

شیشه سرامیک‌های متخلخل

و روش‌های ایجاد تخلخل‌های نانومتری

فرشاد سلیمانی^{*}، محمد رضوانی

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده مکانیک، گروه مهندسی مواد

پیام نگار: f.soleimany@gmail.com

چکیده

مواد نانومتخلخل در دهه اخیر از گسترش چشمگیری برخوردار بوده‌اند و شیشه سرامیک‌های نانومتخلخل در این توسعه سهم به سزایی را بر عهده داشته‌اند. این مواد، طی سالیان اخیر رشد و کاربردهای جالبی در مواد زیستی، تثبیت آنزیم‌ها، کاتالیزگرهای گازها و دیگر کاربردها یافته‌اند. در این گزارش ابتدا به معرفی و دسته‌بندی شیشه سرامیک‌های متخلخل پرداخته شده است. همچنین سه روش ایجاد تخلخل با ابعاد نانومتری از طریق "ترکیب با مواد آلی و خروج آن در دمای بالا"، "ایجاد فازهای بلورین حل‌شونده در اسید و اسید شویی" و "لیتوگرافی-اسیدشویی" به تفصیل مورد بررسی قرار گرفته است. در نهایت روش‌های کنترل اندازه تخلخل‌ها در شیشه سرامیک‌ها مورد بحث واقع شده است.

کلمات کلیدی: شیشه سرامیک، نانومتخلخل، اسید شویی

۱- مقدمه

نظیر پایه کاتالیزگرها، غشاءها، حسگرها، تثبیت آنزیم‌ها و مواد ضد باکتری کاربرد یافته‌اند [۲]. همچنین به تازگی از اینگونه مواد در زمینه‌های دیگری نظیر مواد زیستی و نانوتکنولوژی استفاده شده است [۳-۶]. مواد متخلخل، کاربردهای یاد شده را به دلیل دارا بودن سطح ویژه بسیار بالا به دست آورده‌اند [۷]. شیشه سرامیک‌های متخلخل دارای مزایای همزمان تخلخل (سطح ویژه بالا)، ویژگی‌های مطلوب شیشه سرامیک (فرایند ساده و کنترل شده) و کاربردهای مواد بلورین هستند [۸].

شیشه سرامیک‌های متخلخل به سه دسته عمده ماکرومتخلخل^۱، مزومتخلخل^۲ و میکرومتخلخل^۳ تقسیم می‌شوند. IUPAC^۴

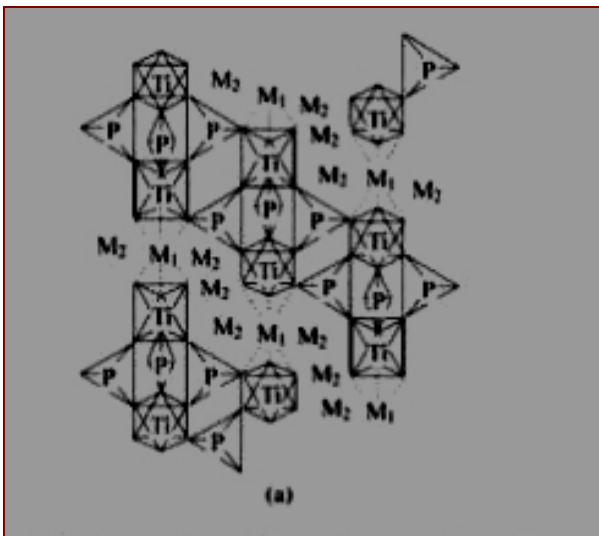
شیشه سرامیک‌ها گروهی از مواد هستند که از طریق فرایند ساخت شیشه تهیه می‌شوند. پس از تهیه قطعه شیشه ای به صورت دلخواه در صورتی که قطعه تحت عملیات حرارتی مناسبی قرار گیرد، متبلور، و به محصول شیشه سرامیکی تبدیل می‌شود. با کنترل شرایط جوانه زنی و رشد بلورها از طریق رسوب دادن فازهای بلوری مطلوب، خواص دلخواه در قطعه ایجاد می‌شود. نوع و میزان فاز بلورین، ریز ساختار و نوع عملیات حرارتی، تعیین کننده ویژگی‌های قطعه نهایی خواهد بود [۱].

از دیگر سو، خواص مواد متخلخل بسیار مورد توجه است. از آنجایی که خواص شیمیایی و حرارتی سرامیک‌ها بسیار بهتر از بسیاری آلی و فلزات است، سرامیک‌های متخلخل در زمینه‌های مهندسی

1. Macroporous
2. Mesoporous
3. Microporous
4. International Union of Pure and Applied Chemistry

بلورهای نظیر $MTi_2(PO_4)_3$ (M عنصر قلیایی است) با ساختار رومبوهدرال M_3C است که در شکل (۲) مشخص شده است. چهار وجهی‌های PO_4 در ساختار، گوشه هایشان را با هشت وجهی‌های TiO_6 به اشتراک می‌گذارند تا یک شبکه سه بعدی را تشکیل دهند [۸].

