



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ديالى

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

## تحضير وتشخيص أنابيب الكربون النانوية مع تطبيقاتها في إزالة الملوثات البيئية

رسالة مقدمة الى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة ديالى  
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل

محمد علي جاسم

بكالوريوس علوم كيمياء/ جامعة ديالى ٢٠٠٨ – ٢٠٠٩

إشراف

أ.م.د. فراس حبيب عبد الرزاق م.د. ابتسام خليل علوان

*الفصل الاول*

***CHAPTER ONE***

## ١-١- المقدمة

## Introduction

إن ذرة الكربون بما تحتويه من تركيب ذري احتلت الصدارة مقارنةً بالكثير من الذرات الأخرى في الجدول الدوري وذلك لما امتلكت من خاصية فريدة تمثلت بإمكانية تشكيل مختلف التراكيب الجزيئية لوحدها أو مع غيرها والتي فتحت الباب للعلم والعلماء لتحضير واستخدامها في مختلف التطبيقات الحيوية، الكربون بتراكيبه ذات الأشكال الفيزيائية المختلفة مثل الصلبة والسائلة والغازية بما يمثل المساهم الرئيسي في العديد من الأنشطة الحيوية، إذ تحتوي الأشكال الصلبة للكربون على مخطط طوري متنوع يتراوح من هياكل الكرافيت الناعمة جدًا إلى الهياكل شديدة الصلابة.

من خلال عمليات تؤدي إلى إنتاج تراكيب متعددة تحددها طبيعة الترابط بين ذرات الكربون على سبيل المثال فحم الكوك (Coke)، والكربون الأسود (Black Carbon)، والكربون الكرافيتي (Graphitized Carbon)، والكربون النشط (Active Carbon)، والماس (Diamond)، والفلويرين (Fullerenes)، وألياف الكربون (Carbon Fibers)، والأنابيب الكربونية النانوية (Carbon Nanotubes) الجديدة التي تم تحديدها [1]، والسائلة مثل (الكحولات) [2]، والغازية مثل (الميثان والاثلين والاستلين) [3]. فذرات الكربون تمتاز كغيرها من العناصر بالقدرة على تشكل مواد كربونية مختلفة عن طريق الترابط مع ذرات مختلفة، بدءًا بالهيدروجين وتنتهي مع معظم العناصر على الجدول الدوري بالإضافة إلى إمكانيتها على أن تتفاعل ذرات الكربون مع بعضها البعض لتشكيل بنى مختلفة باستخدام أنواع مختلفة من التهجين  $sp^3$  و  $sp^2$  و  $sp$ . التهجين الأكثر أهمية بالنسبة لذرات الكربون هو  $sp^2$ ، والتي يمكن أن تشكل هياكل مذهلة ونادرة مثل الكرافيت، الكرافين، والفلويرين [4]. وقد لفتت هذه المواد الكربونية اهتمامًا كبيرًا في جميع أنحاء العالم نتيجة لتركيبها النانوي والجزيئي الخاص بها والمواد النانوية تحمل بين جنباتها صفات الغرابة والعظمة هذا ما قاله Prof Kenji Suzuki في عام 1985، بما تمتلكه من خصائصها الفيزيائية الكيميائية، والتطبيقات المحتملة غير المسبوقة في العديد من المجالات [5]. إن أهم البنى النانوية المكونة من ذرات الكربون فقط هي الأنابيب النانوية الكربونية Carbon Nanotubes (CNTs) المرتبطة معًا بتهجين  $sp^2$  ومكونتا الواح بسمك ذرة كربون واحدة أو أكثر والتي تأخذ الشكل الاسطواني بعد أن تلتف حول محورها لمرة أو لعدة مرات [6]. تتكون المادة الكربونية الجديدة من الأنابيب النانوية الكربونية (CNTs)، التي يبدو أنها أصبحت حقيقة للعالم بفضل Iijima الذي حضر نوعًا واحدًا من الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار في عام ١٩٩١ مع Ichihashi [7]، وبالرغم من أن أنابيب الكربون النانوية صعبة التصنيع و

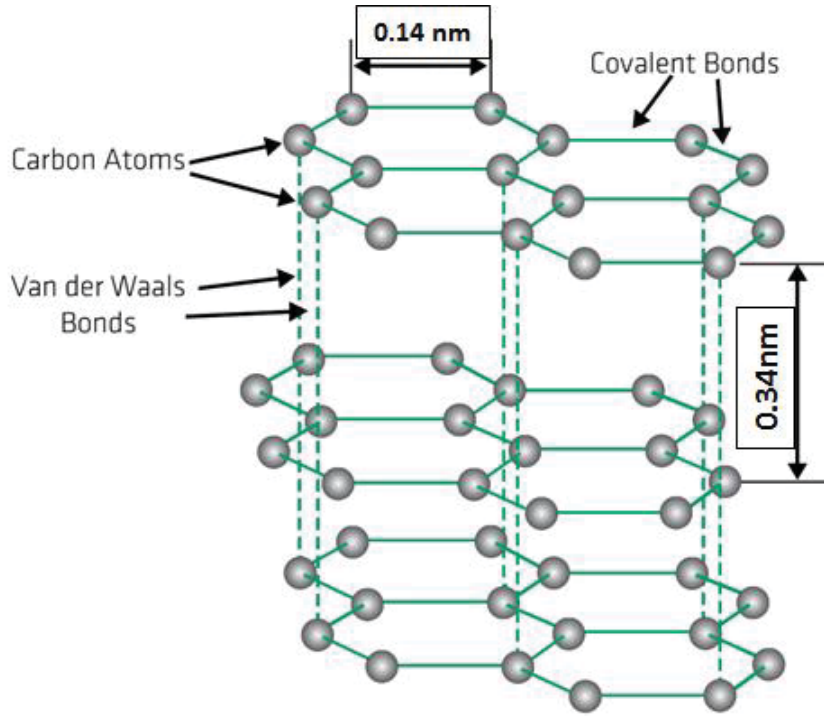
مرتفعة التكاليف؛ بسبب تنقيهِ الأنابيب من الشوائب اثناء عمليه الانتاج ، الا ان لها امكانيات هائلة وتطبيقاتها الواعدة في الحاضر و المستقبل مثل الموصلية الكهربائية والضوئية والحرارية وقوة الشد والتفاعل الكيميائي فإنها تمتلك أيضًا مرونة فريدة جدًا لذلك تستخدم في أجهزة الاستشعار [8] و بطاريات الليثيوم [9]، والعديد من المجالات الأخرى ؛ لذلك ظهرت العديد من المحاولات لتحضيرها وهو الذي ادى الى إنخفاض تدريجي في كلفة التصنيع والتنقية، بشكل عام ، هناك طرق أساسية تستخدم لتخليق الأنابيب النانوية الكربونية ومنها ترسب البخار الكيميائي Chemical Vapor Deposition (CVD) [10] و تفريغ القوس Arc-Discharge [11]، و تقنية الليزر Laser Ablation [12]، و طرق اللهب Flame Method [13].

## ٢-١- المركبات الكربونية

### Graphite

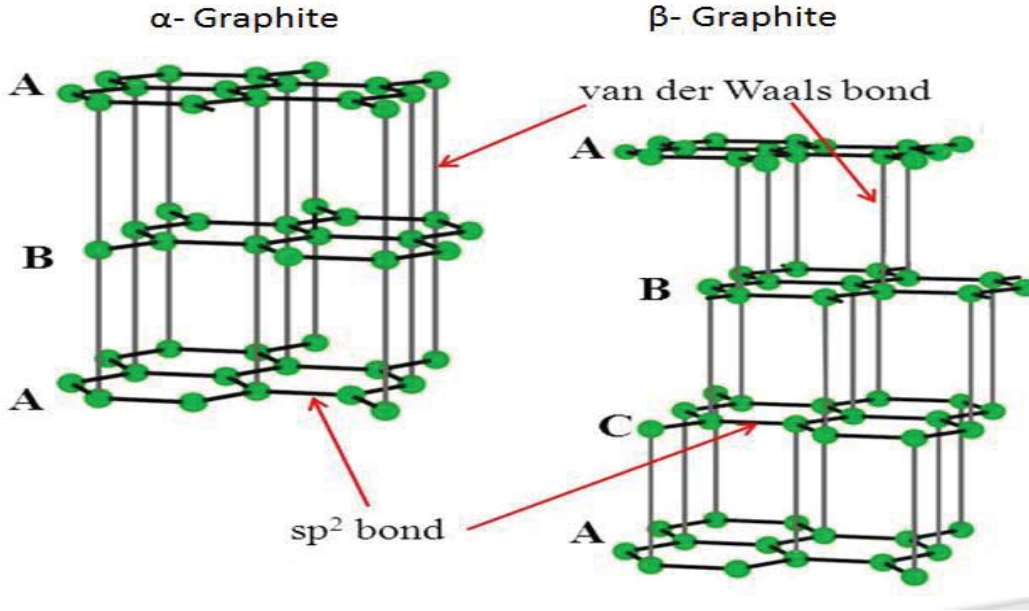
### ١-٢-١ الكرافيت

صورة الكربون الأكثر شيوعا التي توجد حرة في الطبيعة ، يتكون من ذرات كربون ذات تهجين  $sp^2$  ، وترتبط كل ذرة بثلاث ذرات أخرى في مستوى واحد . ينتج هذا الارتباط حلقات كربونية سداسية ترتبط ببعضها البعض في طبقات مستوية من الناحية النظرية ، يشار إليها بورق الكرافين (Graphene) ، العديد من طبقات الكرافين ، متراصة على بعضها البعض من خلال قوى فان دير فالس الضعيفة التي تسمح بفصل طبقات الكرافيت بسهولة ، أو الانزلاق إلى بعضها البعض وهي الصفة السائدة علياً من حيث الملمس الدهني للتركيب الكرافيتي. تم اكتشافه الكرافيت من قبل ( Borrowdale ) في كامبريا بإنجلترا في القرن السادس عشر [14]. وتبلغ المسافة بين الطبقات 0.34 nm والمسافة بين ذرات الكربون في الطبقة الواحدة 0.14 nm [15] ، كما في الشكل (١-١) .



الشكل (١-١) : طول الاصرة بين ذرات الكربون والمسافة بين مجاميع الكرافين في الكرافيت

يحتوي الشكلان المعروفان من الكرافيت  $\alpha$ -graphite (الكرافيت السداسي Hexagonal) و  $\beta$ -graphite (الكرافيت المعيني rhombohedral) على خصائص فيزيائية متشابهة جدا ، باستثناء أن طبقات الكرافين تكدس بشكل مختلف قليلا حيث يتم تكديس الطبقات بالترتيب ( ABAB .. ) إلى النظام البلوري السداسي (الكرافيت السداسي) و ( ABCABC .. ) إلى النظام المعيني (الكرافيت المعيني). وهنا الاحرف A، B و C تمثل طبقة مفردة من ذرات الكربون مرتبة في شبكة سداسية ، وطبقة واحدة تسمى أيضا الكرافين، يمكن تحويل أشكال ألفا إلى بيتا عن طريق المعالجة الميكانيكية [16]، في حين أن العملية المعاكسة أكثر صعوبة والتي يجب تسخينها فوق 1300 درجة مئوية لتشكيل هياكل ألفا من بيتا، مما يدل على أن الشكل السداسي أكثر استقرارًا. كما في الشكل (١-٢).



الشكل (٢-١): التركيب التنظمي للكرافيت الفا وبيتا

يملك الكرافيت تطبيقات مهمة في مجالات متنوعة مثل اجهزة الاستشعار و الالكترونيات و كذلك الطلاء و يمتاز الكرافيت في العديد من التطبيقات مثل صناعة البطاريات و خلايا الوقود حيث التوصيل الحراري العالي [17]. كذلك يملك تطبيقات كهربائية كما في صناعة المحركات الكهربائية [18].

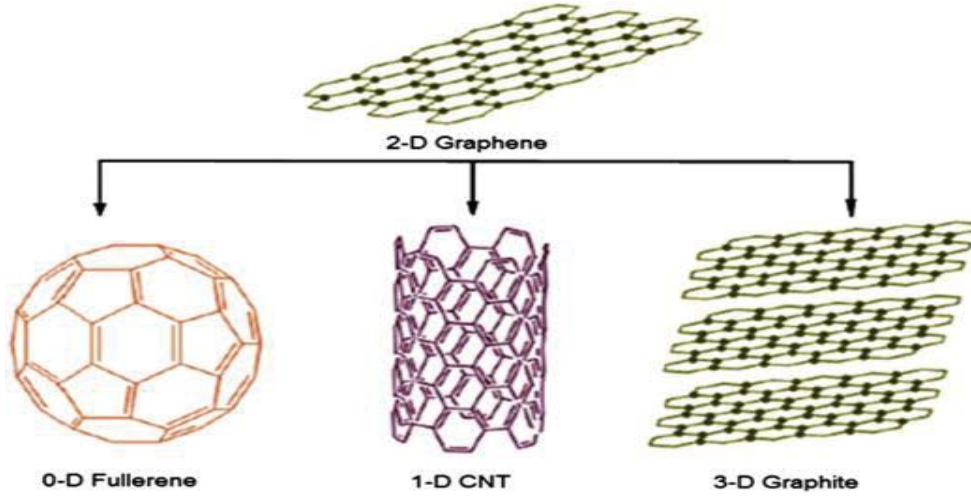
## Graphene

### ٢-٢-١- الكرافين

إن مصطلح "الكرافين" لم تتم صياغته في الواقع حتى عام ١٩٦٢ من قبل (Hanns-Peter Boehm) [19]. والكرافين طبقة ثنائية الأبعاد من ذرات الكربون ذات البنية السداسية [20]. يشار إلى طبقة واحدة من ذرات الكربون المعزولة من هيكل الكرافيت باسم "الكرافين". تشكل ذرات الكربون في طبقة الكرافين ثلاثة روابط قوية في كل ذرة ، تهجين من نوع  $sp^2$  ، مما يؤدي بدوره إلى تشكيل طبقة مستوية سداسية . قبل العام ١٩٦٢ تم دراسة نظرية تكون الكرافيت ، في العام ١٩٤٧ من قبل العالم (Wallace) وتعتبر انطلاق لفهم الخواص الإلكترونية للكرافيت ثلاثي الأبعاد [21] .

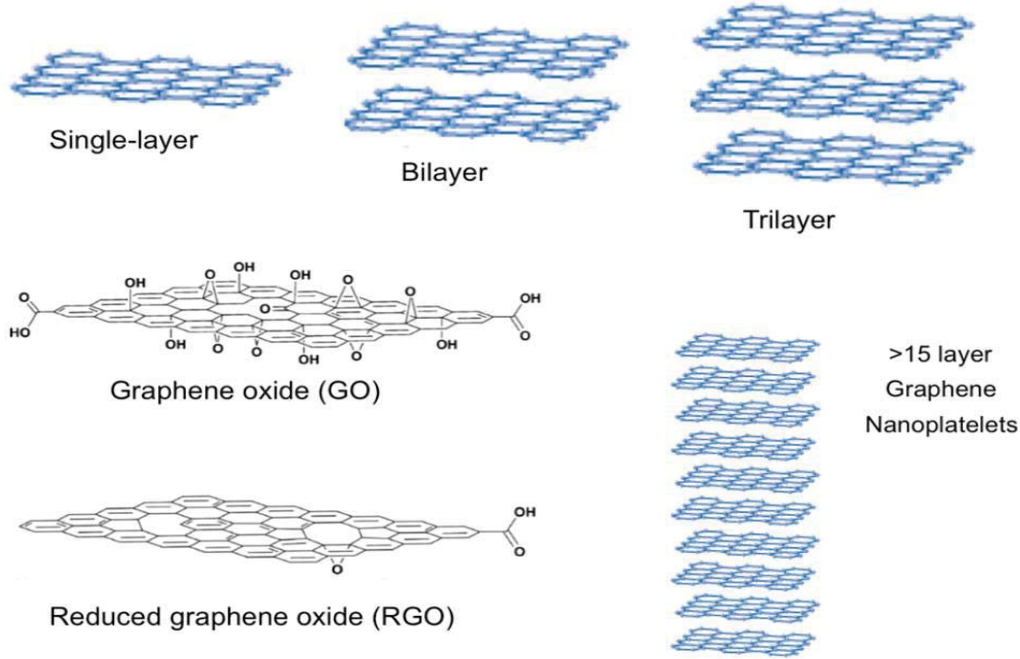
فلم تعزل طبقة كرافين واحدة حتى ، في عام ٢٠٠٤ حيث نجح كل من ( Andre Geim و Kostya Novoselov ) ، من جامعة مانشستر ، في عزل طبقة كرافين واحدة من الكرافيت [22]. لم تثبت التنبؤات من الأربعينيات أنها صحيحة فحسب ؛ بل تم اكتشاف خصائص أخرى رائعة من

الكرافين منها طول الاصرة بين ذرة الكربون والأخرى في الكرافين والتي كانت 0.142 nm [21]. الكرافين هو العنصر الأساسي الهيكلي حيث يمكن لف لوحة الكرافين (2D) لتشكيل أنبوب نانوي كربوني (1D) أو إلى كرة كاملة لتشكيل الفوليرين (0D) ، أو يكون طبقات مكدسة من الكرافيت (3D) . كما في الشكل (٣-١) .



