مروری بر کاربرد نانومواد در طراحی چسب‌های ضدتقلب

معصومه محمدنژاد*، مهشاد مرادی

گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهرا، تهران، ایران

چکیده

با گسترش روزافزون تجارت جهانی و افزایش پیچیدگی محصولات، مشکل تقلب در کالاهای تقلبی به یکی از چالش‌های جدی اقتصادی، امنیتی و بهداشتی تبدیل شده است. روش‌های امنیتی سنتی، مانند هولوگرام‌ها و چاپ‌های پیچیده، به دلیل قابلیت کپی‌برداری رو به افزایش، دیگر پاسخگوی نیازهای امروزی نیستند. در این راستا نانومواد‌ها به دلیل خواص منحصربه‌فرد فیزیکی و شیمیایی خود، پتانسیل زیادی برای طراحی نسل جدیدی از چسب‌ها و برچسب‌های ضدتقلب با سطح امنیتی بسیار بالا ایجاد کرده‌اند. این مقاله مروری، به‌طور جامع به بررسی و تحلیل چهار دسته اصلی از چسب‌های ضدتقلب نانو مقیاس می‌پردازد: ۱) چسب‌های مبتنی بر فلورسانس که از سیگنال‌های نوری برای رمزگذاری اطلاعات استفاده می‌کنند؛ ۲) چسب‌هایی که از طیف‌های رامان تقویت‌شده برای ایجاد کدهای تقریباً غیرقابل کپی بهره می‌برند؛ ۳) چسب‌های بلوری فوتونی که بر پایه‌ی رنگ‌های ساختاری و پاسخ به محرک‌های محیطی عمل می‌کنند و ۴) چسب‌های هوشمند خودترمیم‌شونده که با ترمیم آسیب‌های فیزیکی، طول عمر و دوام برچسب‌های امنیتی را تضمین می‌کنند. در هر بخش، به بررسی مکانیسم‌های عملکردی، مواد کلیدی، استراتژی‌های رمزگذاری پیشرفته و چالش‌های موجود پرداخته شده و در نهایت، چشم‌انداز آینده این فناوری‌ها بررسی می‌شود.

واژه‌های کلیدی: *نانومواد، چسب‌های ضدتقلب، فلورسانس، رامان تقویت‌شده، بلورهای فوتونی، خودترمیم‌شوندگی*

ایمیل نویسنده مسئول: m.mohammadnejad@alzahra.ac.ir

تاریخ دریافت : ۱۴۰۵/۰۴/۱۲ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۵/۰۶/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۷/۱۳

۱- مقدمه

پیشرفت فناوری‌های دیجیتال و در دسترس بودن تجهیزات با دقت بالا مانند دوربین‌ها، اسکنرها و چاپگرها، تولید محصولات تقلبی با کیفیت بالا را برای جعل‌کنندگان ممکن ساخته است. فعالیت‌های تقلبی نه تنها به اقتصاد جهانی آسیب می‌رسانند، بلکه سلامت عمومی را نیز به خطر می‌اندازند. برای مثال، داروهای تقلبی حاوی مقادیر نامشخص یا نادرستی از مواد مؤثر هستند. روش‌های امنیتی سنتی مانند هولوگرام‌ها و نخ‌های فلزی[1](نوارهای باریک فلزی تعبیه‌شده درون کاغذ اسکناس که با چشم دیده می‌شوند و کپی آن‌ها دشوار است) به‌تنهایی دیگر پاسخگوی نیازهای امنیتی فزاینده نیستند. از همین رو، پژوهشگران به توسعه مواد و فناوری‌های نوین ضدتقلب روی آورده‌اند که در این مقاله به بررسی آن‌ها پرداخته می‌شود [۱]. در این چارچوب، نانوتکنولوژی با ارائه مواد جدید افق‌های تازه‌ای گشوده است. نانومواد به دلیل اثرات کوانتومی و نسبت سطح به حجم بالا، خواص منحصربه‌فردی نشان می‌دهند که آن‌ها را برای ساخت چسب‌ها و برچسب‌های امنیتی غیرقابل-کپی، ایده‌آل ساخته است. این مقاله به بررسی چهار دسته اصلی می‌پردازد: ۱) چسب‌های مبتنی بر فلورسانس، ۲) چسب‌های مبتنی بر رامان تقویت شده، ۳) چسب‌های مبتنی بر بلورهای فوتونی و ۴) چسب‌های هوشمند خودترمیم‌شونده. هدف ارائه تصویری جامع از پیشرفت‌ها، مکانیسم‌ها، چالش‌ها و چشم‌انداز آینده این فناوری‌هاست.

۲- چسب‌های مبتنی بر فلورسانس

فلورسانس یکی از قدیمی‌ترین و پرکاربردترین پدیده‌های نوری در کاربردهای امنیتی است. در این روش، اطلاعات با استفاده از سیگنال‌های نوری رمزگذاری می‌شوند. این سیگنال‌ها پس از تحریک با یک منبع نور خاص، معمولاً در ناحیه فرابنفش تا مرئی(UV-Vis) ، منتشر می‌شوند. و امروزه طیف وسیعی از مواد شامل ترکیبات آلی، مواد غیرآلی، نانومواد و سیستم‌های چندحالته یا ترکیبی برای طراحی چسب‌های ضدتقلب مبتنی بر فلورسانس به‌کار می‌روند؛ در ادامه به بررسی این مواد و رویکردها پرداخته خواهد شد.

۲-۱- مواد آلی

مواد آلی به دلیل انعطاف‌پذیری ساختاری، طراحی مولکولی و پاسخ‌دهی به محرک‌ها اهمیت زیادی دارند. لومینوفورهای[2]دارای نشر القا شده توسط تجمع[3]، دسته‌ای از مواد فلورسانس هستند که در حالت محلول رقیق، نشر ضعیفی دارند یا اصلاً نشر ندارند، اما هنگامی که مولکول‌ها در کنار یکدیگر متراکم می‌شوند، شدت فلورسانس آن‌ها به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. مکانیسم عملکرد این مواد بر محدود شدن حرکات درون‌مولکولی استوار است. بنابراین در حالت جامد فلورسانس شدیدی از خود نشان می‌دهند. همچنین، در پاسخ به محرک‌های مکانیکی یا حرارتی، تغییر رنگ برگشت‌پذیر ایجاد می‌کنند. این ویژگی‌ها، آن‌ها را به گزینه‌ای مناسب برای طراحی چسب‌های چندحالته تبدیل کرده است. اسپیروپیران‌ها[4] مولکول‌های آلی حساس به نور هستند که قابلیت تغییر رنگ برگشت‌پذیر دارند و می‌توانند بین حالت‌های بی‌رنگ و رنگی جابه‌جا شوند. این ویژگی امکان رمزگذاری چندلایه را فراهم می‌کند. در یک رویکرد پیشرفته، پژوهشگران سیستم‌هایی با قابلیت تغییر تدریجی رنگ در طول زمان ایجاد کردند. در این سیستم‌ها، رنگ فلورسانس به‌صورت پویا تغییر می‌کند. پژوهشگران با ترکیب اسپیروپیران و کومارین[5]، نانوجوهرهایی طراحی کردند که تحت تحریک فرابنفش تغییر رنگ می‌دهند. رنگ این نانوجوهرها در طول زمان از فیروزه‌ای روشن به صورتی تغییر می‌کند. این رفتار امکان ایجاد یک کد امنیتی پویا را فراهم می‌کند [۲].

[1] Metal threads

[2] Luminogens
[3] Aggregation-Induced Emission; AIE
[4] Spiropyrans
[5] Coumarin

۲-۲- مواد غیرآلی

جوهرهای فوتوکرومیک مبتنی بر هیدروژل، یکی از رویکردهای کارآمد در سامانه‌های ضدتقلب پیشرفته محسوب می‌شوند. در پژوهشی جدید، یک هیدروژل فوتوکرومیک بر پایه نانوذرات $SrAl_2O_4$[۶] فعال‌شده با لانتانید با اندازه ۶۴۴ نانومتر در ماتریس سلولز تری‌کربوکسیلیک تقویت‌شده با الیاف شیشه الکتروریسی‌شده با قطر ۹۰ تا ۱۷۰ نانومتر ساخته شده است. این هیدروژل در نور روز شفاف بوده و در زیر نور فرابنفش (۳۶۵ نانومتر) نشر سبز (۵۱۹ نانومتر) از خود نشان می‌دهد. افزایش غلظت نانوذرات فسفر تا ۰/۹ درصد وزنی، شدت نشر را افزایش می‌دهد و نمونه بهینه نیز در همین غلظت به دست می‌آید. این هیدروژل دارای پایداری نوری عالی و قابلیت برگشت‌پذیری است [۳]. این مواد به دلیل پایداری حرارتی و نوری عالی، عمر طولانی دارند. فسفرهای بلوری فعال‌شده با لانتانید، مانند نانوذرات آلومینات استرانسیم، قابلیت تابش ماندگار طولانی‌مدت دارند. در این پدیده، ماده پس از قطع منبع نوری همچنان به تابش ادامه می‌دهد و بدین‌ترتیب، یک لایه امنیتی پیشرفته ایجاد می‌شود. در یک رویکرد نوآورانه، این نانوذرات در یک ماتریس هیدروژلی خودترمیم‌شونده مبتنی بر سدیم آلژینات و نانوکریستال‌های سلولز جای‌گذاری شدند تا یک سیستم امنیتی چند سطحی ایجاد شود که خود شامل سه ویژگی متمایز است: ۱) در نور روز نامرئی و پنهان است، ۲) در زیر نور فرابنفش فلورسانس سبز از خود نشان می‌دهد و ۳) در تاریکی درخشش ماندگار زرد–سبز ایجاد می‌کند [۴].

