



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

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بَلْ هُوَ ءَايَةٌ بَيِّنَةٌ فِي صُدُورِ الَّذِينَ
أُوتُوا الْعِلْمَ وَمَا يَجْحَدُ بِآيَاتِنَا إِلَّا الظَّالِمُونَ

صدق الله العظيم

الأهـ والعـ

الى من بَلَّغَ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة .. الى نبي الرحمة ونور العالمين

سیدنا محمد صلی اللہ علیہ وسلم

الى من كلَّه الله بالهيبة والوقار .. الى من علمني العطاء بدون انتظار الى من

احمل اسمة بكل افتخار.....

والدي العزيز

الى من بها اكبر وعليها اعتمد ... الى شمعة متقدة تنير ظلمة حياتي

والدتي الحبيبة

الى القلوب الطاهرة والرقيقة والنفوس البريئة الى رياحين حياتي...

اخوتی

الى من تقف الكلمات حائرة امام فضلهم ومساعدتهم

اساتذتی الافاضل

أهدي إليكم هذا العمل

داعياً المولى -سبحانه وتعالى- أن تُكَلَّلَ بالنجاح والقبول من جانب أعضاء

لجنة المناقشة المُجَلِّين.



شكر وتقدير

الحمد لله الذي علم بالقلم ، علم الانسان ما لم يعلم ، الحمد لله المنان ، الملك القدوس السلام ، مدبر الليالي والايام ، مصرف الشهور والاعوام، قدر الامور فأجراها على أحسن نظام، ما شاء الله كان وما لم يشأ لم يكن، الحمد لله على ما انعم عليّ من فضله الخير الكثير والعلم الوفير واعانني على انجاز هذا العمل على الوجه الذي أرجوا أن ترضى به عني.

اتقدم بخالص الشكر وعظيم الامتنان إلى من رعاني طالبا في دراسة الماجستير، ومعدا لهذا البحث أستاذي ومشرفي الفاضل أ.م.د. فراس حبيب عبد الرزاق الدهلكي على ما قدمه لي من علم نافع وعطاء متميز وارشاد مستمر، وعلى ما بذله من جهد متواصل ونصح وتوجيه من بداية مرحلة البحث حتى اتمام هذه الرسالة ، ومهما كتبت من عبارات وجمل فان كلمات الشكر تظل عاجزة عن إيفاء حقه فجزاه الله عني خير الجزاء ، فله مني الشكر كله والتقدير والاحترام.

وأتوجه بالشكر الجزيل والعرفان الجميل الى مشرفتي م.د. ابتسام خليل علوان متمنيا لها طول العمر ودوام الصحة والعافية.

وإيماناً مني بالوفاء اتقدم بشكري واحترامي الى عمادة كلية التربية ورئاسة قسم الكيمياء المتمثلة بالاستاذ المساعد الدكتور فراس حبيب عبد الرزاق، وأسأتذتي الكرام لكم كل التبجيل .

ويسرني ان اقدم وافر الامتنان الى من بذلوا كل جهد في سبيل نجاحي وسعادتي، منبع العطاء وصناع مجدي (عائلتي الكريمة) حفظكم الله وجزاكم الخير.

وختاماً اطرز خيوط الشمس اللامعة كلمات شكر، ومن ماء الذهب كلمات عرفان الى كل من ساهم في مساعدتي لانجاز هذه الرسالة وفاتني ذكر اسمه لكم باقة شكر واحترام. بارك الله بجهودكم جميعاً وسدد بالخير والعطاء دربكم قد سعيتم وكان سعيكم مشكوراً.

الباحث



الخلاصة

في هذه الدراسة تم تحضير أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (Multi-Walled Carbon Nanotube) بتقنية اللهب (Flame Tecqnices) المطورة الى تقنية ترسيب اللهب كيميائيا (Chemical Flame Deposition) وباستخدام الفحم كمصدر للكربون وبدرجات حرارية مختلفة تمثلت بكل من 393 و 413 و 433 و 463 كلفن، وفي جوا قليل الاوكسجين .

CNT393, CNT413, CNT433, CNT463

حيث جرى ترسيب أنابيب الكربون النانوية من خلال مفاعل مصنع محليا لهذا الغرض وبالشكل الذي يحقق مبداء الترسيب الكيميائي للهب، استخدم مزيج من الكبريت وبنسبة محسوبة مع مصدر الكربون المتمثل بالفحم (١:٤) على التوالي كموايد مساعدة ومحفزة على الاحتراق ضمن مدى درجات الحرارة K(393, 413, 433, 463). بعد تحضير أنابيب الكربون النانوية تمت عملية التشخيص باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية (X - ray diffraction)، ومطيافية رامان (Raman spectrometry)، والمجهر الالكتروني الماسح (Scanning Electron Microscopy) بعد اجراء عملية التنقية باستخدام ٥٠% من بيروكسيد الهيدروجين .

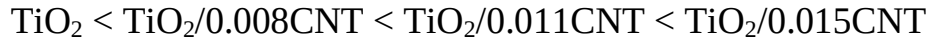
فقد بينت التقنيات المستخدمة في التشخيص ان التراكيب الانبوبية المحضرة كانت متعددة الجدران وباقطار تراوح nm (31 , 40 , 55 , 26) ، لكل التراكيب الانبوبية المحضرة على مدى درجات الحرارة من 393 و 431 و 433 و 463 كلفن ، اما بالنسبة لطول التراكيب المحضرة فكانت μ (0.5 , 1 , 1.6 , 2) ، ولنفس المدى من درجات الحرارة 393 و 431 و 433 و 463 كلفن.

حيث أن التطبيق المستخدم في هذا العمل كان تحميل ثاني اوكسيد التيتانيوم TiO_2 من نوع Anatase على أنابيب الكربون النانوية المنتجة من قبل شركة Multi-Walled Carbon Nanotube Cheap Tube الامريكية وبأوزان g(0.008 و 0.011 و 0.015) واجراء عملية ازالة لصبغة الثايمول الأزرق .

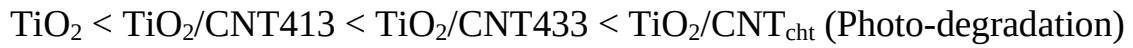
$TiO_2/0.008CNT$, $TiO_2/0.011CNT$, $TiO_2/0.015CNT$

وكانت عملية الازالة تتضمن ثلاث جوانب الاول: الازالة بالامتزاز (Adsorption)، والثاني بالتكسير الضوئي (Photo-degradation) والثالثة تجريب امكانية تحويل الصبغة الى

مكونات صديقة للبيئة بعملية تعرف (Mineralization) على التوالي، بينت المتراكبات المحضرة زيادة ملحوظة في الفعاليات مع زيادة نسبة أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران.

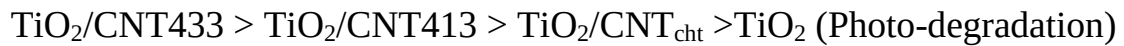


أخذ المتراكب المكون من الوزن 0.015g من الأنابيب النانوية متعدد الجدران المجهز من شركة cheap tub وقورنت كفاثة مع العينات المحضرة (MWCNT syn) لازالة صبغة الثايمول الأزرق امتزاجا وتكسير ضوئي. النتائج بينت ان أنابيب الكربون النانوية المحضرة نجحت في زيادة الفعالية الامتزازية للمتراكبات لكن اقل من فعل الكربون القياسي (Cheap Tube) وكذلك الحال لتفاعل بالنسبة لتفاعل التكسير الضوئي.



تم دراسة حركية التفاعل الامتزازي والتكسير الضوئي وجد انه يسلك المرتبة الاولى الكاذبة والذي لم يتغير بتغير نوع المتراكب فيما لو كان يحتوي على عينة قياسية او محضرة من أنابيب الكربون النانوية. وكذلك تم دراسة امكانية تحويل الصبغة الى مكونات صديقة للبيئة فان فعل TiO_2 المحمل بنوع $\text{MWCNT}_{\text{cht}}$ افضل بكثير حيث ظهرت عكرة محلول هيدروكسيد الكالسيوم بعد مرور ٨ ساعات من التشيع اما العينات المحملة بأنابيب الكربون النانوية المحضرة فلم تظهر العكرة الا بعد مرور ١١ ساعة .

جرب فعل بيروكسيد الهيدروجين على تفاعل التكسير الضوئي وكانت النتيجة واضحة مع المتراكبات المكونة من أنابيب الكربون النانوية المحضرة ($\text{MWCNT}_{\text{syn}}$) حيث اعطى فعل تكسير ضوئي اسرع مقارنة مع أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران $\text{MWCNT}_{\text{cht}}$.



لقد فسر ذلك كون ان أنابيب الكربون المحضرة تحتوي على نسبة من الحديد في تركيبها ناتج من السطح الساند المستخدم عند التحضير والذي اكمل السلسلة اللازمة لتفاعل فنتون مؤكسدا لصبغة الثايمول الأزرق.

قائمة المحتويات

الصفحة	العنوان	التسلسل
I	الخلاصة	
III	قائمة المحتويات	
VII	قائمة الجداول	
XI	قائمة الأشكال	
XIII	الرموز والمختصرات	
	الفصل الاول	
١	مقدمة عامة	١-١
٢	المواد الكربونية	٢-١
٢	الكرافيت	١-٢-١
٤	الكرافين	٢-٢-١
٦	الفولورين	٣-٢-١
٨	الكاربون الغير متبلور	٤-٢-١
٩	الكاربون النانوي الانبوبي	٥-٢-١
٩	تصنيف الأنابيب النانوية الكربونية	٣-١
٩	التصنيف الكيرالي	١-٣-١
١٠	التصنيف حسب الموصلية	٢-٣-١
١١	التصنيف حسب عدد الطبقات	٣-٣-١
١١	الأنابيب النانوية الكرافينية Graphene Nanotube (gNT)	١-٣-٣-١
١١	الأنابيب النانوية الكرافيتية Graphite Nanotube(GNT)	٢-٣-٣-١
١٢	الهياكل البلورية للأنابيب الكربونية	٤-١
١٣	طرق تحضير الأنابيب النانوي الكربونية	٥-١
١٣	التفريغ بالقوس الكهربائي	١-٥-١
١٤	التبخير بالليزر	٢-٥-١
١٥	الترسيب الكيميائي للبخار	٣-٥-١
١٦	طريقة الذهب	٤-٥-١
١٧	العوامل المؤثرة على نمو الأنابيب النانوية الكربونية	٦-١
١٧	التقنية المستخدمة	١-٦-١
١٩	تأثير درجة الحرارة	٢-٦-١
٢٠	تأثير العامل المساعد	٣-٦-١
٢٠	تأثير نوع المصدر الكربوني	٤-٦-١
٢١	الفحم	٧-١
٢١	الفحم الحجري	١-٧-١
٢٢	الفحم النباتي	٢-٧-١

٢٢	الفحم الحيواني	٣-٧-١
٢٢	خواص أنابيب الكربون النانوية	٨-١
٢٢	الخصائص الكهربائية لأنابيب الكربون النانوية	١-٨-١
٢٣	الخواص الميكانيكية لأنابيب الكربون النانوية	٢-٨-١
٢٣	تطبيقات الأنابيب النانوية الكربونية	٩-١
٢٤	تستخدم الأنابيب النانوية الكربونية كمتحسسات	١-٩-١
٢٥	تستخدم الأنابيب النانوية في بطارية ايون الليثيوم	٢-٩-١
٢٧	تستخدم الأنابيب النانوية الكربونية في تنقية الماء	٣-٩-١
٢٩	تشخيص أنابيب الكربون النانوية	١٠-١
٢٩	مطيافية رامان	١-١٠-١
٣٠	القمة G	١-١-١٠-١
٣٠	القمة D	٢-١-١٠-١
٣١	قمة RBM	٣-١-١٠-١
٣١	الاشعة السينية	٢-١٠-١
٣٣	المجهر الإلكتروني الماسح	٣-١٠-١
٣٣	التحلل الوزني الحراري	٤-١٠-١
٣٤	اشباه الموصلات	١١-١
٣٦	المترابكات	١٢-١
٣٧	الامتزاز	١٣-١
٣٨	التفاعلات المحفزة ضوئياً	١٤-١
٤٠	مراجعة الادبيات	١٥-١
٤٣	الهدف من البحث	١٦-١
	الفصل الثاني	
٤٤	المواد والأجهزة المستعملة	١-٢
٤٤	المواد الكيميائية	١-١-٢
٤٦	الأجهزة المستعملة	٢-١-٢
٤٨	تحضير أنابيب الكربون النانوية	٢-٢
٤٨	تحضير مصدر الكربون	١-٢-٢
٤٨	مفاعل الترسيب الكيميائي الالهي	٢-٢-٢
٥١	تحضير الأنابيب النانوية الكربونية	٣-٢-٢
٥١	عملية التنقية لأنابيب الكربون النانوية	٤-٢-٢
٥٢	تحضير المترابكات CNT/TiO ₂	٣-٢
٥٢	تفعيل السطح الكربوني	١-٣-٢
٥٢	تحضير المترابك	٢-٣-٢
٥٣	التفاعلات المحفزة ضوئياً	٤-٢
٥٣	تهيئة منحنى المعايرة لصبغة الثايمول الأزرق	١-٤-٢
٥٣	دراسة الفعالية الضوئية	٢-٤-٢
٥٤	تجربة تحويل الصبغة الى مركبات صديقة للبيئة	٣-٤-٢

	الفصل الثالث	
٥٦	تشخيص الأنابيب النانوية الكربونية والمترابكات الثنائية المحضرة	١-٣
٥٦	تشخيص أنابيب الكربون النانوية المحضرة	١-١-٣
٥٦	حيود الاشعة السينية	١-١-١-٣
٥٧	مطيافية رامان	٢-١-١-٣
٥٩	المجهر الالكتروني الماسح	٣-١-١-٣
٦٢	تشخيص المترابكات القياسية	٢-١-٣
٦٢	استخدام حيود الاشعة السينية لتشخيص المترابكات القياسية المحضرة MWCNT _{cht}	١-٢-١-٣
٦٣	استخدام مطيافية رامان لتشخيص المترابكات القياسية المحضرة MWCNT _{cht}	٢-٢-١-٣
٦٤	تشخيص المترابكات المحضرة من الانبوب النانوي الكربوني عند درجة حرارة 413 و 433 كلفن	٣-١-٣
٦٤	استخدام حيود الاشعة السينية لتشخيص المترابكات الثنائية المحضرة عند درجة حرارة 413 و 433 كلفن	١-٣-١-٣
٦٥	استخدام مطيافية رامان لتشخيص للمترابكات الثنائية المحضرة عند درجة حرارة 413 و 433 كلفن	٢-٣-١-٣
٦٦	تفاعلات الامتزاز لثنائي اوكسيد التيتانيوم والمترابكات الثنائية	٢-٣
٦٦	تفاعلات الامتزاز للمترابكات القياسية MWCNT _{cht} مع ثنائي اوكسيد التيتانيوم	١-٢-٣
٦٧	تفاعلات الامتزاز للمترابكات المحضرة من الكربون النانوي الانبوبي عند 413 و 433 كلفن	٢-٢-٣
٦٩	التفاعل الضوئي	٣-٣
٦٩	تفاعل التحلل الضوئي لصبغة الثايمول الأزرق	١-٣-٣
٧١	التحلل الضوئي لصبغة الثايمول الأزرق بوجود العامل المحفز	٢-٣-٣
٧١	التفاعلات المحفزة ضوئيا لازالة لون صبغة الثايمول الأزرق بواسطة المترابكات القياسية	١-٢-٣-٣
٧٤	الدراسة الحركية للتفاعل	٢-٢-٣-٣
٧٦	التفاعلات المحفزة ضوئيا لإزالة لون صبغة الثايمول الأزرق بواسطة المترابكات المحضرة من أنابيب الكربون النانوية عند 433,413 كلفن	٣-٢-٣-٣
٧٩	الدراسة الحركية للمترابكات المحضرة من أنابيب الكربون النانوية عند 433, 413 كلفن	٤-٢-٣-٣
٨١	تأثير اضافة بيروكسيد الهيدروجين	٥-٣
٨١	تأثير اضافة بيروكسيد الهيدروجين على ثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO ₂	١-٥-٣
٨٥	الدراسة الحركية لثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO ₂ بوجود البيروكسيد	١-١-٥-٣
٨٧	تأثير اضافة بيروكسيد الهيدروجين الى المترابكات	٢-٥-٣

٨٧	تأثير اضافة بيروكسيد الهيدروجين الى المتراكبات القياسية MWCNT _{cht}	١-٢-٥-٣
٩٠	الدراسة الحركية للمتراكبات القياسية MWCNT _{cht} بوجود بيروكسيد الهيدروجين	١-١-٢-٥-٣
٩١	تأثير اضافة بيروكسيد الهيدروجين الى المتراكبات المحضرة من الأنابيب النانوية عند 433,413 كلفن	٢-٢-٥-٣
٩٤	الدراسة الحركية للمتراكبات المحضرة من الأنابيب النانوية عند 433,413 كلفن بوجود بيروكسيد الهيدروجين	١-٢-٢-٥-٣
٩٨	تحويل الصبغة الى عناصر صديقة للبيئة	٦-٣
٩٩	ميكانيكية التحفيز الضوئي	٧-٣
٩٩	ميكانيكية التحفيز الضوئي لـ TiO ₂ والمتراكب القياسي TiO ₂ /MWCNT _{cht}	١-٧-٣
١٠١	ميكانيكية التحفيز الضوئي للمتراكب TiO ₂ /MWCNT _{syn}	٢-٧-٣
١٠٣	الإستنتاج	٨-٣
١٠٥	التوصيات	٩-٣
١٠٦	المصادر	

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	التسلسل
٤٤	المواد الكيميائية التي استخدمت في الرسالة	١-٢
٤٦	الأجهزة والأدوات المختبرية التي استخدمت في الرسالة	٢-٢
٥٥	الخواص الفيزيائية لصبغة الثايمول الأزرق	٣-٢
٥٧	مواقع القمة الأولى و القمة الثانية لأنابيب الكربون المحضرة بدرجات حرارية مختلفة لمطيافية حيود الأشعة السينية	١-٣
٥٨	مواقع D و G و I_D / I_G لأنابيب الكربون المحضرة بدرجات حرارية مختلفة لمطيافية رامان	٢-٣
٦٢	أقطار وأطوال أنابيب الكربون النانوية المحضرة والمشخصة باستخدام تقنية المجهر الإلكتروني الماسح	٣-٣
٦٦	الامتزاز لثنائي أوكسيد التيتانيوم (TiO_2) والمترابطات المحضرة من أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران القياسية ($MWCNT_{cht}$)	٤-٣
٦٨	الامتزاز لثنائي أوكسيد التيتانيوم (TiO_2) والمترابطات المحضرة من أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المصنعة عند درجة حرارة (413, 433)K	٥-٣
٧٠	تأثير التشعيع على صبغة الثايمول الأزرق بعدم وجود الأوكسجين	٦-٣
٧١	قيم (C_t/C_0) لتفاعل التفسير الضوئي للصبغة مع ثنائي أوكسيد التيتانيوم (TiO_2 Anatase) والمترابطات القياسية $TiO_2 / MWCNT_{cht}$	٧-٣
٧٤	نسبة ازالة صبغة الثايمول الأزرق بواسطة ثنائي أوكسيد التيتانيوم والمترابطات القياسية المحضرة	٨-٣
٧٥	التغير في $\ln(C_0/C_t)$ مع الزمن للمترابطات القياسية وثنائي أوكسيد التيتانيوم مع صبغة الثايمول الأزرق	٩-٣
٧٦	قيم R^2 و k لتفاعلات الازالة اللونية لصبغة الثايمول الأزرق باستخدام ثنائي أوكسيد التيتانيوم بوجود وعدم وجود $MWCNT_{cht}$	١٠-٣
٧٧	تأثير التشعيع لثنائي أوكسيد التيتانيوم (TiO_2 Anataes) ، مع المترابطات المحضرة من أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المصنعة $MWCNT_{syn413K}$ ، $MWCNT_{cht}$ و $MWCNT_{syn433K}$	١١-٣
٧٩	التغير في $\ln(C_0/C_t)$ مع وقت التشعيع للمترابطات المحضرة من أنابيب الكربون النانوية عند K (433, 413) مع صبغة الثايمول الأزرق	١٢-٣
٨٠	تفاعل الازالة اللونية لصبغة الثايمول الأزرق تفاعل من المرتبة الأولى باستخدام المترابطات المحضرة من أنابيب الكربون النانوية $MWCNT_{syn413K}$ ، $MWCNT_{syn433K}$ وثابت سرعة التفاعل	١٣-٣
٨١	تأثير بيروكسيد الهيدروجين على صبغة الثايمول الأزرق تفاعل الظلام	١٤-٣

٨٣	قيم تأثير UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ على ازالة صبغة الثايمول الأزرق	١٥-٣
٨٥	التغير في Ln(C ₀ /C _t) مع الزمن لثنائي اوكسيد التيتانيوم مع صبغة الثايمول الأزرق بواسطة UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ بتراكيز	١٦-٣
٨٦	قيم R ² و k لتفاعلات ازالة صبغة الثايمول الأزرق باستخدام UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ وباحجام (0.3 , 0.6 , 0.9 , 1.2) مايكرو مول من H ₂ O ₂	١٧-٣
٨٧	قيم (C _t /C ₀) لتفاعل التأكسير الضوئي للصبغة مع ثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO ₂ Anatase) والمترابكات القياسية TiO ₂ /MWCNT _{cht} بوجود بيروكسيد الهيدروجين	١٨-٣
٩٠	التغير في Ln(C ₀ /C _t) مع الزمن للمترابكات القياسية UV / H ₂ O ₂ / TiO ₂ /CNT _{cht} مع صبغة الثايمول الأزرق	١٩-٣
٩١	قيم R ² و k لتفاعلات الازالة اللونية لصبغة الثايمول الأزرق باستخدام ثاني اوكسيد التيتانيوم بوجود وعدم وجود MWCNT _{cht} مع بيروكسيد الهيدروجين	٢٠-٣
٩٢	تأثير التشعيع لثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO ₂ Anataes) ، مع المترابكات المحضرة من أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدارن المصنعة MWCNT _{syn} 413K ، والعينة القياسية MWCNT _{cht3} و MWCNT _{syn} 433K بوجود بيروكسيد الهيدروجين	٢١-٣
٩٥	التغير في Ln(C ₀ /C _t) مع وقت التشعيع للمترابكات المحضرة من أنابيب الكربون النانوية عند MWCNT _{syn} 413K و MWCNT _{syn} 433K والعينة القياسية MWCNT _{cht3} مع صبغة الثايمول الأزرق بوجود بيروكسيد الهيدروجين	٢٢-٣
٩٦	تفاعل الازالة اللونية لصبغة الثايمول الأزرق تفاعل من المرتبة الاولى باستخدام المترابكات المحضرة من أنابيب الكربون النانوية عند درجة حرارة عند MWCNT _{syn} 413K و MWCNT _{syn} 433K بوجود بيروكسيد الهيدروجين	٢٣-٣
٩٦	ثابت سرعة التفاعل لثنائي اوكسيد التيتانيوم و المترابكات القياسية (MWCNT _{cht}) والمترابكات المحضرة من الأنابيب النانوية الكربونية عند درجة حرارة (433, 413)K بوجود وعدم وجود بيروكسيد الهيدروجين	٢٤-٣
٩٧	نسبة الازالة لثنائي اوكسيد التيتانيوم و للمترابكات القياسية (MWCNT _{cht}) والمترابكات المحضرة من الأنابيب النانوية الكربونية عند MWCNT _{syn} 413K و MWCNT _{syn} 433K بوجود وعدم وجود بيروكسيد الهيدروجين	٢٥-٣
٩٨	تحول الصبغة الى CO ₂ و H ₂ O لثنائي اوكسيد التيتانيوم و للمترابكات القياسية (MWCNT _{cht}) والمترابكات المحضرة من الأنابيب النانوية الكربونية عند MWCNT _{syn} 413K و MWCNT _{syn} 433K بوجود وعدم وجود بيروكسيد الهيدروجين	٢٦-٣

قائمة الاشكال

الصفحة	العنوان	التسلسل
٣	طول الاصرة بين ذرات الكربون والمسافة بين مجاميع الكرافين في الكرافيت	١-١
٤	التركيب التنظيمي للكرافيت الفا وبيتا	٢-١
٥	طبقة الكرافين ثنائية الأبعاد وامكانية اتخاذها لاشكال ذات ابعاد جديدة	٣-١
٦	التراكيب الكرافينية الشائعة	٤-١
٧	التراكيب المختلفة للفيولارين	٥-١
٧	التركيب والهيئة الافتراضية لجزيئة C60	٦-١
١٠	تصنيف الأنابيب الكربونية حسب التوجة الكيرالي و الغير كيرالي لذرات الكربون	٧-١
١١	الاشكال المختلفة لأنواع أنابيب الكربون النانوية	٨-١
١٤	مخطط يوضح الاجزاء التركيبية الاساسية لمفاعل التفريغ الكهربائي	٩-١
١٥	المخطط التوضيحي لمفاعل الليزر المسلط	١٠-١
١٦	المكونات الاساسية لمفاعل الترسيب الكيميائي للبخار	١١-١
١٧	المنظومة (أ) الغازية و (ب) الصلبة لترسيب أنابيب الكربون النانوية باستخدام تقنية اللهب	١٢-١
٢٦	نمو Fe_2O_3 على طبقة من CNT/Graphene	١٣-١
٢٧	تكوين صفائح $SnS_2/CNT/graphene$	١٤-١
٢٨	المسارات المحتملة لنقل المياه في غشاء مزيج CNT / polymer	١٥-١
٣٢	سقوط وانعكاس الاشعة على السطح بزواوية معينة والتي ترتد بزواوية تمثل هوية للتركيب المادي حسب معادلة براغ	١٦-١
٣٣	تركيب المجهر الالكتروني الماسح	١٧-١
٣٤	مخطط مقارنة للحزم الطاقةية للمواد الموصلة والعازلة وشبه الموصلة	١٨-١
٣٥	التراكيب الثلاث لثاني اوكسيد التيتانيوم	١٩-١
٣٧	الحزمة الطاقةية لثاني اوكسيد التيتانيوم	٢٠-١
٣٨	مخطط المواقع التي يحتمل حصول الامتزاز فيها على اسطح CNT	٢١-١
٤٨	تهيئة الفحم لمفاعل الترسيب	١-٢
٤٩	الشكل العام للمفاعل المصنع محليا	٢-٢
٤٩	الاجزاء الرئيسية لمفاعل الترسيب اللهبى الكيميائي	٣-٢
٥٠	التركيب الداخلي لحاوية الترسيب	٤-٢
٥٠	صور لمنظومة التشغيل والمسيطر الحراري للمفاعل	٥-٢
٥٢	عملية تحضير المتراكبات في حمام مائي للموجات فوق الصوتية	٦-٢
٥٣	منحني المعايرة لصبغة الثايمول الأزرق	٧-٢
٥٤	مفاعل التشعيع المستخدم لتحلل صبغة الثايمول الأزرق	٨-٢
٥٥	مفاعل التشعيع المستخدم لتحلل صبغة الثايمول الأزرق وتحولها الى مواد صديقة للبيئة	٩-٢
٥٧	انماط حيود الاشعة السينية لأنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المحضرة في درجات حرارة مختلفة (463,433,413,393)كلفن	١-٣
٥٨	مطيافية رامان لأنابيب الكربون النانوية المحضرة عند درجات حرارة مختلفة	٢-٣

٦٠	صور المجهر الالكتروني الماسح لأنابيب الكربون النانوية المحضرة عند 393K	٣-٣
٦٠	صور المجهر الالكتروني الماسح لأنابيب الكربون النانوية المحضرة عند 413 كلفن	٤-٣
٦١	صور المجهر الالكتروني الماسح لأنابيب الكربون النانوية المحضرة 433 كلفن	٥-٣
٦١	صور المجهر الالكتروني الماسح لأنابيب الكربون النانوية المحضرة عند 463 كلفن	٦-٣
٦٣	حيود الاشعة السينية للمترابكات القياسية MWCNT _{cht1} مع MWCNT _{cht2} , MWCNT _{cht3} (TiO ₂ Anataes)	٧-٣
٦٣	مطيافية رامان للمترابكات للمترابكات القياسية MWCNT _{cht1} مع MWCNT _{cht2} , MWCNT _{cht3} (TiO ₂ Anataes)	٨-٣
٦٤	حيود الاشعة السينية للمترابكات المحضرة من الأنابيب النانوية عند ٤١٣ و ٤٣٣ كلفن MWCNT _{syn} 413K , MWCNT _{syn} 433K والعينة القياسية (MWCNT _{cht3}) و (TiO ₂ Anataes)	٩-٣
٦٥	مطيافية رامان للمترابكات المحضرة من الأنابيب النانوية عند MWCNT _{syn} 413K , MWCNT _{syn} 433K والعينة القياسية (MWCNT _{cht3}) و (TiO ₂ Anataes)	١٠-٣
٦٧	تفاعل الامتزاز لثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO ₂ Anataes) والمترابكات المحضرة من أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران القياسية MWCNT _{cht1} , MWCNT _{cht2} , MWCNT _{cht3}	١١-٣
٦٨	الامتزاز لثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO ₂ Anataes) والمترابكات المحضرة من أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المصنعة عند درجات حرارة K(413 , 433) مع العينة القياسية	١٢-٣
٦٩	نسبة ازالة الصبغة بالامتزاز لثنائي اوكسيد التيتانيوم والمترابكات القياسية (MWCNT _{cht1} , MWCNT _{cht2} , MWCNT _{cht3}) والمترابكات المصنعة MWCNT _{syn} 413K , MWCNT _{syn} 433K	١٣-٣
٧٠	تأثير التشيع على صبغة الثايمول الأزرق	١٤-٣
٧٢	قيم (C _t /C ₀) لتفاعلات الازالة اللونية بواسطة التيتانيوم بوجود وعدم وجود MWCNT _{cht} مع صبغة الثايمول الأزرق في حالة الامتزاز وفي حالة التفاعل الضوئي	١٥-٣
٧٣	نسبة الازالة للمترابكات القياسية MWCNT _{cht1} مع ثنائي اوكسيد التيتانيوم MWCNT _{cht2} , MWCNT _{cht3}	١٦-٣
٧٣	مخطط لنسبة ازالة صبغة الثايمول الأزرق بواسطة ثنائي اوكسيد التيتانيوم والمترابكات القياسية MWCNT _{cht1} , MWCNT _{cht2} , MWCNT _{cht3}	١٧-٣
٧٥	تمثيل النتائج وفق تفاعلات المرتبة الاولى لازالة لون صبغة الثايمول الأزرق باستخدام ثاني اوكسيد التيتانيوم بوجود وعدم وجود MWCNT _{cht}	١٨-٣
٧٧	قيم (C _t /C ₀) لتفاعلات الازالة اللونية لثنائي اوكسيد التيتانيوم والمحمل بالكربون النانوي الانبوبي المحضر MWCNT _{syn} 413K , MWCNT _{syn} 433K و MWCNT _{cht3}	١٩-٣

٢٠-٣	نسبة ازالة صبغة الثايمول الأزرق لثاني اوكسيد التيتانيوم والمحمل بالكربون النانوي الانبوبي المحضر , $MWCNT_{syn413K}$ و $MWCNT_{syn433K}$ و $MWCNT_{cht3}$	٧٨
٢١-٣	مخطط لنسبة ازالة صبغة الثايمول الأزرق بواسطة ثنائي اوكسيد التيتانيوم والمترابكات المصنعة من أنابيب الكربون النانوية $MWCNT_{syn413K}$, $MWCNT_{syn433K}$ والعينة القياسية $MWCNT_{cht3}$	٧٩
٢٢-٣	التغير في $Ln(C_0/C_t)$ مع الزمن للمترابكات المحضرة من أنابيب الكربون النانوية $MWCNT_{syn413K}$, $MWCNT_{syn433K}$ والعينة القياسية $MWCNT_{cht3}$ مع صبغة الثايمول الأزرق	٨٠
٢٣-٣	تأثير بيروكسيد الهيدروجين على صبغة الثايمول الأزرق تفاعل الظلام	٨٢
٢٤-٣	تأثير $UV/H_2O_2/TiO_2$ في ازالة صبغة الثايمول الأزرق وباحجام مختلفة من بيروكسيد الهيدروجين	٨٣
٢٥-٣	تأثير ازالة صبغة الثايمول الأزرق باحجام مختلفة من بيروكسيد الهيدروجين	٨٤
٢٦-٣	مخطط لنسبة ازالة صبغة الثايمول الأزرق بواسطة $UV/H_2O_2/TiO_2$ مع احجام مختلفه من بيروكسيد الهيدروجين (0.3 , 0.6 , 0.9 , 1.2) مايكرو مول	٨٤
٢٧-٣	تمثيل النتائج وفق تفاعلات المرتبة الاولى لازالة لون صبغة الثايمول الأزرق باستخدام ثاني اوكسيد التيتانيوم مع بيروكسيد الهيدروجين	٨٥
٢٨-٣	قيم (C_t/C_0) لتفاعلات الازالة اللونية بواسطة TiO_2 و $UV/H_2O_2/TiO_2/CNT_{cht}$ مع صبغة الثايمول الأزرق	٨٨
٢٩-٣	نسبة الازالة لثنائي اوكسيد التيتانيوم مع المترابكات القياسية $MWCNT_{cht1}$, $MWCNT_{cht2}$, $MWCNT_{cht3}$ بوجود بيروكسيد الهيدروجين	٨٩
٣٠-٣	مخطط لنسبة ازالة صبغة الثايمول الأزرق بواسطة $UV/H_2O_2/TiO_2/CNT_{cht}$ للمترابكات القياسية المحضرة مع بيروكسيد الهيدروجين	٨٩
٣١-٣	تمثيل النتائج وفق تفاعلات المرتبة الاولى لإزالة لون صبغة الثايمول الأزرق باستخدام $UV/H_2O_2/TiO_2/CNT_{cht}$	٩٠
٣٢-٣	قيم (C_t/C_0) لتفاعلات الازالة اللونية لثاني اوكسيد التيتانيوم والمحمل بالكربون النانوي الانبوبي $MWCNT_{syn413K}$ و $MWCNT_{syn433K}$ والعينة القياسية $MWCNT_{cht3}$ بوجود بيروكسيد الهيدروجين	٩٢
٣٣-٣	نسبة ازالة صبغة الثايمول الأزرق مع المترابكات المحضرة من أنابيب الكربون النانوية عند $MWCNT_{syn413K}$ و $MWCNT_{syn433K}$ والعينة القياسية $MWCNT_{cht3}$ بوجود بيروكسيد الهيدروجين	٩٣
٣٤-٣	مخطط لنسبة ازالة صبغة الثايمول الأزرق بواسطة ثنائي اوكسيد التيتانيوم والمترابكات المصنعة من أنابيب الكربون النانوية عند $MWCNT_{syn413K}$ و $MWCNT_{syn433K}$ والعينة القياسية $MWCNT_{cht3}$ المحضرة بوجود بيروكسيد الهيدروجين	٩٤

٩٥	التغير في $\ln(C_0/C_t)$ مع وقت التشيع للمتراكبات المحضرة من أنابيب الكربون النانوية عند 413K $MWCNT_{syn}$ و $MWCNT_{cht3}$ والعينة القياسية مع صبغة الثايمول الأزرق بوجود بيروكسيد الهيدروجين	٣٥-٣
٩٩	ميكانيكية التحفيز الضوئي لثنائي أوكسيد التيتانيوم	٣٦-٣
١٠٠	يوضح ميكانيكية التحفيز الضوئي للمترابك $TiO_2/MWCNT$	٣٧-٣

قائمة الرموز والمختصرات

الرمز	الدلالة
α	معامل الامتصاصية
A	ثابت التناسب
AC	الكاربون الغير متبلور
AOP	عملية الاكسدة المتقدمة
β	عرض القمة عند نصف ارتفاع نصف القمة
CFD	الترسيب الكيميائي اللهبى
CB	حزمة التوصيل
CV	حزمة التكافؤ
CVD	ترسيب البخار الكيميائي
CNT	أنابيب الكربون النانوية
d	المسافة بين المستويات في البلورة (قانون براغ)
d	متوسط حجم الجسيمات (معادلة ديبيي شرر)
D1	احادي الابعاد
D2	ثنائي الأبعاد
D3	ثلاثي الأبعاد
D	القمة الاولى في مطيافية رامان
DLC	كربون الالماس
DC	تيار كهربائي مستمر
Eg	الحزمة الطاقة
FWCNTs	أنابيب الكربون النانوية قليلة الجدران
G	القمة الثانية في مطيافية رامان
G'	الترتيب الثاني لنمط التشتت من القمة D
G ⁺	القمة الاكثر كثافة في مطيافية رامان
G ⁻	القمة الاقل كثافة في مطيافية رامان
GNPs	صفائح الكرافين النانوية
GO	اوكسيد الكرافين
gNT	الأنابيب النانوية الكرافينية
GNT	أنابيب الكربون الكرافيتية
h	ثابت بلانك
hkl	معاملات ميلر
hv	طاقة الفوتون
I _D	كثافة القمة D
I _G	كثافة القمة G
k	ثابت معادلة شرر
K	درجة الحرارة بوحدة الكلفن

