



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ديالى

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

تأثير العامل المساعد في اقطار انابيب الكربون النانوية المتكونة
بطريقة الترسيب الكيميائي بالذهب ودراسة خصائصها الإمتزازية
والتحفيزية الضوئية

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

من قِبل

صفا أحمد ياسين

بكالوريوس علوم كيمياء/ جامعة ديالى ٢٠١١ – ٢٠١٢

إشراف

م.د. عبد القادر حسين الخرجي

أ.م.د. فراس حبيب عبد الرزاق

الفصل الاول

CHAPTER ONE

1-1 المقدمة Introduction

أن المواد النانوية تمتلك خصائص غير تقليدية أصبحت السمة المميزة للبحوث العلمية في كل المختبرات وورش الصناعات لمختلف المجالات حتى أن هنالك مختبرات صممت للتعامل مع هذه المواد على وجه الخصوص، ومن أبرز هذه المواد النانوية هي أنابيب الكربون النانوية carbon nanotubes والتي تمثل المكون الأكثر شهرةً و شيوعاً للمركبات الصلبة الكربونية والتي تضاف لعائلة الكرافين Graphene والكرافيت وهم بجمعهم يمثلون التركيبة النقية للكربون [١]. أن الثورة الالكترونية التي شهدتها العالم في مجال تصوير وفحص التراكيب المادية أدى الى ازدياد الاهتمام والاقبال على دراسة تراكيب الكربون الانبوبية وذلك لما تم ملاحظته من خصائص لا نظير لها فيزيائياً وكيميائياً بالمقارنة مع المواد في طبيعتها التقليدية الماكروية [٢] والتي جعلت التوجه نحوها يزداد بشكل لامثيل له والتي توجت بظهور الفولارين والذي سبق أنابيب الكربون النانوية حيثُ وجدها كروتو [٣].

توسعت دائرة البحث العلمي ليظهر للعيان عائلة الفولارينات التي ضمت بالإضافة الى الفولارين على اختلاف اوزانها المولية كذلك أنابيب الكربون النانوية؛ لسبب بسيط جدا يتمثل بعاملين المشتركين بينهما وهو الصفة المميزة للفولورينات تتمثل بتهجين sp^2 والذي يمكن للتركيب الناتج من امتلاك خصائص كهربائية استثنائية هذا بالإضافة الى الخصائص الميكانيكية التي تنتج من طبيعة الترابط بين مجاميع الكربون في المستوي السداسي والابعاد النانوية للتركيب بعيدا عن المدى التقليدي المايكروي [٤].

تُعد أنابيب الكربون النانوية واحدة من ترتيبات الكربون الصلب حيث أن ذرات الكربون ترتبط معاً؛ لتعطي تركيبة البوليمر في ترتيب سداسي أحادي الطبقة من ذرات الكربون [٥-٦].

أن أنابيب الكربون النانوية CNTs اجتذبت العديد من الباحثين في جميع انحاء العالم بعد ان اكتشفها Sumio Iijima في عام ١٩٩١م [٧] بسبب امتلاكها لقوة ميكانيكية غير عادية ، كهربائية وحرارية اضافة للخصائص الفيزيائية والكيميائية [٨-٩].

تنوعت أنابيب الكربون النانوية بطبيعتها الذرية من ناحية العدد حيث اعطت عدد طبقات الكرافيت المكونه لها تصنيف سمي أحادية الجدار (SWNTs) ومزدوجة او ثنائية الجدران (DWNTs) وقليلة الجدران (FWNTs) ومتعددة الجدران (MWNTs) [١٠].

بشكل عام، هناك ثلاث طرق أساسية تستعمل لتحضير الأنابيب النانوية الكربونية وهي تبخير المادة الكربونية واعادة ترسيبها كيميائياً وهو المعروف بالترسيب الكيميائي للبخار Chemical Vapour Deposition (CVD) [١١]، تفريغ القوس الكهربائي Arc-discharge [١٢]، وتقنية تسليط الليزر على المادة الكربونية Laser ablation [١٣].

ونلاحظ في السنوات الأخيرة، تم إعداد أنابيب الكربون النانوية تحت مسميات مختلفة، في الحقيقة تمثل تطوير لأساليب وتقنيات الطرق الثلاثة المذكورة أعلاه [١٤]. ومن هذه الطرق التي حضر بها CNTs هي طريقة ترسيب اللهب (CFD) Flame Deposition Method [١٥].

اللهب هو وسط يوفر كل من الطاقة والجذور الحرة الكربونية لتوليف CNTs وغيرها من أشكال الكربون النانوية، حيث تستخدم أنواع عديدة من مواد الكربون في عمليات الترسيب، مثل الكحولات أو العديد من الهيدروكربونات غير المشبعة، فتستخدم كمصدر للطاقة بالإضافة إلى العديد من الأغراض الصناعية. وبالتالي فإن الكثير من هذه المصادر معرضة لخطر الاستنفاد في المستقبل القريب بالإضافة إلى التكلفة العالية لهذه المواد مقارنة بالعديد من المواد الأخرى التي يمكن استخدامها لنفس الغرض [١٦]. في هذا العمل تم استخدام الفحم كمصدر لتحضير أنابيب الكربون النانوية بوجود محفزات للسيطرة على أقطار أنابيب الكربون النانوية المحضرة، ونشير هنا انه من النادر استخدام الحفازات المعدنية في طريقة اللهب مع الفحم المستخدم كمصدر كربوني.

٢-١ نظرة لتأريخ أنابيب الكربون النانوية

اول ظهور لأنابيب الكربون النانوية في عام ١٨٨٩ عندما لاحظ اديسون ان المصابيح الكهربائية التي تحتوي على خيوط التنكستن\كربون تكون ترسبات سوداء اللون والتي تشكلت خلال تجارب التحلل الحراري عند مرور السيانوجين (cyanogen) على الخزف الأحمر الساخن [١٧].

تصنيع اول نموذج للمجهر الإلكتروني النافذ والذي انتج من قبل شركة Siemens الفضل الأكبر لتسجيل اول وثيقة رسمية لأنابيب الكربون النانوية بالصورة التاريخية في مجلة الكيمياء الفيزيائية الروسية و الذي فتح الأبواب لإكتشاف العديد من المعلومات والتفاصيل حول (CNTs) فتم على يدي العالمان الروسيان Radushkevich و Lukyanovich في عام ١٩٥٢م [١٨]، كانت هذه المحاولة من خلال انتاج خيوط الكربون ناتجة من تحلل أول أكسيد الكربون على سطح من الحديد عند 600°C حيث بينت الصور التي حصلوا عليها من المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) الى وجود هياكل انبوبية بأقطار حوالي 50nm وفسروا ذلك هو تكون كاربيد الحديد كخطوة أولى ومن ثم ترسب الكربون على كاربيد الحديد رسبت عليها تراكم خيطية كربونية التكوين.

في عام ١٩٥٣م، قام ديفيس وفريقه البحثي [١٩] حيث بينوا أن ألياف الكربون النانوية Carbon Nano Fiber (CNF) قد نمت من تفاعل أحادي أكسيد الكربون (CO) وأكسيد الحديد Fe_2O_4 في فرن صهر عند 450°C وأعتقدوا أن الحديد وكاربيد الحديد يسلكان كداعمين لترسيب ذرات الكربون على شكل طبقة تتفاوت في السمك من 10nm الى 200nm، افترض الباحثون من تحليل النتائج باستخدام المجهر الإلكتروني وحيود الأشعة السينية، أن هذه التراكيب تتكون من عدة طبقات كرافينية. أما في ١٩٥٥م فقد

وجدوا هوفر وآخرون باستخدام نفس الحفاز عند درجة حرارة ٣٩٠ درجة مئوية أن قطر طبقات الكربون كان (0.01-0.2μ) [٢٠]. أما هيلرت ولانج وضخوا في عام ١٩٥٨ نوعين من خيوط الكرافين [٢١]، النوع الأول تم تحديده بواسطة حيود الألكترون وهو ذو تركيبة متحدة المركز، اما النوع الثاني كان ذو تركيبة تشبة الخيزران.

بيكر ومن خلال عمله مع فريقه البحثي في عام ١٩٧٣م [٢٢] أظهروا ترسب خيوط من الكرافين على سطح الحفاز (الحديد والكوبلت والكروم) خلال عملية الترسيب الكيميائي لبخار الأستيلين (C₂H₂)، أن الألياف الكربونية المحضرة تمتلك أشكال خارجية متنوعة وتكون من الداخل على شكل أنبوب مجوف بقطر يتراوح من 20A° الى 500A° على طول محور الألياف كما بينها أوبرلين ومجموعه من الباحثين في عام ١٩٧٦م [٢٣]، فهذا الأستنتاج يشير الى MWNT ولكن دون الأشاره الى انه تركيب انبوبي بشكل جازم. كل هذه الأستنتاجات لم يذكر بها ان هذه التراكييب هي أنابيب الكربون النانوية ولكن استمرت المحاولات بهذا المجال. ومع ذلك، في عام ١٩٨٥م بدأ الباحثون يهتمون بهذا الشكل الكربوني الجديد عندما نشر كروتو (Kroto) وزملائه [٢٤] في (Nature Journal) عن اشكال كروية من ذرات الكربون على شكل عناقيد والتي كانت تسمى الفوليرين C60 (Fullerene C60)، واخيرا وليس إخرأ في عام ١٩٩١م قام Iijima [٨] بتكرار فعل kroto وزملائه ، وان المفاجأه هي تكوين خيوط من الكربون على شكل أنابيب والتي تم اعدادها بأستخدام تفريغ القوس للكرافيت في جو من غاز الأركون (Ar)، وفي محاولة اخرى وبألتحديد في ٢٣ ابريل من العام ١٩٩٣م نجح Iijima و Ichihashi في تجميع أنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار (SWNT) [٢٥] حيث تم نشر اول بحث يذكر فيه تسمية أنابيب الكربون احادية الجدران النانوية. اما في مايو للعام نفسه، في كاليفورنيا نشر بيتون ومجموعة من الباحثين [٢٦] البحث الثاني حول SWNTs.

٣-١ التراكييب الكربونية

١-٣-١ الكرافين Graphene

تم إصدار أول منشور عن الكرافين في عام ١٩٤٧م من قبل P. R. Wallace [٢٧] ، الذي درس شكل الحزمة وشرح السلوك شبه الموصل لهذه المادة، إن هذا مثال نموذجي على الكرافيت ذو البنية البلورية ذات التهجين sp² و يمثل تركيب كاربوني خالص ذو ملمس ناعم، والذي يتكون من كثافة عالية لتناصرات اوربيتالات باي (π - Orbital). وهو يتألف من ذرات الكربون المرتبطة بثلاث ذرات مجاورة في شبكة سداسية مع مسافة ثابت بين ذرات الكربون 0.147nm [٢٨]. من الشكل (١-١) نقارن هذه القيمة مع الأصرة المفردة (C-C0.147nm) والأصرة المزدوجة (C=C0.135nm) بين ذرات الكربون وتمثل

هذه القيم المعدل التقريبي للنوعين معا، وتشير المسافات بين ذرات الكربون إلى وحدة الخلية لتركيب شبكي يتكون من ذرتين كربون. يمكن تعريف متجهات الشبكة كما في المعادلة:

$$a_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}) \quad (1-1)$$

$$a_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}) \quad (2-1)$$

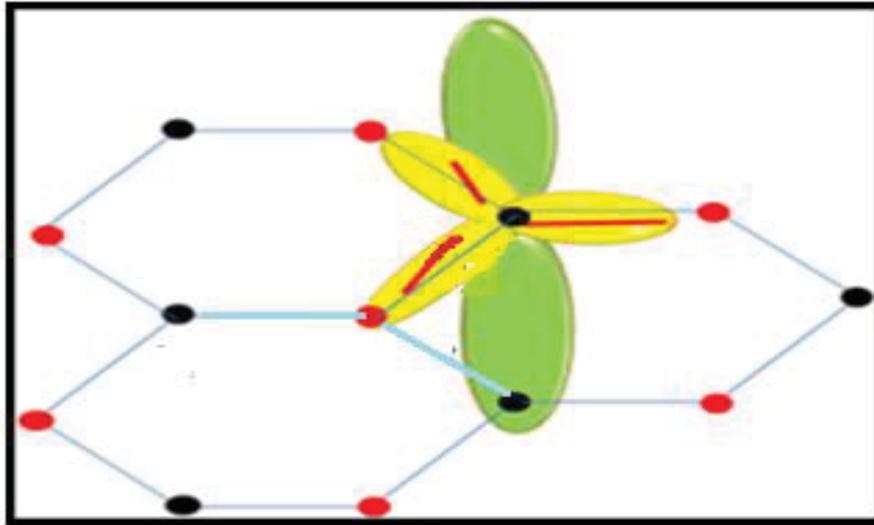
يمكن العثور على طول التباعد الشبكي (a) بواسطة المعادلة:

$$a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3} a_{c-c} = 0.246 \text{ nm} \quad (3-1)$$

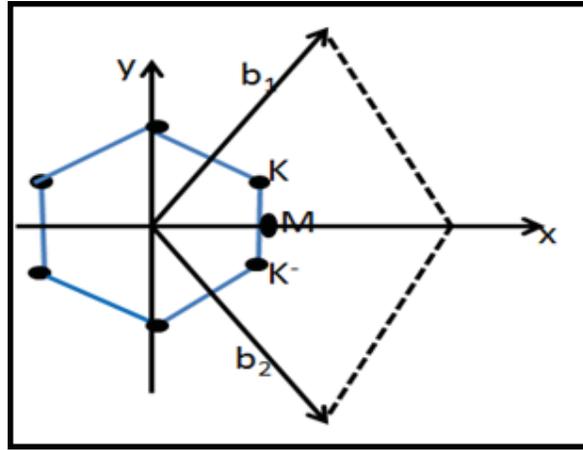
يتم إعطاءه بنية خلية النحل ثلاثية الأبعاد بواسطة المعادلة أدناه:

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}) \quad (4-1)$$

$$b_2 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}) \quad (5-1)$$



الشكل (1-1): بنية شبكة الخلية السداسية للكرافين.



الشكل (٢-١): بنية الشبكة السداسية للكرافين، منطقة Brillouin. وتقع مخاريط Dirac عند نقاط K و K⁻.

حيث تشير منطقة Brillouin للشبكة التبادلية في الكرافين إلى المستويات التي تتوسط المتجهات إلى أقرب نقاط الشبكة المتبادلة على هيئة حدود. فكان التوزيع هو نفس الشكل السداسي الأصلي لشبكة خلية العسل، ولكن تم تدويره مقارنةً به بواسطة المتجه $\pi/2$. تتكون منطقة Brillouin للكرافين من ست نقاط في الأركان، مقسمة إلى مجموعتين متكافئتين مكونة من ثلاث نقاط معروفة بالرموز K و K⁻، كما هو مبين في الشكل (٢-١).

يمكن تفسير قيم K و K⁻ بمعادلتين:-

$$K = \frac{2\pi}{3a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \quad (٦-١)$$

$$K^- = \frac{2\pi}{3a} \left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}} \right) \quad (٧-١)$$

يمكن تمثيل المتجهات الثلاثة المتجاورات الأقرب في الفضاء الحقيقي من خلال المعادلات التالية:-

$$\delta_1 = \frac{a}{2} (1, \sqrt{3}) \quad (٨-١)$$

$$\delta_2 = \frac{a}{2} (1, -\sqrt{3}) \quad (٩-١)$$

$$\delta_3 = -a (1, 0) \quad (١٠-١)$$

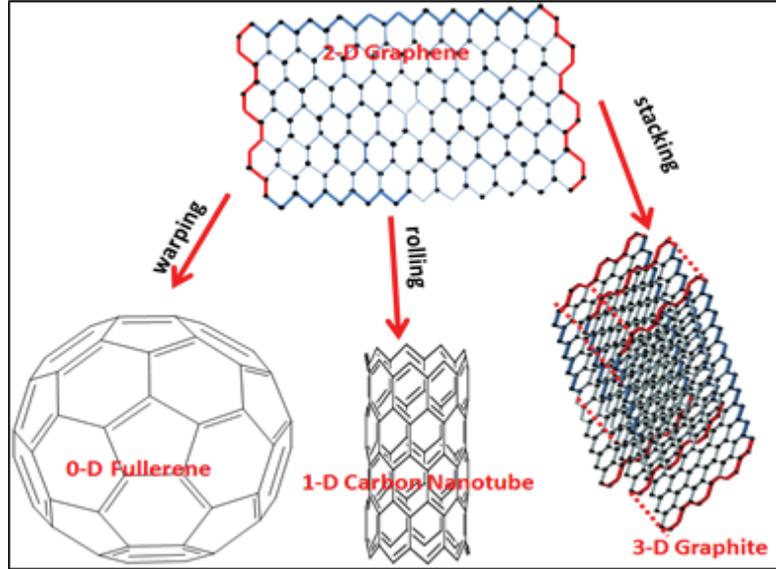
مواقع المراكز الستة الثانية موجودة في المعادلات:-

$$\delta_1^- = \bar{\tau} a_1 \quad (١١-١)$$

$$\delta_2^- = \bar{\tau} a_2 \quad (١٢-١)$$

$$\delta_3^- = \bar{\tau} (a_2 - a_1) \quad (١٣-١)$$

يمكن أن يتخذ الكرافين أشكالاً عديدة ، وتتميز كل واحدة من هذه الأشكال بخصائص فيزيوكيميائية محددة وفريدة من نوعها ، كما هو موضح في الشكل (٣-١).



