانوژنراتور، به نانوماده‌ای گفته می‌شود که انرژی مکانیکی (معمولا) یا انرژی گرمایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. نانوژنراتورها یکی از امیدهای بشر برای تامین انرژی الکتریکی مورد نیازش به صورت پاک و تجدیدپذیر است. اما در حال حاضر بازده نانوژنراتورها پایین و قیمت تمام شده آنها بالاست و در نتیجه بیشتر تمرکز بر استفاده از آنها برای تامین انرژی لازم برای نانوربات‌هایی است که وارد بدن انسان یا سایر موجودات زنده می‌شوند.

نانوژنراتورها اکثرا یک پیزوالکتریک هستند و کار مکانیکی محیط را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. در ادامه در مورد پیزوالکتریک‌ها توضیح خواهیم داد.

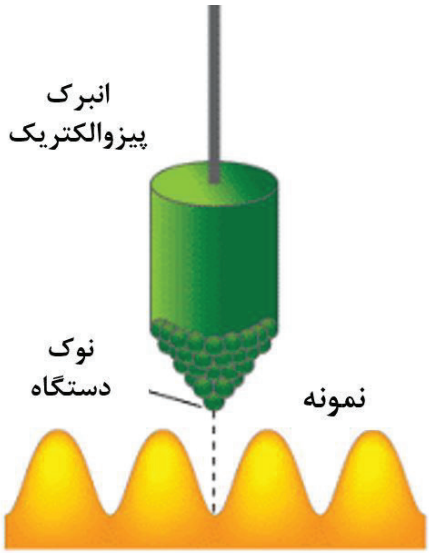
۲- خاصیت پیزوالکتریک[1]

مواد پیزوالکتریک موادی هستند که کار مکانیکی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند و یا برعکس. دلیل این امر نامتقارن بودن سلول واحد این مواد است. به گونه‌ای که از ۳۲ دسته بلوری مختلف، ۲۱ دسته از آنها دارای سلول واحد نامتقارن هستند و از آنها ۲۰ دسته از خود خاصیت پیزوالکتریکی نشان می‌دهند. به تبدیل کار مکانیکی به انرژی الکتریکی پیزوالکتریسیته مستقیم و به تبدیل انرژی الکتریکی به کار مکانیکی، پیزوالکتریسیته معکوس گفته می‌شود.

[1] Piezoelectric

مواد مختلفی همچون انوع سرامیک‌ها، پلیمرها و کامپوزیت‌ها می‌توانند از خود خاصیت پیزوالکتریسیته نشان دهند. از جمله معروف‌ترین ساختارهای پیزوالکتریک می‌توان به اکسید روی، تیتانیات زیرکونات سرب (PZT)[۲]، استخوان، تاندون، ابریشم، دی‌ان‌ای (DNA)، کوارتز، سولفید کادمیم، تیتانیات باریم، نیترید گالیوم و پلی‌وینیلیدن فلوراید (PVDF)[۳] اشاره نمود.

از مواد پیزوالکتریک در کاربردهای مختلفی استفاده می‌شود. از جمله این کاربردها می‌توان به استفاده از آنها در التراسونیک جهت ایجاد موج، استفاده از آنها در سنسورهای فشاری، ضخامت یا سنسورهای موج اشاره نمود. همچنین از آنها در انبرک میکروسکوپ‌های پرابی همچون میکروسکوپ تونلی روبشی (STM)[۴] نیز برای تنظیم ارتفاع و تصویربرداری استفاده می‌شود (شکل۱). توضیحات بیشتر نحوه عملکرد پیزوالکتریک در میکروسکوپ‌های STM در مقاله مربوطه در بخش مشخصه‌یابی آورده شده است. از جمله سایر کاربردهای آن می‌توان به جرقه‌زن فندک، موتورهای پیزوالکتریک، بازسازی بافت و استانداردسازهای فرکانس اشاره نمود. در این مقاله هدف بررسی کاربردپیزوالکتریک‌ها به عنوان یک تولیدکننده انرژی یا همان نانوژنراتورها است [۱].



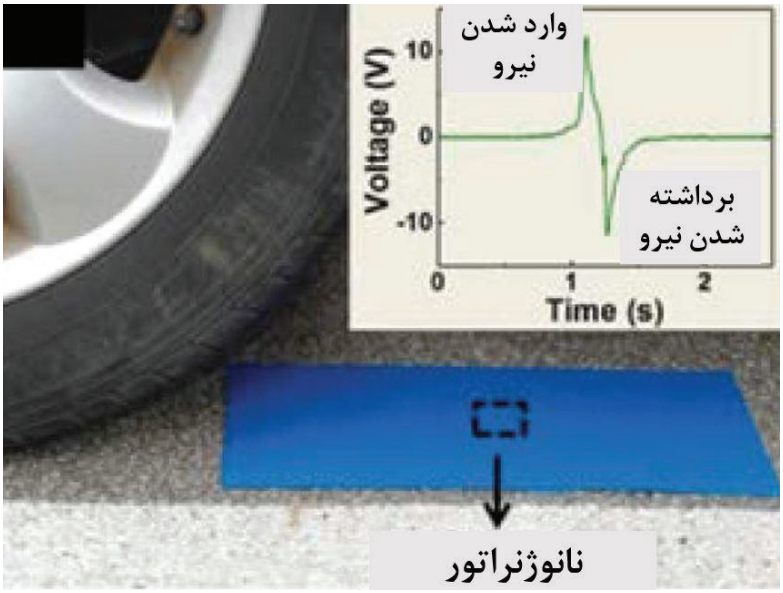
شکل۱- استفاده از ماده پیزوالکتریک در انبرک STM

۳- نانوژنراتور

معروف‌ترین نانوژنراتور نانوسیم‌های اکسیدروی هستند. با استفاده از نانوسیم‌های اکسیدروی می‌توان از حرکات مکانیکی مختلف انرژی الکتریکی تولید نمود. از جمله آنها می‌توان به تنفس انسان، ضربان قلب و فشار خون، باد، امواج دریا، حرکات انسان‌ها، حرکات خودروها و جریان هوا اشاره نمود. از انرژی الکتریکی تولید شده می‌توان در مواردی همچون تامین انرژی نانوربات‌ها در داخل بدن، سنسورهای بی‌سیم و دستگاه‌های الکترونیکی شخصی استفاده نمود.

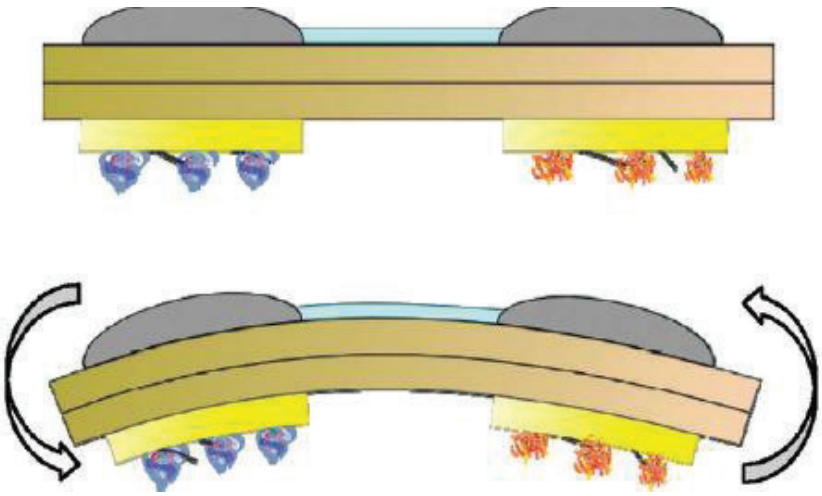
[2] Lead zirconatetitanate
[3] Polyvinylidenefluride
[4] Scanning tunneling microscopy

در شکل۲، استفاده از نانوژنراتور نانوسیم اکسیدروی در تولید انرژی الکتریکی از حرکت خودروها بر روی دست انداز جاده آورده شده است. با قرارگیری این نانوژنراتورها درون دست انداز، با حرکت خودروها بر روی دست انداز به صورت پیوسته کار مکانیکی انجام می‌شود و نانوژنراتورها نیز آن را به صورت انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند [۱].



شکل۲- استفاده از نانوسیم‌های اکسید روی به عنوان نانوژنراتور برای تولید الکتریسیته از حرکت خودروها بر روی صفحه نانوژنراتور [۱]

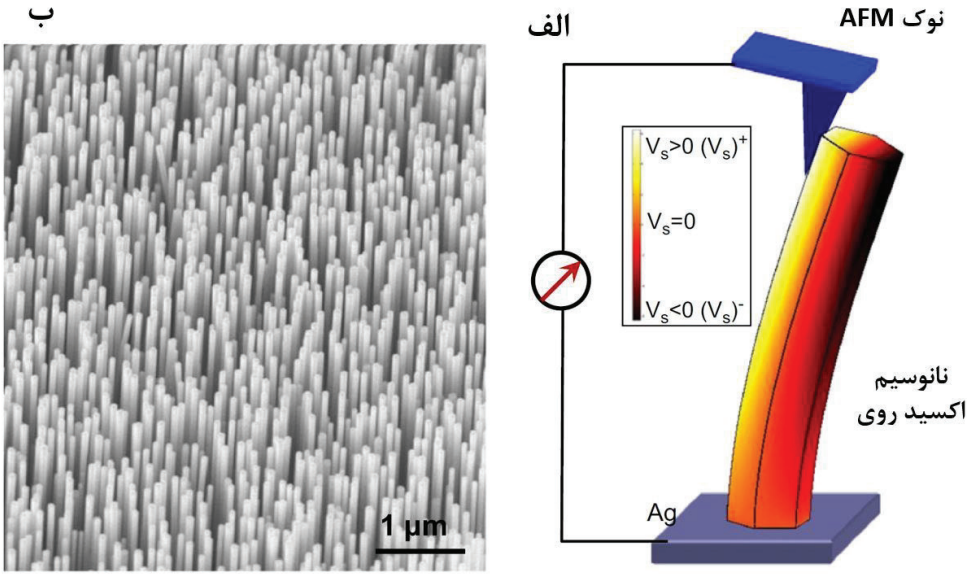
همچنین در مواردی از ترکیب نانوژنراتور با سایرادوات الکترونیکی همچون سلول‌های خورشیدی استفاده شده است. برای مثال در شکل۳ به صورت هیبریدی از نانوژنراتور و سلول خورشیدی در یک دستگاه استفاده شده است. در این صورت تغییرات کار مکانیکی در محیط و هم از نور خورشید به صورت همزمان می‌توان انرژی الکتریکی تولید نمود. این حالت برای سلول‌های خورشیدی منعطف که بر روی سطوح متحرک هستند مطلوب است [۲].



شکل۳- استفاده از نانوژنراتور و سلول خورشیدی به صورت هیبریدی[2]

۳-۱- بررسی نانوژنراتورها

برای بررسی خاصیت پیزوالکتریک نانوسیم‌های اکسید روی می‌توان از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) در حالت تماسی استفاده نمود. در این حالت مطابق شکل۴ نانوسیم‌ها به موازات هم بر روی یک سطح قرار دارند و نوک میکروسکوپ AFM با آنها برخورد می‌کند و باعث ایجاد کار مکانیکی در آنها می‌شود. با این کار می‌توان میزان خم شدن و انرژی الکتریکی تولید شده به وسیله آنها را محاسبه و بررسی نمود [۳].



شکل۴- الف) ایجاد انحنا در نانوسیم اکسیدروی و بررسی انرژی الکتریکی ایجادی و ب) نانوسیم‌های اکسیدروی که به صورت موازی بر روی سطح رشد نموده‌اند [۳]

۳-۲- اثر دما بر روی عملکرد نانوژنراتورها

عملکرد پیزوالکتریک‌ها با افزایش دما کاهش می‌یابد و تقریبا در دمایی به نام دمای کوری به صفر می‌رسد. در نتیجه باید در کاربردهایی که مدنظر است اثر دما نیز لحاظ شود و دمای کوری نانوژنراتور مورداستفاده با دمای محیط موردنظر مقایسه شود [۴].

۳-۳- اثر شکل بر روی خاصیت پیزوالکتریسیته

بررسی‌های مختلف نشان داده است که بهترین خاصیت پیزوالکترسیته در نانوسیم‌های پیزوالکتریک همچون نانوسیم اکسیدروی مشاهده می‌شود. مطالعات نشان داده است که نانوسیم‌های پیزوالکتریک نسبت به لایه‌های نازک پیزوالکتریک می‌توانند تا ۴۰۰-۵۰۰ درصد عملکرد بهتری از خود نشان دهند. همچنین خواص مکانیکی در نانوسیم‌ها بهتر است و در نتیجه آن انعطاف‌پذیری نانوسیم‌ها بیشتر از سایر اشکال است. انعطاف‌پذیری بیشتر نیز به معنای ایجاد کرنش و کار مکانیکی بیشتر در نانوژنراتور و در نتیجه آن تولید مقادیر بیشتری از الکتریسیته است. همچنین نانوسیم‌ها حساسیت بیشتری به نیروهای کم دارند و با کمترین نیرو تغییر شکل مکانیکی می‌دهند و درنتیجه الکتریسیته تولید می‌کنند. دلیل این امر ضخامت کم آنها و نسبت طول به عرض بسیار بالای آنها در مقایسه با سایر اشکال است [۵].

۳-۴- استفاده از نانوژنراتورها برای تامین انرژی نانوربات‌ها

مهم‌ترین کاربرد فعلی نانوژنراتورها که تحقیقات فراوانی در این زمینه در حال انجام است؛ استفاده از نانوژنراتورها برای تامین انرژی الکتریکی مورد نیاز نانوربات‌هایی است که در بدن انسان یا سایر جانداران فعالیت می‌کنند. با توجه به ابعاد کوچک نانوربات‌ها، امکان استفاده از باتری بزرگ برای آنها نیست. در نتیجه مدت زمان کوتاهی درون بدن می‌توانند به فعالیت خود ادامه دهند. اما با استفاده از نانوژنراتورها در کنار نانوربات‌ها، می‌توان به صورت پیوسته انرژی الکتریکی مورد نیاز آنها را تامین نمود. در بدن انسان منابع گوناگونی برای تامین کارمکانیکی نانوژنراتورها وجود دارد؛ از جمله آنها می‌توان به تنفس انسان، ضربان قلب، انقباض و انبساط عضلات و جریان خون در رگ‌ها اشاره نمود. با توجه به مکان فعالیت نانوربات از هرکدام از این منابع می‌توان جهت تولید الکتریسیته استفاده نمود. اصطلاحا در این حالت گفته می‌شود که از انرژی بیومکانیکی بدن برای تولید الکتریسیته استفاده شده است [۳،۵].

۳-۵- سایر نانومواد شناخته شده به عنوان پیزوالکتریک

در این مقاله بیشتر از نانوسیم‌های اکسیدروی به عنوان نانوژنراتور نام برده شد. دلیل این امر، قدرت پیزوالکتریکی بالای نانوسیم‌های اکسیدروی در کنار خواص مکانیکی مطلوب آنها و قیمت تمام شده مناسب آنها می‌باشد. اما از نانومواد دیگری همچون تیتانیات زیرکونات سرب (PZT)[۵]، سولفید کادمیم، تیتانیات باریم، نیترید گالیوم و پلی‌وینیلیدن فلوراید (PVDF)[۶] نیز به این منظور استفاده می‌شود. برای مثال PVDF به دلیل اینکه یک پلیمر است به تنهایی یا در کنار سایر نانوژنراتورها به وفور استفاده می‌شود. دلیل این امر این است که PVDF به خاطر خاصیت پلیمری خود دارای انعطاف پذیری بالایی است که اجازه تغییر شکل بیشتر و درنتیجه تولید انرژی الکتریکی بیشتر را می‌دهد. در این مواد نیز بهترین عملکرد متعلق به شکل نانوسیم هرکدام از آنها است [۲،۳].

۳-۶- روش‌های سنتز و ساخت نانوژنراتورها

برای سنتز و ساخت نانوژنراتورها از روش‌های مختلفی همچون سل‌ژل همراه با قالب، هیدروترمال، الکتروریسی، فناوری‌های سنترینگ، رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار و رسوب‌دهی فیزیکی فاز بخار استفاده شده است. در این روش‌ها گاهی اوقات نانوژنراتور به تنهایی به اشکال مختلف (صفر بعدی تا سه بعدی) سنتز و استفاده شده است و گاهی دیگر به همراه سایر مواد نانوکامپوزیت آن ساخته شده است. برای مثال از نانوکامپوزیت PVDF و یک نانوژنراتور دیگر مثل نانوسیم اکسید روی استفاده شده است که در این مثال هردو ماده پیزوالکتریک هستند [۱،۲،۳،۵].

تمرین

[5] Lead zirconatetitanate
[6] Polyvinylidenefluride

علاوه بر موارد گفته شده در این مقاله، به نظر شما با استفاده از نانوژنراتورها از چه منابع دیگری از کار مکانیکی می‌توان انرژی الکتریکی تولید نمود؟

۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

پیزوالکتریک‌ها موادی هستند که کار مکانیکی را به انرژی مکانیکی تبدیل می‌کنند یا بالعکس. نانوژنراتورهایی همچون نانوسیم اکسیدروی نیز با استفاده از همین خاصیت کارهای مکانیکی مختلف را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. از مهم‌ترین کاربرد آنها تامین انرژی الکتریکی از انرژی بیومکانیکی بدن است. از این انرژی الکتریکی در نانوربات‌ها می‌توان استفاده نمود. منبع این انرژی بیومکانیکی نیز تنفس، ضربان قلب، فشار خون و یا انبساط و انقباض عضله می‌تواند باشد.

۵- مراجع

[1].Wang, Sihong, Long Lin, and Zhong Lin Wang. "Nanoscale triboelectric-effect-enabled energy conversion for sustainably powering portable electronics." *Nano letters* 12.12 (2012): 6339-6346.

[2]. Hansen, Benjamin J., et al. "Hybrid nanogenerator for concurrently harvesting biomechanical and biochemical energy." *ACS nano* 4.7 (2010): 3647-3652.

[3]. Wang, Zhong Lin, and Jinhui Song. "Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays." *Science* 312.5771 (2006): 242-246.

[4]. Zhang, Jin, Chengyuan Wang, and Chris Bowen. "Piezoelectric effects and electromechanical theories at the nanoscale." *Nanoscale* 6.22 (2014): 13314-13327.

[5]. Wang, Xudong. "Piezoelectric nanogenerators—Harvesting ambient mechanical energy at the nanometer scale." *Nano Energy* 1.1 (2012): 13-24.

روش‌های دارورسانی هدفمند

نویسنده : زهرا علیدوست

چکیده

سیستم‌های دارورسانی به عنوان یک راه حل ممکن برای کنترل تحویل دارو با دوز مشخص و مدت زمان از پیش تعیین شده در محل مورد هدف است. به این ترتیب فراهم کردن غلظت‌های موثر دارو در محل آسیب‌دیده، باعث افزایش تاثیر درمانی، کاهش تخریب دارو، حفظ گردش در خون به مدت طولانی می‌شود. روش‌های رسانش هدفمند، با محدودیت توزیع دارو در سایر بافت‌ها، عوارض جانبی داروهای سمی ضدسرطان را کاهش می‌دهد. سازوکارهای مختلف فیزیکی برای واسطه آزادسازی و تحویل دارو در مغز، سرطان و انواع بیماری‌های مختلف در بدن، به میزان زیادی در حال پیشرفت است. کارایی رهایش دارو با استفاده از امواج فراصوت، میدان مغناطیسی، میدان الکتریکی و طیف نوری در ترکیب با فناوری نانو، از پتانسیل قابل توجهی برای تقویت اثربخشی بسیاری از رویکردهای درمانی برخوردار است. در این مقاله انواع روش‌های متعارف دارورسانی، الگوی رهایش دارو و سازوکارهای هدف‌گیری فیزیکی سامانه‌های حمل دارو بررسی می‌شوند.

کلیدواژه‌ها: دارورسانی هدفمند، رهایش دارو، هدف‌گیری فیزیکی، فراصوت، نانوذرات مغناطیسی

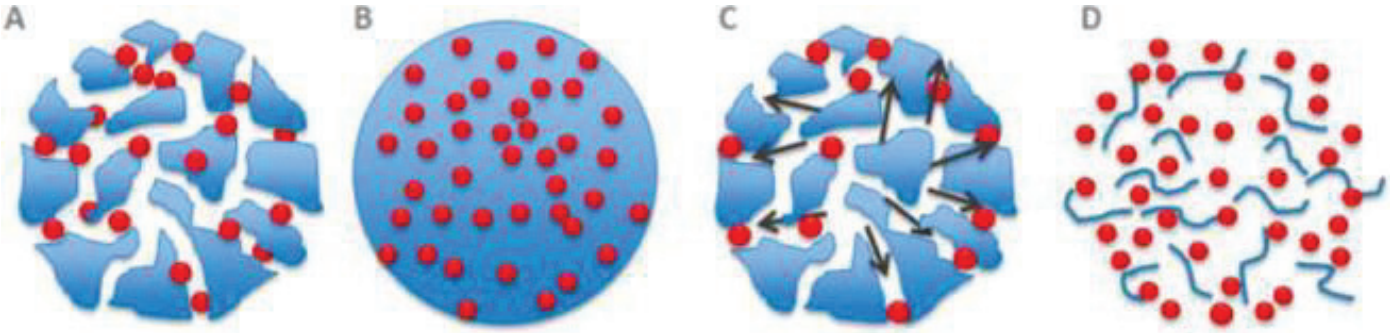
۱-مقدمه

روش‌های متعارف رهاسازی دارو در بدن، عمدتا از دو راه گوارشی (قرص، کپسول، شربت) و غیرگوارشی (مانند تزریق، قطره‌های چشمی، کرم‌های موضعی)، در فواصل زمانی مشخص مصرف دارو، صورت می‌گیرد. در اغلب این روش‌ها، مسیر پیمایش دارو در بدن، طی مواجهه با محیط اسیدی معده، عبور از اتصالات سخت سلول‌های دیوارهٔ روده و با ورود به چرخه درون کبدی همراه است که درنهایت جذب گردش خون می‌شود[۱]. در حال حاضر بیشتر داروها از طریق شیوه‌های سنتی و جذب سیستمیک به محل اثر خود می‌رسند و با هدر رفتن دارو در طول عبور از دستگاه گوارش، دستگاه گردش خون و بافت‌های حدواسط، دوز دارویی به صورت غیرواقعی و بیشتر از مقدار مورد نیاز برای درمان به کار می‌رود. پایه‌های این نگرش بر این اساس است که اگر غلظت کافی از دارو وارد گردش خون شود، بالاخره مقداری از آن برای درمان بیماری به محل اثر خود می‌رسد ولی با این حال، میزان زیادی از دارو در بافت‌های سالم بدن، عوارض جانبی ایجاد می‌کند[۲].

فرآیند دارورسانی هدفمند، موجب حفظ سطح غلظت‌های مناسب دارویی در مدت زمان طولانی می‌شود و موجب کاهش بسیاری از محدودیت‌های متعارف درمانی مانند تعداد دوزهای مصرفی، غلظت اولیه دارویی و همچنین عوارض جانبی ناشی از انتشار ساده دارو در توزیع سیستمی نامشخص می‌شود. هر سامانهٔ تحویل هدفمند، شامل یک دارو، حامل و یک لیگاند هدف‌گذاری است که در آن، چگونگی توزیع، متابولیسم و جذب سلولی دارو، با توجه به خصوصیات فیزیکوشیمیایی و رفتار بیولوژیک حامل و لیگاند تعیین می‌شود. بنابراین طراحی حامل و لیگاند مناسب، باعث افزایش کارایی دارو در بافت بیمار و کاهش سمیت دارو در سایر بافت‌های سالم می‌شود[۳]. در این مقاله سازوکارهای کنترل رهایش دارو و روش‌های مختلف هدف‌گیری فیزیکی بررسی می‌شوند.

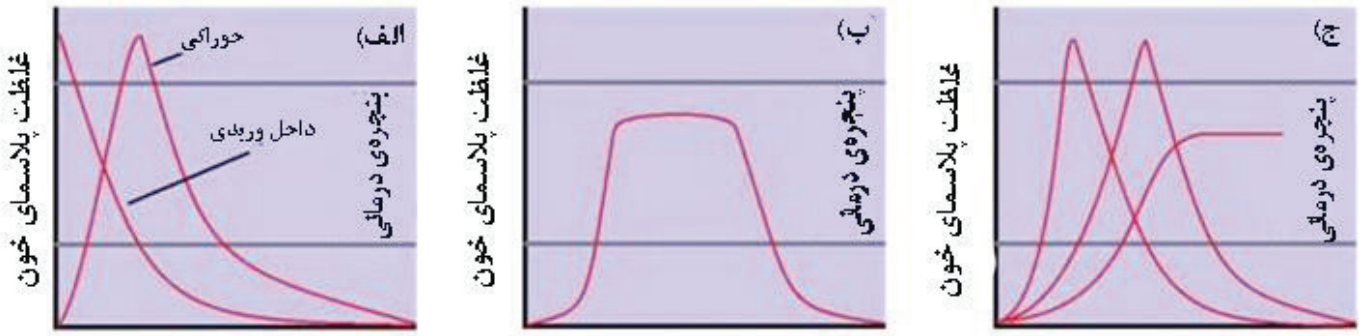
۲- پروفایل رهایش دارو

مشخصات رهایش دارو، نتیجه‌ای از یک یا چند سازوکار مشخص آزادسازی، درون بدن است که عبارتند از: ۱) آزاد سازی داروی متصل شده به سطح، ۲) انتشار از عرض ماتریکس‌های حامل، ۳) انتشار از دیواره میکروکپسول‌ها و میکروذرات، ۴) فرسایش و تخریب ماتریکس حامل و ۵) مکانیسم ترکیبی از فرآیند فرسایش/انتشار[۴]. در شکل۱، مهم‌ترین سازوکارهای رهاسازی دارو از سامانه‌های پلیمری نمایش داده شده است.



