محاضرات كيمياء النانو

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

المحاضرة الثانية

المواد النانوية Nanomaterials

2-1 المقدمة:

عند تصنيع المواد بحجم النانو فإن التركيب الفيزيائي والتركيب الكيميائي للمواد الخام المستخدمة في التصنيع تلعب دوراً مهماً في خصائص المادة النانوية الناتجة، وهذا خلافاً لما يحدث عند تصنيع المواد العادية، وتتركب المواد عادة من مجموعة من الحبيبات والتي تحتوي على عدد من الذرات وقد تكون هذه الحبيبات مرئية أو غير مرئية للعين المجردة بناءً على حجمها، ويمكن ملاحظتها بواسطة الميكروسكوب، ففي هذه المواد يتفاوت حجم الحبيبات من مئات الميكرومترات إلى سنتيمترات، أما في المواد النانوية فإن حجم الحبيبات يكون في حدود 1 - 100 نانومتر. ان فحص ودراسة خصائص المواد النانوية والتأكد من تركيبها يتم من خلال استخدام عدد من الأجهزة والتقنيات العلمية من أهمها: المجهر الإلكتروني الإنفاذي(TEM) والمجهر الإلكتروني الماسح(SEM) و مجهر القوى الذرية (AFM) وحيود الأشعة السينية(XRD) .

2-2 مصطلحات عامة في المواد النانوية General items of nanomaterials

هنالك الكثير من التعاريف الدقيقة للمواد النانوية والمصطلحات المرتبطة بها قابلة للنقاش ولا تزال غير ذات معنى ثابت محدد (تعريف المواد النانوية ليس واضحا في مختلف الأدبيات). استخدم العديد من الباحثين مصطلح المواد النانوية إذا كان الحجم بضعة نانومتر أو أصغر من بضع عشرات من النانومتر، بينما استخدم آخرون مصطلح المادة النانوية لأي شيء أقل من ميكرومتر واحد. تعتمد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد النانوية على تركيبها الدقيق وشكلها وحجمها. وتعتمد آثار المواد النانوية على الصحة والبيئة أيضا على

حجمها وشكلها وما إلى ذلك. من الصعب العثور على تعريف واحد مقبول دوليا للمواد النانوية، ولا يزال وضع تعريف دقيق للمواد النانوية قيد المناقشة في المجتمع العلمي. يمكن ايجاز معظم تعاريف وأوصاف المصطلحات المرتبطة بالمواد النانوية كما يلي:

1- تقانة النانو :Nanotechnology

هي جميع الطرق المستخدمة والتي يتم من خلالها تطوير المواد أو الأجهزة أو الأنظمة من خلال التحكم في المادة بطول المقياس النانوي لتحفيز الخصائص الفريدة للمادة على مستوى النانو.

2- التصنيع النانوي Nonmanufacturer

طرق التصنيع على مستوى المقياس النانوي ويتم إنجازه عبر طرق من أسفل إلى أعلى أو من أعلى إلى أسفل.

3- مقياس النانو Nanoscale

مقياس يغطي من 1-100 نانومتر.

4- المواد النانوية Nanomaterial
هي جميع المواد التي تمتلك بعد واحد على الأقل في النطاق النانوي من 1-100 نانومتر.

5- كائن نانوي Nano-Object
هو قطعة منفصلة من المواد ذات أبعاد خارجية واحدة أو اثنتين أو ثلاثة أبعاد في نطاق المقياس النانوي.

6- الجسيمات النانوية Nanoparticles
المواد او الجسيمات التي تكون جميع ابعادها ضمن القياس او المدى النانوي.

7- النسبة المتوخاة Aspect ratio
هي نسبة طول المحور الرئيسي للكائن النانوي الى عرض المحور الثانوي.

8- المحيط النانوي Nanosphere
هو الجسيم النانوي الذي تكون قيمة النسبة المتوخاة فيه مساوية الى واحد.