LIBs	بطارية ايون الليثيوم
MWCNTs	أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران
MWCNT _{cht}	أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران من شركة cheap tube الأمريكية
MWCNT _{syn} 413K	أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المحضرة عند درجة حرارة ٤١٣ كلفن
MWCNT _{syn} 433K	أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المحضرة عند درجة حرارة ٤٣٣ كلفن
n	عدد تكامل
nm	نانومتر
PES	البولي إثيل سلفون
ppm	التركيز جزء من المليون
RGO	أوكسيد الكرافين المختزل
RBM	قمة التردد الواطي
SWCNTs	أنابيب الكربون النانوية احادية الجدار
SEM	المجهر إلكتروني الماسح
ta-C	الكربون الغير متبلور رباعي السطوح
TGA	التحلل الوزني الحراري
VA-CNT	أنابيب الكربون النانوية ذات النمو العمودي
ν	التردد
XRD	حيود الاشعة السينية
Y	معامل يونغ
λ	الطول الموج
θ	زاوية التشتت
μ	مايكرومتر

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 بتركيبة 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)، والفليرين (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 بغيرها من العناصر بالقدرة على تشكيل مواد كربونية مختلفة عن طريق الترابط مع ذرات مختلفة، بدءًا بالهيدروجين وتنتهي مع معظم العناصر على الجدول الدوري بالإضافة إلى إمكانية التفاعل مع ذرات الكربون مع بعضها البعض لتشكيل بنى مختلفة باستخدام أنواع مختلفة من التهجين sp و sp^2 و sp^3 . التهجين الأكثر أهمية بالنسبة لذرات الكربون هو sp^2 ، والتي يمكن أن تشكل هياكل مذهلة ونادرة مثل الكرافيت، الكرافين، والفليرين [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 (CNTs) المرتبطة معًا بتهجين sp^2 ومكونتا الواح بسمك ذرة كربون واحدة أو أكثر والتي تأخذ الشكل الاسطواني بعد أن تلتف حول محورها مرة 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 صعبه التصنيع و

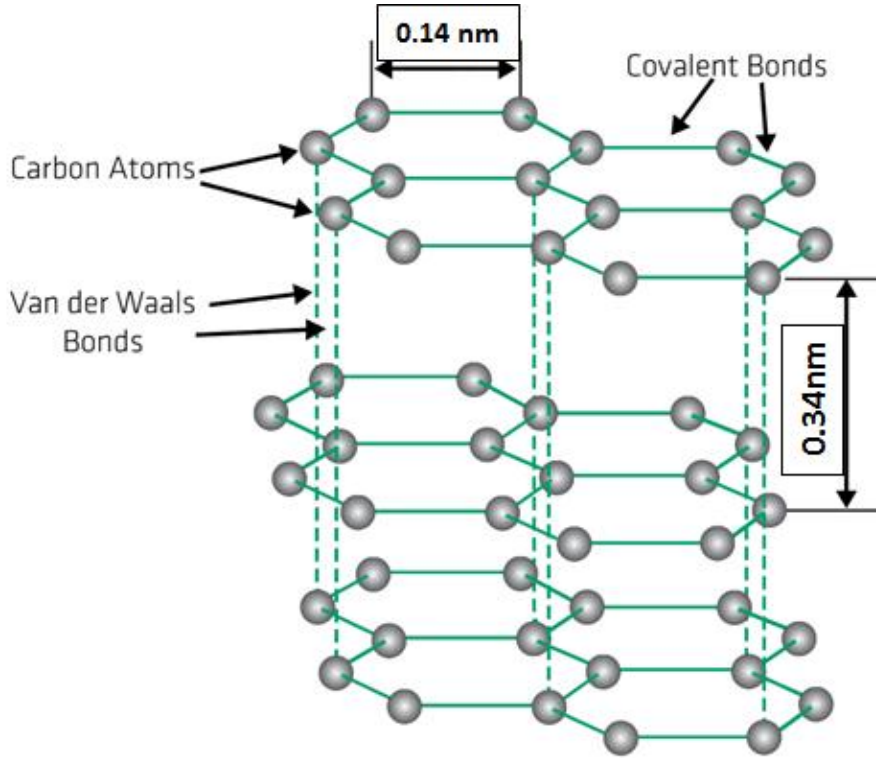
مرتفعة التكاليف؛ بسبب تنقيه الأنابيب من الشوائب اثناء عملية الانتاج ، الا ان لها امكانيات هائلة وتطبيقاتها الواعدة في الحاضر و المستقبل مثل الموصلية الكهربائية والضوئية والحرارية وقوة الشد والتفاعل الكيميائي فإنها تمتلك أيضًا مرونة فريدة جدًا لذلك تستخدم في أجهزة الاستشعار [8] و وبطاريات الليثيوم [9]، والعديد من المجالات الأخرى ؛ لذلك ظهرت العديد من المحاولات لتحضيرها وهو الذي ادى الى انخفاض 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

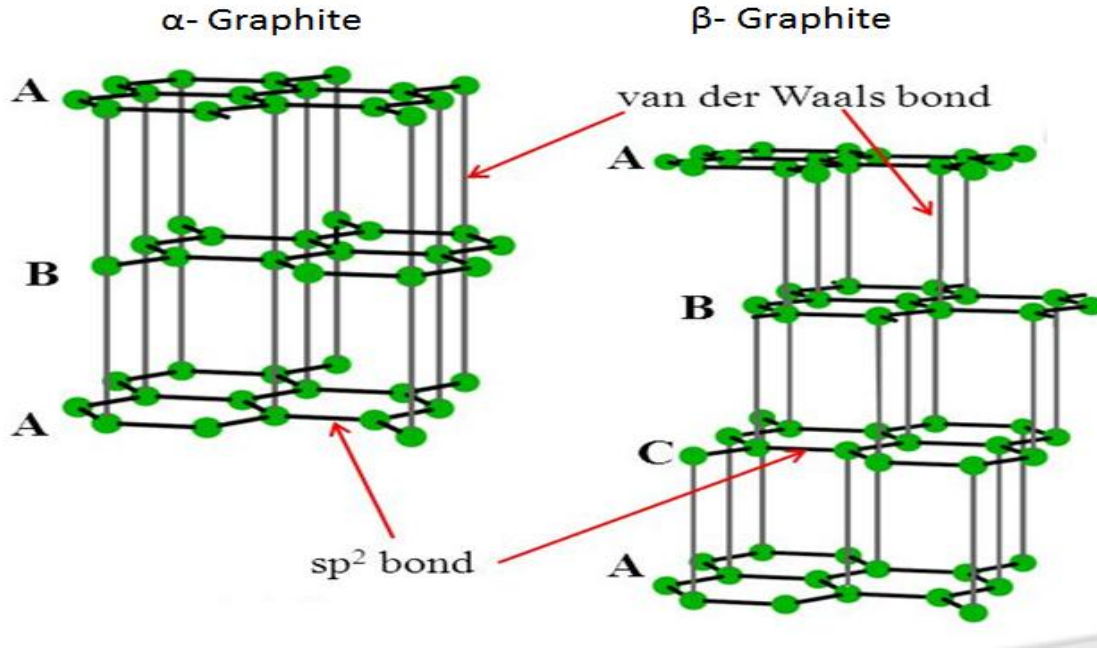
١-٢-١ الكرافيت

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 عليا 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 α -graphite (الكرافيت السداسي Hexagonal) و β -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].

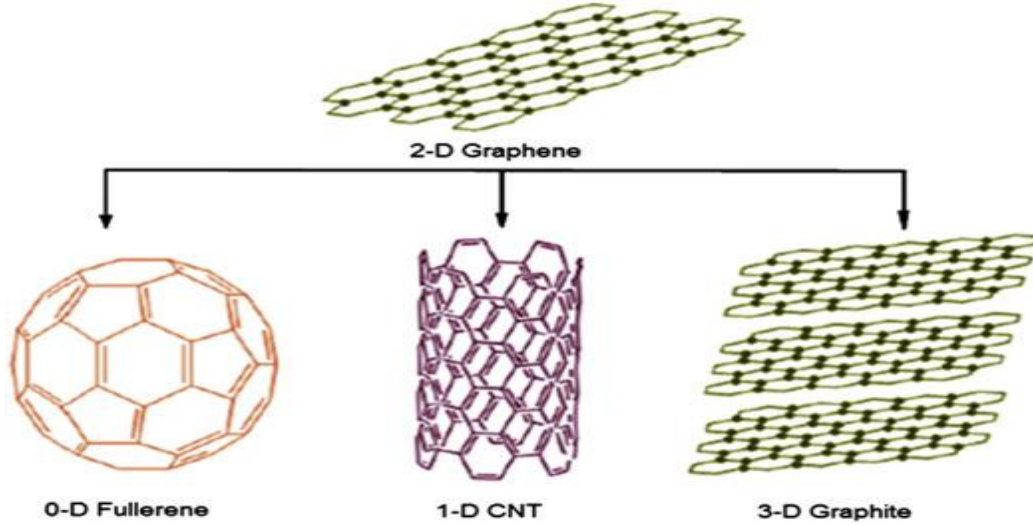
Graphene

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] .

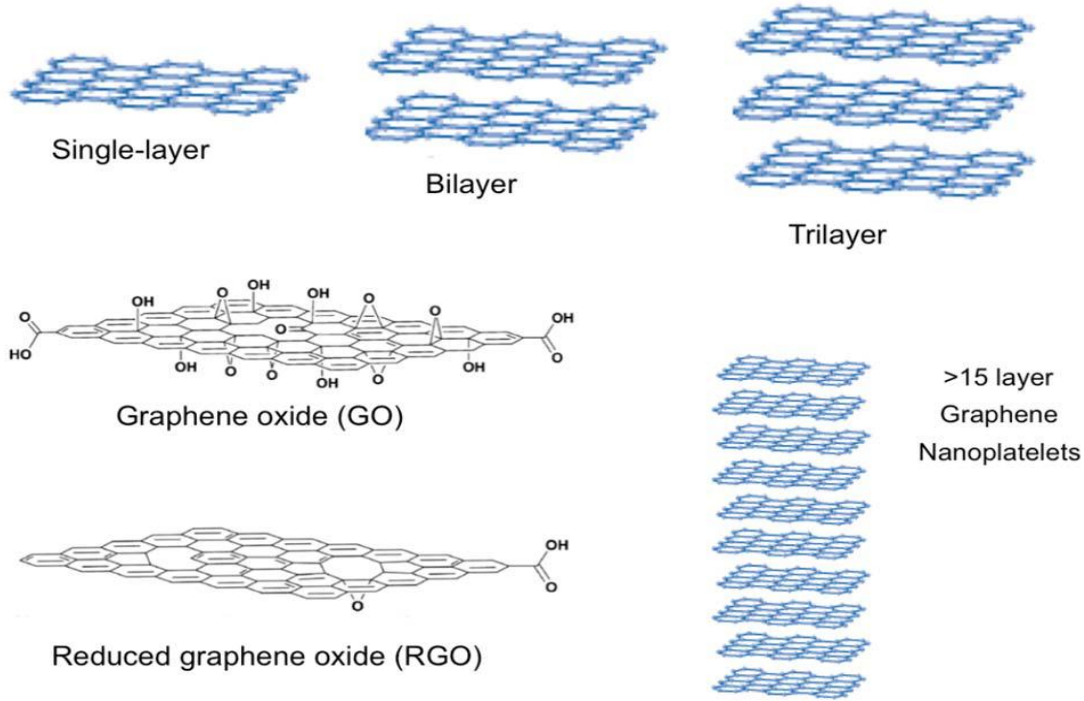
فلم تعزل طبقة كرافين واحدة حتى ، في عام ٢٠٠٤ حيث نجح كل من (Andre Geim و Kostya Novoselov)، من جامعة مانشستر ، في عزل طبقة كرافين واحدة من الكرافيت [22]. لم تثبت التنبؤات من الأربعينيات أنها صحيحة فحسب ؛ بل تم اكتشاف خصائص أخرى رائعة من

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 الابعاد وامكانية اتخاذها لاشكال ذات ابعاد جديدة

توجد العديد من التشكيلات الكرفينية شائعة التداول في عصرنا هذا كما مبين في الشكل (٤-١)، 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 ميكرومتر. كما يتوارد أكسيد الكرافين (GO) Graphene Oxide ، الكرافين المعدل كيميائياً المحضر من اكسدة الكرافيت او الكرافين [23]. وغالبا مايكون مادة ذات طبقة واحدة وبمحتوى أوكسجين عالي متاصر مع ذرات الكربون في المستوى الكرفيني بهيئة ايبوكسيد او كيتون او الدهايد وغيرها . وهناك الكرافين المختزل (RGO) Reduced Graphene Oxide وهو غالبا ما ينتج من اختزال الكرافين المؤكسد.

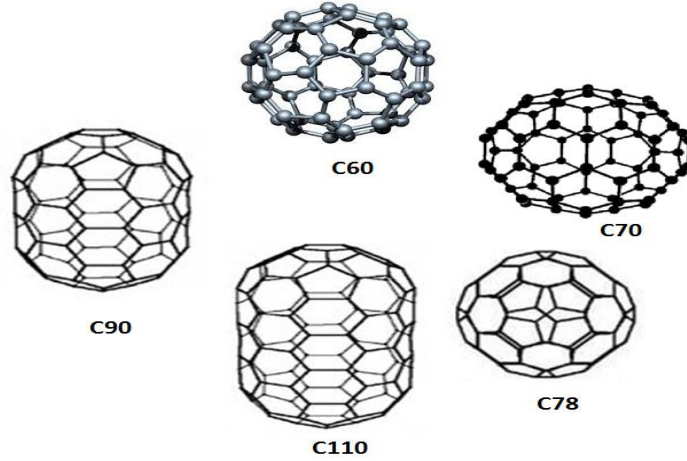


الشكل (١-٤) : التراكيب الكرافينية الشائعة

Fullerene

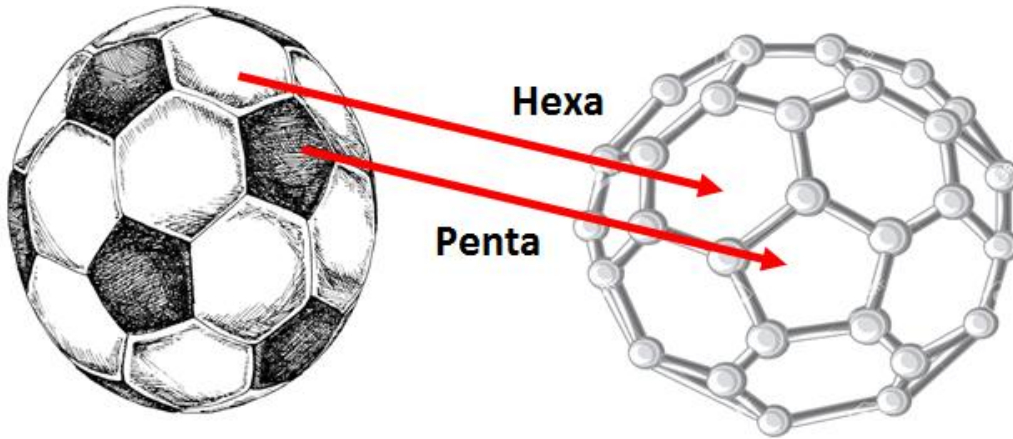
١-٢-٣- الفولورين

هيكل قفصي كاربوني مغلق يحتوي على نظام حلقي مدمج يتكون من حلقات خماسية وسداسية مغلقة مترتبة مع بعضها البعض وبما يضمن تكوين الشكل الكروي أو البيضي، وترتبط كل ذرة كاربون بثلاثة ذرات أخرى وهي ذات تهجين sp^2 ، فتسمى الفولارينات على اساس عدد ذرات الكاربون المكونة لتركيب الواحدة ومنها C_{60} و C_{70} 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 (١-٥) يبين مجموعة من هذه الفولورينات، تاريخيا تم تسمية جزيء "buckminsterfullerene C_{60} " تكريما 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 أطيايف 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 C_{60} و C_{70} كما اشاروا الى احتمالية ان تكون هذه التراكيب الكاربونية تتكون من عدة طبقات كروية الشكل .



شكل (١-٥) : تراكيب مختلفة للفيولارين

الشكل (١-٦) يوضح تركيب نموذج جزيء C60 والذي يتكون من ٦٠ ذرة كربون 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 (١-٦) : التركيب والهيئة الافتراضية لجزيئة C60

إن الفوليرين لها كثافة منخفضة (1.65 g/cm^3)، مستقرة لدرجة حرارة تصل إلى ١٠٠٠ درجة مئوية، وبما أن القفص هو بالكامل من ذرات كربون ذات تهجين sp^2 ، فإنه يعطي إلكترونًا تأثيرًا استقرارًا سلبيًا (-I) ، 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 أو عملية التأكسد 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 الشكّلين 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 شبيهة 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 ، وبواغث 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 أحادية 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 الهيكلي 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 أحادية 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 ٧-٤ نانومتر [34].

Classification of Carbon Nanotube

١-٣-٣- تصنيف الأنابيب النانوية الكربونية

تصنيف الأنابيب النانوية الكربونية وفقاً للعديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية مثل الكيرالية ، التوصيلية أو عدد طبقات الكرافين وفي الاتي موجز لهذه التصنيفات.

Classification by Chirality

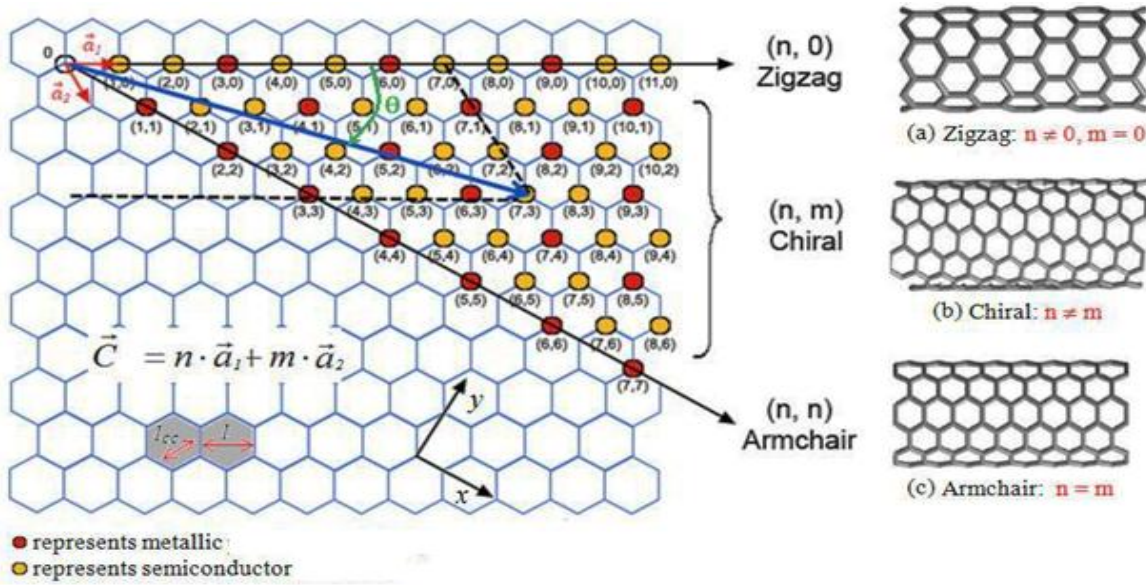
١-٣-١- التصنيف الكيرالي

لو افترضنا ان التركيب الانبوبى 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 الأنابيب النانوي له تناظر حلزوني (Helicity) عندما تتجه التاصررات كربون – كربون بطريقة منهجية بحيث يؤدي

الى مسار حلزوني يلتف حوله الشكل الاسطواني، وان المتجة C_h لهذه 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. ستتضمن 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 موصلة واشباه موصلات، يتأثران بشكل أساسي بالتركيب الانبوبي [35]. عندما يتم تحديد الكيرالية (chirality) حسب قيم (n, m) ، من الممكن رياضياً تحديد نوع الأنبوب النانوي الكربوني طبقاً لاثنتين من الاحتمالات. الأول هو عندما يكون $n-m$ مضاعفاً لـ ٣ و يسمى ذراع كرسي (armchair)، ثم تكون الأنابيب النانوية موصلة، 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

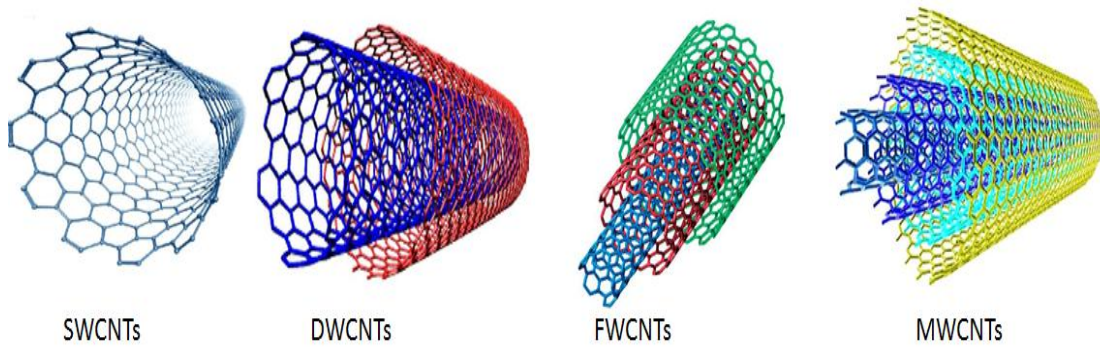
تعتمد أنواع التصنيف هذه على عدد طبقات الكرافين ، كما هو موضح في الشكل (٨-١)، والتي تشكل التركيب الانبوبي والتي تشمل عادة نوعين:

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 [36]. والتي تتكون من طبقتين من الكرافين ، وأنابيب نانوية كربونية قليلة الجدران Few-Walled Carbon Nanotubes (FWCNTs) [37]. والتي تتكون من (٢-٦) طبقات من صفائح الكرافين.

٢-٣-٣-١- الأنابيب النانوية الكرافيتية (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 للأنابيب النانوية الكربونية

Crystal Structures of Carbon Nanotubes

يمكن تعريف الأنابيب النانوية الكربونية بأنها صفائح من الكرافين يتم لفها من جانب إلى آخر لإنتاج هيكل اسطواني يشير هذا التعبير إلى تحويل المادة من ثنائية الابعاد 2-D الى مادة ذات بعد واحد 1-D. يعتمد الشكلان المميزان على تأسيس فهم كامل للهياكل البلورية للأنابيب النانوية الكربونية ، والتي هي (SWCNTs و MWCNTs)، وما بينهما من تراكيب يمكن ان تعتبر وسطية. تتكون طبقة الكرافين من شبكة كربونية سداسية يمكن ان تلف هذه التراكيب التي اقل ما يمكن ان يقال لها تراكيب مستوية وكيفية التوجة سيحدد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأنابيب النانوية الكربونية [38]. يتكون (SWCNT) من مستوى واحدة من الكرافين ، فأن قلة الصفائح المتكررة يمنع أو على الأقل يقلل من القدرة على الكشف عن التركيب الانبوبي احادي الجدران (SWCNTs). إن الأنابيب 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 الأنابيب 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 الأنابيب بشكل منفصل وهو امر طبيعي لكون قوى فاندرفالز الناتجة من تاصرات باي بين المستويات ترجح الكفة لصالح التجمعات الخيطية بهيئة حزم او تراكيب كروية [39]. وقد توصلت أبحاث أخرى إلى أن طرق تحضير الأنابيب النانوية الكربونية لها تأثير على درجة تبلور الأنابيب النانوية الكربونية النامية. على الاغلب التجارب العملية بينت ، ان بعد معاملة MWCNTs بمؤكسدات مختلفة ، لوحظ انخفاض واضح في أقطار الأنابيب 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].

٥-١- طرق تحضير الأنابيب النانوية الكربونية

Methods of carbon nanotube synthesis

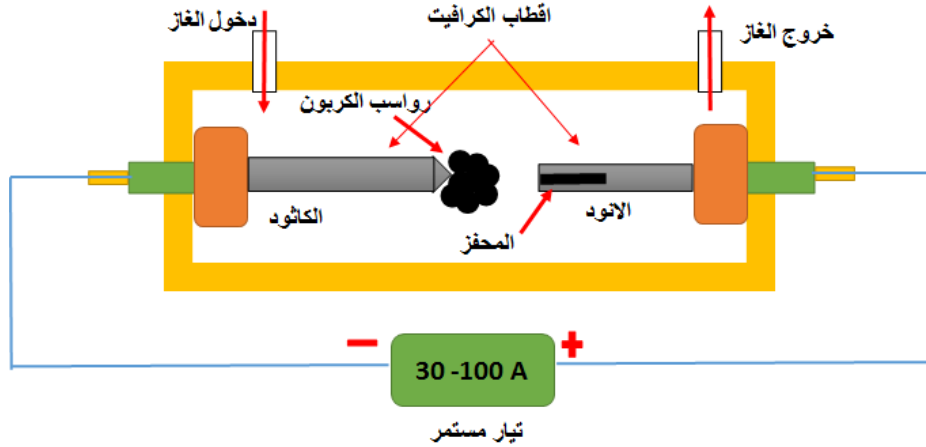
إن الطرق الرئيسية التي يتم فيها نمو الأنابيب النانوية الكربونية تتضمن أربعة أنواع تستخدم للإنتاج على نطاق واسع ، نلاحظ أنه ، في جميع تقنيات التخليق المستخدمة لإنتاج CNT ، يعتبر تنقية المنتج عنصراً أساسياً يؤثر على التكلفة الكلية والجودة، ومع ذلك فإنها تنتج جميعاً العديد من النواتج الثانوية التي تحتاج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

Arc-Discharge Method

١-٥-١- التفريغ بالقوس الكهربائي

الشكل (٩-١) 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 الإنتاج العالي للكربون النانوي على تجانس قوس البلازما و درجه حراره القطبين الكهربائيين مما يمكن انتاج أنابيب كربون نانوية متعددة الجدران عندما تكون اقطاب الكرافيت لا تحتوي 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 المستخدمة في هذه الطريقة .



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

Laser Ablation Method

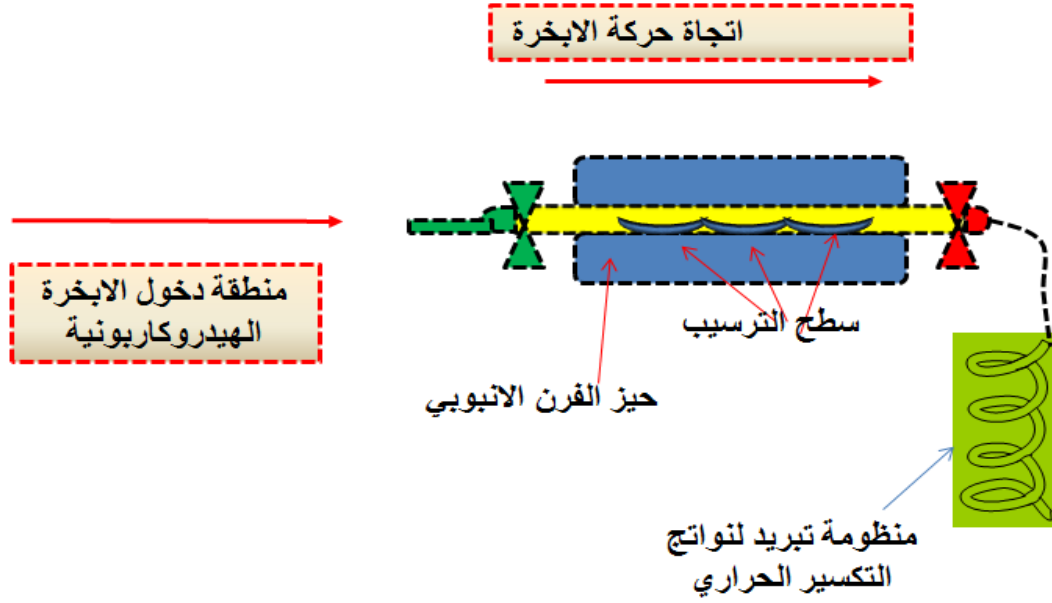
٢-٥-١- التبخير بالليزر

الطريقة الثانية لإنتاج الأنابيب النانوية الكربونية (CNT)، عالية الجودة من بلازما الكربون تستخدم شعاع الليزر الياقوت YAG أو ليزر CO₂ 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 كربونية 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.



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 خامل 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].

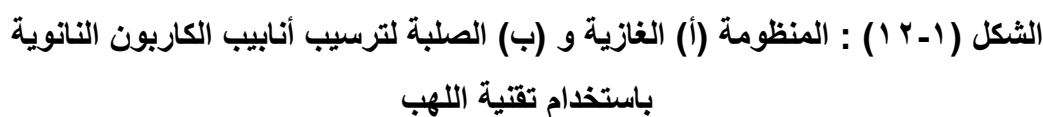


شكل (١١-١) : المكونات الاساسية لمفاعل الترسيب الكيميائي للبخار

Flame Method

١-٥-٤- طريقة اللهب

إن تقنية اللهب (Flame Tecqnices) 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 المزج والتي تعد لهذا الغرض مثل الإيثان والإيثيلين والأسيتيلين والبروبان، يمكن تصنيف طريقة اللهب تبعاً لطبيعة خلط الوقود والأكسدة إلى ثلاثة أنواع: المزج ، والغير ممزوج (الانتشار) ، والممزوج 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)



The Technique ١-٦-١- التقنية

17

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 أيضًا 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 (200- 750) Torr [52].

اما ترسيب البخار الكيميائي Chemical vapour deposition (CVD) يعتبر من أفضل الطرق من الناحية الاقتصادية و درجات 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, 4- 0) 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 Chemical Flam Deposition (CFD) 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 الفوليرين 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 نشاطًا 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 ، تحسن 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 تحددها 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

إستخدام 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 الكربونية 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 غازًا 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 و الكبريت، 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 المحضر منها وظروف تكوينه. 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 تفحم 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 يتركّز 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 مادة 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 يتركّز 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 تقحم 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 10^{-4} إلى 10^{-1} 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 الكهربائية 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 فإن الصفة التي 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 جداً. 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 امكانيات 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 والمتحسسات الغازية ومتحسسات الضغط ومتحسسات 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 اشابة الموصلات للأنابيب النانوية احادية الجدار SWCNT تزيد أو تقل من توصيلها عند تعرضها لثنائي اوكسيد النتروجين NO_2 أو غاز الامونيا NH_3 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 ١٠-٣، 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.

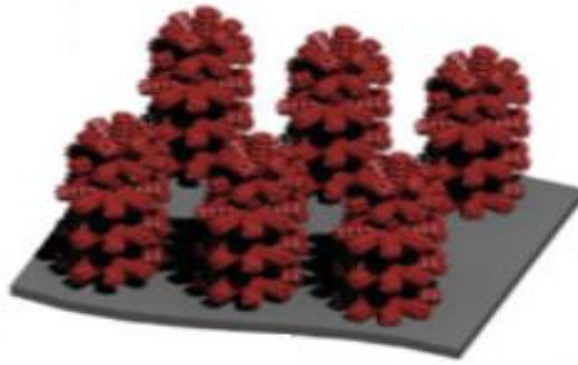
بشكل عام تكون المستشعرات القائمة على CNT المحملة بالمعادن أكثر حساسية من تلك المستندة إلى CNTs لوحدة لمجموعة واسعة من الغازات والأبخرة [77]. قد يكون دمج CNT مع مواد أخرى في مستشعر مفيداً ليس فقط لتحسين حساسية CNT الجوهرية ، ولكن لتحسين الخصائص الأخرى أيضاً، بدلاً من بناء مستشعر حيث يتم تحسين ميزات استشعار 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)

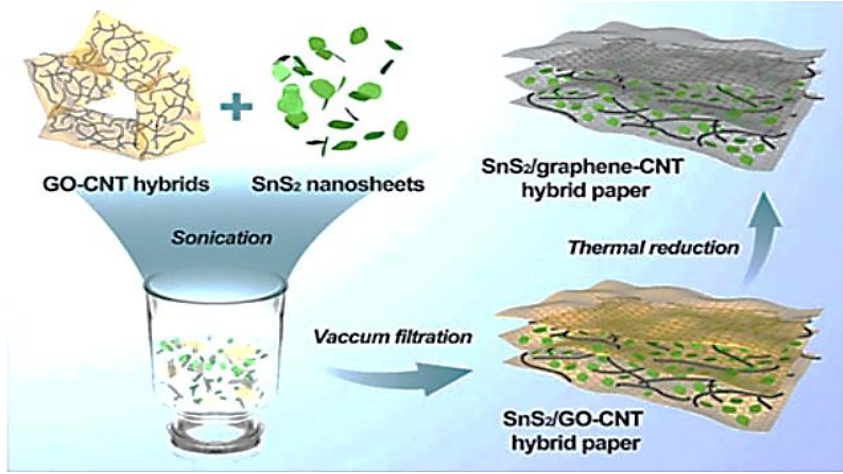
لقد اجريت العديد من البحوث على CNTs فيما يتعلق بتبادل أيونات الليثيوم والإمتصاص والانتشار ، من الناحية النظرية والتجريبية. واقترحت أن ذرات الليثيوم يتم تخزينها في مواقع مختلفة على CNTs. كما أظهر المزج الفيزيائي بين CNT / graphene قدرة أولية عالية ٤٣٩ مللي أمبير والذي يمكن أن يعزى الأداء الكهروكيميائي 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 الإلكترونات 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 أيون الليثيوم LIBs. أظهر المترابك الذي يحتوي على ٧٠٪ بالوزن من الكرافين أدنى مقاومة لنقل الشحنة وأعلى قدرة شحن تبلغ حوالي ٣٠٣ مللي 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_2 /CNT /grphene المرنة بشكل جيد من خلال استخدام ألواح GO/CNT صفائح النانو SnS_2 عبر مزيج من الترشيح الفراغي والتقليل الحراري كما في الشكل (١٤-١). تحتوي صفائح SnS_2 /CNT /graphene على أبنية مسامية مع صفائح متناهية الصغر SnS_2 مشتتة ومتجانسة داخل مصفوفات CNT /graphene المترابطة، نتيجة لذلك ، توفر صفائح SnS_2 /CNT /graphene سعة خاصة محسنة [87].



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

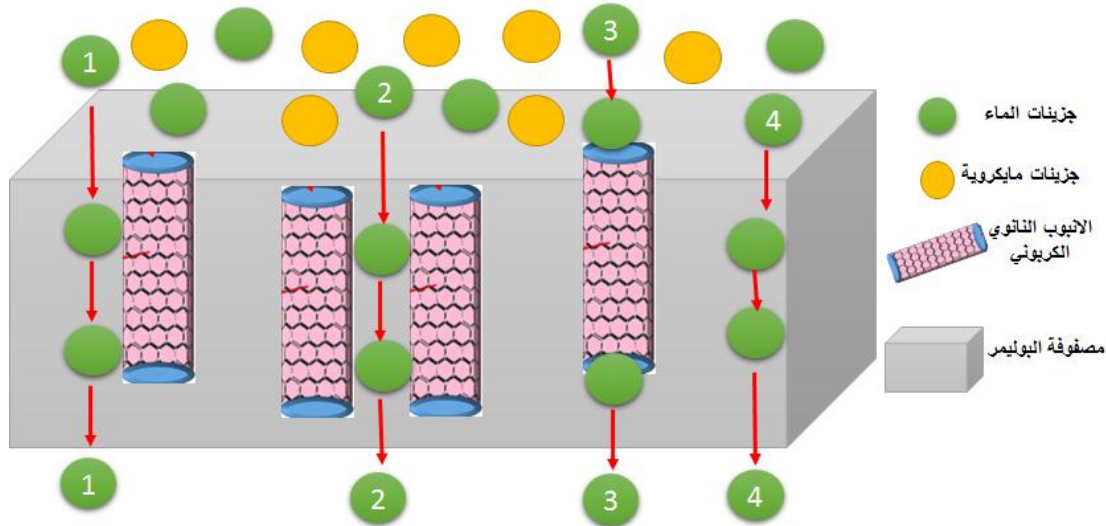
Water purification

٣-٩-١- 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 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 تم دمجها في مصفوفة إلكسية. Holt وفريقه البحثي (٢٠٠٤) تمكنوا من تكوين أغشية VA-CNT مع مرشح غير عضوي نيتريد السيليكون (Si_3N_4) بين الأنابيب النانوية الكربونية CNTs وذكرت أن تدفق المياه كان اكبر 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 طريقة 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-Estevéz وفريقه البحثي اقترح مرشح SWCNT لإزالة مسببات الأمراض الميكروبية من الماء [97]. وقد وجد أن مرشح SWCNT أظهر نشاطًا عاليًا مضاد للجراثيم لـ *Escherichia coli* K12 (E. coli). حيث قام Lee مع مجموعة من الباحثين بأعداد غشاء فائق الترشيح بسبك 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) 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

١-١-١- 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 إمكانية 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:

١-١-١-١- مطيافية رامان

Raman spectroscopy

تعتبر مطيافية رامان واحدة من ابرز التقنيات المستخدمة للتوصيف الهيكلي للمواد المختلفة القائمة على تنوع المواد الكربونية وعلى وجه الخصوص ذات التركيب الكربوني الخالص والمترايط بتهجين sp^2 او sp^3 [100]. هناك العديد من أشكال الكربون المرتبط بـ sp^2 والذي يعتبر الابرز لما يوفره فعلا من خصائص لانظير لها ابتداء 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 ، تعتبر إنها 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

١-١-١-١-١ القيمة G

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

و يلاحظ عند 1580 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 المحيطي الذي يخفض وضع G- نتيجة إلى انحناء الأنبوب النانوي ، نتيجة انخفاض التمدد الاهتزاز في الاتجاه المحيطي [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 متماثل لمجموعة (G-). يكون انخفاض التردد في G-band قوياً بشكل خاص للأنابيب الموصلة ، مع انزياح هبوط أكبر من 100 cm^{-1} للأنابيب ذات القطر الأصغر ، في حين يظل تردد G + ثابتاً، بشكل أساسي مع قطر الأنابيب المعدنية واشباه الموصلات [6].