شکل۱- مشخصات رهایش دارو. الف) انتشار دارو از منافذ آبی، ب) انتشار از دیواره ماتریکس پلیمری، پ) پمپ اسمزی و ج) فرسایش. [۵]

ویژگی‌های رهاسازی دارو بدون استفاده از حامل، در شکل ۲-الف نمایش داده شده و تنها مزیت فرمولاسیون‌های معمولی، کمتر بودن هزینهٔ تولید و توسعهٔ آنها است. درمورد بیشتر داروها هرچه غلظت پلاسمایی دارو بیشتر باشد، میزان تخریب و حذف دارو از خون نیز بیشتر می‌شود. در ابتدای تجویز درون وریدی، یا اندکی بعد از جذب خوراکی دارو به گردش خون، غلظت دارویی در بیشترین مقدار است. در این زمان نرخ تخریب دارو با توجه به شیب تند منحنی حذف دارو بیشتر است و هرچه به انتهای نمودار نزدیک می‌شویم و غلظت پلاسمایی دارو کم می‌شود، میزان حذف هم کمتر می‌شود. از طرف دیگر، شکل۲-ب، ویژگی‌های رهایش دارو با سامانه‌های نانومتری سادهٔ درجه-صفر را نشان می‌دهد. در این سامانه‌ها، نرخ تخریب مواد در پلاسمای خون ثابت است[۶] و نیمه عمر آن از چند ساعت تا چند ماه می‌تواند متغیر باشد. توسعهٔ بیشتر سامانه‌های دارورسانی هدفمند نانومتری، با توجه به شرایط درمان و نیازهای بیماری، امکان بهتری از جهت قابلیت برنامه‌ریزی در رهایش دارو دارند. (شکل۲-ج) در نانوسامانه‌های حامل دارو، امکان کپسوله کردن چندین دارو با مکانیسم‌های تعاملی مختلف در داخل یک ماتریس وجود دارد و همچنین با استفاده ازسامانه‌های نانومتری حساس به محرک، برنامه‌ریزی رهایش دارو، به خوبی قابل تنظیم است[۴].



شکل۲- مشخصات رهایش و حذف دارو. پنجره درمانی نشان‌دهنده غلظت‌های مختلف یک دارو در گردش خون بدن است که اثرات درمانی ایمنی فراهم می‌کند. الف) رهایش دارو بدون حامل، ب) رهایش دارو با سامانه‌ی درجهٔ صفر، ج) رهایش دارو با سامانهٔ نانومتری[۴]

۳- کنترل رهایش دارو

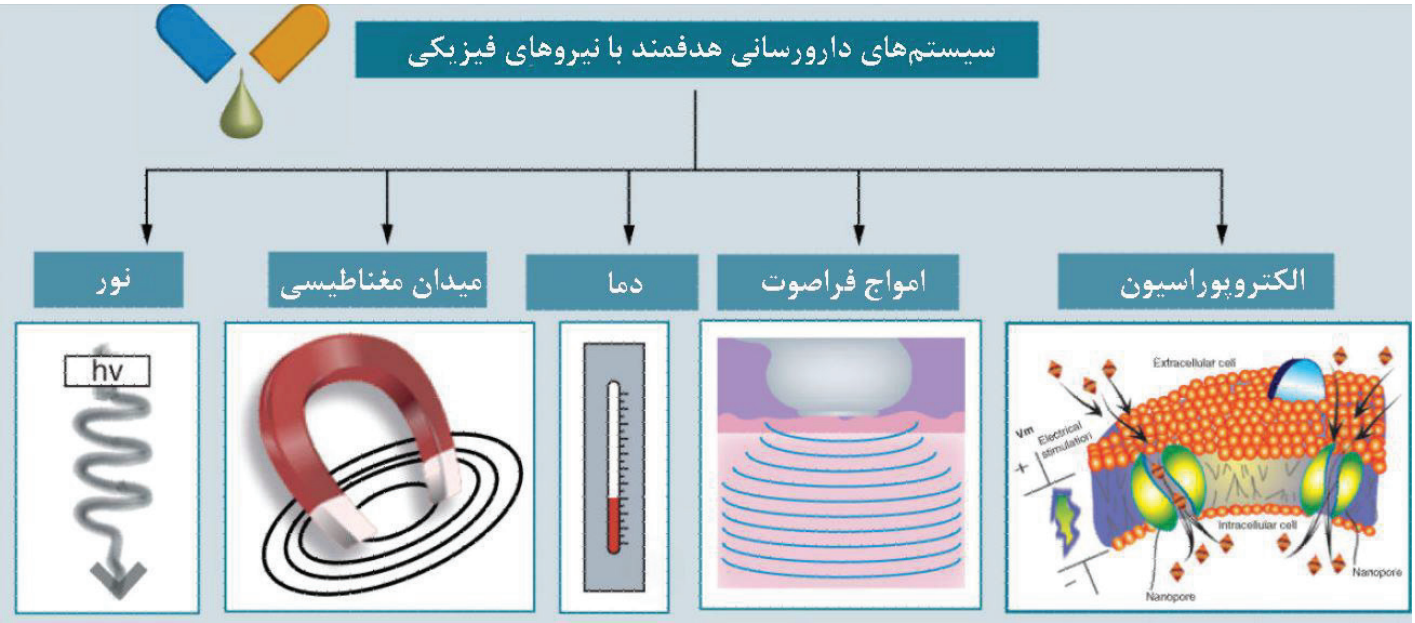
استفاده از سیستم‌های دارورسانی سنتی، در فواصل زمانی مشخص، هیچ کنترلی در زمان، مکان و سرعت رهایش دارو ندارد. هم‌چنین تحویل دارو در بافت هدف، باید تا زمان معرف بعدی، نیاز درمانی بیمار را برطرف کند و در نوبت‌های متناوب مصرفی، ممکن است نوسانات غلظت دارو، از گسترهٔ درمانی فراتر رفته و عوارض جانبی بیشتری ایجاد کند[۲]. از طرف دیگر، بسیاری از داروها ناپایدار و سمی بوده و دوره اثربخشی آن‌ها کوتاه است. بعضی از داروها هم ممکن است مشکل انحلال‌پذیری داشته باشند. برای حل این مشکلات، سیستم‌های نانومتری حامل دارو، ویژگی‌های مطلوبی برای کپسوله کردن بسیاری از داروها و مواد تشخیصی تصویربرداری دارند و ضمن محافظت از دارو در حین فرآیند انتقال، رهایش کنترل شده و تحویل به بافت هدف، روشی برای محافظت بدن در برابر داروهای بسیار سمی است[۷].

سیستم‌های انتقال دارو در چند سال گذشته اهمیت بیشتری پیدا کرده‌اند. نکتهٔ قابل توجه درمورد آنها، این است که هرکدام از سامانه‌های دارویی دارای خصوصیات شیمیایی، فیزیکی و مورفولوژیکی خاص خود هستند و با فعل و انفعالات شیمیایی مختلفی مثل پیوندهای کوالانسی، هیدروژنی و یا با تعامل‌های فیزیکی مثل برهمکنش‌های الکترواستاتیک و واندروالس، تمایلات اتصالی مختلفی به انواع داروهای قطبی و غیرقطبی دارند. علاوه بر این، عوامل دیگری مثل ترکیب شیمیایی نانوذرات و انواع اشکال مختلفی از نانوسامانه‌ها که با دارو در ارتباط هستند، نقش مهمی در پروفایل رهایش کنترل‌شدهٔ دارو دارند. به طور کلی رهاسازی دارو از سامانه‌های نانومتری حامل دارو، از طریق سازوکارهای مختلف انتشار، انحلال‌پذیری، واکنش شیمیایی و رهاسازی وابسته به دریافت یک محرک خاص صورت می‌گیرد[۲].

۴- هدف‌گیری فیزیکی

یکی از روش‌های برنامه‌گذاری برای آزادسازی داروها، استفاده از سامانه‌های دارویی پاسخگو به محرک است. این سامانه‌ها در اثر تغییر ساختار، حلالیت، شکل، اندازه یا بارسطحی خود به دنبال پاسخ به یک یا چند محرک، بار دارویی خود را در محل مورد نظر رها می‌کنند. محرک‌ها را می‌توان با توجه به منشا آنها (داخلی و خارجی) یا نوع سیگنال (شیمیایی یا فیزیکی) طبقه‌بندی کرد[۴]. همانطور که در شکل ۳ نیز نمایش داده شده، برخی سامانه‌های دارویی با هدف‌گیری فیزیکی به نیروهای مختلف خارجی نظیر میدان مغناطیسی، فراصوت، نور، حرارت و میدان الکتریکی، در رهایش عوامل دارویی پاسخ می‌دهند. به نظر می‌رسد از بین این موارد، استفاده از میدان مغناطیسی، میدان الکتریکی (الکتروپوراسیون)[1]، نور و امواج فراصوت کاربرد گسترده‌تری داشته باشد[۳].

[1] electroporation



شکل۳-سامانه‌های دارورسانی هدفمند با نیروهای فیزیکی[۸]

۴-۱- نانوذرات و میدان مغناطیسی

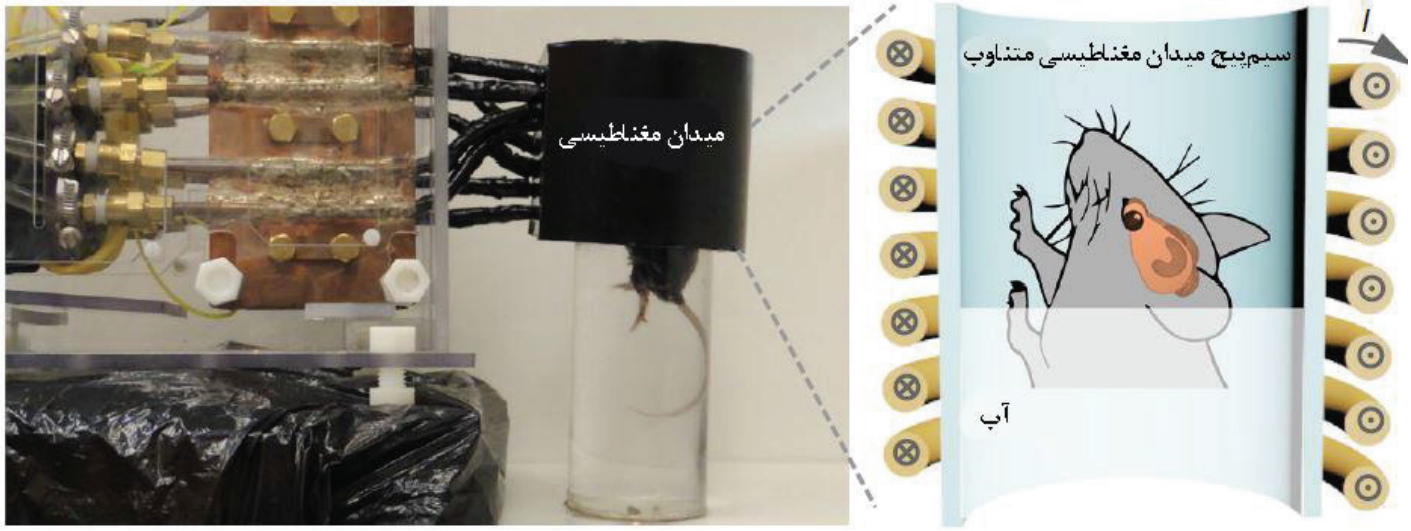
در مهندسی زیست‌پزشکی[۲]، نانوذرات مغناطیسی به دلیل خصوصیات منحصر به فرد خود از قبیل: ۱) برهمکنش دوقطبی‌های مغناطیسی که در اثر یک میدان مغناطیسی خارجی، منجر به تجمع نانوذرات در بافت مورد نظر می‌شود. ۲) امکان بهینه‌سازی با عامل‌دار کردن و افزایش سازگاری زیست‌محیطی ۳) تخصصی شدن با استفاده از لیگاندهای هدف‌گذاری[۳]، در مقاصد مختلفی از جمله: ۱) جداسازی مغناطیسی سلول‌ها و اجزای زیستی، ۲) دارورسانی، ۳) درمان گرمایشی تومورها با فرکانس امواج رادیویی و ۴) به عنوان عوامل افزایش کنتراست تصویربرداری‌هایی مثل MRI[۳] به کار می‌رود، اهمیت قابل توجهی دارند.

نحوهٔ کاربری این فناوری، مبتنی بر تاثیر میدان‌های مغناطیسی خارجی بر روی نانوذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با پلیمر است که به عنوان حامل‌های دارویی به کار می‌روند. این نوع کاربری فیزیکی، قادر است ذرات را به سمت اهداف درمانی مورد نظر انتقال داده و در آن‌جا جمع‌آوری کند. علاوه‌بر آن، خاصیت نانومتری این ذرات، امکان برهمکنش با هستهٔ سلول‌ها و به همین ترتیب مادهٔ ژنتیکی آنها را فراهم می‌کند. طراحی موثر نانوذرات مغناطیسی به عنوان حامل مواد دارویی یک کار بسیار پیچیده است و اصول مهمی مثل توانایی حمل و نگهداری بارداروی مناسب، توانایی حمل چندین دارو و مواد شیمیایی برای بهبود اثر بخشی درمانی و مکانیسم و میزان آزاد سازی دارو باید در نظر گرفته شود[۸].

اهمیت قابل توجه سیستم دارورسانی هدفمند، در مطالعات علوم مغز، اعصاب و رفتارشناسی، شناخته شده است. تحریک و مهار فعالیت الکتریکی غشای سلول‌های عصبی مغز با استفاده از میکروالکترود، از متداول‌ترین روش‌های علمی بررسی عملکرد و ارتباطات شبکه‌های عصبی است. تیمار دارویی مغز با تزریق مستقیم دارو، به یک روش تهاجمی بیهوش کردن حیوان مدل، باز کردن جمجمه و کاشت لوله در مغز نیاز دارد. دانشمندان دانشگاه MIT در جدیدترین پژوهش‌های خود یک سیستم تحویل دارو، با بیشترین دقت و کمترین تهاجم را توسعه دادند که با یک میدان مغناطیسی خارجی کنترل می‌شود. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌کنید؛ در این سامانه، نانوذرات مغناطیسی به همراه دارو در کره‌های لیپیدی بسته‌بندی می‌شوند. هنگامی‌که سامانهٔ

[2]biomedical engineering
[3]Magnetic resonance imaging (MRI)

حامل در یک میدان مغناطیسی متناوب با فرکانس بالا قرار می‌گیرد، نانوذرات به میزان ۵درجه سانتی‌گراد گرم شده و کره‌های چربی متخلخل می‌شوند تا بدون آزاد کردن نانوذرات مغناطیسی، مواد دارویی در ناحیهٔ مورد نظر مغزی رها کنند. با خاموش شدن میدان مغناطیسی، کره‌های لیپیدی مهروموم شده و آزادسازی دارو متوقف می‌شود. این سیستم تحویل کنترل‌شده با میدان مغناطیسی، به طور گسترده برای انواع داروها کاربرد دارد[۹].



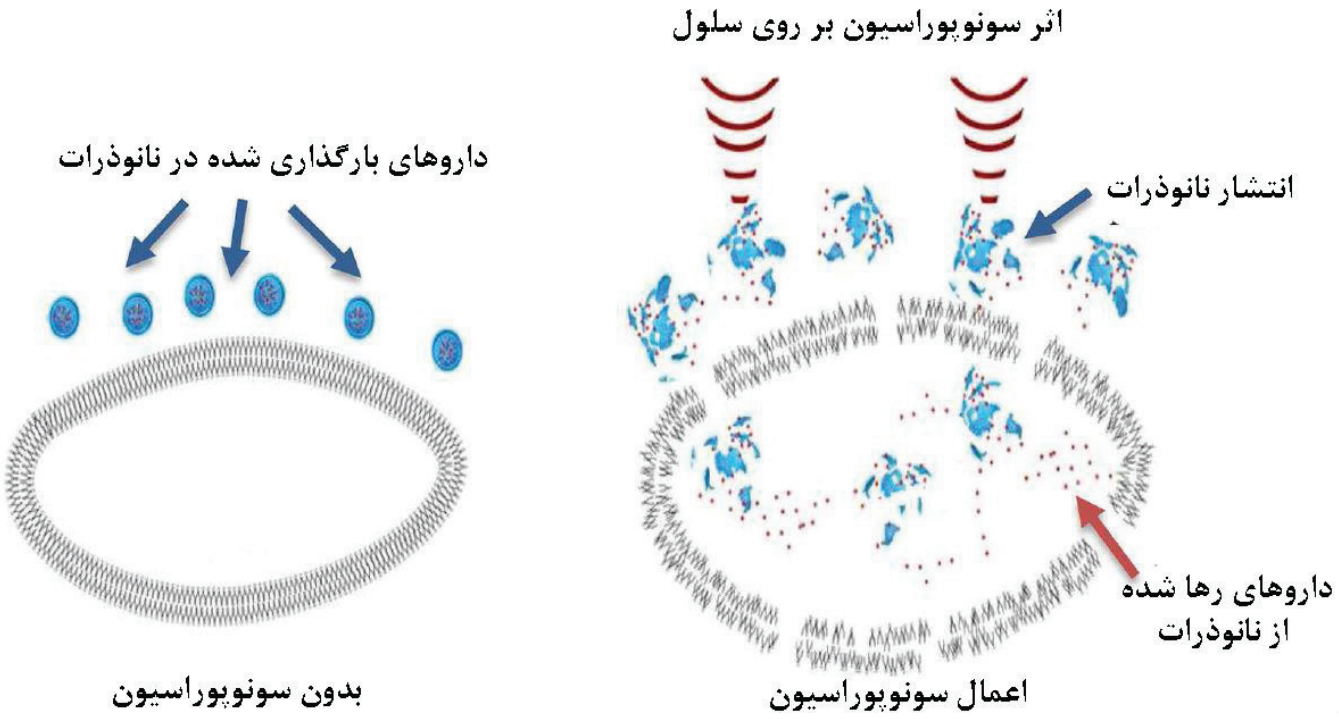
شکل۴- تصویر آزمایشگاه و شماتیک یک موش آزمایشگاهی که در سیم‌پیچ میدان مغناطیسی متناوب قرار گرفته است[۹].

۴-۲-امواج فراصوت

استفاده از امواج فراصوت از دهه ۱۹۵۰ به طور گسترده‌ای برای بهبود تحویل دارو به بافت‌های مورد هدف در بدن شناخته شده است[۸]. فرکانس و شدت مشخص امواج فراصوت، روی سلول‌ها و بافت‌های زنده‌ای که در معرض انرژی موج‌های فراصوت قرار گرفته‌اند، تاثیرات بیوفیزیکی مختلفی مثل سونوپوراسیون[۴]، حفره‌زایی و هایپرترمی می‌گذارد. هرکدام از این تغییرات، اثرات مختلفی روی عملکردهای سلول داشته وبرای مقاصد درمانی متفاوتی به کار می‌آیند[۱۰].

در فرآیند سونوپوراسیون، تحت اثر نیروی مکانیکی امواج فراصوت، اندازهٔ منافذ غشای پلاسمایی افزایش می‌یابد. امواج فراصوت، ضمن از بین بردن یکپارچگی غشای پلاسمایی و ایجاد تخلخل، ورود غیرفعال نانوذرات و حامل‌های دارویی را امکان‌پذیر می‌کنند.

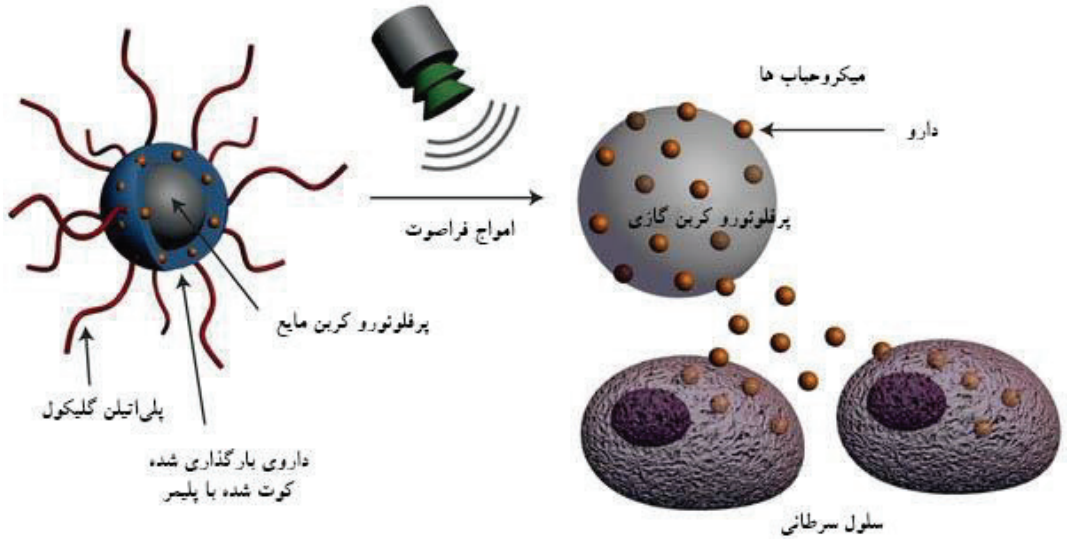
[4]Sonoporation



شکل۵- تاثیر امواج فراصوت بر روی سلول در فرآیند سونوپوراسیون[۱۰].

یکی دیگر از روش‌های دارورسانی به واسطه امواج فراصوت، میکروحباب‌های حاوی ترکیبات دارویی هستند که تسهیل جذب سلولی آنها با استفاده از یک میدان فراصوت خارجی انجام می‌شود[۱۰]. میکروحباب‌ها، ساختاری دولایه دارند و شامل یک هستهٔ گازی شکل (عمدتا پرفلوئوروکربن یا PFC)[۳] و یک غشای پلیمری (مثل میسل‌های پلیمری) یا لیپیدی (مثل لیپوزوم) هستند که معمولا از راه تزریق درون وریدی وارد بدن می‌شوند[۸]. پس از اعمال امواج فراصوت، حباب‌های ریزی درون غشای این ذرات تولید می‌شود. به این پدیده حفره‌زایی[۵] گفته می‌شود. به تدریج که به تعداد حباب‌های ریز افزوده می‌شود منافذ غشا افزایش می‌یابد. در ادامه، تا جایی که سامانهٔ حامل، تحمل افزایش بیشتر فشار داخلی را داشته باشد، به تدریج دارو در محل مطلوب خود از حامل جدا می‌شود[۳]. در شکل (۶) طرحی از ارسال امواج فراصوت به میکروحباب‌ها و آزادشدن دارو در بافت سرطانی نمایش داده شده است.

[5]cavitation



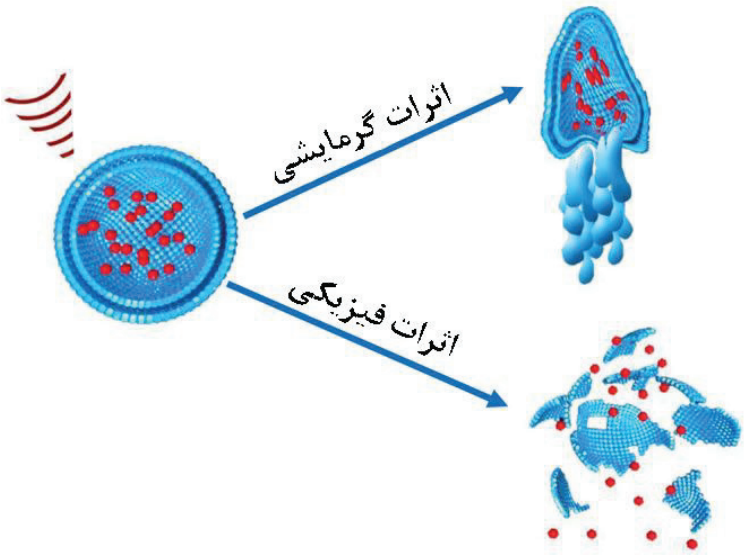
شکل۶- ارسال امواج فراصوتی به میکروحباب و آزاد شدن دارو در بافت سرطانی[۳]

کادر آموزشی:

کارآزمایی‌های بالینی مهم‌ترین مطالعات پزشکی بر روی انسان‌ها برای بررسی اثرات دارو و شیوه‌های درمانی جدید است. در مرحله I بهترین راه به کارگیری روش درمانی و دوز موثر فرمول دارویی جدید مشخص می‌شود. مرحله II مطالعه‌ای برای آزمودن اثرات ضدسرطانی دارو است. در مرحله III نتایج درمان افراد با کاربرد درمانی جدید با روش‌های متعارف درمانی مقایسه می‌شود مرحله IV مطالعه درمورد عوارض جانبی داروهایی است که با تائید کاربری به بازار عرضه شده است.