برای مثال، یون‌های Li^+ در فضای خالی کانال‌های رسانش جای می‌گیرند و در این حالت $LiTi_2(PO_4)_3$ و محلول جامد هایش تشکیل می‌شوند که از لحاظ پایداری شیمیایی و رسانش یونی سریع لیتیومی برای مواد باتری‌های ثانویه مورد استفاده قرار می‌گیرند [۸].

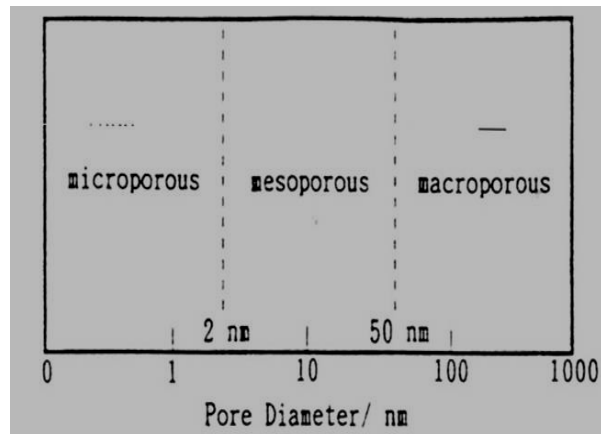


شکل ۲- ساختار طرح اجمالی بلور نوع $NASICON-MTi_2(PO_4)_3$ که M کاتیون قلیایی است [۸]

۲-۱-۲ فسفات زیرکونیم

نوع دیگر، فسفات زیرکونیم با فرمول $Ti(HPO_4)_2 \cdot xH_2O$ است. این نوع از بلور دارای ساختار لایه‌ای دو بعدی است که در شکل (۳) نشان داده شده است. یون‌های Ti^{++} بسیار نزدیک به هم در یک صفحه قرار می‌گیرند و به وسیله گروههای فسفات به هم متصل می‌شوند که این گروهها متناوباً در بالا و پایین صفحه فلزی یا TiO_2 قرار دارند. سه اتم اکسیژن از هر گروه PO_4 به سه یون متفاوت Ti^{++} متصل است. اتم چهارم اکسیژن از گروه PO_4 یک پروتون قابل تبادل دارد. پروتون یاد شده و ساختار دولایه ای منشأ خواص عالی تبادل یونی ساختار هستند و نیز اجازه جذب مولکول‌های قطبی مانند H_2O را توسط ساختار می‌دهند [۸].

طبقه‌بندی مواد متخلخل را براساس اندازه حفره به صورت شکل (۱) معرفی کرده است. میکرومتخلخل دارای قطر تخلخل زیر 2 nm ، مزومتخلخل دارای قطر تخلخلی بین $2-50\text{ nm}$ و ماکرومتخلخل دارای قطر تخلخلی بیش از 50 nm هستند. اکثر مواد متخلخل سینتر شده در دسته‌بندی مواد متخلخل ماکرو ($>50\text{ nm}$) قرار دارند [۹].



شکل ۱- طبقه بندی مواد متخلخل بر اساس اندازه حفره [۹]

شیشه‌های ماکرومتخلخل بیشتر در زمینه‌های مواد زیستی به عنوان داربست^۱ توسعه یافته‌اند [۵]. در حالی که شیشه‌های سرامیک‌های نانومتخلخل کاربردهای گوناگونی در زمینه‌های مختلف تحقیقاتی و صنعتی پیدا کرده‌اند [۸]. از این کاربردها می‌توان به تبدیل پروپن به آکرولین، تثبیت عناصر سنگین و پرتوزا، شناسایی گازهای هیدروژن و آمونیاک و نیز کاربرد در ساخت دندان‌های مصنوعی اشاره کرد [۱۰-۱۴].

۲- انواع شیشه سرامیک‌های متخلخل

۲-۱-۲ شیشه سرامیک متخلخل نوع فسفاتی

بخش عمده ای از تحقیقات شیشه سرامیک‌های متخلخل بر روی شیشه سرامیک‌های متخلخل فسفاتی متمرکز شده است که در این قسمت معرفی می‌شوند.

۲-۱-۱ فسفاتی با ساختار NASICON

اولین نوع از بلورهای پرکاربرد فسفاتی، NASICON است که دارای

1. Scaffold

۱۰۰ تا $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ بوده و متوسط اندازه تخلخل‌ها در محدوده $3-9 \text{ nm}$ است [۱۵] که بسته به ترکیب تا 1200 nm نیز می‌تواند ارتقا یابد [۸]. با توجه به مقادیر زیاد TiO_2 در این شیشه سرامیک متخلخل حضور مقادیر زیادی از بلورهای روتایل و آناتاز در آن مشاهده می‌شود. بنابراین کاربردهای گوناگونی را که از این بلورها گزارش شده است می‌توان در این شیشه سرامیک متخلخل انتظار داشت [۱۶].

