



حسگرهای QCM برای شناسایی ترکیبات آلی فرار (VOCs): مروری بر مکانیسم‌ها، پوشش‌ها و کاربردها

سپهر سمیعی^۱، اعظم ایرجی زاد*^{۲،۱}، اسدالله کلانتریان^۱

^۱ پژوهشکده جامع علوم و فناوری همگرا، گروه علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

^۲ دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

چکیده

حسگرهای کریستال کوارتز (QCM) ابزارهای حسگری حساس و کم‌مصرف برای شناسایی ترکیبات آلی فرار (VOCs) هستند. در این مقاله، به بررسی اصول عملکرد QCM، عوامل مؤثر بر جذب گاز و انواع پوشش‌های حساس شامل پلیمرهای هوشمند، مواد نانومتخلخل (MOFها و زئولیت‌ها)، مایعات یونی، گرافن و نانوکامپوزیت‌ها، نانوذرات و سامانه‌های زیستی پرداخته شده است. همچنین، کاربردهای این حسگرها در پایش کیفیت هوا، صنایع غذایی، تشخیص بیماری از طریق تنفس و امنیت و صنایع نظامی بررسی شده و محدودیت‌های عملکردی نظیر تأثیر رطوبت، پایداری درازمدت و بازیابی آهسته مورد بحث قرار گرفته‌اند. نقش سیستم‌های چندکاناله QCM (MQCM) و تحلیل داده‌های پیشرفته مانند PCA و LDA در شناسایی هم‌زمان چندین VOC نیز تشریح شده است. نتایج نشان می‌دهد که طراحی پوشش‌های چندترکیبی، استفاده از مواد نوین و بهره‌گیری از الگوریتم‌های یادگیری ماشین، حساسیت، انتخاب‌پذیری و پایداری حسگرها را به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد. انتظار می‌رود با ترکیب فناوری نانومواد، الکترونیک کم‌مصرف و هوش مصنوعی، حسگرهای QCM آینده به دستگاه‌هایی هوشمند، قابل حمل و دقیق برای پایش VOCها در زمان واقعی (real-time) تبدیل شوند.

واژه‌های کلیدی: QCM، ترکیبات آلی فرار (VOCs)، پوشش حساس، مکانیسم جذب، کاربردها، چالش‌ها، MQCM، یادگیری ماشین.

ایمیل نویسنده مسئول: iraji@sharif.edu

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۸/۱۰ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۹/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۱/۰۴

۱-مقدمه

ناخوشایند، تشکیل اُزن تروپوسفری و اثرات مخرب بر سلامت انسان شود. برخی از VOCها مانند بنزن، فرمالدهید و تولوئن، سرطان‌زا هستند و می‌توانند باعث آسیب به سیستم تنفسی و عصبی شوند [1]. به دلیل آثار مخرب زیست‌محیطی و بهداشتی این ترکیبات، پایش و شناسایی VOCها در محیط‌های مختلف، از جمله محیط‌های صنعتی، شهری، خانگی و حتی در بدن انسان، از اهمیت بالایی برخوردار است. روش‌های سنتی اندازه‌گیری این ترکیبات مانند کروماتوگرافی گازی^۲ (GC) و طیف‌سنجی جرمی^۳

ترکیبات آلی فرار^۱ (VOCs) گروه بزرگی از ترکیبات کربن‌دار هستند که دارای فشار بخار بالا در دمای اتاق می‌باشند. این ترکیبات ممکن است منشأ طبیعی یا مصنوعی داشته باشند. منابع طبیعی شامل گیاهان و آتش‌فشان‌ها، و منابع انسانی شامل فرآیندهای صنعتی، احتراق سوخت‌های فسیلی، محصولات خانگی و مواد شیمیایی مورد استفاده در زندگی روزمره مانند رنگ‌ها، چسب‌ها و شوینده‌ها می‌باشند. انتشار این ترکیبات در محیط زیست می‌تواند منجر به آلودگی هوا، ایجاد بوهایی

۲- اصول و مکانیسم عملکرد حسگرهای QCM

۲-۱- ساختار کلی QCM

حسگر QCM از یک صفحه نازک کوارتز تشکیل شده است که بین دو الکتروود فلزی (معمولاً طلا) قرار می‌گیرد. این الکتروودها وظیفه تحریک نوسانات در بلور کوارتز را بر عهده دارند. هنگامی که یک سیگنال الکتریکی با فرکانس مشخص به الکتروودها اعمال می‌شود، بلور کوارتز به دلیل خاصیت پیزوالکتریک خود به نوسان درمی‌آید [۴].

۲-۲- مکانیزم حسگری جرم

اصول عملکرد QCM بر پایه پدیده‌ای ساده است، هنگامی که مولکول‌هایی از یک گاز یا بخار بر سطح بلور جذب می‌شوند، جرم سطحی افزایش می‌یابد و در نتیجه، فرکانس نوسان بلور کاهش می‌یابد.

معادله‌ی Sauerbrey تغییر فرکانس را به جرم جذب شده مرتبط می‌سازد [۵]:

$$\Delta f_n = -n \frac{2f_0^2}{\sqrt{\mu_q \rho_q}} \Delta m_a$$

که در آن Δf_n تغییر فرکانس رزونانس در هارمونیک n ام (Hz)، n مرتبه هارمونیک، f_0 فرکانس رزونانس (Hz)، μ_q

مدول برشی کوارتز (Pa)، ρ_q چگالی کوارتز بر حسب (kg/m^3) و Δm_a جرم سطحی فیلم (kg/m^2) است.

این رابطه زمانی معتبر است که لایه جذب شده:

- نازک و همگن باشد،
- به صورت الاستیک رفتار کند،
- به طور یکنواخت روی سطح پخش شود.

شکل ۱ شماتیک عملکرد حسگر QCM را نشان می‌دهد. در این ساختار، یک کریستال AT-cut بین دو الکتروود فلزی (معمولاً طلا یا پلاتین) قرار گرفته است. با اعمال ولتاژ متناوب، کریستال به نوسان درمی‌آید و فرکانس پایه (f_0) تولید می‌شود. لایه‌ی پوششی (پلیمر، MOF، نانوذره و...) روی یکی از الکتروودها قرار دارد. با جذب مولکول‌های VOC توسط این لایه، جرم سطح افزایش یافته و کاهش فرکانس نوسان (Δf) رخ می‌دهد.

(MS)، علی‌رغم دقت و حساسیت بالا، معمولاً پرهزینه، زمان‌بر و نیازمند تجهیزات پیچیده و اپراتور ماهر هستند، که این عوامل آن‌ها را برای کاربردهای در محل و در زمان واقعی (real-time) محدود می‌کند.

در این راستا، توسعه حسگرهای شیمیایی ساده، ارزان، قابل حمل و پاسخ‌گو در زمان واقعی به‌عنوان جایگزینی برای روش‌های سنتی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. یکی از انواع پرکاربرد حسگرهای شیمیایی، حسگرهای مبتنی بر میکروترازوهای کریستال کوارتز^۴ (QCM) هستند که به دلیل مزایایی مانند حساسیت جرم بالا (در حد نانوگرم)، قابلیت کار در دمای اتاق، مصرف توان پایین، ابعاد کوچک و هزینه ساخت مناسب، گزینه‌ای جذاب برای شناسایی گازها و بخارات به‌ویژه VOC ها محسوب می‌شوند [۲]. اساس عملکرد این حسگرها بر پایه نوسان مکانیکی یک بلور کوارتز در فرکانس مشخص است، که با جذب مولکول‌های گاز هدف روی سطح حسگر، جرم افزایش یافته و منجر به کاهش فرکانس تشدید می‌شود. این تغییر فرکانس متناسب با جرم جذب شده است و از طریق رابطه ساوربری (Sauerbrey) قابل محاسبه است [۲، ۳].

از آنجا که پاسخ حسگر QCM تنها به جرم جذب شده وابسته است و به‌طور ذاتی بین مولکول‌های مختلف تمایز قائل نمی‌شود، استفاده از لایه‌های پوششی مناسب روی سطح حسگر برای افزایش انتخاب‌پذیری و حساسیت بسیار ضروری است. این لایه‌ها با طراحی مناسب می‌توانند برهم‌کنش‌های شیمیایی و فیزیکی خاصی با مولکول هدف داشته باشند، و در نتیجه پاسخ حسگر را بهبود دهند.

در این مقاله مروری، با هدف بررسی پیشرفت‌های اخیر در حوزه حسگرهای QCM برای شناسایی ترکیبات آلی فرار، ابتدا به مبانی عملکرد حسگرهای QCM و مکانیزم‌های جذب مولکولی پرداخته می‌شود. سپس انواع مواد پوششی مورد استفاده شامل پلیمرها، نانومواد معدنی، نانو ساختارهای کربنی، مواد دو بعدی^۵ (2D materials)، چارچوب‌های فلزی-آلی^۶ (MOFs) و چارچوب‌های کووالانسی-آلی^۷ (COFs) مورد بررسی قرار می‌گیرند. در ادامه، کاربردهای متنوع این حسگرها در حوزه‌های زیست‌محیطی، پزشکی، صنعتی و ایمنی مرور شده و در نهایت، چالش‌ها و افق‌های آینده توسعه این فناوری تحلیل می‌شود.

^۴ Quartz Crystal Microbalance
^۵ Two-dimensional materials
^۶ Metal-Organic Frameworks
^۷ Covalent Organic Frameworks

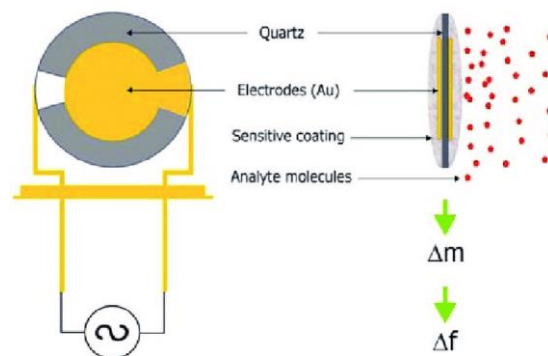
۲-۴- عوامل مؤثر بر دقت حسگر

کیفیت بلور کوارتز: استفاده از بلورهای با درجه خلوص و کیفیت بالاتر باعث کاهش نویز زمینه‌ای و افزایش پایداری فرکانسی می‌شود.

