

مشهورترین نانوساختارها

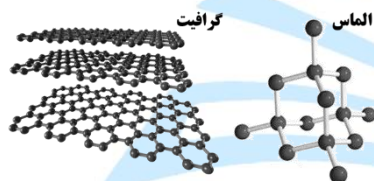
پیش از این، در باره اهمیت و پیشرفت فناوری نانو سخن گفتیم و بر این نکته تأکید کردیم که بسیاری از غیرممکن‌های علم و فناوری با فناوری نانو ممکن می‌شود. در این مقاله، شما را با نانوساختارهایی آشنا می‌کنیم که با توجه به خواص منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی شان کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف دارند.

۱- نانوساختارهای کربنی

الماس، گرافیت، گرافن، نانولوله کربنی از مهمترین ساختارهای کربنی هستند که ما فناوری نانو با آنها سروکار داریم. از این رو در این بخش به معرفی این ساختارهای مهم کربنی می‌پردازیم.

۱-۱- گرافیت:

در شکل ۱ تصویری از الماس و گرافیت و نحوه قرارگیری اتم‌های کربن در ساختار آنها را می‌بینید.



شکل ۱: تصویری از الماس و گرافیت و نحوه چیدمان اتم‌های کربن در آنها

گرافیت سیاه‌رنگ، به شدت نرم، انعطاف‌پذیر و رسانای الکتریسیته و حرارت است؛ حال آنکه الماس، کاملاً شفاف، مستحکم و انعطاف‌ناپذیر است و رسانای حرارت یا الکتریسیته نمی‌باشد. در هر دوی این مواد، اتم‌های کربن با پیوندهای کووالانسی در کنار یکدیگر جای گرفته‌اند؛ با این تفاوت که در گرافیت، اتم‌های کربن از چهار پیوندی که می‌توانند با اتم‌های پیرامون خود برقرار کنند، سه پیوند با اتم‌های کربن همسایه‌شان برقرار می‌کنند و یک شبکه دو بعدی را تشکیل می‌دهند. به این نوع پیوندهای کربن در اصطلاح شیمی هیبریداسیون sp^2 گفته می‌شود؛ در حالی که در الماس، اتم‌های کربن با داشتن هیبریداسیون sp^3 ، هر چهار پیوند ممکن خود را با اتم‌های همسایه برقرار کرده‌اند که حاصل آن، شبکه‌ای سه‌بعدی از اتم‌های کربن است. تفاوت چشمگیر خواص فیزیکی و شیمیایی این دو ماده که از اتم‌های کربن تشکیل شده‌اند، از همین تفاوت تعداد پیوندها و زاویه آنها سرچشمه می‌گیرد. در ساختارهایی که دارای

پیوندهای sp^2 هستند تمامی اتم‌ها در یک صفحه قرار گرفته‌اند و زاویه بین آنها برابر 120° است که منجر به ساختاری لایه‌ای می‌شود؛ در حالی که ساختارهایی با هیبریداسیون sp^3 یک شبکه سه بعدی ایجاد می‌کنند و زاویه میان پیوندها برابر 109.5° است. در کنار الماس و گرافیت که دارای ساختار منظم و تعریف شده‌اند، دوده دگرشکل

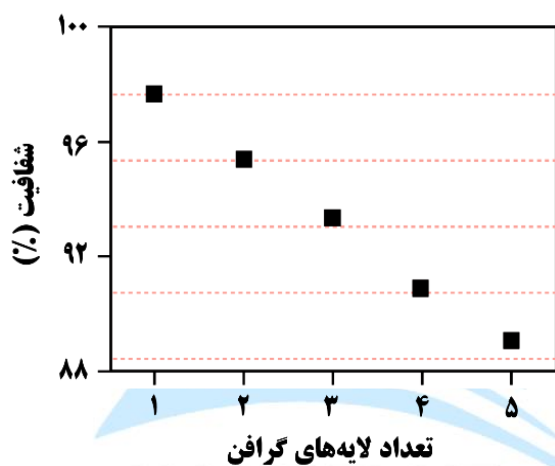
^۱ دیگری از کربن است که اتم‌های آن نظم و ترتیب خاصی در محل قرارگیری خود ندارند.

^۱ Allotrope

۱-۲- گرافن

گرافن^۱ نانوماده دو بعدی است که همچون پیشینیان خود خواص خارق العاده‌ای دارد. شما پیش از این و به صورت غیر مستقیم با گرافن آشنا شدید (شکل ۱، تک‌لایه‌های کربنی در ساختار گرافیت). گرافن لایه‌ای است متشکل از اتم‌های کربن، که ضخامت آن برابر قطر یک اتم کربن است. بر این اساس، گرافن را می‌توان گرافیتی با ضخامت یک اتم کربن در نظر گرفت به همین سبب، آن را نازک‌ترین ماده‌ای دانسته‌اند که بشر تا کنون به آن دست پیدا کرده است، همچنین، مستحکم‌ترین ماده‌ای است که تا به حال شناخته شده است. در کنار خواص مکانیکی جالب، گرافن بهترین ماده رسانایی است که تاکنون مشاهده شده است. خواص عالی گرافن، محققان را به این باور رسانده است که با استفاده از آن می‌توان جهان فناوری و صنعت را متحول کرد.

از گرافن به دلیل خواص مهم بسیاری که دارد، می‌توان به‌عنوان یک نانوساختار ویژه نام برد. این خواص شامل شفافیت نوری، رسانش الکتریکی، استحکام مکانیکی و رسانش حرارتی می‌شود. گرافن ماده‌ای بسیار سبک با چگالی صفحه‌ای^۲ 0.767 mg.m^{-2} است؛ چنین چگالی صفحه‌ای پایینی که از ضخامت کم گرافن ناشی می‌شود صرفاً برابر یک اتم کربن است و به همین سبب، این نانوماده، فوق نازک و بسیار سبک می‌باشد.



گرافن به دلیل ضخامت خیلی کمی که دارد، بسیار شفاف است؛ به طوری که شفافیت یک تک‌لایه گرافن ۹۷/۷ درصد است.

همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده تفاوت شفافیت میان یک زیرلایه شفاف و تک‌لایه‌های گرافن و به همین ترتیب تفاوت شفافیت میان گرافن تک‌لایه و دولایه ۲/۳ درصد است. بر این اساس، با توجه به روند تقریباً خطی کاهش شفافیت گرافن با افزایش تعداد لایه‌های آن، می‌توان از شفافیت گرافن به‌عنوان شاخصی برای سنجش تعداد لایه‌های آن بهره گرفت.

دیگر خاصیت نوری گرافن، نحوه شکست نور و تداخل پرتوهای نور به هنگام عبور از میان لایه‌های گرافن است. این امر موجب آن می‌شود که با افزوده شدن هر لایه به گرافن، رنگ تغییر یابد (شکل ۳). این امر در کنار شفافیت گرافن موجب می‌شود که بتوان به راحتی و با تغییر تعداد لایه‌ها به خواص نوری دلخواهی از این نانوماده دست یافت.



شکل ۳: تغییر رنگ ظاهری گرافن با افزایش تعداد لایه‌های آن

^۱. Graphene

^۲. منظور از چگالی صفحه‌ای چگالی به ازای واحد سطح است.

تحرك الکترونی^۱ بسیار بالا، دیگر خاصیت جالب توجه گرافن است؛ گرافن با رسانش الکتریکی 10^6 S.m^{-1} و مقاومت صفحه‌ای $31 \text{ } \Omega.\text{sq}^{-1}$ بهترین ماده رسانا در دمای اتاق است. چنین رسانایی الکتریکی زیادی از تحرك بالای الکترون‌ها در ساختار گرافن نشئت می‌گیرد مقدار گزارش شده برای تحرك الکترونی گرافن تک‌لایه برابر $10^5 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ است. در کنار رسانش الکتریکی بالا، گرافن دارای رسانش حرارتی بسیار بالایی است؛ رسانش حرارتی گرافن در دمای اتاق برابر $5 \times 10^3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ است که تقریباً ۱۰ برابر رسانش حرارتی مس است ($401 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). چنین رسانش حرارتی بالایی از تحرك بالای الکترون‌های این ماده نانوساختار ناشی می‌شود.

گرافن خواص مکانیکی بسیار مناسبی دارد؛ به طوری که به‌عنوان سفت‌ترین و سخت‌ترین ماده بلورین میان انواع مواد شناخته شده است. استحکام کششی و مدول الاستیک گرافن به ترتیب 125 GPa و $1/1 \text{ TPa}$ است؛ در حالی که حد استحکام آن به 42 N.m^{-1} محدود می‌شود. اگر گرافن را با یک ورقه فولادی با ضخامت برابر مقایسه کنیم، متوجه می‌شویم که استحکام آن تقریباً ۱۰۰ برابر استحکام فولاد است.

در کنار خواص نوری، الکترونیکی، حرارتی و مکانیکی گرافن، خواص شیمیایی آن نیز اهمیت بسیاری دارد. وجود پیوندهای π عمود بر صفحه گرافن این امکان را فراهم می‌کند که انواع مولکول‌ها و گروه‌های عاملی را به راحتی روی سطح گرافن با پیوند کووالانسی بنشانیم و خواص آن را به دلخواه تغییر دهیم. با وجود این، پیوندهای قوی σ که ساختار اصلی گرافن را شکل داده‌اند، از تغییر ساختار گرافن در اثر پیوند مولکول‌ها یا گروه‌های عاملی جلوگیری می‌کنند. سطح ویژه گرافن تا $2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ می‌رسد؛ چنین سطح ویژه بالایی موجب آن می‌شود که بتوان انواع گروه‌های عاملی و مولکول‌ها را با چگالی سطحی زیاد روی گرافن نشانند.

برای سنتز نانومواد گرافنی که شامل انواع تک‌لایه‌های گرافنی با ابعاد مختلف و سایر مواد گرافنی است، سه روش کلی وجود دارد: لایه‌لایه کردن مکانیکی^۲ گرافیت، لایه‌لایه کردن شیمیایی^۳ گرافیت، و رسوب بخار شیمیایی (CVD). هر یک از این روش‌ها مزیت خاص خود را دارد و برای دستیابی به نوع خاصی از گرافن یا نانومواد گرافنی به کار می‌رود. امروزه از مواد مختلف کربنی که ساختار لایه‌ای دارند، با عنوان گرافن یاد می‌شود. با وجود این، انواع نانومواد شامل پودرهای گرافن اکسید (GO)^۴، گرافن اکسید انبساط حرارتی (TEGO)^۵، گرافن اکسید احیا شده (RGO)^۶، نانوصفحه‌های گرافن، نانوروبان‌های گرافن و نقاط کوانتومی گرافن (GQD)^۷ در دسته نانومواد گرافنی قرار می‌گیرند. این نانومواد ساختار لایه‌ای دارند. با وجود این، بسیاری از آنها از چندین لایه تشکیل شده‌اند.