D Band

١-١-١-٢ القيمة D

تعرف القمة D في (1332 cm^{-1}) الكرافيت لأكثر من بضعة عقود وهذا يسببه الاضطراب أو التشوهات أو الانحناء في العينة، هذا النمط عادة ما يقع بين 1250 cm^{-1} و 1450 cm^{-1} يوجد النطاق D في جميع مقاييس التباين الكربونية ، بما في ذلك كاربون 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^{-١}. 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].

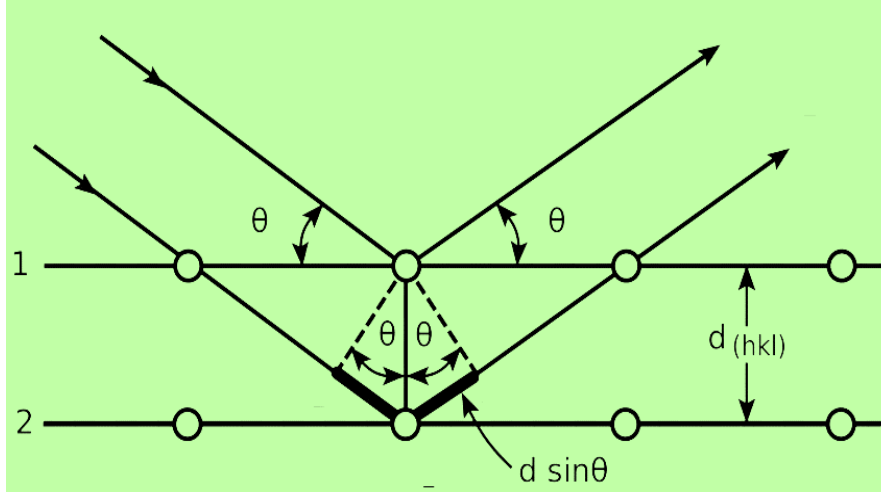
Radial Breathing Modes

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

X-Ray Diffraction (XRD) ١٠-٢- الأشعة السينية

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

٢١



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)

١٠-٣- المجهر الالكتروني الماسح

الشكل (١٧-١) 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 الالكترونات (Electron gun) يقوم باطلاق سيل من الالكترونات الذي يتم تركيزه في نقطة لا يتجاوز قطرها بضعة نانومترات باستخدام عدسات التركيز الاولى (First condensor lens)، وعدسة التركيز الثانية (Seconde condensor lens)، و من ثم يقوم بعملية مسح scan للعينة من الاعلى والاسفل و من اليمين لليسار بخطوة ايضا لا تتجاوز بضعة نانومترات باستخدام ملفات التوجيه الموجودة بالعدسة الشيئية (Objective lens). و عندما يقوم سيل الالكترونات المركّز بضرب العينة في كل نقطة نحصل على عدّة انبعاثات تعتمد على طبيعة المادة.



شكل (١٧-١) يوضح تركيب المجهر الالكتروني الماسح

Thermo Gravimetric Analyzer (TGA)

١٠-٤- 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 الأغلب المتبقي من عملية الاحتراق في درجات الحرارة العالية فقط كمية من البقايا المعدنية بهيئة أكاسيد 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

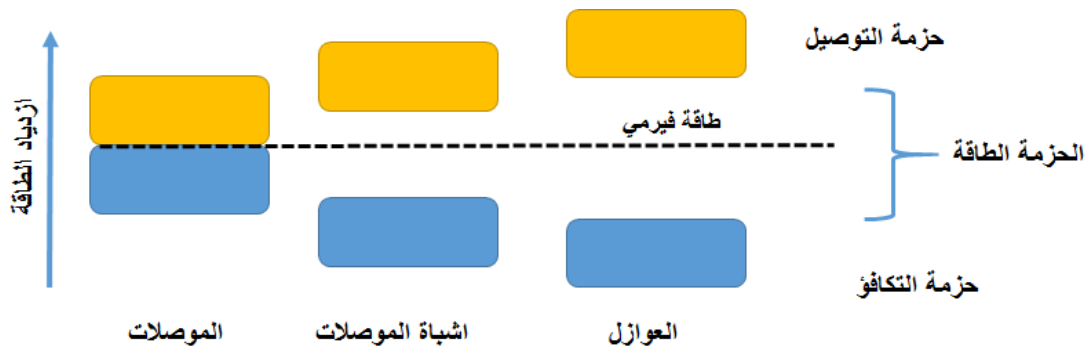
١١-١- اشباه الموصلات

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 الطاقة حيث تاخذ الصفر بالنسبة للموصلات وترتفع الى ان تصبح كبيرة للمواد التي تصنف بكونها عازلة، وعلى العموم فان قيم الحزم الطاقة لاشباه الموصلات يتراوح بين $eV (1-4)$ الكترون فولت. كما موضح في الشكل (١٨-١) . يمكن حساب قيمة الحزمة الطاقة المسؤلة عن التوصيل $Energy\ gap\ (E_g)$ من بيانات الانعكاس المنتشر باستخدام معادلة Kubelka– Munk للامتصاص الضوئي الذي يسمح بالتحويلات المباشرة او المسموحة طاقيا [115].

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

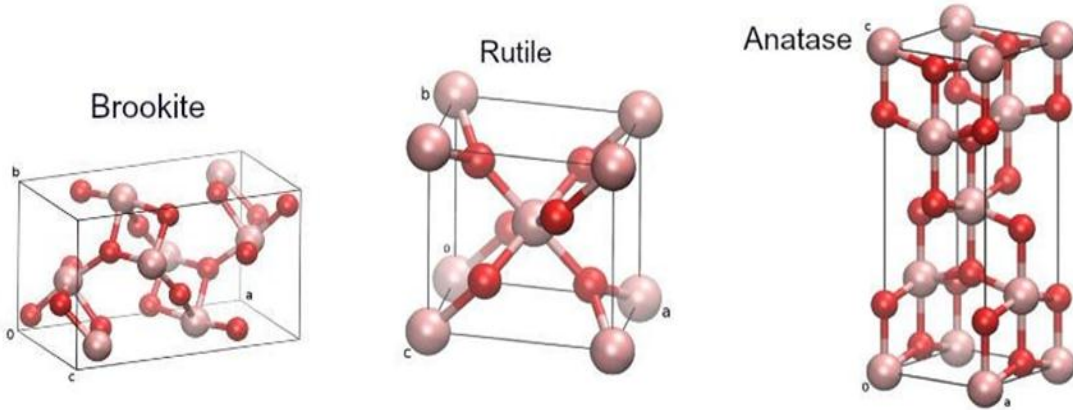
حيث α يمثل معامل الامتصاصية و ν يشير الى التردد و h ثابت بلانك و A هو ثابت التناسب و $(h\nu)$ يشير إلى طاقة الفوتون المنفصلة.



شكل (١٨-١) : مخطط يوضح مقارنة للحزم الطاقة 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 (١٩-١). 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].



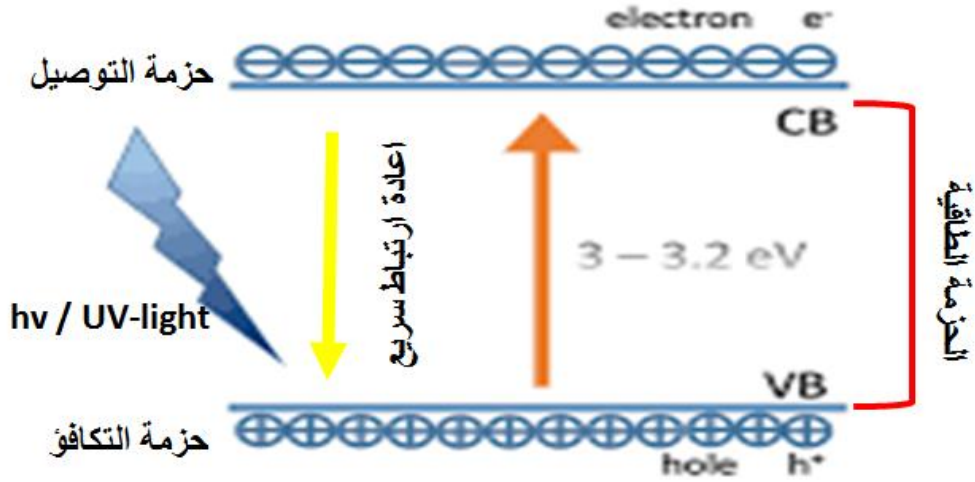
الشكل (١٩-١): التراكيب الثلاث لثنائي اوكسيد التيتانيوم

١٢-١- 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 بالتأصلات على اختلاف انواعها وبما يضمن من تحقيق الغاية المطلوبة 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 الاخرى على سبيل المثال (Fe_2O_3 ، ZnO ، SnO_2) MnO_2 و RuO_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 والنتائج من إعادة الارتباط بين الالكترون 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 الالكترون الى موضعه الاصلي وهذا زاد من فعالية TiO_2 كما أدت إضافة الأنابيب النانوية الكربونية إلى TiO_2 إلى خلق خصائص جديدة واستقرار هيكلي للتركيب، تشمل طرق تحضير المركبات باستخدام الأنابيب النانوية الكربونية على طرق عديدة للجمع بين اشباه الموصلات والأنابيب النانوية الكربونية مثل Mechanical mixing [121] ، sol-gel [122] ، Chemical vapor deposition [123] ، Electro-spinning methods [124]. 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 اشابة الموصلات إلى CNTs بحرية اكبر.



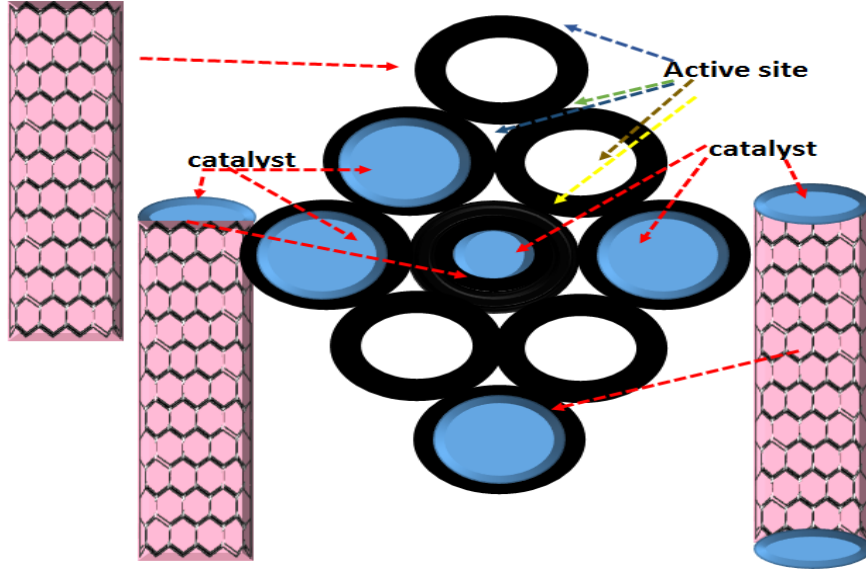
الشكل (٢٠-١): الحزمة الطاقية لثاني اوكسيد التيتانيوم

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^٢/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 عن طريق تشابك عدد من MWCNTs ، والتي تلتزم بعضها البعض نتيجة لقوى فان دير فالز [132]. أنابيب الكربون النانوية احادية الجدار (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 البينية ، 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

١-٤-١- التفاعلات المحفزة ضوئياً

يُعرّف الحفاز الضوئي بأنه مادة يتم تنشيطها عن طريق امتصاص فوتونات ذات كميات محددة وهي التي تسبب تفاعله ومن دونها لا يحصل التفاعل واكثرها شيوعا اشابة الموصلات [125]. وقد تم التركيز بصورة متزايدة على المحفزات الضوئية لأكاسيد اشابة الموصلات في السنوات الأخيرة ،بسبب تطبيقاتها المحتملة في تحويل الطاقة الشمسية والتنقية البيئية، إن التحفيز الضوئي المتغير لاشابة الموصلات لديه إمكانات 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 (ZnS ، CdS ، Fe_2O_3 ، ZnO ، TiO_2) كمحفزات ضوئية ولكن TiO_2 تمت دراستها بشكل أكثر شيوعاً؛ بسبب قدرتها على تحطيم الملوثات العضوية وحتى تحقيق ازالة اللون بالكامل [127]. إن التحفيز الضوئي غير المتجانسة باستخدام UV / TiO_2 هو واحد من أكثر العمليات التحفيزية استخداما ويستند إلى امتصاص الفوتونات ذات الطاقة الأعلى من (3.2 eV). عندما تضيء اشباه الموصلات بطاقة مساوية او اعلى 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 (h^+) وإلكترون في نطاق التوصيل (e^-) [128]. وكما مبين سلفا في الشكل (١-٢٠). حيث ان ($h_{VB} +$) و (e_{CB}^-) هي عوامل مؤكسدة ومختزلة قوية على التوالي. يتفاعل الـ ($h_{VB} +$) مع المركبات العضوية مما ينتج عنه أكسدة تنتج CO_2 و H_2O كمنتجات نهائية. يمكن لـ ($h_{VB} +$) أيضاً أكسدة المركبات العضوية عن طريق التفاعل مع الماء لتوليد الجذر الحر للهيدروكسيد $\cdot\text{OH}$.

literature survey

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 ١٠٠٠ - ١٣٠٠ درجة مئوية ، ، وكان قطره ١-١٠ نانومتر، وبطول يصل الى ١٠ 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 ٥ نانومتر و ١٧ نانومتر على التوالي ، وبطول ٣ مايكرومتر عند درجة حرارة اعلى من ١٧٠٠ 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 يونج 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 ٧٠٠ إلى ٩٠٠ درجة مئوية بطريقة الترسيب الكيميائي للبخر. وجدا أنه عند ٧٠٠ درجة مئوية ، لم تظهر العينة تقريبًا أي أنابيب نانوية كربون داخل أنبوب الكوارتز ، ومن ٨٥٠ إلى ٩٠٠ 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 ٧٥٠ إلى ٨٠٠ درجة مئوية و بقطر ٢٤ نانو متر وبطول ٠,٥ 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 ١,٠٠٠,٠٠٠ ، 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 السميكة التي يبلغ قطرها في حدود ١٥ إلى ١١٥ نانومتر كما يتم إنتاج عدد قليل جداً من الأنابيب النانوية بقطر منخفض يصل إلى ٨ 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 حراره ٦٠٠ درجة مئوية ونمت الأنابيب النانوية الكربونية وكانت باقطار من ٨ الى ٢٠ نانومتر وبطول من ٥ الى ١٠ مايكرو متر[142].

وكذلك قام Moothi 2015 وفريقه 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 وفريقها 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].

إفادة 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 مؤي 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 نانومتر، وبطول من ٢ الى ٥ مايكرومتر [11].

١-١٦- 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 ضوئياً.
- 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 فضلاً عن تسليط الضوء على المواقع المؤهلة للامتزاز للسطح الانبوبي.

الفصل الثاني

CHAPTER TWO

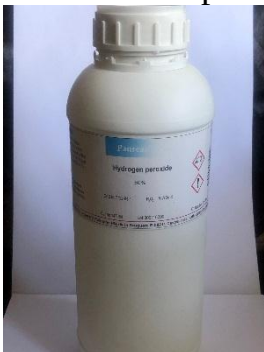
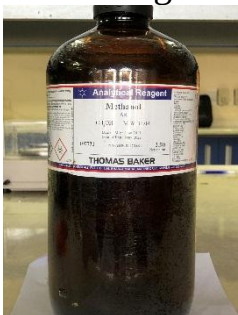
١-٢- المواد والاجهزة المستعملة

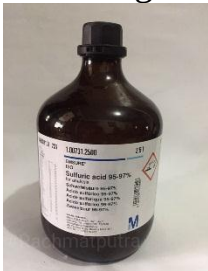
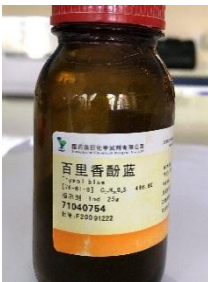
١-١-٢- المواد الكيميائية

The chemicals

تم استعمال المواد الكيميائية في الدراسة والمدرجة في الجدول (١-٢) .

جدول (١-٢) المواد الكيميائية التي المستخدمة في الرسالة

ت	المادة	الشركة المجهزة والمنشأ	النقاوة
1	Hydrogen peroxide (50%)	Barcelona – spain 	(90%)
2	Methanol (98.99%)	India- Sigma 	(98.99%)
3	Titanium dioxide (Anataes)	China 	(100%)
4	Multi-walled carbon nanotube (cht) (90%)	USA- Cheap Tube 	(90%)

(99%)	India-Sigma 	Sulfuric acid (99%)	5
(34%)	France 	Ammonium hydroxide	6
(100%)	China 	Thymol Blue (C ₂₇ H ₃₀ O ₅ S)	7
(90%)	Spain- Barcelona 	Sulfur	8
		Coal purchase from the local market	9
(99.99%)		Calcium Oxide	10

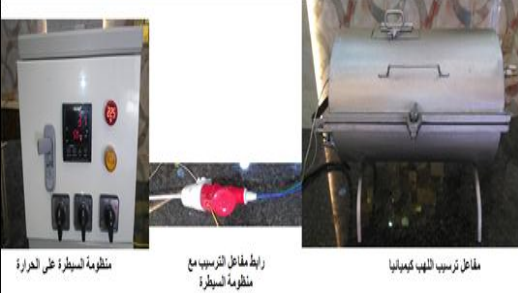
٢-١-٢- الأجهزة المستعملة

Instruments

استعملت في هذه الدراسة الأجهزة والادوات المختبرية المثبتة في الجدول (٢-٢):

جدول (٢-٢) يوضح الأجهزة والادوات المختبرية التي استخدمت في الرسالة

مكان العمل	الشركة المجهزة والمنشأ	الأجهزة المستعملة	ت
كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديالى	UV-1700 SHIMADZU-JAPAN 	UV-Visible spectrophotometer	1
كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديالى	China 	Ultrasonic	2
كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديالى	Heidolph- MrHei-Standard- Germany 	Electrical magnetic stirrer	3
كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديالى	Germany-Sigma 	pH- meter	4
كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديالى	USA 	Centrifuge	5

كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديالى	Germany-Sigma 	Infrared- Thermometer	6
كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديالى	Germany-Sigma 	Pipette	7
كلية العلوم / جامعة كاشان/ ايران		Raman Spectroscopy	8
كلية العلوم / جامعة كاشان / ايران		Scanning Electron Microscope (SEM)	9
كلية التربية ابن الهيثم / جامعة بغداد	Shimadzu X-Ray Diffraction (XRD 6000) 	X-Ray Diffraction (XRD)	10
جامعة ديالى/ كلية التربية	 منظومة السيطرة على الحرارة رابط معال الترسيب مع منظومة السيطرة معال ترسيب الذهب كيميائيا	Reactor of Chemical Flame Deposition	11

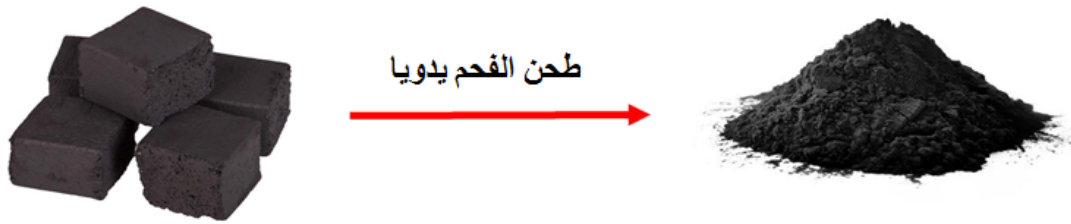
Synthesis of Carbon Nanotubes

٢-٢- تحضير أنابيب الكربون النانوية

Preparation the Source of Carbon

١-٢-٢- تحضير مصدر الكربون

مصدر الكربون المستخدم لتحضير أنابيب الكربون النانوية هو الفحم. حيث تم طحن الفحم لجعلة أكثر ملائمة لعملية الاحتراق في تحضير أنابيب الكربون النانوية كما موضح في الشكل (١-٢).



شكل (١-٢) تهيئة الفحم لمفاعل الترسيب

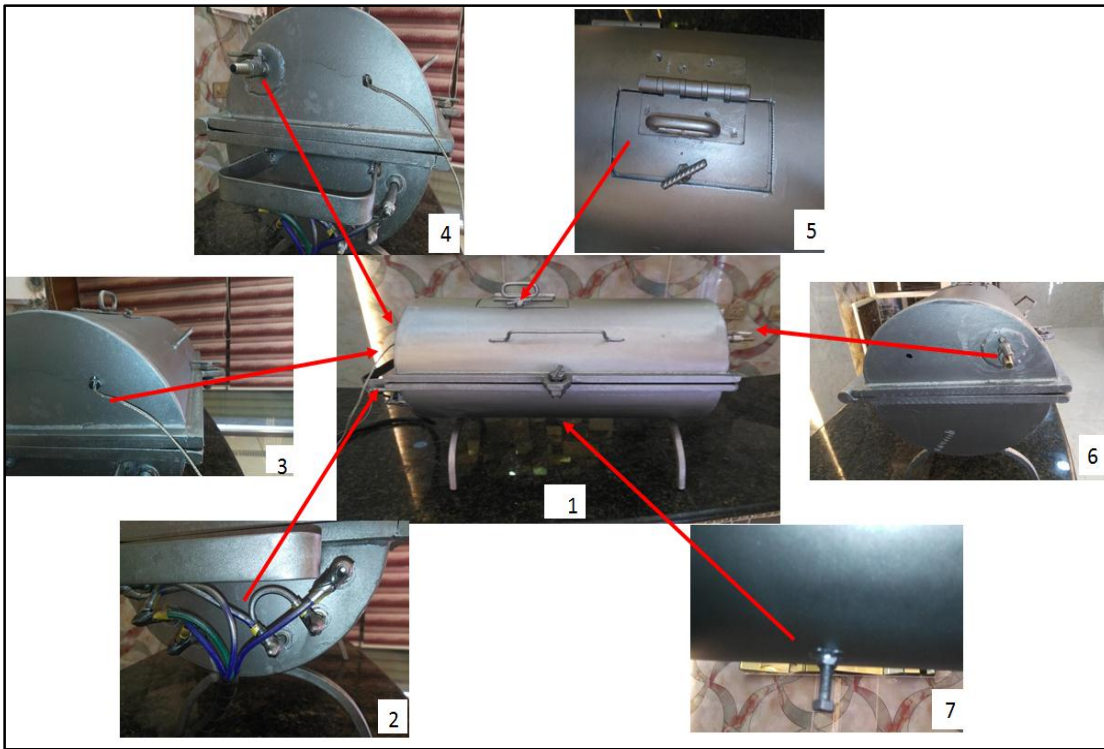
٢-٢-٢- مفاعل الترسيب الكيميائي للهب

Reactor of Chemical Flame Deposition

المفاعل عبارة عن حاوية معدنية مصنوعة من الحديد بسمك ٤ ملم اسطوانية الشكل بحجم ٣٠ لتر وكما مبين في الشكل (٢-٢) الذي يعطي التركيب والهيئة الخارجية للمفاعل، يحتوي على أربع فتحات اثنين منها لدخول وخروج الغاز وهما ممثلان بالصورة (٤ و ٦) من الشكل (٣-٢) أما الصورة (٣) فتمثل ارتباط او دخول المتحسس الحراري الى داخل المفاعل. الصورة (٢) فتبين ربط التيار الكهربائي مع هيترات الاحتراق مصنوعة من stainless-steel304 بطول ١ متر و قطر ٨ ملم (1KW) و الصورة (٥) فتمثل الفتحة الخاصة بادخال الفحم الى حجرة الاحتراق كما وضعت لاغراض فنية اخرى تصنيعية واخيرا الصورة (٧) فتستخدم لسحب المحاليل من الحجرة خلال عملية التنظيف او سحب الراسب او تهيئة المفاعل .

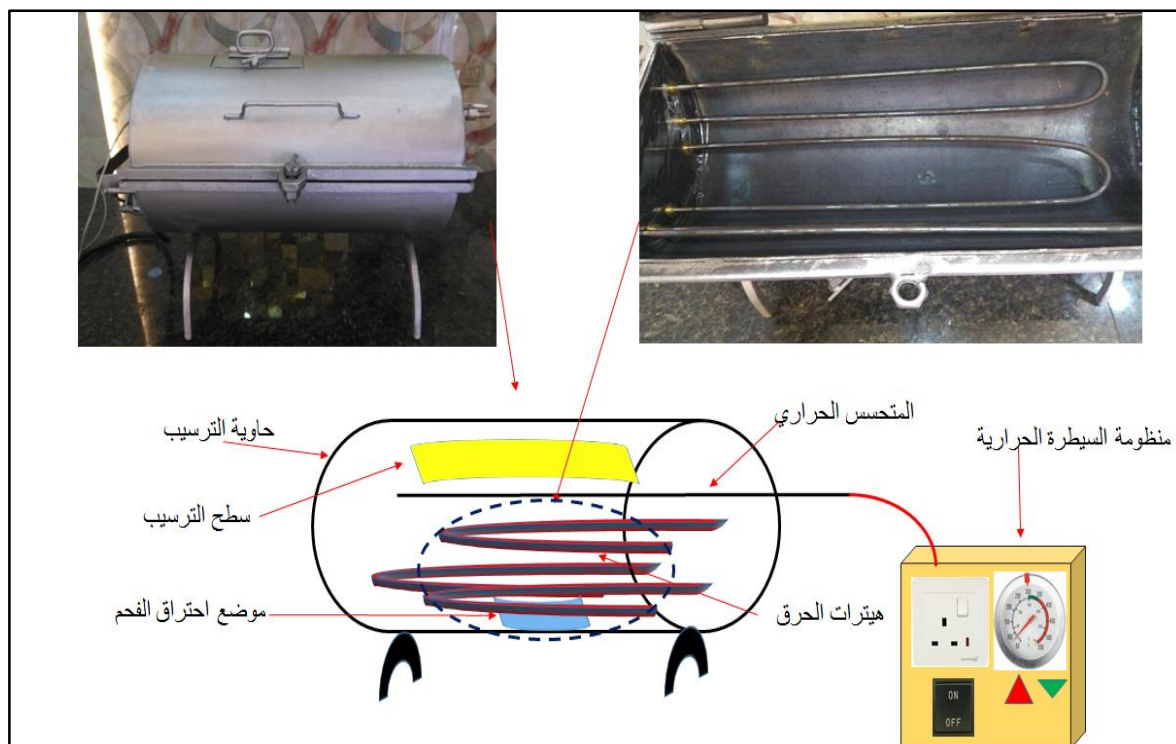


شكل (٢-٢): الشكل العام للمفاعل المصنع محليا



شكل (٢-٣) : الاجزاء الرئيسية لمفاعل الترسيب اللهبى الكيميائى

الشكل (٢-٤) يبين التركيب الداخلى للمفاعل والذي يظهر موضع تثبيت هيترات الاحتراق الثلاث والتي ربطت بحيث يمكن تشغيلها بصورة منفردة وحسب الحاجة للعمل وظروف التجربة كما يبين مخطط لارتباط المفاعل مع منظومة السيطرة الحرارية.



شكل (٢-٤): التركيب الداخلي لحاوية الترسيب



شكل (٢-٥): صور لمنظومة التشغيل والمسيطر الحراري للمفاعل

الشكل (٢-٥) يبين الشكل العام الخارجي للمفاعل كما في الصورة (١) و مفاتيح التشغيل في الصورة (٢) والتي تشمل على قارئ للفولتية والتيار اضافة الى لوحة درجات الحرارة الالكترونية التي من خلالها يثبت حرارة المفاعل. اما الصورة (٣ و ٤) من الشكل (٢-٥) فيبين موضع ارتباط المسيطر بمفاعل الترسيب مع الدائرة الكهربائية الداخلية المبينة والذي يبين تفاصيل الدائرة الكهربائية ومنظومة الحماية التي وضعت لتفادي حصول تسريب كهربائي خلال العمل وهي من وسائل الامان لضمان سلامة المستخدم.

٢-٢-٣- تحضير انابيب الكربون النانوية Synthesis of CNT

كانت عملية تصنيع الأنابيب النانوية الكربونية المركزة تشمل الفحم / الكبريت الممزوج بنسبة (٤ / ١) على التوالي والتي وضعت في الجزء السفلي من المفاعل. حيث نمت انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران MWCNTs ، داخل غرفة المفاعل (CFD) على السطح العلوي مع الحفاظ على درجة الحرارة عند K (393 , 413 , 433 , 463) لمدة ١٥ دقيقة. بعد الترسيب تم إيقاف الجهاز وتبريد النظام لسحب الناتج من حجرة المفاعل حيث يتم سحب الناتج عن طريق غسل المفاعل بالماء المقطر ويجمع الناتج من فتحة توجد اسفل المفاعل.

٢-٢-٤- عملية التنقية لانابيب الكربون النانوية

Process of the Product Purification

تمت عملية تنقية انابيب الكربون النانوية (CNTs) التي تم تصنيعها بواسطة بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 حيث يعامل الناتج بعد التحضير والذي يحتوي على الأنابيب الكربون النانوية CNT مع ٢٥ مل من بيروكسيد الهيدروجين عند ٢٠ درجة مئوية مع التحريك لمدة ثلاث ساعات. بعد ذلك يترك المزيج للوصول إلى درجة حرارة الغرفة مع التحريك المستمر ثم يرج المزيج باستخدام قمع فصل لمدة ١٥ دقيقة ، ثم فصل الراسب الذي يعامل بدرجة $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة نصف ساعة بعد ان يسحب من قمع الفصل ويعزل عن الراشح .

Synthesis of CNT/TiO₂

٣-٢- تحضير المتراكبات CNT/TiO₂

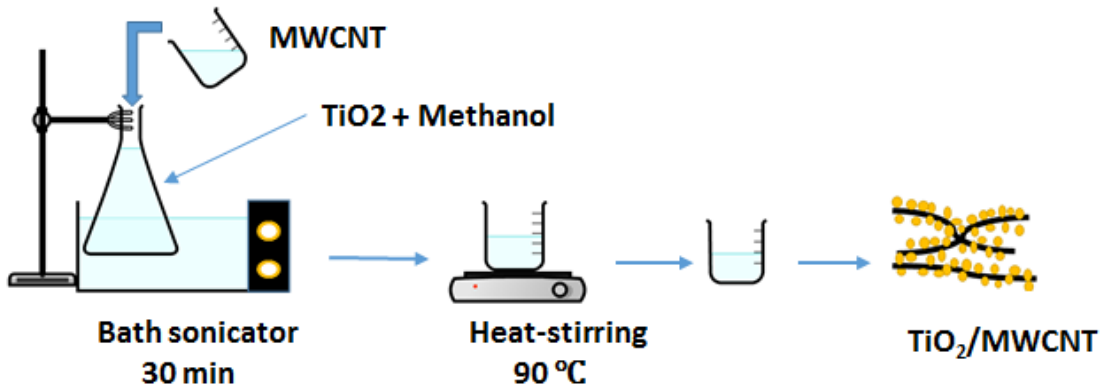
١-٣-٢- تفعيل السطح الكربوني

اجري تفعيل السطح الكربوني وذلك من خلال معاملة انابيب الكربون النانوية (١٢٥) ملغم مع مزيج ٥٠ مل من بيروكسيد الهيدروجين و محلول الامونيا المركزة بنسبة (١:١) على التوالي مع التحريك لمدة نصف ساعة يتبعها التسخين بدرجة ٥٠ درجة مئوية لمدة ساعتين مع اضافة كمية من الماء المقطر خلال فترة التحريك بحيث لا يقل حجم الماء في البيكر عن ١٠٠مل.

Synthesis of Composite

٢-٣-٢- تحضير المتراكبات

تم اضافة (0.75g) من اوكسيد التيتانيوم TiO₂ الى 50 ml كحول الميثانول لمدة 30 دقيقة باستخدام حمام مائي يعمل بالموجات فوق الصوتية ثم اضيفت الكميات الاتية من انابيب الكربون النانوية المعاملة في الخطوة السابقة (0.008 , 0.011 , 0.015) الى العالق من اوكسيد التيتانيوم TiO₂ لتكوين المتراكب ثم بعد ذلك يجفف لمدة 24 ساعة بدرجة حراره 90°C ، وبنفس الاسلوب تم تحضير المتراكبات من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المصنعة بدرجة حرارة (413 , 433)K وكما مبين في الشكل رقم (٦-٢) .



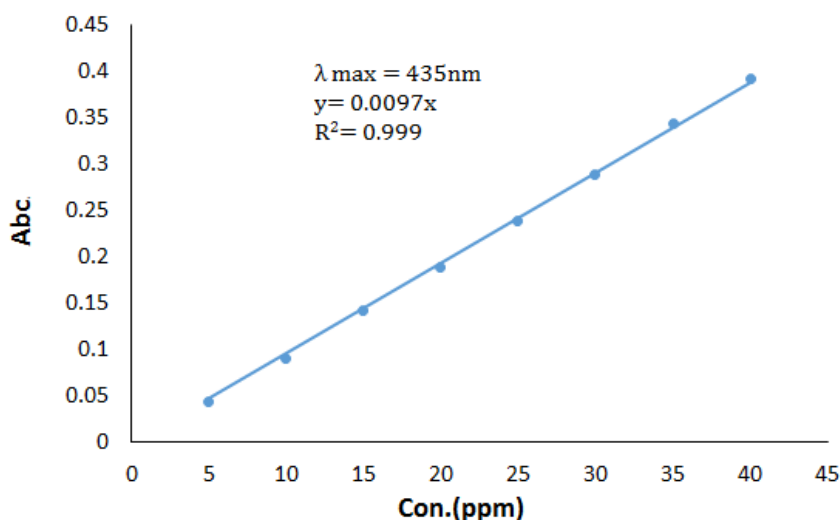
شكل (٦-٢) : عملية تحضير المتراكبات في حمام مائي للموجات فوق الصوتية

Photocatalytic reactions

٢-٤- التفاعلات المحفزة ضوئياً

٢-٤-١- تهيئة منحني المعايرة لصبغة الثايمول الأزرق

تم إجراء منحني المعايرة للمحاليل القياسية المحضرة لصبغة الثايمول الأزرق عند تراكيز (ppm 5 , 10 , 15 , 20 , 25 , 30 , 35 , 40)، تم تحديد تركيز (TB) عن طريق قياس شدة الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم للامتصاص عند $\lambda = 435\text{nm}$ باستخدام جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (Shimadzu)، مع خلية كوارتز بطول 1cm، ثم تم حسابها من منحني المعايرة وكما مبين في الشكل (٢-٧).