۴-۳- دما

سونوپوراسیون و حفره‌زایی به عنوان اثر غیرحرارتی امواج فراصوت شناخته می‌شوند. مدل سوم از تاثیرات امواج فراصوت، هایپرترمی است. امواج فراصوت در بافت زنده باعث چرخش یا لرزش مولکول‌های زیستی می‌شود. این حرکات مکانیکی و فشار متراکم سازی، منجر به گرما و هایپرترمی موضعی در بافت‌های مورد نظر می‌شود[۸]. فقط چند سامانهٔ لیپوزومی حساس به دما وارد مرحلهٔII یا III کارآزمایی‌های بالینی شده‌اند. برای مثال، ThermoDox، داروی دوکسوروبیسین برای درمان سرطان سینه و کبد، در مرحلهٔ III و Allovectin یک روش ژن‌درمانی برای ملانوما در مرحله II هستند. بیشتر این سامانه‌ها از لیپیدهایی با دمای انتقال فاز در حدود ۴۰ درجه سانتی‌گراد ساخته شده‌اند، که این دما با فرکانس امواج رادیویی یا امواج فراصوت با شدت زیاد حاصل می‌شود[۴]. در شکل (۷) طرحی از تاثیر گرمایشی و فیزیکی امواج فراصوت روی سامانه های حمل دارو را نمایش می‌دهد.



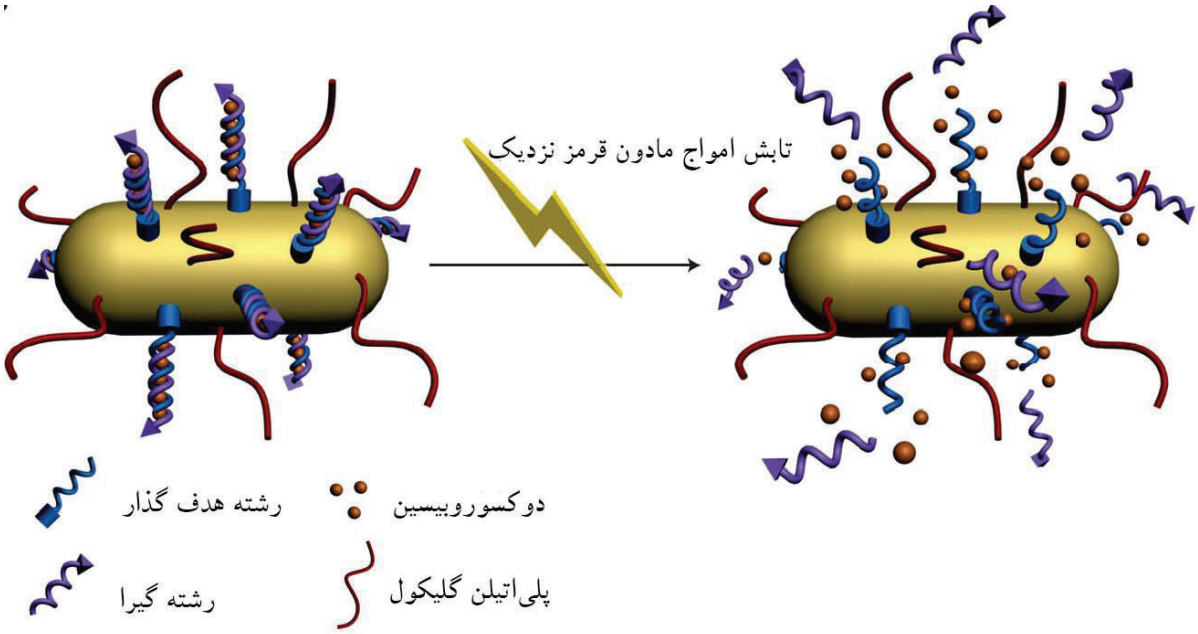
شکل۷- تاثیر گرمایشی و فیزیکی امواج فراصوت روی سامانه‌های حمل دارو[۱۰].

۴-۴-نور

ویژگی‌های درمانی و کاربرد پزشکی نور از دیرباز شناخته شده است. با این حال در قرن اخیر روش‌های درمان مبتنی بر نور (PDT)[۶] به خوبی توسعه یافته‌اند[۸]. تمام خصوصیات فیزیکی طیف‌های نور از قبیل شدت و طول‌موج، با استفاده از فیلتر، فتوماسک و یا لیزر قابل تنظیم است. در طی چند سال گذشته سازوکارهای زیادی برای رهایش یکباره و یا چندباره دارو برای سامانه‌های حساس به نور متصل به نانوذرات، طراحی شده‌است. اما مهم‌ترین مشکل این روش، محدود بودن عمق نفوذ نور به بدن است که در برخی موارد، این محدودیت با استفاده از موادی که به طول‌موج‌های بالاتری حساس هستند و یا با بهره‌برداری از تکنولوژی‌های دو فوتونی و استفاده از لیزر مادون قرمز نزدیک قابل رفع است[۳]. طول‌موج مشخص از طیف فرابنفش، مرئی یا مادون قرمز نزدیک در حوزهٔ دارورسانی هدفمند به عنوان یک روش غیرتهاجمی، با امکان کنترل از راه دور در۲ بعد فضا و زمان کاربرد دارد. ناحیه مادون قرمز (nIR)[۷] با توجه به عمق نفوذ بالاتر، پراش اشعه و احتمال آسیب بافتی کمتری دارد و از این رو برای کاربردهای داخل بدن و آزمایش‌های بالینی بسیار مناسب‌تر است[۸].

براساس مطالعات، هنگامی که داروی ضد سرطان دوکسوروبیسین که در نانوکره‌های توخالی طلا بارگیری شده‌اند در معرض تابش ۸۰۸ نانومتر قرار بگیرند، فعالیت ضدسرطانی بیشتر و سمیت سیستماتیک کمتری نسبت به داروی آزاد خواهد داشت. همان‌طور که در شکل۹ مشاهده می‌شود، تبدیل تابش به حرارت به وسیله موج مادون قرمز نزدیک، موجب افزایش سرعت رهایش ترکیب‌های دارویی گیرانداخته شده و دهیبریدازیسون رشته‌های نوکلئیک اسید متصل به نانومیله‌های طلا می‌شود[۳].

[6]photodynamic therapy
[7]near-infrared



شکل۸- تابش اشعه مادون قرمز نزدیک و رهاشدن داروی دکسوروبیسین محبوس شده درون رشته‌های DNA[۳]

۴-۵- میدان الکتریکی

الکتروپوراسیون از دهه ۱۹۸۰ معرفی شده است و نشان می‌دهد که تکانه‌های الکتریکی با ولتاژ بالا، باعث افزایش نفوذپذیری سلول می‌شود. این اصطلاح به این واقعیت اشاره دارد که تشکیل نانوحفرات در غشای پلاسمایی، امکان انتقال حامل‌های دارو و ژن‌درمانی و مولکول‌هایی شامل پروتئین‌ها، آنتی‌بادی‌ها و الیگونوکلئوتیدها در شرایط آزمایشگاهی، داخل بدن و آزمایش‌های بالینی را فراهم می‌کند[۸].

۵-جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

مهندسی زیست‌پزشکی با کمک سیستم‌های تحویل دارویی که از نظر فیزیکی کنترل می‌شوند، دوز مصرفی و محل تجمع دارو برای برنامه‌های بالینی امیدوارکننده از جمله درمان سرطان و دارورسانی به مغز، بهبودبخشی موثری دارد. الکتروپوراسیون و امواج فراصوت با افزایش نفوذپذیری بافت‌ها جهت عبور مواد دارویی، یک فناوری تسهیل‌کننده است. اعمال میدان خارجی مغناطیسی برای تجمع کنترل شدهٔ داروها در اقدامات درمانی، نتایج خوبی به دست آورده است و نتایج نشان داده‌اند که استفاده از سامانه‌های حامل که نسبت به محرک‌های مختلف پاسخ می‌دهند، امکان رسانش هدفمند دارو، به نواحی مشخص مغز و تومورهای سراسر بدن را فراهم می‌کنند.

۶- مراجع

[۱]پاپازوگلو ، الیزابت ; پارتاساراسی ، آراویند; زیست فناوری نانو .دکتر حمید راشدی، دکتر قاسم عمو عابدینی، مهندس سمیه اسکندری . تهران : دانشگاه تهران ، ۱۳۸۹

[۲] فائزه کیانی، محمد احمدی، محسن نوری. "کاربرد فناوری نانو در دارورسانی" اولین همایش ملی نانوتکنولوژی مزایا و کاربردها، همدان، دانشکده شهید مفتح،۱۳۹۲

[۳] سید محمدجواد حسینی زاده. "مروری بر مهم‌ترین مکانیسم‌ها و سیستم‌های دارورسانی هدفمند ."*فصلنامه بیولوژی کاربردی*.28-17 ,1395 ,21 ,6 ,

[4] Felice, Betiana, et al. "Drug delivery vehicles on a nano-engineering perspective." *Materials Science and Engineering: C* 41 (2014): 178-195.

[5] Kamaly, Nazila, et al. "Degradable controlled-release polymers and polymeric nanoparticles: mechanisms of controlling drug release." *Chemical reviews* 116.4 (2016): 2602-2663Borowy, Christopher [6] S., and John V. Ashurst. "Physiology, Zero and First Order Kinetics." (2019).

[۷] آرزو قادی، رابعه مهرآور، مروری کوتاه بر کاربرد نانوذرات در دارورسانی هدفمند، همایش ملی کاربرد نانوتکنولوژی در علوم محض و کاربردی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ۱۳۸۸

[8] Rodriguez-Devora, Jorge I., et al. "Physically facilitating drug-delivery systems." *Therapeutic delivery* 3.1 (2012): 125-139.

[9] Rao, Siyuan, et al. "Remotely controlled chemomagnetic modulation of targeted neural circuits." *Nature nanotechnology* 14.10 (2019): 967-973.

[10] Tharkar, Priyanka, et al. "Nano-Enhanced Drug Delivery and Therapeutic Ultrasound for Cancer Treatment and Beyond." *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 7 (2019).

سازوکارهای هدف‌گیری سرطان

نویسنده :زهرا علیدوست

چکیده

زیست‌شناسی پیچیدهٔ ریزمحیط اطراف سلول‌های سرطانی، بازدهی رسانش دارو را کاهش داده و مانع از اثربخشی روش‌های درمانی می‌شود. اصلاح سطحی سامانه‌های حمل دارو با گروه عاملی پلی‌اتیلن گلیکول، باعث افزایش زیست‌سازگاری و مدت زمان گردش در خون می‌شود. نانوحامل‌های دارو با رسیدن به شبکهٔ مویرگی نامنظم و نشت‌پذیر اطراف سلول‌های سرطانی، متناسب با اندازه و بارسطحی خود از فواصل بین سلول‌های اندوتلیوم عبور کرده و وارد بافت تومور می‌شوند. با توجه به عدم تخلیه لنفاتیک در اطراف سلول‌های سرطانی، ماندگاری داروها در محیط خارج سلول‌های سرطانی افزایش می‌یابد. این ویژگی‌ها با عنوان «افزایش نفوذپذیری و ماندگاری» نامیده می‌شوند. بنابراین، در نظر گرفتن تفاوت دما، pH، هیپوکسی و اندازهٔ منافذ مویرگی در قسمت‌های مختلف هر تومور و همچنین در انواع مختلف آن، از اساس مهم طراحی نانوسامانه‌های دارویی با روش هدف‌گیری غیرفعال است. این مقاله درمورد موانع زیستی رسانش دارو و سازوکار هدف‌گیری و تحویل داروی ضدسرطان در روش غیرفعال بحث می‌شود.

کلیدواژه‌ها: سرطان، EPR، هدف‌گیری غیرفعال، هیپوکسی، نفوذپذیری، نانوحامل

۱-مقدمه

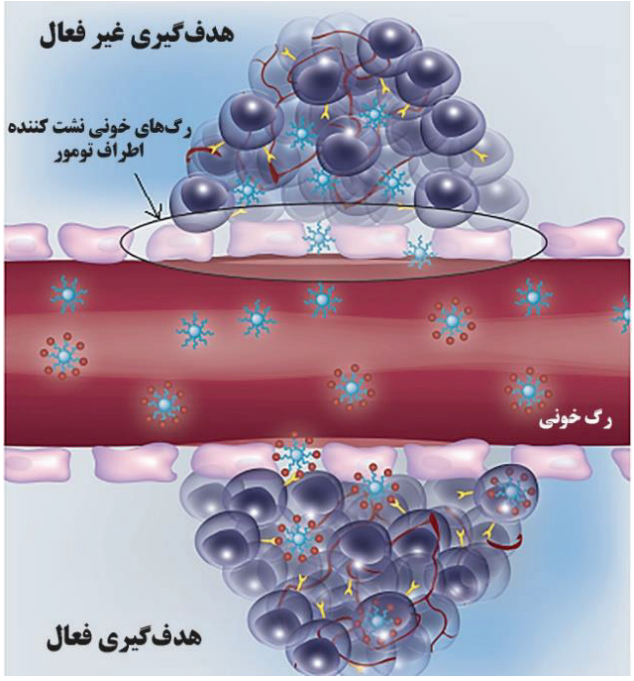
روش‌های هدف‌گیری و درمان سرطان در دو دسته طبقه‌بندی می‌شوند: ۱)پیام‌رسانی و ۲)تحویل هدفمند دارو. داروهای شیمی‌درمانی معمول با هدف‌گیری و مهار مسیرهای پیام‌رسانی مورد نیاز جهت رشد، بقا و تقسیم سلولی عمل می‌کنند و با القای مرگ سلولی برنامه‌ریزی شده(آپوپتوز[1])، سلول‌های مورد نظر را از بین می‌برند. از آنجایی که این روش برای عمل بر روی سلول‌های سرطانی اختصاصی نشده است، فرآیندهای سلولی، مولکولی و حیاتی بسیاری از سلول‌های سالم مجاور نیز تحت تاثیر داروهای بسیار سمی شیمی‌درمانی، دچار مشکل می‌شود.

سازوکارهای هدف‌گیری و تحویل دارو، از جدیدترین رویکردهای درمان سرطان است و به میزان زیادی برای سلول‌های توموری اختصاص یافته است. تحویل هدفمند دارو، بازدهی درمان سرطان را بهبود می‌بخشد و تا حد زیادی عوارض جانبی داروهای ضدسرطان را کاهش می‌دهد. ترکیب ذرات، لیگاندها و سازوکارهای درمان سرطان برای طراحی یک کمپلکس دارو-نانوذره برای رسانش هدفمند دارو ضروری است[۱]. هدف‌گیری تومور با کمک نانوذرات با استفاده از دو روش صورت می‌گیرد: ۱)هدف‌گیری غیرفعال که منطبق با خصوصیات ویژهٔ ریزمحیط پیرامون بافت سرطانی‌شده، موسوم به اصل «افزایش نفوذپذیری و نگهداری» انجام می‌شود. طراحی سامانه‌های دارویی بر این اساس، منجر به تجمع غیرفعال نانوذرات در اطراف سلول‌های سرطانی می‌شود.

۲) هدف‌گیری فعال با استفاده از نانوحامل‌های متصل به لیگاندهای اختصاصی گیرنده‌های سطح سلول‌های سرطانی و به کارگیری عوامل فیزیکی خارجی مثل میدان مغناطیسی انجام می‌شود[۲]. در شکل (۱) تصویری از هدف‌گیری فعال و غیرفعال به بافت

[1]apoptosis

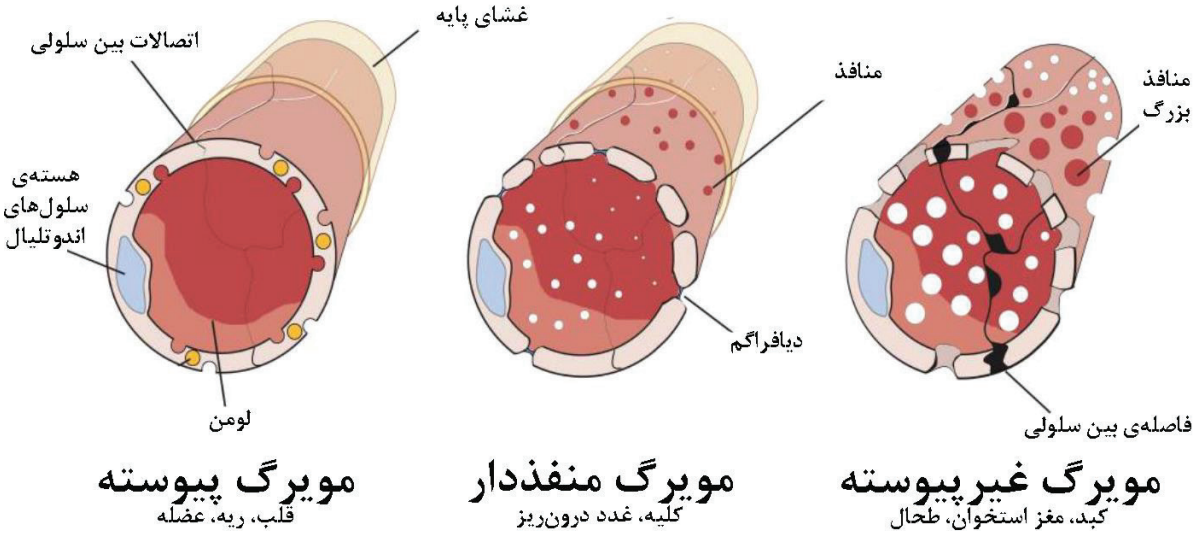
تومور نمایش داده شده‌است. در این مقاله درمورد ویژگی‌های پاتوفیزیولوژیک ریزمحیط بافت سرطان و مهم‌ترین روش‌های غیرفعال رسانش دارو به آن بررسی می‌شود.



شکل۱- تصویر هدف‌گیری فعال و غیر فعال به بافت تومور[۳]

کادر آموزشی

سرخرگ‌های کوچک در انشعابات ریز شبکه‌های عروقی، به مویرگ‌هایی منتهی می‌شوند که کوچک‌ترین رگ‌های بدن هستند. دیواره‌ی مویرگ‌ها بسیار نازک و متشکل از یک لایه سلول‌های پهن به نام اندوتلیال است که بر روی غشای پایه قرار گرفته‌اند. انواع مختلف مویرگ‌ها با توجه به میزان اتصالات بین سلولی در سه گروه مویرگ پیوسته، منفذدار و غیرپیوسته تقسیم می‌شوند[۴]، که در شکل (۲) این سه گروه نمایش داده شده‌اند.



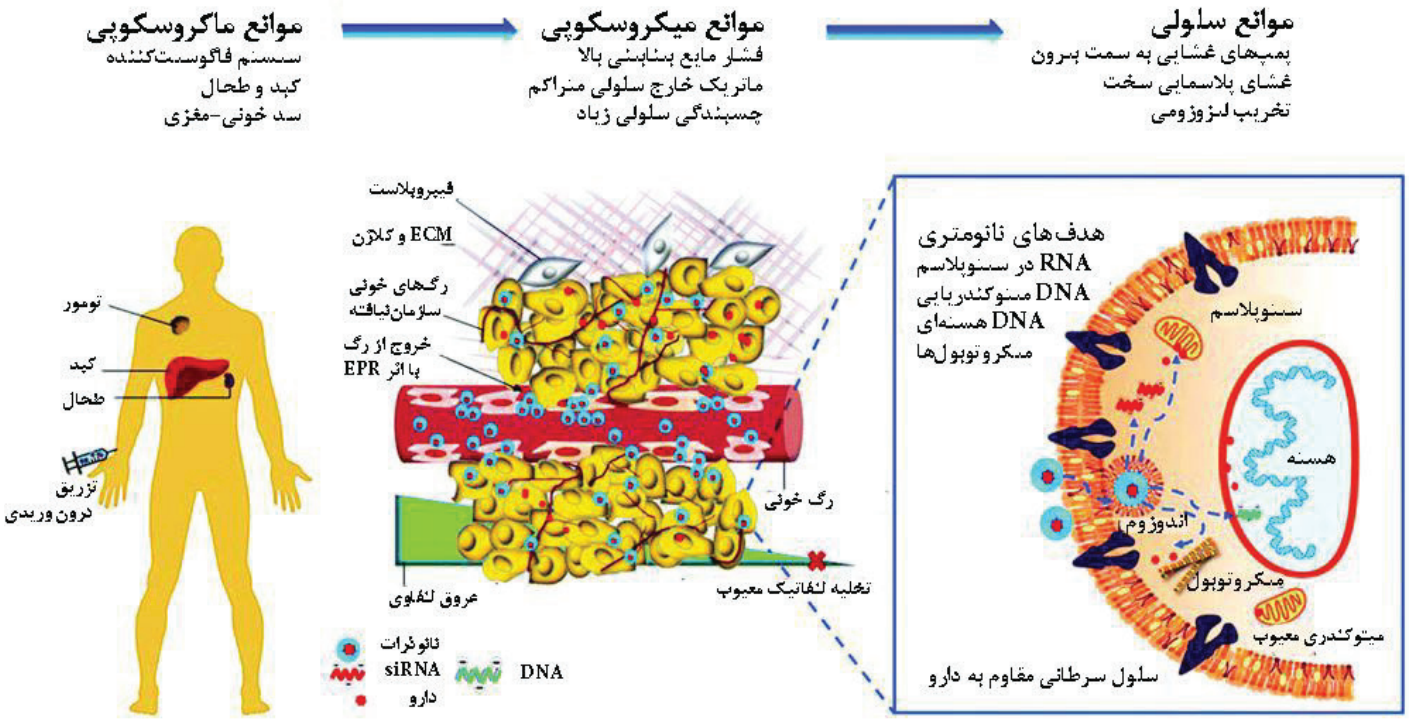
شکل۲- تنوع و ساختار لایه‌بندی دیواره‌ی مویرگ‌ها[۴]

۲-هدف‌گیری غیر فعال

درمان هدفمند سرطان به منظور رسانش مستقیم دوز بالا از یک داروی ضدسرطان به محل سلول‌های سرطان، افزایش جذب دارو در سلول‌های سرطان و کاهش جذب دارو توسط سلول‌های غیرسرطانی صورت می‌گیرد. بافت تومور، درمقایسه با بافت‌های طبیعی دارای یک ریزمحیط خاص و متفاوت از لحاظ ساختار عروقی، اکسیژن‌رسانی، pH و فعالیت‌های متابولیکی است. هنگامی که سلول‌های سرطانی با سرعت بیشتری نسبت به بافت‌های طبیعی رشد می‌کنند و به اندازهٔ مشخصی در حدود ۳-۲ میلی‌مترمکعب می‌رسند، نیاز شدید به اکسیژن و موادغذایی و و درنهایت فرآیند آنژیوژنز[۲] (رگ‌زایی) را آغاز می‌کنند. علاوه‌بر آن، وضعیت هیپوکسیک[۳] (کمبود اکسیژن و مواد غذایی) سلول‌های سرطانی باعث تحریک گلیکولیز[۴] (فرآیند بیوشیمیایی شکست گلوکز در شرایط بدون اکسیژن) برای تامین انرژی بیشتر می‌شوند. تولید متابولیت‌های اسیدی حاصل از گلیکولیز مثل اسیدلاکتیک، pH بافت تومور را به مقداری کمی تا pH=6-7، نسبت به pH بافت سالم که معادل ۷,۴ است، کاهش می‌دهد. در نظر گرفتن این شرایط با استفاده از نانوذرات سولفانامید حساس به pH، نتایج خوبی در جهت افزایش رهاسازی دارو و تعامل با سلول‌ها در pH اسیدی ریزمحیط تومورها نشان داده است[۵]. با این حال زیست شناسی پیچیدهٔ سلول‌های سرطانی، موانع زیستی مختلفی برای رسانش دارو ایجاد می‌کند. برای مثال وقتی یک داروی ضدسرطان وارد جریان خون می‌شود، پروتئین‌های خون به نام اپسونین[۵]، روی سطح دارو را می‌پوشانند و آن را به عنوان یک عامل خارجی جهت فرآیند فاگوسیتوز[۶] (ذره‌خواری) به اجزای سلول‌های ایمنی معرفی کرده و از رهایش دارو در بافت تومور جلوگیری می‌کنند. یکی از مزایای استفاده از نانوحامل‌ها در دارورسانی، امکان پوشش سطحی با پلی اتیلن گلیکول(PEG) است. اصلاح سطحی با PEG، زیست سازگاری[۱] و مدت زمان گردش نانوساختارهای حامل دارو در خون را افزایش می‌دهد و با ممانعت از جذب پروتئین‌های پلاسمایی، به عنوان نانوحامل‌های مخفی[۷] در برابر سیستم ایمنی محافظت می‌کند[۵]. در شکل۳، موانع سلولی، میکروسکوپی و ماکروسکوپی در دارورسانی به سلول‌های سرطان نمایش داده شده است. بنابراین به طور کلی، در نظر گرفتن ویژگی‌های فیزیولوژیکی منحصر به فرد بافت مورد نظر در طراحی سامانه‌های دارویی هدفمند، از روش‌های هدف‌گیری غیرفعال است. با استفاده از این روش، تجمع انتخابی دارو در بدن با کنترل خصوصیات فیزیکوشیمیایی سامانه‌ها به طوری‌که با شرایط ریزمحیط بافت هدف منطبق باشد، صورت می‌گیرد[۶].