شكل (٣-١): طبقة الكرافين ثنائية الأبعاد وامكانية اتخاذها لاشكال ذات أبعاد جديدة

توجد العديد من التشكيلات الكرفينية شائعة التداول في عصرنا هذا كما مبين في الشكل (١-٤)، ومنها الكرافين النانوية (GNPs) Graphene Nanoplatelets ، الذي لا يزال تعريفه قيد الدراسة وقابلاً للتغيير، ومع ذلك ، يمكن تعريف هذه المادة على نطاق واسع بأنها الكرافين بسمك نموذجي يتراوح بين ١ إلى ٣ نانومتر وأبعاد جانبية تتراوح من حوالي ١٠٠ نانومتر إلى ١٠٠ ميكرو متر. كما يتوارد أكسيد الكرافين (GO) Graphene Oxide ، الكرافين المعدل كيميائياً المحضر من أكسدة الكرافيت أو الكرافين [23]. وغالباً ما يكون مادة ذات طبقة واحدة وبمحتوى أكسجين عالي متاصر مع ذرات الكربون في المستوى الكرفيني بهيئة ايبوكسيد أو كيتون أو الدهايد وغيرها . وهناك الكرافين المختزل (RGO) Reduced Graphene Oxide وهو غالباً ما ينتج من اختزال الكرافين المؤكسد.



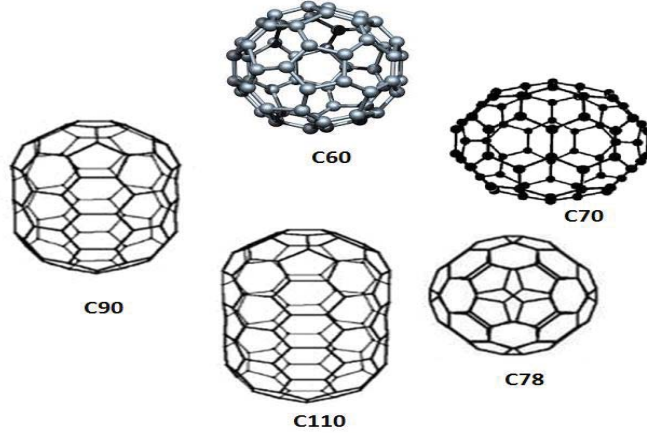
الشكل (٤-١) : التراكيب الكرافينية الشائعة

## Fullerene

## ١-٢-٣- الفولورين

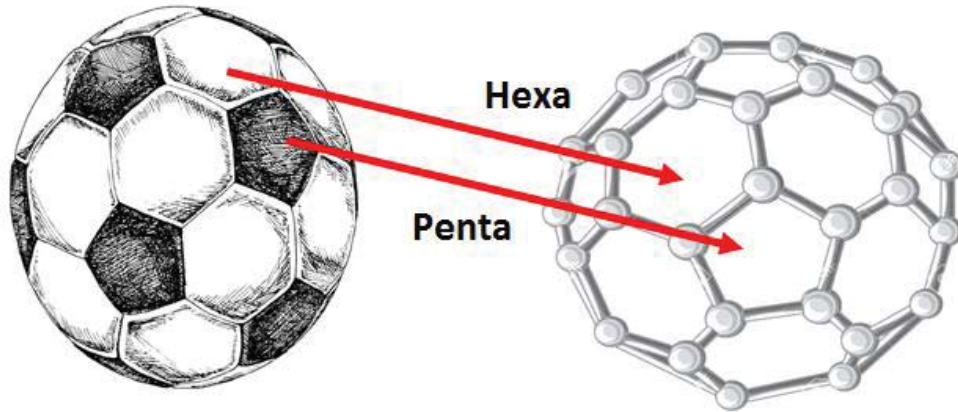
هيكل قفصي كاربوني مغلق يحتوي على نظام حلقي مدمج يتكون من حلقات خماسية وسداسية مغلقة مترتبة مع بعضها البعض وبما يضمن تكوين الشكل الكروي او البيضوي، وترتبط كل ذرة كاربون بثلاثة ذرات اخرى وهي ذات تهجين  $sp^2$ ، فتسمى الفولارينات على اساس عدد ذرات الكاربون المكونة لتكوين الوحدة ومنها C60 و C70 حيث ان الرمز C يمثل نوعية التركيب وهو الكاربون اما العدد ٦٠ فيمثل عدد ذرات الكاربون المكونة للوحدة التركيبية وعلى هذا النسق تسمى باقي التراكيب و الشكل (٥-١) يبين مجموعة من هذه الفولورينات، تاريخياً تم تسمية جزيء "buckminsterfullerene" C60 تكريماً للمهندس الشهير Buckminster Fuller ، الذي صمم القباب الجيوديسية في عام ١٩٦٠ [24]. الطريف في هذا الجزء ان (Osawa) اكد واثبت نظرياً إمكانية وجود مجموعة الكاربون متعدد السطوح وتوقع بعض خصائصها الى ان جاء كروتوا وفريقه البحثي في عام ١٩٨٥ [25]، حيث درسوا أطياف الكتلة لأبخرة الكرافيت الناتجة من تسليط اشعة الليزر على قطعة من الكرافيت في جوا مفرغ من الاوكسجين واقترحوا أن هذه القمم تتوافق مع الجزيئات الفردية C60 و C70 كما اشاروا الى احتمالية ان تكون هذه التراكيب الكاربونية تتكون من عدة طبقات كروية الشكل .





شكل (٥-١) : تراكييب مختلفة للفيولارين

الشكل (٦-١) يوضح تركيب نموذج جزيء C60 والذي يتكون من ٦٠ ذرة كاربون في الوحدة التركيبية مرتبة ١٢ حلقة خماسية و ٢٠ حلقة سداسية ، الشكل هو نفسه مثل شكل كرة القدم حيث القطع السوداء من تمثل الحلقات الخماسية ، والحلقات السداسية تمثلها التراكيب البيضاء. ويبلغ قطرها حوالي ١ نانومتر [24] .



الشكل (٦-١): التركيب والهيئة الافتراضية لجزيئة C60

إن الفوليرين لها كثافة منخفضة ( $1.65 \text{ g/cm}^3$ )، مستقرة لدرجة حرارة تصل إلى ١٠٠٠ درجة مئوية، وبما أن القفص هو بالكامل من ذرات كاربون ذات تهجين  $sp^2$  ، فإنه يعطي إلكترونًا تأثيرًا استقرائيًا سلبيًا (-) ، أي أن الفوليرين يمكن أن يتفاعل بسهولة مع النيوكليوفيل، إذ يمكن للفوليرينات أن تخضع لتفاعلات مختلفة مثل الأكسدة ، الهدرجة ، الهلجنة ، تفاعلات النيوكليوفيلية [26]، إن المجموعات الوظيفية او عملية التاكسد للفولورينات يمكن تحويلها إلى مواد عالية السمية

كما يمكن أن تكون الفوليرينات خطرة على البيئة؛ لأنها قابلة للذوبان في المذيبات العضوية مثل البنزين والتولوين أو الكلوروفورم [26].

## Amorphous Carbon

### ١-٢-٤-الكربون الغير متبلور

الكربون غير المتبلور (A C) Amorphous Carbon هو شكل غير بلوري من الكربون ، لا يمكن اعتبار هذا النوع من الكربون بمثابة صورة ثالثة لأن هيكله غير محدد بدقة، في حين أن الشكلين البلوريين الأساسيين للكربون يظهران إما ارتباط تام  $sp^3$  (Diamond) أو ارتباط تام من  $sp^2$  (Graphite). ان احتواء (A C) على خليط من ارتباط  $sp^3$  و  $sp^2$ ، مع أدلة قليلة على وجود ارتباطات  $sp$  [27]. جعلته يحمل خصائص مماثلة إلى الكرافيت  $SP^2$  ومع زيادة كمية الترابط  $sp^3$  ، تبدأ (A C) في إظهار بنية تشبه الماس ، أي زيادة في الصلابة والكثافة وانخفاض في التوصيل الكهربائي. لذلك ، عادة ما توصف (A C) التي تحتوي على كمية كبيرة من الترابط  $sp^3$  ، بأنها شبيهه بكربون الألماس (DLC) Diamond-Like Carbon [28] ، مع زيادة محتوى  $sp^3$  بشكل أكبر إلى ٧٠-٩٠٪ ، يتم إعطاء اسم خاص للكربون في هذه الحالة الغير متبلورة رباعي السطوح tetrahedral amorphous Carbon (ta-C) عندما يصبح جزء كبير من ذرات الكربون مرتبطاً بشكل رباعي السطوح  $sp^3$  [27]. تتكون هذه المادة غالباً عندما يتم حرق مادة تحتوي على الكربون مع وجود كمية قليلة من الأكسجين ، ويعرف هذا السخام الأسود باسم السناج أو الغاز الاسود [29]، ويمكن استخدامها في العديد من التطبيقات بسبب خصائصها الفيزيائية والكيميائية المختلفة ، مثل الصلابة الميكانيكية العالية ، الشفافية البصرية العالية في الأشعة تحت الحمراء المرئية والقريبة ، وموصلية حرارية عالية ، ومعامل احتكاك منخفض ، وخمول كيميائي لبعض العوامل المسببة للتآكل [30]. وقد تم اقتراحها واستخدامها على نطاق واسع في مجموعة كبيرة من التطبيقات كطبقات حماية واقية ، وحماية من الإشعاع ، وبواعث الكترونية ، وفي الطب الحيوي [31-32].

**Carbon Nanotubes****١-٢-٥- أنابيب الكربون النانوية**

من أهم المواد التي اشتقت من تكنولوجيا النانو هي الأنابيب النانوية الكربونية ، التي تمثل مادة أحادية البعد تتكون من ذرات كربون مرتبطة ببعضها البعض فقط عن طريق تكوين تهجين  $sp^2$  في تركيب كرافيني أو كرافيتي الذي يرتبط ارتباطاً وثيقاً بترتيب حلقي سداسي غير مشبع، تمتلك الأنابيب النانوية الكربونية نوعين من التراكيب: الأولى هي الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار (Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) ، التي تتكون من طبقة احادية من ذرات الكربون في مستوى الكرافين الاسطواني والتي تتصرف إما كموصل أو شبه موصل والذي يحدد ذلك قطر الأنبوب ، والتوزيع الفراغي لذرات الكربون [33]، النوع الثاني هو الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران (Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) ، والتي تتكون من طبقات عديدة من صفائح الكرافين التي تترتب في أسطوانة متحدة المحور. توجد تسميات جديدة من CNT وهي الأنابيب النانوية الكربونية قليلة الجدران (Few-Walled Carbon Nanotubes (FWCNTs) [6] . والتي هي نوع خاص من MWCNTs التي تتكون من (٢-٦) طبقات من صفائح الكرافين ولها الشكل الهيكلية مشابه لـ SWCNTs لذا يمكن اعتبارها بنية وسيطة بين SWCNTs و MWCNTs ، حتى الآن تم الحصول على الطول لأكثر من ١٨ سم للأنابيب النانوية الكربونية احادية الجدار (SWNTs) [34]. يبلغ قطر CNT أحادي الجدار النموذجي (SWCNT) حوالي ١ نانومتر ، وبالنسبة للأنابيب النانوية متعددة الجدران (MWCNTs) يمكن أن يصل إلى ١٠ نانومتر ، بينما يبلغ قطرها حوالي ٤-٧ نانومتر [34].

**١-٣-٣- تصنيف الأنابيب النانوية الكربونية Classification of Carbon Nanotube**

تصنيف الأنبوب النانوي الكربوني وفقاً للعديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية مثل الكيرالية ، التوصيلية أو عدد طبقات الكرافين وفي الآتي موجز لهذه التصنيفات.

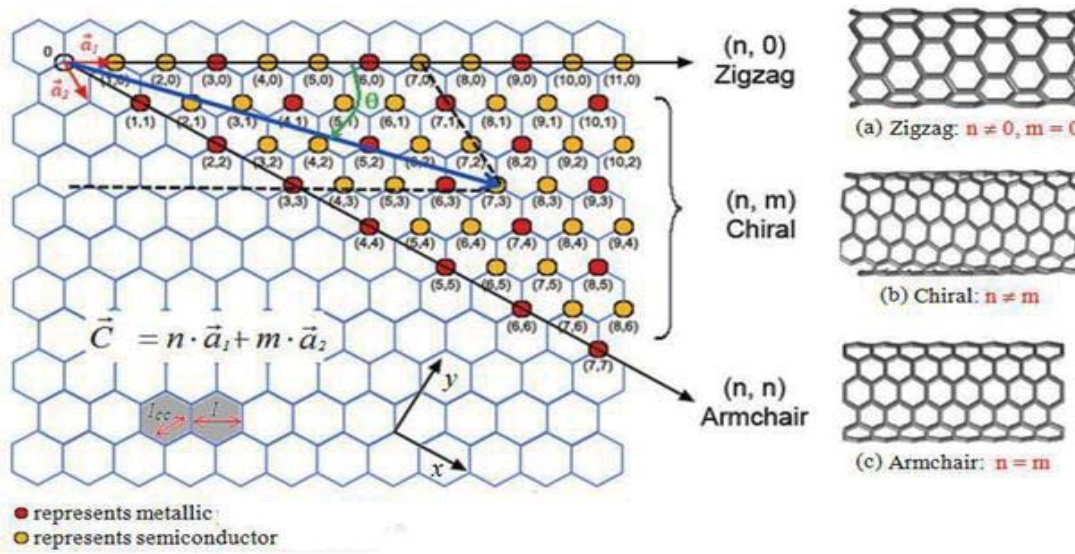
**١-٣-١- التصنيف الكيرالي Classification by Chirality**

لو افترضنا ان التركيب الانبوبي احادي الجدران فهو اذا متمثلا بصفيحة كرافين يمكن ان تلف بشكل اسطوانه وهناك العديد من الطرق التي يمكن بواسطتها تحقيق هذا النوع من اللف. من حيث المبدأ يضم نهايتين  $a_1$  ،  $a_2$  متكافئتين تتجه فراغياً في مستوي الكرافين . أن الأنبوب النانوي له تناظر حلزوني (Helicity) عندما تتجه التاصرات كربون – كربون بطريقة منهجية بحيث يؤدي

الى مسار حلزوني يلتف حوله الشكل الاسطواني، وان المتجة  $C_h$  لهذة النقاط هو مزيج خطي لمتجهي النقطة  $a_1$  و  $a_2$  والذي يمكن وصفه بالمعادلة الاتية:

$$C_h = na_1 + ma_2$$

وحيث ان  $(m, n)$  هي أعداد صحيحة، تحتوي على مؤشرات هامة للخصائص الإلكترونية لـ CNTs. سنتضمن نوعان من الأنابيب الغير كيرالية (Achiral) وهي الأنابيب ذات التوجة  $(n,0)$  و  $(n,n)$  وهي تتضمن التوجة المتعرج (zigzag)، او توجة ذراع الكرسي (armchair) على التوالي [33]، كما في الشكل (٧-١).



شكل (٧-١): تصنيف الأنابيب الكربونية حسب التوجة الكيرالي لذرات الكربون

### Classification by Conductivity

### ١-٣-٢- التصنيف حسب الموصلية

تشتمل الأنابيب النانوية الكربونية حسب الموصلية على نوعين هي موصلية واشباه موصلات ، يتأثران بشكل أساسي بالتركيب الانبوبي [35]. عندما يتم تحديد الكيرالية (chirality) حسب قيم  $(m, n)$ ، من الممكن رياضياً تحديد نوع الأنبوب النانوي الكربوني طبقاً لاثنين من الاحتمالات. الأول هو عندما يكون  $n-m$  مضاعفاً لـ ٣ و يسمى ذراع كرسي (armchair)، ثم تكون الأنابيب النانوية موصلية ، يشير الاحتمال الثاني إلى أن قيم  $n-m$  ليس مضاعفاً لـ ٣ و يسمى (zig-zag) أو (chiral)، إذن الأنبوب النانوي هو شبه موصل، كما في الشكل (٧-١).

