بسم الله الرحمن الرحيم

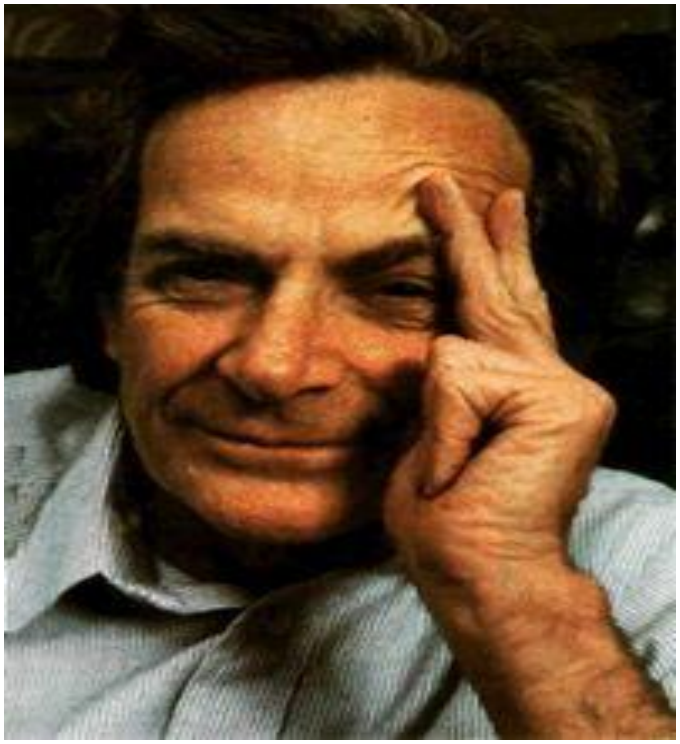
طرق تصنيع الجزيئات النانوية

إعداد
الدكتور المهندس
صلاح نوري فرحان
كلية الهندسة/جامعة ديالى
2016-11-27

- ـ مقدمة
- ـ ما هو النانو تكنولوجي
- ـ ما هي أهمية النانو تكنولوجي؟
- ـ ما هي مواد النانو تكنولوجي؟
- ـ تطبيقات النانو تكنولوجي
- تطبيقات النانو تكنولوجي في الأنظمة البيولوجية(الحيوية)

History

The first ever concept was presented in 1959 by the famous professor of physics **Dr. Richard P.Feynman.**



THERE'S PLENTY OF ROOM AT THE BOTTOM

Invention of the **scanning tunneling microscope** in 1981 and the discovery of **fullerene**(C60) in 1985 lead to the emergence of **nanotechnology.**

The term **"Nano-technology"** had been coined by Norio Taniguchi in 1974

مقدمة

ما هو هذا العلم الذي بدأ يغزو العالم بتطبيقاته التي قاربت الخيال ؟
النانوتكنولوجي هو الجيل الذي ظهر في عالم الإلكترونيات بعد كل من الجيل الأول الذي استخدم المصباح الإلكتروني (Lamp) بما فيه التلفزيون ، والجيل الثاني الذي استخدم جهاز الترانزيستور ، ثم الجيل الثالث من الإلكترونيات الذي استخدام الدارات التكاملية (Integrate IC = Circuit) وهي عبارة عن قطعة صغيرة جداً قامت باختزال حجم العديد من الأجهزة بل رفعت من كفاءتها وعددت من وظائفها ، وجاء الجيل الرابع بمعالج المعلومات الـ Microprocessor الذي أحدث ثورة هائلة في مجال الإلكترونيات بإنتاج الحاسبات الشخصية (PC) والرقائق الكومبيوترية السيليكونية التي أحدثت تقدماً في العديد من المجالات العلمية والصناعية .
فماذا عن الجيل الخامس ؟ وهو ما صار يعرف باسم النانوتكنولوجي.
اضافة الة الكرافيين

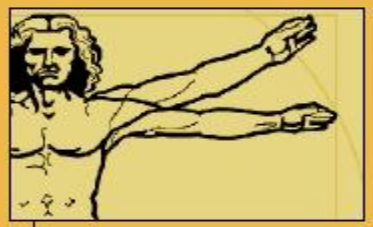
ما هو النانو تكنولوجي

- إنه بحث وتطوير تكنولوجي على المستوى الذري والجزيئي الماكروي عند مستويات طولية من رتبة 1- 100 نانومتر ، بهدف إعطاء تفسير جوهري للظاهرة والمواد في المجال النانوي وأيضا لإنشاء واستخدام البنى والأدوات والنظم ذات الوظائف والخصائص الجديدة المتناسبة مع حجومها الصغيرة

إن السابقة "نانو"- هي من الكلمة اللاتينية "نانوس " أو دراووف " والتي تعني واحد بالبليون من الشيىء (10^{-9})

A nanometer is 10^{-9} meter (0.000000001 m)

MACRO



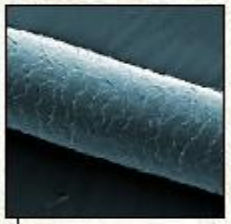
PERSON (~6ft tall)
2 billion nm

APPLE (~8cm)
80 million nm

ANT (~5mm)
5 million nm

100,000 nm (.1 mm)

MICRO



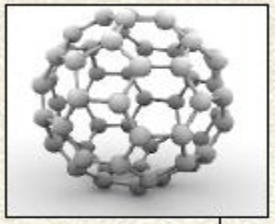
diameter of a HUMAN HAIR
75,000 nm

smallest the EYE CAN SEE
10,000 nm

e. coli BACTERIA
2,000 nm

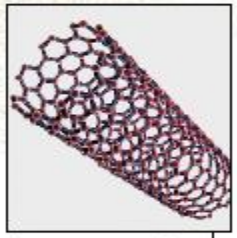
100 nm (.001 mm)

NANO



BUCKYBALL
1 nm

DNA
2 nm



diameter of a CARBON NANOTUBE
1.3 nm

The Scale of Things – Nanometers and More

Things Natural

Dust mite

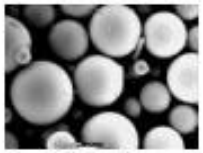
200 µm

Ant

~ 5 mm

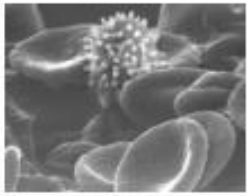
Human hair

~ 60-120 µm wide



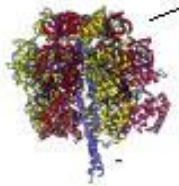
Fly ash

~ 10-20 µm

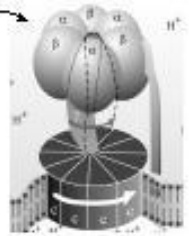


Red blood cells with white cell

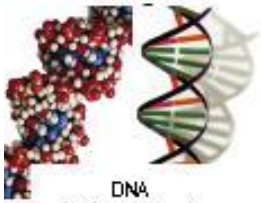
~ 2-5 µm



~10 nm diameter

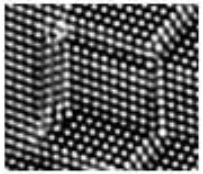


ATPsynthase



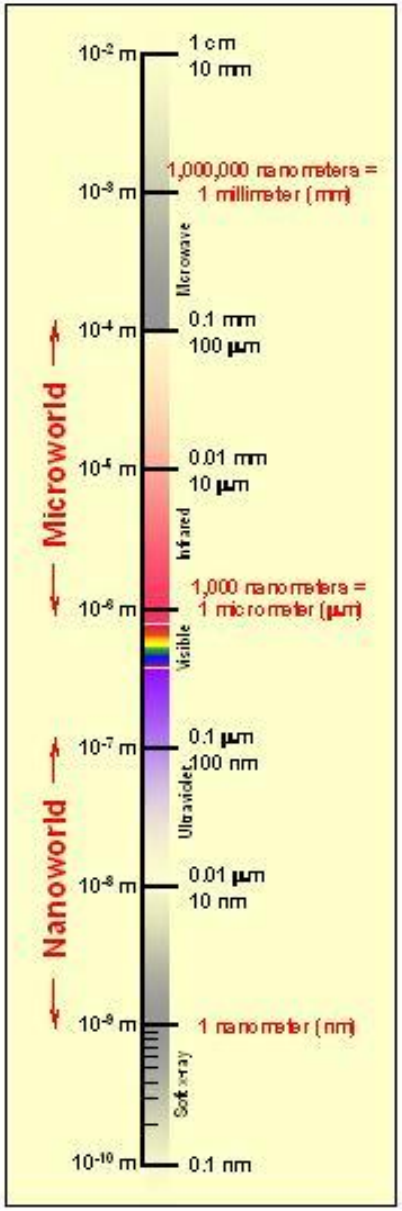
DNA

~2-12 nm diameter

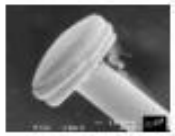


Atoms of silicon

spacing ~tenths of nm

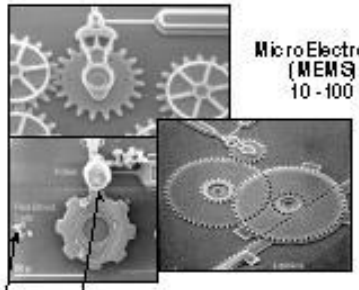


Things Manmade



Head of a pin

1-2 mm

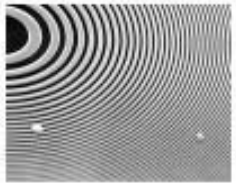


MicroElectroMechanical (MEMS) devices

10 - 100 µm wide

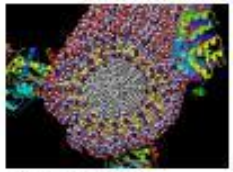
Pollen grain

Red blood cells



Zone plate x-ray "lens"

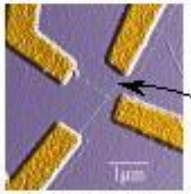
Outer ring spacing ~35 nm



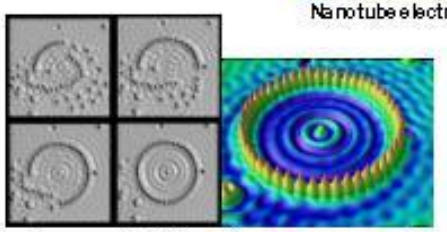
Self-assembled,

Nature-inspired structure

Many 10s of nm



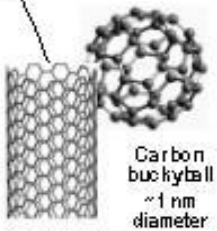
Nanotube electrode



Quantum corral of 48 iron atoms on copper surface

positioned one at a time with an STM tip

Corral diameter 14nm



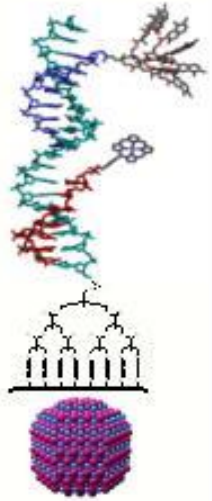
Carbon buckyball

~1 nm diameter

Carbon nanotube

~1.3 nm diameter

The Challenge



Fabricate and combine nanoscale building blocks to make useful devices, e.g., a photosynthetic reaction center with integral semiconductor storage.

- ما هي أهمية النانو تكنولوجي؟

بحسب الجمعية العالمية للنانو تكنولوجي فإن العلوم النانوية والهندسة النانوية تقودان لفهم جوهر البناء لجميع بنى الأجسام الفيزيائية ، هذه التطورات من المحتمل أن تغير معظم الأشياء (من اللقاحات الى الحواسب الى المواد الى الأغراض العسكرية والحربية الى أشياء لم نتخيلها بعد) بحيث يمكن تصميمها وصناعتها .

Nanostructure البنية النانوية	Size الحجم	Example Material or Application مثال مادي او تطبيقي
الكريستالات النانوية ، النقاط المكممة	Radius: 1-10 nm	العوازل ، أنصاف النواقل ، المعادن ، المواد الممغنطة
الجسيمات النانوية الأخرى	Radius: 1-100 nm	الأكاسيد الخزفية ، الحلي النقطية
الأسلاك النانوية	Diameter: 1-100 nm	المعادن ، أنصاف النواقل ، الأكاسيد ، الكبريتات ، النتريدات
الأنابيب النانوية	Diameter: 1-100 nm	الكربون ، البطانة النحاسية

الخصائص القابلة للضبط في المواد الانوية

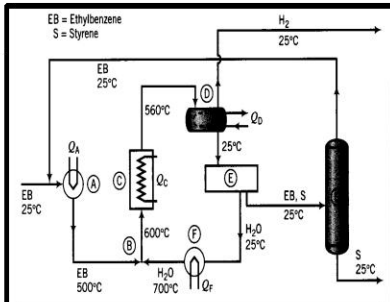
Properties	Examples
Catalytic	Better catalytic efficiency through higher surface-to-volume ratio
Electrical	Increased electrical conductivity in ceramics and magnetic nanocomposites, increased electric resistance in metals
Magnetic	Increased magnetic coercivity up to a critical grain size, superparamagnetic behaviour
Mechanical	Improved hardness and toughness of metals and alloys, ductility and superplasticity of ceramic
Optical	Spectral shift of optical absorbtion and fluorescence properties, increased quantum efficiency of semiconductor crystals
Sterical	Increased selectivity, hollow spheres for specific drug transportation and controlled release
Biological	Increased permeability through biological barriers (membranes, blood-brain barrier, etc.), improved biocom-patibility

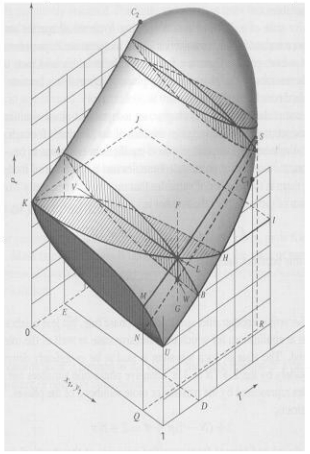
Automotive industry	**Chemical industry**	**Engineering**
• lightweight construction • painting (fillers, base coat, clear coat) • catalysts • tires (fillers) • sensors • Coatings for wind-screen and car bodies	• fillers for paint systems • coating systems based on nanocomposites • impregnation of papers • switchable adhesives • magnetic fluids	• wear protection for tools and machines (anti blocking coatings, scratch resistant coatings on plastic parts, etc.) • lubricant-free bearings
Electronic industry	**Construction**	**Medicine**
• data memory (MRAM, GMR-HD) • displays (OLED, FED) • laser diodes • glass fibres • optical switches • filters (IR-blocking) • conductive, antistatic coatings	• construction materials • thermal insulation • flame retardants • surface-functionalised building materials for wood, floors, stone, facades, tiles, roof tiles, etc. • facade coatings • groove mortar	• drug delivery systems • active agents • contrast medium • medical rapid tests • prostheses and implants • antimicrobial agents and coatings • agents in cancer therapy