۲-۳- نانومواد

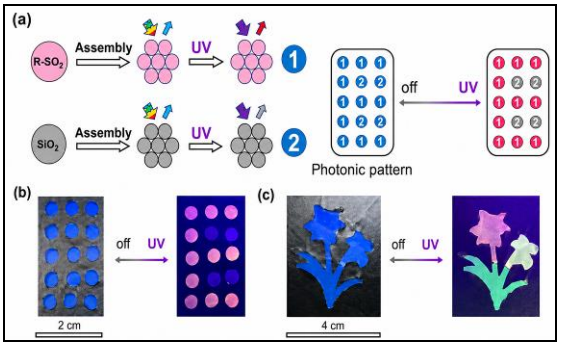
نانومواد از جمله کوانتوم‌دات‌ها[۷]نانوبلورهای نیمه‌رسانایی با ابعاد نانومتری هستند که به‌دلیل اثر حبس کوانتومی، خواص نوری و الکترونیکی وابسته به اندازه از خود نشان می‌دهند و امکان ذخیره‌سازی اطلاعات با چگالی بالا را فراهم می‌کنند. کوانتوم-دات‌های CdTe[۸] به دلیل بازده کوانتومی بالا و پایداری نوری، برای ساخت سیستم‌های فلورسنت چندرنگ و قابل بازنویسی استفاده شده‌اند [۱]. با این حال سمیت بالای یون های کادمیوم یکی از چالش‌های اساسی این مواد است که استفاده از آن‌ها را در کاربردهای زیستی و تماس با مواد غذایی محدود می‌کند. همچنین، پایداری طولانی‌مدت کوانتوم‌دات‌ها در محیط‌های واقعی، مانند رطوبت بالا، تابش مداوم فرابنفش و تغییرات دمایی همچنان یک چالش محسوب شده‌اند [۲]. در مقابل، نقاط کربنی[۹] نانومواد کربن‌پایه با ابعاد نانومتری هستند که ساختار کربنی و گروه‌های عاملی سطحی متنوع، منشأ اصلی ویژگی‌های نوری و قابلیت اصلاح سطح آن‌ها به دلیل زیست‌سازگاری، سمیت پایین و قابلیت سنتز آسان، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند . آن‌ها به‌عنوان جایگزینی کم‌خطرتر برای کوانتوم‌دات‌های حاوی فلزات سنگین مطرح شده‌اند [۵]. همچنین، پژوهشگران با استفاده از یک روش هیدروترمال یک‌مرحله‌ای و به‌کارگیری گلوکز و $C_6H_8N_2$[۱۰] ، نقاط کربنی تهیه کردند. این نقاط کربنی با تغییر اسیدیته محیط، تغییرپذیری رنگ فلورسانس از سبز به آبی را نشان می‌دهند. این رفتار به حضور گروه‌های عاملی نیتروژن‌دار و اکسیژن‌دار در سطح نقاط کربنی نسبت داده شده است. این نقاط کربنی دارای بازده کوانتومی تا ۳۷ درصد و طول عمر فلورسانس بیش از ۵ نانوثانیه هستند. جوهر تهیه‌شده از آن‌ها نیز پس از ۱۰ روز، پایداری و قابلیت تغییر رنگ خود را حفظ می‌کند [۶].

۲-۴- سیستم‌های چندحالته و ترکیبی

یکی از رویکردهای نوین در این حوزه، ترکیب چندین سیگنال نوری در یک سامانه واحد برای ایجاد فرایندهای امنیتی چندگانه است. نمونه‌ای از این رویکرد، ایجاد الگوهای پنهان–آشکار با استفاده از ترکیب پاسخ‌های نوری متفاوت است که نمونه‌ای از آن در شکل ۱ نشان داده شده است. در یک پژوهش محققان با استفاده از فناوری چاپ جوهرافشان، نانوذرات آپکانورژن[۱۱] (نانوذراتی که با جذب نور در ناحیه نزدیک فروسرخ، نور مرئی گسیل می‌کنند) را بر روی بسترهای کاغذی الگودهی کردند. این نانوذرات از جنس بلورهای سدیم–ایتریوم–فلوئورید چهاروجهی دوپ‌شده با یون‌های ایتربیوم و اربیوم یا ایتربیوم و تولیوم هستند. با ترکیب این نانوذرات با یک ماده فلورسانس تحریک‌شونده با نور فرابنفش، محققان موفق به ایجاد دو الگوی متفاوت در یک ناحیه شدند. این الگوها به صورت جداگانه و با

[6] Strontium aluminate phosphor
[7] Quantum Dots
[8] Cadmium telluride
[9] Carbon Dots
[10] m-Phenylenediamine
[11] Upconversion

استفاده از طول‌موج‌های تحریک متفاوت قابل مشاهده هستند. این استراتژی دو مکانیزم امنیتی را در یک سامانه واحد ادغام می‌کند و به دلیل دسترسی دشوار به منابع تحریک نزدیک فروسرخ، سطح امنیتی بسیار بالایی را فراهم می‌آورد [۷]. در ادامه این رویکرد، استفاده از فناوری چاپ جوهرافشان برای الگودهی نانوذرات آپکانورژن، امکان تولید الگوهای ضدتقلب چندرنگ با وضوح بالا را فراهم کرده است. در این روش، با بهینه‌سازی ویژگی‌های جوهر و بستر چاپ، الگوهای نورتاب یکنواخت ایجاد شدند و با ترکیب نانوذرات آپکانورژن با مواد نورتاب دیگر، دو الگوی متفاوت در یک ناحیه واحد ایجاد شد که هر یک در طول‌موج تحریک متفاوتی آشکار می‌شوند. این قابلیت امکان ذخیره اطلاعات چندلایه در یک بستر واحد را این قابلیت امکان ذخیره اطلاعات چندلایه در یک بستر واحد را فراهم می‌کند و سطح امنیت سامانه ضدتقلب را افزایش می‌دهد [۸]. در یک پژوهش دیگر، یک چسب تجاری ذوب‌شونده با یک سیستم امنیتی چهارلایه طراحی شد: لایه نخست، یک لایه فریب‌دهنده است که در برابر تابش فرابنفش با طول موج ۳۶۵ نانومتر، فلورسانس آبی ایجاد می‌کند. لایه دوم، در اثر تحریک با نور نزدیک فروسرخ با طول موج ۹۸۰ نانومتر، نشر سبز ایجاد می‌کند. لایه سوم، با قرار دادن فیلتر قطع‌کننده نشر سبز، امکان مشاهده نشر قرمز را فراهم می‌کند. لایه چهارم نیز با استفاده از یک دستگاه خوانشگر برچسب مادون‌قرمز، پاسخ صوتی ایجاد می‌کند که توسط دستگاه قابل تشخیص است [۹].



شکل ۱. (a) **تصویر شماتیک از ساخت الگوهای فوتونیک با ترکیب بلورهای فوتونیک نورتاب (ذرات سیلیکای دوپ‌شده با رودامین که فلورسانس قرمز دارند) و بلورهای فوتونیک معمولی (ذرات سیلیکای بدون فلورسانس).** (b) **الگوی دایره‌ای در نور روز (چپ) که در آن همه خانه‌ها به دلیل اندازه یکسان ذرات، رنگ آبی نشان می‌دهند و در نور** UV **(راست) خانه‌های دارای ذرات سیلیکای دوپ‌شده با رودامین فلورسانس قرمز نشان می‌دهند و الگوی پنهان آشکار می‌شود.**(c) **الگوی گل و برگ در نور روز که همه قسمت‌ها آبی به نظر می‌رسند و در نور** UV **گل‌ها قرمز، برگ‌ها سبز و گلبرگ‌های میانی زرد فلورسانس می‌دهند که حاصل ترکیب ذرات سیلیکای دوپ‌شده با رودامین و ذرات سیلیکای دوپ‌شده با فلورسئین است [۷].**

۳- چسب‌های مبتنی بر طیف رامان تقویت شده سطحی[۱۲]

رامان، نوعی پراکندگی غیرکشسان نور است که در آن بخشی از انرژی فوتون فرودی با حالت‌های ارتعاشی مولکول برهم‌کنش می‌کند و در نتیجه، نور پراکنده‌شده دارای فرکانسی متفاوت از نور فرودی خواهد بود. در پراکندگی رامان تقویت‌شده سطحی، سیگنال رامان مولکول‌های قرارگرفته در مجاورت سطوح نانوساختارهای فلزی نجیب[۱۳] ، به‌ویژه طلا و نقره، به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. این فناوری دارای پیک‌های طیفی بسیار باریک و غیرهمپوشان است. همچنین، ظرفیت کدگذاری بالایی دارد و از این نظر، جایگزین جذابی برای روش‌های فلورسانس محسوب می‌شود.

۳-۱- پایداری و کارایی

چالش اصلی در سیستم‌های مبتنی بر رامان تقویت شده، پایداری پایین لایه‌های خود سامانده تیول است که به راحتی جدا شده و تحت تابش لیزر تجزیه می‌شوند. برای حل این مشکل، از نمک‌های دیازونیوم آریلی برای ایجاد پیوندهای کووالانسی بسیار پایدار فلز-کربن استفاده شد. این پیوندها مقاومت شیمیایی و نوری چشمگیری نسبت به پیوندهای سنتی فلز-گوگرد از خود نشان می‌دهند و پایداری بلندمدت برچسب‌های امنیتی را تضمین می‌کنند [۱۰]. در یک پژوهش دیگر یک بستر SERS انعطاف‌پذیر مبتنی بر Ag/PET[۱۴] با ساختار نانوچین طراحی کردند. وجود نانوچین‌ها و نانوذرات نقره، نقاط داغ یکنواختی ایجاد می‌کند که منجر به افزایش ۱۰ برابری سیگنال SERS نسبت به بسترهای صلب سیلیکونی می‌شود [۱۱]. همچنین در پژوهش دیگری یک بستر SERS

[12] Surface-Enhanced Raman Scattering; SERS
[13] Noble Metals
[14] Poly ethylene terephthalate

سه‌بعدی فوتولیتوگرافی بر پایه تانیک اسید و نانوذرات طلا توسعه دادند که با استفاده از حساسیت نوری گروه‌های OH تانیک اسید، امکان کنترل توزیع نقاط داغ SERS را فراهم می‌کند [۱۲].

