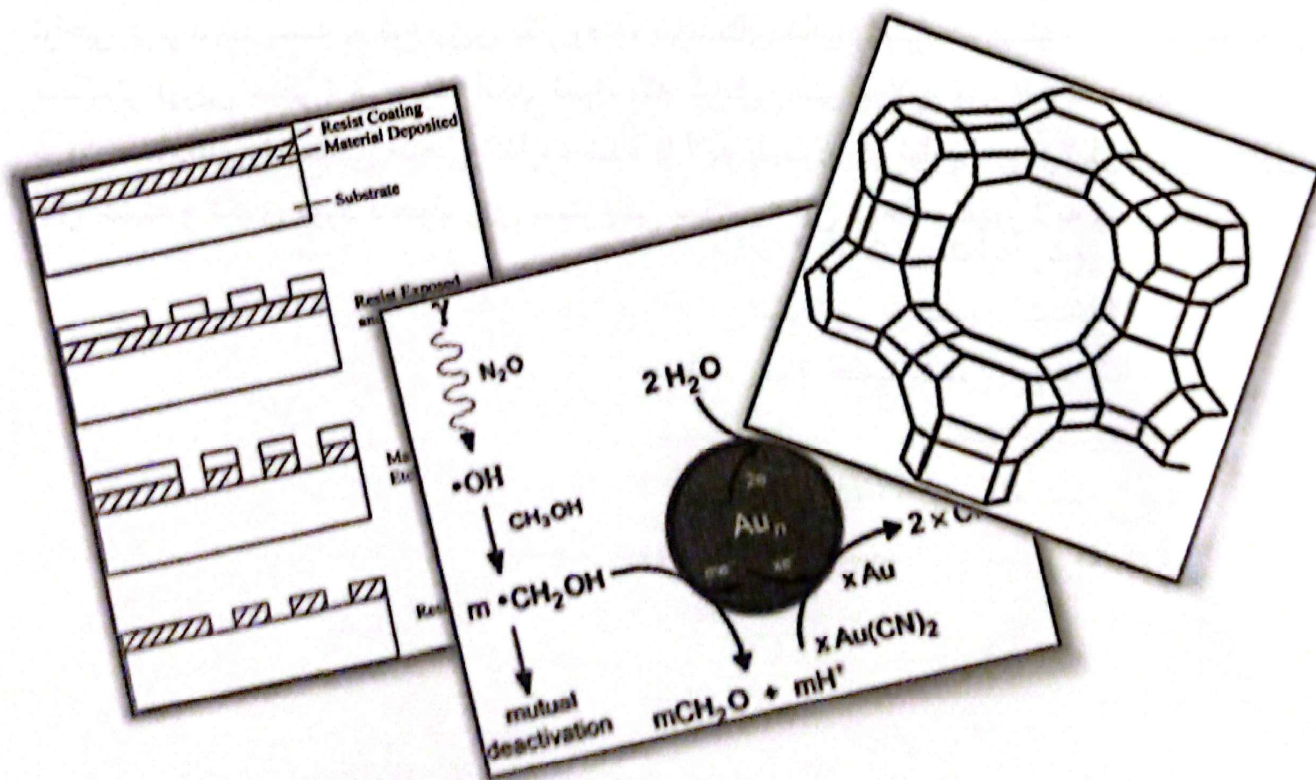


در واکنش امواج میکرو در دماهای بالاتر از دمای جوش محلول می‌توان واکنش را کنترل کرد. این در حالی است که از همان وسایل و تجهیزات پیشین استفاده می‌شود. بر طبق گزارشات مهندسی دما در یک واکنش با حرارت آبی معمولی می‌تواند تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بالاتر از نقطه جوش حرارت افزایش یابد.

فصل دوازدهم:

سایر روش‌ها (لیتوگرافی، تابش، قالب و طبیعت)

در این بخش سعی شده برخی از سایر روش‌های باقی مانده در ساخت نانومواد بررسی شود. در قسمت اول در مورد لیتوگرافی و انواع آن توضیح داده می‌شود. روش لیتوگرافی از سال‌ها پیش برای ساخت ادوات الکترونیکی در ابعاد میکرومتری بکار برده شده است و امروزه با بکار گرفتن تکنیک‌های پیشرفته در این زمینه و بالا بردن قدرت تفکیک دانشمندان توانسته اند به کمک این روش اقدام به ساخت ادوات نانویی نمایند. در قسمت دوم، احیا نانومواد به کمک تابش توضیح داده می‌شود. بیشتر تحقیقات در این زمینه تابش محلول آبی AgNO_3 با نور ماورا بنفش است. می‌توان با کمک این روش تمام فلزات نجیب و نیز بسیاری از فلزات الکترونگاتیو دیگر را از محلول‌های آبی آن‌ها به کمک تابش اشعه γ تهیه کرد. در بخش بعد، ساخت نانو مواد به وسیله قالب بررسی می‌شود. در چند سال اخیر تهیه نانو مواد بر روی قالب‌ها مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. در این تکنیک از دانه‌های بلوری اولیه به عنوان هسته‌های اولیه و یا محفظه‌هایی برای رشد و جاسازی نانومواد استفاده می‌شود. در نهایت ساخت نانومواد با استفاده از طبیعت توضیح داده می‌شود. در این روش با استفاده از عوامل طبیعی مانند ویروس‌ها، DNA و غیره برای رشد نانومواد استفاده می‌شود.^۱



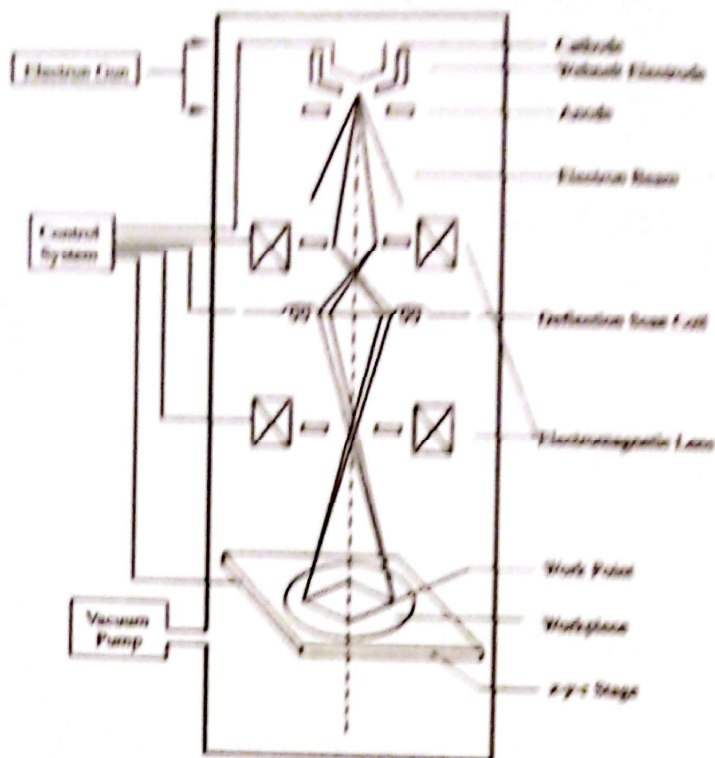
۱- تصویر سمت راست) ژئولیت X, Y. تصویر سمت چپ) روش لیتوگرافی کاهشی. تصویر پایین) مکانیسم تشکیل نانوذرات با روش فوتوشیمیایی

۱۲-۱. لیتوگرافی

روش لیتوگرافی از سال‌ها پیش برای ساخت ادوات الکترونیکی در ابعاد میکرومتری بکار برده شده است و امروزه با به‌کار گرفتن تکنیک‌های پیشرفته در این زمینه و بالا بردن قدرت تفکیک دانشمندان توانسته‌اند به کمک این روش اقدام به ساخت ادوات نانویی نمایند. به طور کلی در روش لیتوگرافی سه مرحله باید طی شود:

- ۱- ایجاد الگوی مورد نظر بر روی بستر با استفاده از یک فیلم کمکی پلیمری
- ۲- لایه‌نشانی بر روی لایه کمکی الگودهی شده با مواد مورد نظر برای ساخت نانوساختارها
- ۳- برطرف کردن نواحی غیر دلخواه

برای مرحله اول به سیستمی مانند آنچه که در شکل (۱۲-۱) نشان داده شده نیاز است. در این مرحله پرتو خروجی توسط عدسی‌های مغناطیسی متمرکز و موازی شده و سپس از ماسک با طراحی مورد نظر عبور می‌کند. آنگاه پرتوهای عبور کرده متمرکزتر شده و سپس تصویر آن بر روی رزین پلیمری که به عنوان لایه کمکی روی بستر نشانده شده است، نقش می‌بندد. در نواحی پرتو دیده بسته به نوع رزین بکار رفته، پیوندهای ماده رزینی سست‌تر (رزین مثبت) و یا محکم‌تر (رزین منفی) می‌شود. آنگاه نمونه که شامل بستر و لایه رزین پرتو دیده می‌باشد، درون حمام‌های شیمیایی خاصی گذارده شده تا لایه پلیمری در نواحی مورد نظر درون محلول حل گشته و الگوی مورد دلخواه روی بستر باقی بماند. به این مرحله، ظهور لایه رزین می‌گویند.



