



## مروری بر روش‌های ساخت نانو کره‌های توخالی کربنی جهت استفاده در پوشش‌های سطح

سید آرش حدادی<sup>۱</sup>، احمد رمضانی سعادت آبادی<sup>۲\*</sup>، محمد مهدویان احدی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۹۴۶۵

۲- استاد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۹۴۶۵

۳- استادیار، گروه خوردگی و پوشش‌های سطح، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۰/۰۱ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۶/۰۳/۲۰ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۴/۲۰ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۶/۰۵/۰۱

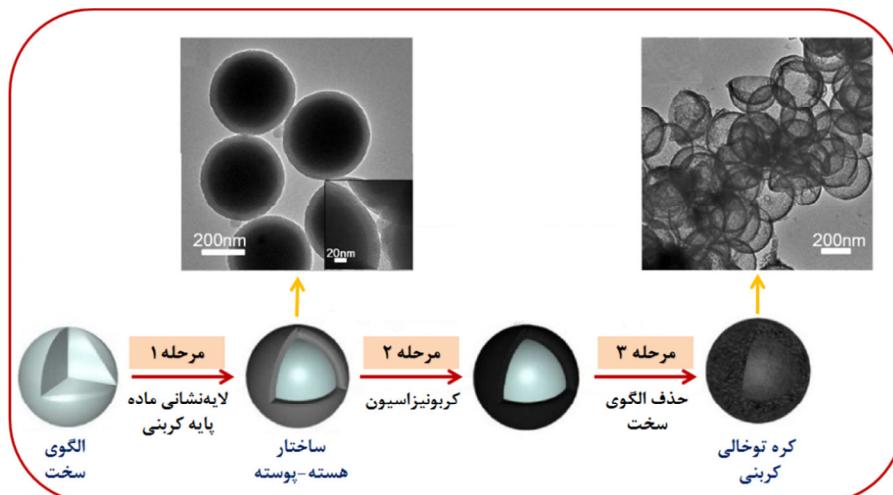
### چکیده

در این مقاله، مروری بر روش‌های ساخت میکرو/نانو ساختارهای توخالی کربنی بر مبنای به روزترین پژوهش‌های انجام شده در زمینه ساخت آن‌ها آورده شده است. در ابتدا، انواع نانو ساختارهای توخالی به صورت مختصر توضیح داده می‌شود و سپس روش‌های ساخت کره‌های توخالی کربنی بر مبنای چهار روش اصلی کلردارکردن<sup>۱</sup> کاربیدهای فلزی، استفاده از الگوهای سخت<sup>۲</sup>، الگوهای نرم<sup>۳</sup> و خود الگویی<sup>۴</sup> به تفصیل تشریح می‌شود. در دو روش اول که از اصلی‌ترین روش‌های ساخت این نوع ساختارها می‌باشند، ابتدا مفاهیم پایه و سپس انواع الگوهای مورد استفاده به همراه پژوهش‌های انجام شده در زمینه ساخت میکرو/نانو ساختارهای توخالی کربنی با استفاده از این الگوها توضیح داده می‌شود. روش‌های الگوهای نرم و خود الگویی که از مهم‌ترین روش‌های ساخت ساختارهای توخالی بر پایه ترکیبات پلیمری، اکسیدهای فلزی و سیلیکایی می‌باشند، به دلیل انجام فرآیندهای جانبی از جمله هیدروترمال<sup>۵</sup> و کربن‌دارکردن<sup>۶</sup> در ساخت کره‌های توخالی کربنی که در دماهای بالا نیز صورت می‌پذیرد، قابل استفاده نبوده و تنها به صورت مختصر توضیح داده خواهند شد.

### واژه‌های کلیدی

میکرو/نانو ساختارهای توخالی کربنی، کلردارکردن، الگوی سخت، الگوی نرم، خود الگویی.

### چکیده تصویری



<sup>۱</sup> Chlorination

<sup>۲</sup> Hard templating

<sup>۳</sup> Soft templating

<sup>۴</sup> Self templating

<sup>۵</sup> Hydrothermal

<sup>۶</sup> Carbonization



## A Review on the Synthesis of Carbon Hollow Spheres for Surface Coatings Application

Seyed Arash Haddadi<sup>1</sup>, Ahmad Ramazani Saadatabadi<sup>2\*</sup>, Mohammad Mahdavian Ahadi<sup>3</sup>

1- PhD Candidate, Chemical and Petroleum Engineering Department, Sharif University of Technology, Tehran, Iran, P. O. Box: 11365-9465

2- Professor, Chemical and Petroleum Engineering Department, Sharif University of Technology, Tehran, Iran, P. O. Box: 11365-9465

3- Assistant Professor, Surface Coating and Corrosion Department, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran, P. O. Box: 16765-654.

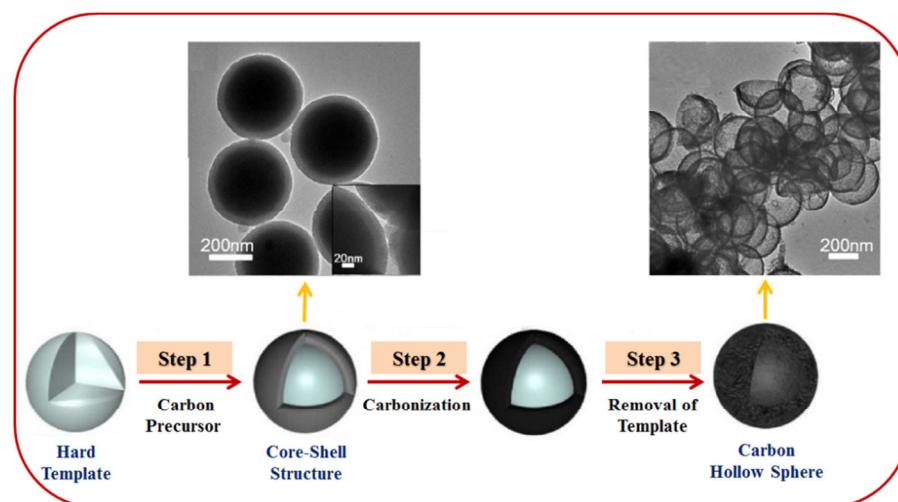
### Abstract

In this paper, a review on the synthesis methods of carbon hollow micro/nano structures according to the recent literatures is presented. At first, the kinds of hollow structures will be mentioned and then, the synthesis methods of carbon hollow spheres (CHS) including chlorination of metallcarbides, hard templating, soft templating and self templating will be discussed. Two first methods are widely used for synthesis of CHS. Hereby, in the first step, basic concepts of the methods and then, kinds of templates used in synthesis of CHS and the related publications will be considered. Soft and self templating methods are the most important ways for synthesis of hollow structures based on polymer, metal oxides and silica materials. These methods are not appropriate for the synthesis of CHS due to hydrothermal and carbonization processes at high temperature. Consequently, these methods will be briefly described.

### Keywords

Carbon hollow micro/nano structures, Chlorination, Hard templating, Soft templating, Self templating.

### Graphical abstract



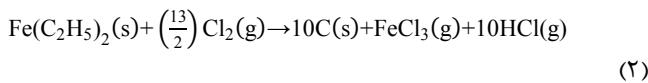
## ۲- روش‌های ساخت نانو کره‌های توخالی کربنی

### ۲-۱- کلردار کردن کاربیدهای فلزی



محصول واکنش فوق، نانو ساختارهای کربنی می‌باشد که مشخصه‌های آن بر اساس نوع کاربید فلزی و شرایط حاکم بر واکنش نظیر دما و زمان واکنش مشخص می‌شود. لازم به ذکر می‌باشد که ساختار اتمی اولیه کاربید فلزی مورد استفاده، همچون یک الگو، تاثیر به سزایی بر نانو ساختار کربنی تولید شده دارد. همچنین طبیعت هالید فلزی<sup>۶</sup> تولید شده، تاثیر زیادی بر نتیجه‌های واکنش خواهد داشت. این روش می‌تواند بر روی طیف وسیعی از کاربیدهای فلزی همچون SiC، TiC، Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>، NbC، Fe<sub>3</sub>C و B<sub>4</sub>C به کار بrede شوند. امروزه استفاده از روش کلردار کردن بر روی منابع دیگر کربن همچون متالوسن<sup>۷</sup> با رشد چشم‌گیری همراه بوده است [۴، ۵]. اولیاً و همکارانش به بررسی تهیه‌ی نانو ساختارهای مختلف کربنی با استفاده از روش کلردار کردن بر روی متالوسن به جای کاربیدهای فلزی پرداختند. آن‌ها بدین نتیجه رسیدند که طبیعت کلرید فلزی تولید شده از اهمیت بالاتری نسبت به ساختار اتمی ماده‌ی اولیه (متالوسن یا کاربید فلزی) بروخوردار است [۵].

گاروت و همکارانش [۶] تاثیر دما را بر نانو ساختارهای کربنی ساخته شده از کلردار کردن فروسن<sup>۸</sup> بررسی نمودند. آن‌ها نتیجه گرفتند که انجام کلردار کردن در دماهای کمتر از ۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد منجر به تولید نانو لوله‌های بی‌شکل کربنی و در دماهای بالاتر منجر به تولید نانو کره‌های کربنی گرافیتی می‌شود. کاتچو و همکارانش [۵] به بررسی ساخت نانو کره‌های کربنی با استفاده از کلردار کردن فروسن در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد پرداختند. برای این منظور، فروسن در کوره لوله‌ای با دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و گاز Cl<sub>2</sub> در مدت زمان‌های ۳۰ دقیقه و ۳ ساعت با نزدیکی درون لوله کوارتزی جریان پیدا کرد و فروسن و گاز کلر مطابق واکنش ۲ با یکدیگر واکنش دادند.



نتایج نشان داد که شکل گیری گاز FeCl<sub>3</sub> در خلال واکنش و خارج شدن آن از نانو کره‌های کربنی سبب پیدایش پوسته‌ی متخلخل می‌شود. همچنین افزایش زمان واکنش از ۳۰ دقیقه به ۳ ساعت، سبب پیدایش ساختارهای نانو بلوری در پوسته‌ی نانو کره‌های کربنی توخالی از جنس صفحات گرافنی می‌شوند. همچنین این طور نتیجه گیری شد که افزایش دما همچون افزایش زمان واکنش می‌تواند سبب تغییر ساختارهای کربنی به وجود آمده از کربن بی‌شکل به کربن بلوری یا گرافنی گردد. در شکل

### ۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، ساخت طیف وسیعی از میکرو/نانو ساختارهای کربنی با کاربیدهای مختلفی از جمله ساخت کپسول‌هایی جهت ذخیره‌سازی ترکیبات فعال مورد استفاده در صنایع پلیمر، رنگ و نظایر آن با رشد چشم‌گیری همراه بوده است. در این میان، ساخت و کاربرد ساختارهای توخالی کربنی از جمله ساختارهای کروی توخالی کربنی به دلیل خواص منحصر به فردی از جمله شکل کروی، چگالی پایین، سطح ویژه‌ی بالا، تخلخل بالا در پوسته‌ی کربنی و خواص حرارتی و شیمیایی بالا بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است [۱].