۳-۲- ظرفیت کدگذاری پیشرفته

از طریق استراتژی‌های هوشمندانه، ظرفیت کدگذاری در سیستم‌های طیف‌سنجی رامان تقویت‌شده سطحی به شدت افزایش یافته است. در استراتژی لیگاندهای ترکیبی، از دو یا چند لیگاند فعال در رامان استفاده می‌شود. این روش امکان ایجاد ۱۰ کد متمایز تنها با استفاده از ۵ لیگاند پایه را فراهم می‌کند[۱۳]. در یک نوآوری دیگر، توانایی کنترل اطلاعات کد امنیتی با تغییر نسبت مولکول‌های گزارشگر مختلف در نانوذرات هسته–پوسته $Ag@SiO_2$ به‌دست‌آمد. همچنین پوسته SiO_2 از تداخل مولکول‌های خارجی جلوگیری کرده و پایداری کد را تضمین می‌کند [۱۴]. در یک پیشرفت قابل‌توجه، یک بستر کامپوزیت Ag/Cu_2O با دو عملکرد طیف‌سنجی رامان افزایش‌یافته سطحی و فوتوکاتالیست برای رمزنگاری دو بعدی اطلاعات در مقیاس میکرومتر توسعه دادند. در این سیستم نوشتن اطلاعات با لیزر ۶۳۳ نانومتر از طریق تبدیل فوتوکاتالیستی $C_6H_5NO_2S$[۱۵] به $C_{12}H_{10}N_2S_2$[۱۶] و خواندن غیرمخرب اطلاعات با لیزر ۷۸۵ نانومتر انجام می‌شود. استفاده از روش‌های نرمال‌سازی و نسبت‌گیری تصویری، کیفیت خواندن اطلاعات را به‌طور قابل‌توجهی بهبود می‌بخشد [۱۵].

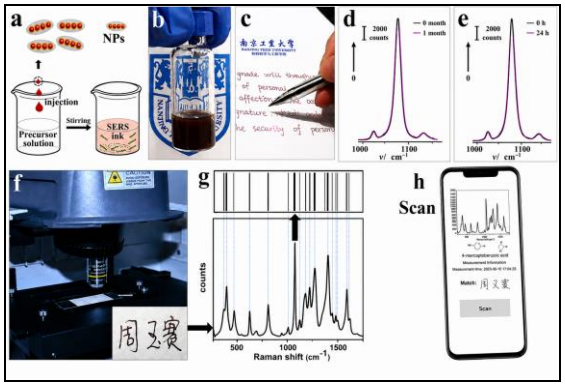
۳-۳- امنیت مبتنی بر توابع فیزیکی غیرقابل‌کپی

از طریق ایجاد توابع فیزیکی غیرقابل‌کپی، بالاترین سطح امنیت در این برچسب‌های ضدتقلب فراهم می‌شود. در این روش، از ویژگی‌های تصادفی ذرات الماس برای ایجاد یک تابع فیزیکی غیرقابل‌کپی و رمزگذاری چندحالته استفاده می‌شود. موقعیت، شکل و اندازه ذرات، همراه با الگوی پراکندگی و طیف پراکندگی نور آن‌ها، علاوه بر این، شدت فوتولومینسانس (گسیل نور از ماده در پی برانگیزش مستقیم نوری) مراکز SiV[۱۷] در ذرات الماس نیز به‌عنوان یک مؤلفه دیگر برای رمزگذاری به کار گرفته می‌شود. از آن‌جا که این ویژگی‌ها در طی فرآیند رشد به‌صورت غیرقطعی و تصادفی شکل می‌گیرند، بازتولید دقیق آن‌ها بسیار دشوار است و سطح امنیت بالایی ایجاد می‌کند [۱۶].

۳-۴- کاربردهای عملی

این فناوری از آزمایشگاه فراتر رفته و به سمت کاربردهای عملی حرکت کرده است. برای مثال، با استفاده از ساختار نانومِش پلی‌وینیل‌الکل با روکش طلا یک بستر SERS انعطاف‌پذیر و قابل‌استفاده برای اندازه‌گیری بی‌درنگ توسعه یافته است. این بستر امکان آنالیز غیرمخرب و درجا را بدون نیاز به آماده‌سازی نمونه فراهم می‌کند [۱۷]. در رویکردی یک‌پارچه، طیف SERS به بارکد تبدیل و اپلیکیشن موبایل برای خوانش فوری آن توسعه داده شد که گامی بزرگ به سوی تجاری‌سازی این فناوری محسوب می‌شود. کاربرد عملی این رویکرد در تهیه جوهرSERS، ایجاد امضای امنیتی و خوانش بارکد حاصل با استفاده از گوشی هوشمند در شکل ۲ نشان داده شده است. به‌طور کلی، تقویت سیگنال در طیف‌سنجی رامان تقویت‌شده سطحی بر دو اصل استوار است. اصل نخست، ، تقویت الکترومغناطیسی است که در اثر برهم‌کنش نور با الکترون‌های آزاد سطح نانوذرات فلزی رخ می‌دهد. این فرایند میدان‌های الکترومغناطیسی بسیار قوی را در نزدیکی سطح ایجاد می‌کند که به آن‌ها «نقاط داغ» گفته می‌شود. این نقاط، عامل اصلی افزایش سیگنال رامان هستند. اصل دوم، تقویت شیمیایی ناشی از انتقال بار بین مولکول‌های جذب‌شده و سطح فلز است [۱۰،۱۱]. ایجاد ساختارهای نانومتری با فاصله‌های کمتر از ۱۰ نانومتر بین نانوذرات، شدت میدان الکترومغناطیسی را به‌طور قابل‌توجهی افزایش داده و منجر به تقویت سیگنال تا چندین مرتبه بزرگی می‌شود [۱۱،۱۳]. پایداری این نقاط داغ در محیط‌های واقعی، یکی از چالش‌های اصلی است که با استفاده از پوسته‌های محافظ مانند SiO_2 یا پلیمرهای مقاوم تا حد زیادی مرتفع شده است [۱۴].

[15] 4-Nitrobenzenethiol
[16] Dimercaptoazobenzene
[17] Silicon Vacancy



شکل ۲. نمای کلی از سامانه‌ی ضدتقلب مبتنی بر SERS برای امضای شخصی. (a) شماتیک فرآیند ساخت جوهرهای SERS ، (b) تصویر جوهر SERS تهیه شده، (c) خودکار حاوی جوهر SERS که در پس‌زمینه آن متن SERS نوشته شده روی کاغذ دیده می‌شود. پایداری امضا در برابر تابش‌های مختلف، شامل (d) نور خورشید و (e) نور فرابنفش، (f) تصویر استفاده از طیف‌سنج رامان در هنگام آنالیز امضاها، (g) طیف SERS مربوط به امضا و بارکد SERS متناظر با آن و (h) تصویری که نشان می‌دهد بارکد SERS توسط گوشی هوشمند قابل خواندن است و تشخیص موفقیت‌آمیز امضا را به نمایش می‌گذارد [۱۳].

٤- بلورهای فوتونی

بلورهای فوتونی ساختارهای منظم با یک باند ممنوعه فوتونی هستند که رنگ‌های ساختاری اشباع‌شده و قابل کنترل تولید می‌کنند. این رنگ‌ها که از رنگدانه‌ها ناشی نمی‌شوند، رنگی است که در اثر برهم‌کنش نور با ساختارهای منظم در مقیاس میکرو یا نانو، مانند پراش، تداخل و پراکندگی، ایجاد می‌شود و برخلاف رنگدانه‌های معمولی، منشأ آن ساختار فیزیکی ماده است.

٤-١- مواد و ساختارها

انتخاب ماده سازنده و ساختار در عملکرد نهایی نقش حیاتی دارد. مواد غیرآلی مانند SiO_2 با ساختار توخالی با ایجاد گاف نواری فوتونی (محدوده‌ای از طول موج‌ها که انتشار نور در ساختار در آن محدود می‌شود.) امکان انتخاب‌پذیری بهتر و پوشش وسیع‌تر طول موجی را فراهم می‌کنند. از سوی دیگر، پلیمرهای آلی مانند پلی‌اتیلن گلیکول دی‌آکریلات[18] و تری‌متیلول‌پروپان تری‌آکریلات اتوکسیله[19] به‌عنوان اجزای شبکه ژلی، برای تثبیت نقاط کوانتومی گرافن و پر کردن فضاهای بین ساختارهای بلور فوتونی به کار می‌روند. در یک طراحی نوآورانه، یک کامپوزیت متشکل از بلورهای فوتونی SiO_2با ساختار توخالی و نقاط کوانتومی گرافن در ماتریس ژل پلی‌اتیلن گلیکول دی‌آکریلات-تری‌متیلول‌پروپان-تری‌آکریلاتاتوکسیله تهیه شد. این سیستم به دلیل وجود پوسته SiO_2با ضخامت ۲۰ تا ۴۱ نانومتر، گاف نواری فوتونی گسترده‌ای ایجاد می‌کند و از طریق برهم‌کنش رنگ ساختاری و فلورسانس، امکان تنظیم و کنترل فلورسانس را فراهم می‌سازد. همچنین، با تغییر ویژگی‌های رنگ ساختاری، می‌توان تقویت یا خاموشی فلورسانس را به‌صورت کنترل‌شده ایجاد کرد. این ویژگی برای رمزگذاری چندسطحی اطلاعات، از جمله استفاده از یک ماتریس رقمی ۳×۳، مورد استفاده قرار گرفته است [۱۸].

