



دانشگاه پیام نور

نانو شیمی

(رشته شیمی) فصل دوم

فصل دوم

شیمی و نانوشیمی

زمینه کارکرد علم شیمی و مهندسی شیمی، به ترتیب شناخت مواد و مهندسی مواد است. علم شیمی به مطالعه و پژوهش مواد و مهندسی شیمی به تولید انبوه مواد می پردازد. شیمی دانان، استفاده از مواد در مقیاس نانومتر را در زمینه های شیمی آلی، معدنی، تجزیه و شیمی فیزیک، مطالعه و بررسی می کنند تا نتایج یافته های خود را برای انبوه سازی در موارد خاص به مهندسان شیمی ارائه کنند. از دیدگاه مهندسان شیمی، این یافته ها می توانند بسته به نوع نیازهای جامعه در زمینه های مواد پلیمری (لاستیک ها و پلاستیک ها)، رنگ و رزین، سرامیک ها، کامپوزیت ها، مواد معدنی و غیره استفاده شود.

از دیدگاه شیمی و مهندسی شیمی، نانوشیمی تقریباً در تمامی علوم و فناوری‌ها به کار می‌رود. به عبارت دیگر در زمینه‌های مختلفی از جمله سوخت، پلیمر، رنگ، سوخت‌وساز غذایی، پوشاک، دارو، غذا و به‌طور کلی هر آنچه که به شیمی و مهندسی شیمی مربوط می‌شود، می‌توان از مزایای این فناوری بهره‌مند شد.

سؤال ۱-۲. علم نانو چیست؟

پاسخ: علم نانو شاخه‌ای از علوم است که با توسعه، تولید و استفاده‌های مواد در مقیاس نانو (۱ الی ۱۰۰ نانومتر)، سر و کار دارد. واژه دیگری که با علم نانو توصیف می‌شود، نانوشیمی است.

سؤال ۲-۲. نانوفناوری چیست؟

پاسخ: نانوفناوری شامل روش‌هایی برای تولید مواد با اندازه ذرات در مقیاس نانومتر است و انواع روش‌های تولید میکرو پیشرفته را شامل می‌شود. این فناوری قادر به تولید موادی است که به علت اندازه کوچک آن‌ها در مقیاس نانومتر، خواص بی‌نظیری از خود بروز دهند. نانوفناوری گسترش توانایی، کنترل و دست‌کاری ماهرانه در مقیاس اتمی است، که به‌طور اساسی امکان کنترل کردن سطوح اتمی و مولکولی را در فرایندهای آزمایشگاهی و صنعتی فراهم می‌کند.

سؤال ۲-۳. نانوساختار چیست؟

پاسخ: نانوساختارها، مواد ساخته شده از لایه ها یا خوشه های انباشته شده از اتم ها در اندازه های مقیاس نانو (۱ الی ۱۰۰ نانومتر) است. با کنترل اندازه و انباشتگی اجزای تشکیل دهنده نانومقیاس، امکان تغییر، کنترل ساختار و خواص نانوساختار نهایی وجود دارد. مزیت مواد جدید این است که آنها را می توان از سطح اتمی طراحی و تولید کرد که خواص ویژه و مناسبی برای دانشمندان علم مواد فراهم کند. مثال خوبی از این مورد، توسعه های اخیر در طراحی و استفاده از نانولوله های کربنی است.

سؤال ۲-۴. نانومواد چیست؟

پاسخ: نانومواد واژه کلی و عمومی برای هر ماده‌ای است که دارای ساختار واحدهای نانوذره است. برای مثال، نانوذرات نقره، نانولوله‌ها و غیره. نانوذرات می‌توانند از عناصر، مولکول‌های آلی، ترکیبات معدنی، ترکیبات خوشه‌ای معدنی یا ذرات فلزی - نیمه‌هادی، ساخته شوند. نانوذرات نسبت سطح به حجم زیادی دارند و همین موضوع باعث می‌شود که خواص آن‌ها با شکل‌های غیرنانو آن‌ها تفاوت قابل ملاحظه‌ای داشته باشند. برای مقایسه، موی سر انسان ۰/۰۵ الی ۰/۱ میلی‌متر است، که ۵۰۰۰۰ الی ۱۰۰۰۰۰ مرتبه بزرگ‌تر از اندازه نانوذره (۱ الی ۱۰۰ نانومتر) است.

۱-۲ نانومواد ویژه

فولرن‌ها و نانولوله‌های کربنی، مواد مزومتخلخل^۱ مرتب شده، ترکیبات دوخصلتی آلی - معدنی، ترکیبات میانی و ساختارهایی با هسته فلز و پوسته اکسید فلز، مثال‌هایی از نانومواد خاص هستند.

1. Mesoporous

۲-۱-۱ فولرن‌ها و نانولوله‌های کربن

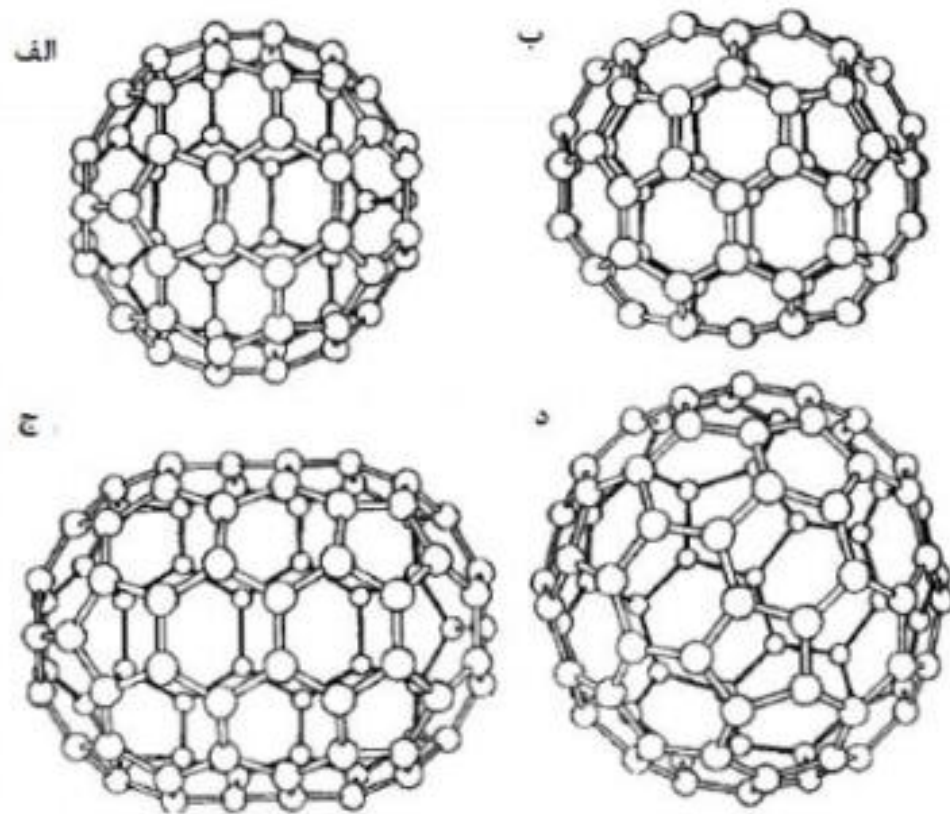
کربن عنصر منحصر به فردی است و همان‌طور که در شیمی آلی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، در نانوشیمی نیز بسیار مهم است. این عنصر در شکل گرافیت یک هادی خوب و در حالت الماس نیمه‌هادی با اختلاف ترازهای انرژی وسیع است و اگر با هیدروژن واکنش دهد، یک پلیمر را تشکیل می‌دهد. این عنصر، قادر به ایجاد موادی با ساختار ذاتی نانومتری است. مثال‌های مواد نانوساختار کربنی، از فولرن‌های نانوذره صفر بعدی تا نانولوله‌ها، نانوسیم‌های تک‌بعدی تا گرافیت، مواد آنیزوتروپی دوبعدی لایه‌لایه تا جامدات فولرنی، مواد توده‌ای سه‌بعدی با مولکول‌های فولرن به‌عنوان بلوک ساختاری اصلی فاز بلورین، را شامل می‌شود

• **فولرن‌های کربن.** منظور از فولرن کربن، مولکولی با تعداد ۶۰ اتم کربن (C_{60}) با تقارن بیست وجهی است. اما این واژه، فولرن‌ها با وزن مولکولی بزرگ‌تر (C_n ، n بیشتر از ۶۰) را نیز دربرمی‌گیرد [۳]. مثال‌هایی از فولرن‌های با وزن مولکولی بزرگ‌تر C_7 ، C_{76} ، C_{78} ، C_{80} و فولرن‌های سنگین‌تر است که ساختارهای هندسی مختلفی دارند [۴]. در شکل ۱-۲ ساختار و تقارن تعدادی از فولرن‌ها نشان داده شده‌است. علت نام‌گذاری این خانواده از مولکول‌های کربنی به فولرن، شباهت این مولکول‌ها به گنبد‌های متشکل از سطوح هندسی طراحی شده توسط باکیمینستر فولر^۱ [۵] است.

1. R. Buckminster Fuller

تعداد ۶۰ اتم کربن در مولکول C_{60} در رئوس یک بیست وجهی منظم بی سر قرار گرفته است و هر موقعیت کربن در C_{60} با موقعیت‌های دیگر معادل است. طول متوسط هر پیوند $C-C$ همسایه در مولکول C_{60} برابر با $1/44 \text{ \AA}$ است که تقریباً مشابه با طول پیوند در گرافیت ($1/42 \text{ \AA}$) است. همچنین مشابه گرافیت، هر اتم کربن در مولکول C_{60} به اتم‌های کربن دیگر به صورت مثلثی پیوند دارد و بیشتر وجه‌ها به صورت بیست وجهی متشکل از شش ضلعی‌های منظم بی سر است. در هر مولکول C_{60} تعداد ۲۰ وجه شش ضلعی و ۱۲ وجه پنج ضلعی اضافی وجود دارد و قطر هر مولکول حدود $7/10 \text{ \AA}$ است. اگرچه تمام اتم‌های کربن در مولکول C_{60} با یکدیگر معادل هستند، اما سه پیوند ایجاد شده از هر اتم کربن، یکسان نیست. هر اتم کربن، چهار الکترون ظرفیتی برای تشکیل سه پیوند در مولکول C_{60} دارد. بنابراین، دو پیوند ساده و یک پیوند دوگانه تشکیل خواهد شد. وجه‌های شش ضلعی به طور یک در میان، شامل پیوندهای ساده و دوگانه است، در حالی که وجه‌های پنج ضلعی فقط دارای پیوندهای ساده هستند. به علاوه، طول پیوند ساده در مولکول C_{60} برابر با $1/46 \text{ \AA}$ که بلندتر از طول متوسط پیوند ساده ($1/44 \text{ \AA}$) است. در حالی که طول پیوندهای دوگانه کوتاه‌تر ($1/40 \text{ \AA}$) است [۶].

ساختار مولکولی سایر فولرن‌ها را می‌توان با تعدیل مولکول C_6 ، با تغییر دادن تعداد وجه‌های شش ضلعی تا جایی که نظریه اولر^۱ نقض نشود، شرح داد. نظریه اولر بیان می‌کند که یک سطح محصور شده با شش ضلعی‌ها و پنج ضلعی‌ها، دقیقاً ۱۲ پنج ضلعی و تعداد اختیاری شش ضلعی خواهد داشت. برای مثال، ساختمان مولکول C_7 را می‌توان با اضافه کردن کمربندی از پنج شش ضلعی در اطراف صفحه استوایی مولکول C_6 تصور کرد.