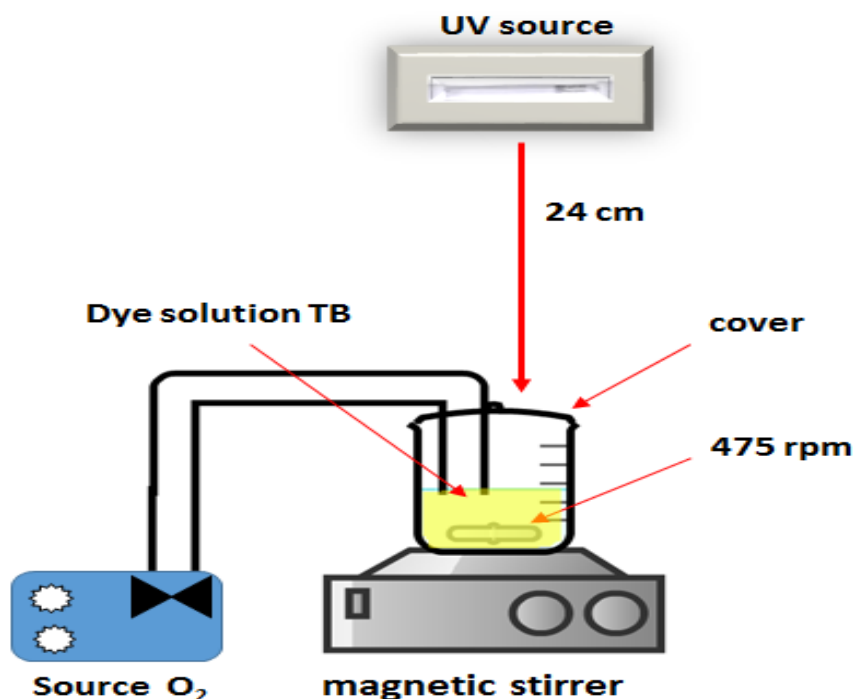
الشكل (٢-٧): منحني المعايرة لصبغة الثايمول الأزرق

٢-٤-٢- دراسة الفعالية الضوئية

تم دراسة فعالية المتراكبات الثنائية المحضرة باستخدام تفاعل التفسير الضوئي من خلال إزالة صبغة الثايمول الأزرق (Thymol Blue) وصبغة الكيمائية ($\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S}$). تم تفسير الصبغة باستخدام ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2 Anataes)، بحالتين الأولى TiO_2 لوحدة والثانية تحميله على أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران وبأوزان (0.015 , 0.011 , 0.008)g. اشتملت تجارب اختبار فعالية ٢٠٠ ملغم من المتراكبات الثنائية على محلول مائي بحجم ١٠٠ مل بتركيز 25 ppm وعند pH=8 من صبغة الثايمول الأزرق تحت ضوء الأشعة فوق البنفسجية بكثافة للضوء المستخدم تبلغ (1.15 mWcm^{-2}) علماً أن المسافة بين مصدر التشعيع ووعاء التفاعل كانت ٢٤ سم.

قبل التشعيع، تم تحريك المزيج مغناطيسياً عند ٤٧٥ دورة في الدقيقة في الظلام لمدة ٣٠ دقيقة لضمان إنشاء توازن الامتزاز بين المحفز الضوئي والصبغة.

الشكل (٨-٢) يمثل الشكل العام للمفاعل حيث تم إجراء التشعيع من المفاعل لمدة ١٢٠ دقيقة وبوجود غاز الاوكسجين في وعاء التفاعل الذي كان يضخ بسرعة انسياب تبلغ ٤٠٠ مل \ دقيقة، حيث تم سحب عينات من مزيج التفاعل كل ١٥ دقيقة حيث تقاس الامتصاصية للصبغة عند الطول الموجي الاعظم والذي يساوي ٤٣٥ نانوميتر بعد ان يتم فصل العامل المساعد من خلال اجراء عملية فصل لثلاث مرات باستخدام جهاز الطرد المركزي علما ان المستخدم للتطبيق الجزيئي في تفاعلات الازالة اللونية يتضمن الانابيب النانوية المحضرة عند 413, 433 كلفن .

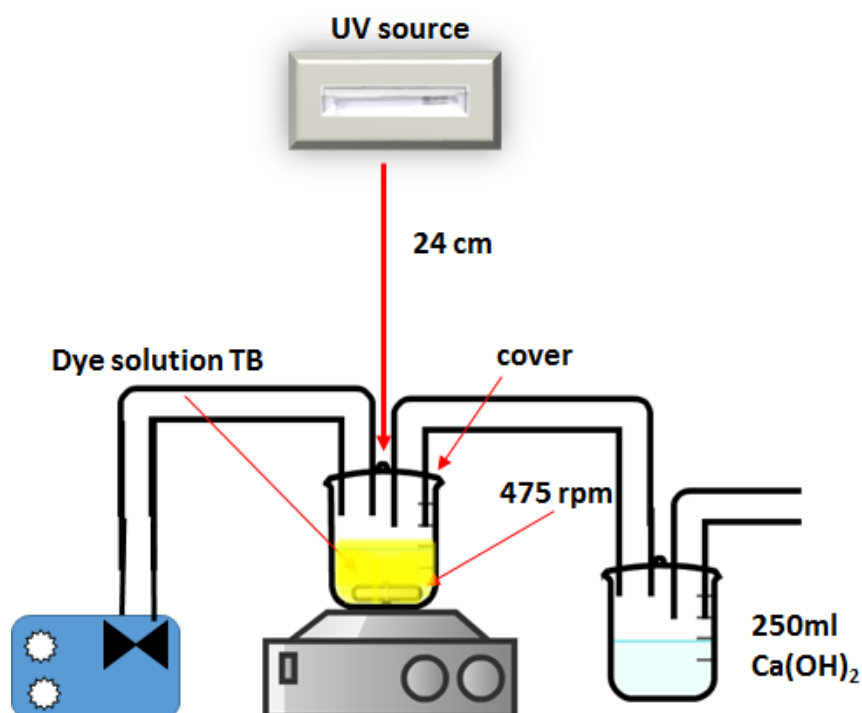


شكل (٨-٢) : مفاعل التشعيع المستخدم لتحلل صبغة الثايمول الازرق

Mineralization

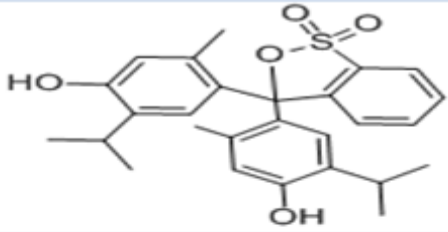
٢-٤-٣- تجربة تحويل الصبغة الى مركبات صديقة للبيئة

في هذا الجزء تم اذابة ٤ غرام من اوكسيد الكالسيوم CaO في لتر من الماء بالتدريج الى ان تم الحصول على محلول رائق جدا ، بعد تهيئة المحلول تم ربطه مع مفاعل التفسير الضوئي وكما في الشكل (٩-٢) وفيه تحول كل الغازات الموجودة في مفاعل التفسير الى وعاء يحتوي على ٢٥٠ مللتر بتركيز ١غم/ لتر من اوكسيد الكالسيوم والذي تحول بفعل الاذابة الى هيدروكسيد الكالسيوم، والجدول (٣-٢) يوضح بعض الخواص الفيزيائية للصبغة .



شكل (٩-٢) مفاعل التشعيع المستخدم لتحلل صبغة الثايمول الأزرق وتحولها إلى مواد صديقة للبيئة

جدول (٣-٢) الخواص الفيزيائية لصبغة الثايمول الأزرق

Chemical structure	
Molecular formula	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S}$
Molar mass	$466.59 \text{ g.mol}^{-1}$
Appearance	Brownish-green crystal powder
Melting point	$221-224 \text{ }^\circ\text{C}$

الفصل الثالث

CHAPTER THREE

النتائج والمناقشة

Results and Discussion

٣-١- تشخيص الأنابيب النانوية الكربونية والمتراكبات الثنائية المحضرة

Characterization of Synthesized Carbon Nanotubes and Binary Composites

٣-١-١- تشخيص أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المحضرة

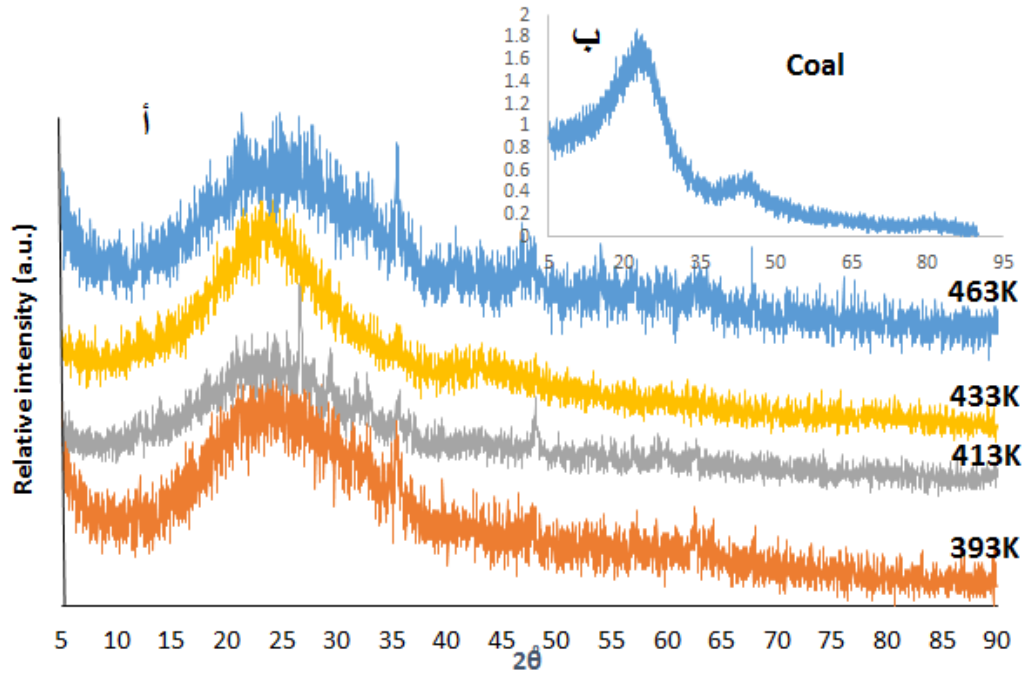
Characterization of Synthesized Multi-Wall Carbon Nanotubes

تم تصنيع الأنابيب النانوية الكربونية من الفحم الذي يعتبر مصدر للكربون عن طريق ترسيب الكيمائي للهب في مفاعل الحرق المصنع محلياً، تم دراسة الترسيب عند درجات الحرارة الاتية (393 , 413 , 433 , 463) كلفن .

X-ray Diffraction

٣-١-١-١- حيود الاشعة السينية

أجريت قياسات XRD لفحص تركيب MWCNTs المحضرة حيث يظهر الشكل (٣-١) حيود الاشعة السينية XRD لأنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران . مقارنة بين أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المحضرة في درجات حرارة مختلفة، وتشير النتائج إلى التركيب الأنبوبي لذرات الكربون في العديد من صفائح الكرافيت، كما بين الجدول رقم (٣-١) مواقع القمم المميزة للعينات المحضرة وعلى اختلاف درجات الحرارة حيث تشير القمم إلى التركيب الأنبوبي [6].



شكل (١-٣) حيود الاشعة السينية (أ) لنانابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المحضرة في درجات حرارة (463,433,413,393) كلفن (ب) الفحم المستخدم كمصدر MWCNT

جدول رقم (١-٣): مواقع القمة الاولى و القمة الثانية لنانابيب الكربون المحضرة بدرجات حرارية مختلفة لمطيافية حيود الاشعة السينية

العينة	القمة الاولى	القمة الثانية
CNT\ 393 K	24.9	42
CNT\ 413 K	25.2	42.5
CNT\ 433 K	24.9	43
CNT\ 463 K	25.6	43.4

Raman Spectroscopy

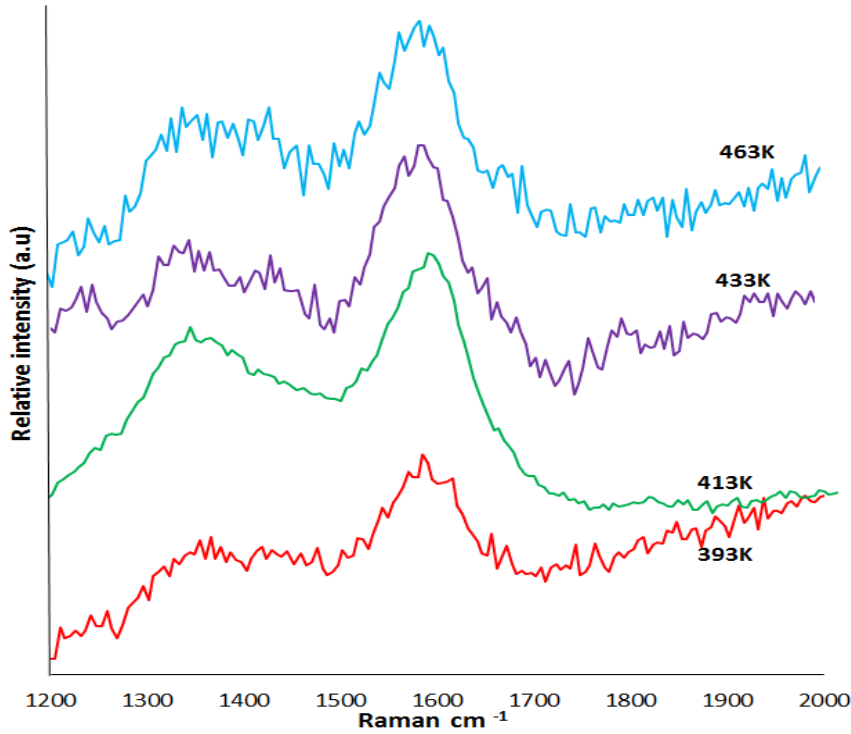
٣-١-١-٢- مطيافية رامان

مطيافية رامان كما هو مبين في الشكل (٢-٣) القمم الرئيسية هي قمم D و G. تعزى القمة D إلى ذرات الكربون غير المنتظمة من CNTs ذات التهجين sp^3 ، ويرتبط القمة G بالتركيب الكريستالي ذات التهجين sp^2 من ذرات الكربون [146]. والجدول (٢-٣) يوضح القمم المبينة اعلا للعينات الاربعة وكذلك تم حساب النسبة الخاصة بالشدة للقمم على التوالي.

جدول رقم (٢-٣) مواقع D و G و I_D / I_G لآنايب الكربون المحضرة بدرجات حرارية مختلفة لمطيافية رامان

العينة	D	G	I_D / I_G
CNT\ 393 K	1350	1595	0.6
CNT\ 413 K	1345	1575	0.7
CNT\ 433 K	1345	1585	0.5
CNT\ 463 K	1340	1577	0.7

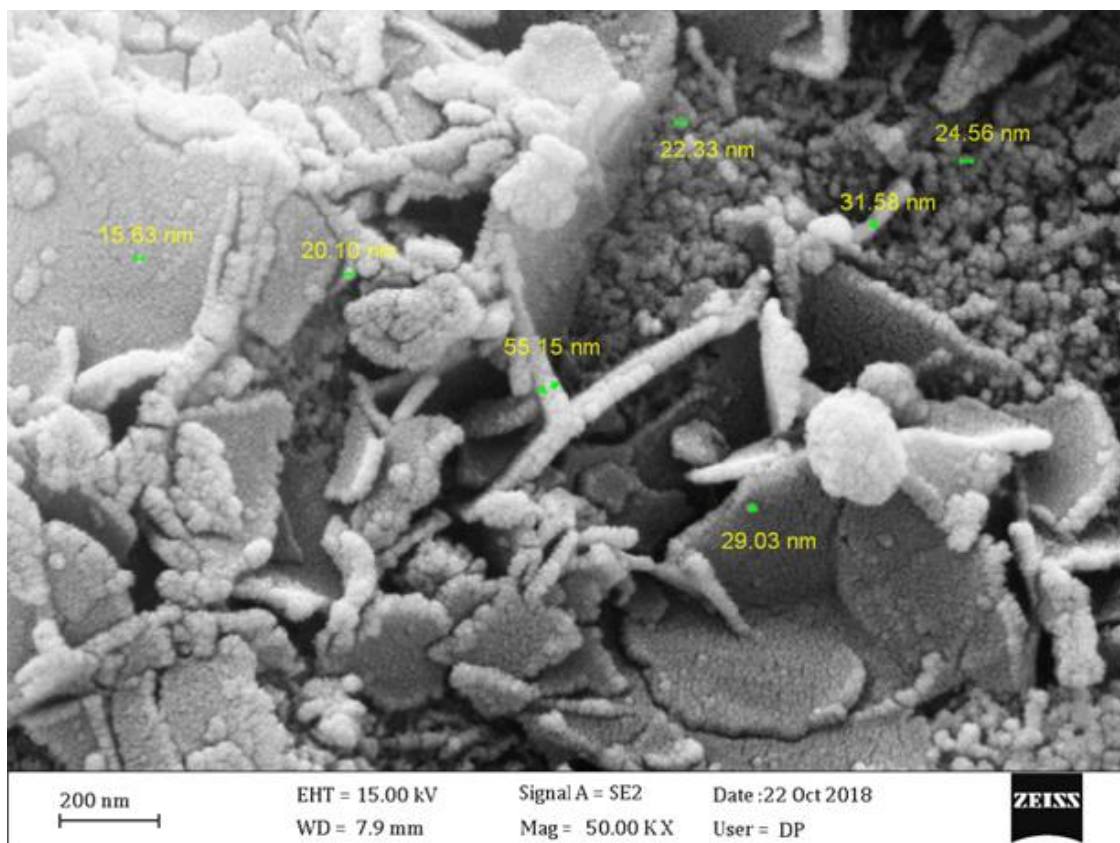
تُستخدم نسب I_D / I_G عادة لتقييم هياكل أسطح الأنابيب النانوية الكربونية ، والتي تشير إلى أهم مميزات CNTs التي تحتوي على كميات مختلفة من العيوب [101].



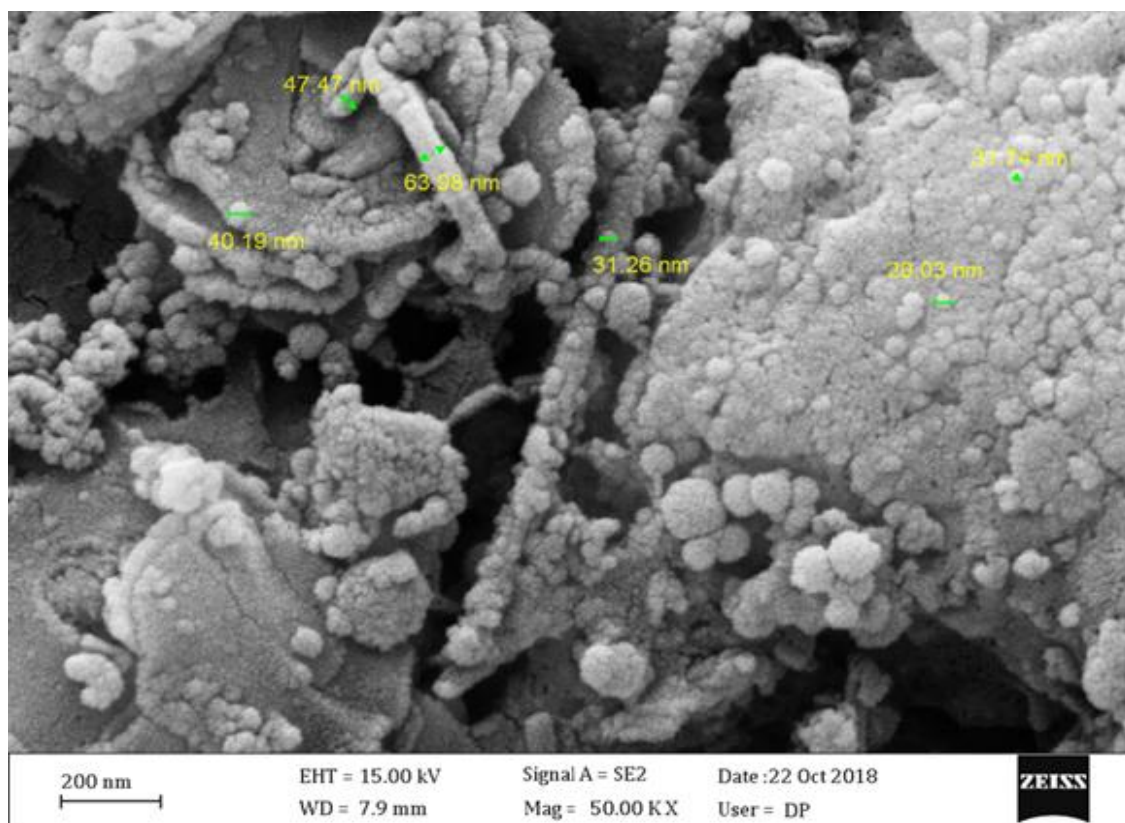
شكل (٢-٣) مطيافية رامان لآنايب الكربون النانوية متعددة الجدران المحضرة عند درجات حرارة (463,433,413,393) كلفن

٣-١-١-٣- المجهر الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscopy (SEM)

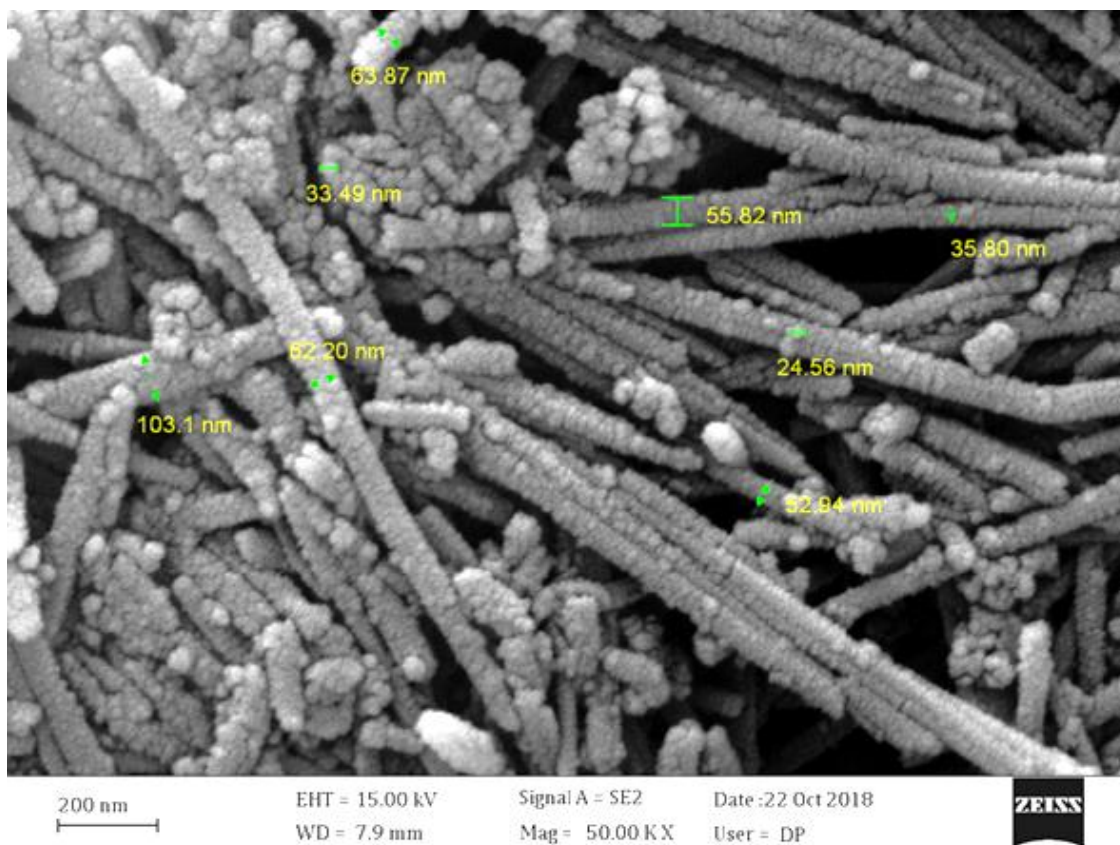
تعطي صور المجهر الإلكتروني الماسح معلومات بشكل أساسي شكل سطح العينات كما في الشكل (٣-٣) و (٤-٣) و (٥-٣) و (٦-٣). حيث تظهر الصور المجهرية الانابيب النانوية الكربونية المحضرة في درجات حرارة مختلفة (393 , 413 , 433 , 463) كلفن مع وجود نسبة من الكربون الغير متبلور ، حيث كانت اقطار الانابيب النانوية الكربونية هي (31) nm ، (40) nm ، (55) nm ، (26) nm ، وكانت اطوال الانابيب النانوية الكربونية هي μ (0.5) ، μ (1) ، μ (1.6) ، μ (2) على التوالي وكما مبين في الجدول رقم (٣-٣).



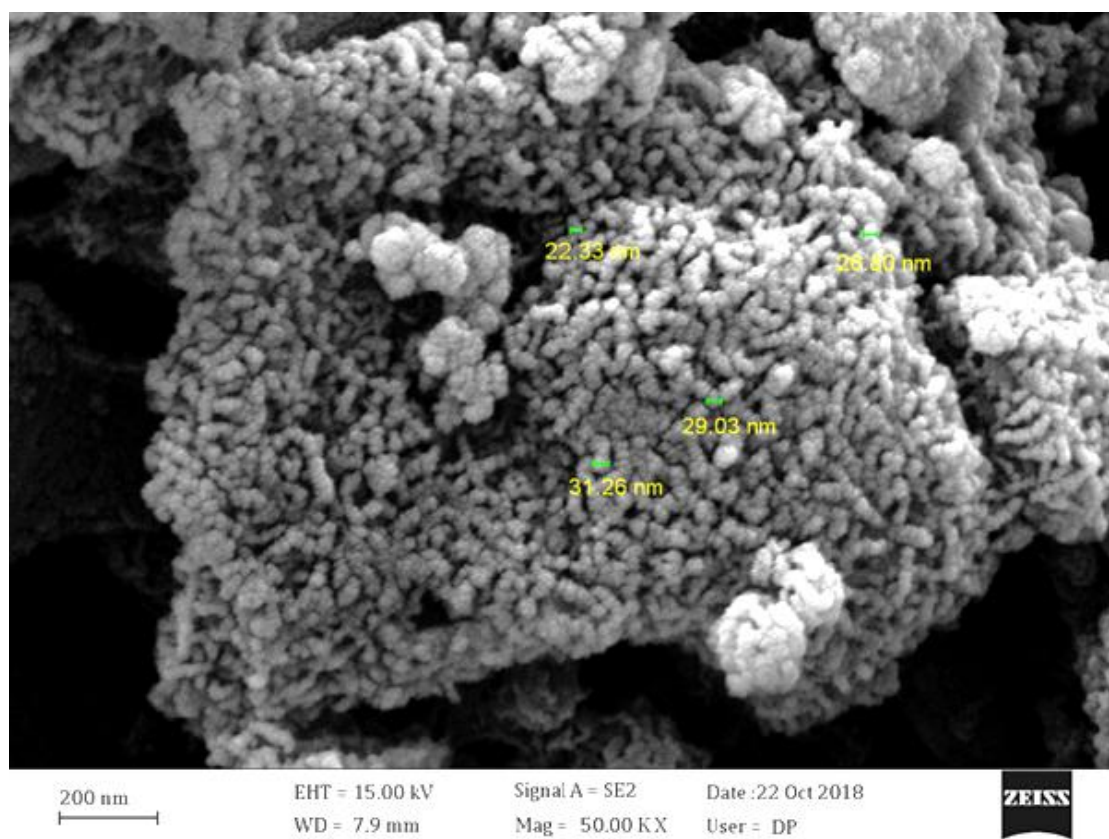
شكل (٣-٣) صور المجهر الالكتروني الماسح لانايبب الكربون النانوية المحضرة عند 393K



شكل (٤-٣) صور المجهر الالكتروني الماسح لانايبب الكربون النانوية المحضرة عند 413K



شكل (٣-٥) صور المجهر الالكتروني الماسح لأنابيب الكربون النانوية المحضرة 433K



شكل (٣-٦) صور المجهر الالكتروني الماسح لأنابيب الكربون النانوية المحضرة عند 463K

جدول رقم (٣-٣) : اقطار واطوال انابيب الكربون النانوية المحضرة والمشخصة باستخدام تقنية المجهر الالكتروني الماسح

الملاحظات	الطول	القطر	العينة
وجود تراكيب قشرية الشكل مع الانابيب النانوية	0.5μ	31 nm	CNT\ 393 K
وجود تراكيب قشرية الشكل مع الانابيب النانوية	1μ	40 nm	CNT\ 413 K
	1.6μ	55 nm	CNT\ 433 K
	2μ	26 nm	CNT\ 463 K

٣-١-٢- تشخيص المتراكبات الثنائية المحضرة $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}_{\text{cht}}$

Characterizing the Synthesized Binary Composite $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}_{\text{cht}}$

X-ray Diffraction

٣-١-٢-١- حيود الاشعة السينية

اخذت مطيافية حيود الاشعة السينية للمتراكبات الثنائي المحضر من خلال تحميل ثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO_2 Anatase) على انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران للعينة القياسية من شركه (Cheap tube) و بأوزان مختلفة وكانت (0.015 , 0.011 , 0.008)g ، والتي تمثل رمز العينات الاتية ($\text{MWCNT}_{\text{cht1}}$) ، ($\text{MWCNT}_{\text{cht2}}$) ، ($\text{MWCNT}_{\text{cht3}}$) ، على التوالي. و من الشكل (٧-٣) يوضح قمم انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المميزة عند 25.9° و 43.2° وكما موضح في الشكل (٧-٣) تبين القمم عند 25.3° والقمة عند 27.4° انعكاسا مميزا من ثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO_2 Anatase) والتي لم تتغير في المتراكبات ، اما القمة عند 25.9° اختفت للانبوب الكربوني النانوي نتيجة تداخل هذه القمة مع قمة ثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO_2 Anatase) [128].

حيث اظهرت المتراكبات المحضرة انزياح في القمة مع اختلاف في شدة كثافة القمة، حيث ان المتراكبات القياسية اظهرت انزياح للقمة نحو اليسار بمقدار (0.06) للمتراكبات ($\text{MWCNT}_{\text{cht1}}$) ، من انابيب الكربون النانوية ، وارتفاع شدة كثافة القمة بمقدار (0.07). واما بالنسبة للمتراكبات القياسية المحضرة من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران ($\text{MWCNT}_{\text{cht2}}$) ، ($\text{MWCNT}_{\text{cht3}}$) ، حيث اظهرت انزياح في القمة نحو اليمين بمقدار (0.09) ، وارتفاع شدة كثافة القمة (0.05,0.03) على التوالي، حيث ان انخفاض نسب معدلات CNTs تسبب تغيير محدود في القمم [128].



٣-١-٢-٢- مطيافية رامان

شكل (٣-٨) مطيافية رامان (أ) للمتراكبات القياسية MWCNT_{cht1} مع MWCNT_{cht2}, MWCNT_{cht3} مع (TiO₂ Anatase). (ب) MWCNT_{cht}

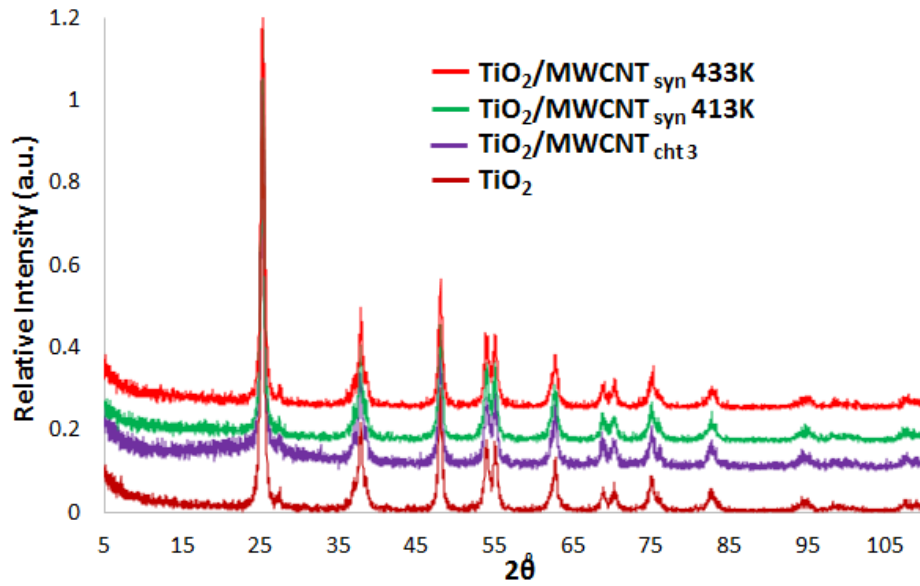
٣-١-٣- تشخيص المتراكبات المحضرة من الانبوب النانوي الكربوني عند درجة حرارة ١٣٤ و ٣٣٤ كلفن

Characterizing the Synthesized Binary Composite $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{syn}}$ at (413 , 433) K

X-ray Diffraction

٣-١-٣-١ حيود الاشعة السينية

المتراكبات المحضرة من انابيب الكربون النانوية عند (433,413)K والتي حملت على ثنائي اوكسيد التيتانيوم بوزن (0.015g) وتمثل الصيغة الاتية $\text{MWCNT}_{\text{syn}}413\text{K}$, $\text{MWCNT}_{\text{syn}}433\text{K}$ والتي توضح في الشكل (٣-٩). حيث اظهرت هذه المتراكبات ايضا انزياح في القمة وفي شدة كثافة القمة ، حيث اظهرت انزياح للقمة نحو اليمين بمقدار (0.07,0.09)، واما ارتفاع شدة كثافة القمة (0.02,0.03) على التوالي .

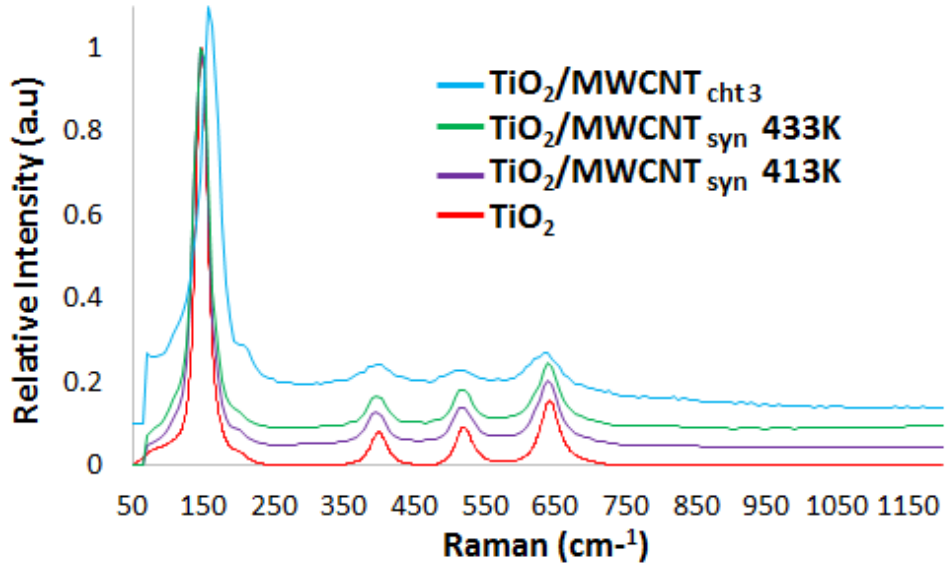


شكل (٣-٩) حيود الاشعة السينية للمتراكبات المحضرة من الانابيب النانوية الكربونية $\text{MWCNT}_{\text{syn}} 433\text{K}$ ، $\text{MWCNT}_{\text{syn}} 413\text{K}$ والعينة القياسية $\text{MWCNT}_{\text{cht3}}$ و (TiO_2 Anataes)

Raman Spectroscopy

٣-١-٢- مطيافية رامان

اما المتراكبات المحضرة من انابيب الكربون النانوية عند $\text{MWCNT}_{\text{syn}}413\text{K}$, $\text{MWCNT}_{\text{syn}}433\text{K}$ كلفن والتي توضح في الشكل (٣-١٠) حيث اظهرت هذه المركبات ايضا انزياح في القمة وفي شدة كثافة القمة و اظهرت انزياح القمة نحو اليمين بمقدار (0.01 و 0.02) واما ارتفاع شدة كثافة القمم (0.01 و 0.01) على التوالي.