٤-٢- حالت‌های ضدتقلب

برچسب‌های مبتنی بر بلورهای فوتونی می‌توانند خواص متنوعی برای کاربردهای ضدتقلب داشته باشند. یک نوآوری مهم، ایجاد برچسب‌های پنهان-آشکار است. در این سیستم‌ها، لایه‌های متراکم و غیرمتراکم از ذرات در اندازه نانومتر روی یک نوار چسب انعطاف‌پذیر قرار داده می‌شوند. با کنترل چگالی بسته‌بندی نانوذرات، حالتی ایجاد می‌شود که در آن رنگ ساختاری با اعمال یک فیلم پوششی شفاف محو شده و با جدا کردن فیلم، دوباره ظاهر می‌شود. همچنین با استفاده از فیلم پلی‌وینیل الکل که در آب حل می‌شود، برچسب ضدتقلب پاسخگو به آب ساخته می‌شود. از دیگر قابلیت‌های این سیستم، لایه‌گذاری چندگانه برای افزایش سطح امنیتی و همچنین قابلیت چسبندگی به سطوح خمیده مانند اسکناس است [۱۹].

٤-٣- سیستم‌های هوشمند و ترکیبی

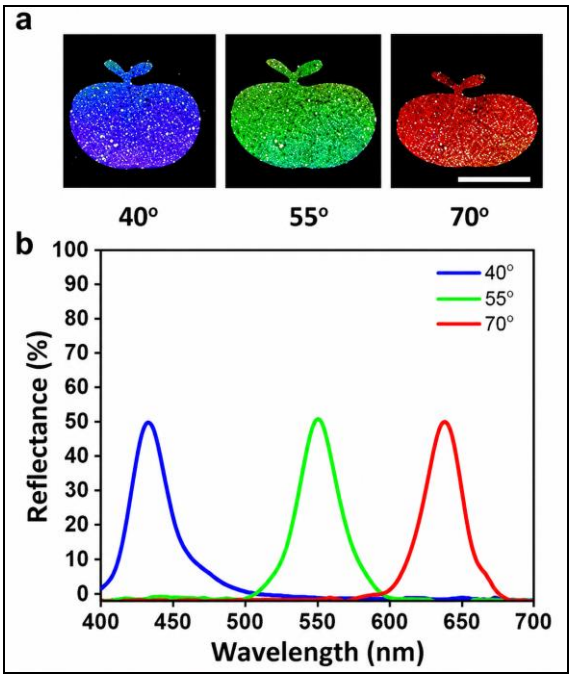
این حوزه نیز به سمت هوشمندی و ترکیب چندوجهی حرکت کرده است. در یک نوآوری مهم پژوهشگران، یک ساختار چندلایه‌ی اکسید ایندیوم-قلع با رنگ‌های ساختاری وابسته به زاویه ارائه دادند. در در این ساختار، با افزایش زاویه ی دید از ۰°

[18] Polyethylene glycol diacrylate

[19] Ethoxylated trimethylolpropane triacrylate

تا ۶۰° رنگ بازتابی به‌صورت پیوسته تغییر می‌کند. این تغییر رنگ از آبی آغاز می‌شود و به‌ترتیب به آمیتیست، آبی سرمه‌ای آبی تیره، فیروزه‌ای تیره و در نهایت فیروزه‌ای می‌رسد. این تغییر رنگ به‌صورت پیوسته رخ می‌دهد و شامل حداقل شش رنگ متمایز و قابل تشخیص توسط چشم انسان است. چنین تنوع رنگی وابسته به زاویه، یک امضای نوری منحصربه‌فرد و پویا ایجاد می‌کند که کپی‌برداری از آن با استفاده از روش‌های چاپی معمول یا رنگدانه‌های تقلبی تقریباً غیرممکن است.به عبارت دیگر، نه تنها خود رنگ‌ها، بلکه ترتیب ظاهر شدن آن‌ها با تغییر زاویه نیز بخشی از رمز امنیتی محسوب می‌شود [۲۰].].

این وابستگی زاویه‌ای رنگ ساختاری و تغییرات متناظر در ویژگی‌های نوری در شکل ۳ نشان داده شده است. در یک پژوهش روشی ساده و سریع برای تهیه‌ی بلورهای فوتونی دی‌اکسید سیلیکون با دو ویژگی مجزا ارائه دادند: ۱) بلورهای وابسته به زاویه که در ته ظرف طی خودآرایی به روش ته‌نشینی گرانشی[20] تشکیل می‌شوند. این بلورها رنگ‌های زنده و وابسته به زاویه داشته و ساختار آن‌ها شباهت زیادی به ساختار منظم و طولانی‌برد بال‌های پروانه‌ی پاریدس‌سسوستریس[21] دارد. ۲) بلورهای پاسخگو به مایع که بر روی دیواره‌ی ظرف تشکیل می‌شوند. این بلورها در حالت خشک رنگی سفید و کدر دارند، اما پس از تماس با آب یا اتانول با افزایش ضریب شکست مؤثر و کاهش بازتاب پراکنده به سرعت به رنگ‌های زنده‌ی سبز، قرمز یا آبی تغییر رنگ می‌دهند. این تغییر رنگ کاملاً برگشت‌پذیر است و بلورها می‌توانند حداقل ۱۵ چرخه‌ی تر–خشک را با پایداری خوب طی کنند. به این ترتیب این سیستم نه تنها الهام‌گرفته از ساختار زیستی بال پروانه است، بلکه قابلیت کاربرد در ضدتقلب حسگری مایع و نوری و رمزگذاری اطلاعات را نیز داراست [۲۱]. در یک پژوهش دیگر، یک برچسب انعطاف‌پذیر و چندبعدی با ترکیب هوشمندانه سه ویژگی طراحی کردند: ۱) ترموکرومیک: در محدوده‌ی دمایی ۱۲C° تا ۳۰C°، پوشش کامل طیف مرئی رخ می‌دهد، گام مارپیچ کریستال مایع کلسترال افزایش یافته و رنگ بازتابی از آبی‌بنفش به قرمز انتقال می‌یابد. ۲) فتوکرومیک: اسپیروپیران تحت نور فرابنفش به فرم مروسیانین[22] (فرم حلقه‌باز و رنگیِ اسپیروپیران است) تبدیل شده و در ادامه، رنگ مشاهده‌شده به آبی‌ارغوانی تغییر می‌کند.۳) حافظه‌ی شکل و عملگر نرم: لایه‌ی سدیم آلژینات با استفاده از یون کلسیم برنامه‌ریزی شده و قابلیت به خاطر سپاری شکل را پیدا می‌کند. لایه‌ی PNIPAM[23] با تغییر دما، زمانی که دما از دمای بحرانی بالاتر رود منقبض و زمانی که پایین‌تر آید منبسط می‌شود. در نتیجه، پروانه‌ی ساخته‌شده می‌تواند همزمان رنگ عوض کند و حرکتی شبیه به بال زدن انجام دهد. این برچسب بیومیمتیک، رمزگذاری چندلایه و پویا را ممکن ساخته و تقلید همزمان رفتار نوری و حرکتی آن تقریباً غیرممکن است [۲۲].



شکل ۳. (a) تصاویر نوری بلورهای فوتونی در زوایای دید مختلف (۰° تا ۷۰°). با افزایش زاویه، رنگ ساختاری از آبی به قرمز تغییر می‌کند. (b) طیف‌های بازتاب متناظر با تصاویر قسمت (a) با افزایش زاویه، قله‌ی بازتاب به سمت طول موج‌های بلندتر جابه‌جا می‌شود (انتقال به قرمز). (میلهٔ مقیاس در تصاویر: ۱ سانتی‌متر) [۱۹].

[20] gravity deposition
[21] Parides sesostris
[22] Merocyanine
[23] Poly(N-isopropylacrylamide)

۵- چسب‌های هوشمند خودترمیم‌شونده

دوام و طول عمر یک عامل حیاتی برای هر برچسب امنیتی محسوب می‌شود. برچسب‌های خودترمیم‌شونده با قابلیت ترمیم خودکار آسیب‌های مکانیکی، این چالش را برطرف کرده و به‌طور قابل‌توجهی عمر مفید محصول را افزایش می‌دهند. مراحل خودترمیمی هیدروژل، شامل برش، اتصال مجدد و بازیابی ساختار و عملکرد، در شکل ۴ نشان داده شده است.