---

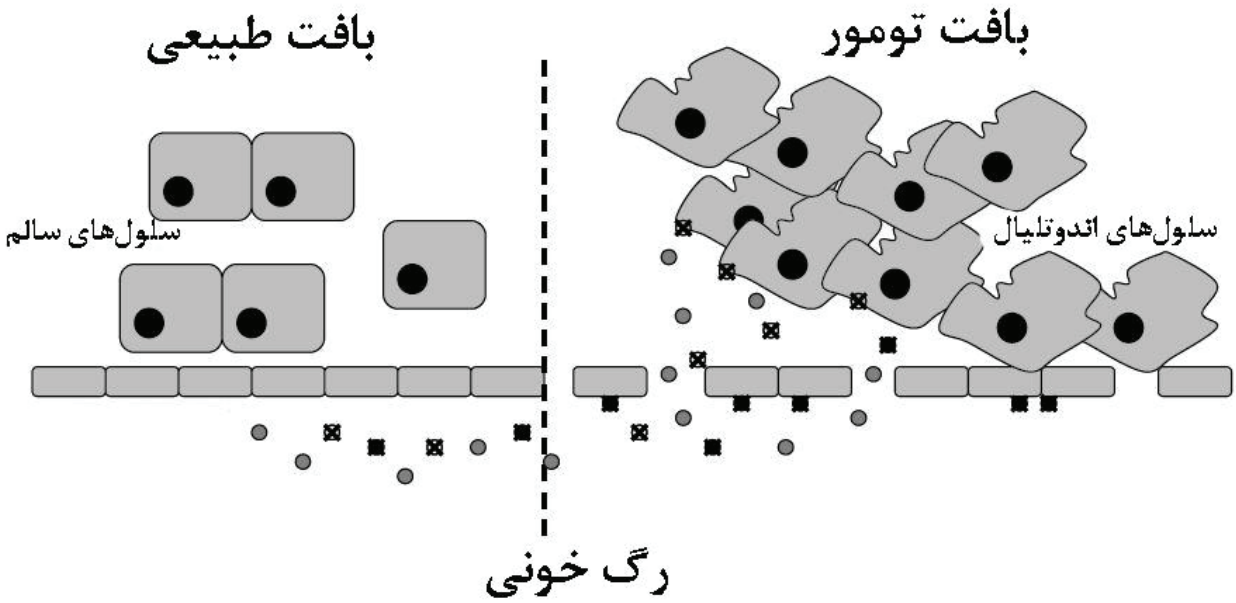
[2] Angiogenesis
[3] Hypoxic
[4] Glycolysis
[5] opsonins
[6] Phagocytosis
[7] “stealth” nanocarriers



شکل۳- موانع رسانش دارو در اطراف سلول‌های سرطانی[۶]

برای مثال تاکنون مشخص شده است که تامین اکسیژن و موادغذایی از گردش خون متناسب با سرعت بالای رشد و تقسیم سلول‌های سرطانی نیست؛ علاوه‌بر آن، به دلیل عدم تناسب سیستم‌های پیام‌رسانی جهت رشد و به وجود آمدن رگ‌های جدید و با افزایش سرعت رگ‌زایی، چینش سلول‌های اندوتلیال نامنظم‌تر و اتصالات بین سلولی سست‌تر شده و رگ‌های نشت‌کننده با منافذ ۱۰۰ تا ۱۲۰۰ نانومتر بسته به نوع تومور شکل می‌گیرد[۷]. همچنین، الگوی رشد سلول‌های سرطانی در اطراف عروق توموری نامنظم است یعنی سلول‌هایی که در نزدیکی رگ‌های خونی قرار دارند، با دریافت اکسیژن و مواد غذایی، سریع‌تر از سلول‌های مرکز تومور رشد می‌کنند(شکل۴). بنابراین تحت شرایط خاصی مثل التهاب و هیپوکسی که در اطراف سلول‌های سرطانی به طور معمول وجود دارد، لایهٔ سلول‌های اندوتلیال رگ‌های خونی تومور، نفوذپذیری بیشتری نسبت به رگ‌های خونی اطراف سلول‌های سالم دارد و به طور انتخابی، ورود نانوسامانه‌ها و ماکرومولکول‌های بزرگتر از ۴۰کیلودالتون از گردش خون به سمت بافت سرطانی افزایش می‌یابد. از طرف دیگر عدم تخلیه لنفاتیک طبیعی، باعث افزایش نگهداری نانوذرات در بافت سرطانی می‌شود[۸]. این دو ویژگی مهم بافت توموری، اثر «افزایش نفوذپذیری و نگهداری» موسوم به EPR[8] است و به عنوان یک استاندارد طلایی برای طراحی نانوسامانه‌های دارورسانی در روش غیرفعال در نظر گرفته می‌شود. اصل EPR باعث تجمع نانوحامل و داروهای کپسوله در بافت هدف براساس ویژگی‌های فیزیکوشیمایی ریزمحیط اطراف سلول‌های سرطانی مانند اختلاف دما، pH، ترکیبات شیمیایی و اندازهٔ منافذ لایهٔ اندوتلیال عروق می‌شود[۱].

[8] Enhanced permeability and retention

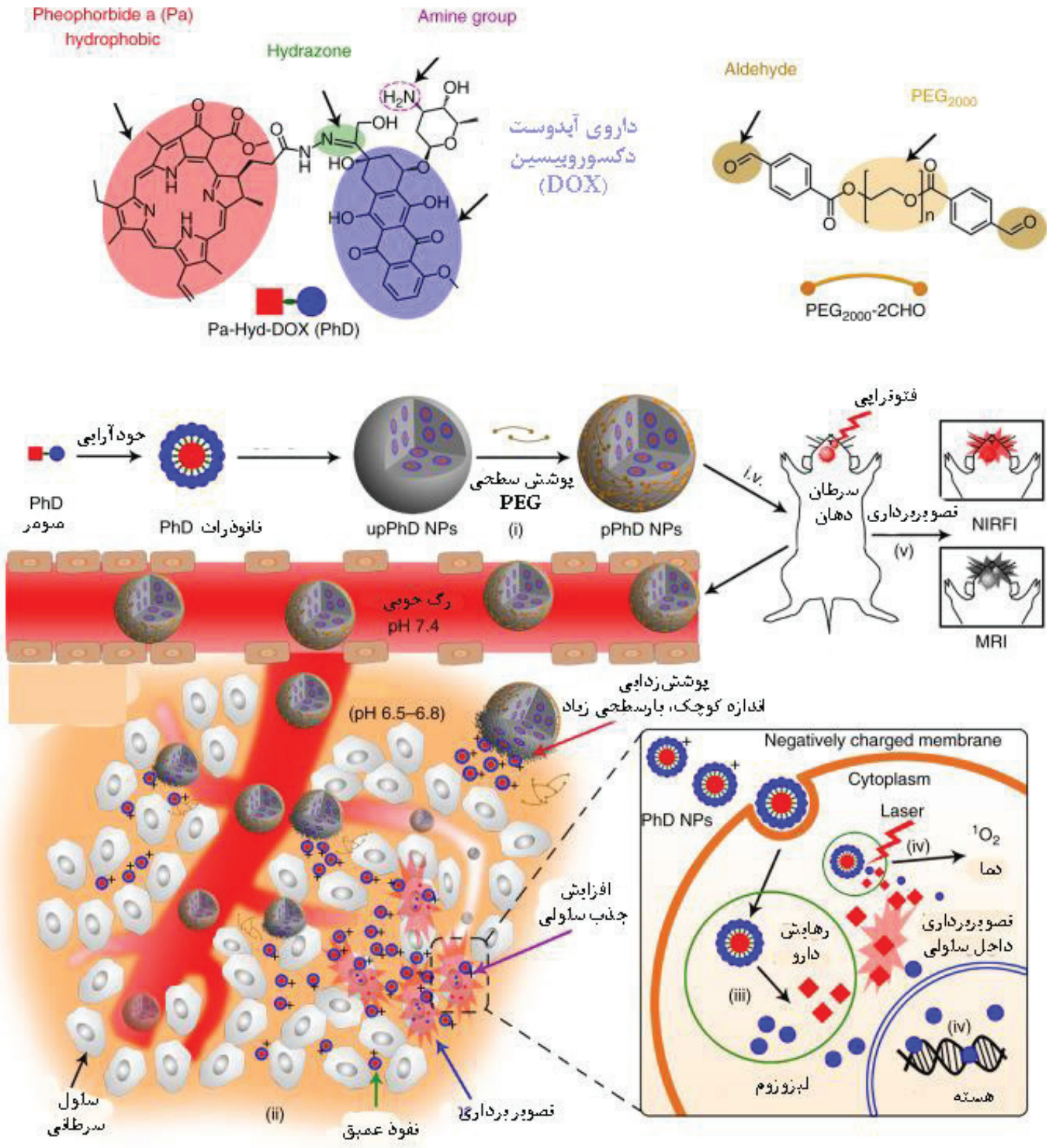


شکل۴- از بین رفتن یکپارچگی دیواره عروق خونی در اطراف سلول های سرطانی[۸].

اثر EPR تا حد زیادی به زیست شناسی ذاتی تومور مانند: ۱) درجه رگ‌زایی و لنفزایی، ۲) درجهٔ رشد تومور در اطراف عروق و ۳) فشار داخل توموری بستگی دارد[۸]. با توجه به نشتی عروق و عدم عملکرد سیستم لنفاوی، فشار مایع بینابینی در مرکز تومور نسبت به حاشیه، بالا است و نفوذ و انتشار دارو به درون تومور محدود می‌شود. از طرف دیگر، نفوذپذیری عروق در قسمت‌های مختلف یک بافت توموری و بین انواع تومورها مختلف است. برای مثال، تومورهای پانکراس و پروستات، برخلاف سایر بافت‌های سرطانی درجهٔ رگ‌زایی بسیار کمی دارند[۵]. مجموعهٔ این عوامل به همراه خصوصیات فیزیکوشیمیایی نانوحامل‌ها، بازدهی دارورسانی را تعیین می‌کنند[۸]. بنابراین پیش از طراحی یک سیستم دارویی برای رسانش غیرفعال، ماهیت تومور باید به خوبی شناخته شود[۵].

روش‌های دیگری برای هدف‌گیری غیرفعال وجود داردکه عبارتند از: ۱) هدف‌گیری غیرفعال آنزیمی (در اثر تبدیل فرم غیرفعال دارو به فرم فعال در اثر حضور یک آنزیم خاص)، ۲) اسیدیته محیط (رهایش دارو در اثر تفاوت شرایط pH در بافت مورد درمان)، ۳) تفاوت دمایی (با توجه به شرایط دمایی بافت مورد نظر) و روش‌های دیگری که به اختصاصات بافت تحت درمان وابسته است، انجام می‌شود[۷].

در شکل (۵) داروی آبدوست دوکسوروبیسین با گروه‌های عاملی آب‌گریز در تجمع خودآرایی ذرات نانومتری تشکیل می‌دهند. این نانوذرات با پوشش زیست‌سازگار پلی‌اتیلن گلیکول با تزریق درون وریدی وارد گردش خون موش آزمایشگاهی شده و به صورت غیرفعال در محل سلول‌های سرطانی متمرکز می‌شود. افزایش جذب سلولی نانوذرات امکان رهایش دارو درون سلول و کاربرد درمانی موثرتری را فراهم می‌کند.



شکل۵- هدف‌گیری غیرفعال داروی ضدسرطان آبدوست دکسوروبیسین با نانوذرات متصل به گروه عاملی PEG[۹].

۳-عوامل موثر بر سازوکار هدف‌گیری غیرفعال

توزیع زیستی و سمیت سلولی نانوحامل‌ها با خصوصیات فیزیکوشیمیایی و پاتوفیزیولوژیک آن‌ها تعیین می‌شود. ماهیت شیمیایی، اندازه ذرات، میزان بار سطحی با تاثیر بر چسبندگی ذرات و تعامل آن‌ها با سلول، تعیین کنندهٔ مدت زمان گردش در خون، کارایی و مسیر جذب سلولی لیپوزوم‌ها، نقاط کوانتومی، نانوذرات پلیمری حامل دارو است. سامانه‌های آب‌گریز با بار الکتریکی زیاد، با

سرعت بیشتری اوپسونیزه (جذب پروتئین‌های پلاسمایی اوپسونین بر روی سطح) و حذف می‌شوند. بنابرین طراحی سامانه‌ها با سطوح آبدوست و بار خنثی یا به مقدار کم آنیونی، کاربرد بهتری خواهد داشت[۸].

سایر عواملی که براساس EPR، هدف‌گیری تومور را تحت تاثیر قرار می‌دهند، اندازه نانومتری و زمان گردش در خون نانوحامل‌ها است[۸]. اندازه ذرات، از نظر نفوذ و احتباس در تومور حائز اهمیت است. به عنوان مثال، اندازه ذرات باید طوری تنظیم شود که نفوذ ذرات به داخل بافت تومور و حفظ آنها در بافت امکان‌پذیر باشد[۱]. بر اساس مطالعات، دامنه اندازه بهینه در حدود ۲۰-۲۰۰ نانومتر است[۸]. نانوذرات بسیار کوچک (۲۰ نانومتر) به سرعت از طریق شکاف‌های بزرگ اندوتلیال وارد بافت تومور می‌شوند. اما با این حال، احتمال نگهداری آن‌ها کاهش می‌یابد. زیرا به دلیل همین اندازهٔ بسیار کوچک، به آسانی می‌توانند از بافت تومور خارج شوند. نانوذرات بزرگتر (۵۰-۱۰۰ نانومتر) زمان گردش طولانی‌تری دارند و به این ترتیب زمان کافی برای سفر نانوذرات به بافت تومور و انتشار آن فراهم می‌شود. ذرات بزرگتر بسیار آهسته در بافت تومور پخش می‌شوند و درنتیجه تجمع بیشتری در آن‌جا دارند[۱]. علاوه بر این‌ها، عامل‌دار کردن سطوح نانوحامل با PEG با تغییر بارسطحی و درجهٔ هیدراتاسیون، باعث جلوگیری از خود تجمعی و برهمکنش‌های غیراختصاصی می‌شود[۸]. طول ایده‌آل زنجیرهٔسطحی PEG، بین ۱۵۰۰ تا ۵۰۰۰ دالتون گزارش شده‌است. به عنوان مثال مطالعات نشان‌داده‌اند که مدت زمان گردش در خون نانوکپسول‌های لیپیدی با ۲۰۰۰دالتونPEG بر روی سطح، بیشتر از ۶۰۰ دالتون PEG است[۵].

کادر آموزشی:

واحد دالتون مقیاسی برای وزن اتمی نسبی است. هرچند ارجاع به جرم اتمی به جای وزن اتمی معنای علمی دارد. اما بر اثر کاربرد طولانی به نوعی مجاز شمرده شده است.

۴-کارآزمایی‌های بالینی نانوحامل‌ها با هدف‌گیری غیرفعال

داروی دوکسوروبیسین[۹] انکپسوله در لیپوزوم‌های دارای گروع عاملی PEG، با نام‌های تجاری Doxil از آمریکا و Caelyx از اروپا، اولین محصولی بود که در اواسط قرن ۱۹ وارد بازار شد. این فرمولاسیون، نیمه عمر داروی دوکسوروبیسین آزاد را از ۰٫۲ ساعت تا ۵۵ ساعت افزایش داد. محصول Myocet، شامل دوکسوروبیسین در لیپوزوم‌های بدون عامل PEG، با نیمه‌عمر ۲٫۵ ساعت و کاهش سمیت دارویی، اثرات ضدسرطانی بهتری از خود نشان دادند. با این حال در کارآزمایی‌های بالینی، هر دو نوع فرمولاسیون با اثربخشی‌های مشابه، نسبت به داروهای آزاد سمیت قلبی عروقی کمتری داشتند. از طرف دیگر، لیپوزوم‌هایی که برای درمان سرطان در مدت زمان طولانی‌تری درحال گردش سیستمیک هستند، به دلیل نشت از مویرگ‌ها، حساسیت و واکنش‌های پوستی در دست و پا ایجاد می‌کنند. علاوه بر این مثال‌ها، فرمولاسیون‌های نانوذره‌ای دیگری به طور غیرفعال به سمت تومورها هدفمند شده‌اند. امروزه لیپوزوم‌ها، میسل‌ها، نانوذرات پلیمری در مراحل مختلف کارآزمایی‌های بالینی بررسی می‌شوند و بعضی از آن‌ها، همانطور که در جدول۱ ذکر شده است، مورد پذیریش قرار گرفته‌اند[۵].

نوع نانوحامل	نام تجاری	هدف دارو	وضعیت کارآزمایی بالینی
لیپوزوم	Caelyx®/Doxil® (doxorubicin)	سرطان تخمدان و سینه، سارکومای کاپوسی، میلوما	پذیرفته‌شده

[9]Doxorubicin

	Myocet® (doxorubicin)	سرطان سینه	پذیرفته‌شده
	DaunoXome® (daunorubicin)	سارکومای کاپوسی	پذیرفته‌شده
	Onco-TCS (vincristine)	لنفوما	پذیرفته‌شده
	SPI-077™ (cisplatin)	سرطان تخمدان، گردن، سر، ریه	فاز ۲
میسل پلیمری	Genexol®-PM (paclitaxel)	سرطان پانکراس، ریه و سینه	فاز ۲-۴
	Nanoplatin™ (cisplatin)	سرطان‌های مختلف	فاز ۱-۲
ترکیب نانوذرات/پلیمر / دارو	Abraxane® (paclitaxel)	سرطان سینه	پذیرفته‌شده
	Transdrug® (doxorubicin)	هپاتوکارسینوما	پذیرفته‌شده
	Nanoxel® (paclitaxel	سرطان پیشرفته‌ی سینه	فاز۱
	Xyotax® (paclitaxel)	سرطان سینه، تخمدان و ریه	فاز ۲-۳
	Taxoprexin® (paclitaxel)	انواع سرطان‌های مختلف	فاز۲-۳

جدول۱- مثال‌های مصارف بالینی نانوحامل‌های هدف‌گذاری شده با روش غیرفعال[۵]

۵-جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

نانوحامل‌ها با عبور از فواصل بین سلول‌های اندوتلیوم شبکهٔ مویرگی سلول‌های سرطانی، در بافت تومور جمع می‌شوند و به دلیل عدم عملکرد سیستم لنفاوی در آن‌جا باقی می‌مانند. در نظر گرفتن این اصل با عنوان اثر افزایش نفوذپذیری و ماندگاری، اهمیت ویژه‌ای برای طراحی سامانه‌های دارویی در روش هدف‌گیری غیرفعال دارد. هدف‌گیری داروهای ضدسرطان باعث کاهش عوارض جانبی داروهای بسیار سمی، افزایش اثربخشی و تحویل مولکول‌های دارویی با انحلال‌پذیری ضعیف یا نیمه عمر کوتاه به سمت بافت هدف می‌شود. در حال حاضر سازوکارهای هدف‌گیری غیرفعال نانوحامل‌های مختلف مثل لیپوزوم، میسل و نانوذرات پلیمری مراحل مختلف کارآزمایی‌های بالینی را پیش رفته و بعضی از آن‌ها مورد پذیرش قرار گرفته‌اند.

۶- مراجع

[1]Alexander-Bryant, Angela A., Wendy S. Vanden Berg-Foels, and Xuejun Wen. "Bioengineering strategies for designing targeted cancer therapies." Advances in cancer research. Vol. 118. Academic Press, 2013. 1-59.

[۲] فاطمه وطن‌زاده، فرشته رضایی، مهدی قلعه جیعی پور. نانوذرات در دارورسانی هدفمند و درمان سرطان، دومین کنفرانس بین‌المللی مهندسی برق، اردبیل، ۱۳۹۶, ۳۵-۴۲

[3] Huynh, Ngoc Trinh, et al. "The rise and rise of stealth nanocarriers for cancer therapy: passive versus active targeting." Nanomedicine 5.9 (2010): 1415-1433.

[4] Kim, Susy M., Peggy H. Faix, and Jan E. Schnitzer. "Overcoming key biological barriers to cancer drug delivery and efficacy." Journal of Controlled Release 267 (2017): 15-30.

[5] Hirsjarvi, Samuli, Catherine Passirani, and Jean-Pierre Benoit. "Passive and active tumour targeting with nanocarriers." Current drug discovery technologies 8.3 (2011): 188-196.

[6]Zhang, RuiXue, et al. "Design of nanocarriers for nanoscale drug delivery to enhance cancer treatment using hybrid polymer and lipid building blocks." Nanoscale 9.4 (2017): 1334-1355.

[۷] سید محمدجواد حسینی زاده. "مروری بر مهم‌ترین مکانیسم‌ها و سیستم‌های دارورسانی هدفمند ."فصلنامه بیولوژی کاربردی , 6, 21, 1395, 17-28.

[8]Attia, Mohamed F., et al. "An overview of active and passive targeting strategies to improve the nanocarriers efficiency to tumour sites." Journal of Pharmacy and Pharmacology 71.8 (2019): 1185-1198.

[9] Xue, Xiangdong, et al. "Trojan Horse nanotheranostics with dual transformability and multifunctionality for highly effective cancer treatment." Nature communications 9.1 (2018): 3653.

باتری لیتیم–یون

نویسنده: مرتضی صفاری

کارشناسی مهندسی مواد

دانشگاه صنعتی شریف

دارنده مدال نقره هشتمین المپیاد نانو

چکیده

باتوجه به فراگیر شدن استفاده از لوازم الکترونیکی قابل حمل، توسعه باتری این دستگاه‌ها به امری ضروری تبدیل شده‌است. متداول‌ترین باتری مورد استفاده در این وسایل، باتری لیتیم-یون می‌باشد. باتری لیتیم-یون در لوازم الکترونیکی پرکاربرد مانند تلفن‌های همراه، لپ‌تاپ‌ها و... مورد استفاده است و باتوجه به اهمیت آن، پژوهش‌های زیادی بر روی آن صورت گرفته است. در این مقاله به ساختار و مکانیزم باتری‌های لیتیم-یون پرداخته شده است. هم‌چنین نقش فناوری نانو در بهبود عملکرد هرکدام از اجزای این باتری مورد بررسی قرار گرفته‌است.

کلمات کلیدی: باتری لیتیم-یون، کاتد، آند، الکترولیت، نانوپوشش، نانوذرات

۱–مقدمه

باتری لیتیم-یون متداول‌ترین باتری مورد استفاده در تلفن‌های همراه، لپ‌تاپ‌ها و سایر وسایل الکترونیکی قابل حمل می‌باشد. سازوکار کلی آن همانند دیگر باتری‌های قابل شارژ است و کاتد، آند و الکترولیت اجزای اصلی آن به شمار می‌روند. افزایش ظرفیت، ایمنی و عمر چرخه و کاهش هزینه، اهداف پژوهش‌ها و شرکت‌ها در راستای بهبود این باتری‌ها می‌باشند. نانوساختارهایی مانند نانوپوشش‌ها و نانوذرات، نقش مهمی در این زمینه ایفا می‌کنند. در مقاله "باتری‌هاوکاربردفناورینانودرآنها" به ساختار باتری‌ها و دو نوع باتری قلیایی و سرب-اسید پرداختیم. در این مقاله باتری لیتیم-یون و کاربردهایی که فناوری نانو در این باتری دارد، مورد بررسی قرارمی‌دهیم.

۲- باتری لیتیم-یون

در باتری نوع دوم لیتیم-یون، اتم‌های لیتیم آند هستند و بین ورقه‌های گرافیت که با Li_xC_6 نشان داده می‌شوند، قرار گرفته‌اند. کاتد اکسید فلز لیتیم مانند $LiMn_2O_4$ یا $LiCoO_2$ است و الکترولیت متداول در آن $LiPF_6$ یک مولار در یک حلال آلی است.