شکل ۱-۲. ساختار برخی از فولرن‌های کربن الف) مولکول بیست‌وجهی C_{80} ، ب) مولکول C_{70} به صورت یک توپ راگی، ج) مولکول C_{80} به صورت یک توپ راگی کشیده و د) مولکول C_{80} به صورت یک بیست‌وجهی [۱].

فولرن‌ها معمولاً با استفاده از تخلیه قوس الکتریکی بین الکترودهای گرافیتی در فشار حدود ۲۰۰ میلی‌متر جیوه از گاز هلیم، که اولین بار در سال ۱۹۹۰ توسط کراشمر^۱ و همکارانش ارائه شده بود، سنتز شدند. گرمای ایجاد شده در محل تماس الکترودها، کربن را به حالت مخلوط دوده و فولرن تبخیر می‌کند. سپس این بخارات در راکتوری که دیواره‌های آن با آب خنک می‌شود، متراکم می‌شوند. در یک روند تخلیه الکتریکی، دوده کربن که دارای بیشتر از ۱۵٪ فولرن (حدود ۱۳٪ C_{60} و حدود ۲٪ C_{70}) است، تولید می‌شود. سپس فولرن‌های ایجاد شده، با استفاده از کروماتوگرافی مایع و حلال تولوئن از دوده جدا می‌شوند. البته هنوز هم هیچ درک معینی از مکانیسم رشد فولرن‌ها وجود ندارد. هنوز هم شیمی فولرن به علت منحصر به فرد بودن مولکول C_{60} و توانایی آن برای انجام واکنش‌های شیمیایی متنوع، یکی از زمینه‌های بسیار مهم و فعال تحقیقاتی است.

• بلورهای مشتق شده از فولرن. در حالت جامد، مولکول‌های فولرن از طریق نیروهای بین‌مولکولی ضعیف به ساختارهای بلوری تبدیل می‌شوند. در این فرایند، هر مولکول فولرن به صورت بلوک ساختمانی اصلی فاز بلورین به کار می‌رود. برای مثال، مولکول‌های C_{60} به یک ساختار بلوری مکعبی وجه مرکز پر (FCC) با ثابت شبکه $14/17 \text{ \AA}$ و طول پیوند $C_{60} - C_{60}$ برابر با $10/02 \text{ \AA}$ متبلور می‌شوند.



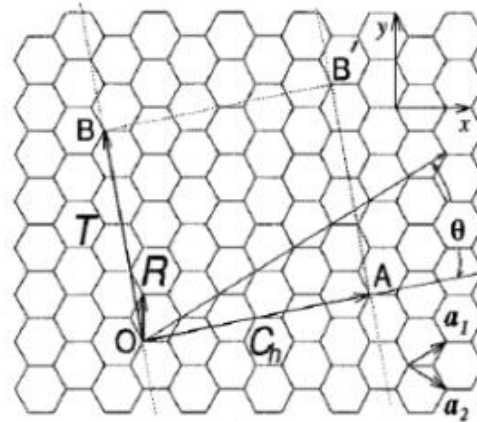
روش‌های رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) نشان داده‌اند که مولکول فولرن در ساختار بلوری در دمای اتاق، با سه درجه آزادی چرخشی، می‌چرخد. شکل‌های بلورین فولرن‌ها اغلب فولریت نامیده می‌شوند. تک‌بلورهای فولرن را می‌توان در حالت محلول با استفاده از حلال‌هایی مانند دی‌سولفید کربن (CS_2)، تولوئن، یا با تصعید آن در خلأ تهیه کرد. در روش تصعید، بلورهای بهتری با بازده بیشتر به دست می‌آید و لذا عموماً از این روش استفاده می‌شود [7].

۲-۱-۲ نانولوله‌های کربن

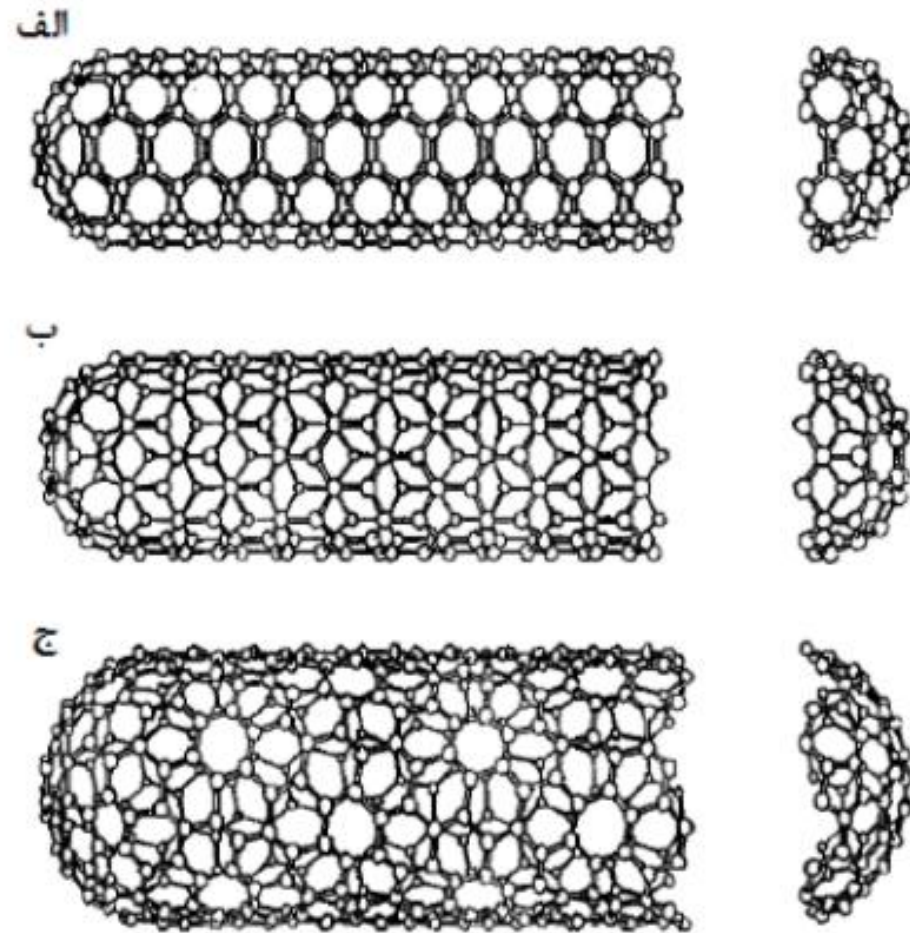
دو نوع نانولوله کربنی تحت عناوین

نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره^۳ و نانولوله‌های کربنی چند دیواره^۴ وجود دارد.

ساختمان نانولوله کربنی تک‌دیواره، در شکل ۲-۲، نشان داده شده‌است.



شکل ۲-۲. بردار کایرال OA یا $C_n = na_1 + ma_2$ که در شبکه لانه زنبوری اتم‌های کربن، توسط بردارهای واحد a_1 و a_2 و زاویه کایرال θ نسبت به محور زیگزاگ، تعریف می‌شود. همچنین بردار شبکه‌ی $(OB = T)$ سلول واحد نانولوله تک‌بعدی نشان داده شده‌است. زاویه چرخش (ψ) و بردار انتقال (τ) که عمل تقارن اصلی $(R = \psi(\tau))$ نانولوله کربن را تشکیل می‌دهد، نشان داده نشده‌است. دیاگرام مربوط به $(n, m) = (4, 2)$ است. مساحت مربع $OAB'B$ برابر با مساحت سلول واحد نانولوله کربنی تک‌بعدی است [۸].



شکل ۲-۳. مدل‌های طرح‌واره‌ای برای نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره با محور طبیعی نانولوله به الف) جهت $\theta = 30^\circ$ (نانولوله صندلی دسته‌دار $((n, n))$ ، ب) جهت $\theta = 0^\circ$ (نانولوله زیگزاگ $((n, 0))$ و ج) جهت کلی OB در شکل ۲-۲ با $0^\circ < \theta < 30^\circ$ (نانولوله کایرال $((n, m))$). نانولوله‌های واقعی نشان داده شده در این شکل، الف) $(5, 5)$ ، ب) $(9, 0)$ و ج) $(10, 5)$ هستند [۹].

نانولوله کربنی چند دیواره شامل چندین نانولوله تک دیواره هم محور پیچیده به یکدیگر است. آرایش اتم‌های کربن در شبکه شش گوشه‌ای نانولوله کربنی چند دیواره اغلب به شکل حلزونی است، که به تشکیل لوله‌های کایرال منجر می‌شود. ولی هیچ نظمی بین صفحه‌های استوانه‌ای منفرد که نانولوله کربنی چند دیواره را تشکیل می‌دهند، وجود ندارد. چنین شرایطی را می‌توان در گرافیت که در آن صفحه‌ها نسبت به یکدیگر با پیکربندی ABAB روی هم انباشته می‌شوند نیز مشاهده کرد. به عبارت دیگر، نانولوله کربنی چند دیواره مخلوطی از لوله‌های استوانه‌ای پیچیده یا ساده است. ابعاد نانولوله چند دیواره شامل قطر خارجی با ۲ الی ۲۰ نانومتر، قطر داخلی ۱ الی ۳ نانومتر و طول ۱ الی ۱۰۰ میکرومتر است. فاصله بین لوله‌ها حدود ۰/۳۴۰ نانومتر است که کمی بزرگ‌تر از فاصله بین لایه‌ها در گرافیت است.

نانولوله‌های کربنی را می‌توان توسط تبخیر با قوس الکتریکی، لایه‌برداری لیزری، پیرولیز، ته‌نشینی بخار شیمیایی بهبودیافته با پلاسما (PECVD)^۱ و روش‌های الکتروشیمیایی تهیه کرد. اولین نانولوله کربنی در سال ۱۹۹۱، توسط ایجیما^۲ روی یک کاتد کربنی با تخلیه در قوس الکتریکی ساخته شد. با این وجود، کشف تجربی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره به سال ۱۹۹۳ برمی‌گردد، در حالی که روش‌های سنتزی بسیار کارآمد، شامل تبخیر لیزری گرافیت برای تهیه آرایه‌ای از نانولوله‌های تک‌دیواره منظم، در سال ۱۹۹۶ ارائه شده‌است. از این سال به بعد فرصت‌های جدیدی برای مطالعات تجربی نانولوله‌های کربنی فراهم شده‌است.