عمده‌ی روش‌هایی که جهت ساخت کره‌های توخالی کربنی مورد استفاده می‌گیرد شامل کلردار کردن کاربیدهای فلزی از جمله SiC، TiC و نظایر آن است که در دماهای بالا و در حضور گاز کلر انجام می‌شود. استفاده از الگوهای سخت از جمله الگوهای سیلیکایی، اکسیدهای فلزی و پلیمری همچون PS و PMMA هم از نظر اقتصادی و هم از نظر سهولت ساخت، یکی از اصلی ترین روش‌ها در ساخت کره‌های توخالی کربنی می‌باشد [۱، ۲]. الگوهای نرم که شامل امولسیون‌های روغن در آب و آب در روغن می‌باشد، از روش‌های اصلی در ساخت میکرو/نانو ساختارهای سیلیکایی و پلیمری می‌باشد. روش خود الگویی که بر مبنای پدیده‌های شناخته شده در مهندسی متالورژی است، اغلب در ساخت ساختارهای توخالی و یا متخلخل اکسیدهای فلزی از جمله WO<sub>3</sub>، ZnO و نظایر آن مورد استفاده قرار می‌گیرد که شامل پدیده‌های اج کردن<sup>۹</sup> سطح حفاظت شده<sup>۱۰</sup>، جانشینی گالوانیکی<sup>۱۱</sup>، اثر کرکنده<sup>۱۲</sup> و رشد استوالد<sup>۱۳</sup> می‌باشد [۲]. در ساخت میکرو/نانو ساختارهای توخالی کربنی، غالباً از ترکیبات پایه کربنی همچون گلوکز، ساکاروز، متان، رزین فرمالدهید-ریزورسینول، دوپامین و نظایر آن استفاده می‌شود. جهت تبدیل این ترکیبات پایه کربنی به کربن، باید از فرآیند کربن‌دار کردن در دمای بالا و در اتمسفر یک گاز بی اثر همچون نیتروژن یا آرگن استفاده شود تا با خروج ترکیبات کوچک مولکول در نتیجه‌ی تخریب حرارتی، کربن آن‌ها باقی بماند و پوسته کربنی را شکل دهد. بنابراین روش‌های الگوی نرم و خود الگویی نمی‌توانند به طور مستقیم در ساخت این نوع از میکرو/نانو ساختارهای کربنی به کار بrede شوند که در ادامه به تفصیل مورد بررسی قرار خواهند گرفت [۱، ۲].

هدف از این پژوهش، مروری بر روش‌های ساخت کره‌های توخالی کربنی می‌باشد. در ادامه هر یک از روش‌های توضیح داده شده در ساخت این ساختارها توضیح داده خواهد شد و پژوهش‌های انجام شده در این زمینه هم برای درک هر چه بهتر روش‌ها و فرآیندها مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

<sup>1</sup> Etching

<sup>2</sup> Surface-protected etching

<sup>3</sup> Galvanic replacement

<sup>4</sup> Kirkendal effect

<sup>5</sup> Ostwald ripening

<sup>6</sup> Metal halide

<sup>7</sup> Metallocene

<sup>8</sup> Ferrocene

<sup>۳</sup>

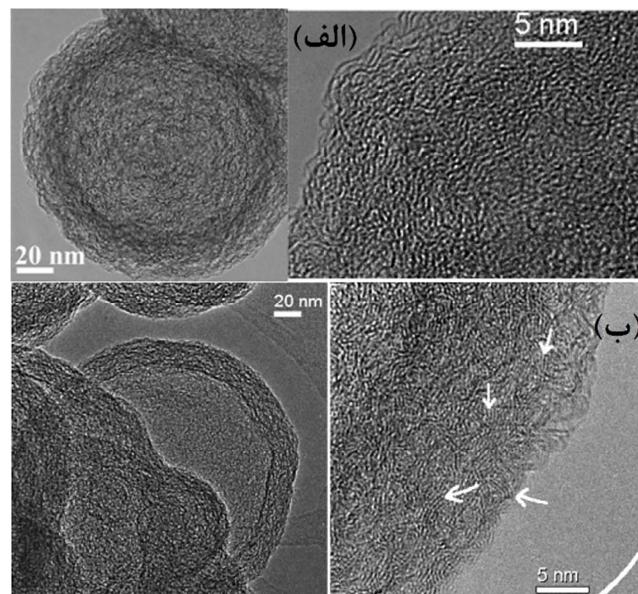
# مقاله

جهت لایه نشانی ترکیبات آلی به عنوان منبع کربن بر روی الگوها به کار برد شود. همچنین لایه کربنی تشکیل شونده بر روی الگو، بسته به زمان واکنش، خواص سطحی الگو و دمای واکنش کربن دار کردن می‌تواند با شکل کربنی شکل یا کربن گرافیتی شده باشد. حذف الگو می‌تواند با اج کردن شیمیایی، عملیات حرارتی، کلسیناسیون<sup>۳</sup> و استخراج توسط حلal صورت گیرد و انتخاب هر یک از این روش‌ها می‌تواند بر اساس نوع و ترکیب درصد شیمیایی الگوی سخت باشد [۷، ۸].

## ۲-۱- الگوهای پایه پلیمری

یکی از رایج‌ترین الگوهای سخت مورد استفاده در ساخت نانو کره‌های توخالی کربنی به دلیل آسانی در حذف الگو پس از لایه نشانی، پلیمرهایی همچون پلی استایرن (PS)، رزین فرمالدهید و پلی متیل‌متاکریلات (PMMA) است. پلیمریزاسیون درجا بر روی ذرات کلوئیدی PS می‌تواند منجر به تولید ساختارهای هسته-پوسته شود. هسته‌ی PS می‌تواند با استفاده از دی‌متیل‌فرمamid خارج شود و پوسته پلیمری با انجام فرآیند پیرولیز<sup>۴</sup> و کربن دار کردن، منجر به تولید نانو کره‌های توخالی کربنی شود. وايت و همکارانش [۹، ۱۰] به بررسی نانو کار از ذرات لاتکس PS با اندازه ذرات متوسط ۱۰۰ nm در آب حاوی دی-گلوکر<sup>۵</sup> به عنوان منبع تامین کننده کربن استفاده شد و به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا با استفاده از روش هیدروترمال، لایه نشانی ذرات PS با دی-گلوکر انجام گیرد. به منظور خارج کردن هسته‌ی PS و گرافیته کردن پوسته کربنی، ذرات به دست آمده در کوره‌ای با دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و در نهایت پوسته‌های کروی با ضخامت ۱۲ nm ۱۲ تهیه شد. نتایج نشان داد که نسبت گلوکر به PS می‌تواند ضخامت پوسته را تغییر دهد. در پژوهش‌های دیگر با استفاده از ذرات کلوئیدی PS، نانو ساختارهای کروی توخالی سیلیکایی، کامپوزیتی  $TiO_2/SnO_2$  و نانو کره‌های متخلخل سیلیکایی ساخته شد [۱۱]. به منظور ساخت نانو کره‌های کربنی با توزیع یکنواخت قطر و ضخامت پوسته، می‌توان از دسته‌های ذرات بلوری PS استفاده نمود. برای این کار ابتدا دانه‌های پلی استایرنی پخش شده در محلول آبی بین دو شیشه قرار می‌گیرند و پس از قرار دادن آن‌ها در دمای محیط، آب موجود در بین ذرات تبخیر می‌شود و انقباض<sup>۶</sup> ۲۰ درصدی برای ذرات اتفاق می‌افتد. پس از این کار محلول حاوی ترکیبات آلی به عنوان منبع کربن با استفاده از نیری موبینگی بین ذرات قرار داده می‌شود. به منظور آبکافت لایه نشانده شده پس از لایه نشانی از محلول‌ها و ژل‌های اکسید فلز استفاده می‌شود. پس از آن با جدا نمودن شیشه

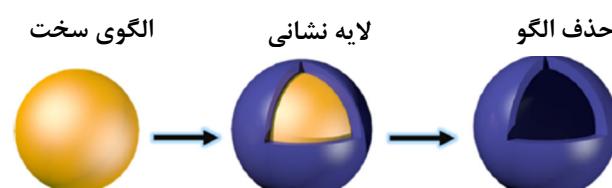
<sup>۱</sup> تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مربوط به نانو کره‌های توخالی کربنی ساخته شده پس از ۳۰ دقیقه و ۳ ساعت نشان داده شده است.



شکل ۱- تصاویر TEM مربوط به نانو کره‌های توخالی کربنی ساخته شده پس از (الف) ۳۰ دقیقه و (ب) ۳ ساعت /۵.

## ۲-۲- روش الگوی سخت

بر اساس این روش، ابتدا الگوی سخت که می‌تواند شامل الگوهای سخت پلیمری، سیلیکایی، کربنی، فلزی، سرامیکی و نمک‌های کمپلکس باشد، در شکل و اندازه‌ی مشخص تهیه می‌گردد و سپس لایه‌ای از مواد آلی بر روی این الگوها اعمال می‌شود. البته لازم به ذکر می‌باشد که قبل از اعمال این لایه، اصلاح شیمیایی سطح الگوها می‌تواند بازده و کیفیت لایه نشانی را افزایش دهد. پس از لایه نشانی، با اعمال حرارت، لایه‌ای آلی با انجام واکنش‌های کربن دار کردن<sup>۷</sup> به کربن تبدیل می‌شود و در نهایت با حذف الگوی سخت، پوسته‌ای از جنس کربن توخالی به دست می‌آید. در شکل ۲، سازوکار این فرآیند نشان داده شده است.



شکل ۲- سازوکار تهیه نانو کره‌های توخالی به روش الگوی سخت /۲).