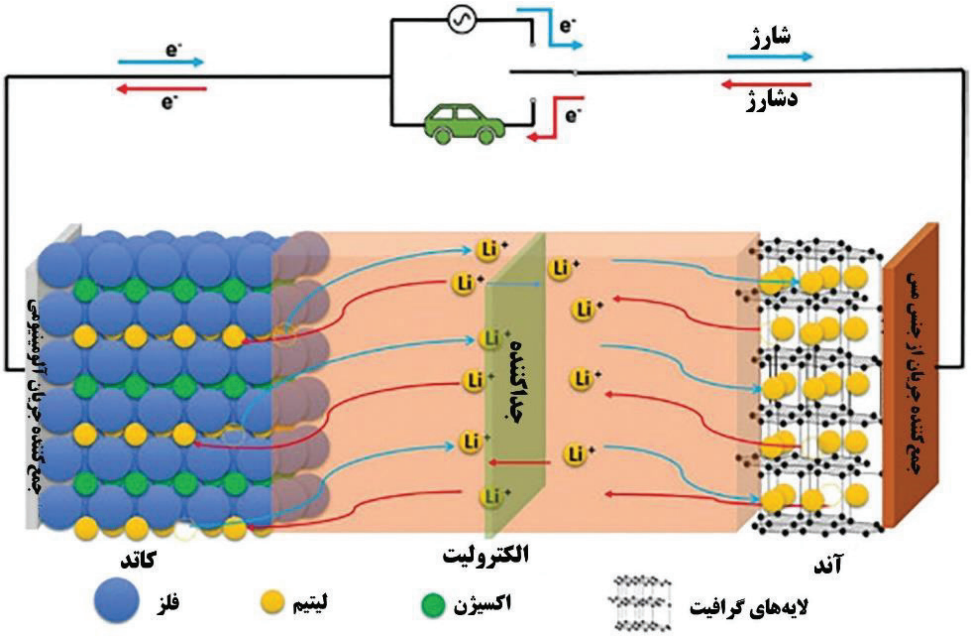
باتری لیتیم-یون

این حلال معمولا مخلوط دی‌متیل‌کربنات و متیل‌اتیل‌کربنات می‌باشد. الکترون‌ها در مدار جریان پیدا می‌کنند در حالیکه یون لیتیم از داخل پیل از آند به کاتد حرکت می‌نماید و هنگام شارژ شدن برعکس می‌شود.

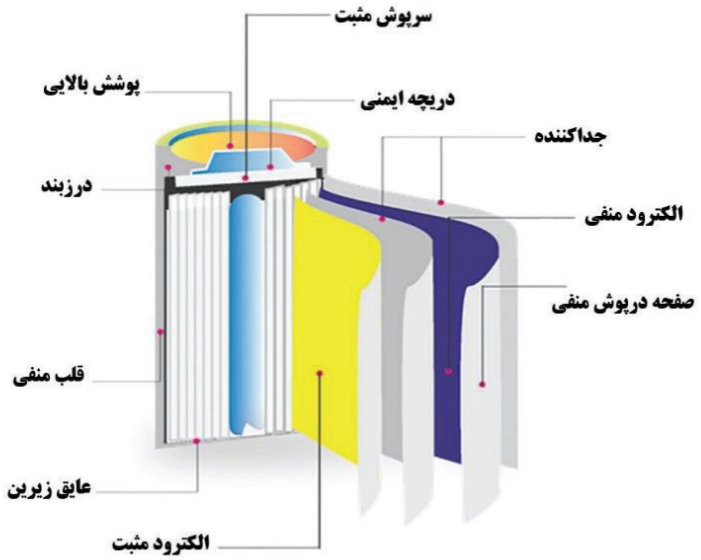
آند(اکسایش) $$Li_xC_6 \rightarrow xLi^+ + xe^- + C_6(s)$$

کاتد(کاهش) $$Li_{1-x}Mn_2O_4(s) + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiMn_2O_4(s)$$

واکنش کلی پیل(۳,۷ولت) $$Li_xC_6 + Li_{1-x}Mn_2O_4(s) \rightarrow LiMn_2O_4(s) + C_6(s)$$



شکل ۱. مکانیزم و اجزای باتری لیتیم-یون

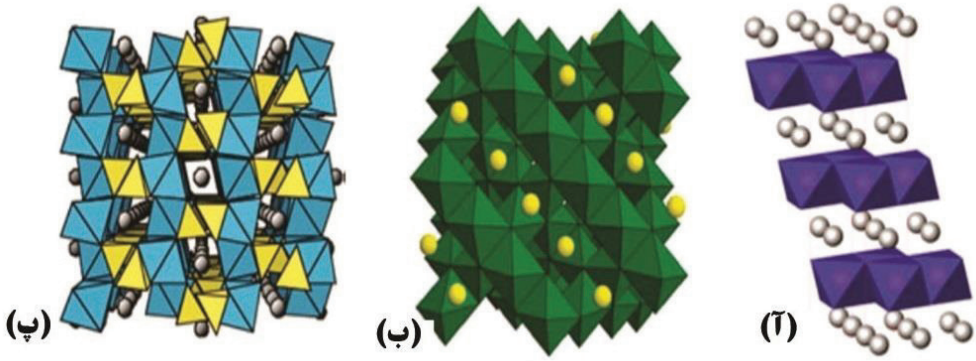


شکل۲. اجزای یک باتری استوانه ای لیتیم-یون

در ادامه اجزای باتری لیتیم-یون و کاربرد فناوری نانو در هر بخش را بررسی می‌کنیم.

۳- کاتد

بطور کلی، سه نوع کاتد در باتری‌های لیتیم-یون استفاده می‌شوند. نوع اول، اکسیدهای لایه‌ای[1] مانند $LiCoO_2$ که اولین کاتدهای مورد استفاده در این گونه باتری‌ها به شمار می‌روند. اکسیدهای لایه‌ای کانال‌های دوبعدی برای نفوذ لیتیم دارند. نوع دوم، اسپینل[2]ها مانند $LiMn_2O_4$ هستند که کانال‌های نفوذ سه‌بعدی دارند. نوع سوم، اولیوین[3]ها مانند $LiFePO_4$ هستند و کانال‌های نفوذ یک بعدی دارند. شکل ۳ ساختار کریستالی هرکدام از انواع کاتدها را نشان می‌دهد[۲].

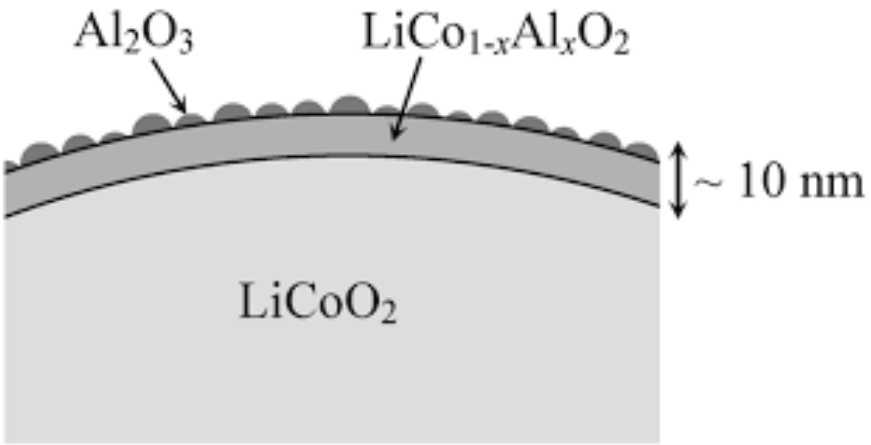


شکل ۳. ساختار کریستالی آ) اکسیدهای لایه‌ای ؛ ب) اسپینل‌ها؛ پ) اولیوین‌ها

۳-۱ اکسیدهای لایه‌ای

$LiCoO_2$ اولین اکسید لایه‌ای است که به عنوان کاتد در باتری لیتیم-یون استفاده شده است. ظرفیت آن ۱۴۰ میلی‌آمپرساعت بر گرم و ولتاژ متوسط آن ۳/۹ ولت است. در عمل، تنها نیمی از لیتیم ذخیره شده در ماده خارج می‌شود. پژوهش‌های زیادی به منظور افزایش میزان لیتیم خارج شده از کاتد و هم‌چنین افزایش ولتاژ و عمر چرخه‌ها انجام شده است. پوشش‌دهی کاتدهایی که از اکسیدهای لایه‌ای ساخته شده‌اند با نانوپوشش‌هایی از جنس اکسید فلزات مانند آلومینیوم، قلع، تیتانیوم، زیرکونیوم و منیزیم منجر به افزایش ولتاژ و عمر چرخه‌ها می‌شود[۵-۳]. ایجاد نانوپوشش که باعث جلوگیری از تغییر ساختار کریستالی کاتد می‌شود[۶]، مانند یک مانع فیزیکی بین الکترولیت و ماده فعال عمل می‌کند و از رسیدن مقدار ناچیز هیدروژن‌فلوراید و آب درون الکترولیت به ماده فعال جلوگیری می‌کند[۷]. شکل ۴ نمایی از نانوپوشش بر روی کاتد را نشان می‌دهد.

[1] Layered oxides
[2] Spinels
[3] Olivines



شکل ۴. نمایی از نانوپوشش اکسید آلومینیوم بر روی کاتد

نانوپوشش‌های اکسید فلزی هم‌چنین می‌توانند باعث افزایش پایداری حرارتی کاتد شوند[۸]. یکی از مشکلات $LiCoO_2$ هزینه بالای کبالت می‌باشد که تولید آن به‌صورت انبوه را با چالش مواجه می‌کند. هم‌چنین کبالت ماده‌ای سمی به شمار می‌رود. $LiNiO_2$ به نسبت $LiCoO_2$ هزینه کمتری دارد و ساختار آن مشابه $LiCoO_2$ است. $LiNiO_2$ نیز در ولتاژهای بالاتر از ۴/۲ ولت دچار تغییر ساختار می‌شود و عمر چرخه در آن به شدت کاهش می‌یابد. بسیاری از نانوپوشش‌های اکسید فلزی مانند دی‌اکسید زیرکونیوم باعث پایداری ساختاری $LiNiO_2$ می‌شوند و عمر چرخه را افزایش می‌دهند[۹]. پایداری حرارتی $LiNiO_2$ نیز با دوپ‌کردن و پوشش‌دهی با منیزیم بهبود پیدا می‌کند[۱۰]. دوپ‌کردن به معنای وارد کردن یک ماده در یک ساختار بلوری به عنوان نقص بلوری است به طوریکه ساختار اولیه ماده دچار تغییر کلی نشود.

۲-۳اسپینل‌ها

اسپینل $LiMn_2O_4$ کانال‌های سه‌بعدی نفوذی دارند که باعث افزایش نرخ تحرک‌پذیری یون‌های لیتیم می‌شود. هم‌چنین، تولید $LiMn_2O_4$ آسان و ارزان می‌باشد و پایداری حرارتی قابل قبولی از خود نشان می‌دهد[۱۱]. یکی از مشکلات اسپینل‌ها این است که اگر ولتاژ دشارژ از محدوده مشخصی خارج باشد، ساختار ماده تغییر می‌کند و منجر به کاهش ظرفیت باتری و کاهش طول عمر چرخه می‌شود. هم‌چنین در ولتاژهای بالا مانند یک کاتالیست عمل می‌کند و الکترولیت غیرآبی را اکسید کرده و باعث تولید فراورده‌های جانبی مضر می‌شود و دمای بالا این واکنش را تسریع می‌نماید[۱۲]. برای جلوگیری از این مشکلات لازم است تا یک لایه غیر فعال‌کننده[1] مابین ماده و الکترولیت تشکیل شود. پوشش‌ها و دوپنت[2](مواد دوپ شونده)های مختلفی به این منظور استفاده می‌شوند؛ مانند لیتیم‌بوراکسید، سیلیسیم‌دی‌اکسید، قلع‌دی‌اکسید، اکسیدمنیزیم، نقره، آلومینیوم و نانولوله‌های کربنی [۱۳-۱۹].کامپوزیت $LiMn_2O_4$ / نانولوله کربنی، ظرفیت باتری را افزایش می‌دهد و هم‌چنین در دستگاه‌های الکترونیکی انعطاف‌پذیر کاربرد دارد. دوپکردن آلومینیوم منجر به افزایش میانگین ظرفیت منگنز می‌شود و در دماهای بالا از کاهش بازده باتری جلوگیری می‌کند.

۳-۳ اولیوین‌ها

[1]Passivation layer
[2]Dopant

اولیوین‌ها مانند $LiFePO_4$ کاتدهای بهتری نسبت به دیگر ساختارها هستند؛ زیرا عمر چرخه آنها بیشتر بوده و ایمنی استفاده ازآنها بالاتر است. هم‌چنین، آهن یکی از فراوان‌ترین عناصر پوسته زمین است و بنابراین هزینه تولید این ماده کمتر از سایر کاتدها است. عمر چرخه بیشتر و ایمنی بالاتر این ساختار نسبت به دو ساختار دیگر، به دلیل کم‌تر بودن ولتاژ کاری آن است(۳/۴ ولت). در این اختلاف پتانسیل پایین، الکترولیت‌های غیر آبی، پایدار هستند. با این وجود، $LiFePO_4$کانال‌های یک‌بعدی نفوذ برای یون‌ها دارد و این منجر به کاهش رسانایی یونی آن می‌شود. هم‌چنین رسانایی الکتریکی این ماده نیز ضعیف است؛ به‌علاوه چگالی آن نیز نسبت به دو ساختار دیگر کمتر است.

به منظور بهبود رسانایی الکتریکی $LiFePO_4$ می‌توان سطح آن را با ساختارهای کربنی پوشش‌دهی کرد[۲۰]. هم‌چنین می‌توان با کاهش اندازه ذرات $LiFePO_4$ رسانایی الکتریکی آن را افزایش داد. در پژوهشی نشان داده شده که استفاده از نانوصفحات $LiFePO_4$ با ضخامت ۳۰ تا ۴۰ نانومتر با پوشش ۵ نانومتری کربن آمورف که از طریق روش سولوترمال[1] تهیه شده‌اند، به‌طور موثری عملکرد باتری را بهبود می‌دهد زیرا باعث کاهش مسافت مورد نیاز برای نفوذ لیتیم می‌شود[۲۱]. اگرچه کاهش سایز ذرات منجر به افزایش واکنش‌پذیری آن‌ها می‌شود و می‌تواند تولید محصولات جانبی ناخواسته را به دنبال داشته باشد، استفاده از پوشش‌های کربنی نیز برای جلوگیری از این واکنش‌ها می‌تواند کمک کننده باشد. استفاده از پوشش‌های کربنی دوپ‌شده با سایر مواد نیز می‌تواند رسانایی الکتریکی را افزایش دهد. هنگامی که فسفر دوپ‌شده در کربن بر روی کاتد لایه نشانی می‌شود، مقاومت در برابر انتقال بار کاهش می‌یابد که به دلیل وجود حامل‌های فسفر می‌باشد[۲۲]. نانولوله‌های کربنی رساناهای الکتریکی بسیار مطلوب با سطح ویژه بسیار زیاد هستند. ساختار لوله‌ای آن‌ها اجازه می‌دهد تا در کاتد و آندهای فعال، نقش رسانایی یونی و الکتریکی را ایفا کنند. این کامپوزیت عملکرد بهتری در نرخ های بالا یا پایین C نسبت به $LiFePO_4$ دارد[۲۳].

ماده دیگری که می‌توان به کاتد اضافه کرد، گرافن می‌باشد. گرافن لایه‌لایه‌ای پیچیده شده دور $LiFePO_4$ می‌تواند ظرفیت ۲۰۸ میلی‌آمپرساعت بر گرم ایجاد کند. این ظرفیت بالا به علت واکنش کاهش برگشت‌پذیر بین لیتیم درون الکترولیت و صفحات گرافن است[۲۴]. روشی دیگر برای افزایش بازده باتری، تولید نانوسیم‌های $LiFePO_4$ کپسوله شده در نانولوله‌های کربنی می‌باشد. این ساختار هسته پوسته از طریق روش سل-ژل[2] تهیه می‌شود[۲۵].

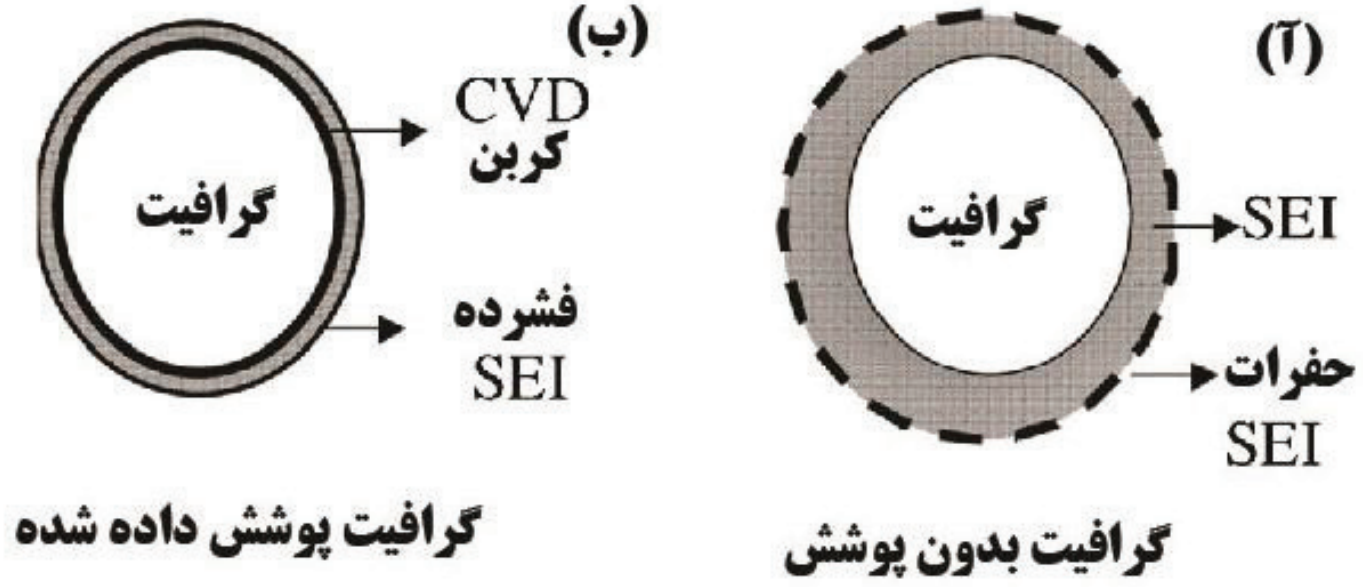
۴- آند

۴-۱ گرافیت

گرافیت به عنوان اولین گزینه در آند باتری‌های لیتیم-یون مورد استفاده بوده است. قیمت ارزان، پایداری مکانیکی و شیمیایی و ظرفیت بالا(۳۷۲ میلی‌آمپرساعت برگرم) باعث شده گرافیت ماده مورد استفاده در بسیاری از آندهای باتری‌های لیتیم-یون تجاری باشد. با این وجود، گرافیت محدودیت‌هایی نیز دارد. برای مثال، الکترولیت‌های آلی متداول(اتیلن‌کربنات، دی‌اتیل‌کربنات و پروپیلن کربنات) با آند گرافیتی واکنش‌های برگشت‌ناپذیر می‌دهند و منجر به تولید فراورده‌های جانبی ناخواسته می‌شوند. یکی از روش‌های جلوگیری از این فرایند، تشکیل الکترولیت جامد بین فازی(SEI)[3] به عنوان یک نانوپوشش محافظ، از طریق احیای

[1]Solvothermal
[2]Sol-gel
[3]Solid-electrolyte interphase(SEI)

مولکول‌های اتیلن‌کربنات حین اولین چرخه است[۲۶]. این پوشش به حفاظت از گرافیت کمک می‌کند و از تغییرات شیمیایی الکترولیت جلوگیری می‌کند؛ اما نمی‌تواند به‌طور کامل سطح آند را غیرفعال کند. به همین دلیل پژوهش‌های دیگری برای حفاظت از آند گرافیتی از طریق اکسیداسیون سطحی و سایر نانوپوشش‌ها انجام شده است. در حال حاضر از سه نوع نانو پوشش استفاده می‌شود؛ کربن آمورف، فلز، اکسیدهای فلزی و پلیمر. پوشش‌های کربن آمورف معمولا از طریق رسوب‌دهی گرمایی بخار[1] با استفاده از پیش‌ماده‌های آلی تولید می‌شود[۲۷]. پوشش‌های فلزی و اکسیدفلزی با ضخامت ۱۰ تا ۲۰ نانومتر، به‌طور موثری واکنش‌های جانبی را کاهش می‌دهند. پوشش‌های متداول این دسته عبارتند از $Cu, Ni, Sn, Zn, Al, Ag, TiO_2, MoO_3$. [۲۸-۳۰].



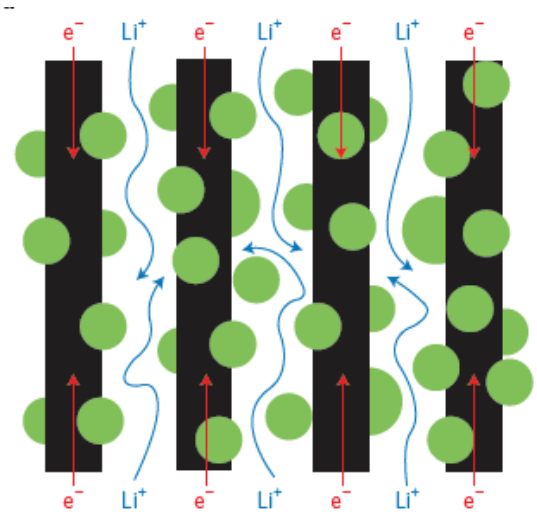
شکل۵. الف)آند بدون پوشش کربنی ب) آند با پوشش کربنی

۲-۴ لیتیم تیتانات

اسپینل لیتیم تیتانات ($Li_4Ti_5O_{12}$,LTO) می‌تواند جایگزین کارآمدی برای گرافیت باشد؛ زیرا تغییر ساختاری ندارد و به‌طور ذاتی یک آند ایمن است. اما به دلیل ساختاربلوری یکتا و گاف انرژی نسبتا بزرگ آن (۳-۲ الکترون ولت)، دو محدودیت ایجاد می‌کند؛ پایین بودن ظرفیت آن(۱۷۵ میلی‌آمپرساعت برگرم) نسبت به گرافیت و رسانایی یونی و الکتریکی کمتر نسبت به گرافیت. به منظور بهبود عملکرد لیتیم‌تیتانات می‌توان از نانوذرات لیتیم‌تیتانات استفاده کرد، سطح آن را پوشش‌دهی کرد و یا نانوساختارهای لیتیم‌تیتانات را در یک زمینه رسانا کامپوزیت نمود. استفاده از نانوساختارهای لیتیم‌تیتانات در آند به طور قابل توجهی مسیر نفوذ لیتیم درون ذرات را کاهش می‌دهد و هم‌چنین سطح الکترود را افزایش می‌دهد که هردو عامل منجر به افزایش جریان دستگاه می‌شوند. در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای تولید انواع ساختارهای مختلف از طریق روش‌های متنوع شده است. این روش‌ها معمولا با دوپ کردن یون‌های مختلف همراه بوده تا رسانش الکتریکی آند را افزایش دهند. پوشش‌دهی سطح

[1]Thermal vapour deposition(TVD)

LTO انتقال بار بین آند و الکترولیت را تسهیل می‌کند و توان باتری را افزایش می‌دهد. بسیاری از پوشش‌هایی که برای گرافیت استفاده می‌شود را برای LTO نیز می‌توان استفاده کرد؛ مانند نقره، مس، کربن، قلع(IV) اکسید و ترکیبات رسانای آلی. کامپوزیت کردن LTO در زمینه رسانا منجر به افزایش رسانایی آند می‌شود. زمینه رسانا، نانوساختارهای LTO را در خود جای می‌دهد که مسیرهای کارآمد انتقال الکترون را ایجاد می‌کند (شکل ۶).