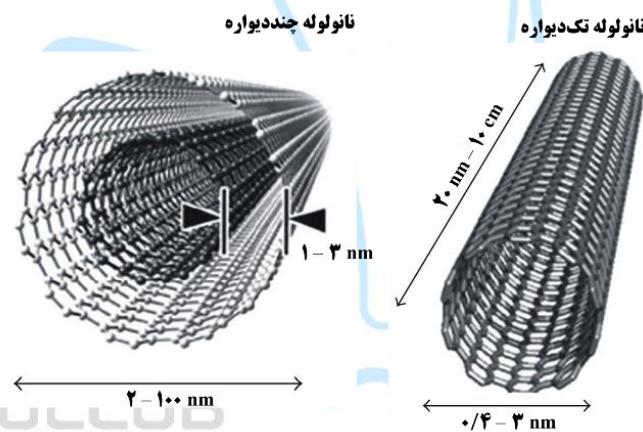
امروزه نانومواد گرافنی در زمینه‌های مختلفی از فناوری و علم کاربردهای فراوانی دارند؛ به طوری که می‌توان گفت کاربردهای آنها از خود گرافن وسیع‌تر است. چنین کاربردهایی نه تنها به دلیل خواصی است که این نانومواد از گرافن به ارث برده‌اند بلکه از مشخصه‌هایی ناشی می‌شود که آنها به دلیل ابعاد، تعداد لایه‌ها و ترکیب شیمیایی سطحی متفاوت و اصلاح شده در مقایسه با گرافن دارند.

1. Electron mobility
2. Mechanical exfoliation
3. Chemical exfoliation
4. Graphene oxide
5. Thermally expanded GO
6. Reduced GO
7. Graphene quantum dot

از گرافن به‌عنوان نانوماده‌ای نام برده می‌شود که موجب انقلابی در فناوری‌های مختلف شده است. در حال حاضر کاربردهای متنوع گرافن را می‌توان در حوزه‌های مختلف فناوری به شش بخش اصلی تقسیم کرد: صنایع الکترونیک، نانوحسگرها، نور و اپتیک، پزشکی و داروسازی، محیط زیست، و انرژی. با وجود این، همه روزه کاربردهای تازه گرافن یا نانومواد گرافنی در بخش‌های مختلف صنعت و فناوری معرفی می‌شود.

۱-۳- نانولوله کربنی

نانولوله کربنی (CNT)، ساختار لوله‌ای و توخالی دارد. برای تصور نحوه شکل‌گیری یک نانولوله کربنی ساده، اتم‌های کربن را در ساختاری صفحه‌ای، مشابه آنچه در گرافیت وجود دارد، تصور کنید که به هم پیچیده است و لوله‌ای توخالی را شکل داده است (شکل ۴). باید توجه داشت که در عمل، نانولوله‌های کربنی از طریق لوله‌کردن لایه‌ای از اتم‌های کربن شکل نمی‌گیرند و فرایندهای ویژه‌ای برای تولید آنها وجود دارد. این نانولوله‌ها خواص بسیار جالب توجهی دارند که استحکام بالا و رسانایی الکتریکی و حرارتی از جمله آنهاست. این خواص بسیار عالی در قیاس با مواد توده‌ای متداول، کاربردهای فراوانی برای این نانومواد یک بعدی ایجاد کرده است. قطر نانولوله‌ها کربنی در بازه ۰/۴ تا ۴۰ نانومتر است و نسبت طول به قطر آنها می‌تواند تا چندین میلیون برسد. برای مثال، گزارش‌های مبنی بر سنتز نانولوله‌های کربنی با طول بیش از ۱۰ cm نیز وجود دارد.



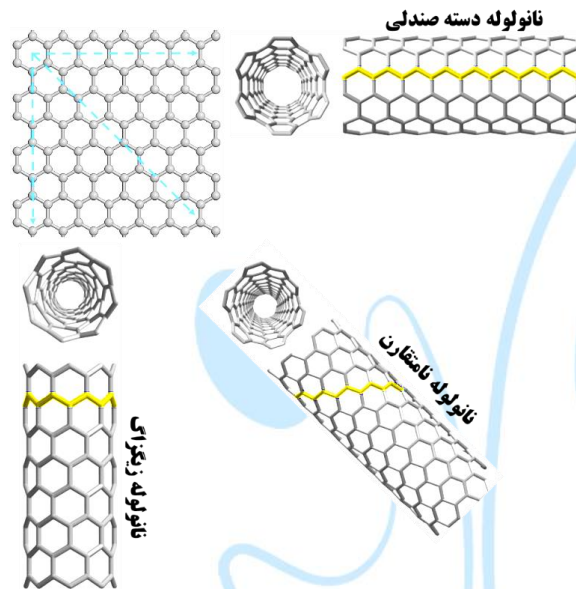
شکل ۴: تصویری از ساختار نانولوله‌های تک‌دیواره و چنددیواره و برخی مشخصات ساختاری آنها

نانولوله‌ها از نظر تعداد لایه‌های تشکیل دهنده دیواره‌شان به طور کلی به دو دسته تقسیم می‌شوند: تک‌دیواره و چنددیواره. نانولوله‌های تک‌دیواره را می‌توان همچون ورقه‌ای لوله شده از یک صفحه گرافن تصور کرد. نانولوله‌های چنددیواره نیز از درون هم قرار گرفتن چند نانولوله تک‌دیواره هم‌مرکز به وجود می‌آیند.

نانولوله‌های کربنی از نظر شکل ظاهری، انواع مختلفی دارند. آنها می‌توانند، دارای انتهای باز یا انتهای بسته باشند. این گونه تفاوت‌های ظاهری به تفاوت‌های چشمگیری در خواص نانولوله‌ها منجر می‌شود. اگر فرض کنیم که یک نانولوله کربنی تک‌دیواره حاصل پیچش و لوله‌ای شدن یک صفحه گرافن است، زاویه‌ای که این صفحه پیچیده شده و قطر نانولوله حاصل، از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر ظاهر نهایی و خواص فیزیکی نانولوله به حساب می‌آید. این تأثیر به حدی است که

¹ Carbon nanotube

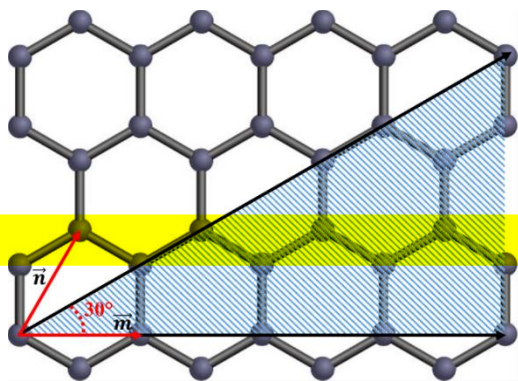
دانشمندان نانولوله‌های کربنی تک دیواره را بر اساس شکل لبه آنها که نشان‌دهنده نحوه پیچ خوردن صفحه گرافن است، به سه دسته کلی تقسیم کرده‌اند: زیگزاگ^۱، دسته صندلی^۲، و نامتقارن^۳. شکل این سه نوع از نانولوله‌ها در شکل (۵) ارائه شده است.



شکل ۵: انواع نانولوله‌های کربنی بر حسب نحوه پیچیده شدن صفحه کربنی

بررسی دقیق ساختار نانولوله‌های کربنی که بتواند خواص آنها را به‌طور دقیق پیش‌بینی کند، نیازمند محاسبات پیچیده‌ای است. با وجود روش ساده شده‌ای که از این محاسبات حاصل آمده است، امکان بررسی ساختار نانولوله‌ها را فراهم می‌کند. این محاسبات بر مبنای روابط هندسی و برخی مشخصه‌های ظاهری بنا شده است که در نهایت به تقریب به نسبت دقیقی از خواص الکترونیکی نانولوله‌های کربنی منجر می‌شود. برای بررسی هندسی نانولوله‌های کربنی، دستگاه مختصاتی مبتنی بر صفحه‌ای متشکل از اتمهای کربنی که با ساختار لانه‌زنبوری کنار هم قرار گرفته‌اند (شکل ۶)، تعریف شده است. چنین صفحه‌ای متشکل از واحدهای شش‌ضلعی است. بردارهای \vec{m} و \vec{n} که با یکدیگر زاویه ۶۰ درجه می‌سازند (شکل ۶)، بردارهای یکه تعریف شده در این دستگاه مختصات هستند. در محاسبات هندسی نانولوله‌های کربنی، نکته ضروری برای جلوگیری از بروز اشتباه، توجه به راستای صحیح دستگاه مختصات است.

1. Zigzag
2. Armchair
3. Chiral



شکل ۶: نمایش محل وقوع بردار کایرال به دلیل شرط $m \geq n$

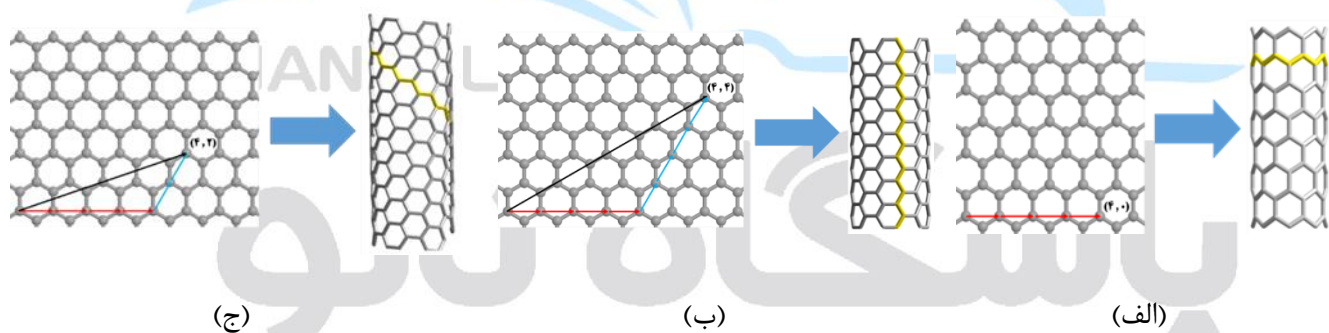
با در نظر گرفتن دو نقطه در این صفحه می توان یک بردار بین آن دو رسم کرد. با پیچش صفحه کربنی، به طوری که در پایان این دو نقطه بر هم منطبق گردند، یک نانولوله کربنی شکل خواهد گرفت. چنین برداری که نشان دهنده نحوه پیچش صفحه کربنی است، بردار کایرال^۱ (بردار رسم شده با خط مشکی در شکل ۶) نام دارد و به زاویه آن با محور افقی (راستای بردار یکته^۲ m)، زاویه کایرال^۲ گفته می شود. برای استفاده از چنین مختصاتی در محاسبات نانولوله های کربنی شرط $m \geq n \geq 0$ را در نظر می گیریم که باعث می شود بردارهای کایرال انتخاب شده با مختصات (m, n) ، همواره در نیمه پایینی صفحه مختصات قرار داشته باشند و بردارهای تکراری نیمه بالایی حذف شوند. بنابراین، بردار کایرال هر نوع نانولوله تک جداره ای قطعاً در قسمت هاشور خورده در شکل ۶ قرار خواهد گرفت و زاویه کایرال آن نیز همواره کمتر از 30° خواهد بود.