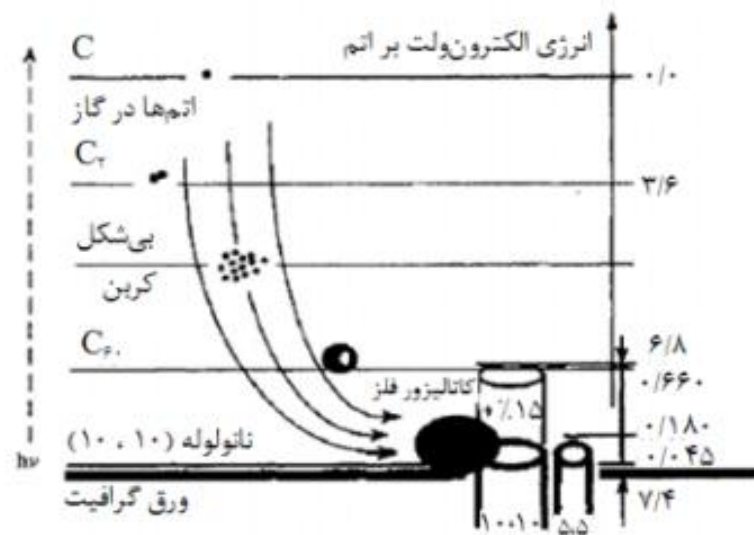
برای مثال، اِبسن^۳ و آجایان^۴ برای تولید نانولوله‌های کربن با بازده زیاد، از روش تبخیرکردن کربن در قوس الکتریکی استفاده کرده‌اند. آنها با اعمال دانسیته جریان مستقیم در حدود 150 A.Cm^{-2} و ولتاژ ۲۰ ولت بین دو الکترود کربن در محیطی بی‌اثر (مانند گاز هلیم)، پلاسمای قوس الکتریکی ایجاد کردند. در عملیات تخلیه قوس الکتریکی نباید درجه حرارت بیش از حد زیاد شود، زیرا افزایش دما باعث خاکسترشدن نانولوله‌های کربنی تولید شده می‌شود. بنابراین، خاکسترشدن نانولوله‌ها یک عیب اصلی در تولید آنها با روش توصیف شده است.

کربنی تولید شده می‌شود. بنابراین، خاکسترشدن نانولوله‌ها یک عیب اصلی در تولید آن‌ها با روش توصیف شده است.

افزایش مقدار کمی از پودر فلزات واسطه مانند کبالت، نیکل یا آهن، رشد نانولوله‌های کربنی را مساعدتر می‌کند. در واقع پودر فلز در این فرایند به صورت کاتالیزور عمل می‌کند.

اعتقاد بر این است که در این روش، خوشه

آلیاژی حاصل همه ساختمان‌های نامطلوب را به شش ضلعی‌ها تبدیل و به این ترتیب،
گونه‌های جدیدی ایجاد شده و رشد نانولوله‌های راست، ارتقا می‌یابد.



شکل ۲-۴. زنجیره غذایی نانولوله کربنی، خوشه فلزی (Ni/Co) به‌طور اساسی ماده کربنی موجود را خورده و سپس ریزه‌های کربن هضم‌شده به انتهای نانولوله در حال رشد، خورنده می‌شود. محور عمودی، انرژی چسبندگی به ازای هر اتم برای شکل‌های مختلف کربن مصرف شده در رشد نانولوله را نشان می‌دهد. برای نانولوله استوانه‌ای (۱۰، ۱۰)، مقدار انرژی لازم 0.45 eV یا $0.08 \text{ eV nm}^2 \text{ d}^{-1}$ برای لوله‌ای با هر قطری (d) است. کشش الاستیک یک لوله با افزایش ۱۵٪، تقریباً 0.66 eV به ازای هر اتم است [۱۰].

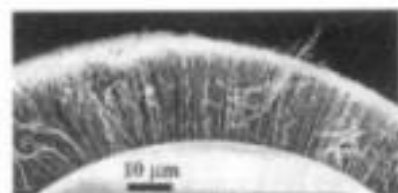
در شکل ۲-۴، جنبه‌های انرژی فرایند رشد، انرژی‌های اتصال نسبی در نانولوله‌ها، گرافیت و اجزای سازنده آن‌ها، شرح داده شده است.

رشد نانولوله‌های کربنی ردیف شده اولین بار با استفاده از روش CVD^۱ (در فصل سوم در بخش ۳-۴ شرح داده شده است)، بر روی ذرات آهن قرار داده شده در سیلیس متخلخل، انجام شده است. در این عملیات، ثابت شده است که قطر، سرعت رشد و دانسیته نانولوله‌های کربنی که به طور عمودی ردیف شده است، به اندازه ذرات کاتالیزور بستگی دارد. همان‌طور که در شکل ۲-۵ نشان داده شده است، نانولوله‌های کربنی با دیواره ردیف شده و القاشده با پلاسما، در سطوح مرزی رشد کرده و جهت رشد آن همیشه عمود بر سطح بستر است. ردیف کردن نانولوله‌ها، ابتدا توسط میدان الکتریکی که از محیط پلاسما به سطح بستر اعمال می‌شود، ایجاد می‌شود. ثابت شده است که خاموش شدن پلاسما، مکانیسم تنظیم نانولوله‌ها را به طور مؤثری از بین می‌برد، و سبب می‌شود که انتقالی ملایم بین نانولوله‌های راست رشد کرده توسط پلاسما و نانولوله‌های تابدار شده گرمایی (همان‌طور که در شکل ۲-۶ نشان داده شده است) انجام شود.

الف



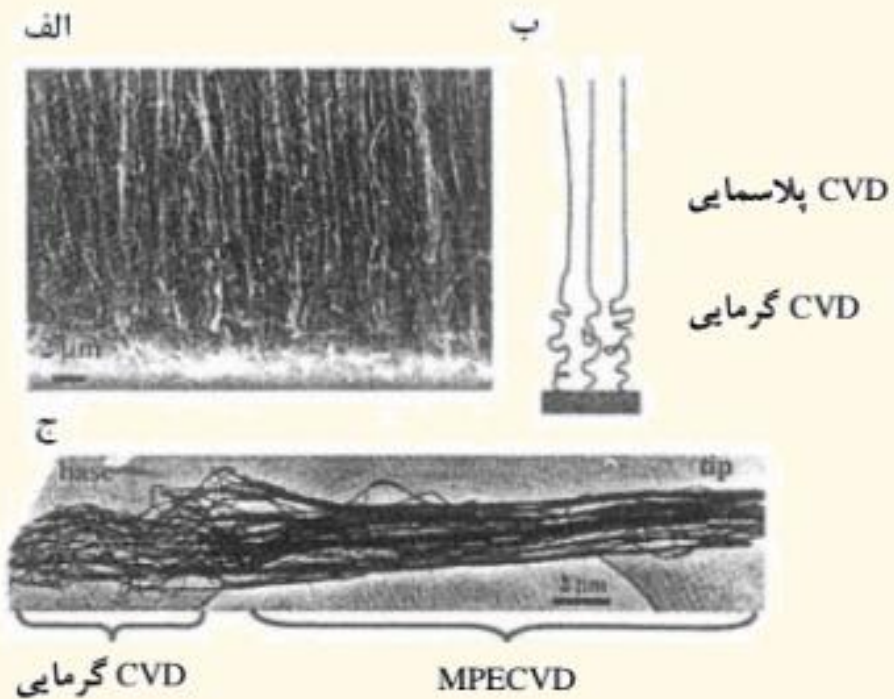
ب



ج د ه و



شکل ۲-۵. الف) تصویر SEM که رشد محوری نانولوله‌ها را روی سطح یک فیبر نوری با قطر $125\mu\text{m}$ نشان می‌دهد. ب) تصویری از نزدیک که رشد نانولوله‌ها را یکنواخت و به صورت عمودی روی سطح فیبر نشان می‌دهد. ج) الی و) مثال‌هایی از سطوح پیچیده و نامسطح هستند که در آن‌ها نانولوله‌ها می‌توانند به طور عمود بر سطح موضعی رشد کنند [۱۱].



شکل ۲-۶. الف) تصویر SEM و ب) طرح‌واره از ساختمان نانولوله راست - فرخورده که توسط فرایند پلاسمای متناوب و گرمایی (فرایند ۲ دقیقه‌ای پلاسما و سپس فرایند ۷۰ دقیقه‌ای گرمایی) تولید شده‌است و هم اثر ردیف‌کردن القا شده با میدان و هم مکانیسم رشد پایه را مشخص کرده است. ج) تصویر TEM دسته‌ای از نانولوله‌ها که در قسمت پایین راست و در قسمت بالا فرخورده است [۱۱].

لازم به ذکر است که مکانیسم رشد کاتالیزوری نانولوله‌های کربنی مشابه مکانیسم رشد نانوسیم‌ها و نانومیله‌ها به روش VLS است. اتم‌های کربن درون قطره‌های فلز حل شده و سپس به درون آن نفوذ کرده و در سطح باقی می‌ماند و منجر به رشد نانولوله‌های کربنی می‌شود.

- رشد کاتالیزوری نانولوله‌های کربنی (CVD) مزایایی به شرح زیر دارد:
 - تهیه فیلم‌های نانولوله کربنی با روش‌های استاندارد لیتوگرافی، نسبتاً راحت است.
 - رشد دادن نانولوله‌های کربنی ردیف‌شده با بستر یا بدون بستر انجام می‌شود.
 - امکان رشد نانولوله‌های کربن در دماهای کم (در حدود ۷۰۰ الی ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد) وجود دارد. هرچند این نانولوله‌ها بلوریت ضعیفی نشان می‌دهند، ولی با عملیات حرارتی در دماهای بین ۲۵۰۰ الی ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر آرگن خیلی بهبود می‌یابد.

به منظور توضیح مشاهدات تجربی برای رشد کاتالیزوری نانولوله‌های کربنی دو مدل (۱) رشد از پایه و (۲) رشد از نوک وجود دارد. این دو روش اساساً برای رشد کاتالیزوری رشته‌های کربنی توسعه داده شده است. در حالت PECVD و رشد پیرولیزی، ذرات کاتالیزور معمولاً در نوک مشاهده و با مدل رشد از نوک شرح داده می‌شود. مدل رشد از پایه نانولوله‌های کربنی ردیف‌شده‌ی عمودی با روش CVD گرمایی با استفاده از کاتالیزور آهن انجام می‌شود. با این وجود، داده‌های تجربی نشان داده است که رشد عمودی نانولوله‌های کربنی ردیف‌شده همیشه با مدل رشد از پایه انجام نمی‌شود، بلکه این رشد، با توجه به نوع کاتالیزور و پیش‌ماده^۱ ممکن است با هر دو مدل رشد از پایه و رشد از نوک انجام شود.

مکانیسم دیگری که برای رشد نانولوله کربنی می‌توان تصور کرد این است که سر نانولوله‌ها همیشه با کلاهِک بسته می‌شود. در این صورت، در جاهای فعال فیبر کربن رشد داده شده با بخار، شرایط برای جذب دimer C₂ در نزدیک یک پنج‌ضلعی در کلاهِک نانولوله ایجاد می‌شود. در نتیجه یک شش‌ضلعی کربنی اضافی تشکیل و به نانولوله افزوده می‌شود.

تقریباً در همه روش‌های سنتز نانولوله‌های کربنی، همراه با نانولوله‌ها، سایر مواد کربنی مانند کربن بی‌شکل و نانوذرات کربن نیز تولید می‌شود، لذا برای تفکیک نانولوله‌ها از سایر گونه‌ها به روش‌های خالص‌سازی نیاز است.

• برای خالص کردن نانولوله‌های کربنی سه روش:

الف) فاز گاز،

ب) فاز مایع و

ج) روش درج

استفاده شده است.

در روش خالص‌سازی با فاز گاز، نانوذرات کربنی و کربن بی‌شکل، در حضور نانولوله‌های کربن، با یک فرایند اکسایش حذف می‌شوند. حذف نانوذرات و سایر کربن‌های نامطلوب از فاز مایع، توسط عمل‌آوری با پرمنگنات پتاسیم (KMnO_4) انجام می‌شود.