۵-۱- مکانیسم‌های ترمیم

مکانیسم اصلی خودترمیمی در بسیاری از این سیستم‌ها بر پایه تشکیل پیوندهای دینامیکی است. در یک رویکرد، از پیوندهای هیدروژنی و پیوندهای هماهنگی یونی استفاده می‌شود. به‌عنوان نمونه، در هیدروژل‌های مبتنی بر کربوکسی‌متیل‌سلولز و نانوذرات کربن نیتروژن‌دار، پیوندهای دینامیک میان گروه‌های کربوکسیل و یون‌های آلومینیم شکل می‌گیرد. همچنین، در حضور رطوبت، میان گروه‌های هیدروکسیل برهم‌کنش‌های دینامیک ایجاد می‌شود این برهم‌کنش‌ها امکان ترمیم مؤثر نمونه آسیب‌دیده را فراهم می‌کنند. بررسی‌های میکروسکوپی نشان داده است که پس از فرآیند ترمیم، ترک‌های سطحی به‌طور کامل از بین رفته و ساختار هیدروژل به حالت اولیه بازمی‌گردد که بیانگر کارایی بالای این مکانیسم در بازسازی شبکه پلیمری است [۲۳]. در رویکردی، پیوندهای دینامیک دی‌سولفید در کنار پیوندهای هیدروژنی به کار گرفته می‌شوند. الاستومرهای پلی‌اورتان حاوی این نوع پیوندها، علاوه بر استحکام مکانیکی بالا ۳۳/۵ مگاپاسکال، توانایی بازیابی حدود ۸۹ درصد از استحکام اولیه پس از فرآیند ترمیم را نیز نشان‌داده‌اند [۲۴]. در یک طراحی پیشرفته دیگر، پلی‌یورتان خودترمیم‌شونده حاوی نانوکریستال‌های ناهم‌پیوند TiO_2 /CuS توسعه داده شد. این سیستم دارای گاف نواری باریک ۱/۱۴ الکترون‌ولت است و می‌تواند نور را در محدوده ۲۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر جذب کند. در نتیجه، بخش گسترده‌ای از طیف تابش خورشیدی را پوشش می‌دهد. این ماده پس از ۳۰ ازدیاد طول تا نقطه گسیختگی آن ۱۷۵۵ درصد و چقرمگی[24] (توانایی ماده در جذب انرژی قبل از شکست) آن ۲۶۱/۷ مگاژول بر مترمکعب گزارش شده است. این پلی‌یورتان همچنین بیش از ۹۹ درصد فعالیت ضدباکتریایی در برابر باکتری های گرم مثبت و گرم‌منفی نشان می‌دهد [۲۵]

۵-۲- ترکیب با ویژگی‌های دیگر

علاوه بر قابلیت خودترمیمی، این برچسب‌ها می‌توانند به‌صورت چندمنظوره و با ترکیب چند ویژگی امنیتی طراحی شوند. برای مثال، در یک سیستم پیشرفته‌تر، ویژگی خودترمیمی با یک ساختار امنیتی سه‌سطحی در قالب هیدروژلی مبتنی بر پلی‌لاکتیک اسید ادغام شده است. این ساختار شامل: ۱) حالت نامرئی در نور مرئی، ۲) فلورسانس سبز تحت نور UV و ۳) درخشش پایدار رنگ زرد و سبز فسفرسانس پس از قطع منبع نور می‌باشد. چنین راهکاری یک سیستم امنیتی چندلایه پایدار و بادوام را ارائه می‌دهد [۲۶]. در یک مطالعه جامع، یک کامپوزیت هوشمند خودترمیم‌شونده توسعه داده شد. این کامپوزیت از چهار مکانیسم هماهنگ بهره می‌برد: پیوندهای هیدروژنی، پیوندهای هماهنگی با Fe^{3+}، برهمکنش‌های π-π، و حلقه‌های برگشت‌پذیر پلیمری. افزودن نانولوله‌های کربنی باعث جذب نور در طیف وسیعی از طول‌موج‌ها شده است. این کامپوزیت در معرض نورهای فرابنفش (۳۶۵ نانومتر)، مرئی (۴۰۰ تا ۷۶۰ نانومتر)، فروسرخ نزدیک (۰/۷۸ تا ۱/۴ میکرومتر) و فروسرخ دور (۲۵ تا ۱۰۰۰ میکرومتر) پاسخ می‌دهد. پس از ۶ ساعت تابش، بازده ترمیم آن به بیش از ۹۰ درصد می‌رسد. افزایش دما تا ۶۰°C پیوندهای هیدروژنی و هماهنگی را به صورت موقت می‌گسلد و سپس بازآرایی مجدد آن‌ها را تسهیل می‌کند. بررسی میکروسکوپی نیز افزایش درصد نیتروژن، اکسیژن و آهن را در محل خراش نشان داد که نقش کلیدی این پیوندها را در ترمیم تأیید می‌کند. این کامپوزیت قابلیت بازیافت بالایی دارد پس از سه چرخه بازیافت، بازده مکانیکی همچنان بالای ۹۰ درصد باقی می‌ماند که ماده را برای کاربردهای نزدیک به نور طبیعی خورشید ایده‌آل ساخته است [۲۷]. در یک مطالعه دیگر یک پلی‌یورتان آب‌دوست با شبکه

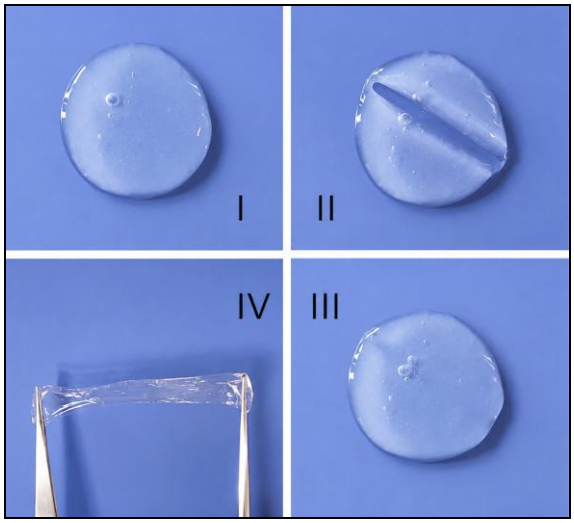
[24] Toughness

دینامیک دوگانه (شامل پیوندهای دی‌سولفید و فنول–کاربامات) طراحی کردند که با بهره‌گیری همزمان از پیوندهای کووالانسی پویا و شبکه فیزیکی ناشی از پیوندهای هیدروژنی متعدد، تعادل میان خواص مکانیکی بالا و قابلیت خودترمیمی عالی را ایجاد می‌کند. ماده بهینه‌شده SWPU-GA2[۲۵] دارای استحکام کششی ۳۷/۶۵ مگاپاسکال و چقرمگی ۱۶۳/۰۳ مگاژول بر مترمکعب است. این ماده پس از ۴ ساعت ترمیم در دمای۸۰°C، بازده خودترمیمی ۹۷/۱ درصد (استحکام کششی) و ۹۹/۴۴ درصد که چقرمگی را نشان می‌دهد. مکانیسم خودترمیمی بدین صورت است که در اثر حرارت، ابتدا پیوندهای دی‌سولفید فعال شده و سپس پیوندهای فنول–کاربامات در نقاط اتصال عرضی گسیخته می‌شوند. پس از پخش شدن زنجیرها در سطح فصل مشترک، پیوندهای کووالانسی پویا دوباره تشکیل شده و همزمان پیوندهای هیدروژنی جدید از طریق خودشناسایی برقرار می‌شوند. آنالیزها نشان داد که با افزایش محتوای اسید گالیک، درصد ژل از صفر به ۷۸/۸ درصد افزایش می‌یابد. این ماده قابلیت بازیافت خوبی ۸۸/۲۳ درصد و همچنین چسبندگی بالایی دارد. ساختارهای حلقه آروماتیک موجود در اسید گالیک و پیوندهای هیدروژنی متعدد، عامل اصلی افزایش استحکام مکانیکی هستند [۲۸].

۵-۳- پایداری و زیست‌سازگاری

در یک پژوهش نوآورانه، یک جوهر هیدروژلی خودترمیم‌شونده و گرمارنگی[۲۶] بر پایه سدیم آلژینات، نانوالیاف سلولز و آنتوسیانیدین استخراج‌شده از کلم قرمز ساخته شد. این سامانه که Cy@SA[۲۷] نام دارد، در دمای محیط به رنگ بنفش دیده می‌شود اما با افزایش دما از ۲۵°C تا ۷۰°C، رنگ آن به قرمز تغییر می‌کند این تغییر رنگ به جابه‌جایی تعادل ایزومری آنتوسیانیدین نسبت داده می‌شود. این فرایند کاملاً برگشت‌پذیر است. ویژگی خودترمیمی هیدروژل نیز از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی امکان‌پذیر شده است.

بررسی‌های زیست‌شناختی نشان داد که این هیدروژل دارای سمیت سلولی بسیار پایین است (بقای ۹۴ درصد سلول‌ها پس از ۴۸ ساعت) و فعالیت ضدباکتریایی وابسته به غلظت از خود نشان می‌دهد. این جوهر گرمارنگی خودترمیم‌شونده که از مواد طبیعی، زیست‌تخریب‌پذیر و ارزان‌قیمت ساخته شده، پتانسیل بالایی برای استفاده در سامانه‌های ضدتقلب، برچسب‌های نشانگر دما و پوشاک هوشمند دارد که بیانگر حرکت به سوی توسعه برچسب‌های سبز و دوست‌دار محیط‌زیست است [۲۹].



شکل ٤. شواهد نوری از خودترمیمی هیدروژل دوشبکه‌ای: (I) نمونه اولیه، (II) نمونه پس از برش، (III)نمونه پس از اتصال مجدد و ترمیم به مدت ۳ دقیقه و (IV) ارزیابی قابلیت کشسانی هیدروژل خودترمیم‌شده. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، هیدروژل پس از برش و اتصال مجدد، طی ۳ دقیقه خودترمیم می‌شود و پس از ترمیم، قابلیت تغییر شکل و کشسانی خود را حفظ می‌کند. این خودترمیمی به برهم‌کنش‌های برگشت‌پذیر و پویای میزبان–مهمان نوعی برهم‌کنش غیرکووالانسی برگشت‌پذیر میان یک مولکول یا گروه میزبان و گونه‌ای مهمان است که در این سامانه میان گاماسیکلودکسترین و گروه‌های ترافنیل‌اتیلن برقرار می‌شود [۳۰].

