جامعة بابل – كلية العلوم
قسم الكيمياء
الدراسات الاولية

الكيمياء الفيزيائية- السنة الدراسية الثالثة
الفصل الدراسي الأول
العام الدراسي 2024-2025

محاضرات كيمياء النانو

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

المحاضرة الخامسة

الانابيب الكربونية النانوية Nanocarbon Tubes

5-1 المقدمة Introduction

اجتذبت الخصائص غير العادية للمواد النانوية الكربونية القابلة للضبط حسب المتطلبات التقنية اهتماما كبيرا لاستخدامها في التقنيات الجديدة ومواجهة التحديات الحديثة. تتألف عائلة المواد النانوية الكربونية من عدة أنواع للمواد النانوية، ومثال على ذلك الأنابيب النانوية الكربونية، والفوليرين، والجرافين، والقرون النانوية الكربونية، والنقاط الكمومية القائمة على الكربون، وغيرها الكثير.

5-2 الخصائص العامة General Properties

تعتبر الأنابيب النانوية الكربونية عضو أساسي في عائلة المواد النانوية الكربونية، وقد دخلت عائلة الكربون في عام 1991 بعد اكتشافها بواسطة S. Iijima. تم إجراء بحث مكثف لاستكشاف خصائصها لمختلف التطبيقات، حيث ان التحضير الأول لها من قبل هذا العالم عندما اكتشفها كانت عبارة عن أنابيب نانوية كربونية أحادية الغلاف يبلغ قطرها 1 نانومتر.

وتتمتع هذه الانابيب النانوية الكربونية بعدة خصائص أبرزها: -

1- هي عبارة عن صفائح من الجرافين تتألف من جزيئات حلقية لذرات كربون مهجنة sp^2 مرتبة في أشكال سداسية وتكون بهيئة صفيحة مفتوحة او ملفوفة او مطوية.

2- تقسم انواعها وفقا لعدد صفائح الجرافين المدرفلة (عملية لف او طوي) إلى أنابيب نانوية كربونية أحادية الجدار، وأنابيب نانوية كربونية مزدوجة الجدران، وأنابيب نانوية كربونية متعددة الجدران.

3- تتكون الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار من طبقة جرافيتية غير ملحومة بسمك ذرة واحدة، حيث ترتبط ذرات الكربون من خلال روابط تساهمية قوية.

4- تتكون الأنابيب النانوية الكربونية مزدوجة الجدران من أنبوبين نانويين كربونيين أحاديي الجدار. يتم تداخل أنبوب نانوي كربوني واحد في أنبوب نانوي آخر لبناء أنبوب نانوي كربوني مزدوج الجدران.

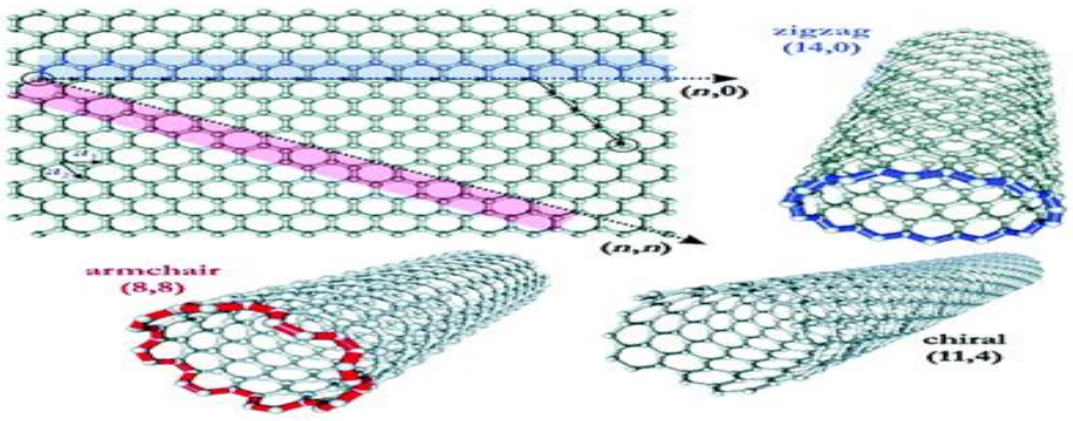
5- تتكون الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران من خلال لف (طوي) صفائح متعددة من ذرة الكربون أحادية الطبقة. حيث تتداخل العديد من الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار داخل بعضها البعض من أنواع مختلفة من الأنابيب النانوية.

6- تصنع الأنابيب النانوية الكربونية عن طريق ترسيب البخار الكيميائي، والاجتثاث بالليزر، والتفريغ القوسي، والنمو التحفيزي للمرحلة الغازية.