یکنواختی و کنترل ضخامت پوشش سطحی: لایه‌های نازک، همگن و یکنواخت ماده حسگری باعث انتقال دقیق‌تر تغییر جرم به تغییر فرکانس می‌گردند.

شرایط محیطی (دما، رطوبت، فشار): تغییر در این پارامترها می‌توانند بر خواص مکانیکی بلور یا لایه پوششی تأثیر بگذارند و پاسخ حسگر را دچار خطا کنند.

وجود بخار آب یا رطوبت بالا: جذب رطوبت توسط لایه‌های حساس ممکن است منجر به پاسخ‌های غیرواقعی و نویز شود. این موضوع به‌ویژه در محیط‌های مرطوب اهمیت دارد.



شکل ۱. شماتیک عملکرد حسگر QCM برای اندازه‌گیری جذب VOC [۶]

در جدول ۱، مزایا و معایب ویژگی‌های مختلف حسگر QCM آورده شده است [۲-۴]:

جدول ۱: مزایا و معایب ویژگی‌های مختلف حسگر QCM.

ویژگی	مزایا	معایب
حساسیت	تشخیص جرم در حد نانوگرم	حساسیت به عوامل محیطی مانند رطوبت و دما
سرعت پاسخ	پاسخ بسیار سریع	امکان تداخل سیگنال در حضور چندگانه گاز
اندازه و طراحی	ابعاد کوچک، قابل حمل و قابل مینیاتوری‌سازی	نیاز به پوشش انتخاب‌پذیر برای کاربرد هدفمند
هزینه	نسبتاً کم‌هزینه و بدون نیاز به تجهیزات حجیم	نیاز به کالیبراسیون منظم برای اطمینان از دقت

۳- جذب VOCها روی سطح QCM

۳-۱- ویژگی‌های گازهای VOC

ترکیبات آلی فرار (VOCs) شامل طیف وسیعی از ترکیبات آلی با نقطه جوش پایین (معمولاً کمتر از ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد در فشار استاندارد) هستند که در دمای اتاق به راحتی تبخیر می‌شوند. منابع اصلی VOCها شامل حلال‌ها، رنگ‌ها، محصولات شوینده، سوخت‌های فسیلی و حتی بازدم انسان است. برخی از VOCهای رایج عبارتند از: تولوئن، زایلن، بنزن، آلدئیدها [۱، ۲، ۷].

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ترکیبات آلی فرار (VOCs) نقش اساسی در آشکارسازی آن‌ها توسط حسگرهای شیمیایی ایفا می‌کنند. از جمله مهم‌ترین این ویژگی‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [8, 9]:

قطبیت مولکول: برخی VOCها دارای ساختار قطبی (مانند فرمالدهید) و برخی دیگر غیرقطبی (مانند تولوئن) هستند. این ویژگی تأثیر مستقیمی بر انتخاب پوشش سطحی حسگر برای جذب گزینشی دارد.

جرم مولکولی و اندازه: ترکیبات با جرم مولکولی بیشتر در حسگرهای QCM تغییرات فرکانسی بزرگ‌تری ایجاد می‌کنند؛ زیرا جذب جرم روی سطح حسگر عامل اصلی تغییر سیگنال است.

نقطه جوش و فشار بخار: این پارامترها تعیین می‌کنند که یک VOC تا چه اندازه در دمای محیط پایدار باقی می‌ماند و احتمال حضور آن در فاز گازی چقدر است. ترکیباتی با فشار بخار

۲-۳- QCM در محیط‌های مایع (QCM-D)

در کاربردهای مبتنی بر محیط مایع مانند زیست‌حسگرها، ویسکوزیته و چسبندگی سیال بر عملکرد دستگاه تأثیرگذار است. در این حالت علاوه بر تغییر فرکانس، اتلاف انرژی (Damping) نیز اندازه‌گیری می‌شود. این روش که با نام QCM-D شناخته می‌شود، اطلاعات بیشتری درباره ویژگی‌های ویسکوالاستیک لایه‌ی جذب‌شده ارائه می‌دهد [3].

۳-۲-۳- عوامل مؤثر بر جذب گاز

در جدول ۲، به‌طور خلاصه برخی از عوامل مؤثر بر جذب گاز آورده شده‌است:

پارامتر	تأثیر بر جذب
رطوبت محیط	ممکن است با گاز رقابت کند یا نویز ایجاد کند
دما	بر انرژی جذب و بازایی تأثیر می‌گذارد
ویژگی شیمیایی سطح پوشش	انتخاب‌پذیری نسبت به VOC خاص را تعیین می‌کند

۳-۳- کاربردهای حسگر QCM در شناسایی VOCها

حسگرهای QCM به‌دلیل حساسیت بالا، قابلیت مینیاتوری‌سازی و مصرف توان کم، در بسیاری از حوزه‌ها برای پایش ترکیبات آلی فرار به‌کار گرفته شده‌اند [۴]. شکل ۳ برخی از مهم‌ترین زمینه‌های کاربرد این حسگرها را نشان می‌دهد که در ادامه، به‌طور اجمالی مورد بررسی قرار می‌گیرند.



شکل ۳. حوزه‌های مختلف کاربردهای حسگر QCM در شناسایی گازهای VOC.

بالا به‌راحتی تبخیر شده و در فاز گاز حضور بیشتری دارند، در نتیجه احتمال برخورد آن‌ها با سطح حسگر بیشتر بوده و آشکارسازی ساده‌تر انجام می‌شود.

بسیاری از VOCها حتی در غلظت‌های کمتر از ppm نیز دارای اثرات زیان‌بار هستند؛ بنابراین حسگر باید دارای حد تشخیص^۸ (LOD) بسیار پایینی باشد.

۳-۲-۲- مکانیسم‌های جذب VOCها روی سطح QCM

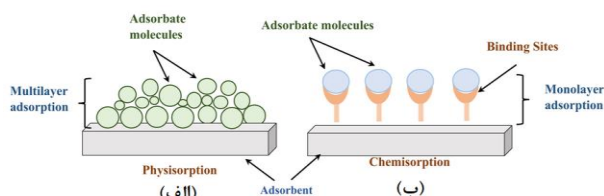
عملکرد حسگرهای QCM مبتنی بر تغییر جرم سطح بلور کوارتز در اثر جذب مولکول‌های VOC است. این جذب می‌تواند از دو مکانیسم اصلی پیروی کند [۹-۱۱]:

۳-۲-۱- جذب فیزیکی (Physisorption)

در این مکانیسم، مولکول‌های VOC از طریق نیروهای بین‌مولکولی ضعیف مانند نیروهای واندروالسی یا پیوندهای هیدروژنی به سطح لایه‌ی پوششی حسگر متصل می‌شوند. این فرآیند برگشت‌پذیر، سریع و مناسب برای کاربردهایی با نیاز به بازایی و استفاده چندباره از حسگر است.

۳-۲-۲- جذب شیمیایی (Chemisorption)

در جذب شیمیایی، مولکول‌های VOC با سطح حسگر پیوندهای قوی‌تر نظیر کووالانسی یا داتیو برقرار می‌کنند. این نوع جذب عموماً انتخاب‌پذیرتر است، اما ممکن است فرآیند بازایی کندتر یا غیرقابل برگشت باشد. این ویژگی‌ها، جذب شیمیایی را برای کاربردهایی که به انتخاب‌پذیری بالا نیاز دارند، مناسب می‌کند. شکل ۲ شماتیک این دو مکانیسم جذب گاز روش پوشش QCM را نمایش می‌دهد:



شکل ۲. شماتیک جذب گاز روی پوشش QCM: (الف) جذب فیزیکی (Physisorption) و (ب) جذب شیمیایی (Chemisorption) [۱۲].

کاربرد دارند و می‌توانند تغییرات ترکیبات VOC تولیدشده در طول فرآیندهای مختلف را پایش کرده و به بهینه‌سازی آن‌ها کمک کنند.

۳-۳-۳- پزشکی (تشخیص بیماری‌ها از طریق تنفس)

هوای بازدم انسان حاوی مجموعه‌ای متنوع از ترکیبات آلی فرار است که بسیاری از آن‌ها نشانگرهای زیستی بیماری‌ها به شمار می‌آیند. برای مثال، افزایش غلظت استون در تنفس بیماران دیابتی، افزایش نونانال در مبتلایان به سرطان ریه، یا وجود برخی ترکیبات خاص در عفونت‌های تنفسی، می‌تواند مبنای تشخیص غیرتهاجمی بیماری‌ها قرار گیرد [۱۵].

حسگرهای QCM با پوشش‌های زیستی ویژه نظیر آنزیم‌ها، آنتی‌بادی‌ها یا پلیمرهای با انتخاب مولکولی (MIP)، قادرند این ترکیبات را با دقت و انتخاب‌پذیری بالا شناسایی کنند. این حسگرها توانایی تفکیک سریع ترکیبات مشابه و تشخیص هم‌زمان چندین نشانگر زیستی را دارند که برای کاربردهای تشخیص پزشکی بسیار ارزشمند است [۴].

در مقایسه با روش‌های مرسوم تشخیص بیماری که معمولاً پرهزینه، زمان‌بر و تهاجمی هستند، فناوری حسگرهای QCM رویکردی نوین برای تشخیص زودهنگام، پایش پیشرفت بیماری و ارزیابی اثربخشی درمان ارائه می‌دهد. همچنین، امکان طراحی دستگاه‌های قابل حمل و کاربرد آن‌ها در محیط‌های بالینی یا حتی خانگی، استفاده از این حسگرها را در پزشکی مدرن بسیار جذاب و عملی کرده است.

۳-۳-۴- صنایع نظامی و امنیتی

در زمینه نظامی و امنیتی، شناسایی سریع و دقیق ترکیباتی مانند نیتروبنزن، TNT و سایر مواد منفجره یا سمی، حیاتی است. این ترکیبات معمولاً بخارات بسیار کم و اغلب بی‌بو تولید می‌کنند، که تشخیص آن‌ها را به چالشی جدی تبدیل می‌کند.

