المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم

التطورات في تقانة المواد المركّبة النانوية

ديسمبر 2016

أصدرته إدارة العلوم والبحث العلمي

تمّت الترجمة في المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر

المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم

التطورات في تقانة المواد المركّبة النانوية

ديسمبر 2016

أصدرته إدارة العلوم والبحث العلمي

تمّت الترجمة في المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر

هاشم عبّاس

التطوّرات في تقانة المواد المركّبة النانوية / **هاشـــم عبّاس**؛ ترجمة المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم، المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشـر. –تونس: المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم، إدارة العلوم والبحث العلمي، 2016. – 396 ص.

العنوان الأصلي: Advances In Nanocomposite Technology

ISBN : 978-9973-15-371-5

002/11/2016/ع

المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم
إدارة العلوم والبحث العلمي

ترجمة

د. يُمْن الأتاسي

د. سحر الحريري

المراجعة العلمية

د. عبد الوهاب علاف

التدقيق اللغوي

أ. أحمد الحوراني

تصميم الغلاف

أ. طارق الدريدي

شكر وتقدير

تتقدّم المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم إلى المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر بخالص التقدير والشكر على ترجمة الكتاب الصادر في شهر يوليو 2011، عن جامعة شيفيلد هالام، المملكة المتحدة تحت عنوان: Advances In Nanocomposite Technology. والشكر موصول إلى كافة فريق العمل الذي أشرف على الترجمة والتدقيق اللغوي والعلمي للمادّة وعلى تعاونهم الجدّي في إنجاز هذا العمل المتميّز.

والمنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم إذ تقوم بنشر وتوزيع النسخة العربية من هذا الكتاب القيّم لإثراء المكتبات والتشجيع منها على تدريس ودراسة العلوم باللغة العربية، فإنّها تلتزم بتوزيعها مجانًا، وبعدم استثمارها لأغراض تجارية.

لمن يرغب من القرّاء في الاطلاع على النسخة الأصلية باللغة الإنجليزية، يمكنهم استخدام الرّابط التالي:
http://www.intechopen.com/books/advances-in-nanocomposite-technology

ويمكن للرّاغبين في الاتصال بالمنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم التواصل عبر البيانات التالية:

الهاتف: **+216 70 013 900** / الفاكس: **+216 71 948 668**

البريد الإلكتروني: alecso@alecso.org.tn

العنوان البريدي: شارع محمّد علي عقيد–المركز العمراني الشمالي–تونس

الجمهورية التونسية

تقديم المدير العام

مواصلة لجهودها الرّامية في تعزيز دور العلوم والتقانات الحديثة في تنمية مجتمعاتنا العربية والنهوض بها، وتعزيزًا لمساعيها المستمرّة لإثراء المكتبات العربية بأهمّ وأبرز المؤلفات التربوية والثقافية والعلمية، يسرّ المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم أن تقدّم للقرّاء والباحثين والمهتمّين العرب، النسخة العربية من الكتاب الصادر في شهر يوليو 2011، لمؤلفه **الأستاذ الدكتور عباس هاشم** من جامعة شيفيلد هالام، المملكة المتحدة بعنوان "**التطوّرات في تقانة المواد المركّبة النانوية**".

وتأتي أهمّية هذا الكتاب في ظلّ الاهتمام الواسع الذي تحظى به تقانات النانو "**النانو تكنولوجي**" من قبل العلماء في مختلف المجالات والتخصّصات العلمية في كلّ أنحاء العالم، وخاصة بالدول المتقدمة التي تسعى وبشكل جدّي إلى توسيع نطاق التطبيقات والتوظيفات المناسبة لهذه التقانة. فقد أصبحت تقانات النانو تحتل المرتبة الأولى ضمن أولوياتهم في مجال البحث العلمي، وينعكس ذلك من خلال سعي الجامعات والمراكز والمؤسسات البحثية إلى توظيف هذه التقانات في المنتجات والصناعات الجديدة، وهو ما يؤكد نظرة العلماء إلى هذه التقانة باعتبارها العامل المكوّن والأساس للثورة العلمية والصناعية المستقبلية.

والمنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم، إذ تقدّم للقرّاء والمهتمّين والباحثين العرب هذا الكتاب، فإنّها تدعو وتشجع الاستفادة من هذه الثورة العلمية الحديثة، التي إذا ما تمّ إستغلالها وتطبيقها فإنّ من شأنها أن تنمي وتنهض بالصناعات العربية، وتكون من العوامل الرئيسية الأكثر إستجابة لمتطلّباتها التنموية.

والسلام عليكم ورحمة الله وبركاته،،،

الأستاذ الدكتور عبد الله حمد محارب

المدير العام

تقديم إدارة العلوم والبحث العلمي

جاء كتاب "**التطوّرات في تقانة المواد المركّبة النانوية**"، الصادر عن جامعة شيفيلد هالام، المملكة المتحدة ليسلّط الضوء على زاوية هامّة من زوايا ضلّ التطوّرات التكنولوجية والعلمية في مجال البحث العلمي الحديث، وبالأخصّ في مجال تقنية النانو (التقنيات المتناهية الصغر) أو ما يعرف "بتكنولوجيا الجيل الخامس". وهي تقانات تتعامل مع الذرات والجزيئات المنفردة والمكوّنة للمواد باستخدام أدوات دقيقة، لبناء وتشغيل مجموعة أصغر من المواد مع تكرار عملية البناء والتشغيل أكثر من مرّة وصولاً إلى الحجم المطلوب. كما أنّها تقنية تهتمّ بتصميم وتصنيع مواد وآلات عند مقياس النانومتر، وتهدف بشكل عام إلى تطبيق علم النانو لغرض ابتكار وإنتاج وسائل وتقنيات ومنتجات جديدة في كافة المجالات المعرفية سواء كانت كيميائية أو فيزيائية أو بيولوجية أو صناعية تتميّز بحجمها المتناهي فى الصغر، فضلاً عن تكلفتها الاقتصادية المنخفضة والتى لا تتعدى تكلفة المادة الخام والطاقة المستخدمة في عملية تصنيعها.

يضمّ الكتاب ستة عشر فصلاً مجزّأً إلى ثلاثة أقسام:

- يتناول القسم الأوّل، "**التطبيقات الإلكترونية**"، تحضير المواد المركبة النانوية وتوصيفها للدراسات والتطبيقات الإلكترونية،
- ويعرض القسم الثاني "**المواد المركبة النانوية**" أبحاثاً متقدمة في المواد المركبة النانوية البوليميرية والمواد المركبة النانوية القائمة على البوليميرات–الغضار، والسيراميك، والسيليكات، والزجاج وكذلك وظيفيّة المواد المركبة النانوية للغرافين،
- ويصف القسم الأخير "**التطبيقات الحيوية والبشرية**" طرائق اصطناع البنى النانوية ويلفت الانتباه إلى التنوع الواسع للبنى النانوية المتاحة للأبحاث الحيوية وتطبيقاتها في المعالجة.

وتقدّم المواضيع المطروحة بالكتاب أمثلة واسعة عن التطورات القائمة في أبحاث تقانة المواد المركبة النانوية، وتشكّل مقدّمة ممتازة للإلكترونيات النانوية، وتطبيقات المواد المركبة النانوية.

والله ولي التوفيق،،،

الأستاذ الدكتور أبوالقاسم حسن البدري

مدير إدارة العلوم والبحث العلمي

الفهرس

تمهيـــد.....14

قسم التطبيقات الإلكترونية

I.المواد المركبة النانوية الشمسية.....16

1. المقدمة.... 16
2. تاريخ المواد المركبة النانوية الشمسية 16
3. خلايا PV..... 20
   3.1. الخلايا الشمسية المحسسة بملوّن 20
   3.2. الخلايا الشمسية المحسسة بالنقاط الكمومية..... 22
   3.3. الخلايا الفوتوفولطية اللاعضوية-البوليميرية..... 28
4. إنتاج الهيدروجين الشمسي من خلال تفكك الماء..... 29
   4.1. CdS 33
   4.2. AgCl/AgBr..... 35
   4.3. InVO4 36
   4.4. CdSe 37
   4.5. CuO-TiO2 المحسس بالإيوزين Y..... 38
   4.6. MoS2 38
   4.7. WO3..... 39
   4.8. Fe2O3 40
   4.9. الأكاسيد الثلاثية..... 42
   4.10. نظم تفكيك الماء..... 43
5. التفكك المحفز ضوئياً لتنظيف الماء والهواء وتوليد الكهرباء والهيدروجين..... 46
6. الخاتمة..... 50
7. المراجع..... 51

II. طلاء مادة مركبة نانوية بوليمير ناقل-معدن على الألياف.....63

1. مقدمة..... 63
2. الجزء التجريبي 65
   2.1. المواد 65
   2.2. اصطناع مساحيق PPy والمادة المركبة النانوية PPy- معدن..... 66
   2.3. توضيع المادة المركبة النانوية PPy-معدن على الألياف..... 66
   2.4. توصيف الألياف والألياف المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy- معدن 67
   2.5. تفاعل سوزوكي في وسط مائي باستعمال ألياف مطلية بالمادة المركبة النانوية PPy-Pd على أنها حفاز..... 68

3. النتائج والمناقشة 69
3.1. توصيف الركازات الليفية..... 69
3.2. ألياف مطلية بمادة مركبة نانوية بوليمير ناقل-معدن نبيل 73
3.3. تفاعلات قرن سوزوكي باستعمال الألياف المطلية بالمادة المركبة النانوية بوليمير ناقل-معدن على أنها حفاز 83
4. الخاتمة..... 85
5. شكر..... 86
6. المراجع..... 87
III. مواد مركبة نانوية ذات مقاومة اهتراء عالية ومطلية كهربائياً لتطبيقات النظم المتطورة..... 92
1. المقدمة..... 92
2. سيرورة الطلاء بالمادة المركبة النانوية..... 92
3. نموذج التوضع المشترك للطلي بالمادة المركبة النانوية 94
4. MEMS قائمة على عناصر من مواد مركبة نانوية..... 99
5. مواد مركبة نانوية لتقانات "ملفاف إلى ملفاف" والبصمة النانوية..... 103
6. الخاتمة... 108
7. المراجع..... 109
IV. أغشية رقيقة من مواد مركبة نانوية ناتجة من عناقيد ذهب نانوية منتشرة في حاضنة من عازل أوكسيد التيتانيوم: مفعول رنين البلازمون السطحي 110
1. مقدّمة..... 110
2. الخلفية النظرية..... 112
3. نمذجة الأطياف الضوئية 114
4. تقنيات إنتاج أغشية مركّبة نانوية، وتقنيات توصيفها..... 117
5. النتائج التجريبية والمناقشة 118
5.1. التركيب والبنية..... 118
5.2. الخواص الضوئية..... 126
6. الخاتمة..... 130
7. شكر..... 131
8. المراجع..... 132
V. دراسة مقارنة لأغشية فاصلة ابتداء من مواد مركبة نانوية من PA66 وPA6/غضار وطني..... 135
1. مقدمة..... 135
2. التجارب 137
2.1. المواد 137
2.2. المنهجية..... 137
2.3. التوصيف..... 138

3. النتائج والمناقشة 139
3.1. انعراج الأشعة السينية للغضار والمواد المركبة النانوية (XRD) 139
3.2. الإجهارية بالمجهر الإلكتروني النافذ(TEM) 140
3.3. انعراج الأشعة السينية (XRD) للأغشية..... 142
3.4. الإجهارية بالمجهر الإلكتروني الماسح..... 143
3.5. تدفق الماء... 146
4. الخاتمة... 148
5. شكر وتقدير 148
6. المراجع..... 149

قسم المواد المركبة النانوية

VI. مواد مركبة نانوية من البولي سلفون محتوية على الغضار..... 152
1. مقدمة..... 152
2. تاريخ المواد المركبة النانوية المتلدنة حرارياً..... 153
3. مورفولوجيا المواد المركبة النانوية بوليمير-غضار 154
4. طرائق إنتاج المواد المركبة النانوية..... 155
5. تعديلات البوليمير والغضار لتكوين المادة المركبة النانوية 156
6. المواد المركبة النانوية من البولي سلفون والمحتوية على الغضار 156
6.1. المواد المركبة النانوية بولي سلفون-غضار 156
6.2. المواد المركبة النانوية بولي(إيثر سلفون)-غضار..... 160
6.3. أغشية الفصل من مشتقات البولي سلفون-غضار..... 161
7. الخاتمة... 161
8. شكر..... 162
9. المراجع..... 162
VII. معالجة وتوصيف المواد المركبة النانوية السيراميكية ألومينا/كربيد الكروم..... 165
1. المقدمة... 165
1.1. اصطناع المواد المركبة النانوية السيراميكية..... 165
1.2. خصائص المواد المركبة النانوية السيراميكية..... 166
1.3. آليات المواد المركبة النانوية السيراميكية..... 167
2. المواد المركبة النانوية ألومينا/كربيد الكروم 167
2.1. التفاصيل التجريبية 168
3. المعالجة الكربونية الحرارية لجسيمات Cr_2O_3 المشتتة على جسيمات Al_2O_3 172
3.1. تحولات المادة المركبة النانوية كربيد الكروم/Al_2O_3 والمحلول الصلب Cr_2O_3/Al_2O_3..... 172
3.2. الإرجاع الكربوني الحراري لـ Cr_2O_3 باستعمال الميتان بصفته مصدراً للكربنة..... 176

3.3. البنية المجهرية والخواص الميكانيكية للمادة المركبة النانوية Cr3C2/Al2O3 181
4. سلوك تكثيف المواد المركبة النانوية Al2O3-Cr2O3/Cr3C2 المحضرة بالتلبيد ببلاسما الشرارة 185
4.1. تأثير درجة حرارة حرارة التلبيد SPS على تغيرات لون المتراصات 186
4.2. تأثير درجة حرارة التلبيد SPS على سلوك الانكماش..... 189
4.3. تأثير درجة حرارة التلبيد SPS على البنية الميكروية والخواص الميكيانيكية 191
5. الخاتمة... 192
6. شكر..... 193
7. المراجع..... 194
VIII. مواد مركبة نانوية بوليمير– معدن آمنة بيئياً وذات التوزيع الأكثر مواتاة للجسيمات النانوية المبيدة حيوياً والناشطة تحفيزياً..... 199
1. المقدمة..... 199
1.1. سلبيات الجسيمات النانوية 200
1.2. المواد المركبة النانوية..... 202
2. المواد المركبة النانوية بوليمير-معدن 203
3. الاصطناع داخل الحاضنة للمواد المركبة النانوية بوليمير-معدن..... 205
3.1. المزايا..... 205
3.2. أثر استبعاد دونان كأداة فعالة لضبط الخواص البنيوية للمواد المركبة النانوية بوليمير-معدن..... 207
3.3. الحاضنات البوليميرية المشبّكة وغير المشبكة تصالبياً 208
4. جسيمات نانوية مغناطيسية..... 210
5. تطبيقات المواد المركبة بوليمير-معدن 213
5.1. التحفيز.. 213
5.2. تطبيقات المبيدات الحيوية ومضادات الاتساخ الحيوي..... 215
5.3. معالجة المياه المعقدة..... 218
6. الخاتمة..... 220
7. شكر..... 221
8. المراجع..... 222
IX. مواد مركبة نانوية وميضية أساسها زجاج السيليكات..... 227
1. مقدّمة.... 227
1.1. المخطط الطوري Y2O3-SiO2 229
1.2. بنية البيروسيليكات..... 230
2. الجزء التجريبي 232
2.1. تحضير فوسفور (مادة مولدة للتألق) من مسحوق البيروسيليكات..... 232
2.2. تحضير مواد مركبة نانوية YPS:Ce/SiO2 وLPS:Ce/SiO2 232
2.3. طرائق التوصيف 232

3. النتائج والمناقشة 233
3.1. مساحيق المواد البيروسيليكاتية..... 233
3.2. المواد المركبة النانوية..... 239
4. الخاتمة..... 250
5. شكر..... 251
6. المراجع..... 252
X. دراسة على المستوى الذري لآليات التشوّه والتحطم في المواد المركبة ذات الحاضنة المعدنية المقوّاة بالسيراميك.....255
1. مقدّمة... 255
2. الكمونات بين الذرية لأجل محاكاة التحريك الجزيئي..... 256
3. طريقة الذرة المُتضمَّنة الزاويّة (A-EAM)..... 258
3.1. إعادة صياغة كمون EAM..... 258
3.2. إعادة صياغة كمون SW..... 259
3.3. طريقة الذرة المُتضمّنة الزاويّة المتوافقة مع كمون SW 260
4. كمون (A-EAM) في حالة مواد مركّبة بحاضنة Al مقوّاة بجسيمات Si..... 261
5. سلوك التشوه والتحطم عند معدلات انفعال عالية في حالة المواد المركبة ذات الحاضنة المعدنية MMC..... 264
5.1. سلوك التقوية أو التمتين في المادة المركبة النانوبلّورية Al/Si 265
5.2. سلوك التحطم في المادة المركبة النانوبلّورية Al/Si 268
6. الخاتمة..... 271
7. شكر..... 272
8. المراجع..... 273

قسم التطبيقات الحيوية والبشرية

XI. المواد المُركَّبَة النانوية للغرافين الحامل لزمر وظيفية.....276
1. مقدمة... 276
2. أكسيد الغرافين..... 277
2.1. طرائق التحضير 277
2.2. توصيف أوراق GO 278
3. التعديل الوظيفي لأوراق الغرافين..... 282
3.1. التعديل الوظيفي العضوي لأوراق الغرافين 282
3.2. التعديل الوظيفي اللاعضوي لأوراق الغرافين 288
4. تطبيقات المواد المُركَّبَة النانوية للغرافين..... 291
4.1. الغرافين المُحوَّر بـ PMMA كطور مُقوٍّ للطور الرابط البوليمري PMMA 292
4.2. المواد المُركَّبَة النانوية للمعادن النبيلة/الغرافين بمثابة ركائز لـ SERS 293
5. الاعتبارات والتحديات 296

6. شكر وتقدير 296
7. المراجع..... 297
XII. المواد المُركَّبَة الحيوية الوظيفية للبولي سَّكَّاريد والتي تحتوي على جسيمات نانوية لاعضوية.....301
1. مقدمة.....301
2. خصائص البولي سكاريدات المتعلقة بالتطبيقات الحيوية 301
3. الجسيمات النانوية اللاعضوية..... 304
3.1. الجسيمات النانوية المغناطيسية 304
3.2. الجسيمات النانوية المعدنية: 305
3.3. الجسيمات النانوية اللاعضوية المتلألئة luminescent 307
4. استراتيجيات كيميائية تحضيرية لمواد مُركَّبَة أساسها بولي سَّكَّاريد 310
4.1. مواد مُركَّبَة مُحضَّرة بالكُتلة..... 310
4.2. جسيمات نانوية للمادة المُركَّبَة 313
5. التطبيقات الحيوية لمواد مُركَّبَة نانوية أساسها بولي سَّكَّاريد 314
5.1. تطبيقات التقانة الحيوية..... 315
5.2. تطبيقات طبية حيوية..... 316
5.3. الملاحظات الختامية والاتجاهات المستقبلية 317
6. شكر وتقدير 318
7. المراجع..... 319
XIII. تطبيقات البوليمرات المُركَّبَة النانوية المُضادة للأحياء الدقيقة في تعبئة وتغليف الغذاء.....324
1. مقدمة... 324
2. التعبئة والتغليف المُبْتكر لتغليف المواد الغذائية..... 324
2.1. التغليف الغذائي المضاد للأحياء الدقيقة..... 325
2.2. تطبيقات تكنولوجيا النانو في تعبئة وتغليف الغذاء 326
3. تحضير أفلام مُركَّبَة نانوية مضادة للأحياء الدقيقة تحتوي على Ag وZnO 332
4. تطبيقات المواد المُركَّبَة البوليمرية النانوية في تعبئة وتغليف عصير برتقال طازج 333
5. تأثير أنظمة التعبئة والتغليف المُركَّبَة النانوية والتي تحتوي على الفضة وZnO في تثبيط Lactobacillus plantarum في عصير البرتقال..... 337
6. قياس تحرير الأيونات المعدنية 339
7. الخاتمة..... 339
8. شكر وتقدير 339
9. المراجع..... 340
XIV. المواد المُركَّبَة البوليمرية النانوية الوظيفية المُشتقة من ألياف السيلولوز الميكرويَّة.....342
1. مقدمة... 342

2. ألياف السيلولوز النانوية 342
2.1. شعيرات السيلولوز النانوية..... 343
2.2. ألياف السيلولوز الميكرويَّة (MFC) 343
3. القيود المفروضة على MFC في تطبيقات المادة المُركَّبَة 344
4. التحويرالكيميائي لـ MFC 345
4.1. إدخال زمرة كربوكسي ميتيل لـ MFC 346
4.2. أستلة MFC 347
5. تحضير مواد مُركَّبَة نانوية من MFC..... 348
5.1. المواد المُركَّبَة النانوية من HPC 348
5.2. المواد المُركَّبَة النانوية من PLA 350
6. الخاتمة..... 353
7. المراجع..... 354
XV. منظومة الصيغ المتعددة للمركبات النانوية لأدوية الالتهاب غير الستيروئيدية لحموض أريل الكانويك 357
1. المقدمة..... 357
2. الهيدروكسيدات ذات الطبقة المضاعفة (LDHs)..... 357
2.1. بنية الـ (LDHs) 358
2.2. تقنيات تحضير الـ LDH 358
2.3. توصيف الهيدروكسيدات ذات الطبقة المضاعفة (LDHs) ومركباتها النانوية..... 358
2.4. خصائص الـ LDH 361
3. الأدوية المضادة للالتهاب غير الستيروئيدية (NSAIDs)..... 362
3.1. الخصائص الفيزيوكيميائية لـ NSAIDs 363
3.2. استراتيجيات الصيغ الدوائية لمركبات الـ NSAIDs..... 364
4. الأبحاث التجريبية الجديدة..... 365
4.1. المواد والأدوية المستخدمة..... 365
4.2.تراكيب المواد المُركّبَة النانوية للأدوية المنتقاة..... 365
5. توصيف المواد المُركّبَة المحضرة..... 366
6. النتائج والمناقشة 367
6.1. تأثير تقنية التحضير على نسبة الدواء المندمجة..... 367
6.2. بنية المادة المُركّبَة النانوية لمنظومة دواء-LDH 368
6.3. تحليل أشعة X للمواد المُركّبَة النانوية لمنظومة دواء-LDH 369
6.4. طيف الأشعة تحت الحمراء لمنظومة دواء-LDH متناهية الصغر..... 373
6.5. الخصائص الصيدلانية لمضادات الالتهاب غير الستيروئيدية (NSAIDs) وموادها المُركّبَة النانوية LDH..... 373
7. التوقعات المستقبلية لـ LDH..... 378

8. المراجع 380
XVI. الجزئيات الشجرية الدِندريمرات (Dendrimers) في مكافحة فَيروس العَوَزِ المَناعِيِّ البَشَرِيّ (فَيروسُ الإِيدز)..... 383
1. مقدمة... 383
2. وباء HIV-1 فشل HAART ضرورة وجود أسلوب جديد للعلاج 383
3. العلاج الجيني: آلية تدّخل الـ RNA 384
4. الحواجز والناقلات (vector) لنقل الحموض النووية 385
5. الدندريمرات كصنف جديد من الجسيمات النانوية لنقل الدواء والمورِّثة..... 386
6. الدندريمرات كعوامل علاجية مضادة لفَيروس العَوَزِ المَناعِيِّ البَشَرِيّ (HIV)..... 387
7. الثورة المحتملة في توصيل الجينات: الدندريمرات كحاملات للمورثة في العلاج المضاد للفيروس HIV 389
8. الخاتمة..... 392
9. شكر وتقدير 392
10. المراجع..... 393

تمهيـــــد

د. عباس أ. هاشم
جامعة شيفيلد هالام، المملكة المتحدة

أَجريْتُ حالياً أبحاثاً في العديد من المجالات المهمة، التي تغطي بوجه رئيس العمل على الحساسات الحيوية والكيميائية، وتصنيع تجهيزات الأغشية الرقيقة نصف الناقلة وتوصيفها. حالياً، لديّ اهتمام كبير بالتلوث البيئي الإشعاعي والمعالجة الجرثومية. يعمل فريق من الباحثين عملاً جدياً لتحقيق نتائج جديدة في هذا المجال. كما أنني عضو في الفريق المشرف على طلاب الدكتوراه في مجالات تطوير تجهيزات محسات أو حساسات الدليل الموجي المستوي القائمة على السيليكون، ودراسة النفق الإلكتروني غير المرن في البنى النانوية النفقية المستوية لتطبيقات المحسات، وتطوير مركبات التيليريوم العضوية (IV) لتطبيقات أنصاف النواقل. أُعَدّ متخصصاً في تقنيات تحليل المعطيات وبنية السطوح النانوية. لقد عملتُ محرّراً لكثير من الكتب، وعضواً في هيئة تحرير عدد من المجلات العلمية، ونشرتُ كثيراً من النشرات العلميّة ولديّ العديد من براءات الاختراع.

قسم التطبيقات الإلكترونية

I. المواد المركبة النانوية الشمسية

زندونغ تشِنغ
قسم الهندسة الكيميائية أرتي ماك فِرن وبرنامج الهندسة وعلوم المواد والبرنامج المهني في التقانة الحيوية، جامعة A&M تكساس، كولج ستيشين، تكساس، الولايات المتحدة الأمريكية

1. المقدمة

تُعد طاقة الشمس التي تضرب الأرض سنوياً هائلة: 3×10^{24} J، وهي أكثر بنحو 10,000 مرة مما يستهلكه سكان العالم حالياً (M. Gratzel, 2007; B. Li, et al., 2006). الاستهلاك العالمي السنوي للطاقة هو 5.0×10^{20} J، ومن المتوقع أن ينمو نحو 2% سنوياً على مدى السنوات الـ 25 المقبلة. (US_Energy_Information_Administration, 2010). يمكن أن توفّر تغطية 0.1% من سطح الأرض بالخلايا الشمسية ذات الكفاءة 10% الاحتياجات الحالية للعالم كله من الطاقة (B. Li, et al., 2006). ولكنّ، الكهرباء المولّدة حالياً من الخلايا الشمسية أقلّ من 0.1% من إجمالي الطلب العالمي على الطاقة (P. V. Kamat, 2007). يعتمد الجيل الأول من التجهيزات الفوتوفولطية photovoltaic (PV) على خلايا أحادية البلورة ومتعددة البلورات من وصلات p–n من السيليكون. وهي متوفرة تجارياً للتركيب، والأكثر توفراً في السوق وتصل لنحو 85% وتوفر طاقة بكفاءة 15% ولكنها تعاني من ارتفاع تكلفة التصنيع والتركيب. هنالك متطلبات للتصنيع من نقاوة عالية لبلورات السيليكون إضافة للتصنيع عند درجات حرارة مرتفعة بهدف الحصول على خلية الرقاقة wafer. تستعمل التجهيزات PV من الجيل الثاني أغشية رقيقة نصف ناقلة متعددة البلورة، تقوم بمعظمها على CdTe، ونسبة توفرها في السوق بنحو 15% (S. Ruhle, et al., 2010). تخفّض الأغشية الرقيقة (CIGS) المصنعة من $CuInGaSe_2$ من التكلفة ولكن تحتاج إلى تحسين كفاءتها عند التطبيقات العملية. سوف تقوم تجهيزات الجيل الثالث على المواد المركبة النانوية (أنصاف نواقل نانوية البنية، تجمعات هجينة عضوية–لاعضوية، وتجمعات جزيئية) تهدف إلى تحقيق كفاءة عالية بتكلفة مجدية اقتصادياً (P. V. Kamat, 2007). تقدّم البنية النانوية احتجازاً كمومياً مكانياً لتحسين الخواص البصرية للمواد النانوية نصف الناقلة. يوفّر استعمال مكونات متعددةٍ درجةً عالية من المرونة وضبطاً لخواص المواد المركبة النانوية ووظائفها.

جرى تطوير المواد المركبة النانوية للوصول إلى أداء عالٍ للتجهيزات في مجال الطاقة الشمسية، استُعملت المواد المركبة النانوية للتغلب على محدودية المواد الأحادية في الاستجابة الطيفية الشمسية (هندسة القطاع المحظور–الفجوة القطاعية band gap)، وانتقال الإلكترونات والثقوب (هندسة العيوب)، وتفاعل الإلكترونات أو الثقوب مع الكيماويات (هندسة الحفّازات)، وتخفيض التكاليف (اعتبارات اقتصادية).

2. تاريخ المواد المركبة النانوية الشمسية

جرى تطوير أولى الخلايا الشمسية الفوتوفولطية PV، سيليكون (p/n)، من قبل Chapin et al. في مختبرات بِل عام 1945 (D. M. Chapin, et al., 1954). تكلّف هذه الخلايا المسماة بالجيل الأول من الخلايا الشمسية نحو 4 دولار للواط نتيجة للمواد المستعملة (بلورة أحادية Si منخفضة العيوب وذات جودة عالية، كبسولة تغطية زجاجية مقواة ذات محتوى منخفض

من الحديد). لقد استُعملت في استكشاف الفضاء سريعاً. بدأ الاستعمال المنزلي الكبير في 1978 عندما قامت ناسا NASA بتركيب منظومة ذات 3.5 kW في 16 منزل من قرية إنديا في محمية Papago، أريزونا. بمعزل عن الاستعمال المنتظم لها في حاسبات الطاقة، وإشارات المرور، والساعات، وغيرها من الأجهزة الصغيرة، نما استعمال الخلايا الشمسية ببطء ولكن باطّراد (L. M. Goncalves, et al., 2008). ظهرت أول خلية Si عديمة التبلور (a–Si) عام 1976 مباشرة بعد صدمة النفط الأولى (D. E. Carlson & C. R. Wronski, 1976). إنّ معدل الامتصاص العالي لـ a–Si بالمقارنة مع السيليكون البلوري جعل منها تقنية أغشية رقيقة. غالباً ما تُسمى الخلايا الشمسية القائمة على تقنية الأغشية الرقيقة بالجيل الثاني من الخلايا الشمسية وذلك بهدف الوصول إلى تكلفةٍ أخفض من تكلفة خلايا الجيل الأول. ومن بين تقانات الأغشية الرقيقة الثلاث (a–Si, CdTe, Cu(In,Ga)Se2), فإنّ خلايا Cu(In,Ga)Se2 أي (CIGS) كان لها المستقبل الأفضل، نظراً لارتفاع الكفاءة، حيث وصلت كفاءتها العظمى المؤكدة إلى 19.2% عام 1999 (M. A. Contreras, et al., 1999; M. A. Green, et al., 2008) وكذلك انخفاض استهلاك طاقة التصنيع. تقوم كل من الخلايا الشمسية في الجيلين الأول والثاني على تجهيزات أحادية الوصلة تكون فيها حدود الكفاءة الترموديناميكية المحسوبة (33.7%) وتسمّى حدّ شوكلي–كيسِر Shockley–Queisser limits (W. Shockley & H J. Queisser, 1961). صُنعّت خلية ذات ست وصلات (6J) (AlInGaP/InGaP/AlInGaAs/InGaAs/InGaNAs/Ge) بكفاءة قصوى 57% (M. Bosi & C. Pelosi, 2007). والحد النظري لخلية ذات طبقات لا متناهية هو 68% (A. Devos, 1980). لا تشكّل التكلفة مشكلة كبيرة في التطبيقات الفضائية، حَلّت الخلايا المتعددة الوصلات محلّ خلايا السيليكون. ما تزال الخلايا الشمسية من الجيل الثاني والخلايا تكدّس أنصاف النواقل المتعددة الطبقات قيد التطوير.

ملوّن Ag	Vogel	1883
Si–p/n	Chapin et al.	1954
انقسام الماء بـ TiO_2	Fujishima &Hoda	1972
a–Si	Carlson et al.	1976
ZnO–DSSC	Matsumura et al.	1976
QDSSC	Serpone et al.	1984
TiO_2–DSSC	Gratzel et al.	1991
CIGS 19% كفاءة	Contreras et al.	1999

الجدول 1: تاريخ المواد المركبة النانوية الشمسية.

تاريخياً، كانت أفلام التصوير غير حساسة بشكل خاص لمنتصف الطيف والضوء الأحمر نظراً لاتساع القطاع المحظور في حبيبات هاليد الفضة من 2.7 eV إلى 3.2 eV(الشكل 1) حيث تتسم بامتصاص مهمل عند أطوال موجية أكبر من 460 nm (M. Gratzel, 2001). اكتشف Vogel (W. West, 1974) أنّه يمكن جعل مستحلب هاليد الفضة محسَّساً بإضافة صباغ (ملون) لتوسيع مجال الحساسية الضوئية لأطوال موجية أكبر. بعد أربع سنوات لاحقة، امتدّ هذا المفهوم في تحسين الصباغ المضاف إلى الخلايا الفوتو كهربائية من قبل Moser من خلال استعمال إريتروزين erythrosine على إلكترونات من

هاليد الفضة (M. Gratzel, 2001). لقد عُرف فيما بعد أنه يتوجّب امتزاز الملوّن على الإلكترونات نصف الناقلة في طبقة أحادية شديدة التراص للوصول إلى الكفاءة العظمى (R. C. Nelson, 1965)، وأنّ انتقال الإلكترون هو الآلية المهيمنة في عملية التحسّس sensitization (K. Hauffe, et al., 1970). أصبحت الكيمياء الكهربائية الضوئية مجال بحث مزدهر بناء على الأسس الموضوعة من قبل أعمال (W. H. Brattain & C. G. B. Garrett, 1955) وبعد ذلك (H. Gerische, 1966) الذي تولّى أول دراسات كهروكيميائية وكيميائية ضوئية مفصلة للسطح البيني الكهرليتي electrolyte interface النصف الناقل.

الشكل 1: القطاعات المحظورة لأنصاف النواقل.

لقد أشعلت أزمة النفط عام 1973 البحث الحثيث عن الخلايا الكهركيميائية الضوئية (K. Kalyanasundaram, 1985). أصبح أكسيد التيتانيوم TiO2 النصف الناقل المفضل للتفكك الضوئي للماء بعد استخدامه من قبل فوجيشيما وهوندا عام 1972 (A. Fujishima & K. Honda, 1972).

وجاء حل مشكلة عدم الثبات تجاه التآكل الضوئي لأنصاف النواقل ذات القطاع المحظور الضيق للامتصاص الكفوء لضوء الشمس، من خلال فصل الامتصاص الضوئي عن وظائف توليد الشحنات

جرى استعمال مُحسّس نقل إلكتروني يقوم بامتصاص الضوء المرئي ويحقن حاملات الشحنة عبر الوصلة كهرليت–نصف الناقل إلى الركيزة المستقرة ذات القطاع المحظور العريض. قاد هذا المفهوم إلى تطوير خلايا شمسية مُحسَّسة بملوّن dye–sensitized solar cells (DSSC) عام 1991 (B. Oregan & M. Gratzel, 1991).

طوّر Matsumura et al., ZnO–DSSC عام 1976 (H. Tsubomura, et al., 1976). يكون نصف الناقل في

الـ DSSC في الحالة الوسطية mesoscopic state (M. Gratzel, 2001): منتظم بدقة مع مساحة سطح داخلي هائلة (شبكات راشحة نانوية المسام). تُصنع أغشية أنصاف النواقل (TiO2, ZnO, SnO2, CdSe,...) من صفيفات Arrays من بلورات صغيرة بقياس بضعة نانومترات، مترابطة فيما بينها للسماح بحصول نقل كهربائي. يكون لهذه البنية مساحة سطح متاحة للامتصاص الكيميائي للملون أكبر (بما يزيد عن ألف مرة) من تلك المتاحة لإلكترود مسطّح غير مرتّب. ازداد التيار الضوئي في ضوء الشمس القياسي 103–104 مرة عند المرور من البلورة الأحادية إلى الإلكترود النانويّ البلورة. لقد جرى الوصول إلى كفاءة تحويل طاقيّ إجمالية 10.4% لـ DSSC (M. A. Green, et al., 2008; M. K. Nazeeruddin, et al., 2001). الكفاءة القياسية لـ DSSC هي 12% للخلايا الصغيرة وبحدود 9% في الوحدات المصغرة (A. Hagfeldt, et al., 2010).

لقد أثارت DSSC الناجحة الاهتمامَ بالخلايا الترادفية tandem cells لتحليل الماء بالضوء المرئي. تأتي الحاجة إلى الخلايا الترادفية لسببين. الأول، أنّ معظم أنصاف النواقل من الأكاسيد المعدنية (مثل WO3، Fe2O3 ، TiO2) تستطيع فقط إرجاع الماء أو أكسدته وليس الاثنان معاً. ثانياً، تمتص معظم أنصاف النواقل من الأكاسيد المعدنية الضوء UV فقط. تستطيع DSSC استعمال الضوء المرئي بكفاءة ويمكن لـ TiO2 إرجاع الماء، وقد استُعملت TiO2 DSSC كإلكترود سفلي لامتصاص الضوء المرئي وإرجاع الماء إلى غاز الهيدروجين، وهو مقترن بالإلكترود العلوي، إما WO3 البلوري (C. Santato, et al., 2001) أو Fe2O3 (S. U. M. Khan & J. Akikusa, 1999) لامتصاص الجزء الأزرق من ضوء الشمس. هذا التشكيل مشابه جداً للمخطط Z "Z–scheme" الخاص بالتركيب الضوئي للنباتات الخضراء التي تمتص أجزاء متكاملة من الطيف الشمسي، حيث تؤكسد إحدى النظم الضوئية الماء إلى أوكسجين وتولّد الأخرى المركب NADPH المستعمل في تثبيت ثاني أكسيد الكربون. في الوقت الراهن، تصل كفاءة التحول الإجمالي من ضوء الشمس القياسي إلى طاقة كيميائية 4.5%.

جرى تعزيز فكرة الحساسية باستعمال النقاط الكمومية quantum dots عوضاً عن الملوّن بحيث تكون مربوطة بحاضنة الأكسيد نصف الناقل كماصات للضوء، نرى ولادة الخلايا الشمسية المحسسة بالنقاط الكمومية quantum dots sensitized solar cells (QDSCs) عام 1984 (N. Serpone, et al., 1984). وبالمقارنة مع DSSC، فإنّ لـ QDSSC امتصاصاً أعلى، وقدراً أكبر من الاستقرار، ومجال طول موجي مناسب أعرض وقابل للضبط، والأهم من ذلك إمكان استثمار تولّد إكسيتون متعدد واستعمال إلكترونات حارة طاقتها أعلى من الحدّ الأدنى لقطاع الناقلية (A.J. Nozik, 2002). لقد وصلت الكفاءة الشمسية للوصلات السائلة QDSSCs 4.9% حالياً (G. Hodes, 2008; Q. X. Zhang, et al., 2011. أُعطي اسم الجيل الثالث من الخلايا الشمسية إلى التجهيزات (M. A. Green, 2003) الهادفة إلى تجاوز حد شوكلي–كيسر للوصلة الأحادية أو تجهيزات القطاع المحظور الأحادي (33.7%)، بل حتى حدّ التكدس اللانهائي للقطاعات المحظورة التي توافق تماماً الطيف الشمسي (68%)، والتنفيذات واسعة النطاق. من حيث المبدأ، يمكن تحويل ضوء الشمس إلى كهرباء بكفاءة قريبة من حد كارنو Carnot البالغ 93%. تُعدّ QDSSCs خلايا شمسية واعدة جداً من الجيل الثالث بسبب إمكاناتها في تحقيق نسبة تكلفة–كفاءة تنافسية. تُعدّ DSSCs خلايا شمسية من الجيل الثاني مع إمكان أن تصبح تجهيزات من الجيل الثالث إذا أمكن تحسين الكفاءة إلى حدّ كبير.

3. خلايا PV

3.1. الخلايا الشمسية المحسسة بملوّن

تختلف DSSCs عن تجهيزات أنصاف النواقل التقليدية في أنها تفصل وظيفة امتصاص الضوء عن انتقال حامل الشحنة وهذا ما يحلّ مسألة عدم استقرار أنصاف النواقل ذات القطاع المحظور الضيق باستعمال مفهوم قريب جداً من التركيب Compositing. يمتص محسّس الملوّن ضوء الشمس الوارد (الشكل 2) (M. Gratzel, 2004) ويستثمر الطاقة الضوئية لحثّ تفاعل انتقال إلكتروني موجّه. لـ DSSC المزايا التالية بالمقارنة مع الخلايا الفوتوفولطية القائمة على Si (D. Wei, 2010). (1) إنها غير حساسة لعيوب أنصاف النواقل مثل العيوب في Si. لقد وُجد أنّ انتقال الشحنة للإلكترونات المتولدة ضوئياً المارة من الجسيمات النانوية البلْورة والحدود الحُبيبيّة عالية الكفاءة (U. Wurfel, et al., 2008). (2) السطح البيني نصف ناقل–كهرليت semiconductor–electrolyte interface (SEI) سهل التشكّل وإنتاجه زهيد الثمن. (3) من الممكن تحقيق انتقال طاقي مباشر من الفوتونات إلى طاقة كيميائية باستعمال بنى نانوية المسام توفّر مساحة سطحية هائلة (تحسين بألف مرة مقارنة بطبقة أحادية) لامتزاز جزيئات الملوّن. أسماء أخرى لـ DSSC هي خلايا شمسية منتظمة نانوياً ومحسسة بملون، أو خلايا شمسية ذات حقن ميزوسكوبي، أو أوراق الشجر الصنعية، أو خلايا غراتزل (A. Hagfeldt, et Gratzel al., 2010). (4) إنها بديل أرخص من الخلايا الشمسية السيليكونية.

الشكل 2: تأثير التحسيس. تستطيع DSSCs تحويل الضوء المرئي إلى الكهرباء بينما لا يستطيع ذلك TiO2 فقط.

بسبب مشكلة التغليف التي يطرحها السائل في DSSC الرطبة التقليدية، أُنجز أيضاً كثيرٌ من العمل على DSSC الصلبة كلياً (U. Bach, et al., 1998). لبناء DSSC من الطور الصلب كاملاً، ينبغي اختيار ناقل صلب من النوع p ليحلّ محلّ

الكهرليت المنحل. يجب تكييف مستويات الأكسدة–إرجاع للملوّن والمواد من النوع p بعناية كي تعطي إلكتروناً في القطاع الناقل في أنصاف النواقل من النوع n (مثلاً، (H. Tsubomura, et al., 1976) ZnO, TiO2، SrTiO3, SnO2) وثقب متوضّع على الناقل من النوع p (مثلاً، CuI (K. Tennakone, et al., 1998)، CuSCN (B. Oregan & D. T. Schwartz, 1995). لقد صُنعت أيضاً DSSC الصلبة باستعمال TiO2 والبوليميرات الناقلة (البولي بيرول (K. Murakoshi, et al., 1998) والبولي أنيلين (S. Ameen, et al., 2009)) وبوليمير منخفض القطاع المحظور (W. S. Shin, et al., 2007). لقد أُشير أيضاً إلى أنّ DSSCs ذات الطور الصلب القائمة على السوائل الأيونية تحسّن من كفاءة التحويل (P. Wang, et al., 2003)، وتوفّر الطبيعة غير الطيارة للسوائل الأيونية تغليفاً سهلاً للـ DSSC القابلة للطباعة.

لقد صُنعت DSSCs ذات الحالة الصلبة واللدنة الحاوية على أنابيب الكربون النانوية أحادية الجدران single walled carbon nanotubes (SWNT) (N. Ikeda & T. Miyasaka, 2007). يمكن أن تزداد كفاءة التحويل الضوئي بمعامل 2 عند استخدام SWNT كدعامات ناقلة في DSSC القائمة على TiO2 (A. Kongkanand, et al., 2007). لقد أُدخل الغرافين أيضاً في دراسة DSSC حديثاً. جرى استعمال أغشية شفافة وناقلة وفائقة الرقة من الغرافين كبديل لمساري النافذة من أكاسيد المعادن المستخدمة في كل مكان في DSSCs (X. Wang, et al., 2008). وفيما يخص المنشورات، فإن ZnO هو حتى الآن في المركز الثاني بعد TiO2، ويعود هذا بصورة أساسية إلى السهولة النسبية في اصطناع ZnO عالي البَلْورة بمورفولوجيات متنوعة، مثل الجسيمات النانوية والأسلاك النانوية، والقضبان النانوية، ورباعيات الأرجل tetrapods، والورود النانوية، والصفيحات النانوية والبنى النانوية المتفرعة. جرى اصطناع ZnO المنتظم نانوياً من خلال تنوع عريض من التقنيات. تاريخياً، كان ZnO واحداً من أوائل أنصاف النواقل التي استُعملت في DSSCs (H. Tsubomura, et al., 1976). إنّ القطاع المحظور في ZnO مشابه لـ TiO2 (الشكل 1). لـ ZnO حركية إلكترونية أعلى من TiO2 مما من شأنه أن يُحبّذ النقل الإلكتروني. ولكن ZnO ليس مستقراً كيميائياً؛ فهو ينحلّ في شروط حمضية وأساسية. وهناك أكاسيد معدنية أخرى مستعملة في DSSCs تضم SnO2، SrTiO3 وغيرها.

تعد DSSC الخلية الشمسية الوحيدة التي تستطيع أن توفر كلاً من الشفافية والمرونة. سيكون لـ DSSCs ذات الطور الصلب والقابلة للطباعة مستقبل واعد في تطوير إلكترونيات بصرية كفوءة وطيّعة (S. Gunes & N. S. Sariciftci, 2008). كفاءتها قابلة للمقارنة مع الخلايا الشمسية السيليكونية عديمة التبلور ولكن بتكلفة أقل بكثير، وبقاء أطول، وعمل عند زوايا عريضة. تعمل أيضاً DSSCs بكفاءة أعلى بالضوء الداخلي لأنّ الملوّن يمتص ضوء الشمس المنتثر (المتشتت) وضوء الفَلْورة (D. Wei, 2010).

إنّ هدف التحدي لتقانة DSSC الحالية ، لكنه قابل للتحقيق، هو إنجاز كفاءات فوق 15%. إذ يتطلب تطوير نظم ملون–كهرليت تعطي إعادة توليد فعالة للملون المتأكسد عند قوة محركة من 0.2–0.4 V (A. Hagfeldt, et al., 2010). إنّ DSSC مثال جيد عن منظومة تكون فيها وظيفة التجهيز بمجمله أفضل من تلك المتوقعة من جمع خواص مكوناته (A. Hagfeldt, et al., 2010). لا ينقل الإلكترود TiO2 المنتظم نانوياً أي تيار كهربائي وهو بذاته عازل جيد جداً. يتفكك

الملون N3 التقليدي المذاب في محلول بعد ساعات قليلة تحت الضوء. ولكن عندما تُجمّع هذه في تجهيز عامل، تنقل الخلية الشمسية تياراً كهربائياً يصل إلى 20 mA/cm2 ويبقى الملون مستقراً لأكثر من 15 عاماً في إشعاع الشمس الخارجي. ولهذا فإنّ الوظيفة الفوتوفولطية هي الخاصة الناشئة من التجهيز المؤلّف من المكونات الفردية من نصف الناقل والمحسس والكهرليتات.

تضمّ الاتجاهات المستقبلية في تطوير DSSCs (1) الملونات العضوية التي يمكن أن توسّع الامتصاص الضوئي إلى ما دون الأحمر القريب مع استقرار حراري وضوئي (K. Kalyanasundaram & M. Gratzel, 1998)، و(2) اصطناع وتعديل أنواع متعددة من TiO2 أو غيره من أنصاف النواقل والمواد النانوية (X. B. Chen & S. S. Mao, 2006)، و (3) تعديل الخواص الفيزيائية لـ TiO2 المنتظم نانوياً ليمتط الامتصاص الضوئي إلى المنطقة المرئية (X. B. Chen, et al., 2005; S. U. M. Khan, et al., 2002).

3.2. الخلايا الشمسية المحسسة بالنقاط الكمومية

إنّ مفهوم الخلايا الشمسية المحسسة بالنقاط الكمومية Quantum dot sensitized solar cells (QDSSCs) مأخوذة من خلايا غراتسل الفوتوكهركيميائية، أي الخلايا الشمسية المحسسة بملون (DSSC) (B. Oregan & M. Gratzel, 1991). ونظراً للمقاس المتشابه للنقاط الكمومية Quantum dot (QD) والبلورات النانوية لأنصاف النواقل من الأكاسيد المعدنية، فإنّ جميع QDSSCs عبارة عن مواد مركبة نانوية بغرض أَمْثلة استجابة الطيف الشمسي للمواد الناتجة.

إنّ للمحسسات في الخلايا الشمسية من النقاط الكمومية مزايا عديدة واعدة على محسسات الملونات: (1) قطاعات طاقية قابلة للضبط (S. Gorer & G. Hodes, 1994). إذ يمكن ببساطة ضبط القطاعات المحظورة بتغيير أبعاد وأشكال QDs، وكذلك التوافق الجيد مع الطيف الشمسي. كما أن هنالك أيضاً مجال قطاع محظور أعرض لنصف الناقل من الملونات. (2) عامل امتصاص كبير (عادة بخمسة أضعاف (G. Hodes, 2008)) (I. Moreels, et al., 2007). يجري الحفاظ على خاصية الانطفاء (الامتصاص) العالية لأنصاف النواقل الجسيمة عند العبور إلى المقاس النانوي (W. W. Yu, et al., 2003). (3) إنتاج أزواج إلكترون–ثقب لكل فوتون باستعمال إلكترونات حارة (V.I. Klimov, 2006; A. J. Nozik, 2002; R. D. Schaller & V. I. Klimov, 2004; Y. Takeda & T. Motohiro). تضم المزايا الأخرى مقاومة ممتازة تجاه الابيضاض الضوئي photobleaching مقارنة بالملونات العضوية والعضوية المعدنية (G. Hodes, 2008)، وانخفاض التكلفة وسهولة الاصطناع. وعلاوة على ذلك، فإنّ إنتاج QDs أرخص بكثير بالمقارنة مع مثيلاتها والتي يتم اصطناعها عند درجات حرارة أخفض وبمقاربات معتمدة على المحلول.

وبالرغم من كلّ مزايا QDs الواردة أعلاه، بالمقارنة مع الملونات، فإنّ أفضل الكفاءات المذكورة لـ QDSSCs ما تزال أخفض من تلك لـ DSSCs. يُتوقّع تحسن كبير في كفاءة QDSSCs مقارنة بـ DSSCs. الفروق الرئيسة بين هذين النوعين من الخلايا هي (G. Hodes, 2008): (1) يمكن أن يعيق الامتصاص متعدد الطبقات لـ QDs على سطح الأوكسيد وسطيّ المسامات، بالمقارنة مع طبقة وحيدة من الملون الممتص، معدلَ الانتقال الإلكتروني من QD إلى الأوكسيد. (2) يجري استعمال كهرليتات متعددة (I. Mora–Sero & J. Bisquert, 2010). يمكن لكهرليت متعدد اليوديد (بولي يوديد) المستعمل في DSSC أن

يكون مفيداً لـ QDSSC أيضاً. ولكنّ اختيار الكهرليت يعتمد على نصف الناقل الامتزازي النوعي المستعمل، ولم يجرِ الوصول إلى أي جملة كهرليت أمثلية. (3) وجود مصيدات شحنات سطحية كثيرة على QDs الممتزة مما يزيد من إعادة التجميع recombination. يمكن القيام بتخميلٍ passivation لحالات السطح على QDs بعد توضُّع QDs على الأوكسيد، وذلك بطلاء الـ QDs بقشرة نصف ناقلة ذات قطاع محاذ مناسبة أو بامتزاز جزيئات عضوية مخملة طويلة السلسلة على QDs. يمكن أن يجري تخميل السطح البيني QD– أوكسيد بتوضيع مسبق لطبقة واقية (دارئة) أو لجزيئات صغيرة على الأوكسيد قبل توضُّع QD. لقد طُلي نصف الناقل ZnS ذي القطاع المحظور العريض على سطح النقاط الكمومية CdS التي نُمِّيت في الموقع على عقيق معكوس TiO2 وأدى إلى زيادة في الكفاءة نظراً لانخفاض المصيدات السطحية لـ QD (L. J. Diguna, et al., 2007b).

عرضت دراسة حديثة CdS QDSSC قائمة على غشاء TiO2 وسطيّ المسامات ذات استقرار رائع باستعمال الكهرليت I– /I3– (M. Shalom, S. Dor, et al., 2009). جرى استعمال التوضُّع بحمام كيميائي Chemical Bath Deposition (CBD) لتوضُّع CdS QDs ضمن الشبكة المسامية. لقد حسّن طلي الغشاء المحسس بـ QD بطلاء رقيق من TiO2 عديم التبلور أداءَ الخلية الشمسية واستقرارها الضوئي، مما أكّد فرضية أنّ الطلاء يُخمّل حالات سطح QD التي تعمل كمصيدات ثقوب وهي مسؤولة عن التفكك الضوئي للجهاز. إضافة إلى ذلك، خفّض هذا الطلاء من إعادة تجميع الإلكترونات من CdS QDs و TiO2 الوسطيّ المسامات إلى محلول الكهرليت. جرى تحقيق كفاءة تحويل كلية من الضوء إلى طاقة كهربائية قدرها 1.24%.

تؤدي مستويات قطاعي التكافؤ والناقلية في QDs دوراً مهماً في فرض النقاط الثقوب والإلكترونات المتولدة ضوئياً عند السطح البيني. ترتبط النقاط الكمومية لكل من CdSe و CdTe بقوة مع TiO2 من خلال جزيء رابط، وتحقن إلكترونات في TiO2 بمعدل فائق السرعة عند إثارة القطاع المحظور. لـ CdTe قطاع ناقلية أكثر سلبية (1.25V– بالنسبة إلى إلكترود الهيدروجين النظامي) بالمقارنة مع CdSe (1.2V– بالنسبة إلى إلكترود الهيدروجين النظامي) ومن ثمّ فهو يحقن الإلكترونات ضمن الجسيمات النانوية لـ TiO2 بمعدل أسرع. ولكنّ نشاطية الثقوب المولّدة ضوئياً بكهرليت السلفيد تحدّد مدى ملاءمتها في QDSSCs (J. H. Bang & P. V. Kamat, 2009). تبقى CdSe متجددة في أثناء عمل QDSSC لأنّ الثقوب المولَّدة ضوئياً تُستعاد من قبل أيونات السلفيد S2– . تُظهِر كفاءة تحويل عظمى ضوء وارد إلى شحنة Incident Photo to Charge conversion efficiency (IPCE) مدى ملاءمة هذا النظام في الخلايا الشمسية الفوتوكهركيميائية. على أنّ السيناريو يكون مختلفاً في حالة QDSC القائمة على CdTe. إنّ تشكّل طبقة من CdS وعدم القدرة على استعادة الثقوب المولّدة ضوئياً يجعل CdTe مرشحاً ضعيفاً لـ QDSCs. جرى استعمال سلسلة من الأزواج المؤكسدة–المرجعة redox في الخلايا الفوتوكهركيميائية كبديل لـ S^{-2}/S_n^{-2} . ولكنّ لايبدو أنّ أحداً منها يعطي الاستقرار الضوئي المطلوب للإلكترودات QD من CdTe؛ فمعظمها يتسبب بالتآكل الفوري لـ QD CdTe حتى في ظل الظروف المحيطة. وعلى الرغم من سرعة معدل الحقن الإلكتروني الملحوظ، فإنه يتمتع بكفاءة كمومية خارجية ضعيفة 3% (J. H. Bang & P. V. Kamat, 2009). وقد جرى فهم الاختلاف في أداء

هذين النظامين بالاعتماد على موقع قطاع التكافؤ لكل منهما (0.53 V في CdSe و0.1 V في CdTe). إنّ المستويات الطاقية لقطاعات التكافؤ هي مقترنة مع الأزواج المؤكسدة المرجعة مثل الزوج سلفيد/بولي سلفيد (−0.5 V) حيث تُعاد الثقوب من CdSe حصراً وليس من CdTe. يؤدي هذا الفشل في استرجاع الثقوب المولدة ضوئياً إلى تفكك CdTe. ولهذا، فإنّ اختيار CdTe في تشغيل QDSSCs (أي الخلايا الفوتوكهركيميائية) يطرح حالياً تحدياً خطيراً.

عموماً، هناك طريقتان معتمدتان لتحقيق محسسات QD فوق أغشية TiO2 وسطية المسامات: (1) نمو مباشر للـ QDs على سطح المصعد الضوئي photoanode من TiO2 بالتوضُّع بالحمام الكيميائي chemical bath deposition (CBD) أو بالتفاعل والامتزاز الطبقي الأيوني المتتابع successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR)؛ (2) نقاط كمومية غروية مسبقة الاصطناع مرتبطة بسطح الإلكترود مباشرة أو بمساعدة جزيئات رابطة ثنائية الوظيفة. تُجمع هاتان الطريقتان أحياناً بغية تحقيق توضُّع محسس مشترك (L. Yin & C. Ye, 2011; Q. X. Zhang, et al., 2011). فمثلاً، يمكن اصطناع CdSe مسبقاً بشكل غرويّ بأشكال ومقاسات مختلفة بحيث يمكن ربطها بأنصاف نواقل ذات قطاع عريض (حاضنة النقل الإلكتروني) (S. Gimenez, et al., 2009; N. Guijarro, et al., 2009) أو من خلال جزيئات رابطة ثنائية الوظيفة (H.J. Lee, et al., 2008; I. Mora-Sero, et al., 2008; I. Robel, et al., 2006). لقد جرت تنميتها مباشرة أيضاً على سطح نصف ناقل ذي قطاع محظور عريض بطريقة CBD (L. J. Diguna, et al., 2007a; O. Niitsoo, et al., 2006; Q. Shen, et al., 2008)، أو SILAR (H. Lee, et al., 2009) أو التوضُّع الكهربائي (C. Levy-Clement, et al., 2005).

في QDSSC، يتراوح عموماً قطر QDs المرتكزة على المصعد الضوئي من 3 إلى 8 nm، وهو أكبر بكثير من ذاك الخاص بالملونات. وفي حالة غشاء TiO2 قائم على جسيمات نانوية عادية، يكون من السهل جداً سدّ المسامات الداخلية عند توضُّع QDs. تؤثر عوامل أخرى مثل مورفولوجيا TiO2، ومساحة السطح، وبنية المسامات الداخلية وغيرها تأثيراً قوياً على تحميل QDs وأداء الخلية. بالطبع، الاحتجاز الضوئي optical confinement وأثر تبعثر الضوء لتحسين كفاءة الامتصاص الضوئي ضروريان أيضاً. بهدف تحسين كفاءة تجمّع QDs على المصعد الضوئي TiO2، فقد جرى تقصي تأثير الخواص البنيوية لمصاعد ضوئية متنوعة من TiO2 على الأداء الفوتوفولطي لـ CdS/CdSe- QDSSCs تقصياً منهجياً (Q. X. Zhang, et al., 2011). أظهرت النتائج أنه وعلى عكس DSSCs التقليدية، فإنّ المساهمة الرئيسة للطبقة المبعثرة لـ QDSSCs هو ضبط توزّع الفتحة لإلكترود العمل TiO2 لتوضُّع CdS/CdSe، وتمديد طول المسار الضوئي، وتخفيض إعادة الاتحاد recombination الإلكتروني. وفي الوقت نفسه، يحقق إدخال جسيمات TiO2 ذات مقاس كبير 300 nm إلى المصعد الضوئي توزعاً عريضاً لمقاسات المسامات من بضعة نانومترات إلى ما يزيد عن 50 nm ما يؤمن تغطية فعالة من CdS/CdSe على سطح المصاعد الضوئية TiO2 ويسهّل أيضاً تغلغل الكهرليت من البولي سلفيد في أغشية TiO2. يمكن أن تعطي بنية طبقة مضاعفة للمصعد الضوئي كفاءة تحويل ضوء إلى كهرباء قدرها 4.92% بمساحة فعالة ضوئياً قدرها 0.15cm2، وهي من بين أفضل النتائج لـ QDSSCs.

ولحصاد أكبر قدر ممكن من الطاقة الشمسية، فقد جرى اختبار مزيج من المواد الماصة بقطاعات امتصاص محظورة متنوعة (مواد مركبة ماصة نانوية) (V. Gonzalez–Pedro, et al., 2010; Y. L. Lee & Y. S. Lo, 2009; O. Niitsoo, et al., 2006). تظهر دراسة مثيرة للاهتمام أن النقاط الكمومية من CdS وCdSe ذات تأثير متكامل في حصاد الضوء ويتعلق أداء الخلية الشمسية المحسسة تشاركياً بالنقاط الكمومية تعلقاً قوياً بترتيب CdS و CdSe بالنسبة إلى TiO2 (الشكل 3 a&b. TiO2/CdS(3)/CdSe(4) يعني أنّه جرى توضُّع الغشاء المسامي TiO2 ثمّ النقاط الكمومية CdS وفق ثلاث حلقات من CBD متبوعة بـ CdSe وفق أربع حلقات (CBD) (Y. L. Lee & Y. S. Lo, 2009). في البنية المتسلسلة للإلكترود TiO2/CdS/CdSe، تشكّل إعادة تنظيم المستويات الطاقية (الشكل 3c) بين CdS وCdSe بنية متدرجة من مستويات حواف القطاعات وهذا مفيد لحقن الإلكترونات واسترجاع الثقوب للنقاط الكمومية CdS وCDSe. جرى تحقيق كفاءة تحوّل طاقي قدرها 4.22% باستعمال إلكترود TiO2/CdS/CdSe/ZnS تحت الإشعاع الشمسي (AM1.5,100 mWcm–2). لا يعيق وجود CdS بين TiO2 وCdSe انتقال الإلكترون المثار من CdSe إلى TiO2 ولكنّ هذا ليس هو الحال عندما نُبدّل بين CdS وCdSe. في منطقة الطول الموجي الطويل حيث تحصل الإثارة الضوئية لـ CdSe، تشير الزيادة في IPCE في جهاز TiO2/CdS/CdSe بالنسبة إلى ذاك TiO2/CdSe, أنّ وجود CdS بين TiO2 وCdSe هي المسؤولة عن تحسين أداء الجهاز TiO2/CdS/CdSe (الشكل 3b).

الشكل 3: ترتيب مناسب لمستويات فيرمي.

هذا يعني أنّ وجود CdS سيساعد في تحصيل الإلكترونات المثارة من CdSe إلى TiO2، مما له مساهمة كبيرة في أثر التحسيس المشترك في جهاز TiO2/CdS/CdSe. من جهة أخرى، عندما يُوضّع CdS على TiO2/CdSe, فإنّ IPCE لجهاز TiO2/CdSe/CdS يكون أخفض من ذاك لجهازي TiO2/CdSe و TiO2/CdS، مما يعني أنّ إدخال طبقة CdSe بين TiO2 و CdS يضرّ بنقل الإكسيتونات ومن ثمّ لا يمكن تحقيق أثر التحسيس المشترك. تظهر حواف قطاعات TiO2، CdS، CdSe موضحة تخطيطياً في الشكل 3.c. عندما يوضع CdS و CdSe في تماس كبنية متسلسلة، تتسبب فروق مستويات الطاقة (الفرق في مستويات فرمي إذا كانا يتبعان إحصاء فيرمي–ديراك) بين CdS و CdSe بتدفق الإلكترونات من CdS (المستوى العالي) إلى CdSe (المستوى المنخفض). يُعرف مثل هذا الانتقال الإلكتروني باسم الترتيب المناسب لمستويات فيرمي إذا كانت المادة تقبل الوصف وفق توزّع فيرمي–ديراك. من المفترض أن يُحرّض إعادة توزّع الإلكترونات بين CdS و CdSe انزياحات نحو الأسفل والأعلى لحواف القطاعات، بالترتيب لكل من CdS و CdSe. ولهذا يُستدلّ على حواف القطاعات الناجمة في جهاز TiO2/CdS/CdSe بأنّ لها بنية متدرجة كما هو موضّح في الشكل 3c. تزداد كلّ من حواف قطاعات التكافؤ والناقلية للمواد الثلاث وفق الترتيب: TiO2<CdS<CdSe. وهذا يعني أنّ إدخال طبقة CdS بين TiO2 و CdSe يرفع من حافة قطاع الناقلية في CdSe مما يعطي قوة دافعة لحقن الإلكترونات المثارة خارج طبقة CdSe. هذا هو السبب وراء الوصول إلى IPCE أعلى في حالة وجود TiO2/CdS/CdSe في منطقة الأطوال الموجية الطويلة مقارنة بجهاز TiO2/CdSe. عندما تجري الإثارة الضوئية لكل من CdS و CdSe بالإضاءة باللون الأبيض، فإنّ البنية المتدرجة ليست مفيدة فقط للحقن الإلكتروني بل إنما لاسترجاع الثقوب أيضاً لطبقتي CdS الداخلية و CdSe الخارجية. وعلى النقيض من ذلك، في الجهاز TiO2/CdSe/CdS تكون حواف قطاعي الناقلية والتكافؤ لطبقة CdSe الوسطية أعلى من مقابلاتها في CdS. في بنية طاقيّة كهذه، توجد حواجز طاقيّة أمام حقن إلكترون مثار من طبقة CdS الخارجية ونقل ثقب من طبقة CdSe داخلية، مما يتسبب بـ IPCE منخفض في منظومة TiO2/CdSe/CdS. من الممكن تصميم كلّ من الحقن وإعادة الاتحاد في QDSSC عبر الاستعمال المناسب لثنائيات الأقطاب الجزيئية والطلاءات الامتثالية عن طريق الترتيب المناسب لمستويات الطاقة (E. M. Barea, et al., 2010; M. Shalom, S. Ruhle, et al., 2009). جرى طلاء الإلكترودات من TiO2 وسطية المسامات ببلورات نانوية نصف ناقلة CdSe منمّاة "في الموقع" عبر CBD. لقد جرى استكشاف تعديل سطح الإلكترودات المحسسة بـ CdSe بطلاء ZnS امتثالي وزرع ثنائيات أقطاب جزيئية (DT) لزيادة كلّ من الحقن الإلكتروني من QDs إلى حاضنة TiO2 وخفض إعادة الاتحاد في الإلكترودات المحسسة بالـ QDs. جرى اختبار تتاليات مختلفة لكلا المعالجتين بهدف تعزيز كفاءة التحوّل الطاقي في التجهيزات. أظهرت النتائج أنّ التتالي الأكثر ملاءمة لمعالجة السطح (DT+ZnS) أدى إلى زيادة مثيرة 600% في الأداء الفوتوفولطي مقارنة بالإلكترود المرجعي (بدون تعديل)، وكفاءة 1.60% تحت الإضاءة بشمس واحدة (E.M. Barea, et al., 2010).

لـ Ag2S قطاع محظور Eg:1.1eV (الشكل 1)، وهو يساوي القطاع المحظور الأمثلي 1.13eV لخلايا PV (A. Marti & G. L. Araujo, 1996). جرى اصطناع نقاط كمومية من Ag2S بتوضّع طبقات أيونية متتالية بالامتزاز والتفاعل successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) deposition (A. Tubtimtae, et al.2010).

جرى تحضير محلول 0.1M من AgNO3 في الإيتانول بحلّ بلورات من AgNO3 في الإيتانول، ثمّ التحريك القوي لمدة 30 min. يجري غمس إلكترود TiO2 في محلول AgNO3 عند 25°م لمدة دقيقة، تُغسل بالإيتانول، ثمّ تُغمس في محلول Na2S 0.1M في الميتانول لمدة ثلاث دقائق. تشكّل الإجرائية ذات الخطوتين حلقة واحدة من SILAR، وقد كُرّرت عدة مرات. تعطي الخلايا الشمسية Ag2S–QD المجمعة كفاءة التحويل الطاقية الأفضل 1.70% وتيار قصر 1.54mA/cm2 تحت شمس 10.8%. للخلايا الشمسية كفاءة كمومية خارجية عظمى external quantum efficiency (EQE) قدرها 50% عند λ=530 nm و EQE وسطي بحدود 42% على المجال الطيفي 400–1000 nm. يغطي المجال الفوتوفولطي الفعّال المناطق الطيفية المرئية وتحت الحمراء القريبة وهو أعرض من 2 إلى 4 مرات من ذاك الموافق لجمل كالكوجينات الكادميوم أي CdS وCdSe. تبدي النتائج أنّه يمكن استعمال Ag2S–QDs على أنها محسسات عالية الكفاءة وعريضة القطاع في الخلايا الشمسية.

لزيادة امتصاص الضوء ورفع كفاءة التحوّل الكهربائي الضوئي، يجري غالباً استعمال أنصاف نواقل من الأكاسيد المسامية كإحدى الإلكترودات. تُعدّ المواد النانوية أحادية البعد، مثل الأنابيب النانوية (D. R. Baker & P. V. Kamat, 2009; A. Kongkanand, et al.,2008)، والأسلاك النانوية، والقضبان النانوية (A. Belaidi, et al., 2008)، والأوبال المعكوس (K. Shankar, et al., 2009; L. J. Diguna, et al., 2007a) مرشحات ممتازة أيضاً (K. Shankar, et al., 2009; Y. Tak, et al., 2009). جرى تصميم QD–SSC وتحضيرها باستعمال أنابيب نانوية من TiO2 (TNT) على سلك Ti ومحسسة تشاركياً بـ CdS/CdSe وإلكترود مضاد من Cu2S عالي النشاط (الشكل 4). جرى الحصول على كفاءة مثلى قدرها 3.18% بأمْثَلة زمن توضّع CdSe وطول الأنابيب النانوية تحت إضاءة AM 1.5 (100mW.cm–2). تبيّن أنّ هنالك مزايا عديدة من QD–SSC الليفية القائمة على TNT: (1) لقد حُلّ التضارب بين الإضاءة والإلكترودات العاتمة على نحو فعال، وذلك على خلاف الوضع القائم ورق Ti؛ (2) يمكن اختيار كثيرٍ من الإلكترودات المضادة، مما يتيح إمكانية أداء فوتوفولطي أفضل و(3) إنها مرنة، وذات مقاومة تسلسلية منخفضة وتُحاك وتُضمَّن بسهولة.

الشكل 4: خلايا شمسية محسسة تشاركياً بـ CdS/CdSe QDs وقائمة على نسيقات من أنابيب TiO2 مرتبة.

لذلك، من المتوقّع أن يكون لـ QD–SSC الليفية تطبيقات محتملة في المستقبل (S.Q. Huang, et al., 2010).

باختصار، تعمل QDSSCs من المواد المركبة النانوية من خلال أثرين مفيدين هما (1) مجال امتصاص طيفي موسّع و(2) تخفّض المفاعيل المتبادلة بين مختلف الأجزاء الماصة من إعادة الاتحاد الإجمالي. شهدت QDSSCs نمواً سريعاً على مدى العقدين الماضيين، وهي تتمتع مزايا واعدة تفوق DSSCs. لتحقيق كفاءة أعلى من التيار القياسي 4,9%، فإنّ التوجهات المستقبلية في QDSSCs تضمّ (1) تطوير استراتيجيات لتنظيم التجمعات المرتبة من مكونين أو أكثر (QDs وأنصاف النواقل الأخرى، والمعادن والبوليميرات) على سطوح الإلكترودات (J. Chen, et al., 2009)، واكتساب فهم شامل لفصل الشحنات وانتقالها (M. Shalom, S. Ruhle, et al., 2009)؛ (2) تطوير QDs جديدة يمكنها حصاد فوتونات الأشعة تحت الحمراء لتوسيع الاستجابة الضوئية في الطيف الشمسي؛ (3) تطوير تقنيات حصاد حوامل شحنة حارة (W. A. Tisdale, et al., 2010) أو متعددة مولدة في QDs (A. J. Nozik, 2002)؛ (4) اصطناع وتعديل أنواع متنوعة من البنى النانوية لـ TiO2 لتوسيع الامتصاص الضوئي حتى المجال المرئي (X. B. Chen, et al., 2005; S. U. M. Khan, et al., 2002).

3.3. الخلايا الفوتوفولطية اللاعضوية-البوليميرية

تُعدّ التجهيزات الفوتوفولطية (PV) القائمة على البوليميرات ذات أهمية كبيرة، لأنه يمكن استعمالها لتصنيع خلايا شمسية طيّعة، وواسعة السطح، وخفيفة الوزن وزهيدة الثمن وذلك باستعمال طلاءات رخيصة أو طباعة بسيطة (Q. Q. Qiao, et al., 2008; M. K. Siddiki, et al., 2010). لقد جذبت تجهيزات PV القائمة على البوليميرات الهجينة والمؤلفة من بوليمير مترافق (نصف ناقل من النوع p) وأنصاف نواقل لاعضوية (نوع n) الانتباه على أنها بدائل واعدة بالنسبة إلى تجهيزات PV المستقبلية، لأنها تجمع بين الخواص الفريدة لأنصاف النواقل اللاعضوية (مثل استقرارية وحركية إلكترونية عالية) مع خواص

التشكيل الجيدة لأغشية من البوليميرات الناقلة. في غضون ذلك، يمكن تفصيل مقاس البلورات النانوية نصف الناقلة وشكلها وخواصها الإلكترونية البصرية في أثناء عملية الاصطناع قبل أن يجري تضمين الطور العضوي. توفّر البوليميرات المترافقة مقاربة جذابة لزيادة كفاءة الخلية الشمسية لأنه يمكن هندسة قطاعاتها المحظورة والمستويات الطاقية وذلك بتعديل البنية الكيميائية (M. K. Siddiki, et al., 2010).

تبلغ كفاءة التحويل الطاقي النظرية الأعلى لخلية شمسية بوليميرية وحيدة الوصلة بحدود 10–13% في حالة بوليمير ذي قطاع محظور 1.5 eV (M. C. Scharber, et al., 2006). لقد بدت البنى متعددة الوصلات حلاً واعداً لتحقيق كفاءة أعلى. حالياً، جرى الوصول إلى كفاءة عظمى 7.9% (M. K. Siddiki, et al.,2010). هنالك حاجة لمواد جديدة لتحقيق حصاد ضوئي عريض القطاع، ولمواد للطبقة البينية عالية الكفاءة لتكون بآن واحد طبقة حماية وإعادة اتحاد، ولتصاميم تجهيزات جديدة وذلك لزيادة الكفاءة في التطبيقات الواسعة النطاق.

لقد جرى تصنيع الخلايا الشمسية الترادفية Tandem التي ترتبط فيها خليتان شمسيتان بخصائص امتصاص مختلفة وذلك لاستعمال مجال أعرض من الطيف الشمسي بحيث تكون كل طبقة معالجة ابتداء من المحلول باستعمال مواد وصلة متغايرة سائبة تضم بوليميرات نصف ناقلة ومشتقات الفلرين (J. Y. Kim, et al., 2007). تفصل طبقة شفافة من أوكسيد التيتانيوم (TiOx) بين الخلية الأمامية والخلية الخلفية وتربطهما. تخدم طبقة TiOx بوصفها طبقة ناقلة للإلكترونات وجامعة بالنسبة إلى الخلية الأولى، وبوصفها أساساً مستقراً يسمح بتصنيع الخلية الثانية لاستكمال بناء الخلية الترادفية. لقد جرى استعمال بنى معكوسة حيث تكون المادة المركبة بوليمير–فلرين ذات القطاع المحظور المنخفض هي طبقة فصل الشحنات في الخلية الأمامية وتكون المادة المركبة البوليميرية ذات القطاع المحظور العالي في الخلية الخلفية. جرى تحقيق كفاءات تحول طاقي أعلى من 6% عند الإضاءة 200mV.cm–2.

4. إنتاج الهيدروجين الشمسي من خلال تفكك الماء

في الاستراتيجيات المختلفة لتحويل الطاقة الشمسية، يعدّ تحويل الهيدروجين الشمسي أو الوقود الشمسي جذاباً بمعنى أنّه يمكن حفظ الطاقة المُنتجة في الروابط الكيميائية. وبما أن الكهرباء يمكن أن تتولد فقط في أثناء وقت النهار من قبل خلايا PV، فإنّ الاستعمال واسع النطاق للطاقة الشمسية يتطلب حلاً فعالاً لحفظ الطاقة. الهيدروجين هو "وقود المستقبل" بسبب وفرته وانعدام انبعاثات غازات الدفيئة (S. Combs, 2008; G. W. Crabtree, et al., 2004). إنّ تحلُّل أو تفكك الماء بضوء الشمس لإنتاج الهيدروجين هو الأساس لواحدة من أكثر صناعات الطاقة الحديثة الواعدة، من حيث النمو المتوقع العالي والبصمة البيئية المنخفضة. كلّ من الماء وضوء الشمس مصادر متوفرة، في حين أنّ الهيدروجين حامل طاقيّ فريد لأن أكسدته تقود إلى إنتاج المادة الابتدائية (الماء).

ما إن يُنتَج الهيدروجين، فإنه الوقود الأفضل والأكثر تنوعاً، وكفاءة، وتوافقاً بيئياً، وهو الأكثر أماناً والأقل تكلفة للمجتمع (J. A. Turner,1999; T. N. Veziroglu & F. Barbir, 1992). نماذج تجريبية لأجهزة خلايا الوقود هي حالياً في الأسواق، تشمل استعمالاتها في الهواتف الخلوية وحتى في المنازل حيث تعمل على الهيدروجين وتكون مدعومة ذاتياً (D. Biello,

(2008. وقطاع السوق الأوسع لاستعمال الهيدروجين هو للنقل. تختبر حالياً عدة مدن بما فيها شيكاغو وڤانكوڤر باصات تعمل على الهيدروجين ضمن أساطيل النقل البري، مع خطط لتحويل الأساطيل بأكملها إلى الهيدروجين. تنمو البنية التحتية لتوزيع الهيدروجين نمواً سريعاً أيضاً، بوجود 74 محطة تزويد بالهيدروجين عاملة فعلياً في الولايات المتحدة وكندا و43 أخرى مخطط لها في المستقبل القريب. يبلغ حجم السوق الحالي ($1.5B) ويقتصر على الاستعمالات المفوّضة باستكشاف الطاقات البديلة. يمكن أن تسمح حفازات كفوءة لإنتاج الهيدروجين الشمسي بمنافسة على أكثر من الـ $500B بالعام مساوية لما تنفقها الولايات المتحدة على النفط.

حالياً، يُنتج معظم الهيدروجين من إعادة تشكيل بخار الميتان (E. Kikuchi,et al., 2000) الذي يستهلك طاقة وينتج انبعاثات غازات الدفيئة ،بصورة رئيسة ثنائي أكسيد الكربون (W. Dougherty, et al., 2009). بالمقابل، فإنّ عملية تفكك الماء الكهركيميائية الضوئية هي عملية عديمة الانبعاثات وتستعمل الطاقة الشمسية المتوفرة بالمجان (A. Currao, 2007). تقع مشاكل التحويل الكيميائي الضوئي المباشر للطاقة الشمسية إلى هيدروجين في الفئات التالية: (1) استعمال غير فعال للطيف الشمسي لتوليد الإكسيتونات (تستعمل أنصاف النواقل ذات القطاع المحظور العريض TiO2، SrTiO3، KTaO3 التي يمكنها أن تفكك الماء مباشرة الأطوال الموجية فوق البنفسجية فقط أي 4% من الطاقة الكلية)، (2) إعادة اتحاد الإكسيتونات و(3) استعمال غير فعال للثقوب وللإلكترونات المفروقة dissociated في التحفيز. منذ اكتشاف Matsuoka الماء من قبل (A Fujishima & K. Honda, 1972)، ناقشت دراسات عديدة هذه القضايا مناقشة كثيفة لإيجاد مادة مرشحة قوية تتغلب على هذه المشاكل. إنّ خصائص المادة ومقاسها وهندستها وتركيبتها هي الأساس لتعديل نشاطية المادة بغية تحسين إنتاج الهيدروجين (M. Ni, et al., 2007). كثير من أنصاف النواقل المختبرة هي إما غير مستقرة في المحلول المائي (CdS)، أو إنّ قطاعها المحظور عريض جداً لكي يستعمل الضوء فيها استعمالاً فعالاً (SnO2) (M. Matsuoka, et al., 2007). لقد جرى اختيار TiO2 على أنه نصف الناقل الأكثر استقراراً في الماء، ولكنّ قطاعه المحظور العريض (3.2 eV) يؤدي إلى تحويل ضعيف للطاقة الشمسية. ويُعدّ حالياً استعمال النقاط الكمومية المستجيبة للضوء المرئي (بما فيها CdS، وCdSe، وPbSe) لتحسين كفاءة الفوتوفولطية القائمة على TiO2 مجال استكشاف نشط (T. Lopez-Luke, et al., 2008).

مزايا تفكك أو تحلُل الماء الكهركيميائي الضوئي على التحليل الكهركيميائي للماء باستعمال الخلايا PV. للمحللات الكهربائية الحالية المتوافرة تجارياً كفاءة تحويل الهيدروجين قدرها 85%. لتحقيق كثافة تيار بحدود 1A/cm2 المستعملة عادة في المحللات، يلزم خلية بجهد 1.9V. وبما أنّ الكمون الترموديناميكي المطلوب لتفكك الماء هو 1.23eV، فإنّ للمحللات حداً أعلى لكفاءة التحويل هو 1.23/1.9 = 65%. ولهذا، فإنّ كفاءة محلل PV محدودة بـ ~8 (O. Khaselev, et al., 2001; R. Van De Krol, et al., 2008). من جهة أخرى، فإنّ إنتاج الهيدروجين الشمسي من خلال تفاعل تفكك ضوئي يمكن أن يكون أعلى بكثير، مثلاً 16.8% باستعمال نصف ناقل وحيد (A. B. Murphy, et al., 2006). تضم المزايا الأخرى تجنّب تكاليف النظم والتصنيع الكبير المرتبطين باستعمال محللات منفصلة ومربوطة بخلايا شمسية ذات وصلات p-n، وسهولة توليد حقل كهربائي عند مستوى الوصلة نصف ناقل-سائل (A. Heller, 1981).

ينطوي تفكك الماء الكهركيميائي الضوئي على استعمال نصف الناقل لتحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهركيميائية واستعمالها في تفكك الماء. تتشارك المفاهيم المتقدمة في تحويل الوقود الشمسي بكثير من القواسم المشتركة مع مفاهيم الجيل الثالث من الخلايا الشمسية. يجب أن تحقق مواد الإلكترود الضوئي المناسب لتوليد الهيدروجين الشمسي الفعال المتطلبات التالية: (1) امتصاص ضوئي (مرئي) قوي، (2) استقرار كيميائي عال، (3) مواقع حواف قطاعات مناسبة تسمح بإرجاع/أكسدة الماء، (4) نقل شحنة كفوءة في نصف الناقل، (5) كمون زائد overpotential منخفض لتفاعل الإرجاع/أكسدة و(6) انخفاض التكلفة (R. Van De Krol, et al., 2008).

المتطلب الأول مرتبط بالطيف الشمسي ومتطلبات الطاقة للتفاعل الكيميائي. القطاع المحظور الأصغر لنصف الناقل بغية تحلُّل أو تفكك الماء ضوئياً محددٌ بالطاقة اللازمة لتفكك الماء (1.23 eV)، يُضاف عليها الضياع الترموديناميكي (~0.4eV) (M. F. Weber & M. J. Dignam, 1986) والكمونات الزائدة اللازمة لضمان حركية تفاعل سريعة كافية (~0.3–0.4eV) (J. R. Bolton, et al., 1985; A. B. Murphy, et al., 2006). وهكذا فإنّ الحد الأدنى للقطاع المحظور هو 1.9 eV، وهذا يوافق طولاً موجياً للضوء قدره 650 nm، في الجزء الأحمر منخفض الطاقة من الطيف المرئي. وبما أنّ شدة الضوء الشمسي تنخفض انخفاضاً سريعاً تحت 400 nm (الموافق لـ 3.1 eV)، فإنّ القطاع المحظور المناسب لأنصاف النواقل هو 1.9~3.1eV، يقع في المجال المرئي من الطيف الشمسي. لقد توقّع ميرفي وآخرون .Murphy et al كفاءة عظمى قدرها 16.8% لمادة مثالية فرضية ذات قطاع محظور قدره 2.03 eV (A. B. Murphy, et al., 2006)، وهذا يتجاوز الـ 10% المستهدفة بحلول 2018 من قبل قسم الطاقة وإنتاج الهيدروجين الكهركيميائي الضوئي الأمريكي (US_Department_of_ Energy, 2007). يمكن الوصول إلى كفاءات أعلى باستعمال جمل ذات قطاعات محظورة متعددة. تلزم المواد المركبة النانوية لبناء نظم تحقق متطلب امتصاص الضوء المرئي.

يستبعد المتطلب الثاني الاستعمال المباشر غير المحمي لمعظم أنصاف النواقل التي ليست أكاسيد مثل GaAs، GaP، CdS، والتي إما أنها تنحل أو تشكّل غشاء رقيقاً من الأكسيد يمنع نقل الإلكترون عبر السطح البيني نصف ناقل–كهرليت. وللاستقرار الترموديناميكي، يجب أن يكون كمونا التفكك المرجع والمؤكسد لنصف الناقل أكثر سلبية من كمون حافة قطاع ناقلية نصف الناقل لإرجاع الماء أو أكثر إيجابية من كمون حافة قطاع تكافؤ نصف الناقل لأكسدة الماء (O. Khaselev & J. A. Turner, 1998b). إنّ الثقوب المتولدة ضوئياً قادرة على أكسدة معظم الأكاسيد المعدنية، ولكن يمكن تجنب التآكل الضوئي إذا كان انتقال الشحنة عبر السطح البيني لأكسدة الماء أسرع من تفاعل التفكك. يبدي TiO_2 وSnO_2 استقراراً ممتازاً على مجال عريض لقيم pH والكمون المطبق، بينما يتفكك ZnO دوماً ويتعلق استقرار Fe_2O_3 بالشوائب الموجودة والـ pH وستوكيومترية الأكسجين (R. Shinar & J. H. Kennedy, 1982). وبصورة عامة، فإنّ أكاسيد المعادن نصف الناقلة عريضة القطاع المحظور مستقرة تجاه التآكل الضوئي وأنصاف النواقل ذات القطاع المحظور الضيق ليست كذلك، وذلك في تناقض مع المتطلب الأول. وهذا ما يُسمّى محدودية "مبدأ الثنوي" في التحليل الكهربائي الضوئي (N. S. Lewis, 2001). ولهذا تلزم المواد المركبة النانوية لحل مشكلة التآكل الضوئي.

يُظهِر الشكل 1 مواقع حواف القطاعات المحظورة لمختلف أنصاف النواقل. عند التفكك الضوئي للماء، يجب على حواف قطاعي الناقلية والتكافؤ أن يتداخلا مع كموني الإرجاع والأكسدة للماء: حافة قطاع الناقلية فوق Ered(H+/H2) وحافة قطاع التكافؤ أخفض من Eox(OH−/O2). معظم أنصاف النواقل من غير الأكاسيد قادرة على إرجاع الماء وليس أكسدته؛ ومعظم أنصاف النواقل من الأكاسيد قادرة على أكسدة الماء وليس إرجاعه. بعد الإثارة الضوئية وفصل الشحنات في نصف الناقل من النوع n، تنتشر الثقوب في VB إلى السطح البيني نصف ناقل–كهرليت لأكسدة الماء. يشير الفرق الكبير بين VB لأنصاف النواقل من الأكاسيد (~3eV بالنسبة إلى NHE، الشكل 1) وكمون تفاعل تقدير الأكسجين oxygen evolution reaction (OER) إلى أنّ كثيراً من فائض الطاقة (~1.77eV) يضيع بالاسترخاء الحراري. لذلك، فإنّ الفعالية لتحويل ضوء الشمس إلى O2 في معظم المصاعد الضوئية منخفض جداً.

تمتص أنصاف النواقل من أكاسيد المعادن ذات القطاع المحظور العريض جزءاً صغيراً فقط من الطيف الشمسي (الجزء UV). باستعمال مقاربة الخلية المترادفة، يمكن للجزء المتبقي من الطيف أن يُستعمل في تأمين جهد الانحياز الإضافي المطلوب لتفاعل الإرجاع. على سبيل المثال، جرى استعمال DSSC منفصلة لتأمين جهد الانحياز للمصعد الضوئي من WO3 أو Fe2O3 (بمشاركة تجهيزين منفصلين). جرى تحقيق كفاءة قدرها 4.5% للمصعد الضوئي WO3 (M. Gratzel, 2001)، وهو قريب من الكفاءة النظرية لـ WO3 (A. B. Murphy, et al., 2006). باستعمال مصاعد ضوئية شجيرية dendritic عالية الكفاءة من a–Fe2O3، جرى الوصول إلى كفاءة إجمالية 2.2% (A. Kay, et al., 2006). جرى تصنيع خلية ترادفية وحيدة الميل monolithic (بمشاركة تجهيز وحيد) وقائمة على مهبط ضوئي GaInP2 منحاز (مستقطب) بخلية شمسية ذات وصلة GaAs p–n، وكانت كفاءة التحول الشمسي– الكيميائي 12.4% (O. Khaselev &J. A. Turner, 1998a). أوجه قصور هذا التجهيز هي ارتفاع التكلفة ومشكلة التآكل الضوئي الشديدة. يُعدّ السيليكون اللامتبلّر (a–Si) أرخص بكثير من المواد القائمة على GaAs. تبدي الإلكترودات الضوئية الهجينة a–Si/WO3 كفاءات تحويل شمسي–إلى–هيدروجين تصل إلى 1% في اختبارات تجري في الخارج out–door test (E. L. Miller, et al., 2005). ويُعد توضُّع الأكاسيد المعدنية عند درجات حرارة منخفضة إلى حد كاف (<300°C) تحدياً خاصاً في تصنيع هذا الجهاز وذلك لتجنّب تقهقر وصلات a–Si الأساسية.

في الجمل المركبة، تتشكل وصلة متغايرة بين جسيمين مكوّنين. ونظراً لاختلاف المواقع الطاقية لحواف قطاعات الناقلية والتكافؤ، يجري نقل الإلكترونات أحد الجسيمين المكوّنين، في حين تتحرك الثقوب باتجاه الآخر. يحدّ فصل الشحنات الفعّال في جمل كهذه من إعادة اتحاد الإكسيتونات الضوئية؛ ومن ثمّ يحسّن كفاءة التحويل شمس–إلى–هيدروجين. في الجمل مختلطة الجسيمات، ينتقل هذا المفهوم خطوة أبعد بإنجاز أكسدة وإرجاع الماء على جسيمات مختلفة ليست في تماس مباشر. لضمان تفاعل أكسدة–إرجاع تام عند كل جسيم فردي، يجري استعمال وسيط أكسدة–إرجاع مثل I–/LO3 (K. Sayama, et al., 2001) لنقل الإلكترونات من الجسيمات المتعلقة بالأكسجين إلى نظيراتها المتعلقة بالهيدروجين.

وعلى الرغم من أنّ للعديد من أنصاف النواقل مواقع حواف قطاعات مناسبة لأكسدة وإرجاع الماء، تحدّ عموماً حركية هذه التفاعلات على سطوح أنصاف النواقل التي تقلل من الكفاءة. يمكن بإضافة حفّاز مساعد إلى السطح تحسين حركية التفاعل.

يُستعمل البلاتين غالباً كحفاز مشارك لتفاعل انطلاق الهيدروجين hydrogen evolution reaction (HER). يمكن للمعادن النبيلة والمعادن الانتقالية مثل Au، Ag، Cu، Ni أن تكون فعالة ورخيصة أكثر (N. Alenzi, et al., 2010; M. G. Walter, et al., 2010). من جهة أخرى، يمكن لـ RuO2، IrO2 أن تكون حفازات مساعدة فعالة لـ OER (M. G. Walter, et al., 2010). عندما يجري تحميل المعادن الثمينة على سطح نصف الناقل، فإنها تعمل كمصيدات للإلكترونات لأنّ مستوى فيرمي الطاقي الخاص بها أخفض من نصف الناقل، مما يسهّل فصل الإلكترون–ثقب ويعزّز عملية الانتقال الإلكتروني ما بين السطوح (V. Subramanian, et al., 2001).. إضافة إلى ذلك، يزيد الطنين الباسموني السطحي لجسيمات المعادن النبيلة، الذي يمكن أن يُثار بالضوء المرئي، من الحقل الكهربائي حول الجسيمات المعدنية ومن ثمّ يحسّن إثارة الإلكترون السطحي وفصل الإلكترون–ثقب على جسيمات نصف الناقل المشاب بالمعدن النبيل (Y.M. Cho & W. Y. Choi, 2002; E. Kowalska, et al., 2010).إنّ الدور الذي يؤديه الحفاز المساعد مهم للغاية. إذ يحسّن الفعالية التحفيزية الضوئية الإجمالية لتفكك الماء. في كثير من الحالات، يكون الحفاز الضوئي قادراً فقط على إطلاق إما غاز الهيدروجين أو غاز الأكسجين، وليس الاثنين في الوقت نفسه. إذا انطلق الهيدروجين (الأكسجين) فقط، ينبغي وجود معطي (مستقبل) إلكترون قريب من المجال لضمان الاستهلاك الستوكيومتري للإلكترونات والثقوب. للجمل القريبة من المجال أهمية كبرى لأنها تسمح بدراسة تفاعلات الإلكترود. يُستعمل الميثانول دائماً تقريباً على أنه مانح إلكتروني قربانيّ (مزيل للثقوب) (E. L. Miller, et al., 2005).

CdS.4.1

CdS هو حفاز ضوئي مقاد بالضوء المرئي لتحلُّل أو تفكك الماء، له قطاع محظور 2.4 eV. مواقع CB وVB مناسبة جداً لـ HER وOER، بالترتيب. لكنّ CdS غير مستقر تجاه التآكل الضوئي بسبب الأكسدة الذاتية الشديدة للثقوب المتولدة في قطاع التكافؤ (2h+vb+CdS→Cd2++S). جرى اصطناع CdS نانوي البلورات، ونانوي الأسلاك، ونانوي القضبان لدراسة إنتاج الهيدروجين الضوئي باستعمال كواشف في مجال تحت إشعاع الضوء المرئي (N. Bao, et al., 2007; J. S. Jang, et al., 2007; Y. Li, et al., 2009). جرى الوصول إلى مردود كمومي عالٍ بحدود 60% مقاس عند 420 nm (N. Z. Bao, et al., 2008) لإنتاج الهيدروجين على بنى نانوية CdS نانوية المسامات وقد عُزيت الكفاءة العالية إلى فصل الشحنات الفعال، والانتقال السريع للحوامل المتولدة ضوئياً والتفاعل الكيميائي الضوئي السريع على السطح البيني CdS/كهرليت.

ومن بين المواد المركبة لـ CdS، فقد استرعى CdS–TiO2 أكثر الأبحاث واسعة النطاق (X.B. Chen, et al., 2010; T. Y. Peng, et al., 2008). لأنّ كلاً من حواف قطاعي الناقلية والتكافؤ في CdS أكثر كمون سلبيّ من موافقاتها في TiO2 (راجع الشكل 1). تحت التشعيع بالضوء المرئي، تنتقل الإلكترونات المتولدة ضوئياً في جسيمات CdS سريعاً إلى جسيمات TiO2، بينما تبقى الثقوب المولدة ضوئياً في CdS. يُسهّل هذا من الفصل إلكترون–ثقوب ويمنع من إعادة اتحاد الشحنات، مما يحسّن من الفعالية التحفيزية الضوئية.

جرى تطوير الوصلة المتغايرة CdS–Au–TiO2 حيث جرى تثبيت CdS وTiO2 ووسط الانتقال الإلكتروني جميعاً مكانياً.

تبدي هذه الجملة الثلاثية المكونات فعالية تحفيزية ضوئية عالية تفوق كثيراً تلك الخاصة بالجمل الأحادية والثنائية المكونات وذلك نتيجة للانتقال الإلكتروني الموجه والمدفوع بإثارة كل من TiO2 و CdS (H. Tada, et al., 2006). وبصورة عامة، فإنّ تفكك أو تحلُل الماء وفق المخطط Z ينطوي على إثارة ضوئية ثنائية المرحلة تحت التشعيع بالضوء المرئي محاكياً بذلك التركيب الضوئي في الطبيعة للنباتات الخضراء (K. Sayama, et al., 2002). تتألف الجملة ذات المخطط Z من حفاز ضوئي لانطلاق H2 (PS1)، وحفاز ضوئي لانطلاق O2 (PS2)، ووسيط أكسدة–إرجاع عكوس (Ox/Red) بحيث يعمل كمانح للإلكترونات (PS1) ومستقبل للإلكترونات (PS2) لكل من نصفي التفاعل الموافقين بشكل منفصل، كما يختلف عن الكواشف غير العكوسة في المجالات المستعملة في الجمل التقليدية. إنّ CdS–Au–TiO2 هو مخطط Z في الطور الصلب بأكمله (PS1:CdS، TiO2:PS2، و Au جملة الانتقال الإلكتروني). يحدّ التزويد الإلكتروني من TiO2 إلى CdS عبر Au من التفكك الذاتي لـ CdS نتيجة لأكسدة أيونات S2– السطحية بالثقوب المتولدة ضوئياً في CdS. في جملة المخطط Z، ينطلق H2 و O2 بصورة منفصلة من حفازين ضوئيين مختلفين، مما يقيد ظهور التفاعل العكسي لتفكك الماء إلى حد معين.

في جملة CdS، TiO2، Pt (H. Park, et al., 2008) كان التماس المباشر جسيم–جسيم لـ CdS و TiO2 ، والتوضُّع الضوئي للبلاتين على سطح جسيمات TiO2 وما ينجم عنه من انتقال إلكتروني موجه Pt→ TiO2 → CdS ضرورياً لتحقيق فصل شحنات وانتقال فعالين، ومنه نجمت الفعالية الضوئية الأعلى للحفاز الهجين CdS/(Pt–TiO2). يمكن أن تتحسن الفعالية التحفيزية الضوئية لـ CdS بتحميل كمية قليلة من سلفيد معدن نبيل (PbS, Rh2S3, Ru2S3)، إضافة إلى معدن نبيل (Pt, Pd, Ru, Rh) (H. J. Yan, et al., 2009). وفوق ذلك، برهن التوضُّع المشترك لـ Pt مع سلفيدات معادن نبيلة أخرى على CdS تحسناً أكبر في الفعالية الضوئية في إنتاج الهيدروجين؛ كانت فعالية التحفيز الضوئي لـ CdS المتوضع تشاركياً مع Pt و PdS أكبر من تلك الخاصة بـ Pt/CdS و PdS/CdS. يمكن شرح هذا الأثر التآزري للحفازين التشاركيين Pt و PdS بحقيقة أنّه يمكن للحفازين التشاركيين أن يسهّلا فصل الإلكترونات والثقوب المتولدة ضوئياً على الحفاز الضوئي.

جرى اصطناع Ag2S/CdS نانوي البنية بطريقة الترسيب ثنائي المرحلة باستعمال Ag2S (راجع الشكل 1) (S. H. Shen, et al., 2010)، جرى تقييم الفعالية الضوئية عبر انطلاق الهيدروجين من المحلول المائي الحاوي Na2S/Na2SO3 على أنه مزيل كلي تحت محاكي شمسي (AM1.5). عندما كان تركيز Ag2S 5% وزناً، أبدى Ag2S/CdS الفعالية التحفيزية الضوئية الأعلى لانطلاق الهيدروجين نتيجة للفصل الفعال إلكترون–ثقب، وبكفاءة تحويل طاقة شمسية–هيدروجين 0.7% تقريباً.

جرى تطوير سلفيدات المعادن الانتقالية على أنها حفازات مساعدة أيضاً. لقد ازدادت فعالية CdS زيادة كبيرة بتحميل MoS2، أكثر بكثير من تلك الخاصة بـ Pt المحمل على CdS تحت شروط التفاعل نفسها (X. Zong, et al., 2010). حسّن الاقتران الأفضل بين بنيتي MoS2 و CdS معاً وتشكيليهما الإلكترونيين، وكذلك تشكّل الوصلة بين CdS و MoS2، من فصل الشحنات وهما مسؤولان بصورة رئيسة عن الفعالية العالية لهذا الحفاز MoS2/CdS. لقد نشّط MoS2 الحفاز الضوئي بتخفيض الكمون الزائد الكهركيميائي لإرجاع البروتون (F. A. Frame& F. E. Osterloh, 2010).

أُستُعمل CdSe و CdS بهدف الحساسية المتبادلة بين أكسيد التيتانيوم المطعم أو المُشاب بالنتروجين TiO2(N:TiO2)

(J. Hensel, M.Canin, et al., 2010). لقد كانت الاستجابة الكهركيميائية الضوئية photoelectrochemical (PEC) للإلكترودات CdSe/CdS/N:TiO2 أعلى بكثير من CdSe/CdS/TiO2 وكذلك كفاءة التحويل الفوتون الوارد إلى شحنة (IPCE). لقد عُزي ذلك إلى زيادة في نقل الثقوب من CdS إلى المستويات الشاغرة في الأكسجين التي أُدخلت إلى TiO2 عند الإشابة بالنتروجين. تخفّض هذه الزيادة في نقل الثقوب من إعادة الاتحاد ثقب إلكترون غير المرغوبة في طبقة CdS التي لولا ذلك كانت تميل إلى تخفيض الأداء. تبرهن النتائج على أهمية هندسة بنية القطاع من بنى مواد مركبة نانوية من أكسيد المعدن لـ PEC وغيره من التطبيقات.

في بنية متغايرة حيث تكون بذرة CdSe مغلفة في قضيب CdS ومرتبط بجسيمات Pt (الشكل 5) (L. Amirav & A. P. Alivisatos, 2010)، تكون الثقوب محتجزة وفق ثلاثة أبعاد في CdSe بينما يجري نقل الإلكترونات اللامتموضعة إلى حافة المعدن، وهكذا فإنّ الإلكترونات تكون مفصولة عن الثقوب وفق ثلاث مكونات مختلفة ووفق الطول الفيزيائي لقضيب CdS القابل للضبط. بضبط كلٍّ من طول القضيب النانوي ذي البنية المتغايرة ومقاس الجسيمات، جرى تحسين فعالية إنتاج الهيدروجين كثيراً بالمقارنة مع تلك للقضبان من دون جسيمات أخرى. هذه البنية كانت فعالة للغاية لإنتاج الهيدروجين مع مردود كمومي ظاهري 20% عند الطول الموجي 450 nm. كان هنالك تحسن مثبت في الاستقرارية أيضاً بالمقارنة مع قضبان CdS بدون جسيمات CdSe. من بين جميع الجمل المتعلقة بـ CdS، فإنه لغاية الآن تبدي البنى المتغايرة فعالية لإنتاج الهيدروجين هي الأعلى، 40,000 μ mol/h/g (X. B. Chen, et al., 2010).

لتحسين استقرار التحفيز الضوئي والفعالية الضوئية فقد جرى إدخال سلفيدات مثل CdS ضمن طبقات بعض الأكاسيد المعدنية المتطبقة. كانت فعالية التحفيز الضوئي لانطلاق الهيدروجين في المواد المركبة ذات CdS المتداخل أعلى من تلك الخاصة بـ CdS وحيداً أو من تلك الخاصة بالخليط الفيزيائي لـ CdS مع الأكاسيد المعدنية (W. F. Shangguan, 2007). لقد عُزي التحسن إلى الانتقال السريع للإلكترونات المتولدة ضوئياً من CdS إلى الأكاسيد المعدنية من خلال البنى النانوية المتطبقة.

AgCl/AgBr.4.2

تطلق طبقات AgCl الأكسجين تحت التشعيع UV/vis في المحلول المائي تحت ظروف مناسبة. يحفز AgCl المتوضع على حامل ناقل ضوئياً تفكك الماء ليعطي O2 بوجود فائض صغير من أيونات الفضة في المحلول. تعود الحساسية الضوئية في المجال المرئي من الطيف إلى التحسس الذاتي الذي تسببه عناقيد الفضة التي لها CB موجب أكثر بكثير من ذاك الخاص بـ AgCl (D. Schurch, et al., 2002). لقد لوحظ تحسن كبير في الحساسية بمصاعد ضوئية من AgCl محسسة بـ AgBr. وعلى نحو مشابه لـ CdS وCdSe، فإنّ حواف القطاع المحظور لـ AgBr تحيط بكموني HER وOER (راجع الشكل 1). لقد ضُمّ المصعد الضوئي AgCl مع أنصاف النواقل المنتجة للهيدروجين، خلية شمسية من السيليكون المعالج بالبلاتين أو p– GaInP2 المعالج بالبلاتين لإرجاع الماء إلى الهيدروجين. لم يُنجز بعد تقسيم أو تفكيك مباشر للماء باستعمال AgBr فقط.

الشكل 5: بنية متغايرة من CdSe-CdS-Pt.

InVO4.4.3

لـ InVO4 قطاع محظور بعرض نحو 2.0 eV (الشكل 1) وقد وُجد أنه حفاز ضوئي جديد متجاوب مع الضوء المرئي لتفكك الماء (J. H. Ye, et al., 2002). أبدى الحفاز الضوئي فعالية تجاه الضوء المرئي في مجال عريض من الطول الموجي حتى 600 nm. تزداد فعالية تفكك الماء المحفزة ضوئياً تزايداً كبيراً بتحميل NO بوصفه حفازاً مساعداً. جرى تحقيق معدل لانطلاق الهيدروجين من الماء بحدود 5 μmol/(g· h) تحت الضوء المرئي(λ>420nm) من مصباح قوس Xe 300W.

جرى اصطناع الحفاز الضوئي InVO4 وسطيّ المسامات بطريقة التجمع الذاتي الموجه قالبياً (L. X. Xu, et al., 2006). يمكن ضبط البنية البلورية لـ InVO4 بتغيير درجة حرارة التكليس calcinations. بالمقارنة مع الأناتاز TiO2 و InVO4 التقليدي، فإنّ InVO4 وسطيّ المسامات كان أكثر استجابة للضوء المرئي. حقق معدل انطلاق H2 من الماء فوق InVO4 وسطيّ المسامات 1836 μmol/(g· h) تحت التشعيع بالضوء فوق البنفسجي، وهذا أكبر بكثير من الأناتاز TiO2 و InVO4 التقليدي.

CdSe.4.4

المواد المركبة النانوية القائمة على النقاط الكمومية CdSe الماصة للضوء المرئي والجسيمات النانوية TiO2 المشاب بـ N والنسيقات من الأسلاك النانوية بخواص مفصلة لتوليد الهيدروجين وفق PEC. أثبتت التجارب أنّ الأثر التآزري للتحسيس والإشابة العنصرية تُحسن بمقدار كبير الفعالية الكهركيميائية الضوئية للمصاعد الضوئية من TiO2 ذي البنية النانوية (الشكل 6) (J. Hensel, G. M. Wang, et al., 2010). تظهر في هذه البنى النانوية البنية انتقال شحنة إجمالي محسّن وأداء PEC أفضل وذلك عندما تكون مستويات القطاع المحظور الموافقة مصطفة كما يجب. لقد اقتُرح لشرح النتائج التجريبية الملاحظة تحسّن فصل الثقوب–شحنات وانتقال الثقوب من خلال الحالات الشاغرة من الأكسجين بوساطة الإشابة بـ N. إنّ مثل هذه البنى النانوية تحسن بآن معاً امتصاص الضوء المرئي وانتقال الشحنة ما بين السطوح. توفر النتائج رؤية مفيدة لتطوير بنى نانوية مُهيئة لتوليد الهيدروجين وفق PEC وتطبيقات أخرى من خلال هندسة للقطاع مضبوطة.

الشكل 6: تآزر بين التحسيس بالنقاط الكمومية CdSe والإشابة N لـ TiO2.

تحت التشعيع بالضوء المرئي، تُحفز الشرائط النانوية CdSe ضوئياً في انطلاق الهيدروجين من محلول مائي سلفيت/سلفيد الصوديوم بكفاءة كمومية قدرها 9.2% عند 440 nm، بينما لا يكون فعالاً في حال التفاعل مع CdSe الكتلي الصلب. تظهر القياسات الكهركيميائية الضوئية أنّ فعالية CdSe النانوي سببها كمون قطاعي مسطح مرتفع (−0.55 V, NHE) وهذا ناتج من قطاع محظور متزايد (2.7 eV) لهذه المادة المحتجزة كمومياً. بوجود أيون السلفيد، يتثبت كمون القطاع المسطح عند −0.43 V (NHE)، وهو أخفض بقليل من كمون الأكسدة–إرجاع للسلفيد (−0.48 V, NHE). وعندما ترتبط الشرائط النانوية كيميائياً بالصفائح النانوية MoS2 التي جرى الحصول عليها من تقشير MoS2 الصلب الكتلي والمعالجة بالأمواج فوق الصوتية، فإنّ الفعالية تزداد أربع مرات تقريباً وذلك حسب النسبة المئوية الكتلية لـ MoS2. يبين قياس الكمون الحلقي cyclic voltammetry أنّ التحسن هو نتيجة الصفيحات النانوية MoS2 والذي مرده تخفيض الكمون الزائد لانطلاق الهيدروجين (F. A. Frame & F. E. Osterloh, 2010). بالمقابل، لا يؤثر الربط الكيميائي للجسيمات النانوية Pt بالشرائط النانوية من الفعالية التحفيزية الضوئية.

CuO-TiO2.4.5 المحسس بالإيوزين Y

جرى البرهان أنّه يمكن أن يُستعمل CuO/TiO2 المحسس بملوّن كمحفز ضوئي لإنتاج الهيدروجين ابتدأ من مزيج ثنائي إيتانول أمين–ماء بكفاءات كمومية عالية تحت التشعيع بالضوء المرئي (λ > 420 nm). تعدّ الحفازات الضوئية CuO/TiO2 المحسسة بالإيوزين Y فعالة جداً ومستقرة لتوليد الهيدروجين. تحسّن إضافة CuO تحسناً قوياً قدرة الامتزاز لدى TiO_2 تجاه ملون الإيوزين. تُحقن الإلكترونات المثارة بالضوء المرئي من جزيئات المحسس إلى قطاع الناقلية (CB) لكل من TiO2 وCuO، وتنتقل بعد ذلك الإلكترونات في CB الخاص بـ TiO2 إلى CB الخاص بـ CuO ما يؤدي إلى تراكم من الإلكترونات الفائضة في CuO التي تتسبب بانزياح سالب لمستوى فيرمي لـ CuO الذي يكتسب مزيداً كافياً من الجهد اللازم لتفاعل إرجاع الماء. ونتيجة لهذا، كان التحسن الكبير في المردود الكمومي الظاهري والاستقرار الجيد على الحفاز الضوئي CuO/TiO2 المحسس بـ 1.0 wt من الملون. تكون وظيفة CuO المساعدة في فصل الشحنات. وفي وجود ثلاثي إيتانول أمين والأسيتونتريل وثلاثي إيتيل أمين، فإنّ الحفاز الضوئي يستطيع تحفيز انطلاق الهيدروجين لمدة 120 h. وكانت أعلى كفاءة كمومية جرى الحصول عليها هي 5.1%.

MoS2.4.6

إنّ ثنائي سلفيد الموليبدن MoS2 هو نصف ناقل طبقيّ يبدي معاً احتجازاً كمومياً وفعالية تحفيزية ممتازة لـ HER عندما يكون نانوي البنية (J. Bonde, et al., 2008; T. F. Jaramillo, et al., 2007). في الوسط الكتلي الصلب، يقع قطاعه الناقل تحت كمون HER (J. P. Wilcoxon & G. A. Samara, 1995) وقطاعه المحظور البالغ 1.2 eV صغير للغاية ليتسبب بتفكيك الماء بدون انحياز. يمكن لـ MoS2 النانوي البنية أن يخفف من هذه القيود من خلال تحسين انتقال الشحنات عبر تقليص مسافة الانتقال لحوامل الشحنة إلى الحد الأدنى. إضافة إلى ذلك، فإنّ مادة MoS2 أبدت سابقاً استقراراً ممتازاً في التحفيز الضوئي (H. Tributsch & J. C. Bennett, 1977) وهو حفاز صناعي واسع النطاق وقابل للتطور (R. R. Chianelli, et al., 2006) وهو أيضاً مزلق صلب (C. Muratore & A. A. Voevodin, 2009).

جرى اصطناع البنى النانوية من MoS2 وجرى تقصي فعاليتها الكهركيميائية لانطلاق الهيدروجين وانقسام الماء الكهركيميائي الضوئي (Z. B. Chen, et al., 2010). جرى صنع الجسيمات النانوية MoS2 باستعمال طريقة التغليف بالميصلة العكسية reverse micelle encapsulation method وأبدى احتجازاً كمومياً للقطاع المحظور غير المباشر يصل إلى 1.8 eV. جرى صنع MoS2 ذي بنية ثنائية الاستمرار من جيروئيد Gyroid مضاعف بطريقة التجمع الذاتي المحرض بالتبخير. تبدي كلا البنيتين النانويتين فعالية محسنة لتفاعل انطلاق الهيدروجين مقابل MoS2 الصلب الكتلي. لوحظت أيضاً الفعالية الكهركيميائية الضوئية في كلا البنيتين النانويتين (Z. B. Chen, et al., 2010).

أعطى التشعيع بالضوء UV لـ TiO2 في محلول مائي للإيتانول يضم (NH4)2MoS4 تحت ظروف غير مهواة جسيمات نانوية من سلفيد المولْبِدينوم (IV) على سطح TiO2:(MoS2/TiO2). في المحاليل المائية HCOOH، تبدي الجملة (MoS2/TiO2) مستوياً عالياً من الفعالية التحفيزية الضوئية لتوليد الهيدروجين (S. Kanda, et al., 2011).

WO3.4.7

لقد اقتُرحت WO3 كمادة مرشحة لإنتاج الهيدروجين وفق PEC منذ وقت باكر جداً يعود إلى 1976 (G. Hodes, et al., 1976). يمكن تصنيعها باستعمال سيرورات زهيدة التكلفة، مثل الأكسدة المصعدية، توضع البخار كيميائياً، ومحلول–هلام إضافة إلى الترذيذ الفعال (N. Gaillard, et al., 2010). وفي حال ضمها إلى الخلايا الشمسية القائمة على السيليكون اللامتبلّر الزهيدة الثمن كي تشكل جهاز إلكترود ضوئي هجين hybrid–photo–electrode (HPE) فإنّ الترذيذ الفعال ذو أهمية كبيرة بسبب قدرته على التوضع عند درجات حرارة منخفضة (من 200°م إلى 300°م). من وجهة نظر كهركيميائية، جرى فعلياً برهان مقاومة أكسيد التنغستين للتآكل في وسط حامضي (M. A. Petit & V. Plichon, 1996) وقد ذكر على نطاق واسع سلوكه المتميز كجهاز تحت شروط العمل PEC المتنوعة (C. G. Granqvist, 2000; C. Santato, et al.,2001). وبسبب قطاعه المحظور العريض (2.6 eV)، أصبح تعديل الخواص الإلكترونية الضوئية بتضمين عنصر غريب مثل السيليكون أو المولْبِدينوم أو النتروجين ذا أهمية كبيرة. ولكن لم تتجاوز فعلياً مادة الأغشية الرقيقة القائمة على أوكسيد التنغستين المعدل أداءَ أوكسيد التنغستين WO3 النقي لأجل PEC، مع كثافة إشباع للتيار ضوئي بحدود 3.0 mAcm−2 في محلول حامضي تحت إضاءة AM1,5G (R. Solarska, et al., 2010)، وهذا فقط 50% من القيمة النظرية القائمة على القطاع المحظور لأوكسيد التنغستين WO3 النقي (كفاءة 6%) (Z. B. Chen, et al., 2010)، بافتراض تجميع وتحويل كامل للتيار الإلكتروني لأزواج إلكترون–ثقوب متولدة ضوئياً. وهكذا، فإنّ من الممكن نظرياً تحسين أداء التجهيزات الخاصة بـ PEC القائمة على أوكسيد التنغستين.

لقد جرى تقصي الأغشية الرقيقة متعددة البلْوَرة من WO3 لإنتاج الهيدروجين الكهركيميائي الضوئي باستعمال مطيافية الإلكترون الضوئي والإصدار الضوئي العكسي. قامت دراسة متأنية بالتقليل إلى الحد الأدنى من التفكك المحرض من الحزم الإلكترونية والأشعة السينية وحدد الإصدار الضوئي العكسي المواقع السطحية لحواف قطاعي الناقلية والتكافؤ بالترتيب وكذلك عمل الخروج work function (أي موقع مستوى الخلاء). وسمح هذا برسم صورة قائمة بأكملها على التجربة لمواقع مستويات سطوح WO3 والتي هي ذات أهمية مركزية للفعالية الكهركيميائية الضوئية لمثل هذه السطوح (L. Weinhardt, et al., 2008). لقد وُجد أنّ سطوح WO3 ذات فجوة عريضة eV (3.28±0.14) وهي من النوع n، مع حد أدنى للقطاع الناقل 0.39±0.10 eV فوق مستوى فيرمي و0.31±0.11 eV فوق كمون إرجاع H+/H2. إنّ الحد الأعلى لقطاع التكافؤ 2.89±0.10 eV تحت مستوى فيرمي و1.74±0.11 eV تحت كمون الأكسدة H2O/O2 (L. Weinhardt, et al., 2008).

في كل من خلايا PV وPEC، يمكن الوصول إلى أداء محسن وكفاءة تحويل أعلى باستعمال بنى ديودية تجمع بين مصاعد ضوئية من النوع n ومهابط ضوئية من النوع p مناسبة مما يقود إلى فصل فعال ثقب–إلكترون (M. Gratzel, 2001; O. Khaselev & J. A. Turner, 1998a; A. J. Nozik, 1976). جرى تطوير جملة مقرونة p–Cu2O (قطاع محظور 2.6eV) n–WO3/(2.0eV (قطاع محظور 2.6eV) لتجنب التفاعل العكسي للشحنات المحرضة ضوئياً (C. C. Hu, et al., 2008)، ونتج عنها إنتاج أعلى للهيدروجين المحفز ضوئياً. ينتج عن تضمين Mo في كامل غشاء WO3 أي WO3–Mo

أداء PEC ضعيف، على الأغلب نتيجة العيوب التي تحتجز لواقط الشحنات المتولدة ضوئياً. ومع ذلك، وبالمقارنة مع WO3 النقي، فقد لوحظت زيادة في كثافة التيار الضوئي 20% عند 16V مقابل SCE لإلكترود PEC القائم على WO3–Mo إذا اقتصر تضمين Mo على المنطقة القريبة من سطح غشاء WO3. تتكون البنية الثنائية الطبقة الناتجة WO3/WO3–Mo بالنمو بالتضيد epitaxial growth للطبقة العلوية WO3–Mo على الطبقة السفلية WO3، مما يسمح بأمْثلة البنية الإلكترونية المحرضة نتيجة تضمين Mo ومع المحافظة على الخواص البلورية الجيدة (N. Gaillard, et al., 2009). لقد وُجد أنّ أغشية WO3–Mo في دراسة حديثة (M. Bar, et al.,2010) هي من النوع p مع قطاع محظور 3.27±0.15 eV. الحد الأدنى لقطاع الناقلية (الحد الأقصى لقطاع التكافؤ) هو فوق 0.64±0.10 eV (تحت بمقدار 2.63±0.10 eV) مستوى فيرمي وعلى الأكثر 0.38±0.11 eV فوق كمون إرجاع H+/H2 (على الأقل 1.66±0.11 eV تحت كمون أكسدة H2O/O2). جرى إزاحة قطاع الناقلية لـ WO3–Mo نحو الأعلى (بعيداً عن كمون الإرجاع بالمقارنة مع WO3) بينما تم الحفاظ على موقع قطاع التكافؤ الذي هو منخفض إلى حد كاف بالنسبة إلى كمون الأكسدة) لعمل PEC. تقترح هذه الاكتشافات تفسيراً لماذا تبدي البنى الثنائية الطبقة WO3/WO3–Mo أداء كهركيميائياً محسناً بالمقارنة مع المصاعد الضوئية الموافقة الوحيدة الطبقة (M. Bar, et al., 2010). إنّ مقاربة الطبقة الثنائية، أي نزع الاقتران لسطح الإلكترود المفصّل عن خواص وسطه الكتلي الصلب يمكن أن تفتح طريقاً واعدة جديدة لتطوير مواد الجيل الثاني PEC.

لقد عُرض مؤخراً مخطط جهاز حديث لزيادة كثافة التيار الضوئي باستعمال ركائز حادة الملمس highly textured substrates (HTS) (N. Gaillard, et al., 2010)، جرى الحصول عليها بالتنميش اللامتناحي [100] لركائز السليكون في محلول KOH. لقد لوحظت تغطية جيدة لـ WO3 على أهرامات السليكون ومضاعفة للتيار الضوئي بالمقارنة مع WO3 المتوضّع على ركائز السيلكون المسطحة.

4.8. Fe2O3

حددت الدراسات المبكرة الهيماتيت a–Fe2O3 على أنه مادة واعدة للمصعد الضوئي في تفكيك الماء (J. H. Kennedy & K. W. Frese, 1977; J. H. Kennedy & M. Anderman, 1983; R. K. Quinn, et al., 1976). ركزت دراسة حديثة على تطوير أغشية يمكن أن تُستعمل كجزء من خلايا التحليل الكهربائي الضوئي المترادفة، والتي تُستعمل فيها فوتونات عالية الطاقة لتدفع بأكسدة الماء بالثقوب المتولدة ضوئياً عند سطح Fe2O3، ويجري حصاد الفوتونات المنخفضة الطاقة العابرة من خلال الأوكسيد من قبل الخلية الشمسية التي تطبق جهد انحياز على خلية التحليل الكهربائي الضوئي. نتج عن أَمْثلة حديثة لمورفولوجيا الأغشية الرقيقة النانوية من Fe2O3 وإشابتها تحسنٌ كبير في استجابة التيار الضوئي (I. Cesar, et al., 2009; S. Saremi–Yarahmadi, K. G. U. Wijayantha, et al., 2009; S. Saremi–Yarahmadi, A. A. Tahir, et al., 2009).

لقد استُعملت مطيافية الممانعة الكهركيميائية الضوئية Photoelectrochemical Impedance Spectroscopy (PEIS) لتوصيف حركية انتقال الإلكترون وإعادة الاتحاد الحاصلة في أثناء انطلاق الأكسجين عند الإلكترودات المضاءة من

a–Fe2O3 المتعدد البلورة والمحضرة بتوضع الأبخرة كيميائياً المساعد بالمعلقات الهُبابيّة aerosol ابتداء من المادة الأولية من الفيروسين (K. G. U. Wijayantha, et al., 2011). توضّح التبعية المعقدة المحتملة لثوابت سرع هاتين السيرورتين الطبيعةَ غير المثالية للسطح البيني a–Fe2O3 –كهرليت الناجمة عن الأجناس المتولدة ضوئياً عند السطح. إنّ تفكك الماء الكفوء في الخلية الكهركيميائية الضوئية الترادفية باستعمال a–Fe2O3 على أنه مصعد ضوئي يتطلب أن تكون بداية التيار الضوئي قريبة قدر الإمكان من كمون القطاع المسطح، نحو 0.8 V سالب من كمون إلكترود الأكسجين العكوس. يُمثّل الانزياح الإيجابي لبداية التيار الضوئي ضياعاً في الطاقة الحرة ومن ثمّ الكفاءة. ووضوحاً يعني هذا ضرورة تجنب تراكم الشحنات السطحية المرافقة لتشبيك مستوى فيرمي وتغيرات تركيب السطوح قدر الإمكان. ولأنّ تراكم الشحنات السطحية الأيونية والإلكترونية مرتبط بحركية بطيئة لانتقال الثقوب، يمكن تجاوز هذه الآثار باستعمال حفاز سطحي مناسب لتفاعل انطلاق الأكسجين. يظهر تحليل PEIS أنّ العامل المحدد لأداء المصعد الضوئي a–Fe2O3 هو إعادة الاتحاد إلكترون–ثقب في وسط الأوكسيد. يمكن تحقيق الحد الأدنى من ضياع الثقوب على الأقل جزئياً بتنمية أغشية رفيقة نانوية البنية بطريقة تكون فيها الأبعاد قابلة للمقارنة مع عرض منطقة شحنات الفراغ (J. Brillet, et al., 2010; F. Le Formal, et al., 2010). مقاربة أخرى واعدة تقوم على استعمال نسيقات من القضبان النانوية الموجهة (R. Van De Krol, et al., 2008)، أو بنى مضيف–ضيف تتوضع فيها جسيمات صغيرة من a–Fe2O3 على ركيزة أكسيد مساميّ مثل WO3 (K. Sivula, et al., 2009).

لتحسين الخواص الإلكترونية البصرية لأكسيد الحديد كمصعد ضوئي، جرت إشابة أغشية رقيقة من الهيماتيت a–Fe2O3 بالتيتانيوم باستعمال توضع الأبخرة كيميائياً تحت الضغط الجوي atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD) في الاصطناع (P. Zhang, et al., 2011). كانت الأغشية محضرة بالتفكك الحراري بمعزل عن الهواء لمواد أولية من Fe(CO)5 وTiCl4 على ركائز من أكسيد القصدير المشابة بالفلور fluorine–doped tin oxide (FTO) ووُجد أن لها مورفولوجيا متعددة البلورة مع جسيمات وجهية بمقاس 20 إلى 50 nm ذات نمو بلوري مفضّل في الاتجاه[110] (قطاع محظور مباشر بقيمة 2.1 eV~). وقد قيس أداء المصاعد الضوئية بدلالة تركيز التيتانيوم. وقد لوحظت الكفاءة العظمى عند 0.8 % ذرة من التيتانيوم في الهيماتيت. لقد قيست كفاءة تحول الفوتون الوارد إلى تيار (IPCE) إلى هيدروجين في كهرليت قلوي. تحت جهد انحياز مطبق 0.6 V مقابل Ag/AgCl عند 400 nm كان IPCE لتفكك الماء في محلول قلوي 27.2% وهي الكفاءة الأعلى المذكورة للمصاعد الضوئية من الهيماتيت المشابة بـ Ti. يكون IPCE لعينة الهيماتيت المشابة بـ Ti عند انحياز منخفض (6% عند 0.4 V مقابل Ag/AgCl) منخفضاً نسبياً وهذا مرتبط بكمون عال لبداية التيار الضوئي (0.2 V)، وهذا يوحي بحالات مصيدات عالية الكثافة متوضعة تحت حافة قطاع الناقلية.

جرى وصف دراسة تجريبية عن تأثير جسيمات الجسيمات النانوية من الذهب على المصاعد الضوئية من a–Fe2O3 لتفكك الماء الكهركيميائي الضوئي (E. Thimsen, et al., 2011). لقد لوحظ تحسن نسبي في كفاءة تفكك الماء عند تواترات للفوتونات موافقة لطنين البلاسمون في الذهب. لوحظ هذا التحسن النسبي فقط من أجل هندسات للإلكترود التي تتوضع فيها الجسيمات المعدنية على السطح البيني نصف ناقل–كهرليت ما يتوافق مع ملاحظة أنّ انتقال الحوامل الأقلية إلى الكهرليت هو العائق الأكثر أهمية أمام تحقيق كفاءات عالية في هذه الجملة.

4.9.الأكاسيد الثلاثية

تُعد الأكاسيد المواد المفضلة لتفكك الماء بفضل خمولها الكيميائي في الكهرليتات المائية. للأكاسيد غير الحاوية على مستويات d ممتلئة جزئياً، وُجدت علاقة تجريبية تربط بين كمون القطاع المسطح (Vcb) وطاقة الفجوة Eg: Vcb,VNHE=2.94−Eg (D. E. Scaife, 1980). للأكاسيد التي لها فجوة ضوئية بحدود 1.4 eV مهمة جداً للتطبيقات الأرضية ولكن بمعظمها لها كمون Vcb غير مناسب لتفاعل انطلاق الهيدروجين. بإعادة كتابة المعادلة Eg=2.94− Vcb,VNHE نرى أنّه من أجل Vcb,VNHE (~−0.5 eV) مناسب يكون القطاع المحظور عريضاً جداً (>3 eV). تمتص فقط في المجال UV لأن قطاعها المحظور عريض (Eg) والمردود الكمومي منخفض عموماً.

الشكل 7: القطاعات المحظورة للسبينيلات.

بدأت الأكاسيد الثلاثية CuMO2 المتبلورة في البنية ديلافوسيت تلقى اهتماماً في حقل الكهركيمياء الضوئية بفضل خواصها المهمة في تعديل القطاع المحظور وعدم حساسية القطاعات الإلكترونية للـ pH (A. Derbal, et al., 2008). لقد جرى تحضير الديلافوسيت CuFO2 بالتفكك الحراري ابتداء من أملاح متنوعة. وقطبية الجهد المتولد موجبة ما يشير إلى أنّ المادة تبدي ناقلية من النوع p بينما يجري تحقيق التعادل الكهربائي بإدخال الأكسجين. CuFO2 نصف ناقل بفجوة قطاعية ضيقة في المجال المرئي 1.32 eV. جرى توصيف الأوكسيد كهركيميائياً–ضوئياً؛ قطاع الناقلية (−1.09 V–RHE) متوضع تحت ذاك الخاص بـ SnO2 (−0.86 V–RHE) عند pH = 13.5، وهو أكثر سلبية من مستوى H2O/H2 ما يقود إلى انطلاق H2 المحبذ ترموديناميكياً تحت التشعيع المرئي. المحسس CuFO2 العامل كمضخة للإلكترونات مستقرّ تجاه التآكل الضوئي بتفاعلات استهلاك الثقوب المتعلقة بالعوامل المرجعة –X2 (مثل $S_2O_3^{2-}$ و SO_3^{2-}). تتعلق الفعالية الضوئية بالطليعة والأداء الأمثل (1160 μ mol/hg) ، فقد جرى الحصول عليه من $S_2O_3^{2-}$ (pH 13.5) فوق CuFO2 المصطنع ابتداء من النترات مع نسبة كتلية (CuFEO2/SnO2) تساوي الواحد. جرى الحصول على مردود كمومي 0.5% تحت الضوء المتعدد اللون (A. Derbal, et al., 2008).

لقد جرى تقصي الخواص الفيزيائية والخصائص الكهركيميائية الضوئية للخليطة ZnFe2O4 لإنتاج الهيدروجين تحت الضوء المرئي (S. Boumaza, et al.,2010). لقد وجد أن القطاع المحظور هو 1.92 eV والانتقال مسموح بصورة غير مباشرة. يحصل النقل الكهربائي بقفزات صغيرة للبولارون بطاقة تنشيط 0.20 eV. جرى برهان الناقلية p من الطاقة الكهرحرارية الموجبة والتيار الضوئي المهبطي. كمون القطاع المستوي (−0.33 VNHE) المحدد من القياسات السعوية متوضع بصورة مناسبة بالنسبة إلى مستوى H+/H2. ولهذا، فقد وُجد أنّ ZnFe2O4 حفاز ضوئي فعال لتوليد الهيدروجين تحت الضوء المرئي. تزداد الفعالية الضوئية لتوليد الهيدروجين تحت الضوء المرئي. تزداد الفعالية الضوئية بصورة كبيرة عندما يُجمَع الخليطة مع نصف ناقل بقطاع محظور عريض. الأداء الأمثل عندما يكون معدل انطلاق الهيدروجين يصل إلى 410,688 μ mol/hg ينطبق مع الجملة المتغايرة ZnFe2O4/SrTiO3 في Na2S2O3 (0.025 M) وهو الرقم القياسي الأعلى بين كل الحفازات الضوئية المدروسة حتى الآن (X. B. Chen, et al., 2010).

جرى اصطناع الحفازات الضوئية النانوية البلورة من الخلائط ZnFe2O4 وMgFe2O4 والمستطيلة المتعامدة CaFe2O4 orthorhombic (عند درجات حرارة منخفضة بحدود 973 K) بالتلبيد في فرن الأمواج الميكروية بسدس الزمن اللازم لذلك بالطريقة التقليدية (R. Dom, et al., 2011). جرى الوصول إلى تحسن كبير بالبلورة بالنسبة إلى العينات المشععة لمدة أطول (10−100 min). ارتبطت البنية الإلكترونية المحسوبة نظرياً لجمل MFe2O4 حيث M:Ca, Zn, Mg على الترتيب بالنتائج التجريبية التي حُصل عليها من توصيفها البنيوي والتحفيزي الضوئي. لقد وجد أنّ الأداء التحفيزي الضوئي يتأثر بمساحة السطح والبلْورة والحفاز الضوئي. بيّنت حسابات نظرية الدالة الوظيفية للكثافة density functional theory (DFT) لشبكات MFe2O4 أنّ الأيون M يؤثّر على كثافة الحالات للمدارات Fe−d تأثيراً مضبوطاً. وبالنتيجة فإنها تؤدي دوراً مهماً في تحديد طاقيات القطاعات ومن ثمّ الفعالية المحفزة ضوئياً بالضوء المرئي لتفكك أزرق الميثيلين (الشكل 7).

4.10. نظم تفكيك الماء

على مدى العقود العديدة السابقة جرى بنجاح تطوير عدد من الحفازات الضوئية لبناء نظم لانقسام الماء بغية التوليد الآني للهيدروجين والأكسجين بغياب الكواشف المعروفة (Z. G. Zou, et al., 2001)، من بينها ثبت أنّ (Ga1−XZnX)(N1−XOX) أكثر الحفازات الواعدة (X. B. Chen, et al., 2010; K. Maeda, et al.,2008). لقد وُجد انطلاق مطرد وستوكيومتري للأوكسجين والهيدروجين مع مردود كمومي 5.9% في المجال 400−420 nm.

جرى تصميم نظام مخطط Z لتفكك شامل للماء إلى هيدروجين وأوكسجين باستعمال إثارة إلكترونية ثنائية المرحلة (R. Abe, et al., 2001). كان مؤلفاً من وسيط مؤكسد−مرجع مكوكيّ IO_3^-/I^- وحفازين ضوئيين مختلفين: أناتاز TiO2 محمل بالبلاتين لانطلاق الهيدروجين وروتيل TiO2 لانطلاق الأكسجين. تحت التشعيع UV، لوحظ انطلاق آنيّ لغازي الهيدروجين (180 μmol/h) والأكسجين (90 μmol/h) من محلول مائي NaI قاعدي (pH = 11) لمعلق من الحفازين الضوئين المختلفين من TiO2. كانت ميزة هذا النظام هي أنّ غاز الهيدروجين كان ينطلق عند الحفاز الضوئي Pt−TiO2 أناتاز فقط وأنّ غاز الأكسجين كان ينطلق عند الحفاز الضوئي TiO2 روتيل فقط، ولو من مزيج من IO_3^- و−I في محلول مائي قاعدي. ولهذا

فإنّ التفاعل العكسي غير المرغوب، أي تشكلّ الماء من الهيدروجين والأكسجين على جسيمات البلاتين، قد اختفى. من بين النظم ذات المخطط Z المدروسة، أبدى النظام (Pt/ZrO2–TaON) – (Pt/WO3) – (IO3–/I–) الفعالية الضوئية التحفيزية الأعلى لتفكك الماء الكلي مع كفاءة كمومية بحدود 6.3% عند 420.5 nm (X. B. Chen, et al., 2010). في هذا النظام لتفكك الماء الكليّ وفق المخطط Z، ينتج H2 و IO_3^- عند الحفاز الضوئي Pt/ZrO2–TaON؛ في حين أنّ إرجاع IO_3^- وأكسدة الماء إلى O2 يحصل عند Pt/WO3 تحت التشعيع بالضوء المرئي (K. Maeda, et al., 2010).

يظهر في الشكل 8 نظام كليّ لتفكك الماء وفق المخطط Z بحفازين ضوئيين للأوكسجين والهيدروجين مع تبادل إلكتروني ما بين الجسيمات (Ru/SrTiO3:Rh–BiVO4) دون وسيط مؤكسد مرجع (Y. Sasaki, et al., 2009). جرى استبعاد التفاعلات غير المرغوبة والآثار السلبية الناتجة عن الوسيط الإلكتروني. وعلى الرغم من أنّ فعالية النظام الكلي لتفكك الماء كان منخفضاً تماماً وهو أعلى بقليل من ذاك المحقق بالنظم التقليدية لتفكك الماء النقي باستعمال حفاز ضوئي وحيد، فإنّ هذه النتائج توفّر مقاربة واعدة لبناء نظم كليّة كفوءة لتفكك الماء.

الشكل 8: نظام كليّ لتفكك الماء وفق المخطط Z دون وسيط مؤكسد مرجع.

باختصار، تضم محاور الأبحاث لإنتاج الهيدروجين شمسياً عبر تفكك الماء: (1) مقْيَسة توصيف الحفاز الضوئي (Z. B. Chen, et al., 2010)، (2) تطوير أنصاف نواقل ذات قطاع محظور ضيق لحصاد الضوء المرئي (Z.B. Chen, et al., 2010; R. Dom, et al., 2011; J. H. Ye, et al., 2002)، (3) تصميم مواد مركبة نانوية لتحسين فصل الشحنات المتولدة ضوئياً ونقلها (L. Amirav & A. P. Alivisatos, 2010; J. Hensel, G. M. Wang, et al., 2010; H. Tada, et al., 2006)، وتحسين كفاءة التحويل الطاقي (Y. L. Lee & Y. S. Lo, 2009) وتحقيق تفاعل انطلاق الهيدروجين (M. Bar, et al., 2010)، (4) تطوير حفازات مستقرة وفعالة وغير باهظ الثمن لـ HER وOER (M. G. Walter, et al., 2010) واستضافتها في مواقع محددة ومفصلة خصيصاً لها، (5) تأسيس بنى نانوية لضبط حركة الشحنات وطرائق امتصاص الضوء مما قد يسمح باستعمال حفازات أقل كلفة ذات فعاليات تحفيزية منخفضة (X. B. Chen & S. S. Mao, 2006; E. Thimsen, et al., 2011; M. G. Walter, et al., 2010) و(6) تحسين كفاءة النظم الكلية لتفكك الماء (K. Maeda, et al., 2008; K. Maeda, et al., 2010) من خلال فهم أفضل لحركية التفاعل وتنفيذ دراسة التدرج

من المخبر إلى التطبيقات الصناعية.

5. التفكك المحفز ضوئياً لتنظيف الماء والهواء وتوليد الكهرباء والهيدروجين

حالياً، ما تزال الكفاءة المتاحة لتفكك الماء من أجل الإنتاج المتزامن للهيدروجين والأكسجين بالتشعيع تحت الضوء المرئي منخفضة تماماً نتيجة لإعادة الاتحاد السريع والتفاعلات الراجعة. لتحقيق تحسّن وكذلك استمرارية في إنتاج الهيدروجين، يلزم إضافة مستمرة لمانحات الإلكترونات لتعويض نصف تفاعل تفكك الماء بإرجاع الماء إلى هيدروجين. تستطيع هذه الموانح القربانية استهلاك الثقوب المولدة ضوئياً بصورة غير عكوسة، وبهذا فهي تمنع اتحاد الشحنات. تُعدّ خافضاتُ تكلفةِ تحول الطاقة الشمسية إلى هيدروجين، والمركبات الجانبية الملوثة من الصناعة (مثل H2S من آبار الغاز الطبيعي، وصباغات الآزو) وكذلك الكتلة الحية المتجددة الزهيدة الثمن من الحيوانات أو النباتات مانحات إلكترونية تقريبية مفضلة (مثل الإيثانول الحيوي، الحموض العضوية، السكريدات) في نظم تفكك الماء (V. M. Daskalaki, et al., 2010; P. Lianos, 2010) (أو حتى نظم توليد الكهرباء (M. Antoniadou & P. Lianos, 2010)). يمكن استثمارها من دون تكلفة أو بتكلفة زهيدة للقيام بآن واحد بمهمات إنتاج الهيدروجين ومعالجة المياه وإعادة تشكيل الكتلة الحيوية (X. B. Chen, et al., 2010). مثل هذا الهدف الجدير بالإعجاب في التطبيق العملي لنظم تفكك الماء مهم بصورة خاصة في ضوء المخاوف العالمية حول الطاقة والبيئة.

في تفكك الجزيئات المحفز ضوئياً، يمكن أن تتفاعل الثقوب المتولدة مع جزيئات الماء الممتزة لإنتاج جذور $^{\cdot}OH$ (تعمل أيونات الهيدروكسيل كمزيلات للثقوب مساعدة بذلك على فصل إلكترونات–ثقوب ومانعة إعادة الاتحاد)، أو تؤكسِد مباشرة الجزيئات إلى جذورها. في النظم المهواة، تُزال إلكترونات قطاع الناقلية من قبل الأكسجين لتعطي أنيون جذري لفوق الأكسيد $^{\cdot}O_2$. بهذه الطريقة يكون كل من O2 والجزيئات قد تنشّطا. ويكون عادة الحواجز منخفضة أو غير موجودة أمام تفاعلات الجذر الناتج، ما ينجم عنه تفكك مؤكسد سهل للجزيئات. يوضّح الشكل 9 مستويات الطاقة لأنصاف النواقل. نستطيع أن نرى أنّ بعض فجوات القطاعات تحيط بكمون $^{\cdot}O_2/O_2$ و $^{\cdot}OH/OH^-$ (TiO2، SnO2، ZnO2، KTaO3). لقد فرض TiO2 نفسه على أنه لغاية الآن الحفاز الضوئي الأكثر نجاحاً لتفكك النفايات العضوية غير المتجانس والمحفز ضوئياً، لأنه مستقر في معظم البيئات الكيميائية، ويبدو أنه غير سام، وسهل الاصطناع ويتوضّع كغشاء رقيق وسطيّ المسامات بتقانات الكيمياء الرطبة مثل سيرورة محلول–هلام. وعلاوة على ذلك، فهو متوافر تجارياً بأسعار مقبولة. يُستعمل TiO2 كصباغ أبيض في كل المنتجات الممتدة من الدهانات إلى معاجين الأسنان. ويُعدّ ZnO ثاني نصف ناقل أوسع دراسة بعد TiO2.

يمكن للاستراتيجيات المستعملة في تحسين TiO2 وغيره من أنصاف النواقل لإنتاج الهيدروجين الشمسي عبر تفكك الماء أن تُطبَّق هنا لتفكيك النفايات العضوية المحفز ضوئياً، مثل إشابة TiO2 لتحقيق الامتصاص المرئي، والمواد المركبة النانوية لتحسين فصل الشحنات وانتقالها، والتحسس بحفاز مساعد (C. C. Chen, et al., 2010; P. Lianos, 2010).

الشكل 9: الخواص الطاقية لأنصاف النواقل عند pH = 7 للتطبيقات المحفزة ضوئياً.

خلال سيرورة التحفيز الضوئي التقليدية، تجري إثارة نصف الناقل مباشرة بالضوء للشروع بتفاعل التفكك (X. Chen & S. S. Mao, 2007; M. R. Hoffmann, et al., 1995; D. Ravelli, et al., 2009). ولكنّ تبيّن أنّ طيفاً عريضاً من الملوثات العضوية تتفكك بفعالية على سطح نصف الناقل TiO2، ZnO وغيرهما، من خلال حقن إلكتروني للأصباغ العضوية المثارة أو غيرها من الأجناس الملونة (ومنه جاءت التسمية التفكك الضوئي بوساطة نصف الناقل semiconductor mediated photodegradation SMPD (C. C. Chen, et al., 2010)). (1) تفكك المحسس على نصف الناقل المحسس صباغياً. للعديد من الملوثات العضوية الملونة لها امتصاص قوي ضوئي قوي، وهي بذاتها قد تفككت بنجاح في معلق مائي من TiO2 تحت التشعيع المرئي (الذي حُصد من قبلها) وبوجود الأكسجين (T. X. Wu, et al., 1998). (2) تفكك الملوثات المشاركة بنصف الناقل المحسس بالصباغ. يمكن للجذور العضوية أو الأجناس الأكسجينية النشطة المتشكلة بحصاد الطاقة الشمسية من قبل نوع من جزيئات الصباغ أن تهاجم الملوّثات الأخرى (الصباغات أو المبيدات التي قد لا تحتاج لحصاد الضوء بنفسها) لتقود إلى إزالة التلوث تحت التشعيع بالضوء المرئي (D. Chatterjee & A. Mahata, 2001, 2004). (3) تفكك الملوث بنصف الناقل المحسس بالنقاط الكمومية. يمكن تعديل السطح باستعمال أجناس ملونة أكثر استجابة، مثل معقدات المعادن اللاعضوية، وجسيمات نانوية ونقاط كمومية لمعادن نبيلة وذلك لبناء نظم تحفيز ضوئي مستقر يمكنها أن تفكك حتى الملوثات عديمة اللون تحت التشعيع بالضوء المرئي، بينما تتجدد الأجناس الملونة نفسها وتبقى غير مفككة في نهاية تفاعل التفكك (H. Kisch, et al., 1998; W. Zhao, et al., 2008). (4) يمكن للملوثات العضوية بكمونات أكسدة إرجاع مناسبة (مثل الملوثات المهلجنة) أن يُزال تلوثها بالإرجاع بإلكترونات محقونة في قطاع الناقلية (نزع الهلجنة) (Y. M. Cho, et al., 2001; H. Kyung, et al., 2005).

يسفر وضْع طبقة عازلة من Al2O3 (بسماكة نانومترية) على TiO2 عن تأخر كبير في ديناميكية إعادة اتحاد الشحنات

(ما يصل إلى 10 أضعاف) (J. R. Durrant, et al.,2006). كان ثابت سرعة SMPD لـ RhB في نظام TiO_2 المعدل بـ Al_2O_3 أعلى بخمس مرات تقريباً من ذاك لـ TiO_2 (D. Zhao, et al., 2008). بُرهن حديثاً أنّ إدخال طبقة رقيقة من Al_2O_3 على TiO_2 يُحسّن من فعالية الضوء المرئي لنزع كلْورة وCCl_4 (W. Kim, et al., 2009). شهدت قياسات أطياف الانعكاسية المشتتة التي أجريت على TiO_2 نقي وAl_2O_3/TiO_2 في معلقات زيادةً في زمن الحياة الوسطي للشحنات بنحو ثلاث مرات في Al_2O_3/TiO_2. في هذه النظم، جرى امتزاز الملونات (RhB أو معقدات بيبيريديل الروتينيوم مع زمر الإرساء من الكربوكسيلات) امتزازاً تفضيلياً على Al_2O_3، وحُقنت الإلكترونات ضمن TiO_2 بالفعل النفقي من خلال طبقة Al_2O_3 المسامية. من جهة أخرى، يزيد وجود طبقة Al_2O_3 الفصل الفيزيائي بين الإلكترونات المحقونة والملون المتأكسِد، ولهذا يحصل تأخّر في تفاعلات إعادة اتحاد الشحنة. ولكن تبقى مستقبلات الإلكترونات (مثل O_2 وCCl_4) قادرة على إزالة الإلكترونات من قطاع الناقلية.

للجسيمات النانوية من الفضة امتصاص طنيني بلاسموني في المجال المرئي. يتسبب تشعيع الجسيمات النانوية من الفضة ذات المقاسات والأشكال المتنوعة فوق TiO_2 بضوء مرئي وحيد اللون لإزالة انتقائية لجسيمات Ag نتيجة الامتصاص البلاسموني الانتقائي للجسيمات النانوية (Y. Ohko, et al., 2003). جرى تحميل جسيمات الفضة النانوية على سطح AgCl لتشكيل حفاز ضوئي أساسه بلاسموني وذي امتصاص قوي في المجال المرئي، وقد تفكك صباغ برتقالي الميتيل بسرعة كبيرة تحت التشعيع بالضوء المرئي على الحفاز الضوئي البلاسموني (P. Wang, et al., 2008). لقد ذُكر أنّ TiO_2 الموضع عليه الذهب يبدي تفككاً ضوئياً محسناً لأزرق الميتيلين تحت تشعيع الضوء المرئي نتيجة لزيادة الامتصاص في المجال المرئي (X. Z. Li & F. B. Li, 2001).

لقد جرى تقصي الجمع بين TiO_2 ومواد الكربون النانوية تقصياً متزايداً كوسيلة لزيادة الفعالية الحفازية الضوئية، والبراهين على التحسن كانت كثيرة وقد استعرضت مؤخراً على الحفازات الضوئية TiO_2 غير الكربونية التي تغطي طبقة رقيقة من الكربون المنشط أو الكربون المشاب أو أنابيب الكربون النانوية أو الفلرينات أو الغرافين، أو طلاء كربوني رقيق، أو أسود الكربون النانومتري أو مورفولوجيات مطورة حديثاً جداً. لُخّصت ونوقشت آليات التحسين وطرائق الاصطناع والتطبيقات المستقبلية. يمكن تقديم رؤية جديدة وكذلك تعزيز الفعالية الضوئية التحفيزية بنظم TiO_2 –كربون نانوي جديدة (R. Leary & A. Westwood, 2011).

إحدى المقاربات لتحقيق فعالية ضوئية مرئية تقوم على إقحام TiO_2 بنصف ناقل ضيق القطاع مثل CdS، $InVO_4$ (الشكل 9). جرى تطوير أغشية رقيقة من $Ag/InVO_4–TiO_2$ من خلال طريقة محلول–هلام ابتداء من معلق TiO_2 حاوٍ على $InVO_4$. جرى تقصي الفعاليات الضوئية التحفيزية لأغشية رقيقة من $Ag/InVO_4–TiO_2$ اعتماداً على التفكك المؤكسد برتقالي الميتيل في محلول مائي. حسّنت الأغشية الرقيقة المشابة تشاركياً بـ $InVO_4$ و Ag التفكك الضوئي لبرتقالي الميتيل تحت التشعيع بالضوء المرئي (L. Ge, et al., 2006).

جرت دراسة الفعاليات الضوئية التحفيزية لـ $WO_3/(Pt/WO_3)$ عند الضوء المرئي على تفكك الملوثات المائية ودور

المؤكسدات الضوئية الرئيسة. من المعروف أن وجود البلاتين على WO3 يسهّل من الإرجاع متعدد الإلكترونات لـ O2، وهذا يسمح لـ O2 بأن يعمل كمتقبّل إلكتروني على الرغم من كمون الإرجاع غير الكافي لإلكترونات قطاع الناقلية في WO3 (راجع الشكل 9). لقد ازدادت التفاعلات المؤكسدة المتزامنة التي تحدث على WO3 تزايداً ملحوظاً بوجود Pt وصاحبها إنتاج الجذور OH تحت الضوء المرئي والذي تأكّد بكل من طريقة الومضان (باستعمال مصائد كيميائية) وطريقة مصائد السبين. يعود توليد جذور الهيدروكسيل بصورة رئيسة من التفكك المرجِع لـ H2O2 الذي يُنتج في الموقع من إرجاع O2 على Pt/WO3. إنّ معدل الإنتاج في الموقع لـ H2O2 تحت الضوء المرئي كان أسرع كثيراً مع Pt/WO3 من WO3. حرّضت الركائز الست التي اختُبرت في الضوء المرئي (λ > 420 nm) تفكك ثنائي كلورو الأستات (DCA)، و4- كلوروفينول (4-CP)، ورباعي ميتيل الأمونيوم (TMA)، والأرسنيت ((As(111))، وأزرق الميتيلين (MB)، وبرتقالي الحمض 7 (A07) المضمنة في Pt/WO3. لقد تحقق التفكك (أو التحول) لكل من الركائز الست تفككاً ناجحاً مع Pt/WO3 وبدا أنّ دور الجذور OH في التحفيز الضوئي في Pt/WO3 مختلف حسب نوع الركيزة. بوجود ثلاثي بوتيل الكحول (TBA: مزيل لجذر OH)، انخفض التفكك المحفز ضوئياً انخفاضاً ملحوظاً في حالة 4-CP أو ثُبّط تثبيطاً كلياً في حالة DCA وTMA بينما تأثر قليلاً في حالات As(III) وMB وA07. يمكن تطبيق الحفاز الضوئي Pt/WO3 الذي يؤكسد ركائز متنوعة تحت الضوء المرئي مع استقرار ضوئي كاف لمعالجة المياه شمسياً (J. Kim,et al., 2010).

جرى القيام بتفكيك الأستالدهيد المحفّز ضوئياً فوق حفازات ضوئية من مواد مركبة أساسها CaFe2O4(CFO)/WO3 تحت تشعيع الضوء المرئي. تحسّنت الفعالية الضوئية التحفيزية لـ WO3 بمجرد المزج البسيط مع CFO، وقد أظهر 5% من CFO المُطعم بـ WO3 أداء أمثلي. يحسّن طلاء Ag وITO على سطح جسيمات CFO من الفعالية المحفزة ضوئياً للمادة المركبة CFO/WO3. يمكن للمحفز الضوئي من المادة المركبة CFO/Ag (أو ITO/WO3) أن يفكك كلياً الأستالدهيد تحت تشعيع الضوء المرئي (Z. F. Liu, et al., 2009).

قُدم استعراض لبراءات الاختراع عن تطبيق التحفيز الضوئي بثنائي أوكسيد التيتانيوم لمعالجة الهواء (Y. Paz, 2011). تظهر المقارنة بين معالجة المياه ومعالجة الهواء أنّ عدد النشرات العلمية المكرسة لمعالجة الهواء المحفز ضوئياً أخفض بكثير من عدد المخطوطات العلمية المكرسة لمعالجة المياه المحفز ضوئياً، مع أنّ الوضع معكوس عند مقارنة براءات الاختراع ذات الصلة. يشير هذا إلى اهتمام متنامٍ في توطين التحفيز الضوئي لأغراض معالجة الهواء، وهذا يفوق ما يوافقه في معالجة المياه. حللت المراجعة براءات الاختراع المتنوعة في مجال معالجة الهواء مع التمييز بين المعالجة في الأماكن المغلقة والهواء الطلق. وقد بُذلت جهود نوعية كبيرة لتوصيف التحديات الرئيسة والإنجازات التي هي في طريقها للتنفيذ الناجح، والتي يمكن تصنيفها وفقاً لانتقال الكتلة، وامتزاز الملوثات، والكفاءة الكمومية، والتعطيل، وليس بأقل منها أهمية الالتصاق والاستقرار طويل الأمد للحفاز.

باختصار، يجب أن تضم الأبحاث المستقبلية في التفكك المحفز ضوئياً (1) دراسة منهجية للحفازات الضوئية المنشطة بالضوء الشمسي والمرئي لتحقيق كفاءة عالية (S. Ahmed, et al., 2010; C. C. Chen, et al., 2010)، (2) استراتيجية تثبيت المحفز لتوفير فصل سائل –صلب زهيد الثمن (M. N. Chong, et al., 2010; R. Leary & A. Westwood,

(2011، (3) تحسين في عملية التحفيز الضوئي إلى مجال أوسع من pH، و(4) تصميم فعال لنظام تفاعل التحفيز الضوئي.

6. الخاتمة

إنّ لاكتشاف المواد المركبة الشمسية واستعمالها تاريخاً طويلاً يعود إلى 1800s. حصلت تطورات متسارعة في العقود الحديثة، مع وعود كبيرة بحل مشاكل الطاقة العالمية والمشاكل البيئية والاجتماعية. مع النضج النسبي للخلايا الشمسية المحسسة بملون، من المتوقع أن يكون حصاد الطاقة الشمسية باستعمال النقاط الكمومية هو التكنولوجيا المستقبلية التي يلزم تطورها على شكل QDSSC، وإنتاج الهيدروجين الشمسي من خلال تفكك الماء، وتفكك الملوثات أو الكتلة الحيوية بالتحفيز الضوئي بالتزامن مع توليد الكهرباء أو الوقود. في محاولة لتحسين كفاءة الأجهزة وتحقيق التسويق التجاري، ينبغي القيام بالمزيد من الأبحاث بشأن تصميم البنى النانوية، وضبط فصل الشحنات ونقلها، واستعمال مساعدات حفازات فعالة، ودراسة حركية التفاعل وتحقيقه على نطاق واسع.

7. المراجع

Abe, R., Sayama, K., Domen, K., & Arakawa, H. (2001). A New Type of Water SplittingSystem Composed of Two Different Tio2 Photocatalysts (Anatase, Rutile) and a Io3-/I- Shuttle Redox Mediator. Chemical Physics Letters, Vol. 344, No. 3-4, pp. 339-344, 0009-2614.

Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R., & Hashib, M. A. (2010). HeterogeneousPhotocatalytic Degradation of Phenols in Wastewater: A Review on Current Status and Developments. Desalination, Vol. 261, No. 1-2, pp. 3-18, 0011-9164.

Alenzi, N., Liao, W. S., Cremer, P. S., Sanchez-Torres, V., Wood, T. K., Ehlig-Economides, C., et al. (2010). Photoelectrochemical Hydrogen Production from Water/Methanol Decomposition Using Ag/Tio2 Nanocomposite Thin Films. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, No. 21, pp. 11768-11775, 0360-3199.

Ameen, S., Akhtar, M. S., Kim, G. S., Kim, Y. S., Yang, O. B., & Shin, H. S. (2009). Plasma-Enhanced Polymerized Aniline/Tio2 Dye-Sensitized Solar Cells. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 487, No. 1-2, pp. 382-386, 0925-8388.

Amirav, L., & Alivisatos, A. P. (2010). Photocatalytic Hydrogen Production with Tunable Nanorod Heterostructures. Journal of Physical Chemistry Letters, Vol. 1, No. 7, pp. 1051-1054, 1948-7185.

Antoniadou, M., & Lianos, P. (2010). Production of Electricity by Photoelectrochemical Oxidation of Ethanol in a Photofuelcell. Applied Catalysis B-Environmental, Vol. 99, No. 1-2, pp. 307-313, 0926-3373.

Bach, U., Lupo, D., Comte, P., Moser, J. E., Weissortel, F., Salbeck, J., et al. (1998). Solid-StateDye-Sensitized Mesoporous Tio2 Solar Cells with High Photon-to-Electron Conversion Efficiencies. Nature, Vol. 395, No. 6702, pp. 583-585, 0028-0836.

Baker, D. R., & Kamat, P. V. (2009). Photosensitization of Tio2 Nanostructures with Cds Quantum Dots: Particulate Versus Tubular Support Architectures. Advanced Functional Materials, Vol. 19, No. 5, pp. 805-811, 1616-301X.

Bang, J. H., & Kamat, P. V. (2009). Quantum Dot Sensitized Solar Cells. A Tale of Two Semiconductor Nanocrystals: Cdse and Cdte. Acs Nano, Vol. 3, No. 6, pp. 1467-1476, 1936-0851.

Bao, N., Shen, L., Takata, T., Domen, K., Gupta, A., & Yanagisawa, K. (2007). Facile Cd-Thiourea Complex Thermolysis Synthesis of Phase-Controlled Cds Nanocrystals for Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light. Journal of Physical Chemistry C, Vol. 111, No, pp. 17527-17534.

Bao, N. Z., Shen, L. M., Takata, T., & Domen, K. (2008). Self-Templated Synthesis of Nanoporous Cds Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production under Visible. Chemistry of Materials, Vol. 20, No. 1, pp. 110-117, 0897-4756.