شکل ۱۲-۱. سیستم مورد نیاز در روش لیتوگرافی با استفاده از پرتو الکترونی

۱۲-۱-۱. انواع لیتوگرافی

فرایند لیتوگرافی براساس نحوه آماده‌سازی نمونه و الگودهی روی آن و نیز نوع پرتو مورد استفاده به دو صورت می‌توان طبقه‌بندی کرد. لیتوگرافی براساس آماده‌سازی نمونه به دو روش افزایشی و کاهشی تقسیم‌بندی شده است.

الف: لیتوگرافی با روش‌های افزایشی^۱

ب: لیتوگرافی با روش‌های کاهشی^۲

مراحل مختلف روش افزایشی (شکل ۱۲-۲):

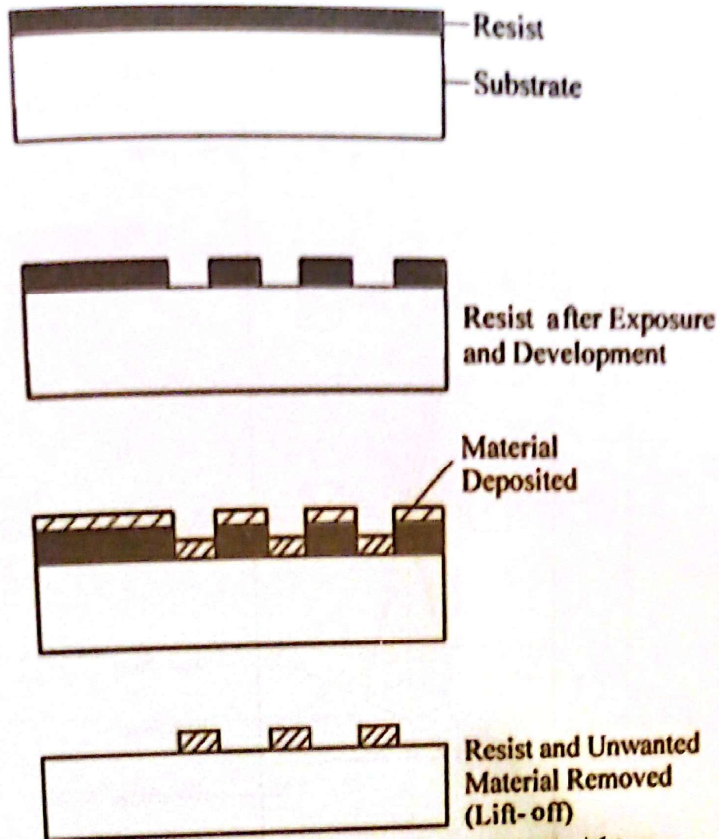
الف: تابش رزیست بر روی بستر.

ب: الگودهی رزیست توسط تابش مناسب

پ: سونش رزیست.

ت: تابش ماده مورد نظر.

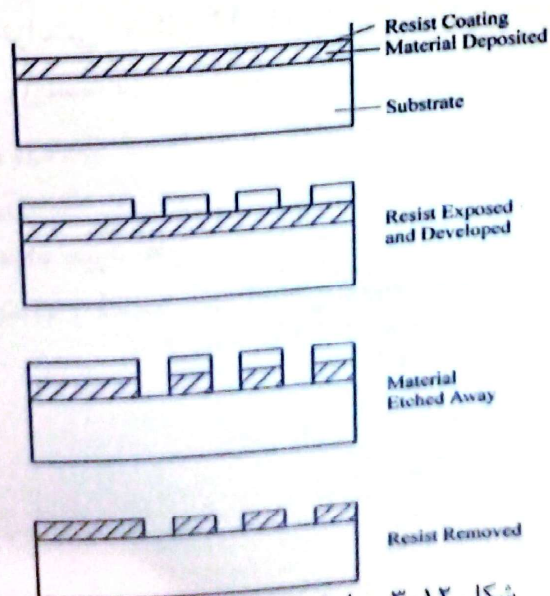
و: حذف رزیست و قسمت‌های اضافی توسط سونش



شکل ۱۲-۲. مراحل مختلف روش افزایشی

در روش کاهشی مراحل انجام کار به صورت زیر است (۱۲-۳):

- الف: انباشت لایه فلزی بر روی بستر
- ب: انباشت لایه رزیست
- پ: الگودهی لایه رزیست توسط تابش
- ت: سونش رزیست مناطق الگودهی شده
- و: سونش خشک ماده مورد نظر در نواحی که باید ماده حذف شود
- ه: سونش رزیست پرتو نخورده



شکل ۱۲-۳. مراحل مختلف روش کاهشی

الگودهی رزیت توسط تابش پرتوهای نوری، الکترونی یا یونی انجام می شود. با توجه به نوع پرتو مورد استفاده روش های مختلف لیتوگرافی را طبقه بندی می کنند.

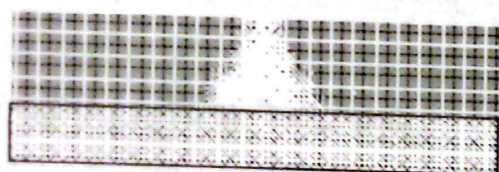
الف) لیتوگرافی نوری^۱

در این روش تغییرات شیمیایی در رزیت توسط پرتوهای نور صورت می پذیرد که طی آن با استفاده از ماسک های نوری نواحی مورد نظر در رزیت تحت تابش نور قرار می گیرند و به لحاظ شیمیایی فعال می شوند. دقت نهایی این روش به حد پراش طول موج پرتو محدود است.

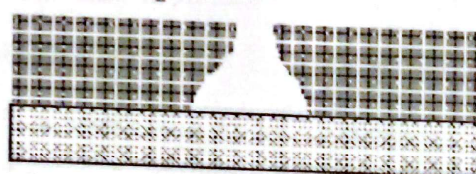
ب) لیتوگرافی پرتو الکترونی^۲

یکی از مهم ترین روش های ساخت لیتوگرافی توسط پرتو الکترونی است. برای ساخت نانوسیم هایی با پهنای کمتر از ۱۰ نانومتر و بر روی بسترهای مختلف مناسب است. طی این روش اغلب از یک رزیت پلیمری بر روی بستر استفاده می شود. رزیت می تواند مثبت یا منفی باشد. در رزیت های مثبت برخورد پرتو به رزیت موجب شکسته شدن مولکول های بزرگ پلیمر به مولکول های کوچک تر می شود و به هنگام سونش از بین می روند. ولی در رزیت های منفی مولکول های پلیمری با چسبیدن به یکدیگر مولکول های بزرگ تری را تشکیل می دهند که به هنگام سونش پایدارتر است. استفاده از رزیت های مثبت در این روش متداول تر است. پلی متیل متاکریلات (PMMA)^۳ متداول ترین رزیت مثبت مورد استفاده در این روش است.

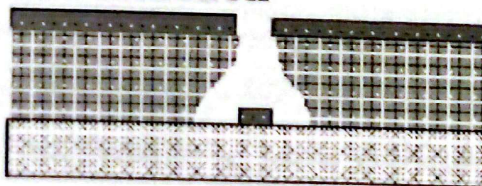
exposure



development



metallization



شکل ۱۳-۴. نمایی از مراحل لیتوگرافی الکترونی جهت ساخت نانوسیم های فلزی

ج) لیتوگرافی با اشعه ایکس^۴

- 1- Photo lithography
- 2- Electron-beam lithography
- 3 - Polymethylmethacrylate
- 4- X-ray Lithography

اشعه ایکس دارای طول موج فوق‌العاده کوچک می‌باشد. همچنین به علت خنثی بودن آن مشکل پراکندگی حاصل از برخورد ذرات با مولکول‌های رزین در این روش وجود ندارد. لذا از این پرتو می‌توان در ساخت ادوات نانویی با قدرت تفکیک بالا استفاده نمود. اما استفاده از اشعه ایکس با وجود توانایی بالای آن در ساخت نانوسیم‌های بسیار کوچک به علت وجود پاره‌ای از مشکلات، بندرت در صنعت بکار می‌شود. از جمله این که می‌توان به مشکلات کار کردن با این پرتو، هزینه بالای آن و در دسترس نبودن رزین مناسب برای آن را نام برد.