۳-۲ سایر شیشه‌های سرامیک‌های متخلخل

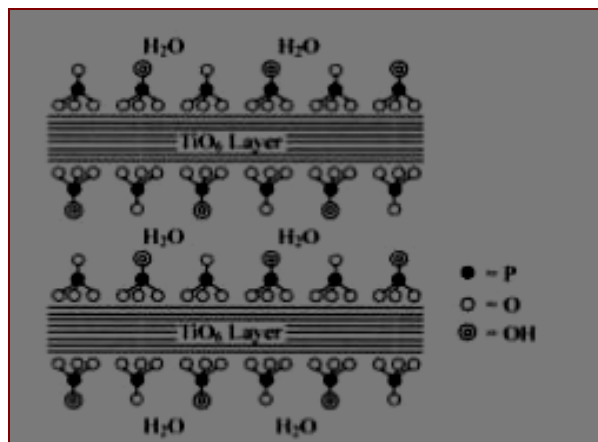
اخیراً شیشه‌های سرامیک‌های متخلخل دیگری بر پایه ترکیبات دیگری از اکسیدهای وانادیم و نیوبوم گسترش یافته است. این شیشه‌ها معمولاً دارای مقادیر زیادی اکسید فسفر هستند. با وجود این، شیشه سرامیک متخلخل بر پایه وانادیم در سیستم کوردیریت ساخته شده است. همچنین محققین موفق شده‌اند شیشه سرامیک‌های متخلخلی در سیستم‌های مختلف نظیر $(\text{SiO}_2\text{-AlPO}_4)$ و $(\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2)$ را برای کاربردهای گوناگون مورد استفاده قرار دهند [۱۷].

۳-۳ روش‌های ایجاد تخلخل در شیشه سرامیک‌ها

روش‌های متنوعی به منظور ایجاد تخلخل در شیشه سرامیک‌ها وجود دارد. عموماً روش‌هایی که برای ایجاد تخلخل در شیشه‌ها [۱۸ و ۱۹] به کار گرفته می‌شود، در شیشه سرامیک‌ها نیز کاربرد دارند [۲۰]. در اینجا سه روش اصلی جهت ایجاد تخلخل در شیشه سرامیک‌های پرکاربرد معرفی می‌شود.

۳-۱ استفاده از مواد آلی

در این روش ابتدا پودر شیشه با اندازه دانه‌های کمتر از $10 \mu\text{m}$ آماده‌سازی می‌شود. سپس دوغابی از پودر به وسیله مخلوط کردن آن با یک چسب حاصل می‌شود. چسب مورد استفاده معمولاً بوتیرال‌پلی‌وینیل است. حلال نیز برای مثال تولوئن یا اتانول است که استر فسفات‌های نیز به آن افزوده می‌شود. می‌توان تمام این مخلوط را از ابتدا با یکدیگر آسیاب کرد. دوغاب روی یک ورق ریخته می‌شود. به منظور ایجاد الگوهای خاص در تخلخل‌ها از پودرهای رسانا نظیر طلا و نقره استفاده، و در نهایت قطعه حرارت داده می‌شود و تا زمان خروج کامل ماده آلی از قطعه ادامه می‌یابد. عملیات حرارتی بعدی برای ایجاد بلور در شیشه و تهیه شیشه



شکل ۳- ساختار طرح اجمالی بلور نوع $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [۸]

۳-۱-۲ شیشه سرامیک‌های متخلخل با اسکلت مجتمع

اخیراً، براساس تقاضای شیمی محیط زیست، توجه فوق العاده‌ای به مواد ضد باکتری با خواص گوناگون نظیر جذب یا تجزیه مواد بودار، آب‌گریز یا تطابق‌پذیری خوب با مواد پلاستیک به وجود آمده است. شیشه سرامیک متخلخل با یک اسکلت از بلور $(\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{THP}))$ که دارای ساختار دو لایه‌ای است به وسیله عملیات اسیدشویی بر روی شیشه سرامیک حاصل از ترکیب $(\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ و $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ به‌دست می‌آید. شیشه سرامیک متخلخل به‌دست آمده دارای سطح مخصوص بسیار بالا $(120 \text{ m}^2/\text{g})$ است و از نظر شیمیایی می‌تواند جاذب مولکول‌های قطبی آلی باشد. همچنین پروتون موجود در بلور فسفات تیتاناتی به راحتی با یونهای Na و Ag مبادله شده است. این یونهای تثبیت شده، اغلب زمانی که خواص محیط نظیر pH تغییر می‌کند، آزاد می‌شوند [۲].