٦- چالش ها و چشم‌اندازهای آینده

علی‌رغم پیشرفت‌های چشمگیر در زمینه طراحی چسب‌های ضدتقلب مبتنی بر نانومواد، چالش‌های متعددی همچنان پیش

[25] Self-healing Waterborne Polyurethane - Gallic Acid 2mmol
[26] Thermochromism
[27] Anthocyanidin@sodium alginate composite ink

روی این فناوری‌ها وجود دارد که رفع آن‌ها برای تجاری‌سازی و پذیرش گسترده این فناوری‌ها ضروری است.

۶-۱- چالش‌های کلیدی

۱) هزینه تولید و مقیاس‌پذیری: بسیاری از نانومواد پیشرفته، مانند نقاط کوانتومی، نانوذرات فلزی گران‌بها از جمله طلا و نقره، و بلورهای فوتونی با ساختار دقیق، نیازمند فرآیندهای سنتز پیچیده و پرهزینه هستند. توسعه روش‌های سنتز سبز، کم‌هزینه و قابل مقیاس‌سازی مانند روش‌های مبتنی بر زیست‌توده یا سنتز پیوسته یکی از اولویت‌های اصلی است [۱۲،۱۸].
۲) پایداری طولانی‌مدت: اگرچه برخی سیستم‌ها پایداری خوبی در شرایط محیطی نشان داده‌اند [۱۰]، اما بسیاری از نانومواد (به ویژه نقاط کوانتومی و برخی رنگ‌های آلی) در برابر نور، رطوبت، دما و عوامل محیطی حساس هستند. پژوهش‌های اخیر نشان داده‌اند که اکسیداسیون طبیعی می‌تواند به بهبود پایداری نوری و افزایش بازده کوانتومی کمک کند [۵]. همچنین استفاده از پوسته‌های پلیمری محافظ مانند PSPAA[۲۸]، پایداری نانوذرات SERS را در برابر اکسیداسیون و تابش فرابنفش به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد [۱۳]. بهبود پایداری نوری، حرارتی و شیمیایی این مواد برای کاربردهای عملی حیاتی است.
۳) استانداردسازی و تکرارپذیری: فقدان پروتکل‌های استاندارد برای سنتز، مشخصه‌یابی و ارزیابی عملکرد چسب‌های ضدتقلب، مقایسه نتایج بین گروه‌های تحقیقاتی مختلف را دشوار می‌کند. در سیستم‌های SERS مبتنی بر بسترهای سه‌بعدی، مقادیر انحراف استاندارد نسبی پایین (کمتر از ۱۰ درصد)، نشان‌دهنده تکرارپذیری مناسب این سامانه‌ها است [۱۲]. همچنین در سیستم‌های حاوی لیگاندهای مخلوط SERS، نسبت شدت قله‌ها با انحراف معیار پایین (۱/۹۶ ± ۰/۱۴) گزارش شده است. با این حال، حفظ این تکرارپذیری در مقیاس صنعتی همچنان یک چالش اساسی است. ۴) روش‌های خوانش سریع و قابل حمل: بسیاری از سیستم‌های پیشرفته مانند SERS و فلوئورسانس دینامیک نیازمند تجهیزات آزمایشگاهی تخصصی لیزر، طیف‌سنج، میکروسکوپ رامان هستند. با این حال، پیشرفت‌های اخیر شامل توسعه اپلیکیشن‌های موبایل برای تشخیص بارکدهای SERS [۱۳] و استفاده از شبکه‌های عصبی کانولوشن[۲۹] برای تشخیص خودکار طیف‌ها [۲۷] گام‌های مهمی در جهت تجاری‌سازی به شمار می‌روند. توسعه سخت‌افزارهای ساده و ارزان برای خوانش میدانی همچنان ضروری است.
۵) چالش خودترمیمی همزمان با حفظ خواص مکانیکی: یکی از چالش‌های اساسی در طراحی پلیمرهای خودترمیم‌شونده، توازن بین استحکام مکانیکی و سرعت و راندمان ترمیم است. به عبارت دیگر، پیوندهای درون‌مولکولی قوی که استحکام بالایی ایجاد می‌کنند، تحرک مولکولی را محدود کرده و فرآیند ترمیم را کند می‌سازند؛ در حالی که برهمکنش‌های ضعیف‌تر ترمیم سریع‌تری دارند اما فاقد استحکام مکانیکی کافی هستند [۳۱]. در سیستم‌های خودترمیم‌شونده، افزایش سرعت و راندمان ترمیم اغلب به قیمت کاهش استحکام مکانیکی تمام می‌شود. برای غلبه بر این چالش، طراحی شبکه‌های پلیمری با پیوندهای دینامیک چندگانه مورد توجه قرار گرفته است. فرآیند خودترمیمی در این شبکه‌ها معمولاً در چهار مرحله انجام می‌شود. در مرحله نخست، دو سطح آسیب‌دیده از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی موقت در فصل مشترک به یکدیگر متصل می‌شوند. در مرحله دوم، با افزایش دما یا اعمال محرک مناسب، پیوندهای کووالانسی دینامیک مانند دی‌سولفیدها یا اکسیم-یورتانی‌ها شکسته می‌شوند. این فرایند تحرک زنجیرهای پلیمری را افزایش می‌دهد. در مرحله سوم، زنجیرهای پلیمری در سطح آسیب نفوذ کرده و درهم‌تنیده می‌شوند. در مرحله نهایی، با حذف محرک یا کاهش دما، پیوندهای دینامیک دوباره تشکیل می‌شوند. هم‌زمان، پیوندهای هیدروژنی جدید نیز از طریق خودشناسی مولکولی ایجاد می‌شوند و شبکه پلیمری بازسازی می‌شود [۲۴،۲۵]. پژوهش‌های اخیر نشان داده‌اند که استفاده از نانوذرات دارای پیوند ناهمگون (اتصال دو ماده نیمه‌رسانا با ساختار نوار انرژی متفاوت گفته می‌شود.)

[28] Polystyrene-block-poly(acrylic acid)

[29] Convolution

TiO_2 /CuS[30] به همراه پیوندهای دینامیک سه‌گانه اکسیم-یورتانی، هیدروژنی و کوئوردیناسیون فلزی می‌تواند ضمن دستیابی به استحکام کششی ۴۳/۲۸ مگاپاسکال و راندمان ترمیم ۶/۹۸ درصد تحت نور خورشید، این معاوضه را حل کند [۲۵].

۶) ایمنی و زیست‌سازگاری: استفاده از نانومواد حاوی عناصر بالقوه سمی، مانند کادمیوم در کوانتوم‌دات‌ها و سرب در پروسکایت‌ها، نگرانی‌هایی را درباره سلامت انسان و محیط‌زیست ایجاد می‌کند. همچنین، استفاده از فلزات گران‌بها مانند طلا و نقره در سامانه‌های SERS و حلال‌های آلی در فرایند ساخت، نیازمند توجه جدی به ملاحظات زیست‌محیطی است. مطالعات نشان داده است که آزادسازی یون‌های فلزات سنگین از نانومواد در محیط‌های آبی و خاکی، تهدیدی جدی برای زیست‌بوم‌های طبیعی محسوب می‌شود و حتی غلظت‌های پایین این نانومواد می‌تواند بر رشد و تکامل موجودات آبزی تأثیر منفی بگذارد و در برخی بافت‌ها تجمع کنند. این فرایند ممکن است ورود آن‌ها به زنجیره غذایی و تشدید اثرات سمی در سطوح بالاتر را به دنبال داشته باشد [۲،۵]. از سوی دیگر، برخی نانومواد مانند نانولوله‌های کربنی و گرافن اکسید، به دلیل ساختار پایدار خود، در محیط زیست به سختی تجزیه می‌شوند و می‌توانند برای مدت طولانی در خاک و آب باقی بمانند [۲۴]. در راستای مدیریت این ریسک‌ها، راهکارهایی مانند طراحی نانومواد زیست‌تخریب‌پذیر، استفاده از پوشش‌های محافظ برای جلوگیری از آزادسازی یون‌های سمی، توسعه روش‌های بازیافت و مدیریت پسماند نانومواد و همچنین تدوین استانداردهای زیستی برای تولید و استفاده از این مواد، به‌عنوان رویکردهای کلیدی معرفی شده‌اند [۵،۱۲،۲۴]. به‌عنوان نمونه، مطالعات روی مدل‌های حیوانی نشان داده است که بسترهای SERS مبتنی بر تانیک‌اسید و نانوذرات طلا، پس از ۱۴ روز تماس با پوست موش، هیچ‌گونه آسیب بافتی در اندام‌های حیاتی ایجاد نمی‌کنند و وزن بدن موش‌ها روند افزایشی طبیعی دارد [۱۲]. مدیریت پسماند نانومواد و همچنین تدوین استانداردهای زیستی برای تولید و استفاده از این مواد، به‌عنوان رویکردهای کلیدی معرفی شده‌اند [۵،۱۲،۲۴]. به‌عنوان نمونه، مطالعات روی مدل‌های حیوانی نشان داده است که بسترهای SERS مبتنی بر تانیک‌اسید و نانوذرات طلا، پس از ۱۴ روز تماس با پوست موش، هیچ‌گونه آسیب بافتی در اندام‌های حیاتی ایجاد نمی‌کنند و وزن بدن موش‌ها روند افزایشی طبیعی دارد [۱۲]. همچنین استفاده از پلیمرهای زیست‌سازگار مانند PLGA[31] و سیکلودکسترین[32] در هیدروژل‌های خودترمیم‌شونده، مسیر جدیدی برای توسعه حسگرهای زیست‌تخریب‌پذیر فراهم کرده است [۳۰]. امروزه توسعه نانومواد زیست‌تخریب‌پذیر و همراه با سمیت پایین مانند کربن‌دات‌ها، نانوسلولز و پلیمرهای طبیعی در اولویت است [۵،۱۲،۲۴].