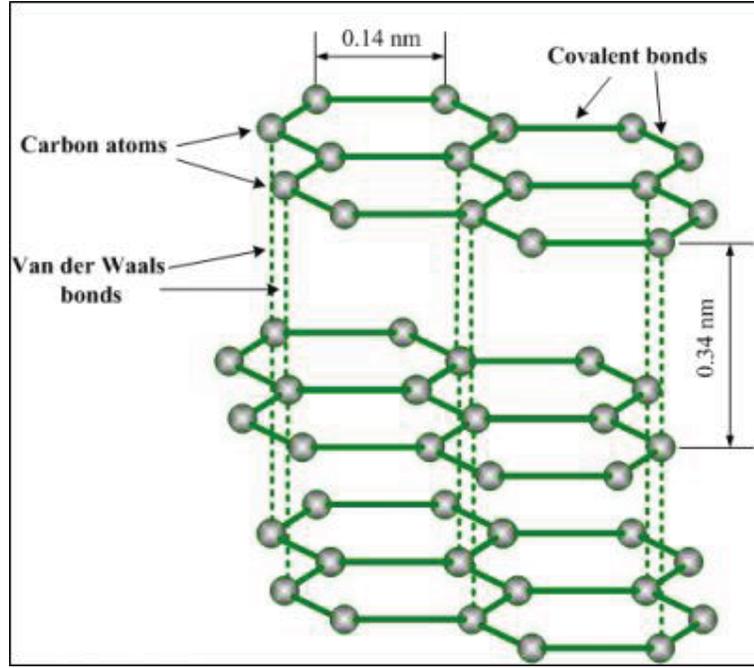
الشكل (٣-١): هيكل الكرافين في الطبيعة.

يمثل الكرافين مادة ثنائية الأبعاد 2D في أنظمة الكربون النانوية sp^2 ، والتي يمكن فهمها عندما تذكر طاقة حافة الكرافين γ . تتضمن طاقة الحد الخاصة بمخطط الكرافين من موضع armchair(A) الى Zig-Zag(Z) وجميع الزوايا الكيرالية الوسيطة.

سايتو وآخرون. [٢٨] وجدوا أن المسافة بين الصفائح في أنبوب الكرافين متعدد الصفائح هي 0.344nm وهي قريبة من قيمة المسافة بين طبقتين من الكرافين في الكرافيت، أي ما يعادل 0.335nm [٢٩]، داخل الطبقة يكون مستوى الأوربيتالات بتجهين sp^2 بمحاذاة بعضهم ويؤدي هذا الى هيكل مرتبط قوي، وان جود اوربيتالات باي بين الطبقات يؤدي الى ضعف قوى فاندر فالز.

٢-٣-١ الكرافيت Graphite

الكرافيت نوع من الترابطات الكربونية التي تنشأ عن طريق ربط ذرات الكربون وترتيبها لتكوين هياكل منتظمة ومستوية والتي تتأصل عن طريق قوى فاندر فالز المتكونة بين طبقات الكرافين وبمسافة فاصلة بين الطبقات مقدارها 0.34nm مكونا الكرافيت [٣٠] كما في الشكل (٤-١).



الشكل (٤-١): هيكل الكرافيت في الطبيعة.

إن الكرافين هو طبقة واحدة من ذرات الكربون مرتبة في بنية سداسية، ترتيب التراص من طبقات الكرافين على شكلين احدهما هو α -graphite في هذه الحالة سوف تمتد اربع ذرات لكل خلية وحدة في بعدين على طول المحور z، والآخر هو β -graphite حيث تمتد ست ذرات لكل وحدة خلية في ثلاثة أبعاد على طول المحور z [٣١]. في الطبيعه يتشكل α -graphite في كثير من الأحيان مقارنة مع β -graphite، ان هذين الشكلين يتمتعان بخصائص فيزيائية متماثلة رغم اختلاف بنيتهما البلورية، وبطرق المعالجة الميكانيكية يمكن تحويل اشكال الفا الى بيتا، على الرغم أن العملية المعاكسة تكون اكثر صعوبة حيث ان لتشكيل الفا من بيتا يحتاج الى تسخين اكثر من 1000°C [٣٢].

٣-٣-١ الفولارين Fullerene

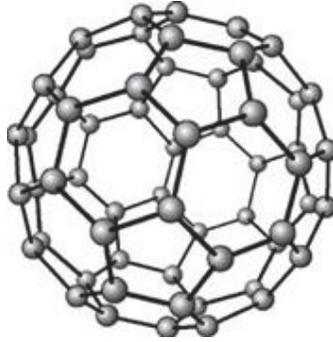
الفولارين هيكل قفصي كربوني يحتوي على حلقات مدمجة النظام والذي هو عبارة عن ورقة كرافين تتكون من حلقات خماسية وسداسية، أقترح ان الفوليرين يشبه شكل كرة البيكي من قبل (Eiji Osawa)، اليابان.

في عام ١٩٨٥م، إفترض الهيكل بأكمله من قبل مجموعة من العلماء رينشارد سمولي، روبرت كورل، جيمس هيث، شون اوبراين، وهارولد كروتو [٢٤]، وتم تخليق أول جزيء فوليرين (buckminsterfullerene C60) في جامعة رايس، أن هؤلاء العلماء اطلقوا هذه التسمية على الجزيء

المكتشف حديثا تكريما للمهندس المعماري (R.Buckminster Fuller) الذي إنشئ القبة الجيوديسية بنفس الشكل. يمكن تحديد عدد الأشكال السداسية في تركيب الفوليرين باستخدام العلاقة التالية [٣٣]

$$\text{Hexagons} = [(\text{carbon atoms}) - 20] \quad (١٤-١)$$

يتكون جزيء C60 من ذرات كاربون التي يتم ترتيبها في ١٢ حلقة خماسية و ٢٠ حلقة سداسية [٣٤]، يتم دمج جميع الحلقات وأما الأواصر المزدوجة فيها تكون متعاقبة بشكل كبير عندما تتموضع ذرة الكاربون في كل قمة من جزيء فيه جميع التكافؤات متساوية عن طريق اثنين من الأواصر المنفردة واصرة مزدوجة واحدة يؤدي ذلك الى أستقرار الجزيء بالرنين؛ليعطي هيكل جزيء C60 [٣٥] كما في الشكل (١-٥).



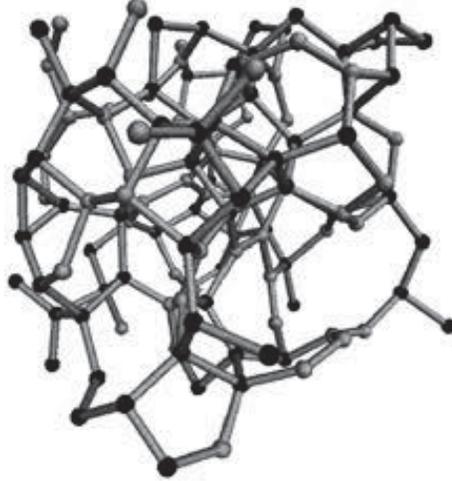
الشكل (١-٥): شكل الفوليرين.

تتميز الفوليرينات بفاعلية وطاقة إجهاد عاليتين، والتي تنخفض خلال تشبع اواصر باي (π). تكون فعالية الفوليرين مشابهة للإلكتروفيل في تفاعلات النيوكليوفيلية ولكن هناك عائق حيث تنخفض الألكتروفيلية مع اختزال اواصر باي (π) ويمكن أن يكون مخلب (Legend) في التفاعلات المعدنية العضوية، الفوليرين يمكن ان يكون ذو تأثير ايجابي حتى بدون مجاميع وظيفية ويعمل كمضادات للأكسدة، في حين يمكن تحويل المجموعات الوظيفية إلى مواد عالية السمية [٣٢].

إنّ الفوليرين قابلة للذوبان في المذيبات العضوية (البنزين، الكلوروفورم، التولوين..... الخ) وهذا ما يجعلها قابلة للمعالجة الكيميائية المختلفة، ولكن يمكن أن تكون الفوليرين في البيئة خطرة نظرا لذوبانها في هذه المذيبات [٣٦].

٤-٣-١ الكربون غير المتبلور Amorphous carbon

يشكل الكربون غير المتبلور فئة كبيرة أخرى من تراكيب الكربون، الذي يحتوي على درجة معينة من اللانظامية، ويعد أحد أكثر المنتجات شيوعاً في تصنيع أنابيب الكربون النانوية كما هو موضح في الشكل (٦-١):



الشكل (٦-١): تركيب الكربون غير متبلور [٣٧].

تركيب الكربون غير المتبلور يحتوي على خليط من ذرات الكربون بتهجين sp^2 و sp^3 مع وجود أدلة قليلة على وجود ارتباط sp^1 [٣٧]، وبالتالي يمكن اعتبارها هياكل بسيطة بين الكرافين (sp^2 بالكامل) والماس (sp^3 بالكامل)، والذي يشار إليه أيضاً باسم الكربون الشبيه بالألماس (DLC)، وبسبب هيكله الخاص والمحتوي نوعين من التهجين sp^2 و sp^3 ؛ جعلته يتميز بخصائص ميكانيكية جيدة جداً مثل الصلابة العالية ومعامل يونك والمقاومة العالية للتآكل والخمول الكيميائي ومعامل الأحتكاك المنخفض والخصائص البصرية، يتكون الكربون غير المتبلور نتيجة إحتراق غير تام لمادة تحتوي على كربون بكمية أو كسجين غير كافية، ويسمى هذا السخام الأسود بإسم السناج أو أسود الغاز [٥].

٤-١ تركيب أنابيب الكربون النانوية Structure of Carbon Nanotubes

انابيب الكربون النانوية مادة أحادية البعد تتكون من ذرات كربون بتهجين Sp^2 مرتبطة بعضها ببعض في صفيحة الكرافين أو الكرافيت التي تم تدحرجتها لتشكيل أسطوانة مجوفة [٣٨]، والتي يمكن فتحها أو إغلاقها من النهايتين بنصف كرة الفوليرين.

فأنابيب الكربون النانوية تكون على نوعين، الأولى هي الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار (SWNTs) single walled – carbon nanotubes، والتي تتكون من تركيب أحادي الطبقة لذرات الكربون والتي تتصرف إما كموصل أو شبه موصل اعتماداً على قطر الأنبوب، واتجاه التفاف الطبقة الكرافينية [٣٩].

النوع الثاني يشمل أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران multi-walled carbon nanotubes (MWNTs)، التي تتكون من طبقات عديدة من صفائح الكرافين التي تم ترتيبها متحدة المحور في أسطوانة، في الآونة الأخيرة، وجد هناك نوع جديد من CNTs هي أنابيب الكربون النانوية قليلة الجدران few walled carbon nanotubes (FWNTs) [٤٠]، وهي نوع خاص من MWNTs التي تتكون من (2-6) طبقة. تمتاز بقطر يتراوح بين 0.3nm الى 100nm [٤١]، وبطول قد يصل عدة سنتيمترات. حتى الآن تم الحصول على الطول القياسي لأكثر من 18cm لـ SWNTs [٤٢] يبلغ قطر CNTs أحادي الجدار النموذجي (SWNTs) حوالي 1nm و CNTs متعددة الجدران (MWNTs) يمكن أن تصل إلى 10nm [٤٣]، في حين أن قطر FWNTs حوالي (4-7nm) [٤٤].

٥-١ تصنيف أنابيب الكربون النانوية Classification of Carbon Nanotubes

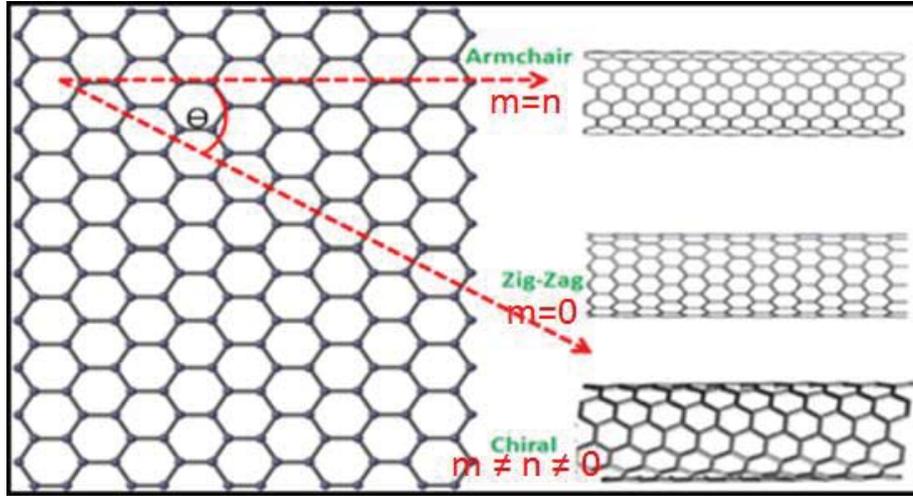
يتم تصنيف أنابيب الكربون النانوية تبعاً للخصائص الفيزيائية والكيميائية مثل عدد طبقات الكرافين، الكيرالية أو التوصيلية [٤٢] كما مبين في التفصيل الآتي :

١-٥-١ التصنيف بواسطة الكيرالية Classification by Chirality

تعد الكيرالية من المصطلحات الشائعة الاستخدام في دراسة الجزيئات العضوية، والتي تشير إلى ترتيب جزيئات تحتوي على مجموعات مختلفة مرتبطة بالذرة المركزية. لأنابيب الكربون النانوية، يعتمد هذا النوع من التصنيف على كيفية لف صفيحة الكرافين في التركيب الانبوبية؛ ومع ذلك، يمكن وصف الكيرال [٤٢] بالعامل الكيرالي الذي يشير إلى الاتجاه الذي يلف فيه الأنبوب النانوي كما في المعادلة التالية:-

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (١٥-١)$$

حيث a_1 و a_2 متجهات الوحدة من الكرافين و n و m هما أعداد صحيحة. تحتوي قيم n و m على مؤشرات هامة للخصائص الإلكترونية لـ CNTs، يوضح الشكل (٧-١) أن فئتين مختلفتين من الأنابيب النانوية تعتمدان على التعبير البسيط $C_h = (n,m)$ الأول هو الكيرالية (achiral)، وهذا يشمل نوعين: يشير أحدهما عندما $(n = m)$ يكون للأنبوب النانوي خصائص أنبوب نانوي ذراع الكرسي (armchair) ضمن $(\theta = 30^\circ)$ ، ويظهر الآخر عندما $(m = 0)$ ، الأنبوب النانوي في هذه الحالة يسمى أنبوب نانوي متعرج (Zig-zag) ضمن $(\theta = 0^\circ)$. الفئة الثانية من الأنابيب النانوية هي الأنابيب النانوية غير المتناظرة (Chiral) التي تحدث عند $(m \neq n \neq 0)$ [٣٢].



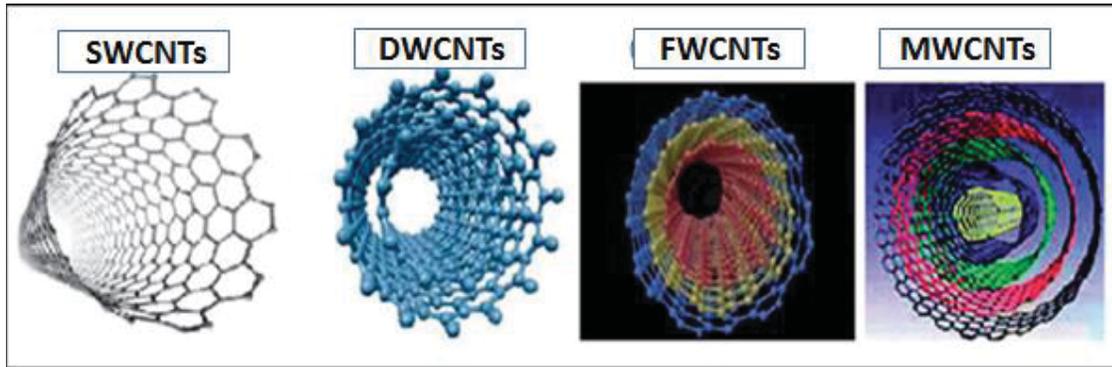
الشكل (٧-١): خريطة كيرالية الكرافين لـ (n,m) المتجهات الكيرالية التي تعطي ثلاثة هياكل armchair، zig-zag، و chiral لأنابيب الكربون النانوية

٢-٥-١ التصنيف بواسطة التوصيلية Classification by Conductivity

وفقاً لهذه الظواهر ، تشتمل أنابيب الكربون النانوية على نوعين: المعادن وأشباه الموصلات، والتي تتأثر بشكل أساسي بالكيرالية لـ CNTs [٤٢]، عندما تتحدد الدالة الكيرالية حسب قيم n و m . من الممكن رياضياً أن يتم تحديد نوع أنابيب الكربون النانوية وفقاً لاحتمالين؛ الأول هو عند مضاعف ٣ أو كرسي بذراعين ، تكون الأنابيب النانوية معدنية ؛ يشير الثاني إلى $n-m$ إذا لم تكن مضاعفاً لـ ٣ أو Zig-Zag أو chiral ، فإن الأنابيب النانوية هو أشباه موصلات.

٣-٥-١ التصنيف حسب عدد الطبقات Classification by Layers

يعتمد هذا النوع من التصنيف على عدد طبقات الكرافين المكونة لهيكل أنابيب الكربون النانوية، كما هو في الشكل (٨-١)



الشكل (٨-١): أنواع أنابيب الكربون النانوية المصنفة حسب عدد طبقات الكرافين.

*أنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار (SWCNTs)، حيث يتكون هذا النوع من طبقة واحدة من الكرافين.
**أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (MWCNTs)، وفيه يتم لف طبقات كثيرة من ورقة الكرافين حوله.

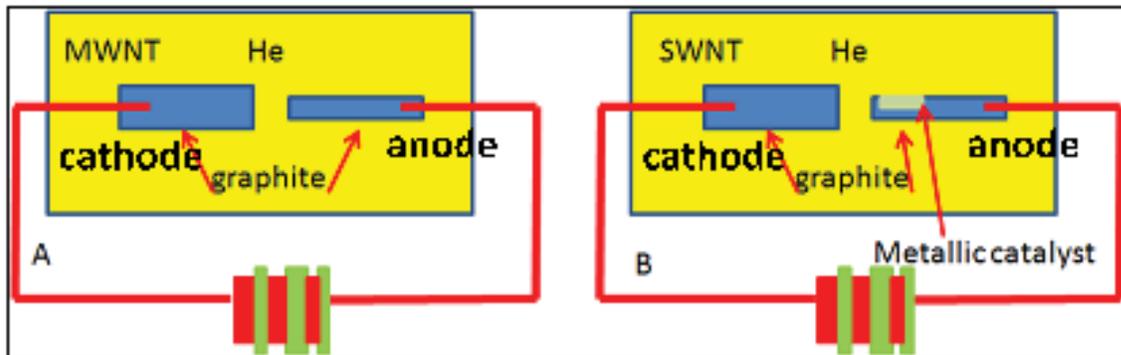
وهناك أنواع أخرى كما بينا سلفا ضمن هذان النوعان وهي أنابيب الكربون النانوية ثنائية الجدران (DWCNTs) [٤٥]، والتي تتكون من طبقتين من الكرافين، وأنابيب الكربون النانوية قليلة الجدران (FWNTs) [٤١]، والتي تتكون من (2-6) طبقة من صفائح الكرافين.

٦-١ طرق تحضير أنابيب الكربون CNTs Synthesis Methods of CNTs

هناك ثلاث طرق رئيسية لتحضير أنابيب الكربون النانوية CNT إضافة الى طريقة أخرى وهي المعتمدة في هذا العمل والتي تسمى طريقة اللهب [١٥]، جميع هذه الطرق مجدية للإنتاج على نطاق واسع؛ ولكن تتفاوت كل طريقة عن الأخرى من حيث إنتاج أنابيب الكربون النانوية والمواد الأولية إضافة الى الظروف المختبرية وإنتاج CNTs لكل طريقة يرافقها العديد من النواتج الثانوية. وان التطوير والتحسين لكل طريقة مستمر من خلال تحسين درجات الحرارة المختلفة واستخدام محفزات مناسبة ومعاملات العملية الأخرى، وبالتالي الحصول على أنابيب كربون نانوية بأقطار وأشكال عدة.

١-٦-١ طريقة تفريغ القوس Arc discharge Method

استخدمت هذه الطريقة لإنتاج الفوليرين من قبل Iijima [٨]، ويثم تصنيع أنابيب الكربون النانوية باستخدام ذراع يوجد بين أقطاب الكرافيت السالبة النقية وقطب كهربائي موجود في محيط خامل، ثم يبدأ الترسيب التراكمي على القطب السالب المتبخر من القطب الموجب فتتكون رواسب على شكل صدقات صغيرة وقاسية ومحشوة بمسحوق أسود ناعم كما في الشكل (٩-١) [٢٥]



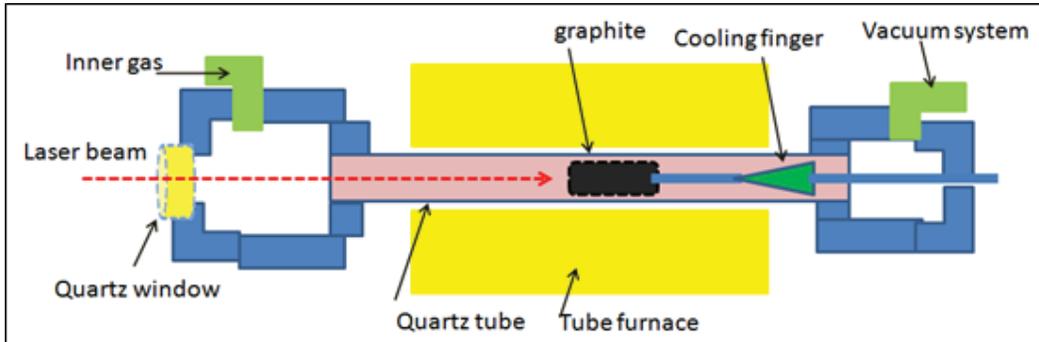
الشكل (٩-١): نظام تفريغ القوس لتصنيع A-MWCNTs-B-SWCNTs.

هذه الطريقة سهلة التنفيذ نسبياً ، وتنتج عائداً بنسبة 30% وأهم معامل في هذه الطريقة هو نظام التبريد الفعال [٨] من الكاثود ، والذي ثبت أنه ضروري لإنتاج أنابيب نانوية جيدة النوعية. بشكل عام ، تعتمد أنواع وخصائص المنتج على تركيز المعدن ، ضغط الغاز الخامل ، نوع الغاز ، التيار وهندسة النظام، اما عيوب هذه التقنية أنها تنتج خليطاً من المكونات وتتطلب فصل الأنابيب النانوية عن السناج والمعادن الموجودة في المنتج الخام.

٢-٦-١ طريقة الأستئصال بالليزر Laser ablation Method

الطريقة الثانية لإنتاج CNTs هي باستخدام شعاع الليزر المسلط على الكرافيت كمصدر للكربون، عادة ما يكون ليزر Nd-YAG أو ليزر CO₂. طريقة إنتاج الأنابيب الكربونية النانوية تتم من خلال تسليط نبضات من اشعة الليزر المكثفة على الكرافيت في فرن تسخين [٤٦] بوجود غاز خامل مثل الهيليوم عند درجة حرارة 1200 °C ثم يتم توجيهه نحو الجزء البارد من المفاعل يؤدي إلى تكثيف بخار الكربون بسرعة في مجموعات كبيرة ومن ثم تجميع أنابيب الكربون النانوية، ومن جانب اخر عند وجود الحفاز يتسبب في تكوين SWCNTs، بينما يؤدي غياب الحفاز إلى تكوين MWCNTs، كذلك يمكن إنتاج أنابيب نانوية أحادية الجدار أو متعددة الجدار بتغيير نبضات وتردد الليزر المستخدم.

الأنابيب التي تنتجها هذه الطريقة هي في شكل حصىرة من الحبال قطرها (10-20 nm) ويصل إلى 100 µm أو أكثر في الطول، ميزة هذه الطريقة هي إنتاج SWNTs عالي الجودة ، والتحكم في القطر ، والتحقيق في ديناميات النمو ، وإنتاج مواد جديدة. يُوضح الشكل (١٠-١) هذه التقنية.



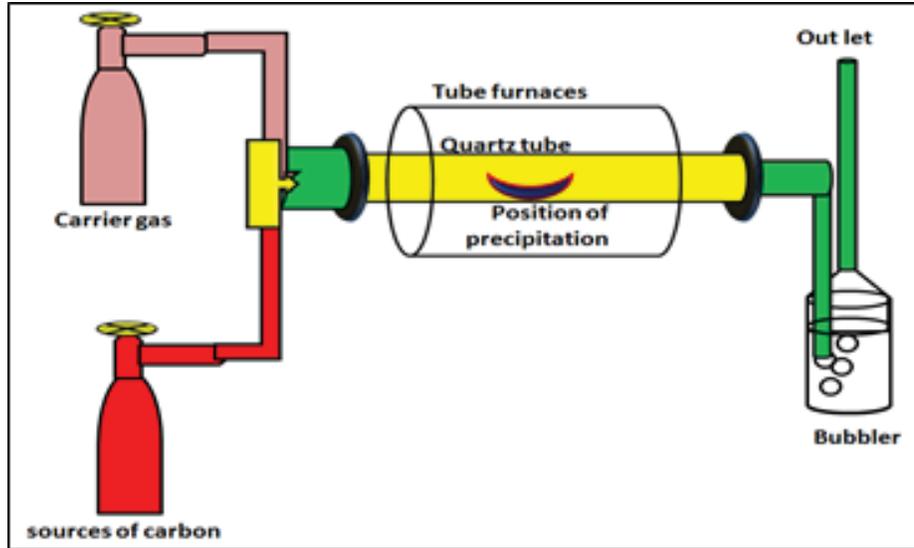
الشكل (١٠-١): نظام الإستئصال بالليزر لتصنيع CNTs.

٣-٦-١ طريقة الترسيب الكيميائي للبخار Chemical Vapor Deposition CVD Method

أنّ الترسيب الكيميائي للبخار للحفاز للكربون ذكر بالفعل في عام ١٩٥٩م [٤٧]، ومع ذلك، فقط في عام ١٩٩٣م تنسّى تحضير أنابيب الكربون النانوية باستخدام هذه الطريقة [٤٨]. فاليوم التقنية الأكثر شيوعاً لتحضير CNTs ، قد تكون أقدم تقنية لـ CNTs النامية كخيوط وألياف [٤٩]، يشير هذا

المصطلح إلى عملية تكوين طبقة رقيقة من الترسيب الذي يستخدم التفاعلات الكيميائية مع الطلاء عالي الجودة. يظهر أن CVD هي الطريقة الواعدة للتطبيقات الصناعية المحتملة جراء انخفاض درجة حرارة النمو نسبياً، والانتاجية العالية، والنقاء العالي مع العديد من الخصائص المحددة التي يمكن تحقيقها أثناء إنتاجها، البخار في CVD يعني أن العملية تتضمن مصادر الكربون المستخدمة في طريقة الترسيب في حالة غازية، وبالتالي فإن السلائف، التي تستخدم معظمها غازات أو استخدام مصادر أخرى مثل السوائل، كذلك أحيانا يمكن استخدام مصادر صلبة تتعرض للتسامي عند درجات حرارة منخفضة مقارنة بعملية الترسيب [٤٩] كما يمكن تمثيل الهيكل العام انظام CVD في الشكل (١-١١).

ومصدر الكربون هو عادة مواد هيدروكربونية غازية يمكن ضخها داخل المفاعل مثل الأسيتيلين ، الاثيلين، او سائلة مثل أنواع مختلفة من الكحول جنب الى جنب مع غاز معالج حامل (غاز حامل) مثل النيتروجين او الهيدروجين التي تعمل على حمل غيوم الكربون الغازي الى داخل المفاعل، وفي بعض الأحيان يتم استخدام خليط من الغاز الحامل (غاز حامل) والهيدروجين كعامل مختزل. يتم تحديد تركيز المواد المتفاعلة في الخليط بواسطة عدادات تدفق دقيقة درجة حرارة التشغيل داخل أنبوب الكوارتز من 500°C إلى 1200°C ، يتم تغطيتها بحافز مناسب لنمو الأنابيب النانوية الكربونية وتتضمن بعض أنظمة التحضير أنظمة مفرغة للتحكم في الضغط.



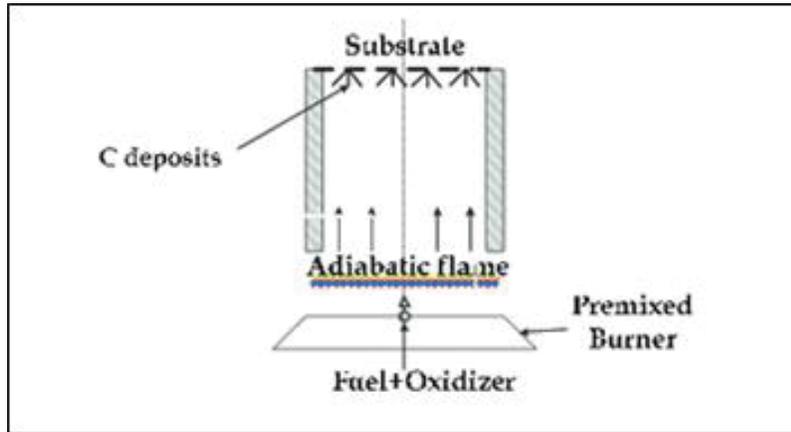
الشكل (١-١١): جهاز CVD النموذجي لإنتاج أنابيب الكربون النانوية.

إن درجة الحرارة المنخفضة من 600°C إلى 900°C تؤدي إلى إنتاج MWCNTs في حين ان درجة الحرارة اعلى من 900°C يكون الناتج على الاغلب SWCNTs، ومع ذلك، على الرغم من الإستخدامات والتطبيقات العديدة لهذه التقنية ، فإن CVD لها أيضاً عدد من العيوب منها خطورة النواتج العرضية مثل HF و CO.

٤-٦-١ طريقة اللهب Flame Method

اللهب هو وسط يوفر كل أنواع الطاقات والكيمياويات لتصنيع أنابيب الكربون النانوية CNTs وأشكال الكربون النانوية الأخرى. اللهب له القدرة على أن يصبح وسيلة رخيصة للغاية وبسيطة لإنتاج أنابيب الكربون النانوية.

لقد أثبت أن النيران تنتج MWCNTs منذ أوائل التسعينيات [٥٠]. في اللهب، حيث يتفاعل الوقود بشكل عام الهيدروكربونات مثل الميثان (CH_4)، والإيثيلين (C_2H_4)، والأسيتيلين (C_2H_2) وما إلى ذلك) مع المؤكسد (O_2 من الهواء)، لإنتاج خليط غازي يتضمن ثاني أكسيد الكربون (CO_2)، وبخار الماء (H_2O)، وأول أكسيد الكربون (CO)، والهيدروجين (H_2)، والهيدروكربونات المشبعة وغير المشبعة (C_2H_6 ، C_2H_4 ، C_2H_2 وما إلى ذلك)، وكذلك الجذور. تشكل الهيدروكربونات وأول أكسيد الكربون خليط الغازات الذي هو مصدر الكربون الصلب المترسبة على جزيئات الحفاز؛ لتشكيل بنى نانوية من الكربون. فتوفر الحفازات المعدنية، التي يتم إدخالها في اللهب إما في شكل طبقة سفلية أو كجزيئات حرة، مواقع التفاعل اللازمة لترسيب الكربون الصلب. كما في الشكل (١-١٢) الذي يوضح شكل مبسط لنظام اللهب، يُعتقد أن أنابيب الكربون النانوية تتشكل على جزيء الحفاز، وتعتمد بنية أنابيب الكربون النانوية المشكلة (MWCNTs و / أو SWCNTs) على حجم جسيم الحفاز ومعدل ترسب الكربون، تعد كيمياء طور غازات اللهب، ودرجة الحرارة على سطح جزيء الحفاز، وهيكلاً ونوع جسيم الحفاز عوامل بارزة للتحكم في نمو أنابيب الكربون النانوية في عملية تخليق اللهب.



الشكل (١-١٢) نظام طريقة اللهب لتصنيع أنابيب الكربون النانوية.

عند مقارنة طريقة اللهب مع الطرق الأخرى فإن عملية اللهب عملية حرارية تلقائية تتوفر فيها درجة الحرارة المثلى؛ لتحقيق ظروف التصنيع المطلوبة. حيث يؤثر استخدام المواد المخففة الخاملة أيضاً على كيمياء اللهب ودرجة الحرارة. تم استخدام النيتروجين (N_2) والأركون (Ar) كعامل حماية أو مانع لاحتراق

الراسب في العديد من تجارب اللهب لتكوين أنابيب الكربون النانوية. وتؤثر الظروف المحيطة كالضغط ودرجة الحرارة أيضًا على اللهب ومن ثم على ظروف تصنيع أنابيب الكربون النانوية.

تم استخدام محفزات معدنية في كلا الشكلين الركيزة أو الحرة في بناء أنابيب الكربون النانوية، فتشمل الحفازات النموذجية معادن انتقالية مثل الحديد (Fe) والنيكل (Ni) والكوبالت (Co)، وتم استخدام سبائك من المعادن الانتقالية الأخرى مثل الكروم (Cr) والنحاس (Cu) والزنك (Zn).

وفي طريقة استخدام الركيزة، يتم وضع الركيزة المطلية بطبقة من الحفاز في الموقع المناسب داخل اللهب، تبدأ بالتشكل جزيئات النانو الحفاز على الركيزة كنتيجة لتفاعلات الركيزة، حيث تعمل هذه الجسيمات أيضًا كموقع نواة لنمو أنابيب الكربون النانوية. وتم استخدام ركائز ثابتة عادة لتكوين MWCNTs؛ بسبب كبر حجم جسيمات الحفاز النانوية المتشكلة حيث تبلغ حوالي (20nm)، ويمكن حقن الحفاز داخل اللهب على شكل بخار، وتشكل جزيئات الحفاز بحجم حوالي 5nm تقريبًا؛ بسبب تكثيف بخار الحفاز، فهذه تكون مناسبة لنمو SWCNTs. وبالتالي تلعب بنية ونوع الحفاز دورًا مهمًا في تحديد معدل نمو أنابيب الكربون النانوية. بشكل عام، ويتم استخدام نترات المعادن الانتقالية والفلزات في تركيب اللهب.