بیشتر نانولوله‌های کربن حفظ می‌شود، بازده آن نسبت به روش فاز گاز بیشتر،



اما طول نانولوله‌ها کوتاه‌تر است.



نانوذرات و سایر گونه‌های کربن می‌توانند توسط واکنش با $\text{CuCl}_2 - \text{KCl}$ درج شوند، درحالی‌که نانولوله‌ها به‌علت داشتن ساختارهای قفسی بسته، درج نمی‌شوند. سپس با واکنش‌های شیمیایی می‌توان گونه‌های درج‌شده را حذف کرد.

لازم به‌ذکر است که هدایت حرارتی نانولوله‌های انفرادی کربن خیلی بیشتر از هدایت حرارتی گرافیت و نانولوله‌های توده‌ای است. نانولوله‌های کربنی کاربردهای بسیار گسترده و متنوعی دارد. برای مثال می‌توان به استفاده در کاتالیزورها، ذخیره‌کردن هیدروژن و سایر گازها، الکتروود سلول‌های زیستی، مقاومت‌های کوانتومی، وسایل الکترونیکی و مکانیکی نانومقیاس، نوک‌های نشر میدان الکترون، نوک ردیاب پویشی، حسگرها و نانوکامپوزیت‌ها اشاره کرد.

۲-۱-۳ مواد میکرو و مزومتخلخل^۱

طبق قوانین IUPAC جامدهای متخلخل برحسب قطر حفره‌های موجود در آنها به سه گروه (۱) میکرومتخلخل ($d < 2 \text{ nm}$)، (۲) مزومتخلخل ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) و (۳) ماکرومتخلخل ($d > 50 \text{ nm}$) دسته‌بندی می‌شوند. تقریباً همه زئولیت‌ها و مشتقات آنها میکرومتخلخل هستند، در حالی که مواد فعال سطحی الگودار شده با مواد مزومتخلخل و بیشتر زروژل‌ها^۲ و آئروژل‌ها مواد مزومتخلخل هستند [۱۲]. در این قسمت، به اختصار مواد مزومتخلخل و میکرومتخلخل و روش‌های سنتز آنها بررسی خواهد شد.

• ساختارهای مزومتخلخل منظم. مواد مزومتخلخل منظم، از ترکیب مواد فعال سطحی خودآراشده به عنوان الگو و به طور هم زمان تراکم سُل - ژل در اطراف الگو ساخته می شود. این مواد کاربردهای بسیار مهمی در فناوری به عنوان تکیه گاه، جاذب ها، الک ها یا واکنش گاه های شیمیایی نانومقیاس دارند.

• ساختارهای مزومتخلخل منظم. مواد مزومتخلخل منظم، از ترکیب مواد فعال سطحی خودآراشده به عنوان الگو و به طور هم زمان تراکم سُل - ژل در اطراف الگو ساخته می شود. این مواد کاربردهای بسیار مهمی در فناوری به عنوان تکیه گاه، جاذب ها، الک ها یا واکنش گاه های شیمیایی نانومقیاس دارند. حفره هایی هم اندازه و هم شکل با قطری از ۳ nm تا چند ده نانومتر داشته و اغلب حجم حفره ی خیلی بزرگ (بیشتر از ۷۰٪) و مساحت سطح بسیار زیاد (بزرگ تر از $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) دارند [۱۳]. قبل از بحث در مورد جزئیات سنتز مواد مزومتخلخل منظم، بررسی کوتاه مواد فعال سطحی و تشکیل میسل ها لازم است.

مواد فعال سطحی، مولکول‌های آلی دارای دو سر با قطبیت مختلف هستند. یکی از این سرها زنجیری از هیدروکربن (دم‌پلمری) غیرقطبی و آب‌گریز یا چربی‌دوست است. سر دیگر، قطبی و آب‌دوست است که اغلب، سر آب‌دوست نامیده می‌شود. به دلیل چنین ساختار مولکولی است که مواد فعال سطحی تمایل به جمع شدن در سطح محلول یا در مرز مشترک بین حلال‌های آبی و آلی دارد. به طوری که سر آب‌دوست می‌تواند به طرف محلول آبی چرخیده و منجر به کاهش انرژی سطح یا مرز مشترک شود. این جدایی غلظت خودبه‌خودی و از جنبه ترمودینامیکی مساعد است. مولکول‌های سورفاکتانت، معمولاً به چهار دسته آنیونی، کاتیونی، غیریونی و آمفوتریک به شرح زیر تقسیم می‌شوند.

الف) مواد فعال سطحی آنیونی، ترکیبات سولفوناته با فرمول کلی $R - SO_3Na$ و ترکیبات سولفات ه با فرمول کلی $R - OSO_3Na$ ؛ که در آن ها R یک گروه الکیل زنجیری با تعداد ۱۱ الی ۲۱ اتم کربن است.

ب) مواد فعال سطحی کاتیونی معمولاً دم الکیلی آب گریز و ترکیبی یونی از متیل آمونیم به عنوان سر دارد. مثال هایی از این مواد فعال سطحی ستیل تری متیل آمونیم برومید (CTAB)^۱ با فرمول $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ و ستیل تری متیل آمونیم کلرید (CTAC)^۲ با فرمول $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Cl$ است.

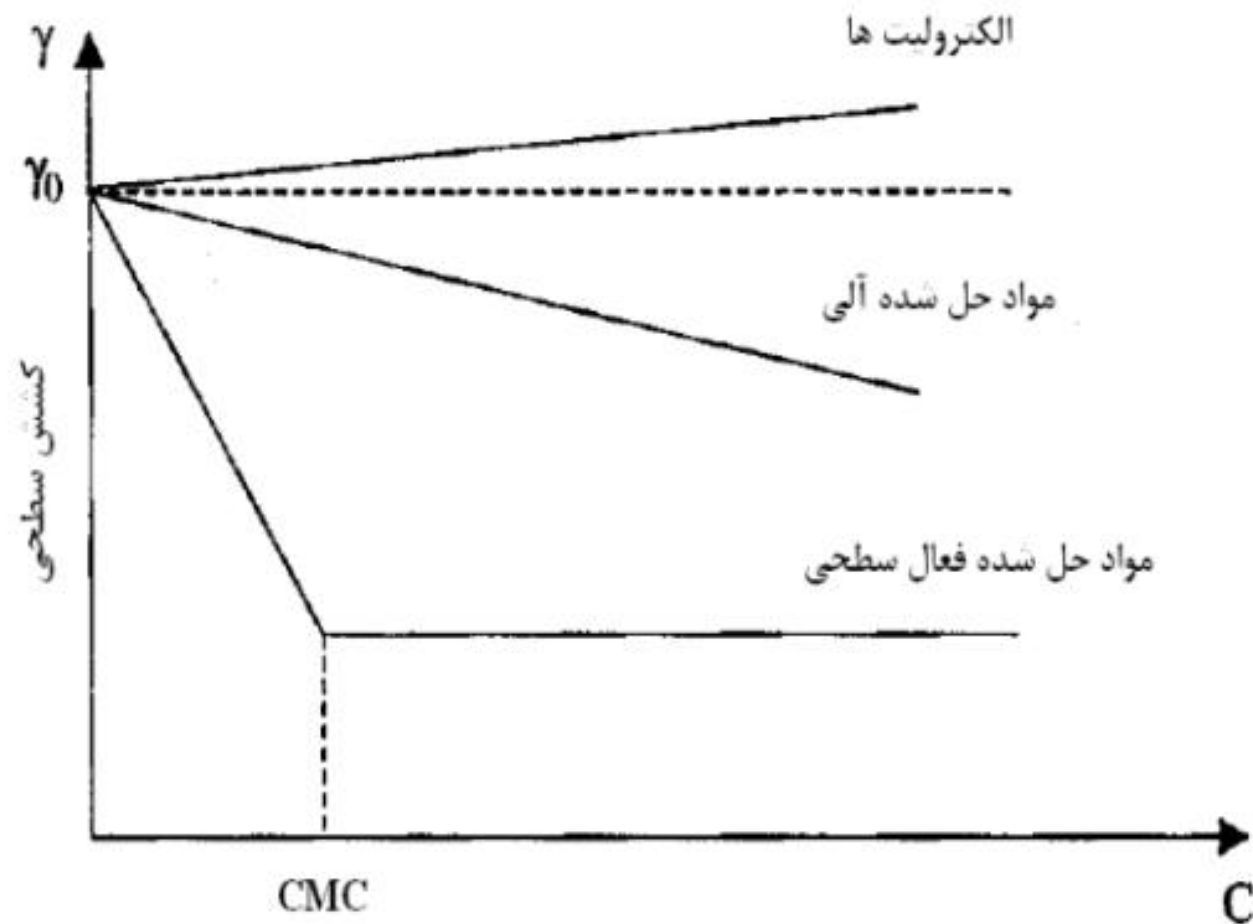
-
1. CTAB: Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide
 2. CTAC: Cetyl Trimethyl Ammonium Chloride

ج) مواد فعال سطحی غیر یونی وقتی در حلالی حل شوند، به یون ها تفکیک نمی شوند. سر آب دوست این مواد فعال سطحی یک گروه عاملی قطبی مانند اتر ($R - O - R$)، الکل ($R - OH$)، کربونیل ($R - CO - R$) یا آمین ($R - NH - R$) است.

(د) مواد فعال سطحی آمفوترخواصی مشابه مواد فعال سطحی غیر یونی و یونی دارد. مثال‌هایی از این مواد فعال سطحی بتائین‌ها و فسفولیپیدها هستند.

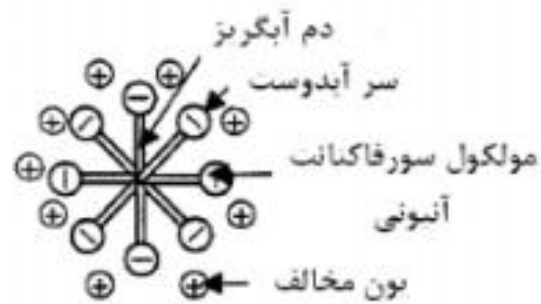
شکل ۲-۷ همچنین نشان می‌دهد که با افزودن مواد آلی یا معدنی انرژی سطح محلول تغییر می‌کند. غلظت بحرانی نشان داده شده در شکل ۲-۷ به غلظت بحرانی میسلی یا CMC معروف است. زیر نقطه غلظت میسلی بحرانی (CMC)^۱ به علت پوشش افزوده شده‌ی مولکول‌های مواد فعال سطحی به سطح که با افزایش غلظت حاصل می‌شود، انرژی سطح کاهش می‌یابد. در نقطه CMC سطح محلول با مولکول‌های مواد فعال سطحی به‌طور کامل پوشیده شده‌است. بعد از نقطه CMC افزودن بیشتر مولکول‌های مواد فعال سطحی منجر به جدایی فاز و تشکیل توده‌های کلونیدی یا میسل می‌شود. میسل‌های آغازین کروی بوده و در محلول به صورت مجزا پراکنده می‌شوند. با افزایش غلظت مواد فعال سطحی، این میسل‌ها به میله‌های استوانه‌ای تبدیل می‌شوند. ادامه‌دادن افزایش غلظت مواد فعال سطحی، به یک بسته شش ضلعی موازی ردیف‌شده از میسل‌های استوانه‌ای منجر می‌شود. در غلظت متوسط، میسل‌های لایه‌ای تشکیل خواهد شد. در غلظت‌های خیلی زیاد میسل‌های وارونه تشکیل خواهد شد. در شکل ۲-۸ انواع میسل‌های تشکیل شده در غلظت‌های مختلف مواد فعال سطحی، بعد از نقطه CMC نشان داده شده‌است [۱۴].