حسگرهای QCM با پوشش‌های خاص مانند چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) یا پلیمرهای انتخاب‌پذیر، به گونه‌ای طراحی می‌شوند که واکنش اختصاصی نسبت به این ترکیبات داشته باشند. این حسگرها قادر به شناسایی تغییرات بسیار جزئی در غلظت این گازها هستند و می‌توانند هشدار فوری و دقیقی ارائه دهند [16, 17].

کاربرد این حسگرها در ایستگاه‌های بازرسی فرودگاه‌ها، پایگاه‌های نظامی و مراکز حساس امنیتی، نقش مهمی در پیشگیری از حملات تروریستی و سوءاستفاده از مواد شیمیایی یا

آلودگی هوا، به‌ویژه در مناطق شهری و صنعتی، یکی از بزرگ‌ترین تهدیدهای سلامت عمومی محسوب می‌شود. VOCهایی مانند تولوئن، بنزن، فرمالدهید و زایلین از جمله آلاینده‌های خطرناک هستند که از منابعی نظیر احتراق ناقص، فعالیت‌های صنعتی، رنگ‌ها، حلال‌ها و محصولات خانگی منتشر می‌شوند. این ترکیبات می‌توانند موجب تحریک دستگاه تنفسی، بیماری‌های قلبی و حتی سرطان شوند [۱۳، ۱۴].

حسگرهای QCM که با پوشش‌هایی نظیر پلیمرهای تخصصی، نانوذرات فلزی یا چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) اصلاح شده‌اند، توانایی شناسایی این ترکیبات را با دقت بالا و در زمان کوتاه دارند. به‌عنوان مثال، پوشش‌های پلیمری حساس به تولوئن می‌توانند جذب انتخابی این مولکول را افزایش دهند. این تغییر جذب، موجب تغییرات فرکانس بلور شده و به سیگنال قابل اندازه‌گیری تبدیل می‌شود.

استفاده از این حسگرها در سامانه‌های تهویه هوشمند ساختمان‌ها می‌تواند کیفیت هوای داخلی را کنترل کند و در صورت افزایش غلظت آلاینده‌ها، سیستم تهویه را به‌طور خودکار تنظیم یا فعال نماید. این قابلیت نه تنها سلامت ساکنان را بهبود می‌بخشد، بلکه در صرفه‌جویی انرژی نیز مؤثر است. همچنین، در ایستگاه‌های پایش محیطی، حسگرهای QCM می‌توانند بخشی از شبکه‌های نظارت بر کیفیت هوا باشند و داده‌های دقیق و پیوسته‌ای برای تصمیم‌گیری‌های زیست‌محیطی فراهم کنند.

۳-۳-۲- صنایع غذایی

در صنایع غذایی، کیفیت و تازگی محصول ارتباط مستقیمی با ترکیبات VOC تولیدشده در طول نگهداری و فرآوری دارد. برخی از این ترکیبات مانند استرها و الکل‌ها، عطر و طعم مطلوب ایجاد می‌کنند، در حالی که ترکیباتی نظیر آمین‌ها، سولفیدها و کتون‌ها نشان‌دهنده فساد و تجزیه مواد غذایی هستند [۲].

حسگرهای QCM با پوشش‌های حساس به این ترکیبات قادرند فرآیند فساد را به‌صورت زودهنگام شناسایی کنند. برای مثال، پوشش‌های پلیمری حساس به آمین‌ها امکان اندازه‌گیری این ترکیبات در محصولات گوشتی را فراهم می‌کنند و هشدار لازم را پیش از غیرقابل مصرف شدن محصول صادر می‌نمایند.

با توجه به قابلیت نصب در خطوط تولید و امکان آنالیز بلادرنگ، این حسگرها ابزارهایی قدرتمند برای کنترل کیفیت خودکار در صنایع غذایی به شمار می‌آیند. همچنین، استفاده از آن‌ها در بسته‌بندی‌های هوشمند می‌تواند تغییرات کیفیت محصول را در زمان واقعی گزارش دهد. علاوه بر تشخیص فساد، حسگرهای QCM در بررسی فرآیندهای پخت و نگهداری مواد غذایی نیز

به عنوان مثال، MOF ای مانند HKUST-1 با ساختاری متشکل از یون‌های مس و لیگاندهای بنزن تری کروکسیلیک اسید، عملکرد مناسبی در جذب ترکیبات آروماتیکی مانند بنزن و تری کلرواتیلن از خود نشان می‌دهد [۲۴]. همچنین UiO-66 به واسطه پایداری شیمیایی و حرارتی بالای خود، به‌ویژه در محیط‌های مرطوب، گزینه‌ای مناسب برای استفاده در کاربردهایی با شرایط محیطی ناپایدار به‌شمار می‌رود.

زئولیت‌ها نیز به عنوان مواد معدنی سیلیکاتی با ساختاری متخلخل و کانال‌های نانومتخلخل شناخته می‌شوند که قابلیت جذب انتخابی ترکیبات قطبی مانند آب و آمین‌ها را دارا هستند. این مواد به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، گزینه‌های مناسبی برای پوشش‌دهی سطح حسگرها هستند، هرچند که اتصال آنها به سطح بلور کوارتز نیازمند روش‌های تخصصی است [۲۵، ۲۶].

در این میان، چارچوب‌های زئولیتی-ایمیدازول (ZIF) ترکیبی از ویژگی‌های زئولیت‌ها و MOF ها را به همراه دارند و با پایداری شیمیایی بالا و قابلیت تنظیم اندازه منافذ، جذب انتخابی و پایداری بهتری را فراهم می‌سازند. همین ویژگی‌ها موجب شده‌اند که ZIF ها به‌ویژه ZIF-8 در پوشش‌دهی حسگرهای QCM برای شناسایی ترکیبات آلی فرار به طور گسترده مورد توجه قرار گیرند. این ماده به دلیل اندازه منافذ یکنواخت و ساختار کریستالی پایدار، توانایی جذب انتخابی ترکیباتی مانند تولوئن، متانول و گروه (BTEX بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن‌ها) را داراست [۲۷].

برای مثال، در یک مطالعه شناسایی ترکیبات آلی فرار (VOCs) با استفاده از فیلم‌های نازک MOF که روی سطح حسگرهای میکروکانتیلیور پوشش داده شده بودند، بررسی شد [۳]. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، دو نوع لایه MOF با انتهای COOH- به‌صورت خودآرا روی الکتروود طلائی حسگر QCM قرار گرفتند و بستر حسگری را شکل دادند. به دلیل اثرات غربال‌گری مولکولی در فضای نانویی تنظیم‌شده MOF ها، حسگر پوشش داده‌شده با $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ توانایی جذب متمایزی نسبت به ترکیبات مختلف VOC، به‌ویژه تولوئن ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) در غلظت ۱ ppm نشان داد. در مقایسه، حسگر QCM با پوشش $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ حساسیت کمتری نسبت به تولوئن داشت که این موضوع به اندازه بزرگ‌تر منافذ و دهانه‌های آن نسبت داده شد و موجب کاهش انتخاب‌پذیری بر اساس اندازه گردید.

انفجاری ایفا می‌کند. علاوه بر این، حسگرهای QCM مزایای کلیدی دیگری مانند عملکرد پایدار در شرایط محیطی سخت، مقاومت در برابر تداخل‌های شیمیایی و دمایی و سرعت پاسخ‌دهی بالا دارند که آن‌ها را برای کاربردهای نظامی و امنیتی بسیار مناسب می‌سازد [۱۸].

۴- مواد پوششی برای افزایش حساسیت و انتخاب‌پذیری حسگرهای QCM

به‌منظور افزایش حساسیت و انتخاب‌پذیری حسگرهای QCM نسبت به ترکیبات آلی فرار (VOCs)، سطح بلور کوارتز معمولاً با لایه‌ای نازک از مواد پوششی حساس به آنالیت هدف پوشانده می‌شود. این پوشش‌ها می‌توانند شامل پلیمرهای سنتزی یا طبیعی [۱۹]، مواد نانومتخلخل مانند چارچوب‌های فلزی-آلی [۲۰] (MOFs) و زئولیت‌ها، مایعات یونی [۲۱]، یا نانوکامپوزیت‌هایی نظیر گرافن [۲۲] باشند. انتخاب دقیق و هوشمندانه این پوشش‌ها، نقش کلیدی در بهبود عملکرد حسگر، از طریق افزایش جذب انتخابی مولکول‌های هدف و کاهش پاسخ‌های غیر اختصاصی ایفا می‌کند.

از جمله ویژگی‌های مهم مواد پوششی می‌توان به سطح ویژه بالا، توانایی برهم‌کنش گزینشی با مولکول‌های هدف، پایداری حرارتی و شیمیایی در شرایط محیطی مختلف و همچنین قابلیت اعمال یکنواخت و پایدار روی سطح بلور کوارتز اشاره کرد. این خصوصیات موجب می‌شوند که پوشش‌های اعمال‌شده ضمن حفظ پایداری عملکردی در طول زمان، قادر به ارائه پاسخ دقیق، قابلیت بازیابی مناسب، و تکرارپذیری بالا در تشخیص ترکیبات هدف باشند. در نتیجه، انتخاب و مهندسی صحیح پوشش، می‌تواند حسگر را از یک سامانه عمومی به یک ابزار بسیار اختصاصی برای یک گاز خاص تبدیل کند.