## Classification by Layers

## ٣-٣-١- التصنيف حسب عدد الطبقات

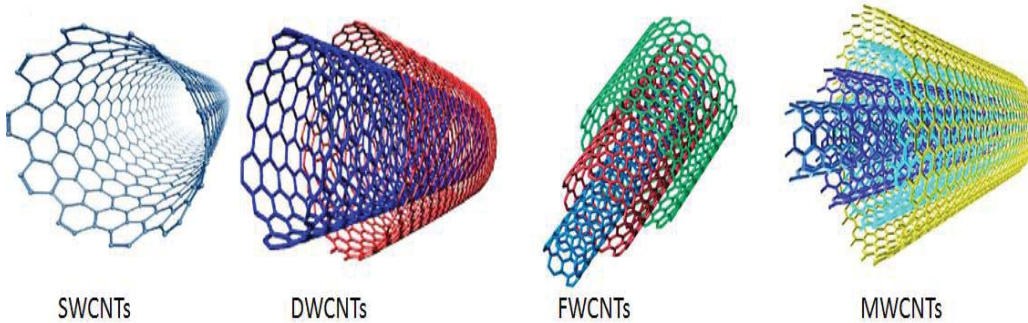
تعتمد أنواع التصنيف هذه على عدد طبقات الكرافين ، كما هو موضح في الشكل (٨-١)، والتي تشكل التركيب الانبوبي والتي تشمل عادة نوعين:

## ١-٣-٣-١- الأنابيب النانوية الكرافينية (gNT) Graphene Nanotube

وهي الأنابيب التي تحتوي على ست طبقات او اقل والتي تشمل الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار (Single-Walled Carbon Nanotubes) هذا النوع يتكون من طبقة واحدة من الكرافين (SWCNTs)، وفي السنوات الأخيرة ، تم تشخيص نوعين آخرين ، هما الأنابيب النانوية الكربونية مزدوجة الجدران (DWCNTs) Double-Walled Carbon Nanotubes والتي تتكون من طبقتين من الكرافين ، وأنابيب نانوية كربونية قليلة الجدران (Few-Walled Carbon Nanotubes) [36]. والتي تتكون من (٢-٦) طبقات من صفائح الكرافين.

## ٢-٣-٣-١- الأنابيب النانوية الكرافينية (GNT) Graphaite Nanotube

والتي تحتوي على اكثر من ست طبقات مثل الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران (Multi-Walled Carbon Nanotubes) يتم لف اكثر من ٦ طبقات من صفائح الكرافين لتشكيلها (MWCNTs).



الشكل (٨-١) : الاشكال المختلفة لانواع الأنابيب الكربونية النانوية

## ١-٤- الهياكل البلورية للأنايبب النانوية الكربونية

## Crystal Structures of Carbon Nanotubes

يمكن تعريف الأنايبب النانوية الكربونية بأنها صفائح من الكرافين يتم لفها من جانب إلى آخر لإنتاج هيكل اسطواني يشير هذا التعبير إلى تحويل المادة من ثنائية الأبعاد 2-D الى مادة ذات بعد واحد 1-D. يعتمد الشكلان المميزان على تأسيس فهم كامل للهياكل البلورية للأنايبب النانوية الكربونية ، والتي هي (SWCNTs و MWCNTs)، وما بينهما من تراكيب يمكن ان تعتبر وسطية. تتكون طبقة الكرافين من شبكة كربونية سداسية يمكن ان تلتف هذه التراكيب التي اقل ما يمكن ان يقال لها تراكيب مستوية وكيفية التوجة سيحدد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأنايبب النانوية الكربونية [38]. يتكون (SWCNT) من مستوى واحدة من الكرافين ، فأقل الصفائح المتكررة يمنع أو على الأقل يقلل من القدرة على الكشف عن التركيب الانبوبي احادي الجدران (SWCNTs). إن الأنايبب النانوية الكربونية متعددة الجدران (MWCNTs) ، التي هي عبارة عن العديد من الطبقات الأحادية الكرافينية المتكررة في نفس المركز مع أنصاف أقطار مختلفة تجعل معادلة براغ (Bragg equation) شديدة الحساسية لهذه البنى، وبالتالي إنشاء قمم نموذجية تظهر بوضوح مع الأنايبب النانوية الكربونية متعددة الجدران (MWCNTs) في حدود  $2\theta = 25.3^\circ$  ، مع معامل ميلر (Miller index) (002) وقيمة التباعد تساوي 0.35 نانومتر بين الطبقات الكرافينية. من الممكن أن شروط التحضير أو عملية التنقية لا تسمح بأن يتم عزل خيوط الأنايبب بشكل منفصل وهو امر طبيعي لكون قوى فاندرفالز الناتجة من ناصرات باي بين المستويات ترجح الكفة لصالح التجمعات الخيطية بهيئة حزم او تراكيب كروية [39]. وقد توصلت أبحاث أخرى إلى أن طرق تحضير الأنايبب النانوية الكربونية لها تأثير على درجة تبلور الأنايبب النانوية الكربونية النامية. على الاغلب التجارب العملية بينت ، ان بعد معاملة MWCNTs بمؤكسدات مختلفة ، لوحظ انخفاض واضح في أقطار الأنايبب النانوية على طول جدران التركيب الانبوبي، كما ان حجم الجسيمات (البلورية) المحسوب بواسطة قانون براغ (Bragg's law) ومعادلة شيرر (Scherrer equation) يزيدان حسب نوع المؤكسدات [39-40].

## ١-٥- طرق تحضير الأنابيب النانوية الكربونية

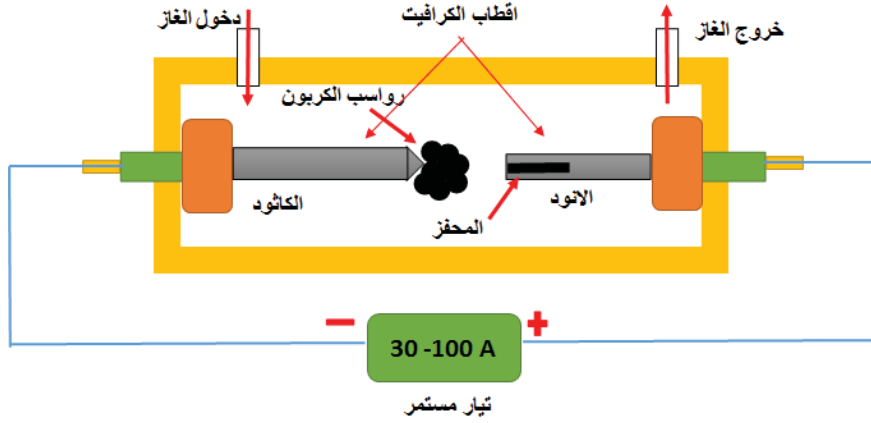
**Methods of carbon nanotube synthesis**

إن الطرق الرئيسية التي يتم فيها نمو الأنابيب النانوية الكربونية تتضمن أربعة أنواع تستخدم للإنتاج على نطاق واسع ، نلاحظ أنه ، في جميع تقنيات التخليق المستخدمة لإنتاج CNT ، يعتبر تنقية المنتج عنصراً أساسياً يؤثر على التكلفة الكلية والجودة، ومع ذلك فإنها تنتج جميعاً العديد من النواتج الثانوية التي تحتاج جميعها إلى عملية ازالة او تنقية.

**Arc-Discharge Method****١-٥-١- التفريغ بالقوس الكهربائي**

الشكل (١-٩) يمثل الشكل العام لهذه التقنية هي واحدة من أقدم الطرق لإنتاج الفولورينات و أنابيب الكربون النانوية [41-42]. تتضمن تمرير تيار كهربائي مباشر (DC) من ٥٠ إلى ١٠٠ أمبير، بين قطبين من الكرافيت اللذين يوضعان بمسافة بينهما تصل الى (1mm) يتم وضعهما في جو خامل (يستخدم غاز الهليوم) [42]. يعتمد الانتاج العالي للكربون النانوي على تجانس قوس البلازما و درجة حراره القطبين الكهربائيين مما يمكن انتاج أنابيب كاربون نانوية متعددة الجدران عندما تكون اقطاب الكرافيت لاحتوي على محفز اما أنابيب الكربون النانوية احادية و قليلة الجدران فيحصل عندما تجهز اقطاب الكرافيت بمواد حفازة.

عادة ما تكون أنابيب الكربون النانوية الناتجة ذات اقطار تتراوح من (0.6 إلى 1.4) نانومتر لجسيمات أحادية الجدار (SWCNTs)، وأكثر من هذه القيمة للأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران (MWCNTs). بشكل عام ، تعتمد أنواع وخصائص المنتج على العديد من العوامل مثل تركيز المحفز وضغط الغاز الخامل والتيار الكهربائي، ربما تمثل نوع المنتج احد اهم عيوب هذه التقنية من خلال إنتاج خليط من المكونات كما ان هناك حاجة إلى كمية كبيرة من الطاقة لإنتاج الأنابيب النانوية المستخدم في هذه الطريقة .



شكل (٩-١): الاجزاء التركيبية الاساسية لمفاعل التفريغ الكهربائي

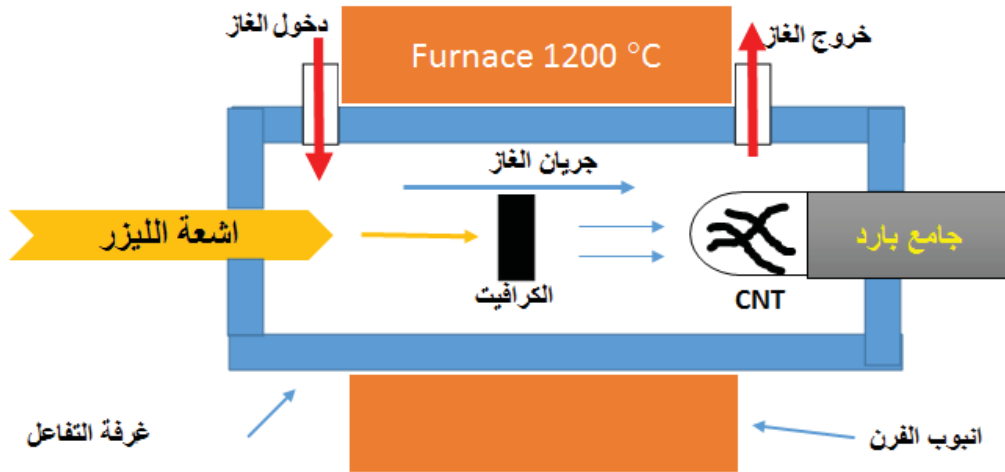
### Laser Ablation Method

### ١-٥-٢- التبخير بالليزر

الطريقة الثانية لإنتاج الأنابيب النانوية الكربونية (CNT)، عالية الجودة من بلازما الكربون تستخدم شعاع الليزر الياقوت YAG أو ليزر CO<sub>2</sub> حيث تعمل نبضات الليزر المكثفة على إزاحة الكرافيت كمصدر للكربون [43] وهي تشبه الى حد كبير تقنية التفريغ الكهربائي.

الشكل (١٠-١) يمثل التركيب العام للمفاعل وفيه يثبت الكرافيت في فرن أنبوب الكوارتز ويسخن الى ١٢٠٠ درجة مئوية مع جو غاز خامل مثل الهليوم ، فيتم تكثيف الابخرة من خلال جامع بارد مما يؤدي إلى تكثيف البخار بسرعة في مجموعات كبيرة، تحفز الجسيمات المعدنية نمو الأنابيب النانوية احادية الجدار SWCNTs في عمود البلازما ، ولكن يتم تشكيل العديد من المنتجات الثانوية في نفس الوقت. وفي غياب المحفزات يؤدي الى تكوين الأنابيب النانوية متعددة الجدران MWCNTs. تنمو الجزيئات الأنبوبية إلى أنابيب نانوية أحادية الجدار حتى تصبح جسيمات المحفز كبيرة جدا ، أو حتى تبرد الظروف بدرجة كافية بحيث لا يمكن للكربون أن ينتشر عبر سطح جسيمات المحفز. ومن الممكن أيضاً أن تصبح الجزيئات مغلفة بطبقة كربونية بحيث لا يمكنها امتصاص المزيد منها وتتوقف الأنابيب النانوية عن النمو [44]. وتفاوت درجة الحرارة ، يمكن تنويع تركيبة المحفز وغير ذلك من العوامل التي تتحكم في قطرها وطولها ميزة هذه الطريقة هي تقنية انتاج أنابيب نانوية احادية الجدار SWCNT عالية الجودة.

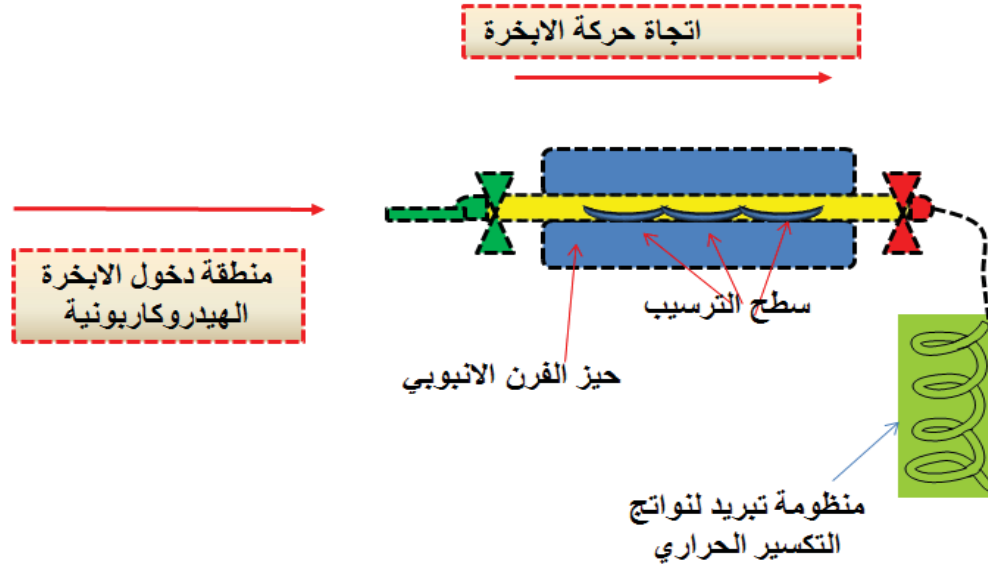




شكل (١٠-١): مفاعل الليزر المسلط

### ٣-٥-١- الترسيب الكيميائي للبخار Chemical Vapor Deposition (CVD) Method

يبين الشكل (١١-١) رسم تخطيطي للمجموعة المستخدمة في نمو CNT باستخدام طريقة الترسيب الكيميائي للبخار CVD في أبسط صورها، ان هذه الطريقة توفر أفضل فرصة للحصول على عملية يمكن التحكم فيها للإنتاج الانتقائي للأنابيب النانوية ذات الخصائص المحددة مسبقاً [42]. تتضمن العملية تمرير بخار هيدروكربوني خلال فترة زمنية تتراوح عادة بين ١٥-٦٠ دقيقة من خلال مفاعل أنبوبي حيث يوجد عامل مساعد للترسيب عند درجة حرارة مرتفعة بدرجة تتراوح بين ٦٠٠-١٢٠٠ درجة مئوية وهي تكفي لتكسير الاواصر الهيدروكربونية في حالة الهيدروكربون السائل (البنزين ، الكحول ، إلخ) ، يتم تسخين السائل في حيز خاص ويتم امرار غاز حامل من خلاله ، والذي بدوره يحمل بخار الهيدروكربون إلى منطقة الترسيب. في حالة استخدام هيدروكربون صلب كمصدر لـ CNT ، يمكن الاحتفاظ به مباشرة في منطقة درجة الحرارة المنخفضة لأنبوب التفاعل [45].