1. CMC: Critical Micelle Concentration

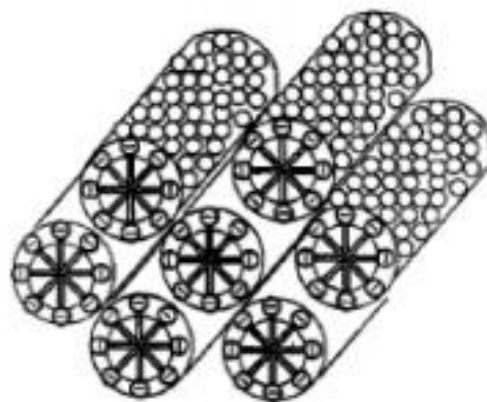


شکل ۲-۷. اثر مواد حل شده مختلف در کَشش سطحی محلول، مواد فعال سطحی در سطح تجمع یافته و با افزایش غلظت آن‌ها کَشش سطحی کاهش می‌یابد تا جایی که غلظت بحرانی میسلی یا CMC فرا می‌رسد. افزایش بیشتر غلظت مواد فعال سطحی کَشش سطحی را کاهش نخواهد داد.

از میسل‌های شش ضلعی یا بسته مکعبی میسل‌های استوانه‌ای به‌عنوان الگو برای سنتز مواد مزومتخلخل منظم توسط فرایند سُل - ژل استفاده شده‌است. اولین مواد مزومتخلخل سنتز شده با این روش به $MCM-41$ و $MCM-48$ معروف شده‌است. ترکیب $MCM-41$ یک آلومینوسیلیکات فراوری‌شده شش ضلعی دارای تخلخل‌های تک‌بعدی با قطرهای بین $1/5$ تا 10 نانومتر است. ترکیب $MCM-48$ نیز یک آلومینوسیلیکات با یک حفره سه‌بعدی و قطرهایی در حدود 3 نانومتر است. لازم به‌ذکر است که بخش معدنی مواد مزومتخلخل $MCM-41$ و $MCM-48$ آلومینوسیلیکات بی‌شکل است [۱۵].



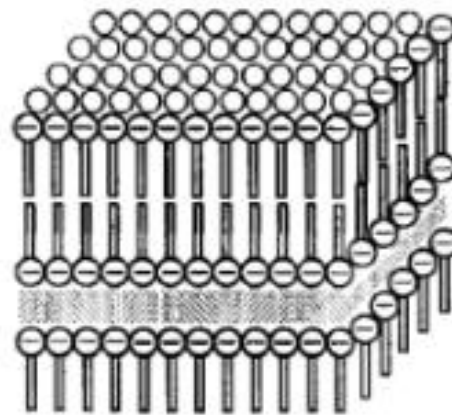
الف



ج



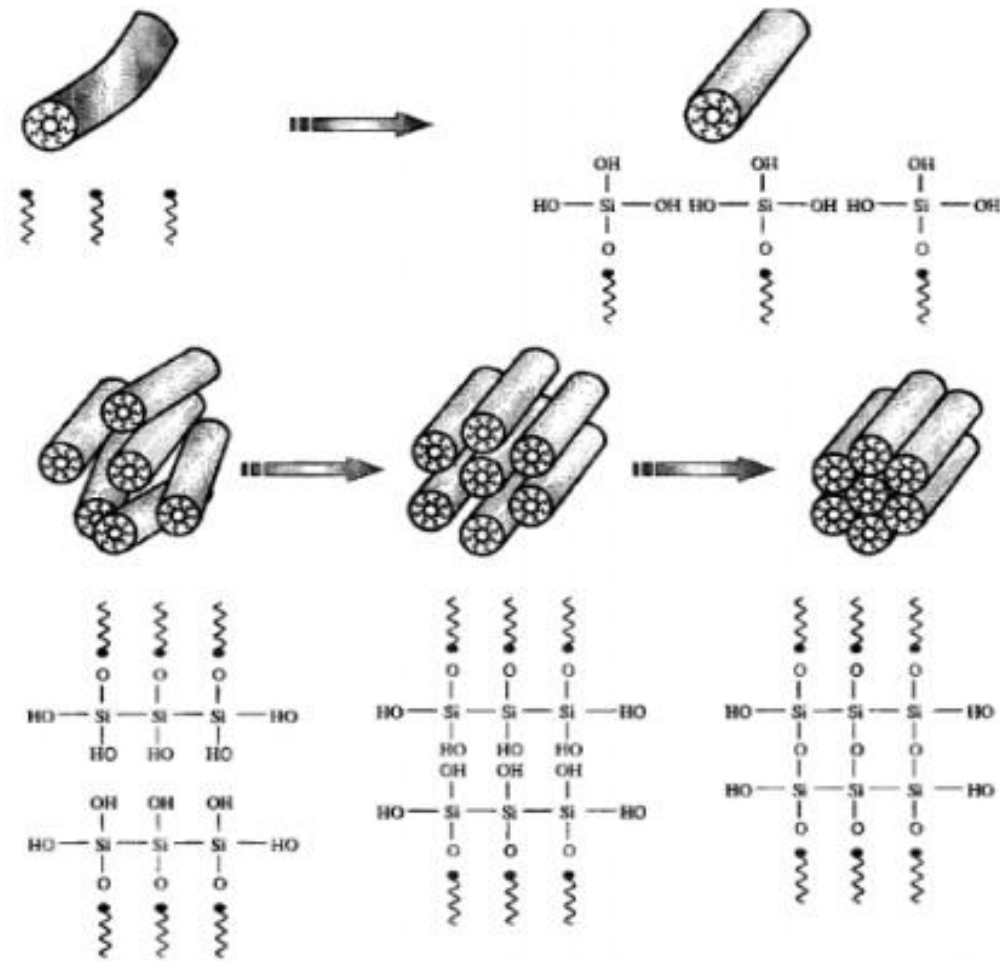
ب



د

شکل ۲-۸. الف) وقتی که غلظت مواد فعال سطحی بالای نقطه CMC باشد، ابتدا میسل کروی تشکیل می‌شود. ب) وقتی که غلظت مواد فعال سطحی بیشتر از زیاد شود، میسل استوانه‌ای مجزا تشکیل می‌شود. ج) افزایش بیشتر غلظت مواد فعال سطحی به تشکیل بسته‌های میسل استوانه‌ای شش ضلعی منتج می‌شود. د) وقتی که غلظت مواد فعال سطحی خیلی بیشتر شود، میسل‌های لایه‌ای تشکیل خواهد شد.

فرایند تولید این مواد تقریباً ساده و به‌طور مختصر به‌شرح زیر است. مواد فعال‌سطحی با طول مولکولی معین، با غلظتی بیشتر از نقطه CMC خود در یک حلال قطبی حل می‌شود. معمولاً غلظت مواد فعال‌سطحی به اندازه‌ای است که در آن غلظت، میسل‌های شش ضلعی یا بسته مکعبی استوانه‌ای تشکیل می‌شود. در همین زمان، مواد لازم دیگر، همراه با مواد شیمیایی ضروری مانند کاتالیزور، برای تشکیل اکسیدهای موردنظر در همان حلال حل می‌شود. در درون محلول، چندین فرایند به‌طور هم‌زمان انجام می‌شود. همان‌طور که به‌صورت طرح‌واره در شکل ۲-۹ نشان داده شده‌است، مواد فعال‌سطحی جداشده و میسل‌ها تشکیل می‌شود، درحالی‌که مواد اکسیدی هیدرولیز و به‌طور هم‌زمان در اطراف میسل‌ها متراکم می‌شود [۱۶].

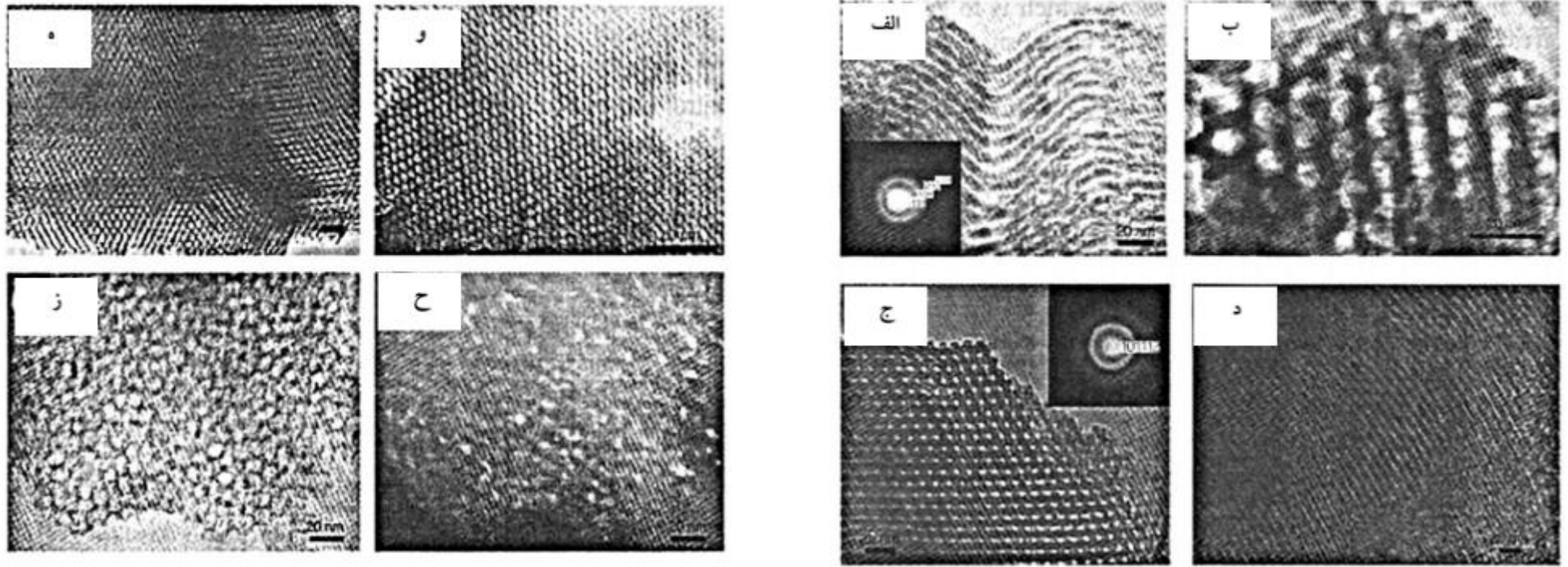


شکل ۲-۹. فرایند تشکیل مواد مزومتخلخل. مولکول‌های مواد فعال سطحی میسل‌های استوانه‌ای با بسته‌شش ضلعی تشکیل می‌دهند، درحالی‌که مواد معدنی از طریق واکنش‌های هیدرولیز و تراکم چارچوبی را در اطراف میسل‌ها تشکیل می‌دهند.

مواد مزومتخلخل به صورت پودر (مواد مزومتخلخل توده‌ای) یا فیلم هستند. مواد مزومتخلخل توده‌ای به صورت مجموعه‌ای از دانه‌های ماکروسکوپی (بزرگ‌تر از چند صد میکرون) هستند و در هر دانه آن ساختمان منظم به شکل بلوری وجود دارد. ولی هر دانه به طور تصادفی پر شده است.