لازم به ذکر می‌باشد که روش‌های محلول-ژل و هیدروترمال می‌تواند

<sup>3</sup> Calcination

<sup>4</sup> Pyrolysis

<sup>5</sup> D-glucose

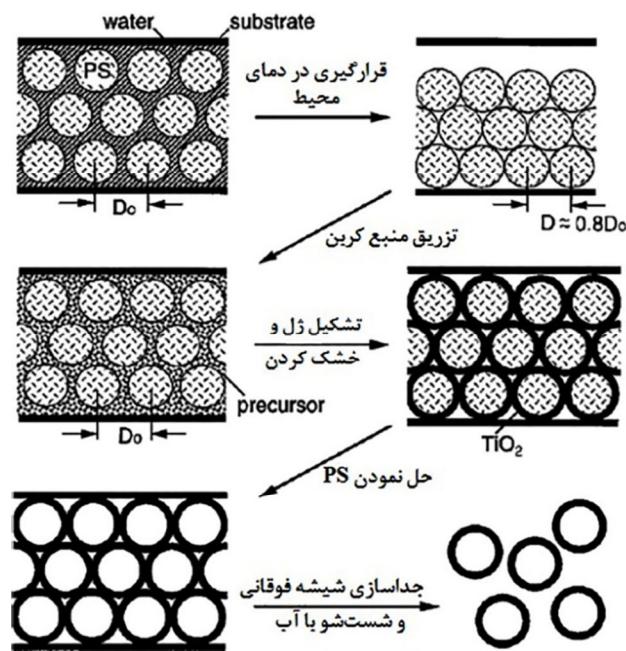
<sup>6</sup> Bead

<sup>7</sup> Shrinkage

## ۲-۲-الگوهای پایه سیلیکاتی

سیلیکا یکی از اصلی‌ترین الگوهای در ساخت نانو ساختارهای توخالی می‌باشد. علت این امر خواص منحصر به فرد این ماده از جمله قیمت پایین، فراوانی، یکنواختی بالا، اندازه‌ی قابل تغییر می‌باشد. اصلی‌ترین روش در ساخت سیلیکای کلوئیدی، روش استوبر<sup>۳</sup> می‌باشد که از آبکافت آلکیل سیلیکات‌ها<sup>۴</sup> در محلولی شامل آب، اتانول و آمونیاک می‌باشد. با استفاده از این روش، سیلیکای کلوئیدی با اندازه ذرات یکسان به دست می‌آید [۲]. ذرات تولید شده توسط استوبر و همکارانش [۱۳] با توجه به شرایط واکنش، بین ۵۰ نانومتر تا یک میکرومتر، با توزیع اندازه محدود، به دست آمدند. عموماً نظیر دما، نوع حلال الکلی، نوع و غلظت سیلیکون آلکوکسید، غلظت کاتالیزور و مدت زمان واکنش بر اندازه ذرات تأثیرگذار هستند. سازوکار پیشنهادی برای انجام این فرآیند در شکل ۴ قابل مشاهده است. در این سازوکار، طی واکنش آبکافت، گروه هیدروکسیل جایگزین گروه آlkoxsil می‌شود. واکنش بعدی که چگالش نام دارد؛ در حضور یک کاتالیزور (ترکیبات فلیایی مانند آمونیاک و سود) صورت می‌پذیرد و در نهایت نانوذرات سیلیکا تشکیل می‌شود. با ساخت نانو ذرات سیلیکا، می‌توان لایه‌ای از ترکیبات آلی همچون ساکاروز<sup>۵</sup>، گلوكز، فورفوریل الکل<sup>۶</sup>، گاز اتیلن<sup>۷</sup> و دیگر ترکیبات آروماتیک با استفاده از روش‌های لایه به لایه و هیدروترمال با ضخامت قابل کنترل بر روی این نانو ذرات اعمال کرد و پس از شستشو با محلول فلوروریک اسید<sup>۸</sup> (HF) و انجام فرآیندهای کربن‌دارکردن و کلریناسیون در دمای حدود ۱۱۰۰ کلوین، نانو کره‌های توخالی کربنی با اندازه متوسط چند ده نانومتر تهیه کرد. همچنین با ساخت نانو ذرات سیلیکای مزومتخلخل، می‌توان نانو کره‌های کربنی متخلخل با سازوکار مشابه آن چه در مورد نانو ذرات سیلیکا گفته شد، تهیه کرد [۱]. وانگ و همکارانش به تهیه نانو کره‌های توخالی کربنی با استفاده از رسوب گاز بنزن<sup>۹</sup> پرداختند. ساخت نانو کره‌های کربنی با استفاده از الگوهای سیلیکایی و لایه‌هایی از جنس رزین فنولیک<sup>۱۰</sup>، رزورسینول فرمالدهید و دوپامین<sup>۱۱</sup> مورد بررسی قرار گرفته است. دوپامین می‌تواند در محلول آلکالین به طور خود به خودی پلیمره شود و لایه‌ای از پلی‌دوپامین را بر روی نانو سیلیکا به وجود آورد. پس از کربن‌دارکردن لایه‌ی اعمالی غنی از کربن و حذف الگوی سیلیکایی، نانو کره‌های توخالی کربنی با موفقیت ساخته شدند. در پژوهش دیگری، نانو ذرات سیلیکا با استفاده از فورفوریل الکل به عنوان منبع کربن پوشش داده شدند و به مدت ۲۴ ساعت در آون تحت خلاء با دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند.

بالی و قرار گرفتن سامانه در تولوئن<sup>۱</sup>، PS از ذرات خارج می‌شود و پس از شستشو ذرات توخالی با آب، با انجام پیرولیز و کربن‌دارکردن، پوسه‌ی کربنی شکل می‌گیرد. با استفاده از قطر ذرات PS بلوی و غلظت محلول حاوی منبع کربن به ترتیب می‌توان قطر ذرات و ضخامت پوسه‌کربنی را کنترل نمود. طرح‌واره‌ای این فرآیند در شکل ۳ نشان داده شده است. علاوه بر آن، پژوهش‌های دیگر نشان داد که با استفاده از این روش می‌توان نانو کره‌های توخالی از جنس نقره و اکسیدروی و تیتانیم نیز تهیه نمود [۲].



شکل ۳- سازوکار ساخت نانو کره‌های توخالی کربنی با استفاده از ذرات PS بلوری منظم [۲، ۱۲].

ذرات کلوئیدی رزین فرمالدهید شبکه‌ای شده به صورت جزئی در محلول‌های آبی با pH کمتر از ۱/۶ می‌توانند به عنوان الگوهایی جهت ساخت نانو ساختارهای توخالی به کار برد شوند. لایه‌نشانی می‌تواند در نتیجه‌ی جذب الکترواستاتیکی پلی‌الکتروولیت‌ها بر روی سطح ذرات کلوئیدی فرمالدهیدی انجام شود. همچنین هسته فرمالدهیدی می‌تواند با استفاده از روش اچ کردن در محلول هیدروکلریک اسید (HCl) و کلرینه‌کردن در هوا خارج شود. با استفاده از ذرات نقره در لایه‌ی پلی‌الکتروولیتی، می‌توان نانو کره‌های توخالی از جنس نقره تهیه نمود. همچنین با استفاده از الگوهای رزین فرمالدهید و رزورسینول فرمالدهید<sup>۲</sup> می‌توان نانو کره‌های توخالی دی‌اکسیدتیتانیم و سیلیکا نیز تهیه نمود [۱۱، ۲].

<sup>3</sup> Stober

<sup>4</sup> Alkylsilicates

<sup>5</sup> Sucrose

<sup>6</sup> Furfuryl alcohol

<sup>7</sup> Ethylene gas

<sup>8</sup> Hydrofluoric acid

<sup>9</sup> Benzene

<sup>10</sup> Phenolic resin

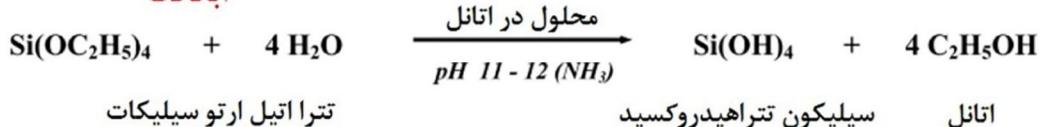
<sup>11</sup> Dopamine

۵

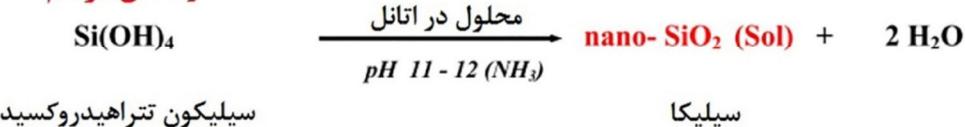
<sup>1</sup> Toluene

<sup>2</sup> Resorcinol Formaldehyde

## آبکافت

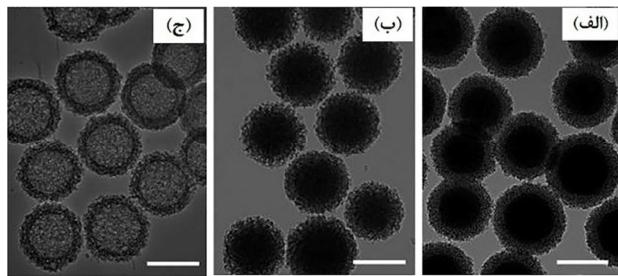


## واکنش تراکم



شکل ۴- سازوکار تولید نانو ذرات سیلیکا بر اساس روش استوبر [۱۲].

آمینوپروپیلتری متوكسی سیلان<sup>۱</sup> جهت اصلاح سطح نانو ذرات سیلیکا استفاده نمودند.



شکل ۵- تصاویر TEM نانو ذرات سیلیکایی (الف) قبل، (ب) بعد از فرآیند هیدروترمال و (ج) نانو کره‌های کربنی ساخته شده (مقیاس تصاویر ۲۰۰ nm می‌باشد) [۱۵].

نتایج نشان داد که نانو ذرات توخالی کربنی با موفقیت ساخته شده‌اند و فرآیند هیدروترمال با استفاده از محلول گلوکز، تاثیر چندانی بر ساختار نانو ذرات سیلیکایی نداشته است. در شکل ۵، تصاویر TEM نانو ذرات سیلیکایی قبل و بعد از فرآیند هیدروترمال و نانو کره‌های کربنی ساخته شده نشان داده است. استفاده‌ی هم‌زنمان از نانو ذرات سیلیکایی مزومتخلخل و نامتخلخل می‌تواند منجر به تولید نانو ساختارهای کربنی متفاوتی گردد. یانگ<sup>۲</sup> و همکارانش<sup>۳</sup> به بررسی و ساخت نانو کره‌های توخالی کربنی بر پایه‌ی ساختار گرافن<sup>۷</sup> شدند. آن‌ها از نانو سیلیکاها غیرمتخلخل به عنوان هسته و مزومتخلخل به عنوان پوسته استفاده کردند. فضاهای خالی موجود بین هسته و پوسته با منبع کربنی بر شدن و فرآیند کلسینه کردن بر روی آن‌ها انجام شد. در نهایت با استفاده از محلول سود سوزآور (NaOH)، الگوها حذف شدند. در نتیجه ساختارهای پوسته‌ی کربنی ساخته شده به عنوان آند در باتری‌های یون-لیتیم مورد استفاده قرار گرفتند [۱۶]. در شکل ۶، سازوکار ساخت این نوع از پوسته‌های کربنی نشان داده شده است.

نانو ذرات پوشش داده شده سیپس با استفاده از محلول ۴ مولار آمونیم‌هیدروژن دی‌فلوئورید<sup>۱</sup>، هسته‌ی سیلیکایی استخراج شد و نانو کره‌های توخالی کربنی پس از کربن‌دارکردن در دمای متوسط ساخته شدند [۲]. علاوه بر ساختارهای تک لایه، می‌توان ساختارهای کربنی با پوسته‌ی چند لایه تولید نمود. برای این منظور لازم است که عمل لایه نشانی منبع کربن و کربن‌دارکردن تکرار شود تا به ساختار موردنظر رسید [۲]. مطابق آن‌چه پیش‌تر در مورد ساخت نانو کره‌های تک لایه با استفاده از نانو سیلیکایی کلوبیدی گفته شد، تیتیریسی<sup>۲</sup> و همکارانش [۱۴] به بررسی ساخت نانو کره‌های کربنی با پوسته‌ی چند لایه با استفاده از نانو ذرات سیلیکایی مزومتخلخل پرداختند. برای این کار آن‌ها از قیر به عنوان منبع کربن استفاده کردند. پس از لایه نشانی به روش هیدروترمال و خشک کردن، فرآیند کربن‌دارکردن به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد و الگوی سیلیکایی با استفاده از محلول HF حذف گردید و در نهایت نانو کره‌های کربنی مزومتخلخل به دست آمد. این ساختارهای کربنی مزومتخلخل را می‌توان از پیرولیز پلی‌دوبامین به عنوان منبع کربن که بر روی ذرات سیلیکایی مزومتخلخل اعمال شده‌اند نیز به دست آورد. ایکیدا<sup>۳</sup> و همکارانش [۱۵] به ساخت نانو کره‌های توخالی کربنی با استفاده از الگوی نانو ذرات سیلیکا پرداختند. برای این منظور، الگوی سیلیکایی با استفاده از روش استوبر تهیه شد. گلوکز به عنوان منبع کربن استفاده شد. با استفاده از روش هیدروترمال به مدت ۳ ساعت درون اتوکلاوی<sup>۴</sup> با دمای ۴۵۳ کلوین، لایه‌ای از پلی‌ساکارید<sup>۵</sup> بر روی الگوها قرار گرفت. پس از شست‌وشوی ذرات به دست آمده با مخلوط آب و اتانل و خشک شدن، درون کوره تحت خلائی با دمای ۱۱۷۳ کلوین قرار گرفتند و پس از اتمام کربن‌دارکردن، به منظور حذف الگو، نانو ذرات به دست آمده با محلول ۱۰ درصد HF شست‌وشو داده شدند. آن‌ها همچنین جهت بهبود فرآیند لایه نشانی گلوکز از n-(۲-آمینواتیل)-۳-