Bar, M., Weinhardt, L., Marsen, B., Cole, B., Gaillard, N., Miller, E., et al. (2010). Mo Incorporation in Wo3 Thin Film Photoanodes: Tailoring the Electronic Structure for Photoelectrochemical Hydrogen Production. Applied Physics Letters, Vol. 96, No. 3, pp. 032107, 0003-6951.

Barea, E. M., Shalom, M., Gimenez, S., Hod, I., Mora-Sero, I., Zaban, A., et al. (2010). Design of Injection and Recombination in Quantum Dot Sensitized Solar Cells. Journal of the American Chemical Society, Vol. 132, No. 19, pp. 6834-6839, 0002-7863.

Belaidi, A., Dittrich, T., Kieven, D., Tornow, J., Schwarzburg, K., & Lux-Steiner, M. (2008). Influence of the Local Absorber Layer Thickness on the Performance of Zno Nanorod Solar Cells. Physica Status Solidi-Rapid Research Letters, Vol. 2, No. 4, pp. 172-174, 1862-6254.

Biello, D. (2008). Inside the Solar-Hydrogen House: No More Power Bills--Ever. Scientific American. Retrieved from http://www.scientificamerican.com/article.cfm?id=hydrogen-house

Bolton, J. R., Strickler, S. J., & Connolly, J. S. (1985). Limiting and Realizable Efficiencies of Solar Photolysis of Water. Nature, Vol. 316, No. 6028, pp. 495-500, 0028-0836.

Bonde, J., Moses, P. G., Jaramillo, T. F., Norskov, J. K., & Chorkendorff, I. (2008). Hydrogen Evolution on Nano-Particulate

Transition Metal Sulfides. Faraday Discussions, Vol. 140, No, pp. 219-231, 1364-5498.

Bosi, M., & Pelosi, C. (2007). The Potential of Iii-V Semiconductors as Terrestrial Photovoltaic Devices. Progress in Photovoltaics, Vol. 15, No. 1, pp. 51-68, 1062-7995.

Boumaza, S., Boudjemaa, A., Bouguelia, A., Bouarab, R., & Trari, M. (2010). Visible Light Induced Hydrogen Evolution on New Hetero-System Znfe2o4/Srtio3. Applied Energy, Vol. 87, No. 7, pp. 2230-2236, 0306-2619.

Brattain, W. H., & Garrett, C. G. B. (1955). Experiments on the Interface between Germanium and an Electrolyte. Bell System Technical Journal, Vol. 34, No. 1, pp. 129-176, 0005-8580.

Brillet, J., Gratzel, M., & Sivula, K. (2010). Decoupling Feature Size and Functionality in Solution-Processed, Porous Hematite Electrodes for Solar Water Splitting. Nano Letters, Vol. 10, No. 10, pp. 4155-4160, 1530-6984.

Carlson, D. E., & Wronski, C. R. (1976). Amorphous Silicon Solar-Cell. Applied Physics Letters, Vol. 28, No. 11, pp. 671-673, 0003-6951.

Cesar, I., Sivula, K., Kay, A., Zboril, R., & Graetzel, M. (2009). Influence of Feature Size, Film Thickness, and Silicon Doping on the Performance of Nanostructured Hematite Photoanodes for Solar Water Splitting. Journal of Physical Chemistry C, Vol. 113, No. 2, pp. 772-782, 1932-7447.

Chapin, D. M., Fuller, C. S., & Pearson, G. L. (1954). A New Silicon P-N Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. Journal of Applied Physics, Vol. 25, No. 5, pp. 676-677, 0021-8979.

Chatterjee, D., & Mahata, A. (2001). Demineralization of Organic Pollutants on the Dye Modified Tio2 Semiconductor Particulate System Using Visible Light. Applied Catalysis B-Environmental, Vol. 33, No. 2, pp. 119-125, 0926-3373.

Chatterjee, D., & Mahata, A. (2004). Evidence of Superoxide Radical Formation in the Photodegradation of Pesticide on the Dye Modified Tio2 Surface Using Visible Light. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, Vol. 165, No. 1-3, pp. 19-23, 1010-6030.

Chen, Z.B., Kibsgaard, J. & Jaramillo, T.F., (2010) Nanostructuring MoS2 for Photoelectrochemical Water Splitting. Solar Hydrogen and Nanotechnology V, Proceedings of the SPIE-The International Society for Optical Engieering, Vol 7770, pp7770-K1-K7,0277-768X

Chen, C. C., Ma, W. H., & Zhao, J. C. (2010). Semiconductor-Mediated Photodegradation of Pollutants under Visible-Light Irradiation. Chemical Society Reviews, Vol. 39, No. 11, pp. 4206-4219, 0306-0012.

Chen, J., Zhao, D. W., Song, J. L., Sun, X. W., Deng, W. Q., Liu, X. W., et al. (2009). Directly Assembled Cdse Quantum Dots on Tio2 in Aqueous Solution by Adjusting PhValue for Quantum Dot Sensitized Solar Cells. Electrochemistry Communications, Vol. 11, No. 12, pp. 2265-2267, 1388-2481.

Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. Chemical Reviews, Vol. 107, No. 7, pp. 2891-2959, 0009-2665.

Chen, X. B., Lou, Y. B., Samia, A. C. S., Burda, C., & Gole, J. L. (2005). Formation of Oxynitride as the Photocatalytic Enhancing Site in Nitrogen-Doped Titania Nanocatalysts: Comparison to a Commercial Nanopowder. Advanced Functional Materials, Vol. 15, No. 1, pp. 41-49, 1616-301X.

Chen, X. B., & Mao, S. S. (2006). Synthesis of Titanium Dioxide (Tio2) Nanomaterials. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 6, No. 4, pp. 906-925, 1533-4880.

Chen, X. B., Shen, S. H., Guo, L. J., & Mao, S. S. (2010). Semiconductor-Based Photocatalytic Hydrogen Generation. Chemical Reviews, Vol. 110, No. 11, pp. 6503-6570, 0009-2665.

Chen, Z. B., Jaramillo, T. F., Deutsch, T. G., Kleiman-Shwarsctein, A., Forman, A. J., Gaillard, N., et al. (2010). Accelerating Materials Development for Photoelectrochemical Hydrogen Production: Standards for Methods, Definitions, and Reporting Protocols. Journal of Materials Research, Vol. 25, No. 1, pp. 3-16, 0884-2914.

Chianelli, R. R., Siadati, M. H., De la Rosa, M. P., Berhault, G., Wilcoxon, J. P., Bearden, R., et al. (2006). Catalytic Properties of Single Layers of Transition Metal Sulfide Catalytic Materials. Catalysis Reviews-Science and Engineering, Vol. 48, No. 1, pp. 1-41, 0161-4940.

Cho, Y. M., Choi, W. Y., Lee, C. H., Hyeon, T., & Lee, H. I. (2001). Visible Light-Induced Degradation of Carbon Tetrachloride on Dye-Sensitized Tio2. Environmental Science & Technology, Vol. 35, No. 5, pp. 966-970, 0013-936X.

Cho, Y. M., & Choi, W. Y. (2002). Visible Light-Induced Reactions of Humic Acids on TiO_2. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, Vol. 148, No. 1-3, pp. 129-135, 1010-6030.

Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. Water Research, Vol. 44, No. 10, pp. 2997-3027, 0043-1354.

Combs, S. (2008). The Energy Report (Chapter 22). Retrieved from http://window.state.tx.us/specialrpt/energy

Contreras, M. A., Egaas, B., Ramanathan, K., Hiltner, J., Swartzlander, A., Hasoon, F., et al. (1999). Progress toward 20% Efficiency in Cu(in,Ca)Se-2 Polycrystalline Thin-Film Solar Cells. Progress in Photovoltaics, Vol. 7, No. 4, pp. 311-316, 1062-7995.

Crabtree, G. W., Dresselhaus, M. S., & Buchanan, M. V. (2004). The Hydrogen Economy. Physics Today, Vol. 57, No. 12, pp. 39-44, 0031-9228.

Currao, A. (2007). Photoelectrochemical Water Splitting. CHIMIA International Journal for Chemistry, Vol. 61, No, pp. 815-819.

Daskalaki, V. M., Antoniadou, M., Puma, G. L., Kondarides, D. I., & Lianos, P. (2010). Solar Light-Responsive Pt/Cds/Tio2 Photocatalysts for Hydrogen Production and Simultaneous Degradation of Inorganic or Organic Sacrificial Agents in Wastewater. Environmental Science & Technology, Vol. 44, No. 19, pp. 7200-7205, 0013-936X.

Derbal, A., Omeiri, S., Bouguelia, A., & Trari, M. (2008). Characterization of New Heterosystem Cufeo2/Sno2 Application to Visible-Light Induced Hydrogen Evolution. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 33, No. 16, pp. 4274-4282, 0360-3199.

DeVos, A. (1980). Detailed Balance Limit of the Efficiency of Tandem Solar Cells. Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 13, No. 5, pp. 839-846.

Diguna, L. J., Shen, Q., Kobayashi, J., & Toyoda, T. (2007a). High Efficiency of Cdse Quantum-Dot-Sensitized Tio2 Inverse Opal Solar Cells. Applied Physics Letters, Vol. 91, No. 2, pp. 023116, 0003-6951.

Diguna, L. J., Shen, Q., Kobayashi, J., & Toyoda, T. (2007b). High Efficiency of Cdse Quantum-Dot-Sensitized Tio2 Inverse Opal Solar Cells. Applied Physics Letters, Vol. 91, No. 2, pp, 0003-6951.

Dom, R., Subasri, R., Radha, K., & Borse, P. H. (2011). Synthesis of Solar Active Nanocrystalline Ferrite, Mfe2o4 (M: Ca, Zn, Mg) Photocatalyst by Microwave Irradiation. Solid State Communications, Vol. 151, No. 6, pp. 470-473, 0038-1098.

Dougherty, W., Kartha, S., Rajan, C., Lazarus, M., Bailie, A., Runkle, B., et al. (2009). Greenhouse Gas Reduction Benefits and Costs of a Large-Scale Transition to Hydrogen in the USA. Energy Policy, Vol. 37, No. 1, pp. 56-67, 0301-4215.

Durrant, J. R., Haque, S. A., & Palomares, E. (2006). Photochemical Energy Conversion: From Molecular Dyads to Solar Cells. Chemical Communications, Vol. 31, pp. 3279-3289, 1359-7345.

Frame, F. A., & Osterloh, F. E. (2010). Cdse-Mos2: A Quantum Size-Confined Photocatalyst for Hydrogen Evolution from Water under Visible Light. Journal of Physical Chemistry C, Vol. 114, No. 23, pp. 10628-10633, 1932-7447.

Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature, Vol. 238, No, pp. 37-38.

Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature, Vol. 238, No. 5358, pp. 37-38, 0028-0836.

Gaillard, N., Kaneshiro, J., Miller, E. L., Weinhardt, L., Bar, M., Heske, C., et al. (2009). Surface Modification of Tungsten Oxide-Based Photoanodes for Solar-Powered Hydrogen Production. In Compound Semiconductors for Energy Applications and Environmental Sustainability, ShahedipourSandvik, F., Schubert, E. F., Bell, L. D., Tilak, V. & Bett, A. W. (Eds.), (Vol. 1167), pp. 109-114 Materials Research Society, 0272-9172, Warrendale.

Gaillard, N., Chang, Y., Kaneshiro, J., Deangelis, A., & Miller, E. L. (2010). Status of Research on Tungsten Oxide-Based Photoelectrochemical Devices at the University of Hawai'i. In Solar Hydrogen and Nanotechnology V, Idriss, H. & Wang, H. (Eds.), (Vol. 7770), pp. 77700V-77701, 0277-786X 978-0-8194-8266-2.

Ge, L., Xu, M. X., & Fang, H. B. (2006). Preparation and Characterization of Silver and Indium Vanadate Co-Doped Tio2 Thin Films as Visible-Light-Activated Photocatalyst. Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 40, No. 1, pp. 65-73, 0928-0707.

Gerische, H. (1966). Electrochemical Behavior of Semiconductors under Illumination. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 113, No. 11, pp. 1174-1182, 0013-4651.

Gimenez, S., Mora-Sero, I., Macor, L., Guijarro, N., Lana-Villarreal, T., Gomez, R., et al. (2009). Improving the Performance of Colloidal Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. Nanotechnology, Vol. 20, No. 29, pp, 0957-4484.

Goncalves, L. M., Bermudez, V. D., Ribeiro, H. A., & Mendes, A. M. (2008). Dye-Sensitized Solar Cells: A Safe Bet for the Future. Energy & Environmental Science, Vol. 1, No. 6, pp. 655-667, 1754-5692.

Gonzalez-Pedro, V., Xu, X. Q., Mora-Sero, I., & Bisquert, J. (2010). Modeling High-Efficiency Quantum Dot Sensitized Solar Cells. Acs Nano, Vol. 4, No. 10, pp. 5783-5790, 1936-0851.

Gorer, S., & Hodes, G. (1994). Quantum-Size Effects in the Study of Chemical Solution

Deposition Mechanisms of Semiconductor-Films. Journal of Physical Chemistry, Vol. 98, No. 20, pp. 5338-5346, 0022-3654.

Granqvist, C. G. (2000). Electrochromic Tungsten Oxide Films: Review of Progress 1993-1998. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 60, No. 3, pp. 201-262, 0927-0248.

Gratzel, M. (2001). Photoelectrochemical Cells. Nature, Vol. 414, No. 6861, pp. 338-344, 0028-0836.

Gratzel, M. (2004). Conversion of Sunlight to Electric Power by Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, Vol. 164, No. 1-3, pp. 3-14, 1010-6030.

Gratzel, M. (2007). Photovoltaic and Photoelectrochemical Conversion of Solar Energy. Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences, Vol. 365, No. 1853, pp. 993-1005, 1364-503X.

Green, M. A. (2003). Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., & Warta, W. (2008). Solar Cell Efficiency Tables (Version 32). Progress in Photovoltaics, Vol. 16, No. 5, pp. 435-440, 1062-7995.

Guijarro, N., Lana-Villarreal, T., Mora-Sero, I., Bisquert, J., & Gomez, R. (2009). Cdse Quantum Dot-Sensitized Tio2 Electrodes: Effect of Quantum Dot Coverage and Mode of Attachment. Journal of Physical Chemistry C, Vol. 113, No. 10, pp. 4208-4214, 1932-7447.

Gunes, S., & Sariciftci, N. S. (2008). Hybrid Solar Cells. Inorganica Chimica Acta, Vol. 361, No, pp. 581-588.

Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L. C., Kloo, L., & Pettersson, H. (2010). Dye-Sensitized Solar Cells. Chemical Reviews, Vol. 110, No. 11, pp. 6595-6663, 0009-2665.

Hauffe, K., Danzmann, H. J., Pusch, H., Range, J., & Volz, H. (1970). New Experiments on Sensitization of Zinc Oxide by Means of Electrochemical Cell Technique. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 117, No. 8, pp. 993-999, 0013-4651.

Heller, A. (1981). Conversion of Sunlight into Electrical-Power and Photoassisted Electrolysis of Water in Photoelectrochemical Cells. Accounts of Chemical Research, Vol. 14, No. 5, pp. 154-162, 0001-4842.

Hensel, J., Canin, M., & Zhang, J. Z. (2010). Qd Co-Sensitized and Nitrogen Doped Tio2 Nanocomposite for Photoelectrochemical Hydrogen Generation. In Solar Hydrogen and Nanotechnology V, Idriss, H. & Wang, H. (Eds.), (Vol. 7770), pp. 777012 Spie-IntSoc Optical Engineering, 0277-786X 978-0-8194-8266-2, Bellingham.

Hensel, J., Wang, G. M., Li, Y., & Zhang, J. Z. (2010). Synergistic Effect of Cdse Quantum DotSensitization and Nitrogen Doping of Tio2 Nanostructures for Photoelectrochemical Solar Hydrogen Generation. Nano Letters, Vol. 10, No. 2, pp. 478-483, 1530-6984.

Hodes, G., Cahen, D., & Manassen, J. (1976). Tungsten Trioxide as a Photoanode for a Photoelectrochemical Cell (Pec). Nature, Vol. 260, No. 5549, pp. 312-313, 0028-0836.

Hodes, G. (2008). Comparison of Dye- and Semiconductor-Sensitized Porous Nanocrystalline Liquid Junction Solar Cells. Journal of Physical Chemistry C, Vol. 112, No. 46, pp. 17778-17787, 1932-7447.

Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. Y., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Chemical Reviews, Vol. 95, No. 1, pp. 69-96, 0009-2665.

Hu, C. C., Nian, J. N., & Teng, H. (2008). Electrodeposited P-Type Cu2o as Photocatalyst for H-2 Evolution from Water Reduction in the Presence of Wo3. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 92, No. 9, pp. 1071-1076, 0927-0248.

Huang, S. Q., Zhang, Q. X., Huang, X. M., Guo, X. Z., Deng, M. H., Li, D. M., et al. (2010). Fibrous Cds/Cdse Quantum Dot Co-Sensitized Solar Cells Based on Ordered Tio2 Nanotube Arrays. Nanotechnology, Vol. 21, No. 37, pp. 375201, 0957-4484.

Ikeda, N., & Miyasaka, T. (2007). Plastic and Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Incorporating Single-Wall Carbon Nanotubes. Chemistry Letters, Vol. 36, No. 3, pp. 466-467, 0366-7022.

Jang, J. S., Joshi, U. A., & Lee, J. S. (2007). Solvothermal Synthesis of Cds Nanowires for Photocatalytic Hydrogen and Electricity Production. Journal of Physical Chemistry C, Vol. 111, No, pp. 13280–13287.

Jaramillo, T. F., Jorgensen, K. P., Bonde, J., Nielsen, J. H., Horch, S., & Chorkendorff, I. (2007). Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H-2 Evolution from Mos2 Nanocatalysts. Science, Vol. 317, No. 5834, pp. 100-102, 0036-8075.

Kalyanasundaram, K. (1985). Photoelectrochemical Cell Studies with Semiconductor Electrodes - a Classified Bibliography (1975 - 1983). Solar Cells, Vol. 15, No. 2, pp. 93-156, 0379-6787.

Kalyanasundaram, K., & Gratzel, M. (1998). Applications of Functionalized Transition Metal Complexes in Photonic and Optoelectronic Devices. Coordination Chemistry Reviews, Vol. 177, No, pp. 347-414, 0010-8545.

Kamat, P. V. (2007). Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion. Journal of Physical Chemistry C, Vol. 111, No. 7, pp. 2834-2860, 1932-7447.

Kanda, S., Akita, T., Fujishima, M., & Tada, H. (2011). Facile Synthesis and Catalytic Activity of Mos2/Tio2 by a Photodeposition-Based Technique and Its Oxidized Derivative Moo3/Tio2 with a Unique Photochromism. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 354, No. 2, pp. 607-610, 0021-9797.

Kay, A., Cesar, I., & Gratzel, M. (2006). New Benchmark for Water Photooxidation by Nanostructured Alpha-Fe2o3 Films. Journal of the American Chemical Society, Vol. 128, No. 49, pp. 15714-15721, 0002-7863.

Kennedy, J. H., & Frese, K. W. (1977). Photooxidation of Water at Alpha-Fe2o3 Electrodes. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 124, No. 3, pp. C130-C130, 0013-4651.

Kennedy, J. H., & Anderman, M. (1983). Photoelectrolysis of Water at Alpha-Fe2o3 Electrodes in Acidic Solution. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 130, No. 4, pp. 848-852, 0013-4651.

Khan, S. U. M., & Akikusa, J. (1999). Photoelectrochemical Splitting of Water at Nanocrystalline N-Fe2o3 Thin-Film Electrodes. Journal of Physical Chemistry B, Vol. 103, No. 34, pp. 7184-7189, 1089-5647.

Khan, S. U. M., Al-Shahry, M., & Ingler, W. B. (2002). Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified N-Tio2 2.

Science, Vol. 297, No. 5590, pp. 2243-2245, 0036-8075.

Khaselev, O., & Turner, J. A. (1998a). A Monolithic Photovoltaic-Photoelectrochemical Device for Hydrogen Production Via Water Splitting. Science, Vol. 280, No. 5362, pp. 425-427, 0036-8075.

Khaselev, O., & Turner, J. A. (1998b). Electrochemical Stability of P-Gainp2 in Aqueous Electrolytes toward Photoelectrochemical Water Splitting. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 145, No. 10, pp. 3335-3339, 0013-4651.

Khaselev, O., Bansal, A., & Turner, J. A. (2001). High-Efficiency Integrated Multijunction Photovoltaic/Electrolysis Systems for Hydrogen Production. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 26, No. 2, pp. 127-132, 0360-3199.

Kikuchi, E., Nemoto, Y., Kajiwara, M., Uemiya, S., & Kojima, T. (2000). Steam Reforming of Methane in Membrane Reactors: Comparison of Electroless-Plating and Cvd Membranes and Catalyst Packing Modes. Catalysis Today, Vol. 56, No. 1-3, pp. 75-81, 0920-5861.

Kim, J., Lee, C. W., & Choi, W. (2010). Platinized Wo3 as an Environmental Photocatalyst That Generates Oh Radicals under Visible Light. Environmental Science &Technology, Vol. 44, No. 17, pp. 6849-6854, 0013-936X.

Kim, J. Y., Lee, K., Coates, N. E., Moses, D., Nguyen, T. Q., Dante, M., et al. (2007). Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing. Science, Vol. 317, No. 5835, pp. 222-225, 0036-8075.

Kim, W., Tachikawa, T., Majima, T., & Choi, W. (2009). Photocatalysis of Dye-Sensitized Tio2 Nanoparticles with Thin Overcoat of Al2o3: Enhanced Activity for H-2 Production and Dechlorination of Ccl4. Journal of Physical Chemistry C, Vol. 113, No. 24, pp. 10603-10609, 1932-7447.

Kisch, H., Zang, L., Lange, C., Maier, W. F., Antonius, C., & Meissner, D. (1998). Modified, Amorphous Titania - a Hybrid Semiconductor for Detoxification and Current Generation by Visible Light. Angewandte Chemie-International Edition, Vol. 37, No. 21, pp. 3034-3036, 1433-7851.

Klimov, V. I. (2006). Detailed-Balance Power Conversion Limits of Nanocrystal-Quantum-Dot Solar Cells in the Presence of Carrier Multiplication. Applied Physics Letters, Vol. 89, No. 12, pp. 123118, 0003-6951.

Kongkanand, A., Dominguez, R. M., & Kamat, P. V. (2007). Single Wall Carbon Nanotube Scaffolds for Photoelectrochemical Solar Cells. Capture and Transport of Photogenerated Electrons. Nano Letters, Vol. 7, No. 3, pp. 676-680, 1530-6984.

Kongkanand, A., Tvrdy, K., Takechi, K., Kuno, M., & Kamat, P. V. (2008). Quantum Dot Solar Cells. Tuning Photoresponse through Size and Shape Control of Cdse-Tio2 Architecture. Journal of the American Chemical Society, Vol. 130, No. 12, pp. 4007-4015, 0002-7863.

Kowalska, E., Mahaney, O. O. P., Abe, R., & Ohtani, B. (2010). Visible-Light-Induced Photocatalysis through Surface Plasmon Excitation of Gold on Titania Surfaces. Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 12, No. 10, pp. 2344-2355, 1463-9076.

Kyung, H., Lee, J., & Choi, W. Y. (2005). Simultaneous and Synergistic Conversion of Dyes and Heavy Metal Ions in Aqueous Tio2 Suspensions under Visible-Light Illumination. Environmental Science & Technology, Vol. 39, No. 7, pp. 2376-2382, 0013-936X.

Le Formal, F., Gratzel, M., & Sivula, K. (2010). Controlling Photoactivity in Ultrathin Hematite Films for Solar Water-Splitting. Advanced Functional Materials, Vol. 20, No. 7, pp. 1099-1107, 1616-301X.

Leary, R., & Westwood, A. (2011). Carbonaceous Nanomaterials for the Enhancement of Tio2 Photocatalysis. Carbon, Vol. 49, No. 3, pp. 741-772, 0008-6223.

Lee, H., Wang, M. K., Chen, P., Gamelin, D. R., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M., et al. (2009). Efficient Cdse Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Prepared by an Improved Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Process. Nano Letters, Vol. 9, No. 12, pp. 4221-4227, 1530-6984.

Lee, H. J., Yum, J. H., Leventis, H. C., Zakeeruddin, S. M., Haque, S. A., Chen, P., et al. (2008). Cdse Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Exceeding Efficiency 1% at Full-Sun Intensity. Journal of Physical Chemistry C, Vol. 112, No. 30, pp. 11600-11608,

1932-7447.

Lee, Y. L., & Lo, Y. S. (2009). Highly Efficient Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell Based on Co-Sensitization of Cds/Cdse. Advanced Functional Materials, Vol. 19, No. 4, pp. 604-609, 1616-301X.

Levy-Clement, C., Tena-Zaera, R., Ryan, M. A., Katty, A., & Hodes, G. (2005). Cdse-Sensitized P-Cuscn/Nanowire N-Zno Heterojunctions. Advanced Materials, Vol. 17, No. 12, pp. 1512-1515, 0935-9648.

Lewis, N. S. (2001). Light Work with Water. Nature, Vol. 414, No, pp. 589-590.

Li, B., Wang, L. D., Kang, B. N., Wang, P., & Qiu, Y. (2006). Review of Recent Progress in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 90, No. 5, pp. 549-573, 0927-0248.

Li, X. Z., & Li, F. B. (2001). Study of Au/Au3+-Tio2 Photocatalysts toward Visible Photooxidation for Water and Wastewater Treatment. Environmental Science & Technology, Vol. 35, No. 11, pp. 2381-2387, 0013-936X.

Li, Y., Hu, Y., Peng, S., Lu, G., & Li, S. (2009). Nanorods by an Ethylenediamine Assisted Hydrothermal Method for Photocatalytic Hydrogen Evolution. Journal of Physical Chemistry C Vol. 113, No, pp. 9352-9358.

Lianos, P. (2010). Production of Electricity and Hydrogen by Photocatalytic Degradation of Organic Wastes in a Photoelectrochemical Cell the Concept of the Photofuelcell: A Review of a Re-Emerging Research Field. Journal of Hazardous Materials, Vol. 185, No. 2-3, pp. 575-590, 0304-3894.

Lin, Y. J., Zhou, S., Liu, X. H., Sheehan, S., & Wang, D. W. (2009). Tio2/Tisi2 Heterostructures for High-Efficiency Photoelectrochemical H2o Splitting. Journal of the American Chemical Society, Vol. 131, No. 8, pp. 2772-2773, 0002-7863.

Liu, Z. F., Zhao, Z. G., & Miyauchi, M. (2009). Efficient Visible Light Active Cafe2o4/Wo3 Based Composite Photocatalysts: Effect of Interfacial Modification. Journal of Physical Chemistry C, Vol. 113, No. 39, pp. 17132-17137, 1932-7447.

Lopez-Luke, T., Wolcott, A., Xu, L. P., Chen, S. W., Wcn, Z. H., Li, J. H., et al. (2008). Nitrogen-Doped and Cdse Quantum-Dot-Sensitized Nanocrystalline Tio2 Films for Solar Energy Conversion Applications. Journal of physical Chemistry C, Vol. 112, No. 4, pp. 1282-1292, 1932-7447.

Maeda, K., Teramura, K., & Domen, K. (2008). Effect of Post-Calcination on Photocatalytic Activity of (Ga1-Xznx)(N1-Xox) Solid Solution for Overall Water Splitting under Visible Light. Journal of Catalysis, Vol. 254, No. 2, pp. 198-204, 0021-9517.

Maeda, K., Higashi, M., Lu, D. L., Abe, R., & Domen, K. (2010). Efficient Nonsacrificial Water Splitting through Two-Step Photoexcitation by Visible Light Using a Modified Oxynitride as a Hydrogen Evolution Photocatalyst. Journal of the American Chemical Society, Vol. 132, No. 16, pp. 5858-5868, 0002-7863.

Marti, A., & Araujo, G. L. (1996). Limiting Efficiencies for Photovoltaic Energy Conversion in Multigap Systems. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 43, No. 2, pp. 203-222, 0927-0248.

Matsuoka, M., Kitano, M., Takeuchi, M., Tsujimaru, K., Anpo, M., & Thomas, J. M. (2007). Photocatalysis for New Energy Production - Recent Advances in Photocatalytic Water Splitting Reactions for Hydrogen Production. Catalysis Today, Vol. 122, No. 1-2, pp. 51-61, 0920-5861.

Miller, E. L., Paluselli, D., Marsen, B., & Rocheleau, R. E. (2005). Development of Reactively Sputtered Metal Oxide Films for Hydrogen-Producing Hybrid Multijunction Photoelectrodes. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 88, No. 2, pp. 131-144, 0927-0248.

Mora-Sero, I., Gimenez, S., Moehl, T., Fabregat-Santiago, F., Lana-Villareal, T., Gomez, R., et al. (2008). Factors Determining the Photovoltaic Performance of a Cdse Quantum Dot Sensitized Solar Cell: The Role of the Linker Molecule and of the Counter Electrode. Nanotechnology, Vol. 19, No. 42, pp, 0957-4484.

Mora-Sero, I., & Bisquert, J. (2010). Breakthroughs in the Development of Semiconductor-Sensitized Solar Cells. Journal of Physical Chemistry Letters, Vol. 1, No. 20, pp. 3046-3052, 1948-7185.

Moreels, I., Lambert, K., De Muynck, D., Vanhaecke, F., Poelman, D., Martins, J. C., et al. (2007). Composition and Size-Dependent Extinction Coefficient of Colloidal Pbse Quantum Dots. Chemistry of Materials, Vol. 19, No. 25, pp. 6101-6106, 0897-4756.

Murakoshi, K., Kogure, R., Wada, Y., & Yanagida, S. (1998). Fabrication of Solid-State Dye-Sensitized Tio2 Solar Cells Combined with Polypyrrole. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 55, No. 1-2, pp. 113-125, 0927-0248.

Muratore, C., & Voevodin, A. A. (2009). Chameleon Coatings: Adaptive Surfaces to Reduce Friction and Wear in Extreme Environments. Annual Review of Materials Research, Vol. 39, No, pp. 297-324, 1531-7331.

Murphy, A. B., Barnes, P. R. F., Randeniya, L. K., Plumb, I. C., Grey, I. E., Horne, M. D., et al. (2006). Efficiency of Solar Water Splitting Using Semiconductor Electrodes. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 31, No. 14, pp. 1999-2017, 0360-3199.

Nazeeruddin, M. K., Pechy, P., Renouard, T., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, R., Comte, P., et al. (2001). Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline Tio2-Based Solar Cells. Journal of the American Chemical Society, Vol. 123, No. 8, pp. 1613-1624, 0002-7863.

Nelson, R. C. (1965). Minority Carrier Trapping and Dye Sensitization. Journal of Physical Chemistry, Vol. 69, No. 3, pp. 714-&, 0022-3654.

Ni, M., Leung, M. K. H., Leung, D. Y. C., & Sumathy, K. (2007). A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting Using Tio2 for Hydrogen Production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 11, No. 3, pp. 401-425, 1364-0321.

Niitsoo, O., Sarkar, S. K., Pejoux, C., Ruhle, S., Cahen, D., & Hodes, G. (2006). Chemical Bath Deposited Cds/Cdse-Sensitized Porous Tio2 Solar Cells. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, Vol. 181, No. 2-3, pp. 306-313, 1010-6030.

Nozik, A. J. (1976). P-N Photoelectrolysis Cells. Applied Physics Letters, Vol. 29, No. 3, pp. 150-153, 0003-6951.

Nozik, A. J. (2002). Quantum Dot Solar Cells. Physica E-Low-Dimensional Systems &Nanostructures, Vol. 14, No. 1-2, pp. 115-120, 1386-9477.

Ohko, Y., Tatsuma, T., Fujii, T., Naoi, K., Niwa, C., Kubota, Y., et al. (2003). Multicolour Photochromism of Tio2 Films Loaded with Silver Nanoparticles. Nature Materials, Vol. 2, No. 1, pp. 29-31, 1476-1122.

Oregan, B., & Gratzel, M. (1991). A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal Tio2 Films. Nature, Vol. 353, No. 6346, pp. 737-740, 0028-0836.

Oregan, B., & Schwartz, D. T. (1995). Efficient Photo-Hole Injection from Adsorbed Cyanine Dyes into Electrodeposited Copper(I) Thiocyanate Thin-Films. Chemistry of Materials, Vol. 7, No. 7, pp. 1349-1354, 0897-4756.

Park, H., Choi, W., & Hoffmann, M. R. (2008). Effects of the Preparation Method of the Ternary Cds/Tio2/Pt Hybrid Photocatalysts on Visible Light-Induced Hydrogen Production. Journal of Materials Chemistry, Vol. 18, No. 20, pp. 2379-2385, 0959-9428.

Paz, Y. (2011). Application of Tio2 Photocatalysis for Air Treatment: Patents' Overview. Applied Catalysis B-Environmental, Vol. 99, No. 3-4, pp. 448-460, 0926-3373.

Peng, T. Y., Dai, K., Yi, H. B., Ke, D. N., Cai, P., & Zan, L. (2008). Photosensitization of Different Ruthenium(Ii) Complex Dyes on Tio2 for Photocatalytic H-2 Evolution under Visible-Light. Chemical Physics Letters, Vol. 460, No. 1-3, pp. 216-219, 0009-2614.

Petit, M. A., & Plichon, V. (1996). Electrochemical Behavior of Wo3 Films in H3po4/H2o Binary Mixtures. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 143, No. 9, pp. 2789-2794, 0013-4651.

Qiao, Q. Q., Xie, Y., & McLeskey, J. T. (2008). Organic/Inorganic Polymer Solar Cells Using a Buffer Layer from All-Water-Solution Processing. Journal of Physical Chemistry C, Vol. 112, No. 26, pp. 9912-9916, 1932-7447.

Quinn, R. K., Nasby, R. D., & Baughman, R. J. (1976). Photoassisted Electrolysis of Water Using Single-Crystal Alpha-Fe2o3 Anodes. Materials Research Bulletin, Vol. 11, No. 8, pp. 1011-1017, 0025-5408.

Ravelli, D., Dondi, D., Fagnoni, M., & Albini, A. (2009). Photocatalysis. A Multi-Faceted Concept for Green Chemistry. Chemical Society Reviews, Vol. 38, No. 7, pp. 1999-2011, 0306-0012.

Robel, I., Subramanian, V., Kuno, M., & Kamat, P. V. (2006). Quantum Dot Solar Cells. Harvesting Light Energy with Cdse Nanocrystals Molecularly Linked to Mesoscopic Tio2 Films. Journal of the American Chemical Society, Vol. 128, No. 7, pp. 2385-2393, 0002-7863.

Ruhle, S., Shalom, M., & Zaban, A. (2010). Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. Chemphyschem, Vol. 11, No. 11, pp. 2290-2304, 1439-4235.

Santato, C., Ulmann, M., & Augustynski, J. (2001). Photoelectrochemical Properties of Nanostructured Tungsten Trioxide Films. Journal of Physical Chemistry B, Vol. 105, No. 5, pp. 936-940, 1089-5647.

Saremi-Yarahmadi, S., Wijayantha, K. G. U., Tahir, A. A., & Vaidhyanathan, B. (2009). Nanostructured Alpha-Fe2o3 Electrodes for Solar Driven Water Splitting: Effect of Doping Agents on Preparation and Performance. Journal of Physical Chemistry C, Vol. 113, No. 12, pp. 4768-4778, 1932-7447.

Saremi-Yarahmadi, S., Tahir, A. A., Vaidhyanathan, B., & Wijayantha, K. G. U. (2009). Fabrication of Nanostructured Alpha-Fe2o3 Electrodes Using Ferrocene for Solar Hydrogen Generation. Materials Letters, Vol. 63, No. 5, pp. 523-526, 0167-577X.

Sasaki, Y., Nemoto, H., Saito, K., & Kudo, A. (2009). Solar Water Splitting Using Powdered Photocatalysts Driven by Z-Schematic Interparticle Electron Transfer without an Electron Mediator. Journal of Physical Chemistry C, Vol. 113, No. 40, pp. 17536-17542, 1932-7447.

Sayama, K., Mukasa, K., Abe, R., Abe, Y., & Arakawa, H. (2001). Stoichiometric Water Splitting into H-2 and O-2 Using a Mixture of Two Different Photocatalysts and an Io3-/I- Shuttle Redox Mediator under Visible Light Irradiation. Chemical Communications, Vol. 23, pp. 2416-2417, 1359-7345.

Sayama, K., Mukasa, K., Abe, R., Abe, Y., & Arakawa, H. (2002). A New Photocatalytic Water Splitting System under Visible Light Irradiation Mimicking a Z-SchemeMechanism in Photosynthesis. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, Vol. 148, No. 1-3, pp. 71-77, 1010-6030.

Scaife, D. E. (1980). Oxide Semiconductors in Photoelectrochemical Conversion of Solar-Energy. Solar Energy, Vol. 25, No. 1, pp. 41-54, 0038-092X.

Schaller, R. D., & Klimov, V. I. (2004). High Efficiency Carrier Multiplication in Pbse Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion. Physical Review Letters, Vol. 92, No. 18, pp. 186601, 0031-9007.

Scharber, M. C., Wuhlbacher, D., Koppe, M., Denk, P., Waldauf, C., Heeger, A. J., et al. (2006). Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells - Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. Advanced Materials, Vol. 18, No. 6, pp. 789-+, 0935-9648.

Schurch, D., Currao, A., Sarkar, S., Hodes, G., & Calzaferri, G. (2002). The Silver Chloride Photoanode in Photoelectrochemical Water Splitting. Journal of Physical Chemistry B, Vol. 106, No. 49, pp. 12764-12775, 1520-6106.

Serpone, N., Borgarello, E., & Gratzel, M. (1984). Visible-Light Induced Generation of Hydrogen from H2s in Mixed Semiconductor Dispersions - Improved Efficiency through Inter-Particle Electron-Transfer. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, Vol. 6, pp. 342-344, 0022-4936.

Shalom, M., Dor, S., Ruhle, S., Grinis, L., & Zaban, A. (2009). Core/Cds Quantum Dot/Shell Mesoporous Solar Cells with Improved Stability and Efficiency Using an Amorphous Tio2 Coating. Journal of Physical Chemistry C, Vol. 113, No. 9, pp. 3895-3898, 1932-7447.

Shalom, M., Ruhle, S., Hod, I., Yahav, S., & Zaban, A. (2009). Energy Level Alignment in Cds Quantum Dot Sensitized Solar Cells Using Molecular Dipoles. Journal of the American Chemical Society, Vol. 131, No. 29, pp. 9876-9877, 0002-7863.

Shangguan, W. F. (2007). Hydrogen Evolution from Water Splitting on Nanocomposite Photocatalysts. Science and Technology of Advanced Materials, Vol. 8, No. 1-2, pp. 76-81, 1468-6996.

Shankar, K., Basham, J. I., Allam, N. K., Varghese, O. K., Mor, G. K., Feng, X. J., et al. (2009). Recent Advances in the Use of Tio2 Nanotube and Nanowire Arrays for Oxidative Photoelectrochemistry. Journal of Physical Chemistry C, Vol. 113, No. 16, pp. 6327-6359, 1932-7447.

Shen, Q., Kobayashi, J., Diguna, L. J., & Toyoda, T. (2008). Effect of Zns Coating on the Photovoltaic Properties of Cdse Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. Journal of Applied Physics, Vol. 103, No. 8, pp, 0021-8979.

Shen, S. H., Guo, L. J., Chen, X. B., Ren, F., & Mao, S. S. (2010). Effect of Ag2s on Solar-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution of Nanostructured Cds. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, No. 13, pp. 7110-7115, 0360-3199.

Shin, W. S., Kim, S. C., Lee, S. J., Jeon, H. S., Kim, M. K., Naidu, B. V. K., et al. (2007). Synthesis and Photovoltaic Properties of a Low-Band-Gap Polymer Consisting of Alternating Thiophene and Benzothiadiazole Derivatives for Bulk-Heterojunction and Dye-Sensitized Solar Cells. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, Vol. 45, No. 8, pp. 1394-1402, 0887-624X.

Shinar, R., & Kennedy, J. H. (1982). Photoactivity of Doped Alpha-Fe2o3 Electrodes. Solar Energy Materials, Vol. 6, No. 3, pp. 323-335, 0165-1633.

Shockley, W., & Queisser, H. J. (1961). Detailed Balance Limit of Efficiency of P-N Junction Solar Cells. Journal of Applied physics, Vol. 32, No, pp. 510-519.

Siddiki, M. K., Li, J., Galipeau, D., & Qiao, Q. Q. (2010). A Review of Polymer Multijunction Solar Cells. Energy & Environmental Science, Vol. 3, No. 7, pp. 867-883, 1754-5692.

Sivula, K., Le Formal, F., & Gratzel, M. (2009). Wo3-Fe2o3 Photoanodes for Water Splitting: A Host Scaffold, Guest Absorber Approach. Chemistry of Materials, Vol. 21, No. 13, pp. 2862-2867, 0897-4756.

Solarska, R., Alexander, B. D., Braun, A., Jurczakowski, R., Fortunato, G., Stiefel, M., et al. (2010). Tailoring the Morphology of Wo3 Films with Substitutional Cation Doping: Effect on the Photoelectrochemical Properties. Electrochimica Acta, Vol. 55, No. 26, pp. 7780-7787, 0013-4686.

Subramanian, V., Wolf, E., & Kamat, P. V. (2001). Semiconductor-Metal Composite Nanostructures. To What Extent Do Metal Nanoparticles Improve the Photocatalytic Activity of Tio2 Films? Journal of Physical Chemistry B, Vol. 105, No. 46, pp. 11439-11446, 1089-5647.

Tada, H., Mitsui, T., Kiyonaga, T., Akita, T., & Tanaka, K. (2006). All-Solid-State Z-Scheme in Cds-Au-Tio2 Three-Component Nanojunction System. Nature Materials, Vol. 5, No. 10, pp. 782-786, 1476-1122.

Tak, Y., Hong, S. J., Lee, J. S., & Yong, K. (2009). Fabrication of Zno/Cds Core/Shell Nanowire Arrays for Efficient Solar Energy Conversion. Journal of Materials Chemistry, Vol. 19, No. 33, pp. 5945-5951, 0959-9428.

Takeda, Y., & Motohiro, T. Requisites to Realize High Conversion Efficiency of Solar Cells Utilizing Carrier Multiplication. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 94, No. 8, pp. 1399-1405, 0927-0248.

Tennakone, K., Kumara, G., Kottegoda, I. R. M., Wijayantha, K. G. U., & Perera, V. P. S. (1998). A Solid-State Photovoltaic Cell Sensitized with a Ruthenium Bipyridyl Complex. Journal of Physics D-Applied Physics, Vol. 31, No. 12, pp. 1492-1496, 0022-3727.

Thimsen, E., Le Formal, F., Gratzel, M., & Warren, S. C. (2011). Influence of Plasmonic Au Nanoparticles on the Photoactivity of Fe2o3 Electrodes for Water Splitting. NanoLetters, Vol. 11, No. 1, pp. 35-43, 1530-6984.

Tisdale, W. A., Williams, K. J., Timp, B. A., Norris, D. J., Aydil, E. S., & Zhu, X. Y. (2010). Hot-Electron Transfer from Semiconductor Nanocrystals. Science, Vol. 328, No. 5985, pp. 1543-1547, 0036-8075.

Tributsch, H., & Bennett, J. C. (1977). Electrochemistry and Photochemistry of Mos2 Layer Crystals .1. Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 81, No. 1, pp. 97-111, 0022-0728.

Tsubomura, H., Matsumura, M., Nomura, Y., & Amamiya, T. (1976). Dye Sensitized Zinc-Oxide - Aqueous-Electrolyte - Platinum Photocell. Nature, Vol. 261, No. 5559, pp. 402-403, 0028-0836.

Tubtimtae, A., Wu, K. L., Tung, H. Y., Lee, M. W., & Wang, G. J. (2010). Ag2s Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. Electrochemistry Communications, Vol. 12, No. 9, pp. 1158-1160, 1388-2481.

Turner, J. A. (1999). A Realizable Renewable Energy Future. Science, Vol. 285, No, pp. 687-689.

US_Department_of_Energy (2007). Technical Plan, Hydrogen Production, Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan: Planned Program Activities for 2005-2015. Retrieved from http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/index.html

US_Energy_Information_Administration (2010). International Energy Outlook 2010. Retrieved from http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/0484(2010).pdf

van de Krol, R., Liang, Y. Q., & Schoonman, J. (2008). Solar Hydrogen Production with Nanostructured Metal Oxides. Journal of Materials Chemistry, Vol. 18, No. 20, pp. 2311-2320, 0959-9428.

Veziroglu, T. N., & Barbir, F. (1992). Hydrogen - the Wonder Fuel. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 17, No. 6, pp. 391-404, 0360-3199.

Walter, M. G., Warren, E. L., McKone, J. R., Boettcher, S. W., Mi, Q. X., Santori, E. A., et al. (2010). Solar Water Splitting Cells. Chemical Reviews, Vol. 110, No. 11, pp. 6446-6473, 0009-2665.

Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Moser, J. E., & Gratzel, M. (2003). A New Ionic Liquid Electrolyte Enhances the Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells. Journal of Physical Chemistry B, Vol. 107, No. 48, pp. 13280-13285, 1520-6106.

Wang, P., Huang, B. B., Qin, X. Y., Zhang, X. Y., Dai, Y., Wei, J. Y., et al. (2008). Ag@Agcl: A Highly Efficient and Stable Photocatalyst Active under Visible Light. Angewandte Chemie-International Edition, Vol. 47, No. 41, pp. 7931-7933, 1433-7851.

Wang, X., Zhi, L. J., & Mullen, K. (2008). Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. Nano Letters, Vol. 8, No. 1, pp. 323-327, 1530-6984.

Weber, M. F., & Dignam, M. J. (1986). Splitting Water with Semiconducting Photoelectrodes Efficiency Considerations. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 11, No. 4, pp. 225-232, 0360-3199.

Wei, D. (2010). Dye Sensitized Solar Cells. International Journal of Molecular Sciences, Vol. 11, No. 3, pp. 1103-1113, 1422-0067.

Weinhardt, L., Blum, M., Bar, M., Heske, C., Cole, B., Marsen, B., et al. (2008). Electronic Surface Level Positions of Wo3 Thin Films for Photoelectrochemical Hydrogen Production. Journal of Physical Chemistry C, Vol. 112, No. 8, pp. 3078-3082, 1932-7447.

West, W. (1974). First Hundred Years of Spectral Sensitization. Photographic Science and Engineering, Vol. 18, No. 1, pp. 35-48, 0031-8760.

Wijayantha, K. G. U., Saremi-Yarahmadi, S., & Peter, L. M. (2011). Kinetics of Oxygen Evolution at Alpha-Fe2o3 Photoanodes: A Study by Photoelectrochemical Impedance Spectroscopy. Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 13, No. 12, pp. 5264-5270, 1463-9076.

Wilcoxon, J. P., & Samara, G. A. (1995). Strong Quantum-Size Effects in a Layered Semiconductor - Mos2 Nanoclusters. Physical Review B, Vol. 51, No. 11, pp. 7299-7302, 1098-0121.

Wu, T. X., Liu, G. M., Zhao, J. C., Hidaka, H., & Serpone, N. (1998). Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. V. Self-Photosensitized Oxidative Transformation of Rhodamine B under Visible Light Irradiation in Aqueous Tio2 Dispersions. Journal of Physical Chemistry B, Vol. 102, No. 30, pp. 5845-5851, 1089-5647.

Wurfel, U., Peters, M., & Hinscht, A. (2008). Detailed Experimental and Theoretical Investigation of the Electron Transport in a Dye Solar Cell by Means of a Three-Electrode Configuration. Journal of Physical Chemistry C, Vol. 112, No. 5, pp. 1711-

1720, 1932-7447.

Xu, L. X., Sang, L. X., Ma, C. F., Lu, Y. W., Wang, F., Li, Q. W., et al. (2006). Preparation of Mesoporous Invo4 Photocatalyst and Its Photocatalytic Performance for Water Splitting. Chinese Journal of Catalysis, Vol. 27, No. 2, pp. 100-102, 0253-9837.

Yan, H. J., Yang, J. H., Ma, G. J., Wu, G. P., Zong, X., Lei, Z. B., et al. (2009). Visible-Light-Driven Hydrogen Production with Extremely High Quantum Efficiency on Pt-Pds/Cds Photocatalyst. Journal of Catalysis, Vol. 266, No. 2, pp. 165-168, 0021-9517.

Ye, J. H., Zou, Z. G., Oshikiri, M., Matsushita, A., Shimoda, M., Imai, M., et al. (2002). A Novel Hydrogen-Evolving Photocatalyst Invo4 Active under Visible Light Irradiation. Chemical Physics Letters, Vol. 356, No. 3-4, pp. 221-226, 0009-2614.

Yin, L., & Ye, C. (2011). Review of Quantum Dot Deposition for Extremely Thin Absorber Solar Cells. Science of advanced materials, Vol. 3, No, pp. 41-58.

Yu, W. W., Qu, L. H., Guo, W. Z., & Peng, X. G. (2003). Experimental Determination of the Extinction Coefficient of Cdte, Cdse, and Cds Nanocrystals. Chemistry of Materials, Vol. 15, No. 14, pp. 2854-2860, 0897-4756.

Zhang, P., Kleiman-Shwarsctein, A., Hu, Y. S., Lefton, J., Sharma, S., Forman, A. J., et al. (2011). Oriented Ti Doped Hematite Thin Film as Active Photoanodes Synthesized by Facile Apcvd. Energy & Environmental Science, Vol. 4, No. 3, pp. 1020-1028, 1754-5692.

Zhang, Q. X., Guo, X. Z., Huang, X. M., Huang, S. Q., Li, D. M., Luo, Y. H., et al. (2011). Highly Efficient Cds/Cdse-Sensitized Solar Cells Controlled by the Structural Properties of Compact Porous Tio2 Photoelectrodes. Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 13, No. 10, pp. 4659-4667, 1463-9076.

Zhao, D., Chen, C., Wang, Y., Ma, W., Zhao, J., Rajh, T., et al. (2008). Enhanced Photocatalytic Degradation of Dye Pollutants under Visible Irradiation on Al(Iii)- Modified Tio2: Structure, Interaction, and Interfacial Electron Transfer. Environmental Science & Technology, Vol. 42, No. 1, pp. 308-314, 0013-936X.

Zhao, W., Sun, Y. L., & Castellano, F. N. (2008). Visible-Light Induced Water Detoxification Catalyzed by Pt-Ii Dye Sensitized Titania. Journal of the American Chemical Society, Vol. 130, No. 38, pp. 12566-12567, 0002-7863.

Zong, X., Wu, G. P., Yan, H. J., Ma, G. J., Shi, J. Y., Wen, F. Y., et al. (2010). Photocatalytic H-2 Evolution on Mos2/Cds Catalysts under Visible Light Irradiation. Journal of Physical Chemistry C, Vol. 114, No. 4, pp. 1963-1968, 1932-7447.

Zou, Z. G., Ye, J. H., Sayama, K., & Arakawa, H. (2001). Direct Splitting of Water under Visible Light Irradiation with an Oxide Semiconductor Photocatalyst. Nature, Vol. 414, No. 6864, pp. 625-627, 0028-0836.

II. طلاء مادة مركبة نانوية بوليمير ناقل-معدن على الألياف

سيوجي فوجي[1]، ميزوهو كوداما[1]، سميتشيرو ماتسوزازا[2]، هيرويوكي هامازاكي[1]، أتسوشي أوتاكا[1]، يوشينوبو ناكامورا[1,3]
[1]قسم الكيمياء التطبيقية، كلية الهندسة، معهد أوساكا للتقانة، أوساكا
[2]كلية الدراسات العليا الهندسية، معهد أوساكا للتقانة، أوساكا
[3]مركز أبحاث التجهيزات الميكروية من المواد النانوية، معهد أوساكا للتقانة، أوساكا

1. مقدمة

لا تزال البوليميرات الناقلة محور أبحاث نشطة في مجالات متنوعة بما في ذلك الإلكترونيات (Burroughes et al., 1988; Sailor et al., 1990; Gustafsson et al., 1992; Zhang et al., 1994)، وتخزين الطاقة (Conway, 1991; Geniès, 1991; Li et al., 1991)، والتحفيز (Andrieux et al., 1982; Bull et al., 1983; Hable et al., 1993)، والاستشعار الكيميائي (Josowicz et al., 1986; Heller, 1992; Gardner et al., 1993; Kuwabata et al., 1994; Freund et al., 1995) والكيمياء الحيوية (Miller, 1988; Guimard et al., 2007). وعلى الرغم من الوعود التي تحملها هذه المواد الجديدة والدراسات الموسعة حولها فإنّ نطاق استعمالاتها التجارية ما يزال صغيراً وعدد قليل نسبياً فقط من هذه التقانات قد تجاوز مرحلة برهان المفهوم المخبرية. لقد منعت معوقاتُ قابلية المعالجة، مثل المقاومة الميكانيكية المنخفضة وضعف المرونة وارتفاع التكلفة، البوليميراتِ الناقلةَ من تحقيق أثر تجاري مهم. وبغية تحسين قابلية معالجة البوليميرات الناقلة، فقد جرى تطوير عدة مقاربات على مدى السنين: (1) اصطناع بوليميرات ناقلة بإضافة سلاسل جانبية ضخمة على طول السلسلة الرئيسة (Wang et al., 2003)، (2) الاصطناع على شكل تشتتات رغوية عبر البلمرة الاستحلابية والتشتيتية (Armes, 1998; Chehimi et al., 2004)، (3) استعمال مزائج فوق مستقرة من المونومير والمؤكسد بحيث تمكّن من المعالجة متبوعة ببلمرة في الموضع بمبادرة تبخير المذيب (Grimaldo et al., 2007) و(4) تصنيع مادة مركبة مكوّنة من بوليميرات ناقلة وركيزة ذات قابلية تشغيل عالية (Niwa et al., 1984; Paoli et al., 1984; Niwa et al., 1987; Yosomiya et al., 1986; Gregory et al., 1989; Heisey et al., 1993; Kuhn et al., 1995; Kincal et al., 1998; Appel et al., 1996; Collins et al., 1996; Kaynak et al., 2002; Han et al., 1999; Han et al., 2001; Dong et al., 2004; Dong et al., 2004; Abidian et al., 2006; Oh et al., 1999; Kim et al., 2002; Huang et al., 2005).

هنالك كثيرٌ من التقارير عن توضيع بوليميرات ناقلة عضوية مستقرة في الهواء مثل البولي بيرول (PPY)، أو البولي أنيلين (PANI) أو البولي (4,3–إثيلين ثنائي أوكسيد الثيوفين) (PEDOT) على ركائز ليفية (Gregory et al., 1989; Heisey et al., 1993; Kuhn et al., 1995; Kincal et al., 1998; Appel et al., 1996; Collins et al., 1996; Kaynak et al., 2002; Han et al., 1999; Han et al., 2001; Dong et al., 2004; Dong et al., 2004; Abidian et al., 2006; Oh et al., 1999; Kim et al., 2002; Huang et al., 2005). لقد جذب اصطناع الألياف

المطلية بالبوليميرات الناقلة كثيراً من الاهتمام وذلك بسبب التطبيقات المتزايدة لهذه الألياف بما في ذلك تخميد الأمواج الميكروية، وتفريغ الشحنات الساكنة وحجب التداخل الكهرمغناطيسي. وعلى الرغم من كمية العمل المهمة عن اصطناع وتوصيف الألياف المطلية بطبقات متنوعة من البوليميرات الناقلة وما يوافقها من أنابيب مجوفة، فإنه لا يوجد حسب علمنا أي تقرير عن ألياف مطلية بمواد مركبة بوليمير ناقل–معدن نبيل. الفائدة الرئيسة من إدخال جسيمات نانوية من معدن نبيل إلى السطوح الليفية هي تجنب انتشار الجسيمات النانوية في الوسط المحيط. تؤمّن المواد المركبة النانوية بوليمير ناقل– معدن نبيل منظومة مثيرة للاهتمام وتدعو للتحري عن إمكانية تصميم وظيفية تجهيز (Gangopadhyay et al., 2000) وكذلك تبدي إمكانيات تحفيز واستشعار محسنة بالمقارنة مع تلك المحضرة من بوليميرات ناقلة نقية (Tian et al., 1991; Drelinkiewicz et al., 2000; Kitani et al., 2001; Radford et al., 2001; Pillalamarri et al., 2005). يتطلب نموذجياً طلاء هذه المواد المركبة النانوية بوليمير ناقل–معدن على ركائز أكثر من مرحلتين بما في ذلك مراحل التنقية: (1) طلاء الركائز بالبوليمير الناقل و(2) تطبيق الجسيمات النانوية المعدنية على طبقات البوليمير الناقل.

وحديثاً، ذُكر أنه يمكن اصطناع مواد مركبة نانوية بوليمير ناقل–معدن نبيل ببلمرة مؤكسدة كيميائية بمرحلة واحدة وذلك باستعمال أملاح معدنية بصفتها مؤكسدة (المخطط 1) (Selvan et al., 1998; Chen et al., 2005; Chen et al., 2005; Fujii et al., 2007; Freund et al., 2001; Fujii et al., 2010; Vasilyeva et al., 2008; Fujii et al., 2010). جرى تأكيد أنّ البلمرة المؤكسدة الكيميائية باستعمال أملاح معدنية مثل هيدروجين رباعي كلور الذهب (III)، نترات الفضة ($AgNO_3$)، كلوريد البالاديوم ($PdCl_2$)، وهيدروجين سداسي كلور البلاتين (IV) (H_2PtCl_6) والتي تؤدي في آن واحد دور المؤكسد ودور المصدر لذرات المعدن، قد أعطت جسيمات نانوية معدنية جيدة التشتت في/على وسط البوليميرات الناقلة. لقد بلمر سيلفان وزملاؤه (Selvan et al., 1998) البيرول مع رباعي كلور الذهب بصفته مؤكسداً وذلك بوجود ميصلات micelles البوليمير المشترك بولي ستايرين–b– بولي(2– {ينيل البيريدين) مشتتة في التولوين وهذا ما قاد إلى تصنيع مواد مركبة نانوية PPY–Au. لقد برهن تشين وزملاؤه (Chen et al., 2005; Chen et al., 2005) والمؤلفون الحاليون (Fujii et al., 2007) طريق اصطناع سهل ووحيد المرحلة ومتعدد الجوانب لمواد مركبة نانوية PPY–Au ببلمرة مؤكسدة كيميائية باستعمال نترات الفضة بصفته مؤكسداً في وسط مائي. لقد اقترح هنري وزملاؤه (Henry et al., 2001) والمؤلفون الآخرون (Fujii et al., 2010) أنّ كلوريد البالاديوم يقوم بدور مؤكسد فعال للبيرول لتشكيل مواد مركبة PPY–Pd في وسط مائي (المخطط 1). وفي الآونة الأخيرة وصف فاسيليفا وزملاؤه (Vasilyeva et al., 2008) تصنيع مواد مركبة نانوية PPY–Pd عبر تفاعل أكسدة–إرجاع مباشر بين خلات البالاديوم (II) والبيرول في الأسيتونتريل. لقد نجحنا باصطناع مواد مركبة نانوية PANI–Ag (Fujii et al., 2010) و PPy–Au (Fujii et al., 2008) وفق بلمرة مؤكسدة كيميائية في أوساط مائية.

في العمل الحالي، يجري تطوير مقاربة كيميائية جديدة وسهلة تمكّن من طلاء نانوي دقيق من مواد مركبة نانوية بوليمير ناقل–معدن نبيل على ألياف من دون الإخلال بالتراتبية المورفولوجية: نَصِفُ الطلاء السهل ذي المرحلة الواحدة للألياف بمواد مركبة نانوية بوليمير ناقل–معدن نبيل وفق بلمرة مؤكسدة كيميائية وباستعمال أملاح معدنية في وسط مائي (المخطط 2). ووفقاً لمعرفة المؤلفين، فإنّ هذا التقرير الأول لطلاء بمرحلة واحدة وضمن وعاء وحيد لركائز ليفية بمواد مركبة نانوية بوليمير ناقل–

معدن. جرى التوصيف الموسّع للألياف الأولية والألياف المركبة الناتجة فيما يتعلق بقطر الليف، والمورفولوجيا، والتركيب الكيميائي للوسط/السطح بالإجهارية الضوئية والإجهارية الميكروية بالإلكترون الماسح/النافذ، والتحليل العنصري، المطيافية بالأشعة السينية الحارفة، ومطيافية الإلكترون الضوئي ذي الأشعة السينية ، وانعراج الأشعة السينية على الترتيب. جرى استعمال ألياف ثنائي الأستات، والبولي أميد، والحرير، والفيسكوز، والصوف والزجاج بصفتها ركائز. وقد عملت الألياف المطلية بمواد نانوية على أنها حفازات كفوءة لتفاعلات القرن من نوع سوزوكي في أوساط مائية لتكوين روابط كربون–كربون.

المخطط 1: بلمرة مؤكسدة كيميائية للبيرول باستعمال أملاح معدنية للوصول إلى مواد مركبة نانوية بوليمير ناقل-معدن.

المخطط 2: اصطناعات سهلة وبمرحلة واحدة للألياف المطلية بمواد مركبة نانوية بوليمير ناقل-معدن نبيل في أوساط مائية.

2. الجزء التجريبي

2.1. المواد

ما لم يُنص على خلاف ذلك، فإنّ جميع المواد مضمونة من مرتبة الكواشف. جرى الحصول على كلوريد البالاديوم (II) ($PdCl_2$، 99.9%)، هيدروجين سداسي كلور البلاتينات (IV) سداسي الماء ($H_2PtCl_6.6H_2O$، 99.9%) وثنائي ميتيل السلفوكسيد (DMSO، 99.9%)، وحمض بارا–ميتيل فينيل البورون (96%) وحمض بارا–(ثلاثي فلور الميتيل) فينيل البورون من كيماويات واكو Wako. بينما جرى الحصول على بارا–بروم التولوين (99%) وبارا–برم الأنيزول(97%) من شركة طوكيو

للصناعات الكيميائية، اليابان. جرى الحصول على كلوريد الصوديوم (NaCl، 99.5%)، وكلوريد الحديد المميه ($FeCl_3.6H_2O$) وأكسيد الألمنيوم (المنشّط، الأساسي، بروكمان 1، الرتبة القياسية، شبكة (150 mesh~، 58Å) من Sigma–Aldrich وجرى استعمالها بدون تنقية إضافية. جرى أيضاً الحصول على البيرول (Py، 98%) من سيغما ألدريش وجرت تنقيته بتمريره على عمود من الألومينا الأساسية المنشطة قبل تخزينه عند –15°م وذلك قبل الاستعمال. جرى تحضير الماء المقطر ($<0.06mScm^{-1}$) باستعمال جهاز توليد الماء المقطر (Advantec MFS RFD240NA: GA25A–0715) واستُعمل لاصطناع وتنقية الألياف المطلية بالمواد المركبة النانوية. جرى شراء الألياف البوليميرية (نسيج بألياف متعددة متجاورة [النمط #1، الدفعة #800، القطعة #1886–26]) من شركة Testafabrics (الولايات المتحدة). جرى الحصول على الألياف على شكل أقمشة مكونة من ستة أنواع من الألياف البوليميرية، هي بالتحديد ثنائي الأستات المغزول، والقطن المبيّض، والبولي أميد المغزول (النايلون 6,6)، والحرير المغزول، والڤيسكوز المغزول، والصوف الممشط. وبالنسبة للألياف اللاعضوية جرى استعمال ألياف الزجاج: إذ جرى شراء مرشّح ليفي من الكوارتز (الدفعة رقم 91210714، المرتبة QR–100، دوائر 21 mm) من advantec®. جرى شراء الألياف الميكروية من زجاج السيليكا (رقم 2812259، القطر الخارجي × الطول الخارجي × 25nm 90nm) من Whatman®. استُعملت الألياف في هذه الدراسة بعد غسلها باستعمال 2– البروبانول.

2.2. اصطناع مساحيق PPy والمادة المركبة النانوية PPy- معدن

جرى القيام بالبلمرة المؤكسدة كيميائياً بالترسيب للحصول على مساحيق المواد المركبة النانوية PPy–معدن ومساحيق البوليمير الواحدي PPy. اصطُنع مسحوق المادة المركبة النانوية PPy–Pd كما يلي. جرى إذابة $PdCl_2$ (0.154 g، 8.68×10^{-4} mol) و NaCl (0.102 g، 1.75×10^{-3} mol) في الماء منزوع الأيونات (5.0 g) عند 25°م. جرى حقن هذا المحلول المائي بالحاقنة ضمن المحلول المائي للبيرول تحت التحريك (1.0% وزناً، 5.0 g، 7.45×10^{-4} mol). جرى قياس كثافة الحالة الصلبة من مسحوق المادة المركبة النانوية فكانت $2.708g/cm^3$ وذلك بالاستعانة بقياس الكثافة بالهليوم باستعمال الجهاز Micromeritics Accu Pyc 1330. جرى أيضاً اصطناع مسحوق المادة المركبة النانوية PPy–Pt باستعمال $H_2PtCl_6.6H_2O$ بالطريقة ذاتها. جرى اصطناع مسحوق البوليمير الواحدي PPy كما يلي. جرت إذابة $FeCl_3.6H_2O$ (0.470 g، 1.74×10^{-3} mol) في الماء منزوع الأيونات (5.0 g) عند 25°م. جرى حقن هذا المحلول المائي بالحاقنة ضمن المحلول المائي للبيرول تحت التحريك (1.0% وزناً، 5.0 g، 7.45×10^{-4} mol). في جميع الحالات، جرى تحريك المحاليل البوليميرية (محرك مغناطيسي، 250 دورة بالدقيقة) لمدة سبعة أيام عند 25°م وجرى غسل الرواسب السوداء الناتجة مرات عديدة بالماء منزوع الأيونات، وعقبه تجفيف بالتجميد ليلة كاملة.

2.3. توضيع المادة المركبة النانوية PPy-معدن على الألياف

جرى استعمال البروتوكول التالي لطلاء الألياف بطبقة من المادة المركبة النانوية PPy–Pd عند تركيز للبيرول 100% وزناً (اعتماداً على الألياف). جرت إضافة البيرول (0.01 g، 1.49×10^{-4}mol) بالحاقنة إلى وسط مائي يضمّ الألياف (2.0 g، تضمّ 0.01 g من الألياف) في قارورة ذات غطاء يُغلق بالفتل، وتركت الجملة لمدة ساعة تحت التحريك المغناطيسي. جرت إذابة المؤكسد $PdCl_2$ (31 mg، 1.74×10^{-4} mol) و NaCl (31 mg، 5.22×10^{-4} mol) في 1.0 g من الماء، ثمّ

أضيف إلى الوسط المائي الحاوي على الألياف. جرت إضافة NaCl بغية إذابة $PdCl_2$ في الوسط المائي. تُركت البلمرة لتجري لمدة أربعة أيام عند 300 دورة بالدقيقة. تحصل البلمرة المؤكسدة الكيميائية للبيرول وفق نسبة ستوكيومترية 2.33 من الإلكترونات لكل مول من المونومير (Armes et al., 1991). جرى ضبط النسبة المولية: بيرول/Pd^{2+} لتكون 1.17: إلكترونان يلزمان لإرجاع أيون واحد من Pd(II). ولضبط تحميل المادة المركبة النانوية PPy–Pd على الألياف، جرى تغيير تركيز البيرول بصورة منهجية من 2 إلى 100% وزناً بالنسبة إلى الليف. جرى أيضاً تحضير طلاءات المادة المركبة النانوية PPy–Pt على الألياف بالبلمرة المائية المؤكسِدة الكيميائية بالطريقة ذاتها باستعمال $H_2PtCl_6.6H_2O$ بصفته مؤكسِداً؛ وجرى ضبط نسبة مونومير البيرول ووزن الليف لتكون ذاتها للجملة ذات 100% وزناً. جرى فيما بعد، جرى تنقية الألياف المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–معدن بتنظيف فوق صوتي متكرر في الماء (جرى تبديل العوائم بالماء منزوع الأيونات) وذلك لإزالة النواتج الثانوية اللاعضوية (الأملاح المعدنية المنحلة بالماء، NaCl و HCl).

2.4. توصيف الألياف والألياف المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy- معدن

التصوير الرقمي

جرى التقاط الصور الرقمية باستعمال آلة التصوير Ricoh Caplio R7.

الإجهارية الضوئية

جرى وضع الليف على شريحة مجهر وجرت مشاهدته بالمجهر الضوئي (Shimadzu Motic BA200) المزوّد بنظام رقمي (Shimadzu Moticam 2000).

الدراسة بالإجهارية الإلكترونية بالنفاذ

جرى فحص العينات الموضّعة على شبكات نحاس مطلية بالكربون باستعمال المجهر الإلكتروني النافذ (TEM; Jeol JEM–2000EX).

الدراسة بالإجهارية الإلكترونية الماسحة

جرى تنفيذ الإجهارية الإلكترونية الماسحة (SEM; Keyence VE–8800, 12 kV) على عينات مجففة مطلية برذاذ الذهب (Elionix SC–701 Quick Coater).

الدراسة بمطيافية الأشعة السينية المبددة أو المبعثرة للطاقة

أجري التحليل العنصري للألياف باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح بإصدار حقلي JSM–7001FA مجهز بمحلل ميكروي مبدد للأشعة السينية (EDX) يعمل عند 15kV.

مطيافية تحت الأحمر بتحويل فورييه

جرت دراسة تركيب الألياف المطلية بالمادة المركبة النانوية باستعمال مطياف تحت الأحمر بتحويل فورييه (FT-IR; Horiba Freexact-II FT-720) حيث جرى تشتيت العينات في أقراص من KBr وبمعدل 20 مسح لكل طيف بقوة فصل $4cm^{-1}$.

التركيب الكيميائي

جرى تحديد الحمولات من PPy والمادة المركبة النانوية PPy-معدن في الألياف المطلية بالمادة المركبة النانوية عبر مقارنة محتواها من الآزوت بالاستعانة بالتحليل الميكروي العنصري (CHN (Yanaco CHN-Corder MT-5 مع ما يقابلها في مسحوق PPy-معدن و PPy المحضر بالبلمرة بالترسيب.

الدراسة بمطيافية الإلكترون الضوئي بالأشعة السينية

من أجل تحاليل مطيافية الإلكترون الضوئي بالأشعة السينية (XPS)، جرى نشر عينات المسحوق المجفف على صفيحة الإنديوم بالسباتولا ووضعت على حامل العينة باستعمال شريط ناقل. جرى تنفيذ قياسات XPS باستعمال مطياف (Axis XPS Ultra) بمدفع أشعة سينية وحيد اللون Al Kα. ضغط القاعدة أقل من 1.0×10^{-8} Torr. جرى استخدام طاقات المرور 80eV و 20eV لأطياف المراقبة وأطياف الخط القلبي العنصري بالترتيب. جرى الحصول على تكميم للتركيب الذري بالنسبة المئوية ابتداء من أطياف عالية الميز وفقاً لعوامل حساسية المصنِّع. جرى تحييد الأطياف وفق المكوّن الهيدروكربوني لمجموعة 1s للكربون عند 285eV.

قياسات انعراج الأشعة السينية

أُنجز تحليل انعراج الأشعة السينية للمسحوق على العينات المجففة بالهواء باستعمال مقياس انعراج أشعة سينية (XRD; Rigaku RINT 2200) يستعمل إشعاع CuKα بمرشح النيكل 1.54056Å.

قياسات زاوية التماس

جرى تحديد زوايا التماس لقطيرات الماء (10μL) الموضوعة على حبيبات مضغوطة من مسحوق المادة المركبة النانوية PPy-Pd المجففة، ليف الصوف، وليف الصوف المطلي بمادة مركبة نانوية PPy-Pd (جرت الحبحبة عند $300kgcm^{-2}$ لمدة عشر دقائق باستعمال مكبس يدوي Shimadzu SSP-IOA).

2.5. تفاعل سوزوكي في وسط مائي باستعمال ألياف مطلية بالمادة المركبة النانوية PPy-Pd على أنها حفاز

يُعطى الإجراء النموذجي لتفاعل بروم البنزن مع حمض بارا-ميتيل فينيل البورون. جرت إضافة 0.5 mmol من بروم البنزن إلى قارورة ذات غطاء يُغلق بالفتل مع قضيب تحريك، و 0.75 mmol من حمض بارا-ميتيل فينيل البورون، وليف البولي أميد المطلي بمادة مركبة نانوية PPy-Pd (6.4 mg، 0,10% مولياً من Pd)، و 1mL من المحلول المائي من كربونات البوتاسيوم

1.5 mol/L. وبعد التحريك عند 80°م لمدة ثلاث ساعات، جرى تبريد المزيج التفاعلي حتى درجة حرارة الغرفة عبر غمر القارورة في الماء ~20°م. فيما بعد، جرت إزالة الطور المائي وجرى غسل الحفاز المرتجع بالماء (5×1.5 mL) وثنائي إيتيل الإيتر (5×1.5 mL) الذي أضيف بعد ذلك إلى الطور المائي. جرى استخلاص الطور المائي خمس مرات بثنائي إيتيل الإيتر. جرى تجفيف المستخلَص العضوي المستَجمَع فوق $MgSO_4$، وجرى تركيزه تحت الضغط المخفض، كما جرت التنقية بكروماتوغرافيا عمود الومضة فوق السيليكا جل ليعطي المنتج المرغوب. جرى تحليل الناتج بـ 1H NMR. جر تسجيل أطياف 1H NMR في $CDCl_3$ بمطياف NMR عند 300 MHz (UNITY 300, Varian, Palo Alto, CA) باستعمال رباعي ميتيل السيلان ($\delta = 0$) معيار داخلي. جرى استعمال الإجراء نفسه لتفاعلات قرن سوزوكي أخرى: جملة بارا–بروم أستوفينون وحمض بارا–ميتيل فينيل البورون وجملة بارا–بروم الأنيزول وحمض بارا–ميتيل فينيل البورون، وجملة بارا–بروم التولوين وحمض بارا–(ثلاثي فلور الميتيل) فينيل البورون.

3. النتائج والمناقشة

3.1. توصيف الركازات الليفية

يكون لون الألياف البوليميرية الأصلية أبيض، بسبب انتثار الضوء على سطوحها. أوضحت دراسات الإجهارية الضوئية والـ SEM أنّ ألياف الفيسكوز والقطن وثنائي الأستات ذات مورفولوجيا "معكرونة مسطحة": لألياف ثنائي الأستات تجعدات على سطوحه وألياف القطن ملتوية. يظهر في الشكل 1 صور SEM النموذجية للألياف النقية. لألياف ثنائي الأستات طول وسطي عددي وفق المحور الطويل 27.9 ± 1.8 µm وطول وسطي عددي وفق المحور القصير 13.1 ± 2.2 µm. لألياف القطن طول وسطي عددي وفق المحور الطويل 20.1 ± 3.2 µm وطول وسطي وفق المحور القصير 6.5 ± 1.0 µm. لألياف الفيسكوز طول وسطي عددي وفق المحور الطويل 18.8 ± 1.9 µm وطول وسطي وفق المحور القصير 7.6 ± 0.9 µm. لألياف البولي أميد والحرير والصوف مورفولوجيا أسطوانية. جرى قياس فكانت الأقطار الوسطية العددية 19.0 ± 1.1 µm، 11.7 ± 0.7 µm، 20.7 ± 3.0 µm بالترتيب (جرى عدّ أكثر من خمسين ليفاً). على سطح الليف الصوفي، جرت ملاحظة بشيرات والارتفاع الوسطي العددي لكل بشرة والمسافة الوسطية العددية فيما بينها كانت 830 nm و9.74 µm بالترتيب. كلّ الألياف اللاعضوية المستعملة في هذه الدراسة بيضاء ولها مورفولوجيا أسطوانية، وهذا ما جرى إثباته بالدراسات الضوئية والـ SEM (الشكل 1). جرى قياس الأقطار الوسطية العددية للألياف اللاعضوية فكانت 1.2 ± 0.5 µm (المرشح ليف الكوارتز) و0.8 ± 0.2µm (كشتبانات الألياف الميكروية لزجاج السيليكا) باستعمال صور الـ SEM بالترتيب. أكّدت تحاليل الإجهارية الميكروية الضوئية أنّ كلّ الألياف اللاعضوية والبوليميرية مبللة جيداً بالماء ولا يمكن مشاهدة أي فقاعات (أكبر من أجزاء الميكرون) على سطوحها في أوساط مائية.

	محتوى الآزوت (CHN%) / wt%	تحميلPPy-Pd (CHN %) a) / wt%	تحميل PPy (CHN %) b) / wt%	تحميلPd c) / wt%	سماكة القشرة d) / nm	ناقلية الحبيبة e) / Scm^{-1}
ليف ثنائي الأستات	~0	–	–	–	–	$< 10^{-8}$
ليف قطن	~0	–	–	–	–	$< 10^{-8}$
ليف البولي أميد	11.92	–	–	–	–	$< 10^{-8}$
ليف الحرير	~0	–	–	–	–	$< 10^{-8}$
ليف الڤيسكوز	24.33	–	–	–	–	$< 10^{-8}$
ليف الصوف	15.25	–	–	–	–	$< 10^{-8}$
مسحوقPPy-Pd	6.36	100	38.6	61.4	–	3.0×10^{1}
مسحوق PPy	16.49	–	100	–	–	4.7×10^{0}
ثنائي أستات/ PPy-Pd (Py, 100 wt%)	0.27	4.3	1.7	2.6	98	3.1×10^{-6}
ثنائي أستات/ PPy-Pd (Py, 20 wt%)	0.22	3.5	1.4	2.1	79	$< 10^{-8}$
Diacetate/PPy-Pd (Py, 10 wt%)	< 0.22	< 3.5	< 1.4	< 2.1	< 79	$< 10^{-8}$
ثنائي أستات/ PPy-Pd (Py, 5 wt%)	< 0.22	< 3.5	< 1.4	< 2.1	< 79	$< 10^{-8}$
ثنائي أستات/ PPy-Pd (Py, 2 wt%)	< 0.22	< 3.5	< 1.4	< 2.1	< 79	$< 10^{-8}$
قطن/ PPy-Pd (Py, 100 wt%)	0.33	5.2	2.0	3.2	78	9.0×10^{-5}
بولي أميد/ PPy-Pd (Py, 100 wt%)	11.39	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.8×10^{-5}
حرير/ PPy-Pd (Py, 100 wt%)	0.22	3.5	1.4	2.1	55	6.0×10^{-6}
ڤيسكوز/ PPy-Pd (Py, 100 wt%)	23.91	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7.4×10^{-6}
صوف/ PPy-Pd (Py, 100 wt%)	13.30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.2×10^{-6}

الجدول1 : ملخص عن معطيات التحاليل الميكروية، وحمولات Pd، PPy والمادة المركبة النانوية PPy-Pdوسماكة الطبقة وناقليات الألياف البوليميرية غير المطلية والألياف البوليميرية المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy-Pd.

أ. النسبة المئوية الكتلية لتحميل المادة المركبة النانوية PPy–Pd على الألياف، كما هي محددة بالتحليل الميكروي للآزوت (بالمقارنة مع محتوى الآزوت 6.36% لمسحوق المادة المركبة النانوية PPy–Pd).

ب. النسبة المئوية الكتلية لتحميل المركّبة PPy على الألياف PPy–Pd، كما هي محددة بالتحليل الميكروي للآزوت (بالمقارنة مع محتوى الآزوت 16.49% لمسحوق PPy).

ت. محسوبة باستعمال المعادلة التالية/ تحميل PPy–Pd (CHN%) – تحميل PPy (CHN%).

ث. محسوبة بافتراض طبقة ناعمة باستعمال تحميل المادة المركبة النانوية (CHN%) PPy–Pd وكثافات الألياف والمادة المركبة النانوية PPy–Pd (2.708 gcm–3)

ج. ناقلية الحبيبات المكبوسة عند 25 °C محددة باستعمال تقنية المسابر الأربعة.

n.d.: غير محددة

الشكل 1: صور SEM للألياف اللاعضوية والبوليميرية المستعملة في هذه الدراسة.

3.2. ألياف مطلية بمادة مركبة نانوية بوليمير ناقل-معدن نبيل

3.2.1. طلاء الألياف البوليميرية بمادة مركبة نانوية بوليمير ناقل-معدن نبيل

3.2.1.1. ألياف بوليميرية مطلية بمادة مركبة نانوية PPy-Pd

بعد إضافة المؤكسد $PdCl_2$ إلى الأوساط المائية الحاوية على ألياف بوليميرية مع مونومير البيرول المنحل، فإنّ جملة البلمرة تصبح سوداء خلال عشر دقائق، وهذا ما يشير إلى إنتاج المركبة PPy–Pd. وقد تحول لون الألياف من الأبيض إلى الأسود، وهذا ما يوحي بتوضّع المادة المركبة النانوية PPy–Pd الملونة بالأسود على الألياف. جرى تقييم ورفولوجيا الألياف المصطنعة بالإجهارية الضوئية. أشارت الإجهارية الضوئية عدم وجود أي علامات ملموسة لتخريب المورفولوجيا الليفية في كلّ الجمل. بيّنت دراسات الـ SEM أنّه جرى الحصول على ألياف ذات مقاس ميكروي مع نوى سطحية تتراوح بين 50 و250nm بالبلمرة المؤكسدة الكيميائية في جميع جمل الألياف (انظر الشكل المتضمن في 2). يبدو أنّ النوى على السطح تعود إلى ترسيب نوى المواد المركبة النانوية PPy–Pd ابتداء من الوسط المائي، والتي يجري ادمصاصها على سطوح الألياف. جرى أيضاً مشاهدة نوى مشابهة على سطوح الركائز البوليميرية في حالة جسيمات البولي ستايرين المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd (Fujii et al., 2010). جرى توقع تبلمر مونومير البيرول حصرياً في المحلول المائي و/أو على سطح الليف، لأنّه لا ينبغي على Pd^{2+} المؤكسد أن ينتثر إلى الألياف البوليميرية الكارهة للماء؛ ولهذا فإنّ بلمرة البيرول ضمن الليف غير مرجحة كثيراً. يجب أن يتراكم فوق سطح الليف مكوّنُ المادة المركبة النانوية PPy–Pd المترسبُ في الوسط المائي وعلى سطح الليف بغية تقليل الطاقة الحرة للسطوح البينية (Lovell et al., 1997; Okubo et al., 1999) ومن المتوقع الوصول إلى ألياف مطلية بمادة المركبة النانوية PPy–Pd ذات مورفولوجيا نواة–قشرة.

يُعطى في الجدول 1 ملخصاً عن معطيات التحاليل الميكروية، وحمولات Pd، PPy والمادة المركبة النانوية PPy–Pd وسماكة الغلاف وناقليات الألياف البوليميرية غير المطلية والألياف البوليميرية المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd. أشارت دراسات التحليل الميكروية إلى أنّ مسحوق المادة المركبة النانوية PPy–Pd يتألف من 38.6% وزنياً من PPy و61.4% وزنياً من Pd وهو في توافق جيد مع القيم النظرية المحسوبة باستعمال التفاعل الموضح في المخطط (1 PPy, 38.3 wt % و Pd, 61.7 wt %). تشير هذه النتيجة إلى أنّ البيرول قد تبلمر كلياً بالمؤكسد Pd^{2+}. وقد جرى تحديد النسبة المئوية الكتلية لتحميل المادة المركبة النانوية PPy–Pd على ليف المادة المركبة بمقارنة محتوى الآزوت إلى ما يوافقه في مسحوق المادة المركبة PPy–Pd (N = 6.36%) المحضرة في غياب الألياف. وجرى أيضاً حساب النسبة المئوية الكتلية لتحميل المركّبة PPy بمقارنة محتوى الآزوت إلى ما يوافقه في مسحوق البوليمير الواحدي PPy المحضر بالبلمرة الكيميائية المؤكسدة بالترسيب وذلك باستعمال المؤكسد $FeCl_3$ وبافتراض أنّ المكوّن PPy في المادة المركبة النانوية Py–Pd والبوليمير الواحدي PPy لها البنية الكيميائية نفسها. جرى قياس حمولات المادة المركبة النانوية PPy–Pd (جُمَل Py, 100 wt %) فكانت في المجال بين 3.5 و5.2 وزناً% ولم يكن هنالك فرق كبير.

الشكل 2: صور SEM للألياف البوليميرية المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy-Pd(Py، على أساس 100 وزناً % على الألياف).

باعتبار أنّ كلّ الألياف ذات مساحات سطوح نوعية وأقطار متشابهة، فمن المنطقي أن يكون لها حمولات متشابهة من المادة المركبة النانوية PPy–Pd. تشير هذه النتائج أيضاً إلى أنّ كيمياء السطوح ليس لها تأثير كبير على كمية التحميل من المادة المركبة النانوية PPy–Pd. لقد حُسبت النسب الوزنية لمركبتي الـ PPy والـ Pd في الألياف المطلية بالمادة المركبة النانوية فكانت بحدود 39:61 لكل الجمل، وهذا أيضاً في توافق جيد مع القيم النظرية. وتشير هذه النتائج إلى أنّ الألياف البوليميرية لا تتداخل مع البلمرة المؤكسدة الكيميائية للبيرول باستعمال Pd^{2+}.

جرى قياس الناقلية للكريات (أقراص) المضغوطة من الألياف المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd (جُمَل Py, 100 wt%) فكانت من مرتبة 10^{-5}~$10^{-6}Scm^{-1}$ (الجدول 1)، وهي أعلى من تلك الخاصة بالألياف الأولية $<10^{-8}Scm^{-1}$. وعلى الرغم من أنّ ناقليات الألياف المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd منخفضة نسبياً، يجدر التأكيد أن للكريات

المضغوطة المحضرة من المزيج غير المتجانس من 95 wt% ألياف بوليميرية و PPy–Pd 5 wt% ناقلية كهربائية أخفض، وهي أخفض من الحدّ الأدنى لتجهيز المسابر الأربعة $<10^{-8}Scm^{-1}$. يحصل نقل كهربائي أكثر فاعلية في الألياف المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd، لأنّ الإلكترونات تستطيع أن تعبر بمقاومة أقل بين الألياف المتجاورة من خلال الممر الناقل المؤمَّن من الطبقات الخارجية PPy–Pd، من دون التداخل من قبل النوى الليفية الداخلية العازلة كهربائياً. تشير هذه النتيجة إلى أنّ ألياف المادة المركبة لها عتبة نفاذ منخفضة مقارنة بالمزيج غير المتجانس من الألياف البوليميرية مع مسحوق المادة المركبة النانوية PPy–Pd. جرى اقتراح الآلية نفسها في جسيمات اللاتكس المطلية بالبوليميرات الناقلة (Fujii et al., 2010; Lascelles et al., 1997; Okubo et al., 2001).

الشكل 3: أطياف XRD لألياف ثنائي الإستر المطلي بالمادة المركبة النانوية PPy-Pd، ومسحوق المادة المركبة النانوية PPy-Pd وليف ثنائي الإستر.

أجريت دراسات الـ FTIR لألياف الأستات المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd (جملة فيها بيرول 100 wt%)، مسحوق المادة المركبة النانوية PPy–Pd (المصطنع بالبلمرة بالترسيب في وسط مائي في غياب الألياف البوليميرية) وألياف ثنائي الأستات غير المطلية. يبدي طيف ألياف ثنائي الأستات غير المطلية الامتصاصات المميزة لزمرة الكربونيل عند 1766 cm^{-1} وزمرة هيدروكسيل في المجال بين 3100 و $3700\ cm^{-1}$.

يشير طيف الـ FTIR لمسحوق المادة المركبة النانوية الذي يبدي قطاعات ثنائي بولارون عند 1196 و $934\ cm^{-1}$ وقطاعات عريضة عند 1538 و $1043cm^{-1}$ إلى أنّ PPy قد تشكّل في حالته المشوبة (Bjorklund et al., 1986). طيف ألياف ثنائي الأستات المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd مشابه جداً لذلك الموافق لألياف ثنائي الأستات الصافية. هذه النتيجة غير مفاجئة على وجه الخصوص، علماً أن هذه الألياف المركبة تضم أكثر من 96% من ثنائي الأستات كتلةً وأنّ المركبة ثنائي الأستات مهيمنة على طيف الـ FTIR.

وبغية تأكيد وجود مكوّن البالاديوم في الألياف المركبة، جرى القيام بدراسات الـ XRD. يظهر في الشكل 3 مخططات انعراج الأشعة السينية XRD لألياف ثنائي الأستات المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd (بيرول 100 wt%)، مسحوق المادة المركبة النانوية PPy–Pd وألياف ثنائي الأستات. يُلاحظ بوضوح في مخططات ألياف ثنائي الأستات المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd ومسحوق المادة المركبة النانوية PPy–Pd أربع قمم عند 2θ:39.5°، 45.1°، 67.4°، 82.1° والتي توافق انعراجات المستويات الشبكية (111)، (200)، (220)، (311) في بلورات الـ Pd. وهذه القمم هي في توافق مع تلك المذكورة لحبيبات البالاديوم النانوية (Zhang et al., 2008; Wen et al., 2008). لا يوجد أي قمم محسوسة تعود إلى $PdCl_2$ (مثلاً 2θ:16.7°، 28.7°، 37.6°، 56.0°) وهذا يعطي دليلاً لا لبس فيه أنّ إرجاع Pd(II) إلى Pd(0) قد حصل. من جهة أخرى، جرت ملاحظة قمة عريضة عند 18° لليف ثنائي الأستات اللامتبلر (المعطيات غير معروضة).

وبغية تأكيد وجود مركبتي البالاديوم وPPy على سطح الليف (~10 nm)، أجريت دراسات XPS. يظهر الشكل 4 أطياف المسح XPS لألياف ثنائي الأستات المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd (جملة Py, 100 wt%) ومسحوق المادة المركبة النانوية PPy–Pd وألياف ثنائي الأستات. تظهر بوضوح الإشارات العائدة إلى Pd وN بالإضافة إلى تلك العائدة إلى الكربون والأوكسجين وذلك لمسحوق المادة المركبة النانوية PPy–Pd وألياف ثنائي الأستات المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd وهذا يشير إلى وجود المكونين Pd وPPy على سطح الليف. وقد حُسبت النسبة المئوية للبالاديوم على السطح فكانت 4.97% مولياً و6.39% مولياً لألياف ثنائي الأستات المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd ومسحوق المادة المركبة النانوية PPy–Pd بالترتيب. وتعود الإشارة O 1s المشاهدة في طيف مسحوق المادة المركبة النانوية من فوق الأكسدة الجزئية لسلسلة PPy. وقد لوحظت أيضاً إشارة Cl 2p في طيف مسحوق المادة المركبة النانوية PPy–Pd، وهذا يشير إلى أن سلاسل PPy الكاتيونية مشابة بأنيونات الكلوريد (من المؤكسد $PdCl_2$ وNaCl): كان من الصعب مشاهدة الإشارة Cl 2p في طيف المسح لألياف ثنائي الأستات المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd ولكن يمكن كشفها في طيف المسح الضيق. جرى تقدير النسبة الذرية Cl/N لمسحوق المادة المركبة النانوية PPy–Pd وألياف المادة المركبة وذلك من أطياف XPS فكانت 0.34 و0.036 بالترتيب. تتوافق النسبة الذرية Cl/N للمسحوق "الجسيم" توافقاً جيداً مع تلك المحسوبة اعتماداً على البنية الكيميائية الظاهرة في المخطط 1 (0.33). يمكن أن تعود النسبة الذرية المنخفضة Cl/N لألياف المواد المركبة إلى احتمال تفكك السطح وفقدان الشائبة Cl المصاحب له. جرى تحديد النسبة الذرية C/N السطحية لثنائي الأستات المطلي بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd فكانت 3.13 وهي تتوافق مع تلك الخاصة بمسحوق المادة المركبة النانوية PPy–Pd (3.29). إنّ نسب C/N في توافق جيد مع القيمة النظرية المحسوبة للمكوّن PPy (3.33). من نتائج XPS جرى تأكيد أنّ المواد المركبة النانوية PPy–Pd قد غلّفت ركائز الألياف البوليميرية.

جرى القيام بدراسة EDX لتعيين عنصر Pd في المادة المركبة المصطنعة فوق ألياف ثنائي الأستات. تبين صورة EDX لعنصر البالاديوم في ألياف ثنائي الأستات المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd أن عنصر Pd موجود بصورة متجانسة على سطح ألياف ثنائي الأستات المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd.

الشكل 4: أطياف المسح XPS لألياف ثنائي الأستات المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy-Pd ومسحوق المادة المركبة النانوية PPy-Pd وألياف ثنائي الأستات.

الشكل 5: (a) صورة EDX لعنصر البالاديوم و(b) صورة SEM لألياف ثنائي الأستات المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy-Pd.

يمكن تأكيد طلاء السطح بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd بدراسات قياس زاوية التماس. إنّ قياس زاوية التماس هي تقنية موطّدة للتحري عن صفات السطح المحبة للماء/الكارهة للماء. جرى قياس زاوية التماس لقطرة ماء موضوعة على قرص مضغوط من الألياف. وقد قيست زوايا تماس ألياف الصوف العذراء ومسحوق المادة المركبة النانوية PPy–Pd فكانت °141 و°60 بالترتيب. كانت زاوية التماس لألياف الصوف المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd °121، وهي تقع بين زاويتي التماس السابقتين. ويمكن شرح هذه النتيجة بطلاء المادة المركبة النانوية PPy–Pd لألياف الصوف، مما يزيد من الطابع الودود للماء لسطح الليف.

جرى التحقق بسهولة من الطبيعة نواة–قشرة للألياف المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd باستخلاص النواة الليفية

بمذيب، متبوعاً بفحص مورفولوجي لبقايا PPy–Pd غير المنحلة. جرى استعمال DMSO لاستخلاص ألياف ثنائي الأستات والڤيسكوز. جرى استعمال محلول مائي حار من KOH (80°م) وحمض النمل لاستخلاص ألياف الصوف والبولي أميد بالترتيب. ينتج عن استخلاص المكوّن النووي من ألياف المواد المركبة باستعمال مذيبات بقايا سوداء غير منحلة: يجري تشتيت ألياف المواد المركبة في المذيبات لمدة 24 ساعة وغُسلت بتعويض المذيبات (خمس حلقات) بمذيبات نقية. أكّد تحليل البقايا السوداء بالمطيافية FT–IR والتحليل المكروي العنصري CHN أنّ هذه المواد هي المواد المركبة النانوية PPy–Pd وتضمّ القليل من مكوّنات النواة. تشير هذه النتائج إلى أنّ المكوّن النووي قد استُخلص تقريباً من الألياف المركبة الأصلية. أظهر فحص بقايا المواد المركبة النانوية PPy–Pd السوداء بالمجهر الضوئي المورفولوجيا "الأنبوبية" بإقطار موافقة لتلك الخاصة بالألياف المطلية الأصلية (الشكل 6). تؤكّد تجربة الاستخلاص بالمذيب أنّ الألياف المركبة تمتلك مورفولوجيا نواة–قشرة، وهذا متوافق مع نتائج XPS و EDX وزاوية التماس. جرى حساب سماكات القشرة فكانت تتراوح بين 55 و 98nm بافتراض سطح قشرة ناعم وباستعمال النسبة المئوية لتحميل المادة المركبة النانوية PPy–Pd وكثافة كل من الألياف والمادة المركبة النانوية PPy–Pd (الجدول 1). جرى تقصي بنية قشرة المادة المركبة النانوية PPy–Pd (بيرول 100% وزناً) باستعمال TEM بالتفصيل (الشكل 7). بيّنت صور الـ TEM أنّ هنالك توزعين لمقاس Pd في جمل ثنائي الأستات والبولي أميد والڤيسكوز (تقريباً 6nm و 1.4nm). تشكّل جسيمات Pd النانوية ذات المقاس 6–nm تجمعات aggregates (50~250 nm) لوحظت في الإسقاطات مشابهةً لنتوءات على سطح الليف.

يتألف الطابع غير المتجانس للقشرة المستمرة من مادة مضيفة أكثر شفافية (على الغالب من بوليمير PPy) مع جسيمات نانوية Pd بمقاس 1.4 nm ذات امتصاصية عالية لإلكترونات الـ TEM (العناصر العاتمة المشتتة في حاضنة PPy). إنّ الآلية التي ينجم عنها توزعين لمقاس Pd (6 nm و 1.4 nm) غير واضحة عند هذه المرحلة، ونحن حالياً نستكشف أثر شروط البلمرة على توزّع مقاس الجسيمات النانوية من Pd. وهناك خاصة مثيرة للاهتمام لأنابيب البوليميرات الناقلة هي أنّ معدلات نقل الجزيئات الصغيرة إلى قلب الأنبوب يتأثر بحالة أكسدة البوليمير الناقل (Abidian et al., 2006)، وهي سمة مع إمكانية تطبيق في كثير من سيناريوهات الامتصاص والتحرير الجزيئي. لقد جرى ضبط التحميل بالمادة المركبة النانوية ببساطة من خلال تغيير كمية مونومير البيرول على أساس الركائز الليفية في وصفة البلمرة: تؤدي الزيادة في نسبة البيرول/ليف ثنائي الأستات إلى زيادة في تحميل المادة المركبة النانوية PPy–Pd. جرى تنفيذ البلمرة المؤكسدة الكيميائية بوجود ألياف ثنائي الأستات عند تراكيز مختلفة من Py (2~20% وزناً على أساس الألياف). ولأنّ مساحة سطح الليف المتاح لتوضع المادة المركبة النانوية PPy–Pd قد ازدادت، فإنّ كمية الناتج الثانوي من نوى PPy–Pd انخفضت. في كل الجمل، جرى الحصول بعد البلمرة المؤكسدة الكيميائية على ألياف ميكروية المقاس مع نوى سطحية بين 50 و 250nm. كانت تحميلات PPy–Pd أخفض من القيم النظرية المحسوبة من تفاعلات البلمرة. تعزى تحميلات PPy–Pd الأخفض إلى إزالة النواتج الجانبية PPy–Pd الحرة بالغسل في وسط مائي قبل التحليل العنصري. أظهر الفحص بالمجهر الضوئي المورفولوجيا "الأنبوبية" لبقايا المادة المركبة النانوية PPy–Pd التي جرى الحصول عليها بعد استخلاص ثنائي الأستات من الألياف المركبة مع أقطار موافقة لتلك الخاصة بألياف المادة المركبة الأصلية في جملة 20% وزناً (الشكل 8). في حالات الجمل 10، و5، و2% وزناً كان طلاء المادة

المركبة النانوية PPy–Pd غير متجانس نسبياً، نتيجة لانخفاض تحميلات المادة المركبة النانوية PPy–Pd بحيث إنّ القشرة لا تستطيع المحافظة على المورفولوجيا الأنبوبية وكانت مكسورة جزئياً. في هذه الجمل لوحظ ثانية بالـ TEM وجود توزعين لمقاس الحبيبات النانوية من Pd. للأسف جرى قياس الناقلية فكانت أخفض من 10^{-8} S cm^{-1} وهي أخفض من الحد الأدنى القابل للقياس بجهاز المسابر الأربعة في حالة ألياف ثنائي الأستات المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd المصطنعة عند تراكيز 20، و10، و5، و2%.

الشكل 6: صور ميكروغرافية ضوئية للألياف البوليميرية المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy-Pd قبل استخلاص الألياف وبعده.

الشكل 7: صور TEM للألياف المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy-Pd بعد استخلاص الألياف. جرى استعمال DMSO (لثنائي الأستات والفيسكوز) وحمض النمل (للبولي أميد) لاستخلاص الألياف البوليميرية.

وأخيراً، جرى تقصّي توضّع المادة المركبة النانوية PPy–Pd على نطاق واسع. يمكن إجراء طلاء المادة المركبة النانوية على قماش منسوج مكوّن من ألياف، مثلاً قميص. يظهر الشكل 9 صوراً بالكاميرا الرقمية لقميص قبل وبعد الطلاء النانوي بـ PPy–Pd بالبلمرة المؤكسدة الكيميائية في وسط مائي عند درجة حرارة الغرفة. في هذه الجملة، كان تركيز البيرول 1.0wt% على أساس القميص. تغيّر لون القميص من الأبيض إلى الأسود بعد البلمرة المؤكسدة الكيميائية، وهذا يشير إلى الطلاء بالمادة المركبة النانوية. لم يتغير لون القميص حتى بعد خمس مرات من المعالجة بالأمواج فوق الصوتية، وهذا أشار إلى أنّ الألياف قد طليت بإحكام بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd. هذا المسار في الاصطناع مُجدٍ لأنّ التفاعل حاصل في الأوساط المائية وعند درجة حرارة الغرفة والإنتاج على نطاق صناعي أكثر ترجيحاً بكثير مقارنة بمسار الاصطناع ذي المرحلتين.

الشكل 8: صور بالمجهر الضوئي لألياف ثنائي الأستات المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy-Pd بحمولات متنوعة من المادة المركبة النانوية PPy-Pd بعد استخلاص ليف ثنائي الأستات بالـ DMSO.

الشكل 9: صورة رقمية لقميص (قطن 100%) قبل (a) وبعد (b) الطلاء بالمادة المركبة النانوية.

3.2.1.2. ألياف بوليميرية مطلية بالمادة المركبة النانوية PPy-Pt

جرى أيضاً تقصي إمكانية توضّع المادة المركبة النانوية (PPy– معدن)غير المادة المركبة النانوية PPy–Pd على ألياف بوليميرية (ثنائي الأستات، قطن، بولي أميد، حرير، ڤيسكوز، صوف). بعد إضافة المؤكسِد $H_2PtCl_6.6H_2O$ إلى الوسط المائي الحاوي على الألياف مع مونوميرالبيرول المنحل، أصبحت جملة البلمرة سوداء خلال عشر دقائق، وهذا يشير إلى أنّ إنتاج المكوّن PPy–Pt. جرى تقييم مورفولوجيا الألياف المصطنعة بالإجهارية الضوئية، وقد أشارت إلى عدم وجود علامات لتخرّب ملموس في مورفولوجيا جميع الجمل الليفية.

لقد تغيّر لون الألياف من الأبيض إلى الأسود، مما يوحي بتوضّع مادة مركبة نانوية PPy–Pt ذات لون أسود على الألياف.

بيّنت دراسات الـ SEM أنّه تمّ الحصول بالبلمرة المؤكسدة الكيميائية على ألياف ذات مقاس ميكروي بسطح ناعم وذلك في جميع الجمل الليفية، وهذه نتيجة مختلفة عن تلك التي جرى الحصول عليها في جملة طلاء المادة المركبة النانوية PPy–Pd. جرت مشاهدة مورفولوجيا "أنبوبية" بأقطار موافقة لتلك الخاصة بالألياف المطلية الأصلية باستعمال المجهر الضوئي بعد استخلاص المكوّن القلبي من الألياف المركبة. وتؤكد هذه النتيجة على أنّ للألياف المركبة مورفولوجيا قلب–قشرة. جرت دراسة بنية القشرة من المادة المركبة النانوية PPy–Pt (بيرول 100% وزناً) بالـ TEM بالتفصيل (الشكل 10). بيّنت صورة الـ TEM أنّ الصفة غير المتجانسة للقشرة مكونة من مضيف PPy أكثر شفافية متضمِّن جسيمات نانوية من Pt ذات امتصاصية أعلى لإلكترونات الـ TEM. للجسيمات النانوية من البلاتين توزعات مقاسٍ شبه وحيدة التشتت وجرى قياس المتوسط العددي لأقطار الجسيمات النانوية من البلاتين فكان تقريباً 1nm في جميع الجمل الليفية. يمكن أيضاً توضيع مواد مركبة نانوية بوليمير ناقل–معدن مثل PPy–Ag و PEDOT–Pd على الألياف مع المحافظة على مورفولوجيا ليفية.

الشكل 10: صور TEM لألياف مطلية بالمادة المركبة النانوية PPy-Pt بعد استخلاص الألياف. جرى استعمال الـ DMSO (لثنائي الأستات والڤيسكوز) وحمض النمل (للبولي أميد) لاستخلاص الألياف البوليميرية.

3.2.2. طلاءات مادة مركبة نانوية بوليمير ناقل- معدن على ألياف لا عضوية

جرى أيضاً البحث في توضيع مواد مركبة نانوية PPy–Pd على ألياف لا عضوية مصنوعة من السيليكا والكوارتز. بعد البلمرة الكيميائية المؤكسدة، تغيّر لون الألياف من الأبيض إلى الأسود، وهذا ما يوحي بتوضّع مادة مركبة نانوية من PPy–Pd ذات اللون الأسود على الألياف اللاعضوية. يترسب مكوّن المادة المركبة النانوية PPy–Pd في الوسط المائي وعلى سطح الألياف يجب أن يتراكم على السطح بغية تخفيض الطاقة الحرة ما بين السطوح إلى الحد الأدنى (Lovell et al., 1997; Okubo et al., 1999). يجب أن تؤدي التأثيرات المتبادلة بين زمر السيلانول على سطح الليف و PPy الكاتيوني دوراً مهماً كي تتوضّع المادة المركبة النانوية PPy–Pd على سطح الليف (Maeda et al., 1994). أظهرت دراسات الـ SEM أنّ كلاً من ألياف الكوارتز والسيليكا لها على سطحها نقاط ذات أبعاد دون الميكرون (290 ~ 310 nm) وكذلك نواتج ثانوية من المادة المركبة النانوية PPy–Pd ذات مورفولوجيا كريات ميكروية بمقاس بين القليل وحتى 60 µm متشكلة على أنها أطوار فرعية منفصلة (انظر الشكل 11). ويبدو أن المنتجات الثانوية هي المواد المركبة النانوية PPy–Pd التي ترسبت بإفراط من الوسط المائي والتي احتُجزت ما بين الألياف.

يمكن بسهولة تعميم الطلاء بالمادة المركبة النانوية على نطاق واسع: جرى طلاء كشتبان من ليف ميكروي (قطر 2.5cm وطول 9.0cm) مكون من ألياف السيليكا بشكله الذي هو عليه. تشير الصور بالكاميرا الرقمية لكشتبان (جراب) الليف النانوي قبل وبعد الطلاء بالمادة المركبة النانوي PPy–Pd بالبلمرة وفق الأكسدة الكيميائية ضمن أوساط مائية عند درجة حرارة الغرفة أنّ لون كشتبان الليف الميكروي قد تبدّل من الأبيض إلى الأسود، مما يشير إلى حصول الطلاء بالمادة المركبة النانوية. يمكن باستعمال كشتبانات الألياف الميكروية تنفيذ التفاعلات المحفزة على أساس البالاديوم وذلك وفق نمط مستمر.

الشكل 11: صور الـ SEM لألياف (a) الكوارتز (b) السيليكا بعد الطلاء بالمادة المركب النانوية PPy-Pd (Py، 100% وزناً على أساس الليف).

3.3. تفاعلات قرن سوزوكي باستعمال الألياف المطلية بالمادة المركبة النانوية بوليمير ناقل-معدن على أنها حفاز

إنّ تفاعل القرن لسوزوكي هو طريقة مهمة وطيّعة لتوليد ثنائيات أريل لا متناظرة من هاليدات الأريل مع حموض أريل بورونية في مرحلة واحدة باستعمال أنواع البالاديوم بصفتها حفازات (Miyaura et al., 1995; Hassan et al., 2002). كان لتطوير حفازات Pd مثبّتة والاستعانة بالأوساط المائية أهمية كبيرة في الكيمياء العضوية الحديثة (Lamblin et al., 2010). لقد نتج عن الاسترجاع البسيط للحفازات عبر الترشيح وإعادة استعمالها تحسيناً للتقييم الاقتصادي للتفاعل. وفي الوقت ذاته، هنالك احتمال بتخفيض التلوث البيئي الناجم عن المعادن المتبقية في سائل النفايات. إنّ الجسيمات النانوية من البالاديوم معروفة بكونها حفّازات فعالة للتحويلات الكيميائية بسبب النسبة العالية للسطح إلى الحجم (Astruc et al., 2005; Moreno–Manas et al., 2003). تقضي الطريقة الشائعة لتحضير الجسيمات النانوية من البالاديوم بإرجاع أملاح Pd(II) بوجود مثبتات لأنها تسعى إلى الترسّب أو التكتّل وتفقد فعالياتها التحفيزية العالية. للجسيمات النانوية من البالاديوم المثبتة ببوليميرات محبة للماء (Sawoo et al., 2009; Wei et al., 2008) وكارهة للماء (Lyubimov et al., 2009)– فعالية تحفيزية عالية تجاه تفاعل قرن سوزوكي في الماء.

المخطط 3: تفاعلات قرن تصالبي لسوزوكي ممثّلة، أنجزت على ألياف مطلية بالمادة المركبة النانوية PPy-Pd بصفتها حفازاً.

ومع ذلك، فقد لوحظ انخفاض كبير في الفعالية التحفيزية لإعادة التدوير بسبب الغسيل الكبير للبالاديوم إلى محلول التفاعل وانخفاض مساحة سطح البالاديوم نتيجة لنضوج أوستوالد Ostwald ripening في أثناء التفاعل. وهنالك تقارير عديدة تظهر إمكانية استعمال البوليميرات الناقلة على أنها أساس داعم للحفاز Pd (Choudary et al., 2006; Houdayer et al., 2005). ذكر كانتام وزوملاؤه Kantam et al. أنّ الحبيبات النانوية من البالاديوم المحمولة على البولي أنيلين PANI ذات فعالية عالية تجاه تفاعلات قرن سوزوكي في الماء وقد أعيد استعمالها دون ضياع في الفعالية (Kantam et al., 2007). إنّ الحبيبات النانوية من البالاديوم المحمولة على ألياف نانوية من البولي أنيلين بتحميل منخفض للمعدن (0.05 mol%) هي حفازات فعالة لتفاعل قرن سوزوكي بينكلوريدات الأريل مع حموض الأريل البورونية في الماء (Gallon et al., 2007). وحديثاً وجدنا أنّ جسيمات البولي ستايرين المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd ذات فعالية تحفيزية تجاه تفاعل قرن سوزوكي في الماء (Fujii et al., 2010). متشجعين بهذه النتيجة، درسنا تفاعل قرن سوزوكي باستعمال ألياف مطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd في أوساط مائية.

جرى تنفيذ التفاعل بين بروم البنزن مع بارا–ميتيل فينيل حمض البوروني في محلول مائي من كربونات البوتاسيوم 1.5 mol L^{-1} بوجود ألياف البولي أميد المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy–Pd (0.1 mol% من Pd) عند 80°م لمدة ثلاث

ساعات ليعطي 4- ميتيل بيفينيل بمردود 62%. عندما جرى تمديد زمن التفاعل إلى عشر ساعات، حُصل على ناتج القرن بمردود 88% (المخطط 3).

أشارت هذه النتيجة إلى أنّ ألياف البولي أميد المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy-Pd تبدي فعالية تحفيزية أخفض من جسيمات البولي ستايرين المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy-Pd، وربما بسبب النسبة الأصغر للسطح إلى الحجم. بعد التفاعل، جرى استرجاع الحفاز وأعيد استعماله تحت الظروف التفاعلية نفسها بدون ضياع في الفعالية. خضع أيضاً 4- بروم الأستوفينون (وهو بروميد أريل منقوص الإلكترونات) لتفاعل قرن سوزوكي مع بارا-ميتيل فينيل حمض البوروني عند 80 ºC لمدة ثلاث ساعات ليعطي الناتج الموافق بمردود 97%. كلاً من بارا-بروموأنيزول (وهو بروميد أريل غنيّ بالإلكترونات) وبارا-(ثلاثي فلور الميتيل) فينيل حمض البوروني (وهو أريل حمض بوروني فقير بالإلكترونات) كانا نشيطين، وقد أعطيا نواتج القرن المرغوبة بمردودية 75% و80% بالترتيب. تشير هذه النتائج ألياف البولي أميد المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy-Pd هي حفاز فعّال لتفاعلات سوزوكي المنجزة في أوساط مائية.

4. الخاتمة

باختصار، طُليت بنجاح الألياف اللاعضوية والبوليميرية بطبقة رقيقة جدا من المادة المركبة النانوية PPy- معدن بالبلمرة المؤكسدة الكيميائية باستعمال أملاح المعدن بصفتها مؤكسِدة وفي مرحلة واحدة. جرى توصيف واسع للألياف المركبة الناتجة باستعمال قياسات الإجهارية الميكروية الضوئية، SEM، TEM، XPS، XRD، FT-IR، التحليل العنصري، زاوية التماس، والناقلية الكهربائية. جرت دراسات شاملة على الألياف البوليميرية المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy-Pd. جرى برهان التحكم الجيد بتحميل بالمادة المركبة النانوية PPy-Pd ببساطة من خلال تغيير النسبة الوزنية لليف ومونومير البيرول. أكّدت دراسة الإجهارية الضوئية أن مورفولوجيا الألياف المطلية بالمادة المركبة النانوية لم تتخرّب بعد الطلاء بالمادة المركبة النانوية PPy-Pd. أشارت دراسات الـ SEM والـ TEM وجود قِشرات من المادة المركبة PPy-Pd وأظهرت وجود توزعين لمقاس الجسيمات النانوية Pd: جسيمات نانوية من 6.0-nm Pd تشكّل تكتلات من البالاديوم بمقاس 50-250 nm على القشرة وجسيمات نانوية من البالاديوم بمقاس 1.4-nm منتثرة داخل القشرة. قدّمت دراسات الـ XPS الدليل على وجود Pd العنصري ضمن/على القشرة، في توافق مع نتائج قساسات زاوية التماس. قاد استخلاص المذيب للألياف إلى تشكّل أنابيب من المادة المركبة النانوية PPy-Pd، وهذا ما دعم أيضاً مورفولوجيا نواة-قشرة. جرى الوصول بسهولة إلى إنتاج ألياف مطلية بالمادة المركبة النانوية بوليمير ناقل-معدن على نطاق واسع. جرى بعد ذلك فحص الفعالية التحفيزية للألياف المركبة المصطنعة لتشكيل الرابطة C-C. أظهرت تفاعلات قرن سوزوكي المنجزة في أوساط مائية أنّ الألياف المطلية بالمادة المركبة النانوية PPy-Pd تعمل كحفاز فعال في الكيمياء العضوية. ميزات الجملة الحفازية المعتمدة على الألياف المطلية بمادة مركبة نانوية هي الفعالية العالية، والاستقرار الحراري وفي الهواء وسهولة الفصل. إنّ الهندسة النانوية للألياف المطورة في هذه الدراسة تؤمن معبراً لمواد هجينة عملية متنوعة ذات وظائف مرغوبة بفضل التنوع الغني للألياف الطبيعية/الصنعية والمعادن والبوليميرات الناقلة.

5. شكر

نحن ممتنون للأستاذ Araki Masuyama من معهد أوساكا للتقانة لدراسات الـ FTIR. وشاكرون للأستاذ Kensuke Akamatsu والدكتور Takaaki Tsuruoka والأستاذ Hidemi Nawafune من جامعة كونان لدراسات الـ EDX والـ TEM. ونحن ممتنون للأستاذ Steven P. Armes من جامعة شفيلد لدراسات مقياس الكثافة بالهليوم. السيد Yuki Kono مشكور لمساعدته في تفاعلات قرن سوزوكي. هذا العمل مدعوم جزئياً من قبل برنامج Core-to Core [رقم المشروع 18004] من الجمعية اليابانية لتعزيز العلوم. نقدّر بامتنان الدعم المالي لهذه الدراسة من مؤسسة Iketani للعلوم والتقانة (رقم 0191107-A).

6. المراجع

Abidian, MR.; Kim, D.-H. & Martin, DC. (2006). Conducting-Polymer Nanotubes for Controlled Drug Release. Advanced Materials, Vol. 18, pp. 405-409

Andrieux, CP.; Dumasbouchiat, JM. & Saveant, JM. (1982). Catalysis of Electrochemical Reactions at Redox Polymer Electrodes: Kinetic Model for Stationary Voltammetric Techniques. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Vol. 131, pp. 1-35

Appel, G.; Yfantis, A.; Gopel, W. & Schmei β er, D. (1996). Highly Conductive PolypyrroleFilms on Non-Conductive Substrates. Synthetic Metals, Vol. 83, pp. 197-200

Armes, SP.; Gottesfeld, S.; Beery, JG.; Garzon, F. & Agnew, SF. (1991). Conducting Polymer-Colloidal Silica Composites. Polymer,Vol. 32, pp. 2325-2330

Armes, SP. (1998). Chapter 17 in Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker Inc, Ed.

Elsenbaumer, RL.; Reynolds, JR.; Skotheim, TA. & Armes, SP. Colloidal Dispersions of Conducting Polymers, pp. 423-435

Astruc, D.; Lu, F. & Aranzaes, JR. (2005). Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Angewandte Chemie International Edition, Vol. 44, pp. 7852-7872

Bjorklund, RB. & Liedberg, B. (1986). Electrically Conducting Composites of Colloidal Polypyrrole and Methylcellulose. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, pp. 1293-1295

Bull, RA.; Fan, F.-R. & Bard, AJ. (1983). Polymer Films on Electrodes. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 130, pp. 1636-1638

Burroughes, JH.; Jones, CA. & Friend, RH. (1988). New Semiconductor Device Physics in Polymer Diodes and Transistors. Nature, Vol. 335, pp. 137–141

Chehimi, MM.; Azioune, A.; Bousalem, S.; Slimane, AB. & Yassar, A. (2004). Chapter 10 in Colloidal Polymers: Synthesis and Characterization (Surfactant Science Vol. 115) MarcelDekker Inc, Edn. Elaissari, A.; Synthesis, Characterization, and BiomedicalApplications of Conducting Polymer Particles, pp. 245-284

Chen, A.; Kamata, K.; Nakagawa, M.; Iyoda, T.; Wang, H. & Li, X. (2005). Formation Process of Silver–Polypyrrole Coaxial Nanocables Synthesized by Redox Reaction between AgNO3 and Pyrrole in the Presence of Poly(vinyl pyrrolidone). The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 109, pp. 18283-18288

Chen, A.; Wang, H. & Li, X. (2005). One-Step Process to Fabricate Ag–Polypyrrole Coaxial Nanocables. Chemical Communications, pp. 1863-1864

Choudary, BM.; Roy, M.; Roy, S.; Kantam, ML.; Sreedhar, B. & Kumar, KV. (2006). Preparation, Characterization and Catalytic Properties of Polyaniline-Supported Metal Complexes. Advanced Synthesis & Catalysis, Vol. 348, pp. 1734-1742

Collins, GE. & Buckley, LJ. (1996). Conductive Polymer-Coated Fabrics for Chemical Sensing. Synthetic Metals, Vol. 78, pp. 93-101

Conway, BE. (1991). Transition from "Supercapacitor" to "Battery" Behavior in Electrochemical Energy Storage. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 138, pp. 1539-1548

Dong, H.; Nyame, V.; MacDiarmid, AG. & Jones, WE. Jr. (2004). Polyaniline/Poly(methylmethacrylate) Coaxial Fibers: The Fabrication and Effects of the Solution Propertieson the Morphology of Electrospun Core Fibers. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 42, pp. 3934–3942

Dong, H.; Prasad, S.; Nyame, V. & Jones, WE. Jr. (2004). Sub-Micrometer Conducting Polyaniline Tubes Prepared from Polymer Fiber Templates. Chemistry of Materials, Vol. 16, pp. 371-373

Drelinkiewicz, A.; Hasik, M. & Kloc, M. (2000). Pd/Polyaniline as the Catalysts for 2-Ethylanthraquinone Hydrogenation. The Effect of Palladium Dispersion. Catalysis Letters, Vol. 64, pp. 41-47

Freund, MS. & Lewis, NS. (1995). A Chemically Diverse Conducting Polymer-Based "Electronic Nose". Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Vol. 92, pp. 2652-2656

Fujii, S.; Aichi, A.; Akamatsu, K.; Nawafune, H. & Nakamura, Y. (2007). One-Step Synthesis of Polypyrrole-Coated Silver Nanocomposite Particles and Their Application as aColoured Particulate Emulsifier. Journal of Materials Chemistry, Vol. 17, pp. 3777-3779

Fujii, S.; Mouri, M.; Aichi, A.; Akamatsu, K.; Nawafune, H. & Nakamura, Y. (2008). Synthesis of Polypyrrole-Gold Nanocomposite-Coated Polystyrene Latex Particles by Simultaneous Organic-Inorganic Deposition Method. Journal of the Adhesion Society of Japan, Vol. 44, pp. 12-18

Fujii, S.; Matsuzawa, S.; Nakamura, Y.; Ohtaka, A.; Teratani, T.; Akamatsu, K.; Tsuruoka, T. & Nawafune, H. (2010). Synthesis and Characterization of Polypyrrole–Palladium Nanocomposite-Coated Latex Particles and Their Use as a Catalyst for Suzuki Coupling Reaction in Aqueous Media. Langmuir, Vol. 26, pp. 6230-6239

Fujii, S.; Nishimura, Y.; Aichi, A.; Matsuzawa, S.; Nakamura, Y.; Akamatsu, K. & Nawafune, H. (2010). Facile One-Step Route to Polyaniline–Silver Nanocomposite Particles and Their Application as a Colored Particulate Emulsifier. Synthetic Metals, Vol. 160, pp. 1433-1437

Gallon, BJ.; Kojima, RW.; Kaner, RB. & Diaconescu, PL. (2007). Palladium Nanoparticles Supported on Polyaniline Nanofibers as a Semi-Heterogeneous Catalyst in Water. Angewandte Chemie International Edition, Vol. 46, pp. 7251-7254

Gangopadhyay, R. & De, A. (2000). Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview. Chemistry of Materials, Vol. 12, pp. 608-622

Gardner, JW. & Bartlett, PN. (1993). Design of Conducting Polymer Gas Sensors: Modelling and Experiment. Synthetic Metals, Vol. 57, pp. 3665-3670

Geniès, EM. (1991). New Journal of Chemistry, Vol. 15, pp. 373-377

Gregory, RV.; Kimbrell, WC. & Kuhn, HH. (1989). Conductive Textiles. Synthetic Metals, Vol. 28, pp. 823-835

Grimaldo, EB.; Hachey, S.; Cameron, CG. & Freund, MS. (2007). Metastable ReactionMixtures for the in situ Polymerization of Conducting Polymers. Macromolecules, Vol. 40, pp. 7166-7170

Guimard, NK.; Gomez, N. & Schmidt, CE. (2007). Conducting Polymers in Biomedical Engineering. Progress in Polymer Science, Vol. 32, pp. 876-921

Gustafsson, G.; Cao, Y.; Treacy, GM.; Klavetter, F.; Colaneri, N. & Heeger, A. (1992). Flexible Light-Emitting Diodes Made from Soluble Conducting Polymers. Nature, Vol. 357, pp. 477-479

Hable, CT. & Wrighton, MS. (1993). Electrocatalytic Oxidation of Methanol and Ethanol: a Comparison of Platinum-Tin and Platinum-Ruthenium Catalyst Particles in a Conducting Polyaniline Matrix. Langmuir, Vol. 9, pp. 3284-3290

Han, C.-C.; Lee. J.-T.; Yang, R.-W.; Chang, H. & Han, C.-H. (1999). A New and Easy Method for Making Well-Organized Micrometer-Sized Carbon Tubes and Their Regularly Assembled Structures. Chemistry of Materials, Vol. 11, pp.1806-1813

Han, C.-C.; Lee, J.-T.; Yang, R.-W. & Han C.-H. (2001). Formation Mechanism of Micrometer-Sized Carbon Tubes. Chemistry of Materials, Vol. 13, pp. 2656–2665

Hassan, J.; Sevignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E. & Lemaire, M. (2002). Aryl-Aryl Bond Formation One Century after the Discovery of the Ullmann Reaction. Chemical Reviews, Vol. 102, pp. 1359-1469

Heisey, CL.; Wightman, JP.; Pittman, EH. & Kuhn, HH. (1993). Surface and Adhesion Properties of Polypyrrole-Coated Textiles. Textile Research Journal, Vol. 63, pp.247-256

Heller, A. (1992). Electrical Connection of Enzyme Redox Centers to Electrodes. The Journal of Physical Chemistry, Vol. 96, pp. 3579-3587

Henry, MC.; Hsueh, C.-C.; Timko, BP. & Freund, MS. (2001). Reaction of Pyrrole and Chlorauric Acid a New Route to Composite Colloids. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 148, pp. D155-D162

Houdayer, A.; Schneider, R.; Billaud, D. & Ghanbaja, J. (2005). Heck and Suzuki-Miyaura Couplings Catalyzed by Nanosized Palladium in Polyaniline. Applied Organometallic Chemistry, Vol. 19, pp. 1239-1248

Huang, J.; Ichinose, I. & Kunitake, T. (2005). Nanocoating of Natural Cellulose Fibers with Conjugated Polymer: Hierarchical Polypyrrole Composite Materials. Chemical Communications, pp. 1717-1719

Josowicz, M. & Janata, J. (1986). Suspended Gate Field Effect Transistors Modified withPolypyrrole as Alcohol Sensor. Analytical. Chemistry, Vol. 58, pp. 514-517

Kantam, ML.; Roy, M.; Roy, S.; Sreedhar, B.; Madhavendra, SS.; Choudary, BM. & De, RL. (2007). Polyaniline Supported Palladium Catalyzed Suzuki-Miyaura Cross-Coupling of Bromo- and Chloroarenes in Water. Tetrahedron, Vol. 63, pp. 8002-8009

Kaynak, A.; Wang, L.; Hurren, C. & Wang, X. (2002). Characterization of Conductive Polypyrrole Coated Wool Yarns. Fibers and Polymers, Vol. 3, pp. 24-30

Kim, SM.; Kim HK.; Byun, SW.; Jeong, SH.; Hong YK.; Joo, JS.; Song, KT.; Kim, JK.; Lee, CJ. & Lee, JY. (2002). PET Fabric/Polypyrrole Composite with High Electrical Conductivity for EMI Shielding. Synthetic Metals, Vol. 126, pp. 233-239

Kincal, D.; Kumar, A.; Child, AD. & Reynolds, JR. (1998). Conductivity Switching in Polypyrrole-Coated Textile Fabrics as Gas Sensors. Synthetic Metals, Vol. 92, pp. 53-56

Kitani, A.; Akashi, T.; Sugimoto, K. & Ito, S. (2001). Electrocatalytic Oxidation of Methanol on Platinum Modified Polyaniline Electrodes. Synthetic Metals, Vol. 121, pp. 1301-1302

Kuhn, HH.; Child, AD. & Kimbrell, WC. (1995). Toward Real Applications of Conductive Polymers. Synthetic Metals, Vol. 71, pp. 2139-2142

Kuwabata, S. & Martin, CR. (1994). Mechanism of the Amperometric Response of a Proposed Glucose Sensor Based on a Polypyrrole-Tubule-Impregnated Membrane. Analytical Chemistry, Vol. 66, pp. 2757-2762

Lamblin, M.; Nassar-Hardy, L.; Hierso, J.-C.; Fouquet, E. & Felpin, F.-X. (2010). Recyclable Heterogeneous Palladium Catalysts in Pure Water: Sustainable Developments in Suzuki, Heck, Sonogashira and Tsuji-Trost Reactions. Advanced Synthesis & Catalysis, Vol. 352, pp. 33-79

Lascelles, SF. & Armes, SP. (1997). Synthesis and Characterization of Micrometre-Sized, Polypyrrole-Coated Polystyrene Latexes. Journal of Materials Chemistry, Vol. 7, pp. 1339-1347

Li, F. & Albery, WJ. (1991). Electrochemical Polymerization of Poly(thiophene-3-ethyl acetate) — a New Candidate for a Rechargeable Battery Cathode. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Vol. 302, pp. 279-284

Lovell, PA. & El-Aasser. MS. (1997). Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers. John Wiley and Sons, Chichester, UK Lyubimov, SE.; Vasil'ev, AA.; Korlyukov, AA.; Ilyin, MM.; Pisarev, SA.; Matveev, VV.; Chalykh, AE.; Zlotin, SG. & Davankov, VA. (2009). Palladium-Containing Hypercrosslinked Polystyrene as an Easy to Prepare Catalyst for Suzuki Reaction in Water and Organic Solvents. Reactive & Functional Polymers, Vol. 69, pp. 755-75

Maeda, S. & Armes, SP. (1994). Preparation and Characterisation of Novel Polypyrrole–Silica Colloidal Nanocomposites. Journal of Materials Chemistry, Vol. 4, pp. 935-94

Miller, LL. (1988). Electrochemically Controlled Release of Drug Ions from Conducting Polymers. Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 160, pp. 297-301

Miyaura, N. & Suzuki, A. (1995). Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. Chemical Reviews, Vol. 95, pp. 2457-2483

Moreno-Mañas, M. & Pleixats, R. (2003). Formation of Carbon-Carbon Bonds under Catalysis by Transition-Metal Nanoparticles. Accounts of Chemical Research, Vol. 36, pp. 638-643

Niwa, O. & Tamamura, T. (1984). Electrochemical Polymerization of Pyrrole on Polymer-Coated Electrodes. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, pp. 817-818

Niwa, O.; Kakuchi, M. & Tamamura, T. (1987). Polypyrrole-Based Conducting Polymer Alloy Films: Physical Properties and Film Morphology. Macromolecules, Vol. 20, pp. 749-753

Oh, KW.; Hong, KH. & Kim, SH. (1999). Electrically Conductive Textiles by in situ Polymerization of Aniline. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 74, pp. 2094-210

Okubo, M.; Izumi, J. & Takekoh, R. (1999). Production of Micron-Sized Monodispersed Core/Shell Composite Polymer Particles by Seeded Dispersion Polymerization. Colloid and Polymer Science, Vol. 277, pp. 875-880

Okubo, M.; Fujii, S. & Minami, H. (2001). Production of Electrically Conductive, Core/Shell Polystyrene/Polyaniline Composite Particles by Chemical Oxidative Seeded Dispersion Polymerization. Colloid and Polymer Science, Vol. 279, pp. 139-145

Paoli, M.-AD.; Waltman, RJ.; Diaz, AF. & Bargon, J. (1984). Conductive Composite From Poly(vinyl chloride) and Polypyrrole. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, pp. 1015-1016

Pillalamarri, SK.; Blum, FD.; Tokuhiro, AT. & Bertino, MF. (2005). One-Pot Synthesis of Polyaniline–Metal Nanocomposites. Chemistry of Materials, Vol. 17, pp. 5941-5944

Radford, PT. & Creager, SE. (2001). Dual-Stream Flow Injection Method for Amplified Electrochemical Detection of Ferrocene Ferivatives. Analytica Chimica Acta, Vol. 449, pp. 199-209

Sailor, MJ.; Ginsburg, EJ.; Gorman, CB., Kumar, A.; Grubbs, RH. & Lewis, NS. (1990). Thin Films of n-Si/Poly-(CH3)3Si-Cyclooctatetraene: Conducting-Polymer Solar Cells and Layered Structures. Science, Vol. 249, pp. 1146-1149

Sawoo, S.; Srimani, D.; Dutta, P.; Lahiri, R. & Sarkar, A. (2009). Size Controlled Synthesis of Pd Nanoparticles in Water and Their Catalytic Application in C-C Coupling Reactions. Tetrahedron, Vol. 65, pp. 4367-4374

Selvan, ST.; Spatz, JP.; Klok, H.-A. & Möller, M. (1998). Gold–Polypyrrole Core–ShellParticles in Diblock Copolymer Micelles. Advanced Materials, Vol. 10, pp. 132–134

Studies on the Generation of Silver Clusters in Polyaniline Films. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Vol. 308, pp. 357-363

Vasilyeva, SV.; Vorotyntsev, MA.; Bezverkhyy, I.; Lesniewska, E.; Heintz, O. & Chassagnon, R. (2008). Synthesis and Characterization of Palladium Nanoparticle/Polypyrrole Composites. The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 112, pp. 19878-19885

Wang, G.; Swensen, J.; Moses, D. & Heeger, AJ. (2003). Increased Mobility from Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Field-Effect Transistors. Journal of Applied Physics, Vol. 93, pp. 6137-6141

Wei, G.; Zhang, W.; Wen, F.; Wang, Y. & Zhang, M. (2008). Suzuki Reaction within the Core-Corona Nanoreactor of Poly(N-isopropylacrylamide)-Grafted Pd Nanoparticle in Water. The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 112, pp. 10827-10832

Wen, F.; Zhang, W.; Wei, G.; Wang, Y.; Zhang, J.; Zhang, M. & Shi, L. (2008). Synthesis of Noble Metal Nanoparticles Embedded in the Shell Layer of Core–Shell Poly(styrene-co-4-vinylpyridine) Micospheres and Their Application in Catalysis. Chemistry of Materials, Vol. 20, pp. 2144–2150

Yosomiya, R.; Hirata, M.; Haga, Y.; An, H. & Seki, M. (1986). Electrical Properties of Polypyrrole-Polymer Composite Films. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, Vol. 7, pp. 697-701

Zhang, C.; Hoger, S.; Pakbaz, K.; Wudl, F. & Heeger, AJ. (1994). Improved Efficiency in Green Polymer Light-Emitting Diodes with Air-Stable Electrodes. Journal of Electronic Materials, Vol. 23, pp. 453-458

Zhang, M. & Zhang, W. (2008). Pd Nanoparticles Immobilized on pH-Responsive and Chelating Nanospheres as an Efficient and Recyclable Catalyst for Suzuki Reaction in Water. The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 112, pp. 6245-6252

III. مواد مركبة نانوية ذات مقاومة اهتراء عالية ومطلية كهربائياً لتطبيقات النظم المتطورة

إيوري تيموشكوف1، ڤيكتور كورماشيف1، ڤاديم تيموشكوف1
[1] جامعة بيلاروسيا الحكومية للمعلوماتية والإلكترونيات الراديوية، بيلاروسيا

1. المقدمة

أصبحت النظم الميكروية والنانوية جزءاً لا يتجزأ من الكينونة البشرية. فهي تساعد الناس على تحسين سلامتهم وصحتهم ونوعية حياتهم. تتطلب نظمٌ متطورة ومعقدة وعصرية كهذه وكذلك تقاناتُ إنتاجها لتطوير أنواع جديدة من المواد. ينبغي تنظيم هذه المواد وفق الشكل والخواص في السلمين الميكروي والنانوي لتلبية المتطلبات والاندماج اللاحق ضمن النظم.

إحدى المقاربات لحلّ مشكلة الاهتراء والاحتكاك في العناصر ذات الأبعاد الميكروية والنانوية المتحركة ميكانيكياً والمُقلّة حملاً هي باستعمال المواد المركبة النانوية، وبالتحديد طلاء المعادن والخلائط بجسيمات نانوية قاسية وخاملة ووفق سيرورات كهركيميائية أو لا كهربائية. للطلاءات المركبة خواص فريدة ليست مميزة لأي من مكوناتها منفرداً. بتغيير الحاضنة المعدنية والطور المشتَّت الثاني يمكن تحسين الخواص التالية في الطلاءات المركبة: القساوة، ومقاومة الاهتراء، ومعامل الاحتكاك ومقاومة التآكل وتحمل التعرّض لبيئات قاسية. إنّ اصطناعَ طلاءات من المواد المركبة بالتوضّع المشترك بالتحليل الكهربائي electrolytic codeposition واعدٌ من حيث التكلفة المنخفضة والبساطة وقابلية التأقلم مع مختلف السيرورات الصناعية. وتعدّ النظم الكهرميكانيكية الميكروية (MEMS)، وتقانات الطباعة النانوية وبوليميرات ملفاف–إلى–ملفاف roll–to–roll polymer التطبيقاتِ الأكثر إثارة عن المواد المطلية ذات الانتظام النانوي. إذ يُعدّ الاحتكاك والاهتراء ومقاومة الانهيار في الطبقات الوظيفية مشاكل أساسية وهي تحدد زمن حياتها.

2. سيرورة الطلاء بالمادة المركبة النانوية

لقد جرت طلاءات المادة المركبة النانوية الحاوية على جسيمات فائقة النعومة ابتداء من حمامات الواتس Watts والخلات والغليسين والكبريتات. جرت دراسة خلائط مغناطيسية طرية (NiFe, CoFeP, CoP) وقاسية (CoNiP, CoW, CoP) إضافة إلى حاضنات ناقلة من النحاس والنيكل. كانت سماكة التوضعات المدروسة تصل حتى 200 μm. لقد جرى تغيير تركيز الجسيمات الفائقة النعومة من 0 إلى $10 g \cdot dm^{-3}$ (مادة جافة). جرى استعمال جسيمات فائقة النعومة من الألمنيوم وحيد الماء والألومينا والألماس وجسيمات ميكروية من BN (الشكل 1).

كان المقاس الوسطي لجسيمات الألماس النانوية 7nm، والألومينا 47nm، والألمنيوم وحيد الماء 20nm ونتريد البورون 1μm. جرى تنفيذ سيرورة التوضّع المشترك في خلية تحليل كهربائي من فئة التدفق (الشكل 2).

جرت توضع طلاءات النيكل ابتداء من الحمام: نيكل ماء حمض السلفاميك (سلفامات النيكل) 400–420 g/l، حمض

البوريك 35–40 g/l، ملح سكارين الصوديوم 0.5–1 g/l، خافض للتوتر السطحي 0.2–2 g/l، جسيمات فائق التشتت 2–10 g/l، درجة الحرارة 38–42°م، كثافة التيار 2.5–2.2A/dm^2، pH: 4.0–4.2. سرعة التوضع 30 µm/h. جرى تحديد التركيز الأمثل للجسيمات فائقة التشتت تجريبياً Al_2O_3: 4.0 g/l؛ UDD: 2.0 g/l؛ AlOOH: 5.0 g/l.

a) ألماس نانوي b) ألومينا c) ألمنيوم وحيد الماء BN (d

الشكل 1: الجسيمات الخاملة المستعملة في التوضع المشترك.

الشكل 2: خلية التحليل الكهربائي في سيرورة التوضّع المشترك.

جرى تحيد كمية الجسيمات المتوضعة بوساطة كل من التحليل الكولومتري التكاملي على المحلل السريع AH–7529 (USSR) ومطيافية أوجر الموضعية (PHI–660 Perkin Elmer Corp., USA). قيست القساوة الميكروية وفق ڤيكرز عند الحمولة 0.5 N باستعمال MICROMET–II (Buehler–Met, CH). استُكشفت بنية التوضعات بالـ TEM (EM–125, USSR). وقُيّمت معاملات الاحتكاك والاهتراء بآلة الاختبار FRETTING II (KU Leuven, BE). جرى تقدير حجوم الاهتراء بمقياس البروفايل الليزري RM600 (Rodenstok, D) بعد 100,000 حلقة اهتراء.

3. نموذج التوضع المشترك للطلي بالمادة المركبة النانوية

بصورة عامة، في أثناء التوضع المشترك بالتحليل الكهربائي، تتفاعل الجسيمات الخاملة المعلقة مع سطح الغشاء النامي بفضل القوى الكهربائية الساكنة والجزيئية والهيدروديناميكية (Fransaer et al. 1992). ينتج عن هذه العملية المعقدة تشكل طلاءات المادة المركبة. تبرهن مخططات أوجر (الشكل 3) وتحليل الأشعة السينية الموضعية (الشكل 4) أنّ الجسيمات فائقة النعومة متضمنة على نحو فعال في الحاضنة.

الشكل 3: المخططات العنصرية ترذيذ-تنميش من مطيافية الإلكترون أوجر لطلاءات النيكل النقي والمادة المركبة للنيكل مع الألماس النانوي.

الشكل 4: صورة SEM وتحليل الأشعة السينية الموضعية لطلاء المادة المركبة –Ni ألماس نانوي

اعتماداً على المعطيات التجريبية (Timoshkov et al. 1999)، جرى اقتراح نموذج كيفي للتوضع المشترك لطلاءات المادة المركبة ذات الجسيمات الفائقة النعومة. جرى اعتبار خصوصيات سلوك الجسيمات الفائقة النعومة في النموذج. اعتمد

النموذج المعمول به على افتراض أن التوضع المشترك للجسيمات يجري وفق المراحل التالية (الشكل 5):

- تخثر الجسيمات الفائقة النعومة في محلول الطلي،
- تشكّل تكتلات شبه مستقرة ومن ثمّ تغير في تركيب تشتت الجملة،
- نقل التكتلات إلى سطح المهبط بالحمل، والهجرة، والانتشار،
- تفكك التكتلات بجوار سطح للمهبط،
- ادمصاص (امتزاز) ضعيف للجسيمات الفائقة النعومة وشظايا التكتل على سطح المهبط،
- ادمصاص قوي لجزء التشتت (غرز).

الشكل 5: عملية التوضع المشترك للجسيمات النانوية.

تكون الجمل الغروية الكارهة للماء غير مستقرة ترموديناميكياً بسبب الفائض في طاقة السطح. وهي موجودة بفضل الاستقرار في الطبقات الجزيئية والأيونية الواقية. عموماً، في وسط التعليق تواجه الجسيمات بعضها بسبب الحركة البراونية العشوائية والثقالة والحمل. وتحدد القوى فيما بينها إن كان سينتج عن التصادمات التصاق الجسيمات ببعضها أو بقائها حرة.

يوصف سلوك الجمل المشتتة بنظرية DLVO. يعتمد استقرار أو معدل تخثّر المعلقات على إشارة وشدة الطاقة الكمونية الكلية للتأثير المتبادل بين الجسيمات. تنخفض طاقة التنافر الكهربائي الساكن الموجبة $U_r(h)$ وفق قانون أسي، بينما تتناسب طاقة التجاذب الجزيئي السالبة $U_a(h)$ عكساً مع المسافة. ونتيجة لذلك، عند المسافات الصغيرة $(h \to 0,\ U_r(h) \to const,\ U_a(h) \to -\infty)$ وعند المسافات الكبيرة (يتناقص التابع الأسي بسرعة أكبر من تابع القوة)، تهيمن طاقة التجاذب بين الجسيمات. تسود طاقة التنافر الكهربائي الساكن عند المسافات المتوسطة. توافق النهاية الصغرى الأولى الالتصاق المباشر بين الجسيمات. في هذه الحالة، تكون الجسيمات ملتصقة بصورة غير عكوسة (اندماج). توافق النهاية الصغرى الثانية التجاذب من خلال ما بين طبقات المحيط. في هذه الحالة، يمكن التصدي للتكتلات بسهولة نسبياً. تميز النهاية العظمى الموافقة للمسافات المتوسطة الحاجزَ الكموني الذي يمنع التصاق الجسيمات. تمتد قوى التأثير المتبادل إلى مئات النانومترات.

فيما يتعلق بالتأثيرات المتبادلة بين الجسيمات، يجب أن نذكر أيضاً الاستنتاجات التالية من نظرية DLVO. يعتمد ارتفاع الطاقة العظمى وعمق النهاية الحدية العظمى الأولية والثانوية على موسطات الجمل، وبالتحديد الكمون زيتا، ومقاس الحبيبات، وتركيز الكهرليت (وتكافئه) وثابت هاماكر Hamaker. عند تركيز منخفض للكهرليت، يمكن للطاقة العظمى أن تصل إلى قيم عليا وهذا يمنع تكتل الجسيمات. عند زيادة تركيز الكهرليت، ينخفض ارتفاع القيمة العظمى للطاقة ويختفي عند تركيز حرج (يعتمد على تكافؤ الكهرليت). يصبح التخثر أكثر سرعة. وهكذا لتحسين استقرار المعلق، نحتاج إلى تخفيض تركيز الكهرليت وزيادة الكمون زيتا.

يحصل نقل الجسيمات نحو سطح المهبط بالحمل والهجرة والحركة البراونية.

الهجرة هي حركة الكاتيونات أو الأنيونات أو الجسيمات المشحونة ضمن المحلول تحت تأثير الجهد المطبق بين المسريين في ذلك المحلول.

الانتثار، يستنفد التفاعلُ عند سطح المسرى تركيزَ المؤكسد أو المرجع وينتج تدرجاً في التركيز هناك. وهذا ما يولّد حركة الأنواع من التركيز الأعلى إلى الأخفض. وعلى عكس الهجرة التي تحصل فقط للجسيمات المشحونة، فإنّ الانتثار يحصل لكل من الجسيمات المشحونة وغير المشحونة. يضمّ الحمل المفعولين الحراري والتحريك اللذين يمكن أن يظهرا تلقائياً من خلال الاهتزاز والصدم وغيرهما من أنواع التحريك والتدرجات الحرارية. الحركة البراونية، من المعلوم أنّ الحركة البراونية تتأثر بقوة بمقاس الجسيمات، ويمكن أن تُهمل في حالة مقاس الجسيمات الأعلى من $1\mu m$.

يُتطلّب أن يكون نمط التحريك ضمن وسط حمام الطلي من النمط الانتقالي بين التدفق المضطرب والتدفق الصفيحي. إنّ نمطاً كهذا ذو أهمية عملية كبيرة. ذلك لأنّ التدفق الصفيحي لا يؤمن التحريك الكافي لمعلق الكهرليت. من جهة أخرى، عند معدل تحريك يوافق النمط الاضطرابي، تمنع الظروف منعاً كلياً ظهور انغراز للجسيمات.

في المنطقة المجاورة للمهبط، تتأثر التكتلات بقوى مختلفة الطبيعة والاتجاهات. ويجري تحديد حركة التكتلات بمحصلة القوى، وسلامة التكتلات–من خلال جمع قيم القوى أيضاً. ومن أجل الجملة المدروسة، جرى اعتبار القوى التالية:

- القوى الميكانيكية، الموافقة للتأثير المتبادل مع جريان المائع والجسيمات الأخرى، والثقالة وقوة أرخميدس.
- القوى الكهربائية، المرتبطة بالحقل الكهربائي الموجود في محلول الطلي في أثناء عملية التوضع الكهربائي.
- القوى الجزيئية المؤثرة على الجسيم في جوار سطح المهبط.

القوى الميكانيكية، عند التدفق الصفيحي للسائل في الطبقة الهيدروديناميكية الحدية، يجري تتبع قانون الاحتكاك اللزج في هذه المنطقة، والشروط الحدية هي التالية: $V = 0$ عند $y = 0$ و $V = V_0$ عند $y = \infty$.

إذا تحرك الجسيم في جريان له تدرج سرعة أفقية من حركة السائل، يمكن إضفاء الحركة الدورانية على الجسيم بسبب السرع المختلفة للتدفق قرب الجسيم من الأعلى والأسفل. تبدو هجرة الجسيم الأفقية على أنها نتيجة للحركة الدورانية. تنتج هجرة الجسيم الأفقية من انخفاض الضغط على الجهة التي يكون فيها مجموع مركِّبات السرعة المماسية للجريان المجاور والدائر حول الجسيم قد وصل إلى الحد الأعلى. هجرة الجسيم الأفقية موجهة دوماً نحو هذه النهاية الحدية العظمى. في هذه الحالة يتحرك الجسيم بعيداً عن سطح المهبط. عندما يُحتجز الجسيم من قبل المهبط، فإنّ القوة الشاقولية ستسبب في جريان محلول الطلي المؤثرعلى الجسيم. إذا تجاوزت هذه القوة قوة الاحتكاك التي تبقي الجسيم على سطح المهبط، فإنّ الجسيم ينفصل عن التوضع الآخذ بالنمو.

إلى جانب القوى المرتبطة بالتأثيرات المتبادلة بين الجسيم والتدفق الهيدروديناميكي، تساهم قوى الثقالة وأرخميدس في حركة الجسيم. مجموع قوتي الثقالة وأرخميدس يعطي قوة الترسيب.

يمكن للتصادمات ما بين الجسيمات في المنطقة المجاورة للمهبط أن تغير مسار الجسيم بتعزيز أو منع حركة الجسيم إلى المهبط. وأكثر من ذلك، يمكن للجسيم في الكهرليت أن يصطدم مع الجسيم المحتجز في المهبط ويمنع الغرز.

القوى الكهربائية، تتأثر الأيونات في الطبقة المضاعفة حول الجسيم مع الحقل الكهربائي في محلول الطلي. وينجم عن هذا حركة الجسيم على طول خطوط الحقل الكهربائي. تتأثر الحركة بسماحية المائع، ومقاس الجسيم، وشدة الحقل الكهربائي عند موضع الجسيم، وكمون زيتا. تتحدد إشارة وقيمة الكمون زيتا بكل من طبيعة الجسيم وتركيب الكهرليت ويمكن تغييرها بإضافة خافضات توتر سطحي إلى محلول الطلي. في المنطقة المجاورة للمهبط، يمكن للمهبط ذاته أن يؤثر تأثيراً غامضاً على حركة الجسيم المهاجر كهربائياً. فمن جهة أولى، تبطئ تعديلاتٌ على خطوط الحقل الكهربائي حركةَ الجسيم، ومن جهة أخرى يزيد سطح المهبط نفسه من شدة حركة الهجرة الكهربائية. ينبغي التأكيد على أنّه من غير الممكن قياس كمون زيتا في المنطقة المجاورة للمهبط لأنه يعتمد على كثير من العوامل ويمكن أن يغيّر ليس فقط قيمته بل أيضاً إشارته. لهذا، يُعد تقييم مساهمة حركة جسيم الهجرة الكهربائية في عملية التوضع المشترك مهمةً صعبة.

في المنطقة المجاورة للمهبط، يؤثّر الضغط الحلولي osmotic pressure للكهرليت على حركة الجسيم. إنّ الحركة الكهرحلولية هي ظاهرة حركة سائل من خلال جسم مسامي تحت تطبيق حقل كهربائي. بفرض أنّ الجسيمات في المنطقة المجاورة للمهبط هي أجسام مسامية، فإنّ الأنواع الأيونية تتحرك من خلال هذا "الجسم" بفعل الحقل الكهربائي في محلول الطلي. وبدوره، يمارس التدفق الأيوني ضغطاً على الجسيمات ويساعد على حركة الجسيمات نحو سطح المهبط. تجدر الإشارة إلى أنّ الحركة

الكهرحلولية للجسيم تتأثر بتلك الموسطات الخاصة بحركة الهجرة الكهربائية (انظر أعلاه).

القوى الجزيئية، في الجوار القريب مباشرة من سطح المهبط تظهر قوة تجاذب ڤاندرڤالس. وهي تحدث مع كلّ أنواع الذرات أو الجزيئات. وتنشأ من التقلبات في الشحنة ضمن الذرة أو الجزيء المصاحبة لحركة إلكتروناتها. تظهر قوة تنافر قوية عند مسافات قصيرة، عندما يتجاوز تركيز الكهرليت قيمة معينة. تسمى هذه القوة قوة الإماهة hydration force أو القوة البنيوية. ومصدرها هو طبقة المذيب الرقيقة عند السطوح الفاصلة. تترتب طبقة المذيب هذه بإماهة الكاتيونات الممتزة على السطوح. وتنشأ قوة الإماهة من تغير بنية المذيب بين السطوح الفاصلة وهي تمنع السطوح البينية من الاقتراب الكبير.

ومع اقتراب تكتل الجسيمات من المنطقة المجاورة للمهبط، يزداد حقل القوة. إذا تجاوزت هذه القوى قيمة حرجة معينة تبقي الجسيمات في الحالة المتكتلة، فإنّ التكتلات تتفكك. وعلاوة على ذلك، فإنّ الجسيمات المنفردة ورقائق التكتلات تتفاعل مع المهبط ويمكن أن يجري امتزازها امتزازاً ضعيفاً على المهبط. تفترض مرحلة الامتزاز التأثير المتبادل بين الجسيم وسطح المهبط من خلال الطبقات الممتزة من الأيونات وجزيئات المذيب. كما أنّ الحقل الكهربائي يساهم في إظهار الجسيم. إذ تختفي الطبقة البينية الرقيقة بين سطح المهبط والجسيم. وهي تؤدي إلى ادمصاص قوي مساعَد بالحقل وينمو الجسيم مع التوضع.

تؤكد الاستقصاءات البنيوية النموذجَ المقترح حول تشكل طلاء من المادة المركبة النانوية غير المتجانسة. يظهر الشكل 6 أنّ طلاءات النيكل النقي تضمّ توائم، وانخلاعات للتكتلات ضمن الحبيبات، وتركيز من الانخلاعات الانفرادية وجدران الانخلاعات بسماكة 20 nm على امتداد حدود الحبيبات. ويكون متوسط المقاس الحبيبي بحدود 500 nm. أما فيما يتعلق بطلاءات المادة المركبة النانوية فإنّ مقاس الحبيبة ينخفض إلى 30–100nm. ويحصل تراكم من الانخلاعات من نوع كروي على طول حدود الحبيبات. وهكذا، وللمرة الأولى جرى تبيان أنّه خلال التوضع المشترك للحاضنة وجسيمات الألماس النانوية، جرى تشكل توضّعات كهربية للنيكل النانوي البلْوَرة.

a) نيكل نقي b) نيكل مع جسيمات ألومينا نانوية (c-d) نيكل مع جسيمات ألماس نانوية

الشكل 6: صور TEM لطلاءات نيكل نقي ومواد مركّبة نانوية للنيكل.

a) صور لمقطع عرضي لغشاء المادة المركبة النانوية نيكل-ألومينا

b) صورة AFM لسطح نيكل-ألماس نانوي

الشكل 7: صور SEM وAFM للمواد المركبة النانوية.

تظهر المقاطع العرضية أنّ الجسيمات فائقة النعومة متضمنة فعلياً ضمن الحاضنة (الشكل 7). هذه الجسيمات النانوية متوزعة ضمن الحاضنة بانتظام. تُشكِّل تشظيات صغيرة من التكتلات والجسيمات النانوية المنفصلة بنية غير متجانسة للمادة المركبة النانوية.

4. MEMS قائمة على عناصر من مواد مركبة نانوية

إنّ النظم النانوية والميكروية هي تجهيزات كاملة تجمع ضمن مُحسّ واحد أجزاء إلكترونية وميكانيكية. إنّ المفاعيل الميكانيكية المتبادلة ما بين عالم النانو والميكرو والماكرو هي العامل المحدد لنظام معقّد كهذا. يجب دمج بنى متحركة ثلاثية الأبعاد في البنى النانوية والميكروية من وجهة نظر تقانية وتصميمية. وعلاوة على ذلك، فإنّ وثوقية reliability النظم تكون محددة بصورة عامة بوثوقية الجزء الميكانيكي.

يظهر الشكل 8 أنّه مع تزايد تعقيد الـ MEMS ومن أجل المهام المنفذة ذات المستوى العالي، فإنّ زيادة القدرة على معالجة المعطيات وتحسين الحساسية وإمكان توليد استجابة ميكانيكية لبعض الأفعال، يجب أن يرتفع عدد العناصر ليصل إلى 10^9 وذلك لكل من العناصر الإلكترونية والميكانيكية.

الشكل 8: منحى التطور والترابط ما بين الأجزاء الإلكترونية والميكانيكية في الـ MEMS

لقد تطورت تقانات الإلكترونيات الدقيقة (الميكروية) وتحسنت خلال عشر سنوات وهي الآن تصل إلى الكمال. من جهة أخرى، تتطلب العناصر الميكانيكية في الـ MEMS تطويراً للتصميم الخاص والطرائق التقنية. من المهم الإشارة إلى أنّه عند الانتقال من الدراسات العلمية البحتة إلى الاستعمال العملي للنظم، يكون للوثوقية أهمية كبرى. في المرحلة الحالية من تطور MEMS/NEMS تتمتع العناصر الميكانيكية بوثوقية أقل بكثير مقارنة مع العناصر الإلكترونية، ومن ثمّ فإنّ وثوقية النظم محددة بوثوقية الأجزاء الميكانيكية تحديداً.

تقانة ليجا LIGA (Lithografie, Galvanoformung, and Abforming) هي سيرورة تقليدية ومشهورة لإنتاج العناصر الميكروية الميكانيكية للـ MEMS (الشكل 9). المراحل الرئيسة من سيرورة LIGA هي: الحصول على قالب ثلاثي الأبعاد للعنصر مع نسبة بُعدية aspect ratio عالية؛ توضع المعدن (الخليط) بطرائق الطلي، إزالة القالب لتحرير العناصر.

فيما يخصّ الوظيفية، فإنّ الخواص الأكثر أهمية في العناصر الميكانيكية الدقيقة (الميكروية) هي مقاومة الاهتراء والاحتكاك. تسمح سيرورة التوضع المشترك، عوضاً عن طلي المعدن النقي (الخليط)، بزيادة وثوقية العناصر والـ MEMS بشكل عام إلى حد كبير. فيما يتعلق بنظم المواد المركبة النانوية، تتحدد الخواص الميكانيكية بالتركيب الطوري للمواد، أي بنسبة المحتوى (حاضنة إلى جسيم). إذ تؤثر زيادة تركيز الحبيبات في الكهرليت على زيادة القساوة الميكروية للوريقة قليلاً. وتزداد القصافة بصورة كبيرة. وتفسد الوثوقية في أثناء الاستثمار.

الشكل 9: سير عملية تقانة LIGA.

إحدى المواصفات الأساسية لتوضعات النيكل هي الإجهاد الداخلي. والإجهاد الكبير يمكن أن يكون سبباً في تشكّل التشققات عند عملية التوضع أو العمل. الانفعال وإجهاد الانضغاط هما مميزان لتوضعات النيكل. تتعلق إشارة الإجهاد إلى حد كبير بالشوائب في الكهرليت. وتتوقف قيمته على طبيعة الكهرليت. فالتوضعات ابتداء من كهرليت الكبريتات ذات إجهاد داخلي عالٍ، بينما يكون الإجهاد صغيراً للتوضعات ابتداء من السلفاميت[9]. يتعلق الإجهاد الداخلي في توضعات النيكل بتركيز المكونات الأساسية في الكهرليت. فقد تحدّدَ أنّ الميل لتخفيض الإجهاد الداخلي إلى الصفر متبوعاً بتحويل إلى إجهادات الانضغاط قد شوهد في كهرليت السلفاميت بتغيير تركيز ملح النيكل من 100 إلى 800g/L. وكان التغير الكبير عند مجال التراكيز 350– 650g/l. لا يؤثر حمض البوريك تقريباً على خواص توضعات النيكل. لتغيرات pH المحلول تأثير كبير على قيمة الإجهاد الداخلي. ينزاح الحد الأدنى من الإجهاد إلى مجالات pH أعلى مع تخفيض تركيز سلفات أميد النيكل. ينخفض الإجهاد الداخلي للتوضعات مع ارتفاع درجة حرارة الكهرليت. يوجد إجهاد صغير عند درجة حرارة التوضّع 60^0C. ويمكن تفسير ذلك بتوسّع البلورة عند درجات حرارة عالية.

