جامعة بابل – كلية العلوم
قسم الكيمياء
الدراسات الاولية

الكيمياء الفيزيائية- السنة الدراسية الثالثة
الفصل الدراسي الأول
العام الدراسي 2024-2025

***محاضرات كيمياء النانو***

أ.د.عباس عبد علي دريع الصالحي
sci.abbas.abid@uobabyoln.edu.iq

المحاضرة الثالثة

## المبادئ الأساسية لكيمياء النانو Fundamentals principles of nano chemistry

### 3-1 المقدمة

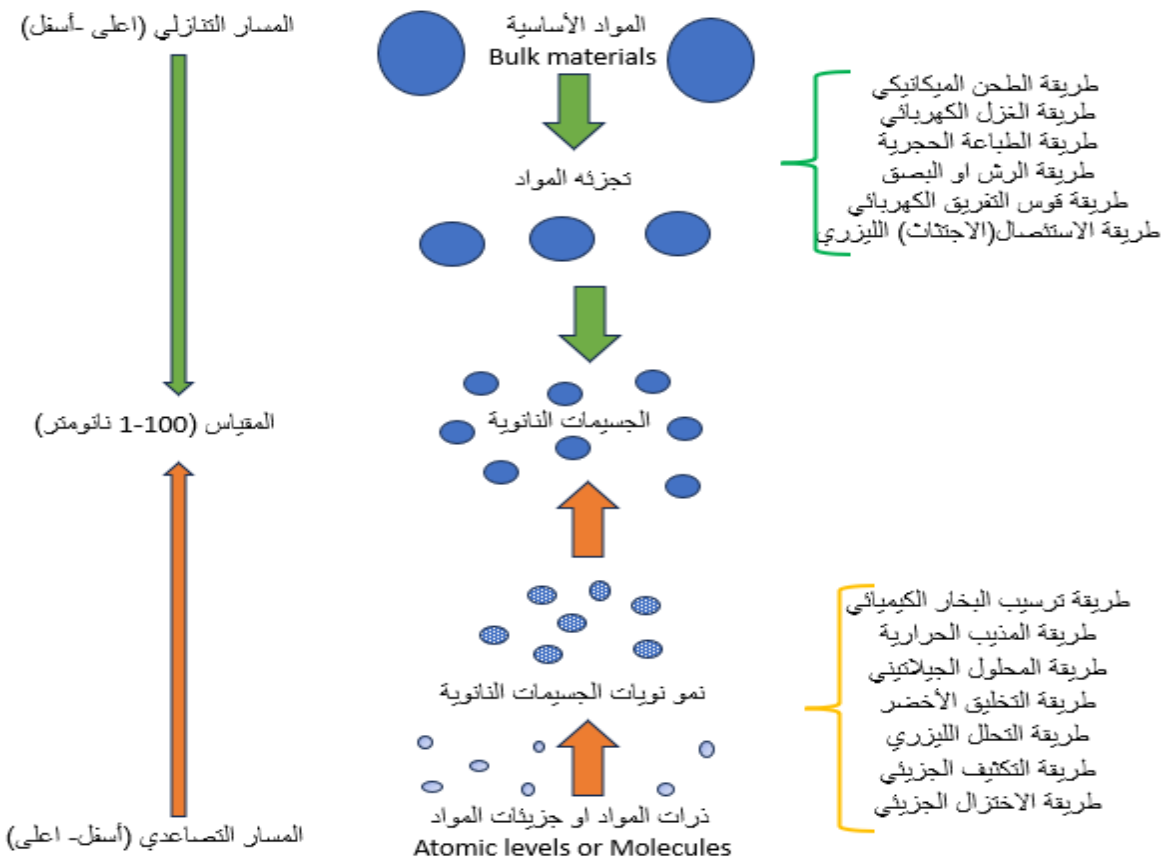
ان الحبس الكمي للإلكترونات في المواد النانوية يؤدي إلى خصائص بصرية وإلكترونية فريدة تختلف عن المواد الاصلية (تقليل فضاء الحركة المسموح بها للاليكترونات ضمن فضاء الجسيم الواحد). هذه الخصائص تجعل المواد النانوية مرغوبة للاستخدام في مجموعة واسعة من التطبيقات، بما في ذلك الإلكترونيات والطاقة والطب والتحفيز الكيميائي.