9- القضيب النانوي Nanorod
هو ذلك الجسيم الذي يمتلك ابعادا طولية وعرضية بقياسات مختلفة، حيث ان القضبان النانوية تمتلك عرضا يتراوح ضمن المدى النانوي (1-100نانومتر) والنسبة المتوخاة تكون اكبر من واحد.

10- الليف النانوي Nanofiber

هو الكائن النانوي الذي يكون اثنين فقط من ابعاده ضمن المقياس النانوي والبعد الثالث يكون كبيرا بشكل ملحوظ ومميز.

11- السلك النانوي Nanowire
هو شبيه بالكائن النانوي الا انه يمتلك نسبة متوخاة عالية جدا.

12- الانبوب النانوي Nanotube

هو ليف نانوي مجوف من الداخل ذو قطر يقع ضمن المقياس النانوي.

13- مواد ذات تراكيب نانوية Nanostructured material
هي تلك المواد التي تكون تراكيبها المؤلفة منها عبارة عن عناصر او جزيئات او بلورات او عناقيد بأبعاد ضمن المدى النانوي (1-100نانومتر).

14- المواد المهندسة نانويا Engineered nanomaterials

هي تلك المواد التي تخلق وتحضر لتمتلك بعدا واحدا او أكثر ضمن المدى مائة نانومتر او اقل

15- المتراكبات النانوية Nanocomposite
هي تلك المواد التي تحضر من مادتين مختلفتين او أكثر والتي تكون بأطوار تركيبية مختلفة وبهيئة تركيبية نهائية واحدة. (خليط من مواد نانوية مختلفة وحسب نوع تفاعل التخليق قد تكون متراكبات ثنائية او ثلاثية او رباعية...الخ).

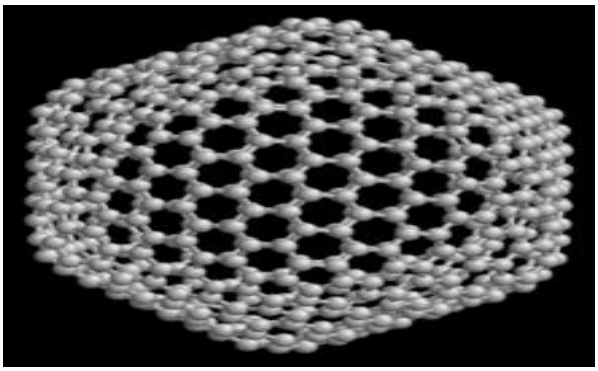
3-2 النقاط الكمية Quantum dots

عبارة عن تركيب نانوي شبه موصل ثلاثي الأبعاد يتراوح أبعاده بين 2 إلى 10 نانومتر، وهذا يقابل 10 إلى 50 ذرة في القطر الواحد أو تقريباً 100 إلى 100000 ذرة في حجم النقطة الكمية الواحدة، و تقوم النقطة الكمية بتقييد إلكترونات شريط التوصيل وثقوب شريط التكافؤ أو الأكسيتونات (وهي عبارة عن زوج مرتبط من إلكترونات التوصيل وثقوب التكافؤ). كما تُبدي النقاط الكمية طيفاً طاقياً مكمَّماً متقطعاً وتكون الدوال الموجية المقابلة متمركزة داخل النقطة الكمية، وعندما يكون قطر النقطة الكمية يساوي 10 نانومتر فإنه يمكن رصف 3 ملايين نقطة كمية بجانب بعضها البعض بطول يساوي عرض إصبع إبهام الإنسان.