تتوقف قساوة توضعات النيكل على تركيز سلفات الأميد قليلاً. ولكن تتغير بصورة ملحوظة مع زيادة كثافة التيار وpH الكهرليت. ويمكن تعليل ذلك بالتغيرات البنيوية في التوضعات. لوحظ صقل للبنية مع زيادة الـ pH. وهذا يتوافق مع ازدياد القساوة. تنخفض القساوة بحدة عند كثافة للتيار مرتفعة. تزداد بصورة ملحوظة عند كثافة للتيار $1–5\ A/dm^2$. تنخفض قساوة توضعات النيكل 15–20 بالمئة مع ازدياد درجة حرارة الكهرليت من 20 حتى 60°م نتيجة توسّع بنيتها. تزداد القساوة بإضافة إضافات عضوية إلى الكهرليت إذ تعزز صقل البنية. وهذه الإضافات هي السكارين، وسلفيد البنزن، وكحول البروبارجيل. يمكن زيادة القساوة حتى 700–600kg/mm2 بالتوضع المشترك للنيكل مع جسيمات فائقة التشتت.

من بين الطلاءات المختبرة، تبدي طلاءات النيكل المركبة الحاوية على جسيمات ألماس فائقة النعومة معامل احتكاك أخفض. تؤثر كمية الجسيمات ضمن الطلاء على معدل الاهتراء (الشكل 10). يظهر حجم الاهتراء لطلاءات النيكل النقية والمركبة وفق اختبارات اهتراء (بالتماس) منجزة مع 100,000 دورة في الشكل 11.

الشكل 10: معامل الاحتكاك وحجم الاهتراء للنيكل النقي والمواد المركبة النانوية للنيكل.

الشكل 11: مخطط ضوئي ومخططات موقع-عمق لندبات الاهتراء بعد 100,000 حلقة.

تؤثر كمية الجسيمات في الطلاءات على معدل الاهتراء. جرت دراسة سلوك الاحتكاك للمواد متعددة الأطوار في الأدبيات (Mezlini and et al., 2009). المشكلة الرئيسة في هذه المقاربات هي أنها ستاتيكية (ساكنة) وتُطبّق على السطوح المثالية لأنه في أثناء اهتراء مادة متعددة الأطوار تتغير الطبوغرافيا عملياً باستمرار. يحصل اهتراء موضعي للحاضنة في الطور الأول. بعد ذلك، تصبح الجسيمات أكثر تحميلاً. يمكن أن تقود هذه العملية الديناميكية إلى مقاومة اهتراء متزايدة للمواد المركبة. تتأثر طبعاً خواص اهتراء التماس للطلاءات المركبة بمقاس وتوزع الطور المقوي.

أُنتجت بعض عناصر LIGA من مواد مركبة نانوية لـ MEMS وذلك لأنواع مختلفة من المحركات الميكروية وجرى اختبارها (الشكل 12).

إنّ الاحتكاك والاهتراء والتآكل هي المشاكل المفتاحية للـ MEMS ذات العناصر المتحركة ميكانيكياً. تسمح سيرورات التوضع المشترك بالوصول إلى عناصر مواد مركبة نانوية ذات وثوقية تشغيلية: مقاومة الاهتراء ازدادت من 2.5–2 مرة، وازدادت القساوة الميكروية مرتين، وانخفض معامل الاحتكاك وتيار التآكل بعامل 1.5 و1.6 بالترتيب. اختُبرت تقانات مطورة على نماذج مخبرية

من مولدات ميكروية كهرمغناطيسية وتعمل بالهواء المضغوط.

c) دوّار من مادة مركبة نانوية b) دوّار من مادة مركبة نانوية a) محور دوران من مادة مركبة نانوية

f) محرك بضغط الهواء e) جزء من محرك بضغط الهواء مع دوار من مادة مركبة نانوية d) جزء من دوّار

الشكل 12: عناصر MEMS من مواد مركبة نانوية.

5. مواد مركبة نانوية لتقانات "ملفاف إلى ملفاف" والبصمة النانوية

تنبّأ غوردون مور أنّ عدد المكونات بكل رقاقة يتضاعف كل عامين (Moore, 1975). ولن يتوقف التنبؤ قريباً. تتبع صناعة أنصاف النواقل الحديثة هذا التوجه منذ أكثر من 45 عاماً. ووفقاً لخارطة طريق التقانة الدولية لأنصاف النواقل (ITRS) سيجري عام 2011 إدخال عقدة بنصف خطوة 28 nm للتصنيع العالي الحجم (HVM) في الذاكرة الومضية بصفتها المحرك الرئيس للتقليص التقاني (http://www.itrs.net).

تدعم الطباعة الحجرية (الليتوغرافيا) العصرية قانون مور لتمكّن من تقليص أكثر لمقاس المعالم. ومع اقتراب الليتوغرافيا 193nm بالغمر من حد الميز الخاص بها، يحتاج البحث والتطوير في مجال الليتوغرافيا إلى الانتقال إلى العقدة التقنية 1x. التقانات المرشحة للتنميط النانوي المستقبلي هي التنميط المضاعف الممتد Double Patterning (DP) (Noelscher et al., 2009)، مع الليتوغرافيا بالغمر ArF، والليتوغرافيا بالأشعة فوق البنفسجية الشديدة extreme ultraviolet (EUV) lithography، والليتوغرافيا بالحزمة الإلكترونية Electron beam lithography (EBL) والليتوغرافيا ذات البصمة النانوية nano imprint lithography (NIL). ولكل مقاربة ميزاتها الخاصة بها ومساوئها. عند العقدة 1x يكون لتقانات DP، EUV، EBL إنتاجية ضعيفة مع تكلفة عالية لكل طبقة. بالمقارنة مع التقانات المنافسة توفر NIL ميزاً من رتبة أجزاء 10nm وإنتاجية عالية وتنميط منخفض التكلفة، ولها حظ وافر بأن تكون الجيل التالي لليتوغرافيا في التصنيع عالي الحجم مستقبلاً.

لقد اختُرعت الليتوغرافيا ذات البصمة النانوية عام 1955 من قبل الأستاذ ستيفن شو (Chou et Stephen Y. Chou al., 1995). يعرض الشكل 13 تمثيلاً تخطيطياً لسيرورة NIL. في ذلك الزمن البعيد أثبت شو إمكانية الطباعة بثقوب تماس 25nm، وجدران جانبية شاقولية وناعمة، وزوايا بنحو 90°. سوف يجري استعمال متطلبات تقنية مشابهة قريباً.

وكما هو موضّح في الشكل 13 يجري ضغط القالب على غشاء رقيق من بوليمير تلدن حراري قد سُخِّن فوق درجة حرارة الانتقال الزجاجي. يسلك البوليمير عند درجة الحرارة هذه سلوك سائل لزج. ويستطيع التدفق تحت الضغط ويكرر القالب كلياً. وبعد التبريد يقسو الراتنج ويُرفع القالب عن الركيزة. ويمكن نقل النمط إلى الطبقة الأدنى بعملية تنميش. يجعل مبدأ التشغيل البسيط للغاية أدوات NIL رخيصة وسريعة وموثوقة.

الشكل 13: رسم تخطيطي لسيرورة الليتوغرافيا ذات البصمة النانوية.

هنالك أنواع عديدة من سيرورات NIL، ولكن ثلاثة أنظمة منها مهمة: الطباعة الطرية، سيرورة البصمة النانوية المتلدنة حرارياً، وسيرورة البصمة النانوية الضوئية بتوزيع الراتنج. (Choi, 2010).

يُصنّع القالب للطباعة الطرية من مادة طيعة جداً (Xia et al., 1998). على سبيل المثال، في طباعة التماس الميكروي micro–contact printing (μCP) يجري نقل الحبر الملتصق على المعالم في القالب إلى الركيزة بتماسِ القالب المحبّر مع الركيزة. تعمل هذه الطبقة على أنها قناع تنميش لعمليات التنميش اللاحقة.

في الليتوغرافيا بالبصمة النانوية الضوئية، يجري إنجاز السيرورة عند درجة حرارة الغرفة وبضغط منخفض للقالب وذلك بفضل

استعمال راتنج منخفض اللزوجة منضّج بالـ UV (قابل للتصلب). يُوزّع الراتنج بقطرات من رتبة البيكو ليتر فوق منطقة الطباعة. وبضغط منخفض يوضع القالب فوق الركيزة ويولِّد التنضيج بالأشعة فوق البنفسجية الربط التصالبي في مادة الراتنج. تكون الشفافية تجاه الـ UV مطلوبة من ناحية مادة القالب وهذا ما يقلص إلى حد كبير لائحة المواد الممكنة.

تتمتع الليتوغرافيا ذات البصمة النانوية المتلدنة حرارياً بميزٍ تكراري من رتبة أجزاء الميكرون وهي الأكثر جذباً من ناحية التكلفة لكل طبقة. إنّ مبدأ الليتوغرافيا بالبصمة النانوية المتلدنة حرارياً مذكور أعلاه، حيث يكون النموذج بتماس مع راتنج resist عالي اللزوجة مطلي بالدوارة. ليست هنالك أية محدودية لطبيعة مادة القالب، ولهذا يمكن استعمال طيف عريض من المواد: المعادن، أو العوازل، أو أنصاف النواقل. إنّ تطبيق المواد المركبة النانوية من شأنه أن يحسّن من وثوقية هذه السيرورة.

وهنالك أيضاً أنواع أخرى من الـ NIL ذات أهمية للمجموعات البحثية مثل البصمة النانوية بتضمين أنابيب الكربون النانوية carbon nanotubes (CNT)، (Choi et al., 2008)، والبصمة النانوية الكهركيميائية (Hsu et al., 2007) والبصمة المباشرة المساعدة بالليزر (Chou et al., 2002).

يتطلب التصنيع إنتاجية عالية لتجهيزات الإنتاج. للحصول على إنتاجية عالية جداً مع ميز متواضع جرى اقتراح مقاربة بديلة للـ NIL المسطح هي الليتوغرافيا ذات البصمة النانوية بالملفاف (R–NIL) roller nanoimprint lithography (Tan et al., 1998). مقارنة بتقانة NIL المسطحة الأساسية ذات التلدن الحراري، لـ R–NIL ميزة الانتظام الأفضل، والقوة الأخفض وإمكان تكرار القناع باستمرار على ركيزة كبيرة. جرى تقديم طريقتين للبصمة النانوية بالملفاف: بصمة باستعمال قالب أسطواني عبر تركيب قالب رئيس بشكل أسطواني حول الملفاف، وبصمة باستعمال قالب مسطح عبر وضع القالب مباشرة على الركيزة وتدوير الملفاف فوق القالب. لقد طُوّرت أداة البصمة النانوية بالملفاف من قبل هيتاشي Hitachi Ltd. (الشكل 14) (http://www.hitachi.com).

الشكل 14: رسم تخطيطي لأداة الطباعة النانوية بالملفاف المقدمة من هيتاشي عام 2006.

المشاكل الأساسية لليتوغرافيا الطباعة النانوية هي في تنميط القالب، والتراكب، والعيوب، واهتراء القالب. يتطلب تنميط القناع

سلماً 1x للنمط المطبوع ويمكن تصنيعه بوساطة الليتوغرافيا بالحزمة الإلكترونية والحزمة الأيونية. ولكن هذا يجعل كتابة القناع بميز عال باهظَ التكلفة تماماً. بسبب دوائر التسخين–التبريد في القالب والضغط العالي على الراتنج، من الصعب جداً استعمال NIL ذي التلدن الحراري للقيام بالمحاذاة والتراكب على السلم النانوي للبنى المطبوعة كما هو مطلوب في صناعة أجهزة أنصاف النواقل.

ولكن المشكلة الرئيسة في الـ NIL هي المتانة الضعيفة للقالب بسبب الضغط العالي في أثناء الانضغاط، وهذا ما يقود إلى مستوى عالٍ من الخلل. غير أنّ استعمال المعادن اللامتبلورة (الزجاج المعدني) (Kumar et al., 2009) وخلائط ومواد مركبة معدنية نانوية البنية يسمح بتنميط القالب على سلم من رتبة أجزاء من 100 nm وهذا ما يخفّض بصورة كبيرة من تكلفة القالب ويحسّن المتانة.

هنالك مشاكل أخرى للـ NIL، وخصوصاً للـ NIL بالملفاف، هي تشوه نمط الراتنج وكسره في أثناء عملية فصل القناع عن الركيزة نتيجة قوى الاحتكاك والالتصاق(Wu et al., 2009; Kim et al., 2010).

إنّ استعمال نماذج من مواد مركبة نانوية يمكن أن يحسّن من وثوقية سيرورة NIL. لهذه المواد مزايا بالمقارنة مع نماذج بلورية تقليدية مثل مقاومة الاهتراء الجيدة، والقساوة الميكروية العالية، والالتصاق المنخفض، وقابلية التكرار 3D للقالب، وتكلفة الإنتاج المنخفضة. إنّ خواص المواد المركبة النانوية قد وُصّفت أعلاه في هذا الفصل. يمكن تحسين وثوقية القوالب التقليدية بتوضيع طبقات مضادة للالتصاق، مثل طبقات الكربون المشابه للألماس (DLC) diamond–like carbon، وطلاءات المواد المركبة من الكروم مع جسيمات من الألماس النانوي المعروضة فيما بعد.

إنّ البنية النانوية البلْوَرة في طلاء المواد المركبة المعدنية تسمح بإظهار معالم من رتبة أجزاء الـ 100nm على قوالب الطباعة النانوية بفضل مقاس الحبيبة المختزل حتى 30–100 nm. جرى ملء بُنى قوالب اختبار 1um (الشكل 15) بمواد معدنية نانوية مركبة باستعمال تقانة مطورة مشابهة لـ LIGA. يكرر المعدن المتوضّع شكل القالب.

a) قالب تنميط b) قالب تنميط c) طلاء مواد مركبة نانوية في القالب

الشكل 15: أنماط بولي إيميد اختبارية بمقاس معالم أصغري µm1 للطلاء اللاحق بمادة مركبة نانوية معدنية.

بما أنّ جدوى نقل المعالم 1µm من القالب إلى أنموذج المادة المركبة المعدنية قد أُظهر، سيجري توجيه نشاطات مستقبلية لإنتاج معالم معدنية من رتبة أجزاء من 100nm. لقد أُثبتت ميزات استعمال المواد المركبة النانوية في تقانة NIL الملفافية من

خلال مثال تطبيقها في تقانة ملفاف–إلى–ملفاف المعروضة أدناه.

الشكل 16: صور بمجهر القوة الذرية AFM لنسخ من عينات مواد مركبة نانوية اختبارية: -a نيكل نقي، -b نيكل مع Al2O3، -c نيكل مع جسيمات ألماس، -d نيكل مع الألمنيوم وحيد الماء.

وأيضاً استُعملت تقانة الطلي الغلفاني اللدائني عالي الدقة في الصناعة الهولوغرافية لإنتاج صور وشبكات انعراج ضوئية. إنّ تقانة ملفاف–إلى–ملفاف هي أساس النسخ المتماثل بالضغط الميكانيكي للحاضنة المعدنية في أساس بوليميري متعدد الطبقات. إنّ استعمال حاضنة من النيكل لمادة مركبة نانوية قد جرى تطويرها، إضافة إلى طلاء واقٍ من مواد مركبة من الكروم موضعة مع جسيمات من الألماس النانوي فوق حاضنة من النيكل النقي.

جرى توضيع أوراق النيكل ابتداء من حمام: نيكل حمض السلفاميك 400–420 g/l، حمض البوريك 35–40 g/l، ملح سكارين الصوديوم 0.5–1 g/l، خافض توتر سطحي 0.2–2 g/l، جسيمات فائقة التشتت 2–10 g/l، درجة الحرارة 42– °38م، كثافة التيار 2.2–2.5 A/dm2، 4.0–4.2 pH. معدل التوضّع 30 µm/h. جرى تعيين التركيز الأمثل من الجسيمات فائقة التشتت تجريبياً: Al_2O_3 4.0 g/l؛ UDD 2.0 g/l؛ AlOOOH 5.0 g/l. تؤثر الزيادة في تركيز الجسيمات ضمن الكهرليت على زيادة القساوة الميكروية للورقة قليلاً. تزداد القصافة تزايداً كبيراً. وتخرّب الوثوقية في أثناء الاستثمار.

يظهر في الشكلين 16 و17 بالترتيب نسخ من شبكات منمطة قبل وبعد الاختبار. لقد جرى اختبارها بطريقة التختيم stamping method على شريط لاقزان معالج بالألمنيوم 2000 m. تظهر نتائج الاختبار زيادة في قابلية عمل الحاضنات الهولوغرافية من 60–400% مع تحسّن في جودة الصورة المطبوعة.

إنّ تطبيق المواد المركبة النانوية في عملية ملفاف إلى ملفاف وNIL هو الطريق الصحيح لحل قضايا القوالب والتكنولوجيا بأسرها وتحسين وثوقيتها. تساعد في جلب NIL إلى التصنيع عالي الحجم وخصوصاً لـ NIL الملفاف للوصول إلى إنتاجية تفوق

حتى ليتوغرافيا البصمة النانوية ذات الطباعة المرحلية.

الشكل 17: مجسمات من نسخ شبكات (a) قبل و(b,c) بعد الاختبار.

6. الخاتمة

يصف هذا الفصل النتائج الإيجابية لإدخال المواد المركبة النانوية في التقانات المتقدمة. إنّ تطبيق المواد المركبة النانوية في تقانات الـ MEMS، و NEMS و NIL وملفاف–إلى–ملفاف يجعل ممكناً تحسين نوعية هذه السيرورات ووثوقيتها والمنتجات النهائية.

يمكن دمج تقانة المواد المركبة النانوية مع تقانة النظم بالاستعاضة عن المواد النقية المتجانسة بالمواد المركبة النانوية اللامتجانسة. وهذا ما يسمح بتحسين مجموعة من الخواص الفيزيائية والميكانيكية، مثل مقاومة الاهتراء، والقساوة الميكروية، ومقاومة التآكل، ومعامل الاحتكاك. تمكّن البنية النانوية البلْوَرة للمواد المركبة النانوية من تمييز معالم من رتبة أجزاء من 100nm في تطبيقات الـ NEMS و NIL.

إنّ تطبيق مثل هذه المواد المركبة النانوية هو السبيل الوحيد للتطوير الصناعي للتقانات والنظم المتقدمة مثل عناصر MEMS متحركة، وحاضنات مشغّلة في تقانات البصمة النانوية وملفاف– إلى– ملفاف.

7. المراجع

Choi, J.; Jung, S.; Choi, D.; Jeong, J. and Lee, E. (2008). *Direct soft UV-NIL with resist incorporating carbon nanotubes*, Microelectronic Engineering, Vol. 85, pp. 195-201

Choi, J. (2010). *Status of UV Imprint Lithography for Nanoscale Manufacturing,* In G. Wiederrecht, Handbook of Nanofabrication. pp. 149-181. Amsterdam: Elsevier B.V.

Chou, S.Y.; Krauss, P.R. and Renstrom, P.J. (1995). *Imprint of Sub-25 Nm Vias and Trenches in Polymers.* Applied Physics Letters, №67(21), pp. 3114-3116

Chou, S.Y.; Keimel, C.; Gu, J. (2002). *Ultrafast and Direct Imprint of Nanostructures in Silicon,* Nature № 417 (6891): pp.835–837.

Fransaer, J.; Celis, J-P. and Roos, J.R. (1992). *Analysis of the electrolytic codeposition of non-Brownian particles with metals*, Journal of The Electrochemical Society, 139 (2) (1992), pp. 413 -425.

Hsu, Keng H.; Schultz, Peter L.; Ferreira, Placid M. and Fang, Nicholas X. (2007). *Electrochemical Nanoimprinting with Solid-State Superionic Stamps*, Nanoletters Vol. 7, No. 2 pp. 446-451

Kim, Kwang-Seop; Kim, Jae-Hyun; Lee, Hak-Joo and Lee, Sang-Rok (2010). *Tribology issues in nanoimprint lithography*, Journal of Mechanical Science and Technology № 24 pp. 5-12

Kumar; Tang, Hong X. and Schroers, Jan (2009). *Nanomoulding with amorphous metals*, Golden, Nature №457, pp. 868-872

S. Mezlini, S; and others (2009). Correlation *Between Tribological Parameters and Wear Mechanisms of Homogeneous and Heterogeneous Material.* Tribology Letters Volume 33, Number 2, pp.153-159.

Moore, G. (1975). *Progress in Digital Integrated Electronics*, IEEE, IEDM Tech Digest pp.11-13

Noelscher, C.; Timoshkov, V. and others (2009). *Double patterning down to k1=0.15 with lithotrim.* J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS 8(1), 011005(Jan–Mar 2009)

Pan, J. (1999). *MEMS and Reliability.* Dependeble Embedded Systems, Carnegie Mellon University

Tan H, et al. (1998). *Roller nanoimprint lithography*. Journal of Vacuum Science and Technology № 16(6), pp. 3926–3928

Timoshkov, Yu.; Gubarevich, T.; Orekhovskaya, T.; Molchan, I. and Kurmashev V. (1999). *Properties of Ni-composite coating with different type of ultra-dispersed diamond particles,* Galvanotechnique and surface technologies, v.7, 2, pp.20-26, Russia

Wu, Cheng-Da; Lin, Jen-Fin and Fang, Te-Hua (2009). *Molecular Dynamics Simulations of the Roller Nanoimprint Process: Adhesion and Other Mechanical Characteristics*, Nanoscale Res Lett № 4, pp. 913–920

Xia, Y. and Whitesides, G. M. (1998). *Soft Lithography,* Angewandte Chemie – International Edition in English № 27, pp. 550-575

IV. أغشية رقيقة من مواد مركبة نانوية ناتجة من عناقيد ذهب نانوية منتشرة في حاضنة من عازل أوكسيد التيتانيوم: مفعول رنين البلازمون السطحي

م. تورِل، ل.كونها، م.ي. فاسيلِفسكي، إ. آلفِس
ن.ب. باراداس، أ. كافالييرو، و ف. ڤاس
جامعة دو مينهو، مركز الفيزياء، براغا
المعهد التكنولوجي والنووي و CFN معهد جامعة ليشبونة، سكاڤم
SEC-CEMUC جامعة كويمبرا، قسم الهندسة الميكانيكية، بول الثاني، كويمبرا – البرتغال

1. مقدّمة

يرتبط الاهتمام المتزايد في الأوساط العلمية بالأغشية الرقيقة النانوية المركّبة التي تحتوي على جزيئات معدنية نانوية metal nanoparticles (MNP) نبيلة مُتَضمّنة في حاضنات عازلة بالمجال الواسع نسبياً من التطبيقات المحتملة. ومع أنّ هذا يبدو غريباً، ولكنّ الدراية بخواص وتطبيقات هذا النوع من المواد المركبة النانوية تعود إلى عدّة قرون خلتْ. بادئ ذي بدء، وفّرت الجزيئات المعدنية النانوية ألواناً مختلفة للزجاج الروماني، مثل كأس ليكورغاس Lycurgus Cup المعروف والعائد إلى القرن الثالث، والذي تُمكنُ حالياً زيارته في المتحف البريطاني في لندن. هناك مثال آخر جدير بالملاحظة على هذا الاستعمال القديم لهذا النوع من أنظمة المواد المركبة النانوية، نجده في تصنيع نوافذ كاتدرائيات القرون الوسطى التي جرى تزيينها بمساحيق معادن نبيلة (الذهب على العموم). في حالة بعض المساحيق، كانت الإضافة تعطي آثاراً مدهشة على نوافذ الكاتدرائية، وتحديداً بعض تدرجات الأزرق والأحمر التي كان بالإمكان الحصول عليها. كان هذا يجري على مدى قرون. وعلى نحو أكثر حداثة، يحظى استعمال هذه الأغشية في بعض السلع الثمينة باهتمام متزايد، وتحديداً في التطبيقات التزيينية، والمجوهرات، وبعض التجهيزات المنزلية والأثاث.

إنّ التطور السريع في أساليب التحضير المختلفة، والمعارف المتزايدة التي أصبحت متوفرة من دراسة المحتوى العلمي المتعلق بهذه المواد المركبة النانوية، بالإضافة إلى التوصيف المفصّل لخواصها الرئيسة، يستحضر قدراً متزايداً من التطبيقات الحديثة والجديدة، تتجاوز الأغراض التزيينية المحضة. ومن بين هذه الإمكانات الجديدة، يجدر ذكر تلك المتعلقة بتصنيع مرشّحات الألوان (Takele et al, 2006) والحساسات الحيوية والضوئية (Hutter & Fendler, 2004; Walters & Parkin, 2008; Torrell et al., 2010a) وعناصر الامتصاص في الخلايا الشمسية (Walters & Parkin 2008) وتحسين الناقلية الحرارية/الكهربائية للطلاءات، والمضادات الجرثومية المُحفّزة ضوئياً (Wang et al., 2006a) ومواد تحلّل الملوثات (Pacholski et al., 2004; Wu & Tseng, 2006; Li et al., 2009) وحسّاسات الغاز (Atashbar et al., 1998; Walton et al., 1998) وتجهيزات الضوء اللاخطي (Walters & Parkin, 2008; Cho et al., 2000; Hache et al., 1988) وحديثاً مفعول انتثار رامان المعزّز سطحياً Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) (Kim et al, 2010). يعتمد معظم هذه التطبيقات على تفصيل ما يسمّى امتصاص رنين البلازمون السطحي Surface Plasmon

Resonance، الذي يعتمد اعتماداً كبيراً على نوع المعدن النبيل المُختار (نموذجياً: الفضة والذهب)، وعلى قدرة الذرات المعدنية على تشكيل شبكة من العناقيد (في السلّم النانوي)، وعلى تشكُّلها الموافق (سلوك حجمها، شكلها، وتوزيعها)، وأيضاً على خواص العزل للوسط الذي تنتشر فيه الجسيمات المعدنية النانوية (العناقيد النانوية). (Dalacu & Martinu, 1999; Cho et al., 2000; Dalacu & Martinu, 2000; Bohren & Huffman, 1998; Deng et al., 2008; Matsuoka et al., 1997; Liao et al. 1997; Mandal et al., 2002; Sella et al., 2009; Zhou et al., 2004).

يُعرّف مفعول البلازمون السطحي بصفته الاهتزاز الجماعي لإلكترونات الناقلية أو الحرة، المُحرَّض بحقل كهرمغناطيسي خارجي. وكما أشرنا أعلاه، يمكن توليف هذا المفعول الاهتزازي بالتغيرات التي تطرأ على تشكُّل المواد المركّبة النانوية، وخصوصاً ما يتعلّق بحجم التعنقد الخاصّ (على السلّم النانومتري)، والشكل (كروي، متطاول، وحتّى غير ذلك من الأشكال المعقّدة)، والتوزيع (سواء كان منتظماً أو متوضّعاً). (Dalacu & Martinu, 1999; Cho et al., 2000; Dalacu & Martinu, 2000). وهناك عوامل أخرى مهمة مثل مسافات الجسيمات المعدنية ضمن الوسط العازل، التي يمكن تغييرها عن طريق تغيير جمهرات حاضنتها، والبنية البلّورية للحاضنة العازلة المؤكسدة (Mandal et al., 2002; Cho et al. 2004). ينشأ مفعول حقل موضعي قوي من الحصر العازل ويُظْهِرُ قيمةً كبرى عند ما يسمى تواتر رنين البلازمون السطحي، حيث تتزاوج الحركة الجماعية المكمّمة للإلكترونات الحرّة المحتجزة رنينياً مع الحقل الكهرطيسي الوارد، مما يولّد نطاقات امتصاص مُميِّزة. هذا بالتحديد هو أساس معظم إمكانات وأمثلة التطبيقات المشار إليها أعلاه. ولكن، فقط المعادن ذات الإلكترونات الحرة، وخصوصاً تلك التي تنتمي إلى الزمرة الحادية عشرة من الجدول الدوري (مثل الذهب والفضة والنحاس) تمتلك رنيناً بلازمونياً في الطيف المرئي (Liz–Marzan, 2004) وهذا ما يحدّ من الإمكانات المتاحة. توفّر هذه الزمرة من المعادن سلوك إلكترونات شبه حرّة في مجال الأشعة فوق البنفسجية –الأشعة المرئية، مما يؤدي، مثلاً، إلى تلوينات شديدة وجذّابة.

إنّ طرائق اصطناع هذه الأغشية الرقيقة من المواد المركبة النانوية، حيث تُنثَر الجسيمات النانوية المعدنية في وسط عازل لا مائي (لاتكس، بوليستيرين، TiO_2، SiO_2، وغيرها)، باستعمال طرائق توضيع البخار الفيزيائية Physical Vapour Deposition أو طرائق توضيع البخار الكيميائية Chemical Vapour Deposition، قد أصبحت فعلياً من أكثر الحقول أهمية في مجالات محدّدة من علوم المواد، مُضيفة بذلك هدفاً جديداً لاستعمال العلوم النانوية والتقانة النانوية (Walters & Parkin, 2008; Wang et al., 2006b; Armelao et al., 2006). لقد أصبحت الطرائق المؤسسة على قاعدة توضيع البخار الفيزيائي، مثل ترذيذ الماغنترون التفاعلي reactive magnetron sputtering، معترف بها في السوق الحالية بصفتها طرائق منافسة مهمّة للسيرورات الكهركيميائية التقليدية. (Navinsek et al., 1999; Fenker et al., 2004). الميّزة الكبرى التي تمتلكها هي أنّها تسمح بتجاوز الشروط القاسية وتحديداً البيئية منها، والتي تطبّق في صناعة الأغشية الكهركيميائية التزيينية والوقائية.

بأخذ جميع الاعتبارات السابقة في الحسبان، يهدف هذا الفصل إلى تقديم إسهام بسيط في المعرفة الأساسية حول تحضير طلاءات المواد المركبة النانوية، المكوّنة من عناقيد نانوية ذهبية منثورة في حاضنة عازلة من أوكسيد التيتانيوم، وتوصيفها ودراسة

أدائها. ونظراً إلى درجة المرونة العالية في مُعاملات التحضير الأساسية، والمقترنة بسهولة التوسُّع انطلاقاً من العمل المخبري إلى البيئة الصناعية، فقد وقع الخيار على طريقة الترذيذ الماغنتروني التفاعلي بغية تحضير المواد المركبة النانوية بشكل أغشية رقيقة صلبة. أمّا توليف مفعول رنين البلازمون السطحي (التغير في حجم، وشكل، وتوزيع عناقيد المعدن النبيل–الذهب) فقد جرى بتطبيق برتوكول التطرية الحرارية للأغشية الرقيقة بعد التوضيع.

2. الخلفية النظرية

ينتج مفعول البلازمون السطحي في الجسيمات النانوية المعدنية من الاهتزاز الجماعي للإلكترونات الحرة، المُحرَّض بإشعاع كهرطيسي خارجي. تعتمد مميزاته الطيفية على كل من خواص الجسيمات النانوية المعدنية وخواص المصفوفة الحاضنة المُضيفة. لنتذكر المواصفات الأساسية لمفعول البلازمون السطحي في جسيمة معدنية منفردة مُتَضمّنة في حاضنة عازلة، وذلك باعتبارها جسيمة كروية الشكل مثالية واعتبار تقريب ثنائي القطب من نظرية ماي (Mie, 1908). هذا التقريب مقبول في حالة جسيمات نصف قطرها أصغر بشكل كبير من طول موجة الإشعاع الكهرطيسي الوارد. عندئذ يُعطى شرط مفعول البلازمون السطحي بالصيغة:

$$\varepsilon_s + 2\varepsilon_h = 0 \qquad (1)$$

حيث $\varepsilon_h = n_h^2$ هو ثابت العزل في الحاضنة المستضيفة وε_s يمثل تابع العزل للمعدن. في نموذج Drude البسيط لدينا

$$\varepsilon_s(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_p)}\right) \qquad (2)$$

حيث ε_∞ هو ثابتٌ موجبٌ، وΓ_p هو معامل تخميد البلازمون (وهو متناسب مع معدل انتثار الإلكترون). يعتمد هذا المعامل على حجم الجسيمات النانوية وله تأثير مباشر ومهم على عرض ذروة مفعول البلازمون السطحي منفرد. في حالة جسيمات ذهبية نانوية، اقترح ماي (Mie, 1908) الصيغة الآتية

$$\hbar\Gamma_p(R) = \hbar\Gamma_p(\text{bulk}) + g_s v_F / R = 0.0244 + 0.922 g_s / R \ \text{[eV]} \qquad (3)$$

حيث v_F هي سرعة فرمي، g_s هي عامل هندسي من مرتبة الواحد، وR هي نصف قطر الجسيم النانوي مقاساً بالنانومتر. في حالة العامل الهندسي، جرى اقتراح قيمة $g_s \approx 0.7$ (Baida et al., 2009). تتناسب شدّة التجاوب عكساً مع Γ_p وتتناسب طرداً مع حجم الجسيم (R^3).

$$\omega_p = \sqrt{4\pi n e^2 / (\varepsilon_\infty m^*)} \qquad (4)$$

هو تردد البلازما، حيث n هو تركيز الإلكترونات الحرّة وm^* هو الكتلة الفعلية. بافتراض أنّ $\Gamma_p << \omega_p$ تُتيح المعادلتان (1) و(2) تمييز تردّد رنين البلازمون السطحي في حالة جسيمات نانوية كروية، وفق الشكل الآتي:

$$\omega_{SPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+2\varepsilon_h/\varepsilon_\infty}} \quad (5)$$

تبيّن المعادلة (5) أنّ الموقع الطيفي لرنين البلازمون السطحي هو، في الحقيقة، مستقل عن حجم الجسيمات النانوية، ولكنه يعتمد كثيراً على ثابت عزل الحاضنة المستضيفة. وبهدف تحقيق رنين البلازمون السطحي في المجال المرئي، فإننا محكومون عملياً باستعمال المعادن النبيلة، وعلينا أيضاً استعمال مواد حاضنة مستضيفة ذات ثابت عزل مرتفع بقدر كاف. يتناسب عرض الرنين مع Γ_p، الذي يتزايد في حالة الجسيمات الأصغر لأنّ آلية انتثار إضافية، تسمى الانتثار السطحي، تصبح أكثر أهمية مع تناقص R. وتتناسب شدّة ذروة الرنين البلازموني السطحي مع حجم الجسيمة.

وإذا لم تكن الجسيمات كروية فإنّ مميزات الرنين البلازموني السطحي تتأثّر بشكل هذه الجسيمات في الحاضنة وتوجيهها (Rodriguez–Fernandez et al. 2009). فمثلاً يُفتَرض أن تولّد قضبان نانوية متناظرة محورياً رنينين بلازمونيين سطحيين، تعطى تردداتهما المميزة بالعلاقات:

$$\omega'_{SPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+(\eta_{\parallel}^{-1}-1)\varepsilon_h/\varepsilon_\infty}} \quad \text{و} \quad \omega''_{SPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+(\eta_{\perp}^{-1}-1)\varepsilon_h/\varepsilon_\infty}} \quad (6)$$

حيث $\eta_{\parallel}$ و$\eta_{\perp}$ هما عاملان هندسيان، معروفان باسم مُعاملي إزالة الاستقطاب (Landau & Lifshitz, 1984)، ويوافقان أعداداً موجبة تحقّق العلاقة

$$\eta_{\parallel} + 2\eta_{\perp} = 1 \quad (7)$$

يحدث أوّل رنين في حالة أمواج كهرطيسية مستقطبة على طول محور القضيب النانوي، في حين يوافق الثاني الاستقطاب العمودي. وإذا جرى تضمين القضبان النانوية في حاضنة بتوجيه عشوائي، فعندها يتوقع المرء أن يلاحظ كلا الرنينين البلازمونيين السطحيين. وإذا جرى تقريب القضبان النانوية بأشكال بيضوية متطاولة ذات تباعد مركزي e، أعطيت معاملات إزالة الاستقطاب بالصيغ

$$\eta_{\parallel} = \frac{1-e^2}{e^3}\left(\frac{1}{2}\log\frac{1+e}{1-e} - e\right) \le \frac{1}{3} \quad (8)$$

$$\eta_{\perp} = \frac{1-\eta_{\parallel}}{2} \ge \frac{1}{3} \quad (9)$$

باستعمال هذه العلاقات يمكن للمرء أن يرى أنّ $\omega'_{SPR} < \omega_{SPR} < \omega''_{SPR}$. ويندمج الترددان الموافقان للعلاقة (6) في تردد واحد محدّد بالعلاقة (5) في حالة $\eta_{\parallel} = \eta_{\perp} = 1/3$ (جسيمات نانوية كروية).

يمكن للمسافات بين الجسيمات (أي تركيز الجسيمات) أن تؤثر في شدة الرنين البلازموني السطحي، وموقع الذروة وعرضها. وهي مرتبطة بتفاعل كهرطيسي ثنائي القطب–ثنائي القطب بين الجسيمات النانوية. وتصبح هذه التأثيرات محسوسة عندما يتجاوز

جزء الحجم الموافق للجسيمات 10% تقريباً. تشير التنبؤات النظرية إلى أنّ زيادة جزء حجم الجسيمات النانوية الذهبية، يرفع شدة الرنين البلازموني السطحي، ويؤدي إلى انحراف نحو الأحمر لموقع الرنين (Landau & Lifshitz, 1984;Ung et al., 2001). كما أنّ الانحراف نحو الأحمر لقطاع الامتصاص هو مفعول نموذجي لمفعول الرنين البلازموني السطحي، وهو مرتبط بتغيّر في تركيب الطور في الحاضنة: درجة حرارة انتقال TiO_2 من الأناتاز إلى الروتيل. لهذين الطورين قيم مختلفة لدليل الانكسار، إذ إنّ $n_{anatase} = 2.5$ و $n_{rutile} = 2.9$ عند $\lambda = 550nm$ (Song et al., 2005).

ولقد جرى وضع نموذج للخواص الضوئية للأغشية المركبة $Au:TiO_2$ بهدف وضع المناقشة السابقة في إطار كمّي.

3. نمذجة الأطياف الضوئية

بهدف وصف الارتباط بين التغيرات البنيوية/الشكلية في الأغشية (المعزّزة بدخل خارجي مثل المعالجة بالتطرية الحرارية) مع الأطياف الضوئية للأغشية المركبة النانوية، يمكن تطوير السلوك البصري بوساطة نماذج نظرية لتابع العزل الفعلي باستعمال مقارَبات معروفة في مجال بصريات الأوساط المركّبة والطبقية.

وباعتبار أنّ طول موجة الإشعاع الكهرطيسي أكبر بكثير من حجم الجسيمة، ومن المسافة بين الجسيمات، يمكننا وصف الوسط المركّب بوساطة تابع العزل الفعلي effective dielectric function (EDF). هناك نظريتان معروفتان جيداً لحساب تابع العزل الفعلي، جرى اقتراحهما من قبل ماكسويل–غارنت وبروغمان بالترتيب (Genzel &Kreibig, 1980; Shalaev, 2000). الأولى صحيحة عند حدّ التركيز المنخفض (حيث جزء الحجم للجسيمات f أصغر بكثير من الواحد $f << 1$)، في حين يمكن تطبيق الثانية عندما لا يكون أيّ من f و$1-f$ صغيراً جداً. وهناك دراسات إضافية منشورة في الأدبيات العلمية (Genzel &Kreibig, 1980; Shalaev, 2000). في معظم حالات المواد المركبة النانوية لدينا $f \approx 0.1$، وأيٌّ من هذه التقريبات التقليدية لا يُعدُّ مُناسباً. يمكن تحسين تقريب ماكسويل–غارنت (MG) (بافتراض الجسيمات القابلة للاستقطاب مستقلة)، ومن ثَمّ توسيعه ليشمل قيماً أعلى لجزء الحجم f وذلك بالأخذ في الحسبان التفاعلات ثنائي القطب–ثنائي القطب بين الجسيمات (Vasilevskiy & Anda, 1996; Vasilevskiy 2000). سنشير إلى هذه الصياغة لاحقاً باسم تقريب ماكسويل –غارنت المطبّع (RMG)، لأنّه ينظر في استقطابية الجسيمات مطبّعة بتفاعلاتها (M. Torrell et al.,2010b). وهذا يُكافئ مفاهيمياً وسطي تقريب الـ T-حاضنة المعروف في نظرية الأوساط المضطربة (Shalaev, 2000). لقد جرى تعميم تقريب ماكسويل – غارنت المطبّع إلى حالة الجسيمات غير الكروية في (Vasilevskiy & Anda, 1996).

توصف جسيمة منفردة، مستقطبة بتأثير حقل كهرطيسي خارجي ولا تتفاعل مع جسيمات أخرى، فقط بوساطة تنسور استقطاب مركّباته الرئيسة معطاة بالعلاقة:

$$\alpha_i = \frac{\varepsilon_s/\varepsilon_h - 1}{(\varepsilon_s/\varepsilon_h - 1)\eta_i + 1}\left(\frac{V}{4\pi}\right) \quad i = 1,2,3. \tag{10}$$

هنا V هو حجم الجسيمة وη_i هي أمثال إزالة الاستقطاب المذكورة في المقدمة (يتساوى اثنان منها إذا كان للجسيمة تناظر محوري). في حالة جسيم بيضوي ذي تباعد مركزي صغير e، تعطى هذه الأمثال بالصيغ (Landau & Lifshitz, 1984) :

$$\eta_{\perp} = \frac{1}{3} \mp \frac{1}{15} e^2 \quad i = 1,2; \quad \eta_{\perp} = \frac{1}{3} \pm \frac{2}{15} e^2 \quad i = 3 \qquad (11)$$

حيث توافق الإشارتان الجزأين المتطاول والمتفلطح من الشكل بالترتيب. في إطار تقريب (MG) التقليدي، يعطى تابع العزل الفعلي ε° للوسط المركّب الذي يحتوي على جزء بسيط من التجمعات المنفصلة بالعلاقة:

$$\frac{\varepsilon^{å} - \varepsilon_h}{\varepsilon^{å} + 2\varepsilon_h} = \frac{4\pi}{3} N \bar{\alpha} \qquad (12)$$

حيث $N = f / V$ هي تركيز الجسيمات، و $\bar{\alpha} = \sum_i \alpha_i / 3$.

يُطبِّع التفاعلُ ثنائي القطب–ثنائي القطب بين الجسيمات استقطابيتَها المتوسطة، التي تصبح:

$$\alpha^{å} = \frac{2\bar{\alpha}}{\gamma} \left\{ 1 - \frac{\sqrt{1-\gamma(1-\delta)}}{2} \left[\sqrt{1-v^2} + \frac{\arcsin(v)}{v} \right] \right\} \qquad (13)$$

حيث $v^2 = \frac{3\gamma\delta}{1-\gamma(1-\delta)}$، $\gamma = f\left(\frac{4\pi\bar{\alpha}}{3V}\right)^2$ و $\delta = \pm\left(\frac{e^2}{15}\right)\frac{\varepsilon_s/\varepsilon_h - 1}{\varepsilon_s/\varepsilon_h + 2}$.

لاحظ أنّ $\alpha^{\circ} \to \bar{\alpha}$ عندما $f \to 0$، المعادلة (13) تبقى صحيحة في حالة جسيمات منتظمة الحجوم، ويمكن الحصول على علاقات أكثر تعقيداً تأخذ في الحسبان توزّع حجوم الجسيمات النانوية من المرجع (Vasilevskiy & Anda, 1996). يجري حساب تابع العزل الفعلي في حالة تقريب (RMG) بوساطة المعادلة (12) بعد استبدال $\bar{\alpha}$ بـ $\alpha^{å}$. وما أن يجري وصف تابع العزل $\varepsilon^{\circ}(\omega)$ حتى يصبح بالإمكان حساب الخواص الضوئية للغشاء الرقيق من المواد المركبة النانوية. في حالة الأغشية الرقيقة، يجب أخذ الانعكاسات المتعددة النهائية عند السطوح البينية في الحسبان، التي تسبب مفعول السطح البيني المُكتشف أيضاً في هذه المواد المحتوية على تركيز صغير من الجسيمات النانوية أو عند حجوم صغيرة جداً. عندما تكون توابع العزل للغشاء وللمادة معروفة، تصبح الطريقة الأكثر مُلاءمة هي استعمال صياغة مصفوفة الانتقال لحساب أطياف النفاذ والانعكاس.

تعرض الأشكال 3–1 أطياف الامتصاص المحسوبة. وكما يلاحظ المرء من الشكل 1، تزداد أهمية التفاعل ثنائي القطب–ثنائي القطب مع تزايد حجم جزء الجسيمات النانوية الذهبية (حيث أخذت في الحسبان باستعمال مقاربة (RMG)). أمّا بقية النتائج المبينة الأخرى فقد جرى الحصول عليها باستعمال تقريب RMG.

يبين الشكل 2 أنّ انخفاضاً في متوسط أنصاف أقطار الجسيمات النانوية ⟨R⟩ يؤدي إلى طيف امتصاص أوسع، في حين يبقى موقع الذروة في مكانه غير منزاح عملياً. وبعكس ما يمكن للمرء أن يتوقع، لا يؤدي تشتت المقاسات إلى أي توسّع إضافي غير متجانس في نطاق الامتصاص (كما هي الحال نموذجياً في الجسيمات النانوية نصف الناقلة). بل على العكس، تصبح ذروة الامتصاص أضيق بقليل وأعلى. عند قيمة ⟨R⟩ ذاتها، يسبب توزيعٌ أوسع لمقاس الحبيبات زيادةً في عدد الجسيمات النانوية الكبيرة، التي تمتص بقوة أكبر (لاحظ أنّ $\bar{\alpha}$ متناسبة مع الحجم) وهي تتميز بتوسيع متجانس أصغر.

الشكل 1: مُحاكاة طيف امتصاص المادة المركبة النانوية Au:TiO2 عند نسب حجمية مختلفة للذهب، باعتبار عناقيد كروية قياسها nm10، محسوبة باستعمال تقريبات MG وRMG.

الشكل 2: مُحاكاة طيف امتصاص المادة المركبة النانوية التي تحتوي على جسيمات كروية نانوية من الذهب عند وسطي أنصاف أقطار مختلفة، توزيع مختلف للحجوم.

يُبيّن الشكل 3 تأثير شكل الجسيمات النانوية على رنين البلازمون السطحي. ونرى بوضوح أنّه يوجد رنينان منفصلان حتى في حالة الجسيمات المتطاولة قليلاً (توافقُ قيمةُ e = 0.75 نسبةً بُعديةً نحو 1.25). في حالة القضبان النانوية $\eta_{\parallel}\rightarrow 0$ وينزاح التواتر الرنيني البلازموني السطحي المنخفض نحو الأحمر بالنسبة إلى ω_{SPR} المميّز للجسيمات النانوية الكروية.

الشكل 3: مُحاكاة طيف امتصاص المادة المركبة النانوية التي تحتوي على جسيمات كروية نانوية من الذهب ذات تباعدات مركزية مختلفة.

4. تقنيات إنتاج أغشية مركّبة نانوية، وتقنيات توصيفها

لقد جرى توضيح أنّ إحدى أسهل طرائق إنتاج أغشية رقيقة من مواد مركبة نانوية مكونة من جسيمات نانوية لمعادن نبيلة مُتضمّنة في حاضنة عازلة هي طريقة الترذيذ بالماغنترون. في هذا الفصل، جرى استعمال طريقة توضيع بخطوة واحدة لإنتاج الحاضنة العازلة TiO_2 المستضيفة وجسيمات الذهب النانوية.

لتوضيع دفعة من الأغشية الرقيقة من $Au:TiO_2$ على السيليكون (100) وركائز من الكوارتز، جرى استعمال جهاز توضيع بخار فيزيائي ماغنتروني مخبري PVD. حيث جرى وضع الماغنترونات المنتظمة شاقولياً في نظام حقل مغلق في غرفة التوضيع. إذ وُضع مسرى واحد مكون من هدف من التيتانيوم (بنقاء 99.6%) قيد العمل، مع كميات مختلفة من كُريّات الذهب (بمساحة سطح $40mm^2$ وسماكة 2mm) مغلّفة على نحو متناظر في منطقة التآكل المفضّلة. وجرى تطبيق تيار مستمر كثافة شدّته $100Am^{-2}$. وجرى حقن مزيج من غازي الأرغون والأوكسجين بتدفقات ثابتة قدرها 60sccm و10sccm بما يوافق ضغطاً جزئياً قدره 0.3Pa و0.08Pa بالترتيب. ولقد جرت المحافظة تقريباً على ضغط عمل نهائي (نحو 0.38Pa~)، ودرجة حرارة توضيع (نحو 120°م) خلال كامل عملية توضيع الطلاء. ولقد جرت مراقبة درجة حرارة الركائز المطلية بواسطة مزدوجة حرارية موضوعة قرب سطح حامل الركيزة.

وُضعتْ العينات على حامل ركائز دوّار في وضع مؤرّض. وجرت معالجة جميع العينات بالحرارة في تجارب تطرية حرارية في الخلاء بعد توضّع الغشاء. جرت معالجات التطرية الحرارية في فرن مُخلّى ثانوي، بعد تخليته إلى نحو 10^{-4}Pa. أمّا درجة الحرارة المُختارة فقد تراوحت بين 200 و800°م، وجرى تثبيت فترات تساوي الحرارة على 60min، بعد قفزات تسخين نحو 5°C/min. ثُمّ بُرّدت العينات بحريّة في الخلاء قبل إخراجها إلى شروط الغرفة. وجرى قياس الانتظام الكيميائي والتركيب الذري للعينات المتوضعة بوساطة مطيافية تشتيت رذرفورد الخلفية Rutherford Backscattrering Spectroscopy (RBS) باستعمال حزمة بروتونية 1.4 أو 1.75M2V و2MeV ^{4}He. وكانت زوايا التشتيت 140° (الكاشف المعياري، هندسة IBM) و180° (الكاشف الحلقي)، أمّا زوايا الورود فقد تراوحت بين 0 و30°. أمّا أنماط تركيب العينات الموضّعة فقد جرى توليدها بوساطة برمجية NDF (Barradas et al., 1997). أمّا بشأن معطيات ^{16}O فقد جرى استعمال المقاطع العرضية التي أعطاها غوربيش (Gurbich, 1997). المساحة التي جرى تحليلها كانت نحو 0,5mm^2 × 0.5. وبالإضافة إلى ذلك، في حالة بعض العينات، أجريت قياسات إشعاع سيني مُحرّض جسيمياً Particle induced X-Ray Emission، بحثاً عن الشوائب.

جرى توصيف جميع الطلاءات بوساطة انعراج الأشعة السينية (XRD)، باستعمال مقياس الانعراج Philips PW 1710، (إشعاع Cu-Ka)، العامل في وضعية براغ-برنتانو Bragg-Brentano. وجرى إزالة تلافّ أنماط انعراج الأشعة السينية بافتراض توابع فويغت Voigt للحصول على موقع الذروة، والشدّة المُكامَلة، والعرض المُكامَل (intW). أمّا متوسط حجم الجسيمات النانوية فقد جرى تعيينه بوساطة ثلاث طرائق مختلفة (الاتساع التكاملي Integral Breadth، وتحليل فورييه، وعلاقة شرَر Scherrer). باستعمال مُعاملات الذروة Au-fcc(111) التي جرى الحصول عليها من أنماط انعراج الأشعة السينية. وجرت دراسة سماكة ومورفولوجيا الأغشية بوساطة الماسح الإجهاري NanoSEM FEI Nova 200 والمجهر الإلكتروني النافذ (TEM) باستعمال جهاز Hitachi 800H. ولقد جرى استعمال الإجهار الإلكتروني (TEM) أيضاً لتوصيف شكل وحجم وتوزيع جسيمات الذهب النانوية بالنسبة إلى درجة حرارة التطرية الحرارية. وجرى توصيف الخواص الضوئية (النفوذية والامتصاص) باستعمال مطياف ضوئي في المجال UV-vis-NIR (Shimadzu UV 3101 PC) في المجال الطيفي من 200nm إلى 900nm. وجرى الحصول على صور SEM للطلاءات بمسح إجهاري باستعمال NanoSEM FEI Nova 200.

5. النتائج التجريبية والمناقشة

5.1. التركيب والبنية

كان تركيز الذهب في العينات، الذي دُرس بوساطة RBS، قريباً من 12at.%. ولقد بيّن تحليل التركيز العنصري أنّ النسبة O/Ti كانت دائماً قريبة من 2، مما يوحي بوجود حاضنة شبه ستوكيومترية TiO_2، دون تغيير ظاهر في أثناء تجارب التطرية الحرارية (وذلك بقدر ما يتيحه مَيْز تقنيات القياس المستعملة). أمّا تركيز الجسيمات النانوية الذهبية الأمثلي الذي وُضع في الأغشية فقد دُرس سابقاً ونُشر. حُدّد جزء الحجم الموافق للذهب f_{Au} قريباً من 0.18 (باعتبار أنّ $\rho(Au) = 19.3 g/cm^3$ و$\rho(TiO_2) = 4 g/cm^3$). ومن المعروف أنّه في هذا النوع من الجسيمات النانوية، يؤدّي المجال بين 10 و20at.% في الذهب

إلى أعلى وأوضح فعالية رنين بلازموني سطحي على الخواص الضوئية (Armelao et al., 2006).

يمكن أن نتوقع تدرّجاً في التركيب بعد معالجة التطرية الحرارية بسبب انتشار الذهب المعزّز في داخل الركيزة (Alves et al., 2011). ولكن، لا يلاحظ هذا حتى تصل درجة حرارة التطرية إلى 800°م، كما كشف تحليل RBS (الشكل 4). في حالة درجات حرارة أخفض من 700°م يشير تحليل مخطط التركيب إلى أنّ العينات متجانسة على مدى سماكة الغشاء. يمكن أن يكون لهذه النتائج تأثير على الخواص الضوئية للأغشية.

أجريت قياسات سماكة الطلاءات بملاحظة مسح الإجهار الإلكتروني (منظر المقطع العرضي، الشكل 5). يؤكّد المقطع العرضي أنّ للأغشية سماكة تساوي نحو 300nm. يكشف مشهد المقطع العرضي المجهري المبين في الشكل 5 أنّ الغشاء ينمو في بنية متراصة كثيفة لا معالم فيها، ودون مميزات نمو خاصّة.

(a)

(b)

التطرية عند500C°
Si
TiO_2
Ti
Au
التركيز at.%
العمق 10^{15} at/cm^2
0
20
40
60
80
100
0
1000
2000
3000
4000
5000

(d)

التطرية عند700C°
Si
TiO_2
Ti
Au
التركيز at.%
العمق 10^{15} at/cm^2
0
20
40
60
80
100
0
1000
2000
3000
4000
5000

الشكل 4: مخططات تركيز المادة المركبة النانوية المطوّعة حرارياً (a) عند التوضيع،(b) المطوّعة عند 500C، d)) المطوّعة عند 700 C، e)) المطوّعة عند 800C.

وبالرغم من المعالم الدائرية الصغيرة المُلاحظة في صور SEM المجهرية، فإنّ استعمال صور التشتت الخلفي الإلكترونية تبين دون شك عدم وجود إشارة إلى تجمعات ذهب في الأغشية المتوضعة، على الأقل ضمن 2nm وهو المَيْز الجانبي الأقصى الذي يقدمه جهاز الـ SEM. ومن صور SEM المجهرية، لا يمكن للمرء الحصول على أي نتائج نهائية من العينات المطوّعة، التي تبيّن نتائج متشابهة، دون أي دلائل واضحة على تغيرات مورفولوجية يمكن أن تكون قد حدثت بنتيجة عملية التطرية الحرارية. وبهدف البحث عن دلائل واضحة على وجود أي تغيرات مكروية بنيوية، يمكن عندئذ ربطها مع السلوك الإجمالي للطلاءات، أجريت مجموعة من تجارب XRD. جرى توصيف أنماط الانعراج لجميع العينات، العينات بعد التوضّع والعينات المطوّعة بالتفصيل. يبين الشكل 6 صور أنماط الانعراج للعينات المحضّرة بصفتها توابع لدرجة حرارة التطرية.

الشكل 5: مقطع عرضي في المادة المركبة النانوية Au:TiO2، بوساطة SEM.

الشكل 6: مخطط انعراج الأشعة السينية للمواد المركبة النانوية عند درجات حرارة تطرية مختلفة.

تعطي النتائج من كامل مجموعة العينات أدلّة على واحدة من المعلومات الأساسية في هذا البحث: تغيّر واضح في البنية البلورية للحاضنة (TiO_2) وفي الجسيمات النانوية الذهبية. تبيّن الأغشية عند التوضيع بنية غير متبلّرة، دون أي أثر مرئي للذهب المتبلّر أو أي طور متبلّر لأكاسيد التيتانيوم. ولكن تقود عملية التطرية إلى تبلّر الأغشية اللامتبلّرة، أولاً من خلال اكتشاف الذهب المتبلّر، متبوعاً ببعض التبلّر في الحاضنة (TiO_2)، ولكن يحدث هذا الأخير فقط عند درجات حرارة أعلى من 300°م. أمّا وجود الذهب في بنى شبه مكعّبية مركزية الوجوه عند درجات حرارة تطرية أعلى من 200°م، فيدلّ عليه ظهور ذروة (111)، متوضعة عند $2\theta \approx 38.2°$، بالإضافة إلى الذروة (200) عند $2\theta \approx 44.4°$ حيث تظهر الأخيرة عند درجات حرارة تطرية أعلى من 400°م وهي درجة الحرارة ذاتها عندما بدأت عندها أولى علائم تبلور TiO_2.

إذا جرى تفحّص أنماط XRD بتمعّن يمكننا أيضاً أن نستنتج أنّ الذروة (111) للذهب الواسعة في البدء، التي تبدأ بالظهور عند درجة حرارة تطرية 300°م، تصبح أكثر دقّة. هذه الزيادة في شدّة الذرة، التي تصبح أيضاً أكثر ضيقاً، ناتجة عن تنامي الجسيمات النانوية، بسبب انتشار وتعاضد ذرات الذهب. تنمو عناقيد الذهب حجماً مع تزايد درجات حرارة التطرية، متبوعة ببعض التبلّر في أوكسيد الحاضنة العازلة اللامتبلّر والذي يحدث عند درجة حرارة تطرية أعلى من 400°م. يبدو أنّ أنماط الانعراج تشير إلى حاضنة (TiO_2) تتبلّر في طور الأناتاز [ICDD 21-1272]، كما اقترحت ذلك دراسات مماثلة انطوت على تطرية أغشية قائمة على TiO_2 (Manera et al., 2008). تقترح هذه النتائج أنّه، عند 500°C ، يتشكّل غشاء من مادة مركبة نانوية مكونة من حاضنة عازلة متبلرة من TiO_2 متضمنة عناقيد ذهبية. عند درجات حرارة تطرية تفوق 700°م، يغيّر أكسيد التيتانيوم طوره من بنية الأناتاز إلى بنية الروتيل [ICDD 21-1272]. يتفق هذا مع النتائج المتوفرة في الأدبيات (Hasan et al., 2009; Martin et al., 1997). يجب أن يكون الوصول إلى بنية المادة المركبة النانوية عند 500°م مسؤولاً عن ظهور الرنين البلازموني السطحي، ما يمكن استعماله لتوليف بعض خصائص الغشاء، وتحديداً الخصائص الضوئية.

ولقد جرت أيضاً دراسة التغيرات في الحاضنة العازلة، وتبين أنّها تؤثر في موضع ذروة امتصاص الرنين البلازموني السطحي. من المعروف أنّ تابع العزل الفعلي للحاضنة يعتمد اعتماداً مباشراً على دليل الانكسار. يعزّز تبلّر بنية (TiO_2) زيادة دليل الانكسار. يؤدي هذا التغيير إلى زيادة قيم تابع العزل ويقود إلى انزياح ذروة الامتصاص نحو الأحمر. تبين XRD أنّ أوكسيد التيتانيوم يتحوّل من طور لامتبلّر، دليل أو قرينة انكساره $n = 2.2$ إلى أناتاز ذي دليل انكسار $n = 2.6$، وأخيراً يتحوّل إلى روتيل يمتلك دليل انكسار $n = 2.9$.

يبدو أن مجمل النتائج التي حُصل عليها في إطار العمل المعروض هنا تشير إلى أنّه يمكن أن تؤدي التغيرات البنيوية في عناقيد الذهب دوراً مهماً في نشاط الرنين البلازموني السطحي. وكما سيجري توضيحه في الفقرات الآتية، فقد وُجد أن الدلائل الأولى على تبلّر الذهب (300°م) توافق أيضاً التغيرات الأساسية في الخواص الضوئية (العاكسية، واللون، والامتصاصية).

يبين الشكل 7 نتائج المقاس الوسطي (القطر) لجسيمات الذهب في أغشية المادة المركبة النانوية، وذلك على أساس ثلاثة حسابات مختلفة، العرض التكاملي، وتحليل فورييه، وعلاقة شِرَر التكاملية مطبقة على أنماط XRD. تتراوح قيم مقاسات جسيمات الذهب (العناقيد) من نحو 2nm عند 300°م إلى نحو 30nm عند 800°م. وبما يتفق مع النتائج المرسومة في الشكل 7، تنحصر جسيمات الذهب في السلم النانوي وهي تنمو بتأثير انتشار ذرات الذهب المُعزّز بمعالجات التطرية. يتأثر نشاط الرنين البلازموني السطحي والتغيرات في الخواص الضوئية المرتبطة به مباشرة بهذا النمو. يوضح الشكل 7 بوضوح التزايد المستمر في مقاس جسيمات الذهب في مجال درجات الحرارة هذا. ولقد أشير إلى نشاط الرنين البلازموني السطحي بين درجتي الحرارة 400°م و600°م حيث يتراوح مقاس الحبيبة بين 3 و15nm (M.Torrell et al.,2010a). عند درجات حرارة أخفض من 300°م يكون مقاس عناقيد الذهب صغيراً جداً كي يُنظر إليه بصفته بنية بلّورية منتثرة على الحاضنة العازلة.

الشكل 7: قياس عناقيد الذهب محدّداً من الذروة (111) Au-fcc في انعراج الأشعة السينية XRD.

لقد جرى تأكيد نمو الجسيمات النانوية وتبلّر الحاضنة المدروس بانعراج الأشعة السينية بوساطة مجهر النفاذ الإلكتروني (TEM). تؤكّد الصور المجهرية التي حصلنا عليها بوساطة TEM للعينات المطوّعة عند درجات حرارة مختلفة عملية نمو الجسيمات النانوية التي تبدأ كانتثار ناعم للذرات، ثُمّ تتجمّع تدريجياً مع معالجات التطرية. يبين الشكل (a)8 صور TEM المكروية للعينة بعد التوضّع. حيث تظهر الجسيمات النانوية للذهب كانتثار ذري لجسيمات نانوية صغيرة في حاضنة لامتبلّرة.

الشكل 8(a)

الشكل 8(b)

الشكل 8(c)

الشكل 8(d)

الشكل 8: صور TEM المجهرية (a) للعينة عند التوضيع، (b) للعينة المطوّعة عند 300°م، (c)) للعينة المطوّعة عند 500°م، وأخيراً (d) للعينة المطوّعة عند 700°م.

يبين الشكل 8(b) العينة المطوّعة عند 300°م، حيث تبدأ عناقيد الذهب النانوية بامتلاك مقاسات أكبر من 2–3nm، مما يتيح اكتشافها بتحليل انعراج الأشعة السينية. وبعد تطرية عند درجة حرارة 500°م لمدّة ساعة، يصل قياس عناقيد الذهب النانوية إلى نحو 10–12nm. وهي تُظهِر توزّعاً متجانساً في الحاضنة، وبأشكال كروية متناظرة كما يبيّن الشكل 8(c). في هذا الشكل يتأكّد لنا، بدء تبلّر الحاضنة، وهذا ما يتفق مع نتائج الانعراج الإلكتروني. جرى تطرية العينة التي جرى تحليلها بوساطة TEM في الشكل 8(d) عند درجة حرارة 700°م. تبدي العناقيد النانوية مقاسات حول 15–20nm، ويبدأ تناظرها الكروي بالتناقص. عند درجة حرارة التطرية هذه، يدلّ تحليل انعراج الأشعة السينية على درجة عالية من تبلّر حاضنة TiO_2. وعند تحليل مقاس العناقيد النانوية بوساطة صور TEM المكروية، يمكن للمرء أن يبدأ بتعريف ثلاث زمر مختلفة من العينات

(أو زمر مختلفة من درجات حرارة التطرية)، يمكن أن تكون مرتبطة مع الخواص الضوئية. الزمرة الأولى من العينات (الزمرة I) تشمل العينات عند التوضيع وتلك التي جرت تطريتها عند 300°م، حيث يبقى الذهب منتثراً مع عناقيد ذات مقاسات صغيرة جداً، عند حدود ما يمكن كشفه واعتباره بصفته البلورية (الزمرة I). في هذه الزمرة الأولى، تكون الحاضنة من TiO_2 لامتبلّرة تماماً. تشتمل الزمرة الثانية (الزمرة II) على العينات التي جرت تطريتها في درجات حرارة بين 400°م و600°م، وهي ممثلة في الشكل 8(c) بعينة مطوّعة عند 500°م. عناقيد الذهب النانوية موزّعة هنا على نحو متجانس على الحاضنة، مكوّنة بلّورات نانوية صغيرة ذات شكل كروي. تبدأ الحاضنة بالتبلّر بصفتها أناناز. وتشتمل الزمرة الأخيرة (الزمرة III) على العينات التي جرت تطريتها عند درجات حرارة أعلى (700°م و800°م). في هذه العينات، نكتشف انتشار العناقيد إلى السطوح البينية الداخلية والخارجية (الشكل 4). ويلاحظ ميلٌ نحو فقدان التناظر الكروي في العناقيد النانوية التي تزيد مقاساتها عن 20nm. تتبلّر الحاضنة من TiO_2 تبلراً شبه كامل وتتحوّل من طور الأناناز إلى الروتيل.

5.2. الخواص الضوئية

يُكتشف مفعول الرنين البلازموني السطحي بالتغيرات التي تصيب الخواص الضوئية للأغشية المركبة النانوية. يمكن تقييم تأثير حجم وشكل عناقيد الذهب المُتضمّنة في الحاضنة العازلة مباشرة بوساطة قياسات العاكسية، والامتصاصية، والألوان. لقد جرى توصيف جميع هذه الخصائص ومناقشتها في هذا الفصل، وجرت دراسة ترابطها مع المورفولوجيات المختلفة للأغشية والتي وُصفت في المقطع السابق. ولقد عُثر على تغيّرات مهمّة في سلوكات العاكسية في العيّنات المطوّعة، عند مقارنتها بالعيّنات بعد التوضّع.

يختفي السلوك الضوئي التداخلي عند 300°م كما يُلاحظ في الشكل 9، وهذا مرتبط بالانتقال من عينات الزمرة I إلى عينات الزمرة II، كما هو مبين في المقطع السابق. تُظهر أطياف الانعكاس تغيّراً واضحاً من السلوك الشبيه بالتداخل إلى سلوك شبه معدني، يماثل ذلك الذي نحصل عليه في حالة الذهب النقي (Wang et al., 2006c)، مع التزايد في درجة حرارة التطرية، تُبدي عينات الزمرتين II و III قيمة صغرى من الانعكاس قريبة من 500nm، يتبعها تزايد في شدة الانعكاس عند أطوال الموجات الأكثر علوّاً من المنطقة المرئية من الطيف الكهرطيسي.

لقد جرى اكتشاف القيمة الصغرى لشدة الانعكاس عند قيم مماثلة لأطوال الموجة (500–515nm) مع انزياح ضئيل نحو الأزرق مع تزايد درجات حرارة التطرية. وعلاوة على ذلك، هناك نزعة واضحة نحو الحصول على ميل موجب أكثر حدّة للانعكاس عند أطوال موجات أعلى من القيمة الصغرى للانعكاسية المكتشفة. ويصبح هذا أكثر وضوحاً مع ارتفاع درجة الحرارة.

هناك ترابط واضح بين التغيرات في العاكسية وفي بقية الخواص الضوئية ونتائج انعراج الأشعة السينية. في الحقيقة، يحدث اختفاء المعالم التداخلية في أطياف العاكسية عند درجة حرارة التطرية ذاتها التي نبدأ عندها باكتشاف تبلّر الذهب. إنّ قيم العاكسية المنخفضة نسبياً عند أطوال موجات أقصر هي صفات مُميِّزة للنظم ذات الكثافة الإلكترونية الحرة العالية (Yate et al., 2009).

الشكل 9: أطياف العاكسية للعينات المركبة النانوية المطوّعة عند درجات حرارة مختلفة.

عند زيادة درجة حرارة التطرية، تغير أغشية الزمرتين II و III سلوكهما بالمقارنة مع العينات عند التوضّع، من شبه تداخلي إلى شبه متأصّل، كما تكشف عنه تدرجات لون السطح التي تميل إلى لون أحمر بنّي، بالمقارنة مع التدرجات التداخلية للعينة عند التوضّع والعينة المطوّعة عند 200°م (الزمرة I) الشكل 10. كما هو مُثْبَت في الشكل 6، تظهر ذروة واسعة متوضعة عند $2\theta \approx 38.1°$ في نمط انعراج الأشعة السينية مقترنة مع أوّل تغيير في نزعة العاكسية، وجرت الإشارة إليها Au(111). عند درجات حرارة أعلى، تصبح ذرة انعراج الأشعة السينية Au(111) أضيق وأكثر شدّة، مشيرة بذلك إلى حجوم بلّورات أكبر (الشكل 7)، ويتبع ذلك زيادة في العاكسية واختفاء كامل لنطاقات التداخل (الشكل 9).

لقد جرت دراسة التحليل المفصّل لتغيرات اللون الناتجة عن مفعول الرنين البلازموني السطحي في فضاء ألوان CIELab. يبيّن الشكل 10 تبدّل معاملات اللون. يتبع التغيّرَ من الدرجات التداخلية نحو الدرجات الحمراء البنية الجوهرية زيادة معنوية في قيمة المعامل a° (الاحمرار) وزيادة بسيطة في قيمة المعامل b° (الاصفرار) على سُلّم CIELab. يُكتشف أكثر التغيرات حدة في المعامل a° في العينة المطوّعة عند 300°C، وهذا يتفق مجدداً مع اكتشاف ترسّب الذهب والانتقال من السلوك التداخلي إلى السلوك الجوهري المبيّن في منحنيات الانعكاسية (الانتقال إلى عينات الزمرة II). إنّ مقدار التغير في موسطات اللون مرتبط مباشرة مع مقدار التغير في قيم الانعكاسية التي وردت في الشكل 9.

الشكل 10: معاملات فضاء الألوان CieLab، للعينات عند التوضّع والمطوّعة.

وبهدف توصيف نشاط الرنين البلازموني السطحي، وربطه مع التغيرات المورفولوجية الموصوفة أعلاه، يبين الشكل 11 قياسات الامتصاصية ($A = \ln(1/T)$). يظهر الرنين البلازموني السطحي بصفته ذروة متميزة في طيف الامتصاص (Lee et al., 1999, Torrell et al., 2010c)، ولقد أشير إليها في العديد من المواد المركبة النانوية عبر تحديد موضع نطاق امتصاص في مجال أطوال الموجات المرئية. (Takele et al., 2006; Dalacu & Martinu 1999; Lee et al., 1999, Manera et al.,2008; Zakrzewska et al., 2003; J. Vosburgh & Doremus 2004). يبين الشكل 11 سلوك الامتصاص في الأغشية التي جرى تحليليها.

وفي الوقت نفسه، ومن أجل العينة المطوّعة ذاتها، تُربط العاكسيةُ العالية بشدةِ امتصاصية منخفضة. يمكن بالفعل الكشف عن تغيرات أطياف الامتصاصية عند 300°C ما يؤكّد أيضاً برهان البلْوَرة الأولى بترسب عناقيد الذهب.

من المهم التأكيد على حقيقة أنّ نشاط الرنين البلازموني السطحي يبدأ بالظهور جلياً عند معالجات تطرية بدرجات حرارة أعلى. تكون نفاذية العيّنة عند درجات حرارة 500°م قريبة من 0 في حالة مجال واسع من أطوال الموجات، لذلك لا يمكن قياس الامتصاصية بدقّة. ولكن عند زيادة درجة حرارة التطرية، تزداد الشدة الضوئية، ويُلحظ انزياح بسيط نحو الأحمر، مع تحسّن في شدّة ذروة الامتصاصية. تنزاح ذروة الامتصاصية من 587nm إلى 610nm. يمكن إرجاع انزياح الذروة نحو الأحمر في عينات $Au:TiO_2$ إلى عوامل مختلفة. أوّلها هو نمو الجسيمات النانوية، المرتبط أيضاً، عند درجات حرارة أعلى من 600°م بانخفاض التناظر الكروي، والتباين في ثابت عازلية حاضنة أوكسيد التيتانيوم الناتج عن النسب المختلفة للأطوار (لامتبلّر/أناتاز) الناتجة بدورها عن اختلاف معالجات التطرية (Lee et al., 1999; Wang et al. 2005). وعليه فإنّ الحاضنة تُبدي ثوابت عازلية مختلفة لكل درجة حرارة تطرية مسببة بذلك تغيير طاقة امتصاص الرنين البلازموني السطحي، المتوضّع عند أطوال موجات أكبر في حالة الحاضنات المتبلّرة (درجات حرارة تطرية أعلى).

الشكل 11: أطياف الامتصاص للعينات المطوّعة وعند التوضّع.

عموماً، تكون ذرة الامتصاص عريضة، وخصوصاً في حالة العينات المطوّعة عند درجات حرارة منخفضة. من المعروف أنّ نشاط الرنين البلازموني السطحي يعتمد اعتماداً كبيراً على مورفولوجية الجسيمات النانوية، وتحديداً مقاس العناقيد المعدنية وشكلها. (Lee et al., 1999; Manera et al., 2008; Dalacu & Martinu 1999). بالنظر إلى التحليل الشامل، نرى الزمر الثلاث ذاتها التي عُرّفت تعريفاً واضحاً في حالة النتائج الضوئية والمورفولوجية. تُبدي الزمرة الأولى (عينات عند التوضّع أو مطوّعة عند 200°م) سلوكاً شبه تداخلي (في كل من العاكسية والامتصاصية)، مع درجة لونية للسطح مميّزة للمعادن الملوّنة تداخلياً (هيئة شبيهة بقوس القزح). تُبدي العينات من الزمرة الثانية (المطوّعة عند 300°م، 400°م، 500°م، 600°م) نتائج امتصاصية منخفضة، وتغيراً واضحاً في درجة اللون نحو ألوان جوهرية، يمكن وصفها بأنّها حمراء فاتحة مائلة نحو البني. وأخيراً هناك مجموعة من العينات لها سلوك رنين بلازموني سطحي أعلى (العينات المطوّعة عند 700°م أو أعلى). تبدأ الجسيمات عند درجات الحرارة هذه بفقدان التناظر الكروي وتصبح مقاسات العناقيد أكبر على نحو ملموس. يمكن لمفعول الرنين البلازموني السطحي العالي هذا عند العينات المطوّعة عند درجات حرارة أعلى من 500°م أن يُرى بوضوح في نتائج العاكسية (الشكل 9) والإحداثيات اللونية (الشكل 10) والامتصاصية (الشكل 11). من المهم تسليط الضوء على حقيقة أنّ أغشية TiO_2 لا تُبدي أياً من هذه التغيرات الضوئية تحت هذه المعالجة الحرارية ذاتها (Dakka et al. 2000).

ما أن يجري عرض جميع النتائج التجريبية والنماذج النظرية، حتى تصبح أسباب هذه التغيرات في الخواص الضوئية واضحة. تشير النماذج إلى أنّ انزياح نطاق الامتصاص نحو الأحمر ناتج عن تغير ثابت العزل في المادة الحاضنة المستضيفة. يزيد تبلّر الحاضنة وانتقالها من الطور اللامتبلر إلى طورَي الأنتاز والروتيل دليل الانكسار مما يسبب تغيراً في تابع العزل ويقود إلى انزياح نحو الأحمر، في حين ينجم ازدياد عرض النطاق من فقدان التناظر الكروي في الجسيمات النانوية مما يقود إلى انقسام تردد الرنين البلازموني السطحي $(\omega'_{SPR} < \omega_{SPR} < \omega''_{SPR})$. يُعدّ نموُّ جسيمات نانوية متطاولةٍ خاصةً مُميِّزةً للعينات المطوّعة عند 700–800°م (الزمرة III)، ومن المحتمل أن يكون مرتبطاً بالتحام جسيمات نانوية أصغر. من المهم أن نسلط الضوء على

أن الزيادة في مقاس الجسيمات النانوية تؤدي إلى تنامي شدة الرنين البلازموني السطحي، ولكنها لا تؤثر في موضعه، وذلك ما دامت أطوال الموجات المُميِّزَة أكبر من $\langle R \rangle$ ومن المسافة النموذجية بين الجسيمات.

وبهدف تلخيص النتائج التجريبية التي حصلنا عليها والمتعلقة بالخواص المورفولوجية الضوئية للمواد المركبة النانوية وربطها، يبين الشكل 12 موضع ذروة امتصاص الرنين البلازموني السطحي وحجم عناقيد الذهب. ويتضح الترابط بين تنامي العناقيد، وهو أيضاً عامل مرتبط بتبلّر العينات، وتناقص التناظر الكروي في العينات المطوّعة في درجات أعلى من 500°م، والانزياح نحو الأحمر في موقع ذروة الامتصاص.

الشكل 12: ارتباط انحراف ذروة امتصاص SPR نحو الأحمر مع تنامي عناقيد الذهب.

6. الخاتمة

بإجراء مقارنة إجمالية لمجموعة النتائج التي حصلنا عليها عند درجات حرارة تطرية مختلفة، نستنتج أنّ الأغشية المركبة $Au:TiO_2$ عند التوضّع أو المطوّعة عند درجات حرارة منخفضة (أقل من 200°م) (المنطقة I) لا تُظهر أي امتصاص للرنين البلازموني السطحي لأنّها تحتوي على عناقيد لعدد ضئيل من ذرات الذهب (أقل من 1nm، ولا يمكن اكتشافها بانعراج الأشعة السينية). ويتطلب الأمر تطرية بدرجات حرارة أعلى (توافق المنطقتين II وIII) لإنتاج جسيمات ذهب نانوية، ومن ثَمّ ظهور مفعول الرنين البلازموني السطحي في الأطياف الضوئية. تؤثر معالجة التطرية هذه في آن معاً في الحاضنة TiO_2، بما يتعلّق بالبنية اللامتبلرة\المتبلرة وتركيب الطور، وبالطور المعدني، ليس فقط ما يخص مقاس الجسيمات النانوية بل وشكلها أيضاً.

تثبت صور TEM وبيانات انعراج الأشعة السينية، والمعاملات الضوئية والتغيرات المورفولوجية. وتدعم النماذجُ النظريةُ المعطياتِ التجريبية. ينتج انزياح نطاق الرنين البلازموني السطحي أساساً من التغير في ثابت العزل لمادة الحاضنة المستضيفة نتيجة تبلّرها، في حين ينجم اتساع عرض النطاق عن فقدان التناظر الكروي للجسيمات النانوية مما يؤدي إلى انقسام تردد الرنين البلازموني السطحي. إنّ تنامي جسيمات نانوية متطاولة خاصة مميزة للعينات التي جرت تطريتها عند 700–800°م (الزمرة

III) ومن المحتمل أن يكون مرتبطاً بتلاحم جسيمات نانوية أصغر.

تبيّن النتائج المعروضة أنّه يمكن توليف الخواص المميِّزة للرنين البلازموني السطحي عن طريق اختيار درجة حرارة التطرية المناسبة، وتحديداً، يمكن تغيير موقع SPR في المجال 610–710nm وأيضاً عرض نطاق الامتصاص. يمثل الترذيذ التشاركي لهدفٍ من Ti–Au بخطوة واحدة متبوعاً بمعالجة حرارية مناسبة، أسلوباً مفيداً لإنتاج أغشية مركّبة $Au:TiO_2$ ذات بنى نانوية قابلة للتوليف، ومن ثَمّ ذات خواص ضوئية متعلقة بالرنين البلازموني السطحي والألوان يمكن التحكم بها.

7. شكر

يشكر المؤلفون المؤسسة البرتغالية للعلوم والتكنولوجيا (FCT) للدعم المادي عبر المشروع PIDC/CTM/70037/ 2006 المموّل من برنامج Programa Operacional Factores de competitividade (COMPETE) من Quadro deReferência Estratégico Nacional (QREN) بمشاركة FEDER.

8. المراجع

Alves E., Franco N., Barradas N. P., Nunes B., Lopes J., Cavaleiro A., Torrell M., Cunha L., & Vaz F. (2011). Structural and optical studies of Au doped titanium oxide films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* In Press (2011). Accepted Manuscript.

Armelao L., Barreca D., Bottaro G., Gasparotto A., Gross S., Maragno C., Tondello E., (2006) Recent trends on nanocomposites based on Cu, Ag and Au dusters: A closer look, *Coordination Chemical Review* 250,11-12 (2006) 1294-1314.

Armelao L., Barreca D., Bottaro G., Gasparotto A., Gross S., Maragno C., Tondello E., (2006) Recent trends on nanocomposites based on Cu, Ag and Au clusters: A closer look, *Coord. Chem. Rev*. 250(11-12) (2006) 1294-1314

Atashbar M. Z., Sun H. T., Gong B., Wlodarski W., & Lamb R. (1998), XPS study of Nb-doped oxygen sensing TiO_2 thin films prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films.* 326, (Aug.1998) 238-244.

Barradas N.P., Jeynes C., Webb R.P., (1997) Simulated annealing analysis of Rutherford backscattering data, *Applied Physics Letter* 71, (May 1997) 291-293.

Bohren C.F. & Huffman D. R., Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Wiley Professional Paperback Edition, New York, (1998).

Cho S.H., Lee S., Ku D. Y., Lee *T.* S., Cheong B., Kim W.M., Lee KS., (2004) Growth behavior and optical properties of metal-nanoparticle dispersed dielectric thin films formed by alternating sputtering, *Thin solid films* 447-448 (Jan.2004) 68-73.

Cho S., Lee S., Oh S., Park S. J., Kim W. M., Cheong B., Chung M., Song K B., Lee T.S., Kim S. G. (2000) Optical properties of Au nanocluster embedded dielectric films. *Thin Solid Films,* 377-378,(Dec 2000) 97-102.

Dakka A., Lafait J., Abd-Lefdil M., Sella C., Maaza M., (2000) *Eur. Phys. Journal of Applied Physics* 9 (2000) 105-114.

Dalacu D., Martinu L., (1999) Spectroellipsometric characterization of plasma-deposited Au/ fluoropolymer nanocomposite films, *Journal of Vacuum Science Technology* A 17(3), (Feb.1999) 877-883.

Dalacu D., Martinu L., (2000) Spectroellipsometric characterization of plasma- deposited Au/Si02 nanocomposite films, *Journal of Applied. Physics* 87(1), (Aug. 2000) 228- 236.

Deng H., Yang D., Chen B. & Lin C. W., (2008) Simulation of surface plasmon resonance of Au-WO_3-x and Ag-WO_3-x nanocomposite films. *Sensors and Actuators* B: *Chemical* 134, (Apr.2008) 502-509.

F. Hache, D. Richard, C. Flytzanis, and K. Kreibig, The Optical Kerr Effect in Small MetalParticles and Metal Colloids-the Case of Gold. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 47, 4 (Jull988) 347-357.

Fenker M., Jackson N., Spolding M., Nicole P., Schonhute K, Gregory G., Hovsepian P.E., Munz W.D., (2004) Corrosion performance of PVD-coated and anodised materials for the decorative market, *Surface and Coatings Technology* 188-189 (2004) 466-472.

Genzel L., Kreibig U., Zeitschrift Fur Physik B Condensed Matter 37, (1980) 93-101. Shalaev V.M., NonJinear Optics of Random Media, Springer, Berlin, (2000).

Gurbich A.F. (1997) Evaluation of non-Rutherford proton elastic scattering cross section for oxygen. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. 129 (Apr.1997) 311-316.

H. Baida, P. Billaud, S. Marhaba, D. Christofilos, E. Cottancin, Crut A., Lerme J., Maioli P., Pellarin M., Broyer M., Del Fatti N., Vallee F., Sanchez-Iglesias A., Pastoriza-Santos I. & Liz-Marzan L. M., (2009) Quantitative Determination of the Size Dependence of Surface Plasmon Resonance Damping in Single Ag00i02 Nanopartides. *Nanoletters* 9 (2009) 3463-3469.

Hasan M., Haseeb A., Saidur R., Masjuki H., Hamdi M., (2009) Influence of substrate andannealing temperatures on optical properties of RF-sputtered TiO_2 thin films, *Opt.Mater*. (2009) In Press. doi:10.1016/j.optmat.2009.07.011.

Hutter E.,Fendler J. H., (2004) Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance. *Advanced Materials,*16(19),(0ct.2004) 1685-1706.

Kim K, Lee H. B., Yoon J. K., Shin D. & Shin K. S. (2010), Surface-Enhanced Raman Scattering on Aggregates of Platinum Nanoparticles with Definite Size. *Journal Physical Chemistry* Cl14, (Oct2010) 13589-13595.

Landau L. D. & Lifshitz E. M., Electrodynamics of Continuous Media, Pergamon, Oxford (1984).

Lee M., Chae L., Lee K.C., (1999) Microstructure and surface plasmon absorption of sol-gelprepared Au nanocluster in TiO_2 thin film, Nanostructured Materials 11(2) (1999)195-201.

Li Y., Hu Y., Peng S., Lu G.,& Li S., (2009) *Journal Physical Chemistry.*C.113,21, (2009) 9352-9358.

Liao H. B., Xiao R. F., Fu J. S. &. Wong G. K. L, (1997) Large third-order nonlinear optical susceptibility of Au-Al_2O_3 composite films near the resonant frequency. *Applied Physics* B: *Lasers and Optics* 65, (1997) 673-676.

Liz-Marzan L.M., (2004) Nanometals: Formation and Color, *Materials Today 7,2* (Dec. 2004)26-31.

M. Torrell, L. Cunha, A. Cavaleiro, E. Alves, N. P. Barradas, and F. Vaz, (2010) "Functional and optical properties of Au:TiO_2 nanocomposite films: The influence of thermal annealing," Applied Surface Science 256,22, (2010) 6536-6542

Mandai S. K., Roy R. K. & Pal A. K., (2002) Surface plasmon resonance in nanocrystalline silver particles embedded in SiO_2 matrix. *Journal of Physics* D: *Applied Physics* 35, (Sept.2002) 2198-2205.

Manera M.G., Spadavecchia J., Buso D., de Julian Fernandez C., Mattei G., Martucci A., Mulvaney P., Pérez-Juste J., Rella R., Vasanelli L., Mazzoldi P., (2008) Thin films of TiO_2 nanocrystals with controlled shape and surface coating for surface plasmon resonance alcohol vapour sensing, *Sensors and Actuators, B* 132(1) (2008) 107-115.

Martin N., Rousselot C., Rondot D., Palmino F., Mercier R., (1997) Microstructure modification of amorphous titanium oxide thin films during annealing treatment, *Thin solid films*. 300 (1-2) 113-121.

Matsuoka J., Yoshida H., Nasu H. & Kamiy K., Preparation of gold microcrystal-doped TiO: , ZrO_2 and Al_2O_3 films through sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 9,2, (1997) 145-155.

Mie. G. (1908) Beitrage zur Optik Truber Medien, speziell Kolloidaler Metallosungen. *Ann. Phys.* 25 (1908) 377-452.

Navinsek B., Panjan P., Milosev I., (1999) PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes, *Surface and Coating Technology.*116-119 (Sept.1999) 476-487

P. Zhou, H. Y. You, J. H. Jia, J. Li, T. Han, S. Y. Wang, R. J. Zhang, Y. X. Zheng and L. Y. Chen, (2004) Concentration and size dependence of optical properties of Ag:Bi_2O_3 composite films by using the co-sputtering method. *Thin solid films* 455-456, (Aug.2005) 605-608.

Pacholski C., Kornowski A.,& Weller (2004), *Angewandte Chemie International Edition* 43, 36, (Sept 2004) 4774–4777.

Rodriguez-Fernandez J., Novo C., Myroshnychenko V., Funston A.M., Sanchez-Iglesias A., Pastoriza-Santos I., Perez-Juste J., Garda de Abajo F. J., Liz-Marzan L. M.,& Mulvaney P., (2009) Spectroscopy, Imaging, and Modeling of Individual Gold Decahedra.*Journal of Physical Chemistry* C.113, (Oct.2009) 18623-.18631.

Sella C., Chenot S., Reillon V. & Berthier S., (2009) Influence of the deposition conditions on the optical absorption of Ag-SiO_2 nanocermet thin films. *Thin solid films* 517,(Aug. 2008) 5848-5854.

Takele H., Greve H., Pochstein C., Zaporojtchenko V., Faupel F., (2006) Plasmonic properties of Ag nanodusters in various polymer matrices. *Nanotechnology,*17, 14 (Jul 2006) 3499-3505.

Torrell M., Machado P., Cunha L., Figueiredo N.M., Oliveira J.C., Louro C., Vaz F., (2010) Development of new decorative coatings based on gold nanopartides dispersed in an amorphous Ti02 dielectric matrix *Surface and Coatings.* Technology, 9-10, 204, (Jan2010) 1569-1575.

Torrell M., Cunha L., Kabir Md. R., Cavaleiro A., Vasilevskiy M.I., Vaz F. Nanoscale color control of TiO2 films with embedded Au nanopartícules, *Material Letters.* 64, 23 15, (2010) 2624-2626.

Ung T., Liz-Marzan L. M., & Mulvaney P., (2001) Optical Properties of Thin Films of Au00i02 Particles. Journal of Physical Chemistry. B, 105, (Apr. 2001) 3441-3452. Song G. B., Liang J. K., Liu F. S., Peng T. J., & Rao G. H.. (2005) Preparation and phase transformation of anatase-rutile crystals in metal doped TiO_2/muscovite nanocomposites. *Thin Solid Films.* 491 (2005) 110-116.

Vasilevskiy M. I. & Anda E. V. (1996), Effective dielectric response of semiconductor composites, *Physical Review. B.* 54, (Aug.1996) 5844-5851.

Vasilevskiy M. I., (2000), Effective Dielectric response of composites containing uniaxial inclusions, Physical Status Solidi B,219, (May 2000) 197-204.

Vosburgh J., Doremus R.H., Optical absorption spectra of gold nano-clusters in potassium borosilicate glass, *J. Non-Cryst. Solids* 349 (2004) 309-314

Walters G., Parkin I. P., (2008) The incorporation of noble metal nanopartides into host matrix thin films: synthesis, characterisation and applications. *Journal of Materials Chemistry,* 19, 5 (Aug 2008) 574590.

Walton R. M., Dwyer D. J., Schwank J. W., & Gland J. L., (1998) Gas sensing based on surface oxidation/ reduction of platinum-titania thin films I. Sensing film activation and characterization. *Applied Surface Sdence* 125, (Feb 1998) 187-198.

Wang C. M., Lian J., Ewing R.C. & Boatner L.A., (2006) Ion-beam implantation and cross- sectional TEM characterization of Gd2Ti20rpyrochlore. *Nuclear Instruments and Methods,* 242 (Jan 2006) 448-451.

Wang C.M., Shutthanandan V., Zhang Y., Thevuthasan S., Thomas L. E., W(2009) eber W. J., Duscher G. (2006) Atomic level imaging of Au nanoduster dispersed in TiO_2 and $SrTiO_3$, *Nuclear Instruments and Methods Physical Research Section B,* 242 (Jan. 2006) 448-450.

Wang C.M., Shutthanandan V., Zhang Y., Thevuthasan S., Thomas L. E., Weber W. J., Duscher G., (2006) Atomic level imaging of Au nanocluster dispersed in TiO_2 and $SrTiO_3$, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. 242 (2006) 448- 450.

Wang J., Lau W.M., Li Q., (2005) Effects of particle size and spacing on the optical properties of gold nanocrystals in alumina, *Journal of Applied Physics* 97(11) (2005) 114303- 114308.

Wu J. & Tseng C.,(2006) Photocatalytic properties of Au/ZnO nanorod composites. *Applied Catalysis* B: *Environment,* 66,(June 2006) 51-57.

Yate L., Martínez-de-Olcoz L., Esteve J., Lousa A., (2009) Control of the bias voltage in d.c. PVD processes on insulator substrates, *Vacuum.* 83(10) (2009) 1287-1290.

Zakrzewska K., Radecka M., Kruk A., Osuch W., (2003) Noble metal/titanium dioxide nanocermets for photoelectrochemical applications, Solid State Ionic 157(1-4) (2003) 349-56.

V. دراسة مقارنة لأغشية فاصلة ابتداء من مواد مركبة نانوية من PA66 وPA6/غضار وطني

أماندا م. د. ليت، إدكليد م. أروجو، ڤانيسا دا ن. ميديروس، رنيه أ. دا باز، هليو دو ل. ليرا
الجامعة الفدرالية في كامبينا غراندا (CCT/UAEMa/Bloco CL) – البرازيل

1. مقدمة

البولي أميد هو مجموعة مهمة من المواد المتلدنة حرارياً ذات المقاومة الممتازة للمذيبات وذات القابلية الجيدة للمعالجة. ولكنّ البولي أميد يبدي معدل تبلّر سريع نسبياً، وهذا ما يضفي عليه بعض السلبيات مثل الانكماش القالبي المرتفع وعدم الاستقرار في الأبعاد. بغية التحكم بمعدل التبلُّر والبَلْورة، ومن ثمّ الوصول إلى المورفولوجيا والخواص المرجوة، فإنّ جهوداً كبيرة قد بُذلت في دراسة حركية التبلر الموافقة إلى تغيير في خواص الأداء (Liu & Yang, 2009; Lu et al.,,2001; Run et al., 2005).

تُستعمل المواد المركبة على نطاق واسع في حقول متنوعة، مثل صناعة العربات، والطيران والاتصالات. وتبعاً لطبيعة المادة المركبة وبنيتها، فإنّه يمكن تحسين كثير من الخواص مثل القساوة، والمتانة، ودرجة حرارة التشوه، والسعر وهكذا دواليك. تشير المواد المركبة النانوية إلى المواد المركبة التي يكون فيها لإحدى المكوّنات بُعداً واحداً على الأقل من رتبة نحو بضعة نانومترات. إنها صنف جديد نسبياً من المواد. يضفي التشتت على السلم النانوي خواصّ ميكانيكية أفضل. تركّز القليل من المقالات على ميزات استعمال المواد المركبة النانوية (Varlot et al., 2001).

تُعدّ المواد المركبة النانوية البوليميرية مجال اهتمام علمي كبير وذات ممارسة صناعية ناشئة. لقد قُدِّم إلى العامّة للمرة الأولى في التسعينات تركيبات هجينة من الموالئ الطبيعية والبوليميرات (Pfaendner, 2010). حديثاً، يعدّ تشتيت حمولات منخفضة (نحو 5%) من الجسيمات اللاعضوية بمقاس على السلم النانوي ضمن بوليميرات عضوية تحدياً بغرض تحضير مواد مركبة جديدة ذات خواص ميكانيكية وحاجزة للغاز ومبطئة للهب محسنة، وذلك بالمقارنة مع تلك الموافقة لمواد مركبة محضرة من جسيمات ميكرونية المقاس. يُعتقد أنّ التشتت المتجانس للجسيمات النانوية يساهم بصورة أفضل في تحسين الخواص (Herrero et al., 2010; Dubois, 2000).

ورغم أنّه يمكن إضافة موالئ مثل الألومينا والسيليكا إلخ، تمتاز المركبات اللاعضوية الطبقية بخواص فريدة لتكون فعالةً كموالئ في المواد المركبة النانوية. إذ يمكن في الواقع تقشيرها إلى طبقات أحادية، لكل منها سماكة من رتبة النانومتر (من نحو 0.7 إلى 2.5 nm) ويمكن بالتبادل الأيوني أو تفاعلات الزرع توظيف سطح الطبقات بزمر عضوية تزيد من التوافقية مع البوليميرات (Herrero et al., 2010). إضافة إلى ذلك، يمكن للمواد الصلبة الطبقية أن تُدخِل سلاسل بوليميرية في مناطق ما بين الطبقات. حتى الآن، تركّزت المواد الغضارية المتعلقة بهذا المجال على السيليكات المتطبقة فوق بعضها من نوع المونموريونيت التي تتسم طبقاتها بكثافة شحنة منخفضة نسبياً ويسمح بسهولة بالحصول على مواد مركبة نانوية بوليمير/سيليكات متطبقة من نوع مونموريونيت متقشّر (LeBaron et al., 1999; Lagaly, 1999). يُعدّ المونموريونيت واحداً من أكثر المواد

الغضارية استعمالاً في المواد المركبة النانوية، نتيجة سعة التبادل الأيوني العالية الخاصة به، وقدرة الانتباج العالية، والنسبة البُعدية العالية وسهولة التعديل (Xi et al., 2005). غير أنه من الصعب جداً للمونموريونيت الودود للماء أن يتقشّر ويتشتت جيداً ضمن حاضنة بوليميرية كارهة للماء. ولهذا، هنالك هدفان للتعديل هما: توسيع المسافة ما بين الطبقات، مما يسمح لجزيئات البوليمير الضخمة أن تدخل إلى فراغ ما بين الطبقات، وتحسين امتزاج الغضار مع البوليمير، محققاً بذلك تشتتاً جيداً للغضار في الحاضنة البوليميرية (Zhao et al., 2010).

لقد طُوّرت طرائق عدة لإنتاج مواد مركبة نانوية غضار/بوليمير (Dubois,2000). لقد جرى تطوير ثلاث طرائق في المراحل الأولى من هذا المجال وقد طُبّقت على نطاق واسع. وهي: البلمرة في الموقع (Wang et al., 2005)، والإقحام المحرّض بالمحلول (Qiu et al., 2006)، ومعالجة المصهور (Lee et al., 2006).

يُعدّ الغشاء الفاصل طوراً بينياً ما بين طورين متجاورين يعمل بصفته حاجزاً انتقائياً، بحيث ينظّم انتقال المواد بين حجيرتين. إنّ المزايا الرئيسة لتقانة الغشاء الفاصل بالمقارنة مع عمليات الوحدة الأخرى في الهندسة الكيميائية (الكيمياحيوية) مرتبطة بمبدأ الفصل الفريد هذا. أي انتقائية الانتقال للغشاء الفاصل. لا تتطلب عمليات الفصل بالأغشية أية إضافات، ويمكن إنجازها عند درجة حرارة منخفضة على نحو متساوي الحرارة ومع–بالمقارنة مع سيرورات الفصل الأخرى– استهلاكٍ منخفض للطاقة (Ulbricht, 2006). الوظيفة الأساسية لغشاء الفصل هي أن يعمل كحاجز انتقائي، سامحاً بمرور بعض المكوّنات من مزيج معيّن والاحتفاظ ببعضها الآخر، وهذا ما يعني ضمناً تركيز مكون أو أكثر في كل من الرشاحة النافذة PERMEATE والمستبقاة retentate. يجري ربط الانتقائية بأبعاد الجزيء أو الجسيم موضع اهتمام الفصل ومقاس المسام، وكذلك أيضاً انتثارية المادة المنحلة في المصفوفة والشحنات الكهربائية المصاحبة (Coutinho et al., 2009). يتأثر أداء فصل الغشاء بتركيبه الكيميائي، ودرجة الحرارة، والضغط، وتدفق التغذية والمفاعيل المتبادلة بين المكونات في تدفق التغذية مع سطح الغشاء (Lin, et al., 1997).

يمكن تصنيف أغشية الفصل إلى متناظرة ولا متناظرة. ويجري اعتبار اللاتناظر بالنسبة إلى البنية الداخلية للغشاء. تبدي الأغشية المتناظرة مقاسات مسامات منتظمة في مقطعها العرضي بينما تكون مسامات الأغشية اللامتناظرة أكبر كلما ابتعدنا عن سطح المرشح. بصورة عامة فإنّ الخصائص الأكثر أهمية للغشاء هي: السماكة، قطر المسام، نفاذية المذيب، والمسامية. والموسطات المهمة الأخرى هي: معدل تدفق الرشاحة النافذة، الحرارة، المقاومة الميكانيكية والكيميائية (Coutinho et al., 2009). ومن وجهة نظر مورفولوجية، تُقسم الأغشية إلى فئتين كبيرتين: الكثيفة والمسامية. تُعتبر الأغشية كثيفة عندما ينطوي انتقال المكونات على مرحلة انحلال وانتثار عبر المادة المكونة للغشاء. من جهة أخرى، يُسمى الغشاء مسامياً عندما يحصل انتقال الرشاحة النافذة انتقالاً تفضيلياً في الطور المائع المستمر الذي يملأ مسامات الغشاء (Habert, Borges, & Nobrega, 2006).

وتستعمل العديدُ من عمليات الفصل الصناعية الأغشية الفاصلة البوليميرية. وعند الحاجة إلى الأغشية البوليميرية المسامية، فإنّ الفصل الطوري للمحاليل البوليميرية هي الطريقة المثلى للتصنيع. بداية، يجري سكب المحلول البوليميري على حامل. ثمّ

يجري تحريض الفصل الطوري بوساطة تماس المحلول البوليميري مع غير–مذيب مناسب في الطور السائل أو البخاري (الفصل الطوري المحرض بسائل أو الفصل الطوري المحرض ببخار). يحرض التبادل الانتثاري للمذيب وغير المذيب عدم استقرار ترموديناميكي متسبباً بحصول الفصل الطوري إلى طور غني بالبوليمير وآخر فقير به. يشكّل الطور الغني بالبوليمير جسم الغشاء الفاصل، بينما يشكّل الطور الفقير بالبوليمير المسامية داخل الغشاء الفاصل. وتعتمد مورفولوجيا الغشاء الفاصل على الشروط التي جرى تحتها الفصل الطوري (Boom et al., 1992; Witte et al., 1996; Bulte et al., 1996).

لقد أثار إضافة جسيمات نانوية لاعضوية إلى المواد البوليميرية بغية تحسين خواص التصفية في الغشاء الفاصل اهتماماً كبيراً في علوم وتقانة تطوير الأغشية الفاصلة. أشارت كثير من الأدبيات (Yang et al., 2007; Uragami et al., 2005; Nagarale et al., 2005) إلى أنّ إضافة جسيمات نانوية لاعضوية مناسبة إلى المحلول البوليميري المسكوب من شأنه أن يلغي تشكل الفراغات الماكروية ونموها، لزيادة عدد المسامات الصغيرة، وتحسين المسامية والألفة المائية والنفاذية مع عدم تغير في الاحتجاز تقريباً، وتحسّن في الاستقرارية الحرارية والميكانيكية والأداء المضاد لنمو المتعضيات.

ولهذا، فإنّ هدف هذا العمل هو تقييم السلوك الحراري لأغشية فاصلة ميكروية المسام جرى الوصول إليها ابتداء من المواد المركبة النانوية من PA6 وPA66/غضار وطني.

2. التجارب

2.1.المواد

غضار بنتونيت برازجل Brasgel PA (صوديوم)، مع سعة تبادل كاتيوني CEC = 90 meq/100 (طريقة امتزاز أزرق الميتيلين) ممرر عبر منخل ABNT رقم 200 (D = 74µm)، بلون القشدة، مزوّد من قبل شركة نورديست Bentonite Uniao Nordeste (BUN) الواقعة في كامبينا غراند–PB. كانت الحاضنة البوليميرية المستعملة هي بولي أميد 6 (Technyl C216) وبولي أميد 66 (Technyl A216) مزودة من قبل روديا Rhodia/ SP، على شكل كريات بيضاء. جرى استعمال ملح الأمونيوم الرباعي (كلوريد سداسي عشر ثلاثي ميتيل أمونيوم) المنتج من قبل كلارينت Clariant/PE.

2.2.المنهجية

لجعل الغضار متوافقاً مع الحاضنة البوليميرية، جرى استبدال أيونات الصوديوم الموجودة بين طبقات الغضار بملح الأمونيوم الرباعي (Genamin) وذلك لتوليد غضار عضوي Organoclay، يسمى OMMT. للحصول على الغضار العضوي (OMMT) جرى تبني معالجة مناسبة للملح اعتماداً على سعة التبادل الكاتيوني للغضار وذلك وفقاً لآلية مذكورة في دراسات سابقة (Leite et al., 2009; Araujo et al., 2007).

للحصول على المادة المركبة النانوية بولي أميد/غضار كان هنالك إعداد للمركزات (1:1) في خلاط داخلي مقرون بمقياس ريولوجي للعزم من نظام بوخلر–هاك Haake Büchler 90، يعمل عند 240°C للبولي أميد 6 و260°C للبولي أميد66 عند 60 دورة بالدقيقة لمدة عشر دقائق. جرت حبحبة المركّزات الناتجة وأضيفت إلى الحاضنة البوليميرية بكميات لازمة للوصول

إلى التراكيز الفعلية 3% وزناً من الغضار. جرت معالجة المزيج في باثق extruder ثنائي اللولب باتجاهين متعاكسين مقرون بنظام مقياس ريولوجي للعزم 90 من هال–بوخلر عند درجة الحرارة 240°C للبولي أميد6 و260°C للبولي أميد66 عند 60دورة بالدقيقة. قبل أية مرحلة معالجة، جرى تجفيف البولي أميد عند 80 ± 5°C لمدة 24 ساعة في الفرن تحت الخلاء لإزالة الرطوبة وذلك قبل معالجته (Leite et al., 2009).

جرى استعمال طريقة قلب الطور phase inversion من خلال تقنية غمر–ترسيب immersion–precipitation technique بغية تحضير الأغشية. جرى حلّ البولي أميد 6 والبولي أميد 66 والمادة المركبة النانوية (المجففة عند 80°C تحت الخلاء لمدة 24 ساعة) وفق الكميات الوزنية 20% بوليمير و80% حمض النمل عند درجة الحرارة 40°C حتى تمام ذوبان البوليمير. عند إذابة البولي أميد في حمض النمل يتشكّل محلول متجانس ورائق بينما تشكّل المادة المركبة النانوية محلولاً عكراً. بعد تحضير المحلول يجري مده على صفيحة زجاجية ثمّ يُغمس في حمام من الماء المقطر، وهو عنصر غير مذيب. بعد انتهاء الترسيب، يُنزع الغشاء ويُغسل بالماء المقطر ويُجفف في فرن عند 50°C لمدة ساعتين.

2.3. التوصيف

2.3.1. انعراج الأشعة السينية (XRD)

جرت ملاحظة التباعد القاعدي basal spacing للعينات بانعراج الأشعة السينية (XRD) عند درجة حرارة الغرفة بمقياس الانعراج Shimadzu 6000 (40kV, 30 mA) باستعمال إشعاع CuKα (λ = 0.154 nm) بمعدل $2°min^{-1}$ في المجال 2.0–30°.

2.3.2. المجهر الإلكتروني النافذ (TEM)

لوحظت مورفولوجيا الأطوار للمواد المركبة النانوية بالمجهر الإلكتروني الماسح (TEM)، فيليبس Philips CM 120، العامل عند جهد تسارع 120 kV. وجرى التقطيع إلى شرائح فائقة الرقة (بسماكة ~30nm) بالتبريد إلى –80°C ابتداء من أغشية وذلك بسكين من الألماس يستعمل RMC MT–7000.

2.3.3. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

جرى توصيف بنى الأغشية بجهاز SEM SSX 550 Superscan من شيمادزو Shimadzu، يعمل عند 15 kV. رُذّذت sputtered جميع العينات بالذهب.

2.3.4. تدفق الماء

لفحص نفاذية الماء، استعملنا خلية ترشيح أميكون Amicon عمودية (السطح الفعال= $28.7cm^2$)، مقرونة بنظام ترشيح (الشكل 1). جرى اختبار نفاذية الأغشية عند ضغوط مختلفة: 0.5 و1.0 بار. وجرى قياس مجموعات الماء النافذة خلال مجال ثلاث دقائق، وقد قيست كل مجموعة لمدة دقيقة واحدة.

الشكل 1: تمثيل تخطيطي لنظام الترشيح المستعمل.

3. النتائج والمناقشة

3.1. انعراج الأشعة السينية للغضار والمواد المركبة النانوية (XRD)

جرت دراسة أنماط انعراج الأشعة السينية للغضار من دون معالجة وللغضار المعالج بالجينامين. يُظهِر الشكل 2 وجود انزياح عند الزاوية 2θ: 6.97° (MMT, d_{001} = 12.74 Å) إلى 4.01°.(OMMT, d_{001} = 22.34 Å). يشير الانزياح إلى الزوايا الأصغر، وما ينتج عنه من زيادة في التباعد القاعدي، إلى إقحام جزيئات الملح ما بين الطبقات. تُعيّن المسافة ما بين الطبقات من قمة الانعراج في مخطط الأشعة السينية باستعمال معادلة براغ Bragg. تشير النتائج إلى أنّ ملح الأمونيوم الرباعي قد أُقحِم intercalated بين المستويات القاعدية لـ MMT، ما أدى إلى توسّع التباعد ما بين الطبقات، وهذا يتطابق مع ما ذُكر أيضاً في أعمال أخرى (Fornes et al., 2001; Araujo et al., 2007) استعمل ملح الأمونيوم الرباعي بهدف جعل غضار البنتونايت متآلف عضوياً organophilization.

الشكل 2: أنماط XRD للغضار MMT وOMMT.

يظهر الشكل 3 (a وb) أنماط انعراج الأشعة السينية للغضار بدون معالجة (MMT)، وبمعالجة (OMMT)، والمواد المركبة النانوية من البولي أميدات 6 و66. من الملاحظ أنّ الغضار بدون معالجة يبدي مسافة قاعدية ما بين المستويات بحدود 12.74 Å، وهي مميزة لغضار لاعضوي من المجموعة السمكتيتيّة smectite. أما فيما يتعلق بالغضار المعالج، فقد كان هنالك انزياح في القمة باتجاه الزوايا الأقل بحدود 22.22 Å، ما يظهر توسعاً في المسافة القاعدية ما بين المستويات، ومشيراً إلى إقحام الملح في الغضار.

وفيما يخص المادة المركبة النانوية بولي أميد/غضار والتي جرى تحليلها من خلال أغشية، يمكن ملاحظة أنّ القمة المميزة للغضار المعالج لم تعد ظاهرة. تبيّن هذه النتيجة أنّ المواد المركبة النانوية الناتجة تبدي على ما يبدو بنية مقشّرة أو جزئياً مقشرة. وهذا سوف يتأكّد فيما بعد بالإجهارية الإلكترونية بالنفاذ.

3.2. الإجهارية بالمجهر الإلكتروني النافذ (TEM)

تُظهِر الصور في الشكل 4 (a وb) جملتي PA 6/MMT وPA 66/MMT. في حالة الجملة PA 6/MMT، فإنها تبدي مورفولوجيا مقشرة جزئياً، مؤلفة من طبقات الغضار وبعض العناقيد clusters المشتتة في الحاضنة البوليميرية. وفي حالة صور الجملة PA 66/MMT هنالك مورفولوجيا مهيمنة بعناقيد كبيرة وصغيرة من صفيحات الغضار، أي هناك بنية بإقحام جزئي وهي تسمى أيضاً مادة مركبة نانوية.

الشكل 3: أنماط XRD للغضار MMT وOMMT.

الشكل 4: صور TEM لأغشية المواد المركبة النانوية لـ PA 6/MMT (a) وPA 66/MMT (b).

يظهر الشكلان 5a و5b بالترتيب الصور الميكروغرافية للمواد المركبة النانوية من البولي أميد 6 والبولي أميد 66 مع الغضار المعالج. يظهر بوضوح من الشكل 5a مورفولوجيا مقشرة جزئياً، ومكونة من طبقات من الغضار المشتت في الحاضنة البوليميرية. يظهر الشكل 5b مورفولوجيا مشابهة وبغياب العناقيد. أي إنها تبدي على ما يبدو مورفولوجيا أكثر تقشيراً بالمقارنة مع المادة المركبة النانوية PA 6/OMMT. بشكل عام، يحبّذ ملح الأمونيوم الرباعي المدروس إنتاج مواد مركبة نانوية مع بنية مقشرة مهيمنة، وهذا يؤكد نتائج انعراج الأشعة السينية التي جرى الحصول عليها وعرضها سابقاً.

الشكل 5: صور ميكرغرافية TEM لأغشية PA 6/MMT (a) وPA 66/MMT (b).

3.3. انعراج الأشعة السينية (XRD) للأغشية

يظهر الشكل (a,b) 6 مخططات انعراج الأشعة السينية XRD للأغشية الفاصلة المحضرة من البولي أميد 6 و66 ومواده المركبة النانوية. ووفقاً لما ذُكر في مخططات انعراج الأشعة السينية للأغشية films المحضرة من حبيبات المواد المركبة النانوية، الشكل 3، يمكننا أيضاً أن نشدّد هنا على أن اختفاء القمة المميزة للغضار، يؤكد تقشير الأغشية المنتجة من المادة المركبة النانوية، أي لدينا سلوك مشابه لذلك المدروس سابقاً. من مخططات الانعراج هذه، يمكن أن نرى وجود قمتين عند 2θ بحدود 20° و24° لكل التركيبات الممكنة للأغشية الفاصلة. يمكن ربط ظهور كلتا القمتين بتشكّل طور بولي أميد بلوري، يُسمّى الطور α (ألفا) (Kohan, 1995).

الشكل 6: أنماط XRD للأغشية الفاصلة الناتجة من PA 6(a) و PA 66(b).

وفقاً لـ Khanna and Kuhn (1997)، يمكن للبولي أميد أن يأخذ شكلين بلوريين، α أحادي الميل monoclinic و أحادي الميل أو γ شبه مسدسي. في الشكل α تتشكل روابط هيدروجينية بين السلاسل المتوازية عكسيا antiparallel و في حالة الشكل γ تكون الروابط الهيدروجينية ما بين السلاسل المتوازية مما يتسبب بالتواء السلاسل الجزيئية في مستويات متعرجة. وكنتيجة لهذه الظاهرة، فإنّ الكثافة البلورية وحرارة الانصهار للشكل γ، حيث تكون المفاعيل المتبادلة بين السلاسل أضعف، تكونان أقل من الشكل α. يتعين الشكل α في طرز XRD بقمة انعراج بحدود °24 تقريباً، ويظهر الشكل البلوري γ في مخطط الانعراج كقمة بين 21 و22. وكما رأينا، فإنّ إدخال الغضار وحمض النمل يغير من أشكال القمم، ربما بتغيير بلورية PA.

3.4. الإجهارية بالمجهر الإلكتروني الماسح

3.4.1. السطح العلوي

في الشكلين 7(a–b) تظهر الصور الميكروغرافية للسطح العلوي لأغشية الفصل من البولي أميد النقي 6 و66. في حالة الغشاء من البولي أميد 6، فإنّ السطح تقريباً بدون جلد، ومكون من بُلّيرات crystallites "تشبه الحزم"، كما في داخل الغشاء. ومقاس البليرات أصغر بكثير من تلك في الشكل 7(a)، مما يوحي بكثافة تنوية أعلى بكثير في أثناء الترسيب في هذا السطح العلوي. كما أنّ أغشية البولي أميد 66 تبدي جلداً مستمراً مكوّناً من صفيحات متعددة الأضلع متقاطعة بحدود خطية تقريباً. تشبه هذه الصفيحات البلورية المتكورات spherulites ثنائية الأبعاد الشائع ملاحظتها في الأغشية films المتبلرة من مصهور.

الشكل 7: صور SEM للسطح العلوي لـ (a)PA 66 (b) PA 6 .

يظهر الشكلان 8 و9 الصور الميكروغرافية للسطح العلوي لأغشية الفصل التي حُصل عليها المواد المركبة النانوية PA6 وPA66. بتحليل الصور، يمكن أن نرى أنّ الأغشية التي جرى الحصول عليها من المواد المركبة النانوية تبدي قدراً أعلى من المسامات وتوزيعها يكون أكثر انتظاماً مقارنة مع غشاء الفصل PA 6. وعلاوة على ذلك، فقد لوحظ أنّ وجود الغضار المعالج يخفّض من مقاس المسام. أما فيما يتعلق بغشاء الفصل PA 66 فهنالك سلوك مشابه لغشاء الفصل PA66 النقي. ويبدو أنه في حالة أغشية الفصل الناجمة عن PA6 توجد جسيمات يمكن أن تُعزى إلى وجود ترسيب تفاضلي على سطح الغشاء أو إلى انحلال جزئي للبوليمير في أثناء تحضير المحلول للوصول إلى الأغشية. أما في حالة أغشية الفصل بوجود الغضار، فيمكن أن تُعزى إلى تجانس غير تام للغضار مع البوليمير في أثناء تحضير المحلول. إنّ تكتل طبقات الغضار، بسبب مفاعيل متبادلة ممكنة للجزيئات الموجودة في الغضار من الملح مع حمض النمل. تُرى هذه العناقيد جهرياً في غشاء الفصل حيث استُعملت المادة المركبة النانوية مع الغضار المعالج.

الشكل 8: صور SEM للسطح العلوي من PA 6/MMT (a) وPA 66/MMT (b).

الشكل 9: صور SEM للسطح العلوي من PA 6/OMMT (b) PA 66/OMMT(a)

3.4.2. المقطع العرضي

في المقطع العرضي لأغشية الفصل التي جرى الحصول عليها، من الممكن ملاحظة تغيير في مقاس المسامات على امتداد السماكة. لكل الأغشية، نرى طبقة من الجلد ومرشّح تحت الجلد تماماً إلى الطبقة المسامية مع مسامات متوزعة بانتظام كروياً (الأشكال 10 إلى 12). تظهر هذه الأشكال أنّ مسامات الجلد صغيرة جداً أو حتى غير موجودة. وأنّ الطبقة المسامية ذات مسامات مرتبطة فيما بينها وموزعة بانتظام. يُحدِّد هذا الفرق في المورفولوجيا في المقطع العرضي انتقائية الغشاء التي ستُدرس بقياس التدفق. ومن أجل كل المقاطع العرضية المحللة، كان من الممكن ملاحظة تشكّل فراغات ماكروية macrovoids ووجود جلد كثيف، وهذا مرجح أن يكون قد حدث بسبب تأخر الترسيب عند الحصول على الغشاء. بصورة عامة، للـ PA 66 طبقة مسامية مع مسامات أصغر بكثير عند مقارنتها مع الأغشية التي نحصل عليها من PA 6. إنّ أغشية الفصل من الـ PA 66 ومواده المركبة النانوية تبدي جلداً مرشحاً أكثر سماكة ومسامات أقل في الطبقة المسامية عند مقارنتها بأغشية الفصل المصنوعة من البولي أميد 6. وهذه الزيادة في السماكة تؤثر مباشرة على تدفق المادة النافذة permeate.

الشكل 10: صور SEM للمقطع العرضي لـ PA 66(A) (b) PA 6 .

(a) (b)

الشكل 11: صور SEM للمقطع العرضي لـ PA 66/MMT(a) PA 6/MMT (b) .

(a) (b)

الشكل 12: صور SEM للمقطع العرضي لـ PA 66/OMMT(a) PA 6/OMMT (b) .

3.5. تدفق الماء

يظهر الشكلان 13 و14 منحنيات قياسات التدفق بالماء المقطر في خلية ترشيح بأغشية فصل من PA 6 و PA 66 عند ضغوط 0.5 و1.0 بار بالترتيب. في حالة الأغشية من PA 6 و PA 66، تسلك المنحنيات سلوكاً متشابهاً، مع الميل لأن تبقى ثابتة عند قيم منخفضة للتدفق بعد 30 دقيقة. ويمكن أن يُعزى هذا التوجه إلى حقيقة أنّ انتباج الحاضنة عند التماس مع الماء مع الانخفاض التدريجي في المسامات، من شأنه أن يمنع نفاذية الماء. ويمكن أن يحصل الانتباج بسبب استرطابية hygroscopicity البوليمير المستعمل. أبدى البولي أميد 6 والبولي أميد 66 على شكل حبيبات نسبة مئوية لامتصاص الماء قدرها 1.7% وذلك بالغمر لمدة 24 ساعة (Wiebeck 2005).

الشكل 13: منحنيات تدفق الماء إلى الغشاء الفاصل من PA 6 عند الضغطين (a)0.5 بار و(b)1.0 بار.

الشكل 14: منحنيات تدفق الماء إلى الغشاء الفاصل من - PA 66 عند الضغطين (a)0.5 بار و(b)1.0 بار.

ومع أنّ أغشية الفصل من PA 6 وPA 66 ذات بنية مسامية، فإنّ الغمر في الماء لمدة خمس دقائق فقط ينبجها ويسدّ تقريباً مرور الماء عبر المسامات، وبالنتيجة يصبح تدفق المادة النافذة معدوماً عملياً. يبقى الأداء نفسه حتى مع تطبيق ضغوط عالية. رغم أنّ التدفق الأولي الحاصل مع الأغشية عند ضغط عال كان أخفض، ربما بسبب انضغاط الغشاء، وهذا مميز للتقانة المستعملة في تحضير الأغشية (الطور المعاكس).

لم تعمل أغشية الفصل المحضرة من المواد المركبة النانوية، أي بوجود الغضار والمسامات الأكبر عموماً بالمقارنة مع أغشية PA 6 وPA 66، حتى تحت تأثير الانتباج. كان مؤمَّلاً أن وجود الغضار الذي يغير من مورفولوجيا مسامات الغشاء، بتحفيز توزيع أفضل للمسامات ومقاسات أكبر، أن يغير من نفاذية الغشاء.

4. الخاتمة

بالاعتماد على النتائج التي جرى الوصول إليها والمعروضة في هذه الدراسة، نستنتج أنّه قد جرى التحقق من وجود جزيئات من الملح في الغضار بزيادة المسافة القاعدية ما بين المستويات مبرهناً بمخططات انعراج الأشعة السينية، وأنّ المادة المركبة النانوية قد أظهرت بنى مقشرة كلياً و/أو جزئيا، وقد بُرهن ذلك بالـ XRD أيضاً والصور الميكروغرافية TEM التي أظهرت بعض صفيحات من تكتلات الغضار مشتتة في الحاضنة البوليميرية. أكدت مخططات انعراج الأشعة السينية للأغشية الفاصلة البنية المقشرة كلياً أو جزئياً.

تبدي صور SEM الميكروغرافية للأغشية الفاصلة المحضرة من المواد المركبة النانوية قدراً كبيراً من المسامات مع توزع منتظم عند مقارنتها مع غشاء الفصل من البولي أميد النقي. تُقدّم أغشية الفصل من البولي أميد 66 مرشّحات جلدية أكثر ثخانة. أظهرت الأغشية الفاصلة تدفقاً منخفضاً للماء المقطر وقد توقّف هذا عملياً مع الوقت، ما أبدى انتباجاً في بنية الغشاء، ومع تزايد الضغط كان التدفق الابتدائي أخفض، مما يشير إلى أنّ هذا قد سببه انضغاط الغشاء في أثناء الاختبار. بصورة عامة، قد جرى الحصول بنجاح على أغشية الفصل اللامتناظرة الميكروية المسام من PA 6 وPA 66 وموادهما المركبة النانوية، حيث أمّن وجود الغضار تغيراً بنيوياً كبيراً.

5. شكر وتقدير

يشكر المؤلفون Rhodia/SP، و(BUN) Bentonit Uniao Nordeste وClariant/PE و DEMa/UFCG وCAPES/Pro-Engenharia وCAPES/PROCAD/NF وMCT/CNPq وANP/PRH-25 و,RENAMI للدعم المالي.

6. المراجع

Araujo, E. M.; Barbosa, R.; Oliveira, A. D.; Morais, C. R. S.; Melo, T. J. A.; Souza, G. A. (2007). Thermal and Mechanical Properties of PE/Organoclay nanocomposites. *J.Therm Anal Calorim.* Vol.87, pp.811-814.

Boom, R. M.; Wienk, I. M.; Boomgaard, T. V. D.; Smolders, C. A. (1992). Microstructures in phase inversion membranes. Part 2. The role of a polymeric additive. *J. Membr. Sci*. Vol. 2–3, pp. 277-292.

Bulte, A. M. W.; Mulder, M.H.V.; Smolders, C. A.; Strathmann, H. (1996). Diffusion induced phase separation with crystallizable nylons, I. Mass transfer processes for nylon 4,6. *J. Membr. Sci.* Vol.1, pp. 37-49.

Coutinho, C. M.; Chiu, M. C.; Basso, R. C.; Ribeiro, A. P. B.; Gonçalves, L. A. G.; Viotto, L. A. (2009). State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review. *Food. Res.* Vol.42, pp.536-550.

Dubois, A. L. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites :preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mat. Sci. Eng.* Vol.28, pp.1-63.

Fornes, T. D.; Yoon, P. J.; Keskkula, H.; Paul, D. R. (2001). Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. *Polymer.* Vol.42, No.25, pp.9929-9940.

Habert, A. C.; Borges, C. P.; Nobrega, R. (2006). Processos de separaçao por membranas. Rio de Janeiro: E-papers.

Herrero, M. ; Benito, P. ; Labajos, F. M. ; Rives, V. ; Zhu, Y. D. ; Allen, G. C. ; Adams, J. M. (2010). Structural characterization and thermal properties of polyamide 6.6/Mg,Al/adipate-LDH nanocomposites obtained by solid state polymerization. *J. Sol. Stat. Chem.* Vol. 183, pp1645-1651.

Khanna, Y.P.; Khun, W.P. (1997). Measurement of crystalline index in nylons by DSC: Complexities and recommendations. *J. Polym. Sci.* Vol. 35, pp.2219-2231.

Kohan, I. M. (1995). *Nylon Plastics Handbook.* Hanser Publishers, Munich Vienna, New York.

Lagaly, G. (1999). Introduction: from clay mineral–polymer interactions to clay mineral–polymer nanocompؤsitos. *Polymer.* Vol.15. No.1-2, pp,1-9.

LeBaron, P. C. ; Wang, Z. ; Pinnavaia, T. J. (1999). Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Polymer*, Vol.15. No.1-2, pp,11-29.

Lee, W. D.; Im, S. S.; Lim, H. M.; Kim, K. J. (2006). Preparation and properties of layered double hydroxide/poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by direct melt compounding. *Polymer.* Vol 47, No. 4, pp. 1364-1371.

Leite, A. M. D.; Maia, L. F.; Paz, R. A.; Araujo, E. M.; Lira, H. L. (2009). Thermal properties from membrane of polyamide 6/ montmorillonite clay nanocomposites obtained by immersion precipitation method. *J.Therm Anal Calorim.* Vol.97, pp.577-580.

Lin, L.; Rhee, K. C.; Koseoglu, S. S. (1997). Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: Process optimization. *J. Membr. Sci.* Vol. 134, pp.101–108.

Liu, Y ; Yang, G. (2009). Non-isothermal crystallization kinetics of polyamide-6/graphite oxide nancomposites. *Thermochim. Acta,* Vol.500, pp. 13-20.

Lu, X. F.; Hay,J. N. (2001). Isothermal crystallization kinetics and melting behaviour of poly (ethylene terephthalate). *Polymer*, Vol. 42 No. 23, pp.9423–9431.

Nagarale, R. K.; Shashi, V. K.; Rangarajan, R. (2005). Preparation of polyvinyl alcohol-silica hybrid heterogeneous anion-exchange membranes by sol-gel method and their characterization. *J. Membr. Sci.* Vol.248, pp. 37-44.

Pfaendner, R. (2010). Nanocomposites : Industrial opportunity or challenge ?. *Polym. Degrad. Stab*. Vol.95, pp.369-373.

Qiu, L.; Chen, W.; Qu, B. (2006). Morphology and thermal stabilization mechanism of LLDPE/MMT and LLDPE/LDH nanocompؤsitos. *Polymer.* Vol.47, No. 14, pp. 922-930.

Run,M.T. ; Wu, S. Z. ; Zhang, D.Y. ; Wu, G. (2005). Melting behaviors and isothermal crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate)/mesoporous molecular sieve composite. *Polymer*, Vol. 46. No. 14, pp.5308–5316.

Ulbricht, M. (2006). Advanced functional polymer membranes. *Polymer.* Vol. 47, No.7, pp.2217-2262.

Uragami, T.; Matsugi, H.; Miyata, T. (2005). Pervaporation characteristics of organic-inorganic hybrid membranes composed of poly(vinyl alcohol-co-acrylic acid) and tetraethoxysilane for water/ethanol separation. *Macromolecules*. Vol. 38, pp.8440-8446.

Varlot, K.; Reynaud, E.; Kloppfer, M. H. ; Vigier, G. ; Varlet, J. (2001). Clay-Reinforced Polyamide : Preferential Orientation of the Montmorillonite Sheets and the Polyamide Crystalline Lamellae. *Pol. Sci.B*. Vol.39, pp.1360-1370.

Wang, G. A.; Wang, C. C.; Chen, C. Y. (2005). The disorderly exfoliated LDHs/PMMA nanocomposite synthesized by in situ bulk polymerization. *Polymer*. Vol. 46, No.14, pp.5065-5074.

Wiebeck, H.; Harada, J. (2005). *Plasticos de engenharia: Tecnologia e aplicaçoes.* 1a ed., Artliber Editora Ltda, Brazil.

Witte, P. V.; Dijkstra, P. J.; Van Den Berg, J. W. A.; Feijen, J. (1996). Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. *J. Membr. Sci*. Vol. 1-2, pp. 1-31.

Xi, Y.; Frost, R.L.; He, H.; Kloprogge, T.; Bostrom, T. (2005). Modification of Wyoming montmorillonite surfaces using a cationic surfactant. *Langmuir*, Vol. 21, pp.-8675–8680.

Yang, Y.; Zhang, H.; Wag, P.; Zheng, Q.; Li, J. (2007). The influence of nano-sized TiO2 fillers on the morphologies and properties of PSF UF membranes. *J. Membr. Sci.* Vol.288, pp. 231-238.

Zhao, F.; Bao, X.; McLauchilin, A. R.; Gu, J.; Wan, C.; Kandasubramanian, B. (2010). Effect of POSS on morphology and mechanical properties of polyamide 12/montmorillonite nanocompositos. *Appl.Clay.* Vol 47, pp.249-256

قسم المواد المركّبة النانوية

VI. مواد مركبة نانوية من البولي سلفون محتوية على الغضار

بريسيليا آناداو
المدرسة البوليتكنيكية، جامعة ساو باولو – البرازيل

1. مقدمة

على الرغم من وجود تعاريف عدة للمواد المركبة (Callister, 1994; Chawla, 1987; Hull, 1981; Padilha, 1997; Van Vlack, 1984)، فإنّ المواد المركبة هي مواد اصطناعية متعددة الأطوار تتمايز فيها مكوّناتها كيميائياً وتكون مفصولة بسطوح بينية interface متمايزة بسهولة (Moffatt et al., 1964).

وتُعدّ بعض المواد المألوفة أمثلةً عن المواد المركبة: الخرسانة المستعملة في البناء، وإطارات السيارات، والإسفلت في شوارعنا. إنّ تمييز المواد الاصطناعية ضروري بسبب المواد التي يمكن أن تُدرَج في هذا التعريف، ولكنها تحصل بطريقة طبيعية، كما في مثال الخشب (الليجينين + ألياف السيلليلوز)، والعظام (الكولاجين + الأباتيت) حيث ينتج فيها عن تركيب الأطوار المختلفة مواد محسنة بالمقارنة مع الأطوار المنفردة.

المواد المركبة النانوية بوليمير/غضار هي صنف جديد من المواد المركبة ذي حاضنة بوليميرية يكون بداخلها الطور المتشتت هو السيليكات المكونة من جسيمات أحد أبعادها على الأقل في المستوى النانومتري. إحدى المكونات هي الحاضنة التي تكون بداخلها المادة الثانية مشتتة. والجسيمات الفلزية الأكثر استعمالاً في هذه المواد المركبة النانوية هي الغضار السمكتيتي (المونموريونيت، السابونيت، والهيكتوريت) التي يكون لمورفولوجيا جسيماتها الصفيحية جوانب على المستوى الميكرومتري وسماكة بحدود النانومتر الواحد (Alexandre & Dubois, 2000; Esteves et al., 2004),

إنّ جسيمات المونموريونيت صغيرة للغاية، ولهذا يمكن أنّ تُدرَس بنيتها بانعراج الأشعة السينية فقط. تتألف الطبقة الواحدة من المونموريونيت وذلك من ثلاث صفيحات sheets: صفيحة ثمانية الوجوه مكونة من هيدرارجيليت–بروسيت ومحتواة بين صفيحتين رباعيتي الوجوه مكونتين من السيليكون والأوكسجين. وتجتمع هذه الصفيحات بطريقة تكوِّن فيها الحواف الرباعية الوجوه من كل طبقة سيليكا طبقة مشتركة مع واحدة من طبقات الهيدروكسيل من الصفيحة الثمانية الوجوه، بذرات أوكسجين عوضاً عن زمر الهيدروكسيل (Papin, 1993). تكون الطبقات مستمرة في المنحيين a و b وملتصقة وفق المنحى c (الشكل 1). يمكن للماء وغيره من الجزيئات القطبية أن تدخل الطبقات الأحادية مسبباً تمدداً وفق المنحى c. ويتغير بُعد المحور c في المونموريونيت بين 9.6 Å عند عدم وجود أي جزيء قطبي بين الطبقات الأحادية وحتى الفصل الكامل في بعض الحالات (Brigatti et al., 2006).

وتأتي أهمية إنتاج المواد المركبة النانوية من المجال الواسع للتطبيقات الممكنة التي تتضمن هذا النوع من المواد. يمكن بإنتاج هذا النوع من المواد المركبة النانوية تحقيق ميزات تتجلّى بمقاومة عالية تجاه درجات الحرارة العالية، والإشعاع فوق البنفسجي، وعدم نفاذية عالية للغازات، وتمدد منخفض، ومرونة في المعالجة. وعلاوة على ذلك، هنالك تنوع كبير من المعالجات المختلفة للبوليميرات مثل المزج، والانضغاط، والانصهار، والخلط والبلمرة فيما بينها من المعالجات لتلبية احتياجات إنتاج معظم الأنواع المختلفة من المنتجات مثل الأغشية، وأغشية الفصل، وإطارات السيارات، والإلكترونيات ومواد التغليف، إلخ

الشكل 1: تمثيل مخططي لبنية المونموريونيت (Papin, 1993).

أحد الأمثلة عن بوليمير متعدد الاستعمالات هو البولي سلفون. تعود أهميته إلى استقراره الكيميائي والحراري والميكانيكي إضافة إلى قابليته الممتازة للمعالجة. وإحدى المجالات التي تستعمل بشكل كبير البولي سلفون هي أغشية الفصل مثل الترشيح الميكروي، والترشيح الفائق، والحَلولي (التناضح) العكوس وفصل الغازات (Summers et al., 2003). لكنّ التحسين الإضافي في الخواص الفيزيائية للركيزة البوليميرية أمر مرغوب لتطبيقات نوعية ومحسنة.

جرى تنفيذ العديد من الدراسات عن المواد المركبة النانوية بوليمير–غضار خلال السنوات العشر الماضية (Choudalakis & Gotsis, 2009; Mittal, 2009; Pavlidou & Papaspyrides, 2008; Ray & Okamoto, 2003; Schmidt et al., 2002; Yeh & Chang, 2008). وبالنظر إلى الاهتمام الكبير المنصب على المواد المركبة النانوية بوليمير/غضار والبولي سلفون، فإنّ عرض الأبحاث التي تتعلق بالمواد المركبة النانوية–غضار مؤاتٍ. في هذا البحث، سوف يجري عرض لمحة تاريخية عن المواد المركبة النانوية المتلدنة حرارياً، ومورفولوجيا المواد المركبة النانوية، وأنواع إنتاج المواد المركبة النانوية بوليمير/غضار، والتعديلات على بنى البوليمير والغضار التي تسمح لهما بالاستعمال في تحضير المواد المركبة النانوية. وما إن تُعرَض هذه المفاهيم، حتى يجري تفصيل الأعمال المرتبطة بتحضير المواد المركبة النانوية من البولي سلفون الحاوي على الغضار وتوصيفها، مع إعطاء الأولوية للأوراق وبراءات الاختراع التي تصف هذه المواد.

2. تاريخ المواد المركبة النانوية المتلدنة حرارياً

حتى بدايات السبعينيات، استُعملت الفلزات في البوليميرات بصفتها موالئ فقط، بهدف تخفيض التكلفة، لأنّ هذه الموالئ تكون عموماً أثقل وأرخص من البوليمير الذي تُضاف إليه.

خلال السبعينيات، حصلت بعض التغييرات في السيناريو الدولي، على سبيل المثال: الزيادة المذهلة في أسعار النفط في أثناء وبعد الأزمة عامي 1973 و1979 (Rabello, 2000). هذه الحقائق، جنباً إلى جنب مع إدخال البولي بروبيلين على نطاق تجاري، بالإضافة إلى تطوير مواد بالميكا، وكريات الزجاج والألياف، وبودرة التالك، وكربونات الكالسيوم، قادت إلى التوسع في سوق المواد الخام السيراميكية كحشوات وبداية الأبحاث عن التأثيرات المتبادلة بين البوليميرات والموالئ.

خلال الثمانينيات والتسعينيات، تقدّمت هذه الدراسات، ما أدى إلى فهم أكبر لآليات التأثيرات المتبادلة مع أنواع مختلفة من البوليميرات. رفعت كل هذه الأبحاث الفلزات من حالة المالئ البسيط إلى حالة المالئ الوظيفي.

وعلى الرغم من ظهور المواد المركبة النانوية بوليمير–غضار قبل الثمانينيات (Carter et al., 1950)، فقد بدأت في نهاية هذا العقد فقط الأعمال التي أدّت إلى تطوير المواد المركبة النانوية المتلدنة حرارياً، وقد طُورت من قبل تويوتا باستعمال البولي أميد 6 وغضار ودود عضوياً Organophilic محضّر خصيصاً لهذه المادة المركبة النانوية (Kawasumi, 1989; Okada et al., 1988).

قادت هذه الأعمال إلى أولى التطبيقات التجارية لهذه المواد المركبة النانوية في أغطية حزام التوقيت timing belt covers لعربات تويوتا Toyota بالتعاون مع شركة UBE وهي شركة يابانية للبولي أميد 6. لهذه المادة غضار خاص 5% وزناً وقد حسّن ميزات هذه المادة بصورة ملحوظة بالمقارنة مع تلك الخاصة بالبولي أميد 6 النقي. ووفقاً لتويوتا، فإنّ تشكّل المادة المركبة النانوية قد أمّن زيادة بمقدار 40% في إجهاد الانقطاع، و60% في معامل الشد و120% في معامل الانعطاف، وكل هذا مع زيادة في درجة حرارة التشوّه الحراري من 56 إلى 152°م بالمقارنة مع البوليمير النقي.

منذ ذلك الحين، عرضت شركات أخرى مواد مركبة نانوية متلدنة حرارياً، والقسم الأعظم منها كان مع البولي أميد والبولي بروبيلين لتطبيقات السيارات. وخيار قطاع السيارات مبرر بالحاجة إلى الحصول على حجم كاف من هذه المادة، وهو مشكلة كبيرة في أيامنا هذه. ومع ذلك، فإنّ جنرال موتورز General Motors الشركة التي تستعمل معظم المواد المركبة النانوية في العالم، قد استعملت 245 طناً فقط من هذه المواد في 2003 (Cox et al., 2004; Patterson, 2004).

هناك تطبيق آخر قد حظي بالاهتمام هو الحاجز الغازي gas barrier، باستعمال البولي أميد والبولي إستر بصفة حاضنة (Conway, 2004; Goldman & Copsey, 2004). ولكن لا يزال ضرورياً وجود تطبيق تجاري واسع النطاق لهذه المواد، لأنّه وعلى الرغم من أدائها الأفضل، فإنّ المنافسة مع المواد الأخرى تتضرر عندما يجري تحليل نسبة التكلفة إلى الفائدة.

3. مورفولوجيا المواد المركبة النانوية بوليمير-غضار

حسب قوى التأثير المتبادل ما بين سطوح الحاضنة البوليميرية والسيليكات، يُقبل ترموديناميكياً وجود ثلاثة أنواع مختلفة من المواد المركبة النانوية (الشكل 2):

- المواد المركبة النانوية المقحمة intercalated nanocomposites: في المواد المركبة النانوية المقحمة، يجري إقحام المصفوفة البوليميرية في بنية السيليكات بطريقة منتظمة بلورياً، بتناوب سلاسل البوليمير مع طبقة السيليكات التي تتغير المسافات فيما بينها من 1 إلى 4 nm، وهي مسافة في حدود طول السلسلة البوليميرية؛
- المواد المركبة النانوية المندّفة flocculated nanocomposites: وهي ذات المواد المركبة النانوية المقحمة، باستثناء أنّ بعض طبقات السيليكا تكون أحياناً متندفة بسبب التأثيرات المتبادلة ما بين زمر الهيدروكسيل في السيليكات.
- المواد المركبة النانوية المقشرة exfoliated nanocomposites: في المواد المركبة النانوية المقشرة، تكون الطبقات الفردية

الفلزية للغضار قد انفصلت عشوائياً ضمن حاضنة بوليميرية مستمرة بمسافة متوسطة تعتمد على تحميل الغضار. على العموم، يكون محتوى الغضار في المواد المركبة النانوية المقشرة أقل بكثير منه في حالة المواد المركبة النانوية المقحمة (Ke & Stroeve, 2005; Ray & Okamoto, 2003).

مقشرة مقحمة ومندّفة مقحمة

الشكل 2: تمثيل للأنواع الثلاثة المقبولة ترموديناميكياً من المواد المركبة النانوية (Anadão et al., 2011).

4. طرائق إنتاج المواد المركبة النانوية

يجري استعمال أربع طرائق في تحضير المواد المركبة النانوية. كانت البلمرة في الموقع In situ polymerization الطريقة الأولى المطورة. في هذه التقنية، يُستعمل المونومير على أنه وسط لتشتيت الغضار ويجري تحقيق ظروف مناسبة لإجراء البلمرة بين طبقات الغضار الفلزي. يمكن مبادرة البلمرة بالحرارة أو الإشعاع، من خلال انتشار diffusion مبادر مناسب أو حفّاز مثبت داخل الطبقات قبل عملية الملء بالمونومير.

هنالك حالات يحصل فيها تقشير كامل، لأنّ القوة المحركة نحو التقشير الكامل هي البلمرة. ونتيجة الطاقة السطحية العالية للغضار، فإنّ طبقات الغضار تطبّق جذباً على وحدات المونومير نحو داخل الأروقة galleries حتى يجري الوصول إلى توازن. تحدث تفاعلات البلمرة بين الطبقات وعند قطبية منخفضة وتزيح التوازن بهدف انتشار أنواع قطبية جديدة بين الطبقات لتقشّر الغضار تدريجياً.

الطريقة الثانية هي تشتت المحلول التي يجري فيها تقشير السيليكات إلى طبقات أحادية باستعمال مذيب يكون فيه البوليمير (أو ما قبل البوليمير prepolymer في حال كانت البوليميرات غير منحلة مثل البولي إيميد) منحلاً. يمكن لمثل هذه الطبقات السيليكاتية، بالاعتماد على القوى الضعيفة التي تحافظ على الطبقات متحدة، أن تتشتت بسهولة في مذيب مناسب بفعل زيادة الأنتروبية الناتجة عن عدم انتظام الطبقات والتي تفوق أنتروبية انتظام الصفيحات.

يجري بعدئذ امتزاز البوليمير على الطبقات التي قسمت إلى صفائح، وعندما يتبخر المذيب (أو يجري ترسيب المزيج)، تجتمع الطبقات ثانية ممتلئة بالبوليمير لتشكّل في أفضل الحالات، بنية مرتبة ومتعددة الطبقات، أي مورفولوجيا مقحمة.

وعلاوة على ذلك، هنالك إقحام المصهور. في هذه الطريقة، يجري مزج السيليكات بحاضنة البوليمير المتلدن حرارياً في حالته المصهورة. وتحت هذه الظروف وإذا كان سطح الطبقة متوافق بصورة كافية مع البوليمير المختار، فإنّه يمكن سحب سلاسل البوليمير إلى الفراغ ما بين الصفيحات وتشكيل مادة مركبة نانوية مقحمة أو مقشّرة.

إنّ القوة المحركة في عملية إقحام المصهور هي مساهمة أنتالبية التأثيرات المتبادلة بين البوليمير والغضار. وميزة هذه التقنية هي عدم استعمال مذيب (Ke & Stroeve, 2005; Souza et al., 2006).

وأخيراً، تُستعمل أيضاً طريقة أقل شيوعاً يجري فيها مزج معلق طيني slurry للغضار مباشرة مع البوليمير. تقوم فكرة هذه

التقنية على زيادة التباعد القاعدي للغضار في المرحلة الأولى من السيرورة ببلمرة المونوميرات أو بتعليق الغضار في الماء/المذيبات، ومن ثمّ تُقحم الحاضنة البوليميرية ضمن التباعد القاعدي المتزايد (Kaneko et al., 2007).

5. تعديلات البوليمير والغضار لتكوين المادة المركبة النانوية

في بعض الحالات، لا يكون البوليمير أو الغضار متوافقاً كيميائياً ولذلك هنالك حاجة إلى تعديل كيميائي لهذه المواد لتكوين المادة المركبة النانوية. هنالك تقنيتان شائعتان هما: استعمال عامل توافق compatibilizer agent والتآلف العضوي organophilization للغضار.

وكثيراً ما يمكن لعامل التوافق أن يكون بوليميراً ذا طبيعة تتوافق كيميائياً مع البوليمير والغضار، من خلال معالجة مثل زرع عنصر كيميائي يضم زمراً فعالة أو البلمرة المشتركة مع بوليمير آخر يضمّ أيضاً زمراً فعالة، بحيث تُؤمَّن التوافقية بين المواد التي ستشكّل المادة المركبة النانوية (Ke & Stroeve, 2005).

يهدف التآلف العضوي للغضار إلى الوصول إلى مفاعيل متبادلة أفضل بين الغضار والبوليمير، ويقوم على تبديل كاتيونات ما بين الصفيحات (عموماً أيونات الصوديوم والكالسيوم) بجزيئات عضوية ذات شحنات موجبة بحيث تعادل الشحنات السالبة لطبقات السيليكات، بهدف إنتاج غضار متآلف عضوياً organophilic clay. عموماً، تُستعمل الحموض الأمينية (Usuki et al., 1993)، وألكيل الأمونيوم وغيره من أملاح هذه العائلة التي تحسّن قابليةَ ترطيب الغضار من قبل الحاضنة البوليميرية، مما يسهل دخول الجزيئات العضوية إلى ما بين الصفيحات (De Paiva et al., 2008; Leite et al., 2010).

6. المواد المركبة النانوية من البولي سلفون والمحتوية على الغضار

بدأت أبحاث المواد المركبة النانوية من البولي سلفون والمحتوية على الغضار بالظهور في الأدبيات في 2001. بعد ذلك، نُشر عدد هائل من الأوراق وبراءات الاختراع في العديد من المجلات المتخصصة. فيما يلي، سوف تُعرَض أمثلةٌ عن التقدم العلمي المرتبط بهذه المواد وذلك وفقاً للتقسيمات التالية: بولي سلفون (PSf)، وبولي(إيثر سلفون) (PES) ومشتقات البولي سلفون.

6.1. المواد المركبة النانوية بولي سلفون-غضار

عُرضت في الأدبيات بعض الأوراق عن المواد المركبة النانوية PSf–غضار. كانت الأولى المنشورة في 2001 عن تحضير المواد المركبة النانوية من البولي سلفون مع المونموريونيت المعدّل عضوياً ببروميد دوديسيل الأمونيوم بتشتيت المحلول في ثنائي ميتيل أستاميد. جرى إنتاج مواد مركبة نانوية مقشرة ذات خواص ميكانيكية وثبات حراري محسّنين، رغم أنّ هاتين الخاصيتين، وفقاً للمؤلفين، لم تتحسنا كثيراً لأن البولي سلفون بوليمير عالي الأداء ذو خواص جيدة جداً ومن الصعب تحسينهما. وعلاوة على ذلك، اقترح المؤلفون القيام باختبارات أخرى في المستقبل لتقييم خواص مختلفة مثل خواص التآكل والانتشار (Sur et al., 2001).

لذلك تحرّت دراسة أخرى حيث استعملت تشتت المحلول خواص التآكل لأغشية الفصل من المواد المركبة النانوية من البولي سلفون المحضرة من مونموريونيت كونيبيا Kunipia–F المعدل عضوياً بدوديسيل أمين. أنتج محتوى منخفض من الغضار (1% وزناً) موادَّ مركبة نانوية بخواص متفوقة في الحجز ومضادة للتآكل نتيجة تشتّت طبقات السيليكات التي تعيق مسار انتشار الأوكسجين والماء (Yeh et al., 2004).

أظهرت أيضاً براءة اختراع إمكانية تحضير مواد مركبة نانوية من البولي سلفون مع غضار سمكتيتي قد عُدّل عضوياً بأيونات الأمونيوم الرباعية وفق نوعين من التآلف العضوي organophilization: تشتيت الغضار في الماء أو بثق الغضار الجاف مع معدل عضوي. حُضّرت المادة المركبة النانوية بالإقحام في المصهور melt intercalation في عدة أنواع من الآلات مثل الباثقات، ومطاحن اللف، وخلاطات من نوع بانبري ®Banbury، وخلاطات مستمرة بانبري. أمكن الوصول إلى ميزات مثل تحسين معامل الشد، ومقاومة الشد، والحجز الغازي ودرجة حرارة التشوه الحراري عبر توليد مزائج مقحمة أو مقشّرة (Ross & Kaizerman, 2003).

جرى تحضير مزيج blend مؤلّف من PSf، سيانات الإستر وMMT متآلف عضوياً بالإقحام في المصهور. وعلى الرغم من عدم التعديل الملحوظ في معامل الانعطاف flexural modulus، فإنّ كلاً من الثبات الحراري ومتانة الكسر fracture toughness، وطاقة الكسر fracture energy قد تحسنت بالمقارنة مع الحاضنتين بسبب مستوى الالتصاق الجيد لجسيمات PSf بالحاضنة إضافة إلى التشتت المتجانس لصفيحات الغضار في الجملة (Mondragon et al., 2006).

في عام 2006 حُضّرت ثانية أغشية فصل من مواد مركبة نانوية من البولي سلفون بالتشتيت في المحلول solution dispersion في الـ NMP باستعمال غضار كلويزيت الصوديوم Cloisite Na غير المعدل وغضار كلويزيت معدل (30B و93). لقد عزّز استعمال الكلويزيت 30B فقط تشكّل المادة المركبة النانوية مع مورفولوجيا مقشرة/مقحمة. قادت هذه البنية إلى خواص ميكانيكية وقابلية ترطيب محسنة، وسمحت أيضاً باستعمالها في عمليات الترشيح الفائق ultrafiltration (Monticelli et al. 2006).

هناك نوع آخر من المواد المركبة النانوية جرى إنتاجه بالتشتيت في المحلول، مؤلّف من البولي سلفون والإبوكسي، مع المونموريونيت المعدل عضوياً ببروميد سيتيل ثلاثي ميتيل الأمونيوم. وقد جرى الحصول على مواد مركبة نانوية مقشرة ومتجانسة مع خواص ميكانيكية محسنة (Rajasekaran et al., 2008).

لقد حُضّرت مواد مركبة نانوية من البولي سلفون بتماس عامل مضاد جرثومي بوليميري مع الغضار (مثل كلويزيت الصوديوم) وتشتيت لاحق لصفيحات الغضار في حاضنة البولي سلفون لتطبيقات كثيرة (Gao et al., 2008).

استُعمل البولي سلفون المسلفن، المنتج بالسلفنة بحمض كلور السلفوني، مع اللابونيت laponite في تحضير غشاء فاصل للتبادل البروتوني من مادة مركبة نانوية بالتشتيت في المحلول. لقد وُجد أنّ ناقلية البروتون، وهي سمة مهمة في غشاء الفصل للتبادل البروتوني، قد ازداد بمقدار 25% بدون التأثير على احتجاز الماء، ما يسمح باستعماله في خلية الوقود (Lixon–Buquet et al., 2008; Lixon–Buquet et al., 2010).

في عام 2005، بدأ تحضير أغشية الفصل من المواد المركبة النانوية بولي سلفون–غضار في مجال الترشيح في جامعة ساو باولو، البرازيل. ولأنّ تقانة أغشية الفصل لها دور مهم في تقنيات الفصل، مثل معالجة المياه ومياه الصرف، والصناعات الكيميائية والتعدينية والبتروكيميائية، والصناعات الغذائية ومجال الفصل الحيوي، ينبغي إيلاء اهتمام خاص لتحضير أغشية الفصل، وخصوصاً أغشية الفصل البوليميرية التي تُستعمل إلى حد كبير في عمليات الفصل. وبعد الأبحاث حول تحضير أغشية الفصل من البولي سلفون المنجزة في بدايات الـ 2000، وُجد أنّ التآلف المائي hydrophilicitiy لأغشية الفصل كان منخفضاً ويمكن أن يتسبب بتخفيض في تدفق الماء وانسداد بنمو المتعضيات fouling على سطح غشاء الفصل. ولذلك، توجّب إيجاد بديل لتحسين هذه الخاصة.

لقد استُعملت تقنيات مثل استعمال تفاعلات السلفنة والبلاسما لتحسين هذه السمة. ولكن باستثناء تحسين التآلف المائي

hydrophilicity، فإنّ الخواص الميكانيكية والحرارية قد تضررت باستعمال هذه المقاربات. ولهذا، كان من الضروري التحري عن تقنية يمكنها أن تحسِّن من قابلية ترطيب wettability غشاء الفصل من دون إلحاق الضرر بالخواص الأخرى للمادة.

وحالما عُرفت تقانة المواد المركبة النانوية بكونها فعالة في تحسين خواص عديدة، فقد اختيرت لتحضير غشاء فصل أكثر تآلفاً مع الماء. ولأنّ مونموريونيت الصوديوم من ويومينغ Wyoming هو غضار متآلف مع الماء، فقد استُعمل حينها هذا الغضار في تحضير أغشية فصل من مواد مركبة نانوية من البولي سلفون.

استُعملت كثيفاً طريقة قلب الطور الرطب wet–phase inversion، المطورة أول مرة من قبل لوب وسوريراجان (Loeb & Sourirajan, 1962)، في تحضير أغشية الفصل البوليميرية وهي تقوم على حلّ البوليمير في مذيب مناسب، متبوعاً بالصب على صفيحة زجاجية وغمر هذا التجهيز الحاوي على غشاء البوليمير في حمام من لا مذيب، حيث يحصل تبادل بين المذيب واللامذيب، مولّداً تخثّر غشاء الفصل وتشكّله. لقد جرى استعمال تركيب من التشتت في المحلول من تقانة المواد المركبة النانوية مع المرحلة الأخيرة من طريقة قلب الطور الرطب، أي الغمر في حمام من لا مذيب، في تحضير أغشية فصل من البولي سلفون–مونموريونيت.

كان البوليمير المختار بولي سلفون يودل Udel ® P–1700 تفضلت شركة سولفي للبوليميرات المتطورة Solvay Advanced Polymers بتزويده؛ وكان المذيب هو N– ميتيل–2–البيروليدون واللامذيب هو الماء المقطر عند درجة حرارة الغرفة. وقد جرى استعمال مونموريونيت الصوديوم من ويومينغ (الاسم التجاري من سيغما Sigma)، مع سعة تبادل كاتيوني cation exchange capacity معادلة لـ 95 meq/ 100g، بدون أي تآلف عضوي.

جرت دراسة محتويات مختلفة من الغضار في هذا البحث، وقد كانت 0.0، 0.5، % 3.0 وزناً وتشتيت هذه المحتويات من المونموريونيت و 25% وزناً من الـ PSf تحت التحريك الميكانيكي القوي. جرى صب هذه المشتتات على حامل زجاجي وجرى غمرها في حمام من الماء المقطر. وبعد دقيقة، جرى نزع كامل لأغشية الفصل عن سطح الزجاج.

لقد استُعمل انعراج الأشعة السينية عند الزوايا الصغيرة Small–angle X–ray diffraction (SAXRD) [30–40kV mA؛ وإشعاع CuK_α (λ =0.154 nm)، بمعدل 0.6°/min في المجال (2θ) بين 1.5–25°]، والإجهارية الإلكترونية الماسحة والنافذة (SEM، وTEM بالترتيب) بغية التقصي عن مورفولوجيا المواد المركبة النانوية وغشاء الفصل.

جرى تقييم الخواص الحرارية بالقياس الوزني الحراري thermogravimetry (TGA) (25–900°م، وتدفق الهواء 50 mL/min؛ ومعدل التسخين 10°C/min وكتلة العينة 5 mg) والخواص الميكانيكية باختبارات الشد tensile tests وفقاً للمواصفة القياسية ASTM D882–02. جرت قياسات زاوية تماس الماء للتقييم الكمي للتآلف المائي لغشاء الفصل ابتداء من الطاقة الحرة للإماهة المعطاة بعلاقة يونغ–دوبري Young–Dupré (المعادلة 1):

$$(1+\cos\theta)\gamma_W^{TOT} = -\Delta G_{SW}$$

حيث γ_W^{TOT} هو التوتر السطحي الكلي للماء، ويساوي 73 mJ. m^{-2} (Lapointe et al., 2005).

من نتائج SAXRD (الجدول 1) كان من الممكن ملاحظة أنّه بما أنّ MMT قد أبدى تباعداً قاعدياً 14.8 Å وكلا مخططي الانعراج قد أظهرا تباعداً قاعدياً 13 Å، هنالك تشكّل لمواد مركبة نانوية مقحمة. وبغية برهان إقحام سلاسل البولي سلفون بين طبقات السيليكات، جرى تكليس أغشية الفصل حتى 300°C ثمّ أجري SAXRD. وقد كُشفت التباعدات القاعدية مرة ثانية البالغة 13 Å مما يبرهن على أنّ السلاسل البوليميرية قد أُقحمت في هذه المواد وليس هناك جزيئات ماء، في الحالة الأخيرة كان التباعد القاعدي قد انخفض إلى 10 Å مما قد يعني انهيار طبقات الغضار بسبب غياب السلاسل البوليميرية فيما

بينها (Grim & Güven, 1978).

وبهدف دعم نتائج SAXRD، جرى الحصول على صور TEM. في أغشية الفصل المحضرة مع % 3.0 وزناً من الغضار، إلى جانب إقحام PSf يمكن رؤية صفيحات الغضار الفردية، مما يُظهر مورفولوجيا معقدة مع بنية إقحام/تقشير جزئي (الشكل 3).

الشكل 3: صورة TEM للغشاء الفاصل المحضر من تشتت يحوي 3.0 % وزناً من الغضار.