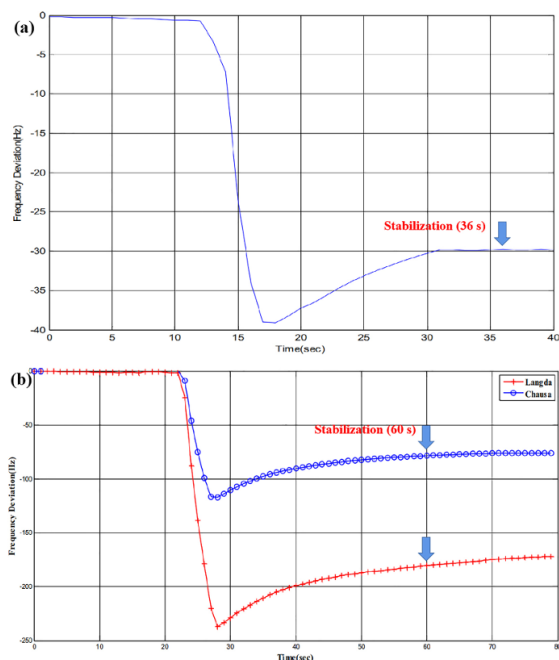
۴-۱- مواد نانومتخلخل: MOF ها و زئولیت‌ها

مواد نانومتخلخل به دلیل داشتن ساختار شبکه‌ای با منافذی در ابعاد نانومتر، ظرفیت جذب بسیار بالایی برای مولکول‌های گازی دارند و از این رو به‌عنوان یکی از بهترین پوشش‌ها برای حسگرهای QCM شناخته می‌شوند. چارچوب‌های فلزی-آلی (MOF) از مهم‌ترین نمونه‌های این دسته به‌شمار می‌آیند که متشکل از یون‌های فلزی متصل به لیگاندهای آلی هستند. مساحت سطح بسیار بالا، امکان تنظیم اندازه منافذ و عملکرد قابل توجه در دمای اتاق، MOF ها را به گزینه‌ای ایده‌آل برای جذب انتخابی ترکیبات آلی فرار تبدیل کرده است [۲۳].

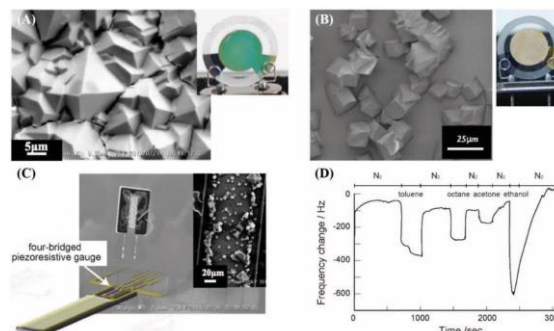
مولکول‌های گاز 3-carene، گروه‌های غیرقطبی متیل (CH_3) به ساختار پوشش PDMS افزوده شدند تا جذب این ترکیب هدف بر سطح حسگر تسهیل شود.

نتایج آزمایش‌ها نشان داد که این حسگر QCM حساسیت بالایی نسبت به 3-carene دارد. همان‌طور که در شکل ۵a نشان داده شده است، پس از تزریق گاز با غلظت ۲۰۰ ppm، تنها ۳۶ ثانیه زمان نیاز بود تا پاسخ حسگر به تعادل برسد. در بازه غلظتی ۱۰۰ تا ۱۰۰۰، آرایه‌ای متشکل از هشت حسگر عملکردی پایدار و قابل تکرار ارائه داد؛ به‌گونه‌ای که تکرارپذیری بهینه حدود ۹۷٫۲۳٪ و میانگین آن ۹۳٫۷۲٪ گزارش شد. حساسیت این سیستم برابر با ۰٫۰۶ Hz/ppm برآورد شد و عمر مفید حسگر تا هشت ماه ادامه داشت، با انحراف معیاری کمتر از ۱٫۸٪ طی این مدت.

همچنین، هنگام اندازه‌گیری ترکیبات فرار در نمونه‌های واقعی انبه، مشخص شد که حسگر در کمتر از ۲۸ ثانیه شروع به پاسخ‌دهی کرده و در کمتر از ۶۰ ثانیه به حالت تعادل می‌رسد؛ این نتایج که در شکل ۵b نشان داده شده‌اند، عملکرد سریع و مؤثر حسگر در شناسایی رایحه‌های انبه را تأیید می‌کنند.



شکل ۵ (a)، نمودار پاسخ حسگر QCM پوشیده‌شده با PDMS برابر بخار 3-carene با غلظت ۲۰۰ ppm، (b) پاسخ همین حسگر در مواجهه با نمونه‌های انبه از ارقام «لانگدا» و «چوسا» [۳۱].



شکل ۴. (A) تصویر SEM و عکس لایه نازک $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ که از یک تک‌لایه خودآرا (SAM) با انتهای گروه COOH بر روی الکتروود طلایی حسگر QCM رشد داده شده است. (B) تصویر SEM و عکس لایه نازک $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ که از SAM دارای انتهای COOH روی الکتروود طلایی ایجاد شده است. (C) و (D) تصویر SEM و عکس لایه نازک $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ که از SAM با انتهای COOH بر روی الکتروود طلایی روزناتور میکروکانتی‌لیور رشد داده شده و پاسخ فرکانسی این فیلم پس از قرارگیری در معرض بخارات تولوئن، ان-اکتان، استون و اتانول با غلظت ۱۰۰ ppm [۳].

۴-۲- پلیمرهای هوشمند MIP، پلی‌آنیلین و PVAc

پلیمرهای هوشمند از دیگر مواد مهم در پوشش‌دهی حسگرهای QCM هستند که به ویژه پلیمرهای مولکولی تمپلیت‌شده (MIP) به دلیل قابلیت جذب انتخابی مولکول‌های هدف اهمیت ویژه‌ای دارند. این پلیمرها با حضور مولکول هدف به عنوان قالب در حین سنتز ساخته می‌شوند و پس از حذف مولکول قالب، حفره‌هایی با شکل و ساختار شیمیایی مکمل مولکول هدف در پلیمر باقی می‌ماند. این ویژگی موجب می‌شود تا MIP ها بتوانند VOCهای مشخصی را با دقت و حساسیت بالا جذب نمایند [28].

پلی‌آنیلین (PANI) نیز به عنوان یک پلیمر رسانا، حساسیت بالایی نسبت به ترکیبات اسیدی و آمینی از خود نشان می‌دهد و پاسخ‌دهی سریع و قابل توجه آن، آن را به گزینه‌ای مناسب برای تشخیص آلودگی‌های محیطی تبدیل کرده است [۲۹].

از سوی دیگر، پلی‌وینیل‌استات (PVAc) به دلیل حساسیت خاص خود نسبت به الکل‌ها و استرها، در کاربردهایی مانند پایش فرآیند رسیدن میوه‌ها و کیفیت مواد غذایی به کار می‌رود و نقش مهمی در این زمینه ایفا می‌کند [۳۰].

برای نمونه، در یک مطالعه، از حسگر QCM با پوششی از پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) برای شناسایی ترکیبات ترپنوئیدی موجود در VOCهای منتشرشده از انواع مختلف انبه استفاده شد [۳۱]. PDMS، که یکی از مواد پرکاربرد در فاز ساکن کروماتوگرافی گازی است، به روش الکترواستاتیکی روی الکتروود طلایی کریستال کوارتز نشانداده شد. با توجه به ماهیت آب‌گریز

۴-۳- مایعات یونی (Ionic Liquids)

مایعات یونی به عنوان دسته‌ای از ترکیبات یونی با نقطه ذوب پایین و ویژگی‌های منحصربه‌فرد مانند عدم تبخیر و پایداری بالا، در سال‌های اخیر به عنوان پوشش‌های نوین برای حسگرهای QCM مطرح شده‌اند. یکی از مزایای این مواد قابلیت تنظیم شیمیایی از طریق انتخاب کاتیون و آنیون مناسب است که امکان افزایش انتخاب‌پذیری نسبت به ترکیبات آلی فرار خاص را فراهم می‌آورد [۲۱].

مایعات یونی به ویژه در جذب ترکیبات قطبی عملکرد مطلوبی دارند و همچنین پایداری خوبی در شرایط رطوبت بالا از خود نشان می‌دهند [۳۲]. علاوه بر این، امکان ترکیب این مواد با پلیمرها یا MOF ها، فرصت ایجاد پوشش‌های هیبریدی با خواص بهینه را فراهم می‌سازد که ضمن افزایش حساسیت، دوام حسگر را نیز بهبود می‌بخشد.

به عنوان مثال، اسپلر و همکاران دو مایع یونی ساده [OMIm][Br] و [OMIm][SCN] را با دو ضخامت پوششی متفاوت که از طریق روش ساده‌ی رسوب‌دهی الکترواسپری به دست آمده بود، مورد مطالعه قرار دادند. در این پژوهش، این حسگرها در معرض گروه‌های مختلفی از ترکیبات آلی فرار (VOCs) مانند الکل‌ها، هیدروکربن‌ها، کلروهیدروکربن‌ها و نیتریل‌ها قرار گرفتند. الگوهای پاسخ تغییر فرکانس در هارمونیک‌های مختلف جمع‌آوری شد تا آرایه‌ای از حسگرهای مجازی^۹ (VSA) ساخته و سپس از طریق تحلیل مؤلفه‌های اصلی^{۱۰} (PCA) و تحلیل ممیز خطی^{۱۱} (DA) مورد بررسی قرار گیرد. به این ترتیب، تمایز بالایی میان ترکیبات مختلف VOC حاصل شد. با این حال، نتایج بهتری زمانی به دست آمد که آرایه‌های حسگر با استفاده از تحلیل ممیز درجه دوم^{۱۲} (QDA) ارزیابی شدند، به‌طوری که این روش توانست با دقت ۱۰۰٪ ترکیبات مورد بررسی را از یکدیگر تمایز دهد [۳۳].

۴-۴- گرافن، گرافن اکسید و نانوکامپوزیت‌ها

گرافن به عنوان ماده‌ای دو بعدی با سطح ویژه بسیار بالا و تحرک الکترونی قابل توجه، توانایی جذب مؤثر مولکول‌های گازی را داراست. مشتقات گرافن مانند گرافن اکسید که دارای گروه‌های عاملی قطبی مانند COOH- و OH- هستند، حساسیت

بیشتری نسبت به ترکیبات آلی فرار قطبی از خود نشان می‌دهند [۳۴].