(د) لیتوگرافی با اشعه‌ی یونی^۱

در این تکنیک از پرتوی از یون‌ها که در میدان‌های قوی شتاب‌دار شده‌اند، به عنوان پرتو فرودی استفاده می‌گردد. در این روش یون‌ها به دلیل داشتن جرم خیلی زیاد نسبت به الکترون‌ها کم‌تر پراکنده می‌شوند. اما در برخورد با ماده، الکترون‌های ثانویه زیادتری را تولید می‌نمایند. در نتیجه سبب افزایش ناحیه پرتو دیده می‌گردد.

۱۲-۱-۳. نتیجه‌گیری

در این روش می‌توان با داشتن ماسک مناسب انواع مختلف نانو مواد را ساخت. دقت نانومواد ساخته شده در این روش بسیار بالاست ولی از طرف دیگر هزینه ساخت آن‌ها نیز زیاد است که می‌تواند به دلیل ساخت ماسک و سایر ادوات مورد نیاز بر سیستم اعمال می‌شود. بنابراین این روش فقط منحصر به نانومواد با دقت بسیار بالا است.

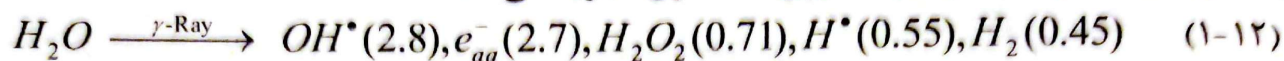
۱۲-۲. احیا نانومواد به کمک تابش

سنتر فوتوشیمیایی نانومواد، به دو دسته تقسیم‌بندی می‌شود:

- (۱) کاهش نمک‌های فلزی بوسیله معرف‌های کاهنده تولید شده از طریق پرتودهی از قبیل الکترون‌های حلال پوشیده و رادیکال‌های آزاد
- (۲) فوتولیز کمپلکس‌های فلزی.

بیشتر تحقیقات در این زمینه تابش محلول آبی نمک $AgNO_3$ با استفاده از نور ماورابنفش است. هانگ^۲ و همکارانش از این روش برای ساخت نانوذرات نقره از محلول $AgNO_3$ به کمک نور با طول موج ۲۴۳ نانومتر در حضور پلی‌N-وینیل‌پیرولیدون (PVP) به عنوان پایدارکننده استفاده کردند. اندازه‌ی متوسط ذرات بین ۱۵-۲۲ نانومتر بوده است که به نسبت $[PVP]/[Ag^+]$ بستگی دارد.

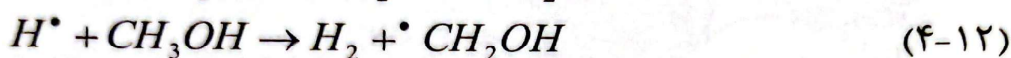
می‌توان با کمک این روش تمام فلزات نجیب و نیز بسیاری از فلزات الکترونگاتیو دیگر را از محلول‌های آبی آن‌ها به کمک تابش اشعه گاما تهیه کرد. اشعه گاما، H_2O را به H_2 ، H_2O_2 و رادیکال‌های $H^\bullet$ و $OH^\bullet$ و نیز الکترون‌ها محلول تجزیه می‌کند.



به صورتی که اعداد داخل پرانتزها بازده شیمیایی محصولات به ازای ۱۰۰ الکترون ولت انرژی جذب شده می‌باشد. اغلب واکنش‌ها تحت اتمسفری از نیتروس اکسید است که به عنوان تله‌ای برای الکترون‌های محلول عمل می‌کند.



رادیکال‌های $H^\bullet$ و $OH^\bullet$ به تدریج الکل‌های کوتاه زنجیری مانند متانول را به تله می‌اندازند.

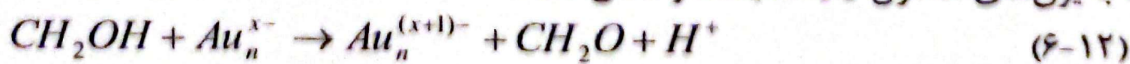


رادیکال‌های $\bullet CH_2OH$ به عنوان عامل کاهنده عمل می‌کنند و به صورت یک آلدئید اکسید می‌شوند.

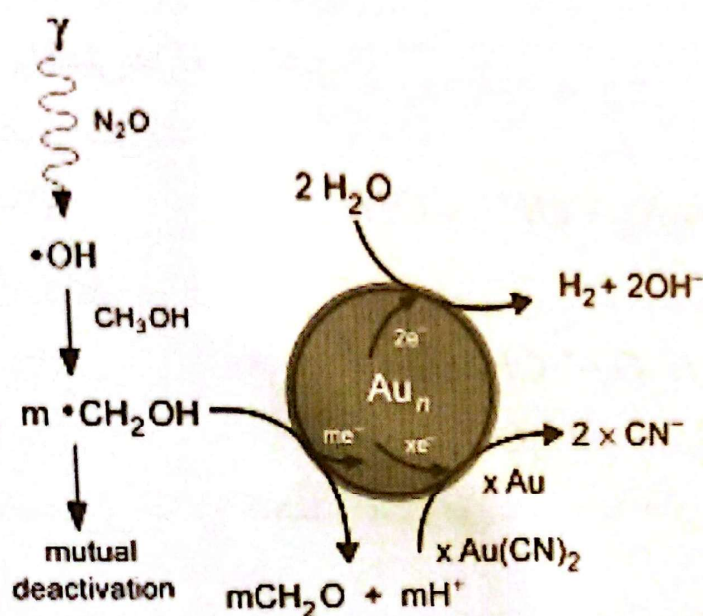


در مواردی که قدرت کاهندگی قوی e_{aq}^- مورد نیاز است می‌توان اتمسفر N_2O را حذف کرد و یا اینکه شدت جریان آن را کنترل کرد.

نانوذرات فلزات Au (۲ نانومتر، پلی‌وینیل‌الکل و یا پلی‌وینیل‌پیرولیدون به عنوان پایدارکننده)، Co (۲-۴ نانومتر، پلی‌آکریلات به عنوان پایدارکننده)، Cu (۱۰۰-۲۰۰ نانومتر در پلی‌وینیل‌سولفات) و Ag (۲۰ نانومتر در سدیم‌دودسیل‌سولفات) نیز توسط این روش تهیه شده‌اند. اما سوسپانسیون کلوئیدی آن نسبت به لخته شدن پایدار نیست. روش کاهش رادیکالی شاید برای توسعه فلزات کلوئیدی، لایه نشانی فلزات غیر مشابه بر روی یکدیگر و یا تشکیل ساختارهای هسته - پوسته بیش‌تر مناسب باشد. ذرات کلوئیدی فلزی به عنوان دانه‌های اولیه برای رشد دوباره همان فلز و یا فلز دیگراند. در این واکنش‌ها کلوئید فلزی عموماً توسط روش‌های شیمیایی مرسوم مانند روش (سیترات) ترکیبی که در بخش (۷-۳-۱) بحث شد، بدست می‌آیند. به عنوان نمونه می‌توان از محلول نانوذرات Au با اندازه ۱۵ نانومتر که توسط روش سیترات تهیه شده‌اند شروع کرد. که می‌توان ذرات طلا را به تدریج تا قطر ۱۲۰ نانومتر توسط محلول آبی $Au(CN)_2^-$ و متانول رشد داد. در این آزمایش از منبع ^{60}Co به عنوان منبع اشعه گاما استفاده می‌شود. در این روش به جای استفاده مستقیم از رادیکال‌های آلی برای احیا کاتیون‌های فلزی، بار ذرات کلوئیدی طلا را به تدریج افزایش دادند تا به عنوان عامل کاهنده با یون‌های محلول $Au(CN)_2^-$ واکنش دهد.



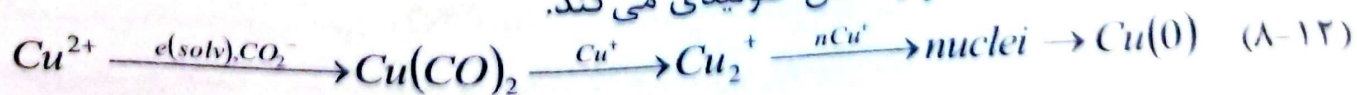
در شکل (۵-۱۲) مکانیسم این واکنش به طور خلاصه نشان داده شده است. البته نیازی به دانه‌های اولیه نانوذرات و نیز یون‌های فلزی محلول وجود ندارد. می‌توان از کاتیون‌های فلزات غیر مشابه برای نشستن بر روی سطح ذرات قبلی استفاده کرد که ساختار بدست آمده یک ساختار هسته - پوسته خواهد بود.