جرى أيضاً تقييم تشتت جسيمات الغضار في حاضنة PSf بالصور الميكروغرافية SEM (الشكل 4). لا يمكن رؤية جسيمات الغضار في الصور الميكروغرافية للمقطع العرضي لأي من أغشية الفصل، مما يعني أنّ هنالك تشتتاً جيداً في الحاضنة البوليميرية. وعلاوة على ذلك، فإنّ إضافة الغضار لم يحفّز تغيراً في مورفولوجيا المقطع العرضي لشبيه الخلية. ولذلك، يمكن استعمال أغشية الفصل من المواد المركبة النانوية في التطبيقات ذاتها التي كان الـ PSf مصمماً لها.

لم تغيّر إضافة الغضار من شكل منحنيات TGA أيضاً بالمقارنة مع خواص PSf (Lisa et al., 2003). تبدي المواد المركبة النانوية من البولي سلفون خسارة كتلية على مرحلتين بحدود 450°C تعود إلى تفكك PSf. من الجدول 1، من الممكن ملاحظة زيادة في درجة حرارة بداية التفكك من 3 إلى 29°C بالترتيب. ويمكن شرح هذا التحسن في الثبات الحراري بخواص الحجز التي تمنحها طبقات الغضار بحيث تعيق انتشار الأكسجين في المواد وبفعل المتاهة المرتبطة بالمسار المتعرج الذي يتوجب على جزيئات الأكسجين أن تمر عبره. وهكذا فإنّ هذين الأثرين مجتمعين يؤخران التطاير (Lu et al., 2006).

محتوى الغضار (wt.%)	d001 لأغشية الفصل غير المكلّسة	d_{001} لأغشية الفصل المكلّسة	درجة حرارة بداية التفكك (°C)	الامتطاط عند الكسر (%)	مقاومة الشد (MPa)	ΔG_{SW} ($mJ\ m^{-2}$)
0.0	0	0	449	31.7±0.7	7.8±0.5	−92.4
0.5	13	13	452	33.8±0.6	8.3±0.6	−95.3
3.0	13	13	478	36.4±0.8	9.8±1.1	−96.1

الجدول1 : التباعد القاعدي (d001) لأغشية الفصل المكلّسة وغير المكلّسة، ودرجة حرارة بداية التفكك، والامتطاط عند الكسر، ومقاومة الشد، والطاقة الحرة للإماهة (ΔGSW) لأغشية الفصل وفقاً لمحتوى الغضار.

الشكل 4: صورة SEM لغشاء الفصل المحضر من التشتت الحاوي 3% وزناً من الغضار.

يمكن ملاحظة تحسّن في الخواص الميكانيكية أيضاً عند تكوُّن المواد المركبة النانوية، كما هو مبين في الجدول 1. ومع أنه إضافة المونموريونيت كما هو معروف يساهم بتخفيض الاستطالة عند الكسر (Nigam et al. 2004)، فإنّ هذه السمة قد تحسّنت في غشاء الفصل المحضر من المواد المركبة النانوية ربما بفضل إعادة ترتيب طبقات الغضار في اتجاه التشوّه (Yeh et al., 2004).

وأخيراً، ازداد التآلف المائي مع ازدياد محتوى الغضار وأصبحت قيم الطاقة الحرة للإماهة في أغشية الفصل من المواد المركبة النانوية قريبة من القيمة الحقيقية للمواد المتآلفة مائياً، $\Delta G_{SW} \leq -113 mJm^{-2}$، (van Oss, 1994).

وهكذا جرى الوصول إلى غشاء فصل من مواد مركبة نانوية من البولي سلفون قابل لأن يُستعمل في عمليات الترشيح بتآلف مائي أعلى، وخواص ميكانيكية وحرارية محسنة باستعمال غضار متآلف مائياً عبر جمع تقنيتي تشتيت المحلول وقلب الطور الرطب (Anadao et al., 2010).

6.2. المواد المركبة النانوية بولي(إيثر سلفون)-غضار

يمكن أن نجد في الأدبيات بعض الدراسات عن المواد المركبة النانوية بولي(إيثر سلفون)–غضار. نُشرت الأولى عام 2006 وكانت مرتبطة بالتقصي حول خواص الحجز في المواد المركبة النانوية من البولي(إيثر سلفون) المعدل بالبلاسما/المونموريونيت المعدل عضوياً. وقد لوحظت تحسينات ملموسة في معامل التخزين ونفاذية الماء/الأكسجين بالمقارنة مع PES النقي (Wu & Yang, 2006).

لقد دُرس أيضاً استعمال الأتابلجيت attapulgites في تحضير المواد المركبة النانوية مع المزيج إبوكسي/ بولي(إيثر سلفون). لقد زاد ترتيب جسيمات الأتابلجيت من التأثير المتبادل بين طوري الإبوكسي وبولي(إيثر سلفون) وحسّن من معامل المادة (Zhao et al., 2008).

في عام 2010 أُنجز بحث متعلق بغشاء فصل للتبادل البروتوني من مادة مركبة نانوية بولي(إيثر سلفون) المسلفن–المونموريونيت المتآلف عضوياً، محضر بتشتيت المحلول بمحتويات مختلفة من الغضار. أظهر غشاء الفصل المنتج بـ 3.0

% وزناً من الغضار انتقائية عظمى $520,000\ S\ s\ cm^{-1}$ بالإضافة إلى ذلك، أبدت الأغشية جميعها أداء أفضل في خلية الوقود بالميثانول المباشر بالمقارنة مع غشاء النافيون Nafion® 117. برهنت ميزات أخرى مثل التكلفة المنخفضة، وقابلية المعالجة المناسبة، ونفاذية الميثانول المخفّضة وغيرها إمكانيةَ تطبيق هذه المادة المركبة النانوية في تطبيقات خلية الوقود بالميثانول المباشر (Hasani–Sadrabadi et al. 2010).

جرى تحضير مادة مركبة نانوية من إبوكسي–بولي(إيثر سلفون)–كلويزيت B 30 ووُصّفت من قبل مجموعة من الهند. قاد استعمال تقنيتين مختلفتين للتحضير، الأمواج فوق الصوتية والطحن الكوكبي بالكرات، إلى تشكّل مورفولوجيات متمايزة: مقحمة ومقشرة بالترتيب. ومع أنّ إضافة الغضار قد حسّنت كل الخواص الميكانيكية، وخصوصاً في حالة المورفولوجيا المقشرة، فإنّ انخفاضاً حاداً في مقاومة الشد والانعطاف كان مع تزايد محتوى الغضار. تحسّنت أيضاً خواص الحجز وجرى الاحتفاظ بالشفافية الضوئية حتى 5% وزناً من الغضار (Asif et al., 2010).

6.3. أغشية الفصل من مشتقات البولي سلفون-غضار

على حد علم المؤلف، هنالك فقط دراسة واحدة حول مشتق البولي سلفون، بولي(أريلين إيثر سلفون) حتى الآن. وقد أُنتجت مادة مركبة نانوية مقشرة بتقنية التشتت بالمحلول. وقد جرى الحصول على قيمة أعلى لناقلية البروتون ونفاذية الميثانول بالمقارنة مع النافيون Nafion® 115 وهو مادة مستعملة على نطاق واسع في أغشية الفصل في خلايا الوقود. لقد تحسنت أيضاً الخواص الميكانيكية بالمقارنة مع اليوليمير النقي. أظهرت هذه الميزات أنّ هذه المواد المركبة النانوية يمكن استعمالها في عمليات خلايا الوقود بالميثانول المباشر (Choi et al., 2008).

7. الخاتمة

بما أنّ لدائن البولي سلفون تُعتبر بوليميرات عالية الأداء، كما أشار إلى ذلك مؤلف أول ورقة منشورة حول المواد المركبة النانوية من البولي سلفون، فإنّ ميزاتٍ مثل الخواص الميكانيكية والحرارية لم تتغير بصورة ملحوظة عند تشكل المادة المركبة النانوية. غير أنّ خواصاً أخرى، مثل خواص الحجز والتآكل والتآلف المائي يمكن أن تتحسّن باستعمال تقانة المواد المركبة النانوية الغضارية.

باستثناء بحثي، الذي استعمل مونموريونيت الصوديوم، أظهرت الأعمال الأخرى الاستعمال الكثيف للغضار العضوي في تحضير هذه المواد المركبة النانوية. وكانت طريقة التحضير الأكثر استعمالاً هي التشتت بالمحلول؛ مع أنّ الإقحام بالصهر يمكن أن يقدم أيضاً إمكانية لإنتاج أغشية فصل من المواد المركبة النانوية بولي سلفون–غضار ويمكن أن تجري دراسته بشكل أكبر في المستقبل. ولأنّ المواد المركبة النانوية بولي سلفون–غضار قد أُنتجت بصورة رئيسية بهذه التقنية التي يمكن أن تُستعمل جنباً إلى جنب مع طريقة قلب الطور الرطب، المستعملة على نطاق واسع في تحضير أغشية الفصل، كما هو موضح في نتائج هذا المؤلِّف، فإنّ تطبيقات المواد المركبة النانوية المعروضة في الأدبيات مركزة للغاية على مجال أغشية الفصل، سيما في ميادين الترشيح وخلايا الوقود. أظهرت الدراسات التي تتعلق باستعمال مزائج مؤلفة من البولي سلفون مع بوليمير آخر أنّ هذه المواد المركبة النانوية يمكن أن تُستعمل في مجال الفضاء.

وأخيراً، بامتلاك المعرفة المطورة في هذه المجالات، يمكن في المستقبل الوصول إلى سمات محسنة نوعية باستعمال تقانة المواد المركبة النانوية الغضارية مع أنواع مختلفة من الغضار. وعلاوة على ذلك، وكما ذُكر من قبل، فإنّ التقصي عن استعمال تقنيات مختلفة لتحضير البولي سلفون يمكن أن يكون مثيراً للاهتمام بغية إنتاج مواد مركبة نانوية بخواص مختلفة.

8. شكر

شركة سولفاي Solvay مشكورة لتوفير البولي سلفون ®Udel.

9. المراجع

Alexandre, M. & Dubois, P. (2000) Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Materials Science & Engineering R, Vol. 28, pp. 1-63.

Anadao, P., Sato, L.F., Wiebeck, H. & Diaz, F.R.V. (2010) Montmorillonite as a component of polysulfone nanocomposite membranes. Applied Clay Science, Vol. 48, pp. 127-132.

Anadao, P.; Wiebeck, H. & Dيaz, F.R.V. (2011). Panorama da pesquisa acadêmica brasileira em nanocompositos polimero/ argila e tendências para o futuro. Polimeros: Ciência e Tecnologia, in press.

Asif, A.A., John, B., Rao, V.L. & Ninan, K.N. (2010) Surface morphology, thermomechanical and barrier properties of poly(ether sulfone)-toughened epoxy clay ternary nanocomposites. Polymer International, Vol. 59, pp. 986-997.

Brigatti, M.F., Galan, E. & Theng, B.K.G. (2006) Structures and mineralogy of clay minerals. In: Handbook of Clay Science, Bergaya, F., Theng, B.K.G. & Lagaly, G., pp.19-86, Elsevier: Amsterdam.

Callister, W.D. (1994) Materials Science and Engineering: an introduction. John Wiley & Sons, New York.

Carter, L.W., Hendricks, J. G. & Bolley, D. S. (1950). Elastomer Reinforced With A Modified Clay. National Lead Co. US Patent 2531396.

Chawla, K.K. (1987) Composite Materials: Science and Technology. Springer Verlag, New York.

Choi, Y.S., Kim, T.K., Kim, E.A., Joo, S.H., Pak, C., Lee, Y.H., Chang, H. & Seung, D. (2008) Exfoliated sulfonated poly(arylene ether sulfone)-clay nanocomposites. Advanced Materials, Vol. 20, pp. 2341-2344.

Choudalakis, G. & Gotsis, A.D. (2009) Permeability of polymer/ clay nanocomposites: A review. European Polymer Journal, Vol. 45, pp. 967-984.

Conway, R. (2004) Using nanotechnology to provide active and passive barriers in beverage packaging application. Proceedings of 4th World Congress in Nanocomposites, San Francisco, Sep. 2004.

Cox, H., Dearlove, T., Rodges, W., Verbrugge, M. & Wang, C. S (2004) Nanocomposite systems for automotive applications. Proceedings of 4th World Congress in Nanocomposites, San Francisco, Sep. 2004.

Esteves, A.C.C., Barros-Timmons, A. & Trindade, T. (2004) Nanocompositos de matriz. polimérica: estratégias de sintese de matérias hibridos. Quimica Nova, Vol. 27, pp. 798-806.

De Paiva, L., Morales, A. & Dيaz, F.R.V. (2008) Organoclays: Properties, preparation and applications. Applied Clay Science, Vol. 42, pp. 8-24.

Gao, F. & Nigmatullin, R. (2008) Method of preparing an antimicrobial polymer nanocomposites. Nottingham Trent University. UK Patent 2450475.

Goldman, A.Y. & Copsey, C.J. (2004) Multilayer barrier liner material with nanocomposites for packaging applications. Proceedings of 4th World Congress in Nanocomposites, San Francisco, Sep. 2004.

Grim, R.E., Güven, W., (1978) Developments in sedimentology – Bentonites - geology, mineralogy, properties and uses. Elsevier, New York.

Hasani-Sadrabadi, M.M., Dashtimogradam, E., Ghaffarian, S.R., Hasani-Sadrabadi, M.H., Heidari, M. & Moaddel, H. (2010) Novel high-performance nanocomposite proton exchange membranes based on poly(ether sulfone). Renewable Energy, Vol. 35, pp. 226-231.

Hull, D. (1981) An Introduction to Composite Materials. Cambridge University Press, Cambridge.

Kaneko, M.L.Q.A., Torriani, I. & Yoshida, I.V.P. (2007) Morphological evaluation of silicone/clay slurries by small-angle/wide-angle X-ray scattering. Journal of Brazilian Chemistry Society, Vol. 18, pp. 765-773.

Kaneko, M.L.Q.A., Torriani, I. & Yoshida, I.V.P. (2007) Morphological evaluation of silicone/clay slurries by small-angle/wide-angle X-ray scattering. Journal of Brazilian Chemistry Society, Vol. 18, pp. 765-773.

Kawasumi, M. (1989) Process for producing composite material. Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho. US Patent 4810734.

Ke, Y.C. & Stroeve, P. (2005). Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites. Elsevier. Amsterdam.

Lapointe, J.-F., Gauthier, S.F., Puliot, Y. & Bouchard, C. (2005) Characterization of interactions between β-lactoglobulin tryptic peptides and a nanofiltration membrane: Impact on the surface membrane properties as determined by contact angle measurements. Journal of Membrane Science, Vol. 261, pp. 36-48.

Leite, I.F., Soares, A.P.S., Carvalho, L.H., Raposo, C.M.O. & Malta, O.M.L. (2010) Characterization of pristine and purified organobentonites. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 100, pp. 563-569.

Lisa, G., Avram, E., Paduraru, G., Irimia, M., Hurduc, N. & Aelenei, N. (2003) Thermal behaviour of polystyrene, polysulfone and their substituted derivatives. Polymer Degradation Stability, Vol. 82, pp.73-79.

Lixon-Buquet, C., Dargent, E., Langevin, D., Marais, S. & Nguyen, Q.T. (2008) Synthesis andcharacterization of a new sulfonated polysulfone/clay-SO3H as proton exchange membrane for fuel cell application. Proceedings of Fundamental and Developments of Fuell Cell Conference, Nancy, Dec. 2008.

Lixon-Buquet, C., Fatyeyeva, K., Poncin-Epaillard, F., Schaetzel, Dargent, E., Langevin, D., Nguyen, Q.T. & Marais, S. (2010) New hybrid membranes for fuel cells: Plasma treated laponite based sulfonated polysulfone. Journal of Membrane Science, Vol. 351, pp. 1-10.

Loeb, S. & Sourirajan, S. (1962) High-flow semipermeable membranes for separation of water from saline solutions. Advances in Chemistry Series, Vol. 38, pp. 117-132.

Lu, H., Hu, Y., Ling, M., Chen, Z. & Fan, W. (2006) Structure characteristics and thermal properties of silane-grafted-polyethylene/clay nanocomposite prepared by reactive extrusion. Composite Science and Technology, Vol. 66, pp. 3035-3039.

Mittal, V. (2009) Polymer layered silicate nanocomposites: A Review. Materials, Vol. 2, pp. 992- 1057.

Mofatt, W.G., Persall, G.W. & Wulff, J. (1964) The Structure and Properties of Materials. Vol. 1: Structure. John Wiley & Sons, New York.

Mondragon, I., Solar, L., Nohales, A., Vallo, C.I. & Gomez, C.M. (2006) Properties and structure of cyanate ester/ polysulfone/ organoclay nanocomposites. Polymer, Vol. 47, pp. 3401-3409.

Monticelli, O., Bottino, A., Scandale, I., Capannelli, G. & Russo, S. (2007) Preparation and properties of polysulfone-clay composite membranes. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 103, pp. 3637-2644.

Nigam, V., Setua, D.K., Mathur, G.N. & Kar, K.K. (2004) Epoxy-montmorillonite clay nanocomposites: Synthesis and characterization. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 93, pp. 2201-2210.

Okada, A., Fukushima, Y, Kawasumi, M., Inagaki, S., Usuki, A., Sugiyama, S., Kurauchi, T. & Kamigaito, O. (1988) Composite material and process for manufacturing same. Kabushiki Kaisha Toyota Chou Kenkyusho. US Patent 4739007.

Padilha, A.F. (1997) Materiais de Engenharia - microestrutura e propriedades. Hemus Editora, Sao Paulo.

Papin, R. (1993) Bentonite. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk Othmer, Vol. 3, pp. 339-360, John Wiley & Sons: New York.

Patterson, T. (2004) Nanocomposites- our revolutionary breakthrough. Proceedings of 4th World Congress in Nanocomposites, San Francisco, Sep. 2004.

Pavlidou, S. & Papaspyrides, C.D. (2008) A review on polymer-layered silicate nanocomposites. Progress in Polymer Science, v. 33, pp. 1119-1198.

Rabello, M.S. (2000) Aditivaçم o de Polيmeros. Artliber Editora, Sم o Paulo. Rajasekaran, R., Karilkalchozhan, C. & Alagar, M. (2008) Synthesis, characterization and properties of organoclay-modified polysulfone/ epoxy interpenetrating polymer network nanocomposites. Chinese Journal of Polymer Science, Vol. 26, pp. 669-678.

Ray, S. S. & Okamoto, M. (2003) Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in Polymer Science, Vol. 28, pp. 1539-1641.

Ross, M. & Kaizerman, J. (2003) Smectite clay/ organic chemical/ polymer compositions useful as nanocomposites. Elementis Specialties Inc., US Patent 6521690.

Schmidt, D., Shah, D. & Giannelis, E.P. (2002) New advances in polymer/layered silicate nanocomposites. Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol. 6, pp. 205-212.

Souza, M.A., Pessan, L.A. & Rodolfo Jr., A. (2006) Nanocompٔsitos de poli(cloreto de vinila) (PVC)/ argilas organofيlicas. Polيmeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 16, pp. 257-262.

Summers, G.J., Ndawuni, M.P. & Summers, C.A. (2003) Dipyridyl functionalized polysulfones for membrane production. Journal of Membrane Science, Vol. 226, pp. 21-33.

Sur, G.S., Sun, H.L., Lyu, S.G. & Mark, J.E. (2001) Synthesis, structure, mechanical properties, and thermal stability of some polysulfone/organoclay nanocomposites. Polymer, Vol. 42, pp. 9783-9789.

Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y, Okada, A., Kurauchi, T. & Kamigaito, O. (1993) Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for o-aminoacids by ε-caprolactam. Journal of Materials Research, Vol. 8, pp. 1174-1178.

Van Oss, C.J. (1994) Interfacial forces in aqueous media. Marcel Dekker, New York.

Van Vlack, L.H. (1984) Princيpios de Ciência e Tecnologia dos Materiais. Campus, Rio de Janeiro.

Wu, T.-M. & Yang, S.-H. (2006) Surface characterization and barrier properties of plasmamodified polyethersulfone/ layered silicate nanocomposites. Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics, Vol. 44, pp. 3185-3194.

Yeh, J-M., Chen, C.-LL., Chen, Y.-C., Ma, C.-Y., Huang, H.S. & Yu, Y.-H. (2004) Enhanced corrosion prevention effect of polysulfone-clay nanocomposite materials prepared by solution dispersion. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 92, pp. 631-637.

Yeh, J.-M. & Chang, K.-C. (2008) Polymer/layered silicate nanocomposite anticorrosive coatings. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 14, pp. 275-291.

Zhao, L., Zhan, G., Yu, Y., Tang, X. & Li, S. (2008) Influence of attapulgites on cure-reactioninduced phase separation in epoxy/poly(ether sulfone) blends. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 108, pp. 953-959.

VII. معالجة وتوصيف المواد المركبة النانوية السيراميكية ألومينا/كربيد الكروم

جو–لي هوانغ، براموداك. ناياك
جامعة تشينغ كونغ الوطنية – تايوان

1. المقدمة

تضيف المواد ذات المكونات على السلم النانوي بصفتها طوراً داعماً لأبعاد جديدة إلى المواد المركبة، متيحة بذلك تحسناً كبيراً في الخواص البنيوية والوظيفية. والمواد المركبة النانوية السيراميكية هي مزائج من حاضنات سيراميكية مختلفة ذات جسيمات وظيفية بمقاس نانومتري. وتضم مزايا هذه المواد المركبة النانوية: خواص ميكانيكية محسنة، وخواص سطحية، ونفاذية للغاز والماء والهيدروكربونات مخفضة، واستقرارية حرارية ودرجة حرارة تشوه حراري عاليتين، ومقاومة كيميائية كبيرة، ومظهر سطحي ناعم، وناقلية حرارية عالية. إنّ تضمين نسب مئوية قليلة فقط من جسيمات ذات مقاس نانوي يحقق تغييرات كبيرة في الخواص وتركيبات من الخواص لم يكن إنجازها من قبل ممكناً.

يمكن تقسيم المواد المركبة النانوية إلى ثلاثة أنواع؛ مواد مركبة ضمن حُبيبيّة intragranular، ومواد مركبة ما بين حُبيبية intergranular، ومواد مركبة نانو/نانو (Niihara, 1991) وذلك وفقاً لبنيتها الميكروية. في المواد المركبة النانوية ضمن وما بين حبيبيّة، يجري تشتيت الجسيمات ذات المقاس النانوي بصورة رئيسة ضمن حبيبات الحاضنة أو على حدود حبيبات الحاضنة، بالترتيب. وهدف هذه المواد المركبة هو تحسين الخواص الميكانيكية مثل القساوة، ومقاومة الكسر fractutre strength، والمتانة، والخواص الميكانيكية عند درجات الحرارة العالية مثل التقسية hardness، ومقاومات انقطاع التعب والزحف. من جهة أخرى، تتكوّن المواد المركبة نانو/نانو مما يشبه المشتّات dispersoids ومن حبيبات الحاضنة ضمن المقاس النانومتري. والهدف الرئيس من هذا النوع من المواد المركبة النانوية هو إضافة وظائف جديدة مثل قابلية التشغيل machinability واللدونة الفائقة super plasticity مثل المعادن إلى السيراميك.

1.1. اصطناع المواد المركبة النانوية السيراميكية

يُعدّ التوضع بالتبخير الكيميائي Chemical Vapor Deposition (CVD) طريقة مفضلة جداً لتشتيت الأطوار الثانية ذات المقاس النانوي ضمن حبيبات الحاضنة أو على حدود boundaries الحبيبات (Niihara & Hirai, 1986). كان Si_3N_4/TiN أول جملة محضرة بالـ CVD. ولكن الـ CVD ليس قابلاً للتطبيق في تصنيع مكونات ذات شكل معقد للإنتاج الكمي الكبير mass production كما أنها باهظة الثمن كثيراً. ويحتاج طريق المعالجة لتقنية أخرى لتحضير المواد المركبة النانوية السيراميكية. حاولت عدة مجموعات بحثية، متابعةً للعمل الأوليّ لنيهارا وناكاهيرا (Niihara & Nakahira, 1988)، أن تُحضّر المواد المركبة النانوية باستعمال طريق المعالجة. هنالك طرائق متعددة تنطوي ضمن طريق المعالجة مثل معالجة المساحيق التقليدية مثل (Borsa et al., 1999; Carroll et al., 1996; Niihara et al., 1989; Shapiro et al., 2009)، ومعالجة المحلول–هلام (Liu et al., 2006; Xu et al., 1994) والمعالجة البوليميرية (Borsa & Brook, 1995; Galusek et al., 2007). يمكن اصطناع المواد المركبة النانوية باستعمال بلاسما الأمواج الميكروية Vollath et al.,

(Vollath & Szabo, 2006; 1997. في هذه السيرورة، يجري طلاء مادة الحاضنة بطبقة من مادة طور ثانٍ. الميزة الأساسية لهذه التقنية هو أنّ ناتج التفاعل لا يشكّل تكتّلات قاسية بسبب الشروط النوعية في أثناء الاصطناع. لقد اصطُنعت المواد المركبة النانوية السيراميكية القائمة على الأوكسيد والنتريد باستعمال تقانة بلاسما الأمواج الميكروية (Vollath & Sickafus, 1993; Vollath & Sickafus, 1992). وحديثاً طُوّر الاصطناع ببلاسما الشرارة spark plasma synthesis (SPS) وهي تقنية متقدمة لاصطناع المواد المركبة النانوية السيراميكية. للتقنية ميزة كبيرة على تقنية التلبيد التقليدية، لأنّ العملية بأكملها يمكن أن تنتهي خلال دقائق قليلة، مما يسمح للحبيبات ذات المقاس النانوي من مسحوق التلبيد إضافة إلى بنيتها البلورية لأنّ تُحتجز ضمن الجسم الملبّد. لقد صُنعت في الأدبيات مواد مركبة نانوية متنوعة باستعمال SPS (Dusza et al., 2009; Kumari et al., 2009; Trombini et al., 2009). علاوة على ذلك، باستعمال كل تقنيات الاصطناع المذكورة أعلاه لتحضير المواد المركبة النانوية السيراميكية، من الصعب تشتيت جسيمات التقوية ذات المقاس النانوي بصورة منتظمة في جسيمات الحاضنة ذات السلم الميكروي. لقد أُرجعت هذه المشكلة إلى حقيقة أنّ الجسيمات النانوية تتكتل بسهولة بسبب المفاعيل المتبادلة بين الجسيمات. ويعزز التكتل توليد فراغات في أثناء التكثيف densification وعدم تجانس ميكروي للبنية. لقد أقرّ كوني ولفنشبيل Kunii & Levenspiel, 1977 بأنّه يمكن لمفاعل السرير المميّع fluidized bed reactor أن يؤمن بيئة ذات درجة حرارة وتركيز لطليعة الطلاء coating precursor منتظمين، مما يسمح بإمكانية التشتت الجيد لجسيمات التقوية النانوية في الحاضنة. تُعدّ المادة الأولية المبخّرة عند درجة حرارة منخفضة الخاصية الرئيسة لسيرورة توضع البخار كيميائياً المعدني–العضوي metal–organic chemical vapor deposition (MOCVD). إنّ الجمع بين تقانة السرير المميع التقليدية وتوضع البخار كيميائياً القياسية قد أثبت كونه طريقة فعالة في توضّع الجسيمات (Chen & Wei, 2002; Tsugeki et al., 1993).

1.2. خصائص المواد المركبة النانوية السيراميكية

إنّ البنية الميكروية والخواص الميكانيكية مثل القساوة الميكروية، ومقاومة الكسر، ومتانة الكسر هي الخصائص الرئيسة للمواد المركبة النانوية السيراميكية. علاوة على هذا، تبدي المواد المركبة النانوية أيضاً مقاومة للاهتراء، ومقاومة للزحف، ودرجة حرارة أداء عالية. واحدة من الخصائص الرئيسة وأكبر عيوب المواد السيراميكية هي قصافتها. ولقد حاول الباحثون أن يرمموا هذه العيوب ويحسّنوا من مقاومة المواد المركبة النانوية. لقد لوحظ أنّ مقاومة الكسر عند المواد القصفة يمكن أن تتحسّن فقط بزيادة متانة الكسر أو بتخفيض مقاس العيب الحرج critical flaw size (Davidge, 1979). ولذلك، فقد استثمرت جهود كبيرة في تقانة المعالجة المتقدمة لتقليص مقاس عيوب المعالجة وكثافتها (Lange, 1989). غير أنّ تصميم مواد سيراميكية أكثر متانة ومطاوعة للعيوب يعدّ مقاربة أكثر إثارة للاهتمام للتطبيقات الصناعية ذات النطاق الأوسع. يمكن زيادة متانة الكسر بتضمين مكونات متنوعة مبددة للطاقة مثل الجسيمات والصفيحات والشعيرات whiskers ضمن البنية الميكروية للسيراميك (Becher, 1991; Lange, 1973). تفيد مواد التقوية في حرف الشق أو في تأمين عناصر جسرية تعيق فتحاً أكبر للشق. وهناك مفهوم آخر يقوم على تضمين أربطة معدنية في الحاضنة السيراميكية (Sigl et al., 1988) لتشكّل عناصر جسرية للشقوق تمتص الطاقة بالتشوه اللدن.

1.3. آليات المواد المركبة النانوية السيراميكية

راجع شتيرنيتزك Sternitzke عام 1997 نمذجة المواد المركبة النانوية (آليات التمتين والتقوية) وقسّم الآليات في ثلاث مجموعات؛ الآلية –C، والآلية –K وآلية تقوية حدود الحبيبة. وتقوم الآلية –C على حقيقة أنّ الحاضنة تصبح مشذبة بعد إضافة كربيد السيليكون النانوي المقاس. ويقود تشذيب مقاس الحبيبة إلى مقاس حرج للعيوب أصغر ومقاومة أكبر. ترتبط الآلية –K بسلوك المنحني –R، وانحراف الشق، وتقوّس الشق في أثناء شده. لقد اقترح أوهجي Ohji et al., 1998 آلية تقوم على جسر جسيمي، حيث يحصل تدريع ضد التصدعات عندما تجسر (تسدّ) الجسيمات النانوية المقاس سطوحَ الشقوق. لقد رُبط تقوّس الشق وانحرافه بالمفاعيل المتبادلة لجبهة الشق مع مضمنات من طور ثان والتي تعتمد على فروقات في الخواص المرنة الحرارية للحاضنة والمضمنات. لقد شرح لفين وسكينو Levin et al., 1995 و Sekino et al., 1997 إنّ آلية تقوية المادة المركبة النانوية تنتج من الإجهادات المتبقية حول جسيمات الطور الثاني، ويولّد إضعاف الحاضنة وتقوية حدود الحبيبات تغيراً في نمط الكسر. يمكن فقط لجسيمات مشتتة نانوية المقاس أن تحسّن من المقاومة ومتانة الكسر.

2. المواد المركبة النانوية ألومينا/كربيد الكروم

تُعدّ الألومينا أحد أهم المواد في تطبيقات السيراميك الإنشائي بسبب خواصه الميكانيكية الممتازة واستقراره الكيميائي الجيد وخصائص درجات الحرارة العالية (Ghate et al., 1975; Wang & Hsu, 1996). ولكنّ قصافته الأصيلة ووثوقيته الضعيفة نسبياً جعلت من تمتين سيراميك الألومينا مجالاً بحثياً مهماً وصعباً في أيامنا هذه. لقد أُثبت أن تضمين أطوار تقوية بسيراميك ثانوي (مثلاً جسيمات، أو ألياف، أو صفيحات) تقنية تمتين سهلة وآمنة واقتصادية لسيراميك الألومينا (Chou & Green, 1992; Lio et al., 1989). هنالك عدة مقاربات من قبل الباحثين لتمتين حاضنة الألومينا بإضافة أطوار ثانوية مختلفة. ومن بين جميع المقاربات، تحسّن جسيمات التقوية من SiC الخواص الميكانيكية للمواد المركبة المحضرة من الألومينا (Anya, 1999; Sternitzke, 1997). ولكنّ تحسن المتانة ليس كبيراً في هذه المواد المركبة. من جهة أخرى، أُنجز بنجاح إدخال كربيد الكروم في حاضنة الألومينا لأغراض التمتين (Fu et al., 1994; Hunang et al., 2000; Lii et al., 1999). لقد أبدت المواد المركبة أوكسيد الألمنيوم/كربيد الكروم خواصّ ميكانيكية عالية بالمقارنة مع تلك الخاصة بطور الحاضنة بسبب معامل يونغ العالي لكربيد الكروم وقدرته البارزة في مقاومة حتّ درجات الحرارة العالية التي تصل إلى 1000°C. إضافة إلى ذلك، تجعل الناقلية الكهربائية الجيدة لكربيد الكروم من التشغيل بالتفريغ الكهربائي ممكناً.

إلى جانب جسيمات الطور الثاني، تكون تقويةُ المحلول الصلب solid solution strengthening آليةً أخرى لحاضنة الألومينا. لقد استُعمل أكسيد الكروم (Cr_2O_3) لتحسين الخواص الفيزيائية لـ Al_2O_3 (Bradt, 1967). ولأنّ لـ Cr_2O_3 البنية البلورية كورندوم ذاتها المشابهة لـ Al_2O_3، لذلك يمكن أن يشكّل Al_2O_3–Cr_2O_3 محلولاً صلباً استبدالياً substitutional solid solution في جميع النطاقات عند درجات حرارة عالية. لقد وُجد أنّ إضافة Cr_2O_3 يزيد من القساوة، ومقاومة الشدّ، ومقاومة الصدم الحراري لـ Al_2O_3.

يركّز هذا الفصل على معالجة المادة المركبة ذات الحاضنة السيراميكية ألومينا/كربيد الكروم بتوضّع البخار كيميائياً لأوكسيد

المعدن metal oxide chemical vapour deposition (MOCVD) في سرير مميع ويحلّل هذه المواد المركبة باستعمال تقنيات توصيف متنوعة. لقد جرى التحري عن معاملات الاصطناع، والبنية الميكروية، والخواص الميكانيكية لـ الألومينا/كربيد الكروم المحضر بثلاث سيرورات مختلفة، ألا وهي (i) التلبيد بالضغط الحار، و(ii) الإرجاع الكربوني الحراري، و(iii) التلبيد ببلاسما الشرارة وقد جرى تناولها بالتفصيل في الفقرات الآتية.

2.1. التفاصيل التجريبية

يصف هذا الجزء المساحيق الأولية، والأنواع المختلفة لعمليات الاصطناع مثل MOCVD، والتلبيد بالضغط الحار (HP)، والإرجاع الكربوني الحراري، والتلبيد ببلاسما الشرارة (SPS)، وتقانات التوصيف المختلفة المستعملة في العمل الحالي مثل انعراج الأشعة السينية (XRD)، والإجهارية الإلكترونية الماسحة (SEM)، والإجهارية الإلكترونية النافذة (TEM)، ومطيافية التشتيت الطاقي energy dispersive spectroscopy (EDS)، ومطيافية الإلكترون الضوئي ذي الأشعة السينية (XPS)، ومطيافية فقد طاقة الإلكترون electron energy loss spectroscopy (EELS). يظهر المخطط الانسيابي الإجراء التجريبي المفصّل في الشكل 1.

الشكل 1: المخطط الانسيابي للإجراء التجريبي المعتمد في العمل الحالي.

2.1.1. تحضير المساحيق والعينات

جرى استعمال سداسي كربونيل الكروم ($Cr(CO)_6$، 99%، شركة سترم للكيماويات Strem Chemicals Co.، الولايات المتحدة الأمريكية USA) على أنه مادة أولية لأوكسيد الكروم في سيرورة MOCVD. جرى استعمال مسحوق أوكسيد الألمنيوم بمتوسط مقاس حبيبي قدره 0.2–0.4 µm (A16–SG، ألكوا Alcoa، USA) على أنه مسحوق الحاضنة. جرى إدخال المادة الأولية المتبخرة محمولة بغاز الهليوم (نقاوة 99.9%) إلى مفاعل السرير المميّع من أجل سيرورة MOCVD. بالاعتماد على نتائج لاندر وجرمر Lander & Germer, 1947، جرى حفظ حاوية المادة الأولية عند الدرجة 75°C في الخلاء (10 torr). وبغية التقصي عن تأثير درجة الحرارة على المركّب المتوضّع على جسيمات Al_2O_3 المميعة، جرى تفكيك بخار $Cr(CO)_6$ في حجرة التمييع عند 300 و400°C بالترتيب. يتألف الجهاز من ست مركّبات: مزود الغاز، وطليعة MOCVD، ومفاعل السرير المميع، ومزوّد طاقة، ومتحكّم بدرجة الحرارة، ونظام خلاء مع مصيدة بالتبريد، كما هو موضّح تخطيطياً في الشكل 2 (Lin et al., 2006a). قيس الضغط في الحجرة بمقياس ضغط. وجرى وضع مضخة تخلية دوارة مع نظام اصطياد بالتبريد. جرى وصل متحكمات درجة الحرارة (TC) temperature controllers بنظام التسخين الذي يتحكم بدرجات الحرارة في مفاعل التمييع وحاوية المادة الأولية.

2.1.2. توصيف المسحوق المميع

جرى تحليل المسحوق المميع بانعراج الأشعة السينية (XRD؛ ريغاكو Rigaku D/MaxII، اليابان)، والإجهارية الإلكترونية بالنفاذ (TEM ؛ هيتاشي Hitachi FE–2000، اليابان) مزوّدة بمطيافية الأشعة السينية لتشتيت الطاقة (EDS؛ المملكة المتحدة). استُعملت مطيافية الإلكترون الضوئي ذو الأشعة السينية (XPS; VG Scientific 210, UK) لتحديد أطوار الطلاء باستعمال طاقة الروابط. لقد استُعمل جهاز (BET) (Micromeritics Gemini 2360, الولايات المتحدة الأميركية) لقياس مساحة السطح النوعي بامتزاز النتروجين، كما استُعمل المحلل C/O (LECO CS–244، الولايات المتحدة الأميركية) لقياس محتوى الكربون في المسحوق المطلي بطريقة الاحتراق. يُظهر الشكل 3 مخططات الانعراج XRD لـ $Cr(CO)_6$ المتفكك والمحضّر في السرير المميع عند 300°C و400°C. من الملاحظ عند 300°C أنّ المسحوق بطبيعته لا متبلّر تماماً، بينما يتألف عند 400°C من Cr_2O_3 مع طور CrC_{1-x} (Lin et al., 2006b).

الشكل 2: مخطط تمثيلي لـ MOCVD والسرير المميّع.

الشكل 3: مخطط انعراج الأشعة السينية لـ Cr(CO)6 المحضّر في السرير المميع عند (a) 300°C و(b) 400°C.

ينتج عن التفكك الحراري بمعزل عن الأوكسجين pyrolysis لـ $Cr(CO)_6$ عند 300°C تشكّل Cr_2O_3، وروابط C– Crو C–C الملحوظة في أطياف XPS (الشكل 4). يعرض الشكل أطياف XPS لمناطق Cr 2p و C 1s للمسحوق الموضّع والمحضر عند 300°C. يُظهر الشكل 4a قمتين توافقان الفصم سبين–مدار spin–orbit splitting $2p_{1/2}$ (اليمين) و$2p_{3/2}$ (اليسار) للكروم مع طاقات ربط 586.3 و 576.6eV بالترتيب. يوافق انزياح العصابة band shift لكلتا القمتين 9.7 eV

وهو بتوافق جيد مع المعطيات المذكورة سابقاً (Wagner et al., 1979) ويؤكّد وجود جسيمات Cr_2O_3 في المسحوق الموضّع. توفّر أطياف XPS لمناطق C 1s في الشكل 4b الدليل على أنّ هنالك على الأقل شكلين للكربون في المسحوق الموضّع. أحدهما للكربون الحر (C–C) عند 284.6 eV والآخر للكربون المرتبط مع ذرات الكروم (C–Cr) عند 283.5 eV.

تتوضّع المادة الأولية المتفككة بانتظام على Al_2O_3، وتَظهرُ الجسيمات النانوية المتوضعة في الصورة الميكروغرافية للـ TEM (الشكل 5a). وتظهر الصورةُ المدرجةُ نمطَ TEM للجسيمات النانوية المتوضّعة، والتي هي لا متبلّرة بطبيعتها. ومن الطيف EDS الظاهر في الشكل 5b، جرى التأكيد على أنّ الجسيمات النانوية تتألف بمعظمها من الـ Cr و O مع كميات قليلة من الكربون. إنّ وجود Cu هو نتيجة مساهمة شبكة النحاس.

الشكل 4: أطياف الإلكترون الضوئي ذو الأشعة السينية (a) المناطق Cr 2p و(b) والمناطق C 1s من مساحيق المواد المركبة المتوضعة والمحضرة عند 300°C في السرير المميع.

الشكل 5: صور ميكروغرافية TEM لـ (a) للجسيمات النانوية المتوضعة على الألومينا(b) طيف EDS لجسيمات الطلاء.

يظهر الجدول 1 محتوى الكربون في العينات المحضرة عند درجات حرارة تمييع مختلفة. إنّ محتوى الكربون هو 0.75 و0.23% للعينات المميعة عند 300°C و400°C بالترتيب. وهي تشير إلى أنّ المسحوق اللامتبلّر المتوضّع والمحضر عند

300°C ذو محتوى أعلى من الكربون من المسحوق المتبلّر المحضر عند 400°C. وربما هذا لأنّ للمسحوق غير المتبلّر سطحاً نوعياً ($25.5m^2/g$) أكبر من ذاك للمسحوق المتبلور ($11.2\ m^2/g$).

العينة	مصنعة في مفاعل تمييع	محتوى الكربون (%)	مساحة السطح BET (m^2/g)
1	300°C, 2h	0.75	25.5
2	400°C, 2h	0.23	11.2

الجدول1 : مساحة السطح النوعي للعينات ومحتوى الكربون فيها

3. المعالجة الكربونية الحرارية لجسيمات Cr2O3 المشتتة على جسيمات Al2O3

لقد أُنجزت أولاً المعالجة الكربونية الحرارية لمساحيق Cr_2O_3/Al_2O_3 المحضرة في فرن من الغرافيت عند درجات حرارة متنوعة من 700 إلى 1150°C تحت ظروف الخلاء (10^{-3} Torr) لمدة ساعتين. يُظهر الشكل 6 مخططات XRD لمسحوق التمييع المعالج من 700 إلى 1150°C في فرن الغرافيت لمدة ساعتين. إنّ قمم Cr_2O_3 الظاهرة بوضوح في مخططات XRD تشير إلى أنّ Cr_2O_3 غير المتبلور قد تبلور ولكنه لم يتفحم carbonize عند درجات حرارة أخفض من 1000°C. وكما ذُكر من قبل بوزي وزملائه Bouzy et al., 1993 وبيويلوغا وزملائه Bewilogua et al., 1988، فإنّ معالجة التطويع annealing تسبّب تحولاً للكربيد CrC_{1-x} ذي الاستقرار القلق metastable إلى طور الكربيد المستقر Cr_3C_2. هنا، لم تُلحَظ قمم Cr_3C_2 في مخططات XRD الظاهرة في الشكل 6e–6a بالتتالي، مما يوحي بأنّ محتوى CrC_{1-x} من $Cr(CO)_6$ المتفكك قليل جداً كي يظهر في مخططات XRD. ووفقاً لمخطط XRD الظاهر في الشكل 6e، فإنّ Cr_2O_3 يتفاعل مع الكربون ويتحول إلى Cr_3C_2 عندما تكون درجة حرارة المعالجة 1150°C. يمكن إظهار عملية التفاعل الكربوني الحراري (Storms, 1967) من خلال المعادلة التالية:

$$Cr_2O_{3(s)}+13/3C_{(s)}\rightarrow 2/3Cr_3C_{2(s)}+3CO_{(g)} \quad (1)$$

3.1. تحولات المادة المركبة النانوية كربيد الكروم/Al2O3 والمحلول الصلب Cr2O3/Al2O3

بعد المعالجة الكربونية الحرارية، أُخضعت المساحيق المميعة إلى تلبيد تحت الضغط الحار hot pressed sintering عند 1400°C. ولتحقيق هذه العملية، ضُغط أولاً بالقالب المسحوقُ المميعُ بأبعاد 200 mesh، ثمّ وضع في قالب غرافيت مطلي بـ BN وضُغط تحت الحرارة عند الضغط 25MPa في فرن HP (High–multi 5000، شركة فوجيدمبا Fujidempa Kogyo Co.، اليابان) عند 1400°C تحت الخلاء (5×10^{-4} torr). إنّ تفاصيل شروط التلبيد للعينات المختلفة مسرودة في الجدول

العينات	المساحيق الملبدة	شروط التلبيد
ALO	مسحوق ألومينا نقي	1400^0C/1h, pressure 25:MPa
العينة1	لمدة ساعة 400° C مساحيق مادة مركبة مميعة عند	1000^0C/1h, 14000C/1h, 25:MPa
العينة2	الشي نفسه	1150^0C/1h, 14000C/1h, 25:MPa
العينة3	.	1400^0C/1h, pressure 25:MPa

الجدول2 : شروط التلبيد للعينات المضغوطة تحت التسخين الحار.

الشكل 6: مخططات XRD للمسحوق المعالج حرارياً عند درجات حرارة متنوعة: (a) 700 ˚C، (b) 800 ˚C، 900 ˚C، 1000 ˚C، و(e) 1150 ˚C في الخلاء ضمن فرن غرافيت لمدة ساعتين للمساحيق المميعة المحضرة في السرير المميع.

يظهر الشكل 7 مخططات انعراج العينات المعالجة حرارياً تحت شروط مختلفة. إنّ قمم Si الظاهرة في مخطط XRD قد استُعملت للمعايرة. بدايةً، تشير الأشكال 7a و7b إلى أنّ قمم Al_2O_3 للعينة 1 قد انزاحت إلى الزوايا الصغيرة بالمقارنة مع تلك لـ ALO. في حالة ALO النقي، ضُغط مسحوق الألومينا النقي تحت التسخين الحار عند 1400°C، بينما في العينة 1، جرت مرحلة "ما قبل–التلبيد" pre–sentering للمسحوق المميّع عند 1000°C قبل الضغط الحار عند 1400°C. في أثناء مرحلة

ما قبل–التلبيد عند 1000°C، تفاعل معظم Cr_2O_3 مع Al_2O_3 ليشكّل المحلول الصلب Al_2O_3–Cr_2O_3 ولهذا انزاحت قمم Al_2O_3 نحو الزوايا الأصغر في مخطط XRD. وعلاوة على ذلك، فإنّ لون القطع الأحمر الداكن (Nassau, 1983) كما هو ملاحظ في العينة 1، بسببِ ناتجِ تفاعلِ المحلول الصلب (Al, Cr_2O_3). ثانياً، تبيّن المقارنة مع قمم ALO أنّ قمم انعراج Al_2O_3 العينة 2، كما هو موضّح في الشكل 7c تنزاح إلى الزوايا الأصغر، ويحصل هذا بالتزامن مع قمم Cr_3C_2.

وبالنتيجة، إلى جانب تشكّل المحلول الصلب، يتفاعل بعض من Cr_2O_3 مع الكربون حسب المعادلة (1) ليشكّل كربيد الكروم Cr_3C_2 وذلك عندما يُسخّن المسحوق مسبقاً للتلبيد عند 115°C (Lin et al., 2007). وأخيراً، يُظهر الشكل 7d مخطط XRD للعينة 3، وهو مشابه لنتائج العينة 2. بالإضافة إلى تشكّل المحلول الصلب، فإنّ بعضاً من Cr_2O_3 قد تفحّم أيضاً. ولكنه قد تحوّل إلى مزيج من الطورين Cr_3C_2 وCr_7C_3 عندما خضعت المساحيق المميعة للضغط الحار عند 1400°C. يذكر برغر وزملاؤه Berger et al., 2001 أنّ Cr_7C_3 قد تشكّل عند درجات حرارة مرتفعة (>1150°C) . وفوق ذلك، تشير نتائج TG/DTA لورقتنا (Lin et al., 2005) أيضاً أنّ درجة حرارة توليد Cr_7C_3 هي بحدود 1170°C. يمكن إظهار عملية التفاعل الكربوني الحراري (Bradt, 1967) بالمعادلة 2. بالنتيجة، لقد تشكّل ليس فقط Cr_3C_2 ولكن أيضاً Cr_7C_3 في العينة 3، المضغوطة حرارياً عند 1400°C.

$$Cr_2O_{3(s)}+27/7C_{(s)}\rightarrow 2/7Cr_7C_{3(s)}+3CO_{(g)} \quad (2)$$

يظهر الشكل 8a الصورة الميكروغرافية SEM لـ Al_2O_3 النقي، والشكل 8b صورة الإجهارية الإلكترونية بالنفاذ لمسح الحقل العاتم الحلقي عالي الزاوية High Angle Annular Dark Field scanning transmission electron microscopy (HAADF STEM) للعينة 1، والذي يظهر أنّ كلّ Cr^{3+} تقريباً قد حلّت محل Al^{3+} وشكّلت محلولاً صلباً Al_2O_3–Cr_2O_3. ووفقاً لبونديولو وزملائه Bondioli et al., 2000، يجري الوصول إلى المجالات الكاملة من المحاليل الصلبة الاستبدالية substitutional solid solutions عند درجات حرارة أعلى من 1000°C. الشكلان 8c و8d هما صورتا HAADF STEM للعينتين 2 و3، بالترتيب وتظهران أنّه بالإضافة إلى تشكّل المحلول الصلب، فإنّ جسيمات كربيد الكروم النانوية المقاس قد تشتت أيضاً بانتظام في حاضنة الألومينا. بمقارنة صور HAADF STEM للعينات، تتمتع العينة 2 بمقاس حبيبي أصغر (0.7μm) من العينات الأخرى (العينة 1: 1.5μm، العينة 3: 0.9μm). هذا لأنّ لها كثيراً من الجسيمات ذات المقاس النانوي على حدود حبيبة Al_2O_3، مما يثبّط نمو الحبيبة تثبيطاً فعالاً. إنّ النسبتين المئويتين الحجميتين لجسيمات التقوية الظاهرة في الشكلين 8c و8d هما 4.5 و1.5% حجماً بالترتيب. وبالمقابل، تكون لحبيبات Al_2O_3 من العينة 1 مقاس نمو أعلى نتيجة لانتشار ذرات الكروم مما يحرّض هجرة حدود الحبيبة diffusion of Cr atoms inducing grain boundary migration (DIGM) (Han et al., 1995). ويُعتقد أنّ القوة المحركة للهجرة تنشأ من انفعال الاتساق coherency strain في منطقة انتشار Cr_2O_3 أمام حدود الحبيبة المهاجرة.

الشكل 7: أنماط XRD لعينات الضغط الحار: (a) ALO، (b) العينة 1، (c) العينة 2 و(d) العينة 3.

الشكل 8: صورة ميكروغرافية لـ (a) Al2O3 النقي؛ صور ميكروغرافية HAADF STEM للعينات: (b) عينة 1: Al2O3-Cr2O3، (c) العينة 2: Al2O3- Cr3C2 و(d) العينة 3 : Al2O3- Cr7C3.

يوجد صورتان ميكروغرافيتان HRTEM للحدود الفاصلة في الشكل 9. إحداهما هي الحد الفاصل بين Cr_3C_2 و

Al_2O_3والأخرى هي للحد الفاصل بين Cr_7C_3 وAl_2O_3. إنّ الحد الفاصل interface بين Al_2O_3 وCr_3C_2 ليس متسقاً كما هو موضّح في الشكل 9a. الرسومات التوضيحية الصغيرة في الشكل 9a تظهر أنّ Al_2O_3 ذو بنية سداسية وأنّ Cr_3C_2 ذو بنية معينية متعامدة orthorhombic. التباعد الشبكي lattice spacing في $(\bar{1}014)$ Al_2O_3 هو 0.255 nm وذاك لـ Cr_3C_2 (0 0 2) هو 0.115 nm. إنّ فرق التباعدين بين هذين المستويين كبير. في حين أنّ الحد الفاصل بين Al_2O_3 و Cr_7C_3هو شبه متسق، كما هو موضح في الشكل 9b. إنّ بنيتي Al_2O_3 وCr_7C_3 هما سداسيتان. والتباعد الشبكي في Al_2O_3 للمستوي $(\bar{1}102)$ وفي Cr_7C_3 للمستوي $(2\bar{2}01)$ هو بالترتيب 0.349 و0.360 nm. هنالك فرق قليل بين التباعد الشبكي لهذين المستويين السداسيين.

الشكل 9: الصور الشبكية للحدود الفاصلة (a) بين Cr3C2 وAl2O3 و(b) بين Cr7C3 وAl2O3 .

3.2. الإرجاع الكربوني الحراري لـ Cr2O3 باستعمال الميتان بصفته مصدراً للكربنة

تنطوي الطريق التقليدية لاصطناع المادة المركبة Cr_3C_2 بصورة أساسية على إرجاع أوكسيد الكروم بغاز الميتان (Anacleto & Ostrovski, 2004). ولكن، ذُكر أيضاً إلى جانب كربيدات الكروم الثلاث المستقرة Cr_3C_2، Cr_7C_3، $Cr_{23}C_6$ عدة كربيدات قلقة الاستقرار مثل Cr_3C، CrC_{1-y}، Cr_5C_2، Cr_3C_{2-x} والتي تنشأ في أثناء طرائق التحضير المختلفة وعند محتويات مختلفة من Cr/C (Bewilogua et al., 1988; Bouzy et al., 1993; Inoue & Masumoto, 1979). أشار ليرش وروسيت Lerch & Rousset, 1994 إلى أنّ $CrO_{1.9}$ ذا مساحة السطح النوعي الكبيرة (200–350 m^2/g) قد انخفضت عند 700°C ضمن جو من مزيج الميتان والهيدروجين مما قاد إلى تشكّل Cr_3C_2 المستقر وCr_3C_{2-x} ذي الاستقرار القلق. إنّ مسحوق Cr_3C_{2-x} ذا الاستقرار القلق قد حُضّر أيضاً من قبل Loubière et al., 1995 و1996 باستعمال جو من CH_4–H_2 من كربدة carburization أوكسيد الكروم ذي الاستقرار القلق. إنّ Cr_3C_{2-x} ذو الاستقرار القلق له بنية من النوع Re_3B، يتشكّل بسهولة من كربدة أوكسيد الكروم ذي السطح النوعي العالي ويوجد عادة مع Cr_2O_3، Cr_3C_2 والكربون الحر.

في الأقسام السابقة، ناقشنا اصطناع مساحيق المواد المركبة Cr_2O_3/Al_2O_3 بتفكك سداسي كربونيل الكروم في السرير المميع. لقد أُتبع ذلك بالضغط الحار لمساحيق المواد المركبة في الغرافيت مما أدى إلى تحولها في نهاية المطاف إلى مادة مركبة

نانوية من Cr_3C_2/Al_2O_3. وإحدى كبرى سيئات عملية الاصطناع هذه هو تشكّل المحلول الصلب $Al_2O_3-Cr_2O_3$ غير المرغوبة عند درجات حرارة عالية، مما يقود إلى نمو غير طبيعي للحاضنة Al_2O_3 ومن ثمّ إلى انخفاض في محتوى Cr_3C_2 المرغوب فيه ضمن المادة المركبة. وبغية كربدة أوكسيد الكروم كلياً، ذُكرت مقاربة جديدة تقوم على استعمال سيرورة الكربدة لأوكسيد الكروم ذي المقاس النانوي المتشكل من طليعة سداسي كربونيل الكروم المعدنية–العضوية في مزيج كربدة من غازي CH_4/H_2. لتحقيق هذه السيرورة، تجري كربدة المسحوق بعد التمييع في فرن أنبوبي من الألومينا بوجود مزيج من الميتان والهيدروجين (1:9) عند 850–700°C لمدة 5 ساعات. يمنع H_2 الميتان من أن يتفكك تفككاً سريعاً وباستعمال CH_4 على أنه مصدر للكربون، يصبح تفاعل الإرجاع الكربوني الحراري:

$$3Cr_2O_{3(s)} + 13CH_{4(g)} \rightarrow 2Cr_3C_{2\ (s)} + 9CO_{(g)} + 26H_2 \qquad (3)$$

حيث طاقة جيبس المحسوبة $\Delta G = 262564.44-236.79T$ (Cal) و $(T > 841°C)$

يُظهر الشكل 10 مخططات XRD للمسحوق المتفكك المكربد عند 850 °C–700 لمدة 5 ساعات ضمن المزيج الغازي CH_4-H_2. عند درجة حرارة الكربدة 700°C يُظهر المخطط قمماً حادة تعود إلى الطور Cr_2O_3. وعند ارتفاع درجة حرارة الكربدة إلى 750°C، فإنّ شدة قمم Cr_2O_3 تنخفض انخفاضاً كبيراً مع بزوغ قمم منخفضة الشدة يمكن نسبها إلى Cr_3C_{2-x} ذي الاستقرار القلق. وعند وصول درجة الحرارة إلى 800°C، يختفي الطور Cr_2O_3. تقود أية زيادة في درجة حرارة الكربدة إلى 850°C إلى ظهور الطور Cr_3C_2 المستقر إلى جانب كمية قليلة من الطور Cr_3C_{2-x} ذي الاستقرار القلق (Wang et al., 2010).

الشكل 10: مخططات XRD للمادة الأولية المتفككة عند درجات حرارة مختلفة.

لمزيد من التحقق من صحة سيرورة الكربدة، جرى توصيف المساحيق عند درجات حرارة مختلفة للكربدة بالـ TEM. يظهر الشكل 11a صور TEM الميكروغرافية للمسحوق المعالج عند 700°C، حيث وُجد المقاس الجسيمي بحدود 40nm. يؤكد مخطط الانعراج أنّ طور المسحوق يعود إلى Cr_2O_3 (بنية معينية). تظهر الصورة العالية الفصل صورةً ذرية واضحة داخل المسحوق. وهناك طبقة رقيقة غير متبلورة مرئية خارج السطوح الحدية. ويمكن أن يُعزى ذلك إلى امتزاز توضعات الكربون على سطح المسحوق. يظهر الشكل 11b TEM وHRTEM للعينات المسحوقية المكربدة عند 800°C مدة خمس ساعات. لقد تحول الشكل الكروي إلى حُبيبي بأوجه غير منتظمة. يؤكد مخطط الانعراج أنّ الطور يعود إلى الطور القلق Cr_3C_{2-x}. تبين صورة HRTEM أنّ هنالك عدة أغشية نانوية من الكربون حول سطح المسحوق. ويظهر مخطط تحويل فورييه السريع The Fast Fourier transform (FFT) لهذه الطبقات، بقعتين من هالتين halo واضحتين تُعزيان إلى بنية الغرافين graphene لأغشية الكربون النانوية. تظهر صور TEM الميكروغرافية للمساحيق المكربدة عند 850°C أنّ المسحوق محاط بطبقات الغرافين، كما هو موضّح بالشكل 11.c. يؤكّد مخطط الانعراج أنّ المسحوق يضمّ الطور Cr_3C_2 المستقر.

الشكل 11: صورة SEM للمسحوق المتفكك بعد معالجة الكربدة (a) 700°C/5 h؛ (b) 800 °C/5 h (c) 850 °C/5 h.

لقد جرى تحديد التحول الطوري من Cr_2O_3 إلى Cr_3C_2 عبر الحالة الوسطية Cr_3C_{2-x} باستعمال مطيافية فقد طاقة الإلكترون electron–energy loss spectroscopy (EELS). جرى توصيف EELS للعينات المحضرة بإجهارية الإلكترون النافذ والماسح بمدفع إصدار الحقل field emission gun scanning transmission electron microscopy (FEG–STEM) مجهزة بكاشف للأشعة السينية ذي تشتيت طاقي energy dispersive X–ray detector (EDS) ومرشّح طاقي (غاتان Gatan). يظهر الشكل 12 أطياف EELS للحافة Cr L لعينة المادة الأولية المتفككة وللعينات المكربنة عند 800°C

و850°C. تتّسم حافات الكروم L بوجود L_2 وL_3، المعروفين على أنهما "خطان أبيضان" (Lozzi et al., 1991) وخلفية مستمرة تتبع الحافة. تعود القمتان المضاعفتان الحادتان إلى الانتقالين من المستويات الأساسية $2p^{1/2}$ و$2p^{3/2}$ نحو الحالات 3d فوق E_f. تعود القمم الحادة من L_2 وL_3 عند العتبة إلى الانتقالات من المستويات الأساسية $2p^{l/2}$ إلى الحالات $3d^{3/2}$ والمستويات الأساسية $2p^{3/2}$ إلى $3d^{5/2}$ $3d^{3/2}$ بالترتيب. يجري ربط نسبة الخط الأبيض L_3/L_2 بالإشغال الإلكتروني والقرن السبيني في القطاع 3d. وتعود تغيرات النسبة إلى التأثيرات المتبادلة بين الكروم والذرات المحيطة. يشير التغير في شدات الحافة L_2، L_3 في العينات إلى تغير في ثقوب d لأنّ شدة الحافة متناسبة مع عدد الحالات النهائية الفارغة المتاحة. إنّ النسبة L_3/L_2 للعينة الظاهرة في الشكل 12a أعلى من تلك الخاصة بالعينات المكربنة. ووفقاً لنتائج أرڤالو–لوبيز وآلاريو–فرانكو Arévalo–López & Alario–Franco, 2009، فإنّ نسبة L_3/L_2 الخاصة بـ Cr_2O_3 هي بحدود 1.6 ومن تقرير فان وزملائه Fan et al., 1999 تكون نسبة L_3/L_2 لكربيد الكروم بحدود 1. تظهر المقارنة بين الشكل 12b و12c أنّ حافة L_3 للعينة المكربنة عند 850°C هي 577.72eV بينما تلك الخاصة بالعينة المكربنة عند 800°C هي 575.42eV. يُسمى الانزياح بالطاقة (2.3 eV) بالانزياح الكيميائي. تعود هذه النتيجة إلى التحول من الكربيد ذي الاستقرار القلق إلى الكربيد المستقر، لأنّ EELS يمثل الفرق في الطاقة بين حالة ابتدائية بمستوى أساسي والحالة النهائية الموافقة للطاقة الأخفض للإلكترون المثار. ولكنّ ضياع الطاقة القريب من 577.72 eV للمادة الأولية المتفككة (Daulton et al., 2002) التي تتألف من Cr_2O_3 هو نفسه للعينة المكربنة عند 850° C. لقد لوحظ أنه لا يوجد انزياح كيميائي بين هذين النوعين لأنّ Cr_2O_3 وCr_3C_2 كليهما مركبان مستقران كيميائياً.

إنّ الإلكترونات π المشكلة للرابطة sp^2 قد لوحظت من أطياف EELS لـ الحواف C K كما هو واضح في الشكل 12. تكون قمة الرابطة sp^2 أكثر حدة عندما ترتفع درجة حرارة الكربنة من 800 إلى 850°C. ويعود ذلك إلى تشكّل كربون غرافيتي وفقاً لفان وزملائه Fan et al., 1999. في Cr_3C_2 يغلب الكربون من النوع الغرافيتي على النوع الألماسي الذي يضم ذرات كربون مرتبطة بروابط sp^3. يكون محتوى الكربون في المادة الأولية المتفككة قليلاً، ويشكّل طوراً لا متبلّراً. يغطي المزيد من الكربون، الناتج عن التفكك الحراري للميتان بمعزل عن الهواء، سطح Cr_2O_3 ويشكّل بعد ذلك طور الغرافيت والكربيد ذا الاستقرار القلق Cr_3C_{2-x} وذلك عندما تعالج العينة عند 800°C لمدة 5 ساعات. يحسّن ارتفاع درجة حرارة المعالجة إلى 850°C عملية تفاعل الكربنة مما يقود إلى تشكّل المزيد من الغرافيت متبوعاً بتحول Cr_3C_{2-x} ذي الاستقرار القلق إلى الكربيد المستقر Cr_3C_2 (Lin et al., 2011).

الشكل 12: EELS لحواف Cr L وحواف C K: (a) المادة الأولية المتفككة، (b) مكربنة عند 800°C/5 h (Cr3C2–x)، و(c) مكربنة عند 850°C/5 h (Cr3C2).

بناء على هذه النتائج الواردة أعلاه، يمكن افتراض مراحل تحول الطور الآتية: في المرحلة الأولى، يتفكك الميتان إلى الكربون العنصري والهيدروجين (Muradov, 1998 & 2001). يتفاعل الكربون مع Cr_2O_3 عند درجات حرارة أعلى من 800 °C، وينتج طور جزئي Cr_3C_2 و$CO_{(g)}$. يمكن أيضاً لـ $CO_{(g)}$ أن يكربد Cr_2O_3 من ناحية أخرى. يوجد ثلاثة أنواع من مصادر الكربون في الجملة ألا وهي الكربون الحر من تفكك الميتان، و CO من التفاعل المذكور أعلاه والرابطة C–C من المادة الأولية. وأخيراً يمكن لمصادر الكربون الزائدة غير المتفاعلة أن تتوضع على سطوح المساحيق على شكل رقائق من الغرافين. وللغرافين المتوضع في أثناء الكربدة دور مهم في تشكّل Cr_3C_{2-x} ذي الاستقرار القلق وCr_3C_2 المستقر. بداية يجري امتزاز الكربون على سطح أوكسيد الكروم عند درجات الحرارة المنخفضة. ومع ارتفاع درجات الحرارة، تتوافر كميات كبيرة من الكربون، مما يقود إلى كربيد الكروم ذي الاستقرار القلق. وأخيراً، ومع ازدياد ارتفاع درجات الحرارة، يشكّل الكربون الفائض طبقات الغرافين. تولد الزيادة في سماكة أغشية الغرافين إجهاداً ميكانيكياً (Loubière et al., 1996) يساعد على التحول من حالة Cr_3C_{2-x} ذات الاستقرار القلق إلى طور Cr_3C_2 المستقر.

3.3. البنية المجهرية والخواص الميكانيكية للمادة المركبة النانوية Cr3C2/Al2O3

إنّ معالجة الكربنة التي تخضع لها المساحيق الأولية بدون استعمال الميتان كمنبع للكربون تقود– كما نوقش ذلك في الفقرات السابقة– إلى تشكّل المادة المركبة النانوية $(Cr_3C_2, Cr_7C_3)/Al_2O_3$، بينما تقود الكربنة باستعمال الميتان كمنبع للكربون إلى المادة المركبة النانوية Cr_3C_2/Al_2O_3 وهي المادة المرغوبة. وبغية تحسين الخواص الميكانيكية لهذه المواد المركبة النانوية Cr_3C_2/Al_2O_3، تُخضَع المساحيق المكربنة لتلبيدٍ تحت الضغط الحار عند 1400°C لمدة ساعة تحت الخلاء.

يظهر الشكل 13 صوراً ميكروغرافية لـ Al_2O_3 المتراص monolithic والمواد المركبة النانوية Cr_3C_2/Al_2O_3 المكربنة عند درجات حرارة مختلفة لمدة خمس ساعات ومضغوطة حرارياً عند 1400°C لمدة ساعة تحت الخلاء. يمكن رؤية نمو غير

طبيعي لحبيبات Al_2O_3 الظاهرة في الشكل 13a. في حالة المادة المركبة النانوية Cr_3C_2/Al_2O_3، يكون تشتت الطور الثانوي Cr_3C_2 منتظماً (الشكل 13b) و قد أُثبط النمو غير الطبيعي للحبيبات. جرى إظهار توزّع المقاس الحبيبي لـ Al_2O_3 المتراص والمواد المركبة Cr_3C_2/Al_2O_3 في الشكل 14. تبدي المادة المركبة النانوية مقاساً حبيبياً أصغر من ذاك للألومينا النقية. وهذا يعني أنّ إضافة Cr_3C_2 تخفّض من المقاس الحبيبي وتثبط نمو حاضنة الألومينا.

الشكل 13: الصور الميكروغرافية SEM لـ (a) Al2O3 المتراص و(b) المادة المركبة النانوية Cr3C2/Al2O3 المكربنة عند درجات حرارة مختلفة لمدة 5 ساعات ثمّ مضغوطة حرارياً عند 1400°C لمدة ساعة تحت الخلاء.

توضّح الصور الميكروغرافية TEM للمواد المركبة Cr_3C_2/Al_2O_3 الظاهرة في الشكل 15 نوعين من تضمين inclusion Cr_3C_2 إلى الحاضنة Al_2O_3: أي تضمين من نوع بيني (الشكل 15a) وتضمين من نوع داخلي (الشكل 15b). يظهر الشكل 16 الصور الميكروغرافية SEM لسطوح الكسر في Al_2O_3 المتراص والمادة المركبة النانوية Cr_3C_2/Al_2O_3 تحت شروط الكربنة ذاتها. يكون سطح الكسر بطبيعته في الألومينا النقية ما بين حُبيبيّ intergranular، بينما يُلاحظ أنه عابر للحبيبات transgranular في المادة المركبة النانوية Cr_3C_2/Al_2O_3.

الشكل 14: توزّع المقاس الحبيبيّ لـ (a) Al2O3 المتراص و(b) المادة المركبة النانوية Cr3C2/Al2O3.

الشكل 15: صور ميكروغرافية TEM للمواد المركبة النانوية Cr3C2/Al2O3 (a) تضمين بيني في A (b) وتضمين داخلي في B.

الشكل 16: الصور الميكروغرافية SEM لسطوح الكسر (a) الألومينا المتراصة و(b) المواد المركبة النانوية Cr3C2/Al2O3

لقد جرى تحليل الخواص الميكانيكية الأساسية مثل القساوة ومقاومة الكسر والمتانة لكل من الألومينا النقية إضافة إلى هذه المادة المركبة النانوية وقد ذُكرت في الجدول 3. لقد عُيّنت مقاومة الكسر بطريقة الانحناء بالنقاط الأربع 4-point bending (شيمادزو Shimadzu AG-IS 100KN، اليابان). وقد قيست المتانة بعارضة متصدعة مسبقاً من طرف واحد Single-Edge-Precracked Beam. لقد وُضع شق مسبقاً بعمق 0.254mm في مركز عينة بمِشْرط ألماسي بسماكة 0.15mm. لوحظ أنّ المادة المركبة النانوية تبدي تحسناً في القساوة ومقاومة الكسر ومتانة الكسر بالمقارنة مع الألومينا المتراصة. جرى تقصي العلاقة بين البنية الميكروية (المجهرية) والخواص الميكانيكية المحسنة وقد جرى وصفها أدناه.

العينة	القساوة	مقاومة (انحناء-4 نقاط)	متانة (طريقة الكسر بالثلم)
Al_2O_3	18.4GPa	375:&.1Pa	4.0 :&.1Pa.ml/2
Cr_3C_2/Al_2O_{33}	19.8 GPa	520 :&.1Pa	5.5 :&.1Pa.ml/2

الجدول3 : قياسات الخواص الميكانيكية لـ Al2O3 المتراص والمواد المركبة النانوية Cr3C2/Al2O3.

ينجم عن المواد المركبة النانوية المؤلفة من جسيمات Cr_3C_2 مشتتة ضمن حبيبات الحاضنة Al_2O_3 توليدُ إجهادات متبقية محرّضة حرارياً بعد التلبيد بالضغط الحار عند 1400°C. أسفر عدم التطابق بمعامل التمدد الحراري بين الحاضنة (α-Al_2O_3= $8.4*10^{-6}$/°C) والجسيمات المشتتة (Cr_3C_2 = 11.2 * 10^{-6}/°C) عن إجهادات متبقية موضعية عالية حول الجسيمات. تتلاشى هذه الإجهادات بسرعة مع ازدياد البعد عن الحدود بفضل الجسيمات ذات المقاس النانوي مما يولد فقط عيوباً صغيرة مثل الانخلاعات dislocations الظاهرة في الشكل 17a في جوار الجسيمات (Choi & Awaji, 2005; Awaji et al., 2002). في الألومينا المتراصة، ينتشر التصدع على امتداد الحدود الحبيبيّة بسبب وجود العيوب وإجهادات الضغط المتبقية الناجمة عن التمدد الحراري اللامتناحي anisotropic thermal expansion، ومعامل يونغ على طول محاور البلورة وعدم التوجه البلوري ضمن الحدود الحبيبيّة. تكون عادة متانة الكسر عند الحدود الحبيبية أخفض من تلك الموجودة ضمن الحبيبات. لكن في المواد المركبة النانوية، يحدث تحرر الانخلاعات حول جسيمات Cr_3C_2 الإجهادات المتبقية في الحاضنة Al_2O_3.

وبالنتيجة، ينخفض مقاس العيب على امتداد حدود الحبيبات. وتفيد الانخلاعات أيضاً كمصادر لتراكيز إجهاد صغيرة، وتولّد تصدعات نانوية حول حافة الصدع المنتشر. تخفّض هذه التصدعات النانوية من مقاومة حاضنة الألومينا قليلاً، في حين يقود تخفيض كل من الإجهادات المتبقية على امتداد الحدود الحبيبية ومقاومة الحاضنة إلى تغييرٍ في نمط الكسر، من كسر ما بين حُبيبيّ في الألومينا المتراصة إلى كسر عابر للحبيبات في المواد المركبة النانوية، كما هو موضّح في الشكل 16b. إضافة إلى ذلك، لوحظ في المواد المركبة النانوية، نتيجة أثر التصدعات النانوية، سطوح كسر متدرجة بدلاً من سطوح فَلْق مستوية (Choi et al., 2004) كما هو موضّح في الشكل 17b. إنّ التقوية بجسيمات Cr_3C_2 والمقاس الحبيبي الصغير للحاضنة Al_2O_3 وتخفيض كل من مقاس العيوب على امتداد حدود الحبيبات وإجهادات الشد المتبقية في حبيبات الحاضنة من خلال الانخلاعات يؤدي إلى تحسن في مقاومة المواد المركبة النانوية.

في حالة المحلول الصلب Cr_3C_2–Al_2O_3 الموصوف في القسم السابق، تزيد أيونات الكروم من نمو حبيبات Al_2O_3 بسبب طاقة انفعال الاتساق عند الحدود الحبيبيّة (Harabi & Davies, 1995; Paek et al., 1996; Riu et al., 2000). لكن هذه الظاهرة غير موجودة في المواد المركبة النانوية. لقد أُرجع هذا إلى أن الجسيمات الثانوية من Cr_3C_2 تثبّط من نمو حاضنة الألومينا. تزداد مقاومة الكسر بتعديل حدود الحبيبات بسبب إجهاد الضغط المولّد باستبدال أيون Cr^{3+} الكبير (0.076 nm) بمكان أيون Al^{3+} الصغير (0.068nm). يساعد إجهاد الانضغاط الموضعي في تقوية حدود الحبيبات، ومن ثمّ تزداد مقاومة الكسر نتيجة هذا الأثر (Lii et al., 1999). يمكن ربط المتانة العالية للمادة المركبة النانوية بالنسبة إلى الألومينا المتراصة بالانشقاق المرحلي العابر للحبيبات. يتأثر اتجاه انتشار التصدع ضمن حبيبات الحاضنة بهذه الانخلاعات.

الشكل 17: (a) الانخلاعات و(b) الانشقاق المرحلي في المواد المركبة النانوية Cr3C2/Al2O3.

4. سلوك تكثيف المواد المركبة النانوية Al2O3-Cr2O3/Cr3C2 المحضرة بالتلبيد ببلاسما الشرارة

لقد حظي التلبيد ببلاسما الشرارة spark plasma sintering (SPS) بالمقارنة مع التلبيد بالضغط الحار التقليدي باهتمام متزايد بفضل قدرته على التسخين السريع للمسحوق المتراص إلى درجات حرارة عالية وتصلّبه حتى كثافات عالية ضمن مدة زمنية قصيرة جداً. يستعمل SPS ضغطاً مطبقاً جنباً إلى جنب مع درجة الحرارة وتيار مستمر نبضي لتكثيف المادة. لقد بُشِّر بـ

SPS بسبب المحافظة على ميزات البنية النانوية، وتوليد حدود حبيبات خالية من الشوائب إضافة إلى كثير من المزايا الأخرى (Shen et al., 2002; Munir et a., 2006; Kim et al., 2007). وكما ذُكر سابقاً، كانت المساحيق الأوليّة المستعملة لعملية التلبيد هذه هي Al_2O_3–Cr_2O_3 التي كانت محضرة بتوضع البخار كيميائياً المعدني–العضوي (MOCVD) في سرير مميّع. سميت مساحيق المواد المركبة النانوية المقاس المصنعة في السرير المميع لمدة 30 دقيقة و60 دقيقة S–30 وS–60 بالترتيب. ضُبط ضغط حجرة التفاعل عند 10 torr، وجرت المحافظة على درجة حرارة التفاعل عند 300°C. جرى تكثيف المساحيق المميعة وفق سيرورة SPS (SPS–515S، شوميتومو Shumitomo، اليابان). وُضع 1.5g من مسحوق (ألومينا نقية، S–30، S–60) في قالب من الغرافيت بقطر 15.5mm. فُرض على المسحوق ضغط أحادي المحور 50Mpa وكان مستوى الخلاء أقل من 6 Pa. كان معدل التسخين من درجة حرارة الغرفة إلى 600°C ومن 600°C إلى درجة حرارة التلبيد 200°C/min و100°C/min على الترتيب مع زمن تثبيت لمدة 10 دقائق. طُبّقت هذه الدراسة بأربعة ظروف مختلفة من درجات حرارة التلبيد عند 1200 °C، 1250 °C، 1300 °C، 1350 °C.

4.1. تأثير درجة حرارة حرارة التلبيد SPS على تغيرات لون المتراصات

يظهر في الشكل 18 لون المتراصات المحضرة تحت ظروف SPS مختلفة. لوحظ أنّ لون المتراصات الملبدة عند 1200°C أخضر؛ ولون المتراصات عند 1250°C أرجواني؛ بينما تلك عند 1300°C و1350°C سوداء. يشير الشكل 19 إلى أنماط XRD للمتراصات المعالجة عند درجات حرارة متنوعة للتلبيد ببلاسما الشرارة.

في المتراصات الملبدة عند 1200°C، توجد قمم Cr_2O_3 بالإضافة إلى قمم Al_2O_3. بالمقارنة مع قمم Al_2O_3 النقي، فإنّ قمم Al_2O_3 للمتراصات الملبدة عند درجات حرارة أعلى قد انزاحت نحو الزوايا الأخفض. هذا يعني فقط أنّه قد تشكّل القليل من المحلول الصلب في هذه المتراصات. هذه النتيجة خاصة بالمتراصات المصنعة بطرائق التكثيف التقليدية حيث يتشكل فيها محلول صلب زهري من Al_2O_3–Cr_2O_3. وفقاً لبونديولي وزملائه Bondioli et al.,2000، يمكن الحصول على المجالات الكاملة للمحلول الصلب من Al_2O_3–Cr_2O_3 عند درجات حرارة تفاعل أعلى من 1000°C.

الشكل 18: صور ميكروغرافية ضوئية للمتراصات المحضرة عند درجات حرارة SPS من 1200°C إلى 1350°C.

الشكل 19: أنماط XRD لـ (a) Al2O3 نقية ملبدة عند 1200°C، والمتراصة عند (b) 1200°C (c) 1250°C، (d) 1300°C، (e) 1350°C لمدة 10 دقيقة وفق SPS.

لقد اقتُرح أنه نتيجةً لارتفاع معدل التسخين وقصر زمن التثبيت، فليس هناك متسع كاف من الوقت كي تنتشر معظم أيونات Cr^{3+} إلى الحاضنة Al_2O_3 فهي تبقى كطور Cr_2O_3 بعد سيرورة SPS. إن لون Cr_2O_3 النقي أخضر، ولذلك فإنّ المادة المركبة ذات مظهر أخضر. في حالة المتراصات الملبدة عند 1250°C، تختفي قمم Cr_2O_3 من مخطط الانعراج XRD لتفاعل المزيد من Cr_2O_3 مع الحاضنة Al_2O_3 وتشكيل محلول صلب زهري عند درجة حرارة التلبيد المرتفعة هذه. ووفقاً للمعادلة 4 المعطاة من قبل كوباشفسكي (Kubaschewski et al. 1979)، فإنّ كربيد الكروم يتشكل على الأرجح عندما تكون درجات الحرارة أعلى من 1150°C. يُعتقد أنّ هناك القليل من الكربيد الأسود المتشكّل في أثناء التلبيد عند 1250°C، لذلك تبدي المتراصات لوناً أرجوانياً. من المعقول انتثار المزيد من Cr^{3+} إلى حاضنة Al_2O_3 مع ارتفاع درجة حرارة التلبيد. وبالمقارنة مع المتراصات الأخرى، فإنّ المزيد من قمم Al_2O_3 في المتراصات الملبدة عند 1350°C قد انزاحت إلى الزوايا الصغيرة كما هو ملاحظ من أنماط الانعراج XRD. يشير هذا إلى تشكّل المزيد من المحلول الصلب عند درجات حرارة عالية. وتزداد كمية المحلول الصلب من Al_2O_3–Cr_2O_3 و Cr_3C_2 مع ارتفاع درجة حرارة التلبيد.

$$3\ Cr_2O_{3(s)} + 13\ C_{(s)} \rightarrow 2\ Cr_3C_{2(s)} + 9\ CO_{(g)} \qquad (4)$$

حيث طاقة جيبس المحسوبة $\Delta G = 261313.95 - 188.5\ T$ (cal)

إنّ اللون الأسود للمتراصات المحضرة عند 1350°C ذو صلة بتشكل كربيد الكروم. يتشكّل المزيد من Cr_3C_2 عند ارتفاع درجة الحرارة فوق 1150°C. لقد لوحظت جسيمات نانوية من Cr_3C_2 في المتراصات المحضرة عند 1300°C و 1350°C. يُظهر نمطُ الانعراج TEM الحُبيبةَ مع الطور Cr_3C_2 كما هو موضّح في الشكل 20. وعلى الرغم من أنّ قمم Cr_3C_2 ليست واضحة في أنماط الانعراج XRD في الشكل 19، إلاّ أنه استناداً إلى المعادلة 1، فإنّ التلبيد عند درجات حرارة عالية مفيد لتشكل Cr_3C_2. في دراستنا السابقة (Lin et al., 2007)، كان من السهل إيجاد قمم Cr_3C_2 في أنماط الانعراج XRD لأنّ المتراصات المحضرة بالتكثيف HP جرى فيها الحفاظ على الخلاء عند 10^{-5} torr، ولكن في هذه السيرورة SPS كان الضغط بحدود 6 Pa (~10^{-2} torr). ووفقاً لتقرير Chu & Rahmel, 1981، فإنّ الكربون ربما يكون قد استُهلك عند ضغط عال للأوكسجين في سيرورة SPS مما يُثبط تشكل Cr_3C_2.

الشكل 20: الصور الميكروغرافية TEM للمواد المركبة النانوية الملبدة عند 1350° (a) صورة الحقل الساطع؛ (SADP (b للجسيم في (a).

4.2. تأثير درجة حرارة التلبيد SPS على سلوك الانكماش

يُظهر الشكل 21 منحنيات انكماش تلبيد الألومينا النقية ومساحيق المواد المركبة النانوية S–30 وS–60 في أثناء التكثيف SPS في مجال درجات الحرارة 1200°C–1350°C مع زمن تثبيت 10 دقائق. يمثّل المحور y: (%) $\Delta L/L_0$ مخطط الانكماش مباشرة في أثناء تكثيف المساحيق في الزمن الحقيقي. تصبح نزعة منحني Al_2O_3 مسطحة عند 1200°C، ولكن لدى منحنيي S–30 وS–60 نزعة إلى التزايد. هذا يعني أنّ انكماش Al_2O_3 قد توقّف، بينما استمر كل من S–30 وS–60 في الانكماش في أثناء فترة التثبيت.

هذه النتيجة متوافقة مع الكثافة الظاهرية المبينة في الشكل 22. فهي تظهر أنّ الألومينا النقية تبدي كثافة أعلى من S–30 وS–60 عند درجتي حرارة التلبيد 1200°C و1250°C. تكون كمية انكماش S–30 أكبر من S–60. إنّ درجة الحرارة التي يختفي عندها انكماش S–30 وS–60 هي 1300°C و1350°C بالترتيب كما هو موضح في الشكلين 21c و21d. تميل منحنيات الألومينا النقية وS–30 وS–60 نحو الأسفل في أثناء فترة التثبيت عند 1350°C. هذا يعني أنّ كل متراصات المساحيق تخضع لتمدد حراري بعد انتهاء انكماش التلبيد. تزداد كثافتا S–30 وS–60 تزايداً كبيراً عند ارتفاع درجات الحرارة إلى 1300°C و1350°C.

يوضّح الشكل 21d أنّ الألومينا النقية تبدأ بالتكثّف عند نحو 950°C وتنتهي عند نحو 1300°C. تبدأ درجة حرارة التكثف لـ S–30 وS–60 عند نحو 1050°C و1100°C بصورة منفصلة وتنتهي عند 1350°C لكليهما. في الواقع، تُنهي S–60 تكثّفها بعد التثبيت نحو 50 ثانية. تخفّض جسيمات الطور الثاني من انتشارية diffusivity حدود الحبيبات والشبكة، وينجم عنها تأخر في التكثّف (Chae et al., 2006). وفقاً لطيف XRD المبين في الشكل 19، يعود التأخر في عملية التكثّف للمواد المركبة النانوية إلى جسيمات Cr_2O_3 المطلية على Al_2O_3 عند التلبيد على 1200°C. تؤدي Cr_2O_3 دور طور ثان لتثبيط النمو الحبيبي في أثناء التكثيف. بينما يتحول بعض Cr_2O_3 إلى Cr_3C_2 ليكون الطور الثاني عندما ترتفع درجة الحرارة إلى 1300°C و1350°C (Lin et al., 2011).

الشكل 21: منحنيات انكماش التلبيد لـ Al2O3، و S-30 وS-60 عند (a)200°C ، 1250°C (b)، 1300°C (c)، 1350°C (d) لمدة 10 دقائق بـ SPS.

الشكل 22: الكثافة الظاهرية لعينات Al2O3، S-30، S-60 المحضرة عند درجات حرارة تلبيد SPS مختلفة من 1200°C إلى 1350°C.

4.3. تأثير درجة حرارة التلبيد SPS على البنية الميكروية والخواص الميكانيكية

جرى تحضير الحبيبات الناعمة من المواد المركبة النانوية Al_2O_3–Cr_2O_3/ Cr_3C_2 باستعمال تقنية التلبيد ببلاسما الشرارة (SPS). لقد جرى تحليل الخواص الميكانيكية الأساسية مثل القساوة، ومقاومة الكسر، والمتانة. جرى إظهار سطوح كسر المواد المركبة النانوية في الشكل 23. تشير إلى أنّ مقاس حبيبات الألومينا النقية أكبر من ذاك لعينات التكثيف S–30 و S–60. لقد وُجدت جسيمات التقوية النانوية المقاس (Cr_3C_2) في حاضنة الألومينا. لعينة التكثيف S–60 المقاس الحبيبي الأصغر نتيجة للكميات الأكبر من جسيمات الطور الثاني التي تثبّط نموها الحبيبي. يبين الشكل 24 القساوة ومقاومة الكسر والمتانة للمواد المركبة النانوية S–30 و S–60. تبدي المادة المركبة النانوية S–60 المتانة ومقاومة الكسر الأعلى. تعود الزيادة في القساوة ومقاومة الكسر والمتانة في المواد المركبة النانوية على الألومينا المتراصة إلى تقوية الطور الثانوي من جسيمات Cr_3C_2 والمحلول الصلب Al_2O_3–Cr_2O_3. إنّ العلاقة الترابطية بين البنية المجهرية والخواص الميكانيكية مشابهة لتلك الخاصة بالمواد المركبة النانوية المحضرة بالتلبيد تحت الضغط الحار الموصوفة في الجزء 3.3.

الشكل 23: صور ميكروغرافية SEM لسطوح الكسر لعينة مكثفة كلياً بـ SPS من (a) Al2O3، (b) S-30، (c) S-60.

الشكل 24: (a) القساوة، (b) مقاومة الكسر، (c) المتانة للمواد المركبة النانوية كربيد الألمنيوم/ألومينا الملبدة عند C1350 لمدة عشر دقائق بطريقة SPS.

5. الخاتمة

لقد جرى طلاء مسحوق نانوي من Cr_2O_3 بمقاس حُبيبي وسطي 20–40nm على حبيبات من الألومينا بوساطة توضيع البخار كيميائياً في حجرة مميعة باستعمال التفكك الحراري بمعزل عن الهواء للمادة الأولية $Cr(CO)_6$. يعطي التفكك الحراري بمعزل عن الهواء للمادة الأولية $Cr(CO)_6$ عند 300 و400°C جسيمات Cr_2O_3 عديمة التبلور ومتبلرة، بالترتيب. تتألف المادة الأولية المتفككة من Cr_2O_3، CrC_{1-x}، و C. لتحضير مسحوق كربيد الكروم النانوي من Cr_2O_3 النانوي المقاس، جرى تقصي سلوك الكربنة لجسيمات Cr_2O_3 باستعمال فرن غرافيت عند 1150°C. لقد وُجد أنّه عند كربنة المساحيق العديمة التبلور من Cr_2O_3 عند 1150°C، فإنّ المسحوق يتحول إلى Cr_3C_2، بينما يتحول Cr_2O_3 البلوري إلى مزيج من Cr_7C_3 وCr_3C_2. لقد جرى تأكيد هذه التحولات بانعراج الأشعة السينية XRD، والإجهارية الإلكترونية بالنفاذ TEM ومطيافية تشتيت الطاقة EDS. لقد تشكّل محلول صلب من Al_2O_3–Cr_2O_3 ومادة مركبة نانوية Al_2O_3–Cr_2O_3/Cr_3C_2 عندما خضعت هذه المساحيق المميعة لمعالجة ما قبل التلبيد عند 1000 و1150°C بالترتيب وذلك قبل الضغط الحار عند 1400°C. إضافة إلى ذلك تشكلت مادة مركبة نانوية من (Cr_3C_2 + Cr_7C_3) /Al_2O_3–Cr_2O_3 عندما ضُغطت الجسيمات تحت الحرارة عند 1400°C.

يقود المحلول الصلب غير المرغوب فيه إلى نمو حُبيبي غير طبيعي للحاضنة Al_2O_3 ويخفّض من محتوى Cr_3C_2 المرغوب فيه ضمن المادة المركبة. وبغية تجنّب هذه السلبية، جرى تبني سيرورة الإرجاع الكربوني الحراري باستعمال الميتان كمنبع للكربنة.

تنطوي عملية الكربدة على التوضع المتتالي للكربون على السطح الخارجي لمسحوق Cr_2O_3 متبوعاً بانتشار الكربون إلى المسحوق، ما يقود إلى تشكّل الطور Cr_3C_{2-x} ذي الاستقرار القلق والطور Cr_3C_2 المستقر في مجال درجات الحرارة 700–850°C. جرى توصيف التحول الطوري من Cr_2O_3 إلى Cr_3C_2 بـ XRD، ومطيافية فوتوإلكترون الأشعة السينية (XPS) ومطيافية فقد طاقة الإلكترون (EELS). لوحظ أنّ تشكّل الأغشية النانوية من الكربون المحيطة ببُلَّيرات crystallites الكربيد تؤمن الإجهاد وتساعد في تحول الطور من Cr_3C_{2-x} ذي الاستقرار القلق إلى Cr_3C_2 المستقر.

لقد دُرس سلوك التكثيف للمواد المركبة النانوية $Al_2O_3–Cr_2O_3/Cr_3C_2$ باستعمال تقانة SPS المطورة حديثاً. لوحظت ألوان مختلفة للمتراصات مثل الأخضر والأرجواني والأسود في أثناء عملية التكثيف عند درجات حرارة مختلفة لـ SPS من 1200°C إلى 1350°C. هذه التغيرات في اللون مرتبطة بوجود طور ثانوي من Cr_2O_3 الأخضر والمحلول الصلب $Al_2O_3–Cr_2O_3$ الزهري وCr_3C_2 الأسود عند درجات حرارة SPS مختلفة. تخفض سيرورة SPS من النمو الحبيبي غير الطبيعي لـ Al_2O_3 الذي يظهر أثناء التلبيد بالضغط الحراري وتبدي المواد المركبة النانوية $Al_2O_3–Cr_2O_3/Cr_3C_2$ مقاساً حبيبياً صغيراً في هذه العملية. جرى تحليل البنية الميكروية والخواص الميكانيكية الأساسية مثل القساوة ومقاومة الكسر والمتانة للألومينا النقية إضافة إلى هذه المادة المركبة النانوية. لوحظت البنية الميكروية للانخلاعات وسطوح الكسر المرحلية والعابرة للحبيبات في المواد المركبة النانوية. تبدي المواد المركبة النانوية مقاومة كسر (780MPa) ومتانة كسر ($4.8\ Mpa.m^{1/2}$) وهي أعلى من موافقاتها للألومينا المتراصة. تبدي المواد المركبة النانوية $Al_2O_3–Cr_2O_3/Cr_3C_2$، بالمقارنة مع الألومينا المتراصة، قساوة ومقاومة كسر ومتانة عالية نتيجة للتقوية بالطور الثانوي من جسيمات Cr_3C_2 وبالمحلول الصلب من $Al_2O_3–Cr_2O_3$.

6. شكر

المؤلفون ممتنون لمجلس العلوم الوطنية في التايوان لدعمه المالي تحت العقد رقم 99-2923-E-006- 002-MY3 لتنفيذ العمل الحالي.

7. المراجع

Anya, C. C. (1999). Microstructural nature of strengthening and toughening in Al2O3–SiC(*p*) nanocomposites. *Journal of Materials Science,* Vol. 34, No. 22, pp. 5557-5567, ISSN 0022-2461

Awaji, H.; Choi, S.-M. & Yagi, E. (2002). Mechanisms of toughening and strengthening inceramic-based nanocomposites, *Mechanics of Materials*, Vol. 34, pp. 411–422, ISSN 0167-6636

Anacleto, N. & Ostrovski, O. (2004). Solid-state reduction of chromium oxide by methanecontaining gas. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 35, No. 4, pp. 609-615, ISSN 1073-5615

Arévalo-López, A. M. & Alario-Franco, M. A. (2009). Reliable method for determining the oxidation state in chromium oxides. *Inorganic Chemistry, Vol.* 48, pp. 11843–11846, ISSN 0020-1669

Bradt, R. C. (1967). Cr2O3 solid solution hardening of Al2O3. *Journal of the American Ceramic Society,* Vol. 50, No. 1, (January 1967), pp. 54–55, ISSN 1551-2916

Bewilogua, K.; Heinitz, H.-J.,Rau, B. & Schulze, S. (1988). A chromium carbide phase with B1structure in thin film prepared by ion plating. *Thin Solid Films*, Vol. 167, No. 1-2, (December 1988), pp. 233–243, ISSN 0040-6090

Becher, P. F. (1991). Microstructural design of toughened ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 74, No. 2, (February 1991), pp. 255-269, ISSN 1551-2916

Bouzy, E.; Bauer-Grosse, E. & Le Caër, G. (1993). NaCl and filled Re3B-type structures for two metastable chromium carbides. *Philosophical Magazine B*, Vol. 68, No. 5, pp. 619–638, ISSN 0958-6644

Borsa, C. E. & Brook, R. J. (1995). Fabrication of Al2O3/SiC nanocomposites using a polymeric precursor for SiC. In *Ceramic Transactions* Vol. 51, *Ceramic. Processing and Science,* The American Ceramic Society, H. Hausner, G. L. Messing and S.-I. Hirano, (Ed.), 653-657, Westerville, OH

Borsa, C. E.; Ferreira, H. S. & Kiminami, R. H. G. A.(1999). Liquid Phase Sintering of Al2O3/SiC Nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 19, No. 5, (May 1999), pp. 615-621, ISSN 0955-2219

Bondioli, F.; Ferrari, A. M., Leonelli, C. & Manfredini, T. J. (2000). Reaction mechanism in alumina/chromia(Al2O3–Cr2O3) solid solutions obtained by coprecipitation. *Journal of the American Ceramic Society,* Vol. 83, No.8, (August 2000) pp. 2036–2040, ISSN1551-2916

Berger, L.-M.; Stole, S. Gruner, W.& Wetzig, K. (2001). Investigation of the carbothermal reduction process of chromium oxide by micro- and lab-scale methods. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials,* Vol. 19, No. 2, (March 2001), pp. 109–121, ISSN 0263-4368

Chu, W. F. & Rahmel, A. (1981).The Conversion of Chromium Oxide to Chromium Carbide. *Oxidation of Metals*, Vol. 15, pp. 331-337, ISSN 1573-4889

Chou, Y. S. & Green D. J. (1992). Silicon carbide platelet/alumina composites: I, Effect of forming technique on platelet orientation. *Journal of the American Ceramic Society, Vol.* 75, No. 12, (December 1992), pp. 3346-3352, ISSN 1551-2916

Carroll, L.; Sternitzke, M. & Derby, B. (1996). Silicon carbide particle size effects in aluminabased nanocomposites. *Acta Meterialia,*Vol. 44, No. 11, (November 1996), pp. 4543-4552, ISSN 1359-6454

Chen, C. L. & Wei, W. C. J. (2002). Sintering behavior and mechanical properties of nanosized Cr3C2/Al2O3 composites prepared by MOCVI process. *Journal of the European Ceramic Society,Vol.* 22, No.16, (December 2002), pp. 2883-2892, ISSN 0955-2219

Choi, S. M.; Honda, S., Nishikawa, T., Awaji, H., Gnanam, F. D., Vishista, K. & Kuroyama, T. (2004). Design concept of strengthening and toughening mechanisms in nanocomposites—ceramic metal nanocomposites. *Journal of the Ceramic Society of Japan,* Vol. 112, pp. S912–S915, ISSN 0914-5400

Choi, S. M. & Awaji, H. (2005). Nanocomposites-a new material design concept. *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 6, pp. 2-10, ISSN 1468-6996

Chae, J. H.; Kim, K. H. Choa, Y. H. Matsushita, J. I. Yoon, J. W. & Shim, K. B. (2006). Microstructural Evolution of Al2O3-SiC Nanocomposites During Spark PlasmaSintering. *Journal of Alloys and Compouds,* Vol. 413, pp. 259-264, ISSN 0925-8388

Davidge, R. W.(1979). *Mechanical behaviour of ceramics*, Cambridge Solid State Science Series*,* ISBN : 978-0521293099, Cambridge University Press Daulton, T. L.; Little, B. J. Lowe, K. & Jones-Meehan, J. (2002). Electron energy loss spectroscopy techniques for the study of microbial chromium(VI) reduction. *Journal of Microbiological Methods,* Vol. 50, pp.39-54, ISSN 0167-7012

Dusza, J.; Blugan, G., Morgiel, J., Kuebler, J., Inam, F., Peijs, T., Reece, M. J. & Puchy V. (2009). Hot pressed and spark plasma sintered zirconia/carbon nanofiber composites, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 29, No. 15, (December 2009), pp. 3177–3184, ISSN 0955-2219

Fu, C. T.; Wu, J. M. & Li, A. K. (1994). Microstructure and mechanical properties of Cr3C2 particulate reinforced Al2O3 matrix composites. *Journal of Materials Science,* Vol. 29, No.10, pp. 2671-2677, ISSN 0022-2461

Fan, X.; Dickey, E. C., Pennycook, S. J. & Sunkara, M. K. (1999). Z-contrast imaging and electron energy-loss spectroscopy analysis of chromium-doped diamond-like carbon films. *Applied physics letters, Vol.* 75, pp. 2740-2742, ISSN 0003-6951

Ghate, B. B.; Smith, W. C., Kim, C., Hasselman, D. P. H. & Kane, G. E. (1975). Effect of chromia alloying on machining performance of alumina ceramic cutting tools. American Ceramic Society Bulletin, Vol. 54, No.2, (February 1975), pp. 210-215, ISSN 0002-7812

Galusek, D.; Sedl´aˇcek, J., ˇSvanˇc´arek, P., Riedel, R., Satet, R. & Hoffmann, M. (2007). The influence of post-sintering HIP on the microstructure, hardness, and indentation fracture toughness of polymer-derived Al2O3–SiC nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, No. 2-3, pp. 1237–1245, ISSN 0955-2219

Harabi, A. & Davies, T. J. (1995). Densification and grain growth in sintered aluminachromia powder mixtures. *British Ceramic Transactions*, Vol. 94, pp. 97-102, ISSN 0967-9782

Han, S. C.;Yoon, D. Y. & Brun, M. K. (1995). Migration of grain boundaries in alumina induced by chromia addition. *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 43, No.3, (March 1995), pp. 977–984, ISSN 1359-6454

Huang, J. L.; Lin, H. D. Jeng, C. A. & Lii, D. F. (2000). Crack growth resistance of Cr3C2/Al2O3 composites. *Material science and Engineering A,* Vol. 279, No. 1-2, (February 2000), pp. 81-86, ISSN 0921-5093

Inoue, A. & Masumoto, T. (1979). Formation of Nonequilibrium Cr3C Carbide in Cr-C Binary Alloys Quenched Rapidly From the Melt. *Scr. Matall.,* Vol. 13, pp. 711-715, ISSN 1359-6462

Kunii, D. & Levenspiel, O. (1977). *Fluidization Engineering,* pp. 195–223, ISBN 10:0-409-90233-0, Hunting-ton, NY, ISBN 10: 0-409-90233-0

Kubaschewski, O. & Alcock, C. B. (1979). *Metallurgical thermochemistry, 5th ed.* ISBN 9780080208978, Netherlands

Kim, B. N.; Hirga, K. Morita, K. & Yoshida, H. (2007). Spark Plasma Sintering of Transparent Alumina, *Scripta Materialia*, Vol. 57, pp. 607-610, ISSN 1359-6462

Kumari, L.; Zhang, T., Du, G. H., Li, W. Z., Wang, Q. W., Datye, A. & Wu, K. H. (2009). Synthesis, microstructure and electrical conductivity of carbon nanotube–alumina nanocomposites. *Ceramics International*, Vol. 35, No. 5, (July 2009), pp. 1775–1781, ISSN 0272-8842

Lander, J. J. & Germer, L. H.(1947). Plating molybdenum, tungsten, and chromium by thermal decomposition of their carbonyls. *Am. Inst. Min. Metal. Eng. Tech.*, Vol. 14, No. 6, pp. 1–42

Lange, F. F. (1973). Effect of microstructure on strength of Si3N4-SiC composite system. *Journal of the American Ceramic Society,* Vol. 56, No. 9, (September 1973), pp. 445-450, ISSN 1551-2916

Lange, F. F. (1989). Powder processing science and technology for increased reliability. *Journal of the American Ceramic Society,* Vol. 72, No.1, (January 1989), pp. 3-15, ISSN1551-2916

Lio, S.; Watanabe, M., Matsubara, M. & Matsuo, Y.(1989). Mechanical properties of alumina/silicon carbide whisker composites. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 72, No. 10, (October 1989), pp. 1880-1884, ISSN 1551-2916

Lozzi, L.; Passacantando, M. Picozzi, P. Santucci, S. & Crescenzi, M. D. (1991). Electronic structure of Cr clusters on graphite. *Atoms, Molecules and Cluster, Vol.* 20, pp. 387-390.

Lerch, A. & Rousset, A. (1994). Influence of morphology on textural properties and on the reactivity of chromium oxides obtained by decomposition of oxalate precursors (NH4)3[Cr(C2O4)3].*Thermochimica Acta,* Vol. 232, No. 2, (February 1994), pp. 233-242, ISSN 0040-6031

Levin, I.; Kaplan, W. D. Brandon, D. G. & Layous, A. (1995). Effect of SiC Submicrometer Particle Size Content on Fracture Toughness of Alumina-SiC " Nanocomposites". *Journal of the American Ceramic Society, Vol.*78, No. 1, pp. 254–256, ISSN 1551-2916

Loubière, S.; Laurent, Ch., Bonino, J. P.& Rousset, A.(1995). Elaboration, Microstructure and Reactivity of Cr3C2 powders of different morphology. *Materials Research Bulletin*, Vol. 30, pp. 1535-1546, ISSN 0025-5408

Loubière, S.; Laurent, Ch., Bonino, J. P.& Rousset, A. (1996). A metastable chromium carbide powder obtained by carburization of a metastable chromium oxide. *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 243, pp. 59-66, ISSN 0925-8388

Lii, D. F.; Huang, J. L. Huang, J. J. & Lu, H. H. (1999). The interfacial reaction in Cr3C2/Al2O3 composites. *Journal of Materials Research*, Vol. 14, No.3, (March 1999), pp. 817-823, ISSN 0884-2914

Lii, C. L.; Riu, D. H., Sekino, T. & Niihara, K. (1999). Fabrication and Mechanical Properties of Al2O3 Solid Solution with low addition of Cr2O3. *Key Engineering Materials*, Vols. 161-163, pp. 161-164, ISSN 1662-9795

Liu, X. K.; Zhu, D. M. & Hou, W. C. (2006). Microwave permittivity of SiC-A1203 composite powder prepared by sol-gel and carbothermal reduction. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 16, pp. s494-s497, ISSN 1003-6326

Lin, H. T.; Huang, J. L., Lo, W. T. & Wei, W. C. J. (2005). Investigation on carbonizing behaviors of nanometer-sized Cr2O3 particles dispersed on alumina particles by MOCVD in fluidized bed. *Journal of Material Research,* Vol. 20, No. 8, (August 2005), pp. 2154–2160, ISSN 0884-2914

Lin, H. T.; Huang, W. S. Wang, S. C. Lu, H. H. Wei, W. C. J. & Huang, J. L. (2006). Investigation of chromium carbide/alumina nano-composite prepared via MOCVD in fluidized bed and densification process. *Materials Science and Engineering B*, Vol. 127, No. 1, (February 2006), pp. 22–28, ISSN 0921-5107

Lin, H. T.; Huang, J. L. Wang, S. C. & Lin, C. F. (2006). Preparation of nano-scale Cr3C2 particles dispersed on alumina particles by MOCVD in fluidized reactor and carbothermal treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 417, No. 1-2, (June 2006), pp. 214–219, ISSN 0925-8388

Lin, H. T.; Huang, J. L. & Wang, S. C. (2007). Investigation of Hot-Pressed Al2O3-Cr2O3/Cr3C2 Nanocomposite, *Key Engineering Materials,* Vol. 351, pp. 93-97, ISSN 1662-9795

Lin, H. T.; Wang, S. C., Huang, J. L. & Chang, S. Y.(2007).Processing of Hot Pressed Al2O3-Cr2O3/Cr-carbide Nanocomposite Prepared by MOCVD in a Fluidized Bed. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 4759-4765, ISSN 0955-2219

Lin, H. T.; Nayak, P. K. Wang, S. C. Chang, S.Y. & Huang, J. L. (2011) Electron-energy loss spectroscopy and Raman studies of nanosized chromium carbide synthesized during carbothermal reduction process from precursor Cr(CO)6. *Journal of the European Ceramic Society,* Article in Press, ISSN 0955-2219

Lin, H. T.; Liu, B. Z. Shio, C. W. & Huang, J. L. (2011). Study of color change in Al2O3-Cr2O3/Cr3C2 Nanocomposites prepared by Spark Plasma Sintering, Ceramics Internationals, In Press, ISSN 0272-8842

Muradov, N. Z. (1998). CO2-Free Production of Hydrogen by Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbon Fuel. *Energy & Fuels, Vol.* 12, pp. 41-48, ISSN 0887-0624

Muradov, N. Z. (2001). Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels, *International Journal of Hydrogen Energy,* Vol. 26, pp. 1165–1175, ISSN 0360-3199

Munir, Z. A.; Anselmi-Tamburini, U. & Ohyanagi, M.(2006).The Effect of Electric Field and Pressure on the Synthesis and Consolidation of Materials: A Review of the Spark Plasma Sintering Method. *Journal of Materials Science,* Vol. 41,pp. 763-777, ISSN 0022-2461

Nassau, K.(1983). *The Physics and Chemistry of Color*. Wiley, New York, pp. 77–106

Niihara, K. & Hirai, T. (1986). Super-Fine Microstructure and Toughness of Ceramics. *Bull. Cerum. Soc. Jpn.,* Vol. 21, No. 7, pp.598-604

Niihara, K & Nakahira, A. (1988). Strengthening of oxide ceramics by SiC and Si3N4 dispersions. In: *Proceedings of the Third International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines,* The American Ceramic Society, V. J. Tennery, (Ed.), 919–926, Westerville, Ohio

Niihara, K.; Nakahira, A., Sasaki, G. & Hirabayashi, M. (1989). Development of strong Al2O3/SiC composites, *Proceedings of the First MRS International Meeting on Advanced Materials,* ISBN 1558990305*,* Sunshine City, Ikebukuro, Tokyo, Japan*,* May-June, 1988, Vol. 4, pp. 129–134, ISBN 1558990305

Niihara, K. (1991). New design concept for structural ceramics-Ceamic nanocomposites. *The Centennial Memorial Issue of The Ceramic Society of Japan*, Vol. 99, No. 10, pp. 974-982, ISSN 0914-5400

Ohji, T.; Jeong, Y-K., Choa, Y-H. & Niihara, K. (1998). Strengthening and toughening mechanisms of ceramic nanocomposites, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 81, No. 6, (June 1988), pp.1453–1460, ISSN 0955-2219

Paek, Y. K.; Lee, H. Y. & Kang, S. -J. L. (1996). Direction of liquid film migration induced by chromic oxide in alumina-anorthite. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 79, pp. 3029-3032, ISSN 1551-2916

Riu, D. H.; Kong, Y. M., & Kim, H. E. (2000). Effect of Cr2O3 addition on microstructural evolution and mechanical properties of Al2O3. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, pp.1475-1481, ISSN 0955-2219

Storms, Edmund K.(1967). *The Refractory Carbides*. Refractory Materials, Vol. 2, New York, Academic Press, pp. 247-268

Sigl, L. S.; Mataga, P. A., Dalgleish, B. J., McMeeking, R. M. & Evans, A. G.(1988). On the toughness of brittle materials reinforced with a ductile phase. *Acta Metallurgica*, Vol. 36, No. 4, (April 1988), pp. 945-953, ISSN 1359-6454

Sekino, T. & Niihara, K. (1997). Fabrication and mechanical properties of fine-tungstendispersed alumina-based composites, Journal of Materials Science, Vol. 32, No. 15, (November 1997), pp. 3943–3949, ISSN 0022-2461

Sternitzke, M. (1997). Review: structural ceramic nanocomposites, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 17, No.9, pp. 1061–1082, ISSN 0955-2219

Shen, Z.; Johnsson, M. Zhao, Z. & Nygren, M. (2002). Spark Plasma Sintering of Alumina. *Journal of the American Ceramic Society, Vol.* 85, pp. 1921-1927, ISSN 1551-2916

Shapiro, I. P.; Todd, R. I., Titchmarsh, J. M. & Roberts, S.G.(2009). Effects of Y2O3 additives and powder purity on the densification and grain boundary composition of Al2O3/SiC nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 29, N0. 9, (June 2009), pp. 1613–1624, ISSN 0955-2219

Tsugeki, K.; Kato, T., Koyanagi, Y., Kusakabe, K. & Morooka, S. (1993). Electro conductivity of sintered bodies of α–Al2O3–TiN composite prepared by CVD reaction in a fluidized bed. *Journal of Materials Science,*Vol. 28, No. 12, pp. 3168-3172, ISSN 0022-2461

Trombini, V.; Pallone, E. M. J. A., Tamburini, U. A., Munir, Z. A. & Tomasi, R.(2009). Characterization of alumina matrix nanocomposite with ZrO2 inclusions densified by spark plasma sintering*, Materials Science and Engineering: A*, Vol. 501, No. 1-2, (February 2009), pp. 26–29, ISSN 0921-5093

Vollath, D. & Sickafus K. E. (1992). Synthesis of nanosized ceramic oxide powders by microwave plasma reactions. *Nanostructured Materials,* Vol. 1, No.5, (September-October 1992), pp. 427-437

Vollath, D. & Sickafus, K. E. (1993). Synthesis of nanosized ceramic nitride powders by microwave supported plasma reactions. *Nanostructured Materials,* Vol. 2, No. 5, (September-October 1993), pp. 451-456

Vollath, D.; Szabo D. V. & HauBelt, J. (1997). Synthesis and Properties of Ceramic Nanoparticles and Nanocomposites, *Journal of the European Ceramic Society,* Vol. 17, No. 11, pp. 1317-1324, ISSN 0955-2219

Vollath, D. & Szabo, D. V. (2006). Microwave Plasma Synthesis of Ceramic Powders*,* In: *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing*, Part-IX, pp. 619-626, Springer

Wagner, C. D.; Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F. & Muilenberg, G. E.(1979). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy,*Perkin-Elmer Corp., Minnesota, USA

Wang, Y. & Hsu, S. M. (1996). The effects of operating parameters and environment on the wear and wear transition of alumina. *Wear, Vol.* 195, No. 1-2, (July 1996), pp. 90-99, ISSN 0043-1648

Wang, S. C.; Lin, H. T. Nayak, P. K. Chang, S. Y. & Huang, J. L. (2010). Carbothermal reduction process for synthesis of nanosized chromium carbide via metal-organic vapor deposition. *Thin Solid Films*, Vol. 518, pp. 7360–7365, ISSN 0040-6090

Xu, Y.; Nakahira, A. & Niihara, K. (1994). Characteristics of Al2O3-SiC nanocomposite prepared by sol-gel processing. *Journal of the Ceramic Society of Japan,* Vol. 102, No. 3, pp. 312-315, ISSN 0914-5400.

VIII. مواد مركبة نانوية بوليمير– معدن آمنة بيئياً وذات التوزيع الأكثر مواتاة للجسيمات النانوية المبيدة حيوياً والناشطة تحفيزياً

الونسو[1]، ج. ماساناز[2]، ج.ل. داڤيس[3]، واي ك غونكو[3]، م. مونوز[1] ود.ن. مواڤيڤ[1]
[1]جامعة برشلونة المستقلة، إسبانيا
[2]الجامعة البوليتقنية الكتلانية، إسبانيا
3كلية ترينيتي، إيرلندة

1. المقدمة

كقاعدة أساسية، تتمتع المواد النانوية (NMs) بخواصَّ مختلفة مقارنة مع المادة ذاتها في شكلها الخشن أو الكتلي (Schulenburg, 2008). ما إن يُخفّض مقاس المادة إلى ما دون 100nm حتى تبدأ مكوناتها بإظهار سمات غير معتادة ترتكز على ميكانيك الكم أكثر منه على الميكانيك النيوتوني الماكروسكوبي (الجهاري)، وهذا ما يؤثر على العديد من خواص المادة مثل الناقلية، الانتقال الحراري، درجة حرارة الانصهار، الخواص الضوئية، المغنطة وغيرها (Bhushan, 2007). إنّ الأخذ بالاعتبار هذه الخواص الشاذة بغية تطوير منتجات جديدة (وآليات اصطناع جديدة أيضاً) هو الهدف الرئيس للتقانة النانوية، وهذا يفسّر لماذا يُنظر غالباً إليها على أنها "الثورة الصناعية القادمة" (Lane, 2002; Miley et al., 2005). وعلى الرغم من أنّ العلوم النانوية والتقانة النانوية هما تخصصان حديثان جداً، فقد كان هناك بالفعل عدد كبير من المنشورات التي تناقش هذه المواضيع (Ajayan et al., 2005; Blackman, 2008; Campelo et al., 2009; Giannazzo et al, 2011; Hassan, 2005; Joo, 2006; Klabunde, 2005; Li et al., 2008; Macanás et al., 2011; Nicolais & Carotenuto, 2005; Rozenberg & Tenne, 2008; Schmid, 2010; Vatta et al., 2006; Zeng, 2004). غير أنّ بعض المفاهيم المهمة ما تزال قيد المناقشة. إنّ أمان المواد النانوية ذو أولوية عالية، ولكن المزيد من الأفكار الأساسية غير واضحة في الوقت الراهن أيضاً. تُعرّف عادة المواد النانوية على أنها أجسام منفصلة مقاسها أقل من 100nm في بُعد واحد على الأقل (Haverkamp, 2010) . المواد المركبة النانوية معروفة على أنها مواد تضم في تركيبها واحدة أو أكثر من المواد الوظيفية. إنّ التقانة النانوية هي حقل متعدد الاختصاصات، لأنها تجمع بين المعرفة من مختلف الاختصاصات: الكيمياء، والفيزياء، والبيولوجيا وغيرها (Klabunde, 2005; Schmid, 2006, 2010). إنّ كيمياء السطوح ذات أهمية كبيرة في فهم خواص المواد النانوية والجسيمات النانوية (nanoparticles (NPs على وجه الخصوص. ويعود هذا إلى انخفاض مقاس الـ NPs مما يتسبب بجعل الآثار السطحية أكثر أهمية نتيجة لزيادة النسبة الحجمية للذرات السطحية التي تحدد في بعض الحالات الخواص الخاصة بها (Bowker, 2009). لقد كانت الجسيمات النانوية ماثلة في البيئة دائماً وقد استُعملت من قبل البشر عن طريق الصدفة في زجاج وسيراميك التزيين (Macanás et al., 2011; Walter et al., 2006). وبعض الأمثلة عنها الكربون الأسود أو الفخار الصقيل، أو بعض الحفازات التي كانت تُستعمل من دون معرفة طبيعتها على السلم النانوي (Haverkamp, 2010). وفي الآونة الأخيرة، ظهرت مصادر مهمة للجسيمات النانوية هي انبعاثات محركات الديزل أو الغبار الناجم عن تفتّت الطرق (Gramotnev, D. K. & Gramotnev, G. 2005; Haverkamp, 2010; Ristovski,

(Hillie & Hlophe, 2007; Ju-Nam& Lead, 2008; Maynard, 2007; Narayan, 2010; Schulenburg, 2008; Schmid, 2010; Theron et al., 2008). في الواقع، لقد استُعملت بالفعل الجسيمات النانوية في الدهانات، حيث تعمل على تفكيك المواد ذات الرائحة، وفي الأدوات الجراحية بغية الحفاظ عليها عقيمة، وفي كريمات الوقاية من الشمس ذات الفعالية العالية، وفي المستحضرات الصيدلانية ذات التحرير البطيء slow release pharmaceuticals وغيرها كثير (Schulenburg, 2008). لقد جرت متابعة تطوير جسيمات نانومترية منتظمة متابعة مكثفة، وضمن هذا الحقل الواسع، استرعت الجسيمات النانومترية المعدنية (MNPs) اهتماماً خاصاً (Blackman, 2008; Campelo et al., 2009; Hyeon, 2003; Klabunde, 2005; Macanás et al., 2011; Park & Cheon, 2001; Schmid, 2010). يمكن أن يجري اصطناع الجسيمات النانوية المعدنية MNPs من خلال طرائق اصطناع متنوعة تعتمد على مقاربتي أسفل-أعلى bottom-up أو أعلى-أسفل top-down التي قد جرى تلخيصها في منشورات حديثة (Ajayan et al., 2005; Bhushan, 2007; Campelo et al., 2009; Klabunde, 2005; Macanás et al., 2011; Schmid, 2010). وتنطوي إحدى الإجراءات الأكثر استعمالاً على استعمال عوامل الاستقرار المُغطية capping stabilizing agents أو مخفضات التوتر السطحي التي تساعد على منع تجمّع NPs ونضوج أوستوالد Ostwald ripening (Houk, et al., 2009; Imre et al., 2000). في هذه الحالات، لاتحمي المثبتات فقط الجسيمات النانوية ولكنها أيضاً تؤدي دوراً مهماً في ضبط شكل هذه الجسيمات (Haverkamp, 2010; Kidambi & Bruening, 2005; Zeng et al., 2007). جرى أيضاً استعمال طرائق أكثر غرابة لاصطناع NPs تتضمن استعمال تشعيع بالأمواج فوق الصوتية بوجود كحولات أليفاتية، أو كبريتات دودِسيل أو بولي ڤينيل-2- بيروليدون (Haverkamp, 2010; Vinodgopal et al., 2006). لقد استُعمل أيضاً على سبيل المثال الضوء فوق البنفسجي، أو المعالجات الحرارية، أو طرائق التجميد الكيميائية cryochemical methods، أو التفكك الحراري بمعزل عن الهواء أو الاجتثاث الليزري laser ablation لاصطناع جسيمات نانوية من الفضة أو فضة-ذهب لإنتاج إما بنى بسيطة أو بنى نواة-قشرة core@shell (Haverkamp, 2010; Nicolais & Carotenuto, 2005; Rao et al, 2004)

1.1. سلبيات الجسيمات النانوية

القيد الرئيس على الاستعمال واسع الجسيمات النانوية المعدنية MNPs هو استقرارها غير الكافي الناجم عن ميلها إلى التجمع الذاتي (Houk et al., 2009; Imre et al., 2000; Macanás et al., 2011). في كثير من الحالات، يجري تشتيت NPs بعد الاصطناع في وسط مائي أو صلب باستعمال مقاربات ميكانيكية-كيميائية مختلفة (النقل) ولكنّ نجاح مقاربات كهذه لتشتيت NPs محدود بحكم إعادة تجمعها. هذه المشكلة شائعة في كثير من NPs التي يجري الحصول عليها باستعمال تقنيات تصنيع خارج-موقع ex-situ، أي جسيمات نانوية مصطنعة في طور مغاير عن التطبيق النهائي (Campelo et al., 2009; Nicolais & Carotenuto, 2005). ويُعدّ التصنيع في الموقع in-situ استراتيجية معاكسة كلياً تتجنب مرحلة نقل NPs (الشكل 1). في هذه الحالة، يمكن لـ NPs النمو ضمن حاضنة باستعمال تقنيات مختلفة، ما ينتج مادة يمكن أن تُستعمل مباشرة للغرض المتوخّى منها.

وهنالك مسألة حرجة أخرى تتعلق بـ NPs هي مخاطرها البيئية والسلامة الصحية، والتي يُشار إليها أحياناً باسم (السمية النانوية nanotoxicity) (Bernard et al., 1990; Borm & Berube, 2008; Chen & Fayerweather, 1988; Li et al., 2008). لقد أُبرزت الشكوك حول أمان المواد النانوية NMs وخضع استعمالها لبعض التدقيق من قبل كل من المؤسسات الخاصة والعامة، والمتعلق بوجه الخصوص بالمخاطر المحتملة المرتبطة بـ NPs والناجمة عمداً أو عن غير قصد (Abbott & Maynard, 2010; Hassan, 2005; Ju-Nam& Lead, 2008; Klabunde, 2005; Maynard, 2007; Theron et al., 2008).

الشكل 1: مقارنة تمثيلية بين طرائق توليد الجسيمات النانوية داخل الموقع وخارجه.

في أيامنا هذه، هنالك مطالبة بتشريعات أكثر تقييداً ربما تسمح بحماية أفضل لكل من البشر (العمال والزبائن) والبيئة العالمية. قد يؤدي الإنتاج الصناعي الهائل من المواد النانوية NMs في المستقبل القريب إلى ظهور كل من الجسيمات النانوية NPs ونفايات متولدة في أثناء الإنتاج في بيئات مختلفة، مما يسفر عن إمكانية تعرض البشر لهذه الجسيمات النانوية NPs عن طريق الاستنشاق، أو ملامسة الجلد، أو البلع والامتصاص من خلال الجهاز الهضمي.

عند النظر في المخاطر البيئية، تنشأ المفارقة عندما نفهم أنّ المواد النانوية NMs التي تنطوي على مخاطر ذات مقدرة على إنتاج سيرورات صديقة للبيئة، تُسمى "الكيمياء الخضراء"، ويمكن استعمالها للتعامل مع الملوثات البيئية (Albrecht et al, 2006; Bell et al., 2006; Bottero et al., 2006; Haverkamp, 2010; Joo, 2006; Schmid, 2010; Schulenburg, 2008; Yuan, 2004). ومثال على ذلك هو استعمال NPs مهندَسَة لمعالجة المياه والمياه الجوفية وقد أثبتت فعاليتها ولكنها أثارت أيضاً المخاوف من تعرّض البشر إلى NPs المحتواة في المياه المعالجة. وبغية ضمان الاستعمال الآمن للمواد النانوية NMs، يجب أن تؤخذ بعض الجوانب في الاعتبار: المعرفة، والكشف، والوقاية.

إنّ معرفة شاملة لخواص هذه المواد (سواء الفيزيائية أم الكيميائية) أمر مهم لإيجاد المعايير ومواد الضبط للتعامل معها على أنها نماذج مرجعية (معهد المعايير البريطانية: BSI PAS 130 [BSI], 2007؛ منظمة المعايير الدولية: ISO/TS 27687:2000 [ISO], 2000؛ (Maynard, & Howard, 1999). حتى الآن، جرى بالفعل التقصي عن بعض الجوانب البيئية والصحية لـ NPs (Abbott & Maynard, 2010; Li et al., 2008). ينطوي التحقيق فيما إذا كانت مادة ما خطرة أم لا على تحديد السُّميّة الأصيلة للمادة، وطريقة تفاعلها مع الخلايا الحية وتأثير زمن التعرّض (Bottero et al., 2006).

وتجدر الإشارة إلى أنّ الجرعات أو تراكيز التعرّض المستعملة في دراسات السمية مخبرياً أو حيوياً هي في الغالب عالية جداً بالمقارنة مع تعرض محتمل للإنسان لها عرضياً(Borm & Berube, 2008; Abbott & Maynard, 2010). ونتيجة لذلك، هناك حاجة إلى المزيد من الأبحاث قبل القيام بتصريحات معمّمة تخصّ السمية الإيكولوجية للـ NPs. وقد بدأت القليل من المبادرات في هذا الاتجاه حتى الآن. ومع ذلك، فقد أنشأت الوزارة الاتحادية الألمانية للتعليم والبحث، جنباً إلى جنب مع الصناعة، برنامج بحث العناية النانوية NanoCare. لهذا البرنامج ميزانية قدرها 7.6 مليون يورو وهو يهدف إلى تقييم ونشر المعرفة العلمية الحديثة عن تأثيرات NPs على الصحة والبيئة (Schulenburg, 2008). على العلماء والتقنيين في هذا المجال التعامل مع وجود NPs في البيئة ولكن ليس لديهم الأدوات المناسبة وطرائق التحليل للكشف عن NPs وتحديد كميتها لضمان كشف مقبول (Giannazzo et al., 2011). فمن الأهمية بمكان، أن تُكرّس الجهود في هذا الاتجاه، ونحن لم نخترع بعد ما يُسمّى "مقياس غيغر للـ NPs".

حالياً، يُعدّ منع خروج NPs إلى البيئة أفضل نهج قيد الاعتبار. إذا لم تصل NPs إلى البيئة، يمكننا بثقة استبعاد الخطر عن الكائنات الحية (Zeng, 2004). في هذا المعنى، فإنّ تضمين NPs في حاضنات عضوية أو لاعضوية يخفّض من حركيتها ويحول دون ظهورها في البيئة (Ajayan et al., 2005; Macanás et al., 2011). إنّ استعمال مثل هذه المواد المركبة النانوية قد يكون أبسط وسيلة لزيادة أمان المواد النانوية NMs. وهنالك مقاربة متممة لضمان أمان المواد النانوية NMs هي استعمال NPs مغناطيسية في تصميمها (Vatta et al., 2006). إنّ الجسيمات النانوية NPs المغناطيسية ذات أهمية كبيرة للباحثين في مجالات واسعة من التخصصات نتيجة لخواصها المفيدة وتفاعلها مع الحقل المغناطيسي (Belotelov et al., 2005; Hayashi, 2007). في الواقع، يمكن للمواد البوليميرية التي تضمّ NPs مغناطيسية مع بعض الوظائف (مثال نشطة تحفيزياً أو قاتلة للجراثيم) أن تجد تطبيقات تكنولوجية عديدة. ويكمن رواجها في حقيقة أنّ بالإمكان استرجاع NPs المغناطيسية بسهولة إذا حصل تسرّب من المادة المركبة النانوية باستعمال مصيدات مغناطيسية بسيطة (Hyeon, 2003; Qiao et al., 2007).

في الوقت عينه، يمكن لتثبيت NPs ضمن الحاضنة الصلبة أن يتسبب بمشاكل محتملة. فمثلاً، في أثناء التفاعل التحفيزي، إذا كان للحامل بنية كثيفة، يمكن أن يتسبب انتشار المتفاعِلات إلى الحفازات النانوية بمقاومة للانتشار. لذلك، من الضروري ضبط الخواص البنيوية للمواد المركبة النانوية لجعل قابلية الوصول إلى مثل هذه الجسيمات النانوية من قبل الركائز المهمة (الكواشف الكيميائية اللازم تحفيزها أو الجراثيم اللازم القضاء عليها) في الحد الأقصى (Xu & Bhattacharyya, 2005).

1.2. المواد المركبة النانوية

لقد عولجت هندسة المواد المركبة النانوية للتطبيقات المختلفة معالجةً مكثفةً في العقد المنصرم، كما هو موضّح في تحليل الأدبيات المبينة في الشكل 2. وعلى حدّ قول أجايان Ajayan، "يكمن الوعد المواد المركبة النانوية في وظائفها المتعددة، وإمكانية تحقيق تركيبات فريدة من الخواص لا يمكن الوصول إليها بالمواد التقليدية" (Ajayan et al., 2005).

الشكل 2: تحليل المراجع الخاصة بالمصطلح "مواد مركبة نانوية" في سيفايندر شولار Scifinder Scholar.

وفقاً لطبيعة الطور النانوي والحاضنة، يمكن تحضير تنوع واسع من المواد المركبة النانوية (Kim & Van der Bruggen, 2010). ويمكن لهذه المواد المركبة الاضطلاع بمزيج من الخواص المفيدة لمركباتها الأصلية، ما يقود إلى مواد ذات خواص فيزيائية محسنة ومرونة غير مسبوقة (الشكل 3). ومن بينها، سوف نركّز اهتمامنا على المواد المركبة بوليمير–معدن.

الشكل 3: نظرة عامة على المواد المركبة النانوية.

2. المواد المركبة النانوية بوليمير-معدن

إنّ فكرة استعمال المواد المركبة النانوية بوليمير–معدن يمكن أن تكون مفيدة من وجهتي نظر مختلفتين. أولاً، يُعتبر تطوير NPs معدنية مستقرة بوليميرياً أحد أكثر الحلول الواعدة لقضية استقرار NPs، عن طريق منع تجمعها الذاتي. ثانياً، يخفّض استعمال NPs المثبتة من فرص ظهورها في البيئة (Klabunde, 2005; Nicolais & Carotenuto, 2005; Pomogailo & Kestelman, 2005; Rozenberg & Tenne, 2008). بالإضافة إلى ذاك، فإنّ تضمين جسيمات نانوية معدنية

MNPs في الحاضنات البوليميرية يمكن أن يهب البوليمير خواصّ مميزة (Corain & Kralik, 2000; Jin et al., 2007; Pomogailo, 2000; Pomogailo et al. 2003; Muraviev, 2005). تضمّ القائمة غير الحصرية من هذه المزايا: انتقائية دائمة عالية، مقاومة كهربائية منخفضة، استقرار ميكانيكي جيد، استقرار كيميائي جيد، نفاذية منخفضة للغازات والماء والهيدروكربونات وثبات حراري، ومظهر سطحي وناقلية كهربائية (Nicolais & Carotenuto, 2005). في كل الأحوال، تعتمد الخواص إلى حد كبير على نوع المواد المركبة النانوية والإجرائيات المستعملة في تحضيرها (انظر الشكل 4 أدناه).

يمكن أن تكون البنى النانوية المضمنة في بوليميرات مفيدة لعدد من التطبيقات التكنولوجية، وخصوصاً كمواد وظيفية متقدمة (مثلاً، مواد تدريع من الإشعاعات عالية الطاقة، وماصات للأمواج الميكروية، ومحددات بصرية، ومستقطبات، ومُحسّات، ونظم تخزين الهيدروجين، إلخ..) (Belotelov et al., 2005; Nicolais & Carotenuto, 2005). يُركّز هذا الفصل أيضاً، إلى جانب المواد المركبة النانوية الصديقة للبيئة ومزاياها، على نوعين من التطبيقات: التحفيز والفعالية كمبيدات حيوية.

يمكن تحضير المواد المركبة النانوية بوليمير–معدن وفق نهجين مختلفين، هما تقنيتا "في الموقع" و"خارج الموقع". في الحالة الأولى، يمكن توليد جسيمات نانوية معدنية MNPs داخل الحاضنة البوليميرية بالتفكك (مثلاً التحلل الحراري، التحلل الضوئي، التحلل الإشعاعي، إلخ) أو عن طريق إرجاع كيميائي للمادة الأولية المعدنية داخل البوليمير. في النهج "خارج الموقع"، يجري أولاً إنتاج NPs بطرائق الكيمياء الناعمة ثمّ تُشتّت في الحاضنات البوليميرية (Nicolais & Carotenuto, 2005). وضمن هذه الفئات من التقانات، يجري استعمال طرائق مختلفة كثيرة لإنتاج مواد مركبة نانوية تعتمد على NPs (Pomogailo & Kestelman, 2005). يمكن استعمال كل من التقنيات الكيميائية والفيزيائية لهذا الغرض ولكنّ السيرورات الكيميائية ذات مزايا متعددة بسبب بساطتها النسبية. يوجد ضمن هذه المجموعة من التقنيات نوعان عامان من الإجرائيات المعتمِدة على تقنيات "داخل الموقع" و"خارج الموقع" (الشكل 4).

الشكل 4: طرائق "داخل الموقع" و"خارج الموقع" لاصطناع المواد المركبة النانوية بوليمير-معدن.

الشكل 4. طرائق "داخل الموقع" و"خارج الموقع" لاصطناع المواد المركبة النانوية بوليمير–معدن.

تُعدّ حالياً المقاربات "داخل الموقع" محط كثير من الاهتمام والتطبيقات بسبب مزاياها التقنية (Christy, 2003). تسمح مثل هذه المقاربات بتحضير تنوع من المواد المركبة النانوية بوليمير–معدن مع ضبط عالٍ للمقاس الحُبيبي ومورفولوجيا المادة وغيرها من الخواص. وإحدى أكثر الطرائق الواعدة لإنتاج جسيمات نانوية معدنية MNPs محمولة/ مستقرة على بوليميرات (PSMNPs) والمواد المركبة النانوية القائمة عليها هي الاصطناع ضمن الحاضنة (IMS) Intermatrix Synthesis، والتي تقوم على التحميل المتتابع للمجموعات الوظيفية من البوليمير بالأيونات المعدنية المرغوبة (طلائع NMP)، متبوعة بإرجاعها الكيميائي (Alonso, 2010; Muraviev, 2005). الميزات الرئيسة لهذه الطريقة مشروحة بالتفصيل في القسم التالي.

3. الاصطناع داخل الحاضنة للمواد المركبة النانوية بوليمير-معدن

3.1. المزايا

يُظهر الشكل 5 المتغيرات الرئيسة التي يمكن اختيارها على أنها موسطات العمل لتنفيذ الاصطناع ضمن الحاضنة IMS للجسيمات النانوية المعدنية MNPs وفق تركيب وبنية مرغوبين من خلال مقاربة ضمن الموقع. سيجري تحديد عمليات الاصطناع ومن ثمّ خواص المادة المركبة النانوية النهائية بالموسطات التالية (انظر الجدول 1): نوع الحاضنة البوليميرية والمسامية، نوع المجموعات الوظيفية، شروط إرجاع المعدن وغيرها. مثلاً، تحدد المجموعات الوظيفية للبوليمير التي يمكن أن تكون كاتيونية أو آنيونية نوع طليعة الجسيمات النانوية المعدنية MNPs وتسلسل مراحل الاصطناع ضمن الحاضنة IMS. ينطوي تشكّل للجسيمات النانوية المعدنية المستقرة بوليميرياً PSMNP على مرحلتين بسيطتين متتاليتين: a) تحميل المجموعات الوظيفية من البوليمير بأيونات المعدن (مثلاً Co^{2+}) متبوعاً بـ b) إرجاعها ضمن الحاضنة مما يؤدي إلى تشكيل الجسيمات النانوية المعدنية MNPs وحيد المعدن. يمكن أن يجري الإرجاع باستعمال $NaBH_4$ أو غيره من عوامل الإرجاع. يمكن وصف هاتين المرحلتين بالمعادلات التالية.

$$a)\ 2R{-}SO_3{-}Na^+ + Co^{2+} \rightarrow (R{-}SO_3^-)2Co^{2+} + 2Na^+$$

$$b)(R{-}SO_3^-)2Co^{2+} + 2NaBH_4 + 6H_2O \rightarrow 2R{-}SO_3^-Na^+ + 7H_2 + 2B(OH)_3 + Co^0(Co{-}MNPs) \qquad (2)$$

الشكل 5: إمكانيات اصطناع الجسيمات النانوية المعدنية MNPs ضمن الحاضنة.

كما يتبين من المعادلة 2، فإنّ المجموعات الوظيفية للبوليمير ($R-SO_3^-$) تظهر مجدداً بالكامل بعد المرحلة الثانية من الاصطناع ضمن الحاضنة IMS (إرجاع المعدن)، أي يجري تحويلها مرة أخرى إلى شكلها الأيوني الابتدائي. وهذا يعني أنّه يمكن تكرار دورة تحميل المعدن–إرجاعه. بعبارة أخرى، تسمح طريقة الاصطناع ضمن الحاضنة IMS بدورات متعددة ومتتابعة من تحميل المعدن–إرجاعه. فمثلاً، يسمح هذا بإنتاج جسيمات نانوية معدنية MNPs نواة–قشرة، من خلال طلاء الجسيمات النانوية المعدنية MNPs الوحيدة المعدن التي جرى الحصول عليها بعد أول حلقة بقشرةٍ من معدن وظيفي ثانٍ. سوف تحدّد خواص القشرة المعدنية (مثلاً التحفيزية أو القاتلة للجراثيم) خواص المادة المركبة النانوية النهائية.

ولأنّ الجسيمات النانوية المعدنية المستقرة بوليميرياً PSMNPs تكون مأسورة بقوة ضمن الحاضنة البوليميرية، يمنع البوليمير المضيف الجسيمات النانوية المعدنية MNPs من الخروج إلى الوسط في أثناء المعالجة، مما يوفّر مستوياً أولّ من أمان المواد المركبة النانوية. إضافة إلى ذلك، يُعدّ الاصطناع داخل الحاضنة للجسيمات النانوية المعدنية MNPs الثنائية المعدن نواة–قشرة المؤلفة من نوى مغناطيسية (خصوصاً منها فائقة المغنطة المسايرة superparamagnetic) والمطلية بقشرة وظيفية ذات أهمية خاصة لأنها يمكن أن تزيد من أمان المواد المركبة النانوية أيضاً. في الواقع، توفّر الجسيمات النانوية المعدنية MNPs ذات الطبيعة الفائقة للمغنطة المسايرة مستوياً إضافياً من أمان المادة، لأنّ أي جسيمات نانوية معدنية MNPs متسربة من البوليمير يمكن أن تؤسر بسهولة بمصيدات مغناطيسية. يسمح هذا إما بالوقاية الكاملة من أي تلوث تالٍ للوسط المعالَج أو بإعادة تدوير الجسيمات النانوية المعدنية MNPs، وهو اعتبار مهم عندما تحتوي الجسيمات النانوية المعدنية MNPs على معادن ثمينة. تقوم هذه الاستراتيجية الجديدة في اصطناع مواد مركبة نانوية جديدة على 1) الاصطناع ضمن الحاضنة IMS لنواة من معدن زهيد الثمن (مثلاً CO، Fe أو أكاسيدهما) مع خواص مغنطة مسايرة فائقة و2) طلاء النواة بقشرة معدنية وظيفية بالثخانة المرغوبة وذات خواص حفازية أو قاتلة للجراثيم (مثلاً Pd أو Pt أو Ag). يمكن استعمال أنواع مختلفة من البوليميرات الوظيفية لهذا الغرض (انظر الجدول 1). إنّ استعمال المواد البوليميرية المختلفة في اصطناع الجسيمات النانوية المعدنية MNPs (نواة–قشرة)، يسمح للمواد المركبة النانوية النهائية بوليمير–معدن أن تُستعمل في تطبيقات مختلفة مثل التحفيز، أو مرشحات تعقيم

المياه مع أقصى قدر من الكفاءة.

وعلاوة على ذلك، فقد تبيّن أنّه ينجم عن اصطناع الجسيمات النانوية المعدنية MNPs ضمن الحاضنة ظهورَ مسامية نانوية إضافية للبوليمير، مما يحسّن من خصائص انتقال الكتلة للمادة المركبة النانوية بالمقارنة مع تلك للبوليمير غير المعدّل.

الشكل 6: أثر استبعاد دونان.

3.2. أثر استبعاد دونان كأداة فعالة لضبط الخواص البنيوية للمواد المركبة النانوية بوليمير-معدن

تُعدّ إمكانية وصول الركائز ذات الفائدة (الكواشف الكيميائية أو الجراثيم) إلى الجسيمات النانوية المعدنية MNPs الوظيفية خاصةً مهمة للمواد المركبة النانوية. وفي هذا الصدد، يبدو أنّ توزّع الجسيمات النانوية المعدنية MNPs على سطح الحاضنات البوليميرية هو الأكثر ملاءمة للتطبيقات العملية. يستند أثر استبعاد دونان Donnan exclusion (الشكل 6) على استبعاد (عدم المقدرة على التغلغل داخل البوليمير) الأيونات المشاركة عندما تكون إشارة شحنتها مطابقة لتلك الخاصة بالبوليمير الوظيفي. لوحظ هذا الأثر، على سبيل المثال، عند اصطناع الجسيمات النانوية المعدنية MNPs ضمن الحاضنة في حالة بوليميرات ذات مجموعات وظيفية مشحونة سلبياً وذلك بإرجاع الأيونات المعدنية إلى حالة الأكسدة صفر بأنيونات البوروهيدريد. تحمل الحاضنة البوليميرية شحنات سالبة نتيجة لوجود مجموعات وظيفية متشتتة dissociated جيداً (انظر أعلاه المعادلة 2). هذا يعني عدم قدرة أنيونات البوروهيدريد على التغلغل عميقاً داخل الحاضنة بسبب التدافع الكهربائي الساكن. ينتج عن عمل هذه القوة المحركة تشكّل الجسيمات النانوية المعدنية MNPs بصورة رئيسة قرب سطح البوليمير. لذلك يمكن تحقيق التوزّع المرغوب للجسيمات النانوية المعدنية MNPs ضمن بوليمير التثبيت باستعمال تقنية اصطناع الجسيمات النانوية المعدنية ضمن الحاضنة IMS المقاد باستبعاد دونان في البوليميرات الوظيفية (مثلاً مواد التبادل الأيوني). إنّ استعمال الاصطناع ضمن الحاضنة IMS مقروناً بأثر استبعاد دونان يسمح بالتوزع الأكثر ملاءمة للجسيمات النانوية المعدنية MNPs ضمن المواد المركبة النانوية الموافقة، مما يجعلها في حدها الأقصى في متناول الجراثيم كي يجري القضاء عليها أو في متناول الكواشف ليجري تحفيزها (Alonso et al., 2010; Medyak, 2001; Yegiazarov, 2000).

يُعدّ البوروهيدريد واحداً من عوامل الإرجاع الذي يجري اختياره في معظم الأحيان لاصطناع جسيمات نانوية معدنية MNPs متنوعة، ولكن في بعض الحالات، مثلاً في حالة الحديد وبعض المعادن الأخرى، يمكن أن يصاحب الإرجاع ظهور شوائب من

البور في المادة النهائية. وفي الوقت نفسه، فإنّ معدل عملية الإرجاع العالية وبعض المزايا الأخرى تجعله واحداً من أكثر عوامل الإرجاع رواجاً. ثمّة بديل يمكن أن يكون هو هيدرات الهيدرازين التي لها بعض المزايا مثل قدرتها الإرجاعية العالية وتكلفتها المنخفضة وغيرها، وقد استُعملت في تصنيع مجموعة متنوعة من المعادن (Xiaomin et al., 2005). ولكنّ طبيعتها غير الأيونية تحدّ من ظروف تطبيقها في IMS للـ MNPs المقاد باستبعاد دونان عند مجال pH منخفض.

يمكن لعملية الإرجاع أن تؤثّر أيضاً على موسطات MNPs الرئيسة مثل شكلها ومقاسها ومعدّل التجمّع المحتمل والبنية وكذلك توزّعها ضمن البوليمير الداعم (Sarkar, 2010). فمثلاً يؤدي استعمال عوامل إرجاع معتدلة مثل N_2H_4 إلى MNPs أكبر بكثير من تلك الناجمة عن عامل إرجاع قوي (مثل $NaBH_4$). تظهر صور SEM المبينة في الشكل 7 الفرق في توزع MNPs نتيجة لتفاوت قوة عامل الإرجاع.

تتغير كمية المعدن المرجع كما هو مبيّن في الشكل 7 (انظر إلى ثخانة الطبقة المحيطية البيضاء) تغيراً كبيراً مع قوة عوامل الإرجاع ($NaBH_4$ >> $Na_2S_2O_4$). وفي الوقت نفسه، تؤمّن طبيعتهما الأنيونية التوزع السطحي المرغوب لـ MNPs نتيجة لعمل أثر إقصاء دونان.

الشكل 7: صور SEM لراتنج سلفوني من نوع هلامي معدل بـ Pd-PSMNPs ومرجع بمحاليل 0.5 M من a) NaBH4 وb) Na2S2O4.

3.3. الحاضنات البوليميرية المشبّكة وغير المشبكة تصالبياً

إن مواد التبادل الأيوني معروفة أيضاً على أنها راتنجات التبادل الأيوني تحمل حاضناتها مجموعات وظيفية إما كاتيونية أو آنيونية. يجري تحديد خواص راتنجات التبادل الأيوني بدرجة التشبيك التصالبي لحاضناتها والكمية المحددة لمجموعات التبادل الأيوني (المجموعات الوظيفية) ونوعها. تحدد بنية البوليمير ودرجة التشبيك التصالبي الخواص الميكانيكية والفيزيائية والكيميائية الرئيسة لهذه المواد مثل قدرتها على الانتباج وحركية الأيونات المتبادلة ضمن الحاضنة (الانتشارية ضمن الحاضنة) والتي هي أيضاً مهمة جداً لاصطناع الجسيمات النانوية المعدنية ضمن الحاضنة. يمكن للبولي كهرليتات الهلامية غير المتشابكة تصالبياً أن تُستعمل أيضاً لهذا الغرض لأنّ لها بعض المزايا مثل الذوبانية في بعض المذيبات العضوية. وهذه يمكن استعمالها في

تحضير محاليل MNPs (أو أحبار) تُطبّق في التعديل الهادف لسطوح بعض التجهيزات مثل الحساسات الكهركيميائية (Macanás et al, 2011; Muraviev 2005). وفيما يلي بعض الأمثلة عن الحاضنات البوليميرية التي استُعملت في اصطناع الجسيمات النانوية المعدنية ضمن الحاضنة من النمط Pd@Co، الجدول 1.

لقد استُعملت أغشية الفصل المصنوعة من كيتون بولي إيتر المسلفن (SPEEK) غير المشبك تصالبياً كحاضنة بوليميرية نموذجية للاصطناع ضمن الحاضنة IMS لجسيمات نانوية معدنية MNPs متنوعة لأمثلة ظروف الاصطناع ودراسة الخصائص البنيوية لكل من الجسيمات النانوية المعدنية MNPs والمواد المركبة النانوية الموافقة. تتطلب التطبيقاتُ العملية للمواد المركبة النانوية الوظيفية القائمة على جسيمات نانوية معدنية MNPs (في التحفيز أو معالجة المياه) استعمالَ بوليميرات متشابكة تصالبياً على شكل راتنجات حبيبيّة أو ألياف بنوعين هلامي ومساميّ جهري.

تكون في العادة حاضناتُ البوليميرات ذات المسامية الجهرية، كونُها متشابكة تصالبياً للغاية، أمتنَ من نظيراتها الهلامية وهي أكثر مقاومة للإجهادات الميكانيكية والضغط النضحي والتفكك الكيميائي بسبب تأثير عوامل الأكسدة. على هذا الأساس، تكون المواد المركبة النانوية قابلة للتطبيق أمثلياً في العمليات التحفيزية (Qiao, 2007).

باختصار، الخواص الرئيسة لمواد التبادل الأيوني التي يجب أن تؤخذ في الاعتبار قبل أن يُنفّذ الاصطناع ضمن الحاضنة IMS للجسيمات النانوية المعدنية MNPs هي:1) مقاس ليفي أو خرزي مضبوط أو منتظم، 2) مقاومة فيزيائية وكيميائية، 3) قدرة تبادل أيوني عالية بما يكفي، 4) حركية تبادل أيوني سريعة وغيرها.

المجموعة الوظيفية	الشكل	الحاضنة البوليميرية
R–SO:;–	راتنج هلامي حُبيبيّ	PE–PVB
R–COO–	راتنج ماكروي المسامات وحُبيبيّ	أكريليك
	غشاء فصل (كثيف)	SPEEK
R–SO:;–	ليف (غير منسوج)	ليف PP مع بوليمير مشترك مزروع من الحمض الأكريلي على
R–COO–	ليف (غير منسوج)	ليف PP مع بوليمير مشترك مزروع من الستايرين وثنائي ڤينيل

جدول 1: أمثلة عن حاضنات بوليميرية قابلة للتطبيق في الاصطناع ضمن الحاضنة IMS للجسيمات النانوية المعدنية MNPs.

4. جسيمات نانوية مغناطيسية

الجسيمات النانوية المغناطيسية ذات أهمية كبيرة للباحثين لمجموعة واسعة من التخصصات، بما في ذلك التحفيز، والتقانة الحيوية/الطب الحيوي، والعلوم البيئية والتكنولوجيا (Hyeon, 2003; Lu et al., 2007; Pankhurst et al., 2003; Vatta et al., 2006). بالنسبة إلى كثير من التطبيقات العملية، من الضروري تطوير بعض الاستراتيجيات لجعل الجسيمات النانوية NPs المغناطيسية مستقرة كيميائياً تجاه التفكك (مثلاً الأكسدة) في أثناء (أو بعد) اصطناعها وخصوصاً في أثناء استخدامها. ولذلك فقد كُرّس كثير من الجهود لاصطناع مواد بوليميرية تضمّ جسيمات نانوية NPs مغناطيسية ما يجعلها مرشحاً مثالياً لكثير من التطبيقات التقانية (Qiao, 2007; Suchorski et al., 2008). تُستخدم النظم المعتمدة على هذه الأنواع من المواد المركبة النانوية في تجهيزات التسجيل المغناطيسي، والموائع الفيريتية ferrofluids، والتشخيص الطبي، وإيتاء الدواء، وصباغات الدهانات والسيراميك (Bastida et al.,2006).

مثلاً، جرى حديثاً اصطناع عائلة جديدة واعدة من عوامل التباين contrast agents تقوم على جسيمات نانوية مغناطيسية مستقرة باستعمال بولي كهرليتات متوافرة تجارياً (مثل بولي(صوديوم-4-ستايرين)سلفونات) والتي تعمل على حد سواء مجمعات تقوم على تجميع المواد المركبة النانوية وخافضات توتر سطحي مستقرة في الماء، بدلاً من البولي كهرليت الحيوي التقليدي DNA (Corr et al., 2008; Davies et al., 2011). ومن ثمّ، أمكن تحضير موائع مغناطيسية باستعمال إجرائيات مباشرة وحيدة المرحلة. لقد جرى تطوير مقاربات مشابهة للمعلقات النانوية الجسيمات غير المغناطيسية (Alonso et al., 2010; Kidambi & Bruening, 2005). من المهم أيضاً ملاحظة أنّ أنواع مختلفة تماماً من المعادن أو مركباتها تبدي خواص مغناطيسية متشابهة. ولذلك، يمكن تحضير تنوع واسع من المواد النانوية NMs المغناطيسية والمواد المركبة النانوية المغناطيسية اعتماداً عليها. يمكن أن تكون هذه المواد النانوية أكاسيد الحديد مثل Fe_3O_4 والمعادن النقية مثل Fe و Co والمغناطيسيات الحديدية من النوع السبينلي مثل $MgFe_2O_4$، $MnFe_2O_4$، $CoFe_2O_4$ وغيرها (Davies et al., 2011). لُخّصت الميزات والمساوئ الرئيسة للمواد النانوية NMs المغناطيسية في الشكل 8. فعلى سبيل المثال، وفيما يتعلق بأمان المواد، من المهم ملاحظة أنّ استعمال الفيرايت ملائم جداً للتطبيقات الحيوية بسبب مستواها السميّ المنخفض وخواصها المغناطيسية الجيدة (Laurent et al., 2008).

ولكنّ ليس للجسيمات النانوية NPs المغناطيسية عادة الخواص المرغوبة التي تتطلبها تطبيقاتها الفورية في التحفيز وتعقيم المياه. ومن ثمّ، فإنها يمكن أن تكون بمثابة نواة من جسيمات نانوية معدنية MNPs في نواة@ قشرة تتكوّن فيها القشرة من المعدن ذي الفعالية المرجوة (تحفيزية أو قاتلة للجراثيم). يمكن بسهولة تحضير الجسيمات النانوية المعدنية MNPs في نواة @ قشرة باستعمال تقنية الاصطناع ضمن الحاضنة IMS (Macanás et al., 2011). ويمكن تطبيق المواد المركبة النانوية الناتجة في التحفيز ومعالجة المياه (Medyak, 2001). في التحفيز على سبيل المثال، ونتيجة لخواص الجسيمات النانوية المعدنية MNPs المغناطيسية يمكن بسهولة استرجاعها وإعادة استعمالها في دورات تحفيزية متتابعة، وهذا أمر مهم على وجه الخصوص في حالة جسيمات نانوية معدنية MNPs تضمّ معادن من مجموعة البلاتين.

في الواقع، إنّ اصطناع مواد مركبة نانوية جديدة قائمة على اصطناع جسيمات نانوية NPs ثنائية أو متعددة المعادن ومثبتة بوليميراً بهندسة نواة @ قشرة، تكون مؤلفة من نواة مغناطيسية (مغناطيسية حديدية أو المغناطيسية المسايرة الفائقة) زهيدة الثمن ومطلية بقشرة وظيفية (لها مثلاً خواص تحفيزية أو قاتلة للجراثيم) ذات أهمية بالغة لكثير من التطبيقات المتقدمة (Corain& Kralik, 2000; Medyak, 2001; Muraviev et al., 2008a).

من المهم أيضاً التأكيد أنّه في بعض الحالات يمكن مقارنة أداء هذه المواد المركبة النانوية في تطبيقاتها العملية مع نظيراتها وحيدة المعدن (التي تضم جسيمات نانوية NPs في نواة–قشرة) أو حتى أفضل منها في غالب الأحيان. في الوقت عينه، تكون تكلفة المواد المركبة النانوية الحاوية MNPs نواة @ قشرة أرخص بكثير نتيجة للانخفاض الملحوظ في تحميل المعادن الثمينة (مثلاً Pt، أو Pd، أو Ag). تمثّل هذه الاعتبارات ميزة إضافية لهذه الـ NMs.

وكما ذُكر (Muraviev et al., 2006, 2008) سابقاً، فإنّ تقنية IMS تجعل من الممكن تحضير كلّ من NPs وحيدة المكوّن وNPs ثنائية المكوّن (قائمة على المعدن أو الأكسيد المعدني) ضمن مختلف حاضنات التبادل الكاتيوني (الجدول 1، الشكل 9). في جميع الحالات، تبدي المواد المركبة النانوية بوليمير–معدن خواص مغناطيسية قوية جداً وهي تنجذب بسهولة إلى المغانط الدائمة. لقد دُرست بعض الموسطات مثل مقاس الجسيمات النانوية NPs والتوزّع الفراغي من خلال فحص مقاطع عرضية للعينات بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) (انظر إلى الشكل 9). وقد جرى الحصول على نتائج متشابهة للجسيمات النانوية المعدنية المثبتة بوليميرياً PSMNPs من Ag على Co وAg على فيرايت (مثل Fe_3O_4 و$MnFe_2O_4$) مصطنعة في أنواع مختلفة من الحاضنات البوليميرية (راتنجات سلفونية وكربوكسيلية) وفقاً لإجراءات أدبية معدلة (Corr at al., 2008, Alonso, 2011).

IMS مغناطيسية وفق NPS

الشكل 8: نظرة عامة على تحضير المواد المركبة النانوية المغناطيسية بتقانة الاصطناع ضمن الحاضنة IMS. المزايا والسيئات معطاة بالأبيض والأسود، بالترتيب.

في جميع الحالات، كانت الجسيمات النانوية NPs متوزعة بغير تجانس داخل الحاضنات البوليميرية ومع تراكيز أعلى على سطوح المواد المركبة النانوية. هذا التوزع مناسب لكل من تطبيقات التحفيز وتطهير المياه.

لقد وُجد أنّ الخواص المغناطيسية للجسيمات النانوية NPs نواة–قشرة، الثنائية المعدن (Pd@Co و Ag@Co) ومعدن–أوكسيد المعدن ($Ag@Fe_3O_4$) ضمن راتنجات بوليميرية مختلفة، ذات مغناطيسية مسايرة فائقة عند درجة حرارة الغرفة (الشكل 10). لقد أجريت القياسات المغناطيسية باستعمال مقياس المغنطة سكويد SQUID ومقياس المغنطة ذي العينة المهتزة.

يمكن مشاهدة مغنطة المواد المركبة النانوية بوليمير– Pd@Co في الشكل 10 (انظر إلى الجهة اليسرى)، وهي أعلى في حالة الراتنج السلفوني من الراتنج الكربوكسيلي. ويمكن أن يُعزى هذا الاختلاف إلى تركيز أعلى لـ Co في الراتنج الأول بالمقارنة مع الثاني (نتيجة لظروف إجرائية الاصطناع ضمن الحاضنة IMS). إن مغنطة الجسيمات النانوية من الماغنتيت لا ينخفض بعد طلائها بقشرة من الفضة، كما هو مبيّن في الشكل 10b.

الشكل 9. صور SEM لجسيمات نانوية من أوكسيد الحديد في بوليميرات التبادل الأيوني: a) راتنج من نوع هلامي MnFe2O4 حيث يمثل الخط الأزرق Mn ويمثل الخط الأحمر Fe، وb) راتنج من نوع هلامي Ag@Fe3O4 حيث يمثل الخط الأزرق Ag ويمثل الخط الأحمر Fe.

علاوة على ذلك، تبدي الجسيمات النانوية ثنائية المعدن $Ag@Fe_3O_4$ نوعاً من التأثير المتناغم تجاه المغنطة مشابهٌ لذاك المذكور لخلائط Pt@Co (Lee et al., 2005) و الجسيمات النانوية المعدنية نواة–قشرة Pd@Co (Durand et al., 2008)، لكنّ هذه النقطة تحتاج إلى المزيد من التقصّي.

الشكل 10: a) منحنيات البطاء سكويد لجسيمات نانوية من Pd@Co في راتنجات كربوكسيلية وسلفونية، b) منحني البطاء سكويد لجسيمات نانوية لنواة فيرّايتية مصطنعة في راتنج سلفوني: الأزرق) $Ag@Fe_3O_4$، الأحمر) Fe_3O_4، الأسود) $Ag@Fe_3O_4$ نصف التركيز بالمقارنة مع الأزرق.