<sup>6</sup> n-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane

<sup>7</sup> Graphene

<sup>1</sup> Ammonium hydrogendifluoride

<sup>2</sup> Titirici

<sup>3</sup> Ikeda

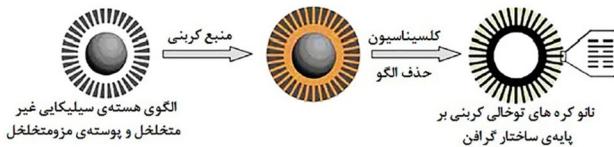
<sup>4</sup> Autoclave

<sup>5</sup> polysuccharide

محلول‌های اسیدی خارج نمود که سازوکار آن همانند الگوهای پلیمری و سیلیکایی می‌باشد. لوو<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۸] به بررسی ساخت نانو کره‌های توخالی با پوسته‌ی دوگانه پرداختند. برای این منظور از نانو کره‌های اکسید قلع ( $\text{SnO}_2$ ) به عنوان الگو استفاده گردید. گلوکز به عنوان منبع کربن استفاده شد تا پس از فرآیند هیدرотرمال، پوشش پلی‌ساقاریدی بر روی نانو کره‌های  $\text{SnO}_2$  اعمال شود. پس از کربن‌دار کردن پوشش پلی‌ساقاریدی و کاهش اکسید قلع به فلز قلع، با استفاده از محلول HCl، هسته فلزی حذف گردید و در نهایت نانو کره‌های توخالی کربنی با پوسته‌ی دوگانه به دست آمد. به طور مشابه، نانو کره‌های توخالی کربنی با استفاده از الگوی دی‌اکسید‌تیتانیم ( $\text{TiO}_2$ ) و منبع کربنی پلی‌دوپامین به دست آمد. در این پژوهش از HF جهت حذف هسته استفاده شد. الگوهای غیرآلی و نمک‌های کمپلکس نیز می‌توانند به عنوان الگوهایی جهت ساخت نانو ساختارهای کروی توخالی به کار بrede شوند. به عنوان مثال کربنات کلسیم<sup>۲</sup> ( $\text{CaCO}_3$ ) با اندازه و شکل کنترل شده می‌تواند به عنوان الگو مورد استفاده قرار گیرد. چن<sup>۳</sup> و همکارانش [۱۹] با استفاده از نانو ذرات  $\text{CaCO}_3$ ، موفق به ساخت نانو کره‌های توخالی سیلیکایی با اندازه ذرات ۶۰-۷۰ nm و ضخامت پوسته‌ی ۱۰ nm شدند. همچنین نانو میله‌های نیکل-هیدرازین<sup>۴</sup> می‌تواند در ساخت نانو میله‌های کربنی و سیلیکایی به عنوان الگو مورد استفاده قرار گیرد. از الگوهای سخت طبیعی نیز به دلیل فراوانی و ارزان قیمت بودن می‌توان جهت ساخت نانو ساختارهای توخالی کروی استفاده نمود. کلریدسدیم<sup>۵</sup> ( $\text{NaCl}$ ) یا نمک طعام نیز به دلیل اتحاد بالا در آب می‌تواند به عنوان الگو در ساخت نانو کره‌های توخالی کربنی مورد استفاده قرار گیرد [۲۰]. از آنجایی که استفاده از الگوهای سخت به دلیل راحتی و کنترل بهتر شکل کره‌های کربنی از مهم‌ترین روش‌های ساخت این نوع ساختارها می‌باشد. در جدول ۱ مرومی بر پژوهش‌های انجام شده در زمینه ساخت نانوکره‌های توخالی کربنی بر مبنای روش الگوی سخت آورده شده است.

### ۳-۲ روش الگوی نرم

روش الگوی نرم یکی دیگر از روش‌های ساخت نانو ساختارهای توخالی می‌باشد که به طور گستره‌ای جهت ساخت نانو ساختارهای توخالی S کربن، اکسیدهای فلزی استفاده می‌شود. یکی از مزیت‌های این روش علاوه بر کنترل شکل، امکان ایجاد ساختارهایی درون و بیرون نانو ساختارها وجود دارد. روش الگوی نرم خود متشکل بر چندین روش است که در ادامه به اختصار توضیح داده می‌شود [۲۰، ۳۲].



شکل ۶- سازوکار ساخت نانو کره‌های توخالی کربنی بر پایه ساختار گرافن [۲۰، ۱۶].

ران<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۷]، نانو کره‌های توخالی کربنی را از پوسته ماکرو متخلخل به وسیله کلردار کردن کره‌های پلیمری تهیه نمودند. برای این کار آن‌ها جهت ساخت کره‌های پلیمری از روش‌های پلیمریزاسیون رادیکالی و پلیمریزاسیون امولسیونی استفاده کردند. آن‌ها از ماده‌ی پلی‌(استایرن-۲-متیل‌اکریلات اسید) شبکه‌ای نشده به عنوان هسته و پلی‌(استایرن-۲-دی‌وینیل‌بنزن-۲-متیل‌اکریلیک اسید) شبکه‌ای شده به عنوان پوسته استفاده نمودند. در نهایت با انجام فرآیند کربن‌دار کردن، در نتیجه پیروزی هسته شبکه‌ای نشده، نانو کره‌های توخالی کربنی با موفقیت ساخته شدند.

### ۳-۲-۲ دیگر الگوهای سخت

به جزء الگوهای پلیمری و سیلیکایی، سایر مواد همچون کره‌های کربنی، نانو ذرات فلزی، سرامیک‌ها، نمک‌های غیرآلی، چهارچوب‌های آلی-فلزی و سایر مواد طبیعی دیگر می‌توانند به عنوان الگو در ساخت نانو کره‌های کربنی به کار بrede شوند. انتخاب هر یک از این الگوها مستلزم شناخت دقیق از ویژگی‌های لایه نشانی و حذف این الگوها در مراحل ساخت نانو کره‌های توخالی کربنی می‌باشد [۲۱، ۲۲]. کره‌های کربنی به سبب ارزان قیمت بودن و حذف آسان بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند. بعضی از کره‌های کربنی به سبب ویژگی‌های سطحی سازگار و سطح متخلخل می‌توانند منبع کربنی بیشتری را در خود جای دهند و سبب تسهیل در شکل‌گیری پوسته‌ی کربنی شوند [۲۳]. در استفاده از نانو ذرات فلزی در ساخت نانو کره‌های توخالی کربنی، دو دیدگاه مطرح می‌شود. دیدگاه اول بر این اساس می‌باشد که ابتدا ساختار هسته-پوسته مطابق آن چه پیش‌تر بدان اشاره شد، تهیه می‌شود و پس از آن با حذف هسته، نانو کره‌ی توخالی به دست می‌آید. در دیدگاه دوم از واکنش جایه‌جایی گالوانیکی برای تهیه نانو کره‌های توخالی کربنی استفاده می‌شود [۲۴]. بدین طریق که ابتدا نانو ذرات فلزی به عنوان هسته استفاده می‌شود و در پایان هسته فلزی در خال و اکنش به صورت جزئی یا کامل خارج می‌شود. این دیدگاه در قسمت‌های بعد به طور کامل تری توضیح داده خواهد شد. الگوهای سرامیکی نیز می‌توانند در تهیه نانو کره‌های توخالی کربنی مورد استفاده قرار گیرند. اکسید آهن یکی از الگوهای خوب در ساخت نانو ساختارهای کروی است که به راحتی می‌توان آن را با استفاده از

<sup>2</sup> Lou

<sup>3</sup> Chen

<sup>4</sup> Nickel-hydrazine

<sup>5</sup> Sodium chloride

۷

<sup>1</sup> Ran

جدول ۱ - مروری بر پژوهش‌های انجام شده در زمینه ساخت نانو کره‌های توحالی کربنی بر مبنای روش الگوی سخت.

مرجع	متوجه قطر کره‌های کربنی (nm)	روش حذف هسته	نوع ماده پایه‌ی کربنی	جنس الگو	روش ساخت	جنس پوسته
[۱۸]	۱۵۰-۴۰۰	-	گلوكز	اکسید قلع ( $\text{SnO}_2$ )	الگوی سخت	کربن (C)
[۲۰]	۱۸۰-۳۴۰	شستشو با محلول سود سوزآور ( $\text{NaOH}$ )	رزین فنولیک	سیلیکا ( $\text{SiO}_2$ )	الگوی سخت	C
[۲۱]	۱۲۰-۲۶۰	NaOH	فورفوریل الكل	$\text{SiO}_2$	الگوی سخت	C
[۲۲]	۵۰۰	NaOH	ساکاروز	ذرات $\text{C/SiO}_2$	الگوی سخت	پوسته‌ی متخلخل دوگانه $\text{C/SiO}_2$
[۲۳]	۶۰-۱۱۰	اسیدشویی با اسید هیدرولکلریک ( $\text{HCl}$ )	اتیل بنزن	اکسید روی ( $\text{ZnO}$ )	الگوی سخت	C
[۲۴]	۳۹۰	شستشو با مخلوط اسید هیدروفلوریک ( $\text{HF}$ ) و آمونیم فلورورید ( $\text{NH}_4\text{F}$ )	گرافن با بار منفی	همراه با $\text{SiO}_2$ پلی‌دوپامین	الگوی سخت	کربن حاوی نیتروژن
[۲۵]	۲۱۷	HF	رزورسینول و فرمالین	$\text{SiO}_2$	الگوی سخت	کربن گرافیتی
[۲۶]	۸۰-۳۹۳	-	آمینوفنول و فرمالدھید	ذرات لاتکس پلی استایرن	الگوی سخت	C
[۲۷]	۱۵	HCl	ساکاروز	اکسید آهن	الگوی سخت	کربن گرافیتی
[۲۸]	۱۷۵-۴۹۰	شستشو با تترا هیدروفوران	پلی استایرن شبکه‌ای شده	ذرات لاتکس پلی استایرن	الگوی سخت	$\text{C/SiO}_2$
[۲۹]	ذرات بیضی شکل با ضخامت ۴/۷ پوسته نانومتر	شستشو با اسید نیتریک ( $\text{HNO}_3$ )	آسفالت نفتی	ZnO	الگوی سخت	C
[۳۰]	۳۸۰	HCl	رزول	پلی متیل متاکریلات	الگوی سخت	پوسته‌ی متخلخل همراه با پلاتین
[۳۱]	۲۵۰	HF	اتیلن	$\text{SiO}_2$	الگوی سخت	C

نوع نیروهای الکترواستاتیکی و پیوندهای هیدروژنی باشد، نانو ساختارهای متفاوتی می‌توانند شکل بگیرند. گوو<sup>۷</sup> و همکارانش به بررسی ساخت نانو کره‌های کربن مزومتخلخل و وسیکل‌های کربن-سیلیکا با استفاده از الگوهای امولسیونی پرداختند. ساخت در محلول آبی حاوی F127 به عنوان ماده‌ی فعال سطحی و تری‌متیل‌بنزن (TMB) به عنوان کمک حلال<sup>۸</sup> انجام شد. در خلال فرآیند هیدروترمال، الگوموهای سیلیکات<sup>۹</sup>، منبع کربن رزول و F127 از طریق پیوندهای هیدروژنی به یکدیگر متصل شدند. نتیجه آن شکل‌گیری ساختار پوسته‌ی چند لایه شد. اندازه ذرات در محدوده ۲۵۰ nm با تعداد لایه‌های بین ۳-۹ تعیین شد [۲، ۳۳].