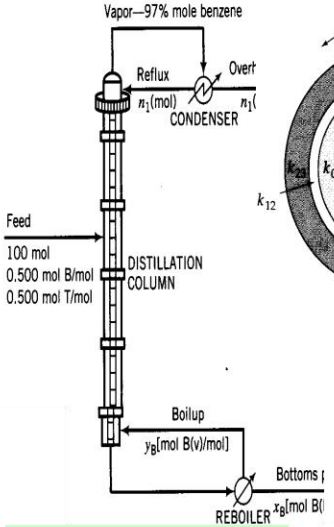
Textile/fabrics/non-wovens	**Energy**	**Cosmetics**
• surface-processed textiles • smart clothes	• fuel cells • solar cells • batteries • capacitors	• sun protection • lipsticks • skin creams • tooth paste
Food and drinks	**Household**	**Sports /outdoor**
• package materials • storage life sensors • additives • clarification of fruit juices	• ceramic coatings for irons • odors catalyst • cleaner for glass, ceramic, floor, windows	• ski wax • antifogging of glasses/goggles • antifouling coatings for ships/boats • reinforced tennis rackets and balls

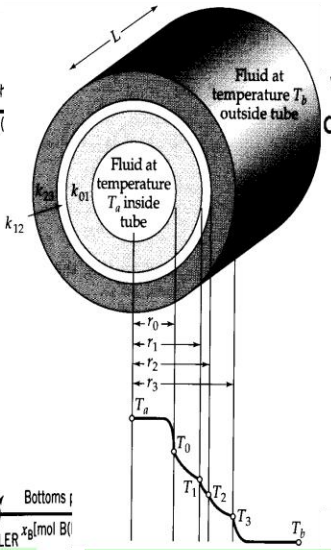
Table 5: Overview on applications of nanomaterial based products in different areas

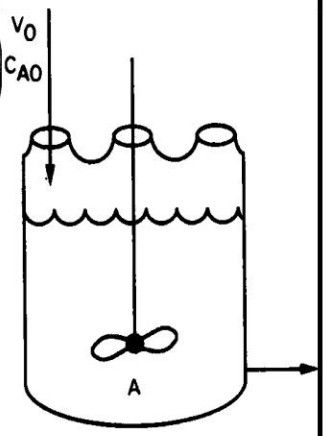
Traditional Approach

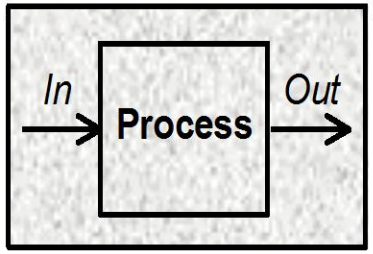






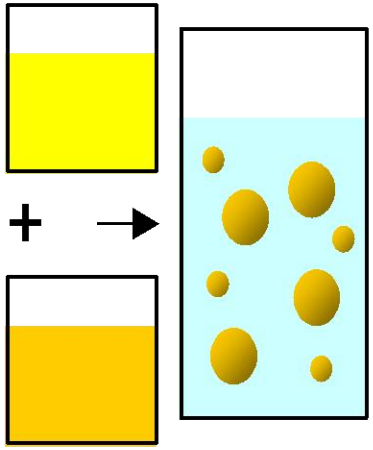




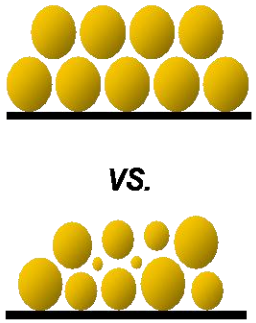


Mass Balances | Thermo | Separations | Heat X-fer | Kinetics

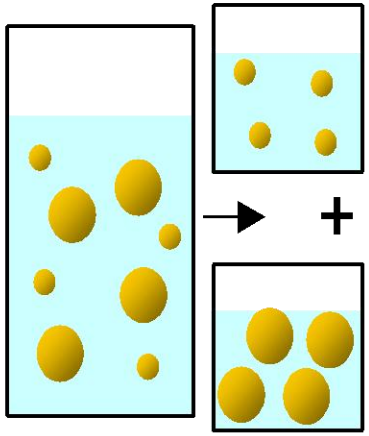
Degree Project Approach



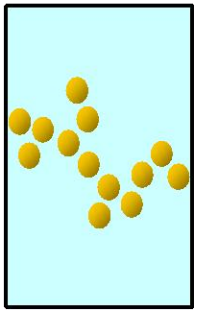
nanoparticle synthesis



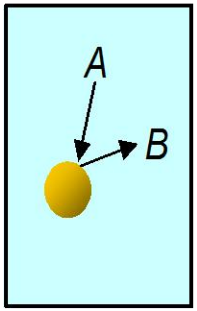
adsorption



fractionation



percolation

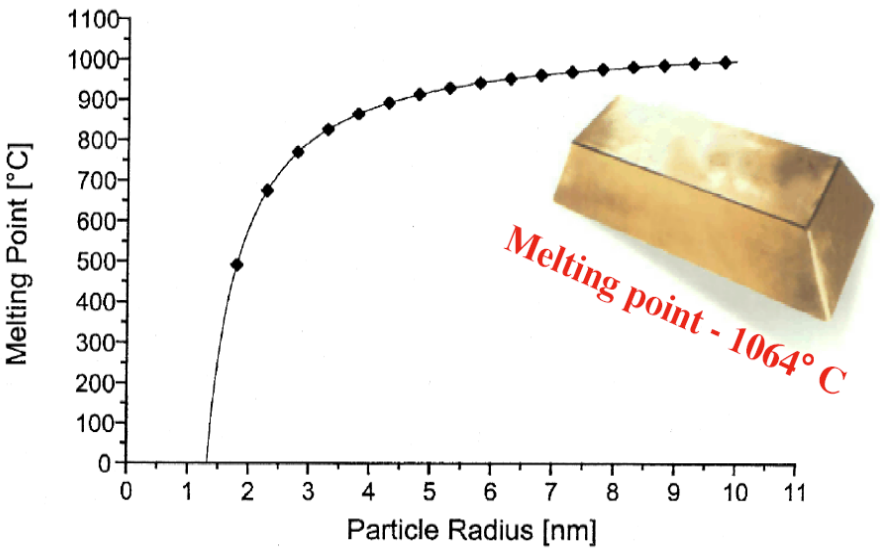


surface reaction

- التراكيب عالية الكثافة ممكنة مع الاحجام الصغيرة للجزيئات
- الخواص الفيزياوية والكيمياوية يمكن ان تتغير عندما تكون المادة بصورة دقائق نانومترية .
- التصرف الفيزياوي للمادة يكون مختلف عندما تكون بصورة نانومترية بسبب اختلاف الخواص.

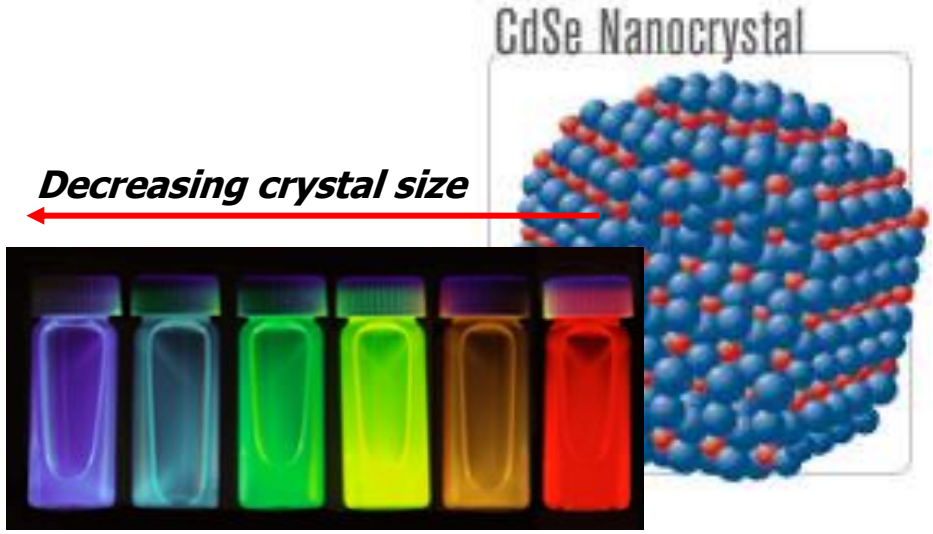
Physical/chemical properties can change as we approach the nano-scale

Melting point of gold particles



K. J. Klabunde, 2001

Fluorescence of semiconductor nanocrystals



M. Bawendi, MIT: web.mit.edu/chemistry/nanocluster
Evident, Inc.: www.evidenttech.com

By controlling nano-scale (1) composition, (2) size, and (3) shape, we can

create new materials with new properties → New technologies

Nanotechnology is estimated to become a trillion dollar market by ~2010 ***Areas in which nanotechnologies are expected to impact our everyday lives:***

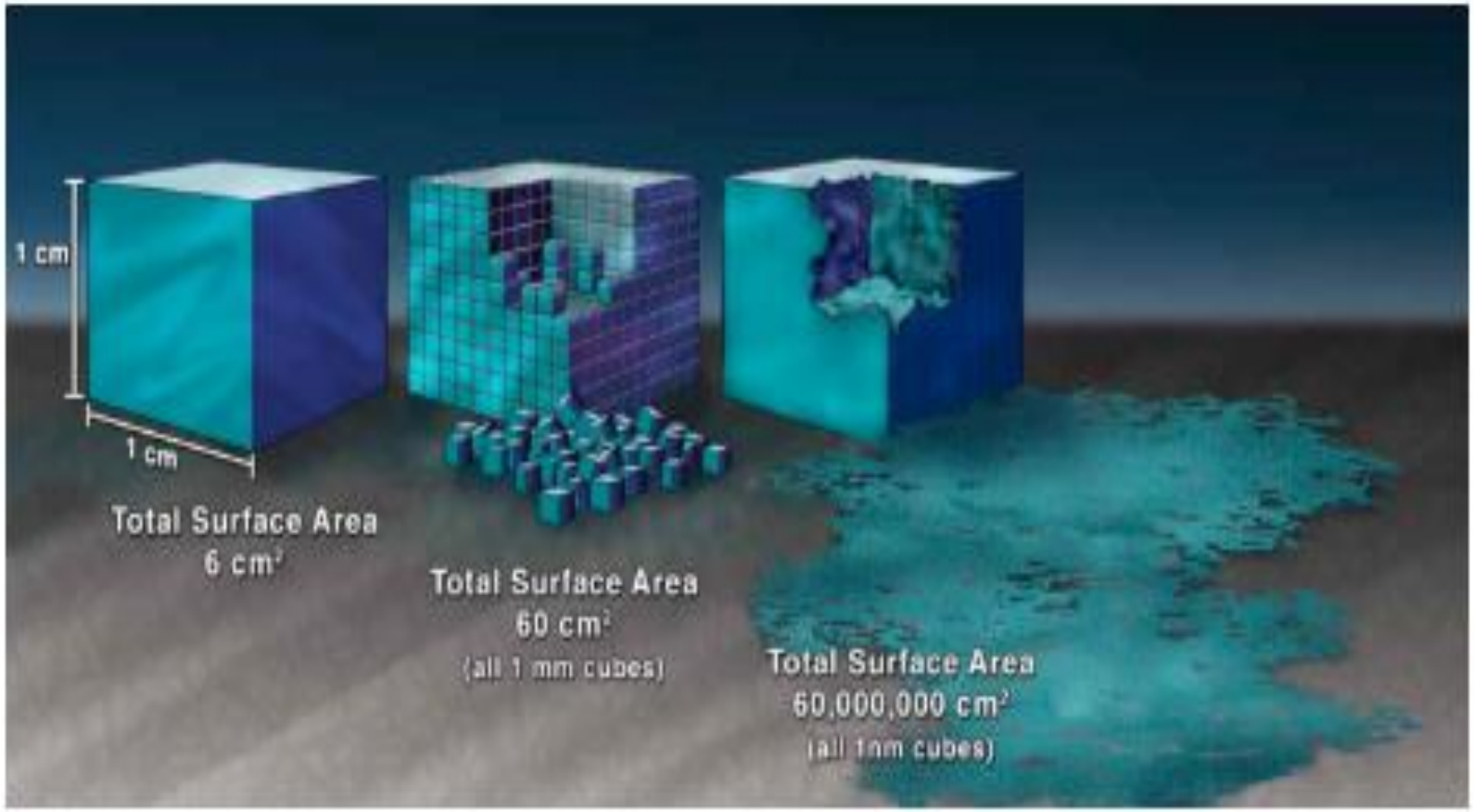
- Electronics
- Photonics (communications & computing using photons)
- Information storage
- Energy storage/transport
- Materials engineering
- Textiles
- Mechanical engineering
- Aerospace
- Environmental remediation
- Pharmaceuticals & drug delivery
- Biotechnology -- CdSe nanocrystals

هنالك سببين رئيسيين وراء تغير خصائص المواد عندما تكون بمقياس النانو

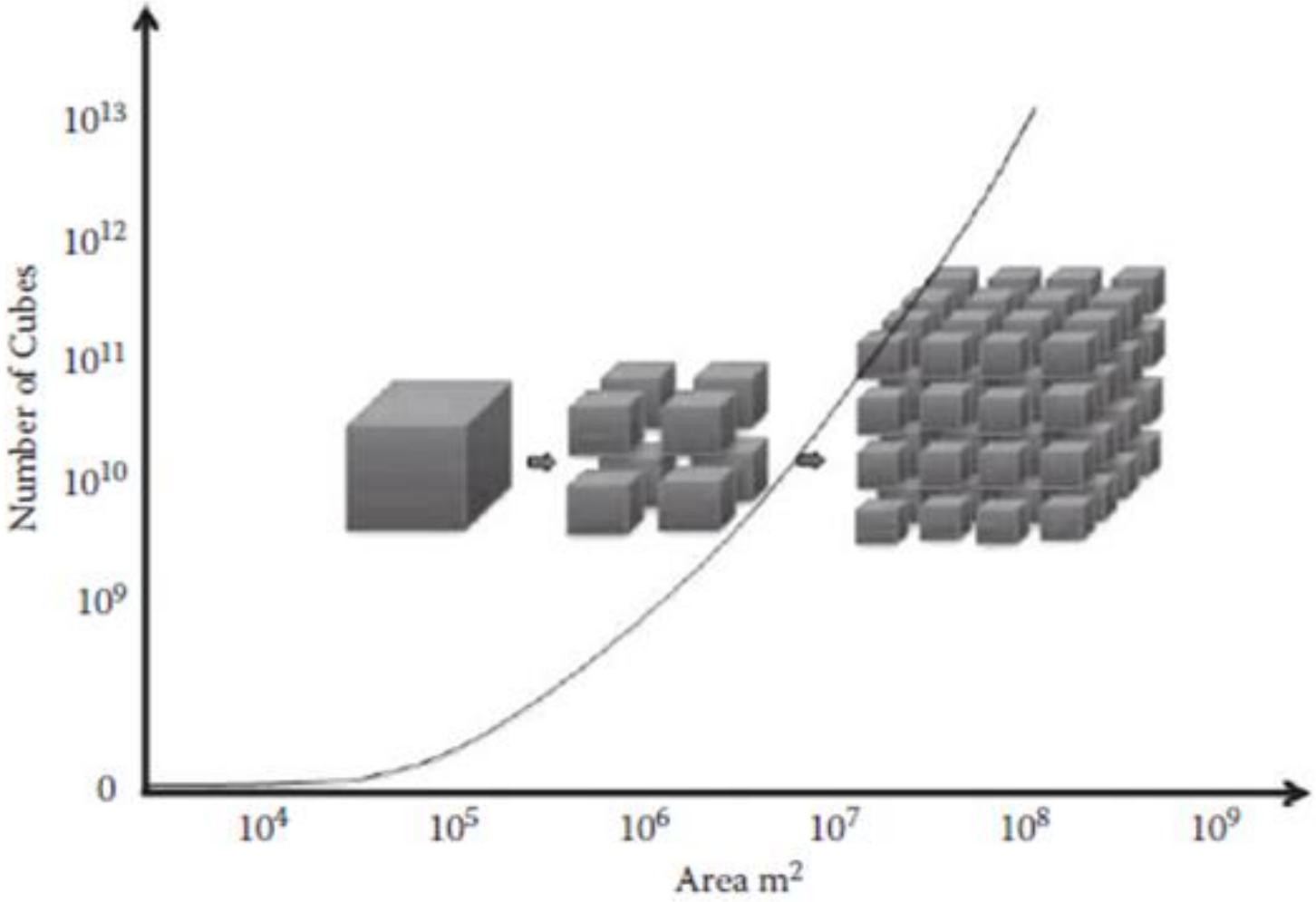
أولاً – ازدياد نسبة المساحة السطحية إلى الحجم الكلّي للمادة. و:

ثانياً – التقييد أو الحبس الكمّي Quantum Confinement. والتغيير يطال الصفات الالكترونية و الكيميائية و الميكانيكية و الضوئية للمواد.