با توجه به پیش فرض های مطرح شده، مختصات هر یک از سه نوع نانولوله کربنی تک جداره به صورت زیر در این دستگاه مختصات کربنی قابل تعریف است:

نانولوله زیگزاگ: در صورتی که مؤلفه n بردار کایرال برابر صفر باشد، نانولوله زیگزاگ شکل می گیرد. در این صورت، زاویه کایرال برابر صفر درجه و بردار کایرال به شکل کلی $(m, 0)$ خواهد بود (شکل ۷ الف).

نانولوله دسته صندلی: در صورتی که دو مؤلفه بردار کایرال با یکدیگر برابر باشند $(m = n)$ ، نانولوله دسته صندلی شکل می گیرد. در این صورت، زاویه کایرال برای نانولوله های دسته صندلی برابر 30° درجه خواهد بود (شکل ۷ ب).

نانولوله نامتقارن: در سومین حالت که دو مؤلفه بردار کایرال با یکدیگر برابر نیستند $(m \neq n)$ ، نانولوله های نامتقارن شکل می گیرند. زاویه کایرال برای نانولوله های نامتقارن بین 0° تا 30° درجه خواهد بود (شکل ۷ ج).



شکل ۷: الف- پیچش صفحه کربنی در راستای بردار یکته m و ایجاد نانولوله زیگزاگ ب- پیچش صفحه کربنی در راستای (m, m) و ایجاد نانولوله دسته صندلی ج- پیچش صفحه کربنی در راستای (m, n) و ایجاد نانولوله های نامتقارن

1. Chiral vector
2. Chiral angle

۱-۳-۱- خواص نانولوله‌های کربنی

یکی از مهم‌ترین خواص نانولوله‌های کربنی که موجب کاربرد فراوان آنها در صنایع مختلف شده، خواص مکانیکی عالی این نانولوله‌هاست. نانولوله‌های کربنی به دلیل وجود پیوندهایی با هیبریداسیون sp^2 میان اتم‌های کربن، ترین ماده شناخته شده از نظر استحکام کششی محسوب می‌شوند. برای مثال، در سال ۲۰۰۸ مشخص شد که نانولوله‌های تک‌دیواره، استحکام کششی در حدود 100 GPa دارند. این رقم به این معنی است که اگر نانولوله چنددیواره سطح مقطعی برابر 1 mm^2 داشته باشد، می‌تواند وزنی حدود $6/5 \text{ kg}$ را تحمل کند.

نانولوله‌های کربنی علاوه بر استحکام بالا، چگالی پایینی دارند و بسیار سبک‌اند. به همین ترتیب، نانولوله‌های کربنی از استحکام ویژه^۱ بالایی برخوردارند؛ به طوری که نانولوله‌های کربنی چنددیواره تا به امروز، بالاترین استحکام ویژه را در میان مواد مختلف داشته‌اند. به این ترتیب که نانولوله‌های کربنی استحکام ویژه‌ای در حدود $48000 \text{ kN.m.kg}^{-1}$ دارند؛ این در حالی است که استحکام ویژه فولاد کربنی در حدود 154 kN.m.kg^{-1} است. این به معنای آن است که استحکام کششی نانولوله‌های کربنی بیش از ۳۰۰ بار از فولاد بیشتر است.

به سبب پیوندهای sp^2 که موجب خواص مکانیکی عالی نانولوله‌های کربنی می‌شوند، این گروه از نانو ساختارهای کربنی در کنار خواص مکانیکی جالب خود، خواص الکتریکی منحصر به فردی نیز دارند. در کنار پیوندهای sp^2 آنچه موجب خواص جالب الکترونیکی نانولوله‌های کربنی می‌شود، ساختار یک‌بعدی و توخالی آنهاست. این ساختار موجب می‌شود الکترون‌ها در راستای محور لوله براحتی بتوانند جریان یابند؛ چنین حرکتی در اصطلاح ترابرد بالستیک الکترون^۲ نامیده می‌شود. این در حالی است که ساختار یک‌بعدی نانولوله‌ها، جریان الکترون‌ها در راستایی غیر از راستای محور اصلی را محدود می‌کنند و در نتیجه، رسانایی صرفاً در جهت محور نانولوله‌ها مقدور است.

وجود الکترون‌های آزاد در ساختار نانولوله‌های کربنی موجب آن می‌شود که نانولوله‌های کربنی دارای شکاف انرژی از صفر تا 2 eV باشند. نانولوله‌های تک‌دیواره دسته‌بندی رسانای الکتریسیته و نانولوله‌های تک‌دیواره زیگزاگ نیمه‌رسانا هستند. برای قضاوت در باره رسانایی الکتریکی نانولوله‌های نامتقارن لازم است از اطلاعات مربوط به بردار کایرال کمک بگیریم. این مؤلفه‌ها حاوی اطلاعات مهمی در باره رفتار الکترونیکی نانولوله‌های نامتقارن هستند؛ به عنوان یک معیار کلی، نانولوله‌هایی که اختلاف مولفه m و n آنها مضرب صحیحی از ۳ باشد و n مخالف صفر باشد، خواص نیمه‌رسانایی با شکاف انرژی بسیار کوچک از خود نشان می‌دهند. سایر نانولوله‌ها نیز نیمه‌رسانا هستند ولی شکاف انرژی بزرگ‌تری دارند. بر این اساس، در حدود یک سوم انواع نانولوله‌های کربنی رسانا و دو سوم آنها نیمه‌رسانا هستند.

بر اساس نظریه‌های فیزیک حالت جامد، الکترون‌های ماده مهم‌ترین نقش را در رسانش حرارت مواد جامد بازی می‌کنند. در مواد جامد ارتعاشات اتم‌های تشکیل دهنده نیز در رسانش حرارتی سهم‌مند اما این تأثیر بسیار ناچیز است. به همین دلیل است که موادی که رسانای الکتریسیته‌اند، رسانش حرارتی خوبی نیز دارند، و بر عکس. بر این اساس، نانولوله‌های کربنی رساناهای حرارتی بسیار خوبی نیز به شمار می‌روند. ساختار یک‌بعدی نانولوله‌ها موجب ترابرد بالستیک الکترون‌ها در راستای محور نانولوله می‌شود و جریان الکترون‌ها را در راستای عرضی محدود می‌کند. به سبب همین ویژگی، نانولوله‌های کربنی در راستای محور اصلی رسانش حرارتی بسیار خوبی دارند و در راستای عرضی عایق خوبی به شمار می‌روند.

^۱.نسبت استحکام به چگالی

^۲.Ballistic electronic conduction or transport

اندازه‌گیری‌ها نشان می‌دهد که ضریب هدایت حرارتی نانولوله‌های تک‌دیواره در دمای محیط $3500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ است؛ در حالی که فلز مس که یک رسانای حرارتی بسیار خوب شناخته می‌شود، ضریب هدایت حرارتی $385 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ دارد. خوب است بدانید که ضریب هدایت حرارتی عرضی یک نانولوله تک‌دیواره $1/52 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ است که تقریباً با ضریب هدایت حرارتی خاک برابری می‌کند.

نانولوله‌های کربنی در نگاه اول کاملاً تیره و سیاه رنگ به نظر می‌رسند؛ از این‌رو، شاید خاصیت نوری چندانی برای آنها متصور نباشید. با وجود این، نانولوله‌های کربنی خاصیت جذب نور و نورتایی^۱ خوبی از خود نشان می‌دهند. ساختار یک‌بعدی در کنار قطر کم نانولوله‌ها، امکان انباشت الکترون‌ها با چگالی بسیار زیاد در نوک نانولوله‌ها را در صورت اعمال جریان الکتریکی به آنها فراهم می‌کند. انباشت الکترونی در نوک نانولوله‌ها گسیل نوری توسط آنها را امکان‌پذیر می‌سازد. بر اساس چنین خواصی، دیودهای گسیل نور (LED)^۲ و آشکارسازهای نوری برپایه نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره ساخته شده‌اند. مهم‌ترین مشخصه این ادوات نوری که با استفاده از نانولوله‌های کربنی ساخته شده‌اند، قابلیت انتخاب طول موج نور گسیل شده یا آشکار شده توسط نانولوله‌هاست.

روش‌های معمول سنتز نانولوله‌های کربنی مبتنی بر اصول مشترک اند و صرفاً در نحوه فراهم کردن شرایط مورد نیاز برای شکل‌گیری نانولوله‌های کربنی تفاوت دارند. فرایند کلی شکل‌گیری نانولوله‌های کربنی که در میان همه روش‌های متداول سنتز مشترک است، مبتنی بر حل شدن و اشباع اتم‌های کربن در یک فلز در دمای بالا و در نهایت، رسوب نانولوله‌های کربنی از محلول فلز - کربن است که به صورت نانولوله کربنی بر سطح فلز رشد می‌کند؛ این فلز نقش کاتالیست را در رشد نانولوله‌ها بازی می‌کند و ثابت شده است که در نبود کاتالیست، رشد نانولوله‌ها بسیار ناچیز است. دمای زیاد مورد نیاز برای عملی شدن این فرایند موجب آن می‌شود که حداقل بخشی از مراحل سنتز در فاز گاز صورت گیرد. تخلیه قوس الکتریکی^۳، کند و سوز لیزری^۴ و روش رسوب بخار شیمیایی^۵ سه روش متداول برای سنتز نانولوله‌های کربنی هستند.