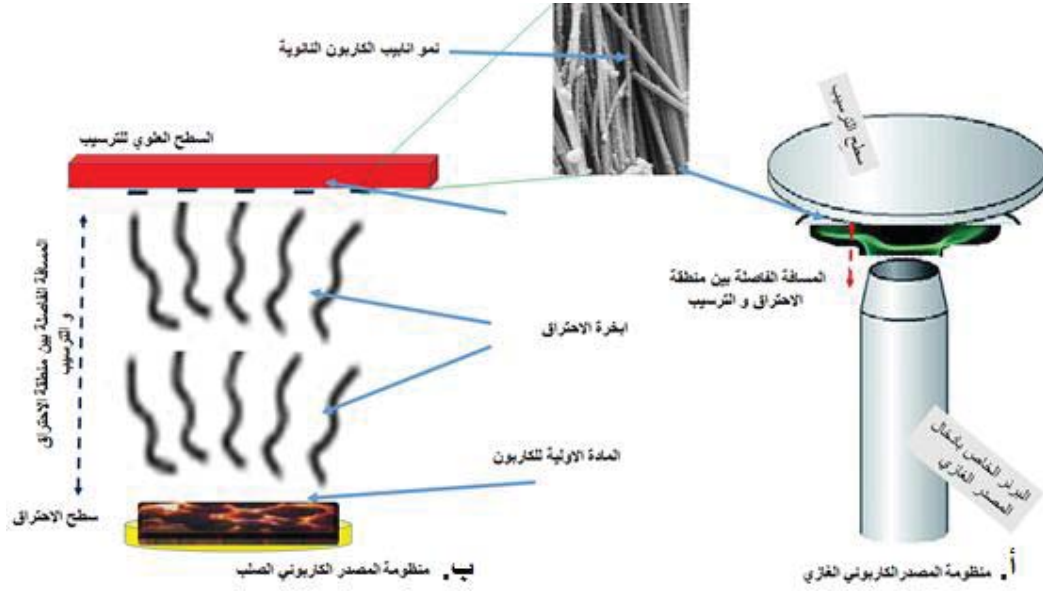


شكل (١١-١) : المكونات الاساسية لمفاعل الترسيب الكيميائي للبخار

## Flame Method

## ١-٥-٤- طريقة اللهب

إن تقنية اللهب (Flame Tecqnics) توفر إمكانية أخرى فعالة لتخليق الأنابيب النانوية الكربونية CNT [46]، إن تركيب اللهب من الأنابيب النانوية الكربونية (CNTs) طريقة مبتكرة وذات كفاءة في استخدام الطاقة، ومنخفضة التكلفة حققت تطوراً كبيراً في العقد الأخير كما انها توفر حلاً اقتصادياً للإنتاج الضخم من الأنابيب النانوية الكربونية CNT [47]. بالمقارنة مع الطرق التقليدية ، على عكس الطرق الأخرى التي تستخدم مصدر حراري منفصل عن مصدر الكربون ، ينتج تخليق اللهب كلا من مصدر الحرارة والكربون من الوقود نفسه. بمجرد اشتعال الشعلة ، يتم توليد كل من الحرارة ومصدر الكربون ويتم إنتاج درجة الحرارة المثلى للتخليق تلقائياً [47]. ربما تم ملاحظة أول التراكيب الشبيهة بالأنابيب النانوية باللهب في الخمسينات ، وخلال العقدين الماضيين كانت هناك تقارير عرضية من هياكل أنابيب الكربون النانوية [48]. في السنوات الأخيرة Saito [49] ، و Merchan-Merchan [50] قاموا بشكل مستقل بعمل دراسات أكثر تفصيلاً لتشكيل الأنابيب النانوية الكربونية في اللهب. تستخدم طريقة اللهب المواد الموجودة في الغاز أو السائل في مفاعلات سابقة المزج أو غير الممزوج والتي تعد لهذا الغرض مثل الإيثان والإيثيلين والأسيتيلين والبروبان، يمكن تصنيف طريقة اللهب تبعاً لطبيعة خلط الوقود والأكسدة إلى ثلاثة أنواع: الممزوج ، والغير ممزوج (الانتشار) ، والهمزج جزئياً، إن العوامل التي تؤثر على طبيعة وإنتاجية الأنابيب النانوية الكربونية هي معدلات تدفق الغاز ، طبيعة المحفز ، الوقود الجزيئي ، درجة حرارة اللهب و زمن النمو [48]. يظهر نظام اللهب في الشكل (١٢-١)



الشكل (١-١٢) : المنظومة (أ) الغازية و (ب) الصلبة لترسيب أنابيب الكربون النانوية باستخدام تقنية اللهب

## ٦-١- العوامل المؤثرة على نمو الأنابيب النانوية الكربونية The Parameter of CNTs

### The Technique

#### ١-٦-١- التقنية

كما بينا سلفا توجد اربع طرق لتحضير الأنابيب النانوية الكربونية هي التفريغ القوسي [11]Arc discharge، و التبخير بالليزر [12] Laser ablation، ترسيب البخار الكيميائي [10] Chemical Vapour Deposition (CVD)، ترسيب اللهب الكيميائي [13] Chemical Flam Deposition، حيث ان لكل طريقة من هذه الطرق مزايا تميزها عن الباقي والتي تتعلق بطبيعة الطريقة والتقنيات المستخدمة ودرجة التعقيد والشروط المطلوبة لتنفيذها هذا بالإضافة الى كمية المنتج ونوعه ونقاوته، تتميز طريقة التفريغ القوسي Arc discharge نتيجة امرار التيار الكهربائي بين قطبين من الكرافيت تحت جو خامل (الأركون والهيليوم) حيث تنتج أنابيب نانوية اكثر انتظاما تركيبيا، وذات طول (٤-٥) مايكرومتر، وقطر (١-٣) نانومتر، يمكن أن تنتج بسهولة أنابيب الكربون النانوية احادية الجدران SWCNTs. وفي حالة عدم استخدام عامل مساعد فانه ينتج أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران MWNTs. أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران MWCNTs واحادية الجدران SWCNTs لديها عيوب هيكلية قليلة، و MWCNTs تنتج دون محفز وتمتاز ببلورية عالية، الضغط المسلط يتراوح (50-7600) Torr، حيث تعطي كمية منتج عالية تصل الى 90% [51]. ومن عيوب هذه الطريقة، تعتمد هذه

العمليات على تبخر ذرات الكربون في درجات حرارة تزيد عن 3000 درجة مئوية، وتحتاج إلى كمية كبيرة من الطاقة هذه الكمية الضخمة من الطاقة ليست مكلّفة فحسب ، بل هي أيضاً غير اقتصادية بالنسبة للإنتاج على نطاق واسع لأنها تتطلب أشعة الليزر، على الاغلب تميل الأنابيب إلى أن تكون قصيرة مع أحجام واتجاهات عشوائية.

اما بالنسبة لطريقة تسليط الليزر Laser ablation حيث تنتج الأنابيب النانوية احادية الجدار SWNTs بنقاوة عالية جداً وخالية من العيوب، ذات طول (30- 50) مايكرومتر، وبقطر (1- 2) نانومتر، وذات نقاوة عالية جداً، تصل كمية المنتج الى 65%. وذات ضغط Torr (-200) (750) [52].

اما ترسيب البخار الكيميائي (CVD) Chemical vapour deposition يعتبر من أفضل الطرق من الناحية الاقتصادية ودرجات حرارة مقارنة بالطرق السابقة لإنتاج الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار SWCNTs عالية النقاء، وكذلك انتاج الأنابيب النانوية متعددة الجدران وثنائية الجدران، الاطوال للأنابيب تتراوح (50- 70) مايكرومتر، والاقطار (6, 0- 4) نانومتر، ومتعددة الجدران ذات قطر (10- 200) نانومتر، تمتاز بنقاوة عالية وكمية منتج عالية تصل الى 100%، ويمكن استخدام المصدر الكربوني غاز او سائل او صلب [53]. ومن عيوب هذه الطريقة ، تكون البنية البلورية اقل احكاما من طريقة تسليط الليزر والتفريغ القوسي ، وذات عيوب هيكلية.

اما طريقة الترسيب الكيميائي للهب (CFD) Chemical Flam Deposition تتمتع عمليات اللهب بمزايا عديدة مثل التكاليف المنخفضة. وبالتالي ، فإن عملية اللهب هي واحدة من الخيارات المتوقعة لإنتاج CNTs بطريقة فعالة من حيث التكلفة، تنتج الأنابيب النانوية الكربونية احادية الجدار SWCNTs ، وكذلك الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدار MWCNTs ، وذات طول يصل الى 30 مايكرومتر وذات اقطار مختلفة [54]. تم إنتاج الكربون الأسود والفوليرين مع CNT بالفعل باستخدام عملية اللهب وتم منع تكون الكربون الاسود والفوليرين من خلال ادخال محفزات لأن الفولورين والكربون الاسود يتكون بدون محفزات وهي بحد ذاتها توفر الدافع لدراسة عملية اللهب لتكوين الأنابيب النانوية بصورة أكثر ، ومن عيوب هذه الطريقة ان الأنابيب النانوية قد تكون محتوية على أنابيب متشابكة ومتفرعة .

## ١-٦-٢- درجة الحرارة

## Temperature

تعتبر درجة الحرارة أحد المعايير المهمة التي تتحكم في نمو الأنابيب النانوية الكربونية بغض النظر عن التقنيات المستخدمة لهذا الغرض، التفاعلات الغازية لطريقة اللهب المسؤولة عن ترسب الكربون ماص للحرارة وبالتالي يفضلها ارتفاع درجة الحرارة (حوالي ١٠٠٠ كلفن). توفر بيئة اللهب مصدرًا كاملاً للحرارة وبالتالي فإن الدرجة الحرارة العالية هي احد الامور المثالية لنمو الأنابيب النانوية الكربونية CNT ، ومع ذلك يُظهر تأثير درجة الحرارة داخل اللهب تباينًا كبيرًا يتراوح بين 2000K ~ بالقرب من مقدمة اللهب إلى المناطق الأكثر برودة إلى 800K ~ وبالتالي ، يجب استكشاف المناطق المناسبة من اللهب من أجل نمو أنابيب الكربون النانوية . وكذلك حاولوا وصف تأثير درجة الحرارة على نمو CNT في اللهب [11]. تمثل عملية التحلل للهيدروكربونات أهم خطوة في عملية تكوين الهياكل الأنبوبية النانوية ، والتي تؤثر على طول الأنابيب النانوية المنتجة وقطرها هو تشوه الانبوب النانوي الكربوني ونوعه وخصائصه [55]. تعمل درجة الحرارة ، بالإضافة إلى التأثير على تحلل المصادر الكربونية ، وكذلك على تنشيط المحفز وتجعله أكثر فعالية في زيادة تخليق نوع معين من الأنابيب النانوية الكربونية عن طريق تحويل المحفز إلى قطر صغير من بضعة ميكرومتر إلى نانومتر في درجات حرارة عالية ، وبالتالي فإن نشاط المحفزات يتناقص مع انخفاض درجات الحرارة [56]. بشكل عام ، مما يدل على أن النمو النموذجي الذي تمثله المحفزات وأفضل تحلل لمصادر الكربون يكون أكثر نشاطاً في درجات الحرارة المرتفعة ، مما يؤدي إلى نمو أفضل للـ CNT. تشير الكثير من الدراسات أنه في درجات الحرارة المرتفعة ، ينتشر المحفز إلى مساحة كبيرة افضل مما هي عليه بشكل تكتلات لزيادة مساحة نمو الأنابيب النانوية الكربونية CNT. بالإضافة إلى أن تعزيز مصادر تحلل الكربون يؤدي إلى مزيد في عدد الطبقات [57]، الأمر الذي يؤدي بدوره إلى نمو SWCNTs مع MWCNTs وبالتالي ، يتم إنتاج CNTs بكثافة عالية في درجات حرارة عالية [58]. فكلما زادت درجة الحرارة ، تنخفض قابلية ذوبان الكربون في المحفز ، و يترسب المزيد من الكربون لتكوين أنابيب كربونية نانوية بدرجة أعلى من الكرافيت، وفي درجات الحرارة المنخفضة ، هناك زيادة في ترسب الكربون الغير متبلور هذا هو السبب في أن ارتفاع درجة الحرارة مهم لأنه يعزز من انتشار الكربون من خلال الجسيمات مما سيزيد من معدلات النمو. بالإضافة إلى ذلك ، يعتقد أنه يساعد على تكوين جسيمات متناهية الصغر؛ لأنه يزيد من الطاقة السطحية. حيث نلاحظ أن العيوب والشوائب المصاحبة للأنابيب النانوية CNT تقل مع زيادة درجة الحرارة [59]. يمكن ملاحظة أن درجات الحرارة المرتفعة تؤدي إلى زيادة عدد الأنابيب النانوية الكربونية ، تتحسن الأنابيب النانوية والكثافة

والطول CNTs ، لأنها أقل عيوباً وأن عدد الشوائب قليلة نسبياً عند مقارنتها مع CNTs في درجات الحرارة المنخفضة. ومع ذلك ، يتم تحقيق أفضل CNTs في أعلى درجة حرارة .

### Catalyst

#### ١-٦-٣- العامل المساعد

تم استخدام عناصر مختلفة كنواة لنمو الترسبات الكربونية عليها على سبيل المثال الحديد والنيكل والكوبلت في تقنيات تصنيع أنابيب الكربون النانوية ومن ضمنها تقنية اللهب وهي اما تستخدم بصورة منفردة او بهيئة سبائك من هذه المعادن مثل النحاس والزنك . يمتلك Fe أعلى نقطة انصهار (1800 ~ كلفن) بين محفزات الفلزات الانتقالية وبالتالي تم استخدامه بنجاح لتخليق الأنابيب النانوية احادية الجدار SWNTs . أظهرت النتائج أيضاً أن تأثير المحفز على الأنابيب النانوية الكربونية قد يكون مرتبطاً بطبيعة المحفز وقابلية نمو الكربون في المحفز. ان الآلية المقترحة لتشكيل جزيئات النانو المحفز بشكل عام تخلق مجموعة واسعة من الأحجام والاشكال الهندسية التي تحددتها مختلف العوامل ، مثل درجة الحرارة ، الطبيعة الكيميائية للوسط. لذلك فإن المحفزات القائمة على النيكل يسهل تحفيز تخليق الأنابيب النانوية الكربونية المتعددة الجدران [60].

### Carbon source

#### ١-٦-٤- المصدر الكربوني

استخدام مجموعة متنوعة من المواد الأولية الهيدروكربونية الغازية والسائلة والصلبة لإنتاج الأنابيب النانوية من خلال التحلل الحراري بوجود محفزات او بعدمها. يختلف نوع مصادر الهيدروكربون من غازات خفيفة مثل  $C_2H_4$  و  $C_2H_2$  إلى سوائل عطرية أثقل مثل البنزين [61]. يتم تبخير مصادر الكربون قبل الدخول إلى حيز التفاعل. لتجنب أكسدة الكربون ، يبقى الحيز خالي من الأكسجين أثناء عملية التحضير. بشكل عام ، يتم توفير تدفق الغاز الناقل (الخامل) المستمر إلى غرفة التفاعل. النيتروجين والهيليوم والأرجون هي الأكثر استخداماً لخلق جو خامل [62]. على الرغم من استخدام بعض مصادر الكربون البسيطة الأخرى مثل الفوليرين [58] ، بقايا الإطارات [43] ، والهيدروكربونات [63]. فإن مساهماتهم في إنتاج CNT تحتاج إلى مزيد من الفهم والتحقيق.

تقنية التفريغ بالقوس الكهربائي (Arc-Discharge) و تسليط الليزر (Laser ablation) تستخدم على الاغلب المصدر الكربوني المستخدم في هذه الطريقة هو إما الكرافيت بالنسبة إلى تخليق الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران (MWCNTs) أو خليط من الكرافيت و المحفز من أجل تخليق الأنابيب النانوية احادية الجدار (SWCNTs) [11-12].

اما تقنية الترسيب البخار الكيميائي (CVD) Chemical Vapour Deposition حيث يعتمد تخليق الأنابيب النانوية الكربونية على الانحلال الحراري للهيدروكربونات على المحفز أو بدون محفز، عادةً ما يكون مصدر الكربون عبارة عن مادة هيدروكربونية، وربما يكون غازاً مثل الأسيتيلين أو الإيثيلين أو سائل مثل أنواع مختلفة من الكحول، أو صلب مثل الكرافيت [10].

و تقنية الترسيب اللهب الكيميائي Chemical Flam Deposition تستخدم طريقة اللهب المصادر الكربونية الموجودة في الغاز أو السائل فقط في المفاعل والذي يعدل لهذا الغرض مثل الإيثان والإيثيلين والأسيتيلين والبروبان. ولذلك، توجد حاجة قوية لإنتاج الأنابيب النانوية الكربونية من مواد خام منخفضة التكلفة نسبياً مثل الفحم وفضلات المواد الكربونية الأخرى من أجل جعل إنتاج الأنابيب النانوية الكربونية قابلة للتطبيق على نطاق صناعي [13].

## Coal

## ٧-١- الفحم

يُعد الفحم من وسائل إنتاج الطاقة الرئيسيّة في العالم، كما يُعدّ مقياساً لتطوّر الدول وتقدمها، يتكوّن الفحم بشكلٍ أساسي من عنصر الكربون مع وجود بعض العناصر الأخرى مثل الهيدروجين والكبريت، يُوجد ثلاثة أنواع أساسية من الفحم حسب طريقة التكوّن ونوعيّة المواد الموجودة فيه وهما: الفحم الحجري، والفحم النباتي، والفحم الحيواني [64].

إذا يتكون الفحم في تفاعل كيميائي عند درجة حرارة منخفضة نسبياً فإنه يكون بشكل كتل سوداء، وتعتمد خواصه على المادة المحضّر منها وظروف تكونه. وتحتوي الأنواع المختلفة من الفحم على كميات من الشوائب التي تؤثر في خواصه، والواقع أنه من الصعب التأكد عما إذا كانت هذه الشوائب توجد مختلطة بالكربون أم أن بعضها يرتبط به ارتباطاً كيميائياً. ومن المعلوم ان عملية تحمّ اي مادة ما تتم على مراحل سواء تم هذا التفاعل بطريقة صناعية او في الطبيعة [65]. وبما أن الفحم رخيص ومتوفر بشكل طبيعي مقارنة بالمواد الأخرى المشتقة، مثل الكرافيت والميثان أو غيرها من المواد الهيدروكربونية. حيث تم استخدام مصدر كربوني صلب ولأول مرة في إنتاج الأنابيب النانوية الكربونية بطريقة الترسيب الكيميائي للهب وهو الفحم. حيث تم تصنيع تقنية الترسيب الكيميائي للهب محلياً. سوف يتم التطرق لهذه التقنية في الفصل الثاني من الجزء العملي.