ازدياد نسبة المساحة السطحية إلى الحجم الكلّي للمادة: عندما نمسك بايدينا كيلوغرام من الذهب على شكل سبيكة متوازية الاضلاع لها 6 اوجه فان هذه السبيكة ستكون قطعة بحجم قبضة اليد و لها مساحة سطحية معينة مكشوفة للهواء و هي ما نراه من السبيكة. لو قمسنا السبيكة نصفين.. لاحظ أن الحجم الكلّي للمادة ثابت و هو مجموع حجم النصفين.. لكن المساحة السطحية زادت نتيجة التقسيم! اي مساحة الاجزاء المعرّضة للهواء من السبيكة لان كل نصف له 6 أوجه (5 منها متكررة و وجه جديد في كل سبيكة هو الوجه الذي نتج من التقسيم).. ما يترتب على ازدياد المساحة السطحية أمور عديدة أهمها أن عدد الروابط السطحية النشطة المكشوفة التي يمكن ان تتفاعل مع المحيط يزداد .. كما أن هذه الروابط تصبح أكثر شراسة و كثافة كلما صغر حجم الدقائق... و اذا تابعنا التقسيم حتى نحصل على دقائق نانوية فان المساحة السطحية المكشوفة هذه ستكون كبيرة جداً مقارنة بما كانت عليه في السبيكة الأمّ. و بالتالي عدد الروابط النشطة المكشوفة سيكون عالي جدا مما يجعل المواد أنشط كيميائياً للتفاعل مع محيطها. و كمثال آخر، الالومنيوم مادة تحيط بنا في كل مكان و هي لا تشتعل اذا مسّها لهب.. لكنّ تقسيمها الى دقائق نانوية سيجعلها مادّة تشتعل بسهولة و تطلق حرارة اشتعال كبيرة، حتى انها تستخدم لتحفيز التفاعلات التي تحتاج لحرارة.

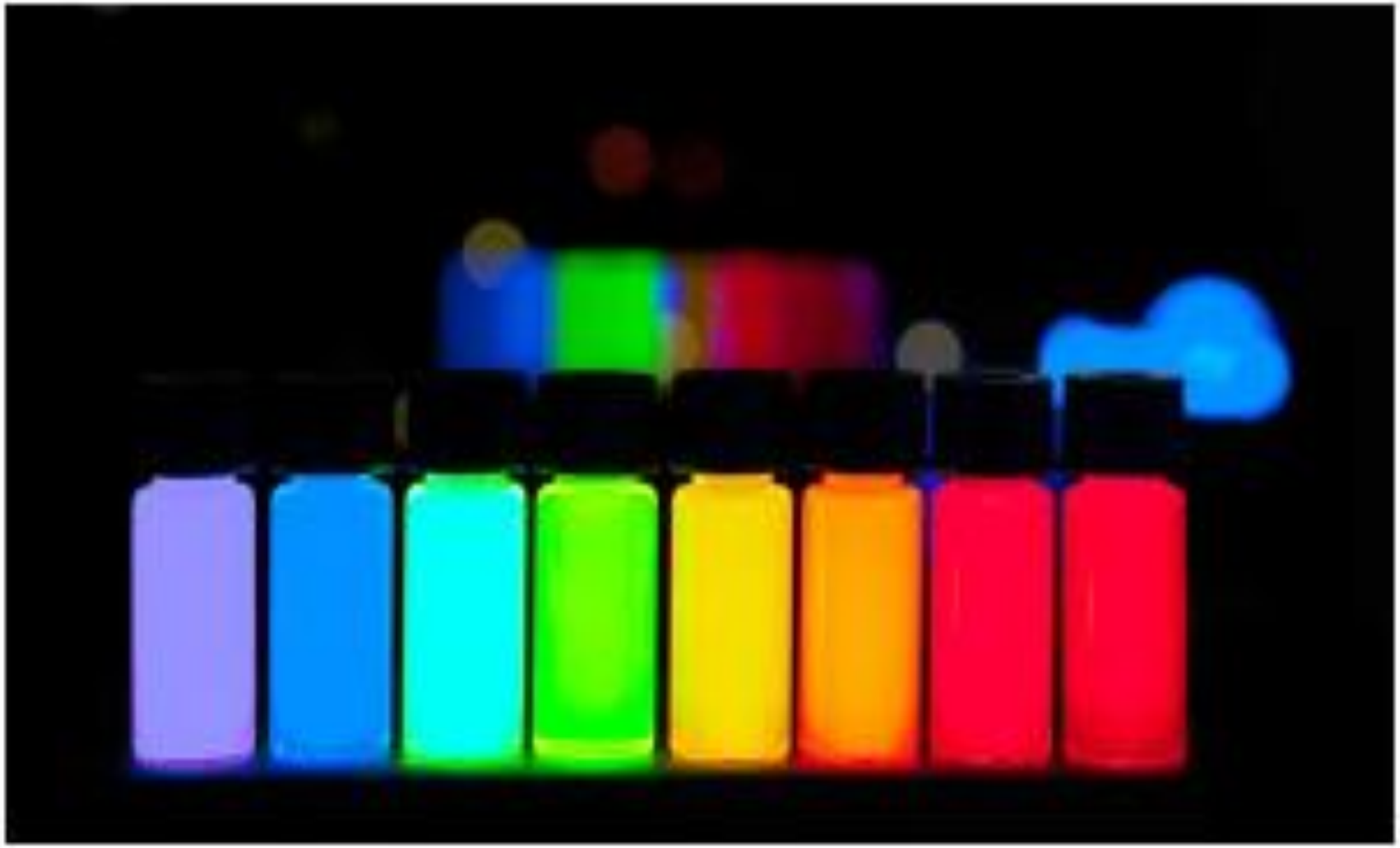


ازدياد نسبة المساحة السطحية للحجم: مكعب حجمة 1 سنتمتر مكعب ستكون مساحته السطحية 6 سنتمتر مربع.. لو قمناه الى مكعبات طول ضلع كل منها 1 مليمتر ستزيد المساحة السطحية الى 60 سنتمتر مربع مع ثبات الحجم.. و لو قمناها لمكعبات طول ضلع كل منها 1 نانومتر ستصبح المساحة السطحية 60 مليون سنتمتر مربع مع ثبات الحجم. كلما صغرنا حجم الدقائق المصنوعة منها المادة زادت المساحة السطحية المكشوفة ذات الروابط الشديدة التفاعل



Relationship between the number of cubes from a 1-m cube and the surface area produced.

التقييد أو الحبس الكمّي Quantum Confinement: التقييد الكمّي للشحنات الكهربائية (الالكترونات) يحصل عندما تكون أبعاد المادة أصغر من مسافة تحرر الالكترونات .. الاكترونات الحرة تسبح حول الذرات بمسافات معينة فقط – فلنقل 20 نانومتر لمادة معينة -، فإذا صنعنا كرة من هذه المادة قطرها 10 نانومتر ستواجه الالكترونات الحرّة قيود أو حبس يمنع حركتها الطبيعية. و هذه التقييد يؤدي الى الكثير من الآثار على المواد، أبرزها أن مدارات الطاقة بين الالكترونات تبدأ بالتغيّر وفقاً لحجم المادة (قطر الكرة)، و هذا يؤدي لتغير الخصائص الكهربائية للمواد.. فمثلاً دقائق الذهب النانوية تصبح شبه موصلة (شبه عازلة) مع أن الذهب الذي نعرفه موصل ممتاز عالي الكفاءة و ذلك لاتساع المسافة بين مدارات الطاقة عند تصغيير دقائق الذهب.. كما يؤدي ذلك الى تغيير اللون المنبعث من المواد نتيجة اختلاف المسافة بين مدارات الطاقة أيضاً كما يحدث في دقائق سيلينيد الكادميوم CdSe النانوية .. حيث أن قطر هذه الدقائق يحدد لونها!. كما أن الآثار الكميّة على المواد تنتج ظواهر أخرى غريبة مثل أثر البلازمون – و هو أن الالكترونات تصبح كانها غيمة أو موجة ماء تحيط بالمادة و تتحرك بسرعة معينة حولها ذهابا و إياباً، و تتغير سرعة تحرك هذه الغيمة الالكترونية بحسب حجم المادة، و بحسب سرعة تحرك هذه الغيمة فانها تمتص الوان معينة من الضوء الساقط عليها و تعكس آخر .. فتبدو لنا بلون حسب حجمها أيضاً ..



لون دقائق سيلينيد الكادميوم يعتمد على حجمها.. كلما صغرت مال لونها للزرقة ـ

SYNTHESIS OF NANOMETER-SCALE MATERIALS

Just being below the 100-nm mark is not enough, and the synthesis parameters must be controlled so that the following conditions are met:

(1) Identical NPs are made every time (i.e., same diameter and shape);

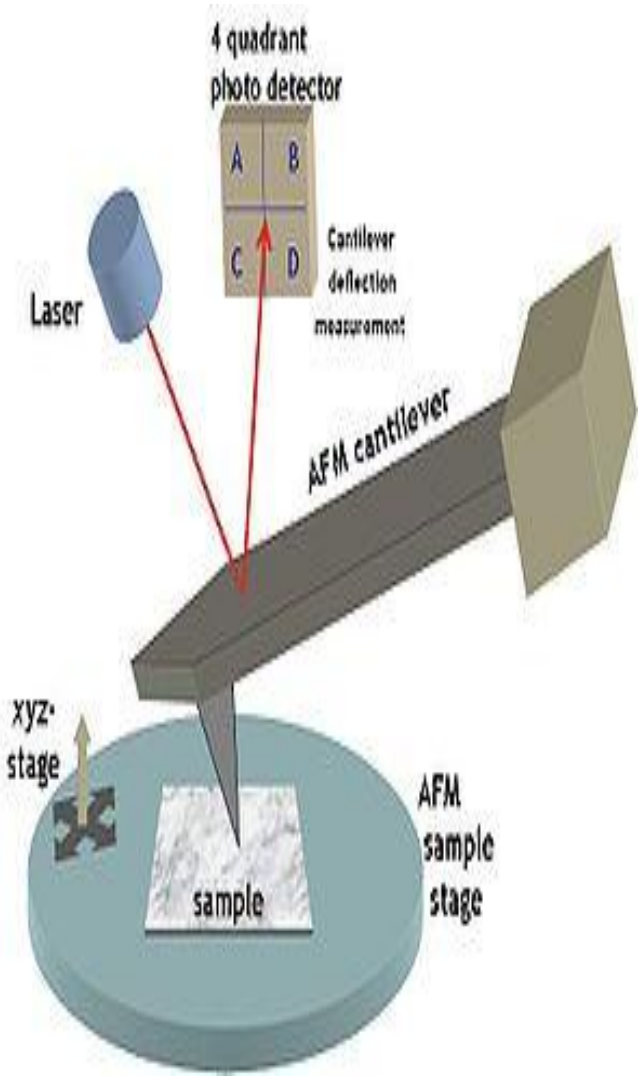
(2) they have the same morphology;

(3) the same crystal and chemical bonding occurs whether on the surface or inside the NPs; and

(4) the synthesis process must be stable. If these four conditions are met, then the synthetic process can be considered as reproducible and is a reliable technique.

Tools & Technology

يمكن فحص ودراسة خصائص المواد النانوية والتأكد من تركيبها باستخدام عدد من الأجهزة والتقنيات العلمية من أهمها: المجهر الإلكتروني الإنفاذي(TEM) ، المجهر الإلكتروني الماسح(SEM) ، مجهر القوى الذرية (AFM) مع العوازل، وحيود الأشعة السينية (XRD) .



يمكن تصنيع المواد النانوية على عدة أشكال وذلك بناءً على الاستخدام المقرر لهذه المواد، ومن أهم الأشكال ما يلي:

1- النقاط الكمية Quantum dots

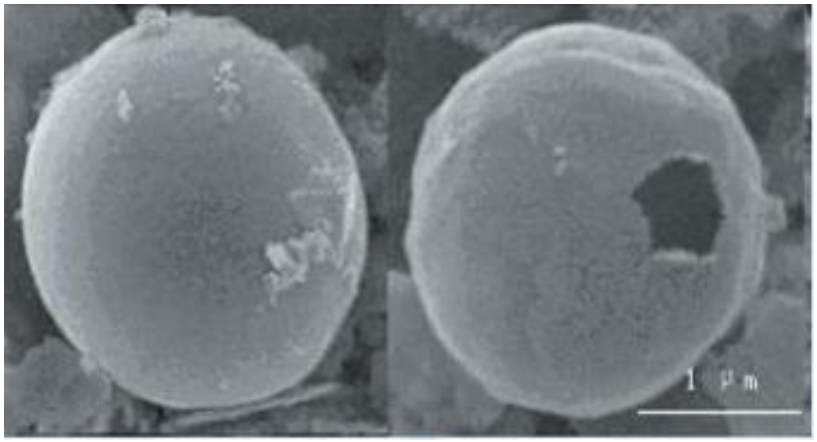
عبارة عن تركيب نانوي شبه موصل ثلاثي الأبعاد يتراوح أبعاده بين 2 إلى 10 نانومتر، وهذا يقابل 10 إلى 50 ذرة في القطر الواحد أو تقريباً 100 إلى 100000 ذرة في حجم النقطة الكمية الواحدة، و تقوم النقطة الكمية بتقييد إلكترونات شريط التوصيل وثقوب شريط التكافؤ أو الأكسيتونات (وهي عبارة عن زوج مرتبط من إلكترونات 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.