شکل۶. حرکت بارها درون کامپوزیت تیتانیوم دی اکسید/کربن

۳-۴ نانوکامپوزیت‌های سیلیکون

سیلیسیم توجه زیادی برای استفاده به عنوان آند را به خود جلب کرده است؛ زیرا ظرفیت آن برابربا ۳۵۷۲میلی‌آمپرساعت برگرم است. عنصر سیلیسیم با لیتیم واکنش آلیاژی می‌دهد و ترکیبات دوتایی Li-Si را تشکیل می‌دهند. اما تغییرات فازی و حجمی مکرر منجر به کاهش ظرفیت و کاهش طول عمر چرخه می‌شود. به منظور بهبود خواص آند، از نانوساختارهای سیلیکونی مانند نانوسیم‌ها [۳۱] یا نانولوله‌های سیلیسیم[۳۲]استفاده می‌شود. با ایجاد اتصال الکتریکی مناسب بین نانوساختارهای سیلیکونی و الکترولیت، ظرفیت باتری به ۲۰۰۰میلی‌آمپرساعت برگرم می‌رسد و عمر چرخه‌ها افزایش می‌یابد. در پژوهشی دیگر، نانوذرات سیلیسیم بر روی کربن دندریتی قرار گرفتند[۳۳] که در این چنین ساختارها سیلیکون و کربن گرافیتی، هردو اجزای فعال هستند. کربن به عنوان زمینه رسانا برای انتقال موثر بار، جلوگیری از تغییرات حجمی سیلیسیم و میزبان یونِ لیتیم برای ظرفیت برگشت‌پذیر استفاده می‌شود. از طریق روش هیدروترمال[1] و سولوترمال می‌توان نانوسیم‌های سیلیکونی را تهیه کرد و پس از پوشش‌دهی آن با کربن، ظرفیت ۱۵۰۰ میلی‌آمپرساعت برگرم بدست می‌آید[۳۴]. روش دیگر استفاده از نانوذرات صنعتی سیلیکون و کپسوله کردن آنها در پوسته‌های کربنی است. با استفاده از این روش نه تنها مشکل تغییرات حجمی برطرف می‌شود، بلکه الکترولیت جامد بین فازی پایدار تولید می‌کند که باعث افزایش عمرچرخه‌ها با ظرفیت ۱۲۰۰میلی‌آمپرساعت بر گرم می‌شود.

[1]Hydrothermal

به‌طور کلی استراتژی‌هایی که برای بهبود عملکرد آند مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از: طراحی نانوساختار با سطح زیاد و نفوذ بهتر لیتیم، ایجاد نانوپوشش برای جلوگیری از واکنش‌های ناخواسته، ترکیب ساختارها با مواد رسانا برای بهبود رسانش الکتریکی آند.

۵- الکترولیت

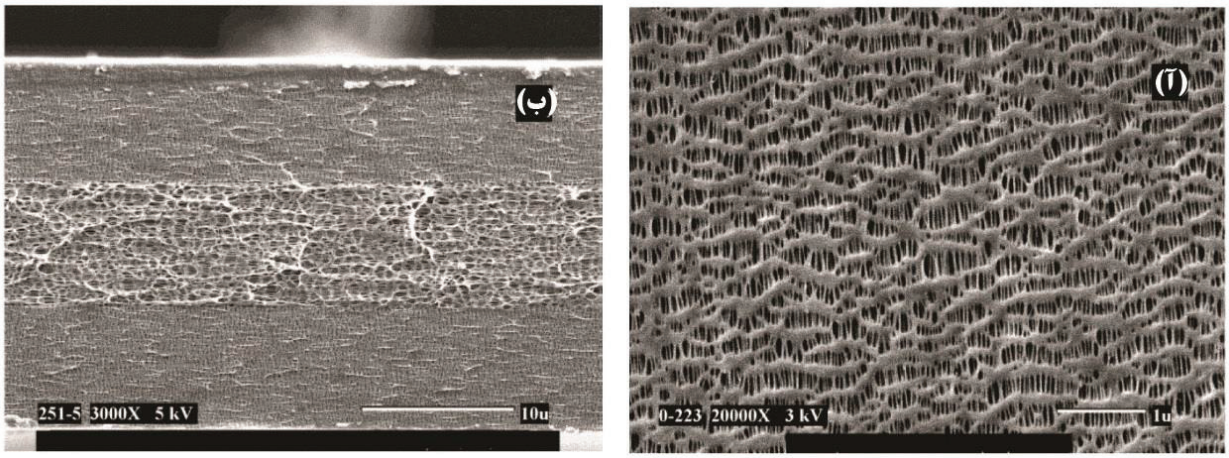
الکترولیت در باتری وظیفه تسهیل انتقال یون‌ها بین دو الکترود و تکمیل مدار و هم‌چنین تامین جدایش فیزیکی به منظور جلوگیری از اتصال کوتاه در مدار را دارد. الکترولیت کارآمد باید ویژگی‌های روبرو را داشته باشد: رسانایی یونی بالا در بازه دمایی ۳۰ تا ۱۰۰ درجه سلسیوس و قابلیت جابجایی آنیون و کاتیون، پایداری شیمیایی، گرمایی و الکتروشیمیایی، سازگاری با سایر عناصر باتری، هزینه کم و خطرات زیست محیطی پایین. اکثر باتری‌های لیتیم-یون تجاری از الکترولیت‌های مایع استفاده می‌کنند که از یک نمک لیتیم(مانند $LiPF_6$) حل شده در مخلوطی از ترکیبات کربنات‌دار (مانند اتیلن‌کربنات و دی‌متیل‌کربنات) تشکیل شده است[۳۵]. این الکترولیت‌ها از رسانایی یونی بالایی برخوردارند و پایداری شیمیایی و حرارتی زیادی دارند. اما مشکل اصلی این الکترولیت‌ها، استحکام مکانیکی ضعیف آنهاست که طراحی باتری‌ها را محدود می‌کند و اشتعال‌پذیری آن‌ها را بالا می‌برد. به همین دلیل استفاده از الکترولیت‌های جامد مانند الکترولیت‌های پلیمری توجه زیادی را به خود جلب کرده است. الکترولیت‌های جامد خواص مکانیکی بهتری دارند و ایمن‌تر هستند و می‌توان از آنها برای انواع طراحی باتری‌ها استفاده کرد. مهم‌ترین محدودیت استفاده از این الکترولیت‌ها، کم بودن رسانایی یونی آنهاست. بنابراین می‌توان گفت که مشکل الکترولیت‌های مایع، خواص مکانیکی نامطلوب و مشکل الکترولیت‌های جامد، ضعف در رسانش یونی است. با استفاده از افزودنی‌های نانوساختار می‌توان این مشکلات را برطرف کرد. به منظور افزایش رسانایی الکترولیت‌های جامد، نانوذرات سرامیکی مانند سیلیکات، آلومینیوم‌اکسید و دی‌اکسید تیتانیوم به این پلیمرها اضافه می‌شوند و رسانش یونی این الکترولیت‌ها را بهبود می‌دهند[۳۶].هم‌چنین مشاهده شده است افزودن این نانوذرات سرامیکی به الکترولیت‌های مایع می‌تواند خواص مکانیکی آنها را بهبود بخشد. افزودن نانوذرات سیلیکات به الکترولیت مایع، الکترولیت بهبود یافته‌ای را تولید می‌کند که به آن "شن‌تر[1]" گفته می‌شود.

۶- جداکننده[2]

جداکننده بخشی غیر فعال در باتری است که وظیفه آن جداکردن آند و کاتد از یکدیگر و جلوگیری از اتصال کوتاه است در حالیکه به یون‌های لیتیم اجازه عبور می‌دهد. بنابراین جداکننده ایده‌آل باید عایق باشد، استحکام مکانیکی بالایی داشته باشد، تحت شرایط کاری باتری به لحاظ شیمیایی بی‌اثر باشد و باید در الکترولیت‌های مایع غیر آبی دارای خاصیت ترشوندگی باشد[۳۷]. متداول‌ترین جداکننده‌های باتری‌های لیتیم-یون، جداکننده‌های میکرومتخلخل می‌باشند. این جداکننده‌ها عمدتا از پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن ساخته می‌شوند.

پایداری گرمایی، ترشوندگی و خواص مکانیکی جداکننده‌ها می‌تواند با استفاده از نانوپوشش‌ها بهبود یابد. پوشش‌دهی جداکننده‌ها با نانوساختارهای معدنی مانند اکسیدآلومینیم یا سیلیکات، یا افزودن این نانوذرات به زمینه پلیمر، باعث افزایش پایداری حرارتی، خواص مکانیکی و ترشوندگی جداکننده می‌شود[۳۸].

[1]Soggy sand
[2]Separator



شکل۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی جداکننده ساخته شده از پلی اتیلن و پلی پروپیلن در دو بزرگنمایی متفاوت

۷- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

باتوجه به فراگیر شدن استفاده از لوازم الکترونیکی قابل حمل، توسعه باتری‌های این دستگاه‌ها به امری ضروری تبدیل شده است. متداول‌ترین باتری مورد استفاده در این وسایل، باتری لیتیم-یون می‌باشد.اتم‌های لیتیم آند هستند و بین ورقه‌های گرافیت که با Li_xC_6 نشان داده می‌شوند، قرار گرفته‌اند. کاتد اکسید فلز لیتیم مانند $LiMn_2O_4$ یا $LiCoO_2$ است و الکترولیت متداول در آن $LiPF_6$ یک مولار در یک حلال آلی است. به‌طور کلی سه نوع کاتد در این باتری‌ها استفاده می‌شوند؛ اکسیدهای لایه‌ای، اسپینل‌ها و اولیوین‌ها. گرافیت، لیتیم‌تیتانات و نانوکامپوزیت‌های سیلیکون نیز به‌عنوان آند این باتری‌ها استفاده می‌شوند.به کمک فناوری نانو می‌توان ظرفیت باتری‌ها را افزایش داد، طول عمر چرخه را بهبود بخشید، پایداری اجزای درون باتری را بیشتر کرد و ایمنی باتری را افزایش داد.

۸- منابع

[1]Silberberg, Martin S. Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change. New York: McGraw-Hill,2012. Print.
[2] Brodd, R.J. Batteries for Sustainability: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science andTechnology; Springer: New York, NY, USA, 2013.

[3]Cho, J.; Kim, C.S.; Yoo, S.I. Improvement of structural stability of LiCoO2 cathode during electrochemical cycling by sol–gel coating of SnO2. Electrochem. Solid State Lett. 2000, 3, 362–365.
[4] Chen, Z.; Dahn, J. Effect of a ZrO2 coating on the structure and electrochemistry of LixCoO2 when cycled to 4.5 V. Electrochem. Solid State Lett. 2002, 5, A213–A216.
[5] Wang, Z.; Wu, C.; Liu, L.; Wu, F.; Chen, L.; Huang, X. Electrochemical evaluation and structural characterization of commercial LiCoO2 surfaces modified with MgO for lithium-ion batteries. J. Electrochem. Soc. 2002, 149, A466–A471. [6] Cho, J.; Kim, Y.J.; Park, B. Novel LiCoO2 cathode material with Al2O3 coating for a Li ion cell. Chem. Mater.2000, 12, 3788–3791[7] Dahéron, L.; Dedryvere, R.; Martinez, H.; Flahaut, D.;

Ménétrier, M.; Delmas, C.; Gonbeau, D. Possibleexplanation for the efficiency of Al-based coatings on LiCoO2: Surface properties of LiCo1□xAlxO2 solidsolution. Chem. Mater. 2009, 21, 5607–5616.

[8] Kweon, H.J.; Park, J.; Seo, J.; Kim, G.; Jung, B.; Lim, H.S. Effects of metal oxide coatings on the thermal stability and electrical performance of LiCoO2 in a Li-ion cell. J. Power Sources 2004, 126, 156–162. 56. Tan, K.; Reddy, M.; Rao, G.S.; Chowdari, B. High-performance LiCoO2 by molten salt (LiNO3:LiCl) synthesisfor Li-ion batteries. J. Power Sources 2005, 147, 241–248
[9] Cho, J.; Kim, T.-J.; Kim, Y.J.; Park, B. High-performance ZrO2-coated LiNiO2 cathode material. Electrochem. Solid State Lett. 2001, 4, A159–A161.

[10] Brodd, R.J. Batteries for Sustainability: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology; Springer: New York, NY, USA, 2013

[11] Doughty, D.; Roth, E.P. A general discussion of Li ion battery safety. Electrochem. Soc. Interface 2012, 21,37–44.

[12] Tsunekawa, H.; Tanimoto, S.; Marubayashi, R.; Fujita, M.; Kifune, K.; Sano, M. Capacity fading of graphite electrodes due to the deposition of manganese ions on them in Li-ion batteries. J. Electrochem. Soc. 2002, 149, A1326–A1331.

[13] Arumugam, D.; Kalaignan, G.P. Synthesis and electrochemical characterizations of Nano-SiO2-coated LiMn2O4 cathode materials for rechargeable lithium batteries. J. Electroanal. Chem. 2008, 624, 197–204.

[14] Wang, L.; Zhao, J.; Guo, S.; He, X.; Jiang, C.; Wan, C. Investigation of SnO2-modified LiMn2O4 composite as cathode material for lithium-ion batteries. Int. J. Electrochem. Sci. 2010, 5, 1113–1126.

[15] Gnanaraj, J.; Pol, V.; Gedanken, A.; Aurbach, D. Improving the high-temperature performance of LiMn2O4 spinel electrodes by coating the active mass with MgO via a sonochemical method. Electrochem. Commun.2003, 5, 940–945.
[16] Zhou,W.J.; He, B.L.; Li, H.L. Synthesis, structure and electrochemistry of Ag-modified LiMn2O4 cathode materials for lithium-ion batteries. Mater. Res. Bull. 2008, 43, 2285–2294.

[17] Huang, S.; Wen, Z.; Yang, X.; Zhu, X.; Lin, B. Synthesis and the Improved High-Rate Performance of LiMn2O4/Ag Composite Cathode for Lithium-Ion Batteries. Electrochem. Solid State Lett. 2006, 9, A443–A447.

[18] Ding, Y.; Xie, J.; Cao, G.; Zhu, T.; Yu, H.; Zhao, X. Enhanced elevated-temperature performance of Al-doped single-crystalline LiMn2O4 nanotubes as cathodes for lithium ion batteries. J. Phys. Chem. C 2011, 115,9821–9825.
[19] Jia, X.; Yan, C.; Chen, Z.;Wang, R.; Zhang, Q.; Guo, L.;Wei, F.; Lu, Y. Direct growth of flexible LiMn2O4/CNTlithium-ion cathodes. Chem. Commun. 2011, 47, 9669–9671.
[20] Ravet, N.; Goodenough, J.; Besner, S.; Simoneau, M.; Hovington, P.; Armand, M. Improved iron based cathode material. In Proceedings of the 196th ECS meeting, Honolulu, HI, USA, 17–22 October 1999.

[21] Saravanan, K.; Reddy, M.; Balaya, P.; Gong, H.; Chowdari, B.; Vittal, J.J. Storage performance of LiFePO4 nanoplates. J. Mater. Chem. 2009, 19, 605–610.

[22] Jinli, Z.; Jiao, W.; Yuanyuan, L.; Ning, N.; Junjie, G.; Feng, Y.; Wei, L. High-performance lithium iron phosphate with phosphorus-doped carbon layers for lithium ion batteries. J. Mater. Chem. A 2015, 3,2043–2049.
[23] Zhou, Y.; Wang, J.; Hu, Y.; O'Hayre, R.; Shao, Z. A porous LiFePO4 and carbon nanotube composite. Chem. Commun. 2010, 46, 7151–7153.

[24] Hu, L.H.; Wu, F.Y.; Lin, C.T.; Khlobystov, A.N.; Li, L.J. Graphene-modified LiFePO4 cathode for lithium ion battery beyond theoretical capacity. Nat. Commun. 2013, 4, 1687.

[25] Yang, J.;Wang, J.; Tang, Y.;Wang, D.; Xiao, B.; Li, X.; Li, R.; Liang, G.; Sham, T.K.; Sun, X. In situ self-catalyzedformation of core–shell LiFePO4@CNT nanowires for high rate performance lithium-ion batteries. J.Mater.Chem. A 2013, 1, 7306–7311.
[26] Jeong, S.-K., Inaba, M., Abe, T. & Ogumi, Z. Surface film formation on graphite negative electrode in lithium-ion batteries: AFM study in an ethylene carbonate-based solution. *J. Electrochem. Soc.* 148, A989–A993 (2001).

[27] Yoshio, M. *et al.* Improvement of natural graphite as a lithium-ion battery anode material, from raw flake to carbon-coated sphere. *J. Mater. Chem.* 14, 1754–1758 (2004).

[28] Gao, J. *et al.* Suppression of PC decomposition at the surface of graphitic carbon by Cu coating. *Electrochem. Commun*. 8, 1726–1730 (2006)

[29] Yang, L. C., Guo, W. L., Shi, Y. & Wu, Y. P. Graphite@MoO3 composite as anode material for lithium ion battery in propylene carbonate-based electrolyte. *J. Alloys Compd*. 501, 218–220 (2010).

[30] Lu, W., Donepudi, V. S., Prakash, J., Liu, J. & Amine, K. Electrochemical and thermal behavior of copper coated type MAG-20 natural graphite. *Electrochim. Acta* 47, 1601–1606 (2002).

[31] Hertzberg, B., Alexeev, A. & Yushin, G. Deformations in Si–Li anodes upon electrochemical alloying in nano-confined space. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 8548–8549 (2010).

[32] Choi, N.-S., Yao, Y., Cui, Y. & Cho, J. One dimensional Si/Sn-based nanowires and nanotubes for lithium-ion energy storage materials. *J. Mater. Chem.* 21, 9825–9840 (2011).

[33] Ma, H. *et al*. Nest-like silicon nanospheres for high-capacity lithium storage. *Adv. Mater.* 19, 4067–4070 (2007).

[34] Chan, C. K., Patel, R. N., O'Connell, M. J., Korgel, B. A. & Cui, Y. Solution-grown silicon nanowires for lithium-ion battery anodes. *ACS Nano* 4, 1443–1450 (2010).

[35] Sazhin SV, Harrup MK, Gering KL (2011) Characterization of low-flammability electrolytes for lithium-ion batteries. J Power Sources 196(7):3433–3438

[36] Walls HJ, Riley MW, Singhal RR, Spontak RJ, Fedkiw PS, Khan SA (2003) Nanocomposite electrolytes with fumed silica and hectorites clay networks: passive versus active fillers. AdvFunct Mater 13(9):710–717

[37] Zhang, H.; Zhou, M.Y.; Lin, C.E.; Zhu, B.K. Progress in polymeric separators for lithium ion batteries.RSC Adv. 2015, 5, 89848–89860.

[38] Liu, H.; Xu, J.; Guo, B.; He, X. Effect of Al2O3/SiO2 composite ceramic layers on performance ofpolypropylene separator for lithium-ion batteries. Ceram. Int. 2014, 40, 14105–14110.

www.nanoclub.ir

ایمنی

- اقدامات حفاظت فردی در آزمایشگاه
- روشهای کنترل خطر در آزمایشگاه نانو

اقدامات حفاظت فردی در آزمایشگاه

نویسنده: زهرا علیدوست

چکیده

تجهیزات حفاظت فردی(PPE)[1]، گروه بزرگی از محصولات ایمنی هستند که مانند یک سد ایمنی، برای محافظت از بدن در برابر خطرهای بهداشتی و سلامتی، به کار می‌روند. لباس‌های غیرقابل نفوذ به مواد شیمیایی، دستکش‌هایی با آستین‌های بلند و استفاده از محافظ کفش در حال حاضر متداول‌ترین تجهیزات حفاظت فردی برای کاهش مواجهه پوستی با نانوذرات هستند. تجهیزات حفاظت فردی آخرین مرحله در سلسله مراتب روش‌های کنترل خطر در آزمایشگاه نانو محسوب می‌شوند. از این‌رو، استفاده از این روش کنترلی در کنار سایر اقدامات کنترل کاهشی، مهندسی و اداری، موثر خواهد بود. با توجه به این که هیچ دستورالعمل موافق جهانی برای انتخاب لباس شخصی مناسب در برابر نانوذرات مهندسی شده وجود ندارد، کارکنان آزمایشگاه با اتخاذ رویکرد محافظه‌کارانه، از بهترین و کارآمدترین PPE می‌توانند استفاده کنند. در این مقاله انواع تجهیزات حفاظت فردی جهت مقابله با متداول‌ترین مسیرهای ورود نانوذرات به بدن، با توجه به استاندارد آژانس‌های بین‌المللی، معرفی خواهند شد.

کلیدواژه: تجهیزات حفاظت فردی، PPE، کنترل، ایمنی، بهداشت، نانوذرات

۱-مقدمه

در توسعه‌ی مسئولانه‌ی هر فناوری، از جمله فناوری نانو، محافظت از کارکنان و همه‌ی افرادی که اولین بار در معرض محصولات این فناوری قرار می‌گیرند، اهمیت ویژه‌ای دارد. در یک ارزیابی جهانی، دانشمندان و مسئولان ۱۱ کشور در سمپوزیوم حمایت از سلامت کارگران حوزه‌ی فناوری نانو (رم، ۲۵ و ۲۶ فوریه ۲۰۱۵)، به بررسی آنچه که از سمیت احتمالی و خطرات ناشی از مواجهه با نانوذرات شناخته شده است، پرداختند و در نهایت تاکید کردند که ابهامات و سوالات زیادی درمورد ابعاد مشکلات مرتبط با نانوذرات وجود دارد[۱]. یافته‌ها نشان می‌دهد که کارکنان آزمایشگاه نانو، در مراحل مختلف تولید یا حمل و نقل مواد در معرض خطر نانوذرات قرار می‌گیرند. برخی از فعالیت‌ها مثل تمیز کردن رآکتور سنتز، بسته‌بندی مواد، دست زدن به نانوپودر خشک، کار کردن با نانومواد محلول بدون حفاظت فردی مناسب، سنتز نانوذرات در فاز گاز و در یک سیستم غیرمحصور، پتانسیل بیشتری برای مواجهه با نانوذرات دارد[۲].

در شرایطی که اتفاقات غیرقابل پیش‌بینی در آزمایشگاه‌های علمی حوزه فناوری نانو رخ می‌دهد، با وجود اعمال شیوه‌های کنترل اداری و مهندسی (مثل تهویه خروجی، هودهای شیمیایی، گلاو باکس و کابینت ایمنی زیستی)، استفاده از تجهیزات حفاظت فردی به عنوان مجموعه اقدامات کنترلی مستقل یا اغلب به عنوان سازوکار مکمل در کنار سایر روش‌های کنترلی، خطر قرار

[1] Personal protective equipment (PPE)

گرفتن در معرض نانومواد را به حداقل می‌رساند[۳]. در این مقاله، با توجه به استاندارد آژانس‌های بین‌المللی، انواع تجهیزات حفاظت فردی جهت مقابله با متداول‌ترین مسیرهای ورود نانوذرات به بدن معرفی می‌شود.

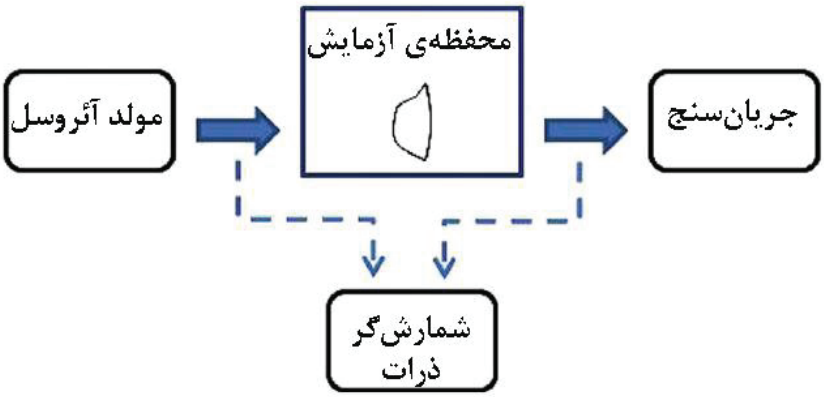
۲- اقدامات حفاظت فردی

اقدامات کنترلی با تجهیزات حفاظت فردی (PPE)، هرگز نباید به عنوان اولین خط دفاعی در برابر آلاینده‌ها درنظر گرفته شود. در شرایط خاص، ممکن است استفاده از PPE، بسیار خطرساز باشد. برای مثال آسیب‌های شغلی مختلفی در اثر لغزیدن و افتادن مواد از دست به دلیل پوشیدن انواع مختلف دستکش، کاهش میدان دید با عینک‌های محافظ بزرگ و عدم استفاده از روش‌های کنترلی بالاتر، ممکن است به‌وجود بیاید. بنابراین امکان دسترسی و آشنایی با روش‌های کاربری صحیح تجهیزات حفاظتی برای کاهش مواجهه با نانوذرات ضروری است[۴].

۲-۱-محافظت از دستگاه تنفسی

با توجه به این که استنشاق نانوذرات، رایج‌ترین مسیر نفوذ نانوذرات به بدن است، حفاظت تنفسی بیشترین توجه را در میان تجهیزات حفاظت فردی به خود اختصاص داده‌است. در کشور آمریکای شمالی، ماسک‌های تنفسی که کارایی عملکرد آن‌ها توسط سازمان NIOSH[۲]، آزمایش و تایید شده باشد، مجوز استفاده در آزمایشگاه‌های حوزه‌ی فناوری نانو دارند[۲]. علاوه بر کارایی فیلتراسیون، عوامل دیگری مثل مدت زمان مصرف یا میزان و دفعات استفاده نیز بر سطح حفاظت ماسک‌های تنفسی اثر می‌گذارد. همچنین، نانوذرات از میان کوچکترین شکاف یا درزهایی که در کنار بینی یا دهان به دلیل قرارگیری نامناسب ماسک برروی صورت ایجاد شده است می‌توانند عبور کنند. بنابراین باید دقت داشته باشید که هرکدام از انواع ماسک‌ها، با مهروموم مناسبی مسیرهای تنفسی را پوشش داده باشند[۴].