7- يكون قطر الانابيب الاحادية من 0.4 إلى 2 نانومتر. بينما تكون أقطار MWCNT في حدود 2-100 نانومتر، ومسافة الجدار الداخلي حوالي 0.34 نانومتر. ومع ذلك، من الضروري ملاحظة أن أقطار وأطوال الأنابيب النانوية الكربونية ليست محددة جيدا، وأنها تعتمد على مسار التوليف والعديد من العوامل الأخرى.

8- ان الأنابيب النانوية الكربونية تكون مستقرة في الهواء عند درجات حرارة أعلى من 600 درجة مئوية.

تشير هذه الخصائص إلى أن الأنابيب النانوية الكربونية لها مزايا واضحة على الجرافيت. يمكن ان يؤدي لف صفائح الجرافين إلى ثلاثة أنواع مختلفة من الأنابيب النانوية الكربونية وفق وضع الكرسي ذو الذراعين، ومتعرج وكما موضح في الشكل 5-1.



الشكل (5-1) طرق لف ورقة الجرافين المؤدية إلى ثلاثة أنواع مختلفة من CNT.

3-5 التركيب الكيميائي Chemical Structure

ان التحسن الكبير في مزايا وخصائص الانابيب الكربونية النانوية ناجم بشكل أساس من الأداء الوظيفي المتولد بسبب تركيبها الكيميائي والذي يمكن ان يتم من خلال توظيف التركيب وفق اليات مختلفة من خلال الطرق التالية:

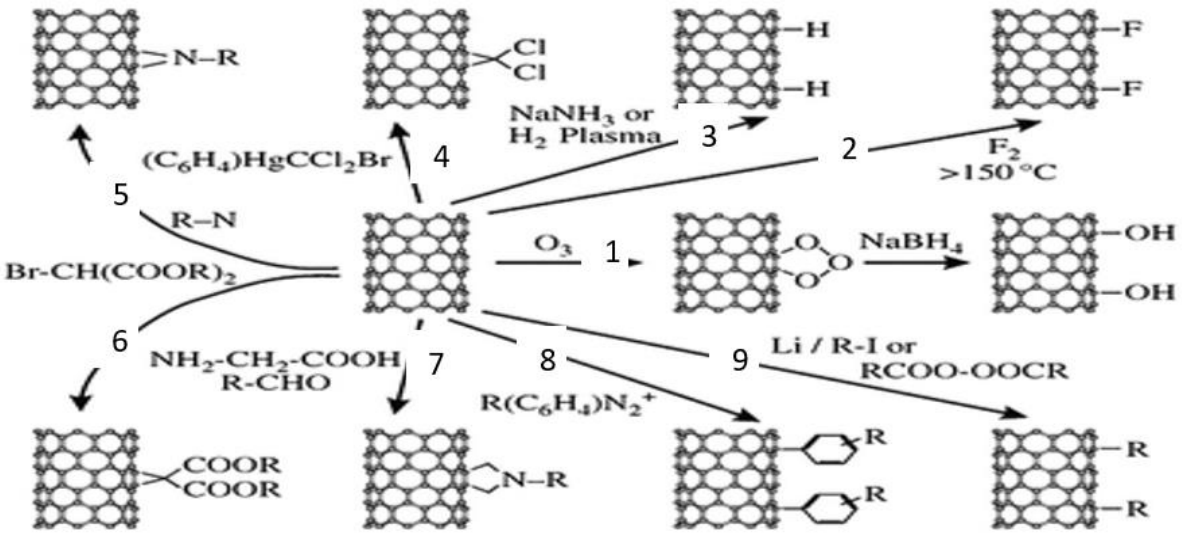
1- تنشيط الأنابيب النانوية الكربونية عن طريق إضافة مجاميع تفاعلية مثل مجموعات الهيدروكسيل ومجموعات الأمين والمجموعات الكربوكسيلية.

2- الارتباط التساهمي المباشر للمجاميع الوظيفية المطلوبة باستخدام تفاعلات الإضافة الجذرية والإضافة الحلقية والإضافة الكهربية والنووية. او الإضافة عبر الجدران الجانبية والنهايات.

3- تسخين الأنابيب النانوية الكربونية تحت ظروف حامضية ومؤكسدة بشدة والمؤدية إلى تكوين مجاميع وظيفية تحتوي على الأكسجين مثل مجوعة الكاربوكسيل ذات السمية الأقل مقارنة ببقية المجاميع الأخرى.

4- تغير التركيب الفراغي في بعض تفاعلات الإضافة إلى الأنابيب النانوية الكربونية في التحول من تهجين sp^2 إلى تهجين sp^3 عند نقطة الإضافة. عند النقطة التي حدثت فيها الوظيفة (تغيير هندسة الرابطة المحلية من الهندسة المستوية المثلثية إلى الهندسة رباعية السطوح).