5. تطبيقات المواد المركبة بوليمير-معدن

5.1. التحفيز

كما ذُكر سابقاً، يُعدّ التحفيز واحداً من أكبر مجالات تطبيق الجسيمات النانوية المعدنية (Campelo et al., 2009; Zeng, 2004). الجسيمات النانوية من معادن مجموعة البلاتين Platinum Group Metal (PGM) معروفة جداً بكونها حفازات عالية الانتقائية وهي تُستعمل على نطاق واسع في الاصطناع العضوي، والصناعات الكيميائية وغيرها من المجالات (Durand et al., 2008). ومن المعروف أنّ التفاعلات ذات التحفيز غير المتجانس تجري على سطح الحفاز. هذا يعني أنه في حالة الجسيمات النانوية المعدنية MNPs لا يشارك الجزء المركزي من جسيمات الحفاز في عملية التحفيز ويمكن الاستعاضة عنه بمعدن آخر. إنّ اصطناع جسيمات نانوية معدنية MNPs مؤلفة من نواة معدنية منخفضة الثمن مطلية بطبقة رقيقة من معادن مجموعة البلاتين PGM يمكن أن يخفّض كثيراً من التكلفة الإجمالية للحفاز بالمقارنة مع جسيمات نانوية معدنية من معادن مجموعة البلاتين PGM–MNPs وحيد المعدن. يؤمن تضمينُ معدن النواة وظيفةً مغناطيسية ميزةً إضافية لهذه الحفازات النانوية، مما يتيح لها أن تُسترجع بسهولة من المزيج التفاعلي ويُعاد تدويرها.

وقد جرى اختبار جسيمات نانوية معدنية Pd@Co مصطنعة في عدة حاضنات بوليميرية بصفتها حفّازات للعديد من تفاعلات القرن التصالبي cross–coupling reactions (الجدول 1، الشكل 11)، (Son et al, 2004)، رغم أنها يمكن أن تُطبّق كمحفزات في سيرورات أخرى مثل نزع الهلجنة dehalogenation، أو الهيدروكلورة hydrodechlorination، أو الكربنة carbonylation أو الأكسدة oxidation (Wilson et al., 2006; Umpierre et al., 2005).

الشكل 11: تفاعلات قرن تصالبي نموذجية مختبرة بـ Pd@Co NPs كحفاز.

لقد استُعملت بكفاءة جسيمات نانوية معدنية MNPs وحيدة المعدن من البلاديوم وغير محمولة لدراسة تأثير الجسيمات النانوية NPs في التحفيز. يمكن بسهولة تحضير ألياف أو حبيبات أو أغشية من Pd–MNPs مضمنة في بولي كهرليتات باستخدام تقنية الاصطناع ضمن الحاضنة IMS (Alonso et al., 2010; Ouyang et al., 2010). قد جرى اختبار بعض أنواع Pd–MNPs المصطنعة بـ IMS في تفاعل سوزوكي SUZUKI (Medyak, 2001)، وهو تفاعل قرن تصالبي بين حمض أريل بوروني وهاليدات الأريل لتشكيل ثنائي فينيل (Niembro et al., 2008). ولكنّ المحفزات ثنائية المعدن مثل خلائط الجسيمات النانوية المعدنية أو MNPs من النمط نواة–قشرة ذات أهمية خاصة لأسباب عديدة: i) يمكن أن يوفّر اجتماع معدنين تحكماً بالفعالية التحفيزية، والانتقائية والاستقرار، وii) ومن خلال التحكم بثخانة القشرة الفعالة تحفيزياً، يمكننا تحسين "مقدرة الذرة الحفيزي" (Baranchikov, 2007).

لقد جرى اختبار الفعالية التحفيزية في تفاعل القرن التصالبي سوزوكي لمواد مركبة نانوية متنوعة على شكل أغشية فصل أو ألياف أو راتنجات حُبيبيّة (تحمل إما مجموعات كربوكسيلية أو سلفونية، الجدول 1) مع Pd@Co PSMNPs موزعة بصورة رئيسة على الجزء السطحي من الحاضنة البوليميرية (الشكل 12).

كما هو مبيّن في الشكل 12، لا تتعلق الفعالية التحفيزية للمواد المركبة النانوية الليفية بنوع وظيفية الليف، وتحقق كلّ من الألياف السلفونية والكربوكسيلية على حد سواء مردوداً 100%. ونظراً للاستقرار العالي للحاضنة الكربوكسيلية، فقد كان ممكناً استعمالها بنجاح في دورات تحفيزية متعاقبة (حتى 3). لم يسمح الاستقرار الكيميائي غير الكافي للألياف السلفونية فصلها التام واسترجاعها من مزيج التفاعل النهائي على الرغم من الخواص المغناطيسية للمادة. عند استعمال أغشية فصل من المواد المركبة النانوية من بولي إيتر إيتر كيتون المسلفن (SPEEK) انخفض مردود التفاعل في دورة التحفيز الثانية انخفاضاً كبيراً نتيجة للانحلال الجزئي لهذا البوليمير غير المشبك في مزيج المذيبات (DMF: ماء) تحت ظروف التفاعل والخسارة الكبيرة في الحفاز PSMNPs. تظهر النتائج التي جرى الوصول إليها من المواد المركبة النانوية لراتنجات التبادل الأيوني الحُبيبيّة أنّ الفعالية التحفيزية أخفض من تلك الملحوظة في حالة الألياف ما يمكن أن يُعزى إلى مساحة السطح العالي للألياف الذي يوفر تماساً متزايداً بين الكواشف والمحفز MNPs. على الرغم من أنه لم تُلحظ أية اختلافات جذرية بين الراتنجات الكربوكسيلية والسلفونية، فإنّ البنية المسامية الماكروية للأخير معروفة بكونها أكثر قابلية للتطبيق في التفاعلات التحفيزية (Biffis et al., 2000;

.D'Archivio et al., 2000; Zagorodni, 2007)

الشكل 12: مقارنة بين الفعالية التحفيزية لأنواع مختلفة من المواد المركبة النانوية الحفازة.

وأخيراً، أثبت إسفنج المواد المركبة النانوية فعاليةً تحفيزية معدومة تقريباً نتيجة للصعوبات المرتبطة بقابلية وصول المتفاعلات إلى الجسيمات النانوية المعدنية الحفازة المتوضعة بصورة رئيسة في الجزء الداخلي من الإسفنج.

لذلك، تمثّل خواص الحاضنات البوليميرية نفسها (متميزة عن تلك التي للجسيمات النانوية المعدنية) موسطاً مهماً آخر يحدد قابلية تطبيق المواد المركبة النانوية الفعالة تحفيزياً في ظل ظروف معينة للتفاعل. إنّ الاستقرار الكيميائي، ومساحة السطح النوعي وقابلية اختراق حاضنة المادة المركبة النانوية تجاه الكواشف الكيميائية هي أيضاً موسطات مهمة يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار عند اختيار الدعامات البوليميرية للاصطناع ضمن الحاضنة لجسيمات نانوية معدنية فعالة تحفيزياً.

5.2. تطبيقات المبيدات الحيوية ومضادات الاتساخ الحيوي

إن وجود كائنات حية دقيقة في الماء تجعل من معالجة التطهير قبل الاستهلاك ضرورةً. في معظم الحالات، يجري تعقيم ماء الشرب حالياً باستعمال كيماويات متنوعة مثل الكلور وبعض مركباته والأوزون وغيرها التي تمتلك خواص قاتلة للجراثيم. يُعتبر التعقيم بدون مواد كيميائية خياراً جذاباً وهو عادة مرتبط بمعدن الفضة. وبينما كانت الفضة معروفة على أنها عنصر قاتل للجراثيم منذ 1200 سنة على الأقل، فقد جرى مؤخراً الاعتراف بالجسيمات النانوية المعدنية MNPs من الفضة أو الفضة الغروية كعوامل مضادة للجراثيم وقد جرى اختبارها في تطبيقات متعددة بسبب ارتفاع فعاليتها المبيدة حيوياً (Kong & Jang, 2008; Law, 2008; Pal et al., 2007). ما يزال تأثير الجسيمات النانوية المعدنية MNPs من الفضة المضادة للجراثيم

قيد المناقشة، ولكن ذُكر أنّه مشابه لذاك الذي لأيونات الفضة التي ترتبط بـ DNA وتوقف النسخ، ومن ثمّ فهي تعترض التنفّس الجرثومي واصطناع الأدينوزين ثلاثي الفوسفات. في التجارب "ضمن الجسم الحي"، غالباً ما تتوضّع الغالبية العظمى من Ag–MNPs في أغشية خلايا أي–كولاي E–coli المعالَجة، ويستطيع القليل منها الاختراق إلى داخل الخلية. ومع ذلك، لم يجرِ مباشرة تناول الجوانب الكيمياحيوية والجزيئية الدقيقة لتأثيرات هذا النوع المتميز من الفضة (Sondi & Salopek–Sondi, 2004).

تبدي ظاهرياً Ag–MNPs فعالية عالية مضادة للجراثيم، وسميّة منخفضة نسبياً، واستقراراً حرارياً وكيميائياً، وفترة تأثير طويلة نسبياً (Cubillo et al., 2006). لقد اكتسب في الآونة الأخيرة تثبيتُ Ag–MNPs واستقرارها داخل حاضنات مختلفة اهتماماً كبيراً من قبل العلماء والتقنيين لسببين رئيسين: i) يمكن أن يحسّن التثبيت في الحاضنة من أمان المادة (وبلا شك أحد أسباب سميتها للإنسان) وii) يحسّن التجميد من التعامل مع MNPs ويبسّط تطبيقها النهائي. يمكن أيضاً أن يساعد استعمال المواد المركبة النانوية الحاوية Ag–MNPs على حلّ مسألة تقنية أخرى مهمة مرتبطة بمعالجة المياه، معروفة باسم الاتساخ الحيوي Biofouling. إنّ الاتساخ الحيوي هو التراكم غير المرغوب من الكائنات الحية الدقيقة على سطح مواد أجهزة معالجة المياه مثل أغشية النضح العكسي، وحلقات مياه التبريد، وراتنجات التبادل الأيوني، إلخ (Kim & Van der Bruggen, 2010).

الشكل 13: صورة بمجهر متحد المحارق لسطح راتنج تبادل أيوني كربوكسيلي بعد استعماله في معالجة المياه المنزلية

وكمثال على ذلك، يبين الشكل 13 صورتين بمجهر متحد المحارق للاتساخ الحيوي لحبيبات راتنج تبادل أيوني أُخذت بعد استعمالها في مرشّح معالجة تقليدية لمياه صنبور منزلي ومستعمل عادة لإزالة أيونات المعادن غير المرغوبة (أيونات القساوة، والحديد، وأيونات المعادن الثقيلة، إلخ). وكما هو مبيّن، تبدو سطوح حبيبات الراتنج ملوثة تلوثاً قوياً بالفطريات والجراثيم المتراكمة. إنّ استعمال راتنجات التبادل الأيوني المعدّلة بـ Ag@Co MNPs في المعالجة التقليدية للمياه المنزلية يساعد في حلّ هذه

المسألة. يظهر سطح حبيبات راتنج المادة المركبة النانوية أقل تلوثاً حيوياً بكثير بعد معالجة الحجم نفسه من المياه. يمكن استعمال حل مشابه في الوقاية من التلوث الحيوي للأغشية المستعملة في محطات معالجة المياه بالنضح العكسي (Taurozz, 2008). إنّ تعديل سطح مواد التبادل الأيوني المستعملة في المعالجة التقليدية للمياه (راتنجات التبادل الأيوني، أغشية الفصل، إلخ) بجسيمات نانوية معدنية MNPs آمنة بيئياً، وذات فعالية مبيدة حيوياً عالية (مثل Ag@Co أو $Ag@Fe_3O_4$) من شأنه أنّ يحلّ بنجاح المسائل المتعلقة بالاتساخ الحيوي لسطوحها في أثناء عمليات معالجة المياه.

لقد طوّر مؤلفو هذا الفصل مؤخراً (A. Alonso، M.Muñoz، وD.N. Muraviev) براءة اختراع (Muraviev et K al.,PCT/ES2010/000323، في 23 تموز 2010) منهجية لتعديل سطوح مواد التبادل الأيوني المتوافرة تجارياً بمواد من الجسيمات النانوية المعدنية MNPs من نمط نواة @ قشرة، تضمّ قشرة من الفضة ونواة مغناطيسية (Savage & Diallo, 2005). وهي تمثل المواد المركبة النانوية القاتلة للجراثيم والصديقة للبيئة والمناسبة للمعالجة التقليدية للمياه مع تطهير من دون استعمال كواشف كيميائية. إنّ الميزات الرئيسة لمثل هذه المواد هي:

- **أولاً**، تكون الجسيمات النانوية المعدنية MNPs مأسورة بقوة داخل الحاضنة البوليميرية مما يمنع خروجها إلى الوسط قيد المعالجة.
- **ثانياً**، يوفّر التوزع السطحي للجسيمات النانوية المعدنية MNPs ضمن المادة تماسها مع الجراثيم التي يلزم التخلص منها ويؤمن تعقيماً آمناً للمياه.
- **ثالثاً**، توفّر طبيعة الجسيمات النانوية المعدنية MNPs ذات المغناطيسية المسايرة الفائقة مستوى إضافياً من أمان المادة لأنّ استعمال مصيدة مغناطيسية بسيطة يمنع أي تلوّث لاحق للماء المعالج بالجسيمات النانوية المعدنية MNPs الراشحة من حاضنة البوليمير.
- **رابعاً**، إنّ التوضع السطحي للجسيمات النانوية المعدنية MNPs لا يؤثر أساساً على الخصائص الرئيسة لمواد التبادل الأيوني مثل، سعة التبادل الأيوني وغيرها، مما يسمح باستعمال هذه المواد المركبة النانوية للمعالجة المعقدة للمياه، بما في ذلك إزالة الملوثات الأيونية غير المرغوبة والتعقيم بدون كواشف كيميائية.

لقد جرى تقييم الخواص القاتلة للجراثيم لهذه المواد المركبة النانوية باستعمال اختبارات حركية مضادة للجراثيم، من خلال تحديد التركيز الأقل للتثبيط، واختبار كيربي–باور Kirby–Bauer المعدل. جرى اختبار الفعالية القاتلة للجراثيم للجسيمات النانوية المعدنية المثبتة بوليميرياً PSMNPs من Ag@Co تجاه أنواع عديدة من الكائنات الدقيقة مثل العصية الكولونية Escherichia coli، والمكورات العنقودية الذهبية Staphylococcus aureus (جراثيم إيجابية الغرام)، والسالمونيلا Salmonella، والكليبسيلا Klebsiella، والزائفة الزنجارية Pseudomonas aeruginosa، والأمعائية Enterobacter (كلها جراثيم سالبة الغرام) وقد أكّدت الفعالية العالية للمواد المركبة النانوية في قتل الجراثيم (Alonso, 2011).

جرى تقييم الفعالية المضادة للتلوث الحيوي للمواد المركبة النانوية من خلال تنفيذ الاختبارات التالية: جرى إمرار الماء بتركيز

ثابت (103cfu/ml) من الزائفة الكريهة Pseudomonas Putida عبر أعمدة محملة براتنج التبادل الأيوني غير معدل وأعمدة للراتنج ذاته معدّلة بجسيمات نانوية معدنية من الفضة Ag–MNPs. جرى جمع عينات الماء المعالج دورياً، وزُرعت وتم حضنها في أطباق بتري وبعدها خضعت للتعداد. يبيّن الشكل 14 أن مستعمرات الزائفة قد تشكّلت على سطح البوليمير الخالي من الجسيمات النانوية المعدنية من الفضة Ag–MNPs، بينما بدا سطح الراتنج المعدّل بالجسيمات النانوية المعدنية من الفضة Ag–MNPs خالياً بمعظمه من التلوث الحيوي.

تمثّل النتائج المعروضة في هذا الجزء دمجاً للتقانة النانوية مع علم الجراثيم، مما من شأنه أن يؤدي إلى إنجازات محتملة مهمة في صياغة أنواع جديدة من قاتلات الجراثيم. وعلاوة على ذلك، جرى تنفيذ دراسات إضافية على فعالية هذه المواد النانوية كمبيد حيوي تجاه الجراثيم الإيجابية والسالبة الغرام من أنواع أخرى أيضاً وذلك من أجل تقييم شامل لاستعمالها المحتمل كمادة جديدة قاتلة للجراثيم.

5.3. معالجة المياه المعقدة

في كثير من البلدان يشكّل التلوث الميكروبي لمصادر المياه الصالحة للشرب خطراً كبيراً على الصحة العامة ويزيد ظهورُ كائنات حية دقيقة مقاومةٍ للمضادات الحيوية من الطلب على طرائق تطهير محسنة (Ruparelia, 2008). إنّ أهمية المياه الصالحة للشرب في بعض البلدان تملي الحاجة إلى تطوير تقانات ومواد مبتكرة لإنتاج مياه آمنة صالحة للشرب.

الشكل 14: أطباق بتري مع زرعات من مياه معالجة وغير معالجة.

في أيامنا هذه تضمّ الاستراتيجيات المختلفة لتعقيم المياه (Das, 2005): العوامل الكيميائية (مثل الكلور ومركباته، والأوزون، وبيروكسيد الهيدروجين، وغيرها)، والمعالجة الفيزيائية (مثل الحرارة، والتشعيع UV إلخ) والوسائل الميكانيكية (مثل الترشيح الفائق ultrafiltration). تختلف كل هذه الاستراتيجيات عن بعضها بفعاليتها، وتكلفة معالجة المياه، وقابلية الاستعمال المحتملة. على سبيل المثال، يجري استعمال الحرارة عادة في صناعة المشروبات والألبان، ولكنها ليست مجدية في تعقيم كميات كبيرة من مياه الصرف الصحي بسبب التكلفة العالية. يمكن أن يسبب استعمال المواد المؤكسدة الكيميائية تآكل مرافِق توريد ومعالجة المياه.

وهكذا، تُفحص المقاربات الجديدة للمعالجة المعقدة للمياه باستمرار. لكن، يبدو من الصعب تحقيق جميع المتطلبات الضرورية مثل تكلفة المعالجة الإجمالية المنخفضة، والمتانة، والكفاءة العالية على نحو أفضل من الخيارات الحالية في إزالة الملوثات من المياه.

لقد جرى تمييز التقانة النانوية بصفتها تقانة تستطيع أن تؤدي دوراً مهماً في حل كثير من المسائل المرتبطة بتنقية المياه ونوعيتها (Bottero et al, 2006; Savage & Diallo, 2005; Theron et al., 2008; Weber et al., 2003). على هذا الأساس، دُرس على نطاق واسع تطبيق الجسيمات النانوية المعدنية MNPs في نزع الكلورة الإرجاعية للمركبات العضوية الهالوجينية في المياه الجوفية (Xu & Bhattacharyya, 2005). وأحد العناصر الأكثر كفاءة هو جسيمات الحديد النانوية بصفتها كيانات نقية أحادية المعدن أو بالاشتراك مع البلاتين (جسيمات ثنائية المعدن). ولكن، يمكن تحسين الاستقرار الطويل الأمد لهذه الجسيمات النانوية من خلال تثبيتها على حامل صلب (Ponder et al., 2000). هنالك مجموعة متنوعة من المواد النانوية في مراحل مختلفة من البحث والتطوير، وكلّ منها له وظائف فريدة يُحتمل أن تكون قابلة للتطبيق في معالجة النفايات الصناعية السائلة، والمياه الجوفية، والسطحية ومياه الشرب.

من الجدير بالذكر أنّ مواد التبادل الأيوني قد استُعملت على نطاق واسع في عمليات معالجة المياه المختلفة، بصورة رئيسة للقضاء على الشوائب الأيونية السامة أو غير المرغوبة مثل أيونات القساوة، والحديد، والمعادن الثقيلة وغيرها. يمكِّن تعديل هذه الدعامات بجسيمات نانوية معدنية MNPs قاتلة للجراثيم من الجمع بين معالجة المياه التقليدية مع التعقيم للقضاء على الملوثات الميكروحيوية. باستعمال هذه المقاربة، يمكن تنفيذ مرحلتين متكاملتين في معالجة المياه بمادة وحيدة. لكن يتعيّن أخذ النقاط المهمة التالية بالاعتبار عند استعمال الجسيمات النانوية المعدنية MNPs من الفضة كعامل مبيد للجراثيم (Savage& Diallo, 2005):

1. إنّ مقاس الكائنات الحية الدقيقة اللازم إزالتها من الماء في أثناء عملية التعقيم بالمادة المركبة النانوية بوليمير–معدن لا تسمح لها بالتغلغل عميقاً داخل المواد الصلبة المبيدة حيوياً. لهذا السبب، يجب توضّع الجسيمات النانوية المعدنية من الفضة Ag–MNPs قرب سطح الحاضنة المثبتة لجعلها في متناول الحد الأقصى من الجراثيم.

2. بما أنّه جرى ذكر أنّ الجسيمات النانوية المعدنية من الفضة Ag–MNPs الحرة أكثر سمية بكثير من الفضة المعدنية، فإنّ الجسيمات النانوية المعدنية MNPs من الفضة المستقرة بوليميرياً والمواد المركبة النانوية القائمة عليها تمثّل واحدة من أكثر حلول هذه المسألة جاذبية لأنّ هذه المواد تضمن على الأقل المستوى الأول من الأمان نتيجة الاحتجاز القوي للجسيمات النانوية المعدنية MNPs من قبل الحاضنة البوليميرية.

3. حتى لو كان تثبيت الجسيمات النانوية المعدنية من الفضة Ag–MNPs في البوليمير قد يمنع من تلوث لاحق للمياه المعالجة بـ MNPs، فإنّ التوضّع السطحي للجسيمات النانوية من الفضة Ag–NPs في البوليمير المثبّت يزيد من احتمال تسربها غير المسيطر عليه من الحاضنة. وهكذا فإنه من الضروري تزويد المادة المركبة النانوية بمستوى إضافي من الأمان الذي يقوم على استعمال جسيمات نانوية معدنية من الفضة Ag–MNPs مستقرة بوليميرياً وذات مغناطيسية حديدية (أو المغناطيسية

المسايرة الفائقة). في مثل هذه الحالات، يمكن بسهولة أسر الجسيمات النانوية NPs التي قد تتسرب من البوليمير إلى المياه المعالجة عن طريق مصيدة مغناطيسية بسيطة.

وأخيراً، نود أن نؤكد أنّه جرى تحقيق جميع المتطلبات المذكورة أعلاه في المواد التي طورتها مجموعتنا (Weber et al., 2003). يبين الشكل 15 إحدى الطرائق الممكن تطبيقها في المعالجة المعقدة للمياه.

الشكل 15: استعمال مواد مركبة نانوية صديقة للبيئة في المعالجة المعقدة للمياه.

6. الخاتمة

يمكن استخلاص الاستنتاجات التالية من النتائج الملخصة في هذا الفصل:

1. تمثل تقنية الاصطناع داخل الحاضنة (IMS) تقنية واعدة تسمح بإنتاج تشكيلة واسعة من المواد المركبة النانوية بوليمير–معدن ذات الأهمية العملية في مختلف مجالات العلوم والتكنولوجيا الحديثة. تتأتّى جاذبية هذه التقنية ليس فقط من بساطتها ولكن أيضاً من مرونتها وإمكانية ضبط خواص معينة للمواد المركبة النانوية النهائية لتلبية متطلبات التطبيقات النهائية. تعطي تقنية IMS إمكانية فريدة للحصول على جسيمات نانوية معدنية MNPs أحادية المعدن أو ثنائية المعدن أو متعددة المعادن ذات بنى نواة @ قشرة ونواة–شطيرة وبنى أكثر تعقيداً حسب التطبيقات موضع الاهتمام.

2. إنّ طيف البوليميرات القابلة للتطبيق في الاصطناع داخل الحاضنة IMS للجسيمات النانوية المعدنية المثبتة بوليميرياً PSMNPs واسع جداً، ويضمّ بصورة رئيسة البوليميرات الوظيفية، أي تلك التي تحمل مجموعات وظيفية، والتي هي قادرة على الارتباط بالأيونات المعدنية قبل إرجاعها داخل الحاضنة البوليميرية (IMS للـ PSMNPs). تحمل المجموعات الوظيفية اللاعضوية المتفارقة في البوليمير شحنات معينة، مما يجعل ممكناً قرن تقنية IMS مع أثر استبعاد دونان عند استعمال عوامل إرجاع أيونية تحمل شحنة لها الإشارة ذاتها التي للبوليمير في مرحلة إرجاع المعدن من الاصطناع داخل الحاضنة IMS.

3. لقد أثبتنا أنّ طبيعة العامل المستعمل في إرجاع الجسيمات النانوية المعدنية MNPs يؤدي دوراً مهماً في الاصطناع داخل الحاضنة IMS لأنه يحدد شروط تشكّل MNPs ضمن الحاضنة البوليميرية (مرحلة إرجاع المعدن) وتوزعها داخل هذه الحاضنة. وهكذا، ينتج عن استعمال عوامل الإرجاع الأنيونية (مثلاً البوروهيدريد) في الاصطناع داخل الحاضنة IMS للجسيمات النانوية المعدنية المثبتة بوليميرياً PSMNPs في حاضنات التبادل الكاتيوني تشكّلها قرب سطح البوليمير بصورة رئيسة. وهذا النوع من التوزع مناسب لكثير من التطبيقات العملية للمواد المركبة النانوية بوليمير–معدن مثل تطهير المياه، والتحفيز وغيرها.

4. إنّ خواص المواد المركبة النانوية معدن–بوليمير ليست محدَّدة فقط بخواص الجسيمات النانوية المعدنية MNPs. إنّ تشكيل MNPs ضمن الحاضنات البوليميرية يمكن أن يعدّل مورفولوجية البوليمير، مثلاً نتيجة لظهور المسامية النانوية التي تزيد من معدل انتقال الكتلة ضمن المواد المركبة النانوية وكذلك بعض الموسطات البنيوية الأخرى التي لها أهمية كبيرة في التطبيقات العملية.

5. إنّ الاصطناع ضمن الحاضنة IMS لجسيمات نانوية معدنية مثبتة بوليميرياً PSMNPs نواة–قشرة بحيث تكون النواة ذات مغناطيسية مسايرة فائقة مطلية بقشرات وظيفية لها على سبيل المثال خواص التحفيز أو الإبادة الحيوية يوفّر للمواد المركبة النانوية بوليمير –معدن ميزات إضافية. في حالة التطبيقات الحفازية، يمكن بسهولة استرجاع المواد المركبة النانوية من المزيج التفاعلي وإعادة استعمالها. في تطبيقات معالجة المياه، تسمح الطبيعة المغناطيسية للجسيمات النانوية المعدنية MNPs بالوقاية من التسرب غير القابل للضبط إلى المياه المعالجة باستعمال مصيدات مغناطيسية بسيطة.

6. وأخيراً، يتعلق الاستنتاج الأخير والأكثر أهمية برأينا بالاستراتيجية العامة في تطوير مواد مركبة نانوية جديدة. يجب أن تركّز هذه الاستراتيجية ليس فقط على الخواص المرغوبة للمادة التي تُفرَض بتطبيقاتها العملية النهائية، لكن أيضاً على أمان المادة من الناحيتين البيئية والصحية. تبدو النقطة الأخيرة ذات أهمية خاصة للدفع نحو مزيد من التطور في علم النانو والتقانة النانوية.

7. شكر

نحن ممتنون بكل إخلاص لجميع شركائنا المذكورين في النص كي ترى هذه النشرة النور. لقد دُعم جزء من هذا العمل بمنحة بحثية MAT2006-03745، 2006–2009 من وزارة العلوم والتقانة في إسبانيا، وهي أيضاً مشكورة للدعم المادي لديمتري ن. موراڤيف Dmitri N. Muraviev.

نشكر أيضاً ACC1O للمنحة VALTEC 09-02-0057 ضمن "برنامج كاتالونيا" (FEDER). مشكور أيضاً AGAUR لدعم منحة الدكتوراه لـ A.Alonso.

8. المراجع

Abbott, L.C. & Maynard, D.M. (2010). Exposure Assessment Approaches for Engineered Nanomaterials. *Risk Analysis,* vol. 30, 11, pp. 1634-1644

Ajayan, P.M. et al. (2005). Nanocomposite science and technology . pp. 230

Albrecht, M. A., C. W. Evans, & C. L. Raston. (2006). Green chemistry and the health implications of nanoparticles. Green Chemistry, 8, 5, pp. 417–432.

Alonso, A. (2011). Unpublished results.

Alonso, A., et al. (2010). Donnan-Exclusion-Driven distribution of catalytic ferromagnetic nanoparticles synthesized in polymeric fibers. Dalton Transactions, vol. 39, pp. 2579– 2586

Baranchikov, A.Y. (2007). Sonochemical synthesis of inorganic materials. Russian Chemical Reviews, vol. 76, 2, pp.133–151.

Bastida, M.A. et al. (2006). Magnetic properties of Co/Ag core/shell nanoparticles prepared by successive reactions in microemulsions, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 300, 1, pp. 185–191

Bell, C. A. et al. (2006). Surface-functionalized polymer nanoparticles for selective sequestering of heavy metals. Advanced Material, vol. 18, 5, pp. 582–586.

Belotelov, V.I., Perlo, P. & Zvezdin, A.K. (2005). Magnetooptics of granular materials and new optical methods of magnetic nanoparticles and nanostructures imaging. In: L. Nicolais and G. Carotenuto (Eds.). Metal–Polymer nanocomposites, John Wiley &

Sons, pp. 201-240.

Bernard, B.K. et al. (1990). Toxicology and carcinogenesis studies of diatery titanium dioxide-coated mica in male and female Fischer 344 rats. Journal of Toxicology and Environmental Health, 29, 4, pp. 417–429.

Bhushan, B. (2007). Springer Handbook of nanotechnology (2nd Ed.). pp. 1916, ISBN: 354029855X

Biffis et al. (2000). The Generation of Size-Controlled Palladium Nanoclusters Inside Gel-Type Functional Resins: Arguments and Preliminary Results. Advanced Materials, vol. 12, 24, pp. 1909-1912.

Blackman, J.A. (2008). Metallic nanoparticles . pp. 385, ISBN: 9780444512406

Borm, P. & Berube, D. (2008). A tale of opportunities, uncertainties, and risks. NanoToday, vol. 3, 1-2, pp. 56-59

Bottero, J.Y., et al. (2006). Nanotechnologies: tools for sustainability in a new wave of water treatment processes. Integrated Environmental Assessment and Management, vol. 2, 4, pp. 391-395

Bowker, M. (2009). A prospective: Surface science and catalysis at the nanoscale, Surface Science, vol. 603, 16, pp. 2359-2362

British Standards Institute: BSI PAS 130. (2007). Guidance on the labelling of manufactured nanoparticles and products containing manufactured nanoparticles

Campelo, J.M. et al. (2009). Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis. ChemSusChem, vol. 2,1, pp. 18-45

Chen, J.L. & Fayerweather, W.E. (1988). Epidemiologic study of workers exposed to titanium dioxide. Journal of Occupational Medicine and Toxicology, 30, 12, pp. 937–942.

Christy, R. (2003). Effects of Surface Coordination Chemistry on the Magnetic Properties of MnFe2O4 Spinel Ferrite Nanoparticles. Journal of American Chemistry Society, vol. 125, pp. 9828-9833

Corain, B. & Kralik, M. (2000). Journal of Molecular Catalysis A.: Chemical, vol.159, pp. 153.

Corr, S. A. (2008). Linear Assemblies of Magnetic Nanoparticles as MRI Contrast Agents, Journal of the American Chemical Society, vol. 130, pp. 4214-4215

Corr, S. A. (2007). New Magnetic Nanocomposite materials, Ph.D Thesis, pp.54, Chemistry from Trinity College Dublin

Cubillo, A.E. et al. (2006). Antibacterial activity of copper monodispersed nanoparticles into sepiolite, Journal of Materials Science, vol. 41, 16, pp. 5208-5212.

D'Archivio et al. (2000). Metal palladium dispersed inside macroporous ion-exchange resins: rotational and translational mobility inside the polymer network. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 157, 1-2, pp. 269-273

Das. "Disinfection". In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (2005) pp. 1-68

Davies, G.-L., et al. (2011). NMR Relaxation of Water in Nanostructures: Analysis of Ferromagnetic Cobalt–Ferrite Polyelectrolyte Nanocomposites, ChemPhysChem, vol. 12, pp. 772-776.

Durand, J. et al. (2008). An overview of palladium nanocatalysts: Surface and molecular reactivity. European Journal of Inorganic Chemistry, vol. 23, pp. 3577-3586

Giannazzo, F. et al. (2011). Advanced materials nanocharacterization. Nanoscale Research Letters, vol. 6,1, pp. 107

Gramotnev, D. K. & Gramotnev, G. (2005). A new mechanism of aerosol evolution near a busy road: Fragmentation of nanoparticles. Journal of Aerosol Science, 36, 3, pp. 323–340.

Hassan, M. (2005). Small things and big changes in the developing world. Science, vol. 309, 5731, pp. 65-66

Haverkamp, R.G. (2010). A Decade of Nanoparticle Research in Australia and New Zealand. Particulate Science And Technology, vol. 28, 1, pp. 1-40

Hillie, T. & Hlophe, M. (2007). Nanotechnology and the challenge of clean water, Nature Nanotechnology, vol. 2, 11, pp. 663-664

Houk, L.R., et al. (2009). The Definition of “Critical Radius” for a Collection of Nanoparticles Undergoing Ostwald Ripening. Langmuir, vol. 25, 19, pp. 11225-11227

Hyeon, T. (2003). Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. Chemical Communications, 8, pp. 927-934

Imre, A., et al. (2000). Surface Ostwald ripening of Pd nanoparticles on the MgO (100) surface. Applied Physics A, vol. 71, pp. 19-22

International Standards Organisation: ISO/TS 27687:2000. (2000). Nanotechnologies -Terminology and definitions for nanoobjects - Nanoparticle, nanofiber and nanoplate

Joo, H. (2006). Nanotechnology for environmental remediation. pp. 165, ISBN: 0387288252

Ju-Nam, Y. & Lead, J.R. (2008). Manufactured nanoparticles: An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications. Science of the Total Environment, vol. 400, 1-3, pp. 396-414

Kidambi, S., & Bruening, M.L. (2005). Multilayered polyelectrolyte films containing palladium nanoparticles: Synthesis, characterization, and application in selective hydrogenation. Chemistry of Materials, 17, pp. 301–307

Kim, J & Van der Bruggen, B. (2010). The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. Environmental Pollution, vol. 158, 7, pp. 2335-2349

Klabunde, k.J. (2005). Nanoscale Materials in Chemistry. Wiley-VCH, pp. 1-293

Kong, H. & Jang, J. (2008). Antibacterial Properties of Novel Poly(methyl methacrylate) Nanofiber Containing Silver Nanoparticles. Langmuir, vol.24, 5, pp. 2051-2056

Lane, N. (2002). Nanotechnologies meet market realities. Chemical & Engineering News, pp. 17

Laurent, S. et al. (2008). Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. Chemical Reviews, vol. 108, 6, pp. 2064–2110

Law, N. (2008). Formation of Nanoscale Elemental Silver Particles via Enzymatic Reduction by Geobacter sulfurreducens. Applied And Environmental Microbiology, vol. 74, 22, pp. 7090–7093

Lee, W.-R. et al. (2005). Redox-Transmetalation Process as a Generalized Synthetic Strategy for Core-Shell Magnetic Nanoparticles. Journal of the American Chemical Society, vol. 127, 46, pp. 16090-16097.

Li et al. (2008). Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. Water Research, vol. 42,18, pp. 4591-4602

Lu, A-H. et al. (2007). Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application.Angewandte Chemie International Edition, vol.46, 8, pp. 1222 – 1244

MacanΛs, J. et al. (2011). Ion-exchange assisted synthesis of polymer-stabilized metal nanoparticles. Solvent Extraction and Ion Exchange. A series of Advances, Tailor &Francis, vol.20, chapter 1.

Maynard, A.D. (2007). Nanotechnology: The next big thing, or much ado about nothing?. Annals of Occupational Hygiene, vol. 51, 1, pp. 1-12

Maynard, R. L. & Howard, C. V. (1999). Particulate Matter: Properties and Effects upon Health. Bios Scientific Publishers, Oxford UK.

Medyak, G.V. (2001). Russian Journal of Applied Chemistry, vol. 74, 10, 16583.

Miley et al. (2005). Nanotechnology. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, pp. 1-29

Muraviev, D.N. (2005). Contribute to Science, vol. 3, 1, pp. 17.

Muraviev, D.N. et al. (2008). Novel strategies for preparation and characterization offunctional polymer-metal nanocomposites for electrochemical applications. Journal of Pure and Applied Chemistry, vol. 80, 11, pp. 2425-2437.

Muraviev, D.N. et al. (2008). Synthesis, stability and electrocatalytic activity of polymerstabilized monometallic Pt and bimetallic Pt/Cu core-shell nanoparticles. Physica Status Solidi A, vol. 205, 6, pp. 1460-1464.

Muraviev, D.N. et al. (2006). Novel routes for inter-matrix synthesis and characterization of polymer stabilized metal nanoparticles for molecular recognition devices. Sensors and Actuators B: Chemical, vol. B118, 1-2, pp. 408-417.

Muraviev, D.N. et al. Nanocomposite with bactericide activity, PCT/ES2010/000323, (23th ofJuly, 2010)

Narayan, R. (2010). Use of nanomaterials in water purification. Materials Today, vol. 13, 6, pp. 44-46

Nicolais, L. & Carotenuto, G. (2005). Metal-polymer nanocomposites . Wiley-VCH, pp. 300

Niembro, S. et al. (2008). Phosphine-Free Perfluoro-Tagged Palladium NanoparticlesSupported on Fluorous Silica Gel: Application to the Heck Reaction. OrganicLetters, vol. 10, pp. 3215.

Ouyang, L. et al. (2010). Catalytic hollow fiber membranes prepared using layer-by-layer adsorption of polyelectrolytes and metal nanoparticles. Catalysis Today, vol. 156, 3-4, pp. 100-106

Pal, S. et al. (2007). Does the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Depend on the

Shape of the Nanoparticle? A Study of the Gram-Negative Bacterium Escherichia

coli. Applied and Environmental Microbiology, vol. 73, 6, pp. 1712-1720

Pankhurst, Q.A. et al. (2003). Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. Journal of Physics D: Applied Physics,vol. 3,6, pp. 1-15

Park, J. & Cheon, J. (2001). Journal of American Chemical Society, 123, pp. 5743-5746

Pomogailo, A.D. & Kestelman, V.N. (2005). Metallopolymer Nanocomposites, Springer inMaterials Science, pp. 553, ISSN: 0933033X

Pomogailo, A.D. (2000). Uspekhi Khimii, Russian Chemical Reviews, 69, p. 53.

Pomogailo, A.D., et al. (2003). Polymer Sol–Gel Synthesis of Hybrid Nanocomposites.

Journal of Nanoparticle Research, vol.5, pp. 497.

Ponder, S.M. et al.(2000). Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. Environmental Science Technology, vol. 34, pp. 2564–2569.

Qiao, R. (2007). Fabrication of Super-paramagnetic Cobalt Nanoparticles-Embedded Block Copolymer Microcapsules. Journal of Physical Chemistry C, vol. 111,pp. 2426-2429

Qiao, R. et al. (2007). Fabrication of super-paramagnetic cobalt nanoparticles-embedded block copolymer microcapsules. Journal of Phyiscal Chemistry C, vol. 111, pp. 2426-2429

Rao, C.N.R. et al. (2004). The Chemistry of Nanomaterials. Wiley-VCH, pp. 1-762

Ristovski, Z. D. (2006). Influence of diesel fuel sulfur on nanoparticle emissions from city buses. Environmental Science Technology, 40, 4, pp. 1314–1320.

Rozenberg, B.A. & Tenne, R. (2008). Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites. Progress In Polymer Science, vol. 33, 1, 40-112, ISSN: 00796700

Ruparelia, J.P. et al. (2008). Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles, Acta Biomaterialia, vol. 4, 3, pp. 707–716

Sarkar, S., Sengupta, A.K. & Prakash, P. (2010). Environmental Science Technology, vol. 44, pp.1161–1166

Savage, N. & Diallo, M. (2005). Nanomaterials and water purification: opportunities and challenges, Journal of Nanoparticle Research, vol. 7, pp. 331-342

Schmid, G. (2010). Nanoparticles: from theory to application (2nd Ed.). pp. 533, ISBN: 978-3-527-32589-4

Schmid, G. et al. (2006). Nanotechnology: Assessment and Perspectives. Gethmann Springer-Verlag, Berlin

Schulenburg, M. (2008). Nanoparticles – small things, big effects Opportunities and risks. Federal Ministry of Education and Research, Berlin, Germany.

Son, S.U et al. (2004). Designed Synthesis of Atom-Economical Pd/Ni Bimetallic Nanoparticle-Based Catalysts for Sonogashira Coupling Reactions, Journal of American Chemistry Society, vol. 126, 16, pp. 5026-5027

Sondi, I. & Salopek-Sondi,B. (2004). Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 275, 1, pp. 177-182.

Suchorski, Y. et al. (2008). CO Oxidation on a CeOx/Pt(111) Inverse Model Catalyst Surface: Catalytic Promotion and Tuning of Kinetic Phase Diagrams Journal of Physical Chemistry C, vol. 12, 50, pp. 20012-20017

Taurozz i, J. S. (2008). Effect of filler incorporation route on the properties of polysulfonesilver nanocomposite membranes of different. Journal of Membrane Science, vol. 325, pp. 58–68

Theron, J. et al. (2008). Nanotechnology and water treatment: Applications and emerging opportunities. Critical Reviews In Microbiology, vol. 34, 1, pp. 43-69

Umpierre, A.P. et al. (2005). Selective Hydrogenation of 1, 3-Butadiene to 1-Butene by Pd(0)Nanoparticles Embedded in Imidazolium Ionic Liquids. Advanced Synthesis and Catalysis, vol. 347, pp. 1404–1412.

Vatta, L.L. et al. (2006). Magnetic nanoparticles: Properties and potential applications. Pure And Applied Chemistry, vol. 78, 9, pp. 1793-1801

Vinodgopal, K., Y. H. He, M. Ashokkumar & F. Grieser. (2006). Sonochemically prepared platinum-ruthenium bimetallic nanoparticles. Journal of Physical Chemistry B, vol. 110, 9, pp. 3849–3852

Walter, P. et al. (2006). Early Use of PbS Nanotechnology for an Ancient Hair Dyeing Formula, Nano Letters, 6, pp. 2215–2219.

Weber, A.P. et al. (2003). Size effects in the catalytic activity of unsupported metallic nanoparticles, Journal of Nanoparticle Research, vol. 5, pp.293–298, 2003.

Wen-Ji Jin et al. (2007), Synthetic Metals, 157, pp. 454-459

Wilson, O.M. et al. (2006). The Effect of Pd Nanoparticle Size on the Catalytic Hydrogenation of Allyl Alcohol. Journal of American Chemistry Society, vol.128, pp. 4510–4511.

Xiaomin, N., et al. (2005). Journal of Crystal Growth, vol. 275, pp. 548–553

Xu, J. & Bhattacharyya, D. (2005). Membrane-based bimetallic nanoparticles for environmental remediation: Synthesis and reactive properties. Environmental Progress, vol. 24, 4, pp. 358-366

Yegiazarov, Yu.G. (2000). Reactive and Functional Polymers, vol.44, pp.145.

Yuan, G. D. (2004). Natural and modified nanomaterials as sorbents of environmental contaminants. Journal of Environmental Science Health Part A: Toxic Hazardous. Substances Environmental Engineering, vol. 39, 10, pp. 2661–2670.

Yujiro Hayashi. (2007). Diphenylprolinol Silyl Ether as a Catalyst in an Enantioselective, Catalytic, Tandem Michael/Henry Reaction for the Control of Four Stereocenters. Angewandte Chemie International Edition, vol. 46, pp. 1222 – 1244

Zagorodni, A. (2007). Ion exchange materials: properties and applications . Elsevier, pp. 477, ISBN:9780080445526

Zeng, H.C. (2004). Nanostructured Catalytic Materials: Design and Synthesis, Tailor & Francis, pp. 1-13

Zeng, Q. H. et al. (2007). Growth mechanisms of silver nanoparticles: A molecular dynamics study. Nanotechnology, 18, 3, 035708.

IX. مواد مركبة نانوية وميضية أساسها زجاج السيليكات

مارتن نيكل[1]، دانيل نيزنانسكي[2]، جاكوب روزيكا[2]، كارلا كاناس[3] وتاكايوكي ياناغيدا[4]

[1] معهد الفيزياء، أكاديمية العلوم في الجمهورية التشيكية

[2] كلية العلوم، جامعة تشارلز في براغ، قسم الكيمياء اللاعضوية

[3] جامعة كاغليلري، قسم الكيمياء

[4] مركز الحاضنات لابتكار صناعات جديدة، جامعة توهوكو

[1,2] جمهورية تشيكيا

[3] إيطاليا

[4] اليابان

1. مقدّمة

تُستخدم المواد الوميضية للكشف عن فوتونات أشعة غاما والأشعة السينية والنترونات والجسيمات المسرّعة. تُستعمل عادة المواد العازلة ذات الفجوة القطاعية العريضة والدرجة العالية من البنية المثالية على شكل بلورات أحادية مصطنعة. إذ تُنجِز تحولات كفوءة وسريعة للجسيمات/الفوتونات الواردة ذات الطاقة العالية إلى عدد من أزواج إلكترون–ثقب والتي تتجمع في قطاعي الناقلية والتكافؤ بالترتيب وكذلك إعادة اتحادها المشعّ عند مراكز تألق مناسبة. يجري بعد ذلك الكشف عن الضوء المرئي أو UV المتولّد بكواشف ضوئية تقليدية أساسها مضخمات ضوئية أو أنصاف نواقل في الحالة الصلبة والتي تُعدّ جزءاً لا غنى عنه في الكواشف الومضية.

لقد شجع تطوير المواد الومضية باكتشافات الأشعة السينية عام (Rontgen, 1896) والنشاط الإشعاعي الطبيعي لليورانيوم وغيره من العناصر بعد ذلك بقليل (Becquerel, 1896; Curie, 1898). لقد وُجد أنّ مجرد فيلم تصويري رقيق غير فعال للكشف عنها. ونتيجة لذلك، بدأ مباشرة البحث عن مواد قادرة على تحويل أشعة X(γ) إلى أشعة مرئية بغية قرنها مع كواشف أساسها أفلام تصويرية. لقد استُعمل لهذه الغاية وخلال مدة طويلة مساحيق فوسفورية (مواد مولدة للتألق) أساسها ZnS و$CaWO_4$. ولكنّ تطوير وميضيات (متلألئات) حقيقية أحادية البلورة بدأ فقط في نهاية 1940s عندما أُشير إلى أنّ بلورات $CaWO_4$ و CsI و NaI المشابة بالثاليوم Tl قابلة للتطبيق في الكشف الومضي (Weber, 2002).

وكما ذُكر أعلاه، فإنّ الكواشف الومضية تقوم أساساً على مواد أحادية البلورة. وعلى الرغم من جدارتها العالية، ليس ممكناً حتى الآن لكل المركبات الفعالة جوهرياً أن تُنمّى على شكل بلورة أحادية ذات مقاس مناسب وبتكاليف تصنيع مقبولة للتطبيقات العملية. وتعدّ درجات حرارة الانصهار العالية جداً، ووجود انتقالات طورية ناشئة عن تطاير متباين للمكونات الثنائية من مصهور المركبات المعقدة عند درجات حرارة عالية مجرد أمثلة قليلة عن المشاكل التي يُحتمل أن تُعطّل تحضير البلورة الأحادية. في تطبيقات أقل تطلباً يُستعمل الزجاج المشاب إشابة مناسبة أيضاً. ولكنّ فعاليته واستقراره في بيئة الإشعاع أقلّ بكثير عادة من نظم البلورة الأحادية. جلبت التقانات الحديثة تصميم مواد جديدة، مثل السيراميك الضوئي الذي وجد استعمالاً له في التصوير

الطبي المقطعي المحاكى (Greskovich & Duclos, 1997; van Eijk, 2002).

ذُكرت في الآونة الأخيرة مقاربة مبتكرة تقوم على تحضير مواد مركبة مؤلفة من طور وميضي لا عضوي ضمن مادة عضوية أو لا عضوية خاملة ضوئياً. ولكن يمكن أن ينتج عن تغيّر قرينة الانكسار بين الطورين ظواهر التشتت وتدهور الشفافية. للتقليل من هذه المشكلة يجب تحجيم مقاس الطور الوميضي الفعال وصولاً إلى بضع عشرات من النانومترات لينخفض عندها تشتت الضوء المرئي إلى حدّ كبير. يمكن لتحجيم الطور البلوري إلى المقاس النانومتري أن يغير من الخواص الفيزيائية للمادة ذاتها ويمكن أن يوفّر تركيباً فريداً من الخصائص الضوئية والتألق والوميض التي لا يمكن الحصول عليها من المادة السائبة وحيدة الطور. وفي حين أنّ البلورات النانوية من أنصاف النواقل كانت موضوع دراسة منذ أكثر من ثلاثين عاماً، فإنّ التقصيات حول المواد النانوية العازلة ذات الفجوة القطاعية العريضة قد بدأت حديثاً فقط (Tissue, 1998; Meltzer et al., 1998). جرى إنتاج البلورات النانوية من Y_2O_3 المشابة باليوروبيوم أو التربيوم بطرائق التكثيف ابتداء من الطور الغازي (Bihari al., 1997; Meltzer et al., 1999)، أو محلول–هلام (Goldburt et al., 1997) أو الاحتراق (Muenchausen et al., 2007). جرى إنتاج Gd_2O_3:Eu بتقانات التجفيد للمعلق(Louis et al., 2003; Mercier et al., 2004, 2006) وتوضع حزمة العناقيد Cluster Beam Deposition (CBD) (Mercier et al, 2007). إنّ زيادة الفجوة القطاعية في بلورة نتيجة للاحتجاز الكمومي للإكسيتون هي ظاهرة معروفة جداً تحصل في أنصاف النواقل ذات الفجوة المباشرة مثل GaAs، أو GaN أو CdSe. وقد لوحظت زيادة مشابهة، ولكن إلى حد أقل، في البلورات النانوية العازلة Gd_2O_3:Eu (Mercier et al., 2007). يمكن في هذه المادة للمقاس المخفّض أن يؤثر تأثيراً قوياً على السكانية النسبية للسويات الطاقية لمادة الإشابة وعرض خطوط الإصدار (Mercier et al., 2006)؛ وعلاوة على ذلك، يمكن إثبات وجود أيونات إشابة على سطح البلورة النانوية بظهور قطاع إصدار محدد (Mercier et al., 2004). يمكن لكفاءة التألق أن تتأثر بالاحتجاز الكمومي؛ في الواقع، في Y_2O_3:Tb لوحظت زيادة في كفاءة تألق Tb^{3+} بتخفيض مقاس الجسيمات ربما بسبب انخفاض ظواهر إعادة الاتحاد غير الإشعاعية (Goldburt et al., 1997). وعلاوة على ذلك، يتأثر زمن اضمحلال التفلور تأثراً قوياً بقرينة انكسار المادة المضيفة الخاملة (Meltzer et al., 1999) وتنزاح ظواهر الإطفاء quenching باتجاه التراكيز العالية بالنسبة إلى البلورة الأحادية (Muenchausen et al., 2007).

من بين المحاولات المذكورة عن تحضير جمل المواد المركبة النانوية هذه يمكن ذكر السيراميك الزجاجي فلورو–كلورو–زيركونات: ينشأ التألق في البلورات النانوية $BaCl_2$ الحاوية Eu^{2+} بمقاس وسطي 14 nm، وبهذا تكون للمادة شفافية جيدة (Johnson et al., 2006). تبدي الجسيمات النانوية CdTe تألقاً فعالاً عند وضعها ضمن BaFBr:Eu (Chen et al., 2006). كما تبدي حاضنة السيليكا النانوية المسامات والمشربة بجسيمات نانوية متألقة من CdSe/ZnS أو صباغ الرودامين إصداراً حاداً أيضاً (Létant et al., 2006a, 2006b). لقد أظهرت البنى الهجينة متعددة الحُفر الكمومية، حيث تتناوب فيها طبقات PbI_4 نصف الناقلة مع أخرى عازلة عضوية، تألقاً كفوءاً فائق السرعة (390 ps) نتيجة التألق الفائق الإكسيتوني وظاهرة الاحتجاز الكمومي التي يمكن أن تسمح لها بأن تُستعمل كوميضيات فائقة السرعة (Shibuya et al., 2004).

ذُكرت الخواص الوميضية لأورثوسيليكات المعادن الترابية النادرة المشابة بـ Ce للمرة الأولى في بداية 1980s في الدراسة التي تتناول Gd_2SiO_5:Ce(GSO) (Takagi et al., 1983). عالجت دراسات لاحقة بصورة أساسية Lu_2SiO_5:Ce(LSO) (Suzuki et al., 1992) والمختلطة $Lu_{2-x}Y_xSiO_5$:Ce(LYSO) (Cooke et al., 2000) التي أصبحت المادة المفضلة في التصوير الطبي. تُحضّر البلورات الأحادية من هذه المواد الأورثوسيليكاتية orthosilicate بطريقة تشوكرالسكي Czochralski باستعمال التسخين بالتواتر الراديوي (RF) نتيجة لدرجة الانصهار العالية جداً لهذه المواد (بين 1950 و2150°C). لقد ذُكر أيضاً نمو بلورات أحادية ذات ستوكيومترية أخرى في نظام SiO_2–RE_2O_3 وبالتحديد $RE_2Si_2O_7$ في بدايات 1980s وقد استُكشفت الخصائص التألقية الضوئية الأساسية (Bretheau–Raynal et al., 1980; Vakhidov et al., 1981). لكن لم تبدأ دراسة الخصائص الوميضية للبلورات الأحادية من $Lu_2Si_2O_7$(LPS) المشابة بـ Ce إلا في العقد الأخير (Pauwels et al., 2000). لقد أبدى LPS:Ce مردوداً ضوئياً وخصائص وميضية أخرى مشابهة لـ LSO:Ce، ولكن لم يُعثر على توهج لاحق عند درجة حرارة الغرفة (RT) نتيجة غياب قمم TSL بالقرب من RT وتلك ميزة كبيرة لهذه المواد (Pidol et al., 2007). وحديثاً جداً جرت تنمية بلورة أحادية أيضاً من YPS:Ce وجرى توصيف خواصها الومضية (Feng et al., 2010).

ذُكرت طرائق عديدة مختلفة لتحضير مساحيق مواد مولدة للتألق من السيليكات والتي اعتُبرت لتطبيقات أخرى مثل FED أو شاشات التألق المهبطي (Holloway et al., 1999). استعمل ميجيرينك وآخرون (Meijerink et al., 1991) تلبيد الحالة الصلبة التقليدي لاصطناع YSO:Ce. استعمل كانغ وآخرون طريقة التفكك الحراري بمعزل عن الهواء مع الترذيذ (Kang et al.,1999) والحصول على عينات بتجانس أفضل. جرى استخدام طرائق الاصطناع بالاحتراق (Gonzalez–Ortega et al., 2005)، والحرارية المائية (Cooke et al., 2006) ومحلول–هلام (Marsh et al., 2002; Jiao etal., 2007) بغية تخفيض درجات الحرارة العالية جداً اللازمة للتحضير. حُضّرت أغشية رقيقة من YSO:Ce باستعمال التوضع بالليزر النبضي وجرت دراستها (Coetsee et al., 2007). نُشر اصطناع بيروسيليكات اللوتيثيوم المشاب بـ Ce وخصائصه التألقية مؤخراً (Sokolnicki et al., 2009).

طرائق محلول–هلام قابلة للتطبيق جيداً على الاصطناع المعتمد على السيليكات نتيجة استقرار TEOS (رباعي إيتوكسي السيلان) الذي يُستعمل على أنه طليعة الـ Si. ومع ذلك، تعتمد النتائج النهائية على كثير من الموسطات مثل درجة حرارة الهلام ، ونوع المذيب، واستعمال الإضافات إلخ. تؤثر الإضافات مثل الفورم أميد على التوتر السطحي في المسامات (Brinker & Scherer, 1990) وتساعد على تحضير عينات متراصة خالية من التصدعات. إنها تشارك في تفاعلات كيميائية في أثناء مراحل الحلمهة والحصول على الهلام(Niznansky & Rehspringer, 1995) وهي تؤثر أيضاً على تحول الطور في أثناء المعالجة الحرارية (Niznansky et al., 2001).

1.1. المخطط الطوري Y2O3-SiO2

تتمتع سيليكات اليتريوم والليوتيثيوم بمخططات طورية متشابهة كما هو موضح في الشكل 1. يستنتج من الشكل 1 أنّ المركبين الستوكيومتريين RE_2SiO_5 وRE_2SiO_7 (RE = Y, Lu) مستقران عند درجة حرارة الغرفة RT. استنتاج مهم ثان هو

وجود منطقة ذات امتزاج محدود لـ SiO_2 و $RE_2Si_2O_7$ وهذا شرط مواتٍ لتحضير المواد المركبة النانوية $RE_2Si_2O_7$ في حاضنة السيليكا.

1.2. بنية البيروسيليكات

يتبلور YPS في أشكال بلورية متعددة. يتبلور a–$Y_2Si_2O_7$ في الزمرة الفراغية P−1 (a = 6.59Å, b = 6.64Å, c=12.25Å, α = 94°, β = 89°, γ = 93°) (Liddell & Thompson,1986) عند درجة الحرارة 1100°C. b– $Y_2Si_2O_7$ له بنية مشابهة للثورتقيت $Sc_2Si_2O_7$ ويتبلور في الزمرة الفراغية C2/m (a = 6.83Å, b = 8.97Å, c = 4.72Å, β = 101°) (Redhammer &Roth, 2003). يشغل الكاتيون Y^{3+} موقعَ ثمانيةِ وجوهٍ مشوهةٍ مع أطوال روابط Y−O في المجال (Å (2) 2.309–(2) 2.239). رباعي الوجوه من SiO_4 منتظم مع أطوال روابط Si−O في المجال 1.619 – 1.630Å. جرى الحصول على الطور C2/m أحادي الميل بعد المعالجة الحرارية عند 1300°C. وُجد أنّ g–$Y_2Si_2O_7$ يتبلور في الزمرة الفراغية $P2_1/c$ الأحادية الميل (Leonyuk et al., 1999) وموسطات شبكتها هي a = 4.694Å، b = 10.856Å، c = 5.588Å، β = 96.01°. وفقاً لـ دياس (Dias et al., 1990) تكون لبنية الطور ذي درجة الحرارة العالية g–$Y_2Si_2O_7$ الزمرة الفراغية Pnam (a = 13.81Å, b = 5.02Å, c = 8.30Å).

الشكل 1: المخطط الطوري لجملة Y2O3-SiO2

يتمتع $Lu_2Si_2O_7$ بطور بلوري مستقر عند RT يمثل بنية الثورتفيتيت بتناظر أحادي الميل، وزمرة فراغية C2/m. له موقع ثماني الوجوه مشوّه بتناظر C2 (Bretheau–Raynal et al., 1980; Soetebier et al., 2002).

يمكن توصيف هذه البنية الأحادية الميل باختصار على أنها تكدّس عدة طبقات متوازية ومتناوبة من $[LuO_6]$ ثمانية الوجوه المتشاركة بالحروف، ومن مجموعات $[Si_2O_7]$ المعزولة. تتكون مجموعات $[Si_2O_7]$ من رباعيي وجوه اثنين من $[SiO_4]$ يتشاركان بالأوكسجين، تبلغ الزاوية Si–O–Si بين رباعيات الوجوه °180، انظر الشكل 2. يجري ترتيب طبقات المجموعات $[Si_2O_7]$ على هذا النحو: تتشارك ذرة السيليكون Si من مجموعة $[Si_2O_7]$ مع ذرة أوكسجين من طبقة $[LuO_6]$ فوقها وذرتين من أخرى تحتها وفق المحور c، وتكون ذرة السيليكون من الجهة الأخرى في حالة معاكسة (Yan et al., 2006). في هذا الفصل نصف تحضير المركبات $RE_2Si_2O_7$ حيث (RE = Y (YPS), Lu (LPS)) المشابة بأيونات Ce على شكل مسحوق ابتداء من طريقة محلول–هلام. استُخدمت XRD و SEM للتحقق من البنية البلورية، جرى قياس أطياف التألق والاضمحلال لتوصيف إصدار أيونات Ce^{3+} ضمن مضيف لـ LPS. علاوة على ذلك، حضّرنا المواد المركبة النانوية من $RE_2Si_2O_7$ المشابة بـ Ce في حاضنة من السيليكا واستعملنا تقنيات XRD و SEM و HRTEM والتألق لتوصيفها.

الشكل 2: مخطط تمثيلي للبنية أحادية الميل من بلورة Lu2Si2O7. أيونات Lu خضراء ومجموعات [Si2O7] صفراء. نقلاً عن (Yan et al., 2006).

2. الجزء التجريبي

2.1. تحضير فوسفور (مادة مولدة للتألق) من مسحوق البيروسيليكات

جرى استعمال $Y(NO_3)_3 \times 6H_2O$ (في حالة YPS) أو $Lu(NO_3)_3 \times 5H_2O$ (99.9%) من سيغما ألدريش Sigma–Aldrich)، TEOS (98% من سيغما ألدريش)، 96% ميتانول و HNO_3 (0.03M) على أنها مواد أولية. بداية، جرى إذابة $RE(NO_3)_3 \times nH_2O$ حيث (RE = T, Lu) في الميتانول (CH_3OH) عند RT وأضيف HNO_3 كمحفز للحلمهة الحمضية لـ TEOS والتكثيف. جرى بعد ذلك حُلّ Ce على أنها مادة إشابة على شكل نترات في محلول الميتانول وجرى تثبيت النسبة المولية Ce:RE على القيمة 1:99 (0.5% مولياً من Ce). بعد تمام الانحلال، جرت إضافة TEOS بنسبة مولية TEOS:(RE+Ce) مثبتة على القيم 1:1. كان زمن الوصول للهلام عند 55°C نحو 24 ساعة. تُركت العينات لمدة يومين لتمام التحضير. ثمّ جُففت تدريجياً عند 50°C لمدة ثلاثة أيام ضمن جو من الآزوت. بعد التجفيف خضعت لتطويع annealing متعاقب عند 900°C، 1100°C و 1300°C بمعدل تسخين 1°C/min تحت الضغط الجوي.

2.2. تحضير مواد مركبة نانوية YPS:Ce/SiO2 وLPS:Ce/SiO2

عند تحضير $YPS(LPS):Ce/SiO_2$ جرى استعمال المواد الأولية ذاتها المستعملة في تحضير مسحوق البيروسيليكات. جرى تثبيت النسبة المولية RE/Si على 1/10. جرى اختيار درجات حرارة التسخين النهائي في المجال 1100–1300°C. كانت المواد الناتجة شفافة مع لون مصفر نتيجة وجود كاتيونات الإشابة من Ce. عندما تتبلور حاضنة السيليكا، تصبح العينات بلون حليبيّ وغير شفافة.

2.3. طرائق التوصيف

XRD للمسحوق جرى قياس الأطياف عند درجة الحرارة المحيطة باستعمال مقياس انعراج فيليبس Phillips X–pert عند الإشعاع Cu Kα.

التحليل الحراري جرت قياسات (TG و DTA) باستعمال جهاز SETERAM و 409/429–403 NETSCH STA (QMS) مقروناً بوحدة مطياف كتلة.

SEM أُنجزت بالمجهر الإلكتروني الماسح PHILIPS XL 30 CP باستعمال نظام Tescan Proxima SEM مجهّز بكواشف SE و BSE و CL.

توصيف التألق الضوئي والراديوي أُنجز باستعمال مطياف الفلورة نموذج 5000M، Horiba Jobin, Yvon المجهز بجهاز وحيد اللون أحادي الشبكة وكواشف عدّ الفوتونات. في حالة أطياف التألق الراديوي والضوئي جرى استعمال أنبوب الأشعة السينية (40 kV, 15 mA) Seifert GmBh. ومصباح D_2 مستمر على أنهما منبعا إثارة بالترتيب. في حالة اضمحلال decay التألق الضوئي، جرى استعمال مصابيح كزينون وميضية flashlamp بنبضات نانو ثانية وميكرو ثانية مملوءة بالهيدروجين وذلك لقياس حركية الاضمحلال السريع والبطيء بالترتيب. جرى قياس الاضمحلال الومضي باستعمال منبع إثارة نبضي ps X–ray وكاميرة كشف سريعة streak camera detection انظر إلى التفاصيل في (Yanagida et al., 2010). استُعملت

حزمة برمجيات SpectraSolve (Ames Photonics) لتطبيق عمليات نزع التلف أو الضجيج deconvolution بهدف الحصول على أزمنة الاضمحلال الحقيقية. كلّ القياسات أُنجزت عند RT.

3. النتائج والمناقشة

3.1. مساحيق المواد البيروسيليكاتية

3.1.1. قياسات XRD

عولجت مساحيق YPS المحضرة بطريقة محلول–هلام حرارياً عند ثلاث درجات حرارة مختلفة (900، 1100، 1300°C) ووصِّفت باستعمال XRD.

كانت العينات المسخنة عند 900°C عديمة التبلور. تشكّل طور ثلاثي الميل P−1 triclinic عند 1100°C، بينما الطور C2/m أحادي الميل، فقد جرى الحصول عليه بعد المعالجة الحرارية عند 1300°C (الشكل 3).

لاحظنا حالة أبسط في حالة سيليكات اللوتيثيوم $Lu_2Si_2O_7$ لأنّ لـ LPS طوراً وحيداً مستقراً عند RT. تبدي العينات المطوّعة عند 1100°C مخطط طور نقيّ بالتوافق مع PDF ذات الرقم 0326−35 الشكل 4.

3.1.2. الإجهارية الإلكترونية

لوحظ تطابق بين نتائج الـ TEM مع نتائج XRD. يُظهر الشكل 5 أنّ العينة المعالجة عند 900°C ذات صفة لا متبلّرة، إذ لم يُلحظ أي أشكال بلورية منتظمة.

تكون مورفولوجيا العينات المعالجة حرارياً عند 1100°C (الشكل 6) مشابهة لتلك الخاصة بالمعالجة عند 900°C. تبدي صورة الـ SEM (اليسار) الجسيمات بمقاس من بضعة إلى عدة ميكرونات. ومع ذلك، فقد لوحظت بلورات ظاهرة جيداً بمقاس عشرات النانومترات أيضاً (الجزء اليميني من الشكل).

يظهر في الشكل 7 SEM و HRTEM لعينات YPS:Ce المعالجة حرارياً عند 1300°C. يظهر الشكل جسيمات متبلورة كبيرة بمقاس الميكرونات. لا يعود لهذه الجسيمات قوام بلورات بمقاس تحت ميكروني (كما في حالة العينة المعالجة حرارياً عند 1100°C) ولكن يكون لها شكل وحدات متراصة كما هو ملحوظ في صورة TEM (الجزء اليميني من الشكل 7).

تُظهر مشاهدة HRTEM للمسحوق المعالج حرارياً من $Lu_2Si_2O_7$ (الشكل 8a) جسيمات غير متكتلة مميزة بمقاس نحو 20nm. عند ميز أعلى (الشكل 8b) يمكن رؤية بنية مرتبة من بلورات LPS. يظهر في الشكل 8c مخطط الانعراج الإلكتروني للمنطقة المختارة (SAED).

الشكل 3: مخطط انعراج الأشعة السينية للعينة Y2Si2O7 المطوّعة عند 900، 1100، 1300C.

الشكل 4: مخطط انعراج الأشعة السينية للعينة Lu2Si2O7 المعالجة عند 1100C.

الشكل 5:(A) SEM و(B) TEM لـ YPS:Ce المعالجة عند 900°C.

الشكل 6: (A) SEM و(B) TEM لـ YPS المعالجة عند 1100°C للعينة المعالجة حرارياً. تظهر الصورة اليسارية (SEM) الشكل الزجاجي للعينة بينما تظهر الصورة اليمينية (TEM) تشكّل البلورات النانومترية المقاس.

الشكل 7: (A) SEM و(B) TEM لـ YPS:Ce المعالجة حرارياً عند 1300°C.

الشكل 8: قياسات HETEM لـ $Lu_2Si_2O_7$.

3.1.5. خواص التألق

قيست أطياف التألق الراديوي لعينات YPS:Ce تحت الإثارة بالأشعة السينية. تهيمن على الأطياف قمم الإصدار $Ce^{3+}5d_1-4f$ عند نحو 440nm، الشكل 9. تزداد الشدة ازدياداً قوياً مع ازدياد درجة حرارة المعالجة الحرارية. تنحرف قمة الطيف انحرافاً ملحوظاً نحو الأطوال الموجية الطويلة بالنسبة إلى تلك الخاصة بالبلورات الأحادية YPS:Ce (361+381 nm) (Feng et al., 2010). تشير إلى عدد من الاضطرابات/العيوب المصاحبة لمواقع Ce في مسحوق YPS:Ce لأنّ هذه الاضطرابات معروفة بإزاحة إصدار Ce^{3+} نحو الطاقات المنخفضة (Pedrini et al., 1992). في YPS:Ce مع ازدياد درجة حرارة المعالجة فإنّ قمة الطيف تنزاح إلى الطول الموجي القصير مع عرض ثابت تقريباً (الشكل 10). إنّ مثل هذا التحول في شدة وشكل الأطياف يمكن أن يتسبب به التحول البنيوي مع درجة حرارة المعالجة الحرارية الموصوفة من قبل.

الشكل 9: اعتماد أطياف التألق الراديوي على درجة حرارة المعالجة الحرارية لـ YPS المشاب بـ Ce (الإثارة بأنبوب الأشعة السينية، 40 kV). يمكن مقارنة الأطياف فيما بينها في سلم مطلق. الانخفاضات الصغيرة حول 510 nm و565 nm هي مصادفات تجريبية.

الشكل 10: أطياف التألق الراديوي الواحدية . YPS:Ce المشاب بـ Ce وتبعيتها لدرجة حرارة المعالجة. الانخفاضات الصغيرة حول 510nm و565nm هي مصادفات تجريبية.

لقد قيست اضمحلالات التألق الضوئي في الشكل 11 لكل العينات YPS:Ce. جُعلت الاضمحلالات واحدة حتى تكون ملاحظة الفروق أفضل.

الشكل 11: اضمحلالات التألق الضوئي الواحدية لـ YPS:Ce المعالجة حرارياً عند درجات الحرارة الموضحة في الحاشية.

أُظهرت المواءمة بتابع أسي وحيد مع زمن اضمحلال 32 ns بخط مستمر وذلك للعينات المعالجة عند 1300°C لتقييم زمن الاضمحلال. الإثارة = 345 nm ، والإصدار = 440 nm.

هنالك ترابط قوي بين شكل الاضمحلال ودرجة حرارة المعالجة الحرارية: في العينة المعالجة عند 1300°C، الاضمحلال قريب من تابع أسي أحادي مع زمن اضمحلال قدره نحو 32 ns. يصبح الاضمحلال أسرع وينحرف انحرافاً قوياً عن التابع الأسي الأحادي عند درجات معالجة حرارية أقل. يشير تشوه الاضمحلال ذي التابع الأسي الواحدي إلى عملية انتقال طاقي غير إشعاعي (انطفاء) ناتجة من الحالة المثارة لـ Ce^{3+} $5d^1$ المسترخاة نحو مستوى عيب ممتط. جرى تقدير ضياعات فعالية التألق الضوئي النسبي التي سببتها هذه العملية من تكامل منحنيات الاضمحلال الواحدية. في المضيف YPS، انخفضت الفعالية الكمومية للتألق الضوئي إلى 0.87 و0.35 لعينات معالجة حرارياً عند 1100°C و900°C، بالترتيب بالنسبة إلى العينة المعالجة عند 1300°C. إنّ عدم تبعية زمن اضمحلال Ce^{3+} لانخفاض درجة الحرارة في العينة المعالجة حرارياً عند 1300°C من 80K وحتى فوق RT (غير موضح هنا) يبرهن على أنّ الفعالية الكمومية لـ Ce^{3+} عند RT قريبة من الواحد. ضياعات فعالية التألق الضوئي المحسوبة بالنسبة إلى مركز Ce^{3+} بنفسه أقل أهمية بكثير بالنسبة إلى الانخفاض في فعالية الوميض المنعكسة في تعلق شدة التألق الراديوي بدرجة حرارة التطويع في الشكل 9. هذا يعني أنّ ضياع فعالية الوميض في العينات المعالجة عند درجات حرارة منخفضة يحصل بصورة رئيسة في مرحلة النقل، أي في المادة المضيفة نفسها قبل الوصول إلى مراكز التألق Ce^{3+}.

في الشكل 12 عُرضت الأطياف الخاصة بـ LPS المشاب بـ Ce. وهي توافق جيداً المعطيات المنشورة سابقاً عن البلورات الأحادية LPS:Ce (Pidol et al., 2007; Feng et al., 2010) بما في ذلك قيمة انزياح ستوكس 0.27 eV.

الشكل 12: أطياف الإثارة الواحدية PL (الإصدار = 420 nm) وRL (RX، 40 kV) لـ LPS المشاب بـ Ce المعالجة عند 1100°C.

يُظهِر اضمحلال PL زمن اضمحلال نانوثانوي 34 ns (الشكل 13) وهو يعود إلى الانتقال 5d–4f الخاص بـ Ce^{3+} وهذا في توافق جيد جداً مع ذاك المقاس في بلورات LPS:Ce الأحادية (Pidol et al., 2007; Feng et al., 2010). يمكن أن يعود تسارع الاضمحلال في الجزء الأولي من منحني الاضمحلال إلى انتقال طاقي من مراكز Ce^{3+} إلى بعض العيوب مثلاً عند طبقة سطح الحبيبات.

الشكل 13: اضمحلالات التألق الضوئي لـ LPS المشاب بـ Ce (الإثارة =300 nm، الإصدار=400 nm) المعالجة عند 1100°C. جرى تقييم زمن الاضمحلال 34 ns في ذيل الاضمحلال.

3.2. المواد المركبة النانوية

جرى تحضير عينات المواد المركبة النانوية $SiO_2/RE_2Si_2O_7$:Ce(RE = Y, Lu) باستعمال طريقة محلول–هلام ذاتها. استُعملت النسبة فوق الستوكيومترية RE/Si(1/10) لتحضير المادة.

تكون المواد المركبة النانوية شفافة عندما تكون حاضنة أو ركيزة السيليكا عديمة التبلور، انظر الشكل 14، ولكن في أثناء المعالجة الحرارية عند درجة حرارة أعلى من 1250°C تحصل بلْورة لحاضنة السيليكا عديمة التبلور وتتشكل بنية كريستوباليت cristobalite. وبالنتيجة تتكسر العينة إلى أجزاء صغيرة بمقاس تحت ميلليمتري.

الشكل 14: صورة للمادة المركبة النانوية $SiO_2/RE_2Si_2O_7$:Ce المعالجة حرارياً عند 1100°C.

3.2.1. قياسات XRD

جرى تحضير الجملة $SiO_2/Y_2Si_2O_7$ وعولجت حرارياً عند درجات حرارة مختلفة. العينات المطوّعة عند 1000°C عديمة التبلور وشفافة. يقود ارتفاع أكثر في درجة حرارة المعالجة إلى 1100°C–1200 إلى بلْورة كلّ من حاضنة السيليكا (إلى كريستوباليت) و$Y_2Si_2O_7$ كما هو موضح في الشكل 15. يُظهر الشكل 16 أطياف XRD للعينات المسماة TK10 التي هي شفافة. جرت المعالجة الحرارية لمدة ساعتين عند 1000°C و1100°C على عينات TK10 أولاً ثمّ طُبّقت عملية معالجة حرارية سريعة rapid thermal treatment (RTT) عند 1250°C و1300°C تقوم على رفع درجة الحرارة من 1000°C أو 1100°C إلى 1250°C و1300°C خلال دقيقتين، خمس دقائق عند درجة الحرارة هذه، والتبريد خلال خمس دقائق. تُبقي RTT عند 1300°C على العينة شفافة وعديمة التبلور ولكنّ شدة التألق تتحسن. من المهم أن نشير إلى أنّه في حالة عينة متبلورة وغير شفافة لوحظ الطور α–YPS في أطياف XRD، بينما في حالة العينات الشفافة يجري العثور بالأحرى على الطور β–YPS أو تبقى العينة عديمة التبلور.

الشكل 15: مخططات XRD للمواد المركبة النانوية $SiO_2/Y_2Si_2O_7$:Ce (المسماة A10) المعالجة حرارياً عند درجات حرارة مختلفة.

أجريت دراسة XRD ذاتها للمشابهات من الليوتيثيوم، انظر الشكل 17. جرت المعالجة الحرارية للعينات تدريجياً عند درجات الحرارة من 1100°C إلى 1300°C (كل 50°C، لمدة ساعتين عند درجة حرارة معطاة) وجرى قياس أطيافها XRD. تكون العينات المعالجة حرارياً حتى 1200°C هي بمعظمها عديمة التبلور. تحصل البلورة الكلية عند 1300°C، يتألف مخطط XRD لهذه العينة من $Lu_2Si_2O_7$ وSiO_2 (كريستوباليت).

3.2.2. الإجهارية الإلكترونية

يظهر في الشكل 18 صور SEM و HR TEM للمواد المركبة النانوية $SiO_2/Y_2Si_2O_7$ (العينة TK10 المعالجة حرارياً عند 1000°C و1100°C.

تبدي صور الـ SEM ذات الميز أو قوة الفصل المنخفض (الشكل 18a) مظهراً زجاجياً متجانساً للعينة. تبيّن صور HRTEM البنية الداخلية لهذه العينة (الشكل 18b,c). نلاحظ جلياً جسيمات $Y_2Si_2O_7$ المستديرة المنتظمة ذات المقاس من رتبة عشرات النانومترات والمضمّنة في حاضنة السيليكا. يمكن أن يكون الشكل المستدير المثالي مثيراً للاستغراب لأنّ البلورات لا تتبلور في أشكال ذات تناظر كروي. يُعثر على التفسير في مخطط الأطوار Y_2O_3 (الشكل 1). إنّ $Y_2Si_2O_7$ و SiO_2 ليسا قابلين للامتزاج حتى في الحالة السائلة. تقود الزيادة في SiO_2 إلى انفصال طور $Y_2Si_2O_7$ الذي يشكل جسيمات كروية بغية التقليل من الطاقة السطحية إلى الحد الأدنى (مثل قطرات الزيت في الماء). تكون المادة المركبة النانوية الناتجة شفافة إذا كان مقاس هذه الجسيمات النانوية أصغر من 1/10 من الطول الموجي من الضوء المستعمل، أي تحت 40–50 nm (Krell et al., 2009).

الشكل 16: عينات TK معالجة حرارياً عند 1000°C، و1100°C لمدة ساعتين، ثمّ عملية RTT عند 1250°C و1300°C كما هو موصف في النص من قبل.

الشكل 17: أطياف XRD للمادة المركبة $SiO_2/Lu_2Si_2O_7$ بعد المعالجة عند درجات حرارة مختلفة متزايدة تدريجياً.

الشكل 18: صور SEM و HR TEM لعينات من المواد المركبة النانوية $SiO_2/Y_2Si_2O_7$ TK10: a) توافق SEM لسطح عينة طبيعي، معالج حرارياً عند 1000°C، b) HR TEM لعينة معالجة حرارياً عند 1000°C، c) HR TEM لعينة مطوّعة عند 1100°C.

تنحو المادة المركبة النانوية $Lu_2Si_2O_7/SiO_2$ النحو ذاته. تظهر صور HR TEM في الشكل 19 متوسط مقاس الجسيمات المتزايد مع درجة حرارة المعالجة الحرارية. جرى تنفيذ تقييم إحصائي لتوزّع مقاس الجسيمات من صور HRTEM وهو موضّح في الشكل 20 للعينة المعالجة حرارياً عند 1100°C.

الشكل 19: HRTEM للمادة المركبة النانوية $SiO_2/Lu_2Si_2O_7$ المعالجة حرارياً عند 1100°C (a)، 1200°C (b)، و1300°C (c).

إنّ متوسط مقاس الحبيبات للعينة المعالجة حرارياً عند 1100°C هو بحدود 30 nm، ويصل متوسط مقاس الجسيمات للعينة المعالجة حرارياً عند 1200°C إلى نحو 50 nm وتبدي المادة المركبة النانوية المعالجة عند 1300°C مقاساً حبيبياً بحدود 100 nm.

الشكل 20: توزّع المقاسات للكرات النانوية من LPS للعينة المعالجة حرارياً عند 1100°C مقيم ابتداء من صور HRTEM.

3.2.3. التحليل الحراري

كان السلوك الحراري لكل من المواد المركبة النانوية من الايتريوم واللوتيثيوم متشابهاً. يظهر الشكل 21 التحليل DTA و TG للمواد المركبة النانوية $SiO_2/Lu_2Si_2O_7$. يوافق الانخفاض الأول لـ TG ضمن المجال 200°C إلى 400°C نزع المواد العضوية من الحاضنة وتفكك نترات اللوتيثيوم. تكون كتلة المادة المركبة النانوية $SiO_2/Lu_2Si_2O_7$ ثابتة فوق 800°C. يُظهر

منحني DTA أثراً ناشراً للحرارة عند 300°C يوافق أكسدة المواد العضوية التبقية من قبل النترات. يوافق الأثر الثاني الناشر للحرارة قرب 1100°C بلْورة كل من حاضنة السيليكا العديمة التبلور و$Lu_2Si_2O_7$ على الأرجح، كما يمكن أن يُرى ذلك من أطياف XRD. تحصل بلورة كلا المكوّنين تزامنياً، ولذلك لم يكن ممكناً التمييز بينهما. علاوة على ذلك، تغيرت درجة حرارة هذا الانتقال تغيراً كبيراً ضمن المجال من 1100 إلى 1250°C عندما جرى تغيير بعض الموسطات (معدل التسخين، والمحيط الهوائي أو الخامل، والمقاسات المختلفة للعينة) في قياسات DTA. يعني هذا أنّ التبلور هنا عملية بطيئة جداً حركياً، وربما معرقلة في أجزاء كبيرة من المادة المركبة. يمكن لهذه الحقيقة أنّ تُستعمل أيضاً في عملية RTT عندما يكون متوقعاً تبلور الجسيمات النانوية $Lu_2Si_2O_7$ بينما تبقى حاضنة السليكا عديمة التبلور.

3.2.4. خواص التألق

إنّ أطياف RL لعينة المواد المركبة الجسيمة TK 10 YPS:Ce/SiO_2 مبينة في الشكل 22. تكون شدة الإصدار للعينة التي ماتزال عديمة التبلور عند 1100°C صغيرة وقيمتها العظمى منزاحة إلى الطاقات الدنيا (455 nm) بالمقارنة مع العينة المتصدعة بكثافة التي عولجت حرارياً عند 1300°C. يُظهِر الطيف الأخير القطاعات الفرعية نحو 360nm و382nm التي هي قريبة جداً من تلك الخاصة بالبلورة الأحادية YPS:Ce (Feng et al., 2010). يمكن تفسيرها بأنّ مراكز Ce^{3+} مضمَّنة جيداً في بنية YPS المنتظمة. وعلاوة على ذلك، تُظهِر المقارنة مع العداد الوميضي لـ BGO القياسية BGO Scintillator القياسي كفاءة وميض معقولة لجملة المادة المركبة النانوية YPS:Ce/SiO_2 المعالجة حرارياً عند 1300°C. في حالة العينات التي كانت محضرة على شكل مسحوق، تُظهِر شدة RL منذ البداية قيماً أعلى مقارنة مع BGO، الشكل 23.

الشكل 21: TG وتحليل DTA للمادة المركبة النانوية SiO_2/LPS.

الشكل 22: أطياف RL لعينة المادة المركبة النانوية الجسيمة $YPS:Ce/SiO_2$ TK 10 المعالجة حرارياً عند 1100°C و1300°C وطيف عينة الومّاض BGO القياسي.

الشكل 23: أطياف RL لعينات $YPS:Ce/SiO_2$ من المواد المركبة النانوية A10 المحضرة على شكل مسحوق. درجات حرارة التطويع مبينة في الشكل، كما أنّ المقارنة مع عينة الومّاض القياسية BGO متوفرة أيضاً.

يُظهر الشكل 24 أطياف PL وPLE لعينة المادة المركبة النانوية من المسحوق A10. يوجد توافق جيد جداً لكل من القطاعات الفرعية للإثارة والإصدار بالمقارنة مع القطاعات المذكورة للبلورة الأحادية YPS:Ce (Feng et al., 2010) وهذا يشير ثانية إلى أنّ أيونات Ce^{3+} مضمَّنة جيداً في بنية YPS المرتبة بدون تأثير مفرط لأية اضطرابات وعيوب شبكية.

وُجد أنّ خصائص التألق لعينات المواد المركبة النانوية $LPS:Ce/SiO_2$ مشابهة تماماً لتلك الخاصة بالجمل القائمة على الايتريوم. تزداد شدة RL ازدياداً قوياً مع درجة حرارة المعالجة وبالمقارنة جرى الحصول على شدات أعلى من تلك الخاصة بالمنظومة $YPS:Ce/SiO_2$، انظر الشكل 25. تبدي الأطياف الواحدية انزياحاً طاقياً عالياً وFWHM أصغر بزيادة درجة حرارة المعالجة، انظر الشكل 26. يتطابق موقع قمتي الإثارة والإصدار من أجل $T_{an} = 1250 - 1300°C$ تطابقاً مقبولاً مع تلك الخاصة بالبلورة الأحادية LPS:Ce (Pidol et al., 2007; Feng et al., 2010). يمكن في الواقع أن يُجزّأ طيف RL عند درجات معالجة حرارية عالية تجزئة مثالية إلى مكوّنات تعود إلى LPS، وCe^{3+} في SiO_2 وCe^{3+} في LPS (الشكل 27).

إنّ اضمحلال PL لعينة المادة المركبة النانوية $LPS:Ce/SiO_2$ المطوّعة عند 1300°C معطى في الشكل 28. إنّ زمن الاضمحلال الطليعي 29 ns أقصر قليلاً بالمقارنة مع 32 ns الموجود في البلورة الأحادية LPS:Ce (Feng et al., 2010). قد يكون سببُ هذا أثر المقاس الصغير للكرات النانوية من LPS:Ce وقرينة الانكسار المختلفة للوسط المحيط (Metzer et al., 1999). إنّ ذيل الاضمحلال البطيء ذا السعة الصغيرة جداً غير واضح السبب. يمكن ربطه بأيونات Ce^{3+} قريبة من سطح الطور النانوي LPS حيث يوجد أثر نفقي من الحالة المثارة $5d_1$ من Ce^{3+} إلى عيب يمكن أن يكون موجوداً. اضمحلال الوميض للعينة نفسها تحت الإثارة بنبضة أشعة سينية بيكوثانية معطى في الشكل 29. إنّ مركبة الاضمحلال البدائية ذات زمن الاضمحلال 29.4 ns متوافقة تماماً مع تلك الخاصة باضمحلال PL في الشكل 28. إضافة إلى ذلك، هنالك عملية اضمحلال أبطأ تفوق تقدير المواءمة 60–70 ns ويجب أن تعود إلى عملية إعادة اتحاد مؤخَّرة ناشئة عن مرحلة النقل من آلية الوميض.

الشكل 24: أطياف PL (إثارة =247 nm) وPLE (إصدار=390 nm) لعينة YPS:Ce/SiO_2 A10 عند RT.

الشكل 25: أطياف RL لعينة المادة المركبة النانوية LPS:Ce/SiO_2 المعالجة عند درجات حرارة مختلفة معطاة في الشكل. الإثارة بالأشعة السينية، 40 kV.

الشكل 26: أطياف RL الواحدية لعينات المادة المركبة النانوية $LPS:Ce/SiO_2$ من الشكل 25. الإثارة بالأشعة السينية، 40 kV. طيف PLE من أجل T_{an} = 1300°C و em = 410 nm موضّح أيضاً.

الشكل 27: أطياف التألق الراديوي (الإثارة بالأشعة السينية، 40 kV) للبلورة الأحادية $LPS:Ce/SiO_2$، والمادة المركبة النانوية $LPS:Ce/SiO_2$، والمسحوق LPS غير المشاب والزجاج $SiO_2:Ce$. لقد صُنّعت العينات الثلاث الأخيرة بطرائق محلول–هلام مشابهة، وتُمّيت البلورة الأحادية بطريقة تشوكرالسكي (Feng et al., 2010).

الشكل 28: اضمحلال PL لعينة المادة المركبة النانوية $LPS:Ce/SiO_2$. إثارة = 300 nm وإصدار = 410 nm. الخط المستمر هو منحني المواءمة I(t) المعطى في الشكل.

الشكل 29: اضمحلال الوميض لعينة المادة المركبة النانوية $LPS:Ce/SiO_2$. الإثارة بنبض أشعة سينية بيكو ثانية، لتفاصيل التقنية انظر (Yanagida et al., 2010).

باتباع الإجرائية المنفذة في الزجاج السيليكاتي المشاب بـ Ce (Chiodini et al., 2002)، عولجت عينات المواد المركبة النانوية $SiO_2/Lu_2Si_2O_7$ المعالجة حرارياً عند 1000°C معالجة سريعة عند درجات حرارة بين 1600°C–2000. قامت هذه

المعالجة الحرارية السريعة RTT على مرحلة تسخين لمدة 30s في لهب الهيدروجين–الأوكسجين. بيّن التوصيف بـ XRD بأنها تبقى لا متبلّرة بعد هذه المعالجة. تُظهِر أطياف RL للعينات أنّ RTT يؤثّر تأثيراً قوياً على شكل طيف RL وموقعه وشدته (الشكل 30). ذُكر في (Chiodini et al., 2002) زيادة قوية في كفاءة الوميض في زجاج السيليكات المشاب بـ Ce بعد معالجة RTT. في حالتنا، يمكن استخلاص النتيجة نفسها عند درجة الحرارة الأعلى لـ RTT والبالغة 2000°C، عندما يبقى الطيف منزاحاً نحو الطاقات الأدنى بالمقارنة مع حالة المادة المركبة النانوية المعالجة حرارياً عند 1300–1250°C (الشكل 26). هذا متوافق مع حقيقة أنّ الطور النانوي LPS قد تبلور في الحالة الأخيرة بينما بقي عديم التبلور بعد إجرائية RTT. تساعد RTT على الأرجح بتشكّل مضيف زجاجي SiO_2 أفضل يوفّر كفاءة أعلى لنقل حوامل الشحنة في آلية الوميض.

الشكل 30: أطياف RL لعينة نانومترية $LPS:Ce/SiO_2$ بعد تطبيق إجرائية RTT التي أُعطيت درجة حرارتها في الحاشية.

4. الخاتمة

لقد استُعملت طريقة محلول–هلام استعمالاً ناجحاً لتحضير بيروسيليكات الليوتيثيوم (LPS) وبيروسيليكات الايتريوم (YPS) المشابة بـ Ce على شكل مسحوق وكذلك المواد المركبة $(REPS:Ce)_{0.1}-(SiO_2)_{0.9}$ حيث RE = Y, Lu. أظهرت قياسات XRD أنّ تبلور YPS يحصل عند 1100°C في حالة عينة المسحوق النقي، بينما ينزاح في حالة المادة المركبة النانوية إلى المجال 1300–1200°C. وعلاوة على ذلك، يكون مصحوباً في الحالة الأخيرة بتبلور آنيّ لحاضنة SiO_2 ما يقود إلى عينات غير شفافة. ومع ذلك، يمكن التغلب على هذه العيوب (تشكّل الكريستوباليت، ضياع الشفافية) جزئياً بـ RTT، لأنّ حركية تشكّل الكريستوباليت بطيئة جداً. بيّنت صور الـ TEM لـ $(REPS:Ce)_{0.1}-(SiO_2)_{0.9}$ حيث RE=Y,Lu وجود جسيمات منتظمة دائرية الشكل في حاضنة السيليكا. يزداد مقاسها الوسطي مع درجة حرارة المعالجة من 30 nm (معالجة حرارية عند 1100°C) إلى 100 nm (معالجة حرارية عند 1300°C).

لقد وُجدت أطياف التألق لمسحوق YPS:Ce مزاحة نحو الطاقات المنخفضة بالمقارنة مع مشابهتها أحادية البلورة ويمكن أن يعود هذا إلى الاضطرابات الواسعة لمراكز Ce^{3+} من قبل سطح الحبيبة والعيوب البنيوية. يبدو أنّ خصائص الإصدار لـ LPS:Ce أقرب إلى بلورة أحادية جسيمة.

ظهرت أطياف التألق الضوئي والراديوي للطور النانوي المتبلور من YPS:Ce و LPS:Ce في SiO_2 مشابهة جداً لنظائرها في البلورة الأحادية. يمكن أن تشير أزمنة اضمحلال Ce^{3+} مقتصّرة قليلاً في REPS:Ce/SiO_2 إلى أثر المقاس الصغير للكرات النانوية REPS:Ce وقرينة انكسار مختلفة للوسط المحيط. تترك RTT طور البيروسيليكات عديم التبلور ومع أنّ كفاءة التألق تزداد ازدياداً ملحوظاً، فإنّ انزياح طيف Ce^{3+} نحو الطاقات الصغيرة متوافق مع الصفة عديمة التبلور لحاضنة REPS. تشير إجرائية RTT إلى إمكانية الحصول على عناصر ضوئية جسيمة شفافة بوجود طور نانوي REPS:Ce مومض، ولكن يلزم المزيد من العمل التجريبي لتحقيق شفافية جيدة وعينات خالية من التصدعات.

5. شكر

قُدّر بامتنان دعم وكالة المنح AS CR لمشروع KAN300100802. يلزم الشكر إلى A. Beitlerova، و R. Kucerkova و V. Jary لقياسات التألق. يُشكر V. Tyrpekl و I.Jakubec لصور الـ SEM و TEM و HRTEM. يُشكَر كلّ من CRYTUR المحدودة و P. Horodysky للدعم الفني في التجارب.

6. المراجع

Becquerel, H. (1896). Sur les Radiations Invisibles Emises par les Corps Phosphorescents. *Comptes-Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences,* Vol. 122, pp. 501-503.

Bihari, B.; Eilers, H. & Tissue, B. M. (1997). Spectra and Dynamics of Monoclinic Eu2O3 and Eu3+:Y2O3 Nanocrystals. Journal of Luminescence, Vol. 75, No. 1, (July 1997), pp. 1-10, ISSN 0022-2313

Bretheau-Raynal, F.; Tercier, N. & Blanzat, B. (1980). Synthesis and Spectroscopic Study of Lutetium Pyrosilicate Single Crystals Doped with Trivalent Europium. MaterialsResearch Bulletin, Vol. 15, No. 5, (May 1980), pp. 639-646, ISSN 0025-5408

Brinker, C. J. & Scherer, G. W. (1990). Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, ISBN 978-0121349707, San Diego

Chen, W.; Zhang, J., Wescott, S. L., Joly, A. G., Malm, J.-O. & Bovin, J.-O. (2006). The Origin of X-Ray Luminescence from CdTe Nanoparticles in CdTe/BaFBr:Eu2+ Nanocomposite Phosphors. Journal of Applied Physics, Vol. 99, No. 3, (1 Feb 2006), p. 034302 (5 pages), ISSN 0021-8979

Chiodini, N.; Fasoli, M., Martini, M., Rosetta, E., Spinolo, G., Vedda, A., Nikl, M., Solovieva, N., Baraldi, A. & Capelletti, R. (2002). High-Efficiency SiO2:Ce3+ Glass Scintillators. Applied Physics Letters, Vol. 81, No. 23 (2 Dec 2002), pp. 4374-4376, ISSN 0003-6951

Coetsee, E.; Swart, H. C. & Terblans, J. J. (2007). Cathodoluminescence Degradation of Y2SiO5:Ce Thin Films. Journal of Vacuum Science and Technology A, Vol. 25, No. 4, (July 2007), pp. 1226-1230, ISSN 0734-2101

Cooke, D. W.; McClellan, K. J., Bennett, B. L., Roper, J. M., Whittaker, M. T., Muenchausen, R. E. & Sze, R. C. (2000). Crystal Growth and Optical Characterization of Cerium-Doped Lu1.8Y0.2SiO5, Journal of Applied Physics, Vol. 88, No. 12, (15 Dec 2000), pp. 7360-7362, ISSN 0021-8979

Cooke, D. W.; Lee, J.-K., Bennett, B. L., Groves, J. R., Jacobsohn, L. G., McKigney, E. A., Muenchausen, R. E., Nastasi, M., Sickafus, K. E., Tang, M. J. & Valdez, A. (2006). Luminescent Properties and Reduced Dimensional Behavior of Hydrothermally Prepared Y2SiO5:Ce Nanophosphors. Applied Physics Letters, Vol. 88, No. 10, (6Mar), p. 103108 (3 pages), ISSN 0003-6951

Curie, M. (1898). Rayons Emises par les Composes de l'Uranium et du Thorium, Comptes-Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Vol. 126, pp. 1101-1103

Dias, W.; Glasser, F. P., Gunwardane, R. P. & Howie, R. A. (1990). The Crystal Structure of δ-Yttrium Pyrosilicate, δ-Y2Si2O7. Zeitschrift für Kristallographie, Vol. 191, No. 1-2, (January 1990), pp. 117-123, ISSN 0044-2968

Feng, H.; Ding, D., Li, H., Lu, S., Pan, S., Chen, X. & Ren, G. (2010). Growth and Luminescence Characteristics of Cerium-Doped Yttrium Pyrosilicate Single Crystal. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 489, No. 2, (21 Jan 2010), pp. 645–649, ISSN0925-8388

Goldburt, E. T.; Kulkarni, B., Bhargava, R. N., Taylor, J. & Libera, M. (1997). Size Dependent Efficiency in Tb Doped Y2O3 Nanocrystalline Phosphor. Journal of Luminescence, Vol. 72–74, (June 1997), pp. 190-192, ISSN 0022-2313

Gonzalez-Ortega, J. A.; Tejeda, E. M., Perea, N., Hirata, G. A., Bosze, E. J. & McKittrick, J. (2005). White Light Emission from Rare Earth Activated Yttrium Silicate Nanocrystalline Powders and Thin Film. Optical Materials, Vol. 27, No. 7, (April2005), pp. 1221-1227, ISSN 0925-3467

Greskovich, C. & Duclos, S. (1997). Ceramic Scintillators. Annual Review of Materials Science, Vol. 27, (August 1997), pp. 69-88, ISSN 0084-6600

Holloway, P. H.; Trottier, T. A., Abrams, B., Kondoleon, C., Jones, S. L., Sebastian, J. S., Thomes, W. J. & Swart, H. (1999). Advances in Field Emission Displays Phosphors. Journal of Vacuum Science and Technology B, Vol. 17, No. 2, (March 1999), pp. 758-764, ISSN 1071-1023

Jiao, H.; Wei, L. Q., Zhang, N., Zhong, M. & Jing, X. P. (2007). Melting Salt Assisted Sol-Gel Synthesis of Blue Phosphor Y2SiO5:Ce. Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, No. 1, (2007), pp. 185-189, ISSN 0955-2219

Johnson, J. A.; Schweizer, S., Henke, B., Chen, G., Woodford, J., Newman, P. J. & Macfarlane, D. R. (2006). Eu-Activated Fluorochlorozirconate Glass-Ceramic Scintillators. Journal of Applied Physics, Vol. 100, No. 3, (1 Aug 2006), p. 034701 (5 pages), ISSN 0021-8979

Kang, Y. C.; Lenggoro, I. W., Park, S. B. & Okuyama, K. (1999). Y2SiO5:Ce Phosphor Particles 0.5 – 1.4 µm in Size with Spherical Morphology. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 146, No. 1, (August 1999), pp. 168-175, ISSN 0022-4596

Krell, A.; Klimke, J. & Hutzler, T. (2009). Transparent Compact Ceramics: Inherent Physical Issues. Optical Materials, Vol. 31, No. 8, (June 2009), pp. 1144–1150, ISSN 0925-3467

Leonyuk, H. I.; Belokoneva, E. L., Bocelli, G., Righi, L., Shvanskii, E. V., Henrykhson, R. V., Kulman, N. V. & Kozhbakhteeva, D. E. (1999). High-Temperature Crystallization and X-Ray Characterization of Y2SiO5, Y2Si2O7 and LaBSiO5, Journal of Crystal Growth, Vol. 205, No. 3, (September 1999), pp. 361-367, ISSN 0022-0248

Létant, S. E. & Wang, T.-F. (2006a). Study of Porous Glass Doped with Quantum Dots or Laser Dyes under Alpha Irradiation. Applied Physics Letters, Vol. 88, No. 10, (6 Mar 2006), p. 103110 (3 pages), ISSN 0003-6951

Létant, S. E. & Wang, T.-F. (2006b). Semiconductor Quantum Dot Scintillation under γ-RayIrradiation. Nano Letters, Vol. 6, No. 12, (December 2006), pp. 2877-2880, ISSN 1530-6984

Liddell, K. & Thompson, D. P. (1986). X-Ray Diffraction Data for Yttrium Silicates. British Ceramic, Transactions and Journal, Vol. 85, No. 1, (January-February 1986), pp. 17-22, ISSN 0266-7606

Louis, C.; Bazzi, R., Flores, M.A., Zheng, W., Lebbou, K., Tillement, O., Mercier, B., Dujardin, C. & Perriat, P. (2003). Synthesis and Characterization of Gd2O3:Eu3+ Phosphor Nanoparticles by a Sol-Lyophilization Technique. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 173, No. 2, (July 2003), pp. 335-341, ISSN 0022-4596

Marsh, P. J.; Silver, J., Vecht, A. & Newport, A. (2002). Cathodoluminescence Studies of Yttrium Silicate:Cerium Phosphors Synthesised by a Sol-Gel Process. Journal of Luminescence, Vol. 97, No. 3-4, (June 2002), pp. 229-236, ISSN 0022-2313

Meijerink, A.; Schipper, W. J. & Blasse, G. (1991). Photostimulated Luminescence and Thermally Stimulated Luminescence of Y2SiO5:Ce, Sm. Journal of Physics D, Vol. 24, No. 6, (June 1991), pp. 997-1002, ISSN 0022-3727

Melcher, C. L.; Manente, R. A., Peterson, C. A. & Schweitzer, J. S. (1993). Czochralski Growth of Rare Earth Oxyorthosilicate Single Crystals. Journal of Crystal Growth, Vol. 128, No. 1-4 Part 2, (1 March 1993), pp. 1001-1005, ISSN 0022-0248

Meltzer, R. S.; Jang, K. W., Hong, K. S., Sun, Y. & Feofilov, S. P. (1997). Optical Dephasing of Rare Earth Ions in Mixed Crystalline and Size-Restricted Systems. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 250, No. 1-2, (20 March, 1997) pp. 279-286, ISSN 0925-8388

Meltzer, R. S.; Feofilov, S. P., Tissue, B. & Yuan, H. B. (1999). Dependence of Fluorescence Lifetimes of Y2O3:Eu3+ Nanoparticles on the Surrounding Medium. Physical Review B, Vol. 60, No. 20, (15 November 1999), pp. R14012-R14015, ISSN 1098-0121

Mercier, B.; Dujardin, C., Ledoux, G., Luis, C., Tillement, O. & Perriat, P. (2004). Observation of the Gap Blueshift on Gd2O3:Eu3+ Nanoparticles. Journal of Applied Physics, Vol. 96, No. 1, (1 July 2004), pp. 650-653, ISSN 0021-8979

Mercier, B.; Dujardin, C., Ledoux, G., Louis, C., Tillement, O. & Perriat, P. (2006). Confinement Effects in Sesquioxydes. Journal of Luminescence, Vol. 119-120, (July-October 2006) pp. 224-227, ISSN 0022-2313

Mercier, B.; Ledoux, G., Dujardin, C., Nicolas, N., Masenelli, B., M´elinon, P. & Bergeret, G. (2007). Quantum Confinement Effect on Gd2O3 Clusters. Journal of Chemical Physics, Vol. 126, No. 4, (28 January 2007), p. 044507 (7 pages), ISSN 0021-9606

Muenchausen, R. E.; Jacobsohn, L. G., Bennet, B. L., McKigney, E. A., Smith, J. F., Valdez , J. A. & Cooke, D. W. (2007). Effects of Tb Doping on the Photoluminescence of Y2O3:Tb Nanophosphors. Journal of Luminescence, Vol. 126, No. 2, (October 2007), pp. 838-842, ISSN 0022-2313

Niznansky, D. & Rehspringer, J. L. (1995). Infrared Study of SiO2 Sol to Gel Evolution and Gel Aging. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 180, No. 2-3, (January1995), pp. 191-196, ISSN 0022-3093

Niznansky, D.; Lančok, A., Hutlovل, A., Bursik, J. & Rehspringer, J.-L. (2001). Preparation of Y3Fe5O12 Nanocomposites by Sol-Gel Method: Influence of Modifiers. International Journal of Inorganic Materials, Vol. 3, No. 6, (September 2001), pp. 479-483, ISSN1466-6049

Pauwels, D.; Le Masson, N., Viana, B., Kahn-Harari, A., van Loef, E. V. D., Dorenbos, P. &van Eijk, C. W. E. (2000). A novel Inorganic Scintillator: Lu2Si2O7 :Ce3+ (LPS). IEEE Transactions on Nuclear Science, Vol. 47, No. 6, (December 2000), pp. 1787-1790, ISSN 0018-9499

Pedrini, C.; Moine, B., Gacon, J. C. & Jacquier, B. (1992). One- and Two-Photon Spectroscopy of Ce3+ Ions in LaF3-CeF3 Mixed Crystals. Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 4, No. 24, (15 June 1992), pp. 5461-5470, ISSN 0953-8984

Pidol, L.; Viana, B., Bessière, A., Galtayries, A., Dorenbos, P. & Ferrand, B. (2007). High Efficiency of Lutetium Silicate Scintillators, Ce-Doped LPS and LYSO Crystals for Medical Applications. Materials Science Forum, Vol. 555, (2007), pp. 371-376, ISSN 0255-5476

Redhammer, G. J. & Roth, G. (2003). □-Y2Si2O7, A New Thortveitite-Type Compound, Determined at 100 and 280 K. Acta Crystallographica C, Vol. 59, No. 10, (October2003), pp. i103-i106, ISSN 0108-2701

Rۏntgen, W. C. (1896). On a New Kind of Rays. Science, Vol. 3, No. 59, (14 February 1896), pp. 227-231.

Shibuya, K.; Koshimizu, M., Murakami, H., Muroya, Y., Katsumura, Y. & Asai, K. (2004). Development of Ultra-Fast Semiconducting Scintillators Using Quantum Confinement Effect. Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 43, Part 2, No. 10B, (15October 2004), pp. L1333-L1336, ISSN 0021-4922

Soetebier, F. & Urland, W. (2002). Crystal Structure of Lutetium Disilicate Lu2Si2O7. Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structure, Vol. 217, No. 1, (2002), p. 22 , ISSN 1433-7266

Sokolnicki, J. & Guzik, M. (2009). Synthesis and Photoluminescence of Nanocrystalline Lutetium Pyrosilicate Doped with Ce3+. Optical Materials, Vol. 31, No. 6, (April 2009), pp. 826-830, ISSN 0925-3467

Suzuki, H.; Tombrello, T. A., Melcher, C. L. & J. S. Schweitzer, J. S. (1992). UV and Gamma-Ray Excited Luminescence of Cerium-Doped Rare-Earth Oxyorthosilicates, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Vol. 320, No. 1-2, (15 August 1992), pp. 263-272, ISSN 0168-9002

Takagi, K. & Fukazawa, T. (1983). Cerium-Activated Gd2SiO5 Single Crystal Scintillator. Applied Physics Letters, Vol. 42, No. 1, (1 January 1983), pp. 43-45, ISSN 0003-6951

Tissue, B. M. (1998). Synthesis and Luminescence of Lanthanide Ions in Nanoscale Insulating Hosts. Chemistry of Materials, Vol. 10, No. 10, (October 1998), pp. 2837-2845, ISSN 0897-4756

Vakhidov, S. A.; Ibragimova, E. M., Nuritdinov, I., Rakov, A. F. & Ikramov, G. I. (1981). Self-Trapped Particles in Complex Oxide Crystals. Physica Status Solidi B, Vol. 106, No. 1, (July 1981), pp. 31-35, ISSN 0370-1972

van Eijk, C. W. E. (2002). Inorganic Scintillators in Medical Imaging. Physics in Medicine and Biology, Vol. 47, No. 8, (21 April 2002), pp. R85-R106, ISSN 0031-9155

Weber, M. J. (2002). Inorganic Scintillators: Today and Tomorrow. Journal of Luminescence, Vol. 100, No. 1-4, (December 2002), pp. 35-45, ISSN 0022-2313

Yan, C.; Zhao, G., Hang, Y., Zhang, L. & Xu, J. (2006). Czochralski growth and crystal structure of cerium-doped Lu2Si2O7 scintillator. Materials Letters, Vol. 60, No. 16, (July 2006), pp. 1960-1963, ISSN 0167-577X

Yanagida, T.; Fujimoto, Y., Yoshikawa, A., Yokota, Y., Kamada, K., Pejchal, J., Kawaguchi, N., Ishizu, S., Fukuda, K., Suyama, T., Uchiyama, K., Mori, K., Kitano, K. & Nikl, M. (2010). Development and Performance Test of Picosecond Pulse X-Ray Excited Streak Camera System for Scintillator Characterization. Applied Physics Express, Vol. 3, No. 5, (May 2010), pp. 056202 (3 pages), ISSN 1882-0778

X. دراسة على المستوى الذري لآليات التشوّه والتحطم في المواد المركبة ذات الحاضنة المعدنية المقوّاة بالسيراميك

أفيناش م. دونغار [1] وبروس لاماتينا [2]
[1] علم المواد وهندستها، جامعة شمال كارولينا
[2] روتجرز، جامعة ولاية نيوجرسي
الولايات المتحدة الأميركية

1. مقدّمة

لقد كان تطوير مواد قادرة على الصمود في وجه صدمات القذائف والانفجارات وتحسينها واحداً من المسائل المطروحة منذ زمن بعيد في مجال أبحاث علم المواد. تتطلّب هذه المواد، التي غالباً ما يشار إليها بصفتها مواد مُقاومة للانفجار والاختراق blast and penetration resistant materials (BPRMs)، القدرة على تخفيف الأذى وتبديد الطاقة والزخم. وهي مصممة لإيقاف الشظايا و/أو المقذوفات في الوقت الذي تمنع حدوث تحطم أو تشظّ خلف الدرع. إنّ المواد المركّبة ذات الحاضنة المعدنية metal–matrix composites (MMCs) المقوّاة بأصناف مدرجة وظيفياً من الجسيمات السيراميكية، هي أصناف ناشئة من المواد التي تبدو واعدة لتطبيقات في بنى الحماية بسبب استجابتها المحسَّنة المخفِّفة للأذى بالإضافة إلى متانتها المتفوقة، وصلابتها، ومقاومتها للاهتراء. يعود التحسين في القدرة على تخفيف الأذى إلى التدرّجات التركيبية/البنيوية المُقحمة بوساطة تغير تركيز جسيمات السيراميك (SiC, Al_2O_3, etc.) في الحاضنة [Mortensen & Suresh, 1995; Suresh & Mortensen, 1997].

تَعِدُ هذه المواد المدرّجة وظيفياً بتخفيف الحاجة إلى بنى ذات طبقات يمكن أن تكون عرضة لانفصال الطبقات وتكوّن تشققات محورية عند السطح البيني مع السيراميك ومع المواد الداعمة الأكثر ليونة. ولكنّ الآليات المسؤولة عن التشوهات اللدنة والتحطم في هذه المواد المركبة ذات الحاضنة المعدنية معقّدة، وتتأثر بعوامل متعددة، مثل توزّع موضع/حجوم الجسيمات المُقوّية، وحجم الحبيبات في الحاضنة المعدنية، وشروط التحميل [Li & Ramesh, 1998, Li et al., 2007]. يمكن تسريع عمليات تصميم وأمثَلَة مواد BPRM المركبة النانوية عن طريق تحسين فهم آليات التشوه والتحطم تحت الصدم بالقذائف. وعليه يتطلّب تصميم أمثلي لهذه المواد فهماً أساسياً للعلاقات بين سلّم الأطوال (حجم الجسيم/توزيعه، سماكة الطبقة) وخواص (البنية، التركيب الكيميائي،...) هذه المواد المركبة التي تُتيح تركيبة ذات متانة عالية، وليونة جيدة، ومقاومة محسّنة ضد التحطم في بيئة الصدم.

وفي حين كان هناك تطور ملحوظ في فهم سلوك هذه المواد، ولكن ما تزال هناك فجوات معرفية يجب ملؤها تتعلّق بتحديد هوية وتوصيف السيرورات العنصرية المسؤولة عن التشوه اللدن والتحطم. ترجع هذه الثغرات المعرفية إلى عدم القدرة على مكاملة الدراسة النظرية، والنماذج والتجارب بسبب الطبيعة غير المتجانسة لهذه المواد وتباين السلالم الزمنية. يمكن أن تتراوح السلالم الزمنية للسيرورات في هذه التجارب من بيكوثانية إلى ميكروثانية ويمكن أن تتراوح سلالم الأطوال من نانومتر إلى ميكرومتر [Remington et al., 2004]. إنّ صغر السلم الزمني للسيرورة يجعل من الصعب تحديد وتوصيف السيرورات العنصرية

المسؤولة عن التشوه اللدن والتحطم استناداً إلى التجارب وحدها. يمكن لتقنية المُحاكاة التحريكية الجزيئية (MD) أن تقدّم معلومات بنيوية على المستوى الذري حول الآليات المكروية المهمّة عند السلالم الزمنية الموافقة لتجارب التشظي، ويمكن أن يكون مفيداً في التفسير الفيزيائي للملاحظات التجريبية [Dongare et al., 2010a]. ولكن تعتمد قابلية تطبيق محاكاة MD بصفتها أداة تحليل وتنبؤ على دقّة الكمونات بين الذرية التي تنمذج الأفعال المتبادلة بين الذرات في المنظومة. ينجم عدمُ التجانس المعقّد من الأفعال المتبادلة بين المكوّنات المتعدّدة التي تؤدي إلى مواصفات ترابط معقدة عند السطوح البينية معدن–سيراميك. يحد هذا اللاتجانس من إمكانية تطبيق تقنية MD بسبب عدم توفّر كمونات بين–ذرية قادرة على توفير وصف دقيق للبنية والمميزات الطاقية للسطوح البينية معدن–سيراميك على المستوى الذري. لقد جرى حديثاً تطوير صف جديد من الكمونات البين–ذرية، يشار إليها باسم طريقة الذرة المُتضمّنة الزاويّة angular dependent Embedded Atom Method (A–EAM) وهي توسّع قدرات مُحاكاة MD لتشمل MMC عن طريق تركيب الكمونات المستعملة تقليدياً للمعادن مع تلك التي تستعمل تقليدياً في حالة السيراميك بصيغة شكل تابعي واحد [Dongare et al., 2009a; Dongare et al., 2009b].

يلقي هذا الفصل نظرة عامّة على الوضع الحالي للكمونات بين–الذرية المتوفرة بهدف تحرّي سلوك التشوه والتحطم في المواد المركبة ذات الحاضنة المعدنية على المستوى الذري باستعمال محاكاة MD في المقطع 2، ونجد نقاشاً في العمق حول صياغة الكمونات بين–الذرية في حالة الأفعال المتبادلة معدن–سيراميك المعقدة في المقطع 3، ويُعرض مثالٌ للموسطات في المقطع 4. يجري إثبات إمكان تطبيق A–EAM عن طريق تحرّي التمتين وسلوك التحطم في مواد مركّبة نانو–بلّورية ذات حاضنة ألومنيومِ Al مقوّاة بجسيمات سيليكونية Si، تحت معدلات انفعال عالية في المقطع 5.

2. الكمونات بين الذرية لأجل محاكاة التحريك الجزيئي

تدرس محاكاة MD تغير الجملة بدلالة الزمن باستعمال نماذج ذرية تقليدية معرّفة بصفتها كمونات بين ذريّة [Allen & Tildesley (1987)]. تصف الكمونات بين الذريّة $U(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots,\vec{r}_n)$ العلاقة بين الطاقة الكامنة لجملة مكوّنة من N ذرة بصفتها تابعاً لمواقع الذرات $(\vec{r}_i)$. ينصّ تقريب بورن–أوبنهايمر على أن الإلكترونات تتكيّف مع تغير مواقع الذرات لأنّها تتحرّك أسرع من نوى الذرات. يتيح هذا استثناء الأفعال المتبادلة للإلكترونات من الكمونات بين–الذرية ويمكن من ثَمّ تعريف الطاقة الكامنة على أساس مواقع الذرات فقط. وعليه لإجراء محاكاة MD، يجب علينا تحديد تفاصيل الأفعال المتبادلة بين–الذرية فقط، إلى جانب الإحداثيات عند البدء للذرات في الجملة والشروط الحدية. هذه ميّزة مهمّة تتيح النظر إلى محاكاة MD بصفتها تجربة حاسوبية، وهي من ثمّ قادرة على اكتشاف ظواهر فيزيائية جديدة، أو سيرورات تماثل التجارب الحقيقة. وعلاوة على ذلك، يوفّر تحليل النتائج معلومات كاملة عن الظواهر موضع الاهتمام على المستوى الذري. ولكن هذه القدرة التنبئية لطريقة MD محدودة بالكلفة الحسابية العالية لهذه المحاكاة، والتي تقود إلى حدود قاسية على سلالم الزمن والطول المتاحة للمحاكاة. في حين يمكن للوضع الحالي لمحاكاة MD أن يعالج 10^{12} ذرة (أي عينات مكعّبة بقياس ~10m) باستعمال مئات آلاف المعالجات على واحد من أكبر الحواسب الفائقة في العالم [Germann & Kadau, 2008]، فإن زمن المحاكاة في مجال أبحاث المواد لا يتجاوز عشرات النانوثانية. تتحدّد سلالم الطول والزمن في محاكاة MD عموماً بمدى الكفاءة الحسابية للكمونات بين–الذرية المستعملة لتعريف الأفعال المتبادلة بين–الذرية.

نموذجياً، تكون الكمونات بين–الذرية توابع تحليلية تعرّف طاقة ذرة على أساس إحداثيات الذرات التي تجاورها. يجري اختيار موسطات التوابع التحليلية لتصف خواص الجملة المادية كما تُلاحظ تجريبياً (بنية بلورية، طاقة التحام، كثافة، ثوابت مرونة، تحولات طور، إلخ) أو يجري التنبؤ بها انطلاقاً من عمليات محاكاة دون افتراضات مسبقة ab initio، وذلك عند عدم وجود معطيات تجريبية. جرت دراسة معادن وخلائط معدنية باستعمال كمونات طريقة الذرة المُتضمّنة (EAM) [Daw & Baskes, 1984; Foiles, 1985; Johnson, 1988]، في حين جرت دراسة الجمل المرتبطة تشاركياً باستعمال كمون ستيلينجر–ويبر Stillinger–Weber(SW) [Stillinger&Weber, 1985; Ding & Anderson, 1986] في حالة Si وGe. وكمون ترسوف Tersoff [Tersoff, 1988a, 1988b] في حالة Si وC، وكمون برينر Brenner [Brenner, 1990] في حالة الجمل الهيدروكربونية. لكل من هذه الكمونات شكل تابعي وحيد يقف وراء المفهوم الفيزيائي الذي يتيح لكل منها نمذجة المواصفات المُميِّزة للجملة المادية. فمثلاً يستعمل كمون EAM حدّ طاقة التضمين الذي يُحاكي تأثير ذرّة مُتضمنة في الكثافة الإلكترونية في المعادن. يستعمل كمون SW حدّاً زاويّاً صريحاً يوازن الشبكة المكعبية–الألماسية للسيليكون والجرمانيوم. يستعمل كمون ترسوف تفاعل ترتيب روابط (يتضمّن اعتماداً زاويّاً) ويعرّف قوّة رابطة على أساس البيئة المحيطة من Si، Ge وC. تحدُّ هذه المفاهيم والأشكال التابعية الفريدة من إمكانية نقل هذه الكمونات من جمل معدنية إلى جمل تشاركية وبالعكس، ومن ثَّم تقتصر الدراسات الذرية على مواصفات الجمل النقية أو الخلائط ذات أنماط الروابط المتماثلة. يمثل كمون طريقة الذرة المتضمّنة المعدّل (MEAM) [Baskes, 1992] كموناً جذّاباً لنمذجة جملة خليطة ذات روابط معدنية–تشاركية، إذ تشتمل على موسطات للعديد من المعادن المكعبية، بالإضافة إلى Si, Ge, C, H, N, O. ولكن تستعمل الصياغة تابع مراقبة الزوايا للعديد من الأجسام بصفته آلية قطع مما يجعل الكمون مكلفاً حسابياً. إضافة إلى ذلك، يتطلب تمثيل الأفعال المتبادلة المتصالبة الخليطة في الجمل الخليطة تكييف الموسطات في المكونات النقية [Thijsse, 2005] وهذا ما يتطلب اختبار أداء الكمونات في حالة الجمل النقية.

يهدف تطبيق محاكاة MD إلى تحري الآليات الميكروية للتشوه والتحطم في MMCs المقوّاة بجسيمات السيراميك حيث يتطلب تطوير كمونات بين–ذرية جديدة فعالة حسابياً وقادرة على عكس المميزات البنيوية والطاقية للحاضنة المعدنية والطور السيراميكي والسطح البيني معدن–سيراميك بدقة. الحل الأسهل هو تصميم كمونات خلائط جديدة عن طريق تركيب الكمونات المعروفة والمُختبرة بعمق والمطوّرة في حالة المكونات النقية في إطار مُقاربة موحدة. ركزت العديد من الدراسات على العلاقات بين الكمونات المختلفة بهدف تبرير هذه المقاربة الموحدة. فمثلاً، جرى تطوير كمون لجملة Pt–C بصيغة تحليلية تؤول إلى كمون برنر Brenner لمرتبة الروابط في حالة C وإلى كمون شبيه بكمون EAM في حالة Pt [Albe et al., 2002]. ولقد جرت مناقشة عدة صلات مشابهة بين صياغات EAM ومخطط مرتبة الروابط لكمون ترسوف [Brenner, 1989]، وبين كموني SW وMEAM [Thijsse, 2002]. تقترح هذه الدراسات أنّه مع وجود الاختلافات الظاهرية بين الأشكال التابعية والمبررات الفيزيائية المستعملة في وصف الروابط بين–الذرية في الجمل المعدنية والتشاركية إلا أنّ مُقاربة موحدة تبقى ممكنة.

يدرس هذا الفصل فكرة تطوير كمون بين–ذري موحد لجمل ذات أنماط خليطة من الروابط وموسع ليركّب كمون EAM للمعادن مع كمون SW المستعمل عموماً في محاكاة Si [Dongare et al., 2009a] وكمون ترسوف في حالة Si وC [Dongare et al., 2009b]. يُضمِّن كمون EAM الزاويّ (A–EAM) وصفاً للتابعية الزاويّة للأفعال المتبادلة بين–الذرية في

إطار كمون EAM ليجعله متوافقاً مع كموني SW/Tersoff. يُحافظ كمون A–EAM على جميع خواص المكونات النقية كما هو متوقّع في حالة كمونات EAM وSW/Tersoff، وهو من ثَمّ يمنع الحاجة إلى اختبارات معمّقة في حالة جمل نقية. وعلاوة على ذلك يقتصر مدى تأثير موسطات هذا الكمون على التأثير المتبادل العرضي بين المكونات. ونعطي هنا موسطات كمون A–EAM للتأثير المتبادل العرضي في حالة جملة Al–Si بهدف دراسة الآليات الميكروية المتعلقة بالتشوه والتحطّم في حالة مواد مركبة ذات حاضنة Al مقوّاة بـ Si مُدرّج وظيفياً (A359 alloy). تجريبياً، تتكوّن خليطة Al–Si (A359) عند الصب من بنية مكروية دندريتية dendritic تحوي جسيمات Si دقيقة (wt%~9% Si) [Li et al., 1998, 2007]. لقد جرى اختيار شكل كمون EAM في حالة Al بالشكل المقترح في المرجع [Mishin et al., 1999] لأنه يعطي وصفاً جيداً لحالات طاقات أخطاء التكديس المستقرة وغير المستقرة ولطاقات السطح وحدود الحبيبات في Al. وفقاً لذلك، فإن ميزة هذا الكمون تكمن في بساطة صيغته التابعية وفي توفر الموسطات للعديد من المعادن، مما يتيح تغطية مجال طيف واسع من جمل الخلائط. في حالة السيليكون Si النقي جرى استعمال كمون SW [Stillinger & Weber, 1985] الأصلي، إذْ وُجد أنه يقدم وصفاً جيداً لأطوار Si المختلفة : الطور البلوري، والطور السائل، والطور اللابلوري. يجعل اختيار كموني EAM وSW حساب كمون A–EAM فعالاً حسابياً، ويوفر أيضاً وصفاً دقيقاً للجمل النقية. نصف في المقطع 3 أدناه الصيغة التابعية لكمون A–EAM والموسطات الموافقة للأفعال المتبادلة العرضية Al/Si.

3. طريقة الذرة المُتضمَّنة الزاويّة (A-EAM)

نناقش في هذا المقطع صياغة موحدة لكمون خليطة على أساس إعادة صياغة لكموني EAM وSW في صيغة تابعية متوافقة. نعرض أولاً إعادة صياغة لكمون EAM التقليدي في صيغة تضم حدوداً تتعلق بثلاثة أجسام في عبارة الكثافة الإلكترونية الكلية، ويتبع ذلك وصف لمقاربة لتضمين التبعية الزاويّة بما يتوافق مع كمون SW.

3.1. إعادة صياغة كمون EAM

في كمونات EAM [Daw & Baskes, 1984; Foiles, 1985; Johnson, 1988]، يجري التعبير عن طاقة ذرة بالشكل

$$E_i = \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\phi_{ij}(r_{ij}) + F_i(\rho_i) \qquad (1)$$

حيث r_{ij} هي المسافة بين الذرتين i، j، و $\phi_{ij}(r_{ij})$ هو حد طاقة الزوج المعرف بصفته تابعاً للمسافة بين الذرات، $F(\rho_i)$ هو حد طاقة التضمين المعرّف بصفته تابعاً للكثافة الإلكترونية ρ_i عند موضع الذرة i، أمّا المجموع فيجري على جميع الذرات المتفاعلة مع الذرة i. يجري حساب الكثافة الإلكترونية ρ_i بصفتها مجموع جميع إسهامات الكثافة الإلكترونية الجزئية من الذرات المجاورة،

$$\rho_i = \sum_{j\neq i} f_j(r_{ij}) \qquad (2)$$

حيث $f(r_{ij})$ هي الكثافة الإلكترونية الجزئية في موقع الذرة i الناتجة عن إسهام الذرة j. ولأننا لا نحتاج إلا إلى المسافات بين الذرات r_{ij} لحساب الطاقة، والقوى في الجملة، فإنّ حسابات EAM تكون ببساطة وكفاءة الحسابات في حالة كمونات أزواج من الذرات. ولكن عدم وجود حدود تضم ثلاثة أجسام يجعل طريقة EAM التقليدية غير مُلائمة في حالة المواد ذات الروابط التشاركية.

لإيجاد صلة مع كموني SW وTersoff ، وإتاحة إمكانية إدخال تابعيّة زاويّة للأفعال المتبادلة بين–الذرية، يمكن التعبير عن المجموع الخطي لعبارة الكثافة الإلكترونية الجزئية ρ_i في المعادلة (2) بصيغة مجموع جداءات كثافات إلكترونية جزئية،

$$\rho_i = \left[\left(\sum_{j\neq i} f_j(r_{ij})\right)^2\right]^{1/2} = \left[\sum_{k\neq i}\sum_{j\neq i} f_j(r_{ij}) f_k(r_{ik})\right]^{1/2} \quad (3)$$

يضم المجموع إلى اليمين أعلاه حدوداً لجسمين توافق زوجاً من الذرات المتماثلة ($j = k$) وحدوداً لثلاثة أجسام ($j \neq k$) يمكن فصلها عن البقية. يمكن كتابة الحدود الموافقة لثلاثة أجسام بصيغة مجموع على كل ثلاثيات الذرات (i, j, k) [Thijsse, 2002]:

$$\rho_i = \left[\sum_{j\neq i} f_j^2(r_{ij}) + 2\sum_{j,k\subset T_i} f_j(r_{ij}) f_k(r_{ik})\right]^{1/2} \quad (4)$$

حيث يجري الجمع في الحد الأول تحت الجذر التربيعي على جميع الذرات المتفاعلة مع الذرة i، ويجري الجمع في الحد الثاني تحت الجذر التربيعي على جميع أزواج الذرات j وk التي تكوّن ثلاثية واحدة مع الذرة i. تتضمن هذه الصيغة اعتماداً صريحاً على ثلاثيات الذرات المتجاورة وكما هو مبين في الفقرة 2.3، فهي تتيح إقحام الارتباط الزاويّ للتفاعلات بين–الذرية بأسلوب متوافق مع كمون SW. وبدلاً من ذلك يمكن كتابة الحد ثلاثي الأجسام بصيغة تتوافق مع التبعية لـ "رتبة الروابط":

$$\rho_i = \left[\sum_{j\neq i} f_j^2(r_{ij}) + \sum_{j\neq i} f_j(r_{ij}) \sum_{k\neq i,j} f_k(r_{ik})\right]^{1/2} \quad (5)$$

يمكن استعمال هذه الصياغة لتصميم كمون EAM زاويّ متوافق مع كمون Tersoff [Dongare et al., 2009b].

3.2. إعادة صياغة كمون SW

في جملة موصوفة بكمون SW [Stillinger & Weber, 1985]، يجري التعبير عن طاقة ذرة بالشكل

$$E_i = \frac{1}{2}\sum_{j\neq i} U_2(r_{ij}) + \sum_{j,k\subset T_i} U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) \quad (6)$$

يضم الكمون حداً لجسمين U_2 وآخر لثلاثة أجسام U_3، حيث يجري الجمع في الحد الموافق لثلاثة أجسام على جميع أزواج الذرات j وk التي تكوّن ثلاثية واحدة مع الذرة i. للحدّ الموافق لجسمين شكل ليناردـجونز وأثره بعد مسافة r_c بوساطة تابع قطع:

$$U_2(r_{ij}) = A\left[B\left(\frac{r_{ij}}{\sigma}\right)^{-p} - \left(\frac{r_{ij}}{\sigma}\right)^{-q}\right]\exp\left(\frac{\sigma}{r_{ij} - r_c}\right) \quad (7)$$

أمّا حد ثلاثة الأجسام فهو معرّف كما يأتي:

$$U_3(\vec{r}_i,\vec{r}_j,\vec{r}_k)=\lambda\varepsilon\exp\left(\frac{\gamma\sigma}{r_{ij}-r_c}+\frac{\gamma\sigma}{r_{ik}-r_c}\right)\left(\cos\theta_{jik}+\frac{1}{3}\right)^2 : r_{ij}<r_c, r_{ik}<r_c \quad (8)$$

حيث θ_{jik} هي الزاوية بين الشعاعين $\vec{r}_{ij}$ و $\vec{r}_{ik}$ التي مبدأ كل منهما الذرة i ويتجه نحو الذرة j وk بالترتيب. الموسطات A وB وp وq وλ وε وσ وγ وr_c هي موسطات يمكن تكييفها لكي تتمتع الجملة بالخواص البلورية، أو السائلة أو اللابلورية بالإضافة إلى البنى السطحية للسيليكون Si. تمكن إعادة كتابة مجموع حدود الأجسام الثلاثة في المعادلة (8) بصيغة تتضمّن الطاقة :

$$F_i(\rho_i)=\sum_{j,k\subset T_i}U_3(\vec{r}_i,\vec{r}_j,\vec{r}_k)=\frac{\lambda\varepsilon}{2(f_e^{S_i})^2}\rho_i^2 \quad (9)$$

حيث يجري تعريف كثافة الإلكترون وإسهامات الكثافات الإلكترونية الجزئية بالصيغة

$$\rho_i=\left(2\sum_{j,k\subset T_i}f_j(r_{ij})f_k(r_{ik})(\cos\theta_{jik}+1/3)^2\right)^{1/2} \quad (10)$$

$$f_{ij}(r_{ij})=f_e^{S_i}\exp\left(\frac{\gamma\sigma}{r_{ij}-r_c}\right) \quad (11)$$

حيث $f_e^{S_i}$ هو موسط قابل للتكييف يُختصر في المعادلة (9) في حالة Si نقي. لاحظ أنّه في صيغة الكثافة الإلكترونية المعطاة في المعادلة (10) يجري تعريف إسهامات الكثافة الإلكترونية الجزئية بوساطة نوع الذرات التي تكوّن الروابط، $f_{ij}(r_{ij})$ بدلاً من نوع الذرات المُجاورة $f_j(r_{ij})$ كما في حالة EAM الأصلية، المعادلة (2). تتيح هذه الرموز تعريف إسهامات الكثافة الإلكترونية ليكون مختلفاً في حالة رابطة مكوّنة من أنواع مختلطة. علاوة على ذلك، يتيح التعريف أيضاً إقحام تأثيرات معقدة مثل انتقال شحنات بين الأنواع عن طريق تعريف إسهامات مختلفة في الكثافة الإلكترونية بين ذرتين متفاعلتين في موقعهما أي $f_{ij}(r_{ij}) \neq f_{ji}(r_{ij})$ في حالة ذرات i وj من نوعين مختلفين [Dongare et al., 2009a]. يعطي هذا التعريف مرونة أكثر في مُلاءَمَة الكمون مع المعطيات التجريبية ونتائج الحسابات القبليّة، كما سيناقش في المقطع 4، حيث نعطي مثلاً عن إجرائية تعيين الموسطات في حالة تفاعل متبادل عرضي لجملة Al–Si.

3.3. طريقة الذرة المُتضمّنة الزاويّة المتوافقة مع كمون SW

يمكن الاستفادة من إعادة صياغة الحد الثلاثي الأجسام في كمون SW في الصيغة التابعيّة لتابع التضمين EAM، المعادلة (9)، مع إضافة الحد الأوّل (الموافق لجسمين) تحت الجذر التربيعي من المعادلة (4)، في كتابة كثافة إلكترونية مركّبة بالشكل

$$\rho_i=\left[(1-\delta_i)\sum_{j\neq i}f_{ij}^2(r_{ij})+2\sum_{j,k\subset T_i}f_{ij}(r_{ij})f_{ik}(r_{ik})(\cos\theta_{jik}+1/3)^{c_i}\right]^{1/2} \quad (12)$$

ولقد جرت إضافة موسطين δ_i وc_i للتيقن من كون الكثافة الإلكترونية في المعادلة (12) تؤول إلى كمون EAM التقليدي في حالة المعادن النقية، وإلى كمون SW الأصلي في حالة السيليكون Si الأصلي. في المعادن $\delta_i = c_i = 0$ وهذا يستثني التبعية

الزاويّة ويشمل الإسهامات الشعاعية في الكثافة الإلكترونية، مما يعطي كمون EAM الأصلي. وفي حالة Si لدينا $\delta_i = 1$ و $c_i = 2$ مما يحوّل تابع الكثافة الإلكترونية إلى تابع الأجسام الثلاثة لكمون SW، المعادلة (10)، وهذا يُبقي التبعيّة الزاويّة. وعليه يمكن صياغة الكمون المركّب الذي يؤول إلى كموني EAM و SW في حالة المكونات النقيّة بالشكل:

$$E_i = \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\phi_{ij}(r_{ij}) + F_i\left(\left[(1-\delta_i)\sum_{j\neq i} f_{ij}^2(r_{ij}) + 2\sum_{j,k\subset T_i} f_{ij}(r_{ij}) f_{ik}(r_{ik})(\cos\theta_{jik} + 1/3)^{c_i}\right]^{1/2}\right) \quad (13)$$

هنا، شكل الحد ذي الجسمين في كمون SW، $\phi_{ij}(r_{ij}) = U_2(r_{ij})$. وكما سنناقش في المقاطع اللاحقة، لا يتطلب تعيين موسطات A–EAM في حالة تفاعلات Al–Si تبعيّة زاويّة لتابع الكثافة الإلكترونية في حالة الذرات المعدنية. وبنتيجة ذلك يمكن تحسين الكفاءة الحسابية لحساب كمون A–EAM عن طريق كتابة تابع الكثافة الإلكترونية الكلي بصيغة لا تشتمل على الجمع على جميع ثلاثيات الذرات المتجاورة حول ذرة معدنية:

$$E_i = \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\phi_{ij}(r_{ij}) + F_i\left(\left[(1-\delta_i)\sum_{j\neq i} f_{ij}^2(r_{ij}) + c_i\sum_{j,k\subset T_i} f_{ij}(r_{ij}) f_{ik}(r_{ik})(\cos\theta_{jik} + 1/3)^2\right]^{n_i}\right) \quad (13a)$$

وبأسلوب مماثل لحالة المعادلة (13)، مجموعة الموسطات $\delta_i = c_i = 0$ في حالة المعادن، و $\delta_i = 1$ و $c_i = 2$ في حالة Si. الموسط الإضافي n_i يساوي 1 في حالة المعادن ويساوي 1/2 في حالة Si. وفي حين أننا نستعمل في هذا العمل صيغة كمون A–EAM المعطاة بالمعادلة (13a)، ولكن الصياغة البديلة في المعادلة (13) تبقى مفيدة عندما نحتاج إلى إقحام التبعية الزاوية في الكثافة الإلكترونية للذرات المعدنية بهدف توفير تمثيل مناسب للأفعال المتبادلة بين–الذرية في خلائط معدن–Si.

يجري تعريف الشكل التابعي وموسطات توابع الطاقة المُتضمّنة $F_i(\rho_i)$ بالإضافة إلى زوج توابع الطاقة والكثافة الإلكترونية الجزئية في حالة الذرات من النوع نفسه مباشرة بواسطة كمونات EAM و SW الأصلية، ولا تحتاج إلى تكييف في حالة كمون الخليطة. لذلك تقتصر مُلاءَمة كمون الخليطة على إيجاد الموسطات الأمثلية لزوج توابع الطاقة $\phi_{ij}(r_{ij})$ وإسهامات الكثافة الإلكترونية الجزئية $f_{ij}(r_{ij})$ للأفعال المتبادلة العرضية بين ذرات من أنواع مختلفة. التبعية الزاوية للأفعال المتبادلة البين–ذرية مُقحمة في كمون الخليطة المعطى بالمعادلات (13) و(13a) بصيغة متوافقة مع كمون SW، لذلك يشار إلى هذا الكمون باسم كمون طريقة الذرة المُتضمنة الزاويّ (A–EAM).

4. كمون (A-EAM) في حالة مواد مركّبة بحاضنة Al مقوّاة بجسيمات Si

لاختبار قدرة كمون A–EAM على إنتاج خواص جمل ذات روابط خليطة معدنية–تشاركية، سنعرض في هذا المقطع مثالاً على تحديد موسطات كمون جمل Al–Si. إنّ صيغة كمون A–EAM المعطاة بالعلاقة (13a) تقتضي بأن يسهم وجود ذرة Si في الكثافة الإلكترونية لذرة معدنية مجاورة فقط عبر الحد ذي الجسمين من تابع الكثافة الإلكترونية والذي ليس فيه تبعيّة زاويّة. ومن جهة أخرى، فإنّ وجود ذرة معدنية يسهم في الكثافة الإلكترونية لذرة Si مجاورة عبر الحد ذي ثلاثة الأجسام من تابع الكثافة الإلكترونية. في حالة الأفعال المتبادلة العرضية Al–Si، يُعرّف حدّ زوج الطاقة بالصيغة:

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = A_C \exp\left[-\alpha_C\left(\frac{R_M}{r_{ij}-R_M}\right)\right]\left(\frac{r_{ij}}{\sigma_C}\right)^{-P_C} - B_C \exp\left[-\beta_C\left(\frac{R_M}{r_{ij}-R_M}\right)\right]\left(\frac{r_{ij}}{\sigma_C}\right)^{-Q_C} \quad (14)$$

حيث A_C وB_C وα_C وβ_C وσ_C وR_M وP_C وQ_C هي موسطات مُلاءَمة. ويجب ملاحظة أنّ إسهامات الكثافة الإلكترونية الجزئية $f_{ij}(r_{ij})$ تكون معرّفة على أساس نوع الرابطة أي Si–Si أو Al–Al أو Al–Si. الشكل التابعي للكثافة الإلكترونية الجزئية الموافق لرابطة Al–Si يُعطى بالصيغة

$$f_{ij}^{\text{Al-Si}}(r_{ij}) = f_{ij}^{\text{Si-Al}}(r_{ij}) = f_e^{\text{Al-Si}} \exp\left[-\gamma_C^{\text{Al-Si}}\left(\frac{R_M}{r_{ij}-R_M}\right)\right] \quad (15)$$

نظراً لعدم وجود خلائط AlSi مستقرة (في الطور الصلب) ملحوظة تجريبياً، فإنه يجرى اختيار موسطات تابع الكثافة الإلكترونية وتابع زوج الطاقة للأفعال المتبادلة العرضية في حالة Al–Si، المعطاة بالمعادلات (14)(15) على أساس حسابات نظرية تابع الكثافة DFT مُجراة على عدد من بنى خلائط Al–Si مُمثِّلة. ولمّا كان عدد الموسطات الطاقية والبنيوية التي جرى حسابها في حسابات DFT يتجاوز عدد موسطات المُلاءَمة، فإن إجرائية المُلاءَمة لا تهدف إلى تعيين قيم دقيقة لخواص المادة التي تنبأت بها حسابات DFT. بل، تعتبر نتائج حسابات DFT والمعطيات التجريبية حول أن طالبية مزج محاليل Al–Si سائلة [Kanibolotsky et al., 2002] هدفاً بذاتها في عملية أمثَلَة التوافق الكلي. ومع أنّنا حصلنا على عدة مجموعات من الموسطات تعطي توافقاً جيداً (أقل من 10% من الانحراف) عن نتائج DFT، ولكن كان التنبؤ بأن طالبية المزج للخلائط السائلة للاختبار الحقيقي لدراسة سلوك المادة في بيئات قاسية (درجات حرارة مرتفعة، ضغوطات، معدلات انفعال). ولقد جرى تحديد مجموعة الموسطات الأخيرة بأنها تلك التي توفر أفضل وصف شامل لنتائج DFT بالإضافة إلى تنبّئها بسلوك المزج في الخليطة السائلة.

تُبين الأشكال 1(a)، (b)، (c) بالترتيب منحنيات طاقة التضمين، وطاقة الزوج والكثافة الإلكترونية الجزئية للسيليكون Si (الخطوط الحمراء) وللألمنيوم Al (الخطوط الخضراء). منحنيات توابع طاقة الزوج والكثافة الإلكترونية الجزئية مبيّنة بخطوط زرقاء متقطعة في الشكلين 1(b) و(c) بالترتيب. وعليه، استناداً إلى المعادلة (2) ومنحنيات الشكل 1، نرى أن وجود ذرات الألمنيوم في جوار ذرة Si يؤدي إلى انخفاض الكثافة الإلكترونية الجزئية عند موضع ذرة السيليكون، وإلى طاقة زوج مختزلة، ويُضعف، من ثَمّ، قوّة الأفعال المتبادلة Si–Si. يزيد هذا الإضعاف من سماحية الترتيب الموضعي للسيليكون Si للانحراف عن البنية الشبكية الألماسيّة المثالية بوجود ذرات الألمنيوم Al. تتفق هذه الملاحظة مع نتائج حسابات DFT حديثة تُظهر ضعف روابط Si–Si عند السطح البيني Al/Si [Nakayama et al., 2006]. يبين الشكل 1(d) التنبؤ بالتبعية التجريبية لأن طالبية الخلط في حالة خليطة Al–Si السائلة عند 1870 K بوساطة كمون A–EAM وذلك بالمقارنة مع النتائج التجريبية [Kanibolotsky et al., 2002]. يبيّن المنحني اتفاقاً ممتازاً بين التنبؤ باستعمال كمون A–EAM الذي يُظهر قيمة صغرى −5.36 kJ/mol عند تركيز 49 at. % Si مقابل معطيات تجريبية تبين قيمة صغرى −5.4 kJ/mol عند تركيب 50 at. % Si. يتيح التنبؤ الدقيق لسلوك الخلط على طول مجال التراكيب، والتنبؤ الشامل بالخواص البنيوية والطاقيّة الناتجة من حسابات DFT لكمون A–EAM أن يتنبأ بسلوك الخلط البيني/الانصهار ذي الصلة عند السطوح البينية Al/Si في بيئات قاسية مثل حمل الصدم والضرر الإشعاعي. ونجد في [Dongare et al., 2011] تفاصيل أكثر عن إجرائية المُلاءَمَة، وتحليلاً كمياً لأداء

كمون A–EAM بالمقارنة مع حسابات DFT.

الشكل 1

الشكل 1. (a) منحنيات توابع طاقة التضمين، (b) توابع طاقة الزوج، و(c) إسهامات الكثافة الإلكترونية الجزئية في حالة EAM للألمنيوم Al (الخط الأخضر) و SW للسيليكون Si (الخط الأحمر في إطار صياغة A-EAM. تقتصر مُلاءَمة الأفعال المتبادلة العرضية على طاقة الزوج Al-Si وإسهامات الكثافة الإلكترونية الجزئية (الخط الأزرق المتقطع) في (b) و(c) بالترتيب. (d) أن طالبية الخلط في حالة خليطة Al-Si السائل عند 1870 K كما يتنبّأ بها كمون A-EAM (الخط الأحمر) بالمقارنة مع النتائج التجريبية [Kanibolotsky et al., 2002] (الخط الأسود).

5. سلوك التشوه والتحطم عند معدلات انفعال عالية في حالة المواد المركبة ذات الحاضنة المعدنية MMC

تستعمل مُحاكاة MD مع كمون A–EAM لـ Al/Si المطوّر حديثاً لتحرّي سلوك التقوية والتحطم في مواد مركّبة مدرّجة وظيفياً Al/Si. من الناحية التجريبية، تتكوّن خليطة (A359) Al–Si عند الصب من بنى ميكروية دندريتية تحتوي على جسيمات Si دقيقة (wt%~9% Si) [Li et al., 2007]. في حين تخرج عن قدرات محاكاة MD نمذجةُ كامل سلّم الأطوال الذي يشمل التدرّج في التركيب كما يلاحظ في التجربة، ولكن يمكن تحرّي استجابة المادة موضعياً عند تركيبات مختلفة وعلى نحو منفرد باستعمال محاكاة MD. جرى استعمال جمل بلورية نانوية من Al/Si مع نسب حجمية متنوعة من حبيبات Si بصفتها تقريب أوّلي للبنية المكروية الموضعية في خليطة Al/Si المدرجة وظيفياً. ولقد جرى إنشاء جملة البدء النانوبلورية من Al/Si بمتوسط قياس للحبيبات نحو 6 nm بحيث تحتوي على 43 حبيبة باستعمال طريقة إنشاء فورونوي Voronoi [Derlet & Van Swygenhoven 2003]. ولقد جرى توزيع الحبيبات عشوائياً وتوجيهها عشوائياً أيضاً بأسلوب يتعلق بتركيب المواد المركبة النانوية المرغوبة. لدراسة تأثير النسبة الحجمية، جرى إنشاء خمس جمل بلورية نانوية من Al/Si بنسب حجمية ~5%، ~16%، ~28%، ~35% و~40% من السيليكون Si، حيث يُقصد بالنسبة الحجمية نسبة حبيبات Si في جملة Al/Si النانوبلورية. ولنتمكن من تسهيل عملية المقارنة جرى إنشاء المواد المركبة النانوبلورية للتركيبات المختلفة ضمن مورفولوجيا الحبيبات ذاتها وتوجيه الحبيبات ذاته. وجرى استعمال شروط حدية دوريّة في الاتجاهات الثلاثة. تُجعل الجمل عند الإنشاء تسترخي للحصول على ضغط مساوٍ الصفر، ثُم تجري موازنتها عند 300 K لمدة 100 بيكوثانية. تُحسب عناصر تنسور الإجهاد على المستوى الذري بالعلاقة:

$$\sigma_{\alpha\beta}(i) = -\frac{1}{\Omega_0}\left[\frac{1}{2}\sum_j F_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta} + M_i v_i^{\alpha} v_i^{\beta}\right] \qquad (16)$$

حيث تمثّل α و β ترقيم الإحداثيات الديكارتية، Ω_0 هو الحجم الذري، F_{ij} هي القوة التي تطبقها الذرة j على الذرة i، M_i هي كتلة الذرة i، وv_i هي سرعتها. الانفعال (ε) المحسوب هنا هو الانفعال الهندسي ومتوسط الإجهاد (σ_m) يحسب بالعلاقة

$$\sigma_m = \frac{\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z}{3} \qquad (17)$$

حيث σ_x وσ_y وσ_z هي متوسط الإجهادات المطبقة على كامل الجملة في الاتجاهات X وY وZ بالترتيب.

ولقد جرى استعمال تحليل الجار المشترك (CNA) [Honneycutt & Andersen, 1987]، بالإضافة إلى عدد التنسيق (CN) بهدف تحديد التشوهات الموضعية في FCC والبنية المكعبية الألماسية. يبيّن الشكل 2 جملة Al/Si الأصلية النانوبلورية ذات قياس الحبيبات الوسطي 6 nm حيث جرى تلوين الذرات تبعاً لتوصيف CNA/CN كما يأتي: تمثل الذرات الخضراء تكديس FCC المُجمَل، وتمثل الذرات الملونة بالأحمر ترتيب التوضيب السداسي الموضعي (أخطاء تكديس)، وتمثل الذرات الصفراء تنسيقاً أكبر من 12، وتمثل الذرات بالأزرق الفاتح تنسيقاً قدره 12 غير fcc، وتمثل الذرات بالأزرق الغامق تنسيق أقل من 12. أما محيط ذرات Si فلقد جرى أيضاً تلوينه لتوصيف CNA/CN كما يأتي: تمثل الذرات الأرجوانية روابط

رباعية الوجوه في الشبكة المكعبية الألماسيّة، وتمثل الذرات البيضاء تنسيقاً أعلى من 4، والزرقاء الغامقة تنسيقاً أقل من 4. أمّا الخطوة الزمنية لجميع تجارب محاكاة MD فقد اختير ليكون 4 fs. ولقد سُمح لدرجة الحرارة أن تتغيّر في أثناء السيرورة.

الشكل 2: الترتيب البدئي لجمل Al/Si النانوبلورية بحبيبات متوسط قياسها 6 nm وبعدد كلي 43 حبة، وكل ذرة ملوّنة تبعاً لقيم CNA/CN. التركيبات (النسب الحجمية) هي: (a) ألمنيوم نقي، و(b) Si 5%~، و(c) Si 16%~ و(d) Si 28%~ و(e) Si 35%~ و(f) Si 40%~.

5.1. سلوك التقوية أو التمتين في المادة المركبة النانوبلّورية Al/Si

نموذجياً يجري تحليل متانة المواد على المستوى الماكروي باستعمال معايير الخضوع yield criteria الظواهرية مثل فون مايزيس von Mises وترسكا Tresca [Hertzberg, 1996]. ومع أنّه وُجد أنّ هذه المعايير مناسبة لدراسة سلوك التشوه في المعادن تحت شروط تحميل شبه ساكنة، ولكن اقترحت تجارب محاكاة MD جديدة بأنّه يمكن لعدد من المفاعيل أن يؤدي إلى عدم تناظر في متانتي الشد والانضغاط ويجعل هذه المعايير غير مُناسبة تحت شروط التحميل الحركية [Dongare et al., 2010a, Dongare et al., 2010b]. نتيجة لذلك أجريت تجارب محاكاة MD لتحميل إجهاد لامحوري بهدف حساب تدفق الإجهاد للمادة المركبة عند معدلات انفعال مرتفعة. وأجريت محاكات التشويه عند معدّل انفعال ثابت عن طريق تشويه العينة باتجاه التحميل مع إبقاء شروط شد معدومة بالاتجاهات الجانبية. ولقد جرى اختيار موسط التدريج باتجاه التحميل ليحقق معدّل انفعال قدره $10^9 s^{-1}$. وأجريت، لكل جملة بلورية نانوية، ثلاث تجارب محاكاة تشويه على نحو مستقل وذلك لتحميل كل من الاتجاهات X وY وZ، بهدف إزالة تأثير جهة التحميل على توجيه حبيبات Si في المادة المركبة.

إنّ منحنيات إجهاد–انفعال التي جرى الحصول عليها في حالة المادة المركبة الموافقة لنسبة حجم Si 35%~ مرسومة في الشكل 3.(a) و(b) في حالتي الشد والضغط بالترتيب. المنحنيات في البدء خطية، وتقع فوق بعضها حتى نقطة الخضوع، وبعدها يبدأان بالانحراف عن السلوك المرن. يُعرّف تدفق الإجهاد (σ_f) بأنه قيمة ذروة الإجهاد في منحني الإجهاد–الانفعال

[Dongare et al., 2010b; Dongare et al., 2010c]. ويمكن أن نرى من الشكل 3 أنّ المادة المركبة النانوبلورية تكون أمتن تجاه الضغط منها تجاه الشد. لقد جَدْولْنا تدفق الإجهاد للمادة المركبة النانوبلورية Al/Si الموافقة لتراكيب متنوعة في الجدول 1 تحت شروط إجهاد شد لامحوري، وإجهاد انضغاط لامحوري عند معدّل انفعال ثابت قدره $10^9 s^{-1}$.

الشكل 3: منحنيات الإجهاد–الانفعال لتشوه عينة نانوبلورية من Al/Si تحوي Si 35%~ من حبيبات Si تحت شروط تحميل: (a) إجهاد شد لامحوري، و(b) إجهاد ضغط لامحوري. تمثّل المنحنيات الثلاثة التشوّه في الاتجاهات X و Y و Z بالترتيب.

حبيبات Si	تدفق الإجهاد (GPa) في (الشد والضغط)			
(wt. %)	σ_f^x	σ_f^y	σ_f^z	σ_f^{av}
0.00	1.750/1.835	1.689/1.846	1.694/1.536	1.711/1.739
4.65	1.665/1.851	1.718/1.901	1.737/1.859	1.707/1.870
16.28	1.493/1.738	1.572/1.741	1.530/1.785	1.532/1.755
27.91	1.848/2.166	2.113/2.294	1.926/2.258	1.962/2.239
34.88	1.801/2.173	1.896/2.211	1.812/2.139	1.836/2.174
39.53	2.049/2.411	2.171/2.456	2.042/2.451	2.087/2.439

الجدول 1: القيم المحسوبة لذرى تدفق الإجهاد في أثناء تشويه شد–ضغط لا محوري لمواد مركبة بلورية نانوية Al/Si متوسط قياس حبيباتها 6 nm، وذلك عند عدد من النسب الحجمية للسيليكون Si، وعند معدّل انفعال ثابت قدره $10^9 s^{-1}$.

يبين الشكل (a4) لقطات من جملة الألمنيوم النانوبلورية عند انفعال 10% في حالة تحميل الشد، ونجد في الشكل (b4) حالة تحميل الضغط عند انفعال 10%. ونجد لقطات وسيطة للمادة المركبة التي تحوي Si 35%~ في الشكل (c4) في حالة تحميل الشد وفي الشكل (d4) في حالة تحميل الضغط عند انفعال 10%، وقد جرى تلوين الذرات تبعاً لتوصيف CNA/CN. لا تظهر اللقطات نشاط انخلاع ملحوظ في الألومنيوم Al النانوبلوري وفي المادة المركبة Al/Si النانوبلورية بسبب صغر قياس حبيبات (6 nm) الجملة النانوبلورية. وفي حين لا نجد انخلاعات في حبيبات Si، فإنه يمكننا ملاحظة أنّ وجود طور التقوية لا يغير كثافة الانخلاعات في حبيبات الألمنيوم بشكل ملحوظ. وعليه يمكننا إرجاع المتانة الأعلى في المادة المركّبة إلى انخفاض دوران/انزلاق حدود الحبيبات عند حدود حبيبات Al/Si. تزداد نسبة حدود الحبيبات Al/Si مع ازدياد نسبة حبيبات Si وهذا يؤدي من ثَمّ إلى زيادة متانة المادة المركبة النانوبلورية.

الشكل 4: لقطات من جملة Al النانوبلورية عند انفعال 10% (a) في حالة تحميل شدّ، (b) في حالة تحميل ضغط. جملة Al–Si النانوبلورية مع نسبة حجمية Si 40%~ عند الانفعال نفسه مبينة (c) في حالة تحميل شدّ، (d) في حالة تحميل ضغط. الذرات ملونة تبعاً لمحيط CNA/CN كما هو مشروح في حالة الشكل 2.

القيم المتوسطة لتدفق الإجهاد في الشد والانضغاط مرسومة في الشكل (a5) بصفتها توابع لنسبة السيليكون Si. وعلى الرغم من وجود بعض الانحرافات، يبيّن الشكل ميلاً عاماً نحو فكرة أنّ قيم تدفق الإجهاد تزداد مع ازدياد نسبة Si. ويمكن إرجاع الانحرافات في هذا التوجه إلى صغر حجم الجملة وقلة عدد الحبيبات. أمّا عدم التناظر في متانة المواد المركبة النانوية بين حالتي الشد والانضغاط فهو مرسوم في الشكل (b5) في حالة تركيبات متنوعة للسيليكون. من المتوقّع أن يكون عدم التناظر في متانة جملة الألمنيوم النقي النانوبلورية صغيراً جداً (1.6%~)، وأنّ إضافة Si ستؤدي إلى زيادة في عدم التناظر مع زيادة نسبة Si في المادة المركبة النانوية. اللاتناظر الكبير في قيم المتانة عند نسب حجمية مرتفعة ناتج من محدودية سلوك الدوران/انزلاق عند حدود الحبيبات في حالة حدود حبيبات Al/Si في وضع الانضغاط مقارنة بالشد كما هو ملحوظ في حالة الجمل النانوبلورية

النقية عند معدّلات انفعال أعلى [Dongare et al., 2010b; Dongare et al., 2010c]. تتفق هذه النتائج مع تجارب محاكاة MD باستعمال كمون MEAM التي تقترح أنّ ضمّ جسيمات Si يخفض الحركة النسبية لحبيبات Al عن طريق إزالة كل من الانزلاق/القص على طول حدود الحبيبات وتنوّي الخلع من الحدود الذي يؤدي إلى تحسين متانة المواد المركبة النانوية Al–Si [Ward et al., 2006].