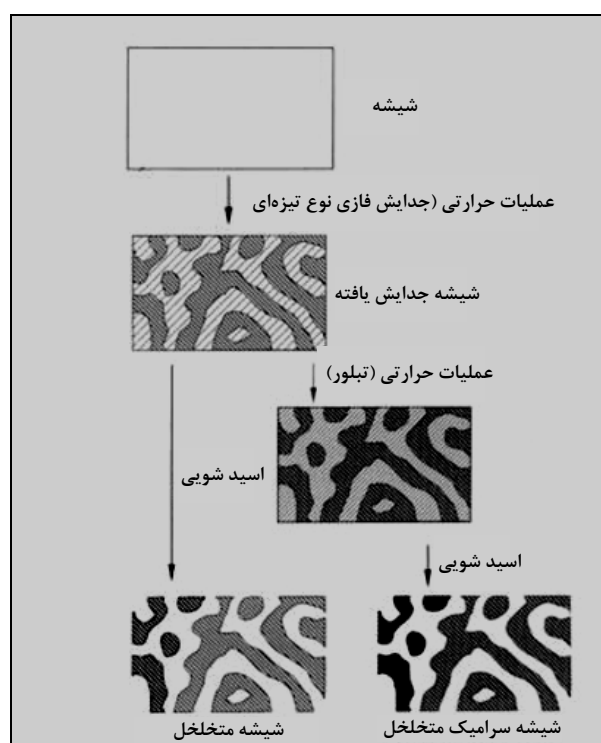
۳-۲-۲ شیشه سرامیک متخلخل $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

این شیشه سرامیک متخلخل اولین بار توسط کُکوبو^۱ و همکارانش [۱۵ و ۱۶] در سال ۱۹۸۵ ساخته شد. شیشه سرامیک متخلخل $(\text{TiO}_2\text{-SiO}_2)$ از سیستم‌های شیشه‌ای جداشده بر پایه $(\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO})$ و $(\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O})$ تهیه شدند. فرایند تهیه با استفاده از اسیدشویی متوالی پس از عملیات حرارتی تبلور صورت می‌گیرد. سطح مخصوص این شیشه سرامیک‌های متخلخل بین

1. Kokubo

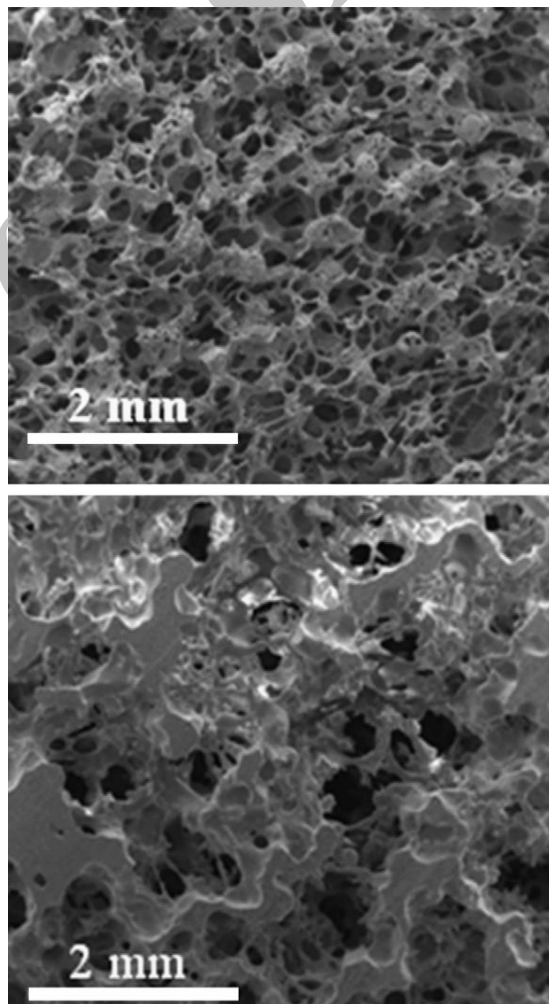
۲-۳ ایجاد بلورهای حل شونده در فرایند اسیدشویی

در بعضی شیشه‌ها جدایش فازی از نوع اسپینودال اتفاق می‌افتد که هر دو فاز جدا شده در درون شیشه پیوسته هستند. شیشه‌های سرامیک‌های جدا شده فازی دارای مزیت‌های عمده‌ای نسبت به سرامیک‌های متخلخل هستند زیرا دارای تخلخل‌های کنترل شده‌اند. طرح اجمالی فرایند ساخت شیشه‌ها و شیشه سرامیک‌های متخلخل از طریق جدایش فازی در شکل (۵) آمده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، یک فاز غنی از تیتانیوم یا سیلیس در اسید حل نشده و پس از اسیدشویی باقی می‌ماند در حالی که فاز دوم با ترکیب خورده شونده در اسید حل می‌شود. تخلخل‌ها در این روش عموماً در اندازه نانومتری و از نوع تخلخل‌های باز هستند [۲]. اگر بتوان شیشه سرامیک متخلخلی با یک اسکلت بلوری با خواص کاربرد ویژه ساخت، این ماده همزمان دارای خواص مواد متخلخل (سطح ویژه بالا) شیشه سرامیک‌ها (آسانی در فرایند ساخت) و اسکلت بلوری (از نقطه نظر کاربردی) است.