### 3-2 تخليق المواد النانوية Synthesis of nanomaterials

هنالك مساران رئيسيان فقط لتخليق وتحضير المواد النانوية، حيث ان كل منهما يتبع الية محدده وكل منهما يتضمن مجموعة من الطرق المتعارف عليها عالميا مع مزايا محددة لكل منها.

المسار او الطريق الأول: - الأعلى -الأسفل(top-down) ، حيث تبدأ هذه الطريقة بحجم محسوس من المادة محل الدراسة وتُصغّر شيئاً فشيئاً حتى الوصول إلى المقياس النانوي. ومن التقنيات المستخدمة في ذلك الحفر الضوئي، القطع، الكحت والطحن, واغلب هذه الطرق فيزيائية. وقد استخدمت هذه التقنيات للوصول إلى مركبات إلكترونية مجهرية كشرائح الكمبيوتر وغيرها، وأصغر حجم أمكن الوصول إليه في حدود 100 نانومتر ولازال البحث مستمراً في الحصول على أحجام أصغر من ذلك.

المسار او الطريق الثاني:- الأسفل -الأعلى(bottom-up) ، حيث تبدأ هذه الطريقة بجزيئات منفردة كأصغر وحدة وتُجمَع في تركيب أكبر، وغالباً ما تكون هذه الطرق كيميائية، وتتميَز بصغر حجم النواتج (نانومتر واحد)، قلة هدر للمادة الأصلية والحصول على قوة ترابط بين الجسيمات النانوية الناتجة. الشكل 3-1 يمثل مخطط عام لتحضير المواد النانوية وفقا لكل من الية المسار التنازلي اعلى- أسفل والية المسار التصاعدي أسفل- اعلى مع الإشارة الى مجموعة الطرق المتضمنة في كل منهما.




الشكل (3-1) مخطط الية المسار التنازلي لتخليق الجسيمات النانوية.

## 3-3 طرق المسار التنازلي ومزاياها Top-down approaches

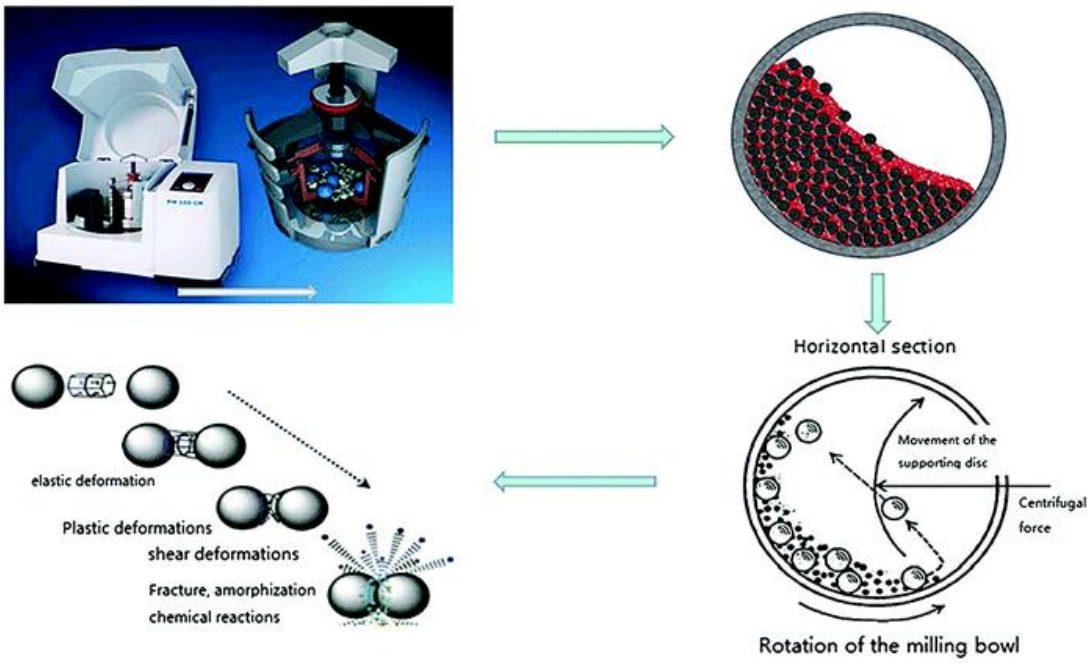
ان هذه التقنية تتضمن تجزئة المواد لإنتاج مواد ذات تراكيب نانوية، حيث ان الطرق المنضوية تحت هذه الالية هي تشمل طرق الطحن الميكانيكي والاجتثاث الليزري (الاستئصال الليزري) والنقش والاختراق والتفريغ الكهربائي.