يوضح الشكل (5-1) الطرق الكيميائية المتضمنة لإضافة المجاميع الوظيفية وتغير التركيب الكيميائي تبعا لمتطلبات التطبيق المطلوب.



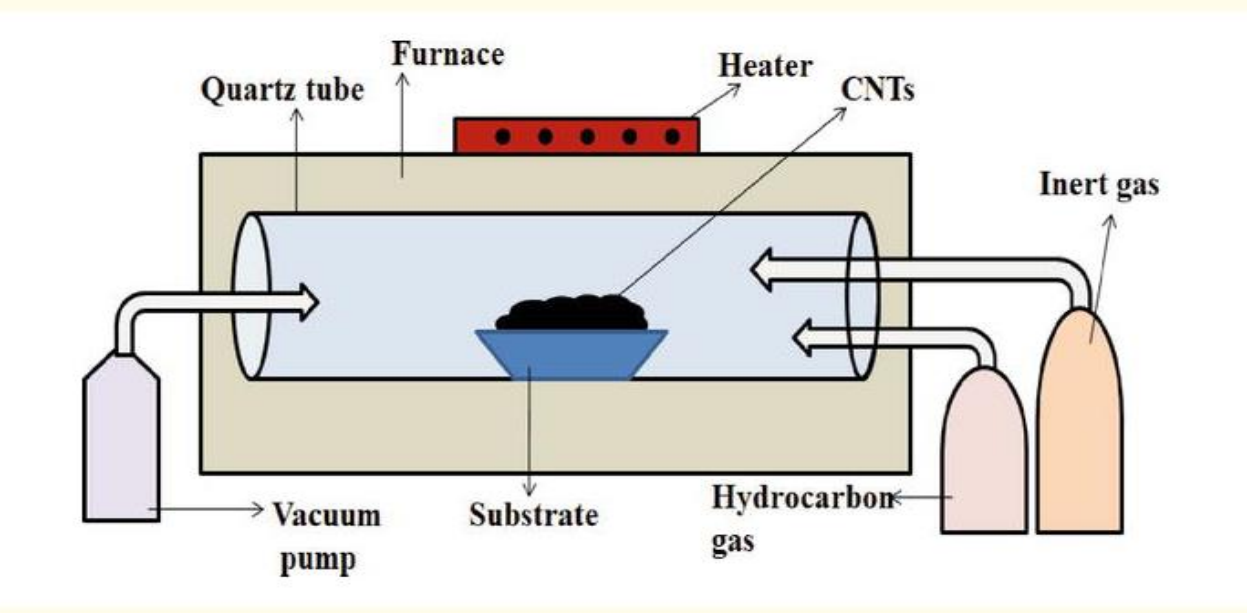
الشكل (5-1) طرق توظيف التركيب للأنابيب الكاربونية النانوية وفقا لأليات تفاعليه مختلفة.

4-5 طرق التحضير Preparation methods

هنالك العديد من طرق التحضير للأنابيب الكاربونية النانوية ومن اشهر ثلاثة طرق تحضير على المستوى العالمي هي الطرق التالية:-

1-4-5 طريقة الترسيب الكيميائي للبخار Chemical vapor deposition method

ان طريقة الترسيب الكيميائي للبخار (CVD): هي تقنية تتفاعل فيها المواد المتفاعلة المتبخرة كيميائيا وتشكل منتجا من المواد النانوية يترسب على الركيزة المعدة للتفاعل، وكما موضح في الشكل 5-1.



الشكل(5-1) مخطط طريقة تحضير الانابيب الكاربونية بوساطة تقنية الترسيب الكيميائي للبخار.

تتمثل مكونات الطريقة اللازمة لتحضير الأنابيب النانوية الكربونية بما يلي:-

1- **مصادر الكربون:** هي الغازات الهيدروكربونية مثل الأسيتيلين والإيثيلين والميثان وما إلى ذلك ...

2- **الركيزة المستخدمة:** الركائز هي المواد التي يزرع عليها الجهاز العصبي النانوي. الركائز شائعة الاستخدام في طريقة الأمراض القلبية الوعائية هي الزيوليت والسيليكا وألواح السيليكون المطلية بجزيئات الحديد وما إلى ذلك.

3- **المحفز المستخدم:** لإنتاج أنابيب نانوية كربونية أحادية الجدار، يتم استخدام الجسيمات النانوية المعدنية المحفزة مثل الحديد والكوبالت والنيكل والموليبدينوم وسبائك الحديد والموليبدينوم وما إلى ذلك.