شکل ۵- تصویر طرح اجمالی ساخت شیشه‌ها و شیشه سرامیک‌های متخلخل از طریق جدایش فازی، بخش هاشور زده فاز خورده شونده است [۲]

سرامیک در دماهای پایین‌تر از دمای سینترینگ انجام می‌گیرد [۲۱]. مواد آلی برای ایجاد تخلخل می‌تواند بعد از فرایند ایجاد شیشه سرامیک افزوده شود. شیشه سرامیک حاصل شده که به صورت پودر تهیه شده سپس با ماده آلی مخلوط می‌شود. مجموعه مخلوط به دست آمده پرس می‌شود و برای ایجاد تخلخل، عملیات حرارتی صورت می‌گیرد [۲۲]. این فرایند زمانی انجام می‌گیرد که نظم تخلخل‌ها مهم نباشند. در این حالت تخلخل‌های شکل یافته دارای گستردگی زیاد از نقطه نظر اندازه (از نانومتر تا میکرومتر) و نیز بی‌نظمی زیاد هستند. داربست‌ها و شیشه سرامیک‌های متخلخل به منظور استفاده در مهندسی بافت معمولاً از این طریق حاصل می‌شوند. شکل (۴) یک قطعه شیشه سرامیک متخلخل به وجود آمده با استفاده از این روش را نشان می‌دهد [۲۲].



شکل ۴- تصویری از یک داربست که با استفاده از روش خروج مواد آلی تهیه شده است [۲۲]

می‌شوند. در نتیجه، محصولات نهایی بوسیله یک واکنش نظیر هیدراتاسیون به فاز THP تبدیل می‌شود. البته هنوز به طور کامل ساز و کار تشکیل این فازها واضح نیست. حرکت یونهای Ag^+ در بلور نوع NASICON $(Ag, Li)Ti_2(PO_4)_3$ بسیار کند و ناچیز است. وقتی که یونهای Ag^+ شروع به حرکت در داخل فضاهای رسانش در فاز نوع NASICON می‌کنند، تحرک یونهای Li^+ در فاز کاهش می‌یابد. در نتیجه فاز به آرامی به فازهای THP و $AgTi_2(PO_4)_3$ تبدیل می‌شود. بنابراین با جوشاندن شیشه سرامیک (Ag-LATP) یک ماده شامل $AgTi_2(PO_4)_3$ و فاز THP آماده می‌شود. مقدار تخلخل بعد از عملیات اسیدشویی، $30 \text{ m}^2/\text{g}$ گزارش شده است [۲].

۳-۳ ایجاد تخلخل‌های خود خواسته با استفاده از فرایندهای لیتوگرافی (دوبعدی)

شیشه‌های حساس به نور، شیشه‌هایی هستند که در مقابل تابش نورهای مختلف از خود خاصیت فعال نشان می‌دهند. این شیشه‌ها شامل مقادیری از ترکیبات حساس به نور و نیز عوامل جوانه‌زا (نظیر فلزات) می‌باشند. این ترکیبات به شیشه‌ی پایه اجازه می‌دهند تا فرایند رسوب‌گذاری موضعی داشته باشند. ایجاد میکروساختار دلخواه با استفاده از لامپ لیتوگرافی UV و نیز یک فیلم (ماسک) حساس به نور در این شیشه‌ها ممکن است [۲۳]. این آزمایش‌ها در مورد شیشه تجاری Foturan (ترکیب اسمی: $B_2O_3, CeO_2, Sb_2O_3, Ag_2O < 1\%, K_2O 1-20\%, SiO_2 > 80\%, Al_2O_3, Na_2O, ZnO, Li_2O 1-10\%$) که یک شیشه حساس به نور می‌باشد اجرا شده‌است. یک عامل حساس به نور که در اینجا سریم است در ترکیب پایه شیشه وارد شده و در اثر تابش اکسید می‌شود ($Ce^{3+} + h\nu \rightarrow Ce^{4+}$) و در موقعیت‌های عیوب قرار می‌گیرد. عملیات حرارتی در دمای حدود 500°C باعث می‌شود که یون نقره کاهیده شود. با ادامه عملیات حرارتی نانوذرات نقره شکل می‌گیرند. هنگامی که اندازه این نانو ذرات به نزدیک 8 nm برسد، رسوب و رشد بلورهای سیلیکات لیتیم در نزدیکی آنها آغاز می‌شود. بسته به حداکثر دمای عملیات، دو فاز بلوری شروع به رشد کردن می‌کنند:

- ۱- فاز بلورین متاسیلیکات لیتیم (Li_2SiO_3) که در اسید هیدروفلوئوریک حل می‌شود.
- ۲- فاز بلورین $Li_2Si_2O_5$ که در HF نسبتاً حل شونده نیست [۲۴ و ۲۵]. لایه‌ی قرار گرفته بر روی قطعه شیشه سرامیک از

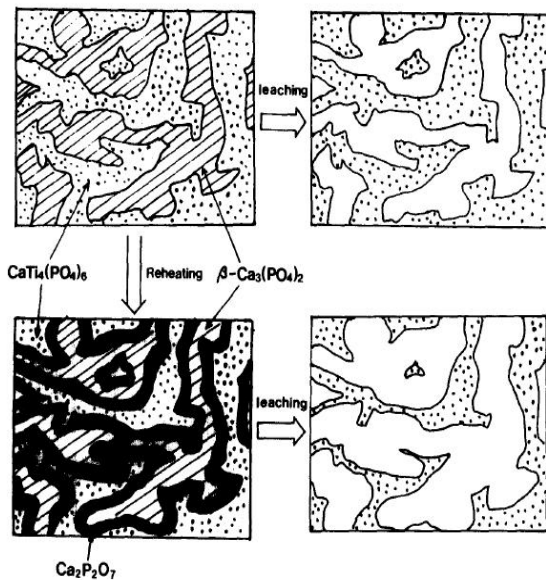
۳-۲-۱ شیشه سرامیک‌های فسفاتی از نوع NASICON و فسفات زیرکونیم