### 3-3-1 الطحن الميكانيكي Mechanical milling

الطحن الميكانيكي (السحق الميكانيكي) هو طريقة فعالة من حيث التكلفة الاقتصادية لإنتاج المواد على المستوى النانوي من المواد الأساسية وتتميز بانها طريقة فعالة لإنتاج مزيج من المواد النانوية وضمن مراحل مختلفة للمركبات النانوية.

الشكل 3-2 يوضح مبدأ طريقة الطحن الميكانيكي لإنتاج سبائك الألومنيوم المدعمة بالأكسيد والكربيد، وطلاءات الرش المقاومة للاهتراء، والسبائك النانوية القائمة على الألومنيوم / النيكل / المغنيسيوم / النحاس،

والعديد من المواد المركبة النانوية الأخرى. تعتبر المواد النانوية الكربونية المطحونة بالكرات المعدنية فئة جديدة من المواد النانوية، مما يوفر الفرصة لتلبية متطلبات المعالجة البيئية وتخزين وتحويل الطاقة.



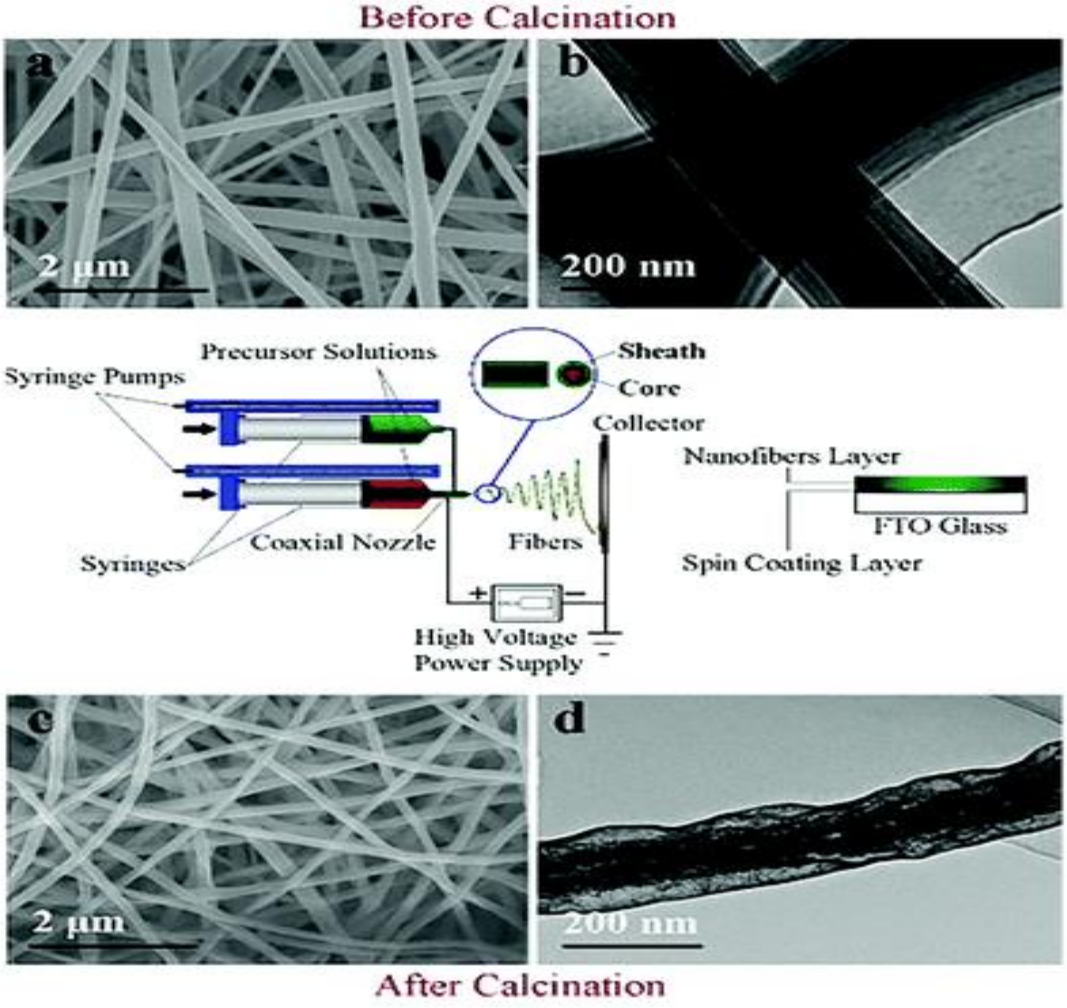

الشكل 3-2. مخطط طريقة الطحن الميكانيكي بالكرات المعدنية.

### 3-3-2 طريقة الغزل الكهربائي Electrospinning method

تعتبر طريقة الغزل الكهربائي احدى أبسط الطرق في هذا المسار التنازلي لتطوير المواد ذات البنية النانوية. حيث تستخدم بشكل عام لإنتاج ألياف نانوية من مجموعة متنوعة من المواد، عادة ما تكون البوليمرات.