4-2 الفولورين Fullerene

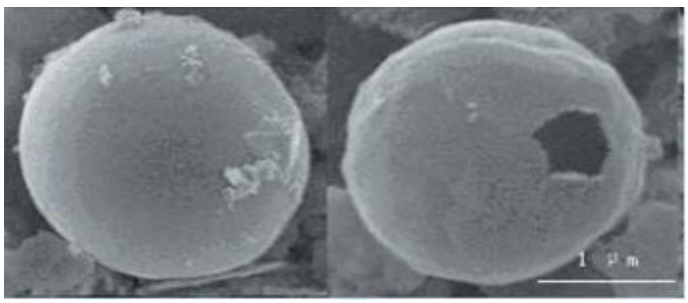
تركيب نانوي غريب آخر للكربون وهو عبارة عن جزيء مكون من 60 ذرة من ذرات الكربون ويرمز له بالرمز C_{60} ، وقد أُكتشف عام 1985م. إن جزيء الفولورين كروي المظهر ويشبه تماماً كرة القدم التي تحتوي على 12 شكلاً خماسياً و20 شكلاً سداسياً. ومنذ اكتشاف كيفية تصنيع الفولورين عام 1990م وهو يُحضر بكميات تجارية. كما أمكن الحصول على جزيئات بعدد مختلف من ذرات الكربون مثل C_{36} و C_{48} و C_{70} إلا

أن العلماء أبدوا اهتماماً خاصاً بالجزيء C_{60}. لقد سمّي هذا التركيب بالفولورين نسبة للمخترع والمهندس المعماري ر. بكمنستر فولر .(R. Buckminster Fuller) وهكذا فقد نشأ فرع جديد يُسمَى كيمياء الفولورين حيث عُرف أكثر من 9000 مركب فولورين منذ عام 1997م، وظهرت تطبيقات مختلفة لكل من هذه المركبات، ومنها المركبات K_3C_{60} و $RbCs_2C_{60}$ و C_{60}-$CHBr_3$ التي أبدت توصيلية فائقة .(superconductivity) كما اكتشفت أشكال أخرى منها كالفولورين المخروطي والأنبوبي إضافةً الى الكروي وكما في الشكل التالي للتركيب C540.



5-2 الكرات النانوية Nanoballs

من أهمها كرات الكربون النانوية والتي تنتمي إلي فئة الفولورينات، من مادةC_{60} ، لكنها تختلف عنها قليلاً بالتركيب حيث أنها متعددة القشرة. كما أنها خاوية المركز، على خلاف الجسيمات النانوية، بينما لا يوجد على السطح فجوات كما هي الحال في الأنابيب النانوية متعددة الغلاف. وبسبب أن تركيبها يشبه البصل فقد سمّاها العلماء (البصل)(Bucky) ، وقد يصل قطر الكرات النانوية إلى 500 نانومتر أو أكثر.وكما في الشكل التالي



6-2 الجسيمات النانوية Nanoparticles

يعرف الجسيم النانوي بأنه جسم يتصرف بوصفه وحدةً كاملةً من حيث انتقاله وخصائصه .وتصنف أيضا وفق الحجم: من حيث القطر، الجسيمات دقيقة بالإنجليزيةfine particles . يتراوح قياس هذه الجسيمات الدقيقة ما بين 100 و2500 نانومتر، في حين تُصنف الجزيئات متناهية الصغر بالإنجليزية ultrafine particles :

بحجم يتراوح ما بين 1 و 100 نانومتر .وبصورةٍ مماثلةٍ للجزيئات متناهية الصغر، فإن الجسيمات النانوية تتراوح ما بين 1 و 100 نانومتر .وقد لا تحمل الجزيئات النانوية نفس الخصائص المرتبطة بالحجم، والتي قد تختلف بصورةٍ واضحةٍ عن تلك التي يمكن ملاحظتها في الجسيمات الدقيقة أو المواد البادئة وعلى الرغم من أن حجم معظم الجزيئات متناسب مع العرض السابق، إلا أن الجزيئات الفردية غالباً ما لا يشار إليها على أنها جسيمات نانوية.