فعلى غرار تصنيع MWCNTs، فإن نظام الإحترق المصمم مع مصدر مثالي للكربون، ومصدر الحرارة، والمواد الحفزية المناسبة، يمكن أن يؤدي إلى إنتاج أنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار. في طريقة اللهب، يتم إدخال السلائف الحفزية عمومًا في نظام اللهب في الطور الغازي وبالتالي النواة تتكثف لتتصلب إلى جسيمات نانوية معدنية كروية، يمكن استعمال العوامل المؤثرة على طريقة اللهب للحصول على بيئة مناسبة والتي تسمح بتكوين الأحجام المثالية للجزيئات الحفزية من أجل بدء نمو الأنابيب النانوية الكربونية ونموها [٥١].

إن طريقة اللهب طريقة جيدة لإنتاج أنابيب الكربون النانوية وطريقة مجدية اقتصادياً.

٧-١ العوامل المؤثرة في تحضير CNTs The Parameter of CNTs

تم تحديد العوامل الرئيسية التي تؤثر على جودة ونقاء وكميات أنابيب الكربون النانوية في هذا القسم والتي تم ترتيبها وفقاً لدور كل نوع.

٧-١-١ المصدر الكربوني لأنابيب الكربون النانوية CNTs Precursors

أن المصادر الأكثر شيوعاً لتحضير CNTs هي الميثان [٥٢]، والإيثيلين، والأسيتيلين، والبنزين [٥٣]، وأول أكسيد الكربون [٥٤]، والفحم [٥٥]، الهيكل الجزيئي للمصدر الكربوني تأثير محدد على هيكل أنابيب الكربون النانوية المحضرة. حيث تتحلل الهيدروكربونات الخطية مثل الميثان والإيثيلين والأسيتيلين حرارياً في الكربون الذري أو الدايمرات والترايمرات الخطية من الكربون، وتنتج بشكل عام

ومباشرةً CNTs المجوف، تنتج المصادر الكربونية التي تحتوي على عدد أكبر من ذرات الكربون التي تزيد عن سبع ذرات أنواع من CNTs المتفرعة.

إمكانية تصنيع MWCNTs في ظروف أسهل ومن معظم المصادر الهيدروكربونية، في حين يتم إنتاج SWNTs في ظروف محددة [٥٦]. وبالتالي، لتحقيق التوليف المثالي، يمثل مصدر الكربون معاملاً حساساً في إنتاج أنواع وعوائد محددة. تستخدم معظم مصادر الكربون هذه كمصادر للطاقة ولأغراض صناعية كثيرة، علماً أن الكثير من هذه المصادر معرضة لخطر النفاذ في المستقبل القريب بالإضافة إلى التكاليف العالية لهذه المواد مقارنة بالعديد من المواد الأخرى التي يمكن استخدامها مع نفس الأهداف، ولدت المصادر الهيدروكربونية الطبيعية قدراً كبيراً من الاهتمام؛ بسبب إمكانية توليف مركبات الكربون النانوية من بنك المركبات الهيدروكربونية التي يتم إنتاجها بشكل متجدد بطبيعتها، والتي تتوفر بسهولة وبتكلفة منخفضة، مثل الزيوت الأساسية كمصادر طبيعية والتي تتمثل في زيت النخيل [٥٧]، وزيت الزيتون، وزيت النيم، وزيت الكافور، والذرة، وزيت التربنتين، وزيت الخروع، وزيت جوز الهند، وزيت الذرة، وزيت السمسم، وزيت الأوكالبتوس [٣٢].

تمثل معظم هذه الأنواع المذكورة أعلاه مواد أو غذاء مهم للبشر أو تستخدم في العديد من الصناعات الغذائية؛ لذلك تم إجراء الأبحاث بعيداً عن المصادر الطبيعية المذكورة أعلاه عن طريق استبدال هذه المواد بنفايات الحيوانات والنباتات التي تحتوي على نسبة عالية من الكربون مثل زيت الطهي المهرج [٥٨]، والمواد الخلوية [٥٩]، ودهون الدجاج [٦٠]، والبولي إيثيلين بأنواعه الثلاثة؛ البولي إيثيلين عالي الكثافة (HDPE)، والبولي إيثيلين منخفض الكثافة (LDPE)، والبولي إيثيلين منخفض الكثافة الخطي (LLDPE) [٦١]، فتستخدم الإطارات لهذا الغرض مثل إطارات السيارات [٦٢]، كما استخدم الفحم كمصدر كربوني لتحضير أنابيب الكربون النانوية لأول مرة من قبل بانك Pang ومجموعة من الباحثين [٦٣]؛ وذلك للعديد من الأسباب ومن ضمنها أنه رخيص الثمن ومتوفر بالطبيعة وكذلك من ضمن الأسباب المهمة أن وجود بعض العناصر غير العضوية المشتقة من المعادن في الفحم مفيد ويفضل في تكوين الأنابيب النانوية [٦٤-٦٥]، وتشمل هذه العناصر الحفازة من المواد المعدنية مثل الأنواع التي تحتوي على الحديد بشكل طبيعي في الفحم كأوكسيد و / أو في شكل بيريت، حيث تُعرف معادن مجموعة الحديد بقدرتها على الإذابة أو التفاعل مع الكربون لتكوين كاربيدات معدنية مختلفة، والتي تكون الأسطح فعالة للغاية في الأمتزاز الكيميائي الانفصامي لأنواع الكربون وستعمل كحافز لنمو CNTs إذا كان من الممكن توفير الكربون بشكل مستمر [٦٦]، يُشمل هذا العمل استخدام الفحم كمصدر للكربون لإنتاج أنابيب الكربون النانوية.

١-٧-٢ العامل المساعد Catalyst

العامل الذي يؤثر على عملية تركيب CNTs هي القطر المثالي للجزيئات اللازمة لبناء الهيكل الأنبوبي ، وبالتالي تمكين التحلل الهيدروكاربوني عند درجة حرارة أقل من التحلل التلقائي للهيدروكاربون. فتعمل جزيئات الحفاز كموقع نشط لنمو الأنابيب النانوية، لكي تكون مناسبة، يجب أن تفي الحفازات بثلاثة متطلبات مهمة على الأقل، والتي من المفترض أن تكون جميعها متاحة: فالأول يتمثل في الانصهار العالي للكربون [٦٧] في هذه المعادن في درجات حرارة عالية؛ والثاني لا يمنع أو يقلل من معدل انتشار الكربون على أسطحه؛ والشرط الثالث هو نقطة الانصهار العالية وضغط بخار التوازن المنخفض لهذه المعادن التي تقدم نطاقاً واسعاً لدرجة الحرارة من اللهب لإمكانيات واسعة في استخدام أنواع مختلفة من أشكال الكربون.

بالإضافة إلى الشروط المذكورة أعلاه، فإنه يتم استخدام Fe و Co و Ni على نطاق واسع كمعادن انتقالية لهذا الغرض والتي تتميز بالالتصاق القوي لتوليف المنتج، غالباً ما تستخدم هذه العناصر وتستكمل التفاعل بطريقتين: الطريقة الأولى موجود في حيز الترسيب باستخدام الفيروسين Ferrocene [٦٨] Cobaltocene كبلتوسين و Nickelocene و نيكلوسين. والطريقة الثانية ليست في حيز الترسيب، والتي تتمثل في إعداد طبقات بسبك أكثر أو أقل من ميكرومتر والتي تتم بطرق مختلفة على أسطح الدعم، يعتمد قطر CNTs بشدة على قطر جسيم الحفاز، وهو تقريباً بنفس حجم جسيمات الحفاز النانوية، حيث يحدد قطر أيضاً عدد جدران CNTs، وهناك صلة قوية بين قطر جسيمات الحفاز وعدد الجدران لأنابيب الكربون النانوية. وقد أثبت تجريبياً أن العناصر الانتقالية فعالة كمحفزات ليس فقط في طريقة اللهب ولكن أيضاً في طرق التفريغ القوسي والتبخير بالليزر و CVD. المعادن النفيسة (Au، Ag، Pt، Pd، الخ...) لديها قابلية انصهار منخفضة للغاية للكربون، لكن يمكنها صهر الكربون لنمو CNTs عندما يكون حجم الجسيمات أقل بقليل من 5nm. كوندو وآخرون [٦٩].

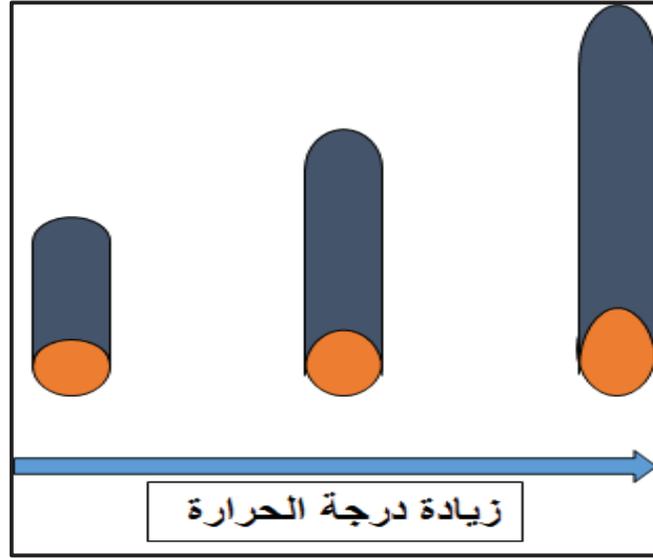
وكذلك وجد تجريبياً أن عناصر انتقالية أخرى اثبتت فعاليتها كمحفز في عملية تحضير أنابيب الكربون النانوية وهي البلاتين (Pt)، والمغنيسيوم (Mg)، والموليبيديوم (Mo) والذهب (Au) [٦٨].

ففي هذا العمل تم استخدام الحديد (Fe) والموليبيديوم (Mo) والمغنيسيوم (Mg) كمحفزات؛ لتحضير أنابيب الكربون النانوية.

١-٧-٣ درجة الحرارة Temperature

في درجات الحرارة المرتفعة، هناك زيادة في ترسب الكربون الذي يكون مسؤولاً عن استخدام الكرافيت في إنتاج CNTs وتكوين شبكة سداسية الحلقة هذا هو السبب في أن ارتفاع درجة الحرارة مهم لأنه تعزيز انتشار الكربون من خلال الجسيمات مما سيزيد من معدلات النمو؛ بالإضافة إلى ذلك؛ يعتقد

أنه يساعد على تكوين جسيمات متناهية الصغر من خلال زيادة الطاقة الحركية وحركة ذرات المعدن، إلا أنه ولسوء الحظ متوسط قطر CNTs يزداد مع درجة الحرارة [٧٠]. فتشير نسبة الشدة (I_D / I_G) إلى درجة تبلور CNTs ، حيث تتوافق النسبة المنخفضة مع درجة عالية من الكرافيتية مع مقدار صغيرة من العيوب في تركيبية السطح، أن العيوب والتشوهات في CNT تقل مع زيادة درجة الحرارة [٧١]، كما في الشكل (١-١٣) ، يمكن ملاحظة أن درجات الحرارة المرتفعة تؤدي إلى زيادة طول CNTs [٧٢].



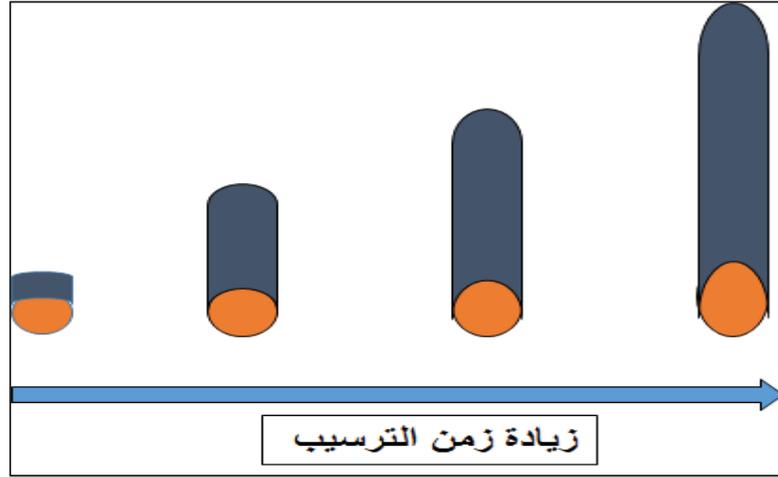
الشكل (١-١٣): تأثير درجة الحرارة على طول أنابيب الكربون النانوية.

أما في طريق اللهب فأن تأثير درجة الحرارة التي توفرها بيئة اللهب بشكل حرارة كامنة وبالتالي بجهزنا بدرجة حرارة عالية مما يجعلها أحد المرشحين المثاليين لنمو CNTs، ومع ذلك، يُظهر حقل درجة الحرارة داخل اللهب تباينًا كبيرًا يتراوح بين $\sim 2000K$ بالقرب من مقدمة اللهب إلى المناطق الأكثر برودة من $\sim 800K$ ، ولذلك يجب استكشاف المناطق المناسبة من اللهب لنمو أنابيب الكربون النانوية. حاول لي [٧٣] وصف تأثير درجة الحرارة على نمو CNT في لهب التدفق المضاد، ووفقًا لدراساتهم ، وجد أن النطاق المثالي لنمو CNT هو (1000-1200K)، وهو مماثل أيضًا لنطاق درجة الحرارة لطريقة التحضير CVD. في هذا الموقع من اللهب، وجد أن تركيز مصادر الكربون المختلفة مرتفعة. تم الإبلاغ عن ملاحظات مماثلة بواسطة فاندن فالز [٧٤] وكوري [٧٥] في حالة النيران المخلوطة مسبقًا.

٧-١-٤ عامل الوقت اللازم للترسيب Time factor for precipitation

من المتوقع أن يعتمد طول CNT خطيًا على وقت النمو ، ولكن تمت ملاحظة فترة نمو طويلة جدًا تؤدي إلى قصرها؛ هذا لأنه لم يعد هناك مادة محفزة متبقية بعد فترة زمنية معينة ؛ كما في الشكل (١-١٤). وهذا ينطوي على أن اثر البلازما يصبح هو المهيمن؛ لأنه يتجاوز معدل النمو الذي يسبب اطوال قليلة

CNTs، حيث لاحظ براون وآخرون [٧٦] تأثير زيادة وقت التحضير حيث وجدوا التغييرات التالية تنطبق عند زيادة الوقت كما في الشكل (١-٤):



الشكل (١-٤): تأثير زمن الترسيب على نمو CNTs

١. أصبحت الجسيمات النانوية أكثر تسطحاً وبزاوية اتصال أصغر مع الركيزة.
٢. الجسيمات النانوية تنتشر جزئياً في طبقة الحاجز وتزيد مع زيادة وقت التحضير (مما يؤدي زيادة في متوسط حجم الجسيمات النانوية).
٣. أصبح الحجم للجسيمات النانوية أقل انتظاماً.

٥-٧-١ معدلات تدفق الغاز Gas Flow Rates

يشير هذا العامل إلى المواد المستخدمة كمصدر كاربوني والغاز الحامل، إنَّ الغاز الناقل هو من العوامل الأساسية لعملية ترسيب أنابيب الكربون النانوية؛ حيث يكون دوره فقط بمنع تداخل المواد في مفاعل الترسيب وذلك بواسطة حمل المادة الكاربونية على شكل سحابة في مفاعل الترسيب [٤]. إن معدل تدفق الغاز له تأثير واضح على عملية الترسيب وبشكل مباشر، ومن الممكن تشكل أعداد قليلة جداً من CNTs وذلك بالتدفق البطيء للغاز الحامل؛ والسبب في ذلك أنَّ معدل التدفق البطيء لا يمكنه حمل ابخرة كافية من المواد الكاربونية خلال المفاعل [٧٧]، كذلك نقص مصدر الكربون يؤدي إلى تقليل إنتاج CNTs، بالإضافة إلى ذلك تحول آخر قد يكون نتيجته بلمرة السلائف [٧٨]، بالمقابل زيادة معدل تدفق الغاز يؤدي إلى حمل معظم المادة الكاربونية (المصدر الكاربوني) دون أي تحلل كامل أو تحلل بشكل جزئي، ومن ثم لا يمكن بقائه في المفاعل بوجود أو عدم وجود العامل المساعد؛ وهذا يكون نتيجته تشكل كمية قليلة من CNTs، ولقد أثبت نظرياً وعملياً [٧٩] أن أفضل معدل تدفق للغاز الناقل هو الذي يضمن الوقت الكافي لإجراء تحلل كامل لمصدر الكربون بحيث يعطي ترسيب بشكل كامل ومنتظم وخسارة أقل من

المصدر، ومن ناحية أخرى، هناك تأثير المكونات الأخرى على ضغط البخار، وهذا يعتمد على تركيز بخار المواد الكربونية في المفاعل، والذي يتأثر بمعدل التحلل ومعدل الانتشار، والتي بدورها تحقق التوازن المثالي بين العمليتين للسماح بالنمو الأفقي وتشكيل بنية أنبوبية أيضًا كما يمنع تشكيل طبقة الكربون على السطح مع وبدون العامل المساعد، فعندما تحدث زيادة في التحلل والامتزاز تنشأ خاصيتان: الأولى هي عندما يكون معدل تحلل المادة الكربونية أعلى من معدل انتشار الكربون، مما يؤدي إلى إنهاء النمو دون إنتاج أي CNTs، أما الثانية هي عندما يكون معدل تحلل المادة الكربونية أقل من معدل انتشار الكربون، والذي يوفر الوقت المناسب للسماح لذرات الكربون بالبناء على جزيئات العامل المساعد التي تنتج CNTs [٨٠]، وبشكل عام أن طول أنابيب الكربون النانوية يتناقص طول أنابيب CNT مع زيادة معدلات تدفق الغاز الحامل وبضغط بخار عالٍ في المدى الذي يسمح بالنمو [٨١]. وفي نفس الوقت ان حزم D و G في مطيافية رامان يتأثران بمعدل تدفق الغاز الحامل وضغط البخار بشكل مباشر.