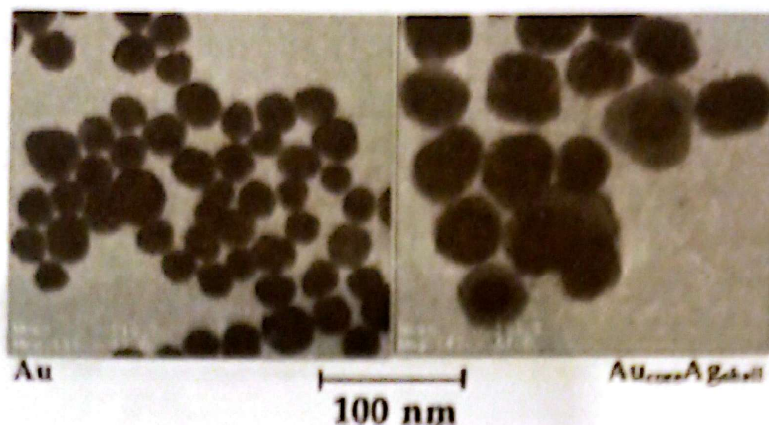


شکل ۵-۱۲. مکانیسم بزرگ شدن نانوذرات طلا با استفاده از اشعه γ

می‌توان در این روش از منابع تابش دیگری مثل اشعه ایکس و یا لیزر نیز استفاده کرد. اگرچه این روش را نمی‌توان به عنوان واکنش‌های رسوب‌گیری طبقه‌بندی کرد، زیرا ذرات فلزی قبل از تابش در محلول وجود داشته‌اند. اما این نکته حائز اهمیت است که این روش برای تهیه نانوذرات دو یا سه فلزی بسیار مفید است. شکل (۶-۱۲) نانوذرات طلا و نیز ساختارها هسته - پوسته طلا / نقره نشان می‌دهد.

در دهه‌ی اخیر هنگلین^۱ و بلونی^۲ گستره وسیعی از فلزات کلوئیدی را با این روش تهیه کردند که شامل فلزات اصلی همچون کادمیم، تالیم و سرب و نیز فلزات واسطه است. نورکافت محلول‌های آبی یون‌های فلزی، الکترون‌های حلال پوشیده را تولید می‌کند که می‌تواند به طور مستقیم با یون‌های فلزی حل شده واکنش دهد یا با حل شونده‌های دیگر برای تولید رادیکال‌های ثانویه واکنش دهد. در نهایت به کاتیون فلزی کاهش می‌یابد. برای مثال، تابش‌دهی $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ حاوی HCOONa از طریق کاهش Cu^{2+} بوسیله هر دوی الکترون‌های حل شده و Co^{2+} تولید مس کلوئیدی می‌کند.





شکل ۱۲-۶. تصویر TEM نانوذرات Au به اندازه ۲۰ nm (چپ) و نانوذرات هسته - پوسته Au/Ag بعد از تابش اشعه (راست).

یک مزیت روش‌های نورکافت در ساخت فلزات کلوئیدی این است که مقادیر زیادی هسته فلزی، به طور همگن و آنی تولید می‌شوند. این شرایط برای تشکیل ذرات با درجه پراکندگی بالا مناسب است.

نورکافت کمپلکس‌های فلزی و نمک‌های آن‌ها یک روش مؤثر برای تولید فلزات کلوئیدی است. برای مثال، نمک‌های پلاتین، نقره و طلا در معرض تابش نور ماورابنفش در میکروامولسیون معکوس، محلول‌های سورفکتانت یا محلول‌های پلیمری قرار می‌گیرند.

اخيراً نانوذرات نقره تهیه شده است. در این روش ساخت، از ماده اولیه نیترات نقره استفاده شده و فرایند احیا به کمک نور ماورابنفش انجام شد. حلال‌های مورد استفاده فقط آب و اتانول می‌باشند و مشاهده شد که نانوذرات سنتز شده در حلال آب در حدود ۲ نانومتر بوده، در حالی که در حلال اتانول، نانوذرات ۲۰ نانومتر می‌باشند (شکل ۱۲-۷).



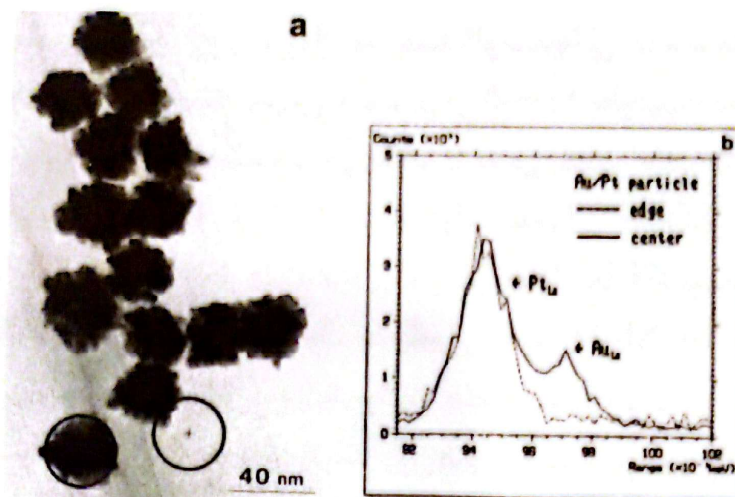
شکل ۱۲-۷. تصویر TEM نانوذرات نقره تشکیل شده در محلول اتانولی ۳-۱۰×۵ مولار نیترات نقره بعد از ۵ دقیقه تابش دهی با ماورابنفش.

۱۲-۲-۱. نتیجه گیری

مهم‌ترین مزیت این روش عدم استفاده از کاتالیزور، عوامل کاهنده است. همچنین انرژی پرتوافکنی بالا و دمای تولیدی بالای آن باعث می‌شود تا سرعت واکنش بسیار بالا باشد. همچنین به دلیل سرعت بالا، همگنی ذرات و توزیع اندازه آن‌ها بسیار مناسب خواهند بود. استفاده از این روش نیاز به امواج خطرناکی مانند ماورابنفش و گاما دارد که این امواج سرطان‌زا هستند. در نتیجه برای استفاده از این امواج باید تدابیر امنیتی کافی را به کار برد.

۱۲-۳. ساخت نانو مواد به وسیله قالب

در چند سال اخیر ساخت نانو مواد بر روی قالب‌ها مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. در این تکنیک از دانه‌های بلوری اولیه به عنوان هسته‌های اولیه استفاده می‌شود و در نتیجه ترکیبات مورد نظر بر روی این مکان‌ها رسوب و رشد می‌کنند. در این تکنیک اندازه متوسط ذرات افزایش می‌یابد. به عنوان مثال رسوب‌دهی Au^{3+} بر روی محلول کلوئیدی طلا و یا رسوب Ag^+ بر روی محلول کلوئیدی نقره. همچنین از این روش می‌توان برای ساخت ذرات هسته - پوسته و یا ساختارهای پیازی شکل استفاده کرد. به عنوان مثال رسوب Pd ، Bi ، Sn و یا In بر روی کلوئید Au ، رسوب Au بر روی نانوذرات TiO_2 ، CeO_2 بر روی نانولوله‌های کربنی، Ni بر روی Al_2O_3 ، ZnO بر روی Ni ، Al_2O_3 و یا Pd و یا Pt و یا CdS بر روی $HgTe$. با توجه به توزیع اندازه کوچک نانوذرات باید مراقب بود تا در طی فرایند رسوبگذاری ذرات کوچک‌تر تشکیل نشود. اخیراً چندین روش برای جلوگیری از این اتفاق ابداع شده است. از ۱۲-۵۰ نانومتر افزایش داده است. این ماده $AuCl_4$ را به Au^0 کاهش می‌دهد. سرعت واکنش کاهش در حضور هسته‌های اولیه طلا افزایش می‌یابد زیرا سطح ذرات طلا به عنوان کاتالیزور این واکنش عمل می‌کند. در نتیجه یون‌های طلا فقط بر روی هسته‌های قبلی طلا رسوب می‌کنند. با افزودن یک مرحله به این فرایند توسط اشمیت^۲ و همکارانش، پوسته‌های Pt و Pd با ضخامت تقریباً ۹ نانومتر را بر روی ذرات کلوئیدی Au با قطر ۱۸ نانومتر تهیه شده‌اند. در این واکنش از محلول‌های H_2PtCl_4 و یا H_2PdCl_4 همراه با هیدروکسیل آمین هیدروکلرید $(NH_2OH.HCl)$ به عنوان عامل کاهنده و $Na^+H_2NC_6H_5HO_3^-$ به عنوان عامل پایدارکننده استفاده شده است (شکل ۱۲-۸).