تختلف المصادر المستخدمة لمعالجة الأمراض القلبية الوعائية بناء على اختلاف مصدر التسخين المستخدم في الطريقة وتتمثل مصادر التسخين بالأنواع التالية:-

1. التسخين بواسطة الأشعة تحت الحمراء، سخان RF (مصدر اشعاعي).
2. التسخين بواسطة مصابيح القوس و ليزر CO_2 و ليزر أيون الأرجون و ليزر Nd: YAG ، إلخ.
3. الأمراض القلبية الوعائية بمساعدة البلازما والتي يتم تسخينها بواسطة إشعاع الميكروويف ، إلخ.

هنالك شروط مهمة يجب الحفاظ على تطبيقها داخل الفرن وهي كما يلي:-

1. درجة الحرارة: 500-900 درجة مئوية.
2. الغلاف الجوي للغاز الخامل: غاز الأرجون.

تتألف خطوات طريقة العمل مما يلي:-

1- وضع أنبوب كوارتز داخل فرن ويكون عند درجة حرارة عالية (500-900 درجة مئوية) .
2- يتم تسخينه بواسطة سخان RF.
3- وضع بودقة(جفنة) تحتوي على الركيزة المغلفة بجسيمات نانوية محفزة داخل أنبوب كوارتز مملوء بغاز خامل مثل غاز الأرجون.
4- يتم ضخ غاز الهيدروكربون (مصدر الكربون) في أنبوب الكوارتز الذي يخضع لتفاعل الانحلال الحراري ويشكل ذرات بخار الكربون.
5- ترتبط ذرات الكربون هذه بالركيزة وتتحد مع بعضها البعض بواسطة قوة جذب فاندروال وتنمو كأنابيب نانوية كربونية متعددة الجدران (MWCNTs) على الركيزة .
6- لتوليف الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار ، يتم استخدام الجسيمات النانوية المحفزة من Fe و Co و Ni.
7- يتم تنقية الأنابيب النانوية الكربونية التي تم الحصول .

2-4-5 **طريقة قوس التفريق الكهربائي** **Electric arc discharge method**

تصنع الأنابيب النانوية الكربونية بطريقة تفريغ القوس الكهربائي والتي تسمى أيضا طريقة قوس البلازما وتتألف من المكونات التالية :

1- الأقطاب الكهربائية: قضبان الجرافيت النقية (القطب الموجب والسالب). القطب الموجب قابل للتعديل من الخارج للحفاظ على الفجوة بين القطبين.
2- قطر الأقطاب الكهربائية: 5-20 ميكرومتر.
3- الفجوة بين الأقطاب الكهربائية: 1 مم.
4- التيار: 50-120 أمبير.
5- الجهد: 20-25 فولت.
6- ضغط الغاز الخامل: 100-500 تور (لم يتم تشكيل CNT أقل من 100 تور). يستخدم الغاز الخامل لتبريد وتكثيف الذرات لتشكيل الأنابيب النانوية الكربونية. يحدد الغاز الخامل بنية الكربون الموجودة في الأنابيب النانوية الكربونية. الغاز الخامل الشائع الاستخدام هو غاز الهيليوم.
7- درجة الحرارة: 3000-3500 درجة مئوية.
8- المفاعل: يحتوي على غرفة كوارتز متصلة بمضخة تفريغ ومضخة نشر لإمداد الغاز الخامل. في البداية يتم تفريغ الغرفة بواسطة مضخة التفريغ ثم تمتلئ الغرفة بغاز الهيليوم بواسطة مضخة الانتشار.

تتألف خطوات طريقة تفريغ القوس الكهربائي مما يلي:

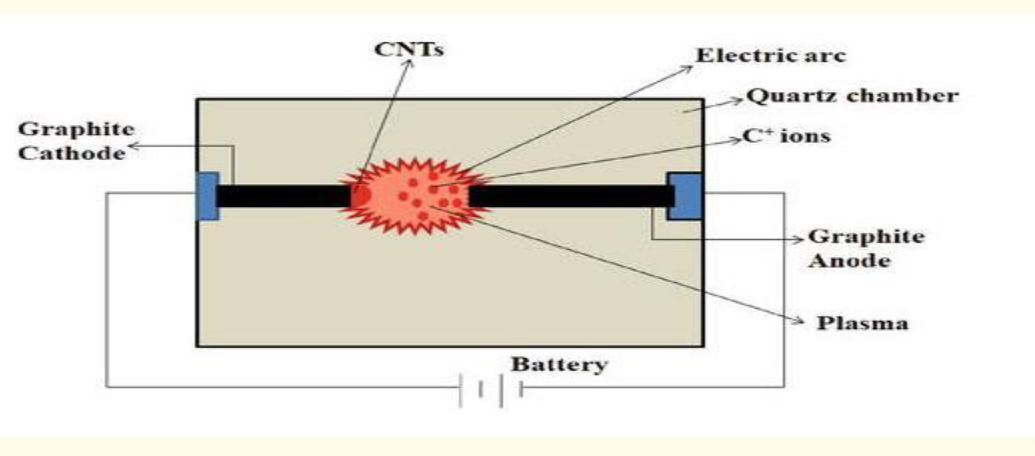
1- تطبيق جهد 20-25 فولت عبر أقطاب الجرافيت النقية مفصولة بمسافة 1 مم ويتم الحفاظ عليها عند ضغط 500 تور من غاز الهيليوم المتدفق المملوء داخل غرفة الكوارتز وكما موضح في الشكل 5-2.
2- ينتج قوسا كهربائيا ما بين الاقطاب. يتم نقل الطاقة المنتجة في القوس إلى الأنود الذي يؤين ذرات الكربون لأنود الجرافيت النقي وينتج أيونات C^+ (ايون الكاربونيوم) ويشكل البلازما (البلازما هي ذرات أو جزيئات في حالة بخار عند درجة حرارة عالية).
3- تتحرك أيونات الكربون الموجبة الشحنة هذه نحو الكاثود ، وتختزل وتترسب وتنمو على شكل أنابيب نانوية طرية على الكاثود.