در برخی پژوهش‌ها، استفاده از نانوکامپوزیت‌هایی مانند ترکیب GO با MOF یا پلی‌آنیلین منجر به افزایش پاسخ‌دهی و کاهش نویز حسگرهای QCM شده است. به عنوان مثال، ساختار PANI/GO به صورت لایه‌به‌لایه بر روی QCM، در حسگر رطوبت عملکردی با حساسیت بالا، تکرارپذیری خوب و پاسخ و بازیابی سریع نشان داده است [۳۵]. این ترکیبات هیبریدی ضمن بهبود خواص جذب، موجب افزایش پایداری و دقت حسگر در شناسایی VOC ها می‌شوند.

در یک مطالعه، مشاهده شد که سطح گرافن خالص به دلیل برهم‌کنش ضعیف با مولکول‌های آب، توانایی جذب آن‌ها را ندارد؛ موضوعی که کاربردهای بیشتر این ماده را در حسگرهای رطوبت محدود می‌سازد. با این حال، استفاده از کامپوزیت پلی‌(اتیلن‌اکسید)-گرافن کاهش‌یافته (PEO-rGO) با بلورینگی بالا، امکان تشخیص حساس رطوبت را فراهم کرد. در این پژوهش، حسگر QCM با پوشش فیلم کامپوزیتی PEO-rGO از طریق روش اسپری تهیه شد (شکل ۶A). این حسگر، در مقایسه با نمونه‌ی مبتنی بر فیلم PEO خالص، پاسخ‌دهی و بازیابی سریع‌تری (به ترتیب ۱۱ و ۷ ثانیه در رطوبت نسبی ۹۰٪) از خود نشان داد. عملکرد بهبودیافته به زبری سطح بالای فیلم کامپوزیتی و نسبت زیاد سطح به حجم آن نسبت داده شده است. این ویژگی موجب افزایش مکان‌های جذب و رهایش مولکول‌های آب و همچنین پایداری بلندمدت می‌شود (شکل ۶B) [۳۶].

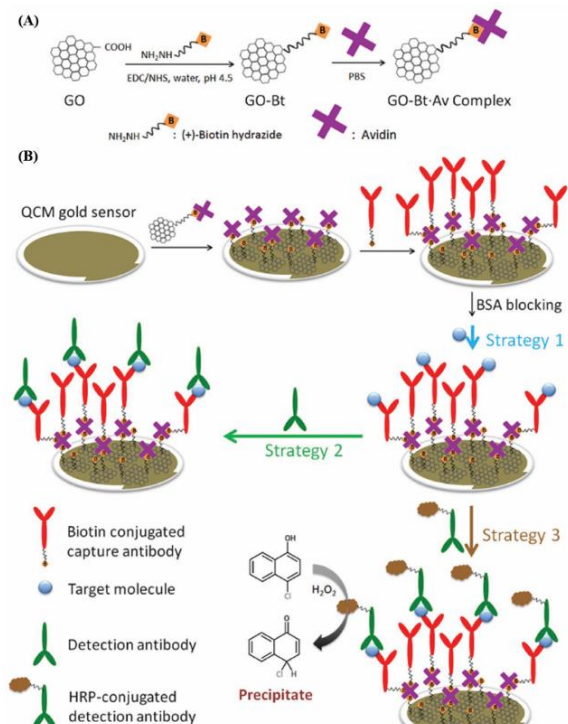
در مطالعه‌ای دیگر، زیست‌حسگر QCM ساده‌ای با استفاده از روش ایمونواسی ساندویچی مبتنی بر گرافن اکسید-بیوتین (GO-biotin) طراحی شد که بر پایه جذب غیرقابل برگشت گرافن اکسید روی چیپ QCM پوشیده شده با طلا ساخته شده بود. این روش کارآمد تنها به چند مرحله ساده‌ی تزریق محلول نیاز دارد و از فرآیندهای زمان‌بر عاملی‌سازی شیمیایی متداول جلوگیری می‌کند. حسگر اصلاح‌شده با GO مزایایی همچون تحلیل آنالاین، سرعت بالا و حساسیت زیاد را در شناسایی آنتی‌ژن هدف نشان داد (شکل ۷) [۳۷].

⁹ Virtual Sensor Array

¹⁰ Principal Component Analysis

¹¹ Discriminant Analysis

¹² Quadratic Discriminant Analysis



شکل ۷.۸. نمودار واکنش تشکیل گرافن اکسید بیوتینیل شده (GO-Bt) و کمپلکس گرافن اکسید-آویدین (GO-Bt-Av) (B) نمودار شماتیک ساخت زیست حسگر مبتنی بر QCM به روش جریان و سه راهکار بررسی شده برای تعیین مقدار آنتی ژن [۳۷].

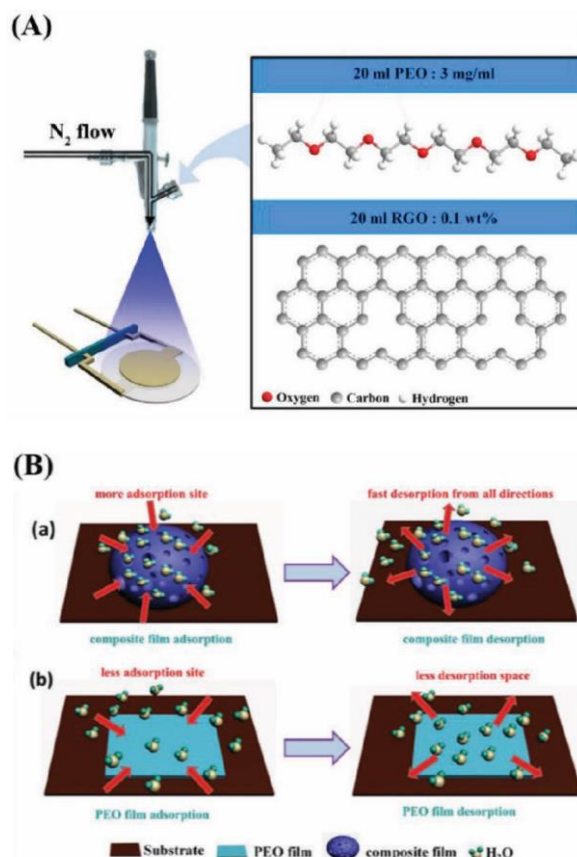
۴-۵- نانوذرات

نانوذرات یکی از مؤثرترین اجزای تقویت کننده در طراحی و ساخت حسگرهای QCM محسوب می شوند. به دلیل ابعاد نانومتری، این مواد دارای نسبت سطح به حجم بسیار بالا، قابلیت اصلاح شیمیایی متنوع، خواص الکترونیکی و نوری ویژه، و تعاملات سطحی تقویت شده با مولکول های هدف هستند. استفاده از نانوذرات باعث افزایش چشمگیر حساسیت، انتخاب پذیری، سرعت پاسخ و حتی پایداری بلندمدت حسگرها می شود. نانوذرات را می توان به طور کلی به دو دسته ی فلزی و اکسیدی تقسیم کرد.

۴-۵-۱- نانوذرات فلزی

نانوذرات فلزی به ویژه طلا و نقره به دلیل خواص الکترونی سطحی خاص، تعامل قوی با گازها و قابلیت اصلاح پذیری شیمیایی، از پرکاربردترین نانوذرات در لایه های حسگر QCM هستند:

نانوذرات طلا: این ذرات از پایداری شیمیایی بالایی برخوردارند و به راحتی با مولکول های آلی حاوی گروه های عاملی مانند SH-



شکل ۶.۸. تصویر شماتیک از فرآیند رسوب دهی فیلم کامپوزیتی RGO-PEO به روش اسپری. (B) تصویر سازی مکانیزم رطوبت در حسگرهای QCM مبتنی بر (a) فیلم خالص PEO و (b) فیلم کامپوزیتی RGO-PEO [۳۶].

نشانگرهای بیماری یا متابولیت‌ها برهم‌کنش داشته باشند. این ویژگی امکان طراحی حسگرهای غیرتهاجمی و دقیق را فراهم می‌کند.

۴-۶-۱- بیومولکول‌های متداول در لایه‌های QCM

آنزیم‌ها (Enzymes): آنزیم‌ها به‌عنوان کاتالیزورهای زیستی تنها با سوبسترای اختصاصی خود واکنش می‌دهند. به‌عنوان مثال، آنزیم الکل دهیدروژناز (ADH) می‌تواند با اتانول واکنش دهد و تغییرات جرم سطح را ایجاد کند که توسط QCM قابل شناسایی است. این رویکرد در پایش مصرف الکل یا شناسایی نشانگرهای مرتبط با دیابت و بیماری‌های کبدی کاربرد دارد [42].

آنتی‌بادی‌ها (Antibodies): آنتی‌بادی‌ها با اختصاصیت بالا به آنتی‌ژن‌ها متصل می‌شوند. اصلاح سطح QCM با آنتی‌بادی‌های مونوکلونال امکان طراحی ایمونوسنسورها را فراهم می‌کند که برای شناسایی آلودگی‌های زیستی، عوامل بیماری‌زا یا VOC‌های مرتبط با بیماری‌ها کاربرد دارند. به‌عنوان مثال، این روش می‌تواند برای تشخیص غیرتهاجمی نشانگرهای سرطان در بازدم یا بزاق استفاده شود [43].

توالی‌های DNA و آپتامرها (DNA Sequences and Aptamers): آپتامرها قطعات تک‌رشته‌ای DNA یا RNA هستند که به‌طور اختصاصی به مولکول‌های هدف متصل می‌شوند. این مولکول‌ها به دلیل پایداری بالا، سنتز آسان و هزینه‌ی کمتر نسبت به آنتی‌بادی‌ها، گزینه‌ای مناسب برای طراحی حسگرهای انتخاب‌پذیر QCM هستند. از آن‌ها می‌توان برای شناسایی VOC‌های حاصل از فعالیت‌های سلولی یا آلودگی‌های زیستی بهره برد [44].