٨-١ ميكانيكية نمو أنابيب الكربون النانوية Mechanism of Growth CNTs

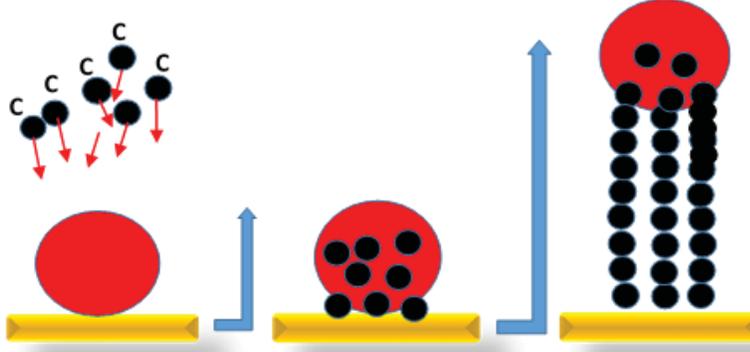
ومن الملاحظ ان جميع الأدبيات التي تتناول تركيب CNTs بغض النظر عن انواع المنتج سواء كان SWCNTs أو MWCNTs، تشير إلى أن فهم التفاعل الكيميائي مع البيئة المثلى اللازمة لنمو والتحكم في حجم الجسيمات للجزيئات الحفازة يجب أن تسمح للسيطرة على عملية التوليف والتنبؤ بقطر و chirality أنابيب الكربون النانوية، على الرغم من الدراسات العديدة حول تركيب أنابيب الكربون النانوية، فإن آلية النمو لا تزال في مراحلها الأولى، ويتضمن هذا القسم الآلية الأكثر شيوعاً والمقبولة التي تعتمد على فهم آلية تكوين الهيكل الأنبوبي لأنابيب الكربون النانوية.

١-٨-١ نموذج نمو خيوط الكربون The Model for carbon Filament Growth

تم اشتقاق هذا النموذج من مفاهيم نظرية بخار السائل الصلبة، والتي بدورها تستخدم لشرح آلية نمو CNTs. حيث تنشأ مصداقية هذه الفرضية من صورة TEM التي تم التقاطها للمنتج الذي يظهر احتمالين؛ يرتبط أحدهما بظهور محفز الجسيمات النانوية في نهاية خيوط الكربون، في حين أن الآخر يظهر محفز الجسيمات النانوية في قاعدة الخيط [٨٢].

١-١-٨-١ نموذج النمو الرأسي Tip Growth Model

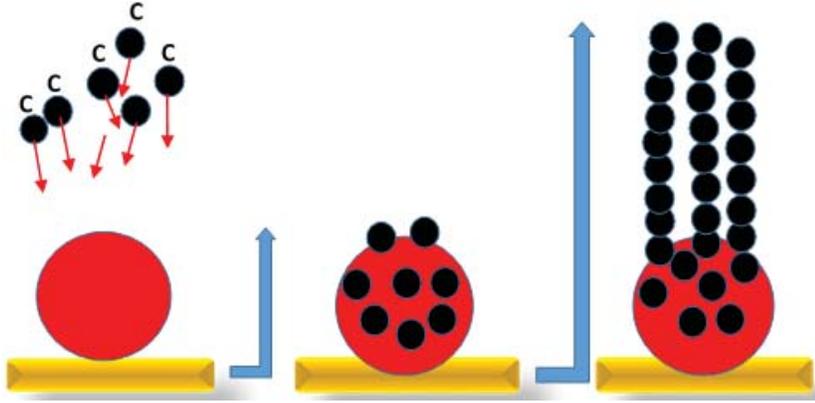
يفضل النمو حسب هذه الميكانيكية عندما تكون قوة الارتباط ضعيفة بين جزيء الحفاز والسطح الساند، وتكون الية النمو من خلال إنتشار الغيوم الكربونية خلال الجسيمات الحفزية، ما إذا كان تحلل مصدر الكربون على السطح المكشوف للمحفز المعدني، حيث يوضح الشكل (١٥-١) أن الكربون يذوب في الجزيئات الحفزية حتى يصل إلى حالة الإشباع المفرطة، ثم يستمر في البناء إلى الاتجاه العلوي، وبالتالي فإن الجسيم الحفاز يجلس دائماً على قمة الأنبوب النانوي المتنامي.



الشكل (١٥-١): نموذج نمو رأسي.

٢-١-٨-١ نموذج النمو الأساسي Base Growth Model

التفاعل القوي بين السطح والحفاز يعزز نمو القاعدة حيث ينتشر الكربون السفلي أو الجذر من خلال جزيء محفز، كما هو مبين في الشكل (١٦-١)، و يبقى الجسيم الحفاز على ركيزة النمو [٨٣]. ينتشر الكربون في الجسيمات وتنتشر من خلالها حتى تحدث حالة الأشباع، حيث أنها تترسب على الجزء العلوي من الجسيمات المعدنية في شكل أنابيب الكرافين.



الشكل (١٦-١): نموذج النمو الأساسي.

تعتمد عملية نشر ذرات الكربون وترسيبها على أبعاد الجسيمات، وخصائص المعدن المستخدم كمحفز، ودرجة الحرارة، والهيدروكربونات والغازات المشاركة في العملية، وفي الوقت نفسه، تؤثر هذه التفاصيل بشكل مباشر على نوع تخليق أنابيب الكربون النانوية، يفترض النموذج المقترح أن زيادة أقطار جزيئات الحفاز تزيد من عدد الجدران التي تشكل أنبوبًا واحدًا، وبالتالي يشير الناتج في الغالب إلى أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران، بينما يؤدي تغيير أقطار الحفاز إلى تغيير الأنواع إلى عدد قليل من الجدران أو أحادية الجدران من أنابيب الكربون النانوية. بالنسبة للاحتمالين، حيث تلعب كثافة أو تركيز الحفاز لكل منطقة دعم دورًا مهمًا في تحديد طبيعة النمو [٥١].

ومن الناحية التجريبية، تبين أن حالة أكسدة العامل المساعد تحدد أنواع النمو، وبالتالي تظل الجسيمات النانوية الحفازة في شكل مؤكسد على الركيزة (نمو الجذر) ، بينما ينفصل الحفاز في شكل مختزل عن السطح السائد في مسار نمو CNT (النمو الرأسي).

٢-٨-١ تكثيف الجذور الحرة Free Radical Condensate

تشير هذه النقطة إلى أن القدرة على تفكك الهيدروكربونات ليست ضرورية في وجود الحفاز لنمو CNTs، فاندروول وآخرون [٨٤] اقترحوا أن السلوك الحفزي يمكن تفسيره عن طريق المنح الإلكتروني الداعم عند إنشاء المواقع الشاغرة، التي تعمل كموقع نشط للخروج من تفكك الهيدروكربون، وقد أكمل Whitten وReilly [٨٥] هذا الرأي عند افتراض أن الإلكترونات المانحة أو المكتسبة تعزز تكوين وتكثيف الجذور الحرة، فتتشكل الجذور الحرة أثناء عملية الانحلال الحراري الهيدروكربوني عن طريق كسر الروابط بين الكربون والذرات الأخرى التي تنتج شظايا مختلفة من الجذور الحرة مما يسمح بإعادة ترتيب روابط الكربون بسرعة، وفي هذه الحالة يتمثل دور جسيم الحفاز ببساطة في توفير واجهة يمكن أن تحدث فيها إعادة ترتيب الكربون وتكون بمثابة قالب للنمو.

٣-٨-١ ميكانيكية Yarmulke Yarmulke Mechanism

وقد اقترحت هذه الآلية من قبل داي وآخرون [٨٦]، وتدعمها محاكاة الديناميكيات الجزيئية [٨٧] التي تعتمد على تمثيل الكرافين كغطاء يتم جمعه على سطح الجسيمات مع الطبيعة الكيميائية لحواها المرتبطة بقوة بالحفاز. يميل غطاء الكرافين إلى تقليل السعة الكلية لسطح الجسيمات؛ بسبب حقيقة أن المستوى الأساسي من الكرافيت لديه طاقة سطح منخفضة للغاية ويضيف أيضًا ذرات كربون إضافية، ويتم تشكيل غطاء الفوليرين حيث ترتفع جزيئات إلى السطح وإنشاء أنبوب مجوف مع قطر مستمر ينمو من الجسيمات.

قد تختلف جميع الأدبيات التي تقترح آلية لهذا التفاعل من حيث التقنية والسلائف والغازات الناقلة والعامل الحفاز ودرجة حرارة الترسيب، ولكنها كلها توافق على مجموعة من المبادئ الأساسية التي تشرح العملية الكلية:

I- التنوية، وهي العملية الحاسمة التي تحدد قطر CNT وعدد الجدران.

II- النمو الخطوة الثانية التي تشمل التغيير في قطر ورقم جدار الأنابيب النانوية الكربونية.

III- الإنهاء، وهي الخطوة الثالثة، التي تسببها إلغاء تنشيط الحفاز.

٩-١ خصائص أنابيب الكربون النانوية Properties of Carbon Nanotubes

في هذا القسم، يتم شرح الخواص الإلكترونية والميكانيكية لفهم هذا الهيكل، بالإضافة إلى التشوهات والعيوب التي تم تضمينها لإكمال هذا الجزء.

١-٩-١ الخصائص الإلكترونية لأنابيب الكربون النانوية Electronic Properties of CNTs

إن أنابيب الكربون النانوية CNTs تظهر الخصائص الكهربائية في أشكال chiral، وقد أثبت الباحثون أن CNTs يحمل خصائص موصلة فريدة من نوعها، وكانت هذه النتائج هي أول ما يشير إلى أن الاختلافات الهندسية مثل العيوب والأقطار المختلفة ودرجة تبلور البنية الأنبوبية تزيد إلى حد كبير من الخصائص الإلكترونية للتركيب الأنبوبي النانوي الكربوني [٨٨]. SWCNTs حيث يعتبر مادة موصلة لها مقاومات تتراوح من $0.34 \times 10^{-4} \text{ohm.cm}$ إلى $0.1 \times 10^{-4} \text{ohm.cm}$ [٨٩]. ان النظر في الترابط بين ذرات الكربون في CNTs، حيث تبين ان في الشبكة السداسية، كل ذرة كربون مرتبطة تساهمياً بثلاثة ذرات كربون مجاورة عبر المدارات الجزيئية sp^2 وبالتالي يبقى الكترون التكافؤ الرابع حرًا في كل وحدة، وتبقى هذه الألكترونات منحلة في جميع الذرات وتسهم في الخاصية الكهربائية لأنابيب الكربون النانوية؛ فيمكن أن تكون CNTs موصلة أو شبه موصلة حسب نوع chirality [٩٠]. ان أشباه الموصلات عادة ما تكون من النوع P [٩١]، ان MWCNTs يتكون من العديد من أنابيب SWCNTs، من المناقشة أعلاه، نلاحظ أن الخصائص الكهربائية المناسبة لكل من SWCNTs و MWCNTs تم استكشافها بشكل جيد نسبياً، فكانت هذه المنطقة ذات أهمية كبيرة منذ العقد الماضي، بسبب الطبيعة التوصيلية العالية لنقل الإلكترون، كذلك يمكن وصف SWCNTs، بأنها أسلاك كمومية، كما ان أنابيب الكربون النانوية يمكن استخدامها في الترانزستورات وتطبيقات التبديل الأخرى في الإلكترونيات المتقدمة؛ بسبب طبيعتها الإلكترونية [٩٢]. كان أحدث تطبيق لأنابيب الكربون النانوية بمثابة باعث، حيث كان الجانب المهم لبواعث CNT هو أنه يمكن الحصول على الانبعاثات بجهد قليل [٩٣].

١-٩-٢ الخصائص الميكانيكية لأنابيب الكربون النانوية Mechanical Properties of CNTs

تُظهر المواد الموجودة في المقياس النانوي خواص فيزيائية كيميائية جديدة ومتنوعة حيث يمكن فهم الخواص الميكانيكية على أنها طبيعة الروابط التي تشكل هذه المواد؛ أي ان تكون اصرة سكما σ -bond الرابطة الكيميائية القوية فانها تلعب دورًا مهمًا في الخواص الميكانيكية المثيرة للإعجاب لأنابيب الكربون النانوية CNTs فإن الرابطة الخارجة عن المستوى والتي تمثلها رابطة ضعيفة نسبياً تعزز التفاعل بين الطبقات في MWCNTs، و بين SWCNTs في حزم SWCNT، إن الرابطة في الأنابيب النانوية ليست Sp^2 بشكل تام، حيث أن ثني ورقة الكرافين داخل الأنبوب يعيد تهجين أوربيتالات σ و π ، مما يؤدي إلى مزيج من التهجين [٩٤].

هناك العديد من الطرق التي يمكن أن تكون متاحة للتنبؤ بالخواص الميكانيكية، اعتمادًا على الرابطة التساهمية في CNTs. أحد النماذج التي تتضمن هذه الخاصية كان النموذج شبه تجريبي، والذي تم اقتراحه من قبل Oleinik و Pettifor [٩٥] ويعتمد على شكل الارتباط المحكم، والذي يتم تطبيقه على أنظمة الهيدروكربونات، حيث تؤثر طبيعة الخلل وتوزيعه بشكل مباشر على الخواص الميكانيكية لمادة CNTs، والتي ترتبط بالطرق المستخدمة لتحضير CNTs، يتم تمثيل الخواص الميكانيكية لأنابيب الكربون النانوية من خلال سلوكهم غير المرن مثل الكسر وخصائص المرونة، وان التشوه مع كل من الانحناء، والتواء، والتقعر.

واحدة من أهم التطبيقات [٩٦] للخواص الميكانيكية لأنابيب الكربون النانوية هو استخدامها كسلك إلكتروني، وتوصيليتها بين الأقطاب الكهربائية؛ بسبب خواصها الإلكترونية، وكذلك تشوّهاتها الميكانيكية، يمكن أن تؤدي التشوّهات الميكانيكية إلى تغيير الخاصية الإلكترونية لأنابيب الكربون النانوية من أشباه الموصلات إلى المعدن، والعكس صحيح [٩٧]، حيث يمثل قياس الخواص الميكانيكية للمواد غير المادية أحد أهم التحديات في علم النانو؛ بسبب صعوبة قياس الخواص الميكانيكية للمكونات الفردية التي تشمل النظام النانوي.

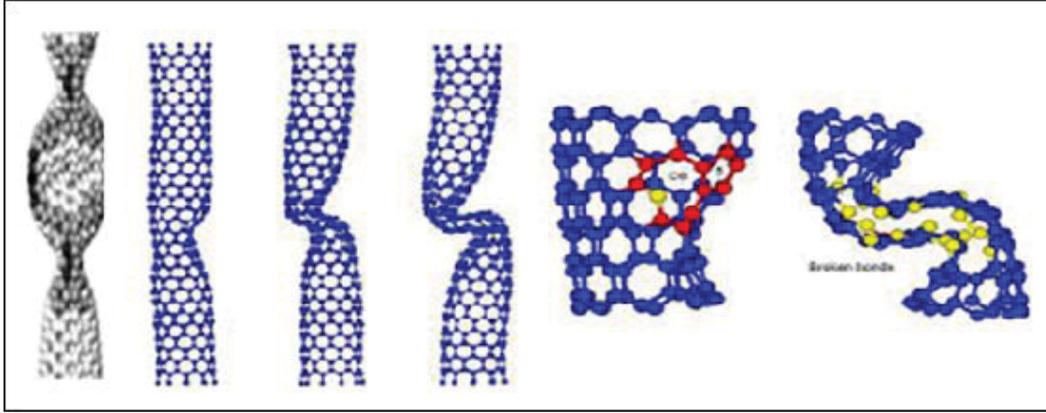
١-١٠ التشوّهات والعيوب في أنابيب الكربون النانوية

Deformations and Defects in Carbon Nanotubes

هيكل أنابيب الكربون النانوية المجوف من الوسط وكذلك نسبة طول الأنبوب الى قطره كبيره جدا، وان القوى والتفاعل بين انابيب الكربون النانوية يؤدي الى تشوه الانحناء، ولكن يمكن تحسين درجة التشوه، ان القوى بين هذه الأنابيب تؤثر على القوى الداخلية للأنبوب مثل قوى Van der Waals، مع جزء صغير فقط يأتي من خصائص المرونة للأنبوب.

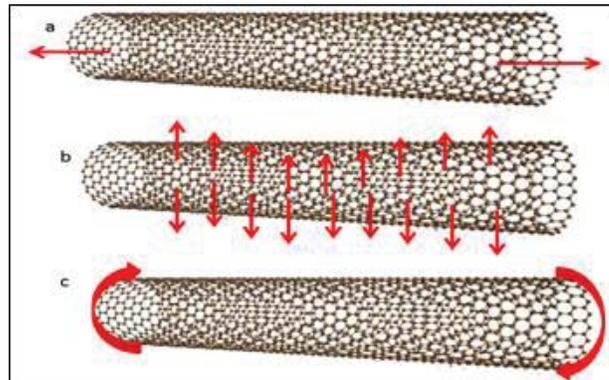
١-١٠-١ التشوهات في أنابيب الكربون النانوية Deformations in Carbon Nanotubes

يعرض الشكل (١٧-١) مخططات مختلفة من التشوهات التي يمكن ملاحظتها في الهياكل الأنبوبية، ان تشوهات CNTs المعرضة للانحناء وضع مثير للاهتمام فالإنحناء النقي في CNTs يؤدي إلى تغيير حقيقي في المقطع العرضي؛ وبالتالي تقدم الانحناء، والذي يرجع إلى وضعين تشوه عدم الاستقرار التي تتمثل في المتجدد والمتنوع.