۶-۲- مقایسه پارامترهای کلیدی فناوری‌های ضدتقلب مبتنی بر نانومواد

پارامتر	خودترمیم‌شونده	بلورهای فوتونی	SERS	فلورسانس
شاخص عملکرد	استحکام کششی بیش از ۳۷ مگاپاسکال [۲۸].	رنگ ساختاری با خلوص بالا [۲۰].	حد تشخیص بسیار پایین [۱۵].	بازده کوانتومی تا ۳۷٪ [۶].
پایداری نوری	وابسته به نوع شبکه دینامیک [۲۴].	عالی [۱۹].	بهبودیافته با پوسته محافظ [۱۴].	نقاط کربنی: خوب [۵]؛ کوانتوم‌دات‌ها: متوسط [۲].
پایداری حرارتی	پایداری در محدوده ۸۰°C تا ۱۲۰°C [۲۸،۲۴]	خوب [۱۹].	خوب تا عالی [۱۰].	متوسط تا خوب [۲].
هزینه تولید	متوسط [۲۴].	متوسط تا بالا [۱۸].	بالا [۱۰].	نقاط کربنی: کم [۵]؛ کوانتوم‌دات‌ها: بالا [۲].
امنیت رمزگذاری	بالا [۲۵]	بالا [۲۰].	بالا [۱۳].	متوسط [۲].

[30] Titanium dioxide/Copper sulfide

[31] Poly(L-glutamic acid)

[32] Cyclodextrin

زیست‌سازگاری	عالی [۲۹].	خوب تا خوب [۱۹].	متوسط تا خوب [۱۲].	نقاط کربنی: عالی [۵]؛ کوانتوم‌دات‌ها: کم [۲].
قابلیت خوانش	قابل تشخیص از طریق پاسخ نوری یا مکانیکی [۲۵]	قابل مشاهده با چشم غیرمسلح [۱۹].	قابل خوانش با اپلیکیشن موبایل [۱۳].	قابل خوانش با تابش UV [۶].

۶-۳- چشم‌اندازهای آینده

آینده چسب‌های ضدتقلب نانویی به سوی سیستم‌هایهوشمند، ترکیبی و پایدار حرکت می‌کند. رمزگذاری دو بعدی در مقیاس میکرومتر با استفاده از دو طول موج مجزا برای نوشتن و خواندن غیرمخرب اطلاعات در بسترهای نقره بر روی اکسید مس، افق‌های جدیدی در رمزگذاری و ذخیره‌سازی امن اطلاعات گشوده است [۱۵]. همزمان، طراحی سیستم‌های خودترمیم‌شونده با راندمان بالای ۹۰ درصد تحت محرک‌های دوست‌دار محیط زیست مانند نور خورشید و نور مرئی [۲۵] و همچنین استفاده از مواد سبز و زیست‌سازگار نظیر آنتوسیانین‌های طبیعی، آلژینات سدیم و تانیک‌اسید، گام مهمی در جهت تجاری‌سازی پایدار این فناوری‌ها محسوب می‌شود [۱۲،۲۹]. در کنار این رویکردهای سبز، توسعه مواد نانوساختار پیشرفته با عملکرد نوری چندگانه نیز می‌تواند مسیر دیگری برای افزایش قابلیت‌های امنیتی باشد. در همین راستا استفاده از نانوکامپوزیت‌های هیبریدی مبتنی بر پروسکایت‌های هالیدی سرب مانند $CsPbCl_3$[۳۳] همراه با اکسیدگرافن، به دلیل بهبود چشمگیر شدت و کیفیت نشر نور و همچنین پایداری ساختاری بالا، به‌عنوان رویکردی نوین برای توسعه نسل جدید حسگرهای نوری مطرح شده است این نانوکامپوزیت‌ها به دسته گسترده‌تری از مواد معروف به سوسوزن‌های[۳۴] تابشی تعلق دارند که قادرند تابش‌های یونیزان مانند پرتوهای ایکس، گاما و ذرات پرانرژی را جذب کرده و به نور مرئی یا فرابنفش تبدیل کنند؛ ویژگی که آن‌ها را برای کاربرد در آشکارسازهای تابش، تصویربرداری پزشکی، بازرسی‌های امنیتی و سامانه‌های ضدتقلب بسیار ارزشمند ساخته است. پروسکایت‌های هالیدی به دلیل بازده کوانتومی بالا، زمان پاسخ سریع در حد نانوثانیه و قابلیت تنظیم طیف نشر، به‌عنوان نسل جدیدی از سوسوزن‌های تابشی شناخته می‌شوند و ترکیب آن‌ها با اکسیدگرافن، علاوه بر افزایش شدت نشر نور، پایداری ساختاری و عملکرد اپتیکی آنها را به‌طور قابل‌توجهی بهبود می‌بخشد که این امر چشم‌انداز امیدوارکننده‌ای برای استفاده در سامانه‌های امنیتی و حسگرهای پیشرفته فراهم می‌آورد [۳۲]. توسعه روش‌های خوانش سریع، ارزان و در دسترس مانند اپلیکیشن‌های موبایل برای تشخیص بارکدهای طیف‌سنجی رامان تقویت‌شده سطحی [۱۳] و به‌کارگیری الگوریتم‌های یادگیری عمیق برای تشخیص خودکار الگوهای پیچیده گام مهمی در جهت رفع چالش خوانش میدانی محسوب می‌شود [۱۲]. پیش‌بینی می‌شود توسعه آینده فناوری‌های ضدتقلب بر هم‌گرایی نانومواد، محرک‌های محیطی و فناوری‌های دیجیتال متکی باشد؛ رویکردی که نه‌تنها تقلب را به چالش می‌کشد، بلکه امنیتی پایدار، زیست‌سازگار و در دسترس را به ارمغان می‌آورد.

۷- نتیجه‌گیری

بررسی سیستماتیک چهار دسته اصلی از چسب‌های ضدتقلب نانویی نشان می‌دهد که استفاده از خواص ذاتی نانومواد، مسیر توسعه سامانه‌های امنیتی را از روش‌های سنتی به سمت راهکارهای پیشرفته‌تر تغییر داده است. در حالی که سیستم‌های فلورسانس و SERS با بهره‌گیری از رمزگذاری چندبعدی و توابع فیزیکی غیرقابل‌کپی، قوی را ارائه می‌دهند، بلورهای فوتونی با رنگ‌های ساختاری وابسته به زاویه و پاسخ به محرک، مکانیسم‌های احراز هویت پویا را ممکن ساخته‌اند. همزمان، توسعه چسب‌های خودترمیم‌شونده مبتنی بر شبکه‌های دینامیک چندگانه، امکان دستیابی همزمان به قابلیت ترمیم آسیب، خواص مکانیکی مطلوب و پاسخ‌دهی به محرک‌های مختلف را فراهم کرده و چشم‌انداز امیدوارکننده‌ای برای افزایش دوام و قابلیت اطمینان سامانه‌های ضدتقلب ارائه داده است. با وجود پیشرفت‌های چشمگیر، مسیر تجاری‌سازی این فناوری‌ها

[33] Cesium lead chloride
[34] Scintillators

مستلزم غلبه بر موانعی نظیر هزینه تولید، پایداری طولانی‌مدت و توسعه سخت‌افزارهای خوانش میدانی است. جهت‌گیری آینده این حوزه به سمت سیستم‌های ترکیبی هوشمند با قابلیت رمزگذاری همزمان نوری، مکانیکی و شیمیایی و نیز بهره‌مندی از مواد زیست‌تخریب‌پذیر و روش‌های سنتز سبز پیش می‌رود.

۸- تعارض منافع

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که در ارتباط با انجام، تحلیل، نگارش و انتشار این پژوهش، هیچ‌گونه تعارض منافع مالی، شخصی، علمی و سازمانی وجود ندارد.

۹- سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله مراتب سپاس و قدردانی خود را از معاونت پژوهشی دانشگاه الزهرا به دلیل حمایت از این پژوهش اعلام می‌دارند.

۱۰- منابع

[1] Yoon B., Lee J., Park I.S.Hg Jeon S., Lee J., Kim J.-M. Recent functional material based approaches to prevent and detect counterfeiting. Journal of Materials Chemistry C. 2013; 1(13): 2388-2403. https://doi.org/10.1039/c3tc00818e

[2] Kim S.C., Park J.H., Chin S.O., Kim J., Kim D. Recent advances in anti-counterfeiting technology using fluorescent hybrid materials. Advanced Composites and Hybrid Materials. 2026; 9: 24. https://doi.org/10.1007/s42114-025-01534-4

[3] Al-Senani G.M., Al-Qahtani S.D., AlMohisen H.M. Preparation of photochromic glass nanofiber-reinforced tricarboxylic cellulose hydrogel ink immobilized with phosphor nanoparticles for detection of fingerprints and data encryption. International Journal of Biological Macromolecules. 2025; 307: 141943. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.141943

[4] Al-Qahtani S.D., Al-Senani G.M. Preparation of cellulose nanocrystal-reinforced alginate hydrogel to optimize fluorescence and persistent emission of self-healable adhesive to combat counterfeiting. Journal of Molecular Liquids. 2024; 401: 124590. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124590

[5] Zhang P., Zheng Y., Ren L., Li S., Feng M., Zhang Q., Qi R., Qin Z., Zhang J., Jiang L. The Enhanced Photoluminescence Properties of Carbon Dots Derived from Glucose: The Effect of Natural Oxidation. Nanomaterials. 2024; 14(11): 970. https://doi.org/10.3390/nano14110970

[6] Mao X., Zhao X., Hu H., Li Z., Xiong W., Wei Y., Gao W. One-step hydrothermal method synthesized pH-dependent carbon dots for multistage anti-counterfeiting. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2024; 305: 123257. https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.123257