جدول ۱-۲. خواص فیزیکی برخی از اکسیدهای فلزی پیچیده مزومتخلخل

اکسید	اندازه حفره (nm)	مساحت سطح BET ^۱ (m ^۲ .g ^{-۱})	مساحت سطح BET (m ^۲ .Cm ^{-۳})	تخلخل (%)
SiAlO _{۳/۵}	۶	۳۱۰	۹۸۶	۵۹
Si _۳ AlO _{۵/۵}	۱۰	۳۳۰	۹۶۵	۵۵
SiTiO _۳	۵	۴۹۵	۱۶۳۸	۶۳
Al _۳ TiO _۵	۸	۲۷۰	۱۰۹۳	۵۹
ZrTiO _۳	۸	۱۳۰	۶۷۰	۴۶
ZrW _۳ O _۸	۵	۱۷۰	۱۱۴۴	۵۱



شکل ۲-۱۰. تصاویر TEM برای اکسیدهای مزومتخلخل شش ضلعی دو بعدی، (الف و ب) TiO_2 ، (ج و د) ZrO_2 ، (ه) Nb_2O_5 ، و (و) $\text{SiAlO}_{7/5}$ ، (ز) تصویر TEM میدان روشن برش نازکی از نمونه TiO_2 مزومتخلخل، (ح) تصویر میدان تاریک همان مساحت از همان نمونه TiO_2 [۲۰].

- ساختارهای مزومتخلخل نامنظم. روش‌های متنوعی برای ایجاد ساختارهای مزومتخلخل نامنظم وجود دارد. برای مثال، می‌توان به روش‌های کانی‌شویی فاز شیشه‌ای جداشده [۲۱]، اکسایش آندی فویل‌های فلزی نازک در یک الکترولیت اسیدی [۲۲]، حکاکی با تابش [۲۳] و فراوری با سُل - ژل [۲۴]، اشاره کرد. با توجه به گستردگی استفاده از سُل - ژل برای تولید این مواد، در قسمت به این روش بیشتر پرداخته می‌شود.
- بستگی به شرایطی که برای حذف حلال در طی خشک‌کردن، به کار برده می‌شود، دو نوع مواد مزومتخلخل می‌توان به دست آورد. اگر حلال در شرایط محیط حذف شود، ماده‌ی مزومتخلخل حاصل زروژل خواهد بود. اگر خشک‌کردن در شرایط فوق‌بحرانی انجام شود، ماده‌ی مزومتخلخل حاصل، آنروژل نام دارد که درجه‌ی تخلخل و مساحت سطح آن بسیار زیاد خواهد بود. هر دو محصول، از نظر درجه‌ی تخلخل و اندازه‌ی متوسط حفره‌ها مناسب هستند، ولی درجه‌ی تخلخل در آنروژل بین ۷۰ الی ۹۹٪ است، در حالی که درجه‌ی تخلخل در زروژل حدود ۵۰٪ است.

- زروژل‌ها. تشکیل ساختارهای متخلخل با فرایند سُل - ژل از جنبه‌ی مفهومی بسیار ساده است. در طی فرایند سُل - ژل، مولکول‌های ماده‌ی اولیه‌ی تشکیل دهنده، تحت واکنش‌های آب‌کافت و تراکم قرار گرفته و منجر به تشکیل نانوخوشه‌ها می‌شود. با گذشت زمان، این نانوخوشه‌ها تشکیل ژل می‌دهند که شامل شبه‌های سه‌بعدی و درهم نفوذ کرده از حلال و ماده‌ی جامد است. وقتی که حلال طی مرحله‌ی خشک کردن به‌طور کامل حذف می‌شود، شبکه‌ی ژل، به‌واسطه‌ی نیروی موئینگی (Pc) که با معادله‌ی لاپلاس بیان می‌شود، فروخواهد ریخت [۲۵].

$$Pc = -\gamma_{LV} \cos \theta \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1-2)$$

ولی در کل، چنین

فرایندی به تشکیل ساختار متراکم منجر نخواهد شد. زیرا فروریختن شبکه‌ی ژل، تراکم سطح را به پیش خواهد برد و باعث تقویت شبکه‌ی ژل خواهد شد.

جدول ۲-۲. خواص ساختاری برخی از مواد متخلخل سنتز شده با فرایند سُل - ژل [۲۶]

مواد	دمای زیترکردن °C	زمان زیترکردن s	قطر حفره، nm	درجه تخلخل	مساحت سطح BET
γ -AlOOH	۲۰۰	۳۴	۲/۵	۴۱	۳۱۵
	۳۰۰	۵	۵/۶	۴۷	۱۳۱
γ -Al ₂ O ₃	۵۰۰	۳۴	۳/۲	۵۰	۲۴۰
	۵۵۰	۵	۶/۱	۵۹	۱۴۷
	۸۰۰	۳۴	۴/۸	۵۰	۱۵۴
θ -Al ₂ O ₃	۹۰۰	۳۴	۵/۴	۴۸	۹۹
α -Al ₂ O ₃	۱۰۰۰	۳۴	۷/۸	۴۱	۱۵
TiO ₂	۳۰۰	۳	۳/۸	۳۰	۱۱۹
	۴۰۰	۳	۴/۶	۳۰	۸۷
	۴۵۰	۳	۳/۸	۲۲	۸۰
	۶۰۰	۳	۲۰	۲۱	۱۰
CeO ₂	۳۰۰	۳	۲	۱۵	۴۱
	۴۰۰	۳	۲	۵	۱۱
	۶۰۰	۳		۱	۱
Al ₂ O ₃ - CeO ₂	۴۵۰	۳	۲/۴	۳۹	۱۶۴
	۶۰۰	۳	۲/۶	۴۶	۱۳۳
Al ₂ O ₃ - TiO ₂	۴۵۰	۳	۲/۵	۳۸ - ۴۸	۲۲۰ - ۲۶۰
Al ₂ O ₃ - ZrO ₂	۴۵۰	۵	۲/۶	۴۳	۲۱۶
	۷۵۰	۵	۲/۶	۴۴	۱۷۹
	۱۰۰۰	۵	≥۲۰		

☆ در یک سیستم خاص، عملیات حرارتی در دمای زیاد، باعث بزرگ‌تر شدن اندازه حفره‌ها خواهد شد. اندازه‌ی حفره‌ی اولیه، به حد زیادی به اندازه‌ی نانوخوشه‌های تشکیل شده در مرحله‌ی سُل و چگونگی پیوستن این نانوخوشه‌ها بستگی دارد.

☆ معمولاً، کوچک‌ترین حفره‌ها از سیستم‌های سیلیسی حاصل می‌شود. وقتی که آلکوکسید سیلیسی مورد آب‌کافت قرار گرفته و با یک کاتالیزور اسیدی متراکم شود، زنجیره‌ی خطی از سیلیس تشکیل خواهد شد. بعد از حذف حلال، این زنجیره‌ی سیلیسی خطی به‌طور کامل فروریخته و در نتیجه ماده‌ی نسبتاً متراکمی تشکیل خواهد شد.

اگر از کاتالیزور بازی استفاده شود، نانوخوشه‌ای با شاخه‌های زیاد تشکیل و در نتیجه موادی با تخلخل زیاد تشکیل خواهد شد. تشکیل دهنده‌های آلی نیز اغلب در شبکه‌ی ژل شرکت کرده و اندازه حفره‌ها و درجه‌ی تخلخل را بهبود می‌دهند. برای مثال زنجیرهای الکیلی، با شبکه‌ی سیلیس برای تشکیل هیبریدهای سیلیس - آلی شرکت می‌کنند. وقتی که تشکیل دهنده‌های آلی پیرولیز شوند، ساختارهای متخلخل حاصل می‌شود.



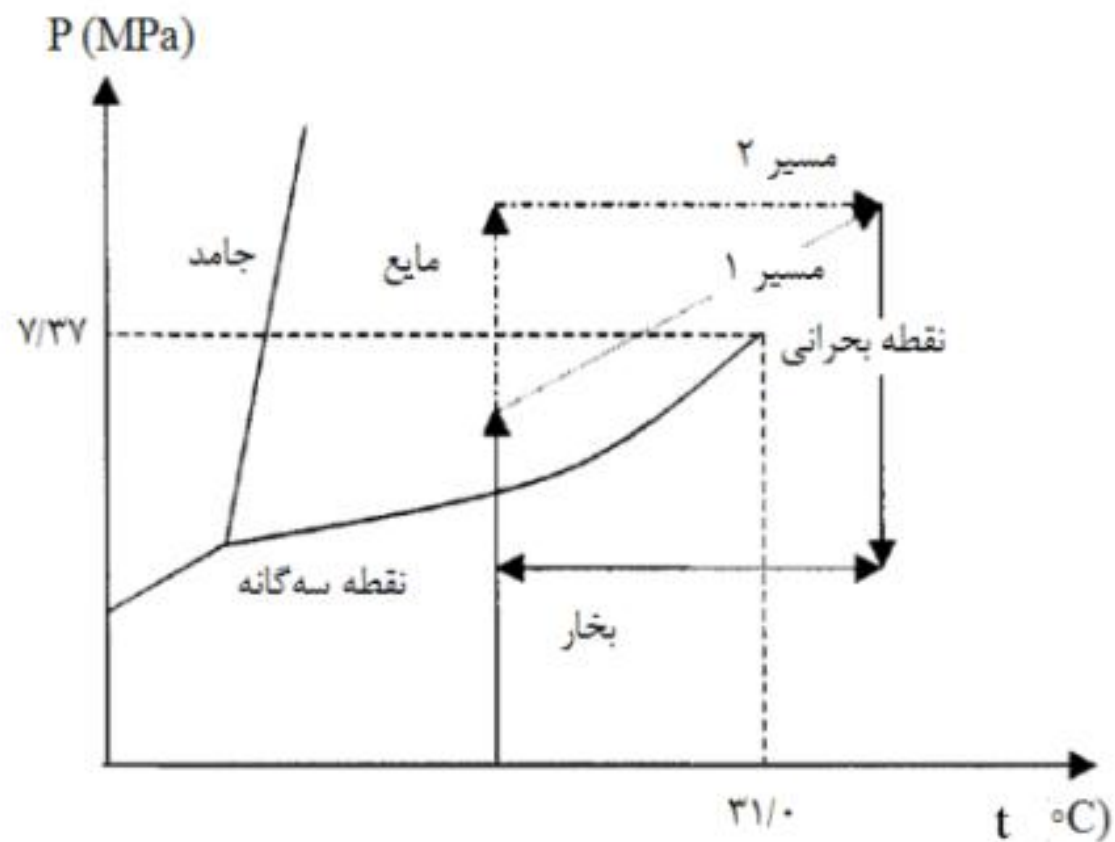
یادآوری این نکته قابل توجه است که ساختارهای متخلخل تشکیل شده با فرایند سل - ژل نامنظم بوده و حفره‌ها پیچ در پیچ هستند، ولی توزیع اندازه‌ی حفره‌ها نسبتاً محدود است.