الشكل (١٧-١): التشوهات المختلفة في الهيكل للأنابيب النانوية الكربونية.

وللوقوف على قوى التشوه الشعاعي لـ CNTs أو التأثيرات الفعلية لهذه القوى في التشوهات، فأن من الضروري تقييم قوى Van der Waals من خلال أخذ الطرف الناتئ والنموذج الهندسي في الاعتبار [٩٨]، كما هو مبين في الشكل (١٨-١)، حيث نلاحظ ان لـ CNTs لها ثلاثة تشوهات رئيسية، وهي محورية وشعاعية والتوائية، بالإضافة إلى موقعين مجهريين لذرات الكربون داخل أوضاع تشوه وحدة الخلية التي لا تغير تماثل شبكة الكرافين الأساسية [٩٩].

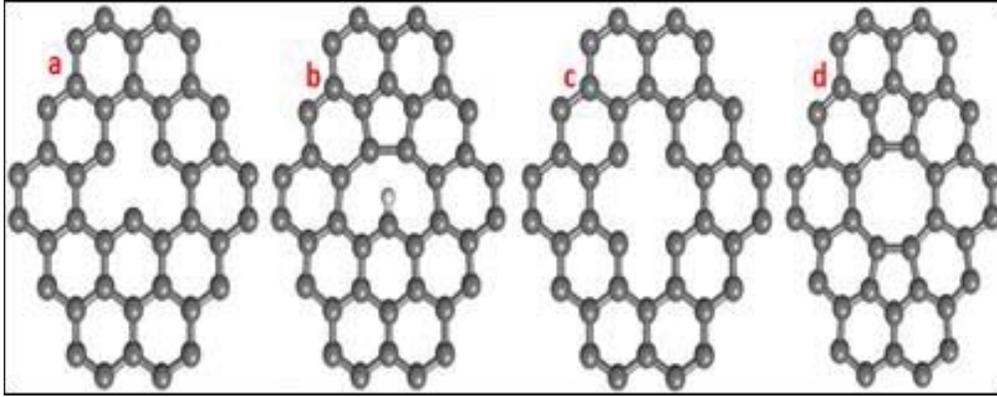


الشكل (١٨-١): أوضاع التشوه في الأنابيب النانوية؛ التشوه المحوري، التشوه الشعاعي، وتشوه

التواء [٩٩].

١-١٠-٢ عيوب الأنابيب النانوية الكربونية Defects in Carbon Nanotubes

ان العيوب الفردية تندمج وتنمو لتصبح فراغات أكبر في صفائح الكرافيني SWCNTs، مما يشير إلى إمكانية التنقل عند درجات حرارة منخفضة تصل إلى (100-200 C°). يُظهر الشكل (١-١٩) أن هذا الدمج له بعض الخصائص البارزة، بما في ذلك القدرة على إعادة البناء إلى بنية خماسية، ومثمنة، وخماسية (٥-٨-٥) خالية من الروابط المتدلية مع الضغط الإضافي للانحناء، يُعتقد أن إلغاء النقاط الفارغة في SWCNTs يكون له طاقات تشكيل أصغر من طاقات النقاط الفارغة.



الشكل (١-١٩): عيوب الشواغر الصغيرة في نظام الكرافين، أحادية الشاغر (a) قبل إعادة التشكيل و (b) بعد إعادة التشكيل والنهاية الهيدروجينية للأصرة تبقى متدلية، ثنائية الشواغر (c) قبل إعادة التشكيل و (d) بعد إعادة التشكيل [١٠٠].

١١-١ تطبيقات أنابيب الكربون النانوية Applications of Carbon Nanotubes

قد تمثل تطبيقات أنابيب الكربون النانوية أهم سبب للبحث كثيراً مع هذه المادة، فيتضمن التطبيق إمتزاز المواد السامة المختلفة والمركبات الكيميائية، وفي مجال الطاقة لإنتاجها وتخزينها.

١-١١-١ خلايا الوقود Fuel Cells

أثبتت الخصائص الكهربائية والهيكلية الفريدة لـ CNTs أنها مفيدة في تطبيقات خلايا الوقود [١٠١]، حيث ان نسبة السطح / الحجم المرتفعة تجعل أنابيب الكربون النانوية مفيدة جداً كمادة مضافة [١٠٢] أو كمادة أنود [١٠١]، والتي بالإضافة إلى الخواص المفيدة لأنابيب الكربون النانوية CNTs كداعم محفز [١٠٣]، ومقاومة منخفضة، وقوة ميكانيكية عالية، والاستقرار الكيميائي.

ان الأقطاب الحفازة في خلايا الوقود مثل أنظمة بطاريات أيون الليثيوم، تحتوي الأنابيب النانوية الكربونية على مساحة سطح كبيرة وموصلية عالية، والتي يمكن استخدامها في العديد من التطبيقات.

١-١١-٢ الخلايا الشمسية ذات الصبغة الحساسة للضوء (DSCS)

Dye Sensitized Solar Cells (DSCS)

لي ومجموعة من الباحثين [١٠٤] حضروا خلايا شمسية حساسة للصبغ المختلفة (DSCs) باستخدام TiO_2 المطلية بأنابيب الكربون النانوية المتعددة الجدران (TiO_2 -CNTs)، حيث ان أنابيب الكربون النانوية لديها الموصلية الكهربائية ممتازة واستقرار كيميائي جيد. لقد أدخلت CNTs في DSCs لتحسين أداء الخلايا الشمسية، وعلى الرغم من أن انخفاض مقاومة السلسلة جذب الكثير من الاهتمام في هذا المجال تم الحصول على TiO_2 -CNTs باستخدام طريقة Sol-Gel مقارنة بخلية TiO_2 التقليدية، فإن محتوى TiO_2 الذي يمثل 0.1% من الوزن فقط لينتج CNTs خلية تزيد فيها كفاءة التحويل بنسبة تزيد عن 50%؛ والتي تُعزى إلى الزيادة في كثافة تيار الدائرة القصيرة وزيادة امتصاص الضوء، والتي يمكن أن تعزى أيضاً إلى الترابط بين جزيئات TiO_2 و CNTs في فيلم TiO_2 المسامي، عرمان وآخرون [١٠٥] صنعوا ثلاثة أنواع للقطب المضاد Counter electrode الذي يتكون من TiO_2 و Pt، ثم إجراء التعديل باستخدام MWCNTs مختلقة على النحو التالي: أقطاب مضادة Pt، وأقطاب MWCNT المضادة، حيث أظهرت النتائج أنه تم الحصول على كفاءة معززة باستخدام أقطاب Pt MWCNT-counter، عندما زادت كفاءة تحويل الطاقة إلى حوالي 18% مقارنة مع DSSCs القياسية.

١٢-١ تشخيص أنابيب الكربون النانوية Characterization of CNTs

تم استخدام العديد من التقنيات، لوصف وفهم بنية وطبيعة أنابيب الكربون النانوية، وفي هذا القسم تم شرح تقنيات التشخيص الشائعة والمناحة في هذه الفترة.

١-١٢-١ مطيافية رمان Raman Spectroscopy

مطيافية رمان هي تقنية تبحث في فئة خاصة من الاهتزازات للمادة باستخدام ضوء أحادي اللون، وتتمثل أنشطة هذه التقنية في قدرتها على نقل المعلومات حول الاهتزازات المميزة للمادة البصرية والإلكترونية على حد سواء أثناء التشعيع، حيث يتم قياس طيف الإشعاع المستطير عند $90^\circ C$.

يتم تمثيل طيف رمان بواسطة إزاحة العدد الموجي $\Delta\nu$ ، والتي تُعرّف بأنها الفرق في العدد الموجي (cm^{-1}) بين الإشعاع الملاحظ وتلك الخاصة بالمصدر.

أطياف رمان تنتهيج بالإشعاع المستقطب. ويتم العثور على الإشعاع المتشتت إلى المستقطب بدرجات مختلفة اعتماداً على نوع الاهتزاز المسؤول عن التشتت. ويتم تعريف نسبة الاستقطاب p على النحو التالي:

$$p = I / I_{II} \quad (١٦-١)$$

من الناحية التجريبية يمكن الحصول على نسبة إزالة الاستقطاب عن طريق إدخال المستقطب بين العينة وموحد اللون، حيث تعتمد نسبة إزالة الاستقطاب على تناظر الاهتزازات المسؤولة عن التشتت، الحزمة المستقطبة: $p = <0.76$ للأنماط المتماثلة تمامًا (A_{1g})، الحزمة المستقطبة: $p = 0.76$ لـ B_{1g} و B_{2g} اوضاع اهتزازية غير متناظرة، النطاق المستقطب بشكل مفاجئ: $p \Rightarrow 0.76$ للأنماط الاهتزازية.

أما من الناحية النظرية من الممكن التنبؤ بالخصائص المورفولوجية مثل قطر الأنابيب أو خواص تشخيصها، ومن الناحية التجريبية فهي طريقة قوية لتحديد درجة الترتيب الهيكلي أو وجود الملوثات، ينشأ تنوع مواد الكربون من الاعتماد القوي على خواصها الفيزيائية على نسبة sp^2 مثل الكرافيت إلى sp^3 مثل الماس، هناك العديد من أشكال الكربون sp^2 المستعبدين مع درجات مختلفة من ترتيب الكرافيت، تتراوح من بلورات واحدة من الكرافيت إلى البلورات النانوية، إلى الكربون الزجاجي، علاوة على ذلك، هناك مجموعة كاملة من الكربون غير المتبلور [١٠٦]. مميزات رامان الأكثر وضوحاً في CNTs هي وسائط الأشعاع اللحضي (RBMs) الناجمة عن ارتفاع تردد مضطرب G, D, لشبكة الكرافيت، ونم G (تشتت رامان مرتبة ثنائية من اختلاف النطاق D) أنماط D و G و G- في الكرافيت؛ و RBM هي محددة ل CNTs وممثلة لتوسع شعاعي مماثل للأنبوب، يتناسب تردد RBM عكسياً مع قطر الأنبوب مما يجعله ميزة مهمة لتحديد توزيع القطر في العينة، حزمة RBM هي أداة تشخيص مفيدة لتأكيد وجود CNTs في عينة، وتم تقييم مركب CNTs بمواد مختلفة باستخدام التحليل الطيفي رامان مما يدل على حالة التشتت وتفاعلات حشو البوليمرات المنعكسة عن طريق تغيير الأزرحة أو عرض القمم. من ناحية أخرى، تم أيضاً استخدام حساسية بعض حزم CNT لتطبيق التشويه الميكانيكي للمركب لتحديد الجهد الذي تم نقله من المصفوفة إلى الأنابيب النانوية وبالتالي التصاق بيني [١٠٧].

١-١-١٢-١ حزمة GG-Band

حزمة G هي طريقة قص عرضية لذرات الكربون المعينة في مستوى الأهرزاز للأصرة C-C التي تتوافق مع وضع التمدد في مستوى الكرافيت [١٠٨]، وقد لوحظ في الكرافيت البسيط وضع امتصاص لقمة واحدة عند 1580 cm^{-1} ، أما في CNTs يتحول هذا الوضع إلى قمتين كنتيجة لحصر موجات على طول محيط الاصرة، فيمكن استخدام موضع النطاق G لمراقبة تغير حالة الطاقة بسبب البيئة، لا يختلف تواتر قمة الطاقة العالية G+ مع القطر، في حين أن قمة الطاقة المنخفضة G- تصبح أكثر انتظاماً في CNT ذات القطر الأصغر، وتكون أحد الجوانب المهمة في CNTs [١٠٩] هو أنها يمكن أن تكون إما معدنية أو شبه موصلة ذات فجوة نطاقية متغيرة ومباشرة يتم التعرف بسهولة على الأنابيب المعدنية من خلال الشكل العريض وغير المتماثل للحزمة، بالإضافة الى ذلك تعد الأزرحة لتردد اقل في النطاق G- قوياً بشكل خاص

للأنابيب المعدنية، مع اقل ازاحة اكبر من 100 cm^{-1} للأنابيب ذات القطر الصغير ، بينما يظل تردد $G+$ ثابتًا بشكل أساسي مع قطر للأنابيب المعدنية وأشباه الموصلات.

١-١٢-٢-١ الحزمة D-Band

القمة الثانية هي حزمة D وهي فونون الطول البصري (LO) ويعرف باسم النمط المختل أو العيب؛ لأن العيب مطلوب للتشيت بمرونة للحفاظ على الزخم، أو يرتبط التشيت مع تلك العيوب وكذلك وجود شوائب الكربون غير المتبلور في تحضير CNTs. يقع هذا النمط عادة بين 1250 cm^{-1} و 1450 cm^{-1} وخطيا وفقًا لطاقة الإثارة الليزرية [١١٠]، الحزمة D هي موجودة في جميع تآصلات الكربون بما في ذلك sp^2 و sp^3 للكربون غير المتبلور، اما في CNTs يتم تنشيط هذه الحزمة من عملية التشيت من الدرجة الأولى من كربون sp^2 من خلال وجود ذرات مغايرة بديلة في المستوى، أو فراغات، أو حدود التصدع، أو عيوب أخرى، وبتأثيرات حجم محدودة. كل هذه الخصائص تقلل من التماثل البلوري [١١١] لشبكة شعرية. وعندما لوحظت في MWCNTs، تم تمثيل الحزمة D عمومًا بعيب في الأنابيب. هذه الحزمة يمكن استخدامها لمراقبة البناء الكامل للهيكل المثالي للأنابيب النانوية. ويمكن أيضا استخدامه لتوصيف النوعية الوظيفية الكيميائية للأنبوب. تؤدي وظيفة الجدار الجانبي إلى إتلاف الأنبوب، مما يزيد من كثافة النطاق D. يتم تقييم جودة العينة في الغالب باستخدام شدة نطاق G / D و بالنسبة للعينات عالية الجودة بدون عيوب وكربون غير متبلور، تكون نسبة D / G في كثير من الأحيان أقل من 2%، حيث يكون عرض النطاق D للـ CNTs هو عادة 10 cm^{-1} إلى 20 cm^{-1} .

نسبة شدة الحزمة D الى G وهي شدة وضع الاضطراب مقسومًا على شدة وضع الكرافيت، حيث تتراوح هذه النسبة من القيمة النظرية لبلورة الكرافيت المثالية التي خط D غاب عنها ($I_D/I_G=0$) إلى قيم أكبر من الواحد، وتستخدم عادة لتقييم التشويه على أسطح CNTs، ان الزيادة في نسبة I_D/I_G تشير إلى زيادة في عدد العيوب على الجدار الجانبي لحزمة G' [١١٢]. يقترب تردد الحزمة G' من ضعف تردد النطاق D ويوجد من 1500 cm^{-1} الى 2900 cm^{-1} ، وهذه عملية من الدرجة الثانية من هاتين الفونونات LO الحدودية للمنطقة، أو قد تُنسب إلى التجاوز في الحزمة D. تستخدم هذه الحزمة عادة لتقييم نقل الجهد بين SWCNTs والأنواع الأخرى، حزمة G- هي خاصية جوهرية للأنبوب النانوي والكرافيت، وهي موجودة حتى في الأنابيب النانوية الخالية من العيوب والتي غابت عنها الحزمة D تمامًا.

١-١٢-٢-١ المجهر الإلكتروني الماسح Scanning Electronic Microscopy SEM

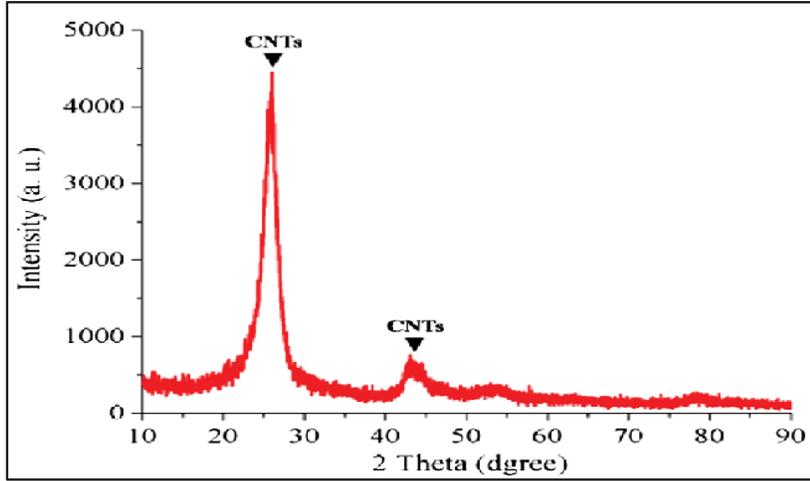
مجهر المسح الإلكتروني يتيح لنا القدرة لرؤية الاجسام بقوة تكبيرية تصل الى 500000 مرة؛ لانه يستخدم الالكترونات لتكوين الصور بدل من الضوء المرئي مما يمكننا من رؤية المواد التي تتناهى ابعادها الى ما دون 20nm بوضوح.

وهذا المجهر يمسح سطح عينة في فراغ داخل غرفة، ليركز شعاع الإلكترونات على حجم بقعة من العينة، مما يؤدي إلى نقل الطاقة إلى البقعة، باستثناء الإلكترونات من العينة نفسها. يتم جذب وجمع الإلكترونات التي تمت إزالتها، والمعروفة أيضًا باسم الإلكترونات الثانوية، بواسطة شبكة أو كاشف متحيز إيجابيًا، ثم يتم ترجمتها إلى إشارة [١١٣].