أحد اهم الابتكارات العلمية المهمة في هذه الطريقة هو الغزل الكهربائي المحوري.

مبدا الغزل الكهربي المحوري وفق الاتي، يتكون المغزل من شعيرتين دقيقتين متحدتي المحور. في هذه الشعيرات، يمكن استخدام سائلين لزجين، أو سائل لزج كغلاف وسائل غير لزج كنواة، لتكوين معماريات نانوية ذات غلاف مركزي في مجال كهربي. الغزل الكهربائي المحوري هو نهج فعال وبسيط من أعلى إلى أسفل لتحقيق ألياف فائقة النحافة على نطاق واسع. يمكن تمديد أطوال هذه المواد النانوية فائقة النحافة إلى عدة سنتيمترات. تم استخدام هذه الطريقة لتطوير البوليمر الأساسي والمجوف والمواد غير العضوية والعضوية والهجينة. الشكل 3-3 يمثل رسم تخطيطي لنهج الغزل الكهربائي المحوري.




الشكل 3-3 مخطط رسم تقنية الغزل المحوري الكهربائي.

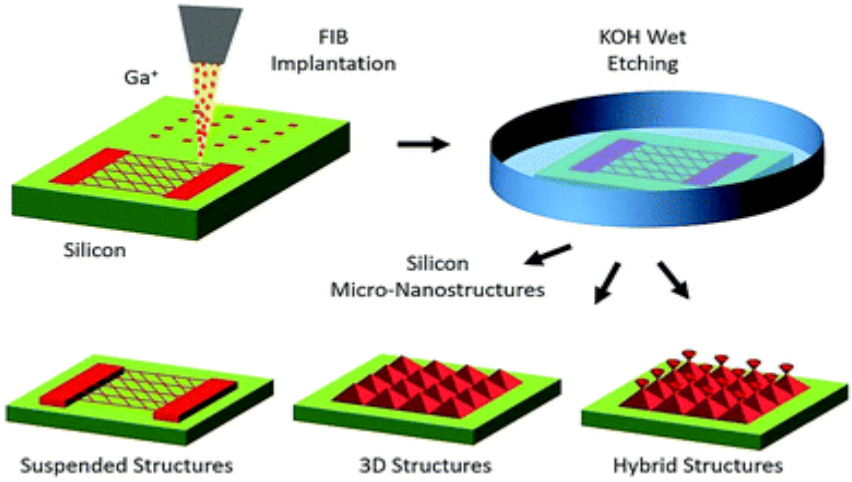
صور الالياف تم متابعتها بوساطة مجهر الماسح الاليكتروني قبل التحميص وبعد التحميص.