4- بمرور الوقت يزداد نمو الأنابيب النانوية الكربونية و ينخفض طول الأنود ولكن يتم ضبط الأقطاب الكهربائية وتحافظ دائما على فجوة قدرها 1 مم بين القطبين.

5- إذا تم تحقيق التبريد المناسب للأقطاب الكهربائية ، يتم تشكيل ترسب موحد للأنابيب النانوية الكربونية على الكاثود الذي يتحقق بواسطة الغاز الخامل الذي يتم الحفاظ عليه عند الضغط المناسب .

6- بهذه الطريقة يتم تصنيع الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران ولتجميع الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار فانه يتم دمج الجسيمات النانوية المحفزة من Fe و Co و Ni في الجزء المركزي من القطب الموجب.

7- تنقية الأنابيب النانوية الكربونية التي تم الحصول.



الشكل 5-2 مخطط طريقة قوس التفريغ الكهربائي.

5-4-3 طريقة الاستئصال (الاجتثاث) بالليزر Method of Laser ablution

تدعى هذه الطريقة أيضا باسم ترسيب البخار الفيزيائي PVD وهي عبارة عن تقنية يمكن من خلالها تبخير المادة إلى طورها الغازي ثم ترسيبها على سطح الركيزة.

تتمثل مكونات الطريقة بما يلي:

1- المصدر المستهدف: الهدف الأكثر شيوعا لمصدر الكربون المستخدم هو الجرافيت الصلب الذي يشعع بواسطة مصدر الليزر وتبخيره إلى ذرات كربون بخارية.

2- مصدر الليزر: يمكن أن يكون مصدر الليزر المستخدم لتبخير المواد المستهدفة في ذرات البخار المستهدفة مصدر ليزر مستمر مثل ليزر CO_2 أو مصدر ليزر نابض مثل ليزر Nd: YAG (عقيق ألومنيوم الإيتريوم المخدر بالنيوديميوم ، Nd: Y3Al5O12).

3- الركيزة المستخدمة: الركيزة المستخدمة في هذه الطريقة هي مجمع النحاس المبرد بالماء الذي تترسب عليه ذرات الكربون المتبخرة وتنمو على شكل أنابيب نانوية.

4- جو الغاز الخامل: يستخدم غاز الأرجون بشكل شائع كغاز خامل يتدفق بمعدل تدفق ثابت نحو مجمع النحاس المبرد بالماء.

تتمثل خطوات طريقة العمل بالليزر المستمر بما يلي: -

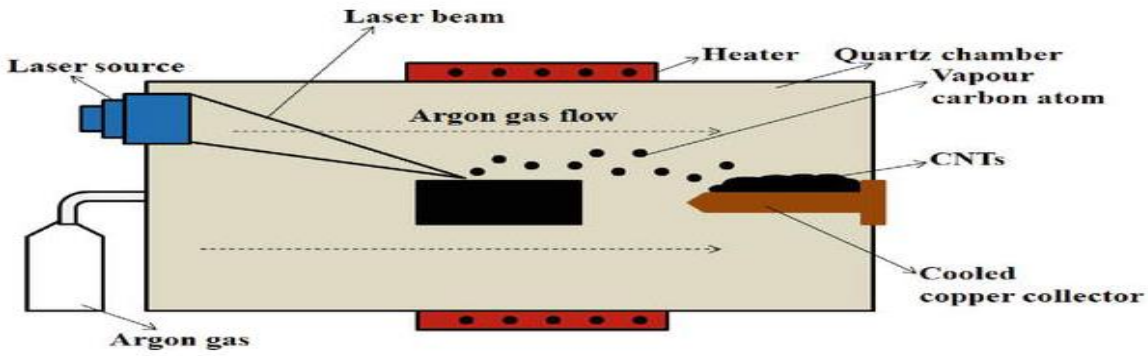
1- تبخير هدف الجرافيت بواسطة مصدر الليزر، حيث يتم وضع هدف الجرافيت في وسط غرفة الكوارتز المملوءة بغاز الأرجون ويتم الحفاظ عليها عند 1200 درجة مئوية وكما موضح في الشكل 5-3.