- هواژل‌ها. اولین هواژل‌ها در سال ۱۹۳۰ سنتز و کاربردهای متنوع آن‌ها در سال ۱۹۶۰ بررسی شده‌است. شیمی و کاربردهای هواژل‌ها در یک مقاله‌ی مروری [۲۷] آورده شده‌است. ژل‌های مرطوب در یک دوره‌ی زمانی معین در کناری قرار داده می‌شوند تا شبکه‌ی ژل مستحکم شود، سپس تا رسیدن به دما و فشار فوق بحرانی حلال، در یک اتوکلاو قرار داده شده تا حلال از شبکه‌ی ژل خارج شود. بعد از نقطه فوق بحرانی، اختلاف بین جامد و مایع از بین رفته و لذا نیروی موئینگی وجود نخواهد داشت. در نتیجه ساختار بسیار متخلخلی از شبکه ژل ایجاد و محفوظ می‌ماند. آنروژل‌های سنتز شده به این طریق، درجه‌ی تخلخلی بیشتر از ۹۹٪ و مساحت سطح بیشتر از $1000 \text{ Cm}^2 \text{ g}^{-1}$ دارند. فرایند خشک کردن فوق بحرانی، شامل حرارت دادن ژل در یک اتوکلاو تا رسیدن به فشار و دمای بالاتر از نقطه بحرانی حلال و سپس تخلیه‌ی آهسته‌ی فاز مایع، با کاهش فشار و ثابت نگه داشتن دما در بالای نقطه بحرانی است.

در شکل ۱۱-۲، دو مسیر

خشک کردن فوق بحرانی با حلال CO_2 و در جدول ۲-۳، برخی از مشخصات نقطه‌ی بحرانی حلال‌های رایج آورده شده‌است [۲۸].



شکل ۲-۱۱. مثالی از مسیر خشک کردن فوق بحرانی با حلال CO_2 . دو رویکرد نشان داده شده است، (۱) افزایش فشار در حد بالاتر از فشار بخار در دمای اتاق و سپس افزایش دما و فشار به طور همزمان توسط گرم کردن، (۲) افزایش فشار در حد بالاتر از نقطه‌ی فوق بحرانی حلال و سپس حرارت دادن نمونه تا بالای دمای فوق بحرانی در حالی که فشار ثابت نگه داشته می‌شود.

جدول ۲-۳. عوامل نقطه‌ی بحرانی حلال‌های رایج

حلال	فرمول شیمیایی	T_c (°C)	P_c (MPa)
آب	H_2O	۳۷۴/۱	۲۲/۰۴
دی‌اکسید کربن	CO_2	۳۱/۰	۷/۳۷
فرنون ۱۱۶	$(CF_3)_2$	۱۹/۷	۲/۹۷
استون	$(CH_3)_2O$	۲۳۵/۰	۴/۶۶
اکسید نیترو	N_2O	۳۶/۴	۷/۲۴
متانول	CH_3OH	۲۳۹/۴	۸/۰۹
اتانول	C_2H_5OH	۲۴۳/۰	۶/۳

همه‌ی موادی که به حالت ژل‌های مرطوب با فرایند سُل - ژل سنتز می‌شوند، با خشک‌کردن فوق‌بحرانی، هواژل‌ها را تشکیل می‌دهند. علاوه بر هواژل‌های سیلیس، نمونه‌هایی از هواژل‌های معدنی، TiO_2 ، Al_2O_3 ، Cr_2O_3 و مخلوط سیلیس - آلومینا نیز وجود دارند [۲۹]. به‌منظور کاهش دما و فشار، برای رسیدن به شرایط فوق‌بحرانی از تغییر حلال‌ها به‌طور گسترده‌ای استفاده شده‌است. به این طریق، ساختارهایی با تخلخل بسیار زیاد، با استفاده از دمای محیط نیز به‌دست آمده‌است.

- ساختارهای مزومتخلخل بلورین. زئولیت‌ها یا آلومینوسیلیکات‌های بلورین، رایج‌ترین نوع مزومتخلخل بلورین هستند. حدود ۳۴ نوع زئولیت طبیعی و حدود ۱۰۰ نوع زئولیت مصنوعی وجود دارد. زئولیت، دارای ساختار شبه‌شبکه‌ی سه‌بعدی با حفره‌های هم‌اندازه، در مقیاس ابعاد مولکولی است. قطر این حفره‌ها از حدود ۰/۳ الی ۱/۰ نانومتر و حجم آن‌ها از حدود ۰/۱ الی ۰/۳۵ mL.g⁻¹ است. زئولیت‌ها به‌عنوان کاتالیزور، جاذب و الک‌مولکولی استفاده می‌شوند.

به منظور استفاده از زئولیت‌ها در نانوشیمی، این مواد با مولکول‌های آلی مختلف اصلاح شده و در کاربردهای مختلفی به کار گرفته می‌شوند. برای مثال، وقتی از ترکیب N, N, N - تری‌متیل‌آدامانت‌آمونیم هیدروکسید به عنوان عامل جهت‌دهنده‌ی ساختار (اصلاح‌گر) استفاده شود، زئولیت ۲۴-SSZ تشکیل می‌شود، در حالی که اگر از تراپروپیل‌آمونیم هیدروکسید استفاده شود، زئولیت ZSM-5 تولید می‌شود.

• ساختارهای هسته - پوسته. با توجه به اینکه تولید نیمه‌هادی‌ها با ساختار هسته - پوسته‌ای از کاربردهای مهم نانوفناوری است، بررسی شیمی ساختارهای هسته - پوسته از اهمیت خاصی برخوردار است. اگرچه ساختار شیمیایی ماده‌ی هسته و پوسته‌ای که بر روی آن قرار داده می‌شود متفاوت است، ولی ساختمان بلوری و ثابت‌های شبکه در آن‌ها مشابه است. بنابراین، لایه پوسته بر روی یک ذره‌ی نانومتری (هسته) رشد می‌کند. در بسیاری از ساختارهای هسته - پوسته، اولاً؛ ساختمان بلوری هسته و پوسته کاملاً فرق دارد. برای مثال، یکی می‌تواند تک‌بلور و دیگری بی‌شکل باشد. ثانیاً، خواص فیزیکی هسته و پوسته ممکن است به‌طور معنی‌داری با یکدیگر متفاوت باشد. برای مثال، یکی ممکن است فلز و دیگری یک ماده‌ی دی‌الکتریک باشد. بنابراین، فرایندهای سنتز هسته‌ها و پوسته‌ها در هر ساختمان هسته - پوسته به‌طور معنی‌داری متفاوت خواهد بود. اگرچه انواع ساختمان‌های هسته - پوسته‌ای را می‌توان با روش‌های مختلفی مانند پوشش‌دهی، خودآرایی و ته‌نشینی فاز بخار ساخت، ولی سنتز ساختمان‌های هسته - اکسیدفلز، فلز - پلیمر و اکسیدسیلیسیم - پلیمر با روش‌های محلول بسیار مهم است.

مثال خوبی از نوع ساختار هسته - پوسته، ساختمان طلا - سیلیس است. سطح ذرات طلا تمایل الکترواستاتیک بسیار کمی برای سیلیس دارد، زیرا روی سطح طلا در محلول، لایه‌ی اکسیدی تشکیل نمی‌شود. به همین علت لایه‌ی سیلیس به‌طور مستقیم بر روی سطح ذره‌ی طلا تشکیل نمی‌شود. بنابراین، برای قراردادن لایه‌ی سیلیس بر روی سطح نانوذرات طلا، می‌توان سطح ذره طلا را با تک‌لایه‌هایی از مواد آلی اصلاح کرد.

برای این منظور انواع مشتقات تیوالکن و آمینوالکن برای پایدار کردن سطح

نانوذرات طلا استفاده شده‌است.

یک رویکرد مناسب برای

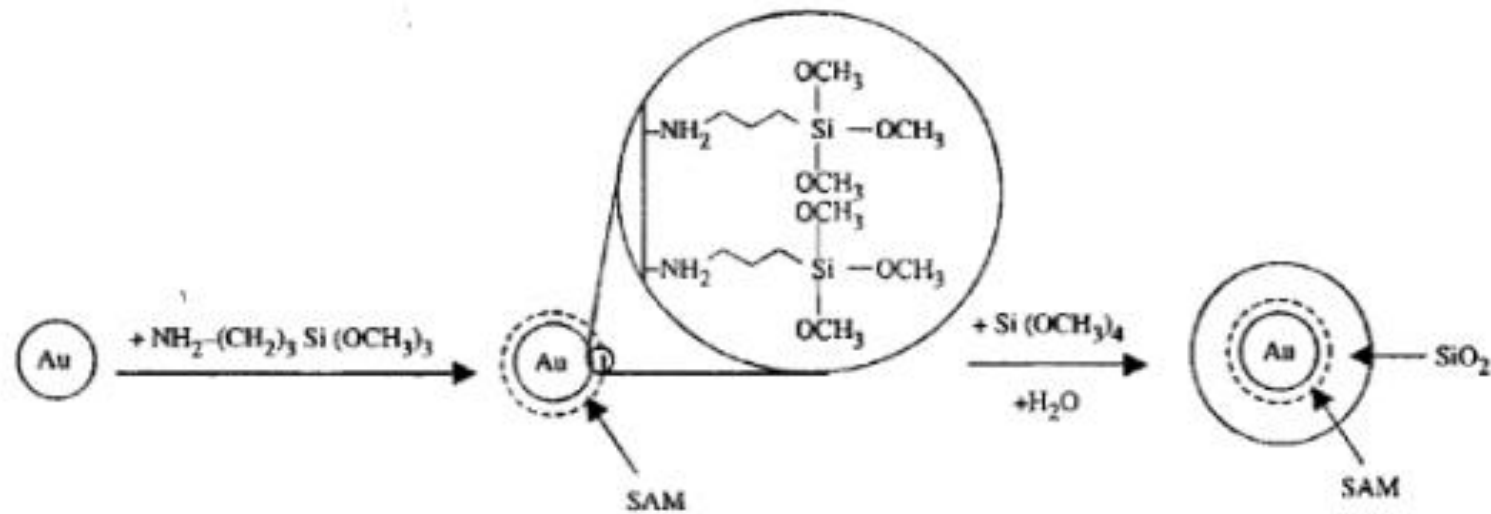
این کار، استفاده از پایدارکننده‌های آلی با دو گروه عاملی است. در این صورت، یک گروه عاملی با سطح نانوذره‌ی طلا و دیگری با پوسته‌ی سیلیسی برهم‌کنش خواهد کرد.

ساده‌ترین راه استفاده از عامل‌های جفت‌کننده‌ی سیلان (۳- آمینوپروپیل تری‌متوکسی‌سیلان یا APS) است. در شکل ۲-۱۲، روند اصلی تهیه‌ی ساختارهای هسته - پوسته (طلا - سیلیس) نشان داده شده است.



همان‌طور که در شکل ۲-۱۲

مشاهده می‌شود، در این روند سه مرحله وجود دارد. اولین مرحله، تشکیل نانوذرات طلا با اندازه و توزیع مطلوب است. دومین مرحله، اصلاح سطح نانوذرات با ورود یک تک‌لایه از ترکیب آلی است. سومین مرحله، مستلزم ته‌نشینی پوسته‌ی اکسید است.



شکل ۲-۱۲. روند تشکیل ساختار هسته - پوسته‌ای طلا - سیلیس [۳۴]

۲-۲ روش‌های تولید نانوساختارهای اکسید فلزی

تولید نانوذرات اکسید فلز با روش‌های مختلفی انجام می‌شود که در پژوهش‌های اخیر به برخی از آنها پرداخته شده است [۳۵]. به‌طور کلی، واکنش‌های شیمیایی برای تولید مواد می‌تواند در هر یک از حالت‌های جامد، مایع و گاز انجام شود.