### 3-3-3 الطباعة الحجرية Lithography

الطباعة الحجرية هي أداة مفيدة لتطوير البنى النانوية باستخدام شعاع ذو حزمة مركزة من الضوء أو حزمة من الإلكترونات المعجلة. يمكن تقسيم الطباعة الحجرية إلى نوعين رئيسيين:

1- الطباعة الحجرية المقننة (وفق قالب محدد)
تتضمن نقل الأنماط النانوية على مساحة سطح كبيرة باستخدام قالب معين. تشمل الطباعة الحجرية المقولبة الطباعة الحجرية الضوئية والطباعة الحجرية النانوية والطباعة الحجرية الناعمة
2- الطباعة الحجرية بدون قالب (المباشرة).

تتضمن الطباعة الحجرية بدون قالب وجود مسبار المسح الضوئي اما ان يكون ذو الحزمة الأيونية المركزة او ذو الحزمة الإلكترونية المعجلة. تتم كتابة الأنماط النانوية المباشرة دون استخدام القالب. يمكن تحقيق تصنيع النانو الدقيق 3D الحر عن طريق زرع الأيونات مع شعاع أيوني مركز وفق الية النقش الكيميائي الرطب. الشكل 3-4 يمثل مخططا لهذه الطريقة.

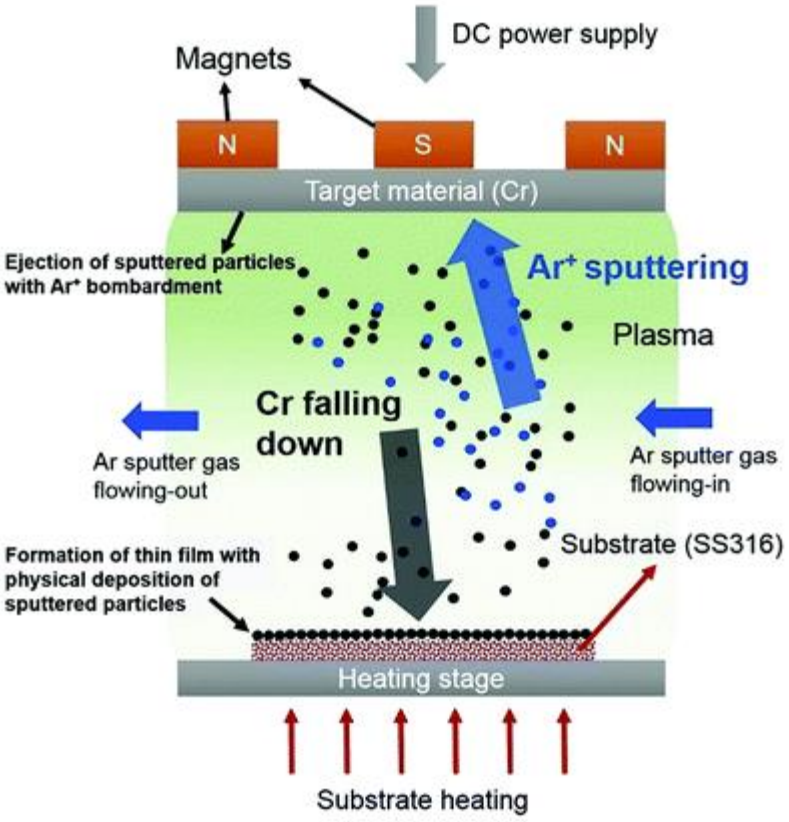



الشكل 3-4 مخطط توضيحي لطريقة الطباعة الحجرية او النقش الحجري

### 3-3-4 طريقة الرش Sputtering method

تستخدم طريقة الرش لإنتاج المواد النانوية عن طريق قصف الأسطح الصلبة بجزيئات عالية الطاقة مثل البلازما أو الغاز. تعتبر طريقة الرش(الرذاذ) فعالة لإنتاج أغشية رقيقة من المواد النانوية. يتم قصف السطح المستهدف بالأيونات الغازية النشطة، مما يتسبب في الطرد المادي لمجموعات ذرية صغيرة اعتمادا على طاقة الأيونات الغازية الساقطة يمكن إجراء العملية بطرق مختلفة، مثل استخدام المغناطيس، والصمام الثنائي للترددات الراديوية، الصمام الثنائي DC.