2- الفولورين Fullerene

تركيب نانوي غريب آخر وهو عبارة عن جزيء مكون من 60 ذرة من ذرات الكربون , 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 إلي الكروي

3-الكرات النانوية Nanoballs

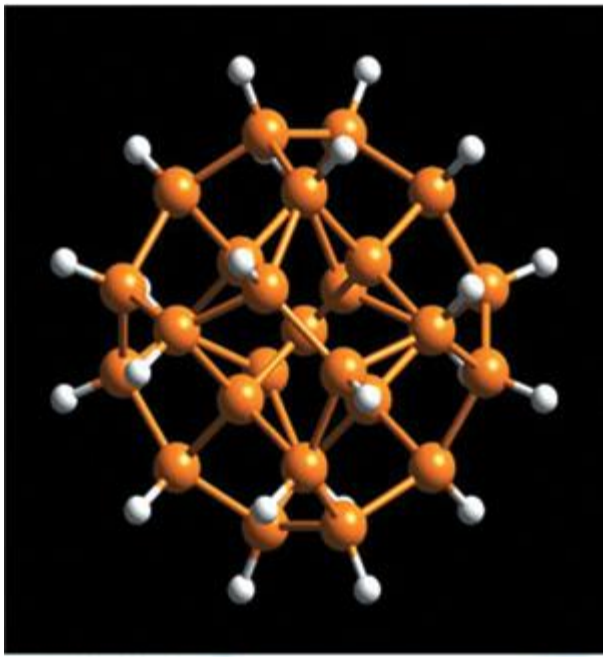
من أهمها كرات الكربون النانوية والتي تنتمي إلي فئة الفولورينات، من مادة، C_{60} لكنها تختلف عنها قليلاً بالتركيب حيث أنها متعددة القشرة. كما أنها خاوية المركز، على خلاف الجسيمات النانوية، بينما لا يوجد على السطح فجوات كما هي الحال في الأنابيب النانوية متعددة الغلاف. وبسبب أن تركيبها يشبه البصل فقد سمّاها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



صورة توضيحية لكرة نانونية

4- الجسيمات النانوية Nanoparticles

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



جسيم نانوي

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.

للتجمع الذري أعداد سحرية من الذرات لتكوين الجسيمات النانوية، فجسيمات السيلكون النانوية، مثلا، تتكون من أعداد محددة 1 ، 1.67 ، 2.15 و 2.9 نانومتر فقط. عند تعرُض هذه الجسيمات لأشعة فوق بنفسجية فإنها تبعث ضوءً بلون مرئي طوله الموجي يتناسب عكسياً مع مربَع قطر الجسيم، وبالتالي يمكن رؤية ألوان مرئية معينة.
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، رنين البلازمون السطحي في بعض الجسيمات النانوية الفلزية. 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 تعلُقها 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.

لقد أمكن حديثاً 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

5-الأنابيب النانوية Nanotubes

تصنَع الأنابيب النانوية، أحياناً، من مواد غير عضوية مثل أكاسيد الفلزات (أكسيد الفاناديوم، أكسيد المنجنيز)، 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.

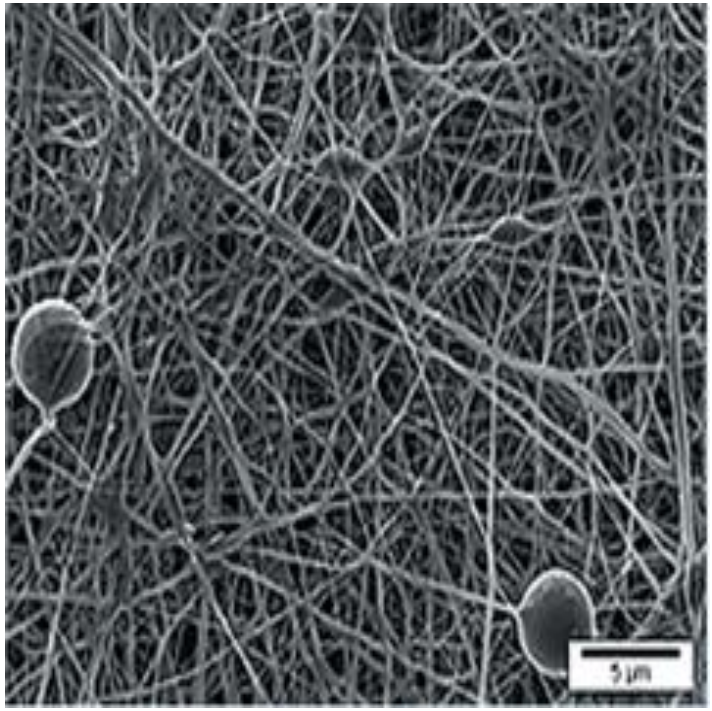
للأنابيب النانوية عدة أشكال، فقد تكون مستقيمة، لولبية، متعرجة، خيزرانية، أو مخروطية وغير ذلك. كما أن لهذه الأنابيب خصائص غير اعتيادية من حيث القوة والصلابة والتوصيلية الكهربية وغيرها. كما أن للكربون النانوي أشكالاً أخرى مثل الكرات النانوية والألياف النانوية.

يتم انتاج أنابيب الكربون النانوية بعدة تقنيات منها، التفريغ القوسي، الكحت الليزري، الترسيب بواسطة أول اكسيد الكربون ذي الضغط العالي، والترسيب بواسطة البخار الكيميائي.

نماذج لأنابيب الكربون النانوية

6-الألياف النانويةNanofibres

لاقت الألياف النانوية اهتماماً كبيراً مؤخراً لتطبيقاتها الصناعية. 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



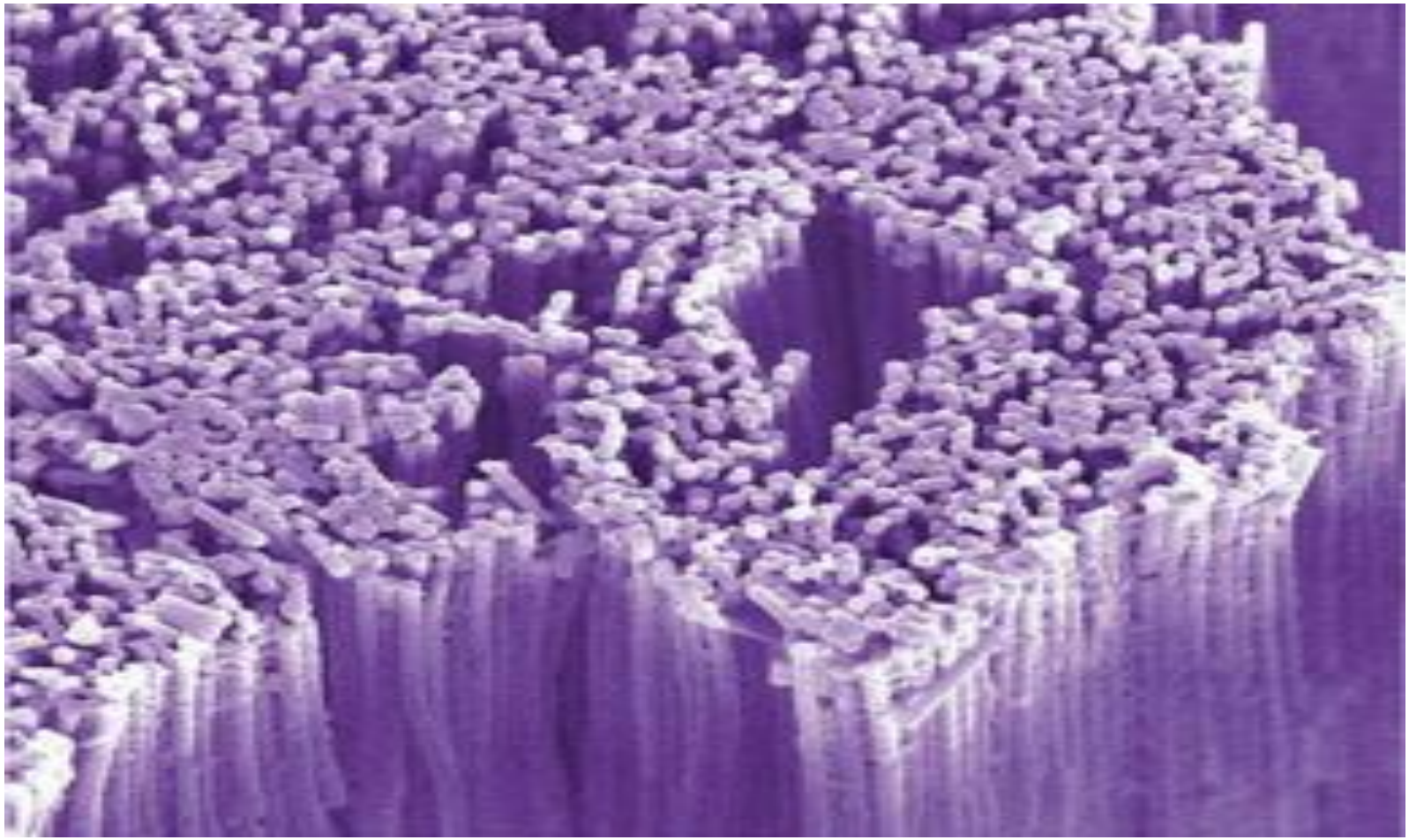
صورة توضح الألياف النانوية

7-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 1، وهي 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 (مثلLi2Mo6Se6 ، xIx .. Mo6S9التي ينظر لها كتجمعات بوليمرية) ذات القطر 0.9 من النانومتر وبطول يصل لمئات من المايكرومتر.

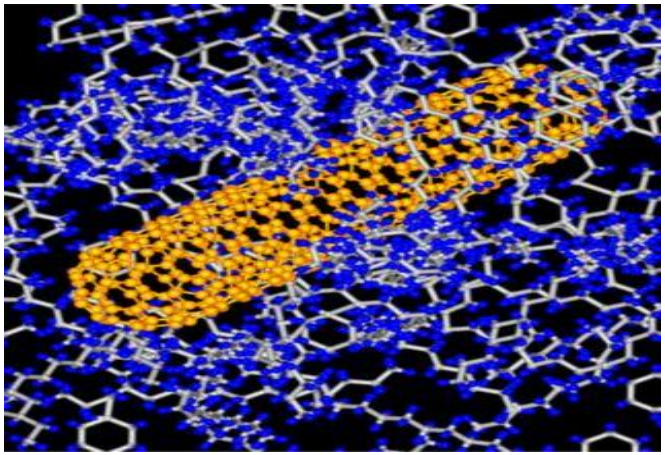
يمكن استخدامها، في المستقبل القريب، لربط مكونات إلكترونية دقيقة داخل دائرة صغيرة أو عمل وصلات ثنائية p-n وكذلك بناء الدوائر الإلكترونية المنطقية وقد تستخدم مستقبلاً لتصنيع الكمبيوتر الرقمي. لذا فتطبيقاتها الإلكترونية المتوقعة كثيرة جداً مما سيقود إلى الحساسات الحيوية الجزيئية النانوية.

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.



صورة بواسطة الميكروسكوب الماسح الإلكتروني لأسلاك نانوية

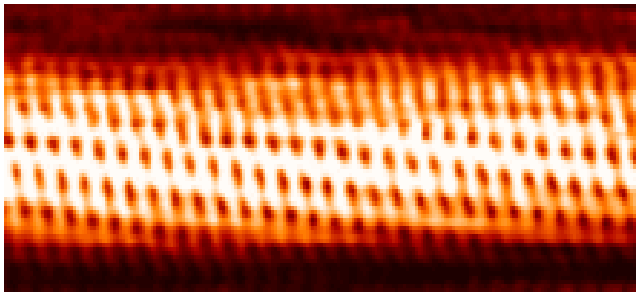
Carbon Nanotube



Carbon nanotubes are allotropes of carbon with a cylindrical nanostructure.

They have length-to-diameter ratio of up to 132,000,000:1.

Nanotubes are members of the fullerene structural family. Their name is derived from their long, hollow structure with the walls formed by one-atom-thick sheets of carbon, called graphene.



Properties

Highest strength to weight ratio, helps in creating *light weight spacecrafts*.

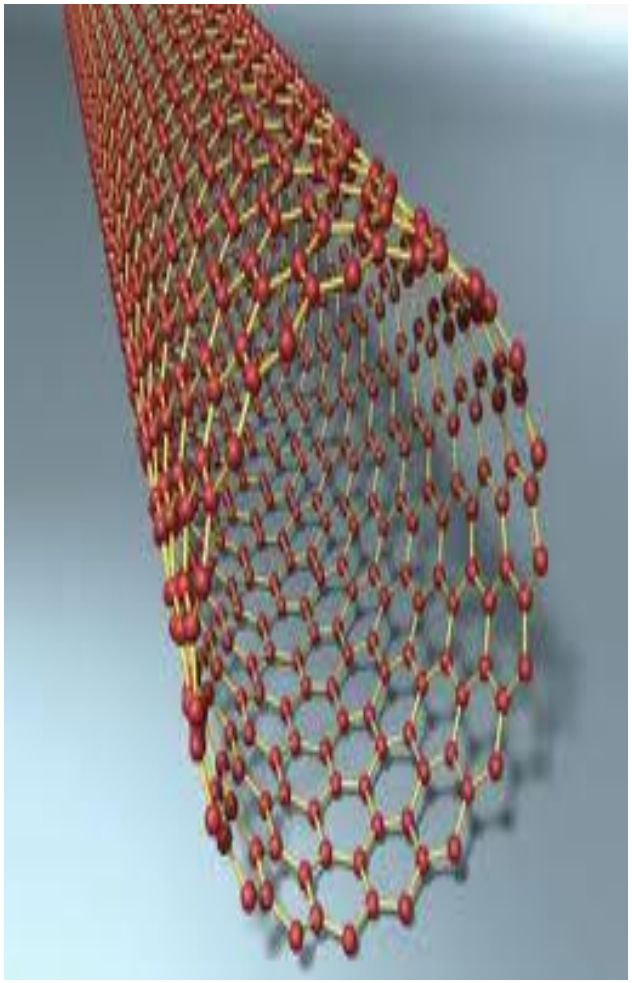
Easily penetrate membranes such as cell walls. Helps in *cancer treatment*.

Electrical resistance changes significantly when other molecules attach themselves to the carbon atoms. Helps in developing *sensors* that can detect chemical vapours.

Carbon Nanotube

Application

- **Easton-Bell Sports, Inc.** using CNT in making bicycle component.
- **Zyvex Technologies** using CNT for manufacturing of light weight boats.
- Replacing transistors from the silicon chips as they are small and emits less heat.
- In electric cables and wires
- In solar cells
- In fabrics



Nanorods(quantum dots)

Nanorods are one morphology of nanoscale objects.

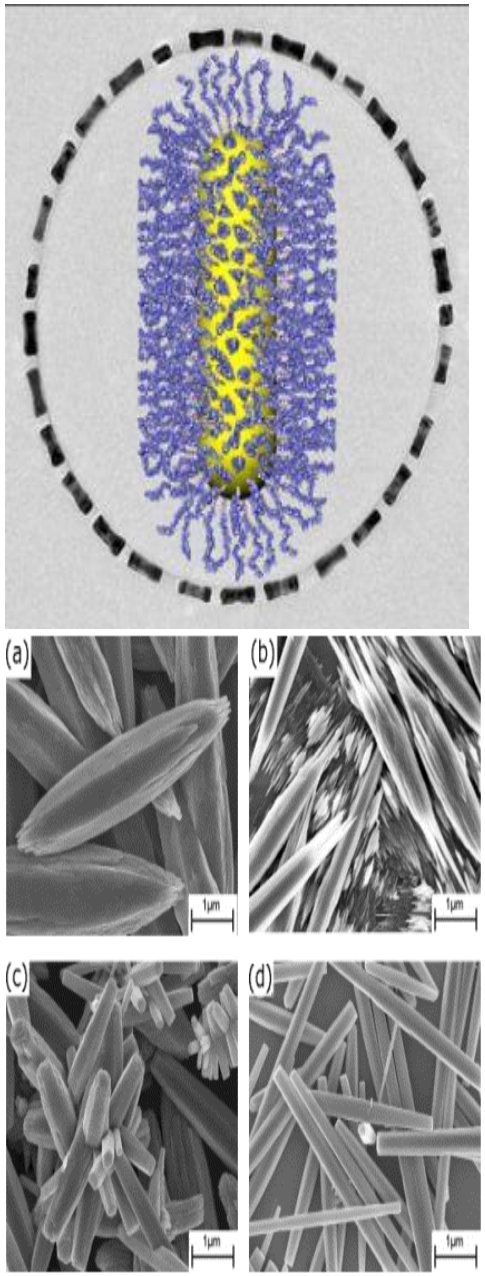
Dimensions range from 1–100 nm.