شكل (٣-١٠) مطيافية رامان للمتراكبات المحضرة من الانابيب النانوية عند $\text{MWCNT}_{\text{syn}}433\text{K}$, $\text{MWCNT}_{\text{syn}}413\text{K}$ والعينة القياسية ($\text{MWCNT}_{\text{cht3}}$) و (TiO_2 Anataes)

٢-٣- تفاعلات الامتزاز لثنائي اوكسيد التيتانيوم والمترابكات الثنائية $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht}}$

Adsorption reactions of titanium dioxide and Binary Composite $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht}}$

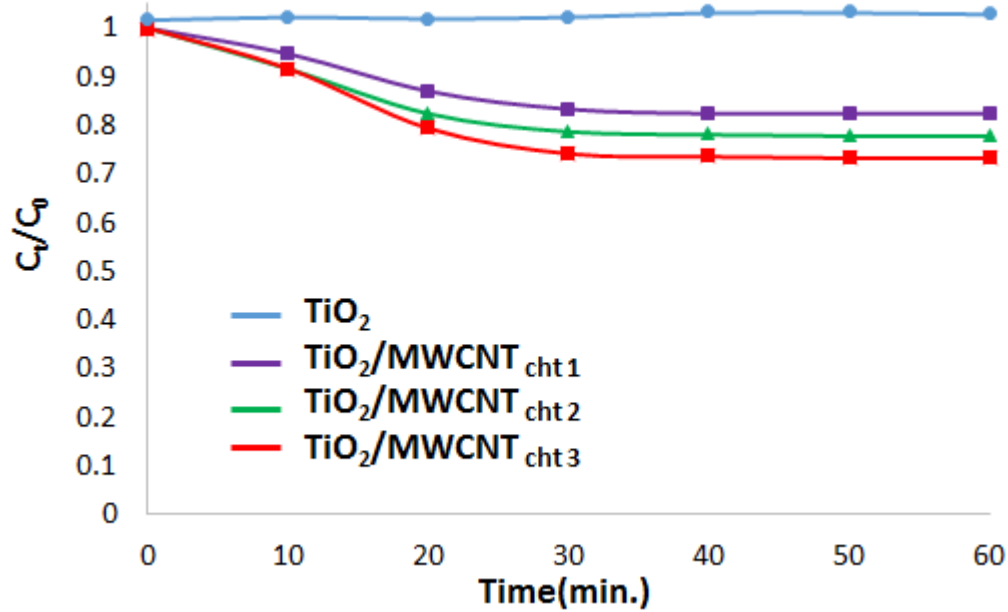
١-٢-٣- تفاعلات الامتزاز للمترابكات القياسية $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht}}$ مع ثنائي اوكسيد التيتانيوم

قبل ان يتم اجراء تفاعلات التكسير الضوئي اجري تفاعلات الامتزاز للصبغة مع التيتانيوم بحالة المفردة والمحمل على انابيب الكربون النانوي. حيث كان حجم المحلول 100ml بتركيز 25ppm ، عند $\text{pH} = 8$ ، عند درجة حرارة 298.15 . الجدول رقم (٣-٤) يبين نتائج تفاعلات الظلام لثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO_2 Anataes) والمحملة على انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران القياسية $\text{MWCNT}_{\text{cht1}}$ ، $\text{MWCNT}_{\text{cht2}}$ ، $\text{MWCNT}_{\text{cht3}}$ ، النتائج المذكورة تم رسمها بيانيا في الشكل (٣-١١) ، والتي بينت على عدم وجود امتزاز لثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO_2 Anataes) على عكس باقي المترابكات المحملة بانابيب الكربون النانوية متعددة الجدران، حيث زادت نسبة الامتزاز بزيادة وزن الانابيب النانوية الكربونية ، هذه النتيجة متوقعة لأن زيادة كمية الانابيب النانوية الكربونية يؤدي إلى زيادة عدد المواقع النشطة للامتزاز [128].

حيث رسمت العلاقة بين C_t / C_0 مع الزمن (الدقيقة) حيث يمثل C_0 و C_t تركيز صبغة الثايمول الأزرق في زمن (صفر) وتركيز الثايمول الأزرق بعد فترات زمنية مختلفة ، على التوالي.

جدول (٣-٤) الامتزاز لثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO_2) والمترابكات المحضرة من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران القياسية ($\text{MWCNT}_{\text{cht}}$)

Adsorption Time / min	Thymol Blue + TiO_2	Thymol Blue + $\text{TiO}_2/0.008 \text{ MWCNT}_{\text{cht1}}$	Thymol Blue + $\text{TiO}_2/0.011 \text{ MWCNT}_{\text{cht2}}$	Thymol Blue + $\text{TiO}_2/0.015 \text{ MWCNT}_{\text{cht3}}$
0	1.000	1.00	1.00	1.00
10	1.000	0.948	0.923	0.919
20	0.999	0.871	0.843	0.812
30	0.998	0.834	0.788	0.753
40	0.998	0.815	0.782	0.745
50	0.997	0.810	0.782	0.741
60	0.998	0.810	0.782	0.741



شكل (٣-١١) تفاعل الامتزاز لثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO₂ Anataes) والمترابكات المحضرة من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران القياسية MWCNT_{cht2} , MWCNT_{cht1} MWCNT_{cht3}

٣-٢-٢- تفاعلات الامتزاز للمترابكات المحضرة عند 413 و 433 كلفن

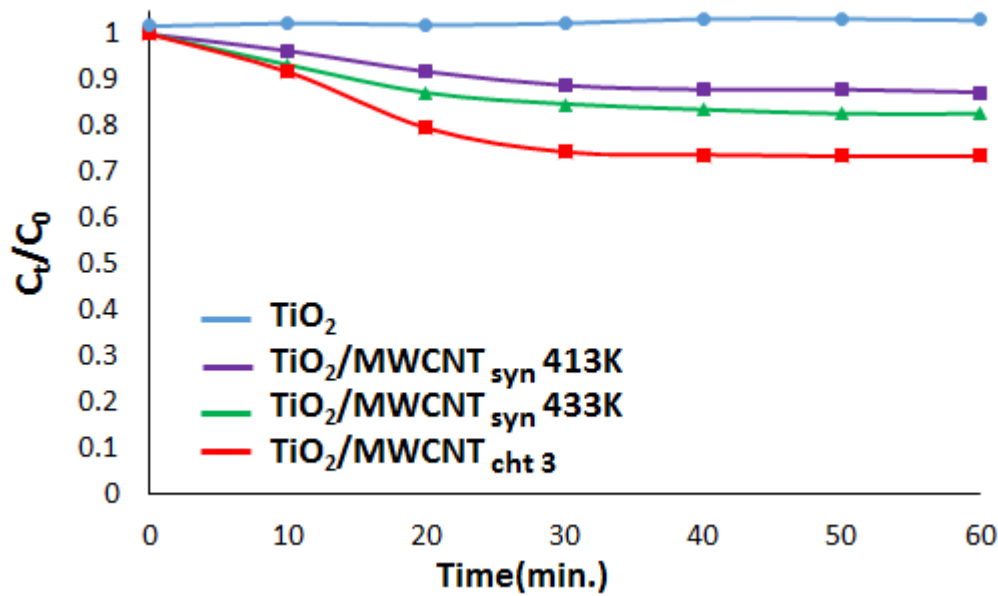
Adsorption reactions of titanium dioxide and Binary Composite TiO₂/MWCNT_{syn} at (413 , 433) K

الجدول (٣-٥) يتضمن قيم الامتزاز للمترابكات المحضرة من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المصنعة عند درجة حرارة MWCNT_{syn}413K , MWCNT_{syn}433K والتي رسمت بيانيا في الشكل (٣-١٢).

وكذلك يوضح الشكل (٣-١٣) نسبة الازالة الكلية للمترابكات القياسية MWCNT_{cht1} و MWCNT_{cht2} و MWCNT_{cht3} وكذلك المترابكات المحضرة MWCNT_{syn}413K و MWCNT_{syn}433K مع TiO₂ ، حيث اظهرت المترابكات زيادة في الامتزاز من الانابيب النانوية المحضرة عند MWCNT_{syn}413K و MWCNT_{syn}433K ثم العينة القياسية MWCNT_{cht3}

جدول (٣-٥) الامتزاز لثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO_2) والمترابكات المحضرة من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المصنعة $\text{MWCNT}_{\text{syn}} 413\text{K}$, $\text{MWCNT}_{\text{syn}} 433\text{K}$ و $\text{MWCNT}_{\text{cht3}}$ العينة القياسية $\text{MWCNT}_{\text{cht3}}$

Adsorption Time / min	Thymol Blue + TiO_2	Thymol Blue + $\text{TiO}_2/0.015 \text{ MWCNT}_{\text{syn}}$ at 413K	Thymol Blue + $\text{TiO}_2/0.015 \text{ MWCNT}_{\text{syn}}$ at 433K	Thymol Blue + $\text{TiO}_2/0.015 \text{ MWCNT}_{\text{cht3}}$
0	1.000	1.00	1.00	1.00
10	1.000	0.963	0.932	0.919
20	0.999	0.917	0.871	0.812
30	0.998	0.886	0.847	0.753
40	0.998	0.877	0.834	0.745
50	0.997	0.876	0.825	0.741
60	0.998	0.877	0.825	0.741

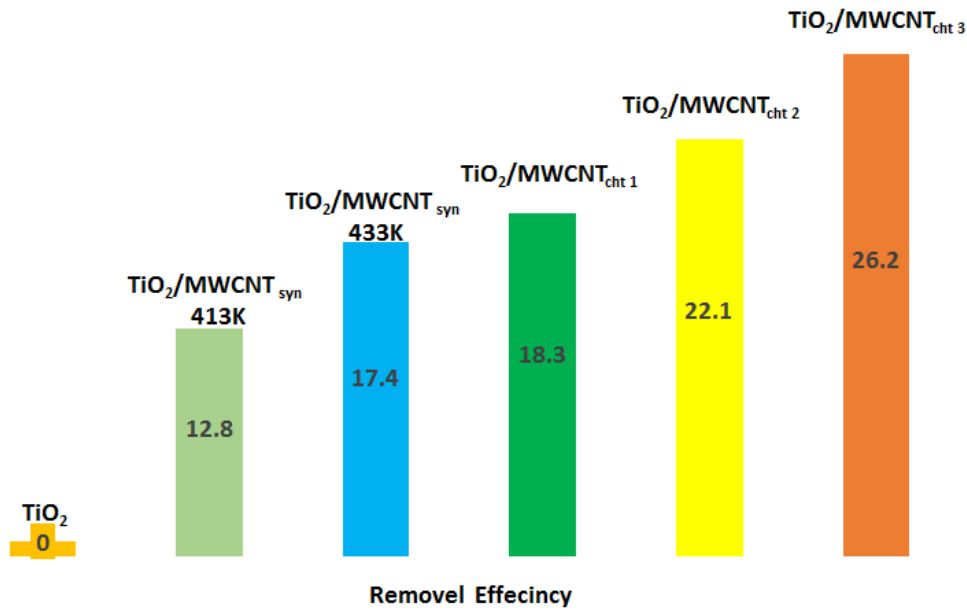


شكل (٣-١٢) الامتزاز لثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO_2 Anataes) والمترابكات المحضرة من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المصنعة عند درجات حرارة $\text{MWCNT}_{\text{syn}} 413\text{K}$, $\text{MWCNT}_{\text{syn}} 433\text{K}$ مع العينة القياسية $\text{MWCNT}_{\text{cht3}}$

قدّرت نسب إزالة الثايمول الأزرق بواسطة $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{syn}}$ و $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht}}$ و TiO_2 كما في المعادلة :

$$\text{Removal}(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (3-1)$$

حيث C_i هو التركيز الأولي و C_f هو التركيز النهائي .



شكل (٣-١٣) : نسبة إزالة الصبغة بالامتزاز لثنائي اوكسيد التيتانيوم والمترابكات القياسية $(\text{MWCNT}_{\text{cht3}}, \text{MWCNT}_{\text{cht2}}, \text{MWCNT}_{\text{cht1}})$ والمترابكات المصنعة $\text{MWCNT}_{\text{syn}} 433\text{K}, \text{MWCNT}_{\text{syn}} 413\text{K}$

Photoreaction

٣-٣- التفاعل الضوئي

٣-٣-١- تفاعل التحلل الضوئي لصبغة الثايمول الأزرق

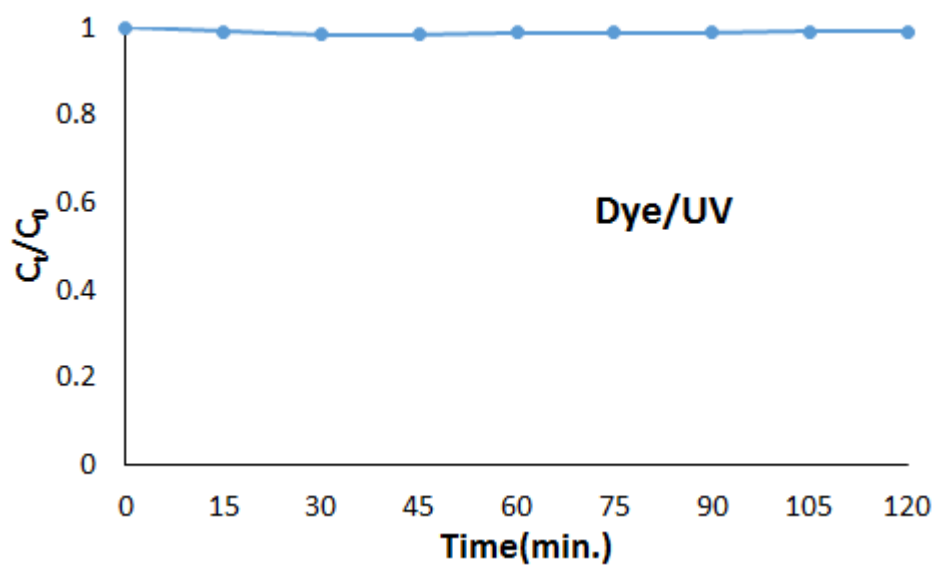
Photolysis Degradation of Thymol Blue

يوضح الجدول (٣-٦) نتائج التحلل الضوئي لصبغة الثايمول الأزرق (TB) مع ضوء الأشعة

الفوق البنفسجية UV-Visible وبدون وجود محفز عند 298.15K لـ 100 ml بتركيز 25ppm لصبغة الثايمول الأزرق عند pH=8 وشدة ضوء الأشعة الفوق البنفسجية (1.15 m W cm^{-2})، وكان وقت التشيع 120 دقيقة، وقد وجد ان الأشعة الفوق البنفسجية لها تأثير قليل جدا على تحلل صبغة الثايمول الأزرق وكما مبين في الجدول (٣-٦) وفي الشكل (٣-١٤).

جدول (٣-٦) تأثير التشعيع على صبغة الثايمول الأزرق بعدم وجود الاوكسجين

Irradiation Time/ min.	C_t/C_0
0	1.000
15	0.996
30	0.994
45	0.997
60	0.996
75	0.995
90	0.996
105	0.998
120	0.996



شكل (٣-١٤) تأثير التشعيع على صبغة الثايمول الأزرق

٣-٢- التحلل الضوئي لصبغة الثايمول الأزرق بوجود العامل المحفز $\text{TiO}_2/\text{MWNT}_{\text{cht}}$

Photocatalytic Degradation of Thymol Blue by $\text{TiO}_2/\text{MWNT}_{\text{cht}}$

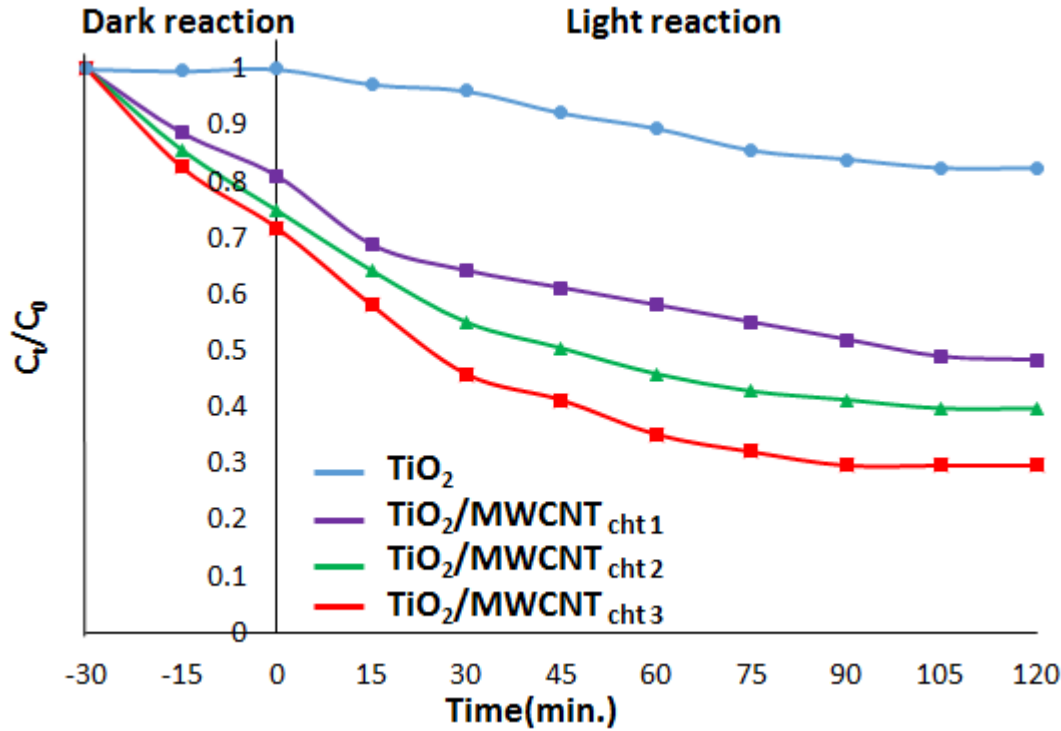
تمت دراسة نشاط التحفيز الضوئي لثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO_2 Anataes) بمفرده والمحمل على الانابيب الكربون النانوية متعددة الجدران القياسية من ($\text{MWCNT}_{\text{cht}}$) والانابيب النانوية متعددة الجدران المصنعة عند درجة حرارة $(413, 433) \text{K}$ للمترابك الثنائي . وكانت الظروف التي تم عندها التفاعل تتضمن درجة حراره 298.15K و تركيز صبغة الثايمول الأزرق 25 ppm ، وكانت شدة ضوء الاشعة فوق البنفسجية البالغة $(1.15 \text{ m W cm}^{-2})$ ، وعند $\text{pH}=8$ ، وقبل اجراء التفاعل الضوئي يسبقه تفاعل الظلام لمدة 30 دقيقة وهذا الوقت كافي للوصول الى توازن الامتزاز للمترابكات . بعد التشيع في أوقات مختلفة تم اخذ (٢ مل) من وعاء التفاعل ، ويفصل لإزالة الجزيئات المحفزة عن طريق جهاز الطرد المركزي في ٤٠٠٠ دورة في الدقيقة لمدة ١٠ دقيقة ، تم حساب الأطياف بين (٢٠٠-٨٠٠ نانومتر) لكل عينة وتم تحديد الامتصاصية في الطول الموجي عند ٤٣٥ نانومتر.

٣-٢-١- التفاعلات المحفزة ضوئيا لازالة لون صبغة الثايمول الأزرق بواسطة المترابكات القياسية $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht}}$

تمت دراسة فعالية المترابكات الثنائية $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht}}$ ، يوضح الجدول (٣-٧) و الشكل (٣-١٥) سلوك TiO_2 لوحده وعندما يكون محمل على $\text{MWCNT}_{\text{cht}}$.

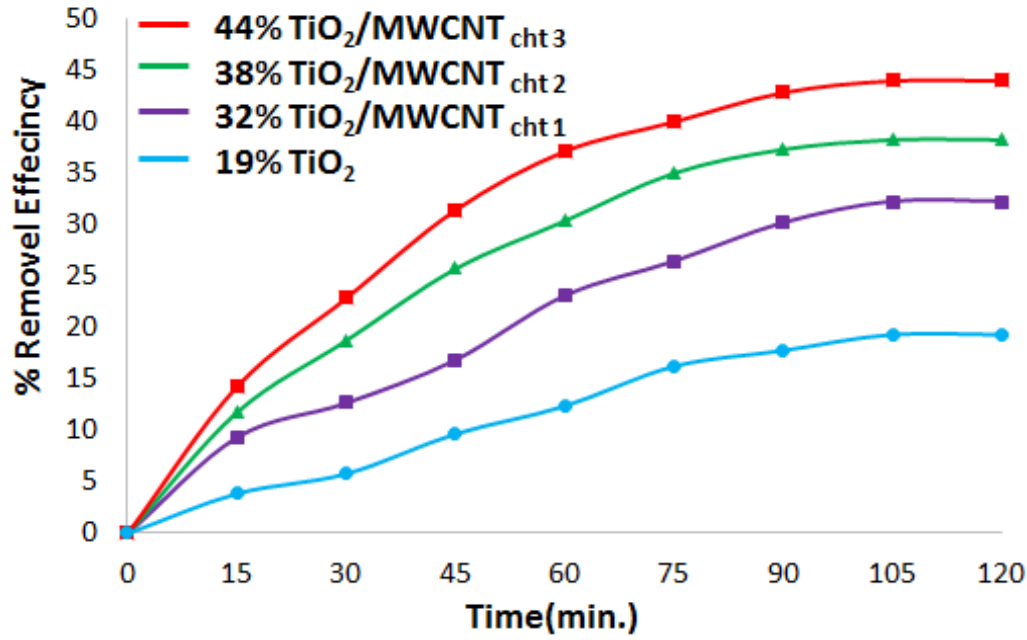
جدول (٣-٧) قيم (C_t/C_0) لتفاعل التكسير الضوئي للصبغة مع ثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO_2 Anataes) والمترابكات القياسية $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht}}$

Irradiation Time/min.	Thymol Blue + TiO_2	Thymol Blue $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht} 1}$	Thymol Blue $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht} 2}$	Thymol Blue $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht} 3}$
0	1.00	0.824	0.759	0.728
15	0.983	0.688	0.642	0.581
30	0.943	0.642	0.550	0.558
45	0.917	0.611	0.504	0.412
60	0.876	0.581	0.458	0.351
75	0.845	0.550	0.428	0.321
90	0.834	0.519	0.412	0.296
105	0.823	0.489	0.397	0.293
120	0.823	0.483	0.397	0.290

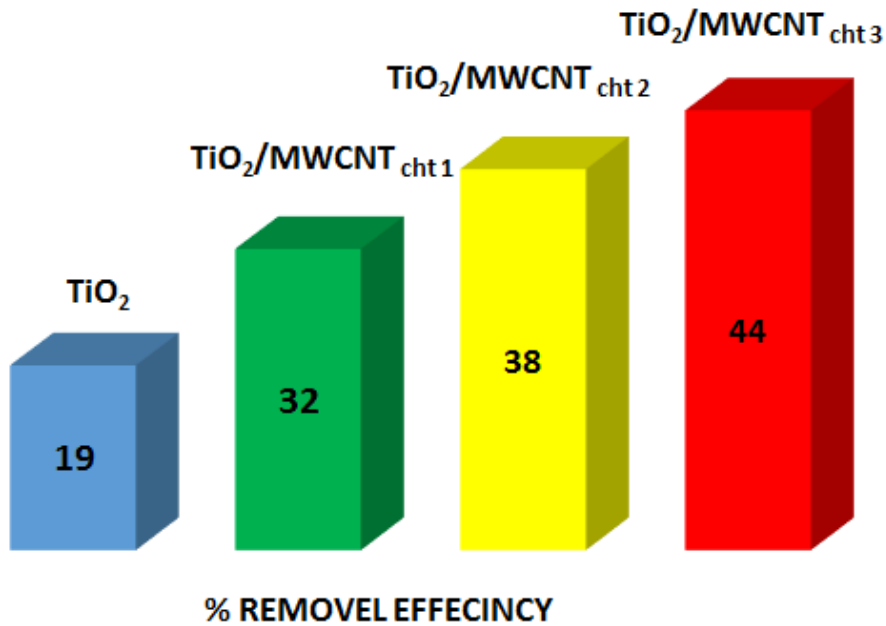


شكل (٣-١٥) قيم (C_t/C_0) لتفاعلات الازالة اللونية بواسطة ثنائي اوكسيد التيتانيوم بوجود وعدم وجود $MWCNT_{cht}$ مع صبغة الثايمول الأزرق في حالة الامتزاز وفي حالة التفاعل الضوئي

حيث نلاحظ من الشكل (٣-١٦) ان نسبة الازالة اللونية للمترابكات القياسية مع ثنائي اوكسيد التيتانيوم حيث ان الازالة اللونية للتفاعل الضوئي لثنائي اوكسيد التيتانيوم هي (19%) ولا يوجد في اي نسبة امتزاز. اما المترابك المحضر للعينة ($MWCNT_{cht1}$) حيث اظهرت نسبة الازالة اللونية الكلية (50.3%) حيث ان نسبة الازالة اللونية بواسطة الامتزاز (18.3%) ونسبة الازالة اللونية للتفاعل الضوئي (32%). والمترابك المحضر للعينة ($MWCNT_{cht2}$) حيث نسبة الازالة اللونية الكلية بنسبة (60.1%) حيث ان نسبة الامتزاز (22.1%) ونسبة الازالة اللونية للتفاعل الضوئي (38%). والمترابك المحضر للعينة ($MWCNT_{cht3}$) حيث يظهر نسبة الازالة اللونية الكلية (70.2%) حيث ان نسبة الازالة اللونية بواسطة الامتزاز (26.2%) ونسبة الازالة اللونية للتفاعل الضوئي (44%)، وكما موضح ايضا في المخطط (٣-١٧)، والجدول (٣-٨).



شكل (٣-١٦) نسبة الازالة للمتراكبات القياسية
MWCNT_{cht3}, MWCNT_{cht2}, MWCNT_{cht1} مع ثنائي اوكسيد التيتانيوم



شكل (٣-١٧) مخطط لنسبة ازالة صبغة الثايمول الأزرق بواسطة ثنائي اوكسيد التيتانيوم
والمتراكبات القياسية MWCNT_{cht3}, MWCNT_{cht2}, MWCNT_{cht1}

جدول (٣-٨) نسبة إزالة صبغة الثايمول الأزرق بواسطة ثنائي اوكسيد التيتانيوم والمترابكات القياسية $MWCNT_{cht3}$, $MWCNT_{cht2}$, $MWCNT_{cht1}$

Sample	Removal ratio Time/120 min.
TiO_2	19%
$TiO_2/MWCNT_{cht1}$	32%
$TiO_2/MWCNT_{cht2}$	38%
$TiO_2/MWCNT_{cht3}$	44%

Kinetic study of the reaction

٣-٢-٢- الدراسة الحركية للتفاعل

اجري دراسة التفاعل حركيا وذلك من خلال الاستعانة بمعادلة التفاعل للمرتبة الاولى والثانية والتي بينت في المعادلة رقم (3-2) والمعادلة رقم (3-3) على التوالي :

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t \quad (3-2) \quad \text{معادلة المرتبة الاولى}$$

$$\frac{a}{a(a-x)} = k_2 t \quad (3-3) \quad \text{معادلة المرتبة الثانية}$$

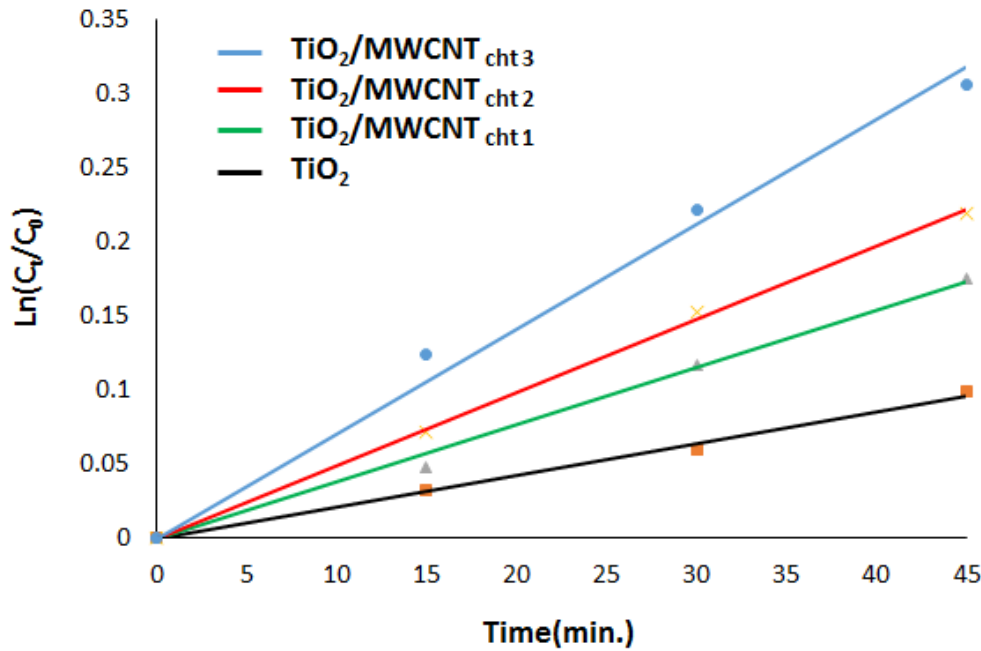
حيث ان $[a]$ يمثل التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة ، $[a-x]$ يمثل تركيز المادة المتفاعلة بعد مرور فترة زمنية ، ويمثل $[x]$ تركيز المادة الناتجة ، و K_1 ، K_2 يمثل ثابت سرعة التفاعل الاول وثابت سرعة التفاعل الثاني على التوالي ، و تمثل t الزمن .

النتائج التي تم ادراجها في الجدول (٣-٩) ومثلت بيانيا في الشكل (٣-٨) تمثل الدراسة الحركية

لتفاعلات المرتبة الاولى للمترابكات القياسية $MWCNT_{cht}$.

جدول (٣-٩) التغير في $\ln(C_0/C_t)$ مع الزمن للمتراكبات القياسية $MWCNT_{cht1}$, $MWCNT_{cht2}$, $MWCNT_{cht3}$ وثنائي اوكسيد التيتانيوم مع صبغة الثايمول الأزرق

Irradiation Time/ min.	$\ln(C_0/C_t)$			
	TiO_2	$TiO_2/MWCNT_{cht1}$	$TiO_2/MWCNT_{cht2}$	$TiO_2/MWCNT_{cht3}$
0	0.000	0.000	0.000	0.000
15	0.032	0.047	0.072	0.123
30	0.059	0.116	0.153	0.221
45	0.099	0.175	0.219	0.306



شكل (٣-١٨) تمثيل النتائج وفق تفاعلات المرتبة الاولى لازالة لون صبغة الثايمول الأزرق باستخدام ثاني اوكسيد التيتانيوم بوجود وعدم وجود $MWCNT_{cht}$

في الجدول (٣-١٠) قيم R^2 و k لتفاعلات الازالة اللونية لصبغة الثايمول الأزرق باستخدام ثنائي
اوكسيد التيتانيوم بوجود وعدم وجود $MWCNT_{cht}$

جدول (٣-١٠) قيم R^2 و k لتفاعلات الازالة اللونية لصبغة الثايمول الأزرق باستخدام ثنائي
اوكسيد التيتانيوم بوجود وعدم وجود $MWCNT_{cht}$

Sample	first-order R^2	first-order $k \text{ min}^{-1}$
TiO_2	0.9943	0.0021
$TiO_2/MWCNT_{cht1}$	0.9940	0.0038
$TiO_2/MWCNT_{cht2}$	0.9986	0.0049
$TiO_2/MWCNT_{cht3}$	0.9897	0.0071

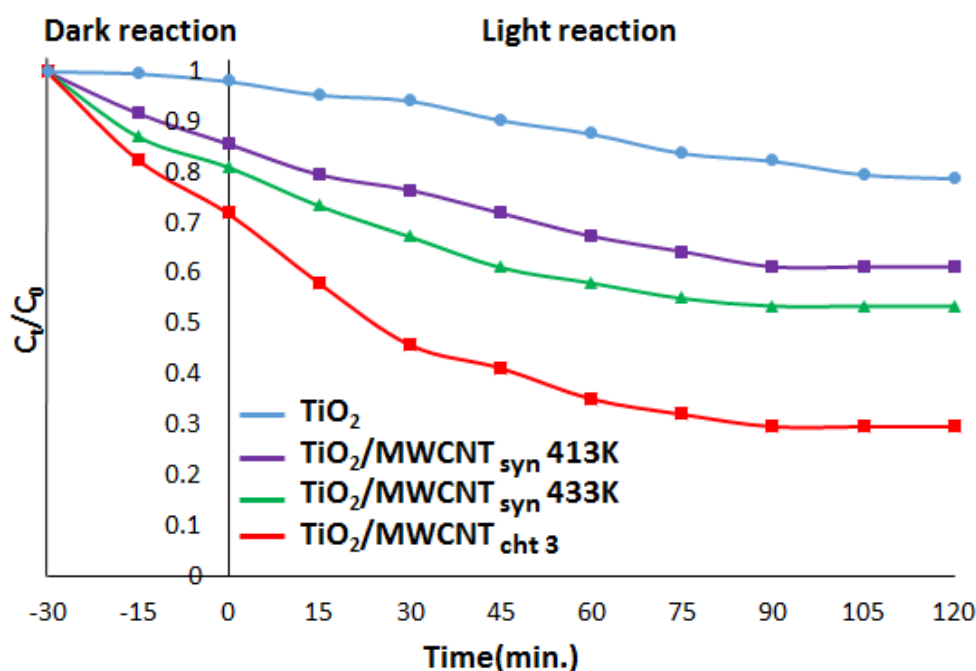
٣-٣-٢-٣- التفاعلات المحفزة ضوئيا لازالة لون صبغة الثايمول الأزرق بواسطة المتراكبات
المحضرة من انابيب الكربون النانوية عند 433,413 كلفن

Photocatalytic Decolorization of Thymol Blue by $TiO_2/MWNT_{syn}$ at (413,433)K

تمت دراسة فعالية المتراكبات الثنائية المحضرة $MWCNT_{syn413K}$,
 $MWCNT_{syn433K}$ ، يوضح الجدول (٣-١١) و الشكل (٣-١٩) سلوك TiO_2 لوحدة وعندما
يكون محمل على الانابيب النانوية المحضرة عند درجة حرارة 413 , 433 كلفن والعينة القياسية
($MWCNT_{cht3}$).

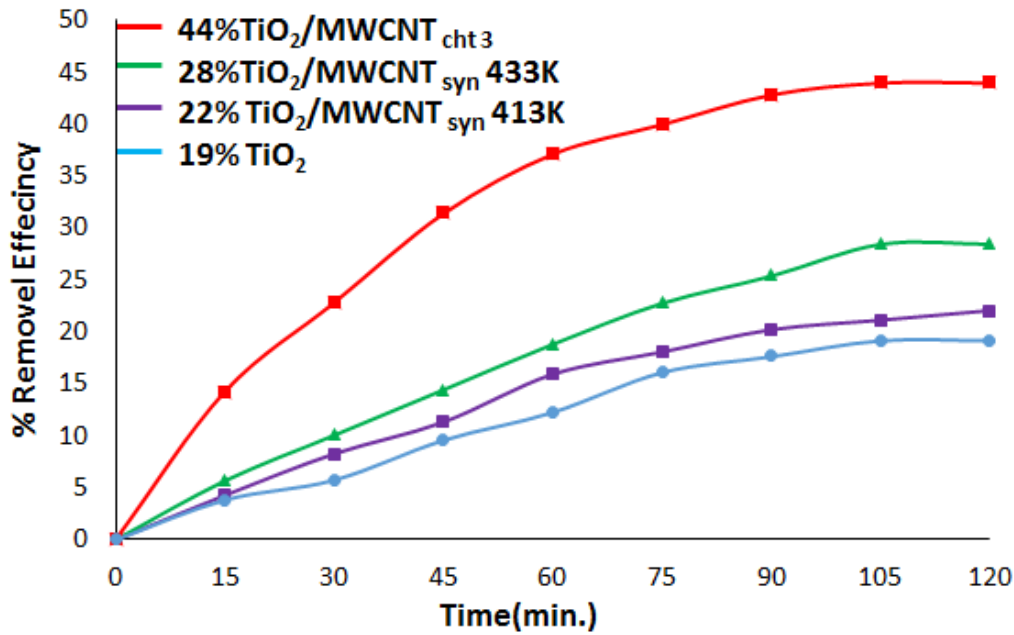
جدول (٣-١١) تأثير التشعيع لثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO_2 Anataes) ، مع المتراكبات المحضرة من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المصنعة $\text{MWCNT}_{\text{syn}}413\text{K}$ و $\text{MWCNT}_{\text{syn}}433\text{K}$ والعينة القياسية $\text{MWCNT}_{\text{cht}3}$

Irradiation Time/min.	Thymol Blue + TiO_2	Thymol Blue $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{syn}}413\text{K}$	Thymol Blue $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{syn}}433\text{K}$	Thymol Blue $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht}3}$
0	1.000	0.856	0.835	0.728
15	0.983	0.795	0.733	0.851
30	0.943	0.764	0.672	0.485
45	0.917	0.718	0.611	0.412
60	0.876	0.672	0.580	0.351
75	0.845	0.642	0.550	0.321
90	0.834	0.620	0.540	0.296
105	0.823	0.611	0.535	0.296
120	0.823	0.611	0.535	0.296



شكل (٣-١٩) قيم (C_t/C_0) لتفاعلات الازالة اللونية لثنائي اوكسيد التيتانيوم والمحمل بالكربون النانوي الانبوبي المحضر $\text{MWCNT}_{\text{syn}}413\text{K}$, $\text{MWCNT}_{\text{syn}}433\text{K}$ و $\text{MWCNT}_{\text{cht}3}$

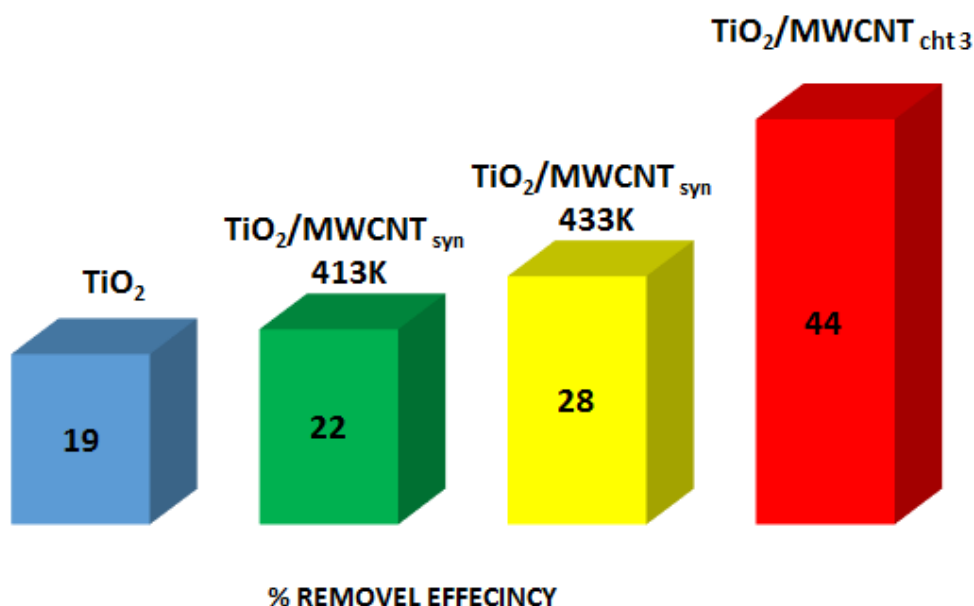
نلاحظ من الشكل (٣-٢٠) ان نسبة الازالة اللونية للمترابكات المحضرة $MWCNT_{syn413K}$, $MWCNT_{syn433K}$ والعينة القياسية بنسبة $(MWCNT_{cht3})$ ، حيث ان المترابك المحضر من الانابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران عند $MWCNT_{syn413K}$ حيث كانت نسبة الازالة اللونية الكلية (34.8%) وكانت نسبة الازالة اللونية للامتزاز بنسبة (12.8%) ، ونسبة الازالة اللونية للتفاعل الضوئي (22%) . اما بالنسبة للمترابك المحضر من انابيب الكربون النانوية عند $MWCNT_{syn433K}$ حيث كانت نسبة الازالة اللونية الكلية (45.4%) وكانت نسبة الازالة اللونية بواسطة الامتزاز (17.4%) ونسبة الازالة اللونية للتفاعل الضوئي (28%) ، وكما موضح في المخطط (٣-٢١).