تعتمد آلية العمل لهذا النظام على استخدام الإلكترونات بدلاً من الضوء لتكوين صورة، حيث يتم إنتاج حزمة من الإلكترونات في الجزء العلوي من المجهر عن طريق تسخين خيوط معدنية. تتبع حزمة الإلكترون مسارًا رأسيًا عبر عمود المجهر، ويعمل هذا العمود على إصلاح اتجاه المسار مباشرة من خلال العدسات الكهرومغناطيسية التي تركز وتوجه الخط باتجاه الحزمة للأسفل نحو العينة، بمجرد أن تضرب العينة، يتم إخراج إلكترونات مبعثرة أخرى أو الثانوية من العينة. تجمع الكواشف الإلكترونات الثانوية أو المرتدة، وبقم بتحويلها إلى إشارة يتم إرسالها إلى شاشة عرض لإنتاج صورة للعينة في المنطقة المقاسة التكبير الذي ينتج عن SEM هو النسبة بين أبعاد عرض الصورة النهائية والحقل الممسوح ضوئيًا على العينة، عادةً ما يتراوح نطاق التكبير لـ SEM بين 10X و 200000X، وتكون الدقة (القدرة على التمييز) بين (4nm إلى 10nm) (40-100) انكستروم [١١٤-١١٥].

٣-١٢-١ حيود الأشعة السينية X-ray Diffraction

يُعد تحليل XRD طريقة فريدة للعثور على الخصائص النوعية للمادة مثل البلورة وأنواع وبصمات الأصابع والمواد الكمية [١١٦]، ويظهر الكرافيت والكرافين تشابهاً كبيراً في XRD مع CNTs ، على التوالي ، بالنسبة للقمم الرئيسية [١١٧] عند 2θ و 43θ . تُظهر معظم المراجع هاتين القمتين بدرجة عالية من التشابه ، خاصةً في الذروة الأولى القوية. يوضح الشكل (١-٢٠) القمتين: الأولى على اليسار ذات كثافة عالية مع عرض أقل مقارنة مع الذروة الثانية في اليمين، فيشيع استخدام طول القمم وعرضها للتعرف على طبيعة حجم البلورة. بوجه عام، وبالنسبة لأنابيب الكربون النانوية، تشير الذروة الأولى على اليمين إلى الطبيعة البلورية أو غير المتبلورة؛ ومن ثم، يزيد العرض مع تقليل الشدة أو الطول، والذي يشير إلى وجود المادة في شكل البلورة غير المتبلورة [١١٨]. عادةً، تؤثر الشوائب مباشرة على موقع القمتين؛ بسبب شدة الذروة المنخفضة مقارنة بالشوائب. وهناك ملاحظتين يجب مراعاتهما عند استخدام XRD للتنبؤ بوجود CNTs: فالأول أن الشوائب تسبب حتماً التحول للقمتين؛ بسبب اتصال حقيقي بين الهيكل الأنبوبي والشوائب، والثاني يشير إلى تأثير التداخل، والذي يؤدي إلى إزالة الذروة الثانية أو الاختفاء التام؛ بسبب الفارق الكبير بين المواد المتأصرة أو الممتزة و مواد الكربون.



الشكل (١-٢٠): طيف XRD نموذجي لـ CNTs.

١٣-١ الامتزاز Adsorption

الامتزاز هو عملية تميل فيها الجزيئات إلى التركيز على سطح المادة المازة نتيجة لقوى خاصة تعتمد على طبيعة التآثر بين الماز والممتز على سبيل المثال قوى فاندير فالز. تزداد قابلية الامتزاز للمركب من خلال: زيادة الوزن الجزيئي، وزيادة عدد المجموعات الوظيفية مثل الروابط المزدوجة أو مركبات الهالوجين، مما يزيد من قابلية الجزيئات. نظرًا لاستخدام الماء على نطاق واسع في التطبيقات الزراعية (٧٠٪) والتطبيقات الصناعية (٢٢٪) والمدنية (٨٪)، ازداد الطلب على المياه بشكل كبير في السنوات الأخيرة [١١٩]. يؤدي هذا إلى معالجة كمية كبيرة لمياه الصرف الصحي، وإزالة أي مركب ملوث، قبل إعادة التدوير أو التصريف [١٢٠]. بسبب وجود الأصباغ العالية الذوبان فيها يصعب إزالتها، بالإضافة إلى ذلك نظرًا لعدم إمكانية تحللها بسهولة، تمثل الأصباغ الذائبة في الماء مركبات شديدة السمية والمسرطنة، وتحديد تأثير خطير على البيئة [١٢١] ويمكن اعتماد عدة طرق (الكيميائية والبيولوجية والفيزيائية) لإزالة الأصباغ. ان الطرق الكيميائية تتحلل جزيئات الأصباغ عن طريق العمليات المؤكسدة باستخدام بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) أو الأوزون (O_3) أو عن طريق التفاعلات الكيميائية الضوئية تحت العلاج بالأشعة فوق البنفسجية في وجود H_2O_2 . تتطلب الطرق البيولوجية استخدام جرثومي معين استزراع (مثل الفطريات البيضاء المتعفنة) لإزالة الصبغة من أصباغ النسيج في كل من العمليات الهوائية واللاهوائية [١٢٢]. تعتبر الطرق الفيزيائية (التي تشمل بشكل رئيسي عمليات الامتزاز) هي أكثر الطرق استخدامًا لمعالجات مياه الصرف الصحي بسبب تعدد استخداماتها (كلاهما يمكن إزالة الملوثات غير العضوية والعضوية) وتخفيض تكاليف العملية [١٢٣]. علاوة على ذلك، علاوة على ذلك، تسمح هذه المعاملة باستعادة المادة المازة وإعادة استخدامها دون إنتاج مواد إضافية لمزيد من المعالجة. يعتمد اختيار المواد المازة على نوع الملوثات المراد إزالتها، ان المثير للأهتمام نظرًا لخواصها الكيميائية الفيزيائية

الفريدة، تمت دراسة الأنابيب النانوية الكربونية على نطاق واسع لتطبيق الامتزاز. عالجت الخواص الفيزيائية مثل المسام و التركيب الأسطواني ذات الحجم الجيد ، والنسبة العالية من السطح إلى الحجم والجران الكارهة للماء والسطح القابل للتفعيل بسهولة هناك عددًا كبيرًا من الاستقصاءات حول استخدام المواد النانوية الكربونية كمادة مازة لتنقية المياه بصرف النظر عن العديد من التطبيقات الأخرى [١٢٤].

١-١٣-١ الامتزاز الكيميائي والفيزيائي

تعتبر عملية امتزاز الصبغة عادة عملية فيزيائية تكون فيها قوى فاندرفالز في عملية الامتزاز هي الغالبة [١٢٥] يحدث امتزاز لسائل فيزيائي على الأسطح الصلبة في عملية الامتزاز أثناء التبادل الإلكتروني بين جزيئات الأصباغ في طور المحلول و سطح الأنابيب النانوية الكربونية، وتشكيل الرابطة الكيميائية ليس ضروريًا [١٢٦] لا يشبه الامتزاز الفيزيائي، اما بالنسبة للقوى الجزيئية أثناء عملية الامتزاز، يعني تفاعل تبادل الإلكترون أن امتزاز كيميائي يحدث بين جزيئات الصبغة من المحلول والسطح الصلب لأنابيب الكربون النانوية يتم ذكر الاختلافات بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي في الجدول (١-١).

الجدول (١-١): الأختلافات بين الأمتزاز الفيزيائي والأمتزاز الكيميائي.

الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفيزيائي	الخصائص
رابطة كيميائية	قوى فاندرفالز	نوع قوى الترابط
أعلى من 20-400 كيلوجول.مول ^{-١}	أقل من 10-40 كيلوجول.مول ^{-١}	حرارة الامتزاز
تشكيل مركب السطح	لا يحدث تغيير	التغير الكيميائي للامتزاز
العملية غير انعكاسية فيها؛ المركبات المطرود من السطح تختلف عن تلك الممتزة	يمكن عكسها تمامًا ، أي طرد الممتز يحدث عن طريق تقليل نشاط الامتزاز في المائع المحيط بالسطح	الانعكاسية
عالية متماثلة لطاقة التفاعل الكيميائي	قليلة جدا (قريبة من الصفر)	طاقة التنشيط
في حد ما درجات الحرارة إيجابية؛ وهذا ما يسمى بالامتزاز المنشط	سلبى	تأثير درجة الحرارة
عالية	منخفضة جدا	خصوصية تفاعلات الماز- الممتز
لا يحدث	نعم ، في امتزاز الطور الغازي عادة يرافقه تسيل في المسامات الميكروية الصغيرة والمتوسطة	تشكيل الطبقات المتعددة

٢-١٣-١ موديلات الامتزاز Adsorption Models

موديلات الامتزاز تشير الى مجموعة من العلاقات الرياضية الى وضعت لتفسير ووضع الية خاصة لعملية التآثر الحاصلة بين الماز واللمتز وهو ما يعرف بعملية الامتزاز . في هذا الجزء توضيح وشرح مختصر لبعض موديلات الامتزاز الاكثر شيوعا.

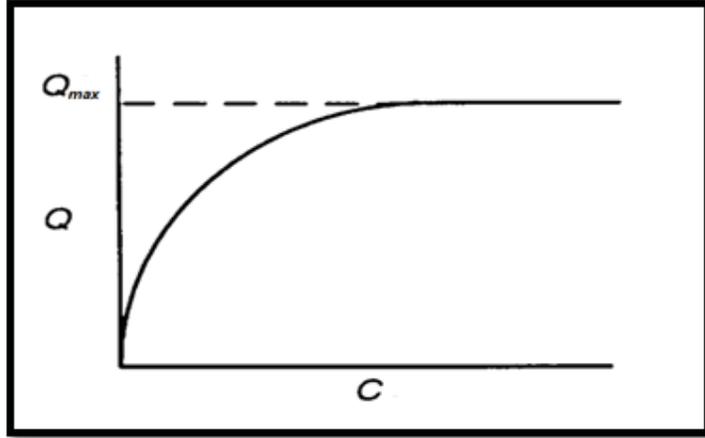
١-٢-١٣-١ نموذج امتزاز Langmuir : Langmuir Adsorption Model

هذا النموذج يستخدم لامتزاز أحادي الطبقة. حيث يعتمد هذا النموذج على فرضية تكافؤ الطاقة في جميع مواقع الامتزاز على هذا السطح الماز. يوصف هذا النموذج في معادلة (١٧-١) في شكلها الخطي [١٢٧]

$$Q = \frac{Q_{max} Kc}{1+Kc} \quad (١٧-١)$$

حيث ان Q تمثل (كتلة الممتز \ كتلة الماز) وان Q_{max} تمثل أقصى Q لتشكيل طبقة أحادية و c هو التركيز عند الأتزان للممتز في المحلول وان K هو ثابت الامتزاز .

ويمكن تمثيلها بيانيا كما في الشكل (٢١-١)



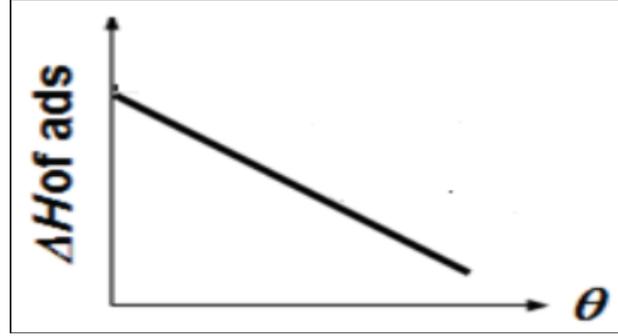
الشكل (٢١-١): التمثيل البياني لنموذج Langmuir

٢-٢-١٣-١ نموذج Temkin Temkin Adsorption Model

نموذج Temkin له عامل واحد أظهر التفاعل بين الماز والجسيمات الممتزة بشكل واضح للغاية. تم تطبيق هذا النموذج في الأشكال، كما اعطي في المعادلة (١٨-١) [١٢٨] :

$$Q = c_1 \ln(c_2 P) \quad (١٨-١)$$

حيث ان Q تمثل (كتلة الممتز \ كتلة الماز) وان C_1 ، C_2 ثوابت اما p ضغط التوازن ويمكن تمثيلها بيانيا كما يأتي في الشكل (٢٢-١)



الشكل (٢٢-١) التمثيل البياني لمعادلة Temkin

٣-٢-١٣-١ نموذج Freundlich : Freundlich Adsorption Model

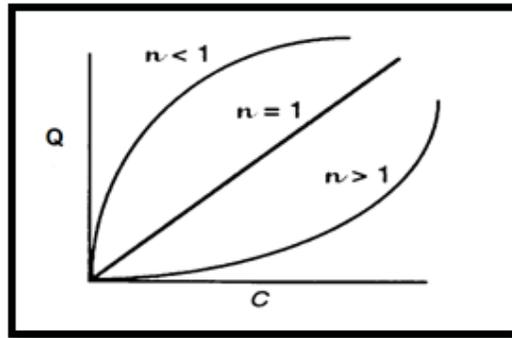
هو معادلة تجريبية اكثر استخداما في أمتزاز أيونات معدنية على سطح غير متجانس مع الامتزاز متعدد الطبقات. كمية الذائب بالمذيب ستزداد بلا حدود مع زيادة التركيز. يتم التعبير عن نموذج Freundlich الخطي [١٢٩] كما هو موضح في المعادلات (١٩-١) للطور الغازي و(٢٠-١) للطور السائل:

$$Q = K p^{1/n} \quad (١٩-١)$$

حيث ان Q تمثل نسبة كتلة الممتز الى كتلة الماز وان K و n ثوابت و p الضغط عند الأتزان.

$$Q = K c^{1/n} \quad (٢٠-١)$$

ان رموز المعادلة هي كما تم تعريفها في المعادلة (٢٧-١) بوجود اختلاف وهو ان c يمثل التركيز عند الأتزان ويمكن تمثيلها بيانيا كما يلي في الشكل(٢٣-١)



الشكل (٢٣-١): التمثيل البياني لمعادلة Freundlich

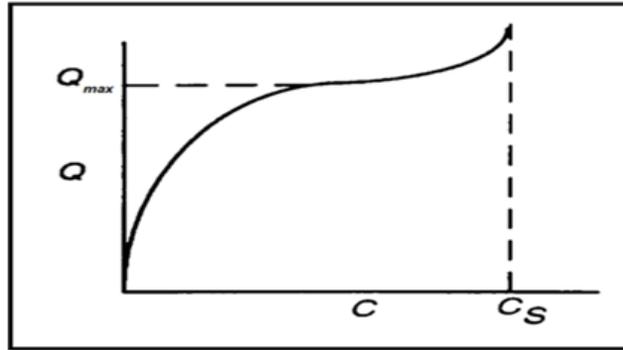
١-١٣-٢-٤ نموذج BET Adsorption Model

اشتق بروناور وإيميت وتيلر Brunauer, Emmett, Teller BET أول إيزوثرم لامتزاز متعدد الطبقات. افترض توزيعاً عشوائياً للمواقع الفارغة أو التي تمت تغطيتها بواسطة امتزاز أحادية الطبقة، وطبقتان وما إلى ذلك ، كما هو موضح في المعادلة (٢١-١) الرئيسية لهذا النموذج وهي:

$$Q = \frac{Q_{max}K_Bc}{(c_s-c)\{1+(K_B-1)\left(\frac{c}{c_s}\right)\}} \quad (٢١-١)$$

حيث ان Q_{max} تمثل أقصى Q لتشكيل طبقة أحادية و c هو التركيز عند الأتزان للممتز في المحلول وان C_s - تركيز المادة المذابة (مجم / لتر) عند التشبع (حد الذوبان) و K_B هو معلمة مرتبطة بكثافة الربط لجميع الطبقات.

ويمكن تمثيلها بيانيا كما يلي في الشكل (٢٤-١)



الشكل (٢٤-١): التمثيل البياني لمعادلة BET.