شکل ۱۲-۸. تصویر HRTEM از نانوذرات Au@Pt به همراه طیف EDX

در سال‌های اخیر تحقیقات بسیاری بر روی تهیه نانوذرات با استفاده از قالب‌های پلیمری انجام شده است. این واکنش‌ها شامل کاهش ساده فلزات واسطه و تخریب کربونیل فلزات یا رسوب اکسید فلزات در ماتریکس پلیمری است.

پلاتانوا^۱ و همکارانش نانوذرات کبالت با اندازه ۱ نانومتر را در پلیمر پلی‌استایرن - PVP بدست آورده‌اند. در سال‌های اخیر تحقیقات بسیاری بر روی این روش با کمپلکس‌های مختلفی انجام شده است. برون‌سترین^۲ و همکارانش نانوذرات Au، Pd و Pt را با اندازه ۱-۲ نانومتر با استفاده از پلی‌اکتادسیل‌سیلوکسان تهیه کردند. در این روش ساختار دولایه‌ای از زنجیره‌های Si-O-Si در مقابل هم تشکیل شده که در بین دو لایه، یک لایه از آب وجود دارد. کاتیون‌های فلزی در لایه آبی نفوذ کرده و در آنجا توسط یون‌های بورهیدرید احیا می‌شوند. لیانگ^۳ و همکارانش اتم‌های طلا را بر روی ذرات کروی پلی‌استایرن (PS) رسوب داده‌اند. ابتدا پلی‌استایرن را با پلیمری با بار مثبت مانند پلی‌آلیل‌آمین‌هیدروکلرید پوشش می‌دهند و سپس آن را با محلول کلئید طلا که توسط ۴-دی‌متیل‌آمینوپیریدین (DMAP) پایدار شده، مخلوط می‌کنند. لیگاند قرار گرفته بر روی طلا، به تدریج به ذرات PS حمله کرده و ذرات طلا بر روی PS قرار می‌گیرند. در ادامه می‌توان با استفاده از روش هیدروکسیل آمین که قبلاً توضیح داده شد، مقدار طلا را بر روی PS افزایش داد. پلیمرها به تدریج توسط کلسینه کردن در دمای ۳۱۰ درجه سانتی‌گراد تحت اکسیژن و یا شستشو با THF از بین می‌روند و در نهایت کره‌های توخالی طلا با قطر ۵۰۰ نانومتر بدست می‌آید.

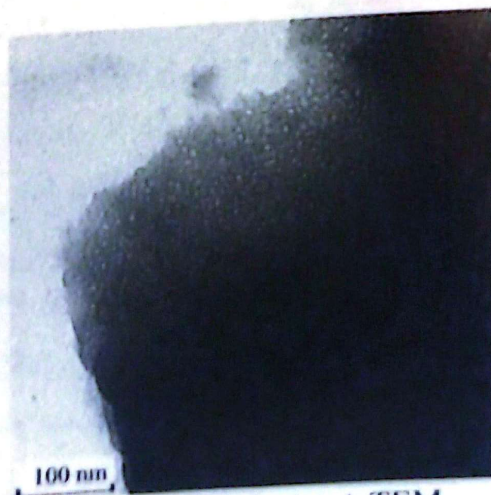
برعکس فرایند بالا ماریناکوس^۴ و همکارانش از کلئید طلا به عنوان قالب برای تشکیل کره‌های توخالی از جنس پلیمر استفاده کرده‌اند. آن‌ها طلای کلئیدی را درون کره‌های یک غشای آلومینیوم متخلخل رسوب دادند و پس از یک یا چند لایه پلیمری مانند پلی‌پیرول استفاده

- 1- Platanava
- 2- Bronstein
- 3- Liang
- 4- Marinakos

کردند. ذرات طلا از طریق نفوذ بخار پیروл به غشا آلومینیومی با شستشو به وسیله محلول رقیق KOH از بین می‌رود. ضخامت پوشش پلیمری از ۵-۱۰۰ نانومتر متغیر است. که ضخامت آن به زمان آزمایش وابسته است. هسته‌ها می‌تواند با تغییر قطر ذرات Au از ۵-۲۰۰ نانومتر متغیر باشد. به طور مشابهی نایر^۱ و همکارانش، نانوذرات توخالی ZrO_2 را تهیه کردند. آن‌ها از هسته‌های Ag استفاده کردند و ذرات $Ag@ZrO_2$ را در حلال CCl_4 تهیه کردند.

ساخت و رسوب نانوذرات از طریق منافذ مواد متخلخل مانند MCM-41 و نیز زئولیت متداول است و مقالات مروری بسیاری در این زمینه نوشته شده است. آلومینای متخلخل ویژگی‌های سطحی غیر معمولی را نشان می‌دهد و می‌تواند یون‌های محلول در آب را به خوبی جذب کند. یون‌هایی که جذب سطح منافذ شده‌اند می‌توانند به تدریج اکسید و یا کاهنده شوند و به اکسید فلزات و یا فلزات آزاد تبدیل شوند. چنین مواد کامپوزیتی به عنوان کاتالیزورها استفاده می‌شود. روش‌های تهیه این نانو مواد کامپوزیتی بسیار گسترده است و شامل جذب سطحی ساده یون‌ها بر روی مواد متخلخل، روش‌های فاز بخار و یا رسوبگذاری الکتریکی است. البته بیش‌تر در این کتاب بحث محدود به روش‌های شیمی مرطوب خواهد بود.

کامپوزیت‌های فلز SiO_2 می‌تواند به روش سل - ژل نیز تهیه شود که در این روش نیاز نیست که فلز و یا اکسید فلز در بین منافذ SiO_2 قرار بگیرد. برون‌ستری و همکارانش توانسته‌اند تا پلادیم و پلاتین را درون منافذ SiO_2 قرار دهند. آن‌ها از محلول‌های $PdCl_4^{2-}$ ، $PtCl_4^{2-}$ و یا $PtCl_6^{2-}$ به مدت ۷۲ همراه با SiO_2 استفاده کرده‌اند. سپس با استفاده از محلول آبی $NaBH_4$ و یا H_2 گازی آن را به حالت فلز کاهش داده‌اند. به نظر می‌رسد که اندازه این ذرات کم‌تر از ۱ نانومتر باشد (شکل ۹-۱۲).



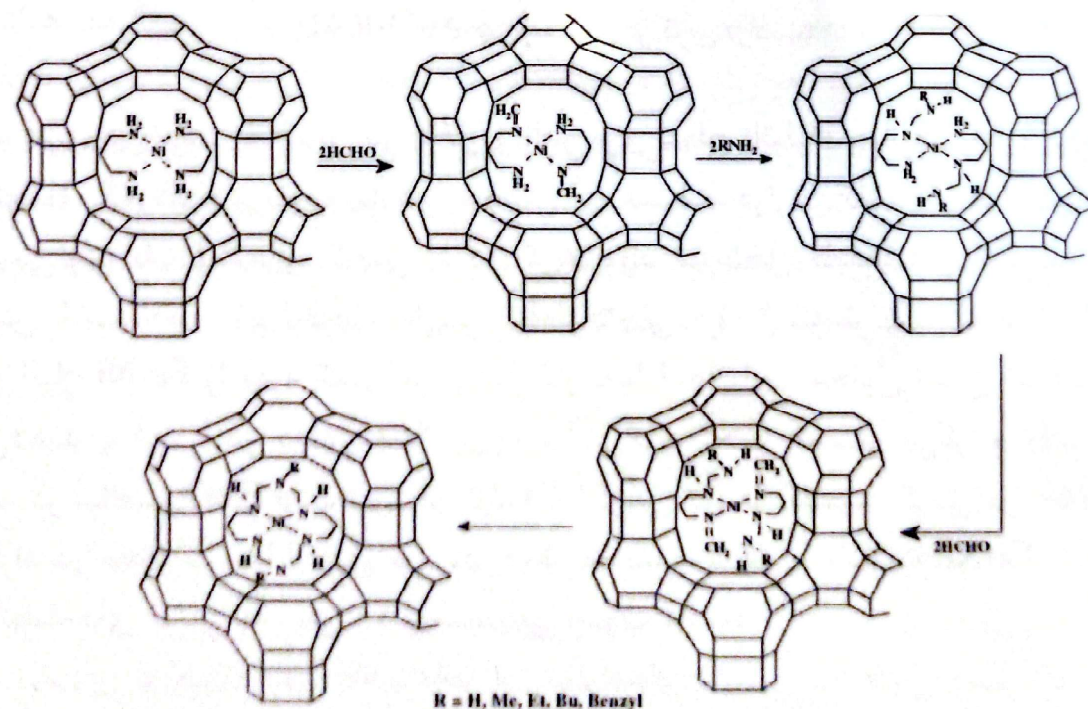
شکل ۹-۱۲. تصویر TEM نانوذرات Pd در منافذ سیلیکا با اندازه $> 1 \text{ nm}$

به طور مشابه، لن‌اسولد^۱ و همکارانش ذرات NiO را درون ساختار متخلخل MCM-41 قرار دادند. آن‌ها مواد متخلخل را با محلول آبی کمپلکس نیکل سیترات مخلوط کرده‌اند و سپس کامپوزیت را در ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد در مجاورت هوا کلسینه کرده‌اند.