2- يتم اكتساح الذرات المستهدفة المتبخرة (الكربون) نحو مجمع النحاس المبرد عن طريق تدفق غاز الأرجون.

3- تترسب ذرات الكربون وتنمو على شكل أنابيب نانوية عليا (CNTs) على مجمع النحاس المبرد. يتم تبخير ذرات الكربون لشكل مستمر. بهذه الطريقة يتم تصنيع الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران

4- لتجميع الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار، يتم استخدام الجسيمات النانوية المحفزة من Fe و Co و Ni.

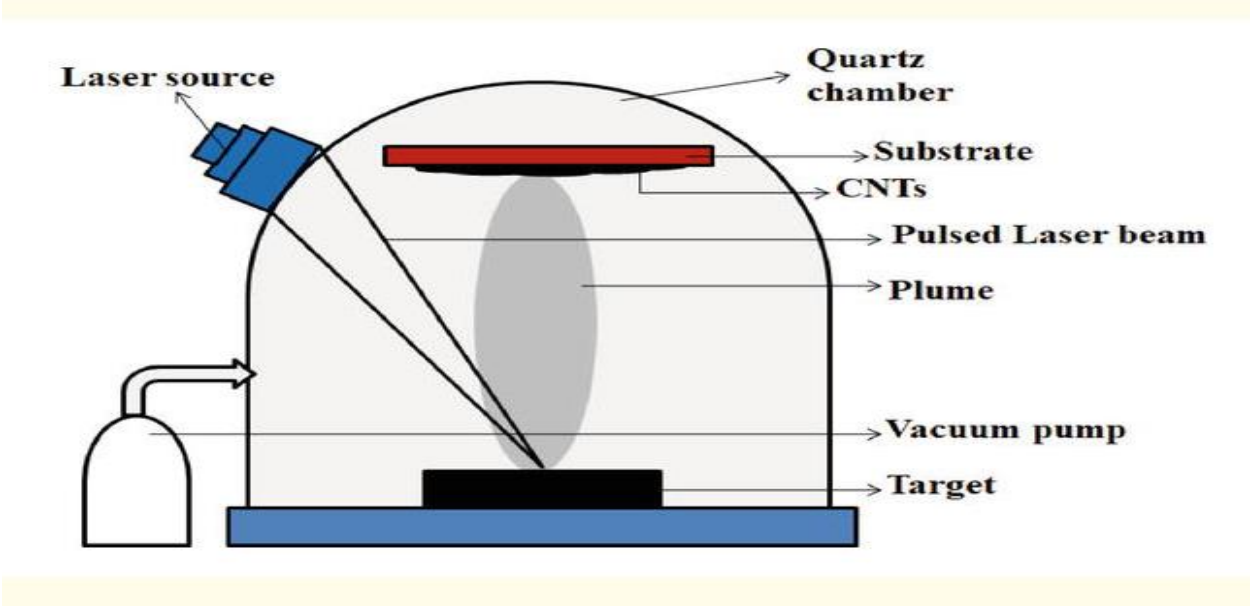
5- تنقية الأنابيب النانوية الكربونية التي تم الحصول .



الشكل 5-3 مخطط طريقة الاستئصال الليزري.

ان طريقة الترسيب بالليزر النبضي والتي يمكن من خلالها مراقبة كمية الأنابيب النانوية الكربونية المنتجة لأن كل طلقة من شعاع الليزر النبضي تتناسب طرديا مع كمية ذرات الكربون المتبخرة. تستخدم هذه الطريقة لترسيب الأغشية الرقيقة وتتألف من الخطوات التالية:

1- تبخير المادة المستهدفة بواسطة شعاع الليزر النبضي ويتم تصنيع الذرات المستهدفة المتبخرة للإيداع على ركائز وكما موضح في الشكل 5-4.
2- يحتوي الفرن على هدف في الأسفل وركيزة مثبتة في الأعلى. يتم تشغيل شعاع ليزر نابض من مصدر ليزر Nd: YAG لضرب الهدف لإنتاج ذرات مستهدفة متبخرة تسمى العمود (العمود عبارة عن ذرات متبخرة عند درجة حرارة عالية) .
3- يتحرك العمود نحو الركيزة ويترسب وينمو على شكل أنابيب نانوية قنوية.
4- ترتبط كل طلقة من الليزر ارتباطا مباشرا بكمية المواد التي تم حذفها ، وبالتالي يمكن التحكم في معدل الترسيب ومعايرته.