[7] Xu C., Huang C., Yang D., Luo L., Huang S. Photo-Luminescent Photonic Crystals for Anti-Counterfeiting. ACS Omega. 2022; 7(9): 7320-7326.. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c07150

[8] You M., Zhong J., Hong Y., Duan Z., Lin M., Xu F. Inkjet printing of upconversion nanoparticles for anti-counterfeit applications. Nanoscale. 2015; 7(10): 4423-4431. https://doi.org/10.1039/c4nr06944g

[9] Anand P.J., Ullal N., Sunil D., Kiran R., Nayak N., Rao A. Smart Adhesives with Multilevel Security Features for Real-

Spectroscopy. 2025; 325: 125113. https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.125113

[15] Li L., Liu R., Zhang N., Zhang Y., Wang Y., Ma Y., Zhang Y., Xia Q., Wang P., Zhang L. Two-dimensional information encryption and reading at the micrometer scale based on Ag/Cu_2 O composite SERS substrates. Microchemical Journal. 2026; 222: 117234 https://doi.org/10.1016/j.microc.2026.117234

[16] Zhang T., Wang L., Wang J., Wang Z., Gupta M., Guo X., Zhu Y., Yiu Y.C., Hui T.K.C., Zhou Y., Li C., Lei D., Li K.H., Wang X., Wang Q., Shao L., Chu Z. Manufacturing unclonable anti-counterfeiting labels using robust diamond microparticles on heterogeneous substrates. Nature Communications. 2023; 14: 2507. https://doi.org/10.1038/s41467-023-38178-1

[17] Kitahama Y., Martinez Pancorbo P., Segawa H., Marumi M., Xiao T.-H., Hiramatsu K., Yang W., Goda K. Place & Play SERS: sample collection and preparation-free_surface-enhanced Raman spectroscopy. Analytical Methods. 2023; 15(8): 1028-1036. https://doi.org/10.1039/d2ay02090d

[18] Pan G., Zhang J., Lin Y., Li J., Zhang J., Mo J., Lin W., Lin X., Sun Y., Yi G. Hollow SiO_2 photonic crystal - graphene quantum dots composite and its application in multi-level intelligent anti-counterfeiting through regulation synergistic effect of structural color and fluorescence. Composites Part B: Engineering. 2024; 282: 111551. World Anticounterfeiting Applications. ACS Omega. 2026; 11(1): 877-888. https://doi.org/10.1021/acsomega.5c07717

[10] Li D., Brunie J., Sun F., Nizard P., Onidas D., Lamouri A., Noel V., Mangeney C., Mattana G., Luo Y. Anti-counterfeiting SERS security labels derived from silver nanoparticles and aryl diazonium salts. Nanoscale Advances. 2022; 4(23): 5037-5043. https://doi.org/10.1039/d2na00572g

[11] Wang Y., Zhang Y., Wang Y., Zhang F., Ren H., Gao R., Zhang K., Zhang F., Cui R., Zhao X. SERS substrate of Ag decorated flexible wrinkled nanostage and anti-counterfeiting application. Applied Surface Science. 2025; 685: 162071. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.162071

[12] Huang K., Liu H., Zhang H., Zhang X., Xiong H., Liu X., Wang B., Jiang H., Wang X. Photolithographic 3D SERS substrate via in-situ mineralization for optical anti-counterfeiting and ultra-trace analysis. Chemical Engineering Journal. 2025; 507: 160399. https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160399

[13] Zhou Y., Zhao G., Bian J., Tian X., Cheng X., Wang H., Chen H. Multiplexed SERS Barcodes for Anti-counterfeiting. ACS Applied Materials & Interfaces. 2020; 12(25): 28532-28538. https://doi.org/10.1021/acsami.0c06272

[14] Wang Q., Zhang M., Chen S., Yu Q., Wang R., Guo J., Kong X. Anti-counterfeiting labels with controllable and anti-interference coding information based on core-shell Ag@SiO_2 nanomaterials for ink printing. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular

4028

[24] Huang J., Yao W., Cui X., Si L., Yang D., Liu X., Liu W. Robust, self-healing AIE fluorescent supramolecular elastomers for smart anti-counterfeiting. Chemical Engineering Science. 2024; 293: 120030. https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.120030

[25] Guo C., Chen H., Ye J., Ran J., Feng L., Liu Y., Zhang J., Li D. Resolving mechanical properties and healing performance trade-off via TiO_2 /CuS heterojunction nanoparticles for sunlight-driven self-healing polyurethane. Progress in Organic Coatings. 2025; 200: 109842. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2025.109842

[26] Aljohani M.M. Preparation of polylactic acid reinforced with cellulose nanofibers toward photochromic self-healing adhesive for anti-counterfeiting applications. International Journal of Biological Macromolecules. 2024; 259: 129065. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.129065

[27] Liu Y., Wu X., Zhang H., Tan C., Sha X., Miao L., Xue Y., Li N. Self-healing poly(siloxane-urethane) carbon nanotube composites with multi-band repairing capability and efficient recovery have significant photothermal response. Colloid and Polymer Science. 2025; 303(10): 1681-1693. https://doi.org/10.1007/s00396-025-05450-3

[28] Zhai R., Zhang J., Kang W., Li J., Hong C., Xu Y., Zhou C. Waterborne polyurethane based on the double dynamic network of disulfide bond and phenol-carbamate with high mechanical https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2024.111551

[19] Minh N.H., Kim K., Kang D.H., Yoo Y.-E., Yoon J.S. Anti-counterfeiting labels of photonic crystals with versatile structural colors. Nanoscale Advances. 2024; 6(22): 5853-5860. https://doi.org/10.1039/d4na00814f

[20] Xie X., Hao J.-J., Liu Y.-J., Li J.-N., Jing T.-Y., Wen L.-L., Yang H.-W. Feasibility study on the implementation of angle-dependent structural colors for anti-counterfeiting purposes. Optics and Lasers in Engineering. 2025; 194: 109215. https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2025.109215

[21] Chi C., Zhang D., Xu X., Li J., Ren J., Xu X., Xian J., Chen H., Jameel H. Angle-dependent and liquid-responsive photonic crystals for anti-counterfeiting and optical sensing. Optical Materials. 2025; 145: 114432. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2025.116846

[22] Wang Q., Zhou D., Gong K., Lv X., Li P., Liu Y. A multidimensional anti-counterfeiting dynamic flexible label based on light/thermal responsive CLC microspheres. Journal of Materials Chemistry C. 2024; 12(36): 15092-15100. https://doi.org/10.1039/d4tc02630f

[23] Mogharbel A.T., Hameed A., Sayqal A.A., Katouah H.A., Al-Qahtani S.D., Saad F.A., El-Metwaly N.M. Preparation of carbon dots-embedded fluorescent carboxymethyl cellulose hydrogel for anticounterfeiting applications. International Journal of Biological Macromolecules. 2023; 238: 124028. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.12

properties, self-healing properties, recyclability and adhesion properties. Materials Today Communications. 2025; 46: 112508. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.112508

[29] Mogharbel A.T., Ashour G.R.S., Alkhamis K., Al-bonayan A.M., Abualnaja M.M., Qurban J., Katouah H.A., El-Metwaly N.M. Preparation of Self-Healing Anthocyanidin-Containing Thermochromic Alginate Ink for Authentication Purposes. ACS Omega. 2024; 9(1): 1562-1572. https://doi.org/10.1021/acsomega.3c07874

[30] Cai L., Xiong X., Qiao M., Guo J., Zhang H., Lin J., Liu S., Jia Y.-G. Aggregation-induced emission luminogen based self-healing hydrogels fluorescent sensors for α-amylase. Polymer Chemistry. 2022; 13(6): 819-828. https://doi.org/10.1039/d1py01505b

[31] Verma A., Bhushan K., Singh H. Nanocomposites for extrinsic self-healing polymer materials: A comprehensive review of their repair behaviour. Results in Chemistry. 2025; 13: 101973. https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101973

[32] Fatemipanah Y.S., Alamdari S., MajlesAra M.H. Synthesis of $CsPbCl_3$ /Graphene Oxide Perovskite Nanocubes with Enhanced Luminescence in Room-Temperature. Nanomeghyas. 2025; 12(2): 128-134. doi: https://doi.org/10.22034/ns.2025.2064893.1394 (In Persian).

A Review on the Application of Nanomatateriais in the Design of Anti-Counterfeit Adhesives

Masoumeh Mohammadnejad*, Mahshad Moradi
Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran

Abstract

With the rapid expansion of global trade and the increasing complexity of products, the problem of counterfeit goods has become a serious economic, security, and health challenge. Traditional security methods, such as holograms and complex printing techniques, are no longer sufficient to meet today's needs due to their increasing susceptibility to replication. In this context, nanomaterials, owing to their unique physical and chemical properties, have great potential for designing a new generation of anti-counterfeit adhesives and labels with exceptionally high security levels. This review article comprehensively investigates and analyzes four main categories of nanomaterial-based anti-counterfeit adhesives: (1) fluorescence-based adhesives, which use optical signals for information encryption; (2) surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS)-based adhesives, which generate nearly uncloneable codes; (3) photonic crystal adhesives, which operate based on structural colors and responses to environmental stimuli; and (4) smart self-healing adhesives, which ensure the longevity and durability of security labels by repairing physical damage. In each section, the working mechanisms, key materials, advanced encryption strategies, and existing challenges are discussed, followed by an examination of the future perspective of these technologies.

Keywords: Nanomaterials, Anti-counterfeit adhesives, Fluorescence, Surface-enhanced Raman scattering (SERS), Photonic crystals, Self-healing

Corresponding Author. Email: m.mohammadnejad@alzahra.ac.ir

Received: 2026-07-03 Revised: 2026-08-26 Accepted: 2026-10-05

فصلنامه ISC انجمن نانو فناوری ایران