مخلوطی از مواد اولیه کربنات فلز (MCO_3)، TiO_2 و H_3PO_4 (مایع ۸۵٪) با آب مخلوط می‌شود و درون یک ظرف تفلونی ریخته شده و هم زده می‌شود و دوغاب در دمای 200°C خشک می‌شود. محصول خشک شده در یک بوته از جنس پلاتین در دمای 1300°C به مدت یک ساعت در هوا حرارت داده می‌شود. مذاب، درون یک قالب کربنی ریخته شده و آنیل می‌شود. قطعات شیشه‌ای سپس در دو مرحله، در معرض عملیات حرارتی قرار می‌گیرند. ابتدا نمونه‌ها در دمای 20°C بالاتر از تبدیل شیشه‌ای (Tg) با سرعت حرارتی 10 (K/min) برای زمان نگهداری 20 h حرارت داده شدند تا جوانه زنی اولیه صورت گیرد. متوالیاً نمونه‌ها تا 40°C کمتر از T_c (دمای نقطه اوج پیک تبلور در نمودار آنالیز حرارتی است) به مدت 12 ساعت حرارت داده می‌شوند تا جوانه‌ها به صورت بلوری در بیایند. شیشه سرامیک چگال حاصله شامل دو فاز $MTi_2(PO_4)_3$ و β - $Ca_3(PO_4)_2$ است که به یکدیگر کاملاً قفل شده‌اند. این شیشه سرامیک چگال به مدت 24 ساعت در محلول HCl یک نرمال نگهداری می‌شود. از آنجایی که انحلال‌پذیری $(\beta-Ca_3(PO_4)_2)$ با کاهش pH به شدت افزایش پیدا می‌کند، اسید آن را به صورت انتخابی در خود حل کرده و اسکلتی از $MTi_2(PO_4)_3$ باقی می‌گذارد [۲].

۳-۲-۲-۳ شیشه سرامیک متخلخل مجتمع

یک قرص از شیشه سرامیک متخلخل $[LATP] LiTi_2(PO_4)_3:Al$ در 50 میلی لیتر از یک محلول آبی با $1/5$ مولار $AgNO_3$ در دمای اتاق به مدت 72 ساعت واکنش داده می‌شود. شیشه سرامیک متخلخل همراه با یک فاز سطحی شامل $AgTi_2(PO_4)_3$ و فاز داخلی از اسکلت بلوری LATP است. این محصول به دست آمده به مدت یک ساعت در دمای 900°C حرارت داده می‌شود تا مقداری از یون Ag آن آزاد شود. این مقدار آزاد شدن بسیار ناچیز است. ماده نهایی که شیشه سرامیک (Ag-LATP) خوانده می‌شود درون HNO_3 یک مولار در حال جوشش ($T=100^\circ\text{C}$) نگهداشته شده تا بلور THP (فسفات تیتانات آبدار) حاصل گردد. در طی جوشش، یونهای Li^+ با تحرک بالا در یک فاز نوع NASICON در شیشه سرامیک (Ag-LATP) حرکت کرده و با پروتونها و یونهای اکسیژن مبادله

از آنجایی که فاز $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ نیز به راحتی در محلول‌های اسیدی قابل حل است، کنترل اندازه تخلخل ممکن می‌شود.

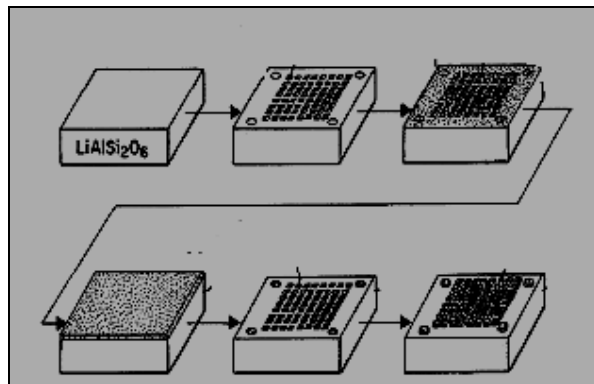


شکل ۷- در شکل، ایده ای برای کنترل اندازه تخلخل‌ها در شیشه‌های سرامیک‌های متخلخل، که تحت حرارت دهی مجدد واسید شویی متوالی قرار گرفته‌اند، پیشنهاد شده است [۸]