الشكل 5-4 مخطط طريق الترسيب بالليزر النبضي.

5-5 تنقية الانابيب الكاربونية النانوية **Purification of nanotubes**

ان فصل وتنقية الأنابيب النانوية الكربونية المحضرة عن الكربون غير المتبلور وجزيئات الكربون النانوية والمحفز المتبقي والشوائب الأخرى بطرق مختلفة. تعتبر الطرق التقليدية للتنقية ليست ناجحة للغاية بينما تعتبر طرق مثل المرحلة الغازية والمرحلة السائلة وطرق الإقحام من الطرق الجيدة.

1- التنقية بطريقة المرحلة الغازية للأنابيب النانوية الكربونية:

تتعرض الأنابيب النانوية الكربونية لأكسدة درجة حرارة عالية تليها عمليات استخراج متكررة بحمض النيتريك وحمض الهيدروكلوريك. هذا الإجراء يجعل الأنابيب النانوية الكربونية المركبة أكثر نقاء واستقرارا عاليا مع كميات أقل من المحفز المتبقي وأشكال أخرى غير CNTs.

2- التنقية بطريقة المرحلة السائلة للأنابيب النانوية الكربونية:

يتم اتباع سلسلة من الخطوات في تنقية الطور السائل للأنابيب النانوية الكربونية المركبة وهي كما يلي:-

1. الترشيح الأولي لإزالة جزيئات الجرافيت السائبة.
2. الذوبان في كل من المذيبات العضوية والأحماض المركزة لإزالة الفوليرين والمحفز، على التوالي.
3. الفصل بوساطة الطرد المركزي للأنابيب النانوية الكربونية (الجزء الصلب) عن المحلول (الذي يحتوي على شوائب).
4. الترشيح الدقيق.
5. الكروماتوغرافيا لعزل الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران ، والأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار ،

3- التنقية بطريقة الاقحام الأنابيب النانوية الكربونية:

يتم تأكسد شوائب الجسيمات النانوية الموجودة بواسطة النحاس المعدني الذي يعمل كمحفز للأكسدة والذي يتكون من اختزال كلوريد النحاس المضاف أثناء العملية. تقدم هذه العملية بقايا إقحام وتتلف الأنابيب النانوية الكربونية أثناء عملية الأكسدة وهذه الطريقة ذات استخدام اقل مقارنة بالطريقتين أعلاه.

5-6 الهياكل التركيبة للأنابيب الكربونية النانوية وخصائصها: -

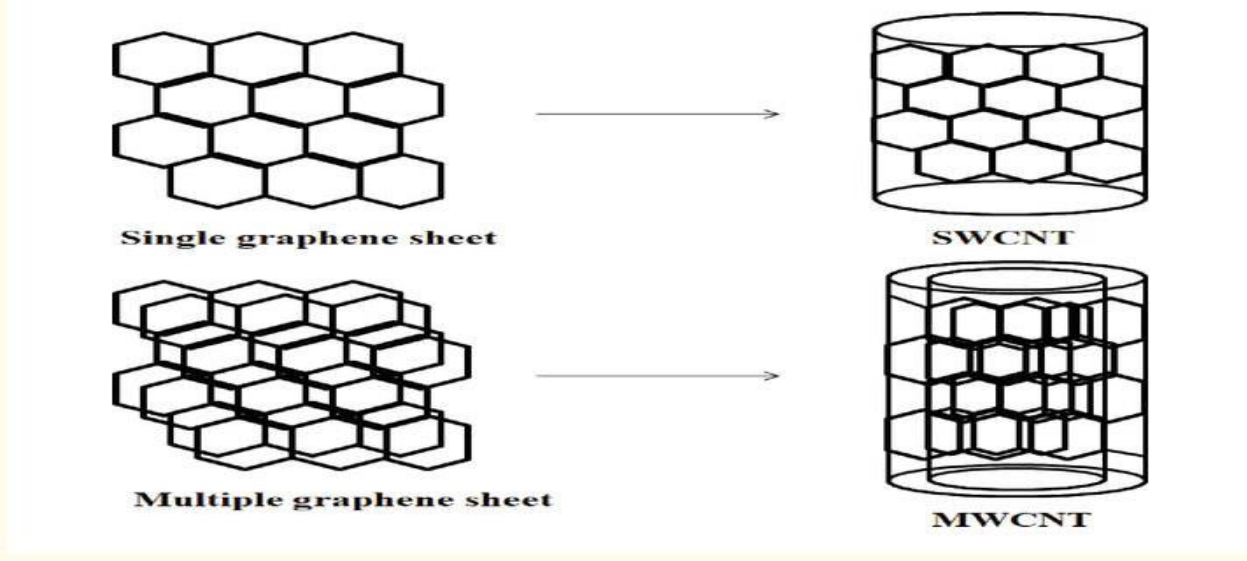
هناك العديد من الآليات المتاحة لبناء هياكل تركيبية للأنابيب النانوية بخصائص مختلفة. تحدد طبيعة التهجين لذرات الكربون (SP^2) نمطا متعدد الطبقات من الترتيب مع الترابط المستوي الأضعف لقوى فاندر فال في الخارج والقوى القوية عند حدود المستوى الداخلي. تم تحضير عدد قليل من الأسطوانات متحدة المركز بتباعد منتظم للطبقات البينية الموجودة حول القسم المركزي المجوف وأظهرت أنها أنابيب نانوية عليا متعددة الجدران وكما موضح في الشكل 5-5.