شكل (٣-٢٠) نسبة ازالة صبغة الثايمول الأزرق لثاني اوكسيد التيتانيوم والمحمل بالكربون

النانوي الانبوبي المحضر $MWCNT_{syn433K}$, $MWCNT_{syn413K}$

$MWCNT_{cht3}$



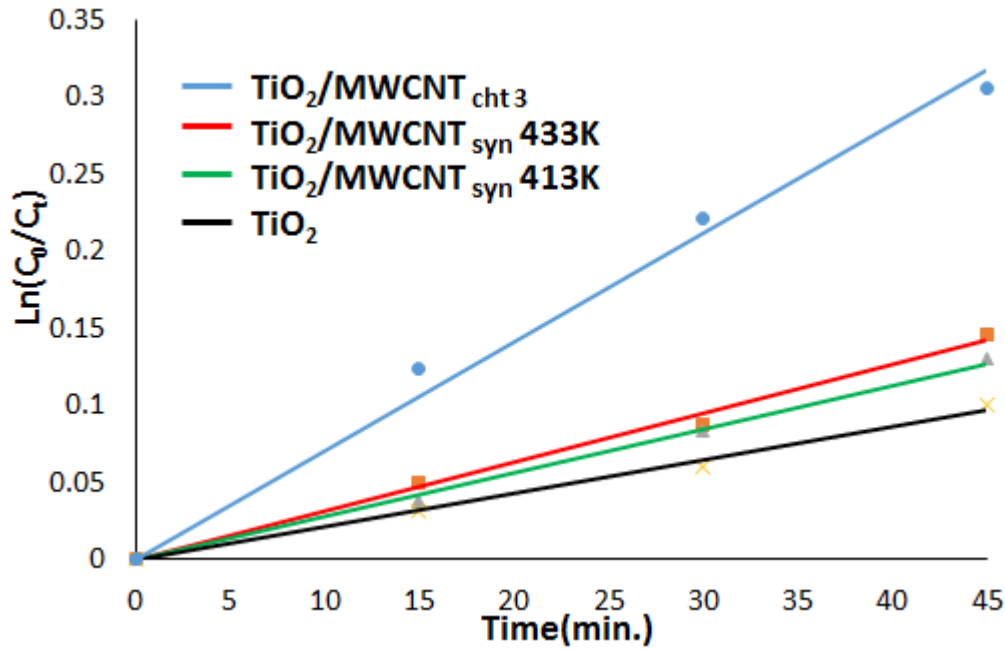
شكل (٣-٢١) مخطط لنسبة ازالة صبغة الثايمول الأزرق بواسطة ثنائي اوكسيد التيتانيوم والمترابكات المصنعة من انابيب الكربون النانوية ، MWCNT_{syn}413K ، MWCNT_{syn}433K والعينة القياسية MWCNT_{cht3}

٣-٢-٤- الدراسة الحركية للمترابكات المحضرة من انابيب الكربون النانوية عند 413, 433 كلفن

النتائج التي تم ادراجها في الجدول (٣-١٢) ومثلت بيانيا في الشكل (٣-٢٢) تمثل الدراسة الحركية لتفاعلات المرتبة الاولى للمترابكات المحضرة MWCNT_{syn}413K و MWCNT_{syn} 433K .

جدول (٣-١٢) التغير في $\ln(C_0/C_t)$ مع وقت التشيع للمترابكات المحضرة من انابيب الكربون النانوية MWCNT_{syn}413K و MWCNT_{syn}433K مع صبغة الثايمول الأزرق

Irradiation Time/min.	$\ln(C_0/C_t)$			
	TiO ₂	TiO ₂ / MWCNT syn at 413K	TiO ₂ /MWCNT syn at 433K	TiO ₂ /MWCNT _{cht3}
0	0.000	0.000	0.000	0.000
15	0.032	0.037	0.050	0.123
30	0.059	0.083	0.087	0.221
45	0.099	0.129	0.146	0.306



شكل (٣-٢٢) التغير في $\text{Ln}(C_0/C_t)$ مع الزمن للمتراكبات المحضرة من انابيب الكربون النانوية $\text{MWCNT}_{\text{syn 433K}}$, $\text{MWCNT}_{\text{syn 413K}}$ والعينة القياسية $\text{MWCNT}_{\text{cht3}}$ مع صبغة الثايمول الأزرق

حيث ان تفاعل الازالة اللونية للمتراكبات المحضرة من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران عند درجة حرارة K (433, 413) لصبغة الثايمول الأزرق هو تفاعل من المرتبة الاولى كما موضح في الجدول (٣-١٣) الاتي :

جدول (٣-١٣) تفاعل الازالة اللونية لصبغة الثايمول الأزرق تفاعل من المرتبة الاولى باستخدام $(\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{syn}})$ عند درجة حرارة (433, 413) كلن وثابت سرعة التفاعل

Sample	first-order R^2	first-order $k \text{ min}^{-1}$
TiO_2	0.9943	0.0021
$\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{syn 413K}}$	0.9971	0.0028
$\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{syn 433K}}$	0.9933	0.0035
$\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht 3}}$	0.9897	0.0071

٣-٥- تأثير اضافة بيروكسيد الهيدروجين Effect of addition of hydrogen peroxide

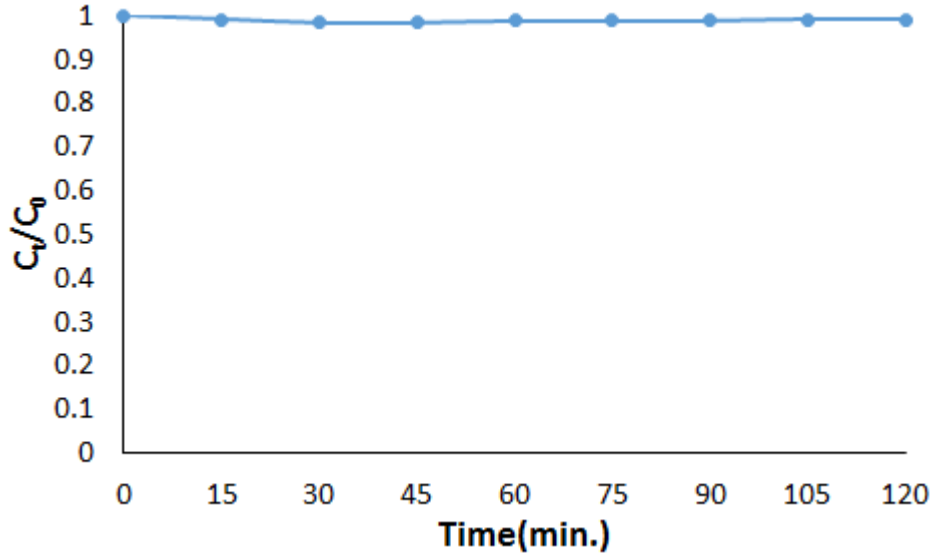
٣-٥-١- تأثير اضافة بيروكسيد الهيدروجين الى ثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO_2

Effect of addition of hydrogen peroxide to TiO_2

أن مزيج الأشعة فوق البنفسجية مع بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) قد يشكل انحلالاً بسيطاً وغير مكلف وفعال للملوثات العضوية ، حيث يؤدي تحلل بيروكسيد الهيدروجين إلى توليد جذور الهيدروكسيل بواسطة الأشعة فوق البنفسجية البسيطة [147]. اختبرنا أولاً تفاعل H_2O_2 مع صبغة الثايمول الأزرق في الظلام، حيث اظهرت نتائج تفاعل بيروكسيد الهيدروجين مع صبغة الثايمول الأزرق في تفاعل الظلام ضعيف الفعالية وكما وضحت في الجدول (٣-٤) ورسمت بيانياً في الشكل (٣-٢٣)، حيث كانت ظروف التفاعل عند 298.15 كلفن وعند $pH=8$ وتركيز 25ppm وكذلك شدة مصباح الاشعة فوق البنفسجية (1.15 mWcm^2).

جدول (٣-٤) تأثير بيروكسيد الهيدروجين على صبغة الثايمول الأزرق تفاعل الظلام

Irradiation Time/ min.	C_t/C_0
0	1.000
15	1.000
30	0.999
45	0.999
60	1.000
75	0.999
90	0.997
105	0.998
120	0.997

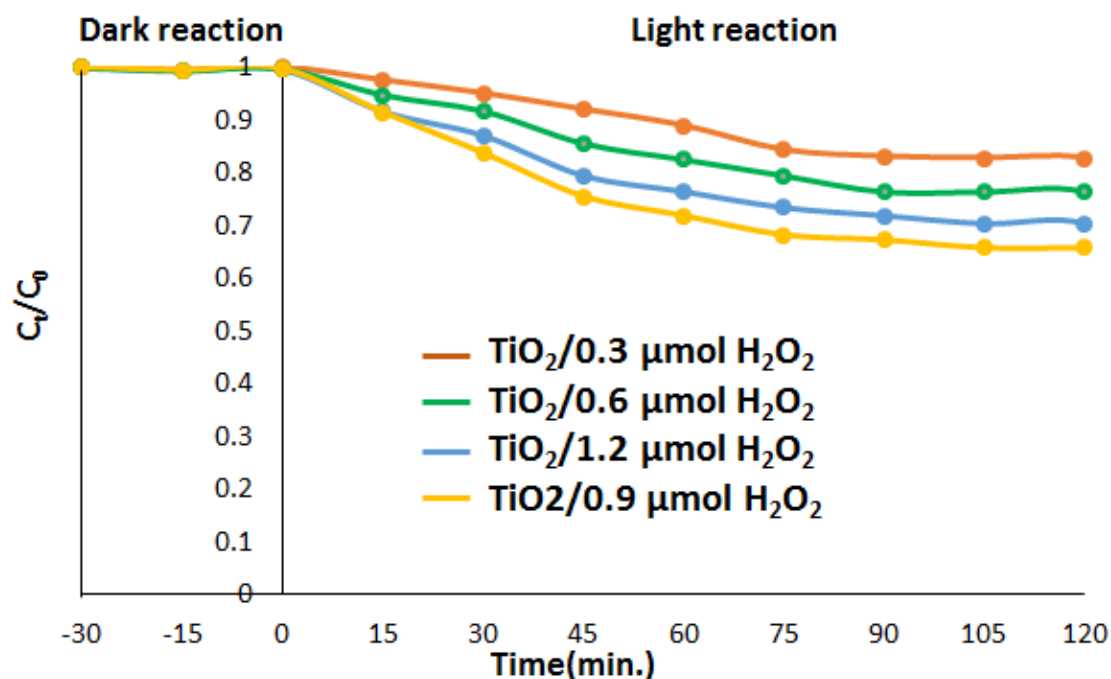


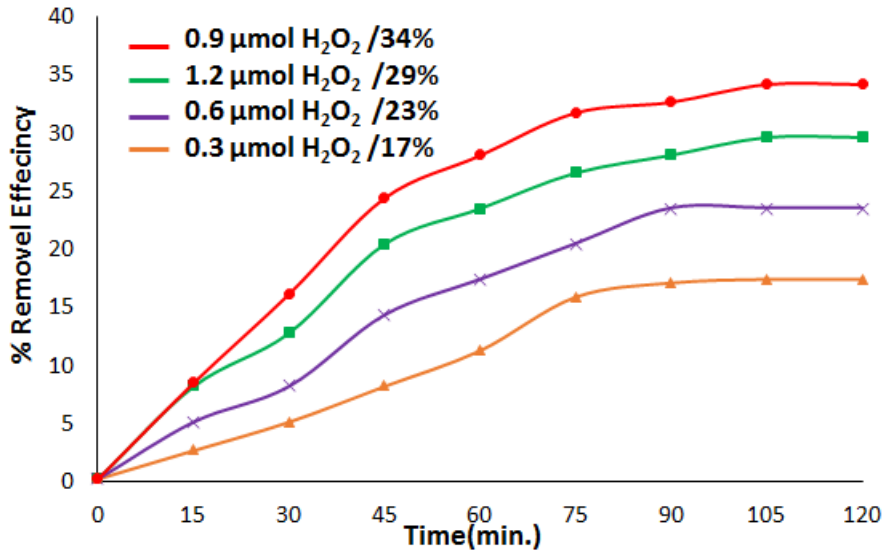
شكل (٢٣-٣) تأثير بيروكسيد الهيدروجين على صبغة الثايمول الأزرق تفاعل الظلام

إن استخدام H_2O_2 بالتزامن مع الأشعة فوق البنفسجية يعزز إزالة اللون وتحلل صبغة الثايمول الأزرق بسبب مساهمة الجذور الهيدروكسيلية الناتجة عن التحلل الضوئي المباشر لبيروكسيد الهيدروجين بوجود مادة شبة الموصل . حيث يظهر الجدول (٣-١٥)، و الشكل (٣-٢٤) أنه لا يمكن إزالة صبغة الثايمول الأزرق بمرور الوقت مع الأشعة فوق البنفسجية بوجود تراكيز مختلفة من بيروكسيد الهيدروجين . حيث أن الأشعة فوق البنفسجية بدون بيروكسيد الهيدروجين لوحدها لا يمكن إزالة صبغة الثايمول الأزرق .

جدول (٣-١٥) قيم تأثير UV/H₂O₂/TiO₂ على إزالة صبغة الثايمول الأزرق

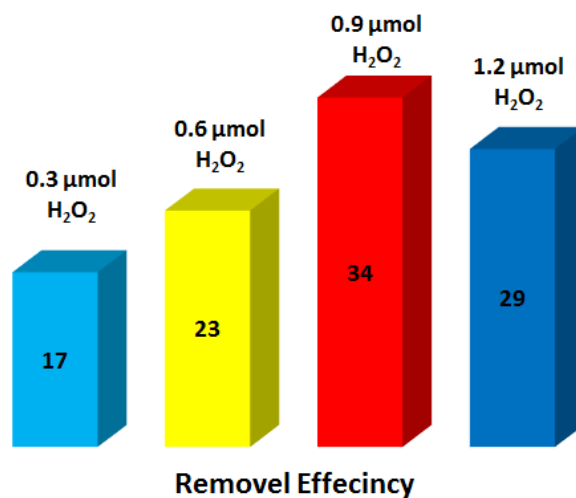
Irradiation Time/ min.	C _t /C ₀			
	TiO ₂ within H ₂ O ₂ 0.3 μ mol	TiO ₂ within H ₂ O ₂ 0.6 μ mol	TiO ₂ within H ₂ O ₂ 0.9 μ mol	TiO ₂ within H ₂ O ₂ 1.2 μ mol
0	1.00	1.00	1.00	1.00
15	0.975	0.950	0.917	0.920
30	0.950	0.920	0.840	0.874
45	0.920	0.858	0.757	0.797
60	0.889	0.828	0.720	0.766
75	0.843	0.797	0.684	0.736
90	0.831	0.766	0.674	0.720
105	0.828	0.764	0.659	0.705
120	0.828	0.761	0.656	0.705

شكل (٣-٢٤) تأثير UV/H₂O₂/TiO₂ في إزالة صبغة الثايمول الأزرق وباحجام مختلفة من بيروكسيد الهيدروجين



شكل (٢٥-٣) تأثير ازالة صبغة الثايمول الأزرق باحجام مختلفة من بيروكسيد الهيدروجين

وبين الشكل (٢٥-٣) تأثير إضافة بيروكسيد الهيدروجين على معدل التحلل الضوئي من صبغة الثايمول الأزرق ، تشير النتائج إلى أن الازالة اللونية تزداد مع زيادة تركيز H_2O_2 إلى مستوى معين وزيادة أخرى في تركيز H_2O_2 يؤدي إلى انخفاض في معدل تحلل صبغة الثايمول الأزرق [148] . كما وضحت نسبة الازالة في الشكل (٢٦-٣) ونلاحظ من القيم اعلاه ان افضل نسبة من بيروكسيد الهيدروجين في تفاعل التحلل الضوئي هي 0.9 مايكرو مول وهذه النسبة سوف تضاف الى التفاعلات الضوئية للمترابكات القياسية MWCNTcht والمترابكات المحضرة من الانابيب النانوية عند 433, 413 كلفن .



شكل (٢٦-٣) نسبة ازالة صبغة الثايمول الأزرق بواسطة UV/H₂O₂/TiO₂ مع احجام مختلفة من بيروكسيد الهيدروجين (0.3 , 0.6 , 0.9 , 1.2) مايكرو مول

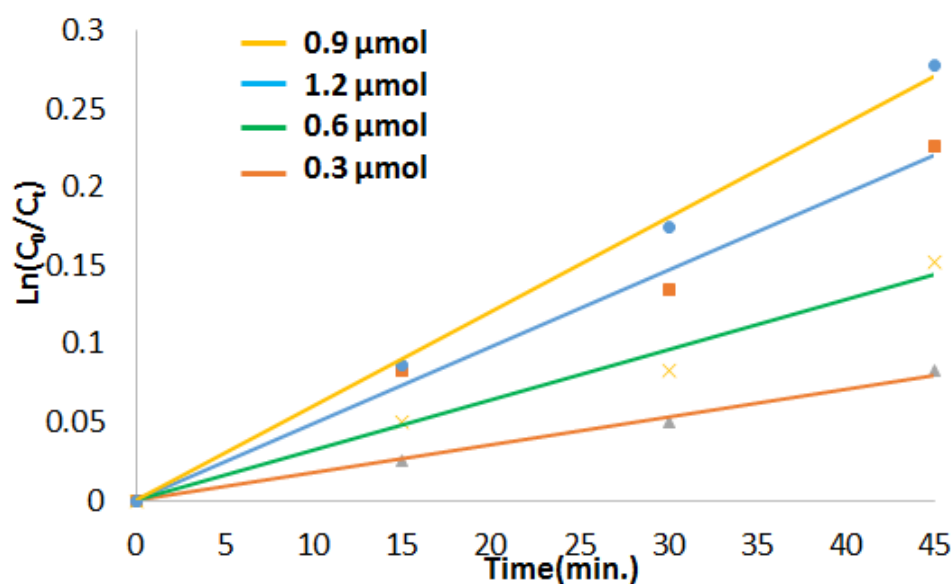
٣-١-٥-١- الدراسة الحركية لثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO_2 بوجود البيروكسيد

Kinetic study of the TiO_2 with Hydrogen peroxide

النتائج التي تم ادراجها في الجدول (٣-١٦) ومثلت بيانيا في الشكل (٣-٢٧) تمثل الدراسة الحركية لتفاعلات المرتبة الاولى لثنائي اوكسيد التيتانيوم بوجود بيروكسيد الهيدروجين .

جدول (٣-١٦) التغير في $\ln(C_0/C_t)$ مع الزمن لثنائي اوكسيد التيتانيوم مع صبغة الثايمول الأزرق بواسطة $UV/H_2O_2/TiO_2$ بتراكيز

Irradiation Time/ min.	$\ln(C_0/C_t)$			
	0.3 μ mol H_2O_2	0.6 μ mol	0.9 μ mol	1.2 μ mol
0	0.000	0.000	0.000	0.000
15	0.024	0.050	0.086	0.083
30	0.050	0.083	0.173	0.134
45	0.083	0.152	0.277	0.226



شكل (٣-٢٧) تمثيل النتائج وفق تفاعلات المرتبة الاولى لازالة لون صبغة الثايمول الأزرق باستخدام ثنائي اوكسيد التيتانيوم مع بيروكسيد الهيدروجين

حيث الجدول (٣-١٧) يمثل قيم R^2 و k لتفاعلات ازالة صبغة الثايمول الأزرق باستخدام $UV/H_2O_2/TiO_2$ وبأحجام (0.3 , 0.6 , 0.9 , 1.2) مايكرو مول من H_2O_2

جدول (٣-١٧) قيم R^2 و k لتفاعلات ازالة صبغة الثايمول الأزرق باستخدام $UV/H_2O_2/TiO_2$ وبأحجام (0.3 , 0.6 , 0.9 , 1.2) مايكرو مول من H_2O_2

Sample	first-order R^2	first-order $k \text{ m}^{-1}$
0.3 μ mol	0.9942	0.0021
0.6 μ mol	0.9806	0.0038
0.9 μ mol	0.9975	0.0061
1.2 μ mol	0.9895	0.0049

والسبب المفترض هو أن إضافة H_2O_2 إلى مستوى معين يزيد من إنتاج جذور الهيدروكسيل ، ولكن الكمية الإضافية تؤدي إلى تقليل كميات الثقوب الضوئية وجذور الهيدروكسيل يرتبط هذا السلوك بالمنافسة بين امتصاص الملوثات العضوية و H_2O_2 على سطح المحفز الضوئي. تصل الكمية المطلوبة من H_2O_2 إلى أعلى مستوى من التعزيز لمعدل التحلل الضوئي يرتبط بنسبة تركيز الملوثات العضوية و H_2O_2 . عندما يكون تركيز الملوث منخفضاً مقارنة بتركيز H_2O_2 ، فإن امتصاص الملوثات العضوية يتناقص نتيجة زيادة امتصاص بيروكسيد الهيدروجين ، ونتيجة لذلك ، فإن جذور الهيدروكسيل الإضافية الناتجة عن H_2O_2 لا تتفاعل بكفاءة [149].

٣-٥-٢- تأثير اضافة بيروكسيد الهيدروجين الى المتراكبات الثنائية

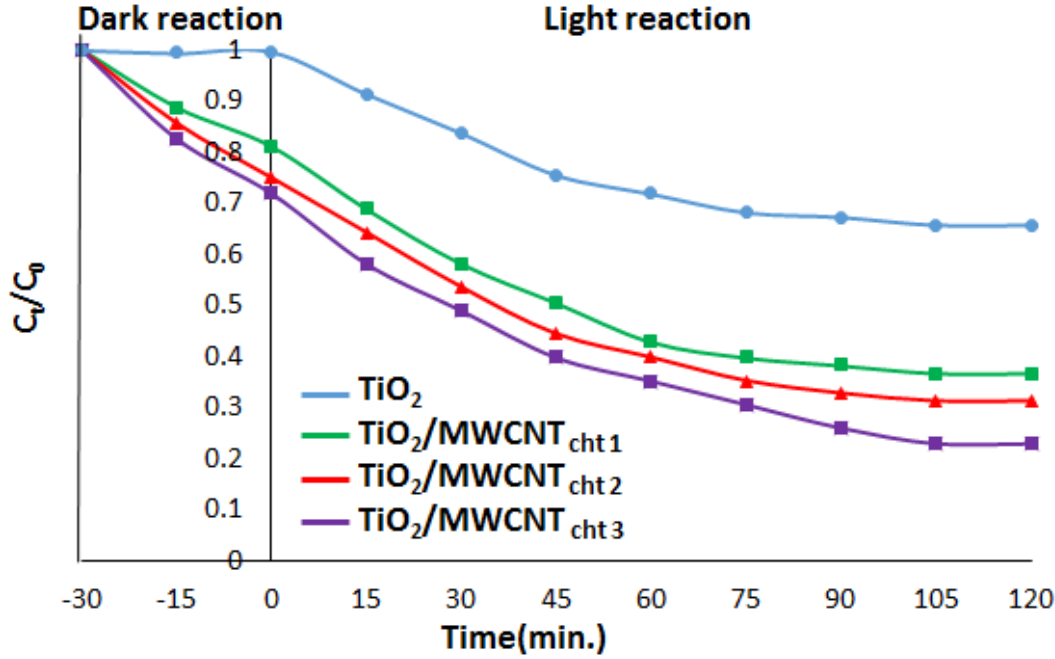
Effect of addition of hydrogen peroxide to binary compounds

٣-٥-٢-١- تأثير اضافة بيروكسيد الهيدروجين الى المتراكبات القياسية $MWCNT_{cht}$

ولذلك سنوضح تأثير اضافة $0.9 \mu m$ من بيروكسيد الهيدروجين مع المتراكبات القياسية $MWCNT_{cht1}$, $MWCNT_{cht2}$, $MWCNT_{cht3}$ ، تحت نفس الظروف المذكورة سابقا، والتي بينت قيم تفاعل التفسير الضوئي في الجدول (٣-١٨) ومثلت بيانيا في الشكل (٣-٢٨).

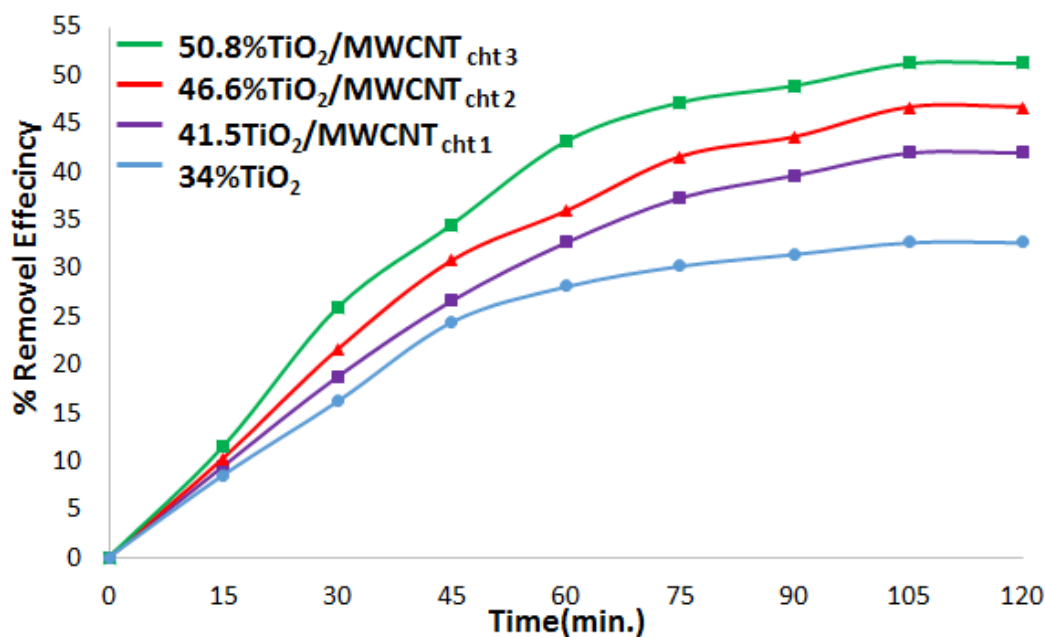
جدول (٣-١٨) قيم (C_t/C_0) لتفاعل التفسير الضوئي للصبغة مع ثنائي اوكسيد التيتانيوم $(TiO_2 \text{ Anataes})$ والمتراكبات القياسية $TiO_2 / MWCNT_{cht}$ بوجود بيروكسيد الهيدروجين

Irradiation Time/min.	Thymol Blue +TiO ₂	Thymol Blue TiO ₂ / MWCNT _{cht1}	Thymol Blue TiO ₂ / MWCNT _{cht2}	Thymol Blue TiO ₂ / MWCNT _{cht3}
0	1.000	0.824	0.749	0.728
15	0.963	0.688	0.642	0.595
30	0.917	0.581	0.535	0.587
45	0.840	0.504	0.443	0.476
60	0.783	0.428	0.397	0.387
75	0.720	0.397	0.351	0.318
90	0.684	0.382	0.327	0.259
105	0.659	0.368	0.313	0.229
120	0.659	0.366	0.311	0.225

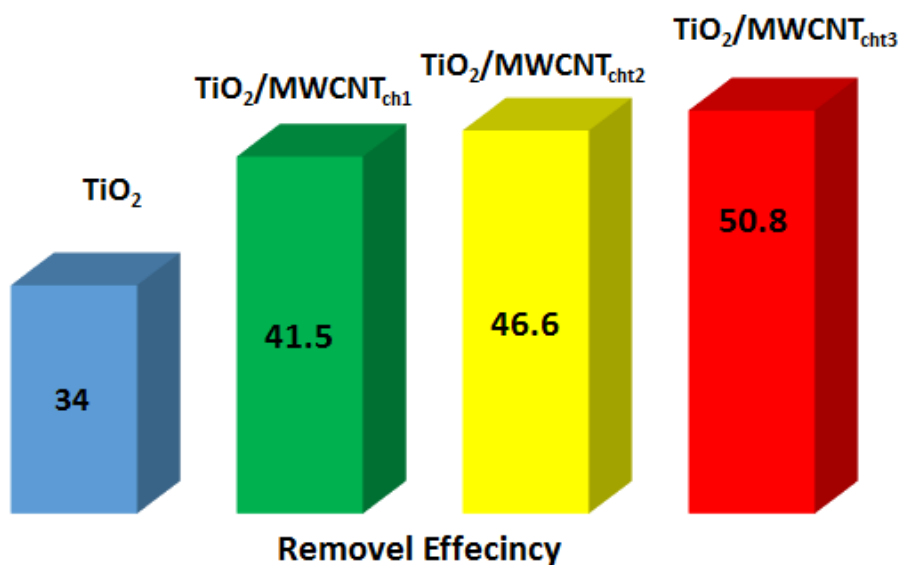


شكل (٣-٢٨) قيم (C_t/C_0) لتفاعلات الازالة اللونية بواسطة TiO_2 و $UV/H_2O_2/TiO_2/CNT_{cht}$ مع صبغة الثايمول الأزرق

حيث نلاحظ من الشكل (٣-٢٩) ان نسبة الازالة اللونية للمترابكات القياسية مع $UV/H_2O_2/TiO_2/CNT$ ، حيث ان الازالة اللونية للتفاعل الضوئي لثنائي اوكسيد التيتانيوم هي (34%) ولايوجد فية اي نسبة امتزاز. اما المترابك المحضر للعيينة ($MWCNT_{cht1}$) حيث اظهرت نسبة الازالة اللونية الكلية (59.8%) حيث ان نسبة الازالة اللونية بواسطة الامتزاز (18.3%) ونسبة الازالة اللونية للتفاعل الضوئي (41.5%). والمترابك المحضر ($MWCNT_{cht2}$) حيث نسبة الازالة اللونية الكلية بنسبة (67.6%) حيث ان نسبة الامتزاز (22.1%) ونسبة الازالة اللونية للتفاعل الضوئي (45.5%). والمترابك المحضر ($MWCNT_{cht3}$) حيث يظهر نسبة الازالة اللونية الكلية (77%) حيث ان نسبة الازالة اللونية بواسطة الامتزاز (26.2%) ونسبة الازالة اللونية للتفاعل الضوئي (50.8%) ، وكذلك وضحت نسبة الازالة في المخطط (٣-٣٠).



شكل (٣-٢٩) نسبة الازالة لثنائي اوكسيد التيتانيوم مع المتراكبات القياسية MWCNT_{cht1} , MWCNT_{cht2} , MWCNT_{cht3} بوجود بيروكسيد الهيدروجين



شكل (٣-٣٠) مخطط لنسبة ازالة صبغة الثايمول الأزرق بواسطة UV/H₂O₂/TiO₂/CNT للمتراكبات القياسية المحضرة (MWCNT_{cht}) مع بيروكسيد الهيدروجين

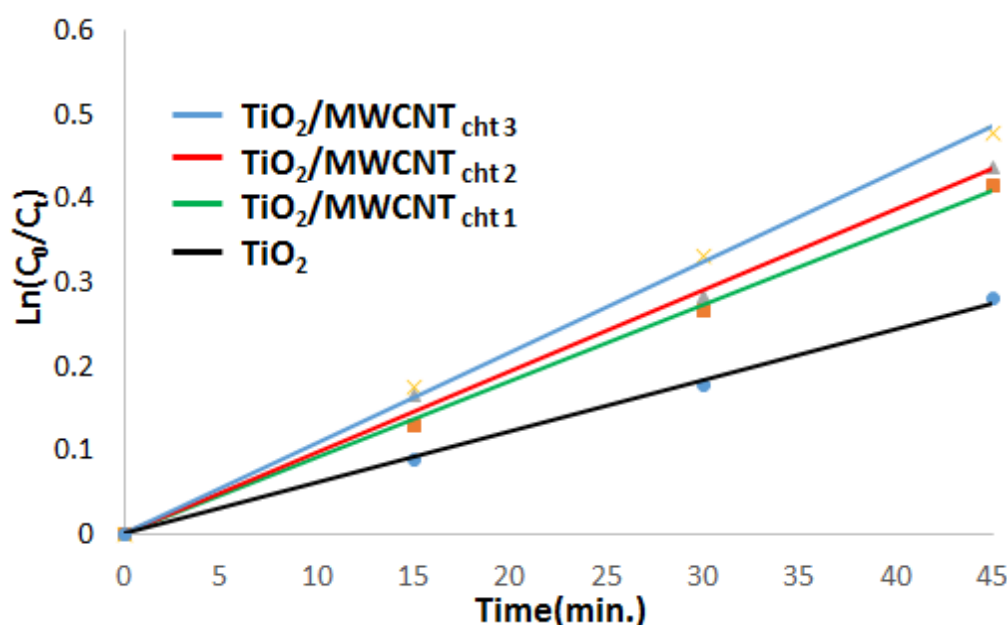
٣-٥-٢-١-١- الدراسة الحركية للمترابكات القياسية $\text{MWCNT}_{\text{cht}}$ بوجود بيروكسيد الهيدروجين

Kinetic study of the $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht}}$ with Hydrogen peroxide

النتائج التي تم ادراجها في الجدول (٣-١٩) ومثلت بيانيا في الشكل (٣-٣١) تمثل الدراسة الحركية لتفاعلات المرتبة الاولى للمترابكات القياسية $\text{MWCNT}_{\text{cht}}$ مع ثنائي اوكسيد التيتانيوم بوجود بيروكسيد الهيدروجين .

جدول (٣-١٩) التغير في $\text{Ln}(C_0/C_t)$ مع الزمن للمترابكات القياسية $\text{UV} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{TiO}_2/\text{CNT}_{\text{cht}}$ مع صبغة الثايمول الأزرق

Irradiation Time/ min.	$\text{Ln}(C_0/C_t)$			
	TiO_2	$\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht}1}$	$\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht}2}$	$\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht}3}$
0	0.000	0.000	0.000	0.000
15	0.086	0.129	0.164	0.174
30	0.173	0.267	0.282	0.332
45	0.277	0.424	0.436	0.477



شكل (٣-٣١) تمثيل النتائج وفق تفاعلات المرتبة الاولى لازالة لون صبغة الثايمول الأزرق باستخدام $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{CNT}_{\text{cht}}$

حيث ان تفاعل ازالة لون صبغة الثايمول الأزرق بواسطة المتراكبات القياسية $MWCNT_{cht1}$ و $MWCNT_{cht2}$ و $MWCNT_{cht3}$ هو تفاعل من المرتبة الاولى بوجود بيروكسيد الهيدروجين وكما موضح في الجدول (٣-٢٠).