۴-۶-۲- مزایای استفاده از بیومولکول‌ها در حسگرهای

QCM

انتخاب‌پذیری بسیار بالا: قابلیت اتصال اختصاصی به ترکیب هدف

عملکرد در شرایط فیزیولوژیکی: عملکرد پایدار در دمای اتاق و pH نزدیک به بدن

حساسیت بالا: امکان شناسایی مقادیر بسیار کم VOC‌ها
سازگاری با سیستم‌های میکروسیالی: امکان تشخیص سریع و در محل (on-site)

در مجموع، بهره‌گیری از سامانه‌های زیستی در حسگرهای QCM، افق‌های تازه‌ای برای پایش سلامت، تشخیص بیماری و کاربردهای بیولوژیکی دقیق فراهم می‌کند.

(تیول) یا (NH_2 - آمین) قابل پیوند هستند. این ویژگی امکان اتصال هدفمند به مولکول‌های خاص (مثل VOC‌های قطبی یا زیستی) را فراهم می‌کند. همچنین ساختار پلاسمونیک نانوذرات طلا می‌تواند در افزایش حساسیت نوری/جرمی حسگرها نیز مؤثر باشد. در برخی مطالعات، ترکیب نانوذرات طلا با پلیمرهای رسانا یا زیست‌مولکول‌ها باعث بهبود چشمگیر عملکرد QCM شده است [38].

نانوذرات نقره: نقره خواص ضدباکتریایی، رسانایی بالا و فعالیت شیمیایی قابل توجهی دارد. در طراحی حسگرها، به‌ویژه برای شناسایی ترکیبات احیاکننده مانند فرمالدهید، از نانوذرات نقره استفاده می‌شود. این نانوذرات همچنین در ترکیب با ماتریس‌هایی مانند گرافن، پلیمرهای رسانا یا سیلیکا باعث بهبود گزینش‌پذیری نسبت به گازهای خاص شده‌اند [39].

۴-۵-۲- نانوذرات اکسیدی

نانوذرات اکسیدی فلزات واسطه مانند ZnO ، SnO_2 و TiO_2 کاربرد گسترده‌ای در حسگرهای QCM دارند:

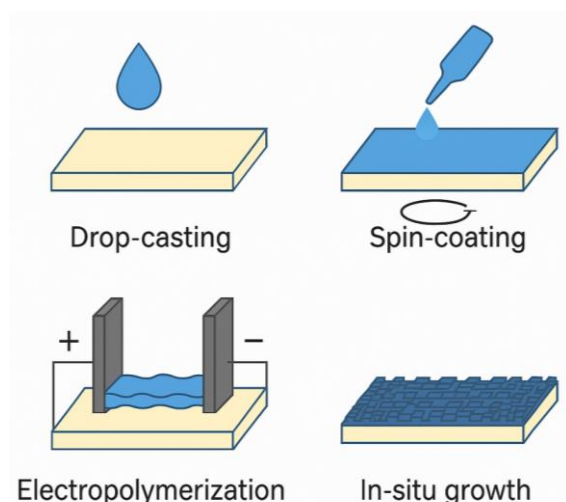
ZnO : به دلیل ساختار نیمه‌رسانا، تحرک بالای الکترون‌ها و واکنش‌پذیری بالای خود با ترکیبات اکسیدشونده، نانوذرات ZnO برای شناسایی VOC‌های الکلی و آلدئیدی بسیار مؤثرند. این ماده حتی در دماهای پایین عملکرد مناسبی دارد و برای کاربردهای قابل حمل مناسب است [40].

SnO_2 : از جمله مواد پرکاربرد در شناسایی گازهای سمی و VOC‌های سبک مانند متانول، فرمالدهید و استون است. ترکیب این نانوذرات با مواد دیگر مانند گرافن یا پلیمرهای رسانا می‌تواند انتخاب‌پذیری حسگر را بهبود بخشد [41].

TiO_2 : نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم علاوه بر فعالیت شیمیایی، خاصیت فوتوکاتالیتیکی دارند و می‌توانند در تجزیه VOC‌ها و بازیابی سریع سطح حسگر، به‌ویژه در حضور نور UV، مفید باشند. استفاده‌ی ترکیبی از نانوذرات اکسیدی با سایر مواد مانند پلیمرها، زیست‌مولکول‌ها یا گرافن منجر به ساخت نانوکامپوزیت‌هایی با عملکرد برتر در حسگرهای QCM شده است.

۴-۶-۳- سامانه‌های زیستی و بیومولکول‌ها

استفاده از اجزای زیستی (بیومولکول‌ها) در طراحی لایه‌های حساس QCM یکی از رویکردهای نوین برای دستیابی به شناسایی انتخابی و حساس ترکیبات آلی فرار (VOCs) است. این روش به‌ویژه در کاربردهای زیستی و پزشکی اهمیت دارد، زیرا بیومولکول‌ها قادرند به‌صورت اختصاصی با اهداف زیستی مانند



شکل ۸. شماتیک چهار روش متداول اعمال پوشش روی حسگر QCM شامل ریخته‌گری قطره‌ای، اسپین کوتینگ، الکتروپلیمریزاسیون و رشد درجا.

جدول ۴. مزایا و معایب روش‌های رایج اعمال پوشش روی حسگر QCM

روش	مزایا	معایب
Drop-casting	بسیار ساده و کم‌هزینه، تجهیزات کم، مناسب برای نمونه‌های آزمایشی	یکنواختی کم، کنترل ضخامت محدود، امکان ترک خوردگی
Spin-coating	کنترل دقیق ضخامت، یکنواختی بالا، مناسب برای فیلم‌های نازک پلیمر و کامپوزیت‌ها	مواد با ویسکوزیته پایین بهتر عمل می‌کنند، دورریز ماده نسبتاً زیاد است
Electropolymerization	امکان رشد فیلم با ضخامت کنترل شده، اتصال قوی به سطح، مناسب برای پلیمرهای رسانا	نیاز به تجهیزات الکتروشیمیایی، زمان‌بر برای لایه‌های ضخیم
In-situ growth	امکان تولید نانوکامپوزیت‌ها و ساختارهای چندلایه، کنترل مورفولوژی و اندازه ذرات	نیاز به شرایط شیمیایی کنترل شده، زمان‌بر، حساس به پارامترهای واکنش
Dip Coating	یکنواختی مناسب، ارزان و ساده، قابل استفاده برای انواع پلیمرها و نانوذرات	یکنواختی کم، لایه‌های ضخیم غیرقابل کنترل، امکان ترک خوردگی

جدول ۳. مقایسه برخی پوشش‌ها و ویژگی‌های حسگری آن‌ها.

پوششی	انتخاب‌پذیری حساسیت بازیابی پایداری				ماده
پلیمر ساده	متوسط	متوسط	خوب	بالا	
نانوذرات	پایین	بالا	سریع	متوسط	
MOF	بالا	بسیار بالا	کندتر	پایین تا متوسط	
کامپوزیت	بالا	بالا	متعادل	بالا	
زیستی	بسیار بالا	خوب	ضعیف	پایین	

۷-۴ روش‌های اعمال پوشش روی QCM

کیفیت و نحوه‌ی اعمال پوشش بر سطح بلور کوارتز (QCR) نقش تعیین‌کننده‌ای در عملکرد حسگر QCM دارد. ویژگی‌هایی مانند یکنواختی، ضخامت، پیوستگی، تخلخل و پایداری لایه‌ی پوششی مستقیماً بر حساسیت، انتخاب‌پذیری و تکرارپذیری حسگر تأثیر می‌گذارند. بسته به نوع ماده‌ی مورد استفاده (پلیمر، نانوذره، MOF، بیومولکول و غیره) روش‌های متعددی برای اعمال پوشش وجود دارد. برخی از روش‌های رایج اعمال پوشش، ریخته‌گری قطره‌ای (Drop Casting)، اسپین کوتینگ (Spin Coating)، الکتروپلیمریزاسیون (Electropolymerization) و رشد درجا (In-situ Growth) هستند و هر یک مزایا و معایب خاص خود را دارند (شکل ۸). جدول ۴ برخی از رایج‌ترین روش‌ها را به همراه مزایا و معایب هر یک نشان می‌دهد:

۵- سیستم‌های چندکاناله (MQCM): ابزار پیشرفته برای شناسایی هم‌زمان VOCها

۵-۱- ضرورت توسعه حسگرهای QCM چندکاناله

در حسگرهای سنتی QCM، هر بلور کوارتز تنها دارای یک جفت الکتروستاتیک است که به آن اجازه می‌دهد تنها یک نوع پوشش حسگر را دریافت کرده و در نتیجه به یک نوع ترکیب خاص پاسخ دهد. این طراحی برای اندازه‌گیری ساده و تک‌گانه مناسب است، اما وقتی با محیط‌هایی پیچیده مثل هوای آلوده، بازدم انسان، یا گازهای خروجی صنعتی مواجه باشیم که حاوی ترکیبی از ده‌ها VOC مختلف هستند، چنین سیستمی پاسخگو نخواهد بود [۴].

برای حل این محدودیت، مفهوم QCM چندکاناله (Multi-channel QCM یا MQCM معرفی شده است. در این طراحی پیشرفته، یک آرایه از حسگرها وجود دارد که هر کدام دارای پوشش خاصی هستند و به ترکیبات متفاوتی حساس‌اند. این آرایه مانند «مجموعه‌ای از گیرنده‌های بویایی» عمل می‌کند و امکان شناسایی هم‌زمان و دقیق طیف گسترده‌ای از VOCها را فراهم می‌سازد [۴].

۵-۲- ساختار MQCM و شیوه عملکرد آن

MQCM می‌تواند به سه ساختار اصلی طراحی شود [۴۵، ۴۶]:

۱- چند الکتروستاتیک روی یک بلور QCM

در این حالت، چند جفت الکتروستاتیک روی یک صفحه کوارتز نصب می‌شوند. هر جفت الکتروستاتیک ناحیه‌ای مجزا از سطح را فعال می‌کند که می‌توان آن را با یک پوشش متفاوت (مثل پلیمر، نانوذره یا ترکیب زیستی) پوشاند. هر ناحیه به یک VOC خاص حساس می‌شود و با تغییر در جرم جذب‌شده، فرکانس متفاوتی ایجاد می‌کند.