۲-۲-۱ روش‌های حالت بخار

این روش‌ها رسوب‌گذاری فیزیکی بخار^۱، تراکم گاز خنثی^۲، پاشش شعله احتراقی^۳، ذوب در محیط فوق سرد^۴ و رسوب‌گذاری شیمیایی بخار^۵ را شامل می‌شوند. در این روش‌ها به دلیل تشکیل سریع محصولات در فاز جامد زمان کافی برای رشد هسته‌های تولیدشده وجود ندارد [۳۷ و ۳۸].

- **رسوب‌گذاری فیزیکی بخار.** این روش بر پایه‌ی تولید انواع فازهای بخار از ماده‌ی اولیه از طریق تبخیر، تراشه‌گذاری^۶، افروزش لیزری^۷ و اعمال پرتوهای یونی استوار است. بعد از عملیات تبخیر و کندن اتم‌ها از سطح ماده‌ی هدف، فرایند چگالش بخارات صورت می‌گیرد. برای تولید نانوذرات می‌توان بخارات تشکیل شده را بسیار سریع چگال نمود. این امر سبب می‌شود رشد ذرات تولیدی بسیار محدودشده و اندازه‌ی آنها کاهش یابد.

- **تراکم گاز خنثی.** روش تراکم گاز خنثی با تبخیر حرارتی معمولاً برای تولید پودرهای نانومتری فلزی و اکسیدهای فلزی با توزیع اندازه مشخص به کار می‌رود.

- پاشش شعله احتراقی. روش دیگری که از پیش‌سازهای شیمیایی برای مواد اولیه استفاده می‌کند، پاشش احتراقی شعله یا به‌طور خلاصه پاشش حرارتی است. این روش مزایایی نظیر ارزان بودن، یک مرحله‌ای بودن، تطبیق‌پذیری و سرعت تولید بالا را دارد. در این روش، احتراق مخلوط اکسیژن و سوخت در مشعل، باعث ایجاد شعله می‌شود. پیش‌سازهای شیمیایی در قسمت گرم شعله تبخیر می‌شوند و تجزیه‌ی حرارتی در منطقه‌ی گرم شعله رخ می‌دهد. در این راستا فعل و انفعالات بین شعله و قطرات، منجر به شکل‌گیری نانوذرات می‌شود.

ذرات با خلوص بالا فقط در

اتاقک‌های با فشار پایین تولید می‌شوند چرا که فشار پایین موجب افزایش زمان مورد نیاز برای واکنش ناخالصی‌ها با نانوذرات می‌شود. همچنین فشار پایین باعث یکنواختی حرارتی در طول عملیات می‌شود. پاشش حرارتی در فشار پایین را معمولاً چگالش شیمیایی بخار احتراقی می‌نامند. چگالش شیمیایی بخار روشی جایگزین روش چگالش گاز خنثی است. در این روش تبخیرکننده‌های سیستم پاشش شعله احتراقی به وسیله منابع دیگر مثل مشعل‌های احتراقی یا کوره‌های دیواره داغ یا پلاسماهای ریزموج جایگزین شده‌اند.

• ذوب در محیط فوق سرد. بیگت^۱ و همکارانش روش مناسب‌تری با بازدهی بیشتر برای تولید نانوذرات توسعه دادند. این روش ذوب در محیط فوق سرد نامیده می‌شود و بیشتر برای تولید نانوذرات فلزی به‌کار می‌رود. مزیت اصلی این روش، ارائه‌ی سرعت بالای تولید (حدود ۶۰ گرم در ساعت) و بازده بالا (حدود ۷۵٪) است.

ذرات و پودرها، از طریق تراکم خودبه‌خودی گازهای فلزی در یک واسطه‌ی برودتی تولید می‌شوند. بنابراین در این روش نیاز به تبخیر ماده منبع است. همچنین از فرکانس‌های رادیویی برای ذوب و تبخیر ماده هدف استفاده می‌شود.

در این روش ماده هدف (فلز) درون یک میدان مغناطیسی با فرکانس بالا قرار می‌گیرد. بنابراین فلز به صورت قطره‌ای ذوب می‌شود. موفقیت روش آن است که بایستی فرکانس دستگاه طوری انتخاب شود که توانایی معلق کردن قطره‌ی مذاب تولیدی در فضا را داشته باشد. بنابراین قطره‌ی مذابی از فلز موردنظر تولید شده و در میان کویل مغناطیسی دستگاه معلق باقی می‌ماند. بعد از مدت بسیار کوتاهی در اطراف این قطره‌ی مذاب، یک لایه از بخار فلز تولید می‌شود. در این مرحله از پایین دستگاه، یک مایع برودتی (معمولاً نیتروژن یا آرگون) با سرعت به طرف قطره‌ی مذاب حرکت می‌کند. در اثر برخورد مایع برودتی به قطره‌ی مذاب و لایه بخار اطراف آن، بخارها سریعاً متراکم شده و تبدیل به نانوذرات موردنظر می‌شوند. نانوذرات تولیدی به واسطه حرکت مایع برودتی به بالا، به طرف صافی مخصوص حرکت کرده و جداسازی می‌شوند.

- رسوب گذاری شیمیایی بخار. این روش عمدتاً برای پوشش های نازک به کار می رود. اما اخیراً محققین در حال توسعه ی آن هستند. رسوب گذاری شیمیایی بخار روشی است که در آن یک یا چند نوع جذب سطحی گاز روی سطحی داغ برای تولید ماده ی مورد نظر انجام می گیرد.

- مراحل اصلی فرایند CVD عبارتند از:

- انتقال گاز واکنش دهنده به سطح مورد نظر،

- جذب سطحی گاز مورد نظر،

- واکنش سطحی ناهمگن،

- نفوذ سطحی نمونه برای گسترش و رشد،

- جوانه زنی و رشد لایه،

- جدایی گاز حاصل از واکنش و دورشدن محصولات جانبی واکنش از سطح.

این فرایند برای پوشش دهی و تولید لایه های نازک نسبت به روش رسوب دهی

فیزیکی بخار پیچیده تر است، ولی مزایایی از قبیل تولید فیلم های چگال با خلوص بالا،

قابلیت تولید ذرات خالص و توانایی پوشش دهی یکنواخت ترکیبات چند جزئی را

نسبت به روش های دیگر دارد. این مزایا باعث شده تا از این فرایند به طور گسترده ای

برای رسوب فیلم ها و پوشش های فلزی، سرامیکی و نیمه هادی استفاده شود.

۲-۲-۲ روش‌های حالت جامد

در این روش ذرات پودری خام در اندازه‌ی چندمیکرون تحت یک تغییر شکل پلاستیکی شدید قرار می‌گیرند و پیوسته متحمل جوش سرد و شکست می‌شوند. برای این منظور از انواع آسیاب‌های گلوله‌ای سیاره‌ای، آسیاب‌های گلوله‌ای ارتعاشی، آسیاب‌های گلوله‌ای یا میله‌ای غلطشی، آسیاب‌های گلوله‌ای محوری و آسیاب‌های مغناطیسی استفاده می‌شود.

- **آلیاژهای مکانیکی.** طی این فرایند، مواد خام در حالت پودر و اندازه‌ی چند میکرون تحت یک تغییر شکل پلاستیکی شدید قرار می‌گیرند و پیوسته متحمل جوش سرد و شکست می‌شوند. برای این کار از انواع آسیاب‌های گلوله‌ای سیاره‌ای، آسیاب‌های گلوله‌ای ارتعاشی، آسیاب‌های گلوله‌ای یا میله‌ای غلطشی، آسیاب‌های گلوله‌ای محوری و آسیاب‌های مغناطیسی استفاده می‌شود.

چنانچه پودر مورد استفاده از نظر ترکیب شیمیایی کاملاً همگن باشد (برای مثال پودر یک عنصر یا پودر یک آلیاژ) فرایند، آسیاب‌کردن مکانیکی نامیده می‌شود. در این حالت هیچ‌گونه تغییری در ترکیب شیمیایی پودر اولیه صورت نمی‌گیرد و آلیاژهای مکانیکی تنها منجر به تغییر در ساختار داخلی و اندازه ذرات می‌شود.

- فرایندهای شیمیایی - مکانیکی. این روش شامل فعال‌سازی مکانیکی واکنش‌های جانمایی حالت جامد در آسیاب گلوله‌ای است. بنابراین انرژی مکانیکی برای تحریک واکنش‌های شیمیایی به کار برده می‌شود [۳۹].

۲-۲-۳ روش حالت مایع

در این روش مواد اولیه در فاز محلول قرار دارند و واکنش در فاز مایع رخ می‌دهد، اما شرایط واکنش به گونه‌ای کنترل می‌شود تا امکان رشد هسته‌ها در محصول به حداقل برسد. این روش متنوع‌تر از روش‌های پیشین هستند و از آنجا که امکان استفاده از پایدارکننده‌ها و کنترل مورفولوژی در این روش وجود دارد، بیشتر مورد توجه و استفاده قرار دارند. در زیر به برخی از این روش‌ها اشاره می‌شود.

- **سُل - ژل.** روش سُل - ژل برای تولید ذرات سرامیکی و اکسیدهای فلزی همگن با خلوص بالا به کار می‌رود. این روش شامل تشکیل محلولی کلونیدی (سُل) است، که متعاقباً به ژل‌های ویسکوز یا مواد جامد تبدیل می‌گردد. پراکنده شدن ذرات با اندازه‌های کمتر از ۱۰۰ نانومتر در داخل سیال را اصطلاحاً سُل یا کلونید می‌گویند. در این روش مواد واکنش‌دهنده که همان فلزات پیش‌ساز هستند، ابتدا هیدرولیز شده و متعاقباً متراکم می‌شوند و واکنش‌های پلیمریزاسیون را انجام می‌دهند [۴۰].
- **رسوب‌گیری.** در روش رسوب‌گیری معمولاً از محلول مواد اولیه یک نمک نامحلول تولید می‌شود و سپس روش‌های حرارتی به منظور حذف آب و یا ترکیبات دیگر صورت می‌گیرد. برای مثال در روش هیدرولیز معمولاً رسوب‌گیری از محلول شامل تشکیل یک هیدروکسید غیرمحلول می‌باشد که می‌تواند با آب‌گیری در اثر حرارت تبدیل به اکسید شود [۴۰].

- **سونوشیمی.** روش سونوشیمی یا انجام واکنش‌های شیمیایی تحت امواج فراصوت به دلیل دارا بودن خواص غیرعادی همچون دما و فشار نقطه‌ای خیلی زیاد که در نتیجه‌ی فرایند حفره‌زایی و ترکیدن حباب در محیط واکنش ایجاد می‌شود، به‌عنوان یکی از تکنیک‌های مؤثر در سنتز مواد نانوساختار، در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است [۴۲-۴۵].

- **هیدروترمال و سولووترمال.** در روش هیدروترمال مخلوط واکنش تا بالاتر از دمای جوش آب (در سولووترمال حلال‌های دیگر) در اوتوکلاو و یا هر سیستم بسته‌ی دیگر حرارت داده می‌شود و نمونه در معرض بخار در دماهای بالا قرار می‌گیرد. این روش برای تولید نانوساختارها، در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است.