٧-١-١- الفحم الحجري : هو عبارة عن صخر رسوبي ذي لونٍ أسود أو بني، ويمتاز باحتوائه على الكربون بنسبة ٩٠٪ من مكوناته، وهو أكثر الأنواع انتشاراً في القشرة الأرضية؛ حيث يتواجد على شكل طبقةٍ بين طبقات الصخور الرسوبية الأخرى مثل الصخور الطينية والصخور الرملية.

يتكوّن الفحم الحجري نتيجة تجمعات لبقايا عضوية ولاعضوية اندثرت عبر مدا السنين ، ومع زيادة الطبقات فوقها يزداد الضغط والحرارة فيتغيّر التركيب الكيميائي للبقايا بفعل البكتيريا اللاهوائية التي تحلّل المركبات العضوية بشكلٍ جزئي؛ حيث يتركز فيها عنصر الكربون ويتم التخلّص من عنصري الأكسجين والهيدروجين، وتسمّى في هذه المرحلة "الخث". مع استمرار زيادة الضغط والحرارة وزيادة المسافات التي تدفن فيها فإنّ نشاط البكتيريا يتوقف ويزداد تركيز الكربون فيها، وفي هذه المرحلة يُسمّى الناتج بـ "الفحم الحجري البني" [65].

١-٧-٢- الفحم النباتي : يُعدّ الفحم النباتي من أنواع الفحم المنتشرة في العالم، وهو عبارة عن مادةٍ سوداء سريعة الاشتعال من غير ملوثاتٍ حيث لا تزيد نسبة الرماد عن ١٪ فقط، وهو خالٍ من الكبريت. يتم إنتاج الفحم النباتي بحرق الأخشاب بمعزلٍ عن الهواء، حيث يتركز فيه عنصر الكربون ويظهر ذلك من خلال اللون الأسود، وهو أخف من الفحم الحجري لأنه يفقد الكثير من الماء وتحوّل إلى مساماتٍ بينما الفحم الحجري تتركز فيه المواد المعدنية [66].

١-٧-٣- الفحم الحيواني : هي مادة حبيبية مسامية سوداء، ناتجة من تقم عظام الحيوانات. يختلف تكوينها حسب نشأتها. تتكون أساساً من فوسفات ثلاثي الكالسيوم أو هيدروكسيل الأباتيت -57 80%، كربونات الكالسيوم 6-10% والكربون النشط 7-10% تستخدم بشكل رئيسي للترشيح وإزالة الألوان من السوائل [67].

### ١-٨-١- خواص أنابيب الكربون النانوية Properties of Carbon Nanotubes

في السنوات الأخيرة ، جذبت الأنابيب النانوية الكربونية اهتماماً كبيراً بسبب خصائصها البنيوية والميكانيكية والإلكترونية الفريدة [35].

#### ١-٨-١- الخصائص الكهربائية للأنابيب النانوية الكربونية

### Electrical Properties of Carbon Nanotube

الأنابيب النانوية الكربونية تبدي خصائص موصلة فريدة من نوعها وعملياً كانت النتائج العملية تثبت بأن الاختلافات الهندسية الحاصلة على التركيب الانبوبي خلال مراحل الترسيب مثل العيوب ، والتشوهات ، والأقطار المختلفة ودرجة تبلور البنية الأنبوبية تؤثر بشكل كبير على الخواص الإلكترونية للأنابيب النانوية الكربونية [35]. أنابيب الكربون النانوية احادية الجدار (SWNT) على الاغلب موصلة وذات مقاومات نوعية تتراوح من  $0.34 \times 10^{-4}$  إلى  $1 \times 10^{-4}$  اوم . سم [68]. وبالنظر إلى ترابط ذرات الكربون في الأنابيب النانوية الكربونية



، مرتبة في شبكة سداسية ، فإن كل ذرة كربون مرتبطة ارتباطاً تساهمياً بثلاث ذرات كربون عبر تهجين  $sp^2$ .

وهكذا ، يبقى إلكترون التكافؤ الرابع حراً ، ويتم تحريك هذه الإلكترونات الحرة على جميع الذرات وتساهم في الطبيعة الكهربية للـ CNTs. وبالتالي ، يمكن أن تكون الأنابيب النانوية الكربونية قابلة للتوصيل أو شبه موصلة وهذا يعتمد على الخاصية الكيرالية [69] ، وتكون أنابيب الكربون أحادية الجدار (SWCNTs) شبه الموصلة عادة من النوع p (Positive) [70] وقسم منها موصل . تتكون أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (MWCNTs) من العديد من أنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار (SWCNTs) وبالتالي فان الصفة الي يظهرها المتعدد الجدران يكون محصلة لطبيعة الجدران الاحادية [71].

### ١-٨-٢- الخواص الميكانيكية لأنابيب الكربون النانوية

#### Mechanical Properties of Carbon Nanotubes

تعتبر الأنابيب الكربونية النانوية هي أقوى وأقوى المواد التي تم اكتشافها من حيث قوة الشد ومعامل المرونة على التوالي. هذه القوة تنتج من الروابط التساهمية التي تكونت بين ذرات الكربون الفردية. وبسبب روابط C-C ، من المتوقع أن تكون الأنابيب النانوية الكربونية قوية للغاية على طول محاورها [72]. وقد أظهرت دراسة أنابيب الكربون النانوية (CNTs) تحت المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) أن هذه المواد مرنة [73] وبدرجة كبيرة جدا. أجريت الحسابات النظرية في وقت سابق للتنبؤ في الخصائص الميكانيكية لـ (CNTs) [71]. أول محاولة لتحديد معامل يونغ (Young's Modulus) لأنابيب الكربون النانوية MWCNTs تم تنفيذها من قبل Treacy ومجموعة البحثية الذين قاموا بقياس اتساع الاهتزازات الحرارية في الأنابيب النانوية الكربونية تحت TEM وأثبتوا أن الأنابيب النانوية تمتلك متوسط معامل يونغ  $Y = 1-1.8 \text{ TPa}$  [74]. قامت مجموعات بحثية مختلفة بقياسات مباشرة لقوى انحناء MWCNTs كدالة داخل مجهر القوة الذرية (AFM) [75].

#### Applications of CNTs

#### ١-٩- تطبيقات الأنابيب الكربونية النانوية

البنية الاستثنائية أظهرت خصائص الأنابيب الكربونية النانوية و باهمية كبيرة، فالشكل احادي البعد، والقدرة على التجميع بهيئة خصل و وجود فجوات داخلية والاستقرار الكيميائي كلها تعطي امكانات كبيرة للاستخدام في العديد من التطبيقات وفيما يلي بعض منها.

## ١-٩-١- متحسسات

## Sensors

يُنظر إلى الأنابيب النانوية الكربونية CNTs على نطاق واسع على أنها عناصر استشعار طبيعية، توفر بنية أسلاك متناهية الصغر تم تحديدها مسبقاً على أنها توفر حساسية عالية، يمكن استغلال العديد من جوانب خصائص الأنابيب النانوية الكربونية CNT مثل المتحسسات الكهربائية و المتحسسات الغازية و متحسسات الضغط و متحسسات الضوء . المبين سلفاً تتميز بانها على شكل دوائر إلكترونية صغيرة الحجم ، واستهلاكها للطاقة منخفض. إذ تم دراسة أجهزة استشعار MWCNT المستندة إلى الغازات مثل الامونيا وثنائي اوكسيد النتروجين حيث تعتمد مستشعرات الغاز التي تعمل مع CNTs على اتصال بين قطبين من المعادن بشكل دقيق. في عام ٢٠٠٠ ، Kong وفريقه البحثي أظهر على سبيل المثال أن اشباه الموصلات للأنابيب النانوية احادية الجدار SWCNT تزيد أو تقل من توصيلها عند تعرضها لثنائي اوكسيد النتروجين NO<sub>2</sub> أو غاز الامونيا NH<sub>3</sub> على التوالي [8] . تعزز المستشعرات استجابة سريعة (إلى أقل من دقيقة واحدة) يمكن ان تنسب إلى المساحة السطحية الكبيرة للـ CNT . ومع ذلك فإن الميزة الأكثر بروزاً هي حقيقة أنه يعمل في درجة حرارة الغرفة. الاستشعار المقترح من قبل Kong وفريقه البحثي يفترض ان تعمل في درجة حرارة الغرفة بحساسية تصل إلى ١٠<sup>-٢</sup> ، في حين أنها يمكن أن تتحسن في ساعة واحدة عند التلدين عند ٢٠٠ درجة مئوية أو في ١٢ ساعة إذا تركت في درجة حرارة الغرفة تحت تدفق الأركون النقي . حيث من المحتمل أن تكون مساحة السطح العالية التي تمنح المستشعر المرتكز على الأنابيب النانوية CNT استجابة سريعة [8] . في عام ٢٠٠٠ ، أظهر Collins مع مجموعة من الباحثين أن الأنابيب النانوية SWCNTs حساسة للغاية للأوكسجين [76]. جربت مجموعة من مركبات SWCNT ووجد بانها ليست حساسة للأوكسجين ، وأن الأركون أو الهيليوم أو النيتروجين ليس لهما تأثير ملحوظ على المنشطات.

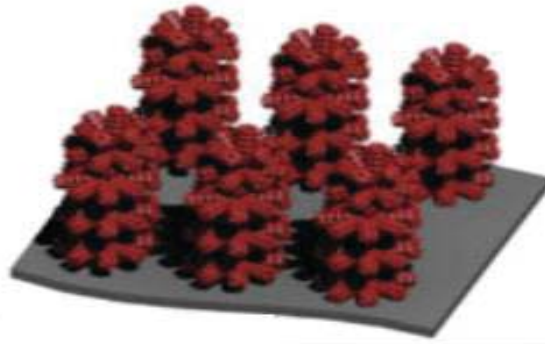
بشكل عام تكون المستشعرات القائمة على CNT المحملة بالمعادن أكثر حساسية من تلك المستندة إلى CNTs لوحدة لمجموعة واسعة من الغازات والأبخرة [77]. قد يكون دمج CNT مع مواد أخرى في مستشعر مفيداً ليس فقط لتحسين حساسية CNT الجوهرية ، ولكن لتحسين الخصائص الأخرى أيضاً، بدلاً من بناء مستشعر حيث يتم تحسين ميزات استشعار CNT على سبيل المثال ، (الحساسية أو الانتقائية) عن طريق تكوين مترابك مع مواد أخرى (مثل الجسيمات النانوية المعدنية ، أو الزيوليت)، ومع ذلك ، فقد أظهرت الدراسات الحديثة التي أجريت في العقد الماضي أن أجهزة الاستشعار التي تجمع أكاسيد المعادن مع CNTs يمكن أن تعمل بالفعل في درجات حرارة منخفضة ، حتى في درجة حرارة الغرفة [78].

## ١-٩-٢- بطارية ايون الليثيوم

## Lithium-ion Batteries (LIBs)

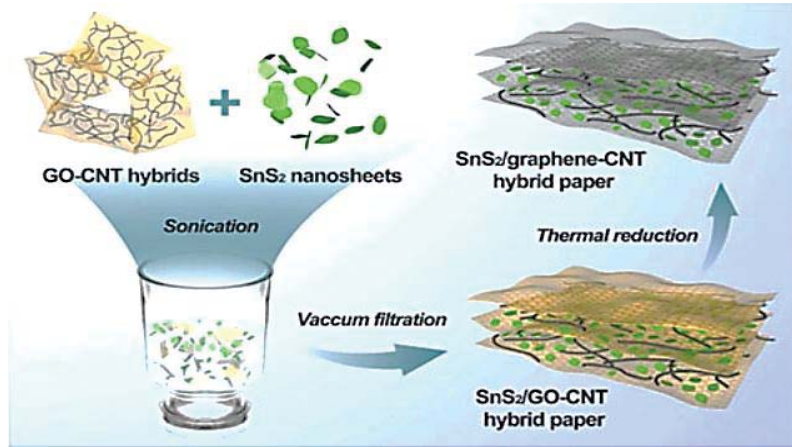
لقد اجريت العديد من البحوث على CNTs فيما يتعلق بتبادل أيونات الليثيوم والإمتصاص والانتشار ، من الناحية النظرية والتجريبية. واقترحت أن ذرات الليثيوم يتم تخزينها في مواقع مختلفة على CNTs. كما أظهر المزج الفيزيائي بين CNT / graphene قدرة أولية عالية ٤٣٩ مللي أمبير والذي يمكن أن يعزى الأداء الكهروكيميائي الجيد إلى البنية النانومترية الثلاثية الأبعاد المتجانسة وتأثير المزج بين صفائح الكرافين النانوية وأنابيب الكربون النانوية [79]. صنعت البطارية بسعات شحن أولية تبلغ ٩١٢ مللي أمبير وذلك في البنية النانوية المركبة MWCNT/graphene التي تم تحضيرها عن طريق تعديل سطح الكرافين أولاً باستخدام سطح متعدد الالكتروليتات الموجب و سطح الأنابيب النانوية متعددة الجدران MWCNT مع الحامض [80]، حيث يظهر الأداء العالي للهيكل النانوي للمترابك MWCNT/graphene إلى التفاعل الكهروستاتيكي القوي بين السطح المشحون إيجابياً لألواح الكرافين والسطح المشحون سالباً للـ MWCNT ، مما يمنع إعادة تجميع طبقات الكرافين ، وتقدم مسافة انتشار مختصرة لأيونات  $Li^+$  والإلكترونات. يتم من خلال ما سبق تخزين أيونات الليثيوم في الأنابيب النانوية الكربونية CNT . حيث ان سطح الأنابيب النانوية يستطيع تخزين ايون الليثيوم . قاموا Senami وفريقه البحثي بدراسة امتصاص أيونات الليثيوم على سطح SWCNTs وفقاً لبحثهم ، يُفضل امتزاز أيون الليثيوم من داخل SWCNTs مقارنةً بالخارج ، لأن طاقة امتصاص الليثيوم لذرة واحدة من الليثيوم في الداخل هي 90.98 eV، بينما في الخارج هو 0.86 eV [81]. حيث يتم نقل الشحنة من أيونات الليثيوم إلى CNTs ، والروابط بين ذرات  $Li^+$  و CNTs لها خصائص أيونية. لقد افترضوا أن مقدار نقل الشحنة يجب أن يعتمد على نصف قطر CNTs وبالتالي زيادة سعة تخزين الطاقة هذا ما أظهره Shimoda وفريقه البحثي [82]. وجدوا أن أيونات الليثيوم يمكن أن تخترق بسرعة في CNTs ، وفي المساحات الخلالية بين CNTs المجاورة، ومع ذلك فإن أيونات الليثيوم الموجودة بين ثلاثة أنواع من CNT المجاورة لها إمكانات قوية للغاية في الامتزاز ، مما يجعل من الصعب إزالة أيونات الليثيوم من حزم الأنابيب النانوية، هذا ويتوافق بشكل إيجابي مع سعة تخزين الليثيوم Li [81]. نظراً لاختلاف الخصائص الإلكترونية لاشباه الموصلات وأنواع CNT المعدنية بشكل كبير ، فمن المتوقع أن تختلف الخصائص الكهروكيميائية ، بما في ذلك خصائص تخزين  $Li^+$  في أجهزة Lithium-ion Batteries (LIBs) ، تعتبر التوصيلية الإلكترونية لمواد الأنود مهمة جداً. حيث حصل Kawasaki مع مجموعة من الباحثين على نوعين من SWCNTs عن طريق محاولة عدة طرق ، وأكدت أن سعة تخزين SWCNTs الموصلة تزيد بحوالي ٥ أضعاف عن تلك الموجودة في اشباه الموصلات [83]. لذلك يمكن استخدام طبقة رقيقة من المترابك من الكرافين و CNT/graphene بشكل مباشر

كأقطاب من أجل بطارية ايون الليثيوم LIBs. أظهر المترابك الذي يحتوي على ٧٠٪ بالوزن من الكرافين أدنى مقاومة لنقل الشحنة وأعلى قدرة شحن تبلغ حوالي ٣٠٣ ملي أمبير [84]. وبالمثل ، تم تصنيع الصفائح المهجنة القائمة بذاتها من خلال الترشيح بمساعدة المحلول المائي العالق لـ CNTs والكرافين ، وهو غير ضار صديق للبيئة [85]. تم تطوير أنود بطارية أيون الليثيوم جديد مرن وخفيف الوزن قائم على  $Fe_2O_3$  عن طريق نمو قضبان نانوية مسامية  $Fe_2O_3$  على طبقة CNT/graphene [86]. كما في الشكل (١٣-١). وفرت الشبكة ثلاثية الأبعاد للـ CNT/graphene مساحات كبيرة موصلة للغاية وخفيفة الوزن للأجهزة النانوية  $Fe_2O_3$  النشط ، أظهرت هذه الأقطاب الفريدة لبطارية أيون الليثيوم كفاءة مبدئية بنسبة ٨٠ ٪ [86].