۲- چند QCM مستقل در یک آرایه

در این طراحی، چند QCM مستقل به صورت یک مجموعه یکپارچه عمل می‌کنند، که هر کدام دارای سیستم خوانش فرکانسی جداگانه‌اند. این ساختار انعطاف‌پذیری بیشتری در انتخاب پوشش و بهینه‌سازی شرایط عملکردی ایجاد می‌کند.

۳- QCM با لایه‌های میکرومتری مجزا

برخی پژوهشگران از لایه‌های پوششی با ضخامت و جنس متفاوت روی هر کانال QCM استفاده می‌کنند. این میکرولایه‌ها

موجب افزایش انتخاب‌پذیری نسبت به ترکیب خاصی از VOCها می‌شوند.

۵-۳- تحلیل داده‌های چندکاناله: از سیگنال تا شناسایی ترکیب گاز

سیستم MQCM حجم بزرگی از داده تولید می‌کند؛ چرا که هر کانال با فرکانس خاص خود به گازهای مختلف پاسخ می‌دهد. برای تحلیل این داده‌های پیچیده، روش‌های آماری و الگوریتم‌های یادگیری ماشین وارد عمل می‌شوند [۲۵، ۴۴، ۴۷]:

۱- تحلیل مؤلفه‌های اصلی (PCA - Principal Component Analysis)

PCA یک الگوریتم بدون ناظر است که برای کاهش بعد داده‌ها و یافتن الگوهای پنهان در داده‌ها استفاده می‌شود. در زمینه MQCM، این روش کمک می‌کند تا حسگرهایی که الگوهای پاسخ مشابهی دارند، به صورت خوشه‌ای نمایش داده شوند. این تحلیل، بصری‌سازی تمایز بین VOCهای مختلف را ممکن می‌سازد.

۲- تحلیل تفکیکی خطی (LDA - Linear Discriminant Analysis)

LDA یک الگوریتم باناظر است که برای طبقه‌بندی داده‌ها و تشخیص مرزهای بین گروه‌های مختلف گازها کاربرد دارد. مثلاً می‌توان از آن برای تشخیص بین ایزومرهای مختلف یک ترکیب آلی فرار استفاده کرد.

۳- بینی الکترونیکی (E-Nose)

E-Nose یا «بینی الکترونیکی» یک سامانه ترکیبی از حسگرهای QCM یا دیگر حسگرها به همراه الگوریتم‌های تحلیل‌گر است که الگوهای بویایی پیچیده را تقلید می‌کند. در این سامانه، اطلاعات از آرایه MQCM دریافت و توسط شبکه‌های عصبی، الگوریتم‌های یادگیری ماشین یا ترکیب PCA+LDA تحلیل می‌شود تا گاز هدف تشخیص داده شود.

سیستم‌های چندکاناله (MQCM) QCM به عنوان یک فناوری نوین، تحول بزرگی در زمینه شناسایی ترکیبات آلی فرار ایجاد کرده‌اند. آن‌ها با بهره‌گیری از پوشش‌های متنوع، طراحی چندالکتروستاتیک و الگوریتم‌های پیشرفته داده‌کاوی، قادرند در محیط‌های پیچیده، تشخیص هم‌زمان، دقیق و سریع VOCها را انجام دهند. این ویژگی‌ها MQCM را به گزینه‌ای ایده‌آل برای

با این حال، چالش‌هایی مانند تداخل رطوبت، پایداری محدود پوشش‌ها و محدودیت در گزینش پذیری مطلق همچنان وجود دارد. پژوهش‌های اخیر تمرکز خود را بر توسعه لایه‌های پوشش دهنده‌ی چندترکیبی، استفاده از مواد نوین مانند MOF‌ها، نانوساختارها و پلیمرهای اثرانگشتی و همچنین بهره‌گیری از تحلیل داده با یادگیری ماشین برای ارتقاء عملکرد حسگرها قرار داده‌اند.

در آینده، انتظار می‌رود با ادغام فناوری‌های نانومواد، الکترونیک کم‌مصرف و هوش مصنوعی، حسگرهای QCM به دستگاه‌هایی هوشمند، پایدار و قابل حمل برای تشخیص VOC‌ها در زمان واقعی تبدیل شوند.

۵. منابع

- [1] E. David, V.-C. Niculescu, Volatile organic compounds (VOCs) as environmental pollutants: occurrence and mitigation using nanomaterials, International journal of environmental research and public health, 18(2021) 13147.
- [2] K. Liu, C. Zhang, Volatile organic compounds gas sensor based on quartz crystal microbalance for fruit freshness detection: A review, Food Chemistry, 334(2021) 127615.
- [3] N.L. Torad, S. Zhang, W.A. Amer, M.M. Ayad, M. Kim, J. Kim, B. Ding, X. Zhang, T. Kimura, Y. Yamauchi, Advanced nanoporous material-based QCM devices: A new horizon of interfacial mass sensing technology, Advanced Materials Interfaces, 6(2019) 1900849.
- [4] M. Aliza Aini Ralib, S. Bhattacharjee, A. Ralib, A. Vyakaranam, S. Svpk, S. Shameem, R. Sullo, A. Zainuddin, Study of Multichannel QCM Prospects in VOC Detection, J Phys Conf Ser 2021, p. 012020.
- [5] G. Sauerbrey, Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, Zeitschrift für physik, 155(1959) 206-222.
- [6] N. Patel, J. Huebner, J. Saredy, B. Stadelmaier, Odor sensing with indium tin oxide thin films on quartz crystal microbalance, Sensors & Transducers, 91(2008) 116-126.
- [7] N. Lukman Hekiem, A. Md Ralib, bt Mat Hattar, MA; Ahmad, FB; Nordin, AN; Rahim, RA; Za'bah, NF Advanced vapour sensing materials: Existing and latent to acoustic wave sensors for VOCs detection as the potential exhaled breath biomarkers for lung cancer, Sens Actuators A Phys, 329(2021) 10.1016.
- [8] J. Choma, B. Szczęśniak, A. Kapusta, M. Jaroniec, A Concise Review on Porous Adsorbents for Benzene and Other Volatile Organic Compounds, Molecules, 29(2024) 5677.

کاربردهایی مانند پزشکی، کنترل کیفیت محیطی، صنایع غذایی و امنیتی تبدیل کرده است.

۶- چالش‌ها و راهکارها در استفاده از QCM برای حسگری VOC‌ها

هرچند حسگرهای QCM در بسیاری از حوزه‌ها عملکرد قابل قبولی دارند، اما چالش‌هایی نیز در کاربرد واقعی آن‌ها وجود دارد.

۶-۱- تداخل رطوبت

رطوبت از طریق جذب روی سطح لایه، می‌تواند باعث افزایش نویز سیگنال و کاهش گزینش پذیری شود. راهکار: استفاده از پوشش‌های آب‌گریز یا الگوهای دولایه برای حذف اثر رطوبت.

۶-۲- پایداری درازمدت لایه‌های حساس

پلیمرها یا MOF‌ها ممکن است در طول زمان دچار تخریب شوند یا ساختار آن‌ها تغییر کند. راهکار: توسعه نانوکامپوزیت‌های پایدار با پوشش‌های محافظ یا عامل‌دارسازی شیمیایی.

۶-۳- بازیابی آهسته پس از جذب گاز

جذب شیمیایی ممکن است باعث کاهش نرخ بازیابی شود. راهکار: گرمادهی، نوردهی UV یا طراحی لایه‌های چندمنظوره برای جذب برگشت‌پذیر.

۶-۴- عدم گزینش پذیری مطلق

در محیط‌های پیچیده، تمایز VOC‌های مختلف چالش برانگیز است. راهکار: استفاده از آرایه‌ای از QCM‌های با پوشش‌های مختلف و تحلیل سیگنال با روش یادگیری ماشین.

۷- نتیجه‌گیری و چشم‌انداز آینده

حسگرهای QCM به‌عنوان یکی از ابزارهای قدرتمند در شناسایی و پایش ترکیبات آلی فرار (VOCs) شناخته شده‌اند. ویژگی‌هایی مانند حساسیت بالا، قابلیت پاسخ سریع، عدم نیاز به آماده‌سازی پیچیده نمونه و اندازه‌گیری در دمای اتاق، آن‌ها را برای کاربردهای متنوعی از جمله محیط زیست، سلامت، صنایع غذایی و امنیتی مناسب ساخته است.



quartz crystal microbalance, Designed monomers and polymers, 17(2014) 795-802.

[20] E. Haghighi, S. Zeinali, Nanoporous MIL-101 (Cr) as a sensing layer coated on a quartz crystal microbalance (QCM) nanosensor to detect volatile organic compounds (VOCs), RSC advances, 9(2019) 24460-24470.

[21] B.P. Regmi, P.L. Adhikari, B.B. Dangi, Ionic liquid-based quartz crystal microbalance sensors for organic vapors: A tutorial review, Chemosensors, 9(2021) 194.

[22] H. Selvi, I. Capan, R. Capan, Y. Acikbas, Sensing volatile organic compounds with CVD graphene: insights from quartz crystal microbalance and surface plasmon resonance studies, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 35(2024) 1268.

[23] P. Qin, B.A. Day, S. Okur, C. Li, A. Chandresh, C.E. Wilmer, L. Heinke, VOC mixture sensing with a MOF film sensor array: detection and discrimination of xylene isomers and their ternary blends, ACS sensors, 7(2022) 1666-1675.

[24] V. Stavila, J. Volponi, A.M. Katzenmeyer, M.C. Dixon, M.D. Allendorf, Kinetics and mechanism of metal-organic framework thin film growth: systematic investigation of HKUST-1 deposition on QCM electrodes, Chemical Science, 3(2012) 1531-1540.

[25] W.-M. Li, Y.-J. Tang, L. Chen, Y.-P. Chen, P. Yan, Quartz crystal microbalance-based method to study adsorption of endocrine disruptor compounds on zeolite, Environmental Technology, 42(2021) 3025-3035.

[26] D. Stosic, V. Zhlobenko, Application of Zeolite-Based Materials for Chemical Sensing of VOCs, Sensors, 25(2025) 1634.