بشكل عام، يحتوي التباعد في الوقت الفعلي ل MWCNTs على تباعد بين الطبقات في نطاق 0.35-0.40 نانومتر. يمكن أن يتراوح القطر الداخلي للأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران من 0.40 نانومتر إلى بضعة نانومتر.

يمكن أن يصل قياس القطر الخارجي للانبوب النانوي حتى 25 نانومتر. يتم إغلاق الأطراف على كلا الجانبين للأنابيب وكذلك تغطية الأطراف البارزة باستخدام جزيئات الفوليرين نصف كرة على شكل قبة, حيث يمكن أن توجد الجزيئات المحورية حتى بضع سنتيمترات.

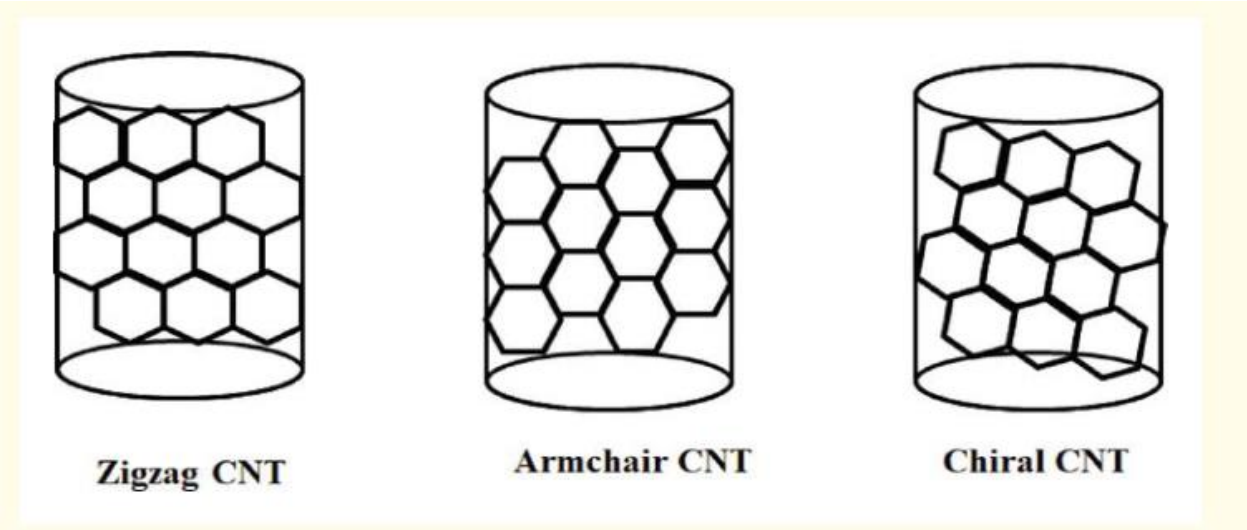
تتمثل الوظيفة الأساسية لجزيئات الفوليرين نصف كرة في المساعدة في إغلاق الأنابيب من كلا الطرفين.

اما في حالة SWCNT يمكن أن توجد بقطر حتى 4 نانومتر. الطول يصل إلى نطاق ميكرومتر.



الشكل 5-5 مخطط تحول الكرافين الى تراكيب الانابيب النانوية الأحادية والمتعددة الجدران.

هنالك ثلاثة أشكال مختلفة من SWCNTs على نمط chiral وكرسي بذراعين ونمط متعرج والتي تعتمد على طريقة التركيب. يتميز الهيكل أحادي الجدار بشكل أساسي بمجموعة من المؤشرات (n و m) التي تصف آلية متجه chiral وتؤثر تماما على الميل الكهربائي لكلا الأنابيب النانوية وكما موضح في الشكل 5-6 . كتوقع عام ، عندما n = m ، تعرف هذه الأنابيب النانوية باسم الكراسي بذراعين وإذا كانت m = 0 ، يقال إنها متعرجة ولنطاق آخر كنمط chiral.



الشكل 5-6 مخطط اشكال الانابيب الكاربونية السائدة.