على الرغم من أن كلمة (الجسيمات النانوية) حديثة الاستخدام، إلا أن هذه الجسيمات كانت موجودة في المواد المصنعة أو الطبيعية منذ زمن قديم. فعلى سبيل المثال، تبدو أحياناً بعض الألوان الجميلة من نوافذ الزجاج الصدئة وذلك بسبب وجود مجموعات عنقودية صغيرة جداً من الأكاسيد الفلزية في الزجاج حيث يصل حجمها قريبا من الطول الموجي للضوء. وبالتالي فإن الجسيمات ذات الأحجام المختلفة تقوم بتشتيت أطوال موجية مختلفة من الضوء مما ينتج عنه ظهور ألوان مختلفة من الزجاج.

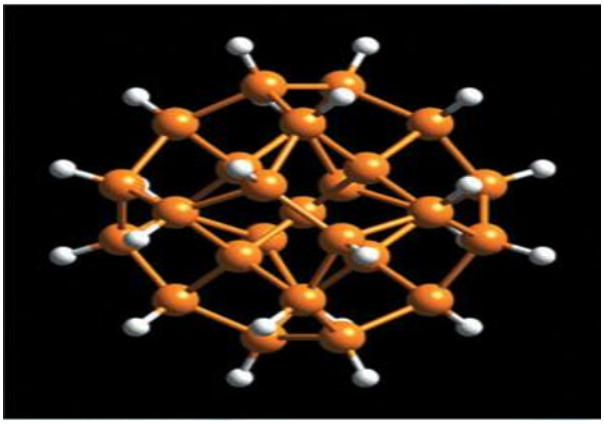
يمكن تعريف الجسيمات النانوية على أنها عبارة عن تجمع ذري أو جزيئي ميكروسكوبي يتراوح عددها من بضع ذرات (جزيء) إلي مليون ذرة، مرتبطة ببعضها بشكل كروي تقريبا بنصف قطر أقل من 100 نانومتر. فجسيم نصف قطرة نانومتر واحد سوف يحتوي على 25 ذرة أغلبها على سطح الجسيم، وهذا يختلف عن الجزيء الذي قد يتضمن عدداً من الذرات لأن أبعاد الجسيم النانوي تقل عن أبعاد حرجة لازمة لحدوث ظواهر فيزيائية معينة مثل :

متوسط المسار الحر الذي تقطعه الإلكترونات بين تصادمين متتالين مع الذرات المهتزة، وهذا يحدد التوصيلية الكهربية.

عندما يصل حجم الجسيمات النانوية إلى مقياس النانو في بعد واحد فإنها تسمى البئر الكمي (quantum well)، أما عندما يكون حجمها النانوي في بعدين فتسمى السلك الكمي(quantum wire) ، وعندما تكون هذه الجسيمات بحجم النانو في ثلاثة أبعاد فإنها تُعرف بالنقاط الكمية .(quantum dots) ولا بد من الإشارة هنا إلى أن التغيير في الأبعاد النانوية في التركيبات الثلاثة السالفة الذكر سوف يؤثر على الخصائص الإلكترونية لها، مما يؤدي إلى حدوث تغيير كبير في الخصائص الضوئية للتركيبات النانوية. تكتسب الجسيمات النانوية أهمية علمية حيث أنها تقع بين التركيب الحجمي الكبير للمادة وبين التركيب الذري والجزيئي، حيث تحتوي هذه الجسيمات في العادة على 106 ذرة أو أقل، أما الجزيء فإنه يمكن أن يحتوي 100 ذرة أو أقل وقد يصل نصف قطرة إلى أكثر من نانومتر واحد. ومن الخصائص المهمة وغير المتوقعة