الشكل 5: (a) منحنيات تدفق الإجهاد المحسوبة لتشوه عينة Al/Si نانوبلورية عند قيم مختلفة من النسب الحجمية للسيليكون Si. المنحني الأحمر يوافق شروط تحميل الشد والمنحني الأسود يوافق شروط تحميل الانضغاط.

5.2. سلوك التحطم في المادة المركبة النانوبلّورية Al/Si

لقد جرى تحرّي سلوك التحطم في المواد المركبة النانوية المكوّنة من إضافة جسيمات Si إلى ألمنيوم نانوبلّوري باستعمال محاكاة تحريك جزيئي MD باستعمال كمون MEAM [Ward et al., 2006]. تقترح هذه النتائج أن التحطم يبدأ عند تنوّي فراغ عند السطح البيني بين حبيبات Al/Si. وتقترح الدراسات التجريبية لتشوه وتحطم الخليطة A359 عند معدلات انفعال عالية أنّ الكسر ينتشر على طول الشبكة البينية الدندريتية للسيليكون Si [Li et al., 2007]. لذلك تعتبر دراسة الآليات الميكروية المتعلقة بالتحطم اللين في المواد المركبة Al/Si النانوبلورية المكوّنة من بلورة نانوية Si مُتضمنة في حاضنة Al/Si نانوبلورية اختباراً صالحاً لكمون A–EAM.

يُنجز التشوه في شروط توسّع وحيد المحور ($\varepsilon_x = \varepsilon_y = 0,\ \varepsilon_z = \varepsilon$) عند معدّل انفعال ثابت $10^9 s^{-1}$ لربطه مع شروط التحميل التحريكية التجريبية لتحريك التحطم [Dongare et al., 2009c]. تُجرى تجارب مُحاكاة التشوه هذه على نحو مستقل في حالات تحميل وفق الاتجاهات X وY وZ بهدف حذف تأثير جهة التحميل على توجيه حبيبات Si في المادة المركبة.

لقد جرى حساب متوسطات هذه الإجهادات على كامل الجملة في الاتجاهات X وY وZ ورسمها في الشكل (a6) بصفتها توابع الانفعال الهندسي (ε) في حالة تحميل انفعال شد وحيد المحور بالاتجاه Z. إنّ تغير الإجهاد المتوسط (σ_m) بصفته تابعاً للانفعال الهندسي (ε) باتجاه التحميل مرسوم في الشكل (b6) كما جرى الحصول عليه من ثلاث تجارب محاكاة أثناء تحميل انفعال شدّ وحيد المحور مستقل في الاتجاهات X وY وZ. تبيّن منحنيات إجهاد–انفعال في الشكل 6 ثلاث مراحل للتشوه. توافق المرحلة الأولى تشوهاً مرناً للجملة النانوبلورية يقود إلى تغير خطي في منحنيات σ_x وσ_y وσ_z وذلك حتّى نقطة الخضوع.

يؤدي التشويه المستمر إلى انحراف عن الخطية بسبب سيرورات الانزلاق/الدوران GB التي تتسع بسبب تنوّي الانخلاعات [Dongare et al., 2009c]. يؤدي استمرار التشويه إلى زيادة في قيمة ذروة الإجهاد وبعدها يؤدي تنوّي فراغات إلى ارتخاء الإجهادات كما يوضحه الهبوط المُفاجئ في الإجهادات في الاتجاهات X وY وZ، كما هو مبين في الشكل (a6). تنقل بذلك حالة الإجهاد إلى حالة شبه هيدروستاتية ($\sigma_x \sim \sigma_y \sim \sigma_z$)، تقود إلى هبوط حاد في قيم الإجهاد ومتوسط قيمة الإجهاد حتى نصل إلى قيمة صغرى. استمرار التشويه يؤدي إلى عودة حالة الإجهاد إلى تلك التي توافق انفعالاً وحيد المحور.

(a) (b)

الشكل 6 (a) يرسم الإجهادات في الاتجاهات X وY وZ بدلالة الانفعال (εz) في أثناء تشوّه شد في شروط انفعال ذي محور وحيد بمعدّل انفعال ثابت 109s-1. (b) تغيّر متوسط الإجهاد (σm) في أثناء تحميل انفعال شد وحيد المحور في كل من الاتجاهات X وY وZ على نحو مستقل وبمعدّل انفعال ثابت 109s-1.

يوضّح الشكل 7. لقطات وسيطة لمقطع في الجملة، حيث لوّنت الذرات تبعاً لمحيط CNA/CN. توافق اللقطة في الشكل (a7) اللحظة التي تسبق مباشرة قيمة ذروة الإجهاد ($\varepsilon \sim 9.0\%$). وفي الشكل (b7) هناك فراغ واحد ملحوظ يتنوّى عند السطح البيني لحبيبة بين نانوبلورة Si مُتضمّنة وجبيبات Al المجاورة. هناك أيضاً نشاط انخلاع قليل نسبياً عند السطح البيني GB بين حبيبات Al/Si. يشير هذا إلى أنّه لا يمكننا إرجاع تنوّي الفراغ إلى سيرورة تراكم انخلاعات، بل هي في الأغلب ناتجة من الانفصال/الانزلاق الميكانيكي عند حدود السطح البيني لحبيبة Al/Si. وما يساعد في نشوء الفراغ هو انفصال الذرات المجاورة مما يقود إلى تكوّن قوقعة فوضوية حول الفراغ كما هو مبيَّن في الشكل (c7). يزيد استمرار التشويه حجم هذه القوقعة المكونة من ذرات عشوائية حول الفراغات، ويتغير شكل الفراغ ليصبح شبه كروي كما هو مبين في الأشكال (d–b7). ومع أنّه جرت فقط ملاحظة انتشار بعض الانخلاعات إلى الحبيبات التي تحيط بالفراغ، ولكن معظم المواد المحيطة بالفراغ كانت مكوّنة من ذرات غير مرتبة ويتنامى الفراغ بسبب قص المناطق غير المرتبة. ويستمر نشوء ذرات عشوائية محيطة بالفراغ حتى نصل إلى قيمة صغرى للإجهادات كما يبين الشكل 6. توافق هذه القيمة الصغرى للإجهادات اللقطة المبينة في الشكل (e7). وتؤدي عودة حالة الإجهاد إلى شروط الانفعال وحيد الاتجاه إلى خفض معدّل تنامي الفراغ المترافق مع إعادة تبلّر للمناطق العشوائية غير المرتبة المحيطة. تعود عملية إعادة تبلّر المنطقة الفوضوية المحيطة بالفراغ إلى ارتفاع حرارة الجملة الناجم عن تنوّي وتنامي الفراغ [Dongare et al., 2009c]. تتفق إذن نتائج محاكاة MD هذه مع تلك التي تنبّأ بها كمون MEAM [Ward et al., 2006] حول كون تنّوي الفراغ عند السطح البيني Al/Si هو البادئ في سيرورة تحطّم المادة المركبة النانوية.

الشكل 7

الشكل 7. لقطات من مقطع في الجملة عند (a) 90ps (ε_z ~ 0.09)، (b) 100ps (ε_z ~ 0.10)، (c) 105ps (0.105)، (d) 110ps (ε_z ~ 0.11)، (e) 120ps (ε_z ~ 0.12)، (f) 150ps (ε_z ~ 0.15)، تبيّن تنوّي فراغ ونموّه في شروط انفعال شد وحيد المحور بمعدّل انفعال ثابت $10^9 s^{-1}$. الذرات ملونة تبعاً لمحيط CNA/CN.

تمكن مقارنة القيمة الكبرى لمتوسط إجهاد الشدّ في الشكل (b6) مع ذروة ضغط التشظي في أثناء تجارب التشظي. تقترح المنحنيات أنّ مقاومة التشظي تتغير قليلاً في حالة المواد المركبة Al/Si النانوبلورية مع تغيّر في جهة التحميل. في الأشكال (c–b–a8) نجد لقطات وسيطة لمقطع في الجملة عند انفعال $\varepsilon = 11\%$ في أثناء التحميل في شروط انفعال وحيد المحور في الاتجاه X والاتجاه Y والاتجاه Z بالترتيب وعند معدّل انفعال ثابت $10^9 s^{-1}$. توحي هذه اللقطات بأنّ التحطّم (تنوّي فراغ) يبدأ على طول السطح البيني لحدود حبيبة Al/Si. لذلك، فإنّ تضمين نانوبلورات Si يؤدي إلى بدء التحطم عند السطح البيني Al/Si بغض النظر عن شروط التحميل. توحي هذه النتائج أنّ سلوك مقاومة التحطم لهذه المواد المركبة ذات الحاضنة المعدنية يعتمد على مواصفات السطوح البينية معدن–سيراميك في المواد المركبة النانوية. هناك حاجة إلى المزيد من العمل للحصول على الصلات بين سلالم الأطوال (قياس/توزيع الجسيمات، سماكة الطبقة) وخواص هذه المواد المركبة (بنية، تركيب كيميائي، إلخ) بهدف تمكين سلوك مقاومة عالية ومحسّن للتحطم، ومن ثَمّ يتيح تصميم بنى مكروية مثلى لمواد مركبة نانوية ذات حاضنة معدنية للاستعمال في بيئات قاسية.

الشكل 8

الشكل 8. لقطات مقطعية في جملة Al/Si النانوبلورية تُظهر بدء التحطّم على طول السطح البيني لحدود حبيبة Al/Si عند انفعال قدره $\varepsilon = 11\%$ أثناء التحميل في شروط انفعال وحيد المحور في (a) اتجاه المحور X ($\varepsilon_x = \varepsilon$ و $\varepsilon_z = \varepsilon_y = 0$)، (b) اتجاه المحور Y ($\varepsilon_y = \varepsilon$ و $\varepsilon_x = \varepsilon_z = 0$)، (c) اتجاه المحور Z ($\varepsilon_z = \varepsilon$ و $\varepsilon_x = \varepsilon_y = 0$) في شروط انفعال وحيد المحور بمعدّل انفعال ثابت $10^9 s^{-1}$. الذرات ملونة تبعاً لمحيط CNA/CN.

6. الخاتمة

جرى تطوير كمون بين–ذري زاويٍّ جديد EAM يسمح بدراسة السطوح البينية معدن–سيراميك على المستوى الذري. جرى الحصول على كمون A–EAM عن طريق تركيب كمون EAM للألمنيوم Al مع كمون SW للسيليكون Si. يحتفظ كمون A–EAM بالأشكال التابعية والموسطات الأصلية ولذلك فهو يتنبأ بجميع خواص المكونات النقية كما تتنبأ بها كمونات EAM و SW الأصلية. تقتصر صياغة كمون A–EAM على حساب موسطات الأفعال المتبادلة العرضية بين مكونات Al–Si. ولقد جرى عرض مثال تعيين موسطات جملة Al/Si على أساس نتائج حسابات DFT التي أجريت على خلائط Al/Si مجملة اصطناعية، وعلى التبعية للتركيب لأن طالبية مزج خلائط Al–Si السائلة عند 1870 K. أجريت مُحاكاة تحريك جزيئي واسعة الطيف باستعمال كمون A–EAM لدراسة سلوك التقوية لمواد مركبة ذات حاضنة معدنية (Al) مقوّاة بجسيمات نانوبلّورية سيراميكية (Si). توحي النتائج أنّ مقاومة المادة المركبة النانوبلورية تزداد مع زيادة نسبة الحجم الموافق للطور السيراميكي. ولقد لوحظ أن المادة المركبة النانوبلّورية أكثر مقاومة عند تحميل الانضغاط بالمقارنة مع تحميل الشد ولوحظ أنّ عدم التناظر هذا يزداد مع زيادة نسبة حجم الطور السيراميكي. إنّ الآليات الميكروية المتعلقة بتحريك التحطّم التي جرى التنبؤ بها باستعمال محاكاة MD تقترح أنّ التحطم يبدأ عند السطح البيني معدن–سيراميك. توحي هذه النتائج أنّه يمكن تحسين أداء المواد المركبة النانوية في البيئات القاسية عن طريق تصميم مُفصّل على القياس للسطوح البينية معدن–سيراميك في المادة المركبة النانوية. لذلك سيركز العمل المستقبلي على فهم أساسي لأثر بنية الطور السيراميكي المُقوّي وحجمه وتوزيعه مما سيسمح بتحقيق مقاومة عالية للمادة المركبة النانوية في بيئات قاسية.

7. شكر

لقد أجري هذا العمل في أثناء فترة تعاقد مع AMD بصفة باحث مساعد في هيئة البحث الوطنية المموّلة من مكتب البحث في الجيش الأمريكي.

8. المراجع

Albe K, Nordlund K., and Averback R. S. (2002). Modeling the metalsemi-conductor interaction: Analytical bond-order potential for platinum-carbon. *Phys. Rev. B,* Vol. 65, No.19, pp.195124, ISSN:1098-0121

Allen M. P., Tildesley D. J. (1987*). Camputer simulation of liquids*, Clarendon Press, ISBN:0198556454,Oxford

Baskes M.I. (1992). *Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities*. Phys Rev B; Vol. 46, No.5, pp.2727-2742, ISSN: 0163-1829

Brenner D. W. (1989). Relationship between the embedded-atom method and Tersoff potentials. Phys. Rev. Lett., Vol. 63, No.9, pp.1022-1022, ISSN: 0031-9007

Brenner D. W. (1990). Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. Phys. Rev. B, Vol. 42, No. 15, pp. 9458-9471, ISSN: 0163-1829

Daw M.S. and Baskes M. I. (1984). Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. Phys. Rev. B, Vol. 29, No. 12, pp.6443-6453, ISSN:1098-0121

Derlet P. M. and Van Swygenhoven H. (2003). Atomic positional disorder in fcc metal nanocrystalline grain boundaries. Phys. Rev. B, Vol. 67, No. 1, pp. 014202, ISSN:1098-0121

Ding K. and Andersen H. (1986).Molecular-dynamics simulation of amorphous germanium.Phys.Rev.B, Vol. 34, No.10, pp. 6987-6991, ISSN: 0163-1829

Dongare A.M., Neurock M., and Zhigilei L. V. (2009). Angular-dependent embedded atom method potential for atomistic simulations of metal-covalent systems. Phys. Rev. B.80, No.18, pp.184106, ISSN:1098-0121

Dongare A. M., Zhigilei L. V., Rajendran A. M., and LaMattina B. (2009). Atomic scale modeling of multi-component interactions in nanocomposites, Campos. Part B -Eng., Vol. 40, No.6, pp.461-467, ISSN:1359-8368

Dongare A. M., Rajendran A. M., LaMattina B., Zikry M. A., and Brenner D. W. (2009). Atomic scale simulations of ductile failure micromechanisms in nanocrystalline Cu at high strain rates. Phys. Rev. B, Vol. 80, No.10, pp.104108, ISSN:1098-0121

Dongare A. M., Rajendran A. M., LaMattina B., Zikry M. A., and Brenner D. W. (2010). Atomic scale study of plastic-yield criterion in nanocrystalline metals using molecular dynamics simulations. Metall. Mater. Trans. A, Vol. 41A, No.2, pp. 523-531, ISSN:1073-5623

Dongare A. M., Rajendran A. M., LaMattina B., Zikry M. A., and Brenner D. W. (2010).Tension-Compression Asymmetry in Nanocrystalline Cu:High Strain Rate vs Quasi- Static Deformation. Camp. Matl. Sd., Vol. 49, No.2, pp.260 -265, ISSN: 0927-0256

Dongare A.M., Rajendran A. M., LaMattina B., Zikry M. A., and Brenner D. W. (2010).Atomic scale studies of spall behavior in nanocrystalline Cu. J. Appl. Phys., Vol. 108, No.11, pp.113518, ISSN: 0021-8979

Dongare A.M., Irving D.L., Rajendran A.M., LaMattina B., Zikry M. A., and Brenner D. W. (2011).Physical Rev. B, In review.

Foiles S.M. (1985). Application of the embedded-atom method to liquid transition metals. Phys. Rev. B, Vol. 32, No.32, pp.3409-3415, ISSN: 0163-1829

Germann TC, Kadau, K (2008). Trillion-atom molecular dynamics becomes a reality. Int. J. Mod. Phys. C, Vol. 19, No.9, pp.1315-1319, ISSN: 0129-1831

Hertzberg R. W. (1996). Deformation and fracture mechanics of engineering materials, 4th ed.,Wiley, ISBN: 0471012149, New York (NY), USA.

Honneycutt D. J. and Andersen H. C. (1987). Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. *J. Phys. Chem.*, Vol. 91, No. 19, pp. 4950- 4963, ISSN: 0022-3654.

Johnson R. A. (1988). Analytic nearest-neighbor model for fcc metals. *Phys. Rev. B*, Vol. 37,No. 37, pp. 3924-3931, ISSN: 0163-1829.

Kanibolotsky D. S., Bieloborodova O. A., Kotova N. V. and Lisnyak V. V. (2002). Thermodynamic properties of liquid Al-Si and Al-Cu alloys. *J. Therm. Anal.Calorim.*, Vol. 70, No. 3, pp. 975-983, ISSN: 1418-2874.

Li Y., and Ramesh K. T. (1998). Influence of particle volume fraction, shape, and aspect ratio on the behavior of particle-reinforced metal–matrix composites at high rates of strain. *Acta Mater.*, Vol. 46, No. 6, pp. 5633-5646, ISSN: 1359-6454.

Li Y., Ramesh K. T., Chin E. S. C. (2007). Plastic Deformation and failure in A359 Aluminum and an A359-SiCp MMC under quasistatic and high-strain-rate tension. *J of Compos Mater.*, Vol. 41, No. 1, pp. 27-40, ISSN: 0021-9983.

Mishin Y., Farkas D., Mehl M. J., and Papaconstantopoulos D. A. (1999). Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations. *Phys. Rev. B*, Vol. 59, No. 5, pp. 3393-3407, ISSN: 1098-0121.

Mortensen A., and Suresh S. (1995). Functionally graded metals and metal-ceramic composites: Part 1 Processing. *Int. Mat. Rev.*,Vol. 40, No. 6, pp. 239-265, ISSN: 0950-6608.

Nakayama T., Itaya S., and Murayama D. (2006). Nano-scale view of atom intermixing at metal/semiconductor interfaces. *J. Phys.: Conf. Ser: 7th International Conference on New Phenomena in Mesoscopic Structures/5th International Conference on Surfaces and Interfaces of Mesoscopic Devices*, Vol. 38, pp. 216-219, Maui, HI, Nov 27-Dec 02, 2005, ISSN: 1742-6588.

Remington B. A., Bazan G., Belak J., Bringa E., Caturla M., Colvin J. D., Edwards M. J., Glendinning S. G., Ivanov D. S., Kad B., Kalantar D. H., Kumar M., Lasinski B. F., Lorenz K. T., McNaney J. M., Meyerhofer D. D., Meyers M. A., Pollaine S. M., Rowley D., Schneider M., Stölken J. S., Wark J. S., Weber S. V., Wolfer W. G., Yaakobi B., and Zhigilei L. V. (2004). Materials science under extreme conditions of pressure and strain rate. *Metall. Mater. Trans. A* Vol. 35, No. 9, pp. 2587-2607, ISSN: 1073-5623.

Stillinger F. H. and Weber T. A. (1985). Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B* 31 5262-5271, ISSN: 0163-1829.

Suresh S., and Mortensen A. (1997). Functional graded metals and metal-ceramic composites: Part 2 Thermomechanical Behavior. *Int. Mat. Rev.*, Vol. 42, No. 3, pp. 85-116, ISSN: 0950-6608.

Tersoff J. (1988). New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B*, Vol. 37, No. 12, pp. 6991-7000, ISSN: 0163-1829.

Tersoff J. (1988). Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 61, No. 25, pp. 2879-2882 , ISSN: 0031-9007.

Thijsse B.J. (2005). Silicon potentials under (ion) attack: Towards a new MEAM model. *Nucl Instrum Meth B*; Vol. 228, Sp. Iss. SI, pp. 198-211, ISSN: 0168-583X.

Thijsse B. J. (2002). Relationship between the modified embedded-atom method and Stillinger-Weber potentials in calculating the structure of silicon. *Phys. Rev. B*, Vol.65, No. 19, pp. 195207, ISSN: 1098-0121.

Ward D.K., Curtin W.A. and Qi Y. (2006), Mechanical behavior of Aluminum–Silicon nano-composites: A molecular dynamics study. *Acta Mater.*, Vol.54, No. 17, pp. 4441-4451, ISSN: 1359-6454.

قسم التطبيقات الحيوية والبشرية

XI. المواد المُركَّبَة النانوية للغرافين الحامل لزمر وظيفية

بولا أ. أ. ب ماركيز[1]، جيل كونكالفيس[1]، ساندرا كروز[1]، نونو ألميدا[1]، مانوج ك سينغ[1]، خوسيه غراشيو[1]، أنطونيو س. م. سوسا[1]
قسم أبحاث تكنولوجيا النانو، مركز التكنولوجيا الميكانيكي والأتمتة[1]
جامعة آفيرو، البرتغال(TEMA)

1. مقدمة

يعتبر الغرافين من أكثر المواد المثيرة التي يجري البحث فيها اليوم، وذلك ليس من باب الفضول الأكاديمي فقط ولكن أيضاً بسبب تطبيقاته الكامنة. الغرافين المكوَّن من طبقة واحدة من الكربون المتراص على شكل شبكة سداسية وبمسافة بين ذرات الكربون تساوي إلى 0.142nm هو أول مادة بلورية ثنائية البعد وثابتة في شروط الغرفة. أظهر الغرافين مجموعة متنوعة من الخصائص الفريدة ومنها حركية الإلكترون في درجة حرارة الغرفة ($250{,}000\ cm^2/Vs$) وناقلية حرارية استثنائية ($5000\ Wm^{-1}K^{-1}$) وخصائص ميكانيكية فائقة بمعامل يونغ 1TPa (Singh, Joung et al. 2011). توفِّر بالتالي صفائح الغرافين خصائص الكترونية وحرارية وميكانيكية استثنائية، ومن المتوقع العثور على تطبيقات متنوعة مثل الحسَّاسات والبطاريات والمكثفات الفائقة وأنظمة تخزين الهيدروجين وكمواد مالئة مقوية للمواد المُركَّبَة النانوية (Soldano C., Mahmood et al. 2010). تسلَّط جائزة نوبل للفيزياء في عام 2010 المشتركة بين Andre Geim وKonstantin Novoselov، كما ذُكِر من قبل الأكاديمية الملكية السويدية (2010) "لإجراء التجارب الرائدة المتعلقة بالغرافين مادة ثنائية الأبعاد" الضوء على أهمية هذه الطبقة الذرية الواحدة من الكربون يعتبر هذا الاكتشاف تطوراً في عصر تكنولوجيا النانو، مما يجعل مفهوم المكّون الذري الوحيد أقرب إلى الواقع.

أُنجِزت جهوداً ودراسات لتحضير طبقات رقيقة من الغرافيت أو الغرافين من قبل Novoselov وGeim وتوقعا لخصائص مهِمّة (Boehm 2010)، ولكن كان هناك صعوبات تجريبية في عزل الطبقات المفردة بطريقة إمكانية إنجاز القياسات الكهربائية عليها، ووجِدت شكوك في الإمكانية من الناحية العملية. شهد اكتشاف الغرافين بداية الفيزياء التجريبية مما جعل هذا الاكتشاف مناسباً لإعادة النظر في جميع الطرائق الأخرى وبنجاح لإنتاج الغرافين والذي كان يعتقد بفشلها في العقود الأربعة الماضية.

قد أُنتجت حتى الآن الطريقة الأساسية من أعلى- لأسفل للتقشير الميكانيكي باستعمال طريقة شريط سكوتش Scotch-tape عينات بجودة عالية. ولكن لا تتمتع هذه الطريقة بطاقة إنتاجية عالية ولا بمردود عال، وإن احتمال العثور على أوراق غرافين فردية وذات نوعية جيدة منخفضٌ في غالب الأحيان. لتقشير ورقة واحدة، لابد من التغلب على قوى فاندرفالس للجذب بين أول وثاني طبقة تماماً دون الإخلال بأي ورقة تالية (Allen, Tung et al. 2010). ظهرت العديد من الدراسات على مدى السنوات الماضية كبدائل للتقشير الميكانيكي بما في ذلك الترسيب بالأبخرة الكيميائية chemical vapour deposition (Zhao, Rim et al. 2011)، والنمو التضدي epitaxial growth (Ushio S, Arata Yoshii et al. 2011). وقطع أنابيب الكربون النانوية (Janowska, Ersen et al. 2009) والتقشير الكيميائي (Wang, Robinson et al. 2009) والتَعْرِيْض للأَمْوَاجِ الصَّوْتية أي الصوتنة المباشرة direct sonication (Lotya, Hernandez et al. 2009). تقدِّم كل طريقة من هذه الطرائق المزايا والمساوئ والتعامل مع التكلفة وقابلية النمو scalability. إنَّ إرجاع مشتقات الغرافين مثل أكاسيد الغرافين، في الوقت الحالي، والتي تبرز كاستراتيجيه أولية تُسفِر عن كميات كبيرة من أوراق شبيهة بالغرافين ولو لم تكن خالية من العيب، هي عملية قابلة للتطبيق وبكفاءة.

مما يجذب، وبشكل خاص، توافرَ كمياتٍ كبيرة من الغرافين بشكليها المبعثرات الغروية والمساحيق مما يؤهِّل من إمكانية تصنيع مواد عديدة أساسها الكربون. تُنتَج، في الحقيقة، مثل هذه الكميات الكبيرة من الغرافين بسهولة بوساطة إرجاع أكسيد الغرافين – وتُقدِم أوراق الغرافين المغطاة بزمر الايبوكسي والهيدروكسيل والكربوكسيل فرصاً هائلة للوصول إلى مواد مُركَّبَة نانوية أساسها الغرافين الحامل لزمرٍ وظيفية. إنَّ وجود وظائف الأكسجين على سطح أكسيد الغرافين مهمُ جداً من وجهة نظر كيميائية، حيث توفِّر هذه الوظائف مواقع فعَّالة للتحوير الكيميائي باستعمال كيمياء سطح الكربون المعروف. يبرز هذا الشكل لأكسيد الغرافين، بسبب سهولة إنتاجه وتشتته بالإضافة إلى التحوير الوظيفي مقارنة بالغرافين، كمادة متعددة الاستعمالات لتطبيقاتها في علوم وتكنولوجيا النانو (Melucci, Treossi et al. 2010).

يتناول هذا الفصل تحضير وتوصيف التطبيقات الكامنة للمواد المُركَّبَة النانوية المرتكزة على الغرافين والمُحضَّرة باستعمال طرائق كيميائية والتي لها صلة بمجموعتنا البحثية في TEMA. كُرِّس اهتمام خاص لأكسيد الغرافين البادئ كلبنة بناء لتحضير هذه المواد المُركَّبَة النانوية. ونوقشت أيضاً التطبيقات الواعدة والمهمة لهذه المواد.

2. أكسيد الغرافين

تلقى أكسيد الغرافين (GO) انتباه عدد كبير من الباحثين حيث يحتفظ بكثير من الخصائص ذات القيمة العالية لمادة الغرافين النقي الفائقة، ولكنه أسهل بكثير وأرخص لإنتاجه بكميات كبيرة، من السهولة التعامل معها، وأظهر محتواه الواضح من الأكسجين جذباً كبيراً لنمو بنى كيميائية على سطحه.

2.1. طرائق التحضير

يعتبر التقشير الكيميائي تقنية هامة لإنتاج أكسيد الغرافين للمواد ذات الوظائف المتعددة. من المزايا الهامة لهذه الطريقة هي تكلفتها المنخفضة والتدرجية الواسعة. المادة الأولية للانطلاق هي الغرافيت ويمكن التدرج بالطريقة بسهولة لإنتاج كميات تصل لعدد من الغرامات أو أكبر من "الغرافين المشتق كيميائياً" المشتتة أو المبعثرة في السائل.

بُدِئ العمل في 1859 عندما أجرى برودي أول محاولة لإنتاج الغرافين (عُرِف في ذلك الوقت بأكسيد الغرافيت)، باستعمال التقشير الكيميائي. لوحِظ زيادة في كتلة الغرافيت عند إضافة كلورات البوتاسيوم $KClO_3$ إلى مزيج من الغرافيت مع حمض الآزوت HNO_3. كشف تحليل المنتج المُستحْصل عليه إلى وجود الهيدروجين والأكسجين والكربون بشكل أساسي.

حقق (Staudenmaier 1898) بعد أربعين عاماً نسبة 2:1 من الكربون إلى الأكسجين C:O في أكسدة الغرافيت بتحميض لاحق لوسط التفاعل. استعمل (Hummers and Offeman 1958) برمنغنات البوتاسيوم في وسط من حمض الكبريت H_2SO_4 وحققا مستويات أكسدة مشابهة لطريقة Staudenmaier.

تمّ الحصول على أول ورقة أحادية من أكسيد الغرافين بطريقة التقشير الكيميائي باستعمال أكسيد الغرافيت والذي يتشتت بسهولة في الماء. حيث يُنجز التقشير بسبب الروابط القوية بين الماء والوظائف التي تحتوي على الأكسجين (ايبوكسيد وهيدروكسيل) المُدخلة في السطح الأساسي في أثناء الأكسدة. تقود الهيدروفيلية إلى إدخال الماء بسهولة بين الصفائح أو الأوراق وتشتتها كأفراد. يُوظف التحريك الميكانيكي أو الصوتنة لكسر الروابط بين طبقات الكربون. يُسمح لاحقاً لتحطيم أسرع وأكثر فاعلية، كما تُنتِج تجاويف الفقاعات المتولدة من المجالات فوق الصوتية أمواج صدم تُحطِّم رقائق الغرافيت.

ولتلك الطريقة قيود، حيث لا يسمح التقشير الميكانيكي والكيميائي بالسيطرة المطلقة على عدد طبقات الغرافين، وتميل أيضاً نوعية إطار الكريستال ثنائي البعد لأكسيد الغرافين إلى أن تكون أقل من الغرافين، مما يعوق أداءها في العديد من التطبيقات

وبشكل أساسي في المجال الالكتروني. تمَّ ملاحظة هذه العيوب في الشبكة البلورية بشكل أساسي بطريقة التقشير الكيميائي نظراً للتحوير الكيميائي الوافر. بالإضافة إلى ذلك، تجنح تقنية الأمواج فوق الصوتية إلى خلق أضرار بنيوية أكبر في أكسيد الغرافين (Stankovich, Dikin et al. 2006; Gilje, Han et al. 2007; Paredes, Villar–Rodil et al. 2008).

وقد استعمل فريق البحث لدينا طريقة من أعلى–لأسفل لتحضير أوراق GO من تقشير الغرافيت كيميائيا المشار إليه. اتُبِعت المنهجية المقترحة من قبل (Hummers and Offeman 1958) مع تعديلات بسيطة. تتضمن هذه الطريقة إضافة حمض كبريت مركز (50 مل) في دورق سعة 250 مل مملوء بالغرافيت (2 غ) في درجة حرارة الغرفة. يُبرد الدورق إلى الدرجة صفر مئوية في حمام ثلجي، ثم يُضاف ببطء (7 غ) من برمنغنات البوتاسيوم، ويُدفَّأ الدورق بعد ذلك ليصل إلى درجة حرارة الغرفة. تُرفع درجة الحرارة بعد ذلك إلى 35°C باستعمال حمام مائي، ويُحرك المزيج لمدة ساعتين تحريكاً مغناطيسياً. يُبرَّد مزيج التفاعل بعد ذلك في حمام ثلجي، يليه إضافة زيادة من الماء المقطر إلى المزيج. يُضاف لاحقاً H_2O_2 (30% وزناً في الماء) حتى يتوقف تحرر الغاز. يُغسل المعلق الناتج ذو اللون البني والمائل إلى الصفرة بشكل جيد بالترشيح. يُغسل أولاً بمحلول ممدد من حمض كلور الماء ($0.1 mol\ dm^{-3}$) وثانياً بالماء المقطر. أُعيدَ تعليق الطين السائل الناتج في الماء المقطر ومن ثم استخدم الطرد المركزي بسرعة 3000 دورة في الدقيقة (rpm) حتى الوصول إلى pH معتدل. جُففت المادة الناتجة بالتجميد للحصول على مسحوق غير متكتل. وسيرد توصيف المادة النانوية الناتجة والمشار إليها بأكسيد الغرافين في المقطع التالي.

2.2. توصيف أوراق GO

يحتوي أكسيد الغرافين كما أشير على مجموعة متنوعة من الزمر الوظيفية فعالة للأكسجين مما يجعله مرشحاً جيداً للاستعمال في تطبيقات متنوعة من خلال التعديل الوظيفي المعروف كيميائياً.

ما تزال البنية المُفصَّلة لـ GO قيد المناقشة حيث تعتمد البنية على عملية الأكسدة الكيميائية المستعملة في تحضيره. وبسبب ذلك، تختلف إلى حدٍ كبير النماذج المُقترحة لبنية GO في الأدبيات، ونوقشت هذه المسألة بالتفصيل في مراجعة نقدية من قبل Daniel R. Dreye (Dreyer, Park et al. 2010).

يمكن، في الوقت نفسه، افتراض مُبسَّط لبنية GO لتكون ورقة غرافين مرتبطة بالأكسجين على شكل هيدروكسيل (C–OH) وأجزاء كيتونية (C=O) وكربوكسيل (COOH) وايبوكسيد (C–O–C) والعديد من الزمر C–O و C=O والتي تشمل أنواعاً كيميائية مثل اللاكتول (lactol) والبيروكسيد والديوكسولان (dioxolane) والبلاماء والايتر (Acik, Lee et al. 2010).

يُبيِّن طيف تحت الأحمر FTIR للأوراق النانوية لـ GO الناتجة من الطريقة الموصوفة في المقطع 2.1 وجود هذه الزمر مع بعضها بعضاً مع الرابطة C=C المهجنة بـ SP^2 (اهتزازات مستوية) (الشكل 1). ويتضمن هذا الشكل أطياف أكسيد الغرافين المُرجع حرارياً (في الدرجة 1050°C خلال 30 ثانية في جو من الآرغون) المُعرَف كـGTR وأكسيد الغرافين المُرجع كيميائياً بوجود الهيدرازين (في الدرجة 100°C خلال 24 ساعة) والمُعرّف كـ GHR. وفي كلتا الحالتين ما تزال بعض عصابات الامتصاص المتبقية الموجودة عند 1720 و1227 و1070 سم$^{-1}$ مما يتبين من خلال الطيف أنه حتى بعد تطبيق عمليات الإرجاع لا تزال بعض الزمر التي تحتوي على الأكسجين موجودة. وتجدر الإشارة إلى أنَّ جميع الأطياف تبدي عصابة امتصاص عند 1620سم$^{-1}$ والتي تُسند إلى الروابط المضاعفة كربون –كربون العطرية.

الشكل 1: أطياف FTIR لأكسيد الغرافين (GO) كما حُضِّرت، المُرجع حرارياً (GTR) و GO المُرجع كيميائياً (GHR). طبع بإذن من (Goncalves, Marques et al. 2009). حقوق الطبع والنشر 2011 الجمعية الكيميائية الأمريكية.

الشكل 2: كمون زيتا للمعلقات المائية لـ (GO) كما حُضِّرت، المُرجع حرارياً (GTR) و GO المُرجع كيميائياً (GHR) كتابع لـ pH. طُبع بإذن من (Goncalves, Marques et al. 2009). حقوق الطبع والنشر 2011 الجمعية الكيميائية الأمريكية.

إنَّ قياسات كمون زيتا المنجزة في المحاليل المائية للعينات المذكورة سابقاً (GO, GTR و GHR) كتابع للـ pH هامة لتحديد شحنة سطح الأوراق (شكل 2). تشير النتائج بأن أوراق الـ GO مشحونة سلباً مع قيمة متوسطة تساوي إلى 35 mV− في مجال للـ pH بين 3 و9. تُعزى هذه القيمة إلى وجود أنواع الأكسجين المذكورة أعلاه على سطح GO. على العكس من ذلك، تُظهر GTRو GHR قيماً موجبة لكمون زيتا قريبة من الصفر في المجال نفسه للـ pH مما يدّل على كثافة شحنة منخفضة لهذا النوع من الغرافين. أدت المعالجات الحرارية والكيميائية لأوراق GO إلى إرجاع وحذف شبه كامل للوظائف الأكسجينية على سطح هذه المواد.

الشكل 3: (**a**) صورة فوتوغرافية لمعلق غروي مائي لـ .GO. (**b**) صورة SEM مجهرية لورقة أكسيد الغرافين، (**c**) عرض طبوغرافي بطريقة المسح بـ AFM بالتماس مع السطح لـ GO الموضوع على زجاج SiO_2، و(**d**) هيئة الارتفاع من خلال الخط المُبين في الصورة c. طُبع بإذن من (Goncalves, Marques et al. 2009). حقوق الطبع والنشر 2011 الجمعية الكيميائية الأمريكية.

إنّ وجود الزمر الوظيفية الأكسجينية على سطح GO مسؤولة عن هيدروفيلية أكسيد الغرافين (ألفته للماء) على عكس الغرافين وهو هيدروفوبي (كاره للماء). وتعتبر المحاليل المائية لـGO كما هو مُحضّر ثابتة لفترات طويلة من الزمن، مُوضّحاً باللون البني المُميّز (شكل 3a).

تُظهِر صور SEM لأكسيد الغرافين أوراق شفافة translucent مع تجاعيد وطيات كما هو مُبيّن في الشكل 3b. تتُبيِّن سماكة هذه الأوراق المنفردة لأكسيد الغرافين المُقاسة بـ AFM مُعدَّل سماكة نحو 1.8 nm لمعظم أوراق GO وهي أكبر من القيمة 0.8 nm العائدة لطبقة الغرافين الأحادية (Novoselov, Geim et al. 2004). بالنظر إلى أنَّ وجود مجموعات وظيفية تحتوي على الأكسجين على كلا الجانبين من سطوح GO يزيد من سماكة الأوراق نسبة إلى أوراق الغرافين التي لا تحمل زمراً وظيفية. يمكن اعتبار أنَّ معظم هذه الأوراق لـ GO تتألف من طبقتين أو ثلاث طبقات من الغرافين. تُوضِّح هذه النتيجة فعَّالية المعالجة الكيميائية المُطبَّقة لتقشير الغرافيت إلى أوراق منفصلة من الغرافين.

يمكن الحصول على تحليل أكثر دقة لجودة وتبلور أوراق الـ GO عن طريق تحليل HR–TEM. يُبِّين الشكل 4a صورة في المجال الساطع لـ TEM لورقة GO مرتبطة بشبكة نحاسية. تتألف أغشية الغرافين المُعلَّقة المُمَثلة هنا من أوراق أحادية أو ثنائية الطبقة بمتوسط أبعاد يساوي إلى 2 µm. تُظهِر صورة HR–TEM (شكل 4b) بوضوح طبقتين للغرافين (المسافة الفاصلة بين طبقتي الغرافين 0.40 ± 0.02 nm) مشار إليهما بالمنطقة الخضراء المُنقّطة في الشكل 4b. حُقِّق تحويل فورييه (FFT) سريع ثنائي البعد 2D في المنطقة المشار إليها بالمربع الأحمر في الشكل 4b، حيث يُظهِر هذا الشكل بوضوح الطبيعة البلورية لورقة الغرافين ثنائية الطبقة. تدُلّ صورة HR–TEM أيضاً على بنية خلية النحل أي على شكل حلقات سداسية لورقة الغرافين (شكل 4d).

يُبدي GO كما هو مُصنَّع امتصاص ضوئي في المجال المرئي والقريب من تحت الأحمر (شكل 4e). قد ينشأ الامتصاص الأعظمي عند 230 nm~ من الانتقال $\pi-\pi^*$ للمجالات sp^2 العطرية (Novoselov, Geim et al. 2004) بينما تُنسب القمة الأدنى عند 320 nm~ إلى الانتقالات $n-\pi^*$ لـ C = O (Luo, Lu et al. 2009).

الشكل 4: (a) صورة TEM في المجال الساطع لورقة GO المُعلقة على شبكة الكربون. (b) صورة TEM-HR للمساحة الزرقاء المُنقطّة في a. (c) 2D (FFT) المُحقق في المنطقة المشار إليها بالمربع الأحمر مُظهِراً تبلوراً تاماً لورقة GO. (d) صورة HR-TEM الدالة على بنية خلية النحل لورقة الغرافين والمُحققة في المنطقة المُشار اليها بخط أحمر مُنقّط. (e) طيف الامتصاص Uv-vis لمحلول GO في الماء. يُوضح الشكل المُدخل لون محلول GO (0.02 mg/mL). طُبع بإذن من (Singh, Singh et al. 2011) حقوق الطبع والنشر 2011 الجمعية الكيميائية الأمريكية.

قُدِّم في الآونة الأخيرة التدفق الخلوي كأداة بديلة لتحليل التوزُّع الحجمي والتألق الجوهري لأوراق GO (Singh, Singh et al. 2011). يعتبر التدفق الخلوي تقنية تدمج بين تشتت الضوء وإشارات التألق المنبثقة من مجموعة من الخلايا أو الجسيمات في مسار شعاع الليزر، وبالتالي توليد بيانات إحصائية مُكثفّة في الحجم والشكل والخصائص الداخلية للخلايا الفردية ضمن مجموعات. لاقت الطريقة تطبيقات واسعة في الأبحاث البيولوجية في ضوء ميلها إلى تحليل متعدد المتغيرات multi–parameter على مستوى الخلية الواحدة. يُميِّز عادة التدفق الخلوي الخلايا أو الجسيمات بحجم نموذجي يتراوح بين 0.5 و70µm. الإشارات المُشتَتة المُحرَّضة بجسيمات نانوية الحجم أو من أجزاء الميكرون تمرُّ إجبارياً إلى جانب الضجيج الأساسي background noise، وبالتالي عدم وضوح للتمييز بين الضجيج والإشارة، والذي يحول دون تحليل التدفق الخلوي للجسيمات النانوية إلا إذا تكتلت الجسيمات إلى أبعاد أكبر أو تولدت متألقة. في هذا العمل، والذي أُعِدَّ للمرة الأولى، مُرِّرت الإشارات المُشتتة المُتولِدة من الإشارة الأم أو من أوراق GO بطبقات قليلة، في تقنية التدفق الخلوي، بوضوح بصرف النظر عن خلفية الضجيج لسطح السائل background sheath fluid noise، وبالتالي إمكانية تحليل مُكثف للتوزُّع الحجمي وتوصيف الخصائص المتألقة لأوراق GO الفردية في المجموعة. تُظهِر النتائج أنَّ أوراق GO غير متماثلة في الحجم وذو تألق جوهري قابل للكشف من خلال القنوات المتألقة (الوامضة) (FL1 وFL2 وFL3) في قياس التدفق الخلوي. قد تُبرهن تقنية التدفق الخلوي بأنها أداة لا غنى عنها في أبحاث الغرافين، والتي لها تطبيقات في استكشاف إمكانات الطب الحيوي لهذه المواد الجديدة في مجالات متنوعة مثل التصوير

وخلية الغرافين بالإضافة إلى إيتاء الدواء.

3. التعديل الوظيفي لأوراق الغرافين

نظراً لأهمية استعمال الغرافين كمادة مالئة مُقويَّة لأطوار الرابطة البوليمرية وذلك لخلق مواد متعددة الوظائف، طُوِّرت طرائق متنوعة لتحوير سطح الغرافين. إنَّ طبيعة الترابط على السطح بين المادة المالئة والطور الرابط له انعكاسات مهمة على خصائص المادة المُركَّبَة النهائية، حيث تُنتج معظم طرائق التشتت مواد مُركَّبَة بارتباطات غير مشتركة حيث يتفاعل الطور الرابط البوليمري مع المادة المالئة من خلال قوى تشتتيه ضعيفة. ومع ذلك هناك أبحاث متزايدة تُركّز على إدخال روابط مشتركة بين الغرافين كمادة مالئة وبين البوليمر كمادة داعمة لتعزيز الترابط البيني كما ستُعرض في القسم التالي بعنوان إدخال زمر وظيفية عضوية على أوراق الغرافين.

استخُدمت، من ناحية أخرى، أوراق الغرافين كداعم نمو لتشتيت وتثبيت الجسيمات النانوية. ومن المتوقع أن تصلح أوراق الكربون ثنائية البعد 2D كركائز نانوية للحصول على أفلام جسيمات نانوية. تلعب الجسيمات المعدنية النانوية دوراً هاماً في عددٍ كبيرٍ من التطبيقات مثل مطيافية رامان ذات السطح المحسن (SERS) وأجهزة العرض والحفز والالكترونيات الميكروية والصمام الثنائي الباعث للضوء والخلايا الضوئية وكذلك في التطبيقات الطبية والبيولوجية. تُظهر الجسيمات النانوية بالإضافة إلى ذلك تغيرات في خصائصها الالكترونية والضوئية والحفزية، وفقاً لطريقة الاصطناع (Hodes 2007). يُعتبر إدخال الجسيمات النانوية إلى الطور الرابط المرتكز على الغرافين دراسة هامة لاستكشاف خصائصها وتطبيقاتها، وسيتمّ إدراج أمثلة عن هذه المواد في المقطع 2.3 بعنوان "التعديل الوظيفي اللاعضوي لأوراق الغرافين".

بالنظر إلى أهمية استعمال أكسيد الغرافين لتحضير مواد أساسها الغرافين سنُركِّز على نوعين من التعديل الوظيفي: عضوي ولاعضوي.

3.1. التعديل الوظيفي العضوي لأوراق الغرافين

سنناقش أهمية تحوير سطح أكسيد الغرافين، فيما يتعلق بالتعديل الوظيفي العضوي، بالأجزاء العضوية لكي يتشتت في الطور الرابط البوليمري. وكمثال سنناقش بالتفصيل التعديل الوظيفي لسطح GO مع مبادر ناتج من البلمرة بانتقال ذرة (ATRP) ونمو لاحق لسلاسل بولي ميتيل متا أكريلات بوساطة البلمرة الحية المراقبة مما يُنتِج مادة مُركَّبَة نانوية تنحل في وسط عضوي. استُخدِمت البلمرة من السطوح، والتي تعرف باسم SIP (بلمرة بمبادرة سطحية)، على نطاق واسع في تحضير مواد مُركَّبَة نانوية. توفِّر في هذا السياق، آليات البلمرة الجذرية الحية المُراقبة، مثل ATRP، إمكانية تحضير مواد متعددة الوظيفة مع ضبط جيد للوزن الجزيئي للبوليمر ولدليل تعددية التشتت وللتركيب ولوظيفية الزمرة الطرفية. تكمن الفائدة من التعديل الوظيفي العضوي لأوراق GO في قدرتها، أي ألأوراق، على التشتت بشكل متجانس في الأطوار الرابطة الكثيفة البوليمرية مما يُعزِّز التصاق بيني جيد ذو أهمية خاصة في نقل الإجهاد إلى المواد المالئة.

يمكن إجراء التعديل الوظيفي العضوي لـGO بطريقتين متمايزتين إما عن طريق الروابط المشتركة أو غير المشتركة. تُحقق طبيعة التفاعل على السطح البيني للمادة المالئة، بالإضافة إلى عوامل أخرى، نتائج هامة في تعزيز الخصائص النهائية للمواد المُركَّبَة النانوية. يسمح، على سبيل المثال، إنشاء روابط مشتركة بين الغرافين والأطوار الرابطة البوليمرية، بفاعلية أكبر، بتبديد التوترات عندما تخضع المادة إلى إجهاد strain وهو أمر مهم للغاية عندما نتحدث عن التعزيزات الميكانيكية. وتجدر الإشارة إلى أنَّ التعديل الوظيفي للغرافين يُنشئ مناطق منفصلة الانقطاع في الشبكة المُهجنة sp^2، مما لا يسمح بالنقل الالكتروني والذي

يترتب عليه انخفاض في ناقلية المواد المُركَّبَة. وفي هذه الحالة، يُخفِض التعديل الوظيفي غير المشترك للغرافين من خلال التفاعلات الضعيفة، لأنَّ هذا التعديل والتأثير لا يتدخل في أي تحطيم للبنية العطرية للغرافين.

3.1.1. التعديل الوظيفي المشترك covalent functionalization

يبدأ عادة التعديل الوظيفي المشترك بأكسدة الطور الرابط الغرافيتي باستعمال حموض قوية ومؤكسدة للحصول على زمر وظيفية أكسجينية والتي تصلح كبوادر لتثبيت الجزيئات العضوية المطلوبة. كما ذُكِر أعلاه يتميز GO بكونه مُعدَّلاً وظيفياً بشكل كبير بمجموعات الأكسجين والتي تصل الى نسبة O/C تساوي إلى 1/2.

يسمح توافر المجموعات الوظيفية باستعمال طرائق متنوعة ومتقدمة في الكيمياء العضوية من أجل إدخال التعديل الوظيفي لـ GO (شكل 5). من أكثر التفاعلات الكيميائية شيوعاً لتعزيز الارتباط المشترك بين الجزيئات العضوية البادئة مع المجموعات الوظيفية على سطح GO هو تفاعل الأستلة (Loh, Bao et al. 2010).

الشكل 5: رسم تخطيطي يُظهر كيمياء التعديل الوظيفي المتنوع للغرافين أو لـ GO. I: إرجاع GO إلى الغرافين. II: تعديل وظيفي للسطح مشترك عن طريق تفاعل الديازونيوم (ArN2X). III: تعديل وظيفي مع أزيد الصوديوم. IV: إرجاع GO المُعدَّل وظيفياً بالأزيد باستعمال V.LiAlH4: إدخال تعديل وظيفي لـGO المُعدَّل بالأزيد من خلال الكيمياء النقرية (click chemistry) (R–ChCH/CuSO4). VI: تعديل GO بسلاسل الكيل طويلة من خلال تفاعل أستلة. VII:أسترة GO. VIII: تفاعل فتح حلقة نوكليوفيلي لـ GO. IX: تعديل وظيفي لـGO بايزو سيانات (Loh, Bao et al. 2010). مستنسخة بإذن من الجمعية الملكية للكيمياء (RSC).

يسمح التعديل الوظيفي العضوي لـ GO بتشكيل محاليل غروية ثابتة في عدة مذيبات مما يزيد من معالجة وتجهيز GO للصنع (ماء، أسيتون، بروبانول–1، ايتلن غليكول، ثنائي كلورو ميتان، بيريدين، DMF (ثنائي ميتيل فورم أميد)، THF (رباعي هيدرو فوران)، DMSO (ثنائي ميتيل سلفوكسيد)، NMP (N–ميتيل بيروليدون)، اسيتونتريل، هكسان، ثنائي ايتيل ايتر، والتلوين، (Park, An et al. 2009; Rao, Biswas et al. 2009; Dreyer, Park et al. 2010)، ويحسِّن أيضاً من التفاعلات البينية بين الغرافين والمذيبات.

وضَّح ستانكوفيش وزملاؤه التعديل الوظيفي السطحي لـ GO مع مشتقات الايزوسيانات الأليفاتية والعطرية من خلال تشكيل الأميد واسترات الكربامات مع زمر الكربوكسيل والهيدروكسيل على التوالي، على سطح GO (Stankovich, Piner et al. 2006). أظهرت النتائج أنَّ هذه المواد الجديدة الهجينة تسمح بتشكيل محاليل غروية ثابتة في مذيبات قطبية غير بروتونية مثل

ثنائي ميتيل فورم أميد أو N–ميتيل–2–بيروليدون أو ثنائي ميتيل سلفوكسيد أوهكساميتيل فوسفوراميد (hexamethylphosphoramide).

هناك طريقة أخرى تسمح بإضافة زمر وظيفية جديدة على سطح GO وهي إدخال زمرة السيلان silanization (Yang, Li et al. 2009; Hou, Su et al. 2010). وصف يانغ وزملاؤه الارتباط المشترك بين 3–أمينو بروبيل ثلاثي ايتوكسي سيلان 3–aminopropiltrietoxisilano (APTS) على سطح GO من خلال التفاعلات النوكليوفيلية SN_2 بين زمر الايبوكسي لسطح GO وبين زمر الأمين لـ ATPS. يُحقق هذا النوع من التحوير فائدة خاصة في تشتيت أكسيد الغرافين الوظيفي في مذيبات متنوعة (قطبية وغير قطبية)، ويُعزى ذلك إلى تنوع الزمر الوظيفية الطرفية والتي تُوفِّرها عائلة السيلان.

من أكثر الطرائق شيوعاً للتعديل الوظيفي لـ GO هو إدخال الحموض الكربوكسيلية بوساطة تفعيل مسبق لهذه الزمر من خلال عوامل متنوعة مثل كلور الثيونيل ($SOCl_2$) (Niyogi, Bekyarova et al. 2006; Liu, Xu et al. 2009; Zhang, Huang et al. 2009; Karousis, Economopoulos et al. 2010; Zhuang, Chen et al. 2010) و1–ايتيل–3–(3–ثنائي ميتيل أمينو بروبيل)–ثنائي ايميد الكربون (EDC) (Liu, Robinson et al. 2008) وN، 'N– ثنائي حلقي هكسيل ثنائي ايميد الكربون (DDC) (Veca, Lu et al. 2009)، و2–(7–آزا–H1– –بنزو ثلاثي آزول–1–يل)–1، 1، 3، 3–رباعي ميتيلورنيوم سداسي فلورو فوسفات (2–(7––1,1,3,3)–aza–1H–benzotriazole–1–yl) (tetramethyluronium hexafluorophosphate) (Haut) (Mohanty and Berry 2008). تسمح الإضافة اللاحقة لأجزاء نوكليوفيلية كالأمينات والهيدروكسيلات بتشكيل روابط مشتركة مع الزمر الوظيفية لأكسيد الغرافين من خلال تشكيل زمر الأميد والاستر.

ومن الاستراتيجيات الأخرى لتعديل سطح GO وظيفياً، استعمال زمر الايبوكسي على سطح المستوي الغرافيتي، والذي يمكن تعديله بسهولة بشروط معينة من خلال تفاعلات فتح الحلقة. تتضمن الآلية المُفضّلة لهذا النوع من التفاعلات هجوماً نوكليوفيلياً للأمينات على كربون –α، حيث سمحت الدراسة المُنجزة من قبل وانغ وزملائه والمُرتكزه على هذه المنهجية بتعديل سطح GO باستعمال اوكتا ديسيل أمين octadecylamine (Wang, Chia et al. 2008). استُعمِلت الطريقة نفسها من قبل مؤلف آخر لإنشاء روابط بين سائل أيوني وزمر طرفية أمينية وزمر ايبوكسي على سطح أكسيد الغرافين. ولهذا التعديل على السطح أهمية خاصة عند محاولة تشتيت GO في مذيبات قطبية (Yang, Shan et al. 2009).

إنَّ أحد الأسباب الرئيسة المُشار إليها لتعديل سطح GO بالأجزاء العضوية هو قدرة السطح على الاندماج المستمر مع الأطوار الرابطة البوليمرية الجزيئية. ومن هذا المنطلق، هناك مجموعة من الطرائق الموصوفة مسبقاً والتي تسمح بالتحكم بنمو سلاسل البوليمر على سطح GO.

تعتبر البلمرة الجذرية بانتقال ذرة (ATRP) آلية معروفة للتحكم بنمو السلاسل البوليمرية على سطح GO. يتم تحويل، عموماً، الزمر الكربوكسيلية الحرة لـ GO إلى زمر أسيل، لدى معالجتها بثنائيات الأغوال (ايتلن غليكول) وتعطي أوراق غرافين غنية بزمر الهيدروكسيل. تسمح هذه الزمر الهيدروكسيلية على السطح بإنشاء روابط مشتركة مع العامل المبادر للبلمرة بـ ATRP، وتكون هذه المبادارت عادة مركبات تنتهي بمجموعات طرفية من البروم (2– برومو–2 –ميتيل بروبيونيل البروميد أو α– برومو ايزو بوتيريل – بروميد) (bromo–2–methylpropionyl bromide or α–bromoisobutyryl–bromide–2). يمكن التحكم بنمو السلاسل البوليمرية بوساطة ATRP بعد إضافة العامل المبادر إلى سطح GO (شكل 6). وهناك طريقة أخرى لإنشاء روابط كيميائية مع مبادرات ATRP وهي تعديل الزمر الكربوكسيلية على سطح GO بثنائيات الأمين من خلال تشكيل زمر

الأميد، مما يسمح تعديل GO وظيفياً بزمر طرفية أمينية (Fang, Wang et al. 2009; Lee, Dreyer et al. 2010).

الشكل 6: تمثيل تخطيطي لآلية التفاعل ATRP لتعديل سطح GO بميثيل متا أكريلات

أجرينا في هذا العمل تعديل سطح GO بسلاسل بوليمرية من PMMA بوساطة ATRP من أجل اختباره كطور مُقوٍّ للطور الرابط PMMA (Goncalves, Marques et al. 2010)، تابع المخطط في الشكل 6.

بعد تحوير GO بسلاسل PMMA، والذي سيشار إليه لاحقاً بـ GPMMA، ينقلب إلى هيدروفوبي وبالتالي سينحل في الكلورفورم. كما يُرى في الصورة المقحمة في الشكل 7a. ينبغي ملاحظة أنَّ هذا المحلول داكنٌ بوضوح من المحلول المائي لـ GO الأصلي (شكل 3a)، مما يُشير إلى تحول GO إلى GPMMA. يُصوِّر الشكل 7 صورة TEM لعينة GPMMA، حيث يُلاحظ بعض السمات الداكنة. تُظهِر صورة التكبير بوضوح (شكل 7b)، للمساحة المُشار إليها بالمربع في الشكل 7a، هذه البقع السوداء على عكس ما لُوحِظ لـ GO الأصلي. يمكن أن يُنسب وجود مثل هذه البقع إلى طبقات البوليمر، وقد لُوحظت نفس الظاهرة من قبل آخرين مع بوليمرات مختلفة كما هو موضح في مكان آخر (Yang, Wang et al. 2009; Fang, Wang et al. 2010). وفقاً ليانغ وزملائه (Yang, Wang et al. 2009)، تمتد سلاسل البوليمر المُطعّمة في المحلول بسبب انحلالها في المذيب، وبعد التجفيف تنزلق collapse سلاسل البوليمر إلى سطح أوراق GO مُشكِّلة مجالات نانوية الأبعاد والتي قد تتطابق مع البقع السوداء المُلاحظة.

أظهر توصيف GPMMA بمطيافية ما تحت الأحمر زيادة في شدة عصابة الامتصاص العائدة للكربونيل المتحدة مع ظهور عُصابات مُميِّزة لـ CH_2 عند 2850 و2920 cm^{-1}، مما يؤكِّد وجود سلاسل البوليمر PMMA على سطح GO. في مطيافية رامان، هناك انخفاض في شدة العصابات المُميِّزة لـ D (1330 سم$^{-1}$) ولـ G (1590 سم$^{-1}$) للغرافين نسبة إلى ما هو مُلاحظ عادة لـ GO والذي يرتبط مع العيوب السطحية الناشئة في أثناء المعالجات السطحية (Fang, Wang et al. 2010).

الشكل 7: a) صورة TEM لعيّنة GPMMA، b) صورة التكبير للمساحة المُشار إليها بالمربع واضحة في a. تُظهِر الصورة المقحمة في الشكل 7a صورة فوتوغرافية لـ GPMMA في الكلورفورم (Goncalves, Marques et al. 2010). مستنسخة (مقتبسة) بإذن من الجمعية الملكية للكيمياء.

أُنجِزت دراسات الـ AFM بطريقة الاحتكاك على أوراق GO المُعدّل بـPMMA لفهم أوسع عن سطح GPMMA. من المعلوم أنَّ قوة الالتصاق (F_{ad}) ومعامل الاحتكاك (μ) للمادة يعتمد على بنيتها الذرية ويمكن أن تُحسب من المعادلة التالية $F = \mu (F_N + F_{ad})$، حيث F_L هي القوة الجانبية وتُعرف باسم قوة الاحتكاك وF_N القوة الطبيعية. يمكن ملاحظة الاستجابات المختلفة للمواد (GO وGPMMA) من الرسوم البيانية المُدخلة في الشكل 8 بتطبيق ثلاث قوى طبيعية مختلفة. أظهرت النتائج أنَّ قيم معامل الاحتكاك متشابهة نسبياً في كلتا العينتين. ومع ذلك فإن قوة الالتصاق أكبر بثلاث مرات في حالة أوراق GO (F_{ad} GO = 11.8 nN وF_{ad} GPMMA = 3.4 nN). تُعزى هذه النتائج إلى اختلاف السطح الكيميائي لـ GPMMA والذي يُسفِر عن تفاعلات ذرية مختلفة مع رافعة AFM (AFM cantilever). يبيِّن التحليل الدقيق للمنحنيات علاقة خطية بين القوى الطبيعية والجانبية والذي يُشير إلى توزع متجانس لسلاسل البوليمر على سطح GO. تتفق هذه النتائج مع التحوير الفعَّال لسطح GO بمبادر ATRP وببلمرة متجانسة لاحقة كما نوقِش سابقاً.

ويُناقش تأثير دمج GPMMA في الطور الرابط PMMA في المقطع 1.4.

الشكل 8: التمثيل البياني للقوى الجانبية مقابل القوى الطبيعية مُحددة بتحليل AFM بطريقة الاحتكاك وصور طبوغرافية AFM بطريقة التماس لـ (a) GO و(b) GPMMA (Goncalves, Marques et al. 2010). مستنسخة بإذن من الجمعية الملكية للكيمياء.

3.1.2. التعديل الوظيفي غير المشترك

يُمكن أن يُشكِّل GO مواد متعددة الوظيفة من خلال الروابط غير المشتركة إما روابط فاندرفالس أو روابط أيونية، ويعود السبب في هذه الخاصية من الارتباط إلى سطح GO المشحون سلباً بسبب وجود زمر الأكسجين الوظيفية بالإضافة إلى بنيته الغرافيتية بمدار π غير متوضّع مما يسمح الانتقال من نوع π−π.

لهذا النوع من التعديل الوظيفي بعض الميّزات في مساحات معيَّنة مثل المجسات الكيميائية والمواد الطبية الحيوية. يمكن استعمال مواد متعددة، في هذا السياق، لتعديل سطح GO وظيفياً (الشكل 9)، مثل البوليمرات (Hu, Wang et al. 2010; Liu, Tao et al. 2010; Liu, Yang et al. 2010). والمواد الفعَّالة سطحياً (Hao, Qian et al. 2008; Xu, Bai et al. 2008; Liang, Wu et al. 2009) والبولي كهرليتات (Hasin, Alpuche-Aviles et al. 2010; Qi, Pu et al. 2010; Tian, Meziani et al. 2010) والجزيئات الحيوية (Lu, Yang et al. 2009; Patil, Vickery et al. 2009; Husale, Sahoo et al. 2010; Laaksonen, Kainlauri et al. 2010; Wu, Shao et al. 2010).

الشكل 9: تمثيل تخطيطي للتعديل الوظيفي غير المشترك لـ GO من خلال المواد الفعَّالة سطحياً والبولي كهرليتات والبوليمرات والـDNA.

أبدت الدراسات الأخيرة اهتماماً متزايداً لتعديل الغرافين وظيفياً بأنواع مختلفة من الجزيئات الحيوية مثل الـ DNA والبروتينات والإنزيمات للحصول على مواد وظيفية ذات تطبيقات واسعة في الالكترونيات النانوية والتقانة الحيوية.

يتمُّ تمكين، على سبيل المثال، امتزاز جزيئات الـ DNA الحيوية على سطح الغرافين بسبب التفاعلات غير المشتركة (ربط من نوع كهربائي ساكن/هيدروجيني) بين الأمينات الأولية لشريط الـDNA المُفرد والزمر الكربوكسيلية لـ GO وتفاعلات التراص π−π المتضمنة كل من أسس البيورين والبيريميدين لـ DNA. تُظهِّر النتائج أنَّ هذه الأنظمة ثابتة في المحاليل المائية لعدة شهور بتراكيز أقل من 2.5 مغ/مل (Patil, Vickery et al. 2009). طُوِّرت هذه الطريقة أيضاً لسلاسل DNA ذات الشريطين، إلى أن أظهرت النتائج أنَّ المعلقات المائية للغرافين أقل ثباتاً، وقد يعود ذلك إلى المزاوجة بين اللوالب مما يحدُّ من التفاعلات مع السطح الهيدروفيلي لـ GO.

3.2. التعديل الوظيفي اللاعضوي لأوراق الغرافين

يعتبر الغرافين ركيزة مهمة لتثبيت الجسيمات اللاعضوية النانوية. من الممكن أن يزوِّد تشتت جسيمات المعدن النانوية على أوراق الغرافين طريقة جديدة لتطوير مواد حفزية ومغناطيسية والكترونية ضوئية. قد استحوذت، في السنوات الأخيرة، القدرة على الجمع بين جسيمات معدنية نانوية، مُنتجة مواد مُركَّبَة نانوية، وتطبيقاتٍ واعدةٍ كالمجسات الكيميائية وأنظمة تخزين الطاقة والهيدروجين والحفازات وتطبيقات أخرى، استحوذت على اهتمام عددٍ من الباحثين. يمكن إضافة خصائص مُحددة مرتبطة بالجسيمات اللاعضوية النانوية، كميِّزة، بالإضافة إلى الخصائص التي تمَّ ذكرها سابقاً، مثل الخصائص المغناطيسية والضوئية والكهربائية والحفزية (Hassan, Abdelsayed et al. 2009; Kamat 2009).

تستخدم غالبية الأبحاث، المتعلقة بتحضير صنف جديد من المواد المُركَّبَة النانوية المرتكزة على الغرافين وتطبيقاتها، المعادن النبيلة مثل الذهب (Goncalves, Marques et al. 2009; Hong, Bai et al. 2010 والبلاتين (Si and Samulski

2008) والبلاديوم (Scheuermann, Rumi et al. 2009) والفضة (Shen, Shi et al. 2010)، ومع ذلك هناك اهتمام في استعمال معادن أخرى مثل الحديد والنحاس والقصدير والكوبالت.

إنَّ بعض الأبحاث المنشورة حول تحضير مواد مُركَّبَة نانوية غرافين/معدن تستخدم المفاتيح العضوية مثل أوكتا ديسيل أمين octadecylamine لتثبيت الجسيمات النانوية المعدنية إلى سطح الغرافين أو المذيبات العضوية مثل رباعي هيدروفوران والميتانول وايتلن غليكول (Muszynski, Seger et al. 2008). وقد نال اصطناع الجسيمات النانوية المعدنية موضعياً بوجود GO اهتماماً خاصاً، لأنه يسمح بنمو مضبوط للجسيمات النانوية على سطح الغرافين من خلال استعمال البادئات لجزيئات معدنية، والتي ستُرجع لاحقاً بإضافة عوامل إرجاع و GO مُرجَع في نفس الوقت. وقد تبين من أجل تحضير مواد مُركَّبَة نانوية Au/غرافين باصطناع موضعي، إنَ وجود زمر أكسجين وظيفية على سطح GO ضروريٌ لتنوية ونمو جسيمات الذهب النانوية (Goncalves, Marques et al. 2009).

3.2.1. المواد المُركَّبَة النانوية ذهب/غرافين

تمّ اختيار الذهب لخصائصه السطحية والضوئية الفريدة والتي تجذب قدراً كبيراً من الاهتمام بسبب تطبيقاته الكامنة في الحفز والبصريات والتقانة النانوية الحيوية. ارتكز اصطناع المواد المُركَّبَة النانوية Au/غرافين على إرجاع معقد الذهب (III) بسيترات الصوديوم. يُضاف 2.5 mL من المعلق المائي GO إلى (1.5 mg/mL) إلى 50 مل من محلول $HAuCl_4$ (0.24 mmol dm^{-3}). يُحرك المُعلق الناتج خلال 30 دقيقة لتعزيز التفاعل بين أيونات الذهب مع سطح الغرافين. يُسخن المحلول بعد ذلك حتى الدرجة 80 درجة مئوية ومن ثم يُضاف 940 µL من سيترات الصوديوم (0.085 mol dm^{-3}) قطرة تلوى الأخرى. يُحفظ التفاعل في هذه الشروط لمدة ساعة واحدة.

تُغسل المادة المُركَّبَة الناتجة بالماء المقطر بالتثفيل centrifugation (3000 rpm) لإزالة جسيمات الذهب النانوية الحرة والتي تشكلت في المحلول. تُجفف المادة المُركَّبَة النانوية النهائية بالتجفيد (lyophilization).

يُظهِر تحليل SEM و TEM للمادة الناتجة توزع متجانس لجسيمات الذهب النانوية على سطح الغرافين بمتوسط حجم للجسيم يساوي 21.3 ± 1.8 nm (شكل 10a و b). أُثبتت البنية الرقيقة والسطح الناعم لورقة الغرافين وكُشِف عن بعض التجعيد corrugation مما يُشير إلى بنية مرنة لأوراق الغرافين. يمكن تصوُّر تشتت جسيمات الذهب النانوية على ورقة ثنائية البعد من الكربون أيضاً بصورة AFM في الشكل 10c. يؤكِّد تحليل الـ AFM القدرة على تحقيق توزّع موحَّد لجسيمات الذهب النانوية بقطر 20nm~ مُرتكِزة على أوراق الغرافين. ويؤكِّد أيضاً على الطبيعة التموجية لأوراق الغرافين.

يجب أن يحُكم تنوّي جسيمات الذهب النانوية على سطوح GO بوجود زمر الأكسجين والتي تساهم في إعطاء سطح مشحون سلباً بشكل كامل كما هو مؤكد بقياسات كمون زيتا (انظر المقطع 2.2). لدراسة تأثير وجود الزمر الوظيفية الأكسجينية على سطح GO، طُبِقت الطريقة الموصوفة سابقاً باستعمال أوراق غرافين مُرجعَة. وفي هذه الحالة لم يُلحظ تقريباً لوجود أي من جسيمات الذهب النانوية على سطح الغرافين.

الشكل 10: صور a) SEM وb) TEM وc) AFM للمادة المُركَّبَة ذهب/غرافين المُحضّرة من GO

بالرغم من أنه من غير الممكن التمييز بين أدوار كل الزمر الأكسجينية (كربونيل أو كربوكسيل أو غيرها) الموجودة على سطح GO على تنوّي جسيمات الذهب النانوية، يُفترض أنَّ زمر الأكسجين الوظيفية عموماً هي المسؤولة عن ارتباط سابق لأيونات الذهب (III) الحر في المحلول بسبب التفاعلات الكهربائية الساكنة. تُحقق الخطوة الأولية للتفاعل التجريبي، والذي يزيد من دور المحلول ages the solution يوناتالحاوي على أيونات الذهب بوجود الغرافين، هذا الهدف الرئيس. يعزز بعد ذلك إضافة العامل المرجع (أيون السيترات) إلى المحلول البادئ، من إرجاع لاحق لأيونات الذهب (III)، مما يتيح نمو جسيمات الذهب النانوية على سطح الغرافين. يوُضِّح المخطط الوارد في الشكل 11 خطوات التفاعل المُشاركة في العملية المذكورة أعلاه.

الشكل 11: التمثيل التخطيطي لآلية تنوّي ممكنة لجسيمات الذهب النانوية على السطح الوظيفي للغرافين

3.2.2. المواد المُركَّبَة النانوية فضة / غرافين

تمتلك جسيمات الفضة النانوية، بشكل مشابه لجسيمات الذهب النانوية، خصائص ضوئية وكهربائية وبيولوجية ممتازة، بالإضافة إلى امتلاك الفضة خصائص مضادة للجراثيم وهي مهمة جداً من أجل التطبيقات الطبية الحيوية.

أدت بنا الرغبة، للاستفادة من الترابط الفريد بين جسيمات الفضة النانوية وأوراق الغرافين/إلى اكتشاف اصطناع جسيمات الفضة النانوية فوق الطور الرابط GO. صُنعت جسيمات الفضة النانوية على سطح ورقة GO بإرجاع متزامن لـ Ag^+ ولـ GO بوجود عامل إرجاع بسيط وهو هيدرات الهيدرازين ($N_2H_4.H_2O$). أُرجِع كل من Ag^+ و GO ونُويّت Ag^+ داخل الغرافين.

الشكل 12: a) يبين صورة TEM للمجال المُشِرق من ورقة Ag/غرافين (b) صورة HRTEM لورقة Ag/غرافين مُنجزة في المساحة المُشار إليها بمنطقة المربع الأسود (a). (c) صورة HRTEM لبلورة أحادية لجسيم فضة نانوي على ورقة الغرافين والذي يُري المستوي (111) المُميِّز للفضة.

يبين الشكل 12 صورة TEM لبضع أوراق من الغرافين ذات الطبقات السميكة حيث أُظهِر تنوّي الفضة داخل الغرافين. أظهرت هذه النتائج بوضوح (شكل 12) الطبيعة الرقيقة جداً لورقة الغرافين المُرجعة مع تموجات. وقد درسنا المواقع الغنية بالأكسجين لـ GO والتي تتصرف كمواقع مستقبِلة لـ Ag^+ والتي تندمج مع Ag مما يمنع تجمعات جسيمات الفضة النانوية. بيَّن داز وزملاؤه اصطناع جسيمات الفضة النانوية (بمتوسط حجم 5–25nm) في معلق مائي لـ GO من أجل الفعَّالية المُضادة للميكروبات (Das, Sarma et al. 2011). وبالتالي يمنع دمج جسيمات الفضة النانوية في أوراق الغرافين تكتلات الجسيمات النانوية، ويُفضِّل التّنوّي عن النمو. قاد هذا التأثير المشترك إلى كثافة جسيم جيدة وإلى أحادية تشتت مُلاحظة في عينة Ag/غرافين.

4. تطبيقات المواد المُركَّبَة النانوية للغرافين

وقد اعُتبِر الغرافين من إحدى المواد المالئة النانوية للجيل التالي للمواد المُركَّبَة النانوية البوليمرية نظراً لخصائصه الفيزيائية الهامة وتكلفة تصنيعه المنخفضة مقارنةً مع تصنيع أنابيب الكربون النانوية. ومن المُتوقع تحسُّن الخصائص الميكانيكية والكهربائية والحرارية للمواد الناتجة. سنعرض في هذا المقطع مثالاً عن التكامل الجيد للغرافين المُحوّر مسبقاً بسلاسل PMMA في الطور الرابط PMMA.

لا يزال ارتباط جسيمات المعدن النبيل النانوي بأوراق الغرافين مجالاً للبحث غير مستكشف وبإمكانات ضخمة. سنعرض هنا مثالاً واحداً عن إمكانات المادة المُركَّبَة Au/غرافين كرُكازة لتحليل SERS.

4.1. الغرافين المُحوَّر بـ PMMA كطور مُقوٍّ للطور الرابط البوليمري PMMA

لتقييم مدى التوافق بين الأوراق النانوية لـ GPMMA المناقشة مُسبقاً والطور الرابط PMMA، حُضِرت أفلام نانوية مُركَّبَة بنسبة 0.5 و1 و3% (وزن/وزن) من GPMMA المُشتت في PMMA. وحُضِّر أيضاً للمقارنة أفلام PMMA بدون مواد مالئة وأفلام PMMA مع GO بنسبة 1% (وزن/وزن). وحُضِّرت هذه الأفلام بطريقة القولبة بالمذيب (solvent casting) كما نوقِش من قبل غونكالف وزملائه (Goncalves, Marques et al. 2010).

الشكل 13: a) منحنيات الازاحة – التحميلية باختبار التحميل النانوي الزائد لأفلام PMMA مع وبدون الغرافين كمادة مالئة، b) توابع الإجهاد – الانفعال لأفلام PMMA مع وبدون الغرافين كمادة مالئة. (Goncalves, Marques et al. 2010) مستنسخة بإذن من الجمعية الملكية للكيمياء.

دُرِس السلوك الميكانيكي للأفلام المُركَّبَة باختبارات الثلم النانوية (قساوة أحجام صغيرة من المادة) (Nanoindentation) واختبارات الشد أحادية الاتجاه. يعرض الشكل 13a منحنيات التحميل والتفريغ النموذجية لأفلام PMMA نقية ولأفلام مُحضّرة باستعمال 0.5 و1 و3% (وزن/وزن) من GPMMA و1% من GO والذي يُبيِّن أنَّ دمج المواد المالئة في الطور الرابط PMMA يزيد من مقاومة النفوذ من قبل التحميل النانوي الزائد (nanoindenter).

من أجل فِلْم نقي من PMMA، كان عُمق التثليم الأعظمي عند الحمل الأعظمي 1.0 mN، 760 nm والذي يُخفّض إلى 420 nm لدى إضافة 1% (وزن/وزن) من GO. وكان هذا الانخفاض أكثر أهمية لسلسلة من الأفلام المُحضَّرة مع GPMMA كمواد مالئة: 0.5% (وزن/وزن)، العمق الأعظمي 380 nm، 3% (وزن/وزن)، العمق الأعظمي 350 nm، 1% (وزن/وزن)، العمق الأعظمي 290 nm. تُشير النتائج المُتحصَّل عليها للأحمال 1% (وزن/وزن) لـ GO وGPMMA بأنَّ تأثير التقوية لـ GPMMA أكثر فعّالية نظراً لتعديل السطح والتصاق متزايد لاحق مع الطور الرابط البوليمري.

علاوة على ذلك، تُري النتائج للأفلام المُحضَّرة مع GPMMA أنَّ تحميل 1% (وزن/وزن) يُعطي أفلام نانوية مُركَّبَة أصلب.

أُجري مزيد من التأكيد على خصائص الشد لأفلام المادة المُركَّبَة بإجراء اختبارات الشد أحادية الاتجاه. وأُنجِزت مجموعة من خمسة قياسات على خمس شرائح مختلفة لكل عينة للتأكد من الدقة الإحصائية. عُرضت منحنيات الإجهاد والتوتر لأفلام PMMA النقي بالإضافة إلى الأفلام المُحضَّرة باستعمال GPMMA بالتراكيز 0.5 و1 و3% (وزن/وزن) وGO بتركيز 1% في الشكل 13b. عند القيم المنخفضة جداً من الإجهادات والانفعالات، تتصرف جميع العينات كصلب مرن خطي بمعامل يونغ يتراوح بين 18.7 MPa لـ PMMA النقي و21.8 MPa للأفلام المُحضَّرة بوجود 1% (وزن/وزن) من GPMMA (أعلى قيمة تمَّ الحصول عليها). أظهرت الأفلام المُحضّرة أيضاً بوجود 1% (وزن/وزن) من GPMMA نظاماً بلاستيكياً موصَّف بقيم متوسطة للاستطالة

القصوى والاستطالة المنتظمة بـ 4% و4.8% على التوالي لمستوى عالٍ نسبياً من الإجهاد المستمر (42.0MPa عند القطع). تُبدي المادة عند هذا الشرط تشوهاً مرناً– لدناً وليونة مقبولة. ويمكن أن تُعزى مثل هذه التحسينات الميكانيكية إلى انتقال الحمل الفعَّال بين ورقة الغرافين والطور الرابط PMMA، وقد يكون نوع الطور الرابط البوليمري مهماً للغاية لتطبيقات تحميل الحمولة. ولكن أدت زيادة تركيز الـ GPMMA إلى 3% (وزن/وزن) إلى تدهور في السلوك الميكانيكي للفِلْم المركب عموماً. وقد يُعزى ذلك إلى تكتل أوراق الغرافين مما يخلق عيوباً في الطور الرابط PMMA للمادة المُركَّبَة. فيما يتعلق بالفِلم المُحضّر من 1% منGO في الطور الرابط PMMA، فإنّ القيم المُحددة عند القطع لمعامل يونغ وقوة الشد والاستطالة أقل نسبياً من تلك الناتجة للفِلم المُحضّر من 0.5% و1% GPMMA في الطور الرابط PMMA. يُشير ذلك بأنَّ أوراق GO لا تنشئ سطح بيني مناسب مع الطور الرابط PMMA. لذلك قد يكون هناك فقدان في انتقال الحمل من الطور الرابط إلى أوراق GO والتي تعكس مباشرة السلوك الميكانيكي للماد المُركَّبَة الإجمالية. تكون قيم معامل يونغ وقوة الشد للفِلم بوجود 1% من GO أصغر من القيم الناتجة لفِلم PMMA المُحضَّر بدون مواد مالئة. إضافة لذلك، تكون الاستطالة عند القطع لـ 1% GO في الطور الرابط PMMA تساوي إلى 2.7% وهي أعلى بقليل من تلك العائدة لـ PMMA النقي (2.3%). يمكن تفسير ذلك بوجود أوراق الغرافين والمعروفة بسلوكها اللدن – المرن.

من الواضح من خلال المناقشة السابقة أنّ تعديل GO بـ PMMA عبر ATRP، يعمل كعامل مقوٍّ للطور الرابط PMMA. يمكن استثمار هذه الإستراتيجية لاحقاً لنمو مجموعة كبيرة من البوليمرات من سطح الـ GO بتغيير المونومر فقط، واستعملت حالياً بعض المونومرات، على سبيل المثال: ستيرين (Fang, Wang et al. 2009; Fang, Wang et al. 2010; Lee, Dreyer et al. 2010)، 2–(ثنائي ميتيل أمين) ايتيل متا أكريلات (DMAEMA) (Yang, Wang et al. 2009)، بوتيل أكريلات (Lee, Dreyer et al. 2010; Li, Liu et al. 2010). تسمح تعددية استعمال هذه الآلية بنمو مضبوط للبوليمرات التشاركية، إذا بقيت البلمرة الجذرية الحرة فعالَّة فسيسمح لنمو سلسلة بوليمرية أخرى فقط من خلال التحول إلى المونومر المطلوب.

4.2. المواد المُركَّبَة النانوية للمعادن النبيلة/الغرافين بمثابة ركائز لـ SERS

يحدث تشتت رامان ذات السطح المُحسَّن (SERS) عندما تُمتز الجزيئات على السطوح ذات البنية النانوية أو على الجسيمات النانوية أو على الأقطاب الخام للمعادن النبيلة، وهي إحدى تقنيات التحليل الميكروية الفعالة بقدرات جزيئة أحادية وخصوصية كيميائية. طُورِت أنواع مختلفة من ركائز SERS تحتوي إما على معادن ذات بنية نانوية نقية أو مُدعَّمة، معظمها من الذهب والفضة. طُبِقت تقنية SERS على نطاق واسع من قِبل مجتمع البحث العلمي الواسع للاستشعار الكيميائي والبيولوجي والقياسات. تجمع هذه الطريقة بين القدرة على أخذ البصمات الجزيئية مع الحساسية العالية جداً (Liu, Cao et al. 2010). لُوحِظ زيادة في شدة إشارة رامان بعوامل تصل إلى 10^6، وتصل في حالات خاصة إلى مستوى الكشف عن جزيء واحد. ويوفِّر هذا الجهاز الاستثنائي حساسية عالية ويعطي الفرصة لتطوير طرائق تحليلية فائقة الحساسية للكشف الكيميائي والكيميائي الحيوي (Alvarez–Puebla and Liz–Marzan 2010). أظهرت العديد من التطبيقات قدرة SERS على كشف البطاقة الواسِمة الحرة لمُكوِّنات analytes تحليلية متنوعة. يُستخدم SERS في الآونة الأخيرة كطريقة لقراءة الكشف الحساس والانتقائي للبروتينات والنكليوتيدات (Schlucker 2009). من المهم لـSERS، أن يتضمن ركيزة جيدة للحصول على تعزيز جيد. إنَّ تطور واستعمال ركائز قابلة للإنتاج هي مهمة لدعم SERS كتقنية طيفية سائدة. وتعتبر هذه التقنية مهمة لدراسة عدد كبير من الجزيئات المعقدة مثل DNA والبروتينات، لأنَّ إشارة SERS تعتمد في هذه الجزيئات بشكل ملحوظ على الشكل الفراغي والتوجه الجزيئي وخصوصية الربط

إلى سطح الركازة (Barhoumi, Zhang et al. 2008).

ترتكز عادة ركازة SERS على السطح الخشن للمعدن النبيل مثل Ag، Au، Cu، وهلم جرا. تُستعمل طرائق معقدة نسبياً لجعل سطح المعدن خشناً لـ SERS مثل الطرائق الكيميائية الكهربائية بوساطة دورات متتالية أكسدة – إرجاع، توضُّع فلم أو طبقة رقيقة باستعمال طرائق التبخر تحت الفراغ، الطباعة الحجرية باستخدام الكرة النانوية بمساعدة تقنيات التصنيع النانوية – الميكروية، إلخ. من الصعب التحكم بتقنية التصنيع، بغض النظر عن الطريقة المستخدمة، أو إعادة إنتاجها أو الحفاظ عليها نظيفة، مما يؤدي إلى فعَّالية منخفضة من SERS. وغالباً ما يكون تعزيز الفعالية مختلفاً بالكامل لمعادن مختلفة. ويُعتقد بأن الفضة هو المعدن الأفضل ولكنه غالي الثمن ويتأكسد بسهولة، مما يقلل من تعزيز الفعَّالية، بالإضافة إلى ذلك تمتلك المعادن توافقية بيولوجية سيئة. لذلك من الضروري تطوير ركائز جديدة لتحسين رامان. وبالتالي لاُ بدَّ من استثمار أي مادة تفي بالمتطلبات التالية: غير مكلِفة وسهلة المنال وفعّالة ويمكن استخدامها مباشرة وخاملة كيميائياً ولديها توافقية حيوية.

الغرافين هو مادة واعدة لاستعمالها كركازة في SERS. وذُكر الغرافين مؤخراً من قبل Ling X وزملائه لإدخال تأثير واضح لتحسين رامان في الجزيئات المُمتزّة (Ling, Xie et al. 2010). وتمّ الحصول، من خلال المعطيات المعروضة للبحث من قبل الكُتاب السابقين، على إشارات رامان أقوى للجزيئات على ركازة الغرافين مقارنة بتلك الإشارات على ركازة SiO_2/Si. ويشير بوضوح ظهور إشارات رامان للجزيئات على الغرافين عند نقعه في محاليل ذات تراكيز منخفضة يوجد تأثير تحسين رامان على سطح الغرافين. ونتيجة لتحسين رامان على سطح الغرافين، فمن الممكن الحصول على إشارات رامان من عددٍ قليل من الجزيئات. ويُعزى هذا التحسين إلى نقل الشحنة بين الغرافين والجزيئات والذي يؤدي إلى تحسين كيميائي.

أظهر Yu وزملاؤه (Yu, Cai et al. 2011) أنه يمكن للإرجاع الطفيف لأوراق GO النانوية (MR–GO) زيادة التحسين الكيميائي للقمم الرئيسة بنسبة تصل إلى الترتيب 1 لمقدار جزيئة رودامين B (Rhodamine B) (وهو جزيء اختبار)، بالمقارنة مع التقشير الميكانيكي للغرافين. يمكن لعوامل التحسين المُلاحظة أن تكون كبيرة بقدر 10^3~ وتُظهِر اعتماداً واضحاً على زمن إرجاع GO مما يشير إلى إمكانية ضبط التحسين الكيميائي بانتظام من قبل مجموعات كيميائية مُحددة. وقد تبين أنَّ أجزاء الأكسجين المشحونة كهربائياً بشحنة سالبة، والتي تُدخِل حقل كهربائي موضعي قوي على الجزيئات المُمتزة، هي المسؤولة عن التحسين الكبير. وبالمقابل لم تُظهر العيوب الموضعية المُتولِدة عن الإرجاع الكيميائي أي علاقة إيجابية مع التحسين. والأهم من ذلك، تُنتج أطياف رامان المُحسّنة بشكل كبير لجزيئات RhB على أوراق MR–GO النانوية، جميع البصمات الطيفية الهامة للجزيئة بانزياح طفيف للتردد. تجعل هذه الميِّزة الفريدة غير الباضِعَة noninvasive بالإضافة إلى مزايا جوهرية أخرى، مثل التكلفة المنخفضة والوزن الخفيف وسهولة التوافر والمرونة، أوراق MR–GO النانوية جذابة للغاية لمجموعة متنوعة من التطبيقات العملية.

أظهر فريق البحث لدينا بأنَّ المواد المُركَّبَة النانوية لـ غرافين/ذهب المُحضّرة بنمو موضعي لجسيمات الذهب النانوية بوجود أوراق GO هي ركائز مُحتملة لـ SERS وبشكل خاص لدراسات SERS المتعلقة بجسيم الذهب النانوي الأحادي (Goncalves, Marques et al. 2009). قد يمنح المزج بين جسيمات الذهب النانوية والغرافين آلية نقل الطاقة أو الكترون فريد بين طورين مما يسمح بملاحظة SERS. لقد أشارت مجموعات أخرى في الآونة الأخيرة، إلى إمكانية استعمال جسيمات الذهب والبلاديوم والفضة المرتبطة بالغرافين كركائز لـ SERS (Wang, Ni et al. 2010). تُسلِّط هذه الدراسات الضوء على أهمية تطوير ودراسة التطبيقات الممكنة لهذه المواد المُركَّبَة النانوية كمجسات نانوية nanosensors ضوئية.

لقد اختبرنا التطبيق الكامن للمادة المُركَّبَة النانوية ذهب/غرافين كرُكازة لـ SERS، وجُرِب SERS لجزيئة Rhodamine

6G (R6G) باستخدام مصدر الليزر عند 1064 نانومتر. يُظهِر الشكل 14 طيف رامان لجزيئة R6G المُمتزة على سطح المادة المُركَّبَة Au/غرافين، وإلى جانبه الطيف الناتج لـ R6G المُمتزة على سطح الغرافين الأحادي، وللمقارنة، عُرِض أيضاً طيف رامان لـ R6G الصلب. يُبيِّن طيف رامان لـ R6G المُمتزة على ركازة الغرافين الأحادي (GO في الشكل 14) عصابة عريضة فقط في المجال من 1300–1600 cm^{-1} تتألف من القمم المُسمّاة G و D للغرافين. تمَّ الحصول على إشارة SERS جيدة لجزيئة R6G المُمتزة على المادة المُركَّبَة ذهب/غرافين (GAu في الشكل 14).

الشكل 14: طيف SERS لـ Rh6G المُمتزة على سطح المادة المُركَّبَة Au/غرافين (GAu) وأطياف رامان لـ R6G المُمتزة على ورقة غرافين أحادية (GO) ولـ Rh6G صلب (Rh6G). يُبيِّن الشكل المُقحم تمثيل تخطيطي لظواهر SERS. إعادة الطباعة (مقتبس) بإذن من (Goncalves, Marques et al. 2009). حقوق الطبع والنشر 2011 الجمعية الكيميائية الأمريكية.

يُظهِر طيف SERS (GAu في الشكل 14) تحسين انتقائي للعصابات عند مقارنته بطيف رامان لـ R6G الصلب. أُسنِدت إشارات SERS المُلاحظة عند 1308 و1360 و1504 cm^{-1} إلى اهتزازات الإمتطاط للرابطة C–C العطرية لجزيئة R6G، بناءً على الأدبيات المُسجَّلة عن SERS لـ R6G. يُشبه طيف SERS المُحقق لـ R6G في المادة المُركَّبَة غرافين/ذهب (ضمن المجال 1300–1550 cm^{-1}) أطياف SERS لـ R6G الموجودة في الأدبيات باستعمال أنواع مختلفة من ركائز الذهب مثل

السلاسل النانوية للذهب أو أفلام بلور غروي 3D مطلية بالذهب أو ذهب ذي مسام نانوي مُمزق ميكانيكياً (Goncalves, Marques et al. 2009). جري في الوقت الحاضر تقييم حدود الكشف.

5. الاعتبارات والتحديات

أصبح أكسيد الغرافين، من خلال توفَره بكميات كبيرة في غضون فترة زمنية قصيرة، متعدد الاستعمال إلى حدِ كبير، ومكّون أساسي لتطوير العديد من المواد المتقدمة ذات التطبيقات التي لا حدّ لها إلا الخيال.

أشارت النتائج الحالية إلى أهمية GO لبناء مواد مُركَّبَة نانوية مختلفة مع خصائص واعدة لمجالات مختلفة من التطبيق. استوحينا من الخصائص البارزة المذكورة أعلاه اكتشاف مواد كامنة مُرتكِزة على GO متعدد الوظائف. قد يعمل التطوير المستقبلي للمواد المُركَّبَة النانوية والتي أساسها GO بمثابة ركائز SERS ذات فعَّالية عالية، وقد كان تحرّي المواد المُركَّبَة النانوية النشطة SERS كمسابر للكشف الحيوي هو من أحد أهدافنا. ونهدف أيضاً إلى زيادة المعرفة المتعلقة بالكيمياء المطلوبة لـ غرافين/ جسيمات الذهب والفضة النانوية المُطبقة لتحضير ركائز SERS فعَّالة. من المُتوقع تعديل سطح المواد المُركَّبَة النانوية من أجل جعلها مُحددة لجزيئة مُعطاة، وبالتالي المساهمة في تطوير مجسات SERS للكشف الانتقائي للجزيئات الحيوية في مجال البحث الموجّه.

لقد أظهرنا أهمية تعديل السطح السابق للغرافين بسلاسل PMMA لتحسين تشتته في الطور الرابط البوليمري. وللتعديل الوظيفي العضوي لـ GO صلة خاصة لتفاعله مع البوليمرات، حيث يمكن أن يُولِّد التعديل المناسب للمواد المالئة النانوية من خلال التحكم بالكيمياء السطحية الذرية تكاملاً تاماً لجميع المُكوِّنات في الأطوار الرابطة البوليمرية. يسمح هذا التعديل المزج بين الأطوار المُقوية والأطوار الرابطة البوليمرية لتطوير مواد متعددة الوظائف والتي تزيد من الخصائص الكهربائية والحرارية والميكانيكية أو تقلل من النفوذ تجاه الغازات. لا تزال هناك بعض التحديات من أجل رفع مستوى اصطناع هذه المواد المالئة المُعدَّلة من أجل إيجاد تطبيق حقيقي للمواد الناتجة. نحن نطوِّر استعمالات المواد المالئة من الغرافين، كأحد مجالات البحث المهمة، كتقوية ميكانيكية لـ PMMA والي يعرف باسم الملاط العظمي (bone cements) لأن GO متلائم حيوياً.

ولتحقيق هذه الأهداف فإنه من الأهمية بمكان التحكم باصطناع أوراق GO وتطوير طرائق مناسبة لتعديل سطحها من أجل ضبط خصائصها للتطبيقات المرغوبة.

6. شكر وتقدير

يود الكُتّاب P. A. A. P. Marques و M. K. Singh بالتقدم بالشكر إلى برنامج Ciência، يشكر FCT. G. Gonçallves منحة الدكتوراه PhD من INL (المختبر الدولي الايبيري (Iberian) لتكنولوجيا النانو). Sandra Cruz and Nuno Almeida يشكران FCT لأجل منح الدكتوراه على التوالي SFRH/BD/68598/2010 و SFRH/BD/70300/2010. نشكر أيضا منشأة RNME– جامعة بول آفيرو (Pole University of Aveiro)، مشروع FCT، REDE/1509/RME/2005.

7. المراجع

A. Barhoumi, D. Zhang, F. Tam, N. J. Halas, 2008 Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of DNA. Journal of the American Chemical Society, 130 16 55235529 ,0002-7863

A. J. Patil, J. L. Vickery, T. B. Scott, S. Mann, 2009 Aqueous Stabilization and Self-Assembly of Graphene Sheets into Layered Bio-Nanocomposites using DNA. Advanced Materials, 21 31 0935-9648

B. Brodie, 1860 Sur le poids atomique du graphite. Ann Chem Phys, 59 466472 ,ISSN

C. H. Lu, H. H. Yang, C. L. Zhu, X. Chen, G. N. Chen, 2009 A Graphene Platform for Sensing Biomolecules. Angewandte Chemie-International Edition, 48 26 47854787 ,1433-7851

C. N. R. Rao, K. Biswas, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, 2009 Graphene, the new nanocarbon. Journal of Materials Chemistry, 19 17 24572469 ,0959-9428

C. Soldano, E. D. Mahmood, 2010 Production, properties and potential of graphene. Carbon, 48 8 21272150, 0008-6223

D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, 2010 The chemistry of graphene oxide. Chemical Society Reviews, 39 1 228240 ,0306-0012

F. Liu, Z. Cao, C. Tang, L. Chen, Z. Wang, 2010 Ultrathin diamond-like carbon film coated silver nanoparticles-based substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy. ACS Nano, 4 5 26432648 ,ISSN

G. Goncalves, P. Marques, A. Barros-Timmons, I. Bdkin, M. K. Singh, N. Emami, J. Gracio, 2010 Graphene oxide modified with PMMA via ATRP as a reinforcement filler. Journal of Materials Chemistry, 20 44 99279934 ,0959-9428

G. Goncalves, P. Marques, C. M. Granadeiro, H. I. S. Nogueira, M. K. Singh, J. Gracio, 2009 Surface Modification of Graphene Nanosheets with Gold Nanoparticles: The Role of Oxygen Moieties at Graphene Surface on Gold Nucleation and Growth. Chemistry of Materials, 21 20 47964802 ,0897-4756

G. Hodes, 2007 When Small Is Different: Some Recent Advances in Concepts and Applications of Nanoscale Phenomena. Advanced Materials, 19 5 639655 ,1521-4095

G. L. Li, G. Liu, M. Li, D. Wan, K. G. Neoh, E. T. Kang, 2010 Organo- and Water-Dispersible Graphene Oxide-Polymer Nanosheets for Organic Electronic Memory and Gold Nanocomposites. Journal of Physical Chemistry C, 114 29 1274212748 ,1932-7447

G. M. Scheuermann, L. Rumi, P. Steurer, W. Bannwarth, R. Mülhaupt, 2009 Palladium Nanoparticles on Graphite Oxide and Its Functionalized Graphene Derivatives as Highly Active Catalysts for the Suzuki−Miyaura Coupling Reaction. Journal of the American Chemical Society, 131 23 82628270 ,0002-7863

H. F. Yang, C. S. Shan, F. H. Li, D. X. Han, Q. X. Zhang, L. Niu, 2009 Covalent functionalization of polydisperse chemically-converted graphene sheets with amine-terminated ionic liquid. Chemical Communications, 26 38803882 ,1359-7345

H. F. Yang, F. H. Li, C. S. Shan, D. X. Han, Q. X. Zhang, L. Niu, A. Ivaska, 2009 Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement. Journal of Materials Chemistry, 19 26 46324638 ,0959-9428

H. M. A. Hassan, V. Abdelsayed, A. E. R. S. Khder, K. M. Abou, J. Zeid, M. S. Terner, S. I. El -Shall, A. A. Al-Resayes, El -Azhary, 2009 Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media. Journal of Materials Chemistry, 19 23 38323837 ,0959-9428

H. P. Boehm, 2010 Graphene-How a Laboratory Curiosity Suddenly Became Extremely Interesting. Angewandte Chemie International Edition, 49 49 93329335 ,1521-3773

H. T. Hu, X. B. Wang, J. C. Wang, L. Wan, F. M. Liu, H. Zheng, R. Chen, C. H. Xu, 2010 Preparation and properties of graphene nanosheets-polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization. Chemical Physics Letters, 484 4-6 : 247253 ,0009-2614

H. Wang, J. T. Robinson, X. Li, H. Dai, 2009 Solvothermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Sheets. Journal of the American Chemical Society, 131 29 99109911 ,0002-7863

I. Janowska, O. Ersen, T. Jacob, P. Vennégues, D. Bégin, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, 2009 Catalytic unzipping of carbon nanotubes to few-layer graphene sheets under microwaves irradiation. Applied Catalysis A: General, 371 2230 ,0092-6860X

J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, 2008 Graphene oxide dispersions in organic solvents. Langmuir, 24 19 1056010564 ,0743-7463

J. Q. Liu, L. Tao, W. R. Yang, D. Li, C. Boyer, R. Wuhrer, F. Braet, T. P. Davis, 2010 Synthesis, Characterization, and Multilayer Assembly of pH Sensitive Graphene-Polymer Nanocomposites. Langmuir, 26 12 1006810075 ,0743-7463

J. Q. Liu, W. R. Yang, L. Tao, D. Li, C. Boyer, T. P. Davis, 2010 Thermosensitive Graphene Nanocomposites Formed Using Pyrene-Terminal Polymers Made by RAFT Polymerization. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 48 2 425433 ,0088-7624X

J. Shen, M. Shi, N. Li, B. Yan, H. Y. Hu, M. Ye, 2010 Facile synthesis and application of Ag-chemically converted graphene nanocomposite. Nano Research, 3 5 339349 ,1998-0124

K. P. Loh, Q. L. Bao, P. K. Ang, J. X. Yang, 2010 The chemistry of graphene. Journal of Materials Chemistry, 20 12 22772289 ,0959-9428

K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, 2004 Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, 306 5296 666669 ,0036-8075

L. L. Tian, M. J. Meziani, F. S. Lu, C. Y. Kong, L. Cao, T. J. Thorne, Y. P. Sun, 2010 Graphene Oxides for Homogeneous Dispersion of Carbon Nanotubes. Acs Applied Materials & Interfaces, 2 11 32173222 ,1944-8244

L. M. Veca, F. S. Lu, M. J. Meziani, L. Cao, P. Y. Zhang, G. Qi, L. W. Qu, M. Shrestha, Y. P. Sun, 2009 Polymer functionalization and solubilization of carbon nanosheets. Chemical Communications, 18 25652567 ,1359-7345

L. Staudenmaier, 1898 Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 31 2 14811487 ,1099-0682

L. Zhao, K. T. Rim, H. Zhou, R. He, T. F. Heinz, A. Pinczuk, G. W. Flynn, A. N. Pasupathy, 2011 Influence of copper crystal surface on the CVD growth of large area monolayer graphene. Solid State Communications, 151 7 509513 ,0038-1098

M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, M. Chhowalla, K. Cho, Y. J. Chabal, 2010 Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. Nat Mater, 9 10 840845 ,1476-1122

M. Fang, K. G. Wang, H. B. Lu, Y. L. Yang, S. Nutt, 2009 Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites. Journal of Materials Chemistry, 19 38 70987105 ,0959-9428

M. Fang, K. G. Wang, H. B. Lu, Y. L. Yang, S. Nutt, 2010 Single-layer graphene nanosheets with controlled grafting of polymer chains. Journal of Materials Chemistry, 20 10 19821992 ,0959-9428

M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, 2010 Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. Chemical Reviews, 110 1 132145 ,0009-2665

M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. Z. De Wang, I. T. Mc Govern, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, 2009 Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions. Journal of the American Chemical Society, 131 10 36113620 ,0002-7863

M. Melucci, E. Treossi, L. Ortolani, G. Giambastiani, V. Morandi, P. Klar, C. Casiraghi, P. Samori, V. Palermo, 2010 Facile covalent functionalization of graphene oxide using microwaves: bottom-up development of functional graphitic materials. Journal of Materials Chemistry, 20 41 90529060 ,0959-9428

M. R. Das, R. K. Sarma, R. Saikia, V. S. Kale, M. V. Shelke, P. Sengupta, 2011 Synthesis of silver nanoparticles in an aqueous suspension of graphene oxide sheets and its antimicrobial activity. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 83 1 1622 ,0927-7765

N. Karousis, S. P. Economopoulos, E. Sarantopoulou, N. Tagmatarchis, 2010 Porphyrin counter anion in imidazolium-modified graphene-oxide. Carbon, 48 3 854860 ,0008-6223

N. Mohanty, V. Berry, 2008 Graphene-Based Single-Bacterium Resolution Biodevice and DNA Transistor: Interfacing Graphene Derivatives with Nanoscale and Microscale Biocomponents. Nano Letters, 8 12 44694476 ,1530-6984

P. Hasin, M. A. Alpuche-Aviles, Y. Y. Wu, 2010 Electrocatalytic Activity of Graphene Multi layers toward I-/I-3(-): Effect of Preparation Conditions and Polyelectrolyte Modification. Journal of Physical Chemistry C, 114 37 1585715861 ,1932-7447

P. Laaksonen, M. Kainlauri, T. Laaksonen, A. Shchepetov, H. Jiang, J. Ahopelto, M. B. Linder, 2010 Interfacial Engineering by Proteins: Exfoliation and Functionalization of Graphene by Hydrophobins. Angewandte Chemie-International Edition, 49 29 49464949 ,1433-7851

P. V. Kamat, 2009 Graphene-Based Nanoarchitectures. Anchoring Semiconductor and Metal Nanoparticles on a Two-Dimensional Carbon Support. The Journal of Physical Chemistry Letters, 1 2 520527 ,1948-7185

P. Wu, Q. A. Shao, Y. J. Hu, J. A. Jin, Y. J. Yin, H. Zhang, C. X. Cai, 2010 Direct electrochemistry of glucose oxidase assembled on graphene and application to glucose detection. Electrochimica Acta, 55 28 86068614 ,0013-4686

R. A. Alvarez-Puebla, L. M. Liz-Marzan, 2010 SERS-based diagnosis and biodetection. Small, 6 5 604610 ,ISSN

R. Hao, W. Qian, L. H. Zhang, Y. L. Hou, 2008 Aqueous dispersions of TCNQ-anion-stabilized graphene sheets. Chemical Communications, 48 65766578 ,1359-7345

R. Muszynski, B. Seger, P. V. Kamat, 2008 Decorating Graphene Sheets with Gold Nanoparticles. The Journal of Physical Chemistry C, 112 14 52635266 ,1932-7447

S. F. Hou, S. J. Su, M. L. Kasner, P. Shah, K. Patel, C. J. Madarang, 2010 Formation of highly stable dispersions of silane-functionalized reduced graphene oxide. Chemical Physics Letters, 501 1-3 : 6874 ,0009-2614

S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, R. B. Kaner, 2007 A chemical route to graphene for device applications. Nano Letters, 7 11 33943398 ,1530-6984

S. H. Lee, D. R. Dreyer, J. H. An, A. Velamakanni, R. D. Piner, S. Park, Y. W. Zhu, S. O. Kim, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, 2010 Polymer Brushes via Controlled, Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) from Graphene Oxide. Macromolecular Rapid Communications, 31 3 281288 ,1022-1336

S. Husale, S. Sahoo, A. Radenovic, F. Traversi, P. Annibale, A. Kis, 2010 ssDNA Binding Reveals the Atomic Structure of Graphene. Langmuir, 26 23 1807818082 ,0743-7463

S. K. Singh, M. K. Singh, M. K. Nayak, S. Kumari, J. J. A. Grácio, D. Dash, 2011 Size distribution analysis and physical/fluorescence characterization of graphene oxide sheets by flow cytometry. Carbon, 49 2 684692 ,0008-6223

S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. L. Mc Williams, M. A. Hamon, R. C. Haddon, 2006 Solution properties of graphite and graphene. Journal of the American Chemical Society, 128 24 77207721 ,0002-7863

S. Park, J. H. An, I. W. Jung, R. D. Piner, S. J. An, X. S. Li, A. Velamakanni, R. S. Ruoff, 2009 Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents. Nano Letters, 9 4 15931597 ,1530-6984

S. Schlucker, 2009 SERS microscopy: nanoparticle probes and biomedical applications. Chemphyschem, 10 9-10 : 13441354 ,ISSN

S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, 2006 Graphene-based composite materials. Nature, 442 7100 282286 ,0028-0836

S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, 2006 Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. Carbon, 44 15 33423347 ,0008-6223

S. Ushio, A. Yoshii, N. Tamai, N. Ohtani, T. Kaneko, 2011 Wide-range temperature dependence of epitaxial graphene growth on 4H-SiC (0 0 0 −1): A study of ridge structures formation dynamics associated with temperature. Journal of Crystal Growth, 318 1 590594

S. Wang, , (2008) Band-like transport in surface-functionalized highly solution-processable graphene nanosheets. Advanced Materials, 20, 18: pp.3440-+,ISSN 0935-9648

V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, (In Press) Graphene Based Materials: Past, Present and Future. Progress in Materials Science, Vol.In Press, Accepted Manuscript,0079-642500796425

W. Hong, H. Bai, Y. Xu, Z. Yao, Z. Gu, G. Shi, 2010 Preparation of Gold Nanoparticle/Graphene Composites with Controlled Weight Contents and Their Application in Biosensors. The Journal of Physical Chemistry C, 114 4 18221826 ,1932-7447

W. S. Hummers, R. E. Offeman, 1958 PREPARATION OF GRAPHITIC OXIDE. Journal of the American Chemical Society, 80 6 13391339 ,0002-7863

X. D. Zhuang, Y. Chen, G. Liu, P. P. Li, C. X. Zhu, E. T. Kang, K. G. Neoh, B. Zhang, J. H. Zhu, Y. X. Li, 2010 Conjugated-Polymer-Functionalized Graphene Oxide: Synthesis and Nonvolatile Rewritable Memory Effect. Advanced Materials, 22 15 0935-9648

X. Ling, L. Xie, Y. Fang, H. Xu, H. Zhang, J. Kong, M. S. Dresselhaus, J. Zhang, Z. Liu, 2010 Can graphene be used as a substrate for Raman enhancement? Nano Letters, 10 2 553561 ,ISSN

X. Y. Qi, K. Y. Pu, X. Z. Zhou, H. Li, B. Liu, F. Boey, W. Huang, H. Zhang, 2010 Conjugated-Polyelectrolyte-Functionalized Reduced Graphene Oxide with Excellent Solubility and Stability in Polar Solvents. Small, 6 5 663669 ,1613-6810

X. Yu, H. Cai, W. Zhang, X. Li, N. Pan, Y. Luo, X. Wang, J. G. Hou, 2011 Tuning Chemical Enhancement of SERS by Controlling the Chemical Reduction of Graphene Oxide Nanosheets. ACS Nano: pp.null-null,1936-085119360851

X. Zhang, Y. Huang, Y. Wang, Y. Z. Liu, Y. Chen, 2009 Synthesis and characterization of a graphene-C60 hybrid material. Carbon, 47 1 334337 ,0008-6223

Y. F. Yang, J. Wang, J. Zhang, J. C. Liu, X. L. Yang, H. Y. Zhao, 2009 Exfoliated Graphite Oxide Decorated by PDMAEMA Chains and Polymer Particles. Langmuir, 25 19 1180811814 ,0743-7463

Y. Si, E. T. Samulski, 2008 Exfoliated Graphene Separated by Platinum Nanoparticles. Chemistry of Materials, 20 21 67926797 ,0897-4756

Y. Wang, Z. Ni, H. Hu, Y. Hao, C. P. Wong, T. Yu, J. T. L. Thong, Z. X. Shen, 2010 Gold on graphene as a substrate for surface enhanced Raman scattering study. Applied Physics Letters, 97 16 163111 ISSN

Y. X. Xu, H. Bai, G. W. Lu, C. Li, G. Q. Shi, 2008 Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets. Journal of the American Chemical Society, 130 18 0002-7863

Y. Y. Liang, D. Q. Wu, X. L. Feng, K. Mullen, 2009 Dispersion of Graphene Sheets in Organic Solvent Supported by Ionic Interactions. Advanced Materials, 21 17 0935-9648

Z. B. Liu, Y. F. Xu, X. Y. Zhang, X. L. Zhang, Y. S. Chen, J. G. Tian, 2009 Porphyrin and Fullerene Covalently Functionalized Graphene Hybrid Materials with Large Nonlinear Optical Properties. Journal of Physical Chemistry B, 113 29 96819686 ,1520-6106

Z. Liu, J. T. Robinson, X. M. Sun, H. J. Dai, 2008 PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs. Journal of the American Chemical Society, 130 33 0002-7863.

Z. Luo, Y. Lu, L. A. Somers, A. T. C. Johnson, 2009 High Yield Preparation of Macroscopic Graphene Oxide Membranes. Journal of the American Chemical Society, 131 3 898899 ,0002-7863.

XII. المواد المُركَّبَة الحيوية الوظيفية للبولي سَّكَّاريد والتي تحتوي على جسيمات نانوية لاعضوية

آنا ل.دانيال–دا– سيلفا، تيتو تريندداد
قسم الكيمياء وسيسيكو، جامعة أفيرو، البرتغال

1. مقدمة:

برزت في السنوات الأخيرة مجموعةٌ متنوعةٌ من البوليمرات الحيوية كموادٍ رابطةٍ لينةٍ لاستيعاب جسيمات نانوية لاعضوية (Darder et al., 2007; Dias et al., 2011). وقد قاد الابتكار في مجال الطب النانوي إلى إنتاج موادٍ مُركَّبَة حيوية جديدة لأهميتها في الجمع بين الوظائف المُميِّزة للجسيمات النانوية اللاعضوية والرابط الحيوي والذي تُوفِّره البوليمرات الطبيعية. يُلجأ إلى تصميم مثل هذه المواد الهجينة، من جهة، لأداءِ وظيفة مُحدَّدة اعتماداً على خصائصِ الجسيمات النانوية اللاعضوية المُحمّلَة، ومن جهة أخرى، كي تتكيف المادة المُركَّبَة الجديدة مع الأنظمة الحيوية نظراً للتوافق الحيوي والسمّية المنخفضة للرابط البوليمري الحيوي.

نظراً لوجود عددٍ كبيرٍ من البوليمرات المتوفرة لإنتاج مثل هذه المواد المُركَّبَة النانوية الحيوية، تمَّ التركيز في هذا الفصل على استعمالِ البولي سَّكَّاريد المُشتقة من المصادر الطبيعية مثل الكربوهيدرات البوليمرية والتي تمَّ تدارسها بشكلٍ مكثف في التطبيقات الحيوية. سيُذكر السيلولوز فقط وباختصار، والذي يُشكِّل مع الليغنين المادة المُركَّبَة الطبيعية وهي الخشب، في سياقات محددة. بما أنَّ الشروط الاصطناعية تلعب دوراً حاسماً لأداءِ المواد النهائية، ستُستعرض الاستراتيجيات الكيميائية لإنتاج موادٍ مُركَّبَة نانوية حيوية بتقنيتي الكتلة والتشتت النانوي. سيُسلَّط الضوء على الجوانب المتعلقة بأداء البولي سَّكَّاريد، اعتماداً على نوع التطبيق الحيوي المُتوخى. وتشمل هذه الجوانب التفاعلات الكيميائية الحيوية المرتبطة مع البيئة المحيطة والوظيفية الحيوية للمواد المُركَّبَة النانوية الناتجة من الفعل المترافق لكل من البوليمر الحيوي والمادة المالئة النانوية اللاعضوية.

قد شهدت السنوات الأخيرة تطبيقاً، ينبثق من تقنية النانو، لعلاجاتٍ جديدةٍ، ولتقنيات التشخيص السريريّ ولاستراتيجيات وقائية من المرض (Sakamoto et al., 2010;Seigneuric et al., 2010). وبالتالي يُلخِّص هذا الفصل المواد المُركَّبَة النانوية الحيوية، مع إعطاء أمثلة توضيحية، والتي لديها خصائص ذات أهمية كبيرة في التطبيقات الحيوية مثل الحوامل النانوية المغناطيسية لإيتاء الدواء، والمواد المُركَّبَة المضادة للأحياء الدقيقة المُرتكِزة على المعادن النانوية. وكملاحظة أخيرة، من المتوقع أن يكون مجال التحدي مستقبلاً يتضمن تطوير مواد مُركَّبَة نانوية متعددة الوظائف.

2. خصائص البولي سكاريدات المتعلقة بالتطبيقات الحيوية

جُمِعت البولي سَّكَّاريدات الأكثر استعمالاً لتحضير مواد مُركَّبَةٍ نانوية حيوية في (الجدول 1) و(الشكل 1). يمكن تصنيف هذه البوليمرات وفقاً لطبيعتها الأيونية (المعتدلة، الأنيونية، الكاتيونية). تُشتق البولي سَّكَّاريدات المُشار إليها في (الجدول 1) من مصادر طبيعية، وبالتالي تمتاز بخصائص التحلل الحيوي والسُمَية المنخفضة والتكلفة المنخفضة. يوجد وصفاً شاملاً لخصائص البولي سَّكَّاريدات في المراجع المُدرجة في (الجدول 1) والتي هي خارج نطاق هذا الفصل.

الصفة الأيونية	البولي سكاريد	المصدر	الزمرة الوظيفية	المرجع
معتدل	آغاروز Agarose	طحالب بحرية حمراء	OH	(Nijenhuis, 1997)
	ديكستران Dextran	ناتج بوساطة بكتيريا حمض اللبن	OH	Heinze et al.,) (2006
	بوللولان Pullulan	ناتج بوساطة فطر خميري yeast –like) (fungus)	OH	Singh et al.,) (2006
	نشاء starch	النباتات الخضراء	OH	Le Corre et al.,) (2010
أنيوني	ألجينات Alginate	الطحالب البنية	OH, COO^-	Augest et al.,) (2006
	كارجينان Carrageenans	الأعشاب البحرية الحمراء	OH, OSO_3^-	(Campo et al., 2009)
	صمغ عربي	شجرة السنط	OH, COO^-	(Ali et al., 2009)
	هيبارين Heparin	الأنسجة الحيوانية	OH, OSO_3^-	Rabenstein,) (2002
	الهايلورونان Hyaluronan	الأنسجة الحيوانية	OH, COO^-	(Gaffney t al., 2010)
كاتيوني	الكيتوزان Chitosan	الرخويات وفطريات جدار الخلية	OH, NH_3^+	(Rinaudo, 2006)

الجدول 1: البولي سكاريدات شائعة الاستعمال في تحضير مواد مُركَّبَة نانوية حيوية

استُعملت البولي سَكَّاريدات كطور رابط في المواد المُركَّبَة نظراً لخصائصها المتعددة والمتعلقة بالتطبيقات البيولوجية والطبية وهي:

أ. ***التوافق الحيوي:***

تُدمج في كثير من الأحيان البولي سَكَّاريدات في المواد المُركَّبَة النانوية بهدف تحسين توافقها الحيوي، كونها هيدروفيلية، وغير سامة لدى إدارتها في ظروف معتمدة. يمكن أن تثير الإدارة الوريدية، على سبيل المثال، لجسيمات نانوية ذات توافق حيوي أقل، استجابة من الجهاز المناعي تؤدي إلى امتصاصها من قبل الخلايا البلعمية الكبيرة، مما يجعلها عديمة الفائدة. أظهر الهيبارين، وهو بولي سَكَّاريد له خصائص مضادة للتخثر، فعَّالية كعامل تغليف coating agent لزيادة التوافق الحيوي لعدة مواد، منها أنابيب الكربون النانوية (Murugesan et al., 2006) والجسيمات النانوية المعدنية (Kemp et al., 2010). قدُ سوِّق أيضاً للدكستران وكربوكسي الدكستران المُغلَّفين بجسيمات نانوية من أكسيد الحديد المغناطيسي (المغنتيت) كعوامل ظليلة للتصوير بالرنين المغناطيسي لأورام الكبد. تبقى حالياً بعض أنظمة المواد المُركَّبَة النانوية قيد التحقيقات السريريِّة (Corot et al., 2006).

ب. التعديل الوظيفي الحيوي *Biofunctionalization*

تمتلك البولي سَّكَّاريد زمراً وظيفية كيميائية في بنيتها (جدول 1)، مما يجعلها بمثابة نقطة انطلاق لإنشاء أنظمة وظيفية متعددة ومتعددة الوسائط من خلال إضافة زمر متفاعلة وفعالة حيوياً على سطح المواد المُركَّبَة، ممَّا يؤدي إلى ازدياد التطبيقات في هذا المجال. على سبيل المثال، عُدِّلت الهلاميات المائية (الهايدروجيل) لـ κ-الكاراجينان كيميائياً (κ-carrageenan)، والتي تحتوي على جسيمات نانوية مغناطيسية، بإدخال زمر كربوكسي ميتيل على سلاسل البوليمر واقترانها لاحقاً بالجسم المضاد المستهدف في التطبيقات المطلوبة كأنظمة إيتاء الدواء النانوية إلى الهدف الموضعي (Daniel-da-Silva et al., 2009).

الشكل 1: البنى الكيميائية للبولي سَّكَّاريدات المستعملة عموماً لتحضير مواد مُركَّبَة نانوية لتطبيقات طبية حيوية

ت. الحساسية للمؤثر الخارجي:

تُشكِّل مجمل البولي سَكَّاريدات مواد هلامية تستجيب للتغيرات الفيزيولوجية من درجة حرارة ودرجة حموضة pH أو تستجيب لإجهاد ميكانيكي. اكتُشِفت هذه الخاصية في تحضير أنظمة مواد مُركَّبَة في تطبيقات التشغيل عن بعد، بما في ذلك المواد اللاصقة الحيوية وتوصيل الدواء، وغيرها. يعتبر الكيتوزان، على سبيل المثال، من البولي سَكَّاريدات الملائمة لتطبيقات مختلفة كتضميد الجراح وإصلاح الأنسجة نظراً للتوافقية الحيوية التي يتمتع بها ولخصائصه الميكانيكية الممتازة (حيث إنه يُشكِّل طبقات رقيقة، أفلام، ذات قوة شد ومرونة عاليتين). تبيَّن حديثاً أن أفلام المواد المُركَّبَة النانوية للكيتوزان مع قضبان الذهب النانوية يمكن أنْ تتجه إلى الأنسجة البيولوجية بتحفيز الجسيمات النانوية المُثبَّتَة بجهاز الليزر للأشعة تحت الحمراء القريبة (NIR) (Matteini et al., 2010). تُمثِّل هذه النتيجة فرصةً لتطوير مواد لاصقةٍ حيوياً يتمُّ تفعيلها عن بعدٍ ومفيدة في حال تعذر خياطة بعض المناطق الحساسة في الجسم أو يصعب الوصول إليها. يُستعمل كل من الألجينات (Brulé et al., 2011) والكيتوزان (Hu et al., 2007) في تحضير موادٍ مُركَّبَة هلامية مغناطيسية لتحرير دواء مُثار مغناطيسياً. إنَّ تطبيق حقلٍ مغناطيسيٍ ذي ترددٍ عالٍ يُسبِّب زيادةً موضعيةً في درجة حرارة الجسيمات النانوية المغناطيسية والتي تُحدِث تغيرات بنيوية في الرابط البوليمري (البولي سَكَّاريدات) مما يؤدي إلى ضبط وتعزيز تحرير الدواء المُغلَّف.

3. الجسيمات النانوية اللاعضوية

يُلخِّص هذا المقطع خصائص الجسيمات النانوية اللاعضوية ذات الصلة (الجسيمات النانوية المغناطيسية والمعدنية والمُضيئَة) المستعملة كأطوارٍ مشتَّتَة في تحضير المواد المُركَّبَة النانوية الحيوية الوظيفية.

3.1. الجسيمات النانوية المغناطيسية

تُعتبر جسيمات أكسيد الحديد النانوية من أكثر الجسيمات النانوية المغناطيسية تدارساً في مجال التطبيقات الطبية الحيوية (*في الجسم الحي in vivo وفي المختبر in vitro*) نظراً لخصائصها المغناطيسية المُفضَّلة ولسُميَّتِها المنخفضة. من أكثر أكاسيد الحديد شيوعا المغنتيت (Fe_3O_4) والمغميت ($\gamma-Fe_2O_3$)، ويُحضّر المغميت من أكسدة توبوتاكتيكية tobotactic للمغنتيت، ويُبدي كِلا الطورين بنية بلورية معكوسة مِغزلية. وتشمل الجسيمات النانوية المغناطيسية الأخرى السبائك المعدنية (مثل FePt، FeCo، و $CoPt_3$) (Behrens et al., 2006; Gu et al., 2003; Martins et al., 2007) والجسيمات النانوية المعدنية (مثال الكوبالت Co والنيكلNi) (D. Guo et al., 2008; Zeisberger et al 2007). ولكن في المرحلة الحالية، تقتصر تطبيقات هذه الجسيمات النانوية الأخرى على استخدامها في المختبر خوفاً من سميَّتها.

على عكس المغنتيت الكتلي أو السائب (وهي مادة فِرّو مغناطيسية تتكون من مجالات مغناطيسية متعددة وتظهر مغنطة دائمة في غياب الحقل المغناطيسي)، تحتوي الجسيمات النانوية لـ Fe_3O_4، والتي يكون حجمها أصغر من 30 nm، على مجال مغناطيسي واحد يبدي سلوك بارامغناطيسي فائق (شكل a2). يبين الشكل (b2) منحني المغناطيسية للجسيمات النانوية ذات الخاصية البارامغناطيسية الفائقة، ولا يُظهِر هذا الشكل حلقة تباطؤ مما يعني أنّ هذه الجسيمات عديمة المغنطة وميل ضعيف للتكتل في حال غياب حقل مغناطيسي خارجي. الخصائص المغناطيسية للجسيمات النانوية هي من السمات الأساسية لبعض التطبيقات الحيوية، ويعتمد التوزع الحيوي لتلك الجسيمات بقوة على تكتلها. ومن الميزات الأخرى الهامة للجسيمات النانوية ذات البارامغناطيسية الفائقة في الطب النانوي، هي قدرتها على تبديد الحرارة عند تعرُّضها لحقل تيارٍ متناوبٍ خارجي (ارتفاع الحرارة المغناطيسي)، ويُعتمَد على هذه الخاصية حالياً في معالجة السرطان. يمكن إيجادِ مزيداً من التفاصيل للظواهر الفيزيائية القريبة

للتطبيقات الحيوية لجسيمات أكسيد الحديد النانوية في مكان آخر (Daniel-da-Silva et al., 2011; Laurent et al., 2008).

تشمل التطبيقات الطبية الحيوية والتكنولوجية الحيوية للجسيمات النانوية المغناطيسية وموادها المُركَّبة، الفصل المغناطيسي والتصوير الطبي وتحرير الدواء ومعالجة السرطان حرارياً (Dias et al., 2011; Laurent et al., 2008; Tartaj, 2011). وسيتمُّ تناول هذه التطبيقات في المقطع 5 من هذا الفصل. تختلف الخصائص المطلوبة للجسيمات النانوية المغناطيسية وفقاً للتطبيق المتوخَّى، وتعتمد هذه الخصائص بشدّة على حجم الجسيم وشكله. وهكذا، تم تطوير عددٍ من الاستراتيجيات لاصطناع جسيمات نانوية مغناطيسية لها شكل موّحَد، وتوزع حجمي ضيق وخصائص مُصمّمَة، حيث استُعرِضت على نطاق واسع في مكان آخر (Dave & Gao, 2009; Jeong et al., 2007; Laurent et al., 2008; Lu et al., 2007).

الشكل 2: (a) تحت حقل مغناطيسي، يتم محاذاة العزم المغناطيسي لمجالات جسيمات الحديد المغناطيسي وللمجال الوحيد للجسيمات البارامغناطيسية الفائقة. تحتفظ جسيمات الحديد المغناطيسي، بعد إزالة المجال المغناطيسي، بمغناطيسية صافية (مقتبسة ومستنسخة من Dave & Gao, 2009، بإذن من Copyright 2009, John Wiley & Sons, Inc.). (b) منحنيات مغناطيسية نموذجية لجسيمات الحديد المغناطيسي (الخط الأسود) وللجسيمات البارامغناطيسية الفائقة (الخط الأزرق). تُظهِر الجسيمات البارامغناطيسية الفائقة النانوية لامغناطيسية متبقية (Mr). (c) صورة TEM لجسيمات Fe_3O_4 النانوية المغناطيسية المُحضَّرة بطريقة الترسيب التشاركي (مقياس شريط 100nm).

3.2. الجسيمات النانوية المعدنية:

دُرِست على نطاقٍ واسع جسيمات الفضة النانوية لتطبيقات التكنولوجيا الحيوية والطبية الحيوية، (على سبيل المثال، ضمادات الجروح، معالجة المياه) نظراً لفعَّالية الفضة المعروفة جيداً كمضادة للأحياء الدقيقة (Pradeep & Anshup, 2009; Rai et al., 2009). تُبدي جسيمات الفضة النانوية، بالإضافة إلى فعَّاليتها السابقة، علاقة بين حجم الجسيمات وشكلها ومجال رنين البلازمون السطحي الحساس للظروف المحيطة (Cobley et al., 2009). وتفيد ظاهرة رنين البلازمون السطحي، في أجهزة الاستشعار الحيوي (Fan et al., 2010; Le Guével et al., 2009). ويوجد هناك تطبيقات أخرى لجسيمات الفضة النانوية في الأجهزة التحليلية كمطيافية رامان ذات السطح المُحسّن (SERS) وكمطيافية التألق بالفلورة المعدني المُحسّن (Nair

.(& Laurencin, 2007; X. S. Shen et al 2009

تُحضَّر جسيمات الفضة النانوية عادة بطرائق كيميائية تتضمن إرجاع أيونات الفضة بوجود بوروهيدريد الصوديوم (Nair & Laurencin, 2007) أو حمض الليمون وغيرها. وتُستخدم معالجات كيميائية أخرى لتعديل سطح الجسيمات النانوية من أجل تعزيز الاستقرار الغروي و/أو جعل الجسيمات تتوافق مع بيئات محددة. بالرغم من بساطة هذه الطرائق وفعاليتها لكن وجود كميات متبقية من عوامل الإرجاع (أو المثبِّتات) يمكن أن يرفع من مخاوف السمية والبيئية، ممَّا يحدّ من تطبيق هذه الجسيمات النانوية. ويجري حالياً، في هذا السياق، تدارس بعض البولي سَكَّاريدات ذات الفعل المُرجِع لتطوير استراتيجيات مرغوبة أكثر لاصطناع جسيمات نانوية معدنية وتعديل سطحها (V. K. Sharma et al., 2009)، كما هو مفصَّل في المقطع 4 من هذا الفصل.

استُخدم الذهب الغروي منذ أزمنة بعيدة كمادة علاجية، يُقال على سبيل المثال إنّ بارسيلسوس Paracelsus اعتاد أنْ يَصِف غروي الذهب الأرجواني، والمعروف بشراب الذهب Aurum Potable، لتجديد كما كان يُعتقد جسم الإنسان (Pradeep et al., 2009). يعتمد الاهتمام بجسيمات الذهب النانوية حالياً في التطبيقات الطبية الحيوية على خصائصها الضوئية المتناغمة والحساسة للوسط المحيط. تُبدي كرات الذهب النانوية عصابة امتصاص (عصابة رنين البلازمون السطحي (SPR)) حساسية لتركيب الجسيمات وحجمها وشكلها وللمسافة بين الجسيمات وللوسط المحيط للجسيمات النانوية (V. Sharma et al., 2009). يعود أساس تطبيق جزيئات الذهب النانوية من أجل الواسمات البيولوجية والتصوير والاستشعار عن بعد والتشخيص لحساسية عصابة الامتصاص المسجلة بـ SPR (Boisselier & Astruc, 2009; Sperling et al., 2008). عندما تمتص جسيمات الذهب النانوية الضوء عند طول الموجة الموافق لعصابة الامتصاص بـ SPR يُولِّد تبديد الطاقة ارتفاعاً موضعياً في درجة الحرارة، وهو تأثير قيد البحث في العديد من التطبيقات، من ضمنها تحرير كمياتٍ قليلة من الدواء بطريقة ضوئية حرارية (Timko et al., 2010)، ومعالجة الأورام السرطانية برفع درجة حرارة الجسم الداخلية (Jain et al., 2007). بالإضافة إلى ما سبق، تمتلك جسيمات الذهب النانوية خواص مضادةً للأوعية (anti–angiogenic) (أي أنها تُثبِّط تشكُّل ونمو أوعيةٍ دمويةٍ جديدةٍ سرطانية من تلك الموجودة)، ويعتبر هذا التطبيق،كعامل مضاد للأوعية، لجسيمات الذهب النانوية في معالجة السرطان قيد البحث (Bhattacharya & Mukherjee, 2008). تتضمن الطريقة الأكثر شيوعاً لاصطناع جسيمات الذهب النانوية، إرجاع Au(III) إلى Au(0). تبدأ الطريقة من معقدات $HAuCl_4$ باستعمال عوامل مُرجِعة كالليمونات أو بورو هيدريد (Daniel & Astruc, 2004). غالباً ما تُستعمل ثيو الألكانات، كعوامل تثبيت، لتعديل سطوح جسيمات الذهب النانوية، وذلك بالاستفادة من الأُلفة العالية لمرتبطات الكبريت تجاه الذهب. من الممكن أن يختلف حجم وشكل جسيمات الذهب النانوية باستعمال تقنياتٍ اصطناعيةٍ مناسبة بالإضافة إلى الشكل الكروي لهذه الجسيمات (Busbee et al., 2003; Grzelczak et al., 2008; V. Sharma et al., 2009). يعتبر ضبط مورفولوجيا جسيمات الذهب النانوية ميِّزة مهمة لأن عصابة رنين البلازمون السطحي متعلقة بالشكل. من الملائم نقل العصابة الأعظمي لـSPR إلى النافذة البيولوجية للأشعة تحت الحمراء القريبة (NIR) (650–1100nm)، من أجل تطبيقات علاجية مهمة. حيث إنَّ امتصاص هذه الفوتونات عند هذه الأطوال الموجية وتشتُتِها من قبل أنسجة الجسم هو في الحد الأدنى، وبالتالي يكون نفوذها داخل الأنسجة الحية أعمق من تلك العائدة للضوء المرئي. يمكن تحقيق نقل أو انزياح عصابة البلازمون إلى مجال NIR بوساطة قشور الذهب النانوية أو بزيادة التباين المورفولوجي لـ NPs كما في حالة قضبان الذهب النانوية (شكل 3).

3.3. الجسيمات النانوية اللاعضوية المتلألئة luminescent

دُرِست مجموعةٌ متنوعةٌ من الجسيمات النانوية اللاعضوية المتلألئة ضوئياً لعدةِ تطبيقات حيوية ومنها المؤشِّرات الحيوية الضوئية وأجهزة الاستشعار الحيوي (Burns et al., 2006; Jorge et al. 2007). ونذكر من هذه الجسيمات، الجسيمات النانوية لأنصاف النواقل (النقاط الكمومية: QDS)، ومركبات اللانثينيدات (lanthanide) ذات الأبعاد النانوية وجسيمات لابلورية مُطعّمَة (مشوبة) مثل SiO_2. تبدو الجسيمات النانوية المتلألئة كبديل للأصبغة العضوية في التحاليل الحيوية بوساطة التلألؤ الضوئي (شكل 4)، حيث إنّ التحليل بالأصبغة العضوية يُحَدّ بالمجال الضيق عند الأطوال الموجية للامتصاص وبعصابات عريضة للإصدار وبثبات ضوئي منخفض. ومع ذلك، لهذه الأنظمة مزايا ومحدودية نسبة لبعضها بعضاً، ويتوقف ذلك على مجال التطبيق. إنَّ عدداً من الأجسام المفلورة ذات الطبيعة الكيميائية المتميزة متاحةٌ تجارياً للوسمِ الحيوي، ومنها مجموعة متنوعة من النقاط الكمومية ذات السطح الوظيفي.

الشكل 3: صور لمحاليل مائية لقضبان الذهب النانوية مع نسبة متغيرة من الطول إلى العرض وموافقة لصور TEM (مقياس الشريط 100 nm). تتغير نسبة الطول إلى العرض من 1.3 إلى 5 للقضبان القصيرة (EMs a–e) و20 (TEM f) للقضبان الطويلة. في الأسفل: الأطياف الضوئية لجسيمات الذهب النانوية الكروية (بأبعاد 8 nm)، قضبان قصيرة وطويلة (نسبة العرض إلى الطول 3 و20 على التوالي). إعادة الطبع ملائمة مع إذن من (Murphy et al., 2008). حقوق الطبع والنشر 2008 الجمعية الكيميائية الأمريكية.

الشكل 4: اللوحة العليا، من اليسار إلى اليمين: أطياف انبعاث التألق الضوئي (الكثافة مقدرة بوُحدة مطلقة) لـ: i) K11 [TB2 (α− $20H_2O$ [(picOH)7] (P2W17O61) مساحيق بولي أوكسو متالات polyoxometalate (التحريض عند 320 نانومتر) تبيان عصابات الإصدار عائد لانتقالات f الداخلية لـ اللانثينيد؛ ii) ثيوسيانات فلوريسئين (محلول غولي)، وهو جسم عضوي مفلوّر يستخدم عادة في التدفق الخلوي (التحريض عند 350 نانومتر)؛ iii) نقاط كمومية مكونة عضوياً من سيلينيد الكادميوم (CdSe) مع طبقة حماية من ZnS (dcore ~2.8 نانومتر،محلول التولوين)، والتي تبين عصابة الإصدار المثارة الموافقة. تُظهر اللوحة الوسطى صوراً لضوء الأشعة فوق البنفسجية المُشِّع (325 نانومتر). هلاميات الكاراجينان–غابا (k–carrageenan) والتي تحتوي على أجسامٍ مفلورة مُمثلّة بيانيا في اللوحة السفلية.

النقاط الكمومية هي جسيمات نانوية الحجم لأنصاف نواقل تُبدي تأثيرات الحجم الكوانتي نظراً للحجز ثلاثي الأبعاد لحاملات الشحنة (Steigerwald & Brus, 1990). ونتيجة لذلك، تتطور البنية الالكترونية لنصف الناقل من عصابات الطاقة إلى مستويات طاقة منفصلة مع تناقص في حجم الجسيم ليقترب من الأبعاد الجزيئية مما يزيد من فجوة النطاق لنصف الناقل. تبين أنَ حجم الجسيم التابع لامتصاص وإصدار الضوء لعددٍ من المواد، قد استُثمِر في عدةِ تطبيقات مع الاهتمام الكبير في تطبيقات تكنولوجيا النانو الحيوية. لاقت النقاط الكمومية لـ CdSe وInP (ذات الأبعاد النموذجية 1.5–6 نانومتر) اهتماماً خاصاً كواسمات بيولوجية متألقة، وذلك بسبب إمكانية ضبط حجمها التابع وانبعاثها المُشِّع بدقة عبر الطيف المرئي أو باستعمال مواد لها نطاق فجوة ضيق مثل PbS أو PbSe، حيث يمكن للضوء المنبعث أن يمتد إلى الأشعة تحت الحمراء القريبة NIR. حُضِّرت هذه المواد كجسيمات نانوية من النمط نواة–قشرة بشكل غروي، حيث يمتلك قلب هذه المواد (مثال: CdSe, InP) سطوحاً مطلية* (*مُغلَّفة) بقشور نصف ناقل له نطاق فجوة واسع، يُستعمل عادة ZnS (Dabbousi et al., 1997). تُكسِب

المرتبطات العضوية للطبقة الخارجية ثبات غروي لأنظمة هذه الجسيمات وتسمح أيضاً بتفاعلات تبادل سطحية لأغراض محددة كبطاقات حيوية وظيفية. بالمقارنة مع الأصبغة التقليدية، فالنقاط الكمومية QDs مستقرة بشكل ملحوظ تجاه التبييض الضوئي، ولأنها تمتص في مجال الطول الموجي الواسع يمكن لنقاط كمومية ذات حجم مُميَّز أن تُثار معاً لتوليد عُصابات انبعاث والتي تعتمد على حجم الجسيم. تُدخِل هذه المِّيزة المهمة الترميز الضوئي متعدد الألوان باستعمال النقاط الكمومية كواسِم حيوي وفي إجراءات التتبع الحيوي لعدد من التطبيقات السريريَّة. ومع ذلك، تمَّ الحدُّ من استخدامها في عددٍ من التطبيقات نظراً لمخاوف السمية المرتبطة بالنقاط الكمومية QDs.

أُجْرِيتْ أبحاثٌ مكثفةٌ حول مركبات أيونات اللانثينيدات (lanthanide ions) لخاصية التلألؤ الضوئي المُمَيِزة لهذه الأيونات، وخاصةً لتلك التي تقع في وسط السلسلة. وينشأ التلألؤ المُلاحَظ لهذه المواد، عندما يُثار على سبيل المثال في منطقة الـ UV، من انتقالات f f والتي تحدث في أيون اللانثينيد والذي يتغير محيطه الكيميائي من مرتبطات متساندة في المحلول إلى شبكات صلبة (Granadeiro et al., 2009).

يتبين لدى مقارنة مستلزمات انبعاث فعَّال بآلية غير مشِعَّة في المادة مع انبعاث اللانثينيد، بأنها أقل ملاءمة. أدَّى التلألؤ المُلاحظ لهذه المواد وهي Eu(III) و Tb(III) إلى تطوير عددٍ من الأجهزة الفعّالة ضوئياً لاستخدامات عامة مثل أنابيب متألقة وشاشات مُلوَّنة. ويمكن أن يُستفاد من مركبات اللانثينيد ذات الجسيمات النانوية المتلألئة كمواد مُفلورة في التطبيقات السريريَّة والتي تستفيد من العمر الطويل للتألق. إضافة إلى ذلك، تُبدي هذه الأنظمة عصابات انبعاث حادة مُزاحَة بشدة بسبب إثارة خط الطول الموجي (إزاحات ستوك كبيرة).

يَخدم تغليف الجسيمات النانوية NPs المتألقة في عدة أغراض ويُنْجز هذا التغليف باستعمال مواد رابطة متنوعة. وتمَّ استعمال التغليف بالسيليكا والتغليف بالبوليمر بكثرة. يتضمن التغليف بالسيليكا نمو قشور SiO_2، وتُتبْع في كثير من الأحيان بحلمهة المادة الأولية تترا هيدرو سيليكات، بوجود المواد المُفلوَرة المذكورة سابقاً. تُقدِّم الأدبيات عدداً من الأمثلة لجسيمات نانوية تحتوي على مواد مُفلورَة مُغَلِّفة بالسيليكا غير المتبلورة، ومنها أصبغة عضوية (Ow et al., 2005) ومعقدات اللانثينيدات (Granadeiro et al., 2010; Soares–Santos et al., 2003) وعناقيد الذهب (Guével et al., 2011) والنقاط الكمومية (Darbandi et al., 2005) والتي تعتبر من بين أنظمة متلألئة أخرى (Burns et al., 2006). تُوفِّر السيليكا المستخدمة لتغليف المواد المُفلورة مساحة كبيرة لعدد من الإجراءات الوظيفية المعروفة في الكيمياء ويمكن تطبيقها مباشرة. وبالتالي يجري ملاءمة استراتيجيات كيميائية متنوعة لمشتقات السيليكا وفقاً للتطبيق الحيوي المُتوخَّى. يمكن لقشور السيليكا كطبقة واقية أنْ تُحِدّ من عملية التبييض للمواد المُفلوَرة، حيث لهذه القشور ارتباط خاص بالتحاليل الحيوية في الوسط الفيزيولوجي. تُشير تقارير سابقة متعلِّقة بامتصاص أصبغة عضوية على سطوح السيليكا إلى احتمالات أخرى ضمن هذا الميدان الهائل من المواد المُركَّبَة النانوية للسيليكا (G. Wu et al., 1997).

يمكن تغليف عدة مواد مُفلورة بمجموعة متنوعة من البوليمرات كما يحدث في طلاء (coating) السيليكا، وحتى في هذه الحالة لابد أن يؤخذ بعين الاعتبار مسألة التوافقية الحيوية اعتماداً على نوع البوليمر. دُرِست بوليمرات اصطناعية للحصول على جسيمات مواد مُركَّبَة نانوية متألقة والتي تُشكِّل قاعدة لإنتاج أنظمة متعددة الوظائف (مثال: التألق والمغناطيسية).

كثيراً ما اسُتعمِلت الجسيمات النانوية الغروية الكارهة للماء كمواد مالئة في موضع (in situ) البلمرة على شكل مُستحلَب دقيق والتي تؤدي إلى الحصول على مواد مُركَّبَة نانوية بشكل مستحلبات مائية ثابتة (Esteves et al., 2005) أو بشكل أغشية مُغلفَّة بالتدوير (Esteves et al., 2007). وقد تمَّ دراسة عددٍ من البوليمرات في هذا السياق. اسُتعمِل، على سبيل

المثال، بولي أكريلات والبوليمرات التشاركية المشتقة منه للحصول على جسيمات مواد مُركَّبَة نانوية متألقة للاستفادة منها في تصوير السرطان واستهدافه (X. Gao et al., 2004).

إنَّ تطويرَ مواد مُركَّبَة نانوية حيوية تتكون من بوليمرات طبيعية، كطور رابط، مندمجة مع مواد مُفلورة لاعضوية قد استثمرت بشكل قليل. ومن الأمثلة على ذلك، اصطناع جسيمات الكيتوزان المندمج مع النقاط الكمومية QDs لـ CdSe/ZnS والتي تمتلك سابقاً سطحاً مُعدَّلاً بـ 3-مركبتو حمض البروبيونيك، ومن ثم تتشابك الزمر الكربوكسيلية الحرة لهذا الحمض مع زمر الأمين للكيتوزان مما يؤدي إلى تشكيل مادة مُركَّبَة بمردود كوانتي 11.8% (Nie et al., 2006). دُرِست المواد المُركَّبَة النانوية القابلة للتحلل الحيوي والتي تضم QDs في الكرات النانوية لبولي (D,L-لاكتيد-تشاركي-غليكلوليد) (D,L- lactide-co-glycolide) كمواد مُفلوَرة مع تحسين كفاءة النقل داخل الخلية، ولا يزال هناك تقييد قوي لاستعمال QDs بشكلٍ مُجرَّد لوسم الخلية وتصوير الأهداف السيتوبلازمية (Kim et al., 2008). تم تحضير كرات ميكروية أساسها بولي سَكَّاريد متعدد الوظائف باستعمال المادة المُركَّبَة بولي (ستيرين-بلا ماء الماليئيك) المتألق/المغناطيسي (0.15-0.7μ m) والذي يمكن أن يقترن عن طريق زمر بلا ماء الحمض السطحية بالهيبارين. تحتوي المادة المُركَّبَة على معقد فتالات Eu(III) كمادة مُفلْوَرة والمغنتيت النانوي الحجم كمُشغِّل مغناطيسي magnetic driver (Qiu et al., 2005). يُعتبر تطوير جسيمات مواد مُركَّبَة نانوية متعددة الوظائف في الوقت الحالي من البحوث النشطة، والتي تتطلب استراتيجيات كيميائية تتضمن تصميمَ مواد مُركَّبَة نانوية مُبتكرة (Corr et al., 2008).

4. استراتيجيات كيميائية تحضيرية لمواد مُركَّبَة أساسها بولي سَكَّاريد

سوف نوجِّه اهتمامنا هنا على محاولات اصطناعية لإنتاج مواد مُركَّبَة نانوية حيوية تحتوي على طور رابط من بولي سَكَّاريد وأطوارٍ مُبعثَرةٍ أو مُشتتَة من جسيمات نانوية لاعضوية. تتضمن الإستراتيجيات الإجمالية لتحضير مواد مُركَّبَة نانوية أساسها بولي سَكَّاريد، تغليف الجسيمات النانوية اللاعضوية المُتشكِّلة مسبقاً في البوليمر الحيوي *(خارج موضع) (ex situ)* أو *في موضع (in situ)* اصطناع الجسيمات النانوية بوجود البوليمرات الحيوية.

يسمح الاصطناع في موضعه بتشتت دقيق أكثر للجسيمات النانوية داخل الطور الرابط البوليمري. لكن لا يزال التحكم بحجم وشكل الجسيمات النانوية المُصنَّعة بوجود البوليمر، يُشكل تحدياً. تكون عادة الجسيمات النانوية المُصنَّعة في موضعها متعددة التشتت مما يُقيِّد من تطبيق المواد المُركَّبَة، حيث أن معظم خصائص الجسيمات النانوية اللاعضوية تعتمد على الحجم والشكل (مقطع 3). للتغلب على هذه القيود، يُعتبر تغليف البوليمر الحيوي بجسيمات نانوية مُتشكِّلة مسبقاً بديلاً مهماً.

يمكن للمواد المُركَّبَة النانوية والتي أساسها بولي سَكَّاريد أن تكون بشكل شبكات عيانيَّة (مواد مُركَّبَة كُتلية) أو تُجزّأ إلى أبعاد أصغر في مجال الميكرون ودون الميكرون. تمتلك أنظمة الجسيمات النانوية مَيِّزات فريدة للتطبيقات الطبية الحيوية كالاستيعاب الخَلوي، نظراً لأبعادها المُصغّرة. سنصِف في هذا المقطع باختصار الاستراتيجيات التحضيرية ذات الصلة للحصول على جسيمات نانوية مُركَّبَة للبولي سَكَّاريد مع ضبط حجم وتوزع الحجم الضيق لهذه الجسيمات.

4.1. مواد مُركَّبَة مُحضَّرة بالكُتلة

تتكون استراتيجيات تحضير مواد مُركَّبَة نانوية وظيفية للبولي سَكَّاريد خارج الموضع عموماً من تغليف الجسيمات النانوية اللاعضوية المُتشكِّلة مسبقاً بوساطة البوليمر الحيوي. نظراً لطبيعة البولي سَكَّاريدات المُحبَّة للماء، تُشتَّت الجسيمات النانوية أولاً في الماء ومن ثُمَّ يُنجز التغليف من مزيج متجانس للحلالة المائية للجسيمات النانوية مع محلول مائي من البوليمر الحيوي.

تُستعمل هذه الطريقة بشكل مُوسَّع لتحضير المواد المُركَّبَة الوظيفية للكيتوزان (Liu & Huang, 2010; Matteini et al., 2010)، والألجينات (Brulé et al., 2011; Marsich et al., 2011)، والديكستران (Hong et al., 2009) والصمغ العربي (Banerjee & Chen, 2007) من بين بوليمرات أخرى تحتوي على أطوار لاعضوية مُشتَّتَة مثل جسيمات نانوية مغناطيسية (مثال: أكاسيد الحديد) وجسيمات نانوية ضوئية فعّالة (مثال: الذهب). يعتمد تطوير مواد مُركَّبَة نانوية حيوية باستعمال هذه الإستراتيجية، كما هو متوقع، على إمكانية إنتاج جسيمات نانوية بالوظيفة المطلوبة (ضوئية أو مغناطيسية أو بيولوجية)، وبالأجزاء الكيميائية المرغوبة على سطوحها. ولا تُوفِّر هذه الإمكانية فقط التوافق الكيميائي بين مكونات المادة المُركَّبَة وإنَّما تكون حاسمة لضمان الأداء المطلوب للمادة.

تتألف استراتيجيات تحضير المواد المُركَّبَة للبولي سَّكَّاريدات في موضعها والمُوضَّحة هنا من اصطناع المواد المالئة النانوية اللاعضوية بوجود البولي سَّكَّاريد. تمتلك معظم البولي سَّكَّاريدات في المحاليل المائية، نظراً لزمرها الوظيفية المُحدَّدة (الجدول 1)، إمكانية التفاعل مع أيونات المعدن الموجبة عبر ذرَّات الأكسجين الغنية بالالكترونات. تصلح أيونات المعدن في بعض الحالات كعوامل تشابك لسلاسل البولي سَّكَّاريد وتُعزِّز من تشكيل شبكة هلامية مائية hydrogel. يُشكل الكارجينان مواد هلامية بوجود كاتيونات أحادية وثنائية التكافؤ نظراً لتكوين تشكيل حلزوني مزدوج وتجمع حلزوني (Stephen, 1995). يمكن لوحدات حمض الغلورنيك guluronic acid لبولي سَّكَّاريد الألجينات تشكيل شبكة مع محاكاة للتجاويف "صندوق البيض" بوجود كاتيونات ثنائية التكافؤ (Braccini & Perez, 2001). تُستعمل شبكة البوليمر كنموذج لنمو بُنى نانوية مختلفة، من ضمنها جسيمات نانوية مغناطيسية ومعدنية. يُستعمل كل تجويف في الشبكة لتنوِّي جسيمات نانوية، ويؤدي دورَ بيئةٍ مقيَّدةٍ تحُدّ من نمو جُسيمات مُتوَلِدّة. كما أن الزمر الوظيفية للبوليمر الحيوي ستُظهِر تجانس تجاه أيونات معدنية ويمكن أن تُحدِّد الخصائص المورفولوجية والكيميائية للطور اللاعضوي الناتج.

4.1.1. جسيمات نانوية مغناطيسية

من بين عدة طرائقٍ تجريبيةٍ طُوِّرت لاصطناع جسيمات نانوية لأكسيد الحديد المغناطيسي (Dave & Gao, 2009; Jeong et al., 2007; Laurent et al., 2008; Lu et al., 2007)، يتطلب بعضٌ منها مذيباتٍ عضوية ودرجة حرارة عالية ولا تتوافق هذه الشروط مع الطبيعة المحبة للماء والخصائص الحرارية لمعظم البولي سَّكَّاريدات الطبيعية. لذلك أُنجِز نمو الجسيمات النانوية لأكسيد الحديد المغناطيسي بمساعدة البولي سَّكَّاريد باستعمال طرائق كيميائية تتطلب شروطاً لطيفة كتقنية الترسيب التشاركي. تتألف هذه الطريقة من ترسيب تشاركي لمزيج متكافئ (ستكيومتري) من أملاح الحديدي (II) والحديد (III) في أوساط مائية بوجود أساس وغياب الأكسجين. إنها طريقة بسيطة وتُنتج كمية كبيرة من جسيمات نانوية، بالرغم من أنها لا تسمح بالمراقبة الدقيقة للحصول على جسيمات ذات حجم أكبر.

استُعمِل الكارجينان بنجاح كمُثبِّت غُرويٍّ في أثناء اصطناع جسيمات Fe_3O_4 النانوية البارا مغناطيسية الفائقة بطريقة الترسيب التشاركي (Daniel–da–Silva et al., 2007; Jones et al., 2000). حَث الكارجينان على تشكيل جسيمات أصغر، بالإضافة إلى منع التكتل الآني للجسيمات النانوية، عند مقارنة هذه الطريقة بطريقة اصطناع الترسيب التشاركي التقليدي، وسمح بضبط الثبات الكيميائي لـ Fe_3O_4 تجاه الأكسدة باختيار دقيق لنوع الكارجينان وتركيزه (Daniel–da–Silva et al., 2007). تُعتبر هذه النتيجة هامة حيث يمتلك المغميت، المنتج الذي ينشأ في هذه الحالة عن أكسدة المغتيت، مغناطيسية أقل تشبُعاً من المغنتيت.

تمّ اصطناع الجسيمات النانوية لأكسيد الحديد المغناطيسي أيضاً بوجود بولي سَّكَّاريدات أخرى مثل النشاء (D. K. Kim

et al., 2003) والألجينات (Morales et al., 2008; Naik et al., 2005) والدكستران (Dou et al., 2008) والكيتوزان (Hernandez et al., 2009)، باستعمال طريقة الترسيب التشاركي. يُقلِّص وجود جزيئات النشاء حجم جسيمات Fe_3O_4 النانوية إلى 6 نانومتر وضُبط تكتل الجسيمات النانوية المُغلَّفة لدى تفكك الروابط الغليكوزيدية للبوليمر مِمَّا يسمح بتحضير جُسيمات مواد مُركَّبَة مغناطيسية لها متوسط حجم أصغر من الجسيمات النانوية المغناطيسية المُغلّفة بالديكستران المُتاح تجارياً. أظهرت جُسيمات Fe_3O_4 النانوية المُغلَّفة بالنشاء توافقية حيوية واختُبِرت داخل الخلية الحية (in vivo) لمراقبة دماغ الفئران باستعمال التصوير بالرنين المغناطيسي (MRI) (D. K. Kim et al., 2003). أنتج تشكل جسيمات Fe_3O_4 النانوية داخل حبات الهلام المائي للديكستران المُتشكِّل مُسبقاً (Dou et al., 2008)، جسيمات مُركَّبَة بارا مغناطيسية فائقة بقيم مغناطيسية مُشْبَعَة مُماثلة لتلك الجسيمات النانوية لـ Fe_3O_4 المُحضَّرة بطرائق الترسيب التشاركي النموذجي. مما يجعل هذه المواد مفيدة في مجال التطبيقات الطبية الحيوية. وُجِد أنّ تشكيل جسيمات المغنتيت النانوية داخل الكيتوزان باستعمال طريقة الترسيب التشاركي يعتمد على تركيز البولي سكاريد وهو الكيتوزان (Hernandez et al., 2009). يتم تشكُّلَ هيدروكسيد الحديد غير المغناطيسي بدلاً من المغنتيت إذا كان تركيز الكيتوزان فوق 3% وزناً. حُدِدَّ الانتشار البطيء للأجزاء OH من خلالِ وسط البوليمر اللزج كتفسيرٍ مُحتملٍ للتأثير الملحوظ.

4.1.2. جسيمات نانوية معدنية

تُصنَّع عادة جسيمات الذهب والفضة النانوية بطرائق كيميائية تتضمن إرجاع أيونات المعدن بوجود عامل مُثبِّت لمنع تكتل الجسيمات النانوية. تؤدي البولي سكاريدات دور عوامل مُثبِّتة نظراً لقدرتها على التساند مع أيونات المعدن. ومن ثم يمكن إرجاع معقد بوليمر–أيون المعدن في شروط معتدلة، مما يُنتِج تشكل جسيمات بحجم أصغر وتوزع حجم أضيق من تلك الناتجة عند غياب البوليمر. فعندما يحدث الإرجاع، تُضعِف سلاسل البولي سكاريد تكتل الجسيمات النانوية. نذكر بعض الأمثلة للبولي سَكَّاريدات المُسجلّة كعوامل تثبيت لاصطناع الجسيمات النانوية المعدنية: الكيتوزان (Božanić et al., 2010; Travan et al., 2009)، النشاء (Raveendran et al., 2006) والصمغ العربي (Gils et al., 2010) والألجينات (Jaouen et al., 2010). بالإضافة إلى قدرة البولي سكاريدات على تعقيد أيونات المعدن، فإنها تُبدي خصائص مُرجِعة وبالتالي تلعب دورَ عاملٍ مُثبِّتٍ ومُرجِع في اصطناع الجسيمات النانوية المعدنية. يمكن لهذه الوظيفة المزدوجة للبولي سَكَّاريد أنْ تكون ميِّزة في الاصطناع النظيف للجسيمات النانوية المعدنية، حيث يمكن تجنب دمج المواد الكيميائية المتداخلة والمؤذية والتي تَحُدُّ من استعمال المواد المُركَّبَة المعدنية في التطبيقات الحيوية. حُضِّر بنجاح تِبعاً لهذه الإستراتيجية جسيمات الذهب والفضة النانوية باستعمال الكيتوزان (Huang & Yang, 2004; Laudenslager et al., 2008) والهيبارين (Y. Guo & Yan, 2008; Huang & Yang, 2004; Kemp et al., 2009b) وحمض الهيالورونيك (Hyaluronan) (Kemp et al., 2009b). أظهرت جسيمات الذهب والفضة النانوية المُحضَّرة باستعمال كربوكسي ميتيل الكيتوزان (CMC) توزعَ حجم للجسيم مشابهاً لتلك المُحضَّرة باستعمال الكيتوزان (Laudenslager et al., 2008)، بالرغم من امتلاك CMC قدرة أعلى مُسجلّة على مخلبة المعدن من الكيتوزان. ولكن تختلف قدرة كل البوليمرين على تحقيق ثبات الجسيمات، وأظهرت الجسيمات المُحضَّرة باستعمال CMC تكتلاً أكبر. يمكن تفسير الاختلافات المُسجلّة بين كربوكسي ميتيل كيتوزان CMC والكيتوزان إلى إمكانية التشابك المنخفض لـ CMC مقارنةً بالكيتوزان.