صلواتی نیاسری و همکارانش توانسته‌اند با استفاده از قرار دادن نانوکمپلکس‌های عناصر واسطه در درون زئولیت‌ها، نانوکاتالیزورهای با کارایی بالا را تهیه کنند. در ابتدا کمپلکس‌های عناصر واسطه را به همراه لیگاندهای ماکروسیکلیکی، توسط واکنش قالب شوندگی با کمپلکس اولیه، در حلال استون در درون حفره‌های نانومتری زئولیت Y قرار می‌گیرند. این نوع از ترکیبات نانوکامپوزیت‌های میزبان - مهمان (HGNM)^۲ نامیده می‌شوند. فعالیت گزینش‌پذیری این کاتالیزورهای ساخته شده را در دماهای مختلف بررسی شده است.

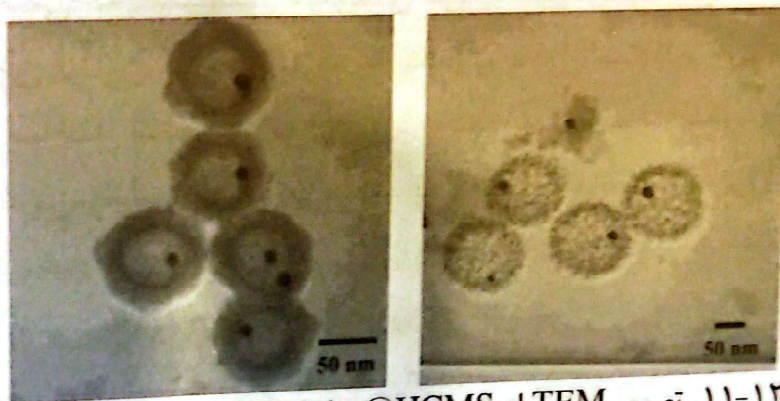
اگر فلزات کمپلکس شده، به تنهایی به عنوان کاتالیزور همگن استفاده شوند، نمی‌توان آن‌ها را بازیافت کرد. اما هنگامی که کمپلکس مونومری درون حفره نانومتری زئولیت Y قرار گرفته و محبوس شود، می‌توان از این نوع کاتالیزور به دفعات مکرر استفاده کرد که این نکته یکی از مزایای نانوکاتالیزور ساخته شده به این روش محسوب می‌شود. شکل (۱۰-۱۲) لیگاندهای مختلف نیکل را در درون زئولیت نشان می‌دهد. با افزایش ممانعت فضایی لیگاند درون زئولیت، فعالیت کاتالیزوری آن نیز افزایش می‌یابد.

پارامترهای تاثیرگذار بر روی فعالیت کاتالیزوری این ساختارها عبارتند از: نوع فلز، نوع کمپلکس باز - شیف، نوع کمپلکس اولیه و غیره.



شکل ۱۰-۱۲. چگونگی تغییر لیگاندهای متصل به نیکل را در درون زئولیت

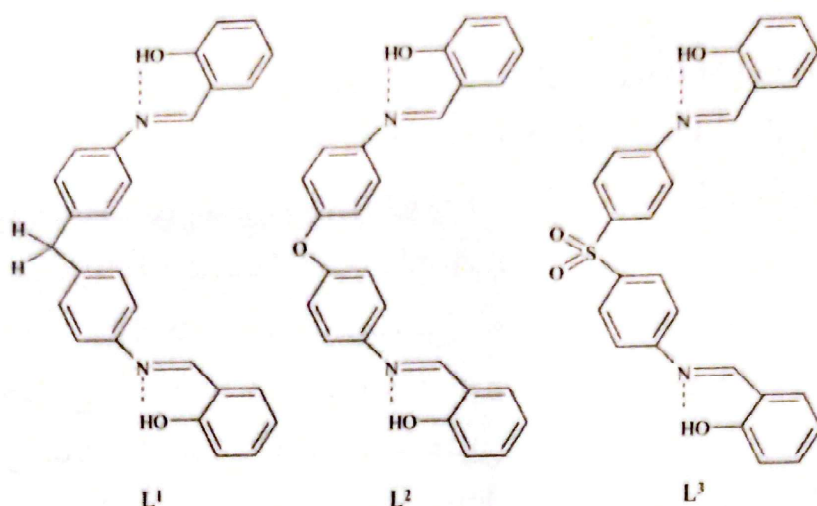
کیم^۱ و همکارانش نانوذرات طلا را در درون کربن متخلخل تهیه کرده‌اند. آن‌ها کلوئیدهای طلا را درون پوسته‌های SiO_2 قرار دادند. این کار به وسیله آب‌کافت آمینوپروپیل‌تری‌متوکسی سیلان در حضور سدیم سیلیکات انجام شده است. ذرات Au@SiO_2 در دومین واکنش آب‌کافت TEOS و اکتادسیل‌تری‌متوکسی سیلان به تدریج درون منافذ سیلیکا قرار می‌گیرد. بعد از کلسینه کردن ذرات Au@SiO_2 به عنوان هسته و سیلیکای متخلخل به عنوان پوسته تشکیل می‌شوند که می‌توان با استفاده از فنول و پلی‌مریزاسیون آن تحت گرما و خلا، کامپوزیت آمورف کربن - سیلیکا را تهیه کرد. می‌توان سیلیکا را با استفاده از محلول HF از بین برد و در نتیجه محصول نهایی شامل هسته‌های Au با اندازه ۱۳ نانومتر با پوششی از کربن به ضخامت ۱۵-۲۵ نانومتر بدست آورد. به دلیل اینکه پوسته کربنی از هسته Au کمی بزرگ‌تر است در نتیجه ساختار شبه زنگوله ایجاد می‌شود (شکل ۱۲-۱۱).



شکل ۱۲-۱۱. تصویر TEM از Au@HCMS کپسوله شده درون پلیمر (چپ) و Au@HCMS کپسوله شده در کربن (راست).

نانوذرات فلزی می‌توانند به آسانی در داخل و یا بر روی سطح نانولوله و نانوفیبرهای کربنی قرار گیرند. توسط یک تلقیح مرطوب ساده و به دنبال آن عملیات حرارتی کلاسیکی قرار گیرند. اگرچه نمی‌توان نانو لوله‌های کربنی را در گروه مواد متخلخل طبقه‌بندی کرد اما ویو^۲ و همکارانش با استفاده از نانو لوله‌های کربنی با قطر داخلی ۱۰-۳ نانومتر توانسته‌اند نانومیل‌های CuO و آلیاژ Fe-Ni را تهیه کنند. برای این کار نانولوله‌ها را در محلول اشباع نیتрат فلزات قرار می‌دهند و آن را در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر بی‌اثر و H_2 کلسینه می‌کنند. در ساخت CuO قالب‌های نانو لوله‌های کربنی توسط کلسینه کردن در ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد در مجاورت هوا از بین می‌رود. دیگر محققان، نیکل و آلیاژ CoNiFe را بر روی سطح نانولوله‌های کربنی به روش الکتروشیمیایی رسوب داده‌اند.