خواص مختلف و منحصر به فرد نانولوله‌های کربنی، کاربردهای بسیار متنوعی را برای آنها فراهم آورده است که بسیاری اجرایی شده‌اند. یکی از متداول‌ترین کاربردهای صنعتی و تجاری نانولوله‌های کربنی، که مرهون خواص مکانیکی عالی آنهاست، استفاده از نانولوله‌ها در ساخت انواع مواد مرکب است. در حال حاضر، از نانولوله‌های کربنی در مواد مرکب عمدتاً برای افزایش استحکام و کاهش وزن استفاده می‌شود. این مواد مرکب در صنایع مختلف مانند صنعت تولید تجهیزات ورزشی، صنایع قایق‌سازی، ساخت توربین‌های بادی و تقویت و سبک‌سازی بدنه هواپیما کاربرد جدی دارند. همچنین، مطالعات بسیاری در زمینه ساخت مواد مرکب پایه‌بسیار با خاصیت رسانایی حرارتی و الکتریکی با استفاده از نانولوله‌های کربنی، صورت گرفته است. یکی دیگر از کاربردهای جالب توجه نانولوله‌ها، که از خواص مکانیکی آنها ناشی می‌شود، استفاده از نانولوله‌های کربنی برای تقویت بتن است. چنین بتنی در قیاس با بتن‌های معمولی استحکام چند هزار برابری از خود نشان می‌دهد.

¹ Photoluminescence

² Light-emitting diodes

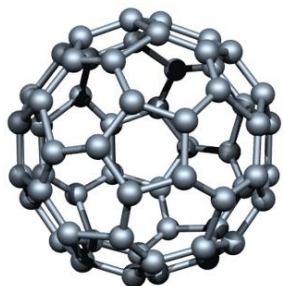
³ Arc Discharge

⁴ Laser Ablation

⁵ Chemical Vapor Deposition (CVD)

۴-۱- فولرین‌ها

فولرین‌ها اولین نانوساختارهای کربنی هستند که در سال ۱۹۸۵ به طور اتفاقی مشاهده شدند. این نانوساختارهای صفر بعدی به شکل کره و یا بیضی توخالی هستند. اولین نمونه از این دگرشکل کربن به افتخار ریچارد باکمینستر فولر^۱ فولرین باکمینستر نامیده شد. امروزه نیز به دلیل شباهت ساختاری C_{60} به توپ فوتبال، آن را باکی‌بال نیز نامیده‌اند. تعداد ۶۰ اتم کربن با ایجاد ۱۲ پنج ضلعی و ۲۰ شش ضلعی، یک باکی‌بال را تشکیل می‌دهند (شکل ۸). تعداد پنج و شش ضلعی‌ها در C_{60} و توپ فوتبال برابر است و چیدمان یکسانی هم دارند. امروزه انواع متنوعی از فولرین‌ها شناخته شده‌اند که در شکل (۹) ساختار برخی از آنها را می‌بینید. روابط هندسی نشان داده است که تمامی فولرین‌ها از زوج‌هایی از اتم‌های کربن، که همواره بیش از ۲۰ عددند، تشکیل شده‌اند، حتماً ۱۲ پنج ضلعی دارند و تعداد شش ضلعی‌های آنها از رابطه زیر پیروی می‌کند:



$$N_h = \frac{n_c}{2} - 10 \quad (1)$$

در رابطه فوق N_h برابر تعداد شش ضلعی‌ها و n_c برابر تعداد اتم‌های کربن موجود در یک فولرین است. بر این اساس، فولرین C_{70} دارای ۲۵ شش ضلعی است و شکل ظاهری بیضوی دارد.

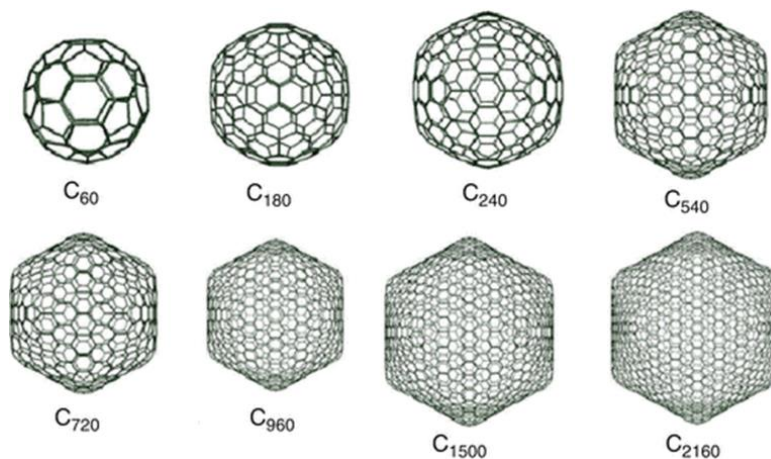
شکل ۸: مقایسه توپ فوتبال و باکی‌بال

با وجود این، گونه‌ای دیگر از فولرین‌ها نیز مشاهده شده‌اند که در ساختار خود هفت یا هشت ضلعی‌های کربنی دارند و

می‌توانند تعداد بیشتری پنج ضلعی داشته باشند. بر این اساس، فولرین‌ها به دو گروه کلاسیک و غیرکلاسیک دسته‌بندی می‌شوند. فولرین‌های کلاسیک دارای ساختاری تعریف شده متشکل از ۱۲ پنج ضلعی و تعداد تعریف شده‌ای شش ضلعی‌اند؛ در حالی که فولرین‌های غیر کلاسیک از این موارد پیروی نمی‌کنند.

با فاصله کمی از کشف C_{60} و افزایش پژوهش‌ها در باره این نانوساختار و روش‌های سنتز آن، نانوساختارهای دیگری از کربن به شکل کره‌ای یا بیضوی بسته مشاهده شدند. امروزه این گروه از نانوساختارهای توخالی و بسته کربنی به خانواده فولرین موسوم‌اند. در این خانواده نسبتاً بزرگ، کوچک‌ترین عضو ۲۸ اتم کربن (C_{28}) دارد. همچنین، از بزرگ‌ترین اعضا می‌توان به C_{720} ، C_{960} ، C_{1500} و حتی C_{2160} اشاره کرد که در اصطلاح آنها را فولرین‌های گول‌پیکر می‌نامند (شکل ۹). برای نشان دادن انواع فولرین‌ها از نماد C_n استفاده می‌شود که در آن n نشان دهنده تعداد اتم‌های کربن موجود در ساختار است.

¹ Richard Buckminster Fuller

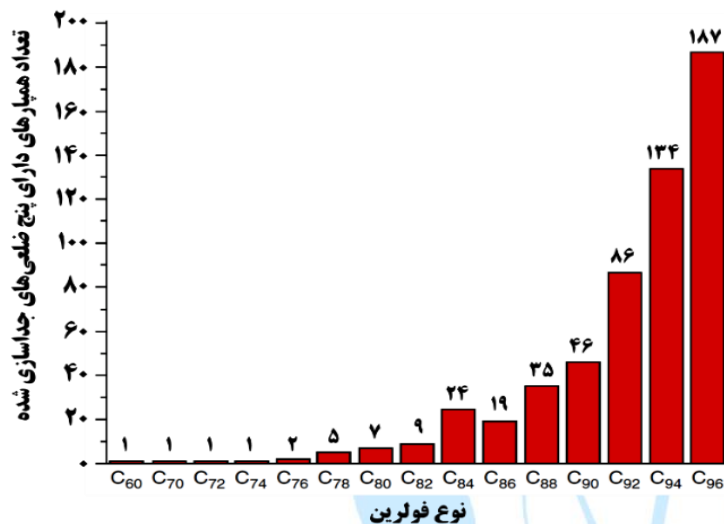


شکل ۹: برخی از فولرین‌های بزرگ و گول‌بیکر در کنار C_{60}

اتم‌های کربن قابلیت برقراری پیوندهای مختلف تا ۴ پیوند را دارند و همین موجب آن می‌شود که شکل‌گیری انواع ساختارهای حاصل از برقراری پیوندهای چندگانه میان اتم‌های کربن امکان‌پذیر باشد. این امر وجود همپاره‌های^۱ فراوانی از فولرین‌ها را از نظر هندسی ممکن می‌سازد. برای مثال، محاسبات نشان می‌دهند که با استفاده از انواع چندضلعی‌ها می‌توان با ۱۸۱۲ حالت مختلف، ساختار بسته‌ای از ۶۰ اتم کربن ایجاد کرد؛ با این حال، در میان تمامی این حالت‌ها ساختاری که صرفاً از پنج و شش ضلعی‌ها تشکیل شده باشد و در آن همه شش‌ضلعی‌ها پنج‌ضلعی‌ها را احاطه کرده باشند، پایدارند، و چنین ساختاری را با نام C_{60} می‌شناسیم. احاطه شدن پنج ضلعی‌ها توسط شش‌ضلعی‌ها را که موجب پایداری ساختاری و شیمیایی فولرین می‌شود، قانون پنج‌ضلعی جداسازی شده (IPR)^۲ می‌نامند. دومین فولرینی که از این قانون تبعیت می‌کند، C_{70} است. ساختار هندسی فولرین‌هایی با تعداد کربن کمتر از ۶۰ نمی‌تواند قانون IPR را برآورده کند؛ از این‌رو، چنین فولرین‌هایی ناپایدارند. با بزرگ‌تر شدن فولرین، برآورده کردن شرط IPR برای تعداد بیشتری از همپاره‌ها امکان‌پذیر می‌شود. با این حال، فولرین‌های بزرگ‌تر و کوچک‌تر به دلیل وجود پیوندهای ناپایدار میان اتم‌های کربنی ناشی از طول و زاویه پیوند غیر تعادلی، ناپایدارند. این امر موجب آن شده است که سنتز و مطالعه عملی فولرین‌های بزرگ‌تر از C_{84} مقدور نباشد؛ زیرا جداسازی و به دست آوردن مقادیر کافی از این فولرین‌ها با خلوص مناسب با دشواری‌های بسیاری همراه است. از این‌رو، دو فولرین C_{60} و C_{70} به دلیل پایداری شیمیایی و ساختاری زیادی که دارند، بیشتر از سایر فولرین‌ها مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند. در شکل ۱۰ تعداد همپاره‌هایی که شرط IPR را برآورده می‌کنند، برای فولرین‌های مختلف نشان داده شده است.

¹. Isomer

². Isolated pentagon rule



شکل ۱۰: تعداد همپاره‌های دارای شرط IPR برای فولرین‌های مختلف

۱-۴-۱- خواص و کاربرد فولرین‌ها

قطر C₆₀ به عنوان شناخته‌شده‌ترین و پایدارترین عضو خانواده فولرین‌ها، حدود ۷ Å است؛ به همین دلیل، C₆₀ را نانوماده‌ای صفربعدی می‌دانند و از آن به عنوان درشت‌ترین ذره‌ای که دوگانگی موج - ذره^۱ در آن برقرار است، نام می‌برند. ساختار کروی C₆₀ در کنار پیوندهای کووالانسی کربن - کربن موجب ایجاد خواص منحصر به فردی در فولرین شده است. خواص و ویژگی‌های فولرین‌ها از پیوندهای کووالانسی بین اتم‌های کربن تشکیل دهنده آنها ناشی می‌شود. در یک ساختار صفحه‌ای (مانند صفحه‌های گرافیت)، پیوندهای کووالانسی کربن هیبریداسیون sp^2 دارند؛ این در حالی است که ساختار منحنی فولرین موجب خمیدگی پیوندها و انحراف آنها از حالت صفحه‌ای می‌شود که در اصطلاح، «هرمی^۲ شدن اتم‌های کربن» نام دارد. در نتیجه، هیبریداسیون اتم‌ها از sp^2 به $sp^{2.27}$ تغییر می‌کند. این امر واکنش‌پذیری اتم‌های کربن و در نتیجه فولرین‌ها را نسبت به ساختارهای صفحه‌ای کربن افزایش می‌دهد.