### ۳-۳-۲- الگوهای نرم بر پایه حباب گاز<sup>۱۰</sup>

حباب‌های گاز پخش شده در یک مایع می‌توانند به عنوان الگوهایی نرم جهت ساخت نانو ساختارهای توخالی به کار برد شوند. لازمه‌ی ساخت این نانو ساختارهای توخالی، تولید امولسیون‌های حباب گاز و جذب و رسوب ذرات بر روی سطح این حباب‌های گاز می‌باشد. در نتیجه این فرآیند، با رسوب این ذرات بر روی سطح حباب‌های گاز، پوسته‌های این نانو ساختارها تشکیل می‌شوند. اثرات الگویی حباب‌های گاز می‌توانند متأثر از عواملی همچون اندازه‌ی ذرات، تغییرات سطحی و ابدوسنی ذرات باشد. روش‌هایی از جمله دمش گاز به درون سیستم واکنش، استفاده از روش فراصوت<sup>۱۱</sup> و واکنش‌های شیمیایی می‌توانند جهت تولید حباب‌های گاز به کار برد شوند. دمش گاز به درون سیستم واکنش اصلی‌ترین این روش‌ها می‌باشد. هان<sup>۱۲</sup> و همکارانش [۳۴] به ساخت نانو کره‌های توخالی CaCO<sub>3</sub> توسط دمش گاز دی‌اکسید کربن<sup>۱۳</sup> (CO<sub>2</sub>) به درون سیستم واکنش حاوی کلرید کلسیم<sup>۱۴</sup> (CaCl<sub>2</sub>) شدند. نتایج نشان داد که نرخ جریان گاز ورودی بیشترین تاثیر را بر قطر ذرات ساخته شده دارد [۲].

### ۴-۳-۲- روش الکتروافشانش<sup>۱۵</sup>

روش الکتروافشانش به عنوان یکی از کارآمدترین روش‌ها در ساخت نانو کره‌ها و نانو الیاف توخالی شناخته شده است و اخیراً توجه زیادی به جهت ساخت نانو مواد توخالی بدان شده است. اولین مرحله در این روش، پمپاژ مایع به داخل لوله مویین<sup>۱۶</sup> از جنس استیل ضدنگ می‌باشد. سپس با اعمال میدان الکتریکی قوی ساکن، مایع با غلبه بر

### ۳-۲-۱- الگوهای نرم پایه امولسیونی

امولسیون آمیزه‌ای از دو مایع است که معمولاً در یکدیگر امتصاص ناپذیرند. اندازه‌ی این قطرات امولسیونی می‌تواند از ۱۰ نانومتر تا ۱۰۰ میکرومتر متغیر باشد. بر اساس اندازه‌ی ذرات امولسیونی، امولسیون‌ها به دو دسته‌ی کلی تقسیم‌بندی می‌شوند. گروه اول مacro امولسیون‌ها با متوسط اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر و گروه دوم، میکروامولسیون‌ها با متوسط اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشد به‌طور کلی، تهیه‌ی امولسیون‌ها نیازمند استفاده از نیتروی برش مکانیکی است تا به واسطه‌ی آن قطرات کوچک در اثر برش شکسته شوند و قطراتی با اندازه کوچک‌تر ایجاد نمایند. از نظر ترمودینامیکی، قطرات امولسیونی به وجود آمده نایابدار می‌باشند، به همین دلیل باید از مواد فعال سطحی که یک سر قطبی (آبدوست) و یک سر غیرقطبی (آبگریز) دارند، استفاده نمود. این مواد سبب کاهش کشش سطح در فصل مشترک (نقاط تماس) فاز پیوسته و ناپیوسته، امولسیون‌ها به دو دسته‌ی امولسیون‌های مستقیم و معکوس تقسیم‌بندی می‌شوند. در امولسیون‌های مستقیم، آب به عنوان فاز پیوسته و روغن به عنوان فاز مختلف درون فاز پیوسته را روغن پخش می‌شوند. این روش بیشتر جهت ساخت نانو ساختارهای پلیمری به کار برد می‌شود و به‌طور مستقیم برای ساخت نانو کره‌های کربنی کاربرد ندارد اما می‌توان با استفاده از این روش، نانو ساختارهای کربوی چند لایه ساخت که یک یا چند لایه‌ی آن کربنی باشد [۱، ۲].

### ۳-۲-۲- الگوهای نرم بر پایه میسلی<sup>۱</sup> / وسیکل<sup>۲</sup>

میسل‌ها/وسیکل‌ها الگوهای موثری جهت ساخت نانو ساختارهای توخالی هستند. میسل‌ها و وسیکل‌ها با استفاده از خود سرهم شوندگی مولکول‌های آمفیفیلیک<sup>۳</sup> در یک فاز حلال به وجود می‌آیند. مولکول‌های آمفیفیلیک مولکول‌هایی هستند که هم ویژگی‌های آبدوستی و هم چربی‌دوستی<sup>۴</sup> دارند. زمانی که غلظت این مولکول‌ها در به غلظت بحرانی میسل‌ها (CMC) می‌رسد، این مولکول‌ها ساختاری متفاوتی را به وجود می‌آورند. شکل و اندازه این ساختارها بسته به عواملی همچون غلظت مواد فعال سطحی، نوع افزودنی‌ها، استحکام یونی، دما و pH قابل کنترل و تغییر می‌باشد. همچنین ساختار هندسی این مولکول‌ها، نوع آرایش آن‌ها را در به وجود آوردن ساختارها تغییر می‌دهد. در نهایت بر اثر برهم‌کنش‌های موثر میان الگوها به عنوان چهارچوب و ترکیبات آلی و پیشسازها<sup>۵</sup> که می‌تواند از

<sup>6</sup> Gu

<sup>7</sup> Co-solvent

<sup>8</sup> Silicate

<sup>9</sup> Gas bubble

<sup>10</sup> Sonication

<sup>11</sup> Han

<sup>12</sup> Carbon dioxide

<sup>13</sup> Calcium chloride

<sup>14</sup> Electrospray method

<sup>15</sup> Capillary tube

<sup>۹</sup> ..

<sup>1</sup> Micelle

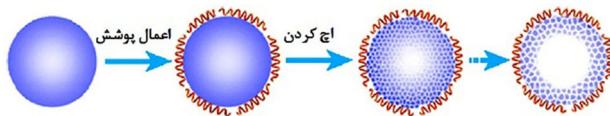
<sup>2</sup> Vesicle

<sup>3</sup> Amphiphilic

<sup>4</sup> Lipophilic

<sup>5</sup> precursors

توخالی مورد نظر رسید که طرح‌واره‌ی آن در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷- طرح‌واره‌ی ساخت نانو کره‌های توخالی براساس روش اج کردن سطح حفاظت شده [۲، ۳۵].

حفاظت از ذرات با استفاده از پوشش پلیمری سبب می‌شود تا ذرات بتوانند شکل اولیه‌ی خود را حفظ نمایند. در حالی که اج کردن منجر به خارج شدن تدریجی هسته و شکل‌گیری ساختار کره‌ای توخالی می‌شود. اکسیدهای کلوفیدی تولید شده به روش محلول-ژل به دلیل ساختار سنتی که دارند، به عوامل اج کننده اجازه نفوذ می‌دهند و به تدریج از ساختار خارج می‌شوند. بنابراین لایه‌ی لیگاند پلیمری محافظ سطحی باید از پایداری کافی در برابر عوامل اج کننده برخوردار باشند [۲]. میکروکپسول‌های  $TiO_2$  با اندازه و ضخامت دیواره قابل کنترل، از حرارت‌دهی میکروکره‌های  $TiO_2$  به دست آمده از روش محلول-ژل در محلولی مشکل از PAA و دی‌اتیلن گلایکول<sup>۳</sup> (DEG) با موفقیت ساخته شدند. در این پژوهش، DEG به عنوان عامل اج کننده  $TiO_2$  را به تیتانیم گلیکولات<sup>۴</sup> تبدیل نمود و PAA به عنوان عامل شبکه‌ای کننده سبب اتصال نانو کره‌های مجاور به یکدیگر و تشکیل پوسته شد [۲، ۳۶].

### ۲-۴-۲- جانشینی گالوانیکی

واکنش جانشینی گالوانیکی یک از روش‌های خود الگو جهت تولید نانو ساختارهای توخالی با قابلیت کنترل شکل، اندازه، تخلخل دیواره و ترکیب درصد عنصری کلی ساختارها به خصوص فلزات گران‌بها می‌باشد. نیرو محركه‌ی این واکنش، ناشی از اختلاف در پتانسیل‌های شیمیایی بین دو فلزی که یکی از آن‌ها به عنوان عامل کاهنده (آند) و نمک فلز دیگری به عنوان عامل اکسیدکننده (کاتد) عمل می‌نماید. در مرحله اول، نانو ساختارهای فلز آند شکل می‌گیرد و پس از آن با یون‌های فلز با پتانسیل کاهشی بالاتر، نانو ذرات فلز آند اکسید می‌شوند و در داخل محلول حل می‌شوند. این فرآیند در حالی است که یون‌های فلز کاهش می‌یابند و پوسته خارجی را بر روی الگوی آند تشکیل می‌دهند. شکل و اندازه حفرات ساختارهای به وجود آمده، بسیار شبیه فلز آند اولیه، اما با ابعاد کمی بزرگ‌تر می‌باشد [۲].

کشش سطحی خود، شکل مخروط تیزی به خود می‌گیرد. میدان الکتریکی کمک می‌کند تا مخروط به وجود آمده، تبدیل به قطرات مایع باردار شده شود. نانو ذراتی که در نهایت بر روی زیرآیند جمع کننده رسب می‌کند، از طریق تبخیر حلال به وجود می‌آیند. در درصد و غلظت پیش‌ساز به عنوان منبع کربن، نرخ جريان و دمای زیرآیند جمع کننده‌ی ذرات می‌باشد. این روش می‌تواند در ساخت نانو ساختارهای آلی، غیرآلی و ترکیبی آلی/غیرآلی به کار برد شود [۲].