وُجِدَ أنَّ استعمال الهيبارين كعامل مُرْجِع/مُثبِّت هو لضبط توزع حجم جسيمات الذهب النانوية، ويتضاءل حجم الجسيم بزيادة تركيز الهيبارين (Y. Guo & Yan, 2008). أظهرت جسيمات الذهب والفضة النانوية المُحضَّرة باستعمال حمض الهيالورونيك

توزع أوسع لحجم الجسيم من تلك المُحضَّرة بوجود الهيبارين (Kemp et al., 2009b). احتفظت المواد المُركَّبَة النانوية المعدنية المرتكزة على الهيبارين بخصائص فعَّاليتها المضادة للتخثر وخصائصها المضادة للالتهاب وهو ما أكدته الاختبارات في المُختبر وداخل الجسم الحي (Kemp et al., 2009a). يُجنِّب استعمال البولي سَّكَّاريد الهيبارين كعامل مُرْجِع ومُثبِّت، في أنٍ معاً، هناك الحاجة إلى خطوات تنقية وسطية لإزالة آثار الكواشف الضارة.

4.2. جسيمات نانوية للمادة المُركَّبَة

يمتلك استعمال الجسيمات النانوية للبولي سَّكَّاريد جذوراً في أبحاث إيتاء الدواء كحاملاتٍ نانوية من أجل تطبيقاتِ إيتاء الدواء إلى الهدف الموضعي (Liu et al., 2008). امتدَّ تطبيق الجسيمات النانوية للبولي سَّكَّاريدات أيضاً إلى مجالات أخرى طبية حيوية كالتصوير الطبي وارتفاع درجة الحرارة. يمكن تحقيق التطبيق السابق بإدخال جسيمات نانوية لاعضوية والتي تَمنح وظائف جديدة للجسيمات النانوية للمادة المُركَّبَة الناتجة.

يمكن تحضير جسيمات نانوية للبولي سَّكَّاريد المُرَّكب بقطر يتراوح من عشرات إلى مئات النانومتر باستعمال تقنيات الاستحلاب. حُضِّرت على سبيل المثال جسيمات الكيتوزان النانوية الحاملة لنقاط كمومية من CdTe وجسيمات المغنتيت النانوية، متوسط حجمها 100 نانومتر، باستعمال مستحلبات ميكروئية ماء/زيت (W/O) (Li et al., 2007). أظهرت جسيمات المادة المُركَّبَة خصائص بارامغناطيسية فائقة وخصائص متألقة مرغوبة لتصوير متعدد الوسائط وفُحِصت في المختبر (in vitro) لتحرير دواء مضبوط الـ pH. تمَّ تحضير هلام نانوي له حساسية حرارية من المغنتيت/k–الكارجينان بمتوسط حجم 50 نانومتر وتوزع حجم ضيق باستعمال مستحلبات ماء/زيت (W/O) (شكل 5) (Daniel–da–Silva et al., 2009). أبدى الهلام النانوي المغناطيسي خصائص بارامغناطيسية فائقة في درجة حرارة الغرفة وقد أظهر أيضاً سلوكاً حساساً للحرارة في مجال درجة الحرارة بين 37°C–45 وهو أمرٌ ضروريٌ من أجل تطبيقات النقل المضبوط حرارياً. تمَّ ارتباط الهلام النانوي بنجاحٍ مع الجسم المضاد عن طريق تفاعل ثنائي ايميد الكربون (سيان أميد) الوسطي، وبعد إدخال زمر كربوكسي ميتيل إلى السطح، مما يُظهر قدرة هذه المواد المُركَّبَة لنقل الدواء إلى الهدف الموضعي.

الشكل 5: مخطط المراحل الاصطناعية المُشارِكة في تحضير الارتباط الحيوي لجسيمات الهلام المائي المُركَّبَ النانوية لـ κ–الكارجينان المغناطيسي. حُضِّرت أولاً المادة المُركَّبَة النانوية المغناطيسية بالكتلة (a) ومن ثم رُبِطت بالمُفاعلات النانوية باستعمال مستحلبات ميكروئية (b). اقُترِنت جسيمات المادة المُركَّبَة النانوية بالجسم المضاد بعد إدخال زمر كربوكسي ميتيل إلى السطح (c). أظهرت صورة TEM لجسيمات المادة المُركَّبَة النانوية نواة مُظلِمة داخلية والتي تشير إلى وجود جسيمات نانوية مغناطيسية (أعيد طبعها مع أخذ الإذن من (Daniel–da–Silva et al., 2009)). حقوق الطبع والنشر لـ IOP 2009 المحدودة

5. التطبيقات الحيوية لمواد مُركَّبَة نانوية أساسها بولي سَّكَّاريد

دُوِّنتْ التطبيقات الحيوية الأكثر تمثيلاً للمواد المُركَّبَة النانوية المرتكزة على البولي سَّكَّاريد وبعض الأمثلة التوضيحية لأنظمة المواد المُركَّبَة النانوية الحيوية، من الأدبيات في الجدول 2:

التطبيقات		مواد مُركَّبَة نانوية حيوية	المراجع
تقانة حيوية	فصل حيوي	دكستران / Fe_3O_4 صمغ عربي / Fe_3O_4 كيتوزان / Fe_3O_4	(Heebøll–Nielsen et al., 2004) (Batalha et al.,2010) (Liu et al., 2009)
	وسم حيوي و استشعار حيوي	كيتوزان / Au, Ag ألجينات / Au, Ag كيتوزان / QDs	(Santos Jr. et al.,2004; Wei et al.,2009) (Lim et al.,2010 ;Saha et al.,2009) (Tan & Zhang. 2005)
	مضاد ميكروبي	كيتوزان / Ag حمض الهيالورنيك / Ag	(Potara et al., 201; Travan et al., 2009)

			(kemp et al., 2009a)
طبي حيوي	تصوير سريري	Fe_3O_4 / دكستران	(Chachuat & Bonnemain 1995; Corot et al., 2006)
	إيتاء الدواء	Fe_3O_4 / ألجينات Fe_3O_4 / كيتوزان Fe_3O_4 / هيبارين	(Brulé et al., 2011) (Hu et al., 2007) (Khurshid et al., 2009)
	معالجة السرطان بارتفاع الحرارة	Fe_3O_4 / كيتوزان Fe_3O_4 / أسيتات البولولان	(Zhao et al., 2009) (Gao et al., 2010)

الجدول2 : أمثلة على تطبيقات حيوية لمواد مُركَّبَة نانوية أساسها بولي سَكَّاريد

5.1. تطبيقات التقانة الحيوية

5.1.1. الفصل الحيوي

استُكشِف العديد من البولي سَكَّاريدات لطلاء أو تغليف سطح جسيمات نانوية مغناطيسية لتطبيقات مستهدفة في عمليات الفصل الحيوي او تغليف السطوح (Dias et al., 2011). تحمي البولي سَكَّاريدات القلب المغناطيسي الداخلي وتوَّفِّر أجزاء وظيفية لتعديل إضافي مع مُرتبِطات مُحدَدِة أخرى. على سبيل المثال، اختُبِرت جسيمات نانوية مغناطيسية مُغلَّفِة بالديكستران ومُزوَدِّة بزمر وظيفية مع مُرتبِطَات مختلفة لفصل لِيكْتينات من مُستَخلصات نباتية، باستعمال تقنية الفصل المغناطيسي ذي التدرج الكبير (Heebøll–Nielsen et al., 2004). عُدِّلت الجسيمات النانوية لأكسيد الحديد المُغلَّف بالصمغ العربي، وظيفياً بمرتبطات الترايازينين مع تخصيصها للأجسام المضادة، واستُعملت بنجاح لتثبيت الأجسام المُضادة (Batalha et al., 2010).

نظراً للقدرة الداخلية للبولي سَكَّاريدات للتساند مع أيونات المعدن، استُكشِفت جسيمات نانوية مغناطيسية أساسها بولي سَكَّاريد لتنقية المياه بمساعدة مغناطيسية (Ambashta & Sillanpää, 2010; Liu et al., 2009). تُوَفِّر البولي سَكَّاريدات ميزَةً بأنَّها مواد ماصة حيوية biosorbents وذات تكلفة منخفضة قادرة على إزالة مستوياتٍ ضئيلةٍ من أيونات المعدن الثقيلة. يُحرِّر اتحاد هذه الأيونات مع الجسيمات النانوية المغناطيسية المواد ذات السطح الكبير والتي يمكن فصلها بسهولة من مياه الصرف الصحي بوساطة الفصل المغناطيسي.

5.1.2. الوسم والاستشعار الحيوي

من المتوقع أن تكون الجسيمات النانوية المُتلألئة كالنقاط الكمومية واعدة لكشف المؤشرات الحيوية خارج الجسم (Jaiswal & Simon, 2003; Wu & Bruchez, 2003). ومع ذلك، فإنَّ استعمالها في شروط الجسم الحي يثير مخاوف السمية. تَوافَر بأنَّ تغليف النقاط الكمومية بالبولي سَكَّاريدات كالألجينات والكيتوزان وسلفات الديكستران يمنع تسرب البلورات النانوية من الكبسولات الميكروئية (Gaponik et al., 2003). أُثبِتَ مؤخراً بوساطة اختبارات الخلية في المختبر بأن استعمال الكيتوزان لتغليف النقاط الكمومية من CdSe/ZnS يُحسِّن بدرجة كبيرة التوافقية الحيوية لهذه الجسيمات (Tan & Zhang, 2005) مِمَّا يجعل للمواد تطبيقاً كامناً داخل *الجسم الحي* في الكشف الحيوي الضوئي.

تسمح مطيافية SERS، وهي تقنية تحليلية راسخة، بالكشف عن جزيئات مُمتزَّة على سطح جسيمات الذهب والفضة. بدت هذه الطريقة الطيفية الاهتزازية، مع تطوير أدواتٍ آلية وموادٍ للمنشآت جديدة، طريقة فعَّالِة لكشف جزيئة وحيدة. تُلاقي هذه التقنية اهتماماً كأداة تحليلية حيوية حيث إنها تُستعمل لاستخراج معلومات من عيِّنات مُعقدَّة كالموائع البيولوجية والأنسجة والخلايا الحية

(Abalde–Cela et al., 2010). اسُتعمِلت المواد المُركَّبَة النانوية للكيتوزان والألجينات مع الذهب والفضة بنجاح كركائز في تحليل آثار ضئيلة باستعمال SERS (Saha et al., 2009; Santos Jr. et al., 2004; Wei et al., 2009). تمَّ أيضاً دراسة السيللوز النباتي والجرثومي كطورٍ رابطٍ لصنع موادٍ مُركَّبَة تحتوي على جسيمات نانوية من الفضة Ag والتي سمحت بتطوير ركائز SERS حساسة وقيد التداول (Marques e t al., 2008). يمنح استعمال البولي سَّكَّاريد الرُكازة المرونة وإمكانية النقل وهو أمرٌ ضروريٌ لتوسيعِ نطاق تطبيقاتِ هذه التقنية.

قد ذُكِرت المواد المُركَّبَة الهلامية التي تحتوي على معادن نانوية لإنشاء أجهزة استشعار حيوية ضوئية. وقد أظهرت، على سبيل المثال، المواد المُركَّبَة للكيتوزان والألجينات مع الذهب نتائج جيدة كأجهزة استشعار للغلوكوز (Du et al., 2007; Lim et al., 2010). عُرِضَ الهلام المائي للألجينات لتوفير وسيلة وقائية للمُسْتقبِل الحيوي أكسيداز الغلوكوز (Lim et al., 2010).

5.1.3. مضادات الأحياء الدقيقة

إنَّ استعمال الفضة وأملاح الفضة في المنتجات التجارية لأغراضٍ مضادةٍ للأحياء الدقيقة واسعُ الانتشار نسبياً. ولكن أظهرت الدراسات في العقد الأخير أنَّ الجسيمات النانوية للفضة حسَّنتْ مِن الخصائص المضادة للجراثيم أكثر من الفضة السائبة، وأنَّ التراكيز المولية النانوية لجسيمات الفضة النانوية فعَّالة أكثر من التراكيز المولية الميكروئية لأيونات الفضة (Kong & Jang, 2008). أدى ذلك، بالتالي، إلى زيادة الاهتمام بالمواد التي تحتوي على فضة نانوية. وسُجِلَّ في هذا السياق عدد من المواد المُركَّبَة النانوية من الفضة والتي أساسها بولي سَّكَّاريد (Liu & Huang, 2010; Kemp et al., 2009a; Travan et al., 2009; Vimala et al., 2010). تُبدي هذه المواد فعَّالية مُضادة للأحياء الدقيقة ويمكن أنْ تُؤخَذ بعين الاعتبار من أجل تطبيقات في ضمادات الجروح ولأغراض تنقية المياه. يُقدِم السيللوز البكتيري في هذا المجال إمكانيات عِدَّة وسُجِّلت الفعالية المضادة للأحياء الدقيقة للمواد المُركَّبَة النانوية المُشتقة من الفضة (Pinto et al., 2009). يلعب البولي سَّكَّاريد دوراً مهماً في هذه المواد كمُثبِّت، مما يمنع من تكتُّل الجسيمات النانوية. تُظهِر كذلك المواد المُركَّبَة النانوية للبولي سَّكَّاريد فعَّالية تآزرية مضادة للجراثيم وتُبدِي فعَّالية مضادة للجراثيم أعلى من مكوناتها المفصولة، كما لوحِظ حديثاً للمواد المُركَّبَة كيتوزان – فضة (Potara et al., 2011). بالرغم من الاستعمال المتنامي لمواد الفضة النانوية، لم تُوضَّح تماماً النتائج المُحتمَلِة على صحة الإنسان والبيئة (Marambio–Jones & Hoek, 2010). قد يكون تثبيت جسيمات الفضة النانوية في المواد الهلامية للبولي سَّكَّاريد إستراتيجية واعدة للرد على مخاوف السُميَّة، بمنع استبْطان خلية من جسيمات الفضة النانوية دون التأثير على الفعَّالية المضادة للأحياء الدقيقة (Travan et al., 2009).

5.2. تطبيقات طبية حيوية

5.2.1. التصوير السَّريرِيّ

تُستعمل أكاسيد الحديد المغناطيسية حالياً كعوامل تباين في التصوير بالرنين المغناطيسي (MRI) (Corot et al., 2006). تتضمن التراكيب التجارية المُتاحة جسيماتٍ نانوية لأكسيد الحديد مُغلّفَةً (coated) بالديكستران وبكربوكسي ميتيل ديكستران (Endorem® و Resovist® على الترتيب) وتراكيب أخرى أساسها بولي سكاريدات قيد التقييم (Shen et al., 2003). يَزيد طلاء البولي سكاريد من زمن الدورة الدموية ويُحسِّن من كفاءة الكشف عن خلايا السرطان. وتسمح الزمر الوظيفية للبولي سكاريد، كذلك، من اقتران حيوي إضافي لخلية مستهدفة مُحدّدِة.

5.2.2. إيتاء الدواء

إنَّ المواد المُركَّبَة النانوية المغناطيسية للبولي سَكَّاريد مفيدةٌ كحوامل نانوية لإيتاء الدواء المُوجَّه مغناطيسياً. يُثبِّت البولي سكاريد، كطور رابط، الجزيئات الفعّالة حيوياً المُغلَّفَة مما يمنع من فقدانها أو تدرُّكِها في أثناء النقل، في حين تُتيح مغناطيسية الحامل استهداف الدواء لمواقع مُحدَّدِة حين تطبيق حقل مغناطيسي، والتقليل من أي آثار جانبية. من بعض الأمثلة عن البولي سَكَّاريدات والتي دُرِست في تحضير مواد مُركَّبَة مغناطيسية لإيتاء الدواء: الألجينات والهيبارين والصمغ العربي (Dias et al., 2011).

عندما تقترن البولي سَكَّاريدات التي تُشكِّل شبكات حسَّاسة للتغيرات البيئية (مثل: درجة الحرارة، الإجهاد الميكانيكي) مع الطور النانوي اللاعضوي والذي يحمل وظائف مغناطيسية و/أو ضوئية فإنها تُمَكِّن المواد المُركَّبَة من الاهتمام بإيتاء الدواء بالإثارة عن بعد (Timko et al., 2010). تُولِّد الزيادة الموضعية في درجة الحرارة المُعزَّزة بوساطة الجسيمات النانوية المغناطيسية عند تفعيلها بوساطة حقل مغناطيسي متناوب أو بوساطة جسيمات الذهب النانوية وعند تفعيلها بوساطة إشعاع ضوئي مناسب، تغيراتٍ بنيويةٍ في البولي سَكَّاريد الحساسِ حرارياً وتضبُط تحرير الدواء المُغلَّف. قد تمَّ تحقيق مُقاربة الإثارة، المشار إليها، في المواد المُركَّبَة المغناطيسية للألجينات (Brulé et al., 2011) والكيتوزان (Hu et al., 2007) وفي جسيمات الذهب النانوية المحتوية على بوليمرات اصطناعية حساسة للحرارة (Shiotani et al., 2007). تكمن ميِّزة هذه الإستراتيجية أنَّها تُزَوِّد عند الطلب مواصفات تحرير الدواء وفقاً لاحتياجات كل مريض.

5.2.3. معالجة السرطان بالهايبرثيرميا (ارتفاع درجة الحرارة)

الهايبرثيرميا هي طريقة لمعالجة السرطان في مناطق مُحدَدَّة من الجسم تخضع لزيادة موضعية في درجة الحرارة لتلف وقتل الخلايا السرطانية، أو لجعل الخلايا السرطانية أكثر حساسية لتأثيرات المعالجات الأخرى (العلاج الإشعاعي أو العلاج الكيميائي). تُحقَّق الزيادة الموضعية في درجة الحرارة بتعريض الجسيمات النانوية المغناطيسية إلى حقل مغناطيسي متناوب (ارتفاع درجة الحرارة المغناطيسي). يمكن الحصول، بدلاً من ذلك، على الاجتثاث الحراري بتعريض جسيمات الذهب النانوية أو القشور النانوية إلى الأشعة تحت الحمراء القريبة (Cherukuri et al., 2010; Sakamoto et al., 2010).

يتمثل التحدي بارتفاع درجة الحرارة لمعالجة موقع الورم السرطاني في التسخين الموضعي، دون التأثير على الأنسجة السليمة المحيطة بالورم (Cherukuri et al., 2010). إذا امتلكت الجسيمات النانوية عامل استهداف مُحدَّد فيمكن زيادة كفاءة العلاج. يبدو تغليف الجسيمات النانوية باستعمال البولي سَكَّاريدات إستراتيجية مفيدة لتزويد الجسيمات النانوية بزمر وظيفية حيوية تحتوي على أجزاء استهداف ملائمة. تمَّ تدارس الجسيمات النانوية المغناطيسية المُغلَّفة بالكيتوزان (Zhao et al., 2009) وأسيتات البوللولان pullulan acetate (Gao et al., 2010) لارتفاع درجة الحرارة المغناطيسي.

5.3. الملاحظات الختامية والاتجاهات المستقبلية

انكبَّ مزيد من الاهتمام في العقود الماضية على مزج الجسيمات النانوية اللاعضوية مع البولي سَكَّاريدات للاستفادة من مزايا كل من مُكونيّ المادة المُركَّبَة. هناك عددٌ من الصيغ لمثلِ هذه المواد المُركَّبَة النانوية الحيوية والتي تُبدي وظائف مغناطيسية وضوئية ومضادة للأحياء الدقيقة للاستفادة منها في تطبيقات التقانة الحيوية والتطبيقات الطبية الحيوية، قد تمّ تدارسها حتى الآن. يرتبط أداء تلك المواد بفعَّالية بالمراحل السابقة لإنتاج السلسلة، والذي يؤكِّد على أهمية الاستراتيجيات التحضيرية والتي تأخذ بعين الاعتبار التطبيقات المتوخّاة. على الرغم من أنَّ تحضيرات المادة المُركَّبَة خارج المزيج لا تزال تلاقي أهمية كبيرة، نظراً لبساطتها في تحضير المركب، بُرهنت استراتيجيات أخرى أكثر تطوُراً تجمع بين مفاهيم تصميم المواد والاصطناع الكيميائي لإضافة قيمة

كبيرة إلى مواد مُركَّبَة وظيفية حيوية جديدة. لن نبالغ إذا قلنا في هذا الصدد، إنَّ استعمال البولي سَكَّاريدات في اصطناع المواد المُركَّبَة التي تُحاكي العمليات الطبيعية تُشكِّل تحدياً كبيراً في الوقت الحاضر بل تُشير إلى نتائج خارقة من حيث تصنيع مواد ذات أداءٍ عالٍ. إضافة إلى ذلك، تُشكلِّ هذه الطريقة نهجاً يساعد في بعض الجوانب على التغلب على القيود المفروضة لاستعمال المواد المُركَّبَة النانوية نظراً لمخاوف السُمِّية. صَعدَ جيلٌ جديدٌ من المواد ذات البنية النانوية متعددةِ الوظائف، كمحاولات حديثة، لإيجاد طرائق جديدة للتشخيص المُبكِّر للأمراض وإيجاد علاجات أكثر فاعلية. المواد المُركَّبَة النانوية الحيوية المُصمَمة تحديداً لدمج جسيمات نانوية متعددة الوظائف هي مواد جذابَّة لتطوير أنظمة متكاملة ذات وظائف مُدمَجة مثل الاستهداف والتصوير والعلاج في نظام واحد. من المتوقع أن تتمكن المنشآت الطبية المرتكزة على المواد المُركَّبَة النانوية الحيوية من كشفٍ أفضل للمرض عبر عددٍ من تقنيات التشخيص وعلاجٍ متزامنٍ ورصدِ الاستجابة للعلاج.

6. شكر وتقدير

A. L. Daniel-da-Silva acknowledges FCT, FSE and POPH للتمويل. يشكر المؤلفون FCT/FEDER: PTDC/QUI/67712/2006 and NANO/NMED-SD/0140/2007 والذين أتاحوا الفرص لتطوير بعض الموضوعات التي تمت مناقشتها في هذا العمل.

7. المراجع

A. Burns, H. Ow, U. Wiesner, 2006 Fluorescent core-shell silica nanoparticles: towards ‘‘Lab on a Particle’’ architectures for nanobiotechnology. Chemical Society Reviews, 35, 10281042.

A. C. C. Esteves, A. Barros-Timmons, T. Monteiro, T. Trindade, 2005 Polymer encapsulation of CdE (E = S, Se) quantum dot ensembles via in situ radical polymerization in miniemulsion. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 5, 766771.

A. C. C. Esteves, L. Bombalski, T. Trindade, K. Matyjaszewski, A. Barros-Timmons, 2007 Polymer grafting from CdS quantum dots via AGET ATRP in miniemulsion. Small, 3, 12301236.

A. Chachuat, B. Bonnemain, 1995 European clinical experience with Endorem. A new contrast agent for liver MRI in 1000 patients. Radiologe, 35, S274S276.

A. D. Augst, H. J. Kong, D. J. Mooney, 2006 Alginate hydrogels as biomaterials. Macromolecular Bioscience, 6, 623633.

A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, 2007 Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization and application. Angewandte Chemie International Edition, 46, 12221244.

A. Heebøll-Nielsen, M. Dalkiae, J. J. Hubbuch, O. R. T. Thomas, 2004 Superparamagnetic adsorbents for high-gradient magnetic fishing of lectins out of legume extracts. Biotechnology and Bioengineering, 87, 311323.

A. L. Daniel-da-Silva, N. J. O. Silva, A. M. Gil, T. Trindade, 2011 Biocomposites containing magnetic nanoparticles, In: Nanocomposite particles for bio-applications- Materials and Biointerfaces, T. Trindade and A. L. Daniel-da-Silva, 165192 , Pan Stanford Publishing Pte Lda, 9-81426-778-3

A. L. Daniel-da-Silva, S. Fateixa, A. J. Guiomar, B. F. O. Costa, N. J. O. Silva, T. Trindade, B. J. Goodfellow, A. M. Gil, 2009 Biofunctionalized magnetic hydrogel nanospheres of magnetite and kappa-carrageenan. Nanotechnology, 20, 355602, 110. doi: 10.1088/0957-4484/20/35/355602

A. L. Daniel-da-Silva, T. Trindade, B. J. Goodfellow, B. F. O. Costa, R. N. Correia, A. M. Gil, 2007 In situ synthesis of magnetite nanoparticles in carrageenan gels. Biomacromolecules, 8, 23502357.

A. M. G. C. Dias, A. Hussain, A. S. Marcos, A. C. A. Roque, 2011 A biotechnological perspective on the application of iron oxide magnetic colloids modified with polysaccharides. Biotechnology Advances, 29, 142155.

A. Shiotani, T. Mori, T. Nidome, Y. Nidome, Y. Katayama, 2007 Stable incorporation of gold nanorods into N-Isopropylacrylamide hydrogels and their rapid shrinkage induced by near-infrared laser irradiation. Langmuir, 23, 40124018.

A. Travan, C. Pelillo, I. Donatei, E. Marsich, M. Benincasa, T. Scarpa, S. Semeraro, G. Turco, R. Gennaro, S. Paoletti, 2009 Non-cytotoxic silver nanoparticle-polysaccharide nanocomposites with antimicrobial activity. Biomacromolecules, 10, 14291435.

B. D. Busbee, S. O. Obare, C. J. Murphy, 2003 An improved synthesis of high-aspect-ratio gold nanorods. Advanced Materials, 15, 414416.

B. H. Ali, A. Ziada, G. Blunden, 2009 Biological effects of gum arabic: a review of some recent research. Food and Chemical Toxicology, 47, 18.

B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, 1997 (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. Journal of Physics Chemistry B, 101, 94639475.

B. P. Timko, T. Dvir, D. S. Kohane, 2010 Remotely triggerable drug delivery systems. Advanced Materials, 22, 49254943.

B. S. Liu, T. B. Huang, 2010 Nanocomposites of genipin-crosslinked chitosan/silver nanoparticles-structural reinforcement and antimicrobial properties. Macromolecular Bioscience, 8, 932941.

B. Y. S. Kim, W. Jiang, J. Oreopoulos, C. M. Yip, J. T. Rutka, W. C. W. Chan, 2008 Biodegradable quantum dot nanocomposites enable live cell labeling and imaging of cytoplasmic targets. Nano Letters, 8, 38873892.

C. Corot, P. Robert, J. M. Idée, M. Port, 2006 Recent advances in iron oxide nanocrystal technology for medical imaging. Advanced Drug Delivery Reviews, 58, 14711504.

C. J. Murphy, A. M. Gole, J. W. Stone, P. N. Sisco, A. M. Alkilany, E. Goldsmith, S. C. Baxter, 2008 Gold nanoparticles in biology: beyond toxicity to cellular imaging. Accounts of Chemical Research, 41, 17211730.

C. M. Cobley, S. E. Skrabalak, D. J. Campbell, Y. Xia, 2009 Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles for plasmonic and sensing applications. Plasmonics, 4, 171179.

C. M. Granadeiro, R. A. S. Ferreira, P. C. R. Soares-Santos, L. D. Carlos, H. I. S. Nogueira, 2009 Lanthanopolyoxometalates as Building Blocks for Multiwavelength Photoluminescent Organic-Inorganic Hybrid Materials. European Journal of Inorganic Chemistry, 34, 50885095.

C. M. Granadeiro, R. A. S. Ferreira, P. C. R. Soares-Santos, L. D. Carlos, T. Trindade, H. I. S. Nogueira, 2010 Lanthanopolyoxotungstates in silica nanoparticles: multi-wavelength photoluminescent core/shell materials. Journal of Materials Chemistry, 20, 33133318.

C. Marambio-Jones, E. M. V. Hoek, 2010 A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. Journal of Nanoparticle Research, 12, 15311551.

D. Guo, C. Wu, X. Li, H. Jiang, X. Wang, B. Chen, 2008 In vitro cellular uptake and cytotoxic effect of functionalized nickel nanoparticles on leukemia cancer cells. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 8, 23012307.

D. I. Zhao, X. X. Wang, X. W. Zeng, Q. S. Xia, J. T. Tang, 2009 Preparation and inductive heating property of Fe3O4-chitosan composite nanoparticles in an AC magnetic field for localized hyperthermia. Journal of Alloy Compounds, 477, 739743.

D. K. Božanić, L. V. Trandafilović, A. S. Luyt, V. Djoković, 2010 Green synthesis and optical properties of silver-chitosan complexes and nanocomposites. Reactive and Functional Polymers, 70, 869873.

D. K. Kim, M. Mikhaylova, F. H. Wang, J. Kehr, B. Bjelke, Y. Hang, T. Tsakalakos, M. Muhammed, 2003 Starch-coated superparamagnetic nanoparticles as MRI contrast agents. Chemistry of Materials, 15, 43434351.

D. L. Rabenstein, 2002 Heparin and heparin sulphate: structure and functions. Natural Product Reports, 19, 312331.

D. Le Corre, J. Bras, A. Dufresne, 2010 Starch nanoparticles: a review. Biomacromolecules, 11, 11391153.

D. S. J. Santos, P. J. G. Goulet, N. P. W. Pieczonka, F. Aroca, 2004 Gold nanoparticle embedded, self-sustained chitosan films as substrates for surface-enhanced raman scattering. Langmuir, 20, 1027310277.

D. Wei, W. Qian, D. Wu, Y. Xia, 2009 Synthesis, properties, and surface enhanced raman scattering of gold and silver nanoparticles in chitosan matrix. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 9, 25662573.

E. Boisselier, D. Astruc, 2009 Gold nanoparticles in nanomedicine: preparations, imaging, diagnostics, therapies and toxicity. Chemical Society Reviews, 38, 17591782.

E. Marsich, A. Travan, I. Donati, A. Di Luca, M. Benincasa, M. Crosera, S. Paoletti, 2011 Biological response of hydrogels embedding gold nanoparticles. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 83, 331339.

F. Gao, Y. Cai, J. Zhou, X. Xie, W. Ouyang, Y. Zhang, X. Wang, X. Zhang, X. Wang, L. Zhao, J. Tang, 2010 Pullulan acetate coated magnetite nanoparticles for hyper-thermia: preparation, characterization and in vitro experiments. Nano Research, 3, 2331.

F. Jones, H. Cölfen, M. Antonietti, 2000 Iron oxyhydroxide colloids stabilized with polysaccharides, Colloid Polymer Science, 278, 491501.

F. Shen, C. Poncet-Legrand, S. Somers, A. Slade, C. Yip, A. M. Duft, F. M. Winnik, L. P. Chang, 2003 Properties of a novel magnetized alginate for magnetic resonance imaging. Biotechnology and Bioengineering, 83, 282292.

G. Qiu, Y. Xu, B. Zhu, G. Qiu, 2005 Novel, fluorescent, magnetic, polysaccharide-based microsphere for orientation, tracing, and anticoagulation: preparation and characterization. Biomacromolecules, 6, 10411047.

G. Wu, A. Koliadima, Y. Her, E. Matijevic´, 1997 Adsorption of dyes on nanosized modified silica particles. Journal of Colloid and Interface Science, 195, 222228.

H. Dou, B. Xu, K. Tao, M. Tang, K. Sun, 2008 The one-pot synthesis of dextran-based nanoparticles and their application in in-situ fabrication of dextran-magnetite nanocomposites, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 19, 25752580.

H. Gu, P. L. Ho, K. W. T. Tsang, L. Wang, B. Xu, 2003 Using bifunctional magnetic nanoparticles to capture vancomycin-resistant enterococci and other gram-positive bacteria at ultralow concentration. Journal of American Chemical Society, 125, 1570215703.

H. Huang, X. Yang, 2004 Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: a green method. Carbohydrate Research, 339, 26272631.

H. Khurshid, S. H. Kim, M. J. Bonder, L. Colak, B. H. Ali, S. I. Shah, K. L. Kiick, G. C. Hadjipanayis, 2009 Development of heparin-coated magnetic nanoparticles for targeted drug delivery applications, Journal of Applied Physics, 105, 07B308.

H. Kong, J. Jang, 2008 Antibacterial properties of novel poly(methyl methacrylate) nanofiber containing silver nanoparticles. Langmuir, 24, 20512056.

H. Ow, D. R. Larson, M. Srivastava, B. A. Baird, W. W. Webb, U. Wiesner, 2005 Bright and stable core-shell fluorescent silica nanoparticles. Nano Letters, 5, 113117.

I. Braccini, S. Perez, 2001 Molecular basis of Ca2+ induced gelation in alginates and pectins: the egg-box model revisited. Biomacromolecules, 2, 10891096.

I. L. Batalha, A. Hussain, A. C. A. Roque, 2010 Gum arabic coated magnetic nanoparticles with affinity ligands specific for antibodies. Journal of Molecular Recognition, 23, 462471.

J. Gaffney, S. Matou-Nasri, M. Grau-Olivares, M. Slevin, 2010 Therapeutic applications of Hyaluronan. Molecular BioSystems, 6, 437443.

J. H. Sakamoto, A. L. van de Ven, B. Godin, E. Blanco, R. Serda, A. Grattoni, A. Ziemys, A. Bouamrani, T. Hu, S. I. Ranganathan, E. De Rosa, J. O. Martinez, C. A. Smid, R. M. Buchanan, S. Y. Lee, S. Srinivasan, M. Landry, A. Meyn, E. Tasciotti, X. Liu, P. Decuzzi, M. Ferrari, 2010 Enabling individualized therapy through nanotechnology. Pharmacological Research, 62, 5789.

J. K. Jaiswal, S. M. Simon, 2003 Long-term multiple colour imaging of live cells using quantum dot bioconjugates. Nature Biotechnology, 21, 4751.

K. Nijenhuis, 1997 Thermoreversible networks- viscoelastic properties and structure of gels. Advances in Polymer Science, 130, 194202.

K. Vimala, Y. M. Mohan, K. S. Sivudu, K. Varaprasad, S. Ravindra, N. N. Reddy, Y. Padma, B. Sreedhar, K. Mohana, Raju, 2010 Fabrication of porous chitosan films impregnated with silver nanoparticles: a facile approach for superior antibacterial application. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 76, 248258.

L. Li, D. Chen, Y. Zhang, Z. Deng, X. Ren, X. Meng, F. Tang, J. Ren, L. Zhang, 2007 Magnetic and fluorescent multifunctional chitosan nanoparticles as a smart drug delivery systems. Nanotechnology, 18, 405102.

L. Piculell, 1995 Gelling carrageenans, In: Food Polysaccharides and their applications, Stephen, A. M., 205244 , Marcel Dekker Incorporation, 0-82479-353-6 York.

L. S. Nair, C. T. Laurencin, 2007 Silver nanoparticles: synthesis and therapeutic applications. Journal of Biomedical Nanotechnology, 3, 301316.

M. A. Martins, M. C. Neves, A. C. C. Esteves, P. I. Girginova, A. J. Guiomar, V. A. Amaral, T. Trindade, 2007 Biofunctionalized ferromagnetic CoPt3/polymer nanocomposites. Nanotechnology, 18, 215609.

M. A. Morales, P. V. Finotelli, J. A. H. Coaquira, M. H. M. Rocha-Leão, C. Diaz-Aguila, E. M. Baggio-Saitovitch, A. M. Rossi, 2008 In situ synthesis and magnetic studies of iron oxide nanoparticles in calcium-alginate matrix for biomedical applications. Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems, 28, 253257.

M. C. Daniel, D. Astruc, 2004 Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis and nanotechnology. Chemical Reviews, 104, 293346.

M. Darbandi, R. Thomann, T. Nann, 2005 Single Quantum Dots in Silica Spheres by Microemulsion Synthesis. Chemistry of Materials, 17, 57205725.

M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, 2007 Bionanocomposites: a new concept of ecological, bioinspired and functional hybrid materials. Advanced Materials, 19, 13091319.

M. Fan, M. Thompson, M. L. Andrade, A. G. Brolo, 2010 Silver nanoparticles on a plastic platform for localized surface plasmon resonance biosensing. Analytical Chemistry, 82, 63506352.

M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, 2008 Shape control in gold nanoparticles synthesis. Chemical Society Reviews, 37, 17831791.

M. J. Laudenslager, J. D. Schiffman, C. L. Schauer, 2008 Carboxymethyl chitosan as a matrix materials for platinum, gold and silver nanoparticles. Biomacromolecules, 9, 26822685.

M. L. Steigerwald, L. E. Brus, 1990 Semiconductor crystallites: a class of large molecules. Accounts of Chemical Research, 23, 183188.

M. M. Kemp, A. Kumar, D. Clement, P. Ajayan, S. Mousa, R. J. Linhardt, 2009a Hyaluronan- and heparin-reduced silver nanoparticles with antimicrobial properties. Nanomedicine (Lond), 4, 421429.

M. M. Kemp, A. Kumar, S. Mousa, T. J. Park, P. Ajayan, N. Kubotera, S. A. Mousa, R. J. Linhardt, 2009b Synthesis of gold and silver nanoparticles stabilized with glycosaminoglycans having distinctive biological activities. Biomacromolecules, 10, 589595.

M. M. Kemp, R. J. Linhardt, 2010 Heparin based nanoparticles. WIREs Nanomedicine and nanobiotechnology, 2, 7787.

M. Potara, E. Jakab, A. Damert, O. Popescu, V. Canpean, S. Astilean, 2011 Synergistic antibacterial activity of chitosan-silver nanocomposites on Staphylococcus aureus. Nanotechnology, 22, 135101.

M. Rai, A. Yadav, A. Gade, 2009 Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. Biotechnology Advances, 27, 7683.

M. Rinaudo, 2006 Chitin and chitosan: properties and applications. Progress in Polymer Science, 31, 603632.

M. Zeisberger, S. Dutz, R. Müller, R. Hergt, N. Matoussevitch, H. Bönnemann, 2007 Metallic cobalt nanoparticles for heating applications. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 311, 224227.

N. Gaponik, I. L. Radtchenko, M. R. Gerstenberger, Y. A. Fedutik, G. B. Sukhorukov, A. L. Rogach, 2003 Labeling of biocompatible polymer microcapsules with near-infrared emitting nanocrystals. Nanoletters, 3, 369372.

P. A. A. P. Marques, H. I. S. Nogueira, R. J. B. Pinto, C. P. Neto, T. Trindade, 2008 Silver-bacterial cellulosic sponges as active SERS substrates. Journal of Raman Spectroscopy, 39, 439443.

P. C. R. Soares-Santos, H. I. S. Nogueira, V. Felix, M. G. B. Drew, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, T. Trindade, 2003 Novel lanthanide luminescent materials based on complexes of 3-hydroxypicolinic acid and silica nanoparticles. Chemistry of Materials, 15, 100108.

P. Cherukuri, E. S. Glazer, S. A. Curley, 2010 Targeted hyperthermia using metal nanoparticle. Advanced Drug Delivery Reviews, 62, 339345.

P. Jorge, M. A. Martins, T. Trindade, J. L. Santos, F. Farahi, 2007 Optical Fiber Sensing Using Quantum Dots. Sensors, 7, 34893534.

P. K. Jain, I. H. El -Sayed, M. A. El -Sayed, 2007 Au nanoparticles target cancer. Nano Today, 2, 1829.

P. Matteini, F. Ratto, F. Rossi, S. Centi, L. Dei, R. Pini, 2010 Chitosan films doped with gold nanorods as laser-activatable hybrid bioadhesives. Advanced Materials, 22, 43134316.

P. Raveendran, J. Fu, S. L. Walle, 2006 A simple and green method or the synthesis of Au, Ag and Au-Ag alloy nanoparticles. Green Chemistry, 8, 3438.

P. S. Gils, D. Ray, P. K. Sahoo, 2010 Designing of silver nanoparticles in gum arabic based semi-IPN hydrogel. International Journal of Biological Macromolecules, 46, 237244.

P. Tartaj, 2011 Bio-applications of functionalized magnetic nanoparticles and their nanocomposites, In: Nanocomposite particles for bio-applications- Materials and Biointerfaces, T. Trindade and A.L. Daniel-da-Silva, 217247 , Pan Stanford Publishing Pte Lda, 9-81426-778-3

Q. Nie, W. B. Tan, Y. Zhang, 2006 Synthesis and characterization of monodisperse chitosan nanoparticles with embedded quantum dots. Nanotechnology, 17, 140144.

R. A. Sperling, P. R. Gil, F. Zhang, M. Zanella, W. J. Parak, 2008 Biological applications of gold nanoparticles. Chemical Society Reviews, 37, 18961908.

R. Bhattacharya, P. Mukherjee, 2008 Biological properties of naked metal nanoparticles. Advanced Drug Delivery Reviews, 60, 12891306.

R. D. Ambashta, M. Sillanpää, 2010 Water purification using magnetic assistance: a review. Journal of Hazardous Materials, 180, 3849.

R. Hernandez, V. Zamora-Mora, M. Sibaja-Ballestero, J. Vega-Baudrit, D. Lopez, C. Mijangos, 2009 Influence of iron oxide nanoparticles on the rheological properties of hybrid chitosan ferrogels. Journal of Colloid and Interface Science, 339, 5359.

R. J. B. Pinto, P. A. A. P. Marques, C. P. Neto, T. Trindade, S. Daina, P. Sadocco, 2009 Antibacterial activity of nanocomposites of silver and bacterial or vegetable cellulosic fibers. Acta Biomaterialia, 5, 22792289.

R. Naik, U. Senaratne, N. Powell, E. C. Buc, G. M. Tsoi, 2005 Magnetic properties of nanosized iron oxide particles precipitated in alginate hydrogels, Journal of Applied Physics, 97, 10J313.

R. S. Singh, G. K. Saini, J. F. Kennedy, 2008 Pullulan: microbial sources, production and applications. Carbohydrate Polymers, 73, 515531.

R. Seigneuric, L. Markey, D. S. A. Nuyten, C. Dubernet, C. T. A. Evelo, E. Finot, C. Garrido, 2010 From Nanotechnology to Nanomedicine: Applications to Cancer Research. Current Molecular Science, 10, 640652.

R. Y. Hong, J. H. Li, J. M. Qu, L. L. Chen, H. Z. Li, 2009 Preparation and characterization of magnetite/dextran nanocomposite used a precursor of magnetic field. Chemical Engineering Journal, 150, 572580.

S. A. Corr, Y. P. Rakovich, Y. K. Gun'ko, 2008 Multifunctional magnetic-fluorescent nanocomposites for biomedical applications. Nanoscale Research Letters, 3, 87104.

S. Abalde-Cela, P. Aldeanueva-Potel, C. Mateo-Mateo, L. Rodríguez-Lorenzo, R. A. Alvarez-Puebla, L. M. Liz-Marzán, 2010 Surface-enhanced Raman scattering biomedical applications of plasmonic colloidal particles. Journal of the Royal Society Interface, 7, S435S450.

S. Behrens, H. Bönnemann, N. Matoussevitch, A. Gorschinski, E. Dinjus, W. Habicht, J. Bolle, S. Zinoveva, N. Palina, J. Hormes, H. Modrow, S. Ahr, V. Kempter, 2006 Surface engineering of Co and FeCo nanoparticles for biomedical application. Journal of Physics Condensate Mattter, 18, S2543S2561.

S. Brulé, M. Levy, C. Wihelm, D. Letourneur, F. Gazeau, C. Ménager, C. Le Visage, 2011 Doxorubicin release triggered by alginate embedded magnetic nanoheaters: a combined therapy. Advanced Materials, 23, 787790.

S. H. Hu, T. Y. Liu, D. M. Liu, S. Y. Chen, 2007 Controlled Pulsatile Drug Release from a Ferrogel by a High-Frequency Magnetic Field. Macromolecules, 40, 67866788.

S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, R. N. Muller, 2008 Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. Chemical Reviews, 108, 20642110.

S. Murugesan, T. J. Park, H. Yang, S. Mousa, R. J. Linhardt, 2006 Blood compatible carbon nanotubes-nanobased neoproteoglycans. Langmuir, 22, 34613463.

S. R. Dave, X. Gao, 2009 Monodisperse magnetic nanoparticles for biodetection, imaging, and drug delivery: a versatile and evolving technology. WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology, 1, 583609.

S. S. Banerjee, D. H. Chen, 2007 Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano-adsorbent. Journal of Hazardous Materials, 147, 792799.

S. Saha, A. Pal, S. Pande, S. Sarkar, S. Panigrahi, T. Pal, 2009 Alginate gel-mediated photochemical growth of mono- and bimetallic gold and silver nanoclusters and their application to surface-enhanced raman scattering. Journal of Physics Chemistry C, 113, 75537560.

S. Y. Lim, J. S. Lee, C. B. Park, 2010 In situ growth of gold nanoparticles by enzymatic glucose oxidation within alginate gel matrix. Biotechnology and Bioengineering, 105, 210214.

T. Heinze, T. Liebert, B. Heublein, S. Hornig, 2006 Functional polymers based on dextran. Advances in Polymer Science, 205, 199291.

T. Pradeep, Anshup, 2009 Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review, Thin Solid Films, 517, 64416478.

U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang, Y. Xia, 2007 Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications. Advanced Materials, 19, 3360.

V. I. Campo, D. F. Kawano, D. J. Braz, I. da Silva, Carvalho, 2009 Carrageenan: biological properties, chemical modifications and structural analysis- a review. Carbohydrate Polymers, 77, 167180.

V. Jaouen, R. Brayner, D. Lantiat, N. Steunou, T. Coradin, 2010 In situ growth of gold colloids within alginate films. Nanotechnology, 21, 185605.

V. K. Sharma, R. A. Yngard, Y. Lin, 2009 Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. Advances in Colloid and Interface Science, 145, 8396.

V. Sharma, K. Park, M. Srinivasarao, 2009 Colloidal dispersion of gold nanorods: Historical backgroung, optical properties, seed-mediated synthesis, shape separation and self-assembly. Materials Science and Engineering R, 65, 138.

W. B. Tan, Y. Zhang, 2005 Surface modification of gold and quantum dot nanoparticles with chitosan for bioapplications. Journal of Biomedical Materials Research, 75A, 5662.

X. Gao, C. Yuanyuan, R. M. Levenson, L. W. K. Chung, S. Nie, 2004 In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots. Nature Biotechnology, 22, 969976.

X. L. Guével, B. Hotzer, G. Jung, M. Schneider, 2011 NIR-emitting fluorescent gold nanoclusters doped in silica nanoparticles. Journal of Materials Chemistry, 21, 29742981.

X. Le Guével, F. Y. Wang, O. Stranik, R. Nooney, V. Gubala, C. Mc Donagh, B. D. Mac, Craith, 2009 Synthesis, stabilization and functionalization of silver nanoplates for biosensor applications. Journal of Physics and Chemistry C 37, 1638016386.

X. Liu, Q. Hu, Z. Fang, X. Zhang, B. Zhang, 2009 Magnetic chitosan nanocomposites: a useful recyclable tool for heavy metal ion removal. Langmuir, 25, 38.

X. S. Shen, G. Z. Wang, X. Hong, W. Zhu, 2009 Nanospheres of silver nanoparticles: agglomeration, surface morphology control and application as SERS substrates. Physical Chemistry Chemical Physics, 11, 74507454.

X. Wu, M. P. Bruchez, 2003 Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots. Nature Biotechnology, 21 4146.

Y. Du, X. L. Luo, J. J. Xu, H. Y. Chen, 2007 A simple method to fabricate a chitosan-gold nanoparticles film and its application in glucose biosensor. Bioelectrochemistry, 70, 342347.

Y. Guo, H. Yan, 2008 Preparation and characterization of heparin-stabilized gold nanoparticles. Journal of Carbohydrate Chemistry, 27, 309319.

Z. Liu, Y. Jiao, Y. Wang, C. Zhou, Z. Zhang, 2008 Polysaccharide-based nanoparticles as drug delivery systems. Advanced Drug Delivery Reviews, 60, 16501662.

XIII. تطبيقات البوليمرات المُركَّبَة النانوية المُضادة للأحياء الدقيقة في تعبئة وتغليف الغذاء

أريو إيماميفار
جامعة كردستان
إيران

1. مقدمة

يُشكِّل الطلب على موادٍ غذائيةٍ مُعالَجَةٍ بالحد الأدنى وسهلَةُ التحضير وجاهزة للأكل "طازجة"، وعولمة تجارة الأغذية والتوزيع من مراكز عمليات التسويق، تحدِّيات كبيرة لسلامة الأغذية وجودتها. أُجريت دراساتٍ مستفيضة، في الآونة الأخيرة، لتطوير تقنيات مُعالَجَة غير حرارية (PEF,HHP, IR, UV, US) كبديلٍ للمعالجات الحرارية للحِفاظِ على نضارةِ أو طراوة الطعام إلى جانب تمديد عمره التخزيني. وبالرُّغْمِ من أنَّ بعض هذه التقنيات قادرةٌ على إزالةِ التلوثِ من الطعام لكنها كثيفة الاستهلاك للطاقة وتتطلب مُعِدَّات مُكلِفة، وبالتالي تبقى هذه التقنية إلى الآن محدودة نسبياً في التطبيقات التجارية. ومع ذلك يتمركز دائماً استعمال تقنية التعبئة والتغليف المناسبة للتقليل من خسائر المواد الغذائية وتوفير منتجاتٍ غذائية سليمة وآمنة على تعبئة وتغليف الغذاء. تمتلك تكنولوجيا النانو قدرةً على التأثير في قطاع التعبئة والتغليف إلى حدٍ كبير. وتسعى الابتكارات النانوية بأشكالها في الكشف عن العامل المُمرِض وفي التعبئة والتغليف الفعالَّة وفي التغليف المُضاد للأحياء الدقيقة وفي تشكيل عازلٍ لحماية الغذاء لرفع تعبئة وتغليف الغذاء إلى آفاق جديدة. يضع هذا الفصل أُسساً لدور المواد المُركَّبَة النانوية ذات الرابط البوليمري كمواد مُضادة للأحياء الدقيقة في تغليف وتعبئة المواد الغذائية (Emamifar et al., 2010; Brody et al., 2008). يصِفُ هذا الفصل باختصار طرائق جديدة لتعبئة وتغليف الغذاء ترتكز بشكل رئيس على تطبيقات تقنية النانو في هذا المجال. ستُبذل جهودٌ ذات أهمية كبيرة لتحرِّي إمكانية استعمال المواد المُركَّبَة النانوية المعدنية ذات الرابط البوليمري في مجال صناعة تعبئة وتغليف الغذاء. سيتمّ إضافة إلى ذلك وصف الأداء المضاد للأحياء الدقيقة لمعظم الجسيمات النانوية الشائعة المُرتكزة على أكسيد الزنك وأكسيد التيتانيوم والفضة النانوية المُستعملة مباشرة مع طبقات رقيقة (أفلام) من البلاستيك. يُوضِّح هذا الفصل أيضاً تأثير المواد المُركَّبَة النانوية، المُستعملة للتغليف، والتي تحتوي على الفضة Ag وأكسيد الزنك ZnO في مدة صلاحية عصير البرتقال الطازج وفي تثبيط نوع الملبِّنَة (*Lactobacillus plantarum*) في عصير البرتقال كحالة للدِّراسة.

2. التعبئة والتغليف المُبْتكر لتغليف المواد الغذائية

يُعنى التغليف الغذائي التقليدي بالدعم الميكانيكي لأنواع أخرى من الغذاء غير الصلب (الجامد)، وحماية المواد الغذائية من التأثيرات الخارجية. تتضمن الوظيفة الأساسية للتعبئة والتغليف تأخيرَ تدهورِ الغذاءِ المحفوظ وزيادة عمره التخزيني (أو مدة حفظه) والحفاظ على جودته وسلامته. تحمي تعبئة وتغليف الغذاء من التأثيرات البيئية المُسبِبة لتدهور الأطعمة والمشروبات مثل: الحرارة، الضوء، وجود أو عدم وجود رطوبة، الأكسجين، الضغط، الإنزيمات، روائح غير مرغوبة، الكائنات الحيَّة الدقيقة، الحشرات، جسيمات الأوساخ والغبار، الانبعاثات الغازية وهلُمَّ جرا. وتتضمن إطالة مدة الصلاحية تطبيقاً لاستراتيجيات مُتنوِّعة مثل: التحكم في درجة الحرارة، أو التحكم في الرطوبة، أو إضافة مواد كيميائية، مثل الملح أو السكر أو ثنائي أكسيد الكربون أو حموض طبيعية، أو إزالة الأكسجين أو اتحاد من كل ما سبق مع تغليف فعَّال (Restuccia et al., 2010). تطوَّرَت في السنوات الأخيرة أنظمة تعبئة وتغليف المواد الغذائية كاستجابة لاتجاهات ميول المستهلك نحو المُنتجات الغذائية المحفوظة

باعتدال والطازجة واللذيذة والملائمة وإطالة مدة الصلاحية. تُمثِّل التغيرات في ممارسات التجزئة مثل تمركز الأنشطة (مثال: إعداد حُزم البيع بالتجزئة للسمك الطازج وشرائح الخضار) وعولمة الأسواق الناتجة من فترات توزيع أطول، تحدياتٍ رئيسة في صناعة تعبئة وتغليف الغذاء لتطوير مفاهيمَ تغليفٍ تُطيل من مدة الصلاحية مع الحفاظ على سلامة وجودة الأغذية المُعلَّبة. تبلغ الأنظمة التقليدية حدودَها فيما يختصّ بتمديد إضافي لمدة صلاحية الأغذية المُعلبَّة. وبالتالي طُوِّرت مفاهيم تغليف ذكيَّة ومُبتَكرة نشيطة لتوفير هذا التمديد في مدة الصلاحية ولتحسين جودة وأمن الأغذية وسلامة الأغذية المُعلبَّة. تُعرَّف التعبئة الذكية والفعَّالة على النحو التالي:

يُغيِّر التغليف الفعَّال وضع الغذاء المُعلَّب لزيادة مُدة الحفظ أو لتحسين خصائص سلامة الغذاء أو الخصائص الحِسيَّة، مع الحفاظ على جودة الغذاء المُعلَّب.

ترصُد أنظمة التغليف الذكي حالة الأغذية المُعلَّبة لتُعطي معلومات حول جودة الغذاء المُعلَّب في أثناء النقل والتخزين (De Kruijf et al., 2002).

تتضمن أمثلة هامة عن التغليف الفعَّال أنظمة امتصاص الأكسجين ومحررات/ ماصات غاز ثاني أكسيد الكربون وماصات الرطوبة وماصات الايتلن ومُحرِارات الإيتانول وأنظمة تحرير/امتصاص النكهة ومضادات الأحياء الدقيقة التي تحتوي على أفلام. وأمثلة عن التغليف الذكي تتضمن مؤشرات الحرارة والزمن ومؤشرات التسرب ومؤشرات الطراوة (Ozdemir et al., 2004).

2.1. التغليف الغذائي المضاد للأحياء الدقيقة

تُعدُّ العوامل المُضادة للجراثيم ذات أهمية لعددٍ من القِطاعات الصناعية بما في ذلك البيئية والأغذية والأنسجة الاصطناعية والتغليف والرعاية الصحية والرعاية الطبية بالإضافة إلى قِطاعي البناء والديكور. يمكن تصنيف هذه العوامل إلى نوعين عضوية ولاعضوية. وغالباً ما تكون المواد المُضادة للجراثيم العضوية أقل ثباتاً وخاصةً في درجات الحرارة العالية و/أو الضغوط العالية مقارنةً بالعوامل المُضادة للجراثيم اللاعضوية. جذبت إذاً المواد اللاعضوية كالمعادن وأكاسيد المعادن الانتباه خلال العقد الماضي بسبب قدرتها على تحمُّل شروط عملية قاسية (Zhang et al., 2007). التعبئة والتغليف المضاد للأحياء الدقيقة هو شكل من التغليف الفعَّال (Appendini & Hotchkiss, 2002). تُحقِق مواد التغليف الغذائي المضادة للأحياء الدقيقة إطالة طور التلكؤ* (*لنمو الجراثيم) وإرجاع سرعة نمو الكائنات الحية الدقيقة بغرض إطالة مُدة الصلاحية والحفاظ على جودة وسلامة المُنتج. تُبشِّر الحاجة إلى تغليف الأغذية بأساليبٍ متعددةٍ للنقل والتخزين، مع زيادة طلبِ المستهلك لغذاءٍ آمنٍ ومناسبٍ وطازج، بمستقبلٍ مُشرِقٍ للتعبئة والتغليف المضاد للأحياء الدقيقة (AM). ومع ذلك، يُطلب مزيد من المعلومات عن التأثيرات الكيميائية والميكروبيولوجية والفيزيولوجية، لهذه الأنظمة، في الغذاء المُعلَّب وخصوصاً في قضايا الجودة الغذائية وسلامة الإنسان. يركِّز البحث عن التغليف المضاد للأحياء الدقيقة حتَّى الآن على تطوير طرائقَ متنوعة وأنظمة نموذجية بينما أُعطي قليل من الاهتمام إلى فعّالية حفظها في الأطعمة الحقيقية. وكانت نقطة البحث الجوهرية تحديدَ أنواعِ الطعام الذي يمكن أن يُحقِّق استفادةً أكثر من غيره من مواد تعبئة وتغليف مضادة للأحياء الدقيقة. يأخذ التعبئة والتغليف المُضاد للأحياء الدقيقة عدة أشكال تتضمن:

1. إضافة سنّادات أكياس تحتوي على عوامل مضادة للأحياء الدقيقة طيَّارة داخل عُلب.
2. دمج عوامل مضادة للأحياء الدقيقة طيَّارة وغير طيَّارة مباشرة داخل البوليمرات.
3. طلاء أو عامل امتزاز (adsorbing) مضاد للأحياء الدقيقة على سطح البوليمر.
4. تثبيت مضادات الأحياء الدقيقة بالبوليمرات عن طريق روابط مشتركة أو أيونية.

5. استعمال بوليمرات والتي هي بطبيعتها مضادات أحياء الدقيقة (Appendini & Hotchkiss, 2002).

يُلاقي دمج مضادات الأحياء الدقيقة، من بين تطبيقات التعبئة والتغليف الفعَّال، اهتماماً كبيراً كوسيلةٍ لتمديد طورِ التلكُّؤ الجرثومي وتباطؤِ سرعة نمو الكائنات الحية الدقيقة والحفاظ على جودة وسلامة الغذاء.

قد تؤدي الإضافة المباشرة لمضادات الأحياء الدقيقة (حموض عضوية أو مشتقاتها بلاماءات الحموض، مستخلصات التوابل، عوامل مِخلبية ، معادن، إنزيمات، بكتيريوسين، الخ) إلى فقدان بعض الفعالية بسبب ارتِشاحِها إلى الطور الرابط الغذائي وإلى تفاعل تصالب مع مكوِّنات أخرى كالليبيدات والبروتينات. لذلك يمكن لاستعمال أفلام التغليف التي تحتوي على عوامل مُضادة للأحياء الدقيقة أنْ يكون أكثر فاعلية، بوساطة الهجرة المضبوطة للمركب إلى الطعام، مما يسمح بتثبيط أولي لكائنات حيَّة دقيقة غير مرغوب فيها وبفعالية متبقية مع مرور الزمن في أثناء نقل وتخزين الطعام خلال التوزيع (Mauriello et al., 2005). تمّ أيضاً تحقيق توليف أكثر من مضاد واحد للأحياء الدقيقة تُدمج مع التغليف. افتُرِض على سبيل المثال أنَّ المركبات الفعَّالة ضد الجراثيم موجبة الغرام (أي ليزويم) المُندمجة مع عوامل مِخلبية (أي EDTA) تستطيع استهداف جراثيم سالبة الغرام. ومع ذلك فإنَّ إضافة الـEDTA إلى أفلام قابلة للأكل تحتوي على نيزين (nisin) أو ليزوزيم (lysozyme) لها تأثير تثبيطي ضعيف على الايشريكية القولونية *(E.coli)* والسَّلمونيلَة التِّيفيَّة الفأريَّة *(Salmonella typhimurium)*. يكمن السبب الجوهري لدمج مضادات الأحياء الدقيقة في أنظمة التغليف في منعِ نمو الجراثيم على سطح الطعام، حيث يحدث القسم الأكبر من الفساد والتلُّوث. لو أخذنا على سبيل المثال لحم سليم من حيوانات سليمة ومُعقَّم أساساً فيحصل فسادٌ على سطحه أولاً. يُقلِّل هذا النهج من إضافة كميات كبيرة من مضادات الأحياء الدقيقة والتي تندمج عادة في كتلة الطعام. تُدمج مُعظم مضادات الأحياء الدقيقة مع مادة التعبئة والتغليف وخاصة الأفلام بنسبة 0.1W/W–5%. حيث يتحقق دمج مُضادات الأحياء الدقيقة داخل البوليمرات إما عن طريق الصُهارة أو بمزجها مع المذيب. يمكن إضافة مضادات أحياء دقيقة ثابتة حرارياً كالمعادن عند استعمال طرائق تشكيل حرارية للبوليمر كالقولبة بالحقن والثقب (Appendini & Hotchkiss, 2002). وغالباً ما تُغلَّف مضادات الأحياء الدقيقة التي لا تتحمل طرائق تشكيل البوليمر بالحرارة على سطح المواد المُزودَّة بزمرٍ وظيفيةٍ لتحسين التصاق الطِلاء. يتطلب تثبيت السطح وجود زمر وظيفية على كلٍ من المُضاد الميكروبي والبوليمر وجزيئات فاصلة تربط سطح البوليمر بالعامل الفعَّال (Radheshkumar & Münstedt, 2006).

2.2. تطبيقات تكنولوجيا النانو في تعبئة وتغليف الغذاء

تُركِّز تكنولوجيا النانو على توصيف وتصنيع ومعالجة بُنى بيولوجية وغير بيولوجية أصغر من 100 نانومتر. وقد ثبت أنَّ البنى في هذا النطاق تمتلك خصائص وظيفية فريدة ومبتكرة. ونتيجة لذلك قد زاد الاهتمام والأنشطة في هذا المجال من البحث خلال السنوات الماضية. استناداً إلى مبادرة تكنولوجيا النانو الوطنية (2006)، فتكنولوجيا النانو هي فهم المادة والتحكم بها بأبعاد تتراوح من 1 إلى 100 نانومتر تقريباً، حيث تُمكِّن الظواهر الفريدة من تطبيقاتٍ حديثة. تتضمن تكنولوجيا النانو، بالإحاطة بعلوم النانو الهندسية والتكنولوجية وتصوير المادة وقياسها ونمذجتها ومعالجتها عند هذا المقياس من الطول (Weiss et al., 2006). يمكن لتكنولوجيا النانو المُدخلة حديثاً في صناعة تعبئة وتغليف الغذاء أنْ تُقدِّم حلولاً مُحتملة لتحدِّيات تعبئة وتغليف الغذاء كمدة الصلاحية القصيرة (Emamifar et al., 2010). تعتبر مواد تعبئة وتغليف الغذاء المُشتقة من تكنولوجيا النانو أكبر فئة من تطبيقات تكنولوجيا النانو في قِطَاع الأغذية. التطبيقات الرئيسة للمواد الملامسة للأغذية (FCMs) هي :

1. FCMs المندمجة مع المواد النانوية لتحسين خصائص التعبئة والتغليف (المرونة، خصائص مانعة لتسرب الغازات، ثبات

الحرارة/الرطوبة).

2. FCMs "الفعَّالة" والتي تضم جسيمات نانوية بخصائص مُضادة للأحياء الدقيقة أو كسح الأكسجين (scavenging).

3. التعبئة "الذكية" للغذاء المندمجة مع أجهزة استشعار نانوية لرصد حالة المواد الغذائية والإبلاغ عنها.

4. مواد مُركَّبة نانوية لبوليمرات قابلة للتحلل الحيوي (Chaudhry et al., 2008).

2.2.1. مواد مُركَّبَة نانوية لتعبئة وتغليف الغذاء

المواد المُركَّبَة ذات الرابط البوليمري هي مزيج من البوليمرات ومواد مالئة عضوية ولاعضوية بأشكال هندسية مُعيَّنة (ألياف، رقائق، كرات، جسيمات). يُنتِج استعمال المواد المالئة والتي لديها على الأقل بعد واحد في المجال النانوي (جسيمات نانوية) مواد مُركَّبَة ذات رابط بوليمري. يمكننا تمييز ثلاثة أنواع من المواد المالئة بالاعتماد على الأبعاد في المجال النانوي. تمتلك الجسيمات النانوية متساوية الأبعاد كجسيمات السيليكا النانوية الكروية أو العناقيد النانوية لأنصاف النواقل ثلاثة أبعاد نانوميترية (نانوية). الأنابيب النانوية أو الشعيرات (whiskers) هي بُنى مُمْتدَّة، تمتلك بُعدَين من مقياس النانومتر والبعد الثالث أكبر من هذا المقياس. تُدعى المواد المُركَّبَة عندما يقع بُعدٌ واحدٌ فقط في المجال النانوي بالمواد المُركَّبَة البوليمرية النانوية ذات الطبقة البلورية، وحُضِّرت بشكل خاص بإقحام البوليمر (أو مونومر يُبلمر لاحقاً) داخل أروقة بلورات الطبقات المُضيفة (Azeredo, 2009). هناك ثلاث طرائق شائعة لمُعَالَجة المواد المُركَّبَة النانوية: طريقة المحلول وتقنية البلمرة بين الصفائح أو داخل مزيج البلمرة وتقنية الصُهارة. تُستعمل طريقة المحلول لتشكيل كل من مواد مُركَّبَة نانوية مُقْحَمة ومبشورة. بدايةً تُنفَخ المادة المُركَّبَة النانوية الغُضارية (الطينية) في المحلول ثم تُضاف إلى محلول البوليمر ويُسمحُ لجزيئات البوليمر أن تتمدد بين طبقات المادة المالئة (الحشوة)، ثم يُسمح للمذيب بالتبخر. وفي طريقة البلمرة بين الصفائح أو داخل المزيج، تنتبج المواد المالئة بامتصاص سائل المونومر. وتُحرَّض البلمرة بالحرارة أو بالتشعيع أو باندماج المبادر، بعد أن ينفذ المونومر بين طبقات السيليكات. أما طريقة الصُهارة فهي الأكثر استعمالاً نظراً لعدم وجود مذيبات، حيث تُدمج في هذه التقنية المواد المالئة النانوية في البوليمر المنصهر ثم تُحوَّل إلى المادة النهائية (Brody et al., 2008). يُتوقع لعُلب المواد المُركَّبَة النانوية أن تُعوِّض جزءاً كبيراً من سوق تعبئة وتغليف الغذاء في المستقبل القريب. بدأت الأبحاث حول استعمال المواد المُركَّبَة النانوية لتعبئة وتغليف الغذاء في 1990. تضمنت معظم الأبحاث استعمال المونتموريلونيت الطيني كمُكوِّنٍ نانوي في مجموعة واسعة من البوليمرات مثل البولي ايتلن والنايلون وبولي ڤينيل كلوريد والنشاء. يوجد العديد من العُلب الغذائية المُركَّبَة النانوية إما في السوق أو يجري تطويرها، وتوَّجه مُعظم هذه العُلب لتعبئة المشروبات. يعود الدافع لهذا النمو المُتوَقع إجمالا في هذا المجال إلى الفوائد الهائلة التي يُوَفِّرُها علم النانو لتحسين تعليب الطعام (Brody et al., 2008). قد تؤدي التطورات الجديدة في مجال تقنية النانو وخاصةً القدرة على تحضير جسيمات أكاسيد المعدن النانوية ذات الأيونية العالية بأي شكل وبأي حجم، إلى تطوير عوامل مضادة للجراثيم جديدة (Jones et al., 2008). يُعدُّ التغليف الفعَّال المضاد للأحياء الدقيقة والمُرتكِز على مواد مُركَّبَة نانوية معدنية جيلاً جديداً في التعبئة والتغليف النانوية للغذاء والذي يُصنَّع بدمج جسيمات المعدن النانوية في أفلام البوليمر. يُعزى الأداء العالي للجسيمات النانوية إلى النسبة العالية من مساحة سطحها/حجمها وهو السبب الرئيس لزيادة فعَالية جسيمات المعدن النانوية المُضادة للأحياء الدقيقة (Emamifar et al., 2010). نذكر من المواد النانوية للمعادن وأكاسيد المعادن والأكثر استعمالاً كعوامل مُضادة للأحياء الدقيقة: الفضة (Ag) والذهب (Au) وأكسيد الزنك (ZnO) والسيليكا (SiO_2) وثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) والألومينا (Al_2O_3) وأكاسيد الحديد (Fe_3O_4, Fe_2O_3). اكُتشِف مؤخراً الخصائص المُضادة للأحياء الدقيقة من أكسيد الزنك النانوي وأكسيد المَغْنيزيُوم النانوي. يُتوقع لجسيمات أكسيد الزنك وثاني أكسيد التيتانيوم النانوية أنْ تُوفِّرَ حلولاً لتعبئة وتغليف الغذاء آمنة ومتاحة بشكل أكبر في

المستقبل (Chaudhry et al., 2008).

2.2.2. آليات مضادات الأحياء الدقيقة للمواد النانوية

ترتبط فعَّالية الجسيمات النانوية المُضادة للأحياء الدقيقة بعدة آليات. إما أن تتفاعل الجسيمات النانوية مباشرة مع الخلايا الميكروبية، مثال: مقاطعة نقل إلكترون عبر الغشاء، تخريب/اختراق جدار الخلية أو تؤكسد مكونات الخلية أو تُنتج منتجات ثانوية (مثال: أصناف الأكسجين التفاعلية (ROS) أو أيونات المعادن الثقيلة المُذابة) والتي تُسبِّب الضرر (الشكل 1) (Li et al., 2008). تُناقش آليات مضادات الأحياء الدقيقة لمعظم الجسيمات النانوية كما يلي:

الشكل 1: آليات متنوعة لفعَّاليات مضادات الأحياء الدقيقة المبذولة من الجسيمات النانوية

TiO_2

أوكسيد التيتانيوم غير سام ومُصدَّق عليه من قِبل إدارة الغذاء والدواء الأمريكية (FDA) لاستعماله في غذاء الإنسان والأدوية ومستحضرات التجميل والمواد الملامسة للأغذية. حالياً، هناك اهتمام كبير في خاصية التعقيم الذاتي لـ TiO_2 لتلبية مُتطلبات التصميم الصحية في التصنيع الغذائي وسطوح التغليف. سُجِلت تأثيرات TiO_2 القاتلة للفطريات والجراثيم في الاشريكية القولونية *(E. coli)* وسَلْمونيلة كُوليرا الخنازير *(Salmonella choleraesuis)* والضَّمَّةُ نظيرةُ الحالَّةِ للدَّم *(Vibrio parahaemolyticus)* واللِّيستَرِيَّةُ المُستَوحِدَة *(Listeria monocytogenes)* والزَّائِفَةُ الزِّنْجارِيَّة *(Pseudomonas aeruginosa)* والعُنْقودِيَّةُ الذَّهَبِيَّة *(Stayphylococcus aureus)* *Diaporthe actinidiae* عفن نهاية ساق الكيوي و*Penicillium expansum* العفن الأزرق. دُرِست أيضاً تطبيقات TiO_2 في التعقيم الضَّوئي الحفزي لإنتاج مياه الشرب. قد لاقى تطويرُ أنظمة التعبئة والتغليف الغذائي المَطْلية أو المُدمَجَة بأوكسيد التيتانيوم TiO_2 ومُعِدَّات تحضير الغذاء أيضا الاهتمام. استنتج Chawengkijwanich & Hayata في 2008 أن الأفلام المطلية بـ TiO_2 قد تُقلِّل من التلوث بالأحياء الدقيقة على سطح منتجات الغذاء الجامد وبالتالي يُخفِّض من مخاطر نمو الأحياء الدقيقة على سطح مُنتجٍ طازج مُقطَّع (Chawengkijwanich & Hayata, 2008). درس Adams et al. في عام 2006 تأثيرات السُّمية المُرتبِطة بمُعلقات TiO_2 في الماء باستعمال نموذجين من أنواع الجراثيم: الاشريكية القولونية سالبة الغرام والعَصَوِيَّةُ الرَّقيقَةُ (*B. subtilis*) إيجابية

الغرام. اقُترِح أنَّ فعالية TiO_2 المُضادة للجراثيم تجاه كل من نوعيّ الجراثيم سالبة الغرام وإيجابية الغرام أقل بكثير ($\rho < 0.05$) بوجود الضوء منها بوجود الظلام، وهذا الاختلاف أكثر وضوحاً بالنسبة للعصويَّة الرقيقة *B. subtilis*. كانت درجة التثبيط لـ *B. subtilis*، على وجه التحديد، أكبر بـ 2.5 ضعف في وجود الضوء مما كانت عليه في غياب الضوء، إذا ما قورنت بـ 1.8 ضعف للنوع *E. coli*. يدعم التثبيط الأعظم بوجود الضوء مفهوم ارتباط فعالية TiO_2 المُضادة للجراثيم بإنتاج ROS بطريقة التحفيز الضَّوئي. بينما موت الخلية بـ TiO_2 هو أقل وضوحاً في الظلام، مما يشير إلى مشاركة آلية أخرى إضافية. سُجِّلت نتائج مشابهة من دراسات السُّميَّة الخلوية للثدييات، حيث أعطى TiO_2 إجهاد تأكسدي في الظلام في شروط غير مُحفّزة ضوئياً (Adams et al., 2006).

ZnO

جذبت فعَّالية مساحيق السيراميك المُضادة للجراثيم الانتباه كتقنية جديدة تصلح أن تكون بديلة للطرائق التقليدية باستعمال عوامل عضوية. توافرت مساحيق السيراميك من أكسيد الزنك (ZnO) وأكسيد الكالسيوم (CaO) وأكسيد المغنزيوم (MgO) لإظهار فعَّالية ملحوظة مُضادة للجراثيم (Yamamoto, 2001). تكمن ميِّزة استخدام هذه الأكاسيد اللاعضوية كعوامل مُضادة للجراثيم بأنها تحتوي على عناصر معدنية ضرورية للإنسان وتُبدي فعَّالية قوية حتَّى ولو أُعطيت بكميات قليلة (Sawai & Yoshikawa, 2004). درس Jin وزملاؤه في عام 2009 مُقاربات عِدَّة (مسحوق، فيلم ، PVP مُتوِّج ومطلي) لتطبيقات ZnO النانوية في النظم الغذائية واستنتجوا أنَّ ZnO النانوي يُبدي تأثيرات مضادة للأحياء الدقيقة ضد أحادي الجين الخَلَوِيّ الـ L.monocytogenes والجين المسبب لالتهاب الأَمْعاء S.enteritidis في بياض البيض السائل وأوساط الاستنبات. وقد وُجِد لـ ZnO عدة تطبيقات في الحياة اليومية مثل إيتاء الدواء ومستحضرات التجميل والأجهزة الطبية بسبب تأثيره كمضاد للأحياء الدقيقة قوي في الطيف الواسع للكائنات الحية الدقيقة. وفضلاً عن ذلك وُضِع ZnO حالياً على قائمة FDA كمادة آمنة ومعروفة عموماً. تُنسب تأثيرات جسيمات ZnO النانوية المُضادة للأحياء الدقيقة إلى عدة آليات: 1) تحريض الإجهاد ألتأكسدي نظراً لتوليد ROS خصوصاً داخل خلية وخارجها مما يؤدي إلى تفاعل H_2O_2 مع البروتينات وDNA والشحوم المُسببة للموت. 2) تفكك الغشاء نظراً لتراكم جسيمات ZnO النانوية في الغشاء البكتيري واستيعابها الخلوي أيضاً. 3) تحرير أيونات Zn التي قد تكون مسؤولة عن الفعَّالية المضادة للأحياء الدقيقة بربطها بغشاء الكائنات الحية الدقيقة. ومع ذلك، لا ترتبط سُميَّة جسيمات ZnO النانوية مباشرة بدخولها إلى الخلية، وإنما يُسبِّب التصاقها الوثيق بالخلية تغيراتٍ في البيئة الميكروبيَّة بجوار منطقة التصاق الجسيم الحيّ، إما لزيادة ذوبان المعدن أو لتوليد ROS والذي قد يُخرِّب في النهاية غشاء الخلية. علاوة على ذلك ، لا تتأثر سُميّة جسيمات ZnO النانوية فقط بالضوء عن طريق إنتاج ROS ولكن قد يحدث ذلك في الظلام رغم أنَّ آليتها لم تُحدد بعد (Emamifar et al., 2010). يُوضَّح توليد أنواع ذات تفاعليَّة عالية مثل OH^- وH_2O_2 وO_2^{2-} كما يلي: بما أنَّه يمكن تفعيل أكسيد الزنك مع العيوب من قبل كل مِنَ الأشعة فوق البنفسجية UV والضوء المرئي، فينشأ أزواج إلكترون– ثقب (e^-h^+). تُجزِّئ الثقوب جزيئات الماء (من معلق أكسيد الزنك ZnO) إلى OH^- وH^+. تتحول جزيئات الأكسجين المُذاب إلى أنيونات جذرية لفوق الأكسيد ($O^{\bullet-}_2$)، والتي تتفاعل بدورها مع +H لتولِّد جذورَ ($HO_2^{\bullet}$)، وعند اصطدامها لاحقاً مع الالكترونات تُنتج أنيونات بيروكسيد الهيدروجين (HO_2^-)، وبعد ذلك تتفاعل مع أيونات الهيدروجين لإنتاج جزيئات H_2O_2. يستطيع الماء الأكسجيني المُتشكِّل H_2O_2النفوذ إلى غشاء الخلية وقتل الجراثيم. بما أنَّ جذور الهيدروكسيل وفوق الأكسيد هي جسيمات مشحونة سلباً، فلا تستطيع النفوذ إلى غشاء الخلية ويجب أن تبقى مُلتصقة مباشرة مع السطح الخارجي للجراثيم، بينما يمكن لـ H_2O_2 النفوذ إلى الخلية (Padmavathy & Vijayaraghavan, 2008). نستطيع افتراض أنَّ تركيز H_2O_2 المُتولِّد من السطح يزداد بنقصان

حجم الجسيم لأن عدد جسيمات مسحوق ZnO لكل وحدة حجم من المسحوق الطيِّني تزداد بنقصان حجم الجسيم. بناءً على ما سبق، يُفترض أنَّ زيادة الفعَّالية المُضادة للجراثيم تُعزى إلى زيادة H_2O_2 المُتولِّد من سطح ZnO مما يُنقِص من حجم الجسيم لعينات المسحوق. كان تأثير حجم الجسيمة لمساحيق ZnO في جراثيم *S. aureus* العُنْقودِيَّةُ الذَّهَبِيَّة أقل من تأثيرها في الايشركية القولونيَّة *E. coli*. هناك اختلاف كبير في البُنى والتراكيب الكيميائية لسطح خلية الجراثيم المُستعملة في هذه الدراسة. توجد طبقات رقيقة من الشحم A ولبيو بولي سَّكَّاريد وبِبتيدوغليكان (peptide–glycan) على سطح *E. coli* بينما يوجد فقط طبقة من بِبتيدوغليكان على سطح *S. aureus*. ومع ذلك يُفترض أن يُعزى الاختلاف في الفعل المضاد للجراثيم تجاه *S. aureus* و*E. coli* إلى الحساسيات المختلفة تجاه H_2O_2 (Yamamoto, 2001). تُشير النتائج الأولية إلى إمكانية استعمال جسيمات ZnO النانوية خارجياً للسيطرة على انتشار الالتهابات الجرثومية. من المهم أن يُحدَّد إذا كان أي من مشتقات جسيمات ZnO النانوية مع زمر كيميائية مختلفة أو عوامل حيوية أكثر فعَّالية في القضاء على كائنات حية دقيقة مختلفة. يبقى الهدف الرئيس في منع ومكافحة الالتهابات الجرثومية وانتشارها، هو بنية جدار الخلية. يتكون جدار الخلية لمعظم الجراثيم المُسبِّبَة للأمراض من بروتينات سطحية للالتصاق والاستيطان، ومُكوِّنات كالبولي سَّكَّاريدات وحمض الجدار الخلوي والتي تحمي من دفاعات العائل (host defences) والظروف البيئية. هذه المُكوِّنات هي عبارة عن جزيئات ضخمة مشحونة لذلك يمكن إطلاق تفاعلات مُحددَّة لتعطيل موضعها ووظيفتها الرئيسة بإدخال زمر مُحددَّة على سطح الجسيمات النانوية. وقد سُجِّل أن بعض البوليمرات الكاتيونية ذات السلاسل الطويلة لطلاء السطوح قادرة وبكفاءة على قتل كل من الجراثيم موجبة الغرام وسالبة الغرام بالتماس أو الالتصاق (Jones et al., 2008).

Ag

استُعملت الفضة منذ زمن سحيق على شكل الفضة المعدني ونترات الفضة وسلفاديازين الفضة لمعالجة الحروق والجروح وعدة التهابات جرثومية. ولكن نظراً لظهور عددٍ من المُضادات الحيوية، تضاءل استخدام مركبات الفضة المذكورة بشكلٍ ملحوظ. تكتسب تقنية النانو زخماً هائلاً في القرن الحالي بسبب قدرتها على تجزيء المعادن إلى أبعادها النانوية مما يغير بشدة من الخصائص الكيميائية والفيزيائية والضوئية للمعادن. حققت الفضة المعدنية بشكل جسيمات فضة نانوية عودة واضحة لاستخدامها كعامل مضاد للأحياء الدقيقة. إنَّ استعمال جسيمات الفضة النانوية مهمٌ أيضاً بالقدر الذي تطورت فيه مقاومة الجراثيم المُمرِضة تجاه مضادات حيوية مختلفة. وبالتالي ظهرت جسيمات الفضة النانوية في تطبيقات طبية متنوعة كالضمادات المرتكزة على الفضة والأجهزة الطبية المَطْلية بالفضة كالهلامات النانوية والمستحضرات التجميلية النانوية، الخ.. (Rai et al., 2009). كما عُرفت الفضة منذ فترة طويلة كمثبط للأحياء الدقيقة. قد ترتبط فعَّالية هذه الجسيمات النانوية المضادة لأحياء الدقيقة بآلياتٍ متعددة بما فيها تحريض الإجهاد التأكسدي نظراً لتوليد أنواع الأكسجين الفعَّال (ROS) مما قد يُسبِّب في تدهور بنية غشاء الخلية محرراً أيونات من سطح الجسيمات النانوية، وسُجلَّ بأنها تُسبِّب الموت البكتيري بسبب ربطها بغشاء الخلية. وتبقى آلية السُّميَّة مفهومة بشكل جزئي (Emamifar et al., 2011). تستطيع جسيمات الفضة النانوية أن تُخرِّب أغشية خلايا الكائنات الحيَّة الدقيقة بتشكيل حُفرٍ على سطوحها. علاوة على ذلك، فإنها قد تخترق الخلايا مما يسبب تلفاً في DNA (Morones et al., 2005). يمكن لأيونات الفضة المُتحرِرة من سطح هذه الجسيمات النانوية أن تتفاعل مع زمر الثيول في البروتين للحث على تثبيط الجراثيم وتكاثف جزيئات الـ DNA وفقد القدرة على تكرارها (Emamifar et al., 2010). لاحظ Kim وزملاؤه في عام 2007 استناداً إلى قياسات رنين السبين الالكتروني (ERS) ارتباط الآلية المضادة للأحياء الدقيقة لجسيمات الفضة النانوية بتشكيل جذور حرَّة وجذور حرَّة لاحقة تُحدِث تلفاً للغشاء. تُزعزع المعالجة بالفضة النانوية استقرار الغشاء الخارجي للجراثيم، مما

يشير إلى أنه يمكن للفضة النانوية تعطيل مكوِّنات حاجز الغشاء الخارجي كالليبو بولي سَكَّاريد أو البورين ويُتوَّج في اضطراب الغشاء السيتوبلازمي (الهيولي). بالرغم من الآلية المُفصلَّة والتي من خلالها تستطيع الجسيمات النانوية، والتي يبلغ قطرها 10 نانومتر، النفوذ وتعطيل الأغشية المتبقية للتحديد، تُشير نتائج المجهر الالكتروني والتصوير الضوئي إلى اختراق الفضة النانوية الأغشية الخارجية والداخلية للجراثيم سالبة الغرام المُعَالَجة مع بعض الجسيمات النانوية الموجودة داخل الخلية. أحدثت الفضة النانوية تدهوراً سريعاً في القوة الدافعة للبروتون. ويُبيِّن ذلك بملاحظة حث الفضة النانوية على خسارة هائلة للبوتاسيوم داخل الخلية. كما هو متوقع، تُنقص الفضة النانوية مستويات الـATP الخلوية، والناتجة كما يبدو من انهيار الجهد الغشائي. وقد يكون الاستنزاف السريع والكامل للـ ATP مؤشراً لتحفيز حلمهة ATP المتبقي. من المُرجَّح بأنَّ هذا التبديد في الجهد الغشائي البكتيري وإرجاع مستويات الـ ATP بالفضة النانوية قد يُتوّج بفقدان استمرار حياة الخلية. بالإضافة إلى ذلك تتشارك الفضة النانوية وأيونات الفضة بشكل نترات الفضة بآلية عمل مشابهة لاستهداف الغشاء. التراكيز الفعَّالة للفضة النانوية ولأيونات الفضة هي من مرتبة النانو مول والميكرو مول على التوالي، حيث يبدو واضحاً أن الفضة النانوية أكثر فعَّالية من أيونات الفضة في توسط نشاطاتها المُضادة للأحياء الدقيقة (Lok et al., 2006). لاحظ Yoon وزملاؤه في عام 2007 أنّ *B. subtilis* أكثر حساسية من *E. coli* للجسيمات النانوية، مما يعني أنّ *E. coli* أكثر مُقاومة للجسيمات النانوية من *B. subtilis*. وخلُص الباحثون إلى أنَّ الحساسية الدنيا لـ *E. coli* مقارنة بـ *B. subtilis* هي الغلاف الخارجي للجراثيم سالبة الغرام مثل *E. coli* وهي تُبنى في الغالب من جزيئات ليبو بولي سَكَّاريد (LPS) المُعلبّة بإحكام والتي تُوفِّر حاجزاً مُقاوماً فعَّالاً تجاه الجسيمات النانوية (Yoon et al., 2008).

2.2.3. المواد المُركَّبَة البوليمرية النانوية مع تعزيز الخصائص المُضادة للأحياء الدقيقة بالتحفيز الضوئي

إنَّ الهدف المنشود هو تعديل الطور الرابط البوليمري لمنع أو تقليل التصاق الكائنات الحية الدقيقة الضَّارة. وبالتالي هناك فائدة كبيرة في تطوير مواد حيوية مُضادة للأحياء الدقيقة من أجل تطبيقها في مجال الصحة والأجهزة الطبية والصناعات الغذائية والمتعلقة بالنظافة الشخصية. من بين عدة احتمالات مُكتشفة حالياً يمكن لأكسيد التيتانيوم (TiO_2) أن يُعدُّ كمُرشحٍ مُحتملٍ لتحوير البوليمر وله عدد من الميزات الهامة. يعمل TiO_2 بالتحريض بالأشعة فوق البنفسجية بطاقة أعلى من فجوة النطاق الموافقة (نحو 3.2 الكترون فولط e.v) مُشكِّلاً أزواجاً ثقب –الكترون غنية بالطاقة. حتى حاملات الشحنة على سطح المادة قادرة على التفاعل مع الكائنات الحية الدقيقة مما يُحيل الخصائص المبيدة للأحياء إلى أفلام المواد المُركَّبَة النانوية ذات الأساس البوليمري الموافق. من المهم التحكم بتعدد أشكال TiO_2 مع ضمان وجود الشكل أناتاز (anatase) النانوي، شكل من أشكال أوكسيد التيتانيوم له قدرة كمبيد حيوي، والتحكم بحجم الجسيمات الأولية في المجال النانوي (مجال النانومتر)، وهي حقيقة من شأنها أن تُحِدَّ من تشتت الأشكال من بين أمور أخرى. يمكن تعريف المواد المُركَّبَة العضوية –اللاعضوية الهجينة والجديدة والتي تجمع بين نوعيات جذابَّة من مكونات متباينة من أكاسيد وبوليمرات (راجع أعلاه)، والتي هي ليست بخلائط فيزيائية بسيطة، على نطاق واسع بمواد مُعقدَّة تمتلك كل من المكونات العضوية واللاعضوية المُختلطة بشكلٍ جيدٍ. يمكن لمستوى الخلط أو بعبارة أخرى درجة التجانس أن يؤثر أو يضبط خصائص المواد المُركَّبَة النانوية الصلبة عندما تبلغ مكونات الخلط عموماً وبشكل ملائم المجال النانوي. تبين أنَّ تحقيق الدرجة المثلى لتماس المُكوِّن هي حاسمة من أجل تقديم مواد مُركَّبَة بوليمرية نانوية تحتوي على TiO_2 تتمتع بخصائص هامة مبيدة للأحياء. ونذكر نقطة أخرى ذات أهمية وهي تحسين أداء منظومات المواد المُركَّبَة النانوية التي تحتوي على TiO_2 المتعلقة بأمثلة امتصاص الضوء والمعالجة الملائمة لخلق زوج (إلكترون–ثقب) ذي شحنة لاحقة وبعمليات الإبادة. وتمت المحاولة في هذه المهمة عن طريق التحكم في خصائص العيب البنيوي المورفولوجي للأكسيد و/أو بتوسيع طاقة الامتصاص إلى المجال

المرئي من خلال عملية الإشابة (doping) (Kubacka et al., 2009). عُرِفت الإشابة بالمعدن منذ زمن طويل لتكون واحدة من أكثر الطرائق فعَّالية لتغيير بنية العُصابة الجوهرية لـ TiO_2 وبالتالي تحسين حساسيته تجاه الضوء المرئي بالإضافة إلى زيادة فعَّالية الحفز الضوئي عند التشعيع بالـUV.

من بين مواد إشابة متنوعة، تلقى المعادن النبيلة (خاصة الفضة) اهتماماً جمَّاً لهذا الغرض. ويُعتقد بأن جسيمات الفضة النانوية تُعزِّز الحفز الضوئي لـ TiO_2 بتخفيض سرعة إعادة التركيب لحاملات الشحنة و/أو توفير مزيد من المساحة السطحية للامتصاص. ويُعتقد أيضاً أنَّ امتصاص الضوء المرئي من قبل رنين البلازمون السطحي لجسيمات الفضة النانوية يحث على نقل إلكترون إلى TiO_2 مما يؤدي إلى فصل الشحنة وبالتالي التفعيل بالضوء المرئي (Akhavan, 2009). ترتكز طريقة التأثير لكل من امتصاص الضوء ومعالجة الشحنة في آن معاً على الأنظمة الضوئية البلازمونية المزعومة. كما هو مفصل أعلاه، يُهيَّج TiO_2 بإشعاع الأشعة فوق البنفسجية القريبة ويُبدي معدن كالفضة عُصابة امتصاص بلازمون سطحي (LSP) مُتوضِّعة وحادة في منطقة الـ UV–visible القريبة. تسمح المعالجة المناسبة لرنين البلازمون السطحي المتوضع (LSP) بتمديد امتصاص الضوء إلى المنطقة المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي، نظراً لتعزيز المجال الكهربائي القريب بجوار الفضة، وقد تسمح بتعزيز تحريض الأزواج الكترون – ثقب. يمكن تصور تحسن شامل لأداء المواد المُركَّبَة النانوية أكسيد – بوليمر لدى التحريض في منطقة تتراوح من الـ UV القريبة (فوق 280 نانومتر تقريباً) إلى الضوء المرئي (أقل من 500–525 نانومتر تقريباً) من خلال التأثير البلازموني. وهذا من شأنه أن يُنتج أنظمة ذات فعَّالية عالية، مع تحسين الأداء المتعلق بالمواد المُركَّبَة النانوية لـ TiO_2 فقط، تمتلك القدرة على العمل تحت أشعة الشمس و/أو نشر ضوء صناعي مماثل للبيئات البشرية. ويُشار كنقطة أخيرة إلى تدرُّكٍ مُصاحبٍ للرابط البوليمري بتأثير حاملات الشحنة وتبين أنَّ هذا التدرّك سيُحَدّ بإضافة كميات قليلة من التيتانيا (ثاني أكسيد التيتانيوم) وعادة أقل من 5% وزناً (Kubacka et al., 2009). من ناحية أخرى، يقود مستوى الإصدار (التحرر) العالي من الفضة، خصوصاً للمواد السائبة (الكتلية) المرتكزة على الفضة، إلى تقصير الحياة الفعَّالة من النشاط المضاد للجراثيم. إذا ثُبِّتت البُنى النانوية والجسيمات النانوية للفضة ذات الفعالية العالية المضادة للجراثيم على الأطوار الرابطة المسامية يمكن أن يتأخر زمن تحرير الفضة لفترة طويلة وبالتالي سيكون للمواد المُدعمَّة بالفضة قدرات كبيرة لتطبيقاتٍ قاتلة للجراثيم. أظهر Yao وزملاؤه في عام 2007 بإمكانية ترسيب الفضة، كمعدن نموذجي مضاد للجراثيم، بشكل متجانس على سطح الحفَّاز الضوئي TiO_2 بشكل طبقة رقيقة تحت ضوء الأشعة فوق البنفسجية. تُضبط كمية الفضة المترسبة حسب الرغبة بالتحكم فقط بزمن التشعيع بالـ UV. امتلكت القثاطير السيليكونية المطلية بـ Ag/TiO_2 فعالية مُضادة للجراثيم ملحوظة تجاه E كولاي و P الزنجارية والمكورات العنقودية الذهبية (*E. coli*, *P. aeruginosa*, and S. aureus) في الظلام. تمَّ تأكيد بالإضافة إلى ما ذُكِر، خاصية التنظيف الذاتي للطبقات الرقيقة من Ag/TiO_2 بتفكك صباغ أزرق الميتلن MB مع كمية معلومة من الفضة المُترسبة تحت ضوء الأشعة فوق البنفسجية. لذلك يُعتقد بأنَّ القثاطر السيليكونية المطلية بـ Ag/TiO_2 مفيدة وقابلة لإعادة الاستعمال كغلاف أو طلاء مضاد للأحياء الدقيقة للأجهزة الطبية في مواجهة عدوى المستشفيات. ندرس حالياً التأثير المضاد للجراثيم بالحفز الضوئي للقثاطر المطلية بـ Ag/TiO_2 وبـ TiO_2 وسلامتها للتطبيقات الطبية (Yao et al., 2008).

3. تحضير أفلام مُركَّبَة نانوية مضادة للأحياء الدقيقة تحتوي على Ag وZnO

أجريت تجربة مخبريه كحالة للدراسة من قِبل Emamifar وزملائه في عام 2010 لإنتاج أفلام مُركَّبَة نانوية مضادة للأحياء الدقيقة تحتوي على Ag وZnO. مُزِجت حبيبات راتنج بولي ايتلن منخفض الكثافة (LDPE) (Film grade) مباشرة مع كلٍّ

من العوامل المضادة للأحياء الدقيقة المُتضمنة مسحوق P105 (مزيج من 95% من مسحوق TiO_2، متوسط قطر الجسيمة نحو 250 نانومتر، والتي تتفاعل كأساس لتطعيم (إشابة) الفضة النانوية، ومن 5% معدن الفضة النانوي، قطر الجسيمة نحو 10 نانومتر) ومسحوق جسيم ZnO النانوي بمتوسط قطر للجسيمة نحو 70 نانومتر (شكل 2a,b) كلٍّ على حِدة، ولُقِم المزيج إلى آلة الباثق ثنائي اللولب ليُقطَّع إلى عجينة مُركزَّة (masterbatch) على شكل حبيبات نانوية. يُضاف لاحقاً كميات مناسبة من راتنجات العجينة المُركزَّة إلى حبيبات راتنج LDPE النقي في آلة النفخ أحادية اللولب لتصنيع المادة المُركَّبَة النهائية بشكل فيلم (بسماكة 50 µm) بالتراكيز المرغوبة من المواد النانوية (0.25 و1% لـ ZnO النانوي 1.5 و5% لـ P105). رُصِدت جودة تشتت المواد النانوية في فيلم الرابط البوليمري باستعمال المجهر الالكتروني العاكس (Philips CM 200 kV, The Netherlands). يُظهِر الشكل (3a, b, c, d) صور TEM للمواد المُركَّبَة لـ LDPE النانوية والتي تحتوي على تراكيز مختلفة من جسيمات P105 وZnO. كما هو مبين في الشكل (3a, b) تُوزَع جيداً جسيمات P105 في الطور الرابط البوليمري،ومع ذلك لُوحِظ تكتلٌ طفيف بزيادة تركيز مساحيق الجسيمات إلى 5%. تُشير صورة TEM للمادة المُركَّبَة النانوية LDPE + 0.25% من ZnO النانوي إلى تشتت الجسيمات جيداً في الطور الرابط البوليمري مُظهِرة تجمعات من مرتبة النانومتر تتراوح من 10 إلى 200 نانومتر مع متوسط حجم يصل إلى 70 نانومتر (شكل c3). عندما يزداد محتوى ZnO– النانوي ليصل إلى 1% تزداد كمية التكتلات ويصبح حجمها غير متكافئ (شكل d3).

الشكل 2: صورة مجهرية بـ TEM لـ a: P105 وb: ZnO النانوي

4. تطبيقات المواد المُركَّبَة البوليمرية النانوية في تعبئة وتغليف عصير برتقال طازج

عصير البرتقال هو من إحدى منتجات الفاكهة الأكثر قبولاً على الصعيد العالمي. وقد زاد الطلب على عصير البرتقال الطبيعي ذي الجودة العالية من حيث القيمة الغذائية والخصائص الكيميائية الفيزيائية والخصائص الحِسِّية مع الحد الأدنى أو بدون معالجة حرارية (Bull et al., 2004; Souza et al., 2004). يمتلك عصير البرتقال الطبيعي، حتى لو حُفِظ بالتبريد، مدة صلاحية قصيرة بسبب زيادة الفساد بالأحياء الدقيقة (Emamifar et al., 2010). لذلك قيَّم Emamifar وزملاؤه في عام 2010 قُدرات تعبئة وتغليف المادة LDPE المُركَّبَة النانوية المَحشوَّة بجسيمات ZnO وAg كمُقاربة جديدة لحفظ ولإطالة مدة حفظ عصير البرتقال باستعمال مادة مُركَّبَة نانوية مُضادة للأحياء الدقيقة (0.25 و1% لـ nano–ZnO & 1.5 و5% لـ P105) وأفلام نقية من LDPE ذات الحجم 15 × 10سم، على غرار تعبئة Doypack المُستعملة عادة لتعبئة وتغليف عصير الفاكهة. تُلف العُبوات فوراً برقائق الألمنيوم وتُعقَّم في الدرجة 95°C لمدة دقيقتين. يُسكب 175 مل من عصير برتقال طازج،

بعد التبريد وتحت غطاء مخبري مُعقم، في كل عبوة وتُختم بسدادة حرارية. تُخزَّن العبوات والتي تحتوي على عصير البرتقال في شروط مُظلمة وباردة (4°C). قُيِّمت العينات من نسختين لخصائصها الميكروبيولوجية والحِسِّية فوراً بعد التعبئة والتغليف وبعد 7 و28 و56 يوماً من التخزين.

الشكل 3: صورة مجهرية بوساطة TEM لمواد مُركَّبَة من فيلم LDPE نانوية مُضادة للأحياء الدقيقة. a: LDPE+ 1.5% P105، b: LDPE + nano-ZnO %0.25 + LDPE :c ،P105 %5، d: LDPE+ 1% nano-ZnO.

حُدِّدت متوسط المكونات الأولية بعد التعبئة والتغليف ليكون 4.93 log cfu/ml للخميرة والأعفان و4.83 log cfu/ml لمجموع الجراثيم الهوائية في عصير البرتقال. تُبيّن الاختلافات في مكونات الخميرة والأعفان والجراثيم الهوائية في الجدول 1. يزداد متوسط المكونات للخميرة والأعفان في العبوات المصنوعة من LDPE النقي بينما يتناقص ذلك العائد للجراثيم الهوائية بعد سبعة أيام من التخزين. يُلاحظ أنَّ الخميرة والأعفان تتأقلم مع عصير البرتقال تحت التبريد أفضل من الجراثيم.

نوع الفيلم	مدة التخزين (يوم)	فطريات (log cfu/ml)	مجموع الجراثيم الهوائية (log cfu/ml)
LDPE النقي	0	$4.94^{ij} \pm 0.05$	$4.84^{fg} \pm 0.07$
	7	$5.08^{h} \pm 0.08$	$4.65^{hi} \pm 0.05$
	28	$6.26^{cd} \pm 0.02$	$5.27^{d} \pm 0.06$
	56	$6.47^{b} \pm 0.14$	$6.35^{a} \pm 0.06$
P105 %1.5+ LDPE	0	$4.94^{ij} \pm 0.03$	$4.83^{fg} \pm 0.02$
	7	$4.51^{k} \pm 0.07$	$4.65^{hi} \pm 0.05$
	28	$5.74^{f} \pm 0.04$	$4.85^{fg} \pm 0.05$
	56	$6.16^{d} \pm 0.05$	$5.76^{c} \pm 0.16$
P105 %5 + LDPE	0	$4.94^{ij} \pm 0.05$	$4.84^{fg} \pm 0.06$
	7	$4.36^{l} \pm 0.05$	$4.16^{k} \pm 0.05$
	28	$5.43^{g} \pm 0.08$	$4.54^{j} \pm 0.05$
	56	$6.02^{e} \pm 0.02$	$5.66^{c} \pm 0.06$
−%0.25+LDPE ZnOنانوي	0	$4.95^{ij} \pm 0.03$	$4.83^{fg} \pm 0.05$
	7	$4.85^{j} \pm 0.03$	$4.62^{ij} \pm 0.05$
	28	$5.97^{e} \pm 0.03$	$4.90^{f} \pm 0.10$
	56	$6.30^{c} \pm 0.04$	$5.72^{c} \pm 0.08$
− %1 + LDPE ZnOنانوي	0	$4.90^{ij} \pm 0.03$	$4.83^{fg} \pm 0.01$
	7	$4.93^{ij} \pm 0.03$	$4.75^{gh} \pm 0.05$
	28	$6.55^{c} \pm 0.03$	$5.100^{e} \pm 0.01$
	56	$6.59^{a} \pm 0.12$	$6.150^{b} \pm 0.01$

الجدول 1 : تأثير التغليف الحاوي على جسيمات Ag و ZnO (وسطي ± SD) في الفطريات وجماعة الجراثيم الهوائية الكلية خلال فترة تخزين 56 يوماً وفي الدرجة 4°C

يُلاحظ في عينة P105 %5 +LDPE انخفاض مُهِم للتعداد الكلِّي لجماعة الخميرة والأعفان لمدة تخزين تفوق سبعة أيام إذا ما قُورنت بعبوات LDPE + %0.25 ZnO– النانوي وعبوات LDPE النقية والتي تحتوي على التركيز نفسه من ZnO– النانوي. يُبين الجدول 1 أنَّ مستوى جماعة الخمائر والأعفان والتعداد الكلي ازداد إلى 6.47 log cfu/ml وإلى 6.37 log cfu/ml على التوالي في عبوات LDPE النقي بعد 28 يوماً من التخزين. تُعرَّف مدة الصلاحية لعصير البرتقال الطازج بأنه زمن وصول مجموع مكونات الأحياء الدقيقة إلى 6 log cfu/ml (Raccach & Mellatdoust, 2007). بقي متوسط مجموع مكونات للجراثيم الهوائية الكلية والخمائر والأعفان تحت 6 log cfu/ml في كل العبوات باستثناء عبوة LDPE+ %1 ZnO– النانوي بعد أزمنة تخزين متطابقة. تتناقص الفعالية المضادة للأحياء الدقيقة للفيلم بزيادة تركيز ZnO النانوي إلى 1% (جدول 1).

يعزى تناقص الفعَّالية المضادة للأحياء الدقيقة إلى تكتُّل الجسيمات النانوية في أثناء معالجة الفيلم (شكل d3). بالمقابل، تزداد الفعَّالية المضادة للأحياء الدقيقة للفيلم بزيادة تركيز الفضة النانوية (جدول 1). قد يرتبط انخفاض الفعَّالية المضادة للأحياء الدقيقة لمسحوق ZnO بزيادة حجم الجسيم والذي قد يُقلل من توليد H_2O_2 من سطح مسحوق ZnO (Yamamoto, 2001).

ولم يُلاحظ وجود فروق مُهمة في الجراثيم الهوائية الكلية بين عبوات LDPE + 105% P105 وLDPE + 0.25% ZnO النانوي، بينما أظهرت العينة LDPE + 105% P105 فعَّالية عالية مضادة للفطريات بالمقارنة مع LDPE + 0.25% ZnO النانوي بعد 28 يوماً من التخزين. يبدو أنَّ الفعَّالية المضادة للفطريات للمواد المُركَّبَة النانوية والتي تحتوي على فضة نانوية ($p < 0.05$) أعلى بشكل ملحوظ من الفعالية العائدة لوجود ZnO النانوي. خلُص Sawai وزملاؤه في عام 2004 إلى امتلاك مساحيق ZnO وCaO وMgO تأثيرات مضادة للأحياء الدقيقة مُرضية تجاه طيف واسع من الكائنات الحية الدقيقة ولكن يمتلك مسحوق ZnO تأثيراً مضاداً ضعيفاً للأحياء الدقيقة على خميرة فطر السكر (Saccharomyces cerevisiae) وخمائر وفطورٍ أخرى بالمقارنة مع الجراثيم.

استناداً إلى نتائجنا (الجدول 1)، يتبين أن التأثير المُضاد للأحياء الدقيقة لجسيمات الفضة أكبر من ذلك العائد لجسيمات ZnO النانوية. ومع ذلك، يبدو أنَّ لـ LDPE + 105% P105 فعَّالية مضادة للأحياء الدقيقة ($p < 0.05$) أعلى بشكل ملحوظ عند مقارنتها بالمواد المُركَّبَة النانوية الأخرى لعصير البرتقال فوق 28 يوماً من التخزين وفي الدرجة 4°C. في حين أظهرت دراسات سابقة مدة صلاحية لعصير البرتقال الطبيعي والبارد (4°C) تصل إلى 14 يوماً (Bull et al., 2004). تُبدي الخمائر والفطور والجراثيم مستويات مختلفة من التعرض لجسيمات نانوية مضادة للأحياء الدقيقة. تبين أنَّ مدة الصلاحية لعصير البرتقال الطبيعي يعتمد بشكل أساسي على نمو الخمائر في تخزين بارد (Zanoni et al., 2005). تزداد جماعة الأحياء الدقيقة بزيادة زمن التخزين لـ 56 يوماً في كل عبوات أو علب الاختبار مما يدل على التأثير المحدود لزمن التخزين الطويل على حفظ عصير البرتقال الطازج. ومع ذلك، تمتلك مادة التغليف LDPE + 5% P105 أقل مستوى للتعبئة، عند هذا الزمن من التخزين، من مواد التعبئة والتغليف الأخرى. يُوضِّح الشكل 4 تغيراً في الخواص الحِسِّية لعصير البرتقال الطبيعي المُعبّأ في عبوات مختلفة. يُشير التشابه العالي في اللون العائد لدرجات العبوات بعد 28 يوماً من التخزين البارد ($p < 0.05$) إلى تغيرٍ في اللون غير مرئيٍ. تترابط هذه النتائج جيداً مع مؤشر الاسمرار الوارد في الجدول 1. تتأثر خاصية الرائحة كثيراً بنمو الأحياء الدقيقة والتي قد تقود إلى تخمرٍ في عصير البرتقال في أثناء التخزين. بعد 28 يوماً من التخزين، يُلاحظ اختلاف مهم بين رائحة عصير البرتقال المُعبأ في عبوات الاختبار وبين العبوة النقية باستثناء العبوة التي تحتوي على 1% ZnO النانوي. تُظهِر التغيرات في مذاق عصير البرتقال خلال 28 يوماً من التخزين التأثير الإيجابي لمضادات الأحياء الدقيقة النانوية في التعبئة والتغليف. من الواضح أنَّ هناك فرقاً كبيراً بين التغليف بـ LDPE+ 0.25% ZnO النانوي وبين مواد التغليف الأخرى للفضة النانوية، وترتبط أدنى درجة بـ LDPE+ 1% ZnO النانوي وLDPE النقي. اعتمدت الاختبارات الحِسِّية مواد التغليف المُصنَّعة من فيلم ZnO LDPE+ 0.25% النانوي يليها LDPE + 5% P105 وLDPE + 105% P105 من أفضل مواد التعبئة والتغليف من حيث القبول العام. يُلاحظ أنَّ تغيُّر نكهة عصير البرتقال في أثناء التخزين لا يُعزى فقط إلى نمو الكائنات الحية الدقيقة، وإنما يرجع أيضا للحرارة وزمن التخزين والتفاعلات الكيميائية الشائعة التي تحدث في العصائر المُخزَّنة (Parish, 1998; Haugaard et al., 2002). ذكر Souza وزملاؤه في عام 2004 أنَّ درجات حرارة التخزين الدنيا لعصير برتقال غير مُبستر أدت إلى قبول أفضل في الخصائص الحِسِّية من التخزين في درجات حرارة عليا لمدة 72 ساعة. ذكر Leizerson وزملاؤه في عام 2005 أنَّ مدة الصلاحية الحِسيّة لعصير البرتقال يساوي نصف مدة الصلاحية للأحياء الدقيقة و3/2 من مدة الصلاحية الكيميائية.

الشكل 4: الصفات الحِسيَّة لعصير برتقال مُخزّن في عبوات مُركَّبَة نانوية مُضادة للأحياء الدقيقة وفي عبوات نقية

5. تأثير أنظمة التعبئة والتغليف المُركَّبَة النانوية والتي تحتوي على الفضة وZnO في تثبيط Lactobacillus plantarum في عصير البرتقال

تبين أنَّ الكائنات الحية الدقيقة في بيئة حمضية هي من الملوثات الرئيسة لعصائر الحمضيات وخصوصاً جرثومة حمض اللبن والخمائر. يستطيع نوع المُلبِّنة *Lactobacillus plantarum* النمو في مجال واسع من الـ pH وإفساد عصائر الفاكهة المُصنَّعة بالحد الأدنى بسبب طبيعة بيئتها الحمضية والذي يؤدي إلى إنتاج نكهة "الزبدة الفاسدة" "butter "off–flavor وانتفاخٍ في العبوات. لمواد التعبئة والتغليف المضادة للأحياء الدقيقة قدرة على إطالة طور التلكؤ لنمو الجراثيم وخفض سرعة نمو الكائنات الحية الدقيقة من أجل إطالة مدة الصلاحية للمُنتج والحفاظ على جودته وسلامته (Emamifar et al. 2011). استمر Emamifar وزملاؤه في عام 2001 في متابعة دراستهم باستعمال أنظمة تعبئة وتغليف مُركَّبَة نانوية تحتوي على Ag وZnO لتثبيط جرثومة *Lactobacillus plantarum* في عصير البرتقال. وقد دُرِس منحني نمو الجرثومة *L. plantarum* وأظهرت النتائج أنه تم الوصول إلى الطور الثابت بعد 8 ساعات من الحضانة في الدرجة 37°C وفي جو 5% من CO_2 (شكل 5). أظهرت منحنيات البقاء العلاقة بين جماعة الأحياء الدقيقة والكثافة الضوئية (OD) مقابل زمن الحضن.

طُعِّم أو لُقِح عصير البرتقال المُعقَّم بنوع الـ *L. plantarum* عند 8.5 log cfu/ml وتم تعبئته في أفلام LDPE مضادة للأحياء الدقيقة ونقية بشكل مشابه لما ورد في المقطع 4. خُزِنت العبوات التي تحتوي على عصير برتقال مُلقَّح في شروط مُظلِمة وباردة (4°C) وقُيِّم تعداد الأحياء الدقيقة للعينات مباشرة بعد التعبئة وبعد 7 و28 و56 و84 و112 يوماً من التخزين. حُدِّد متوسط مكونات الأحياء الدقيقة الأولية مباشرة بعد التعبئة ليكون 8.5log cfu/ml في عصير البرتقال. ويُبيَّن الاختلاف في عدد *L. plantarum* في أثناء التخزين في الشكل 6. يزداد متوسط المكونات في كل العبوات بعد 7 أيام من التخزين. يُلاحظ انخفاض ملحوظ ($p < 0.05$) في عينات

الشكل 5: منحنيات البقاء لـ Lactobacillus plantarum

P105 %5 + LDPE، بعد 7 أيام من التخزين، في أعداد *L. plantarum* مقارنة مع عبوات ZnO %0.25 + LDPE– النانوي وعبوات LDPE النقية والتي تحتوي على نفس التركيز من ZnO النانوي. وفقاً للشكل 6، يزداد مستوى مجموع الأحياء الدقيقة ليصل إلى 8.8log cfu/ml بعد 56 يوماً من التخزين في عبوات نقية من LDPE وهي أعلى من تلك المُخزَّنة في P105 %5 + LDPE (8.23log cfu/ml) و P105 %1.5 + LDPE (log 8.48cfu/ml) و nano–ZnO %0.25 + LDPE (8.56log cfu/ml) و nano–ZnO %1 + LDPE (log 8.73cfu/ml). لم يُلحظ اختلافات مهمة في مكونات *L. plantarum* بين عبوات P105 %1.5 + LDPE وعبوات ZnO %0.25 + LDPE– النانوي بعد 56 يوماً من التخزين. ازدادت مجموع الأحياء الدقيقة بزيادة فترة التخزين لمدة 56 يوماً ومن ثم انخفضت عند فترة تخزين 112 يوماً في كل عبوات الاختبار. ومع ذلك يُبدي نمو الأحياء الدقيقة في عبوات P105 %5 + LDPE و P105 %1.5 + LDPE و ZnO %0.25– النانوي + LDPE و ZnO %1 + LDPE– النانوي انخفاضاً عالياً يصلُ إلى 112 يوماً من التخزين، على التوالي، في الدرجة 4°C.

الشكل 6: تأثير التعبئة والتغليف والتي تحتوي على جسيمات Ag و ZnO نانوية على جماعة L. plantarum خلال 112 يوماً من التخزين في الدرجة 4°C.

أظهرت العبوات الحاوية على الفضة النانوية انخفاضاً أقل في عدد الجراثيم مقارنة بالعبوات الحاوية على ZnO النانوي (شكل 6). حققت عبوات LDPE + 5% P105 مستوى تحميل أقل بكثير من العبوات الأخرى لمدة 112 يوماً من التخزين.

6. قياس تحرير الأيونات المعدنية

يُبيِّن الجدول 2 كميات أيونات الفضة وأيونات الزنك في عصير البرتقال بعد 112 يوماً من التخزين. إنَّ كمية أيونات الفضة المُهاجرة إلى عصير البرتقال بعد 112 يوماً أقل من التركيز المسوح به (10 ppm). وقد سُجِّل لأيونات الفضة تأثير مُضاد للأحياء الدقيقة في الماء في التراكيز المنخفضة والتي تصل إلى 10^{-9} $moles^{-1}$ (Damm et al., 2006). أشارت كمية أيونات الزنك إلى نسبة أعلى لهجرة الزنك منها للفضة، ولكن بما أنَّه ثبت أنَّ الزنك مركب آمن بشكل عام في التطبيقات الغذائية، فيعتبر تركيزه المنخفض في المجال المقبول للمستهلك الغذائي (Jin et al., 2009).

تركيز الأيونات (μgL^{-1})	مدة التخزين (يوم)	نوع الفيلم			
		+ LDPE P105 %1.5	+ LDPE P105 %5	+ LDPE %0.25 nano–ZnO	+ LDPE nano– %1 ZnO
فضة	28	ND[a]	0.003 ± 0.1		
	56	ND	0.005 ± 0.11		
	84	ND	0.005 ± 0.13		
	112	ND	0.002 ± 0.15		
زنك	28			0.007 ± 0.16	0.005 ± 0.11
	56			0.006 ± 0.26	0.004 ± 0.13
	84			0.002 ± 0.48	0.005 ± 0.30
	112			0.002 ± 0.68	0.005 ± 0.54

الجدول 2: كمية أيونات الفضة والزنك (± تعني الانحراف المعياري) المتحررة من أفلام LDPE المُركَّبَة النانوية والتي تحتوي على جسيمات Ag و ZnO النانوية في عصير البرتقال بعد 112 يوماً من التخزين في الدرجة 4°C.

7. الخاتمة

أظهرت هذه الدراسة أنَّ تطبيق المادة المُركَّبَة النانوية لـ LDPE كمواد تعبئة وتغليف تحتوي على جسيمات Ag و ZnO النانوية، مقاربةُ جديدة لحفظ وإطالة العمر التخزيني الميكروبي لعصير البرتقال الطازج في الدرجة 4°C. أظهرت جودة فيلم التعبئة والتغليف المُتضمِّن تشتتاً جيداً للمواد النانوية في الطور الرابط البوليمري والخالي من التكتلات، فعَّالية عالية للتأثيرات المُضادة للأحياء الدقيقة لمواد التعبئة والتغليف. يُطيل تطبيق العبوات التي تحتوي على ZnO النانوي مدة الصلاحية لعصير البرتقال الطازج لمدة 28 يوماً دون أي تأثيرات سلبية على الخصائص الحِسيَّة. تمتلك الفضة النانوية فعَّالية عالية مُضادة للأحياء الدقيقة تجاه *L. plantarum* والخميرة والأعفان مقارنة بجسيمات ZnO النانوية وخاصة لفترات تخزين طويلة. قد تساعد هذه النتائج الصناعة للجمع بين البسترة مع العبوات المُركَّبَة النانوية المُضادة للأحياء الدقيقة والتي أدت إلى تطوير طريقة بسترة فعَّالة من حيث التكلفة للسيطرة على الكائنات الحية الدقيقة في عصير البرتقال وللحفاظ على الصفات المرغوبة فيه.

8. شكر وتقدير

أعبر عن شكري للمساعدة الكبيرة من Parastoo Samad (ماجستير في هندسة علوم الأغذية)

9. المراجع

A. Brody, B. Bugusu, J. H. Han, C. K. Sand, T. H. Machugh, 2008 Inovative food packaging solutions. Journal of Food Science, 73 8 (October 2008), 107116 , 1750-3841

A. C. M. L. Kubacka, C. Serrano, M. Fernández-García, M. Ferrer, M. Fernández-García, 2009 Plasmonic nanoparticle/polymer nanocomposites with enhanced photocatalytic antimicrobial properties. The Journal of Physical Chemistry C, 113 21 (May 2009), 91829190 , 1932-7455

A. Emamifar, M. Kadivar, M. Shahedi, S. Solaimanianzad, 2010 Evaluation of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on the shelf life of fresh orange juice. Innovative Food Science & Emerging Technologies., 11 4 (October 2010), 742748 , 1466-8564

A. Emamifar, M. Kadivar, M. Shahedi, S. Solaimanianzad, 2011 Effect of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on inactivation of Lactobacillus plantarum in orange juice. Food Control, 22 3 4, (March-April 2011), 408413 , 0956-7135

A. Zanoni, E. Pagliarinib, A. Galli, M. Laureati, 2005 Shelf-life prediction of fresh blood orange juice. Jounnal of Food Engineering, 70 4 (October 2005), 512517 , ISSN, 0260-8774

C. Chawengkijwanich, Y. Hayata, 2008 Development of TiO2 powder-coated food packaging film and its ability to inactivate Escherichia coli in vitro and in actual tests. International Journal of Food Microbiology, 123 3 (April 2008), 288292 , 0168-1605

C. Damm, M. Neumann, H. Münstedt, 2005 Properties of nanosilver coatings on polymethyl methacrylate. Soft Materials, 3 2 3, (May 2005), 7188 , 1539-4468

C. N. Lok, C. M. Ho, R. Chen, Q. Y. He, W. Y. Yu, H. Sun, P. K. H. Tam, J. F. Chiu, C. M. , 2006 Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles. Journal of Proteome Research, 5 4 (April 2006), 916924 , 1535-3907

C. Radheshkumar, H. Münstedt, 2006 Antimicrobial polymers from polypropylene/silver composites-Ag+ release measured by anode stripping voltammetry. Reactive and Functional Polymers, 66 7 (July 2006), 780788 , 1381-5148

D. Restuccia, U. G. Spizzirri, O. I. Parisi, G. Cirillo, M. Curcio, F. Iemma, F. Puoci, G. Vinci, N. Picci, 2010 New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications. Food Control, 21 11 (November 2010), 14251435 , 0956-7135

G. D. L. E. Mauriello, A. La Storia, F. Villani, D. Ercolini, 2005 Antimicrobial activity of a nisin-activated plastic film for food packaging. Letters in Applied Microbiology, 41 6 (December 2005), 464469 , 0147-2765X

H. M. C. Azeredo, 2009 Nanocomposites for food packaging applications. Food Research International, 42 9 (November 2009), 12401253 , 0963-9969

J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramírez, M. J. Yacaman, 2005 The bactericidal effect of silver nanoparticles. Nanotechnology, 16 10 (October 2010), 23462353 , 1361-6528

J. Sawai, T. Yoshikawa, 2004 Quantitative evaluation of antifungal activity of metallic oxide powders (MgO, CaO and ZnO) by an indirect conductimetric assay. Journal of Applied Microbiology, 96 4 (April 2004), 803809 , 1365-2672

J. Weiss, P. Takhistov, D. J. Mc Clements, 2006 Functional materials in food nanotechnology. Journal of Food Science, 71 9 (Nov-Dec 2006), 107116 , ISSN, 1750-3841

K. Y. H. B. J. Yoon, J. H. Park, J. Hwang, 2007 Susceptibility constants of Escherichia coli and Bacillus subtilis to silver and copper nanoparticles. Science of the Total Environment, 373 2-3 , (January 2007), 572575 , ISSN, 0048-9697

L. K. Adams, D. Y. Lyon, P. J. J. Alvarez, 2006 Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO2, SiO2, and ZnO water suspensions. Watter Research, 40 19 (November 2006), 35273532 , 0043-1354

L. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, M. Povey, D. York, 2007 Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids). Journal of Nanoparticle Research, 9 3 (June 2007), 479489 , 1388-0764

M. C. C. Souza, M. T. Benassi, R. F. A. Meneghel, R. S. S. F. Silva, 2004 Stability of unpasteurized and refrigerated orange juice. Brazilian Archives of Biology and Technology, 47 3 (July 2004), 391397 , ISSN, 1516-8913

M. E. Parish, 1998 Orange juice quality after treatment by thermal pasteurization or Isostatic High Pressure. Lebensmittel Wissenschaft und Tecnhnologie, 31 5 (August 1998), 439442 , ISSN, 0023-6438

M. K. Bull, K. Zerdin, D. Goicoechea, P. Paramanandhan, R. Stockman, J. Sellahewa, al. Et, 2004 The effect of high pressure processing on the microbial, physical and chemical properties of Valencia and Navel orange juice. Innovative Food Science and Emerging Technology, 5 2 (June 2004), 135149 , 1466-8564

M. Ozdemir, J. D. Floros, 2004 Active food packaging technologies. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 44 3 (October 2010), 185193 , 1040-8398

M. Raccach, M. Mellatdoust, 2007 The effect of temprature on microbial growth in orange juice. Journal of Food Processing and Preservertion, 31 2 (April 2007), 129142 , 1745-4549

M. Rai, A. Yadav, A. Gade, 2009 Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. Biotechnology Advances, 27 1 (Jan-Feb 2009), 7683 , 0734-9750

N. De Kruijf, M. Van Beest, R. Rijk, T. Sipilainen-Malm, P. P. Losada, B. De Meulenaer, 2002 Active and intelligent packaging: applications and regulatory aspects. Food Additives & Contaminants, 19 4 (April 2002), 144162 , 1464-5122

N. Jones, B. Ray, K. T. Ranjit, A. C. Manna, 2008 Antibacterial activityof ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms. FEMS Microbiology Letters, 279 1 (February 2008), 7176 , 1574-6968

N. Padmavathy, R. Vijayaraghavan, 2008 Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles-an antimicrobial study. Science and Technology Advanced Materials, 9 3 (September 2008), 17 , 1878-5514

O. Akhavan, 2009 Lasting antibacterial activities of Ag-TiO2/Ag/a-TiO2 nanocomposite thin film photocatalysts under solar light irradiation. Journal of Colloid and Interface Science, 336 1 (August 2009), 117124 , 0021-9797

O. Yamamoto, 2001 Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. International Journal of Inorganic Materials, 3 7 (November 2001), 643646 , ISSN, 1466-6049

P. Appendini, J. H. Hotchkiss, 2002 Review of antimicrobial food packaging. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 3 2 (June 2002), 113126 , 1466-8564

P. Suppakul, J. Miltz, K. Sonneveld, S. W. Bigger, 2003 Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications. Journal of Food Science, 68 2 (April 2004), 408420 , 1750-3841

Q. Li, S. Mahendra, D. Y. Lyon, L. Brunet, M. V. Liga, D. Li, P. J. J. Alvarez, 2008 Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. Watter Research, 42 18 (November 2008), 45914602 , 0043-1354

Q. S. M. Chaudhry, J. Blackburn, B. Ross, A. Boxall, L. Castle, 2008 Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. Food Additives & Contaminants, 25 3 (March 2008), 241258 , 1464-5122

S. Leizerson, E. Shimoni, 2005 Stability and sensory shelf Life of orange juice pasteurized by continuous ohmic heating. Jounnal of Agriculture and Food Chemistry, 53 10 (May 2005), 40124018 , 1520-5118

T. Jin, D. Sun, J. Y. Su, H. Zhang, H. J. Sue, 2009 Antimicrobial efficacy of zinc oxide quantum dots against Listeria monocytogenes, Salmonella enteritidis, and Escherichia coli O157:H7. Journal of Food Science, 74 1 (Jan-Feb 2009), 4652 , 1750-3841

V. K. Haugaard, C. J. Weber, B. Danielsen, G. Bertelsen, 2002 Quality changes in orange juice packed in materials based on polylactate. European Food Research and Technology, 214 5 (November 2002), 423428 , 1438-2385

Y. M. Kim, E. Kuk, K. N. Yu, J. H. Kim, S. J. Park, H. J. Lee, 2007 Antimicrobial effects of silver nanoparticles. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine, 3 1 (March 2007), 95101 , 1549-9634

Y. Yao, Y. Ohko, Y. Sekiguchi, A. Fujishima, Y. Kubota, 2008 Self-sterilization using silicone catheters coated with Ag and TiO2 nanocomposite thin film. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 85B 2 (May 2008), 453460 , 1552-4981

XIV. المواد المُركَّبَة البوليمرية النانوية الوظيفية المُشتقة من ألياف السيلولوز الميكرويَّة

فيليب تنغوت، كريستين إيهولزر وتانجا زيمرمان
مختبرات الاتحادي السويسري لعلوم المواد والتكنولوجيا (EMPA)، سويسرا

1. مقدمة

تماشياً مع السياسات البيئية الأخيرة، أُلقي مزيدٌ من الاهتمام لتطوير مواد مُركَّبَة نانوية ذات أساسٍ حيوي من أجل عدة تطبيقات صناعية مثل السيارات والبناء والتعبئة والتغليف أو تطبيقات طبية. لذلك كُرِّس جهدٌ كبيرٌ لاستعمال الألياف الطبيعية في المواد المُركَّبَة كبديلٍ للمواد المالئة اللاعضوية التقليدية والمستعملة لتقوية الأطوار الرابطة المتلدِّنة حرارياً (مثل: الألياف الزجاجية أو الأراميد أو ألياف الكربون) (Eichhorn, 2006; Pandey, et al., 2005). لذلك، تُظهر الألياف الطبيعية خصائص مهمة كالتكلفة المنخفضة والتجديد والتحلل الحيوي والكثافة المنخفضة (Bledzki & Gassan, 1999; Samir, et al., 2005).

يعتبر السيلولوز البوليمر الحيوي الأكثر وفرةً على الأرض ويوجد في الألياف الطبيعية كالخشب أو القطن أو القنب، بالإضافة إلى وجوده في مجموعة متنوعة وواسعة من الكائنات الحية كالحيوانات والنباتات والجراثيم. يتألف هذا البوليمر الخطي من ارتباط β−1,4 لوحدات غلوكوبيرانوز، حيث ترتبط سلاسل البوليمر بروابط هيدروجينية لتشكيل حزم من لُيفات، والتي تُدعى تجمعات لُيفيَّة ميكروية، حيث تتناوب المناطق المنتظمة بشكل عالٍ (أي الأطوار البلورية) مع المناطق العشوائية (أي اللابلورية) (Samir, Alloin & Dufresne, 2005). نال إنتاج ألياف السيلولوز النانوية في العقود الأخيرة من مصادر مختلفة نجاحاً هائلاً. بالإضافة إلى المزايا التي سبق ذكرها والمرتبطة بالألياف الطبيعية، تمتلك المكوِّنات النانوية السيلولوزية أيضاً قوة وصلابة (stiffness) عاليتين وبالتالي تستعمل كعوامل تقوية ممتازة للمواد المُركَّبَة. كما سيُشرح لاحقاً وبالتفصيل يمكن إنتاج نوعين أساسيين من ألياف السيلولوز النانوية: شعيرات السيلولوز النانوية (CNW) ولُيفات السيلولوز الميكروية (MFC). تختلف هذه المواد المالئة أو الطبيعية بحجمها وتبلورها وتوجد النسب العليا منها لـ MFC.

اكتسب في العقد الماضي مختبر EMPA للخشب خبرة عالية في إنتاج MFC وإدخال زمر وظيفية عليه واستعماله في مجموعة واسعة من التطبيقات ومنها اللواصق أو التعبئة والتغليف أو التطبيقات الطبية. وسيتناول هذا الفصل من الكتاب على وجه التحديد تطويرَ مواد مُركَّبَة نانوية وظيفية باستعمال MFC كعامل تقوية. سيتناول القسم الأول إنتاج وخصائص MFC وسيتم عرض التحويرالكيميائي لـMFC في القسم الثاني وكذلك تسليط الضوء على إمكانية تكييف قطبية سطح المواد المالئة السيلولوزية. وأخيراً يتناول القسم الثالث تجهيز المواد المُركَّبَة النانوية من MFC غير معدَّلٍ وغير محوّرٍ وظيفياً.

2. ألياف السيلولوز النانوية

كما جاء في المقدمة، تُقسم المُكوِّنات السيلولوزية النانوية إلى عائلتين رئيستين وهما CNW وMFC. وسنعرض هذه الألياف النانوية من حيث التحضير والخصائص المورفولوجية (الشكلية) مع التركيز على ألياف MFC.

2.1. شعيرات السيلولوز النانوية

تُعزل CNW عادة، والتي تُدعى أيضاً ببلورات السيلولوز النانوية، من ألياف السيلولوز من خلال معالجةٍ حمضيةٍ. تتضمن هذه العملية البسيطة حلمهة حمضية للكتلة الحيوية باستعمال حمض الكبريت المُركّز (H_2SO_4) والذي يُزيل المناطق العشوائية أو المتبلورة جزئياً (paracrystalline) ويترك المناطق البلورية سليمة. وينتج بعد هذه المعالجة بلورات سيلولوز نانوية على شكل قضيب. تعتمد الأبعاد الهندسية لهذه الجسيمات النانوية على مصدر السيلولوز الابتدائي، والذي يُنتج CNW ذات عرضٍ من مقياس النانومتر وطول يتراوح من مقياس النانومتر إلى الميكرون. يُوضِّح (الشكل 1) CNW معزولة من سيلولوز شديد التبلور أو بلوري ميكرويّ (Microcrystalline).

الشكل 1: صورة مجهر القوة الذرية AFM لـ CNW

2.2. ألياف السيلولوز الميكرويَّة (MFC)

بالمقارنة مع ألياف CNW، تتألف MFC من ألياف سيلولوزية نانوية طويلة ومرنة ومتشابكة. يمكن تحضير ألياف MFC بعمليات تحضير مختلفة ومن مواد خام مختلفة. وبالتالي ستعتمد خصائص الألياف الناتجة على هذين المُتغيرين. يُشكِّل الخشب أهم مصدر لألياف السيلولوز النانوية، ولكن هناك أبحاث متقدمة ترتكز على موادٍ أخرى أساسها السيلولوز ربما تكون مناسبة وخاصة في البلدان النامية والتي لا يستفاد فيها من المُخلفات الزراعية. ولهذا السبب اختبِرت وبنجاح مصادر السيلولوز الآتية من المنتجات الزراعية لإنتاج MFC مثل سكر عجينة القمح أو sugar beat pulp أو لب البطاطا أو تفل قصب السكر (Siro & Plackett, 2010).

فيما يتعلق بإنتاج MFC، استعملت عدة معالجات ميكانيكية كعملية الخطوتين والتي تتضمن خطوتي التكرير والتجانس ذي الضغط العالي، وطريقتي السحق على البارد (cryocrushing) والطحن. تسمح تقنية التجانس المُطوَّرة في عام 1983 من قبل Turbak وزملائه إلى إنتاج شبكة من لُييفات السيلولوز الميكروية المترابطة بأقطار تتراوح من 10 إلى 100 نانومتر وبنسب الطول إلى العرض من 50 إلى 100 (Boldizar, et al., 1987; Gardner, et al., 2008; Turbak, et al., 1983;

(Zimmermann, et al., 2004). تقود خطوتا المعالجة الميكانيكية عادة، دون أي معالجة أولية للسيلولوز، إلى الحصول على MFC بأقطار صغيرة (Zimmermann, Pöhler & Geiger, 2004). ومع ذلك، من أجل خفض استهلاك الطاقة العالية المرتبطة بمثل هذه العمليات أدت أيضاً معالجات أولية كيميائية (Habibi, et al., 2006; Iwamoto, et al., 2007; Henriksson & Berglund, 2007; Janardhnan & Sain, 2006;) وإنزيمية معاً (Lasseuguette, et al., 2008 Paakko, et al., 2007) مع عمليات لاحقة ميكانيكية إلى تحضير ألياف سيلولوز نانوية بأقطار تتراوح بين 5 إلى 30 نانومتر. يتم الحصول على MFC، في مختبر EMPA للخشب، من ألياف السيلولوز بعد عملية تفكك ميكانيكي بخطوتين، تتكون هذه العملية من خطوة التنقية الأولية تليها خطوة التجانس ذي الضغط العالي. يمثل (الشكل 2) مثال عن MFC معزول من مسحوق سيلولوز قش الشوفان في مختبرنا.

الشكل 2: صورة SEM لـ MFC معزول من مسحوق سيلولوز قش الشوفان

3. القيود المفروضة على MFC في تطبيقات المادة المُركَّبَة

بالرغم من كل المزايا والتي ذكرت سابقاً فتعاني ألياف MFC من خصائصها الهيدروفيلية القوية والتي تُسبِّب مسألتين حرجتين: وهما التقرُّن في أثناء التجفيف وتكتل الـ MEC في الأطوار الرابطة غير القطبية في أثناء التشكيل.

يُدعى التكتل غير العكوس في أثناء التجفيف بالتقرُّن ويُفسَّر بتشكيل روابط هيدروجينية إضافية بين الأجزاء عديمة الشكل للُبيفات السيلولوز في أثناء التجفيف (Young 1994; Hult et al. 2001). يرتبط تشكُّل هذه الروابط بكمية الماء المُزالَة ولا تعتمد مباشرة على درجة الحرارة. كما هو الحال في الأجزاء البلورية للسيلولوز، لا يمكن للماء تحطيم الروابط الهيدروجينية للسيلولوز المُتقرِّن في أثناء إعادة الترطيب (Eyholzer, et al., 2010a). يُنجز لهذا السبب عزل تفضيلي بالتفكك الميكانيكي للُبّ غيرالمُجفف في معلقٍ مائي من تركيزٍ منخفضٍ للسيلولوز (من 1 إلى 2% w/w). وتكون النتائج عبارة عن تكاليف شحن ووحدات تخزين عالية بالإضافة إلى انخفاض في العمر التخزيني للمنتج بسبب التدرُّك الجرثومي.

فضلاً عن ذلك، من أجل مطابقة تحسينات الخاصية المستهدفة، لا بدَّ أن تتشتت الألياف الطبيعية بشكلٍ متجانسٍ في الطور الرابط البوليمري غير العادي. وبالتالي تميل الـ MFC، بسبب خاصيتها الهيدروفيلية القوية والنسبة العالية من الطول إلى العرض،

إلى التلبُّد من خلال الروابط الهيدروجينية. إنَّ تشتت ألياف MFC الهيدورفيلية في المذيبات غير القطبية، بالإضافة إلى دمجها المتجانس أيضاً في معظم البوليمرات المُتلدِنة حرارياً هي قيد التحدي. غالباً ما يُتَحصَّل على تشتت غير متجانس للمادة المالئة في الطور الرابط البوليمري، مما يؤدي بالتالي إلى خفض الخصائص الميكانيكية النهائية للمادة المُركَّبَة النانوية (Hubbe, et al., 2008). لهذه الأسباب، يقتصر غالباً تحضير مواد مُركَّبَة نانوية من MFC على بوليمرات ذوابَّة في الماء (Dufresne & Vignon, 1998; Lu, et al., 2008b; Zimmermann, Pöhler & Geiger, 2004; Zimmermann, Pöhler & Schwaller, 2005) أو اللاتكس Latex (Samir, et al., 2004) أو الراتنجات الأكريلية وراتنجات فينول–فورم ألدهيد من خلال عملية تشبُّع الألياف (Iwamoto, Nakagaito & Yano, 2007; Nakagaito & Yano, 2008; Nakagaito & Yano, 2004; Nakagaito & Yano, 2005) أو بولي (حمض اللبن) (lactic acid) تحت شروط تشكيل مُحددة (Iwatake, et al., 2008; Nakagaito, et al., 2009; Suryanegara, et al., 2009). بالمقارنة مع الأطوار الرابطة النقية، يقود دمج MFC إلى زيادة في الخصائص الميكانيكية كالانحناء وقوة الشد (Iwatake, Nogi & Yano, 2008; Nakagaito, Fujimura, Sakai, Hama & Yano, 2009; Nakagaito & Yano, 2004; Suryanegara, Nakagaito & Yano, 2009) ومعامل يونغ (Iwatake, Nogi & Yano, 2008; Nakagaito & Yano, 2008; Nakagaito & Yano, 2005; Zimmermann, Pöhler & Geiger, 2004; Zimmermann, Pöhler & Schwaller, 2005) بالإضافة إلى الثبات الحراري (Dufresne & Vignon, 1998; Iwatake, Nogi & Yano, 2008; Lu, Wang & Drzal, 2008b; Nakagaito, Fujimura, Sakai, Hama & Yano, 2009; Samir, Alloin, Paillet & Dufresne, 2004; Suryanegara, Nakagaito & Yano, 2009). أبرزت الدراسات الحديثة إمكانية تحضير مواد مُركَّبَة نانوية شفافة ضوئياً (optically) عن طريق تشريب MFC مع راتنج الأكريليك (Iwamoto, Nakagaito & Yano, 2007).

تُشكِّل مع ذلك الخاصية الهيدروفيلية لـ MFC العقبة الرئيسة لاستعمالها في تطبيقات المادة المُركَّبَة. طُبقت إستراتيجية واحدة لمعالجة هذه المشكلة، تتضمن التحوير الكيميائي لزمر الهيدروكسيل على سطح MFC لمنع ظواهر التقرُّن و/أو للتقليل من هيدروفيلية سطح الليف النانوي.

4. التحوير الكيميائي لـ MFC

لاقى التحوير الكيميائي لـ MFC، في العقود الأخيرة، اهتماماً كبيراً من المجتمع العلمي. لذلك أُنجز فعلاً تفاعلات كثيرة لتحوير خصائص سطح الألياف النانوية (أي قطبية السطح) بشكلٍ دائمٍ، والتي تتضمن استعمال الـ TEMPO كعامل أكسدة (Lasseuguette, Roux & Nishiyama, 2008; Saito, et al., 2006)، أو كواشف السيلان (Andresen, et al., 2006; Gousse, et al., 2004; Gousse, et al., 2002; Grunert & Winter, 2002; Lu, et al., 2008a)، أو الايزوسيانات (Nair, et al., 2003; Siqueira, et al., 2009) أو بولي (ε–كابرولاكتون)، (Habibi & Dufresne, 2008) أو بلاماءات الحموض (Cavaille, et al., 1997; Ifuku, et al., 2007; Kim, et al., 2002; Nogi, et al., 2006; Sassi & Chanzy, 1995; Stenstad, et al., 2008).

لقد كنا معنيين في مختبرنا، وبشكل خاص، بتطوير طريقة تحوير بسيطة وفعالَّة والتي قد تكون مناسبة فعلاً لتحوير الـ MFC على صعيدٍ صناعي. سنعرض في هذا القسم مثالين للتحويرات الكيميائية المُتوخاة لتحسين خصائص الألياف النانوية في الأوساط

القطبية وغير القطبية.

4.1. إدخال زمرة كربوكسي ميتيل لـ MFC

أجري تفاعل جزئي لزمر هيدروكسيل الـ MFC بغية إدخال زمر كربوكسي ميتيل للتغلب على التقرُّن في أثناء التجفيف، وذلك بهدف تحضير MFC جاف وقابل للتبعثر في الماء (شكل 3).

الشكل 3: إدخال زمرة كربوكسي ميتيل في MFC

رُصد نجاح التفاعل باستعمال تقنيات تشخيص مختلفة مثل تحول فورييه لمطيافية ما تحت الأحمر ومطيافية NMR في الحالة الصلبة. تمّ تقييم تأثير التحوير في خصائص MFC المحوّر كخصائص قابلية التبعثر في الماء والتبلور.

أجريت مقارنة لمجموعتين من التجارب، حيث جُفِف MFC غير المُحوَّر والمُحوَّر كيميائياً من المُعلق المائي للحصول على مسحوق ومن ثمَّ أُعيدَ بعثرتهما في الماء. وجففت أخيراً قطرة من هذه المعلقات بالتجميد وقُيِّمت الألياف النانوية الناتجة باستعمال مجهر المسح الالكتروني (SEM). يُمثِّل (الشكل 4) قيم التبلور وصور اختبار SEM وإعادة التبعثر لهاتين العينتين. تُبين النتائج تأثر البنية البلورية لـ MFC جزئياً بالمعالجة ولا يزال ممكناً أن يتبقى 49% من التبلور. ولكن الأهم من ذلك، لُوحظت اختلافات تتعلق بخصائص التشتت ومورفولوجية هاتين العينتين. لُوحِظ بعد ساعة ترسب كامل لـ MFC غير المُحوَّر، وكشف تشخيص SEM تجمعات كبيرة والتي لم تتبعثر في المعلق. أثبتت هذه النتائج مشكلة التقرُن لـ MFC غير المُحوَّر. وتمَّ الحصول من ناحيةٍ أخرى، على مُعلَّق ثابت وشفاف من MFC المعالج بكربوكسي ميتيل. ولوحظ بوساطة SEM شبكة من الألياف النانوية بأقطار إجمالية تحت 100 نانومتر بعد التجفيف بالتبريد. إضافة إلى ما ذكر، يمكن الحصول على MFC بخصائص تبعثر ومورفولوجية أخرى من خلال تغيير درجة الاستبدال (غير مبينة هنا).

وأخيراً، أثبتت النتائج إمكانية تحضير MFC جافةً وقابلة للتبعثر بتفاعل إدخال زمر كربوكسي ميتيل، وهو مهم جداً لتطبيقات المادة المُركَّبَة.

الشكل 4: اختبارات التبلور وإعادة التبعثر في الماء (0.2% W/W، ا ساعة) وصور اختبار SEM لـ MFC غير المعدَّل والمُعالَج بكربوكسي ميتيل.

4.2. أستلة MFC

قد اعتُمِد في مقاربة أخرى تفاعل أستلة لـ MFC للتقليل من هيدروفيلية الألياف النانوية ولتحسين إضافي للتجانس الكيميائي بين MFC والمحيط غير القطبي

الشكل 5: التحوير الكيميائي لـ MFC مع بلا ماء الخل

رُصِد تفاعل الأستلة طيفياً وحُصِل على حركية التفاعل برسم نمو DS مقابل زمن التفاعل (شكل 6). كما هو موضح في هذا الرسم البياني تزداد DS بسرعة خلال الـ 60 دقيقة الأولى مما يدلُّ على حدوث التفاعل وبسهولة على زمر الهيدروكسيل (OH)السطحية. تتباطأ سرعة التفاعل تدريجياً من ناحية أخرى عند الوصول إلى زمن 180 دقيقة عند درجة استبدال تتراوح بين 0.37 و0.41. ارتبط هذا السلوك بتحوير زمر OH السطحية التي يصعب الوصول إليها والتي قد تقع في مكان أعمق في الألياف النانوية بالإضافة إلى الإعاقة الفراغية الناتجة عن زمر الأستيل المطعَّمة على سطح الليف، مما يؤثر على سرعة التفاعل.

قد دُرِست بالتوازي خصائص التبعثر لـ MFC غير المُحوَّر والمؤستل* (*المعالج بزمرة الأستيل) في الكلورفورم $CHCl_3$ كمذيب منخفض القطبية (شكل 6). جُفِفَت أولاً جميع الألياف النانوية يدوياً على شكل مسحوق وأعيد تبعثرها بعد ذلك في الكلورفورم. قد لا يمكن بعثرة MFC غير المُحوَّر نتيجة للتقرُّن القوي في أثناء التجفيف. مع ذلك تُظهِر مُعلقات MFC المؤستل درجات ثبات مُتفاوتة والتي تعتمد على DS. يُلاحظ ظهور معلقات ثابتة لـ MFC عند درجة استبدال أعلى من 0.18، حيث يتزايد تجانس المُعلقات أكثر فأكثر مع نسبة التعديل. ارتبط هذا السلوك بزيادة كمية أجزاء الأسيتيل على سطح السيلولوز، مما يحدّ من التفاعل بين الليفات الميكروية المتجاورة. ومع ذلك، لوحِظ وجود تلبُّدٍ كاملٍ لـ MFC عند DS تساوي 0.13، المرتبط

بتفاعل أستلة غير كامل لسطح الألياف النانوية. تؤكد هذه النتائج المبتكرة أنَّ زمر الأستيل تمنع التفاعلات بين الألياف النانوية، وتُشير إلى الحد الأدنى المطلوب من DS كي يتبعثر MFC الجاف في $CHCl_3$. لهذا الاستنتاج أهمية كبيرة من ناحية اقتصادية، حيث إنَّ تفاعل الأستلة من شأنه أيضاً أن يوفِّر MFC على شكل مسحوق، مما يحدّ بشكل ملحوظ من تكاليف النقل.

الشكل 6: نمو DS كتابع لزمن التفاعل. تمثل الصور المشار إليها بالأسهم الحمراء ثبات المعلق في $CHCl_3$

5. تحضير مواد مُركَّبَة نانوية من MFC

كما ذُكر في الأقسام السابقة، تتركز أنشطتنا في مختبر EMPA للخشب على التعامل مع تقوية الأطوار الرابطة البوليمرية القطبية وغير القطبية لتطبيقات عديدة. سنعرض في هذا القسم أمثلة عن مواد مُركَّبَة مُقوّاة بـ MFC غير المُحوَّر والمُحوَّر كيميائياً، وسيتم تناول التطبيقات المُتوخّاة للمواد المُركَّبَة النانوية الناتجة عنها. اعُتمِد طوران رابطان بوليمريان وهما هيدروكسي بروبيل سيلولوز (HPC) الهيدروفيلي (المحب للماء) وبولي حمض اللبن الهيدروفوبي (الكاره للماء). استُعمِل كلٍ من MFC غير المُحوَّر والوظيفي كعوامل تقوية، وقُيِّم تأثير التحوير على خصائص المادة المُركَّبَة الناتجة. حُضِّرت جميع أفلام (رقائق) المواد المُركَّبَة النانوية باستعمال طريقة القولبة بالمذيب وهي طريقة بسيطة وفعالَّة تستعمل غالباً على مستوى مخبري لتحضير مواد مُركَّبَة.

5.1 المواد المُركَّبَة النانوية من HPC

HPC هو مشتق سيلولوزي مهم جداً حيث تمَّ تحليله على نطاق واسع، بخصوص قدرته على تشكيل بلورات سائلة (LC) أو ما يدعى بالطور الوسطي* (*ميزوفايس mesophases) (Werbowyj & Gray, 1976; Werbowyj & Gray, 1980) وتوافقه مع الألياف النانوية السيلولوزية (Johnson, et al., 2009; Zimmermann, Pöhler & Geiger, 2004). لذلك اعتمدنا تقوية HPC باستعمال MFC غير المُحوَّر والمُعالج بكربوكسي ميتيل، ودرسنا تأثير تجفيف هذه الألياف على إمكانيات

التقوية في المواد المُركَّبَة والتي أساسها HPC (Eyholzer, et al., 2010b). بما أنَّ الألياف النانوية لـ MFC المُعالجة بكربوكسي ميتيل غير قابلة للتقرُّن، يكون الحفاظ على قدرتها لتقوية الأطوار الرابطة على شكل مسحوق مفيد للغاية من وجهة نظر عملية وصناعية. قُوِّي الطور الرابط البوليمري إما بألياف نانوية غير مجففة أبداً (aq) أو مجففة ومُشتَته من جديد (s). يصلُ محتوى المادة المالئة في كل أفلام المواد المُركَّبَة لـ 20% (W/W) وشُخِصت هذه المواد بالتحليل الميكانيكي الديناميكي (DMA). تُمثَّل الاستجابات المرنة اللزجة لكل المواد المُركَّبَة المدروسة في (الشكل 7).

الشكل 7: تابعية درجة الحرارة لمعامل التخزين (E') (يساراً) ولـ tan δ (يميناً) لـ HPC نقي (بالأسود) ولمواده المُركَّبَة المُقوّاة بـ 20% من MFC غير المُحوَّر (بالأخضر) والمُعالج بكربوكسي ميتيل (بالأحمر). (aq: غير مُجفف، s: مُجفَّف ومُشتت من جديد).

5.1.1. HPC النقي

تُظهِر أفلام HPC النقية ثلاثَ مناطق مفصولة باسترخائين αa و αm، يتضمن كلاهما حركات جزيئية واسعة النطاق (Pizzoli, et al., 1991). يُبدي الفِلم في المنطقة الأولى والتي تتراوح بين 20°C–30 درجة مئوية معامل تخزين عالٍ وهو في حدود عدة GPa. عند درجات الحرارة هذه، يتألف HPC الكُتلي من ثلاث أطوار متميزة: الطور البلوري والطور العشوائي غير المتبلور متناحي الخواص (isotropic) وطور وسطيُّ الترتيب والذي يُوصف كطور لابلوري متباين الخواص (anisotropic) ومتجمد (Pizzoli, Scandola & Ceccorulli, 1991; Rials & Glasser, 1988; Wojciechowski, 2000). يمكن ملاحظة الانتقال الأول، في الدرجة 20°C، والمُحدد بقمة في منحني tan δ. يُعزى هذا الانتقال الشبيه بـ Tg إلى الاسترخاء αa مما يدل على عملية إزالة الشفافية من الطور اللابلوري العشوائي. تتميَز المنطقة الثانية بين 20 و130 درجة مئوية بانخفاض كبير في معامل التخزين مُظهِراً تليناً ملحوظاً للأفلام. يحدث انتقالٍ ثانٍ شبيه بـ Tg بالقرب من الدرجة 130 درجة مئوية مع زيادة شديدة في كثافة tan δ، يُعرف باسترخاء αm (Pizzoli, Scandola & Ceccorulli, 1991). ينخفض معامل التخزين في المنطقة الثالثة فوق 130 درجة مئوية بشكل كبير وتبدأ أفلام HPC النقية بالتدفق. تسلك السلاسل الجانبية المرنة لـ HPC عند هذه الدرجات من الحرارة سلوك مُلدِّنٍ داخلي مما يسمح بإعطاء بعض الحركية للسلاسل الرئيسة القاسية (stiff). لتجنب تشوه أفلام HPC البلاستيكية النقية في هندسة الشد، اقتصر جمع البيانات على الدرجة 140 درجة مئوية لهذه العينة المرجعية.

5.1.2. الخصائص اللزجة المرنة للمواد المُركَّبَة المُقواة بألياف نانوية غير مُجففة (AQ) ومُجففة ومُشَتتة من جديد (S)

لجعل المقارنة أسهل، تدل المنحنيات الخضراء والحمراء على المواد المُركَّبَة المُقوّاة بـ MFC غير المحوَّرة والمُحوّرة بكربوكسي ميتيل على التوالي. توافق الدوائر المفتوحة والممتلئة المواد المُركَّبَة المُقوّاة بـ MFC غير مجففة (aq) ومُجففة ومُشتَتة من جديد (s).

يزداد معامل التخزين لأفلام المواد المُركَّبَة المدروسة جميعها مع الألياف المحشوة بغض النظر عن المعالجة. كانت الزيادة في معامل التخزين عند الدرجة 20°C− وتحت الاسترخاء αa صغيرة عموماً. أصبحت هذه الزيادة أكثر وضوحاً عند الدرجة 75°C بعد الاسترخاء αa. ومع ذلك لُوحِظت الزيادة الكبرى في 'E مقارنة مع HPC النقي عند الدرجة 140°C بعد الاسترخاء αm. ارتبطت الزيادة الأخيرة لمُعامل التخزين بتشكُّل شبكة ترشيح percolating network من لييفات قوية (جسيئة) للغاية (Dalmas, et al., 2007). تنشأ جساءة الشبكة من الروابط الهيدروجينية القوية والتشابكات بين اللُّييفات، وبالتالي خُفِضت شدة tan δ بوضوح لجميع المواد المُركَّبَة عند جميع درجات الحرارة والأكثر وضوحاً عند درجات الحرارة العالية فوق 130°C. يرتبط هذا التناقص في tan δ عموماً بزيادة الكسر الحجمي للمادة المالئة في المادة المُركَّبَة. لكن يمكن ملاحظة أنَّ الانخفاض في شدة tan δ يعتمد على نوع المادة المالئة، والذي يصبح أكثر وضوحاً لـ MFC المحوَّر وظيفياً. يشير ذلك إلى أنَّ وجود المواد المالئة بجانب شبكات الترشيح الناتجة، عزِّز درجات مختلفة من القيود القطاعية للحركة الجزيئية لسلاسل HPC مما يقود إلى زيادة في 'E ونقصان في tan δ. قد تعتمد فعَّالية هذه القيود القطاعية على الكيمياء السطحية (بمعنى توافر زمر الكربوكسيل COO−)، أي نسبة مساحة السطح إلى الحجم ونسبة الطول إلى العرض للمادة المالئة (Johnson, Zink−Sharp, Renneckar & Glasser, 2009). لأنَّ إدخال كربوكسي ميتيل سابق للتفكك الميكانيكي فإنه يحسِّن من عزل اللُّييفات (Eyholzer, Bordeanu, Lopez−Suevos, Rentsch, Zimmermann & Oksman, 2010a) والذي قد يقود إلى إنتاج لُييفات مفضَّلة من حيث الخصائص المذكورة أعلاه بالمقارنة مع الألياف النانوية غير المُحوَّرة، مما يفسِّر تقييد قطاعي أكثر كفاءة للحركة الجزيئية لـHPC.

لوحِظ، مع ذلك، وجود اختلاف واضح بين الأفلام التي تحتوي على MFC غير المحوَّرة والمُحوّرة بكربوكسي ميتيل. إنَّ قيم معامل التخزين، لكل درجات الحرارة المدروسة، لـ HPC المقوّى بـ MFC غير المُحوَّر والمجفف والمبعثر من جديد اخفض بشكل ملحوظ من قرائنها غير المجففة، يمكن أن يُعزى هذا التأثير إلى تقرُّن MFC لدى التجفيف كما هو موضح سابقاً، مما يؤدي إلى التقليل من نسبة طول الليف إلى عرضه ومنع تشكيل شبكة ترشيح. تُظهِر بالمقابل الأفلام التي تحتوي على MFC المُحوّر بكربوكسي ميتيل والمجففة والمبعثرة من جديد استجابة مماثلة لتلك التي تحتوي على الألياف غير المجففة في مجال درجة الحرارة الكلي.

في الختام، يمكن أن يُجفف MFC المُحوّر بكربوكسي ميتيل ويعاد تبعثره في الماء دون التأثير على الأداء الميكانيكي في تطبيقات المواد المُركَّبَة.

5.2. المواد المُركَّبَة النانوية من PLA

بولي حمض اللبن (PLA) هو بوليمر حيوي كاره للماء يذوب في الكلوروفورم ويعتبر قابل للتدرُّك الحيوي وقابل للتسميد الحيوي (biocompostable). يمكن تصنيع هذا البوليمر المُتلدِّن حرارياً من مصادر طبيعية (مثل النشاء أو الذرة) ويُبدي قوة وصلابة عاليتين. اكتسب لذلك PLA اهتماماً كبيراً في مجالات متعددة من التطبيقات، مثل مجال تعبئة وتغليف الغذاء أو مجال

السيارات أو مجال الطب (Garlotta, 2001). قد ذُكِر بالفعل في الأدبيات تقوية بولي حمض اللبن بالألياف الطبيعية، ولكن أفادت دراسات قليلة استعمال ألياف السيلولوز النانوية مثل MFC كمادة مُقويَّة مالئة في الأطوار الرابطة من PLA. وتحددت فضلاً عن ذلك القيود بعينها كتجمع المادة المالئة وفِقدان التوافقية مع سطح الطور الرابط – الليف (fiber–matrix interface) (Iwatake, Nogi & Yano, 2008; Mathew, et al., 2005).

نقترح، في هذا السياق تقوية PLA بـ MFC المؤستل. تُظهِر هذه الألياف النانوية، كما هو مبين سابقاً، خصائص تشتت ممتازة في $CHCl_3$ (Tingaut, et al., 2010). بالإضافة إلى تشتت المادة المالئة المُحسَّنَة مقارنةً مع MFC غير المُحوَّر، لذلك من المتوقع أن يُعزى تفاعل الطور الرابط مع الليف المُحسَّن إلى تطعيم أجزاء الأستيل الكارهة للماء على سطح الألياف النانوية. حُضِّرَت المواد المُركَّبَة النانوية الحيوية من PLA بخصائص قابلة للتناغم باستعمال MFC غير المُحوَّر والمؤستل (بدرجة استبدال تتراوح من 0 إلى 0.77)،حيث يتراوح محتوى MFC من 2.5 الـ 17% وزناً. شُخِّصت المواد المُركَّبَة النانوية الناتجة من ناحية تشتت المادة المالئة والخصائص الميكانيكية.