يتم إجراء الرش(الرذاذ) في غرفة مفرغة من الهواء الجوي، حيث يتم إدخال غاز الرش وتطبيق جهد عالي على هدف الكاثود وتتصادم الإلكترونات الحرة مع الغاز لإنتاج أيونات الغاز. تتسارع الأيونات الموجبة الشحنة بقوة في المجال الكهربائي نحو هدف الكاثود، والذي تصطدم به هذه الأيونات باستمرار، مما يؤدي إلى طرد الذرات من سطح الهدف. يستخدم المغناطيس في عملية الرش لإنتاج أفلام نانوية ذات طبقات $WSe_2$ على ركائز $SiO_2$ وورق الكربون. تكمن أهمية الكبرى في تقنية الرش لأن تركيبة المواد النانوية المتناثرة تظل كما هي للمادة المستهدفة مع شوائب أقل، وهي فعالة من حيث التكلفة مقارنة بالطباعة الحجرية ذات الحزمة الإلكترونية. الشكل 3-5 يمثل مخططا لعمل وتركيب هذه الطريقة.




الشكل 3-5 مخطط طريق الرش بوساطة المغناطيس ذو التيار المستمر.

### 3-3-5 طريقة قوس التفريغ The arc discharge method

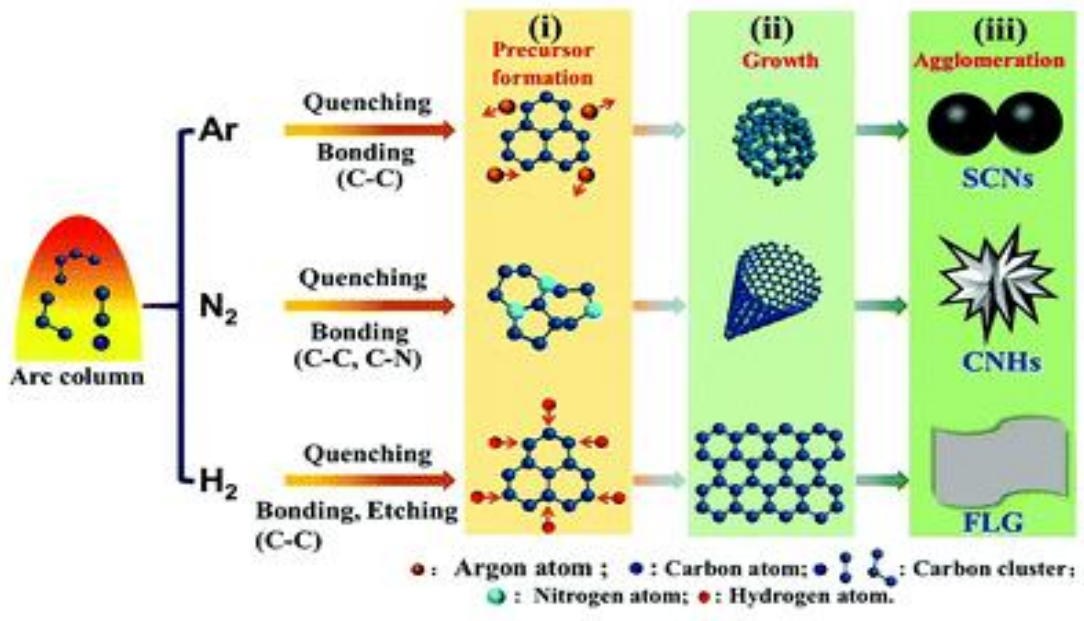
طريقة قوس التفريغ هي من احدى الطرق المفيدة لتوليد مواد نانوية مختلفة. وهي معروفة أكثر بإنتاج المواد القائمة على الكربون، مثل الفوليرين، وقرون الكربون النانوية (CNHs)، والأنابيب النانوية الكربونية، والجرافين قليل الطبقات (FLG)، وجسيمات الكربون النانوية الكروية غير المتبلورة ضمن بيئات غازية محددة.