[27] S. Homayoonnia, S. Kim, ZIF-8/MWCNT-nanocomposite based-resistive sensor for highly selective detection of acetone in parts-per-billion: potential noninvasive diagnosis of diabetes, Sensors and Actuators B: Chemical, 393(2023) 134197.

[28] N. Cengiz, G. Guclu, H. Kelebek, E. Capanoglu, S. Selli, Application of molecularly imprinted polymers for the detection of volatile and off-odor compounds in food matrices, ACS omega, 7(2022) 15258-15266.

[29] S.A. Sofa, R. Roto, R. Aflaha, T.A. Natsir, N.A. Humairah, A. Kusumaatmaja, K. Triyana, R. Gupta, Formaldehyde gas sensors based on a quartz crystal microbalance modified with aniline-doped polyvinyl acetate nanofibers, Analyst, 149(2024) 1262-1270.

[30] A. Rianjanu, D.B. Nugroho, A. Kusumaatmaja, R. Roto, K. Triyana, A study of quartz crystal microbalance modified with polyvinyl acetate nanofiber to differentiate short-chain alcohol isomers, Sensing and Bio-Sensing Research, 25(2019) 100294.

[9] B. Han, T.H. Rupam, A. Chakraborty, B.B. Saha, A comprehensive review on VOCs sensing using different functional materials: Mechanisms, modifications, challenges and opportunities, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 196(2024) 114365.

[10] J. Li, Y.J. Yuan, Physisorption and chemisorption of a self-assembled monolayer by the quartz crystal microbalance, Langmuir, 30(2014) 9637-9642.

[11] Y. Zhang, S. Zhang, S. Xu, F. Cao, X. Ren, Q. Sun, L. Yang, R. Wennersten, N. Mei, Simulation of the VOC adsorption mechanism on activated carbon surface by nitrogen-containing functional groups, Applied Sciences, 14(2024) 1793.

[12] S. Jamkar, A. Tripathy, S. Mallik, D. Pal, Methodologies of Removal of Heavy Metals from Contaminated Water Using Various Waste Materials: A Comprehensive Review, ChemBioEng Reviews, 10(2023) 959-992.

[13] D.W. Riggs, M.V. Malovichko, H. Gao, K.E. McGraw, B.S. Taylor, T. Krivokhizhina, S.N. Rai, R.J. Keith, A. Bhatnagar, S. Srivastava, Environmental exposure to volatile organic compounds is associated with endothelial injury, Toxicology and Applied Pharmacology, 437(2022) 115877.

[14] T. Tan, X. Xu, H. Gu, L. Cao, T. Liu, Y. Zhang, J. Wang, M. Chen, H. Li, X. Ge, The characteristics, sources, and health risks of volatile organic compounds in an industrial area of Nanjing, Toxics, 12(2024) 868.

[15] N.L.L. Hekiem, A.A.M. Ralib, F.B. Ahmad, A.N. Nordin, R. Ab Rahim, N.F. Za'bah, Advanced vapour sensing materials: Existing and latent to acoustic wave sensors for VOCs detection as the potential exhaled breath biomarkers for lung cancer, Sensors and Actuators A: Physical, 329(2021) 112792.

[16] M. Procek, A. Stolarczyk, T. Pustelny, E. Maciak, A study of a QCM sensor based on TiO₂ nanostructures for the detection of NO₂ and explosives vapours in air, Sensors, 15(2015) 9563-9581.

[17] M.R. Eslami, N. Alizadeh, Ultrasensitive and selective QCM sensor for detection of trace amounts of nitroexplosive vapors in ambient air based on polypyrrole—Bromophenol blue nanostructure, Sensors and Actuators B: Chemical, 278(2019) 55-63.

[18] N.L. Bragazzi, D. Amicizia, D. Panatto, D. Tramalloni, I. Valle, R. Gasparini, Quartz-crystal microbalance (QCM) for public health: An overview of its applications, Advances in Protein Chemistry and Structural Biology, 101(2015) 149-211.

[19] M.M. Ayad, N. Salahuddin, I.M. Minisy, Detection of some volatile organic compounds with chitosan-coated



- [42] K. Triyana, A. Sembiring, A. Rianjanu, S.N. Hidayat, R. Riowirawan, T. Julian, A. Kusumaatmaja, I. Santoso, R. Roto, Chitosan-based quartz crystal microbalance for alcohol sensing, *Electronics*, 7(2018) 181.
- [43] X. Du, X. Zheng, Z. Zhang, X. Wu, L. Sun, J. Zhou, M. Liu, A label-free electrochemical immunosensor for detection of the tumor marker CA242 based on reduced graphene oxide-gold-palladium nanocomposite, *Nanomaterials*, 9(2019) 1335.
- [44] A. Mehlhorn, P. Rahimi, Y. Joseph, Aptamer-based biosensors for antibiotic detection: A review, *Biosensors*, 8(2018) 54.
- [45] A. Tuantranont, A. Wisitsora-At, P. Sritongkham, A review of monolithic multichannel quartz crystal microbalance: A review, *Analytica Chimica Acta*, 687(2011) 114-128.
- [46] S. Totti, K.W. Ng, L. Dale, G. Lian, T. Chen, E.G. Velliou, A novel versatile animal-free 3D tool for rapid low-cost assessment of immunodiagnostic microneedles, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 296(2019) 126652.
- [47] M. Rodríguez-Torres, V. Altuzar, C. Mendoza-Barrera, G. Beltrán-Pérez, J. Castillo-Mixcóatl, S. Muñoz-Aguirre, Discrimination improvement of a gas sensors' array using high-frequency quartz crystal microbalance coated with polymeric films, *Sensors*, 20(2020) 6972.
- [31] T.B. Lehner, B. Siegmund, The impact of ventilation during postharvest ripening on the development of flavour compounds and sensory quality of mangoes (*Mangifera indica* L.) cv. Kent, *Food Chemistry*, 320(2020) 126608.
- [32] X. Xu, C. Li, K. Pei, K. Zhao, Z.K. Zhao, H. Li, Ionic liquids used as QCM coating materials for the detection of alcohols, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134(2008) 258-265.
- [33] N.C. Speller, N. Siraj, B.P. Regmi, H. Marzoughi, C. Neal, I.M. Warner, Rational design of QCM-D virtual sensor arrays based on film thickness, viscoelasticity, and harmonics for vapor discrimination, *Analytical chemistry*, 87(2015) 5156-5166.
- [34] A.M. Laera, G. Cassano, E. Burrese, M.L. Protopapa, M. Penza, Graphene Oxide-Based Flexible Sensors for Detection of Volatile Organic Compounds at Room Temperature, *Proceedings, MDPI2024*, p. 204.
- [35] D. Zhang, D. Wang, P. Li, X. Zhou, X. Zong, G. Dong, Facile fabrication of high-performance QCM humidity sensor based on layer-by-layer self-assembled polyaniline/graphene oxide nanocomposite film, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255(2018) 1869-1877.
- [36] S. Wang, G. Xie, Y. Su, L. Su, Q. Zhang, H. Du, H. Tai, Y. Jiang, Reduced graphene oxide-polyethylene oxide composite films for humidity sensing via quartz crystal microbalance, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255(2018) 2203-2210.
- [37] X. Deng, M. Chen, Q. Fu, N.M. Smeets, F. Xu, Z. Zhang, C.D. Filipe, T. Hoare, A highly sensitive immunosorbent assay based on biotinylated graphene oxide and the quartz crystal microbalance, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(2016) 1893-1902.
- [38] Z. Saffari, R.A. Cohan, M. Sepahi, M. Sadeqi, M. Khoobi, M.H. Fard, A. Ghavidel, F.B. Amiri, M.R. Aghasadeghi, D. Norouzian, Signal amplification of a quartz crystal microbalance immunosensor by gold nanoparticles-polyethyleneimine for hepatitis B biomarker detection, *Scientific Reports*, 13(2023) 21851.
- [39] W. Jing, C. Yang, S. Luo, X. Lin, M. Tang, R. Zheng, D. Lian, X. Luo, One-pot method to synthesize silver nanoparticle-modified bamboo-based carbon aerogels for formaldehyde removal, *Polymers*, 14(2022) 860.
- [40] T. Ito, N. Yamanishi, T. Shimizu, S. Shingubara, ZnO Nanostructure Based QCM Sensor to Detect Ethanol at Room Temperature Fabricated by All Wet Process, *Proceedings, MDPI2017*, p. 397.
- [41] J. Park, D. Chaulagain, N.N. Same, A.O. Yakub, J.O. Lim, J.W. Roh, J.S. Huh, Formaldehyde gas response and selectivity of ZnO-SnO₂ gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 425(2025) 136958.



QCM Sensors for the Detection of Volatile Organic Compounds (VOCs): A Review of Mechanisms, Coatings, and Applications

Sepehr Samiei¹, Azam Irjizad^{*1, 2}, Asadollah Kalantarian¹

¹ Convergent Science and Technology Research Institute, Department of Nanoscience and Nanotechnology, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

² Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

Quartz crystal microbalance (QCM) sensors are highly sensitive and low-power tools for detecting volatile organic compounds (VOCs). This review article addresses the operating principles of QCM, factors affecting gas adsorption, and various sensitive coatings including smart polymers, nanoporous materials (MOFs and zeolites), ionic liquids, graphene and nanocomposites, nanoparticles, and biological systems. Applications of these sensors in air quality monitoring, food industry, disease diagnosis via breath analysis, and security/military sectors are discussed, along with performance limitations such as humidity interference, long-term stability, and slow recovery. The role of multi-channel QCM (MQCM) systems and advanced data analysis techniques like PCA and LDA in simultaneous detection of multiple VOCs is also highlighted. Results indicate that the design of multi-component coatings, use of novel materials, and implementation of machine learning algorithms significantly enhance sensor sensitivity, selectivity, and stability. Combining nanomaterials, low-power electronics, and artificial intelligence is expected to transform future QCM sensors into smart, portable, and accurate devices for real-time VOC monitoring.

Keywords: QCM, volatile organic compounds (VOCs), sensitive coatings, adsorption mechanism, applications, challenges, MQCM, machine learning.

فصلنامه

ISC

انجمن

نانو

فناوری

ایران

دنیای نانو