They may be synthesized from metals or semiconducting materials.

A combination of ligands act as shape control agents and bond to different facets of the nanorod with different strengths. This allows different faces of the nanorod to grow at different rates, producing an elongated object.

USES:

- In display technologies, because the reflectivity of the rods can be changed by changing their orientation with an applied electric field.
- In microelectromechanical systems (MEMS).
- In cancer therapeutics.



Nanobots

Close to the scale of 10^{-9}.

Largely in R&d phase .

Nanobots of 1.5 nanometers across, capable of counting specific molecules in a chemical sample.

Since nanorobots would be microscopic in size, it would probably be necessary for very large numbers of them to work together to perform microscopic and macroscopic tasks.

Capable of replication using environmental resources .

Application:

- Detection of toxic components in environment.
- In drug delivery.
- Biomedical instrumention.

Synthesis of metal nanoparticles

- **Bottom up method--assemble atoms to nanostructures**

  1. Nanosphere lithography.
  2. Templating, chemical, electrochemical, sonochemical, thermal and photochemical reduction techniques.

- **Top down method--cut into pieces in nanoscale**

  1. Photolithography
  2. Electron beam lithography

Materials used

Zinc oxide:

- Dirt repellent, hydrophobic , cosmetics & stain resistant.

Silver ion:

- Healing property

Aluminum silicate:

- Scratch resistance

Gold ion:

- Chip fabrication, drug delivery.

Application Of Nanotechnology

Samsung Nano SilverSeal refrigerator

سامسونج(في كوريا الجنوبية)تنتج الثلاجات والجلايات وتستخدم التغليف النانوي لمنع الحشرات المؤذية من النمو .

جزيئات الفضة النانوية بحدود (~1 nm) تستخدم لتغطية السطح .

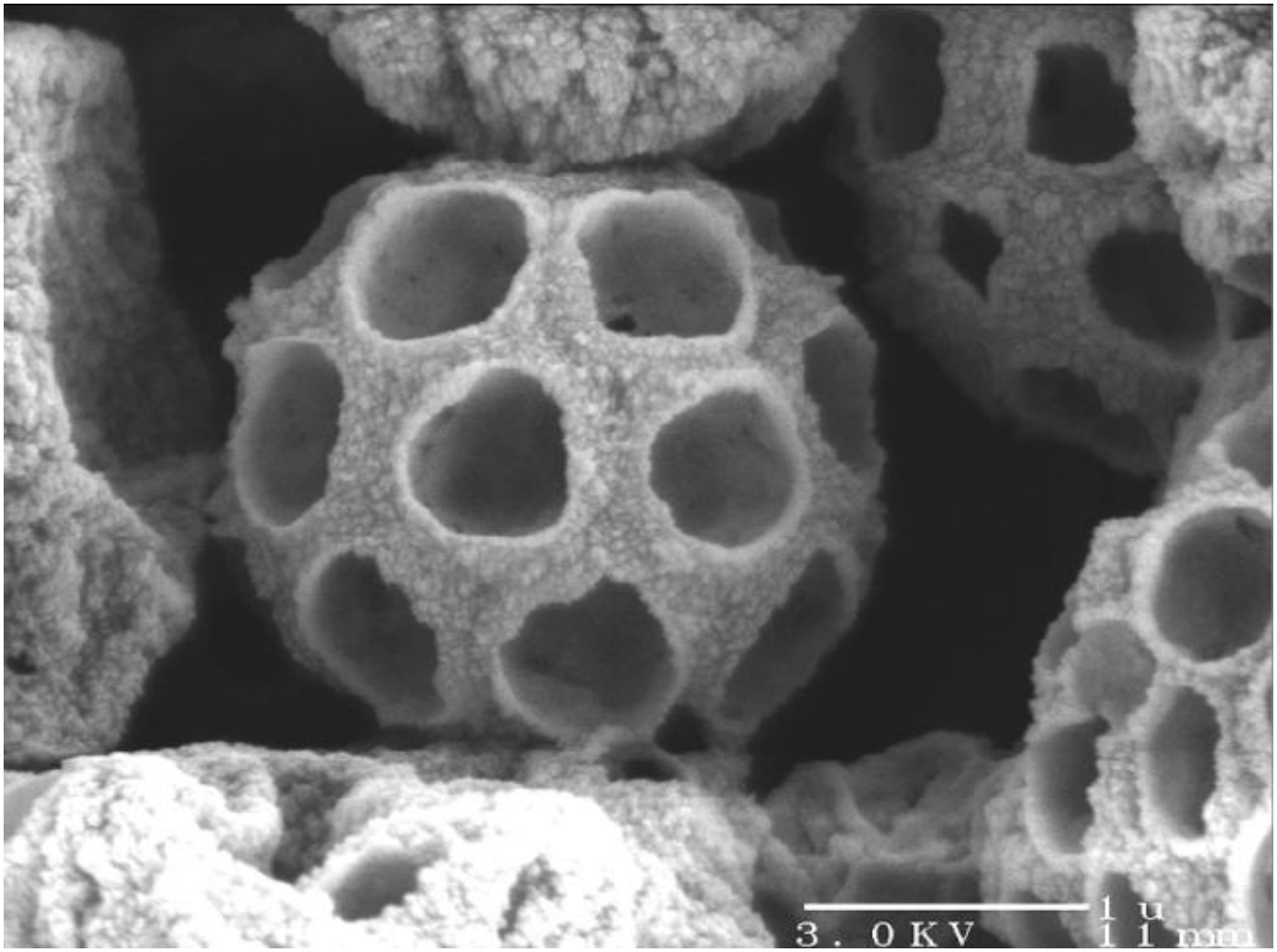
هذه الجزيئات النانوية فعالة كهربائيا بشكل كبير بحيث أنها تمنع نمو الميكروبات الضاره .

Samsung 8 GB Compact Flash Card

Chip Industry: صناعة الرقاقة

وحدة الذاكره هذه من نوع (فلاش) ذات سعة (8 غيغا بايت) وهي لتخزين وتحميل الأغاني والصور والملفات وعروض الباوربوينت

وهذا اختراع نانوتكنولوجي جديد .



Small photonic crystals: titanium dioxide micro-sphere 1-50 μm in diameter

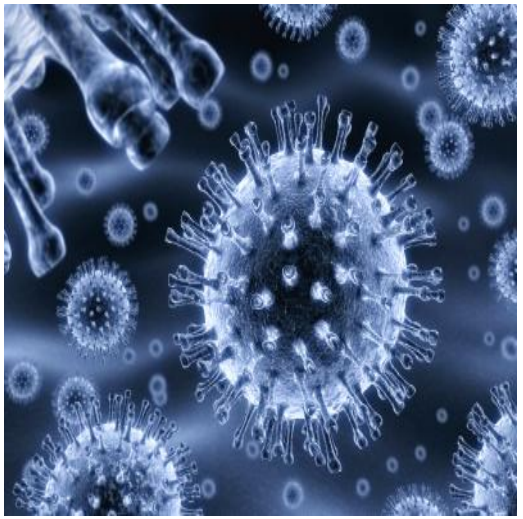
Nanotechnology in Drugs(Cancer)

Provide new options for drug delivery and drug therapies.

Enable drugs to be delivered to precisely the right location in the body and release drug doses on a predetermined schedule for optimal treatment.

Attach the drug to a nanosized carrier.

They become localized at the disease site, i.e cancer tumour.



Then they release medicine that kills the tumour.

Current treatment is through radiotherapy or chemotherapy.

Nanobots can clear the blockage in arteries.

Nanotechnology in Fabrics

The properties of familiar materials are being changed by manufacturers who are adding nano-sized components to conventional materials to improve performance.

- For example, some clothing manufacturers are making water and stain repellent clothing using nano-sized whiskers in the fabric that cause water to bead up on the surface.

- In manufacturing bullet proof jackets.
- Making spill & dirt resistant, antimicrobial, antibacterial fabrics.

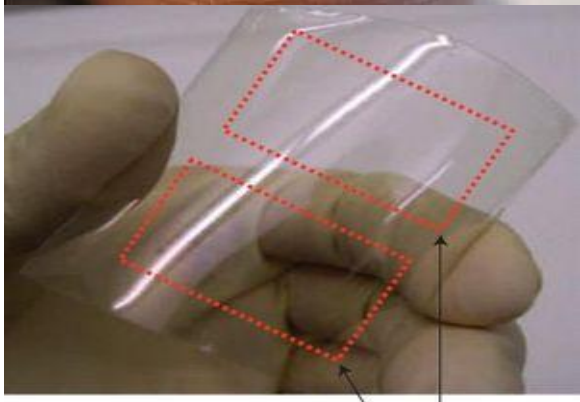
Nanotechnology in Mobile

- Morph, a nanotechnology concept device developed by Nokia Research Center (NRC) and the University of Cambridge (UK).

- The Morph will be super hydrophobic making it extremely dirt repellent.
- It will be able to charge itself from available light sources using photovoltaic nanowire grass covering it's surface.
- Nanoscale electronics also allow stretching. Nokia envisage that a nanoscale mesh of fibers will allow our mobile devices to be bent, stretched and folded into any number of conceivable shapes.

Nanotechnology in Electronics

- Electrodes made from nanowires enable flat panel displays to be flexible as well as thinner than current flat panel displays.
  - Nanolithography is used for fabrication of chips.
  - The transistors are made of nanowires, that are assembled on glass or thin films of flexible plastic.
  - E-paper, displays on sunglasses and map on car windshields.



Other uses

- Cutting tools made of nanocrystalline materials, such as tungsten carbide, tantalum carbide and titanium carbide, are more wear and erosion-resistant, and last longer than their conventional counterparts.

- Silver nanocrystals have been embedded in bandages to kill bacteria and prevent infection.

- Nanoparticulate-based synthetic bone
  - Formed by manipulating calcium and phosphate at the molecular level.

- Aerogels lightest known solid due to good insulating properties is used in space suits and are proposed to use in space craft.

Nanomaterials For Waste-water Treatment and Water Disinfection

Overview:

Water Treatment application of Nanomaterials

↓

Synthesis and Purification of Nanomaterials

↓

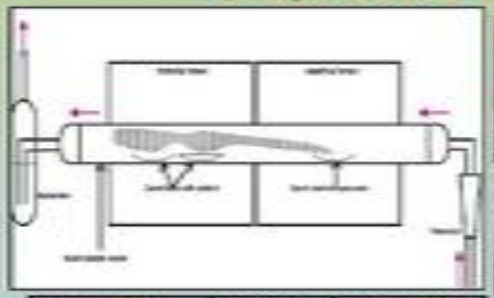
Characterization of Nanomaterials

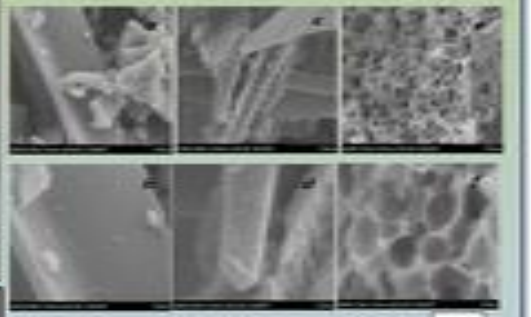
↙ ↓ ↘

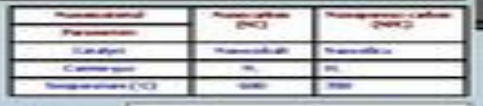
Sorption | **Disinfection** | **Degradation**

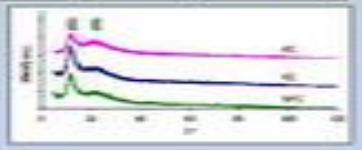
- Carbon nanomaterials (CNMs) for sorption of heavy metals
- Silver and copper nanoparticles for disinfection
- Nanoscale zero-valent iron (NZVI) for degradation of organic pollutants

Carbon nanomaterials (CNMs) for sorption of heavy metals



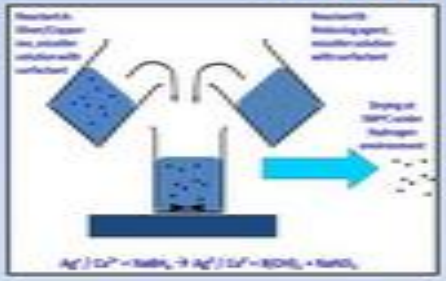


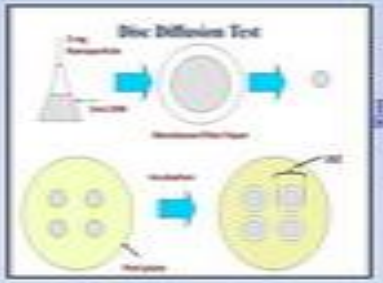


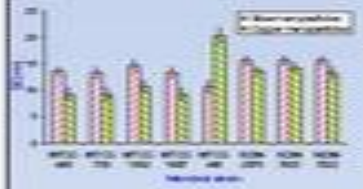


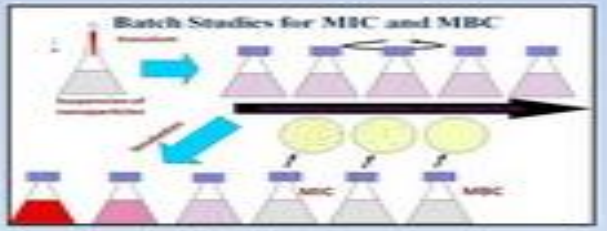
Removal of various heavy metals by carbon nanomaterials and powdered activated carbon

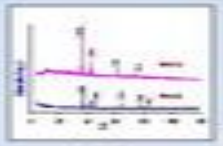
Silver and Copper Nanoparticles for Water disinfection