شكل (١٣-١): يوضح نمو  $Fe_2O_3$  على طبقة من CNT/graphene

حيث تبين الكهروكيميائية الممتازة مقارنة بالأنودات القائمة على Sn / graphene إلى أنودات ثلاثية الأبعاد من خلال الجمع بين Sn / CNT/graphene وزيادة الأنشطة الكهروكيميائية لـ Sn بواسطة CNT كسائد، وتم تصنيع أوراق SnS<sub>2</sub>/CNT /grphene المرنة بشكل جيد من خلال استخدام ألواح GO/CNT صفائح النانو SnS<sub>2</sub> عبر مزيج من الترشيح الفراغي والتقليل الحراري كما في الشكل (١٤-١). تحتوي صفائح SnS<sub>2</sub>/CNT /graphene على أبنية مسامية مع صفائح متناهية الصغر SnS<sub>2</sub> مشتتة ومتجانسة داخل مصفوفات CNT /graphene المترابطة، نتيجة لذلك ، توفر صفائح SnS<sub>2</sub>/CNT /graphene سعة خاصة محسنة [87].

شكل (١٤-١) يوضح تكوين صفائح  $\text{SnS}_2/\text{CNT}/\text{graphene}$ 

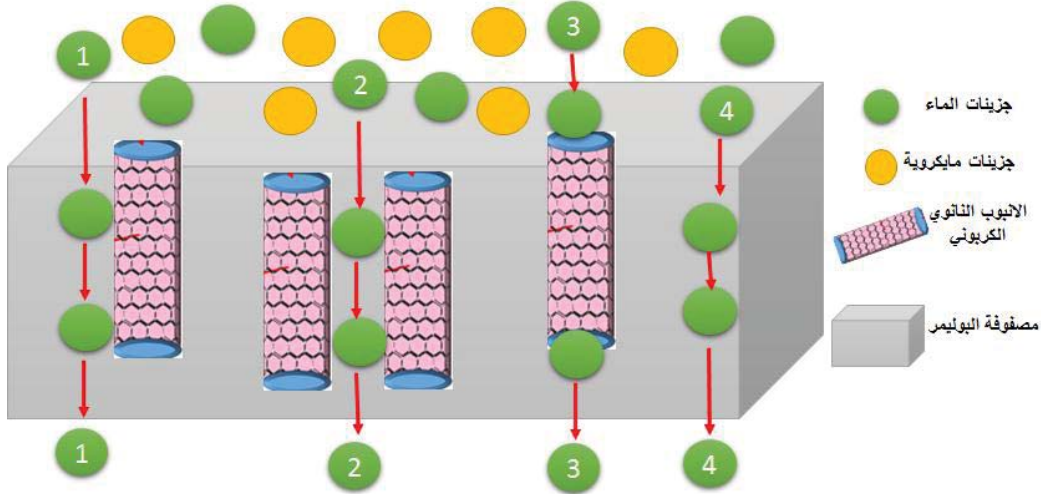
### Water purification

### ١-٩-٣- تنقية المياه

الامتزاز هو طريقة مستخدمة لإزالة المركبات العضوية وغير العضوية في معالجة مياه الشرب. أحد أكثر أنواع الممتزات المستخدمة على نطاق واسع في معالجة المياه ، هي الأنابيب النانوية الكربونية نظراً لمزاياها العديدة، الأنابيب النانوية الكربونية CNTs بالمقارنة مع الكربون المنشط تمتلك نسبة عالية من المواقع النشطة السطحية ، وتوزيع منظم لحجم المسام ، وهذا السبب يجعل لديها قدرة على الامتزاز و الامتصاص و بانتقائية عالية . تؤثر طبيعة المادة الماصة والمجموعات الوظيفية الموجودة على السطح أيضاً على قدرة الامتزاز لـ و CNTs وهذه تزيد من حساسية وانتقائية الطريقة . يمكن إزالة معادن ثقيلة مختلفة من الماء عن طريق استخدام CNTs كمادة ماصة ، ويمكن استخدامها على نطاق واسع لتطبيقات معالجة المياه. جميع مواقع الامتزاز تحديد موقع على سطح الطبقة الداخلية والخارجية [88] .

من خلال هذه الدراسات تم توضيح آليات الامتزاز على المستوى الجزيئي، اقترحت مجموعة (Hinds's) البحثية أغشية الأنابيب النانوية الكربونية لأول مرة في عام ٢٠٠٤ [89]. تم إنشاء CNTs باستخدام عملية الترسيب البخار الكيميائي (CVD) ويتم إنتاجه مع البولي ستايرين (PS) جزء لا يتجزأ من CNTs، ومع ذلك ، تم إدخال مفهوم أغشية الأنابيب النانوية الكربونية مرة أخرى في عام ٢٠٠٠ ، عندما كان Sun ومجموعة من الباحثين أبلغ عن النقل عبر أنابيب الكربون النانوية [90]. تم تركيب الأنابيب النانوية الكربونية احادية الجدار على سلك معدني ثم دمجه في مصفوفة إيبوكسية. Holt وفريقه البحثي (٢٠٠٤) تمكنوا من تكوين أغشية VA-CNT مع مرشح غير عضوي نيتريد السيليكون ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) بين الأنابيب النانوية الكربونية CNTs وذكرت أن تدفق المياه كان أكبر بمقدار ٣ أضعاف أكبر من المحسوبة من قبل

معادلة (Hagen-Poiseuille) [91]. وأفيد أيضا أنه يمكن تحسين السائل من خلال المسام CNT والانتقائية من CNTs عن طريق تفعيل المجاميع الوظيفية من CNTs [92]. يعتمد النقل المائي عبر أنابيب CNT بشكل رئيسي على قطر CNTs [93]. يعتبر مرور النقل المائي ورفض الملح حساسين للتغيير في قطر الأنابيب النانوية [94]. يمكن استخدام قطر معين من CNTs للسماح لجزيئات الماء بالمرور بينما ترفض أيونات مثل الصوديوم والكلوريد [95]. اقترح Verweij مع فريقه البحثي بعض النماذج الجديدة للتنبؤ بالتدفق السريع للماء عبر أغشية CNT [96]. الى جانب ارتفاع معدل التدفق، أظهرت أغشية VA-CNT خصائص قوية مضادة للجراثيم وأداء ممتاز لإزالة الأملاح المختلفة. Brady-Estevez وفريقه البحثي اقترح مرشح SWCNT لإزالة مسببات الأمراض الميكروبية من الماء [97]. وقد وجد أن مرشح SWCNT أظهر نشاطاً عالياً مضاداً للجراثيم لـ *Escherichia coli* K12 (E. coli). حيث قام Lee مع مجموعة من الباحثين بأعداد غشاء فائق الترشيح بسلك ملليمتر مع نفاذية عالية للمياه [98]. حيث ابلغ Li وفريقه البحثي عن مفهوم جديد لتوليف غشاء فائق الترشيح مع تدفق عالٍ يشتمل على البولي إيثيل سلفون (PES) و polyethersulfone (PES) ومجموعة من MWCNT، تم إعداد الغشاء كما هو مبين في الشكل (١-١٥)، تم توزيع CNTs عموديا بشكل موحد داخل البوليمر PES [99].



شكل (١-١٥) يوضح المسارات المحتملة لنقل المياه في غشاء مزيج CNT / polymer من خلال (١) النقل المعزز للتأثيرات الكارهة، (٢) التدفق المعزز بالنانو، (٣) النقل فائق السرعة من خلال مسام CNT، (٤) النقل المباشر عبر غشاء المصفوفة

## ١٠-١- تشخيص أنابيب الكربون النانوية

**Characterization of carbon nanotube**

توجد العديد من التقنيات المطيافية والكتلية المستخدمة لتشخيص أنابيب الكربون النانوية وعلى اختلاف أنواعها وكذلك للتمييز بين هذه الأنواع فضلا عن امكانية دراسة طبيعة التركيب الانبوبي فيما لو كان يحتوي على تشوهات خارج السطح وبالتالي تعطي تفسير كامل لفعالية هذه التراكيب على تباين تركيبها وتوزيع مجاميعها في المستوى النانوي للفراغ. في هذا الجزء سيتم التطرق الى عدد من هذه التقنيات والتي تعتمد بشكل اساسي لما ذكر سلفا:

**Raman spectroscopy**

## ١-١٠-١- مطيافية رامان

تعتبر مطيافية رامان واحدة من ابرز التقنيات المستخدمة للتوصيف الهيكلي للمواد المختلفة القائمة على تنوع المواد الكربونية وعلى وجه الخصوص ذات التركيب الكربوني الخالص والمترابط بتهجين  $sp^2$  او  $sp^3$  [100]. هناك العديد من أشكال الكربون المرتبط ب  $sp^2$  والذي يعتبر الابرز لما يوفره فعلا من خصائص لانظير لها ابتداءا من الترتيب الكرافيني إلى الكربون الزجاجي وكذلك هناك مجموعة التراكيب الكربونية غير المتبلورة [101]، وقد اجتذب مطيافية رامان للأنابيب النانوية الكربونية الكثير من الاهتمام في السنوات الأخيرة ، نظريا وتجريبيا، من الناحية النظرية ، من الممكن التنبؤ بالخصائص الهيكلية مثل قطر الأنابيب أو خصائصها ، خاصة الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار (SWCNT) [102]. من الناحية التجريبية ، تعتبرإنها طريقة قوية لتحديد درجة الترتيب الهيكلي أو وجود التشوهات على السطح [100]. وأبرز خصائص رامان في الأنابيب النانوية الكربونية هي Radial Breathing Modes (RBM) او ما يعرف بالتوجة الشحلي او الشعاعي للوحدات المكونة للتركيب الانبوبي، وأوضاع التردد العالي D ، والتركيب الكرافيني G ، و G' (الترتيب الثاني لنمط التشتت من D-band). على الرغم من أن أنماط D و G و G' موجودة في الكرافيت ، فإن قمم العائدة لمنطقة (RBM) تكون خاصة بالأنابيب الكربون النانوية احادية الجدار (SWCNTs)، وهي غير موجودة في الكرافيت، ويتناسب تردد (RBM)، بصورة عكسية مع قطر الأنبوب ، مما يجعله سمة مهمة لتحديد توزيع القطر في العينة.

**G band****١-١-١٠-١ القمة G**

الصفة المميزة لاهتزاز ذرات الكربون داخل المستوى للرابطة C-C التي تقابل وضع مط الاصرة في مستوى الكرافيت [103].

و يلاحظ عند  $1580 \text{ cm}^{-1}$  في CNTs ، يتحول هذا الوضع إلى مشتقتين نتيجة لتداخل الموجات للطبقات الكرافينية فتظهر اثنين من قمم G الأكثر كثافة (G +) للازاحة ذرات الكربون على طول محور الأنبوب ، و(-G) للأوضاع ذات الإزاحة الذرية على طول الاتجاه المحيبي الذي يخفض وضع G- نتيجة إلى انحناء الأنبوب النانوي ، نتيجة انخفاض التمدد الاهتزاز في الاتجاه المحيبي [104]. أحد الجوانب الأكثر إثارة للاهتمام من CNTs هو أنها يمكن أن تكون إما موصلة أو شبه موصلة ذات فجوة نطاق متغيرة أو ثابتة [105]. أن الأنابيب الموصلة يمكن التعرف عليها بسهولة من خلال شكل خط عريض وغير متمائل لمجموعة (-G). يكون انخفاض التردد في G-band قوياً بشكل خاص للأنابيب الموصلة ، مع انزياح هبوط أكبر من  $100 \text{ cm}^{-1}$  للأنابيب ذات القطر الأصغر ، في حين يظل تردد G + ثابتاً، بشكل أساسي مع قطر الأنابيب المعدنية واشباه الموصلات [6].

**D Band****١-١-١٠-٢ القمة D**

تعرف القمة D في ( $1332 \text{ cm}^{-1}$ ) الكرافيت لأكثر من بضعة عقود وهذا يسببه الاضطراب أو التشوهات أو الانحناء في العينة، هذا النمط عادة ما يقع بين  $1250 \text{ cm}^{-1}$  و  $1450$  يوجد النطاق D في جميع مقاييس التباين الكربونية ، بما في ذلك كربون غير متبلور  $sp^2$  و  $sp^3$ . عندما يتم ملاحظتها في MWCNTs ، يمكن استخدام هذه الخاصية لمعرفة البناء الكامل للهيكل المثالي للأنابيب النانوية، إذ يمكن أيضا استخدامه لتحديد خصائص النوعية الكيميائية للأنبوب و يتم تقييم جودة العينة في الغالب باستخدام شدة نطاق D / G. بالنسبة للعينات عالية الجودة دون عيوب وبدون الكربون غير متبلور ، فإن نسبة D / G تكون في الغالب أقل من ٢٪. يبلغ عرض النطاق الترددي (D-band) للمواصفات CNTs عادة ١٠ إلى ٢٠ سم<sup>-١</sup>. وتكون القمة D في الأنابيب النانوية ، وعادة ما يكون أقل من تردد D من الكرافيت وتكون شدته كبيرة جداً بالمقارنة مع G-band. وتضمن هاتان الصفتان (التردد والخط العرضي) أن العينة هي أنابيب نانوية وليست كرافيت مستوي [106].



**Radial Breathing Modes****١٠-١-٣-١-١-١-١ قمة (RBM)**

تشكل القمة RBMs دليلاً لوجود الأنابيب النانوية الكربونية احادية الجدران في العينة ، ويمثل الحد الفاصل بين البنية المستوية والهيكل الأسطواني ، والذي يستخدم للتمييز بين الكرافين والأنابيب النانوية الكربونية وذلك عدم وجود (RBMs) في الكرافيت [107]. لكن هذا لا يعني ان هذا التركيب يشير الى متعددة الجدران حيث لاتظهر لكون تداخل الطبقات يلغي هذه الميزة لكن وجودها في بعض الاحيان عند فحص التراكيب متعددة الجدران الكربونية يشير الى احتوائها على بعض التراكيب احادية الجدران الاسطوانية، وقد تم العثور على هذه القمم بين ٧٥ و ٣٠٠ سم<sup>-١</sup> من خط الإثارة . يتناسب التردد (RBMs) عكسياً مع قطر الأنابيب النانوية مع العلاقة

$$\omega_f = 224(\text{cm}^{-1})/d_t (\text{nm}) \quad \dots\dots\dots(1-1)$$

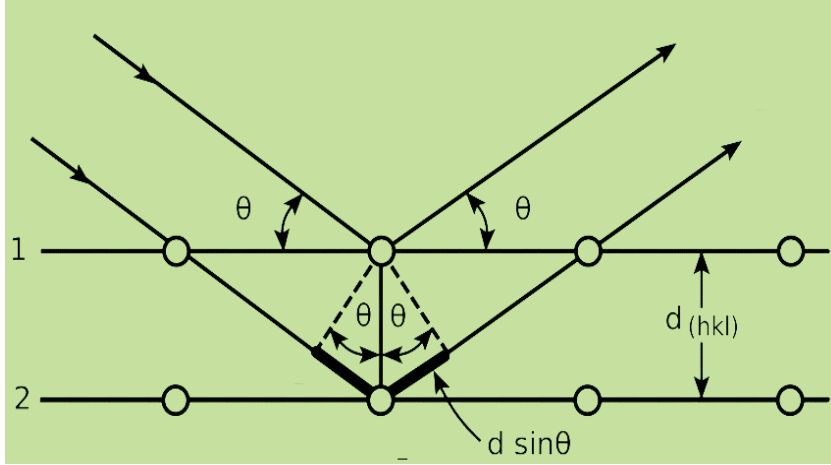
حيث أن  $\omega_f$  يمثل تردد (RBM)، و  $d_t$  يمثل قطر الانبوب، حيث تعطي أقطار الأنبوب بين ٠,٨ و ١,٣ نانومتر نتائج متطابقة تقريباً. معظم مطيافية رامان أحادية الطور لها ترددات قطع ما بين ١٠٠ و ١٢٠ سم<sup>-١</sup> ، مما يحد من مدى أقطار الأنبوب إلى أقل من ٢ إلى ٢,٥ نانومتر [103].