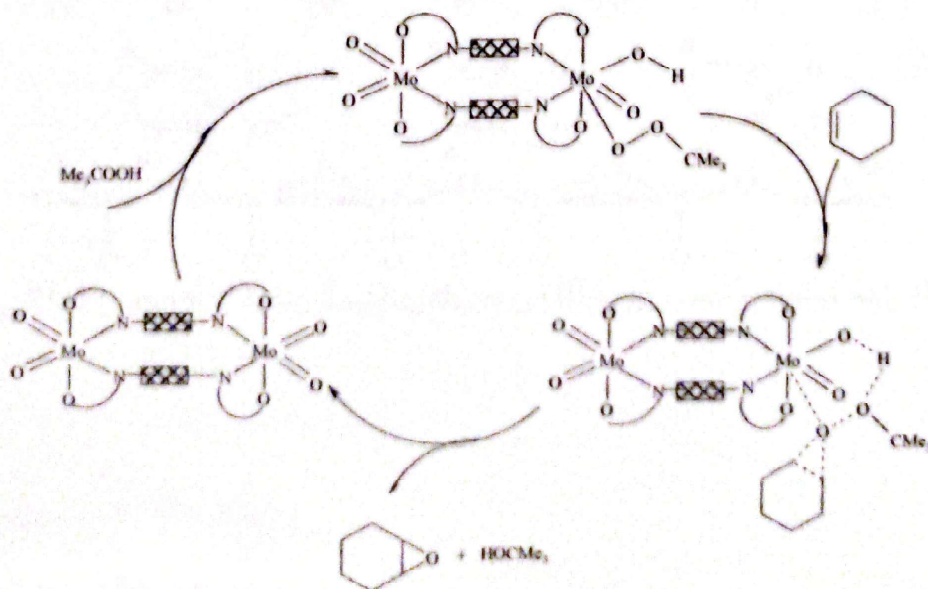
صلواتی نیاسری و همکارانش توانسته‌اند از نانولوله‌های کربنی به عنوان بستر کاتالیزوری استفاده کنند. در ابتدا آن‌ها کمپلکسی با فرمول $[\text{MoO}_2\text{L}]_2$ را با استفاده از $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ و لیگاند H_2L تهیه کردند. ساختار لیگاندهای H_2L در شکل (۱۲-۱۲) دیده می‌شود.



شکل ۱۲-۱۲. ساختار لیگاندهای مختلف با فرمول H_2L

سپس آن‌ها با استفاده از محلول نیتریک اسید، نانولوله‌های تک‌دیواری کربنی را خالص سازی و فعال کردند. در ادامه کمپلکس‌های مورد نظر را بر روی سطح نانولوله‌ها قرار دادند. همچنین آن‌ها نشان دادند که با استفاده از نانولوله کربنی، درصد تبدیل به محصول و نیز بازدهی واکنش اپوکسی‌دار شدن افزایش یافته است. در واقع این آزمایشات تاثیر استفاده از نانولوله را به عنوان بستر نگه‌دارنده کاتالیزور نشان می‌دهد. شکل (۱۲-۱۳) مکانیسم پیشنهادی این گروه مربوط به واکنش اپوکسی‌دار شدن سیکلوهگزان را نشان می‌دهد.

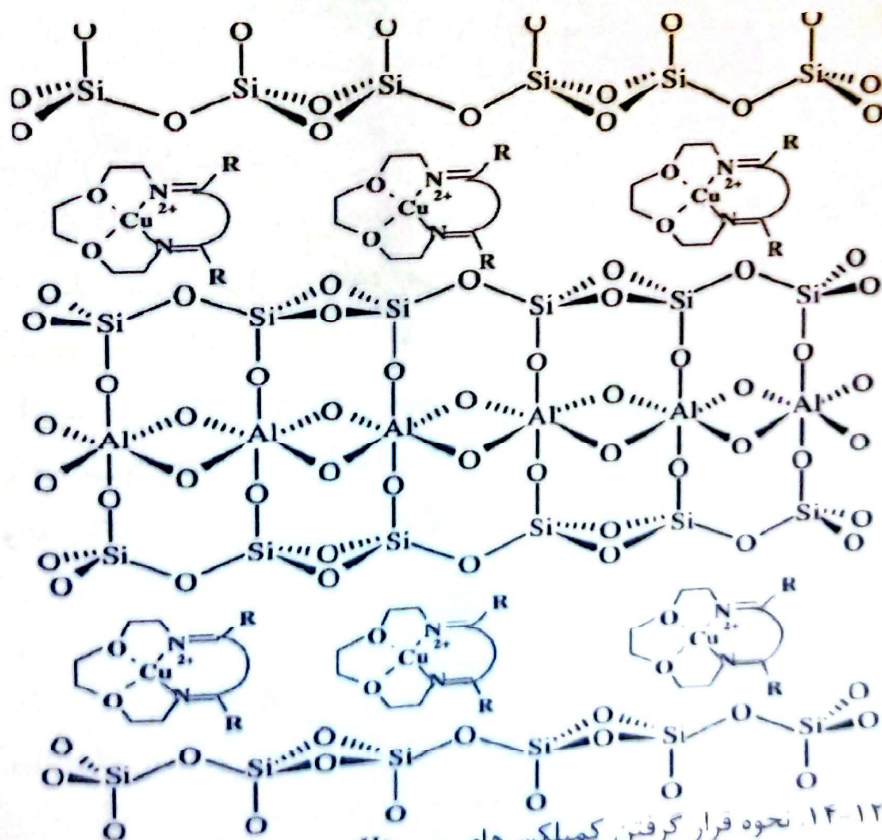
یک جنبه مهم خاک‌های رسی ستون‌دار شده به خواص کاتالیزوری‌شان برمی‌گردد. هنگامی که یک کلای ستون‌دار شده حرارت داده می‌شود، گروه‌های کاتالیزوری باعث جدا شدن پروتون‌های ذرات می‌شود تا حالت خنثی بودن ستون‌ها از نظر الکتریکی ثابت نگه داشته شود. به این ترتیب اسید برونشتد ایجاد می‌شود. مکان‌های اسیدی لویس می‌تواند در لایه‌ها با تشکیل نقص و در ستون‌ها با هیدروکسیل‌زدایی یا برداشتن گروه‌های OH ایجاد شود. انواع دیگری از پلیمرهای اکسید فلزی نیز به عنوان ستون استفاده شده است.



شکل ۱۲-۱۳. مکانیسم مربوط به واکنش اپوکسی دار شدن سیکلوهگزان

مثال هایی از ستون های غیرآلومینیومی بر اساس یون زیر کونیم $Zr_{18}O_4(OH)_{36}(SO_4)_{14}$ ، یون تیتانیوم سه ظرفیتی $[Ti(CH_3COO)_{6.4}(OH)_{0.4}Cl_{3.2}]Cl \cdot 11H_2O$ ، کروم شش ظرفیتی $[CrO_4(OH)_6(H_2O)_{10}]^{+5}$ و $[Cr_4(OH)_6(H_2O)_{11}]^{6+}$ هشت وجهی تشکیل دهنده یون های و هم چنین یک ترکیب آلومینا - سیلیکا را می توان نام برد.

در دسترس بودن این ستون های غیر آلومینیومی که دارای ابعاد متفاوتی هستند می تواند کاتالیزورهایی با حفراتی با اندازه مختلف ایجاد کند. این کاتالیزورها دارای توانایی انجام واکنش های گوناگون مانند کراکینگ هستند. به عنوان مثال می توان به واکنش اکسیداسیون سیکلوهگزان به وسیله اکسیژن مولکولی توسط کاتالیزور کمپلکس مس (II) با لیگاندهای ماکروسیکلیکی ۱۲ و ۱۳ عضوی دی آزودی اکسو باز - شیف به تنهایی و درون مونت موریلونیت مدل K10 اشاره کرد. شکل (۱۲-۱۴) نحوه قرار گرفتن این کمپلکس ها را درون مونت موریلونیت نشان می دهد. این نانوساختارها توسط گروه صلواتی نیاسری و همکارانش ساخته شده است. می توان با تغییر نوع فلز مرکزی خواص کاتالیزوری نانوساختار را تغییر داد.



شکل ۱۲-۱۴. نحوه قرار گرفتن کمپلکس های مس (II) درون مونت موریلونیت مدل K10

۱۲-۴. ساخت نانومواد با استفاده از طبیعت

گرایش به تهیه نانومواد با استفاده از مواد طبیعی از هنگامی آغاز شد که ملدروم^۱ و همکارانش نانوذرات سولفید آهن، منگنز آمورف و اکسیدهای اورانیل را با استفاده از قفس‌های پروتئینی تهیه کردند. فررتین حاوی قفس‌های پروتئینی به عنوان نانو راکتورهایی استفاده می‌شد که فرایند رشد ذرات را کنترل می‌کرد. به طور مشابه داگلاس^۲ و یوانگ^۳ از پاراتنگستات و دکوانادات در قفس پروتئینی یک ویروس به عنوان فرایند میهمان - میزبان استفاده کردند. تحقیقات در این زمینه ادامه پیدا کرده است، به صورتی که اکنون با استفاده از مهندسی پروتئین‌های قفس مانند آن‌ها را عنوان نانوراکتورها طراحی می‌کنند.