للجسيمات النانوية هو أن الخصائص السطحية للجسيمات تتغلب على الخصائص الحجمية للمادة، وبينما تكون الخصائص الفيزيائية للمادة الحجمية ثابتة بغض النظر عن حجمها، فإن تلك الخصائص للمادة عندما تصل إلى مقياس النانو سوف تتغير وبالتالي تعتمد على حجمها، مثل التقييد الكمي في الجسيمات النانوية شبه الموصلة. ويلاحظ كذلك أن النسبة المئوية للذرات السطحية للمادة تصبح ذات أهمية بالغة عندما يقترب حجم المادة من مقياس النانو، بينما عندما تكون المادة الحجمية أكبر من 1 ميكرومتر فإن النسبة المئوية للذرات عند سطحها ستكون صغيرة جداً بالنسبة للعدد الكلي للذرات في المادة. ومن الخصائص الأخرى للجسيمات النانوية هو إمكانية تعلُّقها داخل سائل أو محلول بدون أن تطفو أو تنغمر وذلك لأن التفاعل بين سطح الجسيمات والسائل يكون قوياً بحيث يتغلب على فرق الكثافة بينهما والذي يكون في العادة مسئولاً عن طفو أو غمر المادة الحجمية في السائل.

حديثاً تم تصنيع جسيمات نانوية من الفلزات والعوازل وأشباه الموصلات والتركيبات المهجَنة (مثل الجسيمات النانوية المغلَفة) وكذلك تصنيع نماذج لجسيمات نانوية ذات طبيعة شبه - صلبة وهي الليبوزومات. ومن الصور الأخرى للجسيمات النانوية هي النقاط الكمية شبة الموصلة والبلورات النانوية. وتعتبر جسيمات النحاس النانوية التي يصل حجمها إلى أقل من 50 نانومتر ذات صلابة عالية وغير قابلة للطرق أو السحب وذلك عكس ما يحدث لمادة النحاس العادية حيث يمكن ثنيها وطرقها وسحبها بسهولة.



هنالك نوع اخر يدعى بالعناقيد النانوية والتي تتسم بوجود بعدٍ واحدٍ على الأقل يتراوح ما بين 1 إلى 10 نانومتر بالإضافة إلى توزيع صغير الحجم. كما تعد المساحيق النانوية عبارة عن كتل من جسيماتٍ متناهيةٍ الصغر للجسيمات النانوية بالإضافة إلى العناقيد النانوية. وغالباً ما يشار إلى البلورات المفردة نانوية الحجم أو الجسيمات مفردة النطاق متناهية الصغر على أنها بلورات نانوية .وتتركز أبحاث الجسيمات النانوية حالياً حول

الفائدة العلمية المكثفة، بسبب التنوع الكبير للتطبيقات المحتملة في المجالات الطبية الحيوية والبصرية والإلكترونية.