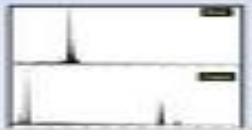








XRD

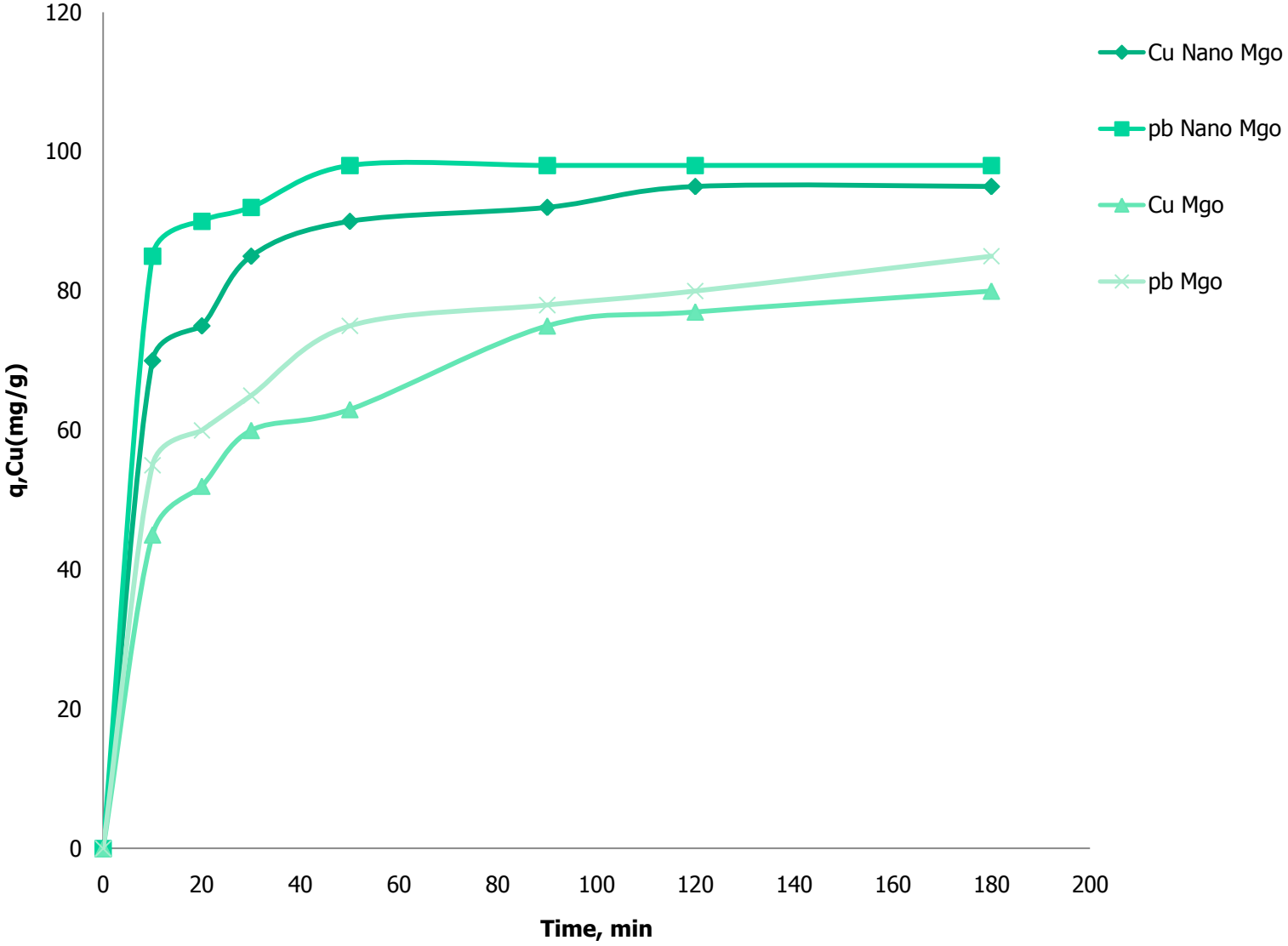


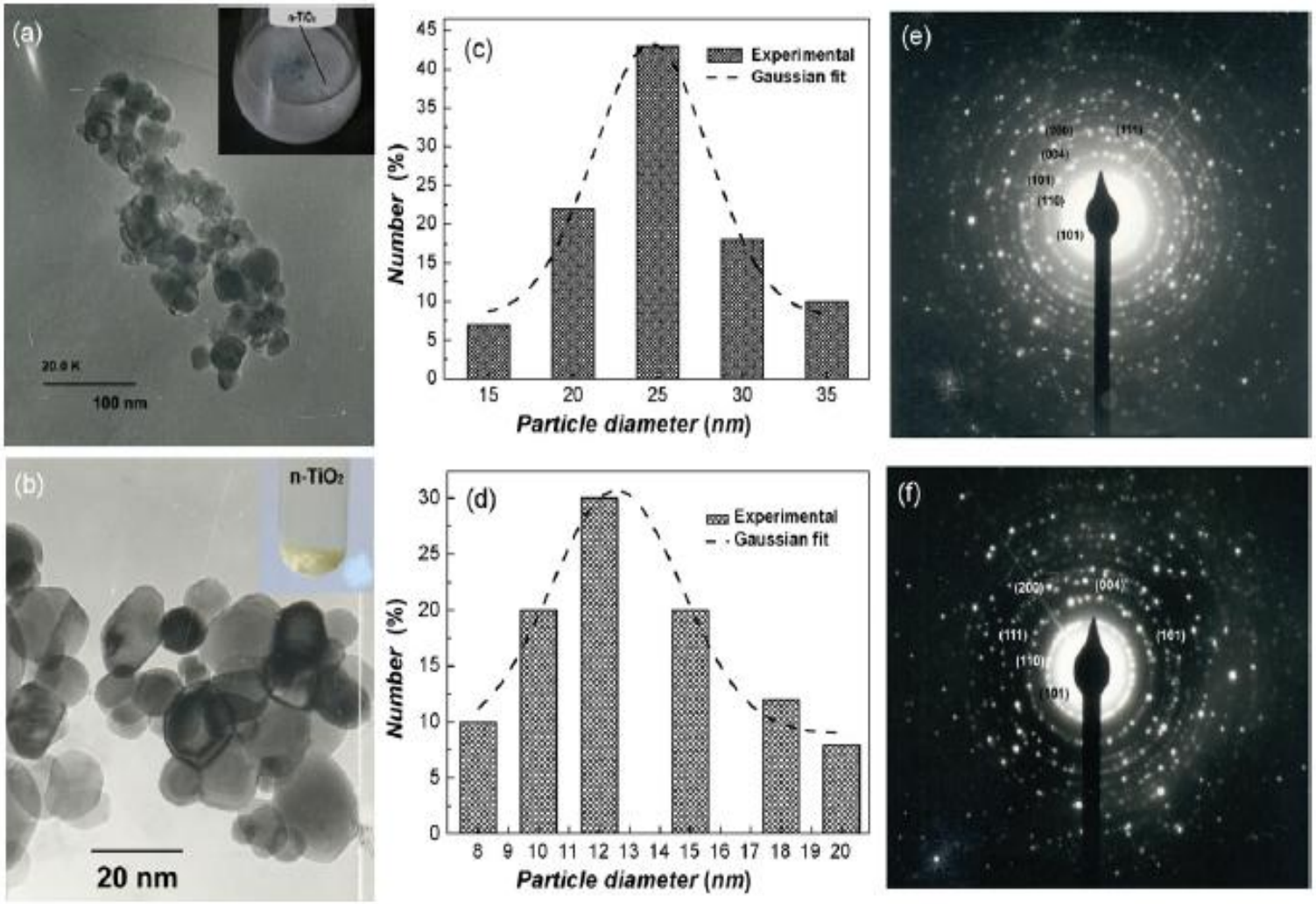
Mean : 5.32 1.13 nm

Size range: 2.26-10.54 nm

Mean : 9.25 1.79 nm

Culture	Strain No.	MIC (µg/mL)		MBC (µg/mL)	
		Ag	Cu	Ag	Cu
Escherichia coli	MTCC 443	40	140	40	140
Escherichia coli	MTCC 739	100	220	220	240
Escherichia coli	MTCC 2561	120	200	240	220
Escherichia coli	MTCC 2687	140	200	240	240
Bacillus subtilis	MTCC 441	40	80	40	80
Staphylococcus aureus	NCIM 2079	120	140	140	140
Staphylococcus aureus	NCIM 5021	120	140	140	140


120
100
80
60
40
20
0
q,Cu(mg/g)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
Time, min
Cu Nano Mgo
pb Nano Mgo
Cu Mgo
pb Mgo



(a and b) TEM photographs of n-TiO_2 synthesized respectively using *Lactobacillus* sp. and yeast. The inset in A and B are the deposition of n-TiO_2. (c and d) Particle size distribution (%). (e and f) SAED patterns of n-TiO_2 (upper: *Lactobacillus* assisted and lower: yeast assisted synthesis).

Possibilities for the future

- Nanotechnology may make it possible to manufacture lighter, stronger, and programmable materials that
  - require less energy to produce than conventional material
  - and that promise greater fuel efficiency in land transportation, ships, aircraft, and space vehicles.

- The future of nanotechnology could very well include the use of nanorobotics.

- These nanorobots have the potential to take on human tasks as well as tasks that humans could never complete. The rebuilding of the depleted ozone layer could potentially be able to be performed.

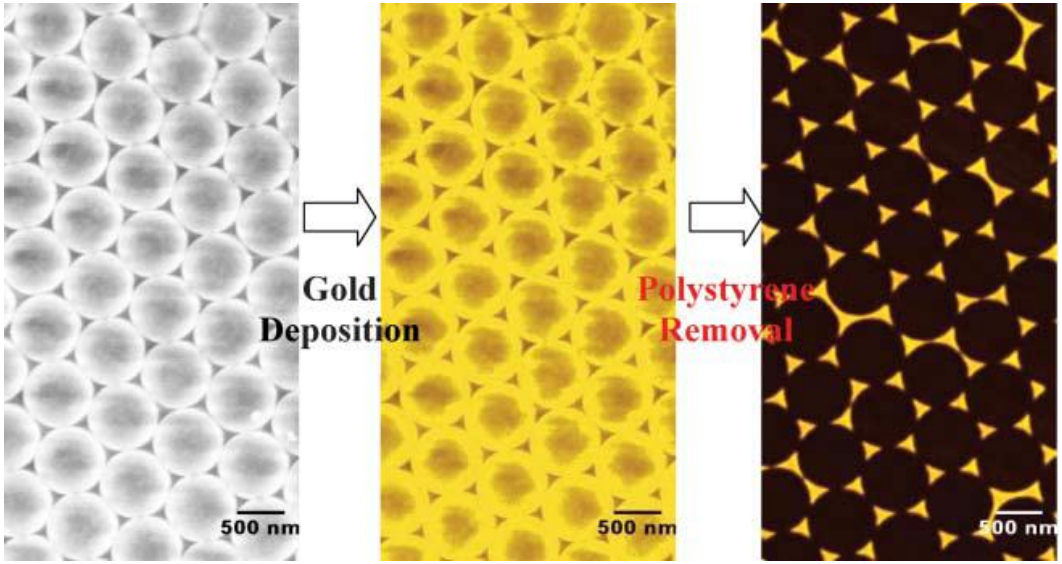
Pitfalls of nanotechnology

- Nano-particles can get into the body through the skin, lungs and digestive system, thus creating free radicals that can cause cell damage.
- Once nano-particles are in the bloodstream, they will be able to cross the blood-brain barrier.

- The most dangerous Nano-application use for military purposes is the **Nano-bomb** that contain engineered self multiplying deadly viruses that can continue to wipe out a community, country or even a civilization.

- Nanobots because of their replicating behavior can be big threat for GRAY GOO.

- Nanosphere lithography



- Citrate Reduction Method

  Turkevitch in 1951

  sodium citrate + $HAuCl_4$

- Two Phase Reactions
- Inverse Micelles

General idea of chemical method: reduction + capping

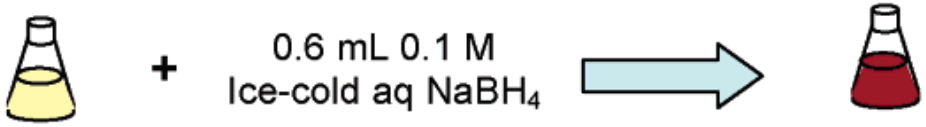
Synthesis of gold nanorods

- Seed-mediated method
- Two steps: produce seed particles + seed grow into rod

C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff. J. L. Gou, S. E. Hunyadi, T. Li, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 13857-13870

I. Synthesis of seed

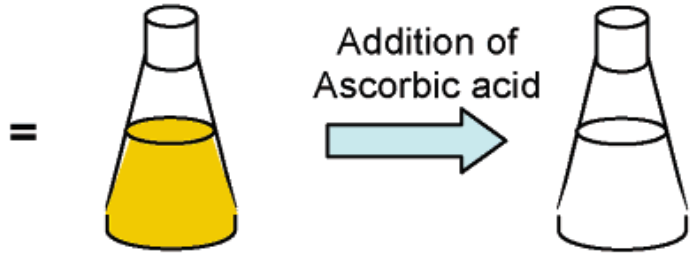
2.5×10^{-4} M $HAuCl_4$ +
2.5×10^{-4} M Na-citrate



Gold nanoparticle seeds
(~ 4nm diameter)