مجموعه‌ی آزمایش‌هایی که محققان برای ارزیابی کارایی فیلترها و دستگاه تنفس طراحی کرده‌اند، از چهار بخش اصلی تشکیل شده است: ۱) سیستم تولیدکننده‌ی آئروسل، ۲) محفظه‌ی آزمایش، ۳) سیستم شمارش‌گر ذرات و ۴) یک جریان‌سنج.



شکل ۱: نمایی از طراحی آزمایش برای بررسی کارایی فیلتراسیون تجهیزات حفاظت تنفسی[۲].

[2]National Institute for Occupational Safety and Health

آئروسل نانوذرات از دستگاه مولد آئروسل به درون محفظه‌ی آزمایش که ماسک یا فیلتر مورد ارزیابی در آن قرار گرفته هدایت می‌شوند. در این حال، دستگاه شمارش‌گر ذرات و جریان‌سنج در سمت دیگر محفظه قرار دارند و با روش‌های مختلفی می‌توانند با اندازه‌گیری غلظت ذرات در فضای بدون فیلتراسیون بالای محفظه نسبت به فضای فیلترشده در قسمت پایین محفظه، کارایی فیلتراسیون تجهیزات تنفسی را محاسبه کنند[۲].

در گزارش سازمان‌های مربوط، نتایج بازدهی انواع فیلتر و ماسک‌های تنفسی با نانوذرات نقره، سدیم کلرید، آئروسل گرافیت و لاتکس پلی استرن، با سرعت جریان ۸۵ لیتر بر ثانیه آزمایش شده‌است. میزان نفوذ نانوذرات از ماسک‌ها به نوع فیلتر، بار الکتریکی، ضخامت، کارآیی و همین‌طور شرکت سازنده‌ی فیلتر، بستگی دارد. نانوذرات با اندازه، شکل، بارالکتریکی و سرعت جریان مختلف، تحت تاثیر رطوبت بازدم، در میزان کارآیی فیلتراسیون ماسک‌های تنفسی نقش مهمی دارند. به عنوان مثال، بازده فیلتراسیون ذرات در اندازه‌های بین ۳ تا ۳۰۰ نانومتر با سرعت جریان بالای ۸۵ لیتر بر ثانیه، کاهش پیدا می‌کند، یا با این که رطوبت هوای بازدم اثری در فیلترهای فیبر شیشه‌ای نشان نداده است، ولی با خنثی کردن بار الکتریکی فیلترهای باردار، کارایی فیلتراسیون را کاهش می‌دهد[۵].

در هنگام کارکردن با نانوپودرهای خشک یا درصورت عدم استفاده از کنترل‌های مهندسی مناسب، محافظت از مسیرهای تنفسی بدن ضرورت بیشتری دارد[۶]. انتخاب تجهیزات حفاظت تنفسی باید مبتنی بر ارزیابی سطح خطر، خصوصیات فیزیکوشیمیایی، سمیت و غلظت آلاینده باشد[۵]. موارد حفاظت تنفسی رایج از این قبیل است:

۲-۱-۱- ماسک‌های جراحی

- ماسک‌های معمول جراحی پس از قرارگیری روی صورت، شل و یکبارمصرف هستند. بنابراین استفاده از آن، حفاظت مناسبی در برابر نانوذرات ندارد[۶]

۲-۱-۲- فیلتر مسیر تنفسی(FFR[۳])

- فیلترهای مسیر تنفسی از متداول‌ترین ماسک‌های یکبارمصرف هستند. طبق گواهینامه NIOSH انواع مختلف آن‌ها، عبارت از N، R و P، با رتبه‌بندی ۹۵، ۹۹ یا ۱۰۰ درصد در برابر ذرات ریز معلق در هوا، حفاظت تنفسی اعمال می‌کنند.
  - نوعN: برای ذرات غیرروغنی استفاده می‌شود.
  - نوعR: تاحدودی در برابر ذرات روغن مقاوم هستند. (به مدت ۸ ساعت استفاده مداوم یا متناوب)
  - نوعP: به راحتی برای ذرات روغنی استفاده می‌شوند.

FFRها مانند ماسک‌های معمول تنها نقش غربال‌گری ندارند، بلکه با استفاده از انواع مختلفی از مکانیسم‌های فیلتری، نانوذرات را جدا می‌کنند. برای مثال اگر فیلتر مورد استفاده دارای بار الکتریکی باشد، نانوذرات باردار موجود در هوا با جاذبه الکترواستاتیک جمع‌آوری می‌شوند. بر اساس آزمایش‌های متعددی که توسط موسسات مختلف مانند NIOSH وOSHA[۴] انجام شده است، ماسک‌هایN95، با نفوذ ۵٪ برای ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر، استانداردهای فیلتراسیون NIOSH را به خوبی رعایت می‌کنند. از

[3]Filtering Facepiece Respirators
[4]Occupational Safety and Health Administration

این رو محافظت کافی در برابر نانوذرات ارائه می‌دهند. با این حال، اثربخشی این ماسک‌ها تا حد زیادی تحت تاثیر رطوبت و میزان تنفس قرار می‌گیرد.

مسئله اصلی ایمنی درمورد FFRهای یکبارمصرف این است که پس از قرارگیری ماسک بر روی صورت، مهروموم مناسبی در اطراف بینی و دهان داشته باشد. استفاده نادرست یا کاربری نامناسب این ماسک‌ها (به عنوان مثال قراردادن FFRها در بالای سر) باعث ورود نانوذرات به درون ماسک شده و کارایی حفاظتی آن تا حد زیادی افت می‌کند(شکل ۲)[۶].

شکل ۲: ماسک FFR، نوع N95 با استفاده نامناسب از آن: پودر سفید اطراف بینی نشان می‌دهد که ماسک از اتصال محکمی برخوردار نبوده‌است[۶]

۲-۱-۳-دستگاه تنفس پوشاننده‌ی صورت

هنگام کار با نانوذرات درصورت عدم وجود کنترل‌های مهندسی مناسب، دستورالعمل‌های سلامت، بهداشت و ایمنی، استفاده از دستگاه تنفسی را توصیه می‌کنند که نسبت به ماسک‌های یکبار مصرف با مهر و موم بهتری می‌تواند تمام یا بخشی از صورت را بپوشانند. دستگاه تنفس پوشانده‌ی نیمه صورت، باید به فیلتر P100 مجهز باشد که با فیلترهای HEPA قابل مقایسه است. مطالعات نشان می‌دهد که این دستگاه محافظ خوبی در برابر نانوذرات با اندازه‌های ۲,۵ نانومتری است[۶]

در روش حفاظت تنفسی با ماسک پلاستیکی (به عنوان مثال سیلیکون) که روی بینی و دهان پوشیده می‌شود و توسط تسمه‌های قابل تنظیم که بالای سر و پشت سر کاربر قرار می‌گیرد، بر روی صورت نگهداری می‌شود (شکل ۲۴). در دستگاه‌های تنفسی دوفیلتر قابل تعویض تعبیه شده است. این واحدها از FF های یکبارمصرف سنگینتر هستند، اما مشروط به این که به درستی روی صورت قرار گرفته باشد، به مراتب محافظت بهتری را برای افراد فراهم می‌کنند. این دستگاه قابل شستشو است و امکان استفاده مجدد برای همان کاربر را دارد، یعنی هرگز نباید بین کاربران به اشتراک گذاشته شود[۶].

شکل ۳: حفاظت تنفسی در برابر نانوذرات. دستگاه تنفسی پوشاننده‌ی نیمه صورت (شکل سمت راست)،تمام صورت(شکل سمت چپ)[۶]

۲-۲-محافظت از پوست

با توجه به پیشرفت قابل‌توجه و نتایج گزارش شده درمورد اثرات ناشی از سمیت آئروسل نانوذرات و آسیب‌های مسیرهای تنفسی، ضرورت توسعه‌ی مطالعات در زمینه حفاظت از تماس پوستی و خطرات نانوذرات موجود در سوسپانسیون مایعات نیز آشکار می‌شود. استفاده از لباس‌های محافظ شامل پیراهن آستین بلند، شلوار بلند و بدون درز و دکمه، دستکش نیتریل با آستین بلند، دستکش‌های دولایه، عینک ایمنی، عینک محافظ، کفش‌های جلو بسته که از موادی با نفوذپذیری کم به نانوذرات ساخته شده‌است، در برابر خطر و اثرات سمی نانوذرات به طور موثری محافظت می‌کند[۷].

۲-۲-۱- محافظت از دست‌ها

دستکش از تجهیزات حافظتی دست‌ها، درهنگام کار با نانوذرات خشک یا سوسپانسیون در حلال‌های مختلف است. جنس مواد تشکیل‌دهنده‌ی دستکش، فرآیند ساخت و ضخامت آن، تاثیر زیادی بر میزان نفوذ نانوذرات مهندسی‌شده دارد[۸]. بنابراین در شرایطی که در حین کار با طیف وسیعی از نانوذرات سروکار داشته باشید، استفاده از دو دستکش توصیه می‌شود(شکل۴).

مطالعات نشان داده است که انواع دستکش‌ها از جمله لاتکس، نیتریل و وینیل، محافظ خوبی دربرابر بیشتر نانوذرات پودری شکل هستند. دستکش‌هایی با آستین‌های بلند خطرات ناشی از قرار گرفتن در معرض پوست را کاهش می‌دهد در صورت استفاده از سوسپانسیون نانوذرات، دستکش‌های نیتریل محافظت بیشتری ارائه می‌دهند[۴].

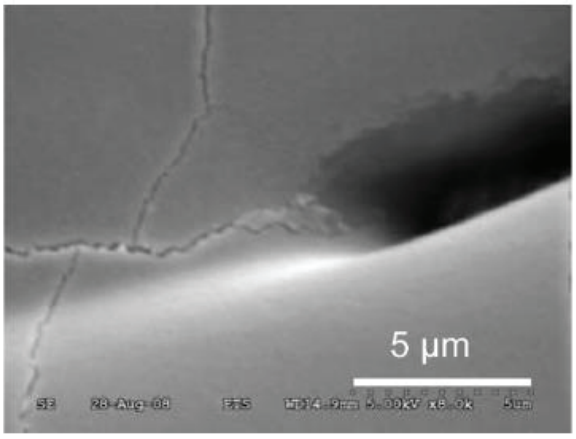
شکل۴: دقت داشته باشید که روپوش و دستکش تمامی سطوح پوست را بپوشانند. تصویر راست کاربری صحیح و تصویر چپ استفاده نادرست از پوشاک حفاظتی نانو را نشان می‌دهد[۹].

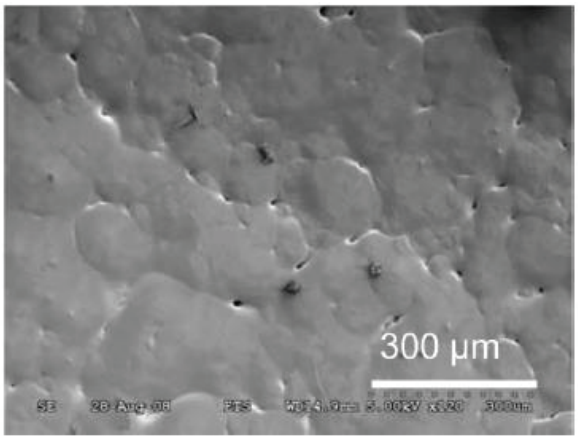
به طور اساسی، انتخاب نوع دستکش باید با توجه به سازگاری با مواد و حلال‌های مورد استفاده، ویژگی و دسته‌بندی نانومواد صورت بگیرد. دستکش‌های یکبارمصرف باید به طور روزمره یا در صورت بروز اولین نشانه آلودگی تعویض شوند. توجه داشته باشید که حتی درصورت عدم وجود هرگونه خراش ظاهری، استفاده مجدد از دستکش‌های یکبار مصرف و یا پوشیدن دستکش در مدت زمان بیش ازدوساعت، بسیار خطرناک است[۴].

جدول۱- انتخاب دستکش مناسب با توجه به نوع نانومواد[۴].

نانومواد	نوع دستکش توصیه شده
نانولوله‌های کربنی	نیتریل روی لاتکس
نانوذرات TiO_2 و PT	لاتکس، نیتریل، نئوپرن
گرافیت	لاتکس، نیتریل، نئوپرن، وینیل

در یک بررسی با میکروسکوپ الکترونی SEM نشان داده شد که نانوذرات سیلیس با قطر۵۰-۴۰ نانومتر، روی سطح بیرونی دستکش‌های یکبار مصرف نیتریلی رسوب می‌کنند و منافذی با ابعاد میکرومتری روی آن ایجاد می‌کنند[۵]. بنابراین در هنگام تعویض یا دور ریز دستکش، دقت داشته باشید که با استفاده از روش‌های مناسب، دستکش‌ها را به نحوی از دست خود خارج کنید که سطح بیرونی آن، هیچ‌گونه تماسی با پوست نداشته‌باشد[۴]. در پایان کار دست‌ها را تا آرنج با آب و صابون بشویید[۱۰].





شکل۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM از رسوب نانوذرات سیلیس بر روی سطح خارجی دستکش‌های نیتریل یکبارمصرف، شکل سمت راست بزرگنمایی ۸۰۰۰ برابر، شکل سمت چپ، بزرگنمایی ۱۲۰ برابر[۵].

۲-۲-۲-محافظت از چشم

عینک ایمنی به عنوان اولین روش محافظت از چشم، در صورت استفاده از کنترل‌های مهندسی مناسب مثل کابینت ایمنی نانو یا گلاوباکس، به کار گرفته می‌شود. در غیر این‌صورت، عینک محافظ در مقایسه با سایر عینک‌های ایمنی، محافظت بیشتری در موارد زیر دارند:

- در صورت کمبود یا عدم دسترسی به کنترل‌های مهندسی مناسب
- استفادهاز نانوذرات در مقادیر زیاد
- امکان تولید آئروسل از سطح سوسپانسیون نانوذرات[۷].

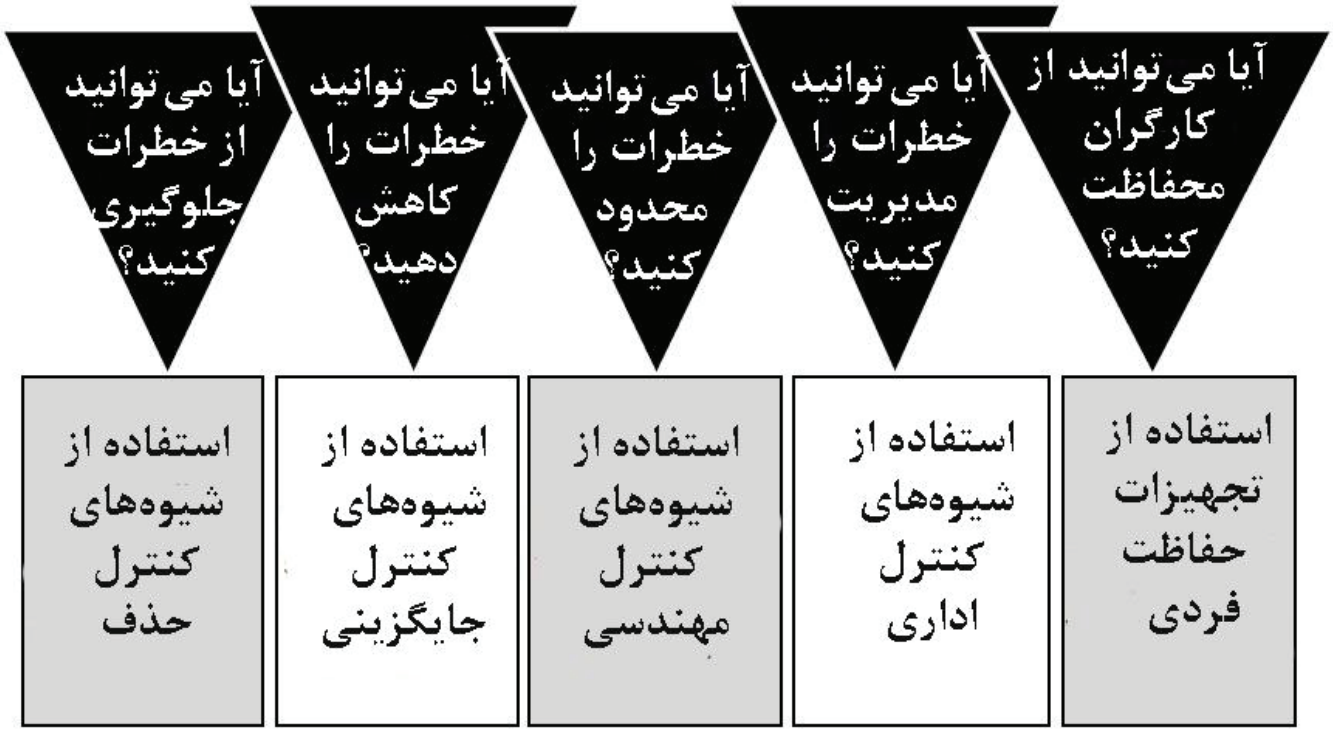
۲-۲-۳-لباس‌های محافظتی

تحقیقات نشان داده که نانوذرات می‌توانند در منافذ موجود در بافت پارچه‌ها رسوب کنند. روپوش‌های آزمایشگاهی معمول، محافظت مناسبی در مقابل نانوذرات ندارند، بنابراین در هنگام کار با نانومواد بهتر است از لباس‌های یکبارمصرف و غیرقابل نفوذ، مانند روپوش‌های مخصوص آزمایشگاه نانو، آستین و روکش کفش استفاده شود. پارچه‌های پلی‌اتیلن با چگالی بالا نسبت به پارچه‌هایی که جنس بافت و کتان دارند، حفاظت بیشتری در برابر نفوذ نانوذرات دارد[۱۰]. درصورت استفاده از پوشش سر، باید دربالای سر کاربر آزمایشگاه، یک هود ایمنی با فیلتر مناسب قرار داشته باشد تا از آلودگی احتمالی پارچه‌ی روسری جلوگیری شود[۶]. برای کاهش خطر انفجار و آتش‌سوزی در هنگام کار با نانوذرات فلزی، بهتر است کفش‌ها علاوه بر روکش مناسب، جلو بسته با قابلیت نفوذ کم و آنتی‌استاتیک باشند[۱۰].

نگهداری، استفاده و تعویض لباس‌های محافظتی نانو با روش‌های استاندارد و مخصوص، فقط در کمدهای اختصاصی که برای این منظور در فضای آزمایشگاه تعبیه شده‌است، مجاز است. لباس‌های محافظ یکبارمصرف باید به عنوان پسماندهای شیمیایی با شیوه‌های مناسب دفع شود و برای کنترل انتشار آلودگی در محیط زیست، از شستشوی لباس‌های چندبارمصرف در خانه یا هر فضایی خارج از محیط آزمایشگاه باید خودداری شود[۶].

۳-جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

پس از شناسایی و ارزیابی خطرات احتمالی نانوذرات، اقدامات کنترل شرایط ایمنی، بهداشت و سلامت افراد در آزمایشگاه‌های فناوری نانو اهمیت ویژه‌ای می‌یابد. اقدامات کنترل خطر بطور خلاصه در شکل (۶) آمده است.



شکل ۶: اقدامات کنترل خطر[۱۱].

تجهیزات حفاظت فردی مانند یک سد محافظتی، از قرار گرفتن در معرض نانومواد جلوگیری می‌کنند. اخیرا پیشرفت‌های زیادی در زمینه تولید اشکال مختلفی از PPE اختصاصی حوزه‌ی فناوری نانو صورت گرفته است. تجهیزات حفاظت تنفسی در برابر آئروسل نانوذرات و پوشاک حفاظتی از جمله دستکش، روپوش و روکش کفش از مواجهه‌ی پوستی با نانوذرات جلوگیری می‌کنند[۲]. عینک محافظ و ماسک با انواع فیلترهای تنفسی مورد تایید سازمان‌های NIOSH، OSHA و غیره، کارکنان را در حین فعالیت‌هایی که پتانسیل بیشتری برای مواجهه با نانومواد دارد، محافظت می‌کند[۳].

۴- مراجع

[1]Schulte, Paul A., et al. "Assessing the protection of the nanomaterial workforce." *Nanotoxicology* 10.7 (2016): 1013-1019.

[2] Dolez, Patricia I. "Progress in Personal Protective Equipment for Nanomaterials." *Nanoengineering*. Elsevier, 2015. 607-635.

[3]Ahn, Jeong Joo, et al. "Laboratory safety and nanotechnology workers: an analysis of current guidelines in the USA." *NanoEthics* 10.1 (2016): 5-23.

[4] Nanotoolkit, California Nanosafety Consortium of Higher Education, 2012

[5] Dolez, Patricia I., et al. "Personal protective equipment against nanoparticles." *International Journal of Nanotechnolohhhhk* 97.1 (2009): 99-117.

[6]Nanomaterials Safety Guidelines, environmental health and safty, concordia university

[7] Guidelines and Best Practices for Safe Handling of Nanomaterials in Research Laboratories and Industries, Nano Mission, DST, Govt of India

[8] Amoabediny, G. H., et al. "Guidelines for safe handling, use and disposal of nanoparticles." *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 170. No. 1. IOP Publishing, 2009.

[9]Gibbs, L. M., et al. "General safe practices for working with engineered nanomaterials in research laboratories." *National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)* (2012).

[۱۰]فریده گلبابایی، عبدالرسول رحمانی، دستورالعمل بهداشت و ایمنی کار با نانومواد در محیط‌های آزمایشگاهی، شبکه ایمنی نانو ایران، سال ۹۲

[11] Oksel, Ceyda, et al. "RISK MANAGEMENT OF NANOMATERIALS." (2017).

روش‌های کنترل خطر در آزمایشگاه نانو

نویسنده : زهرا علی‌دوست

چکیده

با ارزیابی‌های ایمنی اولیه، برخی از خطرات نانومواد مهندسی شده در زمینه سلامتی، محیط زیست و احتمال آتش‌سوزی و انفجار نشان داده شده‌است. اطلاعات زیادی در مورد چگونگی شناسایی، ارزیابی و کنترل این خطرات در دسترس نیست. با این حال با کمک اقدامات بهداشتی و به‌کارگیری شیوه‌های مناسب در فعالیت‌های علمی و شغلی، تا حد زیادی امکان کار ایمن با نانومواد فراهم می‌شود. با این حال، هنوز جای کار زیادی وجود دارد که مستلزم تحقیقات بیشتر متناسب با داده‌های مشخصه‌یابی نانوذرات است. همه‌ی کارکنان باید با ویژگی‌های اساسی سمیت نانوذرات آشنا باشند و تا زمانی که اطلاعات بیشتری در دسترس قرار بگیرد، به عنوان مواد خطرناک در نظر گرفته شود. روش‌های کنترل شرایط ایمنی آزمایشگاه از قبیل کنترل کاهش یا جایگزینی، مهندسی، مدیریتی، شیوه کار و اقدامات حفاظت فردی، بر اساس مصوبات کمیته‌های جهانی قانون‌گذار حوزه ایمنی فناوری نانو در اختیار تمام مراکز علمی پژوهشی و آزمایشگاه‌ها قرار دارد. کاهش استفاده از مواد سمی، جایگزینی موادی با سمیت کمتر به جای برخی از مواد خطرناک، آموزش اطلاعات ایمنی و بهداشت نانومواد، شیوه‌های استاندارد انجام واکنش‌های علمی و استفاده از تجهیزات مهندسی جهت کنترل خطر مواجهه با نانوذرات به کار می‌رود.

کلیدواژه: کنترل کاهشی، کنترل مهندسی، کنترل مدیریتی، حفاظت فردی، ایمنی، بهداشت، سمیت

۱-مقدمه

کنترل قرارگیری در معرض احتمالی نانومواد با هدف از حذف یا کاهش مواجهه با مواد بسیار خطرناک به کار گرفته می‌شود. روش‌های مختلف کنترلی شامل کاهش میزان استفاده، جایگزینی مواد خطرناک، کنترل مهندسی، مدیریت و استفاده از شیوه‌های کاری مناسب است. سلسله مراتب کنترلی در شکل۱ نشان داده شده‌است. دانشگاه‌ها و آزمایشگاه‌های نانو، با پیروی از اصول ایمنی و بهداشت در محیط کار سه نهاد دولتی NIOSH، OSHA، NIH، قوانین اختصاصی، الگوهای ایمن و مناسبی برای شیوه‌ی کار استاندارد و متناسب با شرایط هر آزمایشگاه تدوین می‌کنند[۱].

هنگام انتخاب اقدامات احتیاطی باید به محدودیت‌های احتمالی زیر توجه شود:

- ماهیت و دامنه‌ی اقدامات باید متناسب با سطح حفاظت انتخاب شده و وسعت آسیب وارد شده (به عنوان مثال شدت، برگشت‌ناپذیری، ماندگاری زمانی و موقعیت مکانی) باشد.
- اقدامات باید با درنظرگرفتن هزینه‌ها و مزایای مقرون به‌صرفه انتخاب شود و با توجه به اطلاعات و درک شرایط، به طور مداوم مورد بازنگری قرار بگیرد.