مولکول C₆₀ به صورت برگشت‌پذیر توانایی کاهش تعداد الکترون‌ها تا شش الکترون را دارد. همچنین، تمایلی به برقراری پیوند شیمیایی از محل حلقه‌های پنج‌ضلعی خود ندارد. این امر موجب پایداری شیمیایی بالای C₆₀ می‌شود؛ به طوری که حتی با واکنش شیمیایی و اتصال برخی اتم‌ها یا رادیکال‌ها به سطح آن، همچنان شکل کروی خود را حفظ می‌کند. از طرفی، وجود اتم‌های کربن با پیوندهای غیراشباع در ساختار فولرین این امکان را فراهم می‌آورد که بتوان با برقراری پیوند شیمیایی، انواع اتم‌ها، رادیکال‌ها و یا مولکول‌ها را به سطح آنها متصل کرد. از این طریق می‌توان خواص مهمی مانند حلالیت فولرین‌ها در محیط‌های آبی و آلی را کنترل کرد.

فولرین‌ها با انواع حلال‌ها برهم‌کنش منحصر به فردی دارند؛ به این ترتیب که ساختار مولکولی آنها سخت است و به همین سبب، بر اثر برهم‌کنش با حلال دچار هیچ تغییری نمی‌شوند. بنا بر این، انحلال‌پذیری فولرین‌ها در انواع حلال‌ها با هیچ یک از نظریه‌های موجود قابل پیش‌بینی نیست. فولرین‌ها ذاتاً به دلیل ساختار حلقوی اتم‌های کربن، آب‌گریزند؛ با وجود

^۱ . Wave-particle duality

^۲ . Pyramidalized

این، حلالیت چندان مناسبی در برخی حلال‌های آلی نیز ندارند. از این‌رو، پخش فولرین‌ها درون این حلال‌ها با تجمعی از آنها همراه خواهد بود. با این حال، برهم‌کنش میان ساختار حلقوی تشکیل دهنده فولرین‌ها و حلال‌های آروماتیک مانند تولوئن، موجب افزایش حلالیت فولرین در چنین حلال‌هایی می‌شود.

پیوندهای میان اتم‌های کربن پایدار و مستحکم‌اند و موجب پایداری ساختاری فولرین‌ها در فشار و دمای بالا می‌شوند. به همین سبب، C₆₀ به ماده‌ای تبدیل شده است که می‌تواند مقاومت بسیار زیادی در برابر نیروهای فشاری از خود نشان دهد. فولرین‌ها جذب نوری بسیار قوی در محدوده فرابنفش از خود نشان می‌دهند که از ساختارهای حلقوی تشکیل دهنده آنها ناشی می‌شود. فولرین C₇₀ نسبت به C₆₀ جذب بیشتری در ناحیه مرئی دارد. طیف جذبی C₆₀ در حدود ۴۳۰ nm دارای یک کمینه است که موجب می‌شود محلول‌های رقیق آن به رنگ بنفش درآیند؛ در حالی که جذب نور C₇₀ در طول موج ۶۵۰ nm تقریباً برابر صفر است و به محلول‌های رقیق C₇₀ رنگ قرمز یا نارنجی می‌دهد.

فولرین‌های C₆₀ در محیط غیر حلال و حالت جامد به صورت منظم روی هم انباشته می‌شوند و شبکه بلوری FCC را تشکیل می‌دهند. ثابت شبکه چنین ساختاری برابر ۱۴/۲ Å است. در صورتی که این ساختار بلور فولرینی با اتم‌های فلزات قلیایی مانند پتاسیم، سزیم و روبیدیم آرایش^۱ شود، ترکیب حاصل در دمای در حدود ۳۳ K از خود خاصیت ابررسانایی نشان می‌دهد.

این نانوماده صفر بعدی در صنایع مختلف کاربرد و اهمیت دارد. برخی از متداول‌ترین کاربردهای فولرین عبارت‌اند از: ساخت نانوحسگر، مواد آنتی‌اکسیدان، ساخت سلول‌های خورشیدی، ذخیره‌سازی هیدروژن، ساخت انواع مواد نانوترکیب، دارورسانی هدفمند، جلوگیری از رشد باکتری، تولید روان‌کننده‌های جامد و استفاده به عنوان افزودنی در روان‌سازهای مایع مانند روغن موتور. در کنار کاربردهای فناورانه C₆₀، این نانوماده به دلیل خواص مهمی که دارد، کاربردهای زیستی متنوعی پیدا کرده است. این کاربردها را می‌توان در این موارد خلاصه کرد: مهار آنزیمی، کاربردهای ضد ویروسی، برش دادن و شکستن رشته‌های DNA، و نورپویادرمانی^۲ سرطان. همچنین، این دگرشکل نسبت به نور حساس است و با تغییر طول موج نور، خواص الکتریکی متفاوتی از خود نشان می‌دهد. خواص الکتریکی جالب توجه فولرین‌ها منجر به کاربرد این نانوماده در پیل‌های سوختی، سلول‌های خورشیدی، آشکارسازهای نوری اشعه ایکس و... شده است.

NANOCLUB

۲- نانوساختارهای طلا

شواهد موجود حکایت از آن دارد که انسان از سال‌های دور و بدون اطلاع از ماهیت نانوذرات طلا، با این ذرات آشنا بوده و از تغییر رنگ آنها برای ساخت شیشه‌های رنگی بهره می‌گرفته است. نمونه‌ای از آشنایی انسان با نانوذرات فلزی طلا و نقره در جامی به نام جام لیکرگوس مشاهده شده است. در قرن چهارم میلادی در روم باستان، جامی ساخته شد که با تاباندن نور از داخل آن به رنگ قرمز مایل به صورتی، و با تاباندن نور از خارج به آن به رنگ سبز مایل به زرد درمی‌آمد. با تغییر ابعاد نانوذرات طلا و حتی تغییر شکلشان، رنگ‌های متفاوتی از خود نشان می‌دهند. این رنگ‌ها در نتیجه برهم‌کنش الکترون‌های نوار هدایت فلز با میدان‌های الکتریکی نور تشکیل می‌شوند. به این پدیده در اصطلاح، تشدید پلاسمون‌های سطحی موضعی^۳ می‌گویند. این برهم‌کنش با تغییر اندازه و شکل نانوذرات دستخوش تغییر می‌شود؛ برای مثال، نانوذرات

¹. doping

². Photodynamic therapy

³. localized surface plasmon resonances

کروی طلا در مقایسه با نانوذرات هرمی شکل هم‌اندازه، یا نانوذرات کروی در مقایسه با نانوذرات کروی غیرهم‌اندازه رنگ‌های متفاوتی دارند. در نتیجه، رنگ‌های متفاوتی از نانوذرات با ابعاد و اشکال مختلف را مشاهده می‌کنیم. این ویژگی نه تنها در مورد نانوساختارهای طلا بلکه در مورد نانوساختارهای سایر عناصر نیز صادق است. در شکل ۱۱ تغییر رنگ نانوذرات کروی طلا را با افزایش اندازه آنها از ۳ تا ۱۰۰ نانومتر (از چپ به راست) مشاهده می‌کنید.



شکل ۱۱: تغییر رنگ نانوذرات کروی طلا با اندازه‌های مختلف پخش شده درون آب

اشاره شد که طلا فلزی نجیب است؛ بدین معنا که در برابر اکسیداسیون و واکنش‌های شیمیایی از خود مقاومت نشان می‌دهد اما این موضوع در مورد نانوذرات آن صادق نیست. نانوذرات طلا در دماهای پایین (دمای اتاق) فعالیت کاتالیستی شگفت‌آوری از خود نشان می‌دهند و به گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان کاتالیست در برخی واکنش‌های شیمیایی تبدیل می‌شوند.

از نظر رسانایی الکتریکی، طلا کیفیت خوبی دارد و از هدایت الکتریکی بالایی برخوردار است. اما این پدیده نیز در مقیاس نانو تغییر می‌کند. طلائی که می‌توانست جزء اولین انتخاب‌ها برای کاربردهای الکترونیکی باشد، در مقیاس نانو، بسته به اندازه و شکل نانوذرات، ممکن است خواص نیمه‌هادی پیدا کند یا مقاومت الکتریکی اش افزایش یابد.

نقطه ذوب طلای خالص، 1064°C (1337 K) است. همان طور که پیش‌تر گفته شده است، با تغییر ابعاد نانوذرات، نقطه ذوب آنها نیز دستخوش تغییر می‌شود؛ به طوری که با کاهش ابعاد نانوذرات، نقطه ذوب نیز کاهش می‌یابد. برای مثال، نانوذرات 30 nm طلا نسبت به حالت توده‌ای آن نقطه ذوب بسیار پایین‌تری از دارند و به همین ترتیب، نقطه ذوب نانوذرات 3 nm طلا در مقایسه با نانوذرات 30 nm به شدت افت می‌کند. علت این پدیده، همان افزایش نسبت اتم‌های سطحی به اتم‌های داخلی ذره می‌باشد. اتم‌های سطحی عدد همسایگی کمتری دارند؛ این موضوع باعث می‌شود که اتم‌ها چسبندگی کمتری به هم داشته باشند و راحت‌تر از حالت جامد به حالت مایع تغییر فاز دهند.

نانوذرات طلا به دلیل خواص جالب توجهی که دارند، در زمینه‌های مختلفی فراوان مورد مطالعه و استفاده قرار گرفته‌اند. یکی از این زمینه‌ها فرایندهای دارورسانی و تشخیص و تصویربرداری پزشکی است. استفاده از نانوذرات طلا به عنوان کاتالیست فرایند خالص‌سازی هیدروژن برای مصرف پیل سوختی یکی دیگر از کاربردهای مهمی است که در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. این نانوذرات می‌توانند کربن منوکسید موجود در هیدروژن را به کربن دی‌اکسید تبدیل کنند؛

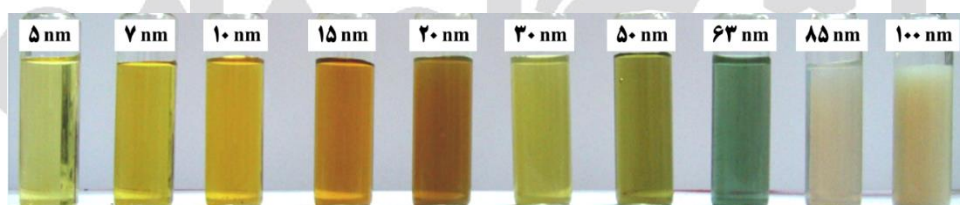
بدون آ هیدروژنی مصرف شود. این فرایند موجب می شود تا فرایندی کارآمد و ارزان قیمت برای خالص سازی هیدروژن برای مصرف پیل سوختی ارائه گردد.