قُوِّمت نوعية تشتت المادة المالئة، بصرياً، في الطور الرابط PLA بتقييم الشفافية للأفلام الناتجة. لوحِظت اختلافات متشابهة بين جميع محتويات المادة المالئة المُختبرة، وبالتالي عُرِضت في الشكل 8 فقط الصور الموافقة للمواد المُركَّبَة النانوية المُقوّاة بـ 10% وزناً من MFC. بالمقارنة مع فِلم بولي حمض اللبن النقي، تمتلك أفلام المادة المُركَّبَة النانوية الشفافة (translucent) أقل، وتُحصِّل على سلوكيات مختلفة بالاعتماد على درجة الاستبدال DS. تقود إضافة MFC غير المُحوَّر إلى فِلم بلون أبيض ضارب إلى الصفرة مع ظهور تجمعات كنقاطٍ بيضاء في كل أنحاء الفِلم. عندما استُعمِل MFC المؤستل، اختفت وجود التجمعات تدريجياً بزيادة درجة الاستبدال، وأصبحت الأفلام شافَّه بشكل متزايد. تُشير تلك الملاحظات إلى أنَّ تشتتَ MFC في فِلم PLA قد تحسَّن، بشكل ملحوظ، عن طريق تطعيم سطح الألياف بزمر الأسيتات ويرتبط مع التشتت المُحسَّن في الكلورفورم لـMFC المؤستل.

قُيِّمت الخصائص الميكانيكية للمواد المُركَّبَة باستعمال قياسات اختبارات الشد (شكل 9). كما يُرى في الشكل، هناك تأثير قوي لوجود MFC على مُعامل المرونة (E') وقوة الشد (σ) عند القطع (ε) للمواد المُركَّبَة النانوية الناتجة.

الشكل 8: صورة مجهرية بصرية لـ PLA نقي ومواده المُركَّبَة المُقواة بـ 10% (W/W) لـ MFCغير المُحوَّر والمؤستل

الشكل 9: تطور معامل المرونة (معامل يونغ) وقوة الشد والانفعال عند القطع كتابع لمحتوى MFC ودرجة الاستبدال

بالمقارنة مع PLA النقي لوحِظ زيادة تدريجية في 'E و σ لدى دمج الألياف النانوية أياً كان نوع الليفات المستعملة. قد ينتج تأثير التقوية من تشكيل شبكة من السيلولوز مُكونة من الروابط الهيدروجينية القوية فوق عتبة الترشّح percolation threshold (Dufresne & Vignon, 1998; Siqueira, Bras & Dufresne, 2009). من المفيد ذكر بأنّ درجة الاستبدال تُغيِّر من تقوية المواد المُركَّبَة النانوية. لذلك سُجلت قياسات عالية بانتظام من 'E و σ للمواد المُركَّبَة النانوية المُقوّاة بألياف نانوية عند درجة استبدال تساوي 0.35. أُسند هذا السلوك إلى تشتت مُحسّن و/أو توافق بين PLA الكُتلي و MFC المُحوَّر عند نسبة خاصة من التحوير، ويشير إلى درجة استبدال DS مُثلى مطلوبة لتطوير مواد مُركَّبَة نانوية ذات خصائص ميكانيكية عالية. ومن المفاجئ أنَّ المواد المُركَّبَة النانوية المُقوّاة بألياف MFC والتي لها درجة استبدال مساوية لـ 0.77 لا تُسجِّل خصائص ميكانيكية عالية، ولكن من المتوقع أن تتمتع بألفة كيميائية فُضْلى عند درجة الاستبدال هذه تجاه الطور الرابط الهيدروفوبي PLA. تُشير هذه النتائج إلى أنَّه من الضروري التوليف بين DS، والتي سوف تضبط الألفة الكيميائية بين الليفات والطور الرابط، ومحتوى المادة المالئة لتحقيق تفاعل تبادلي جيد للطور الرابط البوليمري.

يبدو أخيراً أنَّ DS تمتلك تأثيراً قوياً على ε. بالمقارنة مع PLA النقي، قِيس انخفاض تدريجي في قيمة ε مُقابل محتوى المادة المالئة للمواد المُركَّبَة النانوية المُقوّاة بـ MFC غير المُحوَّر، كما هو متوقع. ولكن عند استعمال MFC المؤستل، حُصِل على نتائج مختلفة. وبالتالي تزداد ε تدريجياً ليس فقط مع محتوى المادة المالئة ولكن أيضاً مع DS للألياف النانوية. قد ترتبط

هذه النتائج بتحطيم شبكة الليف لدى إدخال أجزاء الأستيل إلى MFC، وبالتالي زيادة الانفعال عند قطع المواد. ومع ذلك نحتاج إلى تجارب إضافية لتحقيق هذه الفرضية.

في الختام، تمّ الحصول على مواد مُركَّبَة نانوية حيوية من PLA بخصائص مُحسّنة (أي الشفافية والخصائص الميكانيكية) مقارنة مع تلك المُقوّاة مع MFC غير المُحوَّر. يمكن أيضاً تحسين خصائص أخرى مع الألياف النانوية المؤستلة مثل الاسترطابية hygroscopicity والثبات الحراري (غير مُبينة هنا). لكن الأهم من ذلك، يمكن أن تُضبط كل هذه الخصائص بالتحكم بكل من DS وكمية MFC.

6. الخاتمة

كما هو مُوضَّح في هذا الفصل، فإنَّ لُييفات السيلولوز الميكرويَّة مُرشَّحة ممتازة لتطبيقات المادة المُركَّبَة. ومع ذلك، تعاني هذه المادة الواعدة الطبيعية من خاصية ألفتها للماء القوية، والتي تقود إلى عوائقَ قليلة ومنها ظاهرة التقرُّن عند التجفيف وارتفاع تكاليف الشحن وقابلية التدرك الحيوي بالإضافة إلى فقدان التوافق مع الأطوار الرابطة غير القطبية.

قد أظهرنا هنا إمكانية معالجة جميع هذه المشاكل بسهولة من خلال مقاربة كيميائية. وبالتالي، أبرز بوضوح التحوير الكيميائي لزمر الهيدروكسيل في السيلولوز في امكانية استعمال MFC في كلا الشكلين الجاف والرطب في تطبيقات المادة المُركَّبَة، مهما كانت قطبية الطور الرابط.

حُضِرت مواد مُركَّبَة نانوية حيوية من هيدروكسي بروبيل سيلولوز (HPC)، في أوساطٍ مائية، مع مساحيق MFC مُعالجة بكربوكسي ميتيل مُجففة ومشتته من جديد. وكانت الاستجابة الميكانيكية لهذه المواد المُركَّبَة مستقلة فيما أذا كانت اللُييفات مجففة أم غير مجففة قبل التشكيل. تُظهِر من ناحية أخرى ألياف MFC بدون زمر الكربوكسيلات (carboxylate) انخفاضاً قوياً في قدرتها على التقوية عندما تُجفف قبل مزجها مع HPC نظراً للتقرُّن. في الختام، بيَّنت هذه النتائج امتلاك MFC المُعالج بكربوكسي ميتيل، بشكل مسحوق، قدرة عالية على تقوية البوليمر مع زيادة العمر التخزيني وسهولة التعامل مقارنةً بـ MFC التقليدي.

صُنِعت مواد مُركَّبَة نانوية حيوية جديدة من PLA وMFC المؤستل في أوساطٍ كارهةٍ للماء، بهدف إثبات أنَّ الخصائص النهائية للمادة المُركَّبَة قد تُضبط من خلال التحكم بـ DS. قد تبيَّن أنَّ DS تمنع التقرُّن عندما تكون فوق 0.18 بعد التجفيف. ويمكن لهذا أن يحصل لأنَّ زمر الأستيل المُطعَّمة تُقلل من الروابط الهيدروجينية بين لُييفات السيلولوز الميكرويَّة. فضلاً عن ذلك، وضّحنا بأنَّه أُعيد تشتت مسحوق الألياف النانوية بسهولة في الكلورفورم، وهو مذيب لـ PLA ذو القطبية المنخفضة، مما يقود إلى معلقات ثابتة جدا. استُعمِلت هذه الألياف النانوية لتقوية PLA من خلال طريقة القولبة بالمذيب في الكلورفورم. وأظهرنا أنَّ زيادة درجة الاستبدال لـ MFC المُعالج أعطى مواد مُركَّبَة نانوية ذات شفافية أكبر مقارنة بـ MFC غير المُحوَّر. فيما يتعلق بالخصائص الميكانيكية، بغض النظر عن نوع اللُييف الميكروي، أعطت زيادة كميات MFC معامل مرونة ('E) وقوة شد (σ) عاليتين. والأكثر أهمية أنَّ القيم العليا لـ 'E وσ سُجِلت للمواد المُركَّبَة النانوية المُقواة بـMFC المؤستل مُقارنة بتلك المُقوَّاة مع الألياف النانوية غير المُحوَّرة، والتي ارتبطت بتشتت مُحسَّن و/أو توافق على السطح الفاصل بين الطور الرابط/والليف. نخلص إلى أن إمكانية إعادة تشتيت MFC المؤستل والمُجفف في مذيب غير قطبي، مثل الكلورفورم، هي خطوة واعدة من وجهة نظر اقتصادية وتفتح آفاق جديدة لتطوير مواد مُركَّبَة نانوية جديدة باستعمال أطوار رابطة غير قطبية.

لذلك يُشكِّل التحوير الكيميائي لـ MFC بطرائق فعَّالة وبسيطة فائدة صناعية هامة لأن الألياف النانوية المُحوَّرة يمكن تخزينها بشكلٍ جافٍّ مما يحسِّن من ديمومتها ضد البكتيريا ويُخفِّض من تكاليف النقل.

7. المراجع

A. Boldizar, C. Klason, J. Kubat, P. Naslund, P. Saha, 1987 Prehydrolyzed Cellulose as Reinforcing Filler for Thermoplastics. International Journal of Polymeric Materials, 11 4 229262.

A. Dufresne, M. R. Vignon, 1998 Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils. Macromolecules, 31 8 26932696.

A. F. Turbak, F. W. Snyder, K. R. Sandberg, 1983 Microfibrillated Cellulose, A New Cellulose Product: Properties, Uses and Commercial Potential. Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 37 815827.

A. Iwatake, M. Nogi, H. Yano, 2008 Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. Composites Science and Technology, 68 9 21032106.

A. K. Bledzki, J. Gassan, 1999 Composites reinforced with cellulose based fibres. Progress in Polymer Science, 24 2 221274.

A. N. Nakagaito, A. Fujimura, T. Sakai, Y. Hama, H. Yano, 2009 Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. Composites Science and Technology, 69, 7-8, 1293-1297.

A. N. Nakagaito, H. Yano, 2004 The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 78 4 547552.

A. N. Nakagaito, H. Yano, 2005 Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 80 1 155159.

A. N. Nakagaito, H. Yano, 2008 The effect of fiber content on the mechanical and thermal expansion properties of biocomposites based on microfibrillated cellulose. Cellulose, 15 4 555559.

A. P. Mathew, K. Oksman, M. Sain, 2005 Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). Journal of Applied Polymer Science, 97 5 20142025.

C. Eyholzer, F. Lopez-Suevos, P. Tingaut, T. Zimmermann, K. Oksman, 2010b Reinforcing effect of carboxymethylated nanofibrillated cellulose powder on hydroxypropyl EyholzerC.Lopez-SuevosF.TingautP.ZimmermannT.OksmanK. (2010b) Reinforcing effect of carboxymethylated nanofibrillated cellulose powder on hydroxypropyl cellulose. Cellulose,. Cellulose, 17 4 793802.

C. Eyholzer, N. Bordeanu, F. Lopez-Suevos, D. Rentsch, T. Zimmermann, K. Oksman, 2010a Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form. EyholzerC.BordeanuN.Lopez-SuevosF.RentschD.ZimmermannT.OksmanK. (2010a) Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form. Cellulose., 17 1 1930.

C. Gousse, H. Chanzy, G. Excoffier, L. Soubeyrand, E. Fleury, 2002 Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents. Polymer, 43 9 26452651.

C. Gousse, H. Chanzy, M. L. Cerrada, E. Fleury, 2004 Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties. Polymer, 45 5 15691575.

D. Garlotta, 2001 A literature review of poly(lactic acid). Journal of Polymers and the Environment, 9 2 6384.

D. J. Gardner, G. S. Oporto, R. Mills, M. Samir, 2008 Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. Journal of Adhesion Science and Technology, 22, 5-6, 545-567.

D. Y. Kim, Y. Nishiyama, S. Kuga, 2002 Surface acetylation of bacterial cellulose. Cellulose, 9, 3-4, 361-367.

E. Lasseuguette, D. Roux, Y. Nishiyama, 2008 Rheological properties of microfibrillar suspension of TEMPO-oxidized pulp. Cellulose, 15 3 425433.

F. Dalmas, J. Y. Cavaille, C. Gauthier, L. Chazeau, R. Dendievel, 2007 Viscoelastic behavior and electrical properties of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites. Influence of processing conditions. Composites Science and Technology, 67 5 829839.

G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne, 2009 Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites. Biomacromolecules, 10 2 425432.

I. Siro, D. Plackett, 2010 Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. Cellulose, 17 3 459494.

J. F. Sassi, H. Chanzy, 1995 Ultrastructural Aspects of the Acetylation of Cellulose. Cellulose, 2 2 111127.

J. K. Pandey, A. P. Kumar, M. Misra, A. K. Mohanty, L. T. Drzal, R. P. Singh, 2005 Recent advances in biodegradable nanocomposites. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 5 4 497526.

J. Lu, P. Askeland, L. T. Drzal, 2008a Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. Polymer, 49 5 12851296.

J. Lu, T. Wang, L. T. Drzal, 2008b Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 39 5 738746.

J. Y. Cavaille, H. Chanzy, E. Fleury, J. F. Sassi, 1997 Surface-modified cellulose microfibrils, method for making same, and use therof as a filler in comopsite materials. WO9712917 1997.

K. G. Nair, A. Dufresne, A. Gandini, M. N. Belgacem, 2003 Crab shell chitin whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. 3. Effect of chemical modification of chitin whiskers. Biomacromolecules, 4 6 18351842.

L. Suryanegara, A. N. Nakagaito, H. Yano, 2009 The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. Composites Science and Technology, 69, 7-8, 1187-1192.

M. A. Hubbe, O. J. Rojas, L. A. Lucia, M. Sain, 2008 Cellulosic Nanocomposites: A Review. Bioresources, 3 3 929980.

M. Andresen, L. S. Johansson, B. S. Tanem, P. Stenius, 2006 Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. Andresen M. JohanssonL. S. Tanem B. S.Stenius P. (2006) Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. Cellulose,., 13 6 665677.

M. Grunert, W. T. Winter, 2002 Cellulose nanocrystal reinforced cellulose acetate butyrate nanocomposites. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 223 240 -PMSE.

M. Henriksson, L. Berglund, 2007 Structure and properties of cellulose nanocomposite films containing melamine formaldehyde. Journal of Applied Polymer Science, 106 4 28172824.

M. Nogi, S. Ifuku, K. Abe, K. Handa, A. N. Nakagaito, H. Yano, 2006 Fiber-content dependency of the optical transparency and thermal expansion of bacterial nanofiber reinforced composites. Applied Physics Letters, 88, 13.

M. Paakko, M. Ankerfors, H. Kosonen, A. Nykanen, S. Ahola, M. Osterberg, J. Ruokolainen, J. Laine, P. T. Larsson, O. Ikkala, T. Lindstrom, 2007 Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. Biomacromolecules, 8 6 19341941.

M. Pizzoli, M. Scandola, G. Ceccorulli, 1991 Dielectric and mechanical loss processes in hydroxypropylcellulose. Plastics Rubber and Composites Processing and Applications, 16 4 239244.

M. Samir, F. Alloin, A. Dufresne, 2005 Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. Biomacromolecules, 6 2 612626.

M. Samir, F. Alloin, M. Paillet, A. Dufresne, 2004 Tangling effect in fibrillated cellulose reinforced nanocomposites. Macromolecules, 37 11 43134316.

P. Stenstad, M. Andresen, B. S. Tanem, P. Stenius, 2008 Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose. Cellulose, 15 1 3545.

P. Tingaut, T. Zimmermann, F. Lopez-Suevos, 2010 Synthesis and Characterization of Bionanocomposites with Tunable Properties from Poly(lactic acid) and Acetylated Microfibrillated Cellulose. Biomacromolecules, 11 2 454464.

P. Wojciechowski, 2000 Thermotropic mesomorphism of selected (2-hydroxypropyl)cellulose derivatives. Journal of Applied Polymer Science, 76 6 837844.

R. K. Johnson, A. Zink-Sharp, S. H. Renneckar, W. G. Glasser, 2009 A new bio-based nanocomposite: fibrillated TEMPO-oxidized celluloses in hydroxypropylcellulose matrix. Cellulose, 16 2 227238.

R. S. Werbowyj, D. G. Gray, 1976 Liquide crystalline structure in aqueous hydroxypropylcellulose solutions. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 34 4 97103.

R. S. Werbowyj, D. G. Gray, 1980 Ordered phase formation in concentrated hydroxypropylcellulose solutions. Macromolecules, 13 1 6973.

S. Ifuku, M. Nogi, K. Abe, K. Handa, F. Nakatsubo, H. Yano, 2007 Surface modification of bacterial cellulose nanofibers for property enhancement of optically transparent composites: Dependence on acetyl-group DS. Biomacromolecules, 8 6 19731978.

S. Iwamoto, A. N. Nakagaito, H. Yano, 2007 Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 89 2 461466.

S. J. Eichhorn, 2006 Useful insights into cellulose nanocomposites using Raman spectroscopy, In: Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization, and Properties, 6377 ,Amer Chemical Soc, 0097-6156, Washington.

S. Janardhnan, M. Sain, 2006 Isolation of cellulose microfibrils- an enzymatic approach. BioResources, 1 2 176188.

T. G. Rials, W. G. Glasser, 1988 Thermal and Dynamic Mechanical-Properties of Hydroxypropyl Cellulose Films. Journal of Applied Polymer Science, 36 4 749758.

T. Saito, Y. Nishiyama, J. L. Putaux, M. Vignon, A. Isogai, 2006 Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. Biomacromolecules, 7 6 16871691.

T. Zimmermann, E. Pöhler, P. Schwaller, 2005 Mechanical and morphological properties of cellulose fibril reinforced nanocomposites. Advanced Engineering Materials, 7 12 11561161.

T. Zimmermann, E. Pöhler, T. Geiger, 2004 Cellulose fibrils for polymer reinforcement. Advanced Engineering Materials, 6 9 754761.

Y. Habibi, A. Dufresne, 2008 Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals. Biomacromolecules, 9 7 19741980.

Y. Habibi, H. Chanzy, M. R. Vignon, 2006 TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. HabibiY.ChanzyH.VignonM. R. (2006) TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. Cellulose., 13 6 679687.

XV. منظومة الصيغ المتعددة للمركبات النانوية لأدوية الالتهاب غير الستيروئيدية لحموض أريل الكانويك

محمد ر. بربر[1]، إيناس هـ. حافظ[2]، كجي ميناغاوا[2]، تاكاشي موري[3]، ماسامي تانكا[4]
[1] قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة طنطا، مصر
[2] معهد العلوم والتكنولوجيا، جامعة توكوشيما، اليابان
[3] قسم الكيمياء التطبيقية، فوكوكو جامعة كيوشو، اليابان
[4] كلية العلوم الصيدلانية، جامعة بونري توكوشيما، اليابان

1. المقدمة

أظهرت تقنية النانو أمالاً مبشِّرة في مجال الإيتاء النوعي والمستهدف للأدوية ضمن الجسم. وبالرغم من الإيجابيات والسلبيات فقد عالج الإيتاء المستهدف للدواء العديد من القضايا المهمة، حيث تعتبر الخصائص الإضافية التي تتمتع بها أنظمة الحوامل النانوية والمتمثلة بتعزيز التوافق الحيوي للدواء في موقع المرض، وخصوصاً الاستيعاب الخلوي، غايةً في الأهمية.

استطاع العلماء العاملون في حقل الأبحاث الهجينة، اعتماداً على تقنية النانو، التعامل مع مزيج من المركبات المختلفة ذات الأبعاد المجهرية وصولا إلى المستوى الجزيئي، والوصول إلى مواد جديدة ذات وظائف متعددة. وبالتالي يمكن تطويع تقنية التهجين لإيتاء الدواء بشكل فعَّال وذلك من خلال أنظمة الحوامل النانوية. تحضر حوامل الإيتاء الدوائي الهجينة من مجموعة من المواد العضوية وغير العضوية بما في ذلك البوليمرات القابلة للتفكك الحيوي والطين غير العضوي. كما ترتبط عملية اختيار المواد لتطوير حوامل الجسيمات النانوية ارتباطاً وثيقاً بالتشخيص والعلاج ونوع المادة المنقولة والتوصيف الآمن للمواد وطريقة تعاطي الجرعات.

تعتبر هيدروكسيدات المواد ذات الطبقة المضاعفة (LDH) إحدى الطرائق المتعددة لتوظيف التطورات الحاصلة في تقنية النانو الدوائية حيث إنها تتمتع ببعض الخصائص الطبية المتميزة مما يدعم تطبيقاتها الصيدلانية المختلفة. من خلال إدخال الدواء إلى التجويف النانوي لطبقة الهيدروكسيد المضاعفة ستصبح عملية إيتاء الدواء أكثر فعالية مقارنة مع النقل السلبي في تحقيق العلاج الدوائي.

سيتم التركيز في هذا الفصل على كيمياء الإدخال أو الإقحام intercalation للهيدروكسيدات ذات الطبقة المضاعفة وعلى الاستراتيجيات المختلفة للصيغ النانوية للهيدروكسيدات ذات الطبقة المضاعفة وعلى الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمنظومة دواء–هيدروكسيدات الطبقة المضاعفة. بالإضافة إلى ذلك، سوف نناقش التطبيقات الصيدلانية المختلفة لمنظومة دواء–هيدروكسيدات الطبقة المضاعفة مثل الذوبانية وسلوك الانحلال وإيتاء بعض أدوية مضادات الالتهاب غير الستيروئيدية (NSAIDs) إلى مواقع استهدافها النشِطة.

2. الهيدروكسيدات ذات الطبقة المضاعفة (LDHs)

يعتبر الطين ذا أهمية خاصة انطلاقاً من الإمكانيات العالية للتطبيقات الجديدة لتقنية النانو ومن إيماننا بأن تطوير العلوم الطبية الحيوية يتطلب مواد جديدة ومتطورة. وتعتبر الـ (LDH) أحد المواد الطينية المثيرة للاهتمام.

2.1. بنية الـ (LDHs)

الـ LDHs هي عائلة من المركبات الطبيعية والصنعية لها الصيغة العامة $[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2](Y^{n-})_{x/n}\ yH_2O$ حيث تشير M^{II} وM^{III} إلى الأيونات المعدنية ثنائية وثلاثية التكافؤ على الترتيب، وY^{n-} الأيون بين الطبقات. يمكن أن تكون M^{II} على سبيل المثال $Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$ و M^{III} يمكن أن تكون $Al^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}$. ويمكن أن يكون أنيون الطبقة البنية Y^{n-} إما Cl^-, NO_3^-, CO_3^{2-} أو أنيونات لاعضوية (Boclair et al., 1999). وتُعرف LDHs أيضا بالمركبات الشبيهة بالتالك المائي (hydrotalcite) بسبب تشابهها البنيوي مع التالك المائي المعدني أو المعروف بالطين الأنيوني.

يوضح مجهر المسح الالكتروني (SEM) في (الشكل 1) أنها تتألف بنيوياً من طبقة مشابهة للبروسيت brucite سداسية الشكل بلورية الطبقات، ويتكون هذا الشكل البنيوي من خلال تشارك $[Mg(OH)_6]$ ثماني السطوح كما هو موضح في (الشكل 2).

تُعزى الشحنة الموجبة الصافية للهيدروكسيد ذي الطبقة المضاعفة للاستبدال الجزئي لـ M^{2+} بوساطة M^{3+} والذي بدوره يعطي قيمة لـ x ضمن المجال (0.2–0.33). وتتوزع الشحنة الموجبة بشكل فعال ومتجانس عبر كل طبقة (Rives, 2002).

تنجذب الأنيونات الموجودة بين الطبقات مع جزيئات الماء مما يعطي توازناً للشحنة الموجبة الكلية مع الشحنة السالبة بمقدار متساوٍ. توجد مواد الـ LDH في الطبيعة ويمكن تحضيرها بسهولة في المخبر. تتشكل هذه المواد طبيعياً نتيجة تأثير العوامل الجوية weathering البازلت (Bail et al., 1987) أو من الترسبات الناتجة عن المياه المالحة (Frost & Erickson, 2004). جميع معادن الـ LDH الطبيعية لها بنية مشابهة للتالك المائي hydrotalcite ذي الصيغة $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]\cdot CO_3\cdot 4H_2O$ (Cavani et al., 1991). على عكس الطين فإن الهيدروكسيدات ذات الطبقة المضاعفة لم يتم اكتشافها على نطاق واسع.

2.2. تقنيات تحضير الـ LDH

يمكن تحضير الـ LDH مخبرياً وفق عدة تقنيات ومنها الترسيب التشاركي (Miyata,1980) والتبادل الأنيوني (Liu et al., 2006) وتبادل الغليسيرول الناجع glycerol–effected (Carlino, 1997) وإعادة الترتيب (Geraudet al., 2007) والترسيب المتجانس (Ogawa &Kaiho, 2002). يعتبر الترسيب التشاركي من أكثر التقنيات الشائعة والمستخدمة لتحضير الـ LDH حيث يتم ترسيب الـ LDH من خلال إضافة مادة قلوية لمحلول مائي يحوي الأملاح المعدنية (MII and MIII) والأنيون المطلوب. وُجِد بأنَّ محلول قلوي من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 50% له تأثير كبير على ترسيب مواد الـ LDH النقية بدون شوائب عند درجة حموضة ضمن المجال (8.0–10.0). تُفضِّل منظومة الـ LDH أنيون الكربونات عن أنيونات أخرى. لذلك يجب أن يتم استبعاد الكربونات وثنائي أكسيد الكربون من الوسط بحال وجود أنيونات غير الكربونات. تتشكل نواة طبقة الهيدروكسيد المعدني وتنمو من خلال التحريك. يُفضل تقادم راسب الـ LDH المُتشكِّل لتحسين تبلور مواد الـ LDH حيث أنها تعتبر خاصية فعَّالة لتحقيق ثبات الأنيونات المُدخلة المُفيدة. تُستعمل غالباً عملية تقادم للـ LDH كوسيلة من وسائل المعالجة اللاحقة والتي تُنجز عادة بتقنيات المعالجة الحرارية المائية والموجة الميكروية أو الميكروويف (Miyata, 1980).

2.3. توصيف الهيدروكسيدات ذات الطبقة المضاعفة (LDHs) ومركباتها النانوية

يمكن توصيف الهيدروكسيدات ذات الطبقة المضاعفة من خلال عدة تقنيات مختلفة: تعتبر تقنية انعراج الأشعة السينية للمسحوق (PXRD) أداة مفيدة جداً لتحليل البنية البلورية والمعايير الشبكية والشكل البلوري وحجم بلورة الهيدروكسيدات ذات

الطبقة المضاعفة (LDHs).

يستند هذا التطبيق على حقيقة أنَّ انعراج الأشعة السينية فريدٌ من نوعه لكل مادة بلورية، حيث تتم فهرسة انعكاسات الهيدروكسيد ذي الطبقة المضاعفة لشبكة سداسية مع منشور سداسي منتظم 3R متناظر. تعبر قمم الهيدروكسيد ذو الطبقة المضاعفة من أخفض زاوية إلى أعلى زاوية عن انعراج المستويات (003) ,(006) ,(009)، إلخ. يُقدر عادة معيار الخلية C (سماكة طبقة واحدة تتألف من صفيحة تشبه البروسيت وطبقة بينية واحدة) من LDH بـ $3d_{003}$ أو $3d_{009} + 2d_{006} + d_{003}$، ويمكن حساب معيار الخلية α (المسافة الوسطية بين معدن–معدن ضمن الطبقات) بسهولة من خلال الانعكاس 110 = a) ($2d_{110}$). تعتمد قياسات الـ XRD على قانون براغ $n\lambda = 2d \sin \theta$، حيث إن λ طول موجة أشعة X الساقطة، d المسافة بين كل طبقة شعرية، Θ الزاوية بين أشعة X الساقطة وبين مستوى الطبقة البلورية العاكسة و n عدد صحيح يمثل درجة الحيود (عملياً اتخذت لتكون 1). استعمل تحويل فورييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) كأداة لتقييم بنية جزيء من خلال دراسة تغير الاهتزاز الذي يحدث من إثارة الروابط. يستعمل FTIR في LDH لتحديد وجود أو غياب عوامل فعّالة معيّنة في الطبقة البينية وللتأكد من تطابق مادة طبقة LDH مع الطيف المتوقع. وبما أنَّ الزمر الوظيفية تُمتص عند ترددات مُحددة للأشعة تحت الحمراء، فيمكن تحديد عددٍ من المركبات فقط من خلال أطيافها. يمكن إنجاز مسح عالي الفصل لـ FTIR لإعطاء معلومات مفصّلة حول محيط الطبقة البينية للإشارة إلى وجود أو غياب الزمر الوظيفية الرئيسة في المنظومة، وبالتالي لتوضيح الانتظام النسبي لطبقات الهيدروكسيد ودرجة انتظام الماء في العينة. ويمكن أيضاً استعمال FTIR لتحديد مدى التلوث (مثال: مقدار الكربونات) بوجود المنظومة، إذا كان أصل الـ LDH هو النترات. ويمكن أيضاً تحديد، بشكل نصف–كمي، درجة إقحام الأنيونات التي لدينا ذات الفائدة. بالإضافة إلى ذلك، يمكن الحصول على معلومات مفصّلة حول مدى التشوه التي تتعرض إليه الأنيونات المقحمة، وذلك بمقارنة أطياف المركبات الأصلية مع تلك العائدة لـ LDH المُقحمَة، ووفقاً لذلك أعطى FTIR معلومات قيّمة عن ترتيب هذه الأنيونات في الطبقة البينية. التحليل الحراري: استعمل التحليل الحراري الوزني (TGA) لـ LDH لتحديد الثبات الحراري للمواد الطبقية وكذلك الثبات الحراري للأنيونات المُقحمة. يُمثل التحليل العنصري للكربون والهيدروجين والنيتروجين تقنية مفيدة لتحديد النسبة المئوية للمركب المُقحم حيث لا يحتوي LDH على هذه العناصر. استُعمل المجهر الالكتروني الماسح (SEM) والمجهر الالكتروني النافذ (TEM) لوصف مورفولوجية البنية والنمو البلوري لـ LDH ولتقديم معلومات مفيدة حول حجم الجسيم لمواد LDH المُركّبَة.

الشكل 1: صورة الـ SEM للشكل السداسي لطبقة بلورية من Mg–Al LDH

الشكل a2: رسم توضيحي لصفيحة بنيوية من الـ LDH تشبه البروسيت؛ عرض أفقي مع طبقة سماكتها 4.8 Å.

الشكل b2. رسم توضيحي لصفيحة بنيوية من الـ LDH تشبه البروسيت؛ عرض عمودي.

2.4. خصائص الـ LDH

تعرض LHDs خصائص فيزيائية وكيمائية فريدة وقريبة من الخصائص المعدنية الطينية. يمكن تلخيص الخصائص الأكثر أهمية كما يلي: (a) مساحة سطحية محددة عالية، والتي تتغير من بضع m^2/g إلى $100m^2/g$~، وتُفيد هذه الخاصية في التطبيقات الصيدلانية وامتزاز الغاز وتقنيات التنقية. تُحقق الطريقة الاصطناعية لـ LDH تأثيراً كبيراً في قدرة امتزازها (Malherbe et al., 1997). (b) تأثير الذاكرة، والذي يسمح بعملية إعادة البناء لـ LDH بعد تكلس البنية الأصلية عن طريق التماس مع المحاليل الحاوية على الأنيونات المطلوبة. استعملت تقنية التكليس– إعادة البناء لـ LDH لتحضير مواد مُركّبَة نانوية متقدمة مع أنيونات مختلفة. (c) خاصية التبادل الأنيوني، استعملت هذه الخاصية لبناء مواد مُركّبَة نانوية حيوية فعّالة للنوكليوزيدات و DNA (Minagawa et al., 2009; Xu et al., 2007) والحموض الأمينية (Aisawa at al., 2006; Ajat et al., 2008; Chen et al., 2009; Reinholdt & Kirkpatrick, 2006; Wei et al., 2007) والحموض الدسمة (Nhlapo et al., 2008) والسكاكر (Aisawa et al., 2003) والأدوية (Ladewig et al., 2009; Li et al., 2009; Tammaro et al., 2007; Trikeriotis & Ghanotakis, 2007; Xia et al., 2008; Zhang et al., 2009a, 2009b) والفيتامينات (Choy et al., 2004; Hwang et al., 2001; Tronto et al., 2004) من خلال آلية التبادل الأنيوني لأنيون الطبقة البينية لـ LDH الأصلي. وقد وُجِد أنّ قدرة التبادل تعتمد على طبيعة أنيون الطبقة البينية. تُستعمل عادة جسيمات $LDH–NO_3$

النانوية في عملية التبادل حيث تمتلك LDH ألفة منخفضة تجاه أنيون الطبقة البينية NO_3^- (Yahaya et al., 2003). (d) الخصائص الطبية الحيوية، تمتلك LDH خصائص طبية حيوية ممتازة مثل الخمول الكيميائي والسُميّة المعدومة والتوافقية الحيوية وخصائص مُضادة للحموضة وخافضة للحرارة. ويُمكن، لكل ما سبق، أن تستعمل LDH كأطوار رابطة للدواء وكمثبتات للدواء خلال التخزين وفي إيتاء الدواء. وكخلاصة، ترفع الخصائص المذكورة سابقاً من أهمية تطبيقات الـ LDH في المجالات الطبية الحيوية المختلفة وخاصة في المجال الصيدلاني.

3. الأدوية المضادة للالتهاب غير الستيروئيدية (NSAIDs)

العديد من الأدوية المستخدمة في العلاج الدوائي لها تأثير علاجي مفيد ولكن لها أيضا آثار جانبية قد تحد من تطبيقاتها السريرية. لذلك بُذلت جهودٌ لتحقيق عملية الإيصال الآمن والانتقائي للدواء إلى الأماكن المستهدفة في الجسم لتحقيق أقصى قدرٍ ممكنٍ من الفائدة العلاجية مع تقليل الآثار الجانبية غير المرغوب بها. تصنف الـ NSAIDs (المخطط 1) اعتماداً على بنيتها الكيميائية كما يلي: مشتقات حمض الصفصاف (مثال الأسبيرين)، ومشتقات حمض الفيناميك (مثال Flufenamic acid)، ومشتقات حمض الخل (مثال Sulindac) ومشتقات حمض البروبيونيك (مثال Naproxen, Flurbiprofen, Suprofen, andIndoprofen).

تمتلك مضادات الالتهاب غير الستيروئيدية NSAIDs تأثيراً مسكناً وخافضاً للحرارة كما لها تأثيرٌ مضادٌ للالتهاب عند الجرعات العالية. تعمل NSAIDs بالتداخل مع إنزيم حلقي اوكسجيناز (cyclooxyganase enzyme) والذي يتحكم بإنتاج البروستاجلاندين (prostaglandins) المسؤول عن الالتهاب والألم. ومع ذلك يمتلك البروستاجلاندين وظائف حيوية أخرى مثل حماية المعدة من عسر الهضم والقرحة. وبالتالي يمكن لـ NSAIDs أن تمتلك تأثيرات جانبية غير مرغوب فيها في المسار الهضمي وفي بعض الحالات في نظام القلب والأوعية الدموية.

سنتناول في هذا المقطع مركبات LDH النانوية لـ NSAIDs لمشتقات الحموض الألكانية الأريلية (arylalkanoic acids). تواجه معظم مضادات الالتهاب غير الستيروئيدية بعض المشاكل في إدارة الدواء مثل انخفاض الذوبانية في الماء والامتزاز غير المستهدف وتهيُّج موضعي في الجهاز الهضمي والذي يدعى بتأثير المخالطة المباشرة. لذلك كان لابد من التوجه نحو تقنية صيغ المواد المُركّبَة النانوية للتغلب على المشاكل المذكورة مسبقاً وعلاج المشاكل المرتبطة بالصيغ القديمة مثل الطحن والتلبيس الميكروئي.

Aspirin

2-acetoxybenzoic acid

Flufenamic

2-{[3-(trifluoromethyl) phenyl]amino}benzoic acid

Sulindac

5-fluoro-2-methyl-1-[4-(methylsulfinyl) benzylidene]-1H-indene-3-yl acetic acid

Naproxen	Flurbiprofen	Suprofen	Indoprofen
2-(6-Methoxy -naphthalen-2-yl) propionic acid	2-(2-fluoro-4-biphenylyl) pronpanoic acid	2-(4-thiophen-2-yl carbonyl phenyl) propanoic acid	2-[4-(1-oxo-1,3-dihydro-2H-isoindol-2-yl) phenyl] propanoic acid

3.1. الخصائص الفيزيوكيميائية لـ NSAIDs

خلال عملية تطوير المركب الدوائي يتم فصل الجزيئات عن طريق اختبارات المستقبل الجزيئي النانوي. تُنتقى الجزيئات المرتبطة مع أفضل المستقبلات لإتمام التشخيص ما قبل السريري. تعتبر عند هذه المرحلة الانحلالية ذات أهمية حرجة لأنها تقيّم المركبات الدوائية عسيرة التحديد وتؤكِّد على نمط العلاج الدوائي (drug pharmacological) ونمط سُميّة هذه الأدوية.

وتصبح عملية الذوبان الكافي والمميز أكثر أهمية عند البشر، حيث تصل ذوبانية وانحلال الجرعة الدوائية في مختلف الأوساط الحيوية إلى المادة الدوائية أو الصيغة الدوائية التي من المتوقع أن يعاد إنتاجها وتبقى ثابتة دون تغيير من أجل التطوير النهائي وأخيراً التسويق. تعتبر ذوبانية المادة الدوائية في الأوساط المائية من الأمور المسلم بها في كافة أرجاء المجتمع العلمي وأحد الأمور الهامة التي مازالت الأبحاث الدوائية تهتم بها كما هو الحال عند تطوير الصيغة الدوائية في مراحلها الأولى والأخيرة، لذلك نحن بحاجة إلى معالجة متطورة للحصول على مركبات ذات صيغة مناسبة تتمتع بالتصميم والصفات المطلوبة.

تتمتع معظم أدوية الـ NSAIDs بذوبانية منخفضة وقد تكون عديمة الذوبان. وللوصول إلى فعالية دوائية لمركبات الـ NSAIDs لا بُد للجزيئات أن تُبدي ذوبانية معينة ضمن السوائل المعوية الفيزيولوجية وذلك لتكون في حالة الانحلال عند الوصول إلى موقع الامتصاص.

تعتبر ذوبانية مركبات الـ NSAIDs في الأوساط المائية مؤشراً مهماً لفعالية الدواء في السوائل المعوية ومساهمتها المحتملة في أمور التوافر الحيوي. وفقاً للأدبيات العلمية يمكن تغيير ذوبانية أو انحلال مركبات الـ NSAIDs وفق طريقتين أساسيتين، من خلال هندسة جزيئات المادة الدوائية أو من خلال نمط الصيغة الدوائية. أياً كانت الطريقة المتبعة لتعزيز أو تعديل الذوبانية أو الانحلالية يجب أن تكون قابلة للتطبيق التجاري (Amidon et al., 1995; Lipinski at al., 1997; Lipinski, 2000).

إضافة إلى ذلك تمتلك معظم مركبات الـ NSAIDs الكلاسيكية زمرة الحمض الكربوكسيلي في بنيتها، ويمكن لهذه الزمرة الحمضية أن تنقل تهيجاً موضعياً للجهاز الهضمي من خلال الاتصال المباشر مع الغشاء المخاطي (Davies & Wallace, 1997; Emre, 1998). لذلك ينبغي معالجة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركبات الـ NSAIDs والسيطرة عليها بعناية من خلال منظومات الصيغ المتقدمة.

3.2. استراتيجيات الصيغ الدوائية لمركبات الـ NSAIDs

3.2.1. الطرائق التمهيدية

يُنجز اختبار الكشف عن المواد الدوائية الأولية عادة بأشكالها غير المتبلورة باستخدام مذيبات عضوية مثل ثنائي ميثيل سلفوكسيد (Semin et al., 2005). تعتبر هذه الصيغ للأشكال مرتفعة الطاقة للمواد وكافية للمستقبلات وفعالة للاختبارات، ولكنها تُغفل خصائص ذوبانية المادة في هذه المرحلة لذلك لا يمكن إجراء التقييمات الصيدلانية ذات الصلة (مثل الامتصاص). ومن أجل استمرارية برنامج الكشف المبكر للدواء نحن بحاجة إلى تركيز فعَّال من الشكل المتبلور أو غير المتبلور للدواء ضمن وسط الاختبار المائي لتناسب الاختبارات المنجزة في المختبر أو على الكائن الحي. عندما تنحصر ذوبانية المواد في الأوساط المائية، يتطلب ذلك استراتيجيات لتركيبة أو صيغة سهلة وفعَّالة.

3.2.2. الصيغ التقليدية

يعتبر تصغير حجم الجسيمات أحد الاستراتيجيات المدروسة. يستخدم الطحن لتصغير أبعاد الجسيمات، وبناء على ذلك نستطيع الحصول على جسيمات بأبعاد 200nm. (Markus et al., 2008). إلا أنَّ هذه الصيغة الإستراتيجية حققت فقط زيادة في مساحة سطح الدواء الأمر الذي أدى إلى انحلال سريع باستخدام عمليات معقدة وصعبة تقنياً. تم العمل لاحقاً على صيغ دوائية تحوي عوامل مساعدة على الانحلال مثل السكاكر الحلقية ومنظومات المذيلات (Mura et al., 1995). تستلزم المنظومات الأخرى التي تستعمل في تركيبها المذيبات أو العوامل الفعالة سطحياً (مثل المستحلبات الميكروئية) أو تقنية التبعثر الصلب باستخدام بولي ايتلين غليكول وبولي فينيل بيروليدون تطويراً مستمراً وقد تكون محدودة بسبب السميَّة المحتملة للسواغات ذات الصلة أو بسبب التأثيرات غير المرغوب بها على نظام الاختبار. (Bettinetti& Mura, 1994; Melani et al., 1995; Mitchell et al., 2003; Mura et al., 2001, 2003; Pignatello et al., 2002; Uekama et al., 2006) ووفقاً لما سبق أصبحت تقنية نانو الدواء أمراً ضرورياً في عصرنا الحالي.

تُظهِر أنظمة إيتاء الدواء باستخدام تقنية النانو والجسيمات الميكروئية إمكانية واضحة في علاج الأمراض المختلفة. ويمكن أن نذكر بعض الفوائد مثل القدرة على استهداف المواقع المحددة والقدرة على تخفيض كمية الدواء المطلوب إيصالها لتحقيق مستوى تركيز معين بالقرب من الموقع المستهدف، إضافة إلى تخفيض تركيز الدواء في المناطق غير المستهدفة. وبناء على ما سبق أصبح إيصال الدواء المضبوط أحد التقنيات التي نمت بسرعة في عالم الأدوية.

3.2.3. صيغ الطين الهجين

تمت مناقشة الصيغ الدوائية التي تستخدم المواد الطينية منذ القرن الماضي (Miyata, 1975). وقد قيمت عدة تقارير تأثير المواد الطينية في عالم الدواء بما في ذلك الأهداف الصيدلانية البيولوجية وتحوير تحرير الدواء والأهداف الدوائية لتجنب أو لتقليل الآثار السلبية والعوامل الكيميائية. يستخدم الطين باختصار في الأشكال الصلبة مثل (الحبوب، الكبسولات، الحثيرات والغبار)، والسوائل مثل (المعلقات والمستحلبات) والمستحضرات نصف الصلبة مثل (المراهم والمعاجين). وفي جميع الحالات، استوفت المواد الطينية المتطلبات الكيميائية المتمثلة بالثبات والنقاوة والمتطلبات الفيزيائية المتمثلة بالبنية المائية والمحتوى وأبعاد الجزيئات ومتطلبات السمية المتمثلة بعدم السمية والأمان والنقاوة الجرثومية (Flesken et al., 2007). حازت المعادن الطينية على اهتمام خاص بسبب تأثيرها على ذوبانية الدواء. عزز على سبيل المثال، تعقيد الدواء المسكن اندوميثاسين indomethacin مع المعادن الطينية smectite على سرعة انتشار الدواء عبر الجلد وزاد من ثبات الدواء وذوبانه في الماء (Ito at al., 2001). أدى تهجين دواء الـ itraconazole ذي الانحلالية الضعيفة في الماء مع المعادن الطينية smectite إلى تحسن

ملحوظ في ذوبانية الدواء في الماء وتوافره الحيوي (Park et al., 2004). إضافة إلى ذلك، تؤدي عملية إدخال 5–فلوروبوراسيل (5–fluorouracil) إلى المونتموريلونيت montmorillonite إلى تخفيض الآثار الجانبية للدواء من خلال تحرره البطيء من المواد الهجينة (Lin at al., 2002).

3.2.4. صيغ المواد المُركّبَة النانوية لـ LDH

بدأ استخدام مواد الـ LDH الطينية في المجال الصحي والدوائي في السنوات الأخيرة. وقد أكدت العديد من التقارير تأثير استخدام مواد الـ LDH النانوية كحامل للدواء. أدخل (Tronto at al., 2001) مجموعة متنوعة من الأنيونات الصيدلانية المفيدة مثل، الساليسيلات والحماضات والغلوتامات والإسبارتات باستخدام طريقتي اصطناع مختلفتين: الطريقة الأولى مباشرة (الترسيب التشاركي) والثانية غير مباشرة (الاستبدال الانيوني لدوديسيل سلفاتLDH –). أوضح (Bingxin at al., 2004) أنَّ عملية تحرر مضاد الالتهاب غير الستيروئيدي NSAID fenbufen المُقحم من المواد المُركّبَة النانوية LDH هي عملية بطيئة، وخاصة عند وجود مواد مقحمة من المغنزيوم والألمنيوم Mg/Al.

وصفنا في الآونة الأخيرة، أسلوبا جديداً لتحسين قابلية ذوبان الدواء وامتصاصه في المسار الهضمي من خلال الجسيمات النانوية للـ LDH بوصفها حوامل للدواء (Berber et al. 2008). تمَّ في هذا العمل اختيار مضادات الالتهاب غير الستيروئيدية الـ naproxen والـ flurbiprofen كنماذج للأدوية قليلة الذوبان. وسندرس بالتفصيل تأثير بنية مركبات الـ LDH النانوية في الخصائص الدوائية المحتملة لمضادات الالتهاب غير الستيروئيدية مثل سلوك الانحلال وإيتاء الدواء وتحريره. نؤكد بالإضافة إلى ذلك، على تأثير تقنية تركيبة مركبات الـ LDH النانوية في كفاءة دمج الدواء والحفاظ على الدواء في التركيب الطبقي للـ LDH والاستقرار الحراري للدواء بعد تشكيل المادة المُركّبَة. اخترنا لهذه الفحوص مجموعة متنوعة من مضادات الالتهاب غير الستيروئيدية مثل الاسبيرين (ASP) وحمض الفلوفناميك (FFA) وسولينداك (SUL)) وسوبروفين (SUP) واندوبروفين (IND).

4. الأبحاث التجريبية الجديدة

4.1. المواد والأدوية المستخدمة

نترات المغنزيوم مع ست جزيئات ماء ونترات الألمنيوم المرتبطة مع تسع جزيئات ماء والأسبرين (النقاوة على الترتيب 99.5 و98 و99.5% من شركة Wako للصناعات الكيميائية النقية، Ltd). تمَّ شراء FFA و SUL و NAP و FLU و SUP و IND بدرجات نقاوة عالية من شركة سيغما للكيماويات، واستخدمت كما وردت. تم تحضير جميع المحاليل باستخدام ماء ثنائي التقطير (Milli–Q Grandient ZMQG000kt منتج من شركة 18.2 MΩ/cm).

4.2. تراكيب المواد المُركّبَة النانوية للأدوية المنتقاة

4.2.1. اصطناع MgAl-NO3 LDH

يُضاف إلى دورق ثلاثي العنق حجمه 200 مل يحوي على 30 مل من محلول نترات الصوديوم تركيزه 1 M نقطة فنقطة من محلول حجمه 50 مل يحوي 8.538 غرام (0.0333M) من نترات المَغْنيزيُوم و6.249 غرام (0.01666M) من نترات الألومنيوم (النسبة المولية للأيونات المعدنية Mg^{2+}/Al^{3+} = 2) مع تحريك مغناطيسي مستمر. خلال عملية إضافة الايونات المعدنية تمَّ الحفاظ على درجة حموضة ثابتة للمعلق عند القيمة pH = 8.0 من خلال إضافة كميات مناسبة من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم تركيزه 2.0 M. يُتمَّم الحجم النهائي للوسط المحضر إلى 100 مل بوساطة ماء ثنائي التقطير. يُحرك المعلق الناتج عند الدرجة 70°C لمدة 24 ساعة بوجود تدفق لغاز الآزوت. تُجمع المادة الناتجة من MgAL LDH في نهاية

التفاعل بالترشيح (باستخدام ورق ترشيح 0.45μm) وتغسل عدة مرات بماء ثنائي التقطير وأخيراً التجفيد.

4.2.2. تقنية الترسيب التشاركي لمنظومة دواء-LDH

يُذاب 1 غرام من الدواء المستهدف في 60 مل ماء ثنائي التقطير باستخدام دورق ثلاثي العنق حجمه 200 مل وتضبط درجة حموضة الوسط عند قيمة pH = 8.0 باستخدام محلول هيدروكسيد البوتاسيوم تركيزه 2.0M. يُضاف بعد ذلك 30 مل على شكل قطرات من المحلول المائي الحاوي على 8.538 غ من $Mg(NO_3)_2 6H_2O$ و0.73غ من $Al(NO_3)_3 9H_2O$ (النسبة المولية لـ M^{2+}/M^{3+} = 2) إلى محلول الدواء مع التحريك المستمر. خلال عملية إضافة الايونات المعدنية تمَّ الحفاظ على درجة حموضة ثابتة للمعلق عند قيمة pH = 8.0 من خلال إضافة كميات مناسبة من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم تركيزه 2.0M. يُتمَّم الحجم النهائي للوسط المحضر إلى 100 مل بوساطة ماء ثنائي التقطير. يُحرك المعلق الناتج عند الدرجة 70°C لمدة 24 ساعة بوجود تدفق لغاز الآزوت. تُجمع في نهاية التفاعل المادة الدوائية– LDH المتشكلة بالترشيح (باستخدام ورق ترشيح 0.45μm) وتُغسل عدة مرات بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم تركيزه 0.1M ولاحقاً بماء ثنائي التقطير حتى نحصل على نتيجة اختبار سلبية للدواء في وسط الغسيل. استخدمت مطيافية امتصاص الأشعة فوق البنفسجية (U–3210, Hitachi, Japan) للتأكد من وجود الدواء (ASP, FFA, SUL, NAP, FLU, SUP IND) في وسط الغسيل عند طول الموجة 235.0 نانومتر و288.0 نانومتر و254.0 نانومتر و230.5 نانومتر و247.0 نانومتر و300.4 نانومتر و279.0 نانومتر على الترتيب. وجُففت أخيرا المادة الدوائية – LDH بالتبريد.

4.2.3. تقنية الاستبدال الأنيوني لمنظومة دواء-LDH

يُذاب 2 غرام من الدواء في 100 مل ماء ثنائي التقطير باستخدام دورق سعة 100 مل ويتم ضبط درجة حموضة الوسط عند قيمة pH = 8.0 باستخدام محلول هدروكسيد البوتاسيوم تركيزه 2.0M. يُضاف إلى محلول الدواء 1 غرام من LDH– NO_3^- مع التحريك المستمر. يتم تحريك المزيج عند درجة الحرارة 40°C لمدة سبعة أيام. بعد إتمام التفاعل تجمع مادة منظومة دواء–LDH الناتجة وتغسل وتجفف كما ذكر مسبقاً في تقنية الترسيب التشاركي.

4.2.4. تقنية إعادة البناء لمنظومة دواء-LDH

من أجل تحضير مواد مُركّبَة دواء–LDH باستخدام تقنية إعادة الترتيب، يتم تكليس عينة LDH–NO_3 المحضرة عند درجة الحرارة 500°C لمدة 4 ساعات بوجود تدفق لغاز الآزوت. يبعثر 1غ من الـ LDH المتكلس، بناءً على مدى سعة طبقة الـ LDH، في 100 مل من المحلول المائي الحاوي على 1.0غ من الدواء. يُحرك المعلق الناتج عند درجة الحرارة 40°C لمدة 48 ساعة وتجمع منظومة دواء–LDH الناتجة، وتغسل وتجفف كما ذكر مسبقاً في تقنية الترسيب التشاركي.

5. توصيف المواد المُركّبَة المحضرة

سُجلت أنماط انعراج الأشعة السينية عن المسحوق بوساطة جهاز الانعراج Rigaku باستعمال إشعاع CuK α عند طول الموجة λ = 1.5405Å. أنجز القياس عند زاوية تبعثر 2θ من الدرجة 1.2 إلى الدرجة 70 عند 2θ بخطوة مسح قدرها 0.02° وبزمن خطوة مسح 5 ثانية وبشدة فتيل قدرها 40mA وعند جهد قدره 150kV. سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء (على شكل قرص KBr) باستخدام مقياس الطيف الضوئي نموذج Bio–Rad FTS 3000MX FT–IR مزود بكاشف TGS في مجال العدد الموجي $4000–500cm^{-1}$ بتراكم 16 خطوة مسح وبقوة فصل $4cm^{-1}$. أجري التحليل الحراري الوزني (TGA) باستعمال محلل النقل النوعي الحراري Shimadzu (TGA–50, TA–60WS) باستعمال خلية البلاتين بمعدل تسخين 10°C/min

بوجود تدفق من غاز الآزوت بسرعة 20ml/min. التقطت صور المسح الالكتروني الميكروئية (SEM) بوساطة المجهر نموذج Hitachi FE-SEMS-4700.

6. النتائج والمناقشة

6.1. تأثير تقنية التحضير على نسبة الدواء المندمجة

حُسبت كمية الدواء الداخلة ضمن طبقة الـ LDH باستخدام طرائق الـ UV الكمية كما يلي. تُحل كمية معلومة من المادة المُركّبَة في 10 مل محلول HCl تركيزه 0.1M. ومن ثم يمدد المحلول الناتج بوساطة محلول موقي فوسفاتي درجة حموضته 7.4. يُحدَّد تركيز الدواء من خلال قمة امتصاص الـ UV. وتمَّ التعبير عن نسبة الدواء المندمجة من خلال النسبة المئوية لوزن الدواء الداخل ضمن وحدة وزنية من المادة المُركّبَة. كما تستخدم تقنية الـ UV للتأكد من تكامل منظومة الدواء الهدف بعد عملية اندماجه.

أظهرت بنجاح جميع التقنيات الاصطناعية المدروسة منظومة المواد المُركّبَة دواء-LDH. ولكن اختلفت كمية الأدوية المندمجة، لتظهر تقنية الترسيب التشاركي نسبة التحميل الأعلى بينما أظهرت تقنية إعادة الترتيب نسبة التحميل الأقل كما هو موضح في الجدول 1.

	ASP	FFA	SUL	NAP	FLU	SUP	IND
Coprecipitation technique	53	58	45	52[a]	49[a]	49	51
Anion exchange technique	45	42	31	43	41	40	37
Reconstruction technique	25	19	20	23[a]	21[a]	17	18

الجدول 1. نسب الاندماج المحددة (%) (Berber et al. 2008)

وبشكل مؤكد أثرت تقنية تحضير المواد المُركّبَة-LDH على عملية اندماج الدواء ضمن الـ LDH. احتوى وسط التفاعل في عملية الترسيب التشاركي على المعادن وأنيون الدواء ووفقاً لذلك تمتلك الـ LDH ألفة عالية لتحميل أنيونات الدواء وتشكيل البنية المطلوبة. في تقنية الاستبدال الأنيوني، أُعيد بناء طبقة الـ LDH بسبب قابليتها للاستبدال مع الأنيونات اللاعضوية وبالتالي تأثرت عملية الاستبدال بألفة طبقات الـ LDH لشحنة الدواء وحجمه. يشوه هذا النوع من التراص عادة بنية طبقات الـ LDH. في عملية إعادة البناء، تمتلك الأكاسيد المعدنية للـ LDH المتكلسة القدرة على التعرف على بنيتها الأصلية، ونتيجة لذلك هناك أولوية عالية لإعادة هيكلة البنية الطبقية للـ LDH مع الأنيونات اللاعضوية وخاصة CO_2 الموجود في الغلاف الجوي.

أكدت أنماط الأشعة السينية الموضحة في (الشكل 3) تأثير تقنية التحضير في نسبة اندماج الدواء. أشارت غياب قمم التباعد القاعدية لـ LDH الأصلية (النمط a) من النمط b و c إلى اصطناع ناجح للمواد المُركّبَة دواء -LDH مع اندماج أحادي الطور. عكست قمم الانعراج القوية للنمط b تبلوراً جيداً وبنيةً ذات انتظامٍ عالٍ لمنظومة المواد المُركّبَة دواء-LDH المحضرة بوساطة تقنية الترسيب التشاركي. أما في حال استخدام تقنية إعادة البناء، أظهر النمط d قمتين من النوع (003)، إحداها ذات كثافة منخفضة في الزاوية الدنيا تعود إلى الدواء المندمج وتعود الأخرى إلى CO3-LDH بمسافة بينية 7.6 Å. يُشير ذلك إلى احتواء الطبقة البينية للـ LDH على كلٍ من الدواء بتركيز منخفض والكربونات بمحتوىً عالٍ. وبالتالي، فإن طريقة اندماج الدواء لها تأثير كبير جدا على نسبة اندماج الدواء.

الشكل 3. أنماط انعرج أشعة X لمنظومة NO_3–LDH (a) والترسيب التشاركي لـ FFA–LDH (b) والاستبدال الأنيوني لـ FFA–LDHg (c) وإعادة البناء لـ FFA–LDH (d).

6.2. بنية المادة المُركّبَة النانوية لمنظومة دواء-LDH

تم استخدام المجهر الالكتروني للتحقق من بنية المادة المُركّبَة النانوية للمواد المحضرة. يبين (الشكل 4) صور SEM للمواد المُركّبَة NO_3–LDH و FFA–LDH المُصنعَّة. تُظهر الصورة a (الداخلية) صُفيحات سداسية منتظمة وموحدة ومميزة لجسيمات الـ LDH، وهذا الانتظام أكد التبلور الجيد المسجل بوساطة قياسات أشعة X. وسُجِلت أبعاد جسيمات الـ LDH باستخدام المقياس النانوي. عندما تم تكليس الـ LDH اختفت البنية السداسية الصُفيحية للـ LDH (الصورة b) كما فقدت جسيمات الـ LDH تشكيلها المورفولوجي. أما في حالة المواد المُركّبَة لمنظومة دواء–LDH (الصورة c و d و e)، هُدم الهيكل العادي للـ LDH وشُوهِدت تجمعات تتكون من الجسيمات النانوية الصغيرة. قد تُعزى التجمعات السابقة إلى التآثر الهيدروفوبي بين سطح الـ LDH والدواء المُمتز. كما أنَّ التجمعات الظاهرة في الصورة (e) تختلف عن التجمعات الظاهرة في الصورة (c) و(d)، حيث كانت ذات حجم أصغر مع ملاحظة وجود بعض جسيمات الـ LDH المنتظمة. وقد يُعزى هذا الاختلاف إلى تقنية التحضير المُطبقة وتأثير ذاكرة الـ LDH التي تتعرف على البنية الأصلية. أظهرت صور SEM المسجلة باستخدام المقياس النانوي لمنظومة مواد أخرى دواء–

LDH سلوكيات مشابهة. أكدت بشكل قاطع صور SEM المسجلة بنية المواد المُركّبَة النانوية لمواد منظومة دواء–LDH المُصنَّعة.

6.3. تحليل أشعة X للمواد المُركّبَة النانوية لمنظومة دواء-LDH

يوضح الشكل 5 أنماط الـ XRD للـ LDH، الشكل المكلس والمواد المُركّبَة النانوية لـ SUP–LDH المحضرة وفقاً لطرائق الاصطناع المذكورة مسبقاً. يشير النمط (A) إلى تشكيل شكل NO_3 للـ LDH مع انعكاسات (*001*) حادة ومتماثلة. حُسِب التباعد القاعدي باستخدام قانون براغ ($n\lambda = 2d \sin \theta$) ليكون 8.9Å. ونتيجة لاندماج الـ SUP تم توسيع التباعد القاعدي d ليصبح 22.6Å. وقد حُسِبت المسافة البينية للمواد المُركّبَة النانوية SUP–LDH من خلال طرح سماكة الطبقة اللاعضوية (4.8Å) (Miyata, 1975) من التباعد d_{003}– وكانت القيمة المحددة 17.8 Å بصرف النظر عن تقنية التحضير.

وكانت المسافة البينية لـ SUP–LDH أكبر من الطول الجزيئي لـ SUP (12.8 Å). ومع ذلك تربط LDH أنيوناتها البينية من خلال التبادلات الكهربائية (Costantino et al., 1998). يمكن تخمين بأن جزيئات SUP كُدِست داخل LDH كطبقة أحادية بترتيب متداخل متناوب من خلال ربط زمر الكربوكسيل لـ SUP مع الطبقات الموجبة لـ LDH كما هو مُوضح في (الشكل 6). بينت تقنية التبادل الأنيوني (نمط c) الطور الوسطي (monophase) للمواد المُركّبَة النانوية دواء–LDH. استُبدِلت أنيونات NO_3 بالكامل من قبل أنيونات الدواء مما يبين سهولة مغادرة زمرة NO_3. يُعتبر التوسيع غير المتناظر للانعكاسات القاعدية (003 و006) نموذجياً للمواد المُركّبَة لـ LDH مرافق باضطراب توربوستراكتيكي (turbostratic disorder) (Warren & Bodenstein, 1966; Hines et al., 1997). بينت هذه النتيجة بوضوح أنَّ آلية التبادل الأنيوني شوشت عملية التراص للدواء داخل طبقات LDH.

على عكس تقنيتي الترسيب التشاركي والتبادل الأنيوني، أُخضعت الأكاسيد المعدنية الناتجة من خطوة التكليس إلى عملية إعادة بناء. أظهرت الأشعة السنية (نموذج e) مواد مُركّبَة نانوية ثنائية الطور تتألف من دواء–LDH (الزاوية الدنيا، d_{003} = 22.6 Å) وCO3–LDH (الزاوية العليا، d_{003} = 7.6 Å). أشارت الكمية الصغيرة من الدواء المُقحم بأنَّ LDH تُفضل حفظ بنيتها الأصلية (مسافة بينية صغيرة) بدلاً من دمج الأنيونات الكبيرة. يبدو أنَّ أنيونات الكربونات تمتلك أولوية عالية لإنتاج بنية LDH منتظمة أكثر من أنيونات أخرى.

لتجنب استعادة العديد من حيود أشعة X، يكفي وصف النتائج المُستحصلة لمواد مُركّبَة نانوية أخرى دواء–LDH. أكد تحليل الأشعة السنية تشكل المواد المُركّبَة النانوية ASP–LDH وFFA–LDH وSUL–LDH وIND–LDH. تشابه أنماط أشعة X تلك العائدة للمواد المُركّبَة SUP–LDH النانوية، وقد لوحظت الاختلافات في التباعد d وفي المسافة البينية كما هو موضح في الشكل التوضيحي 6.

الشكل.4. صور SEM لـ NO_3–LDH (a)، LDH المكلس (b)، الترسيب التشاركي لـ FFA–LDH (c)، الاستبدال الأنيوني لـ FFA–LDH (d) وإعادة البناء لـ FFA–LDH (e).

الشكل 5. أنماط انعراج أشعة X لـ (a) NO_3–LDH، الترسيب التشاركي لـ SUP–LDH (b)، الاستبدال الأنيوني لـ SUP–LDH (c)، المكلس (d) وإعادة البناء لـ SUP–LDH (e).

الشكل 6. مخطط توضيحي لعملية اندماج بعض مضادات الالتهاب غير الستيروئيدية.

وفقاً لما سبق يمكننا التوصل إلى أن منظومة المواد المُركّبَة النانوية دواء–LDH يتم إنتاجها وفق بنية عالية الانتظام بعملية اندماج أحادية ونسبة تحميل عالية في حال استخدام تقنية الترسيب التشاركي.

6.4. طيف الأشعة تحت الحمراء لمنظومة دواء-LDH متناهية الصغر

تمَّ توصيف منظومة دواء–LDH لاحقاً من خلال مطيافية الـ FT–IR وذلك للتحقق من وجود اندماج للدواء وجمع معلومات كافية عن البنية الجزيئية للمواد المُركّبَة النانوية. أُظهِر، على سبيل المثال، طيف الأشعة تحت الحمراء للمواد المُركّبَة النانوية LDH–SUP والتي حُضِرت بطرائق مختلفة في (الشكل 7). يُوضِّح الشكل (7a) العصابات المُميِّزة لـ LDH–NO3 وبشكل خاص أنماط اهتزاز الطبقة الشعرية (VM–O–M, VM–O) عند 550 و630 و780سم$^{-1}$ (Lin at al., 2006). وعصابة الامتطاط غير المتناظر لنترات الطبقة البينية (vNO3) عند 1365سم$^{-1}$ بالإضافة إلى أنماط الاهتزاز لزمر الهيدروكسيل في طبقات الـ LDH، الانحناء عند 960سم$^{-1}$ والتشوه عند 1610سم$^{-1}$ والامتطاط عند 3440سم$^{-1}$ (Olanrewajuet al., 2000). أظهر طيف FT–IR للـ SUP (الشكل b7) سماتٍ معقدة تحت 1520سم$^{-1}$ ويمكن أن يعزى ذلك إلى انحناء وامتطاط الحلقات العطرية والروابط كربون – كربون وكربون – كبريت وكربون– اكسجين. تمَّ الكشف عن عصابة الامتطاط الاهتزازي التابعة لزمرة الـ COOH عند 1740سم$^{-1}$. وكُشِف عن أنماط اهتزاز الامتطاط الضعيف التابع لمجموعات الالكيل في الـ SUP (VC–H) بين 2870–3060سم$^{-1}$.

ونتيجة لإقحام الـ SUP ضمن طبقة الـ LDH، ظهرت عصابات جديدة كأنماط متناظرة وغير متناظرة لـ COO^- عند 1560 و1670 سم$^{-1}$ على الترتيب، إضافة إلى العصابات المميزة لكل من SUP وLDH. تعتمد شدة العصابات البارزة على كمية الدواء المندمجة، كما أنَّ العصابات كانت حادة في حال استخدام تقنية الترسيب التشاركي والاستبدال الأنيوني مما يشير إلى نسبة تحميل عالية للدواء ضمن طبقة الـ LDH. كما أنَّ عدم وجود أنيونات لاعضوية في الطبقة البينية يشير إلى تشكّل مواد مُركّبَة نانوية أحادية الطور لمنظومة دواء–LDH. ومن ناحية أخرى أظهرت تقنية إعادة البناء (الطيف e) اهتزاز التكافؤ لأنيون الكربونات عند 1410سم$^{-1}$ (Del Arco et al.,1993) إلى جانب العصابات المميزة لـ SUP مما يؤكد تشكُّل مواد مُركّبَة نانوية ثنائية الطور. إنَّ وجود عصابة الكربونات رغم التدابير المُتخذة في أثناء عملية التحضير يدل على الانتقائية العالية للـ LDH بالنسبة لأنيون الكربونات (Miyata,1980). عكست العُصابات الضعيفة للدواء مساهمة طبقته البينية المنخفضة. ختاماً، أشارت المعلومات عن البنية الجزيئية للمواد المُركّبَة النانوية لمنظومة دواء–LDH إلى اندماج جزيئات الدواء ضمن طبقة الـ LDH وفق نسبٍ مختلفة اعتماداً على تقنية التحميل وتجمعها في طبقات الـ LDH من خلال التفاعلات الكهربائية الحاصلة.

6.5. الخصائص الصيدلانية لمضادات الالتهاب غير الستيروئيدية (NSAIDs) وموادها المُركّبَة النانوية LDH

6.5.1. الثبات الحراري للدواء:

تكمن الأهمية الدوائية لاستخدام مركبات الـ LDH في إمكانية الحفاظ على الدواء ثابتاً في أثناء التخزين، وحُفِظت المحتويات الفعّالة بوساطة البنية الصفائحية. في حال الأدوية المستخدمة، مُنِع نزع الكربوكسيل بطريقة ضوئية (photodecarboxylation) وذلك بسبب التفاعل بين زمرة الكربوكسيلات لـ NSAIDs والشحنات الموجبة للطبقة. تؤمن طبقات الـ LDH، في أثناء التخزين، بيئة ميكرويَّة ذات طبيعة هيدروفوبية ومحددة بدقة للجزيئات المُضيفة، ووفقا لما سبق ضبطت الـ LDH حلمهة الجزيئات المُضيفة وفعاليتها الضوئية (Cavani et al., 1991; Costantino &Nocchetti, 2001). يوضح (الشكل 8) منحنيات الـ TGA ومنحنيات التحليل الحراري التفاضلي لـ LDH وSUP ومنظومة SUP–LDH المُحضّرة وفقاً لتقنية الترسيب التشاركي.

الشكل 7: أطياف الأشعة تحت الحمراء لـ NO3–LDH (a) ودواء SUP (b) وLDH–SUP المُحضَّر بتقنية الترسيب التشاركي (c) وSUP–LD المُحضّر بتقنية الاستبدال الأنيوني (d) وSUP–LDH المحضر بتقنية إعادة البناء (e).

الشكل 8: منحنيات التحليل الحراري الوزني والتفاضلي لمنظومة NO_3–LDH (a) ودواء الـ SUP (b) ومنظومة SUP–LDH المُحضّرة وفقاً لتقنية الترسيب التشاركي (e).

لوحِظ فقدان الوزن في حالة الـ LDH (الشكل 8a) وفقاً لثلاث خطواتٍ أساسية كالتالي: ~11.8% تبدأ عند الدرجة 90ºC ليصل إلى الحد الأقصى عند الدرجة 130ºC وتنتهي عند الدرجة 170°C (فقدان جزيئات الماء المُمتزة فيزيائياً) (Darder et al., 2005) و~4% من 170 إلى 270°C (فقدان جزيئات ماء الطبقة البينية) و39% من 270°C–620 (عملية نزع الهيدروكسيل وتفكك أنيونات الطبقة البينية) (Lopez et al., 1997). ولوحِظ تشكّل أكاسيد MgO و$MgAl_2O$ في بقايا الـ TGA من خلال قياسات انعراج الأشعة السينية (الشكل 9). كانت الأكاسيد الناتجة على توافق مع الدراسات المرجعية السابقة (Labajoset al., 1992).

يتغير منحني الـ TGA بشكل ملحوظ (الشكل 8c) بعد اندماج الـ SUP ضمن الـLDH. حيث تتناقص كمية الماء الموجودة في الطبقة البينية، ويُعزى ذلك ربما إلى الطبيعة الهيدروفوبية لـ SUP المندمج، ويزداد فقدان الوزن الإجمالي من 55% إلى 97% في المرحلة النهائية، وقد تغيرت درجة الحرارة البدائية لتفكك الدواء نحو قيمة أعلى (من 190ºC إلى 245ºC). ولوحِظت تغيرات مشابهة في منحنيات الـ TGA للعينات المُحضَّرة بتقنية الاستبدال الأنيوني وتقنية إعادة البناء. لوحِظت الاختلافات في انخفاض الوزن المفقود تبعاً لكمية الدواء القليلة المندمجة ووجود الكربونات كمُكوِّن للطبقة البينية إلى جانب الدواء في حالة تقنية

إعادة البناء. ووفقاً لذلك تم تعزيز ثباتية الـ SUP ضد التفكك الحراري بعد صياغة المواد المُركّبَة LDH النانوية.

الشكل 9. نمط أشعة X لما تبقى من $LDH-NO_3$ بتحليل TGA

6.5.2. الإيتاء الدوائي لـ NSAIDs وموادها المُركّبَة النانوية LDH

تمت مراقبة سلوك الانحلال للدواء النقي ومنظومة المواد المُركّبَة النانوية دواء–LDH في الأوساط الموقية التالية: المحلول الموقي A المحاكي لوسط انحلال المعدة (100 مل من المحلول الحاوي على مزيج من 100.0 ميلي مول HCl و100.0 ميلي مول KCl، وقطرات من محلول HCl تركيزه 10.0 ميلي مول لضبط درجة حموضة الوسط عند قيمة Ph = 2.0) والمحلول الموقي B المحاكي لوسط انحلال الاثنا عشري (100 مل من المحلول الحاوي على مزيج من 100.0 ميلي مول من $NaHCO_3$ و100.0 ملغ من NaCl وقطرات من HCl تركيزه 50.0 ميلي مول لضبط درجة حموضة الوسط عند قيمة pH = 6.0) والمحلول الموقي C المحاكي لوسط انحلال الأمعاء الدقيقة (100 مل من المحلول الحاوي على مزيج من 100.0 ميلي مول من $NaHCO_3$ و100.0 ملغ من NaCl وقطرات من HCl تركيزه 50.0 ميلي مول لضبط درجة حموضة الوسط عند قيمة pH = 8.0). تم اعتماد مكونات المحاليل الموقية الأنيونية بناء على معطيات الدراسات السابقة (Vatieret al.,1992; White, 1980). باعتبار كل من الجرعات اليومية المعتادة للأدوية التي تم اختيارها ونسبة الدواء المندمجة في الـ LDH، أُجريت تجارب التحرر باستخدام كميات مناسبة من المواد المُركّبَة النانوية لمنظومة دواء–LDH وذلك لدراسة تأثير الـ LDH على خصائص تحرر الدواء وللتأكد من الحصول على تأثير علاجي مناسب. ووفقاً لذلك تم إجراء تجارب التحرر كما يلي: باستخدام دورق مقعر من الأسفل، تُبعثر عينة من 100.0 ملغ من الدواء أو 200.0 ملغ من المواد النانوية المُركّبَة لمنظومة دواء–LDH، في 100 مل من محلول موقي درجة حرارته 36.8 ± 0.1°C مع التحريك الثابت بمقدار 80 rpm. يؤخذ 1.0 مل من محلول العينة من وسط التحرر، في فترات متقطعة مناسبة، ويُرشّح بوساطة ورق ترشيح ميكروئي أبعاده 0.45 mμ للتخلص من الجسيمات غير المنحلة. تُمدد الرُشاحة وتُحضّر ليتم تحليلها باستخدام جهاز الـ UV. ويتم تعويض مباشرة الجزء المسحوب من خلال استخدام حجم مساوٍ من المحلول الموقي المستخدم، والذي يُوازَن عند نفس درجة حرارة التفاعل. أُنجِزت تجربة الانحلال لكل عينة في كل محلول موقي مرتين (Berber et al., 2010).

يُوضِّح الشكل 10 (الجزء العلوي) ذوبانية بودرة دواء الـ SUP في أوساط مختلفة. حيث كانت الذوبانية منخفضة جدا في المحلول الموقي A (~6%) ويُعزى ذلك إلى الخصائص الحمضية لـ SUP. بينما نحصل على ذوبان كامل خلال 30 دقيقة في

الوسط الموقي B وخلال 25 دقيقة في الوسط الموقي C بسبب نزع بروتون لزمرة الكربوكسيل عند قيمة pH (s) مرتفعة. وتُشير هذه الملاحظات إلى عملية انحلال غير مضبوطة لـ SUP في الجهاز الهضمي بعد تناول الدواء. ويُوضِح الشكل 10 (الجزء الأسفل) تحررَ دواء الـ SUP من المواد المُركّبَة LDH النانوية المُحضَّرة بتقنية الترسيب التشاركي. وقد لاحظنا تغيراً كبيراً في كمية الدواء المنحلة مع الزمن. حيث تحرر نحو 32% و53% و71% بعملية مضبوطة خلال الـ 12 ساعة في المحلول الموقي A وB وC على الترتيب. يعتمد تحرر دواء الـ SUP المُقحم على كلٍ من نوع الوسط الأنيوني وخصائص المواد المُركّبَة LDH النانوية. ومع ذلك فإن الـ LDH تملك انتقائية تبادل أنيوني للكربونات مقارنة مع الكلوريد (Kaneyoshi& Jones, 1998; Miyata,1983; Wang et al., 2009)، حيث كان تحرر الدواء في المحلول الموقي B وC أكبر مما هو عليه في المحلول الموقي A. بالإضافة إلى ذلك، حددت البنية الجزيئية الطبقية لـ LDH اندماج الدواء وفق اتجاهات ثنائية الأبعاد. يمنع، مثل هذا النوع من التراص، الدواء من التبلور ضمن طبقات الـ LDH. ونتيجة لذلك يتحرر الدواء ببنية عديمة الشكل مناسبة للانحلال.

أظهرت دراسات التحرر للأدوية الأخرى ذات المواد المُركّبَة LDH النانوية سلوكاً وتغيرات مشابهه لما أظهره دواء الـ SUP قبل وبعد تشكّل المادة المُركّبَة LDH النانوية. وقد لوحِظت الاختلافات فقط في كميات الدواء المتحررة وأزمنة التحرر. ارتبطت خصائص التحرر المُحسّنة للمواد المُركّبَة LDH–دواء النانوية الأخرى بنوع الوسط الأنيوني وخصائص المادة المُركّبَة LDH النانوية.

السؤال الذي يطرح نفسه الآن: كيف يمكن للـ LDH أن تزودنا بعملية تحرر منضبط للدواء المندمج؟ مما لا شك فيه، يكمن مفتاح الإجابة في آلية الاستبدال. خفّضت الحدود الطورية التي تشكلت بين الطبقة الداخلية (دواء–LDH: بمسافة d كبيرة) والمنطقة الخارجية (LDH المُستبدَل: بمسافة d صغيرة) خلال عملية الاستبدال الأنيوني، من كمية الدواء المتحررة مع الزمن، وبالتالي تُمكّنان من ضبط عملية التحرر (Kaneyoshi & Jones, 1998). يمكننا القول، في هذه المرحلة ومن خلال ملاحظات بيانات التحرر، بأنَّ المواد المُركّبَة LDH النانوية عززت من ذوبانية مضادات الالتهاب غير الستيروئيدية (NSAIDs) وخفّضت من التركيز الموضعي العالي للدواء من خلال ضبط عملية التحرر. خفّضت، إضافة إلى ذلك، مواد الـ LDH من الضرر المعِدي المباشر لأدوية NSAIDs من خلال خصائصها العازلة.

الشكل 10. هيئة تحرر الـ SUP النقي (الجزء العلوي) ومنظومة مواد مُركّبَة نانوية SUP–LDH (الجزء السفلي) في المحلول الموقي A (◊) والمحلول الموقي B (■) والمحلول الموقي C(Δ).

7. التوقعات المستقبلية لـ LDH

مما لا شك فيه، تُعتبر ولادة المواد المُركّبَة النانوية أحد أهم التطورات في مجال العلوم والتكنولوجيا. من بين العديد من الإنجازات البحثية الحاصلة في العقد الماضي والعديد من التطبيقات العملية المحتملة، من المفترض أن تكون التوقعات في مجال البحث في المواد المُركّبَة النانوية مشرقاً للغاية. تُحقق المواد المُركّبَة النانوية الطينية، من الناحية التجارية والصناعية والعلمية، أهمية خاصة من خلال خصائصها التي ذكرت مسبقاً. في الوقت الراهن، وعلى الرغم من إجراء كثير من الأعمال على مواد LDH إلا انه ما زال هناك العديد من الأعمال التي يجب القيام بها وذلك لاستغلال التطبيقات الكامنة بشكل كافٍ.

يوجد ثلاثة محاور مهمة تتعلق بالمعلومات اللازمة لتطوير علم المادة المُركّبَة النانوية LDH. المحور الأول هو تحسين تقنيات الاصطناع الموجودة حالياً وابتكار منهجيات جديدة، ومع ذلك لم يتم اصطناع جسيمات LDH نانوية متجانسة حتى الآن، حيث أكدت الدراسات المرجعية بشكل واضح التأثير القوي لحجم جسيمات LDH النانوية ونسبة توزعها على تطبيقات الـ LDH . وفي هذا الصدد لابُدّ للبحث الأساسي ذي الجودة العالية أن يكون منهجاً لدراستنا. كما ينبغي أن تبقى توجهات العلم الأساسي للمواد المُركّبَة LDH النانوية مفتوحة ومُسيّرة باتجاه تدفق الاستكشاف العلمي لإعداد مواد مُركّبَة نانوية أكثر تطوراً. يعتبر إيجاد أدوات توصيف جديدة من أحد الأمور الواجب التركيز عليها. ومن المعروف لدينا أنّ تحليل الأشعة السينية يعتبر التقنية القياسية الوحيدة لتوصيف المواد المُركّبَة النانوية الطينية. تُثبت القمم العائدة لزمر مُحدَّدة، في بعض الأحيان في أثناء التحليل، من خلال مطيافية الـ IR وليس من خلال الأشعة السينية. وبالتالي ينبغي أن تتوجه المزيد من الأبحاث نحو ابتكار تقنيات قياس حسَّاسة

جديدة. وكتوجه آخر، يؤخذ بعين الاعتبار للبحث المستقبلي للمادة المُركّبَة النانوية LDH، قد يتركز على آلية دعم المركبات الفعالة حيوياً ضمن الطبقات خلال تشكّل المواد المُركّبَة النانوية. اقتُرحت بعض المواد المُركّبَة النانوية لتتشكل من خلال عملية إسناد أحادي الطبقة بينما يتشكل غيرها من خلال عملية إسناد ثنائي الطبقة. في الواقع، يُعتبر الفهم الكامل لآلية التفاعل بين الأنيونات الفعالة حيوياً والطبقات اللاعضوية بالإضافة إلى آلية تقشير الطبقات خلال تشكّل المواد المُركّبَة النانوية، من القضايا الهامة للبحث والتي ستساعد في تحضير مواد مُركّبَة نانوية أكثر تطوراً.

لأننا نؤمن بأن مستقبل الـ LDHs ذات البعد النانوي تحمل ابتكارات جديدة تستخدم في مختلف المجالات، دُعِمت المنظمات المهنية مثل الجامعات ذات الرتبة العالية والمعاهد الأكاديمية لتكفل البحث المتعلق بالمادة المُركّبَة LDH النانوية وتُركِّز عليه.

8. المراجع

Aisawa, S.; Hirahara, H.; Ishiyama, K.; Ogasawara, W.; Umetsu, Y. & Narita, E. (2003). Sugar-anionic clay composite materials: intercalation of pentoses in layered double hydroxide, *J. Solid State Chem.*, 174 (2), 342-348.

Aisawa, S.; Sasaki, S.; Takahashi, S.; Hirahara, H.; Nakayama, H. & Narita, E. (2006). Intercalation of amino acids and oligopeptides into Zn-Al layered double hydroxide by coprecipitation reaction, *J. Phys. Chem. Solids*, 67 (5-6), 920-925.

Ajat, M. M. M.; Yusoff, K. & Hussein, M. Z. (2008). Synthesis of glutamate- zinc-aluminiumlayered double hydroxide nanobiocomposites and cell viability study, *Curr. Nanosci.*, 4 (4), 391-396.

Amidon, G. L.; Lennernäs, H.; Shah, V. P. & Crison, J. (1995). A theoretical basis for a biopharmaceutic drug classification: The correlation of in vitro drug product dissolution and in vivo bioavailability, *Pharm. Res.* 12 (3), 413-420.

Bail, C. L.; Thomassin, J.-H. & Touray, J.-C. (1987). Hydrotalcite-like solid solutions with variable SO_4^{2-} and CO_3^{2-} contents at 50°C, *Phys. Chem. Minerals*, 14 (4), 377-382.

Berber, M. R.; Hafez, I. H.; Minagawa, K.; Mori, T. & Tanaka M. (2010). Nanocomposite formulation system of lipid-regulating drugs based on layered double hydroxide: synthesis, characterization and drug release properties, *Pharm. Res.*, 27 (114), 2394-2401.

Berber, M. R.; Minagawa, K.; Katoh, M.; Mori, T. & Tanaka, M. (2008). Nanocomposites of 2-arylpropionic acid drugs based on Mg-Al layered double hydroxide for dissolution enhancement, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 35 (4), 354-360.

Bettinetti, G. P. & Mura, P. (1994). Dissolution properties of naproxen in combination with polyvinylpyrrolidone, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, 20 (8), 1353-1366.

Bingxin, L.; Jing, H.; Evans, D. G. & Xue. D. (2004). Inorganic layered double hydroxides as a drug delivery system—intercalation and in vitro release of fenbufen, *Appl. Clay Sci.*, 27 (3-4), 199-207.

Boclair, J. W.; Braterman, P. S.; Brister, B. D. & Yarberry, F. (1999). Layer anion interactions in magnesium aluminum layered double hydroxides intercalated with cobalticyanide and nitroprusside, *Chem. Mater.*, 11(8), 2199-2204.

Carlino, S. (1997). The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods, *Solid State Ionics*, 98 (1-2), 73-84.

Cavani, F.; Trifiro, F. & Vaccari. A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, *Catal. Today*, 11 (2), 173-301.

Chen, Q.; Shi, S.; Liu, X.; Jin, L. & Wei, M. (2009). Studies on the oxidation reaction of cysteine in a confined matrix of layered double hydroxides, *Chem. Eng. J.*, 153 (1-3), 175-182.

Choy, J. H. & Son, Y. H. (2004). Intercalation of vitamer into LDH and their controlled release properties, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 25 (1), 122-126.

Choy, J.-H.; Kwak, S.-Y.; Park, J.-S. & Jeong, Y.-J. (2001). Cellular uptake behavior of [gamma.-32P] labeled ATP-LDH nanohybrids, *J. Mater. Chem.*, 11 (6), 1671-1674.

Costantino, U.; Marmottini, F.; Nocchetti, M. & Vivani, R. (1998). New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds: characterization and properties of the obtained materials, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 10, 1439–1446.

Costantino, U.; Nocchetti. M. (2001). *Layered double hydroxides. Present and future* (V. Rives Ed.), Nova Sci. Pub. Co., Inc. New York, pp. 383-412.

Darder, M.; Blanco, M. L.; Aranda, P.; Leroux, F. & Hitzky, E. R. (2005). Bio-nanocomposites based on layered double hydroxides, *Chem. Mater.*, 17 (8), 1969-1977.

Davies, N. M. & Wallace, J. L. (1997). Non-steroidal anti-inflammatory drug-induced gastrointestinal toxicity: new insights into an old problem, J. *Gastroenterol.*, 32 (1), 127–133.

Del Arco, M.; Martin, C.; Martin, I.; Rives, V. & Trujillano, R. (1993). A FTIR spectroscopic study of surface acidity and basicity of mixed Mg, Al-oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcite, *Spectrochim. Acta A: Mol. Spect.*, 49 (11), 1575-1582.

Emre, M. (1998). The gastroprotective effects of tizanidine: an overview, *Curr. Ther. Res.*, 59 (1), 2–12.

Flesken, N., A.; Toshkov, I.; Naskar, J.; Tyner, K. M.; Williams, R. M.; Zipfel, W. R.; Giannelis, E. P. & Nikitin, A. Yu. (2007). Toxicity and biomedical lmaging of layered nanohybrids in the mouse, *Toxicol, Pathol.*, 35 (6), 804-810.

Frost, R. L. & Erickson, K. L. (2004). Thermal decomposition of synthetic hydrotalcites reevesite and pyroaurite, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 76 (1), 217-225.

Geraud, E.; Bouhent, M.; Derriche, Z.; Leroux, F.; Prevot, V. & Forano, C. (2007). Texture effect of layered double hydroxides on chemisorption of Orange II, *J. Phy. Chem. Solids*, 68 (5-6), 818-823.

Hines, D. R.; Seidler, G. T.; Treacy, M. M. J. & Solin, S. A. (1997). Random stacking of a commensurate guest layer in an ordered host: NiAl layer-double-hydroxides, *Solid State Commun.*, 101 (11), 835-839.

Hwang, S. H.; Han, Y. S. & Choy, J. H. (2001). Intercalation of functional organic molecules with pharmaceteutical, cosmeceutical and nutraceutical functions into layered double hydroxides and zinc basic salts, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 22 (9), 1019-1022.

Ito, T.; Sugafuji, T.; Maruyama, M.; Ohwac, Y. & Takahashic, T. (2001). Skin penetration by indomethacin is enhanced by use of an indomethacin/smectite, complex *J. Supramol. Chem.*, 1 (4-6), 217-219.

Kaneyoshi, M. & Jones, W. (1998). Exchange of interlayer terephthalate anions from a Mg-Al layered double hydroxide: formation of intermediate interstratified phases, *Chem. Phys. Lett.*, 296 (1-2), 183–187.

Labajos, F. M.; Rives, V. & Ulibarri, M. A. (1992). Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials, *J. Mater. Sci.*, 27 (6), 1546-1552.

Ladewig, K.; Xu, Z. P. & Lu, G. Q. (2009). Layered double hydroxide nanoparticles in gene and drug delivery, *Expert Opin. Drug Delivery*, 6 (9), 907-922.

Li, F.; Jin, L.; Han, J.; Wei, M. & Li, C. (2009). Synthesis and controlled release properties of prednisone intercalated Mg-Al layered double hydroxide composite, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (12), 5590-5597.

Lin, F. H.; Lee, Y. H.; Jian, C. H.; Wong, J. M.; Shieh, M. J. & Wang, C. Y. (2002). A study of purified montmorillonite intercalated with 5-fluorouracil as drug carrier, *Biomaterials*, 23 (9), 1981-1987.

Lin, Y.; Wang, J.; Evans, D. G. & Li, D. (2006). Layered and intercalated hydrotalcite-like materials as thermal stabilizers in PVC resin, *J. Phys. Chem. Solids*, 67 (5-6), 998–1001.

Lipinski, C. A. (2000). Drug-like properties and the causes of poor solubility and poor permeability, *J. Pharmacol. Toxicol. Met.*, 44 (1), 235-249.

Lipinski, C. A.; Lombardo, F.; Dominy, B. W. & Feeney, P. J. (1997). Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings, *Adv. Drug Delver. Rev.*, 23 (1-3), 3-25.

Liu, Z.; Ma, R.; Osada, M.; Iyi, N.; Ebina, Y.; Takada, K. & Sasaki, T. (2006). Synthesis, anion exchange, and delamination of Co-Al layered double hydroxide: assembly of the exfoliated nanosheet/polyanion composite films and magneto-optical studies, J. Am. Chem. Soc., *128 (14), 4872-4880.*

Lopez, T.; Bosch, P.; Asomoza, M.; Gomez, R. & Ramos, E. (1997). DTA-TGA and FTIR spectroscopies of sol-gel hydrotalcites: aluminum source effect on physicochemical properties, *Mat. Lett.*, 31 (3-6), 311-316.

Lotsch, B.; Millange, F.; Walton, R. I. & O'Hare, D. (2001). Separation of nucleoside monophosphates using preferential anion exchange intercalation in layered double hydroxides, *Solid State Sci.*, 3 (8), 883-886.

Malherbe, F.; Forano, C. & Besse, J. P. (1997). Use of organic media to modify the surface and porosity properties of hydrotalcite-like compounds, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 10 (1-3), 67-84.

Markus, V.; Klaus, K. & Jennifer, B. D. (2008). Dissolution enhancement of fenofibrate bymicronization, cogrinding and spray-drying: comparison with commercial preparations, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 68 (2), 283-288.

Melani, F.; Bettinetti, G. P.; Mura, P. & Manderioli, A. (1995). Interaction of naproxen with α- , β-, and γ-hydroxypropyl cyclodextrins in solution and in the solid state, *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.*, 22 (2), 131-143.

Minagawa, K.; Aoki, Y.; Berber, M. R.; Mori, T. & Tanaka, M. (2009). DNA as a Component of ER Materials, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 149(1), 012023(1-4).

Mitchell, S. A.; Reynolds, T. D. & Dasbach, T. P. (2003). A compaction process to enhance dissolution of poorly water-soluble drugs using hydroxypropyl methylcellulose, *Int. J. Pharm.*, 250 (1), 3-11.

Miyata, S. (1975). The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties-I: The systems Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3^-, Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl^-, Mg^{2+}- Al^{3+}-ClO_4^-, Ni^{2+}-$Al^{3+}Cl^-$ and Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^-. *Clays Clay Miner*., 23 (1), 369–370.

Miyata, S. (1980). Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition, *Clays Clay Miner.*, 28 (1), 50-56.

Miyata, S. (1983). Anion exchange properties of hydrotalcite-like compounds, *Clays Clay Miner*., 31 (4), 305–311.

Mura, P.; Bettinetti, G. P.; Faucci, M. T.; Sorrenti, M. & Negri, A. (2001). Interaction of naproxen with crystalline and amorphous methylated β-cyclodextrin in the liquid and solid state, *Supramol. Chem.*, 12 (4), 379-389.

Mura, P.; Bettinetti, G. P.; Melani, F. & Manderioli, A. (1995). Interaction between naproxen and chemically modified β-Cyclodextrins in the Liquid and Solid State, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 3 (6), 347-355.

Mura, P.; Zerroukb, N.; Menninia, N.; Maestrellia, F. & Chemtob, C. (2003). Development and characterization of naproxen–chitosan solid systems with improved drug dissolution properties, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 19 (1), 67-75.

Nhlapo, N.; Motumi, T.; Landman, E.; Verryn, S. M. C. & Focke, W. W. (2008). Surfactantassisted fatty acid intercalation of layered double hydroxides, *J. Mater. Sci.*, 43 (3), 1033-1043.

Ogawa, M. & Kaiho, H. (2002). Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles, *Langmuir*, 18(11), 4240-4242.

Olanrewaju, J.; Newalkar, B. L.; Mancino, C. & Komarneni, S. (2000). Simplified synthesis of nitrate form of layered double hydroxide, *Mater. Lett.*, 45 (6), 307–310.

Park, M.; Shim, I. K.; Jung, E. Y. & Choy. J. H. (2004). Modification of external surface of laponite by silane grafting, *J. Phys. Chem. Solids*, 65 (2-3), 499-501.

Pignatello, R.; Bucolo, C.; Spedalieri, G.; Maltese, A. & Puglisi, G. (2002). Flurbiprofenloaded acrylate polymer nanosuspensions for ophthalmic application, *Biomaterials*, 23 (15), 3247-3255.

Reinholdt, M. X. & Kirkpatrick, R. J. (2006). Experimental investigations of amino acidlayered double hydroxide complexes: Glutamate-hydrotalcite, *Chem. Mater.*, 18 (10), 2567-2576.

Rives, V. (2002). Characterization of layered double hydroxides and their decomposition products, *Mater. Chem. Phys*., 7(1-3), 19-25.

Semin, D. J.; Malone, T. J.; Paley, M. T. & Woods, P. W. (2005). A novel approach to determine water content in DMSO for a compound collection repository, *J. Biomol. Screen.* 10 (6), 568-572.

Tammaro, L.; Costantino, U.; Bolognese, A.; Sammartino, G.; Marenzi, G.; Calignano, A.; Tete, S.; Mastrangelo, F.; Califano, L. & Vittoria, V. (2007). Nanohybrids for controlled antibiotic release in topical applications, *Int. J. Antimicrob. Agents*, 29 (4), 417-423.

Trikeriotis, M. & Ghanotakis, D. F. (2007). Intercalation of hydrophilic and hydrophobic antibiotics in layered double hydroxides, *Int. J. Pharm.*, 332 (1-2), 176-184.

Tronto, J.; Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; De Paula, C. C. & Valim, J. B. (2001). Organic anions of pharmaceutical interest intercalated in magnesium aluminum LDHs by two different methods, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 356, 227-237.

Tronto, J.; Sanchez, K. C.; Crepaldi, E. L.; Naal, Z. K.; Stanlei, I. & Valim, J. B. (2004). Synthesis, characterization and electrochemical study of layered double hydroxides intercalated with 2-thiophenecarboxylate anions, *J. Phys. Chem.*, 65 (2-3), 493-498.

Uekama, K.; Imai, T.; Maeda, T.; Irie, T.; Hirayama, F. & Otagir, M. (2006). Improvement of dissolution and suppository release characteristics of flurbiprofen by inclusion complexation with heptakis (2,6-di-O-methyl) -β-cyclodextrin, *J. Pharm. Sci.*, 74 (8), 841-845.

Vatier, J.; Malikova-Sekera, E.; Vitre, M. T. & Mignon, M. (1992). An artificial stomachduodenum model for the in-vitro evaluation of antacids, *Aliment. Pharmacol. Ther.*, 6 (4), 447–458.

Wang, S. L.; Liu, C. H.; Wang, M. K.; Chuang, Y. H. & Chiang, P. N. (2009). Arsenate adsorption by Mg/Al-NO3 layered double hydroxides with varying the Mg/Al ratio. *Appl Clay Sci.*, 43 (1), 79–85.

Warren, B. E. & Bodenstein, P. (1966). The shape of two-dimensional carbon black reflections, *Acta Cryst.*, 20, 602-605.

Wei, M.; Guo, J.; Shi, Z.; Yuan, Q.; Pu, M.; Rao, G. & Duan, X. (2007). Preparation and characterization of L-cystine and L-cysteine intercalated layered double hydroxides, *J. Mater. Sci.*, 42 (8), 2684-2689.

White, J. F. (1980). Bicarbonate-dependent chloride absorption in small intestine: ion fluxes and intracellular chloride activities, *J. Membrane Biol.*, 53 (2), 95–107.

Xia, S.-J.; Ni, Z.-M.; Xu, Q.; Hu, B.-X. & Hu, J. (2008). Layered double hydroxides as supports for intercalation and sustained release of antihypertensive drugs, *J. Solid State Chem.*, 181 (10), 2610-2619.

Xu, Z. P.; Walker, T. L.; Liu, K.-l.; Cooper, H. M.; Lu, G. Q. M. & Bartlett, P. F. (2007). Layered double hydroxide nanoparticles as cellular delivery vectors of supercoiled plasmid DNA, *Int. J. Nanomed.*, 2 (2), 163-174.

Yahaya, A. H.; Bin-Hussein, M. Z. & Seh, W. S. (2003). Ion exchange study of carbonate, nitrate and dioctyl sulfosuccinate with anthraquinone-2-sulphonate encapsulated in inorganic layered structures, *J. Phys. Chem. Solids*, 64 (7), 1113-1118.

Zhang, H.; Pan, D. & Duan, X. (2009). Synthesis, characterization, and magnetically controlled release behavior of novel core-shell structural magnetic ibuprofenintercalated LDH nanohybrids, *J. Phys. Chem. C.*, 113 (28), 12140-12148.

Zhang, H.; Pan, D.; Zou, K.; He, J. & Duan, X. (2009). A novel core-shell structured magnetic organic-inorganic nanohybrid involving drug-intercalated layered double hydroxides coated on a magnesium ferrite core for magnetically controlled drug release, *J. Mater. Chem.*, 19 (19), 3069-3077.

Zou, K.; Zhang, H. & Duan, X. (2007). Studies on the formation of 5-aminosalicylate intercalated Zn−Al layered double hydroxides as a function of Zn/Al molar ratios and synthesis routes, *Chem. Eng. Sci.*, 62 (7), 2022-2031.

XVI. الجزئيات الشجرية الدِندريمرات (Dendrimers) في مكافحة فَيروس العَوَزِ المَناعِيِّ البَشَرِيّ (فَيروسُ الإيدز)

فولها دزميتروك[1]، ديمتري شجاربين[1]، إلزبيتا بيدزيواتر–ويربيكا[2] وماريا برايزيوسكا[2]

[1]معهد الفيزياء الحيوية وهندسة الخلية لـ NASB، روسيا البيضاء

[2]جامعة لودز، بولندا

1. مقدمة

أسْفَرَ فَيروس العَوَزِ المَناعِيِّ البَشَرِيّ (HIV)، وهو فيروس ارتجاعي كُشِف عنه سريريّاً في عام 1980 وتبيَّن أنَّه العامل المُسبب لمتلازمة العَوَزِ المَناعِيِّ المُكتسب (الايدز) (AIDS)، عن أكثر من 25 مليون حالة وفاة في عام 2005. لدى أكثر من 33 مليون شخص، في الوقت الراهن، إصابة بفَيروس العَوَزِ المَناعِيِّ البَشَرِيّ، ونحو 2.6 مليون شخص لديهم إصابة جديدة ووفاة 1.8 مليون من الاضطرابات المرتبطة بالايدز في عام 2009. يُحسَّن العلاج المضاد للفيروسات (ART) إلى حدٍّ كبير، والمتاح منذ منتصف التسعينيات، نوعية الحياة للأشخاص المصابين بفيروس HIV ويُقلِّل من الوفيات. ومع ذلك، هناك العديد من القيود للحصول على الشفاء من الإصابة بفيروس HIV بما في ذلك المقاومة للأدوية وارتفاع معدل الطفرات الفيروسية وعدد محدود من الأهداف والتوافر الحيوي المنخفض لبعض المركبات ووجود الخزّانات الفيروسية وآثار جانبية شديدة. يضمن عجز الأدوية للعلاج ذي الفعالية العالية والقياسي المضاد للفيروسات الارتجاعية (HAART) كي ينفذ إلى بعض الخلايا، استمرار تكاثر الفيروس بالرغم من إمكانية تخفيض الحمل الفيروسي المشترك إلى مستويات غير قابلة للكشف [Finzi, 1997]. بالإضافة إلى ذلك ونظراً للتكلفة العالية للعلاجات الحالية لفيروس HIV وتعقيداتها، فإنَّ أقل من 5% من المرضى المصابين بفيروس HIV في جميع أنحاء العالم يتلقون علاجاً مضاداً للفيروسات الارتجاعية ، وهناك قيود صارمة لوصول مثل هذه الأدوية إلى البلدان المتخلفة. لذلك يُمثِّل تطوير لقاحات وقائية وعلاجية تحدياً هائلاً للباحثين في مجال الايدز. ويعتبر وضع علاجات جديدة من أحد الأهداف الرئيسة في أوروبا، وقد عُنيت دراسات متعددة بتكنولوجيا النانو مع العلاج الجيني المقترح كبديل جيد يمنع بشكل فعَّال التعبير الجيني بطريقة متسلسلة مُحددة. الدندريمرات، وهي تصنيف جديد من جزيئات البوليمر، مرشَحة مُمكنة لتطوير لُقاحات مُضادة للفيروسات الارتجاعية الوقائية حيث تمتلك وسائل النقل مستوى سُمِّيَّة خَلَوِيَّة منخفضة ونشاط مُستهدف. الهدف من هذا الفصل هو تلخيص الدراسات المتعلقة بالدندريمرات وتطبيقاتها كعلاج ضد HIV–1.

2. وباء HIV-1 فشل HAART ضرورة وجود أسلوب جديد للعلاج

يتكون العلاج التقليدي المضاد للفيروسات الارتجاعية من مجموعة أدوية مضادة للفيروسات لخفض عدد وفيات المرضى المصابين بـ HIV–1 [Palella et al., 1998] مع خليط من الأدوية والتي تتداخل مع المراحل المتنوعة لدورة حياة الفيروس في وقت واحد. لذلك استُهدِفت العلاجات المضادة للفيروسات الارتجاعية (ART) لمنع الخطوات الأساسية لدورة تكاثر الفيروس: الربط والدمج بخلية المُضيف الهدف CD4 T والاستنساخ العكسي للحمض النووي الريبي RNA الفيروسي والتكامل من الحمض النووي DNA الفيروسي إلى الحمض النووي المُضيف DNA. من أجل فهم أفضل للأساليب الحديثة كالعلاجات المرتكزة على الدنديرمرات، نحتاج إلى وصف موجز لدورة حياة الفيروس.

الخطوة الأولى في دورة حياة الفيروس هي المرفق واندماج الغلاف الفيروسي ودخوله لاحقاً إلى الخلية المناعية. تربط

مستقبلات CD4 بروتينات gp120 بالسطح الفيروسي والتي تمكّن من تفاعلات إضافية مع بروتينات المستقبل التشاركي، وهي بالدرجة الأولى CCR5 و CXCR4 [Eckert et al., 2001]. بعد ارتباط سطح الفيروس بمستقبلات CD4 (CD4–virus)، تبدأ تغيرات هيئوية (conformational) في بروتين gp 120 بإدماج غشاءين بوساطة إعادة توجيه بروتين gp41 عبر الغشاء. تعتبر هذه الخطوة هدفاً للعلاج الوقائي وللأدوية وهناك عدد من مثبطات دخول الفيروس HIV كموضوع للتجارب السريريَّة. ومن بين هذه المثبطات Enfuvirtide و Sifurvitide (هما قالبان لسطح غلاف البروتين السكري 41 للفيروس HIV–1 ومعتمدين حالياً) [Lalezari et al., 2003] و Aplaviroc و Vicriviroc و Maraviroc وهؤلاء مُناهِضات للمستقبل التشاركي المضيف CCR5 [Liu et al., 1996; Dean et al., 1996] و AMD11070 (وهو مناهض CXCR4 في المرحلة الثانية من التجارب السريريَّة) [De Clercq, 2003; Hendrix et al. 2004] ويجري تطوير أدوية أخرى كمثبطات مرتبطة بالدخول والاندماج ويُنتظر الموافقة عليها [Esté & Telenti, 2007].

تنسخ المُنتَسِخة العكسية الفيروسية شريط RNA المفرد إلى شريطيّ DNA. تُقسم مثبطات الـ RT إلى مجموعتين مختلفتين جذرياً: نوكليوزيدات (NRTI) وغير النوكليوزيدات (NNRTI)، حيث اعُتمِد AZV بعد ست سنوات من اكتشاف HIV–1. تُمثِل NTRIs النوكليوزيدات، وتستطيع تلك التقليدية الطبيعية (mimic natural) على التنافس معهم. يعتمد نشاط النوكليوزيدات وفعَّاليتها وسميّتها بشكل كبير على تصميم الـ NTRI، وقد طُوِّرت NNRTIS لمحاربة الفيروس انتقائياً. كما هو معتمد، تُقلِّل RTs الحِملّ الفيروسي بشكل فعَّال لكن العوامل المُقيدة لهذا الحمل هي: السميَّة والحركية الدوائية وتخليص الدواء والجرعة والتكلفة والالتزام بالدواء، وتبقى العقبة الرئيسة هي المقاومة المتعددة [Basavapathruni & Anderson, 2007]. يمكن لنقل RTs باستعمال وسائل غير سامة أن تُحسن الأثر السريريّ كثيراً.

عندما يُصنّع ولمرة واحدة، يُدمج DNA الفيروسي في معقَّد قبل التكامل ليتمَّ نقله إلى النواة. تُسهِّل البروتينات الفيروسية نقل وتكامل سلاسل DNA إلى الجينوم العائل. يتم إنتاج mRNAs، في مرحلة متأخرة، ويغادر النواة ليخضع إلى ترجمة واصطناع البروتين. وبعد تبرعم الجسيم الفيروسي، يغادر DNA الفيروسي الخلية عبر ايماس (exocytosis).

يتم لاحقاً ترميز جينوم HIV بوساطة شريط مفرد من RNA [Turner & Summers, 1999]. ومع ذلك، يمنع العلاج HAART المرضى المصابين بفيروس HIV–1 من شفائهم الكامل [Sekaly, 2008]، ويترافق هذا العلاج بآثارٍ جانبية خطيرة من ضمنها السُميَّة المُتقدِّريَّة (mitochondrial toxicity) والاعتلال العضلي [Scruggs & Dirks Naylor, 2008] والحثلُ الشحميّ (lipodystrophy) [Mallewa et al., 2008] المرتبط بمقاومة الأنسولين، وتشوهات الدهون [Mallon, 2007] ويُحدِث أيضاً إصابة في الكبد [Inductivo–Yu & Bonacini, 2008]. لذلك لابدَّ من أساليبٍ جديدة لمعالجة الأفراد المصابين بفيروس HIV، لتكون هذه الأساليب انتقائية وتؤثر فقط على الخلايا المُصابة أو ألّا تتمتع بأي تأثيرات على الخلايا السليمة. قد يكون مفيداً استخدام أنظمة علاج للفيروس تعبر الحاجز الدماغي الدموي واستخدام العلاج الجيني [Strayer et al., 2008] أو قد يكون نقل الدواء، باستعمال بُنى نانوية، بدائلَ حقيقية للعلاج.

3. العلاج الجيني: آلية تدّخل الـ RNA

العلاج الجيني هو تقنية لاستبدال الجينات الطافرة في الخلايا والأنسجة، وقد استُخِدم لعلاج الاضطرابات مثل مرض الزهايمر ومتلازمة باركنسون [Kelly, 2007]. القدرة على إصلاح المورِّثات داخل الخلية هي طريقة ممكنة وجديدة لعلاج الخلايا والأنسجة والتي تمتلك أنماطاً جينية شاذة. يرتكز العلاج الجيني على مقاربتين مختلفين نظرياً. تقترح الطريقة الأولى، وتدعى بزيادة سرعة

التعبير الجيني (up–regulation)، نقل الحموض النووية أو تركيبات موافقة للتعبير عن أهمية المُورِّثة باستعمال مادة مُعزِزة مناسبة وتحت السيطرة، مما يؤدي إلى زيادة الفعّالية المستهدفة، أي في إنتاج بروتين يلعب دورَ الدواء. تتعلق الطريقة الأخرى بنقل مواد وراثية أوليغوميرية مثل oligodeoxynucleotides المعاكس (antisense) أو siRNA (RNA المتداخل القصير) والتي تُسبِّب انخفاضاً في الفعالية المستهدفة مما يؤدي إلى تثبيط تعبير الحمض النووي mRNA الضَّار و/أو اصطناع بروتينات ضارة. بالإشارة إلى تناقص سرعة التعبير الجيني (down– regulation) أو إسكات الجينات، أصبحت هذه الطريقة مفتاحاً لتطوير لقاحات مضادة للسرطان ومضادة لفيروس العوزِ المناعيّ البشري HIV.

استعمل الحمض النووي RNA المتداخل (RNAi) أولاً في النباتات كأداة لتغيير لون زهرة البتونيا [Napoli et al. 1990; Sen & Blau, 2006]. يمتلك RNAi،كأداة إسكات الجينات، تطبيقات علاجية واسعة ويمكن الاستفادة منها في الخلايا الحيوانية [Guo & Kemphues, 1995]. يمكن تطبيق ثلاث آليات داخل الخلية بالاعتماد على نوع الجزيئات المستجيبة: متعدد نوكليوتيدات معاكس ذو الشريط المفرد (ODN) والحمض النووي المتداخل الصغير (siRNA) المعاكس للكود ذو الشريطين والريبوزيمات.

يرتكز تداخل RNA على قدرةِ ODN وsiRNA والريبوزيمات على تحفيزِ تدرُّكٍ محددٍ للحمض النووي mRNA الهدف مع سلسلة مُتمِمَة لشريط أو شريطين من ODN وsiRNA والريبوزيمات. عندما يدخل شريطين طويلين من RNA إلى الخلية يخضعان إلى انقسام بوساطة النوكليازات الداخلية (endonucleases)، مُحدِثاً قطعاً قصيرة الطول ذات شريطين 19–21 زوج أسي (base pair) bp مع نوكليوتيدين بارزين في النهايات 3 من الشرائط أو الجدائل. تتشكل هذه القطع القصيرة المزدوجة، وتدعى بـ siRNA، داخل معقد من بنى حفزية بروتينية مما يؤدي إلى تدرُّك مباشر للحمض النووي mRNA المستهدف والمُتمِم. يستعمل الحمض النووي RNA المتداخل لتنظيم التعبير الجيني وكوسيلة لتحقيق الجينوم الفعَّال في حقيقيات النوى. كما هو الحال عند الحموض النووية الأخرى، تتعلق إحدى القيود الرئيسة للحمض النووي RNA المتداخل للعلاج الجيني في نقل ODN أو siRNA لداخل الخلايا.

4. الحواجز والناقلات (vector) لنقل الحموض النووية

لشرح ضرورة أنظمة نقل الحموض النووية لابُدَّ من مناقشة الحواجز التي تحول دون نقل الحموض النووية داخل الكائنات الحية. يترافق عادة إدخال الحمض النووي الحر إلى الكائن الحيّ بالتدرك الإنزيمي. علاوة على ذلك، لا تستطيع مستجيبات RNAi عبور الأغشية البيولوجية بسهولة بسبب شحنتها السالبة القوية مما يؤدي إلى امتصاص خلوي ضعيف. لذلك من الضروري أن تحافظ عوامل النقل على الفعّالية البيولوجية للأدوية وتعزز من أنشطة النفوذ إلى الخلية وهكذا تكون تقنية RNAi فعَّالة، ويتطلب ذلك وجود ناقلات لتغليف الحمض النووي ونقله. تساعد الناقلات على نقل الحمض النووي إلى المناطق الضرورية لتوضُّعِه وتوفِّر نقله إلى داخل الخلية بشكل فعَّال، وبالدرجة الأولى إلى النواة. تتمتع الناقلات الفيروسية بفعَّالية عالية ولكنها تتضمن، كنقاط ضعف، استمناع (immunogenicity) وسرطنة عاليتين في الجسم الحي [Mulligan, 1993; Briand & Kahn, 1993]. تتميز النظم (غير الفيروسية) الاصطناعية مقارنة بالنظم الفيروسية بفعّالية منخفضة ولكنها تتميز بسلامة ومرونة عاليتين [Eliyahu et al., 2005]. يُزوَّد عادة تغليف الحموض النووية بتفاعل كهربائي راكد من مجموعات الفوسفات الأنيونية مع الشحنات الموجبة على الناقل الاصطناعي مما يؤدي إلى تشكل معقد.

معقدات الحمص النووي مع الجسيمات الشحمية، والبوليمرات الخطية الكاتيونية المتنوعة هي من الناقلات غير الفيروسية

الأكثر استخداماً. تُسمى المعقدات مع الجسيمات الشحمية بلبيوبلكسز (lipoplexes) وتسمى المعقدات مع البوليمرات الخطية ببولي بلكسز (polyplexes). ومع ذلك، أدّى تطور تكنولوجيا النانو إلى ظهور مواد مركَّبة جديدة من الدندريمرات لنقل المورِّثة [Eliyahu et al., 2005].

5. الدندريمرات كصنف جديد من الجسيمات النانوية لنقل الدواء والمورِّثة

يؤدي تطبيق تكنولوجيا النانو في علم الأحياء والطب إلى ظهور أجهزة جديدة وأنظمة فوق جزيئية وبنى ومعقدات ومواد مُركَّبة. الدنديريمرات (من اليونانية "تغصُّن" – شجرة و"meros" – فرع) هي أمثلة ممتازة للمواد المركبة النانوية التكنولوجية [Newkome et al., 1986; Tomalia, 1995; Fischer & Vogtle, 1999]. الدندريمرات كروية الشكل، لها بنية هندسية (topological) تتشكل من فروع مؤلفة من وحدات ثانوية مونومرية متشعبة إلى الجوانب من النواة المركزية (شكل 1). يمكن تعيين خصائص الجزيئات الضخمة المُصنعَّة مسبقاً وبدقة بالاختيار المناسب للمونومرات والمجموعات الوظيفية [Newkome et al., 1986; Tomalia, 1995; Fischer & Vogtle, 1999; Bosman et al., 1999]. يمكن تمييز السمات التالية في الدندريمرات: (i) سطح متعدد التكافؤ يحتوي على عدة مواقع من المحتمل أن تكون فعَّالة، (ii) مُغلّفات محيطة بالنواة، (iii) النواة مع الأغصان المرتبطة.

الشكل 1: بنية الدندريمر. (1) النواة ، (2) التجاويف الداخلية، (3) المجموعات السطحية

قد استُخدمت استراتيجيتان رئيستان في أثناء اصطناع الدندريمر: طريقة التشعب، حيث يبدأ نمو التغصُّن من النواة، وطريقة التقارب حيث تنضم الفروع النهائية للدندريمر إلى النواة. وفقاً لطريقة التشعب المقترحة من قبل مجموعة Tomalia وVogtle [Tomalia, 1995; Fischer & Vogtle, 1999]، يتضمن اصطناع الدندريمر ارتباط الوحدات المونومرية في بنية نصف قطرية من فرع إلى آخر باتباع قواعد محددة، حيث يتزايد حجم الدندريمر خصوصاً من طبقة إلى أخرى (من جيلٍ إلى آخر).

ووفقاً لطريقة التقارب المقترحة من قبل Hawker و Frechet [Hawker & Frechet, 1990]، تنضم الفروع إلى النواة في المرحلة الأخيرة من العملية وتُشكِّل الدندريمر، وتنمو الفروع أولاً في أثناء اصطناع الدندريمر.

هناك خاصية مفيدة للدنديريمرات وهي اعتماد لزوجة محاليلها على الكتلة الجزيئية والتي تختلف عنها في حالة البوليمرلت الخطية [Frechet, 1994]. توصف لزوجة المحلول للبوليمرات الخطية بدالة أسّيّة $\eta \sim CN$ حيث C هي تركيز البوليمر و N هي متغير أسي $(1 < N < 10)$، ولكن لزوجة محاليل الدندريمر توصف بتابع خطي $\eta = \eta 0(1 + k\varphi)$ حيث k هو ثابت و φ هو الكسر الحجمي للطور المتشتت. تبين أنه عند زيادة توليد الدندريمر (الكتلة الجزيئية) تبدأ لزوجة المحلول بالتناقص عند نقطة معينة. ويعتبر هذا التأثير نتيجة للأبعاد الكروية للأجيال العالية من الدندريمر [Matthews et al., 1998].

فيما يتعلق بالتعديلات، قد تمَّ تصنيع أكثر من 100 نوع من الدندريمرات، رغم أنَّ هناك خمس عائلات شائعة.

ترتكز دندريمرات البولي أميد أمين (PAMAM) على نواة ثنائي أمين ايتلن، وأُعِدّت فروعها من ميتيل أكريلات وثنائي أمين ايتلن. تمتلك الأجيال النصفية من دنديرمرات البولي أميد أمين مجموعات كربوكسيلية سطحية، بينما تمتلك الأجيال الكاملة مجموعات أمينية سطحية. هناك، في الوقت الحالي، اختيار متوفر من دندريمرات PAMAM مع أنواع متنوعة من المجموعات السطحية. ترتكز دندريمرات بولي ايمين البروبيلن (PPI) [Matthews et al., 1998] على نواة ثنائي أمين بوتيلن ومونومرات بولي ايمين البروبيلن. بالإضافة إلى PPI، هناك اختصار شائع آخر لتلك الدندريمرات وهي DAB (ثنائي أمينو بوتيل) مستنداً إلى اسم النواة وهي متوفرة تجارياً. صُنعَّت الدندريمرات الفوسفورية من قبل فريق Majoral و Caminade [Majoral et al., 2002]، حيث توجد ذرات الفوسفور في النواة وفي فروع الدندريمرات الفوسفورية. ترتكز دندريمرات السيلكون الكربونية على نواة السيلكون ولديها مجموعات الأمونيوم أو الأمين على السطح الخارجي [Ortega et al., 2006]. ترتكز دندريمرات البولي ليسين على الحمض الأميني الليسين ولديها فروع بولي ليسين ومجموعات سطحية [Vlasov, 2006] وهي متوفرة تجارياُ.

تعتمد بنية وخصائص الدندريمرات على الجيل، فتمتلك الأجيال المنخفضة منها شكل مُسطّح وغير متناظر. وعند تقدم الجيل تصبح البنية كروية ومرصوصة بكثافة عند السطح الخارجي. هناك تجاويف فارغة داخل الدندريمرات حيث يمكن للجزيئات العلاجية الصغيرة أن تُحاصَر وتُنقل بأمان إلى الأهداف. هناك ميِّزة أخرى للدندريمرات بأنها أحادية التشتت. إنّ عملية البلمرة التقليدية هي عادة عشوائية وتُنتج جزيئات مختلفة في الحجم، بينما يمكن التحكم بدقة بحجم الدندريمرات وكتلتها الجزيئية في أثناء الاصطناع.

تمتلك الدندريمرات زمراً وظيفية طرفية متعددة والتي تعتبر مسؤولة عن الانحلالية والتفاعلية العاليتين. تتفاعل السلسلة الطويلة للجزيئات، والتي تحتوي على مواقع تفاعل كثيرة، مع الدندريمرات بالالتفاف حولهم كما يحدث عادة للحموض النووية ذات الشريط المفرد وذات الشريطين. تجعل هذه الخصائص الددندريمرات مناسبة للاستهداف ولأنظمة التنسيق الميكروي (microarray systems) وللحفز ولأنظمة نقل الدواء [Matthews et al., 1998].

6. الدندريمرات كعوامل علاجية مضادة لفَيروس العَوَزِ المَناعِيِّ البَشَرِيّ (HIV)

الدندريمرات هي عوامل علاجية مضادة لفيروس HIV. صُنعَّت دندريمرات الـ PAMAM البولي أنيونية لحمض ثنائي كربوكسيل الفينيل (BRI6195) وحمض ثنائي سلفون النفتيل (BRI2923) كمثبطات لدورة التكاثر الفيروسي في سلالات الفيروس HIV−1 المختلفة وفي الخطوط المتنوعة للخلية ومن ضمنها تلك التي تعرض مقاومة النسخ العكسي. يعتمد الإخماد المُقدّم من قبل هكذا جزيئات ضخمة غلى التفاعل بين بروتينات الغلاف gp120 والتي تمنع الخطوات الأولى من عدوى الخلية،

أي ربط الفيروس بالخلايا العائلة. نظراً لاختلاف سرعات نفوذ المركبات BRI6195 وBRI2923 إلى الخلية، يُبدي المركب الأخير فعَّالية مضادة للفيروسات في أثناء النسخ العكسي وخطوات التكامل. قد وُجِد لسوء الحظ أنّ بعض طفرات بروتين الغلاف gp120 تُظهر تبايناً فيما بينها مما يمنع دندريمرات البوليمر PAMAM الموصوف من معالجة المرضى بنجاح وبشكل كامل بعد معالجة الخلايا [Witvrouw, 2000].

صُنِّع صنف جديد من البوليمرات الكاتيونية تدعى بفيولوجين "VIOLOGEN" وتمّ التحقق منها من قبل Asaftei و De Clercq كأدوية مُرشّحة لتكون مضادة للفيروسات. تمثل هذه الجزيئات دندريمرات والتي تنتهي بمجموعة طرفية من سداسي فلور ثنائي بيريدين الفوسفات bipyridiniumhexafluorophosphate والتي تتألف من وحدات "الفيولوجين"، وصُنعت هذه الدندريمرات بمركز من نوع فينيل أو بنزيل حاملة ما بين 1 إلى 90 شحنة بالجزيئة. تبيِّن تثبيط نسخ الفيروس HIV-1 لبعض المكونات في خلايا MT-4 عند EC50 = 0.26 ± 0.08 μM، SI = 75.5. أثبت التحقيق في فعّالية المركبات على الخلايا وحيدة النواة الدموية المحيطية (PBMC) عدم قدرتها على التدخل في دورة حياة الفيروس، موضحاً أنَّ آلية تثبيط الفيروس متعلقة بالتفاعل بين الدندريمرات وسلفات الهيبارين. لذلك استُنتِج بأنَّ مركبات الفيولوجن تعيق التفاعل الكهربائي الراكد لسطوح الخلية والجسيمات الفيروسية. دُرست دندريمرات البوليمرات الكاتيونية في بنيتين فراغيتين: كروية ومتفرعة مشطية. وتبين أنَّ التشكيل المتفرع الكروي هو خاصية متقدمة لجزيئات الدندريمر. ترتبط الأشكال الكرويّة لدنديرمرات الـ "VIOLOGEN" بالغلاف الفيروسي بشكل أفضل من الدندريمرات المتفرعة المشطية، مما يشير إلى زيادة الفعّالية المضادة للفيروس. علاوة على ذلك، هناك محاولات لوقف نسخ الفيروس HIV-1 في الخلايا عن طريق كثافة النشاط الفيروسي المرتبط بالشحنات السطحية، بمعنى فقدان الشحنات المختزلة [Asaftei & De Clercq, 2010].

يطوِّر الفريق العلمي بقيادة البروفسور Majora [Pérez-Anes et al., 2010] نظائر شجرية أو متفرعة ومتعددة التكافؤ وكاتيونية من سيراميد غلاكتوزيل (GalCer) بفعالية مضادة للفيروسات (تثبيط دخول فيروس HIV-1 إلى الخلية المُضيفة) قائمة على معالجة الخلايا الظهارية مع الافتقار إلى مستقبلات CD4. يستهدف فيروس HIV الخلايا المناعية عن طريق تفاعل معين بين بروتين gp120 وزمرة الأمين الطرفية لمجال بروتينات الدم المناعية (immunoglobulin domain) لمستقبلات CD4 [Ho et al., 1995]. لذلك افُترِض بأن وجود هذه المستقبلات هو العامل المُحدِّد للخلايا كي تمتص جسيمات فيروسية صغيرة. لكن وُجِد لاحقاً فَيروس العَوَزِ المَناعِيِّ البَشَرِيّ من النوع 1 كي يرتبط بخلايا (-) CD4. يلعب غليكوزسفينوغلوبيد (glycosphingolipid) GalCer، والمعبّر عنه على نطاق واسع على سطوح الخلايا، دورَ مستقبل بديل لبروتين gp120 [Yahi et al., 1994]. مما يفسِّر لِماذا يعتمد نجاح الإصابة أو العدوى على التفاعل بين GalCer/gp120 في الخلايا مع عرقلة أو غياب المسلك المتوسط CD4(+). واستعمل هذا المفهوم كمحاولة أولى في عام 2000، عندما اختُبِرت غليكودندريمرات البولي سلفات متعددة التكافؤ PPI كمناهضات ربطٍ للفيروس. أشارت النتائج إلى خصائص مثبِّطة وسميَّة خلوية مماثلة كسلفات الديكستران [Kensinger et al., 2004]. أظهرت دراسات حديثة في المختبر أنَّ خصائص تثبيط الفيروس HIV-1 للمركبات، المرتكزة على دندريمرات منتهية بحموض فوسفورية وأجزاء من N- سداسي ديسيل أمينو لاكتيتول N-hexadecylamino (lactitol)، يجعل منها أدوية مُرشَّحة لأن تكون مضادة للفيروسات واعدة. ولكن استدعى انخفاض مؤشراتها العلاجية في الدراسات الخلوية، العلماء لتحوير ثبات التجمعات في المختبر.

أسفرت محاولة أخرى من قبل العلماء لاكتشاف دنديريمرات حديثة مضادة للفيروسات باستعمال سيلوبيوز (cellobiose) ثنائي السكاريد كطبقة طرفية لدنديرمرات البولي ليزين من الجيل الثالث. سمحت السلفتة (sulfation) الإضافية للمجموعات

الطرفية للدنديرمرات بالتفاعل مع السطح الفيروسي كهربائياً وخاصة مع الغلاف البروتيني gp120 المشحون إيجاباً. أظهرت دنديريمرات البولي ليزين فعَّالية مضادة للفيروسات عالية كما هو في حال الأدوية المعتمدة مع الحفاظ على مستوى منخفض من السُميَّة الخلويَّة وإظهار خصائص مضادة للتخثر إضافية. إنَّ المستوى المنخفض من الفعَّالية المضادة للفيروس HIV-1، والفعاليات المضادة للتخثر المسؤولة عن النزيف غير المُتحكم به من العيوب الجوهرية لهذه الطريقة [Han et al., 2010].

يعتبر ما يسمَّى "بحصان طروادة" في الدراسات المختبرية لعلاجات فيروس HIV ذات السميَّة المنخفضة من المفاهيم الجديدة في مجال البحث في فيروس HIV. وقد أثبتت هذه الطريقة أنَّ الحاوية المرتكزة على دنديريمرات البولي ليزين هي الخيار الأمثل لبدء الآليات السامة والتي تتضمن خلايا البروتين النافذة لتثبيط النشاط الشبيه بالكيموتربسين (chymotrypsin-like activity) لبروتيننات الـ *proteasomes*. يتضمن "حصان طروادة" جزيئات صغيرة سامة، كعوامل وظيفية، مترافقة مع قلنسوة فراغية "steric cap" وناقل كبير نسبياً لتجنب الدخول الفوري إلى التجويف الوساطي لبروتينات الـ *proteasomes*. ويُعتقد بأنَّ تفعيل التأثير بوساطة البروتياز الفيروسي عبر تحطيم الارتباط بين العامل والجسيم النانوي، بالرغم من الحاجة إلى مزيد من الفحوص، مطلوبٌ للتحقق من صحة هذا النوع من الطرائق [Buckley et al., 2011].

يوجد في السوق في الوقت الحاضر منتج واحد فقط يرتكز على الدنديريمرات. يُنتج المنتج VivaGel® من قِبل Starpharma ويحمي مُجدَّداً من الأمراض المنقولة جنسياً ومن فيروس العَوَزِ المَناعِيِّ البَشَرِيّ (HIV). والمُنتج عبارة عن هُلامٍ مبيدٍ للجراثيم المهبلية وهو قيد التطوير للوقاية من الإصابات المنقولة جنسياً (STIs) بما في ذلك الإصابة بمرض الهربس التناسلي (genital herpes) والإصابة بفيروس HIV. تمّ تصميم مفهوم منتج VivaGel® لتقديم وسائل آمنة ومُريحة وبتكلفة مناسبة للنساء لحماية أنفسهن من الإصابة بالهربس التناسلي وبفيروس HIV في أثناء ممارسة الجنس. تؤكد استطلاعات أنَّ هناك طلباً كبيراً لمثل هذا المنتج في أوروبا وأمريكا الشمالية بسعر تقديري ما يقارب مليار دولار لمنتجات الوقاية من الأمراض المنقولة جنسياً STI في العالم المتقدم.

7. الثورة المحتملة في توصيل الجينات: الدندريمرات كحاملات للمورثة في العلاج المضاد للفيروس HIV

لم تُعتمد أنظمة النقل المرتكزة على الدندريمرات أو موضوع التجارب السريرية لعلاج فيروس HIV-1 كتطبيق للعلاج الجيني. ومع ذلك فهناك العديد من الدراسات الجارية حالياً لتطوير نواقل أساسها بوليمرات دندريمرية لتحسين نقل الأدوية المعتمدة والحموض النووية، ويمكن لهذه الدراسات أن تشكِّل نهجاً واعداً للتغلب فعلياً على جميع قضايا السلامة المعروفة. هناك العديد من الملخصات البحثية والتي تتعلق بتكنولوجيا النانو [Neves et al., 2010; Mallipeddi & Rohan, 2010; Sharma & Garg, 2010] ولكن لا يُزوِّد أي ملخص الوصف التام والكامل للمشاكل المترافقة. سنحاول في هذه المقطع الفرعي تلخيص جميع المحاولات لتطوير حاملات الحمض النووي الفعالَّة بتطبيق أنواع مختلفة من أجيال الدندريمرات وبتحويرات مختلفة.

يمتلك العلاج المضاد للفيروسات HAART تأثيرات جانبية خطيرة ولا يُوفِّر الشفاء الكامل من الإصابة. وعلاوة على ذلك، غالباً ما تُسبِّب بعض المكونات الطبية المُدرجة في خليط العقاقير للعلاج الكيميائي المضاد للفيروسات (على سبيل المثال NRTIs) اضطرابات عصبية مرضية مُكثفَّة [Cherry et al., 2003] قد تؤدي إلى تدهورٍ في الجهاز العصبي. سوف يُحسِّن استهداف جزيئات الدواء المألوفة مباشرة الخلايا المصابة من سلامتها.

طُوِّرت الحاملات المرتكزة على الدندريمرات لدعم وترشيد وتحسين فعالية الدواء، مع تجنب النتائج الملاحظة للأدوية النقية

والتي أُديرت بدون حاملات خاصة. اقتُرِحت مركبات جزيئية بوليمرية Polymolecular كأنظمة نقل، وصُنِعت جسيمات جِل نانوية Nanogel تتألف من شبكات قابلة للتحلل الحيوي من PEG (بولي غليكول الايتلن) وبلورنيك (Pluronic) –PEI– (بولي ايمين الايتلن)، أي بوليمرات من الشكل PEG–g–PEI و PAMAM–PEI–g–PEG ودُرست من حيث تحليل نقل الدواء. أظهرت دراسات حديثة أنَّ الزيدوفودين (zidovudine) (AZT) والديانوزين (didanosine) (ddl)، وهما نظيرا النوكليوزيد المُعدَّل بالفوسفات المقترنان مع الجِل النانوي، فعَّالان بمعنى الامتصاص الخلوي ويزيدان ويحسِّنان من انتقائية الهدف. وقد خُفِضت أيضاً عملية استنفاذ الحمض النووي للميتوكوندريا mtDNA، المسؤول عن تعزيز الاعتلال العصبي ثلاثة أضعاف بإدارة مثبطات NRTIs مع الحاملات النانوية مفضلاً ذلك عن استعمال حقن NRTI النقي [Vinogr adov et al., 2010]. وقد أثبتت هذه النواقل لتكون أداة واعدة للوصول إلى الخزانات الفيروسية في الجهاز العصبي المركزي (CNS) وقادرة على عبور الحاجز الدماغي الدموي (blood–brain barrier) [McGee et al., 2006] .

إذا أمكن قتل الخلايا المصابة بفيروس HIV–1 بطريقة الاستهداف، تستطيع الخلايا البلعمية النشِطة غير المتكاثرة الناضجة إعادة إنتاج جسيمات فيروسية، والذي يعتبر من أحد أسباب فشل العِلاجات الحالية. قد يكون تطوير حاملات استهداف نانوية ضرورياً للتغلب على هذه المشكلة.

وقد استخدمت دندريمرات الـ PPI المُحوَّرة في النقل المستهدف إلى الخلايا المشاركة في احتباس محفوظ ومرتفع، وتمتلك دندريمرات PPI المشتقة من المانوز (mannosylated) تأثير مضاعف من حيث الهجوم الفيروسي مما يحسِّن من الخصائص البيولوجية للأدوية ويبدي فعَّالية مضادة للفيروسات نظراً لارتباط الدندريمرات المُحدَّد وقدرة نفوذها بوساطة مستقبلات الخلية [Dutta & Jain, 2007]. كما هو مُوضَّح لمعقدات التوفتزن (tuftsin) المقترن والزيدوفودين (zidovudine)، فإنَّ الفعَّالية المضادة للفيروسات لكل مركب على حدا ليست كافية لهما كعوامل مضادة للفيروس HIV في العزل. ولكن يمثلان في حال الترافق طريقة جيدة حيث من المرجّح أن تدخل المرحلة الأولى من التجارب السريريَّة [Fridkin et al., 2005]. تبين أن الدندريمرات المحوّرة بالتوفتزن هي من أكثر الحاملات المتوافقة حيوياً، مما يوضِّح النتائج المُذهِلة في الدراسات المتعلقة بالخلايا البلعمية المصابة [Dutta et al., 2007]. التوفتزن هو رباعي ببتيد (Thr–Lys–Pro–Arg) متعلق بتنشيط البلعم ويرتبط تحديداً بالخلايا البلعمية وهي كريات الدم البيضاء وحيدة النوى ومتعددة النوى. إنّ الترافق المشترك للتوفتزن مع الجيل الخامس من دندريمرات الـ PPI يزيد انحباس (49.3%) من ايفافيرنز (Efavirenz) في التجاويف الداخلية العائدة لعامل النقل مقارنة بكفاءة انحباس تقارب 37.5% للدندريمرات غير المحوَّرة. تُطيل عوامل النقل بشكل ملحوظ تحرر الأدوية غير النوكليوزيدية المضادة لفعل المنتسخة العكسي مثل ايفافيرنز من خلال ضبط إدارة الدواء. يُزوِّد نظام النقل هذا 34 ضعف في زيادة الامتصاص الخلوي وأكثر من 7 أضعاف في ارتفاع النشاط المضاد لفيروس HIV مقارنة بالأدوية النقية بدون حاملات نقل [Dutta et al., 2008].

تُوصّف دندريمرات الـ PPI كعوامل ربط جيدة لبولي ديوكسي نوكليوتيد المعاكس (antisense oligodeoxynucleotides)، محدِثة مُعقَّدات متراصَّة بجوار الشحنة المعتدلة. يمكن لدندريمرات الجيل الثاني والثالث والرابع المنتهية بالزمرة الأمينية أن تَنتج دندريبلكس (dendriplexes) مناسب لتعْداء خلوي (cell transfection) ولإطلاق شحنات بطريقة تعتمد على الوقت [Pedziwiatr–Werbicka et al., 2011]. قد نُشر حتى الآن فقط نتائج المرحلة الأولى، ولا ينبغي أن يقلل هذا من أهمية وإمكانية هذا النهج.

تمتلك معظم دندريمرات البولي أميد أمين (PAMAM) المدروسة إمكانية تثبيط التكاثر الفيروسي عن طريق منع التفاعل بين

الببتيد Tat وعنصر الاستجابة المتمم (TAR) وهو RNA. هذه العملية ضرورية لإنتاج منْتَسَخات فيروسية بالحجم الطبيعي وتكاثر الفيروس. يعتبر إنتاج أدوية جديدة تعطل الربط بين الخلايا مفهوماً جديداً لعلاجات مضادة لفيروس HIV-1 [Zhao et al., 2004].

تعتبر دندريمرات السيلان الكربونية التي تحتوي على مجموعات الأمونيوم أو الأمين على سطحها الخارجي حاملات نانوية وهي ناقلات مناسبة لعلاج جيني ناجح مضاد لفيروس HIV-1. وهي بوليمرات كاتيونية قابلة للذوبان في الماء وتربط بشكل فعّال سلاسل من الحموض النووية الصغيرة. بعد التشكل التام للدندريبلكس (dendriplex)، حُصِّنت مركبات متعدد ديوكسي نوكليوتيد (ODN) لفعل بروتيناتها الرابطة [Shcharbin et al., 2007; Chonco et al., 2007]، وازداد التأثير المثبِّط للتكاثر الفيروسي في الخلايا بوجود البلازما البشرية بنسبة 25-30% بشكل مشابه للتأثير العائد لمركبات ODNs المجرّدة. تمَّ اختبار الجيل الثاني من دندريمرات السيلان الكربونية المنتهية بزمرة أمين (G-NN8 and 2G-NN162)، للحفاظ على القدرة البيولوجية للحمض الريبي siRNAs ليكون له دور في عملية تدخل RNA داخل الخلايا اللمفاوية المصابة، مؤدياً إلى تشكل معقدات قوية مع siRNAs (siP24, siNEF and siGAG1) [Shcharbin et al., 2011]. تُعتبر هذه الدندريمرات معاكسة لمناطق الفيروس HIV المسؤولة عن الرمز أو التعبير البروتيني (protein expression) P24 وnef وgag على التوالي، بأبعاد تتراوح بين 300 و370 نانومتر وعن الوقاية من ريبونوكلياز الهضم وعن انخفاض السميَّة الخلوية بالتراكيز العلاجية (كافية لتثبيط 40% من فيروس HIV) والقدرة الجيدة نسبياً لتثبيط التكاثر الفيروسي في الخلايا وحيدة النواة الدموية المحيطية وابيضاض الدم للخلايا التائية الليمفاوية (human leukemia T lymphocytes). تقود الحلمهة التدريجية لروابط كربون – سيليكون الداخلية إلى تأخر في زمن تحرير الحمولة (cargo liberation) (4-24 ساعة)، الذي سيكون مهماً للعلاج، بما أن الكميات الضرورية من siRNA وODNs ستتناقص، ويعتقد بأن تأثير العلاج سيكون أطول [Weber et al., 2008]. قد ثبت أن دندريمرات G-NN162 المقترنة مع الحمض الريبي siRNA المضاد للفيروسات تعبر الحاجز الدماغي الدموي (BBB) في نموذج مختبري مما يجعل من إمكانية إجراء العلاج الجيني، باستعمال النقل المرتكز على الدندريمرات في الخلايا النجمية البشرية ومكافحة الفيروسات داخل خلايا الجهاز العصبي المركزي، خياراً قابلاً للتطبيق. لا يؤدي التعْداء بالخلايا المصابة وغير المصابة للورم النجْميّ (astrocytoma) إلى سميَّة كبيرة عند معالجتها بالدندريبلكس بكمية تصل إلى 24 ml/μM في حين لوحظ تسلسل في تناقص سرعة التعبير الجيني (down-regulation) للجينات المساعدة (housekeeping gene) GAPDH، مما يشير إلى قدرة الحمض النووي siRNA على ممارسة وظيفته البيولوجية. وفي نفس الوقت وصل تثبيط السلالات HIV X4- و3-NL4 وR5-HIV لفيروسُ العَوَزِ المَناعِيِّ البَشَرِيّ HIV-1 بوساطة الدندريبلكس إلى 80% وهي نفس فعَّالية معالجة الخلايا بـ siRNA. بالرغم من النتائج المتعددة الإيجابية لدندريمرات السيلان الكربونية كأنظمة نقل في الدراسات المخبرية (in vitro)، فلا يزال هذا النهج في مرحلة تجريبية ما قبل السريريَّة. لا تمتلك الدندريبلكس، نظرياً، أقطاراً صغيرة كفاية كي تنفذ بعمق داخل أنسجة الدماغ (brain issues)، ولكن مع ذلك تمَّ عملياً تبيان النقل العابر (transcytosis) لحاجز الدماغ الدموي. علاوة على ذلك، تحدث التعديلات الهيكلية والوظيفية لـ BBB خلال العدوى بفيروس HIV [Jiménez et al., 2010]. يُؤدي الحقن بالدندريمرات النقية إلى ارتفاع معدّل موت الخلية بسبب التفاعلات الكهربائية الساكنة للزمر السطحية الكاتيونية المتعددة وأغشية الخلية المشحونة سلباً، على الرغم من أنه لا يؤثر على الخصائص المحورية للخلايا الجذعية (الناضجة وغير الناضجة) بمعنى ربط المناعات الطبيعية والتلاؤمِيَّة [Pion et al., 2010].

8. الخاتمة

الدندريمرات هي مواد نانوية تتمتع بقدرة كبيرة كي تكون مادة علاجية مضادة للفيروس HIV في المستقبل. لكم بالرغم من تطبيقاتها المحتملة، لا يوجد في السوق حتى الآن إلا منتجاً واحداً فقط أساسه الدندريمرات. يحمي هذا المنتج VivaGel® (Starpharma, Australia) من الأمراض المنقولة جنسياً وفيروس العَوَزِ المَناعِيِّ البَشَرِيّ. نحن بحاجة إلى دراسات منهجية متعلقة بالدندريمرات لتطوير أدوية جديدة ، أساسها الدندريمرات، مضادة للفيروسات الارتجاعية.

9. شكر وتقدير

نال هذا العمل الدعم من قبل مشروع MNT–ERA NET 2007 (بتمويل من المركز الوطني للبحوث والتنمية عدد ERA–NET–MNT/01/2009).

10. المراجع

A. Basavapathruni, K. S. Anderson, 2007 Reverse transcription of the HIV-1 pandemic. FASEB Journal, 21 37953808 , 0892-6638

A. Pérez-Anes, C. Stefaniu, C. Moog, J. P. Majoral, M. Blanzat, C. O. Turrin, A. M. Caminade, I. Rico-Lattes, 2010 Multivalent catanionic GalCer analogs derived from first generation dendrimeric phosphonic acids. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 18 242248 , 0968-0896

A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, 1999 About Dendrimers: structure, physical properties, and applications. Chemical Reviews, 99 16651688 , 0009-2665

B. G. Turner, M. F. Summers, 1999 Structural biology of HIV. Journal of Molecular Biology, 285 132 , 0022-2836

B. Mc Gee, N. Smith, F. Aweeka, 2006 HIV pharmacology: barriers to the eradication of HIV from the CNS. HIV Clinical Trials, 7 142153 , 1528-4336

C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, 1990 Preparation of Polymers with Controlled Molecular architecture. A New Convergent Approach to Dendritic Macromolecules. Journal of the American Chemical Society, 112 76387647 , 0002-7863

C. L. Cherry, J. C. Mc Arthur, J. F. Hoy, S. L. Wesselingh, 2003 Nucleoside analogues and neuropathy in the era of HAART. Journal of Clinical Virology, 26 195207 , 1386-6532

C. Napoli, C. Lemieux, R. Jorgensen, 1990 Introduction of a chimeric chalcone synthase gene into petunia results in reversible co-suppression of homologous genes in trans. Plant Cell, 2 279289 , 1040-4651

C. W. Hendrix, A. C. Collier, M. M. Lederman, D. Schols, R. B. Pollard, S. Brown, J. B. Jackson, R. W. Coombs, M. J. Glesby, C. W. Flexner, G. J. Bridger, K. Badel, T. R. Mac, G. W. Farland, G. Henson, Calandra, 2004 AMD3100 HIV Study Group (2004). Safety,pharmacokinetics, and antiviral activity of AMD3100, a selective CXCR4 receptor inhibitor, in HIV-1 infection. Journal of Acquired Immune Deficiency Syndromes, 37 12531262 , 1077-9450

D. A. Tomalia, 1995 Dendrimer molecules. Scientific American, 272 6266. 0036-8733

D. D. Ho, A. U. Neumann, A. S. Perelson, W. Chen, J. M. Leonard, M. Markowitz, 1995 Rapid turnover of plasma virions and CD4 lymphocytes in HIV-1 infection. Nature, 373 123126 , 0028-0836

D. Finzi, 1997 Identification of a reservoir for HIV-1 in patients on highly active antiretroviral therapy. Science, 278 12951300 , 0036-8075

D. L. Buckley, T. W. Corson, N. Aberle, C. M. Crews, 2011 HIV protease-mediated activation of sterically capped proteasome inhibitors and substrates. Journal of American Chemical Society, 133 698700 , 0002-7863

D. M. Eckert, P. S. Kim, 2001 Mechanisms of viral membrane fusion and its inhibition. Annual Review of Biochemistry, 70 777810 , 1545-4509

D. S. Strayer, R. Akkina, B. A. Bunnell, B. Dropulic, V. Planelles, R. J. Pomerantz, J. J. Rossi, J. A. Zaia, 2005 Current status of gene therapy strategies to treat HIV/AIDS. Molecular Therapy, 11 823842 , 1525-0016

D. Shcharbin, E. Pedziwiatr, L. Chonco, J. F. Bermejo-Martín, P. Ortega, F. J. de la Mata, R. Eritja, R. Gómez, B. Klajnert, M. Bryszewska, M. A. Muñoz-Fernandez, 2007 Analysis of interaction between dendriplexes and bovine serum albumin. Biomacromolecules, 8 20592062 , 1525-7797

D. Shcharbin, E. Pedziwiatr, O. Nowacka, M. Kumar, M. Zaborski, P. Ortega, F. J. de la Mata, R. Gómez, M. A. Muñoz-Fernandez, M. Bryszewska, 2011 Carbosilane dendrimers NN8 and NN16 form a stable complex with siGAG1. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 83 388391 , 0927-7765

E. B. Kelly, 2007 Gene therapy. Health and medical issues today, Greenwood Publishing Group, 0-31333-760-8

E. De Clercq, 2003 The bicyclam story. Nature Review Drug Discovery, 2 581587 , 1474-1776

E. Pedziwiatr-Werbicka, M. Ferenc, M. Zaborski, B. Gabara, B. Klajnert, M. Bryszewska, 2011 Characterization of complexes formed by polypropylene imine dendrimers and anti-HIV oligonucleotides. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 83 360366 , 0927-7765

E. R. Scruggs, A. J. Dirks, Naylor, 2008 Mechanisms of zidovudine-induced mitochondrial toxicity and myopathy. Pharmacology, 82 8388 , 0031-7012

F. J. J. Palella, K. M. Delaney, A. C. Moorman, M. O. Loveless, J. Fuhrer, G. A. Satten, D. J. Aschman, S. D. Holmberg, 1998 Declining morbidity and mortality among patients with advanced human immunodeficiency virus infection. HIV Outpatient Study Investigators. New England Journal of Medicine, 338 853860 , 0028-4793

G. L. Sen, H. M. Blau, A brief history of RNAi: the silence of the genes. FASEB Journal, 20 12931299 , 0892-6638

G. P. Vlasov, 2006 Starlike branched and hyperbranched biodegradable polymer systems as DNA carriers, Russian Journal of Bioorganic Chemistry, 32 205218 , 1068-1620

G. R. Newkome, Z. Q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, P. S. Russo, M. J. Saunders, 1986 Chemistry of micelles series. Part 2.

Cascade molecules. Synthesis and characterization of a benzene[9]3-arborol. Journal of American Chemical Society, 108 849850 , 0002-7863

H. Eliyahu, Y. Barenholz, A. J. Domb, 2005 Polymers for DNA Delivery. Molecules, 10 3464. 1420-3049

H. Zhao, J. Li, F. Xi, L. Jiang, 2004 Polyamidoamine dendrimers inhibit binding of Tat peptide to TAR RNA. FEBS Letters, 563 241-245, 0014-5793

I. Inductivo-Yu, M. Bonacini, 2008 Highly active antiretroviral therapy-induced liver injury. Current drug safety, 3 413 , 1574-8863

J. A. Esté, A. Telenti, 2007 HIV entry inhibitors. Lancet, 370 8188 , 0140-6736

J. E. Mallewa, E. Wilkins, J. Vilar, M. Mallewa, D. Doran, D. Back, M. Pirmohamed, 2008 HIV-associated lipodystrophy: a review of underlying mechanisms and therapeutic options. Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 62 648660 , 0305-7453

J. L. Jiménez, M. I. Clemente, N. D. Weber, J. Sanchez, P. Ortega, F. J. de la Mata, R. Gómez, D. García, L. A. López-Fernández, M. A. Muñoz-Fernández, 2010 Carbosilane dendrimers to transfect human astrocytes with small interfering RNA targeting human immunodeficiency virus. BioDrugs, 24 331343 , 1173-8804

J. M. Frechet, 1994 Functional polymers and dendrimers: reactivity, molecular architecture, and interfacial energy. Science, 263 17101715 , 0036-8075

J. Neves, M. M. Amiji, M. F. Bahia, B. Sarmento, 2010 Nanotechnology-based systems for the treatment and prevention of HIV/AIDS. Advanced Drug Delivery Reviews, 62 458477 , 0016-9409X.

J. P. Lalezari, K. Henry, M. O'Hearn, J. S. Montaner, P. J. Piliero, B. Trottier, S. Walmsley, C. Cohen, D. R. Kuritzkes, J. J. J. Eron, J. Chung, R. De Masi, L. Donatacci, C. Drobnes, J. Delehanty, M. Salgo, 2003 TORO 1 Study Group (2003). Enfuvirtide, an HIV-1 fusion inhibitor, for drug-resistant HIV infection in North and South America. New England Journal of Medicine, 348 21752185 , 0028-4793

J. P. Majoral, A. M. Caminade, R. Laurent, P. Sutra, 2002 Phosphorus-containing dendrimers. From material science to biology. Heteroatom Chemistry, 13 474485 , 1098-1071

L. Chonco, J. F. Bermejo-Martín, P. Ortega, D. Shcharbin, E. Pedziwiatr, B. Klajnert, F. J. de la Mata, R. Eritja, R. Gómez, M. Bryszewska, M. A. Muñoz-Fernandez, 2007 Water-soluble carbosilane dendrimers protect phosphorothioate oligonucleotides from binding to serum proteins. Organic & Biomolecular Chemistry, 5 18861893 , 1477-0520

M. Dean, M. Carrington, C. Winkler, G. A. Huttley, M. W. Smith, R. Allikmets, J. J. Goedert, S. P. Buchbinder, E. Vittinghoff, E. Gomperts, S. Donfield, D. Vlahov, R. Kaslow, A. Saah, C. Rinaldo, R. Detels, S. J. O'Brien, 1996 Genetic restriction of HIV-1 infection and progression to AIDS by a deletion allele of the CKR5 structural gene. Hemophilia Growth and Development Study, Multicenter AIDS Cohort Study, Multicenter Hemophilia Cohort Study, San Francisco City Cohort, ALIVE Study. Science, 273 18561862, 0036-8075.

M. Fischer, F. Vogtle, 1999 Dendrimers: From Design to Application- A. Progress Report. Angewandte Chemie International Edition, 38 884905, 0570-0833.

M. Fridkin, H. Tsubery, E. Tzehoval, A. Vonsover, L. Biondi, F. Filira, R. Rocchi, 2005 Tuftsin-AZT conjugate: potential macrophage targeting for AIDS therapy. Journal of Peptide Science, 11 37344 , 1075-2617

M. Pion, M. J. Serramia, L. Diaz, M. Bryszewska, T. Gallart, F. García, R. Gómez, F. J. de la Mata, M. A. Muñoz-Fernandez, 2010 Phenotype and functional analysis of human monocytes-derived dendritic cells loaded with a carbosilane dendrimer. Biomaterials, 31 87498758 , 0142-9612.

M. Witvrouw, V. Fikkert, W. Pluymers, B. Matthews, K. Mardel, D. Schols, J. Raff, Z. Debyser, E. De Clercq, G. Holan, C. Pannecouque, 2000 Polyanionic (i.e., polysulfonate) dendrimers can inhibit the replication of human immunodeficiency virus by interfering with both virus adsorption and later steps (reverse transcriptase/integrase) in the virus replicative cycle. Molecular Pharmacology, 58 11001108 , 0002-6895X.

N. Weber, P. Ortega, M. I. Clemente, D. Shcharbin, M. Bryszewska, F. J. de la Mata, R. Gómez, M. A. Muñoz-Fernández, Characterization of carbosilane dendrimers as effective carriers of siRNA to HIV-infected lymphocytes. Journal of Controlled Release, 132 132 5564, 0168-3659.

N. Yahi, J. M. Sabatier, P. Nickel, K. Mabrouk, F. Gonzalez-Scarano, J. Fantini, 1994 Suramin inhibits binding of the V3 region of HIV-1 envelope glycoprotein gp120 to galactosylceramide, the receptor for HIV-1 gp120 on human colon epithelial cells. Journal of Biological Chemistry, 269 2434924353, 0021-9258.

O. A. Matthews, A. N. Shipway, J. F. Stoddart, 1998 Dendrimers- Branching out from Curiosities into New Technologies. Progress in Polymer Science, 23 156. 7967-0023.

P. Briand, A. Kahn, 1993 Values and limits of adenoviral vectors for gene transfer in vivo. Pathologie et Biologie (Paris), 41 663671, 0369-8114.

P. Ortega, J. F. Bermejo, L. Chonco, E. de Jesus, F. J. de la Mata, G. Fernandez, J. Flores, R. Gomez, M. J. Serramıa, M. A. Munoz-

Fernandez, 2006 Novel water soluble carbosilane dendrimers: synthesis and biocompatibility. European Journal of Inorganic Chemistry, 7 13881396, 1099-0682.

P. Sharma, S. Garg, 2010 Pure drug and polymer based nanotechnologies for the improved solubility, stability, bioavailability and targeting of anti-HIV drugs. Advanced Drug Delivery Reviews, 62 491502, 0016-9409X.

P. W. Mallon, 2007 Pathogenesis of lipodystrophy and lipid abnormalities in patients taking antiretroviral therapy. AIDS Reviews, 9 315, 1139-6121.

R. C. Mulligan, 1993 The basic science of gene therapy. Science, 260 926932. 0036-8075.

R. D. Kensinger, B. J. Catalone, F. C. Krebs, B. Wigdahl, C. L. Schengrund, 2004 Novel polysulfated galactose-derivatized dendrimers as binding antagonists of human immunodeficiency virus type 1 infection. Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 48 16141623, 0066-4804.

R. Liu, W. A. Paxton, S. Choe, D. Ceradini, S. R. Martin, R. Horuk, M. E. Mac, H. Donald, R. A. Stuhlmann, N. R. Koup, Landau, 1996 Homozygous defect in HIV-1coreceptor accounts for resistance of some multiply-exposed individuals to HIV-1 infection. Cell, 86 367377 , 0092-8674

R. Mallipeddi, L. C. Rohan, 2010 Progress in antiretroviral drug delivery using nanotechnology. International Journal of Nanomedicine, 5 533547 , 1176-9114

R. P. Sekaly, 2008 The failed HIV Merck vaccine study: a step back or a launching point for future vaccine development? Journal of Experimental Medicine, 205 712 , 0022-1007

S. Asaftei, E. De Clercq, 2010 "Viologen" dendrimers as antiviral agents: the effect of charge number and distance. Journal of Medicinal Chemistry, 53 34803488 , 0022-2623

S. Guo, K. J. Kemphues, 1995 Par-1, a gene required for establishing polarity in C. elegans embryos, encodes a putativeSer/Thr kinase that is asymmetrically distributed. Cell, 81 611620 , 0092-8674

S. Han, D. Yoshid, T. Kanamoto, H. Nakashima, T. Uryu, T. Yoshida, 2010 Sulfated oligosaccharide cluster with polylysine core scaffold as a new anti-HIV dendrimer. Carbohydrate Polymers, 80 11111115 , 0144-8617

S. V. Vinogradov, L. Y. Poluektova, E. Makarov, T. Gerson, M. T. Senanayake, 2010 Nano-NRTIs: Efficient Inhibitors of HIV Type-1 in Macrophages with a Reduced Mitochondrial Toxicity, Antiviral Chemistry & Chemotherapy, 21 114 , 0956-3202

T. Dutta, H. B. Agashe, M. Garg, P. Balakrishnan, M. Kabra, N. K. Jain, 2007 Poly (propyleneimine) dendrimer based nanocontainers for targeting of efavirenz to human monocytes/macrophages in vitro. Journal of Drug Targeting, 15 8998 , 0106-1186X.

T. Dutta, M. Garg, N. K. Jain, 2008 Targeting of efavirenz loaded tuftsin conjugated poly(propyleneimine) dendrimers to HIV infected macrophages in vitro. European journal of pharmaceutical sciences, 34 181189, 0928-0987

T. Dutta, N. K. Jain, 2006 Targeting potential and anti-HIV activity of lamivudine loaded mannosylated poly (propyleneimine) dendrimer. Biochimica et Biophysica Acta, 1770 681686, 0006-3002.

العنوان : شارع محمد علي عقيد ـ المركز العمراني الشمالي
1003 تونس ـ الجمهورية التونسية
الهاتف : 900 013 70 (216+)
تليفاكسميلي : 668 948 71 (216+)
إنترنت : www.alecso.org.tn
البريد الإلكتروني : alecso@alecso.org.tn
facebook : https://www.facebook.com/alecso.org.tn
fliker : https://www.flickr.com/photos/tags/alecso
twitter : @followalecso

I.S.B.N. : 978 - 9973 - 15 - 371 -5