جدول (٣-٢٠) قيم R^2 و k لتفاعلات الازالة اللونية لصبغة الثايمول الأزرق باستخدام ثاني اوكسيد التيتانيوم بوجود وعدم وجود $MWCNT_{cht}$ مع بيروكسيد الهيدروجين

Sample	first-order R^2	first-order $k \text{ min}^{-1}$
TiO_2	0.9943	0.0061
$TiO_2/MWCNT_{cht1}$	0.9989	0.0092
$TiO_2/MWCNT_{cht2}$	0.9950	0.0096
$TiO_2/MWCNT_{cht3}$	0.9977	0.0108

٣-٢-٥-٢- تأثير اضافة بيروكسيد الهيدروجين الى المتراكبات المحضرة من الانابيب النانوية عند 433,413 كلفن

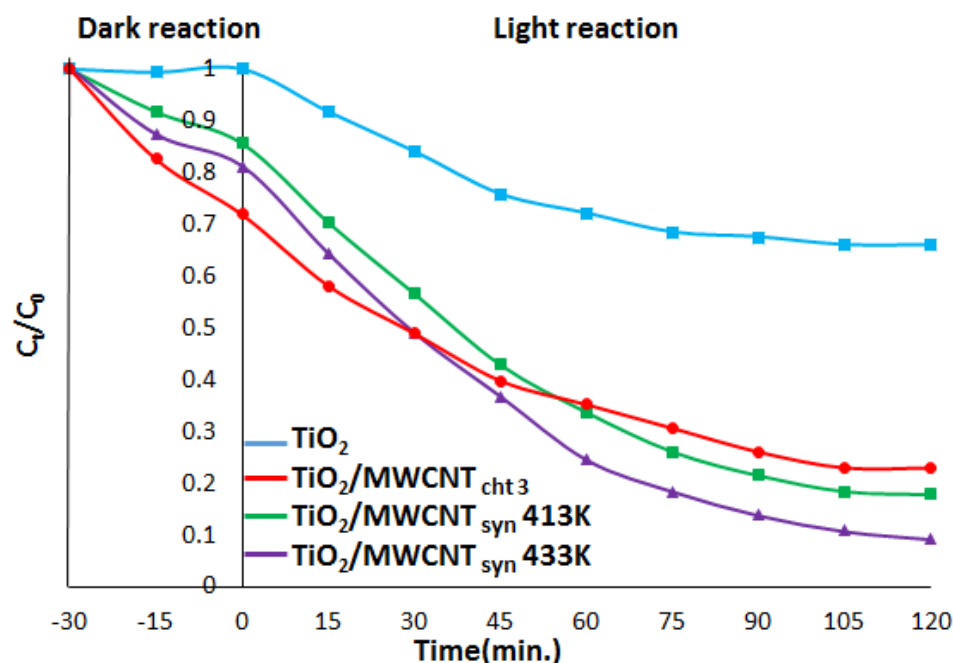
Effect of addition of hydrogen peroxide to binary compounds $TiO_2/MWCNT_{syn}$ at (413 , 433)K

اما دراسة تأثير نوعي الكربون النانوي الانبوبي CNT المحضر بدرجتين

$MWCNT_{syn413K}$, $MWCNT_{syn433K}$ مع اضافة $0.9 \mu m$ من بيروكسيد الهيدروجين ومقارنة مع نفسة بين المحمل من القياسي ($MWCNT_{cht3}$) وكذلك مع ثنائي اوكسيد التيتانيوم وقد درجت في الجدول (٣-٢١) ورسمت بيانيا في الشكل (٣-٣٢).

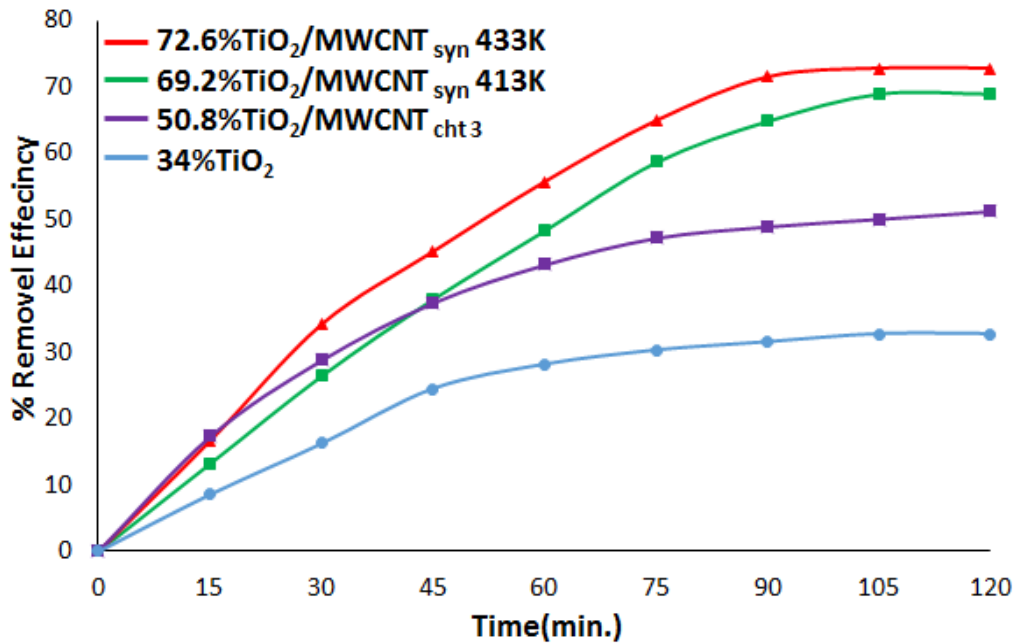
جدول (٣-٢١) تأثير التشعيع لثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO_2 Anataes) ، مع المتراكبات المحضرة من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدارن المصنعة MWCNTsyn 413K، MWCNTsyn433K والعينة القياسية MWCNT_{cht3} بوجود بيروكسيد الهيدروجين

Irradiation Time/min.	Thymol Blue + TiO_2	Thymol Blue TiO_2 / MWCNT syn.413K	Thymol Blue TiO_2 / MWCNT syn.433K	Thymol Blue TiO_2 / MWCNT _{cht3}
0	0.970	0.869	0.827	0.728
15	0.917	0.703	0.643	0.595
30	0.840	0.565	0.491	0.587
45	0.757	0.428	0.380	0.476
60	0.720	0.366	0.245	0.387
75	0.684	0.259	0.183	0.318
90	0.674	0.214	0.137	0.259
105	0.659	0.183	0.107	0.229
120	0.659	0.175	0.090	0.225

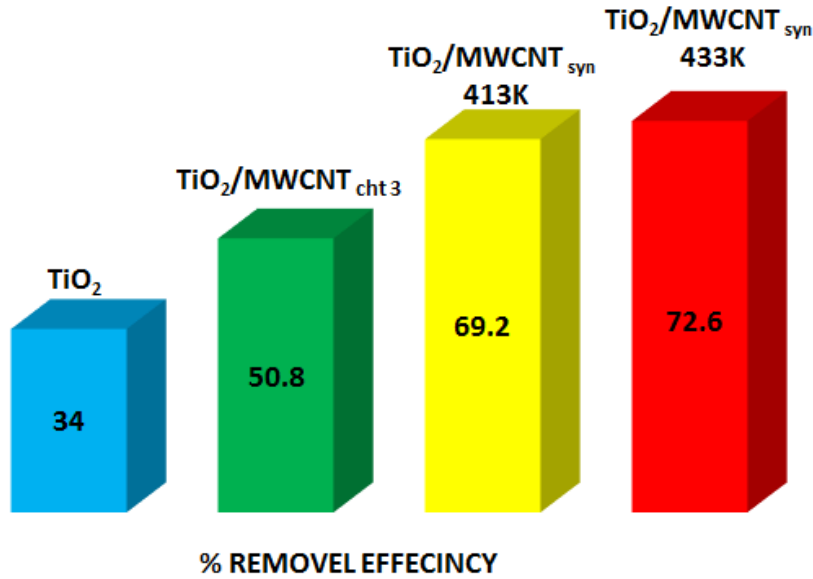


شكل (٣-٣٢) قيم (C_t/C_0) لتفاعلات الازالة اللونية لثنائي اوكسيد التيتانيوم والمحمل بالكربون النانوي الانبوبي المحضر عند درجة حرارة K (433 , 413) و MWCNT_{cht3} بوجود بيروكسيد الهيدروجين

نلاحظ من الشكل (٣-٣٣) ان نسبة الازالة اللونية للمترابكات المحضرة عند $MWCNT_{syn}413K$ و $MWCNT_{syn}433K$ والعينة القياسية ($MWCNT_{cht3}$) حيث ان المترابك المحضر من الانابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران $MWCNT_{syn}413K$ حيث كانت نسبة الازالة اللونية الكلية (82.2%) وكانت نسبة الازالة اللونية للامتزاز بنسبة (12.8%) ، ونسبة الازالة اللونية للتفاعل الضوئي (69.2%) . اما بالنسبة للمترابك المحضر من انابيب الكربون النانوية عند $MWCNT_{syn}433K$ حيث كانت نسبة الازالة اللونية الكلية (90%) وكانت نسبة الازالة اللونية بواسطة الامتزاز (17.4%) ونسبة الازالة اللونية للتفاعل الضوئي (72.6%). والمترابك المحضر بنسبة ($MWCNT_{cht3}$) حيث يظهر نسبة الازالة اللونية الكلية (77%) حيث ان نسبة الازالة اللونية بواسطة الامتزاز (26.2%) ونسبة الازالة اللونية للتفاعل الضوئي (50.8%)، وكما وضحت في الشكل (٣-٣٣) والمخطط (٣-٣٤).



شكل (٣-٣) نسبة ازالة صبغة الثايمول الأزرق مع المترابكات المحضرة من انابيب الكربون النانوية عند $MWCNT_{syn}413K$ و $MWCNT_{syn}433K$ والعينة القياسية $MWCNT_{cht3}$ بوجود بيروكسيد الهيدروجين



شكل (٣-٤) مخطط لنسبة ازالة صبغة الثايمول الأزرق بواسطة ثنائي اوكسيد التيتانيوم والمترابكات المصنعة من انابيب الكربون النانوية عند 413K و MWCNT_{syn} و MWCNT_{syn}433K والعينة القياسية MWCNT_{cht3} المحضرة بوجود بيروكسيد الهيدروجين

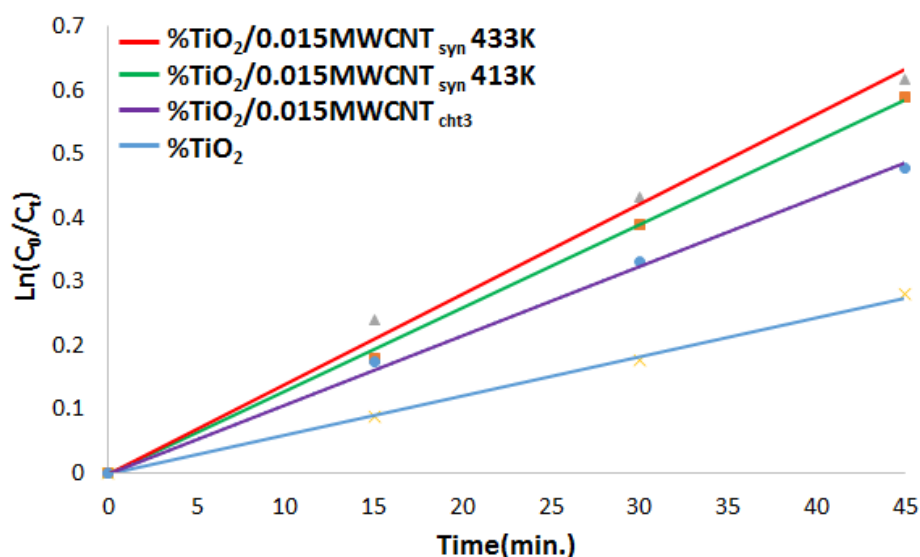
٣-٥-٢-١- الدراسة الحركية للمترابكات المحضرة من الانابيب النانوية عند 433,413 كلفن بوجود بيروكسيد الهيدروجين

Kinetic study of the TiO₂/MWCNT_{syn} at (413 , 433)K

فعالية (UV / H₂O₂ / TiO₂/CNT) ومن خلال الدراسة الحركية المقارنة تم ادراج نتائجها بالنسبة للمرتبة الاولى في الجدول رقم (٣-٢٢) ورسمت بيانيا في الشكل (٣-٣٥) ومنها تم ايجاد قيم (k) ثابت السرعة وقيم (R²) في الجدول (٣-٢٣).

جدول (٣-٢٢) التغير في $\ln(C_0/C_t)$ مع وقت التشعيع للمتراكبات المحضرة من انابيب الكربون النانوية عند $413K$ و $MWCNT_{syn}$ و $MWCNT_{syn}433K$ والعينة القياسية $MWCNT_{cht3}$ و TiO_2 مع صبغة الثايمول الأزرق بوجود بيروكسيد الهيدروجين

Irradiation Time/min.	$\ln(C_0/C_t)$			
	TiO_2	$TiO_2/MWCNT_{syn}$ at 431K	$TiO_2/MWCNT_{syn}$ at 433K	$TiO_2/MWCNT_{cht3}$
0	0.000	0.000	0.000	0.000
15	0.086	0.189	0.240	0.174
30	0.173	0.377	0.431	0.332
45	0.277	0.529	0.616	0.477



شكل (٣-٣٥) التغير في $\ln(C_0/C_t)$ مع وقت التشعيع لـ TiO_2 والمتراكبات المحضرة من انابيب الكربون النانوية عند $413K$ و $MWCNT_{syn}$ و $MWCNT_{syn}433K$ والعينة القياسية $MWCNT_{cht3}$ مع صبغة الثايمول الأزرق بوجود بيروكسيد الهيدروجين

حيث ان تفاعل الازالة اللونية للمتراكبات المحضرة من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران عند درجة حرارة عند $413K$ و $MWCNT_{syn}$ و $MWCNT_{syn}433K$ لصبغة الثايمول الأزرق بوجود بيروكسيد الهيدروجين هو تفاعل من المرتبة الاولى كما موضح في الجدول (٣-٢٢) الاتي :

جدول (٣-٢٣) تفاعل الازالة اللونية لصبغة الثايمول الأزرق تفاعل من المرتبة الاولى باستخدام المتراكبات المحضرة من انابيب الكربون النانوية عند درجة حرارة عند 413K و $\text{MWCNT}_{\text{syn}}$ و 433K و TiO_2 بوجود بيروكسيد الهيدروجين

Sample	first-order R^2	first-order $k \text{ min}^{-1}$
TiO_2	0.9982	0.0061
$\text{TiO}_2/0.015\text{MWCNT}_{\text{syn}} 413\text{K}$	0.9969	0.0130
$\text{TiO}_2/0.015\text{MWCNT}_{\text{syn}} 433\text{K}$	0.9942	0.0141
$\text{TiO}_2/0.015\text{MWCNT}_{\text{cht}}$	0.9987	0.0108

الجدول (٣-٢٤) يبين مقارنة ثابت سرعة التفاعل للـ TiO_2 الغير محمل وكذلك المحمل على الكربون النانوي الانبوبي CNT القياسي والمحضر عند الدرجتين الحراريتين عند $\text{MWCNT}_{\text{syn}} 413\text{K}$ و $\text{MWCNT}_{\text{syn}} 433\text{K}$ وفي كلا الحالتين بوجود بيروكسيد الهيدروجين $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{CNT}$ وبدون وجود بيروكسيد الهيدروجين UV/TiO_2 و $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{CNT}$ اما الجدول (٣-٢٥) فيمثل خلاصة للازالة اللونية بوجود وعدم وجود بيروكسيد الهيدروجين .

جدول (٣-٢٤) ثابت سرعة التفاعل لثنائي اوكسيد التيتانيوم و للمتراكبات القياسية ($\text{MWCNT}_{\text{cht}}$) والمتراكبات المحضرة من الانابيب النانوية الكربونية عند درجة حرارة و K (433 413) بوجود وعدم وجود بيروكسيد الهيدروجين

Sample	$k \text{ min}^{-1}$ Without H_2O_2	$k \text{ min}^{-1}$ Within H_2O_2
TiO_2	0.0021	0.0061
$\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht1}}$	0.0038	0.0092
$\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht2}}$	0.0049	0.0096
$\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht3}}$	0.0071	0.0108
$\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{syn}} \text{ at } 413 \text{ K}$	0.0028	0.0130
$\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{syn}} \text{ at } 433 \text{ K}$	0.0032	0.0141

جدول (٣-٢٥) نسبة الازالة لثنائي اوكسيد التيتانيوم و للمتراكبات القياسية ($\text{MWCNT}_{\text{cht}}$) والمتراكبات المحضرة من الانابيب النانوية الكربونية عند $\text{MWCNT}_{\text{syn}} 413\text{K}$ و $\text{MWCNT}_{\text{syn}} 433\text{K}$ بوجود وعدم وجود بيروكسيد الهيدروجين

Sample	Removal ratio Without H_2O_2	Removal ratio Within H_2O_2	Amount of increase
TiO_2	19%	34%	15%
$\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht1}}$	32%	41.5%	9.5%
$\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht2}}$	38%	46.6%	8.6%
$\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht3}}$	44%	50.8%	6.8%
$\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{syn}} 413\text{ K}$	22%	69.2%	47.2%
$\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{syn}} 433\text{ K}$	28%	72.6%	44.6%

الجدول (٣-٢٥) يوضح ان نسبة الازالة اللونية لثنائي اوكسيد التيتانيوم لوحدة وبعد تحميله على CNT القياسي والمحضر بوجود وعدم وجود بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 والذي يبين زيادة في الفعالية عند وجود H_2O_2 مقارنة مع انعدام تواجد H_2O_2 .

هنا يجب الاشارة الى ان وجود H_2O_2 يعزز الفعالية لكن نسبة التعزيز انخفضت من 15% لاوكسيد التيتانيوم لوحدة الى ان وصلت الى 6.8% نسبة التعزيز اي ان نسبة التعزيز انخفضت مع زيادة نسبة MWCNT المضاف .

اما في حالة انابيب الكربون النانوية المحضرة فلقد بيت زيادة تعزيز الى 47.2% مع ($\text{MWCNT}_{\text{syn}} 413\text{K}$) والى 44% مع ($\text{MWCNT}_{\text{syn}} 433\text{K}$).

٣-٦- تحويل الصبغة الى عناصر صديقة للبيئة Mineralization

الجزء الاخير لهذا التفاعل يتضمن محاولة لتحويل الصبغة العضوية الى مكونات صديقة للبيئة وهي ثنائي اوكسيد الكربون والماء وهو ما يحصل في عملية Mineralization [150]. وكانت النتائج التي تم الحصول عليها في الجدول (٣-٢٦) وتمثل تحول الصبغة الى CO_2 و H_2O بمرور فترة زمنية لكل من ثنائي اوكسيد التيتانيوم والمترابكات القياسية $\text{MWCNT}_{\text{cht}}$ والمترابكات المحضرة من الانبوب النانوي الكربوني عند $\text{MWCNT}_{\text{syn}}413\text{K}$, $\text{MWCNT}_{\text{syn}}433\text{K}$ بوجود وعدم وجود بيروكسيد الهيدروجين .

جدول (٣-٢٦) تحول الصبغة الى CO_2 و H_2O لثنائي اوكسيد التيتانيوم و للمترابكات القياسية ($\text{MWCNT}_{\text{cht}}$) والمترابكات المحضرة من الانابيب النانوية الكربونية عند $\text{MWCNT}_{\text{syn}}413\text{K}$ و $\text{MWCNT}_{\text{syn}}433\text{K}$ بوجود وعدم وجود بيروكسيد الهيدروجين

الخاصية	الزمن الكلي لضهور العكرة (ساعة)	العينة
لم يحصل تعكر للمحلول	24	TiO_2
لم يحصل تعكر للمحلول	24	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
يحصل تعكر	16	$\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{CNT}_{\text{cht}}$
يحصل تعكر	12	$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{CNT}_{\text{cht}}$
يحصل تعكر	18	$\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{CNT}_{\text{syn}}413$
يحصل تعكر	7	$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{CNT}_{\text{syn}}413$
يحصل تعكر	18	$\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{CNT}_{\text{syn}}433$
يحصل تعكر	7	$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{CNT}_{\text{syn}}433$

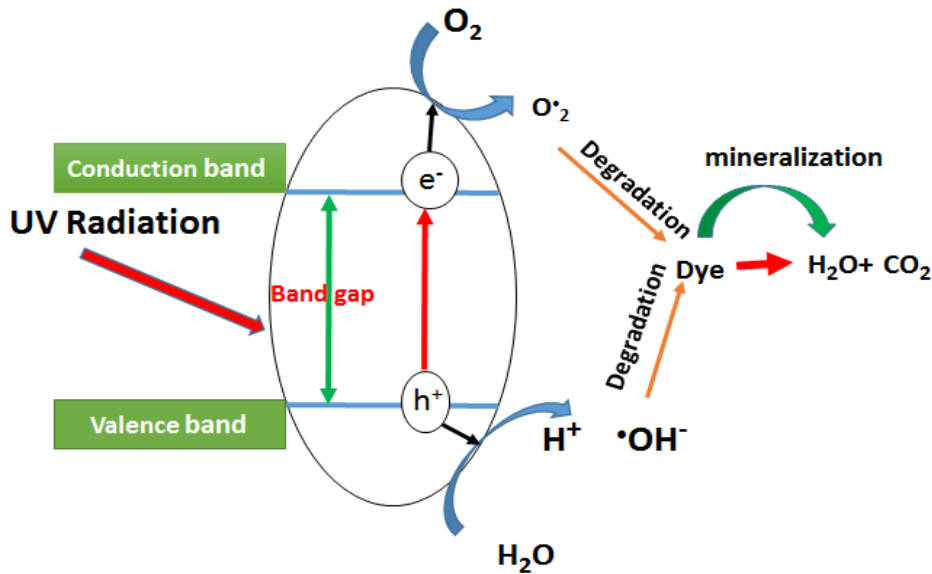
Mechanism of the Photocatalytic

٧-٣- ميكانيكية التحفيز الضوئي

١-٧-٣- ميكانيكية التحفيز الضوئي لـ TiO_2 والمترابك القياسي $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht}}$

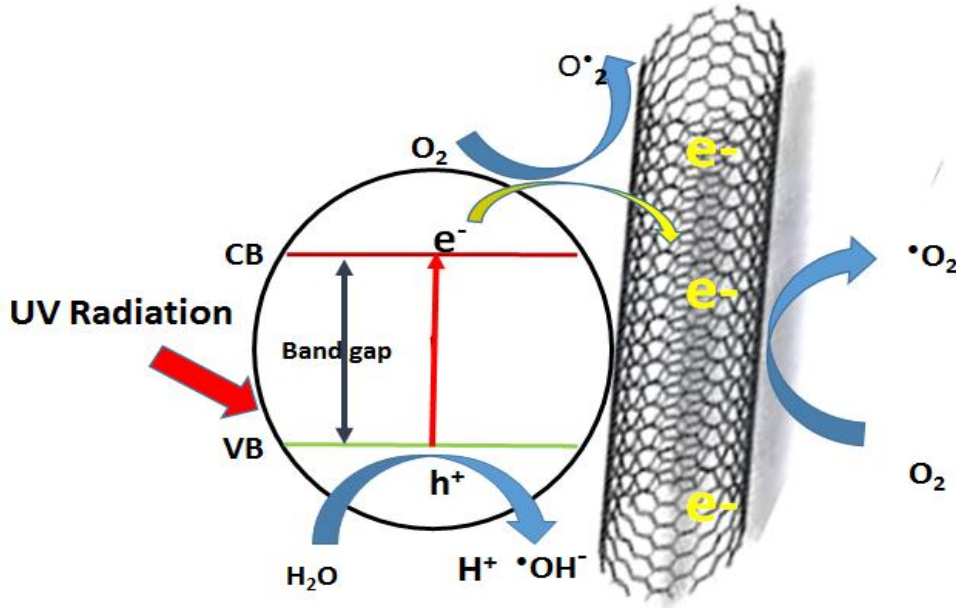
Mechanism of the Photocatalytic to TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht}}$

عندما يشع TiO_2 بواسطة الأشعة فوق البنفسجية ، تكون هذه الأشعة مساوية أو أعلى من الحزمة الطاقة لـ TiO_2 والتي تساوي 3.2 eV ، فإن الإلكترونات تنتقل من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل. مما يؤدي إلى تشكيل فجوات موجبة الشحنة (hole) ويرمز لها h^+ في حزم التكافؤ وشحنة سالبة في حزم التوصيل e^- ، كانت حالة الموقعين النشطين h^+ / e^- في حالات غياب MWNTs هي أن e^-/h^+ سوف يعاد توحيدها بسرعة بينما تفقد معظم المواقع التي قد تتفاعل كيميائياً [118]. يمكن لهذه h^+ في حزم التكافؤ أكسدة جزيئات الماء لتوليد جذور الهيدروكسيل وهي قوة مؤكسدة قوية مسؤولة عن تحلل الملوثات. تتفاعل إلكترونات حزم التوصيل مع أنواع الأكسجين المذاب. و تتفاعل هذه الجذور الاوكسجينية مع المادة العضوية الموجودة في الأصباغ. إذا كان الأكسجين موجوداً عند حدوث هذه العملية ، فإن الجذور الوسيطة في المركبات العضوية جنباً إلى جنب مع جزيئات الأكسجين يمكن أن تعاني من تفاعلات سلسلة متسلسلة وتستهلك الأكسجين في بعض الحالات [151]. في مثل هذه الحالة ، تتحلل المادة العضوية في نهاية المطاف لتصبح ثاني أكسيد الكربون والماء ، كما موضح في الشكل (٣-٣٦) .



شكل (٣-٣٦) ميكانيكية التحفيز الضوئي لثنائي اوكسيد التيتانيوم

ويعاني ثنائي اوكسيد التيتانيوم من كفاءة منخفضة ، بسبب إعادة الترتيب السريع e^-/h^+ ، ولكن يمكن التغلب عليها بدمجها مع MWCNTs، تعتبر MWCNTs بشكل عام مواد دعم جيدة حيث ان حزم التوصيل لـ MWNTs التي هي 0.5 eV، وبالتالي عندما تحمل TiO_2 على اسطح MWNTs ، سوف يتم نقل الإلكترونات المثارة في حزم التوصيل من TiO_2 إلى أسطح الأنابيب النانوية الكربونية MWCNT التي تسمح بفصلها ، تتحرك الإلكترونات من حزمة التوصيل في ثنائي اوكسيد التيتانيوم باتجاه سطح الأنابيب النانوية الكربونية ، تعمل الأنابيب النانوية الكربونية كمساعد الكترولونات فعالة للغاية بسبب قدرتها الكهربائية العالية على التوصيل وقدرة تخزين إلكترونات عالية، وستعمل على منع أو على الأقل تقليل عملية رجوع الإلكترون، العملية الأخيرة سوف تؤدي إلى زيادة في تشكل $OH^\bullet$ بتركيز عالية وفي الوقت نفسه سوف تتفاعل الإلكترونات المثارة مع غاز O_2 لتشكيل ($superoxide\ O_2^{\bullet-}$) هذه الخطوة ستزيد من معدل تحلل المواد العضوية إلى ثاني أكسيد الكربون والماء كما موضح في الشكل (٣٧-٣) ميكانيكية التحفيز الضوئي للمتراب TiO₂/MWCNT [152].

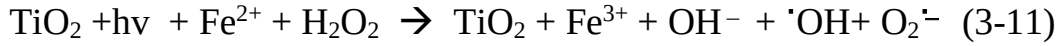
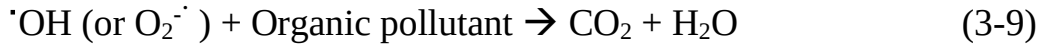
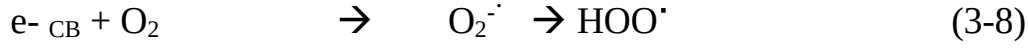
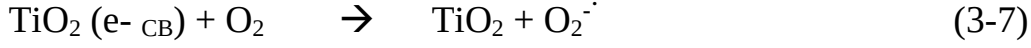
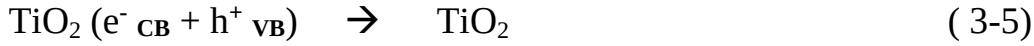
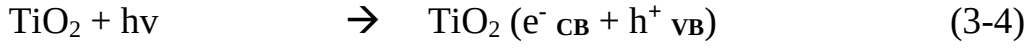


شكل (٣٧-٣) يوضح ميكانيكية التحفيز الضوئي للمتراب TiO₂/MWCNT

٣-٧-٢- ميكانيكية التحفيز الضوئي للمترابك $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{syn}}$

Mechanism of the Photocatalytic to $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{syn}}$

ان ماحصل من ميكانيكية في الجزء السابق من $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{\text{cht}}$ يحصل مع $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{\text{syn}}$ مع وجود اختلاف في طبيعة التراكيب الانبوبية في التفاصيل السابقة وهو ما يسبب التباين في الكفاءة للتفاعلات المبينة . اما في حالة وجود H_2O_2 للتفاعل $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{CNT}_{\text{syn}}$ فانه نلاحظ ان المترابكات المحضرة من انابيب الكربون النانوية عند درجة حرارة $(433,413)\text{K}$ تظهر اعلى نسبة من ازالة صبغة الثايمول الأزرق وهذا السبب يعود لتفاعل فنتون Fenton reaction وهو يحدث في درجات الحرارة الاعتيادية والذي يستخدم تحلل بيروكسيد الهيدروجين المحفز بواسطة أيونات الحديد لتوليد جذور الهيدروكسيل [153]. حيث ان اكاسيد الحديد الموجودة في العينة هي الناتجة من استخدامها كسطح ساند لتفاعل الترسيب ، أثناء تفاعل فنتون ، يتم إنتاج جذور الهيدروكسيل وسوف تتفاعل مع الملوثات ، وتتحلل وتتأكسد الجزيئات العضوية، بيروكسيد الهيدروجين ، الذي يتحلل بسهولة في الماء ، حيث يسهل إزالته من الماء ، مما يجعل Fe^{+2} المعدن الأكثر استخداماً لتطبيق تفاعلات فنتون [154]. بالإضافة إلى ذلك ، تولد تفاعلات فنتون منتجات ثانوية أقل ضرراً ، تتمتع عملية فنتون ببعض المزايا البارزة مقارنة بطرق المعالجة الكيميائية الأخرى بما في ذلك الكفاءة العالية والبساطة في التشغيل والقدرة على معالجة مجموعة واسعة من المواد [155]. حيث يحدث انتقال الكترون بين بيروكسيد الهيدروجين و Fe^{+3} الذي يتأكسد فيه الحديد Fe^{+2} الى Fe^{+3} في فترة تتراوح من بضع ثواني الى دقائق ، اذا كان هناك فائض من بيروكسيد الهيدروجين يتفاعل مع Fe^{+3} لتشكيل المزيد من جذور الهيدروكسيل و Fe^{+2} . علاوة على ذلك ، تعد الكميات الكبيرة من Fe و H_2O_2 ضرورية للحفاظ على نشاط النظام وكذلك تعمل على زيادة تحلل الملوثات العضوية [156]. وكما موضح في المعادلات التالية:



كما مبين من هذه المعادلات فان وجود املاح الحديد(II) مع البيروكسيد رجحت حصول تفاعل فنتون الذي زاد من قوة المتراكب المكون من TiO_2 والمحمل على انابيب الكربون المحضرة والمجربة عند درجة حرارة $(433,413)\text{K}$ وهو ما جعله قادر على تحويل الصبغة الى CO_2 و H_2O والذي لوحظ من خلال امرار الغازات من سطح التفاعل الى محلول هيدروكسيد الكالسيوم والذي سبب حصول عكرة المحلول الناتجة من تفاعل CO_2 مع Ca(OH)_2 كما في المعادلة :



وهنا كان فعل المحضر بدرجة 433 كلفن اكثر احتمالية ان تكون نسبة الحديد فية اكثر مما يجعل عملية تكوين الجذور الحرة $\text{OH}^{\cdot}$ و $\text{O}_2^{\cdot-}$ (السوبر اوكسايد) اكثر للحد الذي يجعل كفائته أعلى من 413 كلفن الى حد ما.

Conclusion

٣-٨- الاستنتاج

كانت نقطة الانطلاق لهذا العمل هي كيفية تصنيع أنابيب الكربون النانوي وادخالها في تحضير متراكبات ثنائية لتعزيز قدرات ثاني اوكسيد التيتانيوم في تفاعل التحفيز الضوئي بعد تعزيز الخاصية الامتزازية للمتراكبات المحضرة، يمكن تلخيص الاستنتاج الرئيسي على النحو التالي:

- ١- حضرت انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران من الفحم باستخدام طريقة الترسيب الكيميائي للهب وبدرجات حرارية مختلفة K(393 , 413 , 433 , 463).
- ٢- تم تنقيتها وتشخيصها بتقنية حيود الاشعة السينية و مطيافية رامان و المجهر الالكتروني الماسح والتي بينت ان اقطار انابيب الكربون كانت مرتبة كما يلي :

(26 nm , 55 nm , 40 nm , 31 nm).

اما اطوال الانابيب فكانت كما مبين ادناه :

(2 μm , 1.6 μm , 1 μm , 0.5 μm)

حيث اعطت المعدل في الطول :

(22.33 – 31.26 , 24.56 – 103 , 28.3 – 63.98 , 15.36 – 55.15)nm

وعلى التوالي .

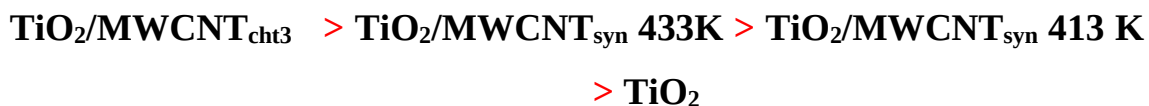
- ٣- يمكن استخدام مصادر الكربون المستخدمة في هذا العمل ، الفحم ، كمصادر جيدة لإنتاج أنابيب الكربون النانوية.

- ٤- من خلال تشخيص انابيب الكربون النانوية المحضرة نجح المفاعل المصنع محليا في تحضير هذه الانابيب .

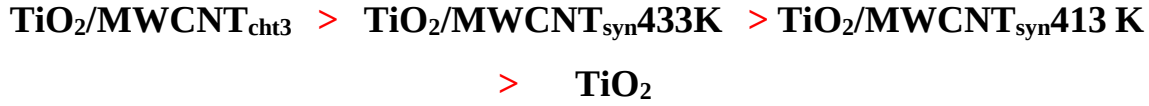
- ٥- يُظهر نمط XRD لأنابيب الكربون النانوية CNT المحضرة القمم المميزة التي تمثل المؤشر الأول لهوية التركيب الأنوبي لخزات الكربون في 43° , 25.9° = 2θ .

- ٦- يعطي التحليل الطيفي لمطيافية رامان لأنابيب الكربون النانوية CNT المحضرة المؤشر الثاني للأنابيب النانوية الكربونية التي تظهر قمم D و G.

- ٧- امتزاز صبغة الشايومول الأزرق مع ثنائي اوكسيد التيتانيوم والمتراكبات القياسية MWCNT_{cht} والمتراكبات المصنعة عند درجة حرارة K(433, 413) هي:



٨- تفاعلات التحفيز الضوئي لازالة صبغة الثايمول الأزرق بواسطة ثنائي اوكسيد التيتانيوم والمتراكبات القياسية والمحضرة حيث تظهر نسبة الازالة بعدم وجود بيروكسيد الهيدروجين كالاتي :



٩- تفاعلات التحفيز الضوئي لازالة صبغة الثايمول الأزرق بواسطة ثنائي اوكسيد التيتانيوم والمتراكبات القياسية والمحضرة بوجود بيروكسيد الهيدروجين هي كالاتي:



٣-٩- التوصيات

- ١- تحضير انابيب الكربون النانوية من انواع مختلفة للفحم المحلي وكذلك مصادر صلبة اخرى كالخشب
- ٢- تحضير انابيب الكربون النانوية في درجات حرارية اعلى من المستخدمة في الدراسة مع ادخال نسب مختلفة من غاز النتروجين
- ٣- ادخال عوامل ترسيب مختلفة على سطح الترسيب ليكون مع النقطتين الاولى والثانية ظروف مثلى للحصول على اكبر كمية وافضل نوعية من التراكيب المحضرة
- ٤- دراسة امكانية تحضير الكرافيت من نفس المصادر والمفاعل المستخدم بعد ادخال التحويلات اللازمة لذلك .
- ٥- ادخال التراكيب الكربونية المحظرة في تطبيقات متعددة مثل تحضير متراكبات ثنائية وثلاثية يمكن استخدامها لازالة ملوثات اخرى غير المستخدمة في الدراسة و الخلايا الشمسية و بطاريات الخزن

المصادر

REFERENCES

Reference

1. S. Nasir, M. Hussein. Z, Zainal and N, Yusof. "Carbon- based nanomaterials/allotropes: A glimpse of their synthesis, properties and some applications." *Materials*, vol. 11 no. 2, pp. 295-319, 2018.
2. G. J. Muhammed, F. H. Abdulrazzak, and F. H. Hussein. "Synthesis of multi-walled carbon nanotube by using ethanol as a carbon source." *Chem Sci J* 5. Vol. 6, pp.106-109, 2015.
3. H. B. Abdullah, I. Ramli, I. Ismail, and N. A. Yusof. "Hydrocarbon Sources for the Carbon Nanotubes Production by Chemical Vapour Deposition: A Review." *Pertanika Journal of Science & Technology*, vol .25 no. 2, pp379-396, 2017.
4. Q. Yuan, Cheng-Te Lin, and K. W.A. Chee. "All-carbon devices based on sp²-on-sp³ configuration." *APL Materials*, vol. 7, no. 3, 2019.
5. A. L. Hemasa, N. Naumovski, W. Maher, and A. Ghanem. "Application of carbon nanotubes in chiral and achiral separations of pharmaceuticals, biologics and chemicals." *Nanomaterials*, vol. 7, no. 7, pp. 186-218, 2017.
6. F. H. Hussein, F. H. Abdulrazzak, and A. F. Alkaim. "Synthesis, Characterization and General Properties of Carbon Nanotubes." *Nanomaterials: Biomedical, Environmental, and Engineering Applications*, 2018.
7. S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-Nm Diameter," *Nature*, vol. 363, pp. 603-605, 1993.
8. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai. "Nanotube molecular wires as chemical sensors." *Science*, vol. 287, no. 5453, pp. 622-625, 2000.
9. S. Fang, L. Shen, H. Zheng, and X. Zhang. "Ge–graphene–carbon nanotube composite anode for high performance lithium-ion batteries." *Journal of Materials Chemistry A*, vol 3, no.4, pp.1498-1305, 2015.
10. F. V. Ferreira, W. Franceschi, B. R.C. Menezes, A. F. Biagioni, A. R. Coutinho, and L. S. Cividanes. "Synthesis, Characterization, and Applications of Carbon Nanotubes." In *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*, Elsevier, pp. 1-45, 2019.
11. G. Rahman, Z. Najaf, A. Mehmood, S. Bilal, A.A. Shah, S.A. Mian, and G. Ali. "An Overview of the Recent Progress in the Synthesis and Applications of Carbon Nanotubes." *Journal of carbon Research, MDPI*, vol.5, no.1, pp. 3-31, 2019.