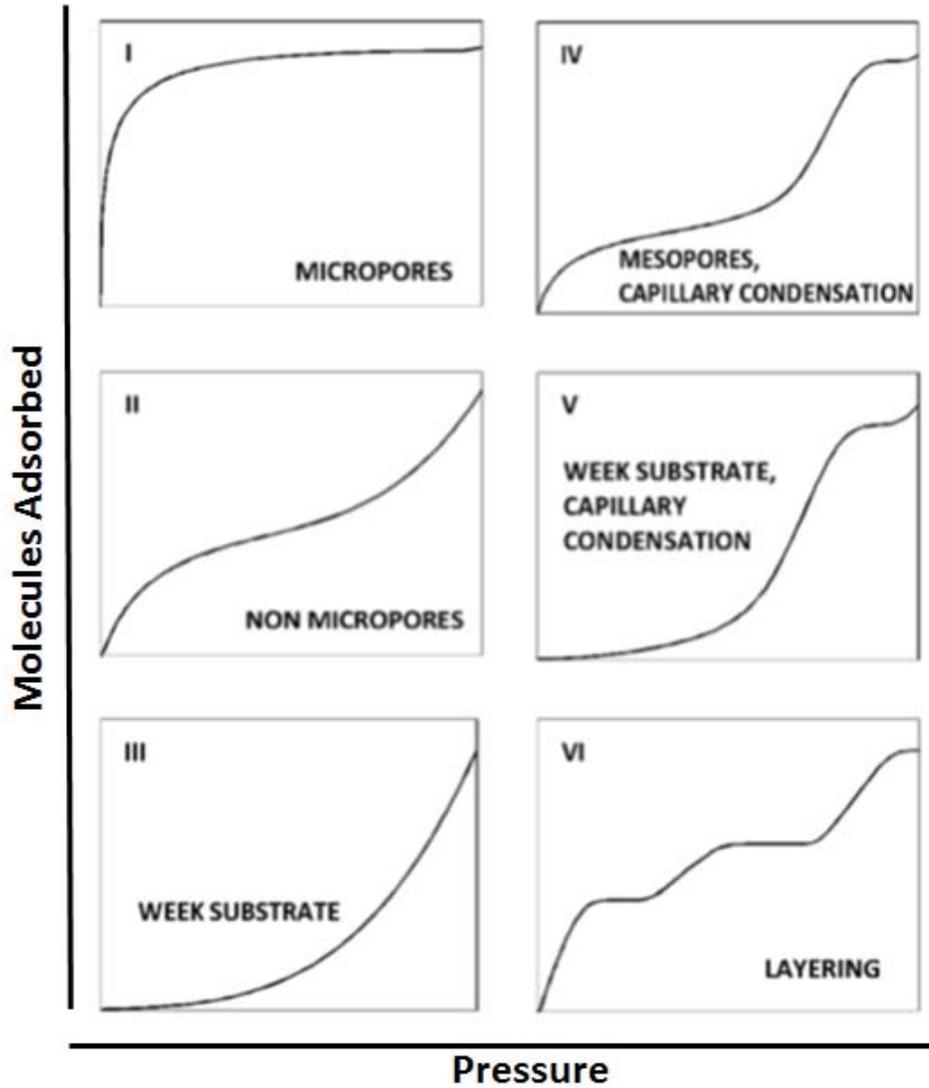
١-١٣-٢ إيزوثيرمات الأمتزاز Adsorption Isotherms

هناك ستة أنواع من الأيزوثيرمات التي تعكس نوع المادة المسامية بشكل عام ، الشكل (٢٥-١) يوضح تصنيف IUPAC ، حيث تشير النصوص في المخططات الفردية في الشكل (٢٥-١) إلى الميزة البارزة والرئيسة لعملية الامتزاز [١٣٠].

المصطلحات: مسامات مايكروية micropores (قطر $> 2 \text{ nm}$) ، المسامات المتوسطة mesopores (قطر $= 2-50 \text{ nm}$) ، والمسامات الماكروية macropores (قطر $< 50 \text{ nm}$).

النوع (I) يوضح عندما يحتوي الماز على حجم عالي من micropores حتى في نشاط منخفض من الامتزاز اي عندما تتجمع كمية كبيرة من الممتز على سطح المادة المازة. على العكس من ذلك ، المواد التي لا تحتوي على المسامات المايكروية micropores تتراكم المواد بشكل متناسب مع نشاط الامتزاز

وعادة ، تختلف قوة أمتزاز الطبقة الثانية والطبقات التي تليها للمادة الممتزة مقارنة بالطبقة الأولى (النوع II). إذا كان الالتصاق بالطبقة الأولى ضعيفاً ، فيجب أن تمتص المادة المغطاة للسطح أولاً في نشاط كبير نسبياً للامتزاز وبعد ذلك يتم تكوين الطبقة الثانية والتالية فقط عند زيادة طفيفة في نشاط الامتزاز (النوع III). النوع الرابع (النوع IV) يمثل المادة المازة مع المسامات المتوسطة mesopores التي يحدث عنها التكتيف الشعيري [١٣١]. النوع الخامس (النوع V) يشبه النوع الرابع ولكن لفترة من الامتزاز. يتكون النوع السادس (النوع VI) من الامتزاز متعدد الطبقات ، و / أو المادة المازة ذات أبعاد مختلفة من المسام المتوسطة mesopores. عمليات الامتزاز المصحوبة بتكتيف كبير من الامتزاز هي نموذجية مع التباطؤ المقدم بواسطة ايزوثيرمات الأمتزاز بسبب التكتيف الشعيري للامتزاز ، يستمر مضاد الامتزاز (رفض الممتز) في نشاط أقل من الامتزاز.



الشكل (١-٢٥): أنواع ايزوثيرمات الأمتزاز

١-٤ تفاعلات التحفيز الضوئي وأشباه الموصلات

Photocatalytic reactions & Semiconductors

ان التطورات العلمية التي شهدتها العالم البشري في القرن الماضي، وهذه التطورات أدت الى استخدام مصادر جديدة للمواد في مجالات مختلفة، حيث تعد تفاعلات التحفيز الضوئي موضوعا مهما لماكبته لهذه المجالات، خصوصا المجالات المتعلقة بالطاقة والمرتبطة بالكثير من التأثيرات مثل المقاومة المتوسطة بين العوازل والموصلات، مستويات الطاقة لأشباه الموصلات عالية الكثافة و اوسع مقارنة بالكثير من الأنظمة الجزيئية [١٣١]. وان قيمة الفجوة الطاقة هي تمثل الفرق الأساسي بين الموصلات واشباه الموصلات والعوازل فهي تكون صفرية للموصلات وقيمة عالية في العوازل، وتتراوح بين ١-٤ فولت لأشباه الموصلات، ويمكن حساب فجوة الطاقة (E_g) بالمعادلة الآتية:

$$h\nu = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (٢٢-١)$$

حيث A هي ثابت معامل الامتصاص للمادة ، و $(h\nu)$ يشير إلى طاقة الفوتون المنفصلة.

من بين الكثير من أشباه الموصلات، يمثل TiO_2 المادة الأكثر استخداما وشيوعا في الكثير من التطبيقات مثل الأصباغ للكثير من العمليات الصناعية كما انه غير مكلف وصديق للبيئة، وانه تحت ضوء الأشعة فوق البنفسجية يكون له تفاعل عالي نسبيا واستقرار كيميائي. ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) هو شبه موصل من نوع n له فجوة طاقة تتراوح من $3eV$ الى $3.2eV$ [١٣٢]، والتي تمثل وحدة من عيوب TiO_2 الرئيسية. وان TiO_2 يشمل ثلاث أطوار $Rutile$ و $Anatase$ و $Brookite$. يمكن استخدام TiO_2 وبأستخدام الضوء المناسب في العديد من التطبيقات مثل خلايا الوقود [١٣٣]، وإزالة وتحويل ملوثات الماء والهواء الى مركبات صديقة للبيئة [١٣٤].

أحد أكثر تطبيقات TiO_2 شيوعاً واستخداماً في السنوات الأخيرة هو تحضير متراكب من مواد مختلفة.

١-٥ متراكب من CNTs / أشباه الموصلات Composite of CNTs / Semiconductors

المتراكبات والتغيير في تقنيات انتاجها جذبت اهتمام الباحثين في مختلف العلوم ويجب ان تهدف هذه التقنيات الى الحفاظ على خصائصها ومحاولة زيادة كفاءتها، وكذلك انتاج المواد النانوية وتحسين خواصها الفيزيائية والكيميائية هي من اهم خواص المتراكبات، وهناك الكثير من الأدبيات التي أظهرت أن CNTs يمكن ان تتصرف كأشباه موصلات [١٣٥]، مع الخصائص المميزة لهذه التراكيب الأنبوبية العظيمة كالمساحة السطحية والعديد من الخصائص الألكترونية والميكانيكية والكيميائية المميزة [١٣٦] مع وجود قوى فاند فالز بين أنابيب الكربون النانوية وصلتها الى $500eV/\mu meter$ بين انبوبين، هناك طرق كثيرة للجمع بين اشباه الموصلات وأنابيب الكربون النانوية منها طريقة الخلط الميكانيكي ، وسول-جل، وطرق

الغزل الكهربائي [١٣٧]. ان جميع الطرق يجب ان تبءء: اولاً المعالجة الكيميائية لسطح أنابيب الكربون النانوية لتعزيز نشاطه [١٣٨] قبل التثتيت في محلول اشباه الموصلات.

ان الهدف وراء عملية لتنتشيط السطح هي انشاء الكثير من المواقع الفعالة في الموقع الذي يكون فيه التفاعل مطلوباً لتحقيق الغرض من تحضير المتراكبات. أن وراء تحضير المتراكبات الكثير من الأهداف منها خلايا الوقود وأنتاج الهيدروجين والتكسير الحفاز ضوئياً. والتي تشترك جميعها في حقيقة معينة من هذا التحفيز وهو CNTs في المناطق السطحية العالية ويمكن للموصلية الجيدة سحب الإلكترون الخارج من أشباه الموصلات إلى CNTs. يمنع هذا السلوك إعادة تركيب e^-/h^+ ويزيد من معدل التفاعلات بسبب تشتت الإلكترونات في مناطق أكثر لزيادة احتمال حدوث امتزاز ضوئي.

مراجعة الادبيات

literature survey

حضر فاندرفال وثومسن أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران MWCNTs وأنابيب الكربون النانوية أحادية الجدران SWCNTs والألياف النانوية بطريقة اللهب في عام ٢٠٠١ حيث تم تخليق أنابيب الكربون النانوية الحفازة بالمعادن وهي Fe و Ni بطريقة اللهب. حيث تنتج خلائط CO / H_2 عمومًا الأنابيب النانوية أحادية الجدران (SWCNTs) مع Fe بينما تنتج خلائط C_2H_2 / H_2 عادة أنابيب نانوية متعددة الجدران (MWCNTs) مع [Ni]٧٤].

بهجت ومجموعة باحثين في عام ٢٠١١ حضروا MWCNTs بواسطة ترسيب الكيمياء للبخر (CVD) من الأستيلين في درجات حرارة مختلفة. حيث أستخدموا محفز / حامل $Fe - Co / CaCO_3$ المحضرة بطريقة التنقيع الرطب. تم العثور على $CaCO_3$ ليكون حاملا جيدا كمادة انتقائية عالية لترسيب CNTs مع نقاء عالية. وبعد ذلك اجراء المعالجة الحامضية وتأثيرها على سطح CNT و استخدام CNTs المفلة لأمتزاز بعض المعادن الثقيلة وإزالة بعض الأصباغ العضوية من الماء [١٣٩].

كما قد تم تحضير أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران MWCNTs بطريقة اللهب وباستخدام محفزات معدنية من العناصر الأنتقالية والمصدر الكربوني هي غازات هيدروكربونية كما حضره كوري ومجموعة بحثية في عام ٢٠١١ [٥١].

وحضر ميس واخرون في عام ٢٠١٢ أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران MWCNTs ووصف تضاريس السطح لهياكل الكربون النانوية التي تم الحصول عليها من تحلل المواد الصلبة المتبقية من إطارات النفايات (RSWT) في أنابيب الكوارتز تحت ضغط مخفض (1.33Pa) عند $900C^\circ$ لمدة ١٥ دقيقة. أدى التوليف إلى تشكيل مرحلتين ، مسحوق أسود صلب مجزأ يتكون من الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران (MWCNTs) ، الفوليرين من نوع البصل ، والكريات [١٤٠].

وحضر مونثي وفريق من الباحثين في عام ٢٠١٢ أنابيب الكربون النانوية (CNTs) من أنواع مختلفة من الفحم (الأنتراسيت ، البيتومين ، إلخ) بطريقة الترسيب الكيمياء للبخر [١٤١]. وتمت دراسة من قبل لي ومجموعته البحثية في عام ٢٠١٥ لتأثير محفزات الجسيمات النانوية الكوبالت (Co) والنيكل (Ni) على نمو الأنابيب النانوية الكربونية (CNTs) وباستخدام الأستيلين كمصدر كربوني وبطريقة PECVD وجدوا ان العلاقة خطية بين حجم الجسيمات النانوية وقطر أنابيب الكربون النانوية [١٤٢].

واستعرض Xuhui و Junjie موجزًا للتقدم المحرز خلال العقدين الماضيين في مجالات تخليق اللهب في الأنابيب النانوية الكربونية. تم تقديم نظرة عامة على طرق اللهب الحالية لتكوين أنابيب الكربون النانوية. تم استخدام العديد من المواد الحفزية وأنواع الوقود وتكوينات اللهب في محاولة لتحقيق التوليف المتحكم فيه لأنابيب الكربون النانوية في عام ٢٠١٧ [١٤٣].

كما وقام فلاح ومجموعة من الباحثين في عام ٢٠١٧ تخليق أنابيب الكربون النانوية من الغاز الطبيعي العراقي عبر طريقة ترسب شظايا اللهب المعدلة في وجود وغياب الحفاز. تم استخدام أربعة أنواع من المواد الحفازة لنمو أنابيب الكربون النانوية. هذه الأنواع هي الحديد على أكسيد المغنيسيوم (Fe / MgO) ، وكوبالت-الحديد على كاربونات الكالسيوم (Fe-Co / CaCO₃) وأكسيد الحديد (III). كل هذه الأنواع الأربعة كانت أعدت في دفعة واحدة عن طريق أداة محلية الصنع.[١٥].

وحضر Arash و Behnam في عام ٢٠١٧ أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران MWCNTs باستخدام الميثان كمصدر كربوني واستخدام الحديد والمولبيديوم ومزيج من الأنتين كمحفزات معدنية لنمو CNTs بطريقة الترسيب الكيميائي للبخار ووجد ان الحجم الأولي للمحفزات المعدنية لها تأثير كبير على قطر CNTs [١٤٤].

وحضرت أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران MWCNTs بطريقة الترسيب الكيميائي للبخار CVD وبوجود محفزات معدنية حيث حضر Arunkumar ومجموعة من الباحثين في عام ٢٠١٨ MWCNTs وبكمية كبيرة من خلال استخدام الأستلين كمصدر كربوني و Fe/MgO كمحفز [١٦٦]. وحضر سونك وزملائه الباحثين في عام ٢٠١٨ نسبة عالية من أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (MWCNTs) على نطاق واسع عبر الانحلال الحراري الحفاز المشترك لمسار قطران الفحم الرخيص في 973-1273K في الجو القائم على Ar [٦٧].

كما وقد حضرت أنابيب الكربون النانوية من الفحم من قبل حسن وزملائه في عام ٢٠١٨ حيث إنتجوا المواد النانوية المختلفة القائمة على الكربون من أنواع مختلفة من الفحم (الليجنيت ، البيتومين ، أنثراسايت وغيرها) كموايد خام وتوجز تطبيقاتها المحتملة في قطاعات الطاقة والبيئة والبيولوجية الطبية [٥٥].

كذلك حضر روسلان وأخرون في عام ٢٠١٩ أنابيب الكربون النانوية من خلال بلازما تفرغ القوس بتكوينين مختلفين ، المجال المستعرض والمحوري ، المطبق عبر عملية تخليق البلازما القوسية لتمكين معدل نمو سريع للغاية لأنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (MWCNTs) وبأستخدام اقطاب من الكرافيت [١٢].

وان هان وفريقه البحثي في عام ٢٠١٩ إنتاجوا هياكل الكربون النانوية ذات التشكل المختلف من تعليق الأنابيب النانوية الكربونية MWCNTs في الميثانول تحت إشعاع الليزر مع مدة نبضية مختلفة. تم الحصول على جزيئات الكربون النانوية التي يسهل اختراقها [١٣]. وكذلك استخدام أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (MWCNTs) وبودرة الكربون المنشط (PAC) كموايد مازة لامتزاز مباشرة الصبغة الزرقاء DB-53 من المحاليل المائية واثبتت كفاءة عالية من خلال ملاحظة سعة الامتزاز [١٢٤].

وكذلك بينت دراسة من قبل كانكو وآخرون في عام ٢٠١٨ ان دمج خصائص أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (MWCNTs) مع أشباه الموصلات تعتبر استراتيجية بديلة فورية لتفاخر كفاءة التحفيز الضوئي حيث ان المزايا المشتركة لمركبات الـ MWCNTs ومواد أشباه الموصلات المختلفة تعطي رؤية جديدة لمعالجة المياه وحماية البيئة. تصف هذه المراجعة نطاق الأنواع المختلفة من MWCNT ومركبات أشباه الموصلات على أنها محفزات ضوئية وعلاقات هيكلها الكيميائي في التحلل التأكسدي وتمعدن المواد العضوية على وجه الخصوص [١٣٧].

لم يرد في الأدبيات عموما تحضير أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران MWCNTs بطريقة اللهب وباستخدام محفزات معدنية والمصدر الكربوني فحم وهذا الذي يتضمنه الجزء العملي لهذه الدراسة.

الهدف من البحث:

- ١- تحضير أنابيب الكربون النانوية من الفحم
- ٢- بيان تأثير العامل المساعد في تركيبية وابعاد التراكيب المحضرة.
- ٣- تطبيق تفاعل الامتزاز لصبغة كمادة ممتزة على سطح من أنابيب الكربون النانوية المجهزة من قبل شركة جيب -تيوب الامريكية ومقارنتها مع فعالية التراكيب الانبوبية المحضرة في الدراسة.
- ٤- تحضير المتراكبات الثنائية التي تتكون من TiO_2 داخل أنابيب الكربون النانوية المجهزة من شركة جيب- تيوب وأنابيب الكربون النانوية المحضرة بالإضافة إلى المتراكب الثلاثي يمثلته Pt / TiO_2 داخل $MWCNTs_{(cht)}$ و $MWCNTs_{(syn)}$ بنفس النسب.
- ٥- دراسة آثار متواليات الإضافة في أنشطة المتراكبات الثلاثية.