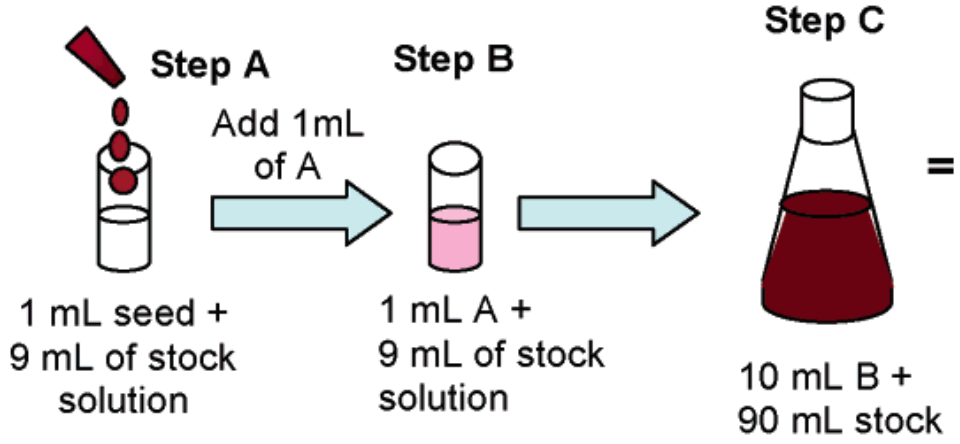
II. Stock solution

Stock solution
2.5×10^{-4} M $HAuCl_4$
+ 0.1 M CTAB



Reduction of Au^{3+} to Au^{1+} results in disappearance of color

II. Three step protocol for nanorod synthesis



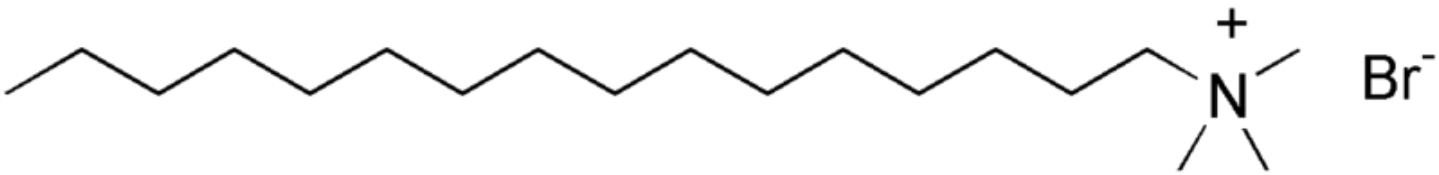
1 mL seed +
9 mL of stock
solution

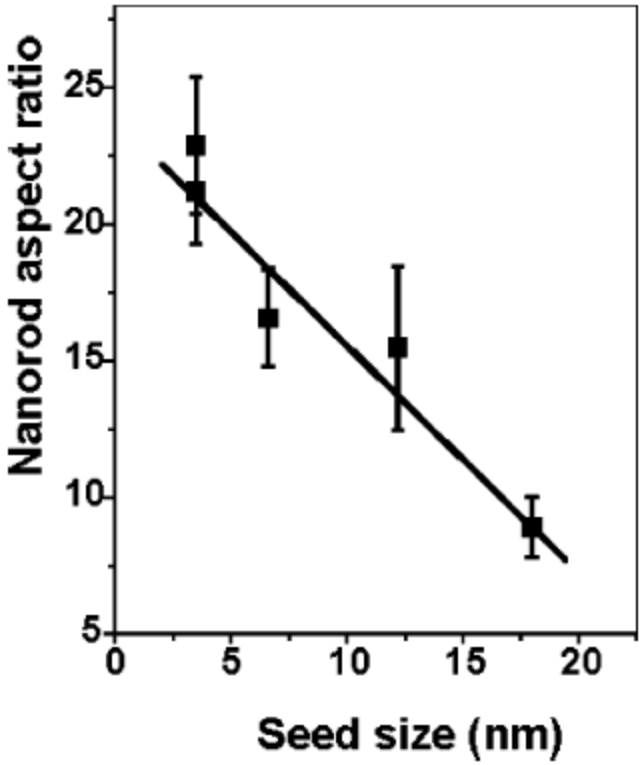
1 mL A +
9 mL of stock
solution

10 mL B +
90 mL stock

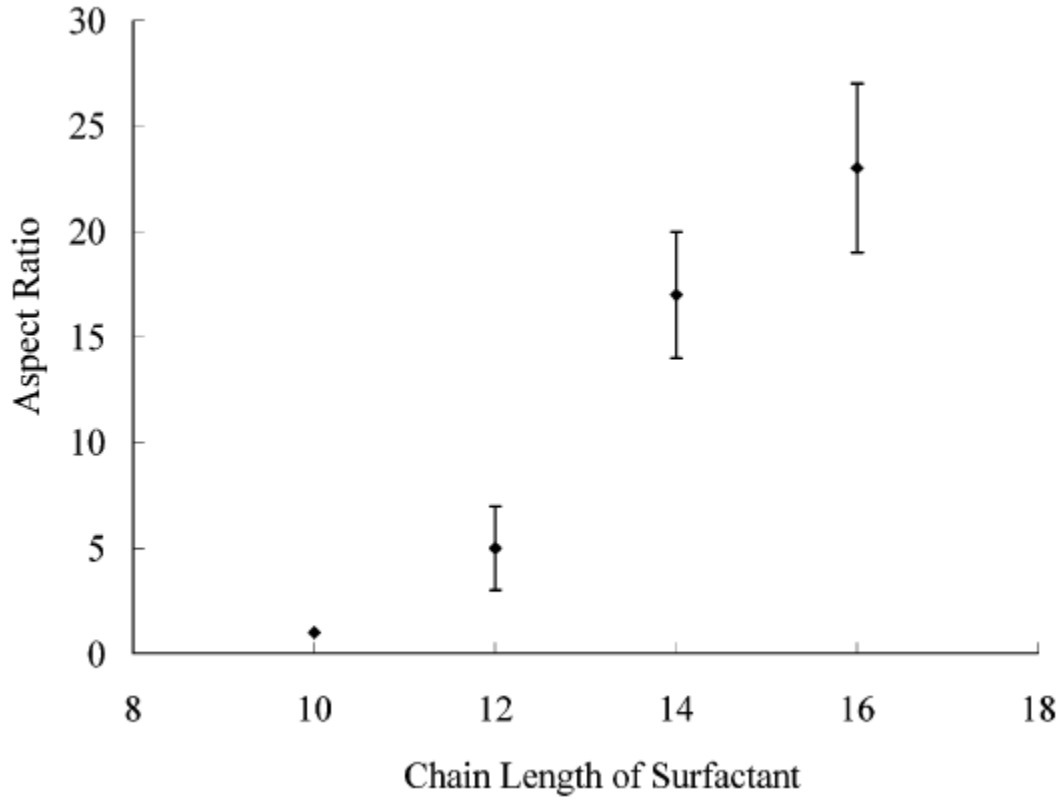
- Factors related to the growth

1. Seed size
2. Length of “tails” of CTAB (cetyltrimethylammonium bromide)





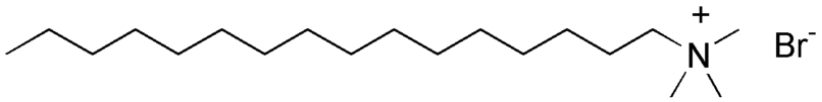
dependence of nanorod aspect ratio on seed size

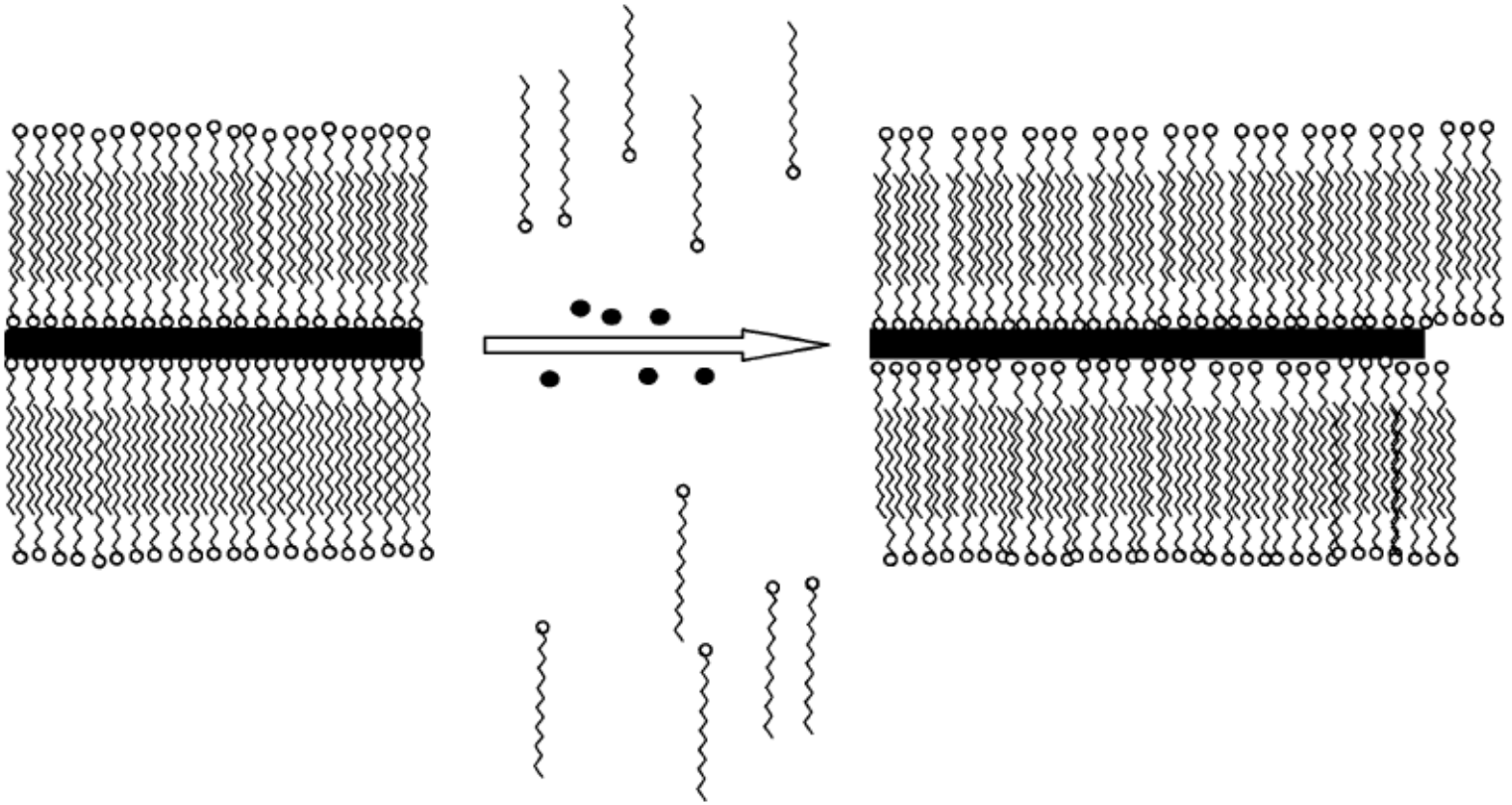


Dependence of aspect ratio on length of tails of CTAB

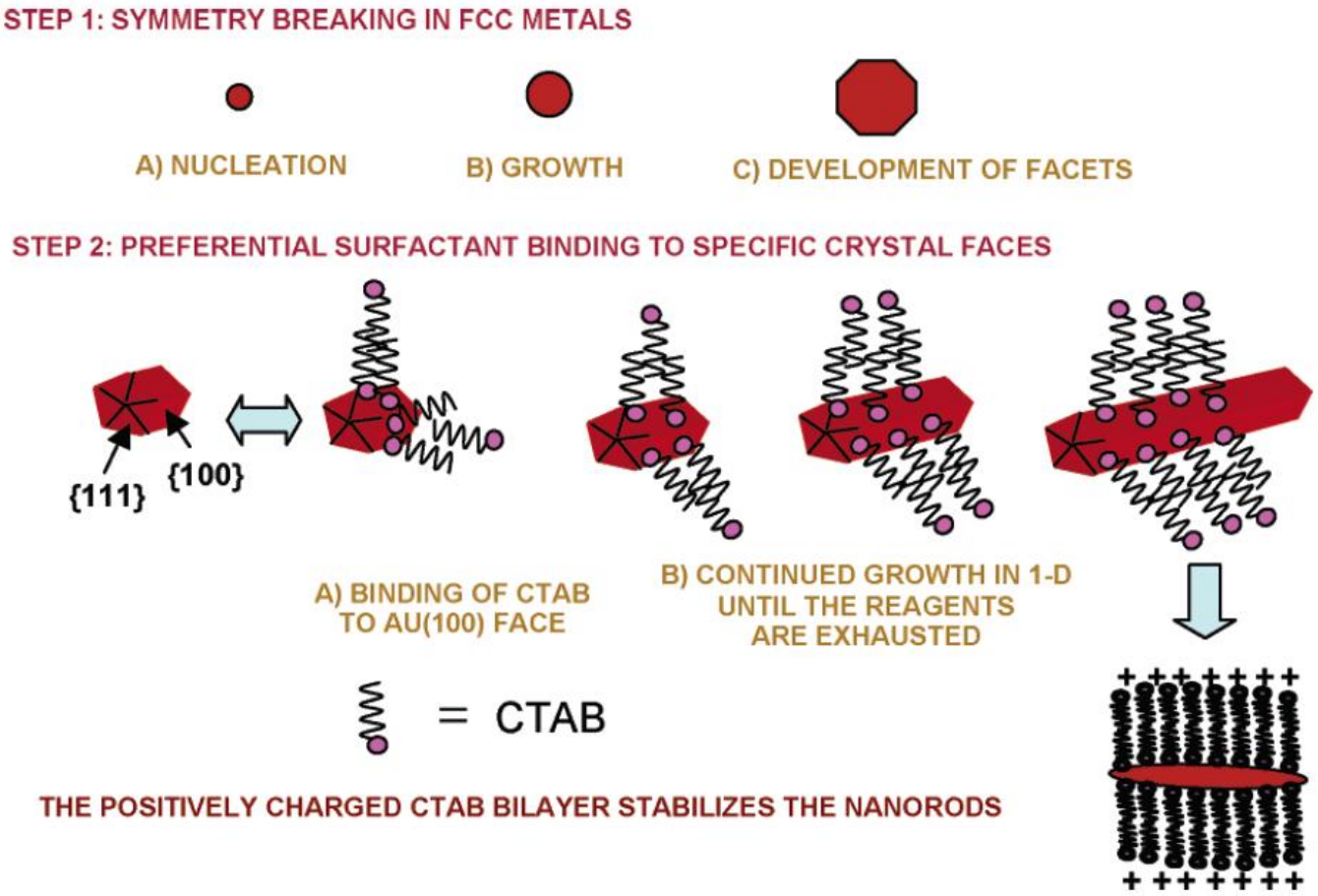
Growth mechanism of gold nanorods

"Zipping" fashion formation of gold nanorods





Growth mechanism of gold nanorods



Growth mechanism of gold nanorods

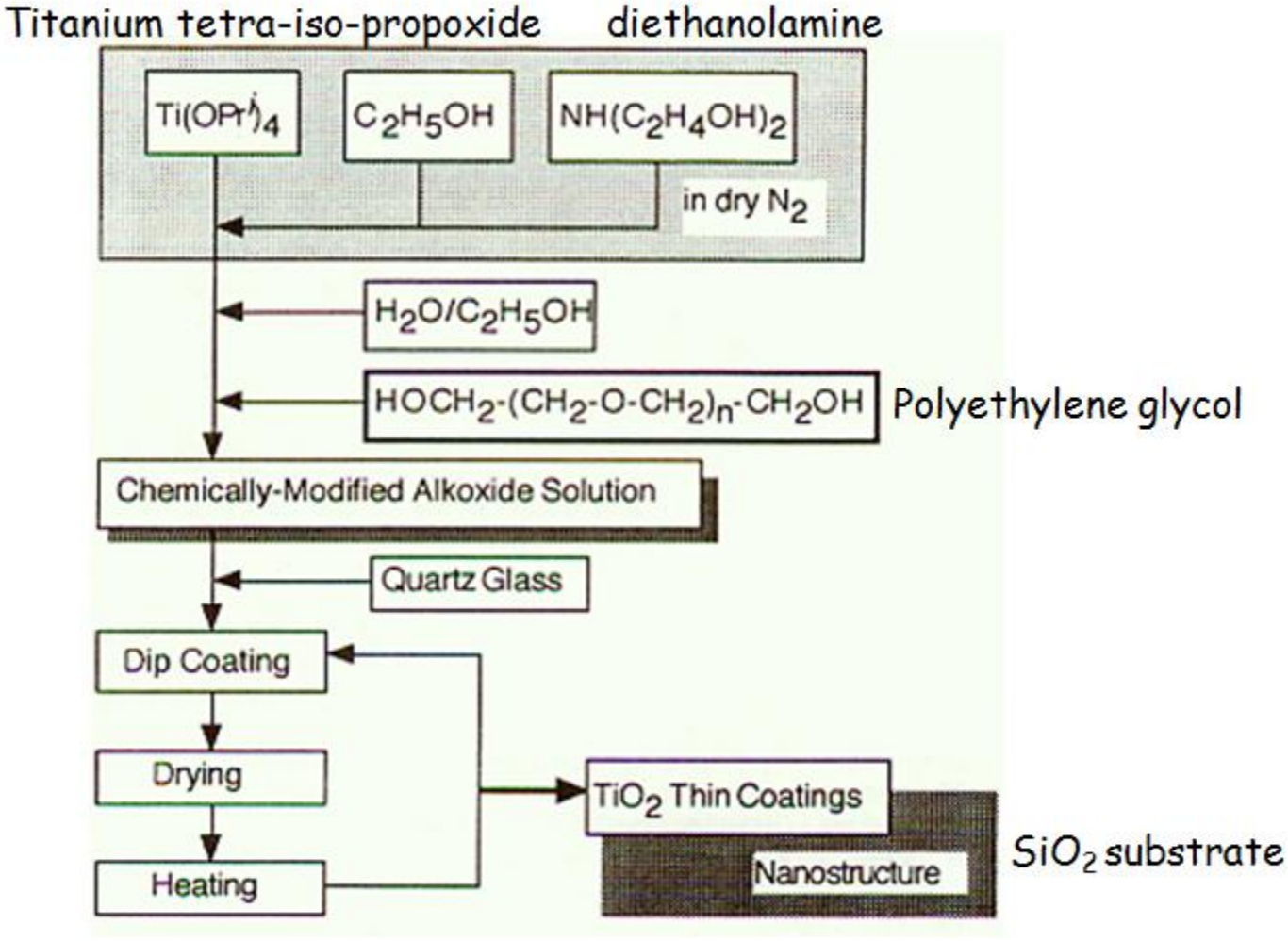
Synthesis of gold nanoparticles of different shapes