**X-Ray Diffraction (XRD)****١٠-١-٢- الاشعة السينية**

وتم اكتشاف الأشعة السينية لأول مرة بواسطة (Roentgen) في عام ١٨٩٥ وتم تطبيقها لتوضيح البنية الداخلية للبلورات الصلبة. قانون براغ (Bragg law) من ابرز العلاقات التي وضعت لتوصيف أنابيب الكربون النانوية من خلال اعتبار البلورات كطبقات انعكاس للأشعة السينية ولكون التراكيب الانبوبية الكربونية احادية او متعددة الطبقات فان مطيافية الاشعة السينية تعتبر الاداة الامثل للتشخيص ولاعطاء معلومات لاغنى عنها [108] ، حيث تضمنت المعادلة

$$d = n \lambda / 2 \sin\theta \quad \dots\dots\dots(1-2)$$

حيث  $\lambda$  هي الطول الموجي للأشعة السينية ،  $2\theta$  هي زاوية التشتت ، و  $n$  هي عدد تكامل، ويمثل  $d$  المسافة بين المستويات المتساوية في البلورة . كما موضح في الشكل (١-١٦) .



الشكل (١٦-١) : سقوط وانعكاس الاشعة على السطح بزواوية معينة والتي ترتد بزواوية تمثل

### هوية للتركيب المادي حسب معادلة براغ

عندما يصطدم شعاع الأشعة السينية بجدار واحد من الأنابيب النانوية الكربونية ، فإنها تنتج قمم (002) مع بعض الانعكاسات المتوازية (h k l). من ناحية أخرى ، عندما تمر الأشعة السينية عبر قلب مركزي من CNTs ، فإنها تنتج ذروة سداسية بالإضافة الى معاملات ميلر (h k l). ومع ذلك ، فإن الذروة (002) يمكن توليدها بواسطة الانعكاسات من الشبكات الذرية الكربونية السداسية القاعدة [109]. يعطي موقع الذروة إلى ظهور المعلومات على التباعد بين طبقات الأنابيب النانوية إلى جانب ذلك ، يمكن أن تساعد شدة الذروة كذلك على قياس قطر CNT باستخدام معادلة Debye-Scherrer [109-110].

ويمكن حسابه عن طريق قياس أحجام الجسيمات النانوية المتوسطة باستخدام المعادلة الآتية:

$$d = k\lambda / \beta \cos\theta \quad \dots\dots\dots(1-3)$$

حيث أن d يمثل متوسط حجم الجسيمات، K ثابت Scherrer والذي يساوي (٠,٩) ، λ يعني الطول الموجي للإشعاع الساقط (0.15405nm) ، β عرض القمة عند نصف ارتفاع القمة، و θ زاوية الحيود. قمم حيود الاشعة السينية لـ CNTs عموما يظهر اثنين من القمم المميزة الاولى عند  $2\theta \approx 26^\circ$  بينما عند مقارنتها بالكرافيت الطبيعي تضرع عند  $2\theta = 26.5^\circ$  ، فإن هذه الذروة تظهر تحولا بسبب زيادة في  $sp^2$  مع بيان تباعد بين طبقات C = C والقمة الثانية  $2\theta \approx 43^\circ$  ، والتي يمكن أن تعزى إلى حيود عن C(001) و C(002) من الأنابيب النانوية الكربونية [111]. الذروة الثانية هي أكثر كثافة في MWNTs من SWNTs [6,109]. أحد أهم استخدامات XRD هو التحقق من الجودة والطبيعة المتبلورة للأنابيب النانوية مقارنة بالمواد الكربونية غير المتبلورة .

### Scanning Electron Microscope (SEM) ٣-١٠-١- المجهر الالكتروني الماسح

الشكل (١-١٧) يبين المظهر العام للمجهر الالكتروني الماسح والذي يعتمد في تحليل و تعيين خواص اسطح العينات السميكة او الرقيقة من الماده و معرفه شكلها، و القيام بتحديد مقاييس ابعادها الخارجية. المجهر الالكتروني الماسح الذي ينتج صورة باستخدام الإلكترونات بدلاً من الضوء [112]. يتركب من مصدر الاكترونات (Electron gun) يقوم باطلاق سيل من الاكترونات الذي يتم تركيزه في نقطة لا يتجاوز قطرها بضعة نانومترات باستخدام عدسات التركيز الاولى (First condensor lens)، و عدسة التركيز الثانية (Seconde condensor lens)، و من ثم يقوم بعملية مسح scan للعينة من الاعلى والاسفل و من اليمين لليساار بخطوة ايضا لا تتجاوز بضعة نانومترات باستخدام ملفات التوجيه الموجودة بالعدسة الشيئية (Objective lens). و عندما يقوم سيل الاكترونات المرکز بضرب العينة في كل نقطة نحصل على عدّة انبعاثات تعتمد على طبيعة المادة.



شكل (١-١٧) يوضح تركيب المجهر الالكتروني الماسح

### Thermo Gravimetric Analyzer (TGA) ٤-١٠-١- التحلل الوزني الحراري

التحليل الوزني الحراري هو تقنية يتم فيها مراقبة كتلة المادة كدالة لدرجة الحرارة أو الوقت حيث يتم إخضاع العينة لبرنامج درجة الحرارة التي يتم التحكم فيها في جو محكم أو يتم فيها زيادة أو نقصان وزن المادة عند تسخينها [113]. يمكن لهذه التقنية قياس كمية المادة المفقودة على سبيل المثال فقدان الماء أو المذيب، أو الملدنات أو نزع الكربوكسيل أو الانحلال الحراري. على الاغلب المتبقي من عملية الاحتراق في درجات الحرارة العالية فقط كمية من البقايا المعدنية بهيئة اكاسيد وهي تمثل العامل المساعد المستخدم لترسيب الأنابيب الكربونية المتبقية. في بعض الحالات توجد

عمليات أخرى تسبب زيادة في وزن العينات مثل الامتزاز والامتصاص والأكسدة و بالإضافة إلى تفاعلات الغازات والتي قد تتسبب في زيادة وزن العينة، يتم عرض منحنى TGA الحراري من اليسار إلى اليمين و يشير المنحنى الحراري TGA الهابط إلى حدوث فقدان للوزن.

## Semiconductor

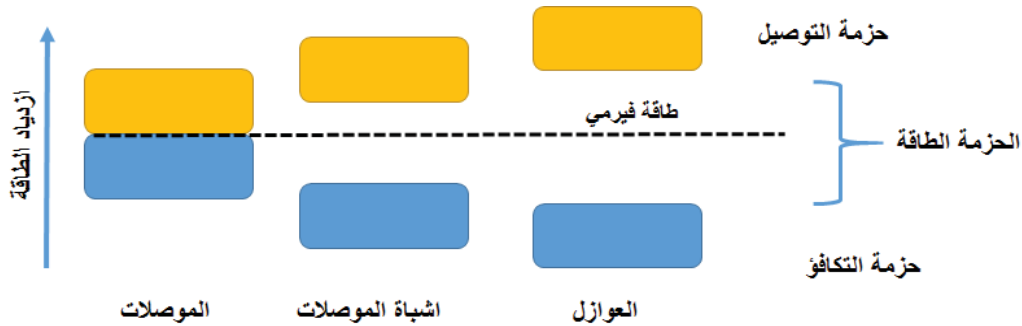
## ١-١-١- اشباه الموصلات

تعتبر تفاعلات التحفيز الضوئي موضوعاً شائعاً بسبب التطورات العلمية التي شهدتها البشرية في القرن الماضي ، وبالتالي بدء البحث عن مصادر جديدة للمواد لاستخدامها في مختلف المجالات ، وخاصة المجالات المتعلقة بالطاقة والتي بدورها قد تكون تتعلق بالعديد من التأثيرات على البيئة، مستويات الطاقة لاشباه الموصلات عالية الكثافة مقارنة مع معظم الأنظمة الجزيئية بالإضافة إلى كونها أوسع [114].

تمتاز اشباه الموصلات كون التوصيل الكهربائي وسط بين المواد الموصلة والعوازل والذي يحدد موصليتها هو ما يعرف الحزم الطاقية حيث تاخذ الصفر بالنسبة للموصلات وترتفع الى ان تصبح كبيرة للمواد التي تصنف بكونها عازلة، وعلى العموم فان قيم الحزم الطاقية لاشباه الموصلات يتراوح بين  $eV (1-4)$  الكترون فولت. كما موضح في الشكل (١-١٨). يمكن حساب قيمة الحزمة الطاقية المسؤولة عن التوصيل  $(E_g)$  Energy gap من بيانات الانعكاس المنتشر باستخدام معادلة Kubelka– Munk للامتصاص الضوئي الذي يسمح بالتحويلات المباشرة او المسموحة طاقيا [115].

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots(1-4)$$

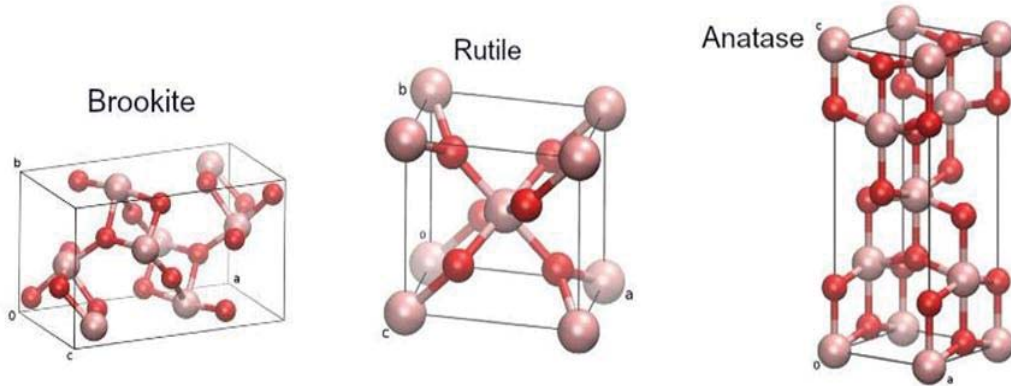
حيث  $\alpha$  يمثل معامل الامتصاصية و  $\nu$  يشير الى التردد و  $h$  ثابت بلانك و  $A$  هو ثابت التناسب و  $(h\nu)$  يشير إلى طاقة الفوتون المنفصلة.



شكل (١-١٨) : مخطط يوضح مقارنة للحزم الطاقية للمواد الموصلة والعازلة وشبه الموصلة

من بين العديد من اشباه الموصلات  $TiO_2$  تمثل المواد الأكثر شيوعاً المستخدمة في العديد من التطبيقات، بسبب كونها غير مكلفة، وغير سامة [116]. وتفاعلها العالي نسبياً والاستقرار الكيميائي تحت الأشعة فوق البنفسجية [116]. ثاني أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) عبارة عن مادة شبه موصلة من النوع n مع توصيلية تتراوح بين 3 eV إلى 3.2 eV [117]. وهو ما يمثل أحد عيوب  $TiO_2$  الرئيسية لأن العامل الحفاز الضوئي الأكثر استخداماً يتطلب بالتحديد الإثارة مع الأشعة فوق البنفسجية بسبب الفجوة واسعة النطاق [118].

ثاني اوكسيد التيتانيوم يشمل ثلاث انواع هي Rutile و Brookite و Anatase كما في الشكل (١-١٩). يظهر في النوعين الاولين من  $TiO_2$  على حد سواء في البنية الرباعية والنوع الأخير يظهر البنية المعينية، الروتيل (Rutile) هو الأكثر استقراراً مقارنة مع Anatase و Boorkite [119].



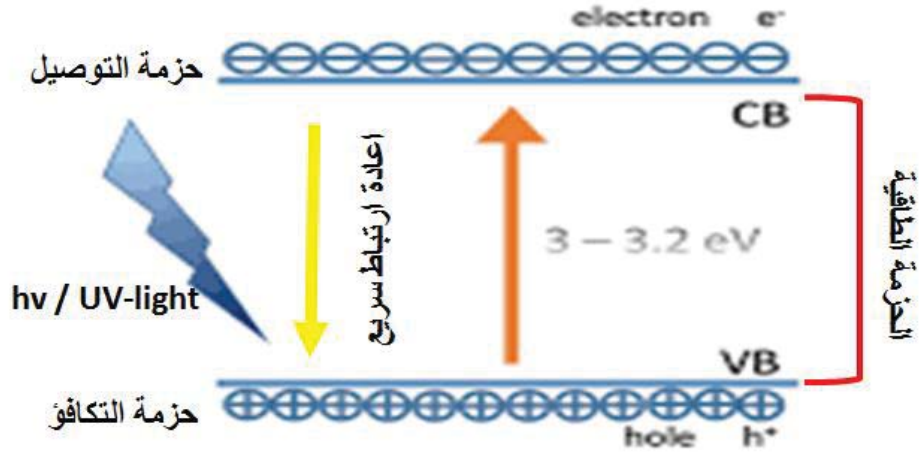
الشكل (١-١٩): التراكيب الثلاث لثنائي اوكسيد التيتانيوم

## ١-٢-١- المتراكبات

## Composites

المتراكبات مكون من مادتين او اكثر ضمن تركيب موحد وعلى الاغلب يتكون من جزئين الاول ويمثل الجزء الساند المطلوب تحسين خواصه الفيزيائية او الكيميائية وهو متواجد في التركيب بنسبة كبيرة جداً. اما الجزء الثاني وهو يمثل العنصر او العناصر المضافة الى التركيبة الاساسية والتي من خلالها يتم تحسين الفعالية للتركيبة الجديدة ، بشكل عام يتم الارتباط بين المكونات من خلال تكوين روابط فعلية متمثلة بالتناصرات على اختلاف انواعها وبما يضمن من تحقيق الغاية المطلوبه في تكوين صفات جديدة او مطورة للتركيب الجديد [120]. ولمزيد من التوضيح ولبيان الغاية الرئيسية لتحضير المتراكبات سيتم التطرق الى مجموعة من الامثلة التوضيحية ومنها تحفيز او تحضير ثاني اوكسيد التيتانيوم ضمن المتراكب. ان أحد العوامل الرئيسية التي تحد من فعالية اوكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  واشباه الموصلات الاخر على سبيل المثال (  $Fe_2O_3$  ،  $ZnO$  ،  $SnO_2$  ) ، والتي  $(RuO_2$  و  $MnO_2$ ) هو إعادة الارتباط السريع لأزواج (ألكترون/ ثقب)  $e^- / h^+$  المتولدة ، والتي تطلق الطاقة في شكل حرارة غير منتجة أو فوتونات تكافئ طاقتها الممتص الخاص من الكم للنقطة وكما موضح في الشكل (١-٢٠)، ان هذه الظاهرة توجب توفير مقدار الطاقة اللازمة للنقطة الالكترونية وهذا يستوجب توفير طاقة كبيرة لتعويض النقص الحاصل من الفعالية والناتج من اعادة الارتباط بين الالكترين المحفز وموضع خروجه الاصلي، والذي يكتسب الشحنة الموجبة بعد خروجه. لحل هذه المشكلة تم بذل العديد من الجهود للحد من إعادة ارتباط  $e^- / h^+$  وتعزيز فعالية اوكسيد التيتانيوم احد هذه الحلول تكوين متراكبات  $CNT/TiO_2$  والتي يكون دور أنابيب الكربون النانوية بتأخير رجوع الالكترين الى موضعة الاصلي وهذا زاد من فعالية  $TiO_2$  كما أدت إضافة الأنابيب النانوية الكربونية إلى  $TiO_2$  إلى خلق خصائص جديدة واستقرار هيكل للتركيب، تشمل طرق تحضير المركبات باستخدام الأنابيب النانوية الكربونية على طرق عديدة للجمع بين اشباه الموصلات والأنابيب النانوية الكربونية مثل [121] Mechanical mixing ، [122] sol-gel ، [123] Chemical vapor deposition ، [124] Electro-spinning methods. تظهر المركبات الهجينة بين الأنابيب النانوية الكربونية واشباه الموصلات نشاطاً أكثر من اشباه الموصلات لوحدها، وفي معظم الحالات يزيد من نطاق امتصاص الضوء من اشباه الموصلات أو يقلل من فجوة الطاقة. وتؤدي الحالتان إلى نفس النتائج ، وهو نشاط جديد لاشباه الموصلات في المتراكب. كما توجد العديد من الاسباب التي تفسر او تعطي تفسير اولي لاختلاف الفعالية بوجود أنابيب الكربون النانوية ومنها توفر مساحة سطح كبيرة وبسبب الخصائص الموصلة للأنابيب

النانوية الكربونية ، يمكن أن تتحرك الإلكترونات التي يتم نقلها من اشباه الموصلات إلى CNTs بحرية اكبر.