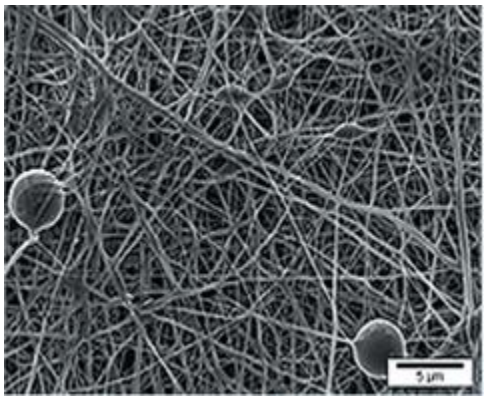
7-2 الأنابيب النانويةNanotubes

تصنَع الأنابيب النانوية، أحياناً، من مواد غير عضوية مثل أكاسيد الفلزات (أكسيد الفناديوم، أكسيد المنغنيز)، نيتريد البورون والموليبدينوم، وهي شبيهة من ناحية تركيبها بأنابيب الكربون النانوية، ولكنها أثقل منها وليست بنفس القوة مثل أنابيب الكربون. وتعد أنابيب الكربون النانوية التي اكتشفت عام 1991م أكثر أهمية نظراً لتركيبها المتماثل وخصائصها المثيرة واستخداماتها الواسعة في التطبيقات الصناعية، والعلمية، وفي الأجهزة الإلكترونية الدقيقة ، والأجهزة الطبية الحيوية. يمكن وصف أنابيب الكربون على أنها عبارة عن شرائح من الجرافيت يتم طيّها حول محور ما لتأخذ الشكل الاسطواني حيث ترتبط ذرات نهايتي الشريحة مع بعضها لتغلق الأنبوب. تكون إحدى نهايتي الأنبوب في الغالب مفتوحة والأخرى مغلقة على شكل نصف كرة، كما قد يكون جدار الأنبوب فردي الذرات وتسمى في هذه الحالة بالأنابيب النانوية وحيدة الجدار (single wall nanotube) SWNT، أو ثنائي أو أكثر وتسمى الأنابيب متعددة الجدار (multi wall nanotube) MWNT، ويتراوح قطر الأنبوب بين أقل من نانومتر واحد إلى 100 نانومتر (أصغر من عرض شعرة الرأس بمقدار 50000 مرة)، أما طوله فقد يصل إلى 100 مايكرومتر ليشكل سلكاً نانوياً. للأنابيب النانوية عدة أشكال، فقد تكون مستقيمة، لولبية، متعرجة، خيزرانية، أو مخروطية وغير ذلك.

تمتلك الأنابيب خصائص غير اعتيادية من حيث القوة والصلابة والتوصيلية الكهربية وغيرها. كما أن للكربون النانوي أشكالاً أخرى مثل الكرات النانوية والألياف النانوية.
يتم انتاج أنابيب الكربون النانوية بعدة تقنيات منها، التفريغ القوسي، الاستئصال (الكحت) الليزري، الترسيب بواسطة أول اكسيد الكربون ذي الضغط العالي، والترسيب بواسطة البخار الكيميائي.

8-2 الألياف النانوية Nanofibers

ان الألياف النانوية تكون ذات اهتماماً كبيرا لتطبيقاتها الصناعية المتنوعة. وقد أُكتشف العديد من أشكالها كالألياف السداسية والحلزونية والألياف الشبيهة بحبة القمح .(corn-shaped) إن الجزء الجانبي لليف النانوي اللويحي أو الأنبوبي له شكل سداسي، مثلاً، وليس أسطوانياً. من أشهر الألياف النانوية تلك المصنوعة من ذرات البوليمرات. إن نسبة مساحة السطح إلى الحجم كبيرة في حالة الألياف النانوية، كما للأنابيب النانوية، حيث أن عدد ذرات السطح كبير مقارنا بالعدد الكلي، وهذا يكسب تلك الألياف خواص ميكانيكية مميزة كالصلابة وقوة الشد وغيرها مما يؤهلها بلا منافس لاستخدامها كمرشحات في تنقية السوائل أو الغازات، وفي الطب الحيوي وزراعة الأعضاء كالمفاصل ونقل الأدوية في الجسم وفي التطبيقات العسكرية كتقليل مقاومة الهواء إلى آخره من التطبيقات لاسيما بعد تطوير طرق التحضير. هناك أكثر من طريقة لتحضير الألياف البوليمرية، من أشهرها التدوير الكهربي(electrospinning) ، ولازالت تواجه العديد من الصعوبات للتحكم بخصائص الألياف الناتجة كاستمراريتها واستقامتها وتراصفها كما في الشكل.