### ۲-۴- روش ساخت خود الگو

ساخت مستقیم نانو ساختارهای توخالی بدون استفاده از الگوها در کاربردهای عملی و تجاری به دلیل کاهش هزینه‌های تولید و سهولت ساخت مورد توجه قرار گرفته است. بر اساس روش‌های خود الگو، ساخت این نانو ساختارها شامل دو مرحله اصلی می‌باشد. اول، ساخت نانو مواد الگو و دوم تبدیل این الگوها به نانو ساختارهای توخالی. برخلاف روش‌های الگویی که پیش‌تر بدان‌ها اشاره شد، در خود الگویی، الگوها نه تنها ساختارهای داخلی توخالی را به وجود می‌آورند، بلکه سبب تعیین ترکیب درصد پوسته خارجی نیز می‌شود. روش خود الگویی شامل مزایای قابل توجهی از جمله رویه ساخت آسان، نرخ تولید بالا، هزینه‌های تولید پایین، کنترل بالا بر روی ترکیب درصد و ضخامت پوسته و یکنواختی ساختارهای ساخته شده می‌باشد. همچنین در این روش نیازی به استفاده از پوشش‌های ثانویه بر روی الگو نمی‌باشد که سبب می‌شود ساخت آن‌ها را بتوان به راحتی در مقایسه‌های صنعتی پیاده‌سازی نمود. روش‌های خود الگویی شامل اج کردن سطح حفاظت شده، جانشینی گالوانیکی، اثر کرکنده، رشد استوالد اشاره نمود [۲]. در این روش می‌توان با پوشش‌دهی و انجام عملیات‌های حرارتی مجدد، به ساختارهای کروی چند لایه‌ی توخالی و یا ساختارهای چند لایه‌ی با هسته‌های متخلخل رسید که در آن‌ها حداقل یکی از لایه‌ها می‌تواند کربنی باشد. در ادامه برخی از اصلی‌ترین این روش‌ها که در ساخت نانو ساختارهای توخالی کربنی چند لایه کاربرد دارند، توضیح داده خواهد شد.

### ۲-۴-۱- اج کردن سطح حفاظت شده

اساس این روش حفاظت و تقویت لایه‌ی بیرونی الگو در مقایسه با لایه‌های درونی با پایداری کمتر می‌باشد. بدین ترتیب با اج کردن هسته‌ی ناپایدار می‌توان به ساختارهای توخالی ترسید. بین<sup>۱</sup> و همکارانش [۳۵] به ارائه مفاهیم این روش پرداختند. بر اساس پژوهش آن‌ها، با اعمال پوشش اولیه‌ی لیگاندهای<sup>۲</sup> پلیمری محافظ بر روی ذرات اکسید جامد و اج کردن هسته‌ی داخلی می‌توان به ساختارهای

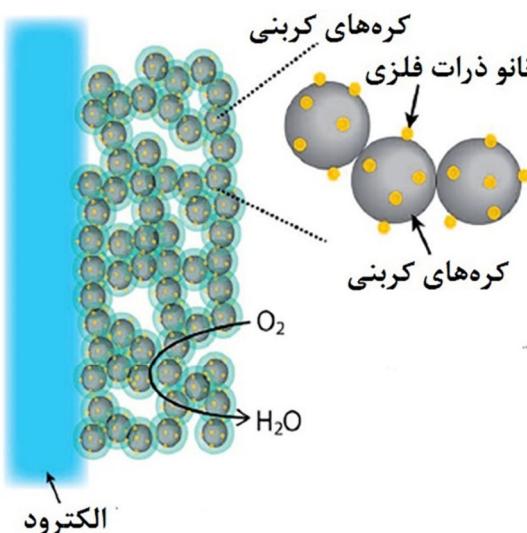
<sup>3</sup> Diethylene glycole

<sup>4</sup> Titanium glycolate

<sup>1</sup> Yin

<sup>2</sup> Ligands

پوسته‌ی کامپوزیتی حاوی نانو ذرات فلزاتی همچون پلاتین ساخته می‌شوند و تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی و ولتاوتری بر روی الکترودهای پوشش داده شده با این نوع کره‌های کربنی انجام می‌پذیرد که طرح‌واره‌ی آن در شکل ۸ نشان داده شده است [۴۹، ۵۰]. همچنین بر اساس پژوهش‌هایی که در زمینه‌ی باتری‌های لیتیمی انجام شده است، پوشش‌دهی آندها در این باتری‌ها سبب بهبود عملکرد و بازده و افزایش طول عمر الکترودها شده است. به نحوی که استفاده از این کره‌های کربنی که با ترکیبات نیتروژن‌دار دوب شده باشند، جهت کاربرد در این نوع باتری‌ها و پیل‌های سوختی اثانی قویاً توصیه شده است [۵۱، ۵۲]. همچنین استفاده از نانو کره‌های توخالی کربنی در ساخت آند باتری‌های پایه سدیمی سبب افزایش بازده و ظرفیت و پایداری عملکرد چرخه‌ای آن‌ها در مقایسه با آندهای ساخته شده با کره‌های توپر کربنی مانند دوده و کربن سیاه می‌شود [۹] که طرح‌واره‌ی آن همراه با نمودار ظرفیت جریان چرخه‌ای بر اساس تعداد چرخه در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۱- طرح‌واره‌ی پوشش‌دهی الکترودها با استفاده از کره‌های کربنی با پوسته‌ی کامپوزیتی [۵۰].

<sup>1</sup> Sulfides  
<sup>2</sup> Biosensors

#### ۳-۴-۲- اثر کرکندا

اثر کرکندا یکی از پدیده‌های شناخته شده در علم مواد است. این پدیده به رشد مرزهای دو فلز مذاب بر اساس اختلاف در نرخ‌های نفوذ اتم‌های فلزات مجاور هم می‌باشد. این روش جهت ساخت نانو ساختارهای توخالی اکسیدهای فلزی از جمله  $\text{WO}_3$  و  $\text{NiO}$  [۳۷] [۳۸] کاربرد دارد [۲].

#### ۴-۴-۲- رشد استوالد

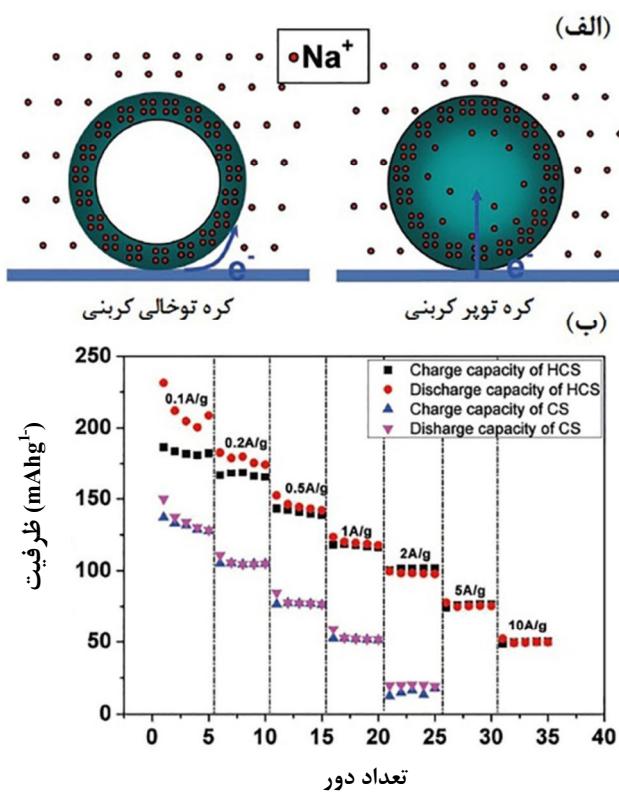
رشد استوالد یک پدیده‌ی شناخته شده می‌باشد که برای اولین بار در ۱۹۰۰ توسط استوالد کشف شد. این پدیده در واقع تغییر و رشد ساختارهای ناهمگن را در محلول‌های جامد و ژل‌های مایع توصیف می‌نماید. این روش بیشتر در مورد ساخت نانو کره‌های فلزات، اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدها، سولفیدها<sup>۱</sup> و سیلیکا از جمله  $\text{Co}$ ,  $\text{VO}_2$  و  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  به کار می‌رود، به همین دلیل از توضیح بیشتر آن اجتناب می‌شود [۲].

#### ۳- کاربردها

در دهه اخیر، نانو مواد کربنی (کره‌های کربنی، گرافن، نانو لوله‌های کربنی و نظایر آن) به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد همچون بی‌اثر بودن در برابر طیف وسیعی از عوامل شیمیایی، ساختارهای شیمیایی منظم، پایداری مکانیکی، هدایت الکتریکی و زیست سازگاری، در بسیاری از زمینه‌ها جهت استفاده در ساخت مواد پیشرفته مورد استفاده قرار گیرند. در این میان، نانو ساختارهای توخالی به دلیل خواص منحصر به فردی از جمله سطح ویژه بالا و اثر هم‌افزایی بین اجزاء مختلف، در بسیاری از زمینه‌ها از جمله ساخت و کاربرد در پیل‌های سوختی زیستی، ذخیره‌سازی انرژی و گازهایی همچون هیدروژن، ساخت زیست حسگرها<sup>۲</sup>، کاربردهای پزشکی و دارویی از جمله استفاده از نانو کره‌های کربنی و نانو حامل‌های کربنی اصلاح شده با مولکول‌های زیستی در رهایش داروهای ضدسرطان نامحلول در آب و نظایر آن می‌باشد. همچنین از این نانو کره‌های کربنی می‌توان به عنوان نانو راکتورهایی جهت ساخت مواد حساس همچون داروهای خاص و مواد شیمیایی با خواص ویژه استفاده نمود. در جدول ۲، خلاصه و اطلاعات تکمیلی از کاربردهای نانو کره‌های توخالی کربنی همراه با مشخصه‌های مورد نیاز برای هریک از کاربردها آورده شده است. همان‌طور که در جدول ۱ نیز آورده شد، استفاده از پوشش‌های متعدد از کره‌های کربنی می‌تواند به منظور افزایش عملکرد پیل‌های سوختی نیز به کار برد شوند. پوشش‌دهی سطح کاتد با استفاده از لایه‌ی یکنواخت و نازک از نانو کره‌های کربنی به عنوان یکی از موثرترین و جدیدترین راه‌کارها جهت افزایش پایداری و عملکرد پیل‌های سوختی و کنترل نفوذ مواد اکسیدکننده همچون اکسیژن و جلوگیری از خوردگی و تخریب کاتد پلاتینی یا کربنی در پیل‌های سوختی معرفی شده است. برای این منظور، کره‌های کربنی با

جدول ۲- خلاصه‌ای از کاربردهای نانو کره‌های توخالی کربنی.

مرجع	عامل دارشده <sup>۱</sup>	مشخصه	نوع کاربرد	زمینه
[۴۹]	مغناطیش <sup>۲</sup>	حفره، تخلخل و گروههای عاملی	تصفیه پساب‌های صنعتی	محیط‌زیستی
[۴۰]	اصلاح سطحی		جذب گازهای سمی	
[۴۱]	پر شده با پلاتین یا پالادیوم	حفره، پوسته متخلف کربنی	پیل‌های سوختی	
[۴۲]	-	مساحت سطحی بالا، پایداری فیزیکی و شیمیایی	اکسایش	کاتالیزور
[۴۳]	دوب کردن با نیتروژن	حفره و تخلخل	باتری‌های نسل دوم	ذخیره انرژی
[۴۴]	-	حفره و تخلخل	ابرخازن‌ها	
[۴۵]	پراکنش ذرات نیکل	حفره، مساحت سطحی بالا	ذخیره‌سازی هیدروژن	
[۴۶]	-	حفره تخلخل	مخازن با حجم <sup>۳</sup> پیکولیتر	دیگر
[۴۷]	-	تخلخل، سبک وزن بودن	جاده‌های الکترومغناطیسی	کاربردها
[۴۸]	-	حذف آسان با استفاده از فرآیند کلسينه کردن	الگوهای فداشونده <sup>۴</sup>	



شکل ۹- (الف) طرح‌واره‌ی آندهای ساخته شده از نانو کره‌های توپر و توخالی کربنی و (ب) نمودار ظرفیت جریان چرخه‌ای بر اساس تعداد چرخه /۹/.