پایداری شیمیایی بسیار زیاد طلا موجب آن می شود که پیش ماده های فراوانی از طلا برای استفاده در سنتز شیمیایی وجود نداشته باشد. سه ترکیب کلرو اوریک اسید^۱ ($\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)، نیترات طلا^۲ ($\text{AuH}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) و استات طلا^۳ ($\text{Au}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$) از معروف ترین پیش ماده هایی هستند که برای سنتز انواع نانوذرات طلا مورد استفاده قرار می گیرند. کاهش شیمیایی در محیط های آبی یا آلی متداول ترین روش سنتز نانوذرات طلا در شکل های مختلف است. یون های موجود در این دو ترکیب شیمیایی به راحتی کاهش می یابند و به طلای عنصری تبدیل می شوند؛ از این رو، برای تولید طلا به کاهنده های بسیار قوی نیازی نیست. از انواع کاهنده های ملایم، مانند سیتریک اسید ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) یا آسکوربیک اسید ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) تا کاهنده های قوی مانند سدیم بوروهیدرید (NaBH_4)، برای سنتز نانوذرات در محیط های محلول استفاده شده است.

۳- نانوساختارهای نقره

۳-۱- ویژگی ها و خواص نانوذرات نقره

اولین آشنایی بشر با فلز گران بهایی به نام نقره به هزاران سال پیش بر می گردد. نقره فلزی چکش خوار و انعطاف پذیر است؛ با این حال آنچه این فلز را از سایر فلزات متمایز می کند، رسانایی الکتریکی و حرارتی فوق العاده آن است. در کنار این موارد، پایداری زیاد شیمیایی و مقاومت بالا در برابر ترکیب شدن با عوامل محیطی و خوردگی، نقره را به فلزی مقاوم تبدیل کرده است. این امر موجب وسعت دامنه کاربرد نقره می شود. یکی از مشخصه های جالب توجه نقره، خاصیت ضدباکتری آن است. بر اساس اسناد تاریخی، نقره را می توان اولین ماده ای دانست که انسان با خاصیت ضدباکتری آن آشنا شده است. امروزه نیز از خاصیت ضد میکروبی نقره در زمینه هایی چون پزشکی و دندان پزشکی استفاده می شود. کاهش ابعاد نانوذرات نقره نیز موجب تغییر خواص این عنصر می شود. در این میان، اولین مشخصه مهم تغییر رنگ نانوذرات نقره با تغییر اندازه و نیز تغییر شکل آنهاست (شکل ۱۲). نانوذرات نقره همانند نانوذرات طلا به دلیل تشدید پلاسمون های سطحی موضعی تغییر رنگ می دهند. با وجود این، قابلیت ایجاد طیف بسیار وسیعی از رنگ ها را دارند که با تغییر اندازه، شکل هندسی و نسبت ابعادی نانوذرات تغییر می کند. در کنار تغییر رنگ نانوذرات نقره و وابستگی رنگ آنها به اندازه شان، نقطه ذوب این نانوذرات نیز مانند همه نانوذرات فلزی با کاهش اندازه کاهش می یابد.



شکل ۱۲: تغییر رنگ نانوذرات کروی نقره با تغییر اندازه آنها

¹. Chloroauric acid

². Gold(III) nitrate

³. Gold(III) acetate

فعالیت شیمیایی بالا یکی دیگر از مشخصه‌های نانوذرات نقره است که از کاهش ابعاد آنها ناشی می‌شود. با وجود این، خاصیت ضدباکتری فوق‌العاده این نانوذرات را می‌توان شناخته شده‌ترین ویژگی آنها دانست. همان طور که پیش‌تر گفته شد، فلز نقره ذاتاً خاصیت ضدباکتری دارد؛ با این حال، کاهش اندازه و افزایش چشمگیر سطح ویژه نانوذرات نقره موجب بیشترین برهم‌کنش شیمیایی ممکن میان نقره و محیط پیرامون می‌شود. حاصل چنین برهم‌کنش شدت یافته‌ای افزایش چندین برابری خاصیت ضدباکتری در نانوذرات نقره است.

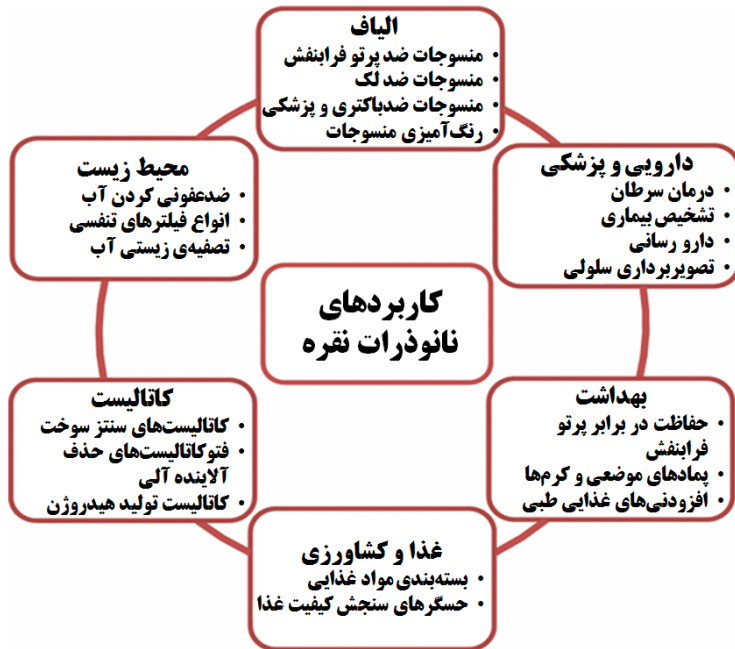
همان طور که پیش از این گفته شد، در میان انواع کاربردهای موجود و پیش‌بینی شده برای انواع نانوذرات نقره، کاربردهای ضدباکتری این نانوذرات بیشتر شناخته شده است. به همین سبب، امروزه از نانوذرات نقره در انواع تجهیزات پزشکی نوین برای ایجاد سطحی عاری از باکتری و میکروب استفاده می‌کنند. مطالعات نشان می‌دهند که این نانوذرات خاصیت ضدویروسی نیز دارند؛ به طوری که طبق گزارش‌ها، تأثیر ضدویروسی آنها بر ویروس ایدز نوع اول چندین برابر بیشتر از طلا بوده‌است و باعث از بین رفتن آن شده‌اند. در گزارش‌های دیگر، اثر نانوذرات نقره بر سایر ویروس‌ها مانند هپاتیت B بررسی شده است. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که نانونقره با کنترل سرعت رشد عوامل بیماری‌زا می‌تواند نقش بسزایی در توفیق پزشکی نوین و درمان بیماری‌های سخت و درمان‌ناپذیر داشته باشد.

نقره از دیرباز در صنایع شیمیایی کاربردهای گسترده‌ای به ویژه به عنوان کاتالیست داشته است. امروزه استفاده از نانوذرات نقره به عنوان کاتالیست به دلیل سطح ویژه و فعالیت شیمیایی بالا جذابیت بسیاری دارد؛ به‌ویژه اینکه استفاده از نانوذرات نقره موجب کاهش مصرف این فلز گران‌بها در کنار افزایش کارایی کاتالیست می‌شود. نانوذرات نقره به عنوان کاتالیست در فرایندهای اکسیداسیون ترکیب‌های آلاینده آلی کاربرد دارند. همچنین، به عنوان بهبود دهنده به انواع فتوکاتالیست‌ها افزوده می‌شوند و کارایی آنها را افزایش می‌دهند.

البته همان طور که گفته شد، کاربردهای نانوساختارهای نقره شامل موارد متنوعی است. از این نانوساختارها در ادوات نوری و الکترونیکی، بسته‌بندی مواد غذایی، ساخت جوهرهای رسانا و ساخت نانوحسگر نیز استفاده می‌شود. نمونه‌هایی از این کاربردها را در شکل ۱۳ مشاهده می‌کنید.

NANOCLUB

باشگاه نانو



شکل ۱۳: کاربردهای نانوذرات نقره در حوزه‌های مختلف

۳-۲- روش‌های سنتز نانوذرات نقره

در سال‌های اخیر روش‌های متنوعی برای سنتز انواع نانوذرات فلزی ارائه شده است که برای سنتز نانوذرات نقره نیز کاربرد دارند. این روش‌ها را می‌توان در دو گروه بالا به پایین و پایین به بالا تقسیم کرد. هر کدام از این روش‌ها، مزایا و معایب خود را دارند. از زاویه‌ای دیگر، روش‌های سنتز نانوذرات نقره را می‌توان به سه گروه کلی فیزیکی، شیمیایی و زیستی تقسیم کرد.

روش‌های فیزیکی: روش‌های فیزیکی سنتز نانوذرات شامل فرایندهایی است که بدون واکنش شیمیایی و صرفاً بر اثر برخی پدیده‌های فیزیکی نانوذرات صورت می‌گیرند. اکثر روش‌های فیزیکی را می‌توان در مجموعه روش‌های بالا به پایین دسته‌بندی کرد. روش‌هایی مانند کند و سوز لیزری و انفجار الکتریکی سیم از جمله روش‌های فیزیکی هستند که برای سنتز نانوذرات نقره از یک قطعه توده‌ای نقره مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

کاهش شیمیایی: امروزه نانوذرات نقره در شکل‌های مختلف برای کاربردهای گوناگون سنتز می‌شوند. در میان روش‌های مورد استفاده، انواع روش‌های شیمیایی پرکاربردترین و کارآمدترین روش‌ها برای سنتز این نانوذرات با توزیع اندازه باریک، شکل و ریزساختار کنترل شده هستند. تمامی این روش‌های شیمیایی که جزء روش‌های شیمیایی تر محسوب می‌شوند، یک وجه اشتراک دارند: کاهش شیمیایی یون‌های نقره. در روش‌های مبتنی بر کاهش شیمیایی، یک پیش‌ماده حاوی یون‌های نقره (مانند انواع نمک‌های حاوی نقره از جمله نقره نیترات ($AgNO_3$))، نقره استات ($AgC_2H_3O_2$)، نقره کلرید ($AgCl$) و نقره سولفات (Ag_2SO_4)) در محیط محلول توسط یک عامل کاهنده قوی مانند سدیم بورهیدرید ($NaBH_4$) یا کاهنده‌های ملایم مانند آسکوربیک اسید ($C_6H_8O_6$) کاهش می‌شود و نانوذرات نقره حاصل می‌آید.