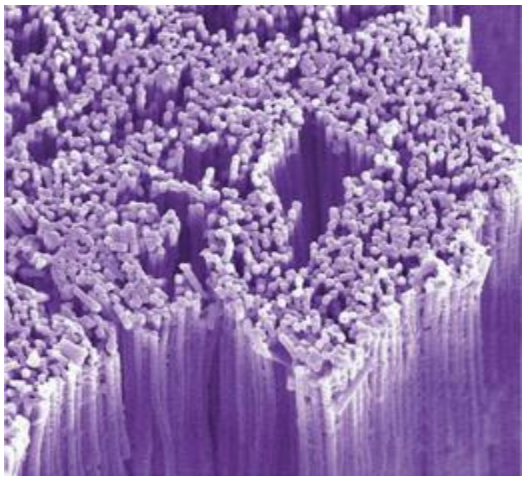


9-2 الأسلاك النانوية Nanowires

هي أسلاك بقطر قد يقل عن نانومتر واحد وبأطوال مختلفة، أي بنسبة طول إلى عرض تزيد عن 1000 مرة، لذا فهي تُلحق بالمواد ذات البعد الواحد، وكما هو متوقع، فهي تتفوق على الأسلاك التقليدية (ثلاثية الأبعاد)، وذلك بسبب أن الإلكترونات تكون محصورة كمياً باتجاه جانبي واحد مما يجعلها تحتل مستويات طاقة محددة تختلف عن تلك المستويات العريضة الموجودة في المادة الحجمية، وهنا تتضح أهمية الذرات السطحية مقارنة بالداخلية لظهور ما يُعرف بالتأثير الحافي، وبسبب خضوعها للحصر الكمي المبني على ميكانيكا الكم، فسيكون لها توصيلية كهربية تأخذ قيماً محدَدة تساوي تقريباً مضاعفات المقدار 12.9 كيلو أوم .

هذه المواد لا توجد في الطبيعة ولكنها تُحضَر في المختبر، حيث منها الفلزي (كالنيكل والفضة والبلاتينيوم)، وشبة الموصل (كالسيلكون ونترات الجاليوم وفوسفات الأنديوم) والعازل (كالسيليكات وأكسيد التيتانيوم)، ومنها

الأسلاك الجزيئية العضوية(DNA) ، وغير العضوية) مثل $Li_2Mo_6Se_6$ ، Mo_6S_9 .. xIx التي ينظر لها كتجمعات بوليمرية (ذات القطر 0.9 من النانومتر وبطول يصل لمئات من المايكرومتر. يمكن استخدامها، في المستقبل القريب، لربط مكونات إلكترونية دقيقة داخل دائرة صغيرة أو عمل وصلات ثنائية p-n وكذلك بناء الدوائر الإلكترونية المنطقية وقد تستخدم مستقبلاً لتصنيع الكمبيوتر الرقمي. لذا فتطبيقاتها الإلكترونية المتوقعة كثيرة جداً مما سيقود إلى الحساسات الحيوية الجزيئية النانوية. للأسلاك النانوية عدة أشكال فقد تكون حلزونية (spiral) أو تكون متماثلة خماسية الشكل. وقد تكون الأسلاك النانوية عند تحضيرها في المختبر على شكل أسلاك متعلّقة من طرفها العلوي أو تكون مترسبة على سطح آخر، ومن الطرق المستخدمة لإنتاج الأسلاك المتعلّقة عمل كحت كيميائي لسلك كبير أو قذف سلك كبير بواسطة جسيمات ذات طاقة عالية. الشكل التالي يوضح مثالا على ذلك.



10-2 المتراكبات النانوية Nanocomposites

هي عبارة عن مواد يضاف إليها جسيمات نانوية خلال تصنيع تلك المواد، ونتيجة لذلك فإن المادة النانوية تُبدي تحسناً كبيراً في خصائصها. فعلى سبيل المثال، يؤدي إضافة أنابيب الكربون النانوية إلى تغيير خصائص التوصيلية الكهربية والحرارية للمادة. وقد يؤدي إضافة أنواع أخرى من الجسيمات النانوية إلى تحسين الخصائص الضوئية وخصائص العزل الكهربي وكذلك الخصائص الميكانيكية مثل الصلابة والقوة. يجب أن تكون النسبة المئوية الحجمية للجسيمات النانوية المضافة منخفضة جداً (في حدود 0.5% إلى 5%) وذلك بسبب أن النسبة بين المساحة السطحية إلي الحجم للجسيمات النانوية تكون عالية. تُجري البحوث حاليا للحصول على مركبات نانوية جديدة ذات خصائص ومميزات تختلف عن المركبات الأصلية. ومن المركبات النانوية المعروفة الآن هي المركبات البوليمرية النانوية.