ساخت نانوذرات با استفاده از مواد طبیعی بیشتر بر اساس مولکول‌های خودآرا نانوذرات می‌باشد. بسیاری از تحقیقات در این زمینه از سال ۱۹۹۶ توسط میرکین^۴ انجام شده است. او با استفاده از مولکول‌های DNA نانوساختارهای دو بعدی طلا را تهیه کرد. تحقیقات در این زمینه به سرعت ادامه دارد و مقالات مروری بسیاری در این زمینه منتشر شده است. سایدل^۵ با استفاده از مولکول‌های DNA، نانوذرات پلاتین را تهیه کرده است. برای این کار مولکول‌های λ -DNA در محلولی از K_2PtCl_4 قرار می‌دهند. سپس دی‌متیل‌آمین‌بوران را به عنوان عامل کاهنده، به محلول اضافه می‌کنند. مولکول‌های DNA به عنوان عامل هسته‌زایی ناهمگن و نیز به عنوان قالبی برای تشکیل زنجیره‌ای از پلاتین استفاده می‌شود. محققان با استفاده از میکروسکوپ نیروی روبشی (SFM) می‌توانند چگونگی شکل‌گیری ذرات پلاتین بر روی بیومولکول‌ها به صورت درجا مشاهده کنند (شکل ۱۲-۱۵).

1- Meldrum

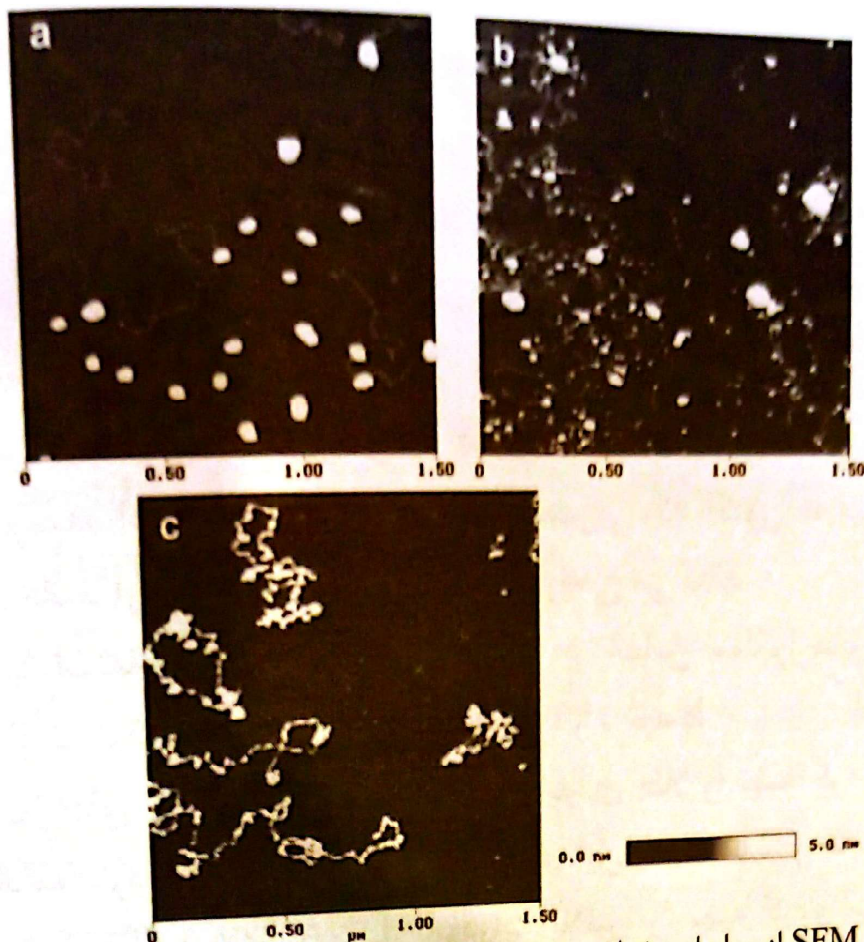
2- Douglas

3- Young

4- Mirkin

5- Seidel

6- Scanning Force Microscopy



شکل ۱۲-۱۵. تصاویر SFM از مراحل مختلف تهیه خوشه‌های فلزی در حضور DNA. (a) بعد از ۵ min خوشه‌های فلزی بوجود می‌آیند. (b) خوشه‌های فلزی در حضور DAN غیر فعال و عامل کاهنده تشکیل شده‌اند بصورتی که محلول $[PtCl_4]^{2-}$ و عامل کاهنده بصورت همزمان به محلول DNA اضافه شده است. (c) خوشه‌های فلزی تشکیل شده در حضور DNA فعال شده

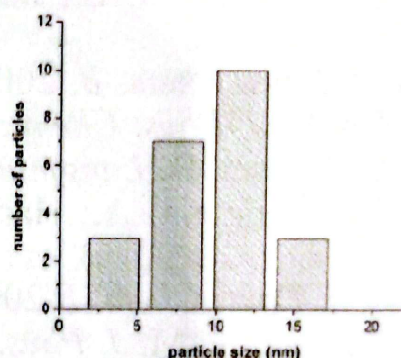
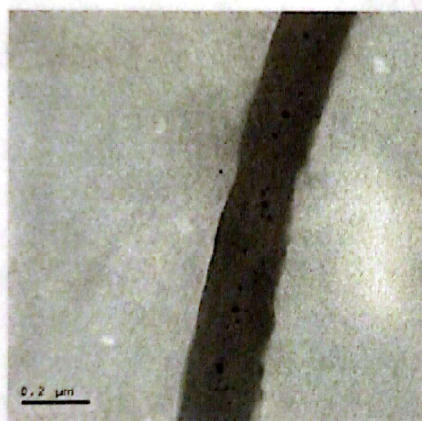
به صورت مشابه دیجاردین^۱ و همکارانش از ویروس قسمتی از گیاه تنباکو، به عنوان قالب برای رشد نانوذرات Pt، Au و Ag با اندازه کمتر از ۱۰ نانومتر استفاده کرده‌اند.

داگلاس و همکارانش اخیراً از ویروسی که اسید نوکلئیک آن تخلیه شده است، برای تهیه نانوذرات فرریتین استفاده کرده‌اند. در ابتدا $\gamma\text{-FeOOH}$ به اندازه ۸ نانومتر ایجاد می‌شود و سپس به تدریج با افزودن محلول آبی Fe^{2+} و در حضور هوا تا ۲۴-۱۸ نانومتر رشد می‌کنند.

کاهش بالایی باشد. مانند $Fe(III)$ ، $Cr(VI)$ ، $Mn(IV)$ و $Co(III)$ ، روه^۲ و همکارانش از این طریق ذرات مغناطیسی $FeOOH$ را تهیه کرده است. ابتدا کاتیون فلزی را حل کرده و سپس در بافری همراه با گلوکز و یا لاکتات قرار می‌دهند. در این محلول از باکتری ترموآناروباکتر اتانوکیگوز^۳، به عنوان باکتری کاهنده Fe^{3+} استفاده می‌شود. محلول را در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد قرار می‌دهند. اگر چه مکانیسم این واکنش به درستی فهمیده نشده است اما با این

روش می‌توان نانوبلورهای $(Fe_{1-x}^{II}M_x^{II})Fe_2^{II}O_4$ ($M^{II} = Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$) و $Fe^{II}(Fe_{2-x}^{III}Cr_x^{III})$ را با بازده بالا تولید کرد.

توانایی برخی از گیاهان به عنوان جاذب طلا از خاک به خوبی شناخته شده است. برخی از شرکت‌های مین‌گذار از این پدیده برای فرایندهای اکتشاف استفاده می‌کنند. به عنوان مثال شرکت گاردا - توریسدی^۱ از گیاه یونجه، به عنوان جاذب طلا استفاده کرده است. بدین منظور از محلول آبی $KAuCl_4$ به عنوان محلول مغذی برای رشد گیاه استفاده شده است. ظاهراً طلا در ابتدا به Au فلزی تبدیل شده و سپس جذب می‌شود. ذرات طلا از طریق ریشه‌ها جذب شده و به جوانه‌ها منتقل می‌شود و در نهایت به خوشه‌های طلا با اندازه ۴-۵ نانومتر تبدیل می‌شود (شکل ۱۲-۱۶). قابل توجه است که این روش به عنوان روشی برای تهیه نانوذرات به کار نمی‌رود. اما می‌توان برای اصلاح و پیدا کردن مکان‌های مین‌گذاری شده استفاده شود.



شکل ۱۲-۱۶. تصاویر TEM با بزرگنمایی کم از ریشه یونجه که نانوذرات طلا را نشان می‌دهد. گیاه فلز طلا را از خاک جذب کرده و سپس هسته‌زایی و رشد ذرات طلا آن‌ها را در ریشه و جوانه‌ها ذخیره می‌کند.