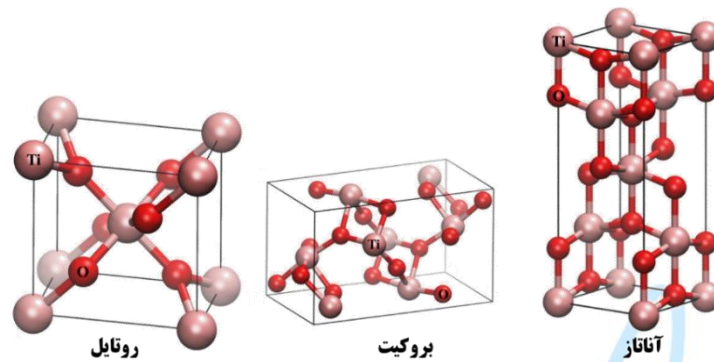
سنتز هیدروترمال: یکی دیگر از روش‌های سنتز نانوذرات نقره روش هیدروترمال است. این روش دستیابی به ذراتی با خلوص بسیار بالا و ساختار بلوری را ممکن می‌سازد. از مهم‌ترین مزیت‌های این روش، دستیابی به توزیع اندازه باریک و ذرات تک‌بلور و نیز کاهش مقدار مواد آلاینده و پسماند حاصل از سنتز است. با وجود این، روش هیدروترمال تشابه بسیاری با روش کاهش شیمیایی دارد و تنها تفاوت آن با روش یاد شده، انجام گرفتن فرایند در محفظه بسته و تحت فشار و دمای بالاست. چنین فرایندی سنتز نانوساختارهای خاصی از نقره را امکان‌پذیر می‌سازد که با روش کاهش شیمیایی در شرایط عادی مقدور نیست.

روش‌های سنتز زیستی: به گروهی از روش‌های شیمیایی در محیط‌های آبی که در آن‌ها برای کاهش یون‌های نقره و پایدارسازی ذرات در حال رشد از انواع مولکول‌های زیستی استفاده می‌شود، در اصطلاح روش‌های زیستی می‌گویند. با وجود این، اصول حاکم در این روش‌ها مشابه همان چیزی است که در سنتز شیمیایی عادی برقرار است. یکی دیگر از روش‌های سنتز زیستی، استفاده از موجودات زنده‌ای مانند باکتری‌ها و قارچ‌های تک سلولی برای تولید نانوذرات نقره است. در این روش‌ها، موجود زنده طی سوخت و سازی که انجام می‌دهد، یون‌های نقره را به نقره فلزی تبدیل و ذخیره می‌کند. اتم‌های نقره به تدریج در کنار هم انباشت و به ذرات نقره تبدیل می‌شوند؛ این انباشت ممکن است درون سلول یا بیرون از آن صورت گیرد. با کنترل محیط کشت باکتری و زمان آغاز به فعالیت باکتری‌ها می‌توان اندازه ذرات شکل گرفته درون بدن باکتری‌ها را کنترل کرد و نانوذرات دلخواه را به دست آورد.

۴- نانوساختارهای اکسید تیتانیوم

تیتانیوم (Ti) نهمین عنصر فراوان در پوسته زمین است. اکسید این فلز (TiO_2)، که به تیتانیا^۱ معروف است، ماده جامد غیرآلی و سفیدرنگی است که در برابر حرارت پایدار (دمای ذوب حدود 1854°C)، غیرقابل اشتعال، انحلال‌ناپذیر در آب و حلال‌های آلی، بی‌خطر و زیست‌سازگار است. تیتانیوم دی‌اکسید در شرایط عادی با سه ساختار آاناتاز^۲، روتایل^۳ و بروکیت^۴ متبلور می‌شود. ساختار بلوری آاناتاز و روتایل، مکعبی و ساختار بروکیت، اورتورمبیک است. شکل ۱۵ سلول واحد این سه ساختار بلوری را نشان می‌دهد. هر سه اکسید تیتانیوم نیمه‌رسانا هستند و به ترتیب دارای شکاف انرژی به بزرگی 3.2 eV ، 3.02 eV و 2.96 eV برای آاناتاز، روتایل و بروکیت هستند؛ این امر موجب می‌شود که تیتانیا اهمیت بسیار زیادی در انواع کاربردهای فناورانه پیدا کند. از میان این سه ساختار، آاناتاز و روتایل از خود خاصیت فتوکاتالیستی نشان می‌دهند. ساختار روتایل پایدارترین فاز تیتانیوم دی‌اکسید در دمای بیشتر از 800°C است؛ در حالی که در محدوده دمایی 800°C - 650°C مخلوطی از دو فاز روتایل و آاناتاز وجود دارد و در دمای 650°C - 450°C فاز آاناتاز پایدار است؛ از این رو، با حرارت دادن یک نمونه اولیه تیتانیوم دی‌اکسید که ساختار بلوری آن به خوبی شکل نگرفته است، در آغاز و در حدود دمای 450°C ساختار غالب، آاناتاز خواهد بود و با افزایش دما به تدریج ساختار روتایل نمایان خواهد شد. در نهایت، با رسیدن به دمای 800°C کل ساختار روتایل خواهد بود.

1. Titania
2. Anatase
3. Rutile
4. Brookite



شکل ۱۴: نمایی از ساختمان بلوری سه ساختار متداول تیتانیوم دی‌اکسید

تیتانیوم دی‌اکسید به دلیل خواص جالبی که دارد، در زمینه‌های مختلف کاربردهای فراوانی پیدا کرده است. به طوری که در ساخت بسیاری از موادی که در زندگی ما اهمیت دارند، از تیتانیا استفاده شده است. برای مثال، تیتانیا یکی از مهم‌ترین رنگ‌دانه‌های صنعتی است؛ به طوری که امروزه اکثر سطوح سفیدرنگ حاوی TiO₂ می‌باشند. این ماده از دیرباز در بسیاری از محصولات صنعتی، از جمله رنگ‌ها، پوشش‌ها، چسب‌ها، کاغذ و مقوا، پلاستیک و لاستیک، جوهرهای چاپ، منسوجات، کاتالیست‌ها، سرامیک‌ها، عوامل تصفیه آب و رنگ‌های خوراکی مورد استفاده بوده است. از دیگر کاربردهای تیتانیا می‌توان به استفاده در ساخت انواع شیشه‌های مورد استفاده در ساخت عدسی‌ها به دلیل ضریب شکست بالا (۲/۷۶ - ۲/۵۲)، استفاده به عنوان پرکننده^۱ در صنایع لاستیک‌سازی، تولید کاغذ، سرامیک و مواد آرایشی و دارویی، استفاده به عنوان پوشش روی سطوح مصنوعات فلزی، به خصوص بدنه فضاپیماها به دلیل استحکام و مقاومت به خوردگی بالا، استفاده به عنوان روکش الکترودهای جوشکاری و دی‌الکترونیک در خازن‌ها به جهت داشتن ثابت دی‌الکترونیک بالا (۱۷۳ - ۸۶) و ... اشاره کرد. گستره وسیع کاربردهای تیتانیا نشان‌دهنده اهمیت بسیار زیاد این ماده است.

بزرگی شکاف انرژی دو ساختار نیمه‌رسانای تیتانیا، آناتاز و روتایل به قدری است که می‌تواند پرتوهای فرابنفش نزدیک^۲ (۳/۱۰ - ۴/۱۳ eV) را که توسط لایه اوزون جذب نمی‌شوند و به سطح زمین می‌رسند، جذب کند. این ویژگی موجب شده است که از تیتانیوم دی‌اکسید در بسیاری از مواردی استفاده شود که به جذب یا حذف پرتو فرابنفش نیاز است. در این زمینه یکی از کاربردهای متداول، استفاده از تیتانیا برای ساخت لایه جذب فرابنفش در عینک‌های آفتابی و شیشه‌های ساختمان‌هاست.

خواص نیمه‌رسانایی تیتانیا با تغییر محیط پیرامون آن دستخوش تغییر می‌شود. یکی از بارزترین نمونه‌های چنین تغییری افزایش و کاهش هدایت الکتریکی TiO₂ با تغییر مقدار اکسیژن در محیط اطراف تیتانیا است؛ به این ترتیب که با کاهش فشار جزئی اکسیژن، هدایت الکتریکی TiO₂ افزایش می‌یابد، و بر عکس. برای مثال، به ازای کاهش فشار اکسیژن از ۱ به ۰/۱ اتمسفر، هدایت الکتریکی تیتانیا تا ۱۰ برابر افزایش می‌یابد. چنین رفتاری تیتانیوم دی‌اکسید را به ماده‌ای مناسب برای ساخت انواع حسگرهای اکسیژن تبدیل کرده است.

^۱ پرکننده یا filler مواد نسبتاً خنثای معدنی یا آلی هستند که معمولاً برای افزایش حجم مواد مرکب بسپار کاربرد دارند و تأثیر چندانی بر خواص ماده نمی‌گذارند.

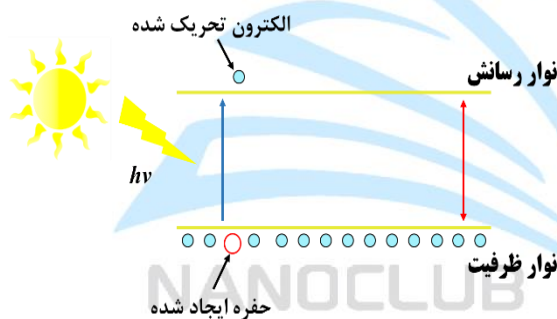
^۲ Near ultraviolet (NUV).

امروزه با تولید تجاری نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، کاربردهای این ماده گسترش بیشتری یافته و کارایی محصولات تولید شده با آن بهبود چشمگیری پیدا کرده است. در بسیاری از کاربردهای اشاره شده برای تیتانیا، خواصی مانند اندازه ذرات، نسبت سطح به حجم و سطح ویژه، و شکل هندسی ذرات خواصی تعیین‌کننده‌اند که با کاهش اندازه ذرات بهبود می‌یابند؛ از این رو، استفاده از نانوذرات تیتانیا موجب بهبود کارایی این محصولات می‌شود و کیفیت آنها را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد. امکان اصلاح خواص نانوذرات تیتانیا از فرصتهایی است که فناوری نانو پیش روی محصولات مبتنی بر تیتانیوم دی‌اکسید گذاشته است.