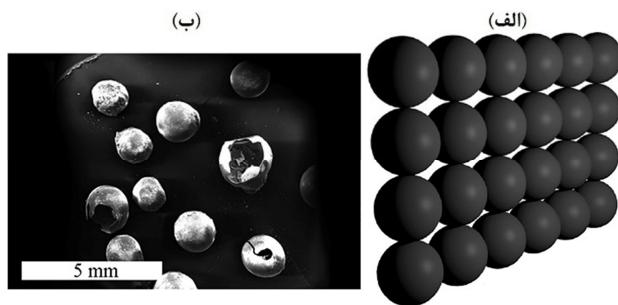
<sup>1</sup> Functionalization

<sup>2</sup> Magnetization

<sup>3</sup> Picolitre

<sup>4</sup> Sacrificial template

توخالی با قطرهای مختلف در حد چند میلی‌متر و پوسته‌ی کربنی تک لایه با ضخامت حدود چند میکرومتر شده‌اند. آرایش شش وجهی آن‌ها منجر به ساخت پوششی‌های ضدبازتابندگی<sup>۲</sup> شده است که قادر است ۱۰۰ درصد امواج رادارهای نظامی و امواج ماکروویو با محدوده بسامد ۲۶-۳۷ گیگاهرتز را جذب نماید. ایده اصلی در چیدمان کره‌های کربنی ساخته شده به صورت شش وجهی، ساختار و آرایش مجموعه‌ی سلول‌های سازنده چشم حشراتی همچون مکس می‌باشد که منجر به عدم بازتابندگی نور از سطح چشم آن‌ها می‌شود. شکل ۱۱، طرح‌واره‌ی چیدمان کره‌های کربنی توخالی را همراه با تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۳</sup> (SEM) در پوشش جاذب امواج رادار را نشان می‌دهد. محققان امیدوارند با بهینه ساختن این پوشش‌ها بتوانند از آن‌ها در رادار گیری کردن هواپیماهای جاسوسی و نظامی بهره گیرند [۵۴].

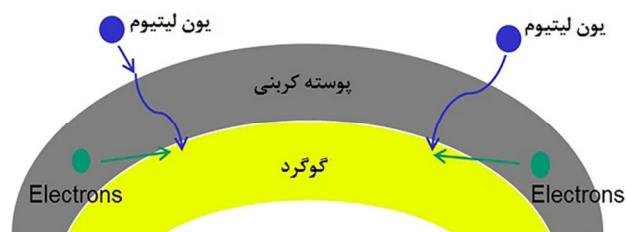


شکل ۱۱- (الف) طرح‌واره‌ی چیدمان کره‌های توخالی کربنی و (ب) تصویر SEM از قرارگیری کره‌های توخالی کربنی در پوشش جاذب امواج رادار [۵۴].

#### ۴- نتیجه‌گیری

در خلال دهه‌ی اخیر، ساخت و توجه به میکرو/نانو کپسول‌های توخالی به دلیل قابلیت بالای آن‌ها در ذخیره‌سازی عواملی همچون دارو، کاتالیزور، گازهایی همچون هیدروژن، بازدارنده‌های خوردگی آلی و معدنی و نظایر آن با رشد چشم‌گیری همراه بوده است. استفاده از کپسول‌های کروی با پوسته‌های پلیمری، معدنی و اکسید فلزی به دلیل عدم کنترل دقیق ویژگی‌های ساختاری همچون استحکام و ضخامت پوسته و تخلخل مشکلات خاص مربوط به خود را دارد. در این میان، نانو کره‌های توخالی کربنی به دلیل خواص منحصر به فردی همچون چگالی پایین، تراوایی بالا از پوسته، نسبت سطح به حجم بالا و ویژگی‌های رهایش عالی، می‌توانند به طور بالقوه‌ای در کاربردهایی همچون پوشش‌های خودترمیم‌شونده، مهندسی پزشکی، انرژی، زیست‌حسگرها و نظایر آن به کار برده شوند. همچنین استفاده از نانو

باتری‌ها و سلول‌های الکتروشیمیایی لیتیوم-گوگرد نسل جدیدی از باتری‌های لیتیومی هستند که با توجه به پر بازده بودن و قیمت پایین‌تر نسبت به موارد مشابه، انتظار می‌رود که در آینده‌ی نزدیک به بازار تجاری وارد شوند. اما در حال حاضر مشکلاتی از قبیل چرخه‌پذیری پایین، تخلیه‌ی خودبُخودی و ظرفیت پایین در شدت جریان‌های متوسط ورود این باتری‌ها را به بازار جهانی با مشکل مواجه کرده است. دانشمندان به این نتیجه رسیده‌اند که نحوه تماس و برهم‌کنش گوگرد و سطح الکتروود در تماس با الکتروولیت حاوی یون‌های لیتیوم مهم‌ترین عامل تاثیرگذار در رفع این مشکلات در این نوع از باتری‌ها می‌باشد. برای همین منظور، دانشمندان از کپسوله کردن ترکیبات گوگردی یا گوگرد جامد در نانو کره‌های توخالی کربنی جهت ساخت الکتروودها استفاده کردند [۵۳] که طرح‌واره‌ی آن در شکل ۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۱۰- طرح‌واره‌ی نانو کره‌های کربنی حاوی گوگرد به عنوان آند در باتری‌های لیتیومی [۵۳].

نتایج آزمایش‌ها به وضوح نشان داد که استفاده از این روش با توجه به هدایت قابل توجه پوسته‌ی کربنی و رهایش محدود یون‌های گوگرد از پوسته سبب بهبود و رفع مشکلات ذکر شده در این باتری‌ها شده است. با توجه به ویژگی‌های نانو کره‌های کربنی و آن‌چه از کاربردهای آن در زمینه‌های مختلف اشاره شد، نانو کره‌های توخالی کربنی می‌توانند به عنوان نانو مخازنی جهت ذخیره‌سازی کاتالیزورهای مایع، بازدارنده‌های خوردگی، عوامل فعال تشکیل دهنده‌ی فیلم و سایر عوامل فعال در سایر شاخه‌های مهندسی پلیمر و شیمی مورد استفاده قرار گیرند که تاکنون هیچ‌گونه تحقیق مستقلی در این زمینه انجام نشده است.

یکی از جدیدترین کاربردهای اخیر نانو کره‌های توخالی کربنی، استفاده از این نوع نانو ساختارها در ساخت پوشش‌های ضد بازتابندگی امواج رادار و همچنین پوشش‌های جاذب امواج ماکروویو<sup>۴</sup> می‌باشد. برای این منظور دانشمندان با استفاده از روش الگوی سخت و کربن‌دار کردن ساکاروز موفق به ساخت دو نوع از کره‌های کربنی

<sup>2</sup> Anti-reflective

<sup>3</sup> Scanning electron microscope

۱۳

<sup>1</sup> Microwave

نشریه علمی- ترویجی مطالعات در دنیای رنگ / جلد ۷ / شماره ۱ / ۱۳۹۶

رفته در پوسته، میزان تخلخل، استحکام و ضخامت پوسته و نظایر آن، روش استفاده از الگوهای سخت به عنوان اصلی ترین روش ساخت نانو کره‌های توخالی کربنی مطرح شده است. بر مبنای این روش طیف وسیعی از الگوهای سخت همچون الگوهای سخت سیلیکایی، پلیمری، اکسید فلزی، نمکی و نظایر آن و ترکیبات پایه کربنی همچون رزین‌های فنولیک، ساکاروز، گلوکز، رزورسینول، فنل و نظایر آن می‌توانند به کار برده شوند و استفاده از هریک از ترکیبات نام برده شده به عنوان الگوی سخت و پایه‌ی کربن می‌تواند ویژگی‌های منحصر به فردی را به نانو کره‌های توخالی کربنی ساخته شده، بخشد.

کره‌های کربنی، سبب افزایش برهمنکش و سازگاری میان آن‌ها به عنوان پرکننده و مواد پلیمری گوناگون به عنوان زمینه می‌گردد و می‌تواند تأثیر به سزایی در افزایش استحکام مکانیکی و بهبود خواص شیمیایی و حرارتی داشته باشد. به دلیل جنس پوسته‌ی این نانو کره‌ها که کربن می‌باشد، ساخت آن‌ها در طی چند مرحله عملیات حرارتی در محدوده ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌پذیرد. بنابراین از میان روش‌های اصلی ساخت نانو ساختارهای توخالی، تنها روش‌های استفاده از الگوهای سخت و خود الگویی کاربرد دارند. به دلیل قابلیت بالای کنترل ویژگی‌های ساختاری همچون نوع ساختار کربنی به کار

## ۵- مراجع

1. S. Li, A. Pasc, V. Fierro, A. Celzard, "Hollow carbon spheres, synthesis and applications- a review", *J. Mater. Chem. A*, 4, 12686-12713, **2016**.
2. X. Wang, J. Feng, Y. Bai, Q. Zhang, Y. Yin, "Synthesis, Properties, and Applications of Hollow Micro-/Nanostructures, *Chem. Rev.* 116, 10983-11060, **2016**.
3. X. Chen, K. Kierzek, Z. Jiang, H. Chen, T. Tang, M. Wojtoniszak, "Synthesis, growth mechanism, and electrochemical properties of hollow mesoporous carbon spheres with controlled diameter", *J. Phys. Chem. C*, 115, 17717-17724, **2011**.
4. E. Urones-Garrote, D. Ávila-Brande, N.A. Katcho, A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, E. Lomba, "Spherical carbon nanoparticles produced by direct chlorination of cobaltocene", *Carbon N. Y.* 45, 1699-1701, **2007**.
5. N. a. Katcho, E. Urones-Garrote, D. Avila-Brande, A. Gomez-Herrero, S. Urbonaité, S. Csillag, "Carbon hollow nanospheres from chlorination of Ferrocene", *Chem. Mater.* 19, 2304-2309, **2007**.
6. E. Urones-Garrote, D. Avila-Brande, N. Ayape-Katcho, A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, L.C. Otero-Díaz, "Amorphous carbon nanostructures from chlorination of Ferrocene", *Carbon N. Y.* 43, 978-985, **2005**.
7. S. Ravi, S. Vadukumpally, "Sustainable carbon nanomaterials: Recent advances and its applications in energy and environmental remediation", *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 835-856, **2015**.
8. X. Wang, J. Feng, Y. Bai, Q. Zhang, Y. Yin, "Synthesis, Properties, and Applications of Hollow Micro/Nanostructures, *Chem. Rev.* doi:10.1021/acs.chemrev.5b00731, **2016**.
9. K. Tang, L. Fu, R.J. White, L. Yu, M. Titirici, M. Antonietti, "Hollow Carbon Nanospheres with Superior Rate Capability for Sodium-Based Batteries", *Adv. Energy Mater.* 2, 873-877, **2012**.
10. R.J. White, K. Tauer, M. Antonietti, M. Titirici, "Functional hollow carbon nanospheres by latex templating", *J. Am. Chem. Soc.* 132, 17360-17363, **2010**.
11. Z. Zhong, Y. Yin, B. Gates, Y. Xia, "Preparation of mesoscale hollow spheres of TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> by templating against crystalline arrays of polystyrene beads", *Adv. Mater.* 12, 206-209, **2000**.
12. S. Mezzavilla, C. Baldizzone, K. J. Mayrhofer, F. Schüth, "General Method for the Synthesis of Hollow Mesoporous Carbon Spheres with Tunable Textural Properties", *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7, 12914-12922, **2015**.
13. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range", *J. Colloid Interface Sci.* 26, 62-69, **1968**.
14. M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, "Replication and coating of silica templates by hydrothermal carbonization", *Adv. Funct. Mater.* 17, 1010-1018, **2007**.
15. S. Ikeda, K. Tachi, Y.H. Ng, Y. Ikoma, T. Sakata, H. Mori, "Selective adsorption of glucose-derived carbon precursor on amino-functionalized porous silica for fabrication of hollow carbon spheres with porous walls", *Chem. Mater.* 19, 4335-4340, **2007**.
16. S. Yang, X. Feng, L. Zhi, Q. Cao, J. Maier, K. Müllen, "Nanographene-constructed hollow carbon spheres and their favorable electroactivity with respect to lithium storage", *Adv. Mater.* 22, 838-842, **2010**.
17. F. Ran, X. Zhang, Y. Liu, K. Shen, X. Niu, Y. Tan, "Super long-life supercapacitor electrode materials based on hierarchical porous hollow carbon microcapsules", *RSC Adv.* 5, 87077-87083, **2015**.
18. X.W. Lou, D. Deng, J.Y. Lee, L. a Archer, "Preparation of SnO<sub>2</sub>/Carbon Composite Hollow Spheres and Their Lithium Storage Properties", *Chem. Mater.* 20, 6562-6566, **2008**.
19. J.-F. Chen, H.-M. Ding, J.-X. Wang, L. Shao, "Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application", *Biomaterials.* 25, 723-727, **2004**.
20. B. Fang, M. Kim, J.H. Kim, J. Yu, "Controllable synthesis of hierarchical nanostructured hollow core/mesopore shell carbon for electrochemical hydrogen storage", *Longmuir.* 24, 12068-12072, **2008**.
21. D. Song, S. An, B. Lu, Y. Guo, J. Leng, "Arylsulfonic acid functionalized hollow mesoporous carbon spheres for efficient conversion of levulinic acid or furfuryl