۴-۲ افزودن برخی ترکیبات یونی

از آنجایی که عملیات حرارتی باعث تغییر در ترکیب سطحی تخلخل‌ها می‌شود، روش‌هایی نیز ابداع شده‌اند تا از این مشکل جلوگیری شود و بتوان بدون تغییر در ترکیب سطحی تخلخل، اندازه تخلخل‌ها را کنترل کرد. در مورد شیشه‌های سرامیک‌های فسفاتی، اثر افزودن ZrO_2 در مقادیر مولی ۶-۲ درصد مورد بررسی قرار گرفته است. افزودن ZrO_2 باعث ریزتر شدن اندازه تخلخل‌ها و نیز افزایش مقاومت شیمیایی شیشه‌های سرامیک‌ها شده است. اما از طرفی دمای ذوب ماده یاد شده را نیز افزایش داده و از این نظر تاثیر نامطلوبی از خود برجای نهاده است. Zr^{4+} در شبکه NASICON جایگزین Ti^{4+} شده و چون دارای قدرت یونی و اندازه یونی بزرگتریست، گر انرژی شیشه را بالا برده و نقطه ذوب آن را افزایش می‌دهد [۲۷]. پیشنهاد شده است که افزودن یون‌هایی نظیر Ge^{4+} نیز اثر مشابه داشته و در کاهش اندازه تخلخل‌ها موثر است. بحث و تحقیقات پیرامون روش‌های نوین و با کارایی بالاتر به منظور ایجاد و کنترل تخلخل‌ها در جریان است. از جمله نگارنده و گروه تحقیقاتی همکار در حال حاضر مشغول بررسی این روش‌ها می‌باشند.

جنس پلیمر (معمولاً پلی‌اتیلن گلیکول) می‌باشد. در شکل (۶) طرح اجمالی این فرایند نشان داده شده است [۲۶].

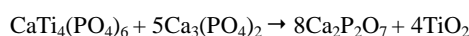


شکل ۶- طرح اجمالی استفاده از فرایند لیتوگرافی برای ایجاد میکروچاله‌ها در شیشه‌های حساس به نور [۲۶]

۴-۳ کنترل اندازه تخلخل‌ها در شیشه‌های سرامیک‌های متخلخل

۴-۱ با استفاده از عملیات حرارتی

اندازه تخلخل مناسب برای کاربردهای گوناگون مورد توجه و علاقه است. روش اچ کردن شیمیایی در مورد شیشه‌های متخلخل SiO_2 و شیشه‌های سرامیک‌هایی که فاز غنی از SiO_2 دارند به کار می‌رود اما این کار در مورد شیشه‌های سرامیک‌های متخلخل فسفاتی نامناسب است زیرا فاز $\text{MTi}_2(\text{PO}_4)_3$ در برابر محلول‌های قلیایی و اسیدی مقاوم است بنابراین تقریباً نمی‌توان با تغییر در آن اندازه تخلخل را کنترل کرد. روشی که در شکل (۷) نشان داده شده است و به عملیات حرارتی تبلور بعدی^۱ و اسیدشویی متوالی مشهور است برای کنترل اندازه تخلخل در شیشه‌های سرامیک‌های متخلخل فسفاتی به کار گرفته شده است. فلز M در اینجا Ca است. شیشه‌های سرامیک‌های متخلخل فسفاتی شامل فازهای فسفات تیتاناتی و $(\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ بوده که به یکدیگر قفل شده‌اند. وقتی که این شیشه‌های سرامیک‌ها تا دمای T_{pc} که بالاتر از دمای تبلور است مجدداً حرارت داده می‌شوند واکنش زیر بین فازهای $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ و $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ در مرزها اتفاق می‌افتد.



1. Post Crystallization

مواد نانومتخلخل از گسترش چشمگیری در دهه اخیر برخوردار بوده‌اند. شیشه‌های سرامیک‌های متخلخل با داشتن مزایایی نظیر تولید نسبتاً آسان، پایداری شیمیایی و نیز سطح مخصوص بالا علاقه مندی زیادی را به خود جلب نموده‌اند. در این میان، شیشه‌های سرامیک‌های متخلخل فسفاتی به دلیل ایجاد بلورهای با کاربردهای ویژه شانس بیشتری برای گسترش یافته‌اند. سه روش به منظور دستیابی به تخلخل‌های دلخواه معرفی شدند؛ ترکیب با مواد آلی و خروج آنها در دماهای بالا، ایجاد فازهای بلورین حل شونده در اسید و (لیتوگرافی-اسیدشویی) متوالی سه روش برای ایجاد تخلخل در شیشه‌های سرامیکها بودند که در این میان دو روش اخیر، ایجاد تخلخل‌های بیشتری در محدوده نانومتری و نیز با گستره باریک تر می‌نمایند. به منظور کنترل اندازه تخلخل‌ها به صورت دلخواه از روش‌های عملیات حرارتی و افزودنی‌های مناسب در ترکیب شیشه پایه، می‌توان بهره گرفت.