12. D. Mahajan. "Carbon Nanotubes: A Review on Synthesis, Electrical and Mechanical Properties and Applications." *Asian Journal of Applied Science and Technology*, vol. 1, no. 7, pp. 15-29, 2017.
13. H. Chu, W. Han, F. Ren, L. Xiang, Y. Wei, and C. Zhang. "Flame synthesis of carbon nanotubes on different substrates in methane diffusion flames." *ES Energy Environ*, vol. 2, pp 73-81, 2018.
14. J. F. Barrenechea, F. J. Luque, D. Millward, L. Ortega, O. Beyssac, and M. Rodas. "Graphite morphologies from the Borrowdale deposit (NW England, UK): Raman and SIMS data." *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol.158, no. 1, pp. 37-51, 2009.
15. A. S. Milev, N. H. Tran, G.S. Kamali Kannangara, and M. A. Wilson. "Unoccupied electronic structure of ball-milled graphite." *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 25, pp. 6685-6691, 2010.
16. E. Pop, V. Varshney, and A. K. Roy. "Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications." *MRS bulletin*, vol. 37, no. 12, pp 1273-1281, 2012.
17. R. Singh, S. Sadeghi, and B. Shabani. "Thermal Conductivity Enhancement of Phase Change Materials for Low-Temperature Thermal Energy Storage Applications." *Energies*, vol. 12, no.1, pp. 75-95, 2019.
18. X. Yu, and L. Qiang. "Preparation for graphite materials and study on electrochemical degradation of phenol by graphite cathodes." *Advances in Materials Physics and Chemistry*, vol. 2, no. 02, pp. 63-68, 2012.
19. H. W. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, and U. Hofmann. "Das adsorptionsverhalten sehr dünner kohlenstoff-folien." *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 316, no. 3-4, pp.119-127, 1962.
20. X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey, and H. Zhang. "Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications." *small*, vol. 7, no. 14, pp. 1876-1902, 2011.
21. Wallace, Philip Richard. "The band theory of graphite." *Physical Review*, vol. 71, no. 9, pp. 622-649, 1947.
22. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Supporting material for Science, vol. 306, pp. 666-669, 2004.
23. Bianco, Alberto, H. M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R. H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani et al. "All in the graphene family—a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials." Vol. 65, pp. 1-6, 2013.

24. Y. Jyoti. "Fullerene: Properties, Synthesis and Application." *Research & Reviews: Journal of Physics*, vol. 6, no. 3, pp. 1- 6, 2018.
25. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and Richard E. Smalley. "C60: Buckminsterfullerene." *Nature*, vol. 318, no. 6042, pp. 162-164, 1985.
26. H. S. Lin, and Y. Matsuo. "Functionalization of [60] fullerene through fullerene cation intermediates." *Chemical Communications*, vol. 54, no. 80, pp. 11244-11259, 2018.
27. R. J. Yeo. "Overview of Amorphous Carbon Films." In *Ultrathin Carbon-Based Overcoats for Extremely High Density Magnetic Recording*, pp. 29-37. Springer, Singapore, 2017.
28. J. Robertson. "Amorphous carbon." *Advances in Physics*, vol. 35, no. 4, pp. 317-374, 1986.
29. J. Zhu, F. Li, G. Liu, D. Liu, Q. Li, and E. Kan. "Synthesis of Amorphous Carbon Film in Ethanol Inverse Diffusion Flames." *Nanomaterials*, vol. 8, no. 9, pp. 656-674, 2018.
30. Robertson, John. "Diamond-like amorphous carbon." *Materials science and engineering: R: Reports*, vol. 37, no. 4-6, pp. 129-281, 2002.
31. M. Zhang, Z. J. Li, J. Zhao, L. Gong, A. L. Meng, X. L. Liu, X. Y. Fan, and X. L. Qi. "Amorphous carbon coating for improving the field emission performance of SiC nanowire cores." *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, no. 3, pp. 658-663, 2015.
32. S. Nißen, J. Heeg, M. Wienecke, D. Behrend, M. Warkentin, K. Rokosz, S. Gaiaschi, and P. Chapon. "Surface Characterization and Copper Release of aC: H: Cu Coatings for Medical Applications." *Coatings*, vol. 9, no. 2, pp. 119-138, 2019.
33. E. N. Ganesh. "Single walled and multi walled carbon nanotube structure, synthesis and applications." *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*, vol. 2, no. 4, pp. 311-320, 2013.
34. X. Wang, Q. Li, J. Xie, Z. Jin, J. Wang, Yan Li, K. Jiang, and Shoushan Fan. "Fabrication of ultralong and electrically uniform single-walled carbon nanotubes on clean substrates." *Nano letters*, vol. 9, no. 9, pp. 3137-3141, 2009.
35. A. Lekawa-Raus, J. Patmore, L. Kurzepa, J. Bulmer, and K. Koziol. "Electrical properties of carbon nanotube based fibers and their future use in electrical wiring." *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 24, pp. 3661-3682, 2014.

36. K. E. Moore, D. D. Tune, and B. S. Flavel. "Double-walled carbon nanotube processing." *Advanced Materials*, vol. 27, no. 20, pp. 3105-3137, 2015.
37. Y. Hou, J. Tang, H. Zhang, C. Qian, Y. Feng, and J. Liu. "Functionalized few-walled carbon nanotubes for mechanical reinforcement of polymeric composites." *ACS nano*, vol. 3, no. 5, pp. 1057-1062, 2009.
38. C. T. White and J. W. Mintmire. "Fundamental properties of single-wall carbon nanotubes". *J. Phys. Chem.*, vol. 109, pp. 52-65, 2005.
39. H. Khani, and O. Moradi. "Influence of surface oxidation on the morphological and crystallographic structure of multi-walled carbon nanotubes via different oxidants." *Journal of Nanostructure in Chemistry*, vol. 3, no. 1, pp. 73-81, 2013.
40. T. Al Mgheer, and F. H. Abdulrazzak. "Oxidation of multi-walled carbon nanotubes in acidic and basic Piranha mixture." *Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 2, no. 4, pp. 155-158, 2016.
41. E. Singh, R. Srivastava, U. Kumar, and A. Katheria. "Carbon Nanotube: A Review on Introduction, Fabrication Techniques and Optical Applications." *Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 4, no. 4, pp. 120-126, 2017.
42. M. M. A. Rafique, and J. Iqbal. "Production of carbon nanotubes by different routes-a review." *Journal of encapsulation and adsorption sciences*, vol. 1, no. 02, pp. 29-34, 2011.
43. Kalpna, Varshney. "Carbon nanotubes: a review on synthesis, properties and applications." *International Journal of Engineering Research*, vol. 2, no. 4, pp. 660-677, 2014.
44. K. Varshney. "Carbon nanotubes: a review on synthesis, properties and applications." *International Journal of Engineering Research*, vol. 2, no. 4, pp. 660-677, 2014.
45. M. Kumar. "Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism, Carbon Nanotubes-Synthesis, Characterization, Applications," InTech, pp. 147-170, 2011.
46. F. H. Abdulrazzak, A. M. Abbas, and F. H. Hussein. " Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes from Iraqi Natural Gas/CO Mixture by Catalytic Flame Fragments Deposition Method." *Asian Journal of Chemistry*, vol. 31, no. 1, pp. 247-250, 2019.
47. M. T. Zainal, M. F. M. Yasin, and M. Abdul Wahid. "Optimizing flame synthesis of carbon nanotubes: experimental and modelling perspectives." *Jurnal Teknologi*, vol. 78, no. 8-4, pp. 133-145, 2016.

48. J. Chen and X. Gao. "Recent Advances in the Flame Synthesis of Carbon Nanotubes." *American Journal of Materials Synthesis and Processing* 2, no. 6 (2017): 71..
49. L. Yuan, K. Saito, W. Hu, and Z. Chen. "Ethylene flame synthesis of well-aligned multi-walled carbon nanotubes." *Chemical physics letters*, vol. 346, no. 1-2, pp. 23-28, 2001.
50. W. Merchan-Merchan, Wilson, A. V. Saveliev, L. Kennedy, and W. C. Jimenez. "Combustion synthesis of carbon nanotubes and related nanostructures." *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, no. 6, pp. 696-727, 2010.
51. R. Kaur, P. Vatta, and M. Kaur. "Carbon Nanotubes: A Review Article." *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology (IJRASET)*, Vol. 6, 2018.
52. B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Sen, and C. N. R. Rao. "Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures." *Chemical Physics Letters*, vol. 293, no. 1-2, pp.47-52. 1998.
53. Y. Yan, J. Miao, Z. Yang, F. X. Xiao, H. B. Yang, B. Liu, and Y. Yang. "Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications." *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 10, pp. 3295-3346, 2015.
54. L. Yuan, K. Saito, W. Hu, and Z. Chen. "Ethylene flame synthesis of well-aligned multi-walled carbon nanotubes." *Chemical physics letters*, vol. 346, no. 1-2, pp. 23-28, 2001.
55. M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley. "Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 19, no. 4, pp. 1800-1805, 2001.
56. J. O. Alves, C. Zhuo, Y. A. Levendis, and J. A. S. Tenório. "Microstructural analysis of carbon nanomaterials produced from pyrolysis/combustion of styrene-butadiene-rubber (SBR)." *Materials Research*, vol. 14, no. 4, pp. 499-504, 2011.
57. J. Qiu, G. Chen, Z. Li, and Z. Zhao. "Preparation of double-walled carbon nanotubes from fullerene waste soot by arc-discharge." *Carbon*, vol. 48, no. 4, pp. 1312-1315, 2010.
58. M. Aksak, S. Kir, and Y. Selamet. "Effect of the growth temperature on carbon nanotubes grown by thermal chemical vapor deposition method." *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 1, no.3. pp. 281-284, 2009.

59. R. M. Silva, A. Pucci, C. Marichy, D. Mata, M. C. Ferro, R. F. Silva, and N. Pinna. "Ultra simple catalyst layer preparation for the growth of vertically aligned CNTs and CNT-based nanostructures." *CrystEngComm*, vol. 14, no. 1, pp. 48-52, 2012.
60. W. Han, P. Wang, Y. Wei, H. Chu, Y. Sun, and W. Cao. Progress in the preparation of carbon nanotubes by flame method. *Journal of Process Engineering*, vol. 19, no. 1, pp. 3-13, 2019.
61. K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Siska, and I. Kiricsi. "Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds." *Applied Catalysis A: General*, vol. 199, no. 2, pp. 245-255, 2000.
62. C. Öncel, and Y Yürüm. "Carbon nanotube synthesis via the catalytic CVD method: a review on the effect of reaction parameters." *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nonstructures*, vol. 14, no. 1, pp .17-37, 2006.
63. S. Zhao, R. Hong, Z. Luo, H. Lu, and B. Yan. "Carbon nanostructures production by AC arc discharge plasma process at atmospheric pressure." *Journal of Nanomaterials*, pp.14-20, 2011.
- 64.S. Dai, and R. B. Finkelman. "Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects." *International Journal of Coal Geology*, vol.186, pp.155-164, 2018.
- 65.M. S. Krishnan "Classification of Coal." *Geological Survey of India*, vol.4, no. 3, pp.552-557, 1940.
- 66.K. Menemencioglu. "Traditional wood charcoal production labour in Turkish forestry (Çankırı sample)." *J. Food Agric. Environ*, vol.11, no.2, pp.1136-1142, 2018.
- 67.Nwankwo, I. H., N. E. Nwaiwu, and J. T. Nwabanne. "Production and characterization of activated carbon from animal bone." *American Journal of Engineering Research (AJER)* , vol.7, no.7, pp.335-341, 2018.
68. R. Bhatia, K. Kumari, R. Rani, A. Suri, U. Pahuja, and D. Singh. "A critical review of experimental results on low temperature charge transport in carbon nanotubes based composites." *Reviews in Physics*, vol. 3, pp.15-25, 2018.
69. K. Yanagi. "Transport Mechanisms in Metallic and Semiconducting Single-walled Carbon Nanotubes: Cross-over from Weak Localization to Hopping Conduction." In *Nanotube Superfiber Materials*, pp. 415-423. William Andrew Publishing, 2014.
70. K..S. Ibrahim, Khalid. "Carbon nanotubes-properties and applications: a review." *Carbon letters*, vol. 14, no. 3, pp. 131-144, 2013.

71. C. Schoenenberger, A. Bachtold, and C. Strunk, J-P. Salvetat, and L. Forro. "Interference and Interaction in multi-wall carbon nanotubes." *Applied Physics A*, vol. 69, no. 3, pp. 283-295, 1999.
72. M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff. "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load." *Science*, vol. 287, no. 5453, pp. 637-640, 2000.
73. Y. Siva, ed. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, Applications*. BoD–Books on Demand, 2011.
74. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson. "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes." *Nature*, vol. 381, no. 6584, pp. 678-681, 1996.
75. B. G. Demczyk, Y. M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, and R. O. Ritchie. "Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes." *Microscopy and Microanalysis*, vol. 12, no. 2, pp. 934-935, 2006.
76. P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, "Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes." *Science*, vol. 287, no. 5459, pp. 1801–1804, 2000.
77. A. Abdelhalim, M. Winkler, F. Loghin, C. Zeiser, P. Lugli, A. Abdellah. "Highly sensitive and selective carbon nanotube-based gas sensor arrays functionalized with different metallic nanoparticles." *Sens. Actuators B Chem*, vol. 220, pp. 1288–1296, 2015.
78. M. Penza, R. Rossi, M. Alvisi, and E. Serra. "Metal-modified and vertically aligned carbon nanotube sensors array for landfill gas monitoring applications." *Nanotechnology*, vol. 21, no. 10, pp. 105501-105512, 2010.
79. S. Chen, W. Yeoh, Q. Liu, G. Wang. "Chemical-free synthesis of graphene–carbon nanotube hybrid materials for reversible lithium storage in lithium-ion batteries". *Carbon*, vol. 50, pp. 4557–4565, 2012.
80. B. P. Vinayan, R. Nagar, V. Raman, N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan, S. Ramaprabhu. "Synthesis of graphene-multiwalled carbon nanotubes hybrid nanostructure by strengthened electrostatic interaction and its lithium ion battery application". *J Mater Chem*, vol. 22, pp. 9949–9956, 2012.
81. M. Senami, Y. Ikeda, A. Fukushima, and A. Tachibana. "Theoretical study of adsorption of lithium atom on carbon nanotube." *AIP Advances*, vol. 1, no. 4, 2011.

82. H. Shimoda, B. Gao, B. X. P. Tang, A. Kleinhammes, L. Fleming, Y. Wu, O. Zhou. "Lithium intercalation into opened single-wall carbon nanotubes: Storage capacity and electronic properties". *Phys. Rev. Lett*, vol. 88, no. 1, 2002.
83. S. Kawasaki, T. Hara, Y. Iwai, Y. Suzuki. Metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes as the anode material of Li ion secondary battery. *Mater. Lett.* vol. 62, pp. 2917-2920, 2008.
84. C. Zhong, J. Wang, D. Wexler, H. Liu. "Microwave autoclave synthesized multi-layer graphene/single-walled carbon nanotube composites for free-standing lithium-ion battery anodes". *Carbon*, vol. 66, pp. 637–645, 2014.
85. Y. Hu, X. Li, J. Wang, R. Li, X. Sun. "Free-standing graphene–carbon nanotube hybrid papers used as current collector and binder free anodes for lithium ion batteries". *Journal Power Sources*, vol. 237, pp. 41–46, 2013.
86. M. Chen, J. Liu, D. Chao, J. Wang, J. Yin, J. Lin, H. Jin Fan, and Z. X. Shen. "Porous α -Fe₂O₃ nanorods supported on carbon nanotubes-graphene foam as superior anode for lithium ion batteries." *Nano Energy*, vol. 9, pp. 364-372, 2014.
87. L. Zhang, Y. Huang, Y. Zhang, W. Fan, and T. Liu. "Three-dimensional nanoporous graphene-carbon nanotube hybrid frameworks for confinement of SnS₂ nanosheets: flexible and binder-free papers with highly reversible lithium storage." *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 50, pp. 27823-27830, 2015.
88. X. Liu, W. Mengshu, S. Zhang, and B. Pan. "Application potential of carbon nanotubes in water treatment: a review." *Journal of Environmental Sciences*, vol. 25, no. 7, pp. 1263-1280, 2013.
89. B. J. Hinds, N. Chopra, T. Rantell, R. Andrews, V. Gavalas, L.G. Bachas. "Aligned multiwalled carbon nanotube membranes". *Science*, vol. 303, pp. 62–65, 2004.
90. L. Sun, R.M. Crooks. "Single carbon nanotube membranes: A well-defined model for studying mass transport through nanoporous materials." *J. Am. Chem. Soc*, vol. 122, pp. 12340–12345, 2000.
91. J. K. Holt, A. Noy, T. Huser, D. Eaglesham, O. Bakajin. "Fabrication of a carbon nanotube embedded silicon nitride membrane for studies of nanometer-scale mass transport." *Nano Lett*, vol. 4, no. 11, pp. 2245–2250, 2004.
92. Y. Manawi, V. Kochkodan, M.A. Hussein, M.A. Khaleel, M. Khraisheh, N. Hilal. "Can carbon-based nanomaterials revolutionize membrane fabrication for water treatment and desalination." *Desalination*, vol. 391, pp. 69–88, 2016.

93. R. H. Tunuguntla, R.Y. Henley, Y. C. Yao, T.A. Pham, M. Wanunu, A. Noy. "Enhanced water permeability and tunable ion selectivity in sub nanometer carbon nanotube porins." *Science*, vol . 357, no.6353, pp.792–796, 2017.
94. B. Corry, Designing carbon nanotube membranes for efficient water desalination, *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no.5. pp. 1427–1434, 2008.
95. Y. Chan, J.M. Hill." Ion selectivity using membranes comprising functionalized carbon nanotubes." *J Math Chem*. Vol. 51, no.5, pp. 1258–1273, 2013.
96. H. Verweij, M. C. Schillo, J. Li. "Fast mass transport through carbon nanotube membranes." *Small*, vol. 3, no. 12, pp. 1996–2004, 2007.
97. A. S. Brady-Estevez, S. Kang, M. Elimelech." A single-walled-carbon-nanotube filter for removal of viral and bacterial pathogens." *Small*, vol. 4, no. 4, pp. 481–484, 2008.
98. Lee, Y. Baek, M. Lee, D.H. Jeong, H.H. Lee, J. Yoon, Y.H. Kim." A carbon nanotube wall membrane for water treatment." *Nat. Commun*, vol. 6, no.7109-7116, 2015.
99. S. Li, G. Liao, Z. Liu, Y. Pan, Q. Wu, Y. Weng, X. Zhang, Z. Yang, O.K.C. Tsui."Enhanced water flux in vertically aligned carbon nanotube arrays and polyethersulfone composite membranes." *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no.31, pp. 12171–12176, 2014.
100. N. G. Shang, S. R. P. Silva, X. Jiang, and P. Papakonstantinou. "Directly observable G band splitting in Raman spectra from individual tubular graphite cones." *Carbon*, vol. 49, no. 9, pp. 3048-3054, 2011.
101. A. C. Ferrari. "Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects." *Solid state communications*, vol. 143, no. 1-2, pp. 47-57, 2007.
102. E. F. Antunes, A. O. Lobo, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi, A. A. Martin, and C. Veríssimo. "Comparative study of first-and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation." *Carbon*, vol. 44, no. 11, pp. 2202-2211, 2006.
103. S. Costa, E. Borowiak-Palen, M. Kruszynska, A. Bachmatiuk, and R. J. Kalenczuk. "Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy." *Materials Science-Poland*, vol.26, no. 2, pp. 433-441, 2008.
104. S. S. Islam, K. A. Shah, H. S. Mavi, A. K. Shaukla, and S. Rath. "Raman study on single-walled carbon nanotubes with different laser excitation energies." *Bulletin of Materials Science*, vol. 30, no.3, pp. 295-299, 2007.
105. X. W. Lei, Qing-Qing Ni, Jin-Xing Shi, and T. Natsuki. "Radial breathing mode of carbon nanotubes subjected to axial pressure." *Nanoscale research letters*, vol. 6, no. 1, pp. 492-498, 2011.

106. L. Bokobza, and J. Zhang. "Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites." *Express Polymer Letters*, vol. 6, no. 7, 2012.
107. J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, and V. Meunier. "Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes." *Carbon*, vol. 49, no. 8, pp. 2581-2602, 2011.
108. W. H. Bragg, and W. L. Bragg. "The reflection of X-rays by crystals." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 88, no. 605, pp.428-438, 1913.
109. R. Das, S. B. Abd Hamid, E. Ali, S. Ramakrishna, and Wu Yongzhi. "Carbon nanotubes characterization by X-ray powder diffraction—a review." *Current Nanoscience*, vol. 11, no. 1, pp. 23-35, 2015.
110. F. H. Abdulrazzak, S. K. Esmail, H. A. Dawod, A. M. Abbas, and M. K. K Almaliki. "X-ray analysis for purification process of synthesized multi-walled carbon nanotubes by chemical vapor deposition." *International Journal of Theoretical and Applied Sciences*, vol. 8, no. 1, pp. 37-45, 2016.
111. H. B. Zhang, G. D. Lin, Zhen-Hua Zhou, X. Dong, and T. Chen. "Raman spectra of MWCNTs and MWCNT-based H₂-adsorbing system." *Carbon*, vol. 40, no. 13, pp. 2429-2436, 2002.
112. D. Li, J. Zhang, Y. He, Y. Qin, Y. Wei, P. Liu, L. Zhang, Q. Li, S. Fan, and K. Jiang. "Scanning electron microscopy imaging of single-walled carbon nanotubes on substrates." *Nano Research*, vol. 10, no. 5, pp.1804-1818, 2017.
113. A. Buzarovska, V. Stefov, M. Najdoski, and G. Bogoeva-Gaceva. "Thermal analysis of multi-walled carbon nanotubes material obtained by catalytic pyrolysis of polyethylene." *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, vol. 34, no. 2, pp.373-379, 2015.
114. A. Zaleska. "Doped-TiO₂: a review." *Recent patents on engineering*, vol. 2, no. 3, pp. 157-164, 2008.
115. J. Szlachetko, K. Michalow-Mauke, M. Nachtegaal, and Jacinto SA. "Determination of conduction and valence band electronic structure of anatase and rutile TiO₂." *Journal of Chemical Sciences*, vol. 126, no. 2, pp. 511-515, 2014.
116. F. H. Abdulrazzak, and F. H. Hussein. "Effects of nanoparticle size on catalytic and photocatalytic activity of carbon nanotubes-titanium dioxide composites." *J Environ Anal Chem*, vol. 2, 2015.

117. W. J. Yin, S. Chen, Ji-Hui Yang, Xin-Gao Gong, Y. Yan, and S. Wei. "Effective band gap narrowing of anatase TiO₂ by strain along a soft crystal direction." *Applied physics letters*, vol. 96, no. 22, 2010.
118. F. H. Abdulrazzak. "Enhance photocatalytic activity of TiO₂ by carbon nanotubes." *Inter. J. Chem. Tech. Res*, vol. 9, no. 3, pp. 431-443, 2016.
119. A. Di Paola, Agatino, M. Bellardita, and L. Palmisano. "Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst." *Catalysts*, vol. 3, no. 1, pp. 36-73, 2013.
120. M. Dahl, Y. Liu, and Y. Yin. "Composite titanium dioxide nanomaterials." *Chemical reviews*, vol. 114, no. 19, pp. 9853-9889, 2014.
121. W. Han, Z. Li, Y. Li, X. Fan, Fengbao Zhang, Guoliang Zhang, and Wenchao Peng. "The promoting role of different carbon allotropes cocatalysts for semiconductors in photocatalytic energy generation and pollutants degradation." *Frontiers in chemistry*, vol. 5, pp. 84-100, 2017.
122. E. C. Prada, S. García-Salgado, M. Quijano, and F. Varela. "Controlled Synthesis and Microstructural Properties of Sol-Gel TiO₂ Nanoparticles for Photocatalytic Cement Composites." *Nanomaterials*, vol. 9, no. 1, pp. 26-42, 2019.
123. J. Ge, Y. Zhang, Young-Jung Heo, and Soo-Jin Park. "Advanced Design and Synthesis of Composite Photocatalysts for the Remediation of Wastewater: A Review." *Catalysts*, vol. 9, no. 2, pp. 122-154, 2019.
124. B. Pant, M. Park, and Soo-Jin Park. "TiO₂ NPs Assembled into a Carbon Nanofiber Composite Electrode by a One-Step Electrospinning Process for Supercapacitor Applications." *Polymers*, vol. 11, no. 5, pp. 899-912, 2019.
125. M. M. Haque, D. Bahnemann, and M. Muneer. "Photocatalytic degradation of organic pollutants: Mechanisms and kinetics." In *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update*. IntechOpen, 2012.
126. U. I. Gaya, and A. H. Abdullah. "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 9, no. 1, pp. 1-12, 2008.
127. B. Ghasemi, B. Anvaripour, S. Jorfi, and N. Jaafarzadeh. "Enhanced photocatalytic degradation and mineralization of furfural using UVC/TiO₂/GAC composite in aqueous solution." *International Journal of Photoenergy*, vol. 2016.

128. F. H. Abdulrazzak, and F. H. Hussein. "Photocatalytic Hydrogen Production on Nanocomposite of Carbon Nanotubes and TiO₂." In *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1032, no. 1, p, 2018.
129. M. Terrones, A. R. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, F. Lopez-Urias, Y. I. Vega-Cantú, F. J. Rodríguez-Macías, A. L. Elías, E. M. Sandoval, A. G. Rodriguez, J. C. Charlier, H. Terrones. "Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications." *Nano today*, vol. 5, no. 4, pp. 351-372, 2010.
130. V. K. Gupta, T. A. Saleh. "Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene - An overview". *Environ Sci Pollut Res*, vol. 20, pp. 2828–2843, 2013.
131. F. M. Machado, S. B. Fagan, I. Z. da Silva, and M. J. de Andrade. "Carbon nanoadsorbents." In *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, pp. 11-32. Springer, Cham, 2015.
132. V. K. K. Upadhyayula, S. Deng, M. C. Mitchell, G. B. Smith. "Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: a review." *Sci Total Environ*, vol. 408, no.1, pp.1–13, 2009.
133. X. Ren, C. Chen, M. Nagatsu, X. Wang. "Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: a review." *Chem Eng J*, vol. 170, no. 2-3, pp. 395–410, 2011.
134. S. Iijima. "Helical microtubules of graphitic carbon." *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp.56-59, 1991.
135. F. Xu, X. Liu, S. D. Tse. "Synthesis of carbon nanotubes on metal alloy substrates with voltage bias in methane inverse diffusion flames." *Carbon*, vol. **44**, no. 3, pp. 570-577, 2006.
136. Y. Y. Tsai, J. S. Su, C. Y. Su, and W. H. He. "Production of carbon nanotubes by single-pulse discharge in air." *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, no. 9, pp. 4413-4416, 2009.
137. B. S. Sindu, S. Sasmal, S. Gopinath, and N. R. Iyer. "Carbon Nanotubes–Structure, Properties and Modelling Aspects." In *Proc. of Int. Conf. on Structural and Civil Engineering*, pp. 26-30, 2012.
138. E. G. Ordoñez-Casanova, M. Román-Aguirre, A. Aguilar-Elguezabal, and F. Espinosa-Magaña. "Synthesis of carbon nanotubes of few walls using aliphatic alcohols as a carbon source." *Materials*, vol. 6, no. 6, pp. 2534-2542, 2013
139. F. Jose Luis, J. M. del Campo, and J. A. García, "Carbon nanotube in cement composites in the construction industry 1952-2014. A state of art review". 2nd International Conference on Emerging Trends in Engineering and Technology (ICETET'2014), London (UK), 2014.

140. R. Siddique, A. Mehta, "Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars" *Construction and Building Materials*, vol. 50, pp. 116–129, 2014.
141. R. Sharma, A. K. Sharma, and V. Sharma. "Synthesis of carbon nanotubes by arc-discharge and chemical vapor deposition method with analysis of its morphology, dispersion and functionalization characteristics." *Cogent Engineering*, vol. 2, no. 1, 2015.
142. S. Awasthi, K. Awasthi, A. K. Ghosh, S. K. Srivastava, and O. N. Srivastava. "Formation of single and multi-walled carbon nanotubes and graphene from Indian bituminous coal." *Fuel*, vol. 147, pp. 35-42, 2015.
143. K. Moothi, G.S. Simate, R. Falcon, S.E. Iyuke, M. Meyyappan, Carbon nanotube synthesis using coal pyrolysis, *Langmuir*, vol. 31, pp. 9464–9472, 2015.
144. A. H. Hammadi, F. H. Abdulrazzak, A. J. Atiyah, F. H. Hussein. "Synthesis of Carbon Nano tubes by Flame Fragments Deposition of Liquefied Petroleum Gas." *Organic & Medicinal Chem IJ*, vol. 6, no. 5, 2018.
145. S. Venkatesan, B. Visvalingam, G. Mannathusamy, V. Viswanathan, and A. Gourav Rao. "Effect of chemical vapor deposition parameters on the diameter of multi-walled carbon nanotubes." *International Nano Letters*, vol. 8, no. 4, pp. 297-308, 2018.
146. A. Merlen, J. G. Buijnsters, and C. Pardanaud. "A guide to and review of the use of multiwavelength Raman spectroscopy for characterizing defective aromatic carbon solids: From graphene to amorphous carbons." *Coatings*, vol. 7, no. 10, pp. 153-208, 2017.
147. Fassi, Soumia, B. Boulhouchet, and T. Sehili. "Decolorization and Mineralization of Cationic Dye (Crystal Violet) by Several Photochemical Methods." *RESEARCH JOURNAL OF PHARMACEUTICAL BIOLOGICAL AND CHEMICAL SCIENCES*, vol. 6, no. 6, pp.803-810, 2015.
148. A. F. Alkaim, and F. H. Hussein. "Photocatalytic degradation of EDTA by using TiO₂ suspension." *International Journal of Chemical Sciences*, vol. 10, no. 1, pp. 586-98, 2012.
149. F. H. Hussein. "Photochemical treatments of textile industries wastewater." In *Advances in Treating Textile Effluent*. IntechOpen, 2011.
150. F. H. Hussein, A. N. Alkhateeb, and J. K. Ismail. "Solar photolysis and photocatalytic decolorization of thymol blue." *Journal of Chemistry*, vol. 5, no. 2, pp.243-250, 2008.

151. A. M. Kamil, H. T. Mohammed, A. A. Balakit, F. H. Hussein, D. W. Bahnemann, and G. A. El-Hiti. "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of carbon nanotube/titanium dioxide nanocomposites." *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 43, no. 1, pp. 199-210, 2018.
152. F. H. Abdulrazzak, and F. H. Hussein. "Photocatalytic Degradation using a Nanocomposite of Multi-Walled Carbon Nanotubes and TiO₂ Nanoparticles." *Journal of University of Babylon*, vol. 24, no. 9, pp. 2544-2553, 2016.
153. S. Mohajeri, H. A. Aziz, M. H. Isa, M. J. K. Bashir, L. Mohajeri, M. N. Adlan. "Influence of Fenton reagent oxidation on mineralization and decolorization of municipal landfill leachate." *J. Environ. Sci. Health A*, vol. 45, pp. 692–698. 2010.
154. S. Mohajeri, H. A. Aziz, M. H. Isa, M. A. Zahed, M. N. Adlan. "Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-Fenton technique." *J. Hazard. Mater*, vol. 176, pp. 749–758, 2010.
155. A. Amiri, M. R. Sabour. "Multi-response optimization of Fenton process for applicability assessment in landfill Leachate treatment." *Waste Manag*, vol. 34, pp. 2528–2536, 2014.
156. J. H. Park, D.S. Shin, and J. K. Lee, "Treatment of High-Strength Animal Industrial Wastewater Using Photo-Assisted Fenton Oxidation Coupled to Photocatalytic Technology" *Water*, vol.11, no.8, p.p.1553-1567, 2019.

Kinetically the adsorption and photo-degradation were behave beside –first order reaction which did not shows any change with changing the MWCNT types. The mineralization activity for TiO_2 which doping with MWCNT_{cht} was more active when shown turbidity for $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions after 8 hours of irradiation while with MWCNT_{syn} was 11 hours needed for turbidity.

The hydrogen peroxide were used in photo-degradation, the results shows that effect was clear with $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{syn}}$ when become more active compare with $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{cht}}$.

$\text{TiO}_2/\text{CNT}_{\text{syn}433} > \text{TiO}_2/\text{CNT}_{\text{syn}413} > \text{TiO}_2/\text{CNT}_{\text{cht}} > \text{TiO}_2$ (Photo-degradation)

The activity of $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_{\text{syn}}$ with H_2O_2 was related to some ratios of Iron with MWCNT_{syn} when used as support for precipitation. The Iron may be did not remove completely during the purification process and that cause Fenton reaction to remove Thymol blue.

Abstract

Multi-walled carbon nanotubes were prepared by flame techniques which modified to chemical flame deposition techniques with using coal as source of carbon at different temperate 393, 413, 433, and 463 K at limited oxygen atmosphere.

CNT393 , CNT413 , CNT433 , CNT463

The process of precipitation carbon nanotubes were done by homemade reactor which manufacturing to achieve chemical flame deposition. The calculated Sulfur with coal at ratios (1:4) respectively which make as catalyst to enhance burning the coal at the temperature range of preparation.

The characterization process were done by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy which purified with 50% of Hydrogen peroxide. The techniques of characterization showed that all the tubular structure were multi-walled with diameter arrange between 31 nm, 40 nm, 55 nm, and 26 nm at 393, 413, 433, and 463 K respectively. The length of tubes were 0.5, 1, 1.6 and 2 μm for the same sequence of samples. The applications for this work was doping TiO_2 (Anatase) within Muti-Walled Carbon Nanotubes form cheap tubs at the weight (0.008, 0.011, 0.015 g) then photo-removing for Thymol blue.

The removing process include three sections: the first adsorption, the second photo- degradation, and the third mineralization for Thymol blue. All the synthesized binary materials were active in this reactions with increasing the ratios of carbon nanotubes.

$\text{TiO}_2/0.008\text{CNT}$, $\text{TiO}_2/0.011\text{CNT}$, $\text{TiO}_2/0.015\text{CNT}$

The binary material (composite) which contains 0.015 g of MWCNTcht were compare with synthesized CNTs in the photo-removal for Thymol blue by adsorption and photo degradation with mineralization. The results shows that MWCNTsyn were succeeded towards increase the adsorption and photo-degradation activity more than MWCNTcht with TiO_2 .

$\text{TiO}_2 < \text{TiO}_2/\text{CNT413} < \text{TiO}_2/\text{CNT433} < \text{TiO}_2/\text{CNT}_{\text{cht}}$ (Adsorption)

$\text{TiO}_2 < \text{TiO}_2/\text{CNT413} < \text{TiO}_2/\text{CNT433} < \text{TiO}_2/\text{CNT}_{\text{cht}}$ (Photo-degradation)

**Ministry of Higher Education
and Scientific Research
University of Diyala
College of Education for Pure Science
Department of Chemistry**



Synthesis and Characterization of Carbon Nanotubes with Applications to Removal of Environmental Pollutants

**A Thesis Submitted to the College of Education for Pure Science,
University of Diyala in Partial Fulfillment of the Requirements for
the Degree of Master of Science of in Chemistry**

By

Mohammed Ali jasim

**B.Sc. Chemistry, College of Education for Pure Science,
University of Diyala (2008 - 2009)**

Supervised by

Assist.prof.Dr Firas Habeb Abdulrazzak Lacturer Dr. Ibtsam Khalil Alwan

1441 A.H.

2019 A.D.