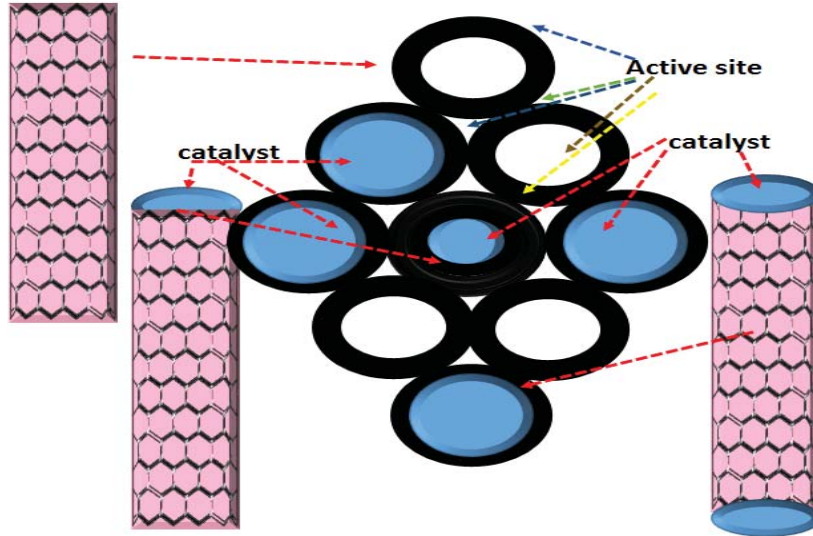
الشكل (٢٠-١): الحزمة الطاقية لثاني اوكسيد التيتانيوم

## Adsorption

## ١٣-١- الامتزاز

تعتبر الأنابيب النانوية الكربونية (CNT) ذات سطح مثالي يتكون من حلقات سداسية عندما تكون ذرات الكربون في تهجين  $sp^2$  و ذات هيكل أنبوبي احادي البعد [129] مكوناً عدة مواقع مهيئة للامتزاز. المساحة السطحية كبيرة زادت عن ٢٠٠ م<sup>٢</sup>/غم مع تواجد تاصرات باي مهد لقوى فاندرفالز ان تلعب دورا اساسيا في خلق مواقع فعالة قابلة للامتزاز مع مختلف المكونات. هذه الخصائص الاستثنائية جنبا إلى جنب، تصبح جذابة للغاية للعديد من التطبيقات العملية ذات الكفاءة العالية، وذلك بسبب الهيئة الفيزيائية الفريدة في الأسطح الخارجية والداخلية للتراكيب الانبوبية الكربونية [130]. تسلط العديد من الدراسات الضوء على الطبيعة المسامية لأنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (MWCNT) [131]. في الأنابيب النانوية متعددة الجدران MWCNTs يمكن تصنيف طبيعة المسامية على أنها تجاويف داخلية ذات قطر صغير (تتراوح من ٣ إلى ٦ نانومتر) ، يتم تشكيل المسام المجمع من طريق تشابك عدد من MWCNTs ، والتي تلتزم بعضها البعض نتيجة لقوى فان دير فالز [132]. أنابيب الكربون النانوية احادية الجدران (SWCNT) ترتبط ببعضها البعض وتشكل حزمًا بالنسبة إلى SWCNT ، سيؤثر قطر الأنابيب وعدد الأنابيب في الحزمة بشكل أساسي على قيم الخصائص التركيبية ، حيث إن مواقع الامتزاز في الحزم تختلف عن تلك المتوقعة للنانوتيوب الفردي [133]. كما موضح في الشكل (٢١-١) .

هناك ثلاث مجموعات محتملة من مواقع الامتزاز لمجموعة من الأنابيب النانوية المغلقة، القنوات البيئية ، الواقعة بين ثلاثة أنابيب نانوية مجاورة ، والموقع الثاني ، ويقع عند التقاطع بين اثنين من الأنابيب النانوية المجاورة على السطح الخارجي للحزمة ، والمواقع الثالث فيمثل الطبقة الكرافين على السطح الخارجي للأنابيب النانوية الفردية على محيط الحزم. بالنسبة للأنابيب النانوية ذات النهايات المفتوحة ، توفر الأجزاء الداخلية للأنابيب النانوية مجموعة إضافية من مواقع الامتزاز.



الشكل (١-٢١): مخطط يوضح المواقع التي يحتمل حصول الامتزاز فيها على اسطح CNT

## Photocatalyst reaction

## ١٤-١- التفاعلات المحفزة ضوئياً

يُعرّف الحفاز الضوئي بأنه مادة يتم تنشيطها عن طريق أمتصاص فوتونات ذات كميات محددة وهي التي تسبب تفاعله ومن دونها لا يحصل التفاعل واكثرها شيوعا اشباه الموصلات [125]. وقد تم التركيز بصورة متزايدة على المحفزات الضوئية لأكاسيد اشباه الموصلات في السنوات الأخيرة ، بسبب تطبيقاتها المحتملة في تحويل الطاقة الشمسية والتنقية البيئية، إن التحفيز الضوئي المتغاير لاشباه الموصلات لديه إمكانيات هائلة لمعالجة الملوثات العضوية في الماء والهواء.

وتعرف هذه العملية باسم عملية الأكسدة المتقدمة (AOP) Advanced oxidation process وهي مناسبة لأكسدة مجموعة واسعة من المركبات العضوية؛ فقد ثبت أن التحفيز الضوئي غير المتجانس ذو أهمية؛ بسبب كفاءته في تحلل المركبات العضوية، وتم تطوير الأكسدة التحفيزية غير المتجانسة في السبعينيات من القرن الماضي ، وقد حظيت باهتمام كبير ، وخلال العقدين الماضيين ، تم إجراء العديد من الدراسات على تطبيق عملية أكسدة التحفيز الضوئي غير المتجانسة بهدف



تحلل وازالة المركبات العضوية. وهو ينطوي على تسريع عملية التحفيز الضوئي في وجود من محفز اشباه الموصلات [126].

يمكن أن تعمل العديد من اشباه الموصلات (  $ZnO$  ،  $ZnS$  ،  $CdS$  ،  $Fe_2O_3$  ) كمحفزات ضوئية ولكن  $TiO_2$  تمت دراستها بشكل أكثر شيوعاً؛ بسبب قدرتها على تحطيم الملوثات العضوية وحتى تحقيق ازالة اللون بالكامل. إن التحفيز الضوئي غير المتجانسة باستخدام  $TiO_2$  هو واحد من أكثر العمليات التحفيزية استخداماً ويستند إلى امتصاص الفوتونات ذات الطاقة الأعلى من (3.2 eV). عندما تضيء اشباه الموصلات بطاقة مساوية أو أعلى من حزم الطاقة Bandgap (energy) لاشباه الموصلات.

وينتج عن ذلك تعزيز الإلكترون من نطاق التكافؤ VB (Valence band) الى نطاق التوصيل CB (Conduction band) مما يترك فجوة موجبة في نطاق التكافؤ (  $P$  ) وإلكترون في نطاق التوصيل (  $N$  ) وكما مبين سلفاً في الشكل (٢٠-١). حيث ان  $(h\nu_{VB+})$  و  $(e_{CB-})$  هي عوامل مؤكسدة ومختزلة قوية على التوالي. يتفاعل الـ  $(h\nu_{VB+})$  مع المركبات العضوية مما ينتج عنه أكسدة تنتج  $CO_2$  و  $H_2O$  كمنتجات نهائية. يمكن لـ  $(h\nu_{VB+})$  أيضاً أكسدة المركبات العضوية عن طريق التفاعل مع الماء لتوليد الجذر الحر للهيدروكسيد  $\cdot OH$ .

## literature survey

## ١-١٥-١- مراجعة الادبيات:

يمكن ان نبدأ بالعام 1991 الذي شكل نقطة تحول باتجاه تحضير وتشخيص ودراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأنابيب الكربون النانوية ومن ثم ادخالها في العديد من التطبيقات حيث نشر Iijima، بحثه الاول في هذا المجال من خلال مفاعل التفريغ القوس الكهربائي لقطبين من الكرافيت في جو من غاز الاركون [134].

وبين Xu وفريقه البحثي (2006) في دراستهم لتخليق الأنابيب النانوية الكربونية المتعددة الجدران بطريقة اللهب ان أنابيب الكربون النانوية نمت بشكل قليل الجدران في درجة حرارة 1000 - 1300 درجة مئوية ، ، وكان قطره 1-10 نانومتر، وبطول يصل الى 10 ميكرومتر [135].

حيث افادة Tsai مع مجموعة من الباحثين (2009) ان أنابيب الكربون النانوية MWCNTs رسبت بطريقة التفريغ القوس الكهربائي حيث تمكن من تشخيص قطرها الداخلي والخارجي والذي كان 5 نانومتر و 17 نانومتر على التوالي ، وبطول 3 مايكرومتر عند درجة حرارة اعلى من 1700 درجة مئوية [136].

Sindu مع فريقه البحثي (2012) وضعت إطارا مفاهيميا حول التطورات التكنولوجية الحديثة لمعالجة المواد في مقياس نانومتر قد أدى إلى البحث المكثف في تكنولوجيا النانو. أوضحت النتائج أن الخواص الميكانيكية المتفوقة لأنابيب الكربون النانوية (CNT) بدأت في استخدام هذه المواد النانوية في صناعة البناء. وقد لوحظ أن معامل يونغ للأنبوب النانوي من التعرج والكرسي بذراعين كان له تأثير كبير على أنابيب نصف قطرها كانت أقل، علاوة على ذلك عندما كان نصف قطر CNT أكبر ، فإن معامل يونغ لم يكن كثيرًا مع التغير في نصف قطر الأنبوب [137].

أجرى Ordoñez وفريقه البحثي (2013) دراسة لتخليق الأنابيب النانوية في درجات حرارة مختلفة ، تتراوح ما بين 700 إلى 900 درجة مئوية بطريقة الترسيب الكيميائي للبخار. وجدوا أنه عند 700 درجة مئوية ، لم تظهر العينة تقريبًا أي أنابيب نانوية كربون داخل أنبوب الكوارتز ، ومن 850 إلى 900 درجة مئوية بين وجود راسب يعود الأنابيب النانوية بعد تشخيصه كما اظهرت التجارب أنه تم الحصول على أفضل جودة وكمية للأنابيب النانوية لدرجات الحرارة في حدود 750 إلى 800 درجة مئوية و بقطر 24 نانومتر وبطول 0,5 مايكرومتر [138].

اوضح Jose وآخرون (2014) أن أنابيب الكربون النانوية لها خصائص غير عادية ، وبالتالي فهي تعتبر مرشحا رئيسيا للتطبيقات المتنوعة في تكنولوجيا النانو، العيوب الرئيسية التي يقدمونها هي عدم وجود ذوبان وتعقيدات في التعامل، تحلل حالات البحث المختلفة التي تم تنفيذها باستخدام مواد إسمنتية حتى الآن وتستعرض الحالة الراهنة للفن وبعض الاتجاهات المستقبلية لهذه المركبات [139].

وجد Kalpna مع مجموعة من الباحثين في عام (2014) أنابيب الكربون النانوية لها بنية نانوية يمكن أن يكون لها نسبة طول إلى قطر أكبر من 1,000,000 ، تتميز جزيئات الكربون الأسطوانية هذه بخصائص جديدة تجعلها مفيدة في العديد من التطبيقات في تقنية النانو. تم اشتقاقها رسمياً من ورقة الجرافين التي تظهر عليها خواص ميكانيكية غير عادية مثل المتانة العالية والأسلوب المرن العالي ، وبالتالي فإن الأنابيب النانوية الكربونية تمثل مادة توفر إمكانيات كبيرة ، مما يوفر لها إمكانية حدوث اختراقات في جيل جديد من الأجهزة ، المعدات الكهربائية ، والحقول الحيوية [43].

أجرت دراسة استقصائية من قبل Siddique مع زملاء العمل (2014) حيث ذكر أن الأنابيب الكربونية النانوية CNTs هي في المقام الأول الكربون الأولي المكون من طبقة الكرافين المنحنية التي تتكون من طبقة واحدة من ذرات الكربون في بنية قرص العسل التي قد تحتوي على كميات متفاوتة من الشوائب المعدنية ، وهذا يتوقف على طريقة التصنيع، تمت دراسة تأثير CNTs على خصائص مثل قوة الضغط ، قوة الشد ، معامل المرونة ، قوة الانحناء ، المسامية ، التوصيل الكهربائي ، الانكماش الذاتي [140].

Sharma, Ritu وفريقها البحثي (2015) افادة بتخليق الأنابيب النانوية بطريقة قوس التفريغ بين قطبين من الكرافيت حيث ينتج MWCNTs السمكة التي يبلغ قطرها في حدود 10 إلى 110 نانومتر كما يتم إنتاج عدد قليل جداً من الأنابيب النانوية بقطر منخفض يصل إلى 8 نانومتر [141].

كما تمكنوا Awasthi مع مجموعة من الباحثين (2015) من تحضير الأنابيب النانوية متعددة الجدران MWCNTs من الفحم بطريقة قوس التفريغ وبدون عامل مساعد عند درجة حرارة 600 درجة مئوية ونمت الأنابيب النانوية الكربونية وكانت باقطار من 8 إلى 20 نانومتر وبطول من 5 إلى 10 مايكرو متر [142].

وكذلك قام Moothi 2015 و فريقه البحثي من تحضير أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران من الفحم في أنبوب مفاعل رأسي عند ٩٠٠ درجة مئوية. باستخدام درجة حرارة الانحلال الحراري من ٤٠٠ الى ٥٥٠ درجة مئوية، كان قطر وطول CNT التي تم الحصول عند ٤٠٠ درجة مئوية بقطر ٦٠ وبطول ١٣٠ نانومتر وعند ٥٥٠ درجة مئوية بقطر ٢٥٠ وبطول ٥٥٠ نانومتر، على التوالي، في حين تم الحصول على قطر خارجي ٧٥ نانومتر عند درجة حرارة ٦٠٠ درجة مئوية وعند زيادة درجة حرارة إلى ٦٥٠ درجة مئوية، يتم تخفيض الأقطار الخارجية للمنتج إلى ٣٠-٢٤ نانومتر [143].

وكذلك وجدوا Chen و Xuhui (2017) ان الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران يمكن تحضيرها في لهب لغاز الميثان مع الهواء من دون إضافة محفزات معدنية حيث أنتج أنابيب كربونية متعددة الجدران يبلغ قطرها من ٢٠ إلى ٦٠ نانومتر، عند ١٤٠٠ درجة مئوية [48].

حيث ان Asmaa و فريقها البحثي (2018) تمكنوا من تحضير أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران واحادية الجدران وبدعم وجود محفزات من غاز البترول المسال بطريقة اللهب بدرجة حرارة 1600 درجة مئوية بأقطار (26.9 – 31.6) nm، وبطول 2 مايكرومتر [144].

افادة Venkatesan, Sivamaran, مع مجموعة من الباحثين (2018) من خلال دراستهم لتخليق الأنابيب النانوية MWCNTs في درجة حرارة مختلفة بطريقة الترسيب البخار الكيميائي ان ارتفاع درجة الحرارة يؤدي الى زيادة قطر الأنابيب النانوية من ١٥ إلى ٢٨ نانومتر عند ٨٠٠ درجة مئوية وتزداد الى المدى ٢٥ إلى ٤٠ نانومتر عند ٩٠٠ درجة مئوية اما عند وصول درجة الحرارة الى ١٠٠٠ مئوي فان القطر يتراوح من ٢٨ الى ٥٣ نانوميتر [145].

وكذلك وجد Firas 2019 مع مجموعة من الباحثين ان الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران يمكن تحضيرها من الغاز الطبيعي العراقي كمصدر للكربون بطريقة اللهب باستخدام محفزات وكانت اقطار الأنابيب النانوية الكربونية (6.6 - 17.9) نانومتر، وبطول 0.8- (2) مايكرومتر [46].

حيث حضرت أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران من قبل Rahman مع مجموعة من الباحثين (٢٠١٩) بطريقة اللهب من الاثلين عند ١٢٤٠ درجة مئوية، وكانت باقطار من ١٠ الى ٦٠ نانو متر، وبطول من ٢ الى ٥ مايكرومتر [11].

## ١-٦-١- الهدف من البحث:

- ١- تحضير الأنابيب النانوية الكربونية (CNTs) وبدون استخدام محفزات، حيث يتم تحضير الأنابيب النانوية الكربونية (CNT) بطريقة اللهب ولأول مرة يستخدم مصدر كربوني صلب في هذه الطريقة.
- ٢- تحضير أنابيب الكربون النانوية من مصادر رخيصة من الفحم باستخدام تقنية الترسيب الكيميائي اللهب.
- ٣- دراسة تأثير درجة الحرارة على كمية ونوعية الكربون النانوي الانبوبي المنتج من هذه الطريقة.
- ٤- تحميل  $TiO_2$  بأنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران بنسب مختارة ودراسة فعالية المترابك الناتج  $TiO_2/MWCNT$  من ناحية الامتزاز والتفاعل المحفز ضوئيا.
- ٥- تشخيص طبيعة التركيب الانبوبي المتكون من حيث الاقطار والاطوال باستخدام التقنيات الحديثة مثل مطيافية رامان وحيود الاشعة السينية والمجهر الالكتروني الماسح.
- ٦- وضع ميكانيكية لفعل التركيب الانبوبي الكربوني اتجاه زيادة فعالية شبه الموصل المستخدم فضلا عن تسليط الضوء على المواقع المؤهلة للامتزاز للسطح الانبوبي.