مراجع

- [۱] مارکوسیان واهاک کاسپاری، شیشه: ساختار، خواص و کاربردها، انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران، صفحات ۳-۲۰، (۱۳۸۱).
- [2] Kasuga, T., Hosono H., and Abe, Y., "Biocomposite Materials in Biotechnology in Biomaterials and Tissue Engineering", Springer, China, p. 132-170, (2004).
- [3] Qiu, K., " Fabrication and Characterization of Porous Calcium Polyphosphate Scaffolds", Journal of Material Science, Vol.41, 2429-2434, (2006).
- [4] Gimenez Lara, F., and Alves, L.O. , "Formation of a Novel Polypyrrole/Porous Glass Ceramic Nanocomposite", Journal of Brazilian Chemistry Society, Vol.10 (2), p. 167-168, (1999).
- [5] Brovarone, C.V., Vern, E. and Appendino, P., "Macroporous Bioactive Glass-Ceramic Scaffolds for Tissue Engineering", Journal of Materials Science , Vol.17, p.1069-1078, (2006).
- [6] Hiroshi F., "Porous Apatite-Wolastonite Glass ceramic as An Intramedullary Plug", Journal of Bone And Joint Surgery, Vol. 82-B, p.614-618, (2000).
- [7] Kingery W.D., "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, New York, p 458-460, (1976).
- [8] Hosono, H. and Abe, Y. "Porous Glass Ceramics Composed of a Titanium Phosphate Crystal Skeleton: A Review", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.190, p.185-197, (1995).
- احسان محمودی و علی وثوقی، "شیشه‌های متخلخل"، پایان [۹] نامه کارشناسی، دانشگاه تبریز، صفحه ۲-۷، (۱۳۸۴).
- [10] Daiko, Y., Yajima, H. and Kasuga, T., "Preparation of Porous Titanium Phosphate Glass-Ceramics for NH₃ Gas Adsorption With Self-Cleaning Ability", Journal of the European Ceramic Society ,Vol. 28, p.267-270 (2008).
- [11] Miller, M.E. and Misture S.T., " Novel Processing of Microporous Glass-Ceramics for Gas Separation", NYSCC at Alfred University, Available in www.bruker-axs.de Accessed at (11/25/2008).
- [12] Wang, C., "Photocatalytic Reactor for Metal Recovery from Industrial Waste Streams", United States Patent, No. 5863491, (1999).
- [13] Yamamoto, K. and Abe, Y., "Enhanced Catalytic Activity of Microporous Glass-Ceramics with a Skeleton of NASICON-type Copper(I) Titanium Phosphate Crystal", Materials Research Bulletin, Vol.35, p.211-216, (2000).
- [14] Alkemper, J., "Dental Material Comprising Porous Glass Ceramics, Porous Glass Ceramics, Processes and Use", United States Patent, No 6362251, (2002).
- [15] Kokubu, T. and Ymane, M., "Thermal and Chemical Properties of TiO₂-SiO₂ Porous Glass Ceramics", Journal of Materials Science, Vol.22, p.2583-2588, (1987).
- [16] Kokubu, T. and Ymane, M., "Incorporation of Transition Metal in Porous Glass Ceramics TiO₂-SiO₂ System", Journal of Materials Science, Vol. 25, p.2929-2933, (1990).
- [17] Alkemper, J., "Dental Material Comprising Porous Glass Ceramics, Porous Glass Ceramics, Processes and Use", United States Patent, No. 6362251, (2002).
- [18] Harvey, A.M., "Method of Forming Porous Bodies", United States Patent, No. 2127867, (1938).
- [19] Sven, F., "Method of Manufacturing Porous Ceramic Products", United States Patent , No. 2996389, (1961).
- [20] Ducheyne, P., "Method of Forming a Porous Glass Substrate" , United States Patent, No. 5676720, (1997).
- [21] Oliver, N.H., "Photoetched Olttrasound Transducer Components", United States Patent, No. 0189933A1, (2008).
- [22] Livingston, F.E. and helvajian, H., "Variable UV Laser Exposure Processing of Photosensitive Glass-Ceramics: Maskless Micro- to Meso-Scale Structure Fabrication", Applied Physics A, Vol.81, p.1569-1581, (2005).

- [23] Wu, Y., "Micro-Hole Fabricated Inside FOTURAN Glass Using Femtosecond Laser Writing and Chemical Etching", Optical Quantitative Electron, Vol. 39, p.1223–1229, (2007).
- [24] Livingston, F.E., Adams, P.M. and Helvajian, H., "Influence of Cerium on the Pulsed UV Nanosecond Laser Processing of Photostructurable Glass Ceramic Materials", Applied Surface Science, Vol. 247, p.526–536, (2005).
- [25] Sugioka, k., "Three-Dimensional Microfluidic Structure Embedded in Photostructurable Glass by Femtosecond Laser for Lab-on-chip Applications", Applied Physics A, Vol.79, p.815–817, (2004) .
- [26] Oliver, N.H., " Photoetched Ultrasound Transducer Components", United States Patent, No. 0189933A1, (2008).
- [27] Kord, M., Marghussian, V.K., Eftekhari-yekta, B. and Bahrami, A., " Effect of ZrO₂ Addition on Crystallization Behaviour, Porosity and Chemical–Mechanical Properties of a CaO–TiO₂–P₂O₅ Microporous Glass Ceramic", Materials Research Bulletin, Vol.44, p.1670–167, (2009).

Archive of SID