تتضمن طريقة قوس التفريغ ضبط قضيبين من الجرافيت في غرفة ذات ضغط ثابت ومحدد من الهيليوم. يعد ملء الغرفة بالهيليوم النقي أمرا مهما لأن وجود الرطوبة أو الأكسجين يمنع تكوين الفوليرين. يتم تبخير قضيب الكربون عن طريق قوس التفريغ بين نهايات قضبان الجرافيت.

تلعب الظروف التي يحدث فيها تفريغ القوس دورا مهما في تحقيق أشكال جديدة من المواد النانوية. يوضح الشكل 3-6 اهم الظروف التي تتشكل فيها مواد نانوية مختلفة قائمة على الكربون عبر طريقة قوس التفريغ .

يتم جمع العديد من المواد النانوية القائمة على الكربون من مواضع مختلفة أثناء طريقة قوس التفريق، حيث تختلف آليات نموها. يمكن جمع الانابيب الكربونية متعددة الجدران MWCNTs ، وجزيئات الجرافيت متعددة السطوح عالية النقاء ، والجرافيت الحراري ، وجزيئات الجرافيت النانوية من رواسب الأنود أو الكاثود أو الرواسب في كلا القطبين. بصرف النظر عن الأقطاب الكهربائية، يمكن أيضا جمع المواد النانوية القائمة على الكربون من الغرفة الداخلية.

يمكن الحصول على أشكال مختلفة من(شبيهة بقرون الذرة الجبس) القرون النانوية الكربونية أحادية الجدار (SWCNHs) تحت أجواء مختلفة. على سبيل المثال، يتم إنتاج SWCNHs "الشبيهة بالداليا" تحت جو محيطي ، بينما يتم إنشاء SWCNHs "الشبيهة بالبراعم" تحت أجواء CO و $CO_2$ يمكن استخدام طريقة تفريغ القوس لتحقيق الهياكل النانوية للجرافين بكفاءة. يمكن أن تؤثر الظروف الموجودة أثناء تخليق الجرافين على خصائصه. تم العثور على صفائح الجرافين المحضرة بطريقة تقشير تفريغ قوس غاز الهيدروجين لتكون متفوقة من حيث التوصيل الكهربائي ولها استقرار حراري جيد مقارنة بتلك التي تم الحصول عليها عن طريق تفريغ قوس غاز الأركون.




الشكل 3-6 مخطط طريقة قوس التفريغ لإنتاج المواد النانوية الكربونية.

### 6-3-3 طريقة الاستئصال الليزري Laser ablation

تتضمن طريقة تخليق المواد النانوية بالاستئصال (الاجتثاث) الكحت بالليزر توليد الجسيمات النانوية باستخدام شعاع ليزر قوي يضرب المادة المستهدفة. تتبخر المادة المصدر (المادة الأساس) بسبب الطاقة العالية لشعاع الليزر، مما يؤدي إلى تكوين الجسيمات النانوية. تتميز هذه الطريقة عن غيرها من الطرق بما يلي:-

1- اعتبار استخدام الاجتثاث بالليزر لتوليد الجسيمات النانوية المعدنية النبيلة تقنية خضراء، حيث لا توجد حاجة لعوامل التثبيت أو المواد الكيميائية الأخرى.

2- إنتاج مجموعة واسعة من المواد النانوية من خلال هذه التقنية، مثل الجسيمات النانوية المعدنية، مادة الكربون النانوية،- مركبات الأكاسيد، والسيراميك.

3- يعد الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل طريقة مبتكرة ومهمة جدا لإنتاج محاليل الجسيمات النانوية الغروية أحادية التشتت دون استخدام المواد الخافضة للتوتر السطحي أو الروابط.

4- يمكن ضبط خصائص الجسيمات النانوية، مثل متوسط الحجم والتوزيع، عن طريق ضبط طاقة الليزر مع الطول الموجي المناسب وإضافة ملح الليزر.