۴-۱- خاصیت فتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید

با کاهش اندازه ذرات تیتانیوم دی‌اکسید و نانومقیاس شدن آنها، امکان اصلاح بسیاری از خواص نانوذرات تیتانیا فراهم می‌شود. مهم‌ترین خاصیت نانوذرات تیتانیا که در ابعاد نانو بسیار مورد توجه قرار گرفته، خاصیت فتوکاتالیستی آنهاست. فتوکاتالیست‌ها^۱ موادی هستند که در صورت تابش نور به آنها فعالیت کاتالیستی از خود نشان می‌دهند. امروزه اقدامات فراوانی برای استفاده از خاصیت فتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیا در زمینه‌های مختلف از جمله ساخت انواع سطوح خودتمیزشونده، ساخت سطوح ضدباکتری، تصفیه میکروبی و شیمیایی هوا و تصفیه میکروبی و شیمیایی آب صورت گرفته است.

فرایند فتوکاتالیستی در اثر جذب انرژی یک فوتون و برانگیخته شدن اتم‌ها صورت می‌گیرد. با تابش فوتون‌هایی با انرژی بیش از بزرگی شکاف انرژی (E_g) نیمه‌رسانا، الکترون‌های نوار ظرفیت برانگیخته و به نوار رسانش منتقل می‌شوند و در نوار



رسانش حفره‌هایی با بار مثبت به جا می‌گذارند (شکل ۱۵). از این الکترون و حفره ایجاد شده استفاده‌های متنوعی می‌توان کرد. می‌دانیم که واکنش‌های شیمیایی حاصل تبادل الکترون میان گونه‌های مختلف درگیر واکنش هستند. بر این اساس هر اقدامی که بتواند تبادل این الکترون‌ها را آسان سازد، می‌تواند واکنش شیمیایی را تسهیل کند. در فرایندهای فتوکاتالیستی این الکترون‌ها و حفره‌های ایجاد شده در اثر برانگیزش نوری، برای تسهیل واکنش شیمیایی به کار می‌روند.

شکل ۱۵: تحریر الکترون‌ها توسط فوتون‌های پر انرژی و تولید الکترون و حفره در یک نیمه‌رسانا.

حالت برانگیخته حالتی ناپایدار است و ماده برانگیخته شده تمایل بسیار زیادی به دفع انرژی و بازگشت به حالت پایه دارد. بر این اساس، در بسیاری از مواد نیمه‌رسانا الکترون برانگیخته شده که به نوار رسانش انتقال یافته است، به سرعت و با گسیل انرژی به نوار ظرفیت برمی‌گردد و با حفره موجود در این نوار بازترکیب می‌شود. در بسیاری از مواد نیمه‌رسانا، فرایند بازترکیب شدن با سرعت بسیار زیادی رخ می‌دهد؛ به نحوی که امکان بهره‌گیری از زوج الکترون - حفره ایجاد شده برای فرایندهایی که نسبتاً کندتر رخ می‌دهند، از جمله واکنش شیمیایی، وجود ندارد. مهم‌ترین مزیت تیتانیوم دی‌اکسید به سایر مواد نیمه‌رسانا شاید این باشد که سرعت

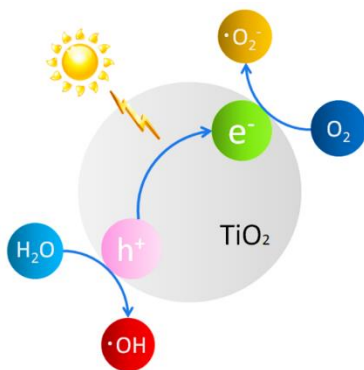
¹. Photocatalysts

باز ترکیب زوج‌های الکترون - حفره در این ترکیب شیمیایی آن قدر کم است که نمی‌توان از آنها برای پیشبرد واکنش شیمیایی استفاده کرد.

الکترون (e^-) و حفره (h^+) ایجاد شده در اثر برانگیزش نوری^۱ می‌توانند به ترتیب موجب واکنش کاهش و اکسایش شوند:



در رابطه‌های (۲) و (۳) منظور از A ماده‌ای است که روی سطح فتوکاتالیست جذب می‌شود و با الکترون یا حفره واکنش می‌دهد.



شکل ۱۶: تولید آنیون سوپر اکسید و رادیکال هیدروکسی توسط زوج الکترون - حفره تولید شده در تیتانیوم دی‌اکسید برانگیخته

در واکنش‌های فتوکاتالیستی، با جذب فوتون‌های پرنرژی، زوج‌های الکترون - حفره تولید شده در سطح با گونه‌های شیمیایی جذب شده روی سطح برهم‌کنش دارند و آنها را کاهش می‌دهند یا اکسید می‌کنند. مهم‌ترین مثال از این واکنش‌ها تبدیل مولکول‌های آب جذب شده بر سطح تیتانیا به رادیکال‌های فعال هیدروکسی ($\cdot OH$) و تبدیل مولکول‌های اکسیژن جذب شده روی سطح به آنیون‌های سوپراکسید (O_2^-) است (شکل ۱۶). این گونه‌های بسیار فعال شیمیایی توانایی بسیار زیادی در اکسید کردن یا کاهش انواع مواد شیمیایی دارند. آنها با حمله به انواع ترکیبات آلی موجود در محیط، این ترکیبات را به ترکیب‌های بی‌ضرری برای محیط زیست مانند کربن دی‌اکسید و آب تبدیل می‌کنند. از این‌رو، از این گونه‌ها برای از بین بردن انواع آلاینده‌های آلی موجود در آب یا هوا می‌توان بهره گرفت. همچنین، این گونه‌ها می‌توانند موجب مرگ انواع باکتری‌ها شوند و به ضد عفونی کردن

محیط کمک کنند. این امر موجب آن شده است که از تیتانیوم دی‌اکسید به عنوان یک فتوکاتالیست نویدبخش برای حذف انواع آلودگی‌ها در آب و هوا استفاده شود.

نکته حائز اهمیت در مورد استفاده از تیتانیوم دی‌اکسید به عنوان فتوکاتالیست این است که با وجود اینکه ساختار روتایل دارای شکاف انرژی در نزدیکی محدوده نور مرئی است (3.2 eV) و انتظار می‌رود فعالیت فتوکاتالیستی زیادی داشته باشد، به دلیل سرعت زیاد باز ترکیب الکترون - حفره در این ساختار، فعالیت فتوکاتالیستی قابل توجهی ندارد. این در حالی است که ساختار آاناتاز دارای سرعت مناسب باز ترکیب الکترون - حفره است و می‌تواند با رساندن این زوج به گونه‌های جذب شده روی سطح، موجب واکنش‌های فتوکاتالیستی شود. با این حال، شکاف انرژی ساختار آاناتاز 3.2 eV است و در محدوده فرابنفش قرار دارد؛ از این‌رو، تیتانیوم دی‌اکسید معمولی صرفاً در صورت تابش نور فرابنفش از خود، فعالیت فتوکاتالیستی نشان می‌دهد. این امر که فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیای خالص را در اثر تابش نور مرئی بسیار محدود می‌کند، سد بزرگی در مسیر توسعه محصولات مبتنی بر خاصیت فتوکاتالیستی تیتانیا به شمار می‌رود.

¹ photoexcitation

با پیشرفت‌های صورت گرفته در فناوری نانو و امکان دست‌کاری ساختار و خواص مواد با این فناوری، امروزه دستاوردهای قابل توجهی در زمینه اصلاح ساختار تیتانیا با هدف کاهش شکاف انرژی و فعال کردن آن در محدوده نور مرئی حاصل آمده است. آرایش ساختار تیتانیا با برخی اتم‌ها از جمله ید، نقره، و منگنز از اقدامات بسیار مؤثر برای رسیدن به این هدف بوده است. این اتم‌ها با ایجاد ترازهای جدید بین نوار رسانش و ظرفیت، شکاف انرژی تیتانیا را به مقدار مناسبی کاهش می‌دهند تا در محدوده نور مرئی نیز فعال گردد.

از دیگر اقدامات صورت گرفته برای بهبود کارایی فتوکاتالیستی تیتانیا، سنتز انواع نانوترکیب‌های تیتانیا با سایر نانو ساختارها از جمله نانولوله‌های کربنی، گرافن، انواع نانوذرات فلزی، نانوذرات نیمه‌رسانا با شکاف انرژی کوچک‌تر و برخی ترکیب‌های آلی است که موجب بهبود جذب نور مرئی، افزایش الکترون - حفره تولید شده و کاهش نرخ بازترکیب آنها می‌شود. یکی دیگر از عوامل ساختاری تأثیرگذار در خواص فتوکاتالیستی تیتانیا، اندازه ذرات است؛ به این ترتیب که کاهش اندازه ذره موجب بهبود فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیا از چند طریق می‌شود. از جمله، با کاهش اندازه ذره، نفوذ زوج الکترون - حفره به سطح تسهیل می‌شود و احتمال تماس و واکنش با گونه‌های شیمیایی جذب شده روی سطح افزایش می‌یابد. از طرفی، با کاهش اندازه در مقیاس نانو، ترازهای انرژی به دلیل تغییر اندازه دستخوش تغییر شده و در نتیجه گسسته می‌شوند. این امر موجب آن می‌شود که با کاهش اندازه، ترازهای جدیدی برای ایجاد زوج الکترون - حفره به وجود آیند. البته گفتنی است که این کاهش اندازه مادامی بر فعالیت فتوکاتالیستی تأثیر مثبت دارد که موجب ایجاد ترازهای جدید با شکاف انرژی در محدوده نور مرئی شود؛ از این‌رو، کاهش بیش از حد اندازه ذرات اثر عکس خواهد داشت.

۴-۲- روش‌های سنتز نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید

کاربردهای متنوع تیتانیوم دی‌اکسید ضرورت استفاده از روش‌های مختلف جهت دستیابی به ساختارهای مناسب برای این کاربردها را برجسته می‌کند. تاکنون روش‌های متعددی برای سنتز نانوذرات TiO_2 مورد استفاده قرار گرفته است که هر یک مزایا و معایب خود را دارند و به محصولاتی با گستره وسیعی از ویژگی‌ها و در نتیجه کاربردها منتهی می‌شوند. سل-ژل، هیدروترمال، تجزیه حرارتی پاشش شعله و رسوب بخار شیمیایی چهار روش متداول برای تولید نانوذرات اکسید تیتانیوم هستند.

منبع مقاله: کتاب مفاهیم اولیه فناوری نانو و کاربردهای آن در شیمی، نویسنده: سعید ساعدی

پاشگاه نانو