- General idea is the same as the growth of gold nanorods (seed-mediated method)
- Slightly change the conditions when growing nanorods (concentration of different reactants)
- Cubes, hexagon, triangle, tetropods, branc hed

T. K. Sau, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8648-8649

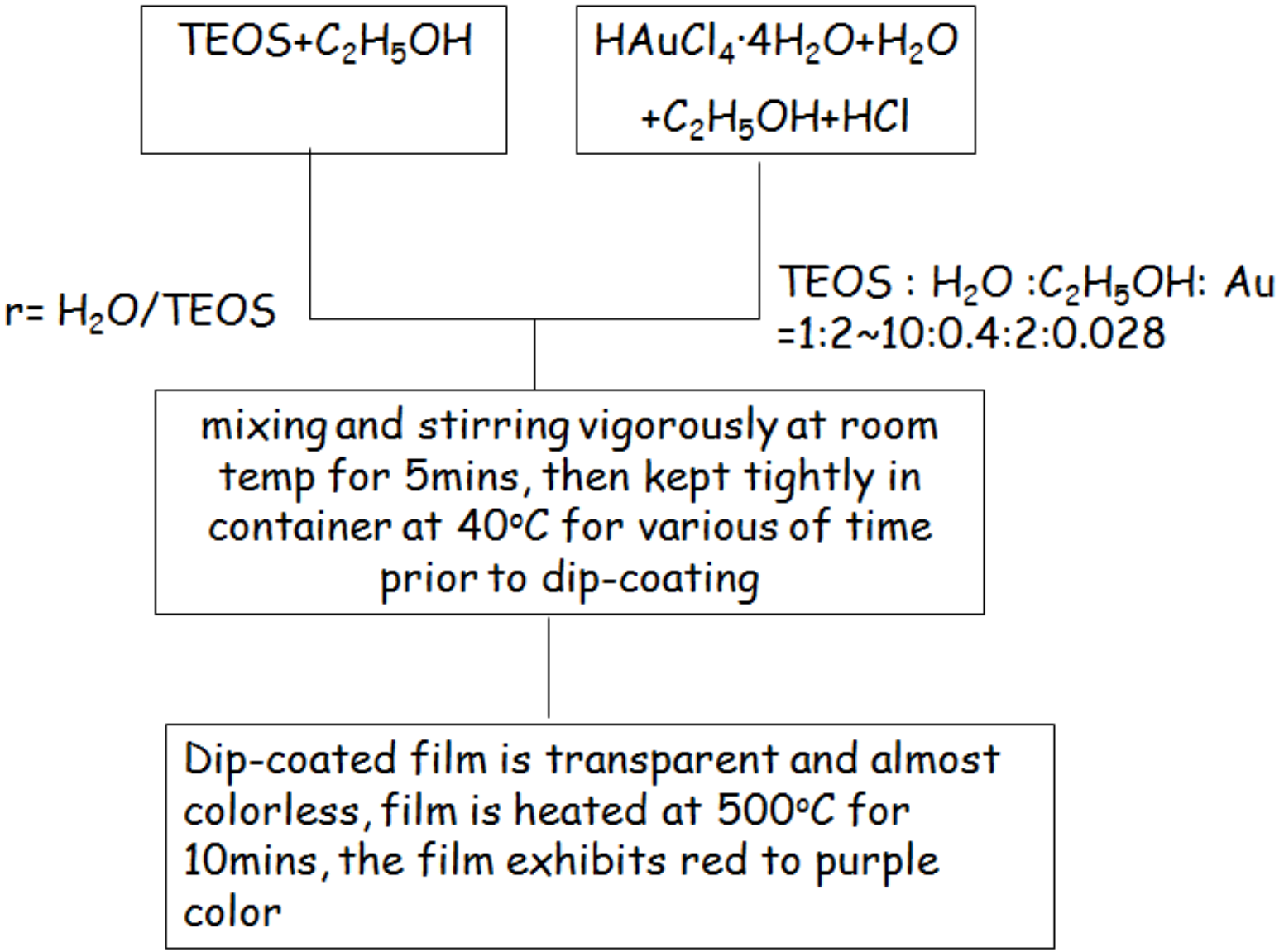
Nano-particle prepared from sol-gel method

1. TiO2



Solution I with Polyethylene glycol
Solution II without Polyethylene glycol

2. Au-SiO_2


TEOS+C_2H_5OH
$HAuCl_4 \cdot 4H_2O+H_2O$
$+C_2H_5OH+HCl$
r= H_2O/TEOS
TEOS : H_2O :C_2H_5OH: Au
=1:2~10:0.4:2:0.028
mixing and stirring vigorously at room temp for 5mins, then kept tightly in container at 40°C for various of time prior to dip-coating
Dip-coated film is transparent and almost colorless, film is heated at 500°C for 10mins, the film exhibits red to purple color

3. CdS in SiO_2 gel

TEOS, C_2H_5OH, H_2O,HCl in molar 1:1:1:0.27

hydrated cadmium acetate $C_4H_6CdO_4 \cdot 2H2O$ CH_3OH 0.05: 1

C_2H_5OH, NH_4OH in molar 4: 1.25 : 0.005

Dried in oven
Dried gel
Gel Heat treatment

Heat treated in H_2S at 200°C for 2hrs

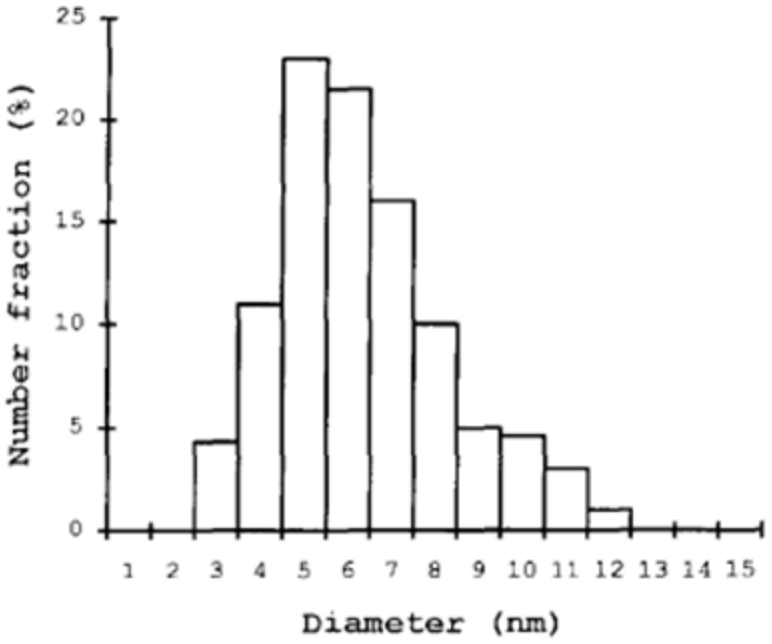


Fig. 2. Size histogram of the CdS particles obtained by analysis of CTEM images.

Journal ofCrystal Growth 144 (1994) 141—149

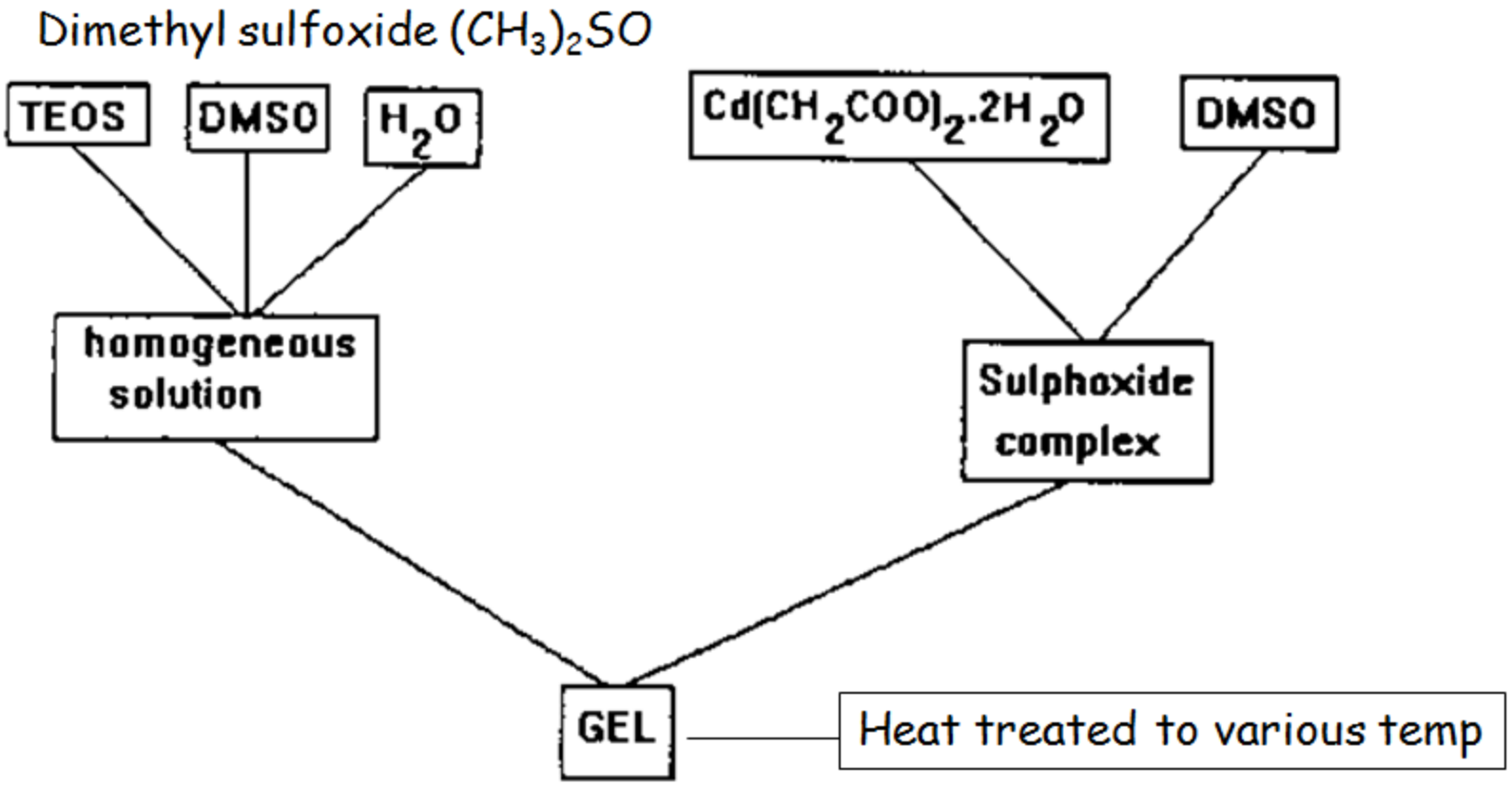
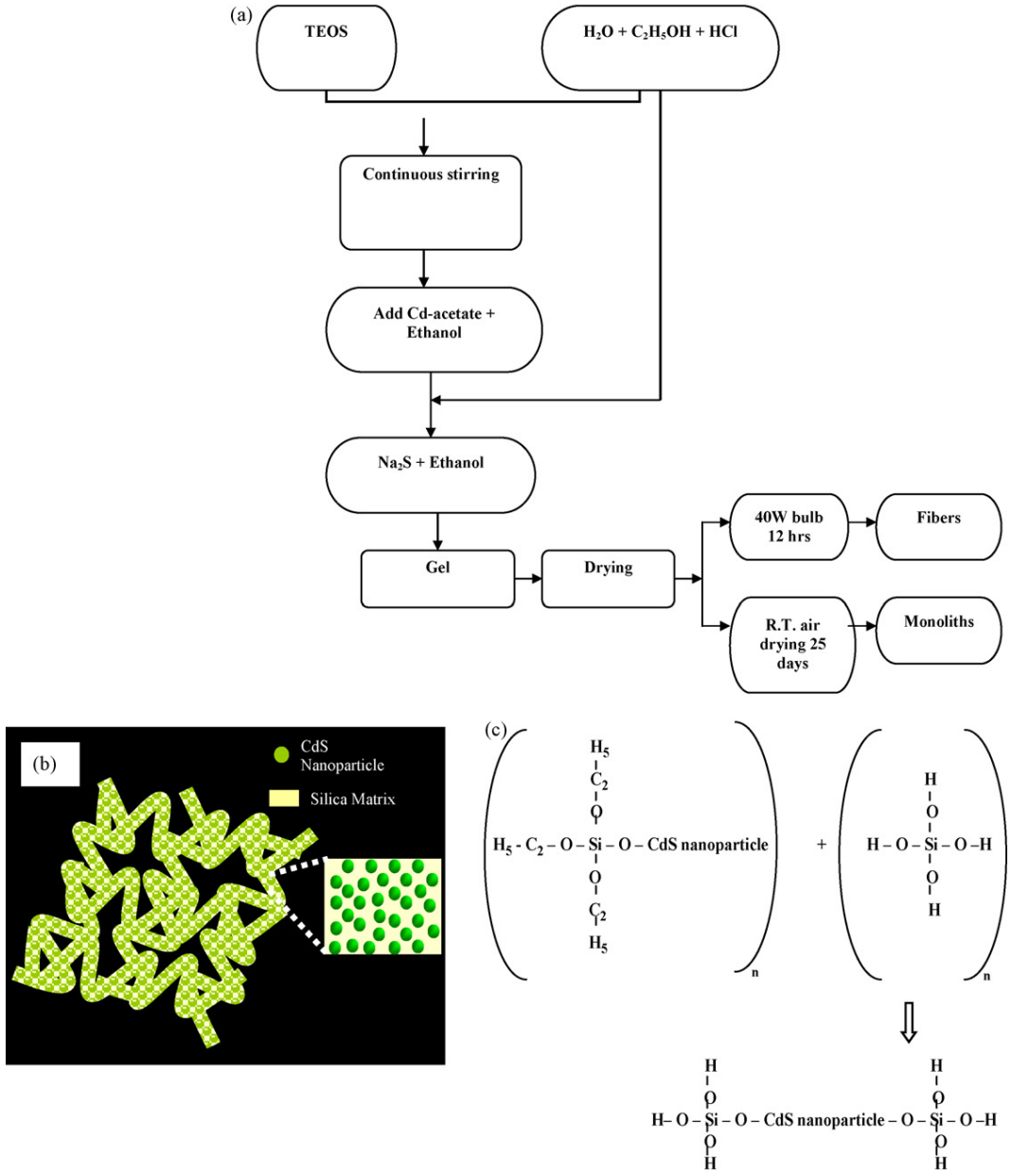


FIG. 1. Schematic representation of the sol–gel process employed.

Journal of solid state chemistry 118, 1-5 (1995)



Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications 5 (2007) 156–163

TiO2 tubules and fibrils

$(Ti(OCH(CH_3)_2)_4(5ml) + C_2H_5OH(25ml)$ stirred at 0°C

Add $C_2H_5OH(25ml) + H_2O(0.5ml) + 0.1MHCl(0.5ml)$ at 15°C

After 60 s at 15°C the resulting mixture turned milky white (sol formation).

alumina template membrane was immediately dipped into this solution for an immersion time that was varied between 5 and 60 s. dried in air for 30 min at room temperature.

placed in a tube furnace (in air), and the temperature was ramped (50 °C h-1) to 400 °C. The membranes were heated at this temperature for 6 h, and the temperature was ramped back down (30 °C h-1) to room temperature.

THANK YOU

QUERIES