روش‌های کنترل خطر در آزمایشگاه نانو

با توجه به جایگاه ویژه‌ی ایران در فناوری نانو و رشد سریع در فعالیت‌های پژوهشی و صنعتی، به حداقل رساندن خطرات ناشی از نانوذرات در محیط‌های علمی و شغلی، یک اولویت مهم محسوب می‌شود. به منظور رفع خطرات احتمالی بهداشت و ایمنی کارکنان، با بررسی اسناد کشورهای مختلف درمورد شیوه‌های کاربری مواد در فناوری نانو، دستورالعمل‌های مناسبی برای استفاده یا دفع نانوذرات صادر شده‌است[۲].

شکل ۱: سلسله مراتب اقدامات کنترل خطر در آزمایشگاه نانو

۲- کنترل جایگزینی یا کاهش

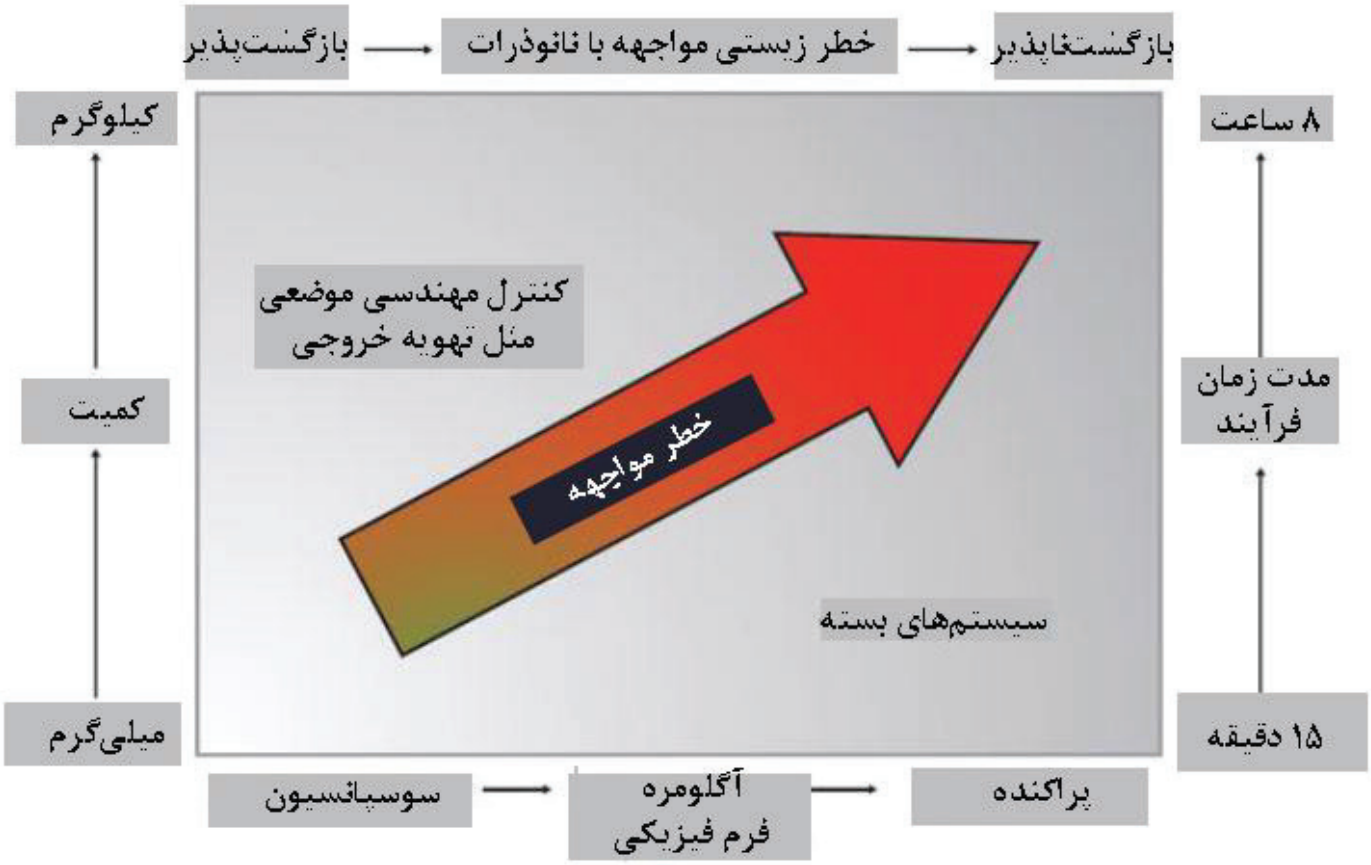
بسیاری از مواد شیمیایی خطرناک، در حالی به طور مرسوم استفاده می‌شوند که مواد کم‌خطرتر از آن‌ها به عنوان جایگزین می‌تواند به کار گرفته شود. در این روش کنترلی، با حذف مواد سمی یا جایگزین کردن موارد مناسب‌تر با مواد خطرناک، تا حد زیادی از خطر مواجهه با نانومواد جلوگیری می‌شود. جایگزینی مواد شیمیایی و فرآیندهای کم‌خطر برای مواد خطرناک، مزایای زیادی از قبیل حذف خطر مواد سمی، تولید زباله و هزینه‌های مربوط به دفع آن را به همراه دارد. جایگزینی، یک فرآیند پیچیده است که نیاز به تحقیق و آزمایش دارد. در بررسی و انتخاب ماده‌ی شیمیایی جایگزین، علاوه بر سمیت، باید مسیرهای ورود ماده به سامانه، فشار بخار، اشتعال‌پذیری، اندازه ذرات، دفع ایمن و بسیاری از موارد دیگر، اهمیت ویژه‌ای دارد[۱]. نمونه‌هایی از جایگزینی‌های رایج از این قبیل است:

- استفاده از سوسپانسیون به جای نانوپودر
- استفاده از حلال‌های با سمیت کمتر در فرآیندهای واکنشی

تا زمانی که اطلاعات بیشتر در دسترس نباشد، باید در هنگام استفاده از نانومواد، اقدامات احتیاطی انجام شود. با این حال در همه دستورالعمل‌ها این روش کنترلی همواره قابل اجرا نیست[۳].

۳-کنترل مهندسی

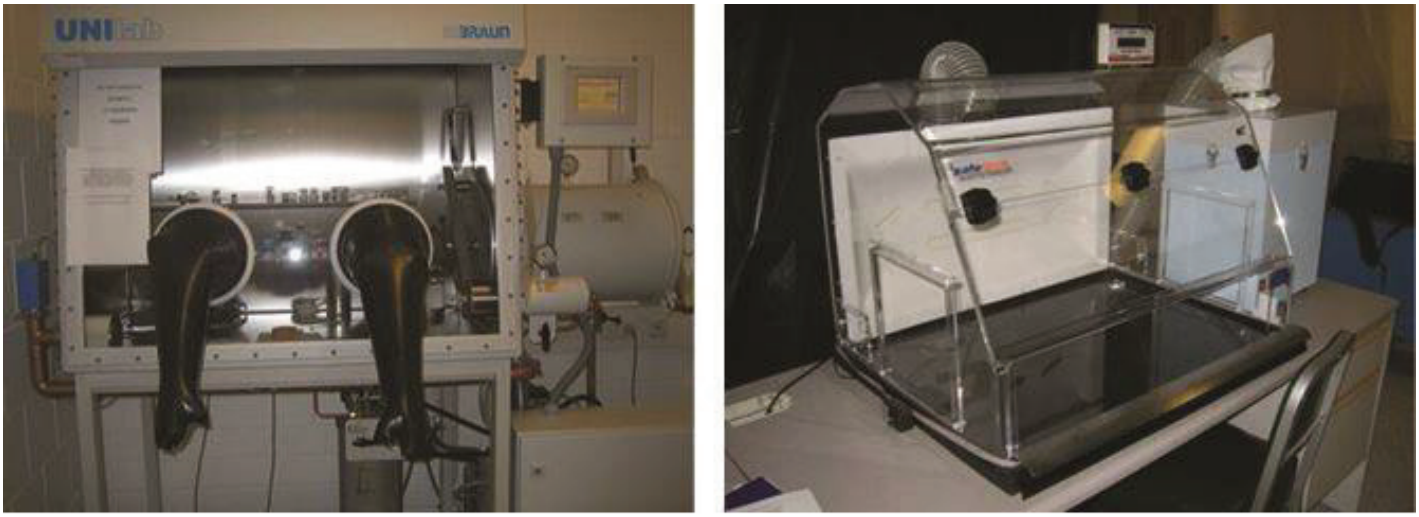
کنترل مهندسی در هر محیطی که نانومواد در آن ذخیره یا مورد استفاده قرار می‌گیرد برای حفظ ایمنی کارمندان دانشجویان و بازدیدکنندگان ضروری است. در بیشتر فرآیندها و مسئولیت‌های شغلی، قرارگرفتن در معرض نانوآئروسل‌ها، با طیف وسیعی از تکنیک‌های مهندسی کنترل می‌شود[۱]. این موارد شامل جداکردن منبع تولید از کارگر، تهویه، فیلتراسیون موضعی و تجهیزات حفاظت فردی است.



شکل ۲: کنترل‌های مهندسی و خطر مواجهه با نانوذرات[۳].

استفاده از گلاوباکس[۴]، هود مجهز به فیلتر هوای ذرات با راندمان بالا[1] برای فعالیت‌هایی که پتاسیل تولید ذرات معلق در هوا به صورت مایع یا به شکل پودر دارند، توصیه می‌شود[۵]. .برای مثال در هنگام الزام تماس با نانوپودر، سنتز نانوذرات در فاز جامد و یا مخلوط کردن مایعات حاوی نانوذرات،نباید از هودهای جریان هوای افقی استفاده شود، زیرا این دستگاه‌ها جریان هوا را به سمت کاربر هدایت می‌کنند. فعالیت در محیط بسته مثل گلاوباکس، استفاده از ظرف قفل شده برای جمع‌آوری نانوذرات از رآکتور، تا حد زیادی میزان مواجهه با نانومواد را کنترل می‌کند[۶].

[1]HEPA



شکل ۳: مثال‌هایی از سامانه‌های بسته[۳]

سیستم تهویه عمومی به تنهایی قادر به فیلتراسیون نانوذرات نیست. بنابراین توصیه می‌شود در هنگام آزمایش در محیط باز، به منظور حذف آئروسل و جلوگیری از انتشار نانوذرات در محیط، از سیستم تهویه موضعی با فیلترهایHEPA یا ULPA (نفوذ بسیار کم هوا)استفاده شود[۱] که به طور مهندسی در نزدیک‌ترین فاصله‌ی ممکن با منبع نانومواد و به طور صحیح نصب شده باشد[۷].

شکل ۴: روش‌های کنترل ایمنی: کابینت ایمنی نانو، فیلتر HEPAبالای میز، کابینت زیستی[۳].

رفتار نانوذرات بسته به ابعاد و میزان تراکم بسیار متفاوت است. نانوذرات بدون اگلومره شدن، در هوا تقریبا مثل گازها رفتار می‌کنند بنابراین به سرعت در مسافت‌های طولانی پخش می شوند. به همین دلیل سیستم‌های کنترل مهندسی مانند محفظه‌ی کار و تهویه باید مطابق با خصوصیات گازی و ذرات نانو طراحی شود[۱]. تجهیزات آزمایشگاهی و سیستم‌های تهویه که در آزمایشگاه نانو مورد استفاده قرار می‌گیرند، باید با رطوبت و رسوبگرهای الکترواستاتیک پاکسازی شوند[۱]. فیلتر HEPA باید

پیش از هرگونه تعمیر، دفع و یا استفاده مجدد به خوبی تمیز شوند. تعمیر، نگهداری منظم و نظارت دوره‌ای در هر سال یکبار، برای اطمینان و حفظ عملکرد و کنترل مهندسی دستگاه‌ها ضروری است. با تنظیم امکان کنترل از راه دور تجهیزات سنتزی، مواجهه با نانومواد به حداقل می‌رسد[۷].

با استفاده از دستگاه ضد الکتریسیته ساکن، در هنگام کار با پودر ذرات خشک، تا حد زیادی می‌توان از پراکنده شدن ذرات در هوا جلوگیری کرد. سطوح کفی مخصوص برای مکان‌هایی که به طور سخت‌گیرانه نیاز به کنترل گرد و غبار دارند، به کار می‌روند (شکل۴).

شکل ۵: سمت راست تصویر دستگاه ضد الکتریسیته ساکن، سمت چپ تصویر سطوح چسبنده با قابلیت جدا کردن آلودگی‌های کف کفش[۳].

درهنگام کار با حیوانات آزمایشگاهی قبل از هرگونه تزریق یا تیمار حیوانات با نانوذرات، با دنبال کردن دستورالعمل‌های مناسب دست‌ورزی حیوانات مدل، حیوانات را با شیوه‌ی مخصوص خود مهار یا آرام کنید تا خطر تماس تصادفی پوست انسان با سوزن آلوده کاهش یابد. شستشوی مکرر دست‌ها به خصوص پیش از خوردن غذا، باید به دقت انجام شود. در آزمایشگاه‌هایی که نانومواد مورد استفاده یا ذخیره قرار می‌گیرد باید یک ایستگاه شستشوی چشم مجهز وجود داشته باشد که با الزامات اداره ایمنی و بهداشت حرفه‌ای (OSHA) و انستیتوی استاندارد ملی آمریکا (ANSI) مطابقت دارد[۵].

۴-کنترل مدیرتی و شیوه ی کار

در برخی شرایط به دلیل عدم دسترسی به فناوری و تجهیزات برتر، هزینه‌های بالا و با توجه به این که هنوز حد مجاز مواجهه با بسیاری از نانومواد تعیین نشده است، باید روش‌های کنترل مدیریتی در تمام فعالیت آزمایشگاهی درنظر گرفته شود. پیش از توسعه‌ی آزمایش‌های نانو، محققان باید از روش‌های استاندارد عملکردی[۲] در سنتز و استفاده از نانومواد استفاده کنند. .برنامه‌ی ایمنی آزمایشگاه نیز باید اصلاح شود تا شامل ملاحظات بهداشتی و ایمنی نانومواد برای تمام کارکنان و پژوهشگران باشد. تلاش در جهت کاهش زمان مواجهه، به حداقل رساندن تعداد کارکنان، محدود کردن دسترسی در محیط‌های کاری ویژه، آموزش کارکنان، بازرسی های متناوب و برنامه‌ریزی شده از دستگاه ها، تعمیرات پیشگیرانه منظم و تدوین برنامه کنترل وضعیت سلامتی

[2] standard operating procedure (SOP)

کارکنان از وظایف مدیریت آزمایشگاه است[۸]. همچنین سازمان حمایت از حقوق حیوانات آزمایشگاهی باید روش کار مطالعات درون‌تنی نانومواد را بررسی و تصویب کند.

۴-۱-آموزش

به‌طور کلی با به‌کارگیری شیوه‌های ایمن کار، خطر قرارگرفتن در معرض نانومواد را به حداقل می‌رسد. اطلاعات لازم از جمله خطرات سلامتی و ایمنی نانومواد، روش‌های استاندارد آزمایش‌های علمی نانو، دقت در انجام تزریق و اقدامات اورژانسی در صورت بروز حادثه، باید به تمام کارکنان آزمایشگاه آموزش داده شود[۵]. بنابراین درضمن آموزش پرسنل مشغول به کار با نانومواد، باید موضوعات مورد توجه قرارگیرد:

- تعریفن انوذرات
- روش‌های استاندارد استفاده ایمن از نانومواد (SOP)
- خطرات، سمیت و برگه‌های SDS مواد مورد استفاده
- استفاده از تجهیزات حفاظت شخصی (PPE)
- کنترل‌های مهندسی و نگهداری تجهیزات
- اقدامات اورژانسی در زمان ریخت‌وپاش یا آزاد شدن مواد آلاینده و روش‌های رفع آلودگی
- مدیریت پسماند (برچسب زدن به زباله‌های نانومواد، روش‌های دفع ایمن و بهداشتی پسماندها در زمان مشخص)
- ارزیابی مواجهه با نانوذرات با روش‌های سنتی و دستگاهی
- تنظیم مقررات و احتیاط‌های ایمنی ویژه و مطابق با شرایط آزمایشگاه[۶].

۴-۲-مدیریت فضای آزمایشگاه

مدیریت مناسب در آزمایشگاه‌های حوزه‌ی فناوری نانو، می‌تواند خطر قرار گرفتن در معرض نانوموارد را به حداقل برسانند. برای مثال، یک کارفرما باید دقت داشته باشد که:

- فیلتر HEPA باید دارای برچسب "فقط برای استفاده از نانوذرات" باشد و فقط برای این منظور باید استفاده شود.
- جاروکردن یا گردگیری به روش خشک و استفاده از هوای تحت فشار، دمنده‌ها و یا مکنده‌های معمولی باعث تولید ذرات معلق در هوا شده و استفاده از آن‌ها ممنوع است. بنابراین در پایان هر روز با استفاده از سیستم‌های مکنده مرکزی مجهز به فیلترهای HEPA، تمام سطوح کاری که احتمال آلودگی به نانوذرات دارند (یعنی نیمکت‌ها، ظروف شیشه‌ای، دستگاه، هودهای خروجی وتجهیزات پشتیبانی) را تمیز کنید.
- دقت داشته باشید که موتورهای الکتریکی جاروهای صنعتی ممکن است باعث آتش‌سوزی نانومواد قابل اشتعال شود[۸].
- شستشو با حلال، سوزاندن، حل کردن به کمک اسید و تمیز کردن به روش پلاسما از دیگر رویکردهای پاکسازی تجهیزات آلوده از نانومواد است.
- مواد تمیز شده استفاده شده را مطابق دور ریز زباله‌های خطرناک دفع کنید[۶].

۴-۳-شیوه‌های کار

درصورت امکان نانومواد را درون محلول یا به صورت چسبیده به سطح نگه دارید تا از انتشار ذرات ریز به هوا جلوگیری کنید. قبل از استفاده از ماده شیمیایی یا نانومواد، برگه داده ایمنی مواد (MSDS) را بررسی کنید.

- **هنگام کار با نانومواد محلول در مایعات**
  - از دستکش‌هایی استفاده کنید که برای دست زدن به مایعات مناسب باشند.
  - از ایجاد تلاطم و آشفتگی در سطح مایعات خودداری کنید تا قطرات مایع در هوا پراکنده نشوند.
  - قطرات ریزی که از ظرف مایع خارج می‌شوند، پیش از تبخیر و یا پراکنده شدن در محیط، با روش‌های مخصوص پاکسازی کنید.
- **هنگام کار با نانومواد در راکتورهای فاز گاز**
  - در یک سامانه بسته با فشار معادل یا کمتر از اتمسفر جو کار کنید.
  - در فواصل بین هر راه‌اندازی دستگاه، هرگونه نشتی و خروجی دستگاه را بررسی کنید.
  - هنگام کار با سیستم‌های با فشار مثبت، از قوانین ایمنی استاندارد پیروی کنید.
  - برای تنظیمات فشار مثبت کوچک، یک هود بخار بسته کافی است.
  - یک فیلتر HEPA در قسمت خروجی این سامانه نصب کنید تا هوای آلوده به ذرات، قبل از وارد شدن به هود بخار و خروج از سامانه، از ذرات نانو پاکسازی شود.
- **هنگام کار با پودرهای نانومواد**
  - پودر نانومواد را به طور انحصاری در یک هود بخار بسته یا یک ظرف محصور مثل گلاوباکس، کنترل کنید.
  - اگر ناچار هستید که در محیط باز فرآیندی را انجام دهید، می‌توانید از فیلترهای تنفسی رده P3 که حداقل ۹۹٫۹۵٪ از ذرات موجود در هوا را فیلتر می‌کنند، استفاده کنید.
  - برای اهداف مشخصه‌یابی مثلاً نالیز XRD، از یک قطره روغن برای احاطه کردن پودر استفاده کنید تا از انتشار ذرات پودری جامد در فضای محیط جلوگیری کنید.
  - تمام قسمت‌هایی که با نانوذرات و لکه‌ها در تماس بوده است را با استفاده از روش‌های محافظتی مناسب تمیز کنید[۶].

۴-۴-نظارت پزشکی

با اجرای برنامه پایش سلامت، مواجهه و تماس کارکنان با نانومواد ارزیابی می‌شود. با توجه به مسائل مربوط به اصول اخلاقی، استقلال و رعایت حریم خصوصی افراد، هرگونه غربالگری پزشکی و پایش سلامت کارکنان باید داوطلبانه صورت بگیرد. طبق نظر OSHA کارفرمایان می‌توانند با فراهم کردن فرصتی برای مشاوره و معاینه پزشکی برای تصمیم‌گیری داوطلبانه به کارکنان کمک کند[۱].

- چندین بیماری احتمالی مانند پاسخ ایمنی مزمن به التهاب، آلرژی، اختلالات عصبی، تنفسی و مرتبط با دستگاه گوارش، انواع مختلفی از سرطان‌های ناشی از حمله اکسیداتیو به DNA و آسیب‌های بافتی، با افزایش مصرف نانومواد در حال ظهور هستند.

- برنامه منظم پایش سلامت و بررسی منظم عملکردهای ریوی، کلیوی، کبد و خونریزی برای همه‌ی کارکنان آزمایشگاه‌های نانو توصیه می‌شود.
- تشخیص زودهنگام مشکلات سلامتی با کمک پایش منظم بهداشت فردی صورت می‌گیرد و احتمال آسیب دراز مدت را به طورچشمگیری کاهش می‌دهد[۳].
- ارزیابی شرایط محل کار و پتانسیل مواجهه کارکنان با نانومواد به صورت دوره‌ای انجام شود[۶] و با استفاده از نشانگرهای زیستی، میزان اثربخشی انواع روش‌های کنترلی به‌کارگرفته‌شده را می‌توان بررسی کرد.
- تجهیزات ایمنی مورد نیاز جهت شستشوی چشم، دوش ایمنی، خاموش‌کننده‌های چندمنظوره‌ی حریق، کیت کمک‌های‌اولیه و تجهیزات حفاظت فردی، در شرایط اضطراری مثل ریختن یا پراکنده‌شدن ذرات در محیط کار باید به صورت کامل و سالم در دسترس عموم کارکنان قرار داشته‌باشد.
- درصورتی‌که هر یک از کارکنان به طور تصادفی در تماس با نانومواد قرار گرفتند، هرچه زودتر جهت بررسی و مراقبت‌های پزشکی احتمالی به نزدیک‌ترین مراکز درمانی اعزام شوند[۸].

۵- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این مقاله با توجه به دانش فعلی درمورد مسائل بهداشت و ایمنی نانوذرات مهندسی شده، دستورالعمل‌هایی درمورد چگونگی انتخاب اقدامات کنترل خطر و مدیریت ایمنی در هنگام مواجهه با نانوذرات ارائه می‌شود[۹]. حذف یا تعویض مواد خطرناک، اصلاح سطحی به منظور کاهش اثرات سمی ذرات از موثرترین راه‌های جلوگیری از مواجهه با نانومواد است. اقدامات مهندسی از طریق سیستم‌های تهویه مجهز به فیلترهای نانوذرات، محفظه‌های ایمنی برای انجام کار (مثل گلاوباکس، کابینت‌های ایمنی نانو و کابینت‌های ایمنی زیستی) تا حد زیادی خطر قرار گرفتن در معرض نانومواد را کاهش می‌دهد. آموزش کارکنان با اطلاعات سمی و ایمنی نانومواد، ارائه مقررات استاندارد کار و روش‌های محافظت فردی و طراحی رویکردهای آزمایشگاهی ایمن، راندمان بالایی در سلسه مراتب کنترل خطرات آزمایشگاه نانو دارد.

۶-مرجع

[1] Hodson, Laura, Mark Methner, and Ralph D. Zumwalde. "Approaches to safe nanotechnology; managing the health and safety concerns associated with engineered nanomaterials." (2009).
[2] Amoabediny, G. H., et al. "Guidelines for safe handling, use and disposal of nanoparticles." *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 170. No. 1. IOP Publishing, 2009.

[3]Nanomaterials Safety Guidelines, environmental health and safty, concordia university,2017
[4]Working Safely with Nanomaterials, OSHAFactSheet,2013
[5]Nanoparticles Safety Guide, the university of texas.

[6] Guidelines and Best Practices for Safe Handling of Nanomaterials in Research Laboratories and Industries, Nano Mission, DST, Govt of India,2016
[7] Nanotoolkit, California Nanosafety Consortium of Higher Education, 2012
[۸]فریده گلبابایی، عبدالرسول رحمانی، دستورالعمل بهداشت و ایمنی کار با نانومواد در محیط‌های آزمایشگاهی، شبکه ایمنی نانو ایران، سال ۹۲

[9]Oksel, Ceyda, et al. "RISK MANAGEMENT OF NANOMATERIALS." (2017).