- alcohol to ethyl levulinate”, *Appl. Catal. B Environ.* 179, 445-457, **2015**.
22. X. Li, F. Luo, G. He, “Activation of the solid silica layer of aerosol-based C/SiO<sub>2</sub> particles for preparation of various functional multishelled hollow microspheres”, *Langmuir* 31, 5164-5173, **2015**.
  23. H. Liu, Z. Feng, J. Wang, J. Diao, D. Su, “Synthesis of hollow carbon nanostructures using a ZnO template method”, *New Carbon Mater.* 31, 87-91, **2016**.
  24. Y. Yi, G. Zhu, H. Sun, J. Sun, X. Wu, “Nitrogen-doped hollow carbon spheres wrapped with graphene nanostructure for highly sensitive electrochemical sensing of parachlorophenol”, *Biosens. Bioelectron.* 86, 62-67, **2016**.
  25. J. Lv, X. Yang, H. Zhou, L. Kang, Z. Lei, Z.H. Liu, “MnO<sub>2</sub>-wrapped hollow graphitized carbon nanosphere electrode for supercapacitor”, *Mater. Res. Bull.* 73, 429-436, **2016**.
  26. A.F. Arif, Y. Kobayashi, R. Balgis, T. Ogi, H. Iwasaki, K. Okuyama, “Rapid microwave-assisted synthesis of nitrogen-functionalized hollow carbon spheres with high monodispersity”, *Carbon N. Y.* 107, 11-19, **2016**.
  27. R. Atchudan, S. Perumal, T.N.J.I. Edison, Y.R. Lee, “Facile Synthesis of Monodispersed Hollow Carbon Nanospheres Using Sucrose by Carbonization Route”, *Mater. Lett.* 166, 145-149, **2016**.
  28. A. Chen, Y. Li, Y. Yu, Y. Li, K. Xia, Y. Wang, “Synthesis of hollow mesoporous carbon spheres via “dissolution-capture” method for effective phenol adsorption”, *Carbon N. Y.* 103, 157-162, **2016**.
  29. P. Li, J. Liu, Y. Wang, Y. Liu, X. Wang, K.W. Nam, “Synthesis of ultrathin hollow carbon shell from petroleum asphalt for high-performance anode material in lithium-ion batteries”, *Chem. Eng. J.* 286, 632-639, **2016**.
  30. C.-W. Zhang, L.-B. Xu, J.-F. Chen, “High loading Pt nanoparticles on ordered mesoporous carbon sphere arrays for highly active methanol electro-oxidation”, *Chinese Chem. Lett.* 27, 1-5, **2016**.
  31. B. Zielinska, B. Michalkiewicz, X. Chen, E. Mijowska, R.J. Kalenczuk, “Pd supported ordered mesoporous hollow carbon spheres (OMHCS) for hydrogen storage”, *Chem. Phys. Lett.* 647, 14-19, **2016**.
  32. S. Scharf, M. Noeske, W.L. Cavalcanti, “*Multi-functional, self-healing coatings for corrosion protection: materials, design and processing*”, 1st ed, Woodhead, **2014**.
  33. S. Yang, W. Cai, J. Yang, H. Zeng, “General and simple route to micro/nanostructured hollow-sphere arrays based on electrophoresis of colloids induced by laser ablation in liquid”, *Langmuir* 25, 8287-8291, **2009**.
  34. Y.S. Han, G. Hadiko, M. Fuji, M. Takahashi, “A novel approach to synthesize hollow calcium carbonate particles”, *Chem. Lett.* 34, 152-153, **2005**.
  35. Q. Zhang, T. Zhang, J. Ge, Y. Yin, “Permeable silica shell through surface-protected etching”, *Nano Lett.* 8, 2867-2871, **2008**.
  36. Y. Hu, J. Ge, Y. Sun, T. Zhang, Y. Yin, “A self-templated approach to TiO<sub>2</sub> microcapsules”, *Nano Lett.* 7, 1832-1836, **2007**.
  37. Y. Yao, F. Ji, M. Yin, X. Ren, Q. Ma, J. Yan, “Ag Nanoparticle-Sensitized WO<sub>3</sub> Hollow Nanosphere for Localized Surface Plasmon Enhanced Gas Sensors”, *ACS App. Mater. Interfaces.* 8, 18165-18172, **2016**.
  38. J.S. Cho, S.Y. Lee, H.S. Ju, Y.C. Kang, “Synthesis of NiO Nanofibers Composed of Hollow Nanospheres with Controlled Sizes by the Nanoscale Kirkendall Diffusion Process and Their Electrochemical Properties”, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7, 25641-25647, **2015**.
  39. J. Zhou, Z. Sun, M. Chen, J. Wang, W. Qiao, D. Long, “Macroscopic and Mechanically Robust Hollow Carbon Spheres with Superior Oil Adsorption and Light-to-Heat Evaporation Properties”, *Adv. Funct. Mater.* 26, 5368-5375, **2016**.
  40. B. Chang, W. Shi, D. Guan, Y. Wang, B. Zhou, X. Dong, “Hollow porous carbon sphere prepared by a facile activation method and its rapid phenol removal”, *Mater. Lett.* 126, 13-16, **2014**.
  41. K.V. Kumar, K. Preuss, Z.X. Guo, M.M. Titirici, “Understanding the Hydrophilicity and Water Adsorption Behavior of Nanoporous Nitrogen-Doped Carbons”, *J. Phys. Chem. C.* 120, 18167-18179, **2016**.
  42. J.K. Lee, Y.-K. Park, K.Y. Choi, H.Y. Kim, C.W. Lee, “Fabrication of mesoporous carbon materials from non mesoporous silica spheres templates”, *Bull. Korean Chem. Soc.* 26, 709-710, **2005**.
  43. Y. Zhong, S. Wang, Y. Sha, M. Liu, R. Cai, L. Li, “Trapping sulfur in hierarchically porous, hollow indented carbon spheres: a high-performance cathode for lithium-sulfur batteries”, *J. Mater. Chem. A* 4, 9526-9535, **2016**.
  44. G.A. Ferrero, A.B. Fuertes, M. Sevilla, “N-doped porous carbon capsules with tunable porosity for high-performance supercapacitors”, *J. Mater. Chem. A* 3, 2914-2923, **2015**.
  45. J.-H. Kim, K.-S. Han, “Ni nanoparticles-hollow carbon spheres hybrids for their enhanced room temperature hydrogen storage performance”, *Trans. Korean Hydrop. New Energy Soc.* 24, 550-557, **2013**.
  46. M. Kim, S.B. Yoon, K. Sohn, J.Y. Kim, C. H. Shin, T. Hyeon, “Synthesis and characterization of spherical carbon and polymer capsules with hollow macroporous core and mesoporous shell structures”, *Microporous Mesoporous Mater.* 63, 1-9, **2003**.
  47. R. Liu, N. Lun, Y. X. Qi, H. L. Zhu, Y. J. Bai, J. Q. Bi, “Synthesis of hollow carbon sphere/ZnO/C composite as a light-weight microwave absorber”, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44, 265502-265514, **2011**.
  48. J.-S. Yu, S.B. Yoon, Y.J. Lee, K.B. Yoon, “Fabrication of bimodal porous silicate with silicalite-1 core/mesoporous shell structures and synthesis of nonspherical carbon and silica nanocases with hollow core/mesoporous shell structures”, *J. Phys. Chem. B.* 109, 7040-7045, **2005**.
  49. M. Choun, D. Nauryzbayev, D. Shin, J. Lee, “Polydimethylsiloxane treated cathode catalyst layer to prolong hydrogen fuel cell lifetime”, *Catal. Today.* 262, 155-160, **2016**.
  50. H. Kuroki, T. Tamaki, T. Yamaguchi, “Nanostructural Control and Performance Analysis of Carbon-Free Catalyst Layers Using Nanoparticle-Connected Hollow Capsules for PEFCs”, *J. Electrochem. Soc.* 163, F927-F932, **2016**.

# مقاله

51. N. Jayaprakash, J. Shen, S.S. Moganty, a. Corona, L. a. Archer, “Porous hollow carbon@sulfur composites for high-power lithium-sulfur batteries”, *Angew. Chemie Int. Ed.* 50, 5904-5908, **2011**.
52. Y. Li, T. Li, M. Yao, S. Liu, “Metal-free nitrogen-doped hollow carbon spheres synthesized by thermal treatment of poly(o-phenylenediamine) for oxygen reduction reaction in direct methanol fuel cell applications”, *J. Mater. Chem.* 22, 10911-10917, **2012**.
53. A.F. Hofmann, D.N. Fronczek, W.G. Bessler, “Mechanistic modeling of polysulfide shuttle and capacity loss in lithium-sulfur batteries”, *J. Power Sources*. 259, 300-310, **2014**.
54. D. Bychanok, S. Li, A. Sanchez-Sanchez, G. Gorokhov, P. Kuzhir, F.Y. Ogrin, “Hollow carbon spheres in microwaves: Bio inspired absorbing coating”, *Appl. Phys. Lett.* 108, 13701-13707, **2016**.